

# АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР «НИИ МИКРОПРИБОРОВ»

124498, г. Москва, г. Зеленоград, Георгиевский проспект, дом 5, стр. 1. Тел./факс: (499)731-96-61,  
Тел.: (499)731-97-11, E-mail: [info@nii-mp.ru](mailto:info@nii-mp.ru)

Утверждаю

Главный конструктор-директор  
АО «НПП «НИИ Микроприборов»

Доктор технических наук В.Н. Северцев



«\_\_\_» октября 2015 г.

## Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Нгуен Хонг Виет  
«Разработка основ технологии синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил  
при ИК - нагреве», представленную на соискание ученой степени кандидата  
технических наук по специальности 05.27.06 «Технология и оборудование  
для производства полупроводников, материалов и приборов электронной  
техники»

**Актуальность** диссертации обусловлена тем, что нанокompозит Ag/ПАН сочетает выгодные свойства серебра, которое имеет наивысшие значения электрической проводимости ( $\sigma=6,25 \cdot 10^7$  См/м) и теплопроводимости ( $\lambda=419$  Вт/(м·К)) среди металлов, и перспективные свойства полимера ( $\rho=1,14$  г/см<sup>3</sup>;  $T_{\text{стекл.}}=85 \div 90^0$  С,  $E=5,94$  ГПа). Кроме этого, наночастицы Ag обладают каталитическими свойствами и уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом, который имеет практическое применение в наноплазмонике и нанофотонике. Для синтеза нанокompозита Ag/ПАН наиболее экономически эффективными являются методы «снизу-вверх», основанные на механизме самоорганизации. Одним из таких методов получения наночастиц металлов в полимерной матрице является ИК - нагрев. С помощью ИК - нагрева

происходят химические превращения в ПАН с высокой скоростью благодаря синергетическому эффекту, что позволяет осуществлять экономически эффективный синтез нанокомпозитов Ag/ПАН с помощью ИК-нагрева. Композиты, содержащие наночастицы Ag, позволяют производить сплавление при низких температурах ( $<300^{\circ}\text{C}$ ) и обеспечивать высокие значения электропроводности, теплопроводности и механической прочности полученного слоя сплавления. В настоящее время не разработаны основы технологии получения нанокомпозитов Ag/ПАН при ИК нагреве ПАН, что представляется актуальной задачей в технологии наноматериалов.

Разработка основ технологии получения композита ПАН с наночастицами Ag позволит повысить надежность работы силовых полупроводниковых устройств, эффективность работы энергетического оборудования и устраним импортную зависимость в материалах для сплавления с высокими значениями механической прочности, электро- и теплопроводности. В силовых модулях для установки интегральных схем широко используется пайка. Паянные соединения являются основным источником отказов в устройствах, работающих в условиях циклических изменений нагрузки. В соответствии с эмпирическим соотношением стойкость силового модуля к термоциклированию уменьшается вдвое с ростом рабочей температуры на  $20^{\circ}\text{C}$ . Поэтому надежность работы мощных полупроводниковых устройств зависит от высокой теплопроводности и хороших термомеханических свойств материала, осуществляющего соединение силовых модулей с подложкой. Композиты, содержащие наночастицы Ag, позволяют производить сплавление при низких температурах ( $<300^{\circ}\text{C}$ ) и обеспечивать высокие значения электропроводности, теплопроводности и механической прочности полученного слоя сплавления. Этому способствуют также физико-химические свойства ПАН, которые могут изменяться в зависимости от состава, способа получения и выбора модифицирующих добавок.



В настоящее время не разработаны основы технологии получения нанокомпозитов Ag/ПАН при ИК-нагреве ПАН, что представляется актуальной задачей в технологии наноматериалов.

Впервые с помощью полуэмпирической расчетной схемы MNDO для структурыТПАН установлено, что увеличение атомов N, H и O уменьшает термостабильность ПАН. Результаты расчета, экспериментально подтверждены с помощью методов РФЭС, Оже- и ИК-спектроскопии. Увеличение температуры нагрева ПАН от 600 до 900°C способствует снижению  $C_O$  в полимере от 3 до 1,4 ат.%, соответственно.

