

УДК 621.362

Назаренко А.А.



Назаренко А.А.

Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики, просп. Вернадского, 78,
Москва, 119454, Россия

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОХЛАДИТЕЛЕЙ ВАКУУМНЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Исследовано влияние защитных париленовых покрытий на стойкость миниатюрных термоэлектрических охладителей (ТЭО) при хранении на воздухе при повышенной температуре и влажности, а также к воздействию агрессивных растворов. На основании полученных результатов выбран тип париленового покрытия и определена его оптимальная толщина. Проведены испытания ТЭО на основе методов, изложенных в стандарте MIL-STD-883F, и установлено, что применение париленового покрытия увеличивает надежность ТЭО: повышается стабильность параметров при длительном хранении в условиях повышенной температуры (125 °С) и влажности, защищаются элементы конструкции от воздействия агрессивных сред. Показано, что в результате нанесения на ТЭО париленового покрытия его теплофизические характеристики практически не изменяются в течении времени: величина максимального перепада температуры ΔT_{max} однокаскадного ТЭО по сравнению с первоначальным значением уменьшается на 0.3 °С.

Ключевые слова: термоэлектрические охладители, надежность, полимерное покрытие, химически активная среда.

The effect of parylene protective coatings on the durability of miniature thermoelectric coolers (TECs) under high-temperature storage in the air and high humidity, and under the influence of aggressive solutions was studied. According to the results of research the type of parylene was selected and optimal thickness of parylene coating was determined. TECs were tested according to standard MIL-STD-883F methods, and it was established that parylene coatings increase TEC reliability, namely parameter stability under high-temperature storage (125 °C) and humidity is improved, structural elements are protected from the influence of aggressive media. It is shown that parylene coating does not noticeably change the thermophysical characteristics of TECs: for instance, the maximum temperature difference ΔT_{max} of a single-stage TEC is reduced by only 0.3 °C as compared to the initial values.

Key words: thermoelectric coolers, reliability, polymer coating, chemically active environment.

Введение

Надежность работы ТЭО существенно ограничивается при эксплуатации в обычной воздушной атмосфере и агрессивных средах из-за взаимодействия элементов конструкции с окружающей средой. Это снижает эффективность работы модуля из-за возникновения проблем, связанных с коррозией или конденсацией влаги с образованием «теплового моста» между горячим и холодным спаями ТЭО [1].

Эффективным способом защиты ТЭО от образования конденсата является герметизация путем нанесения на боковые поверхности ТЭО сплошного полимерного покрытия (рис. 1).

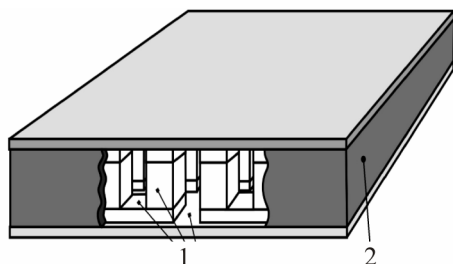


Рис. 1. ТЭО с двойной герметизацией лаком УР-231 (1) и герметиком ВГО-1 (2).

Для этих целей используются силиконовые, эпоксидные или лаковые покрытия при их многократном нанесении с образованием слоя толщиной 50...80 мкм, например, двухкомпонентного покрытия лака УР-231 и кремнийорганического герметика ВГО-1 [4]. Однако такие покрытия могут разрушаться при многократных циклических температурных воздействиях. Кроме того, потери тепла по периметру заметно снижают характеристики ТЭО, в частности, величина максимального перепада температуры ΔT_{\max} однокаскадных ТЭО уменьшается

на 3 – 5 К. Для защиты миниатюрных ТЭО этот метод практически не используется.

Компанией RMT Ltd. разработан и запатентован метод защиты ТЭО, в том числе миниатюрных и многокаскадных (патент РФ № 41549) от коррозии. На внутренние и внешние поверхности ТЭО наносят сплошную защитную пленку из парилена (рис. 2). Однако в патенте не указан конкретный тип париленового покрытия и его толщина.

