

Gdańsk, 13.01.2025

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Jankowskiego pt. „*Warstwy dielektryczne tlenowęglika krzemu (a-SiOC:H) wytwarzane z prekursorów krzemoorganicznych metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem*”

Podstawą formalną do przygotowania recenzji rozprawy doktorskiej stanowiło pismo Rady Naukowej Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk. Promotorem rozprawy jest dr hab. Paweł Uznański, prof. CBMiM PAN, a promotorką pomocniczą jest dr Agnieszka Walkiewicz-Pietrzykowska.

1. Zasadność podjęcia tematu oraz ocena oryginalności problematyki

Przedstawiona rozprawa doktorska stanowi kompleksowe i nowatorskie opracowanie naukowe w dziedzinie syntezy i charakteryzacji cienkowarstwowych powłok amorficznego tlenowęglika krzemu (a-SiOC:H). Autor podjął się ambitnego zadania zbadania możliwości zastosowania metody chemicznego osadzania z fazy gazowej inicjowanej atomowym wodorem (RHP-CVD) z wykorzystaniem trzech innowacyjnych prekursorów krzemoorganicznych. Badania te mają duże znaczenie dla rozwoju nowoczesnych technologii materiałowych i znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle półprzewodnikowym.

Zasadność podjęcia tematu jest w pełni uzasadniona ze względu na rosnące znaczenie materiałów SiOC w nowoczesnych zastosowaniach technologicznych. Materiały te wykazują unikalne właściwości fizykochemiczne, które czynią je niezwykle atrakcyjnymi w kontekście zastosowań przemysłowych. Szczególną uwagę zwraca ich potencjał aplikacyjny w obszarach wytwarzania przyrostowego, urządzeń energetycznych, zaawansowanej optyki i elektroniki. Autor w sposób systematyczny i wyczerpujący przedstawił szerokie spektrum możliwych zastosowań, poczynwszy od emiterów światła, poprzez filtry optyczne, powłoki ochronne i funkcjonalne, aż po materiały do magazynowania wodoru i komponenty w ceramicznych materiałach anodowych do ogniw litowo-jonowych.

Metodologia badawcza prezentuje wyjątkowo wysoką wartość naukową poprzez systematyczne i wieloaspektowe podejście do charakteryzacji właściwości warstwowotwórczych każdego z prekursorów. Na szczególną uwagę zasługuje dogłębna analiza wpływu temperatury podłoża na strukturę i kinetykę wzrostu warstw, co stanowi kluczowy aspekt w kontroli właściwości otrzymywanych materiałów. Innowacyjność pracy przejawia się w starannie przemyślanym doborze prekursorów o zróżnicowanej strukturze molekularnej, w tym związków cyklicznych (2D2, D4H) oraz alkoksyhydrosilanów (DMMS, DEMS). Takie podejście umożliwiło przeprowadzenie wszechstronnej analizy porównawczej mechanizmów depozycji, co stanowi istotny wkład w rozwój wiedzy w tej dziedzinie.

Szczególnie wartościowym aspektem pracy jest kompleksowe podejście do problematyki badawczej, obejmujące nie tylko syntezę materiału, ale również zaawansowaną technologię skomplikowanych topografii oraz wieloaspektową diagnostykę strukturalną. Autor wykazał się znajomością różnorodnych technik badawczych oraz umiejętnością ich efektywnego wykorzystania w procesie charakteryzacji otrzymanych materiałów. Dogłębna analiza właściwości fizykochemicznych oraz strukturalnych otrzymanych warstw świadczy o wysokim poziomie warsztatu badawczego autora.

W pracy szczególnie docenić należy systematyczne podejście do optymalizacji parametrów procesu osadzania warstw. Autor w sposób metodyczny zbadał wpływ różnych zmiennych procesowych na właściwości otrzymywanych materiałów, co pozwoliło na określenie optymalnych warunków syntezy. Szczegółowa analiza kinetyki wzrostu warstw oraz mechanizmów reakcji chemicznych zachodzących podczas procesu osadzania stanowi cenny wkład w zrozumienie aspektów technologii CVD.

