Е.Г. Герасимов, В.В. Корнев
E.G. Gerasimov, V.V. Kornev

ЭЛАСТИЧНЫЙ ЗАЛИВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЭЛЕМЕНТОВ СХЕМЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ, РАБОТАЮЩИХ В ТОПЛИВНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЯХ.

AN ELASTIC POTTING MATERIAL FOR PROTECTION OF THE CIRCUIT ELEMENTS IN SEMICONDUCTOR DEVICES OPERATING IN AIR-FUEL MIXTURES.

г. Пенза, ФГУП Научно-исследовательский институт физических измерений
Penza, Research Institute of Physical Measurements

Для защиты элементов электронной схемы полупроводниковых приборов, работающих в топливо-воздушных смесях, разработан и испытан в лабораторных условиях новый кремнийорганический эластичный желеобразный заливочный материал.

New silicon elastic jelly-like potting material is developed and laboratory tested for protection of the circuit elements in semiconductor devices operating in air-fuel mixtures.

Для обеспечения высокой надежности полупроводниковых приборов их принято защищать от дестабилизирующего воздействия окружающей среды. Для этой цели могут быть использованы широкая номенклатура материалов и разнообразные способы герметизации, реализованы различные конструктивно-технологические решения.

При герметизации полупроводниковых элементов, когда заливочный материал наносится непосредственно на поверхность полупроводникового кристалла, следует учитывать влияние самого материала на элементы схе-мы и, по возможности, свести его к минимуму.

Требования, предъявляемые к материалам, герметизирующим полупроводниковые приборы общего назначения, обычно сводятся к:

а) отсутствию взаимодействия герметизирующего материала с материалами, из которых сформированы элементы схемы;

б) способности герметизирующего материала образовать на по-верхности схемы защитный слой, надежно предохраняющий элементы схемы от воздействия факторов среды;

в) хорошему сцеплению (адгезии) защитного слоя с материалами, из которых сформированы элементы схемы, в частности с кремнием, диокси-дом кремния и алюминием;

г) высоким диэлектрическим и изоляционным свойствам, обеспечива-ющим надежную работу электрической схемы прибора;

д) отсутствию необходимости применения высоких (более 150^{o}C) температур для отверждения защитного слоя.

Специфическими требованиями, предъявляемыми к герметизирую-щим материалам полупроводниковых приборов датчиков давления, когда полупроводниковый кристалл является одновременно деформируемой мембраной воспринимающей механическую нагрузку (невыполнение таковых требований может приводить к искажению выходного сигнала прибора, ухудшению линейности и снижению чувствительности прибора), являются:

а) отсутствие механических напряжений, возникающих в процессе формирования защитного слоя, либо сведение их к минимуму;

б) высокая эластичность и деформируемость защитного слоя, отсут-ствие влияний на деформацию мембраны.

Специфическими требованиями, предъявляемыми к материалам изде-лий, работающим в топливных системах транспортных машин, являются:

а) устойчивость к воздействию паро-воздушных смесей и аэрозолей углеводородных топлив;

б) устойчивость к вибрации и тряске с ускорением до 100g;

в) устойчивость к воздействию рабочих температур от минус 50 до плюс 100 ^{o}C;

г) устойчивость к воздействию вышеперечисленных факторов в течение всего периода эксплуатации – не менее 10 лет.

