

УДК 544.58: 661.12

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНКАХ ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО РЕЗИСТА НА КРЕМНИИ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Ag^+ *канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ**(Полоцкий государственный университет);**Г.А. ЭСПИНОЗА де лос МОНТЕРО, канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ,**канд. физ.-мат. наук, доц. В.С. ПРОСОЛОВИЧ**(Белорусский государственный университет, Минск)*

Методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) исследованы пленки диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 толщиной 1,8 мкм, имплантированные ионами серебра с энергией 30 кэВ дозами $2,5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Показано, что в процессе имплантации ионами Ag^+ структур фоторезист – кремний происходит трансформация спектра НПВО, выражающаяся в перераспределении интенсивности колебаний C–O–H-групп, смещении в высокоэнергетическую область и расширении полосы, обусловленной валентными колебаниями C=O. Установлено, что имплантация приводит к снижению интенсивности полосы связанных валентных колебаний O–H-групп и смещению максимума указанной полосы в низкоэнергетическую область. Обнаружено снижение интенсивности полос поглощения остаточного формальдегида, обусловленное его испарением при имплантации в вакууме. Имплантация Ag^+ замедляет «старение» фоторезиста, что обусловлено, вероятнее всего, формированием при ионной имплантации у поверхности фоторезиста компактного механически устойчивого углеродистого слоя, препятствующего проникновению видимого излучения и газов из атмосферы.

Ключевые слова: *диазохинон-новолачный резист, имплантация, ионы серебра, спектры нарушенного полного внутреннего отражения.*

Введение. Ионная имплантация (ИИ) широко применяется в современной электронике [1]. Ее применение позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси, характеризуется универсальностью и гибкостью технологического процесса. В процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинонноволачные (ДХН) резисты, представляющие собой композит из светочувствительного агента – О-нафтохинондиазида – и фенолформальдегидной смолы. Они используются в современной электронике в качестве масок при ионной имплантации [2]. Кроме того, интерес к исследованию модифицированных ионным облучением полимерных материалов стимулируется постоянно возрастающим их применением в новых сферах деятельности, в частности, в космической технике и медицине [3].

Ранее показано, что при ионной имплантации полимеров радиационно-индуцированные процессы протекают не только в области пробега ионов, но и за его пределами, что приводит к существенным изменениям физико-химических свойств полимерных пленок, в частности, к их радиационному упрочнению [4], модификации спектров отражения [5–7], уменьшению показателя преломления [7] и изменению адгезионного взаимодействия с материалом подложки [8]. Методом электронного парамагнитного резонанса в имплантированных ионами бора и фосфора пленках ДХН-резиста обнаружено формирование свободных радикалов с мощной системой сопряженных $>C=O-$ и $-C=C-$ кратных связей [9; 10]. Однако природа радиационно-индуцированных процессов, ответственных за изменение технологических свойств ДХН-фоторезистов за областью пробега ионов, остается малоизученной.

Для исследования тонких пленок широко применяется метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения, позволяющий получать количественную информацию о составе и структуре сложных органических соединений и их смесей в твердом агрегатном состоянии [11; 12]. Отметим, что исследования спектров НПВО пленок ДХН-фоторезистов на поверхности пластин монокристаллического кремния, облученных ионами, ранее не проводились.

В настоящей работе с целью установления механизмов радиационно-индуцированной модификации ДХН-фоторезистов за областью пробега ионов были исследованы ИК-Фурье спектры НПВО имплантированных ионами Ag^+ пленок диазохинон-новолачного фоторезиста марки ФП9120.

Методы исследования. Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1,8 мкм наносились на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования при скорости вращения 1800 об/мин. Перед формированием пленки фоторезиста (ФР) кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Время вращения центрифуги – 40 с. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 минут при температуре 88 °С. Толщина пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилемере «Dectak» по пяти фиксированным точкам на каждой пластине, при этом отклонения от среднего значения по пластине для всех исследованных образцов не превышали 1%.

Имплантация ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в режиме постоянного ионного тока (плотность тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторе ИЛУ-3. Во избежание перегрева и деструкции образца в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности полимера и плотный контакт с металлическим основанием, охлаждаемым водой.

Спектры НПВО структур фоторезист – кремний в диапазоне $\nu = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром *ALPHA (Bruker Optik GmbH)*. Разрешение составляло 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением. Согласно измерениям методом атомно-силовой микроскопии рельеф поверхности пленки был достаточно гладким, для исходных и имплантированных пленок средняя арифметическая шероховатость R_a поверхности не превышала 2 нм.

