

УДК 541.183

DOI 10.52928/2070-1624-2025-44-1-53-60

**ИНДЕНТИРОВАНИЕ ПЛЕНОК НЕГАТИВНЫХ ФОТОРЕЗИСТОВ
ДЛЯ ОБРАТНОЙ ЛИТОГРАФИИ***канд. физ.-мат. наук, доц. С. А. ВАБИЩЕВИЧ¹,**канд. физ.-мат. наук Д. И. БРИНКЕВИЧ²,**канд. физ.-мат. наук, доц. В. С. ПРОСОЛОВИЧ²,**О. А. ЗУБОВА³, канд. техн. наук О. В. ТАНАНА¹, Н. В. ВАБИЩЕВИЧ¹,**д-р философии (PhD) по физ.-мат. наукам, доц. Б. К. ИСМАЙЛОВ⁴*¹*(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)*²*(Белорусский государственный университет, Минск)*³*(ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Минск)*⁴*(Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова)*

Методом индентирования исследованы пленки негативных фоторезистов (ФР) AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 и AZ nLOF 5510 толщиной 0,99–6,1 мкм, нанесенные на поверхность пластин кремния методом центрифугирования. Экспериментально установлено, что поведение при индентировании фоторезиста AZ nLOF 5510 кардинально отличается от поведения фоторезистов серии AZ nLOF 20XX. Пленки AZ nLOF 5510 обладают высокой адгезией к кремнию, не было замечено даже единичных случаев их растрескивания или отслаивания от кремниевой подложки. Дополнительная стабилизирующая обработка и ионное травление пленок AZ nLOF 5510 приводят к их охрупчиванию и увеличению микротвердости на 50 % – с 0,14 до 0,21 ГПа. Прочностные и адгезионные свойства пленок серии AZ nLOF 20XX существенно хуже, чем AZ nLOF 5510. Коэффициент вязкости разрушения K_{IC} (трещиностойкость) пленок AZ nLOF 20XX варьировался в пределах 3,1–3,8 МПа·м^{1/2} и слабо возрастал после стабилизирующей обработки и ионного травления. Удельная энергия отслаивания G составляла 0,185 Дж/м² для AZ nLOF 2020 и 0,63 Дж/м² у AZ nLOF 2070. Ионное травление приводило к резкому (~ в 30 раз) снижению значений G . Истинная микротвердость пленок серии AZ nLOF 20XX находилась в пределах 0,1–0,2 ГПа и увеличивалась после стабилизирующей обработки и ионного травления, что обусловлено сшиванием молекул фоторезиста. Полученные экспериментальные данные объяснены с учетом упорядочения структуры фоторезистивной пленки вблизи границы раздела ФР/кремний вследствие ориентации молекул и конформационных изменений в структуре основного компонента фоторезиста – фенолформальдегидной смолы. Различия прочностных и адгезионных свойств фоторезистов серии AZ nLOF 20XX связаны с наличием в пленках остаточного растворителя.

Ключевые слова: негативный фоторезист, микроиндентирование, микротвердость, адгезия, трещиностойкость.

Введение. В современной микроэлектронике фотолитография применяется при формировании заданного рисунка на кремниевой подложке для получения необходимой топологии микросхем [1]. Важную роль в литографических процессах играют фоторезисты [2]. Негативные фоторезисты AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 и AZ nLOF 5510, выпускаемые компанией MicroChemicals GmbH (Германия), широко используются в процессах обратной (lift-off) литографии. Они обладают высокой термической стабильностью и могут также применяться в процессах высокоразрешающей электронной литографии [3]. Указанные фоторезисты рассчитаны на разные толщины пленки и, соответственно, имеют различную вязкость. Так, при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин толщина пленки составляет для фоторезиста AZ nLOF 2070 – 7,0 мкм; для AZ nLOF 2020 – 2,0 мкм, а у AZ nLOF 5510 – 0,90 мкм. Для определения оптимальных технологических режимов литографических процессов важно знание особенностей физико-механических свойств негативных фоторезистов, даже если речь идет о резистах одного производителя. Однако, несмотря на широкое применение фоторезистов, их прочностные и адгезионные свойства изучены недостаточно.

Целью настоящей работы являлось исследование методом индентирования прочностных характеристик пленок негативных фоторезистов AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 и AZ nLOF 5510 на кремнии.

Методы исследования. Пленки негативных фоторезистов марок AZ nLOF 2020, 2070 и 5510 нанесли на поверхность пластин кремния методом центрифугирования [4]. 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. Толщина фоторезистивных пленок после сушки составляла: у AZ nLOF 2070 – 5,8 мкм; для AZ nLOF 2020 – 6,0 мкм, а у AZ nLOF 5510 – 0,99 мкм. Измерение геометрической толщины пленок фоторезистов выполнялось на растровом электронном микроскопе. Впоследствии часть образцов с целью дополнительного усиления фоторезистивной пленки подвергалась облучению светом с $\lambda = 404$ нм в течение 106 с и последующей сушке при 115 °С длительностью 60 с. Кроме того, часть дополнительно усиленных образцов проходила

очистку поверхности фоторезистивной пленки в течении 20 мин ионами Ag энергией 160 эВ при интенсивности потока газа 6 см³/мин.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре [5]. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка P на индентор варьировалась в пределах 1...50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой – 5 с. При измерении для каждой экспериментальной точки на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Измерения восстановленной микротвердости H выполнялись по стандартной методике [6]. Обработка результатов измерений проводилась с использованием методов математической статистики [7]. Это обеспечивало погрешность измерений микротвердости менее 2,5 % (с доверительной вероятностью 0,95).

