

УДК 621.315

## ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ P<sup>+</sup> ПОЗИТИВНОМ ФОТОРЕЗИСТЕ

© 2020 г. А. Н. Олешкевич<sup>а, \*</sup>, Н. М. Лапчук<sup>а</sup>, В. Б. Оджаев<sup>а, \*\*</sup>, И. А. Карпович<sup>а</sup>,  
В. С. Просолович<sup>а</sup>, Д. И. Бринкевич<sup>а</sup>, С. Д. Бринкевич<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

\*e-mail: Oleshkevich@bsu.by

\*\*e-mail: Odzaev@bsu.by

Поступила в редакцию 17.05.2019 г.

После доработки 22.05.2019 г.

Принята к публикации 04.06.2019 г.

Методами измерения удельной электропроводности и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы имплантированные ионами бора и фосфора пленки позитивного фоторезиста ФП-9120 толщиной 1.8 мкм, нанесенные на поверхность пластин монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования. Показано, что в результате имплантации ионов P<sup>+</sup> формируется слой с электронной проводимостью порядка 10<sup>-9</sup> Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>. При дозе имплантации фосфора 6 × 10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> в спектре ЭПР наблюдается узкая, изотропная линия с g-фактором 2.00654 и шириной 3.83 Гс, связанная, вероятнее всего, с образованием феноксильных радикалов. При увеличении дозы имплантации до 1.2 × 10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup> в спектре ЭПР регистрируется линия с g-фактором равным 2.00264 и шириной 3.96 Гс, обусловленная неспаренными электронами, делокализованными по π-полисопряженной системе.

**Ключевые слова:** фоторезист, имплантация, электронная проводимость, ЭПР, феноксильные радикалы  
**DOI:** 10.31857/S0544126919060073

### ВВЕДЕНИЕ

Для защиты от внешних воздействий изделий электронной техники, как в дискретном, так и интегральном исполнении широко применяются полимеры. Они, как правило, обладают хорошими изоляционными свойствами, в результате чего при воздействии электромагнитного излучения и проникающей радиации в полимере происходит накопление электрического заряда. При достижении его критической величины возможен электрический пробой, который может приводить к сбою в работе, как отдельных узлов электронных схем, так и изделия в целом [1, 2]. При выборе материалов для компенсации наведенных зарядов нужно учесть, что большинство полимерных материалов (полиимид, политетрафторэтилен, полистирол и т.д.) являются дырочными диэлектриками, а для стока зарядов предпочтительны материалы с электронной проводимостью. В таких материалах существует возможность возникновения инжекционных токов [3], которые позволяют эффективно стекать зарядам из диэлектрика на металлические элементы (выходы).

Ионная имплантация является одним из основных методов формирования приборных структур. Она позволяет создавать как приповерхностные, так и заглубленные слои с различной величиной удельной проводимости [4, 5]. Исходя из того, что в процессе создания изделий электронной техники широко используются полимерные фоторезисты и основным материалом для изготовления полупроводниковых приборов является кремний, то для установления возможности использования метода ионной имплантации для создания слоев с электронной проводимостью были выбраны пленки промышленного фоторезиста ФП-9120, нанесенные методом центрифугирования на пластины кремния. Важно отметить, что данный фоторезист изготавливается на основе фенолформальдегидных смол, обладающих высокой радиационной стойкостью [6].

Целью работы являлось исследование возможности создания ионной имплантацией в диазохинонноволачном фоторезисте ФП-9120 слоя с управляемой величиной электронной проводимости.

Сокращения: электронный парамагнитный резонанс – ЭПР; электропроводящая серебряная паста – ЭСП.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки позитивного фоторезиста ФП-9120, представляющего собой композит из светочувствительного орто-нафтохинондиазида и фенолформальдегидной смолы, толщиной 1.8 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования при частоте вращения центрифуги 2900 об./мин. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). Перед формированием пленки фоторезиста пластины кремния проходили стандартный цикл 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 мин при температуре 88°C. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по 5-ти фиксированным точкам, расположенным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине.

Измерение удельной проводимости пленок проводилось по методу Ван-дер-Пау. Электрические контакты к имплантированной стороне фоторезиста наносились электропроводящей серебряной пастой (ЭСП) на эпоксидной основе. Диаметр контактов не превышал 1 мм. Для удобства измерений в контакты в процессе полимеризации ЭСП вставлялись медные проволочки.