Interdyscyplinarny charakter pracy wymagał od autora wyjątkowo szerokiej i głębokiej wiedzy z zakresu chemii, inżynierii materiałowej i fizyki. Doktorant wykazał się znaczącymi kompetencjami w obszarze zaawansowanej metrologii oraz dogłębnym zrozumieniem złożonych zjawisk fizykochemicznych. Na szczególne podkreślenie zasługuje umiejętność łączenia wiedzy z różnych dziedzin nauki w celu rozwiązywania złożonych problemów badawczych.

Praca wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy o możliwościach kontrolowania właściwości fizycznych i chemicznych warstw SiOC poprzez odpowiednie dostosowanie składu i warunków procesu. Jest to szczególnie istotne w kontekście rosnących wymagań technologicznych w przemyśle elektronicznym, gdzie materiały te skutecznie zastępują tradycyjne dielektryki w technologiach VLSI i ULSI. Autor w przekonujący sposób wykazał potencjał aplikacyjny opracowanych materiałów w różnorodnych zastosowaniach przemysłowych.

Sformułowane cele badawcze są precyzyjne, mierzalne i mają głęboki wymiar naukowy. Realizacja założeń wymagała od autora nie tylko rozległej wiedzy teoretycznej, ale również zaawansowanych umiejętności eksperymentalnych i analitycznych. Wszechstronność i interdyscyplinarność podejścia znacząco podnosi wartość naukową i praktyczną przedstawionej rozprawy doktorskiej, czyniąc ją wartościowym wkładem w rozwój syntezy chemicznej, inżynierii materiałowej i technologii materiałów funkcjonalnych.

Przedstawiona praca stanowi oryginalne i wartościowe opracowanie naukowe, łączące fundamentalne badania nad mechanizmami wzrostu warstw z perspektywą praktycznych zastosowań w nowoczesnych technologiach. Kompleksowość podejścia badawczego oraz uzyskane wyniki świadczą o dojrzałości naukowej autora i jego zdolności do samodzielnego prowadzenia badań naukowych na najwyższym poziomie.

2. Szczegółowa charakterystyka i ocena rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa doktorska, napisana w języku polskim, obejmuje 109 stron maszynopisu, zawierając 62 starannie przygotowane rysunki, 8 szczegółowych tabel oraz obszerną bibliografię liczącą 148 pozycji literaturowych. Materiał przedstawiony w pracy stanowi kompleksowe studium naukowe, łączące szczegółowy przegląd literatury z oryginalnym wkładem w dziedzinie chemii, technologii, metrologii oraz badań eksperymentalnych.

Rozdział pierwszy pracy prezentuje stan wiedzy w zakresie tlenowęgliku krzemu SiOC. Rozdział ten, choć merytorycznie bogaty, wykazuje pewne niedoskonałości metodologiczne w prezentacji materiału. Autor rozpoczyna od szczegółowych zagadnień technicznych, pomijając stopniowe wprowadzenie czytelnika w tematykę badawczą. Przegląd literatury w obszarze metod CVD charakteryzuje się nadmiernym naciskiem na historyczne i podstawowe aspekty technologii, przy jednoczesnym braku dostatecznie krytycznej analizy cytowanych prac w kontekście współczesnych osiągnięć. Niemniej jednak, rozdział ten zawiera wartościowe i kompleksowe omówienie zastosowań materiałów warstwowych SiOC w różnorodnych dziedzinach technologicznych. Szczegółowo przedstawiono wykorzystanie tych materiałów w produkcji przyrostowej, urządzeniach energetycznych, zaawansowanej optyce i elektronice, emiterach światła, filtrach optycznych, powłokach ochronnych i funkcjonalnych, materiałach do

magazynowania wodoru, czujnikach, oraz jako komponenty w ceramicznych materiałach anodowych do ogniw litowo-jonowych.

Rozdział drugi przedstawia cele i zakres pracy, koncentrując się na syntezie i badaniu możliwości zastosowania metody chemicznego osadzania z fazy gazowej inicjowanej atomowym wodorem (RHP-CVD). W tej części pracy autor szczegółowo omawia motywację badawczą oraz planowane podejście eksperymentalne. Pewnym mankamentem jest umieszczenie w tym rozdziale informacji o metodach wytwarzania warstw tlenowęgliku krzemu, które logicznie powinny znaleźć się w rozdziale pierwszym. Ponadto, przedstawione zadania techniczne i naukowe w formie punktów mogą być trudne do zrozumienia na tym etapie lektury rozprawy, co sugeruje potrzebę bardziej płynnego i kontekstowego przedstawienia celów badawczych.

