

УДК 541.183

**АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЛЕНОК ПОЗИТИВНОГО
ДИАЗОХИНОННОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ БОРА**

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

Методом атомно-силовой микроскопии исследована модификация поверхности позитивного фоторезиста ФП9120, имплантированного ионами В⁺ с энергией 100 кэВ в интервале доз $5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{16}$ см⁻². Обнаружено формирование при низких дозах имплантации ионов пирамидальных структур высотой до 19 нм и размерами в основании до 4–20 нм, хаотично расположенных на поверхности фоторезистивных пленок. Увеличение дозы имплантации свыше $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² приводит к сглаживанию пирамидальных структур. Их высота снижается до 2–5 нм, а размеры в основании увеличиваются до 5–100 нм. Формирование указанных структур обусловлено релаксацией локальных упругих напряжений сжатия в полимерной пленке.

Ключевые слова: *фоторезист, ионная имплантация, модификация поверхности, атомно-силовая микроскопия.*

Введение. Ионная имплантация широко применяется в полупроводниковой электронике с целью загонки строго дозированного количества примесных атомов, которое используется в качестве источника для последующей диффузионной разгонки при формировании локальных легированных карманов. В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинонноволачные (ДХН) резисты [1]. Взаимодействие ДХН-резистов с электронами, дальним ультрафиолетом, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно [1]. В последние годы активно исследуются прочностные свойства структур полимер-кремний [2–4]. Однако влияние ионной имплантации на свойства указанных резистов изучено недостаточно [5, 6], хотя протекающие в них процессы радиационного дефектообразования могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов. Согласно литературным данным [7] интенсивное воздействие высокоэнергетических ионов на фоторезистивные полимерные пленки приводит к появлению принципиально новых свойств у облученного приповерхностного слоя полимерной пленки. В свете вышесказанного особый интерес представляют исследования изменения морфологии поверхности диазохинонноволачных фоторезистов в процессе имплантации ионами бора.

Методика эксперимента. Пленки позитивного фоторезиста ФП9120, представляющего собой композит из светочувствительного О-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы, толщиной 1,0 мкм, наносились на поверхность пластин (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 (111) методом центрифугирования. Скорость вращения составляла $\nu = 8300$ об/мин. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по 5 фиксированным точкам, расположенным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине.

Имплантация ионами В⁺ с энергией $E = 100$ кэВ в интервале доз $5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{16}$ см⁻² при плотности ионного тока $j = 4$ мкА/см² проводилась в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} мм рт. ст. на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6».

Морфология поверхности модифицированной имплантацией фоторезистивной пленки исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре в полуконтактном резонансном режиме на частоте 330 кГц на приборе NT-207 (производство ОДО «Микротестмашины», г. Гомель.). Использовались кантилеверы серии N38/Al BS с радиусом закругления менее 10 нм. Одновременно измерялась среднеарифметическая шероховатость (R_a) поверхности.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Типичные трехмерные АСМ-изображения имплантированной поверхности фоторезиста показаны на рисунке 1. В таблице представлена средняя арифметическая шероховатость R_a исходного и облученного фоторезиста. Кроме того, представлены результаты измерения параметра S (средний шаг местных выступов профиля – расстояние между буграми). Площадь сканирования составляла 1×1 мкм².

Рельеф исходной неимплантированной поверхности достаточно однородный, средняя шероховатость $R_a = 0,52$ нм. Поверхность имеет волнообразный вид, высота «волн» – 1,6–2,0 нм (рисунок 1, а). В месте касания иглы кантилевера АСМ с фоторезистом наблюдается бугорок (рисунок 2, а), что свиде-

тельствует о том, что после контакта с иглой фоторезист поднимается вместе с ней. Это обусловлено хорошей адгезией материала иглы и фоторезиста. Оцененное по массе «бугорка» усилие отрыва фоторезиста от иглы кантилевера составляло $\sim 1 \text{ Н/м}^2$.