Спектры ЭПР пленок фоторезиста регистрировались на спектрометре “RadioPAN SE/X-2543” с резонатором  $H_{102}$  в X-диапазоне при комнатной температуре. Максимальная мощность СВЧ излучения в резонаторе – 200 мВт. Частота модуляции магнитного поля 10 кГц и амплитуда 0.1 мТл. Для контроля добротности измерительного резонатора, настройки фазы модуляции магнитного поля и калибровки магнитной компоненты СВЧ-излучения использовался кристалл рубина, закрепленный на стенке резонатора. Чувствительность спектрометра составляла  $3 \times 10^{12}$  спин/мТл.

Имплантация ионами фосфора  $P^+$  (энергия  $E = 100$  кэВ) в интервале доз  $D = (6 \times 10^{14} - 1.2 \times 10^{16})$  см<sup>-2</sup> при плотности ионного тока  $j = 4$  мкА/см<sup>2</sup> проводилась в остаточном вакууме не хуже  $10^{-5}$  мм.рт.ст. на ионно-лучевом ускорителе “Везувий-6”. Для качественного сравнения использовалась имплантация ионов бора  $B^+$  (энергия  $E = 60$  кэВ) при аналогичных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После имплантации ионов величина удельной проводимости фоторезистивной пленки увеличивается до значений  $10^{-9}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> и выше, как в

случае фосфора, так и бора. Ее увеличение почти на порядок наблюдается уже при начальной дозе  $6 \times 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Эти экспериментальные данные демонстрируют возможность, в соответствии с концепцией “нанопроводимости диэлектриков” [2], создания многослойных покрытий с управляемой величиной электропроводности слоев при соответствующем выборе режимов имплантации или использовании сфокусированных ионных пучков для формирования проводящих каналов с целью релаксации статических электрических зарядов.

На спектрах ЭПР исходной необлученной пленки фоторезиста (рис. 1), как и при имплантации ионами  $P^+$  и  $B^+$  в интервале доз  $D = (6 \times 10^{14} - 1.2 \times 10^{15})$  см<sup>-2</sup>, линии поглощения не наблюдались.

При увеличении дозы имплантации ионов фосфора до  $6 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup> в спектре ЭПР (рис. 2) появляется узкая изотропная линия с  $g$ -фактором 2.00654 и шириной 3.83 Гс. Регистрируемая линия симметричная, параметр асимметрии линии ЭПР  $a/v = 1$ , где  $a$  и  $v$  – амплитуды соответственно низкополевой и высокополевой частей спектра первой производной линии поглощения. Природа регистрируемой линии ЭПР обусловлена, согласно [7], парамагнитными центрами типа Si–O–C, которые могут формироваться на границе раздела фоторезист–подложка.

При дозе имплантации  $1.2 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> в спектре ЭПР (рис. 3) появляется линия с шириной 3.96 Гс и  $g$ -фактором равным 2.00264, величина которого близка к  $g$ -фактору свободного электрона. Наиболее вероятно, что данный парамагнитный центр обусловлен неспаренными электронами, делокализованными по  $\pi$ -полиспряженной системе. Значение  $g = 2.0026$  близко к 2.0027, которое характерно для парамагнитных центров, регистрируемых в каменных углях и облученных нейтронами алмазах, и соответствует оборванным связям углерода [8].

Для объяснения полученных экспериментальных данных необходимо учесть, что ионное облучение стимулирует сложный комплекс физических и химических процессов, оказывающих заметное влияние на структуру и состав полимеров. Для легких ионов (в частности,  $B^+$ ) основным механизмом торможения ионов в мишени является взаимодействие со связанными электронами мишени – электронное торможение [4]. Соударения с ядрами (ядерное торможение) вносит существенный вклад только при низких энергиях – в конце пробега ионов – и приводит к смещению атомов, образованию нарушенных областей и в дальнейшем, при больших дозах, – к образованию аморфизированного углеродного слоя. При электронном торможении наблюдается возбуждение и ионизация молекул мишени, что в дальнейшем приводит к разрыву химических связей и образованию

