

Отзыв официального оппонента

На диссертацию Плеханова Александра Георгиевича «Плазмохимический синтез пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из кремнийорганических соединений в смесях с азотом и кислородом» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В настоящее время в науке и технологиях существенное значение имеют наноматериалы и устройства на их основе. Среди перспективных направлений использования наноматериалов можно указать оптоэлектронику, микроэлектронику и фотонику, а также наиболее близкую мне область – гетерогенный катализ. Наноматериалы и элементы электроники обычно наносят на различные подложки, а далее возникают две проблемы. Одна из них необходимость ослабить или усилить их взаимодействие с подложкой. Другая проблема – защитить их поверхность от контакта с атмосферой или другими агрессивными средами. Для этой цели используют методы нанесения защитных пленок. Эти пленки наносят из растворов или из газовой фазы. Разработке одного из методов создания тонкопленочных покрытий посвящена данная работа. Точнее, разработки варианта из паровой фазы – CVD, метода плазмохимического – PECVD.

Конкретной целью работы было получение пленок на основе фаз системы Si-C-N-O-H, которые обеспечивают высокую механическую и химическую стабильность пленок их прозрачность в широком оптическом диапазоне, необходимые диэлектрические свойства. В отличие от недавно выполненных в этой области исследований, полученные в диссертации системы Si-C-N-O-H, имеют другие содержания этих элементов, а следовательно другие свойства. Это бесспорно подчеркивает актуальность выполненной работы.

Для решения поставленных задач автор диссертационной работы использовал целый комплекс физико-химических методов по изучению зависимости изменения химического и фазового составов, структуры и морфологии пленок от условий синтеза, в том числе:ИК -спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света, энергодисперсионную спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, эллипсометрию, сканирующую электронную микроскопию. Это является основанием для утверждения, что работа выполнялась на самом современном уровне и ее результаты являются достоверными. Диссертационная работа Плеханова соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия, пунктам 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах и 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии». Содержание диссертации представлено в виде 3-х глав: литературного обзора, экспериментальной части и главы результаты и обсуждение, состоящей из 6 разделов. В конце работы изложены основные результаты и выводы, а также список цитированных литературных источников. Работа изложена на 127

ИНХ СО РАН
ВХ.М 15325-1575
ОТ 30.10.17

страницах, иллюстрирована 7 таблицами и 54 рисунками. Список литературы насчитывает 139 наименований.

В первой главе на основании литературных данных сделан вывод, что среди пленок, используемых для получения покрытий: SiN , SiC , SiC_xN_y , SiC_xO_y , $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ наиболее перспективны пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, как более устойчивые к электромиграции, термически и химически стабильны и могут найти максимально широкую область практического применения. Рассмотрены существующие методы нанесения тонких пленок оксикарбонитрида кремния и сделано заключение, что плазмохимическое осаждение из газовой фазы (ПХО) наиболее универсальный метод, позволяющий получать пленочные материалы заданного химического состава, а следовательно, с заданными механическими, оптическими и электрическими свойствами. Обращено внимание на то, что очень ограничен объем литературных данных по исследованиям химического состава газовой фазы во время горения плазмы, но найдено, что данные о составе можно получить такими методами как оптическая эмиссионная спектроскопия, ИК - спектроскопия и хромато-масс-спектрометрия. Также рассмотрены современные методы исследования химического состава пленок, включающие методы ИК-, КРС- и РФЭ-спектроскопии. Важно отметить, что автор диссертационной работы обращает внимание на проблемы практического применения этих методов к тонким пленочным покрытиям, что позволяет ему избежать возможных ошибок и повышает достоверность сделанных заключений. В заключение литературного обзора сформулирована цель диссертации «проведение плазмохимического синтеза пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из смеси кремнийорганических соединений с азотом и кислородом в широком диапазоне параметров процесса», которые не изучены в литературе.

В экспериментальной части дано описание использованной для получения пленок плазмохимической установки, использованных методов подготовки подложек для нанесения пленок, использованных веществ и газов. Указано, что одно соединение использовалось для нанесения пленок оксикарбонитрида впервые, а именно метилтрис(диэтиламино)силан, $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ - МТДЭАС. Перечислены методы исследования состава плазмы, а также состава и свойств получаемых пленочных покрытий.

