

Радиационно-индуцированные процессы в облученных электронами пленках негативного фенолформальдегидного фоторезиста на кремнии

Д. И. Бринкевич^a, Е. В. Гринюк^{a,d}, С. Д. Бринкевич^{a,e}, В. С. Просолович^{a*},
Ю. Н. Янковский^a, В. В. Колос^b, О. А. Зубова^b, С. Б. Ластовский^c

^a Белорусский государственный университет, г. Минск, 220030, Беларусь

^b ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», г. Минск, 220108, Беларусь

^c ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, 220072, Беларусь

^d Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, 220030, Беларусь

^e ООО «Мой медицинский центр – высокие технологии»,

г. Всеволожск, Ленинградская область, 188640, Россия

*e-mail: prosolovich@bsu.by

Поступила в редакцию 08.05.2024

После доработки 10.07.2024

Принята к публикации 16.07.2024

Установлено, что радиационно-индуцированные процессы в пленках негативного фоторезиста NFR 016D при дозах до 2×10^{15} см⁻² протекают в основном при участии молекул остаточного растворителя либо на побочных продуктах синтеза фоторезистивной пленки. После облучения в спектрах нарушенного полного внутреннего отражения фоторезиста исчезают полосы поглощения с максимумами при 1717 (валентные колебания С=О связей), 1068 и 1009 см⁻¹ (колебания С-О-С связи в растворителе метил-3-метоксипропилате). При дозах облучения свыше 1×10^{16} см⁻² наблюдались существенные изменения в интенсивности полос, связанных с основным компонентом фоторезиста (фенолформальдегидной смолой). Заметная трансформация спектра происходит в области 1550–1700 см⁻¹, в которой наблюдаются валентные колебания С=О связей. При дозах облучения свыше 2×10^{16} см⁻² снижаются интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями СН₂ и СН групп (полосы с максимумами при 2925 и 3012 см⁻¹, соответственно). Экспериментальные результаты указывают на изменение состава заместителей у углеродного кольца и образование сопряженных двойных С=О связей при облучении фоторезистивной пленки дозами электронов свыше 2×10^{16} см⁻².

Ключевые слова: негативный фенолформальдегидный фоторезист, кремний, электронное облучение, нарушенное полное внутреннее отражение

УДК 539.216.2

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.4.53>

ВВЕДЕНИЕ

В современной микроэлектронике все большее распространение получает метод обратной (*lift-off*) литографии, при котором пленка материала (чаще всего металла) наносится на уже проэкспонированный и протравленный слой фоторезиста (ФР) [1]. Структура на подложке формируется при удалении неэкспонированных участков ФР вместе с находящейся на них пленкой металла. Один из главных факторов успешного применения обратной литографии – образование отрицательного угла наклона маски фоторезиста (нависающий профиль боковых стенок). На такие боковые стенки профиля металл не осаждается, что облегчает процесс удаления слоя ФР и обеспечивает гладкость края формируемого элемента.

При экспонировании негативного ФР протекают реакции поликонденсации, и происходит «сшивка» полимерных молекул, в результате чего пленка становится нерастворимой в проявителе [2]. При воздействии электромагнитного излучения верхние слои пленки ФР получают большее количество энергии, чем нижние. Вследствие этого нижние слои пленки лучше растворяются в проявителе, что способствует формированию отрицательного угла наклона маски ФР. В качестве пленкообразующего полимера ФР для обратной литографии обычно используют растворимые в водно-щелочном проявителе новолачные смолы. Такими ФР являются негативные фоторезисты серии NFR (JSR, Япония).

Необходимость увеличения разрешения литографического процесса диктует в соответ-

ствии с критерием Рэля переход от УФ-излучения к более коротковолновому излучению – рентгеновскому или электронному [2]. Ранее в [3, 4] было показано, что электронное облучение может существенным образом изменять спектральные и адгезионные характеристики позитивных фоторезистивных пленок на кремнии. Однако влияние электронного облучения на свойства негативного фоторезиста *NFR 016D4* до настоящего времени не исследовалось. Метод ИК-Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) позволяет получать качественную и количественную информацию о составе и структуре сложных органических соединений и их смесей в твердом агрегатном состоянии [5].

