

СПЕКТРЫ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК НЕГАТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА NFR 016 D4

Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, В. В. Колос², О. А. Зубова²

¹) *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Prosolovich@bsu.by*

²) *ОАО «Интеграл» - управляющая компания холдинга «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь*

Исследованы спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок негативного новолачного фоторезиста NFR 016 D4 нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования. При волновых числах ниже 1600 см^{-1} наблюдалось возрастание фонового поглощения структур фоторезист/Si, обусловленное проникновением зондирующего поля в кремниевую подложку и процессами рассеяния/отражения на границе раздела фоторезист/Si. Наиболее интенсивной является полоса при 812 см^{-1} , обусловленная внеплоскостными колебаниями C-H связей паразамещенного кольца. Установлена асимметричность силового поля ароматического кольца в фоторезистивной пленке. Показано, что концентрация OH-групп возрастает по мере приближения к границе раздела ФР/Si. При увеличении толщины пленки фоторезиста NFR 016 D4 наблюдалось перераспределение интенсивностей полос, обусловленных валентными колебаниями ароматического кольца. Проведено сравнение спектров нарушенного полного внутреннего отражения новолачных фоторезистов ФП9120 и NFR 016 D4.

Ключевые слова: негативный новолачный фоторезист; нарушенное полное внутреннее отражение; позитивный фоторезист; колебания углеродного скелета ароматического кольца.

ATTENUATED TOTAL REFLECTION SPECTRA OF NFR 016 D4 NEGATIVE PHOTORESIST FILMS

D. I. Brinkevich¹, V. S. Prosolovich¹, V. V. Kolos², O. A. Zubova²

¹) *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus*

²) *JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» holding managing company, 121A Kazintsya st., 220108 Minsk, Belarus*

Corresponding author: V. S. Prosolovich (prosolovich@bsu.by)

The spectra of the attenuated total reflection (ATR) of films of negative novolach photoresist NFR 016 D4 deposited on single-crystal silicon wafers by centrifugation have been studied. At wave numbers below 1600 cm^{-1} , an increase in the background absorption of photoresist/Si structures was observed due to the penetration of the probing field into the silicon substrate and scattering/reflection processes at the photoresist/Si interface. The band at 812 cm^{-1} is the most intense, due to out-of-plane oscillations of the C-H bonds of the parasubstituted ring. The asymmetry of the aromatic ring force field in a photoresistive film has been established. It is shown that the concentration of OH groups increases as it approaches the FR/Si interface. With an increase in the thickness of the NFR 016 D4 photore-

sist film, a redistribution of the band intensities due to valence vibrations of the aromatic ring was observed. A comparison of the ATR spectra of novolach photoresists FP9120 and NFR 016 D4 was carried.

Key words: negative photoresist; attenuated total reflection; positive photoresist; vibrations of the carbon skeleton of the aromatic ring.

ВВЕДЕНИЕ

Фоторезисты (ФР) серии NFR (производитель JSR, Токио, Япония) являются химически усиленными негативными резистами на основе новолачной смолы. Они применяются в процессах взрывной (lift off-технология) литографии, поскольку способны обеспечивать изображения с отрицательным наклоном боковых стенок резиста. ФР этой серии оптимизированы для экспонирования *I*-линией. Взрывная литография широко применяется при формировании металлических токопроводящих дорожек на полупроводниковых подложках, где использование химического или плазменного травления является нежелательным или несовместимым с технологией или материалами (например, арсенидом галлия).

Целью настоящей работы являлось исследование спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленок фоторезиста NFR 016 D4, нанесенных на пластины монокристаллического кремния методом центрифугирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки негативного фоторезиста NFR 016 D4 толщиной 3,5 и 5,2 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования. В качестве подложек использовались пластины (диаметром 100 мм) монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111). После формирования пленки фоторезиста (ФР) на рабочей стороне пластины проводилась её сушка при температуре 90 °С. Толщина пленок ФР контролировалась с помощью конфокального микроскопа MicroProof 200 по 5 фиксированным точкам, расположенным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине. Спектры НПВО структур фоторезист-кремний в диапазоне $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH). Разрешение составляло 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры НПВО пленок негативного новолачного фоторезиста марки NFR 016 D4 разной толщины представлены на рис. 1. Экспериментальные значения частот полос ИК-поглощения функциональных групп NFR 016 D4 и особенности их поведения при увеличении толщины пленки приведены в таблице.

