

МАРФИЧЕВ
Алексей Юрьевич

**НОВЫЕ ПОЛИ(о-ГИДРОКСИАМИДЫ) КАК ПОЛИМЕРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Гатчина
2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель: **Рамш Станислав Михайлович**,
доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:** **Исламова Регина Маратовна**,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры химии
высокомолекулярных соединений
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Санкт-Петербургский
государственный университет», Институт
химии

Арсеньев Максим Вячеславович,
кандидат химических наук, доцент, старший
научный сотрудник федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение «Ордена Ленина и ордена
Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева»

Защита диссертации состоится 12 ноября 2026 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 75.1.082.01 на базе федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ (Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, тел.: +7 (84371) 460-44) и на сайте по адресу:
https://www.pnpi.nrcki.ru/images/nauka/dissovet/75108201/MarfichevAY/Dissertacia_Marfichev.pdf

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим отправлять по адресу:
188300, Россия, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1,
Диссертационный совет 75.1.082.01, e-mail: dissovet_macro@pnpi.nrcki.ru

Автореферат разослан « » _____ 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Кононова Светлана Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. Ключевыми материалами в микроэлектронике, с помощью которых обеспечивается задание топологии будущей микроминиатюрной структуры (микрорельефа) при создании микросхемы, являются фоторезисты. Это могут быть пленкообразующие полимеры, содержащие определенные функциональные группы, чувствительные к различным видам актиничного излучения и меняющие свои свойства после воздействия излучения, или полимерные композиции, содержащие, наряду с полимерной составляющей, вещества с такими группами.

При экспонировании через маску фоторезистной пленки, сформированной из композиции полимер/светочувствительный компонент, происходит фотохимическая реакция, меняется структура светочувствительного соединения и, как следствие, гидрофобность пленки в экспонированных участках. Формирование рельефного изображения достигается за счет различия растворимости неэкспонированных и экспонированных участков пленки в проявителе.

При работе с обычными фоторезистами полученный с их помощью фоторельеф используется, в основном, только для переноса заданного рисунка в материал полупроводниковой структуры, после чего фоторезистный слой удаляется. Наряду с этим стандартным подходом, при создании многослойных микросхем для приборов нового поколения используют технологии, предполагающие сохранение сформированного фоторельефа в качестве межслойной изоляции, защитного покрытия или планаризационной структуры. Для этого фоторезистный слой должен обладать повышенной термостойкостью, высокими электрофизическими параметрами – низкой диэлектрической проницаемостью и низкими электрическими потерями, устойчивостью в агрессивных кислотных или щелочных средах, плазмо- и радиационной стойкостью.

Современная микроэлектроника использует как однокомпонентные материалы, так и органо-неорганические композиты, причем последние не только сохраняют свойства своих компонентов, но и могут обладать дополнительными функциональными возможностями, связанными с процессами, происходящими на границе раздела неорганический наполнитель/органический полимер. Одним из направлений разработок таких композитов является конструирование термостойкого композитного пленочного диэлектрика (сегнетоэлектрик/полимер) с повышенным значением диэлектрической проницаемости (ϵ') и пониженным значением тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) для создания пленочных конденсаторных структур, в том числе, встроенных конденсаторов интегральных схем. Важным технологическим ресурсом этого направления является возможность при использовании одного и того же сегнетоэлектрика варьировать в широких пределах параметры и функциональное назначение композита за счет изменения строения и свойств полимерной матрицы.

Таким образом, поиск новых пленкообразующих составляющих для получения светочувствительных материалов с высокими диэлектрическими параметрами и создания гетерофазных нанокомпозитов, способных длительное время сохранять свои эксплуатационные свойства при воздействии высоких и низких температур, различных химических агентов, влажности, повышенного уровня радиации и других повреждающих факторов, **весьма актуален** и является важной задачей химии высокомолекулярных соединений, прикладной фотохимии и микроэлектроники.

Помимо последней, такие материалы могут быть востребованы в опто- и акустоэлектронике, а также в нелинейной оптике.

Целью настоящей диссертационной работы является разработка новых пленкообразующих термо- и хемостойких полимерных составляющих на основе сополи(о-гидроксиамидов) и со-поли(амидо-о-гидроксиамидов) для создания светочувствительных композиций с улучшенной адгезией формируемых из них пленок к кремнийсодержащим подложкам, высокими электроизоляционными и прочностными свойствами, пригодных для использования в органических межслойных диэлектриках, а также в композитах сегнетоэлектрик/полимер для создания встроенных конденсаторных структур, формируемых на полупроводниковых субстратах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи**:

- Получить ряд новых сополимерных поли(о-гидроксиамидов) (**ПОА**) и поли(амидо-о-гидроксиамидов) (**ПАГА**), в которые, наряду с базовым фрагментом - 5,5'-метиленис(2-аминофенолом), введены фрагменты, способные улучшить адгезию, термостойкость и электрофизические характеристики пленок, сформированных из этих сополимеров на подложках.
- Провести комплексное исследование пленок сополимеров, чтобы оценить, насколько модификация улучшает эксплуатационные характеристики материала, и оценить возможности их использования в качестве межслойного диэлектрика и защитного покрытия в многослойных интегральных схемах.
- Для сополимеров, оптимальных для нанесения покрытий и трансформации их свойств при формировании позитивных микрорельефов или встроенных конденсаторов, изучить конформационные характеристики и определить интервал молекулярных масс.
- Получить светочувствительные композиции на основе синтезированных полимерных составляющих – поли(о-гидроксиамидов) и поли(амидо-о-гидроксиамидов) - и разработать условия формирования в их пленках микрофоторельефа.
- С использованием синтезированных полимерных связующих и керамического наполнителя ЦТСНВ-1 разработать способ получения композитов сегнетоэлектрик/полимер, способ формирования из них пленок на подложках, оценить электрофизические параметры сформированных пленок для создания на их основе встроенных конденсаторов.

Методы исследования: при синтезе мономеров и полимеров использовали современные методы органического синтеза и химии высокомолекулярных соединений. Изучение структуры и свойств полимеров осуществляли с применением методов ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Изучение конформационных характеристик и определение интервалов молекулярных масс сополимеров проводили методами молекулярной гидродинамики и вискозиметрии. Формирование пленок полимеров и фоторезистов проводили Spin coating методом на рабочих пластинах, используемых в микроэлектронных производствах. Адгезия сформированных пленок оценивалась методом решетчатого надреза по отслаиванию квадратов пленки на липкую ленту марки SP3007. При формировании конденсаторных структур для измерения электрофизических параметров пленок при создании нижнего электрода использовали метод высокочастотного магнетронного распыления платины. Систему верхних электродов на сформированное

диэлектрическое покрытие наносили методом ионно-плазменного напыления через теневую маску.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- Впервые получен ряд новых сополимерных поли(о-гидроксиамидов) и поли(амидо-о-гидроксиамидов) для использования в качестве полимерных составляющих высокотермостойких светочувствительных композиций различного назначения.
- Путем комплексного изучения синтезированных сополимеров – пленкообразующих свойств, термостойкости и электрофизических характеристик термообработанных пленок, выявлены зависимости структура – свойства при изменении молекулярной структуры вводимых в реакцию поликонденсации диаминов, а также найдены их оптимальные мольные соотношения с базовым диамином, что позволило улучшить электрофизические характеристики полимерных пленок.
- Получены и изучены новые светочувствительные композиции и показано, что они могут быть использованы для формирования термо-, хемостойкого диэлектрического микрофоторельефа на подложках, используемых в микроэлектронике.
- На основе базового полимера – поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида – и синтезированных поли(амидо-гидроксиамидов) с кремний- и фторсодержащими фрагментами получены новые пленочные композиты сегнетоэлектрик/ПОА, сегнетоэлектрик/ПАГА с повышенными значениями диэлектрической проницаемости ϵ' до 185. Показано, что исследованные варианты модификации полимерной матрицы сегнетоэлектриком не приводят к росту уровня электрических потерь в композитных пленках.