Стоит отметить, что впервые изучены кинетика и механизм образования при ИК-нагреве наночастиц Ag в ПАН, содержащем  $AgNO_3$ . Установлено, что  $AgNO_3$  образует комплекс  $Ag[CN_2]NO_3$  при взаимодействии с полимером. Экспериментально обоснованно, что процессы нагрева композита  $AgNO_3$ /ПАН до 180°C характеризуются процессом деструкции комплекса  $Ag[CN_2]NO_3$  с лимитирующей кинетической стадией ( $E_a=94$  кДж/моль). При анализе кинетики и механизма гетерогенных процессов превращений при ИК-нагреве впервые определены технологические параметры синтеза нанокомпозита Ag/ПАН (80°C;  $P=1$  Па;  $V=5$ °C/мин,  $t=60$  мин) с размером частиц около 20 нм.

В работе использован комплексный подход для достижения поставленной цели. С помощью термодинамического метода расчета минимизации энергии Гиббса и методов РФА, ТГА, ДСК, ИК-, УФ- и видимой спектроскопии, измерения электропроводности и СЭМ подтверждены основы технологии синтеза нанокомпозита Ag/ПАН при 80°C восстановлением ионов  $Ag^+$  с помощью  $H_2$  и  $CO$ , выделяющихся при деструкции ПАН, температура начала деструкции которого уменьшается до 70°C в присутствии  $AgNO_3$ .

**Научная новизна работы** характеризуется рядом научных результатов, наиболее важными из которых можно считать:

- впервые теоретически и экспериментально обоснован способ синтеза наночастиц Ag в полиакрилонитриле с помощью физико-химических процессов в композите  $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$  под действием ИК-нагрева на автоматизированных установках «Фотон» и «QHC-P610CP» (Ноу-Хау №33-249-2013 ОИС);

- впервые с помощью полуэмпирической расчетной схемы MNDO для структуры термообработанного ПАН (ТПАН) установлено, что увеличение содержания атомов N, H и O уменьшает термостабильность ПАН. Влияние атомов N и O на термостабильность структуры полимера и результаты расчета экспериментально подтверждены с помощью методов РФЭС, Оже- и ИК-спектроскопии;

- впервые изучены кинетика и механизм образования при ИК-нагреве наночастиц Ag в ПАН, содержащем  $\text{AgNO}_3$ . Установлено, что  $\text{AgNO}_3$  образует комплекс  $\text{Ag}[\text{CN}]_2\text{NO}_3$  при взаимодействии с полимером. Экспериментально обоснованно, что процессы нагрева композита  $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$  до характеризуются процессом деструкции комплекса  $\text{Ag}[\text{CN}]_2\text{NO}_3$  с лимитирующей кинетической стадией ( $E_a=94$  кДж/моль). При анализе кинетики и механизма гетерогенных процессов превращений при ИК-нагреве впервые определены технологические параметры синтеза нанокompозита Ag/ПАН ( $80^\circ\text{C}$ ;  $P=1$  Па;  $V=5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $t=60$  мин) с размером частиц около 20 нм.

Значимость научных результатов исследования заключается в том, что теоретические выводы и полученные экспериментальные данные о нанокompозите Ag/полиакрилонитрил могут быть использованы не только для синтеза наночастиц Ag, но и других металлов.

**Практическая значимость работы** определяется разработкой основ технологии синтеза нанокompозита Ag/ПАН при ИК-нагреве композита на основе ПАН и  $\text{AgNO}_3$  с использованием автоматизированных установок «Фотон» и «QHC-P610CP».



Синтезированный при ИК нагреве наноккомпозит Ag/ПАН способен соединять при  $280^{\circ}\text{C}$  и  $P=1\text{ кг/см}^2$  диодные, триодные структуры с молибденовыми термокомпенсаторами (Акт оприменении синтеза полимерного композита с наночастицами серебра в технологии изготовления материала для сплавления компонентов электронных устройств. ОАО «Приокский завод цветных металлов»).

**Обоснованность и достоверность** научных положений и выводов, представленных в работе, не вызывает сомнений, поскольку они основаны на многочисленных экспериментальных данных с использованием современного аналитического оборудования.

Диссертация является хорошо структурированной, автореферат правильно и полно отражает содержание работы. По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 8 статей в сборниках материалов и докладов международных конференций. По теме диссертации получено 1 Ноу-Хау и акт о применении.

По содержанию диссертации следует указать ряд замечаний.

