

УДК 621.382

Механизм и кинетика формирования структуры и травления тонких пленок фото- и электронорезистов при облучении ионами средних энергий

Д.В.Быков, Ф.И.Григорьев, А.П.Лысенко, Н.И.Строганкова

*Московский институт электроники и математики
Национального исследовательского университета "Высшая школа экономики", Москва
E-mail: dbykov@hse.ru; fgrigoryev@hse.ru; aplysenko@hse.ru; nstrogankova@hse.ru
Поступила в редакцию 24 октября 2013 г.*

Тонкие пленки позитивных и негативных электронорезистов и позитивных фоторезистов облучали ионами B^+ (100 кэВ) и P^+ (150 кэВ) дозами $6 \cdot 10^{12}$ - 10^{16} cm^{-2} . Изучено влияние химического строения резиста на эффективность ионного травления. На основании анализа ИК-спектров позитивных фоторезистов определен механизм формирования структуры резиста при облучении.

Ключевые слова: фоторезист, электронорезист, ионное облучение.

Thin films of positive and negative electron-beam resists and positive photoresists were irradiated with B^+ (100 keV) and P^+ (150 keV) ions with fluences of $6 \cdot 10^{12}$ - 10^{16} cm^{-2} . Effect of a chemical structure of the resist on the efficiency of ion etching has been studied. On the base of IR-spectra analysis, the mechanism of radiation-induced structure formation in positive photoresists is ascertained.

Keywords: photoresist, electron-beam resist, ion irradiation.

Введение

В технологии микро- и нанoeлектроники широко используются процессы ионного травления. Одним из основных элементов, определяющих производительность и качество процессов ионного травления, является маска, с помощью которой создается структура травления. Высокая разрешающая способность процесса достигается при использовании масок из фото- и электронорезистов [1]. Кроме того, маски резистов можно использовать при локальной имплантации ионов в полупроводниковые материалы [2]. Основными требованиями, предъявляемыми к таким маскам, являются их термостойкость и радиационная стойкость.

Облучение ионами масок фото- и электронорезистов существенно изменяет исходную полимерную структуру, состав и свойства облучаемых

материалов. Например, облучение тонких пленок позитивных и негативных электронорезистов, нанесенных на кремниевые или стеклянные подложки, ионами фосфора, бора или азота с энергией 100-200 кэВ вызывает существенное изменение толщины, плотности и показателя преломления этих пленок [3].

Вследствие высокой плотности энергии, передаваемой облучаемому материалу ускоренными ионами, ионное облучение стимулирует сложный комплекс физических и химических процессов, оказывающих заметное влияние на структуру и состав полимеров. При энергии бомбардирующих ионов десятки-сотни кэВ энергетические потери ионов достигают сотен эВ на 1 нм пробега, и эта энергия, выделяемая в чрезвычайно малом объеме ионного трека за время $\sim 10^{-13}$ с, оказывается достаточной для разрыва большого числа химических связей, энергия которых в полимерах не превышает

10 эВ. Разрыв химических связей приводит к образованию радикалов, вторичных ионов и электронов. В то же время, ядро трека, в котором выделяется основное количество энергии, разогревается до очень высоких температур [4,5].

Однако физико-химические процессы, протекающие в полимерной матрице при ионном облучении, не могут быть сведены ни к термическим (несмотря на высокие пиковые значения температуры в треке), ни к чисто радиационным эффектам, а представляют собой единый процесс радиотермолиза, при котором генерируемые в процессе радиолитического распада радикалы и продукты, образующиеся в результате их релаксации, принимают участие в термически индуцированных процессах [5].

В [6] была предложена общая модель радиационно-химического превращения фото- и электронорезистов при ионном облучении, учитывающая:

— деструкцию макромолекул исходного резиста с образованием низкомолекулярных летучих продуктов и их диффузионным выходом в окружающее пространство;

— структурирование (сшивание) макромолекул исходного резиста, то есть возникновение пространственных сеток в результате образования поперечных связей между полимерными молекулами, и последующую карбонизацию сшитого материала;

— ионное травление (физическое распыление) структурированного материала.

Обычно процессы деструкции и структурирования протекают одновременно, однако их скорости могут существенно изменяться в зависимости от структуры полимера. Характерной особенностью этой модели является учет не только процессов деструкции и структурирования облученного полимера, но и его физического распыления.

Согласно модели, относительное изменение толщины пленки резиста при ионном облучении описывается зависимостью

$$\frac{h}{h_0} = \frac{(\sigma_1 - \sigma_3) \exp[-(\sigma_1 + \sigma_2)\Phi] + \sigma_2 \exp(-\sigma_3\Phi)}{\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3}, \quad (1)$$

где h_0 — толщина исходной пленки резиста; σ_1 , σ_2 , σ_3 — сечения процессов деструкции, сшивки и ионного травления (физического распыления); Φ — доза ионного облучения.

