

УДК 621.362

Назаренко О.О.



Назаренко О.О.

Московський державний технічний університет
радіотехніки, електроніки й автоматики
вул. Погодінская, 14/16,
Москва, 119121, Росія

**ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
ОХОЛОДЖУВАЧІВ ВАКУУМНИМИ ПОЛІМЕРНИМИ
ПОКРИТТЯМИ**

Досліджено вплив захисних париленових покриттів на стійкість мініатюрних ТЕО до зберігання на повітрі за підвищеної температури й вологості, а також до впливу агресивних розчинів. На основі отриманих результатів обрано тип париленового покриття й визначено його оптимальну товщину. Проведено випробування ТЕО на основі методів, викладених у стандарті MIL-STD-883F, і встановлено, що застосування париленового покриття збільшує надійність ТЕО: підвищується стабільність параметрів за тривалого зберігання в умовах підвищеної температури (125 °C) і вологості, захищаються елементи конструкції від впливу агресивних середовищ. Показано, що в результаті нанесення на ТЕО париленового покриття його теплофізичні характеристики практично не змінюються: величина максимального перепаду температури ΔT_{max} однокаскадного ТЕО в порівнянні з первісним значенням зменшується на 0,3 °C.

Ключові слова: термоелектричні охолоджувачі, надійність, полімерне покриття, хімічно активне середовище

The effect of parylene protective coatings on reliability of miniature thermoelectric coolers (TECs) was studied. According to the results of research the type of parylene was selected and optimal thickness of parylene coating was determined. Miniature TECs with and without parylene coatings were tested accordingly to standard MIL-STD-883F methods. It was shown that parylene coatings increase TEC's durability under high-temperature storage (125°C), high humidity and especially under the influence of aggressive aqueous solutions. Parylene covering doesn't noticeably decrease TEC's characteristics: for instance, the maximum temperature difference ΔT_{max} of the single-stage TECs was reduced by only 0.3°C as compared with the initial values.

Key words: thermoelectric coolers, reliability, polymer coating, chemically active medium

Вступ

Надійність роботи ТЕО суттєво обмежується під час експлуатації у звичайній повітряній атмосфері й агресивних середовищах через взаємодію елементів конструкції з навколишнім середовищем, що знижує ефективність роботи модуля через виникнення проблем, пов'язаних з корозією або конденсацією вологи з утворенням «теплового моста» між гарячими і холодними спаями ТЕО[1].

Ефективним способом захисту ТЕО від утворення конденсату є герметизація шляхом нанесення на бічні поверхні ТЕО суцільного полімерного покриття (рис. 1).

Для цих цілей використовуються силіконові, епоксидні або лакові покриття з їх багаторазовим нанесенням й утворенням шару товщиною 50...80 мкм, наприклад, двохкомпонентного покриття лаку УР-231 і кремнійорганічного герметика ВГО-1 [4]. Однак такі покриття можуть руйнуватися за багаторазових циклічних температурних впливів. Крім того, втрати тепла по периметру помітно знижують характеристики ТЕО, зокрема величина максимального перепаду температури ΔT_{\max} однокаскадних ТЕО зменшується на 3-5 К. Для захисту мініатюрних ТЕО цей метод практично не використовується.

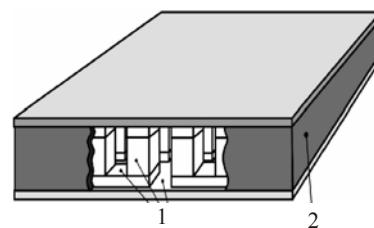


Рис. 1. ТЕО з подвійною герметизацією лаком УР-231 (1) й герметиком ВГО-1 (2).

Компанією Rmt Ltd розроблено і запатентовано метод захисту ТЕО, у тому числі мініатюрних і багатокаскадних (патент РФ № 41549), від корозії. На внутрішні й зовнішні поверхні ТЕО наносять суцільну захисну плівку з парилена (рис.2). Однак у даному патенті не вказані конкретний тип париленового покриття і його товщина.

