

УДК 546.28:621.315.592

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СУРЬМЫ

© 2020 г. А. А. Харченко^{a, b, *}, Д. И. Бринкевич^{a, **}, В. С. Просолович^a,
С. Д. Бринкевич^a, В. Б. Оджаев^a, Ю. Н. Янковский^a

^aБелорусский государственный университет, Минск, 220030 Беларусь

^bНаучно-исследовательское учреждение “Институт ядерных проблем” Белорусского государственного университета, Минск, 220030 Беларусь

*e-mail: XaaTM@mail.ru

**e-mail: brinkevich@bsu.by

Поступила в редакцию 12.09.2019 г.

После доработки 22.11.2019 г.

Принята к публикации 25.11.2019 г.

Измерением спектров отражения исследованы имплантированные ионами сурьмы пленки фоторезиста ФП9120 толщиной 1.8 мкм, нанесенные методом центрифугирования на поверхность пластин кремния *p*-типа ($\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с ориентацией (111). Показано, что имплантация приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста, обусловленному радиационным сшиванием молекул новолачной смолы, а также снижением молекулярной рефракции и плотности фоторезиста. В области непрозрачности фоторезистивной пленки при увеличении дозы имплантации наблюдается рост коэффициента отражения.

Ключевые слова: литография, излучение, подложка, фоторезист, имплантация, сурьма, показатель преломления, отражение.

DOI: 10.31857/S1028096020060084

ВВЕДЕНИЕ

Исследование радиационно-индуцированных процессов в полимерах представляет практический интерес, поскольку полимерные композиции активно используются в качестве резистов в процессах электронной, фото- и рентгеновской литографии при производстве интегральных микросхем [1–8]. Следует также отметить, что в настоящее время основным методом легирования в микро- и нанoeлектронике является ионная имплантация [9]. Повышение степени интеграции предъявляет высокие требования к блоку операций, обеспечивающих маскирование ионного пучка. В качестве масок в современных литографических процессах важную роль играют диазохинон-новолачные (ДХН) резисты [1]. Взаимодействие ДХН-резистов с дальним ультрафиолетом, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно [1]. Однако влияние ионной имплантации на свойства указанных резистов изучено недостаточно, хотя протекающие при ионной имплантации радиационно-индуцированные процессы могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов.

Целью работы являлось исследование радиационно-стимулированной трансформации спектров отражения позитивных ДХН-резистов при имплантации ионов сурьмы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе исследовались радиационно-индуцированные процессы при имплантации ионами Sb^+ -пленок промышленного позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного о-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы. Пленка фоторезиста толщиной 1.8 мкм наносилась промышленным способом на поверхность пластин кремния *p*-типа ($\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) с ориентацией (111) методом центрифугирования при скорости вращения 1800 об/мин. Перед формированием пленки фоторезиста кремниевые подложки подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Время вращения центрифуги – 40 с. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону кремневой подложки проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°C. Толщина

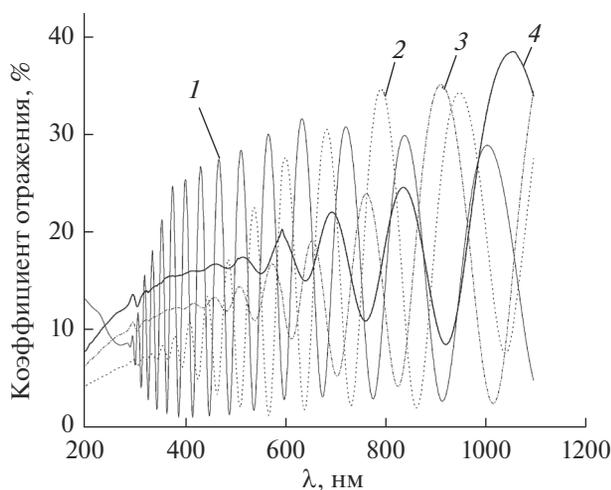


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента отражения исходной (1) и имплантированных ионами Sb^+ дозами D , $см^{-2}$: 2 — 1×10^{15} ; 3 — 5×10^{15} ; 4 — 5×10^{16} пленок фоторезиста ФП 9120 на кремнии.

пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилометре Dectak. Отклонения от среднего значения по пластине не превышали 1% для всех исследовавшихся образцов. Имплантация ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ в интервале доз $1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{16} см^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 мкА/см^2$ проводилась в остаточном вакууме 10^{-5} мм рт. ст. на ионно-лучевом ускорителе Везувий-6.

Спектры отражения структур фоторезист-кремний регистрировались в диапазоне $\lambda = 210 - 1100$ нм однолучевым спектрофотометром Proscan MC-122 при комнатной температуре с разрешением не хуже 1 нм. Измерение спектров отражения производилось с помощью приставки для измерения зеркального отражения, позволяющей изменять углы падения света от 15° до 90° . Перед каждым измерением производилась калибровка: измерение интенсивности света I_k , проходящего через диафрагму без исследуемых объектов при нормальном падении светового пучка по отношению к диафрагме во всем исследовавшемся диапазоне длин волн. Световой поток регулировался посредством заменяемых диафрагм с разной площадью пропускного отверстия. Спектры отражения регистрировались при угле падения и отражения 20° к нормали. Методом атомно-силовой микроскопии было показано, что рельеф поверхности пленки достаточно гладкий; средняя арифметическая шероховатость R_a поверхности пленки не превышала 2 нм [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 от границы раздела фоторезист-кремний света вследствие уменьшения поглощения в фоторезисте.

Во всех имплантированных образцах наблюдалось снижение интенсивности интерференционных полос вблизи края поглощения (в диапазоне длин волн $\lambda = 300 - 800$ нм). Указанный эффект возрастал при увеличении дозы облучения (кривые 2–4, рис. 1). Так, при дозе имплантации $5 \times 10^{16} см^{-2}$ полосы интерференции проявляются только при длинах волн, превышающих 500 нм. В области $\lambda > 900$ нм существенной зависимости интенсивности полос интерференции от дозы имплантации не наблюдалось.

Вероятнее всего, 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. Например, указанный эффект наблюдался при имплантации полиимида [10–12] и полиэтилентерефталата [13] 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 [14].

Дополнительным рассеянием, вызванным ионной имплантацией фоторезистивной пленки, для длин волн 300–500 нм можно пренебречь, поскольку размеры включений второй фазы, формирующихся при использовавшихся в настоящей работе дозах имплантации, не превышают нескольких десятков нанометров. Изменения при имплантации коэффициента отражения от поверхности монокристаллического кремния во всем исследовавшемся диапазоне длин волн не наблюдалось. Следовательно, вышеперечисленные эффекты не оказывают существенного влияния на интенсивность интерференционных полос.

В области непрозрачности фоторезиста при увеличении дозы имплантации имел место рост коэффициента отражения на границе раздела воздух-фоторезист (кривые 2–4, рис. 1). Ранее аналогичный эффект наблюдался при высокоэнергетичном воздействии на пленки полиэтилентерефталата [15] и полиимида [10, 16] и был

обусловлен радиационно-стимулированной перестройкой надмолекулярной структуры полимера в приповерхностной области и релаксацией остаточных механических напряжений, возникающих в процессе изготовления пленки [15, 17].

Импантация ионов Sb^{+} приводила к смещению интерференционных максимумов и изменению расстояния между ними (рис. 1), обусловленному изменением оптической длины фоторезистивной пленки при облучении. На основании спектров отражения по номеру и положению максимумов/минимумов согласно формуле:

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

где n – показатель преломления фоторезистивной пленки, d – геометрический путь, пройденный светом в фоторезистивной пленке, m – целое или полуцелое число, указывающее на число длин волн укладывающихся в оптической разности хода; λ_m – длина волны, соответствующая m -максимуму/минимуму, были рассчитаны зависимости $2dn$ от длины волны λ , представленные на рис. 2. Зависимости $2dn(\lambda)$ для всех образцов выглядят как нормальные дисперсии $dn/d\lambda < 0$.

Существенной усадки фоторезиста в процессе имплантации не наблюдалось. Толщина пленки изменялась в пределах погрешности измерений, составлявшей ~ 10 нм, при дозах имплантации вплоть до 5×10^{16} см $^{-2}$. Эти экспериментальные результаты коррелируют с данными работы [18], полученными методом атомно-силовой микроскопии при имплантации узким ионным пучком тонкой полиимидной пленки. Так, в работе [18] показано, что распыление (усадка) пленки полиимида наблюдается только при флуенсах ионов свыше 1×10^{17} см $^{-2}$, и даже при $\Phi = 1 \times 10^{18}$ 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.

