

ОПТИМИЗАЦИЯ

Определение нижней границы рабочих температур СИЛИКОНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ для производства изделий электроники



Текст: Роман Кондратюк



Силиконы известны своей эластичностью, влагостойкостью и высокими диэлектрическими характеристиками в широком диапазоне температур и, как правило, используются для защиты электронных устройств от негативного воздействия внешней среды. Данные по возможности применения кремнийорганических эластомеров при низких температурах могут отличаться как для различных материалов одного производителя, так и для однотипных среди нескольких поставщиков. Поэтому необходимо понимать, какие физические изменения происходят в силиконовых материалах при охлаждении, и уметь оценивать их поведение в каждой конкретной задаче. В данной статье рассмотрены закономерности изменения основных физических характеристик силиконовых эластомеров в области низких температур, а также влияние скорости изменения температуры на результаты измерений. Даны рекомендации по построению процесса испытаний силиконовых материалов в производстве изделий электроники.

Полимерные материалы находят широкое применение в процессах сборки и герметизации изделий электроники. Силиконы (полисилоксаны), как представители неорганических полимеров, занимают относительно небольшую часть, но особые химические, оптические и механические свойства позволяют им прочно удерживать позиции в решении ряда задач. Они активно применяются в качестве инкапсулянтов, изоляторов и клеев при изготовлении светодиодов, интегральных микросхем, силовых электронных блоков и модулей¹. Эластичность в широком диапазоне температур позволяет использовать силиконовые эластомеры для создания изделий с рабочими температурами от -80°C до +280°C^{2,3}.

Нижняя граница рабочих температур силиконового эластомера определяется как температура, до которой можно охладить материал с сохранением набора физических характеристик, требуемых для данной задачи.

Т 1

Пример силиконовых материалов с рабочими температурами от -80°C до +200°C

Материал	Число компонентов	Вязкость, сПуаз	Цвет	Условия отверждения	Особенности
Dow Corning 3-4155 HV диэлектрический гель	2	1,925	Прозрачный зелёный	60 мин @ 25°C	УФ индикатор
Dow Corning 3-6635 диэлектрический гель	1	700	Прозрачный	120 мин @ 100°C	Низкая вязкость
Dow Corning Q3-6575 диэлектрический гель	2	750	Прозрачный	24 часа @ 25°C 40 мин @ 70°C 20 мин @ 100°C	Низкая вязкость
Dow Corning SE1885 диэлектрический гель	2	500	Прозрачный	30 мин @ 150°C	Низкая вязкость

Фазовые переходы в силиконовых эластомерах

Силиконовые эластомеры являются кристаллизующимися полимерами. Это означает, что в процессе нагрева/охлаждения для них характерны фазовые переходы (стеклование, кристаллизация, плавление), при которых изменяются физические свойства материала⁴. Для определения функциональности силиконовых эластомеров обычно рассматривают следующие значения переходных температур:

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ (T_с).

Температура, при которой полимер становится твёрдым, хрупким и похожим на стекло, называется температурой стеклования (T_с). Для силиконовых эластомеров T_с существенно ниже комнатной температуры и именно она

Для автомобильной и промышленной электроники материалы должны сохранять свои свойства до -40°C, а в некоторых случаях до -50°C. Для авиационной и космической техники могут потребоваться материалы с ещё более низкими рабочими температурами (Т 1).

При выборе силиконовых материалов для электронных изделий, работающих в жёстких климатических условиях, учитываются не только рабочие температуры (устойчивость к воздействию высоких или низких температур) самих материалов, но и их влияние на характеристики конечного изделия вследствие возникающих термомеханических напряжений. Поэтому, подбирая силиконовый компаунд, гель, покрытие или клей для определённой задачи, необходимо иметь представление о таких параметрах материала как температура плавления, стеклования, замерзания и уметь оценивать изменение механических свойств при его охлаждении/нагревании.

