

УДК 621.382

МОДИФИКАЦИЯ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНАМИ БОРА И ФОСФОРА

© 2019 г. Д. И. Бринкевич¹, *, А. А. Харченко¹, В. С. Просолович¹, В. Б. Оджаев¹,
С. Д. Бринкевич¹, Ю. Н. Янковский¹

¹Белорусский государственный университет Беларусь,
ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Беларусь

*E-mail: Brinkevich@bsu.by

Поступила в редакцию 16.09.2018 г.

После доработки 30.10.2018 г.

Принята к публикации 30.10.2018 г.

Методом измерения спектров отражения исследованы имплантированные ионами В⁺ и Р⁺ пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.8 мкм, нанесенные на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111) методом центрифугирования. Показано, что имплантация приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста. В области непрозрачности фоторезистивной пленки имел место рост коэффициента отражения при увеличении дозы имплантации, наиболее выраженный для внедрения ионов Р⁺. На спектральных зависимостях оптической длины имплантированных пленок фоторезиста наблюдались две области с аномальной дисперсией вблизи длин волн 350 и 430 нм, соответствующих полосам поглощения молекул нафтохинондиазида.

DOI: 10.1134/S0544126919020029

ВВЕДЕНИЕ

Ионная имплантация широко применяется в современной полупроводниковой микроэлектронике. В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинон-новолачные (ДХН) резисты [1–3]. Взаимодействие ДХН-резистов с дальним ультрафиолетом, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно [1]. Однако влияние ионной имплантации на оптические свойства указанных материалов изучено недостаточно, хотя протекающие в резистах процессы радиационного дефектообразования могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов. Целью настоящей работы являлось изучение влияния имплантации ионов бора и фосфора на спектры отражения пленок резиста марки ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.0 и 1.8 мкм наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентациями (100), (111) методом центрифугирования при скорости вращения 8300 и 2900 об./мин соот-

ветственно. Перед формированием пленки фоторезиста (ФР) кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Время вращения центрифуги – 40 с. После нанесения ФР на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°C. Толщина пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилометре “Dectak” по 5 фиксированным точкам на двух взаимноперпендикулярных диагоналях на каждой пластине. При этом отклонения от среднего значения по пластине для всех исследовавшихся образцов не превышали 1%.

Имплантация ионами В⁺ и Р⁺ с энергией 60 кэВ в интервале доз 6×10^{14} – 1×10^{16} см⁻² в режиме постоянного ионного тока (плотность ионного тока $j = 4$ мкА/см⁻²) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторе “Везувий-6”. Спектры отражения структур фоторезист-кремний регистрировались в диапазоне $\lambda = 210$ – 1100 нм однолучевым спектрофотометром PROSKAN MC-122 при комнатной температуре с разрешением не хуже 1 нм. Измерение спектров отражения производилось с помощью приставки для измерения зеркального отражения. Перед каждым измерением производилась калибровка. Световой поток регулировал-

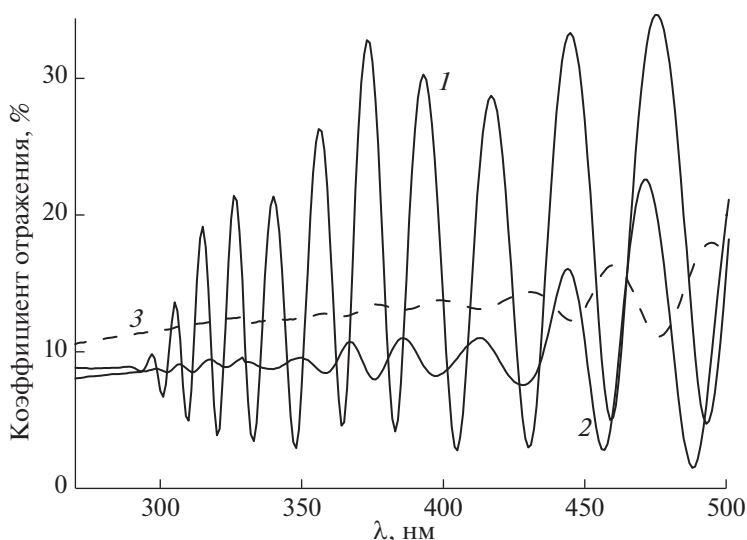


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента отражения имплантированных B^+ пленок дозой, $см^{-2}$: 1 – 0; 2 – 6×10^{14} ; 3 – 1×10^{16} .