Первый раздел главы «Результаты и обсуждение» посвящен системе $\text{ГМДС} + \text{O}_2 + x\text{N}_2$. Основной упор сделан на анализе влияния дополнительных газов (кислорода и азота) на состав получаемых пленок. Основным вывод, который получен по данному разделу - это выявление азота как определяющего фактора содержания углерода в полученных пленках, а не как ожидалось ранее кислорода. Важным и новым является предложение использовать ИК спектроскопию для оценок относительного содержания водорода в пленках. По сути, автор сделал рискованную попытку, но она, на мой взгляд, оказалась успешной. Очень важными являются результаты использования метода РФА-СИ, этот метод позволил однозначно доказать, что пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$, выращенные из газовых смесей ГМДС с кислородом и азотом, являются нанокompозитными, в аморфной части которых внедрены нанокристаллы альфа фаз $-\text{Si}_3\text{N}_4$, Si_2CN_4 и C_3N_4 . Стандартный РФА анализ эти фазы не обнаруживает, так как линии соответствующие этим крупным кристаллам узкие, а содержание крайне мало. В частности отмечу, что такая ситуация достаточно часто проявляется в гетерогенном катализе, при анализе наночастиц металла на поверхности носителей. Из данных РФА следует, что

размер частиц металла достигает 50-80 нм, а из микроскопии размер менее 5 нм, последние частицы методом РФА просто не наблюдаются.

Второй раздел третьей главы посвящен системе $\text{TMDC} + \text{O}_2 + x\text{N}_2$. В ней описаны те же эксперименты, которые были выполнены при использовании в качестве прекурсора ГМДС. Но в дополнение проведен анализ методом РФЭС, позволяющий проводить анализ поверхностного слоя толщиной менее 10 нм. В дополнение к полученной ранее информации обнаружено, что с ростом концентрации азота в газовой фазе имеет место обогащение поверхности пленки кремнием и кислородом, а азот преимущественно находится в глубине пленок.

Следующий раздел главы касается анализа химического состава газовой фазы методом эмиссионной оптической спектроскопии. Обнаружено, что в азотно-кислородной атмосфере при горении плазмы, кроме увеличенного содержания дициана имеет место значительный рост ОН групп. Сделано заключение, что в химических процессах в плазме важную роль играет образование метильного радикала, взаимодействие которого с кислородом, определяет образование ОН групп. Однако нет объяснения причины роста концентрации ОН радикалов при добавлении к кислороду азота.

В 4-ом разделе описаны функциональные свойства полученных пленочных покрытий, в то числе оптические, механические и диэлектрические свойства. Показано, что показатель преломления пленок, полученных при использовании ГМДС и ТМДС, повышается с ростом температуры синтеза. Увеличение содержания азота в смесях ведет к уменьшению величины показателя преломления пленок хотя эффект не очень значителен. Это объясняется увеличением концентрации в них кислорода и кремния и уменьшения содержания углерода. Измерения коэффициента оптического пропускания показало, что пленки оксикарбонитридов хорошо пропускают УФ-Вид и ИК излучение, обладают хорошим просветляющим эффектом. Только для пленок с высокой концентрацией углерода имеет место смещение фундаментального края поглощения в область низких частот. Обнаружено, что с ростом температуры синтеза до 770 К имеет место увеличение твердости и модуля Юнга, а дальнейшие изменения, особенно твердости незначительны. Из рисунка 32 также видно, что по твердости системы полученные в гелиевой плазме при температурах 900-1000 К сильно выигрывают. Установлено, что пленки, выращенные в азотно-кислородной смеси, характеризуются высокой фотолуминисценцией. В соответствии с литературой автор диссертации сделал вывод, что это может быть обусловлено с наличием нестехиометрического кислорода. Попытка доказать наличие дефектов типа N-Si-O методом ЭПР к успеху не привела. Поэтому Плеханов А.Г. предположил, что центрами эмиссии являются нанокристаллы в пленках, но детальный анализ этого явления отсутствует.

