

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

Д. И. Бринкевич<sup>a</sup>, Е. В. Гринюк<sup>a,d</sup>, С. Д. Бринкевич<sup>a,e</sup>, В. С. Просолович<sup>a\*</sup>,  
Ю. Н. Янковский<sup>a</sup>, В. В. Колос<sup>b</sup>, О. А. Зубова<sup>b</sup>, С. Б. Ластовский<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Белорусский государственный университет, г. Минск, 220030, Беларусь

<sup>b</sup> ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», г. Минск, 220108, Беларусь

<sup>c</sup> ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, 220072, Беларусь

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

<sup>e</sup> ООО «Мой медицинский центр – высокие технологии»,

г. Всеволожск, Ленинградская область, 188640, Россия

\*e-mail: [prosolovich@bsu.by](mailto: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  $2 \times 10^{15}$  см<sup>-2</sup> 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<sup>-1</sup> (колебания С-О-С связи в растворителе метил-3-метоксипропилате). При дозах облучения свыше  $1 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> наблюдались существенные изменения в интенсивности полос, связанных с основным компонентом фоторезиста (фенолформальдегидной смолой). Заметная трансформация спектра происходит в области 1550–1700 см<sup>-1</sup>, в которой наблюдаются валентные колебания С=О связей. При дозах облучения свыше  $2 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup> снижаются интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями СН<sub>2</sub> и СН групп (полосы с максимумами при 2925 и 3012 см<sup>-1</sup>, 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  $2 \times 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

**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).

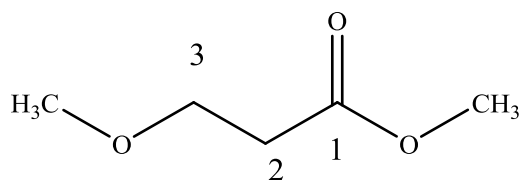


Рис. 1. Структурная формула метил-3-метоксипропионата.

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  $\text{см}^{-1}$  регистрировались при комнатной температуре ИК-Фурье-спектрофотометром *ALPHA (Bruker Optik GmbH)*. Разрешение составляло 2  $\text{см}^{-1}$ , количество сканов – 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением [7].

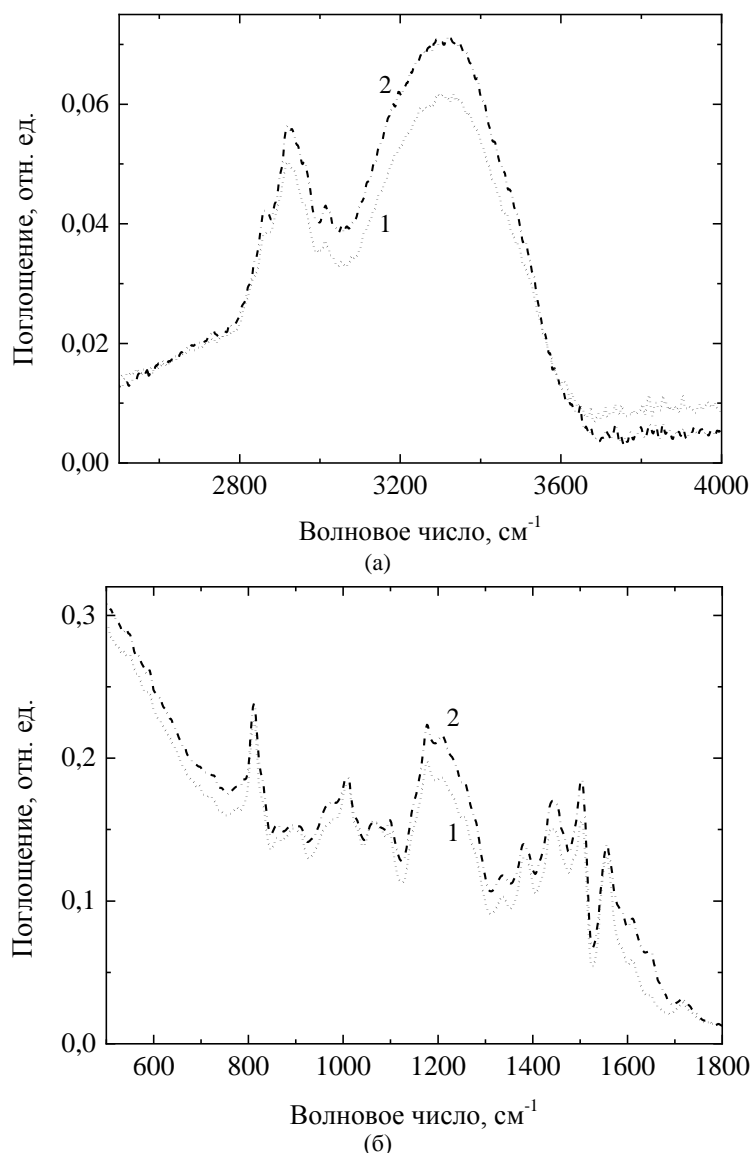
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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  $\text{см}^{-1}$  в сравнении с полосами при 895, 1009 и 1068  $\text{см}^{-1}$ , 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  $\text{см}^{-1}$ , а интенсивность полос 1009 и 1068  $\text{см}^{-1}$  резко снижалась. При этом максимум полосы 1068  $\text{см}^{-1}$  смещался в высокоэнергетическую область на  $\sim 6 \text{ см}^{-1}$  (к 1074  $\text{см}^{-1}$ ). Дальнейшее увеличение дозы до  $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  приводило к восстановлению структуры спектра в этой области – полоса при 1043  $\text{см}^{-1}$  исчезала из спектра, а максимум высокоэнергетической полосы возвращался к 1068  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3, кривые 2 и 3). Схожее поведение наблюдалось у полосы с максимумом 895  $\text{см}^{-1}$  – 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  $\text{см}^{-1}$ . Полосу с максимумом при 1043  $\text{см}^{-1}$  обычно связывают с колебаниями С-О-связи в структурном фрагменте  $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$  [10]. Полосы при 1009 и 1068  $\text{см}^{-1}$  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-