может определять нижний предел рабочих температур. Ниже температуры стеклования материалы перестают быть эластичными. Выше — могут демонстрировать эластичность, но не в полной мере. Температура стеклования для полидиметилсилоксанов (PDMS), используемых для производства изделий электроники, составляет от -115°C до -120°C⁵.

ТЕМПЕРАТУРА ЗАМЕРЗАНИЯ (T_з).

При охлаждении от комнатной температуры силиконовый материал может перейти из мягкого эластомера в твёрдую резину. Температура перехода, как правило, не одно фиксированное значение, а некоторый диапазон, который зависит от «тепловой истории» материала

1 Andriot, M, et. al., «Silicones in Industrial Applications», 2009

2 Dow Corning Electronics solutions, «Brand silicone dielectric gels», Product information, 2000

3 Dow Corning Electronics solutions, «Brand adhesive/sealants», Product information, 2000-2006

4 TA no. 18, «Thermal analysis of silicone rubber», Hitachi High-Tech Science Corporation, mar. 1985

5 Dow Corning Electronics solutions, «Low-Temperature Performance of Silicone Elastomers», Application bulletin, 2003

(времени выдержки при различных температурах) и от скорости его охлаждения. Точка замерзания эластомера обычно имеет важнейшее значение в определении нижней рабочей температуры, поскольку уже при незначительном изменении температуры в этой области механические свойства материала могут приближаться к свойствам твёрдой резины. Как уже говорилось, значение T_z в сильной степени зависит от скорости охлаждения. Быстрое охлаждение ($\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин.}$) даёт значение T_z от -70°C до -80°C . Медленное охлаждение ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{мин.}$) может дать значения от -60°C до -65°C для того же материала.

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ($T_{пл}$).

При нагревании эластомерного материала от температуры стеклования в определённый момент он из твёрдой резины переходит в мягкий эластомер. Также как и в случае с температурой замерзания, температура плавления — это не одно значение, а диапазон температур, зависящий от "тепловой истории" материала и скорости его нагрева. Значения $T_{пл}$ и T_z могут существенно различаться (как будет показано далее в этой статье). Для практического выбора и применения силиконовых эластомеров, как правило, большее значение имеет температура T_z , поскольку в реальных условиях эксплуатации важнее учитывать охлаждение от комнатной температуры, нежели нагрев от температуры стеклования (от -120°C). В большинстве случаев производители при указании рабочих температур всё же используют значение температур плавления, чтобы гарантировать работоспособность материалов при любых скоростях нагрева/охлаждения в реальных условиях эксплуатации.

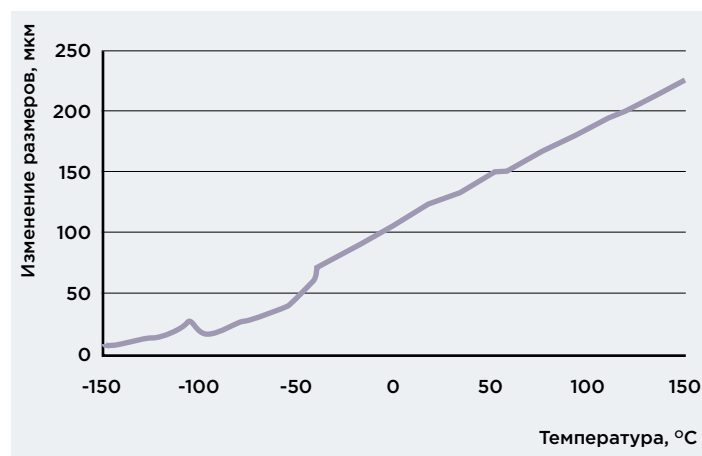
Изменение физических характеристик силиконов в области низких температур

Как известно, в процессе охлаждения материалы претерпевают физические изменения. В случае с силиконовыми эластомерами некоторые из этих изменений могут быть критичными для ряда задач, некоторые нет. При рассмотрении нового компаунда, покрытия, клея или геля необходимо иметь представление об общих закономерностях изменения физических свойств с изменением температуры. Это поможет провести испытания, приближенные к реальным условиям эксплуатации изделий, и получить корректное заключение о возможности использования материала для определённой задачи. Наиболее важными физическими параметрами силиконовых эластомеров, которые необходимо учитывать при эксплуатации в условиях пониженных температур, являются температурное расширение/сжатие, прочностные характеристики и твёрдость материала.

