

СТАБИЛИЗИРУЮЩАЯ ОБРАБОТКА ПЛЕНОК НЕГАТИВНЫХ ФОТОРЕЗИСТОВ СЕРИИ *AZ nLOF20XX* НА КРЕМНИИ

© 2025 г. В. С. Просолович^{a, *}, Д. И. Бринкевич^a, Е. В. Гринюк^{a, c},
Ю. Н. Янковский^a, О. А. Зубова^b, С. Д. Бринкевич^d, С. А. Вабищевич^e

^aБелорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

^bОткрытое акционерное общество «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
Минск, Республика Беларусь

^cУчреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
Минск, Республика Беларусь

^dООО «Мой медицинский центр – высокие технологии», Всеволожск, Россия

^eПолоцкий государственный университет им. Евфросинии Полоцкой,
Новополоцк, Республика Беларусь

* E-mail: prosolovich@bsu.by

Поступила в редакцию 10.07.2025 г.

После доработки 15.08.2025 г.

Принята к публикации 10.09.2025 г.

Методами ИК-Фурье-спектроскопии и микроиндентирования исследованы пленки негативных фоторезистов (ФР) *AZ nLOF2020* и *AZ nLOF2070* толщиной ~ 6.0 мкм, нанесенные на поверхность пластин монокристаллического кремния методом центрифугирования. Показано, что после облучения светом с $\lambda = 404$ нм в течение 106 с и последующей сушки при 115 °С длительностью 60 с в отражательно-абсорбционных спектрах фоторезистивных пленок наблюдается смещение в высокоэнергетическую область максимумов интерференционных полос. Оно вызвано уменьшением толщины ФР пленки, обусловленным испарением растворителя в процессе сушки. Эти процессы протекают более интенсивно в пленках *AZ nLOF2020*, в которых смещение интерференционных полос составляло ~ 9%, в то время как в пленках *AZ nLOF2070* оно не достигало 1%. Показано, что полосы поглощения с максимумами при 1070 и 1100 см⁻¹, связанные с асимметричными и симметричными валентными колебаниями С-О-С связей в алифатических эфирах, и при 2940 см⁻¹, обусловленные асимметричными валентными колебаниями СН₃ связей, связаны с растворителем. Установлено, что микротвердость пленок серии *AZ nLOF20XX* увеличивается после стабилизирующей сушки, что вызвано сшиванием молекул фенол-формальдегидной смолы – основы фоторезиста. Полученные экспериментальные данные объяснены с учетом упорядочения структуры фоторезистивной пленки вблизи границы раздела ФР/кремний вследствие ориентации молекул и наличия в пленках *AZ nLOF2020* большей концентрации остаточного растворителя.

Ключевые слова: негативный фоторезист, кремний, ИК-Фурье-спектроскопия, микротвердость, испарение растворителя, сушка

DOI: 10.7868/S3034548025060024

1. ВВЕДЕНИЕ

Литография является одним из важнейших технологических этапов производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Она представляет собой совокупность фото- и физико-химических процессов, используемых для послойного формирования топологического рисунка интегральных микросхем, а также элементов наноструктур. Основным материалом для формирования топологического рисунка являются резисты, представляющие из себя жидкие полимерные ком-

позиции, наносимые на подложку. Точность передачи рисунка на материал интегральной схемы во многом зависит от качества резистивного слоя, сформированного в процессе литографии.

Определяющим этапом формирования пленок фоторезиста (ФР) на кремнии является сушка, качество которой существенно влияет на все последующие операции литографии. В процессе сушки из пленки ФР удаляется растворитель и происходит сложный релаксационный процесс плотной упаковки молекул, уменьшающий внутреннее на-

пряжения и изменяющий адгезию пленки к подложке. Кроме того, при сушке имеет место дополнительная тепловая полимеризация фоторезиста. При сушке растворитель требуется удалять полностью, поскольку он экранирует фоточувствительные части молекул при экспонировании [1].

