

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, начальника отдела 500 АО «НПО им. С.А. Лавочкина» Сысоева Валентина Константиновича на диссертационную работу Чакветадзе Джулии Кобаевны «Припоечные композиты на основе стекол систем $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{R}_2\text{O-SnO-P}_2\text{O}_5$ ($\text{R}=\text{Li, Na, K}$)», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Легкоплавкие стеклоприпоечные материалы находят широкое распространение в микроэлектронике, оптоэлектронике, при производстве элементов солнечных батарей, герметизации различных материалов, конструкций и узлов полупроводниковых приборов, в вакуумной технике, волоконной оптике и проч. Чрезвычайно актуальны данные материалы для спайки корпусов интегральных схем, применяемых космических в системах, спаивания стеклопластин при изготовлении газоразрядных индикаторных панелей и стеклопакетов, а также кремниевых пластин, при изготовлении структур кремний-на-изоляторе и интегральных сенсоров. Основная задача стеклоприпоечных материалов – обеспечение надежного вакуум-плотного спая при определенной температуре, значениях ТКЛР, растекаемости и других технологических параметров – реализуется индивидуально для каждого конкретного материала и конструкции.

В промышленности как правило используются легкоплавкие стекла на основе свинецсодержащих систем. В настоящее время применение припоечных материалов на основе таких стекол не приветствуется в связи с растущими требованиями к экологической безопасности. Однако полный отказ от свинецсодержащих стеклоприпоев затруднителен вследствие снижения химической стойкости характерной для боратных и фосфатных систем, а повышение химической стойкости за счет модифицирования

химического состава приводит к увеличению температуры стеклования и, как следствие, температуры спаивания.

Поэтому детальное исследование влияния химического и гранулометрического состава компонентов припоев на их физико-технические свойства несомненно **актуально**.

Целью диссертационного исследования было:

1. Создание экологически-безопасных стеклокомпозитов, по совокупности свойств и по технологичности не уступающих классическим свинец содержащим стеклоприпоям.
2. Модернизация технологии свинецсодержащих припоечных композитов за счет оптимизации гранулометрического состава входящих в них компонентов.

Научная новизна автора диссертации заключается в установлении взаимосвязи гранулометрического состава порошков наполнителей (титаната свинца и β -эвкриптита) и свойств композиций (ТКЛР, растекаемости, прочности спая). Выявленные закономерности позволяют контролируемым образом варьировать свойства стеклокомпозитов.

Получение заданного значения ТКЛР в стеклоприпоях осуществляется зачастую за счет введения нужного количества наполнителя, обладающего необходимой величиной ТКЛР. Детального изучения влияния гранулометрического состава компонентов, как свинецсодержащих, так и бессвинцовых композиций, на их свойства и процессы спаивания ранее не проводилось.

Работа Чакветадзе Д.К. посвящена исследованию малоизученного влияния дисперсности наполнителей на свойства припоечных стеклокомпозитов, а также актуальной проблеме создания экологически-безопасных аналогов свинецсодержащим стеклоприпоям, которые обладали бы сходным уровнем характеристик. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (грант 14.Z50.31.0009).

Диссертационная работа изложена на 141 страницах, включает в себя 30 таблиц и 36 рисунков и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, содержащего 123 наименования, и приложения.

Во **введении** обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи, раскрыта научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе автор приводит подробное описание существующих систем и уровень их свойств с целью нахождения потенциальной альтернативы классическим свинцово-боратным стеклоосновам. Значительная доля литературного обзора посвящена результатам исследований, направленных на создание припоечных стеклокомпозиций, не содержащих оксида свинца.

Особое внимание в обзоре уделяется фосфатным системам, как наиболее легкоплавким. Представленный значительный объем литературных данных отражает востребованность подобных материалов и актуальность проводимых исследований. Далее приводится описание наиболее распространенных наполнителей и уровень свойств существующих композиций. В конце обзора литературы диссертант приводит выводы, обосновывающие направление настоящего исследования, и установленные цели.

