

## МОДИФИКАЦИЯ ПРИ ИОННОМ ТРАВЛЕНИИ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НЕГАТИВНЫХ ФОТОРЕЗИСТОВ НА КРЕМНИИ

Д.И. Бринкевич<sup>1)</sup>, В.С. Просолович<sup>1)</sup>, О.А. Зубова<sup>2)</sup>, С.А. Вабищевич<sup>3)</sup>, Н.В. Вабищевич<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,  
brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

<sup>2)</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,  
ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь, OZubova@integral.by

<sup>3)</sup>Полоцкий государственный университет им. Евфросинии Полоцкой,  
ул. Блохина 29, Новополоцк 214400, Беларусь, s.vabishchevich@psu.by

Методом индентирования исследованы пленки негативных фоторезистов (ФР) производства MicroChemicals GmbH (Германия) и Kemptur Microelectronics (Китай), нанесенные на поверхность пластин кремния методом центрифугирования. Пленки AZ nLOF 5510 обладают высокой адгезией к кремнию; растрескивания или отслаивания пленок от кремниевой подложки не было замечено. Ионное травление приводит охрупчиванию и увеличению микротвердости на 50 % этих пленок. У пленок серии AZ nLOF 20XX наблюдалось растрескивание в процессе индентирования. Коэффициент вязкости разрушения  $K_{IC}$  (трещиностойкость) пленок этой серии варьировался в пределах 3.1 – 3.8 МПа·м<sup>1/2</sup> и слабо возрастал после ионного травления. Ионное травление приводило к резкому (до 20 раз) снижению значений удельной энергии отслаивания  $G$  пленок AZ nLOF 20XX. Микротвердость пленок этой серии находилась в пределах 0.1-0.2 ГПа и увеличивалась после ионного травления, что обусловлено сшиванием молекул фоторезиста. Прочностные свойства пленок КМР Е3502 схожи со свойствами ФР серии AZ nLOF 20XX. Экспериментальные данные объяснены с учетом сшивания молекул и конформационных изменений в структуре основного компонента ФР при ионном травлении; ориентацией молекул вблизи границы раздела ФР/Si и наличием в пленках остаточного растворителя.

**Ключевые слова:** негативный фоторезист; микроиндентирование; микротвердость; адгезия; трещиностойкость.

## MODIFICATION WITH IONIC ETCHING OF STRENGTH PROPERTIES OF NEGATIVE PHOTORESISTS FILMS ON SILICON

D.I. Brinkevich<sup>1)</sup>, V.S. Prosolovich<sup>1)</sup>, O.A. Zubova<sup>2)</sup>,  
S.A. Vabishchevich<sup>3)</sup>, N.V. Vabishchevich<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup>Belarusian State University,  
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

<sup>2)</sup>JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,  
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, OZubova@integral.by

<sup>3)</sup>Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk,  
29 Blokhin Str., 214400 Novopolotsk, Belarus, s.vabishchevich@psu.by

Films with a thickness of 0.9 - 6.0 microns of negative photoresists AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 and AZ nLOF 5510 (MicroChemicals GmbH, Germany) and KMP E3502 (Kemptur Microelectronics, China) deposited on the surface of silicon wafers by centrifugation were studied by indentation method. It was experimentally established that the indentation behavior of AZ nLOF 5510 and AZ nLOF 20XX series photoresists (PR) differs dramatically. AZ nLOF 5510 films have high adhesion to silicon; no cracking or peeling of the films from the silicon substrate has been observed. Ion etching leads to fragility and an increase in microhardness by 50% of these films. In the films of the AZ nLOF 20XX series, cracking was observed during the indentation process. The viscosity coefficient of destruction  $K_{IC}$  (crack resistance) of the films of this series ranged from 3.1 - 3.8 MPa·m<sup>1/2</sup> and increased slightly after ion etching. Ion etching leads to a sharp (up to 20 times) reduction in the values of the specific energy of peeling  $G$  of AZ nLOF 20XX films. The microhardness of the films of this series was in the range of 0.1 – 0.2 GPa and increased after ion

etching, due to the crosslinking of photoresist molecules. The strength properties of the KMP E3502 films are similar to those of the PR series AZ nLOF 20XX. The experimental data are explained by taking into account the crosslinking of PR molecules and conformational changes in the structure of the main component of PR during ion etching; the orientation of molecules near the PR/Si interface and the presence of a residual solvent in the films.

