



**ТКАЧЕНКО**

**Ігор Михайлович** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України

## ТЕРМОСТАБІЛЬНІ ФТОРОВАНІ АРОМАТИЧНІ ПОЛІЕТЕРИ ЯК МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СУЧАСНОЇ МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ ТА СВІТЛОЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ

За матеріалами наукового повідомлення на засіданні Президії НАН України  
3 травня 2023 року

*Розроблено способи синтезу фторованих поліарилових етерів лінійної та сітчастої гібридної органо-неорганічної структури, які характеризуються високою термостабільністю. На їх основі сформовано гнучкі і міцні плівки з низькими значеннями діелектричної проникності та діелектричних втрат, що уможливує їх використання як міжшарових діелектриків у пакетах мультитинтегральних схем для сучасної мікро- та наноелектроніки, зокрема при виробництві друкованих плат (printed circuit board) для технології зв'язку 5G. Розроблено підходи до створення нового типу плівкоутворювальних термостабільних оптично активних азо-азометинемісних фторованих поліетерів, які є перспективними як «розумні» світлочутливі елементи для м'якої робототехніки.*

**Ключові слова:** фторовані поліетери, діелектричні властивості, 5G-технологія, світлочутливі полімери, азобензол, азометинова група, реверсивна фотоізомеризація, двопронезаломлення.

Фтор відіграє важливу роль у життєдіяльності живих організмів, а також у розвитку сучасних технологій. Приблизно чверть усіх фармацевтичних препаратів і майже третина агрохімікатів містять цей елемент, що свідчить про його біологічну значущість [1–3]. Фторорганічні сполуки використовують у медицині, наприклад у позитрон-емісійній томографії. Фтор входить також до складу різних матеріалів, зокрема тефлону (політетрафторетилену), який ми всі добре знаємо як антипригарне покриття для сковорідок [4, 5]. Тому не дивно, що фтор називають «маленьким атомом з великим еґо». Цей вислів уже став крилатим, і саме під такою назвою проводився симпозіум у Сан-Франциско в 2000 р. [6, 7]. Різноманітні властивості органічних сполук (у тому числі полімерних), особливо їх термічну та хімічну стійкість, можна значно поліпшити завдяки

введенню до їхньої структури атомів фтору або фторовмісних груп. Це явище називають ефектом фтору або навіть «магією фтору» [8].

Створення термостабільних полімерів із широкими функціональними можливостями й досі залишається важливою проблемою у полімерній хімії та хімії фтору. Серед таких полімерів особливий інтерес становлять ароматичні поліетери, адже ароматичні ядра мають високу термічну та хімічну стійкість, а наявність у полімерних ланцюгах простих етерних зв'язків надає їм більшої міцності та гнучкості. У цьому аспекті важливим є шлях введення до складу ароматичних поліетерів власне перфторароматичних фрагментів (тетрафторбензолних та октафторбіфеніленових), які не лише посилюють термічну та хімічну стабільність таких полімерів, а й дають змогу поліпшити їхню розчинність та прозорість і, головне, знизити значення діелектричної проникності цих полімерів, що важливо при їх застосуванні як міжшарових діелектриків у пакетах мультиінтегральних схем для сучасної мікро- та наноелектроніки, зокрема у бездротових 5G-комунікаційних технологіях [9]. Більш того, перфторовані ароматичні фрагменти мають сильний електроноакцепторний ефект, а тому дозволяють регулювати оптичні, електрооптичні та рідкокристалічні властивості кінцевих полімерів [10].

Функціоналізація полімерів загалом і фторованих поліариллових етерів (ФПАЕ) зокрема є ефективним шляхом надання їм нового комплексу властивостей. Так, введення оптично чутливих фрагментів до складу полімерів дозволяє отримати на їх основі так звані «розумні» матеріали, властивості яких можна регулювати дією такого зовнішнього фактора, як світло, яке є ідеальним джерелом енергії (безконтактні властивості, швидкий відгук, легке керування). Серед оптично активних фрагментів особливу увагу привертають азобензолні та азометинові групи, які здатні до переконфігурації (зворотна *транс-цис-транс*-фотоізомеризація), а також до перетворення оптичної енергії на механічну [11, 12].

Отже, метою наших досліджень є розроблення нових підходів до створення функціо-

нальних полімерних систем на основі ФПАЕ з регульованими діелектричними та фотооптичними властивостями, а також новими і підвищеними показниками їхніх характеристик для використання у новітніх технологіях.

