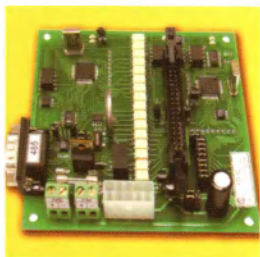


# электроники

В. УРАЗАЕВ

Влагозащита  
печатных узлов



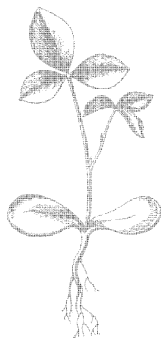
ТЕХНОСФЕРА



# М И Р электроники

В. УРАЗАЕВ

## Влагозащита печатных узлов



ТЕХНОСФЕРА

Москва

2006

**В. Г. Уразаев**

**Влагозащита печатных узлов**

**Москва:**

**Техносфера, 2006. - 344с. ISBN 5-94836-067-9**

Книга посвящена проблеме обеспечения влагостойкости, а, следовательно, и надежности электронной аппаратуры.

Приведены базовые сведения из области химии и физики полимеров, необходимые для понимания современных технологий, используемых в производстве электронной аппаратуры.

Рассмотрены механизмы отказов печатных узлов под действием внешних неблагоприятных факторов.

Приведены сведения о технологиях изготовления печатных плат и современных базовых материалах, используемых в их производстве. Детально рассмотрены методы получения и свойства полимерных покрытий, используемых для влагозащиты печатных узлов в России и за рубежом.

Особое внимание в книге уделено современным и перспективным технологиям влагозащиты печатных узлов.

Отдельная глава посвящена проблемам, возникающим при производстве электронной аппаратуры, и способам их решения.

Книга предназначена для технических специалистов, занимающихся разработкой и изготовлением электронной аппаратуры.

© 2006, В. Г. Уразаев

© 2006, ЗАО "РИЦ "Техносфера",  
оригинал-макет, оформление.

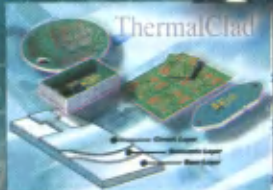
**ISBN 5-94836067-9**

# ЗОЛОТОЙ ШАР

представляет торговую марку

THE  
**BERGQUIST**  
COMPANY

Теплопроводные  
электроизоляционные  
материалы  
компании **BERGQUIST**  
Надежность  
Габариты



ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОФИС:  
Москва  
Лубянский пр-д, 27/1  
Тел.: (495) 234-0110  
Факс: (495) 956-3346  
E-mail: sales@zolshar.ru  
http://www.zolshar.ru

[www.zolshar.ru](http://www.zolshar.ru)

# Содержание

Предисловие .....	13
<b>Глава 1. Противостояние .....</b>	<b>15</b>
1.1. Чудесная молекула .....	15
1.2. Методы защиты от влаги .....	17
1.3. Переход количества в качество .....	20
1.4. Кто в ответе .....	22
<i>Литература .....</i>	<i>24</i>
<b>Глава 2. Базовые сведения о полимерах .....</b>	<b>25</b>
2.1. Полимеры, мономеры, олигомеры .....	25
2.1.1. Основные понятия .....	25
2.1.2. Классификация .....	26
2.1.3. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение .....	27
2.1.4. Олигомеры .....	28
2.2. Синтез полимеров .....	29
2.2.1. Поликонденсация .....	30
2.2.2. Полимеризация .....	32
2.2.3. Радикальная полимеризация .....	34
2.2.4. Другие способы полимеризации .....	35
2.2.5. Олигомеризация .....	36
2.2.6. Химические превращения полимеров .....	37
2.3. 3D-полимеры .....	38
2.3.1. Классификация .....	38
2.3.2. Поликонденсационные 3D-полимеры .....	39
2.3.3. Гибриды .....	42
2.3.4. Полимеризационные 3D-полимеры .....	43
2.3.5. Другие методы сшивания полимеров .....	45
2.4. Дегградация полимеров .....	45
2.4.1. Старение .....	45
2.4.2. Деструкция .....	48
2.4.3. Стабилизация .....	51
2.5. Состояния полимеров .....	53
2.5.1. Агрегатные состояния .....	53
2.5.2. Фазовые состояния .....	54
2.5.3. Физические состояния .....	54
2.5.4. Стеклообразное состояние .....	56
2.5.5. Высокоэластическое состояние .....	57
2.5.6. Вязкотекучее состояние .....	58
2.6. Электрические свойства полимеров .....	59
2.6.1. Удельное электрическое сопротивление .....	59

# LaserGraver

Лазерные плоттеры **LaserGraver4000S PCB**  
для шаблонов печатных плат и микросборок

**ВЫСОКОЕ РАЗРЕШЕНИЕ ВАШИХ  
ПРОБЛЕМ – ТЕПЕРЬ 10160 dpi!**



- РАСТРОВЫЙ МЕТОД ЗАПИСИ ✓
- КОНСТРУКЦИЯ "ВНЕШНИЙ БАРАБАН" ✓
- ПОЛНОЕ ОТСУТСТВИЕ ХИМИИ ✓
- ШИРОКИЙ ДИАПАЗОН ФОРМАТОВ ✓
- КЛАСС ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ – ДО 5-ГО ✓
- СОВРЕМЕННЫЙ ВОЛОКОННЫЙ ЛАЗЕР ✓
- КАЧЕСТВО И НАДЕЖНОСТЬ ✓
- ЕДИНЫЙ ПРОГРАММНО- ✓
- АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ✓
- ПРОГРАММНАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ✓
- ПРОИЗВОЛЬНАЯ ФОРМА ✓
- ПРОВОДНИКОВ И ПЛОЩАДОК ✓
- РАБОТА ПРИ ДНЕВНОМ ОСВЕЩЕНИИ ✓
- ПОДДЕРЖКА КЛИЕНТОВ ✓
- ОПЫТ РАБОТЫ БОЛЕЕ 170 СИСТЕМ ✓
- В РОССИИ И ЗАРУБЕЖОМ ✓
- ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА ✓
- УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ ✓
- РАЗРЕШЕНИЕ – 508...10160 dpi ✓
- ВЫСОКАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ✓



**НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ**



- РАЗРЕШЕНИЕ ДО 10160 dpi ✓
- ЗАПИСЬ МИКРОСБОРОК ✓
- ПЛЕНКА 175 мкм ✓



**АЛЬФА**

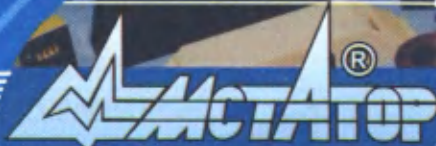
125480 Москва, а/я 45,  
Т./ф.: (495) 494-0500, 9588  
E-mail: sales@alphalaser.ru  
<http://www.alphalaser.ru>

2.6.2. Электрическая прочность .....	61
2.6.3. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери .....	61
2.7. Гидрофильность и гидрофобность .....	64
2.8. Растворы полимеров .....	68
2.8.1. Особенности растворов полимеров .....	68
2.8.2. Термодинамика растворов .....	69
2.8.3. Диаграммы растворимости .....	70
2.8.4. Вязкость .....	71
2.8.5. Пластификация полимеров .....	72
2.9. Композиционные материалы .....	74
2.9.1. Compositio .....	74
2.9.2. Стеклопластики .....	76
2.9.3. Материалы на основе полиимидов .....	80
2.9.4. Полимер в полимере .....	81
2.10. Смеси полимеров .....	82
2.10.1. Обычные смеси .....	82
2.10.2. Взаимопроникающие полимерные сетки .....	84
<i>Литература</i> .....	88
<b>Глава 3. Печатные платы</b> .....	91
3.1. Конструкции .....	91
3.1.1. История .....	91
3.1.2. Какие бывают .....	92
3.1.3. Требования .....	95
3.1.4. Тенденции развития .....	97
3.2. Технологии .....	104
3.2.1. Субтрактивные методы .....	104
3.2.2. Аддитивные методы .....	105
3.2.3. Полуаддитивные методы .....	108
3.2.4. Комбинированные методы .....	110
3.2.5. Изготовление многослойных печатных плат .....	112
3.3. Базовые материалы .....	116
3.3.1. Номенклатура .....	116
3.3.2. Связующие .....	122
3.3.3. Наполнители .....	125
3.3.4. Свойства .....	127
3.3.5. Что лучше .....	131
3.4. Надежность .....	133
3.4.1. Основы .....	133
3.4.2. Конструкции и технологии .....	136
3.5. Механизмы отказов .....	139
3.5.1. Водофобия .....	139



174400, Новгородская обл.,  
г. Боровичи, ул. А. Невского, 10  
тел. (81664) 21014, 44288  
факс. (81664) 44284

## ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ КОМПОНЕНТЫ



РАЗРАБОТКА ■ ПРОИЗВОДСТВО ■ ПОСТАВКА

amotek1999@mail.ru

www.mstator.ru

www.mstator.com



## ЗАО "САЗИ"

Разработчик и производитель силиконовых компаундов и герметиков для заливки печатных плат и герметизации радиоэлектронной аппаратуры серии "ЛЕПТА"®.

Единственный в РФ производитель компаундов и герметиков типа "Виксинт", имеющий лицензии разработчика "ФГУП "ВИАМ".

Московская область, г. Люберцы, ул. Красная, д. 1  
Тел. (495) 777-41-69  
www.sazi.ru e-mail: spg@sazi.ru



3.5.2. Электрохимия .....	143
3.5.3. Отказы многослойных печатных плат .....	145
3.5.4. Осмотические явления .....	147
<i>Литература</i> .....	149
<b>Глава 4. Влагозащитные полимерные покрытия</b> .....	151
4.1. Функции и требования .....	151
4.1.1. Функции .....	151
4.1.2. Требования .....	157
4.2. Какие бывают .....	161
4.2.1. Acrylic (AR) .....	161
4.2.2. Epoxy (ER) .....	163
4.2.3. Urethane (UR) .....	165
4.2.4. Silicone (SR) .....	167
4.2.5. Parylene (XY) .....	168
4.2.6. Многополимерные системы .....	172
4.3. Как нанести .....	173
4.3.1. Беличьим хвостиком .....	174
4.3.2. «Водные» процедуры .....	174
4.3.3. Распыление .....	175
4.3.4. Когда Магомед идет к горе .....	177
4.3.5. Плагиат .....	178
4.4. Как отвердить .....	180
4.4.1. Испарение .....	180
4.4.2. Нагревание .....	183
4.4.3. Помощь окружающей среды .....	185
4.4.4. Оригинал .....	185
4.4.5. Ускорение .....	186
4.4.6. Плюсы и минусы .....	187
4.5. Маски-шоу .....	189
4.5.1. Нет, не от злобы... ..	189
4.5.2. Какие бывают .....	190
4.5.3. Свой – чужой .....	191
4.6. Мойдодыр .....	194
4.6.1. Мыть или не мыть .....	194
4.6.2. От чего отмывать .....	197
4.6.3. Чем мыть .....	198
4.6.4. Новые технологии .....	202
4.6.5. Интенсификация .....	203
4.6.6. Контроль .....	204
4.6.7. Проблемы .....	205
4.7. Шагреновая кожа .....	208
4.7.1. Дефекты покрытий .....	208

WWW.TELEREM.RU



**ТЕЛЕРЕМ**

**КОНТРАКТНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОНИКИ**

**ПЕЧАТНЫЕ ПЛАТЫ  
МОНТАЖ И СБОРКА  
ФИНАНСИРОВАНИЕ ПРОЕКТОВ**



7390727@telerem.ru

(495)739-07-27



**ХИМЭК Лимитед®**

**Научно-производственное  
предприятие**

**Нам 15 лет!**

**ПРОИЗВОДСТВО И ПОСТАВКА  
ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ТОРГОВЛЯ  
ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИЕЙ  
И РЕАКТИВАМИ**

**ЗАО "ХИМЭК Лимитед"**  
РОССИЯ, 195030  
Санкт-Петербург, ул. Коммуны, 67-Б  
Тел: (812)347-78-47-многоканальный  
(812)527-17-40, (812)527-17-49  
Тел/факс: (812)325-77-76  
Факс: (812)325-77-75  
E-mail: chimex@mail.wplus.net  
<http://www.chimexltd.com>

**Эпоксидно-диановые смолы  
Активные разбавители эпоксидных смол  
Эпоксидные смолы специального назначения  
Эпоксидные модифицированные смолы  
Эпоксидные смолы фирмы Kukdo Chemical Co., Ltd  
Отвердители, Ускорители отверждения  
Композиционные материалы  
с заданными свойствами по техническому заданию заказчика**

4.7.2. Пузырьковая сыпь .....	210
4.7.3. Контроль качества покрытий .....	213
<i>Литература</i> .....	216
<b>Глава 5. Герметизация</b> .....	220
5.1. Рожденная Гермесом .....	220
5.1.1. Общие сведения .....	220
5.1.2. Герметизация полимерными материалами .....	222
5.2. Компаунды .....	224
5.2.1. Эпоксидные .....	224
5.2.2. Полиэфирные .....	225
5.2.3. Кремнийорганические .....	227
5.2.4. Полиуретановые .....	228
5.3. Технологии .....	229
5.3.1. Способы герметизации .....	229
5.3.2. Технологические свойства и особенности применения компаундов .....	230
<i>Литература</i> .....	234
<b>Глава 6. Проблемы и решения</b> .....	235
6.1. Внутренние напряжения .....	235
6.1.1. Проблема .....	235
6.1.2. Конструктивные решения .....	238
6.1.3. Технологические решения .....	239
6.2. Изменчивость .....	242
6.2.1. Изменчивость видов (почти по Дарвину) .....	242
6.2.2. Изменчивость примесей .....	244
6.2.3. Инверсия .....	246
6.2.4. Тянем — потянем .....	248
6.2.5. Возрастные изменения .....	250
6.2.6. Дисбаланс .....	252
6.2.7. Погоня за тенью .....	253
6.3. Пограничный вопрос .....	255
6.3.1. Проблема .....	255
6.3.2. Адгезия .....	256
6.3.3. Когезия .....	257
6.3.4. Палочка-выручалочка .....	259
6.4. Влагопроницаемость полимерных покрытий: фантазии на тему .....	262
6.4.1. Доводы за .....	262
6.4.2. Доводы против .....	264
6.4.3. Решения .....	265
6.5. Бутерброд .....	270
6.5.1. Водопоглощение: что это такое .....	270

www.circuitree.com

# ПЕЧАТНЫЙ МОНТАЖ

Новое издание издательского дома "Техносфера" –  
**журнал "ПЕЧАТНЫЙ МОНТАЖ"**

Рассчитан на специалистов в сфере высоких технологий и электроники.

**Распространяется по подписке** (с журналом ЭЛЕКТРОНИКА: НТБ)  
по всей России, странам СНГ, на выставках, семинарах и презентациях.

На 2006 год можно оформить бесплатную подписку.

**Тираж 4 000 экз.**

**Аудитория:** от 20 до 50 лет, руководители, специалисты,  
научные работники, преподаватели технических ВУЗов и др.



125319, г. Москва, а/я 594

факс: (495) 956-3346 e-mail: [magazine@technosphaera.ru](mailto:magazine@technosphaera.ru)

6.5.2. Бутерброд № 1 .....	272
6.5.3. Бутерброды № 2, ... ..	273
<i>Литература</i> .....	277
<b>Глава 7. Современные технологии влагозащиты</b> .....	279
7.1. Нетрадиционные методы .....	279
7.1.1. Вступление .....	279
7.1.2. Полиэтиленовые покрытия .....	281
7.1.3. Эпиламирование .....	282
7.2. Полимеризационное наполнение – основы .....	284
7.2.1. Постановка задачи .....	285
7.2.2. Психологическая инерция и технические противоречия .....	286
7.2.3. Первые результаты .....	288
7.2.4. Сверхэффект .....	289
7.2.5. ЯМР .....	292
7.2.6. Первая стадия .....	294
7.2.7. Вторая стадия .....	298
7.2.8. ВПС .....	300
7.2.9. Суперэффект .....	301
7.3. Полимеризационное наполнение – варианты .....	302
7.3.1. Сделать заранее .....	302
7.3.2. Базовая технология .....	305
7.3.3. Внутренние устремления .....	305
7.3.4. Металлизация отверстий .....	308
7.3.5. Рельефные платы .....	312
7.3.6. Полимерные покрытия .....	316
7.3.7. Реалии и перспективы .....	318
7.4. Нанотехнологии – перспективы .....	319
7.4.1. Введение .....	319
7.4.2. Методы получения наночастиц .....	321
7.4.3. Нанотрубки .....	322
7.4.4. Что бы ученые ни делали... ..	324
7.4.5. Наномашины .....	325
7.4.6. Наноструктуры в полимерах .....	328
7.4.7. Объемноструктурированные материалы .....	330
7.4.8. Ближе к теме .....	331
7.5. Эволюция или революция? .....	332
7.5.1. Все меньше и меньше и меньше – как получить .....	333
7.5.2. Все меньше и меньше и меньше – как обеспечить изоляцию .....	336
7.5.3. Что нас ждет впереди? .....	338
<i>Литература</i> .....	339

## Предисловие

Наконец-то наступили времена, когда техническая литература стала востребованной на нашем книжном рынке. Издательством «Техносфера» основана серия книг по печатным платам, монтажу и сборке радиоэлектронной аппаратуры, призванная заполнить реально существующий «вакуум» технической литературы в этой области, образовавшийся по объективным причинам в последние годы. Предлагаемая вашему вниманию книга посвящена проблеме обеспечения влагостойкости радиоэлектронной аппаратуры. Со времени выхода последней книги на эту тему прошло несколько десятков лет. Изменились конструкции, изменились материалы, изменились технологии. Не изменилась лишь актуальность проблемы.

Появление этой книги — в какой-то степени случайность. Еще несколько лет назад автор занимался проблемами, имеющими самое отдаленное отношение к теме этой книги, и «пером» пользовался очень редко. Случайный взгляд на статью заслуженного технолога России Аркадия Максимовича Медведева о современных тенденциях развития в области производства радиоэлектронной аппаратуры... Случайно завязавшаяся вслед за этим переписка. Результатом общения стало продолжение собственных работ в области влагозащиты печатных узлов, начатых в далеком советском прошлом. Для их развития потребовалось изучение современного состояния работ в области влагозащиты и смежных областях. В итоге появились многочисленные журнальные публикации и, наконец, эта книга.

Это не учебник, хотя главу «Базовые сведения о полимерах» можно представить как мини-учебник (книга в книге). Знакомство с таким мини-учебником будет полезно для специалистов различного профиля. В отличие от прежних изданий, в этой книге сделан акцент на технологические методы обеспечения влагостойкости электронной аппаратуры. Впервые компактно и в таком большом объеме приведены результаты собственных исследований автора в области влагозащиты печатных узлов.

Проще всего книгу можно было бы написать, собирая и систематизируя материалы из всех имеющихся источников информации. Но автору чужд такой подход. Собственный взгляд на те или иные проблемы присутствует практически во всех главах этой книги.

В отдельную главу выделены проблемы, реально существующие в производстве электронной техники и не только. Предложены возможные варианты их решений, в том числе и собственные решения автора. Некоторые утверждения (предположения) автора носят явный дискуссионный характер. Возможно, какие-то из них не в полной мере соответствуют истине. При той закрытости, которая имеет место в области современных разработок, особенно зарубежных, гарантировать стопроцентное попадание в «цель» невозможно. А истина, как известно, рождается в споре.

Автор не ограничивается констатацией фактов. Попытки спрогнозировать развитие техники и технологии присутствуют во многих главах этой книги. Быть может, этому способствовало тесное знакомство автора с теорией решения изобретательских задач (ТРИЗ). Основа ТРИЗ – законы развития технических систем. И именно эти законы практически используются ныне ведущими мировыми корпорациями для осуществления «технической хиромантии» в области производства радиоэлектронной аппаратуры. Использованию элементов ТРИЗ в электронике будет посвящена следующая книга автора, издание которой планируется также в издательстве «Техносфера».

И в заключение автор выражает глубокую благодарность Аркадию Максимовичу Медведеву, благословившему на написание этой книги и в какой-то мере изменившему размеренный ход событий в жизни автора.

*В.Г. Уразов*



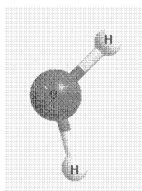
# ГЛАВА 1

## ПРОТИВОСТОЯНИЕ

### 1.1. Чудесная молекула

Иногда говорят, что планету Земля правильнее было бы назвать планетой Вода. Причина проста. Вода занимает около 70% поверхности земного шара. Количество воды на Земле оценивается в  $1,39 \cdot 10^{18}$  т, в том числе  $1,3 \cdot 10^{13}$  т находится в атмосфере воздуха [1]. Из воды появилась жизнь. Человек сам примерно на те же 70% состоит из воды. Ученые, для того чтобы доказать, что в том или ином уголке Вселенной возможна жизнь (органическая жизнь), ищут там следы воды. И находят! Молекулы воды обнаружены в межзвездном пространстве. Вода входит в состав комет, большинства планет солнечной системы. Какая же она эта удивительная, чудесная и в какой-то степени незаменимая молекула?

Так называемая брутто-формула воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) известна даже двоечнику. Стереометрия, а точнее, планиметрия этой молекулы приведена ниже:

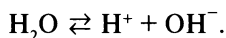


Л. Салем в книге «Чудесная молекула» [2] использует сравнение молекулы воды с персиком, к которому прикреплены два абрикоса. Персик, расположенный в центре, — это атом кислорода. Два маленьких абрикоса по бокам — атомы водорода. Атомы водорода и кислорода расположены в углах равнобедренного треугольника. Для оценки величины молекулы воды достаточно привести длину связи О—Н. Она равна 0,0957 нм. Следовательно, молекула воды очень-очень маленькая и... по этой причине способна проникать в самые маленькие «отверстия».

Поскольку атомы водорода и кислорода имеют различные электроотрицательности, а химические связи О—Н расположены под уг-

лом, отличным от  $180^\circ$  ( $104,5^\circ$ ), молекула воды полярна (диполь). Кроме того, она еще и поляризуема. Эти свойства во многом определяют поведение воды при взаимодействии с другими химическими соединениями.

Вода обладает очень большой диэлектрической проницаемостью. При комнатной температуре  $\epsilon = 78,3$ . Абсолютно чистая вода довольно хороший изолятор: удельное объемное сопротивление изоляции воды при  $0^\circ\text{C}$  составляет  $1,47 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , при  $50^\circ\text{C}$  —  $18,9 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Можно было бы даже сказать отличный изолятор, но этому мешает то, что незначительная доля молекул воды (примерно 1 из  $5 \cdot 10^9$ ) подвергается электролитической диссоциации по схеме:



Концентрация ионов  $\text{H}^+$  (фактически  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и связанная с ней концентрация ионов  $\text{OH}^-$  характеризуются водородным показателем (рН среды). На практике в проводимость воды гораздо больший вклад вносят растворенные в ней соли, кислоты, основания — постоянные спутники не идеально чистой, а реальной воды. Даже небольшой концентрации этих компонентов вполне достаточно для того, чтобы вода, словно по мановению волшебной палочки, превратилась из диэлектрика в проводник.

Вода — химическое соединение, без упоминания о котором невозможно объяснение смысла таких понятий, как «гидрофильность» и «гидрофобность». Гидрофильность и гидрофобность — характеристики взаимодействия вещества и воды. Если вещество и вода близки по строению друг к другу и сильно взаимодействуют друг с другом, например образуют водородные связи, то говорят о гидрофильности. При слабом взаимодействии вещества и воды говорят о гидрофобности. Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия служит поверхностное натяжение на границе между веществом и водой. Молекулы воды, обладая большим дипольным моментом, очень сильно взаимодействуют и друг с другом с образованием водородных связей. Даже в водяном паре при невысоких температурах и умеренных давлениях имеется около 1% димеров воды.

Вода — прекрасный растворитель. Она хорошо растворяет полярные и диссоциирующие на ионы вещества. Многие вещества, растворяясь в воде, реагируют с нею. Так, газы  $\text{NH}_3$  и  $\text{SO}_2$ , растворяясь в воде, превращаются в ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Абсолютно чистая вода — гипотетическое понятие. Природная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему, в состав которой кроме растворенных минеральных веществ входят крупнодисперсные частицы, коллоидные частицы, органические соединения, микроорганизмы. Питьевая вода по степени минерализации и/или загрязненности занимает золотую середину. Далее (в сторону увеличения количества примесей) следуют техническая вода, лечебная минеральная вода, морская вода. Известны и еще более концентрированные природные водные растворы. Так, «попутная» вода на нефтяных месторождениях обычно представляет собой рассол с концентрацией солей до 40%. В производственных процессах изготовления радиоэлектронной аппаратуры и ее элементов по известным причинам стремятся приблизить воду к абсолютно чистому состоянию. В какой-то степени решить эту задачу удастся, используя дистилляцию, деионизацию и другие методы очистки.

## 1.2. Методы защиты от влаги

Вода обладает еще и уникальными (аномальными) свойствами. Так, замерзание воды сопровождается увеличением объема на целых 9%. Благодаря этому лед плавает, а не тонет, благодаря этому сохраняется жизнь в водоемах и т.д. Но разработчикам и изготовителям радиоэлектронной аппаратуры приходится постоянно бороться не с уникальными, а вполне обычными свойствами воды. С какими?

С теми, о которых говорилось выше. Известно выражение: «Вода камень точит». Негативное воздействие воды по отношению к электронной технике иное. «Водные процедуры», как правило, сопровождаются не механическими разрушениями, а нарушениями работоспособности электрических схем. Почему?

Значительный прогресс в области полимерной химии и, как следствие, широкое использование в электронной технике материалов на основе полимеров можно только приветствовать. Благодаря этому достижения электроники стали доступны каждому. Но практически все полимеры или материалы на основе полимеров диффузионно-проницаемы. Проще говоря, вода способна преодолевать практически любые полимерные барьеры.

Следующий принципиально важный момент — электроизоляционные свойства абсолютно сухого полимера и электроизоляционные

свойства полимера, содержащего воду, разнятся. Сравнение явно не в пользу последнего. Причем изменения измеряются не единицами, а порядками. И чем дальше находится вода от своего гипотетического абсолютно чистого состояния, тем больше получается порядков.

Самое неприятное то, что абсолютно сухих полимеров так же, как и абсолютно чистой воды, не бывает. Каждому полимеру или материалу на основе полимеров при определенных условиях соответствует свое равновесное значение влагосодержания. Водопоглощение даже самых лучших современных базовых материалов для печатных плат (стеклотекстолитов) измеряется долями процента.

При измерении водопоглощения стеклотекстолита его образцы погружают в воду. В реальных условиях печатные узлы не работают непосредственно в воде. Хотя попытки использовать жидкую фазу (не водную!) для улучшения теплоотвода от печатных узлов известны [3]. Печатные узлы обогащаются влагой из воздуха. При 20 °C давление насыщенных паров воды составляет  $2,337 \cdot 10^3$  Па, а при 10 °C –  $1,227 \cdot 10^3$  Па. Следовательно, при уменьшении температуры воздуха всего на 10 °C из него может выделиться в виде конденсата до 50% воды, что мы и наблюдаем на практике. Говорят, что после одного цикла (взлет – посадка) в самолетах собирают несколько ведер конденсата.

Капиллярно-пористая структура стеклотекстолита такова, что даже в нормальных условиях происходит конденсация воды в его объеме. Гидрофильные свойства поверхности стеклотекстолита и/или полимерных покрытий печатных узлов способствуют тому, что в тех же нормальных условиях на их поверхности присутствует конденсат – мономолекулярный слой воды. При увеличении влажности воздуха он превращается в полимолекулярный слой [4]. В итоге, думая о том, что мы держим в своих руках абсолютно сухую печатную плату, на самом деле имеем дело с «промокашкой», которая к тому же еще и пропитана влагой.

Как же защитить радиоэлектронную аппаратуру от всепроникающих и в данном применении очень вредных молекул воды? Борьба (противостояние) электронной техники и чудесных молекул продолжается уже больше века. Стратегия и тактика этой борьбы основываются преимущественно на создании оборонительных редутов.

Самый эффективный метод влагозащиты – корпусная герметизация изделий. Абсолютное большинство конструкторов мечтают об

использовании такого способа. Но экономика, да и не только экономика, всячески противодействуют этому. Этот способ самый дорогой и достаточно сложный. Он используется преимущественно для защиты наиболее ответственных изделий. Для вакуум-плотной герметизации радиоэлектронной аппаратуры используются корпуса, изготовленные из практически непроницаемых для молекул воды материалов: металл, стекло, керамика и др. Слабое место этого метода — обеспечение герметичности соединения корпуса с крышкой и выводов. Не просто решается и проблема отвода тепла.

Другой предельный случай — абсолютная открытость изделия. Абсолютная открытость не означает, что электронный блок находится «на семи ветрах». Просто в нем постоянно создается благоприятная обезвоженная атмосфера обдувом высушенным воздухом, а еще лучше инертным газом. Такой способ обычно используется, если в «надсистеме» имеются источники «дармового» тепла, компрессоры и т.д. Иногда используются и внутренние ресурсы электронного блока. Если тепловыделение при работе электронного блока достаточно велико, то он сам подсушивает себя.

Все остальные способы влагозащиты сосредоточены внутри этой вилки между абсолютной герметизацией и ее отсутствием. Чуть менее эффективная и чуть менее надежная герметизация получается, если для оболочки используются полимерные материалы. Больше всего практикуется заливка узлов и блоков радиоэлектронной аппаратуры полимерными компаундами. При достаточной толщине последних реализуется довольно высокий уровень защиты. Но... такие изделия практически неремонтопригодны. Целый ряд сложных технических проблем возникает при практической реализации таких технологий, поэтому их область применения довольно ограничена.

А вот область применения их ближайшего аналога не имеет ограничений. Если толщину слоя герметика снижать, то, в конце концов, мы приходим к влагозащитному полимерному покрытию. С лаковым покрытием большинство из нас и отождествляют само понятие «влагозащита», хотя это далеко не так. Диффузионный барьер для влаги в данном случае получается не такой уж и непроницаемый, но печатные узлы приобретают способность к восстановительному ремонту и, самое главное, уходит в небытие проблема больших усадочных напряжений. Тех самых, которые лимитируют использование для влагозащиты изделий большинства заливочных компаундов. Снижение

себестоимости такого способа по отношению к герметизации методом заливки пропорционально уменьшению толщины защитного слоя полимера.

Поскольку в промышленности максимально широко используются влагозащитные покрытия, которые не обеспечивают абсолютной защиты печатных узлов от влаги, не меньший вклад в решение этой задачи должен вносить... сам печатный узел. А точнее — подложка печатной платы, на поверхности и в объеме которой реализованы межсоединения. А еще точнее — диэлектрические свойства этой подложки и их зависимость от влагосодержания. Поэтому улучшение этих характеристик — еще одно направление на пути обеспечения влагостойкости радиоэлектронной аппаратуры. Традиционно эта задача решается разработчиками и изготовителями базовых материалов для печатных плат. Но все более и более увеличивающаяся сложность электронной техники, похоже, уже требует использования иных подходов к решению этой непростой задачи.

### 1.3. Переход количества в качество

Практически любая статья, любой доклад о современных тенденциях развития в области радиоэлектроники содержит примерно одинаковый набор фраз: «Главная тенденция развития электронной техники — стремление к микроминиатюризации, повышению функциональности ее компонентов. Постоянное совершенствование микроэлектроники, рост степени интеграции микросхем, увеличение функциональной насыщенности электронной аппаратуры и повышение производительности вычислительных процессов требуют постоянного роста плотности печатного монтажа». И так далее.

Поговорим подробнее о плотности монтажа. Увеличение плотности расположения элементной базы однозначно требует увеличения плотности расположения проводников на печатной плате — носителе элементной базы. Самые первые способы изготовления печатных плат были основаны на приклеивании проводников из медной фольги к поверхности диэлектрической подложки [5]. Предполагалось, что ширина проводников и зазоры между проводниками измеряются миллиметрами. В этом варианте такая технология была вполне работоспособной. Последующая миниатюри-

зация электронной техники потребовала создания иных методов изготовления печатных плат, основные варианты которых (субтрактивные, аддитивные, полуаддитивные, комбинированные) используются и поныне. Использование таких технологий позволило реализовать печатные платы с размерами элементов, измеряемыми десятками долями миллиметра.

Достижение уровня разрешения в печатных платах примерно 0,1 мм (100 мкм) в какой-то мере стало знаковым событием. С одной стороны, произошел переход «вниз» еще на один порядок. С другой стороны, произошел своеобразный качественный скачок. Диэлектрической подложкой большинства современных печатных плат является стеклотекстолит — слоистый пластик с полимерной матрицей, армированной стеклотканью. Уменьшение зазоров между проводниками печатной платы привело к тому, что они стали соизмеримы с толщиной стеклянных нитей или толщиной узлов переплетения этих нитей в стеклоткани. И ситуация, когда проводники «замыкаются» такими узелками, стала вполне реальной. Как следствие, стало реальным образование своеобразных капилляров на границе раздела стекло—полимерная матрица, «замыкающих» эти проводники. Капилляры в конечном счете приводят к ухудшению уровня изоляции между проводниками печатных плат в условиях повышенной влажности. А если быть точнее, даже в условиях обычной влажности. Капиллярные структуры в стеклотекстолите эффективно работают и в нормальных условиях.