Наиболее заметное изменение толщины пленки будет происходить при облучении дозами до Φ_s , соответствующей максимальной толщине структурированного (сшитого) слоя

$$\Phi_s = \frac{\ln \left[\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_3} \right]}{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}. \quad (2)$$

Максимальный радиационный эффект изменения свойств резистов будет наблюдаться при толщине пленки не более $(2-3)R_p$, где R_p — длина пробега бомбардирующих ионов, когда радиационно-стимулированные процессы протекают во всем объеме пленки.

Целью данной работы было исследование влияния химического строения фото- и электронорезистов на процессы травления и формирования структуры тонких полимерных пленок при облучении ускоренными ионами.

Методика эксперимента

Исследования проводились на двух группах резистов различного химического строения. К первой группе относятся позитивные и негативные электронорезисты на основе алифатических полимеров, ко второй — позитивные фоторезисты на основе феноло-формальдегидных смол.

Для исследования использовались тонкие пленки резистов, нанесенные на кремниевые или стеклянные пластины, которые облучались ионами P^+ или B^+ с энергией 100-150 кэВ. Облучение проводилось в камере при остаточном давлении 10^{-5} Торр, плотность ионного тока выбиралась из условия, чтобы температура образцов не превышала 100°C .

Структура и химическое строение тонких ($h \approx 0,4$ мкм) пленок позитивных фоторезистов, нанесенных на пластины высокоомного (2000 Ом·см) кремния и облученных ионами P^+ с энергией 150 кэВ, анализировались методом ИК-спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Было установлено, что при ионном облучении характер изменения толщины h пленок различных резистов, нормированной на исходное значение h_0 , практически одинаков, а количественные различия для резистов одной группы не превышают 5-8% (рис.1). Дозовую зависимость отношения h/h_0 можно разделить на две области: при небольших дозах облучения (до $\sim 10^{14}$ см $^{-2}$) наблюдается сильное уменьшение толщины пленок, а при достаточно больших дозах ($> 10^{15}$ см $^{-2}$) их толщина меняется незначительно. При дозах выше порогового значения Φ_s толщина и плотность пленок резистов обеих групп меняются незначительно. Очевидно, что в первой

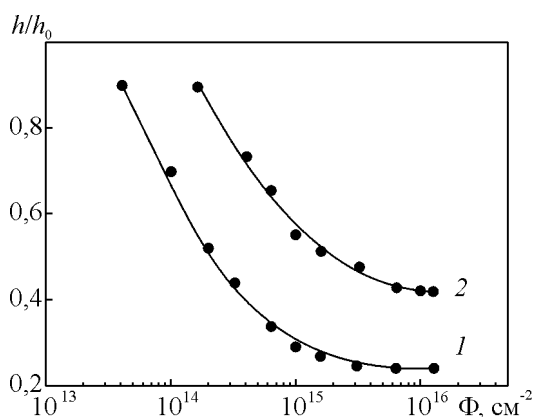


Рис. 1. Зависимость толщины пленок резистов от дозы ионного облучения: 1 — позитивный электронрезист 1 группы на основе алифатических полимеров; 2 — позитивный фоторезист 2 группы на основе феноло-формальдегидных смол.

области преобладают процессы деструкции и сшивки полимерных молекул, а во второй происходит формирование углеродной фазы на основе сшитого полимера и физическое распыление карбонизированных структур.

Как видно из рис. 1, несмотря на качественное сходство, количественно дозовые зависимости h/h_0 для резистов на основе алифатических полимеров (1 группа) и феноло-формальдегидных смол (2 группа) существенно различаются. Для электронрезистов переход в область слабого изменения толщины пленок происходит при дозах, почти на порядок меньших, чем для фоторезистов, а остаточная толщина этих пленок при высокодозовом облучении ($\sim 10^{16}$ см⁻²) почти в два раза меньше, чем пленок фоторезистов (при одинаковой исходной толщине).

На основании полученных данных можно предположить, что при ионном облучении в электронрезистах с алифатическими полимерными цепями преобладают процессы деструкции, а в фоторезистах — процессы сшивки, что хорошо согласуется с данными о механизме термических превращений полимеров [7].

Способность насыщенных полимеров к реакциям внутримолекулярных превращений и образованию углерода характеризуют так называемым коксовым числом — отношением массы углеродного остатка после пиролиза к массе исходного полимера. Полимеры, образующие в результате реакций интрамолекулярного отщепления соответствующих атомов или групп структуры с ациклической системой сопряжения, характеризуются меньшими коксовыми числами, чем полимеры, в которых

имеется или легко развивается структура с ароматической цепью сопряжения. Развитие системы сопряжения, а также образование межмолекулярных связей сопровождается увеличением жесткости полимера. Карбонизация полимеров эффективно осуществляется в случае, когда скорость процессов, приводящих к дальнейшему увеличению жесткости системы, превышает скорость деструктивных процессов с разрывом основной цепи, приводящих к образованию осколков с более низкой молекулярной массой. При карбонизации сетчатых полимеров создаются благоприятные условия для образования в углеродном каркасе различных типов связей с атомами углерода разных валентных модификаций. Следовательно, на основании данных о термических превращениях полимера можно прогнозировать изменения его структуры при ионном облучении.

