

ОБЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОНАМИ ПЛЕНКИ ФОТОРЕЗИСТОВ КМРЕ3502

С.А. Абрамов¹⁾, Д.И. Бринкевич¹⁾, В.С. Просолович¹⁾, О.А. Зубова²⁾,
Е.В. Гринюк^{1), 3)}, Е.Д. Бурый⁴⁾, С.Б. Ластовский⁴⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,

abramovSA@bsu.by, brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

²⁾ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
ул. Казинца 121А, Минск 220108, Беларусь, *OZubova@integral.by*

³⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская 14, Минск 220006, Беларусь, *grinyuk@tut.by*

⁴⁾Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки 19, Минск 220072, Беларусь, *lastov@ifftp.bas-net.by*

Методом ИК-Фурье-спектроскопии с использованием приставки для диффузного отражения исследованы пленки фоторезистов КМР Е3502 толщиной 2.62 мкм, нанесенные на поверхность пластин кремния методом центрифугирования. Облучение электронами с энергией 3.5 МэВ дозой до $\Phi = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ проводилось на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-4. Показано, что при облучении интенсивность связанных с растворителем полос в диапазоне $\nu = 1000\text{-}1070 \text{ см}^{-1}$ снижается и при дозах $> 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ они исчезают из спектра. Полосы, связанные с колебаниями ароматического кольца, достаточно стабильны. Их интенсивность заметно снижается только при дозе $\Phi = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В области валентных колебаний кратных связей С=О и С=С при облучении наблюдалось снижение интенсивности полосы при 1700 см^{-1} , связанной с растворителем, и возрастание интенсивности полосы при 1650 см^{-1} , обусловленный, вероятнее всего, образованием хиноидных групп. Интенсивность полосы внеплоскостных колебаний С-Н связей паразамещенного кольца заметно снижается только при дозе $\Phi = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Ключевые слова: негативный фоторезист КМР Е3502; ИК-Фурье-спектроскопия; электронное облучение; ионное травление; растворитель.

FILMS OF PHOTORESISTS KMPE3502 IRRADIATED BY ELECTRONS

S.A. Abramov¹⁾, D.I. Brinkevich¹⁾, V.S. Prosolovich¹⁾, O.A. Zubova²⁾,
E.V. Grinyuk^{1), 3)}, E.D. Buryi⁴⁾, S.B. Lastovskii⁴⁾

¹⁾Belarusian State University,

4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,

brinkevich@bsu.by, prosolovich@bsu.by

²⁾JSC «INTEGRAL» – «INTEGRAL» Holding Managing Company,
121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, *OZubova@integral.by*

³⁾Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University
14 Leningradskaya Str., 220006 Minsk, Belarus, *grinyuk@tut.by*

⁴⁾Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus,
19 Petrus Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, *lastov@ifftp.bas-net.by*

Films of KMP E3502 photoresists with a thickness of 2.62 microns deposited on the surface of silicon wafers by centrifugation were studied by IR-Fourier spectroscopy using a diffuse reflection attachment. Irradiation with electrons with an energy of 3.5 MeV at a dose of up to $\Phi = 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ was carried out on an ELU-4 linear electron accelerator. It is shown that upon irradiation, the intensity of solvent-bound bands in the range of $\nu = 1000\text{-}1070 \text{ cm}^{-1}$ decreases. They disappear from the spectrum at doses $> 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The bands associated with the aromatic ring fluctuations are quite stable. Their intensity is noticeably reduced only at a dose of $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. In the

area of valence vibrations of multiple C=O bonds, a complex restructuring of the spectrum was observed during irradiation. There was a decrease in the intensity of the band at 1700 cm^{-1} associated with the solvent, and an increase in the intensity of the band at 1650 cm^{-1} , most likely due to the formation of quinoid groups. The intensity of the band of out-of-plane vibrations of the C-H bonds of the parasubstituted ring is noticeably reduced only at a dose of $\Phi = 7 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$. The removal of the solvent, both during drying and irradiation, led to a shift to the low-energy region of the first interference maximum observed in the reflection-absorption spectra of the photoresists films. This is due to a decrease in the thickness of the film.

Keywords: negative photoresist KMP E3502; IR-Fourier spectroscopy; electron radiation; ionic etching; solvent.