Поскольку в современной радиоэлектронной аппаратуре такие печатные платы стали уже обыденностью, можно прийти к выводу, что разработчикам базовых материалов для печатных плат все же удалось разрешить эту проблему. А вот справятся ли они со следующим знаковым событием? Ответа на этот вопрос пока нет. Очередной качественный скачок уже произошел. В работе [6] говорится о том, что специалистами фирмы «Samsung» освоена технология изготовления печатных плат с шириной проводников и зазорами между ними 8—10 мкм. А ведь это уже толщина не стеклянной нити, а стекловолкна! Какой же следующий качественный скачок нам следует ожидать?

Если развитие в области «конструирования» базовых материалов не пойдет по иному сценарию, то ответ очевиден. Очередной переход количества в качество может произойти, когда зазоры между проводниками печатных плат сравняются с линейными размера-



ми элементов надмолекулярной структуры полимерной матрицы. На первый взгляд, не совсем понятно, о какой надмолекулярной структуре можно вести речь в трехмерных полимерах. В качестве полимерной матрицы в стеклотекстолитах используются пространственные (сшитые) полимеры с молекулярной массой, близкой к бесконечности. Но механизм их образования такой, что предполагает наличие в конечном полимере областей с большей и с меньшей упорядоченностью и/или разряженностью полимерной сетки [7]. Причем чаще всего реализуются такие структуры, где своеобразные ядра имеют более высокую степень сшивки, а разделяющие их прослойки — меньшую. В образование неоднородностей полимерной сетки дополнительный вклад вносит еще и дефектность структурообразования, свойственная реальным полимерам.

## 1.4. Кто в ответе

У семи нянек — дитя всегда без присмотра. Примерно то же самое можно сказать и о задаче обеспечения влагостойкости радиоэлектронной аппаратуры. Задача — одна, а вот ее «решателей» очень много, гораздо больше, чем цифра семь. К тому же отсутствует разделение ответственности за конечный результат, а эту ответственность (виновность) еще и очень трудно отследить. Либо нужно проводить сложнейшие «криминалистические» исследования, либо руководствоваться субъективным мнением.

Существует вечная дилемма: кто важнее — конструктор или технолог? Когда разговор на эту тему абстрактный, то каждая сторона «бьет в грудь» себя. Если же речь заходит о причинах отказов их совместных творений, то осуществляется переадресация. Конструкторы винят технологов, технологи — конструкторов. Вариантов ответа на этот вопрос всего три. И каждый ответ может быть правильным.

Если посмотреть «с другой колокольни», то всех, имеющих отношение к созданию радиоэлектронной аппаратуры, можно разделить на разработчиков, изготовителей и потребителей. В данном случае под разработчиками следует понимать не только конструкторов, но и технологов.

Удачная конструкция и удачные технологии — хороший задел для обеспечения надежной работы изделий в самых сложных условиях. Но производители электронной техники в состоянии все эти

удачные замыслы свести на нет. Поскольку количество стадий технологического процесса изготовления радиоэлектронной аппаратуры велико, возможностей для этого существует также очень много. В среде производителей сложились особые взаимоотношения и, соответственно, особый взгляд на проблему влагостойкости. Если эта проблема возникает, то чаще всего винят либо поставщиков не очень удачных материалов, либо тех, кто стоит крайним в сложной и многостадийной цепочке технологического процесса изготовления радиоэлектронной аппаратуры, — тех, кто наносит финишное влагозащитное покрытие. Следует признать, что доля истины в этих обвинениях присутствует, но не более того.

Действительно, качество исходных материалов, используемых в производстве изделий электронной техники, наряду с удачными конструктивно-технологическими решениями является базовой основой обеспечения надежности изделий. Косвенное подтверждение этого факта — массовый уход от использования материалов отечественного производства (стеклотекстолитов, материалов для паяльных масок и др.). И обвинения в предательстве по отношению к отечественному производителю не подкреплены ничем, кроме призывов к патриотизму. Здравый смысл и стремление работать по принципу сделал — забыл вынуждают поступать предприятия-производители электронной техники именно таким образом.

Влагозащитное покрытие не только является диффузионным барьером на пути влаги к поверхности печатной платы, но еще и «закрывает» проводники печатной платы. И если технология нанесения этого покрытия реализована не лучшим образом, то вина покрытия в получении отрицательного результата очевидна. Гораздо менее очевидно влияние на конечный результат погрешностей, допущенных на других (промежуточных) этапах производства (изготовление печатных плат, сборочно-монтажные операции). В свою очередь, внутри этих производств наиболее критичными являются многочисленные операции отмывки печатных плат и печатных узлов от разнообразных химических соединений, привнесенных в них человеком. Тройная связка (вода + растворимые ионогенные примеси + электрический ток) уверенно выведет изделие из строя, если не сразу, то в ближайшем или отдаленном будущем.

Менее всего осознают существование проблемы обеспечения влагостойкости радиоэлектронной аппаратуры потребители. И тре-

бования провести гарантийный ремонт сотового телефона после его случайного падения в унитаз являются не фрагментом из анекдота, а скорее, реалией сегодняшнего дня. Не выполняя или неверно выполняя требования по правилам эксплуатации, потребители вносят свою «лепту» в существование проблемы обеспечения влагостойкости, а следовательно, и надежности изделий радиоэлектронной аппаратуры. Радует лишь то, что стратегическая ядерная ракета (изделие со сложнейшей «электронной начинкой») из-за своих больших габаритных размеров не может повторить судьбу сотового телефона. Иначе с технической точки зрения последствия такого события были бы аналогичны, а по своей значимости, увы, несопоставимы.

Проблема обеспечения влагостойкости изделий электронной техники — комплексная проблема. Она выдвигается на первое место для техники, эксплуатируемой в экстремальных условиях, и, в любом случае, для ответственных изделий. А для защиты таких изделий от «чуждесных» молекул воды приходится использовать различные вариации методов, детальному анализу которых посвящена эта книга.

## Литература

1. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1 / Редкол.: И.Л. Кнунянц. и др. М.: Сов. энцикл., 1988.
2. Салем Л. Чудесная молекула: Пер. с франц. М.: Мир, 1982.
3. Медведев А.М. Печатные платы. Конструкции и материалы. М.: Техносфера, 2005.
4. Медведев А.М. Надежность и контроль качества печатного монтажа. М.: Радио и связь, 1986.
5. Из истории технологий печатных плат // Электроника: НТБ. 2004. № 5.
6. Ватанабе Риочи. Замечательная идея от фирмы Samsung // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности, 2005, № 4.
7. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 4 / Редкол.: Н.С. Зефилов. и др. М.: Большая Российская энцикл., 1998.

## ГЛАВА 2

# БАЗОВЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

### 2.1. Полимеры, мономеры, олигомеры

#### 2.1.1. Основные понятия

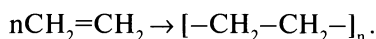
Термин «полимеры» был впервые использован Й. Берцелиусом в 1833 г. для обозначения особого вида изомерии, при которой вещества одинакового состава имеют различные молекулярные массы. Первые синтетические полимеры, видимо, были получены еще в начале XIX в. Однако в те годы их рассматривали как нежелательные примеси при синтезе некоторых химических соединений (продукты осмоления). Первые упоминания о целенаправленном синтезе полимеров относятся к 1838 г. (поливинилхлорид) и 1839 г. (полистирол) [1].

Различают *органические*, *неорганические* и *элементорганические* полимеры. *Органические* полимеры являются основой растительного и животного мира. Полисахариды, лигнин, пектиновые вещества, белки — высокомолекулярные соединения. В настоящее время синтезировано бесконечное множество различных модификаций синтетических органических полимеров, большая часть которых никогда не существовала в природе. Механическая прочность, эластичность, электроизоляционные свойства и другие ценные технические свойства рожденных человеком полимеров обуславливают их широкое применение в различных областях техники. Полимеры — основа пластических масс, химических волокон, резины, лакокрасочных материалов, герметиков, клеев и др.

*Полимерами* называются соединения, молекулы которых состоят из большого числа атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные цепи [2]. Полимеры характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Молекулы полимеров столь велики, что их иногда можно видеть даже невооруженным глазом [3]. В сетчатых (трехмерных) полимерах слово «иногда» можно уверенно заменить на слово «всегда». Молекуляр-

ная масса таких полимеров близка к бесконечности и, следовательно, размер молекулы совпадает с размером образца.

Простейшим органическим полимером является полиэтилен – продукт полимеризации этилена. Этилен (исходный продукт) называется *мономером*. Если друг с другом соединяются  $n$  молекул мономера, образуется полимер:



Название линейного полимера обычно образуется прибавлением приставки «поли» к названию составного повторяющегося звена или к названию мономера, из которого получен полимер.

Многokrратно повторяющиеся группировки (в общем случае остатки мономеров) называются звеньями или *мономерными звеньями*. Молекула полимера, составленная из звеньев, называется *макромолекулой* или *полимерной цепью*. Макромолекулы, построенные из одних и тех же элементарных звеньев, но различающиеся по их количеству, называются *полимергомологами* и составляют гомологический ряд.

Число звеньев в полимерной цепи называется *степенью полимеризации*  $n$ . *Молекулярная масса* полимера равна произведению молекулярной массы звена на число элементарных звеньев:

$$M_{\text{пол}} = M_{\text{зв}} n.$$

### 2.1.2. Классификация

Макромолекулы могут состоять из одинаковых по химическому строению звеньев (*гомополимеры*) или из разных звеньев (*сополимеры*).

По строению главной цепи полимеры делятся на гомоцепные и гетероцепные. *Гомоцепными* называются полимеры, главные цепи которых построены из одинаковых атомов. Если это атомы углерода, то такие полимеры называются *карбоцепными*. *Гетероцепными* называются полимеры, главная цепь которых построена из различных атомов (C, O, N, Si, P).

Различают линейные, разветвленные и сетчатые полимеры. *Линейными* называют полимеры, макромолекулы которых представляют собой открытую линейную цепь (каучук) или вытянутую в линию последовательность циклов (целлюлоза). *Разветвленные* по-

лимеры представляют собой длинную цепь (главную) с боковыми ответвлениями (боковые цепи). *Сетчатыми* или пространственными полимерами называют полимеры, построенные из длинных цепей, соединенных друг с другом в трехмерную сетку поперечными химическими связями.

Существует множество других вариантов классификации полимеров: в зависимости от способа получения (*полимеризационные* и *поликонденсационные*), в зависимости от поведения при нагревании (*термопластичные* и *термореактивные*), в зависимости от отношения к воде (*гидрофильные* и *гидрофобные*), по форме частиц (*глобулярные* и *фибриллярные*), по полярности молекул (*полярные* и *неполярные*) и т.д.

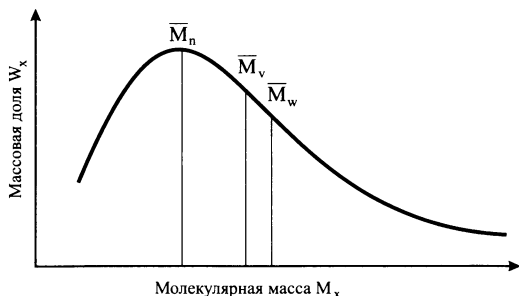
### **2.1.3. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение**

Молекулярная масса имеет первостепенное значение при синтезе и применении полимеров. Именно высокой молекулярной массой обусловлены многие, часто уникальные, свойства полимеров. Наиболее важные механические свойства полимеров очень сильно зависят от молекулярной массы. Так, механическая прочность появляется только при молекулярной массе выше 5000–10 000 (4).

Понятия молекулярной массы для полимеров и низкомолекулярных соединений неадекватны. Любое высокомолекулярное соединение природного или синтетического происхождения представляет собой вещество, состоящее из смеси макромолекул с различной степенью полимеризации. Полидисперсность (полимолекулярность) — одно из важнейших свойств, отличающих полимеры от низкомолекулярных веществ, состоящих из одинаковых молекул.

Полидисперсность полимеров обусловлена статистическими закономерностями реакций их образования. Когда говорят о молекулярной массе полимера, всегда подразумевают его среднюю молекулярную массу. Чтобы полностью охарактеризовать полимер, необходимо знать его среднюю молекулярную массу и распределение макромолекул по молекулярным массам. Типичная кривая молекулярно-массового распределения полимеров показана на рис. 2.1.

В свою очередь, в зависимости от метода подсчета или метода определения средние молекулярные массы полимера отличаются друг от друга.



**Рис. 2.1.** Распределение по молекулярным массам в обычном полимере, где

$\bar{M}_n$  — среднечисловая молекулярная масса,  
 $\bar{M}_w$  — средневесовая молекулярная масса,  
 $\bar{M}_v$  — средневязкостная молекулярная масса

Среднечисловая молекулярная масса  $\bar{M}_n$  характеризует суммарную молекулярную массу всех молекул в образце полимера, деленную на общее число молекул в полимере  $N_x$ :

$$\bar{M}_n = \sum N_x M_x / \sum N_x .$$

Обычно она определяется при оценке таких свойств, которые однозначно связаны с

числом частиц (криоскопия, эбуллиоскопия, измерение осмотического давления и понижения давления паров).

Средневесовая молекулярная масса  $\bar{M}_w$  определяется измерением светорассеяния и учитывает суммарную весовую концентрацию всех макромолекул:

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x ,$$

где  $w_x$  — массовая доля молекул с молекулярной массой  $M_x$ .

На практике используется еще и *средневязкостная молекулярная масса*  $\bar{M}_v$ . Для ее измерения используется метод вискозиметрии.

#### 2.1.4. Олигомеры

Олигомеры (от греч. *oligos* — маленькая и *meros* — часть) — члены гомологических рядов, занимающие по размеру молекул область между мономерами и полимерами [5]. Верхний предел молекулярной массы олигомеров зависит от их химической природы и обычно измеряется в сотнях или тысячах углеродных единиц. В отличие от полимеров свойства олигомеров очень сильно зависят от изменения количества повторяющихся звеньев и природы концевых групп. Поэтому низшие члены гомологических рядов олигомеров могут быть относительно просто выделены в виде химически индивидуальных соединений.



Олигомеры распространены в природе (битумы, парафины, компоненты нефти) и входят в состав живых организмов (олигопептиды, олигонуклеотиды). Но наибольшее практическое применение находят синтетические олигомеры, и в первую очередь реакционно-способные олигомеры.

Олигомеры широко используются в качестве связующих для наполненных и особенно слоистых пластиков. Из реакционноспособных олигомеров наибольшее практическое значение имеют меламино-, мочевино-, фенолоформальдегидные смолы; эпоксидные смолы; акриловые олигомеры. Реакционноспособные би- и полифункциональные олигомеры получили название «форполимеры» или «преполимеры». Нереакционноспособные олигомеры, например кремнийорганические жидкости, применяются в качестве пластификаторов, масел, теплоносителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и т.д.

В отличие от полимеров, жидкие или легкоплавкие олигомеры можно превратить в изделия формованием без использования высоких температур, высоких давлений и использования растворителей. В процессе переработки таких олигомеров совмещаются стадии синтеза полимеров и изготовления изделия. По сравнению с мономерами олигомеры менее летучи, менее токсичны и их отверждение происходит со значительно меньшим тепловым эффектом и меньшей усадкой. (Часть процесса отверждения осуществляется вне формы.)

Отверждение олигомеров обычно происходит по реакциям полимеризации или поликонденсации с образованием сетчатых полимеров. Олигомеры характеризуются не только молекулярно-массовым распределением, но и распределением по типу функциональности. Относительное распределение по типу функциональности во многом определяет свойства получаемых из них полимеров, и в первую очередь сетчатых полимеров.

## 2.2. Синтез полимеров

Синтетические полимеры можно получить из низкомолекулярных соединений по реакциям поликонденсации и полимеризации или путем химического превращения других природных или синтетических полимеров.

### 2.2.1. Поликонденсация

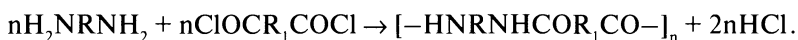
Реакции поликонденсации играют очень большую роль в природе и в технике. Поликонденсация лежит в основе образования белков, целлюлозы, крахмала, нуклеиновых кислот и др. На реакции поликонденсации было основано промышленное производство первого синтетического полимера — фенолоформальдегидной смолы (Л. Бакеланд, 1909 г.).

Реакция поликонденсации используется для получения крупнотоннажных полимеров (сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, фенолоформальдегидных смол), некоторых типов кремнийорганических полимеров, полимеров со специальными свойствами (полиимидов, полисульфонов и др.), которые находят широкое применение в производстве радиоэлектронной аппаратуры [4].

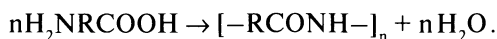
Поликонденсация — способ синтеза полимеров взаимодействием би- или полифункциональных мономеров и/или олигомеров, обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярных продуктов (воды, спирта, аммиака, галогеноводородов или их солей и др.). Поликонденсация бифункциональных мономеров приводит к образованию линейных полимеров. Если в реакции участвует хотя бы один мономер, содержащий более двух функциональных групп, получается трехмерный (сетчатый) полимер.

Мономеры могут быть разделены на три основных типа.

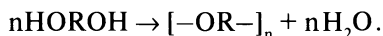
1. Мономеры, содержащие в молекулах одинаковые функциональные группы, не способные в определенных условиях реагировать между собой, например диамины и дихлорангидриды дикарбоновых кислот. Поликонденсация осуществляется путем взаимодействия этих соединений друг с другом:



2. Мономеры, содержащие различные функциональные группы, которые могут реагировать друг с другом:



3. Мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, способные в данных условиях реагировать друг с другом, например гликоли:



Каким образом можно получить некоторые классы полимеров, показано в табл. 2.1.

**Таблица 2.1.** Образование некоторых классов полимеров

Исходные компоненты		Связь между звеньями	Класс образующегося полимера
первый	второй		
HORON	HOR <sub>1</sub> OH	—O—	Простой полиэфир
HORON	HOOCR <sub>1</sub> COOH	—COO—	Сложный полиэфир
NaOArONa	ClOCR <sub>1</sub> COC <sub>1</sub>	—ArCOO—	Полиакрилат
NaOArONa	COCl <sub>2</sub>	—O—CO—	Поликарбонат
HORON	O=CHR—	—OC(R)(H)O—	Полиацеталь
H <sub>2</sub> NRNH <sub>2</sub>	HOOCR <sub>1</sub> COOH	—NHCO—	Полиамид
H <sub>2</sub> NRNH <sub>2</sub>	ClOCOROCOC <sub>1</sub>	—OCNH—	Полиуретан
HOSi(R) <sub>2</sub> OH	HOSi(R) <sub>2</sub> OH	—O—Si(R) <sub>2</sub> —	Полисилоксан
ClSi(R) <sub>2</sub> Cl	ClSi(R) <sub>2</sub> Cl	—Si(R) <sub>2</sub> —	Полисилан

Различают равновесную (обратимую) и неравновесную (необратимую) поликонденсацию. При равновесной поликонденсации возможны обратная и различные обменные реакции. Поэтому для получения высокомолекулярных полимеров из реакционной смеси следует постоянно удалять выделяющиеся низкомолекулярные продукты или смещать равновесие иными способами.

Неравновесная поликонденсация практически необратима, а ее скорость примерно на 2—4 порядка выше. При неравновесной поли-

конденсации обычно образуются полимеры со значительно более высокой молекулярной массой. Но, несмотря на все эти преимущества, неравновесная поликонденсация по ряду других причин не находит широкого применения.

Поликонденсация — ступенчатый процесс, при котором мономеры, взаимодействуя друг с другом, исчерпываются на сравнительно ранней стадии реакции. Поэтому рост цепи полимера происходит преимущественно в результате многократного соединения между собой олигомерных или полимерных молекул по концевым функциональным группам. Молекулярная масса полимера возрастает на всем протяжении реакции поликонденсации. Высокомолекулярный полимер образуется обычно при глубине превращения функциональных групп, близкой к 100%. Для получения полимера с высоким выходом и высокой молекулярной массой поликонденсацию необходимо проводить в течение длительного времени.

### 2.2.2. Полимеризация

Полимеризация — особый тип цепных реакций. Цепными называют такие химические превращения, в которых появление промежуточной активной частицы вызывает цепь превращений исходных веществ. Термин «цепные реакции» впервые был предложен М. Боденштейном, обнаружившим, что при проведении некоторых фотохимических реакций всего один поглощенный фотон вызывает превращение сотен тысяч молекул.

В физике цепные процессы приводят к выделению громадного количества энергии (деление ядер урана). Реакции полимеризации в большинстве случаев также экзотермичные, но их тепловой эффект несоизмеримо меньше [6]. Цепные реакции успешно используются не только для получения полимеров, но и в процессах окисления, пиролиза, галогенирования углеводородов и др.

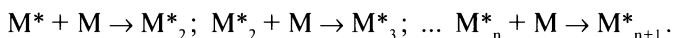
Полимеризация — это процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором молекула полимера образуется путем последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи. В отличие от реакции поликонденсации при полимеризации не происходит выделение побочных продуктов и не происходит изменение элементарного состава.

В зависимости от природы активного центра различают радикальную полимеризацию (свободный радикал) и ионную полимеризацию (ион). В полимеризацию вступают вещества, содержащие кратные связи  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$  и др., либо циклические группировки, способные раскрываться (окиси олефинов, циклические простые и сложные эфиры, лактамы и др.).

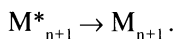
Полимеризация – особый тип цепных реакций. В ней развитие кинетической цепи сопровождается ростом материальной цепи. Как и любая цепная реакция, она включает три основные стадии: иницирование (зарождение) цепи, рост цепи и обрыв цепи.

При иницировании небольшая доля молекул мономера превращается в активные центры ( $M^*$ ).

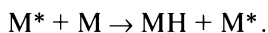
В процессе роста цепи осуществляется последовательное присоединение молекул мономера ( $M$ ) к активному центру ( $M^*$ ):



Обрыв цепи (гибель активного центра) происходит при его реакции с другим активным центром, другим веществом или из-за изомеризации в неактивные продукты:



Материальная цепь может обрываться еще и в результате передачи цепи на мономер, растворитель или иные специально вводимые вещества. Кинетическая цепь при этом не обрывается:



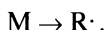
По своему механизму полимеризация и поликонденсация представляют два различных процесса. Основное отличие полимеризации в том, что полимер высокой молекулярной массы образуется уже в первые моменты реакции. Активный центр (радикал, анион или катион) в момент своего образования присоединяет по цепному механизму очень много мономерных звеньев и поэтому быстро достигает больших размеров. Концентрация мономера непрерывно уменьшается на всем протяжении реакции по мере роста числа молекул с высокой молекулярной массой. На любой стадии процесса в реакционной смеси присутствуют мономер, растущая полимерная цепь и конечный «мертвый» полимер. В ходе реакции полимериза-

ции молекулярная масса полимера практически остается неизменной, а с увеличением времени полимеризации растет лишь степень превращения мономера в полимер.

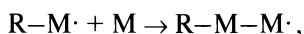
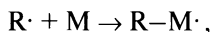
### 2.2.3. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация — промышленный метод синтеза полимеров, которым получают более половины производимых в мире полимеров. Радикальная полимеризация возможна для большинства виниловых, винилиденовых, диеновых и некоторых циклических мономеров. При радикальной полимеризации активными центрами являются свободные радикалы (химические частицы с неспаренными электронами, обладающие очень высокой реакционной способностью).

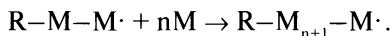
При радикальной полимеризации в результате физического или химического воздействия на мономер возникает свободный радикал:



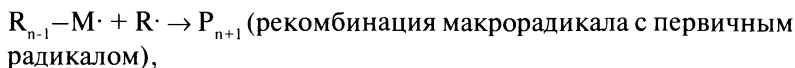
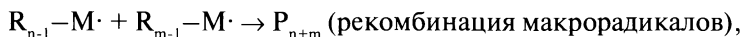
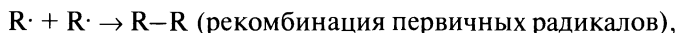
Этот первичный свободный радикал реагирует с двойной связью не возбужденной молекулы мономера и, присоединяясь к ней, образует новый радикал, способный к дальнейшему взаимодействию с исходными мономерами (реакция роста цепи):



.....



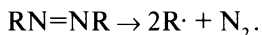
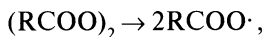
Полученный макрорадикал может превращаться в неактивную молекулу полимера различными способами:



перенос атома водорода от одного макрорадикала к другому (диспропорционирование).

Различают термическое, химическое, окислительно-восстановительное, фотохимическое и радиационное инициирование.

Чаще всего генерирование свободных радикалов, необходимых для инициирования полимеризации, достигается в результате гомолитического распада специально вводимых вещественных инициаторов (пероксидов, гидропероксидов, азосоединений и др.):

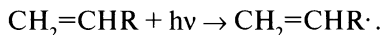


Разложение инициаторов обычно происходит при нагревании до температуры 70 °С и более. Для проведения реакции полимеризации при обычной температуре используют окислительно-восстановительное инициирование [7]:



Окислительно-восстановительный механизм инициирования полимеризации используется в анаэробных герметиках [8].

Фотохимическое инициирование основано на образовании свободных радикалов в результате гомолитического разрыва химических связей при поглощении ультрафиолетового света молекулами мономера или специально введенными фотоинициаторами и фотосенсибилизаторами:



Иные методы инициирования реакции радикальной полимеризации представляют преимущественно теоретический интерес.

### ***2.2.4. Другие способы полимеризации***

Ионная (катионная или анионная) полимеризация также осуществляется по цепному механизму и включает те же основные стадии, что и реакция радикальной полимеризации [9, 10].

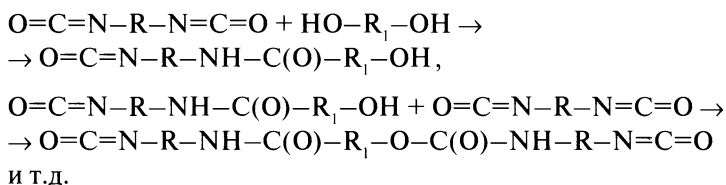
При катионной полимеризации растущий конец полимерной цепи несет положительный заряд. К катионной полимеризации способны: олефины, ароматические соединения с ненасыщенной боковой связью, изоцианаты, амины, силоксаны и многие другие химические соединения. Катионную полимеризацию практически



используют в многотоннажном производстве технически важных полимеров: изобутилена, бутилкаучука и др.

При анионной полимеризации концевое звено растущей цепи несет полный или частичный отрицательный заряд. Анионную полимеризацию инициируют соединения щелочных или щелочноземельных металлов. В промышленности анионную полимеризацию применяют для синтеза эластомеров (полибутадиена, сополимеров бутадиена со стиролом и др.).

Особое место занимает ступенчатая полимеризация. По ступенчатому механизму осуществляются реакции диизоцианатов и двухатомных спиртов, которые протекают с миграцией водорода гидроксильной группы к атому азота молекулы диизоцианата:



Ступенчатая полимеризация отличается от цепной полимеризации механизмом роста цепей. Присоединение молекул мономера друг к другу и к образующимся макромолекулам происходит ступенчато и сопровождается миграцией атомов или атомных группировок. После каждого акта присоединения растущие макромолекулы являются вполне стабильными соединениями. Они могут быть выделены из реакционной среды, и, следовательно, процесс может быть прерван на любой стадии. Кинетика ступенчатой полимеризации аналогична кинетике равновесной поликонденсации. Однако для поликонденсации характерны обменные процессы, а в ступенчатой полимеризации они отсутствуют.

### 2.2.5. Олигомеризация

Олигомеры можно получить, используя как реакции поликонденсации, так и реакции полимеризации [11].

При поликонденсации ограничение роста молекулярной массы осуществляют прекращением реакции при низких глубинах превращения или использованием избытка одного из реагентов. Первый способ применяют для получения фенолоформальдегидных смол.

Чаще всего используют второй способ, например при получении алкидных и эпоксидных смол, сложных олигоэфиров. Иногда этот способ дополняют еще и введением в реакционную среду монофункциональных реагентов.

Получение олигомеров методами полимеризации достигается варьированием соотношения мономер : инициатор (катализатор) и увеличением вклада реакций передачи цепи на мономер или введением специальных агентов передачи цепи (телогенов). Таким образом получают олигоолефины, олигодienes (жидкие каучуки), простые и сложные олигоэфиры, олигосилоксаны.

Олигомеры можно получить не только в результате объединения маленьких молекул, но и в результате разрушения больших. Для этого осуществляют целенаправленную деструкцию высокомолекулярных соединений. Типичный пример — озонолиз полидиенов.

### **2.2.6. Химические превращения полимеров**

Некоторые полимеры невозможно получить по реакциям поликонденсации или полимеризации непосредственно из низкомолекулярных соединений, потому что исходные мономеры или не существуют, или их превращение в полимер невозможно по термодинамическим причинам. В таких случаях полимеры синтезируются из других полимеров, содержащих реакционноспособные группы [2]. Химические реакции функциональных групп полимеров, в ходе которых длина и строение цепи макромолекулы сохраняются прежними, но изменяется состав и строение боковых групп, были названы полимераналогичными превращениями. Реакционная способность функциональных групп макромолекул не зависит от длины цепи, с которой эти группы связаны, и во многих случаях не отличается от реакционной способности соответствующих низкомолекулярных аналогов.

Полимераналогичные превращения практически используются для получения простых и сложных эфиров целлюлозы, в том числе нитрата целлюлозы (пороха). Кроме того, они находят применение для структурной модификации некоторых полимеров (полиолефинов, поливинилхлорида и др.). Так, в результате хлорирования полиэтилена нарушается регулярность его цепей, теряется способность к кристаллизации, а при содержании хлора 30—40% появляется возможность использовать его как каучук.

## 2.3. 3D-полимеры

### 2.3.1. Классификация

Трехмерными, сетчатыми или сшитыми называются полимеры со сложной топологической структурой, образующие единую пространственную сетку. Молекулярная масса таких полимеров (более  $10^9$  г/моль) соизмерима с размерами системы. То есть весь объем образца полимера представляет собой одну громадную молекулу. Пластические массы на основе таких 3D-полимеров называют еще и реактопластами.

Сетчатые полимеры содержат химические, физические и топологические узлы сшивки [12]. В большинстве случаев узлы сшивки образованы химическими связями (фенолоформальдегидные смолы, эпоксидные смолы, полиуретаны, вулканизаты на основе каучуков, сшитый полистирол и др.). Сетчатые полимеры с химическими узлами сшивки не плавки и не растворимы (в отдельных случаях они могут ограниченно набухать). Как правило, они отличаются более высоким уровнем физико-механических свойств по сравнению с не сшитыми полимерами.

Физические узлы могут образовываться за счет электростатического взаимодействия, ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. Такие взаимодействия возможны во многих линейных или разветвленных полимерах, содержащих полярные группировки (желатин, крахмал). Из-за низкой прочности узлов сшивки такие полимеры могут переходить в вязкотекучее состояние и полностью или частично растворяться.

Топологические узлы сшивки образуются в результате механического переплетения макромолекул и представляют собой циклы, продетые один сквозь другой, как звенья цепи. Таким способом могут быть связаны трехмерные сетки различной химической природы. Важным классом таких сетчатых полимеров являются взаимопроникающие полимерные сетки, получаемые путем одновременного или последовательного формирования в системе сеток по различным химическим механизмам.

В производстве радиоэлектронной аппаратуры используются преимущественно трехмерные полимеры, получаемые химической сшивкой. Выбор таких полимеров обусловлен их отличными прочностны-

ми характеристиками и электроизоляционными свойствами. Кроме того, они отличаются высокой химической стойкостью и стойкостью к воздействию растворителей. Химически сшиваемые трехмерные полимеры получают поликонденсацией или полимеризацией полифункциональных мономеров (олигомеров), а также сшиванием полимерных цепей. Сшивание может быть осуществлено по реакционно-способным группам полимера и/или под действием химических веществ (сшивающих агентов), а также ионизирующих излучений.

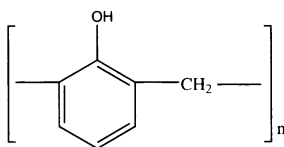
### 2.3.2. Поликонденсационные 3D-полимеры

Трехмерные полимеры поликонденсационного типа можно получить, используя полифункциональные соединения (имеющие две и более функциональные группы в одной молекуле).

Поликонденсацией получают фенолоформальдегидные смолы – полимерное связующее гетинаксов. Фенолоформальдегидные смолы – продукты конденсации фенолов с альдегидами. Поликонденсация фенолов – сложный многостадийный процесс, сопровождающийся выделением побочных продуктов.

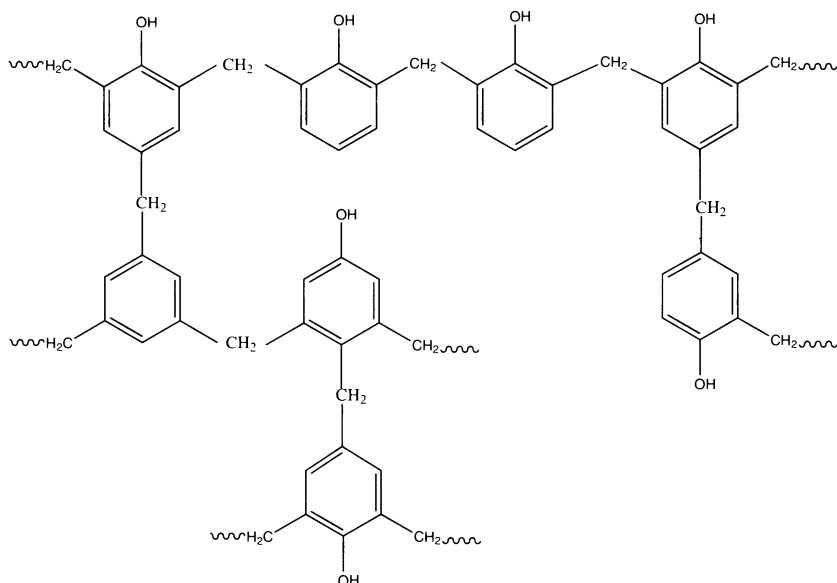
Практически реализуются два пути синтеза.