Rozdział trzeci zawiera rozbudowany opis metodologii badawczej, prezentując szeroki zakres zastosowanych technik analitycznych. Autor wykazał się dobrą znajomością i biegłością w wykorzystaniu zaawansowanych narzędzi badawczych, stosując kompleksowy zestaw metod charakteryzacji materiałów. W zakresie analizy powierzchniowej zastosował komplementarne techniki mikroskopowe, łącząc mikroskopię elektronową SEM z precyzyjną mikroskopią sił atomowych AFM, co umożliwiło charakterystykę topografii i morfologii badanych warstw. Skład atomowy materiałów został szczegółowo określony przy użyciu EDS oraz XPS, zapewniając analizę składu chemicznego. Kompozycję molekularną badano z wykorzystaniem zaawansowanej spektroskopii FTIR oraz magnetycznego rezonansu jądrowego NMR, co pozwoliło na precyzyjne określenie struktury chemicznej i identyfikację grup funkcyjnych. Właściwości termiczne prekursorów analizowano za pomocą komplementarnych technik termicznych, obejmujących analizę termogravimetryczną TGA oraz różnicową kalorymetrię skaningową DSC. Charakterystykę optyczną warstw przeprowadzono z wykorzystaniem elipsometrii spektroskopowej, umożliwiającej dokładne wyznaczenie parametrów optycznych wytworzonych warstw. Doktorant wykazał się przy tym głębokim zrozumieniem podstaw fizycznych stosowanych technik pomiarowych oraz umiejętnością krytycznej interpretacji uzyskanych wyników, co świadczy o jego dojrzałości naukowej i wysokich kompetencjach w zakresie zaawansowanej charakteryzacji materiałów. **Na szczególne uznanie zasługuje szczegółowy opis parametrów stosowanych technik pomiarowych i konfiguracji użytych w badaniach, co świadczy o wysokim poziomie świadomości metrologicznej autora i dbałości o powtarzalność eksperymentów.**

Rozdział czwarty, stanowiący zasadniczą część pracy, prezentuje kompleksowe wyniki badań dotyczących syntezy cienkich warstw tlenowęgliku krzemu metodą RHP-CVD z wykorzystaniem różnorodnych prekursorów. W tej części pracy szczegółowo omówiono procesy wytwarzania warstw a-SiCO z wykorzystaniem dimetoksymetylosilanu (DMMS), dietoksymetylosilanu (DEMS), oraz związków cyklicznych - oktametylo-dioksa-tetrasilacykloheksanu (2D2) i tetrametylocyklotetrasiloksanu (D4H). Szczególnie wartościowe są przedstawione wyniki badań kinetyki procesu osadzania warstw. Z nachylenia doświadczalnych zależności czasowych masy odparowanego prekursora, grubości i masy osadzonego produktu cienkowarstwowego autor precyzyjnie wyznaczył szybkości przepływu prekursora (F), grubościowe (rd) i masowe (rm) szybkości wzrostu warstwy. Wykazano, że budowa cząsteczkowa prekursora ma fundamentalny wpływ na szybkość i wydajność procesu RHP-CVD, przy czym największą masową szybkość depozycji wykazywał cykliczny prekursor siloksanowy D4H. Na podstawie szczegółowych badań strukturalnych wykazano występowanie charakterystycznych temperatur przejścia (70°C dla DMMS i DEMS, 180°C dla 2D2 i 220°C dla D4H), poniżej których tworzą się warstwy o charakterze polimerowym z dużą zawartością grup organicznych CH_x, a powyżej których następuje formowanie wysoce usieciowanego materiału o strukturze tlenowęgliku krzemu. Ta obserwacja ma kluczowe znaczenie dla kontroli właściwości otrzymywanych materiałów. W rozdziale tym Autor przedstawił kompleksową charakterystykę otrzymanych warstw, wykorzystując szereg zaawansowanych technik analitycznych. Tak kompleksowe podejście analityczne pozwoliło na uzyskanie pełnego obrazu właściwości wytworzonych materiałów oraz zrozumienie zależności między parametrami procesu a charakterystyką końcowego produktu. **Szczególnie cenne są wyniki badań dotyczące syntezy warstw z nowego prekursora oktametylo-dioksa-tetrasilacykloheksanu (2D2). Wykazano, że produkty warstwowotwórcze powstają na drodze rozerwania wiązania sililowego Si-Si w wyniku ataku rodników wodorowych, a przebieg depozycji może być precyzyjnie kontrolowany temperaturą podłoża w zakresie 30-400°C. Jest to pierwsza udana próba otrzymania cienkich warstw klasy SiOC z cyklicznych silaeterów.**