Цель настоящей работы – исследование радиационно-индуцированных процессов в пленках фоторезиста *NFR016D4* на кремнии при облучении высокоэнергетичными электронами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки негативного фенолформальдегидного фоторезиста *NFR 016D4* толщиной 3,5 и 5,2 мкм наносились на поверхность монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) методом центрифугирования [6]. В качестве растворителя использовался метил-3-метоксипропионат (рис. 1).

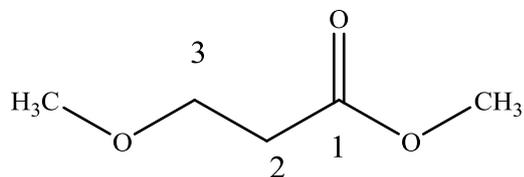


Рис. 1. Структурная формула метил-3-метоксипропионата.

Перед нанесением ФР пластины кремния подвергались стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После формирования пленки ФР проводилась её сушка при температуре 90 °С в течение 120 с.

Облучение электронами с энергией 5 МэВ дозой до $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ осуществлялось на линейном ускорителе электронов У-003. Плотность потока электронов составляла $1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и контролировалась с помощью цилиндра Фарадея. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

Спектры НПВО структур фоторезист/кремний в диапазоне 400–4000 см^{-1} регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье-спектрофотометром *ALPHA (Bruker Optik GmbH)*. Разрешение составляло 2 см^{-1} , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры НПВО пленок фоторезиста *NFR 016D4* на пластинах монокристаллического кремния представлены на рис. 2. Наблюдавшиеся экспериментально значения частот полос ИК-поглощения ФР и их принадлежность к соответствующим функциональным группам указаны в табл. 1. Также отмечено их поведение при облучении. Подчеркнем, что при начальных дозах $\Phi \leq 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ спектры НПВО исходных и облученных пленок толщиной 3,5 мкм были качественно схожи (рис. 2). Наблюдались лишь небольшие изменения в соотношениях интенсивностей некоторых близкорасположенных полос. Так, имел место рост интенсивности полос при 862, 958 и 1100 см^{-1} в сравнении с полосами при 895, 1009 и 1068 см^{-1} , соответственно.

В толстых пленках (5,2 мкм) радиационно-индуцированные изменения спектров НПВО были значительно более выражены, чем в тонких пленках (см. рис. 2б и 3). Наиболее неоднозначные трансформации спектра НПВО при облучении толстых пленок наблюдались в диапазоне волновых чисел $\nu = 1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, характерном для колебаний С-О связей. Интенсивность всех полос в данном диапазоне при облучении снижалась. При дозе $\Phi = 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в спектре появлялась новая полоса при 1043 см^{-1} , а интенсивность полос 1009 и 1068 см^{-1} резко снижалась. При этом максимум полосы 1068 см^{-1} смещался в высокоэнергетическую область на $\sim 6 \text{ см}^{-1}$ (к 1074 см^{-1}). Дальнейшее увеличение дозы до $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ приводило к восстановлению структуры спектра в этой области – полоса при 1043 см^{-1} исчезала из спектра, а максимум высокоэнергетической полосы возвращался к 1068 см^{-1} (рис. 3, кривые 2 и 3). Схожее поведение наблюдалось у полосы с максимумом 895 см^{-1} – ее интенсивность резко снижалась, а максимум смещался до $\sim 875 \text{ см}^{-1}$ при дозе $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

Увеличение дозы до $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ приводило к дальнейшему снижению ее интенсивности и возвращению максимума на 895 см^{-1} . Полосу с максимумом при 1043 см^{-1} обычно связывают с колебаниями С-О-связи в структурном фрагменте $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$ [10]. Полосы при 1009 и 1068 см^{-1} обусловлены колебаниями С-О-С связи в растворителе – метил-3-метоксипропиолате [9, 10]. Отметим, что в тонких пленках интенсивность этих полос была существенно ниже, и отследить их трансформацию при облучении не удалось.

