ЭЛЕКТРОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ
(ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 541.183 **DOI 10.52928/2070-1624-2026-46-1-21-26**

ПЛЕНКИ НЕГАТИВНОГО ФОТОРЕЗИСТА KMP E3502 НА КРЕМНИИ

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

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

О. А. ЗУБОВА
(ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Минск)

И. В. КОНДРУСЬ
(Национальный детский технопарк, Минск)

Методом индентирования исследованы пленки негативных фоторезистов KMP E3502 толщиной 2,6–6,0 мкм, нанесенные на поверхность пластин кремния методом центрифугирования. Стабилизирующая обработка приводит к равномерному и однородному удалению остаточного растворителя из пленки. При этом пленка становится более плотной, что увеличивает ее прочностные и снижает упругопластические свойства, существенного изменения однородности пленки не наблюдается. Также стабилизирующая обработка повышает адгезию фоторезиста KMP E3502 к кремниевой подложке и приводит к увеличению значений микротвердости в ~ 1,5 раза. После ионного травления наблюдается резкое возрастание неоднородности пленки фоторезиста и сильное структурирование ее поверхности, появляется сплошной массив неровностей размером ~ 10 мкм. Значения микротвердости после ионного травления возрастают в 2,2 раза по сравнению с исходной пленкой, при этом наблюдается взрывной рост (более чем в 200 раз) дисперсии распределения значений микротвердости. В ионно-травленых пленках распределение величин микротвердости существенно уширяется и кардинально отличается от гауссова. Это обусловлено «взрывным» характером испарения молекул остаточного фоторезиста, приводящим к «вспучиванию» фоторезистивной пленки.

Ключевые слова: *негативный фоторезист KMP E3502, кремний, микроиндентирование, микротвердость.*

Введение. Обратная (Lift-off) литография обычно применяется для создания на подложке структур, формирование которых обычными методами литографии проблематично. Так, обратная литография используется при создании металлизации из драгоценных металлов, травление которых обычно является сложной задачей. При этом структура на кремниевой подложке формируется при удалении экспонированных участков фоторезиста (ФР) вместе с находящейся на них пленкой металла. Оставшаяся на подложке пленка металла полностью повторяет рисунок неэкспонированных областей [1]. В процессе обратной литографии используются негативные фоторезисты, к которым предъявляются повышенные требования по прочностным и адгезионным свойствам, а также по высокой температурной стойкости. Для определения оптимальных технологических режимов применения негативных ФР в литографических процессах важным является знание особенностей их физико-механических свойств. Ранее [2; 3] нами были проведены исследования физико-механических свойств фоторезистов NFR 016D4 (производства JSR, Tokyo, Japan) и серии AZ nLOF (MicroChemicals GmbH, Германия). Определенный интерес для дальнейшего использования в технологических процессах представляет сравнение физико-механических характеристик фоторезистивных пленок разных производителей.

Целью настоящей работы являлось исследование методом индентирования физико-механических характеристик пленок негативного фоторезиста KMP E3502 (производитель Kempur Microelectronics Inc, Китай) на пластинах монокристаллического кремния и влияния на них внешних воздействий.

Методы исследования. Пленки негативного фоторезиста KMP E3502 наносились на поверхность пластин кремния методом центрифугирования [4]. Перед нанесением ФР пластины кремния подвергались стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После формирования пленки ФР проводилась ее сушка при температуре 110 °С длительностью 60 с. Толщина фоторезистивных

пленок составляла 5,88 мкм. Измерение геометрической толщины пленок фоторезиста выполнялось на растровом электронном микроскопе HITACHI S-4800. Часть образцов с целью стабилизации подвергалась облучению светом с $\lambda = 404$ нм в течение 105 с и последующей сушке при 115 °С длительностью 60 с. Ионное травление осуществлялось в течение 20 мин в потоке ионов Ar^+ с энергией 160 эВ, скорость потока 6 $см^3$/мин.

