ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2020, том 54, № 5, с. 377–386

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.54:541.6

МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА ЗА ПРЕДЕЛАМИ ОБЛАСТИ ВНЕДРЕНИЯ ИОНОВ B^+

© 2020 г. С. Д. Бринкевич[a], *, Е. В. Гринюк[a], Д. И. Бринкевич[a], В. С. Просолович[a]

[a] Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

*E-mail: brinkevichsd@bsu.by

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.
После доработки 16.03.2020 г.
Принята к публикации 07.05.2020 г.

Методом ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) исследованы пленки диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.0–2.5 мкм, имплантированные ионами бора с энергией 60 кэВ дозами 5×10^{14}–1×10^{16} см$^{-2}$. Показано, что ионная имплантация приводит к появлению в слое за областью пробега ионов интенсивных полос НПВО с максимумами при 2151 и 2115 см$^{-1}$, обусловленных валентными колебаниями двойных кумулятивных связей C=C=O, образующихся в результате деазотирования О-нафтохинондиазида. В процессе имплантации наблюдалось перераспределение интенсивностей между максимумами полос НПВО, обусловленными концевой метильной и метиленовой группами в пользу последней. Это может свидетельствовать о радиационном сшивании молекул новолачной смолы с участием радикалов, локализованных на концевых метильных группах.

Ключевые слова: диазохинон-новолачный резист, имплантация, ионы бора, нарушенное полное внутреннее отражение

DOI: 10.31857/S0023119320050046

ВВЕДЕНИЕ

В процессах субмикронной и нанолитографии важную роль играют диазохинон-новолачные (**ДХН**) резисты, представляющие собой композит из светочувствительного агента – О-нафтохинондиазида – и фенолформальдегидной смолы [1]. Они используются в современной электронике в качестве масок при ионной имплантации, которая позволяет с высокой точностью управлять концентрацией легирующей примеси, характеризуется универсальностью и гибкостью технологического процесса. С другой стороны, интерес к исследованию модифицированных ионным облучением полимерных материалов стимулируется постоянно возрастающим их применением в новых сферах деятельности, в частности, в космической технике и медицине [2].

Ранее показано, что при ионной имплантации (**ИИ**) полимеров радиационно-индуцированные процессы протекают не только в области пробега ионов, но и за его пределами [3–6], что приводит к существенным изменениям физико-химических свойств полимерных пленок, в частности, к их радиационному упрочнению [3], уменьшению показателя преломления [5] и изменению адгезионного взаимодействия с материалом подложки [6]. Методом ЭПР в имплантированных ионами бора и фосфора пленках ДХН-резиста обнаружено формирование свободных радикалов с мощной системой сопряженных >C=O и –C=C– кратных связей [7]. Однако природа радиационно-индуцированных процессов, ответственных за изменение технологических свойств ДХН фоторезистов за областью пробега ионов, а также продукты радиолитических превращений полимерной композиции остаются мало изученными.

Для исследования тонких пленок широко применяется метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (**НПВО**), позволяющий получать количественную информацию о составе и структуре сложных органических соединений и их смесей в твердом агрегатном состоянии [8–10]. Отметим, что исследования спектров НПВО пленок ДХН-фоторезистов на поверхности пластин монокристаллического кремния, облученных ионами, ранее не проводились.

В настоящей работе с целью установления механизмов радиационно-индуцированной модификации ДХН фоторезистов за областью пробега ионов были исследованы ИК-Фурье спектры НПВО имплантированных ионами бора пленок диазохинон-новолачного фоторезиста марки ФП9120.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленки позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.0–2.5 мкм наносились методом центрифугирования на поверхность пластин кремния марки КДБ-10 с ориентацией (111) [5]. Перед

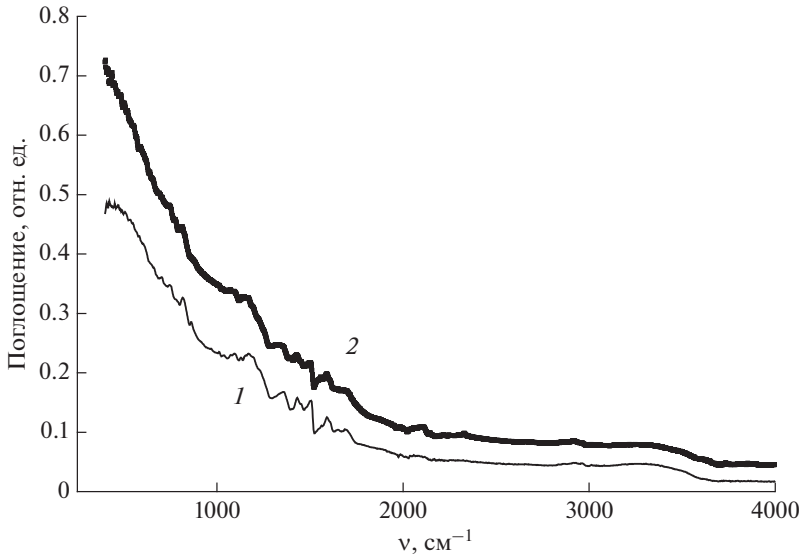


Рис. 1. Спектры НПВО исходных (*1*) и имплантированных ионами B^+ дозой 1×10^{16} см$^{-2}$ (*2*) пленок позитивного фоторезиста ФП9120 толщиной 1.0 мкм.