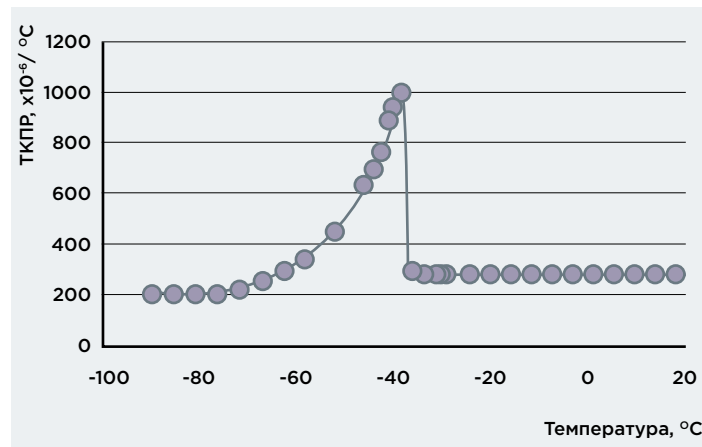
ТЕМПЕРАТУРНОЕ РАСШИРЕНИЕ/СЖАТИЕ

Для большинства силиконовых эластомеров температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) составляет $\sim 300 \text{ мкм}/\text{м}^\circ\text{C}$. Это значение практически неизменно в широком диапазоне температур (от температуры замерзания до $+200^\circ\text{C}$). При охлаждении силиконы сжимаются равномерно до температуры замерзания (T_z) в соответствии со своим ТКЛР. После того как достигнута точка T_z , ТКЛР увеличивается, но затем снова возвращается к стандартным значениям рис 1. В целом, величина ТКЛР может существенно изменяться (в 2-4 раза) для силиконовых эластомеров при прохождении точек замерзания (T_z) и плавления ($T_{пл}$). Отметим, что температура, при которой происходит изменение ТКЛР, будет зависеть от того, нагревается эластомер от температуры стеклования или охлаждается от комнатной температуры, но значение этого коэффициента в точках T_z и $T_{пл}$ будет приблизительно одинаковым для одного и того же материала рис 2, 3.

Температурное расширение/сжатие является важным параметром, определяющим возможность использования того или иного силиконового материала для задач элек-



1 Изменение размеров образца типичного силиконового эластомера при охлаждении (ТКЛР = $270 \text{ мкм}/\text{м}^\circ\text{C}$, $T_z = -38^\circ\text{C}$, длина образца $3,18 \text{ мм}$)⁵



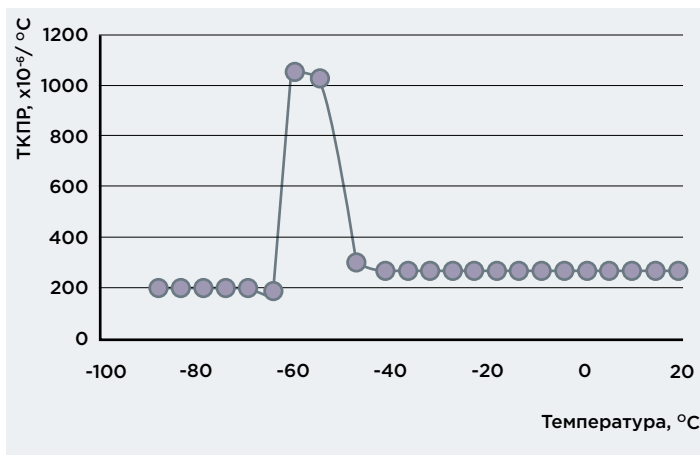
2 Изменение ТКЛР типичного силиконового эластомера при нагреве (от -100°C до $+150^\circ\text{C}$ со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$)⁵