Во **второй главе** описан синтез припоечных стекол, а также методы исследования свойств стекол и композиций на их основе. Результаты экспериментов, полученные в ходе этих исследований, представлены в третьей главе. Они логично разделены на две части, первая из которых посвящена работе над свинцово-боратными стеклокомпозициями, а вторая – проектированию их экологичной альтернативы на основе стекол системы $R_2O-SnO-P_2O_5$, где R соответствует Li, Na и/или K.

Автор установила взаимосвязь гранулометрического состава порошков используемых наполнителей и свойств композиций. В работе было продемонстрировано, что ТКЛР припоечной композиции существенно зависит не только от концентрации наполнителя, но и от его дисперсности,

причем это влияние реализуется для обоих типов композиций, исследованных в диссертационной работе. О взаимосвязи размера частиц и его упругих свойств информации очень немного, хотя хорошо известно, что упругие константы вещества являются действительно константами вплоть до перехода в наномасштабную область размеров. Однако вопрос о том, как реализуется взаимодействие микрочастиц наполнителя с матрицей, и какова зависимость упругих констант от размера в области 1-50 мкм (определяемых, например, по соотношению Кингери для ТКЛР композитов) остается открытым. Более того, представляется возможным, что они могут иметь отличия для каждой композитной системы в зависимости от соотношений свойств матрица/наполнитель.

При изучении фосфатных стекол диссертантом предложен состав на основе системы $R_2O-SnO-P_2O_5$ (RSP), где $R = Li, Na$ и/или K , свойства которого (химическая стойкость, растекаемость, лекоплавкость) не уступают свойствам свинецсодержащих стекол. Определены составы RSP стекол, которые по совокупности свойств являются альтернативой свинцово-боратным припоечным стеклам. Это несомненное достижение диссертанта.

Существенна практическая значимость работы. Выявленные закономерности между гранулометрическим составом наполнителя и свойствами композиций позволяют управляемо воздействовать на технологические параметры последних, такие как ТКЛР, растекаемость, прочность спая. Автором рекомендованы составы и диапазоны значений удельных поверхностей компонентов, оптимальные для спайки керамических корпусов интегральных схем. Эксперимент произведен на значительном количестве образцов, полученные данные обладают стабильной воспроизводимостью.

По результатам исследования разработана и запатентована стеклокомпозиция на основе стекла свинцово-боратной системы и кристаллического наполнителя – титаната свинца с оптимизированной

дисперсностью, которая внедрена в производство корпусов интегральных схем в «НПО автоматики» ГК «Роскосмос».

Автором получены припоечные композиты на основе легкоплавкого фосфатного стекла, по основным свойствам не уступающие свинцово-боратым стеклокомпозициям.

В **третьей главе** представлены результаты исследований полученных композиций и анализ их свойств .

Первая часть главы посвящена разработке свинецсодержащих припоечных композитов. В качестве основы было выбрано свинцовоборатное легкоплавкое стекло (ЛС-117) состава (мол.%): PbO –60,9; B_2O_3 –31,7; SiO_2 –3,0; Al_2O_3 –1,4; ZnO –3,0, обладающее следующими характеристиками: T_g 310°C, температура начала деформации $T_{н.д.}$ 330°C, ТКЛР $117 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, растекаемость 240%, потери по массе при кипячении 3,45%, ρ_v $9,93 \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, плотность ρ 6330 кг/м³.

Для достижения согласованного спая с корундовой керамикой, из которой изготавливаются корпуса интегральных схем, требуется снизить значения ТКЛР ЛС до примерно $66 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. В связи с этим, необходимо введение наполнителя, обладающего низким или отрицательным значением ТКЛР. Кроме того, целесообразно выбирать материал, обладающий сходным с матричным стеклом значением плотности, для получения гомогенной смеси композита. Для этой цели хорошо подходит титанат свинца (ТС), характеризующийся значением ТКЛР (в интервале 20-300°C) $\sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, которое уходит в область отрицательных значений ($\sim -35 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) в точке сегнетоэлектрического фазового перехода (490°C), и плотностью 7300 кг/м³.

