

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук**

На правах рукописи



Байраш Александр Сергеевич

**КИНЕТИКА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ
И ФОТОЛИЗА ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОСУЛЬФОНАТОВ НЕИОННЫХ
ФОТОГЕНЕРАТОРОВ КИСЛОТ В ФОТОПОЛИМЕРАХ И ФОТОРЕЗИСТАХ**

1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
Кандидат химических наук
Васильев Евгений Владимирович

Новосибирск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1. Литературный обзор.....	16
ГЛАВА 1.1. Методы определения констант скоростей реакции полимеризации роста и обрыва полимерной цепи.....	16
1.1.1. Функциональные оптические полимерные материалы	16
1.1.2. Экспериментальные методы для оценки констант полимеризации.....	18
1.1.2.1. Нитроксильный метод для оценки абсолютных констант скоростей реакции полимеризации	19
1.1.2.2. Метод ionic species concentration	21
1.1.2.3. Метод Diffusion clock.....	22
1.1.2.4. Математические методы для оценки констант	24
1.1.2.5. Метод Монте-Карло.....	25
1.1.2.6. Метод импульсной записи дифракционных решёток при определении констант скоростей реакции полимеризации	27
Выводы по I главе литературного обзора	29
ГЛАВА 1.2. Фотогенераторы кислот и оценка их квантовой эффективности.....	31
1.2.1. Фотогенераторы кислот для фотолитографии	31
1.2.1.1. Ионные фотогенераторы кислот для фоторезистивных материалов.....	33
1.2.1.2. Неионные фотогенераторы кислот для фоторезистивных материалов	34
1.2.1.3. Требования к фотогенераторам кислот для фотолитографии.....	34
1.2.2. Методики оценки квантовой эффективности ФГК.....	35
1.2.2.1. Спектрометрические методы с титрованием	35
1.2.2.2. Оценка квантовых выходов, основанных на спектрометрических методах	37
Выводы по II главе литературного обзора.....	40
РАЗДЕЛ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	42
ГЛАВА 2.1. Исследование кинетики свободно-радикальной полимеризации мономеров в фотополимерных композициях	43
2.1.1. Верификация метода импульсной записи динамических дифракционных решеток	43
2.1.1.1. Методика расчета констант скоростей реакции роста и обрыва цепи и оценка приборных погрешностей констант скоростей полимеризации.....	44
2.1.1.2. Расчет погрешности коэффициента пропорциональности.....	45
2.1.1.3. Оценка погрешности концентрации мономера в фотополимерном слое	47
2.1.1.4. Оценка погрешности начальной концентрации первичных радикалов.....	49
2.1.1.5. Оценка погрешности оптической плотности ФПС	50
2.1.1.6. Оценка погрешности значений квантового выхода фотообесцвечивания красителя.....	51
2.1.1.7. Расчет констант скоростей реакции роста и обрыва цепи	55

2.1.1.8. Оценка статистических погрешностей при определении констант скоростей реакции полимеризации	56
2.1.1.9. Оценка полных погрешностей при определении констант скоростей реакции полимеризации	61
2.1.2. Константы скоростей реакции полимеризации серосодержащих мономеров акриламидного типа при различной вязкости полимерной матрицы	62
2.1.2.1. Физико-химические свойства серосодержащих мономеров и полученных из них полимеров	64
2.1.2.2. Методика приготовления экспериментальных образцов для оценки констант полимеризации при различной вязкости полимерной матрицы	68
2.1.2.3. Расчет констант скоростей реакции роста и обрыва цепи методом импульсной записи дифракционных решеток	70
ГЛАВА 2.2. Изучение физико-химических свойств неонных фотогенераторов кислот	78
2.2.1. Оценка термических свойств фотогенераторов кислоты.....	78
2.2.2. Спектрофотометрические исследования фотогенераторов кислот	79
2.2.2.1. Экспериментальная установка и методика оценки квантовых выходов фоторазложения исследуемых ФГК	83
2.2.2.2. Оценка квантовых выходов фоторазложения ФГК.....	87
2.2.2.3. Методика оценки квантовых выходов образования катионной формы Родамина Б	88
2.2.2.4. Оценка квантовых выходов фоторазложения ФГК в присутствии Родамина Б и квантовых выходов образования катионной формы Родамина Б	98
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ

- ГФПМ – голографический фотополимерный материал
- ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота
- ДМСО – диметилсульфоксид
- Мкм – микрометр
- ПВС – поливиниловый спирт
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- ТГФ – тетрагидрофуран
- ТГА – термогравиметрический анализ
- УФ – ультрафиолетовое излучение
- ФЭУ – фотоэлектронный умножитель
- ФПК – фотополимерная композиция
- ФГК – фотогенератор кислоты
- ФПС – фотополимерный слой
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- АА – акриламид
- ВАР – 1,4-бис(акрилоил)пиперазин
- CAR (Chemical amplification resists) – фоторезист с химическим усилением
- CF₃SO₃H – трифторметансульфоновая кислота
- DPSS (Diode-pumped solid-state laser) – твердотельный лазер с диодной накачкой
- Dose-to-size – количество энергии, требуемое для формирования заданной микроструктуры в слое фоторезиста
- DE – дифракционная эффективность
- DPIDT – сополимер дигидропирролоиндолдиона
- EUVL (Extreme ultraviolet lithography) – экстремальная ультрафиолетовая литография
- ESCAP (Environmentally Stable Chemically Amplified Photoresist) – экологически стабильный фоторезист с химическим усилением
- FI – Флуоресцеин
- GPC (Gel permeation chromatography) – гель - проникающая хроматография
- ISC (Ionic Species Concentration) – концентрация ионных частиц
- LER (Line edge roughness) – шероховатость края линии
- LWR (Line Width Roughness) – шероховатость ширины линии
- OLED (Organic Light-Emitting Diode) – органический светодиод
- PEDOT – поли(3,4- этилендиокситиофен)

PSP (pressure-sensitive paint) – краска, чувствительная к давлению

PSS – полистиролсульфонат

RoHS (Restriction of Hazardous Substance) – ограничение использования опасных веществ

RB – Родамин Б

SNR (Signal-to-noise ratio) – отношение сигнал/шум

TMS – 2,4,6-триметилстирол

TBPB – тетрабромфенол

TsOH – *p*-толуолсульфоновая кислота

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Фотолитография – процесс формирования на поверхности подложки элементов топологии с помощью чувствительных к ультрафиолетовому излучению покрытий, способных воспроизводить заданное взаимное расположение и конфигурацию этих элементов [1]. Для формирования микроструктур изображений необходимы фоторезистивные материалы. Фоторезисты — сложные композиции, в состав которых входят пленкообразующие и чувствительные к излучению компоненты, растворители и специальные добавки [2]. Формирование микроструктур с помощью фоторезистивного материала происходит в три этапа [2].

Этап 1: формирование сплошного равномерного слоя резиста на поверхности подложки с помощью метода центрифугирования и термическая сушка нанесенного слоя.

Этап 2: формирование рельефной структуры резиста с помощью экспонирования с последующей термической обработкой и проявлением резиста.

Этап 3: перенос рельефа резиста на технологический слой, имеющийся на подложке, с помощью травления технологического слоя и последующего удаления резистивной маски. Пленкообразующий компонент — полимерная основа, необходима для формирования заданного рельефа [3]. В качестве полимерной основы используются сополимеры различных мономеров: гидроксистирол, стирол, *трет*-бутилакрилат [4], метилметакрилат; адамантаны [5] или норборнаны [6]. К сополимерам предъявляется ряд требований: высокая прозрачность, способность формировать полимерную пленку, устойчивость к воздействию окружающей среды, отсутствие токсичности [2], а также стойкость сополимера к химическому травлению в агрессивных средах и воздействию высоких температур (100–150 °C) [7]. Помимо этого, также важно, чтобы сополимер мог изменять свою растворимость под действием актиничного излучения. Кроме литографической технологии, полимеры широко используются для получения оптических изделий, таких как: оптические линзы, волноводы, элементы интегральной оптики. Для производства оптических изделий также необходимы сополимеры с показателем преломления, превышающим 1.6 [8, 9].

Фоточувствительные компоненты — это системы фотоиницирования, которые после воздействия актиничного излучения взаимодействуют с полимерной основой, что приводит к локальному изменению растворимости сополимера и, после проявления проэкспонированного участка, к формированию микроструктуры [10]. В фоторезистивных материалах системы фотоиницирования бывают двух типов: фотогенераторы кислот для позитивных фоторезистов с химическим усилением и системы фотогенерации свободных радикалов для негативных фоторезистов [11]. Если слой фоторезиста, сформированный на подложке, под воздействием

излучения теряет растворимость, то такой фоторезист называют негативным. Если слой фоторезиста под воздействием излучения приобретает растворимость, то такой фоторезист является позитивным. Вне зависимости от типа системы фотоинцирования в фоторезистивном материале к ним предъявляется ряд требований: высокая чувствительность к актиничному излучению [12], высокий квантовый выход образования кислоты или первичных свободных радикалов [13], растворимость (как в органических растворителях, так и в проявителях фоторезистов), термическая и гидролитическая стабильность [14], оптимальная диффузионная подвижность иницирующих частиц [13]. Растворители в фоторезистивной композиции влияют на процесс нанесения и качество пленкообразования [2].

При разработке композиций для позитивных фоторезистов, а также отдельных их компонент, возникает ряд задач. Во-первых, необходимо синтезировать мономеры и из них путем полимеризации получить сополимер. На основе полученного сополимера необходимо приготовить фоторезистивную композицию и нанести её на подложку для оценки пленкообразования. Процесс синтеза сополимера и дальнейшее тестирование его в фоторезистивной композиции является трудозатратным и достаточно дорогим, поскольку происходит большой расход компонент ввиду значительного количества скрининговых исследований по оптимизации процесса получения сополимера. Отдельной задачей является получение сополимера с заданной молекулярной массой и статистически заданным распределением полимерных звеньев, что также требует проведения большого количества исследований [15].

Во-вторых, необходимо разработать и оценить эффективность системы фотогенерации для позитивных фоторезистов, что включает в себя большое количество предварительных исследований. Эффективность систем фотогенерации оценивают на основании спектральной чувствительности к актиничному излучению, энергетической чувствительности, квантовых выходов генерации кислоты [16, 17], растворимости и термической устойчивости [18]. Помимо этого, эффективность систем фотоиницирования оценивают на основании параметров сформированных микроструктур: LER и LWR (LER — шероховатость края линии, LWR — шероховатость ширины линии) [19, 20]. На параметры LER и LWR влияет длина диффузионного пробега образующейся кислоты. При большой длине диффузионного пробега молекулы кислоты проникают в неэкспонированные части и размывают края микроструктуры, тем самым оказывая негативное влияние на параметры LER и LWR. Диффузионные свойства кислоты определяются размером молекулы и силой кислоты [16, 21, 22]. Параметры LER и LWR позволяют оценить степень влияния молекул генерируемой кислоты на качество формируемой микроструктуры [23, 24].

В связи с постоянным развитием фоторезистивных материалов, а также продолжающимся интересом к публикациям по данной тематике, можно сделать вывод о том, что данная область исследований является актуальной. Более того, ввиду развития и совершенствования научного оборудования возникает необходимость в оптимизации уже известных методов анализа и внедрении новых подходов к исследованию в данной области. Новые методики для оценки параметров эффективности, как отдельных компонент фоторезистивной композиции, так и полученных составов и формируемых микроструктур, позволят проводить исследования с большей точностью, скоростью и меньшими трудозатратами. Существующие методы оценки эффективности компонентов фоторезистивных материалов имеют определенную достоверность при изучении химических процессов, но, к сожалению, не все методики позволяют учитывать особенность протекания фотохимических реакций. Совершенствование старых и внедрение новых методик оценки эффективности компонент фоторезистивных материалов является важным аспектом для развития академических исследований. В связи с этим разработка и исследование компонент фоторезистивных материалов для фотолитографических процессов является высоко актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Неотъемлемой частью разработки фоторезистивной композиции и её компонент является применение различных методов исследований. Так, например, для оптимизации процесса синтеза сополимера, необходимо учитывать ряд параметров: реакционную способность и концентрацию мономеров, а также начальные условия протекания реакции сополимеризации [25]. Количественными характеристиками реакционной способности мономеров служат константы скоростей полимеризации, свободная энергия активации или энтальпия активации реакций роста цепи [26]. Определить величины свободной энергии и энтальпии реакции роста экспериментально затруднительно, в отличие от констант полимеризации. На основании значений данных констант можно оценить кинетику процесса полимеризации мономеров и, как следствие, оптимизировать протекание реакции сополимеризации. Варьируя начальные условия протекания реакции сополимеризации (концентрации мономеров, температуру и время протекания процесса), можно управлять структурой получаемых сополимеров опираясь на данные о константах полимеризации мономеров [25]. Возможность получения структуры сополимера с заданными параметрами позволяет контролировать его ключевые свойства для достижения целевых свойств конечного продукта и повышения эффективности технологии производства [27]. Методы оценки констант полимеризации основаны на решении обратной кинетической задачи. Суть такого подхода заключается в следующем: процесс полимеризации описывается с помощью математической модели, экспериментально оценивается какой-либо

ключевой параметр из полученной модели и на основании этого производится расчет констант роста и обрыва полимерной цепи [25]. В литературе описан ряд методов оценки констант роста и обрыва полимерной цепи. Известные методы оценки констант полимеризации имеют две основные сложности: несовершенство модели описания процесса полимеризации и ограниченность эмпирических методов для оценки кинетических параметров. Расхождение математической модели и реального процесса полимеризации вызывает различие в значениях констант полимеризации ввиду отсутствия учета параллельных процессов. При изучении литературных данных достаточно часто встречаются случаи, когда для одного определенного мономера константы полимеризации различаются на несколько порядков, в зависимости от используемого метода оценки констант. Также стоит подчеркнуть, что различия в значениях констант зачастую вызваны не только различием в модели, но и ограниченностью эмпирических методов при оценке ключевых параметров для расчета. Из всего вышесказанного следует, что универсальных методов для оценки констант не существует. Каждый метод анализа требует индивидуального подхода и тщательного исследования.

Оценку эффективности систем фотоиницирования в фоторезистивном материале производят, как правило, на основании спектрометрических методов исследований. Оценка значений квантового выхода систем фотоиницирования в процессе фотолиза позволяет охарактеризовать эффективность образования кислоты при разложении фотогенераторов или эффективность генерации свободных радикалов в зависимости от типа фотоинициирующей системы. Существуют методики по оценке квантовой эффективности систем фотоиницирования с применением стандартных индикаторов кислотности, например Родамина Б [28]. Различают два основных подхода. В первом случае фоторезистивный слой экспонируют и образовавшуюся кислоту из фотогенератора кислоты (ФГК) удаляют путем промывки экспонированного слоя фоторезиста в растворителе. Полученный раствор кислоты из ФГК смешивают с индикатором и по спектрам поглощения раствора кислоты и индикатора определяют количество образовавшейся в ходе экспонирования кислоты. Во втором случае готовят раствор, содержащий ФГК и Родамин Б в лактонной форме. Полученный раствор экспонируют и в процессе регистрируют кинетику фотообесцвечивания ФГК и образование катионной формы Родамина Б в ходе реакции между образующейся кислотой и индикатором. На основании полученных массивов спектров определяют квантовый выход генерации кислоты и образования катионной формы Родамина Б по стандартной методике. Полученные величины квантовых выходов позволяют сделать вывод об эффективности генерации кислоты при фотолизе ФГК и взаимодействии полученной кислоты с лактонной формой Родамина Б.

Методики с применением индикатора кислотности не лишены недостатков. В первом случае методика по оценке эффективности ФГК в слое фоторезистивного материала является достаточно трудо- и времязатратной. Кроме того, данные методики с применением индикатора мало описаны в литературе. В ходе исследований, проведённых в рамках диссертационной работы, было установлено, что взаимодействие между образующейся кислотой из ФГК и Родамином Б происходит с участием конкурентных процессов. Протекание конкурентных процессов приводит к заметному снижению эффективности взаимодействия генерируемой кислоты из ФГК с лактонной формой Родамина Б и требует дополнительных исследований для установления точного механизма протекания всех процессов. В литературных данных не приводится информации о конкурентных процессах и не описаны какие-либо попытки установить особенности взаимодействия между образующейся кислотой и индикатором. Отсутствие достоверной информации о механизмах реакций взаимодействия ФГК с индикатором вызывает неточности при использовании данных методов и, как следствие, приводит к искаженной оценке эффективности ФГК.

В литературе описаны альтернативные методики по определению эффективности систем фотогенерации кислот в фоторезистивном слое с помощью титрования [29] и колориметрического метода анализа [30]. Ввиду интенсивного развития спектроскопических методов, данные методики являются устаревшими, непрактичными и трудозатратными, что ограничивает их использование на фоне спектрометрических методов.

Цель и задачи. Целью работы является исследование кинетики процессов фотополимеризации серосодержащих мономеров акриламидного типа и исследование кинетики фотолиза тиофенсодержащих иминосульфонатных неионных фотогенераторов кислот, применяемых в составах фотополимеров и фоторезистов с химическим усилением. В рамках достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Определение погрешностей при расчёте констант роста и обрыва полимерной цепи из данных кинетических экспериментов, полученных в результате импульсной записи фазовых дифракционных решёток при импульсном фотоиницировании. При верификации метода импульсной записи динамических фотополимерных дифракционных решёток в качестве исходных мономеров выбраны известные мономеры акриламидного типа.

2. Измерение кинетики реакции свободно-радикальной полимеризации методом импульсной записи дифракционных решёток и определение констант скоростей реакции полимеризации в условиях диффузионных ограничений полимерной матрицы. В качестве исходных мономеров выбраны новые серосодержащие мономеры акриламидного типа, синтезированные в НИОХ СО РАН.

3. Исследование кинетики фотолиза неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов в стационарных условиях облучения. Расчёт квантовых выходов фоторазложения неионных фотогенераторов кислот, количества кислоты, образующейся при фотообесцвечивании неионных фотогенераторов кислот, эффективности взаимодействия продуктов фотолиза с индикатором кислотности.

Научная новизна:

1. Определены приборные и статистические погрешности при оценке констант полимеризации методом импульсной записи дифракционных решёток.

2. Произведена оценка констант скоростей реакции полимеризации новых серосодержащих мономеров акриламидного типа – 1-(1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-она и 1-(2,3,7,8-тетрагидро-[1.4]дитиино[2,3-с]пиридин-6(5*H*)-ил)проп-2-ен-1-она и установлено влияние их структуры на кинетические параметры свободно-радикальной полимеризации.

3. Продемонстрирована применимость и значимость метода импульсной записи динамических дифракционных фотополимерных решёток для оценки констант свободно-радикальной полимеризации при варьировании диффузионных ограничений в полимерной матрице.

4. Исследован фотолиз новых синтезированных неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов в стационарных условиях возбуждения. Определены значения квантовых выходов фоторазложения ряда фотогенераторов с различной ароматической и кислотной частью. Определена эффективность взаимодействия фотогенерируемых кислот, с индикатором кислотности – Родамином Б.

Теоретическая и практическая значимость работы. Усовершенствован метод импульсной записи дифракционных решёток для оценки констант полимеризации при различной вязкости полимерной матрицы. Данные о зависимости констант полимеризации в условиях различной вязкости полимерной матрицы могут быть использованы при синтезе сополимеров, применяемых в фотополимерах, фоторезистах и голографических фотополимерных материалах (ГФПМ). Помимо этого, знания о диффузионных зависимостях констант полимеризации могут быть применены в процессе полимеризации в массе при производстве материалов для линз, призм и других оптических элементов.

Проведены термические, оптические и спектрометрические исследования новых синтезированных неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов. Исследования квантовой эффективности синтезированных неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов позволяют оценить

степень их пригодности в качестве систем фотоинициирования как для ионной полимеризации, так и для позитивных ESCAP.

Методологии и методы исследования. В ходе данной работы был использован спектрофотометрический метод исследования для оценки спектров поглощения растворов, содержащих неионные ФГК. Спектрофотометрическим методом регистрировали кинетики фотообесцвечивания растворов, содержащих неионные ФГК и Родамин Б, которые использовались для оценки квантового выхода фотообесцвечивания ФГК и образования катионной формы Родамина Б.

Оценку оптической плотности и кинетику фотообесцвечивания фотополимерных слоев, содержащих исследуемые мономеры, проводили спектрофотометрическим методом. Константы полимеризации были получены в результате записи дифракционных решеток в условиях импульсного фотоинициирования полимеризации.

Оценку показателей преломления серосодержащих полимеров производили на многоволновом Аббе рефрактометре. Исследование термической стойкости неионных ФГК и серосодержащих мономеров проводили термогравиметрическим методом анализа.

С помощью сканирующего электронного и атомно-силового микроскопов оценивали качество формируемых микроструктур на стеклянной подложке. Для полученных микроструктур определяли шероховатость края линии (LER) и шероховатость её ширины (LWR). Структуры синтезированных неионных фотогенераторов кислот и серосодержащих мономеров подтверждали рентгеноструктурным анализом и методами ЯМР.

Положения, выносимые на защиту:

1. Верификация метода импульсной записи фазовых дифракционных решёток для оценки констант роста и обрыва полимерной цепи в результате рекомбинации/диспропорционирования при свободно-радикальной полимеризации.

2. Модификация метода импульсной записи фазовых дифракционных решёток для оценки констант скоростей реакции полимеризации при различной вязкости реакционной среды.

3. Определение констант скоростей свободно-радикальной полимеризации новых серосодержащих мономеров при увеличении массовой доли растворителя в полимерной матрице от 30 до 70 масс%. Константы скоростей k_p и k_{t1} при этом возрастают на 3-4 порядка величины.

4. Выявление различий в квантовой эффективности трёх согласованных процессов, связанных с фотогенерацией кислоты при фотолизе производных тиофенсодержащих иминосulfонатов: генерации кислоты при их фотолизе в отсутствие и в присутствии индикатора кислотности Родамина Б и образования катионной формы Родамина Б.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методологическим уровнем проведения работ, с использованием достоверных физико-химических методов, таких как спектрофотометрический. Для выполнения экспериментов использовались сертифицированные исходные соединения с подтвержденной структурой. Для известных соединений физико-химические характеристики совпадают с литературными. Спектрофотометрические исследования были дополнительно проведены на стороннем высокоточном аналитическом оборудовании. Результаты исследований опубликованы в российских и международных журналах и хорошо согласуются с опубликованными ранее данными других авторов. Полученные результаты являются логическим развитием ранее проведенных исследований в области фотополимерных и фоторезистивных материалов и соответствуют общей концепции исследования в данных областях.

Личный вклад. Автор принимал участие в постановке целей и задач, в разработке плана исследований, а также интерпретации научных результатов исследований. Приготавливал растворы, содержащие исследуемые ФГК и Родамин Б. В рамках работы по оценке квантовых выходов автором была собрана и отъюстирована экспериментальная установка для определения квантового выхода фоторазложения ФГК. Автор самостоятельно проводил спектрофотометрические исследования по оценке квантовых выходов фотообесцвечивания растворов, содержащих синтезированные ФГК и Родамин Б.

В рамках исследований по оценке констант полимеризации мономеров автор собрал и отъюстировал экспериментальную установку для импульсной записи фазовых пропускающих дифракционных решеток, самостоятельно приготавливал фотополимерные образцы и совместно с научным руководителем проводил экспериментальные исследования на собранной установке. На основании полученных экспериментальных данных производил расчет констант полимеризации и обрыва цепи мономеров. В рамках работы по оценке констант полимеризации автор самостоятельно собрал и отъюстировал экспериментальную установку для определения квантового выхода фотообесцвечивания фотополимерных слоев. Проводил спектрофотометрические исследования полученных фотополимерных слоев, содержащих исследуемые мономеры.

Автор провел обширную работу по поиску и изучению литературных данных по теме диссертации. По результатам анализа литературных данных написал литературный обзор диссертации, а также производил сравнение полученных данных в экспериментальной части с ранее опубликованными исследованиями. По результатам исследований автор совместно с научным руководителем и соавторами публикаций принимал участие в обобщении полученных

данных, обсуждении результатов работы, формулировке выводов и подготовке к публикации статей по теме диссертации.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 13 схем, 40 рисунков и 11 таблиц. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (221 литературный источник).

Апробация работы. Результаты научно-квалификационной работы были представлены на международных и всероссийских конференциях: Международная Российско-Казахстанская научная-практическая конференция, посвященная 85-летию Казахского национального университета им. аль-Фараби (Новосибирск, 2019), НТИ (Наука. Технологии. Инновации., Новосибирск, 2019), НПО (Наука. Промышленность. Оборона., Новосибирск, 2021), СПОХ-2022 (Современные проблемы органической химии, Новосибирск, 2022).

Основные результаты проведенных исследований в диссертации были опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК: Высокомолекулярные соединения. Серия Б., Химия высоких энергий, а также индексируемых Web of Science: ChemistrySelect. Автором также была проведена совместная работа по исследованию эффективности систем фотогенерации кислоты на базе ионных ФГК.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю, к.х.н., заведующему лабораторией фоторезистивных материалов НИОХ СО РАН Васильеву Евгению Владимировичу за постановку задач исследования и помощь в проведении экспериментов, а также за содействие в написании диссертационной работы и всестороннюю поддержку. Автор благодарит заведующего лабораторией светочувствительных материалов НИОХ СО РАН д.х.н. Шелковникова Владимира Владимировича за обсуждение концепции диссертации и советы по оформлению полученных результатов.

Автор благодарит всех сотрудников лаборатории фоторезистивных материалов НИОХ СО РАН за поддержку и дружественную атмосферу, в частности, с.н.с., к.х.н. Агафонцева Александра Михайловича и аспиранта Конорева Вячеслава Алексеевича за синтез неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосульфонов, а также за помощь в интерпретации данных по физико-химическим исследованиям синтезированных фотогенераторов кислот и публикацию совместной статьи по проведенным исследованиям. Автор благодарит сотрудника лаборатории фоторезистивных материалов НИОХ СО РАН лаборанта Гаврилова Илью Николаевича за выполнение совместной работы по оценке эффективности систем фотоинициирования и публикацию статьи по проведенным исследованиям.

Автор благодарит сотрудников лаборатории светочувствительных материалов НИОХ СО РАН за предоставление необходимых реактивов и дружественную атмосферу, в частности, н.с. Каргаполову Ирину Юрьевну и с.н.с., к.х.н. Орлову Наталью Алексеевну за синтез компонент фоторезистивных композиций, н.с., к.х.н. Бухтоярову Александру Дмитриевну и н.с., к.х.н. Бережную Victорию Николаевну за синтез серосодержащих мономеров акриламидного типа.

Автор благодарит всех сотрудников центра спектральных исследований НИОХ СО РАН за регистрацию и предоставление физико-химических экспериментальных данных. В частности, с.н.с., к.х.н. Шундрину Инну Казимировну за проведение термогравиметрических исследований и оценку динамической вязкости приготовленных растворов, с.н.с., к.х.н. Карпову Елену Викторовну за проведение исследований на электронном сканирующем микроскопе и старшего лаборанта Сагалаеву Наталью Ивановну за проведение спектрофотометрических исследований.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия в областях исследования: п. 8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»; п. 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

РАЗДЕЛ 1. Литературный обзор

ГЛАВА 1.1. Методы определения констант скоростей реакции полимеризации роста и обрыва полимерной цепи

1.1.1. Функциональные оптические полимерные материалы

Современные функциональные полимерные материалы успешно применяются в различных областях науки и техники, например, в органической оптоэлектронике [31] для разработки и изготовления тонких пленок, используемых в качестве активных слоев в оптоэлектронных устройствах, органических светоизлучающих или солнечных элементах, а также полевых транзисторах [32]. В транзисторных устройствах и фотоэлектрических элементах преимущественно используются органические полупроводниковые полимеры на основе DPIDT – сополимера дигидропирролоиндолдиона [33], а для формирования тонких пленок в производстве солнечных батарей – сополимеры PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен) и полистиролсульфонат) [34]. Еще одной областью применения высокотехнологичных полимеров является медицина [35], где полимеры используются в качестве биосовместимых материалов для различных медицинских продуктов. В офтальмологии для производства интракорнеальных имплантов применяют сополимер 2-гидроксиэтилметакрилата и поли(метилметакрилата) [36], а также сополимер коллагена и поли(метилметакрилата) [37]. Помимо этого, полимерные материалы используются для создания голографических фотополимерных материалов, записи голографических изображений, оптических элементов [38, 39], знаков безопасности и защиты от подделок [40], например, азо-карбазол используется для изготовления композитной пленки в поляризационной голографии в системах хранения данных высокой плотности [40].

Отдельным классом функциональных полимерных материалов являются оптические полимеры [41]. Оптические материалы предназначены для передачи или преобразования света в различных участках спектрального диапазона. Основные отличительные свойства оптических материалов: высокая прозрачность в оптическом диапазоне спектра, низкое светорассеяние и большие значения показателя преломления.

Исходным материалом для получения оптических полимеров являются мономеры, обладающие высоким показателем преломления. Полученные из мономеров с высоким показателем преломления полимеры используются в качестве основного материала для производства оптоэлектронных изделий, таких как подложки для дисплеев [42], оптические герметики для OLED [43] и просветляющие покрытия для оптических компонентов [44]. На базе полимеров с высоким показателем преломления производят линзы [45], в том числе для офтальмологии [46]. В микроэлектронной промышленности оптические полимеры с большим

показателем преломления и высокой прозрачностью используют в качестве полимерной основы в фоторезистивной композиции для процессов фотолитографии [47]. К оптическим полимерам предъявляют ряд требований: высокий показатель преломления (более 1.6); прозрачность в УФ и видимом спектральном диапазоне более 90% [48]; высокая устойчивость к воздействию окружающей среды и направленному УФ-излучению [49]; высокая оптическая однородность [50] и простота технологии получения [51].

Как правило, для увеличения показателя преломления оптических полимеров в структуру мономеров дополнительно вводят атомы с высоким значением молекулярной рефракции [52], что приводит к увеличению коэффициента преломления. Для увеличения рефракции используют атомы галогенов, серы, фосфора, селена и теллура [53-57]. Полимеры, содержащие селен и теллур, обладают показателем преломления, превышающим значение 1.8, поскольку атомы селена и теллура имеют высокую рефракцию [58-60]. Однако селен- и теллурсодержащие полимеры имеют высокое поглощение в видимом диапазоне спектра, что ограничивает их использование из-за окраски и низкой прозрачности оптического слоя [56]. Галогенсодержащие соединения с боковыми бромированными и йодированными карбазольными кольцами имеют высокие показатели преломления полимеров, их значения варьируются от 1.67 до 1.77 в зависимости от компонентов и количества галогеновых заместителей, а также длины метиленовых спейсеров [61]. Современные тенденции в разработке полимерных материалов с улучшенными физико-химическими и оптическими свойствами реализуют подход в синтезе полимеров с комбинированием различных атомов - заместителей с высокой рефракцией в структуре оптического полимера. Так, например, фосфор-галогенсодержащие ионные полимеры с высоким показателем преломления, в основном полифосфазены и полифосфонаты, привлекательны своей высокой термостойкостью и прозрачностью. Среди них полифосфазены, содержащие йод или бром, демонстрируют высокие значения показателя преломления от 1.66 до 1.75 [57, 62]. Однако оптические полимеры с галогенами редко применяются в различных приложениях из-за угрозы загрязнения окружающей среды. При деструкции таких полимеров высвобождаются галогены, со временем они накапливаются в пищевой цепи, где их концентрация постоянно растет, нанося вред животному миру и человеку ввиду их высокой токсичности [63, 64]. Более того, высвобожденные галогены из органических соединений активно мигрируют и могут быть обнаружены достаточно далеко от первоначального места утилизации [65]. Как итог, в большинстве европейских стран действует директива об отходах электрического и электронного оборудования и директива RoHS (Restriction of Hazardous Substance), ограничивающая применение галогенсодержащих соединений [66].

Серосодержащие полимеры также являются отличными кандидатами для использования в качестве оптических полимеров [54, 55, 67-69]. Показатель преломления серосодержащих полимеров варьируется от 1.64 [41] до 1.76 [70]. Полученные пленки на основе серосодержащих полимеров также показали высокую оптическую прозрачность в видимом диапазоне >90 % [70]. Более того, высокое значение числа Аббе >40 [71] позволяет использовать линзы на базе серосодержащих полимеров в различных многокомпонентных оптических схемах, например, объективах для минимизации хроматических aberrаций.

Фосфорсодержащие полимеры также являются хорошими кандидатами на роль оптических полимеров. В частности, полифосфонаты имеют высокие показатели преломления $n = 1.6 - 1.64$, а также обладают хорошей стабильностью расплава, высокой оптической прозрачностью и хорошей огнестойкостью [51, 72, 73]. Однако плохая гидролитическая стабильность данных полимеров при длительном использовании ограничивает их применение [74].

Еще одним типом оптических полимеров, полученных путем комбинации атомов с высокой рефракцией, являются фосфор-серосодержащие полимеры [74-76]. Так, сообщалось о новом фосфорсодержащем полимере с высоким показателем преломления от 1.66 до 1.68 и с высокой термостабильностью. Недостатком такого полимера является низкое значение числа Аббе, которое ограничивает его использование в ряде приложений [62], а также трудность синтеза фосфор-серосодержащих мономеров и сложность их дальнейшей полимеризации [77].

1.1.2. Экспериментальные методы для оценки констант полимеризации

Вне зависимости от типа, современные функциональные полимерные материалы, как правило, изготавливаются путем комбинирования различных функциональных блоков, преимущественно с помощью процесса сополимеризации по свободно-радикальному механизму [78, 79]. Технология изготовления полимерных материалов путем сополимеризации имеет важное практическое значение благодаря широким возможностям получения материалов с новыми свойствами [80]. Подбирая мономеры различного типа и их начальные концентрации, а также учитывая скорости протекания реакций, влияющих на итоговое распределение мономерных звеньев в макромолекулах сополимеров, можно регулировать физико-химические свойства (термические, оптические, гидрофобные и т.д.) полимеров в широком диапазоне [81]. Чтобы получить сополимер с заданной структурой, необходимо учитывать как реакционную способность, так и концентрацию мономеров, а также условия протекания реакций [82]. Ключевыми параметрами, характеризующими реакционную способность мономеров, являются константы скоростей роста и обрыва полимерной цепи [83]. Данные о константах скоростей реакций позволяют предсказывать кинетику процесса полимеризации, оптимизировать условия

реакции и управлять структурой получаемых сополимеров [84]. Это важно для достижения требуемых целевых свойств конечного продукта, контроля ключевых параметров получаемого сополимера и повышения эффективности технологии производства [85].

Методы оценки констант скоростей реакции полимеризации основываются на решении обратной кинетической задачи [86]. В таком подходе, при вычислении констант, процесс полимеризации описывается с помощью математической модели, экспериментально оценивается какой-либо ключевой параметр из полученной модели и на основании этого производится расчет констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи [87, 88]. При описании математических моделей процессов полимеризации условно выделяются кинетический и статистический подходы. Кинетический подход заключается в составлении и решении кинетических уравнений для концентраций всех типов реагентов, участвующих в процессе [89, 90]. Статистический подход основывается на вычислении вероятностей протекания реакций, возможных в данный момент времени, и неким случайным числом (с заданным законом распределения и выбором конкретной реакции из множества возможных методом Монте-Карло с усреднением результата по множеству траекторий), которое предопределяет тип и количество моделируемых реакций [91]. Каждое звено растущей полимерной цепи рассматривается как конкретный случайный процесс условного движения вдоль полимерной молекулы, при этом вероятность реализации случайного процесса считается равной доле соответствующих ей молекул среди всех остальных в реакционном объеме.

В литературе также встречаются другие методы для оценки констант полимеризации [92, 93]: метод начальной нестационарной кинетики; метод послесветовой полимеризации; метод кратковременного освещения; вискозиметрический метод; метод светорассеяния; метод прерывистого освещения; метод эмульсионной полимеризации. Из-за существенного развития приборной базы, да и в целом методов анализа, рассматривать вышеперечисленные методы не имеет смысла, поскольку литература [92] по данным методам анализа датируется 1950-1960 годами.

1.1.2.1. Нитроксильный метод для оценки абсолютных констант скоростей реакции полимеризации

Метод основан на выделении олигомерных алкоксиаминов, образующихся при взаимодействии растущего радикала с нитроксидом [94, 95]. Более подробно метод представлен на схеме 1 [96].

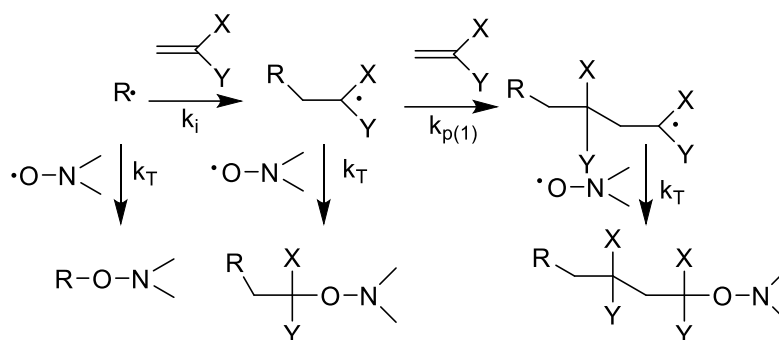


Схема 1 – Модель нитроксильного метода

Как видно из схемы 1, на первой стадии (k_i) происходит взаимодействие мономера и радикала инициатора ($R\bullet$) с образованием активного центра. Образовавшийся активный центр либо взаимодействует с нитроксильным радикалом (k_T), образуя алкоксиамин, либо продолжает реагировать с мономером с образованием растущего макрорадикала. Поскольку концентрация нитроксильных радикалов очень мала, активный центр может образовывать макрорадикал.

В результате реакции полимеризации были выделены продукты с длиной цепи менее трех полимерных звеньев и с помощью спектров ^1H ЯМР установлены составы. Константы скорости реакций радикалов с мономером были рассчитаны на основе анализа продуктов с помощью формулы:

$$\frac{k_{p(1)}}{k_T} = \frac{\left[\text{R-CH}_2\text{-C(X)(Y)-CH}_2\text{-C}^\bullet\text{(X)Y} \right] \left[\cdot\text{O-N} < \right]_{av}}{\left[\text{R-CH}_2\text{-C(X)(Y)-O-N} < \right] \left[\text{CH}_2\text{=C(X)Y} \right]}$$

Схема 2 – Соотношение константы скорости реакции полимеризации и взаимодействия радикала с нитроксидом

Важным аспектом данного метода является то, что для вычисления константы $k_p(1)$ – константа скорости роста цепи, – необходимо знать константу скорости взаимодействия радикала (активного центра) с нитроксидом k_T .

Главным недостатком метода нитроксильных радикалов для оценки констант полимеризации можно выделить высокую сложность. Для процесса полимеризации реакционной смеси требуется тщательная вакуумная дегазация с последующей герметизацией. Также необходим четкий контроль времени полимеризации, поскольку реакционная смесь нестабильна, некоторые продукты полимеризации и остаточный инициатор являются лабильными. Также в качестве недостатков следует отметить, что условия для проведения реакции полимеризации необходимо выбирать с учетом совместимости инициатора и

нитроксила; исходные нитроксильные радикалы следует выбирать с учетом специфичности их реакции с полимеризуемым мономером с целью максимально упростить анализ продукта [95].

Можно отметить, что использующиеся в данном методе нитроксилы в качестве улавливающих агентов имеют ряд преимуществ по сравнению с другими агентами: они являются высокоэффективными поглотителями олигомерных алкоксиаминов [97]; скорость улавливания не имеет заметной зависимости от структуры радикалов или температуры реакционной смеси [98, 99]; нитроксилы не вступают в реакцию непосредственно с мономерами, за исключением начального инициирования.

1.1.2.2. Метод ionic species concentration

Метод ionic species concentration (ISC, «концентрация ионных частиц») основан на определении концентрации заряженных ионных частиц $[P^+]$, образующихся в ходе карбокатионной полимеризации [100, 101]. Рассмотрим данный метод подробнее (схема 3).

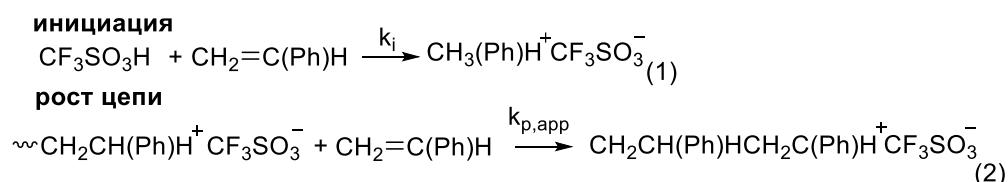


Схема 3 - Стадии инициирования и роста полимерной цепи

На первой стадии происходит образование карбокатиона (активного центра) и противоиона. На второй стадии образовавшийся активный центр взаимодействует с мономером. Константу скорости реакции полимеризации оценивают по концентрации карбокатиона P^+ и расходу мономера в ходе реакции. Концентрацию карбокатиона $[P^+]$ детектировали с помощью спектроскопического метода. Важным аспектом является то, что между растущим карбокатионом P^+ и анионом CF_3SO_3^- возможно образование как ионных пар, так и свободных ионов, и равновесие между ними отображает константа диссоциации K_d . На рисунке 1 представлена иллюстрация данного явления.