формированием пленки фоторезиста (**ФР**) кремниевые пластины подвергали стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. После нанесения фоторезиста на рабочую сторону пластины проводилась сушка в течение 50–55 мин при температуре 88°С.

Имплантация ионами B^+ с энергией 60 кэВ дозами 5×10^{14}–1×10^{16} см$^{-2}$ в режиме постоянного ионного тока (плотность тока 4 мкА/см^2) проводилась при комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на ионно-лучевом ускорителе “Везувий-6”. Спектры НПВО структур фоторезист-кремний в диапазоне ν = 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.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В пленках толщиной 1.0–1.8 мкм полосы поглощения имели низкую интенсивность и были слабо разрешимы на фоне шумов (рис. 1). Надежно идентифицировались только полосы в области 1200–1600 см$^{-1}$. После имплантации их интенсивность снижалась и некоторые из них исчезали. Кроме того, облучение ионами B^+ приводило к увеличению фонового поглощения (рис. 1, 2). Вероятнее всего это обусловлено процессами рассеяния и/или поглощения на примесных включениях в имплантированном слое и нарушениях структуры полимера, созданных ионной имплантацией.

При увеличении толщины пленки свыше 2.0 мкм в спектрах НПВО появлялось большое количество интенсивных полос, обусловленных валентными и деформационными колебаниями О–Н-групп, С–Н-связей и ароматических колец (рис. 2, табл. 1). В процессе ионной имплантации происходила существенная трансформация ИК-спектра НПВО таких пленок: появлялись новые полосы, наблюдалось смещение максимумов ряда полос и перераспределение интенсивностей между максимумами расположенных рядом полос (табл. 1), что свидетельствует о структурных и конформационных изменениях в фенол-формальдегидной смоле за областью пробега ионов.

При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать следующее. При записи ИК-спектров НПВО глубина проникновения $d_{эф}$ светового луча в образец зависит от длины волны λ, показателей преломления призмы n_2 и образца n_1, угла падения α [8], и рассчитывается по формуле:

$$d_{эф} = \frac{\left(n_1/n_2\right)^2 \frac{\lambda}{n_1}\cos\alpha}{\pi\left[1-\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right]\left[\sin^2\alpha-\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2\right]^{12}}. \quad (1)$$

В условиях нашего эксперимента – материал призмы алмаз (n_2 = 2.42 [11]), угол падения 45°, показатель преломления фоторезиста n_1 = 1.4 [5]. Следовательно, согласно формуле (1) глубина проникновения излучения в фоторезистивную пленку составляет $d_{эф} \sim 0.4\ \lambda$. Таким образом, эффективная толщина поглощающей среды (в нашем случае фоторезиста) сравнима, а при волновых числах менее 2500 см$^{-1}$ существенным образом превышает геометрическую толщину исследуемых пленок. Поэтому ИК-спектр НПВО формируется за счет поглощения молекулярных фрагментов в

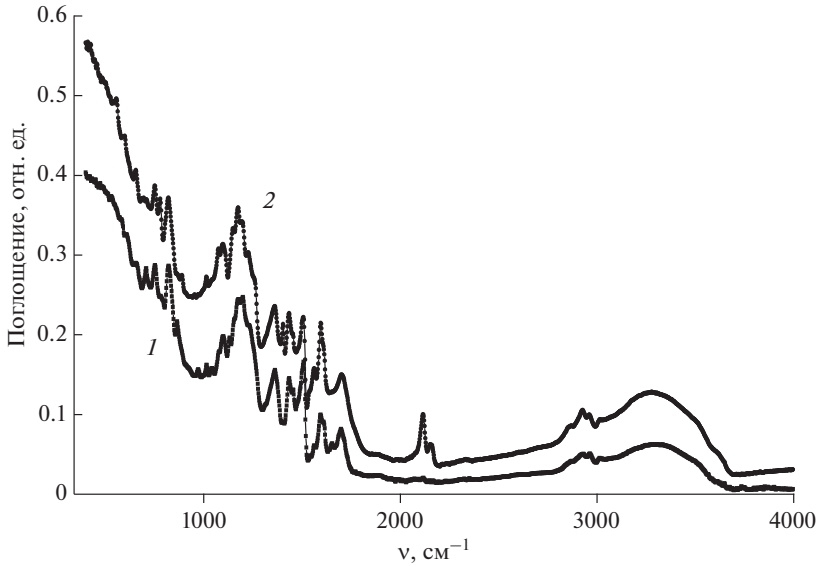


Рис. 2. Спектры НПВО исходных (*1*) и имплантированных ионами B^+ дозой 1×10^{16} см$^{-2}$ (*2*) пленок позитивного диазохинон-новолачного фоторезиста ФП9120 толщиной 2.5 мкм.

объеме ФР, а не только с приповерхностного слоя полимерной пленки.

С другой стороны, проецированный пробег ионов бора с энергией 60 кэВ в пленке фоторезиста равен ~400 нм. Это составляет менее половины толщины самой тонкой (1.0 мкм) из исследованных пленок ФР. В тонких пленках как до, так и после имплантации интенсивных полос поглощения не наблюдалось (рис. 1). Это указывает на то, что имплантированный слой не дает полос поглощения и основной вклад в спектры НПВО пленок толщиной свыше 2.0 мкм вносит слой фоторезиста за областью пробега ионов. Таким образом, в нашем эксперименте наблюдалась модификация структуры ФР за областью пробега ионов.