Цю роботу реалізовано у двох напрямках. Перший напрям пов'язаний із розробленням способів синтезу нових ФПАЕ як низькодieleктричних матеріалів для сучасної мікроелектроніки, а другий присвячений розробленню способів синтезу ФПАЕ як ефективних світлочутливих матеріалів.

**ФПАЕ як низькодieleктричні матеріали.** Безсумнівно, розвиток сучасної електронної техніки, зокрема бездротових 5G-комунікаційних технологій, потребує пошуку нових структурних варіацій макромолекулярних ланцюгів полімерів, у тому числі ФПАЕ, з максимально низькими діелектричними втратами, особливо у високочастотному діапазоні (25–39 ГГц). Для реалізації поставленої мети нуклеофільним ароматичним заміщенням отримано низку нових ФПАЕ на основі мономерів з кінцевими атомами фтору та гідроксильними групами. Як мономери було використано комерційно доступні сполуки, такі як декафторбіфеніл, резорцин, бісфенол АФ (дозволяє ввести додатково і аліфатичні трифторметильні групи), а також мономери, синтезовані в нашій лабораторії. Слід зазначити, що всі отримані полімери містять як структурний елемент *meta*-ароматичні заміщені фрагменти, які дозволяють підвищити розчинність та механічні характеристики полімерів при збереженні їхньої термостабільності.

Так було отримано ФПАЕ-1–ФПАЕ-5, схему синтезу та структуру яких наведено на рис. 1. ФПАЕ-1 і ФПАЕ-2 мають однаковий хімічний склад повторюваної ланки, але їх отримано на основі різних мономерів. Також було одержано два кополімери ідентичного хімічного складу, але з різним статистичним розподілом фторованих і нефторованих ароматичних блоків (ФПАЕ-4 – регулярний кополімер, ФПАЕ-5 – статистичний). Значення середньочислової ( $M_n$ ) молекулярної маси (ММ) перебувають у межах 21000–45000, полідисперсності ( $M_w/M_n$ ) – 2,4–4,0, температури

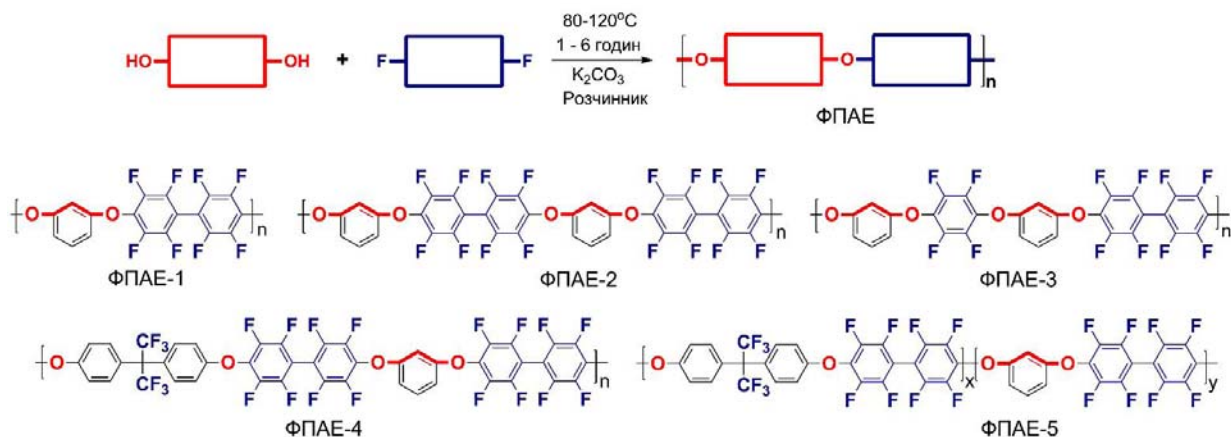


Рис. 1. Схема синтезу та хімічні структури синтезованих ФПАЕ (ФПАЕ-1–ФПАЕ-5)

склування ( $T_c$ ) – 100–160 °С. Слід відзначити високу термостійкість отриманих полімерів: значення 5%-ї втрати маси ( $T_{5\%}$ ) дорівнюють 450–540 °С.