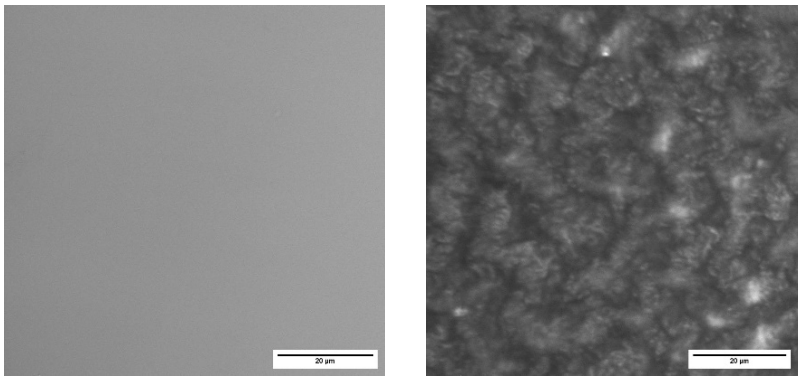
Микроиндентирование проводилось на приборе Micro Vickers Hardness Tester KASON 59-HV-W при комнатной температуре. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием (пирамида Виккерса). Нагрузка *P* на индентор составляла 10 г. При этом глубина проникновения индентора не превышала 60 % толщины фоторезистивной пленки, что позволяло минимизировать влияние подложки на полученный результат. Время выдержки под нагрузкой – 10 с. Выполнялись измерения восстановленной микротвердости (*H*). Использовалось программное обеспечение Basedcam, обеспечивающее вывод изображения на ПК с увеличением ×400 (×40 объектив, ×10 окуляр). Статистическая обработка проводилось по результатам 20 измерений на каждом образце. Измерение диагоналей для минимизации системной погрешности выполнялось несколькими методами (с помощью программного обеспечения Ivision и ImageJ). Программное обеспечение Ivision позволяет автоматически определять контур и диагонали отпечатка. При обработке по второму методу фотографии, полученные с помощью Basedcam, экспортировались в программу ImageJ, где происходила обработка изображения (повышение контраста, уменьшение шума) с последующим измерением диагоналей с помощью встроенных инструментов. Это обеспечивало погрешность измерений микротвердости менее 3 % (с доверительной вероятностью 0,95). Расчет восстановленной микротвердости производился по стандартной формуле

$$H = 1{,}891\frac{P}{d^2}, \tag{1}$$

где P – нагрузка, Н;

d – средняя длина диагонали отпечатка, мм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Микрофотографии поверхности пленок негативного фоторезиста KMP E3502 приведены на рисунке 1. Поверхность исходной пленки однородная, рельеф поверхности достаточно гладкий, не наблюдается даже отдельных неровностей (рисунок 1, *а*). Стабилизирующая обработка не приводит к заметному изменению поверхности пленки. После ионного травления наблюдалось сильное структурирование поверхности пленки, появлялся сплошной массив неровностей размером ~ 10 мкм (рисунок 1, *б*).