Экспериментальные результаты. После ионной имплантации новых полос ИК-поглощения обнаружено не было (рисунок 1). Однако в процессе ИИ происходила трансформация ИК-спектра НПВО пленок диазохиноноволачного резиста: имело место снижение интенсивности ряда полос, сопровождавшееся исчезновением ряда слабых полос; наблюдалось смещение максимумов ряда полос и перераспределение интенсивностей между максимумами расположенных рядом полос, что свидетельствует о структурных и конформационных изменениях полимерной пленки при ионной имплантации.

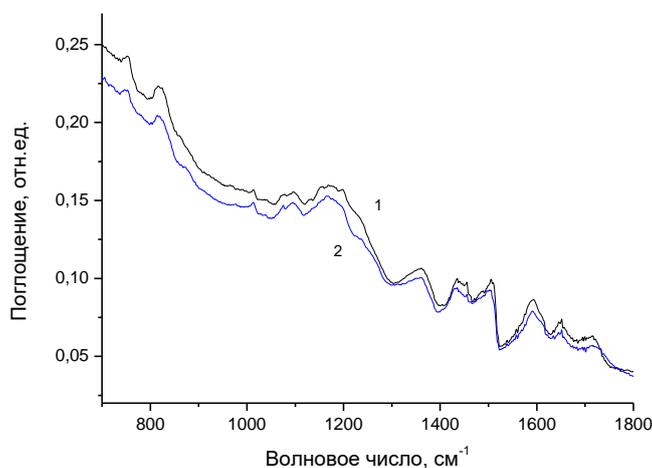


Рисунок 1. – Спектры НПВО исходной (1) и имплантированной Ag^+ дозой $1 \cdot 10^{17}$ (2) пленок ФП9120

При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать следующее. При записи ИК-спектров НПВО глубина проникновения $d_{\text{эф}}$ светового луча в образец зависит от длины волны λ , показателей преломления призмы n_2 и образца n_1 , угла падения α [11] и рассчитывается по формуле

$$d_{\text{эф}} = \frac{\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \frac{\lambda}{n_1} \cos \alpha}{\pi \left[1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right] \left[\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right]^{1/2}}. \quad (1)$$

В условиях нашего эксперимента материал призмы – алмаз ($n_2 = 2,42$) [13], угол падения 40° , показатель преломления фоторезиста $n_1 = 1,4$ [7]. Следовательно, согласно формуле (1) глубина проникновения излучения в фоторезистивную пленку составляет $d_{\text{эф}} \sim 0,5 \lambda$. Таким образом, эффективная толщина поглощающей среды (в нашем случае фоторезиста) сравнима, а при волновых числах менее 3000 см^{-1} существенно превышает геометрическую толщину исследуемых пленок. Поэтому ИК-спектр НПВО формируется за счет поглощения молекулярных фрагментов во всем объеме ФР, а не только с приповерхностного слоя полимерной пленки.

Кроме того, проецированный пробег ионов Ag^+ с энергией 30 кэВ в пленке фоторезиста равен $\sim 40 \text{ нм}$ [6]. Это составляет около 2,5% толщины исследованных пленок ФР. Вследствие этого вклад имплантированного слоя в спектры НПВО незначителен. Это подтверждается тем, что после ИИ новых интенсивных полос поглощения, связанных с имплантированными атомами, не наблюдалось (см. рисунок 1).

Вышесказанное позволяет утверждать, что основной вклад в спектры НПВО пленок вносит слой фоторезиста за область пробега ионов. Таким образом, в нашем эксперименте наблюдалась модификация структуры ФР за область пробега ионов.

Полос, обусловленных валентными колебаниями свободных О–Н-групп, в спектрах НПВО как исходных, так и имплантированных пленок не наблюдалось. В области валентных колебаний О–Н-групп, связанных водородной связью [14], наблюдалась широкая полоса в диапазоне волновых чисел от 3000 до 3700 см^{-1} с максимумом $\sim 3310 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 2). Имплантация приводила к снижению ее интенсивности и смещению максимума указанной полосы в низкоэнергетическую область. Отметим, что также снижалась интенсивность полосы с максимумом $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$, обусловленной деформационными колебаниями О–Н-групп [12]. Уменьшение концентрации О–Н-групп за область внедрения ионов может быть обусловлено протеканием реакций окисления до соответствующих карбонильных соединений или превращения в эфирные фрагменты. Смещение максимума валентных колебаний связанных О–Н-групп в низкоэнергетическую область может свидетельствовать об увеличении концентрации карбоксильных групп. Так, частота колебаний у фенольных О–Н-групп равна $\sim 3390 \text{ см}^{-1}$, а у карбоксильных О–Н-групп она существенно ниже и составляет $\sim 3075 \text{ см}^{-1}$ [15].

