

На правах рукописи

Дервяшкин Сергей Владимирович

**АКРИЛАМИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ
ХАЛКОНОВ ДЛЯ ФОТОЛИТОГРАФИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МИКРОСТРУКТУР НА АНОДИРОВАННОМ
АЛЮМИНИИ**

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) в лаборатории органических светочувствительных материалов

Научный руководитель доктор химических наук, заведующий лабораторией органических светочувствительных материалов **Шелковников Владимир Владимирович.**

Оглавление

Список сокращений	6
ВВЕДЕНИЕ	8
Глава 1. Обзор литературы.....	18
1.1. Актуальность разработки материала с фоторезистными свойствами на основе полифторхалконов	18
1.1.1. Создание микронных голограммных оптических элементов.....	18
1.1.2. Создание полимерных структур методом фотолитографии.....	21
1.2. Особенности фотолитографического процесса	24
1.3. Общие принципы работы фоторезистов.....	29
1.4. Краткая характеристика существующих фоторезистов.....	33
1.5. Свободно-радикальная фотополимеризация.....	38
1.6. Димеризация	42
1.7. Физико-химические свойства производных халконов	45
1.8. Основные параметры голограмм.....	51
1.8.1. Дифракционная эффективность голограммы	52
1.8.2. Селективность голограммы	52
1.8.3. Степень объемности голограммы	54
1.9. Особенности электрохимического анодирования.....	55
1.10. Особенности электрохимического осаждения металлов.....	57
1.11. Выводы главы 1.....	60
Глава 2. Экспериментальная часть	63
2.1. Объект исследования.....	63
2.2. Экспериментальные методы и установки	67
Глава 3. Фотопревращения акриламидных производных полифторхалконов в растворах и пленках	74
3.1. Подготовка образцов для регистрации спектров	74
3.2. Результаты.....	75
3.2.1. Область спектральной чувствительности.....	75

3.2.2. Исследование продуктов фотолиза полифторированных халконов в растворах.....	77
3.2.3. Исследование продуктов фотолиза полифторированных халконов в пленках.....	84
3.3. Обсуждение результатов.....	87
3.3.1. Фотохимические процессы в растворах полифторхалконах.....	88
3.3.2. Фотохимические процессы в пленках полифторхалконов.....	95
3.4. Выводы главы 3.....	102
Глава 4. Формирование рельефных микроструктур в слоях полифторхалконов методом голографической записи.....	105
4.1. Исследование дифракционных и угловых характеристик голографических фазовых решеток.....	107
4.2. Исследование дифракционных и угловых характеристик голографических решеток после процесса мокрой обработки.....	110
4.3. Выводы главы 4.....	112
Глава 5. Маскирующие свойства слоев триакриламидного полифторхалкона на стеклянных подложках в условиях жидкостного химического.....	115
и реактивного ионного травления.....	115
5.1. Термостабильность.....	117
5.2. Жидкостное химическое травление.....	119
5.2.1. Травление в 20% H_2SO_4	119
5.2.2. Травление в 1% $NaOH$	120
5.2.3. Травление в 40% H_3PO_4	122
5.3. Сухое реактивное ионное травление.....	123
5.4. Выводы главы 5.....	126
Глава 6. Фоторезистные свойств триакриламидного полифторхалкона на поверхности анодированного алюминия в условиях электрохимического анодирования и металлизации.....	128
6.1. Параметры оксидных пленок алюминия в зависимости от условий анодирования.....	130

6.2. Улучшение рассеивающей способности ванн гальванического осаднения меди.....	132
6.3. Электрохимическое анодирование алюминия.....	137
6.4. Повышение плотности электрохимического осаднения меди	139
6.5. Фотолитографическая запись и металлизация микроструктур	140
6.6. Металлические структуры на подложке алюминия с естественным окислом	141
6.7. Осаждение меди на предварительно полированный алюминий	143
6.8. Металлические микроструктуры на подложке анодированного алюминия .	144
6.9. Выводы главы 6.....	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	148
ВЫВОДЫ	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	154
ПРИЛОЖЕНИЕ	179

Список сокращений

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

азобисизобутиронитрил (ДИНИЗ)

акриламидные производные полифторхалконов (АПФХ)

анодированный оксид алюминия (АОА)

высшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО)

голографический оптический элемент (ГОЭ)

диметилсульфоксид (ДМСО)

диметилформамид (ДМФА)

дифракционная эффективность (ДЭ)

дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

дифференциальный термический анализ (ДТА)

инфракрасное излучение (ИК)

комбинационное рассеяние (КР)

микроэлектромеханические системы (МЭМС)

нафтохинондиазид (НХД)

нижняя свободная молекулярная орбиталь (LUMO)

новолачная смола (НС)

поверхностно-активное вещество (ПАВ)

полиметилметакрилат (ПММА)

полифторхалкон (ПФХ)

полифторхалкон акриламидная производная (ПФХАП)

предполимеризованный триарилпиразолин (полиТАП)

рассеивающая способность (РС)

сверхбольшая интегральная схема (СБИС)

сверхвысокочастотное излучение (СВЧ)

стирил-бензохинолиновый (SBQ)

твердотельный лазер с диодной накачкой (DPSS)

тетрагидрофуран (ТГФ)

триакриламидный полифторхалкон (ТАФХ)

триарилпиразолин (ТАП)

уксусный эфир метил пропилен гликоля (PGMEA)

ультрафиолетовое излучение (УФ)

ультрафиолетовое-видимое излучение (UV-VIS)

фотоциклоприсоединение (ФЦП)

ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

ВВЕДЕНИЕ

Активное исследование методов формирования элементов с рельефной микроструктурой обусловлено перспективой их применения в различных компонентах микрофотоники и микроэлектроники. Центральное место в технологии изготовления таких компонентов занимает фотолитография. Используемые в процессе фотолитографии фоторезисты могут подвергаться воздействию высоких (100-150°С) температур, обработке в агрессивных щелочных, кислотных средах, плазменному травлению, электрохимическому воздействию при осаждении металлов. Поэтому актуальным является поиск новых фоторезистных материалов, обладающих термо-, плазмо-, хемо- и влагостойкостью.

Среди органических соединений, обладающих фоторезистными свойствами, халконы являются одними из перспективных. Они обладают такими достоинствами, как: светочувствительность в области УФ излучения 300-365 нм; хорошая растворимость в органических растворителях; склонность к образованию пленок; высокая термостабильность. Введение атомов фтора в структуру халконов придаёт им ряд дополнительных свойств. Наличие фтора в ароматических кольцах халконов изменяет характер межмолекулярных взаимодействий в конденсированном состоянии. Например, можно ожидать увеличения гидрофобности покрытий на основе полифторированных халконов, уменьшения взаимодействия между халконом и звеньями полимерной цепи при введении фторированных халконов в полимерную матрицу, увеличения растворимости в неполярных средах, а также образования в конденсированной фазе супрамолекулярных структур за счет стэкинг-взаимодействия.

В Лаборатории органических светочувствительных материалов НИОХ СО РАН были синтезированы оригинальные акриламидные производные полифторированных халконов (АПФХ). Синтезированные соединения содержат, помимо атомов фтора, активные акриламидные группы. Введение акриламидных групп в качестве заместителей в структуру халкона позволяет проводить сшивку халконов по двум механизмам: $[2\pi+2\pi]$ фотодимеризация винилкарбонильной группы халкона и свободнорадикальная полимеризация акриламидных

заместителей. Данные особенности призваны создать сшитую полимерную сетку из АПФХ и усилить стойкость фоторезистов на их основе к различным вариантам травления. Однако, реальные физико-химические и маскирующие свойства АПФХ неизвестны, поэтому их исследование представляет собой актуальную задачу.

Актуальность поиска фоторезистов, устойчивых к различным видам обработок, показана на примере проведения селективных электрохимических процессов на различных металлических подложках, где, помимо устойчивости к различным кислотам, одним из главных требований является стойкость к электролитической поляризации, которая является основой процессов электрохимического локального анодного окисления и металлизации. Возможность формирования микроразмерных систем «полупроводник-диэлектрик», «полупроводник-металл», «металл-диэлектрик» относительно простыми электрохимическими методами делает перспективным применение в качестве подложки анодированного оксида алюминия (АОА), получаемого путем поверхностного электрохимического окисления. Такой метод формирования диэлектрика на металлическом основании относительно прост и позволяет получать большие толщины покрытий. За счет пористой структуры АОА адгезия фоторезистивной маски и электрохимически осаждаемой пленки к поверхности значительно увеличивается. Высокая теплопроводность оснований АОА позволяет использовать их для отведения тепловой мощности, выделяемой оптическими или электронными компонентами. Помимо этого, в процессах жидкостного химического и сухого ионного плазменного травления необходимо обеспечить минимальную скорость травления фоторезиста для обеспечения более глубокого травления подложки. Фоторезисты перспективны также с точки зрения создания микронных рельефно-фазовых голографических элементов с большими диапазонами углов ввода/вывода излучения, где возможно значительно увеличить их дифракционную эффективность (ДЭ) за счет большой модуляции коэффициента преломления “воздух-полимер”.

Работа проводилась в соответствии с приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утвержденными Указом

Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 г. № 899 в части, касающейся развития критических технологий наноустройств и микросистемной техники, а также технологий получения и обработки функциональных материалов.

Цель работы заключается в установлении физико-химических свойств (оптических, спектральных, фотохимических, фоторезистных, маскирующих, термических) и связи “структура-свойство” акриламидных производных полифторированных халконов для получения рельефных микронных микроструктур методами литографии, голографии и в разработке основ технологии электрохимического формирования проводящих дорожек на анодированном алюминии с использованием полифторированных халконов.

Основные задачи работы:

1. Определение оптических, спектральных и термических свойств ряда акриламидных производных полифторхалконов.
2. Определение продуктов фотопревращений акриламидных производных полифторхалконов в пленках и растворах и установление связи между структурой полифторхалкона, природой продуктов фотопревращений и маскирующими свойствами слоев полифторированных халконов.
3. Получение рельефно-фазовых микроструктур в слоях акриламидных производных полифторхалконов голографическим методом, исследование дифракционных и угловых характеристик записанных голограмм.
4. Определение маскирующих свойств слоев на основе акриламидных производных полифторхалконов в условиях жидкостного химического и реактивного ионного травления и сравнение их со свойствами коммерческих фоторезистов.
5. Разработка основ получения токопроводящих микроструктур на поверхности анодированного алюминия посредством прямого электрохимического осаждения меди с использованием фоторезистных слоев; сравнение маскирующих свойств акриламидных производных полифторхалконов со свойствами коммерческого фоторезиста SU-8.

Поставленные задачи направлены на исследование ряда оригинальных соединений - акриламидных производных полифторированных халконов, обладающих фоторезистными свойствами; расширение представлений о физико-химических процессах, определяющих формирование и характеристики исследуемых материалов и структур; расширение области их практического применения в электрохимической технологии формирования проводящих микроструктур.

Научная новизна диссертационной работы выражается в следующих теоретических и экспериментальных результатах:

1. Показано, что в пленках исследованных АПФХ происходят фотохимические реакции двух видов, приводящие к образованию сшитых фоторезистных структур: свободно-радикальная полимеризация акриламидных фрагментов и циклодимеризация двойной углерод-углеродной связи в халконе. В зависимости от положения пиперазиноакриламидных заместителей в полифторхалконе наблюдается различная эффективность этих фотореакций, а также протекание конкурентной внутримолекулярной реакции с образованием флавоноидного гетероцикла. Последняя отрицательно влияет на маскирующие свойства фоторезистных слоев на основе АПФХ.
2. Показано, что на стеклянных подложках синтезированные АПФХ образуют прозрачные плёнки в виде молекулярных стёкол, что позволяет проводить голографическую и литографическую запись непосредственно в слоях мономерных АПФХ без использования матричного полимера. Методом голографической записи в плёнках АПФХ получены рельефно-фазовые голографические решетки микронной толщины с периодом 0.83 мкм, величиной дифракционной эффективности до 59% и большой угловой шириной контура дифракционной эффективности до 54,5°. Выявлено, что среди исследованного ряда полифторхалконов соединение, содержащее три акриламидных группы в молекуле полифторхалкона (ТАФХ), обладает наибольшей эффективностью формирования рельефной решётки.

3. Показано, что фоторезист на основе ТАФХ обладает стойкостью к жидкостному травлению, сопоставимой с коммерческим фоторезистом SU-8, но превосходит его при плазменном травлении. ТАФХ обладает большей стойкостью к плазменному травлению, чем коммерческий фоторезист AZ4562, и значительно превосходит последний при жидкостном щелочном и кислотном травлении.
4. Разработан метод формирования электропроводящих медных дорожек на подложке АОА с использованием ТАФХ в качестве фоторезиста посредством прямого электрохимического осаждения без проведения предварительного вакуумного напыления. Показано, что применение ТАФХ позволяет получить на АОА проводящие дорожки размером порядка 10 мкм, что невозможно при использовании коммерческого фоторезиста на основе полиоксиранов SU-8.

Теоретическая значимость проведённого исследования определяется выявлением особенностей протекания фотохимических реакций в растворах и плёнках акрилоилпиперазинозамещённых полифторхалконов (АПФХ) в зависимости от характера замещения. Установлены основные фотохимические процессы, протекающие в растворах и пленках акрилоилпиперазинопроизводных полифторхалконов при трёх различных вариантах замещения фтора акрилоилпиперазином. Показано, что характер протекания фотохимической реакции АПФХ (путём димеризации, олигомеризации, внутримолекулярной циклизации) в растворах зависит от положения акрилоилпиперазинового заместителя. В молекулярных плёнках способность АПФХ формировать фоторезистный рельеф путём 2π - 2π димеризации халконового фрагмента и олигомеризации по акриламидным группам зависит от положения и количества акрилоилпиперазиновых заместителей.

Практическая значимость определяется выявленным потенциалом использования оригинальных акрилоилпиперазинопроизводных полифторхалконов в качестве дифракционных и фоторезистных материалов с

высокими маскирующими свойствами в таких областях как микроэлектроника, фотоника, оптика.

1. Показана возможность формирования пропускающих рельефно-фазовых голографических решеток с высоким значением дифракционной эффективности и угловой апертуры в слоях АПФХ, что делает их перспективными для создания голографических дифракционных элементов.
2. Среди исследованных АПФХ выявлено соединение ТАФХ, обладающее наилучшими свойствами при использовании в качестве фоторезистивных слоёв для записи дифракционных элементов на стеклянных подложках. Экспериментально подтверждены высокие маскирующие свойства фоторезистных масок ТАФХ. Сравнение с коммерческими фоторезистами SU-8 и AZ4562 выявило сопоставимые или превосходящие маскирующие свойства ТАФХ при различных вариантах жидкостного и плазменного травления.
3. Разработан оригинальный способ формирования токопроводящих медных дорожек на подложке анодированного алюминия путем прямого электрохимического осаждения через фоторезистную маску без использования предварительного вакуумного напыления металла. Использование в качестве фоторезиста ТАФХ играет определяющую роль для получения токопроводящих микроструктур размером порядка 8-10 мкм на подложке анодного оксида алюминия.

Методология и методы диссертационного исследования основаны на анализе литературных данных о фотохимических и физико-химических свойствах различных производных халконов, а также о различных методиках микроструктурирования поверхностей, в том числе электрохимического анодирования и осаждения. Как мономерные формы акриламидных полифторхалконов, так и фотопревращенные формы в пленках и растворах охарактеризованы методами UV-VIS-спектроскопии, ИК- и КР-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H , ^{19}F , масс-спектрометрии, и MALDI-TOF-

спектрометрии. Термические свойства соединений исследовались методом гравиметрии, а также ДТА и ДСК методами. Дисперсионные зависимости показателя преломления получали посредством спектро-эллипсометрических измерений. Формирование микроструктур в слоях АПФХ и фоторезистах сравнения SU-8 и AZ4562 осуществлялся посредством контактной фотолитографии, а также интерференционной литографии. Контроль качества микроструктур, а также контроль их геометрических параметров осуществлялся посредством электронной и оптической микроскопии, а также оптической профилометрии. Подготовка алюминиевых подложек производилась посредством электрохимического полирования и анодирования в сернокислых электролитах, получение токопроводящих микроструктур также проводилось электрохимически посредством осаждения через маску фоторезиста при постоянном или переменном токах.

Защищаемые положения:

1. Формирование разветвленного сшитого полимера из мономерных АПФХ зависит от положения донорного заместителя и для ПФХАП-1 проходит по двум схемам: свободно-радикальной фотополимеризации акриламидных групп и фотоциклодимеризации халконовых звеньев; для ПФХАП-2 конкурирующей является фотореакция образования внутримолекулярного цикла, которая препятствует формированию сшитой плёнки; для ТАФХ преимущественно происходит фотоолигомеризация по двойным связям акриламидных групп с образованием сшитой пленки.
2. Голографическая запись микроструктур в слоях АПФХ позволяет формировать рельефные субмикронные дифракционные решётки с высокой дифракционной эффективностью до 59% и широким профилем угловой селективности до 54°. Полученные экспериментальные данные об эффективности формирования микрорельефа в слоях АПФХ в условиях голографической записи согласуются с основными путями фотопревращений АПФХ, предложенными на основании спектральных данных в пленках и растворах. На основании совокупных данных по эффективности сшивки

АПФХ можно расположить в следующем порядке характеризующим их фоторезистивные свойства: ТАФХ >> ПФХАП-1 >> ПФХАП-2.

3. Маскирующие свойства ТАФХ, использованного в качестве фоторезиста, сопоставимы или превосходят таковые для коммерческих фоторезистов SU-8 и AZ4562 при травлении слоёв в кислых (20% H₂SO₄, 40% H₃PO₄), щелочных средах (1% NaOH) и при плазменном травлении.
4. Сочетание методик подготовки поверхности алюминиевой подложки путем ее электрохимического полирования и селективного двухэтапного электрохимического меднения в переменном и постоянном токах позволяет получать токопроводящие дорожки с высокой степенью сплошности без проведения предварительного вакуумного напыления металла. Использование ТАФХ в данной технологии, в отличие от коммерческого фоторезиста SU-8, дает возможность получать электропроводящие структуры размером 10 мкм на подложке АОА.

Объекты исследования – фотополимеризующиеся соединения акриламидных производных полифторхалконов.

Достоверность полученных результатов работы и выводов определяется использованием современных физико-химических методов исследования, обеспечивается воспроизводимостью полученных данных, физической трактовкой, не противоречащей современным научным представлениям, а также результатам работ других авторов, известным из литературы.

Личный вклад автора

Личный вклад соискателя является основным на всех этапах диссертационного исследования: постановка задач исследования, выбор путей их решения, разработка методик, выполнение основной части экспериментальных работ, анализ результатов, формулирование выводов и публикация результатов в научных журналах. Постановка задач проводилась совместно с научным руководителем д.х.н. Шелковниковым В.В., подготовка публикаций совместно с соавторами.

Благодарности.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. В.В. Шелковникову за плодотворное обсуждение, постоянное внимание и поддержку в работе, а также всему коллективу Лаборатории органических светочувствительных материалов НИОХ СО РАН за содействие.

Также автор выражает благодарность членам коллектива Центра спектральных исследований НИОХ СО РАН Н.И. Сагалаевой и к.х.н. Е.В. Карповой за регистрацию большого количества спектров. Особая благодарность к.х.н. Е.А. Соболевой и к.х.н. Н.А. Орловой за помощь в анализе спектральных данных.

Отдельная благодарность коллективу Лаборатории дифракционной оптики ИАиЭ СО РАН за неоценимую помощь при осуществлении оптического контроля получаемых микроструктур, в частности д.т.н. В.П. Королькова и А.И. Малышева за организацию и проведение экспериментов по реактивному ионному травлению. Автор выражает сердечную благодарность м.н.с. Лаборатории ближнепольной оптической спектроскопии и наносенсорике ИФП СО РАН Н.Н. Курусь за неоценимую помощь в регистрации рамановских спектров фоторезистных пленок.

Апробация работы

Основные результаты работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях: 52-я международная научная студенческая конференция МНСК-2014 “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, Россия, 2014), Межвузовская научная студенческая конференция “Интеллектуальный потенциал Сибири” (Новосибирск, Россия, 2014), Конкурс-конференция молодых ученых НИОХ СО РАН (Новосибирск, Россия, 2014, 2017, 2018, 2019), Всероссийская конференция молодых ученых “НТИ” (Новосибирск, Россия, 2014), Siberian winter conference “Current topics in organic chemistry” (Шерегеш, Россия, 2015), XIV Международная конференция ГолоЭкспо 2017 (НолоЕхро 2017) «Голография. Наука и практика» (Звенигород, Россия, 2017), Всероссийская конференция «Современные проблемы органической химии»

(Новосибирск, Россия, 2017), Молодежная конкурс-конференция «Оптические и информационные технологии» (Новосибирск, Россия, 2018), Конкурс-конференция аспирантов ИЛФ СО РАН (Новосибирск, Россия, 2018, 2019), The 9th International conference on Organic Electronics (ORGEL-2019) (Новосибирск, Россия, 2019), International conference SPIE Optics + Optoelectronics 2019 (Прага, Чехия, 2019), Всероссийская молодёжная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии" (Новосибирск, п. Шерегеш, Кемеровская обл., 2022). Также, материалы диссертации были апробированы на семинарах профильных отделов Института Неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Института Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Института лазерной физики СО РАН.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, приложения, списка литературы. Объем работы – 184 страницы, в том числе 12 таблиц и 98 рисунков. Список цитируемой литературы включает 156 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Актуальность разработки материала с фоторезистными свойствами на основе полифторхалконов

Активное исследование методов формирования полимерных элементов и элементов с рельефной микроструктурой обусловлено перспективой их применения в различных областях науки и техники, таких как оптика, микроэлектроника, приборостроение, медицина, информационная безопасность, энергетика. Актуальность этой темы подтверждается большим количеством статей.

Полимерные микроструктуры и элементы являются ключевым звеном в технологиях создания элементов фотоники и интегральной оптики [1-4], электронных компонентов [5-7], СБИС-систем [8,9], сенсоров [10-12], элементов МЭМС [13-15], экранов [16-18], биочипов [10,13,19,20], элементов солнечных батарей [21-23], систем передачи и защиты данных [24-26]. Одними из основных методов получения малоразмерных элементов являются методы фотолитографии и голографии.

1.1.1. Создание микронных голограммных оптических элементов

В последнее время все чаще становятся популярными технологии создания голографических оптических элементов (ГОЭ) [27-30]. Голографические оптические элементы представляют собой фазовые или рельефно-фазовые дифракционные решетки, на которых записаны волновые фронты специальной формы. ГОЭ можно сконструировать для преобразования любого входного волнового фронта в любой другой выходной фронт независимо от параметров материала подложки, например, от кривизны или показателя преломления. С их помощью возможна коррекция аберраций оптических систем, в таком случае ГОЭ выступают в качестве составных элементов сложных оптических приборов. ГОЭ используют и как самостоятельные оптические элементы в качестве линз, зеркал, дифракционных решеток, мультипликаторов и др.

Существует ряд задач, где необходимо обеспечить работоспособность ГОЭ в большем диапазоне углов падения света, например, для концентрирования солнечной энергии на фотогоальванических элементах солнечных батарей [28,29], создания оптических голографических прицелов [30] и голографических экранов [31]. Типичные толщины фотополимерных слоев составляют 30-40 мкм, что обеспечивает угловую ширину контура дифракционной эффективности ($\Delta\theta$) на полувысоте не более нескольких градусов, как показано в выражении (1) [27].

$$\delta_a = \frac{\xi_e \lambda_0}{2 \pi n T \sin(\Theta_0)} \quad (1)$$

Где λ_0 – длина волны восстанавливающего излучения, n – средний показатель преломления, T – толщина регистрирующего слоя, Θ_0 – угол Брэгга в регистрирующей среде, ξ_e – параметр, пропорциональный угловому отклонению δ_a .

Такой диапазон углов функционирования ГОЭ недостаточен для указанных приложений. Увеличения угла обзора прицельного знака или углов падения солнечного света на концентрирующий элемент можно добиться путем увеличения ширины контура угловой селективности решетки за счет уменьшения толщины фотополимерного слоя. При этом, за счет существенного уменьшения набега фазы при прохождении световой волны в слое, значительно падает дифракционная эффективность ГОЭ. К решению данной задачи можно подойти с точки зрения разработки оптических элементов, компенсирующих низкие целевые характеристики путем мультиплексирования нескольких (3-5) голограмм [32], что расширяет диапазон рабочих углов итогового дифракционного элемента при высокой дифракционной эффективности ($DЭ=50-80\%$). Однако при увеличении количества голограмм, записанных в одной точке, значительно падает соотношение сигнал-шум, пространственное разрешение, что ограничивает применение такого рода элементов.

Другой подход к разработке голографических элементов заключается в использовании гибридных периодических структур [33]. Суть заключается в использовании двуслойной системы голографических решеток: фазовая объемная

голограмма толщиной порядка 100 мкм, обеспечивающая основной вклад в дифракционную эффективность, и рельефная тонкая решетка на поверхности фазовой, вносящая вклад в ширину контура угловой селективности. Такая система голографических решеток обладает более широкими угловыми характеристиками, однако имеет низкое пространственное разрешение, что также ограничивает ее применение.

Одним из путей решения проблемы недостаточных целевых характеристик ГОЭ является разработка материалов, удовлетворяющих заданным требованиям [3,4,16,21]. В этой связи возникает необходимость записи голограмм в фотополимерных материалах толщиной до 10 мкм с высокой модуляцией коэффициента преломления. Для обеспечения высокой дифракционной эффективности тонких фотополимерных голограмм требуется формировать решетки с высоким контрастом интерференционных полос, что может быть достигнуто посредством процесса мокрой обработки.

Для записи ГОЭ используют ряд материалов, таких как: кристаллы галогенида серебра [34,35], бихромированная желатина [4,35], фоторезисты [35-37], фотополимерные материалы [21,34].

Голографические среды на основе галогенида серебра отличаются высокой чувствительностью и разрешающей способностью, но обладают собственным шумом и ограниченным линейным откликом, а также крайне низкой технологичностью ввиду необходимости использования мокрого процесса обработки и дополнительной обработки для получения фазовых голограмм.

Бихромированная желатина обладает высоким разрешением, высокой дифракционной эффективностью за счет высокой модуляции коэффициента преломления, однако низкая технологичность, чувствительность и высокие требования к герметизации от влаги существенно ограничивают ее применение в реальных устройствах.

Фотополимерные материалы обладают высоким разрешением при высокой дифракционной эффективности, вариативной областью чувствительности в зависимости от состава фотоиницирующей системы, низкой стоимостью

материала и отсутствием необходимости проведения мокрой обработки. Однако при малых толщинах значение модуляции коэффициента преломления (Δn фотополимеров составляет порядка 10^{-4}) не обеспечивает требуемую дифракционную эффективность.

Фоторезисты обладают высоким разрешением, химической и термической стойкостью, высокой чувствительностью. При формировании рельефной микроструктуры посредством процесса мокрой обработки можно значительно увеличить значение модуляции коэффициента преломления до Δn порядка 10^{-1} , что в свою очередь повысит эффективность ГОЭ при малых толщинах.

1.1.2. Создание полимерных структур методом фотолитографии

Центральное место в современной технологии изготовления изделий оптики, оптоэлектроники, микроэлектроники и микросистемной техники занимает фотолитография [6,19,38,39]. На ее долю приходится около трети производственных затрат. Именно она чаще всего определяет возможность получения того или иного прибора, особенно в том случае, когда размеры элементов топологии прибора, а также толщины его активных слоев близки к критическим, т.е. предельным для современного уровня развития фотолитографии. Сейчас наблюдается развитие в контексте разработки и модификации фоторезистов [40,41], а также исследование различных подходов к изготовлению устройств [1,10,13,42]. В этой связи огромный интерес представляют нано- и микрогабаритные системы, составленные из нескольких компонентов: «полупроводник-диэлектрик», «полупроводник-металл», «металл-диэлектрик». Такие системы чрезвычайно полезны в таких применениях, как микроэлектромеханические (МЭМС) системы, биомедицинские сенсоры, устройства СВЧ диапазона в системах навигации, радиолокации, связи, компонентах IoT, а также в других радиотехнических применениях. В последнее время появляется большое количество работ, связанных с профилированием поверхности посредством процессов локального анодного окисления [5,8,14] или металлизации [7,43]. Проведение данных процессов электрохимическим методом в

кислых электролитах представляет основной интерес вследствие своей относительной простоты и возможности формировать большие толщины покрытий.

Актуальным является проведение электрохимических процессов в алюминиевой подложке с точки зрения ее эффективной отдачи паразитной тепловой мощности выделяемой оптическими (матрицы светодиодов, нелинейно-оптические планарные элементы), микросистемными (СВЧ-техника), электронными компонентами (силовая электроника), что, в свою очередь, повысит срок службы приборов.

Одним из вариантов получения токопроводящих дорожек на диэлектрических подложках является технология сплавления нескольких слоев с заранее сформированной топологией проводников [44]. Главные недостатки этого метода – большая погрешность при совмещении отдельных слоев и ограничения по типу используемых материалов, поэтому он мало пригоден для прецизионных систем.

Другой подход был реализован в технологии ALOX™ (MCL Micro Components L.T.D /Русалокс, Израиль/Россия) [7]. Технология представляет собой многоэтапный процесс формирования контактных площадок посредством селективного анодирования и металлизации методом вакуумного напыления с последующим гальваническим доразщиванием через фоторезистную маску. Такая технология позволяет получать токопроводящие структуры на поверхностях алюминия и проводники, встроенные в подложку. Полный цикл представлен на Рис. 1, принципиальная схема плат – на Рис. 2.



Рис. 1. Этапы процесса производства плат по технологии ALOX

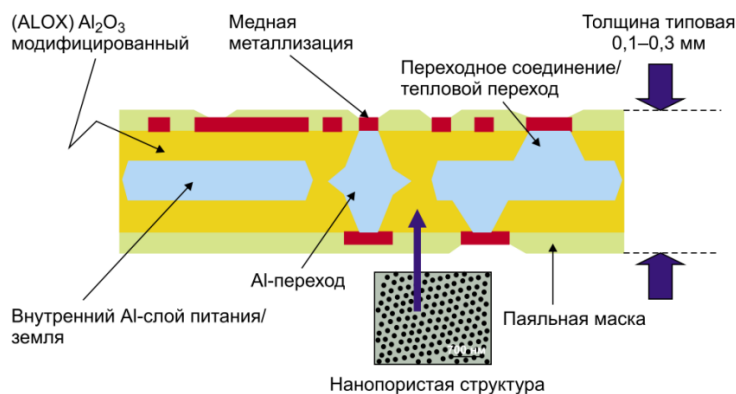


Рис. 2. Коммутационные платы ALOX

Как видно, процесс подразумевает большое количество этапов, в частности использование дорогостоящего и длительного процесса вакуумного напыления, что в значительной степени снижает его технологичность. Кроме того, производитель заявляет относительно невысокое разрешение - минимальный размер проводников составляет 150 мкм.

Несколько другой подход представлен в технологии Anotherm (TT Electronics/Optek Technology, США/Беларусь) [5,14]. Данный метод заключается в использовании сквозного многоэтапного селективного анодирования через фоторезистную маску (Рис. 3). При определенном сочетании процессов селективного маскирования, анодирования и травления также возможно получить встроенные в подложку проводники, роль которых играют алюминиевые фрагменты, без необходимости производить осаждение металлов. Такой метод обеспечивает минимальный размер проводников порядка 25 мкм. Возможным ограничением разрешающей способности является боковой уход оксида алюминия в ходе анодирования от изначально заданных фоторезистной маской геометрических размеров.

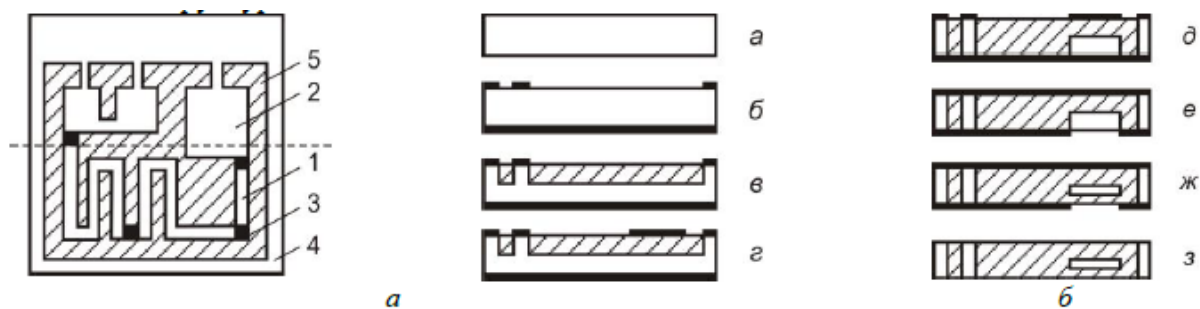


Рис. 3. Внешний вид формируемой системы межсоединений в объеме анодного оксида алюминия (а) и последовательность технологических операций ее получения (б): 1,2 – проводящие дорожки и площадки в оксиде Al; 3 – внешние выводы на обе стороны Al подложки; 4 – Al рамка по периметру всего образца; 5 – анодный оксид алюминия

Как видно из приведенных выше примеров, локальность электрохимического профилирования поверхностей обеспечивается применением фоторезистов, маскирующие свойства которых в условиях жидкостного химического травления в кислотах и щелочах, а также при воздействиях высоких (100-150 °С) температур могут являться ограничивающим фактором развития технологий в этой области. Поэтому поиск фоторезистов, обладающих высокой стойкостью к агрессивным видам обработок, является актуальной задачей.

1.2. Особенности фотолитографического процесса

Фотолитография – процесс формирования на поверхности подложки (или основания изделия) элементов приборов с помощью чувствительных к высокоэнергетическому излучению (ультрафиолетовому свету, электронам, ионам, рентгеновским лучам) покрытий, способных воспроизводить заданное взаимное расположение и конфигурацию этих элементов.

Фоторезисты являются материалами, которые должны удовлетворять *набору противоречивых требований*, а именно обладать высокой чувствительностью к действию актиничного излучения, высокой стойкостью к плазмохимическому травлению, малой дефектностью, высокой контрастностью, низкой чувствительностью к изменению параметров фотолитографического процесса (т.е. большой технологической широтой) и т.п. [45-48]. Чаще всего выбор состава

фоторезиста определяется необходимостью поиска компромиссного решения, приводящего к оптимальному для данной технологии набору свойств. На Рис. 4 показано схематическое изображение литографического процесса.

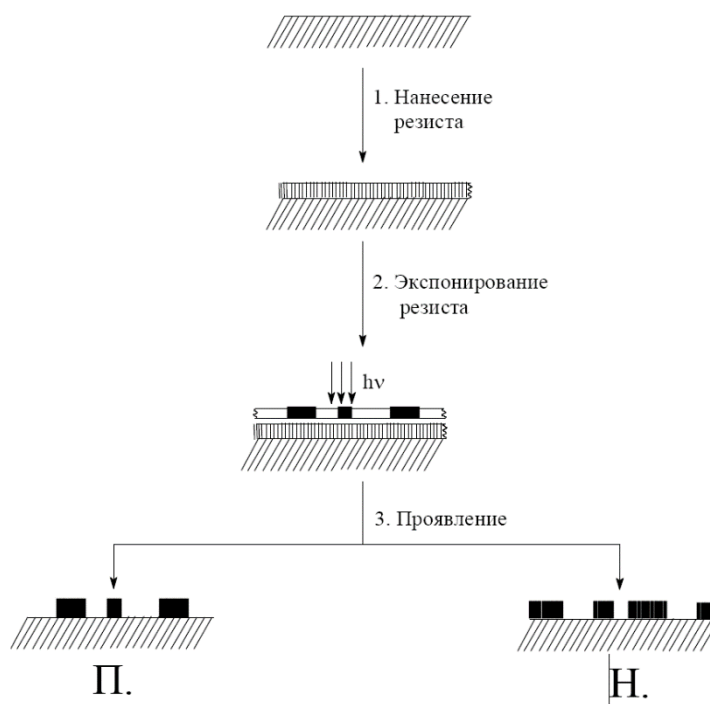


Рис. 4. Схематическое изображение типичного фотолитографического процесса: П. и Н.– позитивная и негативная резистивная маска соответственно

Типичный литографический процесс состоит из следующих обязательных стадий:

1. Очистка поверхности подложки и подготовка к получению на ее поверхности резистного рельефа. В современном литографическом процессе этот этап состоит из механической (в том числе и ультразвуковой) обработки, химических обработок, удаляющих органические загрязнения, плазмохимического травления тонких слоев (если это допустимо для активных слоев)

2. Нанесение слоя фоторезиста на поверхность подложки и его сушка. Обычно эту операцию осуществляют при помощи нанесения капли фоторезиста на быстро вращающуюся подложку, закрепленную на роторе центрифуги. Иногда используют нанесение фоторезиста из его аэрозоля. Сушка необходима для удаления остатков растворителя. Правильный выбор ее режимов позволяет

уменьшить дефектность слоя и улучшить воспроизводимость результатов фотолитографии

3. Селективное экспонирование фоторезиста УФ светом. Такую операцию можно осуществить облучением светочувствительного слоя через фотошаблон (контактная фотолитография) или посредством прямой лазерной записи

4. Пострадиационная термическая обработка облученного резистного слоя. При такой обработке улучшаются функциональные характеристики резистных масок, прежде всего их контрастность при проявлении. Кроме того, правильно выбранный режим пострадиационной обработки позволяет устранять дефекты фоторезистных масок за счет релаксации механических напряжений, возникающих из-за структурных перестроек слоев во время их экспонирования

5. Проявление изображения в слое резиста является центральной стадией фотолитографии. Оно чаще всего определяет функциональные характеристики резистных масок, а также технологические параметры фотолитографии

6. Термическая обработка полученной резистной маски для улучшения ее эксплуатационных характеристик. Такая обработка повышает прежде всего резистные свойства фоторезиста, а также снижает его дефектность

Часто процесс фотолитографии дополняется двумя стадиями:

1. Модификацией поверхностных слоев материала подложки (вытравливание объемных структур, легирование материала подложки, нанесение на открытые участки подложки различных материалов и т.д.) через сформированные на ее поверхности резистные маски. Чаще всего в качестве такой операции выступает травление материала подложки в жидкостном травителе или в газовой плазме [13,14]

2. Удаление резистной маски с поверхности подложки (заготовки полупроводникового прибора). Ранее эту стадию проводили при помощи обработки резистной маски в сильных окислителях. Однако в последние годы практически все производители компонентов микроэлектроники перешли на использование травления в плазме ионизированного газа [49]

На данный момент интегральная полупроводниковая электроника использует технологические процессы производства интегральных микросхем с разрешением менее 10 нм. В них, как правило, используют подходы электронной литографии, которые позволяют переносить шаблон на подложку, не требуя фоторезиста, и литографию в экстремальном ультрафиолете. Использование таких технологий значительно снижает скорость производства приборов и повышает их стоимость. Поэтому для создания оптико-электронных, электронных, микросистемных, оптических приборов наиболее распространены относительно более простые технологии, разрешающие микронные и субмикронные размеры.

По способу переноса изображения на фоторезистную маску интересно рассмотреть *контактное экспонирование* через фотошаблон и *метод прямой лазерной записи*. Метод контактного экспонирования является самым распространенным и наиболее простым, не требующим специфического прецизионного оборудования. Суть метода заключается в соприкосновении фотошаблона и фоторезистного слоя при экспонировании (Рис. 5).

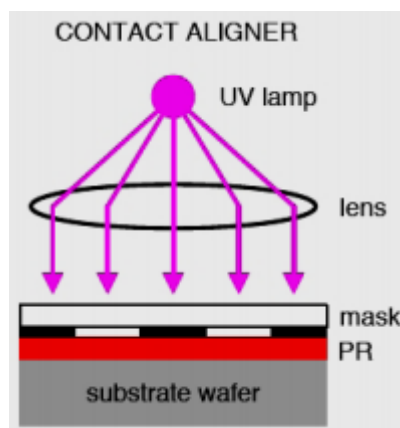


Рис. 5. Принципиальная схема контактного экспонирования

Основным недостатком метода является возникновение дифракционных эффектов при неплотном прилегании фотошаблона к фоторезистному слою вследствие неровности поверхности маски и дифракции на краях элементов. Это приводит к локальному увеличению размеров изображения и, как следствие, искажению структуры при переносе, что в свою очередь ограничивает разрешающую способность. При условии соблюдения всех регламентов

технологического процесса контактной фотолитографии возможно обеспечить разрешающую способность порядка 0.1 мкм [50]. Другой недостаток – изнашивание фотошаблона при его многократном использовании. Соприкосновение фотошаблона с резистом приводит к возникновению дефектов на нем и к накоплению дефектов и частиц фоторезиста, прилипающих к фотошаблону при многократном экспонировании. Пыль на поверхности может привести к повреждению поверхности шаблона в момент его соприкосновения с пластиной. Поврежденный участок шаблона затем воспроизводится как дефектный топологический рисунок на последующих слоях, при экспонировании которых использован этот шаблон. Каждый слой добавляет свои собственные повреждения поверхности шаблона.

Этих недостатков можно избежать при использовании метода прямой лазерной записи. Суть метода прямой лазерной записи заключается в экспонировании сфокусированным лазерным пучком (Рис. 6).

Формирование целевых структур производится путем перемещения лазерного пучка по координатным осям, при этом возможно создание полутоновых изображений путем изменения мощности лазера в процессе перемещения пучка. В публикациях отмечают возможность формирования микроструктур как посредством термохимической реакции окисления металлических пленок [51], так и фотохимической реакции в слоях фоторезистов [52].



Рис. 6. Метод прямой лазерной записи (а) – бинарной структуры; (б) – полутоновой структуры

Для воспроизводимости размеров целевой структуры предъявляются высокие требования к качеству пучка и ровности поверхности фоторезиста, так как при отклонении толщины слоя от заданной происходит расфокусировка пучка, что

приводит к изменению геометрических размеров записываемой структуры. В целом такой подход позволяет реализовать запись структур с разрешением менее 1 мкм.

1.3. Общие принципы работы фоторезистов

Фоторезистами называются химические вещества или их смеси, из которых формируются пленки, изменяющие под действием УФ света свои физико-химические свойства и предохраняющие защищаемую поверхность подложки от воздействия на ее материал агрессивных сред (например, плазмы, ионных потоков и т.п.).

В состав резистов могут входить следующие компоненты:

1. Свето- (электроно-, ионо-, рентгено-) полимеризующаяся компонента (например, полиметилметакрилат (ПММА), азид, каучук, полибутен), которая в результате фотохимической реакции превращается в продукт с существенно отличающейся растворимостью и/или химической реакционной способностью.

2. Пленкообразующие полимеры (эпоксидные и другие смолы) для обеспечения вязкости раствора и, соответственно, обеспечения нужной и равномерной вдоль поверхности подложки толщины слоя резиста.

3. Компоненты систем фотоинициации для изменения спектральной области чувствительности или характеристики светочувствительности, а также добавки, повышающие кислотостойкость маски резиста.

4. Растворители (метанол, бензол, толуол, ацетон) для однородного распределения всех компонентов.

Функции каждого из компонентов резиста взаимосвязаны, и только в комплексе все компоненты обеспечивают необходимые параметры чувствительного к излучению слоя.

Согласно определению фоторезиста, наиболее его важным функциональным свойством является его чувствительность к действию УФ света, иначе говоря - светочувствительность, S . По определению светочувствительность — это величина, обратная дозе УФ света, поглощенной фоторезистом и достаточной для

получения резистной маски при дальнейшем проявлении, иначе говоря, дозе, необходимой для перевода фоторезиста в нерастворимое (негативный резист) или растворимое (позитивный резист) состояние. Она измеряется в $[\text{см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}] = [\text{см}^2 \cdot \text{дж}^{-1}]$. По определению

$$S = \frac{1}{H} = \frac{1}{I \cdot t} \quad (2)$$

Здесь H – экспозиция (или доза) облучения УФ светом, $[\text{дж} \cdot \text{см}^{-2}]$, I – интенсивность, $[\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}]$, t – длительность облучения $[\text{с}]$.

Приведенное выше определение светочувствительности не является однозначным. Чтобы разобраться в сути этой неоднозначности, рассмотрим зависимость толщины проявленных участков фоторезиста при различных дозах УФ света. Для определенности рассмотрим случай негативного фоторезиста (Рис. 7).

Кривую, изображенную на Рис. 7, можно охарактеризовать при помощи следующих значений доз: $H_{\text{пор}}$, $H_{0.5}$ и $H_{1.0}$. Здесь $H_{\text{пор}}$ – экспозиция, соответствующая началу формирования резистного рельефа и называемая пороговой экспозицией или пороговой дозой. $H_{0.5}$ – экспозиция, необходимая для формирования рельефов с толщиной, равной половине толщины исходной пленки резиста. $H_{1.0}$ – доза экспонирования, необходимая для воспроизведения толщины исходной пленки фоторезиста полностью. При сравнении светочувствительностей различных фоторезистов всегда необходимо конкретизировать, какое значение H использовалось.

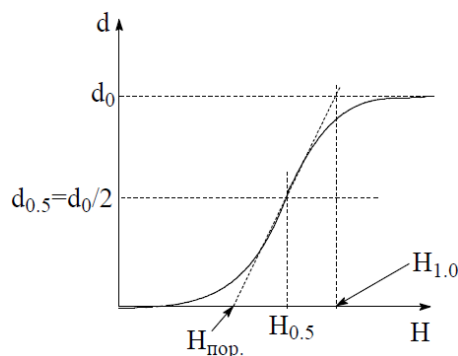


Рис. 7. Изменение толщины проявленных участков фоторезиста в зависимости от доз УФ света

Фоторезист содержит светочувствительное вещество, поглощающее УФ свет с длинами волн из определенного интервала. Определить этот интервал можно, исходя из спектров поглощения фоторезиста. Областью поглощения резиста является область длин волн с оптической плотностью резистивной пленки не менее 0.2. Указанная область называется областью спектральной чувствительности фоторезиста.

Часто вводят также понятие о **спектральной светочувствительности фоторезиста** как о величине светочувствительности, определенной для воздействия света с определенной длиной волны. Кроме того, иногда говорят также об **интегральной светочувствительности фоторезиста**. Она определяется как светочувствительность фоторезиста при воздействии света всех длин волн, поглощаемых им.

Следующим важным свойством резистов является их **разрешающая способность**. Разрешающая способность фоторезиста определяется числом линий равной толщины, которые могут быть получены без слияния на 1 мм поверхности подложки в результате проведения процесса фотолитографии. Предельное значение разрешающей способности определяется размерами полимерных молекул фоторезиста. Разрешающая способность также зависит от минимальной толщины плёнки фоторезиста, способной выдержать воздействие агрессивной среды. Отношение толщины плёнки к минимальной ширине линий для лучших негативных фоторезистов составляет $1:2 \div 1:3$, а для позитивных – $1:1$. Для получения линий минимальной ширины толщину резиста тоже надо учитывать. Лучшая разрешающая способность позитивных фоторезистов позволяет использовать их при изготовлении сверхбольших интегральных микросхем. На разрешающую способность оказывают существенное влияние как процессы экспонирования и связанные с ними оптические явления в системе «фотошаблон - фоторезист - подложка», так и процессы проявления и сушки. К оптическим явлениям, оказывающим влияние на разрешающую способность фоторезистов, следует отнести дифракцию света на границе фотошаблон – фоторезист, отражение света от поверхности подложки и рассеяние света в слое фоторезиста.

Стабильность геометрических размеров элементов рельефа рисунка в слое фоторезиста в высокой степени зависит от условий проведения процессов проявления и сушки. Перепроявление приводит к увеличению размеров элементов (особенно для позитивных фоторезистов), а неоптимальные режимы сушки могут приводить к короблению слоя фоторезиста и его отслаиванию. Следует различать разрешающую способность фоторезиста и разрешающую способность процесса литографии с использованием этого резиста. На практике необходимо ориентироваться на разрешающую способность фотолитографического процесса.

Фоторезисты применяют для травления подложки через сформированную из них фоторезистную маску. Поскольку в состав большинства травителей входят кислоты, то одним из важнейших свойств резистной маски является ее **кислотостойкость**. Ее определяют как способность резистной маски защищать поверхность подложки от воздействия кислотного травителя. Величиной кислотостойкости является время, в течение которого фоторезист выдерживает действие травителя до начала появления таких дефектов, как частичное разрушение, отслаивание от подложки, локальное точечное растравливание фоторезистного слоя или подтравливание его на границе с подложкой.

