

## АДГЕЗИЯ ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК ПОЗИТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА К МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМУ КРЕМНИЮ

С.А. Вабищевич<sup>1)</sup>, Н.В. Вабищевич<sup>1)</sup>, Д.И. Бринкевич<sup>2)</sup>, В.С. Просолович<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Полоцкий государственный университет,

ул. Блохина 29, 214400 Новополоцк, Беларусь, [vabser@tut.by](mailto:vabser@tut.by)

<sup>2)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [brinkevich@bsu.by](mailto:brinkevich@bsu.by), [prosolovich@bsu.by](mailto:prosolovich@bsu.by)

В работе методом индентирования исследовано влияние  $\gamma$ -облучения на адгезионные свойства пленок диазохинонноволачного фоторезиста ФП9120, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. Установлено, что  $\gamma$ -облучение приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания  $G$  фоторезистивных пленок на кремнии. При этом в ИК-спектрах фоторезиста в ходе  $\gamma$ -облучения было отмечено уменьшение интенсивности полос колебаний, связанных с Si-O-C фрагментом, ответственным за адгезию к кремнию. Экспериментальные результаты объяснены с учетом радиационно-индуцированных и релаксационных процессов, протекающих как на границе раздела фоторезист/кремний, так и в объеме полимерной пленки.

**Ключевые слова:** диазохинонноволачный фоторезист; гамма-облучение; адгезия; кремний.

## ADHESION OF GAMMA-IRRADIATED FILMS OF A POSITIVE PHOTORESIST TO SINGLE CRYSTALLINE SILICON

S.A. Vabishchevich<sup>1)</sup>, N.V. Vabishchevich<sup>1)</sup>, D.I. Brinkevich<sup>2)</sup>, V.S. Prosolovich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Polotsk State University, 29 Blohina Str., 211440 Novopolotsk, Belarus, [vabser@tut.by](mailto:vabser@tut.by)

<sup>2)</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, [brinkevich@bsu.by](mailto:brinkevich@bsu.by), [prosolovich@bsu.by](mailto:prosolovich@bsu.by)

The effect of  $\gamma$ -irradiation on the adhesion properties of diazoquinone-novolac photoresist FP9120 films, deposited on single-crystal Si wafers by centrifugation, was investigated by the indentation. It was found that  $\gamma$ -irradiation leads to a decrease the specific exfoliation energy of photoresist films on silicon. The effect is most pronounced for photoresist films previously implanted with  $P^+$  or  $B^+$  ions. The observed effect is associated with a set of radiation-chemical and relaxation processes occurring both at the photoresist/silicon interface and in the bulk of the polymer film. Crosslinking of novolac macromolecules in the volume of the polymer with a change in the density of the photoresist, relaxation of stresses in the film due to conformational rearrangements of macromolecules during  $\gamma$ -irradiation, as well as the accumulation of charge at the interface can lead to a decrease in adhesion. ATR IR spectrometry data indicate that a decrease in the adhesion of the photoresist to monocrystalline silicon under  $\gamma$ -irradiation occurs, among other things, due to the destruction of ester cross-links formed by hydroxyl groups on the surface of the oxide layer of the silicon wafer and carboxyl groups of 1-H-indene-3-carboxylic acid grafted to novolac resin.

**Keywords:** diazoquinone-novolac photoresist; gamma irradiation; adhesion; silicon.

### Введение

Широкое применение в технологических процессах микроэлектроники получили позитивные двухкомпонентные фоторезисты (ФР) на базе светочувствительного *o*-нафтохинондиазида и новолачной смолы, используемой в качестве основы. Под воздействием излучения с  $\lambda \sim 300-350$  нм *o*-нафтохинондиазид в фоторезистивной пленке, содержащей порядка 1-2 % воды, превращается в инденкарбоновую

кислоту, в результате чего фоторезист становится растворимым в 0.1 – 0.3 М щелочном проявителе [1, 2].

Одной из наиболее важных характеристик фоторезистивных пленок является их адгезия к подложке монокристаллического кремния. Ранее в [3, 4] показано, что  $\gamma$ -облучение может существенным образом изменять спектральные характеристики и микротвердость фоторезистивных пленок на кремнии. Целью настоящей работы

было исследование влияния  $\gamma$ -облучения на адгезию пленок диазохинонноволачного фоторезиста марки ФП9120 к монокристаллическому кремнию.

