

**СПЕКТРЫ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПЛЕНОК ДИАЗОХИНОН-НОВОЛАЧНОГО ФОТОРЕЗИСТА**

С. Д. Бринкевич<sup>1\*</sup>, Д. И. Бринкевич<sup>1</sup>, В. С. Просолович<sup>1</sup>,  
С. Б. Ластовский<sup>2</sup>, А. Н. Петлицкий<sup>3</sup>

УДК 539.216.2

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет,

220030, Минск, Беларусь; e-mail: brinkevichsd@bsu.by

<sup>2</sup> Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,

Минск, Беларусь; e-mail: lastov@ifttp.bas-net.by

<sup>3</sup> ОАО “ИНТЕГРАЛ” – управляющая компания холдинга “ИНТЕГРАЛ”,

Минск, Беларусь; e-mail: petan@tut.by

(Поступила 18 августа 2020)

Методом ИК-Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) исследованы радиационно-индуцированные эффекты в тонких пленках диазохинон-новолачных фоторезистов на кремнии, облученных высокоэнергетическими  $\sim 5$  МэВ электронами. Установлено, что облучение электронами дозой  $> 3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> приводит к снижению интегрального поглощения в диапазоне волновых чисел 3700–400 см<sup>-1</sup>. При электронном облучении наиболее сильно снижается интенсивность полос, обусловленных колебаниями –О–Н- и особенно алифатических –С–Н-связей. При дозе  $\Phi = 1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> интенсивность полос, связанных с метиленовыми (–CH<sub>2</sub>–) и метильными (–CH<sub>3</sub>) группами, сравнима с уровнем шума. Интенсивность полосы  $\sim 1600$  см<sup>-1</sup>, обусловленной валентными колебаниями ароматического кольца, не изменяется в диапазоне доз облучения  $3 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Полученные экспериментальные данные указывают на интенсивную сшивку полимерных компонент фоторезистов при облучении электронами. Установлено, что радиационно-индуцированные изменения спектров НПВО зависят от типа фоторезистов (ФП9120 и S1813 G2 SP15). Экспериментальные закономерности изменения оптических характеристик тонких пленок фоторезистов, облученных электронами, объяснены с учетом особенностей радиационной химии диазохинон-новолачных смол.

**Ключевые слова:** спектр нарушенного полного внутреннего отражения, диазохинон-новолачный фоторезист, облучение, электрон, кремний.

Using the method of IR-Fourier spectroscopy of attenuated total internal reflection (ATR) we studied the radiation-induced effects in thin films of diazoquinone-novolac photoresists on the silicon substrate under the irradiation with 5 MeV electrons. It is established that electron irradiation in a dose above  $3 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> leads to a decrease in the integral absorption in the wave numbers range 3700–400 cm<sup>-1</sup>. The intensity of the bands associated with –O–H oscillation and especially aliphatic –C–H bonds decreases the most. At a dose of  $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>, the intensity of the bands related to methylene (–CH<sub>2</sub>–) and methyl (–CH<sub>3</sub>) groups is comparable to the noise level. The intensity of the band  $\sim 1600$  cm<sup>-1</sup>, caused by stretching oscillations of the aromatic ring, does not change in the entire dose range  $3 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>. The experimental data obtained indicate intense crosslinking of the polymer components of photoresists upon electron irradiation. It is found that the radiation-induced changes in ATR spectra depend on the type of photoresist (FP9120, S1813 G2

**FRUSTRATED TOTAL INTERNAL REFLECTION SPECTRA OF DIAZOQUINONE-NOVOLAC PHOTORESIST FILMS**

S. D. Brinkevich<sup>1\*</sup>, D. I. Brinkevich<sup>1</sup>, V. S. Prosolovich<sup>1</sup>, S. B. Lastovskii<sup>2</sup>, A. N. Pyatlitski<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup> Belarusian State University, Minsk, 220030, Belarus; e-mail: brinkevichsd@bsu.by; <sup>2</sup> Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: lastov@ifttp.bas-net.by; <sup>3</sup> JSC “INTEGRAL” – Holding Management Company, Minsk, Belarus; e-mail: petan@tut.by)

SP15). The experimental regularities of changes in the optical characteristics of thin photoresist films irradiated with electrons are explained with respect to the peculiarities of the radiation chemistry of diazoquinon-novolac resins.

**Keywords:** frustrated total internal reflection spectrum, diazoquinon-novolac photoresist, irradiation, electron, silicon.

**Введение.** Полимерные композиты широко используются в качестве резистов при формировании электронных приборов в процессах субмикронной и нанолитографии [1—3]. Среди фоторезистов доминирующее положение занимают диазохинон-новолачные (ДХН) [4—6]. Они состоят из смеси фенолформальдегидных смол и светочувствительного нафтохинондиазида обычно в соотношении 5:1 [6]. В качестве растворителей обычно используются смеси ацетатов спиртов и гликолей. К ДХН-фоторезистам относятся позитивные фоторезисты ФП9120 и S1813 G2 SP15, являющиеся аналогами по применению и оптимизированные под  $g$ -линию ( $\lambda = 435.8$  нм) ртутной лампы.