В связи с использованием методов сухого газофазного травления материала подложки важной характеристикой фоторезиста является **плазмостойкость**, или стойкость к воздействию газовой плазмы. Поскольку имеется несколько альтернативных составов плазмообразующих газов для травления для того или иного материала микроэлектроники, необходимо конкретизировать, стойкость по отношению к какой плазме рассматривается. Если речь идет о травлении во фторсодержащих плазмах, то для характеристики плазмостойкости обычно используют относительную скорость травления материала фоторезиста по отношению к скорости травления диоксида кремния, SiO_2 . Если речь идет о травлении полимерных слоев, то в качестве меры плазмостойкости чаще всего используют отношение скорости травления материала к скорости травления полистирола в кислородсодержащих плазмах [49,50].

1.4. Краткая характеристика существующих фоторезистов

Исследуемые в диссертации фотополимерные материалы в перспективе могут быть применены для фотолитографии в области оптических, оптоэлектронных технологий, микроэлектроники и микрофотоники. Основными материалами для осуществления литографических процессов служат фоторезисты. Поэтому целесообразно рассмотреть структуру и свойства применяемых в фотолитографии резистов.

Фоторезисты делятся на два типа – негативные и позитивные. В случае позитивных резистов в результате облучения полимера, составляющего их основу, разрываются химические связи с образованием легкорастворимых фрагментов. В негативных фоторезистах, где основой являются мономерные молекулы, вследствие экспонирования образуются новые химические связи и образуется нерастворимый полимер.

Среди позитивных резистов можно выделить серию фоторезистов AZ (MicroChemicals GmbH, Germany). Химия позитивных резистов серии AZ основана на новолачной смоле и нафтохинондиазиде (НС/НХД), которые были открыты в 1944 году. В 1962 году компания Hoechst разработала первый фоторезист AZ [53].

Их можно использовать для экспонирования УФ светом с различными длинами волн, например, соответствующих I- (365 нм) и G- (436 нм) линиям ртутно-кварцевых ламп и даже светом с длиной волны 248 нм. Несмотря на то, что из соображений повышения эффективности производства при экспонировании излучением 248 нм чаще всего используют фоторезисты с химическим усилением, фоторезистная система НХД/НС продолжает использоваться. Кроме того, фоторезисты этого класса используются в технологии толстых пленок для получения магнитных головок, имеющих малые размеры, микропереключателей, планарных микромоторов, микроиндуктивных элементов, планарных СВЧ-устройств и т.п.

Фоторезисты на основе системы НХД/НС обычно содержат в своем составе *орто*-нафтохинондиазидное (2-диазо-1(2Н)-нафталенон-5-сульфонатное) производное и новолачный полимер, растворенные в подходящем растворителе

(диглиме, реже – диоксане) (Рис. 8). Полимерная основа фоторезиста – новолачная смола - придает ему такие важные свойства, как хорошее пленкообразование, отличную адгезию, удовлетворительную стойкость к действию кислородной плазмы.

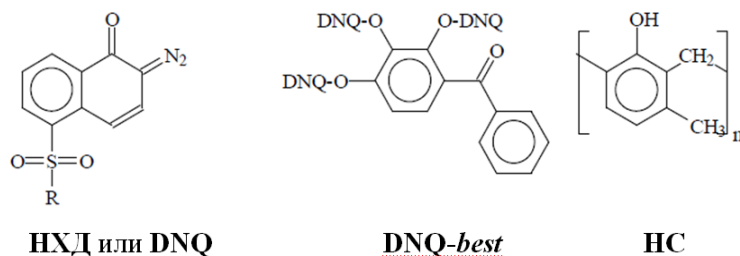


Рис. 8. НХД или DNQ – орто-нафтохинондиазидное (2-диазо-1(2H)-нафталенон-5- сульфонатное) производное (DNQ); DNQ-best – наиболее часто используемое НХД-производное для придания НС чувствительности к УФ свету; НС – наиболее часто используемая в производстве фоторезистов новолачная смола (НС)

Промышленные фоторезисты НС представляют собой сложные смеси *мета*- и *пара*-крезольных олигомеров с молекулярной массой 960-2400, в которых содержится 5-15 вес.% НХД [54]. Чистая НС хорошо растворяется в водных растворах щелочи. Добавление НХД к новолачной смоле приводит к существенному уменьшению скорости растворения полимера в водном растворе щелочи по сравнению с растворимостью чистой НС. Одной из причин этому является гидрофобный характер НХД-фрагмента. Другой причиной является то, что НХД-фрагменты способны образовывать водородные связи между атомами азота диазидного остатка и атомами водорода в гидроксильных группах молекул новолачных смол. Хотя энергии водородных связей невелики и составляют всего лишь 10-12 ккал/моль, они достаточны, чтобы ингибировать проникновение молекул воды в пленку фоторезиста. Водородные связи между НХД и новолачными макромолекулами образуют сшивки. Важность образования водородных связей для формирования фоторезистного рельефа подтверждается тем, что только использование светочувствительных веществ, в состав которых входит не менее двух НХД-групп, приводит к успешному образованию резистных

масок. Лишь использование полизамещенных соединений, типа **DNQ-best**, приводит к полному ингибированию растворения фоторезиста в необлученном состоянии [54].

Механизм получения рельефных изображений можно представить следующим образом. В необлученном фоторезисте образуются межмолекулярные водородные связи между молекулами новолака и **DNQ-best**, причем одна молекула **DNQ-best** может образовать водородные связи с двумя различными макромолекулами. Образование водородных связей уменьшает свободный объем системы НХД-НС до величины меньшей, чем необходима для эффективной диффузии молекул воды вглубь полимерной пленки, благодаря чему растворимость фоторезиста сильно уменьшается. Облучение УФ светом приводит к разложению НХД групп.

НХД фотохимически разлагается на карбен и молекулярный азот. Затем карбен перегруппировывается в кетен. Кетен является чрезвычайно реакционноспособной частицей и взаимодействует со следами воды с образованием инден-карбоновой кислоты. Инден-карбоновая кислота в отличие от НХД является гидрофильной. Разложение НХД приводит также к разрушению водородных связей между НХД и макромолекулами новолака. Кроме того, выделяется газообразный азот, который в толще фоторезиста образует микроканалы. Все это способствует проникновению молекул воды в экспонированные области фоторезиста. Именно такое изменение в скорости растворения фоторезиста ответственно за образование рельефа на позитивных фоторезистах, состоящих из НХД производных и новолачных смол. [49,50]

Механизмом получения резистного изображения в негативных фоторезистах является фотосшивание макромолекул. По сравнению с позитивными фоторезистами негативные фоторезисты обладают преимуществами, такими как:

1. Большая технологическая широта, т.е. возможность широкого выбора технологических параметров, при которых получают резистные маски хорошего качества
2. Нечувствительность к перепроявлению

3. Хорошая адгезия и стойкость к жидкостному травлению
4. Способность к "самокоррекции"- размеры неэкспонированных участков можно подкорректировать в требуемом направлении за счет подтравливания при последующем изотропном жидкостном травлении
5. Широкий выбор компонентов фоторезистных композиций и составов проявителей

Одним из наиболее распространенных негативных фоторезистов является SU-8 (MicroChem Corp., USA). SU-8 относится к классу эпоксидных смол, его применяют практически с любыми подложками. Так как структуры, полученные в слоях SU-8, являются достаточно стабильными после экспонирования, они широко используются для изготовления различных компонентов микросистем [15].

Фоторезистный материал SU-8 получают при растворении эпоксидной смолы EPON-SU-8 в органическом растворителе гамма-бутиролактоне. EPON SU-8 — это многофункциональная эпоксидная смола, имеющая, в среднем, 8 эпоксидные группы в одном звене, обладающая высокой разветвленностью полимерной структуры. Она состоит из глицидилового эфира бисфенол-А-новолака. Типичная структура молекулы EPON SU-8 приведена на Рис. 9.

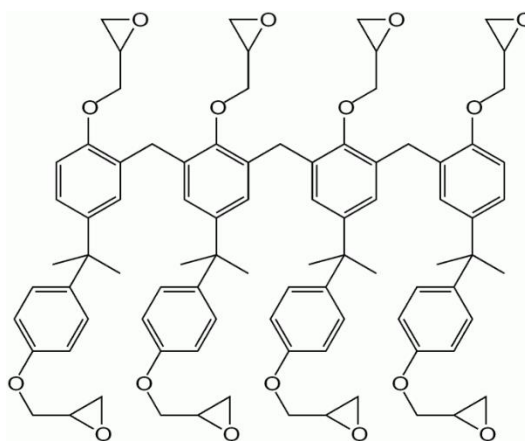


Рис. 9. Структурная формула фоторезиста SU-8

SU-8 состоит из эпоксидной смолы бисфенол-А-новолака, растворенной в органическом растворителе (в зависимости от состава — гамма-бутиролактоне или циклопентаноне), и до 10 масс.% смешанной соли триарилсульфония/гексафторантимоната в качестве генератора фотокислот.

Фотокислота образуется только в зонах облучения фоторезистивной пленки и является катализатором отверждения для последующей реакции полимеризации, протекающей после фазы облучения при нагревании – так называемого отжига после экспонирования. Во время отжига фотокислота разрывает связи внутри эпоксидных групп, запуская тем самым реакции образования полимерных цепей, механизм которых похож на катионную полимеризацию. Этот процесс приводит к формированию сшитой структуры, нерастворимой в органическом растворителе – ацетате метилпропиленгликоля (PGMEA). Материал в областях, которые не подвергались облучению, растворяется в ходе жидкостного проявления, формируя тем самым обратное отображение маски.

Тот факт, что один фотон может инициировать множественные акты полимеризации, делает SU-8 химически усиленным резистом, который полимеризуется путем образования фотокислот. Облученный резист взаимодействует с солью в растворе, создавая гексафторантимоновую кислоту, которая затем протонирует группы эпоксидов в мономерах смолы. Таким образом, мономер активируется, но полимеризация не будет протекать значительно до тех пор, пока температура не будет повышена. На этой стадии эпоксидные группы в поперечном сшивании смолы образуют отвержденную структуру [55].

Таким образом, SU-8 является резистом, механизм действия которого основан на катионной полимеризации восьми эпоксидных групп под действием УФ излучения. Однако формирование сшитого полимера можно осуществить и путем свободно-радикальной полимеризации [55,56].

В рамках описанной в предыдущих разделах проблематики большинство научных работ связано с использованием негативного резиста SU-8 для формирования устойчивых микроструктур [20,52,57-59], которые служат функциональными элементами электронных, оптико-электронных и микросистемных устройств. В частности, ряд работ посвящен оптимизации режимов формирования и обработки структур, полученных при помощи фоторезиста, например, в условиях жидкостного химического [60,61] и реактивного ионного травления [62-70].

Согласно литературным данным по исследованию стойкости к реактивному ионному травлению коммерческих фоторезистов серии AZ и SU-8, на кремниевых подложках были достигнуты следующие скорости реактивно-ионного плазменного травления:

- SU-8 – 900 нм/мин в плазме O₂/CF₄ [15]; 200 нм/мин в плазме SF₆ [69];
- AZ1512E – 186 нм/мин в BCl₃/Cl₂ (Индуктивно-связанная плазма) [68];
- AZ-PF514 – 26 нм/мин при P=30W [71];
- AZ5214 – 75 нм/мин при P=55W [72].

При использовании микронных слоев фоторезиста такие скорости не всегда приемлемы и в зависимости от типа подложки и, следовательно, адгезии к ней, будут различны. Поэтому актуальным является поиск новых термо-, хемо- и плазмостойких резистов.

1.5. Свободно-радикальная фотополимеризация

Полимеризация — это аддитивный процесс, отвечающий в простейшем виде уравнению $nM \rightarrow M_n$. К этому типу реакций относится полимеризация, протекающая в результате раскрытия ненасыщенных связей или циклов в различных мономерях. Реакция фотополимеризации, протекающая по механизму свободной радикальной полимеризации, инициируется свободными радикалами. Первичные радикалы, инициирующие цепную полимеризацию, могут возникать в результате различных процессов, из которых наиболее важными являются: термический распад специально добавляемых веществ – инициаторов, окислительно-восстановительные реакции, действие на мономер радиации, как световой, так и ионизирующей, растворитель или иное специально добавленное вещество (например, краситель). Можно выделить три элементарные стадии – инициирование (образование первичного радикала и присоединение к нему первой молекулы мономера), рост полимерных цепей (множество однотипных актов присоединения молекул мономера к растущему макрорадикалу), гибель радикалов (превращение их в неактивные макромолекулы).

Инициирование. Чувствительность фотополимера к оптическому излучению обеспечивается путем введения в фотополимерную композицию соответствующего красителя - сенсбилизатора. Например, введение в композицию тиазинового красителя – Метиленового голубого позволяет производить запись голографических дифракционных решеток на длине волны 633 нм (He-Ne лазер).

При облучении молекулы красителя (*Dye*) светом соответствующей длины волны происходит поглощение кванта излучения, и молекула красителя переходит в возбужденное синглетное состояние



Эта синглетно-возбужденная молекула красителя может вернуться в основное состояние безызлучательным способом, путем внутренней конверсии. При тепловой релаксации энергия, полученная в результате поглощения кванта света, при столкновениях с другими молекулами превращается в кинетическую энергию:



Кроме того, она может вернуться в основное состояние, испустив фотон (флуоресценция):



Молекула красителя может также передать энергию другой молекуле (*Q*), которая теряет эту энергию безызлучательным способом. Этот процесс известен как тушение флуоресценции, а молекулу, отбирающую энергию, называют тушителем:



Возбужденное синглетное состояние молекулы красителя может путем интеркомбинационной конверсии перейти в более стабильное и долго живущее триплетное состояние:



Молекула красителя в триплетном состоянии может вернуться в основное состояние: из-за соударений с другими молекулами красителя при высоких концентрациях красителя путем триплетно-триплетной аннигиляции, интеркомбинационной конверсией, испустив фотон (фосфоресценция), а также путем тушения синглетным кислородом.

В фотополимерных композициях подбирается краситель-сенсibilизатор с такой химической структурой, чтобы вероятность процесса образования триплетных состояний красителя была максимальна, а вероятности всех остальных конкурирующих процессов, наоборот, минимальны. Это делается по причине того, что возбужденные триплетные состояния являются наиболее долгоживущими возбужденными состояниями молекул красителя. Большее время жизни возбужденного состояния способствует большей вероятности протекания реакции между возбужденным красителем и инициатором, что в свою очередь приводит к образованию большего количества первичных радикалов. Первичные радикалы, образующиеся в реакциях возбужденного красителя с инициатором, инициируют полимеризацию. Таким образом, для более эффективного инициирования реакции полимеризации необходимо обеспечить более эффективное образование триплетно-возбужденных молекул красителя.

Как правило, для инициирования полимеризации используют различные инициирующие системы. Был разработан ряд фотоинициирующих систем, как двухкомпонентных: сенсibilизатор – донор электронов, так и трехкомпонентных: сенсibilизатор – донор электронов – акцептор электронов.

Очевидно ограниченное влияние природы первичного радикала на кинетику процесса в целом. Он влияет только на стадии инициирования, а затем присутствует в виде концевой группы макромолекулы и не участвует ни в росте

цепи, ни в её гибели. Можно также сделать качественное заключение о том, что скорость роста полимерных цепей должна в высокой степени зависеть от химической природы мономера и активности радикалов, из него образующихся.

Рост цепи

Стадия роста цепи заключается в последовательном присоединении молекул мономера к растущему макрорадикалу:



Иногда при описании кинетики полимеризации учитывают реакции "передачи цепи". Растущий полимерный радикал может взаимодействовать с молекулой растворителя (примеси, мономера, полимера) так, что рост полимерной цепи прекращается, но зато образуется новый свободный радикал, способный продолжить полимеризацию:



где P_n – макромолекула полимера, образующаяся из макрорадикала при потере им радикального центра.

Затухание. Прекращение роста цепи может быть вызвано многими причинами. Возможны реакции взаимодействия макрорадикалов, типичные для цепных процессов: рекомбинация радикалов – взаимодействие между собой двух радикалов (в т. ч. первичных радикалов) с образованием суммарной макромолекулы – полимера; диспропорционирование – в результате взаимодействия двух радикалов образуются две неактивные макромолекулы; гибель радикалов на примесях.

В результате подобных реакций рост полимерных цепей прекращается, макрорадикалы гибнут, превращаясь в "мертвые" макромолекулы. С увеличением степени полимеризации происходит увеличение количества "мертвых" макромолекул и уменьшение количества свободных радикалов (если не

происходит компенсации потерь свободных радикалов за счет генерации новых) [73].

1.6. Димеризация

Реакция димеризации представляет собой одностадийный процесс, протекающий без интермедиатов, но в ходе взаимодействия реагентов происходит перераспределение электронов в многоцентровом переходном состоянии. Авторы созданной теории — Вудворд и Гоффман — ввели для их описания термин “перациклические реакции”, т. е. реакции, «в которых все изменения первого порядка, касающиеся химических связей, происходят согласованно по замкнутой кривой». Согласно определению IUPAC, это реакции, в которых согласованная реорганизация связей происходит через циклическую последовательность непрерывно связанных атомов. Следовательно, их можно рассматривать как реакции, протекающие через полностью сопряженное циклическое переходное состояние. Этот термин охватывает не только циклоприсоединение, но и хелетропные реакции (одновременное образование или одновременный разрыв двух связей у одного и того же реакционного центра), электроциклические реакции, сигматропные перегруппировки.

Теория согласованного циклоприсоединения, а также обратного процесса — цикloreверсии — подразумевает, что такие процессы происходят в одну стадию с более или менее одновременным образованием (или разрывом) нескольких связей, в которых участвуют несколько (а не два, как привычно) реакционных центров, т. е. это — многоцентровые процессы. Так, к примеру, в образовании циклобутана из двух молекул этилена «задействованы» сразу четыре реакционных центра. При этом сразу согласованно разрываются две π -связи между атомами 1-м и 2-м и — между 3-м и 4-м атомами, а также возникают две новые σ -связи: между 1-м и 3-м и 2-м и 4-м атомами. Процесс термодинамически выгоден, так как из двух π -связей образуются две σ -связи, более прочные.

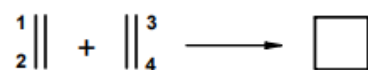


Рис. 10. Реакция циклоприсоединения

В таком многоцентровом процессе партнеры по взаимодействию должны быть очень строго ориентированы в пространстве для создания возможности максимального перекрывания взаимодействующих орбиталей, участвующих в формировании новых связей. Следовательно, свойства симметрии молекулярных орбиталей исходных реагентов должны играть в этих реакциях первостепенную роль. Значительны также стерические факторы — ведь несколько реакционных центров для успешного перекрывания взаимодействующих орбиталей должны находиться на определенном и достаточно близком расстоянии. Для согласованных процессов характерны высокие отрицательные значения энтропии и небольшие положительные значения энтальпии.

Исследования показали, что при фотолизе *бис*-стирилбензохинолиновых диад, в которых два стирил-бензохинолиновых (SBQ) фрагмента объединены с помощью *о*-ксилиленовой группы, связанной со стирильными группами этих фрагментов посредством окси- и карбокси- функциональных групп, протекают две конкурентные реакции – фотоизомеризация SBQ фрагментов и стереоселективное [2+2] фотоциклоприсоединение (ФЦП) с образованием тетразамещенного циклобутана. Электроноакцепторный заместитель в стирильном фрагменте способствует реакции ФЦП, а электронодонорный – препятствует. ФЦП протекает с участием внутримолекулярного эксимера, в котором фотохимический процесс – димеризация в циклобутан – преобладает над фотофизическим – флуоресценцией, поскольку полоса излучения эксимера в явном виде не наблюдается в спектрах флуоресценции диад.

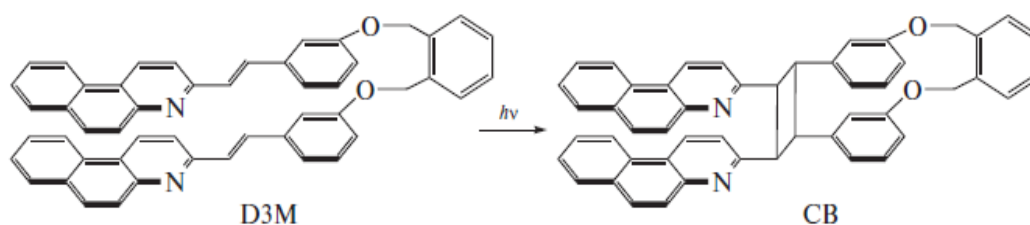


Рис. 11. Реакция [2+2] фотоциклоприсоединения в диаде D3M с образованием замещенного циклобутана СВ

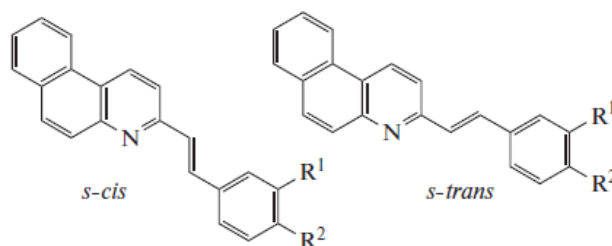


Рис. 12. Структуры диад D4M и D4MC (EE изомеры *s*-транс конформеров) и модельных соединений E-3MSBQ, E-4MSBQ и E-4MCSBQ, показаны *s*-цис и *s*-транс конформеры

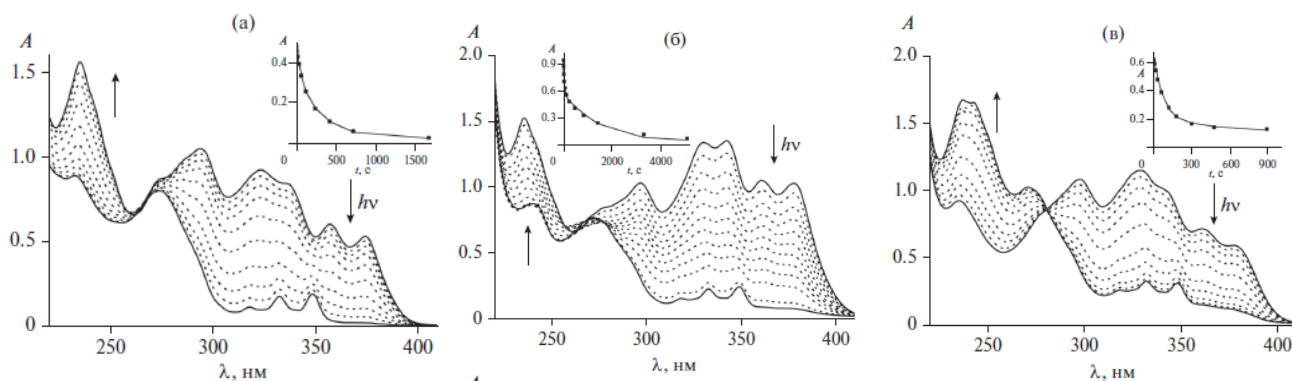


Рис. 13. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора диады в этаноле светом с длиной волны 370 нм, интенсивность 8×10^{-10} Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 370 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (см. текст): (а) – диада *EE*-D3M, время фотолиза 0–1680 с, (б) – *EED*4M, время фотолиза 0–5160 с, (в) – *EE*-D4MC, время фотолиза 0–900 с. [74-76]

Известно, что реакция ФЦП фотохимически обратима. В то же время, как видно на Рис. 13, при облучении светом с длиной волны 370 нм для всех диад наблюдается практически полное превращение в замещенные циклобутаны.

Необратимость реакции в данном случае объясняется тем, что конечные продукты ФЦП – замещенные циклобутаны – не поглощают свет 370 нм.

1.7. Физико-химические свойства производных халконов

Как было показано ранее, полимерные материалы в последнее время привлекают огромный интерес как оптические, оптико-электронные и фотореакционноспособные материалы. Фотохимические реакции в органических материалах могут вызвать большие изменения в физических свойствах, таких как растворимость, оптическая прозрачность, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления.

Халконы (бензальацетофеноны) относятся к классу α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Различные производные данного класса соединений широко исследовались в контексте самых различных областей применений: фотохимических сенсоров [77,78], материалов с биологической активностью [79-81], в качестве материалов для нелинейной оптики [82,97], красителей [83], полимерных материалов для создания различных структур [84,85], жидкокристаллических полимеров [86-88] и т.п. Халконы рассматривались также в качестве основы для создания фоторезистных материалов [89-91].

С точки зрения рассмотрения данных соединений и их производных в качестве фоторезиста, халконы имеют ряд особенностей. Двойная связь в молекулах халконов фотохимически активна - реакция фотоциклизации с ее участием приводит к пространственной сшивке молекул. Реакция фотоциклизации, как правило, сопровождается фотообесцвечиванием в ближней ультрафиолетовой области (300-380 нм).

В ряде работ [90,92,93] были изучены реакции фотоциклоприсоединения халконов, и эксперименты показали, что халконы димеризуются с образованием производных циклобутана (Рис. 14).

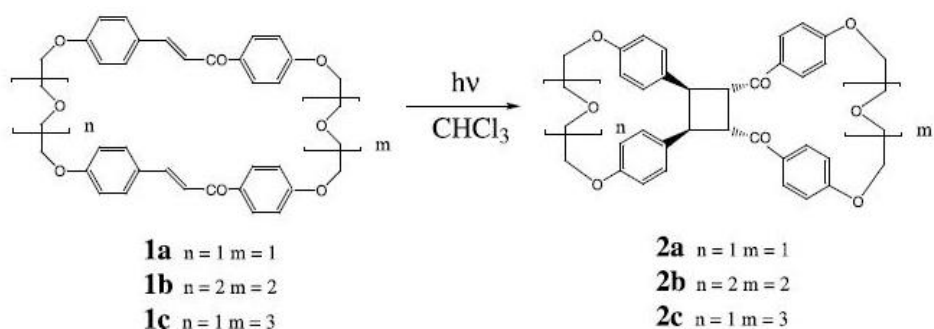


Рис. 14. Схема димеризации халконовых звеньев

Таким образом, благодаря фотоциклоприсоединению фрагментов халкона расстояние между полимерными цепями снижается. Это означает, что при облучении УФ светом фотодимеризация между фрагментами халкона позволит сократить расстояние между полимерными цепями. Циклоприсоединение транс-халконов может давать 4 возможных стереоизомера: *анти*-, голова к голове, и голова к хвосту; *син*-, голова к голове и голова к хвосту (Рис. 15) [94].

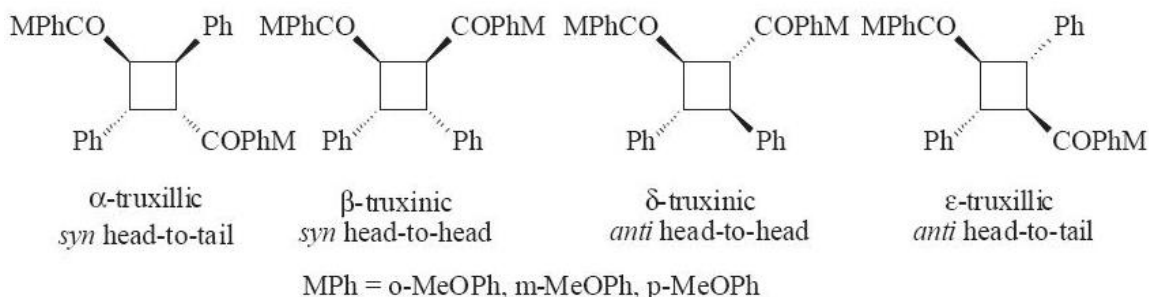


Рис. 15. Схемы образования изомеров при димеризации халконовых звеньев

Было показано, что халконы в хлороформе под воздействием солнечного света преобразуются в соответствующие циклобутаны 2b и 2c (Рис. 14). Из-за больших размеров в циклобутане 2b наблюдается ограниченное вращение фенильного кольца, непосредственно связанного с циклобутановым кольцом. Такие ограничения поворотов связаны с тем, что *орто*- и *мета*- протоны 2a и 2b химически не эквивалентны.

В [95,96] показано, что под воздействием УФ-излучения как в кристаллах, так и в органических растворителях возможна *транс-цис*-изомеризация пропенонового фрагмента халкона, так как энергетический барьер их конформационных превращений ниже энергии активации большинства химических реакций. При этом в реакции циклоприсоединения ключевую роль

играет стерический фактор, когда несколько реакционных центров должны находиться на определенном и достаточно близком расстоянии для успешного перекрывания взаимодействующих орбиталей [74].

В работе [97] было показано влияние положения донорного и акцепторного заместителей по отношению к карбонильной группе халкона на кинетику фотосшивки под действием УФ-излучения и на проявление нелинейно-оптических свойств в виде генерации второй гармоники (структурные формулы приведены на Рис. 16)

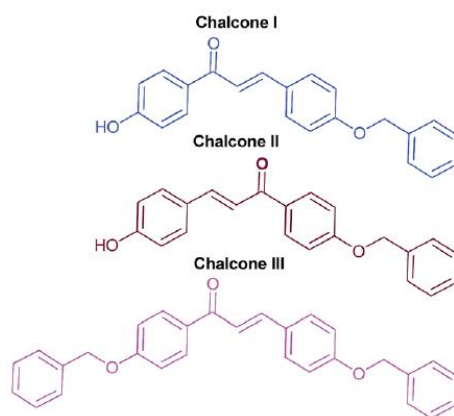


Рис. 16. Структурные формулы халконов I, II, III

Известно, что изменение положения донорного звена относительно акцепторного может приводить к локализации заряда на функциональных группах или его делокализации в молекуле за счет внутримолекулярного переноса заряда. В частности, это влияет на скорость фотообесцвечивания. Так, в соединении (1), где ОН-группа находится в *para*-положении фенильного кольца при карбонильной группе, происходит делокализация электрона, что приводит к относительно большому времени фотообесцвечивания (Рис. 17), чем в соединении (2), где гидроксильный заместитель находится в *para*-положении в фенильном кольце при двойной углерод-углеродной связи (Рис. 18). В соединении (3), в котором нет гидроксильной группы, имеет место процесс внутримолекулярного переноса заряда, поэтому время фотообесцвечивания минимально (Рис. 19).

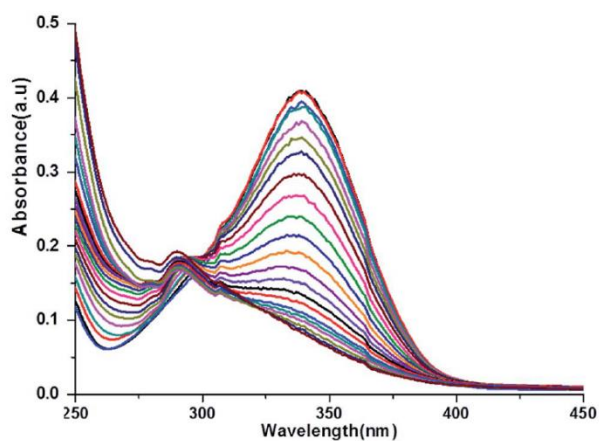


Рис. 17. UV-VIS спектры поглощения халкона I при экспонировании излучением 365 нм в течение 0-1100 с.

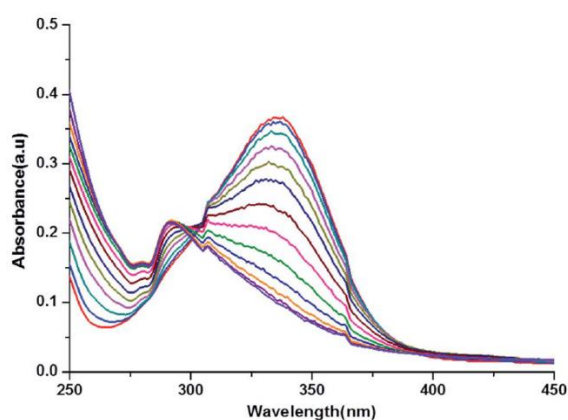


Рис. 18. UV-VIS спектры поглощения халкона II при экспонировании излучением 365 нм в течение 0-290 с.

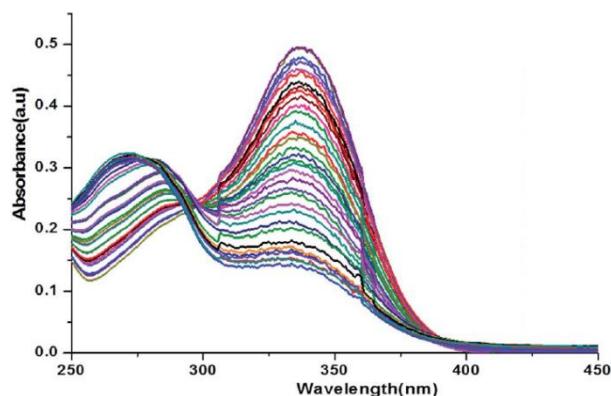


Рис. 19. UV-VIS спектры поглощения халкона III при экспонировании излучением 365 нм в течение 0-33 с.

По приведенным данным видно, что наименьшее время насыщения у халкона III, в то время как у халкона I время насыщения максимально. Стоит отметить, что модели распределения электронных плотностей (Рис. 20) для халкона I и II

значительно не отличаются, равно как и ширина запрещенных зон, составляющих 3.96 эВ и 3.98 эВ соответственно.

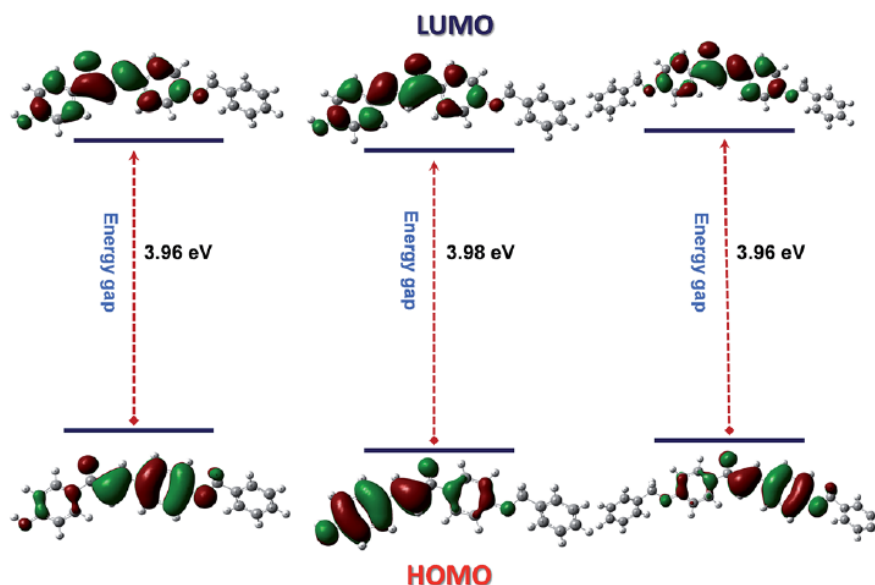


Рис. 20. LUMO и HOMO энергетические диаграммы халконов I, II, III

В статье [90] авторами были синтезированы акриламидные производные халконов в качестве фоторезистного материала и проведена химическая свободно-радикальная полимеризация акриламидных групп в присутствии радикального инициатора бензоил-пероксида. Полимеризация контролируемо была ограничена выходом менее 50%, чтобы избежать сшивки по винил-карбонильной связи халкона. Таким образом получали гомополимер, растворимый в полярных апротонных растворителях, таких как диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО), тетрагидрофуран (ТГФ) и хлорированные растворители –хлороформ (CHCl_3) и дихлорметан (CH_2Cl_2). Данный гомополимер был использован в качестве фоторезиста, формирующего нерастворимую сетчатую полимерную структуру под действием УФ облучения.

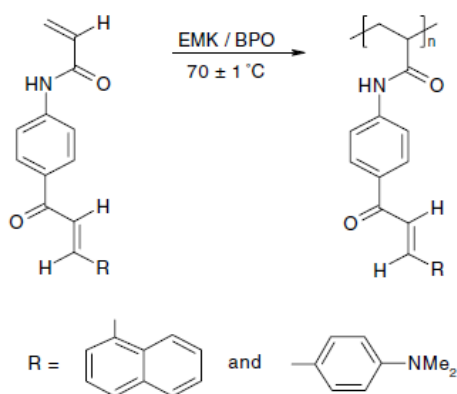


Рис. 21. Синтез гомополимеров акриламидных полихалконов

После этого в пленках синтезированных гомополимеров возможно проведение фотохимической реакции раскрытия двойной винилкарбонильной углеродной связи халкона с образованием сшивок, а также проведение свободно-радикальной полимеризации не прореагировавших на этапе химической полимеризации акриламидных звеньев (Рис. 22).

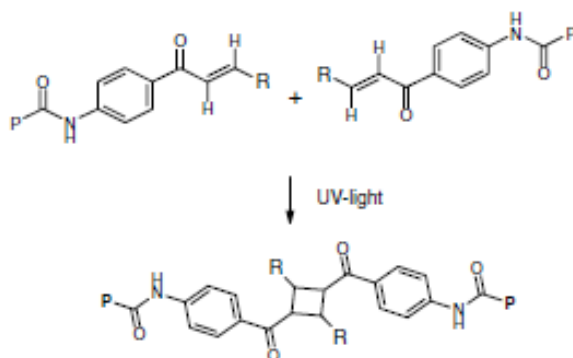


Рис. 22. Фотохимическая сшивка гомополимера акриламидных полихалконов

Реакции фотосшивания проводили также в присутствии различных триплетных сенсбилизаторов, таких как бензоин, бензофенон и т.д. Эксперименты показали, что триплетные сенсбилизаторы влияют на скорость исчезновения двойных связей халкона. Такое поведение полимеров указывает на то, что фотосшивание происходит, возможно, не через триплетное (Т) состояние, а, напротив, через синглетное состояние, приводящие к одностадийному согласованному [2+2] циклоприсоединению. Таким образом, полимеры с боковым халконовым фрагментом имеют более высокую скорость фотосшивки даже в

отсутствие сенсibilизаторов, что приводит к нерастворимости полимера при облучении [89,90].

1.8. Основные параметры голограмм

Одним из способов формирования микроструктурированных оптических элементов является голографическая интерференционная литография - способ записи интерференционной картины когерентных лазерных пучков в слое фоторезиста. Такой способ записи позволяет относительно простыми методами получать микроструктуры субмикронного разрешения, что является подходящим инструментом для первичной оценки разрешающей способности фоторезистов, а также оценки фоточувствительности и их фоторезистных свойств. Поэтому рассмотрим основные свойства и параметры голограмм.

По характеру фотоотклика регистрирующей среды голограммы делятся на два типа: амплитудная и фазовая. Регистрирующая среда представляет собой светочувствительный материал, в котором регистрируемая интерференционная картина инициирует возникновение соответствующей пространственной модуляции по крайней мере одного из параметров среды: коэффициента поглощения - α ; показателя преломления - n ; или толщины материала - T . В амплитудной голограмме голографическая интерференционная картина регистрируется в форме пространственных вариаций поглощения. Таким типом фотоотклика обладают галоидосеребряные фотографические слои, фотохромные стекла и фотохромные органические пленки. В данном случае интересно рассмотреть более подробно случай рельефно-фазовых голограмм.

Фазовая голограмма представляет собой структуру в форме пространственного изменения либо показателя преломления n , либо толщины T , полученную под воздействием интерференционного светового поля. Теоретических предел дифракционной эффективности тонкой фазовой голограммы составляет $DЭ=33\%$, объемной - $DЭ=100\%$. К числу материалов, пригодных для регистрации двумерных фазовых голограмм, относятся

фотополупроводниковые термопластические пленки, пленки фоторезистов, фотополимеры.

1.8.1. Дифракционная эффективность голограммы

ДЭ определяется обычно как отношение потока излучения в дифрагированной волне данного порядка дифракции ($P_{\text{дифр}})_n$ к падающему на голограмму потоку излучения ($P_{\text{пад}}$). Для характеристики голограмм, имеющих потери (на поглощение, рассеяние, отражение и т.д.), используют также приведенные, или нормированные, значения ДЭ, определяемые как отношение ($P_{\text{дифр}})_n$ к сумме потоков излучения всех порядков дифракции, включая нулевой. Для объемной голограммы, формирующей один дифракционный порядок, формула имеет следующий вид:

$$\text{ДЭ} = \frac{P_{\text{дифр}}}{P_{\text{прошед}} + P_{\text{дифр}}} \quad (11)$$

где $P_{\text{прошед}}$ – мощность прошедшего излучения. ДЭ зависит от типа голограммы, свойств регистрирующей среды и методов постэкспозиционной обработки, условий регистрации и освещения голограммы и является важнейшей характеристикой при количественной оценке ее свойств. Определение ДЭ исследуемых голограмм в данной работе производится на основании измерения потока излучения в различных порядках дифракции. [98]

1.8.2. Селективность голограммы

Селективность голограммы – свойство, связанное с уменьшением интенсивности дифрагированной волны при отклонении условий освещения голограммы от оптимальных. Условие Брэгга определяет максимальную интенсивность дифрагированной волны и имеет вид:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (12)$$

где d - постоянная решетки, θ - угол между направлением распространения волны и плоскостью решетки, λ - длина волны излучения.

Различают спектральную селективность голограммы, связанную с изменением длины волны восстанавливающего излучения, и угловую селективность, обусловленную изменением пространственного спектра восстанавливающей волны. Количественно селективность голограммы можно оценить только для элементарной голограммы, дифракция на которой подчиняется условию Вульфа-Брэгга.

Спектральная селективность голограммы количественно определяется как интервал длин волн (частот), в котором интенсивность дифрагированной волны превосходит половину ее максимального значения (при этом голограмма должна освещаться плоской полихроматической волной). Аналогично **угловая селективность голограммы** ($\Delta\theta$) количественно определяется интервалом углов падения плоской монохроматической восстанавливающей волны на голограмму, в пределах которого интенсивность дифрагированной волны превышает половину ее максимального значения. (Рис. 23)

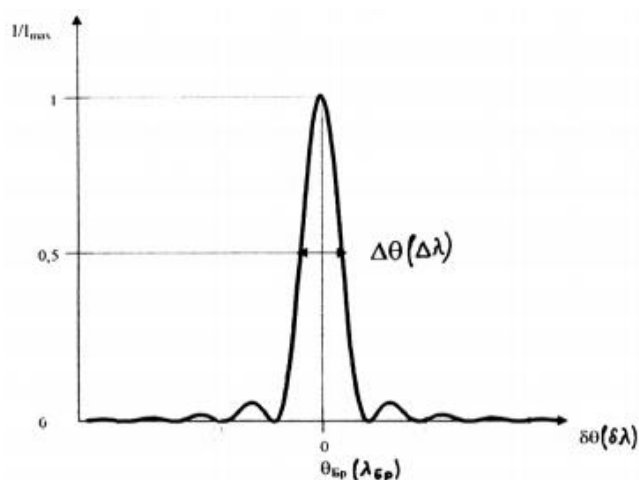


Рис. 23. Зависимость нормированной интенсивности от угла поворота голограммы относительно падающего излучения ($\delta\theta$)

Селективность голограммы зависит от ее параметров, важнейшими из которых являются пространственная частота голограммы (ν) и ее толщина (T). В общем случае с увеличением T селективность голограммы увеличивается ($\Delta\theta$ и $\Delta\lambda$ уменьшаются). Тонкие голограммы неселективны. Объемные голограммы называются высокоселективными.

Используя известные формулы [98], можно получить зависимость дифракционной эффективности от отклонения от угла Брэгга:

$$\eta = \frac{\sin^2\left\{(\xi^2 + \nu^2)^{\frac{1}{2}}\right\}}{\left(1 + \frac{\xi^2}{\nu^2}\right)} \quad (13)$$

$$\xi = \delta \frac{2\pi n}{\lambda} d \sin(\theta) \quad (14)$$

$$\nu = \frac{\pi n_1 d}{\lambda \sin(\theta)} \quad (15)$$

где λ – длина волны восстанавливающего излучения, n – средний показатель преломления, d – толщина регистрирующего слоя, θ – угол Брэгга в регистрирующей среде, n_1 – модуляция показателя преломления, δ – угловое отклонение от угла Брэгга. Таким образом, при известных значениях показателя преломления, его модуляции, толщины светочувствительного слоя и значения дифракционной эффективности можно восстановить контур угловой селективности голограммы.

1.8.3. Степень объемности голограммы

Степень объемности голограммы качественно можно оценить по наличию (+1)-го и более высоких порядков дифракции, а также по величине селективности. Количественно степень объемности голограммы рассчитывается по известной формуле (16), называемой параметром Клейна [98]:

$$Q = \frac{2 \pi \lambda T}{d^2 n} \quad (16)$$

где λ – длина волны записывающего излучения лазера, T – толщина слоя, d – пространственный период решетки, n – средний показатель преломления светочувствительной среды. Голограмма считается объемной (толстой) при $Q > 10$, а плоской (тонкой) – при $Q \ll 1$.

1.9. Особенности электрохимического анодирования

Электрохимическое оксидирование алюминия является недорогим методом формирования упорядоченных диэлектрических наноструктур, находящим широкое применение в науке и технике. Наиболее часто технология анодирования используется при защите от коррозии и декорировании алюминия и его сплавов, а также при формировании диэлектрических слоев на обкладках алюминиевых электролитических конденсаторов. Тонкие пленки с пористой структурой и размером пор в несколько нанометров появились в арсенале технологических средств современной микро- и нанoeлектроники сравнительно недавно. Их уникальная структура, с возможностью контроля параметров путем изменения условий электрохимической обработки, расширила область применения пористых пленок АОА, прежде всего в мембранных технологиях и нанотехнологиях. Тем не менее электрохимическая технология создания алюминиевых подложек продолжает совершенствоваться. Посредством заполнения пор оксида алюминия электроизоляционными материалами напряжение пробоя полученного диэлектрического слоя может достигать 5–10 кВ при толщине оксида 200 мкм. Анодированные алюминиевые основания могут быть использованы для изготовления гибридных микросхем и многокристальных модулей по любой из известных тонкопленочных и толстопленочных технологий. Применение таких подложек весьма перспективно в устройствах СВЧ. Такие основания используются в технологии создания многоуровневых систем межсоединений и позволяют создавать подложки со встроенными в их объем пассивными тонкопленочными элементами, резисторами и конденсаторами. Широкая область применения пористых пленок оксида алюминия стимулирует дальнейшие исследования процессов электрохимического анодирования.

Анодирование представляет собой процесс создания оксидной плёнки на поверхности некоторых металлов и сплавов путём их анодной поляризации в проводящей среде. Существуют различные виды анодирования, в том числе электрохимическое анодирование — процесс получения оксидного покрытия на поверхности различных металлов и сплавов в среде электролита, водного или

неводного. Исследования оксидных пленок, образованных при анодной поляризации алюминия, проведенные ранее [99-101], показали их регулярную сотовую наноструктуру и установили основные закономерности их роста (Рис. 24).

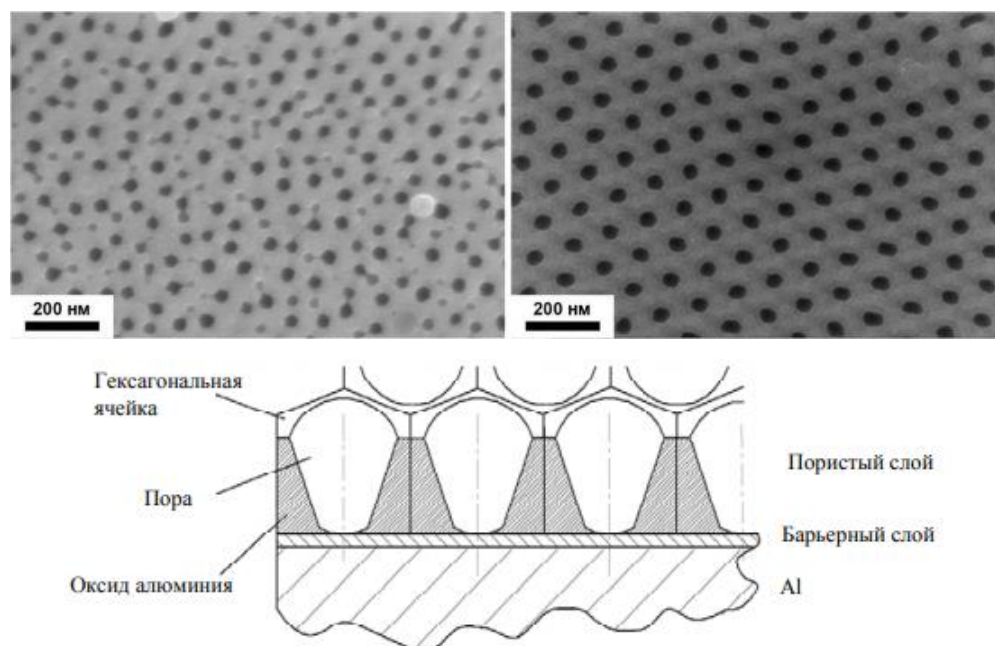


Рис. 24. Пористая структура анодированного алюминия и структура пор в разрезе

В процессе анодирования образуется два вида оксидных пленок. Первая пленка, находящаяся непосредственно на алюминии, носит название барьерной. Она возникает практически моментально на чистом алюминии при комнатной температуре и имеет аморфную структуру. Такая пленка растет в нейтральных растворах, в которых оксид алюминия трудно растворим (борная кислота, борат аммония и тетраборат аммония в этиленгликоле). Вторая пленка, образующаяся поверх барьерной, называется пористой и представляет оксидный слой гексагональных ячеек (Рис. 24). В данной системе барьерный слой является диэлектрическим; соответственно, при определенных условиях формирования оксида алюминия на алюминиевой подложке можно рассматривать полученную систему как “диэлектрик-металл”.

