

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ермаковой Евгении Николаевны «Плазмохимический синтез тонких слоев карбонитрида кремния из паров кремнийорганических соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Ермаковой Евгении Николаевны посвящена плазмохимическому синтезу многофункциональных тонких слоев карбонитрида кремния из паров кремнийорганических соединений и установлению взаимосвязи между свойствами пленок и условиями их получения. Соединения системы Si – C – N в виде тонких пленок, покрытий и массивных материалов представляют особый и непреходящий **практический** интерес, по меньшей мере, для двух важнейших областей современного материаловедения, а именно, для микроэлектроники (тонкие защитные покрытия солнечных элементов) и высокотемпературного конструкционного материаловедения (детали и узлы керамических конструкций, работающих в экстремальных условиях). Этот **практический** интерес связан, в первую очередь, с тем, что Si – C – N материалы могут обладать целым комплексом функциональных свойств, сочетая, например, высокую твердость и высокую прочность с химической инертностью и прозрачностью в различных областях спектра.

Среди методов, которые могут быть использованы для получения тонких пленок и покрытий, химическое осаждение из газовой фазы занимает лидирующее положение, поскольку путем варьирования параметров осаждения и химии соединений-предшественников становится возможным влиять на структурные и морфологические характеристики пленок и покрытий, и, в конечном итоге, на их функциональные свойства. Использование летучих кремнийорганических соединений, особенно из класса дисилазанов открывает большие перспективы получения Si – C – N – H пленок, так как эти соединения содержат в своей структуре готовые связи между Si, C и N. Следует, однако, подчеркнуть, что введение новых кремнийорганических соединений в круг перспективных предшественников для CVD процессов требует тщательного изучения их термических свойств, определения термодинамических констант парообразования, установления фундаментальной взаимосвязи между природой предшественника, параметрами осаждения и физико-химическими свойствами получаемых пленок. Недостаточная изученность процессов химического осаждения с участием кремнийорганических соединений различной природы обуславливает **фундаментальную значимость** данной работы.



Цель и задачи, сформулированные автором в своей работе и направленные на характеризацию летучих кремнийорганических соединений, разработку методик синтеза пленок Si – C – N – H, изучение зависимостей состава и строения пленок от условий синтеза, исследование функциональных характеристик пленок, в полной мере отражают наиболее проблемные места той области современной физической химии, которая связана с разработкой воспроизводимых и контролируемых процессов получения тонких покрытий определенного состава, структуры и морфологии для микроэлектроники, поэтому **актуальность** диссертационной работы Ермаковой Евгении Николаевны не вызывает сомнения. Актуальность и важность проблематики работы также подтверждается включением этой работы в планы научных исследований ИНХ СО РАН, а также поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (проекты РФФИ № 14-03-31057 и 13-03-01198).

Общая характеристика работы

Диссертационная работа изложена на 159 страницах и включает в себя 74 рисунка, 17 таблиц и 1 приложение. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (291 наименование) и приложения. Во **Введении** раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор, посвященный методам синтеза пленок карбонитрида кремния, в том числе, с использованием кремнийорганических прекурсоров. Выделены слабые и сильные стороны различных подходов. Далее приводится подробный анализ методов исследования процессов CVD и пленок карбонитрида кремния, анализируются зависимости функциональных характеристик пленок от их химического состава и структуры. Литературный обзор заканчивается обобщением, из которого логически вытекают основные задачи работы.

Вторая глава содержит описание методик характеризации исходных кремнийорганических соединений, схему PECVD установки и методики синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (SiC_xN_y) и $\text{SiC}_x\text{:H}$ (SiC_x) из различных газовых смесей. Приведены характеристики приборов и условия исследования морфологии поверхности, рельефа, структуры и состава пленок методами ИК-и КР-спектроскопии, РФЭС, СЭМ/ЭДС, ПЭМ ВР, а также функциональных свойств методами спектрофотометрии, наноиндентирования, измерения вольт-фарадных характеристик структур металл-диэлектрик-полупроводник.