При недостатке формальдегида образуются новолачные смолы, не способные к дальнейшей конденсации (сшивке) без введения дополнительного количества формалина или других реакционно-способных веществ:



При избытке формалина образуются свободные или частично сшитые молекулы аналогичной структуры, содержащие реакционно-способные метильные группы (резольные смолы). Резольные и (реже) новолачные смолы являются основой фенолоформальдегидных лаков.

На второй стадии (при отверждении лаков, при отверждении полимерного связующего в гетинаксе) происходит образование сетчатого полимера:



В качестве отвердителя на второй стадии может быть использован гексаметиленetetрамин  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . При его разложении образуется формалин, который и образует поперечные метиленовые связи.

Очень важным недостатком технологии формования изделий из фенолоформальдегидных смол является выделение низкомолекулярных продуктов (воды, формалина). При изготовлении гетинакса эти продукты запрессовываются в нем, поскольку давление прессования значительно превышает давление насыщенных паров воды и формалина. Как следствие, увеличивается пористость гетинакса, которая иногда достигает даже 5%.

Этого недостатка лишены трехмерные полимеры, образование которых осуществляется без выделения побочных продуктов (эпоксидные смолы, полиуретаны и др.). Строго говоря, такие полимеры правильнее отнести к полимеризационным. Их получение основано на ступенчатой полимеризации [13]. Но кинетика такой полимеризации совпадает с кинетикой реакции поликонденсации. По этой причине такие полимеры можно рассматривать и в этом разделе.

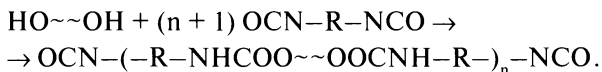
На практике для получения (формования) изделий на основе термореактивных полимеров используют форполимеры (предпо-

лимеры, преполимеры) – олигомеры или полимеры, содержащие функциональные группы, способные участвовать в реакциях роста и/или сшивания [5].

Использование форполимеров позволяет уменьшить летучесть и токсичность исходных продуктов, например изоцианатов. Трехмерные полимеры, изготовленные на базе форполимеров, имеют меньшую усадку. В некоторых случаях бывает полезным и более высокий уровень их вязкости. Но самое главное, использование форполимеров позволяет относительно просто регулировать процесс образования и структуру образующегося трехмерного полимера.

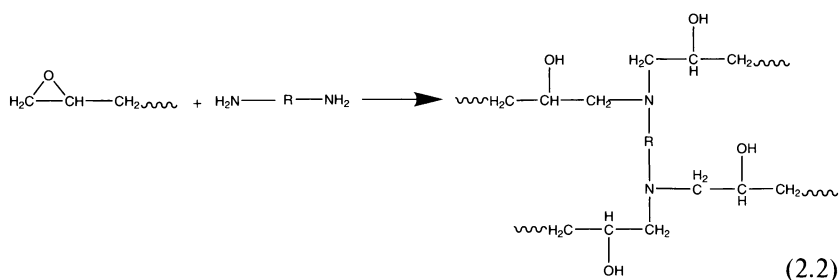
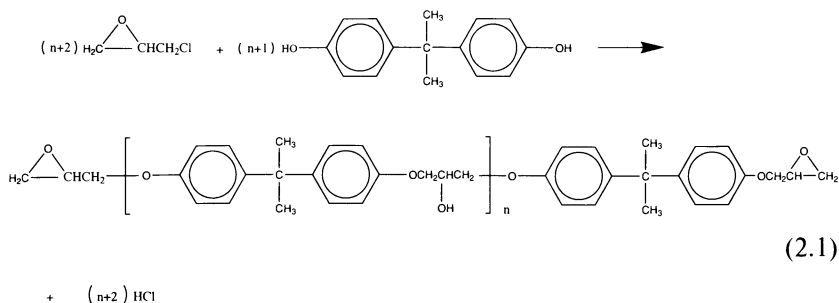
Современные полимеры, как правило, синтезируют, используя специально изготовленные форполимеры с четко установленной структурой. Такая структура «по наследству» передается и образующимся трехмерным полимерам. Форполимеры известной структуры представляют собой полимеры (олигомеры) низкого молекулярного веса с различно расположенными свободными функциональными группами. Если функциональные группы находятся на концах цепи форполимера, то такие форполимеры называются структурно-концевыми «structoterminal prepolymer». Если функциональные группы расположены вдоль цепи, форполимеры называются структурно-пендантными «structopendant prepolymer».

Простые  $\text{H}(-\text{OR}-)_n\text{OH}$  или сложные  $\text{H}(-\text{OCORCOOR}_1-)_n\text{OH}$  полиэфиры широко используются в качестве форполимеров при получении полиуретанов. В свою очередь, при взаимодействии таких форполимеров с избытком изоцианата можно получить другие форполимеры с концевыми изоцианатными группами:



Эпоксидные форполимеры обычно получают по реакции взаимодействия 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана (бисфенола А) и эпихлоргидрина (2.1).

Ангидриды кислот сшивают такие форполимеры преимущественно по гидроксильным группам с получением структурно-пендантных полимеров. При отверждении эпоксидных форполимеров аминами раскрываются эпоксидные циклы и образуются структурно-концевые полимеры (2.2).

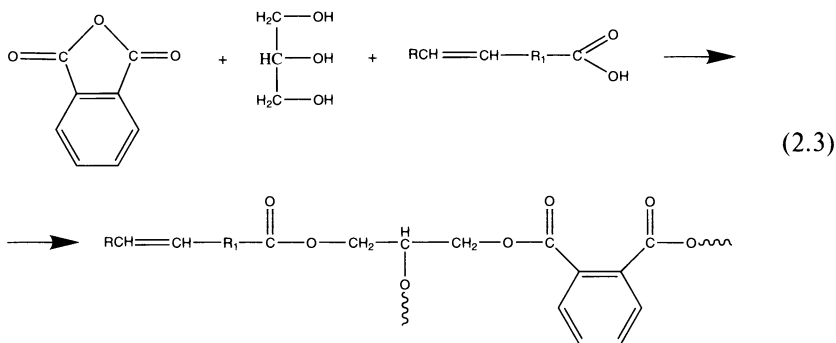


### 2.3.3. Гибриды

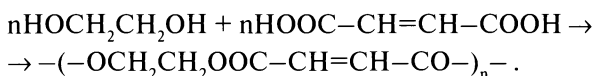
В производстве радиоэлектронной аппаратуры находят применение ненасыщенные сложные полиэфиры. Частный случай – алкидные смолы. Трехмерные полимеры на основе сложных полиэфиров занимают промежуточное положение между поликонденсационными и полимеризационными. Поликонденсация используется на первой стадии их получения. Сшивка происходит в результате полимеризации, чему способствует наличие в них в качестве реакционноспособных группировок ненасыщенных (непредельных) связей.

В зависимости от места расположения ненасыщенных двойных связей форполимеры могут быть двух типов. Типичный структурно-концевой форполимер получается при реакции фталевого ангидрида и глицерина в присутствии ненасыщенных монокарбоновых кислот (растительных масел) (2.3).

В результате образуется форполимер, имеющий на конце молекулы ненасыщенную связь, который может отверждаться кислородом воздуха.



Ненасыщенные сложные полиэфиры, содержащие двойные связи внутри полимерной цепи, получают поликонденсацией диола и фумаровой или малеиновой кислоты:

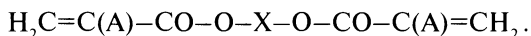


Такие форполимеры отверждают проведением сополимеризации с непредельными мономерами.

#### 2.3.4. Полимеризационные 3D-полимеры

С использованием реакции полимеризации трехмерные полимеры могут быть получены и за один «заход». В первую очередь следует упомянуть о полимерах на основе впервые разработанного в СССР класса непредельных олигоэфиров, известных под названием «полиэфиракрилаты» [14, 15]. Развитие химии и физики полиэфиракрилатов позволило организовать серийное производство целого ряда олигоэфиров (МДФ-1, МГФ-9, ТМГФ-11 и др.), которые нашли практическое применение в качестве основы лаков, наполненных пластиков, клеев, герметиков.

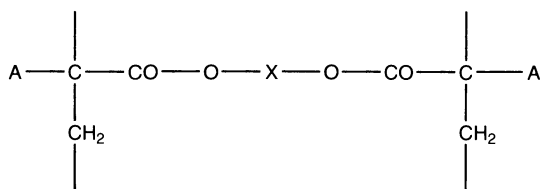
Наиболее распространены олигоэфиракрилаты, представляющие собой диакриловые эфиры общей формулы:



Благодаря симметричности этой молекулы полимеризационная способность обеих концевых двойных связей практически одинако-



ва. Поэтому в результате инициирования полимеризации по радикальному механизму, минуя стадию образования линейного полимера, образуются трехмерные структуры с поперечными X-эфирными мостиками типа «шведской стенки»:



Согласно современным представлениям (микрогетерогенная модель) трехмерная полимеризация олигоэфиракрилатов происходит следующим образом. На первой стадии образуются не полностью структурированные полимерные частицы (микрогель). При достижении некоторого критического значения их концентрация прекращает увеличиваться. Дальнейшая полимеризация идет по пути наращивания новых слоев густосетчатых полимеров уже с поверхности частиц. В результате укрупнения зерен происходит их соприкосновение друг с другом и сращивание в монолит.

Полимеризация по концевым двойным связям иницируется радикальными инициаторами, чаще всего пероксидными, при повышенной температуре. В присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем отверждение осуществляется при обычной температуре (анаэробные герметики).

Для отверждения анаэробных герметиков необходимы и достаточны два условия: контакт с металлической поверхностью и отсутствие кислорода воздуха. Как следствие, такие герметики очень быстро полимеризуются в узких металлических зазорах. Первым примером их серийного использования стало фиксирование шестеренок и втулок на валах различных механизмов. А в Мюнхене над олимпийским стадионом с помощью таких герметиков были зафиксированы 274 тыс. болтов, соединяющих элементы купола. Низковязкие анаэробные герметики используются также для герметизации сварных швов и пористых изделий.

Получили широкое распространение методы отверждения олигоэфиракрилатов под действием ультрафиолетового излучения. Именно олигоэфиракрилатная составляющая защитных паяльных

масок печатных плат придает им способность отверждаться практически «на лету».

### **2.3.5. Другие методы сшивания полимеров**

В технологии эластомеров процесс сшивания называется вулканизацией. Сшивание является обязательным требованием для получения эластомеров, обладающих полным восстановлением размеров после снятия напряжения. Вулканизацию осуществляют с помощью серы, перекисей или ионизирующего излучения.

На практике чаще всего используют только серу. Со времени открытия Гудьиром в 1839 г. вулканизации каучука серой прошло уже более ста лет, но механизм этой реакции до конца не понят и поныне. Одни говорят, что процесс идет по радикальному механизму, другие приводят аргументы в пользу ионного механизма. Самое главное, что, вопреки спорам ученых о ее механизме, эта технология уверенно работает в течение многих и многих лет.

Сшивание полиолефинов и полисилоксанов проводят путем смешивания их с перекисями с последующим нагреванием этой смеси [16]. Сшивание перекисями включает образование полимерных свободных радикалов в результате отщепления водорода радикалами, образующимися при разложении перекиси. Затем происходит рекомбинация двух радикалов. Полимерные радикалы образуются также при облучении системы полимер—мономер ультрафиолетовым светом или ионизирующей радиацией.

Возможно использование других, менее универсальных способов сшивания полимеров. Так, трехмеризацию эластомеров на основе винилиденфторида и гексафторпропилена проводят нагреванием их с диаминами и окислами [17].

## **2.4. Дегградация полимеров**

### **2.4.1. Старение**

Длительное сохранение работоспособности изделий радиоэлектронной аппаратуры желательно во всех областях их практического использования. Но в некоторых областях, например в военной технике, такое пожелание превращается еще и в острую необходимость. Радиоэлектронная начинка стратегических ракет морально устаре-

вает так же быстро, как и начинка сотовых телефонов. Но экономика не позволяет обновлять их физически с такой же скоростью, с которой обновляются модели сотовых телефонов. Поэтому срок службы таких изделий декларируется где-то в районе 20 лет. Иногда этот срок вдруг изменяется в большую сторону. К сожалению, физика, да и химия тоже, не подчиняются волевым решениям. И ракета, при разработке которой использовались конструктивно-технические решения, рассчитанные на 20 лет ее жизни, на 21-м году полетит, скорее всего, в «молоко».

Полимерные материалы так же, как и люди, стареют и деградируют. Отличие только в том, что им не страшна болезнь Паркинсона. Не подчиняются они и законам Паркинсона. Старение полимеров — это относительно медленно протекающее изменение физико-механических свойств под действием неблагоприятных факторов в процессе хранения и/или эксплуатации изделий. В принципе прилагательное «неблагоприятных» можно было бы и не использовать, поскольку даже в благоприятных условиях изменения происходить все же будут. И очень мала вероятность того, что эти изменения приведут к улучшению эксплуатационных характеристик полимерных материалов.

В процессе старения происходят химические и физические превращения. В зависимости от того, какие процессы преобладают, различают химическое и физическое старение полимерных материалов.

Химические превращения обычно протекают по механизму цепных реакций с образованием активных центров — свободных радикалов, ионов, электронно-возбужденных частиц [18].

К химическим превращениям относятся процессы, которые приводят к изменению молекулярно-массового распределения полимеров (разрыв имеющихся химических связей, образование новых химических связей — сшивка, доотверждение полимеров), полимераналогичные реакции, реакции окисления. Обычно такие превращения сопровождаются образованием неравновесных структур, возникновением локальных внутренних напряжений и, как следствие, разрушением полимеров (образованием трещин и т.д.).

К физическим превращениям относятся процессы переноса вещества через полимерный материал и перестройка его структуры, вызываемая релаксационными процессами. Перенос вещества, на-

пример воды, сопровождается процессами диффузии, сорбции и десорбции. Эти процессы могут привести к вымыванию из полимерных материалов стабилизаторов, пластификаторов и других практически важных добавок. В сложных полимерных материалах (композиционные материалы, полимерные покрытия) в процессе физического старения происходит объемное перераспределение компонентов, изменение прочности адгезионных связей и т.д.

Казалось бы — общие слова. Изменилась прочность адгезионных связей, ну и что? Перейдем к частностям. К чему может привести изменение прочности, а точнее, уменьшение прочности адгезионной связи в стеклотекстолите? Это приведет к расслоениям и увеличению капиллярной пористости на границе раздела стекло—эпоксидная смола. Увеличение капиллярной пористости приведет к увеличению водопоглощения стеклотекстолита. Вслед за увеличением водопоглощения изменится (на этот раз снизится) уровень сопротивления изоляции в печатных платах в условиях воздействия влаги, да и в нормальных условиях тоже. На финише этой логической цепочки — нарушение работоспособности электрической схемы и... ракета летит в «молоко».

Изменение свойств полимерных материалов во времени объясняется не только воздействием многочисленных вредных внешних факторов. Скорость старения зависит и от внутренних факторов (качество исходных компонентов; свойства, структура и технология получения). Так, режим отверждения того же стеклотекстолита может не оказать влияния на его исходные технические характеристики, но может резко изменить его устойчивость к длительному воздействию влаги.

И все-таки основной вклад в старение полимеров вносят неблагоприятные внешние факторы: высокая температура, солнечный свет, ионизирующее излучение, механические воздействия, химические и биологически активные среды.

Чисто термическое старение обусловлено нагреванием полимера в отсутствие кислорода и других агрессивных сред. При этом происходит разрыв макромолекул полимера по самым слабым связям, дегидратация, дегидрохлорирование и т.д. В некоторых случаях происходит даже деполимеризация.

Фотохимические реакции приводят к увеличению скорости образования свободных радикалов.

При механическом воздействии в полимере может происходить разрыв тех химических связей, которые испытывают нагрузки, близкие к предельной прочности.

Особенно большой вклад в старение полимеров вносят агрессивные среды. Кислород и озон окисляют полимеры. Воздействие воды приводит к химическим превращениям и обратимым или необратимым изменениям физических свойств. В присутствии кислот и оснований происходит гидролиз эфирных и амидных связей в полимерах.

При биологическом старении агрессивность внешней среды проявляется в обрастании полимеров грибами, бактериями и другими микроорганизмами. Скорость биологической «коррозии» значительно увеличивается в присутствии воды.

Каждый из этих механизмов старения в отрыве от других реализуется, пожалуй, только в лаборатории. На практике старение полимеров чаще всего происходит при одновременном участии нескольких агрессивных факторов. При этом суммарное воздействие этих факторов не всегда подчиняется закону аддитивности. И математическое выражение « $2 + 2 = 5$ » иногда оказывается справедливым. (Суммарное воздействие нескольких вредных факторов на полимер оказывается большим, чем сумма воздействий каждого из этих факторов в отдельности.)

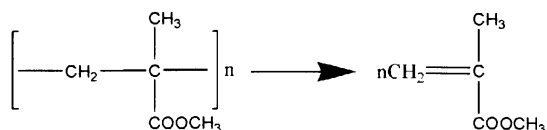
### 2.4.2. Деструкция

Под словом «деструкция» (от лат. *destructio* – разрушение) понимают процессы, протекающие с разрывом химических связей и приводящие к уменьшению степени полимеризации или молекулярной массы полимера. Разрушение доминирует над иными молекулярными перестройками, происходящими в процессе старения полимеров.

Деструкция может происходить с разрывом химической связи в основной цепи или в боковых цепях макромолекулы. Деструкция в основной цепи чаще всего происходит по закону случая – вероятный разрыв химической связи в любом месте макромолекулы. Молекулярно-массовое распределение продуктов распада подчиняется закону Гаусса. Иногда наблюдается деполимеризация – отщепление мономерных звеньев с концов полимерных цепей.

Деполимеризацию можно наблюдать, а точнее, ощущать, обрабатывая органическое стекло (полиметилметакрилат) нажда-

ке. А ощущается сладковатый эфирный запах исходного мономера — метилметакрилата, появление которого объясняется протеканием реакции:



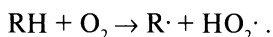
В некоторых случаях человек сознательно создает такие условия, при которых происходит деструкция полимерного материала. Например, деструкцией полиэтилена получают полиэтиленовые воска. На базе этих восков созданы композиции, которые используются для получения гидрофобных влагозащитных покрытий для печатных узлов [19].

К сожалению, это редкое исключение из общего правила. В подавляющем большинстве случаев деструкция приносит полимерам и изделиям на основе этих полимеров только вред. Деструкция — одна из основных причин старения полимерных материалов. Как правило, она происходит по цепному механизму. Как и любой цепной процесс, она включает три основные стадии:

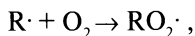
- 1) инициирование (образование активных центров);
- 2) продолжение или развитие цепи;
- 3) обрыв кинетической цепи (дезактивация активных центров).

Чаще всего имеет место комбинированная — термоокислительная деструкция. Основные ее стадии:

1. Инициирование (зарождение цепи):



2. Развитие цепи:



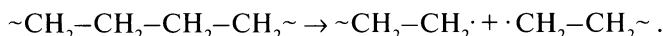
3. Обрыв цепи:



Фотохимическая деструкция (фотолиз) вызывается светом, поглощаемым хромофорными группами полимера. Схема примерно та же, за исключением стадии инициирования цепи. При фотолизе, так же как и при термоокислительной деструкции, помимо разрыва химических связей имеет место и сшивание отдельных макромолекул.

Радиационная деструкция вызывается жесткой ионизирующей радиацией ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -излучением). В процессе радиационной деструкции преобладает отщепление водорода и небольших боковых групп ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и др.). Из-за высокой концентрации свободных радикалов сшивание цепей преобладает над их разрывом. Конечный результат зависит от дозы излучения. В самом неблагоприятном случае от полимера остается только коксовый остаток.

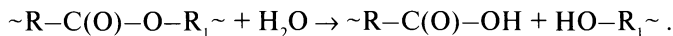
Механическая деструкция может происходить под действием постоянных или переменных механических нагрузок. На первой стадии происходит разрыв полимерной цепи:



Далее в полимере могут протекать те же процессы, что и при термоокислительной деструкции.

Под действием озона происходит в основном поверхностная деструкция. Из-за очень высокой реакционной способности озона в поверхностных слоях полимера происходят глубокие превращения, сопровождающиеся его растрескиванием.

Водобоязную страдают преимущественно полимеры, имеющие функциональные группировки, склонные к гидролитическому распаду:



Реакции гидролиза полимеров так же, как и реакции гидролиза низкомолекулярных соединений, катализируются кислотами или основаниями.

В большинстве случаев деструкция — очень вредный процесс, приводящий к необратимому изменению (ухудшению) эксплуатационных свойств полимеров и даже к их разрушению. Для борьбы с нею разработаны и практически используются различные методы стабилизации полимеров.

### 2.4.3. Стабилизация

Для того чтобы полимеры длительно сохраняли свои эксплуатационные свойства даже не на начальном уровне, а в допустимом интервале, по отношению к ним следует осуществлять дополнительные мероприятия. Стабилизация полимеров есть совокупность методов, применяемых для сохранения комплекса свойств в условиях переработки, хранения и эксплуатации.

Основной способ стабилизации — введение специальных веществ (стабилизаторов), которые останавливают или снижают скорость химических процессов, приводящих к старению полимеров. Применение стабилизаторов замедляет старение полимеров в несколько, а иногда даже в сотни и тысячи раз.

Небольшой пример. Большинство из нас живет в стране «вечнозеленых помидоров». Чтобы увидеть их красный цвет, приходится использовать парники. Парники чаще всего покрывают полиэтиленовой пленкой, которую в простонародье почему-то называют еще и целлофаном. Хотя это абсолютно разные вещи. В начале 90-х гг. вдруг резко сократилась жизнеспособность этого полиэтилена-целлофана. Внешне пленка совершенно не изменилась. Но если раньше она сохраняла свои защитные свойства в течение летнего сезона, а иногда и не только одного сезона, то теперь она стала разваливаться на куски посередине лета. Такое явление продолжалось в течение нескольких лет. Затем также неожиданно все вернулось на круги своя.

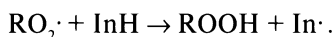
Причина сего странного явления выяснилась гораздо позже в беседе с заведующим кафедрой технологии пластмасс химико-технологического института, который был достаточно осведомлен о производственной деятельности предприятия-производителя этой пленки. А причина была такова. Ранее в полиэтиленовой пленке использовался импортный стабилизатор. Во времена «безвременья», когда можно было делать все или почти все, предприятие решило сэкономить, отказавшись от дорогого заморского препарата. Чем оно «разбавляло» свой полиэтилен и «разбавляло» ли вообще, история умалчивает. А плоды такой рационализации вкушали все, только чуть позже, чем обычно, поскольку дырявая пленка не способствовала их раннему созреванию.

В зависимости от природы агрессивных агентов ( $O_2$ ,  $O_3$  и др.) или физико-химических факторов (свет, тепло, ионизирующее излучение и т.п.), обуславливающих старение полимеров, стабилизаторы называют антиоксидантами, термостабилизаторами, светостабилизаторами, антирадами и т.д. [20].



Механизм, по которому работает тот или иной стабилизатор, прямо связан с механизмом, по которому происходит деградация полимера. По механизму стабилизации полимеров можно выделить цепную и нецепную стабилизацию. Первая связана с дезактивацией активных центров процессов цепного распада (цепное ингибирование), вторая — с дезактивацией веществ, участвующих в любых реакциях в полимере, приводящих к его старению, — нецепное ингибирование.

Термоокислительная деструкция обычно происходит по цепному механизму. По такому же механизму работают и стабилизаторы (ингибиторы), предназначенные для ее подавления:



Ингибитор InH обрывает цепи окисления, взаимодействуя с радикалами  $\text{RO}_2\cdot$  или  $\text{R}\cdot$ , образуя малоактивные радикалы  $\text{In}\cdot$ . Ингибиторами термоокислительной деструкции обычно являются производные фенолов с подвижным атомом водорода. Высокоэффективным стабилизатором полиолефинов (в том числе и полиэтилена) является N-фенил-2-нафтиламин (неозон-Д) [21].

Механизм работы нецепных стабилизаторов основан на удалении из полимера агентов, которые участвуют в реакциях, приводящих к его старению. Для этого используют так называемые акцепторы, вещества, связывающие кислород, воду, хлористый водород и др. Примерами акцепторов кислорода, используемых для стабилизации полиолефинов, полисилоксанов и др., являются мелкодисперсные металлы переменной валентности или их оксиды. Для стабилизации полимеров электротехнического назначения использование окислов по известным причинам выглядит явно предпочтительнее. Полиэферы, полиимиды и другие полимеры, имеющие склонность к гидролитическому распаду под действием влаги, защищают с помощью карбодиимидов, в частности дифенилкарбодиимидов ( $\text{ArN}=\text{C}=\text{NAr}$ ).

Особое место занимает стабилизация полимеров от действия света [22]. Действие светостабилизаторов основано на поглощении химически активного солнечного излучения, дезактивации возбужденных молекул или на замедлении реакций, инициируемых светом. Например, сажа поглощает фотохимически активный свет, тушит

возбужденные состояния полимера и примесей, ингибирует темновые реакции, но и... придает электропроводность полимерам. Есть и другие светостабилизаторы, которые не ухудшают или почти не ухудшают диэлектрических свойств.

Стабилизация полимеров достигается и без введения в полимерные композиции добавок. Иногда желаемого эффекта можно добиться изменением надмолекулярной структуры полимера (структурная стабилизация). Для этого используют механические воздействия или термическую обработку (в фенолоформальдегидных смолах).

Знание механизмов старения полимеров и, соответственно, механизмов их стабилизации позволяет не только прогнозировать, но и обеспечивать надежную эксплуатацию радиоэлектронной аппаратуры в экстремальных условиях эксплуатации в течение заданного периода времени.

## 2.5. Состояния полимеров

### 2.5.1. Агрегатные состояния

Различают агрегатные и фазовые состояния веществ. О трех агрегатных состояниях мы слышаны еще из школьной физики: газообразное, твердое и жидкое.

Для газообразного состояния вещества характерно поступательное, вращательное и колебательное движение молекул. Расстояния между молекулами велики и, соответственно, плотность упаковки молекул очень мала.

Для твердого состояния характерна высокая плотность упаковки. Поступательное и вращательное движение молекул практически отсутствуют.

Жидкое агрегатное состояние занимает промежуточное положение. Жидкости по характеру движения молекул приближаются к газам, а по плотности упаковки — к твердым телам.

Для полимеров газовое состояние является чисто гипотетическим, поскольку очень большая молекулярная масса их молекул не позволяет перевести их в это состояние. Полимер можно превратить в газ только в результате деструкции (деполимеризации), но это будет уже не полимер, а то, что от него останется.

### 2.5.2. Фазовые состояния

Существует структурное и термодинамическое понимание термина «фаза». Для низкомолекулярных соединений эти определения совпадают, для полимеров — нет.

С точки зрения термодинамики фаза — это часть системы, отделенная от другой части поверхностью раздела и отличающаяся от нее термодинамическими свойствами.

С точки зрения структуры фазы отличаются порядком во взаимном расположении молекул. В зависимости от этого порядка для полимеров характерны два фазовых состояния: кристаллическое, жидкое.

Кристаллическое фазовое состояние характеризуется наличием дальнего порядка в расположении атомов и молекул. Дальний порядок соблюдается на расстоянии, превышающем размеры молекул в сотни и тысячи раз.

Жидкое фазовое состояние характеризуется отсутствием кристаллической решетки, его еще называют аморфным состоянием. В этом состоянии плотность упаковки молекул и атомов примерно такая же, как и в кристаллическом, но наблюдается только ближний порядок (на расстояниях, соизмеримых с размером молекул).

В жидком фазовом состоянии находятся вещества при температуре выше их температуры плавления и все твердые аморфные вещества, например силикатное стекло. По аналогии со стеклами фазовое состояние твердых аморфных веществ называли стеклообразным. Обратите внимание: «в жидком фазовом состоянии находятся... твердые вещества»!

Таким образом, твердому агрегатному состоянию могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное (стеклообразное), а жидкому фазовому состоянию соответствуют два агрегатных состояния: твердое (стеклообразное) и жидкое (выше температуры плавления полимера).

### 2.5.3. Физические состояния

В производстве радиоэлектронной аппаратуры чаще всего используются аморфные полимеры. Хаос главенствует во вселенной! Упорядоченные (кристаллические) структуры в природе встречаются реже, да и искусственно получить их гораздо сложнее.

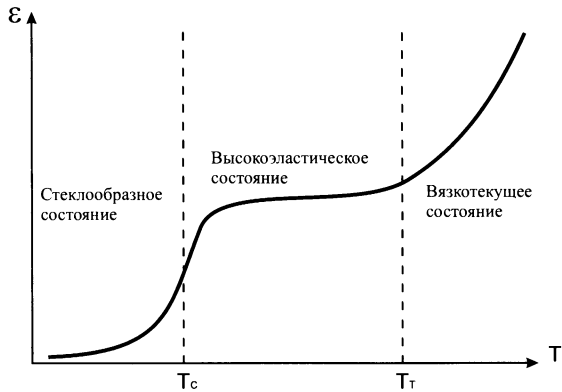
Аморфные полимеры с линейными молекулами в зависимости от условий могут находиться еще и в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Каждому состоянию соответствует определенный комплекс физических свойств. В основу классификации положена способность полимеров к деформации.

На рис. 2.2 показана типичная для аморфных полимеров кривая изменения деформации таких полимеров в зависимости от температуры (термомеханическая кривая).

Переход полимера из одного физического состояния в другое совершается не при фиксированной температуре, а в некотором диапазоне температур.

При этом постепенно, а не скачкообразно изменяются его термодинамические свойства. Средние температуры областей перехода называются температурами перехода. Температура перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое и обратно называется температурой стеклования ( $T_g$ ). Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее и обратно называется температурой текучести ( $T_f$ ).

Следует иметь в виду, что один и тот же полимер в зависимости от скорости воздействия механических сил может при одной и той же температуре проявлять свойства, характерные для любого из этих состояний. Так, например, полиизобутилен (каучук) при комнатной температуре обычно ведет себя как высокоэластичное вещество. Но он при этой же температуре может стать текучим, если механическая нагрузка действует очень долго, или может проявить себя, как стеклообразный полимер, если длительность воздействия сил мала, а скорость их приложения очень велика [13].



**Рис. 2.2.** Кривая изменения деформации аморфного полимера в зависимости от температуры

### 2.5.4. Стеклообразное состояние

В условиях эксплуатации стеклообразное состояние характерно для материалов, способных нести нагрузку (конструкционных материалов). В этом состоянии полимер обладает физико-механическими свойствами твердого тела. Стеклообразное состояние характеризуется наличием колебательного движения атомов, входящих в состав полимерной цепи, около положения равновесия. Колебательные движения звеньев и перемещение цепи как единого целого практически отсутствуют [23].

Температура стеклования зависит от химического строения полимеров. Для простых углеводородных полимеров (каучук, полиизобутилен) характерны низкие (отрицательные) температуры стеклования. Наличие полярных группировок в молекулах полимера приводит к повышению температуры стеклования. Температура стеклования повышается с ростом молекулярной массы полимера. У сетчатых полимеров на величину температуры стеклования существенное влияние оказывают частота и степень упорядоченности пространственной полимерной сетки. При введении в полимер низкомолекулярных соединений (пластификаторов) температура стеклования падает.

Температура стеклования — очень важная техническая характеристика эпоксидной полимерной матрицы стеклотекстолита. Дело в том, что коэффициент термического расширения эпоксидной смолы больше, чем у меди. При нагревании эта разница увеличивается, а при переходе через температуру стеклования происходит скачкообразное увеличение коэффициента термического расширения эпоксидной смолы. Результат — разрывы столбиков металлизированных переходных отверстий в печатных платах при оплавлении покрытия проводников или пайке радиоэлементов. Усугубляет эту проблему еще и процесс вытеснения свинца из технологий изготовления радиоэлектронной аппаратуры, следствием чего неизбежно станет увеличение температуры пайки примерно на 30 °C [24].

Поэтому в идеале температура стеклования полимерной матрицы стеклотекстолита должна быть выше, чем максимально возможная температура нагрева печатных плат. На практике разработчики базовых материалов пока лишь стремятся к этому, пытаются всеми правдами и неправдами ее увеличить. Результаты — налицо. В химической энциклопедии указано, что температура стеклования отвер-

жденных эпоксидных смол изменяется в диапазоне 60–180 °С [25]. Все течет, все изменяется. Температура стеклования эпоксидных смол, используемых в современных базовых материалах, уже перевалила через отметку 180 °С [26].