### Результаты эксперимента

Пленки ФР марки ФП9120 толщиной 1.0 и 2.5 мкм наносились на поверхность пластин кремния КДБ10 методом центрифугирования. Толщина пленки резиста  $h_{пл}$  определялась скоростью вращения и составляла: 1.0 мкм при скорости вращения  $\nu = 8300$  об/мин; 2.5 мкм – при  $\nu = 1200$  об/мин. Толщина пленок контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4, при этом отклонения от среднего значения для всех исследуемых образцов не превышали 2 %.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре [3]. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах от 1 до 100 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Удельная энергия отслаивания пленок ( $G$ ) рассчитывалась по формуле [5]:

$$G = \frac{0,627H^2h(1-\nu^2)}{E(1+\nu+2(1-\nu)Hl^2/P)^2} \quad (1)$$

где  $h$  – толщина,  $H$  – микротвердость пленки;  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $E$  – модуль Юнга;  $P$  – нагрузка на индентор,  $l$  – длина трещины расслоения. Погрешность измерения  $G$  составляла 11 %.

Облучение  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  осуществлялось на установке МРХ- $\gamma$ -25М. Мощность поглощенной дозы составляла  $0,11 \pm 0,008$  Гр/с. Интервал поглощенных доз – от 10 до 300 кГр. Имплантация ионами  $\text{P}^+$  (энергия 100 кэВ) в интервале доз  $5 \times 10^{14}$ – $1 \times 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  в режиме постоянного ионного тока проводилась на ионно-лучевом ускорителе «Везувий-6».

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок ФР регистрировались в диапазоне волновых чисел  $\nu = 400$ – $4000$   $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре

ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH), разрешение – не хуже  $2 \text{ см}^{-1}$ , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

$\gamma$ -облучение приводило к снижению удельной энергии отслаивания  $G$  фоторезистивных пленок на кремнии (рис.1, 2). Этот эффект наиболее выражен при нагрузках свыше 10 г, когда индентор глубоко проникает в кремний и преобладает латеральная составляющая отрывного усилия. Относительное изменение энергии отслаивания при  $\gamma$ -облучении  $\Delta G/G$  не проявляло существенной зависимости от толщины фоторезистивной пленки. Так, после облучения  $\gamma$ -квантами дозой 270 кГр пленки ФР толщиной 1 мкм  $\Delta G/G$  при нагрузке 50 г составляло  $\sim 30$  %, а в пленках толщиной 2.5 мкм при той же нагрузке  $\Delta G/G = 40$  %.

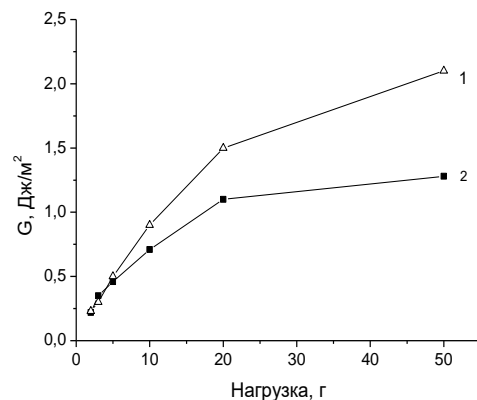


Рис. 1. Зависимости удельной энергии отслаивания  $G$  от величины нагрузки для исходных (1) и облученных  $\gamma$ -квантами дозой 270 кГр (2) пленок фоторезиста ФП9120 толщиной 2,5 мкм

Fig. 1. Dependences of the specific peeling energy  $G$  on the value of the load for the initial (1) and irradiated with  $\gamma$ -quanta with a dose of 270 kGy (2) films of the FP9120 photoresist with a thickness of 2.5  $\mu\text{m}$

В работе также было исследовано влияние  $\gamma$ -облучения на адгезию пленок, предварительно имплантированных  $\text{P}^+$  и  $\text{B}^+$ . В этих образцах эффект снижения удельной энергии отслаивания  $G$  после  $\gamma$ -облучения был существенно выше, чем в неимплантированных пленках (рис. 2а, б). Так, в имплантированных  $\text{P}^+$  пленках ФР величина  $G$  снижалась в 3.5 раза (рис. 2б),

в то время как в неимплантированных образцах  $\Delta G/G = 40\%$  (рис. 2а). Кроме того, облучение  $\gamma$ -квантами практически полностью нивелировало имплантационное увеличение адгезии фоторезистивной пленки к кремнию. Значения удельной энергии отслаивания  $G$  после  $\gamma$ -облучения обоих типов составляли  $\sim 1.8-2.0$  Дж/м<sup>2</sup> (кривые 2 на рис. 2а, б).