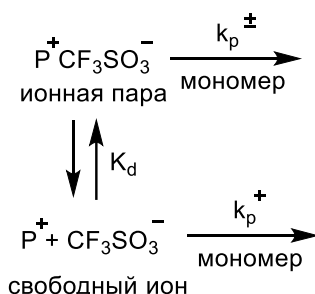


Рисунок 1 – Парные и непарные ионные частицы

Как видно из рисунка 1, константа скорости полимеризации свободных ионов и ионных пар была разделена на k_{p^+} и $k_{p^\pm}$, соответственно. В итоге с помощью уравнения (1)

рассчитывались константы скорости полимеризации свободных ионов и ионных пар, соответствующие константе скорости реакции полимеризации.

$$\ln\left(\frac{[M]_{t_1}}{[M]_{t_2}}\right) = (1-x)k_p^+ + xk_p^+, \quad \Delta t = t_2 - t_1 \quad (1)$$

где $[M]_{t_1}$ и $[M]_{t_2}$ – концентрация мономера в момент времени t_1 и t_2 соответственно; $[P^+]$ – концентрация макрокатиона; x – доля свободного катиона.

Стоит отметить, что значения констант k_p^+ и $k_p^\pm$ между собой могут различаться, и, сравнивая значения полученных констант с литературными данными по константам полимеризации, полученными другими методами, упоминается, что наиболее близким по значению к литературным является $k_p^\pm$ [102].

Недостатком метода ISC является зависимость значений констант от структуры инициатора. Например, значение константы скорости полимеризации при одинаковых начальных условиях процесса полимеризации с использованием инициатора $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ составило $10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как для инициатора H_2SO_4 варьировалось от 10^6 до $10^7 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Также стоит отметить, что метод ограничен в варьировании начальных условий процесса полимеризации. Например, при полимеризации α -метилстирола температуру реакционной смеси невозможно опустить ниже 30°C , поскольку спектрофотометр с остановленным потоком не может работать при более низких температурах. Соответственно, анализировать процесс при более глубоких стадиях полимеризации α -метилстирола невозможно. Ввиду этого были получены данные о полимеризации в начале процесса и на ранней стадии роста цепи [102]. Более детальная информация по ISC методу для оценки эффективных и абсолютных констант скоростей реакции полимеризации представлена в литературе [103-106].

1.1.2.3. Метод Diffusion clock

Метод Diffusion clock («диффузионные часы») основан на прямых конкурентных экспериментах, где сгенерированный карбокатион реагирует с исследуемым мономером и ингибитором, для которого известна константа скорости реакции [107, 108]. Более подробное описание метода представлено на схеме 4.

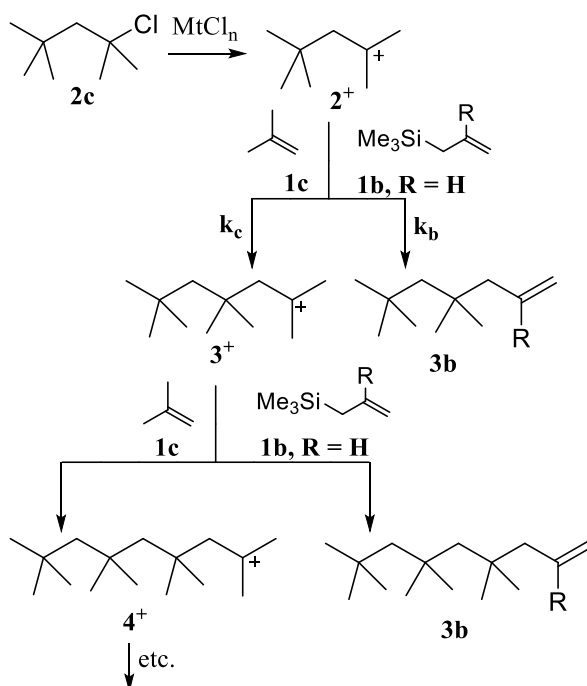


Схема 4 – Конкурентные реакции карбокатиона с мономером (**1c**) и ингибитором (**1b**)

Как видно из схемы 4, на первой стадии образуется карбокатион 2⁺ при взаимодействии 2c с солью $MtCl_n$. На второй стадии карбокатион 2⁺ взаимодействует с мономером 1c, тем самым запускает процесс катионной полимеризации и образует активный центр 3⁺, а также реагирует с ингибитором 1b, образуя нейтральное соединение 3b. На 3-й стадии активный центр 3⁺ либо реагирует с мономером 1c, развивая полимерную цепочку, либо же взаимодействует с ингибитором реакции 1b, образуя нейтральное соединение 4b. Важно отметить, что k_c – константа скорости реакции образования нейтральных соединений 3b и 4b – контролируется диффузией.

В результате проведенного эксперимента (схема 4) константа скорости реакции полимеризации k_c находится из соотношения, где константа реакции k_b заранее известна:

$$\frac{k_b}{k_c} = \left(\frac{[3b]}{[4b]} - 1 \right) \frac{[1c]_0}{[1b]_0}, \quad (2)$$

где [3b], [4b] – концентрации образовавшихся нейтральных соединений; $[1c]_0$, $[1b]_0$ – концентрации исходного мономера и ингибитора.

Основная концепция метода и возможные отличия в интерпретации данного метода описаны в литературе [109, 110]. Главным недостатком метода диффузионных часов является низкая точность определения констант полимеризации. Данный метод анализа показал противоречивые результаты при оценке констант полимеризации стирола относительно литературных данных [111, 112].

1.1.2.4. Математические методы для оценки констант

Математические методы для оценки кинетических параметров реакции полимеризации основаны на решении обратной кинетической задачи. В первую очередь моделируется процесс свободно-радикальной полимеризации, соответствующие реакции которой представлены на схеме 5 [113].

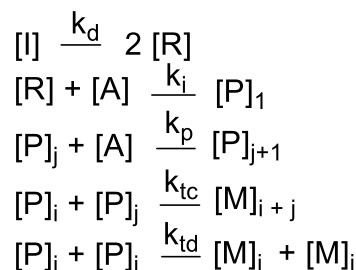


Схема 5 – Схема реакций свободно-радикальной гомополимеризации:

$[I]$ – концентрация инициатора, $[A]$ – концентрация мономера, $[R]$ – концентрация иницирующего фрагмента, $[P]_j$ и $[M]_j$ – концентрации активных и стабильных полимеров с длиной цепи j , k_{tc} и k_{td} – константы скорости рекомбинации и диспропорционирования

На основании схемы 5 уравнения скорости для каждого процесса в цепной реакции могут быть записаны следующим образом (схема 6):

инициация

$$R_i = 2 f k_d [I]$$

рост цепи

$$R_p = - d[A]/dt = k_p [P]_0 [A]$$

образование полимерных радикалов

$$R_{ap} = d[P]_0/dt = [R]_i - 2 k_i [P]_0^2$$

обрыв цепи

$$R_{dead\ polymer} = d[M]_0/dt = (k_{tc} + 2k_{td}) [P]_0^2$$

где

$$[P]_0 = \sum_{j=1} [P]_j \quad k_t = k_{tc} + 2k_{td}$$

$$[M]_0 = \sum_{j=1} [M]_j$$

Схема 6 – Кинетические уравнения свободно-радикальной полимеризации

Как видно из схемы 6, константа обрыва цепи k_t рассчитывается как сумма констант k_{tc} и k_{td} . Из уравнений схем 5 и 6 были получены следующие выражения:

$$([A]_0 X \cdot M_A / M_n) / ([I]_0 \alpha)^{1/2} = (fk_d / k_t)^{1/2} + (2 - \beta)(1 - \alpha)([I]_0 / \alpha)^{1/2} \quad (3)$$

$$R_p = (k_p / k_t^{1/2}) (fk_d [I])^{1/2} [A], \quad (4)$$

где R_p — скорость полимеризации; X — конверсия мономера; M_A — молекулярный вес мономера A ; β — соотношение k_{tc}/k_t ; α — $\exp(-k_d \cdot t)$; M_n — усредненная молекулярная масса полимера.

С помощью уравнения (3) находились величины k_t и β . Константа скорости роста полимерной цепи k_p , рассчитывалась из соотношения $k_p/(k_t)^{1/2}$, значение которого было получено из угла наклона графической зависимости уравнения (4) от выражения $(fk_d[I]_0)^{1/2}[A]_0$.

Значения констант скоростей реакции полимеризации и обрыва цепи оценивали на основании экспериментальных данных степени конверсии и молекулярного веса, полученных с помощью гравиметрии и гель-проникающей хроматографии (GPC) [113].

В данном литературном обзоре представлено определение основных кинетических параметров — константы скорости роста и обрыва полимерной цепи — с помощью математической модели, основанной на экспериментальных данных. Помимо основных кинетических параметров, данный метод анализа позволяет оценить константы полимеризации и скорость инициирования реакции полимеризации [114, 115].

В качестве преимуществ математических методов оценки констант полимеризации можно отметить близкую сходимость значений констант с литературными данными при достаточно простой методике расчета констант. Абсолютные константы скорости полимеризации и рекомбинации/диспропорционирования оценивались на основании стационарных кинетических данных и измерений средней молекулярной массы образующихся полимеров [113].

Несмотря на достаточно высокую точность оценки констант полимеризации известных мономеров математическими методами [116], остается открытым вопрос точности определения констант полимеризации мономеров, не описанных ранее в литературе. Для расчета констант полимеризации математическими методами анализа необходимо знать заранее точный механизм протекания реакции полимеризации, и он может включать не только стадии роста и обрыва цепи, но и стадию переноса цепи. Вдобавок на скорость полимеризации могут влиять как взаимодействия мономера с собственными дополнительными функциональными группами (двойная связь), так и с дополнительными соединениями в реакционной смеси. Поэтому, использование данного метода для оценки констант полимеризации неизученных мономеров остается открытым.

1.1.2.5. Метод Монте-Карло

Метод Монте-Карло для оценки констант скоростей реакции полимеризации основан на вычислении вероятности протекании возможных реакций в конкретный момент времени и предопределении типа и количества моделируемых реакций с помощью случайных чисел [117]. Поскольку интерпретация метода Монте-Карло для оценки кинетических параметров

полимеризации может отличаться [118], в данном литературном обзоре приведена общая концепция.

Методика Монте-Карло для моделирования процесса полимеризации заключается в следующем:

В первую очередь необходимо рассчитать количество молекул всех химически активных веществ в моделируемом объеме в начальный момент времени. На втором этапе константы скорости вероятных реакций преобразовываются в стохастические константы, которые относятся к числу молекул, а не к концентрациям. Из этого выводится формула для вычисления вероятности протекающих реакций:

$$P_2(\mu/t) = \frac{c_\mu \cdot h_\mu}{\sum_{i=1}^M c_i \cdot h_i}, \quad (5)$$

где $P_2(\mu/t)$ — это вероятность реакции μ в момент времени t ; c_μ — стохастическая константа скорости для реакции μ ; h_μ — количество молекулярных реакций и комбинаций для отдельной реакции в момент времени t ; M — общее количество реакций в кинетической схеме; c_i — концентрация компонента.

Затем с помощью случайного числа вычисляется интервал между двумя реакциями (τ) в моделируемом объеме:

$$\tau = \frac{1}{\sum_{i=1}^M c_i \cdot h_i} \ln(1/r_1), \quad (6)$$

где r_1 — случайное число, принадлежащее промежутку $[0,1]$, полученное с помощью генератора случайных чисел.

Дополнительно вводится еще одно случайное число r_2 , которое учитывает параметры реакции: количество молекул, длину полимерной цепочки или другие характерные величины реакционной массы в соответствии с изменением реакции μ . Соответственно, после этого смоделированные реакции в количестве n подвергаются статистическому анализу для расчета концентрации. Если полученные данные по параметру реакции не согласуются с критерием усечения, то цикл расчета будет выполнен снова уже на основе другого случайного числа.

В результате моделирования формируется информация о действительных значениях молекулярных характеристик продукта полимеризации, и на основании этих данных рассчитывается константа скорости реакции полимеризации.

Преимущество данного метода заключается в возможности варьирования исходные параметры системы и мониторинга степени их влияния на динамику процесса. Метод позволяет оценить скорость реакции активации, деактивации, распространения и переноса [119]. Также

метод Монте-Карло позволяет рассчитать концентрацию компонентов реакции и средние молекулярные веса в ходе процесса полимеризации [120]. В свою очередь, существенным недостатком метода Монте-Карло является время, необходимое для расчета. Количество возможных событий в ходе реакции полимеризации достаточно велико и требует объемного расчета. Этот недостаток может быть преодолен, если учитывать только стадию роста полимерной цепочки. Практически невозможно решать обратные задачи в силу статистической сущности метода [121].

1.1.2.6. Метод импульсной записи дифракционных решёток при определении констант скоростей реакции полимеризации

Метод импульсной записи дифракционных решёток для оценки констант скоростей роста и обрыва цепи при полимеризации мономеров основан на регистрации кинетики дифракционной эффективности решетки, формируемой в ходе свободно-радикальной полимеризации и расчете констант скоростей реакции с помощью математической модели [122]. Математическая модель для расчета констант полимеризации основывается на уравнениях Когельника, соотношении Лорентц-Лоренца и кинетических уравнениях реакции полимеризации. При инициировании импульсным лазерным излучением в фотополимерном образце запускается процесс свободно-радикальной полимеризации, которая, в свою очередь, формирует фазовую дифракционную решетку. Дифракционная эффективность (DE) фазовой решетки описывается уравнением Когельника:

$$DE(t) = \frac{I_D}{I} = \sin^2 \left[\frac{\pi \cdot d \cdot n_1(t)}{\lambda \cdot \cos(\varphi)} \right], \quad (7)$$

где I , I_D — интенсивность падающего и дифрагированного пучка, соответственно; $n_1(t)$ — динамика модуляции показателя преломления исследуемого мономера; λ — длина волны экспонирующего излучения; φ — угол записи; d — толщина фотополимерного слоя.

Концентрация образующегося полимера в ходе свободно-радикальной полимеризации описывается выражением, полученным из кинетических уравнений реакции полимеризации для случая рекомбинации/диспропорционирования и гибели на радикальных ловушках [122]:

$$[P(t)] = [M] \frac{k_p}{k_{t_1}} \left(\ln \left[\left(\frac{k_{t_1}}{k_{t_2}} \frac{[R_0^\bullet]}{[Q]} + 1 \right) \exp([Q]k_{t_2}t) - \frac{k_{t_1}}{k_{t_2}} \frac{[R_0^\bullet]}{[Q]} \right] - [Q]k_{t_2}t \right), \quad (8)$$

где $[M]$ — концентрация мономера; $[R_0^\bullet]$ — концентрация первичных радикалов; $[Q]$ — концентрация ловушек радикалов; k_p , k_{t_1} , k_{t_2} — эффективные константы скоростей роста, обрыва полимерной цепи в результате рекомбинации и диспропорционирования и гибели свободных радикалов на ловушках соответственно.

Величина изменения показателя преломления фотополимерного слоя определяется соотношением Лорентц-Лоренца [19]:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \quad (9)$$

где n — показатель преломления исследуемого мономера; M — молекулярная масса исследуемого мономера; ρ — плотность исследуемого вещества.

С учетом выражений (7), (8) и (9) основное кинетическое уравнение для расчета констант полимеризации в случае малых DE примет вид:

$$DE(t) = K \left([M] \frac{k_p}{k_t} \left(\ln \left[\left(\frac{k_t}{k_{t_2}} \frac{[R_0^*]}{[Q]} + 1 \right) \exp \left([Q] k_{t_2} t \right) - \frac{k_t}{k_{t_2}} \frac{[R_0^*]}{[Q]} \right] - [Q] k_{t_2} t \right) \right)^2, \quad (10)$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Коэффициент пропорциональности K находился по формуле [122]:

$$K = \left[\frac{\pi \cdot d \cdot (n_0^2 + 2)^2 \cdot \Delta R}{12 n_0 \cdot \lambda \cdot \cos(\varphi)} \right]^2, \quad (11)$$

где ΔR — изменение молярной рефракции; n_0 — показатель преломления фотополимерного слоя (ФПС).

Метод импульсной записи дифракционных решёток для оценки констант роста и обрыва полимерной цепи не лишен недостатков. Во-первых, фотополимерный состав не является универсальным для всех типов мономеров. Например, экспериментальные образцы, содержащие в качестве мономера стирол или 4-ацетоксистирол, не подвергаются полимеризации в предложенной фотополимерной композиции. Это связано с тем, что данная фотополимерная композиция более предпочтительна для водорастворимых мономеров, поскольку в качестве матрицы используется поливиниловый спирт. Выбрать другую полимерную матрицу возможно, но это требует дополнительных исследований. С другой стороны, матрица поливинилового спирта вносит минимальные диффузионные ограничения в процессе полимеризации, что позволяет оценить константы полимеризации без диффузионных ограничений. В качестве преимуществ метода импульсной записи дифракционных решёток можно отметить достаточно простую технологию проведения экспериментов по оценке констант полимеризации и небольшой расход компонентов (1-200 мг) для приготовления фотополимерной композиции [122].

Выводы по I главе литературного обзора

1. Анализ литературных данных по оптическим полимерам показал, что несомненным лидером по совокупности свойств являются серосодержащие полимеры. Несмотря на отличные физико-химические свойства фосфорсодержащих и серо-фосфорсодержащих полимеров, высокая сложность синтеза мономеров-полимеров и, как следствие, более высокая цена конечного продукта, которая ограничивает их применение в качестве оптических полимеров. Получение исходных соединений для синтеза фосфорсодержащих полимеров из фосфора протекает при высоких температурах (около 300 °C) и в силу чрезвычайно высокой химической активности белого фосфора требует строгого соблюдения технологических условий [123]. В свою же очередь, серосодержащие полимеры, в совокупности с простотой синтеза и особыми физико-химическими свойствами, обладают значительным потенциалом для создания инновационных материалов для датчиков изображения, оптических хранилищ данных, просветляющих покрытий, светодиодов и нанопечатной литографии [54].

2. Анализ литературных данных по методам оценки констант полимеризации показал, что вне зависимости от выбора метода для оценки констант возникают две основные сложности: несовершенство модели описания процессов полимеризации и ограниченность эмпирических методов для оценки кинетических параметров. Различия в модели описания процесса полимеризации вызывают расхождение в значениях констант скорости полимеризации. Например, в критическом анализе методов оценки констант полимеризации [112] отмечается, что различие в значениях константы скорости роста полимерной цепи для 2,4,6-триметилстирола (TMS) обусловлено разнообразными интерпретациями и допущениями в описании модели процесса полимеризации. Ввиду этого, истинные значения констант могут быть получены только из моделей, рассчитанных на базе проверенных механизмов протекания процесса полимеризации.

С другой стороны, помимо несовершенства описания моделей процесса полимеризации, эмпирические методы, используемые для оценки искомого параметра, также имеют определенные ограничения. Так, для мономеров, полимеризация которых протекает с высоким значением константы скорости роста полимерной цепи, необходимо использовать лазерное излучение с высокой частотой следования лазерных импульсов. При применении такого излучения увеличение температуры может влиять на точность определения константы [124]. Из всего вышесказанного следует, что универсальных методов для оценки констант не существует. Каждый метод анализа требует индивидуального подхода и дополнительных исследований с целью выявления его возможностей и ограничений. Важными аспектами при выборе метода

анализа являются тип полимеризации (ионная или свободно-радикальная) и реакционная способность мономера.

3. Результат анализа литературных данных по методам оценки констант полимеризации показал, что метод импульсной записи дифракционных решёток для оценки констант скоростей реакции полимеризации и обрыва цепи является наиболее актуальным среди других методов. Сравнивая данный метод с ранее описанными в литературе, можно отметить, что он более лоялен к процедуре подбора компонентов в плане их взаимной совместимости. В предложенном методе используется простая математическая модель, не требующая больших времен расчета по сравнению с математическими либо статистическими методами, подобными методу Монте-Карло. В методе импульсной записи дифракционных решёток ключевые процессы учтены в математической модели, а неучтенные процессы вносят минимальный вклад, не влияющий на итоговое значение константы полимеризации. Метод показал достаточно близкую сходимость с литературными данными по исследованию констант полимеризации акриламида, что по совокупности свойств (относительная простая математическая модель описания процесса свободно-радикальной полимеризации, быстрый расчет констант полимеризации, относительно простое проведение эмпирических измерений для оценки констант и достаточно высокая точность метода) делают данный метод пригодным для изучения кинетических параметров процесса свободно-радикальной полимеризации большинства мономеров. Стоит отметить, что на сегодняшний день особо актуальными являются исследования в области фотополимеров и фоторезистов, и метод импульсной записи дифракционных решёток один из немногих подходов, применимых при разработке оптических функциональных материалов, что делает его актуальным.

ГЛАВА 1.2. Фотогенераторы кислот и оценка их квантовой эффективности

1.2.1. Фотогенераторы кислот для фотолитографии

Разработка соединений, обладающих фотохимической активностью и заданными спектральными характеристиками, является актуальной задачей ввиду интенсивного развития светочувствительных функциональных материалов. Одними из востребованных соединений такого типа являются фотогенераторы кислоты (ФГК) — соединения, образующие кислоту при воздействии излучения [16]. Фотогенерируемая кислота участвует в химических реакциях, протекающих в функциональных материалах, которые применяются для разработки различных технологических приложений. ФГК используется для фотоотверждения полимерных смол [125-127], в том числе при производстве литий-ионных аккумуляторов новейшего типа [128]. Помимо этого, ФГК применяются для синтеза олигонуклеотидов при производстве ДНК-микрочипов [129] и в биомедицине [130]. Фотогенераторы кислот также нашли применение в качестве инициаторов катионной фотополимеризации широкого спектра виниловых мономеров и циклических соединений, которые, в свою очередь, применяются в производстве клеев, печатных красок, лаков и стоматологических композитов [131-134].

Большой круг специфических фотогенераторов применяется при производстве позитивных фоторезистов с химическим усилением, используемых в микроэлектронной промышленности для создания микросхем и микроэлектронных компонент [135-139]. В качестве специфических фотогенераторов можно выделить класс фотогенераторов кислоты для химически усиленных фоторезистов с повышенной фоточувствительностью. Фоторезисты с химическим усилением (Chemical amplification resists — CAR) широко используются в фотолитографии с коротковолновыми источниками света (например, F₂ - лазер $\lambda = 157$ нм, ArF - лазер $\lambda = 193$ нм, KrF - лазер $\lambda = 248$ нм) [140-142].

В микроэлектронной промышленности для производства печатных плат используют негативные и позитивные фоторезистивные материалы. Если слой фоторезиста, сформированный на подложке, под воздействием излучения теряет растворимость, то такой фоторезист называют негативным. Если слой фоторезиста под воздействием излучения приобретает растворимость, то такой фоторезист является позитивным. Схема получения позитивного и негативного фоторезиста представлена на рисунке 2.

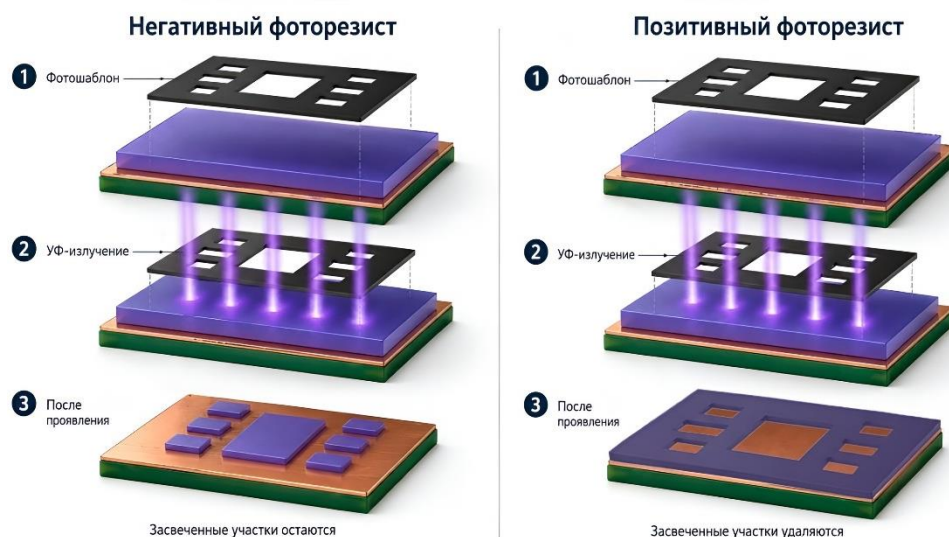


Рисунок 2 – Схема формирования микроструктур на кремниевой подложке

Негативные фоторезисты доминировали в полупроводниковой промышленности до 1970-х годов, главным образом, из-за очевидных недостатков позитивных резистов, таких как чрезмерная стоимость и плохие адгезионные свойства [143, 142]. Однако, ввиду миниатюризации устройств в микроэлектронной промышленности, меняются и требования к фоторезистивным материалам — разрешающая способность, энергетическая и спектральная чувствительность [143,144]. В данном контексте наиболее подходящим материалом являются позитивные фоторезистивные материалы за счет своих ключевых преимуществ: высокой контрастности, повышенной стойкости к травлению, отсутствию разбухания при проявлении, лучшему разрешению и меньшей шероховатости рисунка фоторезиста [19, 145]. В полупроводниковой промышленности для изготовления микросхем в основном используются позитивные фоторезисты с химическим усилением [146, 147]. Классический состав позитивного фоторезиста с химическим усилением включает в себя сополимер и фотогенератор кислоты [2].

Основная концепция схемы химического усиления применительно к фоторезистивным материалам заключается в том, что одно начальное фотохимическое событие используется для запуска каскада многих последующих химических реакций и превращений в резисте [4, 148-151]. Принцип работы фоторезиста с химическим усилением основан на фотокаталитическом кислотно-инициируемом снятии защитных групп с солюбилизирующих звеньев полимера, что приводит к изменению растворимости полимера. В свою очередь, растворимая форма вымывается в ходе жидкостного проявления с образованием маски фоторезиста. Схема функционирования фоторезиста с химическим усилением представлена на рисунке 3.

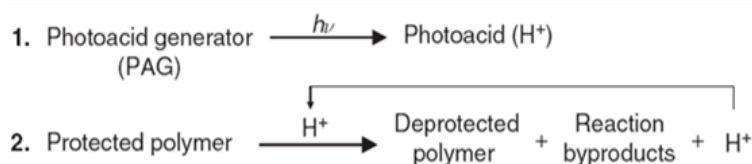


Рисунок 3 – Базовый механизм функционирования фоторезиста с химическим усилением, основанный на реакциях снятия защиты, катализируемых фотокислотой.

На первой стадии происходит поглощение кванта света фотогенератором кислоты с переходом молекулы в возбужденное состояние. Так как в возбужденном состоянии фотогенератор кислоты нестабилен, он распадается на ряд соединений и, в том числе, образует кислоту. На второй стадии полимер взаимодействует с образовавшейся кислотой, что приводит к каталитическому снятию защитных групп с полимера, и он становится растворимым. Использование данной схемы позволяет получить высокую квантовую эффективность реакций, приводящих к изменению растворимости фоторезиста на один поглощенный фотон.

Фотогенератор кислоты — один из главных компонентов, влияющих на качество получаемых микроструктур в ходе экспонирования слоя фоторезистивного материала. Размер молекулы кислоты, а также длина ее диффузионного пути влияют на объем, в котором молекула образовавшейся кислоты может изменить свойства растворимости полимерной матрицы. Соответственно, необходимо найти компромисс между эффективностью и количеством ФГК в составе фоторезистивной композиции, а также учесть влияние ФГК на шероховатость поверхности микроструктуры. Если резист содержит слишком большое количество ФГК, он станет непрозрачным, и вертикальные боковые стенки микроструктур будут искажены. В обратном случае, при малом содержании ФГК формирование микроструктуры не произойдет.

Фотогенераторы кислоты, используемые для фоторезистов с химическим усилением, могут иметь как ионную [152-154], так и неионную [155, 156] природу. Перечень ионных и неионных ФГК составляет большой список различных соединений, рассмотрим их по отдельности.

1.2.1.1. Ионные фотогенераторы кислот для фоторезистивных материалов

Ионные ФГК состоят из катиона и аниона. Ониевые соли (диарилиодония и триарилсульфония), содержащие анионы BF_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- или RSO_3^- , являются наиболее широко используемыми ФГК. Также известны соли с катионами на основе производных триарилселенония и арен-ферроцена [157], но эти соли не нашли широкого применения. Фотогенераторы кислот на основе диарилиодония позволяют получать кислоты с более высокими квантовыми выходами по сравнению с солями триарилсульфония. Это делает их

предпочтительными, когда требуется высокая скорость технологического процесса, например, для изготовления фотоотверждаемых покрытий, печатных красок и самоклеящихся этикеток. С другой стороны, высокая термическая стабильность солей триарилсульфония является основным фактором, определяющим выбор ФГК для фоторезистов. Фоторезисты подвергаются предварительной и постэкспозиционной термической обработке, что может ухудшить качество изображения в случае недостаточной термостойкости ониевой соли. Кроме того, при фотолизе дифенилйодсодержащих ФГК образуются летучие йодзамещенные ароматические продукты, которые оседают на оптических элементах оборудования, используемого для экспонирования фоторезистов. Фотолиз ФГК на основе трифенилсульфония не сопровождается образованием летучих фотопродуктов [158].

1.2.1.2. Неионные фотогенераторы кислот для фоторезистивных материалов

В литературе описаны многочисленные неионные соединения, которые при воздействии света образуют карбоновую, сульфоновую, фосфорную и галогеноводородную кислоты. Наиболее важными соединениями этого класса являются сложные эфиры сульфоновых кислот, которые при воздействии света образуют сильные кислоты. К ним относятся иминосульфонаты [159, 160] и бензилсульфонаты [161]. Среди бензилсульфонатов только *n*-нитро- и *o*-нитробензиловые эфиры сульфокислот при воздействии света образуют кислоты. Тиофенсодержащие иминосульфонаты, в свою же очередь, эффективно генерируют фотокислоты и демонстрируют превосходную растворимость в широком диапазоне полимерных матриц [162].

1.2.1.3. Требования к фотогенераторам кислот для фотолитографии

Основными требованиями, предъявляемыми к фотогенераторам кислот, являются: высокая чувствительность к актиничному излучению, высокий квантовый выход образования кислоты, растворимость как в органических растворителях, так и в проявителях фоторезистов, термическая и гидролитическая стабильность, определенная диффузионная подвижность кислоты. Ионные ФГК на основе ониевых солей обычно обладают высокой термостабильностью и квантовой эффективностью, но ограниченной растворимостью в полимерах [161]. Кроме того, длинноволновые полосы поглощения ФГК на основе ониевых солей находятся в ультрафиолетовой области (<300 нм), что ограничивает их использование в литографических системах, работающих в видимом диапазоне длин волн [163]. Поэтому для обеспечения функциональности ФГК в диапазоне 350 - 440 нм обычно применяют краситель-сенситизатор [164, 165]. К тому же необходимо учесть, что дополнительный компонент — сенситизатор — тоже должен быть хорошо растворим в полимерной матрице фоторезиста и эффективно передавать поглощенную энергию на молекулу ФГК. В свою очередь, неионные

ФГК поглощают свет в широком диапазоне длин волн ближнего УФ и частично видимого спектрального диапазона (вплоть до 440 нм), обладают высокой фоточувствительностью, лучшей совместимостью с полимерами, но менее термически устойчивы по сравнению с ионными ФГК [16].

1.2.2. Методики оценки квантовой эффективности ФГК

Существуют различные методики для оценки эффективности ФГК в фоторезистивных материалах. Методы основаны на экспонировании фоторезистивного слоя или неводных растворов, содержащих ФГК, и детектировании образующейся кислоты в ходе фотообесцвечивания ФГК с помощью различных индикаторов спектроскопическими методами.

1.2.2.1. Спектрометрические методы с титрованием

Одним из таких методов является спектрометрический метод с использованием титрования [29]. По данной методике фоторезистивную композицию наносили на кремниевые пластинки и формировали слой фоторезиста с помощью центрифугирования. Далее пластинки с фоторезистивным слоем подвергали нагреванию при 120°C в течение минуты, а после экспонировали KrF лазером с длиной волны $\lambda = 248.4$ нм. Экспонированный слой фоторезиста на подложке подвергали нагреванию при температуре 150 °C. Далее образовавшуюся кислоту в экспонированном слое фоторезиста смывали тетрагидрофураном (ТГФ). В результате полученный раствор кислоты из ФГК смешивали с индикатором — тетрабромфенолом синим (ТБРВ), анализировали на спектрометре и таким образом определяли количество образовавшейся кислоты в фоторезистивном слое. По изменению поглощения в максимуме оптической плотности индикатора ТБРВ на длине волны 620 нм строились калибровочные кривые, показывающие линейную зависимость между количеством кислоты, добавленной к индикаторному раствору, и результирующим изменением оптической плотности. В литературе встречаются подобные методики, базирующиеся на определении интенсивности флуоресценции с использованием титрования [30, 166-167].

В качестве недостатков данного подхода можно отметить ограниченность метода по толщине фоторезистивного слоя. Чувствительность ограничивается толщиной фоторезистивного слоя не менее 1 мкм [29]. Это говорит о том, что метод не является универсальным и подходит лишь для определенного круга фоторезистов. Также стоит отметить, что по данной методике фоторезистивный слой экспонировали до полного разложения ФГК. Соответственно, чтобы найти зависимость от дозы облучения, необходимо было варьировать начальную концентрацию ФГК. Изменение начальной концентрации ФГК в фоторезистивном слое будет сопровождаться изменением диффузии образующейся кислоты и вызывать дополнительные эффекты, требующие учета при оценке эффективности кислоты. В

данной методике описана оценка диффузии образующейся кислоты в фоторезистивном слое, но без учета поглощения слоя на длине волны экспонирования, что не позволяет в полной мере произвести учет диффузии кислоты и, как следствие, точно оценить эффективность ФГК. Для подобных скрининговых исследований требуется приготовление фоторезистивных слоев с одинаковой концентрацией компонентов и экспонирование с разной дозой облучения, чтобы минимизировать концентрационные процессы.

В литературе также встречается методика по определению эффективности ФГК с помощью метода основного титрования [168-170]. Данная методика идентична предыдущей, за исключением того, что в фоторезистивную композицию дополнительно добавляют нелетучий компонент — основание (тушитель), который полностью поглощает образовавшуюся кислоту в ходе разложения ФГК [171]. Вывод об эффективности ФГК по данной методике делают по параметру S — коэффициенту оптической чувствительности [172]. Для этого приготавливаются и экспонируются фоторезистивные слои с различным соотношением основание/ФГК. Полученные экспериментальные данные по определению концентрации образующейся кислоты из ФГК представлены на рисунке 4 [17].

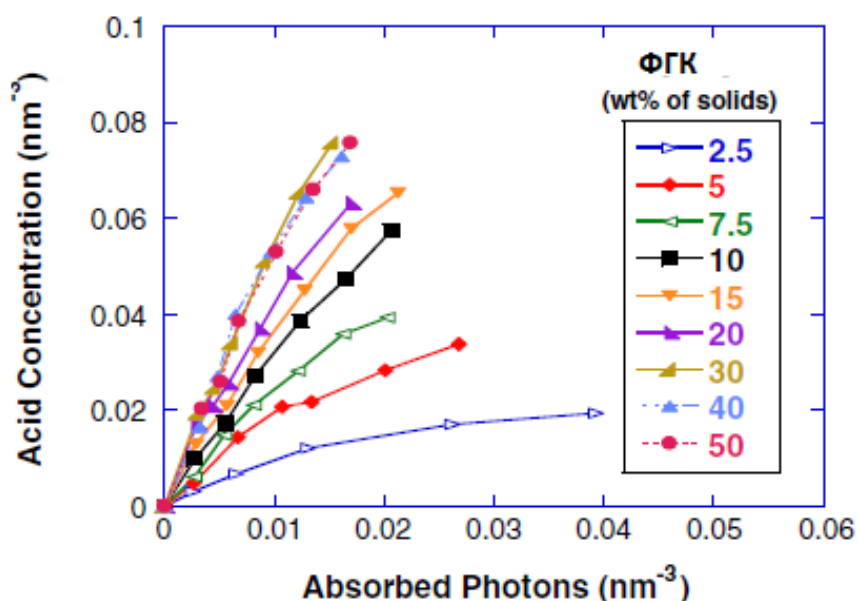


Рисунок 4 – Концентрация образующейся из ФГК кислоты в зависимости от количества поглощенных фотонов для различных соотношений основание/ФГК в фоторезистивном слое.

По полученным экспериментальным данным о концентрации фотогенерируемой кислоты в зависимости от количества поглощенных фотонов рассчитывался квантовый выход образования кислоты.

Одним из недостатков метода можно отметить нестабильность тушителя (нейтрализатора кислоты). Было установлено, что концентрация тушителя снижалась под действием излучения. Соответственно, необходим подбор и исследование более стабильных тушителей, что

осложняет основную задачу по оценке количества кислоты. Другим недостатком при использовании тушителей ФГК является паразитное поглощение энергии тушителем [168]. В качестве преимущества данной методики можно отметить достаточно высокую точность определения квантового выхода образования кислоты из ФГК, поскольку значения квантовых выходов, полученных методом титрования, совпали со значениями квантовых выходов, полученных методикой с использованием красителя-индикатора [17].

1.2.2.2. Оценка квантовых выходов, основанных на спектрометрических методах

Более простой методикой определения эффективности ФГК является спектроскопический метод определения квантовых выходов фотообесцвечивания неводных растворов, содержащих фотогенератор кислоты и индикатор [173]. Суть метода: приготавливаются растворы, содержащие исследуемый ФГК и индикатор, экспонируются лазерным излучением с длиной волны 355 нм и регистрируется кинетика оптической плотности индикатора. В качестве индикатора использовали Родамин Б в лактонной форме или Флуоресцеин. При взаимодействии кислоты с индикаторами Родамин Б и Флуоресцеин из бесцветной лактонной формы переходят в окрашенную катионную форму. Процесс образования катионной формы Родамина Б и Флуоресцеина представлен на схеме 7.

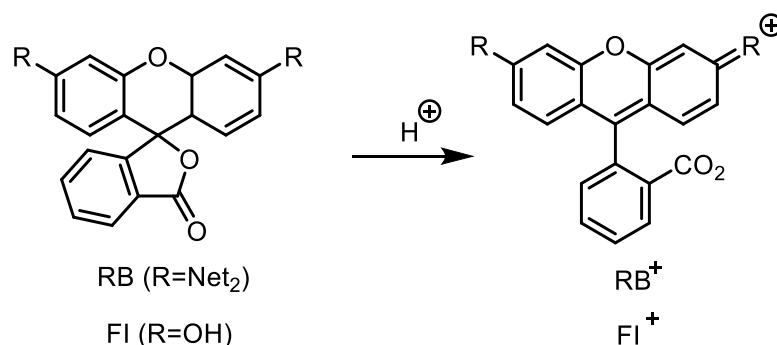


Схема 7 – Образование катионной формы Родамина Б (RB) и Флуоресцеина (FI) из лактонной формы

Для оценки квантового выхода генерации кислоты из ФГК по экспериментальным данным кинетики фотообесцвечивания исследуемых растворов, содержащих ФГК и Родамин Б в лактонной форме, строили графическую зависимость оптической плотности образования катионной формы Родамина Б в максимуме его поглощения (555 нм) относительно дозы экспонирования (рисунок 5).

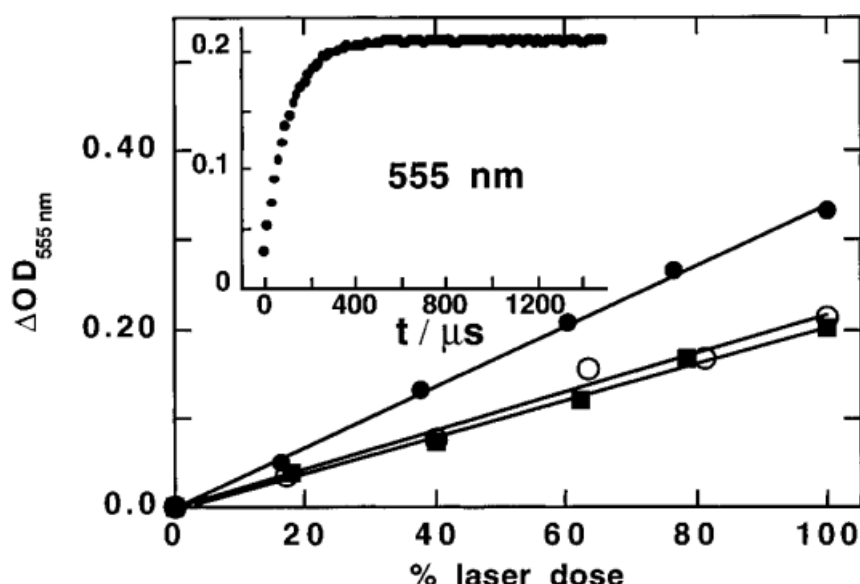


Рисунок 5 – Изменение оптической плотности Родамина Б в максимуме поглощения (555 нм) относительно дозы экспонирования. о, ●, ■ – максимальное поглощение Родамина Б на длине волны 555 нм для различных исследуемых ФГК. Вставка выше: Репрезентативная диаграмма, показывающая накопление катионной формы Родамина Б

Квантовый выход генерации кислоты из ФГК определяли по углу наклона линейной зависимости, представленной на рисунке 5. Для верификации значений квантовых выходов генерации кислот из ФГК использовали метод относительной актинометрии, где в качестве актинометра использовалась та же кислота, что образуется исследуемыми ФГК при фотообесцвечивании. Значение квантового выхода актинометра было определено двумя независимыми методами с близким результатом по значению квантового выхода фотообесцвечивания. Квантовый выход исследуемых ФГК Φ с учетом актинометра:

$$\phi = \phi_{acid} \frac{S^x}{S^l}, \quad (12)$$

где ϕ_{acid} — квантовый выход кислоты для актинометра; S^x — угол наклона аппроксимирующей линейной зависимости при определении квантового выхода актинометра; S^l — угол наклона аппроксимирующей линейной зависимости при определении квантового выхода исследуемого ФГК.

