

ФИЗИКА

УДК 546.28:621.315.592

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК
ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА*канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет);**канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук А.А.ХАРЧЕНКО,
д-р физ.-мат. наук, проф. М.Г. ЛУКАШЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. В.С. ПРОСОЛОВИЧ,
канд. хим. наук, доц. С.Д. БРИНКЕВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск)*

Методом измерения спектров отражения исследованы облученные γ -квантами ^{60}Co пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1,8 мкм, нанесенные на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 (111) методом центрифугирования. Показано, что облучение γ -квантами ^{60}Co приводит к образованию модифицированного слоя полимера с показателем преломления, отличным от объемного. Обнаружена немонотонная зависимость показателя преломления приповерхностного слоя фоторезиста с ростом дозы облучения, обусловленная изменением молярной массы полимера в процессе эксперимента.

Ключевые слова: фоторезист, гамма-облучение, спектры отражения, показатель преломления.

Введение. Ионная имплантация широко применяется в современной полупроводниковой микро- и нанoeлектронике. Повышение степени интеграции предъявляет высокие требования к блоку операций, обеспечивающих маскирование ионного пучка. В качестве масок в процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинон-новолачные (ДХН) резисты [1–4]. Взаимодействие ДХН-резистов с дальним ультрафиолетом, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно [3]. Однако влияние γ -облучения на оптические свойства указанных материалов изучено недостаточно, хотя протекающие в резистах процессы радиационного дефектообразования могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов. Целью настоящей работы являлось изучение влияния γ -облучения на спектры отражения пленок диазохинон-новолачного резиста марки ФП9120.

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 (ФР) кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Время вращения центрифуги – 40 с. После нанесения ФР на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°C. Толщина пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилометре «Dectak» по 5 фиксированным точкам (центр, верх, низ, слева, справа) на каждой пластине, при этом отклонения от среднего значения по пластине для всех исследованных образцов не превышали 2%, что близко к погрешности измерений.

Спектры отражения структур фоторезист-кремний регистрировались в области прозрачности фоторезистивной пленки в диапазоне $\lambda = 210\text{--}1100$ нм однолучевым спектрофотометром PROSKAN 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 от 15° до 90°. Перед каждым измерением производилась калибровка – измерение интенсивности света I_k проходящего через диафрагму без исследуемых объектов при нормальном падении света по отношению к диафрагме во всем исследовавшемся диапазоне длин волн. Световой поток регулировался посредством заменяемых диафрагм с разной площадью пропускного отверстия. После калибровки исследуемый образец закреплялся на обратной (неосвещаемой) стороне диафрагмы и проводились измерения интенсивности отраженного света I_0 в исследуемом диапазоне длин волн. Коэффициент отражения вычисляется автоматически спектрофотометром как $R = I_0 / I_k$. В наших исследованиях спектры отражения регистрировались при угле падения и отражения 20° к нормали. Согласно измерениям методом атомно-силовой микроскопии рельеф поверхности пленки был достаточно гладкий; средняя арифметическая шероховатость R_a поверхности пленки не превышала 2 нм.

Облучение γ -квантами ^{60}Co осуществлялось при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении на установке МРХ- γ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла $0,360 \pm 0,008$ Гр/с. Интервал поглощенных доз – 6–3000 кГр.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В спектрах отражения необлученных полимерных пленок в области прозрачности наблюдались интерференционные полосы, обусловленные отражением от границы раздела фоторезист-кремний. Гамма-облучение приводило к смещению интерференционных максимумов и изменению расстояния между ними (рисунок 1), обусловленному трансформацией оптической длины фоторезистивной пленки при облучении. Кроме того, в γ -облученных образцах наблюдалось снижение интенсивности интерференционных полос вблизи края поглощения – в диапазоне длин волн $\lambda = 300\text{--}400$ нм. В области $\lambda > 450$ нм существенной зависимости интенсивности полос интерференции от дозы γ -облучения не наблюдалось. Указанный эффект возрастал при увеличении дозы облучения (кривые 2 и 3 на рисунке 1). Он может быть обусловлен возрастанием при γ -облучении коэффициента поглощения вблизи края фундаментального поглощения.

В области непрозрачности фоторезистивной пленки ($\lambda < 300$ нм) имел место рост коэффициента отражения при γ -облучении (кривые 1 и 2 на рисунке 1), наблюдавшийся уже при минимальной дозе облучения 6 кГр. При дальнейшем увеличении дозы до 3000 кГр коэффициент отражения практически не изменялся (кривые 2, 3 на рисунке 1).