### **2.5.5. Высокоэластическое состояние**

Высокоэластическое состояние свойственно только полимерам. Оно характеризуется наличием колебательного движения звеньев цепей (крутильные колебания), вследствие чего цепи приобретают способность изгибаться. Высокоэластические полимеры при воздействии относительно невысоких напряжений способны обратимо деформироваться на многие сотни процентов. Эти обратимые деформации получили название высокоэластических. В высокоэластическое состояние могут переходить все гибкоцепные полимеры с достаточно большой молекулярной массой и пространственно структурированные (сетчатые) полимеры при нагревании их выше температуры стеклования.

С молекулярно-кинетической точки зрения высокоэластическая деформация определяется тем, что длинные гибкие макромолекулы под влиянием теплового движения и внешних сил изменяют свою форму и восстанавливают ее после снятия нагрузки.

Полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии в широком интервале температур, соответствующем условиям их эксплуатации, называются эластомерами. Типичные представители эластомеров – натуральный каучук, полиизобутилен и др. Эластомеры обладают высокой гибкостью цепей и малым межмолекулярным взаимодействием. Высокоэластическое состояние достаточно хорошо выражено и в полимерах, имеющих небольшое число редко расположенных полярных групп или химических межмолекулярных связей (бутадиеннитрильные каучуки и вулканизаты). Наличие громоздких заместителей приводит к вырождению высокоэластической деформации (бутадиенстирольные каучуки, полистирол).

У сильно полярных полимеров (поливинилхлорид), обладающих большими силами взаимодействия, высокоэластическое состояние может быть достигнуто только при повышении температуры. Однако в отличие от стеклообразного состояния не все полимеры могут находиться в высокоэластическом состоянии. Некоторые полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, при повышении температу-

ры не переходят в высокоэластическое состояние, а текут или разлагаются. В одном случае это связано с большим межмолекулярным взаимодействием, которое может быть преодолено только при температуре, очень близкой к температуре текучести. В другом случае для изменения конформаций макромолекул необходимо затратить больше энергии, чем это требуется для разрыва химических связей.

Компаунды на основе эластомеров, преимущественно силиконов, находят широкое применение для герметизации радиоэлектронной аппаратуры. Сверхвысокие обратимые деформации в данном применении не нужны. Но даже небольшие высокоэластические деформации позволяют проводить заливку печатных узлов в больших объемах, не нарушая при этом их целостность.

### ***2.5.6. Вязкотекучее состояние***

Вязкотекучее состояние для полимеров характерно преимущественно в процессе их переработки. Вязкотекучее состояние характеризуется подвижностью всей макромолекулы в целом. Для него характерны большие необратимые деформации, возникающие под действием напряжений и развивающиеся во времени. В вязкотекучем состоянии полимеры по своим свойствам сходны с жидкостями и отличаются лишь высокой вязкостью. Текучесть полимеров тем выше, чем ниже их молекулярная масса и чем выше температура процесса.

Фактические перемещения макромолекул или их структурных элементов всегда сопровождаются изменением их конформации. То есть вязкое течение полимеров связано с высокоэластическими деформациями. Возникающая при течении полимеров высокоэластическая деформация может сохраняться длительное время, особенно если деформация производится при температуре более высокой, чем температура эксплуатации.

Формование изделий может осуществляться еще и благодаря ползучести материала при воздействии на него больших внешних сил (давления). В этом случае кажущаяся остаточная деформация является преимущественно высокоэластической. Поэтому при нагревании или просто со временем сформованные изделия приобретают самые причудливые очертания. Примеры: коробление бамперов, лицевых панелей, облицовок дверей у «произведений» отечественной автомобильной промышленности и не только.

Поэтому изделия следует формировать при режиме, приближающемся к истинному течению и характеризующемуся необратимыми деформациями. Чем выше температура, тем быстрее протекают релаксационные процессы, тем меньше остаточная высокоэластическая деформация. К сожалению, очень часто повышение температуры формирования лимитирует недостаточная термостабильность полимеров. Это объективная причина. Есть и субъективные причины появления причудливых очертаний — стремление сэкономить энергию и/или время.

## 2.6. Электрические свойства полимеров

В последние годы синтезировано множество полимеров с необычными для органических соединений свойствами: электропроводностью, парамагнетизмом, фотопроводимостью и др. И все-таки широкое использование полимеров в технике обусловлено в первую очередь их диэлектрическими свойствами.

Электрические свойства диэлектриков характеризуются величинами удельного электрического сопротивления, электрической прочности (прочности на пробой), диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

### 2.6.1. Удельное электрическое сопротивление

Различают удельное объемное сопротивление изоляции  $\rho_v$  и удельное поверхностное сопротивление изоляции  $\rho_s$ . В соответствии с их названиями первое определяется объемными свойствами полимерного материала, а второе — поверхностными.

Величина удельного поверхностного сопротивления изоляции подложки очень важна для всех типов печатных плат. Удельное объемное сопротивление изоляции выдвигается на первый план в многослойных печатных платах. Объемная характеристика очень важна и для полимерных материалов, используемых для получения влагозащитных покрытий.

Собственно полимерная цепь в переносе электрических зарядов не участвует. Удельное электрическое сопротивление или обратная ему величина удельная электропроводность определяются наличием свободных зарядов (электронов или ионов), химически не связанных



с макромолекулами и их подвижностью. Поэтому электропроводность полимеров в значительной степени зависит от присутствия низкомолекулярных примесей, в частности воды. Эти примеси могут служить источниками ионов. Они увеличивают электропроводность и, соответственно, уменьшают электрическое сопротивление изоляции полимеров.

Химическое строение полимеров сказывается на подвижности ионов лишь косвенно. Для неполярных очищенных от примесей полимеров, полученных полимеризацией (полиэтилен, полистирол, политетрафторэтилен), характерно высокое значение удельного объемного сопротивления изоляции ( $10^{14} - 10^{16}$  Ом · м) [27].

С повышением температуры удельная электропроводность полимеров возрастает по экспоненциальному закону. Существенное увеличение электропроводности происходит при переходе через температуру стеклования полимера. При этом значительно увеличивается подвижность звеньев полимерной цепи и, как следствие, подвижность ионов.

Сопротивление изоляции определяет величину возможных шунтирующих токовых утечек через участки диэлектрика, к которым приложено определенное постоянное напряжение, а следовательно, и работоспособность электрических схем.

Сопротивление изоляции между печатными проводниками на поверхности печатной платы  $R_s$  вычисляют по формуле:

$$R_s = \rho_s C / l, \text{ Ом},$$

где  $\rho_s$  — удельное поверхностное сопротивление изоляции, Ом;  $C$  — расстояние между проводниками, м;  $l$  — длина проводников, м.

Сопротивление изоляции между проводниками, расположенными в объеме многослойной печатной платы или на противоположных сторонах печатной платы  $R_v$ , определяется объемным сопротивлением изоляции:

$$R_v = \rho_v E / S, \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

где  $\rho_v$  — удельное объемное сопротивление изоляции, Ом · м;  $E$  — толщина межслойной изоляции или толщина печатной платы, м;  $S$  — площадь проекции печатных элементов одной стороны на площадь печатных элементов с другой стороны, м<sup>2</sup>.

### 2.6.2. Электрическая прочность

В диапазоне напряженности электрического поля  $10^7$ – $10^9$  В/м наблюдается значительное увеличение электропроводности полимеров. При достижении определенного значения разности потенциалов увеличение электропроводности приводит к резкому увеличению силы тока, проходящего через полимер, т.е. к пробой. При этом материал теряет диэлектрические свойства и становится проводником, что сопровождается его разрушением. Напряженность электрического поля, при которой происходит пробой  $E_{\text{пр}}$ , является мерой электрической прочности материала.

Экспериментально установлено, что полимеры, не содержащие полярных примесей, обладают высокой электрической прочностью. Причем в области нормальных и низких температур полярные полимеры имеют более высокую электрическую прочность, чем неполярные. Электрическая прочность резко снижается с повышением температуры, особенно при переходе через температуру стеклования у аморфных полимеров и через температуру плавления у кристаллических полимеров. Пробивное напряжение полимера значительно понижается, если в нем сорбируется влага или имеются включения воздуха, ионизирующиеся в сильном электрическом поле.

Различают тепловой и электрический пробой. Тепловой пробой обусловлен нарушением равновесия между теплом, выделяющимся за счет диэлектрических потерь, и теплоотводом. Отличительная особенность теплового пробоя – уменьшение пробивного напряжения с ростом температуры окружающей среды и толщины образца. Электрический пробой является результатом лавинной ионизации, вызванной электрическим полем внутри диэлектрика.

Пробой диэлектрика (газа) находит в электронике массу полезных применений (в газоразрядных приборах, плазмотронах и др.). Пробой диэлектрика (полимера) – вредное явление, поскольку приводит к его разрушению.

### 2.6.3. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  – физическая величина, характеризующая способность диэлектрика поляризоваться. Она определяется отношением емкости электролитического конденсатора, за-

полненного этим веществом, к емкости того же конденсатора в вакууме при некоторой частоте внешнего электрического поля. Диэлектрическая проницаемость всегда больше единицы и зависит от химического состава и строения диэлектрика. Увеличение емкости конденсатора в  $\epsilon$  раз происходит из-за того, что электрическое поле приводит к поляризации диэлектрика, т.е. к возникновению электрического дипольного момента единицы объема вещества, который направлен вдоль поля и равен векторной сумме дипольных моментов составляющих (атомов, ионов, молекул). Величина диэлектрической проницаемости определяется механизмом поляризации молекул диэлектрика в электрическом поле.

Молекулы диэлектрика обладают постоянным дипольным моментом, если центры распределения положительных и отрицательных зарядов смещены относительно друг друга. Такие диполи существуют и в отсутствие электрического поля. В электрическом поле происходит ориентация дипольных молекул преимущественно в направлении поля. Ориентационный механизм поляризации преобладает у полярных полимеров. Относительная диэлектрическая проницаемость слабо полярных полимеров обычно составляет 2,8–4, полярных 4–20.

При внесении в электрическое поле неполярных молекул диэлектрика происходит смещение зарядов, и появляются индуцированные диполи. Для неполярных полимеров (полиэтилен, политетрафторэтилен) характерно малое значение относительной диэлектрической проницаемости (2,0–2,4).

Диэлектрическая проницаемость полимеров значительно возрастает при поглощении ими воды. Увеличение степени кристалличности также ведет к увеличению диэлектрической проницаемости.

Под диэлектрическими потерями понимают часть энергии переменного электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в форме теплоты. Рассеивание электрической мощности сопровождается разогревом. Диэлектрические потери характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ . Значение  $\operatorname{tg} \delta$  определяет ту долю энергии, которая необратимо переходит в теплоту (теряется в диэлектрике) за один период колебаний электрического поля.

Углом диэлектрических потерь называется угол, дополняющий до  $90^\circ$  угол сдвига фаз между током и напряжением в емкостной цепи, содержащей исследуемый диэлектрик [28]. Его физический смысл —

угол, на который в переменном электрическом поле ориентация полярных молекул (или полярных звеньев молекул) отстает по фазе от вектора напряженности приложенного поля.

Значения тангенса угла диэлектрических потерь у различных диэлектриков колеблются в пределах от  $10^{-4}$  до 0,3. У неполярных полимеров — минимальные значения (от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$ ). Большие диэлектрические потери наблюдаются в полярных полимерах. Они обусловлены ориентационным механизмом поляризации. Такие потери характеризуются наличием максимума  $\text{tg } \delta$  на кривых температурной и частотной зависимости. Максимальное значение тангенса угла диэлектрических потерь соответствует частоте и температуре, при которых период изменения электрического поля примерно равен времени установления ориентации молекул (времени релаксации). Большие значения  $\text{tg } \delta$  полярных полимеров и их зависимость от частоты и температуры ограничивает их использование в высокочастотной технике.

Уменьшение диэлектрических потерь имеет очень большое значение. В результате диэлектрических потерь часть электрической энергии преобразуется в теплоту, что во многих случаях ухудшает функционирование электронной аппаратуры вплоть до выхода ее из строя. Однако в некоторых областях техники большие диэлектрические потери приносят пользу. Высокочастотный нагрев используется в технологических процессах сушки древесины, нагрева пластмасс перед прессованием и др.

Электрические свойства некоторых электроизоляционных материалов приведены в табл. 2.2.

**Таблица 2.2.** Электрические характеристики некоторых полимеров при 20 °С

Материал	Свойства			
	$\rho_v, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$E_{пр}, \text{В/м}$	$\epsilon$ при $10^6 \text{ Гц}$	$\text{tg } \delta$ при $10^6 \text{ Гц}$
Полиэтилен	$10^{14} - 10^{15}$	$4,0 \cdot 10^7 - 1,5 \cdot 10^8$	2,3–2,4	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Политетрафторэтилен	$10^{14} - 10^{16}$	$4,0 \cdot 10^7 - 2,5 \cdot 10^8$	1,9–2,2	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$
Политрифторхлорэтилен	$10^{14} - 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^7 - 2,0 \cdot 10^7$	3,0	$10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2}$
Поливинилхлорид	$10^{12} - 10^{13}$	$2 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^7$	3,5–4,5	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$
Отвержденная эпоксидная смола	$10^{12} - 10^{14}$	—	3,5–5,0	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}$

## 2.7. Гидрофильность и гидрофобность

Понятия «гидрофильность» и «гидрофобность» были предложены Ж. Перреном в 1905 г. Гидрофильность и гидрофобность – характеристики межмолекулярного взаимодействия вещества и воды. Эти термины произошли от греческих слов: *hýdōr* – вода, *philéō* – люблю, *phóbos* – страх [29]. Таким образом, в дословном переводе гидрофильность означает любовь к воде, а гидрофобность – страх, неприязнь по отношению к ней.

В некоторых областях техники, далеких от радиоэлектроники, приветствуются и те и другие свойства. Так, одежда и обувь должны обладать одновременно гидрофильными и гидрофобными свойствами. Гидрофильными свойствами потому, что они должны уметь поглощать влагу. (Так уж устроен механизм терморегуляции человека – в знойные дни через кожу испаряется несколько литров воды.) В то же время желательно, чтобы те же одежда и обувь не пропускали влагу извне, например во время проливного дождя. Сделать так, чтобы вещество было одновременно и «красным» и «белым» непросто. Иногда это получается неплохо, иногда – сами знаете как.

В радиоэлектронике, на первый взгляд, задача гораздо проще. Вопрос вроде бы уже решен на 50%. В отличие от человека печатные узлы влагу не генерируют. Они нуждаются только в защите от нее извне. Поэтому гидрофобные свойства используемых веществ приветствуются, а вот с гидрофильностью приходится бороться. И эта борьба пока идет с переменным успехом.

Если молекулы вещества сильно взаимодействуют с водой, например образуя водородные связи, то говорят о его гидрофильности, при слабом взаимодействии говорят о его гидрофобности. Гидрофильность присуща веществам, близким по химическому строению с водой, и, наоборот, гидрофобными свойствами обладают вещества, очень далекие от воды по своей структуре.

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является поверхностное натяжение поверхности раздела вещества с водой. Чем больше гидрофильность вещества, тем ниже поверхностное натяжение. Гидрофильность и гидрофобность поверхности количественно оцениваются краевым углом смачивания  $\theta$ . Этот угол измеряется между поверхностью и водой внутри воды (рис. 2.3).

Если  $\theta < 90^\circ$ , то поверхность гидрофильна. При этом поверхностное натяжение на границе раздела твердого тела с водой меньше, чем на границе раздела твердого тела с воздухом. Чем ниже краевой угол смачивания, тем более гидрофильна поверхность. На предельно гидрофильных поверхностях происходит растекание воды.



**Рис. 2.3.** Гидрофильность и гидрофобность:

- а – гидрофильная жидкость,
- б – гидрофобная жидкость

Если  $\theta > 90^\circ$ , поверхность гидрофобна. На гидрофобных поверхностях вода собирается в капли. Гидрофобность можно рассматривать еще и как малую степень гидрофильности, поскольку все вещества обладают ею в большей или меньшей степени.

Поверхность подавляющего большинства печатных плат, как бы нам ни хотелось обратного, гидрофильна. К сожалению, эпоксидное, фенолоформальдегидное да и большинство других полимерных связующих подложек печатных плат имеют большое сродство к воде. Хотя этот недостаток иногда используется с пользой. Так, в качестве одного из критериев чистоты поверхности печатной платы можно использовать равномерное смачивание ее поверхности водой. Остатки флюса и отпечатки жирных пальцев нарушают эту равномерность.

Явление гидрофобности наблюдается лишь на поверхности стеклотекстолита с фторопластовым связующим (ФАФ). Вода на этой поверхности собирается в шарики, которые так и норовят скатиться с поверхности. Краевой угол смачивания равен  $113^\circ$ . Правда, правильнее будет сказать, что такое явление наблюдается только на лицевой поверхности стеклотекстолита, поскольку с торца ФАФ поглощает влагу не хуже, а даже лучше, чем стеклотекстолит с эпоксидным связующим.

С явлениями гидрофильности и гидрофобности тесно связаны и механизмы переноса влаги. Стеклотекстолиты являются капиллярно-пористыми телами. Капиллярно-пористая структура у них реализуется преимущественно на границе раздела полимерное связующее–наполнитель. В процессах переноса влаги через капиллярно-пористые структуры участвуют диффузия, сорбция, десорбция и капиллярная конденсация.

Пары воды адсорбируются на гидрофильных участках поверхности пор и капилляров. Большая удельная поверхность пор и капилляров способствует увеличению количества адсорбированных молекул воды, и при высоких значениях относительной влажности воздуха адсорбционные слои в узких капиллярах (порах) могут сливаться с образованием вогнутых менисков. Над вогнутым мениском давление насыщенных паров воды ( $p$ ) ниже по сравнению с давлением насыщенных паров над плоской поверхностью ( $p_s$ ). Поэтому создаются благоприятные условия для дополнительного поглощения паров воды в результате капиллярной конденсации [30].

Количество удерживаемой капиллярными силами воды зависит от радиуса кривизны поверхности раздела вода–пар (радиуса капилляра) согласно уравнению Кельвина:

$$p/p_s = \exp(2\sigma V/rRT),$$

где  $\sigma$  – поверхностное (межфазное) натяжение;  $V$  – молярный объем воды;  $R$  – газовая постоянная;  $r$  – радиус кривизны поверхности раздела вода–пар.

Предельное количество воды достигается при  $p = p_s$ , что отвечает плоской поверхности раздела (заполнению всех пор водой).

Даже при низкой влажности воздуха на гидрофильной поверхности стеклотекстолита адсорбируется мономолекулярный слой воды. При более высокой влажности начинает формироваться полимолекулярный слой, толщина которого резко возрастает с приближением к относительной влажности воздуха 90%. Характеристики капиллярно-пористой системы стеклотекстолита таковы, что капиллярная конденсация также происходит при влажности воздуха, соответствующей нормальным условиям [31]. Поэтому, образное сравнение стеклотекстолита с «промокашкой», можно еще и дополнить... смоченной водой со всеми вытекающими из этого неприятными последствиями.

Гидрофильностью и гидрофобностью поверхности можно управлять. Для этого, например, используют химическую модификацию поверхности путем «прививки» гидрофильных или гидрофобных функциональных групп [32].

Понятия гидрофильности и гидрофобности применимы не только к макроскопическим телам, у которых они являются свойствами поверхности. Они применимы и к отдельным молекулам и

функциональным группам этих молекул. В табл. 2.3 приведены наиболее часто встречающиеся функциональные группировки в порядке уменьшения их сродства к воде [33].

**Таблица 2.3.** Функциональные группировки, расположенные в порядке уменьшения их сродства к воде

Гидрофильные группы		Гидрофобные группы	
структура	название	структура	название
$-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$	Карбоксильная ↓	$-\text{C}_6\text{H}_5$	Фенил
$-\text{OH}$	Гидроксильная ↓	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	Изопренил ↑
$-\text{C}(\text{O})\text{H}$	Альдегидная ↓	$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	Алкил ↑
$>\text{C}=\text{O}$	Кетогруппа ↓	$-\text{C}_3\text{H}_7$	Пропил ↑
$-\text{NH}_2$	Аминогруппа ↓	$-\text{C}_2\text{H}_5$	Этил ↑
$-\text{NH}$	Иминогруппа ↓	$=\text{CH}_2, >\text{CH}_2$	Метилен ↑
$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$	Амидогруппа ↓	$-\text{CH}_3$	Метил ↑
$-\text{C}(\text{NH})-\text{OR}$	Имидогруппа →	$-\text{SH}$	Сульфогид- рильная группа ↑

Другой вариант управления водоотталкивающими свойствами поверхности – использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) [34]. ПАВ изменяют характер взаимодействия на межфазной поверхности. В зависимости от природы ПАВ возможна как полная гидрофилизация, так и полная гидрофобизация поверхности. Этот вариант широко используется в химии и физике дисперсных систем (эмульсии, дисперсии и др.) [35]. Этот же вариант нашел свое применение и в области влагозащиты печатного монтажа. Для гидрофобизации поверхности печатных плат предложено использовать так называемые эпиламы [36]. Эпиламы представляют собой фторсодержащие ПАВ – перфторполиэфирокислоты. Молекулы ПАВ ориентируются под действием поля твердого тела гидрофильной частью к поверхности печатной платы, а гидрофобной – навстречу потенциальному противнику (воде). В результате получается очень тонкое, толщиной до нескольких ангстрем гидрофобное покрытие.



## 2.8. Растворы полимеров

### 2.8.1. Особенности растворов полимеров

Растворы полимеров и их низкомолекулярных аналогов (олигомеров) затрагивают интересы специалистов, занимающихся нанесением полимерных покрытий и герметизацией радиоэлектронной аппаратуры полимерными материалами.

В общем случае растворы — это гомогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, состав которых в определенных пределах может непрерывно изменяться. Преобладающий компонент называется растворителем, остальные компоненты — растворенными веществами.

Растворы полимеров обладают целым рядом особенностей по сравнению с растворами низкомолекулярных соединений из-за специфических свойств макромолекул: больших размеров, широкого диапазона гибкости, большого набора конформаций, способности изменять конформации при изменении температуры или смене растворителя и т.д. Растворы полимеров отличаются высокой вязкостью, замедленной диффузией, обладают тиксотропией и т.д. Все это, с одной стороны, осложняет работу с ними, а с другой — предоставляет гораздо больше возможностей.

Особенностью процесса растворения высокомолекулярных соединений является набухание. Скорость диффузии макромолекул значительно меньше, чем скорость диффузии молекул растворителя. Поэтому последние быстрее проникают в полимерную фазу, чем макромолекулы в растворитель. В результате объем полимера сильно увеличивается. Набухание не всегда может закончиться растворением. Если полимер и растворитель смешиваются друг с другом ограниченно, в конце процесса образуется две фазы: насыщенный раствор полимера в растворителе и насыщенный раствор растворителя в полимере. С изменением условий, например температуры, ограниченное растворение может перейти в неограниченное, и наоборот.

Полимеры пространственного (трехмерного) строения в лучшем случае могут только набухать. Наличие химических связей не позволяет макромолекулам оторваться друг от друга и перейти в раствор.

На практике при приготовлении растворов полимеров учитывают специфику их растворения, не вводя сразу весь растворитель. В противном случае на поверхности полимера образуется набухшая оболочка, препятствующая дальнейшему проникновению растворителя. С такой проблемой, думаю, сталкивались те, кто пытались за один прием приготовить обойные клеи на основе крахмала, карбоксиметилцеллюлозы и прочих водорастворимых полимеров.

### 2.8.2. Термодинамика растворов

Общая термодинамическая теория растворов применима и к растворам полимеров. Растворы полимеров являются такими же обратимыми системами, как растворы низкомолекулярных веществ. Они подчиняются правилу фаз Гиббса и могут быть описаны обычными диаграммами состояния.

Растворение полимеров является самопроизвольным процессом и сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ при } p, T = \text{const},$$

где  $\Delta H$  — изменение теплосодержания (энтальпии) системы;  $\Delta S$  — изменение энтропии системы;  $T$  — абсолютная температура;  $p$  — давление.

Растворимость полимеров в растворителях определяется термодинамическим сродством, мерой которого является разность изобарно-изотермических потенциалов раствора и суммы изобарно-изотермических потенциалов компонентов:

$$\Delta G_{\text{смеси}} = G_{\text{раствора}} - \Delta G_{\text{компонентов}}.$$

Чем больше по абсолютной величине  $\Delta G_{\text{смеси}}$ , тем больше сродство между компонентами, тем лучше растворимость.

Если же уйти от формул, то можно сказать, что при растворении полимеров также главенствует принцип «подобное растворяется в подобном». Максимальное значение  $\Delta G_{\text{смеси}}$  будет в том случае, если полимер и растворитель будут максимально похожи друг на друга. Общее правило: гидрофильные полимеры лучше растворяются в гидрофильных растворителях, гидрофобные — в гидрофобных. Поэтому попытки растворить обойный клей в бензине всегда будут обречены на неудачу. Термодинамика — против этого.

### 2.8.3. Диаграммы растворимости

Фазовое равновесие в системе полимер–растворитель устанавливается правилом фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + 2,$$

где  $C$  – число степеней свободы в системе;  $K$  – число компонентов;  $\Phi$  – число фаз.

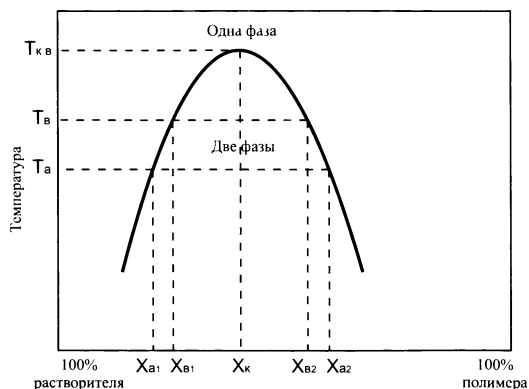
Правило фаз определяет состояние системы в момент равновесия независимо от пути, по которому система подошла к этому состоянию. Число степеней свободы  $C$  указывает, сколько переменных, определяющих состояние системы, можно произвольно изменять, не изменяя числа фаз.

Из этого уравнения следует, что в двухкомпонентных системах максимальное число степеней свободы равно трем. Это означает, что состояние системы полимер–растворитель полностью определяется температурой, давлением и концентрацией полимера. Поскольку в конденсированных системах равновесие почти не зависит от давления, поэтому правило фаз можно записать в упрощенном виде:

$$C = K - \Phi + 1.$$

Однофазная система имеет две степени свободы. При наличии двух фаз система имеет всего одну степень свободы. Это означает, что изменение температуры автоматически приводит к изменению

концентрации в обеих фазах.



**Рис. 2.4.** Диаграмма состояния двухкомпонентной системы полимер – растворитель

На рис. 2.4 приведена типичная кривая фазового равновесия в двухкомпонентной системе полимер–растворитель.

Кривая фазового равновесия отделяет область неограниченного растворения от области ограниченного растворения.

В области ограниченного растворения, например в точке «а», число фаз равно двум, а число степеней свободы — одному. Состояние системы однозначно определяется либо температурой, либо концентрацией. В точке «а» раствор полимера характеризуется температурой  $T_a$  и ставом фаз: фаза 1 —  $x_{a1}$  и фаза 2 —  $x_{a2}$ . При повышении температуры концентрации растворов в обеих фазах начинают сближаться, изменяются и объемы фаз. При достижении температуры  $T_k$  (критической) составы обеих фаз выравниваются и происходит переход из двухфазной системы в однофазную — гомогенный раствор полимера в растворителе. Охлаждение однофазной системы вновь приведет к расслоению. Такой переход может быть осуществлен неограниченное количество раз.

Фазовые диаграммы для реальных систем полимер—растворитель не так просты. Отсутствует резкая граница между областями неограниченного и ограниченного растворения. Вследствие полидисперсности полимеров кривая фазового равновесия практически представляет набор кривых, отвечающих отдельным фракциям полимера. Фазовое расслоение в растворах полимеров может происходить не только при понижении, но и при повышении температуры.

#### 2.8.4. Вязкость

В отличие от растворов низкомолекулярных соединений растворы полимеров даже при очень небольших концентрациях представляют собой довольно вязкие среды. Но главное отличие не в этом. Способность молекул полимеров деформироваться под действием внешнего силового поля и ориентироваться в потоке приводит к тому, что вязкость становится переменной величиной. Течение низкомолекулярных жидкостей и их растворов подчиняется закону Ньютона:

$$\tau = \eta \gamma,$$

где  $\tau$  — напряжение сдвига, Па;  $\eta$  — коэффициент вязкости, Па·с;  $\gamma$  — скорость сдвига (градиент скорости сдвига), с<sup>-1</sup>.

В ньютоновских жидкостях вязкость  $\eta$  не зависит от напряжения (скорости) сдвига. В структурированных системах в большинстве случаев вязкость зависит от напряжения сдвига. Растворы полимеров в общем случае являются неньютоновскими жидкостями.

Их вязкость уменьшается с увеличением градиента скорости. Чем быстрее течет такая жидкость, тем меньше ее вязкость. Объяснение очень простое. В области низких концентраций отдельные макромолекулы ориентируются вдоль потока. В области высоких концентраций разрушаются структуры, возникающие при взаимодействии макромолекул друг с другом. При очень малых или при очень больших скоростях потока растворы полимеров также подчиняются закону Ньютона.

Эффективная вязкость растворов полимеров зависит от концентрации, молекулярной массы полимера и его молекулярно-массового распределения, температуры и природы растворителя.

Существуют различные виды вязкости: кинематическая, динамическая, относительная, удельная, приведенная, а для полимеров еще и характеристическая. Характеристическая вязкость — это приведенная вязкость, экстраполированная к нулевой концентрации полимера.

На практике о вязкости полимеров чаще всего судят, измеряя не абсолютные значения той или иной вязкости, а время истечения жидкости через калиброванное отверстие. В лакокрасочном производстве технологи обычно оперируют так называемой вязкостью по ВЗ-4 [37]. Измерение такой вязкости сводится к измерению времени истечения (в секундах) определенного объема лакокрасочного материала из обыкновенной воронки через калиброванное отверстие. Поскольку технология нанесения лакокрасочных покрытий допускает изменение вязкости в довольно широком интервале, точность такого измерения бывает вполне достаточной. Для высоковязких лакокрасочных материалов используют воронки с подогревом.

Более точные измерения проводят при термостатировании на капиллярном вискозиметре, например ВПЖ-1 [38]. При этом появляется возможность перейти от секунд к абсолютным значениям вязкости.

### ***2.8.5. Пластификация полимеров***

Большинство практически используемых полимеров в чистом виде не обладают высокоэластическими свойствами. Такие свойства могут у них появиться при добавлении к ним специальных низкомолекулярных соединений, называемых пластификаторами [39]. Систе-

ма полимер—пластификатор, по сути дела, представляет собой очень концентрированный раствор, в котором содержание пластификатора изменяется в диапазоне от долей процента до десятков процентов. Это своеобразные растворы с обратным знаком — раствор жидкости в твердом веществе (твердый раствор).

Пластифицировать можно практически все полимеры. Для обеспечения необходимого комплекса эксплуатационных свойств система полимер—пластификатор должна в течение длительного времени сохранять свои свойства. Это достигается использованием в качестве пластификаторов веществ, имеющих высокую температуру кипения и очень низкую летучесть.

Пластификаторы классифицируют по химической природе и степени совместимости с полимером. Впервые в качестве пластификатора была использована камфора, а первой пластифицируемой пластмассой был целлулоид (Англия, 2-я половина XIX в.). Сейчас в качестве пластификаторов наибольшее распространение получили сложные эфиры фталевой кислоты (примерно 80% всего объема). Применяются также эфиры алифатических дикарбоновых кислот, эфиры фосфорной кислоты, низкомолекулярные полиэфиры, хлорированные парафины, кремнийорганические жидкости, парафины, продукты лесохимического производства и др.

Сущность пластификации заключается в увеличении гибкости и подвижности макромолекул в присутствии низкомолекулярного компонента. Как правило, непременным условием пластификации является термодинамическая совместимость пластификатора с полимером, т.е. образование истинного раствора пластификатора в полимере. При использовании пластификатора, имеющего термодинамическое сродство к полимеру, происходит самопроизвольное образование его истинного раствора в полимере (полимер набухает в пластификаторе).

Если пластификатор не имеет сродства к полимеру, его введение в полимер можно осуществить принудительно — в смесителях. В этом случае образуется термодинамически неустойчивая коллоидная система, склонная к расслаиванию. Внешне это проявляется в появлении капелек пластификатора на поверхности изделия. При удачном сочетании полимер—пластификатор такие процессы происходят с очень медленной скоростью, вследствие чего изделия сохраняют эксплуатационные свойства в течение нескольких десятков лет.

По характеру взаимодействия с полимерами пластификаторы могут быть разделены на две группы: полярные и неполярные. Первые способны сольватировать полярные группы полимера, снижая их межмолекулярное взаимодействие и, следовательно, температуру стеклования. Понижение температуры стеклования при этом пропорционально числу молей введенного пластификатора (правило Журкова). Неполярные пластификаторы существенно не изменяют внутреннюю энергию системы. Они играют роль своеобразной «смазки». Поэтому их иначе называют мягчителями.

Особый вид пластификации — пластификация полимера полимером. Эластичность жесткого полимера можно увеличить добавлением к нему эластичного полимера. Обязательное условие — термодинамическое родство полимеров. Пример такой термодинамически устойчивой системы поливинилхлорид–бутадиеннитрильный каучук.