Коэффициент вязкости разрушения (трещиностойкость) K_{IC} рассчитывался по длине радиальных трещин у отпечатков согласно формуле [7]

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{L^{\frac{3}{2}}},$$

где E – модуль Юнга (для кремния $1,5 \cdot 10^{11}$ Па),
 L – длина трещины.

Погрешность измерений коэффициента вязкости разрушения K_{IC} не превышала 8 %.

Прочность адгезионного взаимодействия фоторезистивной пленки с кремнием оценивалась по удельной энергии отслаивания пленки G , которая рассчитывалась по формуле [8]

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

где h – толщина пленки;
 ν – коэффициент Пуассона (использовалось значение 0,3);
 E – модуль Юнга (для исследовавшейся пленки 8 ГПа [1]);
 P – нагрузка на индентор,
 l – длина трещины расслоения.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Процессы индентирования тонких (AZ nLOF 5510) и толстых (AZ nLOF 2070 и AZ nLOF 2020) пленок отличались кардинальным образом. При индентировании тонких пленок AZ nLOF 5510 даже при минимальной использовавшейся нагрузке 1 г глубина проникновения индентора сравнима с толщиной пленки, и уже при нагрузке 2 г практически у всех образцов наблюдались светлые точки в центре отпечатка, обусловленные проникновением индентора в кремний. Истинную микротвердость пленок AZ nLOF 5510 можно оценить по измерениям при нагрузке 1 г. В исходной пленке она составляет ~ 0,15 ГПа. При увеличении нагрузки сказывается влияние кремниевой подложки, обладающей существенно более высокой микротвердостью (~ 9 ГПа [5; 6]), и измеренная величина H структуры фоторезист/кремний начинает расти (рисунок 1). При нагрузке 50 г величина H становится сравнимой с микротвердостью монокристаллического кремния [9]. При индентировании пленок AZ nLOF 5510 не было замечено даже единичных случаев растрескивания, появления радиальных трещин у углов отпечатков индентора или отслаивания пленок от кремниевой подложки (рисунок 2). Это характерно как для исходных пленок, так и для пленок, подвергнутых дополнительному усилению и ионному травлению. Данное обстоятельство свидетельствует о хорошей адгезии пленок AZ nLOF 5510 и не позволило измерить величину их трещиностойкости K_{IC} и удельной энергии отслаивания G .

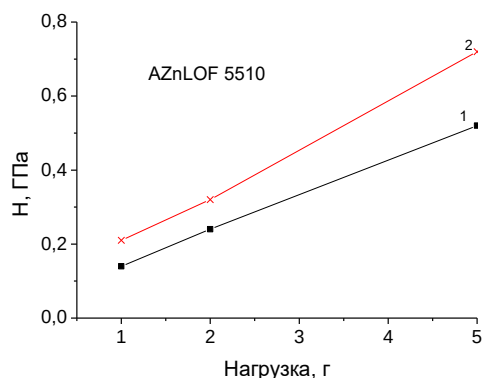
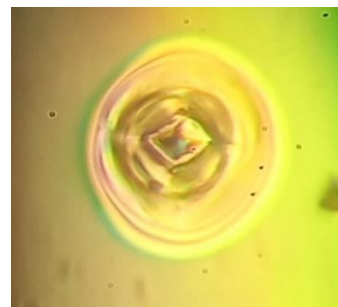


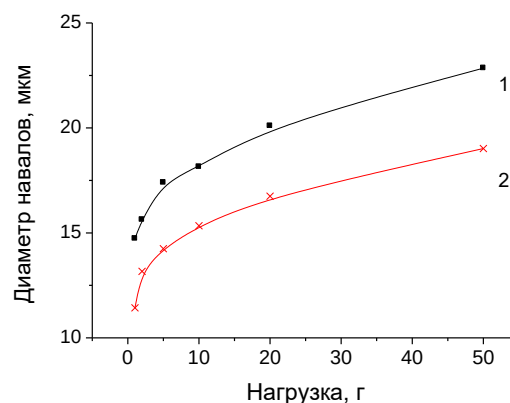
Рисунок 1. – Зависимость микротвердости от нагрузки для пленок фоторезиста AZ nLOF 5510 исходных (1) и после дополнительного усиления и ионного травления (2)

Рисунок 2. – Фотографии отпечатков индентора в пленках фоторезиста AZ nLOF 5510, выполненные методом дифференциально-интерференционного контраста (увел. в 800 раз)



На фотографиях отпечатков индентора в пленках фоторезиста AZ nLOF 5510, выполненных методом дифференциально-интерференционного контраста, отчетливо видны концентрические навалы вокруг отпечатков индентора (см. рисунок 2). Эти навалы обусловлены вытесненным из-под индентора материалом пленки, что можно рассматривать как формирование «замороженных» остаточных напряжений после снятия нагрузки. У исходных пленок размеры навалов вокруг отпечатков существенно больше, чем у пленок, прошедших дополнительное усиление и ионное травление (рисунок 3). Кроме того, вокруг некоторых отпечатков индентора при больших нагрузках (50 и 20 г) в пленках AZ nLOF5510, подвергавшихся дополнительному усилению и последующему ионному травлению, наблюдались трещины в области навалов, что указывает на их «охрупчивание» после такой обработки.