Практическая значимость работы состоит в том, что:

- Синтезированы новые пленкообразующие полимерные составляющие – поли(о-гидроксиамиды) и поли(амидо-о-гидроксиамиды) –, пленки которых имеют хорошую избирательную адгезию к различным подложкам, используемым в микроэлектронике, и высокие диэлектрические параметры после термообработки.
- На основе синтезированных полимеров разработаны высокотермостойкие светочувствительные композиции, которые в рамках импортозамещения широко востребованы отечественной микроэлектронной промышленностью в качестве межслойных органических диэлектриков и защитных покрытий при создании многослойных микросхем для приборов нового поколения.
- На основе синтезированных поли(о-гидроксиамидов) и поли(амидо-о-гидроксиамидов) получены гетерофазные композиты для встроенных пленочных конденсаторов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Реакцией сополиконденсации изофталойлхлорида со смесью (5,5'-метиленис(2-аминофенола) и диаминов или диамино-дигидроксипроизводных ароматического ряда с различными мостиковыми фрагментами при подобранном оптимальном соотношении диаминовых мономеров получены новые пленкообразующие полимерные составляющие, пленки которых после термообработки имеют более высокие показатели по термостойкости, диэлектрическим характеристикам и адгезии к используемым в микроэлектронике субстратам в сравнении с пленками базового поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида).

- На основе светочувствительного компонента нафтохинондиазидного типа и синтезированных сополимерных поли(о-гидроксиамидов) и поли(амидо-о-гидроксиамидов) с оптимальным соотношением диаминных мономеров получены новые высокотермостойкие светочувствительные композиции, которые позволяют формировать адгезионно-прочный диэлектрический микрофоторельеф, предназначенный для использования в качестве межслойного органического диэлектрика в многослойных микросхемах.
- Введение сегнетоэлектрика в базовый поли(о-гидроксиамид) и поли(амидо-о-гидроксиамиды) с кремний- и фторсодержащими фрагментами позволило получить композитные пленки с высоким значением диэлектрической проницаемости ϵ' до 185 при сохранении низкого уровня диэлектрических потерь, что обусловлено диэлектрическими характеристиками используемых полимерных матриц.

Обоснованность и достоверность результатов работы обеспечиваются использованием современных методов получения и исследования органических мономеров и полимеров, полимерных и композитных материалов и подтверждаются хорошей воспроизводимостью полученных результатов, а также их соответствием современным представлениям в изучаемых разделах химической науки и технологии.

Апробация работы: Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях и симпозиумах: Научная конференция, посвященная 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) «Технологический институт – традиции и инновации» (Санкт-Петербург, 2014); Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2017); VII Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки – 2017» (Санкт-Петербург, 2017); XXIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (Республика Марий Эл, Волжский район, пос. Яльчик, 2017); 9th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems (St. Petersburg, Peterhof, 2017); XIV Международная Санкт-Петербургская конференция молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2017); VIII Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки – 2018» (с международным участием) (Санкт-Петербург, 2018); Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ – оз. Байкал, 2018); I Молодежный международный конгресс «Современные материалы и технологии новых поколений» (Томск, 2018).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 9 статей в отечественных и зарубежных журналах и получено 9 патентов РФ. Результаты исследований представлены в 12 тезисах научных докладов.

Личный вклад автора: диссертант непосредственно участвовал во всех составляющих частях работы: постановке задач, информационном поиске, экспериментальных исследованиях, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также в подготовке докладов, патентов и статей.

Соответствие специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения: Содержание и название диссертации соответствуют п. 4 (химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия), п. 9

(целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники) паспорта специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы (163 наименований). Материал изложен на 127 страницах и включает 15 таблиц, 45 рисунков и 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во «**Введении**» обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

Обзор содержит анализ современного состояния исследований в области применяемых в микроэлектронике полифункциональных полимерных материалов. Отдельно рассмотрены полимерные светочувствительные композиции (фоторезисты) и полимерные композиты с сегнетоэлектриками. Подробно описаны нафтохинондиазидные производные, используемые в светочувствительных композициях, и полимерные составляющие, применяемые в термостойких фоторезистах и композитах. Формулируются и обосновываются задачи диссертационной работы.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

В главе приведены характеристики исходных реагентов, описываются методики синтеза поли(*о*-гидроксиамидов) и поли(амидо-*о*-гидроксиамидов), методы изучения свойств порошкообразных образцов полимеров, методы исследования молекулярно-массовых и конформационных характеристик полимеров, методики получения светочувствительных композиций (фоторезистов) и композитов сегнетоэлектрик/полимер, методы оценки адгезии полимерных пленок к полупроводниковым субстратам, изучения термостойкости и измерения электрофизических параметров пленок.

ГЛАВА 3. Результаты и обсуждение

Основным подходом к созданию высокотермостойких светочувствительных композиций является поиск новых полимерных составляющих, которые могли бы обеспечить требуемые эксплуатационные параметры сформированного с помощью таких композиций высокоразрешенного пленочного микрофоторельефа. Известные высокотермостойкие светочувствительные композиции, разработанные ведущими зарубежными производителями, включали, в основном, фторсодержащие поли(*о*-гидроксиамиды), а полимерной основой разработанной в СПбГТИ(ТУ) и хорошо зарекомендовавшей себя в отечественных микроэлектронных производствах композиции является поли(*о*-гидроксиамид) – **ПОА (I)**, получаемый по следующей схеме:

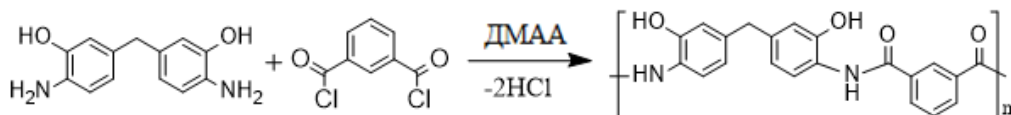


Рисунок 1 – Схема получения **ПОА (I)**

Эта композиция позволяла формировать адгезионно-прочные пленки на таких субстратах, как поликор, сапфир, GaAs, на кремниевых субстратах с напыленным слоем металла (Al/Si, Cr/Si, Au/Si, Ni/Si) с хорошими планаризирующими свойствами (до 75 %). Пленки обладали термостойкостью (до 400 °C), однако она была ниже, чем у зарубежных аналогов с фторсодержащими поли(*o*-гидроксиамидами). Кроме того, пленки композиции на основе **ПОА (I)** не обладали достаточной адгезией к Si-содержащим подложкам, что уменьшало выход структур, подходящих для формирования микросхем, так называемых «годных» структур. Поэтому был осуществлен синтез сополимеров, включающих, наряду со звеньями на основе 5,5'-метилденбис(2-аминофенола) и изофталойлхлорида, обеспечивающими сохранение положительных свойств базового **ПОА (I)**, новые структурные единицы на основе бис-амино- и бис-аминогидроксипроизводных с различными мостиковыми фрагментами.

3.1. Синтез гомо- и сополимеров

3.1.1. Синтез 5,5'-метилденбис(2-аминофенола)

В работе модифицирована методика синтеза мономера для получения **ПОА (I)** – 5,5'-метилденбис(2-аминофенола) (Рисунок 2). Удалось уменьшить смолообразование путем порционного введения в реакционную массу восстановителя – дитионита натрия. Был разработан трехступенчатый метод очистки целевого продукта, включающий двукратное переосаждение из соляной кислоты аммиаком с последующей кристаллизацией из водного N,N-диметилформамида. Это позволило отказаться от использования для очистки активированного угля, присутствие следов которого недопустимо в материалах для микроэлектроники.

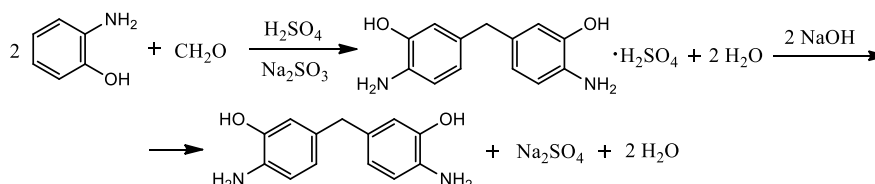


Рисунок 2 – Схема получения 5,5'-метилденбис(2-аминофенола)

3.1.2. Синтез поли(*o*-гидроксиамидов)

3.1.2.1. Синтез поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида) – **ПОА (I)**

Поли(*o*-гидроксиамид) **ПОА (I)** (Рисунок 1) получали реакцией низкотемпературной безакцепторной поликонденсации в N,N-диметилацетамиде, содержащем не более 0.035 % воды, в атмосфере аргона. В отличие от ранее использованной методики, изофталойлхлорид добавлялся к 5,5'-метилденбис(2-аминофенолу) в виде раствора. Температура реакционной массы (не выше 40 °C) поддерживалась скоростью добавления изофталойлхлорида. Для связывания выделившегося HCl использовали эпихлоргидрин, который добавляли по завершению реакции. В этих условиях удалось получить полимер, содержащий как высокомолекулярные фракции до 100000 (40 %), так и низкомолекулярные до 20000 (60 %), что необходимо для создания композиций, пленки которых хорошо растворимы в щелочных растворах.

