

ОТЗЫВ

официального оппонента Будыки М.Ф. о диссертационной работе Деревяшкина Сергея Владимировича "Акриламидные производные полифторированных халконов для фотолитографического формирования электропроводящих микроструктур на анодированном алюминии", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Деревяшкина С.В. выполнена в области фотохимии и фотолитографии и включает в себя как фундаментальные аспекты, связанные с исследованием фотохимических свойств новых соединений и характера протекающих в них реакций, так и прикладные аспекты, связанные с разработкой рецептур для нанесения фоторезистных композиций, технологию нанесения таких композиций на подложку и последующей обработки, а также технологию подготовки подложки. Диссертация имеет комплексный характер и направлена на поиск новых фоторезистных материалов, обладающих термо-, плазмо-, хемо- и влагостойкостью и вследствие этого устойчивых к различным видам обработок, что, несомненно, является актуальной проблемой и соответствует приоритетным направлениям 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.

В качестве новых фоторезистов, в диссертации обоснованно выбраны фторированные производные халконов. Халконы чувствительны к свету в ближней УФ области (300-365 нм), хорошо растворимы в органических растворителях, способны образовывать пленки, обладают высокой термостабильностью. Предполагалось, что замена атомов водорода на атомы фтора в структуре халконов придаст последним дополнительные полезные свойства, связанные изменением характера межмолекулярных взаимодействий в конденсированном состоянии.

Кроме атомов фтора, в структуру халконов были введены дополнительные активные акриламидные группы, которые, благодаря наличию этиленовых групп, способны вступать в реакции [2+2] фотоциклоприсоединения и полимеризации. Предполагалось, что полученные в результате таких модификаций акриламидные производные полифторированных халконов (АПФХ) будут способны создавать сшитую полимерную сетку из АПФХ по двум механизмам, что усилит стойкость фоторезистов на их основе к различным вариантам травления.

Кроме разработки новых фоторезистов и технологии их нанесения на подложку, актуальна проблема подготовки самой подложки для нанесения фоторезиста, которая также рассматривается в диссертации. В качестве подложки обоснованно выбран анодированный оксид алюминия (АОА), который получают путем поверхностного электрохимического окисления. Это метод формирования диэлектрика на металлическом основании сравнительно прост и позволяет получать большие толщины покрытий. Сочетание свойств фоторезиста и подложки, а также соответствующая технология обработки позволяют создавать микронные рельефно-фазовые голографические элементы, формировать микроразмерные структуры "полупроводник-диэлектрик", "полупроводник-металл", "металл-диэлектрик" для возможного применения в различных компонентах микрофотоники и микроэлектроники.

Диссертация Деревяшкина С.В. построена по классической схеме и состоит из списка сокращений, введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-6), заключения, выводов, списка литературы, списка публикаций автора по теме диссертации и приложения. Объем работы – 184 страницы, в том числе 12 таблиц и 98 рисунков. Список цитируемой литературы включает 156 наименований.

Во введении с показана важность фотолитографических процессов для создания различных компонентов микрофотоники и микроэлектроники, применяемых в современной технике, обоснован выбор объектов исследования – АПФХ для создания фотолитографических композиций технологии их обработки. Автор формулирует **цель работы**, которая заключается в установлении физико-химических свойств акриламидных производных полифторированных АПФХ, выявлении для них связи "структура-свойство", использовании композиций на основе АПФХ для получения рельефных микронных микроструктур методами литографии и голографии. Из цели вытекают **основные задачи работы**: исследование физико-химических свойств АПФХ, установление структуры продуктов их фотопревращений, получение и исследование рельефно-фазовых микроструктур, исследование устойчивости слоев на основе АПФХ к жидкостному химическому и реактивному ионному травлению, разработка основ получения токопроводящих микроструктур на поверхности АОА посредством прямого электрохимического осаждения меди, причем все практические аспекты необходимо исследовать в сравнение с коммерческими фоторезистами.