Рисунок 3. – Зависимости диаметров навалов от нагрузки для пленок фоторезиста AZ nLOF 5510 исходных (1) и после дополнительного усиления и ионного травления (2)



Дополнительная обработка пленок AZ nLOF5510 приводила также к увеличению микротвердости структур фоторезист/кремний при всех использовавшихся в работе нагрузках (см. рисунок 1). При этом истинная микротвердость пленки, измеренная при нагрузке 1 г, увеличилась на 50 % – с 0,14 до 0,21 ГПа. Возрастание микротвердости фоторезистивных диазохинон-новолачных пленок при сушке и различных высокоэнергетических воздействиях наблюдалось ранее в работах [10; 11]. Увеличение микротвердости полимерных материалов чаще всего обусловлено сшиванием молекул [12]. Сшивание молекул фоторезиста должно также приводить к «охрупчиванию» ФР-пленки и замедлению процесса выдавливания материала из-под индентора, т. е. к снижению размеров «навалов» вокруг отпечатков.

Поведение толстых пленок фоторезиста при индентировании существенно отличается от описанного выше для тонких слоев AZ nLOF 5510. На рисунке 4 представлены характерные фотографии отпечатков индентора в пленках фоторезиста AZ nLOF 2020 толщиной 6,0 мкм при нагрузках от 5 до 50 г. Схожие микрофотографии были также получены для пленок AZ nLOF 2070 толщиной 5,8 мкм. Важно обратить внимание на следующее. В отличие от индентирования тонких пленок AZ nLOF 5510, при индентировании толстых пленок фоторезистов серии AZ nLOF 20XX наблюдались угловые трещины у отпечатков индентора при всех использовавшихся нагрузках, что позволило оценить трещиностойкость указанных пленок и ее изменения при внешних воздействиях (рисунок 5). Коэффициент вязкости разрушения K_{IC} обеих пленок серии AZ nLOF 20XX возрастает при увеличении нагрузки, а также при проведении стабилизирующей обработки и ионного травления (рисунок 5). При нагрузках ≤ 10 г глубина проникновения индентора в фоторезистивную пленку не превышает 2/3 ее толщины (3,5 мкм). При этом влияние подложки не является определяющим. Как известно [13; 14], в случае «мягкой» пленки на «твердой» подложке пластическая деформация локализуется в пленке; подложка оказывает существенное влияние лишь при глубине проникновения индентора, близкой к толщине пленки. Таким образом, измеренное при нагрузках ≤ 10 г значение K_{IC} обусловлено свойствами фоторезистивной пленки. Отметим, что коэффициент вязкости разрушения K_{IC}

исходной пленки AZ nLOF 2020 несколько выше (на ~ 25 %), чем пленки AZ nLOF 2070. Последующие обработки нивелировали указанное различие: после ионного травления величина K_{1C} составляла ~ 4,2 МПа·м^{1/2} в обеих пленках.

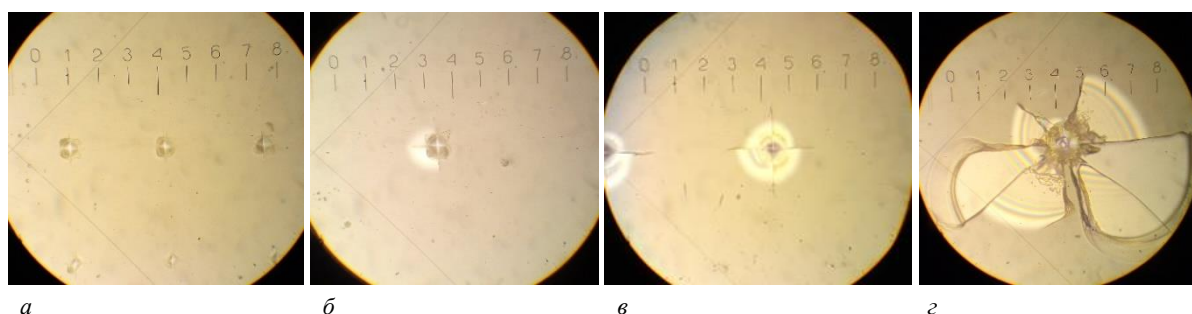


Рисунок 4. – Характерные фотографии отпечатков индентора в пленках фоторезиста AZ nLOF 2020 толщиной 6,0 мкм при нагрузках 5 (а), 10 (б), 20 (в) и 50 (г) г

