

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Люцко, Г. П. Кустова

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Современный этап разработки и изготовления микроэлектронной аппаратуры характеризуется новыми принципами конструктивного исполнения, одним из которых является применение бескорпусных элементов в составе герметичного узла. В данных условиях изделие представляет собой ограниченный замкнутый газонаполненный объем. Поведение материалов, находящихся в этом объеме, в частности, газовыделение, будет существенным образом влиять на состав газового наполнения блока и, следовательно, на функциональные характеристики изделия. С точки зрения газовыделения, особый интерес представляют органические полимерные материалы. В процессе эксплуатации из полимеров может выделяться сложная смесь химических компонентов, состоящая из растворителей, остатков мономеров, влаги, стабилизаторов, продуктов термической и окислительной деструкции. Информация о предполагаемых продуктах газовыделения позволяет проводить сравнительную оценку эксплуатационных характеристик полимерных материалов, выбирать материалы с минимальным газовыделением и исключить из состава приборов потенциально опасные вещества [1].

В литературных источниках приводятся данные о качественном и количественном составе продуктов газовыделения из многочисленных полимерных материалов при различных температурах [2–4]. Однако, сведения, касающиеся новых полимерных композиций, в справочной литературе зачастую отсутствуют. Кроме того, приведенная в справочной литературе информация, в основном, относится к области воздействия на полимеры повышенных температур. Сведений же по газовыделению из конструкционных материалов, представляющих интерес при эксплуатации оборудования при обычных условиях (до 50 °С), в литературе явно недостаточно.

Одним из направлений деятельности отдела прикладной и аналитической химии ИЯРФ является исследование кинетики и состава продуктов газовыделения из полимерных материалов в условиях эксплуатации. Исследования проводятся как при обычных условиях, так и при воздействии повышенных температур. За последние три года проведено исследование газовыделения из 11 полимерных материалов: клеев, герметиков, кремнийорганических покрытий, компаундов, лака.

Электрофизические и прочностные показатели новых полимерных композиций, дополненные сведениями о продуктах газовыделения, полученными в

ИЯРФ, позволяют разработчику составить заключение о возможности применения полимеров в изделиях.

В настоящей работе на примере исследования газовыделения из клеев ТОК-2 и ЭЧЭ-С, разработки ФГУП «ФНПЦ НИИИС им. Ю. Е. Седакова» [5, 6], демонстрируется методология проведения эксперимента.

Данные клеи предназначены для посадки кристаллов полупроводниковых приборов, интегральных схем и других изделий электронной техники. Рекомендуются для использования в радиоэлектронной промышленности и приборостроении для склеивания металлов, керамики, стекла, пластмасс. Представляют собой композицию на основе эпоксидной смолы с добавлением пластификатора, отвердителя и наполнителей.

Сущность примененного в работе подхода по исследованию газовыделения заключается в извлечении летучих компонентов из образцов материала методом изотермической вакуумной десорбции и концентрировании выделяющихся продуктов при температуре жидкого азота.

Принципиальная схема установки для извлечения летучих продуктов из материалов представлена на рис. 1.

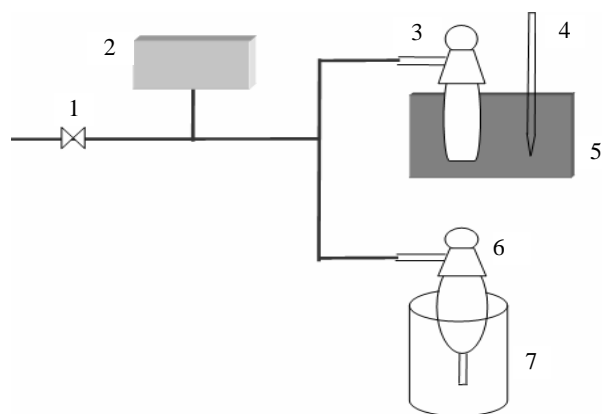


Рис. 1. Принципиальная схема установки для проведения эксперимента по извлечению продуктов газовыделений из неметаллических материалов: 1 – вентиль насоса; 2 – манометр; 3 – пробирка с образцами; 4 – термометр; 5 – трубчатая электropечь; 6 – калиброванная ловушка с капилляром; 7 – сосуд Дьюара

Исследуемые материалы закладывали в стеклянные ампулы емкостью ~0,35 дм³ (3). Ампулы вакуумировали до остаточного давления ~8·10² Па и помещали в трубчатую печь (5), нагретую до (70±5) °С.

Идентифицированные продукты газовой выделения электропроводного клея ЭЧЭ-С и клея ТОК-2

Компонент	Содержание, г/г	
	ЭЧЭ-С	ТОК-2
Диоксид углерода	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Водород	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$
Вода	$\sim 2,0 \cdot 10^{-3}$	$\sim 2,3 \cdot 10^{-3}$
Бутилен	$< 0,5 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Пентан	$< 1 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$
Диэтиловый эфир	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Ацетон	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
Этанол	$< 1 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-8}$
Гептан	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$

Прогрев образцов при 70 °С способствует увеличению скорости диффузии газов из материала и более полному и быстрому их выделению, не допуская при этом термической деструкции образцов. Выделяющиеся продукты концентрировали в ловушке (6) при температуре жидкого азота.