Научная новизна диссертационной работы Деревяшкина С.В. состоит в установлении характера фотохимических реакций, протекающих в пленках АПФХ: внутримолекулярной циклизации, межмолекулярного ФЦП, свободно-радикальной полимеризации, причем последние две реакции приводят к образованию сшитых фоторезистных структур; установлении возможности проводить голографическую и литографическую запись непосредственно в слоях мономерных АПФХ без использования матричного полимера; выявлении наиболее эффективного АПФХ (ТАФХ) для формирования рельефной решётки; разработке метода прямого электрохимического формирования электропроводящих медных дорожек размером 8-10 мкм на подложке АОА с использованием ТАФХ в качестве фоторезиста. Полученные результаты имеют как **теоретическую**, так и **практическую значимость**. Далее автор формулирует **защищаемые положения**, среди которых механизм формирования разветвленного сшитого полимера из мономерных АПФХ, зависящий от структуры соединения; данные по голографической записи микроструктур в слоях АПФХ с формированием рельефных дифракционных решёток с дифракционной эффективностью до 59% и широким профилем угловой селективности до 54°; порядок изменения эффективности сшивок АПФХ в ряду ТАФХ >> ПФХАП-1 >> ПФХАП-2; сумма методик подготовки поверхности алюминиевой подложки и селективного двухэтапного электрохимического меднения, позволяющие получать токопроводящие дорожки с высокой степенью сплошности. Отмечается **личный вклад автора**, состоящий в постановке задач исследования и выборе путей их решения, разработке методик, выполнении основной части экспериментальных работ, анализе результатов, формулировании выводов и публикации результатов в научных журналах. Постановка задач проводилась совместно с научным руководителем д.х.н. Шелковниковым В.В., подготовка публикаций совместно с соавторами.

В литературном обзоре (**глава 1**), в соответствии с комплексным характером диссертации, рассмотрены разные вопросы, довольно различающиеся по тематике, но объединенные общей проблемой создания микроструктур на основе фоторезистных слоев и применением их в современной технике. Среди рассмотренных вопросов – общие принципы работы фоторезистов и технология фотолитографии; характеристики коммерческих фоторезистов серии AZ и SU-8 и механизмы их фотохимических превращений; фотохимические реакции свободно-радикальной полимеризации и димеризации, а также физико-химические свойства производных халконов; общие вопросы формирования рельефно-фазовых голограмм и их параметры, а также особенности электрохимического анодирования алюминия и электрохимического осаждения металлов. В конце литературного обзора приведены выводы, подчеркивающие перспективность исследования мономеров на основе производных

халконов с акриламидными заместителями и обосновывающие постановку тематики диссертации.

В экспериментальной части (**глава 2**) описаны объекты исследования – 4 акриламидных производных полифторхалконов (АПФХ), композиции на их основе, а также использованные экспериментальные методы физико-химических исследований и установки.

В **главе 3** рассмотрены результаты фундаментальных исследований фотохимических свойств АПФХ в растворах и пленках с применением разных физико-химических методов, включая спектроскопию УФ, ИК, КР, ^1H и ^{19}F ЯМР, а также MALDI-TOF спектрометрию. Показано, что АПФХ могут подвергаться нескольким типам фотопревращений, которые происходят с участием разных активных фрагментов АПФХ. Двойная связь халконового фрагмента вступает в реакции *транс-цис* фотоизомеризации, [2+2] фотоциклоприсоединения, фотовосстановления и фотоприсоединения; концевые акриламидные группы – в реакции фотоолигомеризации; халконовый фрагмент в целом – в реакции внутримолекулярной фотоциклизации с образованием флавилиевого катиона. Соотношение между разными типами реакций зависит от структуры АПФХ и условий фотооблучения – раствор или пленка. В некоторых случаях соотношение эффективностей фотопревращения АПФХ по разным реакционным каналам удалось определить по спектральным данным. В целом, по данным проведенных спектральных исследований сделан вывод, что из АПФХ наиболее высокими фоторезистными свойствами обладает ТАФХ.

Главы 4 – 6 посвящены обсуждению результатов прикладных исследований, многие из которых выполнены в сравнении с коммерческими фоторезистами SU-8 и AZ4562.

В **главе 4** рассмотрены результаты исследования рельефных микроструктур в слоях АПФХ методом голографической записи, измерены дисперсионные кривые показателя преломления ТАФХ, определены фоточувствительность и разрешающая способность фоторезистных слоев АПФХ на стеклянных подложках, способность к формированию рельефной микроструктуры в ходе жидкостного травления. Найдено, что дифракционная эффективность записанных решеток после жидкостного проявления значительно увеличивается и для слоёв ТАФХ достигает 59%.

В **главе 5** рассмотрены результаты исследования маскирующих свойств фоторезистных композиций на основе чистого ТАФХ, а также с добавками триарилпиразолина (ТАП) и полиТАП. Методами гравиметрического анализа, ДТА и ДСК исследована термостабильность полимеров. Исследование слоев в условиях жидкостного химического травления разными кислотными и щелочными растворами и сухого реактивно-ионного травления плазмой CF_4 показало, что ТАФХ обладает стойкостью к жидкостному травлению, сопоставимой с SU-8, но несколько превосходит его при плазменном травлении; стойкостью к плазменному травлению большей, чем AZ4562, и значительно превосходит его при жидкостном (щелочном и кислотном) травлении.