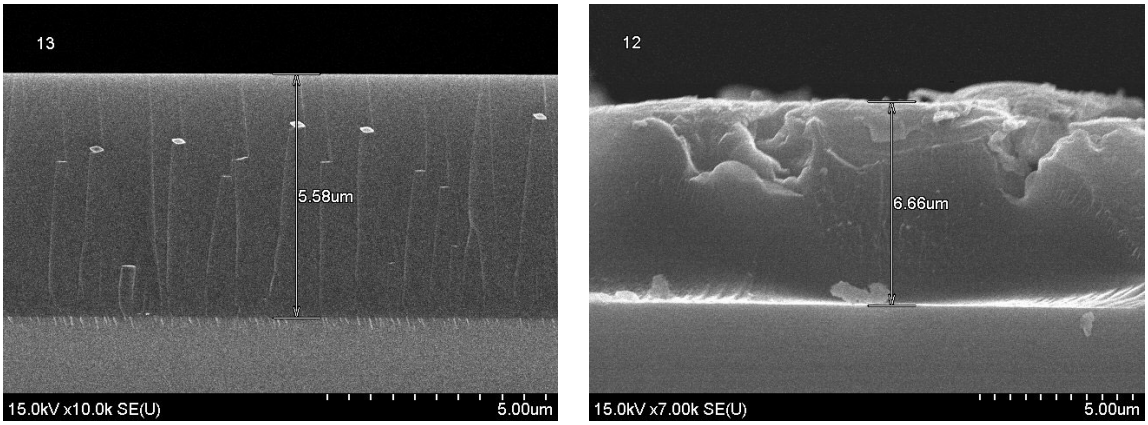


а *б*

Рисунок 1. – Характерные микрофотографии поверхности пленок фоторезиста KMP E3502: исходной (*а*) и травленной ионами Ar^+ с энергией 160 эВ (*б*)

О нарушении структуры пленки KMP E3502 после ионного травления свидетельствуют также микрофотографии их поперечного сечения (рисунок 2). При этом толщина фоторезистивной пленки возрастает с 5,58 мкм в исходной (рисунок 2, *а*) до 6,66 мкм в ионно-травленой (рисунок 2, *б*). Одновременно после ионного травления резко возрастает неоднородность пленки фоторезиста по толщине. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о «вспучивании» пленки в процессе ионного травления. Указанный эффект может быть обусловлен интенсивным испарением остаточного растворителя в пленке фоторезиста. Повышенное содержание остаточного растворителя в пленках KMP E3502 толщиной 5,6–5,9 мкм может быть обусловлено тем, что указанный ФР предназначен для пленок толщиной ~ 2,4 мкм и стандартная сушка при температуре 110 °С длительностью 60 с после формирования пленки не приводит к полному удалению растворителя. Отметим, что дополнительная стабилизирующая термообработка толстых (~ 6 мкм) пленок

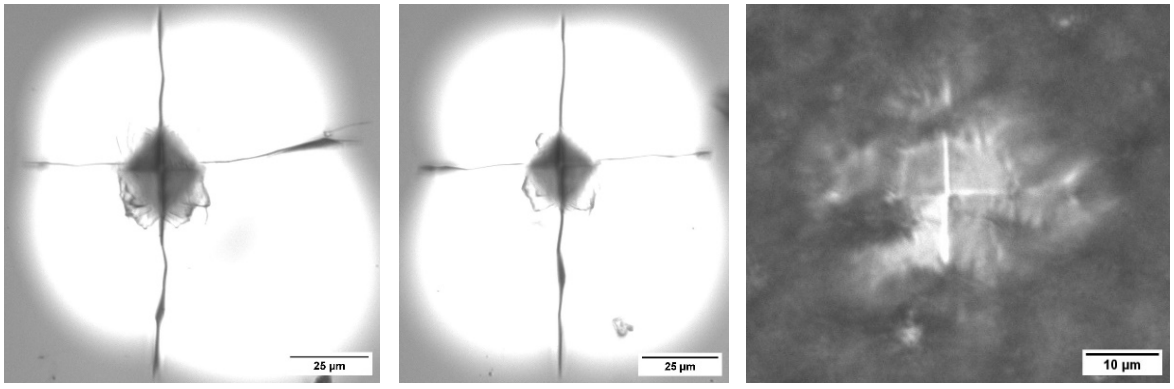
КМР Е3502 приводила к снижению толщины пленки на 7 %, что вызвано испарением растворителя. Идентичный эффект при стабилизационной термообработке наблюдался ранее в толстых пленках негативного фоторезиста AZ nLOF2020 [5].