Rozdział piąty zawiera obszerne podsumowanie wyników badań, prezentując szczegółową analizę zależności między parametrami procesu a właściwościami otrzymanych materiałów. Autor przedstawił w formie tabelarycznej najważniejsze parametry i trendy, co znacząco ułatwia zrozumienie kluczowych zależności. Pewnym mankamentem tej części pracy jest brak szerszej dyskusji uzyskanych efektów w kontekście potencjalnych zastosowań technologicznych.

Dorobek naukowy Doktoranta obejmuje 2 publikacje w czasopismach z listy JCR bezpośrednio związane z rozprawą, 4 inne publikacje w czasopismach JCR oraz 3 patenty z dziedziny syntezy chemicznej. Ten znaczący dorobek publikacyjny świadczy o wysokiej wartości naukowej przeprowadzonych badań i potencjale ich praktycznego zastosowania w przemyśle elektronicznym.

3. Dyskusja i pytania do Doktoranta

Rozprawa doktorska została przygotowana z należytą starannością pod względem redakcyjnym, demonstrując wysoką jakość warsztatu naukowego autora. Przedstawiona dokumentacja graficzna w postaci rysunków i tabel charakteryzuje się prawidłowym poziomem czytelności oraz odpowiednim powiązaniem z treścią rozprawy poprzez właściwe cytowania i szczegółowe omówienia w tekście. Autor wykazuje biegłość w posługiwaniu się specjalistyczną terminologią naukową, co przyczynia się do zachowania płynności narracji i precyzji przekazu merytorycznego. Sporadycznie występujące niedoskonałości edycyjne czy pojedyncze potoczne sformułowania nie wpływają w istotny sposób na zrozumienie przedstawionych treści naukowych.

W odniesieniu do przedstawionych wyników badawczych, należy zwrócić uwagę na kilka aspektów wymagających pogłębionej dyskusji naukowej.

W pierwszej kolejności należy odnieść się do charakteryzacji powierzchni metodą mikroskopii AFM warstw a-SiOC:H. Autor stwierdza, że powierzchnie są gładkie i pozbawione defektów, wykazując wysoką jednorodność morfologiczną, jednak w dalszej części pracy pojawia się opis struktur granularnych, co wymaga dodatkowego wyjaśnienia i uzasadnienia tej rozbieżności. Dlaczego zrezygnowano z zastosowania wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej (HR-SEM) wraz z pomiarami skrośnymi ?

Istotnym aspektem wymagającym rozwinięcia jest analiza mechanizmu odpowiedzialnego za zróżnicowany stopień pokrycia powierzchni rowkowych powłokami naniesionymi z DMMS i DEMS w wysokich temperaturach (*np. strona 50*). Brak precyzyjnego określenia parametrów topograficznych i czytelnych skal pomiarowych w badaniach SEM utrudnia pełne zrozumienie obserwowanych zjawisk.

W rozdziale trzecim, poświęconym metodologii badawczej, należy zwrócić uwagę na brak szczegółowego opisu parametrów geometrycznych struktur testowych w postaci rowków trapezowych. Nieuwzględnienie

charakterystyki wymiarów tych struktur, w tym głębokości rowka oraz kątów nachylenia ścian, utrudnia pełną interpretację wyników badań dotyczących konformalności pokrycia powierzchni przedstawionych w dalszych częściach pracy.