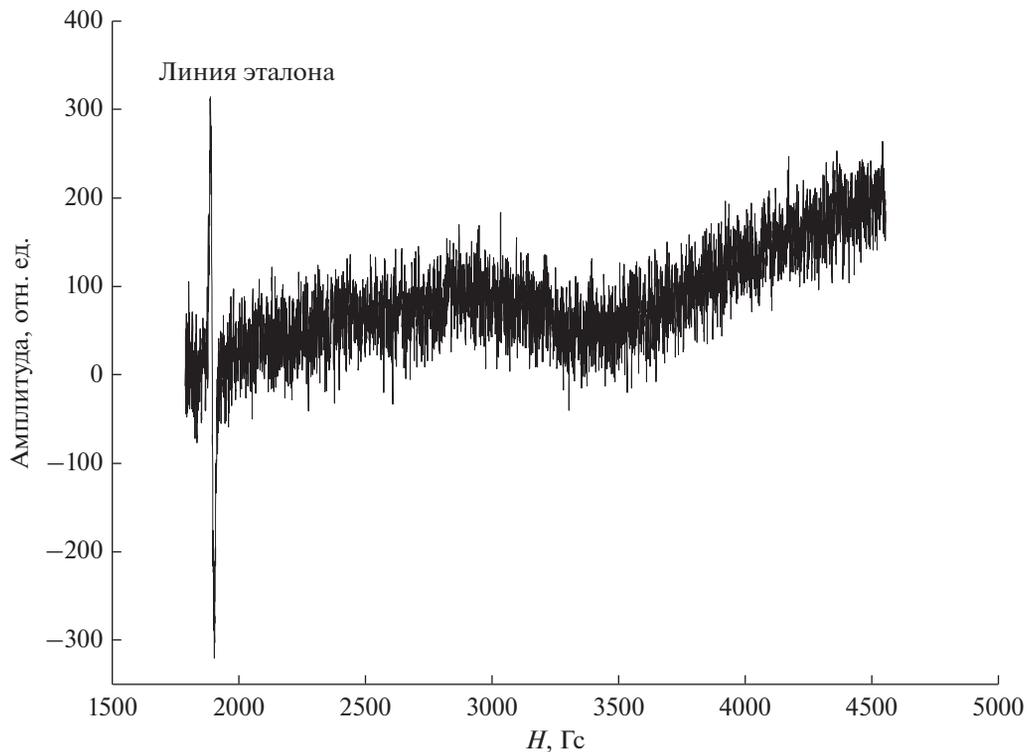


Рис. 1. Спектр ЭПР исходной пленки фоторезиста.