а *б*

Рисунок 2. – Микрофотографии пленок фоторезистов КМР Е3502 в растровом электронном микроскопе до (*а*) и после (*б*) ионного травления

На фотографиях отпечатков индентора в исходных и стабилизированных пленках фоторезиста КМР Е3502 (рисунок 3) вокруг отпечатков индентора наблюдались светлые «ореолы», обусловленные, вероятнее всего, навалами («подъемом» поверхности), образующимися вследствие вытеснения материала фоторезиста из-под индентора. «Ореолы» обычно имеют форму, близкую к сферической и разделенную на сегменты трещинами, исходящими из углов отпечатка (рисунок 3, *а*, *б*). Некоторые трещины едва видны, что указывает на их определенное «затягивание» после снятия нагрузки. Вокруг отпечатка обычно наблюдается 4 сегмента различной площади (рисунок 3, *а*, *б*), но у отдельных отпечатков количество сегментов может уменьшаться до 3 или 2. Такое поведение, вероятнее всего, обусловлено отслоением пленки от подложки в процессе индентирования. В этом случае по площади «ореолов»/длине трещин, характеризующих величину отслоения пленки от подложки, можно судить об адгезии фоторезиста к кремниевой подложке [6]. Отметим, что после стабилизирующей обработки средняя площадь «ореолов» вокруг отпечатков снижалась на ~ 10 %. Таким образом, можно констатировать, что стабилизирующая обработка повышает адгезию фоторезиста к кремнию [7].



а *б* *в*

Рисунок 3. – Характерные микрофотографии отпечатков индентора в пленках фоторезиста КМР Е3502: исходной (*а*), прошедшей стабилизирующую обработку (*б*) и травленной ионами Ar^+ с энергией 160 эВ (*в*)

Форма отпечатков в исходных и стабилизированных пленках ФР близка к квадратной, его диагонали хорошо видны (рисунок 3 *а*, *б*). Это позволяло достаточно точно определить величину микротвердости пленок по формуле (1). Отметим, что в исходных пленках КМР Е3502 наблюдается небольшая «размытость» сторон отпечатка (рисунок 3, *а*), которая указывает на наличие незначительной упругопластической трансформации отпечатка после снятия нагрузки. Стабилизирующая обработка практически полностью устраняла этот эффект; на микрофотографии стороны отпечатка четко обозначены (рисунок 3, *б*). Отметим,

что существенной анизотропии в исходных и стабилизированных пленках фоторезиста не наблюдалось. Размеры диагоналей в одном отпечатке различались незначительно: в среднем на 15 % в исходных и 10 % в стабилизированных пленках. Небольшое различие в этом параметре обусловлено, на наш взгляд, тем, что стабилизирующая обработка подавляет упругопластическую деформацию отпечатка.

На рисунке 4 показаны гистограммы микротвердости пленок фоторезиста. Распределение величин микротвердости в исходных и стабилизированных пленках ФР было близко к гауссову, что указывает на их высокую однородность. Стабилизирующая обработка приводила к увеличению значений микротвердости примерно в 1,5 раза, при этом значение дисперсии распределения увеличивалось примерно в 8 раз (таблица). Возрастала и асимметрия распределения значений микротвердости. Это указывает на небольшое снижение однородности и увеличение прочности фоторезистивной пленки в процессе стабилизирующей обработки.

Таблица. – Параметры распределений значений микротвердости в пленках КМР Е3502

Параметр	Исходная	После стабилизирующей обработки	После ионного травления
Среднее значение, МПа	354,5	471	725
Дисперсия, $(МПа)^2$	259	2235	50429
Асимметрия, отн. ед.	0,02	0,22	0,57