## 2.9. Композиционные материалы

### 2.9.1. *Compositio*

Композиционные материалы (от лат. *compositio* — составление) представляют собой многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной основы (матрицы), армированной наполнителями из волокон, тонкодисперсных частиц и др. Композиционные материалы — гетерофазные композиции, обладающие новым сочетанием свойств, отличным от исходных компонентов, но сохраняющие их индивидуальность.

Полимерная матрица в композиционных материалах обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжений в наполнителе, определяет теплостойкость, влагостойкость, химическую стойкость и другие свойства. В технике наибольшее распространение получили композиционные материалы на основе термореактивных полимеров (эпоксидных, полиэфирных, фенолоформальдегидных и др.). Как правило, полимеры содержат химически активные группы, способные реагировать с активными группами, имеющимися на поверхности наполнителей.

В общем случае матрица может быть не только полимерной, но и металлической, углеродной, керамической и др. [40]. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотно-

шения и ориентации наполнителя, можно получить материалы практически с любым (в пределах разумного) сочетанием эксплуатационных свойств. Композиционные материалы на основе керамики отличаются повышенной вязкостью, прочностью на изгиб и, самое главное, стойкостью к окислению при очень высоких температурах. Композиционные материалы на основе углерода (углепластики) сочетают низкую плотность с высокой теплопроводностью, химической стойкостью и постоянством размеров при резких перепадах температур. Как следствие, и те и другие нашли применение в экстремальных областях (в космической технике).

Наполнителями композиционных материалов могут служить практически все существующие в природе или созданные человеком материалы, в том числе сами полимеры (ароматические полиамидные волокна типа кевлар). Способ усиления материалов наполнителями был известен еще в Древнем Египте, где для увеличения прочности кирпичей в глину замешивали солому. Армирующие наполнители называют усиливающими «reinforcements», поскольку их использование сопровождается увеличением механической прочности. Однако они способны проявлять много других эффектов, обуславливающих высокую эффективность их использования, — снижение термических и химических усадок, понижение горючести, повышение электрических, теплофизических и других характеристик [41]. Большинство наполнителей является химически реакционноспособными соединениями. Чаще всего химическая активность наполнителей проявляется в хемосорбции полимерных молекул с образованием ионных и ван-дер-ваальсовых связей. Силикаты обычно содержат на поверхности силанольные или алюминольные группы, которые входят в их состав. Эти группы являются донорами протонов, поэтому акцепторы протонов, такие как амины и другие соединения, способны прочно связываться с поверхностью силикатных наполнителей.

Природа границы раздела и адгезионное взаимодействие наполнителя и матрицы в решающей степени определяют уровень свойств композиционных материалов при хранении и эксплуатации. Локальные напряжения в композиционном материале достигают максимальных значений вблизи или непосредственно на границе раздела, где обычно и начинается разрушение материала. Граница раздела должна обладать определенными свойствами, чтобы




обеспечивать эффективную передачу механической нагрузки, воспринимаемой от матрицы на волокна.

Аппретирование поверхности волокон обычно повышает адгезионную прочность на границе раздела. При этом адгезионная связь по границе раздела не должна разрушаться под действием термических и усадочных напряжений, возникающих вследствие различия термических коэффициентов расширения матрицы и наполнителя или в результате химической усадки связующего при его отверждении. Защита от внешнего воздействия определяется также в значительной степени адгезионным взаимодействием по границе раздела. Поэтому важное требование к границе раздела — низкая проницаемость по отношению к жидкостям и отсутствие пор.

### 2.9.2. Стеклопластики

Основной конструктивный элемент современной радиоэлектронной аппаратуры — печатная плата. В подавляющем большинстве случаев диэлектрической подложкой печатной платы является стеклотекстолит. В стеклотекстолите наполнителем является стекловолокно (стеклоткань), а полимерной матрицей чаще всего отвержденная эпоксидная смола.

Эпоксидные смолы являются одним из лучших видов связующих для композиционных материалов. Они обладают очень хорошей адгезией к наполнителям. Разнообразие доступных эпоксидных смол и отверждающих агентов позволяет получить материалы с широким спектром свойств. В процессе отверждения не выделяются низкомолекулярные продукты, а химическая усадка при этом значительно ниже, чем у фенольных или полиэфирных смол. Выбор эпоксидных смол в качестве полимерного связующего для подложек печатных плат обусловлен также их высокой химической стойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами.

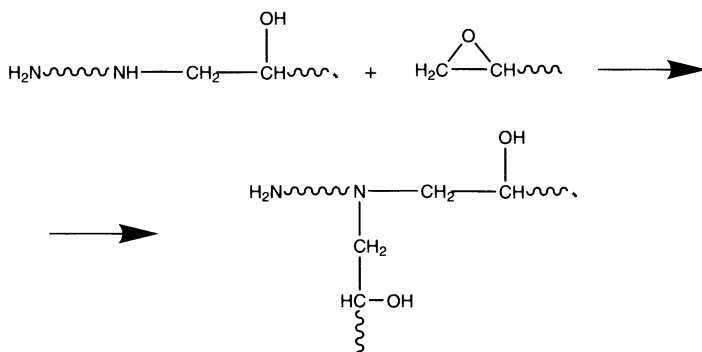
По научному определению любая молекула, содержащая эпоксигруппу , называется эпоксидной. Эпоксидные группы могут химически взаимодействовать с другими молекулами, образуя развитую трехмерную пространственную структуру. Этот процесс превращения жидкой смолы в твердую называют отверждением.

Чаще всего для отверждения эпоксидных смол используют отвердители аминного типа, содержащие реакционноспособные группы

на обоих концах молекул. Это позволяет отвердителям образовывать сшивки между молекулами эпоксидов. На первой стадии концевая (первичная) аминогруппа взаимодействует с эпоксидной группой, принадлежащей смоле:



Затем образовавшаяся вторичная аминогруппа соединяется с эпоксидной группой, принадлежащей другой молекуле смолы. При этом происходит межмолекулярная сшивка:



Для проведения полной сшивки число атомов водорода в аминогруппах отвердителя должно быть равно числу эпоксидных групп в смоле.

Алифатические амины (гексаметилендиамин, полиэтиленполиамин (ПЭПА) и др.) отверждают эпоксидную смолу при комнатной температуре. В случае использования жестких ароматических аминов необходимо нагревание.

Заслуживает внимания широко известный отвердитель – дициандиамин (ДЦДА). Это так называемый латентный отвердитель. Он практически не реагирует со смолой при комнатной температуре, но очень быстро обеспечивает полное отверждение при повышенной температуре. Обычно дициандиамин применяется для отверждения твердых эпоксидных смол в препрегах при получении слоев многослойных печатных плат. Механизм реакции отверждения эпоксидных смол дициандиамином не так прост. Это сложный ком-

плекс сопряженных реакций гомополимеризации молекул смолы и рекомбинационной полимеризации.

Между химической структурой и свойствами отвержденных эпоксидных смол существует определенная взаимосвязь. Чем больше ароматических колец входит в состав эпоксидной смолы, тем выше ее термостойкость и химическая стойкость. Использование отвердителей ароматического ряда позволяет получать еще более жесткие и более прочные материалы. Снижение плотности молекулярных «сшивок» может привести к уменьшению усадки смолы и увеличению прочности при малых нагрузках. Увеличение плотности «сшивок» приводит к повышению химической стойкости, повышению температуры стеклования, к повышению термостойкости. Но слишком высокая плотность «сшивок» снижает деформацию разрушения и повышает хрупкость.

Эпоксидные смолы – творение человеческого разума и человеческих рук. А первым творцом стеклянных волокон, по всей вероятности, стала природа. При извержениях вулканов капли лавы, подхваченные порывами ветра, вытягивались в достаточно длинные волокна и оседали в виде волокнистой массы на деревьях. Первыми практическое применение таких волокон нашли птицы. Они стали использовать их для упрочнения своих гнезд. Люди же начали использовать стеклянные волокна для упрочнения полимеров значительно позже.

Преимуществами стеклянных волокон и стеклотканей как усиливающих наполнителей являются высокая твердость, грибостойкость, химическая стойкость и термическая стойкость. Стеклянные волокна обладают исключительно высокой прочностью при растяжении, высокой удельной поверхностью.

Наличие на поверхности стекла гидроксильных групп обеспечивает химическое взаимодействие с функциональными группами связующего и прочность сцепления связующего с наполнителем на границе раздела фаз.

Для еще большего увеличения прочности сцепления использует аппретирование. Аппретирование поверхности наполнителя способствует получению оптимальных физико-механических свойств и их сохранению в условиях воздействия окружающей среды или при старении.

Разработаны различные составы аппретов, улучшающих смачивание стеклянных волокон полимерным связующим и способствующую

щих химическому взаимодействию между ними с обеспечением прочного сцепления наполнителя с матрицей на границе раздела фаз. Для обработки стеклотканей используются кремнийорганические соединения, хромсодержащие аппреты (комплекс хрома и метакриловой кислоты), органотитанаты.

Наиболее распространенными аппретами для стеклопластиков являются силаны с бифункциональными молекулами, обеспечивающими образование прочных связей одного конца молекулы с поверхностью наполнителя, а другого с матрицей. Молекулы силановых аппретов достаточно длинные и содержат различные концевые группы. Одна из этих групп (силановая) легко взаимодействует с поверхностью стекла. Вторая (функциональная) взаимодействует с полимерной матрицей. Для композиционных материалов эпоксидная смола—стекло функциональными группами силанового препарата являются amino- и эпоксигруппы. Аппретирование силанами поверхности стекловолокна приводит к резкому повышению устойчивости пластиков к действию кипящей воды и сохранению прочности при выдержке в воде.

В работе [41] приведен состав алюмоборсиликатного стекла, используемого в производстве волокон для стеклопластиков электроизоляционного назначения:

$\text{SiO}_2$	54,0%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,5%
$\text{CaO}$	16,5%
$\text{B}_2\text{O}_3$	10,0%
$\text{Na}_2\text{O}$	0,7%
Фторсодержащие соединения, в пересчете на фтор	0,5%

По своей природе стекла являются хорошими электроизоляторами. Электрические свойства (при температуре 22 °С и частоте 10<sup>6</sup> Гц):

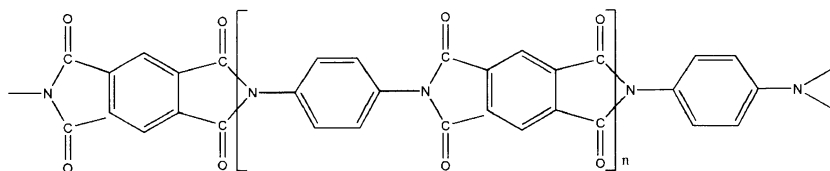
— диэлектрическая проницаемость	3,56
— тангенс угла диэлектрических потерь	0,0005

Удельное объемное сопротивление изоляции стекла зависит в основном от количества оставшейся в нем щелочи. Недостаточная прочность адгезионного сцепления полимерного связующего с волокнистым наполнителем, наличие трещин и пор на границе раздела фаз обуславливают ухудшение электрических свойств стеклопласти-

ков при их эксплуатации в условиях повышенных температурах и влажности. Показатели прочностных характеристик при этом снижаются в меньшей степени (на 25–30%).

### 2.9.3. Материалы на основе полиимидов

Композиционные материалы на основе полиимидов обладают очень высокой термостойкостью (более 300 °С). Высокая стойкость к термоокислительной деструкции у таких материалов обусловлена большим числом гетероароматических фрагментов:



По способу получения различают конденсационные и аддитивные полиимиды [40].

Конденсационные полиимиды можно получить реакциями aromatic диаминов с тетракарбонowymi aromatic кислотами, их ангидридами или диалкиловыми эфирами. Реакция идет через образование промежуточной полиамидокислоты и последующую ее циклизацию (имидизацию) в полиимид. Вторая стадия сопровождается выделением воды и спирта. Снижение текучести смолы одновременно с испарением растворителей и выделением побочных продуктов реакции конденсации приводит к образованию пористости в композиционных материалах (иногда до 5%).

Этого принципиального недостатка лишены аддитивные полиимиды, окончательное отверждение которых происходит в результате реакций полиприсоединения без выделения побочных продуктов. Такие полиимиды можно получить на основе бисмалеинимидов и aromatic диаминов. Разработаны аддитивные полиимиды, известные как PMR-полиимиды, образование которых происходит из мономеров в одну стадию (без образования форполимера).

Стеклопластики на основе полиимидного связующего в настоящее время используются в различных областях техники. Полиимидные препреги применяются в производстве печатных плат с особыми требованиями, и в первую очередь в производстве многослойных печатных плат.

### 2.9.4. Полимер в полимере

В производстве печатных плат нашли применение (пока ограниченное) композиционные материалы, в которых полимер наполняется полимером. Композиционные материалы на основе высокомодульных и высокопрочных органических (арамидных) волокон характеризуются меньшей плотностью, более высокими модулями упругости при сжатии и изгибе, а также модулем упругости и прочностью при растяжении по сравнению с теми же показателями для материалов на основе стекла. Термин «арамид» был утвержден в США применительно к целому классу волокон на основе ароматических полиамидов (торговая марка Кевлар) [41].

Арамидные волокна характеризуются высокой термостойкостью. Они не плавятся и не разрушаются вплоть до 400 °С. Реально они могут длительно работать до 180 °С. Арамид обладает пятикратной по сравнению со сталью прочностью на разрыв при той же массе образца. Используется для изготовления мягких бронежилетов, корда покрышек, строп для куполов парашютов и др. Если на ваших джинсах имеется ярлычок «with Kevlar», это означает, что швы упрочнены добавкой кевлара.

Изначально кевлар разрабатывался как наполнитель для композиционных материалов. Для арамидных волокон характерна более низкая диэлектрическая проницаемость, чем для стеклянных в широком диапазоне частот. Высокие диэлектрические характеристики слоистых органопластиков на основе арамидных волокон и тканей в сочетании с отрицательным термическим коэффициентом расширения обуславливают их широкое использование в производстве печатных плат с регулируемой жесткостью. В таких материалах вследствие отрицательного термического коэффициента расширения арамидных волокон в продольном направлении получается практически нулевой коэффициент термического расширения, в результате чего достигается высокая стабильность размеров печатных плат. Другие достоинства таких материалов – высокие показатели сопротивления раздиру, малая чувствительность к воздействию высокой температуры при пайке. Печатные платы, изготовленные на основе арамидных волокон, значительно легче обычных, следствием чего является предпочтительное использование их в летательных аппаратах.

Типичный представитель таких пластиков Duramid-E-Cu Quality 115 (FR-5). Это препрег на основе эпоксидной смолы и арамидного волокна. Он отличается хорошей термостабильностью, отличной химической стойкостью, низкой шероховатостью поверхности, хорошо сверлится с помощью лазера. Предпочтительная область его применения — многослойные печатные платы с глухими отверстиями (Micro-via) [42].

## 2.10. Смеси полимеров

### 2.10.1. Обычные смеси

Модификация полимеров ставит своей целью достижение некоторого заданного комплекса физико-механических свойств.

Полимеры, включающие различные по химической природе фрагменты, можно получить в процессе их синтеза, например в результате реакции сополимеризации, при сшивке полимеров или олигомеров одной химической природы с олигомерами или полимерами другой химической природы (отверждение эпоксидных смол фенольными смолами), при проведении полимераналогичных реакций и т.д.

Смешение полимеров — частный случай модификации полимеров. В данном случае модификация происходит на физическом уровне. Так, совмещение полиэтилена с бутылкаучуком дает повышение эластичности и ударной вязкости, поливинилхлорида с сополимером этилена и винилацетата приводит к повышению атмосферостойкости и т.д. [43].

Физико-механические свойства смесей прежде всего определяются тем, совместимы ли смешиваемые полимеры. Взаимная растворимость уменьшается уже на уровне олигомеров. С увеличением молекулярной массы растворимость резко уменьшается. У полимеров она составляет доли процентов или в лучшем случае нескольких процентов. Самопроизвольное взаимное растворение большинства полимеров невозможно из-за их термодинамической несовместимости. Хотя из общего правила имеются и исключения. Неограниченно или в довольно широком диапазоне растворяются друг в друге поливинилхлорид и бутадиестирольный каучук, поливинилхлорид и поливинилацетат, полистирол и полифениленоксид и некоторые другие полимеры [44].

Смеси взаимно нерастворимых полимеров представляют собой гетерофазные системы (дисперсию одного полимера в матрице другого полимера). Размер частиц дисперсной фазы обычно находится в диапазоне от 0,1 до 10 мкм. На межфазной границе все-таки возникает слой сегментальной растворимости, толщина которого измеряется в нанометрах (от 2 до 20). В межфазной области могут концентрироваться низкомолекулярные фракции и различные добавки, улучшающие диспергирование полимера в полимере, увеличивающие прочность связи между фазами и т.д. Наличие межфазного слоя и очень высокая вязкость смесей полимеров обеспечивают высокую стабильность этих термодинамически неустойчивых систем в условиях эксплуатации. Смеси полимеров длительно сохраняют свои свойства, а иногда даже превосходят в этом отношении индивидуальные полимеры.

Такие показатели, как модуль упругости, химическая стойкость, стойкость к действию растворителей, и многие другие свойства определяются в основном свойствами полимерной матрицы. Физико-механические свойства определяются преимущественно размером частиц дисперсной фазы.

Полимерные смеси получают различными способами.

Смешивая расплавы полимеров, можно получить полимерные смеси с размером частиц дисперсной фазы от 0,5 до 10 мкм.

Другой способ образования полимерных смесей основан на совместной коагуляции водных дисперсий (латексов) нескольких полимеров.

Если смеси полимеров должны стать основой лакокрасочных материалов, клеев или герметиков, используют растворы полимеров. Подбирается растворитель или смесь растворителей, в которых смесь полимеров не расслаивается до начала удаления растворителя. Расслаивание смеси происходит при удалении растворителя. При этом размер частиц дисперсной фазы определяется преимущественно скоростью удаления растворителя. То есть структура и свойства полимерных покрытий на основе смесей полимеров будут определяться не только химическим составом и температурой сушки, но и типом используемого сушильного оборудования (терморadiационное или конвективное), а также скоростью изменения температуры.

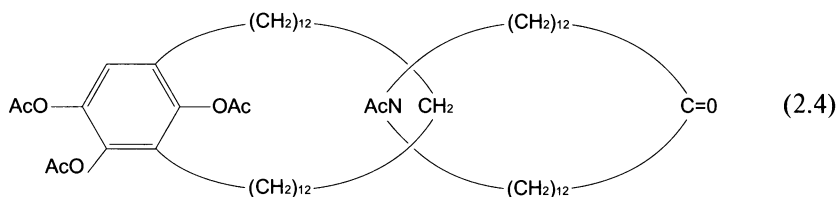
Можно смешивать не только готовые полимеры, но и полимер с мономером или олигомером, два олигомера, два мономера, а затем



проводить гомополимеризацию. Этот способ послужил основой для получения особого класса полимерных смесей, которые получили название «взаимопроникающие полимерные сетки» (ВПС).

### 2.10.2. Взаимопроникающие полимерные сетки

Из школьной химии нам известна формула бензола  $C_6H_6$ . Это самое простое химическое соединение, имеющее кольцевую структуру. Любознательные химики поставили задачу продеть кольцо одной молекулы в кольцо другой. К сожалению, продеть друг в друга бензольные кольца им не удалось. Задача оказалась решаемой лишь в том случае, когда количество атомов углерода в кольце перевалило за 20. Так появился новый класс химических соединений – катенаны (от лат. catena – цепь) [29]. Катенаны – это соединения, молекулы которых состоят из двух или более циклов, продетых один в другой подобно звеньям цепи. Циклы связаны между собой топологической (механической) связью. Типичный пример – соединение формулы (2.4).



Итоговая схема направленного синтеза таких соединений включала более 20 стадий присоединения, циклизации и разрыва связей. Другой вариант синтеза – циклизация длинноцепных молекул в растворе, содержащем макроциклы других молекул. В обоих случаях выход реакции оказался невелик. К сожалению, катенаны не нашли практического применения, поскольку по химическим свойствам они оказались аналогичными образующим их циклам. А вот их высокомолекулярные аналоги уже нашли много интересных и полезных применений.

Исторически термин «взаимопроникающие полимерные сетки» возник при проведении полимеризации смеси двух мономеров в таких условиях, когда при этом возникали два пространственных гомополимера. Эти две сосуществующие в одном объеме сетки гомо-

полимеров были названы взаимопроникающими. Между ними отсутствуют химические связи и в то же время их нельзя разделить из-за взаимопроникновения. Представьте себе, что два червя проделывают ходы в яблоке, и каждый червь может пресечь только собственный ход, но не ход соседа. Если эти ходы заменить полимерными цепями, то можно получить простейшую аналогию с ВПС.

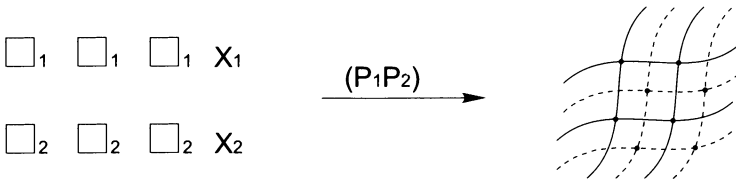
В области развития теории ВПС всеобщее признание получили работы Л. Сперлинга [45, 46]. К прикладным аспектам использования ВПС имеет отношение и автор [47, 48].

В общем случае ВПС можно определить как комбинацию двух сетчатых полимеров (полимер 1 и полимер 2), когда, по крайней мере, один из них синтезирован и/или сшит в непосредственном присутствии другого. Следует отметить, что Г. Фриш, один из ученых, имеющих непосредственное отношение к открытию ВПС, длительное время занимался изучением катенанов.

Различают одновременные и последовательные ВПС.

На рис. 2.5 приведена схема получения одновременных ВПС.

Образование одновременных ВПС происходит в однородной смеси двух мономеров и соответствующих каждому из них сшивающих агентов. Необходимым условием образования таких ВПС является получение двух полимерных сеток по разным независимым друг от друга механизмам. Для получения идеальных одновременных ВПС необходимыми условиями являются также одновременность начала гелеобразования обоих полимеров и их полная совместимость. На практике эти условия выполняются очень редко. Чаще всего имеет место разделение фаз, и взаимопроникновение происходит лишь в зонах, прилегающих к границе их раздела.



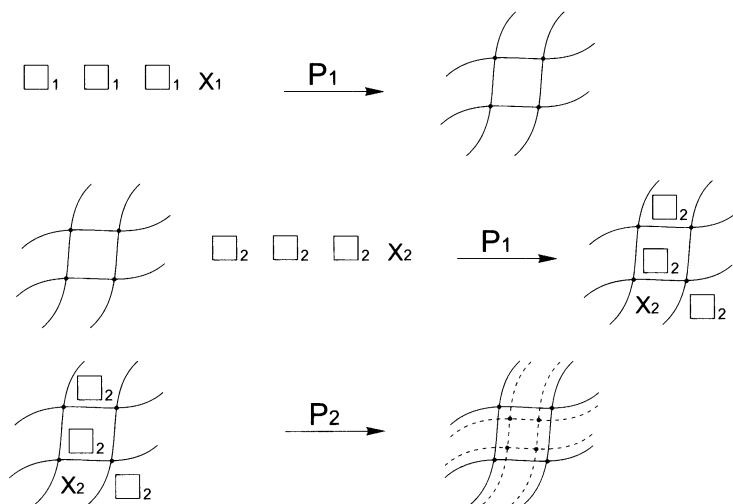
**Рис. 2.5.** Схема получения одновременных ВПС.

Сплошными линиями изображена сетка полимера 1 ( $P_1$ ), штриховыми линиями изображена сетка полимера 2 ( $P_2$ ), узлы сетки – жирные точки,  $\square$  – мономеры, X – сшивающие агенты

Идеальные одновременные ВПС все же удалось синтезировать, но вопреки ожиданиям, какими-либо исключительными свойствами они не обладали. Исключительными свойствами могут обладать реальные одновременные ВПС. Очень часто в них реализуется более высокий уровень физико-механических свойств, чем в исходных полимерах или обычной смеси этих полимеров. Одновременные ВПС реализуются в продуктах, используемых в различных областях техники. Для специалистов, работающих в области радиоэлектроники, ближе всего компаунды, используемые для заливки дискретных радиоэлементов и интегральных схем (К-115, К-139, К-153 и др.). Скорее всего, используя эти компаунды, никто и не задумывается над тем, что между делом он решает задачу, аналогичную той, над которой не только любознательные, но и высококвалифицированные химики трудились не один год.

На рис. 2.6 приведена схема получения последовательных ВПС.

Полимерная сетка 1 может быть получена любыми известными методами. Затем мономер 2 совместно со сшивающим агентом в результате диффузии проникает в полимерную сетку 1 и полиме-



**Рис. 2.6.** Схема получения последовательных ВПС.

Сплошными линиями изображена сетка полимера 1 ( $P_1$ ), штриховыми линиями изображена сетка полимера 2 ( $P_2$ ), узлы сетки – жирные точки,  $\square$  – мономеры, X – сшивающие агенты

ризуется в ней. Полимерные материалы, в которых реализованы последовательные ВПС, отличаются более плотной упаковкой полимерных цепей со всеми вытекающими из этого положительными последствиями.

В зависимости от того, на какой стадии был прерван процесс диффузии, можно получить равномерное по объему образца распределение полимера 1 и полимера 2 или их градиентное распределение. В градиентных ВПС соотношение сетчатых структур полимера 1 и полимера 2 изменяется по толщине образца. Такие ВПС являются очень удачным техническим решением для получения изделий из полимеров с изменяющимися по толщине физическими свойствами (плотность, жесткость, упругость, показатель преломления и др.).

Многие человеческие изобретения природа давно и успешно использует в самом же человеке. Фрагменты цепей, аналогичные по структуре катенам, были обнаружены в нуклеиновых кислотах [29]. А человек, используя эти (общие?) изобретения, пытается усовершенствовать самого себя.

Интересна история открытия цианакрилатных клеев (эфиров  $\alpha$ -цианакриловой кислоты). Сотрудники фирмы «Eastman Kodak Co» измеряли показатель преломления метил- $\alpha$ -цианакрилата. Они обратили внимание на то, что буквально через несколько минут разъединить призмы рефрактометра, между которыми помещалась капля вещества, становилось невозможно. В результате уже через год появились первые промышленные цианакрилатные адгезивы [49]. Это так называемые «блиц»- или «моментклеи».

Уникальность этих клеев заключается еще и в том, что гидроксилсодержащие соединения являются ускорителями их полимеризации. Следствие этой уникальности — возможность «намертво» склеивать биообъекты. Поскольку такие клеи оказались еще и биосовместимыми, они получили распространение в хирургической практике. И, если цианакрилатный клей случайно попадет на кожу, через некоторое время удалить его можно будет только вместе с кожей. Химические связи, особенно если их много, разорвать не так-то просто. Те же проблемы могут возникнуть и при работе с продуктами на основе изоцианатов (отвердители ДГУ, монтажные пены). Изоцианаты также очень активно реагируют со всеми химическими соединениями, содержащими активный водород.

«Намертво» связать друг с другом биообъекты можно и без образования химических связей. Для этого можно использовать топологическую связь (ВПС). Химических связей между объектами не будет, и в то же время для того, чтобы разъединить эти объекты, химические связи нужно будет разорвать.

Что же может скрываться за словом «объекты»? На сайте американской корпорации «American Beauty International» [50] предлагается широкий ассорт-

тимент продукции, предназначенной для того, чтобы наши милые женщины стали еще красивее. В этом ассортименте имеется несколько продуктов, при объяснении принципа действия которых используются ссылки на ВПС.

Объекты усовершенствования – ногти. Предлагается мономер, который может быть использован для наращивания ногтей без использования праймера. Этот мономер проникает в кератиновые пластины ногтей и при последующей полимеризации в результате образования ВПС «намертво» прикрепляет накладные ногти. Другое предложение – оригинальная акриловая пудра, предназначенная для придания естественного вида ногтям, технология нанесения которой реализуется также через образование ВПС.

Изобретение, сделанное в клинике Святослава Федорова, позволяет вернуть к жизни другой биообъект – глаза [51]. Для замены роговой оболочки глаза при ее помутнениях предложено использовать керапротез, опорная и оптическая части которого соединяются друг с другом за счет переходной зоны взаимопроникающих полимерных сеток полимеров.

Если вы сидите в стоматологическом кресле и чувствуете характерный сладковатый запах метилметакрилата, с высокой долей вероятности у вас во рту происходит рождение очередной ВПС. Чаще всего это полу-ВПС (полимер 1 – линейный полимер, полимер 2 – трехмерный полимер). Такой тип ВПС называется «змея в клетке» [45].

Дело идет к тому, что ВПС становятся неотъемлемыми элементами индустрии здоровья и красоты.

От индустрии красоты до индустрии в истинном понимании этого слова оказался всего лишь один шаг. Способы влагозащиты печатных плат [52, 53], разработанные автором, по сути дела, аналогичны способам формирования накладных ногтей с использованием ВПС.

## Литература

1. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энцикл., 1988.
2. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1968.
3. Салем Л. Чудесная молекула: Пер. с франц. М.: Мир, 1982.
4. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
5. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 3 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Большая Российская энцикл., 1992.
6. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. М.: Химия, 1965.
7. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Окислительно-восстановительные реакции, как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972.

8. Герметики. Анаэробные уплотняющие составы: Каталог / НИИТЭ-ХИМ. Черкассы, 1984.
9. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов: Пер с англ. М.: Химия, 1978.
10. Шварц М. Анионная полимеризация: Пер. с англ. М.: Химия, 1971.
11. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.А. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
12. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Химия, 1979.
13. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1967.
14. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
15. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. — М.: Химия, 1983.
16. Вулканизация эластомеров / Под ред. Т. Аллигера и И. Съетуна. М.: Химия, 1967.
17. Химические реакции полимеров / Под ред. Е. Феттеса. М.: Мир, 1967.
18. Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Химия, 1982.
19. <http://www.gamma-resurs.ru/news.html>
20. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 4 / Редкол.: Н.С. Зефилов и др. М.: Большая Российская энцикл., 1995.
21. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
22. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979.
23. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. М.: Химия, 1987.
24. Михайлова Г. Переход к бессвинцовому припою. Filtronic предупреждает // Компоненты и технологии. 2004. № 4.
25. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 5 / Гл. ред. Н.С. Зефилов. М.: Большая Российская энцикл., 1998.
26. <http://www.isola.com>
27. Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. — М.: Энергия, 1989.
28. Электроника: Энциклопедический словарь / Под ред. В.Г. Колесникова. М.: Сов. энцикл., 1991.
29. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 2 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энцикл., 1988.
30. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ. М.: Химия, 1979.

31. Медведев А.М.. Надежность и контроль качества печатного монтажа. М.: Радио и связь, 1986.
32. Сум Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976.
33. Химические реакции полимеров. Т. 1 / Под ред. Е. Феттеса. М.: Мир, 1967.
34. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энцикл., 1961.
35. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Химия, 1982.
36. <http://www.epilam.ru>
37. ГОСТ 8420-74. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости.
38. Мусакин А.П., Рачинский Ф.Ю., Суглобова К.Д. Оборудование для химических лабораторий. Л.: Химия, 1978.
39. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимерных материалов. М.: Химия, 1982.
40. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Д. Любина. Пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1988.
41. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие: Пер. с англ. / Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981.
42. Пирогова Е.В. Проектирование и технология печатных плат. М.: Форум, 2005.
43. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров (структура и свойства). М.: Химия, 1980.
44. Полимерные смеси: Пер. с англ. / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. М.: Химия, 1981.
45. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
46. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
47. Уразаев В. Полимеризационное наполнение: новые технологии, контрафактные предложения // Компоненты и технологии. 2004. № 4.
48. Уразаев В. Время вперед! // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 1.
49. Притыкин Л.М., Кардашов Д.А., Вакула В.Л. Мономерные клеи. – М.: Химия, 1988.
50. <http://abi.avigal.com.ua>
51. Федоров С.Н., Багров С.Н., Новиков С.В. и др. Керапротез. Пат. РФ № 2124331.
52. Уразаев В.Г. Способ влагозащиты печатных плат по заявке РФ № 2003138069 от 29.12.2003 г.
53. Уразаев В.Г. Способ влагозащиты печатных плат по заявке РФ № 2004101214 от 14.01.2004 г.

## ГЛАВА 3

## ПЕЧАТНЫЕ ПЛАТЫ

### 3.1. Конструкции

#### 3.1.1. История

Говорят, что первенство в разработке печатных плат принадлежит немецкому инженеру Альберту Паркеру Хансону [1]. Хансон предложил формировать рисунок печатной платы на медной фольге вырезанием или штамповкой. Далее элементы проводящего рисунка приклеивались к диэлектрику, например к пропарафиненной бумаге. Технология предполагала приклеивание проводящих слоев с обеих сторон диэлектрика и использование сквозных соединительных отверстий (прототип современных двухсторонних печатных плат).

Первая заявка в патентное ведомство Германии была подана Хансоном в 1902 г. С тех пор прошло больше ста лет. Все эти годы технологии изготовления печатных плат совершенствовались. В этом благородном деле приняли участие великое множество изобретателей, в том числе знаменитый изобретатель Томас Эдисон и гораздо менее знаменитый изобретатель — автор этой книги.