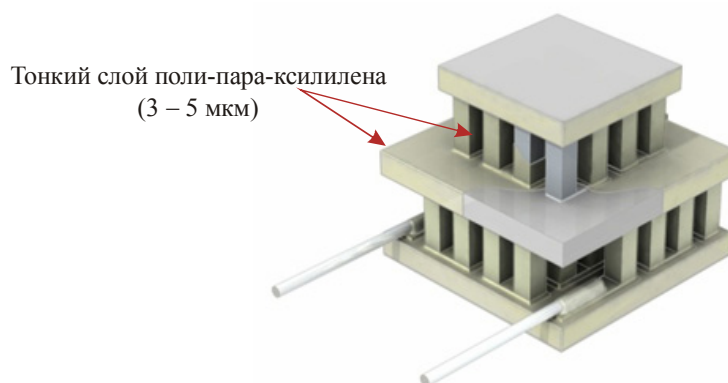


Рис. 2. Полимерное покрытие поли-пара-ксиллен.

К наиболее эффективным вакуумным париленовым покрытиям можно отнести полимерные покрытия на основе поли-пара-ксиллена (ППК типа *Parylen N*), поли-дихлор-пара-ксиллена (*Parylen D*) и фторполимеров (*Parylen F*), осаждение которых происходит из газовой фазы (минуя жидкую) при нормальной или пониженной (до 0 °С) температуре. Для формирования покрытия не требуется температурного отверждения. Высокая равномерность покрытий по толщине, в том числе на острых кромках и в узких (< 1 мкм) зазорах, делают их незаменимыми для сложнопрофильных поверхностей. Эти факторы обеспечивают поли-пара-ксилленовым покрытиям (при толщине в пределах от 3 до 10 мкм) защитные свойства на уровне или лучше покрытий на основе эпоксидных, кремнийорганических и полиуретановых смол толщиной 50 – 80 мкм. Вакуумные покрытия обеспечивают надежное функционирование защищаемых ТЭО при работе в условиях повышенной влажности, изменении температуры в широком диапазоне (от – 80 до + 100 °С), а также воздействия биологических, химических и других факторов [3].

Целью настоящей работы является выбор типа париленового покрытия и определение его оптимальной толщины по результатам изучения стойкости миниатюрных ТЭО к воздействиям окружающей среды.

Выбор типа покрытия и методика эксперимента

Рассмотрение физических свойств полимеров *Parylen N*, *Parylen D* и *Parylen F* (табл. 1) показывает, что наилучшими показателями по сравнению с другими ППК обладает *Parylen F*, который имеет наименьшую влагопроницаемость ($< 0.0009 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$) и является наиболее термостойким материалом ($\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе). Но высокая стоимость материала делает его экономически невыгодным для применения в серийном производстве. *Parylen F* целесообразно применять для герметизации высокотемпературных ТЭО, а также для специальных задач, требующих стабильность параметров в условиях повышенного воздействия окружающей среды.

Parylen N обладает самой низкой термостойкостью ($80 \text{ }^\circ\text{C}$), что ограничивает область его применения и не соответствует условиям проводимых испытаний.

Parylen D имеет влагопроницаемость $0.1 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ и термическую стойкость $150 \text{ }^\circ\text{C}$, что удовлетворяет требованиям испытаний, проводимых в рамках данной работы. Поэтому для исследования защитных качеств покрытий был выбран *Parylen D*.