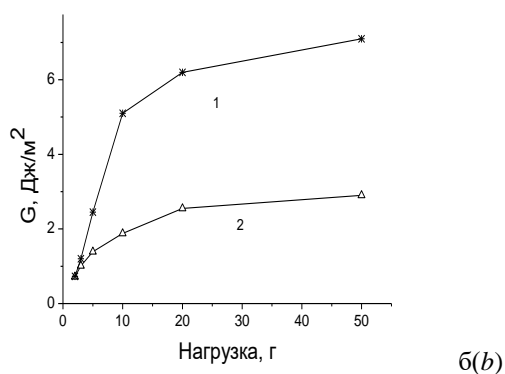
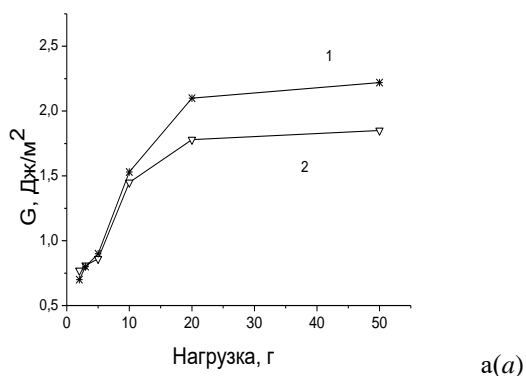


Рис. 2. Зависимости удельной энергии отслаивания  $G$  от величины нагрузки для исходных (а) и имплантированных  $P^+$  (б) пленок ФП9120 толщиной 1,0 мкм. Доза  $\gamma$ -квантов: 1 – 0; 2 – 270 кГр  
Fig. 2. Dependences of the specific peeling energy  $G$  on the value of the load for the initial (a) and implanted  $P^+$  (b) films of the FP9120 with a thickness of 1.0  $\mu\text{m}$ . The dose of  $\gamma$ -quanta: 1 – 0; 2 – 270 kGy

Ранее [6] было показано, что адгезия фоторезистивных пленок к Si обусловлена образованием Si-O-C связей на границе раздела ФР/кремний, наиболее интенсивные колебания которых наблюдаются при  $\sim 1070$ ,  $970$  и  $\sim 780$  см<sup>-1</sup>.  $\gamma$ -облучение приводило к снижению интенсивности указанных колебаний, что свидетельствует о разрыве адгезионных Si-O-C связей при облучении фоторезистивной пленки.

Для объяснения полученных результатов нужно учитывать следующие обстоятельства. Адгезию фоторезиста к Si обуславливают процессы с участием его фоточувствительного компонента - *o*-нафтохинондиазида [6, 7]. Это соединение, химически привитое к фенолформальдегидной смоле, под высокоэнергичным воздействием способно претерпевать деазотирование с образованием высокореакционного кетена [2]. Взаимодействие кетена с гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя Si пластины приводит к формированию адгезионных Si-O-C связей на границе раздела ФР/кремний.

Возможны несколько механизмов снижения адгезии фоторезистивной пленки к кремнию при облучении  $\gamma$ -квантами. Во-первых, непосредственное разрушение связей в Si-O-C группе при высокоэнергетичном воздействии. Кроме того,  $\gamma$ -облучение приводит к разрушению нестабильного кетена, участвующего в образовании адгезионной связи. Это предположение подтверждается данными работы [4], в которой методом измерения спектров нарушенного полного внутреннего отражения обнаружено снижение при  $\gamma$ -облучении интенсивности полос колебаний, обусловленных C=C=O группой кетена. При дозе  $> 50$  кГр указанные полосы исчезают из спектров НПВО. Распад кетена должен снижать адгезионную способность фоторезистивной пленки.