Негативные фоторезисты серии *AZ nLOF20XX* (производитель *MicroChemicals GmbH*, Германия) предназначены для использования в процессах обратной (*lift-off*) литографии и обладают высокой термической стабильностью [2]. Они разработаны под *i*-линию ($\lambda = 365$ нм) дуговой лампы, при этом не чувствительны к ее *g*- и *h*-линиям с длинами волн 435 и 404 нм, соответственно. Основным компонентом этих ФР является фенолформальдегидная смола, а в качестве растворителя используется пропиленгликоль ацетат монометилового эфира (*PGMEA*) [2, 3]. Фоторезисты *AZ nLOF2020* и *AZ nLOF2070* имеют различную вязкость и применяются для формирования фоторезистивных пленок разной толщины. Так при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин толщина пленки *AZ nLOF2070* составляет ~ 7.0 мкм, а для *AZ nLOF2020* ~ 2.0 мкм. Указанные ФР имеют одинаковую основу и отличаются только концентрацией растворителя.

Перспективным для получения информации о составе и структуре сложных органических соединений и их смесей в твердом и жидком агрегатном состоянии является измерение отражательно-абсорбционных ИК-Фурье спектров фоторезистивных пленок с использованием приставки для диффузного отражения, что не требует специальной подготовки образцов и является экспрессным бесконтактным исследованием [4]. К особенностям данного бесконтактного метода следует отнести простоту подготовки проб, высокую скорость измерения и воспроизводимость результатов. [5]. Отметим, что перспективы использования приставки для диффузного отражения при исследовании пленок фоторезистов, нанесенных на пластины монокристаллического кремния, были рассмотрены ранее в работе [6].

Цель настоящей работы — исследование физико-химических процессов, протекающих при сушке пленок негативных фоторезистов серии *AZ nLOF20XX* на кремниевой подложке.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки негативных фоторезистов марок *AZ nLOF2020* и *AZ nLOF2070* толщиной (d) ~ 6.0 мкм наносились на поверхность пластин монокристаллического кремния с ориентацией (100) методом центрифугирования [7]. Перед нанесением ФР пластины подвергались стандартному циклу механической обработки и физико-химической очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После формирования пленки ФР проводилась ее сушка при $T = 110$ °С длительно-

стью (t) 60 с. Часть образцов впоследствии с целью дополнительного укрепления фоторезистивной пленки подвергалась стабилизирующей обработке (СО) — облучению светом с $\lambda = 404$ нм $t = 106$ с и последующей термообработке при $T = 115$ °С $t = 60$ с. Измерение геометрической толщины пленок фоторезистов выполнялось на растровом электронном микроскопе *HITACHI S-4800*.

ИК-Фурье спектры структур фоторезист/Si регистрировались в диапазоне $400\text{--}4000$ см⁻¹ при комнатной температуре спектрофотометром *ALPHA (Bruker Optik GmbH)* с приставкой для измерения диффузного отражения *DRIFT*. Количество сканов 24, разрешение составляло 2 см⁻¹, коррекция фона проводилась перед каждым измерением.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре. Измерения восстановленной микротвердости (H) выполнялись по стандартной методике [8]. Нагрузка P на индентор варьировалась в пределах 1...20 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. При этом погрешность измерений микротвердости была менее 2.5% (с доверительной вероятностью 0.95).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отражательно-абсорбционных ИК-Фурье спектрах структур фоторезист/кремний полосы поглощения наблюдаются на фоне широких интерференционных полос (рис. 1, 2). Поскольку энергетическое положение максимумов интерференционных полос определяется выражением

$$m \times \lambda = 2n \times d,$$

где m — номер интерференционного максимума; λ — длина волны, соответствующая максимуму; n — показатель преломления пленки; d — геометрическая толщина пленки, возникает возможность при известном показателе преломления n фоторезистивной пленки определить ее геометрическую толщину.

После стабилизирующей обработки наблюдается смещение в высокоэнергетическую область максимумов интерференционных полос (рис. 1, 2). Величина смещения максимумов интерференционных полос в фоторезистивных пленках различалась почти на порядок. Так, если в пленке *AZ nLOF2070* при сушке максимумы интерференционных полос смещались на $\leq 1\%$ (рис. 2), то в *AZ nLOF2020* на $\sim 9\%$ (рис. 1). Как отмечено выше, фоторезисты серии *AZ nLOF20XX* не чувствительны к облучению светом $\lambda = 404$ нм, поэтому наблюдавшиеся эффекты обусловлены удалением растворителя в процессе стабилизирующей термообработки. Ожидать существенных изменений показателя преломления n фоторезистов при

