

УТВЕРЖДАЮ:

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
д.ф.-м.н., профессор



Е.Г. Багрянская

Е.Г. Багрянская

«15» марта 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук от «12» марта 2021 года

Диссертация Деревяшкина Сергея Владимировича «Акриламидные производные полифторированных халконов для фотолитографического формирования электропроводящих микроструктур на анодированном алюминии» выполнена в Лаборатории органических светочувствительных материалов Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Деревяшкин С.В. работал в Лаборатории органических светочувствительных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук с ноября 2014 г. по настоящее время. В 2016 году окончил Новосибирский государственный технический университет по специальности «Оптотехника», с 1 сентября 2016 по 31 августа 2020 обучался в очной аспирантуре Института лазерной физики СО РАН.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов по «Истории и философии науки» и «Английскому языку» выдано в 2021 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом лазерной физики Российской академии наук. Удостоверение о сдаче кандидатского экзамена по «Физической химии» выдано Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук 2021 году.

Научный руководитель – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий Лабораторией органических светочувствительных материалов.

Тема диссертационной работы Деревяшкина С.В. утверждена на заседании Учёного совета НИОХ СО РАН от 12 марта 2021 г. (протокол № 3).

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа С.В. Деревяшкина посвящена установлению 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.

Фотолитография занимает центральное место в технологии компонентов микрофотоники и микроэлектроники. Используемые в процессе фотолитографии фоторезисты могут подвергаться воздействию высоких 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. Актуальность поиска фоторезистов, устойчивых к различным видам обработок, показана на примере получения токопроводящих микроструктур на подложке анодированного алюминия посредством проведения селективных электрохимических процессов. Высокая теплопроводность оснований анодированного алюминия позволяет использовать их для отведения тепловой мощности, выделяемой оптическими или электронными компонентами, а использование фоторезиста с высокими маскирующими свойствами позволит повысить миниатюризацию элементов.

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.

В Лаборатории органических светочувствительных материалов НИОХ СО РАН были синтезированы оригинальные акриламидные производные полифторированных халконов (АПФХ), обладающие рядом особенностей. 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 увеличения термостабильности. Синтезированные соединения содержат 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.

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

1. Показано, что в пленках исследованных АПФХ происходят фотохимические реакции двух видов, приводящие к образованию сшитых фоторезистных структур: свободно-радикальная полимеризация акриламидных фрагментов и циклодимеризация двойной углерод-углеродной связи в халконе. В зависимости от положения пиперазиноакриламидных заместителей в полифторхалконе наблюдается различная эффективность этих фотореакций, а также протекание конкурентной внутримолекулярной реакции с образованием флавоноидного гетероцикла. Последняя отрицательно влияет на маскирующие свойства фоторезистных слоев на основе АПФХ.
2. Показано, что на стеклянных подложках синтезированные АПФХ образуют прозрачные плёнки в виде молекулярных стёкол, что позволяет проводить голографическую и литографическую запись непосредственно в слоях мономерных АПФХ без использования матричного полимера. Методом голографической записи в плёнках АПФХ получены рельефно-фазовые голографические решетки микронной толщины с периодом 0.83 мкм, величиной дифракционной эффективности до 59% и большой угловой шириной контура дифракционной эффективности до 54,5°. Выявлено, что среди исследованного ряда полифторхалконов соединение, содержащее три акриламидных группы в молекуле полифторхалкона (ТАФХ), обладает наибольшей эффективностью формирования рельефной решётки.
3. Показано, что фоторезист на основе ТАФХ обладает стойкостью к жидкостному травлению, сопоставимой с коммерческим фоторезистом SU-8, но превосходит его при плазменном травлении. ТАФХ обладает большей стойкостью к плазменному травлению, чем коммерческий фоторезист AZ4562, и значительно превосходит последний при жидкостном щелочном и кислотном травлении.
4. Разработан метод формирования электропроводящих медных дорожек на подложке АОА с использованием ТАФХ в качестве фоторезиста посредством прямого электрохимического осаждения без проведения предварительного вакуумного напыления. Показано, что применение ТАФХ позволяет получить на АОА проводящие дорожки размером порядка 10 мкм, что невозможно при использовании коммерческого фоторезиста на основе полиоксиранов SU-8.

Теоретическая значимость проведённого исследования определяется выявлением особенностей протекания фотохимических реакций в растворах и плёнках акрилоилпиперазиномещённых полифторхалконов (АПФХ) в зависимости от характера замещения. Установлены основные фотохимические процессы, протекающие в растворах и пленках акрилоилпиперазинопроводящих полифторхалконов при трёх различных вариантах замещения фтора акрилоилпиперазином. Показано, что характер протекания фотохимической реакции АПФХ (путём димеризации, олигомеризации, внутримолекулярной циклизации) в растворах зависит от положения акрилоилпиперазинового заместителя. В молекулярных плёнках способность АПФХ

формировать фоторезистный рельеф путём 2π - 2π димеризации халконового фрагмента и олигомеризации по акриламидным группам зависит от положения и количества акрилоилпиперазиновых заместителей.

Практическая значимость определяется выявленным потенциалом использования оригинальных акрилоилпиперазинопроизводных полифторхалконов в качестве дифракционных и фоторезистных материалов с высокими маскирующими свойствами в таких областях как микроэлектроника, фотоника, оптика.

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

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.

