

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ (ФИЗИКА)

УДК 691.175

**МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА
ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ БОРА И ФОСФОРА
ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ ИОННОГО ТОКА**

Д. В. ШЕСТОВСКИЙ, канд. физ.-мат. наук *Д. И. БРИНКЕВИЧ*,
канд. физ.-мат. наук, доц. *В. С. ПРОСОЛОВИЧ*, канд. физ.-мат. наук *Ю. Н. ЯНКОВСКИЙ*
(Белорусский государственный университет, Минск);
канд. физ.-мат. наук, доц. *С. А. ВАБИЩЕВИЧ*, *Н. В. ВАБИЩЕВИЧ*
(Полоцкий государственный университет)

Методами атомно-силовой микроскопии, измерения удельного сопротивления и спектров отражения показано, что ионная имплантация P^+ и B^+ с энергией 60 кэВ при плотности ионного тока 10 мкА/см^2 приводит к изменению шероховатости пленок фоторезиста ФП9120 на кремниевой подложке с 0,24 нм для исходного образца до 0,14 нм и 0,16 нм для образцов, имплантированных ионами P^+ и B^+ соответственно при дозе имплантации $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Это обусловлено релаксацией напряжений вследствие разогрева приповерхностного слоя резиста. Установлено, что при имплантации ионами B^+ и P^+ имеет место уменьшение показателя преломления фоторезиста, обусловленное радиационным сшиванием и газовой выделением. Наблюдалось увеличение электропроводности приповерхностного слоя фоторезиста вследствие его карбонизации и образования мощной системы сопряженных кратных связей.

Ключевые слова: полимер, имплантация, показатель преломления, электропроводность, атомно-силовая микроскопия.

Введение. Ионизирующее излучение является одним из наиболее эффективных способов модифицирования полимерных материалов, поскольку вследствие высокой молекулярной массы полимера даже сравнительно небольшие дозы могут вызвать существенное изменение его свойств [1]. Радиационное облучение широко используется как для сшивки полимеров при производстве изоляторов, термоусаживающихся материалов и других полимерных изделий, так и для расщепления цепей с целью улучшения процесса переработки полимеров [2].

Кроме того, ионная имплантация (ИИ) широко применяется в современной электронике, позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси, характеризуется универсальностью и гибкостью процесса. В качестве масок при формировании приборов в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинонноволачные (ДХН) резисты, представляющие собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазиды и фенолформальдегидной смолы [3; 4]. Ранее [4–14] была исследована модификация электрических, оптических, прочностных и структурных свойств пленок ДХН-резиста в процессе ионной имплантации при стандартной ($j = 4 \text{ мкА/см}^2$) плотности ионного тока. Показано, что радиационно-индуцированные процессы, протекающие при ионной имплантации, приводят к радиационному упрочнению резиста [4; 5], уменьшению его показателя преломления [10; 14] и изменению адгезионного взаимодействия ДХН-резиста с кремнием [6]. Методом электронного парамагнитного резонанса в имплантированных ионами бора и фосфора пленках ДХН-резиста обнаружено формирование свободных радикалов, обусловленных мощной системой сопряженных кратных связей [8; 11]. Следует отметить, что радиационно-индуцированные процессы в полимерах зависят не только от дозы, вида и энергии ионов, но и существенным образом определяются интенсивностью облучения, т.е. плотностью ионного тока [3; 15].

Целью данной работы было установление закономерностей модификации электрических, структурных и оптических свойств пленок фоторезиста ФП9120 в процессе имплантации ионами P^+ и B^+ при повышенной $j = 10 \text{ мкА/см}^2$ плотности ионного тока.

Методика эксперимента. Пленка фоторезиста толщиной 1,8 мкм наносилась на поверхность пластин кремния методом центрифугирования [5]. Имплантация ионами P^+ и B^+ с энергией 60 кэВ в интервале доз от $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до $1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ производилась на установке «Везувий-6» при комнатной температуре в режиме постоянного ионного тока при его плотности 10 мкА/см^2 . Расчет пробегов ионов производился с помощью программы SRIM-2012 [15]. Профили распределения ионов P^+ и B^+ в пленках фоторезиста показаны на рисунке 1. Практически все ионы бора находятся на расстоянии от поверхности 0,15 – 0,40 мкм, а фосфора – 0,02–0,20 мкм, что составляет менее 25% от толщины пленки фоторезиста.