Полос, обусловленных валентными колебаниями свободных О–Н-групп, в спектрах НПВО как исходных, так и имплантированных пленок не наблюдалось. В области валентных колебаний О–Н-групп, связанных водородной связью, наблюдалась широкая полоса в диапазоне волновых чисел от 3000 до 3700 см$^{-1}$ с максимумом ~3310 см$^{-1}$. Имплантация приводила к смещению максимума указанной полосы в низкоэнергетическую область на 28 см$^{-1}$. Отметим, что интенсивность полосы с максимумом ~1360 см$^{-1}$, обусловленной деформационными колебаниями О–Н-групп [10], снижается при ионной имплантации. Снижались также интенсивности других полос, связанных с колебаниями О–Н-групп (1044 и 971 см$^{-1}$ в табл. 1). Эти экспериментальные данные могут свидетельствовать об уменьшении концентрации О–Н-групп за областью внедрения ионов, например, вследствие реакций окисления до соответствующих карбонильных соединений или превращения в эфирные фрагменты.

В области валентных колебаний С–Н-связей наблюдалась широкая структурированная полоса поглощения с двумя ярко выраженными максимумами 2963 и 2930 см$^{-1}$, которые при имплантации смещаются в низкоэнергетичную область (табл. 1). Полосу с максимумом вблизи 2930 см$^{-1}$ обычно связывают с метиленовой группой (CH_2), а 2963 см$^{-1}$ – с концевой метильной группой (CH_3) [10, 12]. Имплантация B^+ приводила к перераспределению интенсивностей между максимумами в пользу более низкоэнергетичного, ответственного за метиленовую группу. Интенсивность поглощения в области валентных колебаний концевой метильной группы (полоса ~ 2960 см$^{-1}$) в имплантированных образцах становится ниже. Полоса при 708 см$^{-1}$, связываемая с деформационными колебаниями метильной группы и вовсе исчезает из спектра. Это может свидетельствовать о радиационном сшивании молекул новолачной смолы с участием радикалов, локализованных на концевых метильных группах. Радиационное упрочнение ФР, обусловленное сшиванием, наблюдалось ранее в работах [3, 13].

Ионная имплантация приводила к появлению интенсивных полос поглощения с максимумами при 2151 и 2115 см$^{-1}$ (рис. 3). Этот диапазон волновых чисел характерен для валентных колебаний кумулятивных двойных связей типа С=С=Х [9, 10]. Так в спектрах кетенов наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 2150 см$^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями С=С=О-связи. Как отмечалось в [3], кетены являются продуктами деазотирования О-нафтхинондиазида при облучении в безводной атмосфере, имеющей место при ионной имплантации. Поэтому полученные в этой работе экспериментальные данные указывают на присут-

Таблица 1. Экспериментальные значения частот ИК-поглощения функциональных групп в пленках фоторезиста толщиной 2.5 мкм

Исходная пленка, $см^{-1}$	Функциональная группа, тип колебаний	Имплантированная пленка, $см^{-1}$	Примечание
3307 с	Валентные колебания связанных ОН-групп [10, 17]	3279	Широкая бесструктурная полоса в диапазоне 3100–3600 $см^{-1}$
~3014 сл 2963 2930 ~2870 сл	Валентные колебания С–Н-связей [10, 17]	~3012 2961 2926 ~2870	Широкая структурированная с 4 выраженными максимами; после имплантации – перераспределение интенсивности в пользу 2926 $см^{-1}$
	Валентные колебания кумулятивных двойных связей С=С=О [9]	2151 с	Появляются после имплантации
–	Валентные колебания тройных связей R–C≡C–R [9]	2115	
1701 с	Валентные колебания С=О связи в ароматических соединениях [9, 10]	1699	После имплантации – уширение, интенсивность возрастает
1653 сл	Возможно, вода [12]	–	Исчезает после имплантации
1606 1594 с 1559 сл 1541 сл	Пульсационные колебания углеродного скелета ароматического кольца [10]	1606 1594 1561 1541	После имплантации снижение интенсивности полосы 1606 при росте полос 1594 и 1561 $см^{-1}$
1506 с	Валентные колебания ароматического кольца [10]	1506	Слабое снижение интенсивности после имплантации
1453 1433 с	Валентные колебания ароматического кольца, связанные с CH_2-мостиком [15]	1451 1433 с	Снижение интенсивности. Перераспределение интенсивностей – 1433 растет, 1451 $см^{-1}$ снижается
–	Колебания ОН-связей в арилкарбоновых кислотах [9]	1403 с	Сильная одиночная полоса, возникает после имплантации
1362 с	Деформационные плоскостные колебания ОН-связей [10]	1360 с	Снижение интенсивности
1231 1199 1176 с 1150	Плоскостные деформационные колебания С–О-связи в С–О–Н-группе [17]	1229 1194 1174 1150	Широкая структурированная полоса. При имплантации перераспределение интенсивности максимумов – рост 1174 и 1150 при снижении 1194 $см^{-1}$
1132 сл	нет данных	–	Исчезает при имплантации
1099 1074	нет данных	1097 1074	При имплантации перераспределение интенсивности максимумов – рост 1074 при снижении 1097 $см^{-1}$
1044 сл	Колебания S–O- и С–О-связей [9]	1044?	Снижение интенсивности (до исчезновения)
1013	Колебания С–С-связи [17]	1013	
971	Колебания 1,2,4-замещенного бензольного кольца в фенолформальдегидных смолах [15]	–	При имплантации снижение интенсивности (до исчезновения)
–	нет данных	954 сл	Слабая, возникает после имплантации
864	Колебания ароматического кольца [15]	–	Исчезает и возникает полоса 889 $см^{-1}$