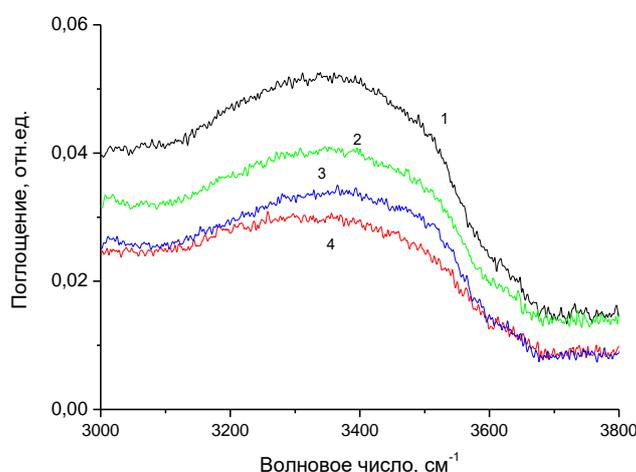


Рисунок 2. – Спектры НПВО имплантированных ионами Ag^+ пленок фоторезиста ФП9120 в области валентных колебаний О–Н-связей. Доза, 10^{16} см^{-2} : 1 – 2,5; 2 – 5,0; 3 – 7,5; 4 – 10

При ИИ наблюдалась трансформация полосы с максимумом $\sim 1720 \text{ см}^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ в альдегидах и карбоновых кислотах [12; 14]. Она расширяется и смещается в высокоэнергетическую область; ее интенсивность слабо снижается (см. рисунок 1). Это может свидетельствовать об увеличении после ИИ концентрации карбоксильных групп, поскольку частота валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ в них обычно выше, чем в альдегидах [15–17]. Эти результаты хорошо согласуются с приведенными выше экспериментальными данными по поглощению О–Н-групп.

При имплантации изменяется структура широкой полосы в диапазоне волновых чисел 1140–1220 см^{-1} . Указанная полоса является суперпозицией нескольких полос (по крайней мере 4-х, с максимумами при 1231, 1199, 1175 и 1150 см^{-1} [18]) и обусловлена колебаниями $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ групп в ароматических соединениях [14]. После ИИ усиливается максимум 1175 см^{-1} ; он становится ярко выраженным. Остальные максимумы сглаживаются, их интенсивность снижается. Это свидетельствует о трансформации окружения этих групп.

Отметим, что после ИИ наблюдалось снижение интенсивности полос поглощения остаточного формальдегида, непрореагировавшего при формировании фоторезиста, в частности, полосы 1650 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ в формальдегиде [14]. Полосы с максимумами при 1130 см^{-1} и 1453 см^{-1} , связанные с деформационными колебаниями в формальдегиде, исчезают из спектров после имплантации. Вероятнее всего, избыточный формальдегид частично испаряется при имплантации в вакууме. Не исключено, что он реагирует с компонентами фоторезиста.

Имплантация Ag^+ замедляет «старение» фоторезиста. В имплантированных пленках фоторезиста ФП9120, хранившихся в течение 5 лет, не обнаружено обусловленных кетеном полос поглощения, которые наблюдаются во всех необлученных пленках при хранении более 3 лет. Этот эффект обусловлен, вероятнее всего, формированием при ионной имплантации у поверхности фоторезиста компактного механически устойчивого углеродистого слоя, препятствующего проникновению видимого излучения и газов из атмосферы [19].

В заключение отметим, что процессы, протекающие за слоем внедрения при имплантации ионов Ag^+ , существенным образом отличаются от аналогичных процессов, наблюдавшихся нами в работе [18] при внедрении ионов бора и сурьмы. Так, при имплантации B^+ в спектрах НПВО появляются интенсивные полосы с максимумами при 2151 и 2115 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, что связано с радиационно-индуцированным деазотированием О-нафтохинондиазида. При имплантации Ag^+ таких полос в настоящей работе не наблюдалось. Это различие может быть обусловлено тем, что в [18] и настоящей работе использовались разные имплантаторы. «Везувий-6», использовавшийся в работе [18], является имплантатором барабанного типа. Облучение на таком ускорителе является импульсным и облучаемая пластина при этом не разогревается существенным образом. В настоящей же работе использовался имплантатор ИЛУ-3, у которого облучаемая пластина постоянно находится под пучком ионов. Это приводит к более сильному разогреву пластины (до 70–90 °С). Нами установлено, что интенсивность полос с максимумами при 2151 и 2115 см^{-1} снижается при термообработке. Так, эти полосы исчезают в спектрах НПВО при термообработке 90 °С длительностью 4 часа. Таким образом, указанная особенность имплантации Ag^+ обусловлена более высокой температурой фоторезистивного слоя при использовании ИЛУ-3.