В **главе 6** рассмотрены результаты исследования маскирующих свойств ТАФХ на поверхности АОА в условиях электрохимического анодирования и металлизации. В начале главы дан краткий обзор известных подходов к увеличению сплошности электрохимически осаждаемых пленок. В результате экспериментальных исследований показано, что электропроводящие металлизированные микроструктуры наилучшего качества (в которых наблюдается меньшее количество непокрытых участков, а также отсутствуют перекрытия между проводящими дорожками размером порядка 10 мкм) получаются, если поверхность алюминия предварительно подготовить путем электрохимической полировки в хромовокислом электролите, использовать для электрохимического осаждения меди электролиты, имеющие в своем составе HF , а также проводить электрохимическое осаждение при переменном, а затем при постоянном токе (методика двухэтапного электрохимического осаждения).

После глав обсуждения результатов приведено заключение, в котором даётся подробный анализ основных результатов исследования. Далее автор формулирует выводы, после которых рассматривает перспективы дальнейшей разработки темы.

Завершает диссертацию список литературы, список публикаций автора по теме диссертации и приложение, в котором приведены спектральные данные для ряда исходных и облученных образцов, а также кинетические кривые фотообесцвечивания АПФХ.

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в научных журналах, патент на изобретение, а также 17 тезисов докладов и трудов конференций, которые довольно полно отражают основное содержание диссертации.

Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

По диссертации имеется ряд замечаний и вопросов.

1. Неоднократно используется термин "маскирующие свойства". Исходя из данных, приведенных в главе 5, это термостабильность и устойчивость к травлению. Есть ещё какие-то параметры, характеризующие маскирующие свойства?

2. Уравнение (9) на стр. 41 в записанном виде характеризует не рост, а обрыв цепи (радикал исчезает).

3. стр. 57 - Возможно, перепутаны реакции на катоде (17) и аноде (18).

4. стр.58 - В водном растворе дианион кислорода O_2^{2-} вряд ли образуется.

"положительные ионы перемещаются к катоду, а отрицательные ионы – катоду" - отрицательные ионы перемещаются к аноду.

5. Общее замечание по обсуждению результатов – неудобно читать: сначала приведены все спектры, а потом отдельно дано обсуждение, каждый раз с отсылкой назад; в основном тексте приведены спектры ЯМР только облученных растворов, а спектры исходных растворов для сравнения приходится искать в приложении.

6. стр. 89: "При фотопереносе атома водорода в ПФХАП-2 образуются первичные радикалы (Рис. 49)." - Вероятнее "просто" отрыв подвижного атома водорода кетильным радикалом, фотоперенос требует поглощения второго кванта света.

7. стр. 90, рис. 50 (схема) - При переносе радикального центра вероятнее (выгоднее) образование вторичного радикала.

8. стр. 93: "фотохимическое внутримолекулярное дегидрофторирование" - Почему дегидрофторирование, если уходит только фторид-ион?

9. стр. 102: "по акриламидным наблюдается" – Вероятно, пропущено существительное, например, "фрагментам".

10. Вопрос к главе 5: почему в качестве модификатора фоторезистной композиции выбран триарилпиразолин (ТАП)?

Следует отметить, что высказанные замечания и вопросы не подвергают сомнению корректность проведенных исследований и достоверность сделанных выводов. В целом диссертационная работа Деревяшкина С.В. выполнена на высоком экспериментальном уровне и по актуальности тематики, использованным подходам, объему и значимости полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор Деревяшкин С.В. заслуживает присуждения ему искомой степени.

д.х.н., профессор, специальность 02.00.04. Физическая химия

Гл. н. с. отдела нанофотоники ФИЦ ПХФ и МХ РАН,

Тел. 8(49652) 2-12-65

E-mail: budyka@icp.ac.ru



/М.Ф. Будыка /
06.09.2022

Подпись Будыки М.Ф. заверяю

Ученый секретарь ФИЦ ПХФ и МХ РАН

д.х.н.

/Б.Л. Психа/

Адрес места работы:

142432, г. Черноголовка, пр-кт академика Семенова, 1

Тел. +7(49652) 2-19-32

E-mail: psi@icp.ac.ru