Наиболее интенсивной в спектре НПВО негативного новолачного ФР NFR 016 D4 является полоса с максимумом при 812 см^{-1} , обусловленная внеплоскостными колебаниями C-H связей паразамещенного кольца [2]. С другой стороны, полоса 774 см^{-1} , связанная с такими же колебаниями ортозамещенного кольца, едва заметна на фоне шумов, что отличает спектры НПВО негативного новолачного фоторезиста NFR 016 D4 от аналогичных спектров позитивного новолачного фоторезиста ФП9120 (рис. 2). В позитивном ФР интенсивности полос орто- и паразамещенного кольца сравнимы. Кроме того, в отличие от позитивного фоторезиста ФП9120 в спектре негативного фоторезиста NFR 016 D4 отсутствуют полосы, обусловленные

валентными колебаниями CH_3 -группы. Это указывает на отсутствие в NFR 016 D4 метильных групп в качестве заместителей. С другой стороны, полоса 2920 см^{-1} , обусловленная асимметричными валентными колебаниями мостиковых CH_2 -групп, в NFR 016 D4 более интенсивна, чем в ФП9120. В NFR 016 D4 кроме того наблюдались интенсивные полосы в диапазоне $\nu = 890\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$, которые слабо выражены в спектрах позитивного ФР.

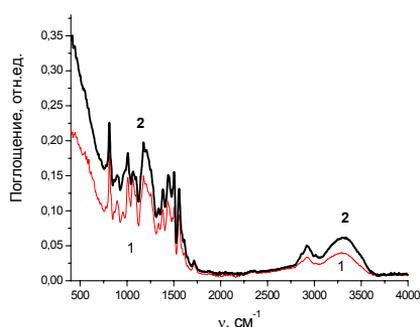


Рисунок 1. Спектры НПВО пленок фоторезиста NFR 016 D4 толщиной 5,2 (1) и 3,5 мкм (2)

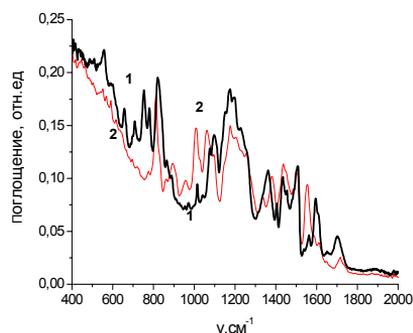


Рисунок 2. Спектры НПВО пленок фоторезистов NFR 016 D4 (1) и ФП9120 (2) толщиной 5 мкм

Следует обратить внимание на различие спектров НПВО фоторезистов ФП9120 и NFR 016 D4 в области пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца – полосы 1556 и 1607 см^{-1} (рис. 2). В негативном фоторезисте NFR 016 D4 доминирует полоса 1556 см^{-1} , а 1607 см^{-1} едва заметна на фоне шумов. Такое соотношение полос имеет место при резко асимметричном силовом поле ароматического кольца. В спектрах ФП9120 наблюдается противоположная картина – интенсивность полосы 1607 см^{-1} существенно выше интенсивности 1556 см^{-1} , т.е. силовое поле в ароматическом кольце позитивного фоторезиста симметрично.

При волновых числах ниже 1600 см^{-1} наблюдается возрастание фонового поглощения структур ФР/Si, которое более выражено в тонкой пленке. В спектрах НПВО пленок ФР, отделенных от кремния, существенного роста фонового поглощения не наблюдалось. Этот эффект обусловлен проникновением зондирующего поля в кремниевую подложку и рассеянием/отражением на границе раздела ФР/Si. Как известно [3], при измерении НПВО эффективная глубина проникновения зондирующего излучения в фоторезистивную пленку ($d_{\text{эф}}$) составляет порядка половины длины волны λ . При волновых числах $\nu < 1600 \text{ см}^{-1}$ $d_{\text{эф}}$ становится сравнимой с толщиной тонкой пленки, зондирующее излучение достигает границы раздела ФР/Si и частично проникает в подложку. В этом случае необходимо учитывать поглощение в кремниевой подложке и эффекты на границе раздела.

В спектрах фоторезиста NFR 016 D4 интенсивность полос в диапазоне $\nu = 2800\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$, обусловленных связанными валентными колебаниями групп OH и CH_2 , снижалась при увеличении толщины пленки (рис. 1). Это свидетельствует о том, что концентрация OH-групп по толщине пленки фоторезиста неоднородна и возрастает по мере приближения к границе раздела ФР/Si. В позитивном фоторезисте ФП9120 такого эффекта не наблюдалось [8].