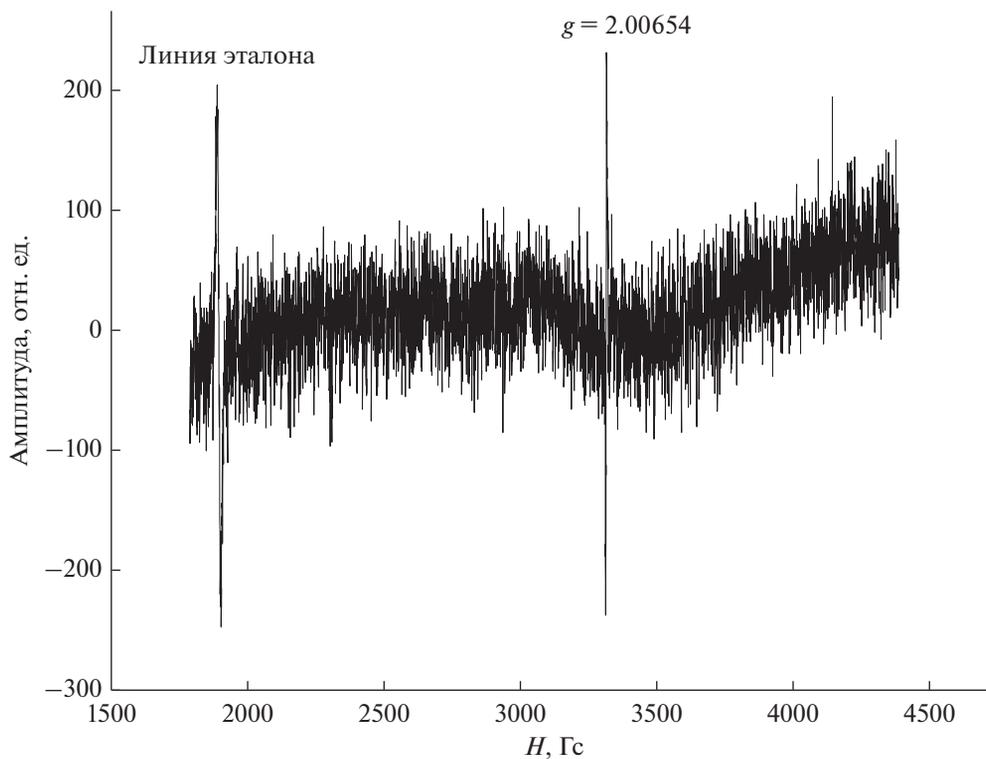
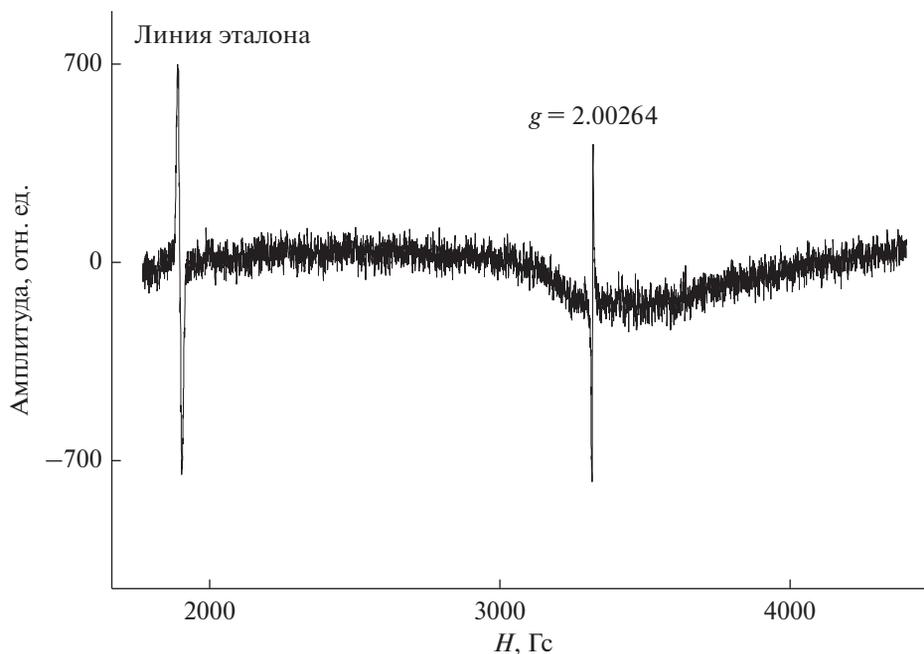


Рис. 2. Спектр ЭПР пленки фоторезиста, облученной ионами фосфора с энергией 100 кэВ при дозе имплантации  $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .



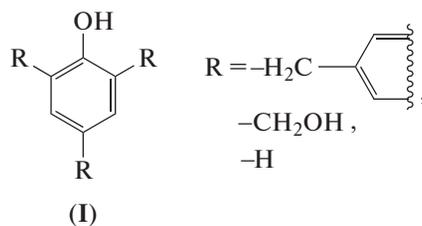
**Рис. 3.** Спектр ЭПР пленки фоторезиста, облученной ионами фосфора с энергией 100 кэВ при дозе имплантации  $1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

радикалов, положительно заряженных ионов и электронов. В твердых полимерах вклад первичной ионизации молекул доминирует — на него приходится свыше половины энергии, потерянной при электронном торможении (по некоторым данным до 80%) [9]. Электроны достаточно подвижны, они могут перемещаться на расстояния порядка 100 нм, возбуждая при этом атомы мишени и образуя латентные треки [4, 9].

Фенолформальдегидные смолы, входящие в состав фоторезиста, являются одними из старейших представителей сетчатых полимеров, однако единого мнения о химическом строении сетки, об-

разованной этими смолами, не существует. По-видимому, это связано с тем обстоятельством, что, в зависимости от хода реакции отверждения, в зависимости от хода реакции отверждения, структура сетки может быть различной [10].

Фенолформальдегидные смолы представляют собой полимеры, образовавшиеся при конденсации (реакции с отщеплением воды) фенола и формальдегида, иногда в присутствии специальных добавок. Поэтому степень замещения ароматических колец фенола в полимере непостоянна и может быть представлена следующим образом:



Соответственно структура сетки, как и средняя молекулярная масса полимера, может сильно изменяться в зависимости от соотношения количеств фенола и формальдегида, использовавшихся для конденсации, а также условий отверждения смолы (температура, время, механическое воздействие).