В *третьей главе* представлено описание результатов экспериментов и их обсуждение. Это наиболее значимая и объемная часть диссертационной работы. Она состоит из шести подразделов. Глава открывается описанием результатов по изучению некоторых свойств кремнийорганических предшественников. Исходные вещества охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, давления насыщенных паров измерены с помощью статической тензиметрии, приводятся также данные термического анализа предшественников. Во втором разделе этой главы приводятся результаты термодинамического моделирования процессов химического осаждения из кремнийорганических предшественников $EtN(SiMe_3)_2$, $PhN(SiMe_3)_2$ и $PhSiMe_3$ при варьировании температуры, общего давления и состава входной смеси. Полученные результаты позволили установить границы трех областей фазового состава $SiC + C$ | $Si_3N_4 + SiC + C$ | $Si_3N_4 + C$ в координатах $T - P$ и направление их смещения при введении в систему газообразного аммиака. Третий раздел этой главы посвящен подробному описанию синтеза и результатов исследования физико-химических свойств пленок, полученных из $EtN(SiMe_3)_2$, $PhN(SiMe_3)_2$ и $PhSiMe_3$. Получены кинетические характеристики процессов осаждения, найдены корреляции основных параметров синтеза с химическим составом и строением пленок. Показано, что при низких ($100 - 300^\circ C$) температурах осаждения формируются аморфные пленки, которые по составу практически идентичны предшественнику. Повышение температуры осаждения приводит к формированию неорганического $Si - C - N$ остова. Показано, что введение аммиака в реакционную смесь способствует исчезновению так называемого «свободного» углерода в составе пленки. Значительное внимание в третьем разделе этой главы уделено измерению функциональных свойств пленок, включая определение диэлектрической проницаемости, коэффициента преломления, прозрачности, твердости. Четвертый раздел главы посвящен стабильности низко- и высокотемпературных пленок при длительном хранении на воздухе. Установлено, что процессы окисления идут с большей скоростью в низкотемпературных пленках, при этом влияя на состав только поверхностных слоев. Важно, что для толстых пленок изменения состава приповерхностного слоя не приводят к деградации функциональных свойств. Пористость является важнейшей характеристикой пленок, применяющихся в микроэлектронике. Автор посвятил изучению этой характеристики пленок пятый раздел главы и показал, что общий объем пор не превышает $4 - 6\%$ от общего объема пленки. Глава заканчивается разделом, в котором даны оценки перспектив использования пленок карбонитрида кремния, полученных из разных кремнийорганических предшественников.

Диссертационная работа Е.Н. Ермаковой заканчивается формулировкой **Выводов**. После внушительного **Списка литературы** следует **Приложение**, в котором сведены данные по частотам, наблюдаемым в ИК спектрах исходных предшественников.

Оценка научной новизны.

Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы, можно выделить следующие:

Методом статической тензиметрии измерены зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования для кремнийорганических соединений - бис(триметилсилил)этиламина $EtN(SiMe_3)_2$, бис(триметилсилил)фениламина $PhN(SiMe_3)_2$ и триметилфенилсилана $PhSiMe_3$. Показана стабильность состава пара этих соединений в интервале температур 25-300°C. Методом термодинамического моделирования установлены границы существования фазовых комплексов, осаждающихся из газовой фазы при использовании в качестве предшественников смесей $EtN(SiMe_3)_2$, $PhN(SiMe_3)_2$ и $PhSiMe_3$ с гелием или аммиаком. Впервые соединения $EtN(SiMe_3)_2$, $PhN(SiMe_3)_2$ и $PhSiMe_3$ использованы в качестве предшественников в плазмохимических процессах получения пленок $SiC_xN_y:H$. Установлены закономерности изменения химического строения и элементного состава, оптических, диэлектрических и механических свойств пленок $SiC_x:H$ и $SiC_xN_y:H$ в зависимости от строения молекулы соединения-предшественника и условий осаждения (состава исходной газовой смеси, температуры осаждения). Разработана методика получения стехиометрических пленок Si – C – N, одновременно проявляющих высокую оптическую прозрачность и твердость, что определяет их потенциал для использования в солнечной энергетике. В основе каждого результата лежат выполненные автором фундаментальные исследования с использованием комплекса современных экспериментальных и расчетных методов.

К наиболее **значимым в практическом плане результатам**, полученным в данной работе, стоит отнести данные о температурных зависимостях давления пара $EtN(SiMe_3)_2$, $PhN(SiMe_3)_2$ и $PhSiMe_3$ и термодинамические характеристики процессов их испарения. Методики плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы функциональных $SiC_x:H$ и $SiC_xN_y:H$ пленок могут быть использованы для разработки технологических процессов получения пленок в микроэлектронике, фотонике и солнечной энергетике.

