

блюдалась их релаксация, приводящая к исчезновению немонотонности зависимостей микротвердости от нагрузки. Отмечено также сшивание молекул фенолформальдегидной смолы при длительном хранении. Этот процесс стимулирован разложением в процессе ионной имплантации диазохинона. При хранении имплантированная фоторезистивная пленка становится менее подверженной упругопластическому восстановлению после снятия нагрузки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бринкевич, Д.И. Ионная имплантация диазохинонноволачного фоторезиста / Д.И. Бринкевич, С.Д. Бринкевич, В.С. Просолович // *Химия высоких энергий*. – 2022. – Т.56, № 4. – С.284–292.
2. Kondyurin, A., *Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space*. / A. Kondyurin, M. Bilek. – Elsevier, 2015. – 256 p.
3. Бринкевич, Д.И. Модификация пленок диазохинонноволачного фоторезиста имплантацией ионов сурьмы / С.Д. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский // *Журнал Белорусского государственного университета*. – 2020. – № 2. – С.62–69.
4. Ионная имплантация позитивных фоторезистов // Д. И. Бринкевич [и др.] // *Микроэлектроника*. – 2014. – Т.43, № 3. – С.193–199.
5. Бринкевич, С.Д. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста имплантацией ионов сурьмы / С.Д. Бринкевич, Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович // *Микроэлектроника*. – 2021 – Т.50, № 1. – С.36–42.
6. Бринкевич, Д.И. Микропрочностные свойства монокристаллического кремния, выращенного при наложении на расплав сложных электромагнитных полей / Д.И. Бринкевич, Н.В. Вабищевич, С.А. Вабищевич // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки*. – 2012. – № 4. – С.77–82.
7. Облученные электронами пленки полиимида PI2610 на монокристаллическом кремнии / С.А. Вабищевич [и др.] // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика* – 2024. – № 1(42). – С. 41–46.
8. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, имплантированных ионами бора и фосфора / С.А. Вабищевич [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 2020. – Т.54, № 1. – С.54–59.
9. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинонноволачных фоторезистов, облученных электронами / С.А. Вабищевич [и др.] // *Химия высоких энергий*. – 2024. – Т. 58, № 1. – С.118–126.
10. DNQ-novolac photoresist revisited: ^1H and ^{13}C NMR evidence for a novel photoreaction mechanism / Debmalya Roy [et al.] // *Magnetic resonance in chemistry*. – 2003. – V. 41. – P. 84–90.

ПЛЕНКИ НЕГАТИВНОГО ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ФОТОРЕЗИСТА НА КРЕМНИИ

Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, Е. В. Гринюк¹,
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, 220018, Минск, Беларусь, e-mail: VVKolos@integral.by*

В спектрах диффузного отражения фоторезистивных пленок на монокристаллическом кремнии полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос, что позволяет при известной геометрической толщине пленки определить показатель преломления фоторезиста. Показано, что диффузное отражение обладает более высокой чувствительностью по сравнению однократным нарушенным полным

внутренним отражением при исследовании тонких (толщина менее 2–3 мкм) пленок. Наиболее интенсивными в спектре диффузного отражения фоторезистивных пленок AZ *n*LOF и KMP E3502 являются полосы валентных колебаний ароматического кольца, пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца (сдвоенный максимум ~ 1595 и 1610 см^{-1}) и полоса с максимумом $\sim 1430\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями бензольного кольца, связанного с CH_2 -мостиком. Различия спектров диффузного отражения негативных ФР разных производителей – MicroChemicals (AZ *n*LOF серии 2000) и Kemplur Microelectronics (KMP E3502) – связаны с различными технологиями получения фенолформальдегидной смолы и наличием в пленках остаточных растворителей.

Ключевые слова: фоторезист; пленки; растворитель; кремний; диффузное отражение.

FILMS OF NEGATIVE PHENOL-FORMALDEHYDE PHOTORESIST ON SILICON

D. I. Brinkevich¹, V. S. Prosolovich¹, E. V. Grinyuk¹, V. V. Kolos², O. A. Zubova²

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

²⁾ JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company, Kazintsy st., 121A, 220108, Minsk, Belarus

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

In the diffuse reflection spectra of photoresistive films on monocrystalline silicon, absorption bands were observed against the background of interference bands, which makes it possible to determine the refractive index of the photoresist with a known geometric thickness of the film. It was shown that diffuse reflection has a higher sensitivity compared to a single attenuated total reflection at the study of thin (thickness less than 2–3 μm) films. The most intense bands in the diffuse reflection spectrum of AZ *n*LOF and KMP E3502 photoresistive films are the bands of valence vibrations of the aromatic ring, pulsed vibrations of the carbon skeleton of the aromatic ring (double maximum ~ 1595 and 1610 cm^{-1}) and the band with a maximum $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ caused by vibrations of the benzene ring associated with the CH_2 bridge. The differences in the diffuse reflection spectra of negative photoresist from different manufacturers – MicroChemicals (AZ *n*LOF 2000 series) and Kemplur Microelectronics (KMP E3502) – are associated with different technologies for producing phenol-formaldehyde resin and the presence of residual solvents in films.