3.1.2.2. Синтез поли-(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – ПОА (II) и сополимерных поли(о-гидроксиамидов) – со-ПОА (III, IV)

Из-за различия в реакционной способности аминогрупп в 5,5'-метиленис(2-аминофеноле) и 5,5'-(перфторпропан-2,2-диил)бис(2-аминофеноле) были подобраны особые условия поликонденсации 5,5'-(перфторпропан-2,2-диил)бис(2-аминофенола) с изофталойлхлоридом. Если при проведении реакции с 5,5'-метиленис(2-аминофенолом) эпихлоргидрин добавляли после окончания прибавления изофталойлхлорида и выдержки при комнатной температуре, то при использовании 5,5'-(перфторпропан-2,2-диил)бис(2-аминофенола) 30 % эпихлоргидрина добавляли одновременно с введением изофталойлхлорида для связывания выделяющегося HCl, а остальное количество – по окончании реакции. Такой порядок введения в реакционную смесь эпихлоргидрина позволил получить полимер с большей молекулярной массой (Рисунок 3).

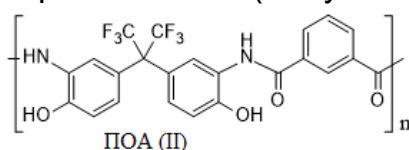


Рисунок 3 – Структура поли-(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – ПОА (II)

Синтез сополимеров **со-ПОА (III)** и **со-ПОА (IV)** (Рисунок 4) проводили в условиях получения **ПОА (I)** при мольном соотношении диаминов базовый мономер – сомономер 0.8 : 0.2.

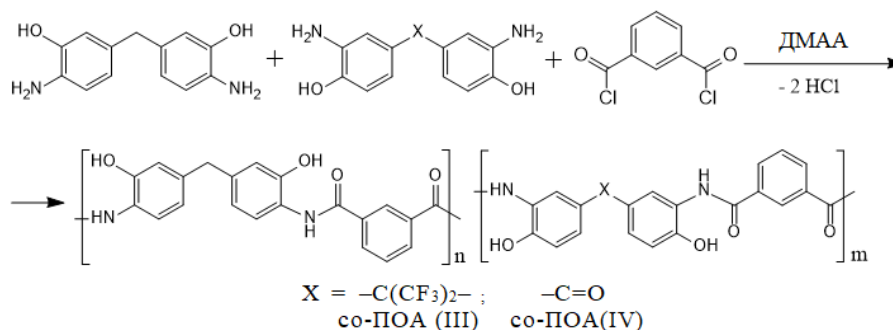


Рисунок 4 – Структура поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(5-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)-2-гидроксифенил)бензамида) – **со-ПОА (III)** и поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со(N-(2-гидрокси-5-(4-гидроксибензоил)фенил)бензамида) – **со-ПОА (IV)**

3.1.3. Синтез сополимерных поли(амидо-о-гидроксиамидов) – ПАГА (V-VII)

Синтез диамино-дигидроксипроизводных ароматического ряда с различными мостиками – достаточно трудоемкий процесс, поэтому с практической точки зрения представляло интерес получить сополимеры – поли(амидо-о-гидроксиамиды) **ПАГА (V-VII)**, включающие базовый о-гидроксиамидный фрагмент и амидный фрагмент, полученный при использовании коммерчески доступных ароматических диаминов с $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ и кислородсодержащими мостиками (Рисунок 5). Синтез проводился в условиях реакции поликонденсации, аналогичных для синтеза **ПОА (I)**, эпихлоргидрин добавляли по завершении реакции.

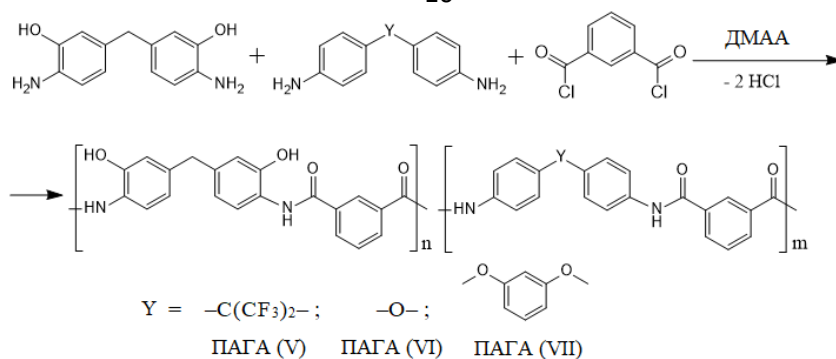


Рисунок 5 – Структура со-поли(амидо-о-гидроксиамидов):
 поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со-(N-(4-(1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-фенилпропан-2-ил)фенил)бензамида) – ПАГА (V);
 поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со-(N-(4-феноксифенил)бензамида) – ПАГА (VI);
 поли-(N-(2-гидрокси-4-(3-гидроксибензил)фенил)бензамида)-со-(N-(4-(3-феноксифенокси)фенил)бензамида) – ПАГА (VII)

3.1.4. Синтез кремнийсодержащих ПАГА (VIII-XII)

При формировании микросхемы, как правило, используют комбинированные субстраты различной химической природы: Al_2O_3 , поликор, сапфир, GaAs, Al/Si, Cr/Si, Au/Si, Ni/Si, Si, SiO_2 , кварц, стекло, ситалл. К сожалению, базовый ПОА (I) обладает недостаточной адгезией к кремнийсодержащим участкам подложки, стеклу и кварцу, что являлось причиной частичного отслаивания пленок, особенно при термической обработке. Для улучшения адгезии пленок ПОА (I) к таким субстратам предлагалось формировать на подложке слой оксида металла путем обработки подложки растворами хелатов металлов с органическими лигандами, в частности, раствором ацетилацетоната алюминия с последующим «отжигом» высушенной пленки при $350^\circ C$. Поскольку использование адгезива значительно усложняет технологию формирования микросхемы, была проведена модификация базового полимера включением в его структуру кремнийсодержащих фрагментов.

Сополимерные поли(амидо-о-гидроксиамиды) ПАГА (VIII-XII) (Рисунок 6) были получены поликонденсацией смеси диаминов, 5,5'-метиленис(2-аминофенола) (А) и 3,3'-(1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диил)бис(пропан-1-амин) (Б), мольное соотношение которых варьировалось от 0.9 : 0.1 до 0.3 : 0.7, с изофталойлхлоридом в растворе N,N-диметилацетамида, содержащем не более 0.035 % влаги, с использованием эпихлоргидрина для связывания выделяющегося HCl.

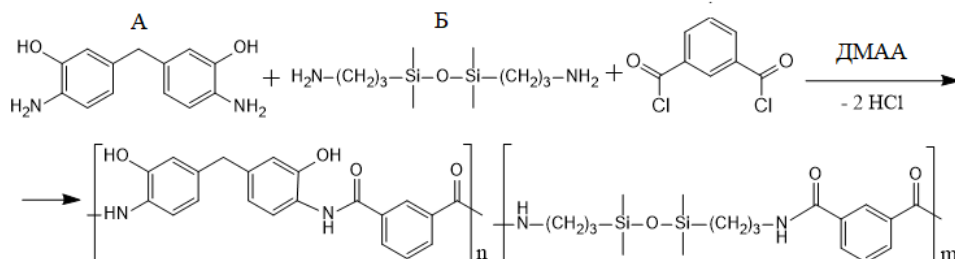


Рисунок 6 – Схема синтеза кремнийсодержащих поли(амидо-о-гидроксиамидов) – ПАГА (VIII-XII)

3.2. Оценка пленкообразующих свойств и адгезии пленок ПОА (I, II) со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V-XI) к подложкам

Пленки всех синтезированных полимеров формировали на подложках Si, Si_3N_4 , SiO_2/Si , Al/Si методом «Spin coating» из реакционных растворов с

последующей сушкой на горячей плите «hot plate» при 110 °С в течении 20 мин. Адгезия сформированных пленок к подложкам оценивалась по отслаиванию квадратов пленок на липкую ленту марки SP3007 методом решетчатого надреза (Таблица 1).