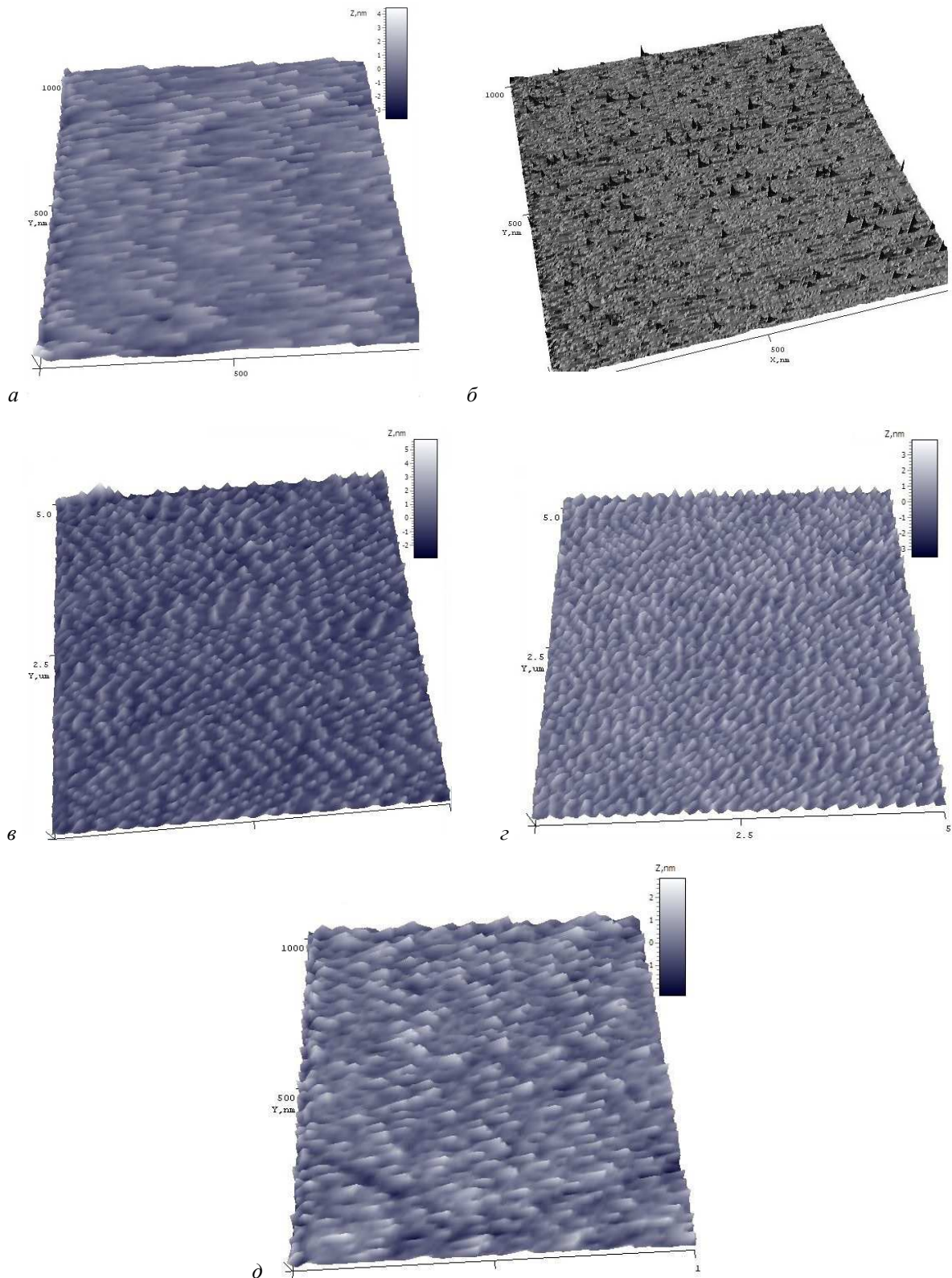


Рисунок 1. – 3D АСМ-топографии имплантированных фоторезистивных пленок.
Доза имплантации, см^{-2} : а – исходный, б – $5 \cdot 10^{14}$; в – $1 \cdot 10^{15}$; г – $5 \cdot 10^{15}$; д – $1 \cdot 10^{16}$

