

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.02,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ  
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 06 октября 2022 г. № 11

О присуждении Деревяшкину Сергею Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Акриламидные производные полифторированных халконов для фотолитографического формирования электропроводящих микроструктур на анодированном алюминии» по специальности 1.4.4. Физическая химия **принята к защите** 28 июня 2022 г. (протокол № 10) диссертационным советом 24.1.161.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова д. 28 стр. 1, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Деревяшкин Сергей Владимирович, 17 января 1992 года рождения, в 2016 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет» по специальности «Оптотехника» с присвоением квалификации «магистр».

В период подготовки диссертации соискатель Деревяшкин Сергей Владимирович работал в Лаборатории органических светочувствительных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук в должности лаборанта-исследователя (2014-2015 гг.), инженера-исследователя (2015-2017 гг.). С июня 2018 года по настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в Лаборатории органических светочувствительных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор, **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.

**Официальные оппоненты:**

**Будыка Михаил Фёдорович** – доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, главный научный сотрудник отдела нанофотоники, г. Черноголовка;

**Поляков Максим Сергеевич** – кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», доцент кафедры строительной физики и химии, г. Санкт-Петербург  
**дали положительные отзывы** на диссертацию.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск, в своем положительном отзыве, подписанном проректором, доктором физико-математических наук, профессором РАН А.Б. Ворожцовым, указала, что диссертационная работа Деревяшкина С.В. представляет собой завершённое систематическое исследование и вносит фундаментальный вклад в химию высокомолекулярных соединений, а также имеет выраженную практическую значимость для создания рельефных микронных микроструктур методами голографии и фотолитографии. Работа Деревяшкина С.В. направлена на исследование физико-химических свойств и установление связи “структура-свойство” оригинальных соединений с фоторезистными свойствами акриламидных производных полифторированных халконов.

**Актуальность работы** обусловлена необходимостью разработки новых фоторезистных материалов с высокой стойкостью к агрессивным видам обработок (маскирующими свойствами) для фотолитографии, а также формирования на их основе микроструктур, с улучшенными эксплуатационными параметрами.

По актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности выводов представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Деревяшкин Сергей Владимирович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Результаты работы Деревяшкина С.В., содержащие данные по процессу электрохимического формирования токопроводящих дорожек на подложке анодированного алюминия, рекомендованы к ознакомлению и использованию в институтах РАН и ВУЗах: Институт химии СПбГУ, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН.

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.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 22 работы, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, опубликовано 4 статьи, 1 патент.

Работы по теме диссертации включают 2 статьи в журнале второго и третьего квартиля, 2 статьи в отечественных журналах. Диссертационное исследование представлено в 17 тезисах докладов на конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

#### **Основные работы:**

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.
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
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.
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.

#### **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.

## **На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:**

- 1) от Каленского А.В., д. ф.-м. н., профессора, заведующего кафедрой химии твердого тела и химического материаловедения, и Звекова А.А., д. ф.-м. н., профессора кафедры химии твердого и химического материаловедения, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет». Отзыв содержит замечания, а именно: на странице 15 приведены выходы продуктов фотопревращения ПФХАП-2(II) без указания способа анализа и характерной погрешности; аббревиатуры ПФХАП-1 и ПФХАП-2 не расшифрованы в тексте автореферата.
- 2) от Глебова Е.М. д. ф.-м. н., в.н.с. Лаборатории фотохимии ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук. Отзыв содержит замечания, а именно: после рисунка 7 следует рисунок 9, на который автор ссылается дважды: сначала как на рисунок 9, потом как на рисунок 8; последняя фраза второго вывода, по-видимому, должна относиться к первому выводу.
- 3) от Сурменева Р.А., д.т.н., директора НИЦ «Физическое материаловедение и композитные материалы» Томский политехнический университет. Отзыв не содержит замечаний.
- 4) от Степановой Е.В, к.х.н., заведующей Лабораторией химическая инженерия и молекулярный дизайн, Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, ФГАОУ ВО Томский политехнический университет. Отзыв содержит замечания. Исследовался ли регион спектра в области 800-1000 см<sup>-1</sup>, в котором проявляются полосы поглощения от внеплоскостных деформационных колебаний связи С-Н, который часто используется для идентификации цис и транс изомеров?
- 5) от Пономаренко С.А., д.х.н., член-корр. РАН, директора ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и Скоротецкого М.С., к.х.н., н.с. Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники. Отзыв содержит замечания. Отсутствие прямого сравнения изучаемых перфторированных халконов с их нефторированными аналогами, из чего не совсем понятны преимущества, которые действительно дает наличие фтора; на странице 11 при описании фазового поведения соединения триакриламидного полифторхалкона сначала



говорится, что это маслообразное вещество, а следом – о его способности образовывать молекулярные стекла. Оба факта противоречат друг другу либо требуют пояснения; в работе при создании микроструктур в качестве растворителя использовался хлороформ. Выбор более экологически чистых растворителей, применяемых в производстве фоторезистов, позволил бы гораздо лучше показать практическую значимость полученных материалов.

В отзывах на автореферат указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике и направлена на создание новых фоторезистных материалов на основе акриламидных производных полифторхалконов для фотолитографии, а также на создание микроструктур голографическими и литографическими методами, в частности на разработку основ технологии электрохимического формирования токопроводящих микроструктур на подложке анодированного алюминия. Диссертационная работа Деревяшкина С.В. обладает научной новизной и практической значимостью.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** тем, что д.х.н. проф. Будыка М.Ф. – специалист в области фотохимии стирилбензохинолинов и гибридных органо-неорганических наносистем на основе квантовых точек; к.х.н. Поляков М. С. – специалист в области новых гибридных материалов на основе углеродных наноматериалов и полиароматических молекул.

