

## ОТЗЫВ

### официального оппонента

на диссертацию **Шведова Андрея Викторовича**

«Исследование и разработка процессов модификации поверхности полимерных материалов микро- и оптоэлектроники на основе низкочастотного газового разряда плазмы атмосферного давления», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Увеличение спроса на полимерные материалы с высокими функциональными свойствами и эксплуатационными характеристиками (механическими, физико-химическими, электрофизическими, оптическими и др.) является установившимся в настоящее время трендом в развитии многих отраслей техники и технологии. Современные исследования показали перспективность применения электропроводящих полимеров в качестве основы для создания умных композитных материалов и активных компонентов для изделий нового поколения в радио- и оптоэлектронике. Однако для повышения эффективности их использования и уменьшения чувствительности к негативным факторам окружающей среды часто требуется дополнительная модификация и функционализация полимерных поверхностей.

Многообещающим методом получения таких полимеров является их обработка в низкотемпературной неравновесной плазме (НТП) атмосферного давления. Привлекательность плазмохимических методов связана с тем, что в отличие от традиционных химико-технологических подходов плазменные технологии являются более экологически чистыми, менее энергозатратными, а также позволяют контролируемо получать прецизионные покрытия необходимой толщины и морфологии поверхности. Тем не менее, несмотря на значительные успехи, разработка плазмохимических процессов модификации поверхности полимерных материалов продолжает интенсивно развиваться в ведущих мировых научных плазмотехнических центрах.

Работа А.В. Шведова посвящена именно такой теме - исследованию и разработке методов модификации поверхности полимеров в низкочастотном (НЧ) газовом разряде плазмы атмосферного давления и осаждения на них из газовой фазы тонких углеродных и фторуглеродных пленок, что и определяет ее **актуальность**.

Для достижения поставленной цели автор, применив экспериментальные подходы и современные аналитические методики анализа поверхности, решил несколько научных и прикладных задач: изучил механизмы и разработал режимы работы НЧ-плазмотрона и регламенты для осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных плёнок на поверхности полиэтилентерефталата, полистирола и монокристаллического кремния, а также для повышения гидрофильности углеродного электродного материала (бусофит). С задачами диссертационной работы связана и ее **практическая ценность**, поскольку разработанный метод может применяться как для модификации уже существующих полимеров, так и создания новых инновационных (smart) материалов. Полученные автором углеродные и фторуглеродные структуры могут быть использованы в изделиях опто- и микроэлектроники как в качестве защитных покрытий, так и в качестве функциональных тонких плёнок для компонентной базы микроэлектроники (тонкоплёночные резисторы, конденсаторы). Кроме того, разработанный автором подход может быть использован для проведения очистки поверхности компонентов оптики от загрязнений биологической природы.

**Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации** могут быть следующими: полученные результаты целесообразно использовать в качестве основы

при создании технологии обработки поверхности и осаждения из газовой фазы при помощи НТП атмосферного давления. Полученные покрытия могут быть использованы в процессе производства электронной техники для увеличения жизненного цикла конечных изделий. Спектральные характеристики углеродных и фторуглеродных структур могут быть использованы при создании функциональных покрытий с фиксированным значением поглощения в определённом спектральном диапазоне длин волн.

Оправдано было и внедрение результатов диссертации в учебно-образовательный процесс подготовки бакалавров и магистров по направлениям 11.03.03 и 11.04.03 «Конструирование и технология электронных средств».

Результаты также допускают и предполагают межотраслевой перенос, поскольку материалы, полученные с помощью плазмохимических методов, разрабатываемых в заявляемом проекте, могут быть использованы и в других областях: химических технологиях и катализе, производстве металлических порошков для аддитивных технологий, биосенсоров и биосовместимых материалов для регенеративной медицины и др. Многие результаты диссертационной работы получены впервые.