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 [7]. Отметим, что исследования методом НПВО облученных электронами пленок ДХН-фоторезистов на монокристаллическом кремнии ранее не проводились.

Цель настоящей работы — исследование влияния электронного облучения на спектры НПВО позитивных диазохинон-новолачных резистов разных марок, в частности ФП9120 и S1813 G2 SP15.

**Методика эксперимента.** Пленки позитивных диазохинон-новолачных фоторезистов ФП9120 и S1813 G2 SP15 толщиной 1.8 мкм наносились на поверхность Si методом центрифугирования [8]. В качестве подложек использованы пластины диаметром 100 мм монокристаллического кремния марки КЭФ-4,5 с ориентацией (100). Перед формированием пленки фоторезиста пластины кремния подвергались стандартному циклу очистки поверхности в органических и неорганических растворителях. Толщина пленок фоторезиста контролировалась с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по пяти фиксированным точкам, расположенным на двух взаимно перпендикулярных диаметрах на каждой пластине. Облучение электронами с энергией 5 МэВ проводилось на линейном ускорителе электронов У-003 в интервале доз  $3 \cdot 10^{14}$ — $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Плотность потока электронов  $1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup> контролировалась с помощью цилиндра Фарадея. Температура образцов в процессе облучения не превышала 310 К.

Спектры НПВО структур фоторезист-кремний в диапазоне 400—4000 см<sup>-1</sup> зарегистрированы при комнатной температуре ИК-Фурье-спектрофотометром ALPNA (Bruker Optik GmbH). Разрешение 2 см<sup>-1</sup>, количество сканов 24. Коррекция фона проводилась перед каждым измерением [9]. Время хранения сформированных пленок фоторезистов до измерения спектров НПВО не превышало двух месяцев.

**Результаты и их обсуждение.** Спектры НПВО исходных (необлученных) пленок ФП9120 и S1813 G2 SP15 подобны (рис. 1), хотя имеют ряд различий. Так, в области валентных колебаний C—H-связей (диапазон 2700—3100 см<sup>-1</sup>) в спектре фоторезиста S1813 G2 SP15 отсутствует полоса с максимумом при  $\sim 2960$  см<sup>-1</sup> (рис. 2, а, кривая 1), обусловленная валентными асимметричными колебаниями метильной —CH<sub>3</sub>-группы [10, 11]. Для этого же фоторезиста ниже интенсивность полос, связанных со скелетными колебаниями ароматического кольца (полоса с максимумом  $\sim 1600$  см<sup>-1</sup> [12]) и валентными колебаниями ArC—C-связи (полоса с максимумом  $\sim 1500$  см<sup>-1</sup> [10]) (рис. 2, б). Причиной указанных особенностей спектров НПВО фоторезиста S1813 G2 SP15 является то, что при изготовлении фоторезиста в качестве растворителей не используются изомеры ксилола (диметилбензола). Кроме того, отсутствие в спектре S1813 G2 SP15 полосы, обусловленной валентными асимметричными колебаниями метильной —CH<sub>3</sub>-группы, указывает на отсутствие в составе полимерной основы этого типа фоторезиста остатков крезола (метилфенола). Еще одна особенность фоторезиста S1813 G2 SP15 — отсутствие в нем остаточного формальдегида. Об этом свидетельствует чрезвычайно низкая (на уровне шума) интенсивность полосы с максимумом при  $\sim 1650$  см<sup>-1</sup> (рис. 2, б, кривая 1), которая обусловлена C=O-колебаниями в формальдегиде [12].

Различия фоторезистов двух типов видны и в диапазоне 1150—1240 см<sup>-1</sup>, где наблюдаются плоскостные деформационные колебания связей C—O— в фенолах (рис. 2, б). Структура полосы поглощения этих колебаний в фоторезисте S1813 G2 SP15 существенно отличается от структуры аналогичной полосы в ФП9120. Так, для S1813 G2 SP15 наблюдается полоса с одним максимумом  $\sim 1170$  см<sup>-1</sup>, для

ФП9120 — с тремя максимумами примерно равной интенсивности 1150, 1170 и 1198  $\text{см}^{-1}$ . Кроме того, в спектрах поглощения фоторезиста S1813 G2 SP15 наблюдалась полоса с максимумом  $\sim 1375 \text{ см}^{-1}$  (кривая 1), которая соответствует деформационным плоскостным колебаниям О–Н-связей в фенольной группе [13]. В то же время в спектрах образцов ФП9120 указанная полоса отсутствует (кривая 2), однако появляется интенсивная полоса с максимумом  $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к колебаниям С–О–С в фуране [12]. С деформационными колебаниями С–О–С также связана полоса при 1100  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой для фоторезиста ФП9120 существенно выше, чем для фоторезиста S1813 G2 SP15 (рис. 2, б). Кроме того, в спектре фоторезиста S1813 G2 SP15 присутствует полоса 1040  $\text{см}^{-1}$ , обычно связываемая с колебаниями С–О-связи в структурном фрагменте  $-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$  [12]. Приведенные экспериментальные данные указывают на то, что интенсивность полос, обусловленных фенольной группой, выше для фоторезиста S1813 G2 SP15.

