

На правах рукописи

Дервяшкин Сергей Владимирович

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации 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).

- Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Шелковников Владимир Владимирович
- Официальные оппоненты: Будыка Михаил Фёдорович, д.х.н., проф., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук», заведующий лабораторией органической и супрамолекулярной фотохимии, г. Черноголовка.
- Поляков Максим Сергеевич, к.х.н., доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», заместитель декана по научной работе, г. Санкт-Петербург.
- Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск.

Защита состоится 06 октября 2022 г. в _11_ часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, адрес сайта <https://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан

"__" _____ 2022_г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Наталия Михайловна Беломоина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТ

Актуальность темы исследования.

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°C) 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 фоторезистной 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 $54,5^\circ$. 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 акрилоилпиперазиномзамещённых полифторхалконов (АПФХ) в зависимости от характера замещения. Установлены основные фотохимические процессы, протекающие в растворах и пленках акрилоилпиперазинопроводных 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 акрилоилпиперазинопроводных 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.

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.

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.

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 (HoloExpo 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.

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.

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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показано место фотолитографии в современной технике и технологии, сформулированы требования для фоторезистов в рамках специфических технологических задач. Перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, посвященный созданию микроструктур на основе фоторезистных слоев.

В разделе 1.1 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. Более подробно рассмотрены аспекты создания микронных голограммных оптических элементов (**подраздел 1.1.1**) и электропроводящих микроструктур на диэлектрических подложках (**подраздел 1.1.2**). **Раздел 1.2** посвящен общим представлениям о технологии фотолитографии и ее особенностям. **В разделе 1.3** рассмотрены общие принципы работы фоторезистов, раскрыты их основные технологические параметры. **В разделе 1.4** приведена характеристика коммерческих фоторезистов серии AZ и SU-8, показаны механизмы их фотохимических превращений. **В разделах 1.5 и 1.6** рассматриваются фотохимические реакции свободно-радикальной полимеризации и димеризации. **В разделе 1.7** рассматриваются физико-химические свойства производных халконов. Халконы являются фотохимически

активными соединениями с поглощением в УФ-области. В литературе они широко известны в качестве фотохимических сенсоров, материалов с биологической активностью, материалов для нелинейной оптики, красителей, полимерных материалов для создания различных структур, жидкокристаллических полимеров, фоторезистных материалов. Известно, что двойная связь в молекуле халкона склонна к формированию пространственных сшивок молекул за счет реакции димеризации под действием УФ-излучения. Согласно литературным данным, скорость фотообесцвечивания зависит от положения заместителей в молекуле халкона. Локализация заряда на определенных функциональных группах может приводить как к ускорению, так и к ингибированию процесса образования димеров. Известны примеры модификации халконов акриламидными группами с их последующим раскрытием для формирования гомополимера, обладающего фоторезистными свойствами. В **разделе 1.8** рассматриваются общие вопросы формирования рельефно-фазовых голограмм и их параметров, таких как дифракционная эффективность (**разд. 1.8.1**), пространственная и угловая селективность (**разд.1.8.2**), объемность голограммы (**разд. 1.8.3**). **Раздел 1.9** рассматривает суть процесса электрохимического анодирования алюминия, а **раздел 1.10** – электрохимической металлизации. В **разделе 1.11** обобщенные выводы **главы 1**.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, где в **разделе 2.1** описывается объект исследования. Объектами исследования являются акриламидные производные полифторхалконов (рис.1). Синтез и идентификация мономеров АПФХ методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии были проведены сотрудником ЛОСМ Бородиной Е.А.

