

УДК 621.382

## ПЛЕНКИ ФОТОРЕЗИСТОВ СЕРИИ AZ nLOF НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

© 2025 г. Д. И. Бринкевич<sup>a,\*</sup>, Е. В. Гринюк<sup>a</sup>, В. С. Просолович<sup>a,\*\*</sup>,  
О. А. Зубова<sup>b</sup>, В. В. Колос<sup>b</sup>, С. Д. Бринкевич<sup>c</sup>, С. А. Вабищевич<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>b</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Минск, Беларусь

<sup>c</sup>ООО «Мой медицинский центр – высокие технологии», Всеволожск, Россия

<sup>d</sup>Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой, Новополоцк, Беларусь

\*E-mail: brinkevich@bsu.by

\*\*E-mail: prosoloch@bsu.by

Поступила в редакцию 23.12.2024 г.

После доработки 20.02.2025 г.

Принята к публикации 20.02.2025 г.

Методами микроиндентирования и ИК-Фурье-спектроскопии с использованием приставки для диффузного отражения исследованы пленки негативных фоторезистов (ФР) AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 и AZ nLOF 5510 толщиной 0.99–6.0 мкм, нанесенные на поверхность пластин кремния методом центрифугирования. Установлено, что пленки ФР ведут себя как упругопластичные материалы, в которых присутствуют растягивающие упругие напряжения. Наиболее интенсивными в спектрах поглощения ФР серии AZ nLOF являются линии валентных колебаний ароматического кольца, пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца, широкая структурированная полоса с несколькими максимумами в диапазоне 1050–1270 см<sup>-1</sup> и полоса, связанная с CH<sub>2</sub>-мостиком. Показано, что линия, соответствующая колебаниям CH<sub>3</sub> групп с максимумом при 2945 см<sup>-1</sup>, обусловлена растворителем. Различия в спектрах ФР AZ nLOF 2020 и AZ nLOF 2070 связаны с присутствием в пленках остаточного растворителя и взаимодействием его молекул с ароматическими кольцами основного компонента ФР.

**Ключевые слова:** негативный фоторезист, кремний, микроиндентирование, ИК спектроскопия, растворитель

DOI: 10.31857/S0544126925010068, EDN: GIFZZB

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Негативные фоторезисты AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 и AZ nLOF 5510 (производитель MicroChemicals GmbH, Германия) предназначены для использования в процессах обратной (lift-off) литографии и обладают высокой термической (до 250 °C и выше) стабильностью [1]. Они разработаны под *i*-линию (365 нм) дуговой лампы, при этом не чувствительны к *g*- и *h*-линиям, 435 и 404 нм, соответственно. Их высокая чувствительность к электронному облучению позволяет комбинировать ультрафиолетовую и высокоразрешающую электронную литографию. В качестве растворителя в данных резистах используется пропиленгликоль ацетат монометилового эфира (PGMEA) (рис. 1).

Фоторезисты AZ nLOF 2020 и AZ nLOF 2070 являются представителями серии AZ nLOF20XX. Они имеют различную вязкость и рассчитаны на формирование пленок разной толщины. Так при

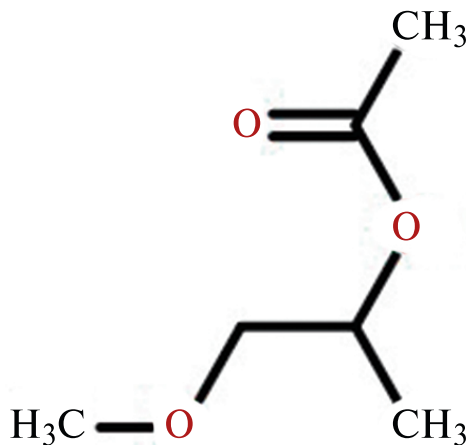


Рис. 1. Структурная формула пропиленгликоля ацетата монометилового эфира (PGMEA)

скорости вращения центрифуги 3000 об/мин толщина фоторезистивной пленки составляет для AZ nLOF 2070—7.0 мкм, а для AZ nLOF 2020—2.0 мкм. Негативный фоторезист (ФР) AZ nLOF 5510 предназначен для получения тонких пленок (толщина от 0.7 до 1.6 мкм) в однослойных процессах обратной литографии. При скорости вращения центрифуги 3000 об/мин толщина фоторезистивной пленки AZ nLOF 5510 составляет ~0.90 мкм.

Эффективность фотохимических реакций, происходящих в ФР при экспонировании, в значительной степени определяется их химическим составом. Поэтому для определения оптимальных технологических режимов литографических процессов является важным знание особенностей физико-химической структуры каждого из составляющих компонентов негативных фоторезистов даже для резистов одного производителя. В настоящей работе представлены результаты исследования оптических и прочностных характеристик пленок негативных фоторезистов AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 и AZ nLOF 5510 на кремнии и проведен их сравнительный анализ с целью оптимизации применения указанных фоторезистов в литографических процессах современной микроэлектроники.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки негативных фоторезистов марок AZ nLOF 2020, 2070 и 5510 толщиной 0.99–6.0 мкм наносились на поверхность пластин кремния с ориентацией (100) методом центрифугирования [2]. Перед нанесением фоторезиста пластины подвергались стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После формирования пленки ФР проводилась ее сушка при температуре 90–110 °С. Измерение геометрической толщины пленок фоторезистов выполнялось на растровом электронном микроскопе HITACHI S-4800.