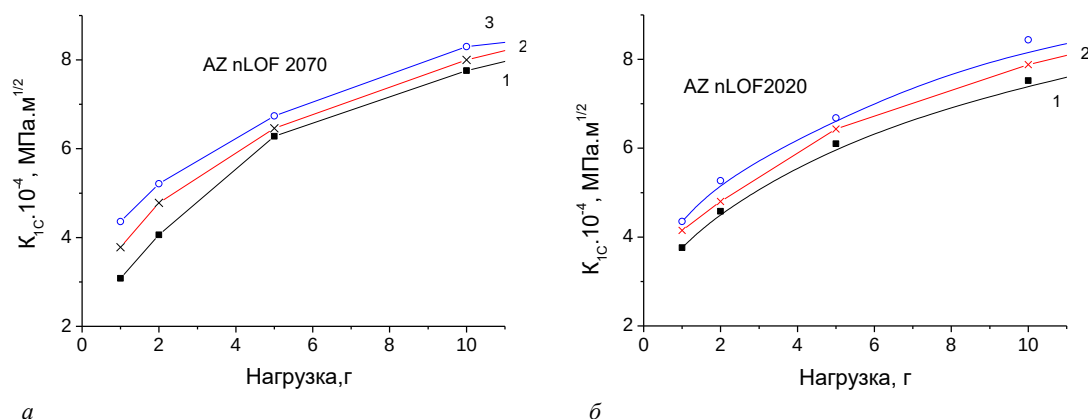


Рисунок 5. – Зависимости коэффициента вязкости разрушения K_{1C} от нагрузки для пленок AZ nLOF 2070 толщиной 5,8 мкм (а) и AZ nLOF 2020 толщиной 6,0 мкм (б) исходных (1), дополнительно усиленных (2) и протравленных ионами Ar (3)

При нагрузке 50 г индентор пересекает границу раздела фоторезист/кремний. При этом наблюдалось достаточно интенсивное отслоение пленки от подложки (см. рисунок 4, г) во всех исследованных пленках фоторезистов серии AZ nLOF 20XX, что указывает на слабую адгезию указанных пленок к кремнию. Измеренные при нагрузке $P = 50$ г значения удельной энергии отслаивания G для пленок фоторезистов серии AZ nLOF 20XX, исходных и подвергавших дополнительно усилению и ионному травлению, представлены в таблице. Видно, что адгезия (величина G) пленок AZ nLOF 2020 существенно ниже (более, чем в 3 раза), по сравнению с AZ nLOF 2070 и заметно снижается при проведении стабилизирующей обработки и ионного травления. У пленок AZ nLOF 2070 стабилизирующая обработка не оказывала существенного влияния на адгезию к кремниевой подложке, однако ионное травление приводило к катастрофическому (~ в 30 раз) снижению удельной энергии отслаивания G .

Таблица. – Удельная энергия отслаивания G пленок фоторезистов серии AZ nLOF 20XX на кремнии

Тип пленки	AZ nLOF 2020			AZ nLOF 2070		
	исходный	стабилизация	стабилизация + травление	исходный	стабилизация	стабилизация + травление
G , Дж/м ²	0,185	0,077	0,019	0,63	0,61	0,023

Микротвердость пленок фоторезистов серии AZ nLOF 20XX возрастала при увеличении нагрузки (рисунок 6). Наиболее интенсивно этот эффект проявляется в пленках AZ nLOF 2070 при нагрузках 1–5 г (рисунок 6, а). Отметим, что при нагрузке 1–2 г микротвердость исходных пленок AZ nLOF 2070 была ниже почти в 2 раза, чем у пленок AZ nLOF 2020 (кривые 1 на рисунке 6, а, б). Стабилизационная обработка и ионное травление увеличивали микротвердость обеих фоторезистивных пленок, особенно сильно пленок AZ nLOF 2070 при малых нагрузках.

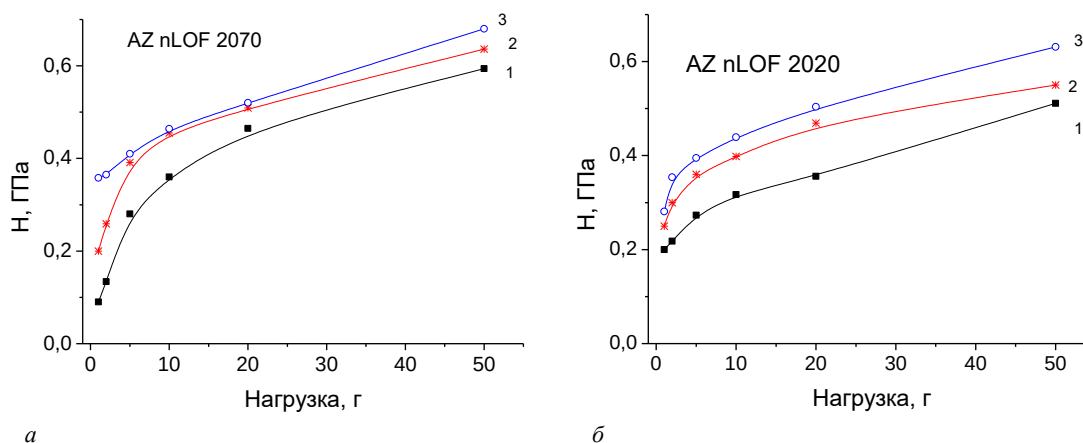


Рисунок 6. – Зависимость микротвердости от нагрузки для пленок фоторезистов AZ nLOF 2070 (а) и AZ nLOF 2020 (б) исходных (1), после дополнительного усиления (2) и ионного травления (3)