Таблица 1

Основные свойства поли-пара-ксилилена и поли-дихлор-пара-ксилилена

Показатель	Значение		
	<i>Parylen N</i>	<i>Parylen D</i>	<i>Parylen F</i>
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	2.65	2.84	2.28
Электрическая прочность, кВ/мм	240	145	141
Удельное объемное сопротивление в нормальных условиях, Ом·м	10^{15}	$8 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{14}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0.0002	0.003	0.003
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	400	310 – 330	270
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	60 – 70	110	140
Предел прочности при растяжении, МПа	63	42	42
Термическая стойкость при атмосфере, $^\circ\text{C}$	80 – 90	140 – 150	380 – 400
Водопоглощение за 24 часа, %	0.01	0.06	0.02
Влагопроницаемость, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	0.3	0.1	0.009

Для синтеза защитного полимера в условиях низкого вакуума в качестве исходного вещества использовали ди-хлорзамещенный [2, 2]-парациклофан, который представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета с плотностью $1.42 \text{ г}/\text{см}^3$ и температурой плавления $\sim 310 \dots 330 \text{ }^\circ\text{C}$ [6].

Поскольку адгезия поли-дихлор-пара-ксилиленовой (*Parylen D*) пленки к поверхности

гетероструктуры во многом зависит от “заместителей” в бензольном кольце структуры пара-циклофанов и материала покрываемой поверхности, то при формировании защитного слоя *Parylen D* поверхность предварительно обрабатывается парами силана [5].

Формирование покрытия *Parylen D* осуществляется путем двухстадийного роста: нанесение промежуточного адгезионного слоя силана толщиной 10 нм и осаждение основного защитного слоя ППК при постоянной температуре сублимации исходного вещества ПЦФ.

Для нанесения *Parylen D* покрытия использовался метод газофазного осаждения. Процесс осаждения проводился в замкнутой системе (сублиматор-пиролизатор-камера осаждения) при давлении 8 Па и температуре поверхности изделия ~ 40 °С в течение 45 мин [5].

В качестве опытных образцов ТЭО для нанесений защитных полимерных покрытий использовали термоэлектрические охладители серий 1MD04-012, 1ML06-029 и 1MC06-060 производства компании RMT Ltd, основные рабочие параметры которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные рабочие параметры ТЭО

Тип ТЭО	ΔT_{\max} , К	Q_{\max} , Вт	I_{\max} , А	U_{\max} , В
1ML06-029-09	71	3.85	1	3.55
1MD04-012-07	72	0.38	0.8	0.85
1MC06-060-10	71	6.05	1.5	7.4

Критерием оценки стойкости термоэлектрических модулей к воздействиям окружающей среды принято изменение электрического сопротивления R и термоэлектрической добротности Z после воздействий на величину не более 5 % от первоначально измеренных значений. Этот критерий используется компанией RMT Ltd. и соответствует стандартам надежности, разработанным корпорацией Telcordia. Требования к ТЭО сформулированы в документе Telcordia GR-468-CORE (Generic Reliability Assurance Requirements for Optoelectronic Devices Used in Telecommunications Equipment), который содержит общие требования к надежности изделий и компонентов для оптоэлектроники, а также методы их испытаний.

Методы испытаний ТЭО, изложенные в Telcordia GR-468-CORE, базируются на американском военном стандарте MIL-STD-883F. В этом стандарте сформулированы методы испытаний изделий микроэлектроники для военных и аэрокосмических применений.

Измерения проводились на Z-метресерии DX4165 производства компании RMT Ltd.

Для оценки предложенного метода защиты ТЭО от воздействия агрессивных сред и влаги, проводились следующие испытания:

- хранение на воздухе при повышенной температуре;
- воздействие химической среды;
- воздействие влаги.

Результаты испытаний

Проверка теплофизических параметров ТЭО. Перед нанесением на модули 1MC06-060-10 париленовых покрытий измеряли максимальную разность температур (ΔT_{\max}) в вакууме, в соответствии с требованиями ТУ8420 001 34609988 12 «Технические условия. ТЭО», которая составила в среднем 70.1 °С. Измерения повторили после нанесения на эти же ТЭО покрытий

Parylen D толщиной 5 мкм, что дало в среднем $\Delta T_{\max} = 69.8$ °С, т.е. уменьшение ΔT_{\max} составило 0.3 °С.

