

ЭЛЕКТРОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ (ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 541.183

DOI 10.52928/2070-1624-2023-40-1-29-37

ИНДЕНТИРОВАНИЕ ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНЫХ ФОТОРЕЗИСТОВ НА КРЕМНИИ

канд. физ.-мат. наук, доц. С. А. ВАБИЩЕВИЧ, Н. В. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой);

канд. физ.-мат. наук Д. И. БРИНКЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. В. С. ПРОСОЛОВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск)

Методом индентирования изучены прочностные свойства облученных электронами с энергией 5 МэВ флюенсом $3 \cdot 10^{16}$ см⁻² пленок диазохинон-новолачных фоторезистов ФП9120, SPR 700 и S1813 G2 SP15 на кремнии. Отпечатки микроиндентора в пленках диазохинон-новолачных фоторезистов имеют бочковидную форму, что свидетельствует о наличии растягивающих напряжений, формирующихся при сушке пленки. Вокруг отпечатков индентора наблюдалась картина разрушений с радиальными и боковыми трещинами в виде «бабочек». Установлено, что при длительном хранении и облучении пленок диазохинон-новолачных фоторезистов имеет место увеличение значений истинной микротвердости пленок, которое обусловлено сшиванием макромолекул новолака в объеме полимера.

Ключевые слова: фоторезист, индентирование, микротвердость, облучение электронами.

Основным технологическим процессом современной микроэлектроники является фотолитография – метод формирования заданного рисунка на кремниевой подложке для получения необходимой топологии микросхем [1]. В современной полупроводниковой электронике в качестве защитного светочувствительного материала в прецизионных фотолитографических процессах наиболее широко используются позитивные диазохинон-новолачные фоторезисты (ФР), представляющие собой композит из светочувствительного *o*-нафтохинондиазида и смеси фенол- и крезолоформальдегидных смол обычно в соотношении 5 : 1 [2]. К этому классу фоторезистов относятся ФП9120, SPR 700 и S1813 G2 SP15, являющиеся аналогами по применению. Одной из наиболее важных технологических характеристик фоторезистивных пленок является устойчивость к внешним воздействиям. Взаимодействие ФР с ультрафиолетовым, рентгеновским и видимым излучением исследовано достаточно подробно, в то время как процессы, индуцированные электронным облучением, изучены слабо, несмотря на то, что они могут оказывать существенное влияние на качество создаваемых приборов.

Цель настоящей работы – исследование радиационно-индуцированных процессов, протекающих при облучении электронами пленок диазохинон-новолачных фоторезистов ФП9120, SPR 700 и S1813 G2 SP15 на кремнии.

Материалы и методы измерений. Пленки позитивных диазохинон-новолачных фоторезистов марок ФП9120, SPR 700 и S1813 G2 SP15 толщиной 1,0–1,8 мкм наносились методом центрифугирования на поверхность пластин кремния с ориентацией (100) и (111). Время вращения центрифуги – 40 с. Перед формированием пленки ФР кремниевые пластины подвергали стандартному циклу обработки поверхности в органических и неорганических растворителях. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88 °С. Толщина пленок фоторезиста контролировалась механическим способом на профилометре «Dectak» по 5 фиксированным точкам на каждой пластине, при этом отклонения от среднего значения по пластине для всех исследованных образцов не превышали 1%.

Облучение электронами с энергией 5 МэВ проводилось на линейном ускорителе электронов У-003 флюенсом $3 \cdot 10^{16}$ см⁻². Плотность потока электронов контролировалась с помощью цилиндра Фарадея и составляла $1 \cdot 10^{12}$ см⁻²с⁻¹. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре [3; 4]. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (*P*) на индентор варьировалась в пределах 1–50 г. Длительность нагружения составляла 2 с; выдержка под нагрузкой – 5 с. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Для обработки экспериментальных данных использовались стандартные методы математической статистики [3]. Погрешность измерений микротвердости (*H*) составляла 5% (с доверительной вероятностью 0,95).

Эксперимент. Отпечатки микроиндентора в пленках всех марок фоторезиста имели бочковидную форму (рисунок 1, *а*), что свидетельствует о наличии растягивающих напряжений, формирующихся при сушке пленки. Параллельно сторонам отпечатка наблюдались навалы (светлые области на рисунке 1, *а*), обусловленные выдавливанием материала из-под индентора. При минимальной нагрузке 1 г часть (от 40% в ФП9120 до 85% в S1813) отпечатков после снятия нагрузки частично или полностью восстанавливались, уменьшаясь в размерах или полностью исчезая. Однако уже при нагрузке 5 г эффект восстановления отпечатка не наблюдался.

Для ряда отпечатков на пленках SPR 700 (~10–15%) и, в меньшей степени, S1813 при нагрузках 5–50 г, когда индентор пересекает границу раздела фоторезист/подложка, в процессе индентирования наблюдался отрыв пленки от подложки (рисунок 2). При этом в области отпечатка обнажалась кремниевая подложка. Это свидетельствует о слабой адгезии фоторезистивной пленки к кремнию. Отметим, что при увеличении толщины пленки SPR 700 до 1,8 мкм размеры зоны откола существенно (на ~30%) снижаются (см. рисунок 2, *а, б*). В фоторезистивных пленках ФП9120 таких отрывов практически не наблюдалось, что указывает на лучшую адгезию ФП9120 к кремнию.