**Научная новизна** заключается в том, что впервые исследованы процессы формирования углеродных и фторуглеродных плёнок осаждением из газовой фазы при использовании нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления в локальном, матричном и динамическом режимах нанесения и впервые охарактеризованы оптические спектры поглощения этих покрытий и рассчитана ширина запрещённой зоны материала, полученных при различных параметрах осаждения из газовой фазы. Также были получены и исследованы покрытия на основе фторуглеродных плёнок с эффектом просветления относительно исходного материала полимерной подложки, получены данные об их морфологии, химическом составе и гидрофильных и механических свойствах. Определено влияние обработки поверхности углеродного электродного материала при помощи НТП атмосферного давления на гидрофильные свойства и качество пропитки электролитом с целью увеличения удельных ёмкостных характеристик экспериментального накопителя энергии.

Диссертационная работа построена по традиционному плану и состоит из введения, четырех глав, включающих описание материалов, методов и полученных результатов, основных выводов и общего заключения.

Во введении обоснованы актуальность работы, цель и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В 1 главе автор провел подробный анализ современного состояния проблемы плазмохимической модификации высокомолекулярных соединений, рассмотрев при этом негативные факторы окружающей среды, влияющие на эксплуатационные характеристики изделий из полимерных материалов, физические основы генерации наиболее распространённых газовых разрядов, конструкции и основные области применения установок для получения НТП атмосферного давления, а также ее перспективы для функционализации полимеров и получения покрытий на основе углеродных и фторуглеродных плёнок. При этом автор заключил, что обработка поверхности материалов и осаждение из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий возможно при помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления с контролируемым воздействием атмосферного воздуха и минимальными энергетическими затратами. Это обосновывает выбор темы и проблемы диссертационной работы и предложенных подходов к ее решению.

Во 2 главе описана разработанная экспериментальная установка, содержащая однополярный нестационарный НЧ-плазмотрон НТП атмосферного давления, блок числового

программного управления для прецизионного контроля геометрических параметров обработки и газовый блок для подачи газовой смеси. Обоснован выбор применяемых газов (He, Ar, CF<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) и материалов подложек, на которые проводилось осаждение из газовой фазы и обработка низкотемпературной плазмой. Особое внимание уделено выбору современных методов исследования углеродных и фторуглеродных покрытий, описана методика расчёта запрещённой зоны по методу Тауца и метод Оливера-Фарра для расчёта нанотвёрдости и модуля Юнга.

В 3 главе представлены результаты разработки процессов осаждения из газовой фазы углеродных и фторуглеродных покрытий при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона НТП атмосферного давления. Рассмотрены зависимости процессов формирования плёнок от параметров работы экспериментальной установки в 3-х основных режимах нанесения: локальном, матричном и динамическом. Установлены оптимальные условия получения углеродных и фторуглеродных структур, а также закономерности формирования покрытий и динамику их развития в зависимости от времени и геометрических параметров обработки. В данной главе сформулированы основные принципы создания покрытий при атмосферном давлении и рассмотрены процессы нанесения и травления, протекающие при использовании смеси C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> и CF<sub>4</sub>.

В 4 главе представлены результаты исследований оптических и физико-химических свойств углеродных и фторуглеродных плёнок и модифицированных в НТП поверхностей. Проведен детальный анализ спектров поглощения углеродсодержащих покрытий, полученных в различных режимах работы установки. При этом были охарактеризованы основные химические связи, сформированные на поверхности покрытия и установлена ширина запрещённой зоны по методу Тауца. Описан химический состав углеродных и фторуглеродных покрытий, определенный при помощи РФЭС, и топология сформированных на подложках структур посредством атомной силовой микроскопии. Приводятся результаты определения механической прочности (нанотвёрдости) и модуля упругости Юнга по методике Оливера-Фарра обоих типов покрытий и их поверхностной энергии по методу измерения контактных углов смачивания. Также приводятся результаты исследования гидрофилизации углеродного электродного материала низкотемпературной плазмой для перспективных накопителей энергии.

В заключении подведены итоги всей работы и сформулированы ее основные выводы, даны рекомендации по использованию результатов. Выводы и рекомендации обоснованы, логичны, соответствуют поставленным задачам и достаточно полно отражают содержание проведенной автором работы.

*Достоверность* полученных результатов подтверждается достаточно тщательной отработкой методик проводившихся экспериментов, применением современного аналитического оборудования и использованием аттестованных методик измерений для характеристики полученных образцов.

