ПРОЧНОСТНЫЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЗИТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА ФП9120, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ СЕРЕБРА

С.А. Вабищевич¹⁾, Н.В. Вабищевич¹⁾, Д.И. Бринкевич²⁾, Ю.Н. Янковский²⁾ ¹⁾Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой, ул. Блохина 29, Новополоцк 214400, Беларусь, s.vabishchevich@psu.by ²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, brinkevich@bsu.by, Yankouski@bsu.by

Методами индентирования и ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения исследованы пленки диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.8 мкм, имплантированного ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ в интервале доз $2.5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$ см⁻² на имплантаторе ИЛУ-3. Установлено, что при имплантации наблюдается возрастание истинной микротвердости пленок фоторезиста, обусловленное формированием сплошного алмазоподобного углеродного слоя в области пробега ионов. Обнаружено возрастание ~ в 3 раза величины удельной энергии отслаивания G пленок фоторезиста после имплантации. При длительном хранении имплантированных структур ФР/Si имела место релаксация упругих напряжений вокруг отпечатка индентора.

Ключевые слова: диазохинон-новолачный резист; имплантация; ионы серебра; микроиндентирование; нарушенное полное внутреннее отражение.

STRENGTH AND ADHESION PROPERTIES OF POSITIVE PHOTORESIST FP9120 FILMS IMPLANTED WITH SILVER IONS

S.A. Vabishchevich¹⁾, N.V. Vabishchevich¹⁾, D.I. Brinkevich²⁾, Yu.N. Yankouski²⁾ ¹⁾Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk, 29 Blokhina Str., 214400 Novopolotsk, Belarus, s.vabishchevich@psu.by ²⁾Belarusian State University,

4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, brinkevich@bsu.by, yankouski@bsu.by

Films of 1.8 µm thick diazoquinone-novolac photoresist FP9120 implanted with silver ions were studied by indentation method and ATR FT-IR spectroscopy. Implantation with Ag⁺ ions with an energy of 30 keV in the dose range of $2.5 \cdot 10^{16}$ – $1 \cdot 10^{17}$ cm⁻² in the constant ion current mode (current density j = 4 µA/cm⁻²) was carried out at room temperature in a residual vacuum no worse than 10⁻⁵ Pa on the ILU-3 implanter. It has been established that during implantation, an increase in the true microhardness of the photoresist (FR) films is observed, due to the formation of a continuous diamond-like carbon layer in the range of ions. An increase of ~3 times in the specific peel energy G of photoresist films after implantation was found. During long-term storage of the implanted FR/Si structures, the relaxation of elastic stresses around the indenter.

Keywords: diazoquinone-novolac resist; implantation; silver ions; indentation; attenuated total reflection.

Введение

Диазохинонноволачные (ДХН) фоторезисты (ФР), представляющие собой композит фенолформальдегидной смолы и светочувствительного агента (Онафтохинондиазида), часто используются в современной микроэлектронике в качестве масок при ионной имплантации [1]. При ионной имплантации полимеров радиационно-индуцированные процессы протекают не только в области пробега ионов, но и за его пределами, что приводит к существенным изменениям физикохимических свойств по всей толщине полимерных пленок [2]. Однако природа радиационно-индуцированных процессов, протекающих за областью пробега ионов, остается мало изученной.

Цель настоящей работы - исследование модификации ДХН фоторезистов марки ФП9120 при имплантации ионами серебра.

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

Методика эксперимента

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 кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После нанесения ФР на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50-55 минут при температуре 88 °С. Толщина пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилометре «Dectak», при этом отклонения от среднего значения по пластине не превышали 1 %.

Имплантация ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ в интервале доз $2.5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$ см⁻² в режиме постоянного ионного тока (плотность тока j = 4 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.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре [2]. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 1-50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков.