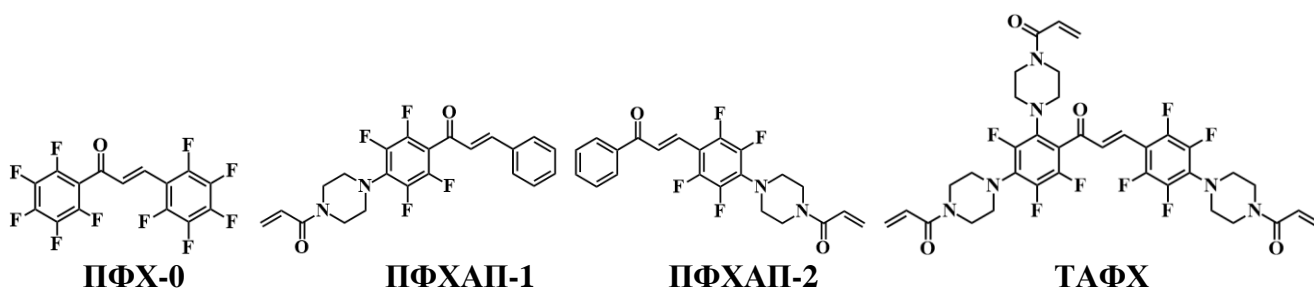


Рис. 1. Структурные формулы АПФХ

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.

Дополнительно исследовались композиции, состоящие из **ТАФХ** и 1,3,5-триарилпиразолина (ТАП) (далее **ТАФХ+ТАП**), композиция **ТАФХ** и преполимера ТАП (далее **ТАФХ+полиТАП**). За счет таких модификаций можно ожидать повышения стойкости резиста к травлению.

Раздел 2.2 посвящен экспериментальным методам и установкам.

В **главе 3** рассматривается спектроскопия фотопревращений АПФХ. 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.

В **Разделе 3.1** описана пробоподготовка для регистрации в пленках и растворах спектров УФ, ИК, КР, ЯМР, MALDI-TOF, а в **разделе 3.2** приведены зарегистрированные спектры пленок и растворов как исходных АПФХ, так и их фотолизированных форм.

Раздел 3.3 представляет собой подробное обсуждение полученных результатов, разделенное на обсуждение фотопревращений в растворах (**подраздел 3.3.1**) и в пленках (**подраздел 3.3.2**). Согласно данным ИК-спектроскопии слоев АПФХ, УФ-экспонирование пленок приводит к снижению интенсивности сигналов в области $1568-1619\text{ см}^{-1}$, 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 $1680-1750\text{ см}^{-1}$. 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. Подобный сдвиг происходит и при выходе из 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. 2, а). Аналогичный эффект можно увидеть на примере КР-спектров слоев декафторхалкона **ПФХ-0** экспонированных УФ-излучением (рис. 2, б). На основании этого, можно предполагать, этот сигнал можно относить к $\text{C}=\text{O}$ карбонильной

группе халкона, которая выходит из сопряжения в ходе формирования циклодимеров со сдвигом в более высокочастотную область.