Полученные экспериментальные данные можно объяснить следующими обстоятельствами. Фенолформальдегидные смолы могут присоединять мономерные цепи тремя различными способами, т. е. строгая линейная цепочка молекулы полимера маловероятна. Однако на границе раздела фоторезист/кремний имеет место взаимодействие молекул фоторезиста и кремния (окисла на его поверхности). Так, ранее авторами [15] на границе раздела «полиакриламид – кремний» наблюдалось образование связей между атомами водорода в амидных группах и кислорода на поверхности кремния, приводящее к ориентации карбонильных групп параллельно поверхности кремния. Согласно [16], полимерные пленки способны ориентироваться под внешним воздействием (например, электрического или магнитного поля) и после удаления растворителя сохранять стабильный порядок. Причем степень кристалличности системы ориентированных цепей может быть близка к 100 %. Подобное взаимодействие полиметилметакрилата и SiO_2 отмечалось авторами [17] на глубине до десяти микрон. Упорядочение структуры фоторезистивной пленки вблизи границы раздела ФР/кремний вследствие ориентации молекул способствует ее упрочнению вдоль направления ориентации. В наших экспериментах это проявлялось как возрастание микротвердости и коэффициента вязкости разрушения K_{1C} фоторезистивных пленок при увеличении нагрузки (увеличении глубины проникновения индентора в пленку).

Различия прочностных свойств ФР одной серии AZ nLOF 20XX обусловлены наличием остаточного растворителя в фоторезистивных пленках. Как отмечалось выше, фоторезисты AZ nLOF 2020 и AZ nLOF 2070 рассчитаны на разные толщины пленки. Вследствие этого они имеют различную вязкость и, соответственно, различаются содержанием растворителя. Поскольку AZ nLOF 2020 оптимизирован под толщину пленки 2,0 мкм, он имеет более низкую вязкость и, следовательно, более высокое содержание растворителя по сравнению с AZ nLOF 2070, оптимизированным под пленки толщиной 7,0 мкм. Стандартная сушка после центрифугирования (110 °C, 60 с) практически полностью удаляет растворитель из пленки AZ nLOF 2070. Концентрация остаточного растворителя мала и усадка пленки AZ nLOF 2070 после дополнительной стабилизирующей обработки составляет ~ 0,9 % от ее геометрической толщины. Отметим, что усадка фоторезистивной пленки обусловлена испарением растворителя в процессе сушки [2; 18]. Фоторезист AZ nLOF 2020 рассчитан на формирование пленок толщиной 2,0 мкм и содержание растворителя в нем выше, чем в AZ nLOF 2070. Стандартная сушка (110 °C, 60 с) после нанесения пленки AZ nLOF 2020 толщиной ~ 6 мкм лишь частично удаляет растворитель, поэтому после дополнительной стабилизирующей обработки усадка этих пленок достаточно существенна и достигает 9 % от ее геометрической толщины.

Радиационно-стимулированные процессы, протекающие при травлении ионами Ag обусловлены следующими причинами. Энергии ионов Ag достаточно для разрушения C–C-связей [19], возбуждения и ионизации макромолекул фенолформальдегидной смолы, являющейся основным компонентом исследовавшихся фоторезистов [3]. Это приводит к образованию радикалов преимущественно феноксильного и метиленового типа, рекомбинация которых обуславливает формирование ковалентных сшивок между полимерными цепями [20]. Сшивки в свою очередь способствуют упрочнению пленки.

Наличие длинных молекулярных цепочек в структуре фенолформальдегидной смолы может способствовать передаче энергии из приповерхностной области, взаимодействующей с ионами Ag, на расстояния до 10 мкм к границе раздела ФР/кремний, особенно если избыточная энергия недостаточна для разрыва C–C-связей [21]. При этом значительная часть этой энергии низкоэнергетического возбуждения макромолекул «накапливается» на межфазных границах, на дефектах и включениях в пленке. Ее может быть достаточно для различных конформационных изменений в структуре фенолформальдегидной смолы (т. е. связанных с расположением полимерной цепи в объеме пленки). В результате этого может происходить релаксация напряжений в пленке, что в конечном итоге будет проявляться как снижение адгезии фоторезиста к кремнию.

Кроме того, при сшивании молекул фоторезиста увеличивается плотность резистивной пленки, что приводит к формированию упругих напряжений на границе раздела фоторезист/кремний и ухудшению адгезии полимера к кремниевой подложке.

Закключение. Экспериментально установлено, что поведение при индентировании фоторезиста AZ nLOF 5510 кардинально отличается от поведения фоторезистов серии AZ nLOF 20XX. Пленки AZ nLOF 5510 обладают высокой адгезией к кремнию, не было замечено даже единичных случаев их растрескивания или отслаивания от кремниевой подложки. Дополнительная стабилизирующая обработка и ионное травление пленок AZ nLOF 5510 приводят к их охрупчиванию и увеличению микротвердости на 50 % – с 0,14 до 0,21 ГПа. Прочностные и адгезионные свойства пленок серии AZ nLOF 20XX существенно хуже, чем AZ nLOF 5510. Коэффициент вязкости разрушения K_{IC} (трещиностойкость) пленок AZ nLOF 20XX варьировался в пределах 3,1–3,8 МПа·м^{1/2} и слабо возрастал после стабилизирующей обработки и ионного травления. Удельная энергия отслаивания G составляла 0,185 Дж/м² для AZ nLOF 2020 и 0,63 Дж/м² у AZ nLOF 2070. Ионное травление приводило к резкому (~ в 30 раз) снижению значений G . Истинная микротвердость пленок серии AZ nLOF 20XX находилась в пределах 0,1–0,2 ГПа и увеличивалась после стабилизирующей обработки и ионного травления, что обусловлено сшиванием молекул фоторезиста. Полученные экспериментальные данные объяснены с учетом упорядочения структуры фоторезистивной пленки вблизи границы раздела ФР/кремний вследствие ориентации молекул и конформационных изменений в структуре основного компонента фоторезиста – фенолформальдегидной смолы. Различия прочностных и адгезионных свойств фоторезистов серии AZ nLOF 20XX связаны с наличием в пленках остаточного растворителя.