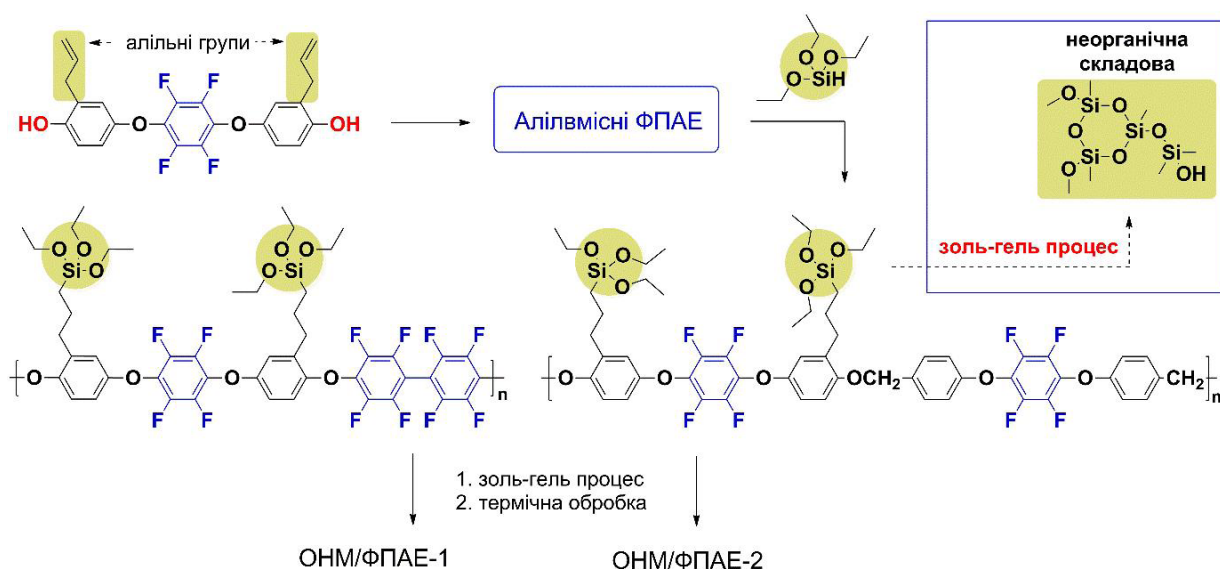
Досягнуті характеристики ММ для всіх досліджуваних поліетерів дозволяють отримати гнучкі й міцні плівки на їх основі з відповідних розчинів (метод поливу). Морфологію поверхні плівок вивчено методом атомно-силової мікроскопії, який вказує на подібність морфології зазначених полімерів, поверхня плівок яких є гладкою і рівномірною. Середньоквадратична шорсткість поверхні полімерів не перевищує 8 нм (площа дослідженої поверхні 1×1 мкм).

Одним із напрямів функціоналізації ФПАЕ є отримання на їх основі сітчастих органо-неорганічних структур золь-гель методом, який дозволяє вводити в структуру полімерів кремнійоксидну складову. Відомо, що одночасне поєднання в межах сітчастих органо-неорганічних систем фторованої органічної компоненти та неорганічної  $(\text{SiO}_{1,5})_x$  складової є ефективним механізмом отримання матеріалів з низькими діелектричними показниками.

Перші представники кремнійвмісних органо-неорганічних матеріалів на основі ФПАЕ (ОНМ/ФПАЕ-1 і ОНМ/ФПАЕ-2) отримано золь-гель методом з попередньо синтезованих триетоксисилільних ФПАЕ за схемою, наведеною на рис. 2. Властивості та структура ОНМ/ФПАЕ великою мірою залежать від способу

їх отримання. Наприклад, проведення золь-гель процесу на межі поділу двох фаз (толуол–вода) дозволяє отримати ОНМ пористої структури ( $d_{\text{пор}} \sim 50$  нм), що відображається у досить високій середньоквадратичній шорсткості поверхні ( $\sim 130$  нм). Усі сітчасті матеріали характеризуються плівкоутворювальними властивостями з досить хорошими термічними ( $T_{5\%} = 280\text{--}320$  °С) та механічними характеристиками (міцність на розрив дорівнює 25–44 МПа).