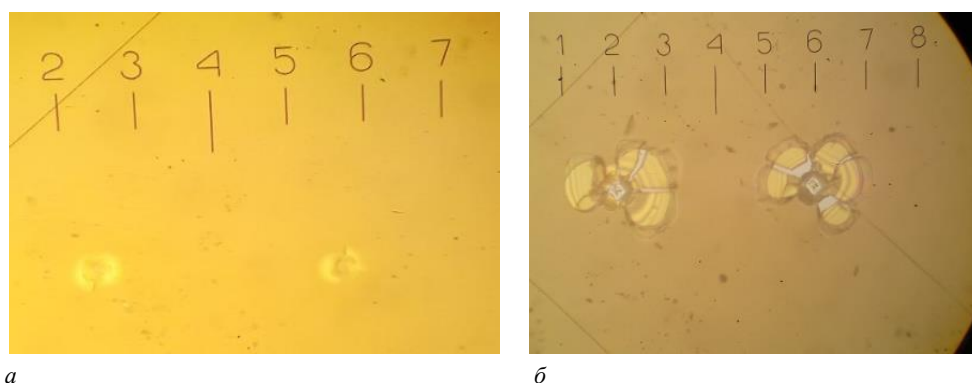


Рисунок 1. – Микрофотография отпечатков индентора в пленке фоторезиста SPR 700 толщиной 1,2 мкм при нагрузке 1 г (*а*) и 50 г (*б*)

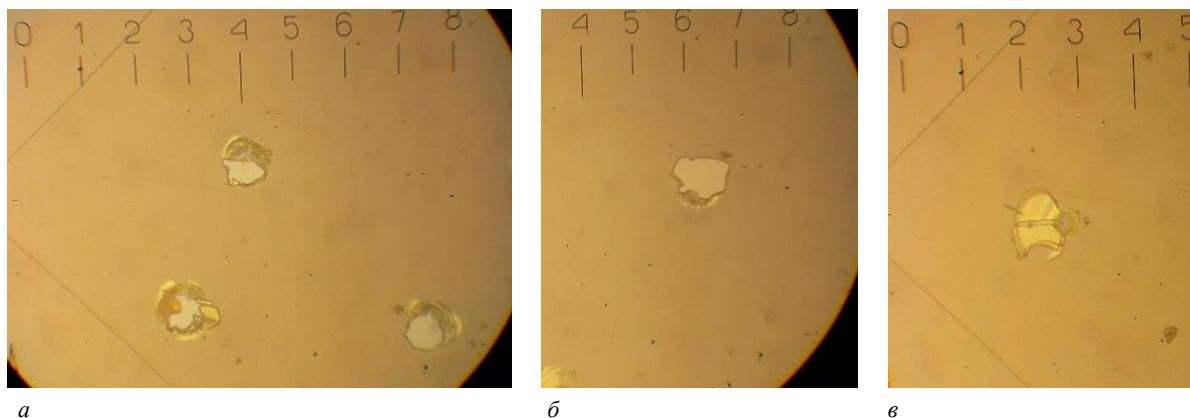
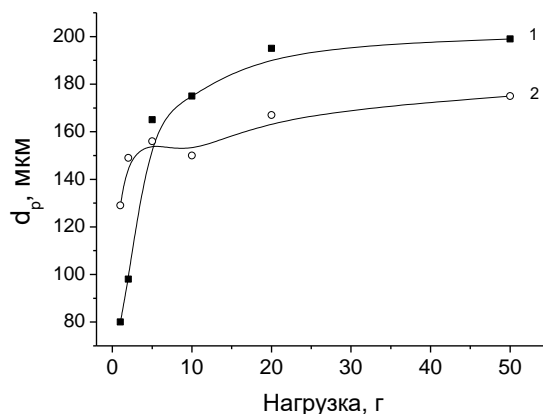


Рисунок 2. – Микрофотография отпечатков индентора с отрывами для пленок фоторезистов SPR 700 толщиной 1,8 мкм (*а*) и 1,2 мкм (*б*), S1813 G2 SP15 толщиной 1,8 мкм (*в*). Нагрузка: 20 г (*а*), 10 г (*б*) и 5 г (*в*)

На нагрузках более 5 г вокруг отпечатков имела место зона разрушения, в которой наблюдались радиальные и боковые трещины, образующие картину в виде «бабочек», обусловленную, вероятнее всего, отслоением пленки от подложки (см. рисунок 1, *б*). Размеры зоны разрушения зависят от нагрузки. В пленках фоторезиста ФП9120 средний диаметр зоны разрушения d_p вокруг отпечатка возрастает при приближении индентора к границе раздела ФР/Si, а когда он пересекает эту границу (при нагрузке 5 г), рост замедляется и величина d_p выходит на насыщение (рисунок 3, кривая 1). В фоторезистах SPR 700 и S1813 G2 SP15 величина d_p при увеличении нагрузки изменяется слабо (рисунок 3, кривая 2). Даже при малых нагрузках 1–2 г, когда индентор не достигает границы раздела ФР/Si, величина d_p достигает 120–150 мкм. Такое поведение d_p может быть обусловлено низкой адгезией указанных фоторезистов к кремнию, что приводит к сильному отслоению пленки даже при малых нагрузках.