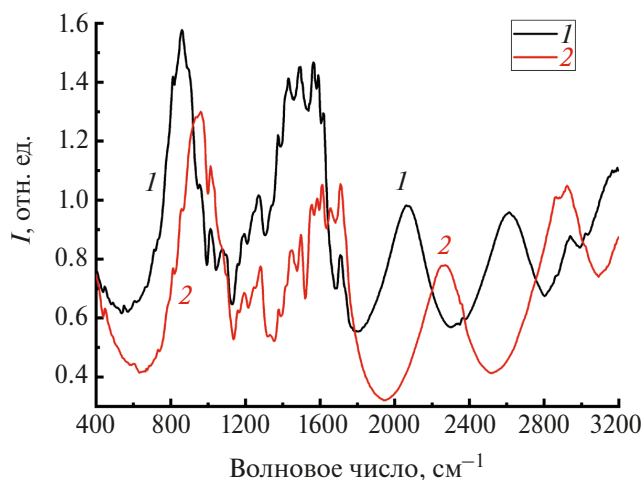


Рис. 1. Отражательно-абсорбционные спектры пленок ФР *AZ nLOF2020* $d = 6.0$ мкм исходных (1) и после СО (2)

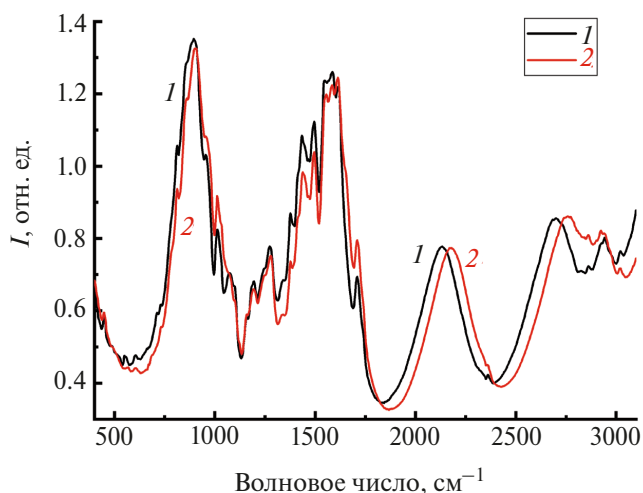


Рис. 2. Отражательно-абсорбционные спектры пленок ФР *AZ nLOF2070* $d = 6.0$ мкм исходных (1) и после СО (2)

таких обработках не приходится, поэтому такое смещение интерференционных полос можно связать со уменьшением геометрической толщины ФР пленок. Этот вывод подтвержден прямыми измерениями геометрической толщины ФР пленок на растровом электронном микроскопе (табл. 1).

После стабилизации пленок ФР существенно изменения энергетического положения и интенсивности наиболее сильных полос поглощения не наблюдалось (рис. 1, 2). Это указывает на то, что ни облучение светом, ни дополнительная термообработка не оказывали влияния на структуру основного компонента этих ФР. Отсутствие существенного влияния облучения светом с $\lambda = 404$ нм на структуру фоторезистов объяснимо, поскольку, как отмечалось выше, они разработаны под i -линию дуговой лампы с длиной волны $\lambda = 365$ нм и не чувствительны к более длинноволновому излучению.

Существенные изменения спектров поглощения ФР пленок после СО наблюдались только в диапазонах волновых чисел $\nu = 1050\text{--}1150$ см^{-1} и $2900\text{--}3000$ см^{-1} (рис. 3–5). Наиболее заметное снижение интенсивности в обеих пленках имело место у полосы поглощения с максимумом при 1070 см^{-1} . Она обусловлена валентными колебаниями С–О–С групп в алифатических эфирах [9, 10]. Две такие связи имеются в растворителе исследовавшихся ФР – пропиленгликоле ацетата монометилового эфира (*PGMEA*). Эта полоса после допол-

нительной сушки трансформировалась в перегибы на высокоэнергетическом крыле первой интерференционной полосы с максимумом при ~ 880 см^{-1} (рис. 3, 4). Отметим также, что интенсивность указанных полос в исходных пленках *AZ nLOF2020* была выше, чем в таких же пленках *AZ nLOF2070*, что свидетельствует о большем содержании растворителя в ФР марки *AZ nLOF2020*.