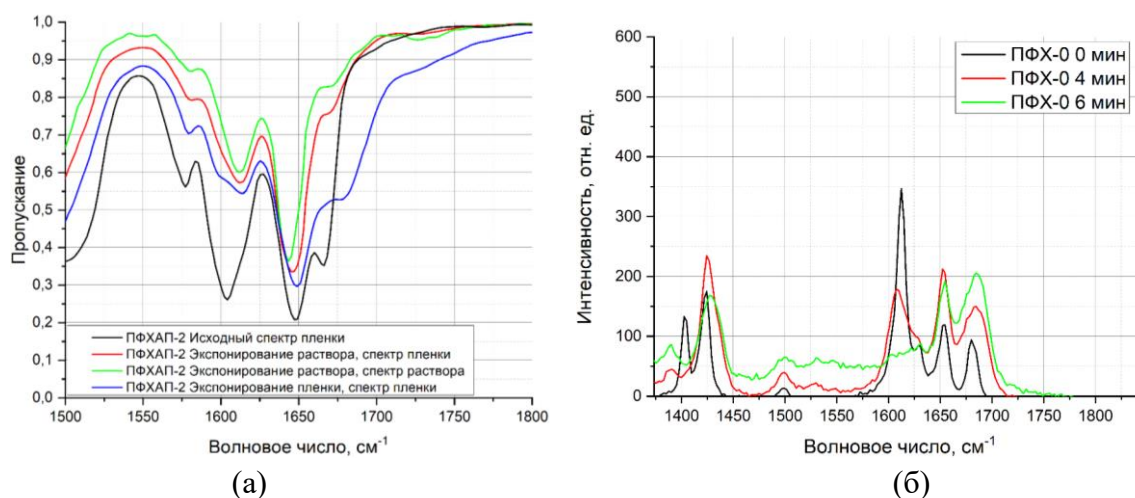


Рис. 2. Появление сигнала несопряженной карбонильной группы халкона в ходе экспонирования: (а) в ИК-спектрах пленок и растворов **ПФХАП-2**, (б) – в КР-спектре пленки **ПФХ-0** при экспонировании

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.

Согласно данным ЯМР-спектроскопии растворов в дейтерохлороформе, в **ПФХАП-1** наблюдается образование димеров, а также имеет место реакция *транс-цис*-изомеризации халконового фрагмента. По данным ИК-спектроскопии пленок, эффективность фотополимеризации концевых акриламидных групп в плёнках **ПФХАП-1** сопоставима с **ТАФХ**. Данные MALDI-TOF позволяют предполагать, что в пленке присутствуют димерные и более высокомолекулярные олигомерные формы **ПФХАП-1**, приводящие к образованию сшитой нерастворимой пленки. Предполагаемые пути образования сшивок в слоях **ПФХАП-1** по совокупным спектральным данным представлены на рис. 3.

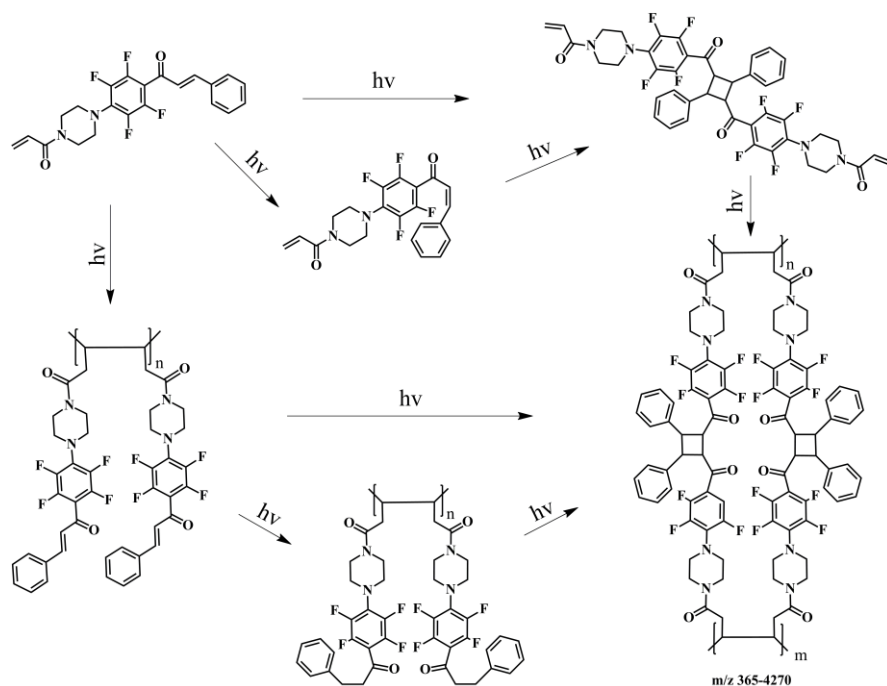


Рис.3. Предполагаемые пути образования сшивок в слоях **ПФХАП-1**

В ходе УФ-облучения раствора **ПФХАП-2** в хлороформе ($C=0.11$ моль/л), а также пленок возникает продукт, имеющий полосу поглощения 450-670 нм (рис.4).