Отмеченные особенности фоторезиста S1813 G2 SP15 обусловлены, вероятнее всего, следующими причинами. В фенолформальдегидных смолах наблюдается образование внутри- и межмолекулярных водородных связей, осуществляемых через фенольную гидроксильную группу [3]. Наличие таких связей приводит к смещению частот колебаний С–О в фенольной группе и возникновению нескольких полос в диапазоне 1150—1230  $\text{см}^{-1}$ . При определенных условиях синтеза полимерного композита фоторезиста может наблюдаться сшивка молекул смолы через атом кислорода фенольной группы с образованием С–О–С-фрагментов. Она имеет место в фоторезисте ФП9120 и слабо выражена в S1813 G2 SP15.

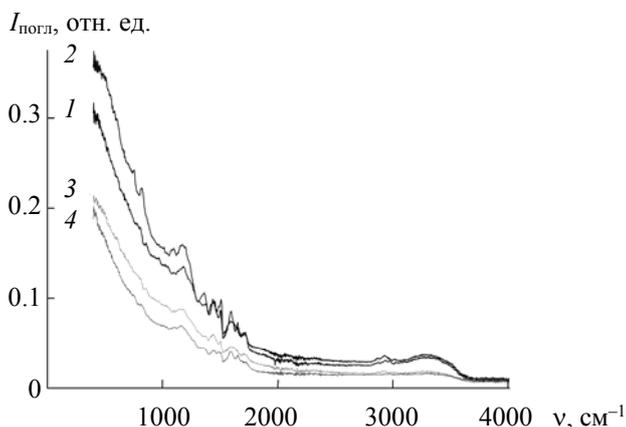


Рис. 1. Спектры НПВО пленок исходных (1, 2) и облученных электронами дозой  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-1}$  (3, 4) диазохинон-новолачных фоторезистов S1813 G2 SP15 (1, 3) и ФП9120 (2, 4)

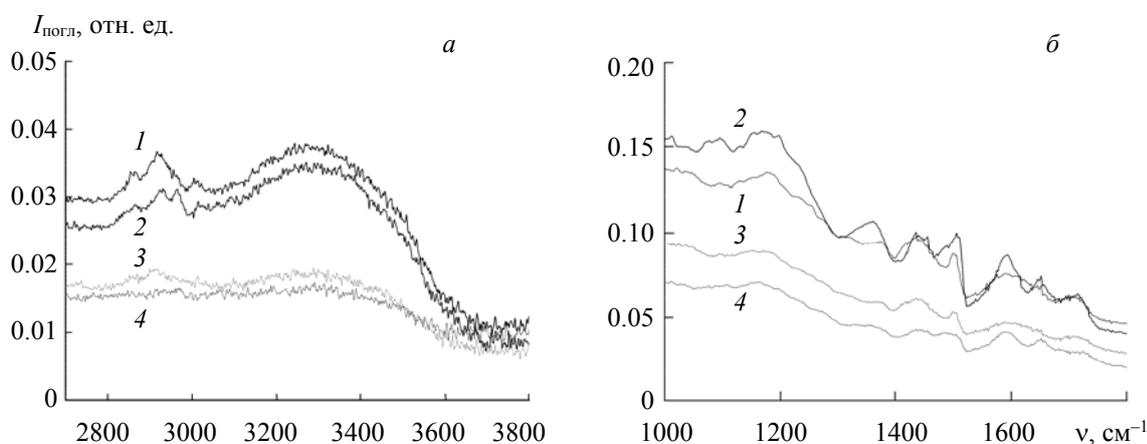


Рис. 2. Спектры НПВО исходных (1, 2) и облученных электронами дозой  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-1}$  (3, 4) пленок диазохинон-новолачных фоторезистов S1813 G2 SP15 (1, 3) и ФП9120 (2, 4) в области валентных колебаний С–Н- и О–Н-связей (а) и С=О- и С–О-связей (б)

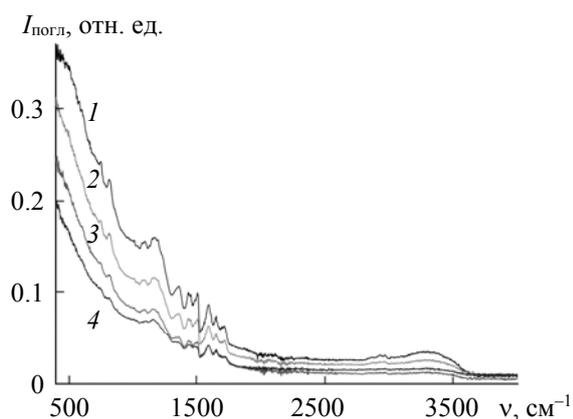


Рис. 3. Спектры НПВО облученных электронами пленок фоторезиста ФП9120 дозой 0 (1),  $3 \cdot 10^{15}$  (2),  $3 \cdot 10^{16}$  (3) и  $1 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  (4)