Таблица 1. Окончание

Исходная пленка, $см^{-1}$	Функциональная группа, тип колебаний	Имплантированная пленка, $см^{-1}$	Примечание
–	нет данных	889	
819 с	Неплоскостные колебания CH паразамещенного кольца [15]	819	
780 сл	Деформационные колебания связи Si–O–C	774 с	Возникает (резко усиливается) при имплантации
752 с	Неплоскостные колебания CH ортозамещенного кольца [15]	750	
708 с	CH_3 метильная [12]	–	Исчезает после имплантации
654	нет данных	654	Усиливается после имплантации
601 сл	нет данных	597	Усиливается после имплантации
–	нет данных	554 сл	Наблюдается только в имплантированных образцах

Примечание: с – сильная; сл – слабая.

ствие кетена в объеме полимера за областью внедрения ионов. Интенсивность полосы с максимумом при 2115 $см^{-1}$ увеличивается пропорционально дозе имплантации ионов бора, что связывает ее с накоплением одного из продуктов радиационно-индуцированных превращений ДХН-фоторезиста. Скорее всего, за поглощение при 2115 $см^{-1}$ также ответственны кумулятивные C=C=O-связи, поскольку изменения интенсивности поглощения при 2151 и 2115 $см^{-1}$ сходным образом зависели от дозы. Более того при нагреве пленки ФР в камере при температуре 95°C и относительной влажности 100% интенсивность поглощения этих полос одновременно уменьшалась в 2–2.5 раза, а после обработки в сухожаровом шкафу при 125°C обе полосы полностью исчезали в спектрах.

Об увеличении концентрации карбонильных групп после имплантации свидетельствует также усиление интенсивности полосы 1701 $см^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями C=O-связей. Отметим, что слабое смещение (на 2–4 $см^{-1}$) в низкочастотную область ряда полос, обусловленных валентными колебаниями C–H и C=O связано с увеличением длины связи, что может быть вызвано упругими напряжениями, обусловленными удалением водорода в процессе имплантации [14].

Отметим исчезновение после имплантации полосы 1653 $см^{-1}$, обычно связываемой с наличием воды в образце [12]. Удаление H_2O из фоторезистивной пленки в условиях ионной имплантации (остаточный вакуум 10^{-5} мм рт. ст.) отмечалось ранее в работе [3].

После ИИ наблюдалась интенсивная трансформация спектра пульсационных и валентных колебаний ароматического кольца (диапазон волновых чисел 1430–1610 $см^{-1}$), выражавшаяся в перераспределении интенсивности полос. Так интенсивность ряда полос, в частности, 1594 и 1561 $см^{-1}$, возрастала; других (1606 и 1653 $см^{-1}$) – снижалась, вплоть до исчезновения. Полосы в диапазоне волновых чисел 1600–1575 $см^{-1}$ обычно связывают с пульсационными колебаниями углеродного скелета ароматического кольца [10]. Валентными колебаниями ароматического кольца обусловлена полоса с максимумом ~1500 $см^{-1}$. Ее интенсивность в процессе имплантации существенно не изменялась. У полосы 1430–1455 $см^{-1}$, также обусловленной валентными колебаниями ароматического кольца, связанными с CH_2-мостиком [15], в процессе имплантации наблюдалось перераспределение интенсивности между максимумами 1451 и 1433 $см^{-1}$. Приведенные экспериментальные данные позволяют заключить, что заметного разрушения или повреждения ароматических колец при ионной имплантации за областью пробега ионов не наблюдается, однако изменяется состав заместителей, что приводит к перераспределению интенсивности валентных колебаний.

Отметим, что в имплантированных слоях в рассматриваемом диапазоне частот появляется новая полоса с максимумом 1403 $см^{-1}$, природа которой пока не до конца ясна. Согласно [10] в спектре стерически затрудненного фенола наблюдается интенсивная полоса при ~1400 $см^{-1}$. Предполагается, что она обусловлена деформационными колебаниями O–H-групп. С другой стороны, поглощение в указанном диапазоне волновых чисел может давать гидроксильная группа в ароматических карбоновых кислотах (1440–1395 $см^{-1}$) [9]. Основным продуктом фото- и, в меньшей степени, радиационно-индуцированных превращений орто-нафтохинондиазида как раз и является 1-H-инден-3-карбоновая кислота [3]. Нельзя также исключать, что