троники. Сжатие эластомера может вызывать существенные механические напряжения и, как следствие, приводить к повреждению чувствительных компонентов. Примером такого рода дефектов может служить обрыв проволочных соединений в светодиодах при термоциклировании, когда в заливочном компаунде одновременно сочетаются высокий модуль упругости и высокий ТКЛР. Также при заливке электронных блоков и последующем охлаждении, сжатие силиконового эластомера может приводить к нарушению целостности эластомера или уходу материала из защищаемых областей. В оставшееся воздушное пространство может попадать влага, которая может приводить к возникновению дефектов при дальнейшей эксплуатации (коррозия, снижение пробивного напряжения и проч.).

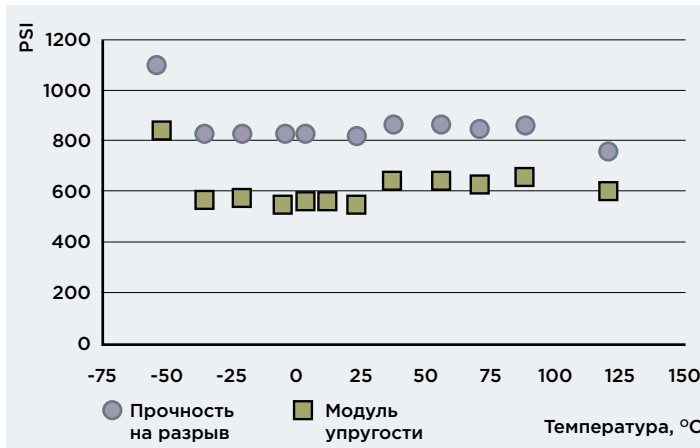
Таким образом, температурное расширение/сжатие играет важную роль в определении рабочих температур силиконовых эластомеров для задач производства изделий электроники.

ПРОЧНОСТЬ, ЭЛАСТИЧНОСТЬ И МОДУЛЬ УПРУГОСТИ

В процессе охлаждения модуль упругости и прочность силиконовых материалов изменяется незначительно



3 Изменение ТКЛР типичного силиконового эластомера при охлаждении (от -30°C со скоростью 1°C в 3 дня)⁵



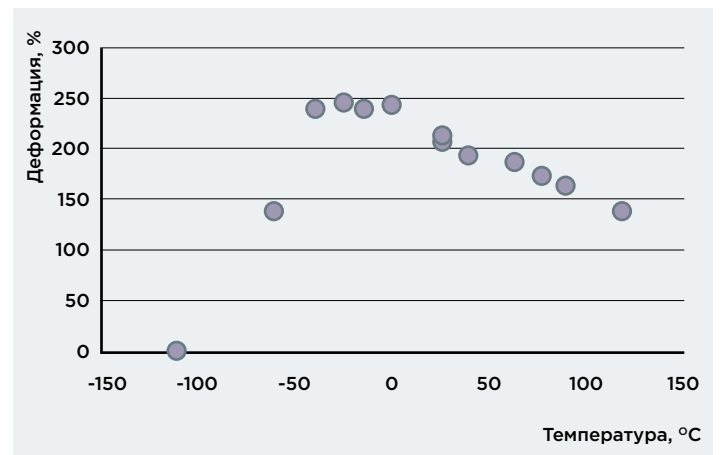
4 Изменение прочности на разрыв и модуля упругости типичного силиконового эластомера при изменении температуры⁵

до температуры замерзания (Тз). При достижении температуры Тз оба параметра увеличиваются в среднем на 40% рис 4. Совместно с высоким ТКЛР это изменение может являться ограничивающим фактором при определении нижней границы рабочих температур.