ИК-Фурье спектры структур фоторезист/Si регистрировались в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре спектрофотометром ALPNA (Bruker Optik GmbH) с использованием приставки для измерения диффузного отражения. В данном случае отражательно-абсорбционные спектры фоторезистов формировались в результате прохождения зондирующего ИК излучения через слой ФР в сторону кремниевой подложки, его зеркального отражения от подложки и обратного прохождения излучения через слой фоторезиста. Количество сканов было 24. Разрешение составляло ~4 см<sup>-1</sup>. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением. Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине  $\alpha = 136^\circ$ . Нагрузка на индентор варьировалась в пределах

1...50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой 5 с.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При индентировании пленок фоторезистов AZ nLOF 5510, 2020 и 2070 не было замечено даже единичных случаев растрескивания, появления радиальных трещин возле углов отпечатков индентора или отслаивания пленок от кремниевой подложки. Это свидетельствует о хорошей адгезии фоторезистов серии AZ nLOF к кремнию.

Анализ отпечатков индентора и «навалов» вокруг них, образованных вытесненным из-под индентора фоторезистом, показывает, что все пленки серии AZ nLOF ведут себя как упругопластичные материалы, в которых присутствуют растягивающие упругие напряжения. Наблюдается существенная релаксация фоторезистивной пленки после снятия нагрузки, приводящая к «рассасыванию» выдавленного в навалы материала.

В измеренных отражательно-абсорбционных ИК-Фурье спектрах структур фоторезист/кремний узкие линии поглощения наблюдаются на фоне широких интерференционных полос. Так для пленок толщиной ~ (5–6) мкм (рис. 2) наиболее интенсивные линии поглощения в области волновых чисел 700–1700 см<sup>-1</sup> накладываются на первую (максимум при ~880 см<sup>-1</sup>) и вторую (максимум при ~1560 см<sup>-1</sup>) интерференционные полосы. При уменьшении толщины пленки до ~1–2 мкм эти линии поглощения отчетливо проявляются на низкоэнергетическом крыле интерференционной полосы (рис. 3), что позволяет достаточно уверенно

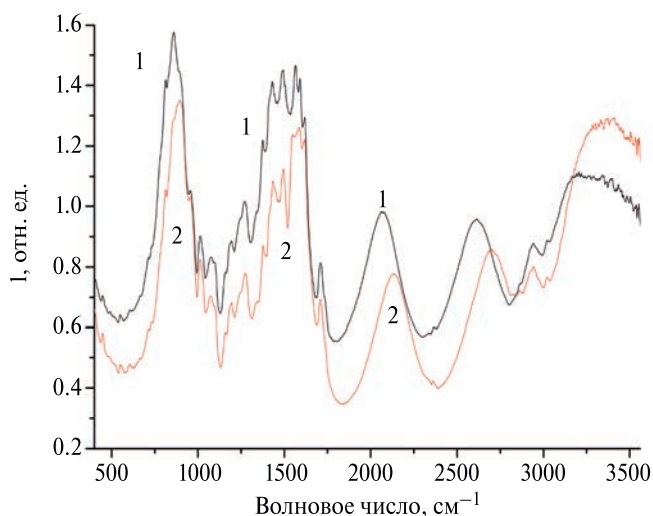
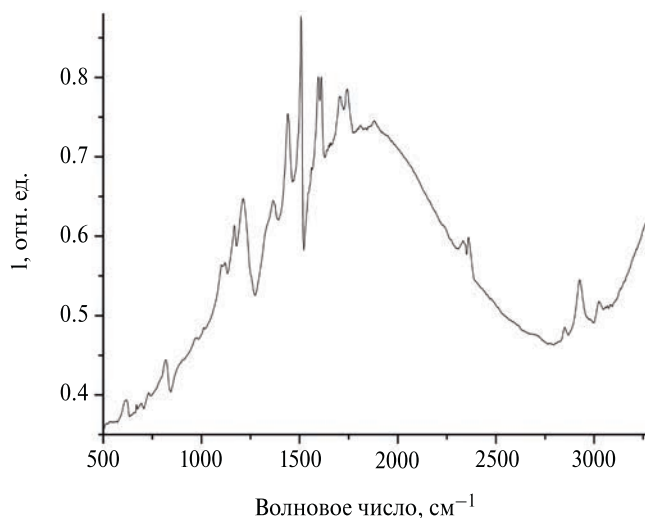


Рис. 2. Отражательно-абсорбционные спектры пленок фоторезистов AZ nLOF2020 толщиной 6.0 мкм (1) и AZ nLOF2070 толщиной 5.85 мкм (2)



**Рис. 3.** Отражательно-абсорбционный спектр пленок негативного фоторезиста AZ nLOF5510 толщиной 0.99 мкм

определять соотношение интенсивностей полос поглощения и анализировать возможные изменения их интенсивности при различных внешних воздействиях.