«Национальный исследовательский Томский государственный университет» - один из ключевых научных центров по разработке функциональных материалов для радио-, микро-, оптоэлектроники и фотоники и исследованию их свойств.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены важные результаты, обладающие **научной новизной**:

**Показано**, что эффективность фотореакций свободно-радикальной полимеризации акриламидных групп и циклодимеризации двойной углерод-углеродной связи в халконе определяются положением пиперазиноакриламидных заместителей в полифторхалконе; **получены** высокоэффективные рельефно-фазовые голографические решетки микронной толщины с широкими угловыми характеристиками.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что установлены основные фотохимические процессы, протекающие в растворах и пленках акрилоилпиперазинопроводных полифторхалконов (АПФХ) при трёх различных вариантах замещения фтора акрилоилпиперазином, **доказано**, что положение и количество акрилоилпиперазиновых заместителей в акриламидных производных полифторхалконов определяют фоторезистный рельеф в молекулярных плёнках, полученных на их основе.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

**Показана** перспективность использования слоев на основе акриламидных производных полифторхалконов для записи пропускающих рельефно-фазовых голографических решеток с высоким значением дифракционной эффективности и угловой апертуры. **Экспериментально доказано**, что фоторезистные маски на основе акриламидных производных полифторхалконов обладают сопоставимыми или превосходящими маскирующими свойствами по сравнению с известными коммерческими фоторезистами. **Разработана** оригинальная методика осаждения токопроводящих медных дорожек на подложке анодированного алюминия путем прямого электрохимического осаждения. Использование в качестве фоторезиста триакриламидного полифторхалкона играет **определяющую роль** для достижения размера токопроводящих микроструктур на уровне 8-10 мкм при осаждении на подложку анодного оксида алюминия.

**Оценка достоверности** результатов исследования выявила, что результаты получены с помощью надёжных экспериментальных методов, показана воспроизводимость экспериментальных результатов, физическая трактовка не противоречит современным научным представлениям и результатам работ других авторов; использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования (УФ-, ИК-, КР-, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, гравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), оптическая и электронная микроскопия, интерференционная профилометрия, спектро-эллипсометрические измерения).

**Личный вклад** соискателя является основным на всех этапах диссертационного исследования и состоит в поиске и анализе научной литературы, постановке задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, обработке, анализе, структурировании и обобщении полученных результатов, формулировании выводов, в написании и подготовке публикаций по результатам работы.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие **критические** замечания:

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. Отсутствует объяснение низкой стойкости при травлении смеси фоторезиста ТАФХ с триарилпиразолином.
3. Почему в качестве модификатора фоторезистной композиции выбран триарилпиразолин?
4. Каким способом наносился раствор на подложку, в каком виде облучались полифторхалконы? Учитывалось ли влияние растворителя на фотохимическую реакцию?
5. Происходит ли реакция фторированных заместителей, например гидролиз, под действием щелочей в ходе жидкостного травления?
6. Чем обусловлен вид масс-спектров MALDI-TOF? Охарактеризовывалась ли сшитая пленка золь-гель анализом?

Соискатель Деревяшкин С.В. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. В литературе не описаны полностью нефторированные аналоги, поэтому на сегодняшний день косвенно сравнить характеристики фторированных и нефторированных аналогов производных халконов не представляется возможным.



2. В слоях ТАФХ+ТАП, триарилпиразолин склонен к образованию полимера за счет реакции собственных концевых акриламидных групп, а также способности пришиваться к олигомерной цепи ТАФХ. Возможно, это обстоятельство и является причиной низкой стойкости при травлении этой смеси.
3. Триарилпиразолин - донор электронов, что позволяет повысить фоточувствительность фоторезистных слоев. ТАП обладает сродством к полифторхалконам, за счет чего возможно получение твердой пленки оптического качества без фазового расслоения. ТАП – это фторированное соединение, поэтому введение его в фоторезистную композицию повышает термостойкость, как было показано в главе 5.
4. Раствор наносился на подложку методом центрифугирования. В качестве растворителя использовался циклопентанон. После нанесения полученный слой сушили до полного удаления растворителя. Считается, что следовые количества растворителя не влияют на фотохимические реакции в пленке.
5. В работе не исследовали изменения структуры полимерных пленок в ходе травления в щелочах и кислотах. Маскирующие свойства устанавливали на основании появления дефектов микроструктур, возникновения трещин, связанных с щелочным травлением.
6. В MALDI-TOF спектре ТАФХ наблюдается гребенка сигналов в области  $m/z$  1154-1822. Также наблюдаются одиночные сигналы со значениями до 4000. Это объясняется десорбцией фрагментов макромолекул, образовавшихся в ходе облучения - димерных, тримерных, тетрамерных молекул. В качестве критерия образования сшитого полимера использовался прикладной критерий: смывается (растворяется) ли пленка после облучения или нет. Золь-гель анализ в рамках работы не проводился.

На заседании 06 октября 2022 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи по разработке новых фоторезистных материалов на основе акриламидных производных полифторхалконов для фотолитографической записи рельефных микроструктур, а также разработке основ прямого

электрохимического осаждения токопроводящих микроструктур через фоторезистную маску на подложку анодированного алюминия присудить Дервяшкину Сергею Владимировичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 18, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного  
совета 24.1.161.02, академик, д.х.н.

  
Музафаров Азиз Мансурович

Ученый секретарь диссертационного  
совета 24.1.161.02, к.х.н.

  
Беломоина Наталия Михайловна

06. 10. 2022 г.