Тонкий шар полі - пара - ксилілена (3-5 мкм)

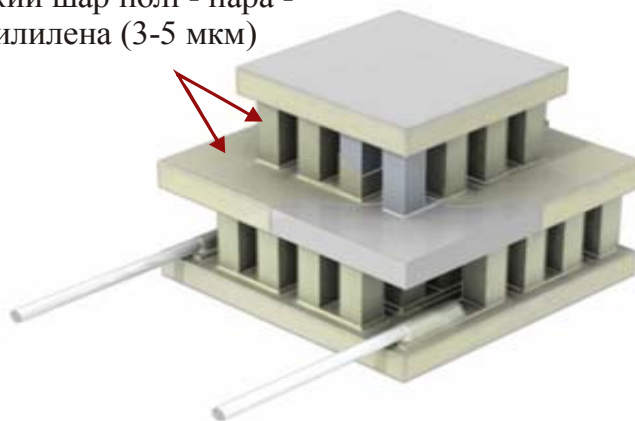


Рис. 2. Полімерне покриття полі-пара-ксилілен.

До найефективних вакуумних париленових покриттів можна віднести полімерні покриття на основі полі-пари-ксилілену (ППК типу Parylenn), полі - дихлор - пари - ксиліленові (ParylenD) і фторполімерів (ParylenF), осадження яких відбувається з газової фази (минаючи рідину) за нормальної або зниженої (до 0 °С) температури, і для формування покриття не потрібно температурного затвердіння. Висока рівномірність покриттів по товщині, у тому числі на гострих зрізах і у вузьких (< 1 мкм) зазорах, роблять їх незамінними для складнопрофільних поверхонь. Ці фактори забезпечують полі - пари - ксиліленовим покриттям (за товщини в межах від 3 до 10 мкм) захисні властивості на рівні або краще покриттів на основі епоксидних, кремнійорганічних і поліуретанових смол товщиною 50 – 80 мкм. Вакуумні покриття забезпечують надійне функціонування ТЕО, що захищаються, під час роботи в умовах підвищеної вологості, зміни температур у широкому діапазоні (від – 80 до + 100 °С), а також впливу біологічних, хімічних та інших факторів [3].

Метою пропонованої роботи є вибір типу париленового покриття й визначення його оптимальної товщини за результатами вивчення стійкості мініатюрних ТЕО до впливів навколишнього середовища.

Вибір типу покриття й методика експерименту

Розглянувши фізичні властивості полімерів ParylenN, ParylenD і ParylenF (табл.1), можна помітити, що найкращими показниками порівнянно з іншими ППК має ParylenF, він має найменшу вологопроникність ($<0.0009\text{г}/(\text{см}^2\cdot\text{год})$) і є найбільш термостійким матеріалом ($\sim 400^\circ\text{C}$ на повітрі). Але висока вартість матеріалу робить його економічно не вигідним для використання в серійному виробництві. ParylenF доцільно використовувати для герметизації високотемпературних ТЕО, а також для спеціальних завдань, що вимагають стабільності параметрів в умовах підвищеного впливу навколишнього середовища.

ParylenN володіє найнижчою термостійкістю (80°C), що обмежує область його застосування й не відповідає умовам проведених випробувань.

ParylenD має вологопроникність $0.1\text{ г}/(\text{см}^2\cdot\text{год})$ й термічну стійкість 150°C , що задовольняє вимоги випробувань, які проводились у рамках даної роботи. Тому для дослідження захисних якостей покриттів було обрано ParylenD.

Таблиця 1

Основні властивості полі-пари-ксилілена й дихлор-пари-ксилілена

Показник	Значення		
	ParylenN	ParylenD	ParylenF
Діелектрична проникність за 60 Гц	2.65	2.84	2.28
Електрична міцність, кВ/мм	240	145	141
Питомий об'ємний опір у нормальних умовах, Ом·м	10^{15}	$8\cdot 10^{14}$	$6\cdot 10^{14}$
Тангенс кута діелектричних втрат за 60 Гц	0.0002	0.003	0.003
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	400	310–330	270
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	60-70	110	140
Межа міцності за розтягування, МПа	63	42	42
Термічна стійкість при атмосфері, $^\circ\text{C}$	80-90	140-150	380-400
Водопоглинання за 24 години, %	0.01	0.06	0.02
Вологопроникнення, $\text{г}/(\text{см}^2\cdot\text{год})$	0.3	0.1	0.009

Для синтезу захисного полімеру в низькому вакуумі як вихідну речовину використовували ди-хлорзаміщений [2.2]-парациклофан, який являє собою дрібнокристалічний порошок білого кольору із густиною $1.42\text{ г}/\text{см}^3$ і температурою плавлення $\sim 310\dots 330^\circ\text{C}$. [6].