Заметные трансформации спектра поглощения при дополнительной сушке наблюдались также в области колебаний С–Н связей. После дополнительной стабилизирующей сушки существенно снижается поглощение в диапазоне волновых чисел $2900\text{--}2980$ см^{-1} (рис. 4). Здесь наблюдаются две близкорасположенные полосы поглощения, обусловленные асимметричными валентными колебаниями CH_2 (максимум при ~ 2925 см^{-1}) и CH_3 (максимум при ~ 2940 см^{-1}) связей. Причем, если в исходных пленках доминирует полоса с максимумом при ~ 2940 см^{-1} , обусловленная CH_3 связями, то после дополнительной сушки ее интенсивность заметно снижается и доминирующей становится полоса с максимумом при ~ 2925 см^{-1} , обусловленная CH_2 связями присущая фенолформальдегидной смоле [11–13]. Отметим, что в структуре *PGMEA* – растворителя фоторезистов серии *AZ nLOF20XX* имеется три CH_3 и одна CH_2 связи. Это обстоятельство позволяет связать наблюдавшуюся при дополнительной сушке

Таблица 1. Геометрическая толщина пленок фоторезиста

Фоторезист	Исходная пленка, мкм	Пленка после СО, мкм
<i>AZ nLOF2070</i>	5.91	5.80
<i>AZ nLOF2020</i>	5.83	5.50

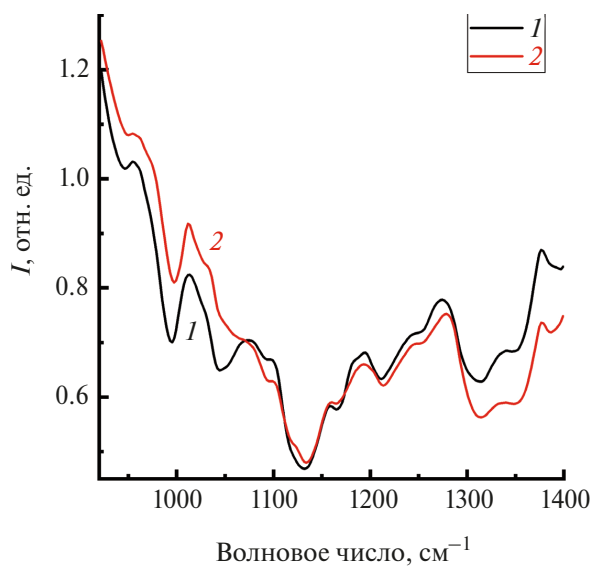


Рис. 3. Отражательно-абсорбционные спектры в области колебаний С-С и С-О связей исходных (1) пленок ФР *AZ nLOF2070* $d = 6.0$ мкм и после СО (2)

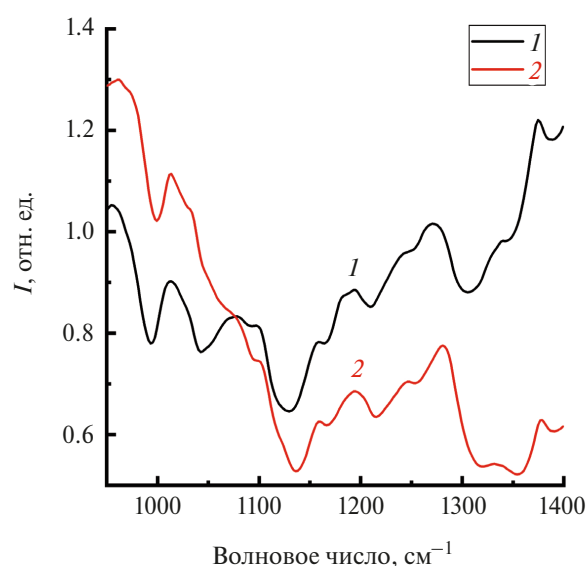


Рис. 4. Отражательно-абсорбционные спектры в области колебаний С-С и С-О связей исходных (1) пленок ФР *AZ nLOF2020* $d = 6.0$ мкм и после СО (2)

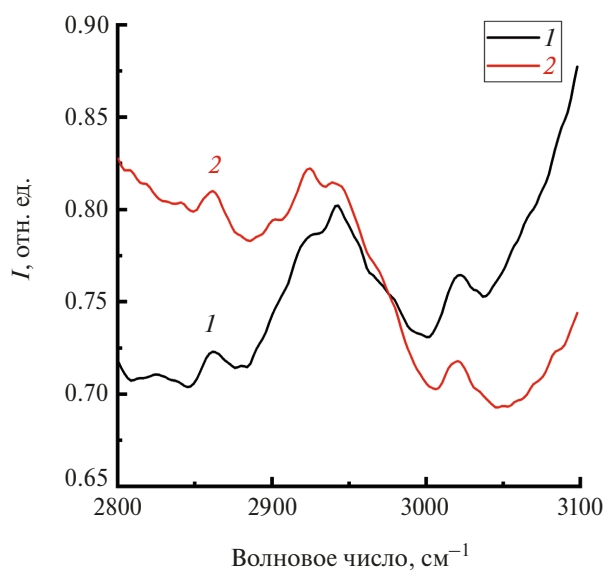


Рис. 5. Отражательно-абсорбционные спектры в области колебаний С-Н связей исходных (1) пленок ФР *AZ nLOF2070* $d = 6.0$ мкм и после СО (2)