Для проведения электрических измерений вырезались образцы размером 4×4 мм. На поверхность каждого образца наносились два электрических контакта серебряной электропроводящей пастой на оксидной основе, в которую до полимеризации вставлялись медные проволочки. Удельное сопротивление модифицированного слоя определялось квазичетырёхзондовым методом.

Исследование морфологии поверхности фоторезиста проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре на приборе Solver P47 PRO. Значения средних арифметических шероховатостей определялись по результатам не менее трех измерений в различных точках одного образца размером 4×4 мм. Спектры отражения в интервале длин волн 250–2500 нм регистрировались при минимальном значении угла падения (8°) на спектрофотометре Photon RT. Спектральное разрешение составляло не менее 1 нм, а относительная погрешность определения коэффициента отражения не превышала 1%.

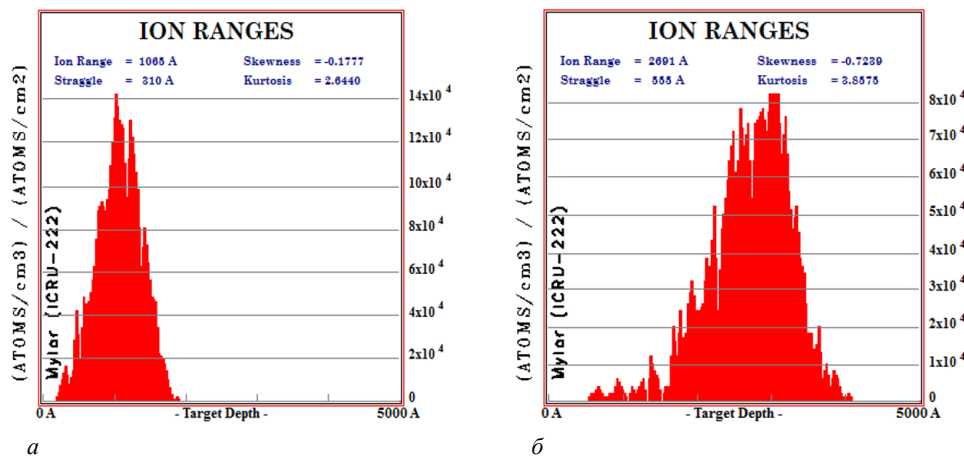


Рисунок 1. – Распределение ионов B^+ (а) и P^+ (б) в пленках фоторезиста по глубине

Результаты эксперимента и обсуждение. Дозовая зависимость удельного сопротивления модифицированного слоя фоторезиста, имплантированного ионами P^+ и B^+ , показана на рисунке 2. Наиболее резкое уменьшение сопротивления наблюдалось при дозах имплантации $6 \cdot 10^{14}$ – $1,2 \cdot 10^{15}$ cm^{-2} . Дальнейшее увеличение дозы практически не оказывало влияния на величину удельного сопротивления имплантированного слоя. Так, при имплантации P^+ удельное сопротивление уменьшилось примерно в 30 раз, а при имплантации B^+ – в 7 раз.

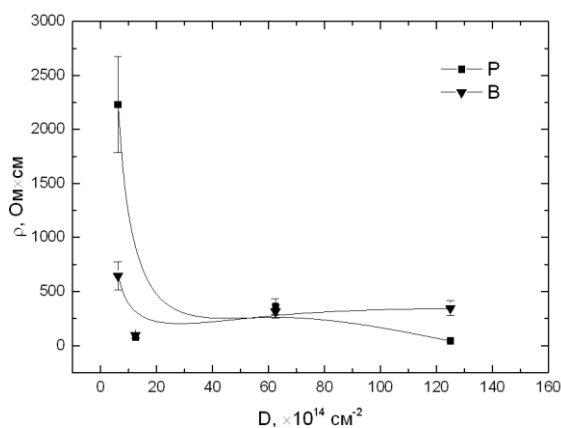


Рисунок 2. – Дозовая зависимость удельного сопротивления приповерхностного модифицированного слоя фоторезиста ФП9120, имплантированного ионами P^+ и B^+