Хранение при повышенной температуре. Для определения стойкости ТЭО с защитным покрытием *Parylen D* толщиной 0, 3 и 5 мкм к повышенной температуре использовали три партии ТЭО1MD04-012-07 по 11 модулей в каждой партии. ТЭО подвергались хранению на воздухе при 125 °С в течение 1100 час. (ускоренные испытания) взамен рекомендованного Telcordia GR-468-CORE 85 °С/2000 часов.

До и после испытаний образцы проходили визуальный контроль и измерение R и Z . Результаты измерений до и после испытания представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний модулей 1MD04-012-07 к хранению на воздухе при температуре 125 °С в течение 1100 часов

Толщина покрытий	Электрическое сопротивление R , Ом		Относительное изменение, %	Термоэлектрическая добротность $Z \times 1000$, 1/К		Относительное изменение, %
	До испытания (R_1)	После испытания (R_2)		До испытания (Z_1)	После испытания (Z_2)	
Без покрытий	1.61	1.66	3.11	2.67	2.60	-2.62
3 мкм	1.62	1.65	1.85	2.67	2.63	-1.50
5 мкм	1.62	1.65	1.85	2.66	2.63	-1.13

На рис. 3, 4 отображены графики изменения основных параметров термоэлектрических охладителей. Для всех партий ТЭО изменение R и Z по сравнению с первоначальными значениями не превысило 5 % критерия. Из приведённых графиков видно, что выходные параметры термоэлектрических охладителей с париленовыми покрытиями более стабильны, чем параметры модулей без покрытия. Таким образом, поли-дихлор-пара-ксилиленовое покрытие способствует стабилизации параметров модулей в процессе хранения при повышенной температуре. Возможно, это связано с защитой термоэлектрических материалов и контактных покрытий от окисления при повышенной температуре.

Воздействие химической среды. Испытания ТЭО в химически активной среде проводились на основе стандарта MIL-STD-883F, метод 1009.8. С целью определения эффективности применения поли-дихлор-пара-ксилиленовых покрытий различной толщины для защиты ТЭО были использованы более жесткие условия, чем в MIL-STD-883F: 10 % водный раствор $NaOH$ вместо 3 %, длительность испытания увеличена с 240 часов до 336 часов. После испытания образцы проходили визуальный контроль и измерение параметров по критериям, описанным ранее.

Испытания проводились на ТЭО образцах 1MD04-012-07, покрытых вакуумными пленками *Parylen D* толщиной 3 и 5 мкм путем выдержки в 10 % растворе гидроксида натрия ($NaOH$) в течение 336 часов.

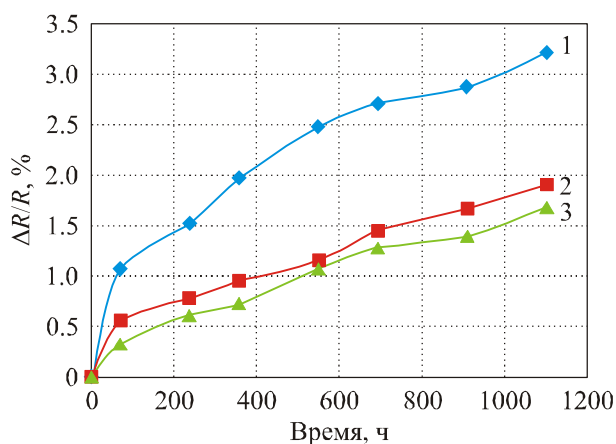


Рис. 3. Относительное изменение электрического сопротивления с течением времени.
Толщина покрытий: 1 – без покрытий; 2 – 3 мкм; 3 – 5 мкм.