Рисунок 3. – Зависимости от нагрузки среднего диаметра зоны разрушения d_p вокруг отпечатка в фоторезистивных пленках ФП9120 (1) и S1813 (2) толщиной 1,8 мкм

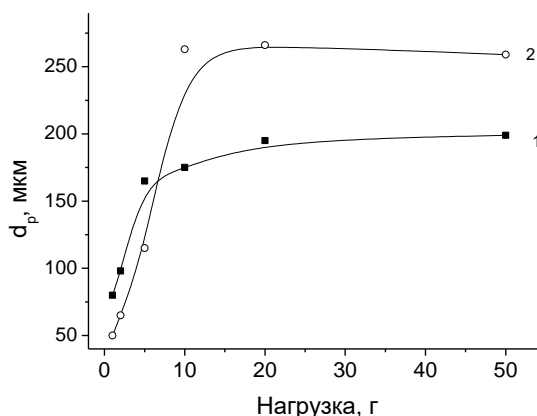


Средние значения d_p после выхода на насыщение (при нагрузках 5–50 г) для структур ФР/Si, вырезанных их различных мест пластины, приведены в таблице 1. Данные, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о сильной неоднородности пленок фоторезистов SPR 700 и S1813 G2 SP15. В этих пленках значения d_p могли различаться почти в два раза в зависимости от местоположения на пластине. В пленках ФП9120 значения d_p практически не зависят от местоположения на пластине. Причем это присуще не только свежеприготовленным структурам ФР/Si, но и структурам, хранившимся более 3 лет (см. таблицу 1). Отметим, что после хранения структур ФП9120 на Si значения d_p при малых нагрузках снижаются, а при нагрузках 10–50 г (после пересечения индентором границы раздела ФР/Si) возрастают на 30–40% (рисунок 4; см. таблицу 1). Это может быть обусловлено сшивками молекул входящей в состав фоторезиста фенолформальдегидной смолы при хранении структур ФП9120 на Si. Сшивки должны приводить к снижению адгезии фоторезиста к кремнию [5; 6] и, соответственно, к увеличению d_p при малых нагрузках.

Таблица 1. – Значения среднего диаметра зоны разрушения d_p (мкм) при нагрузках 5–50 г для различных структур фоторезист/кремний

	Толщина слоя ФР, мкм	Исходный		Облученный
		центр	край	
ФП9120	1,8	186	182	155
SPR 700	1,2	158	176	170
	1,8	152	89	154
S1813	1,8	151	116	143
ФП9120 после хранения 3 года	1,8	260	240	171

Рисунок 4. – Зависимости от нагрузки среднего диаметра зоны разрушения d_p вокруг отпечатка в фоторезистивных пленках ФП9120 толщиной 1,8 мкм «свежих» (1) и после хранения в течение 3 лет (2)



После облучения электронами флюенсами до $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ пленок фоторезистов SPR 700 и S1813 G2 SP15 существенного изменения вида зависимостей d_p от нагрузки не наблюдалось. Не отмечено также какого-либо изменения значения d_p (см. таблицу 1). После облучения электронами свежеприготовленных и хранившихся длительное время структур ФП9120 на Si наблюдалось возрастание d_p при малых нагрузках, снижение значений d_p при проникновении индентора в кремниевую подложку (нагрузки 10–50 г). Наиболее

отчетливо это проявлялось в свежеприготовленных пленках ФП9120 на Si (рисунок 5, б). Такие зависимости d_p от нагрузки отмечались нами выше для свежеприготовленных пленок фоторезистов SPR 700 и S1813 G2 SP15 и были объяснены низкой адгезией указанных фоторезистов к кремнию. Отметим, что снижение адгезии фоторезиста ФП9120 к кремнию при γ -облучении наблюдалось ранее в работе [5].

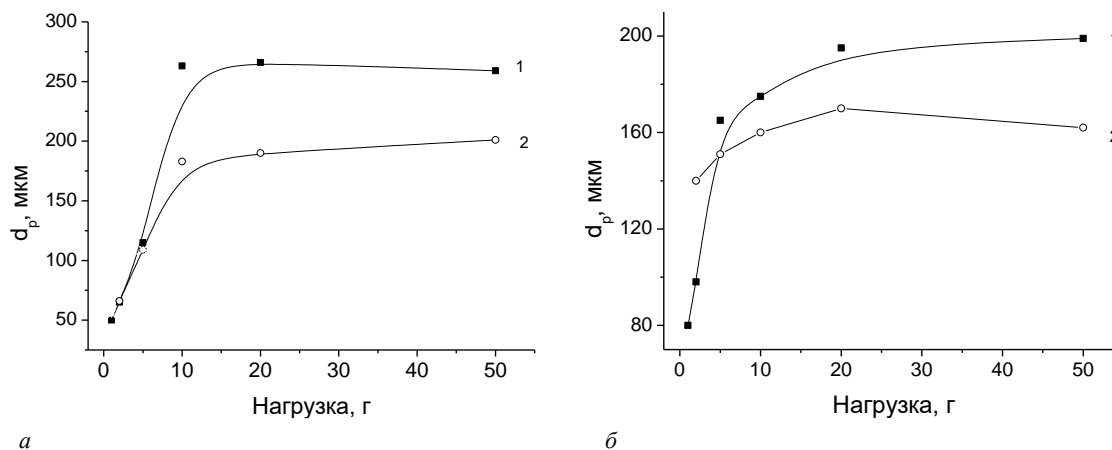


Рисунок 5. – Зависимости от нагрузки среднего диаметра зоны разрушения вокруг отпечатка в свежеприготовленных (б) и после хранения в течение 3 лет (а) пленках ФП9120 толщиной 1,8 мкм исходных (1) и облученных электронами флюенсом $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2)