Приведенные данные указывают на интенсивное разложение молекул остаточного раство-

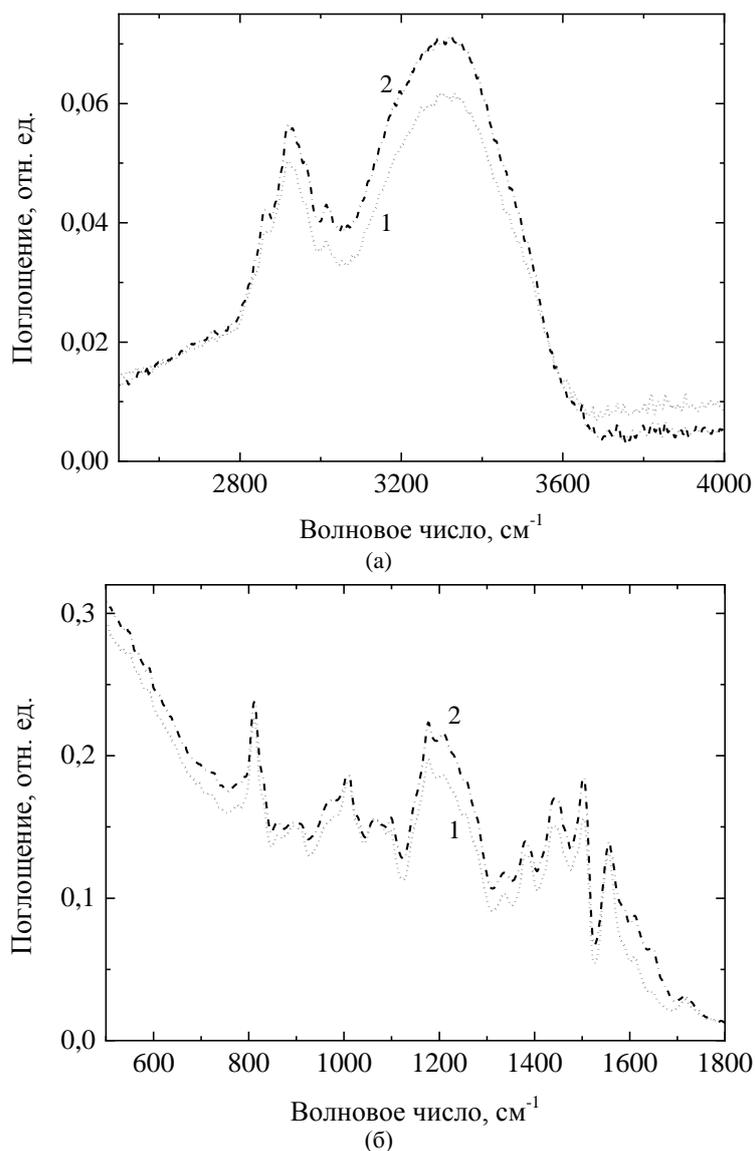


Рис. 2. Спектры НПВО исходных (1) и облученных электронами с энергией 5 МэВ и дозой $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (2) пленок ФР толщиной 3,5 мкм в области ОН-связей (а) и валентных колебаний одиночных (С-С и С-О) и двойных (С=С и С=О) связей (б).

Таблица. Экспериментальные значения частот ИК-поглощения функциональных групп в негативном фоторезисте NFR 016D4

Энергетическое положение	Интенсивность	Функциональная группа, тип колебаний	Поведение при облучении
774 см^{-1}	слабая	Внеплоскостные колебания С-Н связей орто- и паразамещенного кольца [8]	Снижение интенсивности в 3 раза при $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$
812 см^{-1}	сильная		
$\sim 790 \text{ см}^{-1}$	слабая		Появляется при $\Phi = 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$
862 см^{-1}	слабая	Нет данных	Снижение интенсивности при $\Phi > 1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$
895 см^{-1}	средняя	Нет данных	При $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ исчезает
958 см^{-1}	слабая	С-О-С связи [9,10]	Изменения не зафиксированы
1009 см^{-1}	сильная	Колебания С-С связей [3]	Снижение интенсивности в 2 раза при $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$
1064 см^{-1}	средняя	С-О-С связи в метил-3-метоксипропilate [9,10]	При $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ не заметна