В электролитической ячейке алюминий служит анодом, а катодом может служить пластина из свинца, нержавеющей стали, никеля или алюминия. При замыкании цепи на электроде, подключенном к отрицательному полюсу источника

(катоде), происходит реакция электрохимического восстановления, т.е. присоединение электронов к атомам и молекулам материала катода:



Взаимодействие электронов с ионами водорода приводит к образованию нейтральных молекул водорода. На аноде происходит реакция окисления за счет отдачи электронов в электролит:



Суммарную реакцию при этом можно записать как



Одной из перспективных технологий является технология создания упорядоченных массивов нанокристаллов различных материалов в нанопористых матрицах, поскольку подобные структуры наиболее эффективно могут быть использованы для целей микро- и нанoeлектроники. Подходящей матрицей для их формирования является пористый анодный оксид алюминия. Получению диэлектрических пленок окислов металлов и полупроводников заданной морфологии методом электрохимического анодного окисления в растворах электролитов уделено внимание в большом количестве публикаций последних лет [102-109]. Это обусловлено как высоким выходом реакций, так и возможностью воздействовать на свойства формируемых веществ, а также оперативно их контролировать.

1.10. Особенности электрохимического осаждения металлов

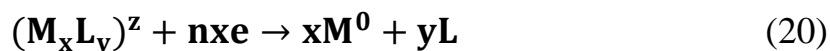
Электроосаждение меди является экономичным способом обработки/восстановления различных металлических поверхностей. Процесс получения гальванических покрытий на изделиях был разработан в 1838 г. русским ученым академиком Б.Е. Якоби. Металлические частицы имеют потенциал применений в качестве химических биодатчиков, катализаторов, компонентов

фотоники и оптоэлектроники из-за уникальных электронных, магнитных, оптических и каталитических свойств. В этой связи изготовление металлических наноструктур с управляемыми формами имеет важное значение для использования наноматериалов.

На данный момент гальваническое осаждение металлов на различные подложки широко применяется в микроэлектронике [7,110-112]. Электрохимически осажденные металлы обладают высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью и износостойкостью, в то время как сама технология гальванического осаждения не требует дорогостоящего оборудования и позволяет проводить осаждение покрытий на детали сложной формы. Более того, гальваническое осаждение позволяет получать пленки больших толщин (десятки-сотни мкм), которых трудно достичь при вакуумном напылении (десятки-сотни нм). Для применения метода гальванического осаждения металлов на диэлектрические основы предварительно проводят металлизацию тонких металлических слоев посредством вакуумного напыления [7]. В настоящее время бурно развивается направление по созданию металлических нанопроволок, полученных гальваническим путем в порах наноструктурированного оксида алюминия [111].

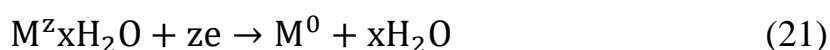
Гальванические покрытия получают из электролитов, в качестве которых применяются водные растворы солей тех металлов, которыми необходимо покрыть поверхности деталей. При растворении в воде молекулы этих солей диссоциируют на противоположно заряженные частицы: положительные ионы (катионы) металла Me^+ или водорода H^+ , и отрицательные ионы (анионы) кислотных остатков SO_4^{2-} , гидроксильные группы OH^- или дианион кислорода O^{2-} . Электродные процессы такого типа нередко объединяют одним понятием – электроосаждение. Поскольку образующийся осадок обычно является кристаллическим твердым телом, то принято говорить об электрохимической кристаллизации, или электрокристаллизации. Растворы, проводящие ток, называются электролитами, где положительные ионы перемещаются к катоду, а отрицательные ионы – к аноду.

В общем виде электродный процесс электроосаждения металла можно записать в следующем виде:



где L – любая молекула, ион, или радикал (например, H_2O или CN), связанная с ионами металла M сколько-нибудь прочной связью в единое образование, участвующее в переносе заряда, т.е. электроактивную частицу.

Здесь n – это суммарное число электронов, переносимых в процессе, в расчете на 1 атом металла, а z – заряд электроактивной частицы (точнее, отношение ее заряда к заряду электрона). Величина z может быть как положительной, так и отрицательной (последнее – в случае электровосстановления анионов), а также равной нулю. В частном случае разряда простых (гидратированных) катионов металлов $n = z$. Тогда реакция приобретает вид:



Таким образом, для образования одного атома металла необходимо прохождение через границу электрод-раствор n электронов, т.е. заряда ne , где e – заряд одного электрона. Общая масса электроосажденного металла, согласно закону Фарадея, равняется:

$$m = \frac{QA}{nF} \quad (22)$$

где $Q = I(t)dt$ – суммарный заряд (Кл), A – атомная масса металла, $I(t)$ – сила тока, протекающего в процессе электроосаждения металла.

При этом толщина гальванических покрытий на поверхности деталей обычно получается неравномерной. Причиной этого являются неудовлетворительная рассеивающая способность электролита, т.е. свойство электролита обеспечивать получение равномерных по толщине и плотности покрытий на детали. Рассеивающая способность электролита зависит от степени равномерности распределения электрических силовых линий, идущих от анода к катоду.

1.11. Выводы главы 1

Фотолитография является сложным комплексным технологическим процессом формирования рисунка на поверхности подложки, включающим в себя механические, оптические, физические, физико-химические и химические процессы. Фотолитография развивается в двух направлениях: постоянное совершенствование высокоточного оборудования и технологических процессов с целью стабильного воспроизводства формы и размеров рисунка и разработка новых фоторезистных материалов, позволяющих расширить предельные возможности процесса создания микроструктур на подложке. Фотолитография является ключевым методом создания элементов фотоники и интегральной оптики, микроэлектронных компонентов, СБИС-систем, сенсоров, элементов МЭМС, экранов, биочипов, элементов солнечных батарей, систем передачи и защиты данных, устройствах СВЧ диапазона в системах навигации, радиолокации, связи, компонентах IoT. Огромный интерес представляют системы «металл-диэлектрик», полученные путем профилирования поверхности алюминия относительно простыми процессами локального анодного окисления и металлизации. Использование алюминия перспективно с точки зрения эффективной отдачи паразитной тепловой мощности оптическими, микросистемными, электронными компонентами, сформированными на ее основании, что в свою очередь повысит срок службы приборов.

Электрохимическое анодирование представляет собой процесс образования оксидной пленки на поверхности анода посредством реакции окисления. Анодирование является недорогим методом формирования упорядоченных диэлектрических наноструктур. Оксид алюминия состоит из барьерной беспористой пленки и пленки оксида с регулярной пористой структурой.

Электроосаждение является экономичным процессом получения токопроводящих покрытий на поверхности металла за счет электроиндуцированной кристаллизации ионов металла на поверхности катода. Электрохимическое осаждение позволяет получать пленки больших толщин

(десятки-сотни мкм), которых трудно достичь при вакуумном напылении (десятки-сотни нм).

При электрохимическом формировании покрытий есть проблема получения равномерных металлических пленок. На качество осаждаемых структур влияют как параметры исходной поверхности (состав поверхности, шероховатость, электропроводящие свойства поверхности), на которую производится осаждение, так и условия осаждения (состав электролита, температура электролита, плотность тока, форма сигнала тока, время анодирования и т.д.). При электрохимическом осаждении металла через запирающий анодный слой, повышающий перенапряжение для осаждения металла, можно ожидать дополнительные трудности получения покрытия с высокой степенью сплошности, связанные с образованием центров локальной кристаллизации. Поэтому подготовка поверхности подложки, а также подбор условий анодирования и металлизации играет определяющую роль при селективном получении проводящих микроструктур.

Поскольку электрохимические процессы являются одним из наиболее агрессивных типов воздействий, предъявляются высокие требования к маскирующим свойствам фоторезистов. В этой связи халконы являются одними из перспективных соединений, особенностью которых является наличие фотоактивной двойной углерод-углеродной связи, за счет которой возможно фотохимическое образование димеров. Известно, что положение донорных и акцепторных заместителей относительно карбонильной группы халкона влияет на скорость их фотообесцвечивания под действием УФ-излучения вследствие локализации заряда на функциональных группах или его делокализации в молекуле за счет внутримолекулярного переноса заряда. Было показано, что химическое введение халконовых звеньев в боковую или основную цепь линейного полимера, в частности полиакриламида, приводит к получению негативного фоторезиста. Посредством двойной связи халкона модифицированный линейный полимер способен фотохимически образовывать пространственные полимерные сшивки, не растворимые в проявителе и стойкие к агрессивным видам обработок.

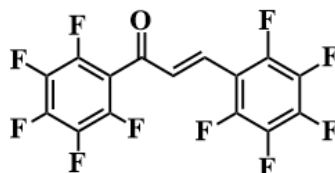
Известен коммерческий негативный фоторезист SU-8, состоящий из мономерных молекул с 8 оксирановыми концевыми группами. Фотохимия фоторезиста SU-8 представляет собой генерацию фотокислоты в участках облучения, инициирующую катионную полимеризацию эпоксидных циклов. Такой механизм позволяет формировать разветвленные полимерные сшивки, обладающие высокими маскирующими свойствами.

На основании литературных данных перспективно рассмотреть мономерные молекулы производных халконов с акриламидными заместителями. Фотохимическое раскрытие двойной связи халкона и акриламидных концевых групп при УФ-облучении потенциально может привести к образованию разветвленных полимерных сшивок, аналогичных фоторезисту SU-8. С точки зрения формирования высококонтрастных фоторезистных масок на кислых подложках (например, на анодированном алюминии), перспективно использовать производные с акриламидными группами вместо эпоксидных.

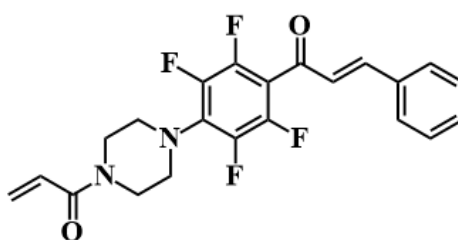
Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Объект исследования

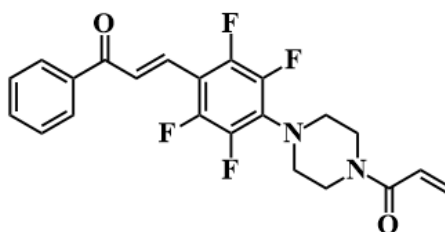
Объектами исследования являются акриламидные производные полифторхалконов, структурные формулы которых приведены на Рис. 25:



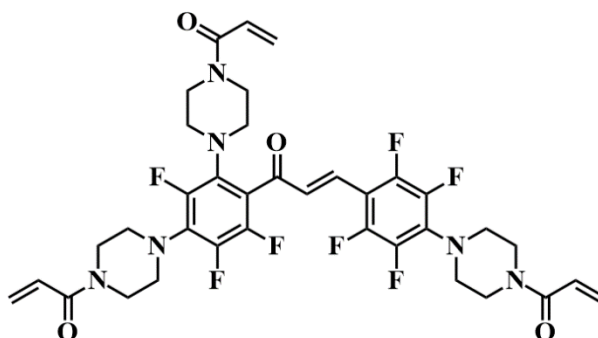
ПФХ-0: 1,3-бис(перфторфенил)проп-2-ен-1-он



ПФХАП-1: 1-[4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-
3-фенилпроп-2-ен-1-он



ПФХАП-2: 3-[4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-
1-фенилпроп-2-ен-1-он



ТАФХ: 3-(4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,4-бис(4-
акрилоилпиперазин-1-ил)-2,5,6-трифторфенил)-проп-2-ен-1-он

Рис. 25. Структурные формулы АПФХ

В исходном виде ПФХ-0, ПФХАП-1,2 представляют собой порошкообразные соединения, ТАФХ – маслообразное вещество. При этом ПФХ-0 не образует пленку при нанесении из раствора, ПФХАП-1,2 склонны к частичной кристаллизации при высыхании слоя, в то время как ТАФХ образует прозрачные пленки в виде молекулярных стекол, что позволяет проводить голографическую и литографическую запись непосредственно в слоях мономерных АПФХ без использования матричного полимера.

Синтез и идентификация мономеров АПФХ были проведены сотрудником ЛОСМ Бородиной Е.А. [113]. Исследованные в работе АПФХ были получены двухстадийным синтезом. Первая стадия включала взаимодействие пентафторфенилсодержащих халконов и декафторхалкона с пиперазином и проводилась в этаноле (при кипячении) или N,N-диметилформамиде (при комнатной температуре). Реакционные смеси первой стадии подвергали взаимодействию с акрилоилхлоридом в хлористом метиле в присутствии прокаленного карбоната калия. Целевые АПФХ были выделены методом колоночной хроматографии или препаративной тонкослойной хроматографии из реакционных смесей, полученных на второй стадии, с выходами от 17 до 35%.

Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F зарегистрированы на приборе «Bruker AC-300» (300.13 и 282.37 МГц соответственно) в дейтерохлороформе. В спектрах ЯМР ^1H в качестве внутреннего стандарта использовали остаточные протоны CHCl_3 ($\delta\text{H} = 7.24$ м.д.), в спектрах ЯМР ^{19}F — C_6F_6 . Масс-спектры получены на масс-спектрометре высокого разрешения DFS в условиях прямого ввода, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

ПФХАП-1 1-[4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенилпропан-2-он-1-ол:

Выход 0.49 г (35%). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J/Гц): 3.28—3.42, 3.62—3.88 (оба м, по 4 H, CH_2 в пиперазиногруппе); 5.72 (д.д, 1 H, $\text{COCH}=\text{CH}_2$, $J_1 = 11.0$, $J_2 = 2.0$); 6.31 (д.д, 1 H, $\text{COCH}=\text{CH}_2$, $J_1 = 17.0$, $J_2 = 2.0$); 6.58 (д.д, 1 H, $\text{COCH}=\text{CH}_2$, $J_1 = 17.0$, $J_2 = 11.0$); 7.02 (д, 1 H, $-\text{CH}=\text{}$, $J = 16.0$); 7.33—7.43 (м, 3 H аром.); 7.50—7.61 (м, 3

H, 2 H аром., —CH=). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): 14.54 (2 F, F(3), F(5)), 22.79 (2 F, F(2), F(6)). Найдено: m/z 418.1297 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено: $M = 418.1299$.

ПФХАП-2 3-[4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-1-фенилпроп-2-ен-1-он:

Выход 0.27 г (20%). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 3.32, 3.60—3.90 (все м, по 4 H, 4 CH_2 в пиперазиногруппе); 5.71 (д,д, 1 H, $\text{COCH}=\text{CH}_2$, $J_1 = 11.0$, $J_2 = 2.0$); 6.30 (д,д, 1 H, $\text{COCH}=\text{CH}_2$, $J_1 = 17.0$, $J_2 = 2.0$); 6.56 (д,д, 1 H, $\text{COCH}=\text{CH}_2$, $J_1 = 17.0$, $J_2 = 11.0$); 7.43—7.59 (м, 3 H аром., Ph); 7.75 (с, 2 H, —CH=CH—); 7.95—8.00 (м, 2 H аром., Ph). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д.): 10.17 (2 F, F(3), F(5)), 20.98 (2 F, F(2), F(6)). Найдено: m/z 418.1302 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено: $M = 418.1299$.

ТАФХ 3-(4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил)-1-(2,4-бис(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,5,6-трифторфенил)-проп-2-ен-1-он:

Выход 0.56 г (29%). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 2.98—3.12, 3.20—3.42 (оба м, 12 H, CH_2 пиперазиногрупп); 3.45—3.88 (м, 12 H, CH_2 пиперазиногрупп); 5.65—5.78, 6.21—6.37, 6.46—6.65 (все м, по 3 H, протоны трех акрильных групп); 7.17, 7.47 (AB-система, 2 H, —CH=CH—, $J = 16.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (δ , м.д., $J/\text{Гц}$): 10.54 (2 F, F(3), F(5)); 15.06 (1 F, F(5'), $J = 22.0$); 18.24 (1 F, F(6'), $J_1 = 22.0$, $J_2 = 12.0$); 21.01 (2 F, F(2), F(6)); 28.45 (1 F, F(3'), $J = 11.0$). Найдено: m/z 748.2591 $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{F}_7\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено: $M = 748.2603$.

Протоны двойной связи халкона выходят в виде двух дублетов при 7.03 и 7.56 м.д., образующих систему *AB* с константой спин-спинового взаимодействия 16 Гц; величина *KCCB* указывает на *транс*-расположение протонов при двойной связи. Согласно данным ^1H ЯМР, константа спин-спинового взаимодействия протонов двойной связи халкона составляет 16 Гц; величина *KCCB* указывает на *транс*-расположение протонов при двойной связи (*E*-изомеры). При этом, как было изложено в литературном обзоре, халконы склонны к образованию *цис*-изомеров (*Z*-изомеры). Поскольку в данном контексте *цис*-, *транс*-номенклатура не приводит к противоречиям при определении изомерии халконов, то она будет использоваться в дальнейшем.

Высокой стойкости фоторезистных слоев к агрессивным видам обработок предполагается достичь, используя следующие особенности химической структуры АПФХ:

- 1) АПФХ потенциально склонны к формированию разветвленных полимерных сшивок по двум схемам: $[2\pi+2\pi]$ фотодимеризация винилкарбонильной группы халкона и свободно-радикальная полимеризация акриламидных заместителей.
- 2) Наличие атомов фтора в молекуле халкона может способствовать, с одной стороны, увеличению растворимости мономерной формы АПФХ в органических растворителях, с другой – повышению стойкости фотоциклизованной формы к растворителям и термическим обработкам.

Дополнительно были приготовлена композиция, состоящая из ТАФХ и масс.10% 1,3,5-триарилпиразолина (ТАП, Рис. 26(a)), синтезированного из полифторхалкона [114]. ТАП также способен образовывать полимер путем свободно-радикальной полимеризации.

Была получена композиция, состоящая ТАФХ и масс. 10% преполимера ТАП (Рис. 26(б)), которая, может привести к повышению стойкости резиста к травлению. Преполимер получали следующим образом: приготавливали раствор ТАП в присутствии 10 вес% азобисизобутиронитрила (ДИНИЗ), после чего поливали на стеклянную подложку и высушивали до удаления растворителя. После этого образец нагревали в течение 1 часа при температуре 100°C, далее слой снимали с поверхности подложки. Полученная пленка представляла собой продукт частичной полимеризации ТАП (он обладал более низкой растворимостью по сравнению с исходным ТАП), который в дальнейшем добавляли в раствор ТАФХ (Рис. 26).

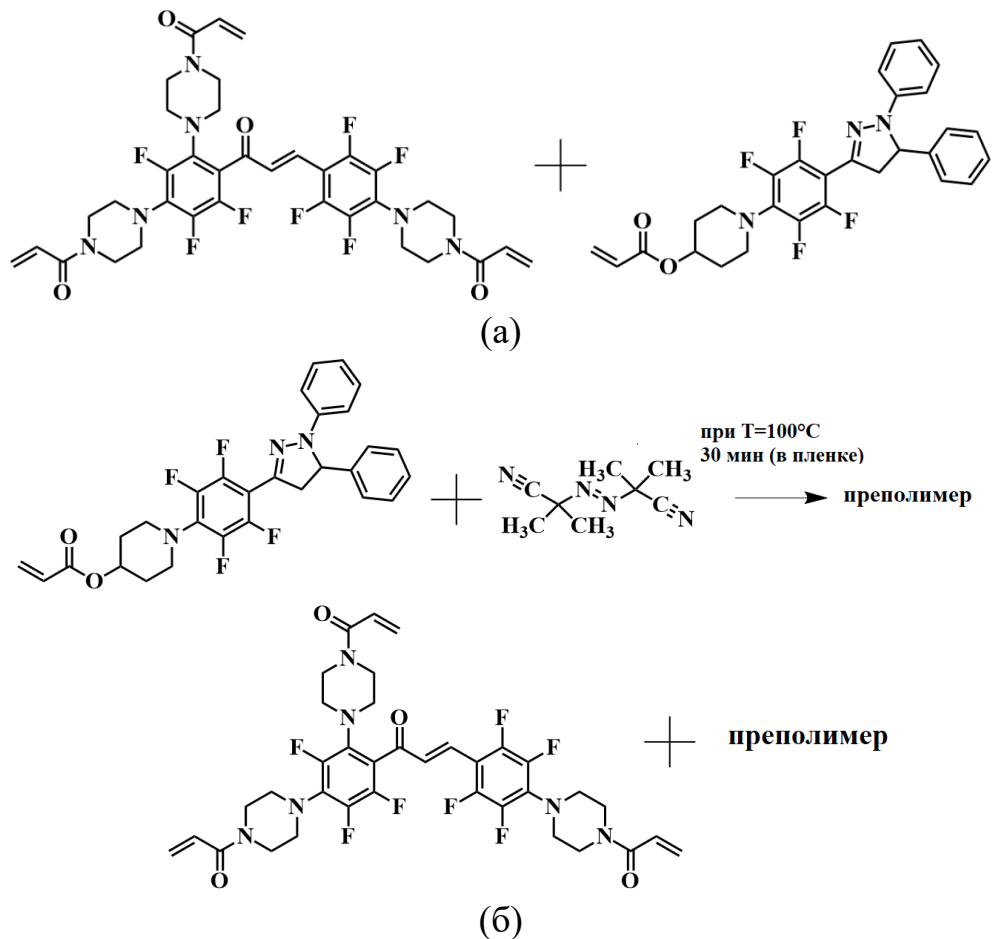


Рис. 26. Фоторезистная композиция (а) ТАФХ+ТАП и (б) ТАФХ+полиТАП

2.2. Экспериментальные методы и установки

1. Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F исходных и фотолизированных форм АПФХ получены в ЦСИ НИОХ СО РАН на приборах Bruker Avance 300 (300.13 МГц) и Bruker DRX 500 (500.13 МГц) (Германия) в дейтерохлороформе. В качестве внутренних стандартов использовали остаточные сигналы хлороформа (7.24 м.д., ^1H) и гексафторбензол (^{19}F).

2. ИК-спектры в области 2000-400 cm^{-1} зарегистрированы на FT-IR спектрометре Bruker Tensor 27 в ЦСИ НИОХ СО РАН.

3. КР-спектры в области 2000-400 cm^{-1} зарегистрированы на КР-микроскопе Sentera Bruker VX51 Olympus в ЦСИ НИОХ СО РАН.

4. Масс-спектры высокого разрешения DFS регистрировались в ЦСИ НИОХ СО РАН на приборах Thermo Electron DFS GC-MS в условиях прямого ввода

образца с ионизирующим напряжением 70 эВ и использованием подогреваемого штока при температуре пробы $T_{\text{probe}} = 250^{\circ}\text{C}$.

5. MALDI-TOF масс-спектры регистрировались на времяпролётном tandemном масс-спектрометре с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI-TOF/TOF) Ultraflex III TOF/TOF в ЦКП «Масс-спектрометрические исследования» при МТЦ СО РАН. Масс-спектры анализируемых образцов получали в отражающем режиме положительных ионов прибора в диапазоне m/z от 300 до 4700 Да. Полученные спектры соединений анализировали в программе FlexAnalysis 3.0 Build 96 от BrukerDaltonics (Бремен, Германия) с формированием масс-листа в автоматическом режиме.

6. УФ-спектры в области 300-800 нм регистрировались на спектрофотометре Avantes AVS-SD2000, в качестве источника излучения использовали лампу Avalight-DHC.

7. Кривые гравиметрического, дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) регистрировались на приборе NETZSCH STA 409 PC в ЦСИ НИОХ СО РАН.

8. Запись тестовых пропускающих голограмм осуществляли по симметричной схеме при угле записи между нормалью к поверхности образца и падающим излучением 13.5° на установке, приведенной на Рис. 27. Время записи, в зависимости от толщины регистрирующей среды, варьировалось в пределах 5-120 секунд.

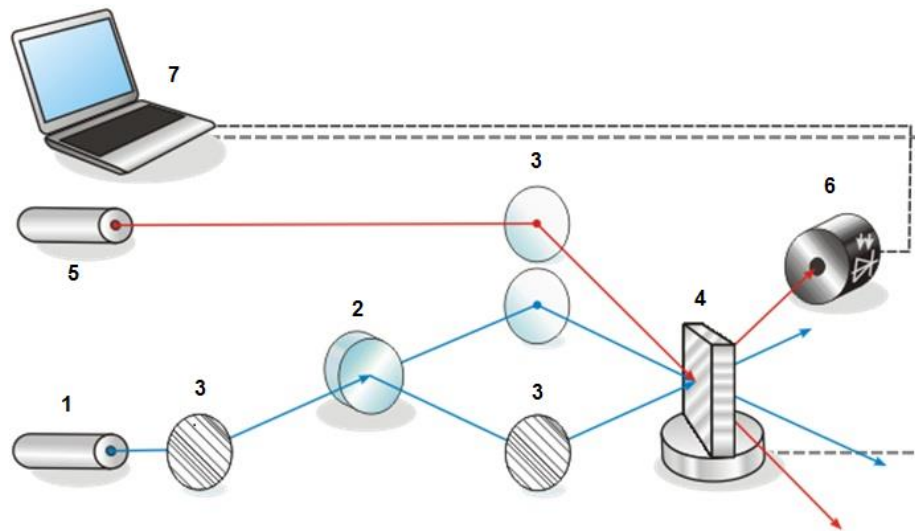


Рис. 27. Экспериментальная установка для записи фазовых пропускающих дифракционных решеток: 1 – твердотельный лазер с диодной накачкой (DPSS лазер) (375 нм); 2 – светоделительное зеркало; 3 – зеркала; 4 – вращающийся автоматизированный держатель образцов; 5 – He-Ne лазер (633 нм); 6 – измеритель мощности Coherent LaserCheck; 7 – компьютер

В качестве записывающего лазера использовали DPSS лазер 375 нм (1), мощность излучения которого делится светоделительным зеркалом в соотношении 50/50, далее посредством зеркал (3) падает на образец, находящийся на автоматизированном держателе образцов (4). Измерителем мощности Coherent LaserCheck (6) регистрировалось значение дифракционной эффективности на длине волны He-Ne лазера 633 нм (5).

Измерение ширины контура угловой селективности производилось посредством управляемого компьютером вращающегося автоматизированного держателя образцов (8). Для каждого значения угла поворота голограммы производилась регистрация значений дифракционной эффективности.

9. Дисперсионные зависимости показателя преломления фоторезистов были вычислены из результатов спектро-эллипсометрических измерений значений фазового сдвига Δ и отношения амплитуд Ψ_s и p компонент поляризованного света при отражении при угле наклона пучков 65 градусов в спектральном диапазоне 250–1050 нм с разрешением 2 нм на спектральном эллипсометре «ЭЛЛИПС-1891»

в ИФП СО РАН [115]. Дисперсионная зависимость для слабопоглощающих материалов описывается формулой Коши:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (23)$$

Обратная задача эллипсометрии сводится к отысканию подгоночных параметров формулы Коши путем сравнения измеренных и рассчитанных спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ . Поиск значения коэффициентов A , B , C производился методом Левенберга-Маркуардта в случае однослойной пленки – итерационного численного метода нахождения корня функции путем нелинейной минимизации методом наименьших квадратов. Метод Левенберга-Маркуардта представляет собой комбинацию метода Ньютона с методом градиентного спуска [116].

10. В качестве облучателя использовали дуговую разрядную ртутную лампу высокого давления ДРТ-400. Облучатель обладает мощностью 400 Вт. Спектр ламп ДРТ-400 представлен на Рис. 28.

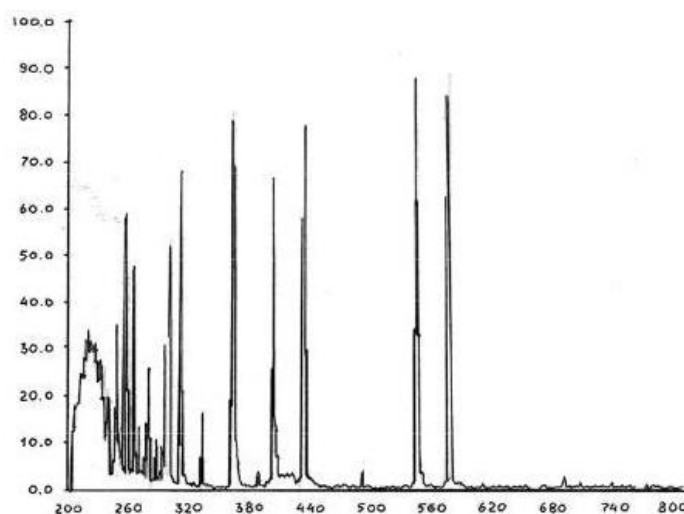


Рис. 28. Спектр излучения лампы ДРТ-400.

11. В качестве облучателя образцов растворов использовали лампу ЛЮС-2, обладающую излучением в широкой области спектра, из которой выделялось излучение с длиной волны 375 нм посредством монохроматора МДР-2, в результате чего мощность излучения составила 300-350 мкВт/см².

12. Измерение толщины производилось при помощи оптического профилометра МИИ-4-USB. В целом, микроинтерферометр МИИ-4, созданный по схеме академика В.П. Линника, представляет собой развитие схемы интерферометра Майкельсона для случая системы сильного увеличения. Микроинтерферометр МИИ-4 является двухлучевым двухобъективным прибором, оптическая схема которого представлена на Рис. 29. Свет от светодиода 17 проектируется коллектором 16 в плоскость апертурной диафрагмы 15. В фокальной плоскости объектива осветительного коллиматора 13 помещена полевая диафрагма 14, которая изображается им в бесконечности. Вышедший из проекционного объектива параллельный пучок делится разделительной пластиной 3 на две части – одна часть идет в ветвь интерферометра, содержащую микрообъектив 2 и исследуемую поверхность 1, а другая – в ветвь сравнения, состоящую из компенсатора 4, объектива 5 и референтной поверхности (эталонного зеркала) 6. Поверхность 1 и эталонное зеркало 6 находятся в фокальных плоскостях объективов 2 и 5. После отражения от исследуемой поверхности и от референтного зеркала оба параллельных пучка проходят вновь разделительную пластинку 3, интерферируют, образуя резкое изображение интерференционных полос в бесконечности, которое объективом 9 передается в фокальную плоскость окуляра 12 через диафрагму 7. При извлеченном окуляре 12 можно наблюдать два изображения апертурной диафрагмы 15, которые являются зрачками выхода двух ветвей интерферометра. От взаимного расположения этих ветвей, как было показано выше, зависят форма интерференционных полос и расстояние между ними.

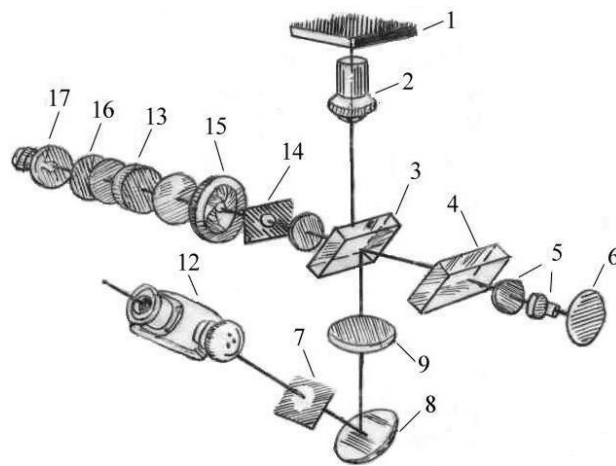


Рис. 29. Общая схема устройства микроинтерферометра МИИ-4

Стандартная схема микроинтерферометра МИИ-4 была модернизирована в Лаборатории дифракционной оптики ИАиЭ СО РАН [117]. Модернизированный профилометр имеет минимальную погрешность измерения в однофокусном режиме ± 20 нм при диапазоне измерения ± 2 мкм; в многофокусном режиме ± 50 нм при диапазоне измерения 100 мкм (При коэффициенте отражения материала поверхности в диапазоне 20-100%).

13. Снимки высокого разрешения регистрировались при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N (Япония) в ЦСИ НИОХ СО РАН

14. Микрофотографии получали на оптических микроскопах TFProbe MSP-450 с объективами $\times 10$, $\times 20$, $\times 40$ и Olympus BX51 с объективом $\times 50$.

15. Электрохимическое анодирование и металлизацию образцов производили при помощи установки, показанной на Рис. 30.

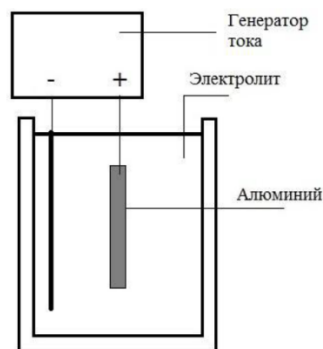


Рис. 30. Установка для электрохимического анодирования алюминия

В качестве источника тока использовали источник питания Mastech NY3040E, обладающий следующими параметрами:

- Выходное напряжение: 0-30V, точность установки 0.1V
- Выходной ток: 0-40A, точность установки 0.1A

При анодировании образец алюминия, погруженный в электролит, подключен к аноду, а электролит подключен к катоду посредством свинцового проводника. При необходимости провести металлизацию анод и катод меняются местами. Как анодирование, так и металлизация производились в стационарном режиме.

16. Пленки фоторезиста наносились на подложки при помощи центрифуги GLICHN T-108. Технические характеристики центрифуги представлены в Табл. 1.

Табл. 1. Технические характеристики центрифуги T-108

Скорость вращения, об/мин	300-8000
Шаг регулировки скорости вращения, об/мин	100
Точность измерения скорости вращения, об/мин	0.5
Установка времени, мин	1-99

17. Реактивно-ионное травление проводилось на установке Oxford instruments Plasmalab 80 Plus в ИАиЭ СО РАН.

18. Для термических обработок использовался нагревательный шкаф Venticell VC 22.

Глава 3. Фотопревращения акриламидных производных полифторхалконов в растворах и пленках

Как было показано в разд. 1.7, вследствие различного положения заместителей, стерических факторов можно ожидать различную реакционную способность АПФХ, а также различные продукты фотопревращения. В свою очередь, это может негативно отразиться на маскирующих свойствах фоторезистных слоев. Однако исследование продуктов фотопревращения АПФХ и их взаимосвязи с маскирующими свойствами ранее не проводилось. Поэтому исследование фотопревращений АПФХ является актуальной задачей как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

3.1. Подготовка образцов для регистрации спектров

УФ-спектроскопия продуктов фотолиза полифторированных халконов в растворах

В качестве образцов для УФ спектроскопии использовали растворы полифторхалконов ПФХАП-1,2, ТАФХ в хлороформе с концентрациями порядка 10^{-4} моль/л. Растворы помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм.

ИК-спектроскопия продуктов фотолиза полифторированных халконов в пленках

Растворы АПФХ в хлороформе с концентрациями 0.17-0.35 моль/л наносили на таблетки КВг и высушивали. Фотолиз образцов производили УФ-лампой ДРТ-400 (длина волны основного излучения 375 нм) в течение определенного времени ($t = 0, 5, 10, 20, 40, 60$ мин), с регистрацией ИК-спектра после каждой экспозиции.

Рамановская спектроскопия полифторированных халконов в пленках

Пленки АПФХ получали методом полива из раствора в хлороформе на стеклянную подложку, толщина пленок составляла 30-100 мкм. Пленки, полученные из соединений ПФХАП-1 и ПФХАП-2, представляли собой

кристаллизованную поверхность, из ТАФХ – оптически прозрачную пленку. Фотолиз образцов производили УФ-лампой ДРТ-400 (длина волны основного излучения 375 нм) (времена экспозиций 2, 7, 17, 37 мин), после каждой экспозиции регистрировали КР-спектр.

ЯМР-спектроскопия продуктов фотолиза полифторированных халконов в растворах

Исходные и фотолизированные формы АПФХ растворяли в CDCl_3 , концентрации полученных растворов составляли 0.067-0.12 моль/л, после чего производилась регистрация спектра ^1H , ^{19}F ЯМР. Приготовленные растворы экспонировали ртутной лампой ДРТ-400 и также регистрировали ЯМР-спектры.

MALDI-TOF масс-спектрометрический анализ фотолиза полифторированных халконов в пленках

Пленки АПФХ получали путем нанесения из растворов ацетона с концентрациями 0.067-0.12 моль/л на пластиковую подложку, после чего производили экспозицию УФ-лампой ДРТ-400 на протяжении 10 мин и регистрировали масс-спектры.

3.2. Результаты

3.2.1. Область спектральной чувствительности

Для исследуемых АПФХ были зарегистрированы UV-VIS спектры поглощения их пленок и растворов в хлороформе, рассчитаны коэффициенты молярного поглощения. (Рис. 31 и Рис. 32).

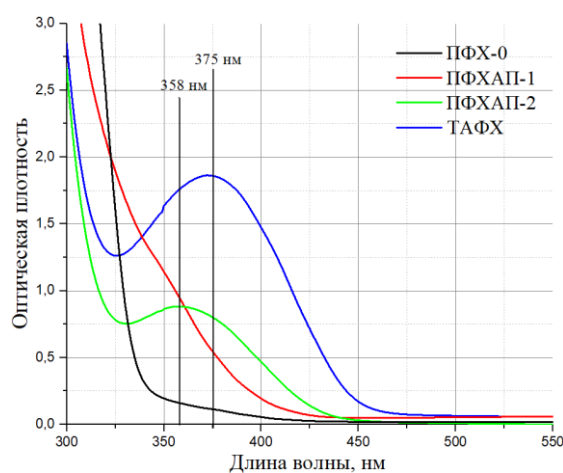


Рис. 31. Спектры поглощения пленок АПФХ

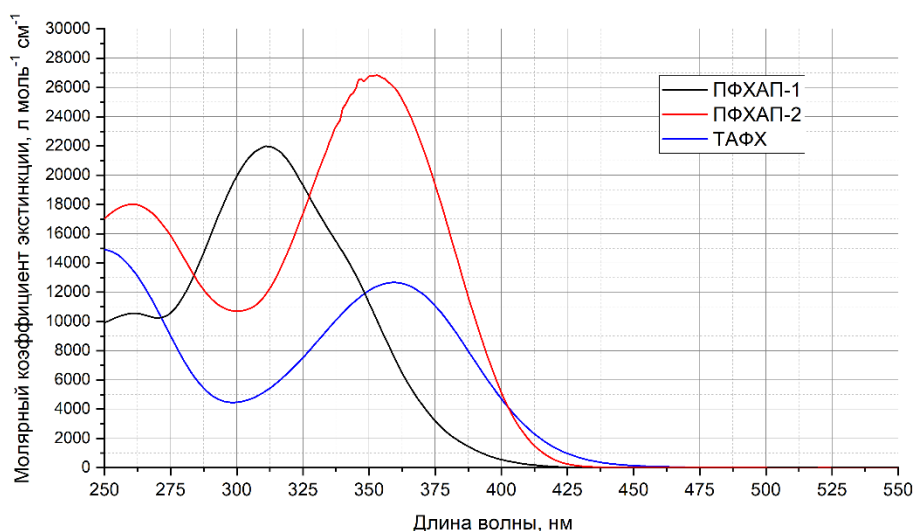


Рис. 32. Электронные спектры поглощения растворов АПФХ в хлороформе

Из представленных зависимостей видно, что спектр поглощения пленки ПФХАП-2 смещен на 10 нм в длинноволн

овую область по сравнению со спектром в растворе.

На сдвиг полосы поглощения халкона заметное влияние оказывает наличие и положение пиперазинового заместителя во фторированном кольце. Можно заключить, что N-акрилоилпиперазиновый заместитель в сопряжении с проп-2-ен-1-оновым фрагментом халкона двойной связью винилкарбонильной группы халкона (ПФХАП-2, ТАФХ) значительно сдвигает поглощение в длинноволновую сторону по сравнению с аналогичным, не сопряженным с двойной связью, заместителем (ПФХАП-1). Стоит отметить, что декафторхалкон ПФХ-0 склонен к кристаллизации при получении пленки, а также практически не обладает

поглощением в области 350-400 нм, что значительно затрудняет запись структур. Максимумы поглощения в пленках ПФХАП-2 и ТАФХ находятся на 358 нм и 375 нм соответственно (Рис. 31), что создает возможность проводить запись фотополимерных структур УФ-источниками, например 375 нм DPSS лазером или ртутной лампой. Максимальный коэффициент экстинкции на 375 нм у ПФХАП-2 составляет 2×10^4 моль⁻¹ л⁻¹ см⁻¹.

3.2.2. Исследование продуктов фотолиза полифторированных халконов в растворах

Пленки мономерных АПФХ проявляют фоторезистные маскирующие свойства при формировании под действием УФ света сшитого разветвленного полимера, который образуется посредством как свободно-радикальной реакции, так и димеризации. Желательно присутствие обоих механизмов фотопревращения, так как отсутствие одного из них может негативно сказаться на стойкости фотополимеризованных пленок к проявителям [118]. Спектроскопия АПФХ в растворах позволяет отдельно исследовать образование димеров в продуктах фотореакции, ввиду того что акриламидные группы в реакциях в растворе, как правило не участвуют.

УФ-спектроскопия

Эволюция спектров поглощения АПФХ в ходе УФ-облучения представлена на Рис. 33.

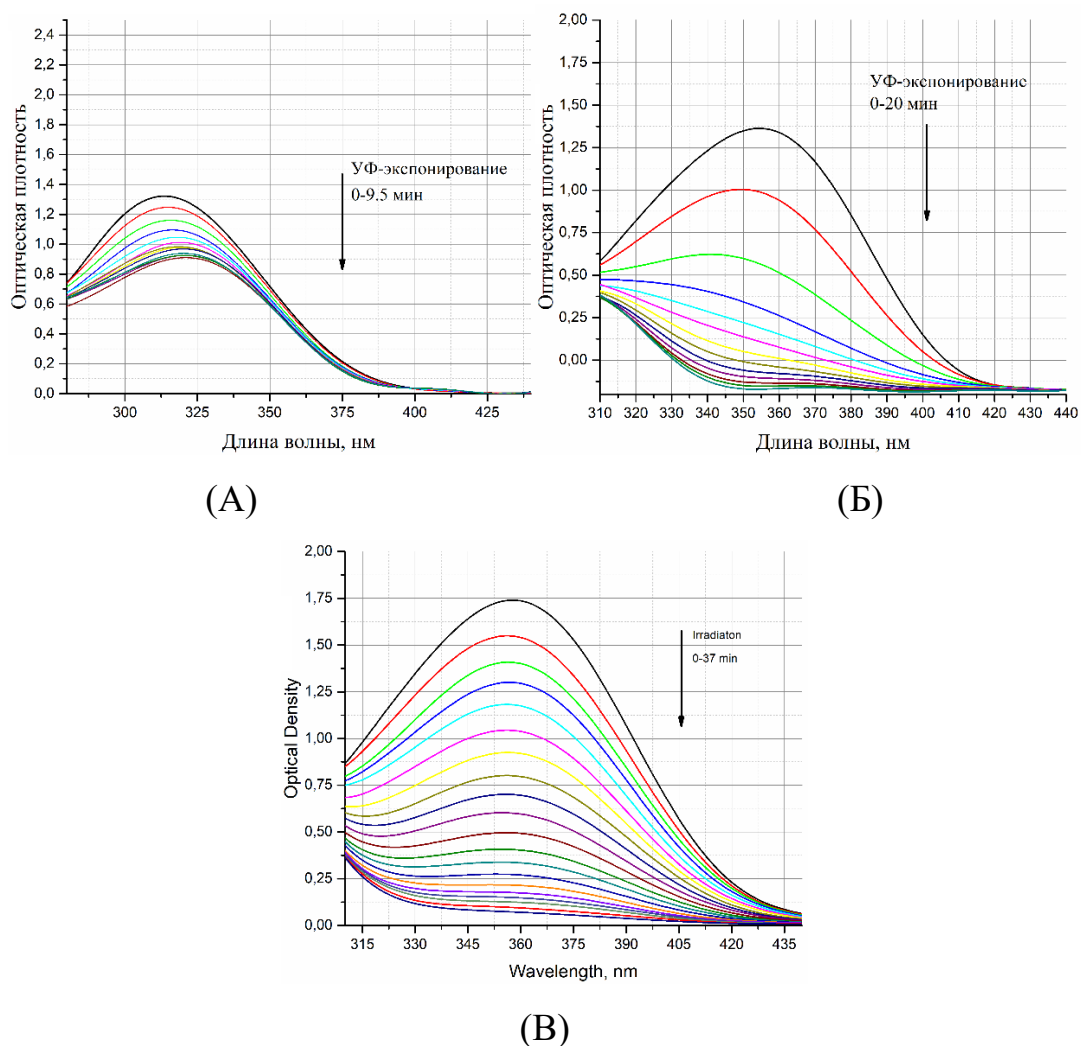


Рис. 33. УФ-спектры растворов (А) – ПФХАП-1, (Б) – ПФХАП-2, (В) – ТАФХ в хлороформе в ходе УФ-облучения ($C=10^{-4}$ моль/л)

УФ-экспонирование раствора ПФХАП-2 и ТАФХ на протяжении 30 мин при концентрации 0.11 моль/л приводит к окрашиванию раствора в темно-малиновый цвет, что обусловлено возникновением полосы поглощения в области 420-670 нм (Рис. 34). Окраска неустойчивая и исчезает при разбавлении или хранении раствора.

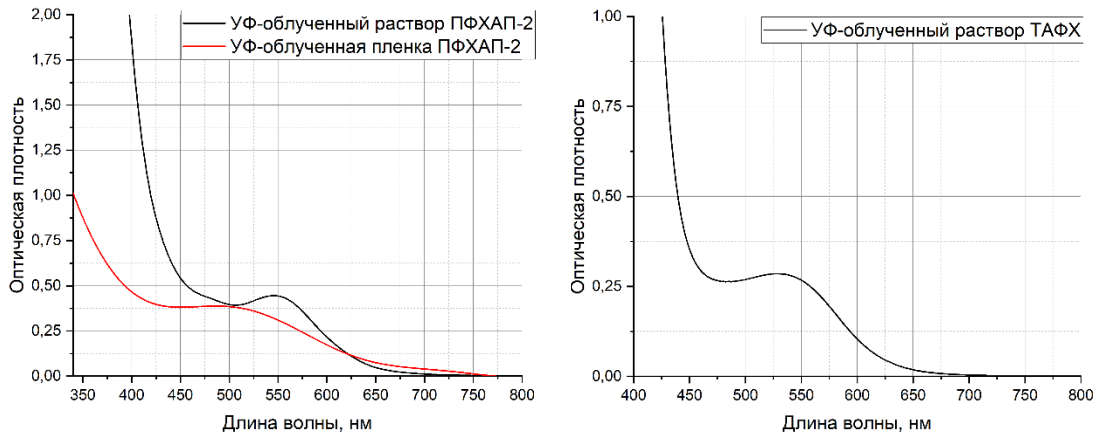


Рис. 34. УФ-спектры ПФХАП-2 (слева) и ТАФХ (справа) после облучения ртутной лампой ДРТ-400 в течение 30 мин (растворы в хлороформе при $C=0.11$ моль/л)

ЯМР-спектроскопия ПФХАП-1

Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F мономерной формы ПФХАП-1 с их описанием приведено в приложении Рис.1, 2. Раствор исходного соединения в дейтерохлороформе был подвергнут УФ экспонированию в течение 24 ч при концентрации 0.11 моль/л, после чего снова были зарегистрированы спектры ^1H и ^{19}F (Рис. 35, Рис. 36).