Томас Эдисон предложил формировать токопроводящий рисунок посредством адгезивного материала, содержащего графитовый или бронзовый порошок. В другом варианте технологии токопроводящий рисунок наносился раствором азотнокислого серебра, которое затем восстанавливалось.

В 20–30-х гг. прошлого века было выдано множество патентов на конструкции печатных плат и способы их изготовления. Первые методы изготовления печатных плат были преимущественно аддитивными. Но в современном виде печатная плата появилась благодаря использованию технологий, заимствованных из полиграфической промышленности. Печатная плата — прямой перевод с английского полиграфического термина *printing plate* (печатная форма или матрица). Поэтому подлинным «отцом печатных плат» считается австрийский инженер Пауль Эйслер. Он первым пришел к выводу, что полиграфические (субтрактивные) технологии могут быть использованы для массового производства печатных плат.



В субтрактивных технологиях изображение формируется путем удаления ненужных фрагментов. Пауль Эйслер отработал технологию гальванического осаждения медной фольги и ее травления хлорным железом.

Технологии массового производства печатных плат оказались востребованными уже во время Второй мировой войны, а с середины 50-х гг. началось становление печатных плат как конструктивной основы радиоаппаратуры не только военного, но и бытового назначения.

### ***3.1.2. Какие бывают***

Печатная плата — пластинка из электроизоляционного материала (гетинакса, текстолита, стеклотекстолита, керамики и др.), на поверхности которой каким-либо образом (например, фотохимическим) нанесены тонкие электропроводящие полосы (печатные проводники) с контактными площадками для подсоединения навесных электро- и радиоэлементов (в том числе модулей и интегральных схем).

Эта формулировка дословно взята из политехнического словаря [2]. При всем уважении к авторам и редакционной коллегии этого издания следует сказать, что она не самая удачная, поскольку охватывает только односторонние и (с большой натяжкой) двухсторонние печатные платы. Многослойные печатные платы однозначно остаются вне сферы ее действия.

Гораздо более универсальна формулировка, предложенная в работе [3]. Под печатной платой понимается конструкция электрических межсоединений на изоляционном основании. Основными конструктивными элементами печатной платы являются изоляционное основание и проводники. Эти элементы необходимы и достаточны для того, чтобы печатная плата была печатной платой. Круг второстепенных элементов несколько шире: контактные площадки и монтажные отверстия, ламели для контактирования с разъемами, участки для осуществления теплоотвода и др.

Основные типы печатных плат: односторонние, двухсторонние и многослойные. В свою очередь, все эти печатные платы в зависимости от степени гибкости диэлектрического основания могут быть жесткими, гибкими или комбинированными — жестко-гибкими.

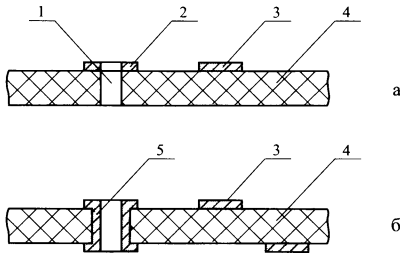
Односторонние печатные платы представляют собой диэлектрическое основание, у которого на одной стороне выполнен проводящий рисунок. Для установки компонентов со штырьковыми выводами в таких печатных платах служат сквозные неметаллизированные отверстия, а для присоединения — контактные площадки, которыми заканчиваются все печатные проводники. Это самые простые и, следовательно, самые дешевые печатные платы. В силу этих причин односторонние печатные платы наиболее широко используются в массовом производстве бытовой техники.

Патентуя первую технологию изготовления печатных плат, Альберт Паркер Хансон уже предвидел важность увеличения плотности монтажа. Поэтому его технология как вариант предполагала приклеивание проводящего слоя к диэлектрику с двух сторон и использование соединительных отверстий. В двухсторонних печатных платах проводящий рисунок выполняется на обеих сторонах диэлектрика, а необходимые соединения проводящих слоев осуществляются преимущественно сквозными металлизированными отверстиями. Использование двухсторонних печатных плат позволяет не только получить более высокую плотность монтажа, но и довольно просто разрешить конфликт пересекающихся трасс путем переноса одной конфликтующей трассы в обход на другую сторону печатной платы.

В количественном отношении двухсторонние печатные платы — самые массовые печатные платы. А вот в стоимостном выражении на первое место уже давно вышли многослойные печатные платы (две трети от стоимости всех производимых в мире печатных плат). Многослойные печатные платы содержат слои тонких изоляционных подложек с нанесенным на них проводящим рисунком, объединенные в единое целое. Электрические соединения между слоями осуществляются преимущественно металлизированными отверстиями (сквозными или в последнее время еще и глухими). Каждый внутренний слой в многослойной печатной плате можно представить как одностороннюю или двухстороннюю печатную плату с межслойными переходами. Так, самые первые представители своеобразного «гомологического ряда» многослойных печатных плат (четырёхслойные печатные платы) можно получить, склеивая две обычные двухсторонние печатные платы.

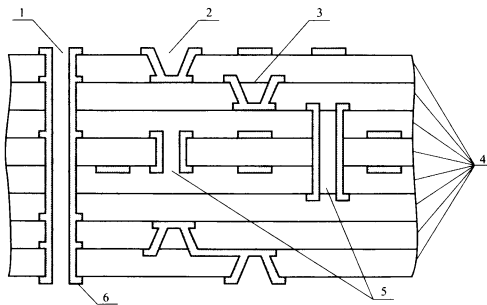
Появление и широкое распространение многослойных печатных плат стало ответом на требования по дальнейшему увеличению плот-

ности монтажа. Есть и другая не менее важная причина. Повышение быстродействия — основное направление развития современных электронно-вычислительных систем. Многие цифровые системы работают на тактовых частотах, приближающихся к 100 МГц, а другие уже перешагнули этот порог [3]. Время переключения логических элементов в современных интегральных схемах стало соизмеримым со временем распространения сигнала в линиях связи. Для снижения временных задержек в межсоединениях требуется уменьшение



**Рис. 3.1.** Фрагменты конструкции односторонней (а) и двухсторонней (б) печатных плат:

1 — монтажное отверстие, 2 — контактная площадка, 3 — проводник, 4 — диэлектрическая подложка, 5 — переходное металлизированное отверстие



**Рис. 3.2.** Фрагмент конструкции многослойной печатной платы:

1 — сквозное металлизированное отверстие, 2 — глухой микропереход, 3 — скрытый микропереход, 4 — слои, 5 — скрытые межслойные отверстия, 6 — контактная площадка

их длины. В многослойных печатных платах удается реализовать линии связи по кратчайшему пути.

Классификация конструкций печатных плат, основанная на слойности их проводящего рисунка, охватывает большую часть конструкций печатных плат, но не всех. Известны экзотические способы изготовления монтажных плат для радиоэлектронной аппаратуры. Например, для изготовления тканых монтажных плат или шлейфов оказалось пригодным не печатное полиграфическое, а ткацкое оборудование [4].

Фрагменты наиболее распространенных конструкций односторонних, двухсторонних и многослойных печатных плат приведены на рис. 3.1 и 3.2.

### 3.1.3. Требования

Существуют различные требования к печатным платам: конструктивные; электрические; технологические; устойчивость к климатическим, механическим и иным внешним воздействиям. В большинстве своем эти требования регламентируются действующей нормативно-технической документацией [5–10]. А то, что эта нормативная база серьезно устарела, давным-давно свершившийся факт.

О серьезности ситуации говорит хотя бы следующее. В табл. 3.1 приведены требования к точности выполнения элементов конструкции печатных плат [6].

**Таблица 3.1.** Классы точности печатных плат

Элементы печатного монтажа	Класс точности печатных плат				
	1	2	3	4	5
Наименьшая номинальная ширина проводника, мм	0,75	0,45	0,25	0,15	0,10
Наименьшее номинальное расстояние между проводниками, мм	0,75	0,45	0,25	0,15	0,10
Минимально допустимая ширина контактной площадки, мм	0,30	0,20	0,10	0,05	0,025
Отношение номинального диаметра наименьшего металлизированного отверстия к толщине печатной платы	0,40	0,40	0,33	0,25	0,20
Предельное отклонение ширины проводника, контактной площадки и др. (без покрытия), мм	$\pm 0,15$	$\pm 0,10$	$\pm 0,05$	$\pm 0,03$	0; $-0,03$
Предельное отклонение ширины проводника, контактной площадки и др. (с покрытием), мм	$+0,25$ ; $-0,20$	$+0,15$ ; $-0,10$	$\pm 0,10$	$\pm 0,05$	$\pm 0,03$
Позиционный допуск расположения печатного проводника относительно соседнего элемента проводящего рисунка (наружные слои), мм	0,20	0,10	0,05	0,03	0,02
Позиционный допуск расположения печатного проводника относительно соседнего элемента проводящего рисунка (внутренние слои), мм	0,30	0,15	0,10	0,08	0,05

По точности выполнения элементов конструкции в 1986 г. (год издания стандарта) печатные платы были разделены на 5 классов. Прошло 20 лет. Современные печатные платы уже давно вышли за рамки этой таблицы. И... для характеристики сложности таких печатных плат конструкторы и технологи вынуждены использовать несуществующие гипотетические понятия: 6 и 7 классы точности.

Возможные пути выхода из этой ситуации предлагаются в статье А.М. Медведева [11]. Автор считает, что наиболее быстрым путем возрождения национальной системы стандартизации является переход на русские аутентичные редакции стандартов МЭК с последующей переработкой ряда из них в национальные стандарты, связанные с обеспечением безопасности государства. А для представления национальных интересов России в международном сообществе предлагается создать Российскую ассоциацию печатных схем (RPCA).

Конструктивные требования к печатным платам, как к несущей конструкции, на которой монтируются радиоэлементы, определяют механическую прочность печатных плат в условиях эксплуатации и их сохраняемость.

Целая группа конструктивных требований преследует своей целью унификацию печатных плат (габаритные размеры, шаги координатной сетки, диаметры монтажных и переходных отверстий, размер и форма контактных площадок, толщина и др.).

Ограничения по кривизне и/или короблению печатных плат преследуют две цели:

- 1) обеспечить условия для монтажа радиоэлементов, особенно для автоматизированного монтажа элементов поверхностного монтажа;
- 2) предотвратить отказы печатных узлов при эксплуатации по причине возможного разрыва проводников при чрезмерной деформации диэлектрического основания.

При выборе класса точности печатных плат обычно руководствуются не только желаниями конструкторов и уровнем технического оснащения производства, но и реальными техническими характеристиками используемых материалов, и в первую очередь базовых материалов. Основными электрическими требованиями к печатной плате, как устройству для коммутации, являются максимально высокая электропроводность печатных проводников и, наоборот, минимальные токи утечки между проводниками.

Высокая электропроводность обеспечивается использованием в качестве материала проводников меди, а в качестве покрытий — гальванических покрытий, обладающих лучшими характеристиками по отношению к альтернативным вариантам (химическое осаждение, вакуумная металлизация). Материалы проводников в основном лимитируют максимально допустимую токовую нагрузку на элементы проводящего рисунка.

Токовые утечки определяются преимущественно уровнем электроизоляционных свойств базовых материалов и конструктивным исполнением печатной схемы (расположением проводников). Такие параметры диэлектрика, как сопротивление изоляции (объемное и поверхностное) и напряжение пробоя, важны для печатных узлов, используемых в любой радиоэлектронной аппаратуре. Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь приобретают особую важность в высокочастотной технике.

Технологические требования к печатным платам характеризуют возможность сборки на их основе печатных узлов. Говорят, что электроника — наука о контактах, поэтому на первое место выдвигаются требования по обеспечению качественной пайки (паяемость, устойчивость к перепайкам, способность сохранять паяемость в течение длительного времени и др.). Для обеспечения последнего требования в последние годы наряду с традиционными методами (горячее облуживание, флюсование и др.) все более широкое применение находят ингибирующие органические покрытия и иммерсионные процессы.

И в заключение о требованиях по устойчивости печатных плат к климатическим и механическим воздействиям. Эти требования сформулированы в нормативно-технической документации [7], в нормалях, в технических условиях на конкретные изделия. В отличие от требований по точности изготовления печатных плат они пока не претерпевают таких революционных изменений.

### ***3.1.4. Тенденции развития***

Самая главная тенденция — увеличение сложности печатных плат. Самые сложные печатные платы — многослойные. Когда-то увеличение сложности печатных плат однозначно сопровождалось увеличением их слойности. Число слоев в печатных платах достигало 40,

размеры печатных плат до 450 × 450 мм, толщина до 6 мм [12]. Но чем больше количество слоев, тем дороже печатная плата. Ныне акцент сделан на другие способы увеличения плотности межсоединений.

Уменьшение ширины проводников и зазоров между ними всегда было магистральным направлением в развитии технологии изготовления печатных плат. Уменьшение ширины проводников и зазоров между ними позволяет увеличить количество трасс на каждом слое печатной платы. Аналогичные тенденции существуют и в технологиях изготовления микросхем. И если в микроэлектронике в настоящее время реализуются 0,1 и менее микронные технологии, то в печатных платах как о реалиях сегодняшнего дня идут разговоры о 10-микронных технологиях. Следует отметить, что уменьшение размеров как проводников, так и зазоров между ними нельзя проводить бесконечно. Возникает множество трудно разрешимых технических задач. Кроме того, ограничение размеров изоляционных зазоров определяется не только реально достижимыми электроизоляционными характеристиками подложки печатной платы и влагозащитного покрытия, но и требованиями к электрическим характеристикам схем (снижение уровня перекрестных помех и шумов, формирование требуемого волнового сопротивления и др.) [3].

Существенного увеличения плотности межсоединений можно достигнуть уменьшением размеров отверстий и контактных площадок. Реальный пример — в рельефных печатных платах исключение контактных площадок позволило реализовать такую плотность монтажа, которая эквивалентна 6—8 слоям многослойных печатных плат. Следует отметить, что дополнительный вклад в этот результат внесло еще и нетрадиционное расположение проводников (под углом 90° к плоскости диэлектрического основания) [13].

В общем случае уменьшение диаметра отверстий и, соответственно, диаметра контактных площадок сопровождается значительными технико-экономическими трудностями. Альтернативный вариант — уменьшение числа переходных, особенно сквозных металлизированных отверстий. С этой точки зрения переход к технологиям поверхностного монтажа оказался не случайным.

В многослойных печатных платах прослеживаются следующие тенденции:

- увеличение плотности трасс за счет уменьшения шага трассировки с одновременным уменьшением ширины проводников;

- выполнение межслойных переходов в шаге трасс, т.е. в размерах тонких проводников;
- выполнение многоуровневых межсоединений (сквозных, слепых, глухих).

Наиболее важными объективными факторами, влияющим как на внешний вид, так и на внутреннее содержание печатных плат, являются конфигурация выводов активных компонентов и шаг между ними. Главенствующая тенденция в производстве современной радиоэлектронной аппаратуры – переход от технологии сквозных отверстий (through hole technology – ТНТ) к технологии поверхностного монтажа (surface mounted technology – SMT). Использование технологии поверхностного монтажа позволило существенно увеличить плотность монтажа.

Для реализации высокого уровня плотности соединений разработано много новых упаковочных технологий (корпусов) [14]:

- COB (chip on board) – чип на плате или технология «открытой матрицы»;
- FP (flip chip) – перевернутый кристалл;
- CSP (chip scale packaging) – кристалло-соразмерный корпус;
- BGA (ball grid arrays) – матрица шариковых выводов;
- MCM (multichip modults) – многочиповый модуль;
- DCA (direct chip attach) – прямое подсоединение чипа;
- COC (chip on chip) – чип на чипе и др.

Получается так, что новые сверхминиатюрные корпуса радиоэлементов требуют соответствующих изменений в конструкциях и технологиях изготовления печатных плат. И наоборот, новые достижения в технологиях изготовления печатных плат позволяют сделать очередной шаг на пути микроминиатюризации элементной базы. Но главенствующая роль, роль лидера, принадлежит все-таки микроэлектронике.

Сверхплотная упаковка внутри интегральных схем и очень плотная упаковка на их носителях выдвигает на первый план проблему теплоотвода. Количество выделяемого тепла на единицу объема возрастает многократно. В результате возникают парадоксальные ситуации. Размер интегральной схемы уменьшается, а объем, который она занимает в радиоэлектронной аппаратуре, наоборот, увеличивается. Так, в современных компьютерах охлаждающее устройство (радиатор + вентилятор) несоизмеримо больше, чем охлаждаемый им



микропроцессор. По аналогии с автомобильными двигателями для охлаждения особо мощных микросхем уже используются системы с жидкостным охлаждением. Не за горами времена, когда придется использовать аналогии уже из атомной промышленности, где для охлаждения ядерного реактора используют специальные теплоносители с очень высокой теплопроводностью, например жидкий натрий.

Сверхвысокие тепловыделения могут отрицательно сказаться на ухудшении электроизоляционных характеристик диэлектрического основания печатных плат. Особенно они опасны для базовых материалов, изготовленных с применением недостаточно термостойких полимерных связующих. К увеличению термостойкости полимерных связующих призывают еще и требования экологии. Отказ от использования свинца в технологиях изготовления радиоэлектронной аппаратуры приведет к неизбежному увеличению температуры пайки радиоэлементов. Следовательно, с очень большой вероятностью следует прогнозировать изменения в структуре потребления базовых материалов, используемых для изготовления печатных плат, в пользу более термостойких (полиимиды и др.). К сожалению, такие материалы, как правило, еще и более дорогие.

Другая тенденция – совмещение в конструкции печатной платы электрических и теплоотводящих элементов. Печатная плата становится более активной в процессе теплопередачи, если в ее конструкцию введены элементы кондуктивного теплоотвода (сквозные технологические отверстия, навесные металлические шины, теплоотводящие слои с выходом на периферию платы с тепловыми клиньями для теплопередачи на корпус устройства) [3].

Американской компанией Bergquist недавно разработан и уже используется дорогой, но в то же время необходимый базовый материал: Thermal Glad Insulated Metal Substrate – IMS, или сокращенно Thermal Glad (15). Этот материал подобно известному стеклотекстолиту FR-4 предназначен для изготовления печатных плат. Но в отличие от стеклотекстолита FR-4 он представляет собой многослойную структуру, полученную горячим прессованием. Верхний слой (медная фольга) предназначен для изготовления проводящего рисунка схемы. Средний слой – диэлектрик толщиной от 75 до 200 мкм. Он изготавливается из смеси полимера со специальной керамикой. Керамический наполнитель обеспечивает его улучшенную теплопроводность. Функцию радиатора для всей пе-



чатной платы выполняет третий металлический слой (алюминиевый или медный) толщиной 1–3,5 мм.

В соответствии с законом повышения идеальности технических систем наблюдается процесс сращивания (интегрирования) печатных плат и элементной базы. Некоторые элементы электрических схем (индуктивности, емкости, сопротивления) изготавливаются методами печати непосредственно в процессе изготовления печатных плат. В частных случаях (для получения на внутренних слоях многослойных печатных плат резисторов) используют специальную двухслойную фольгу, состоящую из меди и резистивного материала. Идеальность этого решения заключается в том, что планарные радиоэлементы получаются одновременно с формированием рисунка схемы (само собой), не требуя дополнительных материальных и трудовых затрат. Выполнение многоуровневых межсоединений в многослойных структурах (сквозных, слепых, глухих) позволяет увеличить коэффициент использования площади внутренних слоев многослойных печатных плат и разместить эти элементы внутри печатной платы. Дальнейшим развитием этого процесса стало встраивание в печатные платы кристаллов микросхем с обеспечением нужных межсоединений, сенсорных датчиков, микродатчиков магнитного потока и др. [16, 17].

Таким образом, на данном этапе развития уже реально происходит размывание границы между двумя понятиями «печатная плата» и «печатный узел».

Интегрирование печатных плат и элементной базы так же, как и повышение плотности межсоединений и многое другое, реалии сегодняшнего дня. Гораздо интереснее попытаться чуть-чуть заглянуть в день завтрашний. Ответ на вопрос о том, что первично – курица или яйцо, так и не получен до сих пор. А вот ответ на вопрос о том, что первично (что развивается опережающими темпами) – продукты микроэлектроники или их носители (печатные платы), однозначен. Печатные платы, к сожалению, идут в арьергарде. Интенсивное развитие микроэлектроники приводит к изменениям не только внешнего вида печатных плат, но и их внутреннего содержания.

По мере развития техники конструктивные размеры элементов печатных плат все более приближаются к аналогичным параметрам изделий микроэлектроники – микроэлектроники вчерашнего дня. Эта гонка в какой-то степени аналогична погоне за собственной тенью. И если говорить о прецизионности, то печатным платам, оче-

видно, суждено быть вечно вторыми. Но в этом вечном отставании имеются и положительные стороны – имеется возможность заимствовать и/или творчески перерабатывать конструктивно-технологические решения лидера.

Изделия современной электроники (кремниевые кристаллы, подложки гибридных интегральных микросхем и многослойные печатные платы) имеют общие черты. Это плоские многослойные структуры, функциональные элементы которых выполнены в виде микрорельефов в слоях. Связь между слоями осуществляется электропроводящими микропереходами и т.д. Как следствие, в производство современных печатных плат, особенно многослойных печатных плат, активно переносятся технологии, заимствованные из микроэлектроники (микротехнологии) [18].

Родственные связи с полиграфической промышленностью привели к тому, что в конструкциях и технологиях изготовления печатных плат главенствующее место занимают планарные (плоскостные) технические решения. Возьмем, к примеру, названия печатных плат и их элементов – односторонняя, двухсторонняя, однослойная, многослойная и др. Слойность неизбежно присутствует во всем, поскольку она реально отражает конструктив и соответствующие этому конструктиву технологии изготовления печатных плат. Благодаря использованию планарных технологий резко возросла производительность труда, и изделия электроники стали выпускаться миллионными тиражами. И возможности таких технологий еще далеко не исчерпаны.

Планарные технологии используются и в технологиях лидера. И заимствованы они у печатных плат. С точки зрения временных рамок печатные платы все-таки первичны. Однако в микроэлектронике уже наметилась тенденция ухода от таких технологий. Первый звонок прозвучал несколько лет назад. МОП-транзисторы верой и правдой служили с начала 60-х гг. прошлого века. В конце 2001 г. разработчики фирмы Intel доказали возможность изготовления таких транзисторов с минимальными размерами элементов 15 нм. При этом был сделан вывод, что это предел. Дальнейшее уменьшение размеров физически невозможно. Однако чуть позже специалистами той же компании решение все-таки было найдено. Был осуществлен прыжок из плоскости в трехмерное пространство [19]. Трехзатворный транзистор представляет собой трехмерный прибор, в котором затвором служит приподнятая область с токопроводящими



линиями, нанесенными на три ее стороны. Такая структура позволила практически в три раза увеличить область пропускания тока, не занимая при этом лишнюю площадь кристалла. Кроме того, благодаря трехмерной структуре ток утечки у таких транзисторов стал меньше, чем у обычных планарных транзисторов такого же размера.

Сотрудники Шанхайского института оптики и точной механики также ушли от традиционной планарной технологии и разработали принципиально новую технологию изготовления трехмерных микросхем [20]. В ходе экспериментов ученые добавили в состав стекла золото в концентрации один к десяти тысячам. Далее, фокусируя короткий лазерный импульс на определенных частях стеклянного блока, смещали атомы золота с их начальных позиций. На завершающем этапе при нагревании до 550 °С получалась сложная пространственная структура из крошечных золотых шариков. На демонстрации возможностей этой технологии было представлено изображение бабочки, состоящее из миллионов крошечных золотых гранул диаметром 7 нм каждая. Разработчики утверждают, что технология может быть использована для формирования проводников, электрических цепей и даже модулей памяти. Использование таких технологий даст возможность уйти от некоторых ограничений, накладываемых на существующие конструкции трехмерных электронных чипов, получаемых послойным наращиванием плоских микросхем, снизить их себестоимость и выпускать объемные элементы в массовом порядке.

Развитие конструкций и технологий у лидера идет в соответствии с объективно существующим законом развития технических систем: задачи, связанные с размещением или перемещением объектов, решаются переходом от точки к линии, от линии к плоскости, от плоскости к трехмерному пространству [21]. (Интересно, а что будет дальше?)

Думаю, что и печатным платам придется подчиниться этим законам. Потенциальная возможность реализации таких многоуровневых (бесконечноуровневых) печатных плат имеется. Об этом свидетельствуют богатый опыт использования в производстве печатных плат лазерных технологий, использование лазерной стереолитографии для формирования трехмерных объектов из полимеров, все более и более увеличивающаяся термостойкость базовых материалов и т.д. Очевидно, такие изделия придется назвать как-то иначе, поскольку название «печатная плата» уже не будет отражать ни их внутреннего содержания, ни технологии изготовления.

## 3.2. Технологии

Технологий изготовления печатных плат, так же как и их конструкций, разработано очень много. Но основные принципы, которые были положены в основу этих технологий еще в начале прошлого века, сохранили свою актуальность и сейчас. Различают несколько групп технологий: субтрактивные, аддитивные, полуаддитивные и комбинированные методы. Подробное описание технологий изготовления печатных плат, так же как и их конструкций, выходит за рамки данной книги. В максимальном объеме информацию о конструктивно-технологических особенностях современных печатных плат можно получить в монографиях [3, 14]. В данном разделе приводится лишь краткий обзор основных технологий, используемых ныне в производстве печатных плат.

### 3.2.1. Субтрактивные методы

В субтрактивных методах (от лат. *subtratio* – отнимать) изображение формируется путем удаления ненужных фрагментов. Пауль Эйслер отработал технологию травления медной фольги хлорным железом. «Соавтором» этой технологии была его жена, хотя бы потому, что все эксперименты проводились на кухне [1]. Столь непритязательная «кухонная» технология используется радиолюбителями до сих пор.

Исходным материалом в субтрактивных технологиях изготовления печатных плат является фольгированный (в основном медью) диэлектрик (чаще всего гетинакс или стеклотекстолит). Удаление меди с ненужных (пробельных) участков печатной платы можно проводить различными способами.

Классический (химический) способ реализуется в производстве односторонних печатных плат. Технология изготовления таких печатных плат предельно проста. Она включает две основные (обязательные) стадии: защиту рисунка проводников и травливание меди с незащищенных мест. Преимущества этого способа очевидны. Это возможность автоматизации, очень высокая производительность и, как следствие, очень низкая себестоимость. Главный недостаток – большие объемы отработанных травильных растворов.

Этот недостаток можно устранить, если медную фольгу удалять механическим способом при помощи режущего инструмента (фрез). Такой способ очень удобен для изготовления единичных образцов

печатных плат, например на стадии макетирования изделий. Для изготовления печатных плат достаточно иметь один станок с числовым программным управлением, а технологический цикл составляет всего несколько часов.

Главный недостаток этого способа имеет прямое отношение к проблеме влагостойкости печатного монтажа. Вероятность того, что при удалении медной фольги фрезой не будет нарушена поверхность диэлектрической подложки, очень мала. Вскрываются слои наполнителя (бумага, стеклоткань и др.). Увеличиваются водопоглощение подложки и ее восприимчивость к загрязнениям. Как следствие, ухудшаются изоляционные характеристики печатных плат при эксплуатации в условиях повышенной влажности.

Этот недостаток также можно устранить, если для удаления фольги использовать лазерное гравирование. Использование эксимерных лазеров, работающих в ультрафиолетовом диапазоне, позволяет с ювелирной точностью удалять медную фольгу. Поскольку продолжительность импульсов очень мала (10–60 нс), при таком «фрезеровании» выделяется еще и очень мало тепла. Полимерное связующее подложки переносит такое внешнее воздействие практически безболезненно [22]. Методы лазерного гравирования очень высокопроизводительны и позволяют получить рисунок проводников с высочайшим разрешением. Ширина проводников и зазор между ними достигают 50 мкм.

К сожалению, и этот способ не лишен недостатка, который в ближайшее время вряд ли удастся устранить. Такая технология очень дорогая.

Так и хочется сказать, что нет в мире совершенства. Устраняем один недостаток – появляется другой. На практике каждая технология занимает свою собственную нишу, в которой в результате сложения плюсов и минусов все-таки получается положительная величина.

### ***3.2.2. Аддитивные методы***

Аддитивные методы (от лат. *additio* – добавлять) являются зеркальным отражением по отношению к субтрактивным методам. В таких технологиях используются нефольгированные диэлектрики, на которые различными способами наносится токопроводящий рисунок. Различные вариации технологий отличаются способами нанесения

токопроводящих элементов рисунка и/или способами защиты от металлизации остальной поверхности диэлектрика.

Один из вариантов аддитивной технологии (фотоаддитивный процесс) включает следующие основные операции:

- вырубка заготовки из нефольгированного диэлектрика;
- сверление отверстий под последующую металлизацию;
- нанесение фотоактивируемого катализатора на поверхность заготовки и в отверстия;
- активация катализатора через шаблон-негатив;
- толстослойное химическое меднение активированных участков (проводников и стенок отверстий);
- отмывка печатной платы от остатков катализатора и технологических растворов;
- сушка и др.

Существенный недостаток этой технологии — длительное воздействие на диэлектрическую подложку технологических растворов металлизации. Длительная на этот раз отмывка печатной платы не всегда позволяет на 100% ликвидировать последствия. А последствия опять-таки имеют отношение к теме влагостойкость.

Существуют технологические схемы, которые в значительной степени устраняют этот недостаток. Положительный эффект может быть получен при использовании в аддитивной технологии фоторезистов, защищающих поверхность диэлектрической подложки в течение всего процесса толстослойного химического меднения.

Следует иметь в виду, что специальные вещества — катализаторы часто вводятся непосредственно в объем базовых материалов, предназначенных для аддитивных технологий. Наличие такого рода соединений в объеме подложки при прочих равных условиях может также сказаться на уровне сопротивления изоляции печатных плат. Если с поверхности печатной платы удалить катализатор сложно, но можно, то из объема — не удастся никогда.

Несколько вариантов аддитивных технологий стали результатом развития идей Хансона и Эдисона.

По одной из технологий на медную фольгу наносится клеевой подслои, и в автоматическом штамповочном прессе фольга одновременно вырубается, впрессовывается и приклеивается к подложке. По другой технологии на поверхность заготовки наносится тонкодисперсный металлический порошок. Затем нагретым штампом с рельефом,

соответствующим рисунку схемы, этот порошок впрессовывается в основание подложки. В качестве материала подложки в этих способах изготовления печатных плат используются термопластичные полимеры или недоотвержденные реактопласты.

Токопроводящий рисунок на поверхности печатных плат можно сформировать с использованием токопроводящих красок или металлонаполненных паст. Для того чтобы такие проводники стали действительно проводниками, полимерное связующее красок и паст, разделяющее частицы металла, приходится удалять. Его выжигают. Конечный результат определяется термостойкостью подложки. На подложках с полимерным связующим удается получить 20% от проводимости чистого металла, а на керамике даже 95%.

К аддитивным технологиям относят также метод переноса. Современный вариант технологии переноса реализован в технологии, названной ПАФОС (полностью аддитивное формирование отдельных слоев) [23]. Проводящий рисунок сначала формируется на временных носителях — листах из нержавеющей стали, поверхность которых покрывается гальванически осажденной медной шиной толщиной 2–5 мкм. Затем на этих листах формируется защитный рельеф пленочного фоторезиста. Проводники получают гальваническим осаждением тонкого слоя никеля (2–3 мкм) и меди (30–50 мкм) во вскрытые в фоторезисте рельефы. Затем пленочный фоторезист удаляется, и проводящий рисунок впрессовывается в диэлектрик.

Прессованный слой вместе с медной шиной механически отделяется от поверхности временных носителей. В слоях без межслойных переходов медная шина стравливается. При изготовлении двухсторонних слоев с межслойными переходами (двухсторонних печатных плат) перед травлением медной шины создаются межслойные переходы посредством металлизации отверстий.

Чем же хорош этот метод? Проводящий рисунок, утопленный в диэлектрик и защищенный сверху слоем никеля, при удалении медной шины не подвергается травлению. Поэтому форма, размеры и точность проводящего рисунка определяются рисунком рельефа, т.е. процессами фотолитографии. А современные достижения в области фотолитографии и лазерной техники позволяют совершить качественный скачок на пути повышения плотности печатного монтажа. Технология ПАФОС позволяет реализовать печатные платы с шириной проводников и зазорами между ними 40–50 мкм.



Когда-то давным-давно, показывая наши достижения в области индустриализации, кинооператоры демонстрировали в основном трубы, из которых извергались клубы дыма или выливались потоки вонючих жидкостей. Сейчас приоритеты изменились. Экологические требования к технологиям выдвинулись на первый план. В большинстве аддитивных технологий полностью отсутствуют операции травления медной фольги. Объемы технологических стоков, получаемых при проведении других операций, несоизмеримо меньше, чем в субтрактивных технологиях. Несмотря на это, аддитивные технологии до сих пор не получили такого широкого распространения, как субтрактивные.

Модификаций аддитивных технологий существует очень много, поэтому и причины самые разные. В общем случае из-за электрической разобщенности элементов печатного монтажа в аддитивных технологиях нет возможности использовать высокопроизводительные процессы электрохимической металлизации. А процессы проведения толстослойной химической металлизации еще и очень длительны, сложны и нестабильны.

### ***3.2.3. Полуаддитивные методы***

Эти общие недостатки устраняются в полуаддитивных технологиях изготовления печатных плат. В полуаддитивных технологиях осуществляется переход от толстослойного химического меднения к более надежному и высокопроизводительному электрохимическому методу металлизации. Для этого на поверхности диэлектрического основания создается токопроводящий подслей. Этот подслей получают химическим осаждением очень тонкого слоя металла, термическим распадом металлоорганических соединений, вакуумным напылением и иными способами.