**Keywords:** negative photoresist; microindentation; microhardness; adhesion; crack resistance.

## Введение

Рост степени интеграции, увеличение размеров кристалла и функциональной сложности микросхем сопровождается возрастанием сложности топологических рисунков и значительным повышением требований к качеству литографического процесса. Если при формировании элементной базы по n-МОП технологии применяется до 10 операций фотолитографии, то при формировании элементной базы по БИКМОП технологии применяется до 22 операций фотолитографии [1]. В процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют фоторезисты (ФР) на основе фенолформальдегидных смол [2]. Цель настоящей работы – исследование методом индентирования процессов, протекающих при ионном травлении пленок фенолформальдегидных ФР на кремнии.

## Результаты и их обсуждение

Пленки негативных фоторезистов AZn LOF 2020, AZn LOF 2070 AZn LOF 5510 (производитель MicroChemicals GmbH, Германия) и KMP E3502 (Kempur Microelectronics, Китай) толщиной 0.9 - 6.0 мкм наносились на поверхность пластин кремния с ориентацией (100) методом центрифугирования [3]. Перед нанесением ФР пластины кремния подвергались стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После формирования фоторезистивной пленки проводилась ее сушка при температуре 110 °С длительностью 60 с. Часть образцов впоследствии подвергалась ионному травлению в течение 20 мин в потоке ионов  $Ag^+$  (скорость потока 6 см<sup>3</sup>/мин) с энергией 160 эВ.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре. Измерения восстановленной микротвердости (Н) выполнялись по стандарт-

ной методике [4]. Нагрузка Р на индентор варьировалась в пределах 1-50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой – 5 с. При измерении для каждой экспериментальной точки на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Прочность адгезионного взаимодействия фоторезистивной пленки с кремнием оценивалась по удельной энергии отслаивания пленки G, которая рассчитывалась по длине трещин расслоения согласно работе [5]. Коэффициент вязкости разрушения (трещиностойкость)  $K_{Ic}$  рассчитывался по длине радиальных трещин у отпечатков [5]. Измерение геометрической толщины пленок ФР выполнялось на растровом электронном микроскопе HITACHI S-4800 (таблица).

Табл. 1. Толщина (мкм) ФР пленок по измерениям в 5 точках

	Исходный	Ионное травление
AZn LOF 2020	5.95-6.05	5.67-5.75
AZn LOF 2070	5.83	5.56-5.56
AZn LOF 5510	0.985-0.992	0.890-0.926
KMPE 3502	5.88-5.95	5.71-5.83

Процессы индентирования тонких (0.9 мкм, AZ nLOF 5510) и толстых (5-6 мкм, AZ nLOF 2070, AZ nLOF 2020, KMP E3502) существенно отличались. При индентировании тонких пленок AZ nLOF 5510 индентор проникает в кремний при нагрузках  $\geq 2$  г. Микротвердость исходных пленок AZ nLOF 5510 при нагрузке 1 г составляла  $\sim 0.15$  ГПа. Ионное травление приводило к увеличению микротвердости структур ФР/кремний при всех использовавшихся в работе нагрузках. При этом истинная микротвердость пленки, измеренная при нагрузке 1 г, увеличилась на 50 % - до 0.21 ГПа. У пленок AZ nLOF 5510 в процессе индентирования не наблюдалось

случаев отслаивания пленок от кремниевой подложки, растрескивания или появления радиальных трещин у углов отпечатка. Это характерно и для пленок, подвергнутых ионному травлению. Указанное обстоятельство указывает на хорошую адгезию пленок AZ nLOF 5510 и не позволило измерить величину их трещиностойкости  $K_{IC}$  и удельной энергии отслаивания  $G$ .

Толстые пленки ФР при индентировании ведут себя по-другому – угловые трещины у отпечатков индентора наблюдались при всех использовавшихся нагрузках у ФР обоих производителей. Трещиностойкость  $K_{IC}$  пленок серии AZ nLOF 20XX и КМР E3502 возрастает при увеличении нагрузки, а также после ионного травления (рис. 1).