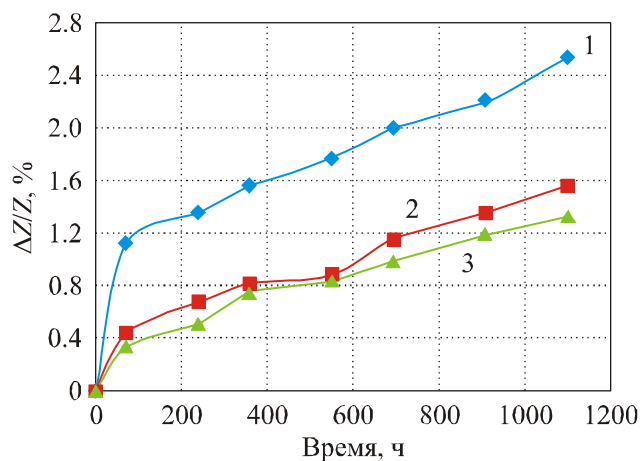


Рис. 4. Относительное изменение термоэлектрической добротности с течением времени.
Толщина покрытий: 1 – без покрытий; 2 – 3 мкм; 3 – 5 мкм.

Внешний вид ТЭО после испытаний представлен на рис. 5. Видно, что не защищенные парилоном ветви термоэлектрических охладителей разрушались в растворе $NaOH$. В то же время ветви модулей с вакуумным покрытием 5 мкм после испытаний не имели дефектов.

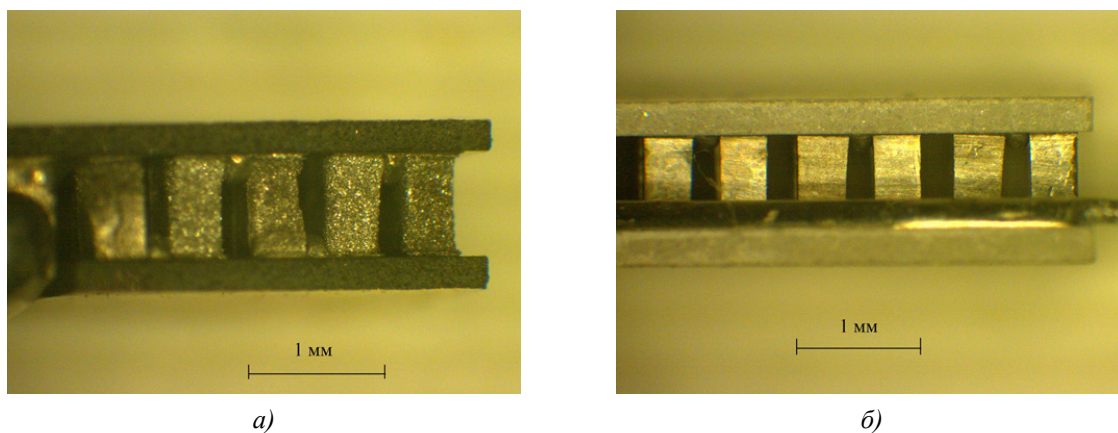


Рис. 5. Внешний вид ТЭО серии IMD04-012-07 после испытаний на воздействия 10 % раствора гидроксида натрия ($NaOH$) 336 часов: а) – без покрытия, б) – с вакуумным герметизирующим покрытием ParuLen D толщиной 5 мкм.

Результаты измерений параметров ТЭО представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты измерений параметров модулей IMD04-012-07
до и после воздействия 10 %-ого раствора NaOH

Толщина покрытий	Электрическое сопротивление R , Ом		Относительное изменение, %	Термоэлектрическая добротность $Z \times 1000$ 1/К		Относительное изменение, %
	До испытания (R_1)	После испытания (R_2)		До испытания (Z_1)	После испытания (Z_2)	
Без покрытий	1.11	2.97	167.57	2.53	0.96	-62.01
3 мкм	1.17	1.75	49.57	2.52	2.10	-16.40
5 мкм	1.11	1.17	4.98	2.49	2.38	-4.42

На рис. 6 и 7 представлены графики зависимости изменения электрического сопротивления и термоэлектрической добротности ТЭО в процессе выдержки в 10 % растворе NaOH.