5 раздел третьей главы посвящен синтезу пленок карбонитрида с использованием в качестве прекурсора МТДЭАС. Этот раздел диссертации выглядит избыточным, так как, пленок, обладающих существенно более хорошими характеристиками, получить не удалось. Однако, дополнительно были использованы другие методы анализа состава пленок и текстуры поверхности. Методом лазерной масс-спектрометрии определен полный состав пленок, включая водород. Данные по составу сильно не совпадают с данными полученными методом ЭДС. В качестве возможной причины несоответствия названы коэффициенты чувствительности по разным элементам, однако, остается вопрос о равномерности состава по толщине и

поверхности пленки. Перспективность этого метода лазерной масс-спектрометрии однозначна, но методику его применения для пленок надо еще дорабатывать.

Последний 6-ой раздел диссертации связан с поиском потенциальных областей применения. В этом разделе показано, что пленки оксикарбонитридов кремния полученные в среде ГМДС+O₂+4N₂ обладают хорошим потенциалом применения в микроэлектронике. Хорошо обоснованы причины для такого выбора. Но хотелось бы видеть какие преимущества использованного в работе подхода позволяют в перспективе конкурировать с современными зарубежными технологиями.

Основным достоинством работы является ее комплексный подход к изучению состава тонких оксикарбонитридных пленок на поверхности подложек. Сложность исследуемых материалов настолько велика, что применение только одного, пусть даже самого нового и современного, метода изучения состава полученных пленок скорее всего привело бы к ошибочному выводу. Только баланс результатов разных методов такую ошибку может исключить.

Наиболее важными результатами работы являются следующие: разработаны новые плазмохимические методы получения оксикарбонитридных пленок, предложен способ управления составом этих пленок путем вариации состава газовой азотно-кислородной среды. Выявлено, что удаление углерода из пленок осуществляется за счет образования дициана. Роль кислорода, неожиданно оказалась вторичной.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. Недостаточно подробно описана методика определения содержания водорода по ИК спектрам. В тексте упоминаются и валентные и деформационные С-Н колебания, естественно, что суммировать интенсивность этих полос не выглядит как логичное действие, так как в одном и том же фрагменте соответствующие полосы присутствуют и суммирование означает их двойной учет. Следовало бы ограничиться только валентными колебаниями. Кроме того, коэффициенты экстинкции для валентных СН, NH, OH и SiH отличаются существенно, и следовало бы провести оценку возможных ошибок. Хотя на общий вывод об уменьшении содержания водорода с ростом температуры это бы не повлияло.

2. Необходимо объяснить, почему добавление к кислороду азота повышает концентрацию в плазме OH групп. Из представленного текста это неясно.

3. Хотелось бы увидеть объяснение причины относительного снижения твердости пленок при высоких температурах синтеза, если вместо гелия используется азотно-кислородная смесь.

4. Обнаруженный эффект фотолуминесценции требует более серьезного анализа.

5. Причина использования нового прекурсора МТДЭАС для получения оксикарбонитридных пленок ясна, но, исходя из полученных результатов, этот раздел в диссертации можно было бы опустить.

Однако сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Результаты диссертационной работы прошли хорошую экспертизу, так как опубликованы в 6 статьях в рецензированных журналах, и были представлены на 11 российских и международных конференциях. По объему проведенных исследований, качеству и достоверности сделанных выводов работа отвечает всем требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК. Содержание автореферата соответствует тексту диссертации, а ее автор, Плеханов Александр Георгиевич, заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Рецензент, д.х.н.,
г.н.с. Лаборатории спектральных методов
ФГБУН Института катализа им.Борескова СО РАН

Паукштис Е.А.

630090, Новосибирск, пр.Лаврентьева 5, ФГБУН Институт катализа им. Г.К.Борескова СО
РАН.

Тел.:+7(383) 330 86 85, Fax: +7(383) 330 80 56,

E-mail: pau@catalysis.ru

Подпись Паукштиса Е.А.

ЗАВЕРЯЮ

Зам.директора по научной работе,

д.х.н.



Яковлев В.М.