1. Для исследования влияния содержания Н, N, О на стабильность ТПАН была выбрана модель молекулярного кластера и полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием (MNDO). Но для достижения целей работы представляется более полезным моделирование термостабильности структуры полимера с содержанием  $\text{AgNO}_3$ .

2. Для определения преимуществ предложенного наноккомпозита Ag/ПАН для соединения силовых полупроводниковых приборов и модулей на их основе автору следовало бы указать полученные технические параметры приборов после сплавления.

3. Автор в диссертаций использует для описании процесса сплавления понятие пайки, которое в этом случае неправильно описывает процесс (стр. 6). В диссертации встречаются опечатки и неточности при описании

процессов: 1) композитная смесь (стр. 20); 2) многоцветность образцов (стр. 21); 3) Рис 2.4, стр.46, размерность волнового числа написана на английском языке; 5) не уравнена уравнение реакции (3.20), стр. 65; 6) опечатки в списке литературы (ссылки 11, 46, 47, 51, 60, 90, 101).

Сделанные замечания носят частный характер и не снижают научной и практической значимости работы.

Диссертация содержит новое решение актуальной научной задачи использования наночастиц Ag для сплавления элементов электронных приборов, имеющей существенное значение для технологии производства приборов электронной техники.

На основе материала диссертации, автореферата и списка опубликованных работ, можно сделать заключение, что по своей научной новизне и практической значимости диссертация соответствует требованиям ВАК РФ п.24 "Положение о порядке присуждения ученых степеней" (в редакции Постановления РФ от 24.09.2013 №842), а ее автор Нгуен Хонг Виет, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 - «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Работа заслушана и обсуждена на заседании научно-технического совета АО «НПЦ «НИИ Микроприборов», протокол № 25 от «07 » октября 2015 г.

Заместитель Председателя НТС, зам. ген. директора

кандидат технических наук

Антропов В.Ю.

Секретарь НТС

Илюхина О.А.

Подписи Антропова В.Ю. и Илюхиной О.А. заверяю



*Секретарь В.Н.*



### Сведения о ведущей организации

Полное наименование и сокращенное наименование	Место нахождения	Почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети Интернет	Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) (о сотрудниках, которые готовят отзыв ведущей организации)
<p>Акционерное общество "Научно-производственный центр "НИИ Микроприборов"</p> <p>АО "НПЦ "НИИ МП"</p>	<p>г. Москва, Георгиевский проспект, д. 5, стр. 1</p>	<p>124498, г. Москва, Зеленоград, Георгиевский проспект, д. 5, стр. 1</p> <p>8-(499) 731-9656</p>	<p>1. Северцев В.Н. "Учет влияния подложки на высокочастотные характеристики кремниевых транзисторов". Электронный журнал "Инженерный вестник Дона", 2012г., № 2.</p> <p>2. Северцев В.Н. "Перспективы и проблемы полупроводниковой наноэлектроники". Электронный журнал "Инженерный вестник дона", 2012г., №2.</p> <p>3. Северцев В.Н. Вектор анализа и наблюдения как оценка качества создаваемой системы. Международный н.-т. журнал "Наукоемкие технологии" №2, 2015., т. 16</p> <p>4. Северцев В.Н. "Организация мелкосерийного производства микросхем". Электронный журнал "Инженерный вестник Дона", 2012г., №2.</p> <p>5. Северцев В.Н. "Классификация случайных характеристик создаваемых систем как оценка их безопасности при функционировании". Международный н.-т. журнал "Наукоемкие технологии", № 2, 2015, т. 16</p> <p>Антропов Владимир Юрьевич, кандидат технических наук, имеет Государственные награды, автор 10 научных работ, семи авторски свидетельств СССР и шести патентов РФ. Антропов В.Ю - один из ведущих специалистов в области исследования и разработки технологического оборудования для космического материаловедения. Под его руководством непосредственном участии были подготовлены и проведены эксперименты на космической станции "Мир", принимает активное участие в реализации проекта по созданию лабораторного модуля для МКС.</p> <p>Закончил Московский институт электронной техники (МИЭТ) в 1986г. и аспирантуру МИЭТ-а.</p> <p>ЗАО "Научно-производственный центр "НИИ Микроприборов", Первый заместитель генерального директора.</p>



*Северцев В.Н.* *Ислюк* *Ислюкина О.А.*