Экспериментальные значения частот линий ИК-поглощения фоторезистов серии AZ nLOF и их соответствие различным функциональным группам приведены в табл. 1. Наиболее интенсивными в отражательно-абсорбционных спектрах фоторезистивных пленок являются линии валентных колебаний ароматического кольца (максимум при  $\sim 1500$   $\text{см}^{-1}$ ), пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца (сдвоенный максимум  $\sim 1595$  и  $1610$   $\text{см}^{-1}$ ) и полоса с максимумом  $\sim 1430$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями бензольного кольца, связанного с  $\text{CH}_2$ -мостиком [3, 4]. Эти линии поглощения характерны для фенолформальдегидной смолы [3]. Таким образом, хотя производитель не раскрывает состав фоторезистов серии AZ nLOF, на основании проведенных исследований с большой вероятностью можно заключить, что основным компонентом этих ФР является фенолформальдегидная смола.

Во всех измеренных ИК-Фурье спектрах фоторезистивных пленок присутствовала интенсивная широкая структурированная полоса поглощения с несколькими максимумами в диапазоне  $1050$ – $1270$   $\text{см}^{-1}$ . В этом диапазоне наблюдаются колебания  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{C}$ -связей в растворителе и плоскостные деформационные колебания  $\text{C}-\text{O}$  связей фенольной группы фенолформальдегидной смолы [5]. Кроме того, в диапазоне волновых чисел  $1700$ – $1720$   $\text{см}^{-1}$  наблюдалась линия, обусловленная валентными колебаниями  $\text{C}=\text{O}_{\text{стр}}$  в сложных ароматических эфирах. Отметим, что в пленке AZ

nLOF5510 толщиной 0.99 мкм она имела 2 максимума (рис. 3). Это может быть обусловлено образованием сильной адгезионной связи с кремнием. В спектрах присутствовал также ряд узких линий поглощения средней и малой интенсивности в области волновых чисел  $\nu = 400$ – $900$   $\text{см}^{-1}$ , энергетическое положение и принадлежность которых к функциональным группам были подробно рассмотрены в [6, 7]. Наиболее интенсивной из них была линия с максимумом при  $810$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленная внеплоскостными колебаниями  $\text{C}-\text{H}$ -связей ароматического кольца.

В области валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  связей в измеренных ИК-Фурье спектрах ФР пленок наблюдались линии с максимумами при  $\sim 2870$  и  $2925$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленные ассиметричными и симметричными валентными колебаниями  $\text{C}-\text{H}_2$  связей, и линия с максимумом при  $3010$   $\text{см}^{-1}$ , связанная с валентными колебаниями  $\text{C}-\text{H}$  связей. Отметим, что интенсивность полос колебаний  $\text{C}-\text{H}_2$  связей была существенно выше интенсивности полосы колебаний  $\text{C}-\text{H}$  связей (рис. 3). В спектрах всех ФР пленок также присутствовала широкая слабая полоса с максимумом в области  $\sim 3300$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями  $\text{O}-\text{H}$  связи.

Спектры пленок AZ nLOF2070 и AZ nLOF2020 толщиной  $\sim 6$  мкм различаются незначительно. Энергетическое положение линий поглощения было идентично (рис. 2). Имели место только изменения в соотношении интенсивностей некоторых близкорасположенных линий. Линии с максимумами при  $1100$ ,  $1155$  (область валентных колебаний одиночных  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{O}$  связей) и  $1435$   $\text{см}^{-1}$  были немного интенсивнее в AZ nLOF2070 по сравнению с AZ nLOF2020. В области двойных  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{C}$  связей ( $\nu = 1650$ – $1800$   $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{C}-\text{H}$  связей ( $\nu = 2800$ – $3100$   $\text{см}^{-1}$ ) существенных различий между спектрами AZ nLOF2020 и AZ nLOF2070 не отмечено.

Наибольшие различия в ИК-Фурье отражательно-абсорбционных спектрах этих фоторезистов наблюдались в области пульсационных колебаний углеродного скелета ароматического кольца в диапазоне волновых чисел  $\nu = 1530$ – $1620$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 4). Вероятнее всего, это обусловлено взаимодействием остаточного растворителя с ароматическими кольцами основного вещества фоторезиста. Вязкость фоторезиста AZ nLOF2020 ниже, чем у AZ nLOF2070. Соответственно, после одинаковых режимов термообработки содержание остаточного растворителя в его пленках должно быть выше, чем в пленках AZ nLOF2070. Отметим, что в этом диапазоне волновых чисел имеет место интерференционный максимум, который в AZ nLOF2070 при толщине пленки  $5.85$  мкм должен наблюдаться при  $\nu \sim 1560$   $\text{см}^{-1}$  [14], а при увеличении толщины до  $6.0$  мкм в AZ nLOF2020 будет смещаться на  $\sim 30$   $\text{см}^{-1}$  в низкоэнергетическую область. Этот интерференционный максимум маскируется интен-