Зависимости микротвердости от нагрузки всех структур фоторезист/кремний схожи (рисунок 6). Известно, что подложка оказывает существенное влияние на величину микротвердости твердотельных композиций пленка – подложка [7]. В случае «мягкой» пленки на «твердой» подложке пластическая деформация локализуется в пленке, и микротвердость композиции пленка – подложка начинает существенно расти лишь при проникновении индентора в подложку [7]. Таким образом, рост микротвердости H всех структур ФР/Si при нагрузках свыше 5 г обусловлен вкладом кремниевой подложки.

При анализе зависимостей $H(P)$ структур фоторезист/кремний необходимо также учитывать адгезионные свойства фоторезистивных пленок и наличие в них растягивающих напряжений. Так, более низкие значения измеренной микротвердости H пленок S1813 и SPR 700 по сравнению с ФП9120 при нагрузках свыше 10 г, когда индентор проникает в кремниевую подложку, могут быть обусловлены двумя причинами: слабой адгезией ФР к кремниевой подложке и релаксацией растягивающих напряжений при пересечении индентором границы раздела фоторезист/кремний. Для пленок фоторезиста SPR 700 основной причиной является низкая адгезия к кремнию. Подтверждением сделанного вывода является то, что у отпечатков индентора в пленках этого фоторезиста наблюдались отколы, отсутствующие в ФП9120. Следует обратить внимание на серьезные различия в кривых $H(P)$ для разных пленок фоторезиста SPR 700 (см. рисунок 6, кривые 3 и 4), в то время как величины истинных микротвердостей этих пленок, измеренные при нагрузке 1 г, практически совпадали (таблица 2). В свете высказанного выше предположения это может свидетельствовать о различной величине адгезии ФР к кремнию в этих пленках. Т. е. существует определенная невоспроизводимость в адгезионных свойствах пленок SPR 700.

Длительное хранение структур фоторезист/кремний приводит к снижению микротвердости структур в диапазоне нагрузок свыше 2 г, когда индентор пересекает границу раздела фоторезист/кремний (рисунок 7). При этом истинная микротвердость пленки фоторезиста, измеренная при нагрузке 1 г, когда индентор локализован в пленке, наоборот возрастает (см. рисунок 7, кривые 1 и 2). Отмеченный эффект может быть обусловлен совместным действием 3 факторов: снижением при длительном хранении адгезии ФР к кремнию, увеличением растягивающих напряжений вследствие испарения остаточного растворителя и образования сшивок молекул фенолформальдегидной смолы, являющейся основным компонентом диазохинон-новолачных фоторезистов. С одной стороны, сшивки молекул фоторезиста приводят к увеличению истинной микротвердости пленки ФР. С другой стороны, ранее в работе [8] было показано, что при низкой адгезии пленки к подложке индентор практически не испытывает сопротивления при прохождении границы раздела пленка/подложка, что проявляется как снижение измеренной микротвердости, т. е. наблюдается минимум на кривой $H(P)$ в области нагрузок, соответствующих пересечению индентором границы раздела фоторезист/кремний.

Следует также отметить существенные отличия зависимостей $H(P)$ в области малых (1–2 г) нагрузок для образцов, вырезанных из разных частей хранившейся в течение 3 лет пластины кремния с нанесенной пленкой фоторезиста ФП9120 (см. рисунок 7, кривые 2, 3), что свидетельствует о сильной неоднородности прочностных и адгезионных свойств фоторезистивной пленки после длительного хранения. Отметим, что

в свежеприготовленных структурах фоторезист/кремний существенной неоднородности прочностных и адгезионных свойств не наблюдалось: кривые $H(P)$ для образцов, вырезанных из различных частей пластины, были идентичны.

Рисунок 6. – Зависимости от нагрузки микротвердостей фоторезистивных пленок ФП9120 (1), S1813 (2) и SPR 700 толщиной 1,2 мкм (3) и 1,8 мкм (4)

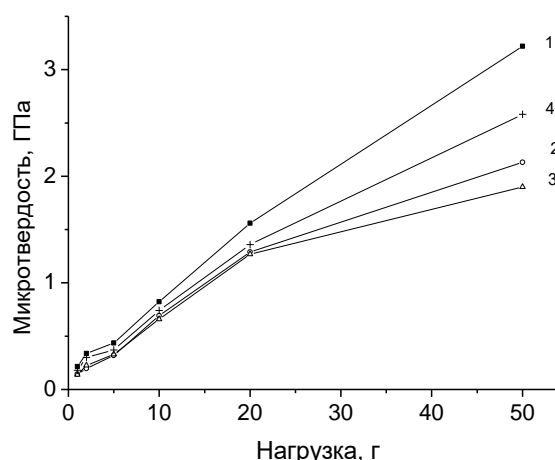
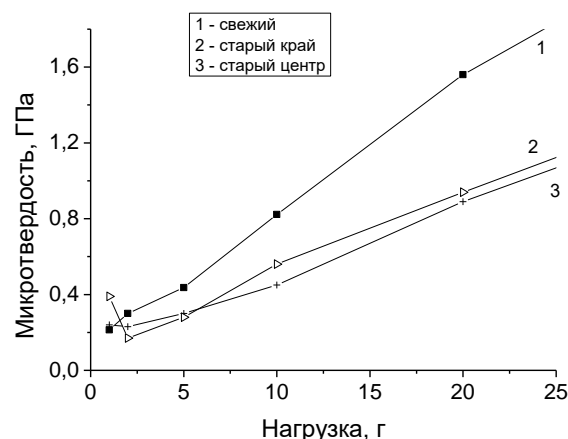