W zakresie charakteryzacji optycznej, szczególnie w kontekście pomiarów elipsometrycznych i wyznaczania współczynnika załamania światła (RI) warstw a-SiOC:H w funkcji temperatury podłoża, brakuje informacji o użytych modelach i strukturach przy prezentacji wyników. Dlaczego nie wyznaczano współczynnika absorpcji (α) oraz szerokości przerwy energetycznej (E_g). Uzasadnienie pominięcia tych istotnych parametrów optycznych byłoby wartościowym uzupełnieniem pracy.

Zastanawia również brak konsekwencji w doborze metod diagnostycznych dla próbek wytwarzanych z różnych prekursorów. Przykładowo, badania fotoluminescencji zostały wykonane wybiórczo, co ogranicza możliwość przeprowadzenia pełnej analizy porównawczej.

Interesującym aspektem wartym rozważenia jest potencjalny wpływ wprowadzenia dodatkowego wodoru lub deuteru na kinetykę reakcji w procesie wzrostu warstw.

Ponadto, w świetle stwierdzenia o możliwościach przewidywania wpływu struktury prekursora i stopnia jego kondensacji na właściwości mechaniczne materiału poprzez modelowanie molekularne, zasadne byłoby wyjaśnienie, czy prowadzono tego typu analizy teoretyczne.

Przedstawione uwagi i komentarze mają charakter konstruktywnej dyskusji naukowej i nie wpływają na ogólną, zdecydowaną pozytywną ocenę rozprawy, która prezentuje wysoki poziom naukowy zarówno w warstwie metodologicznej, jak i merytorycznej.

4. Wnioski końcowe

Na podstawie wnikliwej analizy rozprawy doktorskiej stwierdzam, że Doktorant w pełni zrealizował założony program badawczy, demonstrując przy tym wysokie kompetencje naukowe. Przedstawiona rozprawa charakteryzuje się znaczącym poziomem innowacyjności, co znajduje potwierdzenie w publikacjach Autora w renomowanych czasopismach z listy JCR. Rozprawa stanowi oryginalne i wartościowe opracowanie naukowe w dziedzinie syntezy i charakteryzacji materiałów SiOC. Autor wykazał się pogłębioną wiedzą interdyscyplinarną, łączącą zagadnienia z zakresu chemii, inżynierii materiałowej oraz zaawansowanych technik analitycznych. Na szczególne uznanie zasługuje dogłębne

zrozumienie mechanizmów reakcji chemicznych w procesach CVD oraz umiejętność ich praktycznego wykorzystania w kontrolowanej syntezie materiałów funkcjonalnych.

Szczególnie wartościowym elementem pracy jest kompleksowa analiza zależności między parametrami procesu a właściwościami otrzymywanych materiałów. Przeprowadzone wszechstronne badania strukturalne, wykorzystujące komplementarne techniki analityczne, pozwoliły na głębokie zrozumienie mechanizmów wzrostu warstw. Kluczowe znaczenie mają wyniki dotyczące wpływu temperatury podłoża na strukturę i właściwości otrzymywanych warstw, co bezpośrednio przekłada się na potencjał aplikacyjny w zaawansowanych technologiach elektronicznych. Przedstawione wyniki badań eksperymentalnych, obejmujące zaawansowane syntezy CVD oraz kompleksową charakteryzację fizykochemiczną, wnoszą istotny wkład w rozwój dziedziny nauk ścisłych i przyrodniczych. Uzyskane rezultaty nie tylko poszerzają fundamentalną wiedzę w zakresie chemii, ale również wykazują znaczący potencjał aplikacyjny w przemyśle elektronicznym.

W świetle powyższego stwierdzam, że opiniowana rozprawa mgr inż. Krzysztofa Jankowskiego pt. *"Warstwy dielektryczne tlenowęglika krzemu (a-SiOC:H) wytwarzane z prekursorów krzemorganicznych metodą CVD inicjowaną atomowym wodorem"* spełnia wymogi ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki chemiczne (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce). Wniosuję o dopuszczenie Autora rozprawy do publicznej obrony.

dr hab. inż. Robert Bogdanowicz prof. PG