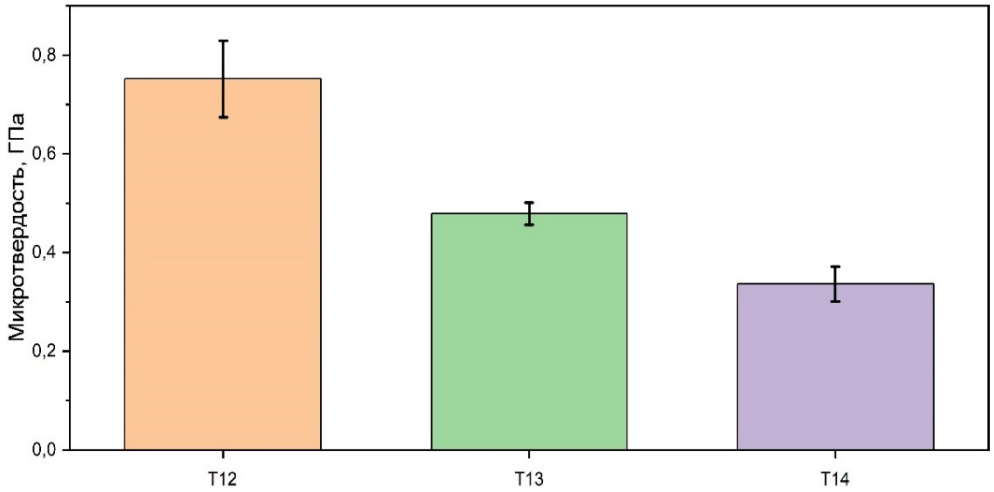


Рисунок 4. – Гистограммы микротвердости пленок фоторезиста КМР Е3502: исходной (Т14), прошедшей стабилизирующую обработку (Т13) и травленной ионами Ar^+ с энергией 160 эВ (Т12)

Ионное травление кардинально меняет прочностные свойства фоторезистивной пленки. Отпечаток индентора в ионно-травленых пленках достаточно сложно визуализировать (см. рисунок 3, *в*), вследствие высокой шероховатости поверхности. Форма отпечатка искажена и отличается от квадратной, размеры диагоналей одного отпечатка различаются (см. рисунок 3, *в*), наблюдается слабая асимметрия отпечатка, что может указывать на возникновение определенной анизотропии пленки. Кроме того, асимметрия отпечатков нестабильна и изменяется в достаточно широких пределах: отношение диагоналей одного отпечатка варьируется от 0,6 до 0,96 и носит случайный характер. «Ореолов», обусловленных отслоением пленки от подложки при индентировании, не наблюдается (см. рисунок 3, *в*). Вместе с тем диагонали отпечатка достаточно хорошо выражены и поддаются точному измерению. Значения микротвердости после ионного травления возрастают в 2,2 раза по сравнению с исходной пленкой, при этом наблюдается взрывной рост (более чем в 200 раз) дисперсии распределения значений микротвердости (см. таблицу). В ионно-травленых пленках распределение величин микротвердости существенно уширяется и кардинально отличается от гауссова. В нем можно выделить до трех областей с величиной микротвердости, различающейся в 1,5–2 раза. Такие распределения величин микротвердости ранее наблюдались в различных неоднородных материалах: монокристаллическом кремнии с дефектами упаковки и нейтронно-облученных эпитаксиальных пленках CdTe[1] [8; 9]. Ионное травление приводит к увеличению прочностных характеристик и возникновению значительной неоднородности пленки.

[1] Патент BY 20614 C2, МПК G 01N 19/08, H 01L 21/66. Способ определения наличия и размера дефектов в образце монокристаллического кремния: № a 20130764: заявлено 17.06.2013: опубл. 28.02.2015 / Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И., Просолович В. С.; заявитель учреждение образования «Полоцкий государственный университет» (BY). – URL: https://search.ncip.by/database/?page=3&target=29359 (дата обращения: 18.02.2026).

Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены с учетом процессов, протекающих с участием остаточного растворителя в фоторезистивной пленке. В спектрах стандартных растворителей для фенолформальдегидных фоторезистов наблюдаются полосы с максимумами при ~ 970, 1110, 1240 и 1740 $см^{-1}$, обусловленные асимметричными и симметричными валентными колебаниями С–О–С- и С=О-связей в алифатических эфирах [10; 11]. По изменению интенсивности этих полос определяется присутствие остаточного растворителя. Наличие остаточного растворителя в различных пленках ФР наблюдалось ранее в работах [5; 10–13], причем для одной марки ФР обычно выполняется правило: чем толще пленки фоторезиста, тем выше содержание остаточного растворителя. Дополнительная сушка приводит к снижению интенсивности указанных выше полос и уменьшению толщины фоторезистивной пленки. Этот эффект наблюдался нами и для пленок КМР E3502. Стабилизирующая обработка включала сушку при 115 °С и, соответственно, приводила к удалению остаточного растворителя из пленки. При этом пленка становится более плотной, что увеличивает ее прочностные и снижает упругопластические свойства. При сушке нагрев осуществлялся со стороны кремниевой подложки и растворитель плавно диффундировал от границы раздела кремний/фоторезист к поверхности фоторезиста, которая не была нарушена. Поскольку растворитель удалялся равномерно, существенного изменения однородности пленки не наблюдалось.

При ионном травлении картина иная. Подвод энергии осуществляется со стороны пленки, причем в значительно большем количестве, чем при нагреве. Кроме того, образование в процессе ионного травления углеродного слоя на поверхности фоторезистивной пленки препятствует испарению молекул растворителя из нее. Совокупность этих факторов приводит к тому, что начинается бурное «кипение» растворителя внутри пленки. Этот процесс приводит к сильному нарушению однородности ФР-пленки, наблюдавшемуся в эксперименте.

Заключение. Таким образом, экспериментально установлено, что стабилизирующая обработка приводит к равномерному и однородному удалению остаточного растворителя из пленки. При этом пленка становится более плотной, что увеличивает ее прочностные и снижает упругопластические свойства, существенного изменения однородности пленки не наблюдается. Также стабилизирующая обработка повышает адгезию фоторезиста КМР E3502 к кремниевой подложке и приводит к увеличению значений микротвердости примерно в 1,5 раза. После ионного травления наблюдается резкое возрастание неоднородности пленки фоторезиста и сильное структурирование ее поверхности, появляется сплошной массив неровностей размером ~ 10 мкм. Значения микротвердости после ионного травления возрастают в 2,2 раза по сравнению с исходной пленкой, при этом наблюдается взрывной рост (более чем в 200 раз) дисперсии распределения значений микротвердости. В ионно-травленых пленках распределение величин микротвердости существенно уширяется и кардинально отличается от гауссова. Это обусловлено «взрывным» характером испарения молекул остаточного фоторезиста, приводящим к «вспучиванию» фоторезистивной пленки.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Современное материаловедение, перспективные материалы и новые технологии», подпрограмма 7.2 «Наноматериалы, наноструктуры и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Наноматериалы и нанотехнологии / Под ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко – Мн.: Изд. центр БГУ, 2008. – С. 109–110.
2. Прочностные свойства фоторезистов для взрывной литографии / С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич, Д. И. Бринкевич и др. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2022. – № 4. – С. 49–55. – DOI: 10.52928/2070-1624-2022-38-4-49-55.
3. Индентирование пленок негативных фоторезистов для обратной литографии / С. А. Вабищевич, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович и др. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2025. – № 1(44). – С. 53–60. – DOI: 10.52928/2070-1624-2025-44-1-53-60.
4. Модификация спектров отражения пленок диазохинон-новолачного фоторезиста при имплантации ионами бора и фосфора / Д. И. Бринкевич, А. А. Харченко, В. С. Просолович и др. // Микроэлектроника – 2019. – Т. 48, № 3. – С. 235–239. – DOI: 10.1134/S0544126919020029.
5. Stabilizing Treatment of Negative Photoresist Films of the AZ nLOF20XX Series on Silicon / V. S. Prosolovich, D. I. Brinkevich, E. V. Grinyuk et al. // Russian Microelectronics. – 2025. – Vol. 54, iss. 6. – P. 589–594. – DOI: 10.1134/S106373972560089X.
6. Adhesion of Irradiated Diazoquinone-Novolac Photoresist Films to Single-Crystal Silicon / S. A. Vabishchevich, S. D. Brinkevich, N. V. Vabishchevich et al. // High Energy Chemistry. – 2021. – Vol. 55, iss. 6 – P. 495–501. – DOI: 10.1134/S0018143921060151.
7. Лапшинов Б. А. Технология литографических процессов: учеб. пособие. – М.: МИЭМ, 2011. – 95 с.
8. Влияние фоновых примесей на формирование дефектов упаковки в пластинах кремния / Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович, С. А. Вабищевич, А. Н. Петлицкий // Микроэлектроника. – 2006. – Т. 35, № 2. – С. 112–116.
9. Прочностные свойства нейтронно-облученных эпитаксиальных пленок CdTe / А. Т. Акобирова, С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич и др. // Журнал БГУ. Физика. – 2018. – № 1. – С.73–79.