Рисунок 7. – Зависимости от нагрузки микротвердостей свежеприготовленных (1) и после хранения в течение 3 лет (2, 3) пленок ФП9120 толщиной 1,8 мкм. Образцы вырезались из края (2) и центра (3) пластины



Облучение 5 МэВ электронами приводило к увеличению значений микротвердости при нагрузке 1 г (таблица 2; см. рисунки 8–10). Поскольку при этой нагрузке глубина проникновения индентора составляет ~0,9 мкм, то экспериментальные значения, приведенные в таблице, соответствуют истинной микротвердости полимерной пленки. Т. е. при облучении истинная микротвердость фоторезистивных пленок возрастает, причем наиболее существенно (почти в 3 раза) в SPR 700 толщиной 1,8 мкм. Наиболее устойчивы к облучению пленки ФП9120, в которых рост микротвердости был минимален (~60%). Полученные результаты коррелируют с данными [9], в которой показано, что γ -облучение приводит к увеличению микротвердости пленок сополимеров метилметакрилата и метакриламида на кремнии. Ранее [10] также наблюдалось увеличение микротвердости пленок ФП9120 при имплантации сурьмы. Отметим, что после облучения значения истинной микротвердости различных ФР сближались: значения H различались на 0,06 ГПа (~15%), что близко к удвоенной погрешности измерений. В необлученных фоторезистивных пленках значения H различались существенно – до 60%. Рост истинной микротвердости фоторезистивных пленок при облучении обусловлен сшивками молекул фенолформальдегидной смолы, входящей в состав фоторезистов. Образование таких сшивок при облучении ранее [2; 7; 10] было установлено методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Таблица 2. – Микротвердость (ГПа) исходных и облученных пленок фоторезиста при нагрузке 1 г

Марка ФР	исходный	облученный
ФП9120	0,21	0,35
SPR 700 1,2 мкм	0,15	0,36
SPR 700 1,8 мкм	0,14	0,40
S1813 G2 SP15	0,23	0,41

При приближении индентора к границе раздела (увеличении нагрузки с 1 до 2 г) наблюдается снижение микротвердости во всех облученных структурах фоторезист/кремний до значений ниже величин H в необлученных структурах (см. рисунки 8–10). При нагрузках свыше 5 г, когда основной вклад дает кремниевая подложка, во всех исследованных структурах фоторезист/кремний значения измеренной микротвердости после облучения снижались (см. рисунки 8, 9). Ранее [11] было показано, что при электронном облучении наблюдается упрочнение монокристаллического кремния, т. е. увеличение его микротвердости. Более низкие значения измеренной при нагрузке ≥ 2 г микротвердости облученных структур ФР/Si могут быть обусловлены как снижением адгезии при облучении, так и формированием растягивающих напряжений в фоторезистивных пленках. Ранее в работе [5] было показано, что γ -облучение приводит к снижению значений удельной энергии отслаивания G пленок ФП9120 на кремнии.

Одной из наиболее очевидных причин этого эффекта является формирование в результате облучения сшивок в объеме пленки [12]. Как известно [13], в фенолформальдегидных смолах, являющихся основой фоторезиста, при электронном облучении наблюдаются преимущественно реакции рекомбинации радикалов (в основном феноксильного и метиленового типов). В результате сшивания полимер становится более жестким и теряет свои пластические свойства [14]. При надавливании на облученный ФР нагрузка в основном передается на межфазную границу полимер – кремний, в то время как при индентировании необлученной фоторезистивной пленки происходит изменение конформации макромолекул под пирамидкой, из-за чего нагрузка распределяется на больший объем/площадь полимера. Более того, при сшивании ФР увеличивается плотность резистивной пленки. Это приводит к формированию упругих напряжений на границе раздела фоторезист/кремний.

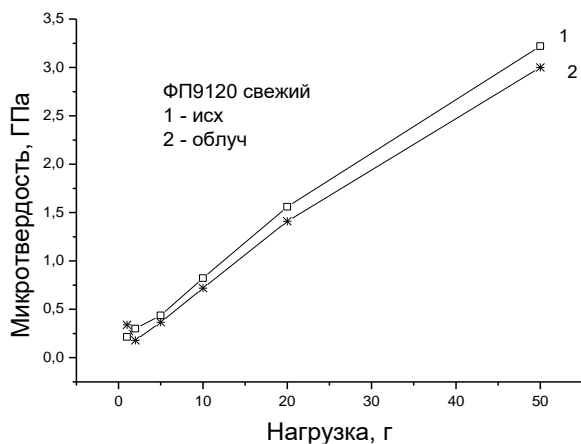


Рисунок 8. – Зависимости от нагрузки микротвердости фоторезистивной пленки ФП9120 толщиной 1,8 мкм до (1) и после (2) облучения электронами флюенсом $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