Введение

Фоторезист KMP E3502 (Kempur Microelectronics Inc, Китай) относится к классу негативных фоторезистов (ФР) и имеет широкую область применения (светодиоды, микросхемы, полупроводниковые соединения, lift-off литография). Он рассчитан под i-линию и предназначен для формирования пленок толщиной 2.4 – 4.0 мкм. Не исключается его использование в процессах электронно-лучевой литографии высокого разрешения, что обуславливает необходимость исследования трансформации оптических свойств ФР при облучении электронами.

Материалы и методы исследования

Пленки ФР KMP E3502 толщиной 2.62 мкм наносились на кремниевые пластины методом центрифугирования [1]. После нанесения пленки ФР проводилась сушка при 90°C длительностью 60 с.

Часть образцов впоследствии подвергалась дополнительному усилению (облучение светом с $\lambda = 404\text{ nm}$ в течение 106 с и последующая сушка при 115°C длительностью 60 с) и затем ионному травлению в течение 20 мин в потоке ионов Ag^+ (скорость потока $6\text{ cm}^3/\text{min}$) с энергией 160 эВ.

ИК-Фурье спектры регистрировались в диапазоне $400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре спектрофотометром ALPHA (Bruker Optik GmbH) с модулем диффузного отражения DRIFT. Для каждого измерения выполнялось 24 сканирования, разрешение составляло около 2 cm^{-1} . Коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

Облучение электронами с энергией 3.5 МэВ дозой до $\Phi = 7 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ выполнялось на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-4. Плотность электронного потока составляла $1 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры облученных электронами пленок фоторезистов KMP E3502 представлены на рис. 1. Структура спектра и, соответственно, структура ФР сохранялась во всем диапазоне доз облучения.

В области волновых чисел $\nu = 400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1б) наблюдаются полоса с максимумом при $\sim 815\text{ cm}^{-1}$, обусловленная внеплоскостными деформационными колебаниями C-H-связей ароматического кольца и полоса со сдвоенным максимумом при $\sim 610\text{ cm}^{-1}$, а также ряд полос средней и малой интенсивности.

Полоса при 610 cm^{-1} обусловлена решеточным поглощением Si подложки [2] и при облучении ее интенсивность практически не изменяется. Интенсивность полосы с максимумом при 817 cm^{-1} снижается только при дозах $> 1 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$.

Стабильны также полосы, связанные с колебаниями ароматического кольца. Интенсивность скелетных (полоса со сдвоенным максимумом при 1595 и 1609 cm^{-1}) и валентных колебаний ароматического кольца (полоса при 1507 cm^{-1}) снижается только при дозе $7 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ (рис. 1а). Это обстоятельство позволяет утверждать, что базовый компонент ФР – фенолформальдегидная смола – стабилен вплоть до доз $> 1 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$.