Фенолформальдегидные смолы, являющиеся основой фоторезиста ФП-9120, как и все полимеры с ароматическими кольцами, являются радиацион-

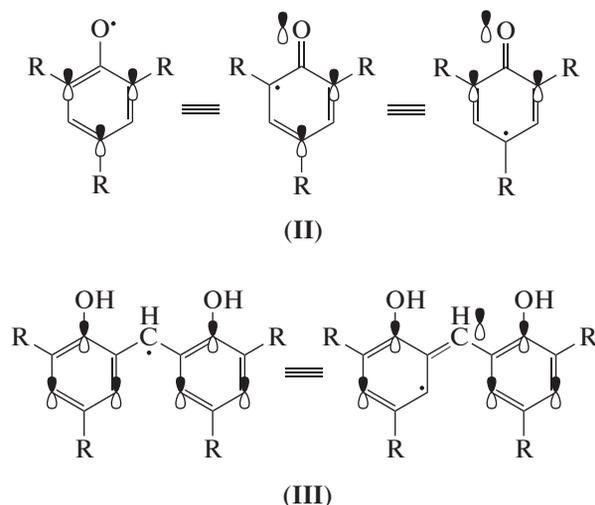
но-стойкими по сравнению с алифатическими (например, полиэтиленом или полипропиленом) полимерами, что обусловлено особенностями их радиационно-химических превращений.

В условиях имплантации фоторезиста ионами  $\text{V}^+$  и  $\text{P}^+$  происходит образование ионов и свободных радикалов вдоль треков заряженных частиц. Вследствие совокупности ион-молекулярных и радикал-молекулярных реакций в фенолформальдегидных

смолах будут образовываться в основном термодинамически устойчивые радикалы фенольного (II) и метиленового (III) типов. Однако через несколько суток после облучения ни в образцах имплантированных  $V^+$ , ни  $P^+$ , нам не удалось зафиксировать эти радикалы методом ЭПР при дозах до  $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Вероятно, эти интермедиаты достаточно быстро исчезают в бирадикальных реакциях, преимущественно с образованием новых химических связей.

Радикалы типов (II) и (III) относительно стабильны из-за делокализации электронной плот-

ности по ароматической системе. Реакции деградации для них не свойственны, существенную роль играют разнообразные реакции рекомбинации, приводящие к образованию новых С–С и С–О химических связей. Кроме того, эти радикалы могут эффективно взаимодействовать с кетеном, образующимся при облучении орто-нафтохинондиазида, входящего в состав позитивного фоторезиста ФП-9120 [5]. Это обуславливает упрочнение полимера по мере облучения, а также его высокую радиационную стойкость.

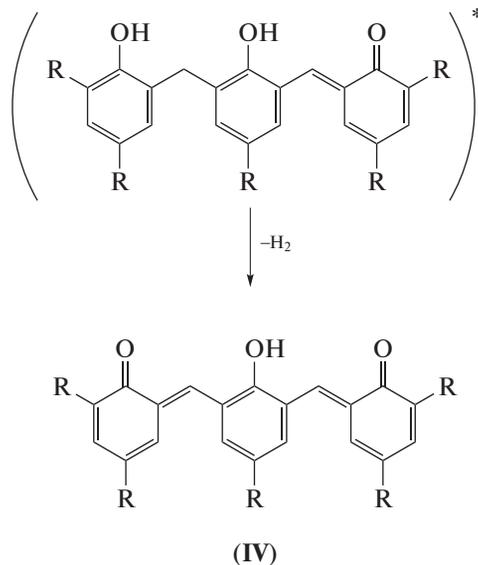


По мере увеличения дозы имплантации ионов  $P^+$ , свыше  $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , в фенолформальдегидном фоторезисте образуются стабильные радикалы, которые можно зарегистрировать методом ЭПР. Это указывает на образование новых типов свободных радикалов в полимере, обладающих исключительно высокой термодинамической стабильностью и устойчивостью по отношению к бирадикальным реакциям, в которых “гибнут” парамагнитные частицы в органических веществах.