Качественный и количественный анализ выделившихся летучих продуктов исследовали методом газовой хроматографии по методикам выполнения измерений, разработанным в ИЯРФ и аттестованным метеорологической службой РФЯЦ-ВНИИЭФ.

Сведения о применяемых в исследовании хроматографах и определяемых компонентах представлены в табл. 1.

Таблица 1

Хроматографы и определяемые компоненты

Тип хроматографа	Тип детектора	Хроматографическая колонка	Определяемые компоненты
ЦВЕТ 560	По теплопроводности (ДТП)	Цеолит СаА	Водород, кислород, азот, оксид углерода (II), гелий
ЛХМ 8МД	ДТП	Порапак Q	Оксид углерода (IV), оксид азота (I)
ЦВЕТ 800	Пламенно-ионизационный (ДИП)	5 % ПЭГ 2000 + 5 % ди-(2-этилгексилового) эфира себаценовой кислоты + 5 % трис-бетацетиан-этоксипропана на полихроме-1	Органические примеси: спирты, эфиры, кетоны, ароматические соединения
ЦВЕТ 500	ДИП	Оксид алюминия	Углеводороды C ₁ -C ₄

Идентификацию компонентов проводили по временам удерживания стандартных веществ.

При обсчете результатов данные манометрических измерений и хроматографического анализа пересчитывали на нормальный объем газообразных продуктов, отнесенный к одному грамму исходного вещества, по формуле

$$C_i = \frac{V_{\text{сист}} \cdot P T_0 c_i M_i}{100 P_0 T m 22400}, \quad (1)$$

где C_i – содержание i -го компонента в продуктах газовой выделения, г/г; $V_{\text{сист}}$ – объем установки, см³; P – давление продуктов газовой выделения, Па; T_0 – температура при нормальных условиях, 273 К; c_i – результаты хроматографического анализа, об. доли %; M_i – молекулярная масса i -го компонента, г/моль; P_0 – давление при нормальных условиях, 10⁵ Па; T – температура эксперимента, К; m – навеска образца, г.

В табл. 2 приведен состав и содержание идентифицированных летучих продуктов газовой выделения из электропроводного клея ЭЧЭ-С и клея ТОК-2.

В качестве примера на рис. 2–5 представлены хроматограммы разделения органических и неорганических компонентов для клея ТОК-2.