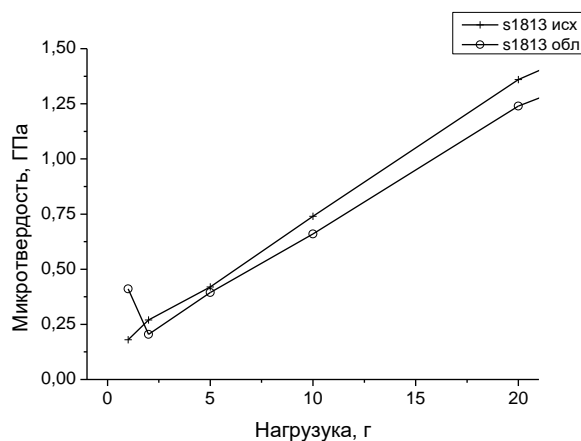


Рисунок 9. – Зависимости от нагрузки микротвердости фоторезистивной пленки S1813 G2 SP15 толщиной 1,8 мкм до (1) и после (2) облучения электронами флюенсом $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

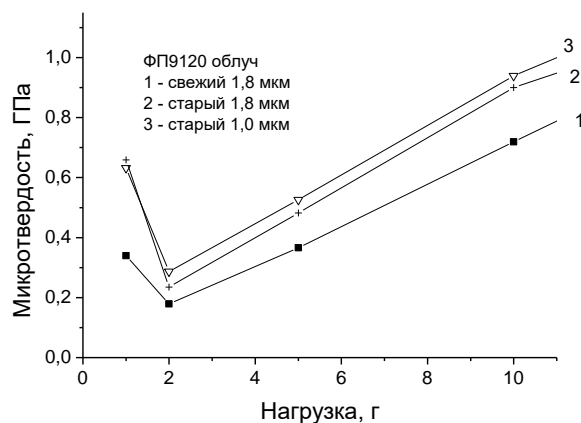


Рисунок 10. – Зависимости от нагрузки микротвердости облученных свежеприготовленных (1) и после хранения в течении 3 лет (2, 3) пленок ФП9120 толщиной 1,8 мкм (1, 2) и 1,0 мкм (3)

Изменения прочностных свойств структур фоторезист/кремний в условиях облучения могут быть обусловлены и релаксационными процессами. Образующаяся в процессах прямого возбуждения под действием ионизирующего излучения или в результате косвенных процессов (рекомбинации радикалов, а также

нейтрализации разноименно заряженных ионов) энергия возбуждения может передаваться на большие расстояния по макромолекулам полимера, особенно если величина энергии недостаточна для распада молекул на радикалы (~4 эВ) [5]. При облучении значительная часть энергии ионизирующего излучения конвертируется в низкоэнергетическое возбуждение макромолекул и «накапливается» на межфазных границах, на дефектах и включениях в пленке [14]. При этом энергии низкоэнергетического возбуждения достаточно для различных конформационных изменений (не связанных с формой макромолекул и взаимным расположением звеньев) в структуре фенолформальдегидной смолы. В результате этого под действием электронного облучения может происходить формирование полей упругих напряжений в пленке, что в конечном итоге будет приводить к наблюдавшейся модификации прочностных свойств структур фоторезист/кремний.

Важно также учитывать явление накопления электрического заряда в полимере при воздействии ионизирующего излучения. Эффект накопления электрического заряда связан с тем, что электроны, выбиваемые при ионизации в полимерной пленке, стекают на границы раздела фаз. В нашем случае при облучении они в основном накапливаются в приповерхностном слое кремния. При этом в полимере остаются катион-радикалы, а потом и катионы, что приводит к возникновению объемного заряда (разности потенциалов) на границе раздела фоторезист/кремний. При этом основное падение напряжения приходится на слой полимера толщиной ~10 нм, непосредственно контактирующий с полупроводником. У границы раздела фоторезист/кремний создается поле с напряженностью до $5 \cdot 10^7$ В/см [5]. Это поле может модифицировать структуру полимера вблизи границы раздела фаз и снижать адгезию фоторезиста к кремнию. Ранее было показано [15], что адгезия диазохинон-новолачных резистов к кремниевой подложке обусловлена формированием Si-O-C фрагментов на границе раздела фаз. Перенос электронов на межфазную границу может приводить к деструкции связей Si-O-C и, соответственно, к снижению адгезии фоторезиста к кремнию.