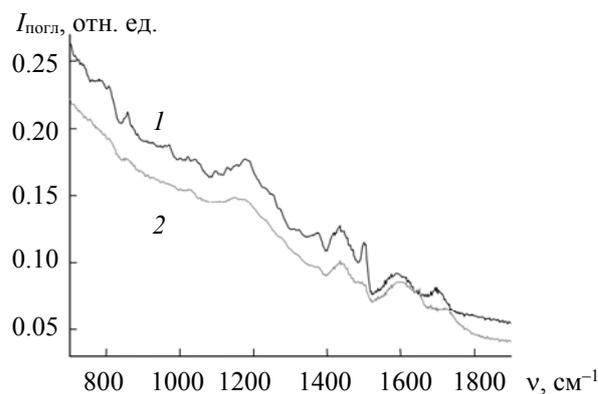


Рис. 4. Спектры НПВО пленок исходного (1) и облученного электронами дозой  $1 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  (2) фоторезиста S1813 G2 SP15

Облучение электронами приводит к снижению интегрального (фонового) поглощения в обоих фоторезистах (рис. 1). Отметим, что в ФП9120 радиационно-индуцированные изменения спектров НПВО выражены более отчетливо, чем в S1813 G2 SP15. Снижение фонового поглощения в ФП9120 выражено сильнее (рис. 1). Изменения интенсивности полос НПВО в ФП9120 наблюдались уже при дозе  $\Phi \sim 3 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$  (рис. 3), в то время как в S1813 G2 SP15 только при  $\Phi \geq 3 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ .

Наиболее сильно при электронном облучении снижается интенсивность полос, связанных с колебаниями связей О–Н и особенно С–Н (рис. 2, а). При дозе  $\Phi = 1 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  полосы, связанные с метиленовыми ( $-\text{CH}_2-$ ) и метильными ( $-\text{CH}_3$ ) группами ( $2750-3100$   $\text{см}^{-1}$ ) на рис. 2, а не видны в спектрах ФП9120, а в S1813 G2 SP15 их интенсивность находится на уровне шума (кривая 3). Интенсивность полосы в диапазоне  $3100-3700$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями О–Н-связей, существенно (в 3–5 раз) снижается при облучении (кривые 3, 4). Следует отметить сильное падение при облучении интенсивности полосы  $1375$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленной плоскостными деформационными колебаниями О–Н-связей в фенольном С–О–Н-фрагменте и наблюдаемой преимущественно для фоторезиста S1813 G2 SP15 (рис. 4). Полоса практически полностью исчезает в спектре НПВО S1813 G2 SP15 при  $\Phi \geq 3 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ . Это касается и полос в диапазоне  $630-900$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленных внеплоскостными колебаниями С–Н-связей в ароматических соединениях [13]. Они не наблюдаются в спектрах НПВО при  $\Phi > 1 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 4).

Полосы поглощения, не связанные с водородом, более устойчивы к облучению электронами. Особенно это относится к полосе  $\sim 1600$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленной скелетными колебаниями ароматического кольца [10]. Ее интенсивность слабо снижается даже при дозе  $1 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  (рис. 4). Несколько сильнее снижается интенсивность полосы с максимумом  $\sim 1430$   $\text{см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями бензольного кольца, связанного с  $\text{CH}_2$ -мостиком [11, 13]. Причина этого — наложение на нее слабоинтенсивной полосы деформационных колебаний С–Н-связей в формальдегиде [12].

В области валентных колебаний кратных связей при облучении снижается интенсивность полосы  $\sim 1700$   $\text{см}^{-1}$  при одновременном ее уширении и смещении на  $\sim 30$   $\text{см}^{-1}$  в высокоэнергетическую область спектра. Как известно [14, 15], полоса  $\sim 1700$   $\text{см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями С=О-связей в ароматических соединениях. При изменении ближайшего окружения положение максимума этой полосы может смещаться как в низкоэнергетическую, так и в высокоэнергетическую область. Так, при сопряжении с С=C-связями максимум полосы указанных колебаний смещается в низкоэнергетическую область [10]. Согласно [16], при имплантации фоторезиста ФП9120 формируются хиноидные структуры, для которых максимум полосы поглощения должен находиться в диапазоне  $1645-1690$   $\text{см}^{-1}$  [10] в зависимости от числа сопряженных связей. Кроме того, в сложных ароматических эфирах максимум полосы валентных колебаний С=О-группы смещается в высокоэнергетическую область к  $1715-1735$   $\text{см}^{-1}$  [10]. Формирование сложных ароматических эфиров при облучении электронами является, вероятно, основной причиной смещения максимума указанной полосы. Изменение ближайшего окружения С=О-связей, возникшее в результате облучения, приводит к уширению полосы  $\sim 1700$   $\text{см}^{-1}$  вследствие разнопланового действия приведенных выше факторов. Стабильной