На наступному етапі роботи було досліджено діелектричні характеристики отриманих лінійних ФПАЕ та сітчастих ОНМ/ФПАЕ, тобто знайдено значення діелектричної константи ( $D_k$ ) та діелектричних втрат ( $D_f$ ). Діелектрична проникність (константа) – це відносна діелектрична проникність матеріалу, яка є безрозмірною величиною, завжди більшою за 1 ( $D_k = 1$  у вакуумі). Діелектричні втрати – це енергія, що розсіюється в матеріалі (діелектрику) під впливом електричного поля. Використання низькодіелектричних матеріалів є ключовим елементом виробництва друкованих плат, зокрема для сучасних 5G-технологій, для досягнення їх вищої продуктивності та ефективності. Такі матеріали дозволяють знизити втрати сигналу та підвищити швидкість передачі даних. Крім того, вони дають змогу збільшити густину компонентів на платі, що особливо важливо у нинішньому тренді мікро-



**Рис. 2.** Схема отримання органо-неорганічних матеріалів на основі ФПАЕ (ОНМ/ФПАЕ-1 та ОНМ/ФПАЕ-2)

мініатюризації активних компонентів інтегральних схем.

Тому не дивно, що провідні компанії світу перебувають у постійному пошуку таких матеріалів з низькими значеннями  $D_k$  та  $D_f$  за досить високих частот, зазвичай вищих за 5 ГГц. Так, один із запитів компанії Huawei передбачав пошук матеріалів з  $D_k \leq 2,8$  і  $D_f \leq 0,01$  (при 2,5 ГГц), а запит компанії LG Electronics –  $D_k \leq 3,1$  і  $D_f \leq 0,002$  (при 10 ГГц). Звісно, такі матеріали повинні мати і низку супутніх властивостей, таких як високі термостабільність і механічна міцність.

Отже, всі синтезовані лінійні полімери і сітчасті матеріали характеризуються низькими значеннями  $D_k$  в межах 1,86–2,75 і досить низькими значеннями  $D_f$  – від 0,0013 до 0,0037 при 10 кГц (див. табл.).

Важливо, що сітчастий ФПАЕ/ОНМ-2 характеризується ультранизьким показником  $D_k$ , тобто меншим за 2. На основі ФПАЕ-1 за різних умов було сформовано три плівки і вивчено їхні діелектричні характеристики за високої частоти (28 ГГц). Як бачимо з таблиці, навіть за такої частоти поліетери характеризуються низькими значеннями діелектричної проникності та діелектричних втрат, які, проте, залежать від способу отримання плівок.

Подальші дослідження мають бути спрямовані на зниження діелектричних втрат.

**ФПАЕ як світлочутливі матеріали.** Наступний етап був пов'язаний зі створенням світлочутливих матеріалів на основі ФПАЕ. Ці роботи ми виконуємо спільно з Інститутом фізики НАН України, розвиваючи напрям одночасного поєднання таких оптично активних груп, як азо- і азометинова, у складі одного полімерного ланцюга. Це відкриває можливості не лише для поєднання властивостей окремих груп, а й для їх підсилення. Зокрема, наявність азо- і азометинової групи в одній системі спряження при-

Діелектричні характеристики отриманих лінійних ФПАЕ та ОНМ/ФПАЕ

| Зразок     | Діелектричні характеристики при 10 кГц |        |
|------------|--|--------|
|            | $D_k$                                  | $D_f$  |
| ФПАЕ-1     | 2,54                                   | 0,0037 |
| ФПАЕ-2     | 2,30                                   | 0,0017 |
| ФПАЕ-3     | 2,75                                   | 0,0046 |
| ФПАЕ-4     | 2,10                                   | 0,0029 |
| ФПАЕ-5     | 2,40                                   | 0,0033 |
| ОНМ/ФПАЕ-1 | 2,49                                   | 0,0020 |
| ОНМ/ФПАЕ-2 | 1,86                                   | 0,0013 |

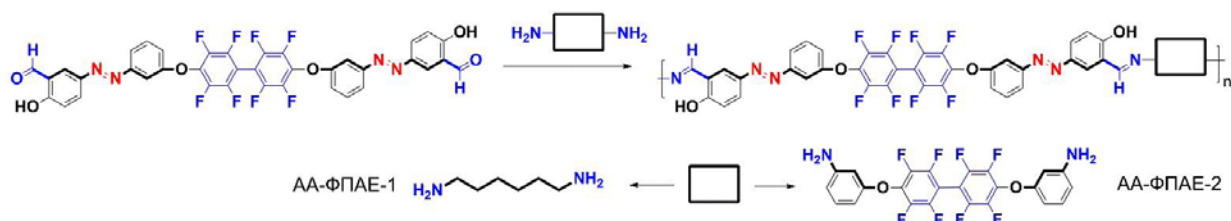


Рис. 3. Схема синтезу азо-азовмісних ФПАЕ (АА-ФПАЕ-1 та АА-ФПАЕ-2)