Дополнительно исследования эффективности генерации кислоты при фотообесцвечивании ФГК с использованием индикатора кислотности – Родамина Б в лактонной форме – приведены в литературе [174]. Методика с Родамином Б, описанная в статье [174], концептуально не отличается от описанной в литературном обзоре [173].

В качестве преимуществ данной методики можно отметить тот факт, что результаты проведенных исследований в растворах по оценке эффективности ФГК совпали с методом кислотно-основного титрования [175] в стационарных условиях, что подтверждает высокую

точность данного метода. Еще одним преимуществом данного метода является мобильность и относительно простая процедура проведения исследования, не требующая больших трудозатрат по сравнению с методикой спектрометрического титрования [29]. В качестве недостатка метода можно выделить то, что индикаторы Родамин Б и Флуоресцеин в апротонных растворителях находятся в бесцветной лактонной форме, а в протонных растворителях – в окрашенной катионной форме [176, 177]. Это ограничивает исследования по оценке эффективности ФГК в протонных растворителях ввиду окраски индикатора до реакции фотообесцвечивания ФГК.

В литературе встречаются подобные методики, основанные на экспонировании неводных растворов, содержащих различные индикаторы. Исследование проводили с помощью флуоресценции чувствительных к кислотам соединений: N-(9-акридинил)ацетамид [30], мероцианины [166], Родамин Б в лактонной форме [178, 179]. На основании спектров флуоресценции рассчитывали квантовые выходы генерации кислоты и оценивали эффективность исследуемых ФГК [30, 166].

Встречается также оценка квантовых выходов генерации кислоты из ФГК, основанная на методике с определением квантовых выходов в фоторезистивном слое [17, 180]. Суть метода: для исследований готовится фоторезистивная композиция с добавлением красителя кумарина С6. После на кварцевую пластинку методом центрифугирования наносится фоторезистивный слой. Полученный фоторезистивный слой с красителем экспонируется и анализируется методами УФ-видимой спектроскопии. Спектр поглощения фоторезистивного слоя с красителем в процессе экспонирования представлен на рисунке 6.

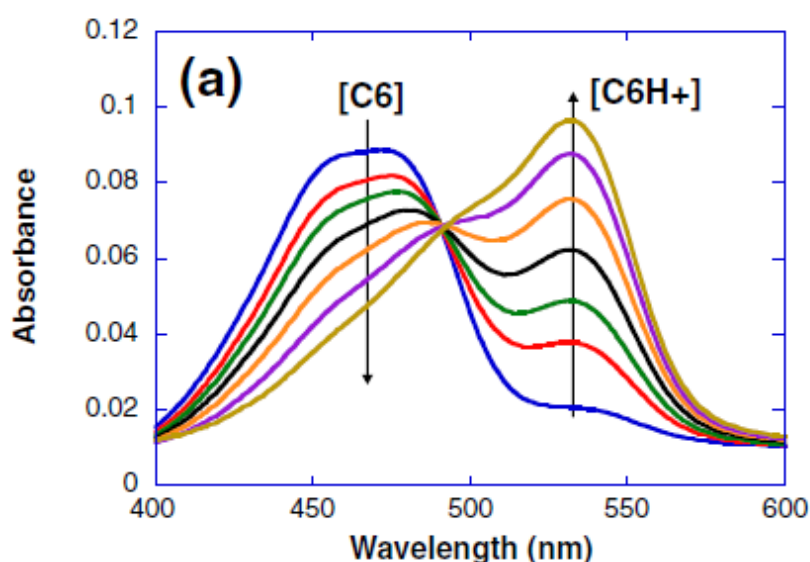


Рисунок 6 – Спектры поглощения экспонируемого фоторезистивного слоя. Максимум поглощения красителя С6 на длине волны 532 нм.

На рисунке 6 можно заметить наличие единственной изобестической точки, что свидетельствует о взаимопревращении нейтральной и катионной форм с сохранением суммы

концентраций при экспонировании. По полученным экспериментальным данным оптических плотностей и доз облучения фоторезистивной пленки для ФГК был рассчитан квантовый выход образования кислоты при фотообесцвечивании ФГК. Для верификации квантового выхода приготавливались фоторезистивные слои с добавлением фиксированного количества кислоты. Фоторезистивные слои с известной концентрацией кислоты анализировали на спектрометре и регистрировали спектр поглощения полученных слоев. Сравнительный анализ экспериментальных данных при фотообесцвечивании ФГК и данных по фоторезистивным слоям с добавлением фиксированного количества кислоты в статье не приведен.

Стоит отметить, что по методике экспонирование фоторезистивного слоя осуществлялось излучением в глубоком ультрафиолете (EUVL), что вызывало ряд сложностей. При экспонировании EUVL излучением происходит поглощение лазерного излучения полимером в фоторезистивном слое, которое приводит к увеличению погрешности при оценке квантового выхода, поскольку часть энергии тратится на конкурирующий процесс. Хотя авторы исследования и предлагают примерный механизм учета расхода энергии на паразитный процесс в математической модели, для подтверждения этих допущений необходимо провести ряд дополнительных исследований.

Выводы по II главе литературного обзора

1. Анализ литературных данных о свойствах ионных и неионных ФГК показал, что неионные ФГК являются более универсальными системами фотоиницирования для фоторезистивных материалов по сравнению с ионными, особенно в ближней УФ и видимой областях спектра. Неионные ФГК на основе тиофенсодержащих иминосульфонатов могут использоваться как в позитивных, так и в негативных типах фоторезистов благодаря их хорошей растворимости в различных растворителях и совместимости с широким спектром полимеров [181]. К тому же, процесс литографии в ближнем ультрафиолетовом диапазоне остается весьма актуальным для широкого спектра научных исследований и промышленных применений и неионные ФГК не требуют введения дополнительных компонентов в виде сенситизаторов, что является преимущественным в сравнении с ионными ФГК. Помимо технологических процессов с экспонированием в ближнем УФ диапазоне волн, высоко актуальным остаются технологические процессы с экспонированием активным излучением на 248 и 193 нм, в частности в Российской Федерации. В 2020 году была утверждена стратегия развития электронной промышленности Российской Федерации на период до 2030 года, где планируется разработка технологии, специальных материалов, технологического и контрольного измерительного оборудования для производства фотошаблонов с проектными нормами 250 и 180 нм, а также микроэлектромеханические системы для модернизации

существующих предприятий 250 - 180 нм [182]. Причем, для технологических процессов с экспонированием на 193 и 248 нм неионные ФГК также являются пригодными и показали свое превосходство над ионными ФГК по прозрачности и эффективности [183].

2. Среди ФГК неионного типа перспективным классом являются иминосульфонаты [162, 184-185]. В частности, тиофенсодержащие иминосульфонаты обладают значительным потенциалом практического применения, например, Irgacure PAG 103 является коммерчески доступным фотогенератором [186]. Ввиду этого, разработка и исследование новых тиофениминосульфонатов и определение их физико-химических и фоторезистивных свойств является актуальной задачей.

3. Анализ литературных данных по методам оценки эффективности ФГК в фоторезистах показал, что универсальным методом для оценки эффективности генерации кислоты из ФГК является спектрометрическая методика определения квантовых выходов в неводных растворах с применением индикатора кислотности. Метод с использованием неводных растворов показал достаточно высокую точность при сопоставлении данных с результатами других методов, основанных на исследовании эффективности ФГК в пленках фоторезистивного слоя [173] и в стационарных условиях методом кислотно-основного титрования [175]. Спектрометрические методы с титрованием в фоторезистивном слое являются достаточно сложными и трудозатратными, как в плане приготовления фоторезистивного слоя, так и в плане длительности времени проведения экспериментов. Стоит сделать акцент на том, что метод определения квантовых выходов в растворах с индикатором Родамином Б в лактонной форме хоть и является достаточно популярным при исследованиях эффективности ФГК, но недостаточно подробно исследован и описан в литературе. Данный метод не имеет подробного описания механизма протекания конкурирующих процессов при взаимодействии образующейся кислоты и Родамина Б. Более того, в других методиках с использованием индикаторов данные по квантовым выходам верифицируют с помощью калибровочных кривых [17], а в методе с использованием неводных растворов подобные исследования отсутствуют в литературе. Методика по определению квантовых выходов с использованием Родамина Б в лактонной форме для большей достоверности требует проведения дополнительных исследований по оценке связывания образовавшейся кислоты с Родамином Б.

РАЗДЕЛ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках диссертационной работы было проведено исследование кинетики свободно-радикальной полимеризации мономеров акриламидного типа в фотополимерах в том числе ГФПМ, а также проведена оценка эффективности систем фотогенерации кислот неионного типа для позитивных фоторезистов с химическим усилением и исследована кинетика данных систем фотогенерации кислоты. Исследования в диссертационной работе проведены как с помощью известных методов, так и с внедрением новых подходов для оценки эффективности систем фотоинциирования и нахождения констант полимеризации. Оценку констант полимеризации проводили на новых синтезированных спироциклических серосодержащих мономерах акриламидного типа. Тестирование эффективности систем фотогенерации фотокислот для позитивных фоторезистов с химическим усилением проводили на новых синтезированных иминосульфонатных фотогенераторах кислот. Для технологического синтеза сополимеров, используемых в ESCAP фоторезистах, стоит задача внедрения научно верифицированного подхода оценки констант полимеризации для упрощения синтеза, уменьшения трудозатрат и повышения воспроизводимости методики синтеза новых сополимеров. Для данной задачи был расширен и верифицирован ранее предложенный метод импульсной записи дифракционных решеток для оценки констант роста и обрыва полимерной цепи при свободно-радикальной полимеризации. Верификация метода выполнена на основании оценки значений констант скоростей реакций полимеризации известного мономера акриламида. Была произведена оценка приборной и статистической погрешности значений констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи для данного мономера. Найдены константы скоростей роста и обрыва полимерной цепи для известного сшивающего мономера (cross-linking monomer), производного акриламида – 1,4-бис-(акрилоил)пиперазина.

Дополнительно метод импульсной записи динамических дифракционных решеток при оценке констант скорости роста и обрыва полимерной цепи был расширен для оценки констант полимеризации в условиях диффузионных ограничений, присутствующих в реакционном объеме. Оценку констант полимеризации при различной вязкости полимерной матрицы проводили на новых серосодержащих акриламидных мономерах с высоким показателем преломления. Полимеры данного типа являются перспективными для ряда приложений оптики и фотоники, в том числе в области фотолитографии.

Оценка эффективности систем фотогенерации в позитивных ESCAP, как правило, требует проведения большого количества скрининговых исследований, требующих значительного расхода компонент для приготовления множества экспериментальных фоторезистивных композиций. В рамках диссертационной работы была апробирована методика оценки квантовой

эффективности фотогенерации кислот с использованием индикатора кислотности — Родамина Б. Изучены спектральные свойства синтезированных неионных тιοфенсодержащих иминосульфонатных фотогенераторов кислот и оценена их термическая устойчивость. Исследована кинетика фотолиза неионных тιοфенсодержащих иминосульфонатных фотогенераторов кислот, на основании которой была оценена квантовая эффективность генерации кислот при фотолизе ФГК.

Экспериментальная часть разделена на две главы, в которых описаны исследования, касающиеся различных аспектов разработки фоторезистивных материалов и их компонент.

ГЛАВА 2.1. Исследование кинетики свободно-радикальной полимеризации мономеров в фотополимерных композициях

2.1.1. Верификация метода импульсной записи динамических дифракционных решеток

Метод импульсной записи динамических дифракционных решёток для оценки констант полимеризации роста и обрыва цепи мономеров основан на регистрации кинетики дифракционной эффективности решетки, формируемой в ходе свободно-радикальной полимеризации и расчете констант скоростей реакции полимеризации с помощью математической модели [25, 122]. Математическая модель для расчета констант полимеризации основывается на уравнениях Когельника, соотношении Лорентц-Лоренца и кинетических уравнениях реакции полимеризации. При инициировании импульсным лазерным излучением запускается процесс свободно-радикальной полимеризации в фотополимерном образце, в ходе которого формируется фазовая дифракционная решетка. Регистрируется кинетика дифракционной эффективности решетки, которая затем аппроксимируется математической моделью, и, таким образом, рассчитываются константы скоростей роста и обрыва полимерной цепи.

Верификацию метода проводили с использованием известных мономеров: акриламида (CAS: 79-06-1) и 1,4-бис-(акрилоил)пиперазина (CAS: 6342-17-2). Для нахождения констант скоростей реакции полимеризации готовили фотополимерную композицию, включающую систему фотоиницирования: краситель Эритрозин (CAS: 16423-68-0) и соинициатор триэтаноламин (CAS: 102-71-6); мономер акриламид или 1,4-бис-(акрилоил)пиперазин. В качестве полимерной матрицы использовали поливиниловый спирт (CAS: 9002-89-5).

Фотополимерные слои для изучения констант полимеризации и оценки квантовых выходов фотообесцвечивания были получены методом полива из раствора. Для этого готовую фотополимерную композицию (ФПК) наносили на предметное стекло 2.5×2.5 см и высушивали в шкафу сухого хранения около суток. Экспериментальные образцы представляли собой слои фотополимера толщиной 100 мкм на стеклянной подложке.

рекомбинации/диспропорционирования и гибели на радикальных ловушках для случая малых DE :

$$DE(t) = K \left([M] \frac{k_p}{k_{t1}} \left(\ln \left[\left(\frac{k_{t1}}{k_{t2}} \frac{[R_0^*]}{[Q]} + 1 \right) \exp([Q]k_{t2}t) - \frac{k_{t1}}{k_{t2}} \frac{[R_0^*]}{[Q]} \right] - [Q]k_{t2}t \right) \right)^2, \quad (13)$$

где K — коэффициент пропорциональности; $[M]$ — концентрация мономера; $[R_0^*]$ — концентрация первичных радикалов; $[Q]$ — концентрация радикальных ловушек; k_p , — эффективная константа скорости реакций роста цепи; k_{t1} , — эффективная константа скорости обрыва цепи в результате рекомбинации и диспропорционирования; k_{t2} — эффективная константа скорости гибели свободных радикалов на ловушках.

Для оценки констант скоростей реакции роста и обрыва цепи в выражении (13) необходимо определить величины: $[M]$, K , $[R_0^*]$.

Методика оценки приборных погрешностей при обработке результатов непосредственных и косвенных измерений широко описана в литературе [187, 188]. Суть методики заключается в нахождении частных производных от заданного уравнения по переменным, имеющим приборные погрешности. Искомая погрешность уравнения вычисляется как сумма произведений частных производных по аргументу на соответствующую приборную погрешность этого аргумента по модулю.

2.1.1.2. Расчет погрешности коэффициента пропорциональности

Коэффициент пропорциональности K находился по формуле [25, 122]:

$$K = \left[\frac{\pi \cdot d \cdot (n_0^2 + 2)^2 \cdot \Delta R}{12n_0 \cdot \lambda \cdot \cos(\varphi)} \right]^2, \quad (14)$$

где ΔR — изменение молярной рефракции; n_0 — показатель преломления фотополимерного слоя (ФПС); λ — длина волны экспонирующего излучения; φ — угол записи; d — толщина фотополимерного слоя.

Величины d , n_0 и φ оценивали с помощью прямых измерений соответствующими приборами. Толщину фотополимерного слоя измеряли с помощью микрометра МКО-25мм (Россия), погрешность микрометра составляла 0.01 мм. С учетом приборной погрешности толщина фотополимерного слоя составляла: $d = 100 \pm 10$ мкм. Относительная погрешность длины волны экспонирующего излучения пренебрежимо мала и не превышала 10^{-4} [25]. В расчетах λ рассматривалась как константа.

Измерение показателя преломления проводились на многоволновом Аббе рефрактометре DR-M2/1550 (Atago, Япония). Погрешность оценки показателя преломления составляла 0.0002

[25]. Показатель преломления для акриламида (АА) и 1,4-бис(акрилоил)пиперазина (ВАР) составлял $n_0 = 1.4980 \pm 0.0002$ и $n_0 = 1.5510 \pm 0.0002$ соответственно [71].

Угол записи оценивали с помощью цифровой угловой линейки (Китай), значение с учетом приборной погрешности составило $\varphi = 2.78 \pm 0.05^\circ$. Изменение молярной рефракции оценивали с использованием табличных данных.

Согласно методике оценки абсолютных погрешностей, когда измеряемые независимо друг от друга величины являются аргументами функции, необходимо определить частные производные по каждому аргументу при условии, что остальные независимые аргументы считаются постоянными [187]. Для учета погрешности коэффициента пропорциональности были найдены производные по величинам d , n_0 , φ и ΔR от выражения (14). С учетом найденных производных выражение для предельной абсолютной погрешности коэффициента пропорциональности (θ_K):

$$\theta_K = \left| \frac{\partial K}{\partial d} \right| \cdot \theta_d + \left| \frac{\partial K}{\partial \varphi} \right| \cdot \theta_\varphi + \left| \frac{\partial K}{\partial \Delta R} \right| \cdot \theta_{\Delta R} + \left| \frac{\partial K}{\partial n_0} \right| \cdot \theta_{n_0}, \quad (15)$$

где θ_d – приборная погрешность толщины ФПС; θ_{n_0} – приборная погрешность показателя преломления ФПС; $\theta_{\Delta R}$ – погрешность определения молярной рефракции; θ_φ – погрешность измерения угла записи.

Поскольку величины d , n_0 и φ оценивали с помощью прямых измерений, погрешность этих величин θ_d , θ_{n_0} и θ_φ , соответственно, равна погрешности используемых приборов. Погрешность величины $\theta_{\Delta R}$ оценивали отдельно. Значение коэффициента пропорциональности с учетом приборной погрешности для акриламида составило: $K = 0.64 \pm 0.08 \text{ л}^2/\text{моль}^2$, для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина $K = 3 \pm 0.38 \text{ л}^2/\text{моль}^2$.

Величину молярной рефракции ΔR находили по формуле:

$$\Delta R = \frac{(n^2 + 2)^2}{6 \cdot n} \cdot \frac{R \cdot (\rho_P - \rho_M)}{\rho_M} + \Delta R_{\text{Bond}}, \quad (16)$$

где R — молярная рефракция мономера; ρ_M — плотность мономера; ΔR_{Bond} — изменение молярной рефракции вследствие перестройки связей; ρ_P — плотность полимера; n — показатель преломления мономера.

Молярная рефракция мономера рассчитывалась из известных табличных значений констант атомных рефракций [71, 189]. Для мономера акриламида молярная рефракция $R = 18.56 \text{ см}^3/\text{моль}$, а для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина $R = 54.86 \text{ см}^3/\text{моль}$. Изменение молярной рефракции вследствие перестройки связей в процессе протекания свободно-радикальной полимеризации [189] составило для акриламида $\Delta R_{\text{Bond}} = 1.575 \text{ см}^3/\text{моль}$ и для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина $\Delta R_{\text{Bond}} = 3.15 \text{ см}^3/\text{моль}$. Значения величин плотностей полимера и

мономера брались из литературных данных: для мономера акриламида $\rho_M = 1.12 \text{ г/см}^3$ [41], для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина $\rho_M = 1.13 \text{ г/см}^3$ [71]. Плотность полиакриламида $\rho_P = 1.3 \text{ г/см}^3$ [190], поли(1,4-бис(акрилоил)пиперазина) $\rho_P = 1.26 \text{ г/см}^3$ [71]. Показатель преломления полиакриламида с учетом приборной погрешности $n = 1.5340 \pm 0.0002$ и полимера поли(1,4-бис(акрилоил)пиперазина) $n = 1.5830 \pm 0.0002$ [25].

Погрешность изменения молярной рефракции с учетом производных от выражения (16) рассчитывалась по формуле:

$$\theta_{\Delta R} = \left| \frac{\partial \Delta R}{\partial n} \right| \cdot \theta_n + \left| \frac{\partial \Delta R}{\partial \rho_P} \right| \cdot \theta_{\rho_P} + \left| \frac{\partial \Delta R}{\partial \rho_M} \right| \cdot \theta_{\rho_M}, \quad (17)$$

где θ_n — погрешность оценки показателя преломления мономера; θ_{ρ_P} — погрешность оценки плотности полимера; θ_{ρ_M} — погрешность оценки плотности мономера.

Значение изменения молярной рефракции с учетом рассчитанной приборной погрешности для акриламида $\Delta R = (1.20 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ л/моль}$, для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина $\Delta R = (2.80 \pm 0.04) \cdot 10^{-3} \text{ л/моль}$.

2.1.1.3. Оценка погрешности концентрации мономера в фотополимерном слое

Концентрацию мономера в объеме фотополимерного слоя находили по формуле:

$$[M] = \frac{m}{M \cdot V}, \quad (18)$$

где m — масса мономера в объеме ФПС; M — молярная масса мономера; V — объем ФПС.

Объем ФПС (V) и массу мономера в объеме ФПС (m) оценивали с помощью косвенного и прямого измерения. Массу компонентов фотополимерной композиции взвешивали на весах HR-200 AND (Япония), погрешность весов составила 0.1 мг [25].

Формула для оценки приборной погрешности концентрации мономера в ФПС с учетом производных от выражения (18):

$$\theta_{[M]} = \left| \frac{\partial M}{\partial m} \right| \cdot \theta_m + \left| \frac{\partial M}{\partial V} \right| \cdot \theta_V, \quad (19)$$

где θ_m — погрешность массы мономера в ФПС; θ_V — погрешность определения объема ФПС.

Погрешность массы мономера θ_m равна приборной погрешности весов. С учетом приборной погрешности масса мономера акриламида составляла $m = 200.0 \pm 0.1 \text{ мг}$, а масса 1,4-бис(акрилоил)пиперазина $m = 100.0 \pm 0.1 \text{ мг}$. Поскольку величину V оценивали с помощью косвенных измерений, то погрешность этой величины θ_V рассчитывалась отдельно. Для нахождения погрешности объема θ_V необходимо найти массу ФПС.

Оценку массы ФПС производили на основе состава ФПК, включающего: соинициатор (D1), краситель (Dye), мономер (M), полимерный раствор (Pol), состоящий из полимера (P) и

растворителя (Sol1). Полимерный раствор приготавливался отдельно, так как требовалось предварительное растворение полимера. Активные компоненты (D1, M, Dye) растворяли в растворителе (Sol2) и смешивали с полимерным раствором (Pol). Растворители (Sol1) и (Sol2) в общем случае могут быть разными растворителями. Для формирования ФПС на стеклянную подложку наносили ФПК с помощью микродозатора. После высушивания ФПС растворитель улетучивался, поэтому массу ФПС находили как массу сухих компонентов:

$$m_{\text{ФПС}} = m + m_{D1} + m_P + m_{Dye}, \quad (20)$$

где m_{D1} — масса со-инициатора; m_P — масса полимера; m_{Dye} — масса красителя.

С учетом приборной погрешности массы компонентов в композиции с акриламидом: $m_{D1} = 200.0 \pm 0.1$ мг; $m_{Dye} = 0.8 \pm 0.1$ мг; $m_P = 300.0 \pm 0.1$ мг; массы компонентов в композиции с 1,4-бис(акрилоил)пиперазином: $m_{D1} = 100.0 \pm 0.1$ мг; $m_{Dye} = 0.4 \pm 0.1$ мг; $m_P = 150.0 \pm 0.1$ мг. Масса ФПС с акриламидом: $m_{\text{ФПС}} = 701$ мг. Масса ФПС с 1,4-бис(акрилоил)пиперазином $m_{\text{ФПС}} = 350$ мг. Поскольку масса ФПС находилась как сумма масс всех сыпучих компонентов, то погрешность массы ФПС рассчитывалась как сумма приборных погрешностей соответствующих величин. Тогда выражение для оценки погрешности массы ФПС принимает вид:

$$\theta_{m_{\text{ФПС}}} = |4 \cdot \theta_m|, \quad (21)$$

где θ_m — приборная погрешность весов.

Масса ФПС с учетом приборной погрешности для акриламида: $m_{\text{ФПС}} = 701.0 \pm 0.4$ мг; 1,4-бис(акрилоил)пиперазина: $m_{\text{ФПС}} = 350.0 \pm 0.4$ мг. Объем ФПС равен объему твердофазных компонентов, его находили по формуле:

$$V = \frac{m}{\rho_m} + \frac{m_{D1}}{\rho_{D1}} + \frac{m_P}{\rho_P} + \frac{m_{Dye}}{\rho_{Dye}}, \quad (22)$$

где ρ_m — плотность мономера; ρ_{D1} — плотность со-инициатора; ρ_P — плотность полимера; ρ_{Dye} — плотность красителя.

Плотности компонент:

триэтаноламин — $\rho_{D1} = 1.124$ г/см³ [191];

ПВС — $\rho_P = 1.25$ г/см³ [191];

Эритрозин — $\rho_{Dye} = 1.9$ г/см³ [192];

Объем ФПС с акриламидом: $V = 670.0 \pm 0.8$ мкл; Объем ФПС с 1,4-бис(акрилоил)пиперазином: $V = 335.0 \pm 0.4$ мкл.

Погрешность оценки объема ФПС оценивали по формуле:

$$\theta_V = \frac{\theta_{m_{\text{ФПС}}} \cdot V}{m_{\text{ФПС}}}. \quad (23)$$

Концентрация мономера с учетом приборной погрешности составила для акриламида [М] = 4.200 ± 0.004 моль/л и для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина [М] = 1.540 ± 0.003 моль/л.

2.1.1.4. Оценка погрешности начальной концентрации первичных радикалов

Начальную концентрацию первичных радикалов рассчитывали по формуле [25, 122]:

$$R_0^* = \gamma \cdot f \cdot E \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c \cdot N_a} \cdot \frac{D \cdot \ln(10)}{d \cdot (1 - 10^{-D})}, \quad (24)$$

где γ — квантовый выход фотообесцвечивания красителя; D — оптическая плотность фотополимерного слоя; c — скорость света; h — постоянная планка; N_a — число Авогадро; E — энергия экспонирующего импульса; S — площадь дифракционной решетки; $f = 0.6$ — доля выхода свободных радикалов в реакционный объем, взято из литературных данных [193].

Величины E и D оценивали с помощью прямых измерений. Энергию записывающего импульса лазерного излучения измеряли с помощью детектора QE12SP-S-MT-D0 GENTEC (Канада). Погрешность оценки энергии лазерного излучения составила 0.7 мкДж [25]. Энергия записывающего импульса с учетом приборной погрешности: $E = (14.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$ Дж. Оптическую плотность оценивали с помощью спектрометра Avantes (Голландия) модель AvaSpec-ULS2048XL-EVO, соотношение сигнал/шум составляло 300:1 [25], погрешность оценки оптической плотности 0.2 %. Оптическая плотность с учетом приборной погрешности: $D = 1.200 \pm 0.003$. Более подробная оценка приборной погрешности оптической плотности представлена ниже. Типичный спектр поглощения экспериментальных образцов приведен на рисунке 8.

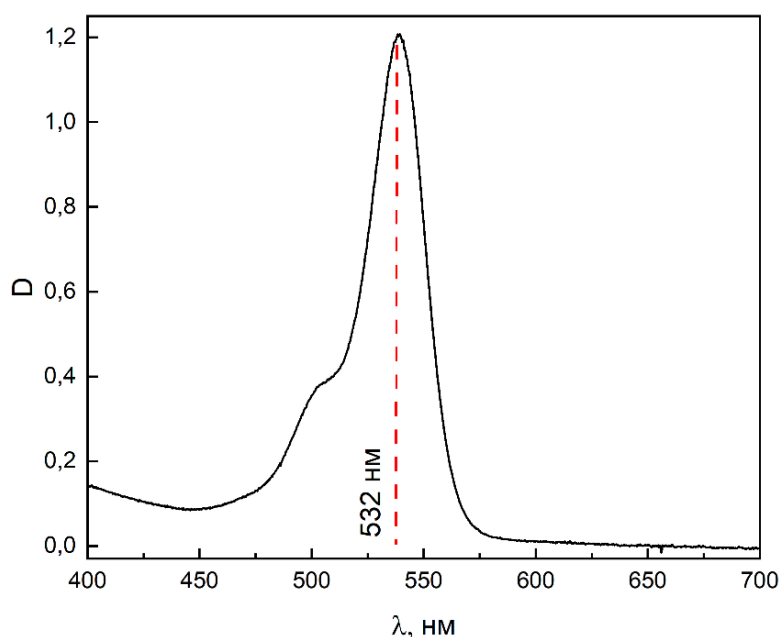


Рисунок 8 – Спектр поглощения фотополимерного слоя

Относительные погрешности определения констант: скорости света, постоянной Планка и числа Авогадро пренебрежимо малы ($\leq 4 \cdot 10^{-5}$), в связи с чем в расчетах не учитывались [25, 194]. Величины квантового выхода фотообесцвечивания красителя и площадь голограммы не зависели от полимеризуемого мономера. Данные величины оценивали в результате косвенного измерения, их значения с учетом приборной погрешности составили: $\gamma = 0.020 \pm 0.003$; $S = 0.640 \pm 0.003$ мм². Более подробная оценка приборной погрешности величин квантового выхода и площади голограмм представлена ниже.

Приборная погрешность начальной концентрации первичных радикалов с учетом производных от выражения (24):

$$\theta_{R_0^*} = \left| \frac{\partial R_0^*}{\partial \gamma} \right| \theta_\gamma + \left| \frac{\partial R_0^*}{\partial E} \right| \theta_E + \left| \frac{\partial R_0^*}{\partial d} \right| \theta_d + \left| \frac{\partial R_0^*}{\partial D} \right| \theta_D + \left| \frac{\partial R_0^*}{\partial S} \right| \theta_S, \quad (25)$$

где θ_γ — погрешность оценки квантового выхода; θ_E — погрешность оценки энергии записывающего импульса; θ_D — погрешность оценки оптической плотности ФПС; θ_S — погрешность оценки площади записанных голограмм; θ_d — погрешность оценки толщины ФПС (раздел 2. Глава. 1.1.3).

С учетом рассчитанной приборной погрешности начальная концентрация первичных радикалов составила: $[R_0^*] = (3.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Значение начальной концентрация первичных радикалов, а также приборной погрешности не зависит от структуры полимеризуемого мономера.

Площадь записанных дифракционных решеток определяли с помощью камеры TourCam XFCAM1080PHD (Китай). Погрешность оценки измерения была равна погрешности калибровочного оптического слайда и составляла 0.01 мм [25]. Поскольку полученная форма дифракционной решетки соответствует эллипсу, то площадь записанной дифракционной решетки рассчитывали по формуле площади эллипса:

$$S = \pi \cdot a \cdot b, \quad (26)$$

где a и b — измеренные полуоси эллипса дифракционной решетки.

Формула для расчета приборной погрешности площади дифракционных решеток:

$$\theta_S = \left| \frac{\partial S}{\partial a} \right| \cdot \theta_a + \left| \frac{\partial S}{\partial b} \right| \cdot \theta_b, \quad (27)$$

где θ_a и θ_b — приборная погрешность измерения полуоси голограммы.

Площадь голограмм с учетом приборной погрешности составила: 0.64 ± 0.03 мм².

2.1.1.5. Оценка погрешности оптической плотности ФПС

Оценку погрешности оптической плотности проводили, взяв за основу формулу для вычисления оптической плотности по исходным данным спектрометра:

$$D = \lg \left(\frac{\text{Ref-Dark}}{\text{Signal-Dark}} \right), \quad (28)$$

где Ref — значение опорного сигнала; Dark — значение темнового сигнала; Signal — значение сигнала от исследуемого ФПС.

Формула для расчета приборной погрешности оптической плотности с учетом производных от выражения (28):

$$\theta_D = \left| \frac{\partial D}{\partial \text{Ref}} \right| \cdot \theta_{\text{Ref}} + \left| \frac{\partial D}{\partial \text{Signal}} \right| \cdot \theta_{\text{Signal}}, \quad (29)$$

где θ_{Ref} — погрешность значения опорного сигнала; θ_{Signal} — погрешность значения сигнала от исследуемого ФПС.

Погрешности сигналов оценивали, опираясь на соотношение сигнал/шум. В технической документации спектрометра указана характеристика SNR, которая отображает, сколько шума в сигнале. С учетом этой характеристики погрешность опорного сигнала и сигнала от исследуемого ФПС вычисляли по формуле:

$$\begin{aligned} \theta_{\text{Ref}} &= \frac{\text{Ref}}{\text{SNR}} \\ \theta_{\text{Signal}} &= \frac{\text{Signal}}{\text{SNR}} \end{aligned} \quad (30)$$

Погрешность оценки оптической плотности θ_D составила 0.2 %.

2.1.1.6. Оценка погрешности значений квантового выхода фотообесцвечивания красителя

Квантовый выход фотообесцвечивания не зависит от полимеризуемого мономера, а определяется только параметрами системы фотоинициирования. Квантовый выход оценивали по стандартной методике [195]:

$$\Phi = \frac{[\Delta C]}{\Delta E}, \quad (31)$$

где $[\Delta C]$ — концентрация образовавшихся продуктов реакций в реакционном объеме (моль/л); ΔE — количество поглощенных фотонов в реакционном объеме (моль/л).

Поскольку концентрация образовавшихся продуктов реакций отражается на изменении оптической плотности ФПС, $[\Delta C]$ определяли по формуле [195]:

$$[\Delta C] = \frac{\Delta D_t}{\varepsilon \cdot d}, \quad (32)$$

где ε — коэффициент экстинкции красителя в максимуме поглощения; d — толщина ФПС; ΔD_t — изменение оптической плотности на длине волны максимума поглощения красителя.

Выражение для ошибки числа распавшихся молей красителя ($\theta_{[C]}$) с учетом производных от выражения (32):

$$\theta_{[C]} = \left| \frac{\partial[\Delta C]}{\partial \Delta D_t} \right| \cdot \theta_{\Delta D_t} + \left| \frac{\partial[\Delta C]}{\partial \varepsilon} \right| \cdot \theta_{\varepsilon} + \left| \frac{\partial[\Delta C]}{\partial d} \right| \cdot \theta_d, \quad (33)$$

где $\theta_{\Delta D_t}$ — приборная погрешность оценки изменения оптической плотности; θ_{ε} — погрешность оценки коэффициента экстинкции; θ_d — приборная погрешность оценки толщины ФПС.

Число образовавшихся молей с учетом приборной погрешности составило $\Delta C = (2.16 \pm 0.25) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Изменение оптической плотности ΔD_t оценивали по формуле:

$$\Delta D_t = D_i - D_{i+1}, \quad (34)$$

где D_i и D_{i+1} — оптическая плотность ФПС в момент времени i и $i+1$, соответственно.

Приборная погрешность оценки оптической плотности составила 0.2 % (раздел 2.1.1.5). Изменение оптической плотности с учетом приборной погрешности составило: $\Delta D_t = (2.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$.

Экстинкцию красителя Эритрозина оценивали по формуле:

$$\varepsilon = \frac{D}{d \cdot [Dye]}, \quad (35)$$

где $[Dye]$ — концентрация красителя.

Величина оптической плотности, а также ее приборная погрешность описаны в разделе III. Концентрацию красителя — Эритрозина и ее приборную погрешность оценивали по стандартной методике (раздел 2.1.1.3). Экстинкция Эритрозина с учетом приборной погрешности составила: $\varepsilon = (1.00 \pm 0.01) \cdot 10^5 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Количество поглощенных фотонов в реакционном объеме определяли по формуле [195]:

$$\Delta E = I_0 (1 - 10^{-D_1(t)}) \Delta t, \quad (36)$$

где I_0 — интенсивность света, падающего на кювету с раствором; $D_1(t)$ — оптическая плотность на длине волны экспонирования в момент времени t .

Уравнение для учета приборной погрешности количества поглощенных фотонов в реакционном объеме с учетом производных от выражения (36):

$$\theta_{\Delta E} = \left| \frac{\partial \Delta E}{\partial I_0} \right| \cdot \theta_{I_0} + \left| \frac{\partial \Delta E}{\partial D_1} \right| \cdot \theta_{D_1} + \left| \frac{\partial \Delta E}{\partial t} \right| \cdot \theta_t, \quad (37)$$

где θ_{I_0} — приборная погрешность интенсивности падающего света на кювету с раствором; θ_{D_1} — приборная погрешность оптической плотности; θ_t — приборная погрешность оценки времени.

Значение приборной погрешности времени считали как время интегрирования, что составляло 3 мс. Количество поглощенных фотонов в реакционном объеме с учетом приборной погрешности составило: $\Delta E = (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Рассмотрим подробно нахождение величины интенсивности света, падающего на кювету. Поскольку интенсивность падающего света I_0 экспериментально определяется в $[\text{Вт}/\text{см}^2]$, а количество поглощенных фотонов ΔE имеет размерность $[\text{моль}/\text{л}]$, это необходимо учесть и перевести величину I_0 в $[\text{моль}/\text{л}]$. Выражение (38) было получено из методики [215] для пересчета размерности I_0 в $\text{моль}/\text{л}$:

$$I_0 = \frac{E_1}{E_\gamma \cdot V_{\text{ex}} \cdot N_A} \cdot t, \quad (38)$$

где E_1 — интенсивность падающего света на ФПС $[\text{Вт}/\text{см}^2]$; $E_\gamma = h\nu$ — энергия фотонов $[\text{Дж}]$; V_{ex} — реакционный объем $[\text{л}]$; N_A — число Авогадро $[\text{моль}^{-1}]$; t — время $[\text{с}]$.

Интенсивность падающего света измеряли с помощью фотодиодного датчика мощности Thorlabs - S121C (США). Погрешность измерения составляла 3 % [25]. В экспериментах интенсивность падающего света с учетом погрешности составила $E_1 = 800 \pm 24$ мкВт. Реакционный объем оценивали с помощью косвенного измерения, методика оценки описана ниже. Реакционный объем с учетом приборной погрешности составлял $V_{\text{ex}} = (2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$ л.

Приборную погрешность интенсивности падающего на кювету света с учетом производных от выражения (38) вычисляли по формуле:

$$\theta_{I_0} = \left| \frac{\partial I_0}{\partial E_1} \right| \cdot \theta_{E_1} + \left| \frac{\partial I_0}{\partial V_{\text{ex}}} \right| \cdot \theta_{V_{\text{ex}}}, \quad (39)$$

где θ_{E_1} — приборная погрешность измерения интенсивности падающего света на ФПС; $\theta_{V_{\text{ex}}}$ — приборная погрешность оценки реакционного объема.

Интенсивность падающего света с учетом приборной погрешности составила: $I_0 = (1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Реакционный объем оценивали по формуле:

$$V_{\text{ex}} = s \cdot d, \quad (40)$$

где s — площадь экспонируемого участка ФПС.

Площадь проэкспонированного ФПС с учетом приборной погрешности составила: $s = (0.28 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$ м². Площадь экспонируемого участка в ФПС находили по формуле:

$$s = \pi R^2, \quad (41)$$

где R — радиус проэкспонированного участка на ФПС.

Оценка радиуса, а также учет приборной погрешности аналогичны методике, описанной в разделе 2.1.1.4. Толщина фотополимерного слоя составила: $d = 100 \pm 10$ мкм (раздел 2.1.1.2). Реакционный объем с учетом приборной погрешности составил: $V_{\text{ex}} = (2.8000 \pm 0.0003) \cdot 10^{-6}$ л.

Экспонирование фотополимерных образцов, содержащих исследуемые мономеры, — акриламид и 1,4-бис(акрилоил)пиперазин, — осуществляли непрерывным лазерным

излучением с длиной волны 532 нм. В результате экспонирования фотополимерных образцов была зарегистрирована кинетика фотообесцвечивания фотополимерного слоя. По данным кинетики фотообесцвечивания по формулам (32) и (36) были рассчитаны ΔC и ΔE . Из рассчитанных величин ΔC и ΔE строилась зависимость $\Delta C(\Delta E)$ (рисунок 9).

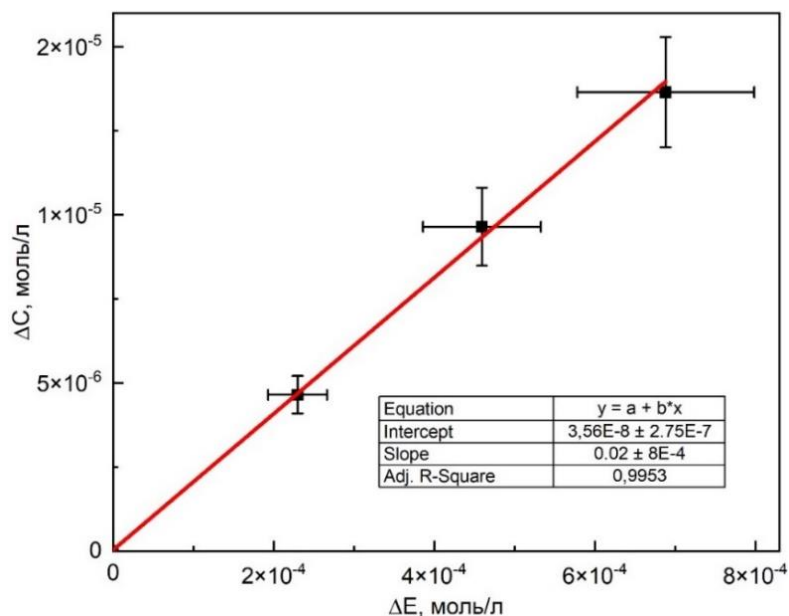


Рисунок 9 – Изменение числа распавшихся молей красителя относительно количества поглощенных фотонов

Согласно стандартной методике оценки квантовый выход фотообесцвечивания ФПС равен тангенсу угла наклона аппроксимирующей линейной зависимости. Квантовый выход с учетом погрешности аппроксимации составил: $\gamma = 0.0200 \pm 0.0008$. Поскольку погрешность аппроксимации не учитывает погрешность используемых приборов в ходе оценки квантового выхода, рассчитаем приборную погрешность, исходя из стандартной формулы:

$$\gamma = \operatorname{tg}(\alpha) = \frac{[\Delta C]}{\Delta E}. \quad (42)$$

Приборную погрешность определения квантового выхода с учетом производных от выражения (42) и погрешности аппроксимации на рисунке 9, вычисляли по формуле:

$$\theta_{\gamma} = \sqrt{\left(\left| \frac{\partial \gamma}{\partial [\Delta C]} \right| \cdot \theta_{[\Delta C]} + \left| \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Delta E} \right) \cdot \theta_{\Delta E} \right| \right)^2 + (\theta_{\gamma A})^2}, \quad (43)$$

где $\theta_{\gamma A}$ — погрешность аппроксимации при оценке квантового выхода.

