

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ ИМПЛАНТИРОВАННЫХ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ Sb^+ СТРУКТУР ФОТОПОЛИМЕР-КРЕМНИЙ

Д. И. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, В. С. Волобуев,
М. Г. Лукашевич, В. С. Просолович, В. Б. Оджаяв

Белорусский государственный университет, brinkevich@bsu.by

Ионная имплантация широко применяется в производстве интегральных микросхем [1]. Обычно ее осуществляют через слой фоторезиста на поверхности кремния. Однако влияние ионной имплантации на свойства структур фоторезист-кремний изучено недостаточно. В настоящей работе методом микроиндентирования исследовались физико-механические характеристики промышленного фоторезиста ФП 9/20 на основе фенолформальдегидных смол. Пленка фоторезиста толщиной 1,8 мкм наносилась промышленным способом на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 ориентацией (111). Имплантация ионами Sb с энергией 60 кэВ в интервале доз $1 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ проводилась в остаточном вакууме $10^{-5} \text{ мм. рт. ст.}$ на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 5–50 г. В исходных (неимплантированных) образцах отпечатки индентора имели бочковидную форму (рис. 1а), что указывает на наличие растягивающих напряжений в полимерной пленке. Вероятнее всего, это обусловлено тем, что в процессе сушки фотополимер уменьшается в объеме. При нагрузках свыше 20 г в центре отпечатка наблюдаются светлые квадраты – отпечатки в кремниевой подложке, поскольку при этих нагрузках глубина внедрения индентора превышает толщину пленки фотополимера.

Микротвердость исходных структур фотополимер-Si монотонно возрастает при увеличении нагрузки, т. е. глубины проникновения индентора (рис. 2). Отметим, что

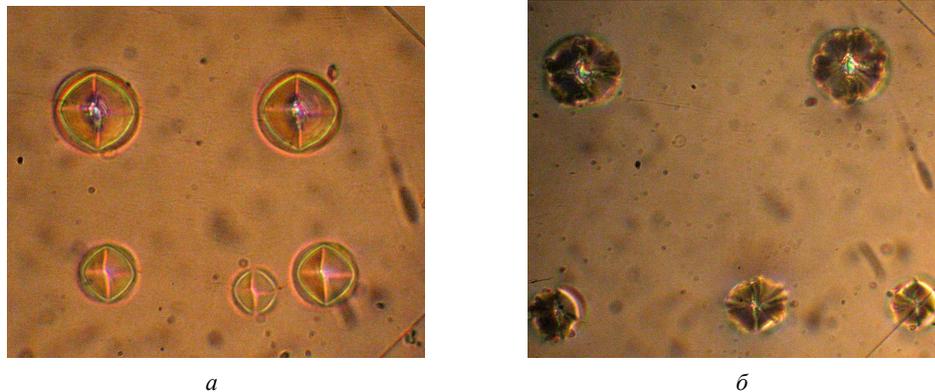


Рис. 1. Фотографии характерных отпечатков индентора при индентировании в исходные (а) и имплантированные флюенсом $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (б) структуры фотополимер-кремний.

такое поведение полимерных пленок кардинально отличается от поведения металлических и боридно-нитридных пленок, микротвердость которых постоянна по глубине и не зависит от величины нагрузки [2].

С другой стороны, при проникновении индентора в кремниевую подложку измеренные значения микротвердости были ниже ожидаемых (рассчитанных согласно [3]) значений. Различия между экспериментом и расчетом при увеличении глубины проникновения индентора в кремний резко снижались и уже при нагрузке 200 г (глубина проникновения индентора в кремний – 1,8 мкм) не превышали 10 %. Таким образом, наблюдалось разупрочнение кремния у границы раздела фоторезист-кремний. Глубина разупрочненного слоя составляет ~ 2 мкм.

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены взаимодействием фоторезиста и Si (окисла на его поверхности). Взаимодействие полимера с кремнием может приводить к упорядочению его структуры вследствие ориентации молекул, что неизбежно должно способствовать упрочнению полимерной пленки вдоль указанного направления. Ориентация полимера в условия нашего эксперимента весьма вероятна. Так, авторами [4] на границе раздела полиакриламид-кремний наблюдалось образование связей между атомами водорода в амидных группах и кислорода на поверхности кремния, приводящее к ориентации карбонильных групп параллельно поверхности Si. Взаимодействие кремния с фотополимером может приводить к снижению димеризации связей на поверхности кремния. Учитывая, что димеризация является основной причиной приповерхностного упрочнения кремния, указанное обстоятельство должно приводить к разупрочнению кремния у границы раздела фотополимер-кремний.