Таблица 1 – Отношение отслоившихся от субстрата квадратов полимерной пленки к общему числу квадратов, сформированных в пленке

Полимер	Тип субстрата			
	Si	Si ₃ N ₄	SiO ₂ /Si	Al/Si
ПОА (I)	29/100	28/100	35/100	5/100
ПОА (II)	37/100	41/100	40/100	6/100
со-ПОА (III)	28/100	44/100	39/100	6/100
со-ПОА (IV)	30/100	48/100	43/100	6/100
ПАГА (V)	28/100	47/100	41/100	5/100
ПАГА (VI)	30/100	45/100	42/100	5/100
ПАГА (VII)	28/100	44/100	40/100	6/100
ПАГА (VIII)	25/100	27/100	34/100	5/100
ПАГА (IX)	18/100	25/100	32/100	6/100
ПАГА (X)	0/100	1/100	2/100	5/100
ПАГА (XI)	1/100	0/100	2/100	5/100
ПАГА (XII)*	-	-	-	-

*Плохое пленкообразование, оценить не удалось.

Пленки, полученные из реакционных растворов **полимеров ПОА (I, II)** и сополимеров **со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII)**, не содержащих кремниевого фрагмента, имели низкую адгезию к неметаллизированным подложкам. При введении 10 и 20 % (мол.) Si-фрагментов, сополимеры **ПАГА (VIII, IX)**, адгезия пленок к этим субстратам практически не повышается. Из сополимера **ПАГА (XII)**, имеющего в составе 70 % (мол.) Si-содержащих звеньев, сформировать пленку не удалось. Хороший результат по повышению адгезии пленок к Si-содержащим субстратам был получен только при введении 40 и 50 % (мол.) кремнийсодержащих звеньев в макромолекулу, сополимеры **ПАГА (X, XI)**. Адгезия пленок этих сополимеров как к SiO₂/Si, так и металлизированным участкам субстрата достаточно высока, что очень важно для формирования пленок на рабочих подложках SiO₂/Si с металлической разводкой.

3.3. Светочувствительные композиции на основе полимеров ПОА (I, II), сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X, XI) и светочувствительного компонента Posylux 2402

Из реакционных растворов синтезированных гомо- и сополимеров и светочувствительного компонента Posylux 2402 (Рисунок 7) были получены светочувствительные композиции позитивного типа с массовым соотношением компонентов полимер (сополимер) – светочувствительный компонент 5 : 1 (по сухому остатку полимера).

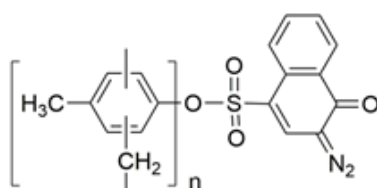


Рисунок 7 – Структура светочувствительного компонента Posylux 2402

В пленках композиций, сформированных методом «Spin coating» на подложках Al/SiO₂/Si, после экспонирования через маску и проявления скрытого изображения водными растворами KOH был получен микрофоторельеф (Рисунок 8).

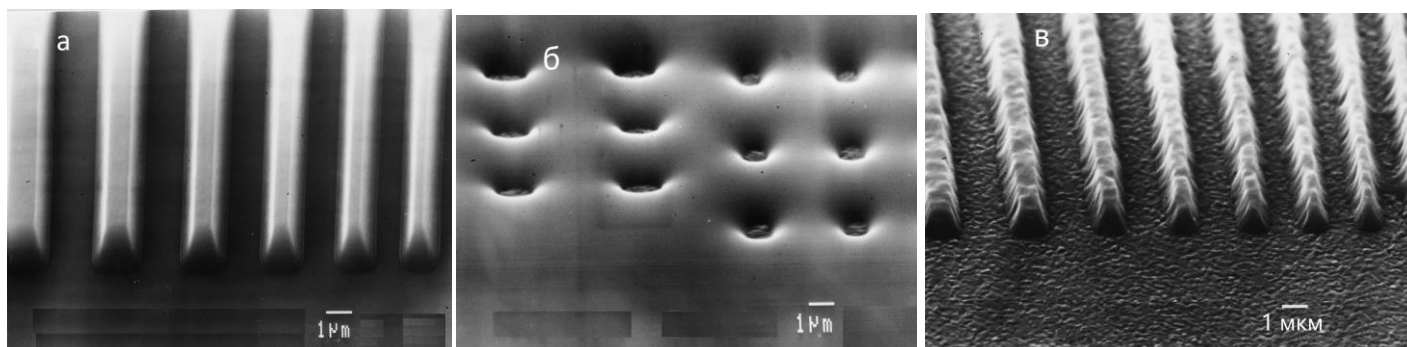


Рисунок 8 – Электронные микрофотографии (SEM) позитивного микрофоторельефа, сформированного из светочувствительных композиций на Al/SiO₂/Si подложке: а) **ПОА (I)** – Posylux 2402; б) **ПАГА (V)** – Posylux 2402; в) **ПАГА (X)** – Posylux 2402

Posylux 2402, являясь высокогидрофобным соединением, блокирует часть гидроксильных групп полимерной составляющей композиции и препятствует растворению сформированных из нее пленок в щелочных растворах. После прохождения в результате экспонирования фотохимической реакции диспропорционирования с образованием арилсульфоновой кислоты блокировка гидроксигрупп снимается, и наблюдается дифференциация в скорости растворения в щелочных растворах экспонированных и неэкспонированных участков пленки с образованием микрофоторельефа.

После проявления пластины со сформированным в пленках микрофоторельефом подвергали ступенчатой термообработке: 150 °C – 15-30 мин, 250 °C – 15 мин, 300 °C – 15 мин, 350 °C – 30 мин. Термообработка пленок **ПОА** и **ПАГА**, в ходе которой происходит удаление остаточного растворителя и воды, улучшала качество сформированного микрофоторельефа с сохранением адгезии пленок к подложке. Разрешающая способность микрофоторельефа соизмерима с толщиной пленки (Рисунок 9).

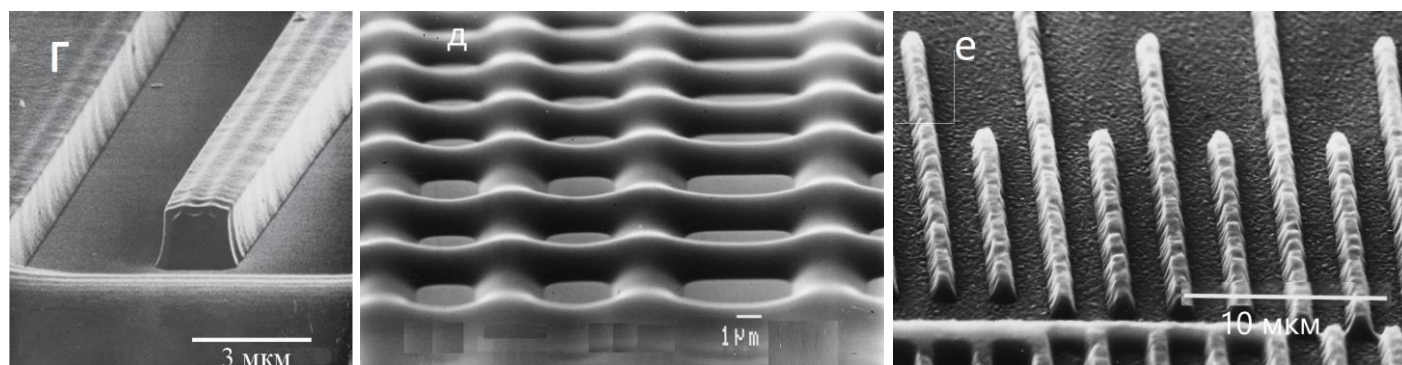


Рисунок 9 – Электронные микрофотографии (SEM) позитивного микрофоторельефа, сформированного из светочувствительных композиций на основе **ПОА (I)**, **ПАГА (V)** и **ПАГА (X)** после ступенчатой термообработки пленки: г) **ПОА (I)** на Al/SiO₂/Si подложке; д) **ПАГА (V)** на Al/SiO₂/Si подложке; е) **ПАГА (X)** на Al/SiO₂/Si подложке

3.4 Термостойкость полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) в порошках, пленках и пленках фоторезистов на подложке

Термостойкость порошков полученных полимеров и сополимеров была изучена методом ТГА при нагревании образца до 510 °С. Термостойкость пленок полимеров и пленок светочувствительных композиций на их основе (фоторезистов), нанесенных на подложку, оценивалась с помощью последовательной фиксации потери массы в процессе их ступенчатой термообработки в температурном интервале 20 °С – 550 °С с шагом 50 °С.

