

ОТЗЫВ

официального оппонента Полякова М.С. 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.

Диссертация С.В. Деревяшкина посвящена актуальным вопросам разработки новых фоторезистных материалов с высокой стойкостью к агрессивным видам обработок (маскирующими свойствами) для фотолитографии.

Фотолитография занимает центральное место в современной технологии изготовления изделий оптики, оптоэлектроники, микроэлектроники и микросистемной техники и представляет собой многоэтапный процесс по селективной обработке, модификации поверхности, нанесению различных материалов. Сложные технологические стадии сопровождаются плазменным, кислотным, щелочным, электролитическим воздействиям на поверхность. Такие процессы носят селективный характер, поэтому поверхности подвергаются многократным маскированиям фоторезистными масками. При этом в сложных производственных процессах для определенных типов воздействия используются специфические фоторезисты, в рамках производственного цикла элемента может использоваться несколько материалов для маскирования, например, от жидкостного травления и гальванического осаждения. Поэтому **актуальной** задачей является разработка фоторезиста с высокими маскирующими свойствами, который можно использовать в широком круге технологических стадий микроструктурирования и обработки поверхности.

Помимо этого, огромный интерес представляют микроразмерные системы, состоящие из нескольких компонентов: «полупроводник-диэлектрик», «полупроводник-металл», «металл-диэлектрик». Такие системы чрезвычайно полезны в таких применениях, как микроэлектромеханические (МЭМС) системы, биомедицинские сенсоры, компоненты микрофотоники (матрицы светодиодов, нелинейно-оптические планарные элементы), устройства СВЧ диапазона в системах навигации, радиолокации, связи, компонентах Интернета вещей, а также в других радиотехнических применениях. В этой связи можно подчеркнуть **актуальность** диссертационной работы с точки зрения разработки методов получения микроструктур типа «проводник-металл».

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке новых фоторезистных композиций на базе оригинальных мономерных производных акриламидных производных полифторхалконов (АПФХ), на основе которых возможно получение слоев с высокими маскирующими свойствами. Были показаны и охарактеризованы продукты фотопревращения АПФХ, а также установлены основные реакции, протекающие в АПФХ: $[2\pi+2\pi]$ циклодимеризация, свободно-радикальная фотоолигомеризация, транс-цис-изомеризация, внутримолекулярная циклизация. Показано, что положение пиперазиноакриламидного заместителя принципиально влияет на образующиеся продукты фотолиза, характер межмолекулярных шивок и, тем самым, на маскирующие свойства АПФХ. Особенностью исследуемых соединений является то, что АПФХ образуют прозрачные плёнки в виде молекулярных стёкол, что позволяет проводить голографическую и литографическую запись непосредственно в слоях мономерных АПФХ без использования матричного полимера. Полученные фоторезистные слои АПФХ

обладают маскирующими свойствами сопоставимыми или превосходящими коммерческие зарубежные фоторезисты. Была предложена новая методика формирования токопроводящих микроструктур на подложке анодированного алюминия посредством прямого электрохимического осаждения. Предложенный метод уникален тем, что не требует проведения предварительного вакуумного напыления металла на диэлектрическую основу оксида алюминия, что значительно снижает трудозатраты на производство микроструктур. Было показано, что в рамках разработанной технологии ключевое значение имеет не только методика получения токопроводящих пленок, но и используемый фоторезист.

Теоретическая значимость проведённого исследования определяется выявлением особенностей протекания фотохимических реакций в растворах и плёнках акрилоилпиперазиносамещённых полифторхалконов (АПФХ) в зависимости от характера замещения. Показано, что характер протекания фотохимической реакции АПФХ (путём димеризации, олигомеризации, внутримолекулярной циклизации) в растворах зависит от положения акрилоилпиперазинового заместителя.

Практическая значимость определяется выявленным потенциалом использования оригинальных акрилоилпиперазинопроизводных полифторхалконов. 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. Экспериментально подтверждены высокие маскирующие свойства фоторезистных масок на основе АПФХ. Сравнение с коммерческими фоторезистами SU-8' и AZ4562 выявило сопоставимые или превосходящие маскирующие свойства АПФХ в ходе жидкостного и плазменного травления. 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.