Оскільки адгезія дихлор – пари – ксиліленової (ParylenD) плівки до поверхні гетероструктури багато в чому залежить від заміників у бензольнім кільці структури паріциклофанів і матеріалу поверхні, що покривається, то з формуванням захисного шару ParylenD поверхня попередньо обробляється парами сілану [5].

Формування покриття ParylenD здійснюється шляхом двостадійного росту: нанесення проміжного адгезійного шару сілана товщиною 10 нм і осадження основного захисного шару ППК за постійної температури сублимації вихідної речовини ПЦФ.

Для нанесень ParylenD покриття використовувався метод газофазного осадження. Процес осадження проводився за тиску в замкненій системі сублиматор – піролізатор – камера осадження 8 Па й температури поверхні виробу ~ 40 °С упродовж 45 хв[5].

Як дослідні зразки ТЕО для нанесень захисних полімерних покриттів використовували термоелектричні охолоджувачі серій 1MD04-012, 1ML06-029 і 1MC06-060 виробництва компанії Rmtltd, основні робочі параметри яких наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Основні робочі параметри ТЕО

Тип ТЕО	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

Критерієм оцінки стійкості термоелектричних модулів до впливів навколишнього середовища прийнято зміну електричного опору і термоелектричної добротності Z після впливів на величину не більше 5% від початкових вимірних значень. Цей критерій використовується компанією RMT і відповідає стандартам надійності, що розроблені корпорацією Telcordia. Вимоги до ТЕО сформульовані в документі Telcordiagr-468-Core (Generic reliability assurance requirements for optoelectronic devices used in telecommunications equipment), який містить загальні вимоги до надійності виробів і компонентів для оптоелектроніки, а також методи їх випробувань.

Методи випробувань ТЕО, викладені в Telcordiagr-468-Core, базуються на американському військовому стандарті MIL-STD-883F. У цьому стандарті сформульовано методи випробувань виробів мікроелектроніки для військових і аерокосмічних застосувань.

Виміри проводилися на Z -Метрі серії DX4165 виробництва компанії Rmtltd.

Для оцінки запропонованого методу захисту ТЕО від впливу агресивних середовищ і вологи проводилися такі випробування:

- зберігання на повітрі за підвищеної температури;
- вплив хімічного середовища;
- вплив вологи.

Результати випробувань

Перевірка теплофізичних параметрів ТЕО. Перед нанесенням на модулі 1MC06-060-10 париленових покриттів вимірювали максимальну різницю температур (ΔT_{\max}) у вакуумі відповідно до вимог ТУ8420 001 34609988 12 «Технічні умови. ТЕО», яка становила в середньому 70.1 °С. Виміри повторили після нанесення на ці ж ТЕО покриттів ParylenD товщиною 5 мкм, що дало в середньому $\Delta T_{\max} = 69,8$ °С, тобто зменшення ΔT_{\max} становило 0.3 °С.

Зберігання за підвищеної температури. Для визначення стійкості ТЕО із захисним покриттям ParylenD товщиною 0, 3 і 5 мкм за підвищеної температури використовували три партії ТЕО1MD04-012-07 по 11 модулів у кожній. ТЕО піддавали зберігання на повітрі за 125 °С упродовж 1100 годин (прискорені випробування) замість рекомендованого Telcordiagr-468-Core 85 °С/2000 годин.

До і після випробувань зразки проходили візуальний контроль і вимірювання R і Z . Результати вимірів до й після випробування показано в табл.3.

Таблиця 3

Результати випробувань модулів IML04-012-07 за зберігання на повітрі за температури 125°C упродовж 1100 годин.

Товщина покриттів	Електричний опір R , Ом		Відносна зміна в %	Термоелектрична добротність Z_{x1000} , 1/K		Відносна зміна в %
	До випробування (R_1)	Після випробування (R_2)		До випробування (Z_1)	Після випробування (Z_2)	
Без покриттів	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 зображено графіки зміни основних параметрів термоелектричних охолоджувачів. Для всіх партій ТЕО зміна R і Z порівнянно з первісними значеннями не перевищила 5% критерію. З наведених графіків видно, що вихідні параметри термоелектричних охолоджувачів з париленими покриттями стабільніші, ніж параметри модулів без покриття. Таким чином, полі – дихлор – пари – ксиліленові покриття сприяє стабілізації параметрів модулів у процесі зберігання за підвищеної температури. Можливо, це пов'язане із захистом термоелектричних матеріалів і контактних покриттів від окислення за підвищеної температури.