Согласно формуле Лоренц–Лоренца [16], показатель преломления n полимера с молярной массой M , плотностью вещества ρ и молекулярной рефракцией R_M можно определить из выражения:

$$n^2 = (M + 2R_M\rho)/(M - R_M\rho). \quad (2)$$

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 полимера M приводит к уменьшению показателя преломления. Фенолформальдегидные смолы являются одними из старейших представителей сетчатых поли-

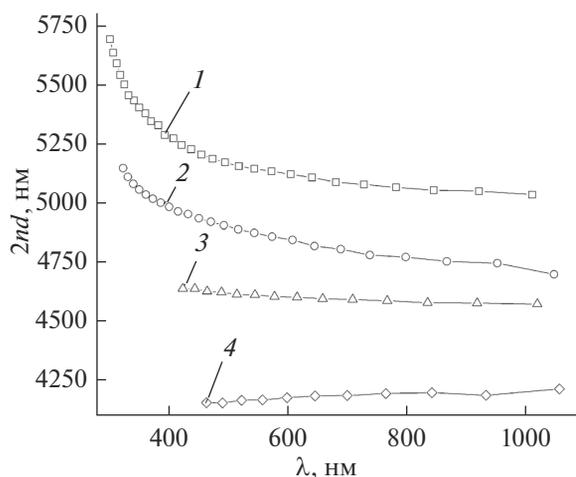
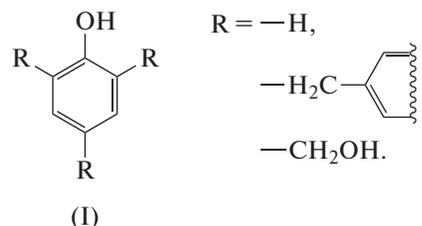


Рис. 2. Спектральные зависимости оптической длины исходного фоторезиста (1) и имплантированного ионами Sb^{+} с энергией $E = 60$ кэВ дозами D , см $^{-2}$: 2 – 1×10^{15} , 3 – 5×10^{15} , 4 – 5×10^{16} .

меров, однако единого мнения о химическом строении сетки, образованной этими смолами, не существует [19]. Это, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что в зависимости от хода реакции отверждения структура сетки может быть различной.

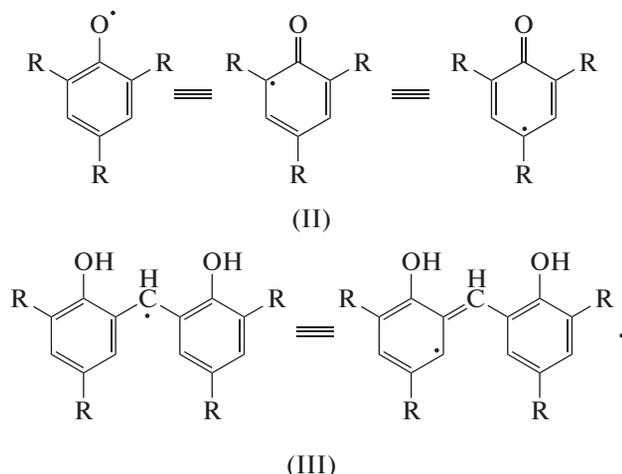
Фенолформальдегидные смолы представляют собой полимеры, образовавшиеся при конденсации (реакции с отщеплением воды) фенола и формальдегида, иногда в присутствии специальных добавок. Поэтому степень замещения ароматических колец фенола в полимере непостоянна и может быть представлена следующим образом:



Соответственно структура сетки, как и средняя молекулярная масса полимера, может сильно изменяться в зависимости от соотношения количеств фенола и формальдегида, использовавшихся для конденсации, а также условий отверждения смолы (температура, время, механическое воздействие).