Таблица. – Средняя арифметическая шероховатость R_a и средний шаг местных выступов профиля S_i исходного и имплантированного ионами B^+ фоторезиста

Образец	Доза имплантации, $см^{-2}$	S_i , нм	R_a , нм
исходный	0	46	0,52
№ 1	$5 \cdot 10^{14}$	28	1,81
№ 2	$1 \cdot 10^{15}$	83	0,76
№ 4	$1 \cdot 10^{16}$	43	0,69

Имплантация дозой $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ приводит к появлению на облучаемой поверхности фоторезистивной пленки выступов пирамидальной формы высотой до 19 нм и размерами в основании $\sim (4-20)$ нм. Они распределены по поверхности очень хаотично (см. рисунок 1, б). Плотность таких образований достигает $40-80 \text{ мкм}^{-2}$. Среднеарифметическая шероховатость при этом возрастает до 1,8 нм (см. таблицу). В имплантированных образцах отмечается резкое снижение адгезии иглы и фоторезиста – в месте контакта иглы с поверхностью фоторезиста наблюдается впадина (рисунок 2, б).

Дальнейшее увеличение дозы имплантации свыше $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ приводит к сглаживанию выступов пирамидальной формы. Их высота снижается до 2–5 нм и увеличиваются размеры в основании до 50–100 нм. Среднеарифметическая шероховатость при этом снижается до значений близких к величине R_a в исходных пленках.