Вследствие электронного торможения бомбардирующих ионов и под действием вторичных заряженных частиц происходит ионизация и возбуждение макромолекул фенолформальдегидной смолы. В последующих реакциях нейтрализации разноименно заряженных ионов и рекомбинации радикалов будут образовываться вторично возбужденные макромолекулы. Относительно высокая устойчивость полимеров, содержащих ароматические кольца, по отношению к ионизирующим излучениям связана с тем, что возбужденные состояния их макромолекул относительно стабильны, реже распадаются с образованием радикалов и чаще переходят

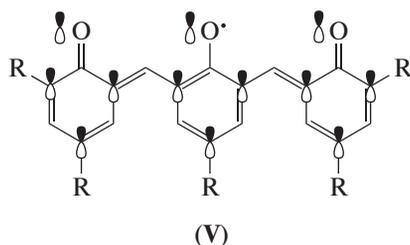
в основное состояние посредством испускания кванта электромагнитного излучения.

Одним из типов реакций возбужденных макромолекул фенолформальдегидной смолы является распад с элиминированием молекул водорода (дегидрирование), воды (дегидратация) или низкомолекулярных соединений углерода (декарбонизация). Поскольку облучение ионами фосфора происходит в условиях высокого вакуума ( $10^{-5}$  мм. рт. ст.), молекулярному распаду способствует энтропийный фактор. В результате удаления низкомолекулярных соединений из фенолформальдегидной смолы в ней должно значительно увеличиваться содержание хиноидных структур типа (IV). Возможность делокализации (распределения) энергии возбуждения по системе сопряженных кратных связей предопределяет устойчивость хиноидных структур в условиях облучения. Необходимо также отметить, что в фенолформальдегидной смоле фрагменты аналогичные (IV) могут образовываться не только при молекулярном распаде возбужденных состояний, но и при диспропорционировании радикалов типа (II) и (III).



Хиноидные структуры типа (IV) отличаются от исходного полимера системой кратных сопряженных связей, но при этом сохраняют часть фенольных ароматических фрагментов. Поэтому при взаимодействии с углерод-центрированными радикалами, например, метиленового типа (III), фенольные

фрагменты могут окисляться до соответствующих феноксильных радикалов (V). Отличительной особенностью таких радикалов будет очень высокая степень делокализации спиновой плотности по хиноидной системе и, следовательно, значительное увеличение времени жизни парамагнитных центров.



По нашему мнению, обнаруженная в спектрах ЭПР узкая изотропная линия с  $g = 2.00654$  (рис. 2) в фенолформальдегидной смоле может быть обусловлена именно феноксильными радикалами с высокой степенью делокализации, такими как (V).

Можно заметить, что неспаренный электрон в феноксильном радикале (V) делокализуется в том числе и на атомах кислорода. Поэтому на границе раздела фоторезист–подложка существует возможность его рекомбинации с образованием новых связей типа Si–O–C, в результате чего происходит дополнительная прививка фоторезиста на поверхность кремния. Возможность реакций такого рода косвенно подтверждается проведенными нами измерениями микротвердости [11]. Так при имплантации структур фоторезист-кремний ионами  $P^+$ , наблюдалось упрочнение полимерной пленки вблизи границы раздела фотополимер-кремний, как и при имплантации ионами  $B^+$ .

Дальнейшее увеличение дозы имплантации ионов  $P^+$  до  $1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к увеличению процента карбонизации фенолформальдегидного фоторезиста за счет элиминирования низкомолекулярных летучих веществ и образования новых кратных связей. В подвергшихся радиационному воздействию областях полимера количество хиноидных групп будет значительно превышать количество фенольных фрагментов. В области термализации ионов  $P^+$  и, в меньшей степени – вдоль треков, возможно даже образование аморфизированного углерода вследствие интенсивных процессов деструкции. Об этом свидетельствует появление линии с  $g = 2.00264$  в спектре ЭПР при вышеуказанной дозе (рис. 3).