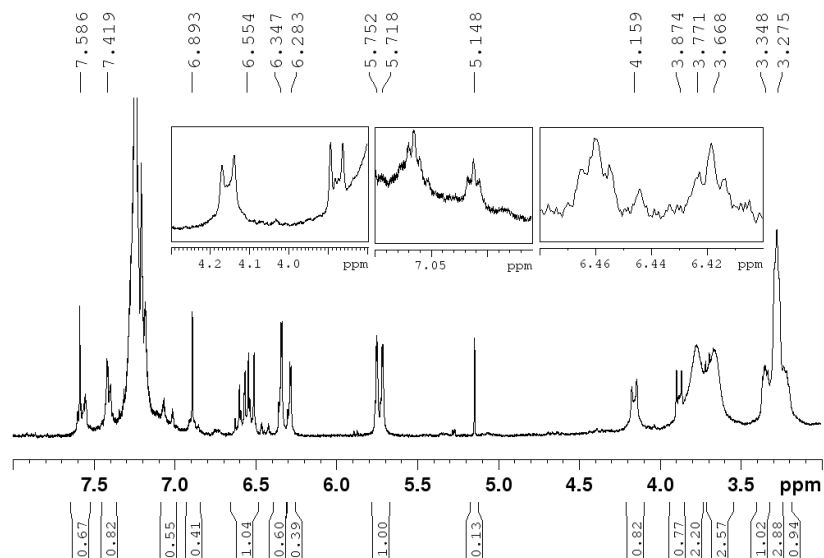


Рис. 35. Спектр ЯМР ^1H халкона ПФХАП-1 после 24 ч облучения ртутной лампой ДРТ-400

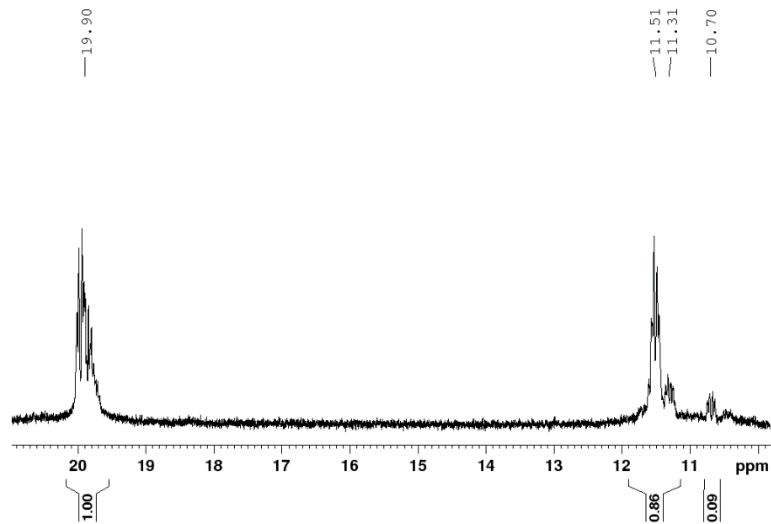


Рис. 36. Спектр ЯМР ^{19}F халкона ПФХАП-1 после 24 ч облучения ртутной лампой ДРТ-400

ЯМР-спектроскопия ПФХАП-2

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F мономерных форм ПФХАП-2 представлены в прил. Рис. 3, 4. Первичный анализ спектра ЯМР ^{19}F фотолизированного раствора ПФХАП-2 (прил. Рис. 5) показывает, что в облученном растворе присутствуют несколько продуктов фотохимической реакции. Исследуемая смесь была разделена методом тонкослойной хроматографии, выделены 4 попарно близкие фракции. Интерес представляют две фракции, принципиально различающиеся по данным спектров ЯМР, обозначенные как I и II (Рис. 37, Рис. 38, Рис. 39, Рис. 40).

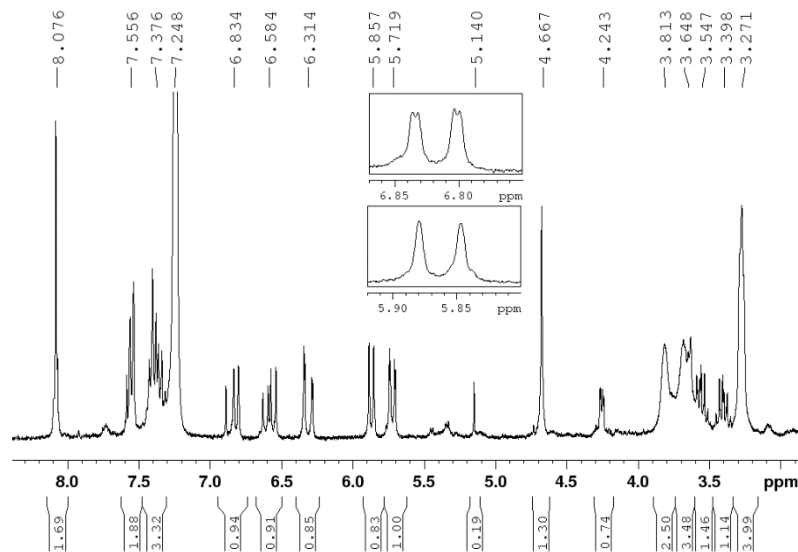


Рис. 37. Спектр ЯМР ^1H фракции ПФХАП-2(I)

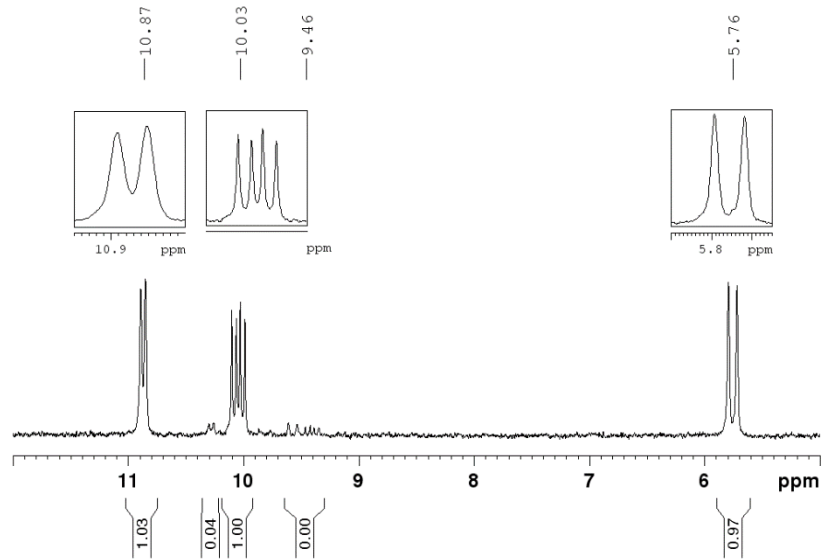


Рис. 38. Спектр ЯМР ^{19}F фракции ПФХАП-2(I)

Для фракции ПФХАП-2(II) также были зарегистрированы спектры ЯМР ^1H и ^{19}F .

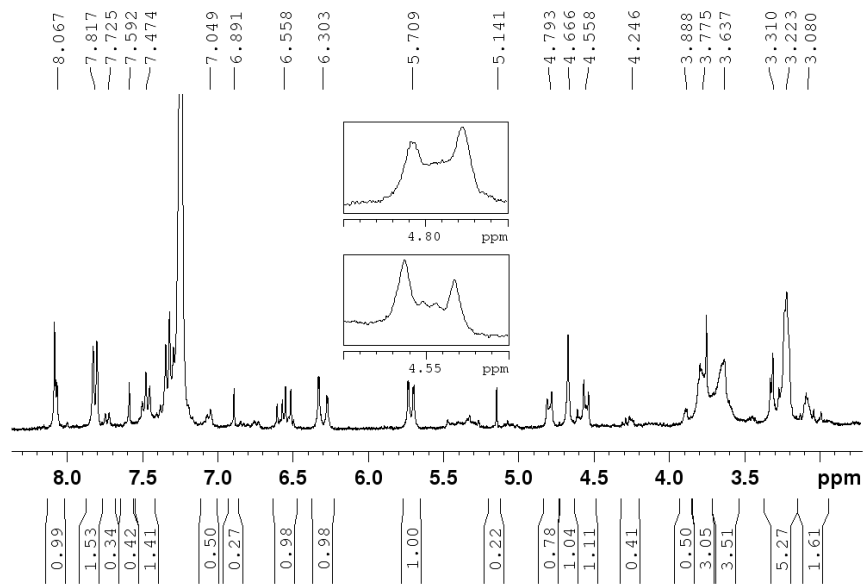


Рис. 39. Спектр ЯМР ^1H фракции ПФХАП-2(II)

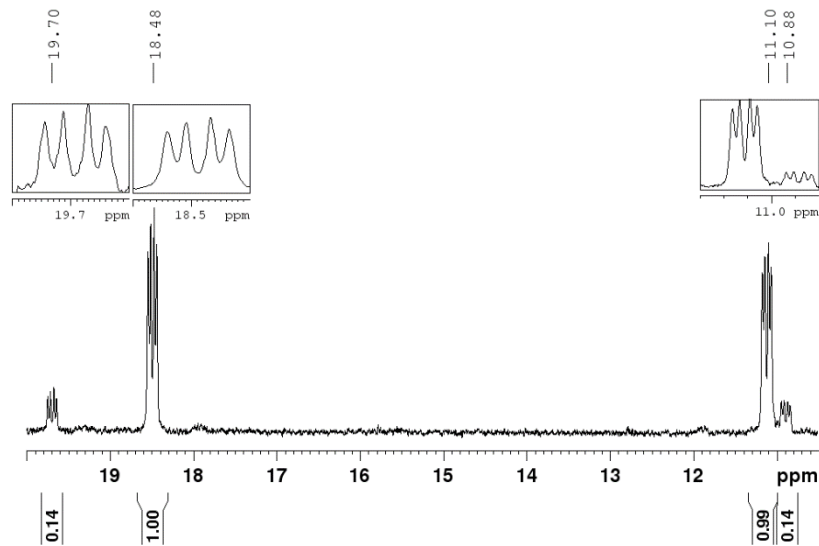


Рис. 40. Спектр ЯМР ^{19}F фракции ПФХАП-2(II)

ЯМР-спектроскопия ТАФХ

ЯМР ^1H и ^{19}F спектры ТАФХ с их описанием приведены в прил. (Рис. 6, 7). Растворы мономерной формы в дейтерохлороформе, помещенные в ампулу, подвергались экспонированию на протяжении 3 ч и снова регистрировались спектры ЯМР ^1H и ^{19}F (прил. Рис. 8, Рис. 41). Первичный анализ спектра ЯМР ^{19}F показывает, что в растворе присутствуют сигналы нескольких продуктов фотохимической реакции с преобладанием исходного халкона.

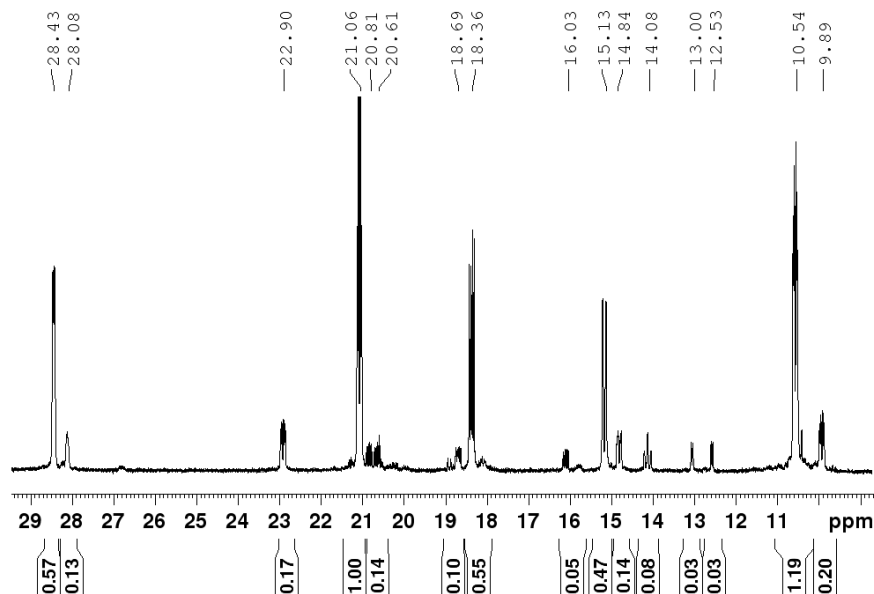


Рис. 41. Спектр ЯМР ^{19}F ТАФХ, облученного ртутной лампой ДРТ-400 в течение 30 мин

Полученная смесь была разделена методом тонкослойной хроматографии, выделена одна фракция.

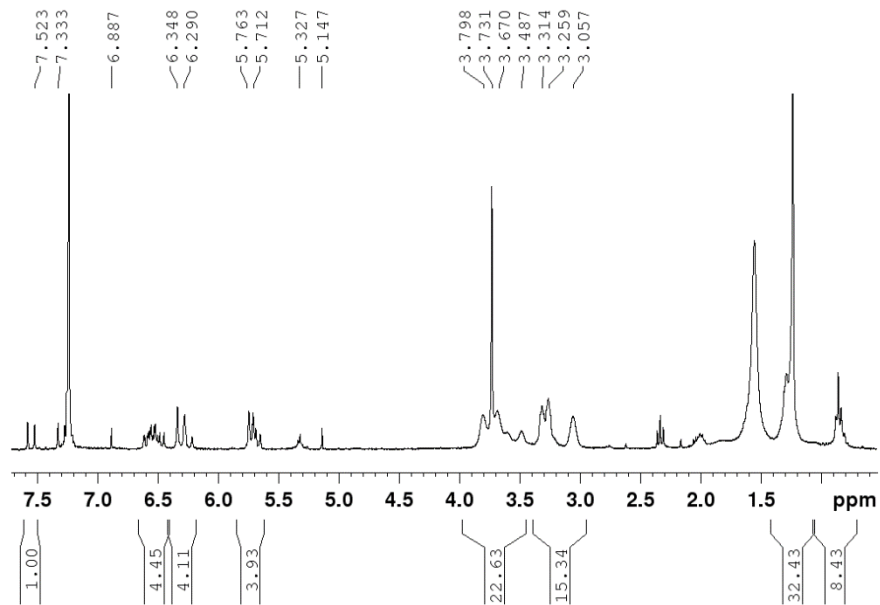


Рис. 42. Спектр ЯМР ^1H выделенной фракции ТАФХ, облученного ртутной лампой ДРТ-400 в течение 3 ч

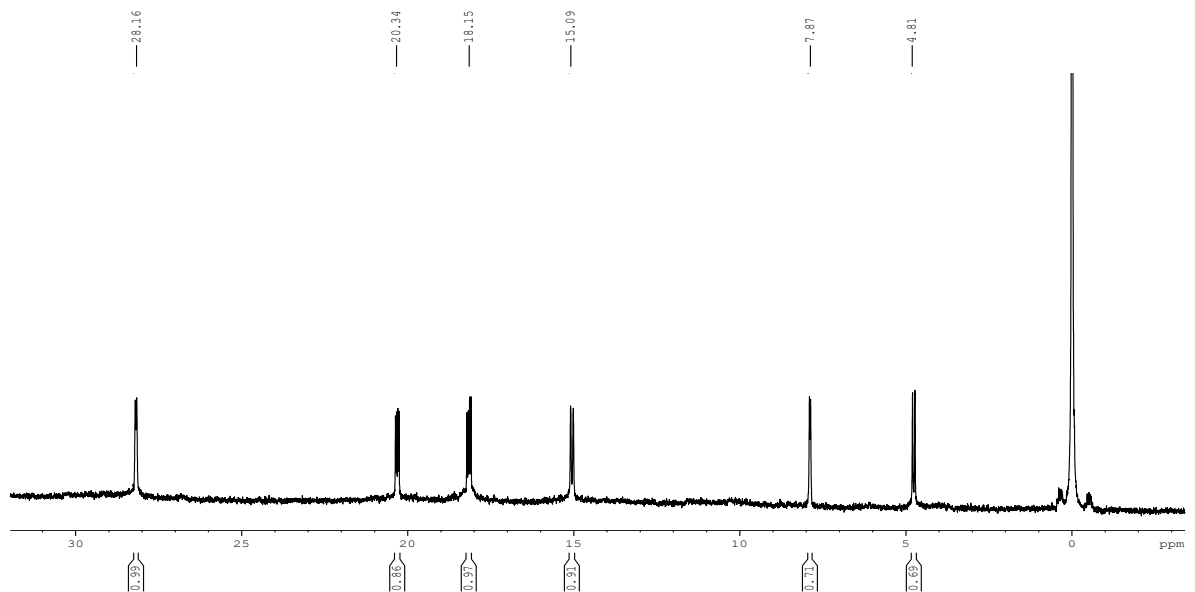


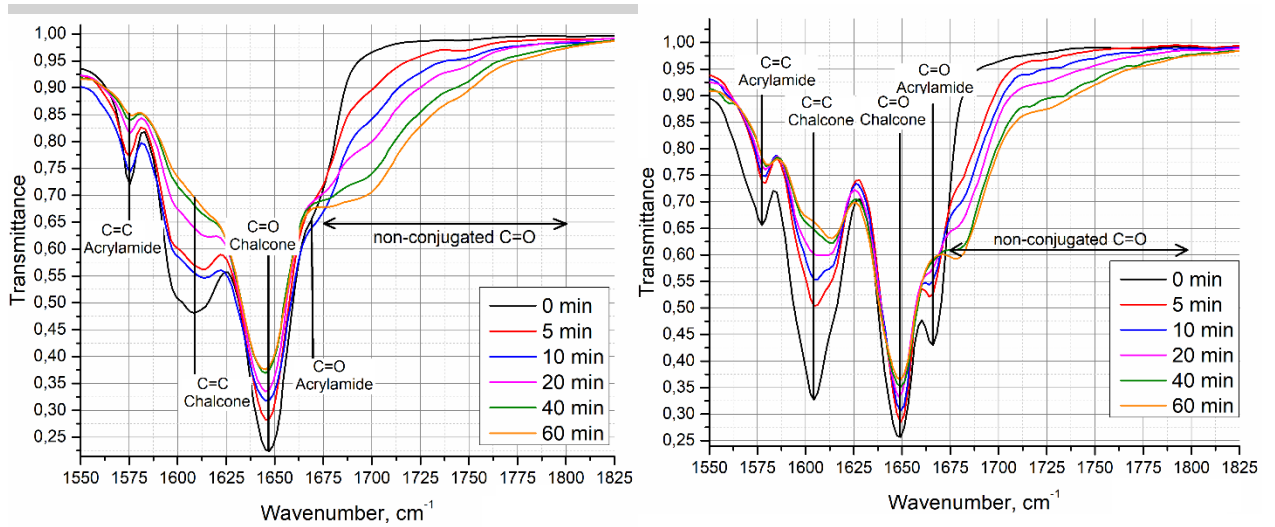
Рис. 43. Спектр ЯМР ^{19}F выделенной фракции ТАФХ, облученного ртутной лампой ДРТ-400 в течение 3 ч

3.2.3. Исследование продуктов фотолиза полифторированных халконов в пленках

Характер фотоиндуцированных превращений и их эффективность для халконов в растворах с низкой концентрацией по сравнению с твердыми пленками может значительно отличаться. Это различие особенно может проявляться для межмолекулярных процессов фотодимеризации и фотополимеризации, требующих близких контактов между молекулами халконов и отсутствия сольватной оболочки. Так как настоящее исследование продуктов фотолиза АПФХ направлено на получение сшитых полимерных микроструктур в экспонированной пленке, то интерес представляет исследование образования продуктов фотолиза непосредственно в пленках.

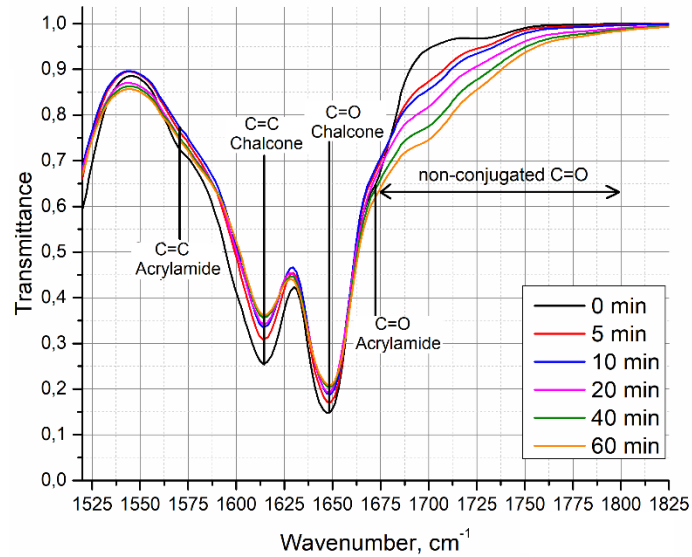
ИК и КР-спектроскопия фотолиза твердых пленок полифторхалконов

Эволюция ИК-спектров пленок АПФХ в ходе УФ-облучения представлена на Рис. 44.



ПФХАП-1

ПФХАП-2



ТАФХ

Рис. 44. Эволюция ИК-спектров пленок АПФХ в ходе УФ-облучения

Пример КР-спектра продуктов фотопревращения пленок ТАФХ при экспонировании 2 мин УФ-лампой ДРТ-400 представлен на Рис. 45, спектры остальных исследуемых соединений приведены в приложении на Рис. 9.

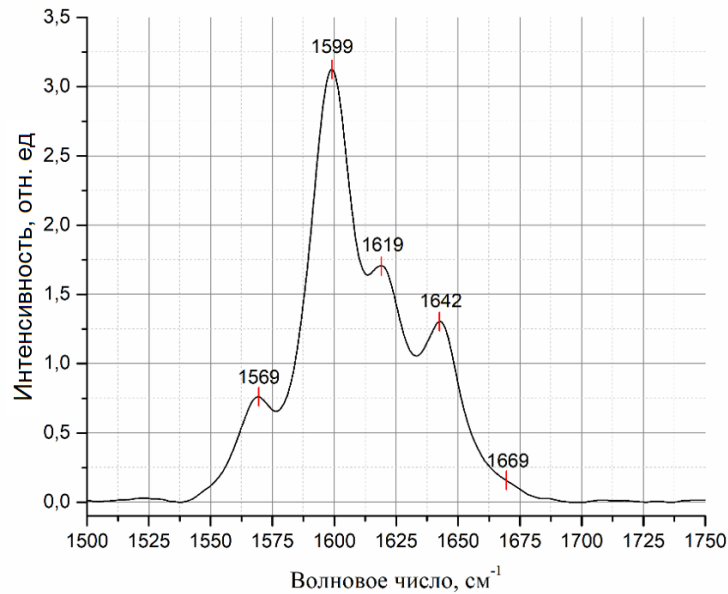


Рис. 45. Рамановский спектр пленки ТАФХ, облученной лампой ДРТ-400 в течение 2 мин

MALDI-TOF масс-спектрометрический анализ полифторхалконов

В рамках эксперимента были получены масс-спектры пленок, проэкспонированных УФ-лампой ДРТ-400 10 мин. Ввиду использования излучения импульсного ультрафиолетового 337 нм лазера, который попадает в полосу поглощения АПФХ, получение масс-спектров «чистых» мономерных полифторхалконов не представляется возможным. Полученные масс-спектры для АПФХ приведены на Рис. 46, Рис. 47, прил. Рис.12.

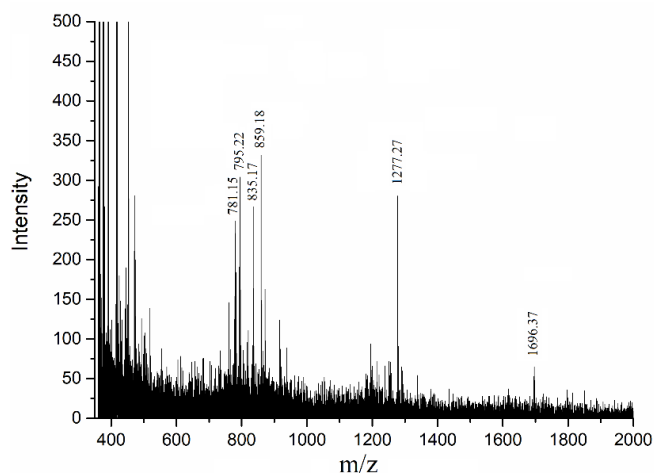


Рис. 46. MALDI-TOF масс-спектры ПФХАП-1, проэкспонированного УФ-лампой ДРТ-400 10 мин

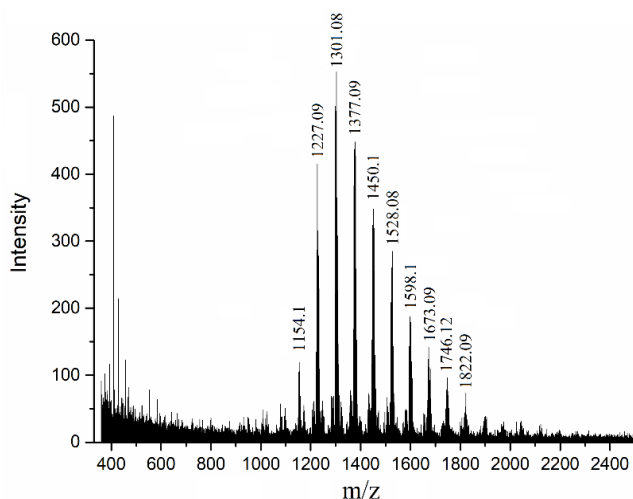


Рис. 47. MALDI-TOF масс-спектры ТАФХ, облученные на протяжении 10 мин ртутной лампой ДРТ-400

3.3. Обсуждение результатов

Как было отмечено ранее, АПФХ потенциально склонны к образованию сшитых структур, что обеспечивает их высокую стойкость к агрессивным видам обработок в ходе различных фотолитографических процессов. Поэтому целевым продуктом фотохимической реакции являются структуры, которые были получены путем димеризации и свободно-радикальной полимеризации. Ожидаемые схемы образования фотосшивок на примере ПФХАП-1 приведены на Рис. 48.

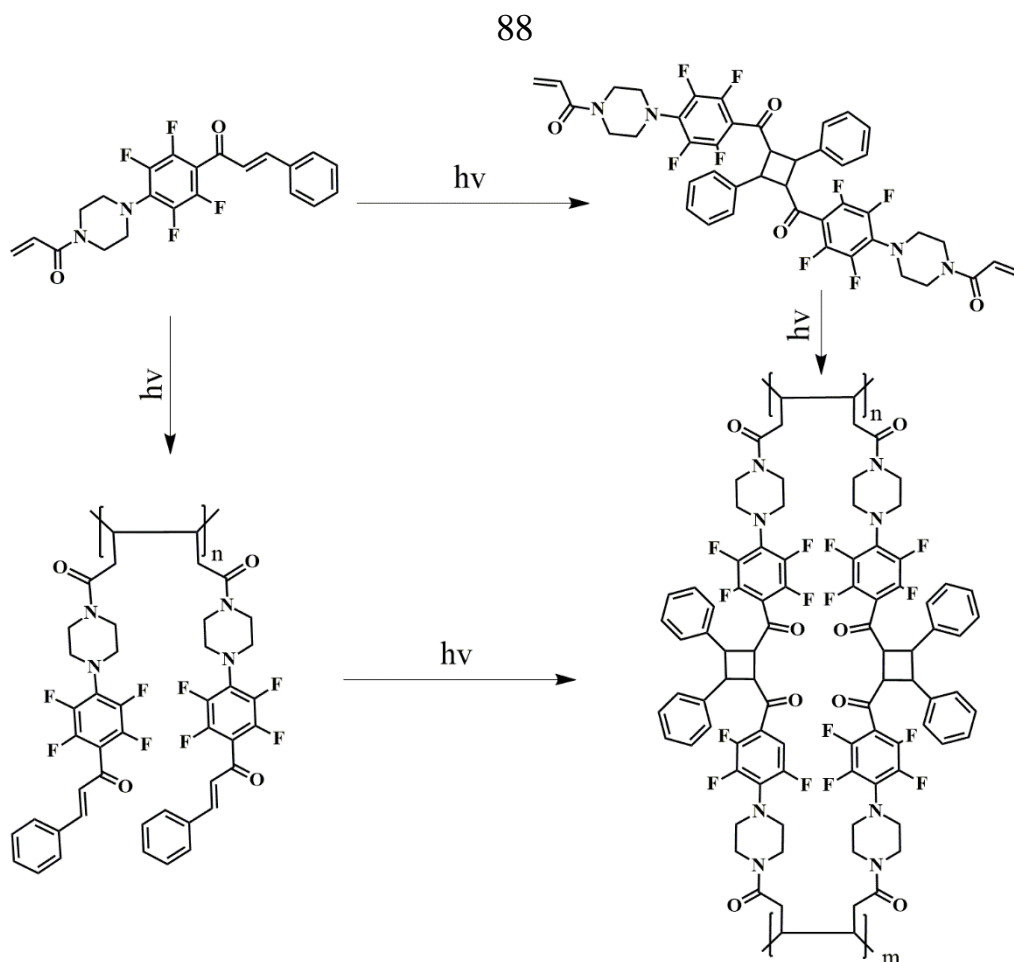


Рис. 48. Ожидаемые схемы сшивок АПФХ на примере ПФХАП-1

3.3.1. Фотохимические процессы в растворах полифторхалконов

УФ-спектроскопия

Обесцвечивание халконов в УФ-области связывают с их фотодимеризацией вследствие согласованного распада двойных С=С связей в винилкарбонильном центре и $(2\pi+2\pi)$ циклоприсоединением [90,92,93]. По Рис. 33 видно, что фотообесцвечивание наблюдается для всех халконов, и структура мономера влияет на его кинетику.

Пик поглощения ПФХАП-1 составляет 315 нм, ПФХАП-2 – 354 нм, ТАФХ - 358 нм. Раствор ПФХАП-1 в ходе экспонирования обесцвечивается слабо. Из литературных данных известно, что, например, диметиламиноацетофенон имеет полосу поглощения с максимумом около 315-325 нм [119], поэтому в данном контексте можно предположить образование продукта, спектрально аналогичного диалкиламиноацетофенону. Поглощение фрагмента диалкиламиноацетофенона

при фотолизе ПФХАП-1 может препятствовать наблюдению полной эволюции обесцвечивания. Полный фотолиз растворов исследуемых полифторхалконов при их экспонировании широким спектром лампы ДРТ-400 на протяжении 10 минут (прил. Рис.10) показывает, что для всех исследуемых соединений фотообесцвечивания на 315 нм не происходит.

Кроме реакции $[2\pi+2\pi]$ циклоприсоединения, в растворе и пленках халконов может протекать реакция радикальной олигомеризации при отрыве атома водорода от растворителя или от донорного фрагмента халкона соседней молекулы. Таковым в нашем случае является пиперазиновый цикл. Отрыв атома водорода является характерной фотохимической реакцией для соединений с карбонильными группами [120-122]. При фотопереносе атома водорода в ПФХАП-2 образуются первичные радикалы (Рис. 49).

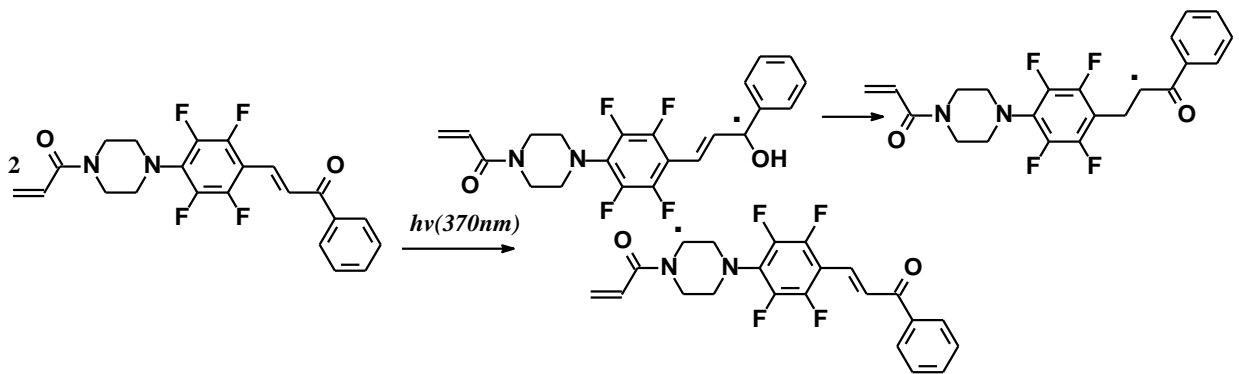


Рис. 49. Схемы образования первичных радикалов на примере ПФХАП-2

Далее протекают реакции, характерные для радикалов: реакция рекомбинации, диспропорционирования, переноса радикального центра на концевые акрильные группы. Олигомеризация протекает за счет как рекомбинации, так и полимеризации по концевым акриламидным группам (Рис. 48). Продукты реакций первичных радикалов представлены на Рис. 50.

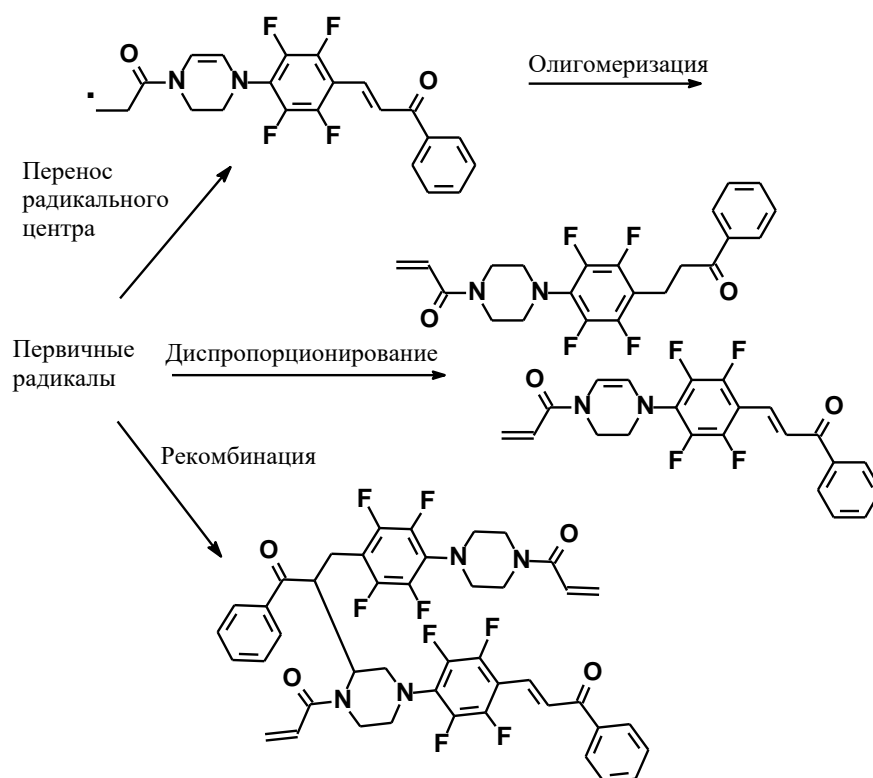


Рис. 50. Продукты реакций первичных радикалов АПФХ

Из приведенных реакционных схем следует, что разрыв двойной связи в винилкарбонильной группе халкона и исчезновение спектра сопряженной системы халкона может протекать не только при $[2\pi+2\pi]$ димеризации (Рис. 48), но и при радикальных реакциях. Поэтому эволюция спектров поглощения при облучении образцов халконов дает представление о брутто-процессе, включающем оба типа реакций.

На основании кинетических кривых фотообесцвечивания, нормированных на уровень собственного насыщения (уровень, при котором оптическая плотность экспонируемого раствора перестает снижаться) (прил. Рис. 11), АПФХ можно расположить в следующем порядке: ПФХАП-2 > ПФХАП-1 > ТАФХ, где ПФХАП-2 и ПФХАП-1 имеют близкую скорость фотообесцвечивания.

УФ-экспонирование 0.11 моль/л растворов ПФХАП-2 и ТАФХ в хлороформе на протяжении 30 мин (Рис. 34), повышенной на три порядка по сравнению с концентрацией растворов, спектры которых приведены на Рис. 33. УФ-спектры растворов (А) – ПФХАП-1, (Б) – ПФХАП-2, (В) – ТАФХ в хлороформе в ходе УФ-облучения ($C=10^{-4}$ моль/л), приводит к изменению цвета раствора на темно-

малиновый, что обусловлено возникновением полосы поглощения в ходе фотопревращения в области 450-650 нм, которой не наблюдалось при низкой концентрации.

ЯМР-спектроскопия

ЯМР-спектроскопия ПФХАП-1

По данным спектра ЯМР ^{19}F ПФХАП-1 (Рис. 36), продукт фотопревращения представляет собой смесь нескольких веществ с заметным преобладанием одного из них, который на основании спектра ЯМР ^1H (Рис. 35) можно отнести к димерному продукту $[2\pi+2\pi]$ циклоприсоединения по двойной связи халкона (два мультиплета при 3.87 и 4.13 м.д., принадлежащие циклобутановому фрагменту [93]). В то же время наблюдается снижение интегральной интенсивности сигналов, относящихся к протонам двойной связи халкона, причем значения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) указывают на одновременное присутствие в смеси как *транс*-изомеров (дублет при 7.04 м.д. с КССВ 16.5 Гц), так и *цис*-изомеров (дублет при 6.44 м.д. с КССВ 12.4 м.д.). Поэтому можно полагать, что наряду с циклодимеризацией фотопревращение ПФХАП-1 наблюдается реакция *транс-цис*-фотоизомеризации. Следует отметить, что интенсивность сигналов, относящихся к протонам акрильных групп, не изменяется; очевидно, в растворах акрильные группы в фотопревращениях не участвуют.

Исходя из спектров ЯМР ^1H , количественное содержание продуктов, относящихся к димерным формам АПФХ, составляет 30%, к *цис*-изомерам - 10%, к *транс*-изомерам – 60%.

ЯМР-спектроскопия ПФХАП-2

В спектре ЯМР ^{19}F фракции ПФХАП-2(I) (Рис. 38) присутствуют 3 сигнала при 5.76, 10.03 и 10.87 м.д., в отличие от спектра исходного халкона ПФХАП-2 (прил. Рис. 4). Нарушение магнитной эквивалентности говорит о замещении одного из 4-х атомов фтора. Спектр ЯМР ^1H (Рис. 37) в области сигналов акрильных протонов дополнительно содержит два дублета при 5.57 и 6.82 м.д. с КССВ 10.0 Гц,

характерной для *цис*-расположенных протонов при двойной связи. Для более точной идентификации выделенной фракции был произведен ее масс-спектрометрический анализ. Масс-спектры для соединений с молекулярными массами до 800 Да записаны на масс-спектрометре высокого разрешения DFS в условиях прямого ввода образца (Рис. 51). По полученным масс-спектрам видно, что основным продуктом реакции является соединение, к которому можно отнести сигнал m/z иона $[M+H^+]$: 399.1.

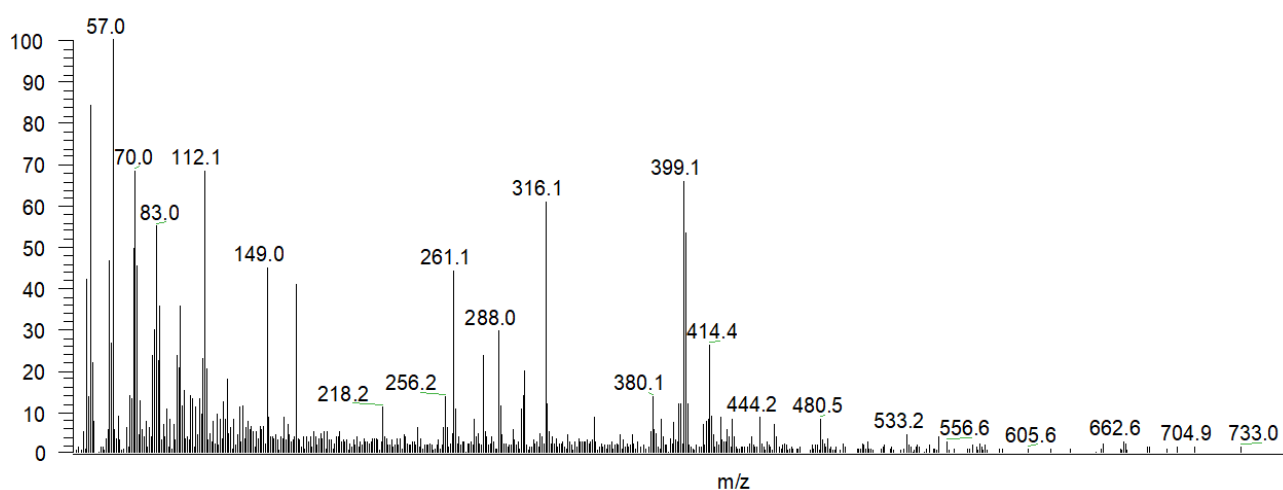


Рис. 51. Масс-спектры фракции ПФХАП-2(I) при температуре $T_{\text{probe}}=250^{\circ}\text{C}$

Совокупность данных ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии позволила приписать соединению ПФХАП-2(I) структуру 10-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-8,9,11-трифтор-5*H*-дibenzo[*a,c*][7]аннулен-5-она (Рис. 52). Очевидно, имеет место фотохимическое внутримолекулярное дегидрофторирование в промежуточном *цис*-изомере за счет стерически близкого расположения колец. Флавоноидную структуру, подобную ПФХАП-2(I), с катионным флавилиевым центром имеют известные природные красители группы антоцианидинов, обладающие поглощением в области 500-600 нм, как и продукт фотолиза ПФХАП-2(I). Флавилиевые структуры образуются из замещённых халконов при наличии кислой среды [123, 124]. Предположительно образование ПФХАП-2(I) также протекает при участии протона, образование которого может происходить в ходе фотореакции карбонильной группы халкона с отрывом атома водорода. Реакционная способность триплетно возбуждённых состояний карбонильной

группы с отрывом атома водорода известна в органической фотохимии [125,126]. Образование протона может протекать в ходе фотореакции отрыва атома водорода, поскольку перенос протона является одной из стадий фотовосстановления карбонильной группы. Наличие протона способствует образованию флавилиевого цикла путём замещения фтора с образованием HF, как показано на Рис. 52. Образование ПФХАП-2(I) объясняет появление темно-малинового цвета раствора в ходе его фотолиза. Стоит отметить, что при экспонировании пленок ПФХАП-2 наблюдается появление подобной полосы поглощения в видимой области (Рис. 34), поэтому можно утверждать, что в пленках также протекает реакция внутримолекулярной циклизации.

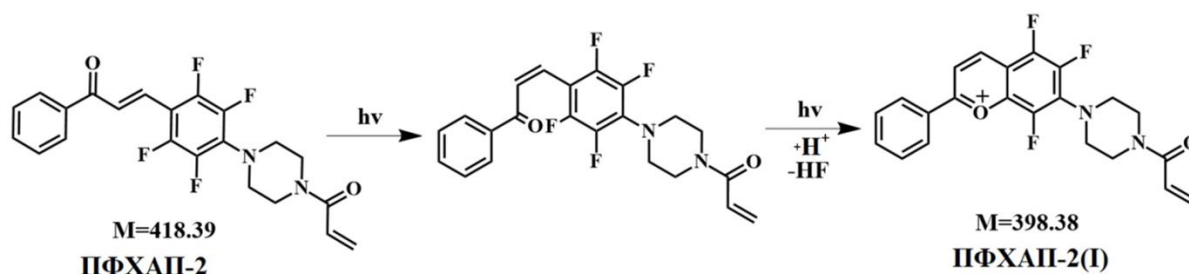


Рис. 52. Схема образования катионной флавилиевой формы ПФХАП-2(I)

Согласно спектру ЯМР ^{19}F (Рис. 40), основным продуктом во фракции ПФХАП-2(II) является соединение, в котором, в отличие от фракции ПФХАП-2(I), сохраняются сигналы всех четырех атомов фтора. В спектре ЯМР ^1H (Рис. 39) присутствуют мультиплеты при 4.55 и 4.79 м.д., характерные для протонов искомого циклобутанового кольца, поэтому наблюдаемую структуру можно отнести к димеру (Рис. 53).

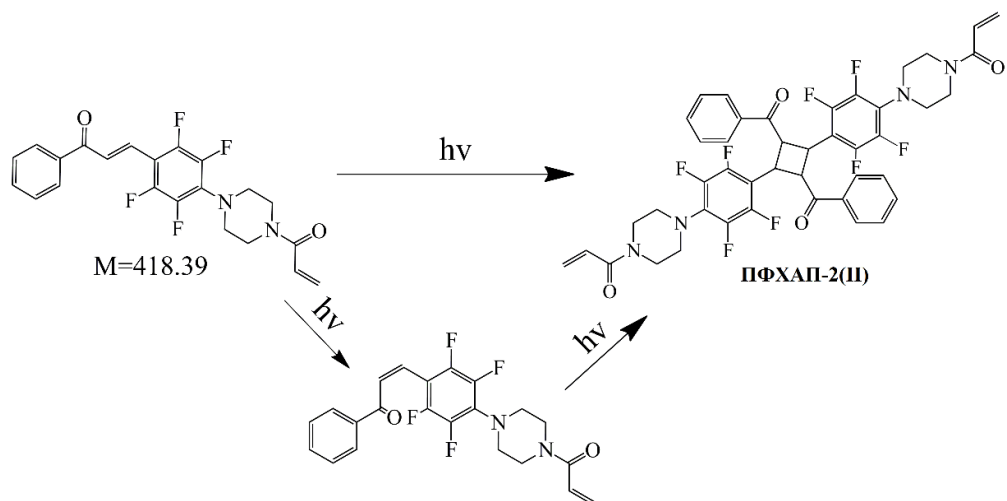


Рис. 53. Схема димеризации ПФХАП-2

На основании полученных данных можно полагать, что в продуктах фотопревращения ПФХАП-2 присутствуют признаки формирования циклобутановых колец, их количественное содержание составляет 15%. Полученные данные позволяют предположить, что в ходе фотолиза ПФХАП-2 в растворе имеет место конкурентная реакция циклодимеризации (Рис. 52) и реакция внутримолекулярной изомеризации (Рис. 53), где количественное содержание продукта внутримолекулярной циклизации составляет 40% при количестве *цис*-изомера 10% и исходного продукта 35% (Рис. 25).

ЯМР-спектроскопия ТАФХ

По данным спектра ЯМР ^1H проэксспонированного раствора ТАФХ, заметных изменений не наблюдается (прил. рис.8). Сигналы в области протонов циклобутанового кольца отсутствуют, поэтому можно утверждать, что фотохимическая циклодимеризация ТАФХ в растворе не происходит.

В спектре ЯМР ^{19}F (Рис. 43) выделенной преобладающей фракции имеются 6 сигналов равной интенсивности, принадлежащие соединению с шестью атомами фтора в двух фторированных кольцах. По сравнению с исходным ЯМР ^{19}F спектром (прил. Рис. 7) химические сдвиги сигналов ^{19}F при 28.41, 18.32 и 15.14 м.д., принадлежащие трем атомам фтора в кольце рядом с карбонилем, практически не изменились, в то время как во втором кольце произошло отщепление либо замещение одного атома фтора.

Данные спектра ЯМР ^1H (Рис. 42) противоречат внутримолекулярной циклизации, поскольку *транс*-расположенная двойная связь в халконе сохранилась и проявляется в виде сместившейся в слабое поле системы *AB* с КССВ 16 Гц. Сигналы протонов циклобутановых колец в спектре отсутствуют, поэтому можно с уверенностью сказать, что циклодимеризации не происходит. Отсутствие каких-либо новых сигналов в спектре ЯМР ^1H образующегося продукта позволяет предположить, что, вероятно, *орто*-атом фтора в тетрафторфениленовом кольце замещается гидроксильной группой. Косвенным признаком этого является значительное уширение сигнала H_2O , присутствующего в CDCl_3 , вследствие реакции обмена протонами.

3.3.2. Фотохимические процессы в пленках полифторхалконов

ИК и КР-спектроскопия

Опираясь на литературные данные, в ИК- и КР-спектрах можно идентифицировать и выделить спектральные сигналы [90,93,97], относящиеся к колебаниям акриламидной группы (1575 см^{-1}) и винилкарбонильной группы халкона ($1598\text{-}1618\text{ см}^{-1}$). По ИК-спектрам АПФХ (Рис. 44) видно, что спектральные линии в области $1645\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ имеют боковые плечи.

КР-спектроскопия дает относительно более интенсивные сигналы двойных связей при лучшем их пространственном разделении (Рис. 45). В КР-спектрах наблюдается увеличенный набор спектральных сигналов в области двойных связей по сравнению с ИК-спектрами. Интерпретация двойных связей в ИК- и КР-спектрах пленок АПФХ представлена в Табл. 2.