1100 cm^{-1}	слабая	Валентные колебания Si-O связей в кремнии [7]	Стабильна
1176 cm^{-1}	сильная	Валентные колебания C-O [7]	Перераспределение интенсивности. При $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ доминирует 1204 cm^{-1}
1204 cm^{-1}			
1256 cm^{-1}			
1338 cm^{-1}	слабая	Нет данных	При $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ исчезает
1381 cm^{-1}	средняя	Деформационные плоскостные колебания ОН связей [9]	Снижение интенсивности и смещение к 1375 cm^{-1}
1436 cm^{-1}	средняя	Валентные колебания ароматического кольца, связанные с CH_2 мостиком [9]	Уширение и смещение в низкоэнергетичную область
1503 cm^{-1}	сильная	Валентные колебания ароматического кольца [9]	Нет изменений
1556 cm^{-1}	сильная	Пульсационные колебания углеродного скелета ароматического кольца [10]	При $\Phi > 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ изменение структуры. Возникают и растут 1590, 1650 cm^{-1} . При $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ доминирует 1607 cm^{-1} .
1607 cm^{-1}	слабая		
1717 cm^{-1}	слабая	C=O валентные колебания в сложных алифатических эфирах [10]	Исчезает
$\sim 2875 \text{ cm}^{-1}$	слабая	Симметричные валентные колебания CH_2 групп [10]	Изменения не установлены
2925 cm^{-1}	средняя	Асимметричные валентные колебания CH_2 групп [10]	Снижение интенсивности
3012 cm^{-1}	слабая	Валентные колебания СН групп [10]	Исчезает при $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
3290 cm^{-1}	средняя	О-Н валентные колебания, водородная связь [10]	Смещение в область низких энергий

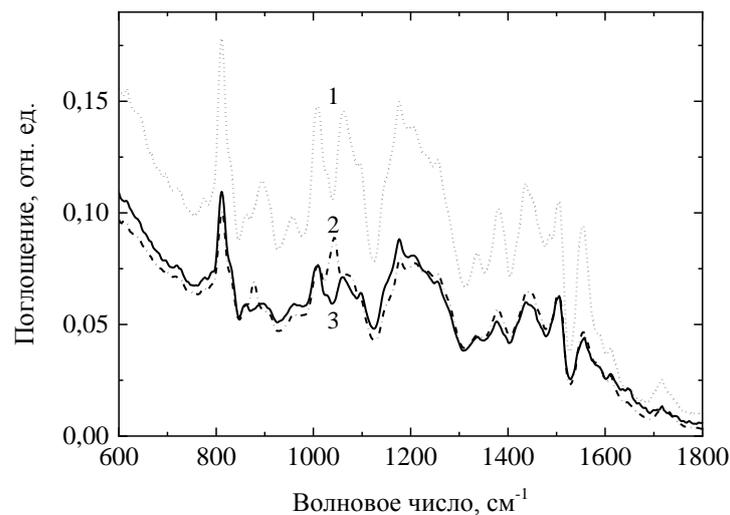


Рис. 3. Спектры НПВО исходных (1) и облученных электронами с энергией 5 МэВ дозами $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (2) и $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (3) пленок ФР толщиной 5,2 мкм.

рителя в объеме полимерной пленки при электронном облучении. Этот процесс становится заметен даже при начальных (5×10^{14} – $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) дозах. Аналогичные трансформации спектров НПВО толстых пленок *NFR 016D4* наблюдались также в процессе их сушки в вакуумном шкафу при температуре 70 °С длительностью до 4 часов.