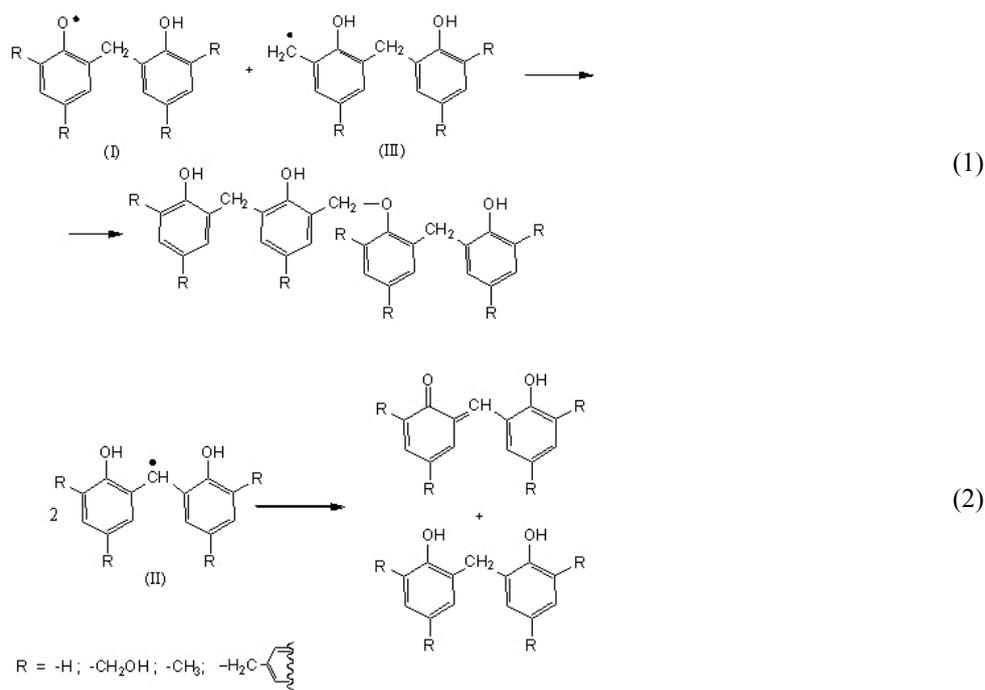
при облучении электронами остается также полоса с максимумом  $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая для резиста ФП9120 и обусловленная валентными колебаниями  $\text{C}=\text{O}$ -связей в формальдегиде  $\text{CH}_2=\text{O}$  (рис. 2, б).

Широкая структурированная полоса поглощения с несколькими максимумами в диапазоне  $1100\text{—}1230 \text{ см}^{-1}$  после облучения фоторезиста становится сглаженной, максимумы не появляются, а ее интенсивность снижается (рис. 4). Эта полоса обусловлена валентными колебаниями  $\text{C}-\text{O}$ -связей, в частности, в феноксильной группе ( $\text{C}-\text{OH}$ ) [9]. Такое поведение полос НПВО в диапазоне  $1050\text{—}1230 \text{ см}^{-1}$  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 [17]. Ранее [18] упрочнение пленок ФП9120 наблюдалось при высокоэнергетичном облучении  $\gamma$ -квантами. Аналогичный эффект может давать также окисление фенолов до хинонметинов, в результате которого группа  $\text{C}-\text{OH}$  превращается в  $\text{C}=\text{O}$ .

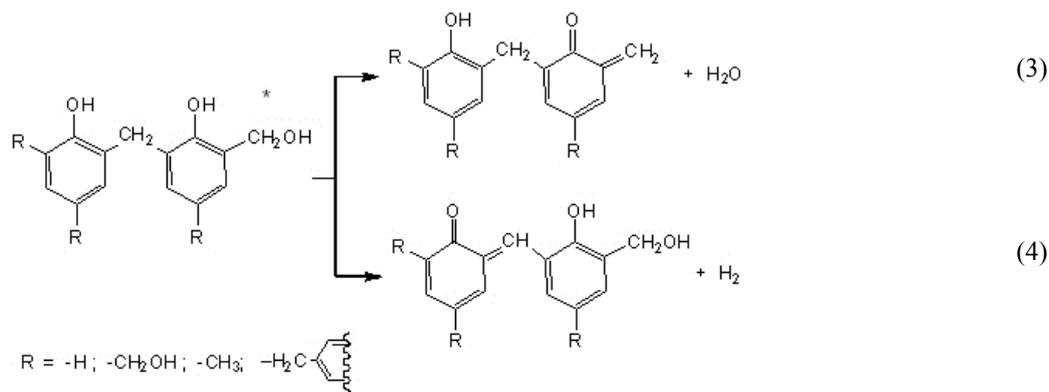
Интенсивность полосы с максимумом  $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями  $\text{ArC}-\text{C}$ -связей [10], заметно снижается при облучении электронами дозами  $>1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , причем в S1813 G2 SP15 снижение выражено сильнее (рис. 2, б и рис. 4). Это может быть обусловлено отщеплением от ароматического кольца заместителей или их значительной модификацией при облучении полимера электронами.