ся посредством заменяемых диафрагм с разной площадью пропускного отверстия. Спектры отражения регистрировались при угле падения и отражения 20° к нормали. Согласно измерениям методом атомно-силовой микроскопии рельеф поверхности пленки был достаточно гладкий; средняя арифметическая шероховатость R_a поверхности пленки не превышала 2 нм для имплантированных пленок.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах отражения необлученных полимерных пленок в области прозрачности $\lambda > 290$ нм наблюдались интерференционные полосы, обусловленные отражением от границ раздела фоторезист-кремний и фоторезист-воздух (рис. 1 кривая 1). При увеличении длины волны наблюдается быстрый рост интенсивности полос интерференции, что обусловлено ростом вклада отраженного света от границы раздела фоторезист-кремний вследствие уменьшения поглощения в фоторезисте [4]. Отметим, что процессы, протекающие при имплантации ионов бора и фосфора, качественно схожи. Наблюдались лишь небольшие количественные различия. Ориентация подложки и толщина слоя фоторезиста существенного влияния на процессы, протекающие при имплантации, не оказывали.

Во всех имплантированных образцах наблюдалось снижение интенсивности интерференционных полос вблизи края поглощения – в диапазоне длин волн $\lambda = 300\text{--}600$ нм. Указанный эффект возрастал при увеличении дозы облучения (кривые 2–3 рис. 1) и более выражен при внедрении ионов B^+ , чем P^+ (рис. 2). Так при дозе импланта-

ции $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ полосы интерференции проявляются только при λ свыше 350 нм, а на длине волны ~ 450 нм интенсивность полос интерференции снижается \sim в 5 раз для имплантации B^+ , и \sim в 4 раза для имплантации P^+ . В области $\lambda > 800$ нм существенной зависимости интенсивности полос интерференции от дозы имплантации не наблюдалось.

Вероятно, основной причиной снижения интенсивности интерференционных полос при ионной имплантации является рост коэффициента поглощения вблизи края фундаментального поглощения, наблюдающийся в различных стеклообразных полимерах при высокоэнергетичном воздействии. Так указанный эффект наблюдался при имплантации полиимида ионами никеля [5] и бора [6], полиэтилентерефталата ионами серебра [7] и полиамида ионами углерода [8] и был обусловлен карбонизацией поверхностного слоя в результате ионного облучения, формированием наноразмерных включений в облученном слое, а также формированием аморфного углерода который имеет плавный рост показателя пропускания при длинах волн от 200 до ~ 500 нм [9].

Дополнительным рассеянием, вызванным ионной имплантацией фоторезистивной пленки, для длин волн $\lambda = 300\text{--}500$ нм можно пренебречь, поскольку размеры включений второй фазы, формирующихся при использовавшихся в настоящей работе дозах имплантации, не превышают нескольких десятков нанометров. Кроме того, в области непрозрачности фоторезистивной пленки при увеличении дозы имплантации до $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ имел место небольшой рост коэффициента отражения на границе раздела воздух–фоторезист,