С разложением растворителя и образованием продуктов его радиолитического разложения, вероятнее всего, связано и возрастание при облучении интенсивности широкой полосы с максимумом при $\sim 3290 \text{ cm}^{-1}$, обусловленной колебаниями О-Н связей

(рис. 2а). Кроме того, полоса с максимумом при 1717 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями C=O связей в растворителе, практически исчезает из спектра при сушке и облучении дозой $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 3). Отметим, что в растворителе нет ОН-групп (рис. 1), но некоторые продукты его радиолитического разложения, например, метанол (CH_3OH), такой фрагмент имеют, что и приводит к росту интенсивности полос, обусловленных ОН-связями. C=O связи как раз и должны разрываться при воздействии излучения на сложные эфиры с образованием газообразных продуктов CO_2 и CO .

Отметим, что содержание остаточного растворителя в толстых пленках было существенно выше, чем в тонких. Это объясняется тем обстоятельством, что длительность и температура сушки обеих пленок были идентичны, вследствие чего в более толстых пленках эффективность удаления растворителя была ниже. Наличие остаточного растворителя в этих пленках подтверждается присутствием в спектре НПВО среднеинтенсивной полосы с максимумом 1717 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ связей в растворителе, причем в толстых пленках ее интенсивность была выше, чем в тонких. Указанная полоса практически исчезает из спектра при сушке и облучении дозой $2 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$ (рис. 3).

На основании приведенных выше экспериментальных данных можно заключить, что радиационно-индуцированные процессы в пленках *NFR 016D4* при дозах до $2 \times 10^{15}\text{ см}^{-1}$ протекают в основном при участии молекул остаточного растворителя. Обычно ароматические структуры в сложных многокомпонентных смесях в условиях радиолитического «защитают» другие соединения от радиационно-индуцированного разложения. В нашем случае такого не наблюдается. Возможно, имеет место процесс селективного повреждения растворителя под действием полимерной матрицы, например, посредством переноса энергии возбуждения с ароматического полимера на растворитель. Не исключено, что в качестве промежуточных соединений при радиолитическом разложении растворителя образуются гидроксилсодержащие соединения, в частности, метиловый спирт и метиловый эфир 3-гидроксипропионовой кислоты. Затем спиртовые группы под действием электронного облучения или превращаются в альдегидные $\text{R}-\text{HC}=\text{O}$ в результате диспропорционирования радикалов, а также их окисления кислородом воздуха или присоединяются к ароматическим соединениям с образованием аддуктов типа $\text{R}-\text{HC}(\text{OH})-\text{Ar}$.

Отметим, что ранее [11] преимущественное протекание радиационно-индуцированных процессов на остаточном растворителе наблюдалось при исследовании влияния γ -облучения дозой до 1 МГр на структуры на основе полиимида.

Повышение дозы облучения пленок *NFR 016D4* с $1 \times 10^{15}\text{ см}^{-2}$ до $1 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ не приводило к заметным изменениям спектра НПВО. Отмечалось только снижение интенсивности полос, обусловленных растворителем (в частности, полосы с максимумами при 895, 1064 и 1717 см^{-1} исчезали из спектра). Существенные изменения в интенсивностях полос, связанных с основным компонентом фоторезиста (фенолформальдегидной смолой), наблюдались только при дозах свыше $1 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ (рис. 4). Так, имело место снижение интенсивностей полос, обуслов-

ленных валентными колебаниями CH_2 и CH групп (полосы с максимумами при 2925 и 3012 см^{-1} , соответственно). Также существенно (в 3 раза при дозе $\Phi = 7 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$) снижалась интенсивность полосы с максимумом при 812 см^{-1} , обусловленной внеплоскостными колебаниями $\text{C}-\text{H}$ связей ароматического кольца.

У полос, связанных с колебаниями OH связей (1381 и $\sim 3290\text{ см}^{-1}$), при дозах свыше $1 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ наблюдалось смещение в низкоэнергетическую область, что может быть объяснено усилением водородных связей. Отметим, что интенсивность узкой полосы 1381 см^{-1} , обусловленной деформационными плоскостными колебаниями OH связей, снижается и при дозе $\Phi = 7 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ становится едва заметной.