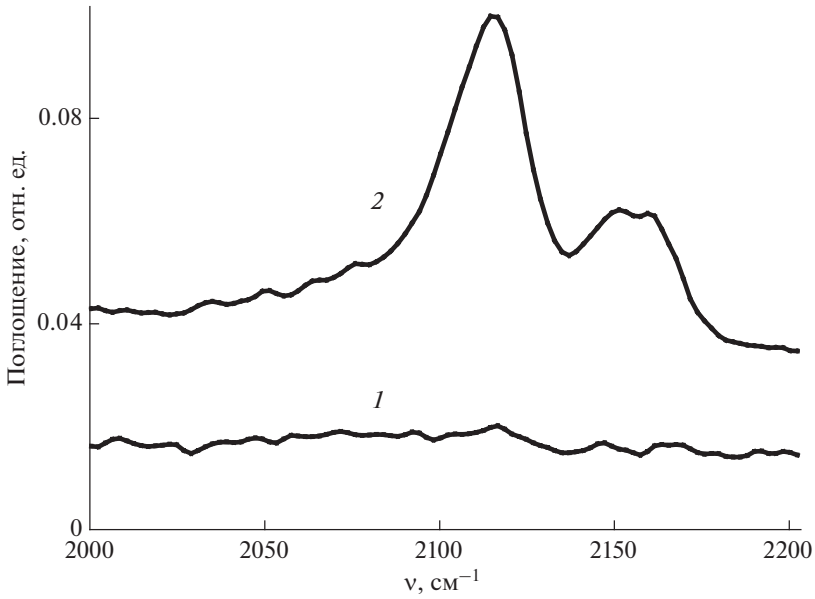
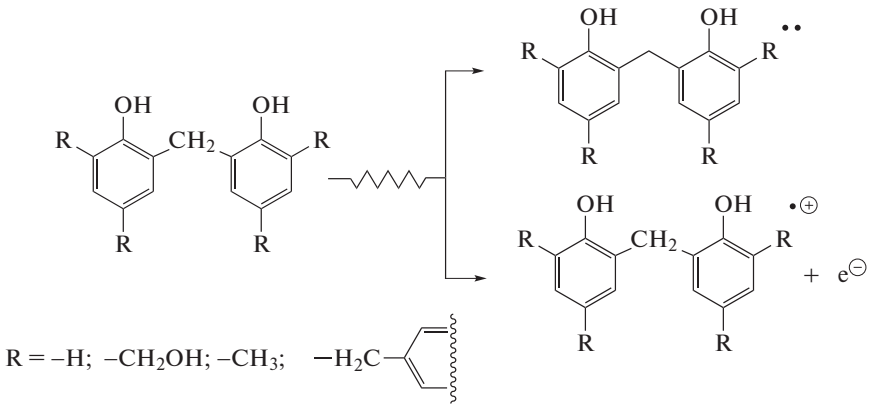


Рис. 3. Спектры НПВО исходных (*1*) и имплантированных ионами B^+ дозой 1×10^{16} см$^{-2}$ (*2*) пленок фоторезиста ФП9120 (толщиной 2.5 мкм) в области валентных колебаний кумулятивных кратных связей.

за поглощение при 1403 см$^{-1}$ ответственны диазосоединенения Ar–N=N–Ar, которые обычно поглощают в диапазоне волновых чисел от 1410 до 1440 см$^{-1}$ [9]. При ионной имплантации фоторезиста они могут образовываться в результате присоединения азогруппы нафтохинондизида по ароматическим кольцу фенолформальдегидной смолы.

Серьезная трансформация ИК-спектра НПВО при ИИ наблюдается также в области деформационных колебаний С–Н-связей. Полосы, ответственные за неплоскостные колебания С–Н-связей ортозамещенного и паразамещенного ароматического кольца (819 и 750 см$^{-1}$), при имплантации существенной модификации не испытывают. Однако после имплантации в указанном диапазоне волновых чисел появляется ряд новых полос, в частности, при 774, 554 и 954 см$^{-1}$, что может быть обусловлено изменением состава заместителей.

Обнаруженные методом ИК-спектроскопии НПВО изменения в облученном фоторезисте обусловлены радиационно-индуцированными процессами, протекающими в объеме полимерной пленки в условиях имплантации B^+. При этом около 10–15% составляют потери на ядерное торможение ионов [16], в результате чего вдоль трека частицы происходит интенсивная деструкция полимера и образование низкомолекулярных соединений (водорода, воды, оксидов углерода и др.). Основная же доля потерь энергии ионов около 85–90% приходится на процессы ионизации (3) и возбуждения (2) макромолекул фенол-формальдегидной смолы:

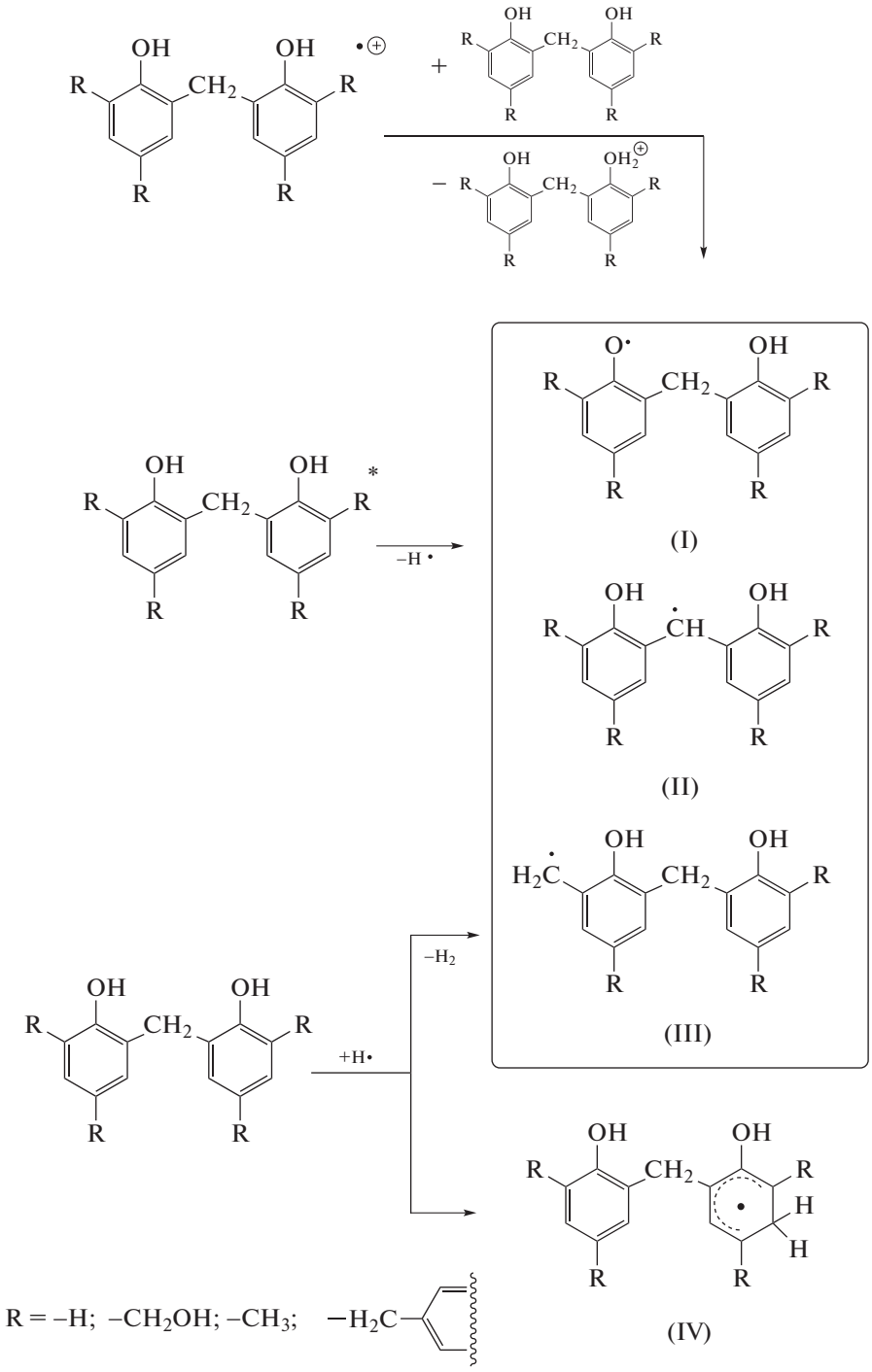


(2)

(3)

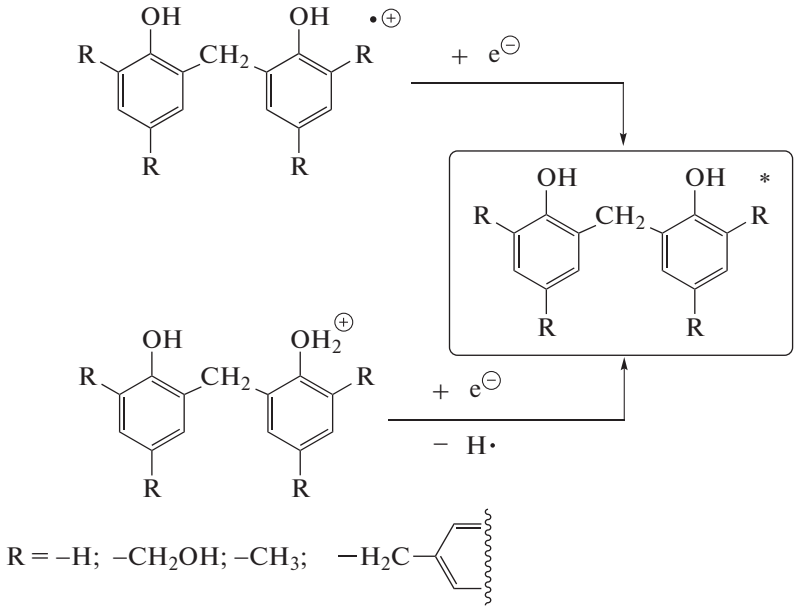
В результате последующих ион-молекулярных процессов, например, по реакции (4), распада возбужденных молекул (5), а также различных радикал-молекулярных взаимодействий (связанных

преимущественно с присоединением H-атома или электрона), например, по реакции (6), в треках ионов будут образовываться различные радикальные интермедиаты. Наиболее термодинамически устойчивыми из них будут радикалы феноксильного (I) и метиленового типа (II). Поскольку в состав смолы часто вводят (поли)метилированные фенолы для регуляции молекулярной массы полимера, то при облучении в результате реакций (4)–(5) будут также образовываться и радикалы “толуильного” типа (III). Как и большинство других ароматических соединений [18, 19], фенолформальдегидные смолы способны присоединять электроны или атомы водорода (реакция (7)) с образованием радикалов пентадиенильного типа (IV).