Заключение. Таким образом установлено, что отпечатки микроиндентора в пленках диазохинон-новолачных фоторезистов имеют бочковидную форму, что свидетельствует о наличии растягивающих напряжений, формирующихся при сушке пленки. Вокруг отпечатков индентора наблюдалась картина разрушений с радиальными и боковыми трещинами в виде «бабочек», обусловленная, вероятнее всего, отслоением пленки от подложки. Установлено, что при длительном хранении и облучении пленок диазохинон-новолачных фоторезистов имеет место увеличение значений истинной микротвердости пленок, измеренной при нагрузке 1 г, которое обусловлено сшиванием макромолекул новолака в объеме фоторезиста. При нагрузках свыше 5 г, когда индентор пересекает границу раздела ФР/подложка, значения измеренной микротвердости после облучения снижались, что может быть обусловлено как релаксацией напряжений в пленке вследствие конформационных перестроек макромолекул в процессе облучения, так и снижением адгезии фоторезистивных пленок к кремнию. Отметим, что для однозначного установления механизма, объясняющего приведенные экспериментальные данные, необходимы дополнительные исследования, в частности, прямые измерения адгезионных свойств исследовавшихся в настоящей работе структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пирс К., Адамс А., Кац Л. и др. Технология СБИС: в 2-х кн.: пер. с англ. / под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1986. – Кн. 1. – 404 с.
2. Brinkevich S. D., Brinkevich D. I., Prosolovich V. S. et al. Frustrated total internal reflection spectra of diazoquinone-novolac photoresist // J. of Applied Spectroscopy. – 2021. – Vol. 87, No. 6 – P. 1072–1078. – DOI: [10.1007/s10812-021-01111-9](https://doi.org/10.1007/s10812-021-01111-9).
3. Бринкевич Д. И., Вабищевич Н. В., Вабищевич С. А. Физико-механические свойства эпитаксиальных слоев фосфида галлия // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2010. – № 9. – С. 92–97.
4. Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И. и др. Физико-механические свойства облученных пленок диазохинон-новолачного фоторезиста на кремнии // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2020. – № 12. – С. 60–64.
5. Vabishchevich S. A., Brinkevich S. D., Vabishchevich N. V. et al. Adhesion of Irradiated Diazoquinone-Novolac Photoresist Films to Single-Crystal Silicon // High Energy Chemistry. – 2021. – Vol. 55, № 6 – P. 495–501. DOI: [10.1134/S0018143921060151](https://doi.org/10.1134/S0018143921060151).
6. Бринкевич Д. И., Бринкевич С. Д., Просолович В. С. Ионная имплантация диазохинонноволачного фоторезиста // Химия высоких энергий. – 2022. – Т. 56, № 4. – С. 284–292.
7. Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И. и др. Прочностные свойства структур фоторезист–кремний, γ -облученных и имплантированных ионами В⁺ и Р⁺ // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2016. – № 12. – С. 30–36.
8. Brinkevich D. I., Brinkevich S. D., Vabishchevich N. V. et al. Ion implantation of positive photoresists // Russian Microelectronics. – 2014. – Vol. 43, № 3. – P. 194–200. – DOI: [10.1134/S106373971401003X](https://doi.org/10.1134/S106373971401003X).
9. Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И. и др. Микротвердость пленок сополимеров на основе метилметакрилата, облученных γ -квантами // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2016. – № 12. – С. 51–57.
10. Харченко, А. А., Бринкевич Д. И., Просолович В. С. и др. Радиационно-стимулированная трансформация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионов сурьмы // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2020. – № 6. – С. 14–18. – DOI: [10.31857/S1028096020060084](https://doi.org/10.31857/S1028096020060084).

11. Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И. Физико-механические свойства кремния, облученного электронами и нейтронами // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С, Фундам. науки. – 2010. – № 3. – С. 109–114.
12. Livesay W. R., Rubiales A. L., Ross M. F. et al. Electron beam hardening of photo resist // SPIE'S 1993 Symposium on Microlithography, 1993, San Jose, CA, United States: Proc. SPIE 1925, Advances in Resist Technology and Processing X (15.09.1993). – DOI: [10.1117/12.154778](https://doi.org/10.1117/12.154778).
13. Олешкевич А. Н., Лапчук Н. М., Оджаев В. Б. и др. Электронная проводимость в имплантированном ионами P⁺ позитивном фоторезисте // Микроэлектроника. – 2020 – Т. 49, № 1. – С. 58–65.
14. Экспериментальные методы химии высоких энергий / под ред. М. Я. Мельникова. – М.: МГУ, 2009. – С. 169–177.
15. Бринкевич С. Д., Гринюк Е. В., Сverdlov P. Л. и др. Механизм адгезионного взаимодействия пленок диазохинон-новолачного фоторезиста с монокристаллическим кремнием // Журн. прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 4. – С. 589–594.