**Экспериментальные значения частот ИК-поглощения функциональных групп
в негативном фоторезисте NFR 016 D4**

Энергетическое положение	Интенсивность	Функциональная группа, тип колебаний	Примечание		
551 см ⁻¹ 569 см ⁻¹ 591 см ⁻¹ 615 см ⁻¹	Очень слабые	Нет данных	Проявляются только в толстых пленках		
774 см ⁻¹	слабая	Внеплоскостные колебания С-Н связей орто- и пара-замещенного кольца [4]			
812 см ⁻¹	сильная				
862 см ⁻¹	слабая				
895 см ⁻¹	средняя	Нет данных	Широкая, усиливается при увеличении толщины слоя		
958 см ⁻¹	слабая	Нет данных	Усиливается при увеличении толщины слоя		
1009 см ⁻¹	сильная	Колебания С-С связей [2]			
1064 см ⁻¹	сильная	Нет данных	Интенсивность растет ~ в 2 раза при увеличении толщины слоя		
1097 см ⁻¹	слабая	валентные колебания Si-O связей в кремнии [5]			
1176 см ⁻¹ 1204 см ⁻¹ 1256 см ⁻¹	сильная	валентные колебания С-О и Si-O связей в кислородных преципитатах в кремнии [5]	Широкая полоса с тремя максимумами		
1338 см ⁻¹				слабая	Нет данных
1381 см ⁻¹				средняя	Деформационные плоскостные колебания ОН связей [6]
1436 см ⁻¹	средняя	валентные колебания ароматического кольца, связанные с мостиком [6]			
1503 см ⁻¹	сильная	валентные колебания ароматического кольца [6]			
1556 см ⁻¹ 1607 см ⁻¹	сильная слабая	Пулсационные колебания углеродного скелета ароматического кольца [7]			
1717 см ⁻¹	слабая		С=О валентные колебания в сложных ароматических эфирах [7, 8]		
~2875 см ⁻¹	слабая	симметричные валентные колебания СН ₂ -групп [7,9]			
2920 см ⁻¹	средняя	асимметричные валентные колебания СН ₂ -групп [7,9]	2 максимума		
~3012 см ⁻¹	слабая	валентные колебания СН групп [1]			
3291 см ⁻¹	средняя	О-Н валентные колебания, водородная связь [1]	Широкая, в тонком ФР интенсивность выше ~ в 2 раза		

При увеличении толщины пленки фоторезиста NFR 016 D4 наблюдалось перераспределение интенсивностей ряда полос. Так в толстой пленке интенсивность полосы 1439 см^{-1} выше интенсивности полосы 1503 см^{-1} , а в тонкой пленке имело место обратное соотношение (рис. 1). Отметим, что полоса 1503 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями ароматического кольца, а 1439 см^{-1} – с такими же колебаниями, связанными с CH_2 мостиком между ароматическими кольцами [2]. Это позволяет заключить, что с увеличением толщины пленки возрастает количество ароматических колец в молекулах новолачной смолы. При увеличении толщины фоторезистивной пленки NFR 016 D4 наблюдалось смещение максимума полосы 1439 см^{-1} в низкоэнергетичную область на 4 см^{-1} . Причина этого до конца не ясна и может быть связана с принципиально разными процессами. Во-первых, уменьшение частоты колебаний может быть обусловлено изменением угла мостиковой $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ связи между фенольными фрагментами, обусловленным деформацией пленки в процессе роста [10]. Изменение частоты колебаний $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ мостиковой группы может быть обусловлено и химической модификацией ее структуры. Например, в работе [11] авторы отмечали возможность сшивания новолачной смолы по $-\text{CH}_2-$ фрагментам.