В классическом полуаддитивном методе на металлизированной подложке с помощью фоторезиста или гальванически стойкой краски формируется рельеф. В этом рельефе гальваническим (а не химическим) способом до необходимой толщины наращиваются проводники. После удаления защитного рельефа с пробельных мест тонкий проводящий подслей травливается.

В этой технологии вновь появляются промышленные стоки от операции травления медной фольги. Но количество этих стоков по

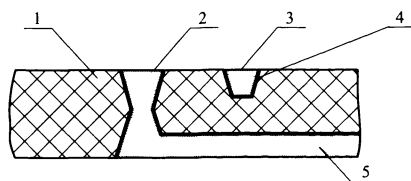
сравнению с субтрактивными технологиям несоизмеримо меньше (толщина фольги 18–35 мкм, толщина проводящего подслоя до 1 мкм). По той же причине не наблюдается такого большого подтравливания проводников, как в субтрактивных технологиях. Следовательно, появляется возможность реализации более сложных печатных плат.

В классическом полуаддитивном методе перед проведением операции травления на поверхность проводящего рисунка наносят гальваническим способом металлорезист (олово, олово-свинец, никель и др.). В аддитивном методе с дифференциальным травлением металлорезист не нужен. Для получения токопроводящего рисунка используется большая разница толщины меди проводников и пробельных мест. Для реализации такой технологии в идеальном варианте необходимо и достаточно, чтобы толщина металлизации проводников была больше необходимой на толщину металлизации пробельных мест. Практически эта разница должна быть чуть больше.

Существенным недостатком таких технологий является недостаточная и/или нестабильная адгезия проводников к диэлектрическому основанию. Эту проблему решили изготовители базовых материалов, разработавшие технологию изготовления стеклотекстолитов с уже нанесенным токопроводящим подслоем (очень тонкой, до 5 мкм, фольгой).

Полуаддитивные технологии используются и для изготовления рельефных печатных плат [24]. В рельефных печатных платах проводники расположены не на поверхности подложки, как это принято в традиционных печатных платах, а заглублены внутрь (рис. 3.3).

Проводники имеют форму усеченного конуса с вершиной, обращенной внутрь подложки. Контактные площадки отсутствуют. Металлизированные монтажные отверстия имеют форму сдвоенной воронки с сужением в середине. Говорят, что этим обеспечивается более высокая адгезия слоя металлизации к диэлектрику. Но, думаю, правильное будет сказать, что такая форма отверстий обеспечивает фи-



**Рис. 3.3.** Фрагмент конструкции рельефной печатной платы:

1 — диэлектрическая подложка, 2 — сквозное металлизированное отверстие, 3 — проводник, 4 — медь, 5 — припой

зическую невозможность перемещения металлизированного столбика в направлении, перпендикулярном плоскости листа, и, как следствие, более высокую надежность металлизированных переходов.

Известны различные способы получения рельефного рисунка схемы (канавок, отверстий, ламелей):

- фрезерование;
- прессование подложки с использованием рельефных форм и последующим сверлением отверстий;
- литьем под давлением.

Один из вариантов полуаддитивной технологии изготовления рельефных печатных плат включает следующие основные операции [14]:

- изготовление заготовки из нефольгированного диэлектрика;
- формирование канавок, монтажных и переходных отверстий;
- матирование поверхности заготовок;
- химическое меднение поверхности заготовки;
- защита пробельных мест;
- гальваническое меднение в канавках и отверстиях;
- гальваническое нанесение металлорезиста;
- удаление маски с пробельных мест;
- травление меди с пробельных мест;
- лужение.

В России в качестве диэлектрического основания рельефных печатных плат используются стеклотекстолиты, например СТЭФ. Формирование канавок проводится фрезерованием на станках с программным управлением с использованием граверных резцов.

#### ***3.2.4. Комбинированные методы***

Комбинированные методы потому и называются комбинированными, что они включают все известные приемы, необходимые для изготовления проводников печатных плат и металлизированных отверстий. Для получения проводников используются преимущественно субтрактивные технологии, а для получения металлизированных отверстий находят применение элементы аддитивных технологий.

В зависимости от того, какого рода фотошаблоны используются для формирования этих элементов (негативы или позитивы), различают комбинированный негативный и комбинированный позитивный методы. Использование различных видов фотошаблонов

предполагает существенные различия и в последовательности проведения операций в этих технологиях.

В негативном методе сначала травлением меди получают проводники, а затем металлизируют переходные отверстия. Перед операцией сверления печатную плату покрывают защитным лаком. После сверления проводят химическую металлизацию стенок отверстий, удаляют лаковую пленку и защитный рельеф, который использовался для защиты проводников от травления. Затем с использованием специальных контактирующих устройств проводят электрохимическую металлизацию и облуживание проводящих поверхностей печатной платы легкоплавкими припоями, например сплавом Розе.

Противоречивые требования предъявляются к защитному лаковому покрытию. С одной стороны, оно должно обеспечивать эффективную защиту от возможного проникновения под него технологических растворов. С другой стороны, оно должно легко удаляться, не нарушая проводящий подслои в отверстиях. Выполнить оба эти требования одновременно не так-то просто.

Отсутствие общей металлической шины на стадии гальванической металлизации отверстий и использование по этой причине специальных контактирующих устройств создает множество проблем. Главная проблема — недостаточная гарантия надежности получаемых таким способом межсоединений. К снижению надежности печатных плат изготовленных комбинированным негативным методом по другой причине (пониженной влагостойкости) может привести длительный контакт открытых участков диэлектрического основания с химическими реагентами.

Комбинированный негативный метод ныне оказался практически вытесненным из реального производства печатных плат своим антиподом — комбинированным позитивным методом. Комбинированный позитивный метод признан базовым методом в производстве печатных плат в нашей стране и за рубежом.

В комбинированном позитивном методе так же, как и в комбинированном негативном методе, используются фольгированные диэлектрики. Химико-гальваническая металлизация стенок отверстий предшествует операции травливания меди с пробельных мест. Поэтому медная фольга служит общим катодом для всех отверстий, и необходимость в использовании специальных контактирующих устройств отпадает.

Основные операции комбинированного позитивного метода:

- нарезка заготовок из фольгированного диэлектрика;
- сверление отверстий, подлежащих металлизации;
- химическая металлизация толщиной до 1 мкм;
- предварительная гальваническая металлизация толщиной до 6 мкм (гальваническая затяжка);
- получение защитного рельефа с использованием фоторезиста и фотошаблона-позитива;
- основная гальваническая металлизация до 25 мкм внутри отверстий;
- нанесение металлорезиста;
- удаление фоторезиста;
- травление фольги с пробельных мест;
- осветление или удаление металлорезиста;
- нанесение контактных покрытий на ламели;
- отмывка и сушка;
- нанесение паяльной маски;
- нанесение финишных покрытий под пайку (в случае удаления металлорезиста);
- обрезка печатной платы по контуру.

В этой технологии диэлектрическое основание печатной платы большую часть времени защищено фольгой. Поэтому гораздо проще обеспечить необходимый уровень сопротивления изоляции.

Разновидность комбинированного позитивного метода — тен-тинг-технология (от англ. tenting — зонт, крыша). Зонтом от травильных растворов закрываются отверстия и проводники. В тен-тинг-технологии вместо металлорезиста используется сухой пленочный фоторезист, устойчивый по отношению к травильным растворам. Недостаток такой технологии — большой подрав. Травятся фольга + осажденная гальваническая медь (в базовой технологии фольга + гальваническая затяжка). Поэтому он применим для относительно простых печатных плат. Основное достоинство метода — дешевизна.

### ***3.2.5. Изготовление многослойных печатных плат***

Поскольку многослойные печатные платы гораздо сложнее двухсторонних и тем более односторонних печатных плат, то и методов (схем)

их изготовления гораздо больше. Известны: метод открытых контактных площадок, метод попарного прессования, метод послойного наращивания, метод металлизации сквозных отверстий и др.

Наиболее широко используется метод металлизации сквозных отверстий – базовый метод изготовления многослойных печатных плат. Этот метод включает изготовление слоев (химическим способом), склеивание (прессование) этих слоев в единый пакет, сверление сквозных отверстий и их металлизацию. При сверлении отверстий вскрываются контактные площадки внутренних слоев, а при проведении металлизации отверстий реализуется их соединение. Токопроводящий рисунок на поверхности многослойной печатной платы получают так же, как и в двухсторонних печатных платах.

Классическая технология состоит из следующих основных операций.

*Изготовление слоев:*

- нарезка заготовок слоев из тонкого фольгированного стекло-текстолита;
- нанесение фоторезиста (обычно сухого пленочного фоторезиста);
- экспонирование фоторезиста через фотошаблон-негатив;
- проявление фоторезиста;
- травление рисунка схемы;
- удаление фоторезиста с поверхности проводников.

*Объединение слоев:*

- прессование с использованием склеивающих прокладок (препрегов);
- сверление сквозных отверстий;
- очистка стенок отверстий и торцов контактных площадок;
- химическая и предварительная гальваническая металлизация (вариант – прямая металлизация);
- нанесение фоторезиста;
- экспонирование фоторезиста через шаблон-позитив;
- проявление фоторезиста;
- гальваническое осаждение меди на стенки отверстий (до 25 мкм) и на проводники внешних слоев;
- гальваническое осаждение металлорезиста (ПОС);
- удаление фоторезиста с пробельных мест;
- травление меди на внешних слоях;

- удаление металлорезиста;
- нанесение паяльной маски;
- облуживание монтажных отверстий и контактных площадок.

Появление элементной базы в микрокорпусах с малым шагом выводов потребовало создания высокоплотных многослойных печатных плат (high density printed circuit) с проводниками и зазорами между ними менее 50 мкм, шириной контактных площадок менее 100 мкм и микропереходами диаметром 0,1–0,2 мм. В конструкциях печатных плат появились глухие микропереходы (blind microvia), внутреннее или скрытые микропереходы (buried microvia), скрытые сквозные металлизированные отверстия. Глухие микропереходы выполняются между наружным и ближайшими внутренними (перераспределительными) слоями, а скрытые микропереходы и скрытые сквозные отверстия — между внутренними слоями многослойных печатных плат. Изменения в конструкциях потребовали проведения изменений в технологиях их изготовления.

Для изготовления высокоинтегрированных многослойных печатных плат используется технология наращивания (built-up technology). Эта технология является комбинацией методов металлизации сквозных отверстий и послойного наращивания. Основа этой технологии — изготовление многослойной печатной платы и наращивание на нее последовательности слоев с микропереходами. Так, структура «2 + 4 + 2» означает, что на основу (4-слойную печатную плату) с обеих сторон наращено по два слоя с микропереходами.

Технология наращивания обеспечивает большую экономию площади для трассировки. Этому способствуют:

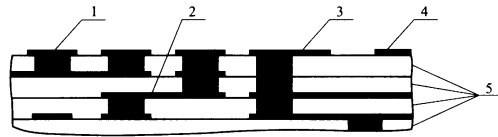
- малая ширина проводников внутренних слоев;
- малые диаметры микроотверстий;
- разнообразие вариантов размещения глухих и скрытых отверстий;
- размещение глухих отверстий в контактных площадках, на которые монтируются элементы;
- использование для коммутации элементной базы в микрокорпусах (BGA, CSP, COB) ближайших внутренних слоев.

Метод послойного наращивания используется и в качестве самостоятельного метода изготовления многослойных печатных плат. Базовая технология (метод металлизации сквозных отверстий)

очень технологична, но имеет существенный недостаток — относительно слабую механическую связь между металлизированными столбиками и торцами контактных площадок слоев. Это сказывается на надежности многослойных печатных плат при эксплуатации в экстремальных условиях. Для таких печатных плат особенно опасны термические удары. А вот многослойные печатные платы, изготовленные методом послойного наращивания, при использовании в космической аппаратуре с 80-х гг. прошлого века не имели ни одного отказа [3].

На рис. 3.4 изображен фрагмент многослойной печатной платы, изготовленной методом послойного наращивания.

Изготовление многослойной печатной платы методом послойного наращивания начинается с напрессовывания на первый слой перфорированного диэлектрика медной фольги. Эта фольга осуществляет соединение металлизировемых поверхностей с катодом гальванической ванны в течение всего цикла изготовления печатной платы. Затем проводится химико-гальваническое меднение,



**Рис. 3.4.** Фрагмент конструкции многослойной печатной платы, изготовленной методом послойного наращивания:

1 — межслойный переход, 2 — проводник внутреннего слоя, 3 — монтажная контактная площадка, 4 — проводник наружного слоя, 5 — диэлектрические слои

при котором медь полностью заполняет отверстия в диэлектрике и осаждается на поверхности диэлектрика. На этом проводящем слое химическим негативным способом формируется рисунок схемы и напрессовывается следующий слой перфорированного диэлектрика, проводится химико-гальваническая металлизация и т.д. Связь между слоями осуществляется с помощью сплошных столбиков меди в отверстиях. На конечном этапе на исходной фольге формируется рисунок наружного слоя.

Преимуществом данного метода является не только высокая надежность межслойных соединений, но и исключительно высокая плотность монтажа. Недостатки — сложность реализации такой технологии в условиях серийного и даже мелкосерийного производства, длительный технологический цикл, высокая стоимость печатных плат.



### 3.3. Базовые материалы

Базовыми материалами считают те материалы, которые остаются в готовых печатных платах. Круг таких материалов довольно широк. Но на практике его ограничивают только материалами основания печатных плат, в качестве которых используются фольгированные преимущественно медью либо, реже, нефольгированные диэлектрики. В большинстве случаев диэлектрическое основание представляет собой композиционный материал, а еще точнее — слоистый пластик, в котором слои наполнителя ориентированы вдоль поверхности листа. В качестве связующего (матрицы) чаще всего используются органические полимеры.

Основание печатной платы может быть жестким, гибким и комбинированным (жестко-гибким). Степень гибкости определяется типом используемых полимеров (трехмерные или линейные), физическим состоянием полимеров (стеклообразное или высокоэластичное), наличием или отсутствием наполнителя.

В диэлектрическом основании могут присутствовать специальные конструктивные элементы:

- фирменные знаки (логотипы);
- катализаторы для осуществления аддитивных и полуаддитивных технологий;
- ультрафиолетовая блокировка, необходимая для осуществления двухстороннего экспонирования;
- резистивные слои для формирования встроенных в печатную плату элементов;
- теплоотводящие слои и др.

#### 3.3.1. Номенклатура

В табл. 3.2. приведена классификация основных типов фольгированных материалов, предназначенных для изготовления печатных плат в соответствии со стандартом IPC-4101 [3].

Выбор огромен. Следует иметь в виду еще и то, что внутри каждого типа существует множество модификаций. Так, стеклотекстолит FR-4 — всего лишь общее название целого класса фольгированных диэлектриков, в которых реализована схема: стеклоткань + эпоксидная смола с повышенной огнестойкостью. Об очень широком раз-



бросе свойств различных конкретных марок этого стеклотекстолита свидетельствует хотя бы такой факт: температура стеклования эпоксидной смолы в нем может изменяться в диапазоне от 110 до 190 °С.

**Таблица 3.2.** Номенклатура базовых фольгированных материалов в соответствии со стандартом IPC-4101

Обозначение	Армирующий наполнитель	Связующее	Обозначение	Температура стеклования, °С
1	2	3	4	5
00	Бумага	Фенолоальдегид	XPC	Не регламентируется
01	Бумага	Модифицированный фенолоальдегид	XXXPC	Не регламентируется
02	Бумага	Фенолоальдегид огнестойкий	FR-1	Не регламентируется
03	Бумага	Модифицированный фенолоальдегид огнестойкий	FR-2	Не регламентируется
04	Бумага	Модифицированная эпоксидная смола, огнестойкая	FR-3	Не регламентируется
10	Бумага внутри, стеклоткань снаружи	Модифицированная эпоксидная смола, огнестойкая	CEM-1	Не регламентируется
11	Стекланный холст внутри, стеклоткань снаружи	Полиэфир огнестойкий	CRM-5	> 80
12	Стекланный холст внутри, стеклоткань снаружи	Эпоксидная смола, огнестойкая	CEM-3	Не регламентируется
20	Стеклоткань полотняная	Эпоксидная смола	G-7	> 100
21	Стеклоткань полотняная	Эпоксидная смола	G-10	> 110
22	Стеклоткань полотняная	Эпоксидная смола нагревостойкая	G-11	135–175

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5
23	Стеклоткань полотняная	Эпоксидная смола нагревостойкая, огнестойкая	FR-4	135–175
24	Стеклоткань полотняная	Эпоксидная смола немодифицированная или модифицированная, огнестойкая	FR-5	150–200
25	Стеклоткань	Эпоксидная смола + PPO, огнестойкая	FR-4	150–200
26	Стеклоткань	Эпоксидная смола немодифицированная или модифицированная, огнестойкая	FR-4	170–220
27	Стеклоткань непрямого перекрестного плетения	Эпоксидная смола, огнестойкая	Без названия	> 110
30	Стеклоткань	Триазин и/или бисмалеимид, модифицированные эпоксидной смолой, огнестойкие	GFT	170–220
40	Стеклоткань	Полиимид	GI/GIN	> 200
41	Стеклоткань	Полиимид	GI/GIL	> 250
42	Стеклоткань	Полиимид	GI/GIJ	200–250
50	Арамидная ткань полотняная	Эпоксидная смола модифицированная	AF	135–190
53	Нетканый арамид	Полиимид	BI	> 220
54	Арамид непрямого перекрестного плетения	Цианатный полиэфир	Без названия	> 230
55	Нетканый арамид	Эпоксидная смола модифицированная	BF	135–190
60	Кварцевая ткань полотняная	Полиимид	QIL	> 250

Окончание таблицы 3.2

1	2	3	4	5
70	Стеклоткань	Цианатный полиэфир	27	> 230
71	Стеклоткань	Цианатный полиэфир	GC	> 230
80	Бумага внутри, стеклоткань снаружи	Эпоксидная смола модифицированная с введенным катализа- тором	CEM-1	Не регламен- тируется
81	Стекланный холст внутри, стеклоткань снаружи	Эпоксидная смола с введенным катализа- тором	CEM-3	Не регламен- тируется
82	Стеклоткань	Эпоксидная смола огнестойкая с введен- ным катализатором	FR-4	110

Как правило, внутреннее содержание и технология изготовления каждой конкретной марки стеклотекстолита являются тайнами «за семью замками». За рубежом широко практикуется патентная защита оригинальных технических решений (интеллектуального наполнения используемых материалов и технологий). Но, несмотря на это, посетив в Интернете сайт любой компании, специализирующейся на изготовлении базовых материалов, вы не найдете практически никаких технических подробностей о составе и технологиях их изготовления, кроме, разве что, выходных характеристик. Сие означает — ищите сами, если найдете. А найти интересующие сведения в море информации очень и очень сложно. В дополнение к этому очень часто используются «зонтичное» патентование, патентование «ложных» изобретений и т.д. Попробуйте отличить, работоспособно ли то или иное техническое решение или это всего лишь фантазии авторов! Хотя такая информация интересует преимущественно разработчиков и в какой-то степени самых любознательных пользователей этих материалов.

Столь большое разнообразие различных типов фольгированных диэлектриков еще не говорит о том, что все они практически используются в реальных изделиях. Некоторые «конструкции» фольгированных диэлектриков, скорее всего, фигурируют только на бумаге. Но они могут быть материализованы — была бы потребность. Доми-

нирующее положение в производстве электронной техники занимает все тот же «многоликий» FR-4, а в производстве многослойных печатных плат – материалы, аналогичные ему по составу.

Анализируя табл. 3.2, можно отметить еще одну тенденцию – стремление к компромиссам, за которым прослеживается экономическая подоплека. Известно, что в двухсторонних печатных платах, да и в многослойных в какой-то степени тоже, максимальный уровень электрофизических свойств должен быть обеспечен в поверхностном слое диэлектрика. Видимо, в ответ на такое пожелание появились материалы, в которых для изготовления наружных слоев используется наполнитель более высокого качества, чем для внутренних слоев. Так, в материалах СЕМ-1, СЕМ-3, СЕМ-5 используются комбинации: стеклоткань – бумага, стеклоткань – нетканое стекловолокно. Примерно такое же решение было использовано в отечественном стеклотекстолите марки СТПА. В данном случае в поверхностных слоях была использована стеклоткань с улучшенными техническими характеристиками по отношению к той, которая запрессовывалась внутри этого материала.

Аналогичные сочетания полимерных связующих реализованы пока лишь в диэлектрических подложках многослойных печатных плат. В последнее время в производстве многоуровневых печатных плат активно используются конструкции, в которых полиимидные слои наслаиваются на печатную плату с традиционным жестким основанием. Правда, в этом случае играют роль не только экономические причины.

Отечественные производители базовых материалов для производства печатных плат не предоставляют такого большого выбора. Не отличаются эти материалы и уникальными техническими характеристиками. Причин много. Детальный анализ этих причин – выходит за рамки этой книги. Констатируем лишь факты. В работе [25] приведены сравнительные характеристики отечественных и зарубежных фольгированных стеклотекстолитов, предназначенных для изготовления печатных плат. Результаты сравнения приводят в уныние (смотрите табл. 3.3).

Практически по всем показателям зарубежные стеклотекстолиты оказались «на голову выше» отечественных аналогов. Результаты испытаний датируются как минимум 1991 г. (год издания книги). С тех пор «утекло много воды». Быть может, такая громадная дистан-

ция между нашими и «их» стеклотекстолитами уменьшилась? Очень хочется в это верить. Но стеклотекстолит СТФ до сих пор изготавливается все по тем же техническим условиям (ТУ 16.503.161-83). Следовательно, к нему предъявляются все те же требования. А ведь зарубежные разработчики и изготовители базовых материалов все эти годы не стояли на месте...

**Таблица 3.3.** Сравнительные характеристики фольгированных стеклотекстолитов [25]

Показатели	Отечественный стеклотекстолит СТФ (ТУ 16.503.161-83)	Зарубежные стеклотекстолиты	
		FR-4 (фирма «Isola», Германия)	FR-4 (фирма «Сумитомо бакелите», Япония)
Связующее диэлектрика	Эпоксидная смола	Эпоксидная смола	Эпоксидная смола
Температура стеклования эпоксидной смолы, °С	130	130	180
Адгезия медной фольги при 20 °С, кН/м	1,3	2,0	1,8
Водопоглощение, % (в насыщенном состоянии)	1,0	0,25	0,1
Испытание на «misling»	Не выдерживает	Образец без изменений	Образец без изменений
Диэлектрическая проницаемость	5,5	4,6–4,8	4,6–4,8
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,035	0,02–0,023	0,012–0,017
Удельное объемное сопротивление изоляции, Ом · м	$1 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{13} - 7 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13} - 7 \cdot 10^{13}$
Удельное поверхностное сопротивление изоляции, Ом	$5 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13} - 7 \cdot 10^{13}$
Стойкость к расплавленному припою при 260 °С, с	30	120	120

### 3.3.2. Связующие

Если придерживаться хронологии событий, то самым первым связующим, используемым для изготовления диэлектрических подложек печатных плат, была фенолоформальдегидная (в общем случае фенолоальдегидная) смола, а самыми первыми диэлектриком — гетинакс (слоистый пластик на основе фенолоальдегидных смол и бумаги). Как это следует из табл. 3.2, требования по температуре стеклования к этому диэлектрику даже не регламентируются. Да и трудно от него что-то требовать и ожидать. Технические характеристики этого материала таковы, что в большинстве случаев не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к современной электронной аппаратуре, особенно к аппаратуре, предназначенной для эксплуатации в экстремальных условиях. Единственное достоинство (очень низкая цена) пока сохраняет этот материал «на плаву». Он все еще продолжает использоваться в основном в неответственных изделиях. Но тенденция развития такова, что, скорее всего, в ближайшем будущем отголоски существования и использования этих смол можно будет обнаружить лишь в брендах фирм-изготовителей базовых материалов с богатой родословной, например «Сумитомо бакелите» (Япония). Когда-то из таких смол изготавливались корпуса комнатных выключателей света. Но требования по эстетике также оказались весомее требований по экономике.

Среди полимерных связующих диэлектрических подложек печатных плат доминирующее положение занимают эпоксидные смолы. Видимо, очень уж удачным оказалось сочетание их свойств. На рис. 3.5а показана химическая структура эпоксидиановых смол — отправной точки для получения большей части полимерных связующих эпоксидной природы.

На практике в чистом виде такие смолы практически не используются. Для улучшения технических характеристик или придания им специальных свойств эти смолы модифицируют. Так, для придания негорючести, а точнее, для снижения горючести стеклопластиков в химические цепочки эпоксидных смол вводят элементы-антипирены, например бром. Модифицирование эпоксидных смол может происходить и в процессе их отверждения. Так, в отечественном стеклотекстолите марки СФ в качестве отвердителя и одновременно модификатора используется фенолоформальдегидная смола

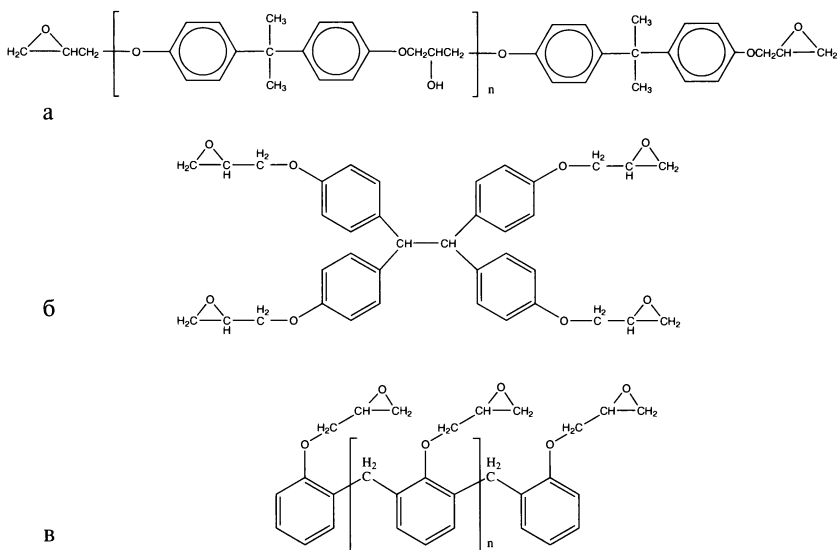


Рис. 3.5. Химическая структура эпоксидных смол

резольного типа. К сожалению, такая модификация лишь удешевляет получаемый материал, не улучшая, а даже ухудшая его технические характеристики. И здесь во главе угла стоит экономика. Использование в качестве отвердителей цианатных эфиров (cyanate ester), наоборот, приводит к улучшению большей части технических характеристик эпоксидного стеклотекстолита, но, увы, делает его намного дороже.

Эпоксидиановые смолы — крупнотоннажные, давно освоенные химической промышленностью продукты. Они практически используются во многих областях техники. Как следствие, они довольно дешевы.

Эпоксидиановые смолы можно рассматривать как продукт взаимодействия 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана (бисфенола А) и окиси пропилена. Эпоксидиановые смолы содержат два типа реакционноспособных функциональных групп: гидроксильные и эпоксидные. Гидроксильные группы рассредоточены по всей длине молекул, а эпоксидные расположены на концах. Поэтому такие смолы одновременно многофункциональны (по гидроксильным группам) и бифункциональны (по эпокси-группам). Поскольку в качестве отвердителей этих смол чаще всего используются отвердители аминного типа,



реагирующие по концевым группам, такие смолы можно считать бифункциональными. Это нашло отражение и в их названии, точнее, в присутствии в этом названии частицы «ди». Наличие в молекулах эпоксидиановых смол многочисленных гидроксильных групп предоставляет широкую возможность для их модификации.

Эпоксидиановые смолы (олигомеры) получают методом ступенчатой полимеризации. Характерная особенность такого метода получения — широкое молекулярно-массовое распределение конечного продукта. Поскольку при их отверждении «связывание» различных по своей длине молекул олигомеров идет по концевым группам, для отвержденных эпоксидиановых смол характерен очень большой разброс по степени упорядоченности получаемой трехмерной полимерной сетки. Где-то — густо, а где-то — пусто. Это отрицательно сказывается на технических характеристиках получаемых на их основе стеклотекстолитов. Не удастся реализовать высокую температуру стеклования. Довольно высоки диффузионная проницаемость и водопоглощение. И так далее.

Этот недостаток можно устранить, используя многофункциональные эпоксидные смолы. На рис. 3.5б, 3.5в показаны тетрафункциональный олигомер и полифункциональный олигомер, при отверждении которых получают регулярно-упорядоченные трехмерные полимерные сетки. Такого рода соединения используются в зарубежных стеклотекстолитах, во многом обеспечивая им более высокий уровень электрофизических свойств. Но такие смолы имеют другой недостаток — они очень дороги. Поэтому на практике часто используется разбавление многофункциональных смол дифункциональными. Прямая аналогия прослеживается в моторных маслах: минеральное (дешевое) — синтетическое (очень дорогое) — полусинтетическое (приемлемая цена).

Эпоксидные смолы — самое массовое полимерное связующее для диэлектриков печатных плат. Тенденции развития электронной техники таковы, что наблюдается четко выраженное стремление к использованию все более и более термостойких полимеров, полимеров с улучшенными электрофизическими либо специальными свойствами. Как бы нам ни хотелось использовать полярный эпоксидный полимер в качестве полимерного связующего печатных плат для высокочастотной техники, сделать это не удастся. Кроме того, возможности модификации свойств эпоксидных смол не бес-



предельны. Поэтому в ряде областей используются и, вероятно, все шире и шире будут использоваться диэлектрики на основе других, иногда даже экзотических полимеров. Перечень таких материалов широк: полиимиды, цианатные полиэфиры, полисульфоны, фторопласты, полибензимидазолы, полибензоксазолы и др. [26]. Какие-то из них уже используются на практике, какие-то пока еще не вышли за пределы научно-исследовательских лабораторий.

### ***3.3.3. Наполнители***

Наполнители улучшают физико-механические свойства базовых материалов. Если бы в стеклотекстолите не было стеклоткани, то обычную «полуторку» можно было бы без всяких проблем поломать, не прилагая титанических усилий.

Наполнители в несколько раз снижают усадку композиционных материалов. Поскольку изготовление таких материалов и «приклеивание» медной фольги осуществляется в едином технологическом цикле при высокой температуре, а коэффициенты термического расширения металла и полимеров сильно отличаются друг от друга, этот эффект позволяет значительно уменьшить остаточные усадочные напряжения. Существование последних подтверждают деформации и коробление печатных плат, в которых имеет место неравномерное сраствливание фольги.

Использование в базовых материалах наполнителей улучшает их теплопроводность, что также немаловажно, особенно в современной электронной аппаратуре, отличающейся минимальными размерами и одновременно максимальными тепловыделениями.

Слоистые тканые наполнители резко уменьшают коэффициент термического расширения базовых материалов по оси X–Y (вдоль плоскости листа). В направлении оси Z (перпендикулярно поверхности листа) армирующий материал чередуется с полимерными прослойками и поэтому работает не так эффективно. Поэтому о разрывах проводников печатных плат мы слышим не часто, а проблема обеспечения «неразрывности» металлизированных столбиков, объединяющих проводники наружных и/или внутренних слоев печатных плат, является объективной реальностью.

Но, несмотря на наличие такого большого перечня преимуществ, использование в базовых материалах наполнителей приво-

дит к появлению одного, но очень существенного недостатка, имеющего прямое отношение к проблеме влагостойкости радиоэлектронной аппаратуры, — эти материалы становятся гетерогенными. Как следствие, появляется граница раздела фаз. И как бы разработчики и изготовители базовых материалов ни пытались устранить (размыть) эту границу, она все равно останется. И гетерогенные материалы в любом случае будут более проницаемы для влаги, чем гомогенные материалы, со всеми вытекающими из этого неприятными последствиями.

Думаю, что так же, как и в предыдущих разделах, больше всего внимания следует уделить самому массовому материалу (наполнителю), используемому в производстве диэлектриков для печатных плат, — стеклу. В отличие от бумаги, а именно с бумаги начинался процесс эволюционного развития наполнителей для диэлектриков печатных плат, стекло не подвержено набуханию в воде, да и гниению в ней же.

Для изготовления фольгированных стеклотекстолитов в качестве наполнителя используется стекло в виде стеклоткани полотняного переплетения, а в некоторых случаях в виде стеклохолста или стеклянного шпона. Применение стекловолоконистых наполнителей обусловлено их размерной стабильностью, высокой механической прочностью, нагревостойкостью и хорошими собственными электроизоляционными свойствами.

В общем случае стекло представляет собою сплав нескольких компонентов кислотного и щелочного и даже амфотерного характера:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. Высокие электроизоляционные свойства не являются общим свойством стекол. В производстве базовых материалов используются электротехнические стекла с малым содержанием щелочных металлов, и в первую очередь окиси натрия (так называемые безщелочные стекла). В некоторых случаях используется химически чистое кварцевое стекло ( $\text{SiO}_2$ ).