Интенсивность полосы 1009 см^{-1} , обусловленной колебаниями алифатических $\text{C}-\text{C}$ связей, снижалась в 2 раза при дозе облучения $\Phi = 7 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$. В области валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$ связей (широкая структурированная полоса в области $1150-1270\text{ см}^{-1}$ с основным максимумом при 1176 см^{-1}) наблюдается перераспределение интенсивностей в пользу более высокоэнергетических локальных максимумов. При $\Phi = 7 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ доминирующим становится максимум при 1204 см^{-1} . В этом диапазоне волновых чисел наблюдаются колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связей в растворителе и плоскостные деформационные колебания связей $\text{C}-\text{O}-$ в фенолах [9]. Такое поведение полос НПВО в диапазоне волновых чисел $1050 - 1230\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать об образовании сложноэфирных «сшивок» с OH -группами фенольного типа. Такие «сшивки» наблюдались ранее при имплантации Sb^+ в пленки фоторезиста ФП9120, что приводило к увеличению их микротвердости [12].

Существенных изменений интенсивности полосы при 1503 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям ароматического кольца, не наблюдалось. Однако следует отметить уширение и смещение в низкоэнергетическую область полосы 1436 см^{-1} , ответственной за валентные колебания ароматического кольца, связанные с CH -мостиком. Это может объясняться образованием водородных связей либо «сшивок» по CH -мостику.

Наиболее заметная трансформация спектра при облучении дозами свыше $1 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-1}$ отмечалась в области $1550-1700\text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Здесь наблюдаются пульсационные колебания углеродного скелета ароматического кольца (полосы с максимумами при 1556 и 1607 см^{-1}) и валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ связей. В исходных пленках в этой области доминирует полоса с максимумом при 1556 см^{-1} . В области 1607 см^{-1} наблюдается слабый локальный максимум (рис. 4, кривая 1). После облучения дозами до $\Phi = 2 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ увеличивается интенсивность

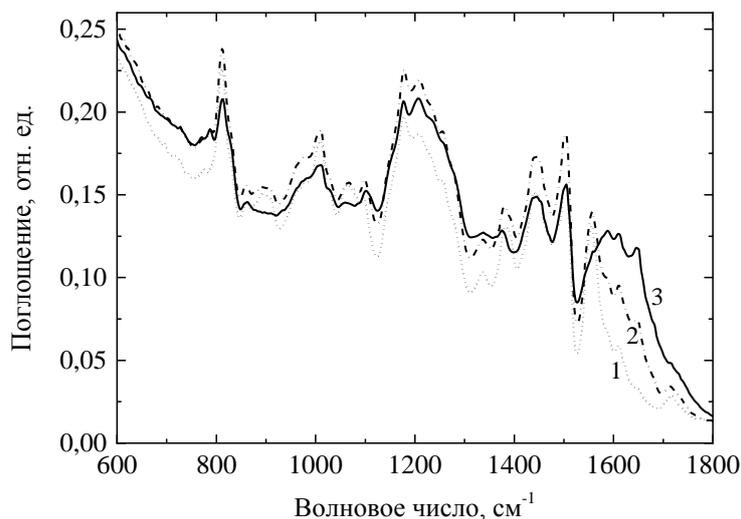


Рис. 4. Спектры НПВО исходных (1) и облученных электронами с энергией 5 МэВ дозами $1,2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2) и $7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (3) пленок ФР толщиной 3,5 мкм.