Работа выполнена в рамках задания 2.16 Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника («Наноструктура»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология СБИС: в 2-х кн.: пер. с англ. / К. Пирс, А. Адамс, Л. Кац и др.; под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1986. – Кн. 1. – 404 с.
2. Okoroanyanwu U. Lithographic resists as amazing compact imaging systems – A review // Micro and Nano Engineering. – 2024. – Vol. 24. – Art. ID 100280. – DOI: [10.1016/j.mne.2024.100280](https://doi.org/10.1016/j.mne.2024.100280).
3. Инфракрасная Фурье-спектроскопия диффузного отражения пленок негативных фоторезистов серии AZ nLOF на монокристаллическом кремнии / Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович, В. В. Колос и др. // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2024. – № 2(43). – С. 34–40. – DOI: [10.52928/2070-1624-2024-43-2-34-40](https://doi.org/10.52928/2070-1624-2024-43-2-34-40).
4. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора / Д. И. Бринкевич, А. А. Харченко, В. С. Просолович и др. // Микроэлектроника. – 2019. – Т. 48, № 3. – С. 235–239. – DOI: [10.1134/S0544126919020029](https://doi.org/10.1134/S0544126919020029).
5. Бринкевич Д. И., Вабищевич Н. В., Вабищевич С. А. Прочностные свойства термообработанного кремния, выращенного в магнитном поле // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2009. – № 3. – С. 152–157.
6. Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И. Микротвердость пластин кремния, прошедшего геттеризующую термообработку // Перспективные материалы. – 2005. – № 2. – С. 20–22.
7. Бринкевич Д. И., Вабищевич Н. В., Вабищевич С. А. Физико-механические свойства эпитаксиальных слоев фосфида галлия // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2010. – № 9. – С. 92–97.
8. Адгезия к монокристаллическому кремнию пленок диазохинонноволачных фоторезистов, облученных электронами / С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич, С. Д. Бринкевич и др. // Химия высоких энергий. – 2024. – Т. 58, № 1. – С. 60–68.
9. Прочностные свойства пленок фоторезиста AZ nLOF 5510 / С. А. Абрамов, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович и др. // Приборостроение – 2024: материалы 17-й Междунар. науч.-техн. конф., 26–29 нояб. 2024 г., Минск / редкол.: А. И. Свистун (пред.), О. К. Гусев, Р. И. Воробей [и др.]. – Минск: Интегралполиграф, 2024. – С. 106–108.
10. Garcia I. T. S., Zawislak F. C., Samios D. The effects of nuclear and electronic stopping powers on ion irradiated novolac-diazoquinone films // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 228, iss. 1–4. – P. 63–76. – DOI: [10.1016/j.apsusc.2003.12.027](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.027).
11. Brinkevich D. I., Brinkevich S. D., Prosolovich V. S. Ion Implantation in Diazoquinone–Novolac Photoresist // High Energy Chemistry. – 2022. – Vol. 56, iss. 4. – P. 270–276. – DOI: [10.1134/s0018143922040051](https://doi.org/10.1134/s0018143922040051).
12. Ионная имплантация позитивных фоторезистов / Бринкевич Д. И., Бринкевич С. Д., Вабищевич Н. В. и др. // Микроэлектроника. – 2014. – Т. 43, № 3. – С. 193–199. – DOI: [10.7868/S0544126914010037](https://doi.org/10.7868/S0544126914010037).
13. Шугуров А. Р., Панин А. В., Оскомов К. В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1007–1012.
14. Взаимодействие индентора с пленками сополимеров на основе метилметакрилата / С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич, Д. И. Бринкевич и др. // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2016. – № 4. – С. 90–96.
15. Lu X. L., Mi Y. L. Characterization of the Interfacial Interaction between Polyacrylamide and Silicon Substrate by Fourier Transform Infrared Spectroscopy // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38, iss. 3. – P. 839–843. – DOI: [10.1021/ma0486896](https://doi.org/10.1021/ma0486896).
16. Власов С. В., Кулизнев В. Н. Ориентированное состояние полимеров. – М.: Знание, 1987. – 48 с.
17. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Гусев С. С. Исследование структуры граничных слоев полиметилметакрилата методом нарушенного полного отражения // Высокомолекулярные соединения. Сер. Ф. – 1978. – Т. 20, № 9. – С. 2000–2005.