Заклучение. В процессе имплантации ионами Ag^+ структур фоторезист – кремний происходит трансформация спектра НПВО, выражающаяся в перераспределении интенсивности колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ -групп, смещении в высокоэнергетическую область и расширении полосы, обусловленной валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$. Имплантация приводит к снижению интенсивности полосы связанных валентных колебаний $\text{O}-\text{H}$ -группы и смещению максимума указанной полосы в низкоэнергетическую область. Отмечено снижение интенсивности полос поглощения остаточного формальдегида, обусловленное его испарением при имплантации в вакууме. Имплантация Ag^+ замедляет «старение» фоторезиста, что обусловлено, вероятнее всего, формированием при ионной имплантации у поверхности фоторезиста компактного механически устойчивого углеродистого слоя, препятствующего проникновению видимого излучения и газов из атмосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Просолович, В.С. Основы современных технологических процессов : курс лекций / В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский, Д.И. Бринкевич. – Минск : БГУ, 2011. – 135 с.
2. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы : в 2-х ч. / У. Моро. – М. : Мир, 1990. – Ч. 2. – 632 с.
3. Kondyurin, A. Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space / A. Kondyurin, M. Bilek. – Amsterdam : Elsevier, 2015. – 256 p.
4. Ion implantation of positive photoresists / D.I. Brinkevich [et al.]. // Russian Microelectronics. – 2014. – V. 43, № 3. – P. 194–200.
5. Модификация приповерхностной области пленки полиимида имплантацией ионов бора / А.А. Харченко [и др.]. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. – 2015. – № 1. – С. 94–99.
6. Radiation-induced modification of reflection spectra beyond the ion path region in polyimide films / D.I. Brinkevich [et al.]. // J. of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques – 2017. – V. 11, № 4. – P. 801–806.
7. Reflection spectra modification of diazoquinone-novolak photoresist implanted with B and P ions / D.I. Brinkevich [et al.]. // Russian Microelectronics. – 2019. – V. 48, № 3. – P. 197–201.
8. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора / С.А. Вабишевич [и др.]. // Химия высоких энергий. – 2020. – Т. 54, № 1. – С. 54–59
9. Электронная проводимость в имплантированном ионами P^+ позитивном фоторезисте / А.Н. Олешкевич [и др.]. // Микроэлектроника. – 2020 – Т. 49, № 1. – С. 58–65.
10. 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.
11. Беккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Беккер. – М. : Техносфера, 2009.
12. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афольтер – М. : Мир : Бином, 2006. – 438 с.
13. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ : справочник / А.В. Новоселова [и др.]. – М. : Наука, 1979. – 340 с.
14. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений : справ. материалы / Б.Н. Тарасевич – М. : МГУ, 2012. – 54 с.
15. Инфракрасные спектры и структура молекулярных комплексов ароматических кислот / М.В. Бельков [и др.]. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011. – Т. 78, № 6. – С. 851–858.

16. Инфракрасные спектры бензальдегида и его производных в разных агрегатных состояниях / Г.Б. Толсторожев [и др.]. // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 113, № 2. – С. 202–207.
17. Водородные связи и противовирусная активность производных бензальдегида / Г.Б. Толсторожев [и др.]. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011. – Т. 79, № 4. – С. 658–663.
18. Спектры НПВО имплантированных ионами бора пленок диазохинонноволочного фоторезиста на кремнии / В.С. Просолович [и др.]. // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 13-й Международ. конф., Минск, 30 сент.–3 окт. 2019 г. – Минск : Изд. ц-р БГУ, 2019. – С. 169–171.
19. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. М. Скотт. – М. : Мир, 1988. – 446 с.

Поступила 11.03.2020

RADIATION-INDUCED PROCESSES IN FILMS OF DIAZOQUINONE-NOVOLAC RESIST ON SILICON DURING IMPLANTATION OF Ag⁺ IONS

S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH,
G.A. ESPINOZA de los MONTEROS, D. BRINKEVICH, V. PROSOLOVICH

The method of IR Fourier transform spectroscopy of impaired total internal reflection (ATR) was used to study 1,8 μm thick FP9120 diazoquinone-lacquer photoresist films implanted with 30 keV silver ions with doses of $2,5 \cdot 10^{16}$ – $1 \cdot 10^{17}$ cm⁻². It was shown that during the implantation of photoresist-silicon structures with Ag⁺ ions, the ATR spectrum transforms, which is manifested in the redistribution of the vibration intensity of the C–O–H groups; displacement into the high-energy region and broadening of the band due to stretching vibrations C=O. It has been established that implantation leads to a decrease in the intensity of the band of coupled stretching vibrations of the OH group and a shift of the maximum of this band to the low-energy region. A decrease in the intensity of the absorption bands of residual formaldehyde due to its evaporation during implantation in vacuum was found. Ag⁺ implantation slows down the “aging” of the photoresist, which is most likely due to the formation of a compact mechanically stable carbon layer during ion implantation at the photoresist surface, which prevents the penetration of visible radiation and gases from the atmosphere.

Keywords: diazoquinone-novolac resist; implantation; silver ions; spectra of impaired total internal reflection.