Особенностью всех хиноидных структур являются электронно-акцепторные свойства. Образующиеся при ионизации макромолекул фенолформальдегидного фоторезиста электроны будут после термализации захватываться с образовани-

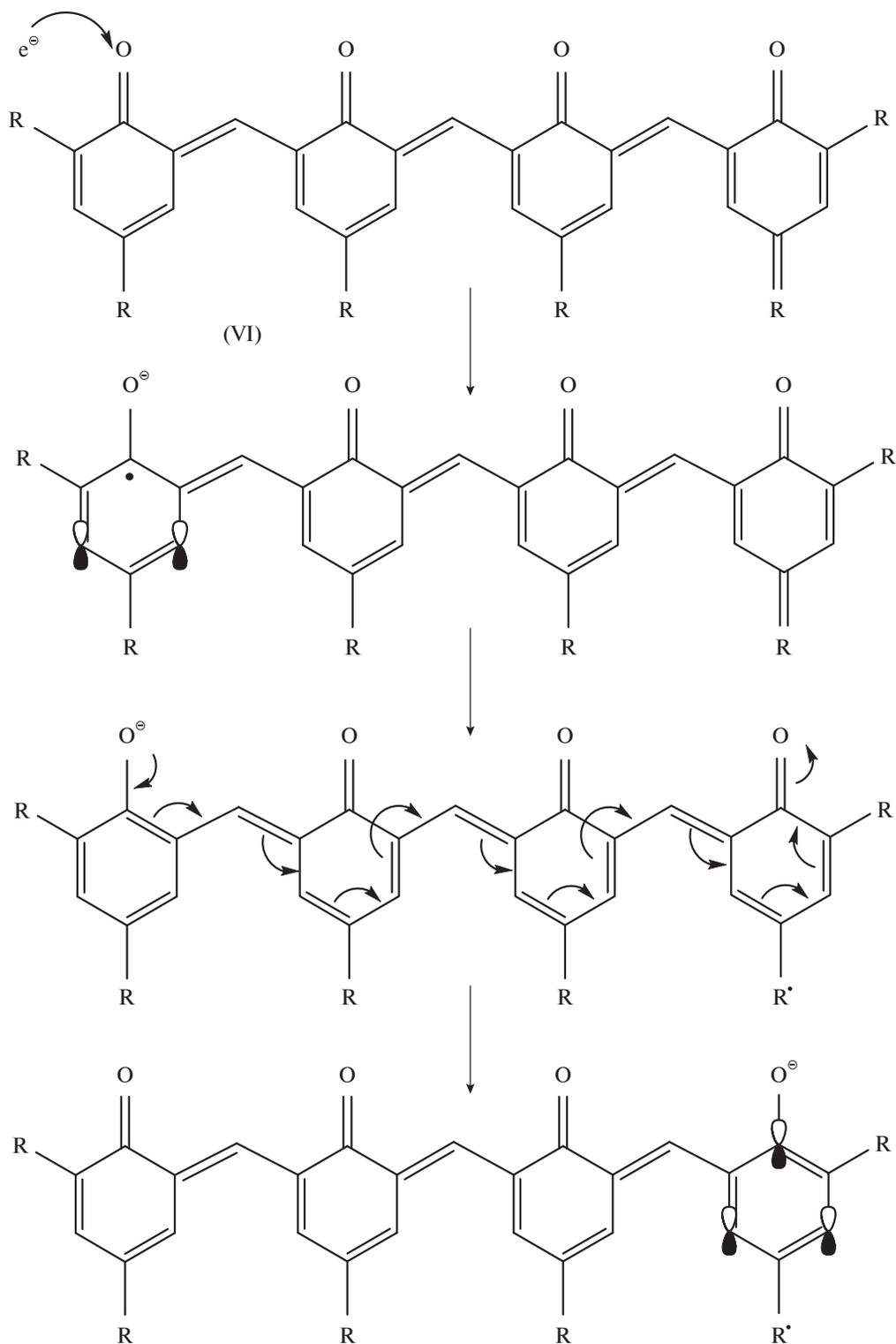


Рис. 4. Предполагаемый механизм переноса заряда по системе сопряженных связей хиноидных структур фоторезиста.

ем семихиноидного анион-радикала. В случае, если хиноидная структура имеет мощную систему сопряженных углерод-углеродных связей, образующийся семихиноидный анион-радикал оказывается настолько делокализованным, что его

можно зарегистрировать и спустя недели после облучения фоторезиста. Кроме того, перенос заряда по системе сопряженных кратных связей обуславливает электронный тип проводимости облученного фоторезиста (рис. 4):

Таким образом, образование стабильных радикалов, регистрируемых методом ЭПР после имплантации  $P^+$  позитивного фенолформальдегидного фоторезиста, а также возникновение у него электронной проводимости обусловлены преимущественно его карбонизацией и образованием мощной системы сопряженных кратных связей в макромолекуле.