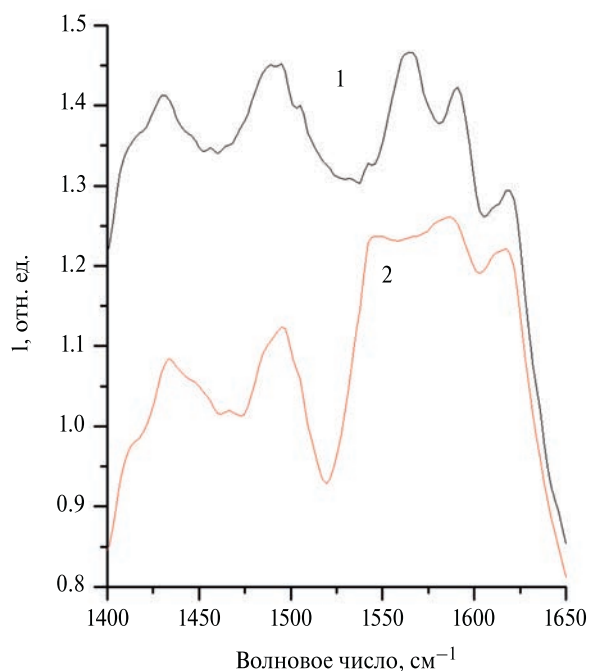
**Таблица 1.** Экспериментальные значения частот ИК-поглощения функциональных групп в негативных фоторезистах серии AZ nLOF

Энергетическое положение	Интенсивность	Функциональная группа, тип колебаний	Примечание
770 $\text{см}^{-1}$	слабая	Внеплоскостные колебания С-Н связей орто- и паразамененного кольца [3]	—
810 $\text{см}^{-1}$	сильная		
860 $\text{см}^{-1}$	слабая	Нет данных	—
895 $\text{см}^{-1}$	слабая	Нет данных	—
958 $\text{см}^{-1}$	слабая	С-О-С связи в растворителе [8,9]	—
1010 $\text{см}^{-1}$	средняя	Колебания С-С связей [6]	—
1075 $\text{см}^{-1}$	средняя	С-О-С растворителе [8]	—
1100 $\text{см}^{-1}$	слабая	валентные колебания Si-O связей в кремнии [10]	—
1166 $\text{см}^{-1}$	сильная	валентные колебания С-О [8]	Широкая бесструктурная полоса
1180 $\text{см}^{-1}$			
1240 $\text{см}^{-1}$			
1280 $\text{см}^{-1}$			
1320 $\text{см}^{-1}$	слабая	Нет данных	—
1375 $\text{см}^{-1}$	средняя	Деформационные плоскостные колебания СН связей [8,11]	—
1440 $\text{см}^{-1}$	сильная	валентные колебания ароматического кольца, связанные с $\text{CH}_2$ мостиком [3, 4]	Два максимума близко расположены
1510 $\text{см}^{-1}$	сильная	валентные колебания ароматического кольца [8, 11]	—
1566 $\text{см}^{-1}$	сильная	Пульсационные колебания углеродного скелета ароматического кольца [8, 11]	—
1595 $\text{см}^{-1}$	средняя		—
1610 $\text{см}^{-1}$	средняя		—
1715 $\text{см}^{-1}$	слабая	С=О валентные колебания в сложных ароматических эфирах [8, 12]	Интенсивность «плавает» от образца к образцу
~2850 $\text{см}^{-1}$	слабая	симметричные валентные колебания $\text{CH}_2$ групп [8]	—
~2865 $\text{см}^{-1}$	слабая	симметричные валентные колебания $\text{CH}_3$ групп [8]	—
2926 $\text{см}^{-1}$	средняя	асимметричные валентные колебания $\text{CH}_2$ групп [8]	—
2945 $\text{см}^{-1}$	средняя	асимметричные валентные колебания $\text{CH}_3$ групп [8]	—
3010 $\text{см}^{-1}$	слабая	валентные колебания СН групп [8]	—
3300 $\text{см}^{-1}$	слабая	О-Н валентные колебания, водородная связь [8,13]	Широкая

сивными линиями поглощения (рис. 4). Указанное обстоятельство затрудняет анализ спектров в указанном диапазоне.

Существенные различия имели место между спектрами поглощения тонких пленок ФР AZ nLOF5510 и толстых пленок фоторезистов серии AZ nLOF20XX (рис. 5). Так в области колебаний двойных С = О связей в пленках AZ nLOF5510 толщиной 0.99 мкм появляется дополнительная линия поглощения с максимумом при  $\sim 1750 \text{ см}^{-1}$ , которая в пленках AZ nLOF2070 и AZ nLOF2020 толщиной  $\sim 6 \text{ мкм}$  наблюдается в виде перегиба на высокоэнергетическом крыле полосы с максимумом при  $\sim 1714 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5а).

