

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и инновационной деятельности  
федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский  
государственный университет»,  
доктор физико-математических наук, профессор

Ворожцов Александр Борисович

« 14 » сентября 2022 г.



ведущей организации на диссертационную работу Деревяшкина Сергея Владимировича «Акриламидные производные полифторированных халконов для фотолитографического формирования электропроводящих микроструктур на анодированном алюминии», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

**Актуальность работы.** В основе современной микрофотоники и микроэлектроники лежит использование рельефных нано- и микроразмерных элементов. 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 является фотолитография, накладывающая ряд требований как на фоторезист (высокая стабильность к тепловому, химическому, плазменному воздействию), так и на физико-химические свойства подложки, на которой формируется рельеф.

Коммерческие фоторезисты марки SU-8 и ряд из серии AZ наиболее популярны в современных технологиях, однако не всегда удовлетворяют по ряду параметров. В частности, при использовании фоторезистов на оксидных подложках в процессах электрохимической обработки необходимо повышение химической устойчивости к агрессивным средам.

Поиск новых фоторезистных материалов, обладающих термо-, плазмо-, хемо- и влагостойкостью, позволяющих расширить предельные возможности процесса создания микроструктур на подложке является **актуальной** задачей. Эта работа важна также в рамках импортозамещения материалов и технологий.

Среди органических соединений, обладающих фоторезистными свойствами, халконы являются одними из наиболее перспективных. Они обладают такими достоинствами, как: светочувствительность к УФ излучению; хорошая растворимость в органических растворителях; склонность к образованию пленок; высокая термостабильность. Введение атомов фтора в структуру халконов увеличивает растворимость в неполярных средах, способствует образованию супрамолекулярных структур в конденсированной фазе за счет стэкинг-взаимодействия, придает гидрофобность покрытий на их основе.

Возможность формирования микроразмерных систем «полупроводник-диэлектрик», «полупроводник-металл», «металл-диэлектрик» относительно простыми электрохимическими методами делает *перспективным* применение в качестве подложки анодированного оксида алюминия. Высокие теплопроводные свойства алюминия позволяют эффективно бороться с паразитной тепловой энергией, повышая срок службы приборов.

Работа проводилась в соответствии с приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утвержденными Указом Президента Российской Федерации от 07 июля 2011 г. № 899 в части, касающейся развития критических

технологий наноустройств и микросистемной техники, а также технологий получения и обработки функциональных материалов.

### **Общая характеристика работы**

Диссертация изложена на 184 страницах, состоит из введения, шести глав с выводами по каждой главе, заключения, выводов, списка литературы и приложения

**Первая глава** диссертации носит обзорно-аналитический характер. В ней рассмотрены классификация и общие принципы работы фоторезистов. Дана характеристика существующих фоторезистов (SU-8, AZ1512E, AZ-PF514, AZ5214) и обоснована актуальность разработки материала с фоторезистивными свойствами на основе полифторхалконов.

Рассмотрен метод голографической интерференционной литографии, как способ получения микроструктуры субмикронного разрешения и инструмент первичной оценки разрешающей способности и фоточувствительности фоторезистов.

Рассмотрены особенности электрохимического анодирования металлов. Показана перспективность применения пористых пленок оксида алюминия при изготовлении гибридных микросхем и многокристальных модулей по любой из известных тонкопленочных и толстопленочных технологий.

Во **второй главе** представлены молекулярные структуры исследованных соединений – акриламидных производных полифторхалконов. Кратко описан их синтез.

Перечислены приборы ЯМР-, УФ-, ИК-, КР-, масс-спектрокопии, используемые для установления строения полученных фотопродуктов; приборы гравиметрического, дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии; приборы измерения толщины пленок, получения снимков высокого разрешения, реактивно-ионного травления. Представлены схемы установок записи тестовых пропускающих голограмм и электрохимического анодирования алюминия.

**Третья глава** посвящена исследованию фотохимических превращений производных полифторхалконов в растворах и пленках. Методами УФ-, ИК-, КР-, ЯМР-спектрокопии 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 (1-[4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-3-фенилпроп-2-ен-1-он) образуются олигомерные сшивки путем циклодимеризации и свободно-радикальной полимеризации. Циклодимеризация протекает через стадию транс-цис-изомеризации, с последующей циклизацией по винильной связи халконовой группы. Дополнительно протекает свободно-радикальная полимеризация по концевой акриламидной группе. Димерно-олигомерная фотолизированная форма представляет собой нерастворимую пленку, потенциально пригодную для использования в качестве фоторезиста.

В ходе УФ-облучения ПФХАП-2 (3-[4-(4-акрилоилпиперазин-1-ил)-2,3,5,6-тетрафторфенил]-1-фенилпроп-2-ен-1-он) 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 (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) 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.

В **главе 4** продемонстрировано формирование рельефных микроструктур в слоях полифторхалконов методом голографической записи. Исследованы дифракционные и угловые характеристики голографических фазовых решеток. Исследование кинетической кривой

записи голограмм показало, что значения фоточувствительности микронных слоев АПФХ при записи на длине волны 375 нм составили 7.15 Дж/см<sup>2</sup> для ПФХАП-1, 2.39 Дж/см<sup>2</sup> для ПФХАП-2, 6.37 Дж/см<sup>2</sup> 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%).

Из 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

**В главе 5** исследованы маскирующие свойства слоев триакриламидного полифторхалкона (ТАФХ) на стеклянных подложках в условиях жидкостного химического и реактивного ионного травления. Исследование выполнено в сравнении с коммерчески выпускаемыми резистами SU-8, AZ4562. 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. Фотосшивающиеся композиции на основе АПФХ показали хорошие маскирующие свойства для ряда травителей различной природы и являются перспективным классом соединений для дальнейшей разработки новых фоторезистов.