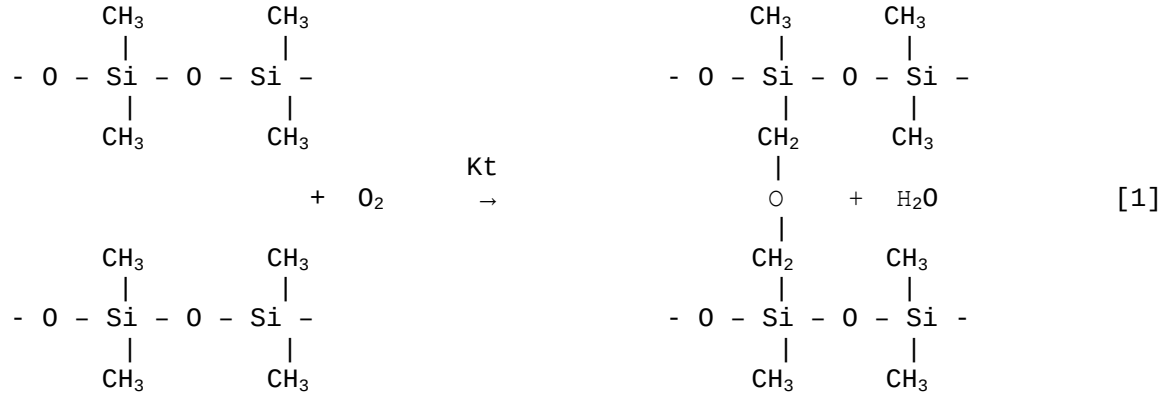
Анализ показывает, что наиболее полно всем перечисленным требо-ваниям отвечают кремнийорганические материалы, которые характеризу-ются высокой химической инертностью и стойкостью, хорошей адгезией к материалам, применяемым в микроэлектронике, высокими диэлектричес-кими и изоляционными свойствами, хорошей термо- и температуроустой-чивостью. Известны кремнийорганические каучуки и эластомеры, следо-вательно возможно получение эластичных покрытий, причем известны режимы вулканизации кремнийорганических каучуков при комнатной температуре. Кремнийорганические жидкости и эластомеры различных марок производятся в промышленных масштабах и не являются остро-дефицитными. Следует отметить, что кремнийорганические жидкости и эластомеры растворимы в углеводородах, однако при вулканизации элас-томеров (получении поперечно-сшитых трехмерных пространственных

@2002, электронная версия подготовлена ЗАО АВТЭКС Санкт-Петербург, http://www.autex.spb.ru

полимеров) материал утрачивает свою способность к растворению, со-храняя, тем не менее, способность к набуханию при соприкосновении с углеводородами.

Таким образом, задача сводится к подбору условий, при которых возможно формирование защитного покрытия с высокой эластичностью, нерастворимого в углеводородных средах.

Как уже упоминалось выше, известны способы вулканизации кремний органических каучуков кислородом воздуха за счет окислительных про-цессов, катализируемых металлоорганическими соединениями таких ме-таллов как олово, свинец и др., протекающие по нижеследующей схеме {1}.



[1]

Однако получаемые при этом продукты не полностью удовлетворяют всем вышеперечисленным требованиям (жесткость, хрящевидность, недостаточная эластичность), кроме того, возникает ряд технологических проблем, так как исходные вещества либо твердые, либо очень вязкие жидкости. Нами была предпринята попытка подобрать исходные материа-лы и условия их отверждения для получения покрытий, пригодных для герметизации полупроводниковых приборов. С этой целью были изучены влияние молекулярной массы и химической природы кремнийорганичес-кой жидкости, количества внесенного катализатора отверждения, а также условий отверждения (вулканизации) на свойства получаемых покрытий.

Для отработки рецептуры и условий получения эластичных желе-образных покрытий были опробованы промышленно выпускаемые катали-заторы № 21, № 31 и № 68. Наилучшие результаты были получены при использовании катализатора № 21. В дальнейшем для отработки рецепту-ры и технологии получения эластичных покрытий использовался именно этот катализатор.

Влияние количества внесенного катализатора изучалось на кремний- органической жидкости ПМС-1000. Количество внесенного в жидкость ката-лизатора варьировалось в пределах от 0,3 до 5 % масс.

Влияние молекулярной массы исходной кремнийорганической жид-кости на качественные показатели получаемых покрытий изучалось на двух кремний органических жидкостях: ПМС-100 и ПМС-1000. Установ-лено, что получение покрытий требуемой консистенции при использова-нии низкомолекулярных кремнийорганических жидкостей возможно при применении значительных количеств катализатора, что вряд ли оправдано ввиду возможного влияния металлоорганических соединений на элементы схемы. Вместе с тем следует отметить возможность регулирования физи-ко-механических свойств покрытий при варьировании как дозировки ката-лизатора, так и молекулярной массы исходного сырья.