трансформацию спектра в области валентных С-Н связей с испарением растворителя.

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены при учете следующих обстоятельств. Как отмечалось выше, фоторезисты *AZ nLOF2070* и *AZ nLOF2020* отличаются концентрацией растворителя. Фоторезист *AZ nLOF2070*, рассчитанный на толщину пленки 7.0 мкм, обладает более высокой вязкостью и, соответственно, пониженным содержанием растворителя по сравнению

с *AZ nLOF2020*. Стандартная сушка (110°C , 60 с) после нанесения пленки практически полностью удаляет растворитель из пленки *AZ nLOF2070*. Концентрация остаточного растворителя мала и усадка пленки *AZ nLOF2070* при дополнительной сушке (115°C , 60 с) незначительна – 0.5–0.9% от ее первоначальной геометрической толщины. Фоторезист *AZ nLOF2020* рассчитан на формирование пленок толщиной 2.0 мкм, и содержание растворителя в нем выше, чем в *AZ nLOF2070*. Стандартная сушка при $T = 110^\circ\text{C}$ и $t = 60$ с после нанесения пленки лишь частично удаляет растворитель из пленок *AZ nLOF2020* с $d \sim 6$ мкм, поэтому дополнительная СО этих пленок существенно влияет на оптические свойства и геометрические размеры пленок ФР этой марки.

Микротвердость пленок фоторезистов серии *AZ nLOF20XX* возрастала при увеличении нагрузки (рис. 6). Наиболее интенсивно этот эффект проявляется в пленках *AZ nLOF2020* при нагрузках 1–5 г (рис. 6б). Отметим, что при нагрузке 1–2 г микротвердость исходных пленок *AZ nLOF2020* была ниже почти в 2 раза, чем у пленок *AZ nLOF2070* (кривые 1 на рис. 6а и 6б) вследствие большей концентрации растворителя в пленках *AZ nLOF2020*. Стабилизационная обработка увеличивала микротвердость обеих фоторезистивных пленок. Особенно сильно это проявлялось в пленках *AZ nLOF2020*, что обусловлено удалением остаточного растворителя.

Увеличение микротвердости ФР пленок при сушке обусловлено формированием ковалентных сшивков между полимерными цепями [14]. Более низкие значения микротвердости при нагрузках 1–2 г в пленках *AZ nLOF2020* по сравнению

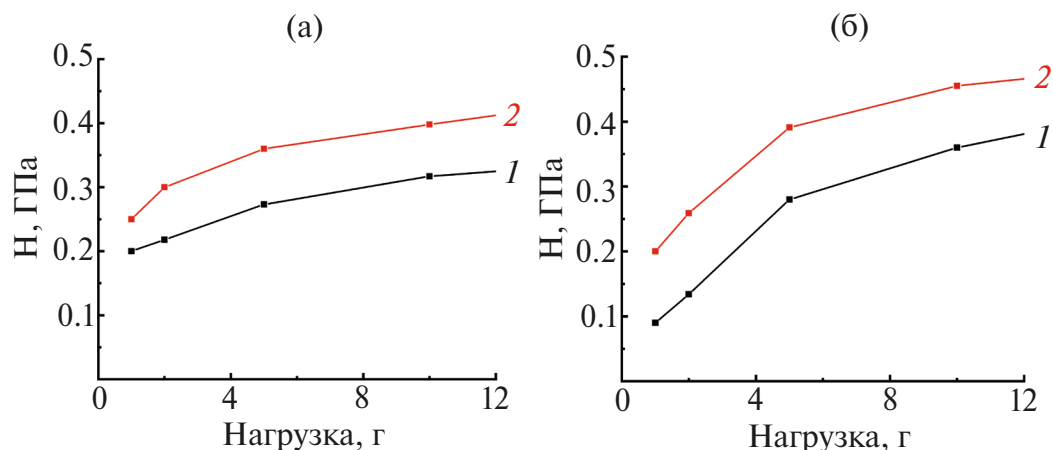


Рис. 6. Зависимость микротвердости от нагрузки для исходных (1) пленок ФР AZ nLOF2070 (а) и AZ nLOF2020 (б) и после СО (2)