Табл. 2. Расшифровка спектральных линий в ИК- и КР-спектрах полифторхалконов

	ПФХАП- 1 ИК- сигналы, см ⁻¹	ПФХАП- 1 КР- сигналы см ⁻¹	ПФХАП- 2 ИК- сигналы см ⁻¹	ПФХАП- 2 КР- сигналы см ⁻¹	ТАФХ ИК- сигналы см ⁻¹	ТАФХ КР- сигналы см ⁻¹
C=O халкон	1674	1667	1666	1646	1670	1640
C=O акриламид	1647	1638	1648		1646	1616
C=C халкон	1608	1600	1604	1599	1614	1596
C=C акриламид	1575	1574	1577	1568	1574	1566

В целом сигналы, относящиеся к двойным связям в КР-спектре, испытывают сдвиг относительно сигналов в ИК-спектре на 7-20 см⁻¹. Нужно отметить наложение сигналов C=O халкона C=O акриламида с наложением сигналов ароматического кольца.

В ИК-спектре ТАФХ пики в области колебаний двойных связей и карбонильных групп наложены друг на друга и уширены. В частности, колебания двойной связи акриламидной группы плохо разрешены и проявляются в виде слабо выраженного плеча на 1587 см⁻¹, которое быстро исчезает при фотолизе.

Согласно данным ИК-спектроскопии слоев АПФХ, УФ-экспонирование пленок приводит к снижению интенсивности сигналов в области 1568-1619 см⁻¹, отнесенных к перекрывающимся сигналам расщеплённых колебаний двойных углерод-углеродным связей винилкарбонильной группы халкона и акриламидной концевой группы, что, в целом, свидетельствует о протекании реакции как по двойным связям в акриламидной группе, так и халконовом звене. При этом в ходе фотолиза наблюдается появление сигналов при 1680-1750 см⁻¹. При разрыве двойной связи карбонильная группа выходит из состояния сопряжения и

превращается в карбонильную группу при несопряженной одинарной связи, например, при образовании циклобутанового кольца в ходе фотодимеризации. Это выражается в высокочастотном сдвиге пика карбонильной группы [127]. Подобный сдвиг происходит и при выходе из сопряжения сопряжения карбонильной группы в акриламидном фрагменте при свободно-радикальной олигомеризации. Однако характерные спектральные сдвиги карбонильной группы при нарушении сопряжения различны. Для акриламидного карбонила это сигнал в окрестности 1730 см^{-1} , тогда как для карбонила халконовой группы в окрестности 1690 см^{-1} . При экспонировании раствора ПФХАП-2 наблюдается снижение интенсивности сигнала 1607 см^{-1} , относящегося к $\text{C}=\text{C}$ связи халкона, а также возникновение сигнала в области 1684 см^{-1} , который уширяется и возрастает (Рис. 55. Появление сигнала несопряженной карбонильной группы халкона ПФХАП-2 при экспонировании и регистрации в пленке и растворе). Аналогичный эффект можно увидеть на примере КР-спектров слоев декафторхалкона ПФХ-0 экспонированных УФ-излучением (Рис. 54. КР-спектры слоев ПФХ-0 при экспонировании УФ-излучением). В ходе облучения наблюдается снижение интенсивности сигнала 1607 см^{-1} , относящегося к $\text{C}=\text{C}$ связи халкона, а также возникновение сигнала в области 1684 см^{-1} , который уширяется и возрастает при экспонировании. На основании этого, можно предполагать, этот сигнал можно отнести к $\text{C}=\text{O}$ карбонильной группе халкона, которая выходит из сопряжения в ходе формирования циклодимеров со сдвигом в более высокочастотную область.

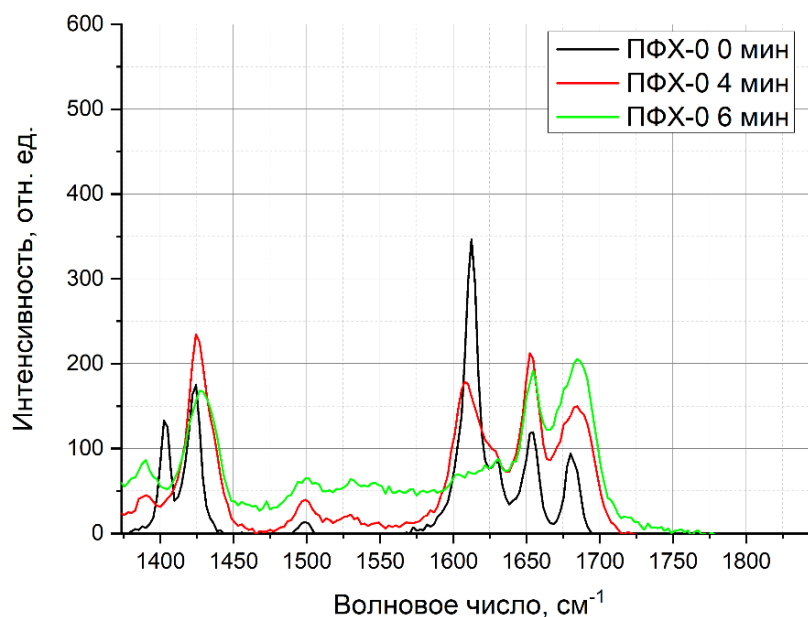


Рис. 54. КР-спектры слоев ПФХ-0 при экспонировании УФ-излучением

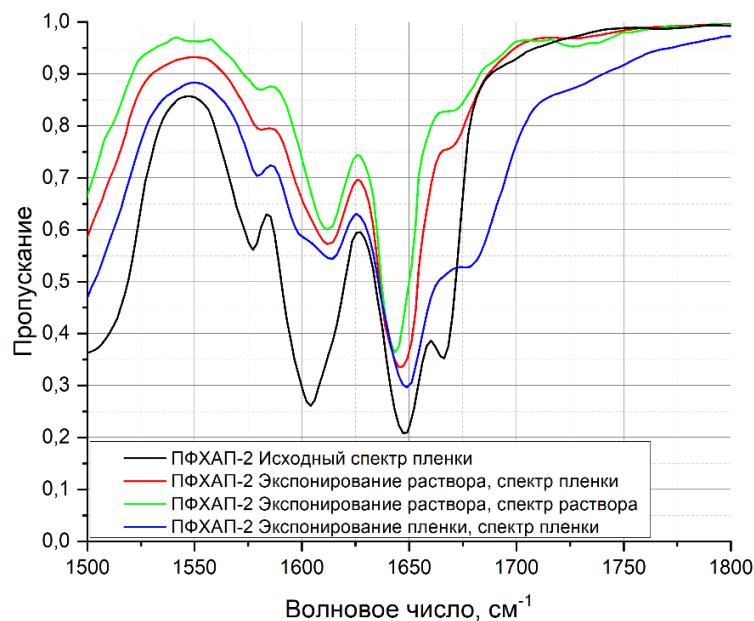


Рис. 55. Появление сигнала несопряженной карбонильной группы халкона ПФХАП-2 при экспонировании и регистрации в пленке и растворе

Согласно данным об эволюции изменения двойных связей АПФХ в ходе фотолиза в ИК-спектрах, сшивка в пленках происходит как по акриламидной группе, так и путем циклодимеризации. По соотношению интенсивности сигналов, относящихся к несопряженным группам С=О при акриламидной группе и халконовой группе, можно сопоставить эффективности выхода этих карбонильных групп из сопряжения в ходе УФ-облучения и следовательно, эффективностью

фотохимического раскрытия двойной связи в акриламидных звеньях относительно димеризации. Таким образом, были получены следующие соотношения несопряженных карбонильных групп акриламид/халкон для одинакового времени УФ-облучения плёнок: для ПФХАП-1 – 0.53; для ПФХАП-2 – 0.32; для ТАФХ – 0.48.

Стоит отметить, что снижение интенсивности сигналов, относящихся к двойным связям халкона и акриламидных концевых групп свидетельствуют о факте протекания фотохимической реакции. Однако, ИК-спектроскопия не дает информации об образующихся в пленках продуктах, так как они, как правило, дают сигналы в трудноанализируемой области одинарных связей. Так, относительно высокая эффективность двойной халконовой связи ПФХАП-2 наблюдаемая по ИК-спектрам не противоречит факту протекания конкурентной реакции внутримолекулярной циклизации, поскольку реакция проходит через распад двойной связи.

MALDI-TOF масс-спектрометрический анализ полифторхалконов

Для получения более полного представления о процессах, протекающих в пленках АПФХ, был произведен MALDI-TOF масс-спектрометрический анализ в пленках.

В спектрах MALDI-TOF ПФХАП-1 наблюдаются группы пиков в областях 750-850 m/z и 1100-1270 и 1680-1720 m/z (Рис. 46).

В области 760-870 m/z находятся пики фрагментов димеров, образующихся либо путем циклоприсоединения, либо смешанным путем с участием радикальных реакций. Данные масс-спектрометрии MALDI-TOF подтверждают олигомеризацию ПФХАП-1 как по радикальному механизму, так и путем циклоприсоединения.

В обзорном масс-спектре (прил. Рис. 12) в области фрагментов мономерной формы ПФХАП-2 наиболее значительно выделяется сигнал на 399.1 m/z, который соответствует циклическому катиону, продукту дефторирования ПФХАП-2, ранее

обнаруженному в исследовании с помощью масс-спектрометра высокого разрешения DFS в условиях прямого ввода образца (Рис. 51, Рис. 52).

В области 750-850 m/z находятся фрагменты димера ПФХАП-2, образованного путём рекомбинации первичных радикалов двух халконов. Интенсивности пиков димеров для продукта фотолиза ПФХАП-2 на порядок меньше, чем для мономерных форм. Образование радикального центра с раскрытием двойной связи халкона является фактором, способствующим его *транс-цис*-изомеризации вследствие свободного поворота вокруг одинарной связи, а также дальнейшей циклизации, сопровождающейся дефторированием или с отрывом HF (Рис. 52). Поэтому в области массовых чисел, соответствующих димерной структуре ПФХАП-2, наблюдаются фрагменты, содержащие продукт дефторирования или гидродефторирования (Рис. 56).

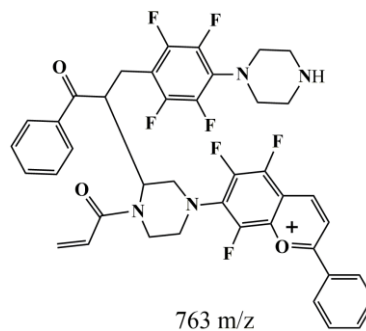


Рис. 56. Вероятная структура димера ПФХАП-2, на основании данных спектров MALDI-TOF

В целом данные масс-спектрометрии MALDI-TOF позволяют полагать, что в ходе УФ-экспонирования пленок ПФХАП-2 в них возникают продукты дефторирования в мономерной и димерной формах, а также димеры, образованные по радикальному механизму.

В масс-спектре MALDI-TOF ТАФХ (Рис. 47) наблюдаются группы пиков в области 1300-1750 m/z (1301, 1378, 1449, 1528, 1600, 1672, 1746 m/z), причём разница между этими пиками составляет 19 m/z , что позволяет считать, что это сочетание фторированных и дефторированных структур. Предполагается, что пики до 1750 m/z соответствуют фрагментам димерных молекул ТАФХ разной степени деструкции, а пики свыше 2000 m/z – фрагментам тримерных молекул ТАФХ.

Следует подчеркнуть отличие в общем виде масс-спектров ПФХАП-2 и ТАФХ. Для фотопродукта ПФХАП-2 интенсивности пиков в области мономерных фрагментов халкона существенно выше пиков в области олигомерных фрагментов. Для ТАФХ ситуация обратная, интенсивности пиков в области 1300-1500 а.е.м., которые относятся к фрагментам димеров, существенно выше, чем пики фрагментов в области мономера ТАФХ, то есть облучённая пленка ТАФХ находится в основном в сшитой олигомерной форме. При радикальной сшивке молекул ТАФХ в трех узловых точках для каждой молекулы халкона трудно ожидать, что наблюдаемые пики относятся к «чисто» димерным и тримерным молекулам, сформированным в ходе фотолиза. Наиболее вероятно, что фотоолигомер ТАФХ включает большее число молекул мономерного ТАФХ, а димерные и тримерные структуры разной степени деструкции образуются при абляции сшитой пленки ТАФХ под воздействием лазерного импульса в спектрометре MALDI-TOF. Последовательность пиков в области 1300-1750 а.е.м. разделена потерей массы примерно в 72-75 а.е.м., что можно отнести к потере фрагмента акрилата в сшитом олигомере. Данные масс-спектрометрии MALDI-TOF соответствуют формированию при действии УФ излучения пленки ТАФХ, сшитой по радикальному механизму.

По совокупности спектральных данных установлена наиболее вероятная картина фотопревращения АПФХ в пленках, учитывая характер образования в результате облучения фотосшитой нерастворимой пленки: Для ПФХАП-1 протекает как фотодимеризация по винильно-карбонильной группе халкона, так и фотоолигомеризация по акриламидным группам с образованием сшитой нерастворимой пленки. Для ПФХАП-2 фотодимеризация слабо выражена вследствие протекания конкурирующего процесса внутримолекулярной фотоциклизации как в растворе, так и в пленке. Фотоолигомеризация по акриламидным группам в пленке протекает, но сшитая пленка не образуется, ПФХАП-2 после УФ-облучения смывается в ходе жидкостного проявления. Для ТАФХ фотодимеризация не выражена, но вследствие фотоолигомеризации по трем

акриламидным группам фотосшивка эффективно протекает и образуется сшитая нерастворимая пленка олигомерного АПФХ.

3.4. Выводы главы 3

Спектроскопическое исследование акриламидных производных полифторхалконов ПФХАП-1, ПФХАП-2, ТАФХ методами УФ-, ИК-, КР-, ЯМР-, MALDI-TOF масс-спектрометрии позволило установить основные процессы, протекающие в ходе УФ-экспонирования этих соединений в растворах и пленках.

Для проявления фоторезистных свойств производных полифторхалконов ПФХАП-1 и ПФХАП-2 необходимо, чтобы в пленках протекала как реакция фотополимеризации концевых акриламидных групп по свободнорадикальному механизму, так и реакция циклодимеризации по двойной связи халкона. Только в этом случае можно ожидать формирование сшитого полимера, устойчивого к действию растворителя. Следует учитывать, что протекание сшивки только за счёт димеризации в данных АПФХ или только за счёт полимеризации акриламидных групп не приведёт к образованию нерастворимого сшитого полимера.

В случае ПФХАП-1 можно полагать, что в плёнках обе реакции имеют место с преимущественным образованием димеров. По данным ИК-спектроскопии пленок, эффективность фотополимеризации концевых акриламидных групп в плёнках ПФХАП-1 сопоставима с ТАФХ. В тонких слоях данного мономера следует ожидать появление ограниченной растворимости продукта фотолиза ПФХАП-1 и появление фоторезистного эффекта.

В случае ПФХАП-2, в плёнках также протекает реакция $[2\pi-2\pi]$ циклодимеризации, однако имеется дополнительный конкурентный канал фотопревращения путём *транс-цис*-изомеризации и внутримолекулярной циклизации. Фотополимеризация по акриламидным наблюдается, но её вклад в общий фотопроект по сравнению с другими халконами наименьший. В тонких пленках данного мономера следует ожидать наименьший фоторезистный эффект и возможный смыв фотопродукта в ходе проявления экспонированного фотослоя.

УФ-спектроскопия и ЯМР-спектроскопия в растворах при относительно низких концентрациях (10^{-4} моль/л и 0.067-0.12 моль/л соответственно) свободно-радикальные реакции не протекают, поэтому можно наблюдать только реакции фотопревращения двойной связи халконового звена. Поскольку межмолекулярные расстояния при таких концентрациях делают возможными реакции согласованного циклоприсоединения, можно ожидать, что в пленках, где межмолекулярные расстояния гораздо меньше реакция также будет протекать с большей относительно растворов эффективностью. Факт протекания реакции в пленках по двойной связи халконовой группы подтверждается и в ИК-спектроскопии, где наблюдается снижение интенсивности соответствующих сигналов, а также по данным MALDI-TOF спектрометрии, где наблюдаются пики, которые можно отнести димерным фрагментам.

Согласно данным ЯМР-спектроскопии в растворе было показано, что в ПФХАП-1 происходит образование димеров, а также осуществляется переход халкона из *транс*-формы в *цис*-форму. Данные MALDI-TOF позволяют предполагать, что в пленке присутствуют димерные и более высокомолекулярные олигомерные формы ПФХАП-1, приводящие к образованию сшитой нерастворимой пленки. Эти данные согласуются с данными ИК спектроскопии.

В ПФХАП-2 в ходе фотолиза как в растворе, так и в плёнке найдено, что имеют место конкурентные реакции и образуется несколько продуктов, одним из которых является циклический продукт фотохимического внутримолекулярного дегидрофторирования, имеющий полосу поглощения 450-650 нм, и продукты циклодимеризации. Данные ЯМР-спектроскопии продуктов фотолиза ПФХАП-2 в растворе подтверждают образование таких соединений.

Полученные спектральные данные в пленках и растворах ТАФХ позволяют заключить, что в растворах не образуются циклодимеры, но происходит наиболее эффективная фотоолигомеризация по двойным связям акриламидных групп с образованием сшитой пленки [128].

Благодаря MALDI-TOF спектрометрии УФ-облученных пленок АПФХ в корреляции с данными об их растворимости можно качественно оценивать

интегральную эффективность сшивки с учетом вкладов обоих путей – димеризации и свободно-радикальной полимеризации и позволяет выделить соединение с наиболее высокими фоторезистными свойствами, которым по совокупности спектральных данных является ТАФХ.

Глава 4. Формирование рельефных микроструктур в слоях полифторхалконов методом голографической записи

В контексте исследования новых материалов с неизвестными свойствами применение метода голографической фотолитографии слоёв АПФХ позволило определить следующие свойства:

1. Первичную фоточувствительность слоёв (минимальную экспозицию, необходимую для формирования фазовой дифракционной решетки) АПФХ путём получения кинетических зависимостей записи голограмм;
2. Способность к жидкостному проявлению рельефной микроструктуры, формируемой при записи голографических решёток в АПФХ;
3. Разрешающую способность фоторезистных слоев АПФХ на стеклянных подложках и характеристики дифракционных свойств полученных рельефных решёток.

Измерение коэффициента преломления

С точки зрения формирования оптических полимерных элементов, таких как фотонные кристаллы или голографические дифракционные решетки, важным параметром, определяющим свойства целевой структуры, является значение модуляции коэффициента преломления, которое, в случае с фазовыми структурами, представляет собой разность между коэффициентами преломления полимера и мономера. Для фоторезистных материалов, где формируется рельефная структура путем мокрого процесса обработки, модуляция коэффициента преломления по типу “воздух-полимер” значительно выше.

Для определения дисперсионной зависимости показателя преломления пленки ТАФХ соединение из раствора в циклопентаноне наносили методом центрифугирования на очищенную кремниевую подложку, высушивали при температуре 50 градусов 1 час до удаления растворителя, после чего производили измерение. Далее исследуемый образец подвергали УФ-излучению на протяжении 12 мин на предметном столике эллипсометра для превращения мономерной формы

в полимерную, после чего вновь проводили измерение. Вычисленное из данных эллипсометрии значение толщины пленки составило 270 нм. Близкое значение толщины пленки 250 нм было получено на микроинтерферометре МИИ-4-USB (ЛОМО, Санкт-Петербург). Дисперсионные зависимости показателя преломления пленок представлены на Рис. 57.

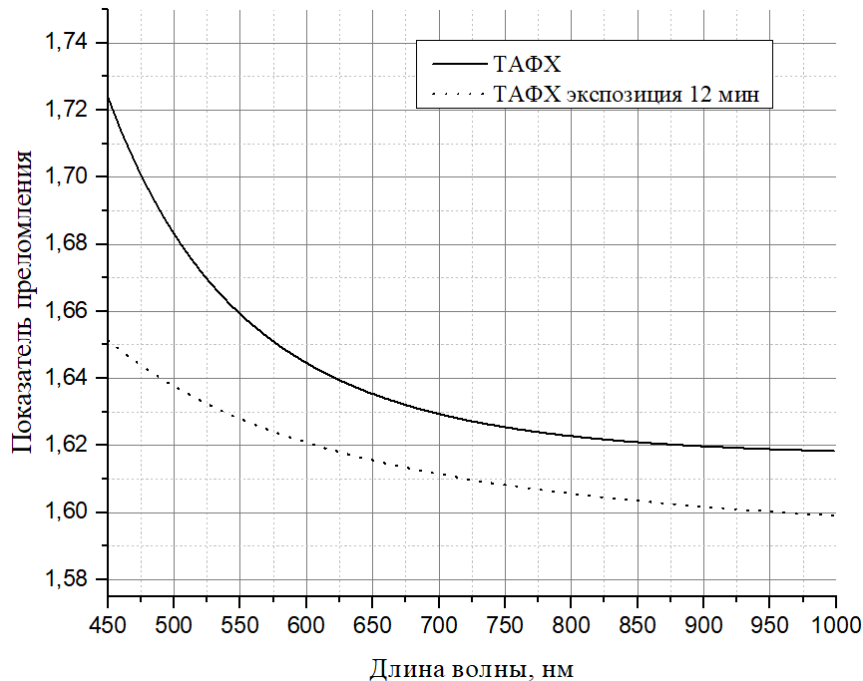


Рис. 57. Дисперсионные кривые пленки ТАФХ до экспонирования (сплошная линия) и после 12 минут экспонирования (пунктирная линия), толщина слоев 271 и 268 нм соответственно (погрешность измерения толщины 1 нм)

Исходя из дисперсионных кривых (Рис. 57), было получено значение показателя преломления мономера и полимера полифторхалкона ТАФХ на линии Na 589 нм $n_{м,589}=1.647$, $n_{п,589}=1.622$; на линии излучения He-Ne лазера 633 нм $n_{м,633}=1.638$, $n_{п,633}=1.617$. При формировании рельефной структуры в ходе жидкостного травления значение модуляции коэффициента преломления представляет собой разницу между коэффициентом преломления воздуха и полимера, что составляет $\Delta n=0.622$.

4.1. Исследование дифракционных и угловых характеристик голографических фазовых решеток

Приготовление пленок

Фотополимерная композиция в виде раствора АПФХ (ПФХАП-1, ПФХАП-2, ТАФХ) в хлороформе (концентрация 0.1 моль/л) равномерно наносилась на стеклянную подложку, помещенную на горизонтальную поверхность, затем высушивалась до удаления растворителя в течение 10-60 мин. Просушенные при комнатной температуре пленки дополнительно нагревались для планаризации и полного удаления растворителя при 50 °С 1 час. В результате образовывался твердый слой прозрачной пленки АПФХ. Толщины пленок АПФХ измерялись при помощи микроинтерферометра МИИ-4. В зависимости от эксперимента толщины пленок составляли 0.2-2 мкм.

Запись фазовых голограмм

В пленках ПФХАП-1, ПФХАП-2 и ТАФХ были записаны пропускающие голограммы и зарегистрированы максимальные значения их дифракционных эффективностей (ДЭ) (Табл. 3). Мощность излучения в каждом пучке составила 2.5 мВт, диаметр лазерного пучка 1 мм. Усредненная кривая роста дифракционной эффективности при записи голограммы в пленке ТАФХ приведена на Рис. 58.

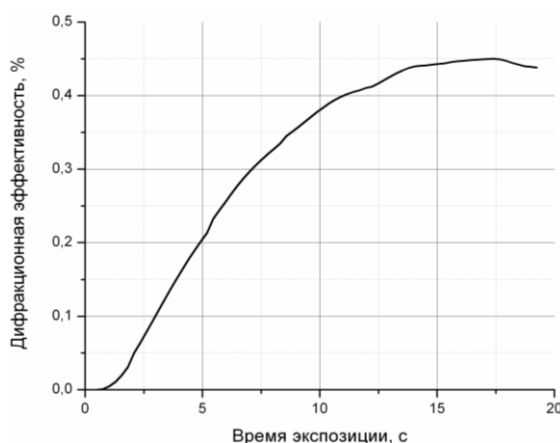


Рис. 58. Усредненная кинетическая кривая роста дифракционной эффективности фазовой голограммы, записанной в слоях ТАФХ

Как видно из приведенного рисунка, выход кривой на насыщение происходит за 10-12 сек, что соответствует экспозиции 6.37 Дж/см² для ТАФХ, 7.15 Дж/см² для ПФХАП-1, 2.39 Дж/см² для ПФХАП-2.

Для записанных голограмм были получены кривые зависимости дифракционной эффективности от отклонения от угла Брэгга на длине волны 633 нм (Рис. 59).

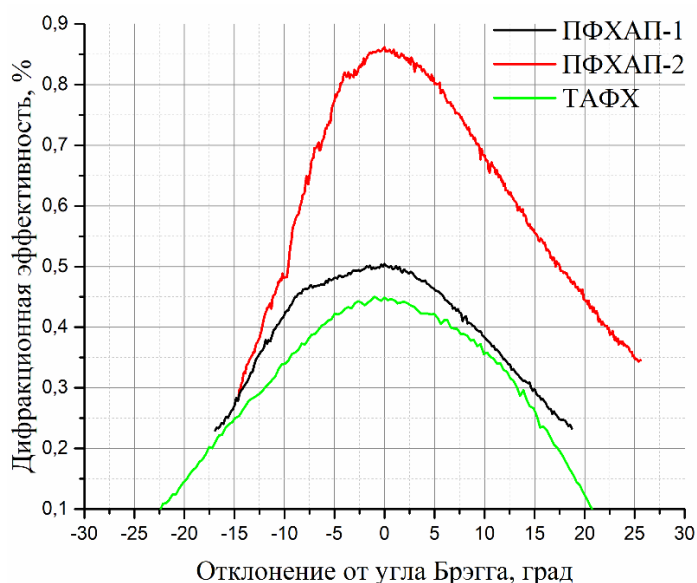


Рис. 59. Кривые зависимости дифракционной эффективности фазовых голограмм, записанных в слоях ПФХАП-1, ПФХАП-2, ТАФХ, от отклонения от угла Брэгга

Видно, что дифракционная эффективность записанных решеток непосредственно после записи не превышает 0.85%, из чего можно заключить, что в результате сшивки АПФХ рельеф не образуется и дифракционная эффективность голограммы обусловлена модуляцией коэффициента преломления в пленке между сшитой и несшитой исходной формой халкона. До жидкостного травления среднее значение полной ширины углового контура дифракционной эффективности на полувысоте составило 32°.

С использованием формулы (13-15) и полученных значений показателей преломления мономерной формы ТАФХ и сшитой полимерной пленки путем варьирования ее толщины и модуляции показателя преломления была проведена аппроксимация кривой угловой селективности методом наименьших квадратов

(Рис. 60). Среднеквадратичное отклонение толщины составило 6.78 нм, модуляции коэффициента преломления – $4.06 \cdot 10^{-5}$.

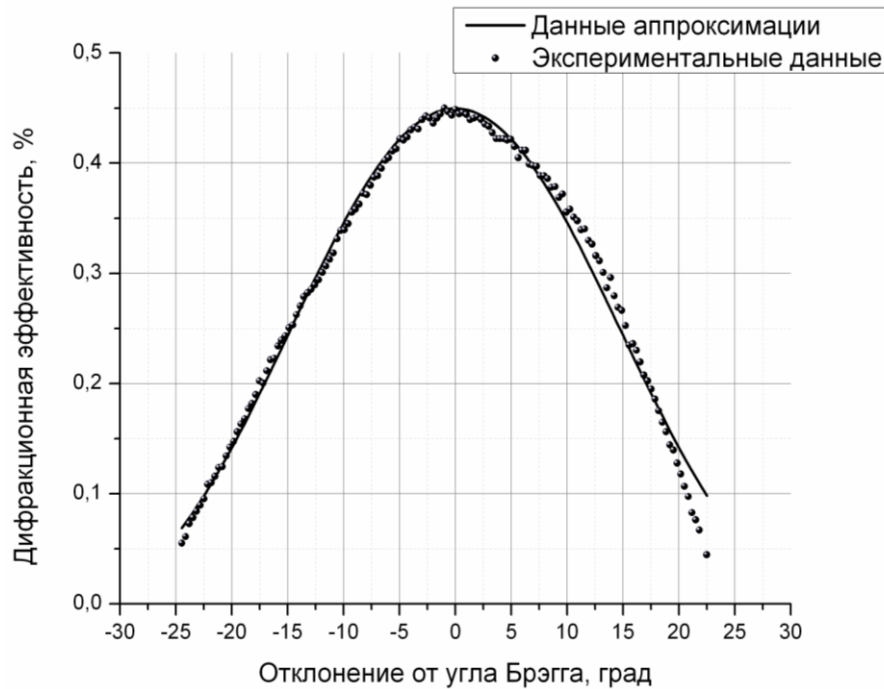
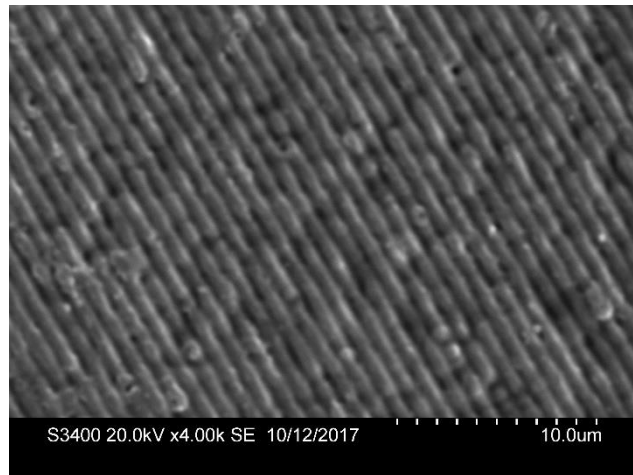


Рис. 60. Аппроксимация экспериментальной кривой зависимости отклонения от угла Брэгга от дифракционной эффективности голограммы, записанной на ТАФХ

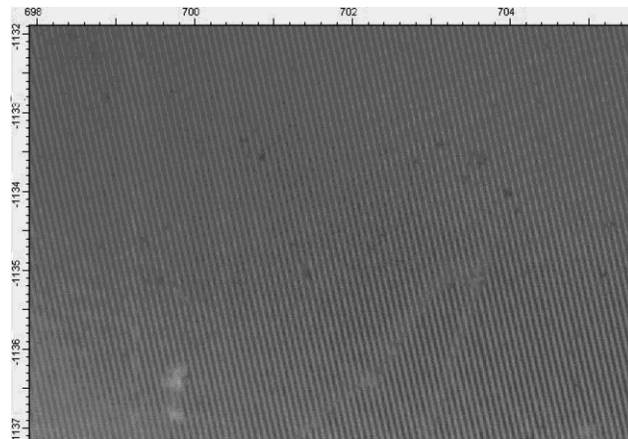
Значение толщины пленки, полученное в результате аппроксимации, составило 1.35 мкм, что близко к верхнему пределу толщин приготовленных пленок. Исходя из результатов аппроксимации, величина изменения показателя преломления при фотополимеризации АПФХ составляет $\Delta n=0.019$, что близко к значению $\Delta n=0.020$, полученному из данных эллипсометрических измерений (для длины волны 633 нм). Таким образом, ПФХАП-1 и ТАФХ являются перспективными соединениями не только как основные компоненты фоторезистных композиций, но и как функциональные мономеры в фотополимерных слоях для голографии.

4.2. Исследование дифракционных и угловых характеристик голографических решеток после процесса мокрой обработки

После записи голограммы протравливали в растворителе 1-метокси-2-пропанол ацетат в течение 1-2 мин. В результате вымывания несшитой формы АПФХ образовывалась рельефно-фазовая решетка. Снимки структур, полученные на электронном и оптическом микроскопах, приведены на Рис. 61.



(a)



(б)

Рис. 61. Снимки структур, записанные в слоях ТАФХ, полученные на: (а) – электронном микроскопе (увеличение 4000х); (б) - оптическом микроскопе Olympus BX51 (увеличение 50х)

Полученные значения дифракционной эффективности рельефных решеток после травления и значения их угловой ширины контура дифракционной эффективности приведены в Табл. 3.

Табл. 3. Характеристики рельефных голограмм, записанных в пленках АПФХ до и после жидкостного проявления

Шифр соединения	Светочувствительность на $\lambda=375$ нм, Дж/см ²	После записи голограммы		После жидкостного проявления	
		ДЭ, %	$\Delta\theta$, градусов	ДЭ, %	$\Delta\theta$, градусов
ПФХАП-1	7.15	0.25	35	13.5	54.5
ПФХАП-2	2.39	0.85	34	Полное стравливание голограммы	
ТАФХ	6.37	0.45	32	59	46.5

По Табл. 3 также видно, что дифракционная эффективность записанных решеток после жидкостного проявления значительно увеличилась. Пленки ПФХАП-2 не проявили фоторезистных свойств при жидкостном проявлении, что говорит о низкоэффективной сшивке полимера. В слоях ПФХАП-1 были записаны голограммы с дифракционной эффективностью 13.5%, в слоях ТАФХ - 59%. Таким образом, полученные данные о маскирующих свойствах слоев АПФХ полностью согласуются с экспериментальными данными о фотопревращениях, приведенными в главе 3.

Для записанных голограмм были получены кривые зависимости дифракционной эффективности от отклонения от угла Брэгга после жидкостного проявления (Рис. 62).

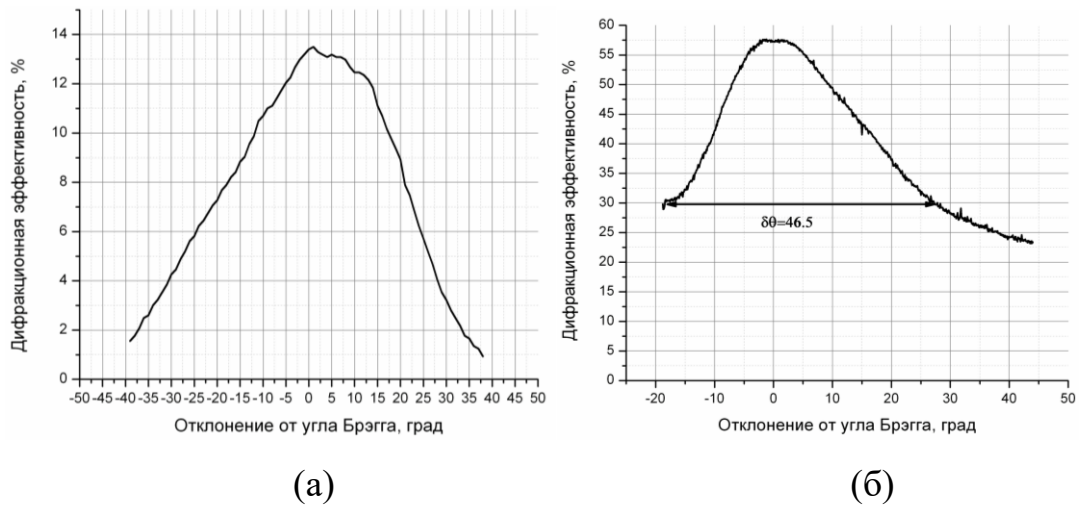


Рис. 62. Кривые зависимости дифракционной эффективности от отклонения от угла Брэгга в пленках, проявленных в метоксипропилацетате (а) – ПФХАП-1, (б) – ТАФХ

Как видно из Табл. 3 и подтверждается Рис. 62, угловая ширина контура дифракционной эффективности увеличилась после жидкостного травления до 46.5° для голограммы, записанной на ТАФХ, и до 54.5° для голограммы на ПФХАП-1. Это обусловлено уменьшением толщины на этапе жидкостного проявления вследствие частичного вымывания полимера и его усадки. Для оценки степени объемности голограммы по известной формуле (20) был рассчитан параметр Клейна.

Для слоев толщиной 1.35 мкм параметр Клейна составил 2.6. При таком значении голограмма, строго говоря, не является ни объемной ($Q > 10$), ни тонкой ($Q \ll 1$). Для тонкой решетки можно было ожидать появления нескольких порядков дифракции. Однако стоит отметить, что при таком Q и приведенной конфигурации параметров экспериментальной установки для записи пропускающих голограмм наблюдался только нулевой и первый порядок дифракции.

4.3. Выводы главы 4

В рамках данного раздела были исследованы микроструктуры в слоях АПФХ методом голографической записи. Исследование кинетической кривой записи голограмм показало, что значения фоточувствительности микронных слоев АПФХ при записи на длине волны 375 нм составили 7.15 Дж/см^2 для ПФХАП-1, 2.39

Дж/см² для ПФХАП-2, 6.37 Дж/см² для ТАФХ. Результаты экспериментов показали, что дифракционная эффективность фазовых микроструктур в слоях ПФХАП-1 и ТАФХ не превышает 0.85%, тогда как в ходе процесса мокрого проявления дифракционная эффективность значительно возрастает (до 59%). Такой рост объясняется повышением значения модуляции коэффициента преломления (значение модуляции типа “мономер-полимер” составляет $\Delta n_{633}=0.021$) вследствие вымывания неполимеризованной части фазовой дифракционной решетки, за счет чего она становится рельефно-фазовой (значение модуляции типа “воздух-полимер” составляет $\Delta n_{633}=0.622$). Стоит отметить, что мокрое проявление слоев ПФХАП-2 привело к полному вытравливанию микроструктуры с поверхности подложки, что объясняется низкой степенью сшивки соединения. Полученные экспериментальные результаты полностью согласуются с выводами в гл. 3 об эффективности фотосшивки полифторхалконов.

Показано, что в микронных слоях формируются голограммы с широким контуром угловой селективности до 54.5°, при этом при восстановлении голограммы наблюдается только нулевой и первый порядок дифракции, что можно было ожидать при создании объемных голограмм.

Эллипсометрические измерения мономерных и полимерных пленок показали, что показатели преломления мономера и полимера ТАФХ составляют: $n_{m,589}=1.647$, $n_{p,589}=1.622$; $n_{m,633}=1.638$, $n_{p,633}=1.617$. Модуляция коэффициента преломления типа “мономер-полимер” составляет $\Delta n_{589}=0.025$, а “воздух-полимер”, характерная для рельефной структуры – $\Delta n=0.622$. Высокий показатель преломления и его высокое значение модуляции делают АПФХ перспективными фоторезистами для их применения в качестве голографических элементов, полимерных линз, фотонных кристаллов [129].

Согласно совокупности полученных данных, ТАФХ является наиболее перспективным соединением из исследуемого ряда производных полифторхалконов. Показано, что в микронных слоях АПФХ перспективно проводить запись пропускающих голограмм для их дальнейшего использования в

качестве элементов голографических экранов, прицелов, концентраторов солнечной энергии в солнечных батареях.

Глава 5. Маскирующие свойства слоев триакриламидного полифторхалкона на стеклянных подложках в условиях жидкостного химического и реактивного ионного травления

Как уже было отмечено ранее, ключевым этапом фотолитографического процесса является селективное травление или осаждение. Поэтому фоторезисту предъявляются высокие требования к его маскирующим свойствам. Ввиду специфических особенностей химической структуры ожидается, что полифторхалконы должны обладать высокой стойкостью к различным видам агрессивных обработок. Тем не менее, актуальной задачей является количественная характеристика их маскирующих свойств в условиях жидкостного химического и реактивного ионного травления, а также сопоставление с коммерческими фоторезистами.

В рамках данного эксперимента в качестве объекта исследования выступил ТАФХ, так как на основании результатов, описанных в гл. 4, он представляется наиболее перспективным соединением среди исследуемых АПФХ.

Фоторезистные композиции на основе ТАФХ были подвергнуты модификациям, а именно (Рис. 26):

1. Модификация фоторезистной композиции триарилпиразолином ТАП;
2. Модификация фоторезистной композиции предварительно полимеризованным триарилпиразолином ТАП.

Так как маскирующие свойства корректно сравнивать лишь в равных условиях эксперимента, в качестве образца сравнения использованы коммерческие фоторезисты SU-8 3005 и AZ4562.

В качестве жидкостных травителей применяли типичные технологические растворы:

- H_2SO_4 [130] (для травления металлов, в частности меди, а также для электрохимического анодирования алюминия [131]);
- NaOH (для травления стеклянных и кварцевых подложек, а также для травления оксида алюминия [132]);

- H_3PO_4 (для травления различных полупроводниковых пластин [133]).

Приготовление стеклянных подложек

Стеклянные подложки предварительно очищали слабым щелочным раствором и промывали дистиллированной водой, после чего прокаливали на протяжении 1 часа при температуре 200 °С.

Приготовление структур в слоях фоторезистов

Структуры в слоях коммерческих фоторезистов SU-8, AZ4562 получали в соответствии с рекомендациями производителя [134,135]. Условия формирования структур приведены в Табл. 4.

Табл. 4. Условия формирования структур в слоях различных фоторезистов

Фоторезист	AZ4562	SU-8	ТАФХ	ТАФХ+ТАП	ТАФХ+полиТАП
Сушка слоев	100°C 1 мин	95°C 2 мин	50°C 60 мин	50°C 60 мин	50°C 60 мин
Время экспонирования	10-15 сек	2-4 мин	25 мин	25 мин	25 мин
Обжиг	-	95°C 2 мин	100°C 60 мин	100°C 60 мин	100°C 60 мин
Состав проявителя	0.5% КОН	SU-8 developer	1-метокси- 2-пропанол ацетат	1-метокси- 2-пропанол ацетат	1-метокси- 2-пропанол ацетат
Последующий обжиг	115°C 60 мин	200°C 60 мин	200°C 60 мин	200°C 60 мин	200°C 60 мин
Толщина слоя, мкм	2-4	4-6	0.3-0.6	0.2-0.6	0.2-0.6

5.1. Термостабильность

Как было описано во введении, маскирующие свойства фоторезистов в условиях химического травления или термического воздействия являются критическим фактором в литографических процессах. Поэтому интерес представляет количественная характеристика маскирующих свойств АПФХ, в частности, термостойкости.

Для исследования термостабильности АПФХ был произведен фотолиз их пленок, произведена термообработка при 200°C с целью максимизации степени сшивки, после чего полимеризованные пленки срезались со стеклянной подложки и проводился их термический анализ. На Рис. 63, Рис. 64, Рис. 65 приведены кривые гравиметрического, дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) соответственно.

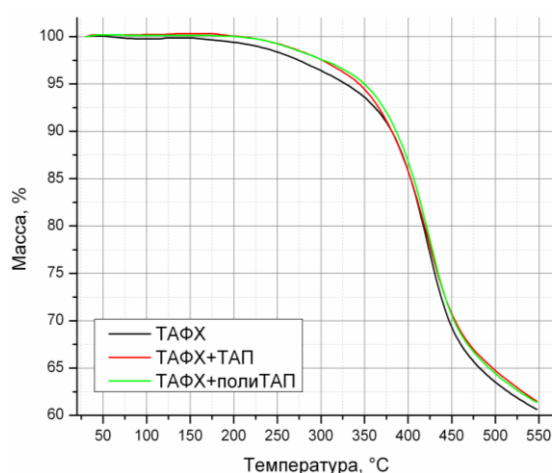


Рис. 63. Кривые гравиметрического анализа полимеров ТАФХ, ТАФХ+ТАП и ТАФХ+ПолиТАП

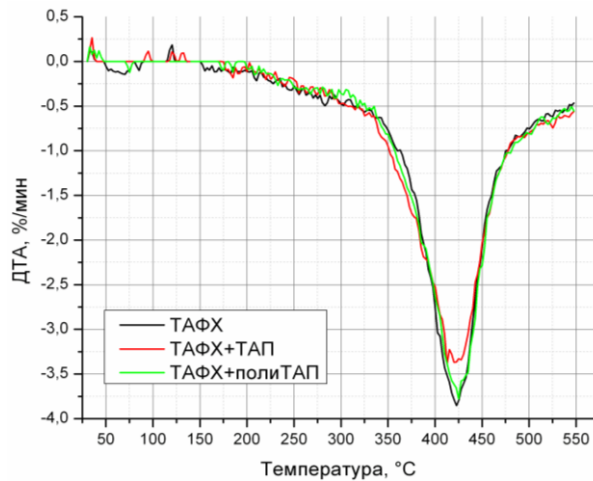


Рис. 64. Кривые дифференциального термического анализа полимеров ТАФХ, ТАФХ+ТАП и ТАФХ+ПолиТАП

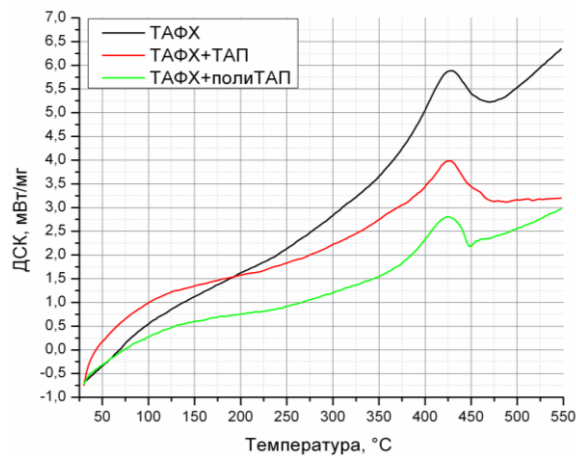


Рис. 65. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии полимеров ТАФХ, ТАФХ+ТАП и ТАФХ+ПолиТАП

По Рис. 63 видно, что потеря 5% массы полимера достигается при температуре $T_{5\%}(\text{ТАФХ})=327^\circ\text{C}$, $T_{5\%}(\text{ТАФХ+ТАП})=342^\circ\text{C}$, $T_{5\%}(\text{ТАФХ+ПолиТАП})=350^\circ\text{C}$. По данным ДСК (Рис. 65) температуры разложения пленок, определенные в точке перегиба, составили $T_{\text{onset}}(\text{ТАФХ})=345^\circ\text{C}$, $T_{\text{onset}}(\text{ТАФХ+ТАП})=355^\circ\text{C}$, $T_{\text{onset}}(\text{ТАФХ+полиТАП})=360^\circ\text{C}$. Известно, что для фоторезиста SU-8 $T_{5\% \text{ wt.loss}}$ составляет 300°C [134], в то время как фоторезист AZ4562 стабилен при температуре не выше 200°C [135]. Поэтому можно заключить, что полимерные слои АПФХ обладают большей термостабильностью по сравнению с коммерческими резистами SU-8 и AZ4562 и способны выдержать термическую предобработку до 300°C .

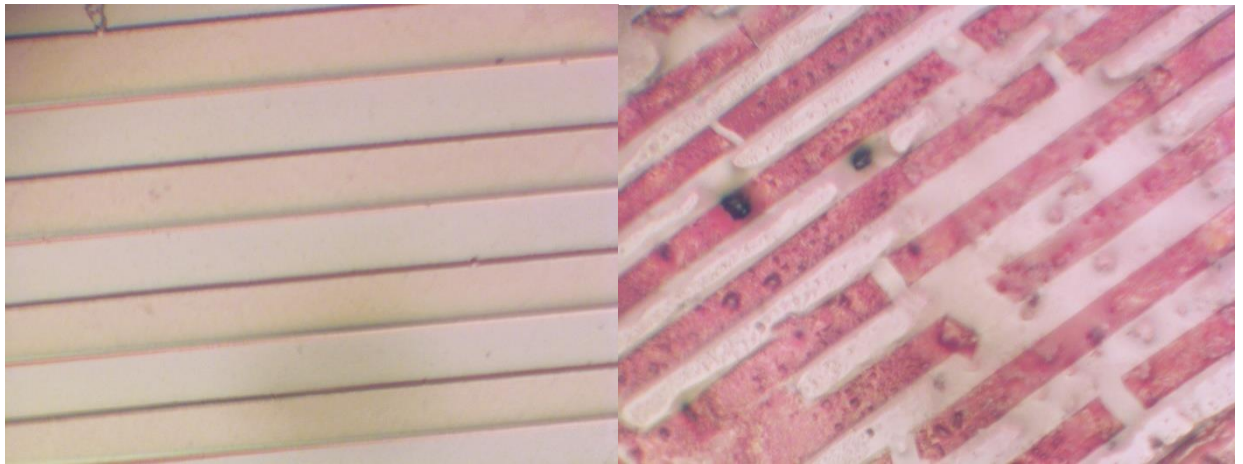
5.2. Жидкостное химическое травление

Процесс жидкостного химического травления часто применяют при невысокой степени интеграции. Достоинства жидкостного травления: отсутствие генерации структурных дефектов, существенного изменения электронных свойств поверхности, большой выбор химических реагентов, высокая селективность и производительность процесса.

В качестве травителей использовали водные растворы 20% H_2SO_4 , 40% H_3PO_4 , 1% NaOH. Травление в H_3PO_4 проводили при $80^\circ C$, в H_2SO_4 и NaOH - при комнатной температуре. Приготовленные образцы погружали в раствор травителя на определенное время: 2, 4, 8, 16, 32, 74 мин травления. После извлечения из раствора травителя образцы промывали в дистиллированной воде, высушивали в течение 10-15 мин при температуре $100^\circ C$. После охлаждения образцов до комнатной температуры измеряли толщину остаточного слоя.