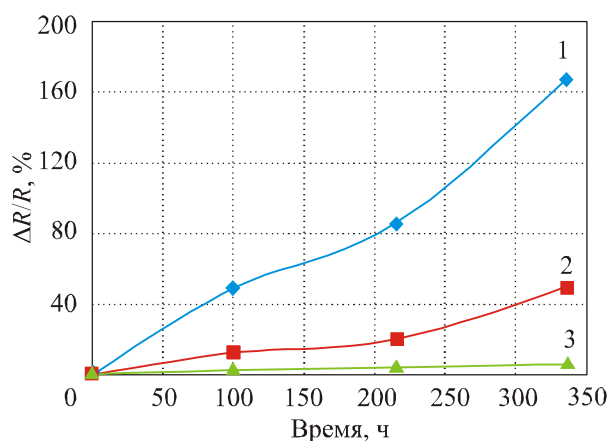


Рис. 6. Зависимость относительного изменения электрического сопротивления R термоэлектрических охладителей от времени хранения в 10 %-ом растворе NaOH.

Толщина покрытий: 1 – без покрытий; 2 – 3 мкм; 3 – 5 мкм.

Результаты визуального контроля и электрических измерений показывают, что ТЭО без париленового покрытия не выдержали данного испытания. Параметры термоэлектрических охладителей с покрытием *Parylen D* оказались более стабильными, причем изменения обоих параметров (R и Z) ТЭО с 3-микронным покрытием *Parylen D* превысили 5 %-й критерий, а с 5-микронным – не вышли за пределы критерия.

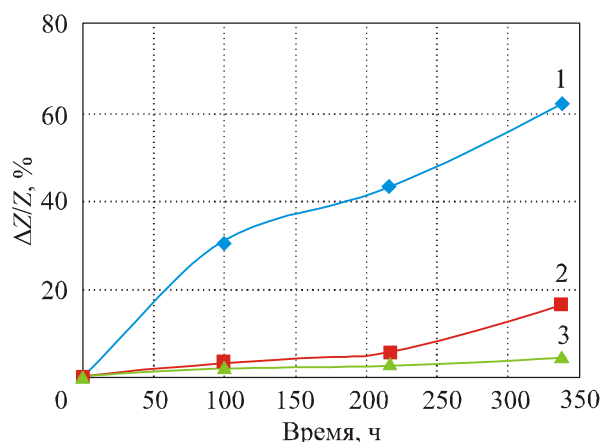


Рис. 7. Зависимость относительного изменения термоэлектрической добротности Z модулей 1MD04-012-07 от времени хранения в 10 %-ом растворе NaOH. Толщина покрытий: 1 – без покрытий; 2 – 3 мкм; 3 – 5 мкм.

Во второй части испытаний на стойкость к воздействию химической среды оценивалось влияние на ТЭО, находившихся под электрической нагрузкой, 10 % водного раствора NaCl. Испытания проводились на образцах ТЭО 1MC06-060-10 без покрытия и с покрытием *Parylen D*. Образцы помещали в емкость с солевым раствором и подавали напряжение 3.7 В ($\frac{1}{2} U_{\max}$) в течение 336 часов. Результаты испытания представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты испытаний модулей 1MC06-060-10 к воздействию 10 %-ым раствором NaCl под напряжением 3.7 В

Толщина покрытий	Электрическое сопротивление R , Ом		Относительное изменение, %	Термоэлектрическая добротность $Z \times 1000$, 1/К		Относительное изменение, %
	До испытания (R_1)	После испытания (R_2)		До испытания (Z_1)	После испытания (Z_2)	
Без покрытий	1.15	–	–	2.56	–	–
3 мкм	1.14	1.23	7.89	2.58	2.40	–7.16
5 мкм	1.15	1.20	4.34	2.55	2.43	–4.71

В процессе испытаний ветви модулей без покрытий были разрушены полностью. Параметры термоэлектрических охладителей с вакуумным полимерным покрытием толщиной 3 мкм вышли за пределы 5 % критерия, с покрытием 5 мкм остались в пределах 5 %.