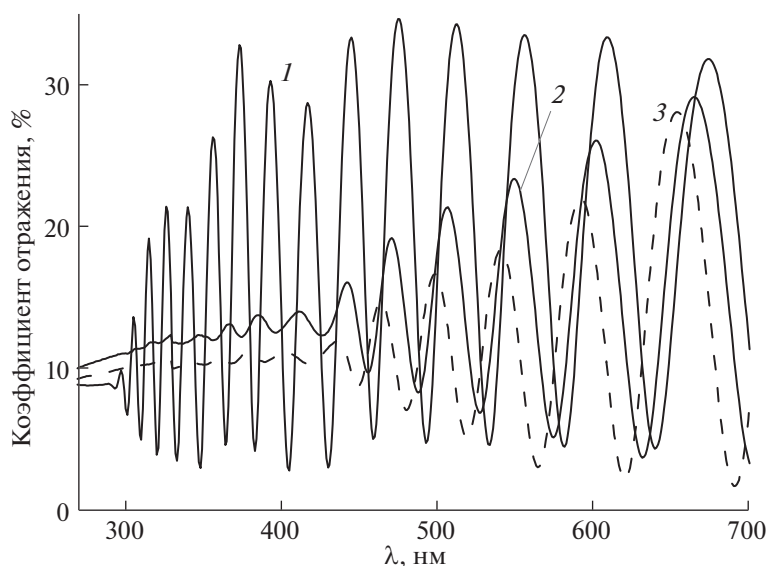


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента отражения пленок фоторезиста исходной (1) и имплантированных ионами В⁺ (3) и Р⁺ (2) дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

наиболее выраженный для внедрения ионов Р⁺ (кривые 2 и 3 рис. 2). Изменения при имплантации коэффициента отражения от поверхности монокристаллического кремния во всем исследованном диапазоне длин волн не наблюдалось, также как и автором [10]. Следовательно, вышеперечисленные эффекты не оказывают существенного влияния на интенсивность интерференционных полос.

Ионная имплантация приводила также к смещению интерференционных максимумов и изменению расстояния между ними (рис. 1), обусловленному изменением оптической длины в фоторезистивной пленке при облучении. На основании спектров отражения по номеру и положению максимумов/минимумов согласно выражению:

$$2dn = m\lambda_m, \quad (1)$$

где n – показатель преломления фоторезистивной пленки; d – геометрическая толщина фоторезистивной пленки; m – номер максимума в спектрах отражения; λ_m – длина волны, соответствующая m -максимуму; были определены зависимости $2dn$ от длины волны λ , представленные на рис. 3, 4.

Существенной усадки фоторезиста в процессе имплантации не наблюдалось. Толщина пленки изменялась в пределах погрешности измерений, составлявшей ~ 10 нм, при дозах имплантации вплоть до $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Эти экспериментальные результаты коррелируют с данными работы [11], полученными методом атомно-силовой микроскопии при имплантации узким ионным пучком тонкой полиимидной пленки. Так, в работе [11] показано, что распыление (усадка) пленки полиимида наблюдается при только флюенсах ионов

свыше $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и даже при $\Phi = 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ величина усадки не достигала 80 нм, что составляет менее 4.5% толщины пленки. Такого же результата следует ожидать и для полимерной пленки фоторезиста. Т.о. можно считать, что на рис. 3, 4 отражены зависимости показателя преломления пленки n от длины волны.

Зависимости $2dn(\lambda)$ для исходных образцов выглядят как нормальные дисперсии $dn/d\lambda < 0$. В исходных пленках показатель преломления n возрастает от 1.67 при $\lambda = 1050$ нм до 1.78 при 350 нм. После имплантации наблюдается уменьшение показателя преломления (оптическая длина $2dn$ снижается) (рис. 3, 4). Указанный эффект усиливается с ростом дозы имплантации и длиной волны и наиболее выражен для имплантации фосфора (рис. 4). Имплантация Р⁺ приводит к постепенному снижению величины n до 1.64 (при $\lambda = 1050$ нм) для дозы $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и затем до 1.60 при $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, в то время как в случае имплантации В⁺ показатель преломления на этой же длине волны изменялся от $n = 1.66$ для дозы $6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до 1.61 при $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, максимальное снижение показателя преломления при этой длине волны составляет $\sim 4.7\%$ при имплантации фосфора. При $\lambda \sim 500$ нм изменения не столь существенны: уменьшение показателя преломления при максимальной дозе составляет $\sim 3.3\%$ для имплантации Р⁺.

На спектральных зависимостях оптической длины имплантированных (как бором, так и фосфором) пленок фоторезиста наблюдались две области с аномальной дисперсией вблизи длин волн 350 и 430 нм (рис. 4). Аномальная дисперсия наблюдается в области сильного поглощения [12].