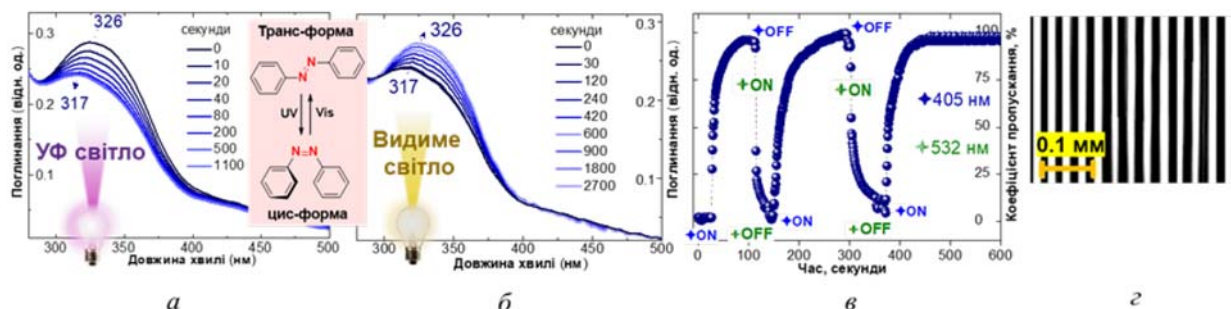


Рис. 4. Зворотні *цис-транс-цис*-ізомеризаційні переходи в отриманих ФПАЕ: *а* – *транс-цис*-фотоізомеризація в плівці АА-ФПАЕ-2 під дією УФ-світла; *б* – зворотна *цис-транс*-фотоізомеризація в плівці АА-ФПАЕ-2 під дією видимого світла; *в* – фотоіндукована зміна показника двопронезаломлення плівки АА-ФПАЕ (в одній точці) при почерговому опроміненні поляризованим «синім» ( $\lambda = 405$  нм) і неполяризованим «зеленим» світлом ( $\lambda = 532$  нм); *г* – оптичне зображення дифракційної картини на плівці АА-ФПАЕ у поляризаційному мікроскопі (масштаб 0,1 мм)

водить до зсуву максимуму поглинання світлової хвилі у видиму область (батохромний зсув). При цьому підвищується здатність до стабілізації *цис*-форми азо-групи, відкриваються ширші можливості для регулювання електрооптичних та рідкокристалічних властивостей [13].

Зазначені хромофорні блоки здатні до оборотних переходів з більш стабільної *транс*-форми в менш стабільну *цис*-форму в результаті поглинання УФ- чи видимої частини світла. Як наслідок такої фотоізомеризації, змінюються конформація, конфігурація та різноманітні властивості відповідних світлочутливих полімерів. Такі переходи мають величезний потенціал при перетворенні оптичної енергії на механічну. Це може стати основою створення молекулярних машин, розроблення і синтез яких у 2016 р. було відзначено Нобелівською премією [14].

Іншою важливою особливістю цих хромофорних груп є їхня здатність до фотоорієнтації, тобто зміни орієнтації жорстких хромофорних фрагментів під дією лінійно поляризовано-

го світла. Це відбувається також за рахунок фотоізомеризаційних циклів – хромофорні фрагменти змінюють свій кут, їх орієнтація стає перпендикулярною площині поляризації падаючого світла, і фрагменти вже не здатні поглинати світло.

Для синтезу азо-азометинових ФПАЕ ми вперше розробили способи синтезу етервмісних азовмісних мономерів з тетрафторбензолними або октафторбіфеніленовими фрагментами, які вже самі по собі є мультистимульчувливими системами, здатними до зміни максимуму свого поглинання під дією різних чинників. Завдяки взаємодії отриманих мономерів з аліфатичними або фторованими ароматичними діамінами отримано відповідні ФПАЕ з азобензолними та азометиновими зв'язками. На рис. 3 для прикладу наведено полімери на основі азомономера з октафторбіфеніленовим фрагментом.