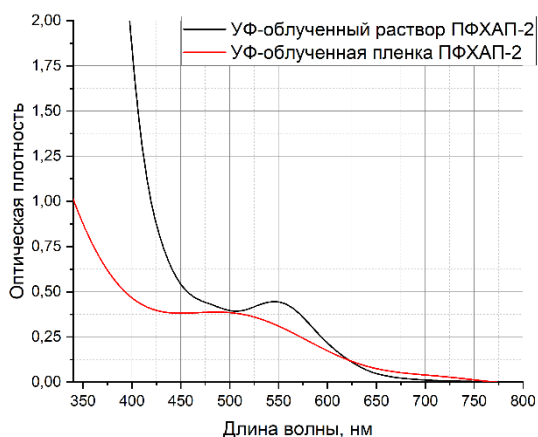


Рис. 4. УФ-спектр пленки и раствора **ПФХАП-2** в хлороформе после УФ-облучения

В ходе фотолиза **ПФХАП-2**, как в виде раствора в хлороформе, так и в плёнке найдено, что имеют место конкурентные реакции и образуется несколько продуктов. Первый - **ПФХАП-2(I)** - представляет собой продукт внутримолекулярной циклизации, протекающей через *транс-цис*-изомеризацию (рис.5). Его образование подтверждается данными ЯМР-спектроскопии (в растворе) и масс-спектрометрии (в пленке).

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 среды¹. Предположительно образование **ПФХАП-2(I)** также протекает при участии протона, образование которого может происходить в ходе фотореакции карбонильной группы халкона с отрывом атома водорода. Наличие протона способствует образованию флавилиевого цикла путём замещения фтора с образованием HF, как показано на рис 5. Образование **ПФХАП-2(I)** объясняет появление темно-малинового цвета раствора в ходе его фотолиза.

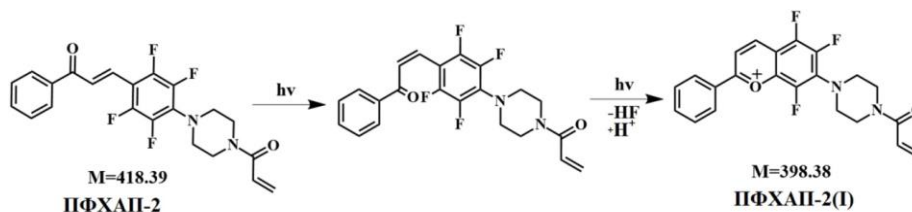


Рис. 5. Схема реакции образования **ПФХАП-2(I)**

Второй продукт представляет собой ожидаемый продукт $[2\pi+2\pi]$ циклодимеризации **ПФХАП-2(II)**, аналогичный наблюдаемому в ПФХАП-1. Количественное содержание продукта внутримолекулярной циклизации составляет 40%; циклодимеров 15%; *цис*-изомеров 10%; исходного продукта 35%.

По данным ИК-спектроскопии, фотополимеризация по акриламидным группам **ПФХАП-2** наблюдается, но её вклад по сравнению с другими халконами наименьший. При этом, можно ожидать, что конкурентная реакция образования **ПФХАП-2(I)** будет негативно сказываться на маскирующих свойствах фоторезистных слоев.

В ходе УФ-облучения **ТАФХ** в виде раствора в хлороформе ($C=0.11$ моль/л) также возникают продукты, имеющие полосу поглощения 450-670 нм. Полученные спектральные данные позволяют заключить, что в растворах **ТАФХ** не образуются циклодимеры, но происходит наиболее эффективная фотоолигомеризация по двойным связям акриламидных групп с образованием сшитой пленки. Такое предположение подтверждается спектром MALDI-TOF фотолизированных пленок (рис.7).

¹Sandra Gago, Marcia Pessego, Cesar A. T. Laia, and A. Jorge Parola. *pH-Tunable Fluorescence and Photochromism of a Flavylium-Based MCM-41 Pigment ACS Omega* 2017, 2, 122–126