Имплантация структур фоторезист-кремний приводила к снижению трещиностойкости полимера. При минимальной флюенсе $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ радиальные трещины в пределах отпечатка наблюдаются только при нагрузках свыше 20 г. С увеличением флюенса ионов трещинообразование внутри отпечатка усиливается и наблюдается при меньших нагрузках. При дозах свыше $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ трещинообразование настолько сильно, что приводит к искажению формы отпечатка (рис.1б). Однако при нагрузках менее 10 г даже при максимальной дозе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ трещины наблюдаются только под ребрами пирамиды, где развиваются максимальные напряжения. Отметим, что трещинообразование происходит только в слое полимера. В кремнии (светлые квадраты в центре отпечатка на рис.1б) трещин не наблюдается. Облегченное трещинообразование вдоль направления ориентации характерно для ориентированных полимеров. Резкое усиление трещинообразования при проникновении индентора в Si обусловлено, вероятно, релаксацией упругих напряжений, локализованных в основном у границы раздела фотополимер-кремний.

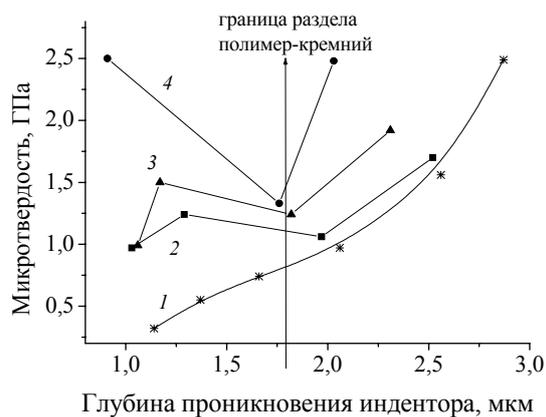


Рис.2. Зависимости микротвердости от глубины проникновения индентора в имплантированные структуры полимер-кремний. Индентирование осуществлялось со стороны полимерного слоя. Флюенс, см^{-2} : 1 – исходный; 2 – $1 \cdot 10^{15}$; 3 – $1 \cdot 10^{16}$; 4 – $5 \cdot 10^{16}$

Имплантация резко изменяла характер зависимости микротвердости полимерного слоя от нагрузки – она становилась немонотонной (рис. 2). Это свидетельствует о формировании в процессе имплантации как минимум трех слоев полимера с различными прочностными свойствами: 1 – приповерхностный слой, 2 – упрочненный при имплантации слой с максимальной микротвердостью, простирающийся до глубины 1 мкм, 3 – практически не модифицированный ионной имплантацией слой вблизи границы раздела полимер-кремний (глубина залегания от 1 до 1,8 мкм).

О приповерхностном слое 1 однозначно можно утверждать, что его микротвердость существенно (в 2–3 раза) ниже микротвердости находящегося под ним упрочненного слоя. Более детальную информацию не позволяет получить использовавшаяся методика измерений, поскольку при использовавшихся нагрузках индентор полностью «прошивает» его и корректно оценить его вклад в суммарную микротвердость не зная его точной толщины не представляется возможным. Использование меньших нагрузок не дает результата вследствие невозможности обнаружения отпечатка индентора (в поле микроскопа).

Микротвердость заглубленного упрочненного слоя 2 не менее чем в 3–5 раз выше микротвердости исходного (неимплантированного) полимера. Нижняя граница его находится в районе 1,0 – 1,2 мкм (соответствует максимуму на зависимости H от глубины проникновения индентора (рис. 2)). Верхнюю границу этого слоя точно определить не представляется возможным вследствие описанных выше причин. По косвенным данным можно предполагать, что она находится в пределах 0,5 мкм. При увеличении флюенса она, вероятнее всего, смещается к поверхности. Микротвердость указанного упрочненного слоя полимера возрастала при увеличении флюенса и превышала 2,5 ГПа при максимальном флюенсе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Отметим, что эти значения превышают микротвердость исходного фоторезиста более чем на порядок. Микротвердость полимера вблизи границы раздела полимер-кремний (слой 3) в процессе имплантации практически не изменялась. Некоторое возрастание значений H с ростом флюенса обусловлено вкладом в измеряемую микротвердость упрочненного слоя 2.