В области валентных колебаний С-Н связей (рис. 5б) наблюдались четыре линии поглощения: две средней интенсивности с максимумами при 2926 и 2945  $\text{см}^{-1}$  (асимметричные валентные колебания  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп), две слабой интенсивности с максимумами при 3010  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания СН групп) и при  $\sim 2865 \text{ см}^{-1}$  (симметричные валентные колебания  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп). Близкорасположенные полосы с максимумами при 2926 и 2945  $\text{см}^{-1}$  трудно различимы вследствие недоста-

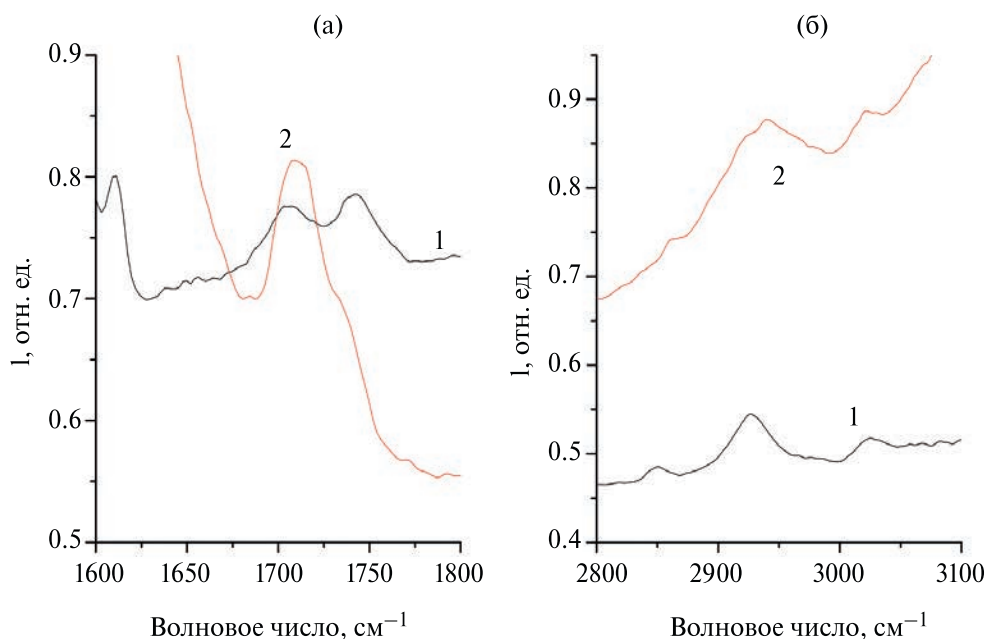


**Рис. 4.** Отражательно-абсорбционные спектры в области колебаний ароматического кольца пленок фоторезистов AZ nLOF2070 (2) толщиной 5.85 мкм и AZ nLOF2020 (1) толщиной 6.0 мкм

точно высокого разрешения использовавшегося прибора ( $\sim 4 \text{ см}^{-1}$ ). В толстых пленках ФР серии AZ nLOF20XX доминирующей является линия поглощения при  $2945 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебани-

ям  $\text{CH}_3$  групп. Колебания  $\text{CH}_2$  групп проявляются в виде перегиба на низкоэнергетическом плече доминирующей линии с максимумом при  $2945 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2 рис. 5б). В тонких пленках AZ nLOF5510 линия поглощения при  $2945 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная колебаниями  $\text{CH}_3$  групп пропадает из спектра (кривая 1 рис. 5б), а линии при  $2926$  и  $3010 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  групп, сохраняются практически без снижения интенсивности. При этом слабоинтенсивный максимум при  $\sim 2865 \text{ см}^{-1}$ , обусловленный симметричными валентными колебаниями  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп, смещается в низкоэнергетическую область до  $2850 \text{ см}^{-1}$ . Снижение интенсивности линии с максимумом при  $2945 \text{ см}^{-1}$ , связанной с колебаниями  $\text{CH}_3$  групп, наблюдалось также в толстых пленках после дополнительной сушки в течение 60 с при  $115^\circ \text{C}$ . Приведенные экспериментальные результаты, а также наличие трех  $\text{CH}_3$  групп в составе PGMEA, позволяют с большой достоверностью утверждать, что полоса колебаний  $\text{CH}_3$  групп при  $2945 \text{ см}^{-1}$  обусловлена растворителем.

В области одиночных связей ( $\nu = 1000\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ ) наиболее интенсивными в ИК-спектрах толстых пленок серии AZ nLOF20XX являются линии поглощения с максимумами при  $1010$ ,  $1075$ ,  $1190$  и  $1270 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6а). В то же время в тонких пленках AZ nLOF5510 линии с такими максимумами не наблюдаются, а наиболее интенсивной является линия с максимумом при  $1215 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в спектре толстых пленок. Линии поглощения с максимумами при  $1010$ ,  $1075$ ,  $1190$  и  $1270 \text{ см}^{-1}$  обусловлены, вероятнее всего, C-O и C-C связя-



**Рис. 5.** Отражательно-абсорбционные спектры пленок фоторезистов AZ nLOF5510 толщиной 0.99 мкм (1) и AZ nLOF2020 толщиной 6.0 мкм (2) в области валентных колебаний двойных C=O (а) и C-H (б) связей