Краткая характеристика содержания диссертации

Объем диссертационной работы – 184 страницы, в том числе 12 таблиц, 98 рисунков, состоит из списка сокращений, введения, обзора литературы, экспериментальной части, заключения, выводов, списка литературы, состоящего из 156 наименований, списка публикаций автора по теме диссертации и приложения.

Во введении дана общая характеристика диссертации, обозначена актуальность темы, сформулированы научная новизна, цели и задачи исследования, практическая и теоретическая значимость работы, описана методология и методы диссертационного исследования отмечены основные положения, выносимые на защиту, даны сведения об апробации работы и достоверности результатов, личном вкладе и структуре работы.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, посвященный созданию микроструктур на основе фоторезистных слоев: показана актуальность разработки материала с фоторезистными свойствами на основе полифторхалконов, приведены основные области применения фоторезистов с высокими маскирующими свойствами (сверхбольшие интегральные схемы, сенсоры, микроэлектромеханические системы, экраны, биочипы, элементы солнечных батарей, системы передачи и защиты данных, элементы фотоники и интегральной оптики, недорогие электронные компоненты

IoT), рассмотрены аспекты создания микронных голограммных оптических элементов и электропроводящих микроструктур на диэлектрических подложках. В обзоре литературных источников представлены не только общие принципы и особенности фотолитографических процессов, но и рассмотрены фотохимические механизмы превращений в коммерческих позитивных и негативных фоторезистах, являющихся ключевым звеном фотолитографии, описаны основные технологические параметры фоторезистов. В литературном обзоре показаны общие механизмы реакций димеризации и свободно-радикальной полимеризации, на которых основана фотохимия исследуемых соединений, акриламидных производных полифторхалконов, проведен анализ литературы в части физико-химических свойств различных производных халконов. В конце литературного обзора даны выводы, обуславливающие выбор в качестве объекта исследования АПФХ и подчеркивающие перспективность их исследования.

Вторая глава посвящена подробному описанию объекта исследования, которым являются 4 различных производных АПФХ, а также композиции на их основе, а также описанию физико-химических методов исследования и используемых установок. Экспериментальная часть логически разделена на 4 главы, каждая из которых посвящена исследованию специальных физико-химических свойств АПФХ.

В **третьей главе** рассматриваются результаты исследований фотопревращений АПФХ в пленках и растворах. Здесь применяется широкий круг физико-химических методов исследования: УФ, ИК, КР, ^1H и ^{19}F ЯМР, MALDI-TOF спектрометрия, а сделанные на основе экспериментальных данных выводы согласуются с данными приведенных в литературных источниках. Показано, что в исследуемых АПФХ протекают следующие реакции: по двойной углерод-углеродной связи халкона – фотодимеризация, фотоизомеризация, внутримолекулярная циклизация; по двойной связи акриламидной концевой группы – фотоолигомеризация. Были предложены схемы образования установленных продуктов фотореакций АПФХ в растворах и пленках, по совокупности полученных спектральных данных было установлено соединение с наиболее высокой эффективностью образования фотосшивок – ТАФХ.

В **четвертой главе** изложены результаты исследования фоторезистных свойств АПФХ в условиях голографической записи субмикронных решеток. Результаты этой главы подтверждают тезисы об эффективности образования нерастворимых сшитых пленок, выдвинутые в главе 3. В слоях АПФХ были записаны фазовые дифракционные решетки, исследованы их фоторезистные свойства (способность к формированию рельефной микроструктуры в ходе жидкостного проявления), количественно измерены параметры записанных голограмм – дифракционной эффективности и угловой селективности. Установлено, что дифракционная эффективность фазовых решёток ТАФХ составляет 0.45%, а при образовании рельефной решетки увеличивается до 59%.