Следует отметить, что условия имплантации слабо влияют на изменение проводимости фоторезистивной пленки. Так, схожие результаты были получены в работе [8] для имплантации ионов B^+ при плотности ионного тока $j = 4$ $\mu A/cm^2$: удельная проводимость возрастала почти на порядок при дозе $6 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} . Ранее [8; 11] отмечалось, что возникновение электронной проводимости в имплантированных ионами P^+ пленках фоторезиста ФП9120 обусловлено карбонизацией приповерхностного слоя вследствие разрыва химических связей и образования графитоподобных кластеров, а также образованием мощной системы сопряженных кратных связей за слоем внедрения ионов.

Слабая зависимость удельного сопротивления модифицированных слоев при дозах больше $6 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} может свидетельствовать о том, что основным механизмом увеличения электропроводности при имплантации P^+ и B^+ является формирование карбонизированной фазы. Причем уже при дозе $12 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} процесс

карбонизации полностью завершается, что и приводит к насыщению дозовой зависимости удельного сопротивления. Более интенсивное снижение удельного сопротивления пленки при имплантации ионов бора обусловлено тем, что их пробег в два раза выше, чем у ионов фосфора, и, соответственно, выше толщина модифицированного слоя.

Типичные трехмерные изображения поверхностей фоторезистивных пленок представлены на рисунке 3. На поверхности исходного образца (см. рисунок 3, а) можно наблюдать каверны (впадины), средняя арифметическая величина шероховатости $R_a \sim 0,24$ нм, высота отдельных конусообразных структур не превышает 2,3 нм. При имплантации пленок фоторезиста ионами P^+ и B^+ (см. рисунок 3, б) дозой $6 \cdot 10^{14}$ см⁻² наблюдалось снижение величины R_a до $\sim 0,16$ нм, высота конусообразных структур уменьшилась для P^+ до 1,4 нм и для B^+ – до 1,8 нм. При последующем увеличении дозы среднеарифметическая шероховатость изменялась незначительно (рисунок 4).

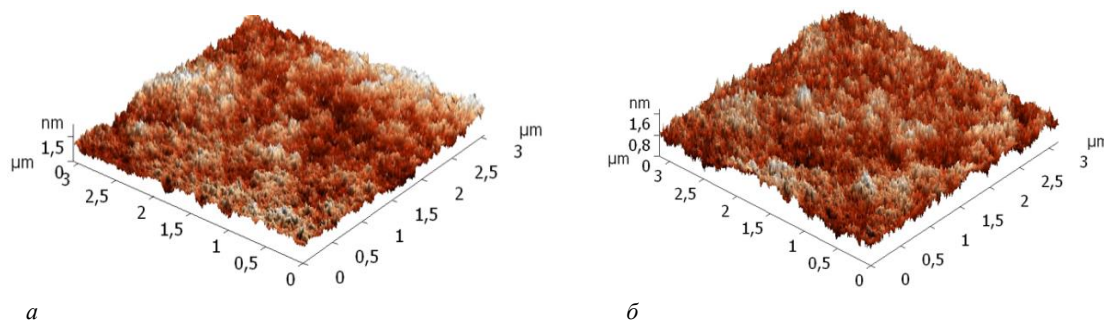
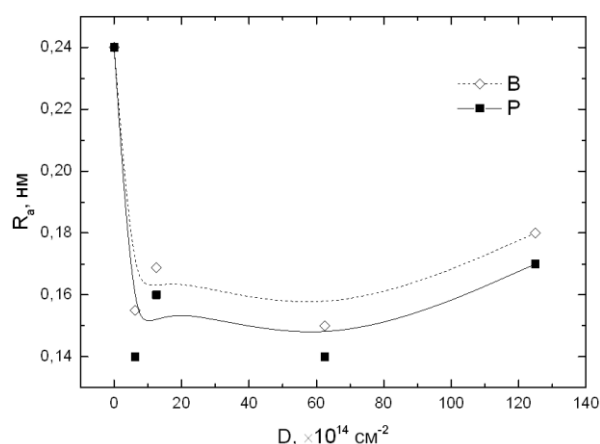