Оценивались индексы термостойкости τ_5 и τ_{10} – температуры, при которых происходит 5- и 10-процентная потеря массы образца, в интервале температур 350 °С – 550 °С (Таблица 2).

Таблица 2 – Индексы термостойкости **ПОА (I, II), со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V, VII, X)**

Полимер	Порошки		Пленки полимеров		Пленки фоторезистов	
	τ_5	τ_{10}	τ_5	τ_{10}	τ_5	τ_{10}
ПОА (I)	366	385	400	450	400	450
ПОА (II)	448	485	450	500	400	450
со-ПОА (III)	390	448	400	450	400	450
со-ПОА (IV)	398	418	400	450	400	450
ПАГА (V)	416	470	400	450	400	450
ПАГА (VI)	393	438	400	450	400	450
ПАГА (VII)	403	441	400	450	400	450
ПАГА (X)	327	360	350	400	350	400

При сравнении данных по термостойкости порошкообразных образцов **ПОА (I, II), со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V-VII, X)** следует отметить, что замена CH_2 -группы на группы $>\text{C}=\text{O}$ или $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ приводит к значительному повышению термостойкости как в гомополимерах, так и в сополимерах. Наибольшей термостойкостью обладает **ПОА (II)**, содержащий гексафторизопропилиденовый мостиковый фрагмент (потеря 5 % массы при 448 °С, 10 % массы при 485 °С). Термостойкость сополимеров **ПОА (III-VII)** ниже, чем для полимера **ПОА (II)**, но выше, чем для базового полимера **ПОА (I)**.

Введение силоксанового фрагмента в структуру базового полимера приводит к снижению термостойкости для **ПАГА (X)**, вероятно, за счет появления алифатических мостиков и термической нестойкости связи $\text{Si}-\text{C}$, но это снижение не превышает 50 °С, что позволяет использовать **ПАГА (X)** в качестве высокотемпературного полимерного составляющего при создании на его основе светочувствительной композиции.

Было установлено, что до 250 °С потери массы пленок при ступенчатой термообработке выше, чем для порошков. Это связано с тем, что в пленках, сформированных из реакционных растворов полимеров, в отличие от порошков, остаются низкомолекулярные фракции, разрушающиеся при более низких температурах. После достижения 300 °С – 350 °С при дальнейшем повышении температуры потери массы пленок оказались меньше, чем для порошков.

Для пленок фоторезистов в интервале температур 90 °С – 200 °С наблюдалась несколько большая потеря массы по сравнению с пленками полимеров. Это обусловлено тем, что уменьшение массы пленки фоторезиста происходит не только из-за удаления растворителя, но и из-за разложения и удаления из слоя светочувствительного компонента. После 200 °С потери массы

пленок полимеров и фоторезистов оказались сопоставимыми, что косвенно подтверждает отсутствие в пленках после достижения 200 °С светочувствительного компонента, присутствие которого могло бы ухудшить эксплуатационные свойства покрытия.

3.5. Исследование электрофизических параметров пленок полимеров ПОА (I, II) и сополимеров со-ПОА (III, IV), ПАГА (V-VII, X) на подложке

Электрофизические параметры пленок ПОА, со-ПОА и ПАГА, сформированных на пластинах монокристаллического кремния, термически обработанных до 350 °С, с использованием платины в качестве электродов, приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Электрофизические параметры пленок ПОА (I, II), со-ПОА (III, IV) и ПАГА (V-VII, X)

Полимер	Толщина пленки d , мкм, после термообработки	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь, $\operatorname{tg}\delta$
ПОА (I)	2.50	3.40	0.025
ПОА (II)	1.39	2.34	0.015
со-ПОА (III)	1.85	3.24	0.017
со-ПОА (IV)	3.00	4.31	0.027
ПАГА (V)	2.30	3.20	0.019
ПАГА (VI)	3.20	4.17	0.014
ПАГА (VII)	2.50	4.00	0.008
ПАГА (X)	2.50	3.50	0.002

Все исследованные пленки полимеров и сополимеров имеют низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$) и диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2.3 \div 4.3$). ПОА (II) с гексафторизопропилиденовым фрагментом имеет пониженное, по сравнению с базовым ПОА (I), значение ϵ (2.34). Следует отметить, что введение даже 20 мол.% фторсодержащего фрагмента в базовый полимер ПОА (I) позволило улучшить этот параметр для со-ПОА (III) и ПАГА (V). При введении в макромолекулу кислородсодержащих групп ПАГА (VI, VII), значение диэлектрической постоянной возрастает, по сравнению с базовым ПОА (I), что свидетельствует о повышении полярности полимерной системы. Стабильно низкие значения электрических потерь для всех пленок позволяют рассматривать изученные сополимеры как перспективные полимерные составляющие материалов для микроэлектроники.

3.6. Исследование электрофизических параметров пленок композитов сегнетоэлектрик/полимер на основе ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X)

В связи с тем, что полимеры ПОА (I), ПАГА (V) и ПАГА (X) обладают повышенной термостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами, на их основе был создан композитный состав сегнетоэлектрик/полимер. В качестве сегнетоэлектрика был взят нанодисперсный порошок твердого раствора $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.04}\text{Na}_{0.075}\text{Bi}_{0.075}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ (ЦТЧНВ-1).

Для достижения оптимальных характеристик композита, а именно, увеличения значения диэлектрической проницаемости ϵ' при низких электрических потерях, было необходимо добиться равномерного распределения максимального количества наполнителя в полимерной матрице. Для этого была разработана

методика ультразвукового диспергирования наполнителя в составе полимерной суспензии. Предварительно с помощью ИК спектроскопии было показано, что ультразвуковая обработка не приводит к деструкции полимерной составляющей. Такая обработка суспензии обеспечивала равномерное распределение порошка керамики ЦТСНВ-1 с уровнем дисперсности 200-300 нм, что было подтверждено сопоставлением оптических изображений поверхности образцов пленок композита (Рисунок 10).

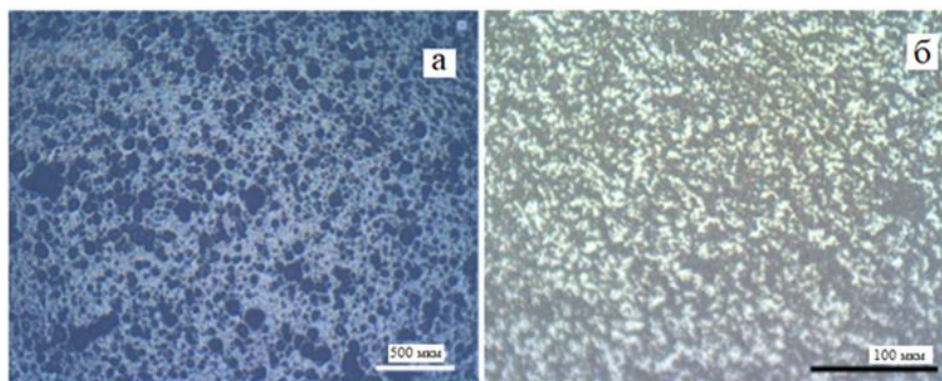


Рисунок 10 – Оптические изображения поверхности пленки композита на основе **ПОА (I)**: (а) – образец пленки из композита, не подвергавшегося УЗ-обработке; (б) – образец пленки из композита, подвергавшегося УЗ-обработке

Формирование композитного покрытия на подложке осуществлялось методом седиментации. Последующее удаление полимера с поверхности осаденного слоя композита осуществляли либо в ручном режиме с использованием пористого материала, либо с использованием центрифугирования на малых скоростях вращения центрифуги. Толщина пленки композита существенно зависит от времени осаждения из суспензии сегнетоэлектрического наполнителя в растворе полимера и способа удаления поверхностного слоя полимера (Таблица 4).