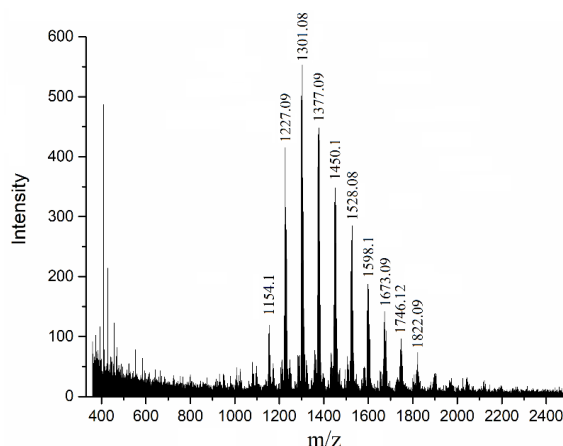


Рис. 7. MALDI-TOF масс-спектр пленки **ТАФХ**, облученной УФ-лампой ДРТ-400 10 мин

В разделе 3.4 даны обобщенные выводы главы. 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 посвящена формированию рельефных микроструктур в слоях АПФХ методом голографической записи. **Применение метода** голографической фотолитографии слоёв АПФХ позволило определить: фоточувствительность слоёв АПФХ; способность к формированию рельефной микроструктуры в ходе жидкостного травления; разрешающую способность фоторезистных слоёв АПФХ на стеклянных подложках; характеристики дифракционных свойств полученных рельефных решёток.

С помощью эллипсометрических измерений определены дисперсионные кривые показателя преломления **ТАФХ**. Получены значения показателя преломления мономера и полимера **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, которая составила $\Delta n=0,622$.

Раздел 4.1 посвящен исследованию дифракционных и угловых характеристик голографических фазовых решеток. На длине волны записи 375 нм в микронных слоях записаны фазовые дифракционные решетки с периодом полос 0.83 мкм. Согласно полученным кинетическим кривым роста дифракционной эффективности голограмм, фоточувствительность исследуемых слоев составила 7,15 Дж/см² для **ПФХАП-1**, 2,39 Дж/см² для **ПФХАП-2**, 6,37 Дж/см² для **ТАФХ**. Также записаны кривые контура угловой селективности $\Delta\theta$ фазовых голограмм и проведена их аппроксимация по известным формулам с использованием

экспериментально полученных данных о показателе преломления и модуляции показателя преломления. Значение толщины пленки, полученное в результате аппроксимации, составило 1,35 мкм, а значение изменения показателя преломления - $\Delta n=0,019$, что близко экспериментально измеренным значениям.

В разделе 4.2 приведены результаты исследования дифракционных и угловых характеристик рельефных голограмм, полученных в результате жидкостного проявления микронных слоев в растворителе 1-метокси-2-пропанол ацетате. Полученные количественные результаты и их сравнение с параметрами фазовых решеток представлены в табл.1.

Табл. 1. Характеристики голограмм, записанных в пленках АПФХ, до и после жидкостного проявления

Шифр соединения	После записи голограммы		После жидкостного проявления	
	ДЭ, %	$\Delta\theta$, градусов	ДЭ, %	$\Delta\theta$, градусов
ПФХАП-1	0,25	35	13,5	54,5
ПФХАП-2	0,85	34	Полное стравливание голограммы	
ТАФХ	0,45	32	59	46,5

В разделе 4.3 представлены обобщенные выводы главы. По данным Табл.1 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.

Глава 5 посвящена исследованию маскирующих свойств фоторезистных слоев **ТАФХ**, **ТАФХ+ТАП**, **ТАФХ+полиТАП** в условиях жидкостного химического и реактивного ионного травления. Объектами сравнения выступили коммерческие фоторезисты **SU-8** и **AZ4562**. В качестве травителей использовали растворы: H_2SO_4 , NaOH, H_3PO_4 и плазма CF_4 .

В разделе 5.1 приведены результаты исследования термостабильности полимерных пленок на основе **ТАФХ** путем регистрации кривых гравиметрического, дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Раздел 5.2 представляет собой исследование стойкости фоторезистных слоев к жидкостному химическому травлению в растворах серной кислоты (подраздел 5.2.1), гидроксида натрия (подраздел 5.2.2) и ортофосфорной кислоты (подраздел 5.2.2). Стойкость к жидкостным травителям оценивали как время травления, за которое в микроструктуре не возникают микродефекты.