С учетом вторичной эмиссии электронов, которая, обычно, в полимерных резистах не превышает 0.01 мкм [1], можно сделать вывод, что потери энергии излучением происходят в приповерхностном слое в пределах пробега ионов, который при имплантации B^+ с энергией 60 кэВ составляет около 0.4 мкм. С учетом ограниченной диффузии радикалов в твердой полимерной матрице можно было бы ожидать, что формирование молекулярных продуктов радиолиза должно было бы ограничиться только слоем внедрения ионов. Однако исходя из полученных нами данных ИК-спектроскопии НПВО химические изменения происходят и в объеме полимера. Поэтому для объяснения наблюдаемых изменений важное значение будет иметь выявление процесса переноса энергии.

В силу высокого значения линейной передачи энергии вдоль треков ионов B^+ будет наблюдаться высокая концентрация ионов и радикалов, для которых практически невозможна диффузия в объем полимера. Это будет предопределять высокую вероятность процессов рекомбинации с образованием частиц в возбужденном состоянии. Так, электроны могут вступать в реакции нейтрализации с катион-радикалами или ионами второго поколения по реакциям (8), (9) с выделением энергии, близкой к потенциалу ионизации фенолов (7.5–10 эВ). Рекомбинация радикалов с образованием новой C–O- или C–C-связи, например, по реакциям (10), (11) сопровождаются высвобождением не менее чем 4 эВ энергии.

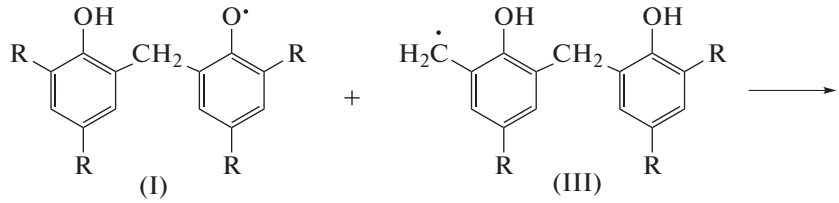


(8)

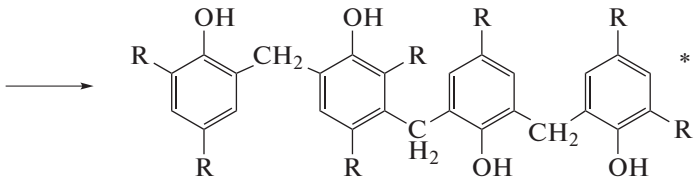
(9)

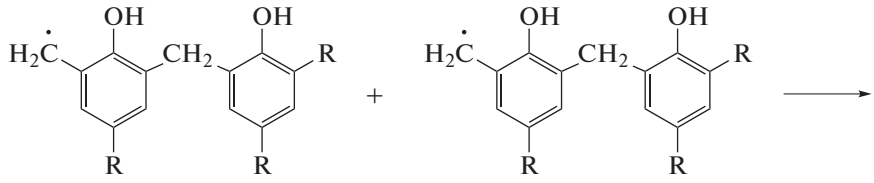
Высвободившаяся в результате реакций нейтрализации (8), (9) и рекомбинации радикалов (10), (11) энергия может передаваться по цепочкам макромолекул и в результате бимолекулярных соударений. В том случае, если энергия возбуждения равна или превышает величину, необходимую для разрыва C–H- и O–H-связей в фенол-формальдегидной смоле, в объеме полимера будут образовываться кислород и углерод-центрированные радикалы по реакции (5)–(7) и аналогичным.

Если энергия возбуждения не превышает величину энтальпии гомолитической диссоциации самой слабой связи в фенолформальдегидной смоле, то эта избыточная энергия будет мигрировать на большие расстояния в полимерном компаунде. В этих условиях такое низкоэнергетичное излучение может достаточно специфично передаваться на орто-нафтохинондиазид, привитый к фенолформальдегидной смоле ковалентной связью, поскольку это вещество способно поглощать УФ-излучение с энергией 2.8–4.0 эВ с последующим деазотированием по реакции (12) [16]. Важно заметить, что вне зависимости от источника происхождения избыточной энергии, фоточувствительный компонент резиста должен подвергаться разложению с образованием кетена (V).

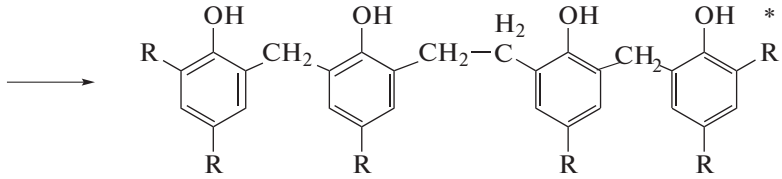


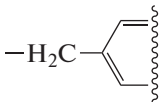
(10)



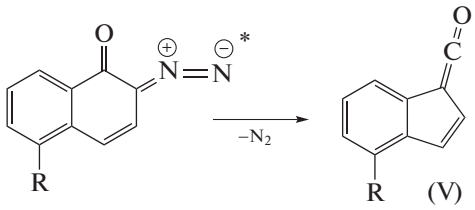


(11)

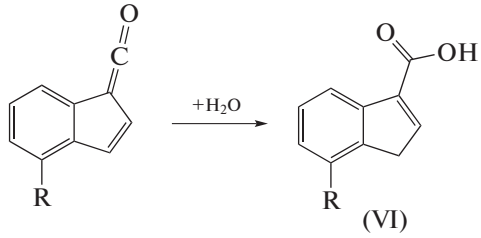


R = –H; –CH_2OH; –CH_3; 