REFERENCES

1. Pirs, K., Adams, A., Kats, L., Tsai, Dzh., Seidel, T., Makgillis, D. & Zi, S. (Ed.). (1986). *Tekhnologiya SBIS: v 2-h kn. Kn. 1.* – М: Mir. (In Russ.).
2. Brinkevich, S. D., Brinkevich, D. I., Prosolovich, V. S., Lastovskii, S. B., & Pyatlitski, A. N. (2021). Frustrated Total Internal Reflection Spectra of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films. *J. of Applied Spectroscopy*, 87(6), 1072–1078. DOI: [10.1007/s10812-021-01111-9](https://doi.org/10.1007/s10812-021-01111-9).
3. Brinkevich, D. I., Vabishchevich, N. V., & Vabishchevich, S. A. (2010). Fiziko-mekhanicheskie svoistva epitaksial'nykh sloev fosfida galliya [Physicomechanical Properties of Epitaxial Layers Gallium Phosphide]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C, Fundamental'nye nauki [Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental sciences]*, (9), 92–97.
4. Vabishchevich, S. A., Vabishchevich, N. V., Brinkevich, D. I., & Prosolovich, V. S. (2020). Fiziko-mekhanicheskie svoistva obluchennykh plenok diazokhinon-novolachnogo fotorezista na kremnii [Physical and Mechanical Properties of Irradiated Films of Diazoquinone-Novolach Photoresist on Silicon]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C, Fundamental'nye nauki [Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental sciences]*, (12), 60–64.
5. Vabishchevich, S. A., Brinkevich, S. D., Vabishchevich, N. V., Brinkevich, D. I., & Prosolovich, V. S. (2021). Adhesion of Irradiated Diazoquinone-Novolac Photoresist Films to Single-Crystal Silicon. *High Energy Chemistry*, 55(6), 495–501. DOI: [10.1134/S0018143921060151](https://doi.org/10.1134/S0018143921060151).
6. Brinkevich, D. I., Brinkevich, S. D., & Prosolovich, V. S. (2022). Ionnaya implantatsiya diazokhinon-novolachnogo fotorezista. *Khimiya vysokikh energii [High Energy Chemistry]*, 56(4), 270–276. (In Russ.).
7. Vabishchevich, S. A., Vabishchevich, N. V., Brinkevich, D. I., Prosolovich, V. S., Yankovskii, Yu. N., & Brinkevich, S. D. (2016). Prochnostnye svoistva struktur fotorezist-kremnii, γ -obluchennykh i implantirovannykh ionami V⁺ i R⁺ [Strength Properties of Photoresist-Silicon Structures, γ -Irradiated and Implanted by B⁺ and P⁺ Ions]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C, Fundamental'nye nauki [Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental sciences]*, (12), 30–36. (In Russ., abstr. in Engl.).
8. Brinkevich, D. I., Brinkevich, S. D., Vabishchevich, N. V., Odzhaev, V. B. & Prosolovich, V. S. (2014). Ion implantation of positive photoresists. *Russian Microelectronics*, 43(3), 194–200. DOI: [10.1134/S106373971401003X](https://doi.org/10.1134/S106373971401003X).
9. Vabishchevich, S. A., Vabishchevich, N. V., Brinkevich, D. I., Brinkevich, S. D., & Prosolovich, V. S. (2016). Mikrotverdost' plenok sopolimerov na osnove metilmetakrilata, obluchennykh γ -kvantami [Microhardness of γ -Irradiated Films of Copolymers Based on Methyl Methacrylate]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C, Fundamental'nye nauki [Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental sciences]*, (12), 51–57.
10. Kharchenko, A. A., Brinkevich, D. I., Prosolovich, V. S., Brinkevich, S. D., Odzhaev, V. B., & Yankovskii, Yu. N. (2020). Radiation-Stimulated Transformation of the Reflectance Spectra of Diazoquinone–Novolac Photoresist Films Implanted with Antimony Ions. *J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 14(3), 558–561. DOI: [10.1134/S1027451020030283](https://doi.org/10.1134/S1027451020030283).
11. Vabishchevich, S. A., Vabishchevich, N. V., & Brinkevich, D. I. (2010). Fiziko-mekhanicheskie svoistva kremniya, obluchennogo elektronami i neitronami [Physical-Mechanical Properties of Silicon Implanted by Electrons and Neutrons]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C, Fundamental'nye nauki [Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental sciences]*, (3), 109–114. (In Russ., abstr. in Engl.).
12. Livesay, W. R., Rubiales, A. L., Ross, M. F., Woods, S. C., & Campbell, S. (1993). Electron beam hardening of photo resist. In *Proc. SPIE 1925, Advances in Resist Technology and Processing X (15.09.1993)*. DOI: [10.1117/12.154778](https://doi.org/10.1117/12.154778).
13. Oleshkevich, A. N., Lapchuk, N. M., Odzhaev, V. B., Karpovich, I. A., Prosolovich, V. S., Brinkevich, D. I., & Brinkevich, S. D. (2020). Electronic Conductivity in a P⁺-Ion Implanted Positive Photoresist. *Russian Microelectronics*, 49(1), 55–61.
14. Mel'nikov, M. Ya. (Ed.). (2009). *Ekspperimental'nye metody khimii vysokikh energii*, 169–177. Moscow: Publ. MGU. (In Russ.).
15. Brinkevich, S. D., Grinyuk, E. V., Brinkevich, D. I., Sverdlov, R. L., Prosolovich, V. S., & Pyatlitski, A. N. (2020). Mechanism of the Adhesive Interaction of Diazoquinone-Novolac Photoresist Films with Monocrystalline Silicon. *J. of Applied Spectroscopy*, 87(4), 647–651. DOI: [10.1007/s10812-020-01049-4](https://doi.org/10.1007/s10812-020-01049-4).

Поступила 24.02.2023

**INDENTATION OF ELECTRON-IRRADIATED FILMS OF DIAZOQUINONE NOVOLAC
PHOTORESISTS ON SILICONE**

S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH
(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

D. BRINKEVICH, V. PROSOLOVICH
(*Belarusian State University, Minsk*)

The strength properties of FP9120, SPR 700 and S1813 G2 SP15 diazoquinone novolac photoresist films on silicon irradiated by 5 MeV electrons with a fluence of $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ were studied by indentation. Misprints of the microindenter in films of diazoquinone novolac photoresist are barrel-shaped, which indicates the presence of tensile stresses that form during film drying. A destruction zone with radial and lateral cracks was observed around the indenter prints, forming a pattern in the form of "butterflies". It has been established that during long-term storage and irradiation of films of diazoquinone novolac photoresists, an increase in the values of the true microhardness of the films takes place, which is due to the cross-linking of novolac macromolecules in the bulk of the polymer.

Keywords: photoresist, indentation, microhardness, electron irradiation.