Еще одной причиной снижения адгезии ФР к кремнию является формирование при  $\gamma$ -облучении шивок в объеме пленки. Как известно [8], фенолформальдегидные смолы, являющиеся основой фоторезиста, при электронном и  $\gamma$ -облучении преимущественно сшиваются. В результате этого полимер становится более жестким и теряет свои пластические свойства [3]. При надавливании на радиационно-сшитый полимер нагрузка в основном передается на межфазную границу полимер-кремний, в то время как при индентировании необлученного полимера происходит изменение конформации макромолекул и нагруз-

ка распределяется на больший объем полимера. С другой стороны, при сшивании ФР увеличивается плотность резистивной пленки. Это приводит к формированию упругих напряжений на границе раздела ФР/кремний, ухудшающих ее адгезию к Si подложке.

Следует также учитывать усиление радиационно-индуцированных процессов на неоднородностях и границах раздела. Так при  $\gamma$ -облучении значительная часть энергии ионизирующего излучения конвертируется в низкоэнергетическое возбуждение макромолекул. В том случае, если энергии возбуждения недостаточно для протекания химических реакций, такое низкоэнергетическое возбуждение может передаваться по макромолекулам полимера и накапливается на межфазных границах, на дефектах и включениях в пленке. При этом энергии низкоэнергетического возбуждения достаточно для различных конформационных изменений в структуре фенолформальдегидной смолы. В результате чего под действием  $\gamma$ -излучения может происходить накопление радиационных нарушений вблизи границы раздела ФР/кремний, способствующее снижению адгезии фоторезиста к кремнию.

С другой стороны, необходимо учитывать явление накопления электрического заряда в полимере при воздействии электромагнитного излучения и проникающей радиации. Эмиссия электронов сквозь тонкие диэлектрические пленки хорошо изучена. Для ее инициирования обычно необходимо внешнее воздействие (облучение) [9]. Электроны, выбиваемые при ионизации полимерной пленки, стекают на границы раздела фаз и накапливаются в Si. В это же время в полимере остается катион-радикал, что приводит к возникновению объемного заряда на границе раздела. При этом основное падение напряжения приходится на слой полимера толщиной  $\sim 10$  нм, непосредственно контактирующий с полупроводником. У границы раздела ФР/кремний создается так называемое «греющее» поле с напряжен-

ностью до  $5 \cdot 10^7$  В/см [9]. Это поле может модифицировать структуру полимера вблизи границы раздела ФР/кремний и снижать адгезию фоторезиста к кремнию.

Следует объяснить отличия влияния ионной имплантации (ИИ) и гамма-облучения на адгезионные свойства диазохиноноволачного ФР. Здесь следует обратить внимание на следующее. Во-первых, радиационно-индуцированные процессы, протекающие при ИИ и  $\gamma$ -облучении, имеют существенные отличия. При ИИ радиационно-индуцированные процессы за областью пробега ионов (в частности, у границы раздела ФР/кремний) протекают в основном с участием нестабильного диазохинона и его производных. В отличие от ИИ при  $\gamma$ -облучении имеет место не только модификация нестабильного светочувствительного компонента – диазохинона, но и новолачной смолы, являющейся основным (70-80 %) компонентом ФР, что приводит к сшиванию молекул новолачной смолы, отсутствующему при ИИ.

Второй фактор – температурный. При ИИ образец может нагреваться до  $70$  °С из-за чего диазид разлагается, и протекают реакции с участием его производных. При  $\gamma$ -облучении разогрева не наблюдается, однако, надо учитывать наличие остаточной воды в фоторезистивной пленке, которая может оказывать влияние на радиационно-индуцированные процессы. При ионной имплантации в условиях высокого вакуума остаточная вода удаляется из фоторезистивной пленки и радиационно-индуцированные процессы протекают по-иному.

### Заключение

$\gamma$ -облучение приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания фоторезистивных пленок на кремнии. Это обусловлено тем, что при  $\gamma$ -облучении происходит разрушение сложноэфирных сшивок между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя Si и карбоксильными группами 1-Н-инден-3-

карбоновой кислоты, которые обеспечивают адгезию ФР к кремнию. При объяснении полученных результатов нужно принимать во внимание радиационно-индуцированные процессы вблизи границы раздела ФР/кремний. К снижению адгезии могут приводить накопление электрического заряда в полимере при воздействии облучения и формирование упругих напряжений в резистивной пленке, обусловленное сшиванием новولاка.