Таблица 4 – Зависимость толщины пленки композита от времени осаждения из суспензии сегнетоэлектрик/полимер при ручном режиме удаления верхнего слоя полимера с поверхности пленки композита

Сегнетоэлектрик/полимер	Время седиментации, мин	Толщина пленки, мкм
ЦТСНВ1/ПОА (I)	10	7
ЦТСНВ1/ПОА (I)	30	11
ЦТСНВ1/ПОА (I)	50	15

Использование метода центрифугирования для удаления полимера с поверхности слоя композита позволяет получать более тонкие пленки композита, чем при ручном методе, при сохранении технологических параметров.

Для измерения электрофизических параметров пленок композитных покрытий были сформированы конденсаторные структуры. Для формирования пленочного покрытия пластина с платиновым электродом погружалась в суспензию композита и выдерживалась там не менее 10 мин. Пленки, нанесенные на пластины с платиновым электродом, после удаления полимера с поверхности осаденного слоя композита высушивали при 100 °С, подвергали термообработке при 350 °С в течение 30 мин, после чего на нее наносили верхний платиновый электрод (Таблица 5).

Таблица 5 – Диэлектрические параметры пленок композита сегнетоэлектрик/полимер по основе **ПОА (I)**, **ПАГА (V)**, **ПАГА (X)** на пластине с платиновым электродом

№ образца	Полимерная основа композита	Метод удаления избыточного полимера	Время осаждения, мин	Толщина пленки композита, мкм	Диэлектрическая проницаемость, ϵ'	Тангенс угла диэлектрических потерь, $\tan\delta$
1	ПОА (I)	Ручной	10	7	49	0.04
2	ПОА (I)	Ручной	30	11	122	0.08
3	ПОА (I)	Ручной	60	15	185	0.05
4	ПОА (I)	Центрифугирование	10	1.8	10	0.04
5	ПОА (I)	Центрифугирование	30	3	23	0.08
6	ПОА (I)	Центрифугирование	60	3.9	36	0.05
7	ПАГА (V)	Центрифугирование	10	1.8	9	0.04
8	ПАГА (V)	Центрифугирование	30	2.9	12	0.04
9	ПАГА(V)	Центрифугирование	60	3.8	21	0.05
10	ПАГА (X)	Центрифугирование	10	1.6	7	0.05
11	ПАГА (X)	Центрифугирование	30	2.8	10	0.04
12	ПАГА (X)	Центрифугирование	60	3.7	14	0.06

Максимальное значение ϵ' (185) при минимальных электрических потерях наблюдалось в экспериментальном образце композитного покрытия на основе **ПОА (I)** толщиной 15 мкм со степенью загрузки сегнетоэлектрическим наполнителем не менее 35 об.%. Такое покрытие было получено после 60 мин выдержки пластины с платиновым электродом в композите.

Рост величины ϵ' пленочных образцов композитных покрытий при увеличении толщины пленки обусловлен двумя факторами: 1) в силу особенностей разработанной технологии с увеличением толщины пленки растет степень загрузки композита наполнителем; 2) с увеличением толщины пленки уменьшается относительный вклад в значение ϵ' диэлектрических параметров слоя полимера, расположенного на поверхности композитного покрытия.

3.7. Исследование молекулярно-массовых и конформационных характеристик поли(о-гидроксиамида) ПОА (I), поли(амидо-о-гидроксиамида) ПАГА (V) и кремнийсодержащего поли(амидо-о-гидроксиамида) ПАГА (X)

При создании светочувствительных композиций, используемых в микроэлектронике для формирования диэлектрических высокотермостойких микрорельефных слоев на полупроводниковых субстратах, большое значение имеют контроль и оптимизация условий синтеза полимерных составляющих с заданными свойствами, а для этого необходимо знать молекулярно-массовые и конформационные характеристики синтезируемых полимеров. Для исследования указанных характеристик были выбраны наиболее оптимальные по свойствам (адгезия к подложке, термостойкость, электрофизические характеристики, хемостойкость) сополимеры – **ПАГА (V)** и **ПАГА (X)** – в сравнении с базовым полимером **ПОА (I)**.

Молекулярные массы фракций исследованных полимеров были определены по результатам измерений характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициентов поступательной диффузии D_0 с использованием соотношения:

$$M_{D[\eta]} = (A_0/\eta_0 D_0)^3 \cdot (T/[\eta]) \quad (1)$$

Детальный конформационный анализ структуры **ПОА (I)**, **ПАГА (V)** и **ПАГА (X)** с использованием правила аддитивности жесткостей показал, что исследованные полимеры относятся к классу гибкоцепных: длина статистического сегмента Куна для них составляет ≈ 20 Å. Учитывая это, для расчетов $M_{D[\eta]}$ по формуле (1) за величину гидродинамического инварианта было взято значение $A_0 = 3.2 \cdot 10^{-10}$ эрг/К.

Из полученных данных были выведены уравнения Марка-Куна-Хаувинка (Таблица 6).

Таблица 6 – Уравнения Марка–Куна–Хаувинка для характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии для исследованных образцов **ПОА (I)**, **ПАГА (V)** и **ПАГА (X)** в N,N-диметилацетамиде

Полимер	Уравнения М-К-Х для $[\eta]$	Уравнения М-К-Х для D
ПОА (I)	$[\eta] = 0.121 \times M^{0.53}, \text{ см}^3/\text{г}$ (2)	$D = 1.05 \times 10^{-4} M^{-0.51}, \text{ см}^2/\text{с}$ (5)
ПАГА (V)	$[\eta] = 0.13 \times M^{0.55}, \text{ см}^3/\text{г}$ (3)	$D = 0.88 \times 10^{-4} \times M^{-0.52} \text{ см}^2/\text{с}$ (6)
ПАГА (X)	$[\eta] = 0.013 \times M^{0.92}, \text{ см}^3/\text{г}$ (4)	$D = 1.9 \cdot 10^{-4} \times M^{-0.64}, \text{ см}^2/\text{с}$ (7)

Значения показателей степени в полученных уравнениях Марка–Куна–Хаувинка для **ПОА (I)** и для **ПАГА (V)** практически совпадают и близки к 0.5, что соответствует θ -условиям. Это указывает на то, что макромолекулы данных полимеров в N,N-диметилацетамиде имеют конформации гауссова клубка, когда пространственные эффекты малы. Значения показателя степени в уравнении Марка–Куна–Хаувинка для **ПАГА (X)** свидетельствует о хорошем термодинамическом качестве растворителя N,N-диметилацетамида для этого полимера, что связано с наличием гибких силоксановых фрагментов в его структуре. Относительно высокое значение показателя степени в этом случае может быть связано с небольшими молекулярными массами **ПАГА (X)** (Таблица 7), при которых форма цепи отличается от сферической.

Уравнения (2-4) могут быть использованы для оценки молекулярных масс фракций полимеров или сополимеров по значениям характеристической вязкости $[\eta]$, а уравнения (5-7) – для оценки молекулярных масс по коэффициентам поступательной диффузии D_0 .

На основе данных по фракционированию и оценочных значений молекулярных масс для исследуемых образцов были определены диапазоны молекулярных масс и рассчитано молекулярно-массовое распределение (Таблица 7).

Таблица 7 – Молекулярно-массовые характеристики исследованных образцов **ПОА (I)**, **ПАГА (V)** и **ПАГА (X)**

	Диапазоны молекулярных масс	M_w	M_n	$\bar{D}$
ПОА (I)	$7000 < MM < 100000$	70100	28300	2.48
ПАГА (V)	$4500 < MM < 100000$	24750	11200	2.21
ПАГА (X)	$4500 < MM < 10000$	6900	6500	1.06

Для образцов **ПОА (I)** и **ПАГА (V)** коэффициенты полидисперсности $\bar{D}$ близки к 2, что характерно для реакций поликонденсации. Для базового полимера **ПОА (I)** данные расчеты были подтверждены методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии ($\bar{D} = 2.58$). Для сополимера **ПАГА (X)** основную долю составляют низкомолекулярные фракции с молекулярными массами < 10000 , с более узким молекулярно-массовым распределением $\bar{D} 1.06$.