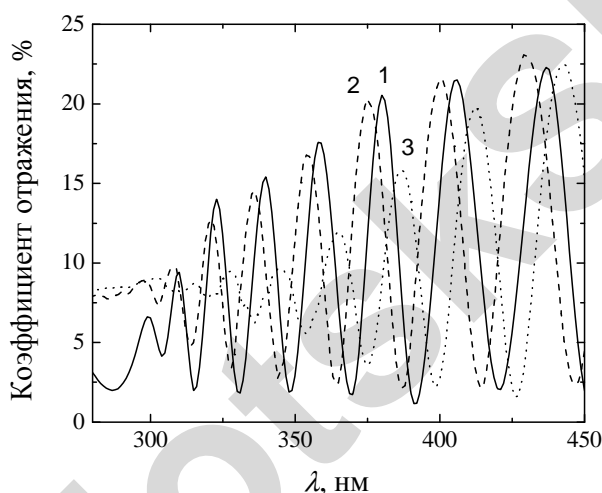


Рисунок 1. – Спектральные зависимости коэффициента отражения исходной (1) и γ -облученных (2, 3) фоторезистивных пленок на кремнии. Доза, кГр: 1 – 0; 2 – 6; 3 – 2900

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 – геометрическая толщина фоторезистивной пленки;
 m – номер максимума в спектрах отражения;
 λ_m – длина волны, соответствующая m -максимуму,

были рассчитаны зависимости $2dn$ от длины волны λ , представленные на рисунке 2.

Использовался также метод определения оптической длины $2dn$ по двум соседним максимумам согласно формуле

$$2dn = \left(\frac{1}{\lambda_m} - \frac{1}{\lambda_{m-1}} \right)^{-1}. \quad (2)$$

Однако из-за погрешности в определении длин волн максимумов λ_m и λ_{m+1} , равной $\Delta\lambda = 1$ нм наблюдался разброс рассчитанных значений оптической длины и соответственно разброс точек на зависимостях $2dn(\lambda)$ оказался существенно большим, чем при расчете $2dn$ по номеру и положению максимума. Поэтому от этого метода было решено отказаться.

Геометрическая толщина пленки d при γ -облучении в исследуемом интервале поглощенных доз практически не изменяется [4, 5], что подтверждается нашими экспериментами: изменения d при росте дозы были в пределах погрешности измерения профилометра «Dectak». Таким образом, можно считать, что на рисунке 2 отражена зависимость показателя преломления пленки n от длины волны. Зависимости для всех образцов выглядят как нормальные дисперсии $dn/d\lambda < 0$.

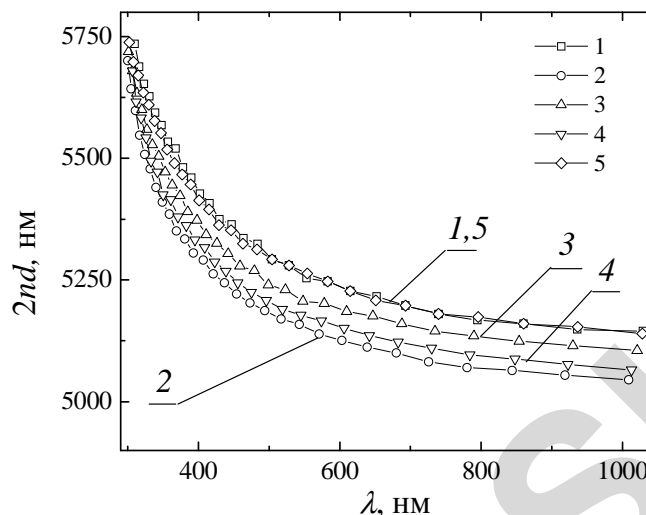


Рисунок 2. – Спектральные зависимости оптической длины исходного фоторезиста (1) и облученных (2–5) γ -квантами Co^{60} дозами D , кГр: 2 – 6; 3 – 78; 4 – 123; 5 – 2800

