

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Ермаковой Евгении Николаевны
«Плазмохимический синтез тонких слоев карбонитрида кремния
из паров кремнийорганических соединений», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 физическая химия

Работа Ермаковой Евгении Николаевны посвящена исследованию физико-химических процессов синтеза тонких пленок переменного состава карбонитрида кремния и карбида кремния с использованием трех жидкых мономолекулярных кремнийорганических соединений в качестве предшественников. Два из этих трех соединений: $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$ [БТМСЭА] и $\text{PhN}(\text{SiMe}_3)_2$ [БТМСФА] – относятся к классу дисилазанов и содержат в своем составе все элементы, необходимые для формирования пленки карбонитрида кремния. Третье соединение – триметилфенилсилан состава PhSiMe_3 [ТМФС] не содержит в своем составе азота и использовался в опытах в смеси с гелием или аммиаком.

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

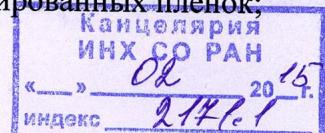
Диссертация изложена на 159 страницах, содержит 74 рисунка, 17 таблиц и 1 приложение.

В последние годы в научных исследованиях и в промышленной практике широко применяется метод CVD с использованием металлогорганических соединений для получения полупроводниковых, диэлектрических и металлических слоев. Массовое производство пленок A^3B^5 осуществляется именно методом CVD. Возможности этого метода еще далеко не исчерпаны. Расширение области применения метода связано как с синтезом новых соединений - предшественников так и с получением различных пленочных структур функциональных материалов. В этой связи работа Ермаковой, в которой использован ряд новых соединений для получения сложных покрытий методом CVD, точнее его разновидностью, методом PECVD – плазмостимулированным химическим осаждением из газовой фазы, представляется актуальной и важной для развития современной химии.

В работе Ермаковой можно выделить два важных раздела: 1) детальное исследование физико-химических характеристик БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС в качестве новых предшественников в процессах PECVD: летучесть соединений, стабильность состава пара при температуре в области $25 - 300^\circ\text{C}$, термодинамические параметры процессов их испарения; 2) синтез и исследование физико-химических характеристик пленок карбонитрида кремния из трех предшественников в смеси с аммиаком и из БТМСЭА и БТМСФА в смеси с гелием, а также синтез и исследование карбида кремния из ТМФС в смеси с гелием.

Цель работы состояла в определении зависимостей элементного состава и химического строения синтезированных пленок от физико-химических условий синтеза и типа используемого предшественника, в исследовании влияния химического состава пленок на их функциональные характеристики и определении возможной области использования этих пленок. Надо отметить, что эта цель достигнута тщательными и продуманными экспериментами и исследованиями, которые дали следующие результаты:

- установлены закономерности изменения химического состава и строения слоев $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ и $\text{SiC}_x:\text{H}$ в зависимости от состава газовой смеси, температуры осаждения и природы исходного кремнийорганического соединения;
- выявлены закономерности изменения оптических свойств синтезированных пленок;



- проведена корреляция между условиями синтеза, составом, диэлектрическими и механическими свойствами пленок;
- определена стабильность состава и свойств полученных пленок по отношению к условиям окружающей среды (кислород и влажность воздуха).

Практическая значимость выполненной Ермаковой работы заключается в получении прецизионных данных по термодинамическим свойствам новых веществ-предшественников: температурная зависимость давления пара и термодинамическое описание процессов испарения, имеющих самостоятельное справочное значение.

Важно отметить следующие достижения автора:

- 1) определены условия и методики получения стехиометрических пленок состава SiCN с высокой (до 21 ГПа) твердостью и высокой оптической прозрачностью;
- 2) разработана методика синтеза пленок переменного состава $\text{Si}_{0,05-0,1}\text{C}_{0,9-0,95}:\text{H}$ и $\text{Si}_{0,05-0,2}\text{C}_{0,6-0,8}\text{N}_{0,1-0,2}:\text{H}$ с низкими значениями диэлектрической проницаемости и низкой пористостью;
- 3) показана возможность получения пленок переменного состава с показателями преломления в диапазоне 1,3 – 1,6.

В процессе обсуждения полученных результатов автором выявлены факторы, влияющие на конкретные свойства тонких пленок:

- пленки, полученные при низких температурах из любой газовой смеси трех предшественников, обладают высоким коэффициентом пропускания; наибольшая прозрачность слоев достигнута при использовании в качестве предшественников дисилазанов;
- при температуре выше 500°C при использовании любого из трех предшественников в пленках наблюдается образование неупорядоченного углерода;
- при введении в состав газовой смеси аммиака, который препятствует образованию углеродных кластеров, прозрачность пленок увеличивается при прочих равных условиях;
- коэффициент диэлектрической проницаемости осажденных слоев определяется дизайном молекулы предшественника: значение диэлектрической проницаемости снижается при наличии в молекуле предшественника фенильного заместителя, а с введением в смесь аммиака – повышается;
- зависимость твердости пленок от содержания в них углерода: количество углерода определяется составом молекулы соединения-предшественника; введение в состав газовой смеси аммиака уменьшает количество углерода в пленке и тем самым повышает ее твердость.

Замечания по представленной работе заключаются в следующем:

- 1) обзор литературы слишком детальный (объемный) и не всегда прямо связан с поставленными в работе задачами;
- 2) отсутствуют экспериментальные данные по воспроизводимости функциональных характеристик пленок;
- 3) из раздела о перспективах применения полученных слоев не ясны их преимущества по сравнению с литературными данными, отсутствуют таблицы, сопоставляющие такие данные.

Однако сделанные замечания не снижают хорошего впечатления и общее заключение по диссертационной работе Ермаковой Евгении Николаевны несомненно положительное. Следует отметить высокий уровень выполненных экспериментов и достоверность полученных результатов, что свидетельствует о хорошей профессиональной подготовке Ермаковой. Ее работа содержит все разделы, необходимые для квалификационных работ

и отвечает критериям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК Минобрнауки РФ к кандидатским диссертациям. Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы. Ермакова Евгения Николаевна заслуживает искомой ученой степени кандидата химических наук.

Советник генерального директора ОАО «НИИМЭ и завод МИКРОН»
Член-корреспондент РАН

Доктор химических наук, профессор

Грибов Борис Георгиевич

ОАО «НИИМЭ и завод МИКРОН»
1-й Западный проезд дом 12 стр.1
Москва, Зеленоград, 124460
Телефон (916) 826 3019
e-mail bor-gribov2009@yandex.ru