При облучении фенолформальдегидных смол реакции сшивания доминируют над деструкцией в силу особенностей строения полимера [20]. Образующиеся при ионной имплантации фенолформальдегидных смол радикалы имеют различное строение и реакционную способность, но вследствие реакций с макромолекулами достаточно быстро в объеме полимера остаются наибо-

лее термодинамически стабильные радикалы фенольного (II) и метиленового типа (III):



Радикалы (II) и (III) относительно стабильны из-за делокализации электронной плотности по ароматической системе, реакции деструкции для них не свойственны. Разнообразные реакции рекомбинации радикалов фенольного (II) и метиленового типа (III) приводят к образованию новых С–С и С–О химических связей и как следствие увеличению средней молекулярной массы макромолекул фенолформальдегидной смолы. Сшивание макромолекул фенолформальдегидных смол под действием излучения приводит, как сказано выше, к увеличению их средней молекулярной массы M , что, вероятно, и является причиной наблюдаемого снижения показателя преломления.

С другой стороны, при облучении имеет место газовыделение (преимущественно водорода и его соединений), что обуславливает снижение плотности вещества ρ , поскольку, как нами установлено, толщина пленки фоторезиста существенно не изменяется. Кроме того, газовыделение 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 сурьмы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что имплантация ионами Sb^+ приводит к уменьшению показателя преломления фоторезиста, обусловленному радиационным сшиванием (образованием поперечных связей) молекул новолачной смолы, а также снижением плотности ρ и молекулярной рефракции R_M фоторезиста. Установлено, что при увеличении дозы имплантации Sb^+ в области

непрозрачности фоторезистивной пленки наблюдается рост коэффициента отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапинов Б.А. Технология литографических процессов. Учебное пособие. МИЭМ, 2011. 95 с.
2. Генцелев А.Н., Гольденберг Б.Г., Петрова Е.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 1. С. 14.
3. Назьмов В.П., Мезенцева Л.А., Пиндюрин В.Ф., Истомин В.Е. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2001. № 3. С. 10.
4. Митрофанов А.В., Карбань О.В., Сугояко А., Любимска М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 7. С. 30.
5. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И. и др. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. 2017. № 4. С. 35.
6. Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г. и др. // Микроэлектроника. 2015. Т. 44. № 6. С. 448–452
7. Булгакова С.А., Джонс М.М., Пестов А.Е. и др. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 3. С. 206.
8. Рау Э.И., Евстафьева Е.Н., Зайцев С.И. и др. // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 2. С. 116.
9. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. М.: Радио и связь, 1991. 528 с.
10. Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 1. С. 94.
11. Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Харченко А.А. и др. // ЖПС. 2014. № 2. С. 192.
12. Бумай Ю.А., Долгих Н.И., Карпович И.А. и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2012. № 4. С. 70.
13. Бумай Ю.А., Волобуев В.С., Валеев В.Ф. и др. // ЖПС. 2012. Т. 79. № 5. С. 781.
14. Ястребов С.Г., Аллен Т., Иванов-Омский В.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 20. С. 49.
15. Бумай Ю.А., Бринкевич Д.И., Волобуев В.С. и др. // Вестник БГУ. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика. 2012. № 3. С. 41.
16. Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Бринкевич С.Д. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 17.
17. Харченко А.А., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 4. С. 60.
18. Харченко А.А., Шварков С.Д., Колесник Е.А., Лукашевич М.Г. // Вестник БГУ. Сер. 1. 2012. № 2. С. 29.
19. Аскадский А.А., Кондрашенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
20. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 246 с. (Grassie N., Scott G. Polymer Degradation and Stabilization. Cambridge University Press, 1985.)

Radiation Transformation of Diazoquinone-Novolac Photoresist Reflectance Spectra at Antimony Ions Implantation

A. A. Kharchanka^{1,2, *}, D. I. Brinkevich^{1, **}, V. S. Prosolovich¹,
S. D. Brinkevich¹, V. B. Odzaev¹, Yu. N. Yankovski¹

¹Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

²Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (INP BSU), Minsk, 220030 Belarus

*e-mail: XaaTM@mail.ru

**e-mail: brinkevich@bsu.by

A method of measuring the reflection spectra was used to study the implantation of photoresist films of the photoluminescence FP9120 with a thickness of 1.8 μm , implanted by antimony ions, deposited by centrifugation on the surface of p-type silicon plates ($\rho = 10 \Omega \text{ cm}$) with the (111) orientation. It was shown that, implantation leads to the decrease of photoresist refractive index caused by the radiation linkage of novolac resin, as well as the decrease of molecular refraction and photoresist density. In the opacity area of photoresist film reflectance coefficient growth was observed at the increase of implantation dose.

Keywords: lithography, radiation, substrate, photoresist, implantation, antimony, refractive index, reflection.