Key words: photoresist; films; solvent; silicon; diffuse reflection.

ВВЕДЕНИЕ

Доминирующими негативными резистами, используемыми в процессах субмикронной и нанолитографии, являются фоторезисты (ФР) на основе фенолформальдегидных смол [1]. Вместе с развитием микроэлектроники продолжают совершенствоваться и ФР, разрабатываются новые рецептуры фоторезистов для достижения более высокого разрешения, повышенной чувствительности и лучшего контроля над критическими размерами. В 2023 году объем рынка фоторезистов составлял около 4,5 миллиардов долларов США. В соответствии с вышесказанным исследование фоторезистов на основе фенолформальдегидных смол актуально, как с научной, так и с практической точек зрения.

Целью настоящей работы являлось исследование оптических характеристик изготовленных различными производителями пленок фенолформальдегидных фоторезистов на пластинах монокристаллического кремния методом диффузного отражения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки негативных фенолформальдегидных фоторезистов AZ *n*LOF2020, 2070, 5510 и KMP E3502 толщиной 0,95–6,1 мкм наносились на поверхность пластин кремния с ориентацией (111) методом центрифугирования [2]. Перед нанесением ФР пластины кремния подвергались стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После формирования пленки ФР проводилась ее сушка при температуре 90–110 °С в течение 90 с. ИК-Фурье спектры структур фоторезист/монокристаллический кремний регистрировались в диапазоне 400–4000 см⁻¹ при комнатной температуре спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH) с использованием приставки для измерения диффузного отражения. Разрешение составляло 4 см⁻¹. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах диффузного отражения полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос (рис. 1). Так для пленок толщиной ~ 5 мкм наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос в области 700–1700 см⁻¹. Это обстоятельство затрудняет анализ возможного изменения интенсивностей полос поглощения при внешних воздействиях. Отметим, что в спектрах нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленок фоторезистов при волновых числах $\nu < 1600$ см⁻¹ наблюдается монотонное возрастание фонового поглощения, которое обусловлено проникновением ИК-излучения в кремниевую подложку и рассеянием/отражением на границе раздела ФР/Si [3, 4].

Было установлено, что при уменьшении толщины пленки интерференционные полосы уширяются и смещаются в область больших волновых чисел. Так при толщинах ~ 1–2 мкм полосы поглощения ФР отчетливо проявляются на фоне интерференционной полосы в спектральной области 1000–2000 см⁻¹ (рис. 2), что позволяет достаточно уверенно анализировать изменение их интенсивности в процессе внешних воздействий. Отметим, что при таких толщинах пленок интенсивность полос поглощения в спектрах диффузного отражения существенно выше, чем в спектрах НПВО. Таким образом, диффузное отражение при исследовании тонких пленок имеет преимуществ перед НПВО.

К преимуществам диффузионного отражения по сравнению с методом НПВО следует также отнести наличие в его спектрах интерференционных полос. Известно, что энергетическое положение максимумов этих полос определяется выражением:

$$m\lambda = 2nd, \quad (1)$$

где m – номер максимума; λ – длина волны максимума; n – показатель преломления пленки; d – геометрическая толщина пленки.

Это позволяет при известной геометрической толщине пленки определить показатель преломления фоторезиста n и его возможные изменения при различных внешних воздействиях.

Фурье-спектры диффузного отражения фоторезистивных пленок одинаковой толщины (5,8 мкм) негативных фоторезистов разных производителей – MicroChemicals (AZ *n*LOF2070 – рис. 1, кривая 1) и Kempur Microelectronics

(КМР E3502 – рис. 1, кривая 2) – в основном совпадают, различаясь только в деталях. Они схожи со спектром диазохинонноволочного позитивного фоторезиста ФП9120 [5]. Несмотря на одинаковую толщину пленок негативных фоторезистов максимумы их интерференционных полос смещены ~ на 7 %. Это связано с различием в показателях преломления фоторезистов, обусловленным различными технологиями получения фенолформальдегидной смолы и наличием остаточного растворителя. Так, в зависимости от технологии получения показатель преломления основного компонента исследованных ФР – фенолформальдегидной смолы – может варьироваться в широких пределах ($n = 1,57\text{--}1,65$) вследствие различной степени замещения ароматических колец фенола в полимере [6].