В условиях фотолитографического процесса соединение (V) быстро взаимодействует с остаточной примесью воды (реакция (13)), содержащейся в пленке в количестве ~1%, превращаясь в 1-Н-инден-3-карбоновую кислоту (VI), которая обуславливает растворимость засвеченного резиста в 0.1–0.3 М водных растворах щелочей и других травителях [1, 20]. Однако, в условиях ионной имплантации (глубокий вакуум менее 10^{-5} Па) может происходить накопление кетена (V) без его конверсии в соответствующую арилкарбоновую кислоту (VI) [3]. Таким образом, основной причиной появления полос 2151 и 2115 $см^{-1}$ после ионной имплантации ФР являются процессы с участием его фоточувствительного компонента, которые приводят к накоплению кетена (V).



(12)



(13)

Перераспределение интенсивностей между полосами, ответственными за метильные и метиленовые группы, в пользу последних связано с реализацией реакций (5), (6) и (10), (11). Снижение интенсивности поглощения в области валентных колебаний концевой метильной группы (полоса ~2960 см$^{-1}$) при имплантации происходит вследствие одноэлектронного окисления этих фрагментов до радикалов толуильного типа (III). Несмотря на то, что метиленовые группы также расходуются в радиолитических процессах с образованием соответствующих радикалов (II), интенсивность полосы ~2960 см$^{-1}$, ответственной за $-CH_2$-фрагменты возрастает по мере увеличения дозы имплантации ионами B^+ в результате рекомбинации радикалов толуильного типа (III) по реакциям (10), (11) и аналогичным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе ионной имплантации структур фоторезист-кремний происходит интенсивная трансформация спектра НПВО, выражающаяся в перераспределении интенсивности полос плоскостных деформационных колебаний О–Н-связей и пульсационных колебаний углеродного скелета ароматических колец. Также в процессе имплантации наблюдается смещение в низкоэнергетичную область на 2–4 см$^{-1}$ максимумов валентных колебаний С–Н-связей и перераспределение интенсивностей между максимумами, обусловленными концевой метильной и метиленовой группами в пользу последней. Это свидетельствует о радиационном сшивании молекул новолачной смолы с участием радикалов, локализованных на концевых метильных группах. Заметного разрушения или повреждения ароматических колец при ИИ за областью пробега ионов не наблюдается, однако изменяется состав их заместителей. После ИИ в спектрах НПВО появляются интенсивные полосы с максимумами при 2151 и 2115 см$^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями двойных кумулятивных связей, в частности С=С=О, что связано с радиационно-индуцированным деазотированием О-нафтхинондиазида. При этом энергия, необходимая для разложения фоточувствительного соединения в объеме фоторезиста может поступать из области термализации ионов посредством передачи низкоэнергетического (2.8–4.0 эВ) возбуждения по макромолекулам полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Моро У.* Микролитография. Принципы, методы, материалы. В 2-х ч. Ч. 2. М.: Мир, 1990. 632 с.
2. *Kondyurin A., Bilek M.* Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space. Elsevier. 2015. 256 p.
3. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Вабищевич Н.В., Оджаев В.Б., Просолович В.С.* // Микроэлектроника. 2014. Т. 43. № 3. С. 193.
4. *Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Бринкевич С.Д., Лукашевич М.Г., Оджаев В.Б., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 8. С. 25.
5. *Бринкевич Д.И., Харченко А.А., Просолович В.С., Оджаев В.Б., Бринкевич С.Д., Янковский Ю.Н.* // Микроэлектроника. 2019. Т. 48. № 3. С. 235.
6. *Вабищевич С.А., Бринкевич С.Д., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 54.
7. *Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д., Олешкевич А.Н., Просолович В.С., Оджаев В.Б.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 2. С. 126.
8. *Беккер Ю.* Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009.
9. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
10. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, Бином, 2006. 438 с.
11. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979. С. 13.
12. *Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н.* // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 869.
13. *Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Бринкевич С.Д.* // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Физика. 2016. № 12. С. 51.
14. *Слуцкер А.И., Виттегрень В.И., Кулик В.Б., Гиляров В.Л., Поликарпов Ю.И., Каров Д.Д.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 11. С. 2236.
15. *Poljansek I., Sebenik U., Krajnc M.* // J. Applied Polymer Science. 2006. V. 99. C. 2016.
16. *Олешкевич А.Н., Лапчук Н.М., Оджаев В.Б., Карпович И.А., Просолович В.С., Бринкевич Д.И., Бринкевич С.Д.* // Микроэлектроника. 2020. Т. 49. № 1. С. 58.
17. *Бобкова Е.Ю., Васильева В.С., Ксенофонтов М.А., Умрейко Д.С.* // Вестник БГУ. Сер. 1. 2008. № 1. С. 12.
18. *Бринкевич С.Д., Малиборский А.Я., Капусто И.А., Свердлов Р.Л., Григорьев Ю.В., Ивашкевич О.А., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 2. С. 140.
19. *Сараева В.В.* Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. М.: МГУ, 1986. 256 с.
20. *Debmalya Roy, Basu P.K., Raghunathan P., Eswaran S.V.* // Magnetic resonance in chemistry. 2003. V. 41. P. 84.