Рисунок 3. –Трехмерные АСМ-изображения поверхности исходных (а) и имплантированных ионами B^+ (б) дозой $6 \cdot 10^{14}$ см⁻² пленок фоторезиста ФП9120

Схожие изменения морфологии поверхности полимерных материалов наблюдались ранее при имплантации B^+ в полиимидные [16] и фоторезистивные [17] пленки и обусловлены релаксацией упругих напряжений, образовавшихся при изготовлении полимерной пленки, и радиационно-химическими процессами в приповерхностном слое полимера [7]. При ионной имплантации молекулы полимера становятся подвижными, поверхностная энергия минимизируется за счет уменьшения площади поверхности, что стимулирует снижение величины R_a .

В отличие от имплантации при плотности ионного тока $j = 4$ мкА/см² в наших исследованиях снижение среднеарифметической шероховатости наблюдалось при более низких дозах имплантации. Вероятнее всего, это обусловлено более интенсивным разогревом приповерхностного слоя мишени при более высокой плотности ионного тока.

Рисунок 4. – Зависимость среднеарифметической шероховатости R_a поверхности имплантированных ионами P^+ и B^+ образцов фоторезиста от дозы имплантации



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 (рисунок 5, а). При увеличении длины волны наблюдался 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 $\lambda = 300 - 700$ нм. Указанный эффект возрастал

при увеличении дозы облучения и был более выражен при внедрении ионов B^+ , чем P^+ (рисунок 5, б, в). Отметим, что процессы, протекающие при имплантации ионов бора и фосфора, качественно схожи. Наблюдались лишь небольшие количественные различия. Так, при дозе имплантации $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ полосы интерференции проявлялись только при λ свыше 350 нм, а на длине волны ~ 450 нм интенсивность полос интерференции снижалась примерно в 5 раз для имплантации B^+ , и примерно в 4 раза – для имплантации P^+ . В спектральной области $\lambda > 800$ 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. Так, указанный эффект наблюдался при имплантации полиимида [15] и был обусловлен карбонизацией поверхностного слоя в результате ионного облучения и формированием слоя аморфного углерода.

Расчеты интегрального коэффициента отражения показали, что он находится в пределах погрешности измерения и не зависит от дозы имплантации как ионами фосфора, так и бора. У исходных образцов наблюдается максимум величины коэффициента отражения при $\lambda = 320$ нм. Имплантация приводит к исчезновению указанного максимума (см. рисунок 5).

Ионная имплантация приводила также к смещению интерференционных максимумов и изменению расстояния между ними (см. рисунок 5), обусловленному изменением оптической длины в фоторезистивной пленке при облучении. Существенной усадки фоторезиста в процессе имплантации не наблюдалось. При измерении механическим способом на профилометре «Dectak» толщина пленки изменялась в пределах погрешности измерений, составлявшей ~ 10 нм, при дозах имплантации вплоть до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Эти экспериментальные результаты коррелируют с данными работы [18].