Квантовый выход с учетом приборной погрешности и погрешности аппроксимации составил: $\gamma = 0.020 \pm 0.003$.

2.1.1.7. Расчет констант скоростей реакции роста и обрыва цепи

Экспериментальные данные кинетики дифракционной эффективности решеток аппроксимировали теоретическим выражением (13), которое для упрощения расчетов выражения было приведено к виду:

$$DE(t) = a_0 \left[\ln \left[(a_1 + 1) \cdot e^{a_2 t} - a_1 \right] - a_2 t \right]^2, \quad (44)$$

где

$$a_0 = K \left([M] \frac{k_p}{k_{t1}} \right)^2, \quad (45)$$

$$a_1 = \frac{k_{t1} \cdot [R_0^*]}{k_{t2} \cdot [Q]}, \quad (46)$$

$$a_2 = k_{t2} \cdot [Q]. \quad (47)$$

Аппроксимация экспериментальных данных уравнением (13) проводилась методом наименьших квадратов. Типичные экспериментальные данные и результаты аппроксимации приведены на рисунке 10.

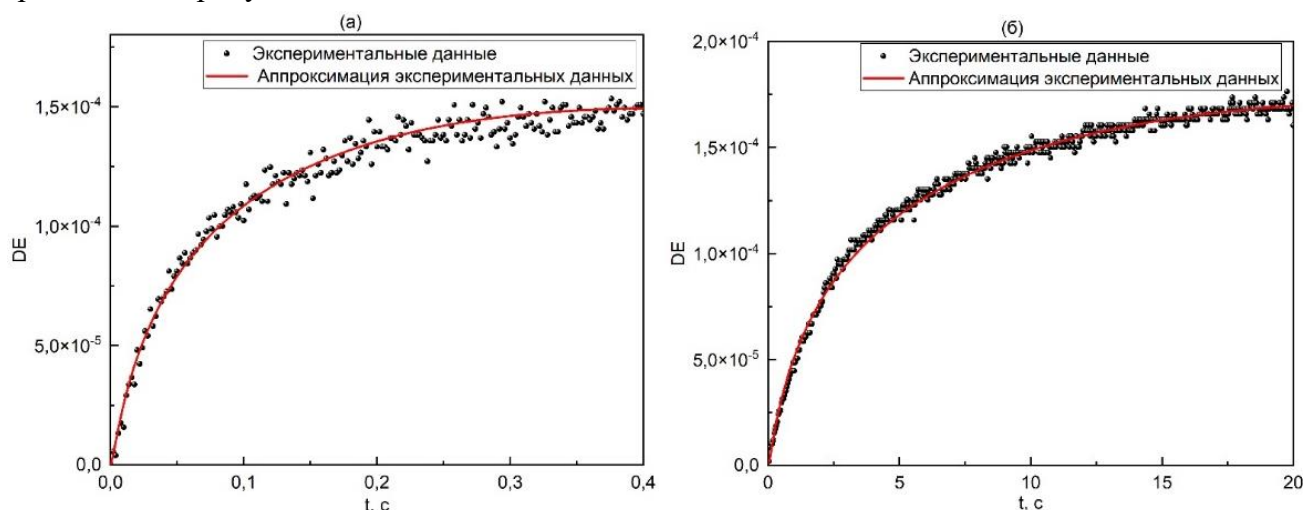


Рисунок 10 – Типичная кинетика дифракционной эффективности фазовой решетки, полученной в образце, содержащем мономер акриламид (а) и 1,4-бис(акрилоил)пиперазин (б)

В результате аппроксимации экспериментальных данных (рисунок 10) уравнением (44) были получены параметры аппроксимации a_0 , a_1 , a_2 . Параметры аппроксимации дифракционной эффективности решетки, полученной в образце, содержащем мономер акриламид, с учетом погрешности аппроксимации составили: $a_0 = (4.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$, $a_1 = 410 \pm 30$, $a_2 = 1.40 \pm 0.03 \text{ c}^{-1}$, а в образце, содержащем мономер 1,4-бис(акрилоил)пиперазин: $a_0 = (3.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$, $a_1 = 700 \pm 50$, $a_2 = 0.0200 \pm 0.0005 \text{ c}^{-1}$.

Константу обрыва цепи k_{t1} находили из (46) по формуле:

$$k_{t1} = \frac{a_2 \cdot a_1}{[R_0^*]}. \quad (48)$$

Уравнение для оценки приборной погрешности константы обрыва цепи с учетом производных от выражения (36) принимало вид:

$$\theta_{kt1} = \left| \frac{\partial k_{t1}}{\partial a_1} \right| \cdot \theta_{a_1} + \left| \frac{\partial k_{t1}}{\partial a_2} \right| \cdot \theta_{a_2} + \left| \frac{\partial k_{t1}}{\partial R_0^*} \right| \cdot \theta_{R_0^*}. \quad (49)$$

Подставляя полученные данные аппроксимации в выражение (48), получим значения константы обрыва цепи мономера акриламида $k_{t1} = (1.2 \pm 0.4) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$, для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина: $k_{t1} = (3.1 \pm 1.2) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$.

Значения констант скорости роста полимерной цепи рассчитываются с учетом найденных ранее коэффициента пропорциональности (раздел 2.1.1.2) и концентрации мономера (раздел 2.1.1.3) по формуле:

$$k_p = \sqrt{\frac{a_0}{K}} \cdot \frac{k_{t1}}{[M]}. \quad (50)$$

Уравнение для оценки приборной погрешности константы скорости роста полимерной цепи с учетом производных от выражения (50) принимало вид:

$$\theta_{kp} = \left| \frac{\partial k_p}{\partial a_0} \right| \cdot \theta_{a_0} + \left| \frac{\partial k_p}{\partial K} \right| \cdot \theta_K + \left| \frac{\partial k_p}{\partial [M]} \right| \cdot \theta_{[M]} + \left| \frac{\partial k_p}{\partial k_{t1}} \right| \cdot \theta_{kt1}. \quad (51)$$

Исходя из выражения (50), константа скорости роста полимерной цепи для акриламида составила $k_p = (2.3 \pm 1.1) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$; для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина $k_p = 720 \pm 340 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$.

В данном разделе производили расчет констант полимеризации для единичного эксперимента. Оценка статистических погрешностей при определении констант скоростей реакции полимеризации приведена ниже.

2.1.1.8. Оценка статистических погрешностей при определении констант скоростей реакции полимеризации

Для оценки статистических погрешностей констант скоростей реакции роста и обрыва цепи были проведены эксперименты, в которых зарегистрированы массивы кинетических кривых дифракционной эффективности фазовых пропускающих решеток. Кинетические кривые были получены на различных экспериментальных образцах с разными оптическими плотностями и толщинами фотополимерного слоя, содержащих акриламид. Оценку воспроизводимости исследуемых фотополимерных образцов и дисперсию значений констант скоростей полимеризации проводили на основании трех выборок. Каждая выборка соответствует данным серии экспериментов, полученным на одном образце. Выборка 1: толщина ФПС 100 мкм, оптическая плотность ФПС 0.6; Выборка 2: толщина ФПС 110 мкм,

оптическая плотность ФПС 1.1; Выборка 3: толщина ФПС 110 мкм, оптическая плотность ФПС 1.2. Объем выборки определялся площадью образца ФПС, свободного от дефектов (пузыри, микрочастицы и т.п.). Результаты по оценке значений констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи для акриламида представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненные значения констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи для акриламида

Параметр	Выборка 1	Выборка 2	Выборка 3	μ^*	σ^{**}	$\sigma^{**}, \%$
Объем выборки	26	78	37	-	-	-
$\bar{k}_{t1}, \cdot 10^7, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	3.63	3.20	4.91	3.91	1.00	26
$\bar{k}_p, \cdot 10^4, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	2.57	1.86	1.59	2.00	0.57	29
$[\bar{Q}] k_{t2}, \text{c}^{-1}$	5.42	6.35	7.56	6.44	0.56	9
$\bar{k}_p / (\bar{k}_{t1})^{0.5}, (\text{M} \cdot \text{c})^{-0.5}$	4.26	3.28	2.27	3.27	0.99	30.4

Примечание. μ^* — среднее значение в пределах трех выборок;

σ^{**} — среднеквадратичное отклонение в пределах трех выборок.

Поскольку кинетическая модель (13) учитывает оптическую плотность образцов и их толщины, то можно рассматривать экспериментальные данные в виде общей суммарной выборки. На рисунке 11 представлены гистограммы распределений значений общей выборки k_{t1} и k_p для мономера акриламида в соответствии с нормальным законом распределения. Размер общей выборки составил $N = 141$.

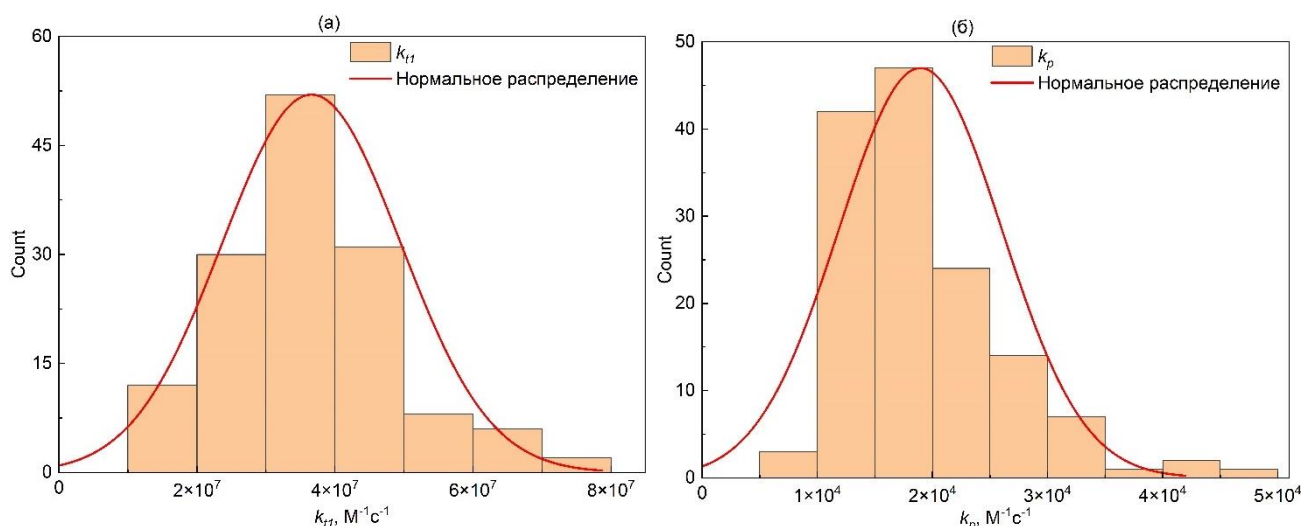


Рисунок 11 – Гистограммы распределений для общей выборки оценочных значений k_{t1} (а) и k_p (б) мономера акриламида

На основании полученных данных, для общей выборки математическое ожидание нормального распределения константы скорости обрыва цепи акриламида составило $k_{t1} = (3.7 \pm$

1.3) $\cdot 10^7 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$. Среднестатистическая величина нормального распределения константы скорости роста полимерной цепи акриламида составила $k_p = (1.9 \pm 0.7) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}\text{М}^{-1}$, относительная величина статистической погрешности при оценке константы обрыва и константы скорости роста полимерной цепи 36 % и 37 %, соответственно.

Значение соотношения констант $k_p/(k_{tl})^{0.5} = 3.27 (\text{М} \cdot \text{с})^{-0.5}$ для акриламида близко к соотношениям констант, найденным для полимеризации акриламида в водных растворах при малых временах полимеризации (<1 мин): $k_p/(k_{tl})^{0.5} = 4.5 (\text{М} \cdot \text{с})^{-0.5}$ [196], $k_p/(k_{tl})^{0.5} = 3.9\text{-}4.7 (\text{М} \cdot \text{с})^{-0.5}$ [197], $k_p/(k_{tl})^{0.5} = 2\text{-}3.3 (\text{М} \cdot \text{с})^{-0.5}$ [198] и $k_p/(k_{tl})^{0.5} = 3.6\text{-}4.1 (\text{М} \cdot \text{с})^{-0.5}$ [199].

Среднее значение константы скорости роста и обрыва полимерной цепи по трем выборкам для акриламида также хорошо совпадает с литературными значениями констант в различных растворителях. Средние значения констант полимеризации, полученные в диссертации, и констант полимеризации в различных растворителях из литературы представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения константы роста и обрыва полимерной цепи для различных растворителей

Растворитель в полимеризации	$k_p \cdot 10^4, \text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$	$k_{tl} \cdot 10^7, \text{М}^{-1}\text{с}^{-1}$	Источник
вода	2	3.9	экспериментальные данные, полученные в данной работе
вода	1.8	1.4	[197]
ДМСО	1.6	20	[200]
ТГФ	1.6	-	[198]
вода:ДМСО (65:35)	1.9	8	[198]
вода:ДМСО:бензол (64.4:34.7:0.9)	1.4	7	[198]
вода:диоксан (90:10)	3.3	23	[198]
вода:ТГФ (92:8)	2.3	16	[198]

В литературе приведены подробные математические модели, описывающие кинетику полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах [201, 202]. Например, в статье [201] есть математическое уравнение для оценки константы скорости роста полимерной цепи при глубоких степенях превращения акриламида:

$$k_p = 0.8 \cdot 10^7 \exp(-11700 / RT), \quad (52)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

Среднее значение константы скорости роста полимерной цепи для акриламида (таблица 1) показало достаточно близкое сходство с рассчитанным значением константы полимеризации акриламида при комнатной температуре $T = 293\text{ K}$, (6): $k_p = 6.55 \cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Небольшие отличия в значениях констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи относительно литературных данных могут быть связаны с влиянием полимерной матрицы поливинилового спирта, диффузионно-ограничивающей скорость процесса полимеризации.

Среднеквадратичное отклонение при оценке значений констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи для мономера акриламида не превышало 30 %, что является близким к значению среднеквадратичного отклонения при определении констант в растворах в воде и в ДМСО [196, 200]. Среднеквадратичное отклонение значений констант в водном растворе: 2-40 % [196], в зависимости от условий эксперимента, в растворах ДМСО составило 29 % [200].

Мономер 1,4-бис(акрилоил)пиперазин широко описан в литературе и в основном используется в качестве сшивающего агента [203], например, для создания жесткой полимерной структуры при приготовлении голографических фотополимерных материалов [204]. Помимо этого, на основе 1,4-бис(акрилоил)пиперазина был синтезирован и изучен ряд термополимеров [205], используемых в качестве полимерной матрицы для создания красок, чувствительных к давлению (pressure-sensitive paint, PSP) [206]. Также с помощью сополимеризации 1,4-бис(акрилоил)пиперазина и 2-метилпиперазина был получен полимер [207], который потенциально может быть использован в биомедицине в качестве растворимых носителей для противоопухолевых препаратов [208]. Несмотря на то, что мономер 1,4-бис(акрилоил)пиперазин широко описан в литературе и не раз был исследован в различных сополимерах, информация о его константах полимеризации отсутствует.

Оценку статистических погрешностей констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина проводили на основании зарегистрированного массива кинетических кривых дифракционной эффективности голографических решеток. Кинетические кривые были получены на различных экспериментальных образцах, содержащих 1,4-бис(акрилоил)пиперазин, с разными оптическими плотностями и толщинами фотополимерного слоя. Оценку воспроизводимости исследуемых фотополимерных образцов и дисперсию значений констант скоростей полимеризации проводили на основании трех выборок. Каждая выборка соответствует данным, полученным на одном образце. Выборка 1: толщина ФПС 100 мкм, оптическая плотность ФПС 1.2; Выборка 2: толщина ФПС 110 мкм, оптическая плотность ФПС 1.3; Выборка 3: толщина ФПС 100 мкм, оптическая плотность ФПС 1.4. Объем выборки определялся площадью образца ФПС, свободного от дефектов (пузыри, микрочастицы и т.п.).

Результаты по оценке значений констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Усредненные значения констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина

Параметр	Выборка 1	Выборка 2	Выборка 3	μ^*	σ^{**}	$\sigma^{**}, \%$
Объем выборки	55	52	61	-	-	-
$\bar{k}_{t1}, \cdot 10^5, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	3.06	3.95	3.11	3.37	0.58	17.2
$\bar{k}_p, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	258	314	283	285	29	10
$[\bar{Q}] k_{t2}, \text{c}^{-1}$	0.05	0.04	0.038	0.04	0.006	14.9
$\bar{k}_p / (\bar{k}_{t1})^{0.5}, (\text{M} \cdot \text{c})^{-0.5}$	0.46	0.5	0.5	0.48	0.02	4.7

Примечание. μ^* — среднее значение в пределах трех выборок;

σ^{**} — среднеквадратичное отклонение в пределах трех выборок

На рисунке 12 представлены гистограммы распределений значений общей выборки k_{t1} и k_p в соответствии с нормальным законом распределения для мономера 1,4-бис(акрилоил)пиперазина. Размер общей выборки составил $N = 144$.

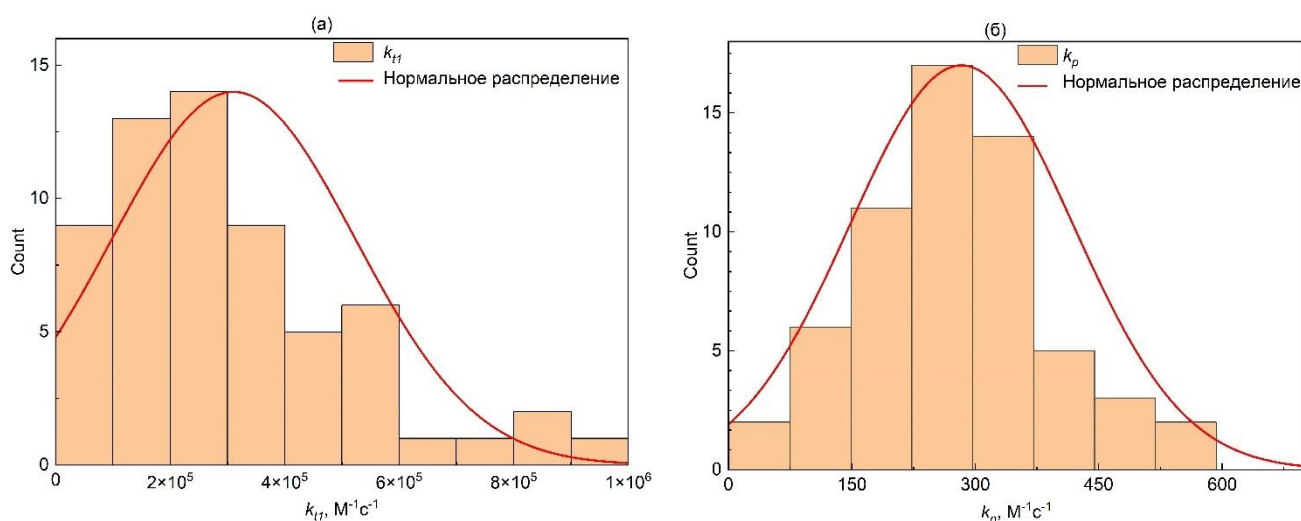


Рисунок 12 – Гистограммы распределений для общей выборки оценочных значений k_{t1} (а) и k_p (б) мономера 1,4-бис(акрилоил)пиперазина

На основании полученных данных для общей выборки математическое ожидание нормального распределения константы скорости обрыва цепи 1,4-бис(акрилоил)пиперазина $k_{t1} = (3.1 \pm 2.1) \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}\text{M}^{-1}$. Математическое ожидание нормального распределения константы скорости роста полимерной цепи 1,4-бис(акрилоил)пиперазина $k_p = 280 \pm 140 \text{ c}^{-1}\text{M}^{-1}$. Относительная величина статистической погрешности при оценке константы обрыва и константы скорости роста полимерной цепи составила 68 % и 48 % соответственно.

Разница в статистической погрешности между константами обрыва цепи реакции полимеризации для акриламида и 1,4-бис(акрилоил)пиперазина связана как с различием в объемах молекул, так и с наличием двух двойных связей в мономере 1,4-бис(акрилоил)пиперазина. Кинетические уравнения в модели [122], описывающие стадию обрыва цепи свободно-радикальной полимеризации, не учитывают наличие двух функциональных акриламидных групп с двойными связями, что, по-видимому, и приводит к большему статистическому разбросу значений k_{t1} . Однако в целом предложенный метод также дает адекватные результаты.

2.1.1.9. Оценка полных погрешностей при определении констант скоростей реакции полимеризации

На основании оценки приборной и статистической погрешности значений констант скоростей реакции полимеризации и обрыва цепи методом дифракционных решеток были найдены полные погрешности констант [188] по формуле:

$$\theta = \sqrt{(\theta_s)^2 + (\theta_p)^2}, \quad (53)$$

где θ_s — статистические погрешности; θ_p — приборные погрешности.

Согласно выражению (53), значения констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи с полной погрешностью для акриламида составили $k_p = (1.9 \pm 1.1) \cdot 10^4 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $k_{t1} = (3.6 \pm 1.9) \cdot 10^7 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Исходя из полученных данных о значениях погрешностей, можно сказать, что относительные погрешности k_p и k_{t1} составили 58 % и 52 %, соответственно.

Значения констант роста и обрыва полимерной цепи с полной погрешностью для мономера 1,4-бис(акрилоил)пиперазин: $k_p = 280 \pm 190 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $k_{t1} = (3.1 \pm 2.4) \cdot 10^5 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Относительные погрешности при определении k_p и k_{t1} для 1,4-бис(акрилоил)пиперазина составили 67 % и 78 %.

Вклад, определяемый статистической (36 %) и приборной (38 %) погрешностями, в итоговое значение полной погрешности k_{t1} акриламида практически одинаков. В то же время наблюдаются большие значения приборной погрешности (48 %) величины k_p акриламида относительно статистической погрешности (37 %). Это связано с тем, что при оценке приборных погрешностей константы k_p , также учитывается приборная погрешность k_{t1} согласно выражению (45).

Метод импульсной записи показал сходимость значений констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи акриламида со значениями констант, описанных в литературе для различных условий (рисунок 13).

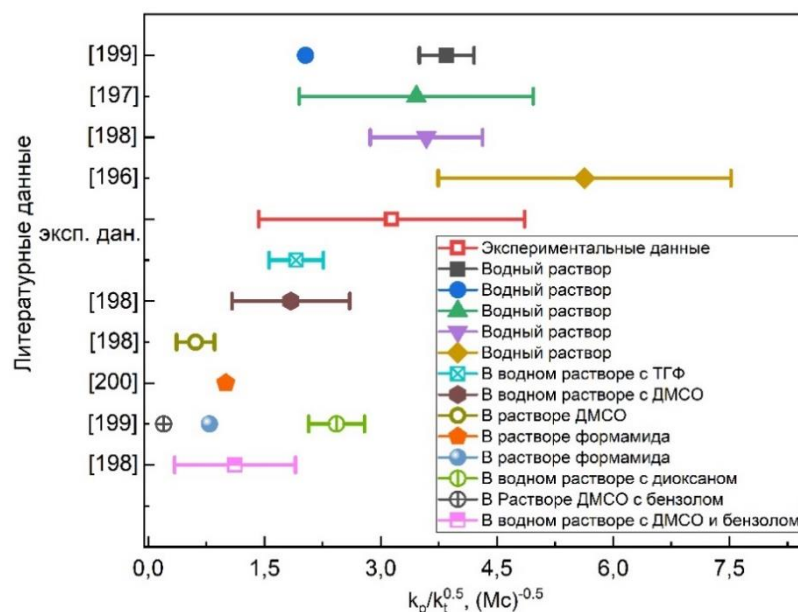


Рисунок 13 – Экспериментальные и литературные данные значений соотношений $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ для акриламида с учетом статистических погрешностей

В целом, можно утверждать, что значения констант полимеризации мономеров, полученные с помощью метода импульсной записи дифракционных решёток, полностью сопоставимы с литературными данными о константах полимеризации акриламида в различных условиях, полученных альтернативными методами. При этом данные в смеси ДМСО с бензолом и в формамиде [199], а также данные в формамиде [200] несколько отличаются от значений констант, полученных методом импульсной записи, что скорее всего связано с влиянием природы растворителя.

По результатам проведенной верификации метода импульсной записи дифракционных решёток можно утверждать, что величина относительной полной погрешности оценки констант скоростей для мономеров акриламидного типа составляет порядка 60 %. При использовании данного метода в практических целях точность определения констант можно существенно повысить за счет многократного повторения экспериментов, накопления статистических данных и нахождения математического ожидания констант скоростей реакции полимеризации.

2.1.2. Константы скоростей реакции полимеризации серосодержащих мономеров акриламидного типа при различной вязкости полимерной матрицы

Технологически полимеры с высоким показателем преломления получают путем полимеризации соответствующих мономеров. Акриламидные серосодержащие мономеры широко используются в реакции свободно-радикальной полимеризации и позволяют формировать полимерные пленки, в том числе при фотохимическом иницировании. В Новосибирском институте органической химии имени Н.Н. Ворожцова в лаборатории органических светочувствительных материалов был синтезирован ряд акриламидных

серосодержащих мономеров [41], потенциально перспективных при разработке фоторезистивных сополимеров с высоким показателем преломления. Для исследований констант скоростей полимеризации были выбраны мономеры **M1** и **M2**, обладающие наибольшими величинами показателей преломления. Структуры мономеров приведены на рисунке 14.

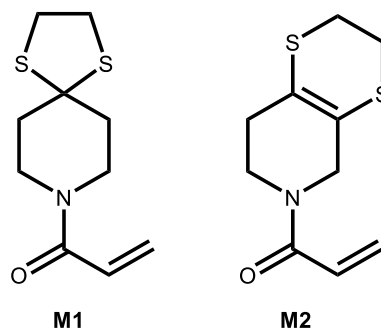


Рисунок 14 – Серосодержащие мономеры **M1** и **M2** акриламидного типа

На рисунке 14 представлены мономер **M1**: 1-(1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-он; **M2**: 1-(2,3,7,8-тетрагидро-[1.4]дитиино[2,3-с]пиридин-6(5H)-ил)проп-2-ен-1-он. Методики синтеза мономеров описаны в статье [41].

Оценку констант скоростей полимеризации серосодержащих мономеров акриламидного типа производили с помощью метода импульсной записи динамических дифракционных решеток. Метод был модифицирован для оценки констант полимеризации в условиях различной вязкости полимерной матрицы. Ранее этот метод использовался для оценки констант полимеризации в условиях полимерной матрицы ПВС с фиксированной вязкостью [122]. Полимерная матрица ПВС имеет ограничения, связанные с возможностью применения только водорастворимых мономеров. Поскольку основное количество используемых в промышленности мономеров должны быть растворимы не в воде, а в органических растворителях (ацетон, толуол, циклопентанон и т.д.), то в целях модификации метода была подобрана полимерная матрица поливинилацетата. Была разработана методология приготовления ФПК и ФПС на базе новой полимерной матрицы с варьируемой вязкостью. Экспериментальная установка для регистрации кинетики дифракционной эффективности решеток была собрана и настроена с учетом влияния вязкости полимерной матрицы на время протекания реакции полимеризации от 1 до 120 секунд, что позволило регистрировать кинетику дифракционных решеток в условиях диффузионных ограничений полимерной матрицы ПВА и находить константы полимеризации, которые соответствуют различной степени конверсии мономеров при полимеризации «в блоке» либо при полимеризации в полимерных растворах.

2.1.2.1. Физико-химические свойства серосодержащих мономеров и полученных из них полимеров

Исследование физико-химических свойств проводили на полимерных пленках с добавлением синтезированных мономеров **M1** и **M2**. Приготовление пленок происходило в три стадии. На первой стадии мономер **M1** или **M2** в сухом виде помещали на стеклянную подложку, при этом добавляли сшивающий мономер 1,4-бис(акрилоил)пиперазин (10 масс.% от мономера **M1** или **M2**) для образования сетчатой структуры полимера. На второй стадии полученную смесь исследуемого и сшивающего мономера нагревали на плите MTI Heater plate 125 (Китай), мономер **M1** – до 90 °С; мономер **M2** – 80 °С. При достижении указанных температур мономеры **M1** и **M2** из твердого состояния переходили в жидкое. На третьей стадии расплав мономера **M1** или **M2** экспонировался УФ излучением при отключении нагрева. В результате расплав мономера остывал до комнатной температуры при непрерывном облучении УФ. После приготовления полимерной пленки на поверхности подложки образовывался твердый, прозрачный полимерный слой. Степень конверсии полимеризации исследуемых мономеров подтверждали методами ИК спектроскопии [209]. Конверсия мономеров **M1** и **M2** в полимеры **P1** и **P2** составила ~70%. Для количественной оценки оптических свойств полимеров **P1** и **P2**, полученных из синтезированных мономеров **M1** и **M2**, был зарегистрирован спектр пропускания (относительно подложки) полимерных пленок толщиной 90 мкм (рисунок 15).

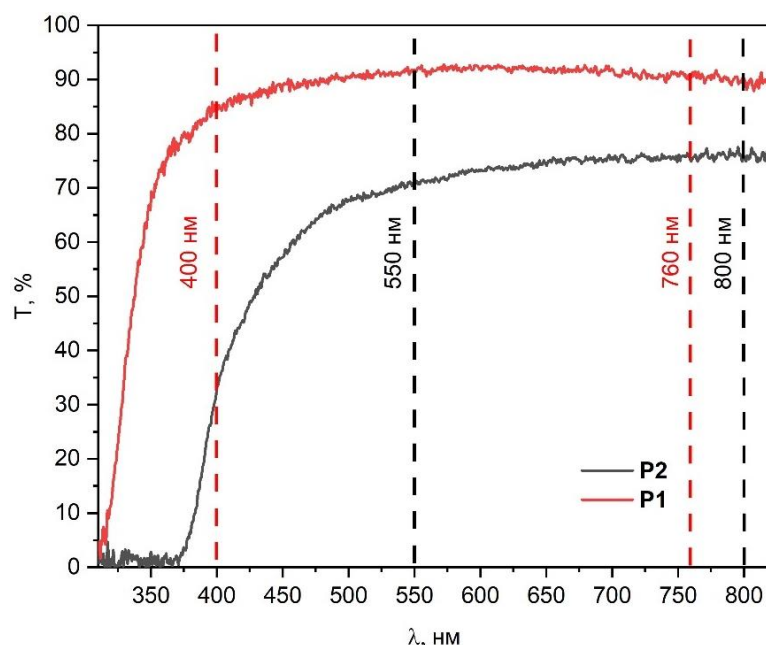


Рисунок 15 – Спектры пропускания полимерных пленок **P1** и **P2**

В видимом диапазоне спектра от 400 до 760 нм полимерная пленка **P1** бесцветна и прозрачна. Высокая прозрачность делает данный полимер перспективным для оптических приложений. Заметное поглощение полимерной пленки наблюдается в области менее 350 нм,

что делает данный полимер пригодным для создания оптических элементов для ближней УФ области. Полимерная пленка **P2** прозрачна в диапазоне от 550 до 800 нм. В синей и УФ области спектра наблюдается заметное поглощение. Данный факт ограничивает применимость полимерной пленки **P2** для оптических приложений.

Помимо оценки спектра пропускания полимерных пленок, немаловажным параметром является устойчивость к воздействию излучения оптического диапазона. Оптические полимеры практически всегда подвергаются воздействию искусственного или естественного излучения, в результате чего полимерная пленка со временем подвергается деструкции. Основное разрушающее воздействие на оптический полимер оказывает излучение УФ диапазона. Для оценки стойкости полимерных пленок к УФ излучению пленки **P1** и **P2** подвергали облучению УФ светодиодом. В качестве источника УФ излучения использовали ультрафиолетовый светодиод NVSU233A-U365 фирмы Nichia (Япония) с длиной волны 365 нм и интенсивностью излучения 174.8 мВт/см².

Полимерные пленки экспонировались УФ излучением с различным временным интервалом. После каждого экспонирования регистрировались изменение спектра пропускания и масса полимерных пленок. Для визуализации оценки потери массы был построен график зависимости массы образца от дозы экспонирования, рисунок 16.

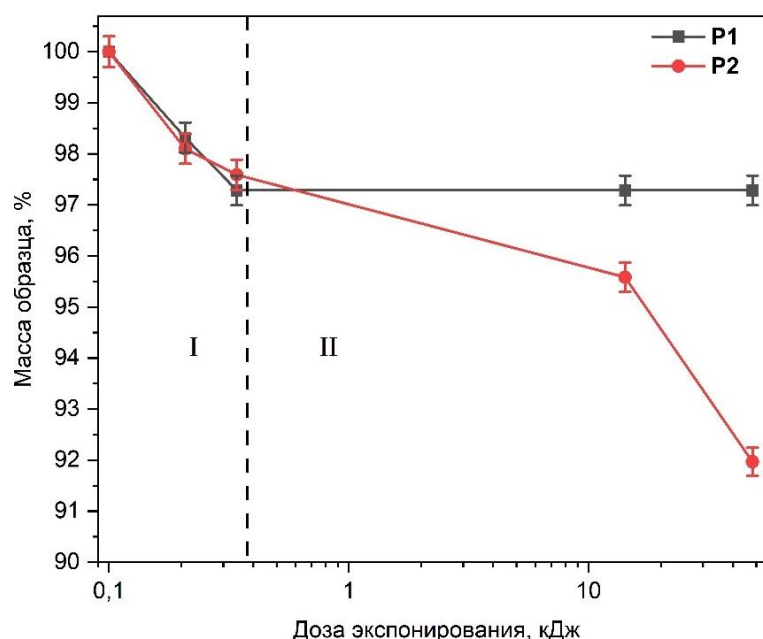


Рисунок 16 – Зависимость относительной массы полимера **P1** и **P2** от дозы экспонирования

Как видно на рисунке 16, в области I происходила первоначальная незначительная потеря массы образцов **P1** и **P2**, которая не превышала 3 %. Предположительно это связано с потерей небольшого количества влаги, которое адсорбировалось мономером в процессе хранения. По завершении процесса испарения влаги потерь массы образца **P1** не было замечено. Для полимерной пленки **P2** суммарная потеря массы за все время тестирования составила около 8

%. Как видно из рисунка 16, снижение массы полимера **P2** происходило нелинейно и деструкция пленки **P2** нарастала с увеличением дозы экспонирования. Данный факт свидетельствует о том, что полимерный образец **P2** при экспонировании УФ светом постепенно разрушается.

Кинетика спектров пропускания полимерных пленок **P1** и **P2** на длинах волн в видимой области спектра представлена на рисунке 17.

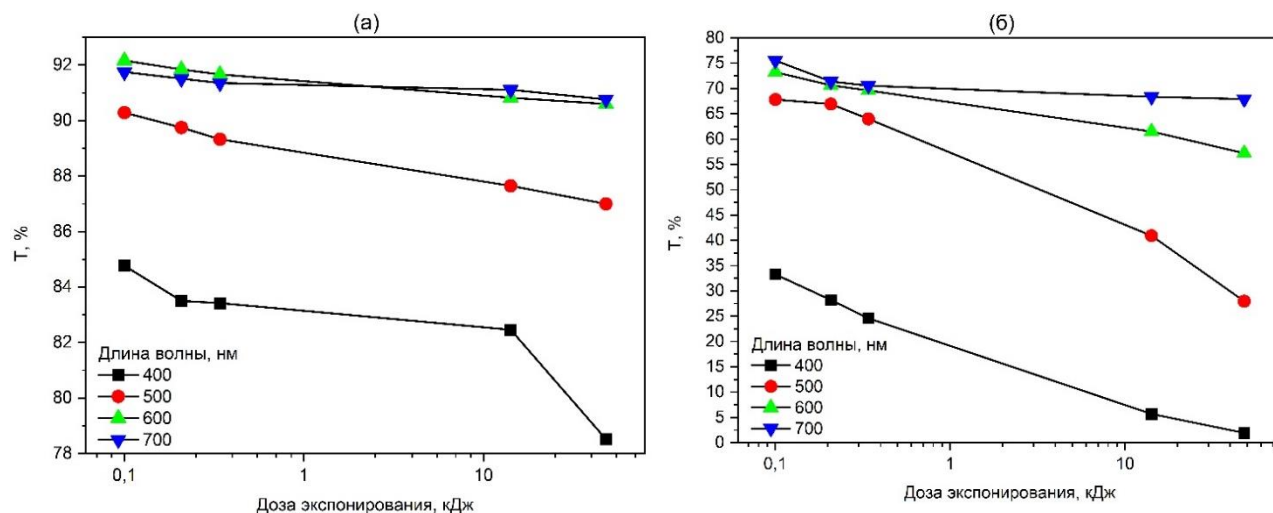


Рисунок 17 – Изменение пропускания полимерных пленок на различных длинах волн в зависимости от дозы экспонирования: а — **P1**; б — **P2**

Как видно из рисунка 17 (а), пропускание полимерной пленки **P1** снижалось незначительно, лишь на 2 %, на длинах волн 500 и 600 нм. На длине волны 400 нм изменение пропускания полимерной пленки не превышало 6 %. В диапазоне от 500 до 600 нм приготовленная полимерная пленка **P1** практически не поменяла свое пропускание. Анализируя рисунок 17 (б), стоит отметить, что самым незначительным снижением пропускания было на 700 нм и составляло 8 % для полимерной пленки **P2**. На длинах волн 400 – 600 нм пропускание снижалось на 16 - 31 %. Потеря пропускания образца **P2** связана с возрастанием поглощения полимерной пленки. Поглощение света полимерным образцом **P2** характеризуется помутнением и изменением цвета. Предположительно, это связано с образованием продуктов деструкции, которые поглощают свет в видимой области спектра.

На основании проведенных исследований по оценке светостойкости полимерных пленок **P1** и **P2** предварительно можно сказать, что полимерная пленка, полученная из мономера **M1**, показала достаточно хорошую стойкость к УФ излучению. Полимерная пленка **P1** после УФ облучения оставалась прозрачной во всем видимом диапазоне спектра и не претерпела изменения массы. Образец полимерной пленки, полученный из мономера **M2**, при воздействии УФ излучения достаточно активно подвергался деструкции. В ходе воздействия УФ облучения

на полимерную пленку **P2** наблюдались изменение окраски полимерного слоя и заметная потеря массы.

Помимо оценки спектральных свойств полимерных пленок **P1** и **P2**, дополнительно были оценены показатели преломления мономеров **M1** и **M2**, а также полученных из них полимерных пленок. Показатели преломления сыпучих мономеров **M1** и **M2** оценивали по стандартной методике [71]. Были приготовлены растворы мономеров **M1** и **M2** в диметилсульфоксиде с различным массовым содержанием растворителя и измерены показатели преломления приготовленных растворов на многоволновом Аббе рефрактометре DR-M2/1550. На основании полученных данных строился график зависимости показателя преломления мономера **M2** от массовой доли диметилсульфоксида (рисунок 18).

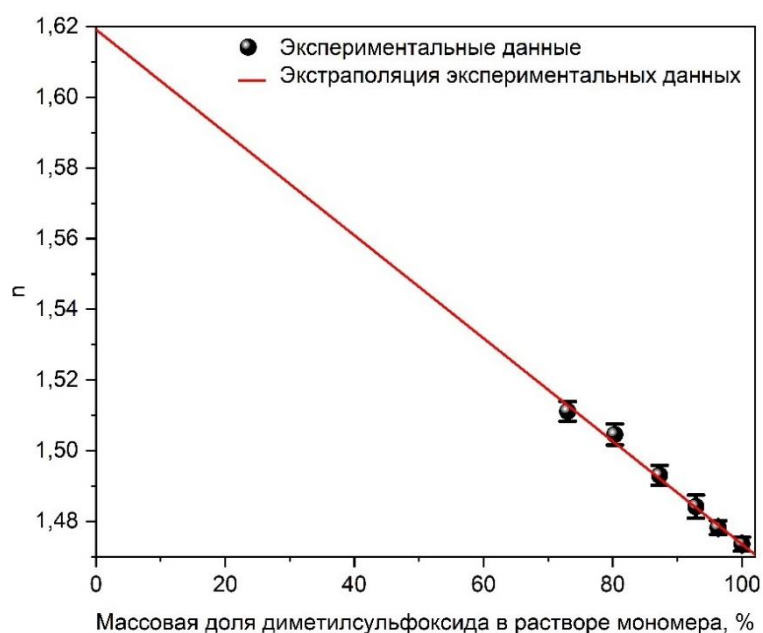


Рисунок 18 – График зависимости показателя преломления мономера **M2** от массовой доли диметилсульфоксида

Показатель преломления чистого мономера **M2** находили с помощью экстраполяции экспериментальных данных в область с нулевой массовой долей диметилсульфоксида. По данной методике были оценены показатели преломления для мономера **M1**. Значения показателей преломления мономеров **M1** и **M2**, а также полученных из них полимерных пленок, представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения показателей преломления мономеров **M1** и **M2** и полученных из них полимеров

Мономер	M1	P1	M2	P2
Длина волны, нм	n_M^{25} , [71]	n_P^{25} , [71]	n_M^{25}	n_P^{25}
589	1.583 ± 0.003	1.616 ± 0.003	1.618 ± 0.002	1.659 ± 0.004
486	1.60 ± 0.01	1.630 ± 0.002	1.623 ± 0.002	1.676 ± 0.006
656	1.583 ± 0.001	1.615 ± 0.001	1.614 ± 0.002	1.647 ± 0.006

Примечание. n_M^{25} , n_P^{25} – показатель преломления мономера и полимера соответственно, при температуре 25 °С.