### Библиографические ссылки

1. Moreau W.M. Semiconductor Lithography. Principles, Practices, and Materials. Plenum Press. New York, London. 1988.
2. Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S. Ion implantation of positive photoresists. *Russian Microelectronics* 2014; 43(3): 194-200.
3. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Янковский Ю.Н., Бринкевич С.Д. Прочностные свойства структур фоторезист-кремний,  $\gamma$ -облученных и имплантированных ионами В<sup>+</sup> и Р<sup>+</sup> *Вестник Полоцкого государственного университета*. 2016; (12): 30-36.
4. Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Sverdlov R.L. Radiation-Induced Processes in Diazoquinone–Novolac Resist Films under Irradiation with <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -Rays *High Energy Chemistry* 2021; 55 (1): 65–74.
5. Malzbender J., den Toonder J.M.J., Balkenende A.R., de With G. Measuring mechanical properties of coating: a methodology applied to nanoparticle-filled sol-gel coating on glass *Materials Science and Engineering R*. 2002; 36: 47-103.
6. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N. Mechanism of the Adhesive Interaction of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films with Monocrystalline Silicon *Journal of Applied Spectroscopy* 2020; 87(4): 647-651.
7. Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Adhesion of diazoquinone–novolac photoresist films with implanted boron and phosphorus ions to single-crystal silicon *High energy chemistry* 2020; 54(1): 46-50.
8. Livesay W.R., Rubiales A.L., Ross M.F., Woods S.C., Campbell S. Electron beam hardening of photo resist *Proc. SPIE 1925. Advances in Resist Technology and Processing X (15.09.1993)* DOI: 10.1117/12.154778.
9. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Loginov B.A., Bespalov V.A. Emission properties of a silicon-polymer-vacuum planar structure. *Technical Physics* 2009; 54 (5): 719-722.

nology and Processing X (15.09.1993) DOI: 10.1117/12.154778.

9. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Loginov B.A., Bespalov V.A. Emission properties of a silicon-polymer-vacuum planar structure. *Technical Physics* 2009; 54 (5): 719-722.

### References

1. Moreau W. M. Semiconductor Lithography. Principles, Practices, and Materials. Plenum Press. New York, London. 1988.
2. Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S. Ion implantation of positive photoresists. *Russian Microelectronics* 2014; 43(3): 194-200.
3. Vabishchevich S.A., Vabishchevich N.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Jankovskij Ju.N., Brinkevich S.D. Prochnostnye svojstva struktur fotorezist-kremnij,  $\gamma$ -obluchennyh i implantirovannyh ionami В<sup>+</sup> i Р<sup>+</sup> *Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta*. 2016; (12): 30-36. (In Russian).
4. Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Sverdlov R.L. Radiation-Induced Processes in Diazoquinone–Novolac Resist Films under Irradiation with <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -Rays. *High Energy Chemistry* 2021; 55(1): 65–74.
5. Malzbender J., den Toonder J.M.J., Balkenende A.R., de With G. Measuring mechanical properties of coating: a methodology applied to nanoparticle-filled sol-gel coating on glass *Materials Science and Engineering R*. 2002; 36: 47-103.
6. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D. I., Sverdlov R. L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N. Mechanism of the Adhesive Interaction of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films with Monocrystalline Silicon *Journal of Applied Spectroscopy*. 2020; 87(4): 647-651.
7. Vabishchevich S.A., Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Adhesion of diazoquinone–novolac photoresist films with implanted boron and phosphorus ions to single-crystal silicon *High energy chemistry*. 2020; 54(1): 46-50.
8. Livesay W.R., Rubiales A.L., Ross M.F., Woods S.C., Campbell S. Electron beam hardening of photo resist *Proc. SPIE 1925. Advances in Resist Technology and Processing X (15.09.1993)* DOI: 10.1117/12.154778.
9. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Loginov B.A., Bespalov V.A. Emission properties of a silicon-polymer-vacuum planar structure. *Technical Physics* 2009; 54 (5): 719-722.