поглощения на высокоэнергетическом плече указанной полосы в спектральной области $1580\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4, кривая 2). При этом интенсивность максимума при 1556 см^{-1} практически не изменяется, а интенсивность локальных максимумов при 1607 и 1650 см^{-1} слабо растет. При дозе $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ структура полосы меняется кардинально. Интенсивность максимума при 1556 см^{-1} снижается, и указанный максимум превращается в перегиб. В данной спектральной области доминирующими становятся максимумы при 1595 и 1607 см^{-1} , по интенсивности с ними сравним максимум при 1650 см^{-1} . Эти экспериментальные результаты указывают на изменение состава заместителей у углеродного кольца и существенное увеличение количества сопряженных двойных $\text{C}=\text{O}$ связей при облучении фоторезистивной пленки дозами свыше $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

При изменении ближайшего окружения положение максимумов полос валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ связей может смещаться в достаточно широких пределах. Так, участие $\text{C}=\text{O}$ группы в образовании межмолекулярных водородных связей приводит к снижению частоты ее валентных колебаний на $40\text{--}60 \text{ см}^{-1}$ [13]. При сопряжении с $\text{C}=\text{C}$ -связями максимум полосы поглощения указанных колебаний смещается в диапазон волновых чисел $1600\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$ [9]. Ранее при имплантации новолачного фоторезиста ФП9120 ионами P^+ было обнаружено формирование содержащих сопряженные связи хиноидных структур [14]. Для них максимум полосы поглощения может находиться в диапазоне $1645\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$ [9] в зависимости от наличия сопряженных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиационно-индуцированные процессы в фоторезистивных пленках *NFR 016D4* при облучении быстрыми электронами дозами до

$2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ протекают в основном при участии молекул остаточного растворителя. В результате после облучения в спектрах НПВО фоторезиста исчезают полосы поглощения с максимумами при 1717 (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ связей), 1068 и 1009 см^{-1} (колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связи в метил-3-метоксипропilate). Одновременно наблюдается небольшое увеличение интенсивности широкой полосы с максимумом при $\sim 3290 \text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями $\text{O}-\text{H}$ связей. Вероятно, имеет место процесс селективного повреждения растворителя под действием полимерной матрицы, например, посредством сенсibilизированного переноса энергии возбуждения с ароматического полимера на растворитель.

Существенные изменения в интенсивности полос поглощения, связанных с основным компонентом фоторезиста (фенолформальдегидной смолой), наблюдались только при дозах облучения свыше $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При этом наиболее заметная трансформация спектра отмечалась в области $1550\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связей. Полученные экспериментальные результаты указывают на изменение состава заместителей у углеродного кольца и существенное увеличение количества сопряженных двойных $\text{C}=\text{O}$ связей при облучении фоторезистивной пленки дозами свыше $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Также при дозах облучения свыше $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ имело место снижение интенсивностей полос, обусловленных валентными колебаниями CH_2 и CH групп (максимумы при 2925 и 3012 см^{-1} , соответственно). В области колебаний связей $\text{C}-\text{O}-$ в фенолах (широкая структурированная полоса в диапазоне волновых чисел $1150\text{--}1270 \text{ см}^{-1}$ с основным максимумом при 1176 см^{-1}) наблюдается перераспределение

интенсивностей в пользу более высокоэнергетических локальных максимумов.