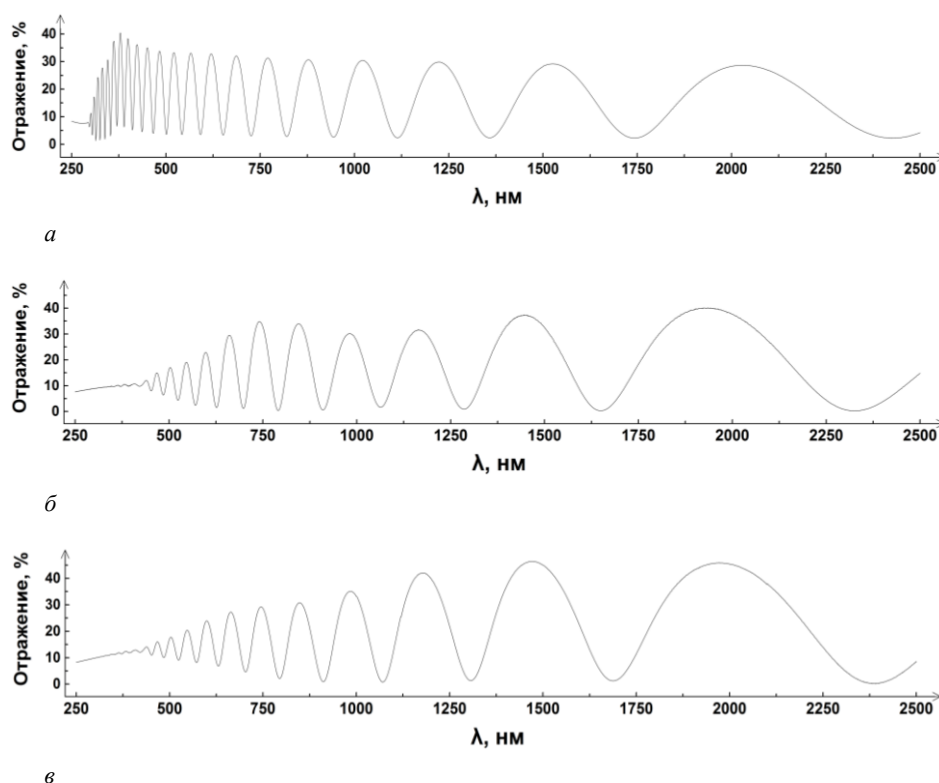


Рисунок 5. – Спектральные зависимости коэффициента отражения исходных (а) и имплантированных ионами P^+ (в) и B^+ (б) дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ пленок фоторезиста ФП 9120

На основании спектров отражения по номеру и положению максимумов интерференционных линий 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,

была определена оптическая длина $2dn$ и, соответственно, показатель преломления фоторезистивной пленки. Оценка эффективного показателя преломления фоторезистивных пленок при неизменной геометрической толщине фоторезиста показывает, что в процессе ионной имплантации значение n при $\lambda \sim 1500$ нм снижается с 1,59 в исходной пленке до 1,54 для имплантированной P^+ и 1,56 – для B^+ . Таким образом, максимальное снижение показателя преломления n для этой длины волны составляет $\sim 3,2\%$ для имплантации фосфора.

Полученные экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с результатами работы [14], в которой максимальное снижение величины n в процессе ионной имплантации при плотности ионного пучка 4 мА/см^2 составляло от 4,7% (при $\lambda \sim 1000$ нм) до 3,3% (при $\lambda \sim 500$ нм).

Согласно [10; 14] уменьшение показателя преломления n фоторезиста при имплантации может быть обусловлено следующими факторами. Показатель преломления n полимеров с молярной массой M , плотностью вещества ρ и молекулярной рефракцией R_M можно определить из выражения [19]