Раздел 5.3 посвящен исследованию стойкости фоторезистных слоев в условиях реактивного ионного травления в плазме CF_4 . Значения стойкости слоев исследуемых фоторезистов при реактивном ионном травлении, а также значения термостойкости на основании температуры потери 5% массы представлены в табл. 2.

Табл. 2. Маскирующие свойства слоев **ТАФХ** и его модификаций в сравнении с коммерческими фоторезистами

Фоторезист	Стойкость в 20% H_2SO_4	Стойкость в 40% H_3PO_4 (при 80 °С)	Стойкость в 1% NaOH	Скорость реактивно-ионного травления CF_4	Термостойкость $T_{5\%}$,
SU-8	74 мин	32 мин	74 мин	33 нм/мин	300 °С
AZ4562	8 мин	4 мин	0 мин	20 нм/мин	200 °С
ТАФХ	74 мин	74 мин	74 мин	17 нм/мин	327 °С
ТАФХ+ТАП	74 мин	74 мин	16 мин	20 нм/мин	342 °С
ТАФХ+полиТАП	74 мин	4 мин	16 мин	24 нм/мин	350 °С

В **разделе 5.4** представлены общие выводы главы. Экспериментальные данные показывают, 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.

Глава 6 посвящена исследованию маскирующих свойств **ТАФХ** на поверхности АОА в условиях электрохимического анодирования и металлизации. Во вводной части главы показана актуальность электрохимического формирования микроструктур размером порядка 10 мкм на подложке АОА на примере модели формирования планарных нелинейно-оптических волноводов при использовании композиции типа “фоторезист – нелинейно-оптический хромофор”. **Разделы 6.1- 6.2** представляют собой краткий обзор известных подходов к увеличению сплошности электрохимически осаждаемых пленок. Показано, что на качество осаждаемой поверхности в значительной степени влияют как состав электролитов анодирования и меднения, так и режимы анодирования и меднения. В **разделах 6.3 и 6.4** экспериментально было показано, что электролиты, имеющие в своем составе фторсодержащие компоненты, в данном случае HF , обладают преимуществом формирования медных пленок лучшей сплошности по сравнению с нефторированными аналогами. Поэтому фторсодержащие

электролиты являются предпочтительными для дальнейшего получения проводящих микроструктур.

В разделе 6.5 описана методика приготовления фоторезистных слоев ТАФХ, а также коммерческого фоторезиста SU-8 в качестве образца сравнения. В разделе 6.6 получены микроструктуры размером порядка 10 мкм на подложке алюминия с естественным окислом (рис. 9, слева).

Вследствие дефектности поверхности алюминия и наличия неметаллических включений на металлизированных дорожках присутствуют лакуны – не покрытые медью участки подложки, а также перекрытия между соседними дорожками, препятствующие заданному протеканию тока по дорожке. В качестве решения этой проблемы в разделе 6.7 предложено осуществлять предварительную подготовку поверхности алюминия путем электрохимической полировки в хромовокислом электролите (рис. 9 справа).

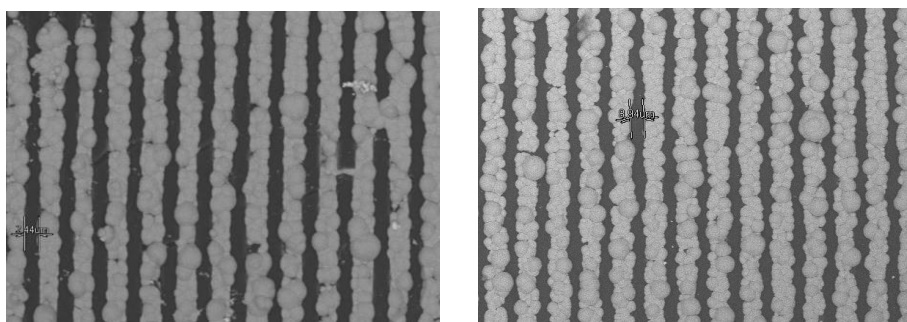


Рис. 9. Микроструктуры ТАФХ-алюминий на подложке алюминия с естественным окислом (слева); микроструктуры ТАФХ-алюминий на подложке предварительно полированного алюминия (справа)

На рис. 8 видно, что использование методики полирования подложки привело к значительному улучшению качества микроструктур, в которых наблюдается меньшее количество непокрытых участков, а также отсутствуют перекрытия между дорожками. Использование коммерческого фоторезиста SU-8 на подложке алюминия с естественным окислом также приводит к образованию электропроводящих микроструктур схожего разрешения и качества.