При γ -облучении наблюдается немонотонная зависимость оптической длины $2dn$ от дозы облучения. Облучение дозой 6 кГр приводит к уменьшению показателя преломления (оптическая длина $2dn$ снижается), наиболее выраженному в интервале $\lambda = 600\text{--}1000$ нм (кривая 2 на рисунке 2). В области ближнего ультрафиолета, когда показатель преломления исследуемых образцов резко возрастает, различия между исходным и γ -облученным образцами стираются. Поскольку при таких низких дозах существенной трансформации спектров поглощения не наблюдалось и модификации объема полимера не происходит, можно с большой долей уверенности предположить изменение в процессе облучения приповерхностного слоя полимерной пленки [6–8], приводящее к снижению показателя преломления приповерхностного слоя фоторезиста. Увеличение дозы γ -облучения свыше 70 кГр приводит к постепенному росту показателя преломления (кривые 3, 4 на рисунке 2) и при дозе 2800 кГр спектральные зависимости оптической длины γ -облученного и исходного фоторезиста практически совпадают (кривые 1, 5 на рисунке 2).

Немонотонные изменения параметров при низкодозовом гамма- и электронном облучении приповерхностных слоев полимеров наблюдались ранее в работах [9–11]. Так, авторами [9] обнаружено немонотонное изменение в области поглощенных доз 25–300 кГр степени кристалличности и поверхностного натяжения пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Вместе с тем показано [10], что прозрачность ПЭТФ имеет четко выраженный минимум при поглощенной дозе 150–200 кГр. Отмечается, что такие немонотонности обусловлены конкурирующими процессами кристаллизации цепей и образованием аморфной фазы, также окислительной деструкцией и сшиванием образцов ПЭТФ [9].

Структура и свойства поверхности принципиально отличаются от структуры и свойств в объеме полимера. Существование поверхностных сил обуславливает целый комплекс поверхностных явлений, которые в последние годы являются предметом всесторонних исследований [11]. Вблизи поверхности полимера концентрация метастабильных дефектов существенно выше объемной концентрации вследствие наличия большого количества оборванных связей (в частности, концевых групп макромолекул [12]), а также деформации валентных углов и валентных связей [13]. Кроме того, и концентрация возбужденных химических связей в приповерхностном слое выше, чем в объеме [13]. Эти дефекты возникают по кинетическим причинам в процессе изготовления полимерной пленки. Согласно [14] при наличии границы раздела (в нашем случае поверхности) возможна локализация радиационных повреждений вблизи приповерхностного слоя. Что и наблюдалось в наших экспериментах.

Отметим что, ускоренная (по сравнению с объемом) радиационная модификация приповерхностных слоев различных полимерных материалов при низкодозовых (до 50 кГр) высокоэнергетических воздействиях наблюдалась ранее в ряде работ [9, 15–17]. Причем в работах [9, 15, 16] отмечался немонотонный

характер изменения различных поверхностных свойств (смачиваемость, поверхностное натяжение и т.д.) при низкодозовом высокоэнергетическом облучении.

Показатель преломления полимеров зависит от молярной массы. Согласно формуле Лоренц–Лоренца [18], показатель преломления n изотропного вещества с молярной массой M (повторяющегося звена полимера), плотностью вещества ρ и молекулярной рефракцией R_M можно определить из выражения:

$$n^2 = \frac{M + 2R_M\rho}{M - R_M\rho}. \quad (3)$$

Видно что, увеличение молярной массы полимера приводит к уменьшению показателя преломления. При высокоэнергетическом воздействии на полимеры возможны два конкурирующих процесса – сшивка и деструкция молекул (реакции образования поперечных связей или разрыва цепи [5]). Причем, как отмечалось в [13], относительный вклад в радиационно-химические превращения полимеров процессов деструкции и сшивания может меняться в зависимости от дозы облучения. Приведенные экспериментальные данные указывают на то, что при начальной дозе облучения, равной 6 кГр, молярная масса полимера возрастает (имеет место сшивка молекул), соответственно показатель преломления уменьшается (рисунок 2, кривая 2). Затем, по мере увеличения дозы облучения доминирующим становится разрыв цепи и, соответственно, уменьшение молярной массы, что приводит к увеличению показателя преломления (рисунок 2, кривые 3, 4, 5). Следовательно, на начальной стадии γ -облучения происходит сшивание молекул, при повышении дозы – преобладает деструкция полимерных молекул.