5.2.1. Травление в 20% H_2SO_4

Результаты проведения эксперимента по жидкостному травлению в 20% H_2SO_4 структур в слоях SU-8, AZ4562, ТАФХ, ТАФХ+ТАП и ТАФХ+ПолиТАП показали, что травление не сопровождается уменьшением средней толщины структур. Однако визуально на ряде структур, особенно для фоторезиста AZ4562, происходили изменения поверхности слоев. Поэтому были проведены микроскопические исследования слоев на предмет появления микроскопических дефектов. Действительно, на ряде структур в этом фоторезисте наблюдали образование дефектов поверхности и разрывов микроструктуры (Рис. 66). Стойкость к H_2SO_4 в этом случае оценивали как время травления, при котором в структуре отсутствуют микродефекты. На других исследованных фоторезистах образования дефектов не наблюдали до максимального времени травления 74 мин. Результаты представлены в Табл. 5.



(a)

(б)

Рис. 66. Микрофотографии структуры в слоях AZ4562 до (а) травления и после (б) в H_2SO_4 . (Увеличение $\times 10$, ширина полос 25-35 мкм)

Табл. 5. Стойкость структур, полученных в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 20% H_2SO_4

Фоторезист	Стойкость в 20% H_2SO_4
SU-8	>74 мин
AZ4562	8 мин
ТАФХ	>74 мин
ТАФХ+ТАП	>74 мин
ТАФХ+полиТАП	>74 мин

Фоторезист AZ4562 проявил низкую стойкость, в нем через 8 минут наблюдали трещины и частичное разрушение структуры.

5.2.2. Травление в 1% NaOH

Маскирующие свойства структур, полученных в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 1% NaOH, определяли по изменению толщины слоя, и для контроля оценивали появление дефектов. Результаты приведены в Табл. 6.

Табл. 6. Маскирующие свойства структур, полученных в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 1% NaOH

Фоторезист	Стойкость в 1% NaOH
SU-8	>74 мин
AZ4562	0 мин
ТАФХ	>74 мин
ТАФХ+ТАП	>16 мин
ТАФХ+полиТАП	>16 мин

Из данных Табл. 6 видно, что фоторезист AZ4562 не обладает стойкостью к травлению в 1% NaOH. Это связано с тем, что слабощелочная среда является для него проявителем.

Фоторезисты ТАФХ и SU-8 устойчивы к травлению в 1% NaOH. Однако добавки ТАП и полимеризованного ТАП в ТАФХ приводили к растравливанию структур после 16 мин травления (Рис. 67). Возможно, это связано с гидролизом ТАП в щелочной среде, сопровождающимся гидролитическим раскрытием пиразолинового цикла. В этом случае введение ТАП в фоторезист ТАФХ приводит к понижению стойкости ТАФХ в щелочной среде.



Рис. 67. Микрофотографии структуры в слоях фоторезиста ТАФХ+пиразолин до (слева) травления и после (справа) в 1% NaOH (Увеличение x10, ширина полос 40-100 мкм)

5.2.3. Травление в 40% H_3PO_4

Маскирующие свойства структур в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 40% H_3PO_4 при 80°C оценивали по изменению толщины слоя с дополнительным контролем появления дефектов. Результаты представлены в Табл. 7.

Табл. 7. Маскирующие свойства структур, полученных в исследуемых слоях фоторезистов при травлении в 40% H_3PO_4 при 80 °С

Фоторезист	Стойкость в 40% H_3PO_4 при 80 °С
SU-8	32 мин
AZ4562	4 мин
ТАФХ	>74 мин
ТАФХ+ТАП	>74 мин
ТАФХ+полиТАП	4 мин

При травлении структур на фоторезисте SU-8 в H_3PO_4 при 80°C в течение 32 минут возникают дефекты структуры в виде подтравливания боковых скатов и поверхности (Рис. 68). Фоторезист AZ4562 стравливается полностью за 4 мин.

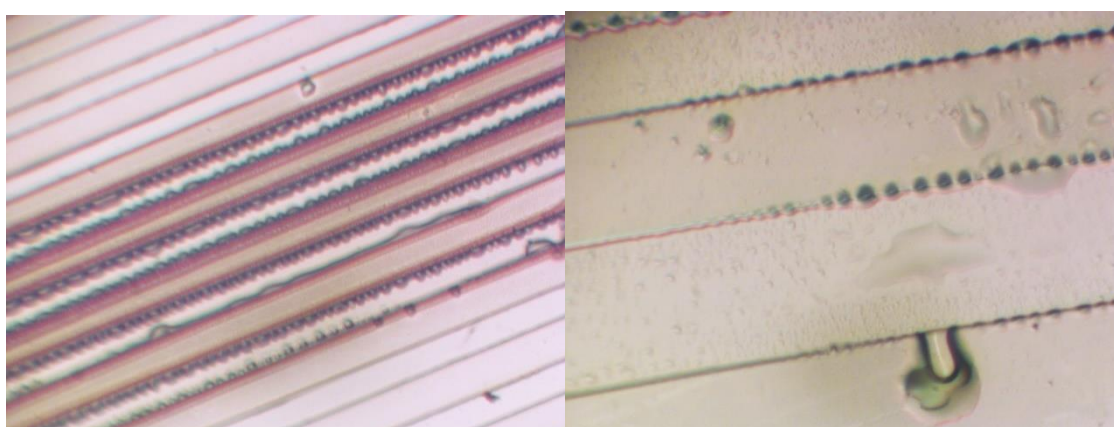


Рис. 68. Микрофотографии структуры в слоях SU-8 после 32 мин травления в 40% H_3PO_4 при 80°C (Увеличение $\times 10$, ширина полос 25-40 мкм)

Фоторезисты ТАФХ и ТАФХ-ТАП сохраняют свои структуры на протяжении 74 мин. травления. Однако, как и в случае с травлением в NaOH, введение полиТАП понизило стойкость структур в 40% H₃PO₄.

5.3. Сухое реактивное ионное травление

Сухую технологию реактивно-ионного плазменного травления применяют в тех случаях, когда требуется сохранить высокое качество обрабатываемой поверхности [132], либо поверхность инертна к жидкостным травителям [9], либо для переноса рельефа из фоторезиста в подложку с низкой селективностью. Плазменное травление предотвращает внесение сторонних примесей в структуру, при этом травление, как правило, не изотропно, а также исключает возможность появления микрошероховатостей и дефектов обрабатываемой поверхности. Именно реактивно-ионное плазменное травление применяют при формировании элементов высокой степени интеграции, поэтому разработка фоторезистов, стойких к этому виду травления, представляет исключительный интерес.

Полученные структуры подвергались реактивно-ионному травлению в CF₄. Стойкость структур оценивали по изменению толщины слоя с дополнительным контролем появления дефектов. Кинетические зависимости уменьшения толщины слоев представлены на Рис. 69.

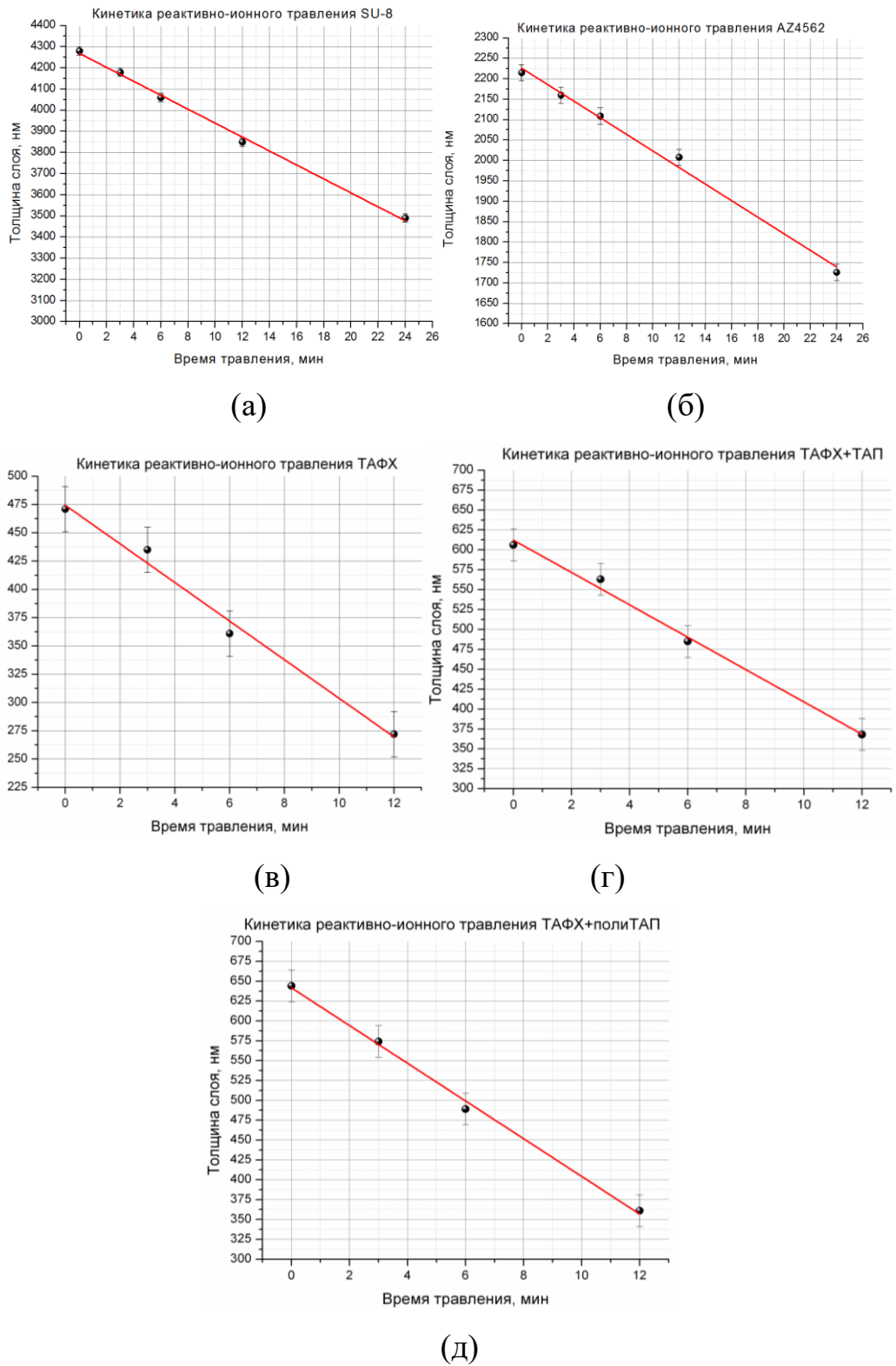
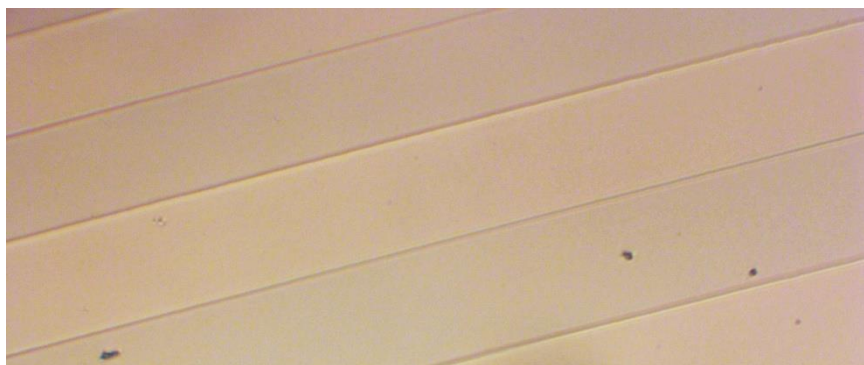


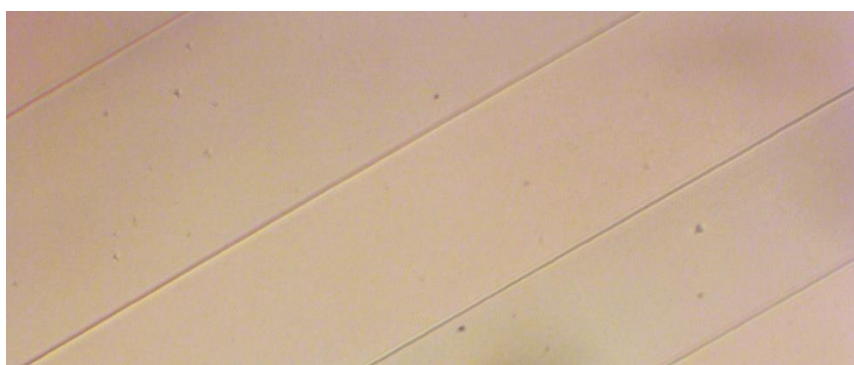
Рис. 69. Кинетика травления SU-8 (а), AZ4562 (б) ТАФХ (в), ТАФХ+ТАП (г), ТАФХ+полиТАП (д) в плазме CF_4

Согласно результатам, представленным на Рис. 69, скорости травления коммерческих резистов SU-8 и AZ4562 составили 33 и 20 нм/мин соответственно.

Среди фоторезистов на основе АПФХ наименьшей скоростью обладает ТАФХ (17 нм/мин), когда как присутствие ТАП повышает скорость травления фоторезиста.



(a)



(б)

Рис. 70. Микрофотографии исходной (а) структуры в слоях ТАФХ и структуры (б) после 6 мин травления в плазме CF_4

По Рис. 70 видно, что при травлении в плазме не возникает дефектов и микрошероховатостей структуры. В Табл. 8 представлены данные по жидкостному и реактивно-ионному травлению исследуемых полимерных структур.

Табл. 8. Маскирующие свойства различных модификаций ТАФХ в сравнении с коммерческими фоторезистами

Фоторезист	Стойкость в 20% H ₂ SO ₄	Стойкость в 40% H ₃ PO ₄ (при 80 °С)	Стойкость в 1% NaOH	Скорость реактивно-ионного травления CF ₄	Термостойкость T _{5%} , °С
SU-8	74 мин	32 мин	74 мин	33 нм/мин	300
AZ4562	8 мин	4 мин	0 мин	20 нм/мин	200
ТАФХ	74 мин	74 мин	74 мин	17 нм/мин	327
ТАФХ+ТАП	74 мин	74 мин	16 мин	20 нм/мин	342
ТАФХ + полиТАП	74 мин	4 мин	16 мин	24 нм/мин	350

Наибольшую стойкость к жидкостному травлению имеет ТАФХ, введение в пленку фоторезиста ТАП или его полимеризованной по акриламидной группе формы, вопреки ожиданиям, понижают стойкость к жидкостному и реактивно-ионному травлению.

5.4. Выводы главы 5

Исследованы маскирующие свойства слоев полифторхалкона ТАФХ, а также ТАФХ в присутствии ТАП в исходной форме (ТАП) и его преполимера (полиТАП) при жидкостном (в 40% H₃PO₄; 20% H₂SO₄; 1% NaOH) и реактивно-ионном травлении (в плазме CF₄); проведено сравнение с коммерчески выпускаемыми резистами SU-8, AZ4562.

Исследование термостойкости показало, что ТАФХ обладают более высокой термостойкостью (T_{5%}(ТАФХ)=327°С) по сравнению с коммерческими фоторезистами SU-8 (T_{5%}=300°С) и AZ4562 (200°С). Показано, что модификация ТАФХ+ТАП и ТАФХ+полиТАП приводит к увеличению термостойкости (T_{5%}(ТАФХ+ТАП)=342°С, T_{5%}(ТАФХ+ПолиТАП)=350°С). Полученные значения характеризуют композиции на основе ТАФХ как обладающие высокой термостойкостью.

Показано, что ТАФХ обладает стойкостью к жидкостному травлению, сопоставимой с SU-8, но несколько превосходит его при плазменном травлении. ТАФХ обладает стойкостью к плазменному травлению, большей, чем фоторезист AZ4562, и значительно превосходит его при жидкостном (щелочном и кислотном) травлении. Модификация ТАФХ+ТАП увеличивает фоточувствительность резистной композиции, однако не приводит к ожидаемому увеличению стойкости структуры при травлении [136].

Таким образом, фотосшивающиеся композиции на основе АПФХ показали хорошие маскирующие свойства для ряда травителей различной природы и являются перспективным классом соединений для дальнейшей разработки новых фоторезистов.

Глава 6. Фоторезистные свойства триакриламидного полифторхалкона на поверхности анодированного алюминия в условиях электрохимического анодирования и металлизации

В литературном обзоре было показано, что технология создания проводников на поверхности АОА широко применяется в производстве. При электрохимическом осаждении проводящих структур на АОА возникают дополнительные трудности получения покрытия с хорошей кроющей способностью через запирающий анодный слой, повышающий перенапряжение для осаждения металла, поэтому зачастую используется технология получения проводников, состоящая из двух этапов: 1. Получение подслоя на поверхности диэлектрика методом вакуумного напыления; 2. Последующее гальваническое доразращивание проводящего слоя до требуемой толщины. Такой подход приводит к дополнительным производственным затратам, поэтому интерес представляет разработка одностадийного подхода, заключающегося в электрохимическом осаждении металла напрямую на подложку диэлектрического АОА.

Следует подчеркнуть, что есть значительное отличие по разрешающей способности для процесса электрохимического формирования проводящего рисунка на пористой поверхности АОА через фоторезистную маску и известного литографического процесса травления через фоторезистную маску проводящего слоя, уже осажденного на полированную поверхность кремниевой очищенной подложки. Технология травления на кремнии при действии на фоторезист ближнего УФ света позволяет получить разрешение проводящей структуры на уровне 1 мкм. Однако для получения высокоплотных СВЧ печатных плат, например, достаточно получать ширину проводниковых дорожек на уровне 20 мкм [137]. Как было упомянуто выше, для процесса получения проводящего рисунка на АОА в процессе Anoderm разрешение ограничивается на уровне 25 мкм [5]. При этом получение проводящих микроструктур на подложке АОА на уровне 5-10 мкм потенциально расширит технологические горизонты и позволит использовать ее для производства планарных элементов волноводной фотоники. Одна из таких возможных структур представлена на Рис. 71.

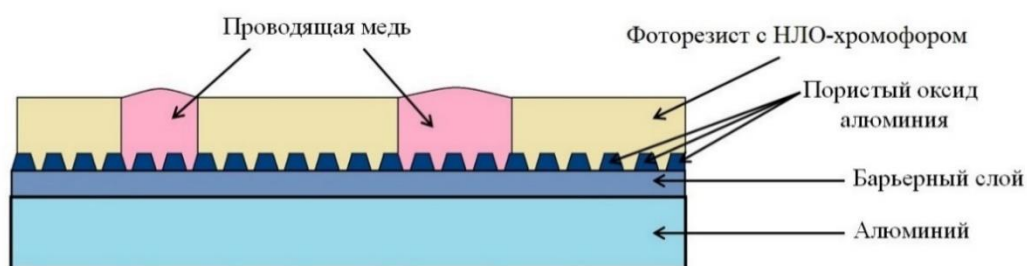


Рис. 71. Схема формирования планарных нелинейно-оптических микроструктур на подложке АОА

Типичные технологии формирования планарных нелинейно-оптических микроструктур включают в себя ряд сложных и дорогостоящих технологических операций, таких как плазмохимическое травление подложки или многократные вакуумные напыления электродов [138, 139]. В результате получают микроструктуры на подложке диоксида кремния для использования их в качестве оптических модуляторов. Приведенная на Рис. 71 концепция отличается технологически и конструктивно – подложки АОА обладают намного более высокой теплопроводностью (теплопроводность алюминия - 235 Вт/(м·К), оксида алюминия - 35 Вт/(м·К), диоксида кремния - 0.2 Вт/(м·К)), что позволит более эффективно отводить тепло при модуляции ИК-излучения. Прямое электрохимическое осаждение избавляет от потребности проведения длительного вакуумного напыления, что в значительной степени упрощает технологический процесс, а использование композиции фоторезиста и нелинейно-оптического хромофора заменяет многоступенчатый процесс селективного травления подложки через маску с последующим заполнением каналов хромофорсодержащим полимером. Такая схема получения микроструктур носит теоретический характер, поэтому разработка подходов к ее реализации представляет собой актуальную задачу.

6.1. Параметры оксидных пленок алюминия в зависимости от условий анодирования

В основном электрохимическое анодирование проводят в кислотных средах, таких как серная [105,106], щавелевая [104, 109, 140], ортофосфорная кислота, а также смеси кислот, например, ортофосфорной и серной [141], но процесс возможен также и в щелочных средах [142]. Сравнительные исследования в кислоте 30% H_3PO_4 и смесях 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 также были проведены (Рис. 72, Рис. 73). Результаты приведены в Табл. 9.

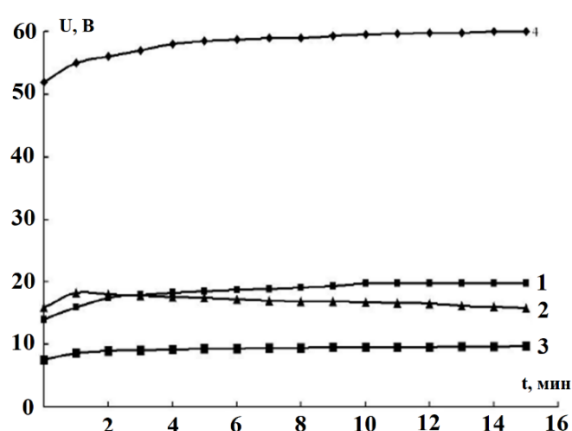


Рис. 72. Зависимость напряжения на ванне от времени анодирования: 1 – ортофосфорная кислота, $t = 35\text{--}40^\circ\text{C}$; 2 – смесь кислот, $t = 18\text{--}21^\circ\text{C}$; 3 – смесь кислот, $t = 35\text{--}40^\circ\text{C}$; 4 – ортофосфорная кислота, $t = 18\text{--}21^\circ\text{C}$

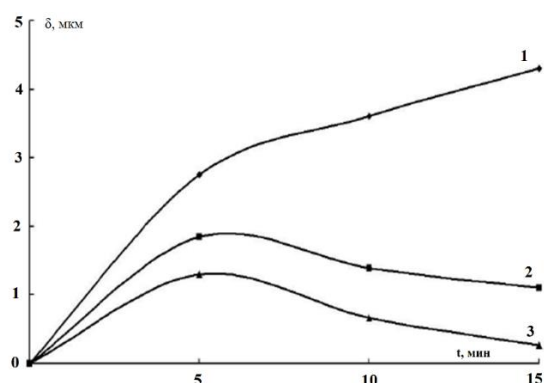


Рис. 73. Изменение толщины оксидной пленки в зависимости от времени и вида электролита. Условия анодной обработки: 1 – 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 , $t = 18\text{--}21^\circ\text{C}$; 2 – 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 , $t = 35\text{--}40^\circ\text{C}$; 3 – 30% H_3PO_4 , $t = 35\text{--}40^\circ\text{C}$. Анодная плотность тока: 2 А/дм²

Табл. 9. Результаты расчета параметров оксидных пленок

Электролит и режим анодирования	Средний размер зерна, мкм	Средний размер пор, мкм	Средний размер блока, мкм	Пористость, %
30% H_3PO_4 $j_a = 2 \text{ А/дм}^2$, $t = 40^\circ\text{С}$, 15 мин	19.1	6.2	60-75	32.57
15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 , $j_a = 2 \text{ А/дм}^2$, $t = 20^\circ\text{С}$, 5 мин	6.21	2.67	95-95	7.3
15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 , $j_a = 2 \text{ А/дм}^2$, $t = 40^\circ\text{С}$, 5 мин	3.68	2.91	80-82	10.25
Исходное состояние (естественная пленка)	6.9	1.9	80-90	1.4

Из приведенных данных видно, что в случае со смесью 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 анодирование происходит при рабочих напряжениях до 20 В, в то время как в случае с 30% H_3PO_4 анодирование производится при высоких напряжениях (более 50 В). Максимальная пористость достигается в ортофосфорной кислоте. Также стоит отметить температурный фактор, с ростом которого рост оксидной пленки значительно снижен, но повышена пористость относительно проведения анодирования в том же растворе, но при более низкой температуре.

Фторид-ионы и фторсодержащие анионы обычно присутствуют в растворах, используемых для предварительной обработки алюминиевых сплавов, например, в кислотных очистительных, кислотных травильных и химических осветляющих ваннах [143, 144]. В работе [145] было показано, что добавление фторид-ионов в электролит приводит к снижению напряжения анодирования в связи с образованием пористых анодных пленок на алюминии в щавелевой кислоте. Было высказано предположение, что снижение напряжения связано с включением фторсодержащих частиц в анодную пленку. Фторид-ионы также часто используются при анодировании магниевых сплавов [146], титана [147], титан-алюминиевых сплавов [148, 149] и циркония [150, 151]. В работе [107] был детально исследован эффект миграции ионов фтора в анодную пленку и влияние их на эффективность роста и состав анодных пленок барьерного типа. Эксперимент

проводился посредством введения в электролит анодирования пентабората аммония с содержанием NaF при различных концентрациях $3.5 \cdot 10^{-4}$ М, $3.5 \cdot 10^{-3}$ М, $3.5 \cdot 10^{-2}$ М и $3.5 \cdot 10^{-1}$ М. Результаты показали, что:

1. Анодирование алюминия в растворе пентабората аммония, содержащего добавки фторида натрия, приводит к включению ионов фтора в анодную пленку.
2. Включенные фторид-ионы мигрируют внутрь примерно в два раза быстрее, чем ионы O^{2-} , следовательно, обогащенный фтором слой образуется у основания пленки.
3. Фторид-ионы могут способствовать полевому выбросу ионов Al^{3+} с поверхности анодной пленки, тем самым снижая эффективность роста пленки.
4. Добавление фторид-ионов приводит к росту пористой анодной пленки под низким напряжением.

6.2. Улучшение рассеивающей способности ванн гальванического осаднения меди

Форма и размер осаждаемых частиц сильно зависят от рабочих параметров процесса электроосаждения, таких как температура, электрический потенциал, электролиты, pH, концентрации меди, подложка, добавки, выделение водорода на поверхности электрода, время электролиза и плотность тока. Следовательно, различные электрохимические условия приводят к различным растущим формам. Поэтому имеет смысл рассмотреть ключевые факторы, влияющие на рассеивающую способность осаждаемых пленок меди.

Одной из характеристик электролитов является рассеивающая способность – это способность электролита улучшать первичное распределение тока по поверхности детали. Этот параметр характеризует равномерность осажденного покрытия по толщине в различных участках детали. Плотность тока $j=I/S$, где S – площадь поверхности электрода, определяет скорость процесса, которую можно выразить в A/m^2 или мкм/мин (в последнем случае имеется в виду скорость наращивания покрытия). Если плотность тока остается неизменной в продолжение всего процесса, то такой процесс называется гальваностатическим.

В работе [152] авторами был исследован процесс электрохимического осаждения меди и ее сплавов (Zn-Cu и Sn-Cu) при добавлении ПАВ и фторсодержащей добавки. Авторами было отмечено, что присутствие фторсодержащих веществ в электролите меднения приводит к получению более плотных и качественных покрытий сплавов меди, а также приводит к снижению плотности катодного тока.

Экспериментальные данные в работе [153] показывают, что плотность тока, при котором происходит электрохимическое осаждение, влияет на морфологию формируемых металлических пленок (Рис. 74).

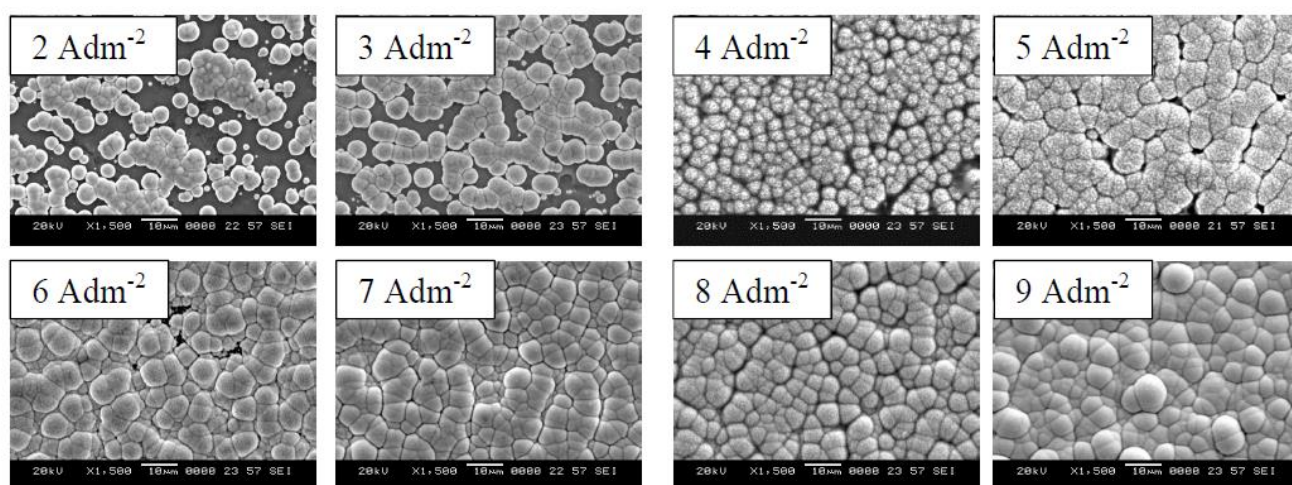


Рис. 74. Микрофотография медного гальванического покрытия при различной плотности тока, полученная на сканирующем электронном микроскопе

Результаты показали, что при более низких плотностях тока ($2-3 \text{ A/Дм}^2$) покрытие обладает разрывами островного характера, при умеренной плотности тока ($4-6 \text{ A/Дм}^2$) формируется сплошное покрытие, при высокой плотности тока ($7-9 \text{ A/Дм}^2$) наблюдался локальный перпендикулярный рост вторичного слоя меди (Рис. 75) с формированием “узлов” над поверхностью первичного слоя.

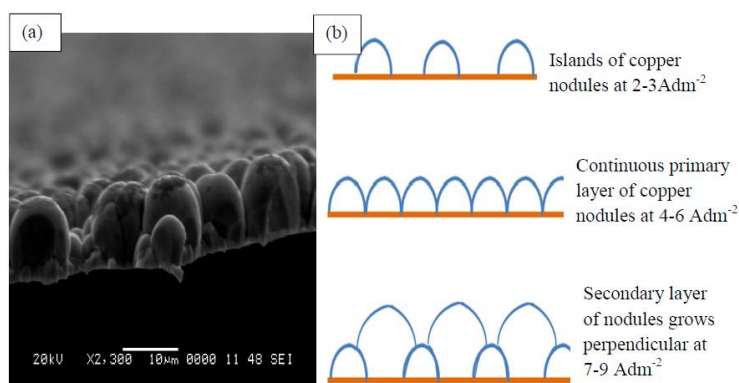


Рис. 75. а) Микрофотография медного гальванического покрытия, полученная на сканирующем электронном микроскопе (поперечное сечение), (б) схематическое изображение узлового роста при различных плотностях тока осаждения

В статье [152] приведен способ электроосаждения меди на АОО с высокой плотностью покрытия частиц на профилированных участках поверхности. Данный эффект обусловлен использованием фторсодержащей добавки HF в электролит меднения для его использования в качестве подслоя для электроосаждения. Режимы анодирования алюминия и меднения подложки представлены в Табл. 10.

Табл. 10. Визуальная оценка качества медного покрытия

Электролит анодирования и режим процесса	Электролит меднения	Режим меднения	Качество покрытия
15% H ₂ SO ₄ + 15% H ₃ PO ₄ J _a =2A/дм ² t=комн. τ=5 мин	Сернокислый	J _к =1.5A/дм ² t=комн. τ=27 мин	Непокрытия по всей поверхности детали
	Сернокислый	J _к =0.8A/дм ² t=комн. τ=52 мин	Матовое покрытие. Частичное непокрытие в труднодоступных местах
	1. CuSO ₄ +HF 2. Сернокислый	1. J _к =1.5A/дм ² t=комн. τ=3 мин 2. J _к =1.5A/дм ² t=комн. τ=24 мин	Полублестящее мелкокристаллическое покрытие, непокрытий нет

При меднении подложек АОА в смеси 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 при $j_k=1.5$ $\text{A}/\text{дм}^2$ были обнаружены участки красного цвета и дендриты на выступах и кромках деталей. Методом устранения данного эффекта является снижение плотности катодного тока до $0.8 \div 1$ $\text{A}/\text{дм}^2$.

На Рис. 76 представлены фотографии осадков меди, образовавшихся на поверхности анодной пленки, сформированной в смеси кислот в различное время процесса. Меднение проводилось при комнатной температуре и плотности тока $0.8 \text{A}/\text{дм}^2$.

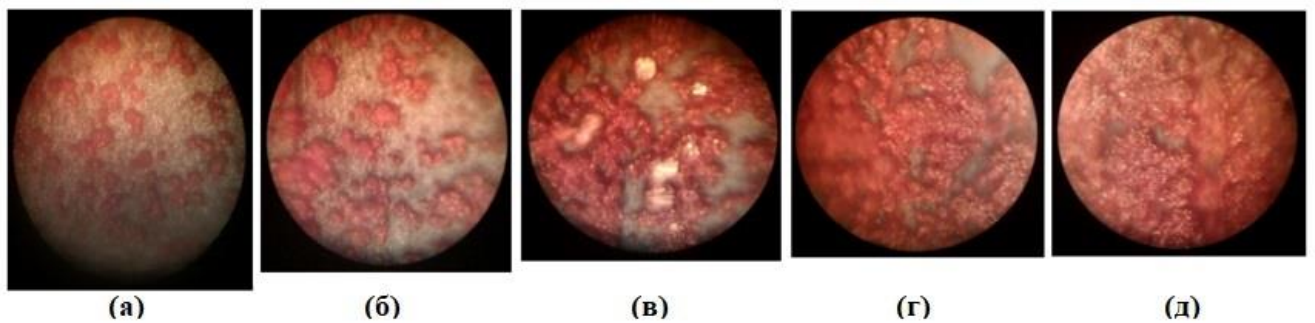


Рис. 76. Осадки меди, осажденные на оксидной пленке при катодной плотности тока $0.8 \text{A}/\text{дм}^2$, сформированной в смеси кислот при комнатной температуре в различное время: а – 5 мин; б – 13 мин; в – 26 мин; г – 39 мин; д – 52 мин

Из Рис. 76 видно, что для того, чтобы получить сплошную медную пленку, нужно проводить достаточно длительную металлизацию, при этом все равно наблюдаются непокрытые медью участки. Авторы [154] использовали модифицированный сернокислый электролит, содержащий в своем составе, помимо основных компонентов, фтористый аммоний в количестве $10 \div 15$ г/л, введение которого предусмотрено непосредственно только в процессе покрытия.

Табл. 11. Рассеивающая способность электролитов меднения

Режимы анодной обработки и составы электролитов	Состав электролитов меднения	Катодная плотность тока, А/дм ²	РС, %
15% H ₂ SO ₄ + 15% H ₃ PO ₄ J _a =2А/дм ² t=комн., τ=5 мин	CuSO ₄ ·5H ₂ O – 250 г/л; H ₂ SO ₄ – 50 г/л; HF – 50 г/л	1.5	19.76
		1.5	9.27
	CuSO ₄ ·5H ₂ O – 250 г/л; H ₂ SO ₄ – 50 г/л; C ₂ H ₅ OH – 7÷10 г/л	1	11.2
		0.75	13.1
		0.5	18

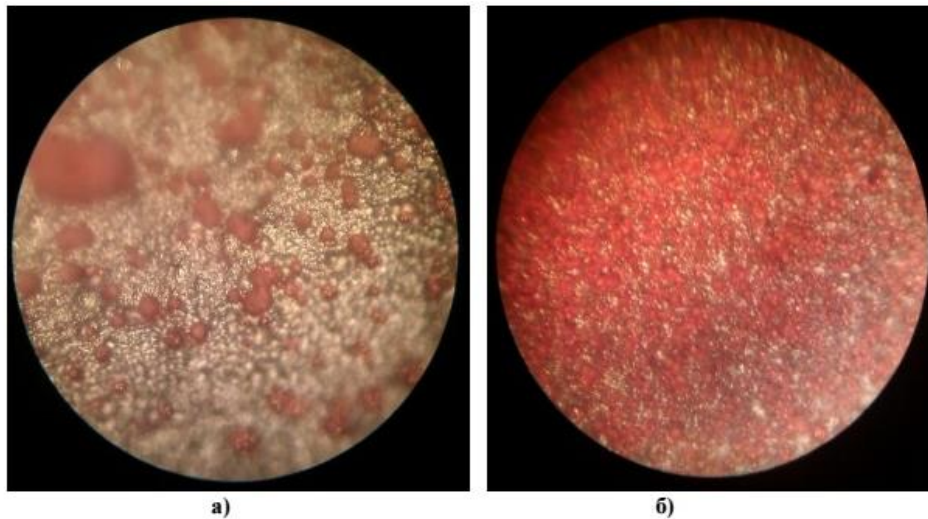


Рис. 77. Осадки меди, полученные в различных электролитах на оксидной пленке, сформированной в смеси кислот за 3 минуты при катодной плотности тока 1.5 А/дм²: а – сернокислый электролит; б – сернокислый электролит с добавлением HF

Положительный эффект от введения этой добавки заключается в более равномерном и сплошном покрытии поверхности детали, так как его рассеивающая способность (РС) превышает примерно в три раза РС стандартного сернокислого электролита.

6.3. Электрохимическое анодирование алюминия

Подготовка алюминиевой подложки

Алюминиевые подложки перед использованием очищали в ацетоне для удаления возможных жировых остатков, далее слабым щелочным раствором для удаления остатков окиси алюминия и промывали дистиллированной водой, после чего высушивали при температуре 100 °С. В отдельных экспериментах подложки алюминия подвергали электрохимическому полированию в следующих условиях: $I=20$ А, $U=12$ В, $T_{\text{электролита}}=65\div 80$ °С, $t=3\div 10$ мин (Состав электролита полирования: 180 г H_3PO_4 , 120 г H_2SO_4 , 16 г CrO_3 , 28 мл H_2O).

Анодирование алюминиевых пластин площадью 16 см² проводили в режиме постоянного тока $I=0.1 \div 0.4$ А при напряжении $U=9 \div 12$ В. Величина силы тока в зависимости от электролита анодирования отличается.

В качестве электролитов анодирования были выбраны следующие составы [138]:

IA. H_2SO_4 (200 г/л)

IIA. 15% (82 г/л) H_2SO_4 + 15% (91 г/л) H_3PO_4

IIIA. 15% (82 г/л) H_2SO_4 + 15% (91 г/л) H_3PO_4 + HF (4 ÷ 15 г/л)

После анодирования образец промывали в проточной воде и высушивали до удаления воды при 100 °С.

Для оценки времени образования барьерного диэлектрического слоя анодированного алюминия проведено анодирование образцов на протяжении 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 40 мин в водном растворе 20% H_2SO_4 , после чего была произведена качественная оценка проводимости полученных пленок оксида алюминия мультитестером РММ-600 SBM в режиме изменения сопротивления. Результаты показали, что проводимость исчезает при 3 минутах анодирования.

Схемы формирования электропроводящих структур на подложке алюминия предполагают селективную изоляцию поверхности подложки барьерным слоем оксида алюминия, как от сердцевины подложки, так и от обратной ее стороны. Из литературных данных [155] известно, что различный состав электролитов

аноодирования влияет на геометрические параметры пористой структуры оксида алюминия и, как следствие на плотность электрохимического осаждения металла.

Наличие ортофосфорной кислоты в электролите приводит к растравливанию пор в процессе анодирования [141], что, как ожидается, приведет к повышенной плотности металлизации слоя. Добавка плавиковой кислоты также приводит к дополнительному растравливанию пор.

В качестве электролитов анодирования были выбраны составы:

IA. 20% раствор H_2SO_4

IIA. Раствор 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4

IIIA. Раствор 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 +HF

После анодирования алюминия в растворах **IA** - **IIIA** образцы были подвергнуты электрохимическому осаждению меди на протяжении 5 минут в типичном электролите омеднения **IB**. Полученные образцы исследовали микроскопическим методом на предмет плотности покрытия медью оксида алюминия. Фотографии полученных образцов представлены на Рис. 78.

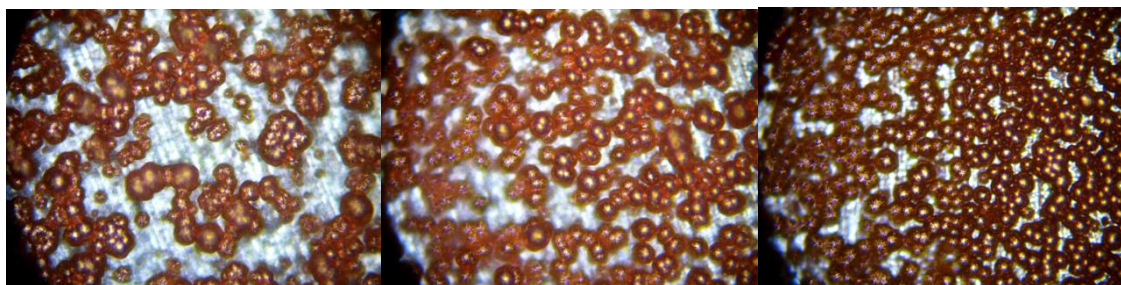


Рис. 78. Фотографии образцов алюминия, анодированного в растворе **IA** 20% H_2SO_4 (слева), **IIA** 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 (в центре) и **IIIA** 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 +HF (справа) при металлизации 5 мин в электролите $CuSO_4+H_2SO_4+EtOH$

Из Рис. 78 видно, что в случае с образцом, анодированным в 20% H_2SO_4 , плотность металлизации неудовлетворительная и сплошного электропроводящего слоя не образуется. Последовательное повышение плотности осаждения меди происходит при переходе к электролиту **IIA** и **IIIA**. Интересно отметить, что с увеличением времени анодирования от 15 до 45 мин в электролите (20% H_2SO_4) плотность металлизации ожидаемо падала. Однако в случае электролитов **IIA** или

IIIА подобной зависимости не наблюдается. Это можно объяснить растравливанием пор в этих электролитах и отсутствием роста перенапряжения на анодном слое по мере анодирования, препятствующего осаждению меди.

6.4. Повышение плотности электрохимического осаждения меди

Образцы были подвергнуты электрохимическому осаждению меди в электролитах [155]:

IB. CuSO_4 (200 ÷ 250 г/л) + H_2SO_4 (50 ÷ 70 г/л) + EtOH (7 ÷ 10 мл/л)

IIБ. CuSO_4 (200 ÷ 250 г/л) + H_2SO_4 (50 ÷ 70 г/л) + HF (10 ÷ 15 г/л)

Времена металлизации составляли 3-8 мин в режиме тока $I=0.4 \div 0.9$ А при напряжении $U=3 \div 4$ В. После металлизации образец промывали в проточной воде и высушивали до удаления воды при 100 °С.

Несмотря на то, что анодирование в электролите **IIIА** приводит к улучшению плотности осаждения меди на АОА, сплошного покрытия не наблюдается. Согласно [153,155] плотность металлизации также можно повысить путем добавления в электролит меднения фторсодержащих неорганических добавок, в частности HF, для растравливания пор АОА и его активации в ходе электрохимического меднения. Поэтому была проведена металлизация образцов в водном растворе $\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$. Результаты приведены на Рис. 79.

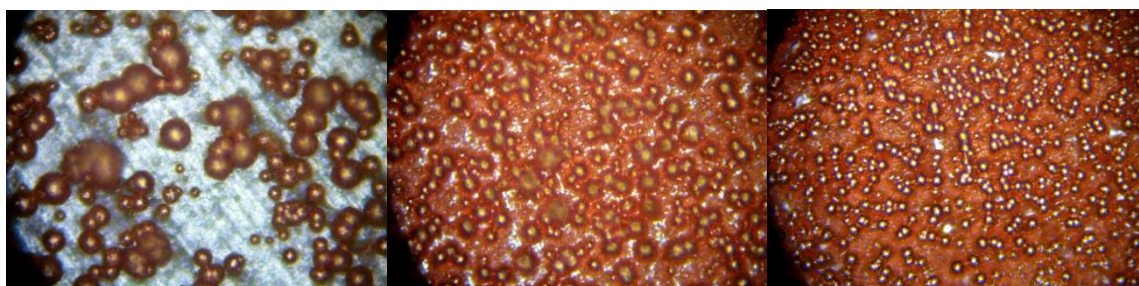


Рис. 79. Фотографии образцов алюминия, анодированного в растворе 20% H_2SO_4 (слева), 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 (в центре) и 15% H_2SO_4 + 15% H_3PO_4 +HF (справа) при последующей металлизации 5 мин в электролите $\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$

Сравнивая Рис. 78 и Рис. 79, видим, что плотность металлизации при осаждении в электролите **IIБ** значительно выше, чем в стандартном электролите

меднения **ИБ**. Присутствие HF как в электролите анодирования, так и в электролите меднения положительно сказывается на образовании медной сплошной пленки, где непокрытых участков практически не наблюдается. Соответственно, в дальнейшем исследование формирования электропроводящих структур проводили в **ША** и **ИБ** электролитах.

6.5. Фотолитографическая запись и металлизация микроструктур

Способ нанесения фоторезиста на подложку с пористым профилем поверхности влияет на его адгезионные свойства и свойства конечных металлизированных структур. В зависимости от технологической задачи требуется формировать резистные структуры как на алюминии с естественным окислом, практически беспористым, так и на анодированном нанопористом алюминии. В качестве фоторезистов использовали ТАФХ в сравнении с коммерчески выпускаемым фоторезистом SU-8, при этом проверили различные варианты подготовки подложек для получения микроструктур:

1. Нанесение фоторезиста на поверхность алюминия с естественным окислом, формирование структуры посредством контактного экспонирования.
2. Нанесение фоторезиста на АОА, формирование структуры посредством контактного экспонирования.

Приготовление фоторезистных слоев

Как и в прошлых экспериментах, структуры в слоях коммерческого фоторезиста SU-8 получали в соответствии с рекомендациями производителя [134]. При этом в случае с формированием рельефных структур ТАФХ на АОА требуется получить слой большей толщины вследствие залегания его в поры оксида алюминия, за счет чего селективность последующей электрохимической обработки заметно снижалась. Поэтому в рамках данных экспериментов формировали слои ТАФХ толщиной более 1 мкм. Условия формирования структур в слоях ТАФХ приведены в Табл. 12.

Табл. 12. Условия формирования микроструктур в слоях ТАФХ

Фоторезист	ТАФХ
Предварительная сушка	50 °С 60 мин
Время экспонирования	40-60 мин
Обжиг	100 °С 60 мин
Состав проявителя	1-метокси-2-пропанол ацетат
Последующий обжиг	200 °С 60 мин
Толщина слоя	1-2 мкм

6.6. Металлические структуры на подложке алюминия с естественным окислом

Микроструктуры в виде решетки с переменным шагом были сформированы в слоях фоторезистов ТАФХ и SU-8 методом контактной фотолитографии на алюминиевой подложке при действии УФ света, после чего была проведена металлизация. Снимки структур, полученных в слоях ТАФХ, представлены на Рис. 80.