Обнаруженные методом ИК-спектromетрии НПВО изменения в пленках фоторезистов вызваны следующей совокупностью радиационно-химических процессов. Поглощение энергии электронного излучения происходит равномерно по всему объему пленки фоторезиста в отличие от случая ионной имплантации, когда термализация ионов наблюдается исключительно в приповерхностном слое глубиной  $60\text{—}150 \text{ нм}$  [8, 9, 11, 16]. В результате взаимодействия высокоэнергетических электронов с фенолформальдегидной смолой происходит ионизация и электронное возбуждение макромолекул. Последующие реакции распада возбужденных частиц и ион-молекулярные процессы будут приводить к образованию преимущественно кислород-центрированных радикалов феноксильного типа (I), а также углерод-центрированных радикалов метиленового (II) и бензильного (III) типов [9]. Последние радикалы образуются только при наличии арилметильных фрагментов в полимере, как, например, в фоторезисте ФП9120.

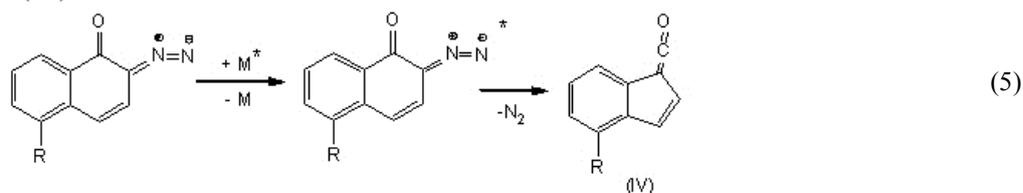
В силу делокализации по ароматической системе указанные радикалы (I—III) проявляют термодинамическую стабильность и преимущественно расходятся в реакциях рекомбинации, которые приводят к образованию новых  $\text{C}-\text{C}$ - или  $\text{C}-\text{O}$ -связей (например, по реакции 1) между полимерными цепочками. С несколько меньшей вероятностью радикалы (I—III) будут вступать в реакции диспропорционирования (2), в результате чего образуются хинонметиновые фрагменты:



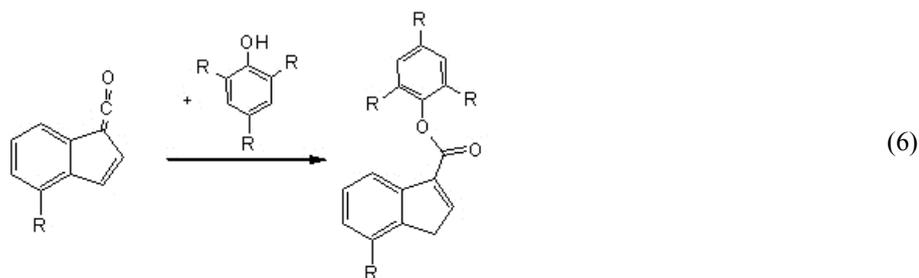
Особенностями радиационной химии ароматических соединений являются высокие радиационно-химические выходы частиц в электронно-возбужденном состоянии и, как следствие, их важная роль в образовании конечных молекулярных продуктов радиолитического распада. Поэтому накопление хинонметинового продукта при облучении фенолформальдегидных смол может происходить и в молекулярных процессах с участием электронно-возбужденных состояний макромолекул, в частности, в результате реакций дегидратации (3) и дегидрирования (4):



Таким образом, снижение при облучении ДХН-фоторезистов интенсивности полос ИК-поглощения в области  $\sim 2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ , ответственных за колебания С–Н-связей в метиленовых (–CH<sub>2</sub>–) и метильных (–CH<sub>3</sub>) группах, происходит вследствие реализации бирадикальных реакций рекомбинации (1) и диспропорционирования (2), а также молекулярных процессов распада возбужденных частиц (3), (4). Реализация реакций (2)—(4) также приводит к образованию хинонметинового продукта, что проявляется в снижении сигнала от фенольных –ОН-групп в области  $\sim 3100\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ , а также увеличении интенсивности поглощения для волновых чисел, характерных для >C=O-групп, сопряженных с кратными углерод-углеродными связями. Необходимо также отметить, что уменьшение количества фенольных ОН-групп в ДХН-фоторезисте в процессе электронного облучения может происходить и в результате реакций с участием фоточувствительного компонента композита. Передача электронного возбуждения с макромолекул фенолформальдегидной смолы на орто-нафтохинондиазид приводит к его деазотированию [9] по реакции (5) с образованием высокорекреационно-способного кетена (IV):

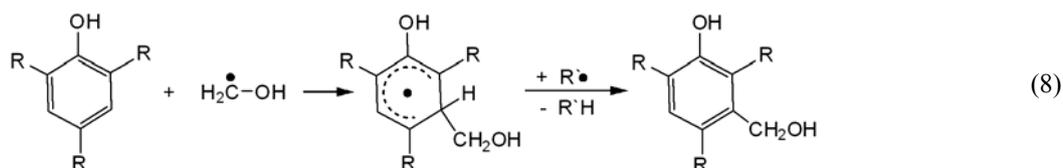
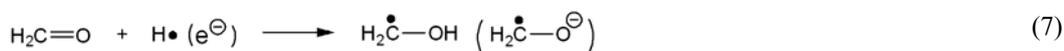