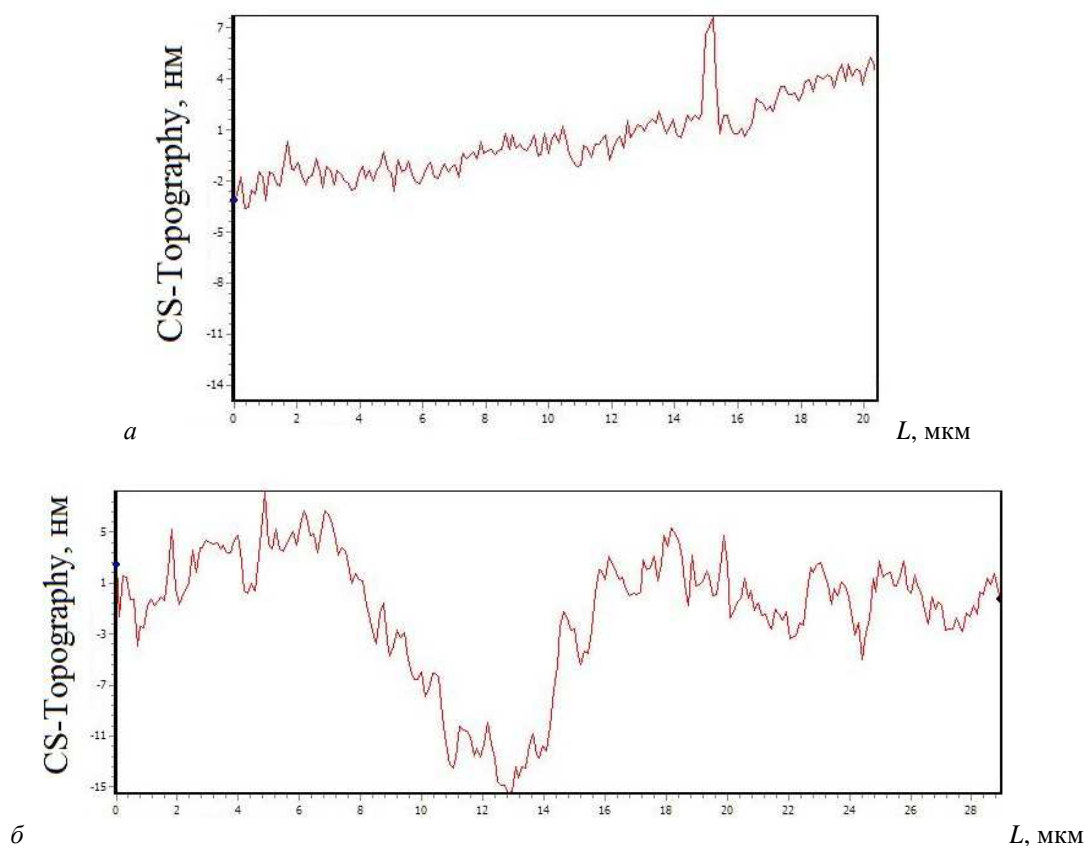


Рисунок 2. – АСМ-профиль в месте касания иглы с фоторезистом: а – исходный; б – имплантированный ионами B^+ дозой $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$

Объяснить формирование конусообразных структур можно, принимая во внимание особенности молекулярной структуры и специфику радиационного воздействия на полимеры. При высокоэнергетичном воздействии происходит процесс ионизации, заключающийся в удалении электрона с определенной молекулярной орбитали и формировании так называемой дырки. В макромолекулах следует учитывать возможность образования делокализованных ионизированных состояний с эффективным размером, существенно превышающим размер элементарного звена, и возможность быстрой (недиффузионной) миграции дырки по цепи макромолекулы на значительные в молекулярном масштабе рас-

стояния. Такое же рассмотрение применимо и к возбужденным состояниям. Первичные физические процессы (ионизация или возбуждение) и следующие за ними химические изменения (разрыв связи, деструкция) могут быть разделены существенным расстоянием вследствие эффективной миграции дырок и переноса возбуждения [8].

С другой стороны, следует учитывать микрофазную неоднородность (микрогетерогенность) макроструктуры полимера [8, 9]. При этом возможен перенос электрона или дырки через границу раздела фаз, что может привести к локализации радиационных повреждений в определенных микрообластях системы или вблизи раздела фаз [8]. Пирамидальные структуры на поверхности полимера могут, на наш взгляд, являться проявлением такой локализации радиационно-индуцированной модификации полимеров, приводящей к локальному хаотичному вспучиванию поверхности полимера.

В работе [10] проведено математическое моделирование возникновения структур на поверхности полимеров в результате релаксации локальных упругих напряжений сжатия в полимере, например, у границы раздела микрофаз, либо вблизи крупных структурных дефектов. Такие локальные упругие напряжения могут возникать не только при высокоэнергетичном воздействии, но и в процессе формирования полимерной пленки. Ростовые локальные упругие напряжения могут релаксировать при внешнем воздействии с модификацией поверхности полимерной пленки – формированием на ней впадин (пирамидальных структур в нашем случае) при релаксации напряжений сжатия или впадин в случае напряжений растяжения. Оба варианта наблюдались в настоящей работе. С учетом перехода упругой энергии в работу по созданию новой поверхности в работе [6] показано, что если считать упругие напряжения сферическими с радиусом r , то размеры впадин (пирамид) в основании l можно оценить как

$$l = p \left(\frac{r^3}{2E\sigma} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где p – напряжение;
 E – модуль упругости;
 σ – поверхностная энергия.

Таким образом, размеры формирующихся «пирамид» прямо пропорциональны величине напряжений сжатия и размерам напряженной области в степени $3/2$.

Согласно формуле (1) была проведена оценка величины напряжений сжатия p , необходимой для формирования экспериментально наблюдавшихся пирамидальных структур. Для расчета этих напряжений использовались значения модуля упругости E и поверхностной энергии σ для фоторезистивных новолачных пленок из [11]. Оказалось, что для формирования экспериментально наблюдавшихся конусообразных структур с диаметром в основании ~ 20 нм достаточны упругие напряжения в пределах 0,01–0,1 МПа. Отметим, что такие значения напряжений характерны для пленок, диазохинонноволачного фоторезиста на кремнии [6].