Существенных изменений интенсивности полосы при 1503 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям ароматического кольца, не отмечено, что свидетельствует о высокой радиационной стойкости ароматических структур в условиях облучения быстрыми электронами с энергией 5 МэВ. Однако имело место уширение и смещение в низкоэнергетическую область полосы при 1436 см^{-1} , ответственной за валентные колебания ароматического кольца, связанные с СН-мостиком.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая 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, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Cheung, K.M., Stemer, D.M., Chuanzhen Zhao, Young, T.D., et al., Chemical lift-off lithography of metal and semiconductor surfaces, *ACS Mater. Lett.*, 2020, vol. 2, no. 1, p. 76.
- Моро, У., *Микролитография. Принципы, методы, материалы*. М.: Мир, 1990. 1240 с.
- Бринкевич, С.Д., Бринкевич, Д.И., Просолович, В.С., Ластовский, С.Б., и др., Спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста, *Ж. прикл. спектр.*, 2020, т. 87, № 6, с. 941.
- Vabishchevich, S.A., Vabishchevich, N.V., Brinkevich, S.D., Brinkevich, D.I., et al., Adhesion of electron-irradiated diazoquinone–novolac photoresist films to single-crystal silicon, *High Energy Chem.*, 2024, vol. 58, no. 1, p. 112. <https://doi.org/10.1134/S001814392401017X>.
- Беккер, Ю., *Спектроскопия*. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
- Бринкевич, Д.И., Харченко, А.А., Просолович, В.С., Оджаев, В.Б., и др., Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора, *Микроэлектроника*, 2019, т. 48, № 3, с. 235. <https://doi.org/10.1134/S0544126919020029>
- 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. <https://doi.org/10.31857/S0023119320050046>
- Poljansek, I., Sebenik, U., Krajnc, M., Characterization of phenol–urea–formaldehyde resin by inline FTIR spectroscopy, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2006, vol. 99, p. 2016.
- Преч, Э., Бюльманн, Ф., Аффольтер, К., *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*. М.: Мир, Бинум; 2006. 439 с.
- Тарасевич, Б.Н., *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. М.: МГУ, 2012. 54 с.
- Харченко, А.А., Федотова, Ю.А., Зур, И.А., Бринкевич, Д.И., и др., Радиационно-индуцированные процессы в структурах DLC/полиимид при облучении γ -квантами ^{60}Co , *Химия высоких энергий*, 2022, т. 56, № 5, с. 378. <https://doi.org/10.31857/S0023119322050059>
- Бринкевич, Д.И., Бринкевич, С.Д., Вабищевич, Н.В., Оджаев, В.Б., и др., Ионная имплантация позитивных фоторезистов, *Микроэлектроника*, 2014, т. 43, № 3, с. 193. <https://doi.org/10.7868/S0544126914010037>
- Бельков, М.В., Бринкевич, С.Д., Самович, С.Н., Скорняков, И.В., и др., Инфракрасные спектры и структура молекулярных комплексов ароматических кислот, *Ж. прикл. спектр.*, 2011, т. 78, № 6, с. 581.
- Олешкевич, А.Н., Лапчук, Н.М., Оджаев, В.Б., Карпович, И.А., и др., Электронная проводимость в имплантированном ионами P^+ позитивном фоторезисте, *Микроэлектроника*, 2020, т. 49, № 1, с. 58. <https://doi.org/10.31857/S0544126919060073>

Summary

The aim of the work was to use the method of the attenuated total reflection (ATR) and the Fourier IR-spectroscopy for the study of the film of the negative phenol-formaldehyde photoresist NFR 016D4 deposited on the surface of silicon wafers by centrifugation and irradiated by electrons with energy of 5 MeV. It was established that the radiation-induced processes in the NFR 016D4 films at doses up to $2 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ proceed mainly with the participation of the residual solvent molecules or on by-products of the synthesis of the photoresist film. As a result, after irradiation in the ATR spectra of the photoresist, the absorption bands with maxima at 1717 (valence vibrations $\text{C}=\text{O}$ bonds), 1068 and 1009 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ bonds in the solvent – methyl-3-methoxypropylate) disappeared. At doses of irradiation over $1 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$, significant changes were observed in the intensity of the bands associated with the main component of the photoresist (phenol-formaldehyde resin). So, a noticeable transformation of the spectrum occurred in the interspace of $1550\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, in which valence vibrations of $\text{C}=\text{O}$ bonds were observed. At doses of irradiation over $2 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$, there was a decrease in the intensities of bands due to valence vibrations in CH_2 and CH groups (bands with maxima at 2925 and 3012 cm^{-1} , respectively). The obtained experimental results indicate a change in the composition of the deputies in a carbon ring and the formation of conjugated double $\text{C}=\text{O}$ bonds when the photoresist film was irradiated with doses of electrons over $2 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$. Significant changes in the intensity of the bands of valence vibrations of the aromatic ring with a maximum of 1503 cm^{-1} were not noted. However, there was a bruise and displacement into the low-energy area of the band with a maximum at 1436 cm^{-1} , responsible for the valence vibrations of the aromatic ring associated with the CH - bridge.

Keywords: negative phenol-formaldehyde photoresist, silicon, electronic irradiation, attenuated total reflection