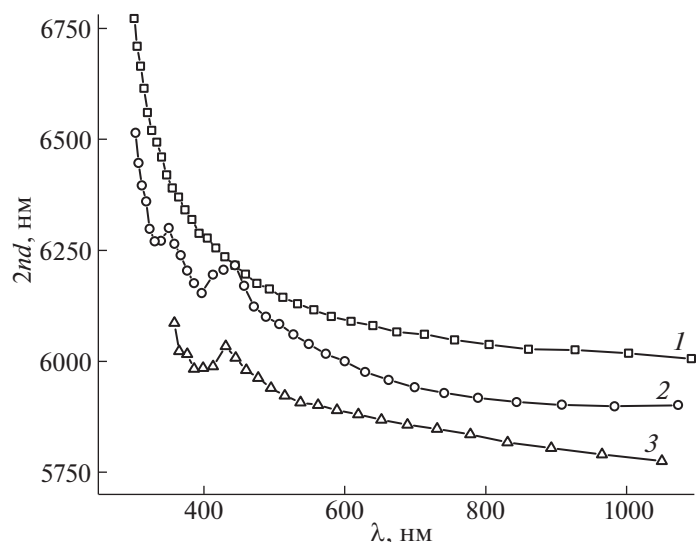


Рис. 3. Спектральные зависимости оптической длины исходного фоторезиста (1) и имплантированного B^+ дозами; $см^{-2}$: 2 – 6×10^{14} ; 3 – 1×10^{16} .

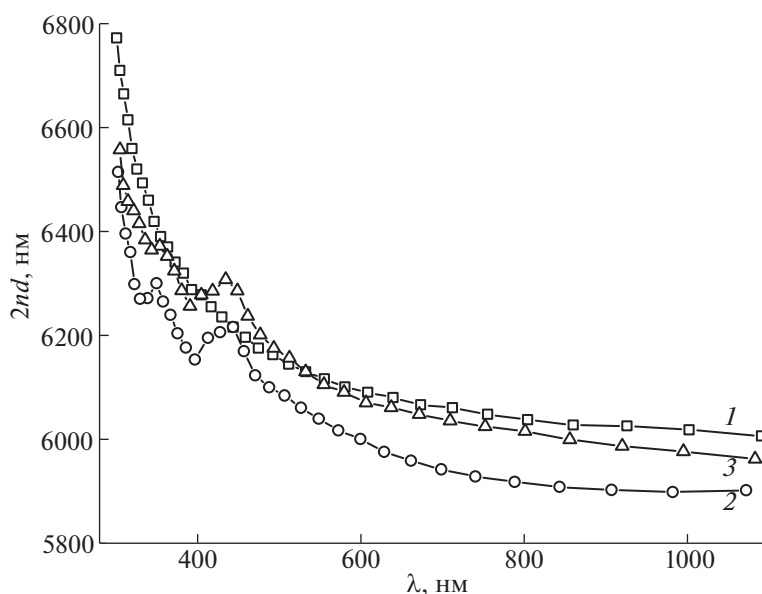


Рис. 4. Спектральные зависимости оптической длины исходного фоторезиста (1) и имплантированного ионами P^+ (2) и B^+ (3) дозой $6 \times 10^{14} см^{-2}$.

Этим длинам волн соответствуют полосы поглощения фоторезиста [4], обусловленные собственными колебаниями оптических электронов молекул нафтохинондиазида.

Показатель преломления полимеров зависит от молярной массы. Согласно формуле Лоренц–Лорентца [13], показатель преломления n полимеров с молярной массой повторяющегося звена M , плотностью вещества ρ и молекулярной рефракцией R_M можно определить из выражения:

$$n^2 = \frac{M + 2R_M\rho}{M - R_M\rho}. \quad (2)$$

Молекулярная рефракция R_M является аддитивной величиной и складывается из рефракций R_i отдельных атомов и инкрементов для типов химических связей (двойная, тройная).