с AZ nLOF2070 и последующее их нивелирование при СО связаны с наличием остаточного растворителя в пленках AZ nLOF2020 и его испарением. Как следует из экспериментальных данных, содержание растворителя повышено в приповерхностных слоях пленки AZ nLOF2020. Это обусловлено спецификой режима сушки, при которой нагрев осуществлялся со стороны подложки. При этом сильнее нагреваются нижние (прилегающие к подложке) слои ФР. Возникает такой температурный градиент по толщине фоторезиста, при котором наиболее холодной частью покрытия будет поверхность, а самой горячей — нижние слои у границы раздела ФР/кремний. Следовательно, «фронт сушки» перемещается от подложки к поверхности фоторезистивной пленки, поэтому у поверхности ФР содержание остаточного растворителя выше, чем у границы раздела фоторезист/кремний.

При анализе экспериментальных результатов следует также учесть следующие обстоятельства. При нагрузках ≤ 10 г глубина проникновения индентора в фоторезистивную пленку не превышает 2/3 ее толщины. Как известно [15], в случае «мягкой» пленки на «твердой» подложке пластическая деформация локализуется в пленке. При этом влияние подложки не является определяющим. С другой стороны, согласно [16] полимерные пленки способны ориентироваться вследствие изменения конформации макромолекул вблизи границы раздела фоторезист/кремний. Как известно [17], взаимодействие фенолформальдегидных фоторезистов с атомами подложки осуществляется за счет образования связи Si—O—C между гидроксильными группами на поверхности оксидного слоя кремниевой пластины с атомами углерода преимущественно фенольной группы. Естественный оксид на поверхности кремния имеет упорядоченную структуру, повторяющую решетку кремния [18, 19]. Молекулы фоторезиста вследствие преимущественной связи с атомами углерода фенольной

группы будут ориентироваться согласно структуре оксидного слоя кремниевой пластины. Стабильный порядок должен сохраняться и после удаления растворителя. Упорядочение структуры фоторезистивной пленки вблизи границы раздела ФР/кремний вследствие ориентации молекул способствует упрочнению полимерной пленки вдоль направления ориентации, что проявлялось в наших экспериментах как возрастание микротвердости фоторезистивных пленок при увеличении нагрузки (увеличении глубины проникновения индентора в пленку ФР).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После облучения светом с $\lambda = 404$ нм в течение 106 с и последующей сушки при $T = 115$ °С длительностью 60 с пленок фоторезистов серии AZ nLOF20XX толщиной ~ 6.0 мкм наблюдается смещение в высокоэнергетическую область максимумов интерференционных полос в спектрах диффузного отражения. Оно обусловлено испарением растворителя в процессе сушки и, как следствие, уменьшением толщины пленки. Эти процессы протекают на порядок более интенсивно в пленках AZ nLOF2020. В них смещение интерференционных полос составляло $\sim 9\%$, в то время как в пленках AZ nLOF2070 не достигало и 1%. Установлено, что с растворителем связаны полосы с максимумами при 1070 и 1100 см^{-1} , обусловленные асимметричными и симметричными валентными колебаниями C—O—C связей в алифатических эфирах, и при 2940 см^{-1} , обусловленные асимметричными валентными колебаниями CH_3 связей. Микротвердость пленок серии AZ nLOF20XX увеличивалась после стабилизирующей обработки, что обусловлено сшиванием молекул фоторезиста. Удаление при сушке растворителя из фоторезистивной пленки сопровождается не только увеличением их микротвердости, но и, скорее всего, усилением адгезии