Диссертационная работа С.В. Деревяшкина соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Derevyashkin S.V., Soboleva E.A., Shelkovnikov V.V., Spesivtsev E.V. Holographic Recording in Micron Films Based on Polyfluorochalcones // High Energy Chem. — 2019. — V. 53. — P. 50–57. (DOI: 10.1134/S0018143918060036)
2. Derevyashkin S.V., Soboleva E.A., Shelkovnikov V.V., Malyshev A.I., Korolkov V.P. Masking Properties of Structures Based on a Triacrylamide Derivative of

- Polyfluorochalcone at Wet and Reactive Ion Etching // Russ. Microelectron. — 2019. — V. 48. — P. 13–27. (DOI: 10.1134/S1063739719010037)
3. Derevyashkin S.V., Soboleva E.A., Shelkovnikov V.V. Obtaining Electrically Conductive Structures by Electrochemical Deposition of Copper onto Substrates of Anodized Aluminum Using Polyfluorochalcones as a Photoresist Layer // Russ. Microelectron. . — 2020. — V. 49. — P. 173–183. (DOI: 10.1134/S106373972002002X)
 4. S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov, N.A. Orlova, I.A. Malakhov, V.N. Berezhnaya, E.D. Savina, Y.P. Tsentalovich. Phototransformations of acrylamide derivatives of piperazine-substituted polyfluorinated chalcones // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2021. – 406. – 112973. (DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112973)

По результатам исследования формирования электропроводящих дорожек на подложках анодированного алюминия с использованием полифторхалконов был получен патент на изобретение:

С.В Деревяшкин, Е.А. Соболева, В.В. Шелковников, Н.А. Орлова. Способ получения микронных электропроводящих дорожек на подложках анодированного алюминия. Патент на изобретение RU 2739750 С1, 28.12.2020. Заявка № 2019141685 от 16.12.2019

Результаты диссертации доложены на международных и отечественных конференциях:

1. Деревяшкин С.В. Исследование голографической записи в тонких фотополимерных слоях // 52-я международная научная студенческая конференция МНСК-2014 “Студент и научно-технический прогресс” — г. Новосибирск, 2014. Сборник тезисов, с.75.
2. Деревяшкин С.В. Тонкие фотополимерные слои на базе мономерных производных фторированных халконов для голографической записи пропускающих дифракционных решеток // Межвузовская научная студенческая конференция “Интеллектуальный потенциал Сибири” — г. Новосибирск, 2014. Сборник тезисов, с. 23.
3. Деревяшкин С.В. Тонкие фотополимерные слои на базе мономерных производных фторированных халконов для голографической записи пропускающих дифракционных решеток // Конференция молодых ученых НИОХ СО РАН — г. Новосибирск, 2014. Сборник тезисов, с. 13.
4. Деревяшкин С.В. Мономерные производные фторированных халконов в качестве фоторезиста в голографической записи // Всероссийская конференция молодых ученых “НТИ” — г. Новосибирск, 2014. Сборник тезисов, с. 43-46.
5. Derevyashkin S. 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. Book of Abstracts. P. 117.
6. Деревяшкин С.В., Шелковников В.В. Фоторезистивные свойства полифторированных халконов для формирования электропроводящих структур на анодированном алюминии // Научные проекты образовательных школ ПРДСО. — г. Новосибирск, 2016. Сборник трудов., с. 25-29.

7. Деревяшкин С.В. Голографическая запись в тонких слоях полифторированных халконов и их оптические свойства // XIV Международная конференция ГолоЭкспо 2017 (HoloExpo 2017) «Голография. Наука и практика» — г. Звенигород, 2017. Сборник тезисов, с. 229-230.
8. Деревяшкин С.В., Соболева Е.А., Шелковников В.В. Голографическая запись в микронных пленках на основе полифторхалконов // Конкурс-конференция студентов и аспирантов НИОХ СО РАН — г. Новосибирск, 2017. Сборник тезисов, с. 8.
9. Деревяшкин С.В., Соболева Е.А., Шелковников В.В., Миронников Н.Г. Фоторезистивные свойства триакриламидного производного полифторированного халкона при жидкостном и реактивно-ионном травлении // Всероссийская конференция «Современные проблемы органической химии» — г. Новосибирск, 2017. Сборник тезисов, 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» — г. Новосибирск, 2018. Сборник тезисов, 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 — г. Новосибирск, 2018. Сборник тезисов, 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 — г. Новосибирск, 2018. Сборник тезисов, с. 2-3.
13. S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov. 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. Book of Abstracts. P. 62.
14. S.V. Derevyashkin, E.A. Soboleva, V.V. Shelkovnikov, E.V. Spesivtsev, V.P. Korolkov, A.I. Malyshev. 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. (DOI: 10.1117/12.2521139)
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— г. Новосибирск, 2019. Сборник тезисов, 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 — г. Новосибирск, 2019. Сборник тезисов, с. 10.

Во время выполнения диссертационной работы Деревяшкин С.В. проявил себя как самостоятельный и квалифицированный исследователь, являлся исполнителем проекта

УМНИК, неоднократно удостоивался призовых мест в различных конкурсах молодых учёных.

Диссертация «Акриламидные производные полифторированных халконов для фотолитографического формирования электропроводящих микроструктур на анодированном алюминии» Деревяшкина Сергея Владимировича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании Объединённого научного семинара НИОХ СО РАН. Присутствовало на заседании 25чел., в том числе: докторов наук – 5 чел., кандидатов наук – 13чел., без учёной степени – 7чел.

Результаты голосования: «за» – единогласно.

Протокол заседания № 3 от 12 марта 2021 г.

Председатель семинара
зам. директора НИОХ СО РАН
к.х.н.

Морозов Д.А.

Секретарь семинара
к.х.н.

Оськина И.А.

Подписи Морозова Д.А., Оськиной И.А. заверяю:

Начальник ОТДЕЛА КАДРОВ
НИОХ СО РАН
АФЛЯТУНОВА И.А.

12.03.21