С учетом измеренных величин показателей преломления мономеров и полимеров были рассчитаны числа Аббе по формуле:

$$V_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}, \quad (54)$$

где n_D — значение показателя преломления на длине волны 589 нм; n_F — значение показателя преломления на длине волны 486 нм; n_C — значение показателя преломления на длине волны 656 нм.

Значение для мономера **M1** составило $V_D = 41$, полимера **P1** $V_D = 36$. Значение для мономера **M2** составило $V_D = 69$, полимера **P2** $V_D = 23$.

По результатам исследований физико-химические свойств мономеров **M1** и **M2**, а также полученных из них полимеров можно сказать, что они относятся к оптическим полимерам с высоким показателем преломления (>1.6). Более предпочтительным является полимерная пленка из мономера **M1**, поскольку она имеет большее число Аббе, что делает данный полимер перспективным для использования в оптических системах и минимизирует хроматические aberrации [71]. Более того, полимерная пленка **P1** показала высокую устойчивость к УФ облучению относительно полимерной пленки **P2**. Полимер **P2**, который, несмотря на свой более высокий показатель преломления, имеет меньшее число Аббе и низкую стойкость к воздействию УФ излучения, что ограничивает его применение в ряду оптических приложений.

2.1.2.2. Методика приготовления экспериментальных образцов для оценки констант полимеризации при различной вязкости полимерной матрицы

Для измерения констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи с помощью метода импульсной записи дифракционных решёток были приготовлены экспериментальные образцы фотополимерных слоёв, содержащие исследуемые мономеры. Первоначально была приготовлена фотополимерная композиция. Состав фотополимерной композиции: краситель-сенситизатор — производное арилиден-1*H*-инден-1,3(2*H*)-диона, со-инициаторы: меркапто-

5-метил-1,3,4-тиадиазол (CAS: 29490-19-5) и бис(4-*трет*-бутилфенил)иодония гексафторфосфат (CAS: 60565-88-0), мономер — **M1** или **M2**, полимерная матрица — 6 % раствор поливинилацетата (CAS: 9003-20-7) в хлороформе, растворители — смесь ацетона и хлороформа в соотношении 1:2.

Приготовление образцов. На предметное стекло размером 2.5×2.5 см² по периметру наклеивались полосы двухстороннего скотча шириной 5 мм и толщиной 100 мкм. Подложка со скотчем располагалась на аналитических весах и на неё наносилось фиксированное количество фотополимерной композиции с помощью микродозатора. Массовую долю растворителя в фотополимерном слое контролировали по массе на аналитических весах. После того как часть растворителя испарялась, подложка с фотополимерной композицией закрывалась сверху предметным стеклом. Оставшееся количество растворителя определяло пластичность полимерной матрицы.

Концентрация полимеризуемого мономера **M1** в фотополимерном слое изменялась в диапазоне от 0.42 до 1.19 моль/л. Итоговая концентрация мономера зависела от первоначальной концентрации мономера и от остаточного количества растворителя в фотополимерном слое, который варьировался от 73.3 до 28 масс.%. Концентрация полимеризуемого мономера **M2** в фотополимерном слое менялась от 0.7 до 1.16 моль/л, при этом количество остаточного растворителя в фотополимерном слое варьировалось в диапазоне 60 - 30 масс.%. Максимальное и минимальное массовое количество растворителя в фотополимерном слое отличается в зависимости от мономера. Например, содержание растворителя 60 масс.% для мономера **M2** является максимально возможным, при котором удаётся зарегистрировать процесс формирования дифракционной решетки. При превышении массового содержания растворителя свыше 60 масс.% влияние полимерной матрицы минимально, и скорость процесса полимеризации становится сопоставимой со скоростью диффузионного разрушения дифракционной решетки. Процесс фотополимеризации мономера **M1** возможно зарегистрировать при содержании растворителя до 73.3 масс.%.

С другой стороны, минимально возможное количество растворителя в фотополимерном слое, содержащем полимеризуемый мономер **M1** или **M2**, равнялось 28 и 30 масс. % соответственно. Эти величины являются пороговыми значениями, меньше которых диффузия настолько ограничена, что процесс полимеризации затягивается на десятки минут. При таких временах детектирование процесса формирования дифракционной решетки также становится затруднительным.

2.1.2.3. Расчет констант скоростей реакции роста и обрыва цепи методом импульсной записи дифракционных решеток

Подробный расчет констант полимеризации представлен в разделах 2.1.1.1 – 2.1.1.7, методика расчета и используемая приборная база те же самые. Коэффициент пропорциональности (см. формулу (14) на стр. 45) и его приборную погрешность рассчитывали по методике в разделе 2.1.1.2. Показатели преломления для исследуемого мономера **M1** и **M2** с учетом приборной погрешности составили $n_0 = 1.583 \pm 0.003$ [69] и $n_0 = 1.618 \pm 0.002$, соответственно. Изменение молярной рефракции с учетом приборной погрешности для мономера **M1**: $\Delta R_{M1} = (4.90 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$ л/моль и мономера **M2**: $\Delta R_{M2} = (3.00 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$ л/моль.

Начальную концентрацию первичных радикалов и ее приборную погрешность рассчитывали по методике (см. формулу (24) на стр. 49), описанной в разделе 2.1.1.4. Квантовый выход фотообесцвечивания красителя определяли по методике (см. формулу (31) на стр. 52), описанной в разделе 2, глава 2.1.1.6, он составил $\gamma = 0.080 \pm 0.012$. Энергия записывающего импульса $E = (14.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ Дж. Площадь голограмм – $S = 0.64 \pm 0.03$ мм². Оптическая плотность исследуемых фотополимерных слоев составила $D = 0.900 \pm 0.003$ на длине волны 532 нм (рисунок 19).

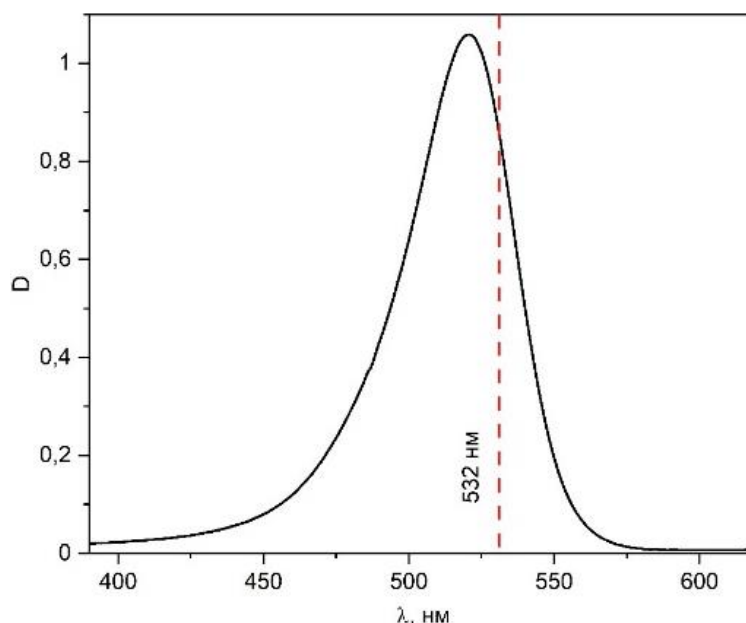


Рисунок 19 – Спектр поглощения фотополимерного слоя, содержащего исследуемые мономеры **M1** и **M2**

Параметры ФПС γ , E , S , D , λ и f не зависели от типа мономера в ФПС и не менялись при различной вязкости полимерной матрицы.

Концентрацию мономеров $[M]$ в экспериментальных образцах ФПС, содержащих мономеры **M1** и **M2**, и приборную погрешность для величины $[M]$ рассчитывали по методике (см. формулу (18) на стр. 47), описанной в разделе 2.1.1.3.

Величины параметров K , $[R_0^*]$ и $[M]$ кинетической зависимости $DE(t)$ (13) для мономеров **M1** и **M2** представлены в таблице 5 и 6, соответственно.

Таблица 5 – Параметры расчета величин K , $[R_0^{\bullet}]$ и $[M]$ для фотополимерного слоя, содержащего мономер **М1**

Параметр	Количество растворителя, масс. %										
	73.3	68.2	62.7	59.9	55.9	50.4	45.3	40.8	39	34	28
d , мкм	120	100	100	100	100	100	100	100	100	90	120
K , л ² /моль ²	13.6 ± 1.4	9.5 ± 1.1	9.5 ± 1.1	9.5 ± 1.1	9.5 ± 1.1	9.5 ± 1.1	9.5 ± 1.1	9.5 ± 1.1	9.5 ± 1.1	7.7 ± 0.9	13.6 ± 1.4
$[R_0^{\bullet}]$, · 10 ⁻³ моль/л	1.6 ± 0.4	1.9 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.9 ± 0.5	2.1 ± 0.6	1.6 ± 0.4
m , мг	3.2 ± 0.2	2.8 ± 0.2	3.5 ± 0.2	3.2 ± 0.2	2.2 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.7 ± 0.2	3.3 ± 0.2
V , мкл	29 ± 0.02	22 ± 0.02	23 ± 0.02	20 ± 0.02	13 ± 0.02	14 ± 0.02	13 ± 0.02	12 ± 0.02	12 ± 0.02	11 ± 0.02	11 ± 0.02
$[M]$, моль/л	0.4 ± 0.02	0.6 ± 0.02	0.6 ± 0.02	0.7 ± 0.02	0.7 ± 0.03	0.8 ± 0.03	0.9 ± 0.03	1 ± 0.02	1 ± 0.04	1.1 ± 0.04	1.2 ± 0.04

Таблица 6 – Параметры расчета величин K , $[R_0^{\bullet}]$ и $[M]$ для фотополимерного слоя, содержащего мономер **М2**

Параметр	Количество растворителя, масс. %						
	60	55	50	45	40	35	30
d , мкм	90	110	100	100	100	120	120
K , л ² /моль ²	3 ± 0.4	4.5 ± 0.5	3.7 ± 0.5	3.7 ± 0.5	3.7 ± 0.5	5.3 ± 0.6	5.3 ± 0.6
$[R_0^{\bullet}]$, · 10 ⁻³ моль/л	2.1 ± 0.6	1.7 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.9 ± 0.5	1.6 ± 0.4	1.6 ± 0.4
m , мг	2.8 ± 0.2	2.6 ± 0.2	3 ± 0.2	2.8 ± 0.2	2.7 ± 0.2	2.9 ± 0.2	6.1 ± 0.2
V , мкл	17 ± 0.02	15 ± 0.02	15 ± 0.02	13 ± 0.02	12 ± 0.02	12 ± 0.02	23 ± 0.02
$[M]$, моль/л	0.7 ± 0.03	0.8 ± 0.03	0.8 ± 0.03	0.9 ± 0.033	1 ± 0.04	1.1 ± 0.04	1.2 ± 0.04

В полученные фотополимерные слои на экспериментальной установке (рисунок 7) были записаны фазовые пропускающие дифракционные решётки и зарегистрированы кинетики роста их дифракционной эффективности. Типичная кинетика дифракционной эффективности решеток, записанных в ФПС, содержащих мономер **M1** и **M2**, представлена на рисунке 20.

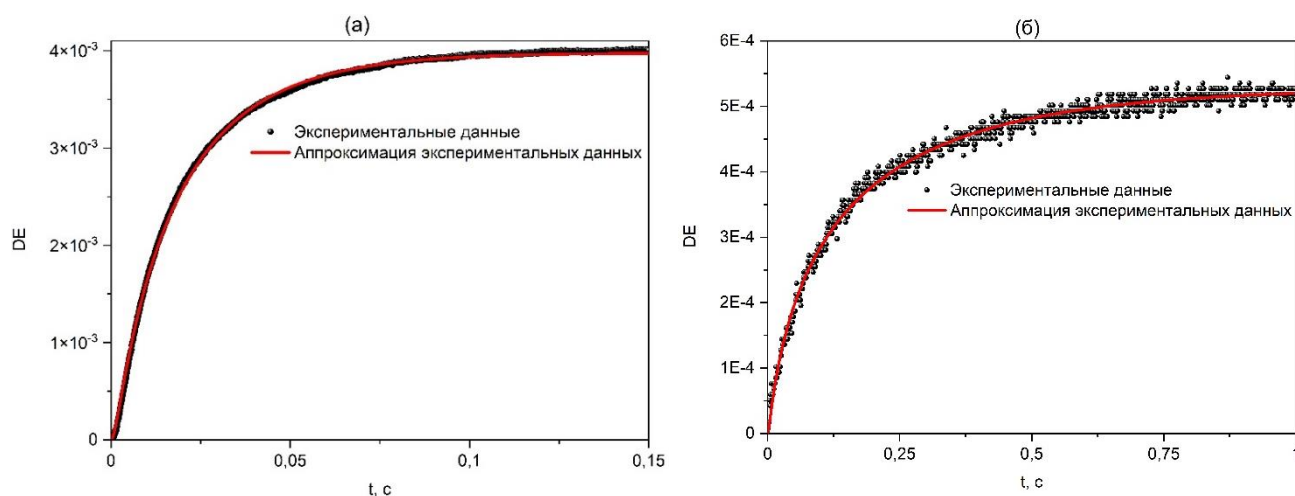


Рисунок 20 – Типичная кинетика дифракционной эффективности дифракционной решетки, полученной в образце, содержащем **M1** (а) с массовым содержанием растворителя 68.2 % и **M2** (б) с массовым содержанием растворителя 55 %

В результате аппроксимации экспериментальных данных (рисунок 20) уравнением (44) были получены параметры аппроксимации a_0 , a_1 , a_2 . Из полученных параметров аппроксимации были рассчитаны константы k_{t1} и k_p , а также их приборные погрешности. Методика расчета представлена в разделе 2.1.1.7. Значения констант роста и обрыва цепи, а также их приборных погрешностей для мономеров **M1** и **M2** представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения констант роста и обрыва цепи для **М1** и **М2** при различной вязкости полимерной матрицы

ФПС с М1											
Кол-во р-ля, масс. %	73.3	68.2	62.7	59.9	55.9	50.4	45.3	40.8	39	34	28
$k_{tl} \cdot 10^6, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	10.1	5.7	6.5	4.9	4.9	4.8	1.6	1	0.9	0.03	0.003
$\theta_{ktl} \cdot 10^6, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	4.7	2.6	3.0	2.3	2.3	2.7	0.7	0.5	0.4	0.01	0.002
$k_p \cdot 10^4, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	5.9	6.4	3.3	4.6	3.6	3.8	1.5	0.6	0.5	0.02	0.001
$\theta_{kp} \cdot 10^4, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	3.1	3.3	1.7	2.4	1.8	1.9	0.8	0.3	0.2	0.01	0.0001
ФПС с М2											
Кол-во р-ля, масс. %	60	55	50	45	40	35	30				
$k_{tl} \cdot 10^6, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	6.6	0.47	0.065	0.034	0.0033	0.0007	0.0002				
$\theta_{ktl} \cdot 10^6, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	3	0.22	0.03	0.016	0.0015	0.0003	0.001				
$k_p, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	946	555	64	14	5	0.7	0.1				
$\theta_{kp}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	490	290	33	7.3	2.6	0.36	0.05				

Статистическая погрешность констант составила 34 % при усреднении данных по 10-ти экспериментам. По методике (см. формулу (53)), описанной в разделе 2.1.1.9, были рассчитаны полные погрешности констант скоростей роста и обрыва полимерной цепи. Рассчитанные с учетом полных погрешностей значения констант скоростей реакций для мономеров **М1** и **М2** приведены на рисунке 21.

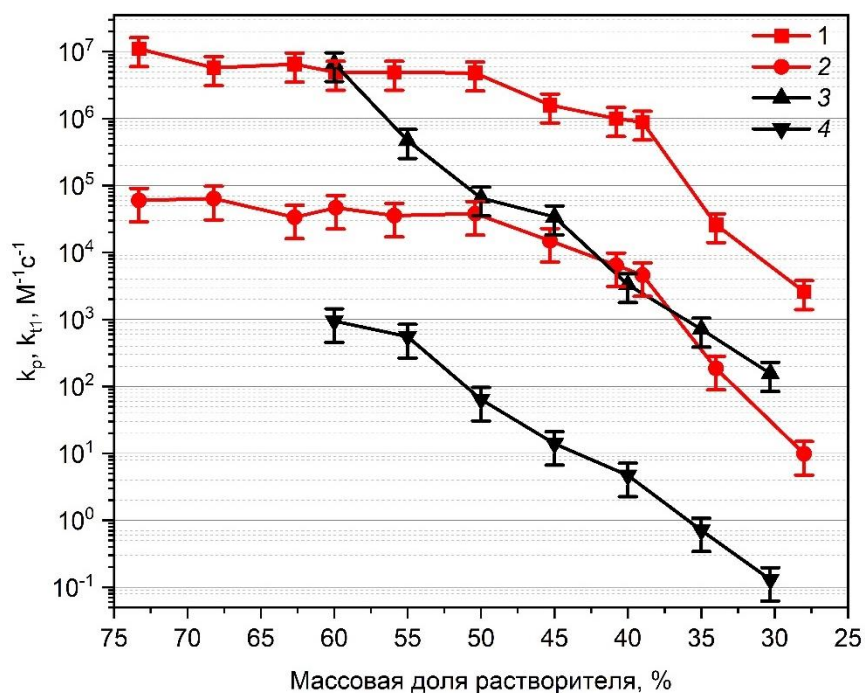


Рисунок 21 – Зависимости констант скоростей роста и обрыва цепи мономеров **M1** и **M2** в логарифмическом масштабе от массовой доли растворителя. 1 — константы k_{t1} для мономера **M1**, 2 — константы k_p для мономера **M1**, 3 — константы k_{t1} для мономера **M2**, 4 — константы k_p для мономера **M2**

Из приведенных на рисунке 21 данных видно, что значения констант скоростей роста и обрыва цепи для мономеров **M1** и **M2** заметно снижаются при уменьшении количества растворителя менее ~50 масс.%. Это связано с уменьшением пластифицирующего воздействия растворителя и усилением диффузионных ограничений, которые замедляют подвижности активных молекул первичных и макрорадикалов. В области менее 50 масс. % диффузия молекул мономера к растущему макрорадикалу ограничена, ввиду чего замедляется как процесс полимеризации, так и процесс гибели в результате рекомбинации макрорадикалов. В интервале 28-50 масс.% диффузия молекулы мономера к растущему макрорадикалу в меньшей степени зависит от вязкости среды, чем диффузия макрорадикала к мономеру ввиду большего молекулярного объема макрорадикала.

Значения констант роста цепи при полимеризации мономера **M2** ниже, чем у **M1**. Предположительно, это связано с наличием двойной связи в структуре молекулы. Из литературы известно [85], что наличие дополнительных сопряженных связей в молекуле мономера и введение гетероатомов в положение рядом с сопряженной связью может приводить к уменьшению скорости реакции полимеризации. По всей видимости, наличие двух атомов серы рядом с сопряженной связью в структуре **M2** приводит к значительному уменьшению реакционной способности радикалов и макрорадикалов.

Из полученных значений констант скоростей полимеризации мономеров были найдены соотношения констант $k_p/(k_{tl})^{0.5}$, которые отображают полимеризационные свойства каждого мономера. При равной скорости инициирования соотношение $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ характеризует скорость полимеризации мономеров. Средняя длина полимерных цепей, а также величина начальной скорости полимеризации определяются этим соотношением [92]. Для оценки динамической вязкости в ФПС были приготовлены растворы полимерной матрицы ПВА с массовой долей растворителя 94, 80 и 60 %. Вязкость приготовленных растворов оценивали по методу Брукфилда с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда. Данные о коэффициентах динамической вязкости были получены с.н.с. И.К. Шундриной. Полученные значения соотношений для каждой массовой доли растворителя в ФПС и значения динамической вязкости реакционной среды построены на графике (рисунок 22).

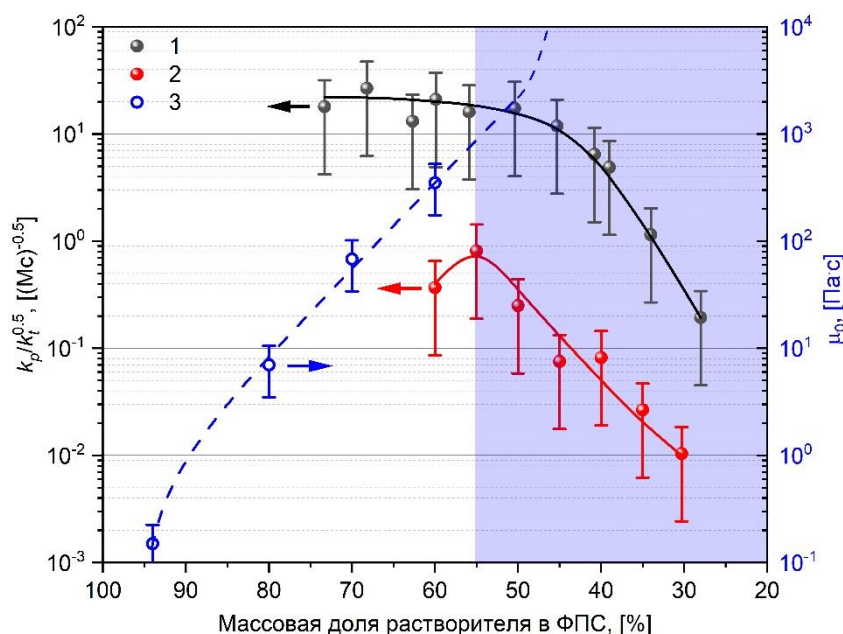


Рисунок 22 – Зависимость соотношения констант полимеризации $k_p/(k_{tl})^{0.5}$: 1 — соотношение $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ для мономера **М1**; 2 — соотношение $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ для мономера **М2**; 3 — коэффициент динамической вязкости реакционной среды

Как видно из рисунка 22, эффективность полимеризации мономера **М1** заметно падает при массовой доле растворителя менее ~44 %, до этого значения эффективность практически не изменяется и варьируется в пределах статистического разброса $k_p/(k_{tl})^{0.5} = 18.7 (M \cdot s)^{-1}$. Уменьшение эффективности скорости полимеризации связано с тем, что матрица ПВА в области менее 50 массовых процентов начинает переходить в состояние структурированного геля, что, как видно из графика, приводит к замедлению скорости полимеризации.

Для мономера **М2** уменьшение скорости полимеризации происходит фактически сразу со стартом процесса образования структурированных гелей. Поведение соотношения констант $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ характерно меняется около 54 % массовой доли растворителя. Среднее значение

$k_p/(k_{t1})^{0.5} = 0.59 \text{ (М·с)}^{-0.5}$ заметно падает при уменьшении доли растворителя. Поведение констант скоростей, а также характер падения $k_p/(k_{t1})^{0.5}$ при увеличении вязкости ФПС хорошо согласуется с кинетическими моделями реакции свободно-радикальной полимеризации, описанными в литературе [210-212].

В результате проведенных исследований по оценке констант полимеризации при различной вязкости полимерной матрицы было установлено, что эффективность полимеризации мономеров начинает падать ввиду нарастания диффузионных ограничений при уменьшении массовой доли растворителя ниже ~50 масс. %. Полученные данные зависимости констант полимеризации от диффузионных ограничений могут быть применены в процессе “полимеризации в массе”. Совокупность знаний о зависимости констант полимеризации от диффузионных ограничений и погрешностей вычисленных констант является необходимой при внедрении научно-верифицированного подхода при производстве полимерных материалов.

ГЛАВА 2.2. Изучение физико-химических свойств неионных фотогенераторов кислот

В лаборатории фоторезистивных материалов был синтезирован ряд фотогенераторов кислот на основе 2-(гидроксимино)тиофен-3(2*H*)-иленил)-2-(арил)ацетонитрила для проведения скрининговых исследований по оценке их физико-химических свойств и эффективности в качестве систем фотогенерации в позитивных ESCAP. Структуры соединений ФГК **1a-e**, **2a-d**, **3a-e** представлены на рисунке 23.

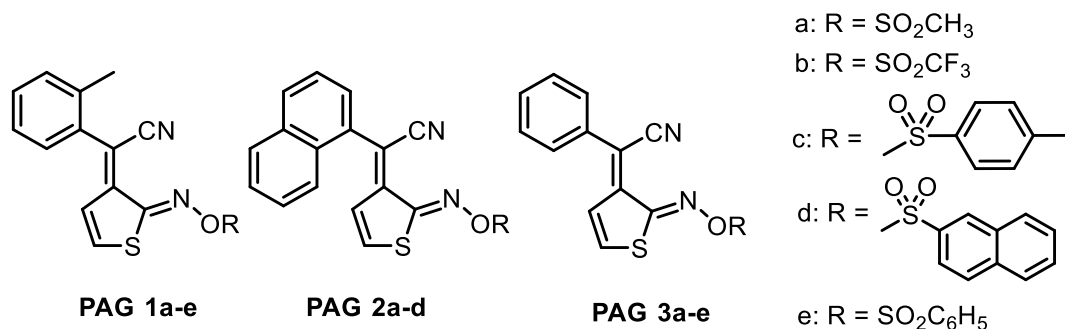


Рисунок 23 – Иминосульфонатные фотогенераторы кислот

Методики синтеза соединений **PAG 1a-c**, **e** и **3a** описаны в патентах [213, 214]. Синтез соединений **PAG 1d, e**, **2a-d** и **3b-e** разработан и проведен к.х.н., с.н.с. А.М. Агафонцевым и аспирантом В.А. Коноревым по методике, описанной в статье [18].

2.2.1. Оценка термических свойств фотогенераторов кислоты

Технология производства фоторезистивных слоев требует предварительной термической обработки фоторезиста при температуре 100-120 °С. Ввиду этого, ФГК должны обладать термической стабильностью и выдерживать температуры не менее 130 °С. Оценка термостойкости исследуемых ФГК проводили с помощью термогравиметрического анализа. Температуры плавления (если присутствует) и деструкции (потери 2% массы) исследуемых ФГК представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Температуры плавления и разложения фотогенераторов

PAG	1a	1b	1c	1d	1e	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d	3e
T _m , °C	105	-	125	-	139	-	-	-	-	-	-	158	106	153
T _d , °C	185	154	178	172	188	174	163	183	163	108	124	163	207	188

Примечание. T_m — температура плавления; T_d — температура деструкции (потери массы 2 %)

Анализируя таблицу 8, можно отметить, что большинство исследуемых ФГК показали подходящую термическую стабильность (>130 °С), за исключением **PAG 3a** и **PAG 3b**. Первоначальные испытания слоев на термическую стабильность показали, что фоторезисты, содержащие производные **a** и **b** (т.е. **PAG 1a-b**, **PAG 2a-b** и **PAG 3a-b**), разлагались неизбирательно и были исключены из дальнейших испытаний. Это поведение коррелировало с

результатами по термостойкости, полученными термогравиметрическим анализом для **PAG 3a** и **PAG 3b**, но не имело четкой корреляции с параметрами термической стабильности для **PAG 1a** и **PAG 1b** [18].

2.2.2. Спектрофотометрические исследования фотогенераторов кислот

Одним из ключевых параметров ФГК является спектральная зависимость коэффициента мольной экстинкции. Экстинкцию исследуемых соединений **PAG 1**, **PAG 2** и **PAG 3** и продуктов фоторазложения **Prod 1**, **Prod 2** и **Prod 3** определяли в толуоле. Спектры экстинкций соединений ряда **PAG 1** и продуктов фоторазложения **Prod 1** представлены на рисунке 24.

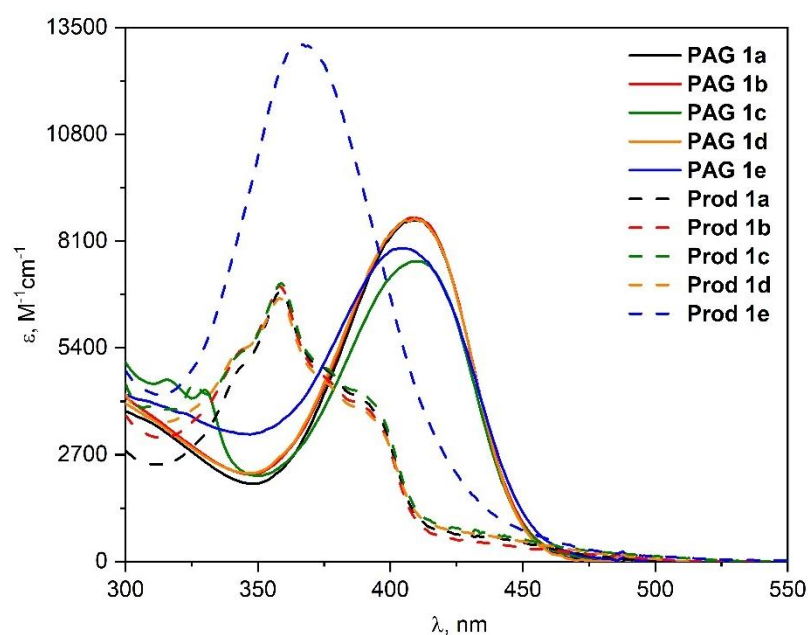


Рисунок 24 – Спектры экстинкций исследуемых фотогенераторов кислот ряда **PAG 1** и их продуктов фоторазложения в толуоле

Как видно из рисунка 24, в ряду **PAG 1** соединения **PAG 1a**, **PAG 1b** и **PAG 1d** обладают максимумом экстинкции $8500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ на длине волны 410 нм. Соединение **PAG 1c** имеет максимум значения экстинкции $7800\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ на длине волны 410. В свою очередь, максимум экстинкции **PAG 1e** составляет $8000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ на длине волны 405 нм, что отличает его от других максимумов экстинкций в ряду **PAG 1**. Продукты фотораспада в ряду соединений, в целом, имеют максимум поглощения $7000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ на длине волны 355 нм, за исключением **Prod 1e**. Схема разложения ФГК и образование продуктов **Prod 1a-e** представлена на схеме 8.

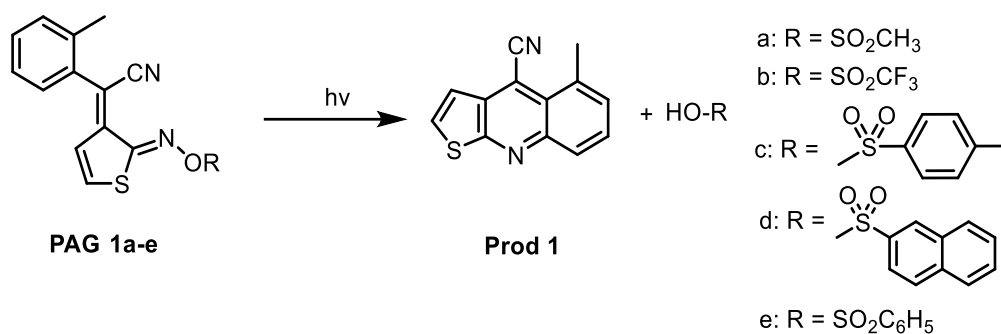


Схема 8 – Фотолиз ФГК ряда **PAG 1** и образование продуктов фоторазложения

Строение продуктов фотораспада подтверждали методом ЯМР. В ряду **PAG 1a-e** в качестве продуктов фотораспада образуются 5-метилтиено[2,3-*b*]хинолин-4-карбонитрил и соответствующая сульфокислота.

Спектры экстинкций соединений ряда **PAG 2** и продуктов фоторазложения **Prod 2** представлены на рисунке 25.

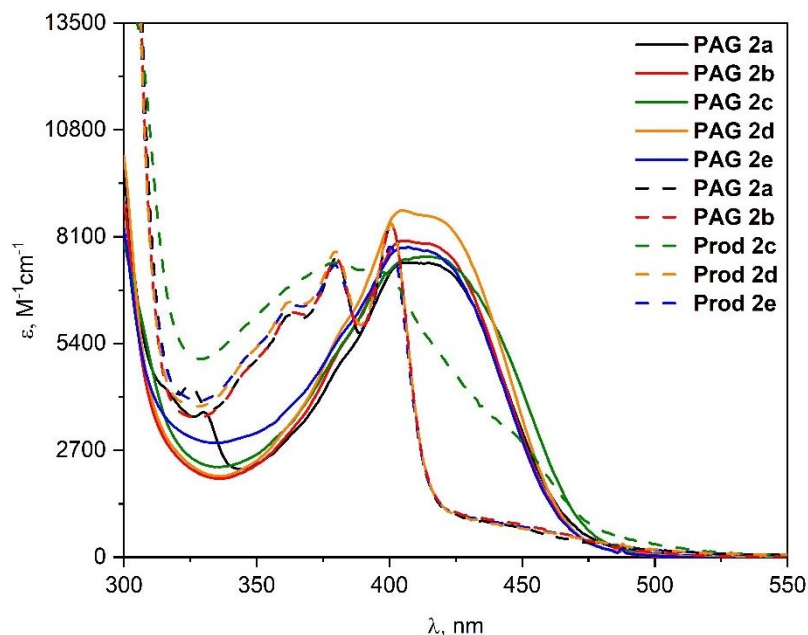


Рисунок 25 – Спектры экстинкций исследуемых фотогенераторов кислот ряда **PAG 2** и их продуктов фоторазложения в толуоле

Как видно из рисунка 25, в ряду **PAG 2** соединения **PAG 2a-d** обладают двумя максимумами значений экстинкций на длинах волн 405 и 415 нм. Продукты фотораспада **Prod 2a**, **Prod 2b** и **Prod 2d** также обладают двумя максимумами поглощения на 375 и 400 нм. Спектр поглощения **Prod 2c** демонстрирует уширенный максимум экстинкции на длине волны 375 нм. Схема разложения ФГК и образования продуктов **Prod 2a-d** представлена на схеме 9.

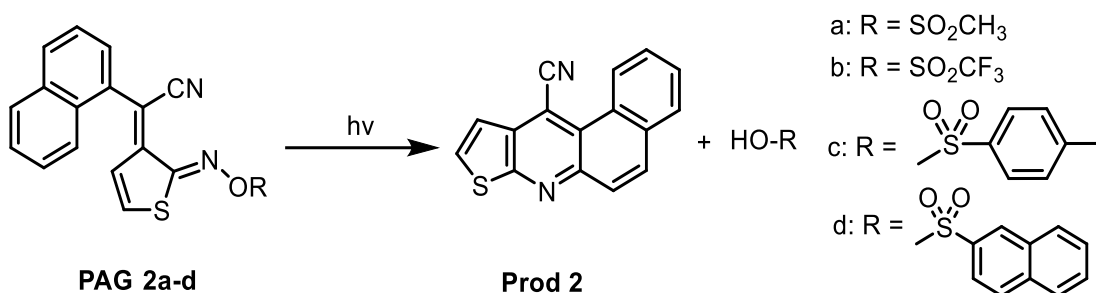


Схема 9 – Фотолиз ФГК ряда **PAG 2** и образование продуктов фоторазложения.

Строение продуктов фотораспада устанавливали методом ЯМР. В ряду **PAG 2a-d** в качестве продуктов фотораспада образуются бензо[f]тиено[2,3-b]хинолин-11-карбонитрил и соответствующая сульфокислота.

Спектры экстинкций соединений ряда **PAG 3** и продуктов фоторазложения **Prod 3** представлены на рисунке 26.

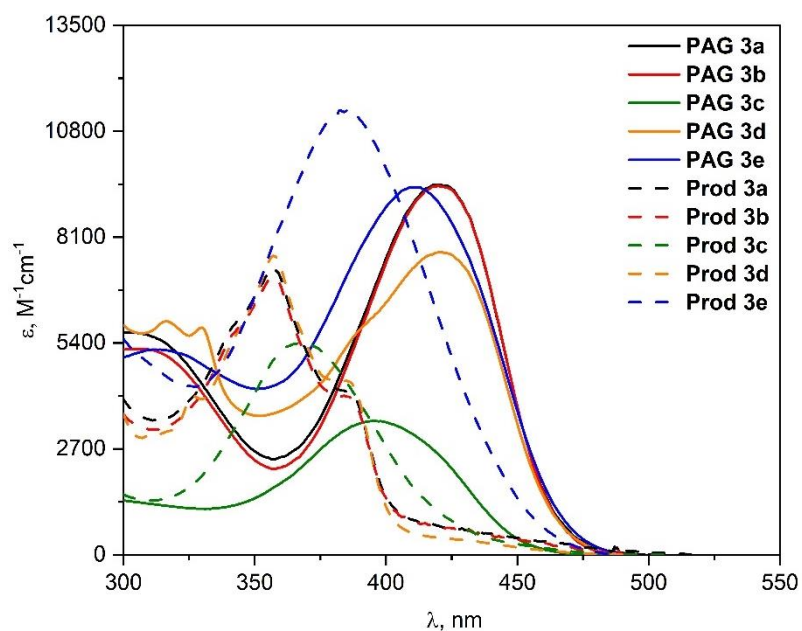


Рисунок 26 – Спектры экстинкций исследуемых фотогенераторов кислот ряда **PAG 3** и их продуктов фоторазложения в толуоле

Как видно из рисунка 26, в ряду соединений **PAG 3** максимальным поглощением на длине волны 420 нм обладает соединения **PAG 3a**, **PAG 3b** и **PAG 3d**. Соединение **PAG 3e** обладает максимумом поглощения на длине волны 410 нм. Соединение **PAG 3a** имеет гипсохромный сдвиг в ряду **PAG 3**. Максимум экстинкции **PAG 3a** равен $3800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ на длине волны 395 нм. Продукты фотораспада **Prod 3c**, **Prod 3b** и **Prod 3d** имеют интенсивную полосу поглощения на длине волны 355 нм. Спектры экстинкций продуктов **Prod 3e** и **Prod 3a** отличаются по форме и максимуму поглощения от остальных в ряду **PAG 3**. Схема разложения ФГК и образования продуктов **Prod 3a-e** представлена на схеме 10.

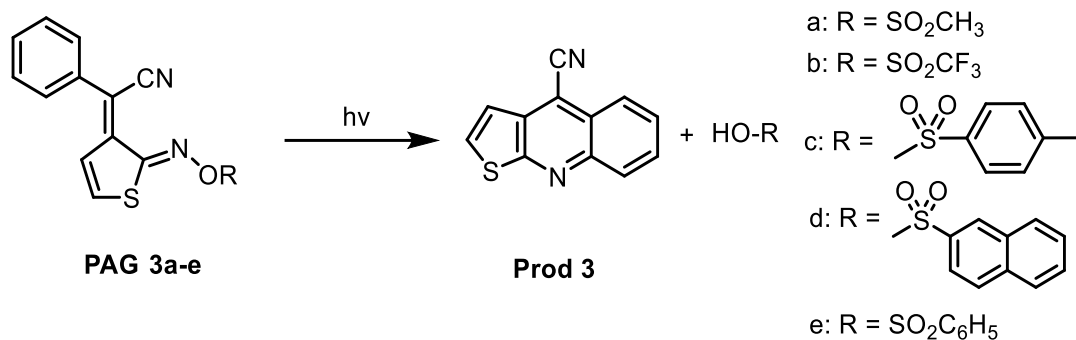


Схема 10 – Фотолиз ФГК ряда **PAG 3** и образование продуктов фоторазложения

Строение продуктов фотораспада устанавливали методом ЯМР. В ряду **PAG 3a-e** в качестве продуктов фотораспада образуются тиено[2,3-*b*]хинолин-4-карбонитрил и соответствующая сульфокислота.

Сравнивая ряд соединений **PAG 1** и **PAG 3**, поскольку они близки по структурам (схема 8), можно сделать вывод о том, что для ряда **PAG 3** наблюдается bathochromный сдвиг максимума поглощения на 10 нм. Bathochromный сдвиг может быть связан с тем, что за счет меньших стерических затруднений угол между плоскостью ароматического кольца и плоскостью тиафенового кольца в соединениях **PAG 3** меньше, чем в **PAG 1**. Это наглядно видно из PCA оксимов — предшественников в синтезе ФГК: так, в соединении, предшествующем **PAG 1**, данный угол составляет 60°, а в предшествующем **PAG 3** - 46° (рисунок 27). Меньший угол между кольцами приводит к лучшему сопряжению ароматического кольца с остальной π-системой, что смещает максимум поглощения в длинноволновую область спектра [18].

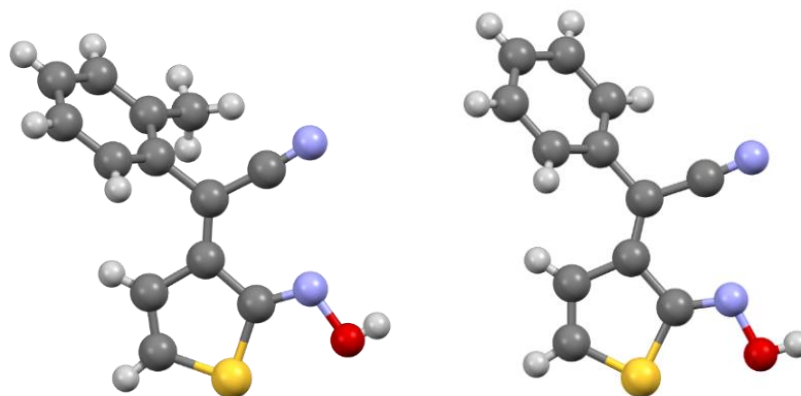


Рисунок 27 – Структуры предшественников **PAG 1** (слева) и **PAG 3** (справа) по данным PCA

По результатам спектроскопических исследований можно сказать, что ФГК **PAG 1a-e**, **PAG 2a-d** и **PAG 3a-e** обладают длинноволновой полосой поглощения в диапазоне 350-450 нм. Данный факт позволяет сделать вывод, что исследуемые ФГК пригодны в качестве систем фотоинициирования для излучения с длинами волн 436, 405 и 365 нм, соответственно.