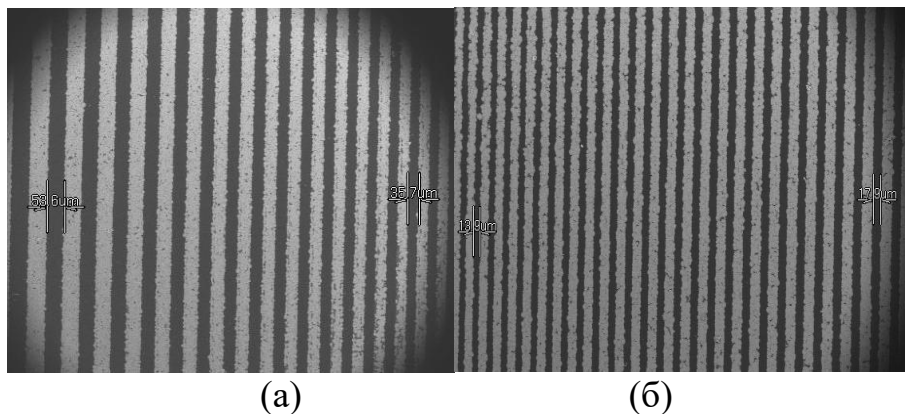


Рис. 80. Снимки микроструктур ТАФХ, полученные на электронном микроскопе, для различных расстояний между проводящими дорожками (размеры структур на (а) – 35-50 мкм; на (б) – 14-18 мкм). Темные участки представляют собой полимер, светлые – электрохимически осажденная медь

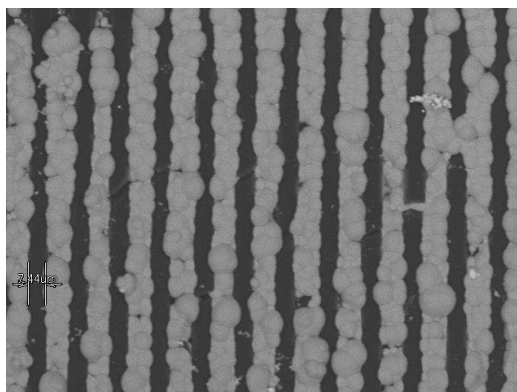


Рис. 81. Снимок структур ТДФ на поверхности алюминия при увеличении $\times 800$. Видно образование мостиков между дорожками

На снимках видно, что на металлизированных дорожках присутствуют мелкие лакуны – не покрытые медью участки подложки. Причиной этому может служить дефектность алюминия или наличие микрочастиц на поверхности подложки, остающихся на этапах обработки пластин. При этом можно заметить, что на дорожках с разрешением порядка 20-15 мкм медная проводящая пленка неразрывна вдоль дорожки, что практически позволяет проводить ток. При увеличении разрешения (уменьшении ширины дорожки) лакуны начинают препятствовать протеканию тока, так как возникают разрывы проводящей структуры.

Из литературных данных известно [154], что плотность тока влияет на морфологию осаждения металла. При низких плотностях тока металл осаждается с большим количеством пробельных участков, а при высоких рост происходит неравномерно, сопровождается образованием локальных центров роста поверх основной металлической пленки. Экспериментальные данные показывают, что для образования сплошной пленки требуется проводить осаждение на протяжении 6-7 мин (в режиме тока $I=0.6$ А, $U=2.8$ В). При металлизации сплошных медных пленок на АОА с разрешением меньше 10 мкм возникают ограничения по толщине фоторезиста. При недостаточной толщине фоторезиста происходит превышение толщины пленки меди над фоторезистом. В таких условиях дальнейший рост начинает протекать и в горизонтальном направлении с образованием

металлических “мостиков” над поверхностью фоторезиста. Иллюстрация этого эффекта представлена на Рис. 81.

6.7. Осаждение меди на предварительно полированный алюминий

С целью снижения шероховатости и дефектности алюминиевых подложек для последующей металлизации было проведено их предварительное электрохимическое полирование. Известно, что электрохимическое полирование приводит к уменьшению микро- и макрошероховатостей поверхности алюминия. Результат металлизации микроструктур при использовании электрохимически полированной подложки представлен на Рис. 82.

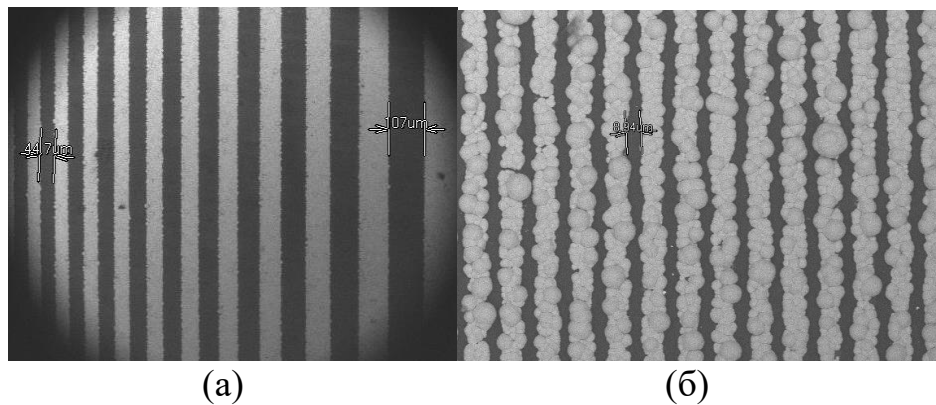


Рис. 82. Снимки металлизированных микроструктур ТАФХ на алюминии, полученные на электронном микроскопе при увеличении (а) $\times 100$, (б) – $\times 600$

Сравнивая Рис. 81 и Рис. 82, видим, что в случае использования полированного алюминия возрастает плотность металлизации, при разрешении свыше 20 мкм практически отсутствуют не покрытые медью участки. Стоит отметить, что использование полирования алюминия снижает время проведения электрохимического осаждения с 6-7 мин до 3-4 мин, при этом не образуются перекрытия между медными дорожками.

Подобные структуры были получены для коммерческого фоторезиста SU-8. Результат представлен на Рис. 83.

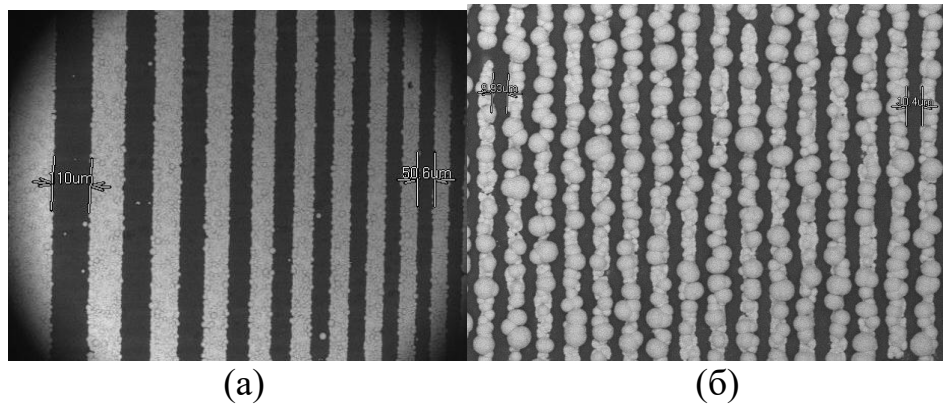


Рис. 83. Снимки микроструктур SU-8 на поверхности алюминия, полученные на электронном микроскопе при увеличении (а) $\times 100$, (б) – $\times 600$

Исходя из Рис. 82 и Рис. 83, можно сделать вывод, что качество токопроводящих структур, полученных в слоях ТАФХ и SU-8 на подложке алюминия с естественным окислом и их в значительной степени не отличается.

6.8. Металлические микроструктуры на подложке анодированного алюминия

Как уже было упомянуто в предыдущем разделе, неравномерный рост металлических пленок происходит из-за шероховатостей поверхности алюминия. Поверхность АОА представляет собой диэлектрическую сотовую структуру с заведомо более высокой шероховатостью, чем исходная алюминиевая поверхность. Формирование проводящих пленок на АОА протекает с бóльшими конечными дефектами, чем для чистых алюминиевых пластин. Поэтому для достижения высокого разрешения электропроводящих структур требуется поиск подходов к минимизации дефектов, возникающих в ходе электрохимического осаждения.

Для решения этой задачи был апробирован подход по проведению электрохимического осаждения при переменном токе в электролите CuSO_4 ($200 \div 250$ г/л) + H_2SO_4 ($50 \div 70$ г/л) + EtOH ($7 \div 10$ мл/л) в течение 5-7 мин при напряжении 80 В, затем при постоянном токе в электролите CuSO_4 ($200 \div 250$ г/л) + H_2SO_4 ($50 \div 70$ г/л) + HF ($10 \div 15$ г/л) 2-4 мин при $I=0.4 \div 0.9$ А, $U=3 \div 4$ В. Металлизированные микроструктуры, полученные при использовании ТАФХ, представлены на рис. 84.

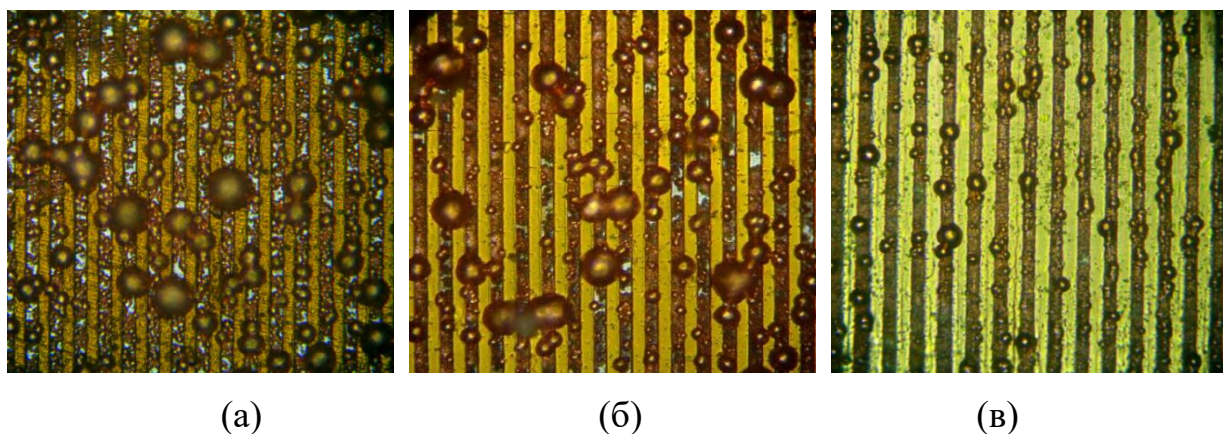


Рис. 84. Снимки структур ТАФХ (а) – на подложке АОА при осаждении в постоянном токе; (б) – на поверхности полированного алюминия с последующим анодированием в постоянном токе; (в) – на подложке полированного АОА при двухэтапном осаждении в переменном и постоянном токе

Как видно из рис. 84, при использовании неполированного АОА имеет место высокая шероховатость структуры с непокрытыми участками и центрами неконтролируемого ускоренного роста больших медных образований, перекрывающих дорожки. При использовании полированного АОА, а также методики двухэтапного электрохимического осаждения в переменном и постоянном токах, размеры таких образований в значительной степени снижаются, вследствие чего отсутствуют перекрытия проводящих дорожек при разрешении до 8-10 мкм. Данный результат позволяет рассматривать развитие метода более глубокой электрохимической полировки как перспективный прием для увеличения разрешающей способности металлизированных дорожек на АОА.

На подложке АОА с электрохимической полировкой были получены фотографии электропроводящих микроструктур на электронном микроскопе (Рис. 85).

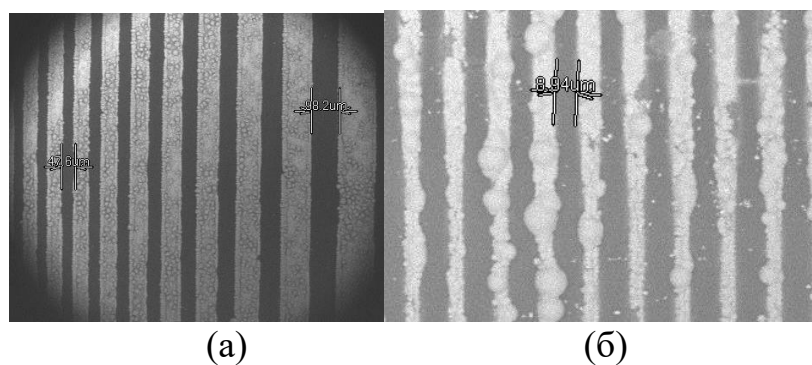


Рис. 85. Снимки микроструктур ТАФХ-АОА, полученные на электронном микроскопе при увеличении (а) $\times 100$, (б) – $\times 600$.

Из Рис. 85 видно, что металлические микроструктуры на ТАФХ-АОА практически не обладают непокрытыми участками. При любом доступном разрешении фотошаблона не наблюдается медных образований, перекрывающих соседние дорожки. Однако при разрешении порядка 10 мкм наблюдаются частичные непокрытые участки, не приводящие к полному разрыву дорожки, а также локальные уменьшения толщины медных дорожек. Уменьшения толщины могут быть связаны с неполным проявлением фоторезиста, при этом образуется подслоя, который приводит к незначительному снижению скорости металлизации.

Результат проведения металлизации микроструктур в слоях фоторезиста SU-8 на АОА представлен на Рис. 86.

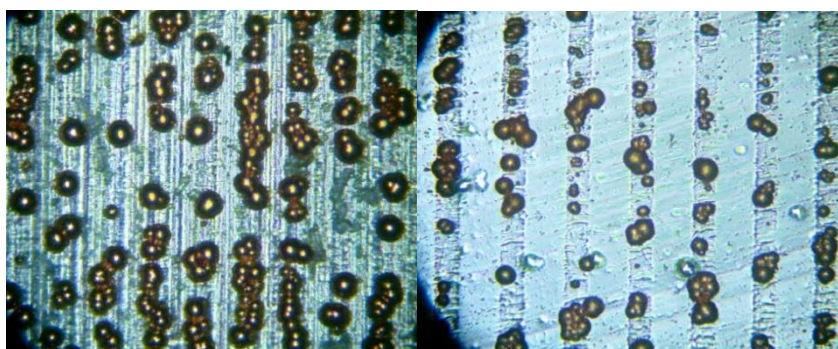


Рис. 86. Снимки металлизированных микроструктур SU-8-АОА, полученные на микропрофилометре МИИ-4.

В случае использования фоторезиста SU-8 в аналогичных условиях на АОА не удастся надежно воспроизвести микроструктуры с размером элементов менее 40-50 мкм. Процесс электрохимического осаждения металла в подобных областях практически не протекал из-за образования подслоя частично сшитого полимера

фоторезиста в участках его проявления. Это возможно, так как в основе механизма фотоформирования пленки фоторезиста SU-8 лежит процесс катионной фотополимеризации с образованием фотокислоты. Поверхность анодированного в серной кислоте алюминия является кислотой. Образование кислых Бренстедовских центров на поверхности АОА активирует темновую реакцию олигомеризации/полимеризации эпоксида SU-8, достаточную для неполного проявления резиста. В участках низкого разрешения процесс проявления и последующей металлизации протекает вследствие более легкого проникновения проявителя, а в участках с высоким разрешением процесс проявления затруднен и протекает либо слабо, либо не происходит вообще, в зависимости от исходной толщины резиста. ТАФХ устойчив к кислотным центрам, и в ходе проявления формируется маска с высокой контрастностью, вплоть до минимального разрешения фотошаблона 8 мкм.

6.9. Выводы главы 6

Исследованы подходы к формированию электропроводящих структур на подложках алюминия и АОА при экспонировании фоторезистов ТАФХ и SU-8 через фотошаблон с разрешением до 10 мкм методом контактной фотолитографии.

Экспериментально показано, что использование электролитов анодирования и металлизации с содержанием HF значительно увеличивает сплошность металлических покрытий, подобран оптимальный электролит анодирования – 15% (82 г/л) H_2SO_4 + 15% (91г/л) H_3PO_4 + HF (4-15 г/л); оптимальный электролит меднения - 15% (82 г/л) H_2SO_4 + 15% (91г/л) H_3PO_4 + HF (4-15 г/л). Показано, что предварительная электрохимическая полировка алюминиевых подложек и использование нестандартной методики электрохимического осаждения сначала при переменном токе в электролите $CuSO_4$ (200 ÷ 250 г/л) + H_2SO_4 (50 ÷ 70 г/л) + EtOH (7 ÷ 10 мл/л), затем при постоянном токе в электролите $CuSO_4$ (200 ÷ 250 г/л) + H_2SO_4 (50 ÷ 70 г/л) + HF (10 ÷ 15 г/л) позволяет значительно повысить качество меднения микроструктур.

С использованием фоторезиста ТАФХ на поверхности АОА сформированы проводящие дорожки с разрешением 8-10 мкм. При использовании фоторезиста SU-8 на АОА не удалось получить металлизированных структур с разрешением выше, чем 40 мкм, ввиду протекания темновой реакции олигомеризации/полимеризации эпоксидного фоторезиста SU-8, препятствующей полному проявлению резиста [156].

Согласно полученным экспериментальным данным ТАФХ перспективен для использования в качестве основы для фоторезистной композиции в технологии получения электропроводящих структур на поверхности АОА посредством прямого электрохимического осаждения меди, без использования предварительного вакуумного напыления.

Полученную технологию также перспективно рассматривать как основу для разработки подходов к формированию на основе АПФХ системы планарных нелинейно-оптических волноводов на подложке АОА и управляющих электродов, осажденных на подложку электрохимическим методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время электропроводящие микроструктуры на подложке АОА для нужд микроэлектроники и оптики изготавливаются двухстадийным методом посредством весьма длительного и дорогостоящего вакуумного напыления металла через фоторезистную маску, с последующим электрохимическим доращиванием металлического слоя. Устранение операции вакуумного напыления позволит значительно повысить экономическую эффективность данной технологии. Существующие подходы формирования такого рода микроструктур на поверхности АОА позволяют получать элементы не меньше 25 мкм. Интерес представляет получение микроструктур размером 5-10 мкм для возможности их применения в волноводной фотонике. В частности, критическим фактором для достижения данных целей является использование фоторезиста, имеющего высокую стойкость к агрессивным видам обработок.

Методами УФ-, ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии были установлены основные процессы, протекающие в ходе УФ-экспонирования акриламидных производных пиперазинозамещённых полифторхалконов в пленках и растворах. Показано, что в ходе УФ-облучения ПФХАП-1 образуются олигомерные сшивки путем циклодимеризации и свободно-радикальной полимеризации. Наряду с реакцией циклодимеризации наблюдается реакция *транс-цис*-изомеризации халконового фрагмента. Дополнительно протекает свободно-радикальная полимеризация по концевой акриламидной группе. Димерно-олигомерная фотолизованная форма представляет собой нерастворимую пленку, потенциально пригодную для использования в качестве фоторезиста.

В ходе УФ-облучения ПФХАП-2 образуется смесь продуктов фотопревращения, один из которых представляет собой продукт фотохимической внутримолекулярной циклизации, вследствие протекания реакции дегидрофторирования. Катионная форма циклического продукта обладает полосой поглощения в области 450-650 нм. Внутримолекулярная фотоциклизация является конкурентной реакцией циклодимеризации, что значительно снижает маскирующую способность ПФХАП-2 как фоторезиста.

В ходе УФ-облучения ТАФХ циклодимеры не образуются, но образуется смесь продуктов фотопревращения, в которых преобладают фотоолигомеры, образованные свободно-радикальной полимеризацией по трём концевым акриламидным группам. При этом такая фотоолигомеризация ТАФХ происходит наиболее эффективно среди АПФХ.

Методом голографической записи пропускающих дифракционных решеток были исследованы микроструктуры в микронных слоях АПФХ. Фоточувствительность на длине волны 375 нм – составила 7,15 Дж/см² для ПФХАП-1, 2,39 Дж/см² для ПФХАП-2, 6,37 Дж/см² для ТАФХ. Дифракционная эффективность первичных фазовых микроструктур в слоях ПФХАП-1 и ТАФХ не превышает 0.85%, когда как в результате проявления в растворителе дифракционная эффективность рельефных структур значительно возрастает до

59% при периоде полос 0.83 мкм вследствие повышения модуляции коэффициента преломления. В микронных слоях АПФХ формируются голограммы с широким контуром угловой селективности до 54,5°. Жидкостное проявление слоев ПФХАП-2 привело к полному вытравливанию микроструктуры с поверхности подложки, что объясняется низкой степенью сшивки соединения. В целом, по эффективности формирования фотосшитых пленок АПФХ можно расположить в следующем порядке: ТАФХ >> ПФХАП-1 >> ПФХАП-2. Полученные экспериментальные данные полностью согласуются с результатами по формированию микроструктур. Показатели преломления мономера и полимера полифторхалкона ТАФХ, измеренные методом эллипсометрии составили: $n_{m,589}=1,647$, $n_{п,589}=1,622$. Модуляция коэффициента преломления “мономер-полимер” составляет $\Delta n_{589}=0,025$, а “воздух-полимер”, характерная для рельефной структуры - $\Delta n=0,622$. Высокий показатель преломления и его высокое значение модуляции позволяют считать ТАФХ перспективным фоторезистом для его применения в изготовлении тонких голографических элементов. Результаты аппроксимации кривой контура угловой селективности фазовой голограммы ТАФХ позволяют определить и верифицировать значения показателя преломления полимера, модуляции коэффициента преломления и толщины слоя, измеренными методом эллипсометрии.

Исследованы маскирующие свойства слоев ТАФХ, ТАФХ в присутствии ТАП и полиТАП форме при жидкостном (в 40% H_3PO_4 ; 20% H_2SO_4 ; 1% NaOH) и реактивно-ионном травлении (в плазме CF_4); проведено сравнение с эпоксидным фоторезистом SU-8, и позитивным фоторезистом AZ4562. Исследование термостойкости показало АПФХ обладают более высокой термостойкостью ($T_{5\%}(ТАФХ)=327^\circ C$), по сравнению с коммерческими фоторезистами SU-8 ($T_{5\%}=300^\circ C$) и AZ4562 ($200^\circ C$). Также, композиции ТАФХ+ТАП и ТАФХ+полиТАП обладают повышенной термостойкостью ($T_{5\%}(ТАФХ+ТАП)=342^\circ C$, $T_{5\%}(ТАФХ+ПолиТАП)=350^\circ C$). Полученные значения характеризуют композиции на основе ТАФХ как обладающие высокой термостойкостью. ТАФХ обладает стойкостью к жидкостному травлению,

сопоставимой с SU-8, но несколько превосходит его при плазменном травлении. ТАФХ обладает стойкостью к плазменному травлению большей, чем фоторезист AZ4562 и значительно превосходит его при жидкостном (щелочном и кислотном) травлении. Модификация ТАФХ триарилпиразолином увеличивает фоточувствительность фоторезиста, однако не приводит к ожидаемому увеличению стойкости структуры при травлении.

Исследованы подходы к формированию электропроводящих структур на подложках алюминия и АОА при экспонировании фоторезистов ТАФХ и SU-8 через фотошаблон методом контактной фотолитографии. Были подобраны оптимальные режимы анодирования в электролите $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ и металлизации в электролите $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$. Показано, что предварительная электрохимическая полировка алюминиевых подложек и использование нестандартной методики электрохимического осаждения сначала при переменном токе в электролите $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{EtOH}$, затем при постоянном токе в электролите $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ позволяет значительно повысить качество электрохимического меднения микроструктур. Использование только одного из методов обработки АОА (электрохимическая полировка либо двухэтапное осаждение) не приводит к удовлетворительному качеству электропроводящих структур. Показано, что ТАФХ позволяет формировать токопроводящие дорожки на поверхности АОА с размером 8-10 мкм. Коммерческий фоторезист SU-8 в этом случае имеет ограничение размеров дорожек на уровне 40 мкм. Сделано предположение, что такое понижение разрешающей способности фоторезиста SU-8 обусловлено иным механизмом полимеризации с раскрытием эпоксидного цикла, которое частично протекает в темновых условиях на поверхности АОА.

Результаты исследования показывают, что АПФХ могут быть использованы в качестве негативного рельефообразующего фотоматериала с бинарной величиной рельефа для фотолитографических и лазерных технологий изготовления суб- и микроструктур.

ВЫВОДЫ

1. Установлены основные процессы, протекающие в ходе УФ-экспонирования АПФХ в пленках и растворах: $[2\pi+2\pi]$ циклодимеризация, свободно-радикальная фотоолигомеризация, *транс-цис*-изомеризация, внутримолекулярная циклизация. Показано, что положение пиперазиноакриламидного заместителя принципиально влияет на образующиеся продукты фотолиза, характер межмолекулярных сшивок и, тем самым, на маскирующие свойства АПФХ.
2. Голографическая запись микроструктур в слоях АПФХ микронной толщины позволяет формировать рельефные субмикронные дифракционные решётки с высокой дифракционной эффективностью до 59% и широким профилем угловой селективности до 54°. По эффективности формирования фотосшитых пленок АПФХ можно расположить в следующем порядке: ТАФХ >> ПФХАП-1 >> ПФХАП-2.
3. Маскирующие свойства ТАФХ на стеклянной подложке сопоставимы или превосходят таковые для коммерческих фоторезистов SU-8 и AZ4562 при травлении слоёв в кислых (20% H₂SO₄, 40% H₃PO₄), щелочных средах (1% NaOH) и при плазменном травлении.
4. Сочетание методики подготовки поверхности алюминиевой подложки путем ее электрохимического полирования и селективного двухэтапного электрохимического меднения в переменном и постоянном токах позволяет получать токопроводящие дорожки с высокой степенью сплошности без проведения предварительного вакуумного напыления металла. В отличие от коммерческого фоторезиста SU-8 использование ТАФХ в данной технологии позволяет получать электропроводящие структуры размером 10 мкм на подложке АОА.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

Исследованные в диссертационной работе мономеры акриламидных производных полифторхалконов являются перспективными соединениями в

качестве фоторезистов с высокой стойкостью к агрессивным видам обработок. Учитывая высокую нуклеофильную подвижность фтора в полифторхалконах перспективно рассматривать синтез их полимеров и олигомеров путём их конденсации с бинуклеофилами или путём присоединения к соответствующим полимерным остовам с нуклеофильными функциональными группами, что может привести к улучшению их эксплуатационных свойств: плёнообразование, светочувствительность, маскирующая способность, адгезия. Также перспективно продолжить исследования по образованию вариантов формирования преполимера при предварительной темновой полимеризации и сополимеризации замещённых мономерных полифторированных халконов по акриламидным или оксирановым группам.

С использованием фоторезистных слоев ТАФХ была разработана оригинальная методика формирования токопроводящих микроструктур на подложке анодированного алюминия прямым электрохимическим осаждением без использования предварительного вакуумного напыления с размером элементов порядка 10 мкм. Для использования этой технологии в качестве многомодовых планарных волноводов требуется получить элементы размера 3-5 мкм. В этой связи актуальным является развитие разработанной методики для достижения заданного размера микроструктур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Visconti, P. Nanopatterning of organic and inorganic materials by holographic lithography and plasma etching / P. Visconti, C. Turco, R. Rinaldi, R. Cingolani // *Microelectronic Engineering*. - 2000. - V. 53. - P. 391-394.
2. Bishara, W. Holographic pixel super-resolution in portable lensless on-chip microscopy using a fiber-optic array / W. Bishara, U. Sikora, O. Mudanyali, T.-W. Su, O. Yaglidere, S. Luckhartb, A. Ozcan // *Lab on a Chip*. - 2011. - V. 11. - № 7. - P. 1276-1279.
3. Jin, Y. Patterning of Aluminium thin film on polyethyleneterephthalate by multi-beam picosecond laser / Y. Jin, W. Perrie, P. Harris, O.J. Allegre, K.J. Abrams, G. Dearden // *Optics and Lasers in Engineering*. - 2015. - V. 74. - P. 67-74.
4. Stojanoff, C.G. Engineering applications of HOEs manufactured with enhanced performance DCG films / C.G. Stojanoff // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering "Practical Holography XX: Materials and Applications"*. - 2006. - P. 613601.
5. Литвинович, Г.В. Технологические особенности формирования плат со встроенной системой межсоединений в подложках анодного оксида алюминия / Г.В. Литвинович, Д.Л. Шиманович // *Доклады БГУИР*. - 2013. - Т. 73. - № 3. - С. 39-44.
6. Хроленко, Т.С. Многослойные платы ГИС, изготовленные по технологии LTCC с применением тонких пленок / Т.С. Хроленко, Т.Н. Торгаш, А.Н. Яковлев, Я.М. Перцель // *Техника радиосвязи*. - 2017. - Т. 62. - № 1. - С. 79-91.
7. Руфицкий, М. Коммутационные платы на основе технологии ALOX / М. Руфицкий, А. Осин // *Технологии в электронной промышленности*. - 2012. - Т.56. - № 4. - С. 14-15.
8. Васильев, В.А. Материалы с пористой структурой для устройств микро- и нанoeлектроники / В.А. Васильев, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов //

Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - 2007. - Т. 7.
- № 3. - С. 7-26.

9. Сейдман, Л.А. Формирование трехмерных структур в подложках карбида кремния плазмохимическим травлением / Л.А. Сейдман // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2015. - Т. 18. - № 3. - С. 157-171.

10. Евстрапов, А.А. Микрофлюидные чипы из стеклянных материалов / А.А. Евстрапов, Т.А. Лукашенко, Г.Е. Рудницкая, А.Л. Буляница, В.Е. Курочкин, В.С. Гусев, О.Г. Иванов, И.Ф. Беркутова, А.А. Савицкая // Научное приборостроение. - 2012.- Т. 22. - № 2. - С. 27–43.

11. Yu, D. Holographic humidity response of slanted gratings in moisture-absorbing acrylamide photopolymer / D. Yu, D. Mao, Y. Geng, L. Sun, J. Lv, H. Liu, W. Wang // Applied Optics. - 2015. - V. 54. - № 22. - P. 6804-6812.

12. Mikulchyk, T. N-Isopropylacrylamide-based photopolymer for holographic recording of thermosensitive transmission and reflection gratings / T. Mikulchyk, S. Martin, I. Naydenova // Applied Optics. - 2017. - V. 56. - № 22. - P. 6348-6356.

13. Jin, P. Replication of micro-optical element with continuous relief profile in fused silica using UV-embossing and Reactive Ion Etching / P. Jin, N. Liu, T.T. Liu, J.B. Tan // Microelectronic Engineering. - 2010. - V. 87. - P. 1086–1090.

14. Шиманович, Д.Л. Методы формирования алюмооксидных микроструктур для мощных систем электромеханики / Д.Л. Шиманович, В.А. Сокол, Г.В. Литвинович // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - 2014. - Т. 14. - № 3. - С. 170-173.

15. Kim, B.J. Review of polymer MEMS micromachining / B.J. Kim, E. Meng // Journal of Micromechanics and Microengineering. - 2015. - V. 26. - № 1. - P. 013001.

16. Tolstik, E. PMMA-PQ Photopolymers for Head-Up-Displays / E. Tolstik, A. Winkler, V. Matusевич, R. Kowarschik, U.V. Mahilny, D.N. Marmysh, Y.I. Matusевич, L.P. Krul // *IEEE Photonics Technology Letters*. - 2009. - V. 21. - № 12. - P. 784-786.
17. Одиноков, С.Б. Оптическая схема получения голографического индикатора для отображения знаково-символьной информации / С.Б. Одиноков, В.В. Маркин, Д.С. Лушников, А.С. Кузнецов, А.Б. Соломашенко, Е.А. Дроздова // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Приборостроение*. - 2012. - № 9. - С. 158-166.
18. Xiong, Y. Coherent backlight system for flat-panel holographic 3D display / Y. Xiong, Z. He, C.P. Chen, X. Li, A. Li, Z. Ye, J. Lu, G. He, Y. Su // *Optics Communications*. - 2013. - V. 296. - P. 41-46.
19. Букатин, А.С. Особенности формирования микроструктур с высоким аспектным соотношением при изготовлении полимерных микрофлюидных чипов для исследования единичных живых клеток *in vitro* / А.С. Букатин, И.С. Мухин, Е.И. Малышев, И.В. Кухтевич, А.А. Евстапов, М.В. Дубина // *Журнал технической физики*. - 2016. - Т. 86. - № 10. - С. 125-130.
20. Букатин, А.С. Формирование микроструктур быстродействующих струйных систем управления на основе фоторезиста SU-8 и ПДМС / А.С. Букатин, Д.А. Дудников, В.А. Горюнов, В.В. Корзин, Ю.Г. Бурков // *Извест. ВолГТУ*. - 2017. - Т. 200. - № 5. - С. 55-59.
21. Akbari H. Investigation of photopolymerbased holographic optical elements for solar applications: Dissertation Doctor of Philosophy to the Dublin Institute of Technology / Akbari H. - Technological University Dublin. - Ireland, Dublin, 2015. - 207 p.
22. Lee, J.-H. Holographic Optical Element for Solar Concentrators using Photopolymer / J.-H. Lee, J.-C. Kim, J.-W. Jeong, N. Kim // *Material of 11th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim*. - 2015. - P. 7376163.

23. Лагов, П.Б. Исследование возможностей улучшения энергомассовых характеристик солнечных элементов с использованием процесса плазмохимического травления материалы электронной техники / П.Б. Лагов, А.С. Дренин, Е.С. Роговский, А.М. Леднев // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2013. - № 3. - С. 51-53.
24. Sun, J. Design and fabrication of a visible-light-compatible, polymer-based photonic crystal resonator and waveguide for sensing applications / J. Sun, K. Maeno, S. Aki, K. Sueyoshi, H. Hisamoto, T. Endo // *Micromachines*. - 2018. - V. 9. - № 8. - P. 410.
25. Mareš, D. Polymer waveguide bragg gratings made by laser patterning / D. Mareš, V. Jerabek // *Optical and Quantum Electronics*. - 2016. - V. 48. - № 2. - P. 1-10.
26. Qing, T. Analysis of fabrication tolerance based on uneven thickness of SU8-photoresist / T. Qing, L. Fengguang, Zh. Jinxing, Mo. Bingcheng, Zh. Rui, M. Dandan, P. Xiaoxing, L. Qianliang // *Journal of Optical Technology*. - 2013. - V. 80. - № 5. - P. 329-331.
27. Лушников, Д.С. Расчёт и исследование угловой и спектральной селективностей для полнопараллельных голограммных стереограмм / Д.С. Лушников, А.Ю. Жердев, В.В. Маркин, С.Б. Одинокоев, А.В. Смирнов // *Компьютерная оптика*. - 2016. - Т. 40. - № 6. - С. 802-809.
28. Stojanoff, C.G. Engineering applications of hoes manufactured with enhanced performance DCG Films / C.G. Stojanoff // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering Ser. "Practical Holography XX: Materials and Applications"*. - 2006. - P. 613601.
29. Akbari, H. Design and Study of Acrylamide-based Photopolymer Holographic Optical Elements for Solar Application / H. Akbari, I. Naydenova, M. Kennedy, J. Doran, S. Martin // *Material of 2nd International Conference on Sustainable Energy Storage*. - 2013.

30. Патент № 95140 U1 Российская Федерация, МПК G02В 5/23, G02В 23/00, G03Н 1/22. Голографический коллиматорный прицел и устройство записи компенсационного голограммного оптического элемента : № 2010107746/22 : заявл. 04.03.2010 : опубл. 10.06.2010 / М. С. Ковалев, Д. С. Лушников, В. В. Маркин [и др.] ; заявитель Общество с Ограниченной Ответственностью "Оптико-голографические приборы".
31. Kim, S.I. Slim coherent backlight unit for holographic display using full color holographic optical elements / S.I. Kim, C.-S. Choi, J. An, S.-H. Lee, Y. Kim, K. Won, H. Song, H.-S. Lee, S. Hwang, A. Morozov, S. Dubynin, G. Dubinin // Optics Express. - 2017. - V. 25. - № 22. - P. 26781-26791.
32. Naydenova, I. Holography – Basic Principles and Contemporary Applications / I. Naydenova, H. Akbari, C. Dalton, M.Y. Mohamed Ilyas, C.P. Tee Wei, V. Toal, S. Martin // Books on Demand. - 2013. - P. 392.
33. Vorzobova, N.D. Holographic formation and diffractive properties of hybrid periodic structures / N.D. Vorzobova, P.P. Sokolov, V.O. Veselov, I.J. Schelkanova // Applied Optics. - 2018. - V. 57. - №. 12. - P. 3323-3328.
34. Samui, A.B. Holographic Recording Medium / A.B. Samui // Recent Patents on Materials Science. - 2008. - №1. - P. 74-94.
35. Дроздова, Е.А. Влияние усадки галогенидосеребряного фоточувствительного материала на параметры восстановления трехцветной объемной мастер-голограммы / Е.А. Дроздова, Д.С. Лушников, В.В. Маркин, С.Б. Одинокоев, А.В. Смирнов // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Приборостроение. - 2015. - Т.105. -№6. - С. 114-124.
36. Sabel, T. Volume hologram formation in su-8 photoresist / T. Sabel // Polymers. - 2017. - V. 9. - № 6. - P. 198.

37. Гурин, Н.А. Запись амплитудно-синтезированных голограмм по фоторезисту на круговых лазерных записывающих системах / Н.А. Гурин, В.П. Корольков, Н.Ю. Никаноров // Актуальные проблемы оптотехники. - 2017. - Т. 1. - С. 68-71.
38. Lemma, E.D. Mechanical properties tunability of three-dimensional polymeric structures in two-photon lithography / E.D. Lemma, F. Rizzi, T. Dattoma, B. Spagnolo, L. Sileo, A. Quattieri, M. De Vittorio, F. Pisanello // IEEE Transactions on Nanotechnology. - 2017. - V. 16. - № 1. - С. 23-31.
39. Миронников, Н.Г. Оптические методы формирования многоуровневого микрорельефа в тонких пленках гибридного фотополимерного материала "ГИБРИМЕР-ТАТС" / Н.Г. Миронников, В.П. Корольков, Д.И. Дервянко, В.В. Шелковников // Интерэкспо Гео-Сибирь. - 2016. - Т. 5. - № 2. - С. 15-19.
40. Зеленцов, С. В. Способы повышения плазмостойкости резистных масок / С. В. Зеленцов, Н. В. Зеленцова, А. Н. Колесов, Л. А. Богатырева, И. А. Маштаков. // Микроэлектроника. - 2007. - Т. 36. - № 1. - С. 45-56.
41. Вайнер, А.Я. Полифенольные производные флуоренсодержащих порфиринов: синтез и позитивные фоторезисты для 22-нанометровой литографии / А.Я. Вайнер, К.М. Дюмаев, А.М. Коваленко, Я.Л. Бабушкин, С.А. Кричевская, Г.Р. Лубенский // Доклады академии наук. - 2016. - Т. 468. - № 5. - С. 525–529.
42. Kumar, S. Low operating voltage n-channel organic field effect transistor using эпоху-based photoresist gate dielectric / S. Kumar, S. Pradhan, A. Dhar // Materials Research Express. - 2014. - Т. 1. - № 3. - С. 035103.
43. Горох, Г.Г. Формирование массивов нанопроводов Bi и Sb в порах анодного оксида алюминия для перспективных тепломеров / Г.Г. Горох, А.А. Лозовенко, И.А. Обухов, Е.А. Смирнова // Материалы 26-я Международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии". - 2016. - С. 1471-1477.

44. Кондрашин, А. 4D-технологии производства интегральных трехмерных электронных устройств / А. Кондрашин, А. Лямин, В. Слепцов // Наноиндустрия. - 2016. - Т. 65. - №3. - С. 90-96.
45. Zelentsov, S.V. Photoresists Encyclopedia of Chemical Processing / S.V. Zelentsov, N.V. Zelentsova // New York: Taylor and Francis. - 2006. - P. 2111-2127.
46. Thompson, L.F. Introduction to Microlithography / L.F. Thompson, C.G. Willson, M.J. Bowden // 2nd Ed. American Chemical Society: Washington, DC. - 1994. - P. 299.
47. Moreau, W.M. Semiconductor Lithography: Principles, Practices, and Materials / W.M. Moreau // Plenum Publishing: New York. - 1988. - P. 931.
48. Мартынов, В.В. Литографические процессы. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники / В.В. Мартынов, Т.Е. Базарова. - Кн.8. - М. Высшая школа. - 1990. - 129 с.
49. Зеленцов, С.В. Современная фотолитография / С.В. Зеленцов, Н.В. Зеленцова // Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород. - 2006. - 58 с.
50. Россоленко, А.Н. Литографии в микроэлектронике / А.Н. Россоленко, Т.Е. Голикова, В.Н. Зверев // Методическое пособие для студентов ФОПФ МФТИ. - 54 с.
51. Вейко, В.П. Исследование особенностей многопучковой лазерной термохимической записи дифракционных микроструктур / В.П. Вейко, Д.А. Синёв, Е.А. Шахно, А.Г. Полещук, А.Р. Саметов, А.Г. Седухин // Компьютерная оптика. - 2012. - Т. 36. - №4. - С. 562-571.
52. Скиданов, Р.В. Формирование микротурбин методом прямой лазерной записи по фоторезисту / Р.В. Скиданов, О.Ю. Моисеев, С.В. Ганчевская // Журнал технической физики. - 2018. - Т. 88. - № 6. - С. 888-891.

53. Microchemicals GmbH. AZ Photoresists. Introduction to our Product Range : [сайт].
- URL: <https://www.microchemicals.com/micro/introduction.pdf> (дата обращения: 02.03.2020)
54. Dammel, R.R. Diazonaphthoquinone-Based Resists / R.R. Dammel // SPIE Optical Engineering Press: Bellingham, WA. - 1993. - V. TT-11. - P. 216.
55. Дервянко, Д. И. Физико-химические свойства и формирование микроструктур в гибридном фотополимерном материале на основе силоксан-тиол-акрилатных олигомеров : специальность 02.00.04 "Физическая химия" : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Дервянко Д. И. – Кемерово, 2016. – 137 с.
56. Ворзобова, Н.Д. Размерные характеристики полимерных микроструктур при УФ-отверждении нанокompозита / Н.Д. Ворзобова, В.Г. Булгакова, Ю.Э. Бурункова // Оптический журнал. - 2010. - Т. 77. - № 10. - С. 72-77.
57. Makarova, O.V. Fabrication of solid copper 220 GHz folded waveguide circuits by UV lithography / O.V. Makarova, P.T. Amstutz, C.-M. Tang, R. Divan, D.C. Mancini, J. Tucek, K. Kreischer // Material of IEEE International Vacuum Electronics Conference. - 2010. - Monterey, CA.- P. 183-184.
58. Isakov, D.S. Interference lithography for the synthesis of three-dimensional lattices in SU-8: interrelation between porosity, an exposure dose and a grating period / D.S. Isakov, N.D. Kundikova, Y.V. Miklyaev // Optical Materials. - 2015. - V. 47. - P. 473-477.
59. Lv, H. Fabrication of biomimetic gecko setae by direct photolithography and micromolding processes / H. Lv, S. Liu, P. Zhang, Z. Tang // Material of 6th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. - 2011. - P. 503-506.

60. Ilescu, C. Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved HF/HCl solution / C. Ilescu, J. Jing, F.E.H. Tay, J. Miao, T. Sun // *Surface and Coatings Technology*. - 2005. - V. 198. - № 1-3 SPEC. ISS. - P. 314-318.
61. Deng, C. Selective wet etching of Ge₂Sb₂Te₅ phase-change thin films in thermal lithography with tetramethylammonium / C. Deng, Y. Geng, Y. Wu // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. - 2011. - V. 104. - № 4. - P. 1091-1097.
62. May, M.J. Investigating 248 and 193 nm resist degradation during reactive ion oxide etching / M.J. May, B. Mortini, M. Heitzmann, P. Gautier, C. Sourd, C. Brochon, G. Hadziioannou // *Microelectronic Engineering*. - 2006. - V. 83. - P. 1098–1102.
63. Blideran, M.M. Improving etch selectivity and stability of novolak based negative resists by fluorine plasma treatment / M.M. Blideran, M. Haffner, B.E. Schuster, C. Raisch, H. Weigand, M. Fleischer, H. Peisert, T. Chasse, D.P. Kern // *Microelectronic Engineering*. - 2006. - V. 86. - P. 769–772.
64. Нефедов, Д.В. Жидкостное и СВЧ плазмохимическое травление пленок SiO_x, осажденных в плазме газового разряда / Д.В. Нефедов, С.Ю. Суздальцев, В.Я. Шаныгин, М.В. Самарский // *Вестник Саратовского государственного технического университета*. - 2015. - Т. 4. - № 1 (81). - С. 41-46.
65. Лагов, П.Б. Исследование возможностей улучшения энергомассовых характеристик солнечных элементов с использованием процесса плазмохимического травления / П.Б. Лагов, А.С. Дренин, Е.С. Роговский, А.М. Леднев // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. - 2013. - № 3 (63). - С. 51-53.
66. Speshilova, A.B. Plasma chemical etching of photoresist layers based on diazonaphthoquinones in an installation with remote oxygen plasma / A.B. Speshilova, Y.V. Solov'ev, S.E. Alexandrov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2016. - V. 89. - № 8. - P. 1317-1321.

67. Jang, H.S. Formation of p-silicon wire by electrochemical etching using positive photoresist as an etch mask in organic electrolyte / H.S. Jang, H.-J. Choi, S.M. Kang // *Electrochemical and Solid-State Letters*. - 2011. - V. 14. - № 8. - D84-D88.
68. Волков, П.В. Исследование процессов плазмохимического травления фоторезиста с помощью In Situ оптического мониторинга / П.В. Волков, С.В. Зеленцов, С.А. Королев, А.Ю. Лукьянов, А.И. Охапкин, А.Н. Тропанова // *Микроэлектроника*. - 2017. - Т. 46. - № 1. - С. 44-49.
69. Driesen, M. Etch rate optimization in reactive ion etching of epoxy photoresists / M. Driesen, K. Wouters, R. Puers // *Procedia Chemistry*. - 2009. - № 1. - P. 796-799.
70. Swaminathan, K. Inductively coupled plasma etching of III-V antimonides in $BCL_3/SICL_4$ etch chemistry / K. Swaminathan, P.E. Janardhanan, O.V. Sulima // *Thin Solid Films*. - 2008. - № 516. - P. 8712-8716.
71. Le, Z.C. Application of reactive ion etching to the fabrication of microstructure on Mo/Si multilayer / Z.C. Le, L. Dreeskornfeld, S. Rahn, R. Segler, U. Kleineberg, U. Heinzmann // *Chinese Physics Letters*. - 1999. - V. 16. - № 9. - P. 665-666.
72. Balachova, O.V. CF_4 Plasma etching of materials used in microelectronics manufacturing / O.V. Balachova, M.A.R. Alves, J.W. Swart, E.S. Braga, L. Cescato // *Microelectronics Journal*. - 2000. - V. 31. - № 3. - P. 213-215.
73. Васильев, Е.В. Физико-химические процессы импульсной голографической записи в фотополимерном материале : специальность 02.00.04 "Физическая химия" : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Васильев Е.В. - Новосибирск, 2006. - 158 с.
74. Родина, Л.Л. Общие представления о реакциях согласованного циклоприсоединения / Л.Л. Родина // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена*. - 2007. - Т. 7. - № 26. - С. 87-100.

75. Ушаков, Е.Н. Супрамолекулярные методы управления межмолекулярными реакциями [2+2]-фотоциклоприсоединения непредельных соединений в растворах / Е.Н. Ушаков, С.П. Громов // *Успехи химии*. - 2015. - Т. 84. - № 8. - С. 787-802.
76. Будыка, М.Ф. Фотоизомеризация и [2+2] фотоциклоприсоединение в бихромофорных стирилбензохинолиновых диадах с о-ксилиленовой мостиковой группой / М.Ф. Будыка, Н.И. Поташова, Т.Н. Гавришова, В.М. Ли // *Химия высоких энергий*. - 2017. - Т. 51. - № 3. - С. 216–223
77. Millan, D. Solvatochromic hydrazone anions derived from chalcones / D. Millan, M. Dominguez, M.C. Rezende // *Dyes Pigments*. - 2008. - V. 77. - P. 441- 445.
78. Wei, Y. Development of fluorescent Fe(III) sensor based on chalcone / Y. Wei, G. Qin, W. Wang, W. Bian, S. Shuang, C. Dong // *J. Lumin.* - 2011. - V. 131. - №8. - P. 1672-1676.
79. CoGkun, D. Synthesis, Characterization, and Anticancer Activity of New Benzofuran Substituted Chalcones / D. CoGkun, S. Tekin, S. Sandal, M.F. CoGkun // *Journal of Chemistry*. - 2016. - P. 1-8.
80. Abualreish, M. J. A. Synthesis of Nitrogen-Containing Chalcone Via One-Pot Three-Component Reaction. Part II / M. J. A. Abualreish, E. M. Nor E. Ljaleel Anwar, M. A. Fadul Himat, M. H. Ayuob Saad, M. Karim, Abdel, H. Van Der Westhuizen Jan // *International Journal of Advanced Chemistry*. - 2015. - V. 3(1). - P.1-5.
81. Hasan, S.A. Synthesis of new fluorinated chalcone derivative with anti-inflammatory activity / S.A. Hasan, A.N. Elias, A.H. Jwaied, A.R. Khuodaer, S.A. Hussain // *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. - 2012. -V. 4(5). - P. 430-434.
82. Naik, V.S. Synthesis and characterization of a novel NLO chalcone derivative: 1-(5-chlorothiophene-2-yl)-3-(4-methoxyphenyl) prop-2-en-1-one for nonlinear device application / V.S. Naik, G. Vinitha, A. Pragasam, V. Shettigar // *Indian Journal of Physics*. - 2017. - V. 91(1). - P.925-932

83. Rajakumar, P. Photophysical properties and dye-sensitized solar cell studies on thiadiazole–triazole–chalcone dendrimers / P. Rajakumar, A. Thirunarayanan, S. Raja, S. Ganesan, P. Maruthamuthu // *Tetrahedron Letters*. - 2012. - V. 53. - P. 1139–1143
84. Kudo, H. Refractive-index changes of thin films of photo-reactive α -, β -, and γ -cyclodextrin derivatives upon photo-irradiation / H. Kudo, N. Inoue, T. Nishikubo // *Thin Solid Films*. - 2010. - V. 518. – P. 3204–3211.
85. Li, X.D. Novel Photosensitive Fluorinated Poly(arylene ether) Having Zero Birefringence / X.D. Li, Z.X. Zhong, J.J. Kim, M.H. Lee // *Macromol. Rapid Commun.* - 2004. -V. 25. - P. 1090–1094.
86. Tunell, H. Synthesis and Characterization of Main Chain Polyimides Containing Chalcone Derivatives for LC Alignment / H. Tunell, M. Selo, K. Skarp, J. Hilborn // *Polymer Journal*. - 2006. - V. 38. - № 7. - P. 716-723.
87. Kang, J.H. Synthesis of Side Chain Chalcone Polymers and Their Photoalignment Capability for Film Patterned Retarder / J.H. Kang, S.Y. Jeong, S. Lee, K.H. Choi, G.J. Shin // *IPCBEE*. - 2012. - V. 43. - № 15. - P. 67-71.
88. Jeyasheela, S. Synthesis, Characterization, and Properties of Thermotropic Novel Liquid Crystal Photosensitive Polymers Containing Mesogen and Photocrosslinkable Group / S. Jeyasheela, K. Subramanian // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 2012. - V. 562. - P. 10–27.
89. Rami Reddy, V. Photosensitive Polymers: Synthesis, Characterization, and Photocrosslinking Properties of Polymers with Pendant α,β -Unsaturated Ketone Moiety / V. Rami Reddy, K. Subramanian, A.V. Sessa Sainath // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1998. - V. 70 (11). - P. 2111-2120.
90. Selvam, P. Synthesis and characterization of new photoresponsive acrylamide polymers having pendant chalcone moieties / P. Selvam, S. Nanjundan // *React. Funct. Polym.* - 2005. - V. 62. - № 2. - P. 179-193.