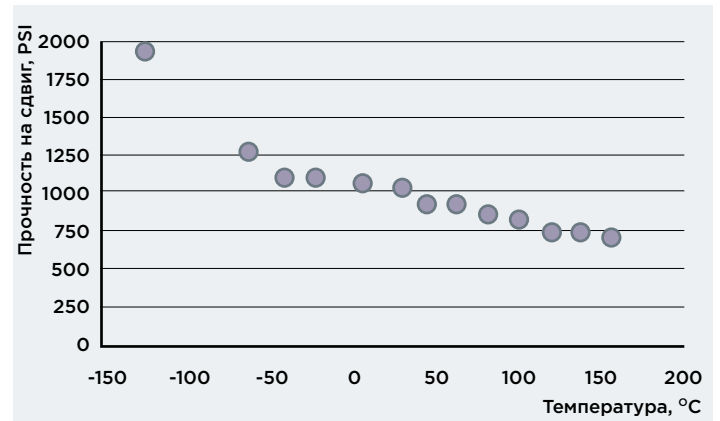
Измерение эластичности силиконовых материалов показывает, что предельная деформация материала растёт при охлаждении, пока не достигает температуры замерзания (Тз) рис 5. После этого эластичность резко снижается и стремится к нулю при температуре стеклования. Поэтому эластичность также может определять нижнюю границу рабочих температур силиконовых эластомеров.

АДГЕЗИЯ

При охлаждении адгезионная прочность силиконовых клеев возрастает. Увеличение носит линейный характер и в точке Тз скорость возрастания увеличивается рис 6. Поэтому адгезионная прочность не является ограничивающим фактором при использовании силиконовых клеев и компаундов для низких температур эксплуатации электронных приборов.



5 Изменение эластичности типичного силиконового эластомера при изменении температуры⁵



6 Изменение адгезионной прочности типичного силиконового эластомера при изменении температуры (толщина клеевого шва 75мкм, прочность к алюминию)⁵

Твёрдость

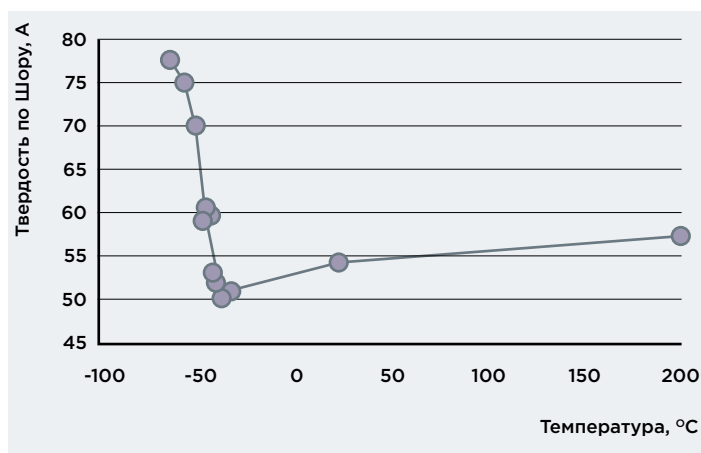
Твёрдость является важным с практической точки зрения параметром материала и может быть использована для косвенной оценки значения модуля упругости материала. Измеряя твёрдость силиконового эластомера при нагревании/охлаждении можно достаточно просто и достоверно оценивать пригодность клея, компаунда, покрытия или геля для его использования в той или иной задаче производства изделий электроники. Чем выше твёрдость, тем большие термомеханические напряжения возникают в структуре материала при изменении температуры. Это может приводить к повреждению чувствительных электронных компонентов или самого материала.

Охлаждение силиконового эластомера приводит к незначительному снижению твёрдости вплоть до температуры замерзания (Тз), далее наблюдается её резкий рост рис 7. Отметим, что при медленном нагреве того же силиконового материала из замороженного состояния его твёрдость снижается при температуре плавления рис 8, которая в приведённом примере на 10°C выше температуры замерзания, но в любом случае измерение твёрдости силиконового эластомера может быть использовано как инструмент для оценки пригодности материала для конкретной задачи.