Заключение. Таким образом, показано, что облучение γ -квантами ^{60}Co пленки позитивного фоторезиста ФП9120 на кремнии приводит к образованию модифицированного приповерхностного слоя полимера с показателем преломления, отличным от объемного. Обнаружена немонотонная зависимость показателя преломления приповерхностного слоя фоторезиста от дозы облучения: при начальной дозе 6 кГр n снижается на 3–5 %, а увеличение дозы свыше 70 кГр приводит к постепенному росту показателя преломления и при дозе 2900 кГр спектральные зависимости оптической длины γ -облученного и исходного фоторезиста практически совпадают.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (договор № Ф16-151 от 20.05.2016 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Photoimageable nozzle members and methods relating thereto : pat. US 8173031 / S.T. Weaver, R. Wells. – Publ. date 08.05.2012.
2. Применение фоторезистивных масок для маскирования ионного пучка в технологии КМОП-интегральных схем / С.В. Гранько [и др.] // Вестник Нижегородского университета. Сер. Физика. – 2001. – № 2. – С. 41–47.
3. Моро, У. Микролитография. Принципы, методы, материалы : в 2 ч. / У. Моро. – М. : Мир, 1990. – Ч. 2. – 632 с.
4. Ion implantation of positive photoresists / D.I. Brinkevich [et al.] // Russian Microelectronics. – 2014. – V. 43, № 3. – P. 194–200.
5. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М. : Мир, 1988. – 446 с.
6. Модификация приповерхностных слоев пленок полиэтилентерефталата при облучении γ -квантами / Ю.А. Бумай [и др.] // Вестник БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2012. – № 3. – С. 41–44.
7. Radiation-induced modification of polymer surfaces / A.A. Kharchenko [et al.] // J. of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques. – 2015. – V. 9, № 2. – P. 371–376.
8. Прочностные свойства структур фоторезист-кремний, γ -облученных и имплантированных ионами V^+ и P^+ / С.А. Вабишевич [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2016. – № 12. – С. 51–57.
9. Структура пленок полиэтилентерефталата, модифицированных под воздействием ускоренных электронов / А.Н. Красовский [и др.] // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43, № 2. – С. 134–142.
10. Функциональные превращения на поверхности пленок полиэтилентерефталата под действием ускоренных электронов / И.В. Васильева [и др.] // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 180–184.
11. Волынский, А.Н. Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении полимеров / А.Н. Волынский, Н.Ф. Бакеев. – М. : Физматлит, 2014. – 536 с.
12. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под общ. ред. М.Я. Мельникова. – М. : МГУ, 2009. – 824 с.

13. Веттегрень, В.И. Тепловые и флуктуационные деформации химических связей в поверхностных и граничных слоях полимеров / В.И. Веттегрень, И.И. Новак, Б.В. Кулик // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 5. – С. 893–898.
14. Zezin, A.A. Formation and reactions of paramagnetic species in irradiated microheterogeneous copolymer systems with different electronic characteristics of components / A.A. Zezin, V.I. Feldman // Radiat. Phys. Chem. – 2002. – V. 63. – P. 75–80.
15. Electron beam induced modification of poly(ethylene terephthalate) films / I.V. Vasiljeva [et al.] // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252, № 24. – P. 8768–8775.
16. Effect of electron irradiation on polypropylene films / S. Shahidi [et al.] // Plasma Science and Technology. – 2011. – V. 13, № 2. – P. 194–196.
17. Fang, Zhi. Surface treatment of polyethylene terephthalate films using a microsecond pulse homogeneous dielectric barrier discharges in atmospheric air/ Zhi Fang, Hao Yang, Yuchang Qiu // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2010. – V. 38, № 7. – P. 1615–1623.
18. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров / А.А. Аскадский, В.И. Кондрашенко. – М. : Научный мир, 1999. – Т. 1 : Атомно-молекулярный уровень. – 544 с.

Поступила 02.02.2017

REFLECTION SPECTRA OF Γ -IRRADIATED FILMS OF DIAZOQUINONE-NOVOLAK PHOTORESIST

**S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH, D. BRINKEVICH,
A. KHARCHENKO, M. LUKASHEVICH, V. PROSOLOVICH, S. BRINKEVICH**

Measuring the reflectance spectra were studied by γ -rays irradiated ^{60}Co films positive photoresist FP9120 1,8 microns thick, deposited on the surface of silicon wafers brand KDB-10 (111) by centrifugation. It is shown that irradiation ^{60}Co γ -rays leads to the formation of the modified polymer layer having a refractive index different from the bulk. A no monotonic dependence of the refractive index of the surface layer of photoresist with increasing radiation dose, due to the change of the molar mass of the polymer during irradiation.

Keywords: photoresist, gamma irradiation, reflection spectra, refractive index.