Раздел 6.8 посвящен созданию металлических микроструктур на подложке АОА. Формирование качественных электропроводящих структур в этом случае технологически сильно затруднено вследствие неравномерного роста металлических пленок, что происходит из-за шероховатости и дефектности поверхности. Поверхность АОА представляет собой диэлектрическую сотовую структуру с заведомо более высокой шероховатостью, чем исходная алюминиевая поверхность. При этом формирование проводящих пленок на АОА протекает с большими 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 микроstructures, полученные при использовании ТАФХ, представлены на рис. 10.

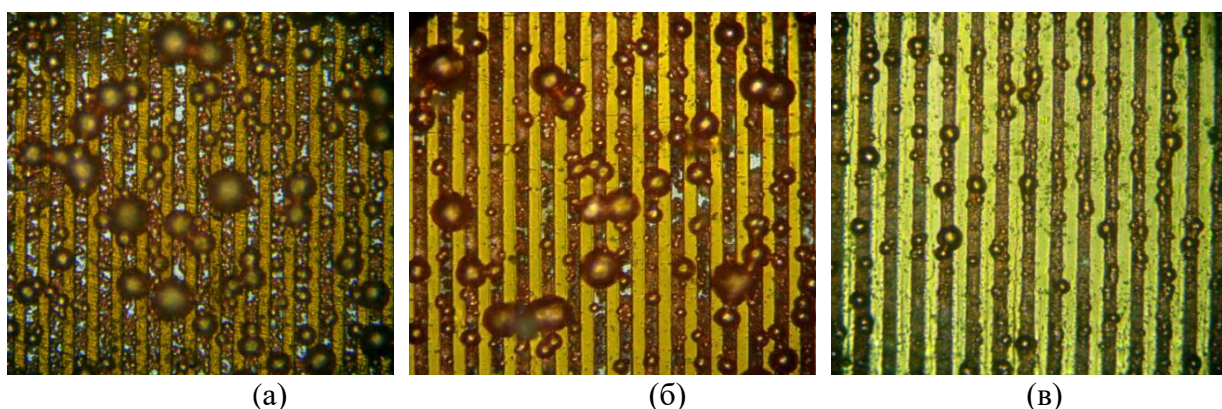


Рис. 10. Снимки структур **ТАФХ** (а) – на подложке АОА при осаждении в постоянном токе; (б) – на поверхности полированного алюминия с последующим анодированием в постоянном токе (в) – на подложке полированного АОА при двухэтапном осаждении в переменном и постоянном токе

Для 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 размером порядка 10 мкм. Данный результат позволяет рассматривать метод более глубокой электрохимической полировки как перспективный прием для увеличения разрешающей способности металлизированных дорожек на АОА.

В случае использования фоторезиста **SU-8** в аналогичных условиях на АОА не удалось надежно воспроизвести микроstructures 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. В разделе 6.9 даны краткие выводы главы.

В заключении даётся развёрнутый анализ основных результатов исследования и формулируются краткие выводы.

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% H_2SO_4 , 40% H_3PO_4), 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.

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. Дервяшкин, Е. А. Соболева, В. В. Шелковников, Н. А. Орлова ; заявитель НИОХ СО РАН. – 17 с.

Труды и материалы конференций:

1. Дервяшкин 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. Дервяшкин 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. Дервяшкин 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. Дервяшкин 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. Дервяшкин 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. Дервяшкин 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. Дервяшкин 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. Дервяшкин 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. Деревяшкин 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. Деревяшкин 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.