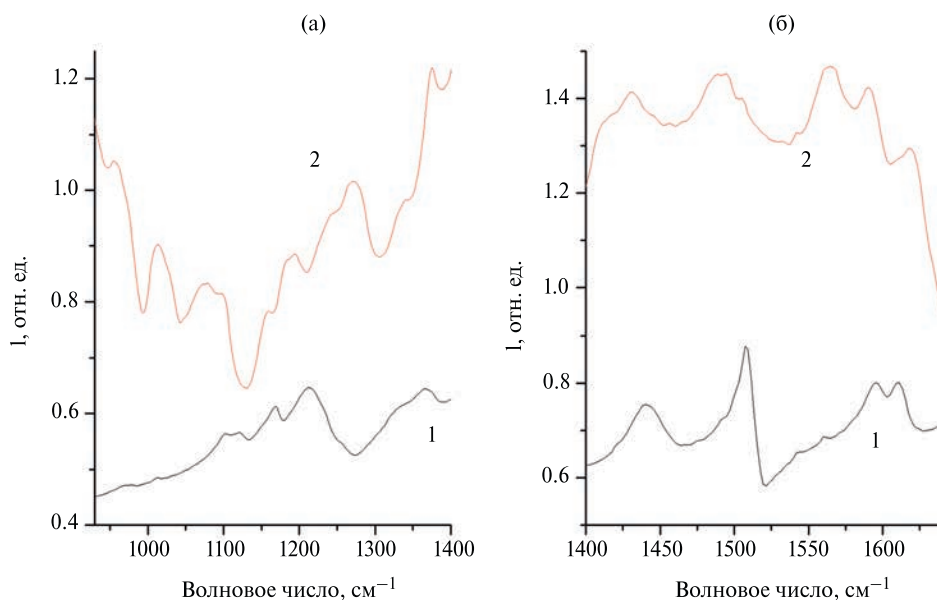
ми [8, 9] в остаточном растворителе, присутствующем в толстых пленках. При одинаковых режимах сушки прогрев тонких пленок AZ nLOF5510 более эффективен, поэтому в их спектрах эти линии отсутствуют.

Следует отметить, что только линии с максимумами при  $\sim 1100$ ,  $1160$  и  $1375$   $\text{см}^{-1}$  наблюдаются во всех пленках (как тонких, так и толстых). Линия при  $1100$   $\text{см}^{-1}$ , предположительно, обусловлена колебаниями междоузельного кислорода в кремниевой подложке, а линия  $1160$   $\text{см}^{-1}$  — естественным оксидом на поверхности кремния [10]. Линия с максимумом при  $1375$   $\text{см}^{-1}$  связана с деформационными колебаниями С-Н связей в фенолформальдегидной смоле и растворителе [8].

В области колебаний ароматического кольца в тонких пленках AZ nLOF5510 наиболее интенсивной является узкая линия с максимумом при  $\sim 1510$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями ароматического кольца (кривая 1 рис. 6б). В толстых пленках серии AZ nLOF20XX в этой области наблюдалась широкая полоса с 3 максимумами, обусловленная несколькими близкорасположенными линиями, наиболее интенсивные из которых были низкоэнергетические линии с максимумами при  $1485$  и  $1495$   $\text{см}^{-1}$ . При  $\nu = 1510$   $\text{см}^{-1}$  наблюдался слабовыраженный максимум на высокоэнергетическом крыле этой полосы (кривая 2 рис. 6б). Аналогичное поведение наблюдалось также у полосы  $1440$   $\text{см}^{-1}$ . В толстых образцах она смещалась в низкоэнергетическую область и имела 2 выраженных максимума при  $\sim 1415$  и  $1430$   $\text{см}^{-1}$ . В области  $1440$   $\text{см}^{-1}$  наблюдался перегиб на высо-

коэнергетическом крыле этой полосы (кривая 2 рис. 6б). Линии поглощения пульсационных колебаний ароматического кольца с максимумами при  $1590$  и  $1610$   $\text{см}^{-1}$  достаточно интенсивны в обеих пленках, однако в толстых образцах максимум высокоэнергетической линии смещался к  $1620$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 6б). Анализ третьей линии пульсационных колебаний с максимумом при  $1560$   $\text{см}^{-1}$  затруднен вследствие наложения ее на максимум интерференционной полосы в толстых пленках. Отмеченные выше особенности абсорбционных спектров толстых пленок обусловлены, вероятнее всего, взаимодействием молекул растворителя с ароматическими кольцами основного вещества фоторезиста с образованием водородных связей.

Следует отметить, что структура спектра поглощения пленок негативных ФР AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 и AZ nLOF 5510 качественно схожа со структурой спектров поглощения диазохинонноволочных позитивных (ФП9120 и AZ-1350J [3, 4]) и негативных (NFR016D4 (производитель JSR, Япония) [5] и KMP E3502 (Kempur Microelectronics, Китай) фоторезистов различных производителей. Так, во всех этих резистах самыми интенсивными являются линии поглощения, обусловленные валентными колебаниями ароматического кольца, пульсационными колебаниями углеродного скелета ароматического кольца, а также широкая структурированная полоса с несколькими максимумами в диапазоне  $1050$ – $1270$   $\text{см}^{-1}$  и линия поглощения, связанная с  $\text{CH}_2$ -мостиком. Кроме того, наблюдается ряд относительно слабоинтенсивных полос, соответствующих колебаниям О-Н и С-Н связей.