Влияние химического состава исходного сырья изучалось на двух смесях кремнийорганических жидкостей, основой которых была жидкость ПМС-1000 (90 % масс.), к которой добавлялись либо жидкость ПМС-100, либо жидкость ПФМС-4. Жидкости ПМС-100 и ПФМС-4 прибизительно одинаковой молекулярной массы, но отличаются тем, что в жидкости ПФМС-4 часть метильных звеньев (около 25 %) заменены на фенильные. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Исходная смесь	Время отверждения смеси, часов	Краткая характеристика покрытия
1	2	3	4
1	ПМС-1000+ПМС-100	36 – 48	Гелеобразное, слаболипкое
2	ПМС-1000+ПМС-100	20 – 24	Гелеобразное
3	ПМС-1000+ПФМС-4	более 120	Гелеобразное, слаболипкое
4	ПМС-1000+ПФМС-4	66 - 72	Гелеобразное, слаболипкое

Из представленных данных очевидно, что наличие в исходной смеси небольших количеств фенильных звеньев резко замедляет скорость отверждения, что в общем характерно для радикально-цепных реакций с участием кислорода, однако в нашем случае реакция является каталитичес-кой, поэтому причину этого явления следует выяснить, проведя дополни-тельные исследования. Влияния добавок полифенилметилсилоксанов на консистенцию получаемого покрытия не отмечено.

Влияние температуры и влажности на скорость отверждения и консистенцию получаемых покрытий изучалось по следующим причинам. Так как в состав катализатора № 21 входит в значительных количествах тетраэтоксисилан и продукты его частичного гидролиза, чувствительные к воздействию влаги, небезинтересным было проверить влияние влажности окружающего воздуха на скорость отверждения и свойства получаемого покрытия. Особенный интерес это приобретало в связи с тем, что наиболее качественные покрытия получались при минимальных дозировках катализатора, а также в связи с тем, что при этих дозировках скорость от-верждения становилась нестабильной, отмечались случаи неполного от-верждения, когда защитная пленка частично сохраняла текучесть. Для проверки влияния влажности проведено несколько опытов с одинаковой дозировкой катализатора, при этом приготовленная смесь делилась на две части, одна из которых отверждалась в эксикаторе с осушителем, а вторая – в эксикаторе, на дне которого помещалась чашка с водой. Все опыты проводились с использованием жидкости ПМС-1000. Результаты представ-лены в таблице 2.

Таблица 2.

№ п/п	Время отверждения, час		Краткая характеристика покрытия
	влажное	сухое	
1	2	3	4
1	20 - 24	40 - 48	Гелеобразное, слаболипкое
2	36 – 42	66 - 70	Гелеобразное, липкое
3	90 – 96	не отв.	Гелеобразное, слаболипкое

Очевидно, что влажность атмосферы оказывает существенное влияние на скорость отверждения. Существенного влияния на качество отвержден-ных покрытий не отмечалось.

Влияние температуры на скорость отверждения проверялось на двух образцах ПМС-1000 с минимальной дозировкой катализатора, отвержден-ных во влажной атмосфере, при этом один из эксикаторов находился при комнатной температуре, а второй термостатировался при температуре 50^{o}C. Влияния на скорость отверждения не отмечено, но качество покры-тия полученного при комнатной температуре (однородность, отсутствие хрящеватых включений) было лучше.

Для оценки защитных свойств и влияния покрытия на метрологичес-кие характеристики измерительных модулей (ИМ) проводились следую-щие испытания:

- снималась градуировочная характеристика ИМ до нанесения защитного покрытия;
- на ИМ наносилось защитное покрытие и проверялась градуировочная характеристика;
- ИМ с нанесенным покрытием помещался в атмосферу паров бензина при комнатной температуре, в которой выдерживался от 2 дней до 8 месяцев, после чего вновь проверялась градуировочная характеристика.