ФР к подложке монокристаллического кремния. Полученные экспериментальные данные объяснены с учетом упорядочения структуры фоторезистивной пленки вблизи границы раздела ФР/кремний вследствие ориентации молекул и наличия в пленках *AZ nLOF2020* остаточного растворителя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапишинов Б.А. Технология литографических процессов. Учебное пособие. М., 2011. 95 с.
2. AZ nLOF 20xx negative resist // www.microchemicals.com/products/photoresists
3. Бринкевич Д.И., Гринюк Е.В., Просолович В.С., Колос В.В., Зубова О.А., Бринкевич С.Д., Вабищевич С.А. Пленки фоторезистов серии *AZ nLOF* на монокристаллическом кремнии // Микроэлектроника. 2025. Т. 54, № 1. С. 55–63. DOI: 10.31857/S0544126925010068
4. Бринкевич Д.И., Гринюк Е.В., Просолович В.С., Бринкевич С.Д., Колос В.В., Зубова О.А. Отражательно-абсорбционная ИК Фурье-спектроскопия фоторезистивных пленок на кремнии // Приборы и методы измерений. 2025. Т. 16, № 1. С. 242–250. DOI: 10.21122/2220-9506-2025-16-1-242-250
5. Проценко С.В., Воропай Е.С., Белкин В.Г. Определение возможности измерения следовых концентраций воды в обезвоженном осадке сточных вод по спектрам диффузионного отражения в инфракрасной области // Журнал прикладной спектроскопии. 2017. Т. 84, № 6. С. 1009–1012.
6. 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. DOI 10.52928/2070-1624-2024-43-2-34-40
7. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С. Модификация пленок диазохинон-новолачного фоторезиста за областью внедрения ионов B^{+} // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54, № 5. С. 377–386. DOI: 10.31857/S0023119320050046
8. Vabishchevich S.A., Vabishchevich N.V., Brinkevich D.I. Microhardness of silicon sheets, subjected to gettering treatment // J. Advanced Materials. 2005. V. 12, № 2. P. 125–128.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 55 с.
10. 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.
11. Poljansek I., Sebenik U., Krajnc M. Characterization of Phenol–Urea–Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. 2006. V. 99, N5. 2016–2028. DOI:10.1002/app.22161
12. 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. DOI:10.33581/2520-2243-2020-2-62-69
13. 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, N1–4. P. 63–76. DOI:10.1016/j.apsusc.2003.12.027
14. 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. DOI: 10.31857/S0544126921040037
15. Шугуров А.Р., Панин А.В., Осолков А.Р. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 6. С. 1007–1012.
16. Власов С.В., Кулизнев В.Н. Ориентированное состояние полимеров. М.: «Знание», 1987. 48 с.
17. Бринкевич С.Д., Гринюк Е.В., Свердлов Р.Л., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Петлицкий А.Н. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием // Журнал прикладной спектроскопии. 2020. Т. 87, № 4. С. 589–594.
18. Александров О.В., Дусь А.И. Эффект ориентации поверхности кремния в модели объемного термического окисления // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, № 10. С. 1413–1418.
19. Zhang X.G. Electrochemistry of Silicon and Its Oxide. N.Y.: Kluwer Acad. – Plenum Publ., 2001. 510 p.

STABILIZING PROCESSING OF NEGATIVE PHOTORESIST FILMS OF THE AZ *n*LOF20XX SERIES ON SILICON

© 2025 V. S. Prosolovich^{a, *}, D. I. Brinkevich^a, E. V. Grinyuk^{a, c},
Yu. N. Yankouski^a, O. A. Zubova^b, S. D. Brinkevich^d, S. A. Vabishchevich^e

^aBelarusian State University, Minsk, Belarus

^bJSC "INTEGRAL" – "INTEGRAL" Holding Managing Company, Minsk, Belarus

^cResearch Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

^dLLC "My Medical Center – High Technologies", Vsevolozhsk, Russia

^eEuphrosyne Polotskaya State University of Polotsk, Novopolotsk, Belarus

*E-mail: prosolovich@bsu.by

Films of negative photoresists (PR) AZ *n*LOF2020 and AZ *n*LOF2070 with a thickness of ~ 6.0 microns deposited on the surface of silicon wafers by centrifugation have been studied using microindentation and IR Fourier spectroscopy methods. It is shown that after irradiation with light with $\lambda = 404$ nm for 106 s and subsequent drying at 115 °C for a duration of 60 s, a shift to the high-energy region of interference bands maxima is observed in the reflective- absorption spectra of photoresistive films. It is caused by a decrease in the thickness of the FR film due to evaporation of the solvent during the drying process. These processes occur more intensively in AZ *n*LOF2020 films, in which the interference bands shift was ~ 9%, while in AZ *n*LOF2070 films it did not reach 1%. It is shown that the absorption bands with maxima at 1070 and 1100 cm⁻¹, due to asymmetric and symmetrical valence vibrations of C-O-C bonds in aliphatic esters, and at 2940 cm⁻¹, due to asymmetric valence vibrations of CH₃ bonds, are associated with a solvent. It was found that the microhardness of the AZ *n*LOF20XX series films increases after stabilizing drying, which is due to the crosslinking of phenol-formaldehyde resin molecules – the basis of the photoresist. The resulting experimental data is explained taking into account the ordering of the structure of the photoresistive film near the PR/silicon interface due to the orientation of the molecules and the presence of AZ *n*LOF2020 films with a higher concentration of residual solvent.