18. Лапшинов Б. А. Технология литографических процессов. – М.: МИЭМ, 2011. – 95 с.
19. Kemper T. W., Sinnott S. B. Hyperthermal Atomic Oxygen and Argon Modification of Polymer Surfaces Investigated by Molecular Dynamics Simulations // *Plasma Process. Polym.* – 2012. – Vol. 9, iss. 7. – P. 690–700. DOI: [10.1002/ppap.201100197](https://doi.org/10.1002/ppap.201100197).
20. Effect of Ion Implantation on the Adhesion of Positive Diazoquinone-Novolak Photoresist Films to Single-Crystal Silicon / S. Vabishchevich, S. Brinkevich, V. Prosolovich et al. // *J. of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2020. – Vol. 14, iss. 6. – P. 1352–1357. – DOI: [10.1134/S1027451020060476](https://doi.org/10.1134/S1027451020060476).
21. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за областью внедрения ионов В⁺ / С. Д. Бринкевич, Е. В. Гринюк, Д. И. Бринкевич и др. // *Химия высоких энергий.* – 2020. – Т. 54, № 5. – С. 377–386. – DOI: [10.31857/S0023119320050046](https://doi.org/10.31857/S0023119320050046).

REFERENCES

1. Pirs, K., Adams, A., Kats, L., Tsai, Dzh., Seidel, T., Makgillis, D. & Zi, S. (Ed.). (1986). *Tekhnologiya SBIS: v 2-h kn.* Kn. 1. Moscow: Mir. (In Russ.).
2. Okoroanyanwu U. (2024). Lithographic resists as amazing compact imaging systems – A review // *Micro and Nano Engineering*, 24, 100280. DOI: [10.1016/j.mne.2024.100280](https://doi.org/10.1016/j.mne.2024.100280).
3. Brinkevich, D. I., Prosolovich, V. S., Kolos, V. V., Zubova, O. A., & Vabishchevich, S. A. (2024). Infrakrasnaya Fur'e-spektroskopiya diffuznogo otrazheniya plenok negativnykh fotorezistov serii AZ nLOF na monokristallicheskom kremnii. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C, Fundamental'nye nauki [Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental sciences]*, 2(43), 34–40. DOI: [10.52928/2070-1624-2024-43-2-34-40](https://doi.org/10.52928/2070-1624-2024-43-2-34-40). (In Russ., abstr. in Engl.).
4. Brinkevich, D. I., Kharchenko, A. A., Prosolovich, V. S., Odzhaev, V. B., Brinkevich, S. D., & Yankovski, Yu. N. (2019.) Reflection spectra modification of diazoquinone-novolac photoresist implanted with B and P ions. *Russian Microelectronics*, 48(3), 197–201. DOI: [10.1134/S1063739719020021](https://doi.org/10.1134/S1063739719020021).
5. Brinkevich, D. I., Vabishchevich, N. V., & Vabishchevich, S. A. (2009). Prochnostnye svoystva termoobrabotannogo kremniya, vyrashchennogo v magnitnom pole. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C. Fundamental'nye nauki [Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental sciences]*, (3), 152–157. (In Russ.).
6. Vabishchevich, S. A., Vabishchevich, N. V., & Brinkevich, D. I. (2005). Microhardness of silicon sheets, subjected to gettering treatment. *J. Advanced Materials*, 12(2), 125–128.
7. Brinkevich, D. I., Vabishchevich, N. V., & Vabishchevich, S. A. (2010). Fiziko-mekhanicheskie svoystva epitaksial'nykh sloev GaP [Physical and mechanical properties of GaP epitaxial layers]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C, Fundamental'nye nauki [Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental sciences]*, (9), 92–97. (In Russ., abstr. in Engl.).
8. Vabishchevich, S. A., Vabishchevich, N. V., Brinkevich, S. D., Brinkevich, D. I., Prosolovich, V. S., & Lastovskii, S. B. (2024). Adhesion of Electron-Irradiated Diazoquinone–Novolac Photoresist Films to Single-Crystal Silicon. *High Energy Chemistry*, 58(1), 112–119. DOI: [10.1134/S001814392401017X](https://doi.org/10.1134/S001814392401017X).
9. Abramov, S. A., Brinkevich, D. I., Prosolovich, V. S., Kolos, V. V., Zubova, O. A., Chernyi, ... Vabishchevich, N. V. (2024). Prochnostnye svoystva plenok fotorezista AZ nLOF 5510 [Strength properties of AZ nLOF 5510 photoresist films]. In A. I. Svistun, O. K. Gusev, R. I. Vorobei et al. (Eds.), *Priboroostroenie – 2024 [Instrumentation Engineering – 2024]* (106–108). Minsk: Integralpoligraf. (In Russ., abstr. in Engl.).
10. Garcia, I. T. S., Zawislak, F. C., & Samios, D. (2004). The effects of nuclear and electronic stopping powers on ion irradiated novolac–diazoquinone films. *Applied Surface Science*, 228(1–4), 63–76. DOI: [10.1016/j.apsusc.2003.12.027](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.027).
11. Brinkevich, D. I., Brinkevich, S. D., & Prosolovich, V. S. (2022). Ion Implantation in Diazoquinone–Novolac Photoresist. *High Energy Chemistry*, 56(4), 270–276. DOI: [10.1134/S0018143922040051](https://doi.org/10.1134/S0018143922040051).
12. Brinkevich, D. I., Brinkevich, S. D., Vabishchevich, N. V., Odzhaev, V. B., & Prosolovich, V. S. (2014). Ion implantation of positive photoresists. *Russian Microelectronics*, 43(3), 194–200. DOI: [10.1134/S106373971401003X](https://doi.org/10.1134/S106373971401003X).
13. Shugurov, A. R., Panin, A. V., & Oskomov, K. V. (2008). Osobennosti opredeleniya mekhanicheskikh harakteristik tonkih plenok metodom nanoindentirovaniya. *Fizika tverdogo tela [Physics of the Solid State]*, 50(6), 1007–1012. (In Russ.).
14. Vabishchevich, S. A., Vabishchevich, N. V., Brinkevich, D. I., & Prosolovich, V. S. (2016). Vzaimodeistvie indentora s plenkami sopolimerov na osnove metilmetakrilata [Interaction of the Indentor with Films of Copolymers on the Basis of Methylmethacrylate]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C, Fundamental'nye nauki [Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental sciences]*, (4), 90–96.
15. Lu, X. L., & Mi, Y. L. (2005). Characterization of the Interfacial Interaction between Polyacrylamide and Silicon Substrate by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Macromolecules*, 38(3), 839–843. DOI: [10.1021/ma0486896](https://doi.org/10.1021/ma0486896).
16. Vlasov, S. V., & Kuliznev, V. N. (1987). *Orientirovannoe sostoyanie polimerov*. Moscow: Znanie. (In Russ.).
17. Semenov G. M., Lipatov Yu. S., Gusev S. S. (1978). Issledovanie struktury granichnykh sloev polimetilmetakrilata metodom narushennogo polnogo otrazheniya. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. F*, 20(9), 2000–2005. (In Russ.).
18. Lapshinov, B. A. (2011). *Tekhnologiya litograficheskikh protsessov*. Moscow: MIEM. (In Russ.).
19. Kemper, T. W., & Sinnott, S. B. (2012). Hyperthermal Atomic Oxygen and Argon Modification of Polymer Surfaces Investigated by Molecular Dynamics Simulations. *Plasma Process. Polym.*, 9(7), 690–700. DOI: [10.1002/ppap.201100197](https://doi.org/10.1002/ppap.201100197).
20. Vabishchevich, S., Brinkevich, S., Prosolovich, V., Vabishchevich, N., & Brinkevich, D. (2020). Effect of Ion Implantation on the Adhesion of Positive Diazoquinone–Novolak Photoresist Films to Single-Crystal Silicon. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 14(6), 1352–1357. DOI: [10.1134/S1027451020060476](https://doi.org/10.1134/S1027451020060476).