Анализ ИК-спектров облученных ионами позитивных фоторезистов показал, что при малых дозах облучения ($\sim 6 \cdot 10^{12}$ см⁻²) в позитивном фоторезисте проходят процессы межмолекулярной дегидратации за счет фенольных гидроксидов и метиленовых групп с образованием структур дифенилэфирного $C_6H_5OC_6H_5$ и трифенилметанового $(C_6H_5)_3CH$ типов и формируется структура сетчатого полимера. При дозах облучения $> 3 \cdot 10^{14}$ см⁻² в фоторезисте завершаются процессы конденсации с участием ОН-групп, структуры дифенилэфирного типа распадаются и проходят процессы ароматизации и карбонизации с распадом метиленовых мостиков, аналогичные процессам пиролиза фенолформальдегидных смол при температурах выше 400°C.

Тонкие пленки позитивного фоторезиста на кремниевых подложках после высоких доз ионного облучения ($\sim 10^{16}$ см⁻²) характеризуются большой (2,7 г/см³) плотностью, превышающей плотность графита, и хорошей адгезией к подложке. Сильная адгезия объясняется образованием химической связи фоторезиста с подложкой, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре полосы поглощения 970 см⁻¹, обусловленной валентными колебаниями связей Si-O, характерной для связей типа Si-O-C. Очевидно, что на границе раздела фоторезист-подложка протекают радиационно-химические процессы с участием поверхностных ОН-групп и фенольных гидроксидов или активных атомов водорода ароматических циклов, то есть происходит прививка фоторезиста на поверхность кремния. Максимальная толщина привитой пленки лимитируется длиной пробега имплантируемых ионов в фоторезисте.

Образование химических связей фоторезиста с подложкой не только увеличивает адгезию, но и существенно влияет на формирование структуры

облученных пленок фоторезиста, так как препятствует их гомогенной кристаллизации (графитизации). Рентгеноструктурные исследования показали отсутствие четких максимумов на дифрактограмме облученного фоторезиста, что свидетельствует об отсутствии трехмерной упорядоченности структуры. Можно ожидать, что вследствие атомных смещений в облученном слое резиста увеличивается количество областей с преимущественной sp^3 -гибридизацией атомов углерода, так как пороговая энергия смещения атома sp^3 -гибридизованного углерода (80 эВ в алмазе) существенно выше энергии смещения атома sp^2 -гибридизованного углерода (30 эВ в графите).

Выводы

1. Установлено, что скорость ионного травления тонких пленок фото- и электронорезистов при облучении ионами средних энергий определяется, прежде всего, химическим строением резиста. Резисты на основе алифатических полимеров обладают меньшей радиационной стойкостью и меньшей способностью к образованию карбонизированных слоев, чем резисты с высоким содержанием ароматических структур.

2. По изменению ИК-спектров поглощения определены основные стадии формирования структуры при ионном облучении позитивного фоторезиста на основе феноло-формальдегидной смолы. Выявленная корреляция между характером радиационно-химических и термических превращений в полимерной основе резистов позволяет прогнози-

ровать структурные изменения в облученных ионами резистах на основании данных по пиролизу соответствующего полимера.

3. Показано, что облученные ионами позитивные фоторезисты представляют собой неупорядоченную карбонизованную структуру, которая содержит значительное количество атомов углерода с sp^3 -гибридизацией.

Литература

1. Ивановский Г.Ф., Петров В.И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986, 232 с.
2. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983, 360 с.
3. Григорьев Ф.И., Епифанов Г.И., Кондрашов П.Е. Влияние ионного облучения на структуру и свойства электронорезистов. Тр. I междунар. конф. по электроннолучевым технологиям. 26 мая - 2 июня 1985, Варна, Болгария. Варна: изд. БАН, 1985, с.528-533.
4. Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н. и др. Ионная имплантация полимеров. Минск: БГУ, 1998, 197 с.
5. Свиридов Д.В. Химические аспекты имплантации высокоэнергетических ионов в полимерные материалы. Успехи химии, 2002, т.71, вып.4, с.363-377.
6. Григорьев Ф.И., Кондрашов П.Е. Макрокинетика радиационно-химических превращений фото- и электронорезистов при облучении ионами средних энергий. В сб.: Материалы и приборы электронной техники. Ред. Г.И.Епифанов. М.: МИЭМ, 1988, с.128-133.
7. Асеева Р.М., Смуткина З.С., Берлин А.А. и др. О термических превращениях карбо- и гетероцепных полимеров. В сб.: Структурная химия углерода и углей. Ред. В.И.Касаточкин. М.: Наука, 1969, с.161-200.