Среди силиконовых эластомеров наиболее существенный рост твёрдости при замерзании наблюдается у гелей. Очень мягкие гели превращаются в полутвёрдую резину со значениями 30А и более по шкале Шора. Это может приводить к возникновению видимых повреждений материала (образуются трещины, гель из прозрачного становится матовым или непрозрачным), которые при возвращении к комнатной температуре частично исчезают. Гель достаточно быстро (в течение нескольких часов) становится прозрачным, но "самозалечивание" трещин требует недель. Стоит отметить, что при замораживании/размораживании гелей в трещинах может оставаться воздух, который не удаляется из материала даже при нагревании.

Влияние скорости охлаждения/нагрева на результаты измерений физических параметров

Производители силиконовых эластомеров для определения нижних границ рабочих температур, как правило, измеряют твёрдость и ТКЛР материала при охлаждении/нагревании, используя специализированные методы анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC), термомеханический анализ (ТМА) или динамико-механический анализ (DMA)). При этом в большинстве случаев материал сначала быстро охлаждается до низких температур, затем быстро нагревает-



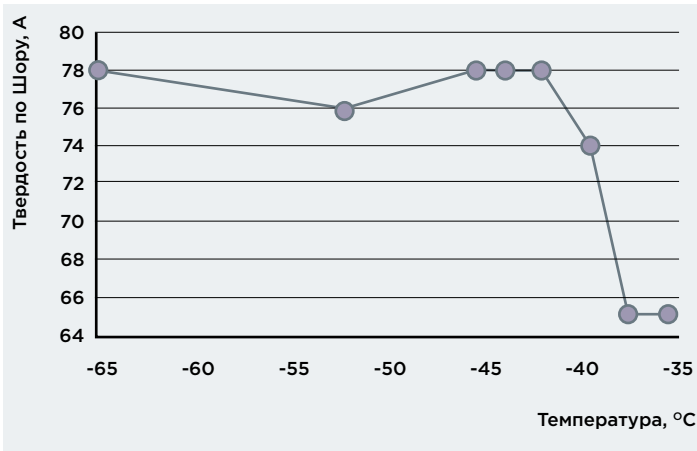
7 Изменение твёрдости типичного силиконового эластомера при изменении температуры (медленное охлаждение)⁵

ся. Однако, как показывает опыт, подобные измерения не всегда отражают реальные условия эксплуатации электронных изделий. Скорость нагревания/охлаждения существенно влияет на определение температур замерзания и плавления силиконового эластомера рис 9.

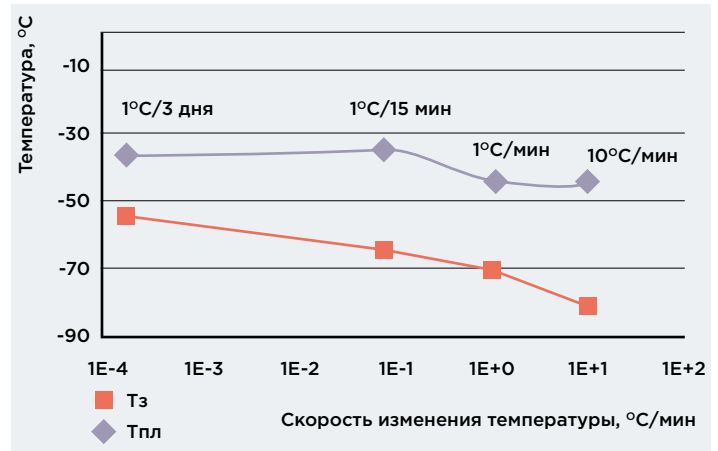
При эксплуатации электронных изделий зимой в уличных условиях, типовые значения скоростей охлаждения обычно составляют несколько градусов в час, после чего изделие может подвергаться длительному воздействию низких температур. Поэтому при проведении испытаний медленное охлаждение и выдержка при низких температурах с последующим измерением Тз будет точнее моделировать поведение эластомеров, чем определение Тпл или Тз при быстром нагреве/охлаждении.