Результаты и их обсуждение

Отпечатки микроиндентора в пленках ФР имели бочковидную форму (рис. 1), что свидетельствует о наличии растягивающих напряжений, формирующихся при сушке пленки. После индентирования вдоль сторон отпечатка наблюдались навалы (светлые области на рис. 1а), обусловленные выдавливанием материала изпод индентора. Навалы исчезали после хранения при комнатной температуре в течение 3 лет (рис. 16). Это является прямым свидетельством релаксации при комнатной температуре упругих напряжений в ФР пленке, возникающих в процессе индентирования.



Рис. 1. Микрофотография отпечатков индентора в пленках ФП9120, имплантированных Ag^+ дозой $1\cdot10^{17}$ см⁻² сразу после индентирования (а) и после хранения в течение 3 лет (б). Нагрузка 50 г

Существенное возрастание микротвердости пленки ФР после имплантации наблюдалось при нагрузках 1-2 г, когда индентор не достигает границы раздела ФР/Si (рис. 2). Это обусловлено формированием в области пробега ионов углеродных нанокластеров. Их микротвердость во многом определяется наличием sp3-связей (до 80 %) и достигает значений 45-50 ГПа, что более чем на 2 порядка выше, чем микротвердость необлученных полимерных пленок. В проведенных нами экспериментах при нагрузках 1-2 г глубина проникновения индентора составляла 1.0-1.5 мкм, что меньше толщины ФР пленки, но значительно больше проецированного пробега ионов Ag^+ ($R_P = 40$ нм) [3]. Таким

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus

образом, вклад в измеряемую микротвердость дает не только созданный имплантацией слой алмазоподобного углерода, но и область полимера за слоем внедрения ионов. Поэтому экспериментально полученные значения микротвердости существенно ниже значений, характерных для алмазоподобных пленок. Формирование сплошного алмазоподобного слоя при имплантации Ag⁺ происходит при дозах (5-10)·10¹⁶ см⁻².



Рис. 2. Зависимости микротвердости пленок ФР от величины нагрузки исходных (1) и имплантированных дозой $2.5 \cdot 10^{16}$ (2) и $1.0 \cdot 10^{17}$ см⁻² (3)



Рис. 3. Зависимости удельной энергии отслаивания G пленок ФР от величины нагрузки для исходных (1) и имплантированных дозой 2.5^{.10¹⁶} см⁻² (2)

Изменение удельной энергии отслаивания G пленок ФР в зависимости от дозы

имплантации отлично от поведения микротвердости. Уже при дозе $2.5 \cdot 10^{16}$ см⁻² величина G возрастает ~ в 3 раза по сравнению с ее значением в исходной пленке. Увеличение дозы до $1 \cdot 10^{17}$ см⁻² не приводит к заметным изменениям величины G. Рост удельной энергии отслаивания также наблюдался ранее [2] при имплантации ионов B⁺, P⁺ и облучении электронами.

Заключение

При имплантации пленок позитивного фоторезиста ФП9120 ионами Ад⁺ с энергией 30 кэВ дозами > $2.5 \cdot 10^{16}$ см⁻² наблюдается возрастание истинной микротвердости ФР, обусловленное формированием сплошного алмазоподобного углеродного слоя в области пробега ионов. Обнаружено возрастание ~ в 3 раза величины удельной энергии отслаивания G пленок ФР после имплантации, независящее от дозы. В процессе длительного хранения при комнатной температуре имплантированных структур ФР/Si имела место релаксация упругих напряжений в пленке ФР, возникающих вокруг отпечатка индентора.

Библиографические ссылки

- 1. Моро У. Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир; 1990. 632 с.
- 2. Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Адгезия облученных пленок диазохинонноволачного фоторезиста к монокристаллическому кремнию *Химия высоких энергий* 2021; 55(6): 461-468.
- 3. Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б., Валеев В.Ф. и др. Радиационно-стимулированная модификация спектров отражения за областью пробега ионов в пленках полиимида *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2017; (8): 25-30.

¹⁵⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., Минск, Беларусь 15th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 26-29, 2023, Minsk, Belarus