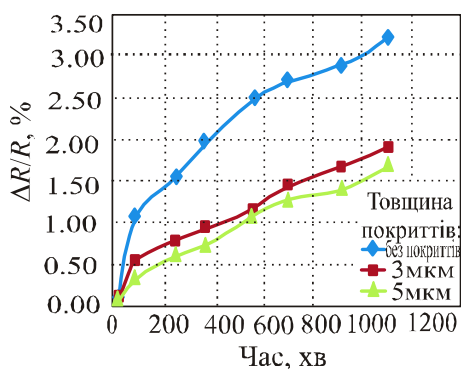


Рис. 3 Відносна зміна електричного опору із часом.

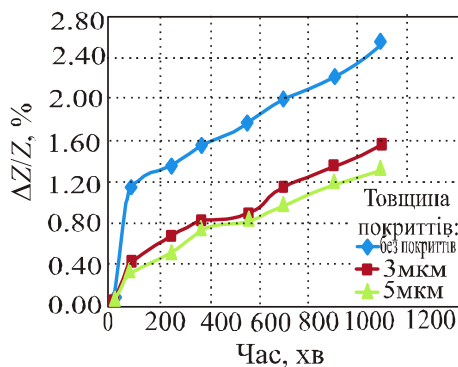
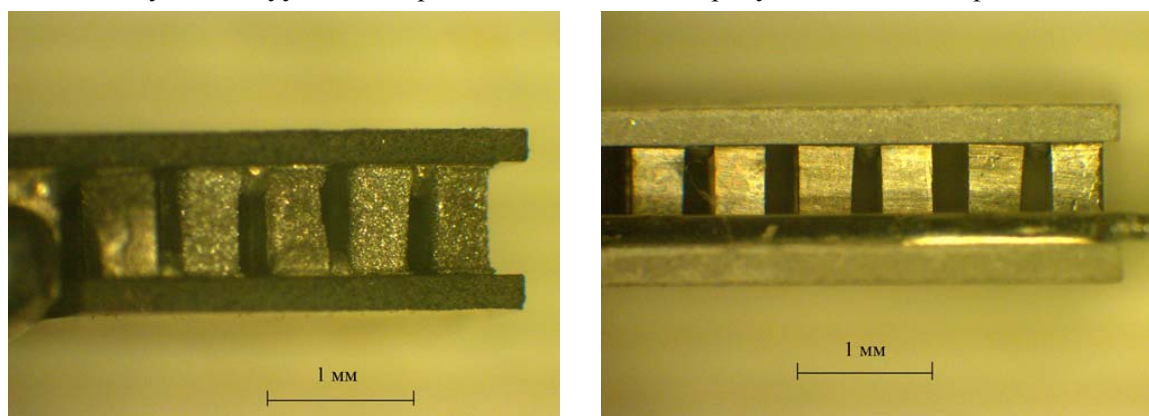


Рис. 4 Відносна зміна термоелектричної добротності із часом.

Вплив хімічного середовища. Випробування ТЕО в хімічно активному середовищі здійснювались на основі стандарта *mil-STD-883F*, метод 1009.8. З метою визначення ефективності застосування полі – дихлор – пари – ксиліленових покриттів різної товщини для захисту ТЕО було використано більш жорсткі умови, ніж в *mil-STD-883F*: 10% водяний розчин *NaOH* замість 3%, тривалість випробування збільшена з 240 годин до 336 годин. Після випробування зразки проходили візуальний контроль і вимір параметрів за критеріями, описаними раніше.

Випробування здійснювались на ТЕО зразках 1MD04-012-07, покритих вакуумними плівками *ParylenD* товщиною 3 і 5 мкм шляхом витримки в 10% розчині гідроксиду натрію (*NaOH*) упродовж 336 годин.

Зовнішній вигляд ТЕО після випробувань показано на рис. 5. Видно, що не захищені париленом вітки термоелектричних охолоджувачів розрушилися у розчинах *NaOH*. У той же час вітки модулів з вакуумним покриттям 5 мкм після випробувань не мали дефектів.



а) б)
Рис. 5. Зовнішній вигляд ТЕО серії 1MD04-012 після випробувань на вплив 10 % розчину гідроксиду натрію (*NaOH*) 336 годин: а) – без покриття, б) – з вакуумним герметизуючим покриттям *ParylenD* товщиною 5 мкм.

Результати вимірів параметрів ТЕО показано в табл. 4.