Слід зазначити, що такі ФПАЕ, на відміну від попередніх, отримано альтернативним шля-

хом, а саме, завдяки формуванню власне азометинового зв'язку, етерні зв'язки при цьому вже вбудовані в структуру мономерів. Взагалі практичне використання полімерів з хромофорними фрагментами в основному ланцюзі обмежується насамперед їхніми низькими механічними характеристиками та недостатньою розчинністю. Завдяки запропонованому дизайну отримані в цій роботі полімери розчинні у високополярних апротонних розчинниках, і з їх розчинів формують гнучкі термостабільні плівки. Термостабільність повністю ароматичних полімерів очікувано є дещо вищою порівняно з полімерами, що містять аліфатичні спейсери.

Методом УФ-спектроскопії показано, що в таких плівках реалізуються зворотні *цис-транс-цис*-ізомеризаційні переходи під дією УФ- та видимого світла (рис. 4а і 4б). Встановлено, що здатність до фотоорієнтації під час опромінення отриманих плівок поляризованим світлом з довжиною хвилі 532 нм (зелене світло) спричиняє появу двопронезаломлення, тобто розщеплення променя світла на дві складові з ортогональною (перпендикулярною) поляризацією, причому напрямок однієї складової не змінюється, а другий промінь заломлюється. Ця анізотропія стабільна в часі, але її можна стерти і знову записати, змінивши, наприклад, напрямок поляризації світла на горизонтальний. Більш того, отримані плівки чутливі (здатні до фотоіндукованого двопронезаломлення) до лазерів різної довжини хвиль (зокрема, 405 або 532 нм) (рис. 4в). Процес запису і стирання інформації є циклічним.

Здатність до фотоіндукованого двопронезаломлення дозволила записати на плівках полімерів дифракційні поляризаційні ґратки (рис. 4г). Завдяки цьому синтезовані полімери є перспективними як фотохромні плівки

для орієнтації рідких кристалів за рахунок наведеної анізотропії, що було показано на прикладі плівки АА-ФПАЕ-1 з аліфатичним фрагментом та комерційного рідкого кристалу 4-пентил-4'-ціанобіфенілу.

Зазначені результати свідчать, що отримані полімери є перспективними як термостабільні оптично активні компоненти в різноманітних сенсорах, фотоорієнтуючих поверхнях, мембранних технологіях з регульованою проникністю активних компонентів, при створенні тактильних голограм, в електрооптичних перетворювачах/модулях і, що важливо, при конструюванні ефективних пристроїв нічного бачення, в медицині тощо. Отримані системи є також перспективними для м'якої робототехніки і можуть знайти широке використання в транспортних засобах, зокрема військового призначення, в тому числі у безпілотних літальних апаратах, спеціальних роботах для розмінування. Адже ними можна керувати дистанційно за допомогою світлових подразників, без складних схем або частин, вони спроможні перетворювати оптичну енергію на механічну. Водночас такі системи здатні утворювати покриття, плівки та деталі складних форм. Ці матеріали також відомі як системи з вбудованим інтелектом і є автономними.

Отже, за результатами проведених досліджень було створено нові термостійкі плівкові матеріали на основі фторованих поліарілових етерів, функціоналізованих, зокрема, хромофорними азобензолними та азометиновими групами. Ці матеріали мають низьку діелектричну проникність та високу оптичну чутливість, а тому можуть бути активними компонентами для виробництва сучасних друкованих плат та елементів, що змінюють свої властивості під дією світлових подразників.

## REFERENCES

### [СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Tsui G.Ch., Hu J. Organofluorine Chemistry. *Asian Journal of Organic Chemistry*. 2019. **8**(5): 566–567. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201900271>
2. Wang J., Sanchez-Rosello M., Acena J.L., del Pozo C., Sorochinsky A.E., Fustero S., Soloshonok V.A., Liu H. Fluorine in pharmaceutical industry: fluorine-containing drugs introduced to the market in the last decade (2001–2011). *Chemical Reviews*. 2014. **114**(4): 2432–2506. <https://doi.org/10.1021/cr4002879>