21. Brinkevich, S. D., Grinyuk, E. V., Brinkevich, D. I., & Prosolovich, V. S. (2020) Modification of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films beyond the Region of Implantation of B⁺ Ions. *High energy chemistry*, 54(5), 342–351. DOI: [10.1134/S0018143920050045](https://doi.org/10.1134/S0018143920050045).

Поступила 05.03.2025

INDENTATION OF NEGATIVE PHOTORESIST FILMS FOR LIFT-OFF LITHOGRAPHY

S. VABISHCHEVICH¹, D. BRINKEVICH², V. PROSOLOVICH², O. ZUBOVA³,
O. TANANA¹, N. VABISHCHEVICH¹, B. K. ISMAYLOV⁴

¹(Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk)

²(Belarusian State University, Minsk)

³(“INTEGRAL” Joint Stock Company, Minsk)

⁴(Tashkent State Technical University Named after Islam Karimov)

Films of the AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 and AZ nLOF 5510 negative photoresists (PR) with a thickness of 0,95 – 6,1 μm, deposited on the surface of silicon wafers by the centrifugation method, were studied by the indentation method. It was experimentally established that the behavior of AZ nLOF 5510 and AZ nLOF 20XX series photoresists during indentation differs dramatically. AZ nLOF 5510 films have high adhesion to silicon; not even single cases of cracking or peeling of films from the silicon substrate were observed. Additional stabilizing treatment and ion etching of AZ nLOF5510 films leads to their embrittlement and an increase in microhardness by 50 % – from 0,14 to 0,21 GPa. The strength and adhesive properties of the AZ nLOF 20XX series films are significantly worse than those of AZ nLOF 5510. The fracture toughness coefficient K_{IC} (crack resistance) of the AZ nLOF 20XX films varied within 3,1–3,8 MPa·m^{1/2} and increased slightly after stabilizing treatment and ion etching. The specific peel energy G was 0,185 J/m² for AZ nLOF 2020 and 0,63 J/m² for AZ nLOF 2070. Ion etching resulted in a sharp (~ 30-fold) decrease in the G values. The true microhardness of the AZ nLOF 20XX series films was within 0,1–0,2 GPa and increased after stabilizing treatment and ion etching, which is due to the cross-linking of photoresist molecules. The obtained experimental data are explained taking into account the ordering of the photoresist film structure near the PR/silicon interface due to the orientation of molecules and conformational changes in the structure of the main component of the photoresist - phenol-formaldehyde resin. The differences in the strength and adhesive properties of the AZ nLOF 20XX series photoresists are associated with the presence of residual solvent in the films.

Keywords: negative photoresist, microindentation, microhardness, adhesion, crack resistance.