Определение нижних границ рабочих температур силиконовых эластомеров

Принимая во внимание вышеперечисленные факторы, можно утверждать, что оценка пригодности силиконового эластомера для изделия, эксплуатирующегося при низких температурах, может быть начата с измерения двух параметров: ТКЛР и твёрдости материала. Измерения могут проводиться в производственных лабораториях с помощью дилатометра (измерение ТКЛР) и дюрометра (измерение твёрдости по шкале Шора ОО, А и D). Получая графики зависимости данных параметров от температуры, а также от скорости изменения температуры, становится возможной оценка поведения силиконовых эластомеров в реальных условиях эксплуатации. В некоторых случаях подобные измерения помогут со-



8 Изменение твёрдости типичного силиконового эластомера при изменении температуры (медленный нагрев)⁵



9 Влияние скорости нагрева/охлаждения на значение температуры плавления/замерзания типичного силиконового эластомера⁵

кратить временные и финансовые затраты при запуске нового сложного дорогостоящего изделия.

Дополнительно отметим, что ТКЛР силиконовых эластомеров составляет ~300мкм/м°C в широком диапазоне температур. Это существенно выше, чем у большинства используемых в электронике материалов (полупроводники, керамика (до ~10мкм/м°C), металлы (до ~30мкм/м°C), органические полимеры (до ~80мкм/м°C)). Поэтому резкое увеличение твёрдости/упругости силиконового материала даже при сохранении значения ТКЛР в большинстве случаев будет приводить к возникновению существенных механических напряжений и связанных с ними дефектов (повреждение чувствительных компонентов, образование полостей, отслоению и проч.). Поэтому измерение твёрдости эластомера при его охлаждении может стать эффективным и достаточным средством для определения нижних границ рабочих температур силиконовых материалов.

Заключение

При охлаждении силиконовые эластомеры становятся более прочными, твёрдыми, но менее эластичными **Т2**. Вместе с высоким ТКЛР это может приводить к возникновению существенных механических напряжений и последующему разрушению чувствительных компонентов, а также к возникновению дефектов в самом материале или образованию полостей, куда впоследствии могут попадать влага и загрязнения. Всё это может снижать надёжность электронных изделий, поэтому организация корректных испытаний, моделирующих реальные условия эксплуатации, является важнейшим этапом производственного процесса. Измерение твёрдости и ТКЛР с обеспечением близкой к условиям эксплуатации скорости охлаждения может стать простым и эффективным инструментом анализа поведения силиконового покрытия, геля, компаунда или клея при низких температурах и позволит получить достоверные данные о нижней границе рабочих температур материала для определённой задачи. **▣**

Т2 Общие закономерности изменения физических характеристик типовых силиконовых эластомеров при охлаждении

Физическое состояние	Характерная температура	Значение температуры, °C	ТКЛР, м/мкм°C	Прочность, модуль упругости	Эластичность	Адгезия	Твёрдость
Мягкий эластомер	Трабочая	от -45 до +200	250-350	значение стабильно	значение стабильно	незначительно возрастает	незначительно снижается
	Тплавления	от -35 до -50	500-1000	возрастает	снижается	возрастает	возрастает
Твёрдая резина	Тзамерзания	от -35 до -80	500-1000	возрастает	снижается	возрастает	возрастает
	от Тпл/Тз до Тстеклования		250-350	возрастает	снижается	незначительно возрастает	незначительно возрастает
Твёрдый хрупкий стекловидный материал	Ниже Тстеклования	от -115 до -120	-	существенно возрастает	существенно снижается	-	существенно возрастает