Глава 5 посвящена прикладным вопросам исследования важнейших для фоторезистов технологических характеристик – стойкости фоторезистных масок на основе ТАФХ к агрессивным обработкам. В работе исследовалась скорость травления записанных на стеклянных подложках микроструктур в растворах серной, ортофосфорной кислот, гидроксиде натрия, а в условиях реактивного ионного травления в плазме CF_4 , а также исследована термостойкость полимеров методами гравиметрического анализа, ДТА и ДСК. Показано, что маскирующие свойства ТАФХ сопоставимы или превосходят таковые для коммерческих фоторезистов SU-8 и AZ4562 при травлении слоёв в кислых, щелочных средах и при плазменном травлении.

В главе 6 представлены результаты разработки основ формирования токопроводящих микроструктур методом прямого электрохимического осаждения на подложку анодированного алюминия с использованием АПФХ в качестве фоторезистивной маски. В начале главы приведено обоснование перспективности разработки метода микроструктурирования поверхности анодированного алюминия посредством прямого электрохимического осаждения и приведен пример использования таких микроструктур в качестве планарных волноводных систем с нелинейным откликом. Далее приведен литературный обзор методов увеличения сплошности гальванических покрытий.

Был произведен подбор оптимального состава электролитов анодирования и металлизации, а также оптимизированы режимы электрохимических процессов для получения наиболее качественных гальванических покрытий. Автором показано, что 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. Экспериментально были получены токопроводящие структуры с размером элементов на уровне 10 мкм на подложке анодированного алюминия, на разработанный метод был получен патент на изобретение. Также было проведено сравнительное исследование получения аналогичных микроструктур с использованием коммерческого фоторезиста SU-8, и было показано, что на его основе не удастся получить микроструктуры на уровне 10 мкм. Автор обуславливает это особенностью фотохимических превращений SU-8, заключающихся в раскрытии эпоксидных циклов фотокислотами, что при использовании кислых подложек оксида алюминия может приводить к полимеризации неосвещенных участков фоторезистивного слоя. Полученный результат подчеркивает перспективность исследования АПФХ в качестве фоторезистивных слоев.

В заключении даны основные результаты исследования, и выводы с перспективами дальнейшей разработки темы. Выводы корректны и отражают основные результаты проделанной работы. В конце диссертации приведен список литературы и приложение, содержащее часть спектральных данных АПФХ.

Обоснованность положений, выносимых на защиту и выводов по работе

Положения, выносимые на защиту, не вызывают возражений, обладают научной новизной, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы соответствуют содержанию диссертации, не противоречат литературным данным, ссылки на которые приведены в тексте диссертации, и базируются на экспериментальных результатах.

Особенностью диссертационной работы является ее комплексность – она содержит как фундаментальные, так и прикладные исследования. Достоверность полученных результатов обеспечивается 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. Работа имеет логичную структуру, даёт полное представление о проделанной работе, информативно и полностью соответствует специальности 1.4.4. «Физическая химия». Стоит отметить в целом грамотность и логичность работы, квалифицированность автора при анализе и обсуждении полученных данных.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Основные результаты работы изложены в 4 статьях, которые отражают материал диссертации, результаты работы доложены и обсуждены на 17 научных конференциях, метод получения токопроводящих микроструктур на подложке анодирования алюминия защищен патентом на изобретение.

По работе можно сделать следующие **замечания**:

1. Алюминий служит анодом (стр. 56), на стр. 57 указано, что алюминий катод. «на аноде происходит реакция окисления». Но записана реакция (18) восстановления.

2. Нет расшифровки обозначения веществ ПФХАП-1 и ПФХАП-2, СВЧ, компоненты ЮТ.

3. Стр. 76: рис. 31 и 32, рис 33а, рис. 33 б и рис 33 в не указаны максимумы поглощения. Желателен одинаковый масштаб оси абсцисс (длина волны) для более удобного сравнения спектров в представленных рисунках.

4. Спектры поглощения (рис. 33) не обсуждаются и не объясняются наблюдаемые полосы поглощения. Рис. 34 справа – не показан спектр поглощения исходного раствора.

5. Стр. 85, рис. 44: наблюдаемые изменения в ИК-спектрах обсуждаются на стр. 96, что затрудняет прочтение. Оси подписаны на английском языке.