3.8. Свойства пленочного микрофоторельефа, сформированного на подложке из композиций на основе поли(о-гидроксиамидов) и поли(амидо-о-гидроксиамидов) после термической обработки

Оценка технических характеристик так называемого «термозадублированного» (термическая обработка до 350 °С) пленочного микрофоторельефа, полученного из композиций **ПОА (I)** – Posylux 2402, проводилась в рамках выполнения Федеральной

целевой программы «Создание гибридных наноматериалов для микроэлектроники, нанофотоники и медицины», шифр 2014-14-576-0056-042.

Было установлено, что пленочный микрофоторельеф, сформированный при проведении литографического процесса из композиции **ПОА (I)** – Posylux 2402, после термической обработки при 350 °С обладает высокой термостойкостью и высокими электрофизическими параметрами – низкой диэлектрической проницаемостью и низкими электрическими потерями. Он обладает стойкостью к органическим растворителям и агрессивным кислотным и щелочным растворам, применяемым при травлении полупроводниковых подложек, что позволяет рекомендовать его в качестве межслойного диэлектрика для многослойных микроструктур.

Аналогичными параметрами обладают фотолаки **ПАГА (V)** – Posylux 2402 и **ПАГА (X)** – Posylux 2402, что подтверждается письмами предприятий, представленными в Приложениях 1-3 к диссертации.

ВЫВОДЫ

1. Низкотемпературной поликонденсацией изофталоилхлорида со смесью диаминов – 5,5'-метилден-бис(2-аминофенола) и ряда диамино-дигидрокси- и диаминопроизводных с различными мостиковыми фрагментами – осуществлен синтез новых пленкообразующих сополимерных поли(о-гидроксиамидов) **со-ПОА (III, IV)** и поли(амидо-о-гидроксиамидов) **ПАГА (V-VII, X)**, термообработанные пленки которых обладают термостойкостью до 400 °С – 450 °С и высокими электрофизическими параметрами.
2. Показано, что для создания адгезионно прочных пленок на SiO₂/Si субстратах, при сохранении адгезии к участкам с напыленным металлом, в структуре полимера должно быть не менее 40 % (мол.) кремнийсодержащих фрагментов.
3. Введение в сополимерные поли(о-гидроксиамиды) **со-ПОА (III)** и **ПАГА (V)** до 20 % (мол.) звеньев с гексафторизопропилиденовым фрагментом повышает термостойкость на 50 °С – 70 °С и понижает значение диэлектрической проницаемости пленки с сохранением низких электрических потерь по сравнению с базовым поли(о-гидроксиамидом) **ПОА (I)**.
4. На основе синтезированных сополимеров и светочувствительного компонента хинондиазидного типа Posylux 2402 разработаны новые высокотермостойкие светочувствительные композиции, позволяющие сформировать термо-, влаго- и хемостойкий диэлектрический микрофоторельеф, который может использоваться в многослойной микросхеме как межслойный органический диэлектрик.
5. Разработан способ получения термостойких пленочных сегнетоэлектрических композитов нанодисперсного порошка твердого раствора сегнетоэлектрика ЦТСНВ-1/поли(о-гидроксиамид) **ПОА (I)**, поли(амидо-о-гидроксиамиды) **ПАГА (V, X)** с высоким уровнем наполнения сегнетоэлектриком. Показано, что полученные композитные пленки после термической обработки имеют достаточно высокие значения диэлектрической проницаемости (ϵ') в сочетании с низкими электрическими потерями, что позволяет рекомендовать их для создания встроенных пленочных конденсаторов в микросхемы.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Афанасьев, В.П. Нанокompозитный материал для термо- и хемостойких покрытий и планарных слоев с высокой диэлектрической проницаемостью / В.П. Афанасьев, М.Н. Большаков, Р.А. Кастро, Г.К. Лебедева, **А.Ю. Марфичев**, И.М. Соколова, Л.И. Рудая, Д.А. Чигирев, В.В. Шаманин // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2012. – № 16 (42). – С. 72–77.
2. Андреева Л.Н. Гидродинамические и конформационные характеристики поли(о-гидроксиамида) / Л.Н. Андреева, И.А. Стрелина, О.В. Окатова, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, С.М. Рамш, М.Н. Большаков, **А.Ю. Марфичев**, Д.Г. Наследов, В.В. Шаманин // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2013. – № 22(48). – С. 33–36.
3. Лебедева, Г.К. Диэлектрические характеристики поли(о-гидроксиамида) и светочувствительных композиций на его основе / Г.К. Лебедева, И.М. Соколова, Л.И. Рудая, Л.Н. Андреева, А.В. Зимин, Д.Г. Наследов, **А.Ю. Марфичев**, Д.А. Чигирев, С.М. Рамш, В.В. Шаманин // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – № 23(49). – С. 19–22.
4. Лебедева, Г.К. Высокотермостойкие поли(о-гидроксиамидные) связующие полифункциональных композитов для микроэлектроники / Г.К. Лебедева, А.С. Баженова, Л.И. Рудая, И.В. Гофман, **А.Ю. Марфичев**, М.Н. Большаков, И.М. Соколова, Д.С. Чигирев, С.М. Рамш, В.В. Шаманин // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 10. – С. 1328–1336.
5. Рудая, Л.И. Высокотермостойкие полифункциональные материалы для микроэлектроники. Гидродинамические, оптические и конформационные свойства Si-содержащего поли(о-гидроксиамида) / Л.И. Рудая, И.А. Стрелина, О.В. Окатова, М.А. Безрукова, М.Н. Большаков, **А.Ю. Марфичев**, Г.К. Лебедева, С.М. Рамш // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 11. – С. 1463–1469.
6. Шагайко, Ю.В. Высокотермостойкие кремнийсодержащие поли(о-гидроксиамиды) и светочувствительные композиции на их основе / Ю.В. Шагайко, Г.К. Лебедева, М.Н. Большаков, **А.Ю. Марфичев**, Л.И. Рудая, С.М. Рамш // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2017. – № 41(67). – С. 59–62.
7. Чигирев, Д.А. Термостойкость и электрофизические характеристики полигетероариленов и пленочных композитов сегнетоэлектрик – полимер на их основе / Д.А. Чигирев, М.Н. Большаков, Г.К. Лебедева, **А.Ю. Марфичев**, Ю.В. Шагайко, Л.И. Рудая, И.М. Соколова // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – № 2. – С. 187–196.
8. Strelina, I.A. Highly Heat-Resistant Polyfunctional Materials for Microelectronics: Hydrodynamic, Optical, and Conformational Properties of Fluorine-Containing Poly(Amido-ortho-Hydroxy Amide) / I.A. Strelina, L.I. Ruday, O.V. Okatova, M.N. Bol'shakov, **A.Yu. Marfichev**, G.K. Lebedeva, Y.V. Shagayko, S.M. Ramsh // Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Ed. – 2020. – V. 35. – P. 223–230.
9. Большаков, М.Н. Высокотермостойкие поли(амидогидроксиамиды) с повышенной предельной деформацией и светочувствительные композиции на их основе / М.Н. Большаков, Г.К. Лебедева, **А.Ю. Марфичев**, И.В. Гофман, Л.И. Рудая, И.М.

Соколова, Д.А. Чигирев, С.М. Рамш // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 4. – С. 490–500.