**В главе 6** представлены результаты исследования фоторезистных свойств триакриламидного полифторхалкона на поверхности анодированного алюминия в условиях электрохимического анодирования и металлизации. Методом контактной фотолитографии через фотошаблон с разрешением до 10 мкм сформированы электропроводящие структуры на подложках алюминия и анодированного алюминия (АОА) при экспонировании фоторезистов ТАФХ и SU-8. Подобраны оптимальные составы электролитов для анодирования и меднения. Показано, что использование электролитов с содержанием HF значительно увеличивает сплошность металлических покрытий.

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.

**Практическая значимость** проведенных исследований заключается в следующем:

1. Возможность формирования пропускающих рельефно-фазовых голографических решеток с высокими дифракционными и апертурными характеристиками потенциально делает перспективным использование АПФХ для создания голографических прицелов, концентраторов солнечной энергии в солнечных элементах, голографических экранов.

2. Способ формирования электропроводящих микроструктур размером порядка 10 мкм на подложке АОА, где АПФХ играют ключевую роль в качестве фоторезистного материала, даёт возможность создать технологию, перспективную для производства матриц мощных светодиодов и коммутирующих элементов на теплоотводящем алюминиевом основании.

3. Полученные физико-химические параметры АПФХ в перспективе позволят использовать исследуемые соединения в качестве фоторезиста или компонентов фоторезистной композиции с высокими маскирующими свойствами.

**Научная новизна.** Автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение.

1. Показано, что в пленках АПФХ происходят фотохимические реакции двух видов: 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 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. Метод обладает оригинальностью и защищён патентом.

#### **Степень обоснованности научных положений, достоверности выводов.**

Достоверность результатов диссертации подтверждается использованием современных экспериментальных методов фотохимического, электрохимического исследований, применением приборов высокого класса разрешения, большим научным багажом лаборатории, в которой проводилась работа, апробацией результатов на многочисленных конференциях и публикацией в высокорейтинговых научных журналах.

#### **Замечания по диссертационной работе**

1. В работе не показаны преимущества фторированных халконов по сравнению с нефторированными. Было бы небезынтересно знать влияние фторирования на совокупность таких параметров, как скорость и механизм фотопревращений, термо-, хемо-, плазмо-стойкость и др.

2. В работе не приведены погрешности полученных в эксперименте результатов

3. Стр 56. Опечатка «...где положительные ионы перемещаются к катоду, а отрицательные ионы – к катоду».

4. Стр. 66. Небольшая путаница в нумерации пунктов.

Отмеченные недостатки не снижают общего впечатления о диссертационной работе как о квалифицированном научном труде высокого уровня.

Материалы диссертации прошли широкую апробацию на всероссийских и международных конференциях. По результатам диссертации опубликовано 22 работы, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, 17 публикаций в сборниках материалов конференций; получен 1 патент Российской Федерации.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертации**

Новые материалы, проявляющие фоторезистивные свойства, могут быть использованы как для общегражданских промышленных целей, так и для оборонно-промышленного комплекса. Основные направления промышленности, в которых применяются фоторезисты: микроэлектроника, микромеханика, оптоэлектроника, фотоника, оптика. Полученные

в диссертации данные представляют интерес и могут быть использованы как в учебных и академических институтах, так НИИ и предприятиях соответствующих министерств. Результаты, полученные в области фотопревращений полифторированных производных халконов, рекомендовано использовать в институтах РАН и ВУЗах химического профиля, таких как: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону), Институт высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург), Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (г. Новосибирск), Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва), Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка Московской обл.).

Результаты, содержащие данные по процессу электрохимического формирования токопроводящих дорожек на подложке анодированного алюминия, рекомендовано использовать в институтах РАН и ВУЗах: Институте химии СПбГУ, Владимирском государственном университете имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Казанском (Приволжском) федеральном университете, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (г. Москва), Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск).

Результаты по маскирующим свойствам исследованных фоторезистов и получению микроструктур, потенциально применимы на таких российских предприятиях по производству микроэлектроники, оптики, как АО «Ангстрем», НИИМЭ и Микрон, «ВЗПП-Микрон», Холдинг «Росэлектроника», НИИ полупроводниковых приборов, ИРБИС, Мультиклет, ОАО ПО «Новосибирский приборостроительный завод», ООО «Системы фотоники», r&d компания, «ФТИ-Оптроник», Экран-Оптические Системы, ЗНТЦ, НИИ МВ, Завод микропроцессорной техники и др.

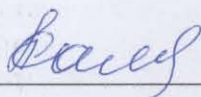
#### **Заключение**

Диссертация Деревяшкина С. В. соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия. Представленная диссертация полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям пп. 9–11, 13, 14 действующего «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.». Все это позволяет заключить, что Деревяшкин Сергей Владимирович, несомненно, достоин присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв составил: старший научный сотрудник лаборатории фотоники и органической электроники Национального исследовательского Томского государственного университета, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Самсонова Любовь Гавриловна.

Отзыв рассмотрен и одобрен на объединенном научном семинаре лаборатории фотоники и органической электроники, лаборатории фотофизики и фотохимии молекул и кафедры оптики и спектроскопии ТГУ 07.09.2022, протокол № 9.

Старший научный сотрудник  
лаборатории фотоники и органической электроники  
Национального исследовательского  
Томского государственного университета,  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник



Самсонова Любовь Гавриловна

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36; (3822) 52-98-52; rector@tsu.ru; www.tsu.ru



ВЕРИТЕЛЬНЫЙ ДОКУМЕНТ  
ВВЕДУЩИЙ ДОКУМЕНТОВЕД  
УПРАВЛЕНИЯ ТЕАМИ

 И. В. АНДРИЕНКО