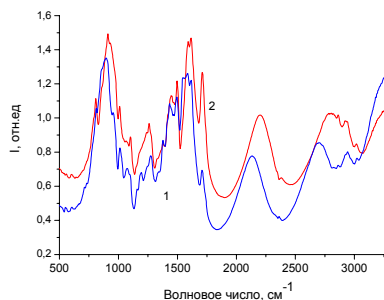


Рис. 1. Спектры диффузного отражения пленок толщиной 5,8 мкм негативных фоторезистов AZ nLOF2070 (1) и КМР E3502 (2)

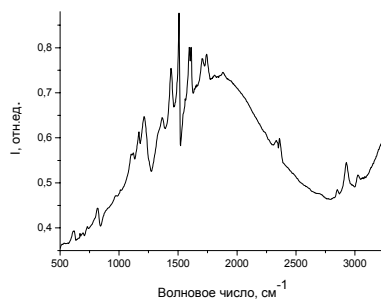


Рис. 2. Спектр диффузного отражения пленок негативного фоторезиста AZ nLOF5510 толщиной 0,95 мкм

Наиболее интенсивными в спектре диффузного отражения фоторезистивных пленок AZ nLOF и КМР E3502 являются полосы валентных колебаний ароматического кольца ($\sim 1500\text{ см}^{-1}$), пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца (сдвоенный максимум ~ 1595 и 1610 см^{-1}) и полоса с максимумом при $\sim 1430\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями бензольного кольца, связанного с CH_2 -мостиком [7, 8]. Эти полосы характерны для фенолформальдегидной смолы [8] и наблюдались ранее в различных позитивных [3] и негативных [9] фоторезистах на основе фенолформальдегидных смол. Данное обстоятельство позволяет утверждать, что основным компонентом фоторезистов серии AZ nLOF и КМР E3502 является фенолформальдегидная смола.

Во всех фоторезистивных пленках наблюдалась интенсивная широкая структурированная полоса с несколькими максимумами в диапазоне $1050\text{--}1270\text{ см}^{-1}$. В этом диапазоне наблюдаются колебания C--O- и C--C- связей в растворителе и плоскостные деформационные колебания C--O связей фенольной группы фенолформальдегидной смолы [9]. Кроме того, в диапазоне волновых чисел $1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ наблюдалась полоса, обусловленная валентными колебаниями C=O_{str} в сложных ароматических эфирах, связанная с остаточным растворителем. Ее интенсивность снижалась при сушке ФР пленки. Отметим, что в тонких пленках AZ nLOF5510 она имела 2 максимума (рис. 1). Это может быть обусловлено образованием адгезионной связи с кремнием, поскольку растворитель ФР серии AZ nLOF – ацетат монометилового эфира

пропиленгликоля (PGMEA) – используется для нанесения на кремний поверхностных адгезивов.

Наблюдался также ряд полос средней и малой интенсивности в области волновых чисел $\nu = 400\text{--}900\text{ см}^{-1}$, энергетическое положение и принадлежность которых к функциональным группам были подробно рассмотрены в [3, 9]. Наиболее сильной из них была полоса деформационных колебаний С–Н связей с максимумом при 810 см^{-1} , обусловленная внеплоскостными колебаниями С–Н-связей ароматического кольца.

В области валентных колебаний С–Н-связей наблюдались полосы с максимумами при ~ 2870 и 2925 см^{-1} , обусловленные ассиметричными и симметричными валентными колебаниями С–Н₂-связей, и полоса с максимумом при 3010 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями С–Н-связи. Отметим, что интенсивность полос колебаний С–Н₂-связей была существенно выше интенсивности полосы колебаний С–Н-связей. В спектрах диффузного отражения всех ФР пленок также присутствовала широкая слабая полоса с максимумом в области $\sim 3300\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями О–Н-связи.