Возможны различные механизмы снижения показателя преломления при высокоэнергетичном облучении полимеров. Так из формулы (2) следует, что увеличение молярной массы полиме-

ра M приводит к уменьшению показателя преломления. Фенолформальдегидные смолы являются одними из старейших представителей сетчатых полимеров, однако единого мнения о химическом строении сетки, образованной этими смолами, не существует [13]. Это, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что в зависимости от хода реакции отверждения структура сетки может быть различной. Кроме того, в структуре сетки присутствуют ОН-группы, способные к образованию водородных связей. Эти водородные связи могут проявляться как при межмолекулярном взаимодействии соседних цепей фенолформальдегидных смол, так и при взаимодействии между ОН-группами в пределах одного и того же повторяющегося звена [13]. Это должно приводить к увеличению молярной массы M и, соответственно, к снижению показателя преломления. Действительно при высокоэнергетичном воздействии фенолформальдегидные смолы являются преимущественно сшивающимися полимерами [14]. С другой стороны, при облучении имеет место газо-выделение (преимущественно водорода и его соединений), что обуславливает снижение плотности вещества ρ , поскольку толщина пленки фоторезиста существенно не изменяется, а масса ее снижается. Кроме того, газо-выделение приводит также к снижению молекулярной рефракции R_M вследствие уменьшения вклада рефракций R_i атомов водорода. В соответствии с выражением (2) снижение величин ρ и R_M должно приводить к уменьшению значения n . Указанные обстоятельства и обуславливают уменьшение показателя преломления n фоторезиста при имплантации ионов бора и фосфора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что имплантация ионами B^+ и P^+ приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста, обусловленному радиационным сшиванием (образованием поперечных связей) молекул новолачной смолы. В области непрозрачности фоторезистивной пленки имел место рост коэффициента отражения при увеличении дозы имплантации до $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, наиболее выраженный для внедрения ионов P^+ . На спектральных зависимостях оптической длины имплантированных пленок фоторезиста наблюдались две области с аномальной дисперсией вблизи длин волн 360 и 420 нм, соответствующих электронным полосам поглощения молекул нафтохинондиазида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моро У.* Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч. 2. М.: Мир. 1990. 632 с.
2. *Гранько С.В., Волк С.А., Леонтьев А.В., Комаров Ф.Ф., Камышан А.С.* Применение фоторезистивных масок для маскирования ионного пучка в технологии КМОП-интегральных схем // Вестник Нижегородского университета. Сер. Физика. 2001. № 2. С. 41–47.
3. *Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S.* Ion implantation of positive photoresists // Russian Microelectronics. 2014. V. 43. № 3. P. 194–200.
4. *Шеберстов В.И.* Технология изготовления печатных форм. Учебное пособие. М.: Книга, 1990. 224 с.
5. *Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Харченко А.А., Валеев В.Ф., Нурждин В.И., Хайбуллин Р.И., Нажим Ф.А., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б.* Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами никеля // ЖПС. 2014. № 2. С. 192–196.
6. *Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Харченко А.А., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б.* Оптические характеристики пленок полиимида, имплантированных ионами B^+ и Ag^+ // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика. 2011. № 2. С. 41–44
7. *Бумай Ю.А., Волобуев В.С., Валеев В.Ф., Долгих Н.И., Лукашевич М.Г., Хайбуллин Р.И., Нурждин В.И., Оджаев В.Б.* Оптические характеристики композита, полученного имплантацией ионов серебра в полиэтилентерефталат // ЖПС. 2012. Т. 79. № 5. С. 781–787.
8. *Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Карпович И.А., Харченко А.А., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б.* Модификация оптических свойств пленок полиамида имплантацией ионов углерода // Материалы. Технологии. Инструменты. 2012. № 4. С. 70–72.
9. *Ястребов С.Г., Аллен Т., Иванов-Омский В.И., Чан В., Жукотински С.* Оптические свойства пленок аморфного гидрированного углерода, осажденных из плазмы тлеющего разряда // Письма в Журн. Технической физики. 2003. Т. 29. Вып. 20. С. 49.
10. *Панков Ж.* Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир. 1973. 458 с.
11. *Харченко А.А., Шварков С.Д., Колесник Е.А., Лукашевич М.Г.* Формирование низкоразмерных структур на полимерной пленке фокусированным ионным пучком // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика. 2012. № 2. С. 29–31.
12. *Савельев И.В.* Курс общей физики. В 3 томах. Том 3. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц. Лань. 2007. 320 с.
13. *Аскадский А.А., Кондрашенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
14. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 446 с.