6. Стр. 117: не указаны условия проведения ТГА (атмосфера, потоки и прочее). Почему нагрев при ТГА проводился только до 550°C?

7. Стр. 132-137: содержание скорее относится к литературному обзору, а не обсуждению материала исследований автора.

8. Стр. 137: 82 г/л и 91 г/л это не 15% растворы.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие **вопросы**:

1. Стр. 11: «получены...решётки микронной толщины с периодом 0,83 мкм». Нет ли ошибки в значении?

2. Стр. 38: какая скорость травления плазмой является оптимальной для плат микронного масштаба?

3. Стр. 66: «полученная пленка представляла собой продукт частичной полимеризации ТАП..., который в дальнейшем добавляли в раствор ТАФХ». В каком виде добавляли в раствор?

4. Стр. 75: «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». Каким образом затрудняет?

5. Стр. 78: в чём причина использования двух разных концентраций 10^{-4} М и 0,11М при изучении спектров ЭСП растворов? Почему исчезает окрашивание облучённого раствора со временем? Процесс полимеризации при облучении обратим?

6. Стр. 99: каким образом данные масс-спектрометрии подтверждают протекание одновременно двух механизмов олигомеризации?

7. Стр. 119: «отсутствие...существенного изменения электронных свойств поверхности». Что имеется в виду?

8. Стр. 119: «до максимального времени травления 74 мин». Каким фактором время травления ограничено и почему?

9. Стр. 126: по данным табл. 8 ТАФХ и полиТАП обладают лучшей термостойкостью, однако с большей скоростью подвергаются плазменному травлению. Как это можно объяснить?

10. Стр. 130: как измеряли толщину оксидной плёнки при анодировании? Какая оптимальная толщина? Какие плёнки в итоге АОО были использованы для дальнейших экспериментов с нанесением терморезиста?

11. Стр. 131: «расчёт параметров оксидной плёнки». С помощью чего он производился? Стр. 137: не указано время анодирования. Какой толщины получали оксидный слой?

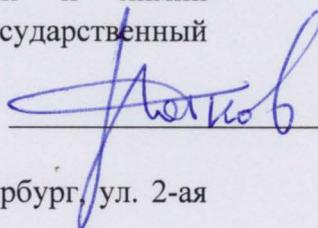
12. Стр. 138: меднение из раствора (рис. 78) проводилось в течение 5 минут. Этого достаточно для получения равномерного слоя металла?

В работе встречаются неудачные выражения: «введение атомов фтора в структуру халконов» (стр.8), «подкорректировать» (стр. 36), «неактивные макромолекулы» (стр. 38), «триpletные сенсibilизаторы влияют на скорость исчезновения двойных связей» (стр. 50), «приводит ... к образованию нейтральных молекул водорода» (стр. 57), «пики от функциональных групп» (97-99 стр).

Сделанные замечания не носят принципиального характера, а вопросы носят уточняющий характер и ни в коей мере не подвергают сомнению качество полученных автором результатов и высокую оценку выполненной квалификационной работы. Диссертационная работа Деревяшкина С.В. является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена важная научная и прикладная задача. Содержание работы полностью отвечает паспорту специальности. По объёму проведённых исследований, научной новизне и практической значимости рассматриваемая диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней, пп. 9-14», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор – Деревяшкин Сергей Владимирович безусловно заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук
(специальность 02.00.04 – «Физическая химия»),
доцент кафедры строительной физики и химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
архитектурно-строительный университет»



/Поляков М.С./

Место работы: 190005, Россия, Санкт-Петербург, ул. 2-ая
Красноармейская, 4,
факультет инженерной экологии и городского хозяйства
кафедра строительной физики и химии;
каб. 137-Е, тел. +7 (812) 317-81-43,
E-mail: mpolyakov@lan.spbgasu.ru



Подпись М.С. Полякова удостоверяю

Подпись	<u>Поляков М.С.</u>
ЗАВЕРЯЮ	
Начальник управления кадров	<u>[Подпись]</u>
СПБГАСУ	
« 15 »	09 20 22 г.