Воздействие влаги. Испытание проводилось в соответствии со стандартом MIL-STD-883F, метод 1004.7, с целью определения эффективности защиты ТЭО покрытием *Parylen D* от влаги. Для проведения испытания, как и ранее, были отобраны 3 партии образцов 1MD04-012-07, с покрытием *Parylen D* толщиной 3 мкм, 5 мкм и без покрытия. Графическое представление испытания на влагостойкость изображено на рис. 8.

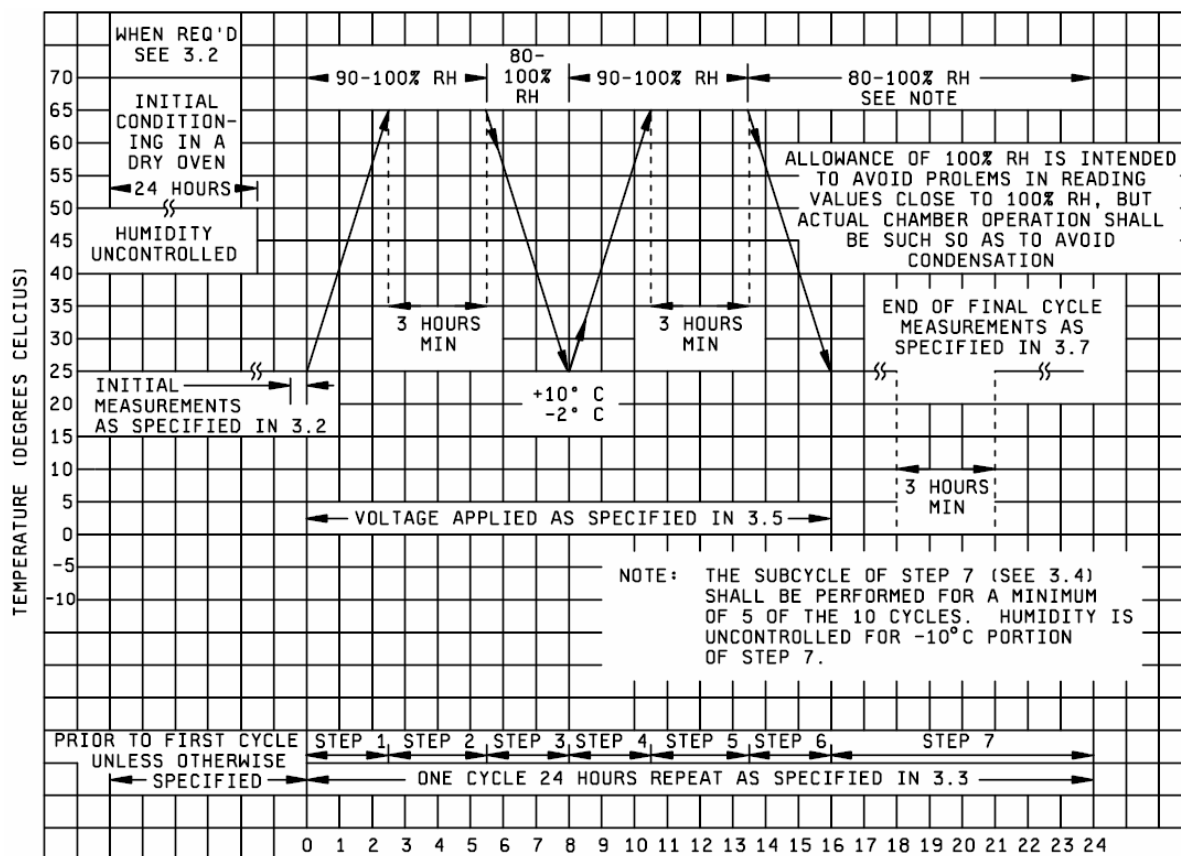


Рис. 8. Графическое представление испытания влагостойкости.