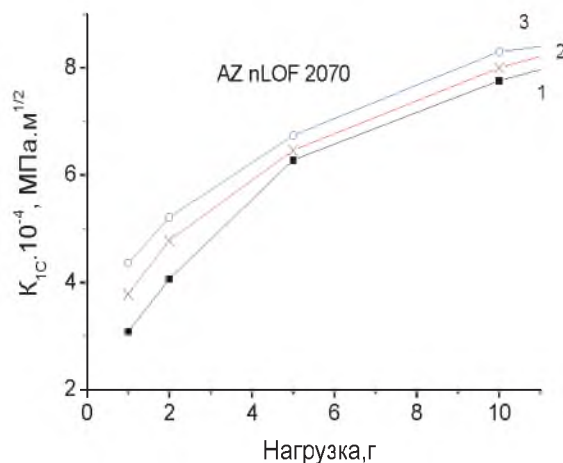


Рис. 1. Зависимости  $K_{IC}$  от нагрузки для пленок AZ nLOF 2070 толщиной 5.8 мкм исходных (1) и ионотравленных (2)

В толстых пленках при нагрузке 50 г индентор пересекает границу раздела ФР/Si. При этом наблюдалось достаточно интенсивное отслоение пленки от подложки в толстых пленках ФР серии AZ nLOF 20xx. Измеренные при нагрузке  $P = 50$  г значения удельной энергии отслаивания  $G$  представлены в таблице 2.

Микротвердость при нагрузке 1 г исходных пленок AZ nLOF 2070 (0,09 ГПа) была ниже почти в 2 раза, чем у пленок AZ nLOF 2020 (0.19 ГПа) и КМР E3502 (0.16 ГПа). Ионное травление увеличивало микротвердость всех ФР пленок, особенно в

пленках AZ nLOF 2070 при малых нагрузках. После ионного травления истинная микротвердость фоторезистивных пленок варьировалась от 0.29 до 0.34 ГПа.

Табл. 2. Удельная энергия отслаивания  $G$  пленок фоторезистов толщиной 5.9 мкм

Тип пленки	КМРЕ 3502		AZ nLOF 2070	
Обработка	исходн	травлен	исходн	травлен
$G$ , Дж/м <sup>2</sup>	0.20	0.27	0.63	0.023

Полученные экспериментальные данные можно объяснить с учетом сшивания молекул и конформационных изменений в структуре ФР при ионном травлении; ориентацией молекул пленки вблизи границы раздела ФР/Si и наличием в ФР пленках остаточного растворителя, содержание которого снижается при ионном травлении.

Наличие длинных молекулярных цепочек в структуре ФР способствует передаче энергии от поверхности, взаимодействующей с ионами Ag, к границе раздела ФР/Si [3]. Ее может быть достаточно для различных конформационных изменений в структуре ФР. Этот процесс, а также сшивание молекул ФР приводит к формированию упругих напряжений на границе раздела фоторезист/кремний и изменению величины адгезии ФР к подложке.

## Заключение

Адгезионные и прочностные свойства толстых (5-6 мкм) и тонких (0.9 мкм) пленок негативных фенолформальдегидных даже одного производителя существенно различаются. Тонкие пленки отличаются хорошей адгезией к Si и при индентировании у них не наблюдается растрескивания либо отслаивания от подложки. Ионное травление приводит к резкому снижению адгезионных свойств и увеличению микротвердости и трещиностойкости пленок ФР.

## Библиографические ссылки

- Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаев В.Б., Просолович В.С. Ионная имплантация позитивных фоторезистов. *Микроэлектроника* 2014; 43(3): 193-199.

2. Okoroanyanwu U. Lithographic resists as amazing compact imaging systems – A review. *Micro and Nano Engineering* 2024; 24: 100280.
3. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Modification of diazoquinone–novolac photoresist films beyond the region of implantation of  $B^+$  ions. *High energy chemistry* 2020; 54(5): 342-351.
4. Vabishchevich S.A., Vabishchevich N.V., Brinkevich D.I. Microhardness of silicon sheets, subjected to gettering treatment. *J. Advanced Materials* 2005; 12(2): 125-128.
5. Бринкевич Д.И., Вабищевич Н.В., Вабищевич С.А. Физико-механические свойства эпитаксиальных слоев фосфида галлия. *Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. С* 2010; (9): 92-97.