В имплантированных бором образцах фоторезиста нам не удалось обнаружить стабильных радикалов методом ЭПР при идентичных с фосфором дозах имплантации. Обнаруженные отличия в свойствах облученного полимера связаны с тем, что при имплантации  $B^+$  вклад ядерного торможения мал – не превышает 10–15% от электронного торможения. Это существенно ниже, чем при имплантации фосфора, при которой потери на ядерное (~40%) и электронное (~60%) торможение сопоставимы. Кроме того, линейная передача энергии – потери энергии излучения на единицу длины пути в образце – при имплантации ионами бора будет значительно меньше. Следовательно, при имплантации  $B^+$  энергия ионизирующего излучения будет распределяться по большему объему полимера, в результате чего степень радиолитических превращений фенолформальдегидной смолы в области пробега ионов будет значительно ниже. Можно ожидать, что линии с  $g$ -фактором равным 2.00264 и шириной 3.96 Гс в ЭПР спектре, характерные для высоко карбонизированного полимера, начнут проявляться при значительном увеличении дозы имплантации ионов  $B^+$  в фенолформальдегидную смолу.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования удельной электропроводности и парамагнетизма имплантированных ионами бора и фосфора пленок позитивного фоторезиста ФП-9120 толщиной 1.8 мкм, нанесенных на поверхность пластин монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования, показано, что в результате имплантации ионов  $P^+$  возможно формирование слоя с управляемой величиной электронной проводимости, удовлетворяющей концепции “нанопроводимости диэлектриков” [2]. Данный эффект может быть использован для стока электрических зарядов при наведенной электризации полимерной пленки. При дозе имплантации фосфора  $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в спектре ЭПР наблюдается узкая, изотропная линия с  $g$ -фактором 2.00654 и шириной 3.83 Гс, связанная, вероятнее всего, с образованием радикалов феноксильного типа. При увеличении дозы имплантации до  $1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  в спектре ЭПР регистрируется линия с  $g$ -фактором равным

2.00264 и шириной 3.96 Гс, обусловленная неспаренными электронами, делокализованными по  $\pi$ -полисопряженной системе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рау Э.И., Евстафьева Е.Н., Зайцев С.И., Князев М.А., Свинцов А.А., Татаринцев А.А.* Комплексные исследования эффектов зарядки полимерного резиста (ПММА) при электронной литографии // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 2. С. 116–126.
2. *Абрамешин А.Е.* Развитие концепции нанопроводимости диэлектриков в отечественной космической технике // Технологии электронной совместимости. 2012. № 3. С. 29–30.
3. *Доронин А.Н., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожиданов Е.Д.* Проводимость внешних диэлектрических покрытий космических аппаратов при воздействии космических ионизирующих излучений // Перспективные материалы. 2001. № 2. С. 15–22.
4. *Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В.* Ионная имплантация полимеров // Мн.: Белгосуниверситет, 1998. 197 с.
5. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаев В.Б., Просолович В.С.* Ионная имплантация позитивных фоторезистов // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 3. С. 193–199. (Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Vabishchevich N.V., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S. Ion implantation of positive photoresists // Russian Microelectronics. 2014. V. 43. № 3. P. 194–200.)
6. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 246 с. (Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilisation. Cambridge University Press, 1985.)
7. *Вейнгер А.И., Забродский А.Г., Тиснек Т.В., Мохов Е.Н.* Особенности электронного парамагнитного резонанса в 4Н-SiC в области фазового перехода изолятор-металл. II. Анализ ширины и формы линий // Физика и техника полупроводников. 2004 Т. 38. № 7. С. 816–821. (Veinger A.I., Zabrodskii A.G., Tisnek T.V., Mokhov E.N. Peculiarities of the electron spin resonance in an n-type 4H-SiC:N in the insulator-metal transition region. II. The width and form line analysis // Semiconductors. 2004. V. 38. № 7. P. 782–787.)
8. *von Bardeleben H.J., Cantin J.L., Zaellama K., Zb A.* Spin and microstructure of the amorphous carbon // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. P. 124–129.
9. Экспериментальные методы химии высоких энергий / Ред. Мельников М.Я. М.: МГУ, 2009. 169 с.
10. *Аскадский А.А., Кондрашенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
11. *Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Янковский Ю.Н.* Прочностные свойства структур фоторезист ФП-9120-кремний // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика. 2014. № 2. С. 69–73.