Результаты испытания ТЭО на воздействие влаги приведены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты испытания модулей IMD04-12-07 на воздействие влаги

Толщина покрытий	Электрическое сопротивление R, Ом		Относительное изменение, % $(R_2 - R_1)/R_1 \cdot 100$	Термоэлектрическая добротность $Z \times 1000, 1/K$		Относительное изменение, % $(Z_2 - Z_1)/Z_1 \cdot 100$
	До испытания (R_1)	После испытания (R_2)		До испытания (Z_1)	После испытания (Z_2)	
Без покрытий	1.12	1.14	1.79	2.58	2.54	-1.62
3 мкм	1.15	1.16	0.79	2.52	2.49	-1.15
5 мкм	1.15	1.157	0.61	2.59	2.57	-0.74

Из полученных результатов испытания ТЭО следует, что все модули прошли испытание, параметры модулей остались в пределах 5 %. Следует отметить, что параметры ТЭО с покрытием Parylen D сохраняют более высокую стабильность в отличие от модулей без покрытия.

Выводы

Исследована стойкость ТЭО с покрытием *Parylen D* при хранении на воздухе в условиях повышенной температуры (125 °С). Показано, что в отличие от ТЭО без покрытия, основные параметры термоэлектрических охладителей с покрытием из поли-дихлор-пара-ксилилена остаются более стабильными при длительном хранении (более 1000 часов) в условиях повышенной температуры (125 °С).

Установлено, что термоэлектрические охладители без защитных покрытий претерпевают сильное разрушение при воздействии агрессивных сред (10 % *NaCl*, 10 % *NaOH*). Покрытие из поли-дихлор-пара-ксилилена способно защитить ТЭО от химического воздействия при толщине покрытия 5 мкм.

Проведено исследование надежности ТЭО в условиях повышенной влажности. Показано, что отклонение параметров всех охладителей не превышает 5 %. При этом наибольшей стабильностью свойств характеризуются охладители с покрытием толщиной 5 мкм.

Покрытие *Parylen D* практически не влияет на теплофизические свойства ТЭО, в частности, величина максимального перепада температуры ΔT_{\max} однокаскадных ТЭО уменьшается на 0.3 °С.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что для эффективной защиты и стабилизации параметров ТЭО толщина покрытия *Parylen D* должна составлять 5 мкм.

Литература

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: [справочник]. / Л.И. Анатычук. – Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Вайнер А.Л. Каскадные термоэлектрические источники холода. / А.Л. Вайнер. – М.: Советское радио, 1976. – 136 с.
3. Уразаев В.И. Влагозащита печатных узлов. / В.И. Уразаев. – Техносфера, 2006. – 167 с.
4. Штерн Ю.И. Технология герметизации термоэлектрических модулей / Ю.И. Штерн // Материалы электронной техники. – 2008. – № 4.
5. Ланцев А.Н. Исследование структурных и электрических свойств полимерных пленок ППК методом электротно-термического анализа / А.Н. Ланцев, П.А. Лучников, А.А. Назаренко // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 4 (5). – С. 34 – 41.
6. Кардаш И.Е. Химия и применение поли-п-ксилиленов / И.Е. Кардаш, А.В. Пибалк, А.Н. Праведников // Итоги науки и техники. Серия: Химия и технология ВМС. – М.: ВИНТИ, 1984. – Т. 19. – С. 66 – 150.

Поступила в редакцию 15.05.2013.