2.2.2.1. Экспериментальная установка и методика оценки квантовых выходов фоторазложения исследуемых ФГК

Для тестирования фотогенераторов кислоты готовились растворы, содержащие тестируемые ФГК, и растворы, содержащие ФГК и Родамин Б (Sigma-Aldrich, CAS: 509-34-2), в толуоле. Каждый раствор объемом 1 мл помещался в кварцевую спектрофотометрическую кювету (10×10×45 мм) и экспонировался излучением с длиной волны 355 нм. Регистрация спектров осуществлялась в перпендикулярном направлении. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 28.

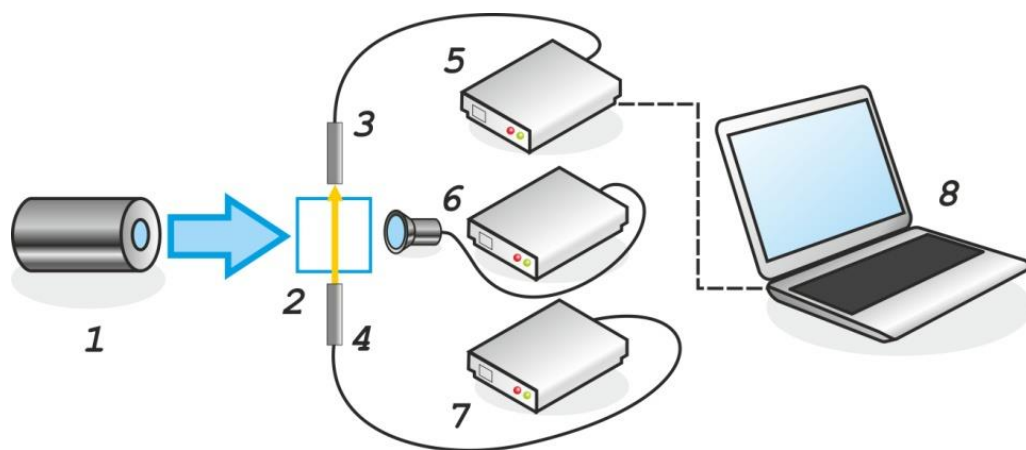


Рисунок 28 – Экспериментальная установка определения квантового выхода фоторазложения

ФГК. 1 — источник света, 2 — кварцевая кювета с раствором, 3, 4 — световоды, 5 — спектрофотометр, 6 — измеритель мощности, 7 — спектроскопическая лампа, 8 — компьютер

Фоторазложение ФГК контролировалось по снижению поглощения в максимуме длинноволновой полосы поглощения ФГК. Продукты фотораспада ФГК не поглощают на этой длине волны. Для регистрации спектров использовался спектрофотометр AVS-SD 2000 (Avantes, Нидерланды). В качестве источника света для экспонирования ФГК использовалось излучение твердотельного лазера с диодной накачкой UV-A-355-50-5%-0.2nm-FDA (CNI, Китай) с длиной волны 355 нм и мощностью 50 мВт. Интенсивность потока излучения определялась измерителем мощности TP100 (Beijing Ranbond Technology Co, Китай). В ходе облучения растворов регистрировались массивы спектров поглощения, из которых находились кинетики на длинах волн 355 и 415 нм.

Для экспериментального определения квантового выхода необходимо знать количество распавшегося или образующегося вещества за время облучения и интенсивность поглощенного света. Величина квантового выхода фоторазложения ФГК определяется выражением [195, 215, 216]:

$$\Phi_{PAG} = \frac{[\Delta C]}{\Delta E} = \frac{\Delta C_{PAG}}{E_{abs}}, \quad (55)$$

где ΔC_{PAG} — изменение концентрации фотогенератора в растворе при экспонировании (в [моль/л]), E_{abs} — энергия света, поглощенного ФГК (в [моль/л]).

Изменение концентрации фотогенератора в растворе при экспонировании ΔC_{PAG} определяли по формуле:

$$\Delta C_{PAG} = \frac{\Delta D_{PAG}}{\varepsilon \cdot d}, \quad (56)$$

где ε — коэффициент экстинкции образовавшегося продукта на длине волны экспонирования; d — длина оптического пути; ΔD_{PAG} — изменение оптической плотности на длине волны экспонирования.

Зарегистрировать изменение оптической плотности ФГК на длине волны экспонирования 355 нм затруднительно, поскольку спектры поглощения ФГК и продукта частично перекрываются (рисунок 29).

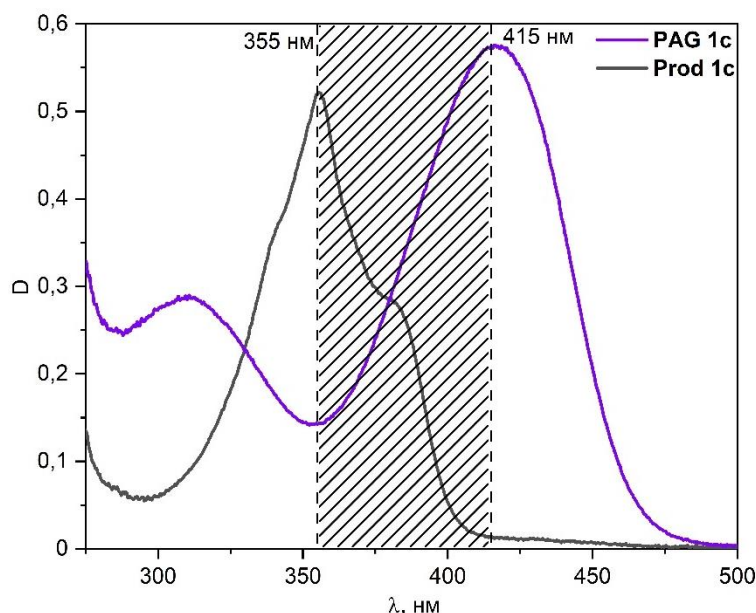


Рисунок 29 – Спектры поглощения **PAG 1c** и продукта его фотолитиза (**Prod 1c**) в растворе толуола

Для расчета квантового выхода рассматривали кинетику фотообесцвечивания ФГК на длине волны 415 нм и с помощью выражения (57) получали кинетику оптической плотности для **PAG 1c** и его продукта фотолитиза [215]:

$$\begin{aligned} D_{PAG1c(415)} &= \varepsilon_{PAG1c(415)} \cdot D_{i+1} - \frac{\varepsilon_{Prod1c(415)}}{\varepsilon_{PAG1c(415)}} \cdot \frac{D_0}{\varepsilon_{PAG1c(415)} - \varepsilon_{Prod1c(415)}}, \\ D_{Prod1c(415)} &= \varepsilon_{Prod1c(415)} \cdot \frac{(D_{i+1} - D_0)}{\varepsilon_{Prod1c(415)} - \varepsilon_{PAG1c(415)}}, \end{aligned} \quad (57)$$

где $\epsilon_{\text{PAG1c}(415)}$ — коэффициент экстинкции ФГК на длине волны 415 нм; $\epsilon_{\text{Prod1c}(415)}$ — коэффициент экстинкции продукта фотолиза ФГК на длине волны 415 нм; D_0 , D_{i+1} — оптическая плотность в начальный момент времени и момент времени $i+1$.

Кинетика оптической плотности фоторазложения **PAG 1c** и образование продукта **Prod 1c** на длине волны 415 нм представлена на рисунке 30.

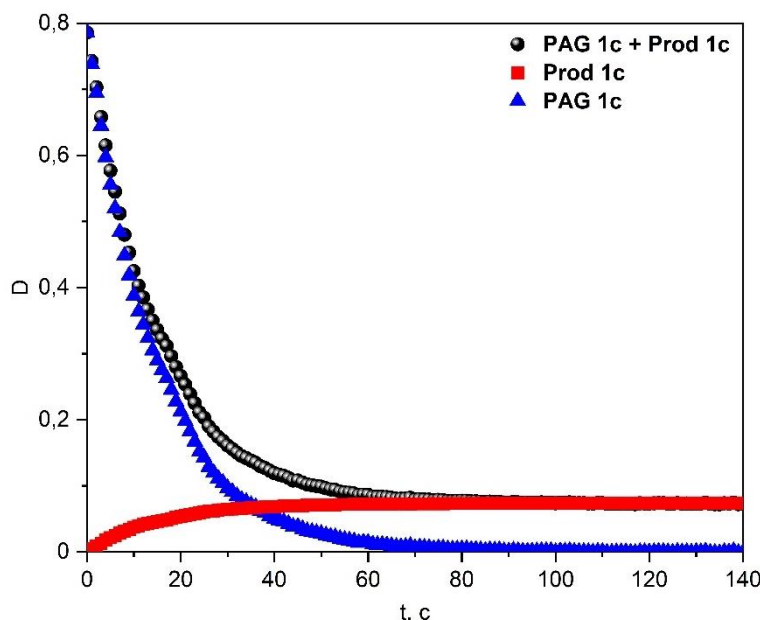


Рисунок 30 – Кинетика фотообесцвечивания **PAG 1c** и образование продукта его фотолиза (**Prod 1c**) в толуоле на длине волны 415 нм.

Как известно из методики [215], квантовый выход определяется как отношение распавшегося вещества за время облучения ΔC_{PAG} и интенсивности поглощенного света E_{abs} . Величины ΔC_{PAG} и E_{abs} рассчитываются на основании кинетических данных, определенных на длине волны актиничного излучения. Так как растворы исследуемых ФГК экспонировали актиничным излучением с длиной волны 355 нм, то для расчета квантового выхода необходимо кинетику на длине волны 415 нм (рисунок 30) пересчитать для длины волны 355 нм. Пересчет кинетики производили с помощью выражения [215]:

$$D_{\text{PAG1c}(355)} = \frac{D_{\text{PAG1c}(415)} \cdot \epsilon_{\text{PAG1c}(355)}}{\epsilon_{\text{PAG1c}(415)}}, \quad (58)$$

$$D_{\text{Prod1c}(355)} = \frac{D_{\text{Prod1c}(415)} \cdot \epsilon_{\text{Prod1c}(355)}}{\epsilon_{\text{Prod1c}(415)}}$$

где $\epsilon_{\text{PAG1c}(355)}$ — коэффициент экстинкции ФГК на длине волны 355 нм; $\epsilon_{\text{Prod1c}(355)}$ — коэффициент экстинкции продукта фотолиза ФГК на длине волны 355 нм.

Кинетика оптической плотности фоторазложения **PAG 1c** и образование продукта **Prod 1c** на длине волны 355 нм представлены на рисунке 31.

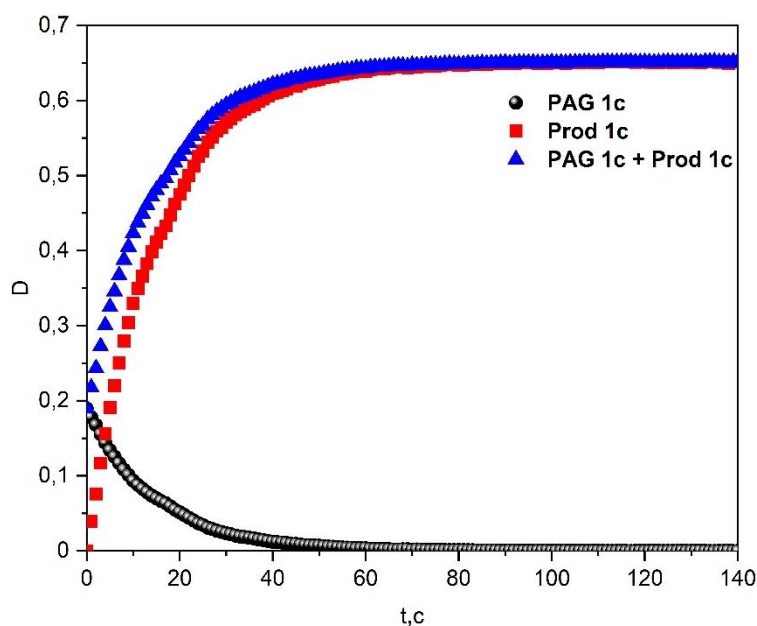


Рисунок 31 – Кинетика фотообесцвечивания **PAG 1c** и образование продукта его фотолиза (**Prod 1c**) в толуоле на длине волны 355 нм

Энергию света, поглощенного ФГК, рассчитывали по формуле [215]:

$$E_{abs} = \frac{E}{E_{\gamma} \cdot V_{ex} \cdot N_A} \cdot \left(1 - 10^{-\frac{D_{PAG1c(355)i+1} + D_{PAG1c(355)i}}{2}} \right) \Delta t_i, \quad (59)$$

где E_{γ} — энергия фотонов на длине волны экспонирования; V_{ex} — реакционный объем; N_A — число Авогадро; E — интенсивность света, падающего на кювету; $D_{PAG1c(355)i}$, $D_{PAG1c(355)i+1}$, — оптическая плотность **PAG 1c** на длине волны экспонирования 355 нм, в момент времени i и момент времени $i+1$; $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$ — интервал времени между моментами регистрации спектров поглощения раствора.

Расчет энергии фотонов E_{γ} представлен в разделе 2.1.1.6. Соответственно, в результате расчета массива величин уравнений (55) и (59), строилась зависимость $\Delta C_{PAG}(E_{abs})$ (рисунок 32).

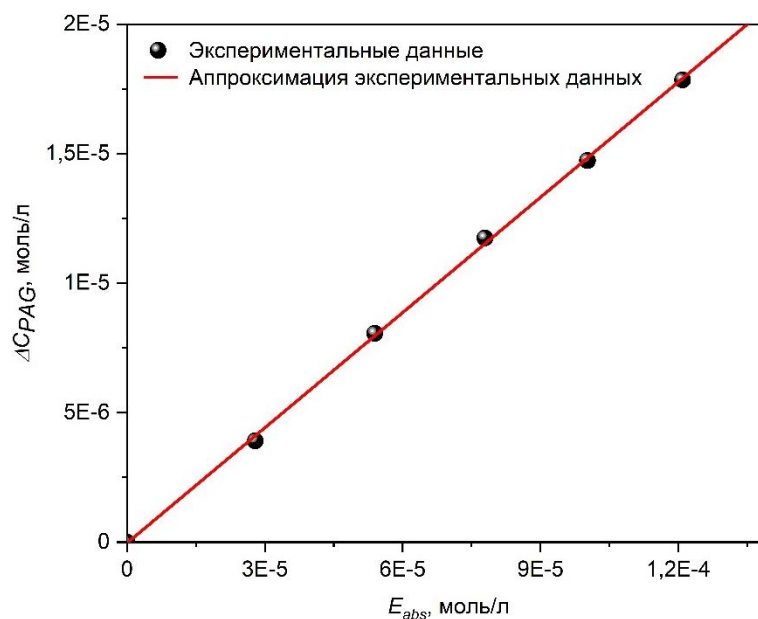


Рисунок 32 – Изменение концентрации образовавшегося продукта фотолиза раствора ФГК относительно энергии света поглощенного ФГК

По классической методике оценки квантового выхода начальный линейный участок аппроксимировали линейной зависимостью. Значение квантового выхода фотообесцвечивания ФГК равняется тангенсу угла наклона аппроксимирующей линейной зависимости.

2.2.2.2. Оценка квантовых выходов фоторазложения ФГК

На экспериментальной установке, приведенной на рисунке 27, были оценены квантовые выходы фоторазложения ФГК. Для каждого исследуемого соединения эксперименты проводились три раза (γ_1 , γ_2 , γ_3) при различных концентрации ФГК ($[PAG]_1$, $[PAG]_2$, $[PAG]_3$). Результаты оценки квантовых выходов представлены в Таблице 9.

Таблица 9 – Квантовые выходы фоторазложения ФГК (γ)

ФГК	$[PAG]_1$, М · 10 ⁻⁵	γ_1	$[PAG]_2$, М · 10 ⁻⁵	γ_2	$[PAG]_3$, М · 10 ⁻⁵	γ_3	γ_{avr}^*
PAG 1a	7.4	0.24	9.3	0.22	11	0.20	0.22 ± 0.04
PAG 1b	7.4	0.22	9.3	0.18	11	0.20	0.20 ± 0.04
PAG 1c	5.5	0.30	6.9	0.28	8.3	0.26	0.28 ± 0.05
PAG 1d	4.8	0.42	6	0.38	7.2	0.36	0.38 ± 0.08
PAG 1e	5.2	0.14	6.5	0.14	7.8	0.14	0.14 ± 0.04
PAG 2a	6.8	0.20	8.5	0.22	10	0.22	0.22 ± 0.05
PAG 2b	5	0.10	6.2	0.12	7.5	0.08	0.10 ± 0.04

Продолжение таблицы 9

PAG 2c	6.9	0.36	8.6	0.36	11	0.38	0.36 ± 0.07
PAG 2d	4.3	0.38	5.3	0.38	6.4	0.38	0.38 ± 0.08
PAG 3a	10	0.44	13	0.52	15	0.56	0.50 ± 0.08
PAG 3b	6.3	0.16	7.9	0.14	9.5	0.16	0.16 ± 0.05
PAG 3c	5.4	0.22	6.7	0.26	8.1	0.24	0.24 ± 0.05
PAG 3d	7.1	0.14	8.8	0.10	11	0.12	0.14 ± 0.04
PAG 3e	7.7	0.22	9.7	0.22	12	0.22	0.22 ± 0.05

Примечание. * γ_{avg} — среднее значение квантового выхода по результатам трех измерений.

В литературе широко описаны ФГК, способные при фотолизе образовывать *p*-толуолсульфоновую кислоту (TsOH). Для таких соединений квантовые выходы разложения, как правило, находятся в диапазоне 0.08–0.24 [161, 217, 218]. Так, для имидосульфонов на основе нафталимидов сообщается $\gamma = 0.17$ [161], для имидосульфонов на основе 9-флуореноноксима и тиоксантеноноксима – $\gamma = 0.16$ и 0.08 [217], соответственно, имидосульфонов на основе 5-норборнена – $\gamma = 0.15$ - 0.33 [174], а для сульфонатных производных метоксифенилоксима и адамантаноксима $\gamma = 0.14$ и 0.24 (при облучении на 222 нм) [218]. Литературные данные об эффективности генерации тиофенсодержащими фотогенераторами на основе иминоссульфонов неароматических кислот демонстрируют значения квантового выхода фоторазложения ФГК 0.12-0.15 [219]. Полученные нами значения квантовой эффективности фотолиза исследованных ФГК с образованием TsOH находятся в пределах 0.24–0.36, что соответствует уровню, характерному для аналогичных систем.

Исходя из литературных данных, ожидалось, что генерация трифторметансульфоновой кислоты окажется более эффективной, чем нефторированных кислот [162, 217, 219], однако в данном случае значения квантовых выходов этих кислот оказались заметно меньше.

2.2.2.3. Методика оценки квантовых выходов образования катионной формы Родамина Б

Одним из основных критериев при оценке эффективности ФГК для позитивных ESCAP является квантовая эффективность генерации кислоты при фотолизе ФГК. По величине квантовой эффективности генерации кислоты из ФГК при фотолизе определяют количество генерируемой кислоты. При экспонировании фоторезистивного слоя, сформированного из позитивного ESCAP, сгенерированная кислота из ФГК взаимодействует с защитными группами солубилизирующих звеньев полимера, что приводит к изменению растворимости полимера. На эффективность реакции между кислотой, образующейся при фотолизе ФГК, с защитными группами полимера, влияет не только количество, но и физико-химическая природа

генерируемой кислоты. Классическая методика оценки того, как генерируемая кислота из ФГК прореагировала с полимером в фоторезистном слое, основаны на титровании (раздел 1.2.2.1) и являются достаточно трудозатратными. Альтернативным вариантом оценки эффективности взаимодействия генерируемой кислоты из ФГК с полимером является оценка квантовой эффективности образующейся из ФГК кислоты в растворе с индикатором. Для определения величины квантового выхода реакции между кислотой, образующейся из ФГК, и индикатором кислотности регистрируют спектральные изменения поглощения индикатора кислотности, например Родамина Б [173].

В ходе разложения фотогенератора образуется кислота, которая реагирует с индикатором, что приводит к превращению бесцветной лактонной формы Родамина Б в окрашенную катионную форму. На основании кинетики изменения оптической плотности индикатора в максимуме его поглощения производится оценка квантового выхода образования катионной формы Родамина Б [174, 220]. Значения квантового выхода образования катионной формы Родамина Б позволяют предиктивно охарактеризовать эффективность процесса снятия защитных групп с солюбилизующих компонент полимера фоторезиста в процессе целевого локального изменения его растворимости. Образование катионной формы Родамина Б (RhB^+) из лактонной формы Родамина Б ($RhBL$) при фотолизе ФГК представлено на схеме 11.

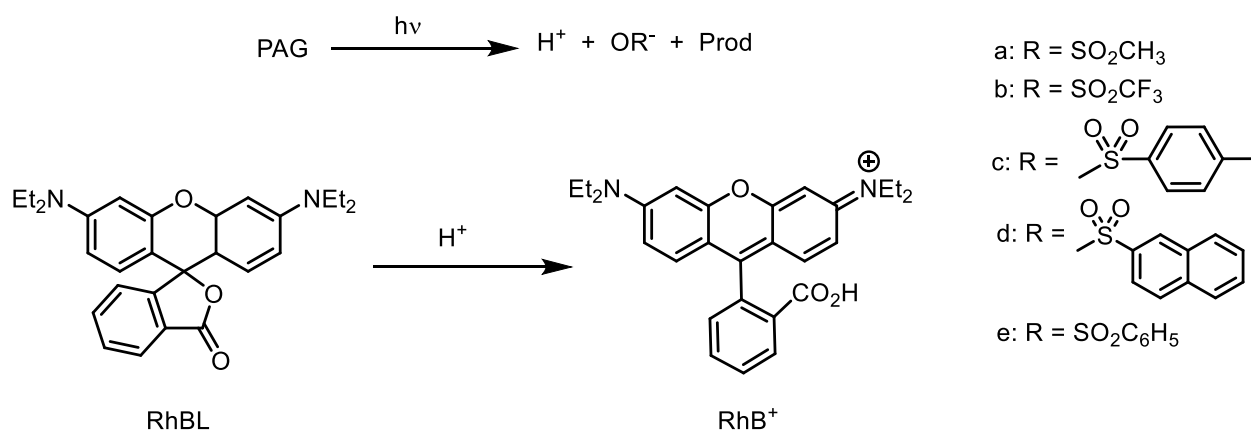


Схема 11 – Образование катионной формы Родамина Б в результате фотогенерации кислоты (Р — продукт фоторазложения ФГК, $RhBL$ — лактонная форма Родамина Б, RhB^+ — катионная форма Родамина Б)

На рисунке 33 в качестве примера приведены спектры поглощения растворов **PAG 1c**, продукта его фотолиза и катионной формы Родамина Б в толуоле.

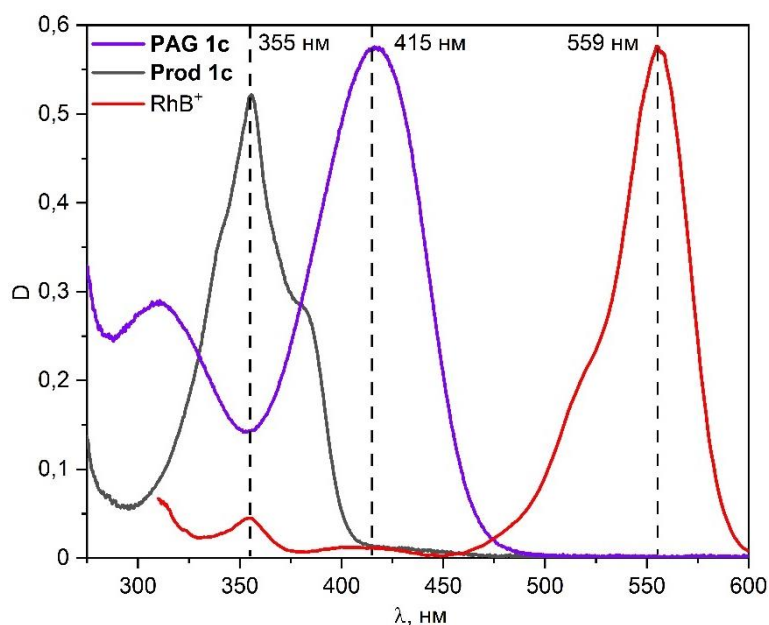


Рисунок 33 – Спектры поглощения растворов **PAG 1c**, продукта его фотолиза (**Prod 1c**) и катионной формы Родамина Б (RhB^+) в толуоле

Кинетика образования катионной формы Родамина Б в кювете, содержащей экспонированный раствор ФГК и Родамин Б, контролировалась по увеличению поглощения в максимуме длинноволновой полосы поглощения катионной формы Родамина Б на длине волны $\lambda = 559$ нм. Спектральные изменения, наблюдавшиеся в растворе, содержащем **PAG 1c**, продукт его фотолиза **Prod 1c** и Родамин Б в катионной форме, представлены на рисунке 34.

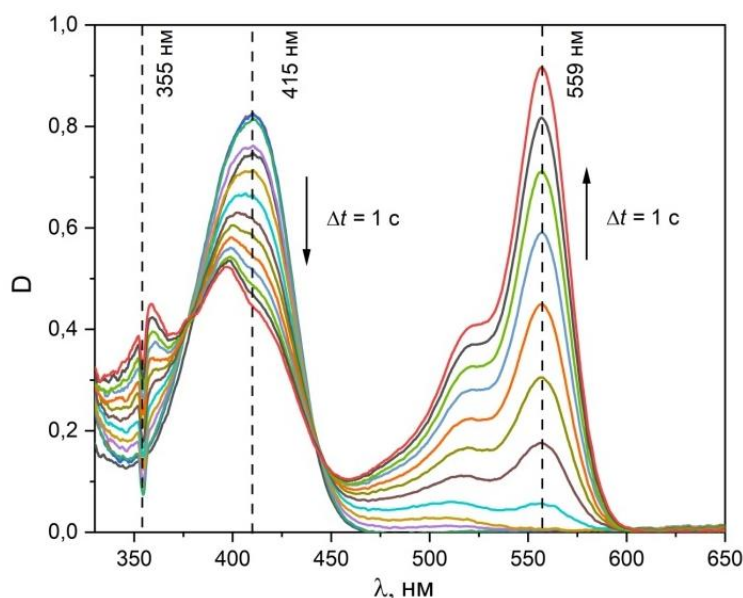


Рисунок 34 – Спектральные изменения, наблюдавшиеся в растворе, содержащем **PAG 1c**, продукт его фотолиза и Родамин Б, при воздействии на него излучения с длиной волны 355 нм.

355 нм — длина волны экспонирования, 415 нм — длина волны регистрации кинетики распада **PAG 1c**, 559 нм — длина волны регистрации кинетики образования катионной формы Родамина Б

На основе полученных массивов спектров поглощения были построены кинетические кривые изменения оптической плотности растворов в максимуме поглощения ФГК ($\lambda = 410\text{--}415$ нм) и в максимуме поглощения Родамина Б ($\lambda = 559$ нм).

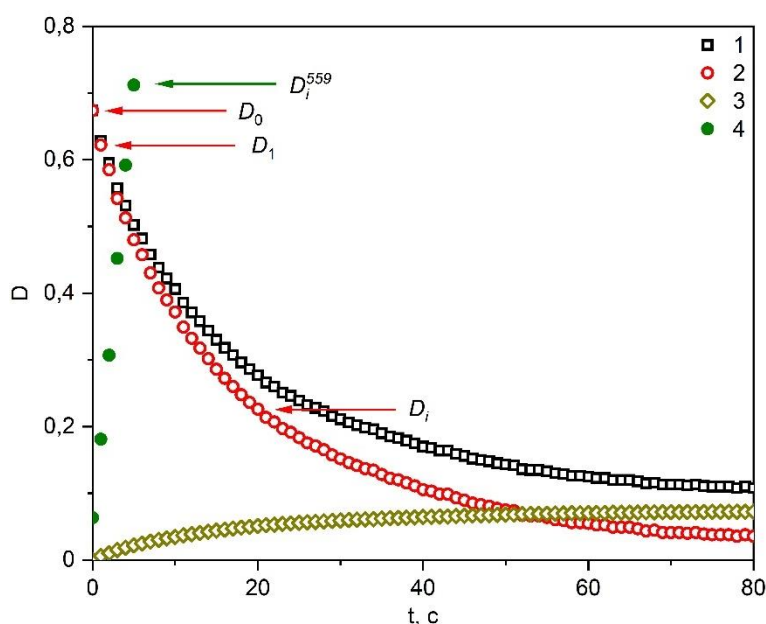


Рисунок 35 – Кинетика изменения оптической плотности: (1) раствора на длине волны $\lambda = 415$ нм; (2) **PAG 1c** на длине волны $\lambda = 415$ нм; (3) продукта фоторазложения **Prod 1c** на длине волны $\lambda = 415$ нм; (4) катионной формы Родамина Б на длине волны $\lambda = 559$ нм (D_0 — оптическая плотность **PAG 1c** в начальный момент времени, D_1 — через 1 с от начала экспонирования, D_i — через i секунд от начала экспонирования)

Величину квантового выхода образования RhB^+ определяли с помощью выражения [195, 215]:

$$\Phi_{RhB^+} = \frac{[RhB^+]}{E_{abs}}, \quad (60)$$

где $[RhB^+]$ — концентрация катионной формы Родамина Б в растворе при экспонировании. $[RhB^+]$ определяется из оптической плотности раствора на длине волны 559 нм.

Энергию света, поглощенного ФГК E_{abs} , оценивали по методике, описанной в разделе 2.2.2.2 с помощью выражения (59). Кинетику фотолиза ФГК на длине волны 415 нм (рисунок 35) пересчитывали для длины волны экспонирования 355 нм с помощью уравнения (58).

Для оценки степени связывания образующейся кислоты при фотообесцвечивании ФГК с Родамином Б был приготовлен раствор Родамина Б в толуоле и раствор TsOH в ацетонитриле. К раствору Родамина Б в толуоле прибавляли по каплям раствор *p*-толуолсульфоновой кислоты в ацетонитриле и регистрировали изменение спектра поглощения полученной смеси на спектрометре. Использование разных растворителей связано с плохой растворимостью TsOH в толуоле. Раствор *p*-толуолсульфоновой кислоты в ацетонитриле добавляли в малых

количества к раствору Родамина Б в толуоле, и при смешивании этих растворов осадка *p*-толуолсульфоновой кислоты не наблюдалось. Раствор **PAG 1c** смешивали с раствором Родамина Б в толуоле, экспонировали и регистрировали изменение оптической плотности полученного раствора. На основании полученных данных была построена зависимость изменения оптической плотности раствора катионной формы Родамина Б при увеличении концентрации *p*-толуолсульфоновой кислоты (рисунок 36).

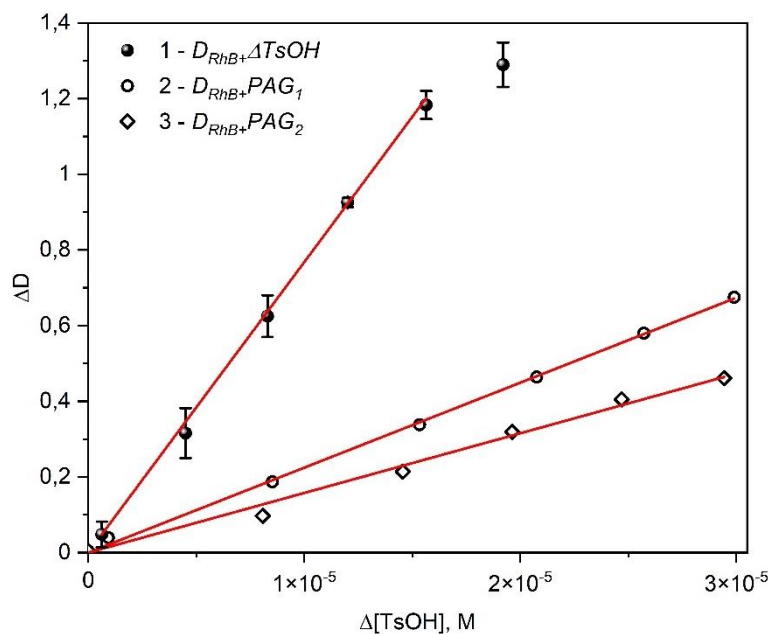


Рисунок 36 – Зависимость изменений оптической плотности раствора в максимуме поглощения ($\lambda = 559 \text{ нм}$) катионной формы Родамина Б при увеличении концентрации

p-толуолсульфоновой кислоты: 1 — $D_{\text{RhB}+\Delta\text{TsOH}}$ получена при титровании чистой кислотой при концентрации $[\text{RhBL}] = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; 2 — $D_{\text{RhB}+\text{PAG}_1}$ получена в процессе фотолиза **PAG 1c** при концентрации $[\text{RhBL}] = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ в толуоле; 3 — $D_{\text{RhB}+\text{PAG}_2}$ получена в процессе фотолиза **PAG 1c** при концентрации $[\text{RhBL}] = 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ в толуоле

Для каждой зависимости изменения оптической плотности раствора в максимуме поглощения катионной формы Родамина Б при увеличении концентрации *p*-толуолсульфоновой кислоты были рассчитаны коэффициенты K_a и K при титровании кислотой (1 - $D_{\text{RhB}+\Delta\text{TsOH}}$), при фотолизе **PAG 1c** (2 - $D_{\text{RhB}+\text{PAG}_1}$ и 3 - $D_{\text{RhB}+\text{PAG}_2}$). K_a — тангенс угла наклона кривой $D_{\text{RhB}+\Delta\text{TsOH}}$, а K — тангенс угла наклона кривой $D_{\text{RhB}+\text{PAG}_1}$ или $D_{\text{RhB}+\text{PAG}_2}$. Из найденных коэффициентов K_a и K получено соотношение K_a/K , отображающее степень связывания образовавшейся кислоты с Родамином Б при фотолизе ФГК и позволяющее оценить квантовый выход образования катионной формы Родамина Б. Соответственно, чем больше значение величины K_a/K , тем меньше степень связывания образовавшейся кислоты с Родамином Б. Для зависимостей $D_{\text{RhB}+\text{PAG}_1}$ и $D_{\text{RhB}+\text{PAG}_2}$ были рассчитаны значения K_a/K относительно

$D_{RhB+\Delta TsOH}$. Соотношение K_a/K для зависимости $D_{RhB+\Delta TsOH}/D_{RhB+PAG_1}$ составило 3.47. Для $D_{RhB+\Delta TsOH}/D_{RhB+PAG_2}$ соотношение $K_a/K = 4.71$. Различия в соотношениях $D_{RhB+\Delta TsOH}/D_{RhB+PAG_1}$ и $D_{RhB+\Delta TsOH}/D_{RhB+PAG_2}$ связаны с различной концентрацией раствора Родамина Б.

Квантовый выход образования катионной формы Родамина Б определяется при малых $[RhB^+]$ как тангенс угла наклона начального линейного участка кинетической кривой изменения концентрации катионной формы Родамина Б в растворе от количества поглощённой энергии. С учетом коэффициентов K_a и K квантовый выход образования катионной формы Родамина Б рассчитывали по формуле:

$$\Phi_{RhB^+} = \frac{[RhB^+] \cdot (K_a / K)}{E_{abs}}. \quad (61)$$

Как видно из рисунка 36, угол наклона зависимости оптической плотности Родамина Б при титровании чистой кислотой (1 - $D_{RhB+\Delta TsOH}$) отличается от угла наклона зависимости оптической плотности Родамина Б при фотолизе **PAG 1c** (2 - $D_{RhB+PAG_1}$, 3 - $D_{RhB+PAG_2}$). Логично предположить, что разность углов наклона K_a и K связана с тем, что образовавшаяся кислота в ходе фотолиза **PAG 1c**, не только реагирует с Родамином Б, но и расходуется на конкурирующие процессы. Поскольку зависимость оптической плотности Родамина Б (1 - $D_{RhB+\Delta TsOH}$) при титровании раствором *p*-толуолсульфоновой кислотой получена в бинарной системе растворителей (толуол : ацетонитрил), было предложено зарегистрировать данные зависимости в растворах с одним растворителем – ацетонитрилом. Для этого были приготовлены растворы лактонной формы Родамина Б и TsOH в ацетонитриле, а также раствор **PAG 1c** в ацетонитриле. К раствору Родамина Б прикапывали раствор TsOH в ацетонитриле и регистрировали изменение спектра поглощения полученной смеси на спектрометре. Раствор **PAG 1c** смешивали с раствором Родамина Б в ацетонитриле, экспонировали и регистрировали изменение оптической плотности полученного раствора.

На основании полученных данных была построена зависимость изменения оптической плотности раствора катионной формы Родамина Б при увеличении концентрации *p*-толуолсульфоновой кислоты (рисунок 37).

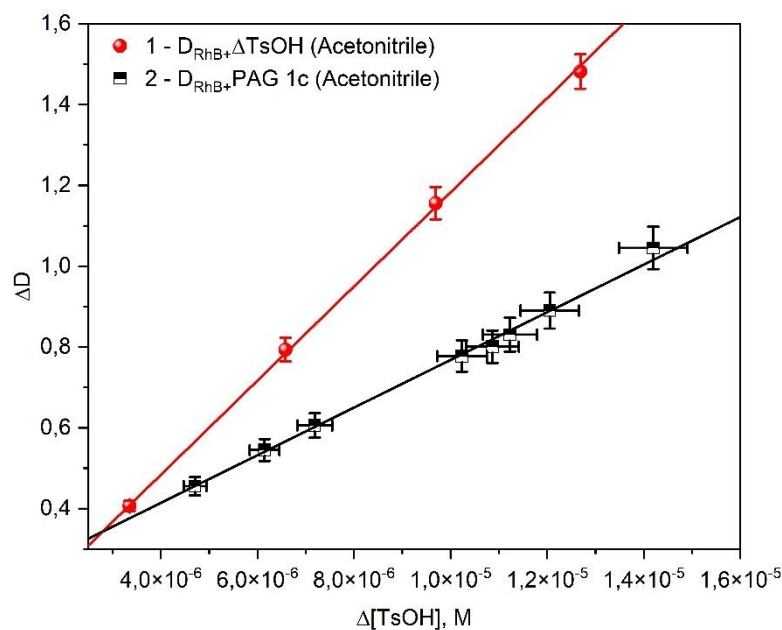


Рисунок 37 – Зависимость изменений оптической плотности раствора в максимуме поглощения ($\lambda = 559$ нм) катионной формы Родамина Б при увеличении концентрации *p*-толуолсульфоновой кислоты; 1 — $D_{RhB+\Delta TsOH}$ (Acetonitrile) получена при титровании чистой кислотой при концентрации $[RhBL] = 1.6 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $D_{RhB+PAG\ 1c}$ (Acetonitrile) получена в процессе фотолиза PAG 1c при концентрации $[RhBL] = 1.8 \cdot 10^{-5}$ М

Для каждой зависимости изменения оптической плотности раствора в максимуме поглощения катионной формы Родамина Б при увеличении концентрации *p*-толуолсульфоновой кислоты были рассчитаны коэффициенты K_a и K при титровании кислотой (1 - $D_{RhB+\Delta TsOH}$ (Acetonitrile)), при фотолизе **PAG 1c** (2 - $D_{RhB+PAG\ 1c}$ (Acetonitrile)). Соотношение K_a/K для зависимости $D_{RhB+\Delta TsOH}$ (Acetonitrile)/ $D_{RhB+PAG\ 1c}$ (Acetonitrile) составило 1.97. Из рассчитанной величины K_a/K для рисунка 37 можно сделать вывод, что использование в качестве растворителя ацетонитрила позволило увеличить степень связывания образующейся при фотолизе ФГК кислоты с Родамином Б по сравнению с толуолом (рисунок 36). Можно сделать вывод, что природа растворителя существенно влияет на эффективности образования катионной формы Родамина Б. По-видимому, это связано с полярностью растворителя, то есть можно ожидать, что сильно полярные растворители дадут значение соотношения K_a/K , близкое к единице. Однако необходимо учитывать возможную ограниченную растворимость компонент исследуемых растворов.

Стоит отметить, что значение K_a/K для ацетонитрила (рисунок 36) все так же значительно превышает 1, что говорит о расходовании кислоты при фотолизе **PAG 1c** на возможные конкурирующие процессы.

Было предположено, что образовавшаяся при фотолизе **PAG 1c** кислота расходуется на протонирование продукта циклизации **1** (схема 12).

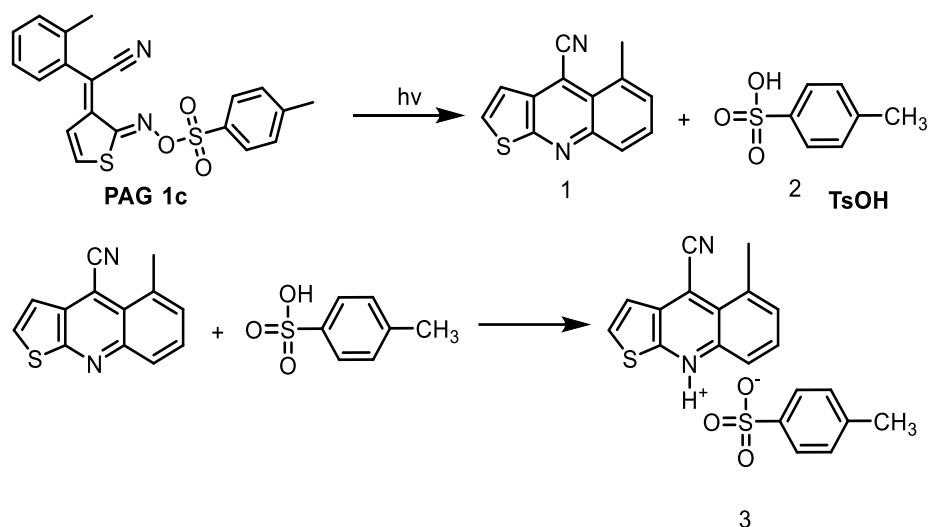


Схема 12 – Реакция продукта циклизации и *p*-толуолсульфоновой кислоты

Как видно из схемы 12, на первой стадии происходит образование TsOH в ходе фоторазложения ФГК, а также образование продукта циклизации **Prod 1c** - (**1**). На второй стадии между циклизированным продуктом **Prod 1c** и TsOH предположительно протекает реакция с образованием соли (**3**) — тозилата 5-метилтиено[2,3-*b*]хинолин-4-карбонитрила.