3. Fujiwara T., O'Hagan D. Successful fluorine-containing herbicide agrochemicals. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2014. **167**: 16–29. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.06.014>
4. Purser S., Moore P.R., Swallow S., Gouverneu V. Fluorine in medicinal chemistry. *Chemical Society Reviews*. 2008. **37**(2): 320–330. <https://doi.org/10.1039/B610213C>
5. Pagliaro M., Ciriminna R. New fluorinated functional materials. *Journal of Materials Chemistry*. 2005. **15**(47): 4981–4991. <https://doi.org/10.1039/B507583C>
6. Uneyama K. *Organofluorine chemistry*. John Wiley & Sons, 2008. <https://doi.org/10.1002/9780470988589>
7. Hideki A., Uneyama K. C-F bond activation in organic synthesis. *Chemical Reviews*. 2009. **109**(5): 2119–2183. <https://doi.org/10.1021/cr800388c>
8. Liu J., Ni Ch., Li Ya., Zhang L., Wang G., Hu J. Facile preparation of difluoromethyl- and monofluoromethyl-containing amides via Ritter reaction. *Tetrahedron Letters*. 2006. **47**(38): 6753–6756. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.07.079>
9. Zhou Ye. Material foundation for future 5G technology. *Accounts of Materials Research*. 2021. **2**(5): 306–310. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00087>
10. Berger R. et al. Organic fluorine compounds: a great opportunity for enhanced materials properties. *Chemical Society Reviews*. 2011. **40**(7): 3496–3508. <https://doi.org/10.1039/C0CS00221F>
11. Sun J. et al. Azobenzene-Based Photomechanical Biomaterials. *Advanced NanoBiomed Research*. 2021. **1**(9): 2100020. <https://doi.org/10.1002/anbr.202100020>
12. Belowich M.E., Stoddart J.F. Dynamic imine chemistry. *Chemical Society Reviews*. 2012. **41**(6): 2003–2024. <https://doi.org/10.1039/C2CS15305J>
13. Kovalchuk A.I. et al. Photoactive fluorinated poly(azomethine)s with azo groups in the main chain for optical storage applications and controlling liquid crystal orientation. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019. **2**(2): 455–463. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00906>
14. Leigh D.A. Genesis of the nanomachines: the 2016 Nobel prize in chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. **55**(47): 14506–14508. <https://doi.org/10.1002/anie.201609841>

Ihor M. Tkachenko

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6683-4866>

#### THERMOSTABLE FLUORINATED AROMATIC POLYETHERS AS MATERIALS FOR MODERN MICROELECTRONICS AND LIGHT-RESPONSIVE ELEMENTS

According to the materials of report at the meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine, May 3, 2023

We propose a strategy for the synthesis of fluorinated poly(arylene ether)s (FPAEs) of linear and cross-linked hybrid organic-inorganic macromolecular structures, which are characterized by high thermal stability. The synthesized polymers could afford flexible and strong films with a low dielectric constant (1.86–2.75 at 10 kHz) and dissipation factor (0.0013–0.0037 at 10 kHz). This allows their use as interlayer dielectrics in integrated circuits for modern micro- and nanoelectronics, in particular in the fabrication of printed circuit boards for 5G communication technology. The 5G mobile network is envisioned to be the communication standard to effectively support diverse operations and applications of unmanned aerial vehicles or autonomous demining robots. Next, we developed a synthetic route for new meta-linked FPAEs having both azobenzene and azomethine optically active groups. Because of their unique chemical structures, the obtained light-sensitive FPAEs exhibited good solubility in polar aprotic solvents and the ability to form mechanically stable free-standing films in which trans-cis photoisomerization of azo/azomethine groups occurred under UV irradiation. Polymers were capable of photoinduced birefringence by lasers of different wavelengths (in particular, 405 or 532 nm) and recording of polarization gratings. The azo-azomethine polymers are promising as thermostable optically active components in various sensors, photo-orienting surfaces, in the creation of tactile holograms, electro-optical converters/modules, in medicine, etc. The resulting systems can be used in soft robotics and for vehicles (unmanned aerial vehicles, robots for demining).

**Keywords:** fluorinated poly(arylene ether)s, dielectric properties, 5G technology, light-responsive polymers, azobenzene, azomethine group, reversible photoisomerization, photoinduced birefringence.

**Cite this article:** Tkachenko I.M. Thermostable fluorinated aromatic polyethers as materials for modern microelectronics and light-responsive elements. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2023. (7): 72–78. <https://doi.org/10.15407/visn2023.07.072>