Степень обоснованности выбора методов исследования и достоверность полученных данных

Для получения пленок состава SiC_xH и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}$ был использован метод плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы (PECVD). Это позволило вырастить однородные пленки выше названных составов при скоростях роста до нескольких десятков нанометров в минуту при достаточно низких температурах. Для исследования состава, строения и морфологии полученных пленок вполне обоснованно был использован исчерпывающий набор методов, который включал ИК- и КР спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию в сочетании с энерго-дисперсионной спектроскопией, метод просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовую микроскопию, эллипсометрию. Все измерения были выполнены на самом современном прецизионном оборудовании. Это позволило всесторонне и **достоверно** охарактеризовать полученные пленки не только качественным, но и количественным образом. **Достоверность** количественных корреляций между составом/химическим строением пленок и их физическими свойствами (прозрачность, диэлектрические свойства, твердость) обеспечена обоснованным выбором методов аттестации исследуемых пленок, использованием широкого комплекса современных экспериментальных методов исследования физико-химических и функциональных свойств пленок, хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Диссертационная работа Е.Н. Ермаковой представляет собой цельное исследование, научный результат которого заключается в разработке плазмостимулированного процесса газофазного химического осаждения пленок $\text{Si} - \text{C} - \text{N} - \text{H}$ с использованием в качестве предшественников новых кремнийорганических соединений. Получены кинетические характеристики процесса, найдены корреляции основных параметров синтеза (природа предшественника, температура подложки, парциальные давления компонентов исходной газовой смеси) с химическим составом и строением пленок. Установлены количественные корреляции между составом/химическим строением пленок и их функциональными свойствами. **Степень обоснованности научных положений и выводов** обеспечиваются грамотной постановкой задач работы, применением комплекса современных методов исследования, результаты которых достаточны по объему, взаимно дополняют друг друга и хорошо согласуются между собой. Следует особо отметить, что в данной работе Ермакова Е.Н. опиралась на ставшие уже классическими теоретические и экспериментальные подходы к исследованию тонких пленок, разработанные ранее ее коллегами в Лаборатории эпитаксиальных слоев ИХ СО РАН.

Можно отметить, что работа хорошо структурирована, изложена строгим и ясным научным языком, хорошо оформлена. В то же время, некоторые положения диссертационной работы вызывают **вопросы и замечания**, перечень которых приведен ниже.

1. Представляется не очень удачной формулировка цели диссертационной работы (с. 8, Введение и Автореферат). В формулировке автора цель предстает скорее как перечень, причем неполный перечень тех научных задач, которые поставил перед собой автор. Цель данной работы, главная научная проблема, которую решает автор, как следует из всего представленного научного материала, вполне созвучна названию работы, как, впрочем, и должно быть, поэтому кажется несколько удивительной попытка автора переформулировать ее.
2. Литературный обзор, охватывающий более 240 ссылок, посвящен способам получения тонких Si – C – N – H пленок, их аттестации и исследованию функциональных свойств различными методами. Информация, приведенная в некоторых подразделах (например, подробное описание ИК спектров пленок, полученных в самых разных условиях, или описание функциональных свойств и т.д.), кажется избыточной. Более продуктивным было бы провести критический анализ имеющихся сведений, более четко обозначить «узкие места», обосновать выбор кремнийорганических предшественников, использованных в данной работе, и наконец, определить то место, которое занимает данная работа в ряду ранее сделанных работ.
3. К сожалению, в диссертации отсутствуют экспериментальные данные о составах газовых фаз, из которых происходит осаждение твердых пленок, в том числе, в условиях воздействия на нее плазмы, поэтому несколько спекулятивными кажутся рассуждения о механизме разложения кремнийорганических предшественников, использованных в данной работе (см., например, стр.72, 77).
4. Сопоставляя размеры частиц, определенные из данных сканирующей электронной микроскопии, и значения шероховатости рельефа, определенной из данных атомно-силовой микроскопии, автор делает неожиданный вывод о том, что частицы являются плоскими, с чем вряд ли можно согласиться (стр. 79).
5. На кривых зависимостей скорости роста пленок от температуры для всех трех предшественников (рис. 16, 35, 47 и 48) не приводятся погрешности определения прироста толщины пленки.
6. В работе имеется ряд мелких недочетов и неудачных выражений. Так, на стр. 46 соединения-предшественники классифицируются как негорючие, что не вполне верно. На стр. 64 автор пишет: «фазовый комплекс *имитирует* выделение