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

Молекулярная рефракция R_M является аддитивной величиной и складывается из рефракций R_i отдельных атомов и инкрементов для типов химических связей (двойная, тройная). При облучении фоторезиста ФП9120 реакции сшивания доминируют над деструкцией в силу особенностей строения полимера [3–5; 12]. Это должно приводить к увеличению M и, соответственно, к снижению показателя преломления фоторезиста. Кроме того, 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. Также газовыделение приводит к снижению молекулярной рефракции R_M из-за 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 факторы и приводят к уменьшению показателя преломления n фоторезиста при имплантации.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что ионная имплантация P^+ и B^+ с энергией 60 кэВ при плотности ионного тока 10 мкА/см^2 приводит к изменению шероховатости пленок фоторезиста ФП9120 на кремниевой подложке с 0,24 нм для исходного образца до 0,14 нм и 0,16 нм для образцов, имплантированных ионами P^+ и B^+ соответственно при дозе имплантации $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Это обусловлено релаксацией напряжений вследствие разогрева приповерхностного слоя резиста ионной имплантацией. Установлено, что при имплантации ионами B^+ и P^+ наблюдается уменьшение показателя преломления фоторезиста, обусловленное радиационным сшиванием и газовыделением (преимущественно водорода и его соединений). Наблюдалось увеличение электропроводности приповерхностного слоя фоторезиста, обусловленное его карбонизацией и образованием мощной системы сопряженных кратных связей за слоем внедрения ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Под общ. ред. М. Я. Мельникова. – М. : МГУ, 2009. – С. 172.
2. Радиационная химия полимеров / В. Я. Кабанов [и др.] // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 5–21.
3. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы : в 2-х ч. / У. Моро. – М. : Мир, 1990. – Ч. 2. – 632 с.
4. Ионная имплантация позитивных фоторезистов / Д. И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2014. – Т. 43, № 3. – С. 193–199.
5. Прочностные свойства структур фоторезист – кремний, γ -облученных и имплантированных ионами B^+ и P^+ / С. А. Вабищевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2016. – № 12. – С. 30–36.
6. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора / С. А. Вабищевич [и др.] // Химия высоких энергий. – 2020. – Т. 54, № 1. – С. 54–59.
7. Модификация поверхности позитивного фоторезиста при ионной имплантации / Д. И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2015. – Т. 44, № 6. – С. 448–452.
8. Электронная проводимость в имплантированном ионами P^+ позитивном фоторезисте / А. Н. Олешкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2020. – Т. 49, № 1. – С. 58–65.
9. Трещиностойкость пленок диазохинон-новолачного фоторезиста на пластинах монокристаллического кремния / С. А. Вабищевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2021. – № 4. – С. 64–69.
10. Радиационно-стимулированная трансформация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионов сурьмы / А. А. Харченко [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2020. – № 6. – С. 14–18.
11. ЭПР спектроскопия имплантированных ионами P^+ и B^+ пленок диазохинон-новолачного фоторезиста / Д. И. Бринкевич [и др.] // Химия высоких энергий. – 2020. – Т. 54, № 2. – С. 126–134.
12. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за областью внедрения ионов B^+ / С. Д. Бринкевич [и др.] // Химия высоких энергий. – 2020. – Т. 54, № 5. – С. 377–386.
13. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием / С. Д. Бринкевич [и др.] // Журн. прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 4. – С. 588–593.

14. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора / Д. И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2019. – Т. 48, № 3. – С. 235–239.
15. Модификация приповерхностной области пленки полиимида имплантацией ионов бора / А. А. Харченко [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2015. – № 1. – С. 94–99.
16. Радиационная модификация поверхности полимеров / А. А. Харченко [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2015. – № 4. – С. 60–65.
17. Атомно-силовая микроскопия пленок позитивного диазохинонноволачного фоторезиста, имплантированных ионами бора / С. А. Вабищевич [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2018. – № 12. – С. 37–41.
18. Радиационно-стимулированная модификация спектров отражения за областью пробега ионов в пленках полиимида / Д. И. Бринкевич [и др.] // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2017. – № 8. – С. 25–30.
19. Аскадский, А. А. Компьютерное материаловедение полимеров / А. А. Аскадский, В. И. Кондрашенко. – М. : Научный мир, 1999. – Т. 1 : Атомно-молекулярный уровень. – 544 с.

Поступила 28.09.2021

**MODIFICATION OF DIAZOQUINONE-NOVOLACH PHOTORESIST FILMS
BY IMPLANTATION OF BORON AND PHOSPHORUS IONS
AT INCREASED IONIC CURRENT DENSITY**

**D. SHESTOVSKY, D. BRINKEVICH, V. PROSOLOVICH, U. YANKOVSKY
S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH**

Modification of diazoquinone-novolach photoresist by P^+ and B^+ implantation with an energy of 60 keV at an ion current density of $10 \mu A/cm^2$ were investigated by atomic force microscopy, resistivity and reflection spectra measurements. It was shown that ion implantation leads to a change in the roughness of FP9120 photoresist films on a silicon substrate from 0,24 nm for the initial sample to 0,14 nm and 0,16 nm for samples implanted with P^+ and B^+ ions, respectively, at an implantation dose of $6 \cdot 10^{14} cm^{-2}$. This is due to stress relaxation at heating of the resist's surface layer. It has been established that a decrease in the refractive index of the photoresist occurs at P^+ and B^+ ions implantation due to radiation crosslinking and gas release. An increase in the electrical conductivity of the near-surface layer of the photoresist was observed as a result of carbonization of the near-surface layer and the formation of a powerful system of conjugated multiple bonds.

Keywords: polymer, implantation, refractive index, electrical conductivity, atomic force microscopy.