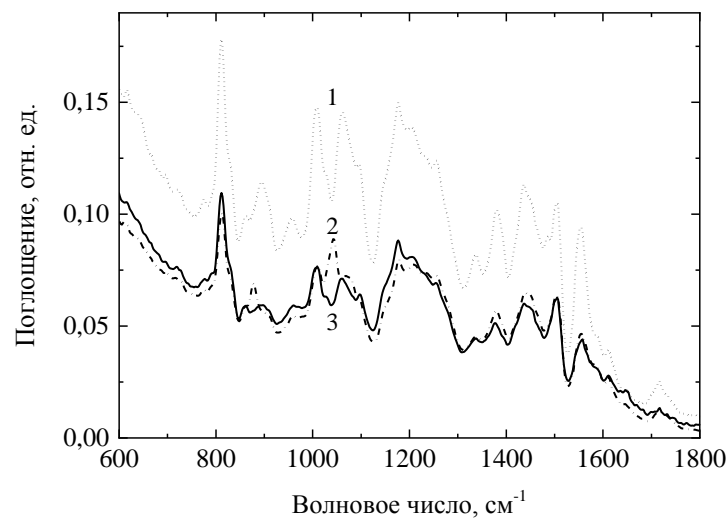


**Рис. 2.** Спектры НПВО исходных (1) и облученных электронами с энергией 5 МэВ и дозой  $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (2) пленок ФР толщиной 3,5 мкм в области ОН-связей (а) и валентных колебаний одиночных (С-С и С-О) и двойных (С=С и С=О) связей (б).

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

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

1100 $\text{cm}^{-1}$	слабая	Валентные колебания Si-O связей в кремнии [7]	Стабильна
1176 $\text{cm}^{-1}$	сильная	Валентные колебания C-O [7]	Перераспределение интенсивности. При $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ доминирует 1204 $\text{cm}^{-1}$
1204 $\text{cm}^{-1}$			
1256 $\text{cm}^{-1}$			
1338 $\text{cm}^{-1}$	слабая	Нет данных	При $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ исчезает
1381 $\text{cm}^{-1}$	средняя	Деформационные плоскостные колебания ОН связей [9]	Снижение интенсивности и смещение к 1375 $\text{cm}^{-1}$
1436 $\text{cm}^{-1}$	средняя	Валентные колебания ароматического кольца, связанные с $\text{CH}_2$ мостиком [9]	Уширение и смещение в низкоэнергетичную область
1503 $\text{cm}^{-1}$	сильная	Валентные колебания ароматического кольца [9]	Нет изменений
1556 $\text{cm}^{-1}$	сильная	Пульсационные колебания углеродного скелета ароматического кольца [10]	При $\Phi > 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ изменение структуры. Возникают и растут 1590, 1650 $\text{cm}^{-1}$ . При $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ доминирует 1607 $\text{cm}^{-1}$ .
1607 $\text{cm}^{-1}$	слабая		
1717 $\text{cm}^{-1}$	слабая	C=O валентные колебания в сложных алифатических эфирах [10]	Исчезает
$\sim 2875 \text{ cm}^{-1}$	слабая	Симметричные валентные колебания $\text{CH}_2$ групп [10]	Изменения не установлены
2925 $\text{cm}^{-1}$	средняя	Асимметричные валентные колебания $\text{CH}_2$ групп [10]	Снижение интенсивности
3012 $\text{cm}^{-1}$	слабая	Валентные колебания СН групп [10]	Исчезает при $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
3290 $\text{cm}^{-1}$	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 ( $5 \times 10^{14}$ – $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) 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  $1717 \text{ cm}^{-1}$ , 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 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 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  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ .

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  $1717\text{ см}^{-1}$ , 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  $\gamma$ -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  $1717\text{ см}^{-1}$  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  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  групп (полосы с максимумами при 2925 и  $3012\text{ см}^{-1}$ , соответственно). Также существенно (в 3 раза при дозе  $\Phi = 7 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$ ) снижалась интенсивность полосы с максимумом при  $812\text{ см}^{-1}$ , обусловленной внеплоскостными колебаниями  $\text{C}-\text{H}$  связей ароматического кольца.

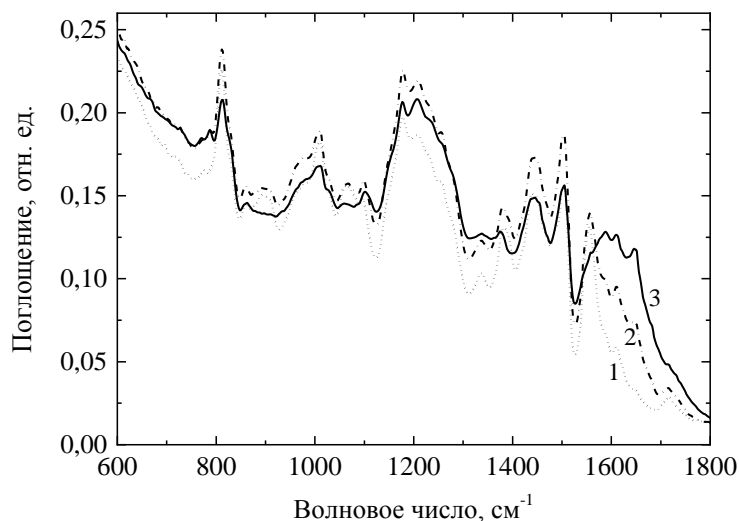
У полос, связанных с колебаниями  $\text{OH}$  связей ( $1381$  и  $\sim 3290\text{ см}^{-1}$ ), при дозах свыше  $1 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$  наблюдалось смещение в низкоэнергетическую область, что может быть объяснено усилением водородных связей. Отметим, что интенсивность узкой полосы  $1381\text{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

Интенсивность полосы  $1009\text{ см}^{-1}$ , 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  $1176\text{ см}^{-1}$ ) наблюдается перераспределение интенсивностей в пользу более высокоэнергетических локальных максимумов. При  $\Phi = 7 \times 10^{16}\text{ см}^{-2}$  доминирующим становится максимум при  $1204\text{ см}^{-1}$ . 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  $\text{OH}$ -группами фенольного типа. Такие «сшивки» наблюдались ранее при имплантации  $\text{Sb}^+$  в пленки фоторезиста ФП9120, что приводило к увеличению их микротвердости [12].

Существенных изменений интенсивности полосы при  $1503\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям ароматического кольца, не наблюдалось. Однако следует отметить уширение и смещение в низкоэнергетическую область полосы  $1436\text{ см}^{-1}$ , ответственной за валентные колебания ароматического кольца, связанные с  $\text{CH}$ -мостиком. Это может объясняться образованием водородных связей либо «сшивок» по  $\text{CH}$ -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  $1607\text{ см}^{-1}$ ) и валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$  связей. В исходных пленках в этой области доминирует полоса с максимумом при  $1556\text{ см}^{-1}$ . В области  $1607\text{ см}^{-1}$  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  $1556 \text{ см}^{-1}$  практически не изменяется, а интенсивность локальных максимумов при  $1607$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$  слабо растет. При дозе  $\Phi = 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$  структура полосы меняется кардинально. Интенсивность максимума при  $1556 \text{ см}^{-1}$  снижается, и указанный максимум превращается в перегиб. В данной спектральной области доминирующими становятся максимумы при  $1595$  и  $1607 \text{ см}^{-1}$ , по интенсивности с ними сравним максимум при  $1650 \text{ см}^{-1}$ . 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  $\text{P}^+$  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  $1009 \text{ см}^{-1}$  (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  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  групп (максимумы при  $2925$  и  $3012 \text{ см}^{-1}$ , 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  $1176 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается перераспределение

интенсивностей в пользу более высокоэнергетических локальных максимумов.

Существенных изменений интенсивности полосы при  $1503\text{ см}^{-1}$ , 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  $1436\text{ см}^{-1}$ , 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  $\text{B}^+$ , *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  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$ , *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  $\text{P}^+$  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  $1009\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  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  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}$  groups (bands with maxima at  $2925$  and  $3012\text{ cm}^{-1}$ , 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  $1503\text{ cm}^{-1}$  were not noted. However, there was a bruise and displacement into the low-energy area of the band with a maximum at  $1436\text{ cm}^{-1}$ , responsible for the valence vibrations of the aromatic ring associated with the  $\text{CH}$ - bridge.

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