Keywords: negative photoresist, silicon, IR Fourier-spectroscopy, microhardness, solvent evaporation, drying

REFERENCES

1. Lapshinov B.A. Tekhnologiya litograficheskikh processov. Uchebnoe posobie. M., 2011. 95 p. (In Russ.).
2. AZ *n*LOF 20xx negative resist // www.microchemicals.com/products/photoresists
3. Brinkevich D.I., Grinyuk E.V., Prosolovich V.S., Zubova O.A., Kolos V.V., Brinkevich S.D., Vabishchevich S.A. AZ *n*LOF Series of Photoresist Films on Monocrystalline Silicon // Russian Microelectronics. 2025. V.54, N 1. P. 1–7. DOI: 10.1134/S1063739725600189
4. Brinkevich D.I., Grinyuk E.V., Prosolovich V.S., Brinkevich S.D., Kolos V.V., Zubova O.A. Reflective Absorption IR Fourier-Spectroscopy of Photoresistive Films on Silicon // Devices and Methods of Measurements. 2025;16(1):69-76. (In Russ.) DOI:10.21122/2220-9506-2025-16-1-69-76
5. Pratsenka S.V., Voropai E.S., Belkin V.G. Determination of the possibility of measuring trace amounts of water in dehydrated residues of waste water by diffuse reflection spectra in the infrared region // 2017. V. 84, N 6. P. 1009–1012 (In Russ.).
6. 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. V. 2, N 43. P. 34–40. (In Russ., abstr. in Engl.). DOI: 10.52928/2070-1624-2024-43-2-34-40
7. 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. V. 54, № 5. P. 342–351. DOI: 10.1134/S0018143920050045
8. Vabishchevich S.A., Vabishchevich N.V., Brinkevich D.I. Microhardness of silicon sheets, subjected to gettering treatment // J.Advansed Materials. 2005. V. 12, № 2. P. 125–128.
9. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy. Moscow: MGU. 2012. 55 p. (In Russ.).
10. 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, N 6, P. 1223–1228. DOI: 10.1007/s10812-024-01657-4
11. Poljansek I., Sebenik U., Krajnc M. Characterization of Phenol–Urea–Formaldehyde Resin by Inline FTIR Spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. 2006. V. 99, N 5. 2016–2028. DOI:10.1002/app.22161

12. *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. N 2. P. 62–69. (In Russ., abstr. in Engl.).
DOI:10.33581/2520-2243-2020-2-62-69
13. *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, N 1–4. P. 63–76.
DOI:10.1016/j.apsusc.2003.12.027
14. *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-Novolach Photoresist // *Russian Microelectronics*. 2021. V. 50, N 4. P.239–245.
DOI: 10.1134/S106373972104003X
15. *Shugurov A.R., Panin A.V., Oskomov K.V.* Specific features of the determination of the mechanical characteristics of thin films by the nanoindentation technique // *Physics of the Solid State*. 2008. V. 50, N 6. P. 1050–1055.
16. *Vlasov S.V., Kuliznev V.N.* Orientirovannoe sostoyanie polimerov. M.: «Znanie», 1987. 48 p. (In Russ.).
17. *Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Brinkevich D.I., Sverdlov R.L., Prosolovich V.S., Pyatlitski A.N.* Mechanism of the Adhesive Interaction of Diazoquinone-Novolac Photoresist Films with Monocrystalline Silicon // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2020. V. 87, № 4. P. 647–651.
DOI 10.1007/s10812-020-01049-4
18. *Aleksandrov O.V., Dush A.I.* Silicon surface orientation effect in volume thermal oxidation model // *Physics and technology of semiconductors*. 2009. V. 43, N 10. P. 1413–1418.
19. *Zhang X.G.* Electrochemistry of Silicon and Its Oxide. N.Y.: Kluwer Acad. – Plenum Publ., 2001. 510 p.