Резюмируя описанные выше результаты, следует отметить, что рекомендованное для использования значение $S_{уд. \text{ТС}}$ находится в диапазоне 110-180 м₂/кг. Синтезированные при использовании ТС с указанными значениями $S_{уд}$ стеклокомпозиции отличаются стабильностью ТКЛР от серии к серии и повышением прочности спая.

Вторая часть этой главы посвящена экспериментам по разработке экологически-безопасных стеклокомпозитов, которые по совокупности свойств и по технологичности не уступали бы свинецсодержащим стеклоприпоям.

Наибольшей легкоплавкостью отличаются стекла, содержащие оксид фосфора, однако они, как правило, обладают неудовлетворительной химической стойкостью по отношению к воде. Для достижения компромисса по этим характеристикам был взят один из наиболее легкоплавких составов, известных из литературы, и модифицирован введением оксида алюминия.

Достоверность результатов полученных диссертантом подтверждается совокупность современных методов исследования в сочетании с высокотехнологичным оборудованием, задействованным в работе, проведение испытаний на большом количестве партий композиций и их апробирование.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рецензируемых ВАК, получен патент РФ на изобретение и подана заявка № 2018121530 от 13.06.2018 на получение патента РФ. Результаты исследования представлены на ежегодных научных конференциях Международного Конгресса по химии и химической технологии (2015-2017 гг.).

Научная новизна и практическая значимость полученных результатов несомненна, работа грамотно написана и оформлена, сделанные выводы четко обоснованы.

К недостаткам работы можно отнести:

1. Выбор составов олово-фосфатных стекол, рекомендуемых в качестве потенциальной замены свинцово-боратным легкоплавким стеклам, позволил обеспечить высокую химическую стойкость по отношению к воде, однако по электроизоляционным свойствам предложенные составы в лучшем случае находятся на уровне свинцово-боратных стекол. Остается неясным, имеется ли резерв для повышения электрического сопротивления.

2. При подборе наполнителей диссертантом учитывались только значения их ТКЛР и плотности. Было бы целесообразно учитывать значения модуля упругости этих материалов.

3. Вопрос о прочности спаев, получаемых при использовании композиции на основе олово-фосфатного стекла, не рассмотрен. Разница между ТКЛР стекла и наполнителя очень велика, каковы будут напряжения, возникающие в таком композиционном материале, и будет ли он являться аналогом свинцово-боратной композиции с титанатом свинца по прочности спая, остается неизвестным.

4. Имеется замечание по оформлению таблиц в тексте диссертации: в случае их переноса отсутствуют наименования столбцов, что несколько затрудняет восприятие материала.

Высказанные замечания не снижают общей положительной оценки работы, которая выполнена на высоком уровне, содержит значительные научные и практические результаты. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают основное содержание работы.

Диссертационная работа Чакветадзе Джулии Кобаевны «Припоечные композиты на основе стекол систем $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{R}_2\text{O-SnO-P}_2\text{O}_5$ ($\text{R}=\text{Li, Na, K}$)» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, соответствует паспорту специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и в полной мере удовлетворяет требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842. Диссертация содержит новые, научно-обоснованные технологические решения в сфере совершенствования методик получения легкоплавких стеклоприпоечных композиций, имеющие весьма существенное практическое значение для развития этой отрасли

Автор диссертации, Чакветадзе Джулия Кобаевна, заслуживает присвоения ей степени кандидата технических наук по

специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Официальный оппонент,

доктор технических наук,

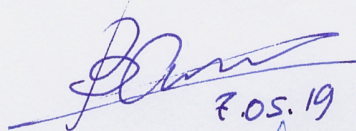
начальник отдела 500

АО «НПО им. С.А. Лавочкина»

141402, г. Химки, ул. Ленинградская, д.24

Телефон: +7 (495) 573-56-75

Почта: sysoev@laspace.ru


8.05.19

Сысоев В.К.

Подпись Сысоева В.К. удостоверяю.

Заместитель начальника отдела персонала



Федин А.К.