Таблиця 4

Результати вимірів параметрів модулів 1MD04-012-07 до й після впливу 10%-ого розчину *NaOH*

Товщина покриттів	Електричний опір R, Ом		Відносна зміна в %	Термоелектрична добротність Z, x100 1/К		Відносна зміна в %
	До випробування (R ₁)	Після випробування (R ₂)		До випробування (Z ₁)	Після випробування (Z ₂)	
Без покриттів	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 і 7 подано графіки залежності зміни електричного опору й термоелектричної добротності ТЕО в процесі витримки в 10 % розчині *NaOH*.

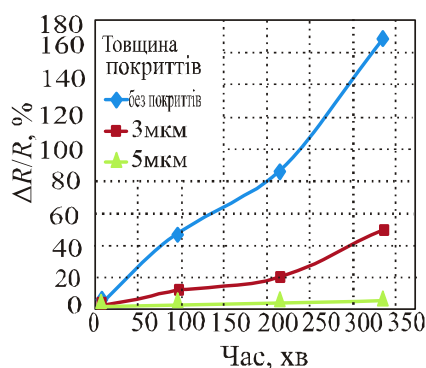


Рис. 6. Залежність відносної зміни електричного опору R термоелектричних охолоджувачів від часу зберігання в 10%-ому розчині NaOH .

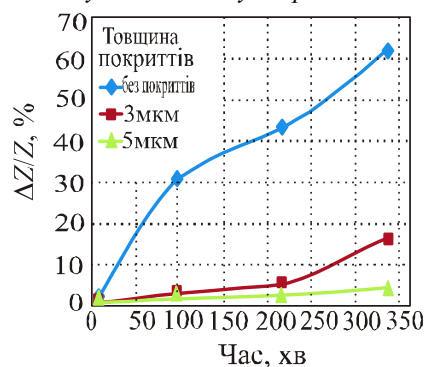


Рис. 7. Залежність відносної зміни термоелектричної добротності Z модулів IMD04-012-07 від часу зберігання в 10%-ом розчині NaOH

Результати візуального контролю й електричних вимірювань показують, що ТЕО без париленового покриття не витримали даного випробування. Параметри термоелектричних охолоджувачів з покриттям ParylenD виявились більш стабільними, причому зміни обох параметрів (R і Z) ТЕО з 3-мікронним покриттям ParylenD перевищили 5%-й критерій, а з 5-мікронним – не вийшли за межі критерію.

У другій частині випробувань на стійкість до впливу хімічного середовища оцінювався вплив на ТЕО, що перебували під електричним навантаженням, 10% водного розчину NaCl . Випробування здійснювалися на зразках ТЕО IMC06-060-10 без покриття й з покриттям ParylenD . Зразки поміщали в ємність із сольовим розчином і подавали напругу 3,7 В ($1/2 U_{\text{max}}$) упродовж 336 годин. Результати випробування показано в табл. 5.

Таблиця 5

Результати випробувань модулів IMC06-060-10 до впливу 10%-им розчином NaCl під напругою 3,7 В.

Товщина покриттів	Електричний опір R , Ом		Відносна зміна в %	Термоелектрична добротність $Z \times 1000$, 1/К		Відносна зміна в %
	До випробування (R_1)	Після випробування (R_2)		До випробування (Z_1)	Після випробування (Z_2)	
Без покриттів	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

У процесі випробувань вітки модулів без покриттів були зруйновані повністю. Параметри термоелектричних охолоджувачів з вакуумним полімерним покриттям товщиною 3 мкм вийшли за межі 5% критерію, з покриттям 5 мкм залишилися в межах 5%.

Вплив вологи. Випробування здійснювалися у відповідності зі стандартом MIL-STD-883F, метод 1004.7, з метою визначення ефективності захисту ТЕО покриттям ParylenD від вологи. Для випробування, як і раніше, були відібрані 3 партії зразків 1MD04-012-07, з покриттям ParylenD товщиною 3 мкм, 5 мкм, без покриття. Графічний показ випробування на вологостійкість зображено на рис.8.