При больших дозах имплантации картина усложняется. Вследствие высокой локальной неоднородности процессов радиационно-индуцированной модификации полимеров в процессе их облучения возможна не только релаксация существующих, но и формирование новых полей упругих напряжений, что должно приводить к трансформации конусообразных структур в процессе облучения. Кроме того, в процессе имплантации возможно распыление сформировавшихся ранее конусообразных структур. Эти обстоятельства могут приводить к трансформации конусообразных структур и снижению среднеарифметической шероховатости R_a поверхности фоторезиста, наблюдавшейся в диапазоне флюенсов $(1-5) \cdot 10^{16}$ см⁻².

Заключение. Таким образом, методом атомно-силовой микроскопии на поверхности пленок позитивного фоторезиста ФП9120, имплантированного ионами В⁺ с энергией 100 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{14}$ см⁻², обнаружено формирование хаотично расположенных пирамидальных структур высотой до 19 нм и размерами в основании до 4–20 нм. Увеличение дозы имплантации свыше $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² приводит к сглаживанию пирамидальных структур. Их высота снижается до 2–5 нм, а размеры в основании увеличиваются до 50–100 нм. Формирование указанных структур обусловлено релаксацией локальных упругих напряжений сжатия в полимерной пленке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы : в 2 ч. / У. Моро. – М. : Мир, 1990. – Ч. 2. – 632 с.
2. Микроиндентирование структур фотополимер – кремний / Н.В. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2011. – № 4. – С. 77–83.

3. Склерометрический метод измерения микротвердости пленок фоторезиста на кремнии / Д.И. Бринкевич [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2016. – Т. 7, № 1. – С. 77–84.
4. О применимости методов индентирования и склерометрии для измерения прочностных характеристик полимерных пленок на кремнии / Д.И. Бринкевич [и др.] // Материалы и структуры современной электроники : сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф., Минск, 12–13 окт. 2016 г. / редкол.: В.Б. Оджаяев (отв. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2016. – (Вузовская наука, пром-сть, междунар. сотрудничество). – С. 22–24.
5. Влияние ионной имплантации на адгезию пленок позитивного диазохинонноволачного фоторезиста к монокристаллическому кремнию / В.С. Просолович [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 12 междунар. конф., Минск, 23–25, сент. 2017. – Минск : Издат. центр БГУ, 2017. – С. 409–411.
6. Modification of the positive photoresist surface by ion implantation / D.I. Brinkevich [et al.] // Russian Microelectronics. – 2015. – V. 44, № 6. – P. 399–403.
7. Спектры отражения гамма-облученных пленок диазохинонноволачного фоторезиста / С.А. Вабищевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. Физика. – 2017. – № 4. – С. 35–39.
8. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под общ. ред. М.Я. Мельникова. – М. : МГУ, 2009. – С. 169–178.
9. Светочувствительные полимерные материалы / под ред. А.В. Ельцова. – Л. : Химия, 1985. – 296 с.
10. Радиационная модификация поверхности полимеров / А.А. Харченко [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 4. – С. 60–65.
11. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров / А.А. Аскадский, В.И. Кондрашенко. – М. : Научный мир, 1999. – Т. 1 : Атомно-молекулярный уровень. – 544 с.

Поступила 24.09.2018

ATOMIC-POWER MICROSCOPY OF FILMS OF POSITIVE DIAZOKHINONNOVOLACHNY PHOTORESIST IMPLANTED BY BORON IONS

S. VABISHCHEVICH, A. VASUKOV, N. VABISHCHEVICH,
D. BRINKEVICH, V. PROSOLOVICH

Using atomic-force microscopy, we studied the modification of the surface of a positive photoresist of FP9120 implanted with B⁺ ions with energy of 100 keV in the dose range of 5·10¹⁴–1·10¹⁶ cm⁻². It was found that, at low doses of implantation of ions, pyramidal structures with heights of up to 19 nm and dimensions at the base of up to 4–20 nm randomly located on the surface of photoresist films were found. Increasing the implantation dose over 1·10¹⁵ cm⁻² leads to smoothing of the pyramidal structures. Their height decreases to 2–5 nm, and the dimensions at the base increase to 50–100 nm. The formation of these structures is due to the relaxation of local elastic compressive stresses in the polymer film.

Keywords: photoresist, ion implantation, surface modification, atomic force microscopy.