Испытания проводились на 6 ИМ, типичные результаты представлены в таблицах 3 и 4.

Из результатов, представленных в таблицах, очевидно, что градуировочная характеристика ИМ до и после нанесения покрытия практически не изменяется, изменения градуировочной характеристики после кратковременного и длительного воздействия паров бензина также носят несущественный характер и могут быть вызваны погрешностями установки напряжения питания и изменениями температуры окружающей среды.

Таблица 3

Давление, мм рт ст	Градуировочные характеристики ИМ №1 при $U_{пит}$ = 5,0 В и нормальных условиях, мВ			
	до нанесения покрытия		после нанесения покрытия	
	прямой ход	обратный ход	прямой ход	обратный ход
0	-170,0	-170,0	-169,1	-168,3
150	-49,3	-49,0	-48,1	-48,1
300	83,9	83,9	84,2	84,1
450	197,3	197,1	196,8	196,9
600	293,7	293,8	294,1	294,0
750	375,0	375,0	374,8	374,7

Таблица 4

Давление, мм рт ст	Градуировочные характеристики ИМ №1 при $U_{пит}$ = 5,0 В и нормальных условиях после воздействия паров бензина, мВ					
	после 2-х дней		после 2-х месяцев		после 8-и месяцев	
	прямой ход	обратный ход	прямой ход	обратный ход	прямой ход	обратный ход
0	-167,5	-167,5	-169,0	-169,2	-168,3	-168,0
150	-48,1	-48,1	-51,0	-51,0	-50,3	-50,3
300	83,1	83,2	80,5	80,5	81,2	80,9
450	197,8	197,7	194,8	194,7	195,0	194,9
600	293,5	293,5	290,1	290,1	293,2	293,1
750	375,6	375,6	371,8	371,8	372,6	372,7

Проведенные испытания по определению величины температурной по-грешности ИМ показали, что таковая изменяется незначительно после нанесения покрытия. Температурный коэффициент изменения выходного сигнала, определялся по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta U_{номJ}}{U_{номJ\ средн} \times \Delta T} \times 100, \quad [\%/^{o}C] \qquad \{2\}$$

где $\Delta U_{номJ}$ – разность между наибольшим и наименьшим значениями номинального выходного сигнала ИМ № J при изменении температуры, мВ;

$U_{номJ\ средн}$ – среднее значение номинального выходного сигнала в температурном диапазоне, мВ;

ΔT – величина температурного интервала, ^{o}C.

Для ИМ №2 температурный коэффициент изменения выходного сигнала составил до нанесения покрытия 0,206 %/^{o}C, а после нанесения покрытия увеличился до 0,214 %/^{o}C.

ВЫВОДЫ и РЕКОМЕНДАЦИИ

Для защиты элементов электронной схемы полупроводниковых приборов, работающих в топливо-воздушных смесях, разработан и испытан в лабораторных условиях новый кремнийорганический эластичный желеобразный заливочный материал.

Отработана рецептура исходной шихты, позволяющая получать за-ливочный материал различной консистенции (от мягкого, желеобразного до хрящевидного и жесткого), и технологические режимы полимеризации. Исходные материалы недефицитны и выпускаются в промышленных мас-штабах, технология полимеризация не требует применения специального оборудования.

Проведенные лабораторные испытания показали, что разработанный материал практически не влияет на метрологические характеристики полу-проводниковых чувствительных элементов (различия выходного сигнала чувствительного элемента до и после нанесения материала незначитель-ны). Установлено, что материал не влияет на метрологические характерис-тики приборов в интервале температур от минус 50^{o}C до плюс 100^{o}C (испытания в более широких температурных пределах не проводились ввиду того, что полупроводниковые чувствительные элементы работо-способны только в указанных температурных пределах). Материал устойчив к воздействию топливо-воздушных смесей - изменение мет-рологических характеристик чувствительных элементов не превышало погрешности измерений после хранения прибора в атмосфере паров бензина при комнатной температуре в течение года.