Различия в спектрах диффузного отражения негативных ФР разных производителей – MicroChemicals и Kemplug Microelectronics – связаны с особенностями технологий получения фенолформальдегидной смолы, используемой в фоторезистах, и наличием в пленках остаточного растворителя. Так интенсивность полос 3020 и 2925 см^{-1} , связанных с валентными колебаниями СН- и СН₂-групп выше в пленках КМР Е3502, а в фоторезистах AZ nLOF2070 преобладает полоса с максимумом при $\sim 2940\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями СН₃-группы. В пленках AZ nLOF2070 были выше интенсивности полос, связанных с остаточным растворителем – 1710 см^{-1} (характерна для валентных колебаний С=О-связей в сложных алифатических эфирах [10]), 1375 , 1240 и 1180 см^{-1} (колебания С–О-связей в эфирной группе). Интенсивность этих полос снижалась при дополнительных сушках ФР пленок и они частично исчезали из спектра.

Особенности наблюдались также в области пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца. Интенсивность полос с максимумами при ~ 1610 и 1590 см^{-1} была выше в ФР корпорации Kemplug Microelectronics (КМР Е3502). С другой стороны, в пленках AZ nLOF2070 дополнительно наблюдалась достаточно интенсивная полоса с максимумом при $\sim 1550\text{ см}^{-1}$, что может указывать на наличие межмолекулярных взаимодействий, изменяющих силовые поля вблизи отдельных ароматических колец. В пользу данного вывода свидетельствует смещение в низкоэнергетическую область полосы, обусловленной колебаниями бензольного кольца, связанного с СН₂-мостиком [7, 8]. Ее максимум в КМР Е3502 наблюдался при $\sim 1450\text{ см}^{-1}$, а в AZ nLOF2070 смещался к $\sim 1435\text{ см}^{-1}$. Интенсивности и энергетическое положение остальных полос ИК поглощения в пленках фоторезистов AZ nLOF2070 и КМР Е3502 совпадали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах диффузного отражения фоторезистивных пленок на монокристаллическом кремнии полосы поглощения наблюдаются на фоне интерференционных полос, что позволяет определять показатель преломления фоторезиста (при известной геометрической толщине пленки) и его изменения при различных внешних воздействиях. Показано, что диффузное отражение при исследовании тонких фоторезистив-

ных пленок (толщина менее 2–3 мкм) обладает более высокой чувствительностью по сравнению однократным нарушенным полным внутренним отражением.

Наиболее интенсивными в спектре диффузного отражения фоторезистивных пленок AZ *n*LOF и KMP E3502 на пластинах монокристаллического кремния являются полосы валентных колебаний ароматического кольца ($\sim 1500\text{ см}^{-1}$), пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца (сдвоенный максимум ~ 1595 и 1610 см^{-1}) и полоса с максимумом $\sim 1430\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями бензольного кольца, связанного с CH_2 -мостиком. Различия спектров диффузного отражения негативных ФР различных производителей – MicroChemicals (AZ *n*LOF серии 2000) и Kemplur Microelectronics (KMP E3502) – связаны с различными, как технологиями получения фенолформальдегидной смолы, так и количеством остаточного растворителя в пленках.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Mack, C.A. Field Guide to Optical Lithography / C.A. Mack. – Bellingham, WA: SPIE Press. 2006. – 136 p.
2. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника – 2019 – Т.48, № 3. – С.235–239.
3. Бринкевич, Д.И. Модификация пленок диазохинонноволачного фоторезиста имплантацией ионов бора / Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский // Журнал Белорусского государственного университета. – 2020. – № 2. – С.62–69.
4. 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.
5. Ионная имплантация позитивных фоторезистов / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2014. – Т.43, № 3. – С.193–199.
6. Аскадский, А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Том 1. Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондрашенко. – М.: Научный мир. 1999. – 544 с.
7. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок диазохинон-новолачного резистов // С.Д. Бринкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т.87, № 6. – С. 941–948.
8. Poljansek, I. Characterization of Phenol–Urea–Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy / I. Poljansek, U. Sebenik, M. Krajnc // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 99, № 5. – P. 2016–2028.
9. Инфракрасная Фурье-спектроскопия структур фоторезист/кремний, используемых для обратной литографии / Д.И. Бринкевич [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2023. – Т.90, № 6. – С.863–869.
10. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012 – 55 с.

ВЛИЯНИЕ ВНЕДРЕНИЯ АЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

В. С. Будник, А. К. Тучковский

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь, e-mail: valeria.budnik@mail.ru*

В данной статье подробно описываются исследования металлорганического йод-содержащего галогенплюмбатного перовскита до и после внедрения в его структуру иодидов алкиламмониевых солей с различным строением углеродного скелета. При допировании йодных перовскитов малыми концентрациями иодидных аминоксодержащих добавок (5 г/л) обнаруживаются изменения в характере поверхности и оптических свойствах. В зависимости от типа азотсодержащего катиона, выступающего в