Это соединение способно не только присоединять присутствующую в ДХН-фоторезисте воду с образованием инден-3-карбоновой кислоты, но и конвертирует фенолы в сложные эфиры по реакции (6):

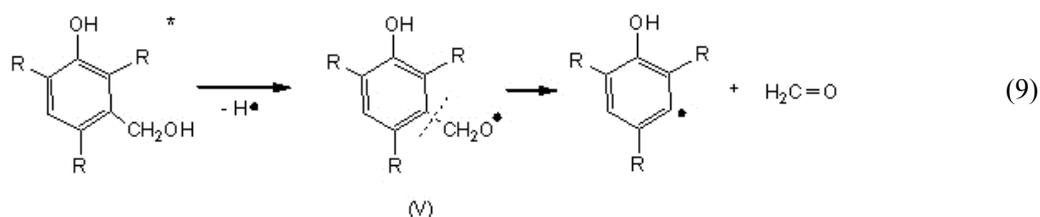


Рассмотрим обнаруженную для фоторезиста ФП9120 полосу с максимумом  $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ , обусловленную валентными колебаниями С=О-связей в формальдегиде CH<sub>2</sub>=O. Вместе с фенолом CH<sub>2</sub>=O используется при синтезе фенолформальдегидной смолы и вполне мог остаться в полимере в качестве

ве химической примеси. Однако формальдегид хорошо акцептирует атомы водорода и электроны по реакции (7), может присоединять углерод-центрированные радикалы, как и другие низкомолекулярные альдегиды [19]. Поэтому  $\text{CH}_2=\text{O}$  должен быстро исчезать из фенолформальдегидной смолы в условиях облучения электронами, превращаясь преимущественно в новые гидроксиметильные группы, например, по реакции (8).



Тот факт, что концентрация формальдегида мало изменяется от поглощенной дозы, свидетельствует о реализации процессов, приводящих к его образованию в ходе облучения электронами пленки фоторезиста ФП9120. Наиболее вероятным механизмом элиминирования формальдегида может быть  $\beta$ -фрагментация кислород-центрированного радикала (V) по реакции (9):



Одновременная реализация реакций, приводящих к расходованию (7), (8) и образованию (9)  $\text{CH}_2=\text{O}$  создает видимость постоянства его концентрации в пленке фоторезиста ФП9120 в условиях облучения.

Таким образом, меньшая радиационная устойчивость фоторезиста ФП9120 при облучении электронами по сравнению с фоторезистом S1813 G2 SP15 связана с наличием в составе полимерной основы ФП9120 метильных групп, а также более высоким содержанием гидроксиметильных фрагментов, что необходимо учитывать при проведении ионной имплантации монокристаллического кремния с использованием масок фоторезистов.

**Заключение.** Анализ спектров нарушенного полного внутреннего отражения указывает на то, что ДХН-фоторезисты ФП9120 и S1813 G2 SP15 практически идентичны по составу. К особенностям фоторезиста S1813 G2 SP15 следует отнести более низкое содержание крезольных фрагментов и остаточного формальдегида. При облучении электронами диазохинон-новолачных фоторезистов S1813 G2 SP15 и ФП9120 дозой  $>3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  наблюдается снижение интегрального поглощения в диапазоне  $3700\text{—}400 \text{ см}^{-1}$ . Радиационно-индуцированные изменения спектров НПВО более выражены в фоторезисте ФП9120 по сравнению с S1813 G2 SP15. При облучении наиболее сильно снижается интенсивность полос, обусловленных колебаниями гидроксильных ( $-\text{O}-\text{H}$ ), метильных ( $-\text{CH}_3$ ) и метиленовых ( $-\text{CH}_2-$ ) групп. Интенсивность полосы  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями ароматического кольца, практически не изменяется вплоть до максимальной дозы электронов  $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-1}$ . В фоторезисте ФП9120 обнаружено образование сшивок между макромолекулами фенолформальдегидной смолы с образованием новых  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -фрагментов. Показано, что концентрация формальдегида в фоторезисте ФП9120 не изменяется с ростом поглощенной дозы вследствие суперпозиции процессов его образования и расходования в радиационно-химических процессах. Полученным экспериментальным закономерностям дано объяснение с учетом особенностей радиационной химии диазохинон-новолачных смол.