Для оценки влияния данного процесса на реакционную способность TsOH были проведены отдельные исследования второй стадии схемы 12 с чистым **Prod 1c**. Поскольку в ходе разложения ФГК образование кислоты и соединения **Prod 1c** происходит с соотношением 1:1, были приготовлены растворы *p*-толуолсульфоновой кислоты и соединения **Prod 1c** в соотношении 1:1 и зарегистрированы спектры в ацетонитриле. На рисунке 38 представлена зависимость изменения оптической плотности циклизированного продукта **Prod 1c** от концентрации TsOH на длине волны 355 нм.

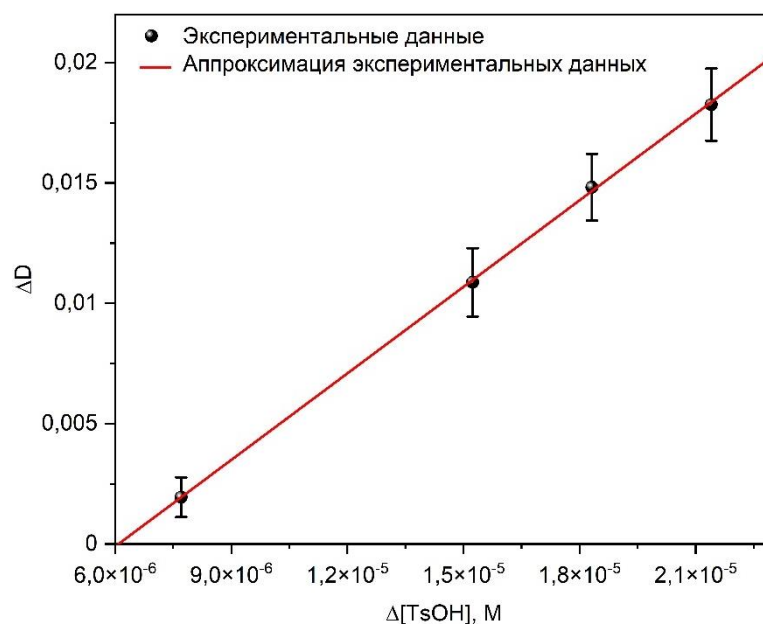


Рисунок 38 – Зависимость изменения оптической плотности циклизованного продукта **Prod 1c** от концентрации TsOH на длине волны 355 nm

Из рисунка 38 видно, что влияние реакции продукта циклизации и TsOH возрастает с увеличением концентрации TsOH. Для количественной оценки влияния параллельной реакции между TsOH и **Prod 1c** на концентрацию TsOH было выведено выражение (62):

$$[C] = \frac{D}{\varepsilon_{\text{PAG}} \cdot l} - \frac{\Delta D}{\varepsilon_{\text{X}} \cdot l}, \quad (62)$$

где D — оптическая плотность ФГК после экспонирования; ΔD — изменение оптической плотности циклизованного продукта после реакции с TsOH; ε_{PAG} — экстинкция ФГК; ε_{X} — экстинкция циклизованного продукта.

Взаимодействие фотогенератора **PAG 1c** с продуктом реакции (рисунок 38 и схема 12) было учтено с помощью выражения (62) и отображено на графике зависимости изменения оптической плотности катионной формы Родамина Б при увеличении концентрации *p*-толуолсульфоновой кислоты в ацетонитриле (рисунок 39).

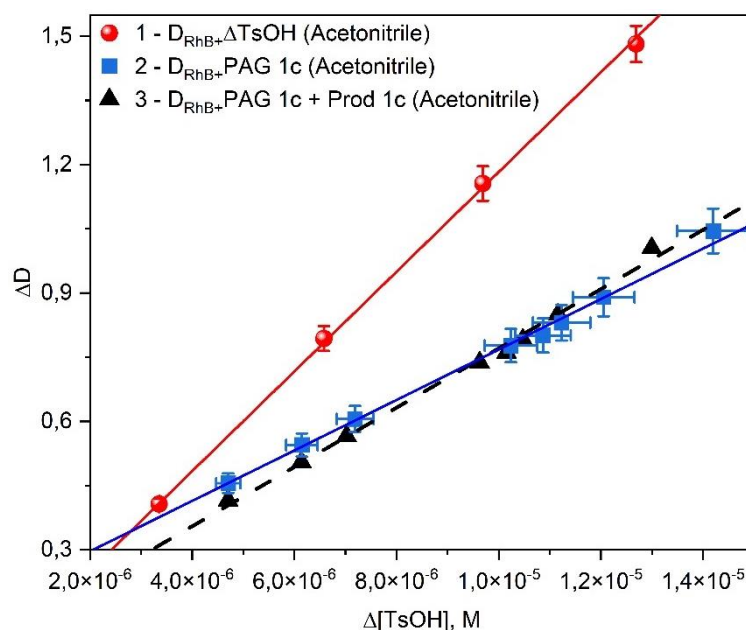


Рисунок 39 – Зависимость изменений оптической плотности раствора в максимуме поглощения ($\lambda = 559$ нм) катионной формы Родамина Б при увеличении концентрации *p*-толуолсульфоновой кислоты: 1 — $D_{RhB+\Delta TsOH}$ (Acetonitrile) получена при титровании чистой кислотой при концентрации $[RhBL] = 1.6 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — $D_{RhB+PAG\ 1c}$ (Acetonitrile) получена в процессе фотолиза **PAG 1c** при концентрации $[RhBL] = 1.8 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — $D_{RhB+PAG\ 1c + Prod\ 1c}$ (Acetonitrile) получена из кривой 2 с учетом паразитного взаимодействия TsOH с **Prod 1c**

Для зависимости оптической плотности раствора в максимуме поглощения катионной формы Родамина Б от концентрации *p*-толуолсульфоновой кислоты были рассчитаны коэффициенты K_a и K при титровании кислотой (1 - $D_{RhB+\Delta TsOH}$ (Acetonitrile)), при фотолизе **PAG 1c** (2 - $D_{RhB+PAG\ 1c + Prod\ 1c}$ (Acetonitrile)). Соотношение K_a/K для $D_{RhB+\Delta TsOH}$ (Acetonitrile)/ $D_{RhB+PAG\ 1c + Prod\ 1c}$ (Acetonitrile) составило 1.68. Полученные данные о соотношении K_a/K позволяют сделать вывод о том, что 15 % кислоты, образующейся при фотолизе **PAG 1c**, расходуется на паразитный процесс протонирования **Prod 1c** (схема 12). Для количественной оценки расхода TsOH при фотолизе **PAG 1c** на другие параллельные процессы требуются дополнительные исследования, направленные на выяснение механизмов реакции образовавшейся кислоты в ходе фотолиза с индикатором.

На основании полученных данных можно сказать, что: во-первых, индикатор — Родамин Б в лактонной форме, широко применяемый для оценки эффективности генерации кислоты ФГК, проявляет специфические особенности, которые затрудняют понимание и правильную интерпретацию процессов, происходящих при моделировании реакций с участием ФГК. В литературе ранее не описаны исследования с участием Родамина Б в лактонной форме, в которых бы упоминалось про влияние полярности растворителя на возникновение

дополнительных конкурирующих реакций. Исследование кинетики фотолиза ФГК в разных растворителях может иметь важное значение для повышения точности методов тестирования эффективности генерации кислоты из ФГК с применением индикаторов и повышении достоверности получаемых результатов.

2.2.2.4. Оценка квантовых выходов фоторазложения ФГК в присутствии Родамина Б и квантовых выходов образования катионной формы Родамина Б

Для оценки степени влияния Родамина Б на величину квантового выхода фотообесцвечивания ФГК в процессе фотолиза были проведены дополнительные исследования. Регистрировались спектральные изменения растворов ФГК в присутствии Родамина Б при экспонировании излучением с длиной волны 355 нм. Получены массивы спектров, из которых были оценены квантовые выходы фоторазложения ФГК (γ'). Для каждого исследуемого соединения эксперименты проводились четыре раза при различных концентрациях Родамина Б ($[RhBL]_1 > [RhBL]_2 > [RhBL]_3 > [RhBL]_4$) и фиксированной концентрации ФГК ($[PAG] \approx 10^{-4}$ М). Результаты оценки квантовых выходов фоторазложения ФГК в присутствии Родамина Б представлены в Таблице 10.

Таблица 10 – Квантовые выходы фоторазложения ФГК (γ') в присутствии Родамина Б

ФГК	[PAG], $M \cdot 10^{-5}$	[RhBL] ₁ , $M \cdot 10^{-5}$	γ'_1	[RhBL] ₂ , $M \cdot 10^{-5}$	γ'_2	[RhBL] ₃ , $M \cdot 10^{-5}$	γ'_3	[RhBL] ₄ , $M \cdot 10^{-5}$	γ'_4	γ'_{avr}^*
PAG 1a	11	1.4	0.22	0.71	0.20	0.35	0.22	0.17	0.22	0.22 ± 0.05
PAG 1c	8.3	1.3	0.30	0.66	0.24	0.33	0.24	0.16	0.22	0.24 ± 0.05
PAG 1d	6.9	1.4	0.34	0.68	0.34	0.34	0.26	0.17	0.32	0.32 ± 0.07
PAG 1e	7.8	1.3	0.12	0.66	0.12	0.33	0.16	0.16	0.12	0.12 ± 0.04
PAG 2a	10	1.8	0.22	0.9	0.22	0.45	0.18	0.23	0.20	0.20 ± 0.05
PAG 2c	8.7	1.4	0.34	0.69	0.34	0.35	0.34	0.17	0.36	0.34 ± 0.08
PAG 2d	6.4	1.5	0.36	0.76	0.32	0.38	0.32	0.19	0.32	0.32 ± 0.07
PAG 3c	8.1	1.4	0.22	0.71	0.18	0.35	0.20	0.17	0.20	0.20 ± 0.05
PAG 3d	11	1.9	0.10	0.97	0.10	0.49	0.12	0.24	0.12	0.12 ± 0.04
PAG 3e	12	1.6	0.20	0.82	0.16	0.41	0.16	0.2	0.18	0.18 ± 0.05

Примечание. γ'_{avr}^* — среднее значение квантового выхода по результатам четырех измерений.

Таблица 11 – Квантовые выходы образования катионной формы Родамина Б (γ'')

ФГК	$[\Phi GK], M \cdot 10^{-5}$	$[RhBL]_1, M \cdot 10^{-5}$	γ''_1	$[RhBL]_2, M \cdot 10^{-5}$	γ''_2	γ''_{avr}^*
PAG 1a	11	1.4	0.24	0.71	0.20	0.22 ± 0.04
PAG 1c	8.3	1.3	0.21	0.66	0.18	0.20 ± 0.05
PAG 1d	6.9	1.4	0.25	0.68	0.22	0.24 ± 0.05
PAG 1e	7.8	1.3	0.08	0.66	0.07	0.08 ± 0.03
PAG 2a	10	1.8	0.22	0.9	0.17	0.20 ± 0.06
PAG 2c	8.7	1.4	0.25	0.69	0.22	0.24 ± 0.06
PAG 2d	6.4	1.5	0.31	0.76	0.22	0.27 ± 0.07
PAG 3c	8.1	1.4	0.25	0.71	0.20	0.23 ± 0.05
PAG 3d	11	1.9	0.07	0.97	0.07	0.07 ± 0.02
PAG 3e	12	1.6	0.23	0.82	0.18	0.21 ± 0.04

Примечание. γ''_{avr}^* — среднее значение квантового выхода по результатам двух измерений.

Сравнивая данные, представленные в таблицах 8 и 9, можно видеть, что квантовые выходы фоторазложения ФГК в присутствии Родамина Б меньше на 6–18 %. С одной стороны, это сопоставимо с погрешностью методики оценки 25 %, с другой стороны, уменьшение значений квантовых выходов в присутствии индикатора носит систематический характер. Предположительно, уменьшение значений квантового выхода фоторазложения ФГК в присутствии Родамина Б связано с тем, что 15 % кислоты, образующейся при фотолизе ФГК, расходуется на конкурирующий процесс (раздел 2.2.2.3). Кроме того, уменьшение значений квантовых выходов характерно для имидосульфонатных фотогенераторов в процессе частичного переноса поглощенной энергии на молекулу индикатора при фотовозбуждении ФГК [174].

В таблицах 10 и 11 не приведены квантовые выходы для соединений **PAG 1b**, **PAG 2b**, **PAG 3a** и **PAG 3b**. Значения не были оценены ввиду протекания интенсивных темновых реакций, приводящих к образованию катионной формы Родамина Б в присутствии указанных ФГК. При добавлении Родамина Б в лактонной форме к растворам этих фотогенераторов кислот наблюдалось интенсивное окрашивание до начала облучения.

Отсутствие изменений спектра длинноволновой полосы поглощения **PAG 1b**, **PAG 2b**, **PAG 3a** и **PAG 3b** говорит о сохранении оксимной части этих соединений неизменной. Было предположено, что протекание темновых реакций, приводящих к появлению катионной формы Родамина Б, вызвано накоплением следовых количеств кислоты из-за разложения фотогенераторов кислоты в процессе хранения. Для проверки этой гипотезы мы провели эксперимент, полностью аналогичный эксперименту по измерению квантовых выходов образования катионной формы Родамина Б для фотогенератора **PAG 1b** с добавлением триэтиламина в количестве 5 моль.% от количества фотогенератора. В этом случае протекание темновых реакций с образованием катионной формы Родамина Б не наблюдалось. Это объясняется нейтрализацией триэтиламином трифторметансульфоновой кислоты, накопившейся при хранении в фотогенераторе **PAG 1b** за счет его гидролиза. Наблюдение темновых реакций только для **PAG 1b**, **PAG 2b**, **PAG 3a** и **PAG 3b** можно объяснить тем, что гидролиз производных алифатических сульфокислот протекает легче, чем ароматических, особенно для производных трифторметансульфоновой кислоты. Гидролиз фотогенератора кислоты и протекающих в темновом режиме реакций Родамина Б с продуктами гидролиза и триэтиламином представлен на схеме 13.

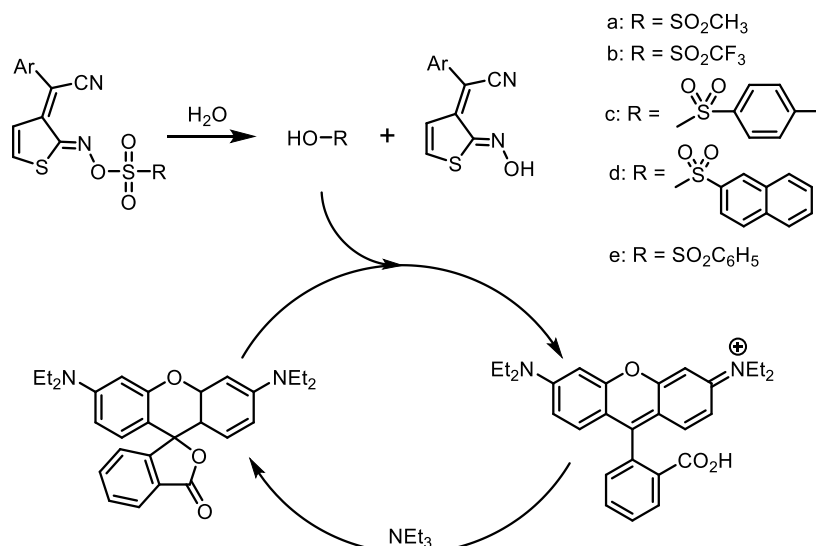


Схема 13 – Схема гидролиза фотогенераторов кислоты и протекающих в темновом режиме реакций Родамина Б с продуктами гидролиза и триэтиламин

На рисунке 40 в графическом виде приведены результаты оценки квантовых выходов фоторазложения ФГК и образования катионной формы Родамина Б.

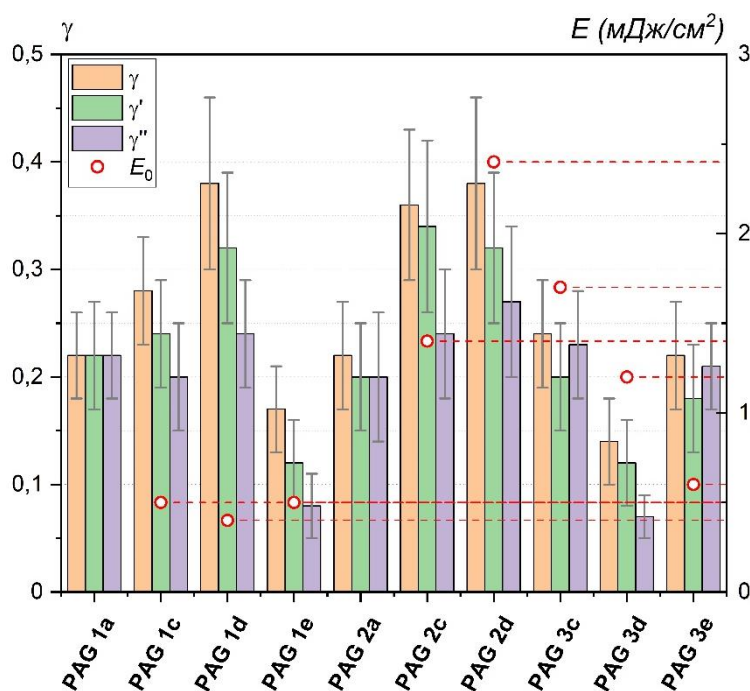


Рисунок 40 – Значения квантовых выходов фоторазложения ФГК (γ, γ') и образования катионной формы Родамина Б (γ''); (●) – энергетическая чувствительность фоторезиста (dose-to-size) [18]

Представленные данные об энергетической чувствительности фоторезиста «●» были получены на основании проведенных исследований энергетической чувствительности ФГК в составе позитивных фоторезистов аспирантом В.А. Коноревым. Энергетическую чувствительность фоторезиста оценивали по стандартной процедуре. Dose-to-size — это

количество энергии, которое необходимо при экспонировании фоторезистивного слоя для формирования на нем рельефного покрытия заданного размера. Анализ приведенных в таблице 11 и на рисунке 40 данных показывает, что в случае производных метансульфоновой (**a**) и *p*-толуолсульфоновой (**c**) кислоты квантовый выход генерации кислот примерно одинаков для всех трех типов производных. В то же время, для 2-нафталинсульфоновой кислоты получены как наибольшие квантовые выходы ($\gamma'' = 0.36-0.38$) на базе *o*-ксилольного (**1d**) и нафталинового (**2d**) каркаса, так и наименьшие ($\gamma'' = 0.12$) для фенильного производного (**3d**).

Значения квантовых выходов образования катионной формы Родамина Б ($\gamma = 0.20-0.27$) в среднем ниже значений квантовых выходов фотолиза ФГК ($\gamma = 0.20-0.34$), что может быть обусловлено протеканием побочных конкурирующих процессов с участием кислоты. Основным достоинством исследованных ФГК *o*-ксилольного, нафталинового и бензольного рядов является их фоточувствительность в синей области спектра. Фоторезисты, в которых в качестве фотогенераторов кислоты выступали соединения **1c-e**, **2c-e** и **3d-e**, экспонировали излучением с длиной волны 405 нм, и на основании полученных данных было установлено, что величина квантовой эффективности оказалась достаточной для обеспечения хорошей чувствительности ($0.4-2.4$ мДж/см²). На рисунке 40 приведены значения энергетической чувствительности позитивных фоторезистов с химическим усилением (E_0 – dose-to-size) [18]. Наибольшую чувствительность ($0.4-0.5$ мДж/см²) обеспечили соединения **1c-e**, при этом соединения **1a** и **2a** оказались непригодны для применения из-за их низкой стабильности в фоторезисте. Соединения **2c-d** и **3c-d** обеспечили чувствительность порядка $1.2-2.4$ мДж/см², при этом ФГК **3e** также обеспечил высокую чувствительность – 0.6 мДж/см². Полученные значения чувствительности фоторезистов находятся на уровне лучших коммерчески доступных аналогов [221]. Необходимо отметить, что корреляций между квантовыми выходами образования катионной формы Родамина Б и энергетической чувствительностью фоторезиста не обнаружено. Так, например, **PAG 1d** и **2d** имеют похожие квантовые выходы генерации катионной формы Родамина Б, а энергетическая чувствительность фоторезистов с ними отличается в несколько раз. Эффективность снятия защитной группы в полимере фоторезиста с химическим усилением и квантовая эффективность фотогенерации кислоты в растворе могут существенно отличаться. Исследование показало, что это различие проявляется при сопоставлении квантовых выходов фотораспада неионных ФГК и чувствительности позитивных фоторезистов на их основе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Верификация метода импульсной записи фазовых пропускающих дифракционных решеток для оценки констант скоростей полимеризации показала близкую сходимость значений констант скоростей роста и обрыва цепи мономера акриламида со значениями констант, описанных в литературе. В частности, значения соотношения $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ для акриламида, полученные с помощью метода импульсной записи, изменялись от 2.27 до 4.26 (Mc)^{-0.5}. В литературных данных соотношение $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ для акриламида варьируется от 1.95 до 7.54 (Mc)^{-0.5}.

2. Метод импульсной записи был применён для оценки констант полимеризации в условиях диффузионных ограничений при варьировании содержания растворителей хлороформа и ацетона от 30 до 70 масс.% в полимерной матрице поливинилацетата. На основании данных по кинетике импульсной записи дифракционных фазовых решёток показано, что эффективность полимеризации мономеров 1-(1,4-дитиа-8-азаспиро[4.5]декана-8-ил)проп-2-ен-1-она (**M1**) и 1-(2,3,7,8-тетрагидро-[1.4]дитиино[2,3-с]пиридин-6(5H)-ил)проп-2-ен-1-она (**M2**) начинает снижаться при уменьшении массовой доли растворителя ниже ~50 масс.% из-за нарастания диффузионных ограничений. Соотношение констант $k_p/(k_{tl})^{0.5}$ снижается на два порядка величины.

3. Исследована кинетика фотолиза растворов тиофенсодержащих иминосульфонатных фотогенераторов кислот в толуоле при воздействии непрерывным лазерным излучением с длиной волны 355 нм. Определены значения квантовых выходов фотообесцвечивания в зависимости от структуры ФГК неионного типа. Показано, что значения квантового выхода образования кислоты для ФГК, содержащего нафталиновый, бензольный, *o*-ксилольный фрагменты, сопоставимы, и их среднее значение варьируется около 0.25. Фотолиз ФГК, генерирующих *p*-толуолсульфоновую кислоту, происходит с квантовой эффективностью $\gamma = 0.24-0.36$ и слабо зависит от остова ФГК. Эффективность генерации 2-нафталинсульфоновой кислоты сопоставима с квантовой эффективностью *p*-толуолсульфоновой кислоты, а бензолсульфоновая кислота показала несколько худшие значения квантовой эффективности генерации. ФГК бензольного ряда, генерирующий метансульфоновую кислоту, показал наибольший квантовый выход фотообесцвечивания $\gamma = 0.50$, однако оказался нестабильным в фоторезистивных слоях.

4. Установлено влияние катионной формы Родамина Б на величину квантового выхода генерации кислот при фотолизе неионных фотогенераторов кислот. Для растворов фотогенераторов кислот, содержащих Родамин Б, квантовый выход генерации кислоты в ходе фотолиза меньше на 6–18 %, чем для растворов без Родамина Б, что, по-видимому, обусловлено

взаимодействием генерируемой кислоты с продуктом циклизации, образующимся при фотолизе.

5. Значения квантовых выходов генерации ароматических сульфокислот неионных ФГК, определённые по кинетике образования катионной формы Родамина Б, составили: для ФГК *o*-ксилольного и нафталинового рядов 0.2–0.27, для ФГК бензольного ряда – 0.07–0.23. Квантовая эффективность генерации кислоты, найденной по катионной форме Родамина Б, оказалась ниже на 10-15 %, чем значения квантовых выходов, полученные в ходе фотолиза растворов ФГК в присутствии Родамина Б. Это может быть связано с расходом генерируемой кислоты в неучтенных конкурирующих процессах.

6. Полученные значения квантовых выходов генерации кислот при фотолизе неионных ФГК были сопоставлены с данными для энергетической чувствительности фоторезистивных слоев. Установлено отсутствие корреляции между этими величинами. Высокая квантовая эффективность фоторазложения ФГК в инертном растворителе не гарантирует высокую чувствительность и работоспособность ФГК в фоторезисте, работающем на принципе химического усиления. Помимо квантового выхода фотораспада ФГК, фоточувствительность фоторезиста зависит от физико-химических процессов, протекающих в темновых стадиях взаимодействия кислоты в полимерной матрице и при термических обработках фоторезиста.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruning J.H. Optical lithography: 40 years and holding под ред. D. G. Flagello, San Jose, CA:, 2007.С. 652004. DOI: 10.1117/12.720631.
2. Лапшинов Б.А. Технология литографических процессов: учебное пособие / Б.А. Лапшинов. – Московский государственный институт электроники и математики. М., 2011. – 95 с.
3. Технология полимеров. Пленкообразующие полимеры. Методические указания/ И.И. Осовская, А.А. Зверева, А.Н. Суворова. – ВШТЭ СПбГУПТД, СПб., 2016. – 12 с.
4. Conley W., Brunsvold W. R., Buehrer F., DellaGuardia R., Dobuzinsky D., Farrell T. R., Ho H., Katnani A.D., Keller R., Marsh J. T., Muller P., Nunes R., Ng H. Y., Oberschmidt J. M., Pike M., Ryan D., Cotler-Wagner T., Schulz R., Ito H., Hofer D. C., Breyta G., Fenzel-Alexander D., Wallraff G. M., Opitz J., Thackeray J. W., Barclay G. G., Cameron J. F., Lindsay T. K., Cronin M. F., Moynihan M. L., Nour S., Georger, Jr. J. H., Mori M., Hagerty P., Sinta R. F., Zydowsky T. M. New ESCAP-type resist with enhanced etch resistance and its application to future DRAM and logic devices под ред. R. G. Tarascon-Auriol, Santa Clara, CA, USA:, 1997.С. 282. DOI: 10.1117/12.275830.
5. Park E. S., Chun S.-H., Choi D. S. Photoreactive copolymer and alignment layer comprising the same Патент № US10047183B2. — 2018.
6. Han E. S., Moon B. S., Shin J. H., Han O. Norbornene-based copolymer for photoresist, preparation method thereof, and photoresist composition comprising the same Патент № US6753127B2. — 2004.
7. Деревяшкин С. В., Соболева Е. А., Шелковников В. В. Получение электропроводящих структур электрохимическим осаждением меди на подложках анодированного алюминия при использовании полифторхалконов в качестве фоторезистного слоя // Микроэлектроника. — 2020. — № 3 (49). — С. 186–197. DOI: 10.31857/S0544126920020027.
8. Коношенко П. Е., Микерин С. Л., Корольков В. П. Исследование зависимости показателя преломления экспонированных позитивных фоторезистов от условий предварительной термической обработки // Автометрия. — 2022. — № 6 (58). — С. 108–121. DOI: 10.15372/AUT20220613.
9. Микерин С.Л., Плеханов А. И., Симанчук А.Э., Якиманский А.В., Мартыненко А.А., Валишева Н.А. Компактный амплитудный электрооптический модулятор на основе хромофорсодержащих полиимидов // Автометрия. — 2018. — № 4. DOI: 10.15372/AUT20180410.

10. Базовые технологические операции фотолитографии и Б17 оборудование для их реализации: учебное методическое пособие / Ю. А. Родионов [и др.]. – Минск: БГУИР, 2017. – 72 с.
11. Luo C., Xu C., Lv L., Li H., Huang X., Liu W. Review of recent advances in inorganic photoresists // RSC Advances. — 2020. — № 14 (10). — С. 8385–8395. DOI: 10.1039/C9RA08977B.
12. А.В. Ванников, А.Д. Гришина Фоточувствительные полимеры: современное состояние, проблемы, перспективы // Высокомолекулярные соединения. – 1990. Т.32. №. 9. С. 1811-1843.
13. Байраш А.С., Конорев В.А., Агафонцев А.М., Васильев Е.В., Шелковников В.В. Квантовые выходы фоторазложения неионных фотогенераторов кислот на основе тиофенсодержащих иминосulfонатов // Химия высоких энергий. — 2026. — Т. 60. — №5. — С. 437-462.
14. Кручинин, Д.Ю. Фотолитографические технологии в производстве оптических деталей: учебное пособие / Д. Ю. Кручинин, Е. П. Фарафонтова. – Екатеринбург: Изд-во Уральского. Университета. 2014. – 51 с.
15. Дорожкин В.П., Химия и физика полимеров: учебное пособие / В.П. Дорожкин, Е.М. Галимова. – 2-е изд. - Нижнекамск: Нижнекамский химикотехнологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2013. – 240 с
16. Kuznetsova N. A., Malkov G. V., Gribov B. G. Photoacid generators. Application and current state of development // Russian Chemical Reviews. — 2020. — № 2 (89). — С. 173–190. DOI: 10.1070/RCR4899.
17. Higgins C. D., Szmanda C. R., Antohe A., Denbeaux G., Georger J., Brainard R. L. Resolution, Line-Edge Roughness, Sensitivity Tradeoff, and Quantum Yield of High Photo Acid Generator Resists for Extreme Ultraviolet Lithography // Japanese Journal of Applied Physics. — 2011. — № 3R (50). — С. 036504. DOI: 10.1143/JJAP.50.036504.
18. Konorev V.A., Agafontsev A.M., Derevyashkin S.V., Vasiliev E.V., Shelkovnikov V.V., Bayrash A.S., Bukhtoyarova A.D., Gurskaya L.Y., Shundrina I.K., Bagryanskaya I.Yu. Synthesis of non-ionic iminosulfonate photoacid generators and properties of positive photoresists on their basis for photolithography // ChemistrySelect. — 2026. — № 34. V.11. DOI: 10.1002/slct.74273.
19. Кульпинов М.С., В.В. Лосева, А Г. Балашов, А Ю. Красюков, А Д. Калёнов Моделирование воздействия позитивного и негативного фоторезиста на 1 σ -эффект 2024. DOI: 10.24412/2500-1000-2024-11-2-237-240

20. Huynen M., Waeytens R., Bosman D., Gossye M., Rogier H., Ginste D. V. Reduced-Order Stochastic Testing of Interconnects Subject to Line Edge Roughness Aveiro, Portugal: IEEE, 2023.C. 1–4. DOI: 10.1109/SPI57109.2023.10145572.
21. Thackeray J. W., Jain V. J., Coley S., Christianson M., Arriola D., LaBeaume P., Kang S.-J., Wagner M., Sung J. W., Cameron J. Optimization of Polymer-bound PAG (PBP) for 20nm EUV Lithography // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. — 2011. — № 2 (24). — С. 179–183. DOI: 10.2494/photopolymer.24.179.
22. Ohashi M., Taniguchi R. Novel sulfonium compound, making method, resist composition, and pattern forming process Патент № US20170329227A1. — 2017.
23. Kang I., Kim T.-Y., Hur S.-M., Ban C.-H., Park J.-G., Oh H.-K. Line width roughness variation and printing failures caused by stochastic effect at extreme-ultraviolet exposure под ред. N. M. Felix, A. Lio, Online Only, United States: SPIE, 2021.C. 58. DOI: 10.1117/12.2583690.
24. Brunner T. A., Chen X., Gabor A., Higgins C., Sun L., Mack C. A. Line-edge roughness performance targets for EUV lithography под ред. E. M. Panning, K. A. Goldberg, San Jose, California, United States:, 2017.C. 101430E. DOI: 10.1117/12.2258660.
25. Байраш А.С., Васильев Е.В., Шелковников В.В. Верификация метода импульсной записи дифракционных решеток при определении констант скорости реакции полимеризации // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. — 2026. — Т. 68. — №2. — С. 127-144. DOI: 10.7868/S2412985226020037.
26. Дерябина Г.И. Сополимеризация: учебное пособие / Г.И. Дерябина. Самара: Самарский университет. 2013. – с.48.
27. Черникова Е.В., Минеева К.О. Радикальная сополимеризация с обратимой деактивацией цепи: синтез сополимеров с контролируемой последовательностью звеньев // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. — 2022. - Т. 64, - № 1, - С. 3-29. DOI: 10.31857/S230811472220002X
28. Li K., Xiang Y., Tong A., Tang B. Z. Readily accessible rhodamine B-based photoresponsive material // *Science China Chemistry*. — 2014. — № 2 (57). — С. 248–251. DOI: 10.1007/s11426-013-5033-3.
29. Thackeray J. W., Denison M. D., Fedynyshyn T. H., Kang D., Sinta R. Following the Acid: Effect of Acid Surface Depletion on Phenolic Polymers ACS Symposium Series / American Chemical Society, — 1995. — С. 110–123. DOI: 10.1021/bk-1995-0614.ch007.
30. Okoroanyanwu U., Byers J. D., Cao T., Webber S. E., Willson C. G. Monitoring photoacid generation in chemically amplified resist systems Santa Clara, CA, United States:, 1998.C. 747. DOI: 10.1117/12.312357.

31. Moad G Chen M., Häussler M., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H. Functional polymers for optoelectronic applications by RAFT polymerization // *Polym. Chem.* — 2011. — № 3 (2). — С. 492–519. DOI: 10.1039/C0PY00179A.
32. Алешин А.Н. Солнечные элементы на основе полимерных и композитных (органика-Неорганика) материалов // *Инновации.* 2012. № 7. С. 96-108.
33. Joseph W. Rumer, Sheng-Yao Dai, M. Levick et al. Siloxane-terminated solubilizing groups in polymer semiconductors: synthesis, assembly, and electrical performance // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 2711–2720.
34. Аббасов И.Б. Анализ рынка лекарственных препаратов для лечения сахарного диабета // *Ремедиум.* 2023. Т. 27. № 1. С. 17-25.
35. Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Акамова Е.В. Синтез и свойства сетчатых парных полимеров на основе поли-п-винилпирролидона // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2020. Т. 62. № 5. С. 356-363. doi: 10.31857/S2308113920040063
36. Валуев И.Л., Кудряшов В.К., Обыденнова И.В. и др. Исследование свойств гидрогелей на основе сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия.* 2003. Т. 44. № 2. С. 149-152.
37. Гуревич Б.С., Гуревич С.Б., Пецкус А.М. Новые методы исследования в научном приборостроении // *Научное приборостроение.* 2006. Т. 16. № 2. С. 22-33.
38. Барачевский В.А. Современное состояние разработки светочувствительных сред для голографии // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 124. № 3. С. 371-399. DOI:10.21883/OS.2018.03.45659.238-17
39. Ефременко Н.В. Инновационные подходы в биотехнологии // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия D.* 2013. С. 172-175.
40. Kinashi K., Yamazaki I., Singh S. K., Tsutsumi N., Sakai W., Jackin B. J. Highly efficient rewritable thin polarization holograms through paraxial recording in azo-carbazole copolymer-based composite films // *Materials Advances.* — 2025. — № 7 (6). — С. 2269–2277. DOI: 10.1039/D4MA01286K.
41. Басистый В. С., Бухтоярова А. Д., Васильев Е. В., Шелковников В. В. Мономеры с высоким показателем преломления на основе акрилоильных производных спироциклических тиацеталей 4-пиперидона // *Журнал технической физики.* — 2018. — № 7 (125). — С. 79. DOI: 10.21883/OS.2018.07.46270.285-17.
42. Nakamura T., Fujii H., Juni N., Tsutsumi N. Enhanced Coupling of Light from Organic Electroluminescent Device Using Diffusive Particle Dispersed High Refractive Index Resin Substrate // *Optical Review.* — 2006. — № 2 (13). — С. 104–110. DOI: 10.1007/s10043-006-0104-8.

43. Yen H.-J., Liou G.-S. A facile approach towards optically isotropic, colorless, and thermoplastic polyimidothioethers with high refractive index // *Journal of Materials Chemistry*. — 2010. — № 20 (20). — С. 4080. DOI: 10.1039/c0000087f.
44. Krogman K. C., Druffel T., Sunkara M. K. Anti-reflective optical coatings incorporating nanoparticles // *Nanotechnology*. — 2005. — № 7 (16). — С. S338–S343. DOI: 10.1088/0957-4484/16/7/005.
45. Matsuda T., Funae Y., Yoshida M., Yamamoto T., Takaya T. Optical material of high refractive index resin composed of sulfur-containing aromatic methacrylates // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2000. — № 1 (76). — С. 50–54. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000404)76:1<50::AID-APP7>3.0.CO;2-X.
46. Д. Шлютер Материалы для интраокулярной линзы с высоким показателем преломления и высоким числом аббе патент № RU2728693C1
47. Allen R. D., Wallraff G. M., Hofer D. C., Kunz R. R. Photoresists for 193-nm lithography // *IBM Journal of Research and Development*. — 1997. — № 1.2 (41). — С. 95–104. DOI: 10.1147/rd.411.0095.
48. Zhang J., Bai T., Liu W., Li M., Zang Q., Ye C., Sun J. Z., Shi Y., Ling J., Qin A., Tang B. Z. All-organic polymeric materials with high refractive index and excellent transparency // *Nature Communications*. — 2023. — № 1 (14). — С. 3524. DOI: 10.1038/s41467-023-39125-w.
49. Губанова, Л. А. Оптические технологии: учебно-методическое пособие / Л. А. Губанова, Ю. А. Константинова. — Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2018. — 62 с.
50. Вильчинская С.С. Оптические материалы и технологии: учебное пособие / С.С. Вильчинская, В.М. Лисицын; Томский политехнический университет. — Томск: Издательство: Томского политехнического университета, 2011. — 107 с.
51. Liu J., Ueda M. High refractive index polymers: fundamental research and practical applications // *Journal of Materials Chemistry*. — 2009. — № 47 (19). — С. 8907. DOI: 10.1039/b909690f.
52. Maheswara M., Oh S.-H., Ju J.-J., Park S. K., Park S., Do J. Y. High refractive index of transparent acrylate polymers functionalized with alkyl sulfur groups // *Polymer Journal*. — 2010. — № 3 (42). — С. 249–255. DOI: 10.1038/pj.2009.328.
53. Keyser S. P., Trujillo-Lemon M., Sias A. N., Fairbanks B. D., McLeod R. R., Bowman C. N. High Refractive Index, Low Birefringence Holographic Materials via the Homopolymerization of 1,2-Dithiolanes // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2024. — № 34 (16). — С. 45577–45588. DOI: 10.1021/acsami.4c09324.

54. Mazumder K., Voit B., Banerjee S. Recent Progress in Sulfur-Containing High Refractive Index Polymers for Optical Applications // ACS Omega. — 2024. — № 6 (9). — C. 6253–6279. DOI: 10.1021/acsomega.3c08571.
55. Choi K., Jang W., Lee W., Choi J. S., Kang M., Kim J., Char K., Lim J., Im S. G. Systematic Control of Sulfur Chain Length of High Refractive Index, Transparent Sulfur-Containing Polymers with Enhanced Thermal Stability // Macromolecules. — 2022. — № 16 (55). — C. 7222–7231. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c00537.
56. Watanabe S., Takayama T., Oyaizu K. Transcending the Trade-off in Refractive Index and Abbe Number for Highly Refractive Polymers: Synergistic Effect of Polarizable Skeletons and Robust Hydrogen Bonds // ACS Polymers Au. — 2022. — № 6 (2). — C. 458–466. DOI: 10.1021/acspolymersau.2c00030.
57. Zhu X.-F., Xie R., Yang G.-W., Lu X.-Y., Wu G.-P. Precisely Alternating Copolymerization of Episulfides and Isothiocyanates: A Practical Route to Construct Sulfur-Rich Polymers // ACS Macro Letters. — 2021. — № 1 (10). — C. 135–140. DOI: 10.1021/acsmacrolett.0c00831.
58. Rajan S. P., Keloth Paduvilan J., Velayudhan P., Krishnageham Sidharthan S., Simon S. M., Thomas S. Progress in 2D/3D nanomaterials incorporated polymer thin films for refractive index engineering: a critical review // Journal of Polymer Research. — 2024. — № 4 (31). — C. 124. DOI: 10.1007/s10965-024-03967-9.
59. Pina-Hernandez C., Yamada K., Legacy A., Munechika K. Nanoimprint lithography compatible high refractive index optical materials for photonic applications под ред. H. Hua, N. Argaman, D. K. Nikolov, San Francisco, United States: SPIE, 2024. C. 52. DOI: 10.1117/12.3001765.
60. Watanabe S., Oyaizu K. Designing Strategy for High Refractive Index Polymers: From the Molecular Level to Bulk Structure Control // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 2023. — № 10 (96). — C. 1108–1128. DOI: 10.1246/bcsj.20230177.
61. Minns R. A., Gaudiana R. A. Design and Synthesis of High Refractive Index Polymers. II // Journal of Macromolecular Science, Part A. — 1992. — № 1 (29). — C. 19–30. DOI: 10.1080/10101329208054104.
62. Fang L., Sun J., Chen X., Tao Y., Zhou J., Wang C., Fang Q. Phosphorus- and Sulfur-Containing High-Refractive-Index Polymers with High T_g and Transparency Derived from a Bio-Based Aldehyde // Macromolecules. — 2020. — № 1 (53). — C. 125–131. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01770.
63. Sabet M. Innovative halogen-free polymers: enhancing fire safety and electrical conductivity for sustainable industrial applications // Iranian Polymer Journal. — 2025. DOI: 10.1007/s13726-025-01587-8.