10. Пленки фоторезистов серии AZ nLOF на монокристаллическом кремнии / Д. И. Бринкевич, Е. В. Гринюк, В. С. Просолович и др. // Микроэлектроника. – 2025. – Т. 54, № 1. – С. 55–63. – DOI: 10.31857/S0544126925010068.
11. Transformation of the Spectra of a Attenuated Total Reflection when Drying a Diazoquinone-Novolach Photoresist / D. I. Brinkevich, S. D. Brinkevich, A. N. Petlitsky, V. S. Prosolovich // Russian Microelectronics. – 2021. – Vol. 50, iss. 4. – P. 239–245. – DOI: 10.1134/S106373972104003X.
12. Fourier-IR spectroscopy of photoresist/silicon structures for explosive lithography / D. I. Brinkevich, E. V. Grinyuk, S. D. Brinkevich et al. // Journal of Applied Spectroscopy. – 2024. – Vol. 90, iss. 6, – P. 1223–1228. – DOI: 10.1007/s10812-024-01657-4.
13. Пленки негативного фоторезиста AZ nLOF 5510, облученные электронами / С. А. Абрамов, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович и др. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С, Фундаментальные науки. – 2025. – № 1(44). – С. 39–46. – DOI: https://doi.org/10.52928/2070-1624-2025-44-1-39-46.

Поступила 05.03.2026

KMP E3502 NEGATIVE PHOTORESIST FILMS ON SILICON

S. ABRAMOV, D. BRINKEVICH, V. PROSOLOVICH;
(Belarusian State University, Minsk)

S. VABISHCHEVICH;
(Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk)

O. ZUBOVA
("INTEGRAL" Joint Stock Company, Minsk)

I. KONDRUS
(National Children's Technopark, Minsk).

Films of KMP E3502 negative photoresists with a thickness of 2.6–6.0 μm, deposited onto the surface of silicon wafers by centrifugation, were studied using the indentation method. Stabilizing treatment leads to uniform and homogeneous removal of residual solvent from the film. At the same time, the film becomes denser, which increases its strength and decreases its elastic-plastic properties; no significant change in the film homogeneity is observed. Also, the stabilizing treatment improves the adhesion of the KMP E3502 photoresist to the silicon substrate and leads to an increase in the microhardness values by ~ 1.5 times. After ion etching, a sharp increase in the heterogeneity of the photoresist film and strong structuring of the film surface are observed, with the appearance of a continuous array of irregularities with dimensions of ~ 10 μm. The microhardness values after ion etching increase by 2.2 times compared to the initial film, while an explosive increase (more than 200 times) in the dispersion of the distribution of microhardness values is observed. In ion-etched films, the distribution of microhardness values broadens significantly and deviates radically from Gaussian. This is due to the explosive nature of the evaporation of residual photoresist molecules, leading to "swelling" of the photoresist film.

Keywords: *Negative photoresist KMP E3502, silicon, microindentation, microhardness.*