**Рис. 6.** Отражательно-абсорбционные спектры пленок фоторезистов AZ nLOF5510 толщиной  $0.99$   $\mu\text{м}$  (1) и AZ nLOF2020 толщиной  $6.0$   $\mu\text{м}$  (2) в области валентных колебаний одинарных С-О и С-С связей (а) и колебаний ароматического кольца (б)

Таким образом, хотя производитель фоторезистов серии AZ nLOF (MicroChemicals GmbH, Германия) не раскрывает их состав, но из анализа спектра поглощения можно с достаточной долей уверенности утверждать, что основу ФР указанной марки составляет фенолформальдегидная смола.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При индентировании фоторезистивные пленки серии AZ nLOF, нанесенные на пластины монокристаллического кремния, ведут себя как упругопластичные материалы, в которых присутствуют растягивающие упругие напряжения, обуславливающие релаксацию фоторезистивной пленки после снятия нагрузки. Установлено, что различия в отражательно-абсорбционных спектрах фоторезистов серии AZ nLOF связаны, прежде всего, с различным содержанием в пленках остаточного растворителя и взаимодействием его молекул с ароматическими кольцами основного компонента ФР. Линии поглощения в отражательно-абсорбционных спектрах структур фоторезист/кремний наблюдались на фоне интерференционных полос. Наиболее интенсивными в спектрах ФР серии AZ nLOF являются линии, соответствующие валентным колебаниям ароматического кольца, пульсационным колебаниям углеродного скелета ароматического кольца, а также широкая структурированная полоса с несколькими максимумами в диапазоне  $1050\text{--}1270\text{ см}^{-1}$  и линия, связанная с  $\text{CH}_2$ -мостиком. Показано, что линия поглощения с максимумом при  $2945\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям  $\text{CH}_3$  групп, обусловлена растворителем — пропиленгликолем ацетата монометилового эфира (PGMEA).

### ФИНИНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках задания 2.16 государственной программы научных исследований “Материаловедение, новые материалы и технологии”, подпрограммы “Наноструктурные материалы, нанотехнологии, нанотехника” (“Наноструктура”).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. AZ nLOF 20xx negative resist // [www.microchemicals.com/products/photoresists](http://www.microchemicals.com/products/photoresists)
2. Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Бринкевич С.Д., Янковский Ю.Н. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации
3. Poljansek I., Sebenik U., Krajnc M. Characterization of phenol-urea-formaldehyde resin by inline FTIR spectroscopy // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2006 — V. 99, № 5. — P. 2016–2028.
4. Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Ластовский С.Б., Петлицкий А.Н. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок диазохинон-новолачного резистов. // *Журнал прикладной спектроскопии*. — 2020. — Т. 87, № 6 — С. 941–948.
5. Бринкевич Д.И., Гринюк Е.В., Бринкевич С.Д., Просолович В.С., Колос В.В., Зубова О.А., Ластовский С.Б. Инфракрасная Фурье-спектроскопия структур фоторезист/кремний, используемых для обратной литографии // *Журнал прикладной спектроскопии*. — 2023. — Т. 90, № 6. — С. 863–869.
6. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за область внедрения ионов  $\text{V}^+$  // *Химия высоких энергий*. — 2020. — Т. 54, № 5. — С. 377–386.
7. 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. — V. 228. № 1–4. P. 63–76.
8. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. — М.: МГУ, 2012. — 55 с.
9. Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Петлицкий А.Н., Просолович В.С. Трансформация спектров нарушенного полного внутреннего отражения в процессе сушки диазохинон-новолачного фоторезиста // *Микроэлектроника*. — 2021 — Т. 50, № 4. С. 274–280.
10. Оджаев В.Б., Петлицкий А.Н., Просолович В.С., Ковальчук Н.С., Соловьев Я.А., Жигулин Д.В., Шестовский Д.В., Янковский Ю.Н., Бринкевич Д.И. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения азотированных структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  // *Журнал прикладной спектроскопии*. — 2022. — Т. 89, № 4. С. 498–504.
11. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных, Москва, Мир, Бином. 2006. 438 с.
12. Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Свердлов Р.Л. Модификация спектров нарушенного полного внутреннего отражения пленок диазохинон-новолачного резиста при облучении  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  // *Химия высоких энергий*. — 2021. — Т. 55, № 1. — С. 66–75.
13. Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Янковский Ю.Н. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста имплантацией ионов бора // *Журнал*

Белорусского государственного университета. — 2020. — № 2. — С. 62–69.

14. Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Колос В.В., Зубова О.А., Вабищевич С.А. Инфракрасная Фурье-спектроскопия диффузного отражения

пленок негативных фоторезистов серии AZ nLOF на монокристаллическом кремнии // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика — 2024. — № 2(43). — С. 34–40.

## AZ nLOF SERIES PHOTORESIST FILMS ON MONOCRYSTALLINE SILICON

© 2025 D. I. Brinkevich<sup>a,\*</sup>, E. V. Grinyuk<sup>a</sup>, V. S. Prosolovich<sup>a,\*\*</sup>,  
O. A. Zubova<sup>b</sup>, V. V. Kolos<sup>b</sup>, S. D. Brinkevich<sup>c</sup>, S. A. Vabishchevich<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus

<sup>b</sup>JSC “INTEGRAL” — “INTEGRAL” Holding Managing Company, Minsk, Belarus

<sup>c</sup>LLC “My Medical Center — High Technologies”, Leningrad region, Russia