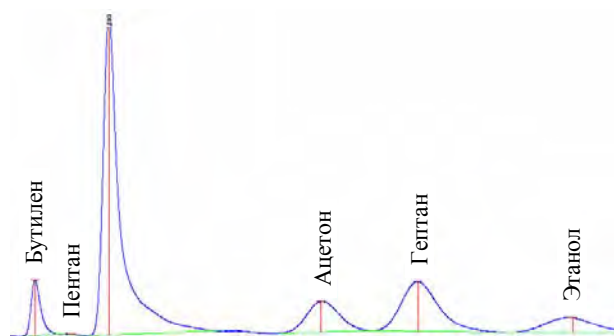


Рис. 2. Хроматограмма разделения органических компонентов для клея ТОК-2

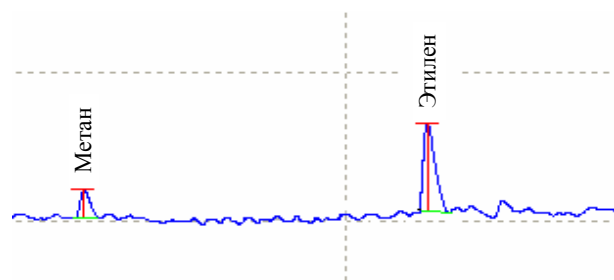


Рис. 3. Хроматограмма разделения углеводородов для клея ТОК-2

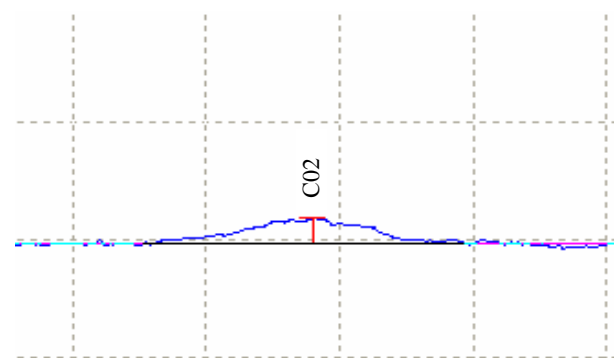


Рис. 4. Хроматограмма определения диоксида углерода для клея ТОК-2

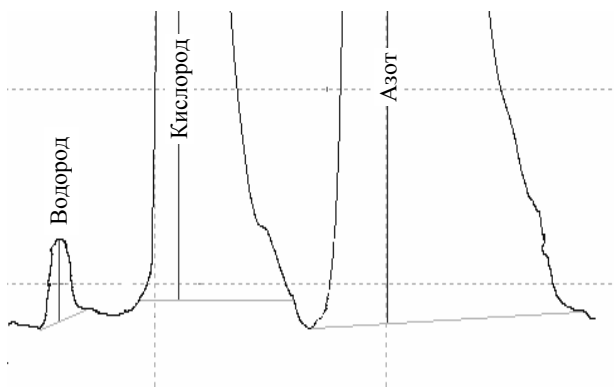


Рис. 5. Хроматограмма разделения неорганических компонентов для клея ТОК-2

Полученные результаты показывают, что основным органическим продуктом газовой выделения из электропроводного клея ЭЧЭ-С является ацетон. Из неорганических компонентов в продуктах газовой выделения в значительных количествах присутствует вода и диоксид углерода. Отмечаем, что содержание воды оценивалось гравиметрическим методом по количеству выделившейся жидкой фазы.

Основным органическим продуктом газовой выделения из клея ТОК-2 является диэтиловый эфир, а из неорганических – вода и диоксид углерода.

Важной характеристикой газовой выделения является также скорость процесса. Скорость выделения газообразных продуктов в значительной степени определяется такими параметрами материалов как: пористость, состав, структура и технология изготовления.

Скорость выделения летучих продуктов при постоянной температуре ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) определяли в процессе проведения термовакуумной десорбции путем замера давления выделившихся продуктов P , Па/г, через определенные промежутки времени t , ч. Полученные результаты представлены на рис. 6.

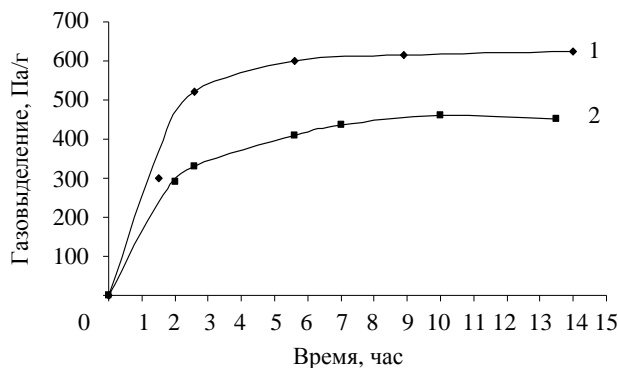


Рис. 6. Газовыделение из образцов клея ЭЧЭ-С (1) и клея ТОК-2 (2)

Видно, что основное количество летучих компонентов $\sim 70\%$ выделилось за первые $\sim 2-3$ ч нагрева.

Процесс газовой выделения – сложный многостадийный процесс, который включает в себя в т. ч. стадии диффузии, десорбции и адсорбции различных газов.

В ряде случаев для таких процессов скорость газовой выделения можно описать уравнением вида [7]

$$p_t = p(1 - e^{-kt}), \quad (2)$$

где p_t – давление выделившихся газообразных продуктов по истечении времени t ; p – давление выделившихся газообразных продуктов, достигнутое при максимальном газовой выделении; k – константа скорости процесса.

Отклонение экспериментальных точек от теоретической зависимости (2) не превышает 17% .

Для клеев ЭЧЭ-С и ТОК-2 константы k (при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеют оценочные значения $0,54$ и $0,48\text{ ч}^{-1}$, соответственно.

Таким образом, в результате исследования газовой выделения летучих примесей из новых полимерных материалов показано, что:

- для электропроводного клея ЭЧЭ-С основное количество летучих компонентов $\sim 70\%$ выделилось за \sim первые 2 ч нагрева, константа скорости газовой выделения (при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) $k = 0,54\text{ ч}^{-1}$. Основными продуктами газовой выделения являются вода ($\sim 2,0 \cdot 10^{-3}\text{ г/г}$) и диоксид углерода ($6,3 \cdot 10^{-6}\text{ г/г}$), из органических компонентов основу газовой выделения составляет ацетон ($1,5 \cdot 10^{-7}\text{ г/г}$);

- для клея ТОК-2 $\sim 70\%$ примесей выделилось за первые ~ 3 ч нагрева, константа скорости газовой выделения (при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) $k = 0,48\text{ ч}^{-1}$. Основными продуктами газовой выделения являются вода ($\sim 2,2 \cdot 10^{-3}\text{ г/г}$) и диоксид углерода ($5,5 \cdot 10^{-6}\text{ г/г}$), из органических компонентов – диэтиловый эфир ($3,2 \cdot 10^{-7}\text{ г/г}$).

Литература

1. Кожитов Л. В., Чиченев Н. А., Демин В. А. Вакуумные системы технологического оборудования. Москва: МГИУ, 2010.
2. Конструкционные материалы: Справочник / Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. Москва: Машиностроение, 1990.
3. Левин А. М. Конструкционные материалы и герметики в вакуумном приборостроении. Москва: Машиностроение, 1986.
4. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. Москва: Мир, 1967.
5. Электропроводный клей ЭЧЭ-С. БУО.028.052 ТУ.
6. Токопроводный клей ТОК-2. ШКФЛО.028.002 ТУ.
7. Еремин. Е. Н. Основы химической кинетики. Москва: Высшая школа, 1976.