Патенты:

1. RU 2404446 C2, 20.11.2010. Способ получения термостойкого материала для создания матричной триады светофильтров / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, Н.В. Климова, Г.К. Лебедева, М.Н. Большаков, **А.Ю. Марфичев**; заявитель ИВС РАН, СПбГТИ(ТУ). – № 2008130558/05; заявл. 23.07.2008; опубл. 20.11.2010, Бюл. № 32. – 8 с. – МПК: G03F 7/075; G03C 7/06.
2. RU 2411563 C2, 10.02.2011. Способ создания матричной триады светофильтров для активно-матричных жидкокристаллических экранов / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, Н.В. Климова, Г.К. Лебедева, М.Н. Большаков, **А.Ю. Марфичев**; заявитель ИВС РАН, СПбГТИ(ТУ). – № 2008151323/05; заявл. 23.12.2008; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 4. – 7 с. – МПК: G03F 7/095; G03C 7/06.
3. RU 2373246 C2, 20.11.2009. Способ получения термостойкого материала для защитного покрытия / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, Ю.Ф. Бирюлин, Е.И. Теруков, Н.В. Климова, А.Г. Ткачёв, Д.С. Курдыбайло, **А.Ю. Марфичев**; заявитель ИВС РАН. – № 2008101475/04; заявл. 11.01.2008; опубл. 20.11.2009, Бюл. № 32. – 5 с. – МПК: C09D 177/00; B82B 1/00; B82B 3/00; C08G 69/32.
4. RU 2442195 C2, 10.02.2012. Способ изготовления дифракционных оптических элементов / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, А.В. Волков, С.Д. Полетаев, В.С. Соловьёв, Д.Г. Наследов, Б.В. Черница, **А.Ю. Марфичев**, М.Н. Большаков; заявитель ИВС РАН. – № 2010102056/28; заявл. 22.01.2010; опубл. 10.02.2012, Бюл. № 4. – 7 с. – МПК: G02B 3/08; G02B 5/18; G03F 7/20.
5. RU 2478663 C1, 10.04.2013. Способ получения нанокompозитного материала для термо- и хемостойких покрытий и планарных слоев с высокой диэлектрической проницаемостью / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, Г.К. Лебедева, И.М. Соколова, В.П. Афанасьев, М.Н. Большаков, **А.Ю. Марфичев**, Д.А. Чигирев; заявитель ИВС РАН, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», СПбГТИ(ТУ). – № 2011150909/04; заявл. 15.12.2011; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10. – 9 с. – МПК: C08G 69/32; C09D 177/00; B82B 3/00.
6. RU 2522604 C2, 20.07.2014. Лазерочувствительные полимерные покрытия / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, Г.К. Лебедева, **А.Ю. Марфичев**, В.А. Елохин, В.А. Готлиб, Ф.Л. Владимиров, А.С. Гирин; заявитель ИВС РАН, ЗАО «Научные приборы». – № 2012133796/04; заявл. 08.08.2012; опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20. – 6 с. – МПК: C09D 177/00; C09D 7/12; B41M 5/26.
7. RU 2505579 C1, 27.01.2014. Люминесцентные композитные покрытия / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, Г.К. Лебедева, **А.Ю. Марфичев**, В.А. Елохин, В.А. Готлиб, Ф.Л. Владимиров, А.С. Гирин; заявитель ИВС РАН, ЗАО «Научные приборы». – № 2012133798/05; заявл. 08.08.2012; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. – 7 с. – МПК: C09K 11/77; C09D 5/26.
8. RU 2534122 C1, 27.11.2014. Термостойкие адгезивы для соединения кристаллов и металлов с полиимидным основанием / Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, **А.Ю. Марфичев**, М.Н. Большаков, Д.Г. Наследов, Д.В. Вертянов, Е.С. Назаров; заявитель ИВС РАН, ООО «НПП "КБ Радуга"». – № 2013115858/05; заявл. 10.04.2013; опубл. 27.11.2014, Бюл. № 33. – 8 с. – МПК: C09J 179/08; C08G 73/10; C08L 79/08; C09J 9/00; H01L 21/52.
9. RU 2549532 C1, 27.04.2015. Термостойкий фоторезист / Л.И. Рудая, В.В. Шаманин, Д.Г. Наследов, **А.Ю. Марфичев**, Г.К. Лебедева, М.Н. Большаков, А.В. Крутов, А.В. Бочарова; заявитель ИВС РАН, СПбГТИ(ТУ). – № 2014108230/04;

заявл. 05.03.2014; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 12. – 6 с. – МПК: G03F 7/023; G03F 7/075; G03C 1/95.

По материалам диссертации опубликованы тезисы 12 докладов на научных конференциях и симпозиумах.

Тезисы конференций:

1. Афанасьев, В.П. Диэлектрическая спектроскопия композитной пленки: сегнетоэлектрик-полимер / В.П. Афанасьев, И.М. Соколова, Р.А. Кастро, Д.А. Чигирев, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, **А.Ю. Марфичев**, В.В. Шаманин, // Тринадцатая международная конференция «Физика диэлектриков» (Диэлектрики — 2014). Санкт-Петербург. – 2014. – С. 309-311.
2. **Марфичев, А.Ю.** Полифункциональные полимерные материалы для микроэлектроники / А.Ю. Марфичев, Л.И. Рудая, Г.К. Лебедева, С.М. Рамш, М.Н. Большаков, В.В. Шаманин // Научная конференция, посвященная 186-й годовщине образования СПбГТИ(ТУ) «Технологический институт – традиции и инновации». Санкт-Петербург. – 2014. – С.133.
3. **Марфичев, А.Ю.** Высокотермостойкие светочувствительные полимерные системы для микроэлектроники / А.Ю. Марфичев, М.Н. Большаков, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, Д.Г. Наследов, В.В. Шаманин // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург. – 2016. – С.333.
4. **Марфичев, А.Ю.** Поли(бензоксазольные) связующие для высокотермостойких полифункциональных композитных материалов / А.Ю. Марфичев, Г.К. Лебедева, М.Н. Большаков, Л.И. Рудая, С.М. Рамш // Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии». НИОХ СО РАН. Новосибирск. – 2017. – С. 230.
5. Бурковская, К.В. Разработка способов синтеза и очистки 3,3'-дигидрокси-4,4'-диаминодифенилметана – мономера для получения высокотермостойких поли(амидобензоксазолов) / К.В. Бурковская, **А.Ю. Марфичев**, Л.И. Рудая // VII Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки – 2017». Санкт-Петербург. – 2017. – С.170.
6. **Марфичев, А.Ю.** Нанокompозитный материал для термо- и хемостойких покрытий и планарных слоев с высокой диэлектрической проницаемостью / А.Ю. Марфичев, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, И.М. Соколова, Д.Г. Чигирев, М.Н. Большаков // XXIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Республика Марий Эл. Волжский район, пос. Яльчик. – 2017. – С. 80.
7. Bolshakov, M.N. Heat-resistant light sensitive polymer materials for the manufacturing filter triade for the liquid crystalline displays / M.N. Bolshakov, L.I. Rudaya, G.K. Lebedeva, **A.Yu. Marfichev**, V.V. Shamanin // 9th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems. Institute of macromolecular compounds of Russian academy of sciences. St. Petersburg, Peterhof. – 2017. – P.279.
8. **Marfichev, A.Yu.** Highly heat-resistant Poly(o-hydroxyamides) binders of Polyfunctional Composites for microelectronics / A.Yu. Marfichev, G.K. Lebedeva, L.I. Rudaya, M.N. Bolshakov, I.M. Sokolova, V.V. Shamanin // 9th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems. Institute of macromolecular compounds of Russian academy of sciences. St. Petersburg, Peterhof. – 2017. – P.277.
9. Chigirev, D.A. Polymer matrices for highly heat resistant composites containing ferroelectric fillers / D.A. Chigirev, Yu.V. Shagaiko, **A.Yu. Marfichev**, M.N. Bol'shakov,

- G.K. Lebedeva, I.M. Sokolova, L.I. Rudaya // Четырнадцатая международная Санкт-Петербургская конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». ИВС РАН. Санкт-Петербург. – 2018. – Р.91.
10. Ю.В. Шагайко. Высокотермостойкие поли(амидогидроксиамиды) с кремнийсодержащими фрагментами и светочувствительные композиции на их основе / Ю.В. Шагайко, **А.Ю. Марфичев**, М.Н. Большаков, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая // VIII Научно-техническая конференция студентов, аспирантов, молодых ученых «Неделя науки – 2018» (с международным участием) в рамках мероприятий, посвященных 190-летию со дня основания Технологического института. Санкт-Петербург. – 2018. – С.175.
 11. **А.Ю. Марфичев**. Высокотермостойкий полимерный материал для формирования матрицы цветных фильтров для активно-матричных ЖК-экранов / А.Ю. Марфичев, М.Н. Большаков, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая // Всероссийская научная конференция с международным участием III Байкальский материаловедческий форум. Улан-Удэ – оз. Байкал. – 2018. – С.86.
 12. Шагайко, Ю.В. Высокотермостойкие фторсодержащие поли(о-гидроксиамиды) / Ю.В. Шагайко, Г.К. Лебедева, Л.И. Рудая, **А.Ю.Марфичев** // I Молодежный международный конгресс «Современные материалы и технологии новых поколений». Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск. – 2018. – С.122.