Наиболее сильно при увеличении толщины пленки растет интенсивность полосы с максимумом при 1064 см^{-1} . В толстой пленке эта полоса сравнивается по интенсивности с полосой при 1009 см^{-1} , обусловленной колебаниями $\text{C}-\text{C}$ связей. Также существенно возросла интенсивность полос с максимумами при 895 и 958 см^{-1} . К сожалению, природа этих полос окончательно не установлена, что не позволяет провести полноценный анализ их поведения. Интенсивность остальных полос поглощения при увеличении толщины пленки практически не изменялась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при волновых числах ниже 1600 см^{-1} наблюдается возрастание фонового поглощения структур фоторезист/Si, обусловленное проникновением зондирующего поля в кремниевую подложку и процессами рассеяния/отражения на границе раздела фоторезист/Si. Наиболее интенсивной является полоса при 812 см^{-1} , обусловленная внеплоскостными колебаниями $\text{C}-\text{H}$ связей паразамещенного кольца. Установлена асимметричность силового поля ароматического кольца в фоторезистивной пленке. Показано, что концентрация OH групп возрастает по мере приближения к границе раздела ФР/Si. При увеличении толщины пленки фоторезиста NFR 016 D4 наблюдалось перераспределение интенсивностей полос, обусловленных валентными колебаниями ароматического кольца и смещение максимума полосы 1439 см^{-1} , связанной с CH_2 мостиком, в низкоэнергетичную область на 4 см^{-1} , что может быть обусловлено сшиванием молекул новолачной смолы по CH_2 мостику.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Processes Induced in DLC/Polyimide Structures by Irradiation with $60\text{Co } \gamma$ -Rays / A. A. Kharchenko [et al.] // High Energy Chemistry. – 2022. – V. 56, № 5. – P. 354–362.
2. Modification of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films beyond the Region of Implantation of B^+ Ions / S. D. Brinkevich [et al.] // High energy chemistry. – 2020. – V.54, № 5. – P.342–351.
3. Brinkevich, S. D. Modification of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films by the Implantation of Antimony Ions / S. D. Brinkevich, D. I. Brinkevich, V. S. Prosolovich // Russian Microelectronics. – 2021. – V.50, №.1 – P. 33–38.
4. Poljansek, I. Characterization of Phenol–Urea–Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy / I. Poljansek, U. Sebenik, M. Krajnc // Journal of Applied Polymer Science. – 2006 – V. 99, – P. 2016–2028.

5. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения азотированных структур SiO₂/Si / В. Б. Оджаяев [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 4. – С. 498–504.
6. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М: Мир, Бином; 2006. – 438 с.
7. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. / Б. Н. Тарасевич, – М: МГУ; 2012, – 54 с.
8. Brinkevich, S. D. Radiation-Induced Processes in Diazoquinone–Novolac Resist Films under Irradiation with ⁶⁰Co γ-Rays / S. D. Brinkevich [et al.] // High Energy Chemistry. – 2021. – V. 55, №. 1 – P. 65–74.
9. Спектры НПВО имплантированных ионами бора пленок диазохинонноволочного фоторезиста на кремнии / В. С. Просолович, Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, Е. В. Гринюк, Ю. Н. Янковский // «Взаимодействие излучений с твердым телом». Материалы 13 межд. конф. Минск. 30.09-3.10.2019. – Мн., Изд. Центр БГУ, 2019. – С.169–171.
10. Brinkevich, S. D. Modification of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films by the Implantation of Antimony Ions / S. D. Brinkevich, D. I. Brinkevich, V. S. Prosolovich // Russian Microelectronics. – 2021. – V. 50, N.1 – P. 33–38.
11. DNQ-novolac photoresist revisited: 1H and 13C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism / Debmalaya Roy [et al.] // Magnetic resonance in chemistry. – 2003. – V. 41. – P. 84–90.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИИ

**Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, Ю. Н. Янковский¹, В. Ф. Колос²,
О. А. Зубова², С. А. Вабищевич³, Н. В. Вабищевич³**

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Prosolovich@bsu.by*

²⁾ *ОАО «Интеграл» - управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Беларусь*

³⁾ *Полоцкий государственный университет, ул.Блохина, 29, 211440, Новополоцк, Беларусь,
e-mail: vabser@tut.by*

Исследованы оптические и прочностные свойства пленок полиимида PI-2610, нанесенных на поверхность пластин монокристаллического кремни методом центрифугирования. Установлено, что они ведут себя как упругопластические материалы. Микротвердость пленки, измеренная при нагрузке 2 г, составляла ~ 0,5 ГПа. В спектре нарушенного полного внутреннего отражения полиимида PI-2610 присутствуют полосы колебаний 5-членного кольца и валентных колебаний групп C-N_{st} и CO-C_{st}. Наиболее интенсивной полосой в спектре нарушенного полного внутреннего отражения является полоса деформационных колебаний C-H с максимумом при 734 см⁻¹. Полоса при ~ 1700 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями двойной связи C=O, имеет два близкорасположенных максимума при 1706 и 1692 см⁻¹, что свидетельствует о двух вариантах силового поля вокруг связи C=O. Обнаружено присутствие в спектрах полиимида PI-2610 гидроксильных O-H групп, обусловленных присутствием остаточной воды в структуре полиимида.

Ключевые слова: жертвенный слой; жидкие композиции; полиимид; микротвердость; нарушенное полное внутреннее отражение; адгезия.