- [1] **У. Моро.** Микролитография. Принципы, методы, материалы, Москва, Мир (1990) [**W. M. Moreau.** Semiconductor Lithography. Principles, Practices and Materials, New York, London, Plenum Press (1988)]
- [2] **J. Marques-Hueso, R. Abargues, J. L. Valdes, J. P. Martinez-Pastor.** *J. Mater. Chem.*, **20** (2010) 7436—7443
- [3] **M. Sharma, A. A. Naik, P. Raghunathan, S. V. Eswaran.** *J. Chem. Sci.*, **124**, N 2 (2012) 395—401
- [4] **J. S. Martins, D. G. A. L. Borges, R. C. Machado, A. G. Carpanez, R. M. Grazul, F. Zappa, W. S. Melo, M. L. M. Rocco, R. R. Pinho, C. R. A. Lima.** *Europ. Polym. J.*, **59** (2014) 1—7
- [5] **B.-H. Kim, Y. H. Kim, D. C. Moon.** *J. Chromatogr. Sci.*, **51** (2013) 161—165
- [6] **Debmalya Roy, P.K. Basu, P. Raghunathan, S. V. Eswaran.** *Magn. Res. Chem.*, **41** (2003) 84—90
- [7] **Ю. Беккер.** Спектроскопия, Москва, Техносфера (2009) [**J. Bocker.** Spektroskopie. Vogel Industrie Medien GmbH & Co KG, Wurzburg (1997)]
- [8] **Д. И. Бринкевич, А. А. Харченко, В. С. Просолович, В. Б. Оджаев, С. Д. Бринкевич, Ю. Н. Янковский.** *Микроэлектроника*, **48**, № 3 (2019) 235—239 [**D. I. Brinkevich, A. A. Kharchenko, V. S. Prosolovich, V. B. Odzhaev, S. D. Brinkevich, Yu. N. Yankovski.** *Russ. Microelectron.*, **48**, N 3 (2019) 197—201]
- [9] **С. Д. Бринкевич, Е. В. Гринюк, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович.** *Химия высоких энергий*, **54**, № 5 (2020) 377—386 [**S. D. Brinkevich, E. V. Grinyuk, D. I. Brinkevich, V. S. Prosolovich.** *High Energy Chem.*, **54**, N 5 (2020) 342—351]
- [10] **Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер.** Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных, Москва, Мир, Бином (2006) [**E. Pretsch, P. Bullmann, C. Affolter.** Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2000)]
- [11] **Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович, Ю. Н. Янковский.** *Журн. Бел. гос. ун-та. Физика*, № 2 (2020) 24—34 [**D. I. Brinkevich, U. S. Prasalovich, Y. M. Yankouski.** *J. Belarus. State Univ. Physics*, N 2 (2020) 24—34]
- [12] **Б. Н. Тарасевич.** ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы, Москва, МГУ (2012)
- [13] **I. Poljansek, U. Sebenik, M. Krajnc.** *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, N 5 (2006) 2016—2028
- [14] **М. В. Бельков, С. Д. Бринкевич, С. Н. Самович, И. В. Скорняков, Г. Б. Толсторожев, О. И. Шадыро.** *Журн. прикл. спектр.*, **78**, № 6 (2011) 851—858 [**M. V. Belkov, S. D. Brinkevich, S. N. Samovich, I. V. Skornyakov, G. B. Tolstorozhev, O. I. Shadyro.** *J. Appl. Spectr.*, **78**, N 6 (2012) 794—801]
- [15] **Г. Б. Толсторожев, И. В. Скорняков, М. В. Бельков, О. И. Шадыро, С. Д. Бринкевич, С. Н. Самович.** *Опт. и спектр.*, **113**, № 2 (2012) 202—207 [**G. B. Tolstorozhev, I. V. Skornyakov, M. V. Bel'kov, O. I. Shadyro, S. D. Brinkevich, S. N. Samovich.** *Opt. Spectr.*, **113**, N 2 (2012) 179—183]
- [16] **А. Н. Олешкевич, Н. М. Лапчук, В. Б. Оджаев, И. А. Карпович, В. С. Просолович, Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич.** *Микроэлектроника*, **49**, № 1 (2020) 58—65 [**A. N. Oleshkevich, N. M. Lapchuk, V. B. Odzhaev, I. A. Karpovich, V. S. Prosolovich, D. I. Brinkevich, S. D. Brinkevich.** *Russ. Microelectronics*, **49**, N 1 (2020) 55—61]
- [17] **Д. И. Бринкевич, С. Д. Бринкевич, Н. В. Вабищевич, В. Б. Оджаев, В. С. Просолович.** *Микроэлектроника*, **43**, № 3 (2014) 193—199 [**D. I. Brinkevich, S. D. Brinkevich, N. V. Vabishchevich, V. B. Odzhaev, V. S. Prosolovich.** *Russ. Microelectronics*, **43**, N 3 (2014) 194—200]
- [18] **С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич, Д. И. Бринкевич, В. С. Просолович, С. Д. Бринкевич.** *Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С. Фундамент. науки. Физика*, № 12 (2016) 51—57
- [19] **С. Н. Гапанькова, С. Д. Бринкевич, И. П. Едимечева, В. П. Курченко, О. И. Шадыро.** *Химия высоких энергий*, **45**, № 3 (2011) 227—232 [**S. N. Gapan'kova, S. D. Brinkevich, I. P. Edimecheva, V. P. Kurchenko, O. I. Shadyro.** *High Energy Chem.*, **45**, N 3 (2011) 196—201]