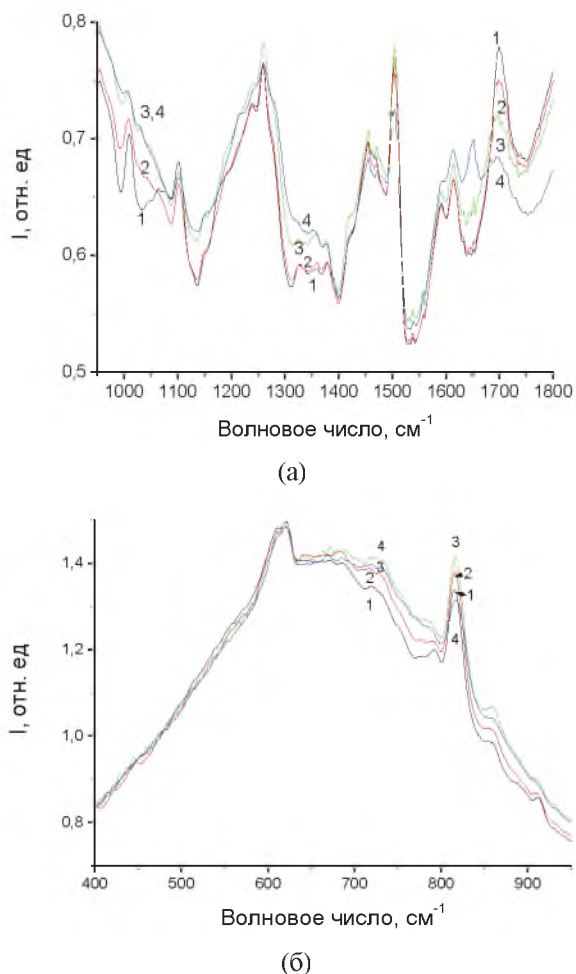


Рис. 1. Отражательно-абсорбционные спектры пленок фоторезистов КМР E3502 толщиной 2.62 мкм в области валентных (а) и внеплоскостных колебаний (б). Доза, см⁻²: 1 – 0; 2 – 1·10¹⁵; 3 – 1·10¹⁶; 4 – 7·10¹⁶

При облучении основные радиационно-индуцированные изменения наблюдались в диапазоне $\nu = 1000-1100$ см⁻¹, у полос связанных с остаточным растворителем. Так, при облучении дозой $1 \cdot 10^{15}$ см⁻² интенсивность полосы при 1010 см⁻¹ снижается в 2.5 раза, а слабые полосы при 1040 и 1060 см⁻¹ исчезают из спектра.

Интенсивность полосы при 1100 см⁻¹ снижается в меньшей степени – в 1.5 раза вследствие наложения на нее полосы поглощения междуузельного кислорода в Si [2]. С растворителем также связана полоса с максимумом при 1700 см⁻¹. Ее интенсивность снижается как при облучении (рис.1а), так и при сушке. В этой области

находятся колебания двойных С=О связей, которые могут образовывать при облучении фенолформальдегидной смолы [3].

Удаление растворителя как при сушке, так и при облучении, приводит также к смещению в низкоэнергетическую область первого интерференционного максимума, наблюдавшегося в спектрах ФР пленок (табл.) и обусловленному уменьшением толщины пленки. После сушки и последующего ионного травления первый интерференционный максимум в спектре ФР находился при 2069 см⁻¹ и не смещался при последующем электронном облучении. Таким образом, можно констатировать, что остаточный растворитель легко удаляется (разлагается на летучие компоненты) при облучении ФР пленки.

В области валентных колебаний кратных связей С=О в диапазоне волновых чисел $1620-1720$ см⁻¹ при облучении наблюдалась сложная перестройка спектра, которая обусловлена радиационно-индуцированными процессами, протекающими при взаимодействии компонентов ФР. В этой области при облучении дозой $\geq 1 \cdot 10^{16}$ наблюдался рост интенсивности слабых полос при 1640 и 1650 см⁻¹, обусловленный, вероятнее всего, образованием хиноидных групп на месте фенольных фрагментов.

Табл. Энергетическое положение первого интерференционного максимума в спектре ФР пленок толщиной 2.52 мкм

Доза, см ⁻²	Волновое число максимума, см ⁻¹	
	Исходный ФР	После сушки
-	2004	2051
$1 \cdot 10^{15}$	2023	2064
$1 \cdot 10^{16}$	2059	2065
$7 \cdot 10^{16}$	2066	2066

Заключение

При исследовании облученных электронами пленок фоторезиста КМР E3502

на кремнии экспериментально установлено, что полосы, связанные с колебаниями ароматического кольца основного компонента ФР (фенолформальдегидной смолы) стабильны вплоть до доз $\sim (1-3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Их интенсивность заметно снижается только при дозе $\Phi = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Основные радиационно-индуцированные изменения спектров ФР связаны с остаточным растворителем; его удаление/разложение наблюдалось уже при дозе $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Библиографические ссылки

1. Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S. Modification of diazoquinone–novolac photoresist films beyond the region of implantation of B⁺ Ions. *High energy chemistry* 2020; 54(5): 342-351.
2. Odzhaev V.B., Pyatlitski A.N., Prosolovich V.S., Kovalchuk N.S., Soloviev Ya.A., Zhygulin D.V. et al. Attenuated total reflection spectra of nitrated SiO₂/Si structures. *Journal of Applied Spectroscopy* 2022; 89(4): 665-670.
3. Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Oleshkevich A.N., Prosolovich V.S., Odzhaev V. B. EPR spectroscopy of diazoquinone–novolac resist films implanted with P⁺ and B⁺ ions. *High energy chemistry* 2020; 54(2): 115-122.