<sup>d</sup>Polotsk State University, Novopolotsk, Belarus

\*E-mail: brinkevich@bsu.by

\*\*E-mail: prosoloch@bsu.by

Films of negative photoresists (FR) AZ nLOF 2020, AZ nLOF 2070 and AZ nLOF 5510 with a thickness of 0.99–6.0 microns deposited on the surface of silicon wafers by centrifugation have been studied by the methods of microindentation and IR Fourier spectroscopy using a diffuse reflection module. It has been established that FR films behave like elastoplastic materials in which tensile elastic stresses are present. The most intense in the reflective absorption spectra of AZ nLOF photoresistive films are bands of valence vibrations of the aromatic ring ( $\approx 1500\text{ cm}^{-1}$ ), pulsation vibrations of the aromatic ring carbon skeleton (double maximum  $\approx 1595$  and  $1610\text{ cm}^{-1}$ ), a wide structured band with several maxima in the range of  $1050\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$  and a band with a maximum of  $\approx 1430\text{ cm}^{-1}$  due to vibrations of the benzene ring, associated with the  $\text{CH}_2$  bridge. It is shown that the line corresponding to the vibrations of the  $\text{CH}_3$  groups with a maximum at  $2945\text{ cm}^{-1}$  is caused by the solvent. The differences in the FR spectra of AZ nLOF 2020 and AZ nLOF 2070 are associated with the presence of a residual solvent in the films and the interaction of its molecules with the aromatic rings of the main FR component — phenol-formaldehyde.

**Keywords:** Negative photoresist, silicon, microindentation, IR spectroscopy, solvent

### REFERENCES

1. AZ nLOF 20xx negative resist // [www.microchemicals.com/products/photoresists](http://www.microchemicals.com/products/photoresists)
2. Brinkevich D.I., Kharchenko A.A., Prosolovich V.S., Odzhaev V.B., Brinkevich S.D., Yankovski Yu.N. Reflection spectra modification of diazoquinone-novolac photoresist implanted with B and P ions // Russian Microelectronics. 2019. V. 48. No 3. P. 197–201. <https://doi.org/10.1134/S1063739719020021>
3. Poljansek I., Sebenik U., Krajnc M. Characterization of phenol-urea-formaldehyde resin by inline FTIR spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. 2006. V. 99. No 5. P. 2016–2028. <https://doi.org/10.1002/app.22161>
4. Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Lastovskii S.B., Pyatlitski A.N. Frustrated total internal reflection spectra of diazoquinone-novolac photoresist films // Journal of Applied Spectroscopy. 2021. V. 87. No 6 P. 1072–1078. <https://doi.org/10.1007/s10812-021-01111-9>
5. Brinkevich D.I., Grinyuk E.V., Brinkevich S.D., Prosolovich V.S., Kolos V.V., Zubova O.A., Lastovskii S.B. Fourier-IR spectroscopy of photoresist/silicon structures for explosive lithography // Journal of Applied Spectroscopy. 2024. V. 90. No 6. P. 1223–1228. <https://doi.org/10.1007/s10812-024-01657-4>
6. 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<sup>+</sup> Ions // High energy chemistry. 2020. V. 54. No 5. P. 342–351. <https://doi.org/10.1134/S0018143920050045>
7. 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. V. 228. No 1–4. P. 63–76. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.027>
8. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy. Moscow: MGU. 2012. 55 p. (In Russ.).
9. Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Petlitsky A.N., Prosolovich V.S. Transformation of the Spectra of a Attenuated Total Reflection when Drying a Diazoquinone–Novolac Photoresist // Russian Microelectronics. 2021. V. 50. No 4. P. 239–245. <https://doi.org/10.1134/S106373972104003X>

10. *Odzhaev V.B., Pyatlitski A.N., Prosolovich V.S., Kovalchuk N.S., Soloviev Ya.A., Zhygulin D.V., Shestovsky D.V., Yankovski Yu.N., Brinkevich D.I.* Attenuated Total Reflection Spectra of Nitrided SiO<sub>2</sub>/Si Structures // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2022. V. 89. No 4. P. 665–670.  
<https://doi.org/10.1007/s10812-022-01408-3>
11. *Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C.* Structure Determination of Organic Compounds, Berlin: Springer, 2000.
12. *Brinkevich S.D., Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Sverdlov R.L.* Radiation-Induced Processes in Diazoquinone–Novolac Resist Films under Irradiation with <sup>60</sup>Co γ-Rays // *High Energy Chemistry*. 2021. V. 55. No 1. P. 65–74.  
<https://doi.org/10.1134/S0018143921010070>
13. *Brinkevich D.I., Prasalovich U.S., Yankovski Yu.N.* Modification of diazoquinone-novolac photoresist films by boron ion implantation // *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2020. No 2. P. 62–69. (In Russ., abstr. in Engl.).  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-2-62-69>
14. *Brinkevich D.I., Prosolovich V.S., Kolos V.V., Zubova O.A., Vabishchevich S.A.* Infrared Fourier spectroscopy of diffuse reflection of the AZ nLOF series negative photoresists films on monocrystalline silicon // *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C, Fundamental'nye nauki* (In Russ., abstr. in Engl.). 2024. No 2(43). P. 34–40.  
<https://doi.org/10.52928/2070-1624-2024-43-2-34-40>