64. Olshavsky M. A., Allcock H. R. Polyphosphazenes with High Refractive Indices: Synthesis, Characterization, and Optical Properties // *Macromolecules*. — 1995. — № 18 (28). — C. 6188–6197. DOI: 10.1021/ma00122a028.
65. Goosey E. Brominated flame retardants: their potential impacts and routes into the environment // *Circuit World*. — 2006. — № 4 (32). — C. 32–35. DOI: 10.1108/03056120610683603.
66. Kuwabara J., Oi K., Watanabe M. M., Fukuda T., Kanbara T. Algae-Inspired, Sulfur-Based Polymer with Infrared Transmission and Elastic Function // *ACS Applied Polymer Materials*. — 2020. — № 11 (2). — C. 5173–5178. DOI: 10.1021/acsapm.0c00924.
67. Scheiger J. M., Theato P. High Refractive Index Sulfur-Containing Polymers (HRISPs) под ред. X. Zhang, P. Theato, Wiley, 2021.C. 305–338. DOI: 10.1002/9783527823819.ch9.
68. Kim D. H., Jang W., Choi K., Choi J. S., Pyun J., Lim J., Char K., Im S. G. One-step vapor-phase synthesis of transparent high refractive index sulfur-containing polymers // *Science Advances*. — 2020. — № 28 (6). — C. eabb5320. DOI: 10.1126/sciadv.abb5320.
69. Jiang L., Kong R., Yi Y., Yang S., Mei Y., Feng X., Yao Z., Zhang J. Direct introduction of elemental sulfur into polystyrene: A new method of preparing polymeric materials with both high refractive index and Abbe number // *Polymer*. — 2019. — (180). — C. 121715. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121715.
70. Watanabe S., An Z., Nishio H., Tsunekawa Y., Oyaizu K. Poly(dibenzothiophenylene sulfide)s: sulfur-rich annulated frameworks with a wide-range ultrahigh refractive index // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2025. — № 16 (13). — C. 7933–7942. DOI: 10.1039/D4TC05458J.
71. Vasiliev E., Bukhtoyarova A., Shelkovnikov V., Berezhnaya V., Shundrina I. Synthesis and optical properties of monomers and polymers with high refractive indexes based on piperidone thioacetals // *Polymer Engineering & Science*. — 2025. — № 3 (65). — C. 1448–1461. DOI: 10.1002/pen.27097.
72. Shobha H. K., Johnson H., Sankarapandian M., Kim Y. S., Rangarajan P., Baird D. G., McGrath J. E. Synthesis of high refractive-index melt-stable aromatic polyphosphonates // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. — 2001. — № 17 (39). — C. 2904–2910. DOI: 10.1002/pola.1270.
73. Macdonald E. K., Shaver M. P. Intrinsic high refractive index polymers // *Polymer International*. — 2015. — № 1 (64). — C. 6–14. DOI: 10.1002/pi.4821.
74. Tan Z., Wu C., Zhang M., Lv W., Qiu J., Liu C. Phosphorus-containing polymers from tetrakis-(hydroxymethyl)phosphonium sulfate III. A new hydrolysis-resistant tris(allyloxymethyl)phosphine oxide and its thiol-ene reaction under ultraviolet irradiation // *RSC Adv*. — 2014. — № 79 (4). — C. 41705–41713. DOI: 10.1039/C4RA06080F.

75. Jiang K., Wang J., Zuo C., Li S., Li S., He D., Peng H., Xie X., Poli R., Xue Z. Facile Fabrication of Polymer Electrolytes via Lithium Salt-Accelerated Thiol-Michael Addition for Lithium-Ion Batteries // *Macromolecules*. — 2020. — № 17 (53). — С. 7450–7459. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c01302.
76. Hifumi R., Tomita I. Synthesis and high refractive index properties of poly(thiophosphonate)s // *Polymer Journal*. — 2018. — № 6 (50). — С. 467–471. DOI: 10.1038/s41428-018-0032-z.
77. Zhong Y., Nguyen G. T. M., Plesse C., Vidal F., Jager E. W. H. Tailorable, 3D structured and micro-patternable ionogels for flexible and stretchable electrochemical devices // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2019. — № 2 (7). — С. 256–266. DOI: 10.1039/C8TC04368J.
78. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами: электронное учебное пособие / Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского. 2010. С. 48.
79. Wang K., Amin K., An Z., Cai Z., Chen H., Chen H., Dong Y., Feng X., Fu W., Gu J., Han Y., Hu D., Hu R., Huang D., Huang F., Huang F., Huang Y., Jin J., Jin X., Li Q., Li T., Li Z., Li Z., Liu J., Liu J., Liu S., Peng H., Qin A., Qing X., Shen Y., Shi J., Sun X., Tong B., Wang B., Wang H., Wang L., Wang S., Wei Z., Xie T., Xu C., Xu H., Xu Z.-K., Yang B., Yu Y., Zeng X., Zhan X., Zhang G., Zhang J., Zhang M. Q., Zhang X.-Z., Zhang X., Zhang Y., Zhang Y., Zhao C., Zhao W., Zhou Y., Zhou Z., Zhu J., Zhu X., Tang B. Z. Advanced functional polymer materials // *Materials Chemistry Frontiers*. — 2020. — № 7 (4). — С. 1803–1915. DOI: 10.1039/D0QM00025F.
80. Циркина О.Г., Васильев В.В., Ключев М.В. и др. Высокомолекулярные соединения учебное пособие для студентов технологических специальностей / Иваново: ИГТА. 2008. С. 84.
81. Юлусов В.В. Закономерности образования сополимеров из мономеров разной активности в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи // Дисс. канд. хим. наук.: 02.00.06 / М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2014. С. 147.
82. Лачинов М.Б., Черникова Е.В. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений / М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2002. Ч.1. С. 58.
83. Кузнецова О.Н., Софьина С.Ю. Общая химическая технология полимеров: учебное пособие / Казань: Казан. гос. технол. ун-та. 2010. С. 137.
84. Усманов Т.С., Максютова Э.Р., Гатауллин И.К. и др. Обратная кинетическая задача ионно-координационной полимеризации диенов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2003. Т.45. № 2. С. 181-187
85. Нейн Ю.И. Химия и технология высокомолекулярных соединений: учебное-методическое пособие / Ю. И. Нейн, О. С. Ельцов, М. Ф. Костерина; [науч. ред. Т. В.

Глухарева]; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 116 с. ISBN 978-5-7996-2399-9

86. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Дранишников Л.В. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Наука, 1991.

87. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Михайлов В.А. и др. Об алгоритме моделирования процесса полимеризации изопрена в каскаде реакторов с использованием метода Монте-Карло // тез. Докл. Сборник трудов по материалам VI междунар. конф. и молодёжной школы «Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020)» Самара. 2020. С. 485-489.

88. Жаворонков, Д.А. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем / Д.А. Жаворонков, Э.Н. Мифтахов, С.А. Мустафина, И.Ш. Насыров, В.П. Захаров // Вестник Башкирского государственного университета. — 2018. — Т. 23, № 4. — С.1079-1083

89. Mikhailova T. A., Miftakhov E. N., Nasyrov I. Sh., Mustafina S. A. Modeling of continuous free-radical butadiene-styrene copolymerization process by the Monte Carlo method // Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies. — 2016. — № 2. — С. 210–217. DOI: 10.20914/2310-1202-2016-2-210-217.

90. Захаров В. П., Мингалеев В. З., Берлин А. А., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А., Захарова Е. М. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена //Химическая физика. 2015. Т. 34, №3. С. 69–75

91. Михайлова Т.А., Мифтахов Э.Н., Насыров И.Ш., Мустафина С.А. Моделирование синтеза бутадиен-стирольного сополимера методом Монте-Карло // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2015. Т. 20, №1. С. 73–77.

92. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука, 1966. — 300 с.

93. Revzin A. F. The absolute rate constants of the elementary stages of radical polymerisation // Russian Chemical Reviews. — 1966. — № 1 (35). — С. 73–83. DOI: 10.1070/RC1966v035n01ABEH001390.

94. Moad G., Solomon D. Invited Review. Understanding and Controlling Radical Polymerization // Australian Journal of Chemistry. — 1990. — № 2 (43). — С. 215–239. DOI: 10.1071/CH9900215.

95. Moad G., Rizzardo E., Solomon D. H., Beckwith A. L. J. Absolute rate constants for radical-monomer reactions: The nitroxide method // Polymer Bulletin. — 1992. — № 6 (29). — С. 647–652. DOI: 10.1007/BF01041150.

96. Rizzardo E., Solomon D. H. A new method for investigating the mechanism of initiation of radical polymerization // *Polymer Bulletin*. — 1979. — № 8 (1). — C. 529–534. DOI: 10.1007/BF00254480.
97. Griffiths P. G., Rizzardo E., Solomon D. H. Quantitative studies on free radical reactions with the scavenger 1,1,3,3-tetramethylisoindolyl-2-oxy // *Tetrahedron Letters*. — 1982. — № 12 (23). — C. 1309–1312. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)87091-4.
98. Beckwith A. L. J., Bowry V. W., Ingold K. U. Kinetics of nitroxide radical trapping. 1. Solvent effects // *Journal of the American Chemical Society*. — 1992. — № 114 (13). — C. 4983–4992. DOI: 10.1021/ja00039a005.
99. Bowry V. W., Ingold K. U. Kinetics of nitroxide radical trapping. 2. Structural effects // *Journal of the American Chemical Society*. — 1992. — № 114 (13). — C. 4992–4996. DOI: 10.1021/ja00039a006.
100. Kunitake T., Takarabe K. Cationic Polymerization of Styrene by CF₃SO₃H. An Investigation by Stopped-Flow/Rapid-Scan Spectrophotometry and Rapid Quenching // *Polymer Journal*. — 1978. — № 10 (1). — C. 105–110. DOI: 10.1295/polymj.10.105.
101. Schlaad H., Kwon Y., Sipos L., Faust R., Charleux B. Determination of Propagation Rate Constants in Carbocationic Polymerization of Olefins. 1. Isobutylene // *Macromolecules*. — 2000. — № 33 (22). — C. 8225–8232. DOI: 10.1021/ma000374c.
102. Takarabe K., Kunitake T. Determination of rate constants of initiation and propagation in the cationic polymerization of α -methylstyrene with CF₃ SO₃ H and H₂ SO₄ // *Die Makromolekulare Chemie*. — 1981. — № 182 (5). — C. 1587–1593. DOI: 10.1002/macp.1981.021820529.
103. De P., Faust R. Living Carbocationic Polymerization of p -Methoxystyrene Using p-Methoxystyrene Hydrochloride/SnBr₄ Initiating System: Determination of the Absolute Rate Constant of Propagation for Ion Pairs // *Macromolecules*. — 2004. — № 37 (21). — C. 7930–7937. DOI: 10.1021/ma0490451.
104. Vairon J. -P., Rives A., Bunel C. Direct observation and stability of active species in cationic polymerization: A reexamination of the polymerization of styrene initiated by triflic acid // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. — 1992. — № 60 (1). — C. 97–105. DOI: 10.1002/masy.19920600109.
105. De P., Sipos L., Faust R., Moreau M., Charleux B., Vairon J.-P. Determination of the Propagation Rate Constant in the Carbocationic Polymerization of 2,4,6-Trimethylstyrene // *Macromolecules*. — 2005. — № 38 (1). — C. 41–46. DOI: 10.1021/ma048390n.

106. Plesch P. H. Rate Constants of Cationic Polymerizations and Mayr's Rate Constants Reconciled (Developments in the Theory of Cationic Polymerization, Part XIII) // *Macromolecules*. — 2001. — № 5 (34). — C. 1143–1147. DOI: 10.1021/ma0013509.
107. Richard J. P., Rothenberg M. E., Jencks W. P. Formation and stability of ring-substituted 1-phenylethyl carbocations // *Journal of the American Chemical Society*. — 1984. — № 5 (106). — C. 1361–1372. DOI: 10.1021/ja00317a031.
108. Roth M., Mayr H. A Novel Method for the Determination of Propagation Rate Constants: Carbocationic Oligomerization of Isobutylene // *Macromolecules*. — 1996. — № 19 (29). — C. 6104–6109. DOI: 10.1021/ma960236g.
109. De P., Faust R., Schimmel H., Ofial A. R., Mayr H. Determination of Rate Constants in the Carbocationic Polymerization of Styrene: Effect of Temperature, Solvent Polarity, and Lewis Acid // *Macromolecules*. — 2004. — № 12 (37). — C. 4422–4433. DOI: 10.1021/ma0498262.
110. Kim M. S., Faust R. Penultimate Effect in the Initiation of the Cationic Polymerization of Isobutylene: Kinetic Study of Initiation with (3-Chloro-1,1,3-trimethylbutyl)benzene // *Macromolecules*. — 2002. — № 13 (35). — C. 5320–5322. DOI: 10.1021/ma020189u.
111. Sigwalt P., Moreau M. Can Propagation Reaction in Carbocationic Polymerization and Copolymerization of Styrene be Diffusion Controlled ? // *Macromolecular Symposia*. — 2011. — № 1 (308). — C. 49–60. DOI: 10.1002/masy.201151008.
112. Puskas J. E., Chan S. W. P., McAuley K. B., Shaikh S., Kaszas G. Kinetics and mechanisms in carbocationic polymerization: The quest for true rate constants // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. — 2005. — № 22 (43). — C. 5394–5413. DOI: 10.1002/pola.21011.
113. Jen-Feng K., Chuh-Yung C. Determination of the Absolute Rate Constants for Free-Radical Polymerization // *Polymer Journal*. — 1981. — № 5 (13). — C. 453–457. DOI: 10.1295/polymj.13.453.
114. Murugesan V., Marimuthu E., Yoganand K. S., Umapathy M. J. Multi-site phase transfer catalyzed radical polymerization of methyl methacrylate in mixed aqueous–organic medium: a kinetic study // *International Journal of Industrial Chemistry*. — 2017. — № 3 (8). — C. 241–251. DOI: 10.1007/s40090-017-0125-0.
115. Korolev G. V., Berezin M. P., Grachev V. P., Zyuzin I. N. Thermal polymerization of styrene: New data on the conversion dependence of the initiation rate // *Polymer Science Series A*. — 2007. — № 3 (49). — C. 262–266. DOI: 10.1134/S0965545X07030054.

116. Липин А.А., Шибашов А.В., Липин А.Г. Кинетика полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. №. 1. С. 103-108.
117. Du X., Cui J., Han Y., Li F., Liang H., Jin J., Jiang W. Effects of monomer purity on AA-BB polycondensation: a Monte Carlo study // Polymer Bulletin. — 2024. — № 7 (81). — С. 6423–6436. DOI: 10.1007/s00289-023-05015-w.
118. Platkowski K., Reichert K.-H. Application of Monte Carlo methods for modelling of polymerization reactions // Polymer. — 1999. — № 4 (40). — С. 1057–1066. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00295-X.
119. Исмаилов Р.Р., Шакирьянов Э.Д., Усманов С.М. Модель трехмерной свободно-радикальной полимеризации на основе статистического метода Монте-Карло // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2009. Т. 12. №. 1. С. 211-217.
120. Сивергин, Ю. М. Моделирование образования единичного трехмерного структурного элемента в свободно-радикальной полимеризации / Ю. М. Сивергин, Р.Р. Исмаилов, Ф.Р. Гайсин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50, № 1. С.111–119.
121. Султанова А.А. Моделирование полимеризации метилметакрилата в присутствии и азобисизобутиронитрила и ферроцена методом Монте-Карло: Дисс. канд. хим. наук.: 02.00.04 / ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук. – УФА., 2016. — 150 с.
122. Шелковников В.В., Васильев Е.В., Герасимова Т.Н., Пен Е.Ф., Плеханов А.И. и Динамика импульсной записи голографических дифракционных решеток в фотополимерном материале // Оптика и спектроскопия. 2005. Т.99. № 4. С. 705-714.
123. Tarasova N. P., Krivoborodov E. G., Mezhuiev Y. O. Current trends in the synthesis of inorganic and organoelement phosphorus- and sulfur-containing polymers. A review // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. — 2023. — № 1 (512). — С. 5–20. DOI: 10.31857/S2686953523600022.
124. Евсеев А.В., Никитин А.Н. Исследование фотоинициированной полимеризации в ИПЛИТ РАН // Современные лазерно-информационные технологии. М: Интерконтакт Наука. 2015. С. 345-357.
125. Lopez De Pariza X., Cordero Jara E., Zivic N., Ruipérez F., Long T. E., Sardon H. Novel imino- and aryl-sulfonate based photoacid generators for the cationic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone // Polymer Chemistry. — 2021. — № 28 (12). — С. 4035–4042. DOI: 10.1039/D1PY00734C.

126. Lee H., Moon G., Jang S. H., Jeon B. K., Kim Y. J., Lee H. K., Choi I., Lee W., Lee B.-S., Choi J. Design and structure-property relationship of highly efficient photo-acid generators for high-resolution patternable coatings // *Progress in Organic Coatings*. — 2025. — (209). — C. 109551. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2025.109551.
127. Sambath K., Wan Z., Wang Q., Chen H., Zhang Y. BODIPY-Based Photoacid Generators for Light-Induced Cationic Polymerization // *Organic Letters*. — 2020. — № 3 (22). — C. 1208–1212. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c00118.
128. Li Z., Li Y., Chen M., Li W., Wei X. Photocuring in Lithium-Ion Battery Fabrication: Advances Towards Integrated Manufacturing // *Batteries*. — 2025. — № 8 (11). — C. 282. DOI: 10.3390/batteries11080282.
129. Sinyakov A. N., Kostina E. V., Zaytsev D. E., Chukanov N. V., Kamaev G. N., Bessmeltsev V. P., Shelkovnikov V. V., Vasil'ev E. V. New photoacids in microarray synthesis of oligonucleotides // *Journal of Saudi Chemical Society*. — 2023. — № 6 (27). — C. 101709. DOI: 10.1016/j.jscs.2023.101709.
130. Sun T., Kang L., Zhao H., Zhao Y., Gu Y. Photoacid Generators for Biomedical Applications // *Advanced Science*. — 2024. — № 5 (11). — C. 2302875. DOI: 10.1002/advs.202302875.
131. Photochemistry and photophysics of polymer materials под ред. N. S. Allen, Hoboken, N.J: J. Wiley, 2010. 1 c. DOI: 10.1002/9780470594179.
132. Fouassier J.-P., Lalevée J. Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity and efficiency / J.-P. Fouassier, J. Lalevée, Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 494 c. DOI: 10.1002/9783527648245.
133. Crivello J. V., Reichmanis E. Photopolymer Materials and Processes for Advanced Technologies // *Chemistry of Materials*. — 2014. — № 1 (26). — C. 533–548. DOI: 10.1021/cm402262g.
134. Song L., Ye Q., Ge X., Misra A., Tamerler C., Spencer P. Self-strengthening hybrid dental adhesive via visible-light irradiation triple polymerization // *RSC Advances*. — 2016. — № 57 (6). — C. 52434–52447. DOI: 10.1039/C6RA09933E.
135. Fu C., Du K., Xue J., Xin H., Zhang J., Li H. Mechanisms of acid generation from ionic photoacid generators for extreme ultraviolet and electron beam lithography // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2024. — № 27 (26). — C. 18547–18556. DOI: 10.1039/D4CP01814A.
136. Lee K. E., Kim M. J., Yoo J. B., Mondkar H. S., Sohn K., Lee H. Synthesis of Novel Photoacid Generator Containing Resist Polymer for Electron Beam Lithography // *Journal of*

Nanoscience and Nanotechnology. — 2012. — № 1 (12). — С. 725–729. DOI: 10.1166/jnn.2012.5344.

137. Cen J., Liu W., Xu J., Wang X., Zhang J., Zhang J., Deng Z., Zhou C., Hu J., Liu S. Single-Component High-Resolution Dual-Tone EUV Photoresists Based on Precision Self-Immolative Polymers // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2025. — № 3 (64). — С. e202415588. DOI: 10.1002/anie.202415588.

138. Hasan M. W., Deeb L., Kumaniaev S., Wei C., Wang K. Recent Advances in Metal-Oxide-Based Photoresists for EUV Lithography // *Micromachines*. — 2024. — № 9 (15). — С. 1122. DOI: 10.3390/mi15091122.

139. Singh D. P., Galleni L., Sajjadian F. S., Pollentier I., Holzmeier F., Pourtois G., De Gendt S., Van Setten M. J., Conard T., Petersen J. S., Van Der Heide P. A. W., Dorney K. M. Resolving In Situ Exposure Dynamics in a Chemically Amplified EUV Photoresist Using Table-Top EUV Photoemission Spectroscopy // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2025. — № 37 (17). — С. 52567–52579. DOI: 10.1021/acsami.5c09589.

140. Xu W., Li T., Li G., Wu Y., Miyashita T. Novel polymeric nonionic photoacid generators and corresponding polymer Langmuir–Blodgett (LB) films for photopatterning // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2011. — № 1 (219). — С. 50–57. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.01.015.

141. Ridaoui H., Dirani A., Soppera O., Ismailova E., Brochon C., Schlatter G., Hadziioannou G., Tiron R., Bandelier P., Sourd C. Chemically amplified photoresists for 193-nm photolithography: Effect of molecular structure and photonic parameters on photopatterning // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. — 2010. — № 6 (48). — С. 1271–1277. DOI: 10.1002/pola.23866.

142. Tang Y. Advanced Photoresists: Development, Application and Market // *Highlights in Science, Engineering and Technology*. — 2023. — (29). — С. 61–68. DOI: 10.54097/hset.v29i.4215.

143. Hassaan M., Saleem U., Singh A., Haque A. J., Wang K. Recent Advances in Positive Photoresists: Mechanisms and Fabrication // *Materials*. — 2024. — № 11 (17). — С. 2552. DOI: 10.3390/ma17112552.

144. Sharma E., Rathi R., Misharwal J., Sinhmar B., Kumari S., Dalal J., Kumar A. Evolution in Lithography Techniques: Microlithography to Nanolithography // *Nanomaterials*. — 2022. — № 16 (12). — С. 2754. DOI: 10.3390/nano12162754.

145. Глоба И.И. Позитивно-негативные фоторезисты в технологии литографии И.И. Глоба, Н.Р. Прокопчук // *Разработка импортозамещающих технологий и материалов в*

химической промышленности. Материалы Международной научно-технической конференции. Белорусский государственный технологический университет. — Минск, 1999. — С. 119-121.

146. Schmid G. M., Stewart M. D., Wang C.-Y., Vogt B. D., Prabhu V. M., Lin E. K., Willson C. G. Resolution limitations in chemically amplified photoresist systems под ред. J. L. Sturtevant, Santa Clara, CA; 2004.C. 333. DOI: 10.1117/12.536656.

147. Zhang Y., Yu H., Wang L., Wu X., He J., Huang W., Ouyang C., Chen D., Keshta B. E. Advanced lithography materials: From fundamentals to applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2024. — (329). — С. 103197. DOI: 10.1016/j.cis.2024.103197.

148. Liu J., Kang W. New Chemically Amplified Positive Photoresist with Phenolic Resin Modified by GMA and BOC Protection // *Polymers*. — 2023. — № 7 (15). — С. 1598. DOI: 10.3390/polyM15071598.

149. Ronse K. Resist and process implementation issues in future lithography processes for ULSI applications // *Microelectronic Engineering*. — 2003. — (67–68). — С. 300–305. DOI: 10.1016/S0167-9317(03)00082-0.

150. Falzone N., Nathan R., Myhra S., Chakalova R., Altebaeumer T., Vallis K. Chemically amplified photoresist for high resolution autoradiography in targeted radiotherapy // *Biomaterials*. — 2011. — № 26 (32). — С. 6138–6144. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.05.005.

151. Stewart M. D., Tran H. V., Schmid G. M., Stachowiak T. B., Becker D. J., Willson C. G. Acid catalyst mobility in resist resins // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. — 2002. — № 6 (20). — С. 2946–2952. DOI: 10.1116/1.1523027.

152. Shelkovnikov V. V., Loskutov V. A., Vasil'ev E. V., Shekleina N. V., Ryabinin V. A., Sinyakov A. N. New acid photogenerators based on thioxanthen-9-one sulfonium derivatives for detritylation in the oligonucleotide synthesis // *Russian Chemical Bulletin*. — 2011. — № 3 (60). — С. 561–569. DOI: 10.1007/s11172-011-0087-x.

153. Crivello J. V., Lam J. H. W. Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization // *Macromolecules*. — 1977. — № 6 (10). — С. 1307–1315. DOI: 10.1021/ma60060a028.

154. Crivello J. V., Lam J. H. W. Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. — 1979. — № 4 (17). — С. 977–999. DOI: 10.1002/pol.1979.170170405.

155. Asakura T., Yamato H., Nishimae Y., Ohwa M. Non-ionic photoacid generators for chemically amplified resists: evaluation results on the application-relevant properties под ред. Q. Lin, San Jose, CA; 2007.C. 65192L. DOI: 10.1117/12.708399.

156. Shirai M., Okamura H. i-Line sensitive photoacid generators for UV curing // Progress in Organic Coatings. — 2009. — № 2–3 (64). — C. 175–181. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.026.
157. Shirai M. Photoacid and photobase generators: Chemistry and applications to polymeric materials // Progress in Polymer Science. — 1996. — № 1 (21). — C. 1–45. DOI: 10.1016/0079-6700(95)00014-3.
158. Reichmanis E., Nalamasu O., Houlihan F. M., Gabor A. H., Neisser M. O., Bowden M. J. Lithographic Materials Technologies: 193 nm Imaging and Beyond // MRS Proceedings. — 1999. — (584). — C. 23. DOI: 10.1557/PROC-584-23.
159. Shirai M., Maki K., Okamura H., Kaneyama K., Itani T. Non-Chemically Amplified EUV Resist Based on PHS // Journal of Photopolymer Science and Technology. — 2009. — № 1 (22). — C. 111–116. DOI: 10.2494/photopolymer.22.111.
160. Ohsawa Y., Kobayashi K., Takemura K., Tsuchiya J., Maeda K. Photoacid generators, chemically amplified resist compositions, and patterning process Патент № US6916591B2. — 2005.
161. Martin C. J., Rapenne G., Nakashima T., Kawai T. Recent progress in development of photoacid generators // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. — 2018. — (34). — C. 41–51. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2018.01.003.
162. Malval J.-P., Suzuki S., Morlet-Savary F., Allonas X., Fouassier J.-P., Takahara S., Yamaoka T. Photochemistry of Naphthalimide Photoacid Generators // The Journal of Physical Chemistry A. — 2008. — № 17 (112). — C. 3879–3885. DOI: 10.1021/jp0771926.
163. Tsuchimura T. Recent Progress in Photo-Acid Generators for Advanced Photopolymer Materials // Journal of Photopolymer Science and Technology. — 2020. — № 1 (33). — C. 15–26. DOI: 10.2494/photopolymer.33.15.
164. Chen S., Zhao X., Jin M., Huang W., Ye G., Pan H., Wan D. Effects of C3 -aromatic heterocycles on 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline sulfonium salt photoacid generators as light-emitting diode-sensitive cationic photoinitiators // Journal of Polymer Science. — 2021. — № 17 (59). — C. 1899–1911. DOI: 10.1002/pol.20210333.
165. Chen S., Pan H., Wan D., Jin M. High-performance LED induces cationic photopolymerization using novel 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline as photosensitizer // Progress in Organic Coatings. — 2021. — (161). — C. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106460.
166. Eckert A. R., Moreau W. M. Fluorescence detection of photoacid in chemically amplified resists под ред. R. G. Tarascon-Auriol, Santa Clara, CA, USA:, 1997. С. 879. DOI: 10.1117/12.275890.
167. Ray K., Mason M. D., Grober R. D., Pohlers G., Stafford C., Cameron J. F. Quantum Yields of Photoacid Generation in 193-nm Chemically Amplified Resists by Fluorescence Imaging

Spectroscopy // Chemistry of Materials. — 2004. — № 26 (16). — C. 5726–5730. DOI: 10.1021/cm049448f.

168. Szmanda C. R., Kavanagh R. J., Bohland J. F., Cameron J. F., Trefonas Iii P., Blacksmith R. F. Simple method for measuring acid generation quantum efficiency at 193 nm под ред. W. Conley, Santa Clara, CA; 1999. C. 857. DOI: 10.1117/12.350274.

169. Szmanda C. R., Brainard R. L., Mackevich J. F., Awaji A., Tanaka T., Yamada Y., Bohland J., Tedesco S., Dal'Zotto B., Bruenger W., Torkler M., Fallmann W., Loeschner H., Kaesmaier R., Nealey P. M., Pawloski A. R. Measuring acid generation efficiency in chemically amplified resists with all three beams // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. — 1999. — № 6 (17). — C. 3356–3361. DOI: 10.1116/1.591011.

170. Brainard R., Higgins C., Hassanein E., Matyi R., Wüest A. Film Quantum Yields of Ultrahigh PAG EUV Photoresists // Journal of Photopolymer Science and Technology. — 2008. — № 3 (21). — C. 457–464. DOI: 10.2494/photopolymer.21.457.

171. Pawloski A. R., Christian, Nealey P. F. The Multifunctional Role of Base Quenchers in Chemically Amplified Photoresists // Chemistry of Materials. — 2002. — № 10 (14). — C. 4192–4201. DOI: 10.1021/cm0200947.

172. Dill F. H., Hornberger W. P., Hauge P. S., Shaw J. M. Characterization of positive photoresist // IEEE Transactions on Electron Devices. — 1975. — № 7 (22). — C. 445–452. DOI: 10.1109/T-ED.1975.18159.

173. Pohlers G., Scaiano J. C., Sinta R. A Novel Photometric Method for the Determination of Photoacid Generation Efficiencies Using Benzothiazole and Xanthene Dyes as Acid Sensors // Chemistry of Materials. — 1997. — № 12 (9). — C. 3222–3230. DOI: 10.1021/cm970587p.

174. Zhang L., Feng B., Pang S., Xin H., Li K., Jin Y. Synthesis and performance study of nonionic photoacid generators based on Norbornene-imide // Journal of Molecular Structure. — 2024. — (1304). — C. 137653. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.137653.

175. Pohlers G., Scaiano J. C., Sinta R., Brainard R., Pai D. Mechanistic Studies of Photoacid Generation from Substituted 4,6-Bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazines // Chemistry of Materials. — 1997. — № 6 (9). — C. 1353–1361. DOI: 10.1021/cm960558z.

176. Hinckley D. A., Seybold P. G., Borris D. P. Solvatochromism and thermochromism of rhodamine solutions // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. — 1986. — № 6 (42). — C. 747–754. DOI: 10.1016/0584-8539(86)80095-2.

177. Rosenthal I., Peretz P., Muszkat K. A. Thermochromic and hyperchromic effects in Rhodamine B solutions // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1979. — № 3 (83). — С. 350–353. DOI: 10.1021/j100466a010.
178. Traven V. F., Pozharskaya N. A., Solovjova N. P., Novikov R. A., Medvedev M. G., Chernyshev V. V., Dolotov S. M., Ivanov I. V. One-pot synthesis of new acid photogenerators for Rhodamine laser dyes fluorescence activation // *Dyes and Pigments*. — 2017. — (136). — С. 612–618. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.09.018.
179. Stephenson C. J., Shimizu K. D. A fluorescent diastereoselective molecular sensor for 1,2-aminoalcohols based on the rhodamine B lactone–zwitterion equilibrium // *Organic & Biomolecular Chemistry*. — 2010. — № 5 (8). — С. 1027. DOI: 10.1039/b918823a.
180. Lee C.-T., Wang M., Gonsalves K. E., Yueh W., Roberts J. M., Younkin T. R., Henderson C. L. Effect of PAG and matrix structure on PAG acid generation behavior under UV and high-energy radiation exposure под ред. C. L. Henderson, San Jose, California, USA; 2008. С. 69232F. DOI: 10.1117/12.782634.
181. Aydogan B., Gunbas G. E., Durmus A., Toppare L., Yagci Y. Highly Conjugated Thiophene Derivatives as New Visible Light Sensitive Photoinitiators for Cationic Polymerization // *Macromolecules*. — 2010. — № 1 (43). — С. 101–106. DOI: 10.1021/ma901858p.
182. Стратегия развития электронной промышленности Российской Федерации на период до 2030 года: утв. распоряжением Правительства Российской Федерации от 17 января 2020 г. № 20-р. — М., 2020. — [Электронный ресурс]. — URL: [<http://government.ru/>] (дата обращения: 16.03.2026).
183. Yamato H., Asakura T., Ohwa M. Non-ionic photoacid generators for chemically amplified photoresists: structure effect on resist performance под ред. Q. Lin, San Jose, CA; 2006. С. 61530F. DOI: 10.1117/12.655079.
184. Suzuki S., Allonas X., Fouassier J.-P., Urano T., Takahara S., Yamaoka T. Interaction mechanism in pyrromethene dye/photoacid generator photosensitive system for high-speed photopolymer // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. — 2006. — № 1 (181). — С. 60–66. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.10.035.
185. Iwaki J., Suzuki S., Park C., Miyagawa N., Takahara S., Yamaoka T. Sensitization Mechanism of the Anthracene Derivatives/Photoacid Generator Photoinitiating System // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. — 2004. — № 1 (17). — С. 123–124. DOI: 10.2494/photopolymer.17.123.
186. Plater M. J., Harrison W. T. A., Raab A. Photochemical Fragmentation of Irgacure PAG 103 // *ACS Omega*. — 2019. — № 22 (4). — С. 19875–19879. DOI: 10.1021/acsomega.9b02621.

187. Морозов В.В., Сobotковский Б.Е., Шейнман И.Л. Методы обработки результатов физического эксперимента: учебное пособие / Под ред. А.И. Мамыкина. СПб: СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2004. С. 64.
188. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных / М: МГУ 1970г. С. 224.
189. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений / Л.: Химия. 1987. С. 192.
190. Панарин Е. Ф. Полиакриламид / Большая российская энциклопедия. 2014. Т. 26. Москва. С. 643.
191. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Л.: Химия. 1977 С. 392
192. Rumble, J. R. Hanbok handbook of chemistry and physics / CRC handbook of chemistry and physics. 2023. P. 97.
193. Плисс Е.М., Денисов Е.Т. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению Химия / Ярославль: ЯрГУ. 2015. С.310
194. Прохоров А.М. Физическая энциклопедия / Под ред. Алексеев Д.М., Балдин А.М., Бонч-Бруевич А.М., Боровик-Романов А.С. и др. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 704 с.
195. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Учебное пособие / М.Я. Мельников, В.Л. Иванов. — М.: МГУ.: Москва, 2004. — 125 с.
196. Зильберман Е.Н., Абрамова Л.И., Некрасова Т.А. Полимеризация акриламида в воде при глубоких степенях превращения // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2331-2337.
197. Липатов Ю.И., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М. и др. Справочник по химии полимеров Киев / наукова думка. 1971. С. 536.
198. Gromov V.F., Galperina N.I., Osmanov T.O. et al. Effect of solvent on chain propagation and termination reaction rates in radical polymerization // European Polymer Journal. 1980. Vol. 16. P. 529-535.
199. Gromov V. F., Khomikovskii P. M. The Influence of the Solvent on the Rates of Chain Propagation and Termination Reactions in Radical Polymerisation // Russian Chemical Reviews. — 1979. — № 11 (48). — С. 1040–1054. DOI: 10.1070/RC1979v048n11ABEH002428.
200. Громов В.Ф. Радикальная полимеризация акриламида и его производных в присутствии комплексообразующих солей // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 1. С. 87-97.

201. Иванов В.А., Каменщиков А.Ф., Громов В.Ф. и др. Математическое моделирование процесса полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах // *Высокомолекулярные соединения*. 1992. Т. 34. № 9. С. 15-22.
202. Липин А.А., Шибашов А.В., Липин А.Г. Кинетика полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах // *Журнал прикладной химии*. 2015. Т. 88. №. 1. С. 103-108.
203. Ndizeye N., Suriyanarayanan S., Nicholls I. A. Polymer synthesis in non-ionic deep eutectic solvents // *Polymer Chemistry*. — 2019. — № 39 (10). — С. 5289–5295. DOI: 10.1039/C9PY01039D.
204. Шелковников В. В., Васильев Е. В., Русских В. В., Эктова Л. В., Бережная В. Н., Пен Е. Ф. Свойства монохромных и двухцветных голограмм в слоистых фотополимерных материалах // *Автометрия*. — 2016. — № 4. DOI: 10.15372/AUT20160413.
205. Shundrina I. K., Bukhtoyarova A. D., Russkikh V. V., Parkhomenko D. A., Shelkovnikov V. V. Synthesis and properties of novel random copolymers made from N-acryloyl piperazine-based monomers and fluoroalkylmethacrylates // *Polymer Bulletin*. — 2015. — № 11 (72). — С. 2783–2796. DOI: 10.1007/s00289-015-1435-z.
206. Obata M., Matsuura N., Mitsuo K., Nagai H., Asai K., Harada M., Hirohara S., Tanihara M., Yano S. Oxygen-sensing properties of 5,10,15,20-tetraphenylporphinato platinum(II) and palladium(II) covalently bound on poly(isobutyl- co -2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. — 2010. — № 3 (48). — С. 663–670. DOI: 10.1002/pola.23818.
207. Bignotti F., Sozzani P., Ranucci E., Ferruti P. NMR Studies, Molecular Characterization, and Degradation Behavior of Poly(amido amine)s. 1. Poly(amido amine) Deriving from the Polyaddition of 2-Methylpiperazine to 1,4-Bis(acryloyl)piperazine // *Macromolecules*. — 1994. — № 24 (27). — С. 7171–7178. DOI: 10.1021/ma00102a027.
208. Hochstrasser D. F., Patchornik A., Merrill C. R. Development of polyacrylamide gels that improve the separation of proteins and their detection by silver staining // *Analytical Biochemistry*. — 1988. — № 2 (173). — С. 412–423. DOI: 10.1016/0003-2697(88)90208-4.
209. Shelkovnikov V., Vasiliev E., Derevyanko D., Bukhtoyarova A., Berezhnaya V., Shundrina I. The holographic properties of photopolymers on the base of oxygen- and sulfur-containing spirocyclic monomers // *Journal of Materials Science*. — 2023. — № 2 (58). — С. 983–995. DOI: 10.1007/s10853-022-08105-8.

210. Hu Y., Rynk J. F., Barcelona J., Bowman C. N. Modeling Diffusion-Limited Kinetics of Thiol–Ene Photopolymerizations // *Macromolecules*. — 2025. — № 21 (58). — C. 11967–11980. DOI: 10.1021/acs.macromol.5c01791.
211. Achilias D. S. A Review of Modeling of Diffusion Controlled Polymerization Reactions // *Macromolecular Theory and Simulations*. — 2007. — № 4 (16). — C. 319–347. DOI: 10.1002/mats.200700003.
212. Hamielec A. E., Gomez-vaillard R., Marten F. L. Diffusion-Controlled Free Radical Polymerization. Effect on Polymerization Rate and Molecular Properties of Polyvinyl Chloride // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. — 1982. — № 6 (17). — C. 1005–1020. DOI: 10.1080/00222338208056498.
213. Takeshi A., Daisuke K. Photosensitive polymer compositions containing polymers having specific structural units and oxime sulfonates, cured films comprising them, their manufacture, and organic electroluminescent displays and liquid crystal displays having them, Patent JP 2012108403 A, 2012-06-07 Fujifilm Corporation, Japan.
214. Yamato H., Bleier H., Birbaum J.-L., Kunz M., Dietliker K., Leo C. D., Asakura T. New oxime sulfonates and the use thereof as latent sulfonic acids Патент № WO1999001429A1. — 1999.
215. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия: Учебное пособие / Под. ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 384 с.
216. I. N. Gavrilov, N.A. Orlova, E.V. Vasilyev, V.V. Shelkovnikov, I.Yu. Kargapolova, A.V. Ishchenko & A.S. Bayrash Synthesis of Polyfluorinated Triphenylpyrazolines Containing Cationic Centers and Efficiency of Their Photodecomposition in the Presence of Borate Anion. *Russ J Org Chem* **61**, 1789–1800 (2025). DOI: 10.1134/S1070428025603267
217. Shirai M. Non-ionic Photoacid Generators Sensitive to 365nm Light-Synthesis and Applications to Photocrosslinking Systems- // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. — 2007. — № 5 (20). — C. 615–620. DOI: 10.2494/photopolymer.20.615.
218. Wada S., Yagi Y., Hase K., Nakajima K., Takahara S. Oxime Type Photoacid Generators Having Adamantyl Group // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. — 2015. — № 1 (28). — C. 55–59. DOI: 10.2494/photopolymer.28.55.
219. Asakura T., Yamato H., Tanaka K., Takahashi R., Kura H., Nakano T. Studies on Photodecomposition of an Oxime Sulfonate // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. — 2014. — № 2 (27). — C. 227–230. DOI: 10.2494/photopolymer.27.227.
220. Li J. P., Zhang W. M., Pu J. L. A Photometric Method for Measuring Photoacid Generator Efficiencies Using Rhodamine B as Acid Sensor in Thin Polymer Films // *Key Engineering Materials*. — 2008. — (373–374). — C. 686–689. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.373-374.686.

221. Ferreira L., River F., Blakeney A.J., Spaziano G.D., Dimov O., Kocab J.T., Hatfield J.P.
Photoacid generators for use in photoresist composition, Patent US 006855476 B2, 2005