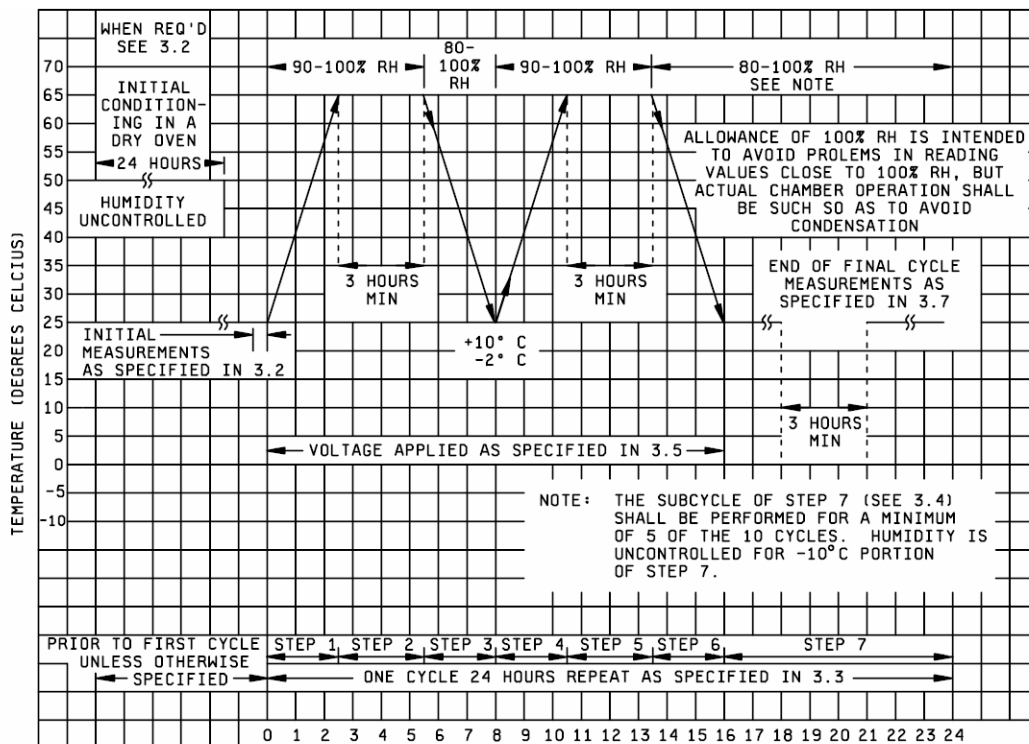


Рис. 8. Графічний показ випробування вологостійкості.

Результати випробування ТЕО на вплив вологи наведено в табл.6.

Таблиця 6

Результати випробування модулів 1MD04-12-07 на вплив вологи

Товщина покриттів	Електричний опір, R, Ом		Відносна зміна $\frac{(R_2 R_1)}{R_1 \cdot 100}, \%$	Термоелектрична добротність $Z_{x1000}, 1/K$		Відносна зміна $\frac{(R_2 R_1)}{R_1 \cdot 100}, \%$
	До випробування (R1)	Після випробування (R1)		До випробування (R1)	Після випробування (R1)	
Без покриттів	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

З отриманих результатів випробування ТЕО випливає, що всі модулі пройшли випробування, параметри модулів залишилися в межах 5%. Слід зазначити, що параметри ТЕО з покриттям ParylenD зберігають більш високу стабільність на відміну від модулів без покриття.

Висновки

Досліджена стійкість ТЕО з покриттям ParylenD під час зберігання на повітрі в умовах підвищеної температури (125°C). Показано, що основні параметри термоелектричних охолоджувачів з покриттям з полі – дихлор – пари – ксилілена залишаються більш стабільними при тривалім зберіганні (більше 1000 годин) в умовах підвищеної температури (125°C), на відміну від ТЕО без покриття.

Установлено, що термоелектричні охолоджувачі без захисних покриттів зазнають сильне руйнування під впливом агресивних середовищ (10% NaCl, 10%NaOH). Відзначено, що покриття з полі – дихлор – пари – ксилілена здатні захистити ТЕО від хімічного впливу із товщиною покриття 5 мкм.

Здійснено дослідження надійності ТЕО в умовах підвищеної вологості, відзначено, що відхилення параметрів усіх охолоджувачів не перевищує 5%. При цьому найбільшою стабільністю властивостей характеризуються охолоджувачі з покриттям товщиною 5 мкм.

Покриття ParylenD практично не впливає на теплофізичні властивості ТЕО, зокрема, величина максимального перепаду температури ΔT_{\max} однокаскадних ТЕО зменшується на 0.3°C.

Виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок про те, що для ефективного захисту й стабілізації параметрів ТЕО товщина покриття ParylenD повинна становити 5 мкм.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. / Л.И. Анатычук – К.: Наук. 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. Уразьев // Техносфера, 2006. – С.167
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 электретно-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.

Надійшла до редакції 15.05.2013