Микроиндентирование структур фотополимер-кремний со стороны кремниевой подложки не выявило каких-либо существенных отличий по сравнению с исходными пластинами кремния. При этом измеренные значения микротвердости и микрохрупкости после имплантации существенно не изменялись. Кроме того, после удаления фоторезиста микротвердость кремниевых подложек не отличалась (в пределах погрешности эксперимента $\sim 3\%$) от микротвердости исходных (до нанесения фоторезиста) пластин кремния. Это свидетельствует о том, что процессы радиационного дефектообразования локализованы в полимерной пленке.

При анализе приведенных выше экспериментальных данных необходимо учесть следующее.

Радиационное упрочнение полимеров широко известно и обычно наблюдается в области радиационного повреждения полимера. Проецированный пробег R_p ионов Sb с энергией 60 кэВ в фоторезисте ФП 9/20, рассчитанный с использованием программы SRIM-2010 (www.srim.org), составляет 58 нм. Упрочненный слой в наших экспериментах простирается до глубин ~ 1 мкм, что почти в 20 раз превышает величину рассчитанного проецированного пробега. На глубинах, соответствующих R_p изменение микротвердости при имплантации существенно ниже, чем в упрочненном слое.

Приведенные экспериментальные данные указывают на то, что процессы радиационного дефектообразования при низкоэнергетичной ионной имплантации структур фотополимер – кремний протекают далеко за областью проецированного пробега ионов Sb.

Объяснить эффект дальнего действия каналированием ионов невозможно в силу следующих причин. Фенолформальдегидные смолы могут присоединять мономерные цепи по 3 различным вариантам, т. е. строгая линейная цепочка молекулы полимера маловероятна. С другой стороны, по мере удаления от границы раздела полимер-кремний степень ориентации полимера падает (микротвердость снижается) и у поверхности пленки нельзя ожидать высокой степени упорядоченности.

Более вероятным кажется перенос образовавшегося радикала по цепи молекулы полимера. Размеры молекулы полимера могут достигать нескольких микрометров. К тому же существует возможность передачи радикала от одной молекулы к другой. Т. о. радикал, образованный у поверхности полимера, вполне способен переместиться на глубины до 1 мкм и более и уже там сформировать новую связь, упрочняющую полимер. Однако в этом случае необходимо некое «затягивающее» поле, которое способствует направленному смещению радикалов вглубь полимерного слоя. Ими могут быть деформационные поля либо упругие волны, возникающие при ионной имплантации [5].

Одним из отличий ионной имплантации является наличие заряда. В диэлектрической матрице (полимере) стекание заряда затруднено и слой полимера при ионной имплантации должен непременно заряжаться. У границы раздела полимер-кремний должен формироваться наведенный заряд. С наличием этого наведенного заряда могут быть связаны эффекты у границы раздела полимер-Si, возникающие при ионной имплантации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зи, С.* Технология СБИС / С. Зи // В 2-х кн. Кн.1. М.: Мир, 1986. 292 с.
2. *Шугуров, А. Р.* Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования. / А. Р. Шугуров, А. В. Панин, К. В. Оскомов // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 6. С. 1007.
3. *Герасимов, А. Б.*, О распределении величины микротвердости по глубине образца. / А. Б. Герасимов [и др.] // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. № 7. С. 1225.
4. *Xiaolin, Lu* Characterization of the interfacial interaction between polyacrylamide and silicon substrate by Fourier transform infrared spectroscopy. / Lu Xiaolin, Mi Yongli // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 3. С. 839.
5. *Тетельбаум, Д. И.* О едином подходе к интерпретации эффекта дальнего действия при облучении твердых тел заряженными частицами и фотонами светового диапазона / Д. И. Тетельбаум, В. А. Пантелеев, А. Ю. Азов, М. В. Гуткин // *Поверхность*. 2000. № 5. С. 87.