*Личный вклад автора* достаточен и подтверждается наличием у А.В. Шведова статей в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в том числе тех, где А.В. Шведов является первым автором. Результаты опубликованы в 6 статьях в русско- и англоязычных научно-технических журналах (из которых 2 включены в перечень ВАК РФ) и докладывались на представительных научных конференциях и симпозиумах.

Автореферат в целом соответствует содержанию диссертации.

При в целом положительной оценке диссертационной работы следует указать на некоторые ее недостатки, а также *сформулировать ряд вопросов*:

1. В диссертации при описании НЧ-плазмотрона низкотемпературной плазмы

- атмосферного давления используется термин «эффективная температура» (стр. 63-64). О какой температуре идет речь?
2. Более подробно и внимательно необходимо рассмотреть вопрос контроля температуры полимерного образца во время его модификации. Во 2-й главе отсутствует описание устройства, применявшегося для измерения температуры и, самое главное, процедуры его калибровки и регистрации температуры образца во время эксперимента? Каким образом были получены абсолютные значения температуры, указанные на рисунках 3.1 и 3.15: Откуда бралось значение коэффициента излучения материала объекта и учитывалось ли его возможное изменение в процессе формирования покрытия. Каким образом проводилась калибровка матрицы тепловизора?
  3. В главе 3 недостаточно подробно рассмотрен динамический режим формирования углеродных и фторуглеродных покрытий, хотя именно он представляет наибольший интерес в процессе формирования покрытий по всей площади изделия.
  4. В диссертации неоднократно упоминается проблема, связанная с деградацией свойств полимеров с течением времени. Исследовал ли автор стабильность свойств (оптических, гидрофильных) полученных им углеродных и фторуглеродных покрытий и материалов?
  5. Объем диссертации следовало сократить, поместив часть материала (например, Таблицы 3.2, 3.4 и 3.6, содержащие экспериментальные данные), в приложениях. Также логично было бы перенести часть материала (например, Таблицу 1) из Введения в Обзор литературы, убрать из главы «Материалы и методы» подробное описание теории использованных аналитических методик, ограничившись литературными ссылками. В то же время, учитывая тему диссертации, следовало бы расширить раздел обзора литературы, посвященный практическому применению плазмотронов низкотемпературной плазмы.
  6. Текст диссертации содержит большое количество опечаток, несогласованных предложений, стилистических ошибок (в том числе в названиях разделов). В первой главе нарушен порядок нумерации таблиц: после таблицы 1.1 идёт таблица 1.3, однако в тексте ссылок на таблицу 1.2 нет. Также в диссертации встречаются повторы фрагментов текста. Перечисленные несколько затрудняют восприятие изложенного материала.
  7. В работе получено много важных результатов, которые, несомненно, могут использоваться для решения прикладных задач. Не понятно, почему они не защищены патентами?

Перечисленные замечания не ставят под сомнение основные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, не снижают научной и практической значимости полученных автором результатов и не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы.

Диссертация Шведова Андрея Викторовича «Исследование и разработка процессов модификации поверхности полимерных материалов микро- и оптоэлектроники на основе низкочастотного газового разряда плазмы атмосферного давления» на соискание ученой степени кандидата наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные решения и разработка низкоэнергетических принципов создания

защитных покрытий методом осаждения из газовой фазы при помощи нестационарного НЧ-плазмотрона атмосферного давления, а также проведения модификации поверхности материалов различной природы для изделий радиоэлектроники.

Представленная работа отвечает требованиям п. 9 Положения ВАК Российской Федерации о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Шведов Андрей Викторович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение).

### Официальный оппонент

доктор технических наук, доцент  
профессор департамента химии  
ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»

Васильева Т.М.

20.11.2020

Почтовый адрес:

141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9

Раб. телефон: +7 (495) 408 74 41

E-mail: [vasileva.tm@mipt.ru](mailto:vasileva.tm@mipt.ru)

Подпись Васильевой Татьяны Михайловны заверяю

Ученый секретарь ученого совета

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

к.ф-м.н., доцент



Евсеев Евгений Григорьевич

20 ноября 2020 г.

Почтовый адрес: 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9

Контактный телефон: +7(498)576-41-77

Адрес электронной почты: [evseev.eg@mipt.ru](mailto:evseev.eg@mipt.ru)