91. Balaji, R. Studies on photocrosslinkable polymers having bromo-substituted pendant cinnamoyl group / R. Balaji, D. Grande, S. Nanjundan // *Reactive and Functional Polymers*. - 2003. - V. 56. - № 1. - P. 45-57.
92. Cibir, F.R. Photocycloaddition of chalcones to yield cyclobutyl ditopic cyclophanes / F.R. Cibir, N. Di Bello, G. Doddi, V. Fares, P. Mencarelli, E. Ullucci // *Tetrahedron*. - 2003. - V. 59. - № 50. - P. 9971-9978.
93. Kim, J.H. Photochromic behavior of new bifunctional copolymer containing spiropyran and chalcone moiety in the side chain / J.H. Kim, S.Y. Ban, S. Kaihua, D.H. Choi // *Dyes and Pigments*. - 2003. - V. 58. - № 2. - P. 105-112.
94. Yayli, N. Stereoselective photochemistry of methoxy chalcones in solution and their radical scavenging activity / N. Yayli, O. Üçüncü, A. Yaşar, Y. Gök, M. Küçük, S. Kolayli // *Turkish Journal of Chemistry*. - 2004. - V. 28. - № 4. - P. 515-521.
95. Десенко, С. М. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов / С. М. Десенко, В. Д. Орлов. – Харьков: Фолио, 1998. – 148 с.
96. Choi, K.-S. Photo-dimerization of a chalcone-based side chain polymer for the alignment of ferroelectric liquid crystals / K.-S. Choi, H.-W. Kim, J.-D. Kim, Y.-B. Kim // *Liquid crystals*. - 2004. - V. 31. - № 5. - P. 639–647.
97. Ramkumar, V. Substitution effect on chalcone based materials for corrosion and photocrosslinking applications / V. Ramkumar, S. Anandhi, P. Kannana, R. Gopalakrishnan // *RSC Adv*. - 2015. - V. 5. - P. 586–596.
98. Кольер, Р. Оптическая голография / Р. Кольер, К. Беркхарт, Л. Лин. - М.: Мир. - 1973. - 698 с.
99. Keller, F. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum / F. Keller, H. Hunter, D. Robinson // *J. Electrochem. Soc.* - 1953. - V. 100. - № 9. - P. 411-419.
100. Hunter, M. S. Determination of barrier layer thickness of anodic oxide coatings / M. S. Hunter, H. Fowle // *J. Electrochem. Soc.* - 1954. - V. 101. - № 9. - P. 481.

101. Томашов, Н.Д. Сб. Коррозия металлов и сплавов. / Н.Д. Томашов, Ф.П. Заливалов. - М.: Metallurgizdat. - 1963. - С. 194.
102. Полякова, В.В. Исследование режимов наноразмерного профилирования поверхности кремния методом локального анодного окисления / В.В. Полякова, В.А. Смирнов, О.А. Агеев // Российские нанотехнологии. - 2018. - Т. 13. - № 1–2. - С. 87-92.
103. Хартов, С.В. Активный нановорсистый материал / С.В. Хартов, М.М. Симунин // Исследования наукограда. - 2012 - № 1 (1). - С. 53-60.
104. Шиманович, Д.Л. Локальное толстослойное анодирование алюминия и анализ бокового ухода при различных методах маскирования / Д.Л. Шиманович, В.А. Сокол // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. - 2014. - Т. 14. - № 3. - С. 163-165.
105. Леонтьев, А.П. Формирование тонких мембран анодного оксида алюминия и их использование в качестве матриц при темплатном электроосаждении поверхность / А.П. Леонтьев, И.В. Росляков, А.С. Веденеев, К.С. Напольский // Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2016. - № 5. - С. 88–94.
106. Жуков, М.В. Получение наноструктурированных пленок Al_2O_3 методом электрохимического анодирования / М.В. Жуков, В.В. Левичев // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. - 2013. - № 3 (85). - С. 143-146.
107. Elaish, R. Effects of fluoride ions in the growth of barrier-type films on aluminium / R. Elaish, M. Curioni, K. Gowers, A. Kasuga, H. Habazaki, T. Hashimoto, P. Skeldon // *Electrochimica Acta*. - 2017. - V. 245. - P. 854-862.
108. Hubarevich, A. Transparent conductive nanoporous aluminium mesh prepared by electrochemical anodizing / A. Hubarevich, M. Marus, J. Zhao, W. Fan, H. Wang, X.

Sun, A. Stsiapanau, A. Smirnov // *Physica Status Solidi. A: Applications and Materials Science.* - 2015. - V. 212. - № 10. - P. 2174-2178.

109. Маркарян, Э.С. Динамика системы электролит - пористый оксид алюминия при анодировании в водном растворе щавелевой кислоты / Э.С. Маркарян // *Конденсированные среды и межфазные границы.* - 2014. - Т. 16. - № 1. - С. 55-59.

110. Тураев, Д.Ю. Электроосаждение тонких слоев меди из комплексного электролита на компоненты микроэлектронных структур / Д.Ю. Тураев, В.А. Гвоздев, В.А. Бундина, А.С. Валеев, С.С. Кругликов // *Гальванотехника и обработка поверхности.* - 2013. - Т. 21. - № 3. - С. 50-54.

111. Кулинич, И.В. Технология изготовления СВЧ МЭМС переключателя с медной металлизацией / И.В. Кулинич, Т.В. Сигута, В.А. Кагадей // *Электроника и микроэлектроника СВЧ.* - 2017. - Т. 1. - С. 186-191.

112. Соловей, Д.В. Массивы никелевых полевых нанокатодов на основе матриц анодного оксида алюминия / Д.В. Соловей, В.Н. Сахарук, Г.Г. Горох // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук.* - 2011. - № 1. - С. 90-96.

113. Бородина, Е.А. Синтез (N-акрилоил)пиперазиномещенных полифторхалконов / Е.А. Бородина, Н.А. Орлова, В.В. Шелковников // *Известия академии наук. Серия химическая.* - 2013. - № 10. - С. 2226-2232.

114. Соболева, Е.А. Синтез 1-4-(1,3-диарил-4,5-дигидро-1я-пирозол-5-ил)-2,3,5,6-тетра-фторфенил.пиперидин-4-олов и их акрилатов / Е.А. Соболева, Н.А. Орлова, В.В. Шелковников // *Журн. органической химии.* - 2017. - Т. 53. - № 3. - С. 400-407.

115. Рыхлицкий, С.В. Спектральный эллипсометрический комплекс ЭЛЛИПС-1891-САГ / С.В. Рыхлицкий, Е.В. Спесивцев, В.А. Швец, В.Ю. Прокопьев // *Приборы и техника эксперимента.* - 2012. - № 2. - С. 161.

116. Ловецкий, К.П. Математический синтез оптических наноструктур / К.П. Ловецкий, Л.А. Севастьянов, М.В. Паукшто, О.Н. Бикеев / Учебное пособие. – Российский университет дружбы народов. - 2008. - 123 с.
117. Корольков, В.П. Модернизация микроинтерферометров МИИ-4 и МИИ-4М / В.П. Корольков, А.Е. Качкин, Р.В. Шиманский // Мир измерений. - 2012. - № 10. - С. 37–41.
118. Крутько, Э.Т. Использование полиимидов в процессе фотолитографии / Э.Т. Крутько, М.В. Журавлева, А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. - 2016. - Т. 186. - № 4. - С. 59-66.
119. Schubert, W.M. Behavior of p-dimethylamino- α -bormostyrene and its dimer in dioxane-water / W.M. Schubert, D.C. Green. // Tetrahedron Letters. - 1980. – V. 21. - № 44. - P. 4241-4242.
120. Мельников, М.Я. Экспериментальные методы химической кинетики / М.Я. Мельников, В.Л. Иванов / Фотохимия. Учебное пособие. – М.: Изд-во Моск. ун-та. - 2004. - 125 с.
121. Sisa, M. Photochemistry of Flavonoids / M. Sisa, S.L. Bonnet, D. Ferreira, J.H. Van der Westhuizen // Molecules. - 2010. - V. 15. - P. 5196-5245.
122. T.Shoute, L.C. Reactions of Triplet Decafluorobenzophenone with Alkenes. A Laser Flash Photolysis Study / L.C. T.Shoute, R.E. Huie. // J. Phys. Chem. A. - 1997. - V. 101. - P. 3467-3471.
123. Leydet, Y. Phase-Dependent Photochromism of a Lactone-Stabilized Chromene from a Flavylium Reaction Network / Y. Leydet, R. Gavara, L. Cunha-Silva, A. Jorge Parola, F. Pina // Chem. Eur. J. - 2011. - V. 17. - P. 3663-3671.
124. Pina, F. Photochromic Soft Materials: Flavylium Compounds Incorporated into Pluronic F-127 Hydrogel Matrixes / F. Pina, T. Alan Hatton // Langmuir. - 2008. - V. 24. - P. 2356-2364.

125. Chesnokov, S.A. The Mechanism of Photoinduced Hydrogen Transfer during Photoreduction of Carbonyl Compounds / S.A. Chesnokov, M.P. Shurygina, G.A. Abakumov // High Energy Chemistry. - 2011. - V. 45. - №. 4. - P. 287–299.
126. Leigh, W.J. Photoinduced Hydrogen Abstraction from Phenols by Aromatic Ketones. A New Mechanism for Hydrogen Abstraction by Carbonyl n, π^* and π, π^* Triplets / W.J. Leigh, E.C. Lathioor, M.J. St. Pierre // J. Am. Chem. Soc. - 1996. – V. 118. - P. 12339-12348.
127. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений / учебное пособие. - 2009. - Горно-Алтайск: РИО ГАГУ. - 95 с.
128. Derevyashkin, S.V. Phototransformations of acrylamide derivatives of piperazine-substituted polyfluorinated chalcones / S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov, N.A. Orlova, I.A. Malakhov, V.N. Berezhnaya, E.D. Savina, Y.P. Tsentalovich // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 2021. - V. 406. - P. 112973.
129. Derevyashkin, S.V. Holographic Recording in Micron Films Based on Polyfluorochalcones / S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov, E.V. Spesivtsev // High Energy Chem. - 2019. - V. 53. - P. 50–57.
130. Щербаков, А.И. Исследование процесса формирования нанопористого оксида при анодировании алюминия / А.И. Щербаков, И.Б. Скворцова, В.И. Золотаревский, Г.П. Чернова, В.Е. Мащенко // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2009. - Т. 45. - № 1. - С. 71-74.
131. Юндин, А.С. Способы отвода тепла от электронных компонентов печатных плат / А.С. Юндин // Материалы конференции “Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации”. - 2017. - С. 129-136.

132. Паршин, В. Школа производства ГПИС. Фотолитография. Третий этап – передача рисунка на материал интегральной микросхемы / В. Паршин, М. Шмаков // Технологии в электронной промышленности. - 2007. - № 5 (17). - С. 72-77.
133. Трифонова, В.Б. Определение оптимальных условий электроосаждения меди из сернокислых резкстрагирующих растворов в процессе производства печатных плат / В.Б. Трифонова, Е.С. Кондратьева, А.Ф. Губин, В.А. Колесников // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. - Т. 30. - № 3 (172). - С. 26-27.
134. Kayaku Advanced Materials. SU-8 3000 Permanent Epoxy Negative Photoresist : [сайт]. - URL: <https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/SU-8-3000-Data-Sheet.pdf> (дата обращения: 02.03.2020)
135. Microchemicals GmbH. AZ 4500 Series. Technical data sheet : [сайт]. - URL: https://www.microchemicals.com/micro/tds_az_4500_series.pdf (дата обращения: 02.03.2020)
136. Derevyashkin, S.V. Masking Properties of Structures Based on a Triacrylamide Derivative of Polyfluorochalcone at Wet and Reactive Ion Etching / S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov, A.I. Malyshev, V.P. Korolkov // Russ. Microelectron. - 2019. - V. 48. - P. 13–27.
137. Голецкий, Ф. Разработка технологии изготовления высокоплотных СВЧ многослойных печатных плат / Ф. Голецкий, И. Лейтес, Л. Петров // Производство электроники: технологии, оборудование, материалы. - 2008. - № 8. - С. 23-27.
138. Атутов, С.Н. Планарный фазовый электрооптический модулятор на основе хромофорсодержащих полиимидов / С.Н. Атутов, С.Л. Микерин, А.И. Плеханов, А.Э. Симанчук, В.А. Сорокин, А.В. Якиманский, Н.Н. Смирнов, Н.А. Валишева // Автометрия. - 2018. - Т. 54. - № 1. – С.46-53.
139. Афанасьев, В.М. Электрооптические амплитудные модуляторы Маха-Цендера на основе ниобата лития, их модификации и форматы модуляции / В.М. Афанасьев, Р.С. Пономарев // Прикладная фотоника. – 2017. - Т. 4. - № 4. - С. 336-359.

140. Шиманович, Д.Л. Исследование сквозных нанопористых алюмооксидных структур с имплантированными алюминиевыми элементами / Д.Л. Шиманович // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов - 2013. - № 5. - С. 381-384.
141. Девяткина, Т.И. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов для получения качественных гальванических покрытий / Т.И. Девяткина, М.М. Спасская, А.Н. Москвичев, В.В. Рогожин, М.Г. Михаленко // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2013. - № 4-1. - С. 109-114.
142. Филяк, М.М. Диэлектрические свойства анодного оксида алюминия из растворов гидроксида натрия / М.М. Филяк, О.Н. Каныгина // Вестник Оренбургского государственного университета. - 2015. - № 1 (176). - С. 245-249.
143. Cotell, C.M. Surface Engineering of Aluminium and Aluminium Alloys / C.M. Cotell, J.A. Sprague, F.A. Smidt // ASM Handbook. - 1994. - V. 5. - P. 784–804.
144. Vander Voort, G.F. Metallography, Principles and Practice / G.F. Vander Voort. // ASM International. - 1999. - P.752.
145. Mozalev, A. The voltage-time behaviour for porous anodizing of aluminium in a fluoride-containing oxalic acid electrolyte / A. Mozalev, A. Poznyak, I. Mozaleva, A.W. Hassel // Electrochem. Commun. - 2001. - V.2. - P. 299–305.
146. Патент № 2614917 С1 Российская Федерация, МПК С25D 11/30. Способ получения защитных композиционных покрытий на сплаве магния : № 2016104276 : заявл. 09.02.2016 : опубл. 30.03.2017 / С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, Д. В. Машталяр [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН).
147. Macak, J.M. Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes / J.M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki // Electrochim. Acta. - 2005. - V. 50. - P. 3679–3684.

148. Патент № 2509181 С2 Российская Федерация, МПК С25D 11/26. Способ формирования пористого оксида на сплаве титан-алюминий : № 2011114311/02 : заявл. 12.04.2011 : опубл. 10.03.2014 / А. Н. Кокатев, Е. Я. Ханина, Е. А. Чупахина [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "НЕЛАН-ОКСИД ПЛЮС".

149. Денисенко, А.В. Влияние концентрации фторид-ионов на морфологию пленок TiO_2 , получаемых анодированием титана в водноэтиленгликолевых растворах / А.В. Денисенко, Н.В. Пекарева, А.Н. Морозов, А.И. Михайличенко // Успехи в химии и химической технологии. - 2016. - Т. 30. - № 3 (172). - С. 92-94.

150. Muratore, F. Anodic zirconia nanotubes: composition and growth mechanism / F. Muratore, Baron-Wiechec, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson // Electrochem. Commun. - 2010. - V. 12. - С. 1727–1730.

151. Патент № 2472873 С1 Российская Федерация, МПК С25D 11/26. Способ получения защитного изоляционного покрытия на цирконии : № 2011134184/02 : заявл. 15.08.2011 : опубл. 20.01.2013 / В. В. Чернышев, А. В. Чернышев, Д. И. Аичкин ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет" (ГОУ ВПО ВГУ).

152. Денисенко, Е.А. Влияние ПАВ и фторсодержащей добавки на электрохимическое осаждение композиционных покрытий на основе сплавов меди / Е.А. Денисенко, И.О. Лепёшкин // Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике. - 2015. - С. 85-87.

153. Augustin, A. Electron microscopic study of nodules formed during electrodeposition of copper on aluminium / A. Augustin, K.U. Bhat, K.R. Udupa, A.C. Hegde // Materials Science Forum. - 2015. - V. 830-831. - P. 371-374.

154. Девяткина, Т.И. Особенности гальванического меднения алюминиевых сплавов / Т.И. Девяткина, Т.В. Маркова, В.В. Рогожин, М.Г. Михайленко // Труды

Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева.
- 2013. - №2 (99). - С. 237-244.

155. Патент № 2529328 С1 Российская Федерация, МПК С25D 11/08. Электролит для анодирования алюминия и его сплавов перед нанесением медных гальванопокрытий : № 2013139843/02 : заявл. 27.08.2013 : опубл. 27.09.2014 / Т. В. Маркова, Т. И. Девяткина, В. В. Рогожин, М. Г. Михаленко ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева", НГТУ.

156. Derevyashkin, S.V. Obtaining Electrically Conductive Structures by Electrochemical Deposition of Copper onto Substrates of Anodized Aluminum Using Polyfluorochalcones as a Photoresist Layer / S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov // Russ. Microelectron. - 2020. - V. 49. - P. 173–183.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

По теме диссертации опубликованы статьи:

1. Derevyashkin S.V. Holographic Recording in Micron Films Based on Polyfluorochalcones / S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov, E.V. Spesivtsev // High Energy Chem. — 2019. — V. 53. — № 1. — P. 50–57.
2. Derevyashkin S.V. Masking Properties of Structures Based on a Triacrylamide Derivative of Polyfluorochalcone at Wet and Reactive Ion Etching / S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov, A.I. Malyshev, V.P. Korolkov // Russ. Microelectron. — 2019. — V. 48. — № 1. — P. 13–26.
3. Derevyashkin S.V. Obtaining Electrically Conductive Structures by Electrochemical Deposition of Copper onto Substrates of Anodized Aluminum Using Polyfluorochalcones as a Photoresist Layer / S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov // Russ. Microelectron. — 2020. — V. 49. — № 3. — P. 173–183.
4. Derevyashkin S.V. Phototransformations of acrylamide derivatives of piperazine-substituted polyfluorinated chalcones / S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov, N.A. Orlova, I.A. Malakhov, V.N. Berezhnaya, E.D. Savina, Y.P. Tsentalovich. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2021. – V. 406. – 112973.

Патент на изобретение:

Патент № 2739750 С1 Российская Федерация, МПК H05K 3/10, C25D 11/04, C25D 11/32. Способ получения микронных электропроводящих дорожек на подложках анодированного алюминия : № 2019141685 : заявл. 16.12.2019 : опубл. 28.12.2020 / С. В. Деревяшкин, Е. А. Соболева, В. В. Шелковников, Н. А. Орлова ; заявитель НИОХ СО РАН. – 17 с.

Труды и материалы конференций:

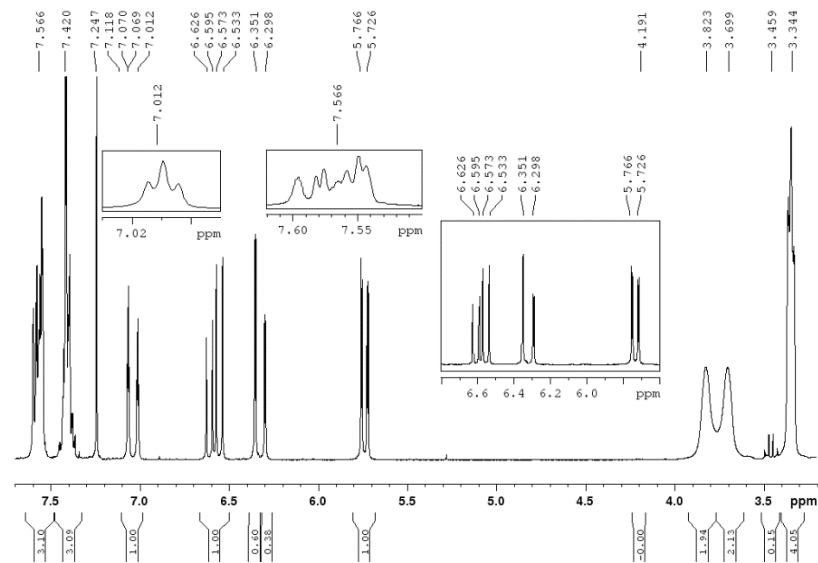
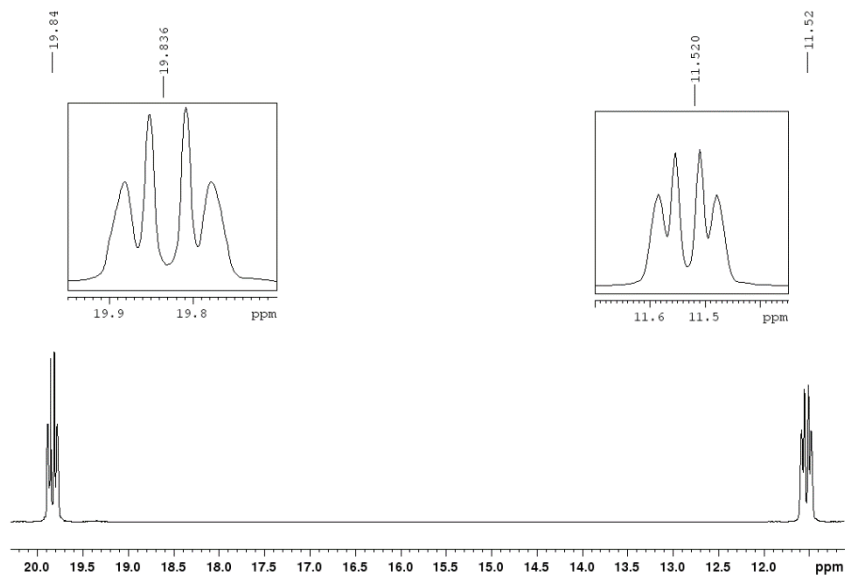
1. Деревяшкин С.В. Исследование голографической записи в тонких фотополимерных слоях // 52-я международная научная студенческая конференция МНСК-2014 “Студент и научно-технический прогресс” — г. Новосибирск, Россия, 2014, с.75.

2. Деревяшкин С.В. Тонкие фотополимерные слои на базе мономерных производных фторированных халконов для голографической записи пропускающих дифракционных решеток // Межвузовская научная студенческая конференция “Интеллектуальный потенциал Сибири”, Новосибирск, Россия, 2014, с. 23.
3. Деревяшкин С.В. Тонкие фотополимерные слои на базе мономерных производных фторированных халконов для голографической записи пропускающих дифракционных решеток // Конференция молодых ученых НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия, 2014, с. 13.
4. Деревяшкин С.В. Мономерные производные фторированных халконов в качестве фоторезиста в голографической записи // Всероссийская конференция молодых ученых “НТИ”, Новосибирск Россия, 2014, с. 43-46.
5. Derevyashkin S.V. Monomeric Fluorinated Derivatives of Chalcones as Photoresist in Thin Photopolymer Layers for Recording Holograms // Siberian winter conference “Current topics in organic chemistry”, Sheregesh, Russia, 2015, P. 117.
6. Деревяшкин С.В., Шелковников В.В. Фоторезистивные свойства полифторированных халконов для формирования электропроводящих структур на анодированном алюминии // Научные проекты образовательных школ ПРДСО, Новосибирск, Россия, 2016, с. 25-29.
7. Деревяшкин С.В. Голографическая запись в тонких слоях полифторированных халконов и их оптические свойства // XIV Международная конференция ГолоЭкспо 2017 (HoloExpo 2017) «Голография. Наука и практика», Звенигород, Россия, 2017, с. 229-230.
8. Деревяшкин С.В., Соболева Е.А., Шелковников В.В. Голографическая запись в микронных пленках на основе полифторхалконов // Конкурс-конференция студентов и аспирантов НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия, 2017, с. 8.
9. Деревяшкин С.В., Соболева Е.А., Шелковников В.В., Миронников Н.Г. Фоторезистивные свойства триакриламидного производного полифторированного халкона при жидкостном и реактивно-ионном травлении

- // Всероссийская конференция «Современные проблемы органической химии», Новосибирск, Россия, 2017, с. 72.
10. Деревяшкин С.В. Маскирующие свойства структур на основе триакриламидного производного полифторхалкона при жидкостном и реактивном ионном травлении // Молодежная конкурс-конференция «Оптические и информационные технологии», Новосибирск, Россия, 2018, с. 45-46.
 11. Деревяшкин С.В., Соболева Е.А., Шелковников В.В. Маскирующие свойства структур на основе триакриламидного производного полифторхалкона при жидкостном и реактивном ионном травлении // Конкурс-конференция студентов и аспирантов НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия, 2018, с. 7.
 12. Деревяшкин С.В., Соболева Е.А., Шелковников В.В., Корольков В.П., Малышев А.И., Спесивцев Е.В. Исследование акриламидных производных полифторхалконов для создания микро- и наноструктур литографическими методами // Конкурс-конференция аспирантов ИЛФ СО РАН, Новосибирск, Россия, 2018, с. 2-3.
 13. Derevyashkin S.V., Soboleva E.A., Shelkovnikov V.V. Electroconductive structures on anodized aluminum substrates with the use of polyfluorochalcones as a photoresist layer // The 9th International conference on Organic Electronics (ORGEL-2019), Novosibirsk, Russia, 2019, P. 62.
 14. Derevyashkin S.V., Soboleva E.A., Shelkovnikov V.V., Spesivtsev E.V., Korolkov V.P., Malyshev A.I. Triacrylamide polyfluorinated chalcone derivative as high resistant light-sensitive material for technology of diffractive optical elements // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 6, Advances and Modern Trends, 2019, P. 110301D.
 15. Деревяшкин С.В. Получение электропроводящих структур электрохимическим осаждением меди на подложках анодированного алюминия при использовании полифторхалконов в качестве фоторезистного слоя // Конкурс-конференция аспирантов ИЛФ СО РАН, Новосибирск, Россия, 2019, с. 10.

16. Дервяшкин С.В. Получение электропроводящих структур электрохимическим осаждением меди на подложках анодированного алюминия при использовании полифторхалконов в качестве фоторезистного слоя // Конкурс-конференция студентов и аспирантов НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия, 2019, с. 10.
17. Дервяшкин С.В., Соболева Е.А., Шелковников В.В., Орлова Н.А., Малахов И.А., Бережная В.Н., Савина Е.Д., Центалович Ю.П. Фотопревращения акриламидных производных пиперазинозамещенных полифторхалконов // Всероссийская молодёжная научная школа-конференция "Актуальные проблемы органической химии", Шерегеш, Россия, 2022, с. 71.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР раствора мономера ПФХАП-1 в CDCl_3 Рис. 2. Спектр ЯМР ^{19}F раствора мономера ПФХАП-1 в CDCl_3

Спектр ЯМР ^1H ПФХАП-1 содержит сигналы протонов пиперазинового фрагмента, акрильной группы и ароматических протонов, а также протонов при двойной связи халкона. Протоны пиперазиногруппы дают три мультиплетных сигнала при 3.3–3.9 м.д. Протоны акрильной группы проявляются в виде трех дублетов дублетов в области 5.70–6.70 м.д., взаимно связанных константами спин-спинового взаимодействия (КССВ) (система *ABC*). Протоны двойной связи халкона выходят в виде двух дублетов при 7.03 и 7.56 м.д., образующих систему *AB* с

константой спин-спинового взаимодействия 16 Гц; величина КССВ указывает на *транс*-расположение протонов при двойной связи. Спектр ЯМР ^{19}F содержит два мультиплета равной интенсивности при 11.55 и 19.86 м.д., принадлежащие четырем попарно симметричным атомам фтора в *пара*-замещенном тетрафторфениленовом кольце (Рис. 2).

Спектр ЯМР ПФХАП-2, приведенный на Рис. 3, 4, подобен таковому для халкона ПФХАП-1. Отличие состоит в том, что сигналы двух протонов при двойной винилкарбонильной связи халкона проявляются в виде синглета при 7.79 м.д. (т.н. вырожденная *AB*-система).

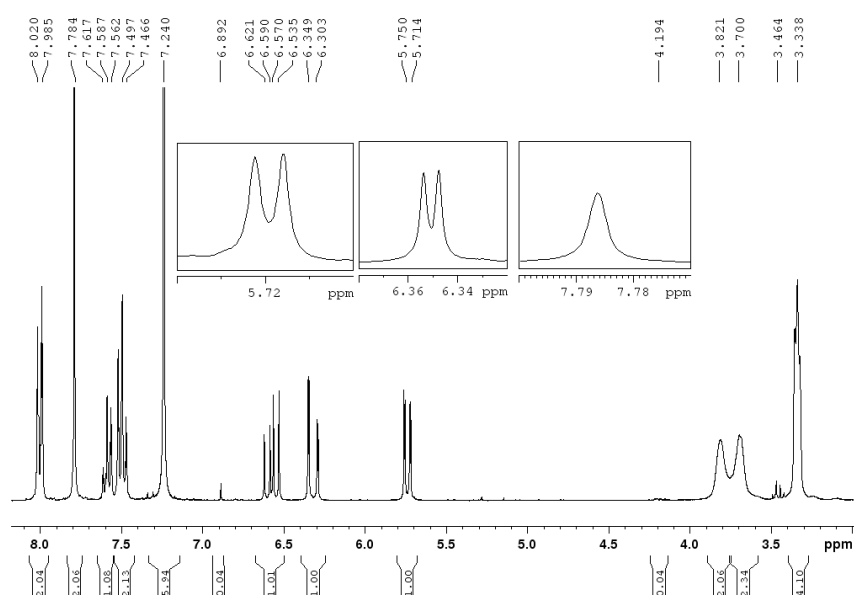


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H раствора мономера ПФХАП-2 в CDCl_3

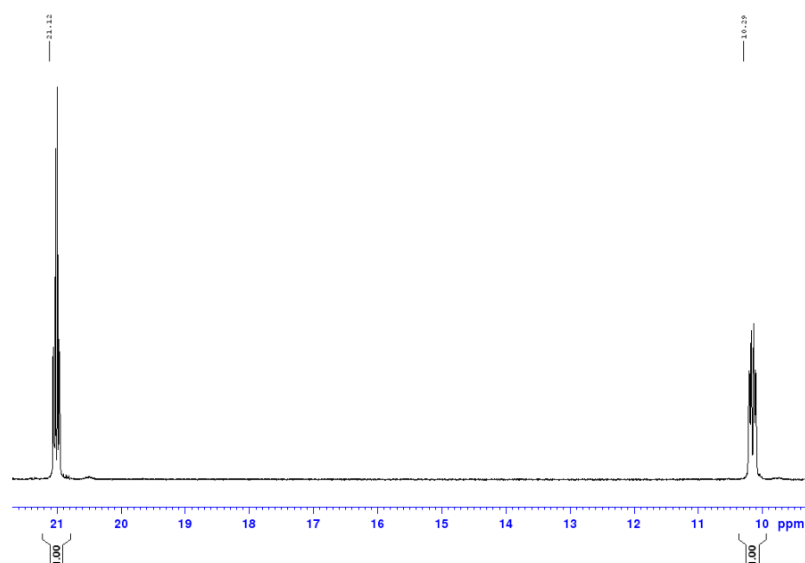


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{19}F раствора мономера ПФХАП-2 в CDCl_3

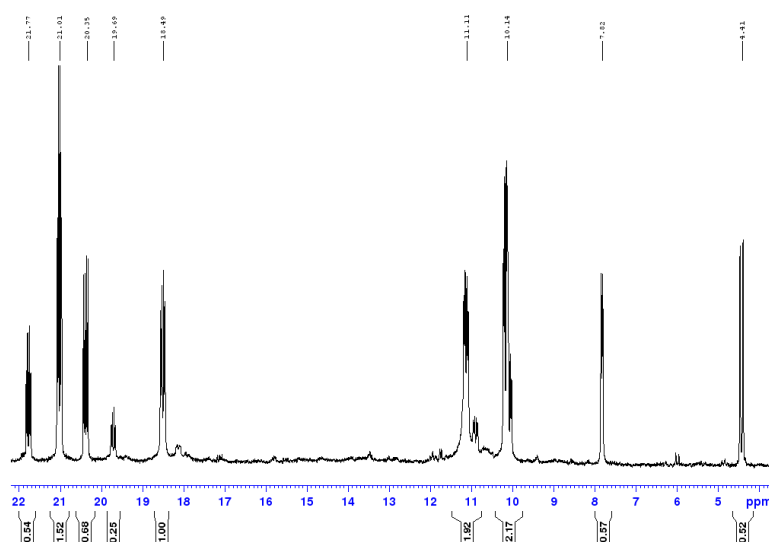


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{19}F раствора раствора ПФХАП-2 в CDCl_3 , облученного лампой ДРТ-400 в течение 30 мин

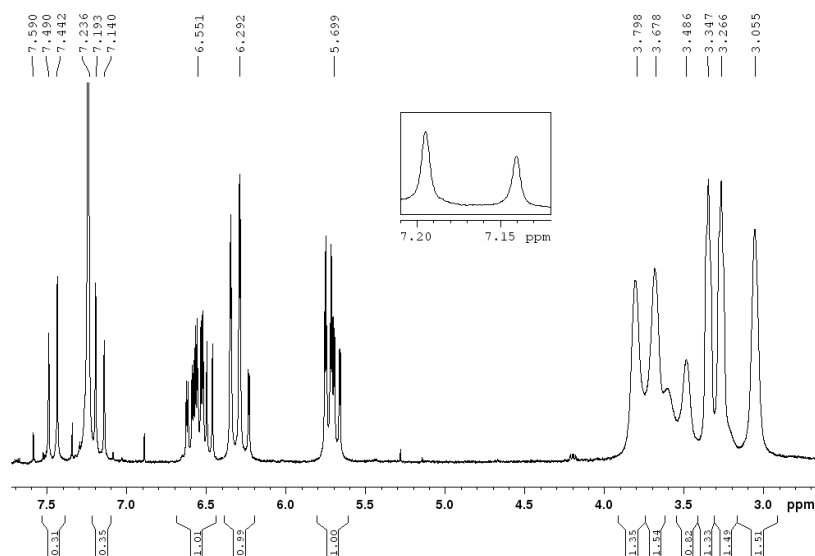


Рис. 6. Спектр ЯМР ^1H раствора мономера ТАФХ в CDCl_3

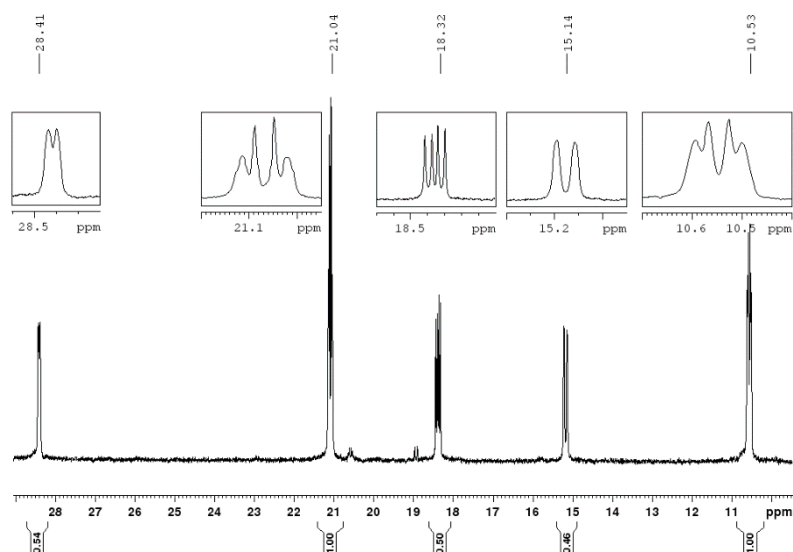


Рис. 7. Спектр ЯМР ^{19}F раствора мономера ТАФХ в CDCl_3

Спектр ЯМР ^{19}F (рис.7) содержит 5 сигналов: 3 сигнала равной интенсивности при 28.41, 18.32 и 15.14 м.д. с соответствующими КССВ (атомы фтора в *o*-, *n*-дизамещенном кольце рядом с карбонильной группой) и два сигнала удвоенной интенсивности при 10.55 и 21.04 м.д. (*n*-замещенное тетрафторфениленовое кольцо рядом с двойной связью халкона). В спектре ЯМР ^1H (рис.8) к акриламидным протонам относятся сложные мультиплеты при 6.46-6.62, 6.23-6.34 и 5.66-5.75 м.д., представляющие собой наложение сигналов трех различных акриламидных групп. Протоны виниленкарбонильной связи халкона проявляются в виде системы *AB* при 7.14 и 7.19 м.д. с КССВ 16 Гц.

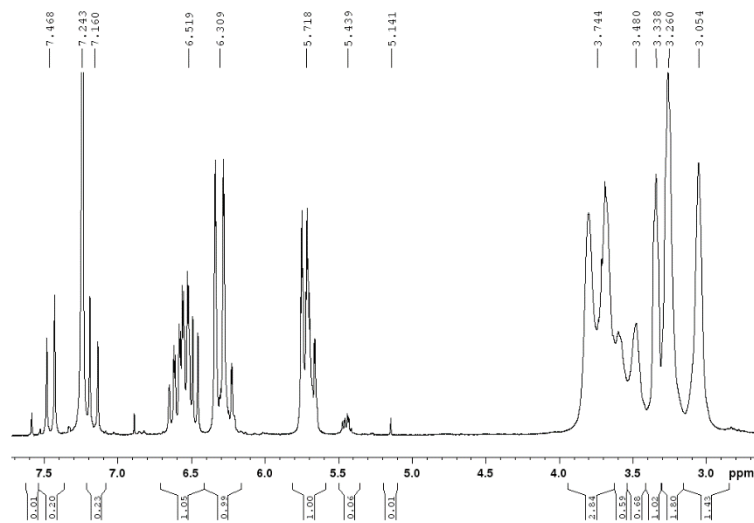
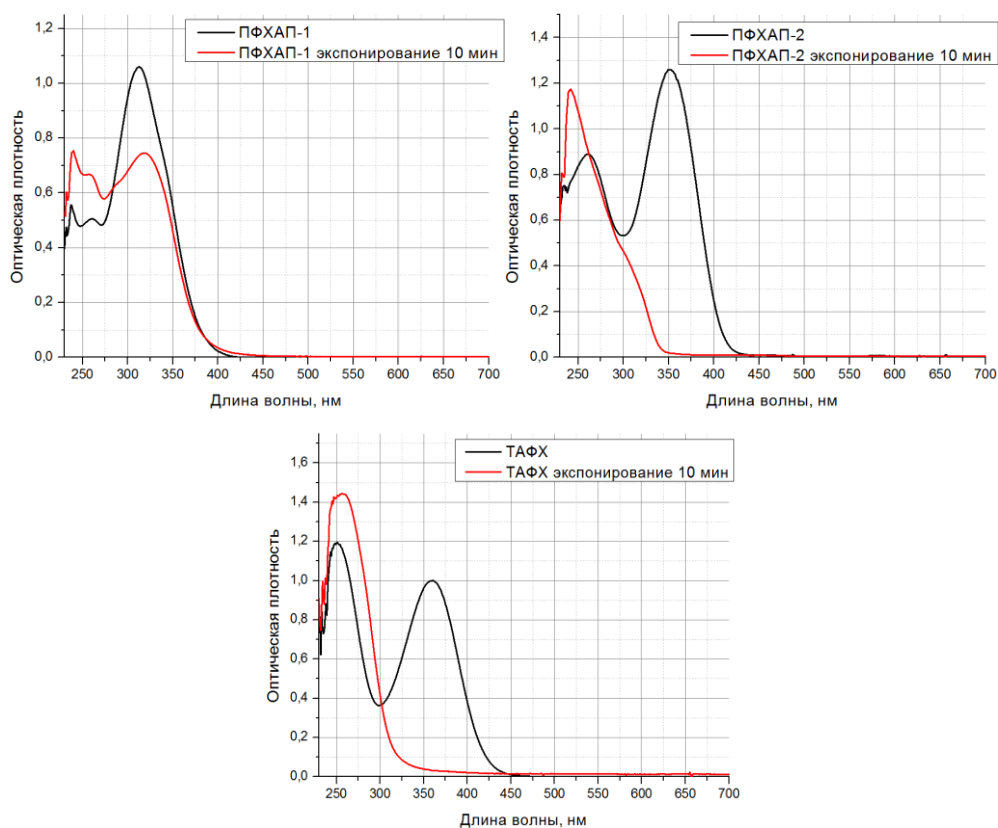
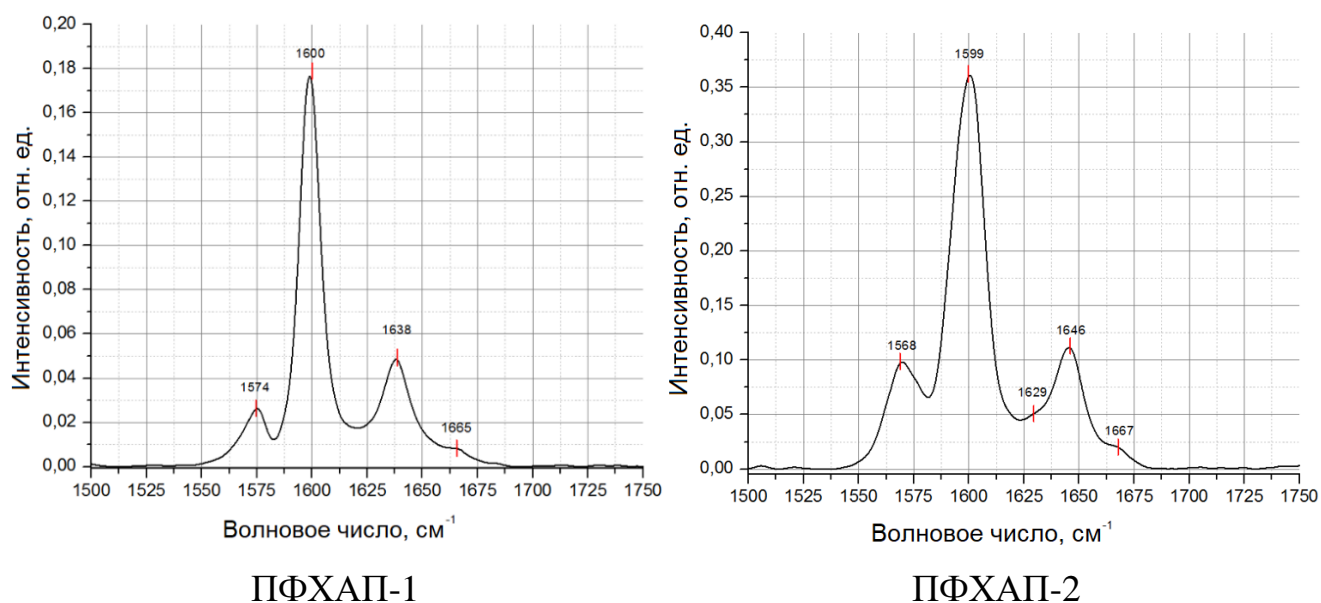


Рис. 8. Спектр ЯМР ^1H раствора ТАΦХ в CDCl_3 , облученного лампой ДРТ-400 в течение 30 мин



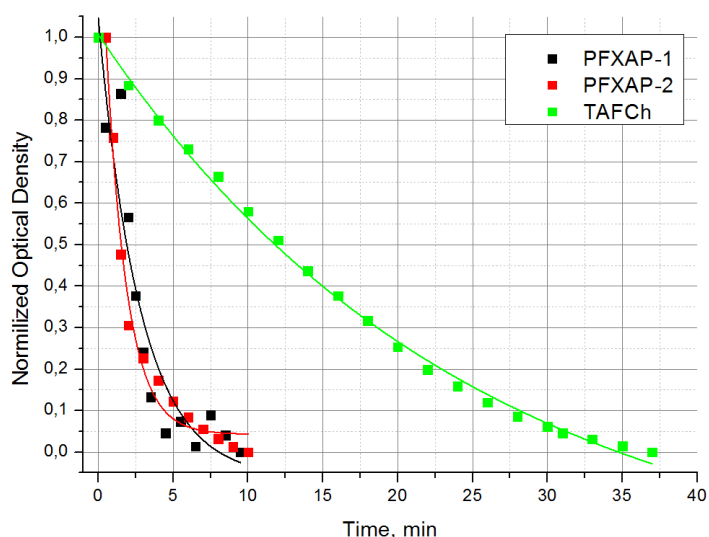


Рис. 11. Нормированная на уровень собственного насыщения кинетика фотообесцвечивания АПФХ

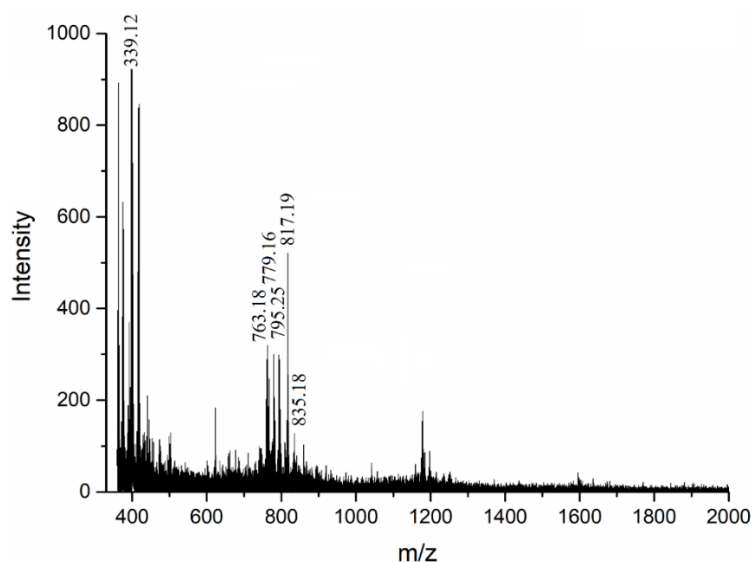


Рис.12. MALDI-TOF масс-спектр пленки ПФХАП-2, облученной лампой ДРТ-400 10 мин

При действии УФ излучения происходит формирование сшитых олигомеров АПФХ как по акрильным группам, так и при циклизации халконовой группировки. При действии абляционного лазерного излучения в MALDI-TOF спектроскопии наиболее вероятен разрыв связей в акриламидных узлах, т.к. в этом случае для абляции требуется разрыв одной С-С связи, а в случае димеризации халконов с образованием циклобутана - двух связей.