Очень тонкие стеклянные волокна (толщиной 4–7 мкм) становятся гибкими и приобретают способность перерабатываться на текстильном оборудовании. Из стеклянных волокон получают крученую пряжу — основу стеклотканей. Различают стеклоткани саржевого, полотняного и сатинового переплетения. Стеклоткани электротехнического назначения обычно имеют толщину от 0,01 до 0,3 мм. Соотношение прочности по утку и по основе изменяется от 1:1 до 1:10.



Толщина, плотность переплетения нитей, плотность скрутки пряжи играют существенную роль при осуществлении пропитки стеклоткани полимерным связующим.

Не менее важна подготовка поверхности стекловолокна перед пропиткой. В отличие от волокон органического происхождения стекловолокна не имеют развитой поверхности и плохо смачиваются полимерным связующим, следствием чего является возможность образования на границе раздела микрополостей, ухудшающих диэлектрические характеристики стеклотекстолитов при увлажнении. Вариантов «устранения» границы раздела между стеклом и полимерной матрицей существует очень много. Чаще всего для этого используются вещества, обладающие сродством как к стеклу, так и к полимерному связующему. Причем максимальный эффект достигается в том случае, когда эти вещества-посредники способны химически связываться хотя бы с одной из соприкасающихся фаз. Обычно для этих целей используются силановые препараты.

### **3.3.4. Свойства**

Базовые материалы, используемые в производстве печатных плат, должны обладать комплексом свойств, гарантирующим уверенное прохождение всех стадий технологического процесса изготовления радиоэлектронной аппаратуры. Более того, после прохождения этого своеобразного «испытательного полигона» они еще и должны обеспечивать длительное (иногда до 20 лет) сохранение необходимого уровня технических характеристик, обеспечивающих безотказную работу изделий.

Внешние неблагоприятные воздействия, которым подвергается диэлектрическое основание печатных плат, при изготовлении печатных плат и сборке на их основе печатных узлов отличаются большим разнообразием и, к сожалению, становятся все жестче и жестче.

Органические полимеры не обладают такой же термостойкостью, как, например, керамика. Термическая стойкость полимеров определяется преимущественно химической природой, наличием тех или иных функциональных групп, особенно функциональных групп, имеющих в основной цепи. Априори известно, что наличие гетероароматических группировок повышает термостойкость полимеров. То же самое можно сказать о наличии в цепочках полимеров атомов фтора и т.д. Но в любом случае, если полимер орга-

нического происхождения длительно нагревать при температуре 350–450 °С, в конце концов, от него останется коксовый остаток.

Печатные платы не подвергаются длительному воздействию высоких температур. Но по абсолютной величине температурное воздействие неуклонно приближается к этому физическому пределу. Очередной импульс в этом направлении был задан отказом от использования свинца в технологиях изготовления радиоэлектронной аппаратуры вообще и в процессах пайки в частности.

Даже кратковременное воздействие высоких температур (оплавление резистивного покрытия, пайка) в большинстве случаев, по крайней мере, не улучшает качества диэлектрической подложки печатной платы, особенно когда термостойкость полимерного связующего минимальна, хотя иногда таким образом можно устранить огрехи производителей базовых материалов (недоотверждение связующего, избыточное содержание летучих). Защитные паяльные маски в какой-то степени защищают полимерное связующее диэлектрика от воздействия высокой температуры, но... они изготавливаются всего лишь из чуть более термостойких органических полимеров. Для определения термостойкости полимеров используются известные методы: дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА). В основе этих методов лежат измерение теплового эффекта, сопровождающего деструкцию полимеров, или уменьшения их массы.

Воздействие на диэлектрическую подложку печатных плат высокой температуры в совокупности с некоторыми другими факторами крайне неблагоприятно отражается еще и на структуре этой подложки. В большинстве случаев диэлектрическая подложка представляет собой композиционный материал. Адгезионное взаимодействие на границе раздела полимерное связующее–наполнитель реализуется преимущественно на физическом уровне. Термические удары могут его разрушить.

Комплексную оценку устойчивости диэлектрика (стеклотекстолита) к воздействию целой группы неблагоприятных факторов, в том числе к воздействию высокой температуры, дает испытание на «misling», то самое испытание, которое является «камнем преткновения» для отечественных стеклотекстолитов (смотрите табл. 3.3).

Существуют различные методики испытания. Один из его вариантов приведен в работе [3]. Для испытаний готовят образец, с кото-



рого удаляют фольгу. Образец размещается в автоклаве над поверхностью воды. Температура внутри автоклава за 15 мин поднимается до 120 °С, а давление до 0,1 МПа. Автоклав в течение 25 мин выдерживают при этой температуре, а затем быстро охлаждают холодной водой. После этого образцы вынимают и сушат в нормальных условиях в течение 1 ч. Высушенные образцы на 15 с погружают на половину длины в расплавленный припой и после извлечения и очистки осматривают на предмет появления вздутий, расслоений, побеления и др. Если внутренние дефекты отсутствуют, материал считается выдержавшим испытание, и наоборот.

Сочетание насыщения диэлектрика влагой с последующим термическим ударом — очень жесткое испытание для подложек печатных плат, особенно для подложек, изготовленных из композиционных материалов. Поскольку отечественные стеклотекстолиты не выдерживали такие испытания, для оценки их качества в свое время были придуманы другие более легкие условия испытаний, например кипячение в воде [25].

С термическими воздействиями в какой-то степени связан другой очень важный параметр печатных плат — прочность сцепления фольги с подложкой. Этот параметр определяет устойчивость печатных узлов к воздействиям вибрации, тепла и особенно к операциям ремонта (перепайкам). Повышение плотности монтажа и, как следствие, уменьшение размеров проводников и контактных площадок выдвигает на первый план задачу обеспечения и, самое главное, сохранения прочности сцепления фольги с диэлектриком в процессе пайки. В современных стеклотекстолитах на основе эпоксидных смол понятия клей и полимерное связующее — эквивалентны. Процессы отверждения эпоксидной смолы и приклеивания фольги совмещены во времени и пространстве. Многократные перепайки уменьшают прочность сцепления вплоть до полного разрушения эпоксидной смолы, прилегающей к фольге. Разрушение сопровождается термической деструкцией и газовыделением продуктов реакции. Нормативно-технической документацией [7] регламентируется минимально возможное количество перепаяек в печатных платах — 4 (в многослойных печатных платах — 3).

Прочность сцепления фольги определяют стандартными методами — измерением усилия отрыва (отслаивания) фольги на динамометрических машинах. Стойкость к термическому удару при задан-

ной температуре можно оценить по времени, в течение которого прочность сцепления фольги уменьшается до 80% от исходной прочности, или, проще, измеряя усилие отрыва фольги после помещения образца на 10 с в припой, нагретый до 288 °С.

Практически все технологии изготовления печатных плат основаны на использовании «мокрых» процессов. Причем при проведении этих процессов используются очень агрессивные вещества. Достаточно вспомнить об «адской» смеси (серная кислота + плавиковая кислота), используемой для подтравки диэлектрика в производстве многослойных печатных плат. Стандартами МЭК предусмотрены различные виды испытаний на устойчивость базовых материалов по отношению к агрессивным химическим соединениям, которые используются в производстве печатных плат (трихлорэтилен; растворы солей, имитирующих гальванические процесс, и др.).

Другая группа свойств базовых материалов характеризует их эксплуатационные свойства — те свойства, которые должны быть реализованы в материалах для обеспечения замыслов конструкторов и их реализации в конкретных изделиях. Диэлектрическое основание (подложка) печатной платы выполняет две основные функции — носителя и изолятора. Как носитель подложка печатной платы должна обладать определенным комплексом физико-механических свойств.

Довольно высокий уровень механических свойств базовых материалов обеспечивается использованием наполнителей. Поскольку в качестве наполнителей обычно используются слоистые пластики, имеет место анизотропия свойств в направлениях вдоль и поперек плоскости листа. Механические свойства слоистых пластиков с тканевыми наполнителями отличаются еще и по направлениям плетения — по основе и по утку.

Электрические характеристики диэлектрических подложек определяются удельным объемным и удельным поверхностным сопротивлением изоляции, электрической прочностью на пробой, диэлектрической проницаемостью, тангенсом угла диэлектрических потерь (смотрите раздел 2.6). Поскольку все эти характеристики очень сильно зависят от влагосодержания базовых материалов, существенное значение имеет такой показатель, как водопоглощение. Стандартная методика определения водопоглощения [27] основана на измерении изменения (увеличения) массы образца после его пребывания в воде в течение 24 ч. Дополнительная полезная информация может быть



получена, если время испытаний продлить до наступления равновесного состояния — полного насыщения материала водой.

Короткие замыкания в цепях с высокими токовыми нагрузками обычно приводят к очень большим тепловыделениям. Большинство полимеров — горючи. Продолжать логическую цепочку дальше, думаю, не требуется. Как следствие, одним из важных параметров, характеризующих диэлектрическую подложку, является его горючесть. Сделать полимер абсолютно негорючим очень сложно и очень дорого. Поэтому на практике осуществляются мероприятия, направленные только на снижение его горючести. Огнестойкость материалов оценивается временем горения образца с момента удаления источника пламени до полного затухания.

Для снижения горючести полимерного связующего подложек печатных плат не могут быть использованы все методы, которые находят применение в области полимеров. Так, использование стандартных методов, основанных на введении в полимеры низкомолекулярных соединений, содержащих элементы-антипирены (Р, Вг и др.), оказалось неприемлемым. При этом резко ухудшались электроизоляционные характеристики подложки. Широкое распространение получило снижение горючести базовых материалов химической модификацией полимерного связующего. Эпоксидные смолы обычно бромруют. Типичный представитель фольгированных стеклотекстолитов с пониженной горючестью — FR-4.

### ***3.3.5. Что лучше***

Однажды меня спросили: какой лак лучше — УР-231 или ЭП-730? Кажется, простой вопрос, и в то же время этот вопрос поставил в тупик. В этой формулировке у вопроса нет однозначного ответа. Такой же вопрос может возникнуть и по отношению к диэлектрикам печатных плат. На первый взгляд, если известны технические характеристики материала, то ответ прост — тот, у кого они лучше. Но чаще всего бывает так, что одни характеристики лучше, а другие хуже.

Россия уже второй десяток лет живет при капитализме. Основа этого общественного строя — рыночные отношения. И если принимать во внимание этот факт, то правильный ответ, очевидно, будет другой — тот, который дороже. Этот ответ учитывает еще и обрат-



ную связь между изготовителями материалов и их потребителями. Окончательную оценку выставляет установившееся равновесие между спросом и предложением. Но это всего лишь идеальная схема. На практике на ценообразование оказывают влияние: количество и аппетиты посредников, участвующих в поставке; использование либо не использование «серых» схем; конкурентная борьба, не исключающая возможность поставки материалов по демпинговым ценам; надбавки за «известное имя» фирмы-производителя и т.д. Следует иметь в виду еще и то, что продажная стоимость того или иного материала очень сильно зависит от стоимости его рекламной кампании. Поэтому, чем более «раскручен» материал, тем меньше взаимосвязь между его техническими характеристиками и его ценой.

Об уникальности. Если какой-либо материал незаменим для реализации того или иного конструктивно-технологического решения, имейте в виду, что его стоимость может намного превышать его себестоимость, особенно в тех случаях, когда у этого материала такой же уникальный (один) поставщик.

Есть и другая сторона этого вопроса. Ответ очень сильно зависит от области, в которой предполагается использовать материал (лак, стеклотекстолит и т.д.). Не задумываясь, можно сказать, что для использования в простейшей бытовой технике, эксплуатируемой в тепличных условиях, гетинакс будет лучше, чем стеклотекстолит, хотя и технические характеристики последнего «на голову» выше.

Таким образом, вопрос о том, что лучше, а что хуже, в такой узкой формулировке не имеет однозначного ответа, а, скорее, наводит на философские рассуждения. Поэтому, задавая таким вопросом, нужно: во-первых, четко знать, чего вы хотите; во-вторых — в максимально возможной степени использовать «посредников».

Под посредниками следует понимать опыт других предприятий, уже поработавших с данным материалом, информацию из самых разных источников, собственный опыт. Но в итоге конечное решение придется принимать все-таки вам. Хотя на один вопрос ответ заранее известен — на данный момент зарубежные стеклотекстолиты лучше, чем отечественные. Если же говорить о лаках, то ответ не так однозначен. Бывает и так, что хваленые зарубежные лаки на испытаниях уступают отечественным аналогам. С чем это связано, трудно сказать. Не исключено, что в Россию поставляются не самые луч-

шие материалы. Ведь термины «надежность» и «влагостойкость» имеют самое прямое отношение к военной технике. А стеклотекстолиты сделать хуже, чем они делаются, видимо, уже не удастся. Далеко ушел прогресс...

## 3.4. Надежность

### 3.4.1. Основы

Теория надежности — научная дисциплина, изучающая и разрабатывающая методы обеспечения эффективной работы технических объектов (различного рода устройств, систем и т.д.) в процессе их эксплуатации [2].

В свою очередь, надежность — это свойство изделия выполнять заданные функции, сохраняя свои эксплуатационные показатели в определенных пределах, при заданных режимах работы и условиях использования, технического обслуживания, ремонта и транспортирования. Надежность изделий электронной техники — свойство изделий сохранять во времени значения параметров, установленные в пределах, соответствующих заданным режимам.

Надежность — комплексное свойство, которое в зависимости от назначения изделия и условий его эксплуатации может включать безотказность, долговечность, сохраняемость и ремонтпригодность изделия. Надежность обеспечивает техническую возможность использования изделия по назначению в нужное время и с требуемой эффективностью. Для характеристики надежности изделий используют следующие показатели: наработка на отказ, коэффициент готовности, коэффициент технического использования, вероятность безотказной работы и др.

Теория надежности в качестве основного понятия использует понятие отказа, т.е. нарушения или утраты изделием способности нормально выполнять свои функции. Нарботка на отказ — среднее значение наработки изделия между отказами. Если наработка выражена в единицах времени, то под наработкой на отказ понимается среднее время безотказной работы.

Коэффициент готовности — характеристика вероятности того, что изделие будет работоспособно в произвольно выбранный момент времени. Коэффициент готовности ( $K_r$ ) рассчитывается по формуле:

$$K_T = T / (T + T_B),$$

где  $T$  — наработка на отказ;  $T_B$  — среднее время восстановления работоспособности изделия.

Коэффициент технического использования характеризует надежность изделий, находящихся в непрерывной эксплуатации. Коэффициент технического использования ( $K_{ти}$ ) рассчитывается по формуле:

$$K_{ти} = T_{сум} / (T_{сум} + T_{обсл} + T_{рем}),$$

где  $T_{сум}$  — суммарная наработка всех наблюдаемых объектов;  $T_{обсл}$  — суммарное время простоев из-за технического обслуживания;  $T_{рем}$  — суммарное время простоев из-за ремонта.

Вероятность безотказной работы — показатель надежности изделия, характеризующий вероятность того, что в пределах заданной наработки отказ изделия не возникает.

Одним из важнейших показателей надежности изделий электронной техники является интенсивность отказов ( $\lambda$ ), который показывает, какова вероятность отказа изделия за 1 час его работы. Зависимость интенсивности отказов от времени ( $\lambda$ -характеристика) обычно состоит из трех участков (рис. 3.6).

На начальном участке (I) интенсивность отказов максимальна и быстро уменьшается. Продолжительность этого участка составляет от десятков до сотен часов. Если бы все изделия, а не только ответственные, проходили предварительные испытания на испытательных стендах, то потребителю не пришлось бы упоминать недобрыми словами бракоделов. Но с экономической точки зрения целесообразнее заменить тотальную проверку всех изделий выбо-

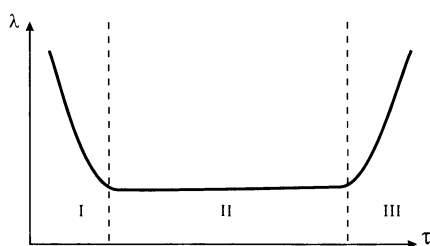


Рис. 3.6. Зависимость интенсивности отказов от времени

рочным ремонтом отдельных отказавших изделий в сервисных центрах.

Участок нормальной эксплуатации (II) характеризуется относительной стабильностью интенсивности отказов. Продолжительность этого участка составляет сотни, тысячи и даже десятки тысяч часов.



Участок (III) характеризуется резким повышением интенсивности отказов. Изделие, образно говоря, начинает «сыпаться».

Подтверждение справедливости этой кривой мы не раз наблюдали при эксплуатации бытовой техники. Обычно теле-, видео- и прочая бытовая техника выходит из строя или в первые несколько часов (дней) эксплуатации, или же спустя несколько лет. Скольких лет — это зависит от того, каков ресурс был изначально заложен при разработке этих изделий. Бывает и так, что холодильник «Мир», купленный еще в 60-х гг. прошлого века верой и правдой служит в третьем тысячелетии. Но это всего лишь исключение из общего правила. Теория вероятности такую длительную жизнеспособность отдельных изделий допускает.

Иногда понятие «надежность изделия» понимают в более узком смысле, имея в виду безотказность (свойство изделия сохранять работоспособность в течение некоторого времени или при выполнении определенного объема работы без вынужденных перерывов в заданных условиях эксплуатации).

Задачи обеспечения надежности изделий электронной техники могут решаться двумя методами [28].

Первый метод основан на изучении статистических закономерностей поведения объекта как совокупности составляющих элементов, по отношению к которым поведение ее элементов является случайным. При этом все разнообразные состояния объекта сводятся к двум состояниям: исправному и неисправному. Эти состояния характеризуются функциями надежности, получаемыми статистическими методами. Вероятностно-статистическая оценка надежности изделий получила широкое распространение. Основным показателем надежности в этом методе является  $\lambda$ -характеристика — интенсивность отказов, определяемая на основании статистических данных. Разработаны стандартизованные методики расчета надежности. Статистические показатели надежности стали обязательными элементами технических условий на радиоэлементы.

Метод не лишен недостатков. По мере роста надежности изделий электронной техники, а это объективная необходимость, методы определения надежности через испытания на надежность становятся все менее эффективными. Так, интенсивность отказов печатных плат составляет порядка  $10^{-7}$ — $10^{-8}$ , а элементов изоляции даже  $10^{-10}$ — $10^{-11}$ . Подтверждение испытаниями таких показателей за при-

емлемый интервал времени — чрезвычайно трудоемкий и экономически невыгодный процесс. Для подтверждения интенсивности отказов  $10^{-7}$  с 95%-й доверительной вероятностью требуется испытать 1000 образцов в течение 10 лет (!) [28]. Другой недостаток этого метода заключается в том, что он лишь констатирует факт, не раскрывая глубинных причин как низкой, так и высокой надежности изделий.

Выяснение глубинных причин отказов — основа другого метода определения надежности электронной техники. Этот метод основан на физико-химическом подходе к исследованиям надежности технических объектов. Выявляются слабые звенья в конструкциях и технологиях изготовления, изучаются процессы деградации материалов и др. Эти свойства и процессы характеризуются зависимостями, отражающими физико-химические закономерности появления отказов.

Физико-химические исследования осуществляются еще на стадии разработки конструктивно-технологических решений. Так, применительно к печатным платам и печатным узлам исследуются причины, вызывающие их отказы, выявляются механизмы отказов, разрабатываются модели отказов. При этом учитываются временные факторы, конструктивно-технологические факторы, состояние производства потенциальных изготовителей изделий, влияние вредных внешних воздействий и др. Это метод прогнозирования, экономические преимущества которого неоспоримы. Прогнозирование надежности используется при выборе схемы, конструкции, технологии, выборе режимов и условий работы изделий электронной техники.

### ***3.4.2. Конструкции и технологии***

В общем случае ответственность за высокую либо низкую надежность изделий электронной техники несут многие: разработчики, изготовители, поставщики материалов и комплектующих и др.

На стадии разработки изделий, на первый взгляд, основной вклад вносят конструкторы изделий. Но для практической реализации каждой конкретной конструкции зачастую требуется своя технология. Использование одних технологий может привести к резкому снижению надежности изделий, использование других, наоборот, компенсировать «врожденные» недостатки той или иной конструкции. По-



этому, видимо, правильнее будет сказать о паритете ответственности за надежность разрабатываемых изделий между конструкторами и технологами. Высокая надежность электронной техники может быть обеспечена лишь в том случае, когда они работают в одной связке.

Взаимосвязь между конструкциями и технологиями особенно ярко прослеживается в печатных платах. Рассказывая о технологиях изготовления печатных плат, особенно многослойных печатных плат, невозможно обойтись без описания их конструкций, и наоборот. Все переплетается, в том числе и ответственность за конечный результат — качество и надежность печатных плат и печатных узлов.

Так, печатные платы, изготовленные методом металлизации сквозных отверстий, несмотря на их широчайшее применение, обладают очень серьезным недостатком. С конструктивной точки зрения самое слабое звено таких печатных плат — места соединения металлизированных столбиков в переходных отверстиях и проводящих слоев (контактных площадок). Соединение металлизированного столбика и проводящего слоя идет по торцу контактной площадки. Длина такого соединения определяется толщиной медной фольги используемых базовых материалов и обычно составляет 35 мкм и даже менее того. Коэффициент термического расширения стеклотекстолита гораздо больше, чем у меди. Более того, при переходе через температуру стеклования эпоксидной смолы разница резко возрастает. И это соединение при термических ударах, которые по самым разным причинам испытывает печатная плата, подвергается очень большим механическим нагрузкам.

Дополнительный вклад в обеспечение ненадежности этих соединений вносят технологи. Гальванической металлизации стенок отверстий предшествует стадия химической металлизации. Химическая медь в отличие от гальванической меди все-таки более рыхлая. Поэтому соединение металлизированного столбика с торцевой поверхностью контактной площадки происходит через промежуточный более слабый по прочностным характеристикам подслой химической меди. Барьерный слой между гальванической медью и торцами внутренних контактных площадок многослойных печатных плат явно виден на металлографических шлифах[26].

В многослойных печатных платах повышение надежности внутренних переходов достигается введением операции — подтравка диэлектрика в переходных отверстиях перед проведением металлиза-

ции. В этом случае соединение металлизированных столбиков с контактными площадками осуществляется не только по торцу, но и по внешним кольцевым зонам этих площадок. Повышение надежности этих соединений в данном случае стало заслугой преимущественно технологгов.

Еще более высокой надежности многослойных печатных плат удалось добиться при использовании технологии изготовления многослойных печатных плат методом послойного наращивания. Соединения между проводящими элементами печатных слоев в этом способе проводятся гальваническим наращиванием меди в отверстия слоя изоляции. В отличие от метода металлизации сквозных отверстий отверстия заполняются медью целиком. Площадь соединения между проводящими слоями становится гораздо больше, да и геометрия — иная. Разорвать такие соединения не так-то просто.

И все-таки с точки зрения надежности межслойных соединений эта технология далека от идеальности. Переход гальваническая медь—химическая медь—гальваническая медь все равно остается.

Гораздо ближе к идеальности с этой точки зрения находятся рельефные печатные платы. Рельефные печатные платы, несмотря на некоторые недостатки, явно выделяются на общем фоне по надежности соединений между слоями. Печатные платы должны выдерживать не менее 4 (в многослойных печатных платах — 3) перепаек. Это требование не взято «с потолка», а основано на реально достижимом уровне техники в технологиях изготовления печатных плат. По данным работ [14, 29] рельефные печатные платы допускают гораздо большее число перепаек (до 50). По мнению разработчиков, металлизированные переходы в рельефных печатных платах не понижают, а даже повышают их надежность. Чем же вызван такой качественный скачок? Ответ прост. В технологии изготовления рельефных печатных плат проводящие слои и соединяющие их металлизированные столбики реализуются в едином технологическом цикле (одновременно), поэтому отсутствует переход гальваническая медь—химическая медь—гальваническая медь. Дополнительный вклад в сверхвысокую устойчивость к пайке (термическим ударам) вносит еще и прочное сцепление проводников основанием рельефной платы.

Как уже говорилось выше, ответственность за образование барьерного слоя на стыке торцов контактных площадок и металлизиро-



ванных пистонов в основном ложится на технологов. Они же эту проблему смогли разрешить. Революционные изменения в технологию изготовления печатных плат внесли методы прямой металлизации отверстий. Прямая металлизация отверстий исключает стадию химической металлизации, ограничиваясь только активацией поверхности. Причем процессы прямой металлизации реализуются таким образом, что проводящая пленка образуется только там, где это нужно, — на поверхности диэлектрика. Как следствие, барьерный слой в металлизированных переходах печатных плат, изготовленных методом прямой металлизации отверстий, просто отсутствует.

### 3.5. Механизмы отказов

Для радиоэлектронной аппаратуры, предназначенной для эксплуатации в экстремальных условиях, понятия «надежность» и «влагостойкость» в какой-то степени синонимы. Дело в том, что отказы радиоэлектронной аппаратуры по причине недостаточной влагостойкости их печатных узлов составляют львиную долю из общего числа отказов. Причины, механизмы и модели отказов печатных плат и печатных узлов по причинам недостаточной влагостойкости выявлены и сформулированы уже давно. Они кочуют из одной книги в другую, из одной статьи в другую. Правда, иногда наступает оживление, и кто-то пытается оспорить известную истину, но в конце концов, как правило, все возвращается на круги своя. Поэтому, не претендуя на роль первооткрывателя, попробую пересказать известные истины и основные механизмы отказов радиоэлектронной аппаратуры, непосредственно связанные с воздействием на нее повышенной влажности. Некоторые материалы, имеющие отношение к этой теме, можно найти и в других главах этой книги.

#### 3.5.1. Водофобия

Начнем с полимеров — основы диэлектрической подложки печатных плат, влагозащитных полимерных покрытий и компаундов. Все начинается с того, что диэлектрические характеристики полимеров однозначно связаны с их влагосодержанием. Чем больше влагосодержание, тем они становятся хуже. В свою очередь, влагосодержание полимеров однозначно связано с относительной влажностью



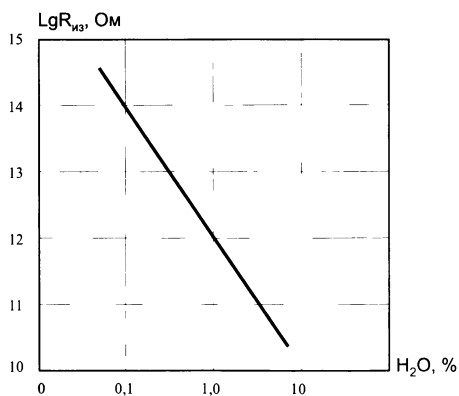
окружающего воздуха. Чем больше влажность и время воздействия этой влажности на полимер, тем выше будет влагосодержание полимера. Подробнее с электрическими свойствами полимеров можно ознакомиться в разделе 2.6, а с такими характеристиками полимерных материалов, как влагопроницаемость и водопоглощение, в разделах 6.4, 6.5.

Типичная зависимость между сопротивлением изоляции полимера (композиционного материала на основе полимера) и его влагосодержанием показана на рис. 3.7.

В общем случае тангенс угла наклона этой прямой всегда будет больше нуля. Собственно полимеры в переносе электрических зарядов не участвуют. Электропроводность полимеров определяется наличием свободных зарядов низкомолекулярных примесей, к которым относится и вода. Вода частично диссоциирует на ионы водорода и ионы гидроксила.  $pH = 7$  означает, что произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксила равняется  $10^{-14}$ . То есть даже самая чистая вода электропроводна. Технологические процессы изготовления печатных плат и печатных узлов в отличие от технологических процессов изготовления микросхем далеко не стерильны. Поэтому в реальных условиях к электропроводности воды добавляется еще и электропроводность ионогенных примесей (остатков солей, кислот и т.д.). Как это ни парадоксально, но именно в разбавленных растворах наблюдается максимальная зависимость между электропроводностью

растворов и концентрацией ионов (своеобразная гомеопатия).

Увеличенное влагосодержание ухудшает не только электроизоляционные характеристики полимеров (уменьшается сопротивление изоляции), но и электрическую прочность, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Последние два показателя в отличие от первых не уменьшаются, а уве-



**Рис. 3.7.** Зависимость сопротивления изоляции стеклотекстолита от влагосодержания



личиваются. Как следствие, значительная часть энергии преобразуется в теплоту. В результате нарушается функционирование радиоэлектронной аппаратуры вплоть до выхода ее из строя. Поскольку диэлектрическая проницаемость воды (78,3) на порядок и более превышает диэлектрическую проницаемость практически используемых в производстве радиоэлектронной аппаратуры полимеров (от 2 до 6), ее влияние на конечный результат очень велико.

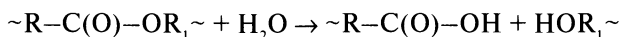
Влияние воды на диэлектрические характеристики полимеров, отличающихся по своей химической природе, не одинаково. Как и следовало ожидать, менее всего чувствительны к «водным процедурам» гидрофобные полимеры, и в первую очередь фторопласты. Гидрофильные полимеры, а эпоксидная смола (полимерное связующее большей части подложек печатных плат, многих полимерных покрытий и компаундов) — гидрофильна, очень сильно изменяют свои диэлектрические характеристики при увлажнении.

В печатных платах добавляется еще один отрицательный фактор. По целому ряду причин в качестве подложек печатных плат максимально широко используются, да и, скорее всего, будут использоваться в ближайшем будущем, композиционные материалы. Это гетерогенные материалы, имеющие границу раздела полимерная матрица—наполнитель. Изготовить композиционные материалы, в которых отсутствуют дефекты структуры на границе раздела, теоретически можно, а практически нельзя. Поэтому для таких материалов характерна капиллярная пористость. Подтверждение этого факта — резко отличающиеся значения водопоглощения стеклотекстолита через плоскую поверхность и через торцы (на порядок и более).

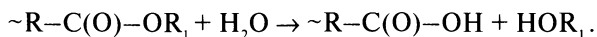
До сих пор мы говорили о чисто физическом отрицательном воздействии воды на диэлектрические характеристики полимеров и материалов на их основе. Перейдем к химии. Полимеры, в отличие от других материалов, относительно нестойки к воздействию внешних неблагоприятных факторов (повышенная температура, воздействие ионизирующих излучений, воздействие химических реагентов: кислот, щелочей, окислителей и др.). Многие полимеры, оказывается, неустойчивы даже к такому слабому химическому реагенту, как вода. Гидролиз (от греч. *hýdōr* — вода и *lýsis* — разложение, распад) — обменная реакция между веществом и водой. Гидролиз полимеров, преимущественно растительного происхождения, успешно используется для получения пищевых, кормовых и технических продуктов.

А вот гидролиз полимерных материалов, используемых в технологиях изготовления печатных узлов, приносит им только вред.

Склонностью к гидролизу отличаются полимеры, содержащие в основной или боковых цепях склонные к гидролизу химические связи, например сложноэфирные группировки:



или



Реакции гидролиза катализируются кислотами или основаниями. И те и другие присутствуют в промышленной атмосфере. Итогом таких реакций является появление в полимере низкомолекулярных полярных соединений, резко увеличивающих их проводимость.

Явления гидролиза играют существенную роль в процессах дегградации влагозащитных покрытий при длительной эксплуатации печатных узлов в условиях воздействия повышенной влажности. Процессам гидролиза обычно предшествует стадия набухания защитной пленки. Это довольно медленный процесс, который контролируется скоростью диффузии молекул воды. Однако с увеличением температуры скорость этого процесса значительно увеличивается. В зависимости от температуры продолжительность этого процесса составляет от  $10^2$  до  $10^4$  ч [28]. На этой стадии сопротивление изоляции полимерного влагозащитного покрытия уменьшается довольно медленно.

На второй стадии наблюдается резкое уменьшение уровня сопротивления изоляции, измеряемое несколькими порядками. Такое явление объясняют:

- легкостью перемещения гидратированных ионов, обеспечивающих проводимость полимеров, через набухшую полимерную пленку;
- появлением в объеме полимерной пленки продуктов гидролиза, обеспечивающих дополнительную проводимость полимера.

В реальных условиях печатные платы подвергаются периодическому воздействию влаги. Периоды увлажнения чередуются с периодами высыхания. Увлажнение сопровождается набуханием (увеличением объема) полимера. И если период увлажнения печатного узла

больше периода высыхания (типичная ситуация), то в материале подложки печатной платы могут происходить нежелательные изменения. Поверхностные слои диэлектрика на разной глубине увлажняются, а следовательно, и набухают в различной степени. Возникают механические напряжения, ориентированные в направлении, перпендикулярном плоскости листа. Именно в том направлении, в котором слоистые пластики (стеклотекстолит, гетинакс и др.) проще всего разрушить. Поэтому верхние слои диэлектрика постепенно разрыхляются, а в результате гидролиза связующего еще и «размягчаются». Все это также негативно сказывается на влагостойкости и надежности печатных плат.

### 3.5.2. Электрохимия

По данным работы [30] количество отказов радиоэлектронной аппаратуры по причине недостаточной влагостойкости при испытаниях составляет 6–21%, а при эксплуатации даже 19–42%. Скорее всего, львиная доля этих своеобразных ножиц приходится на отказы печатных узлов электрохимической природы.

Электрохимия — основа практически всех технологий изготовления печатных плат. Электролит, анод, катод, разность потенциалов — ключевые слова любой книги по технологии изготовления печатных плат. Но... та же электрохимия, к сожалению, ответственна и за значительную долю отказов рожденных с ее использованием печатных плат (печатных узлов).

Для осуществления электрохимического процесса необходимо и достаточно наличия трех составляющих: воды, токопроводящих химических соединений и разности потенциалов. Вода в печатных узлах имеется в наличии всегда. Даже в нормальных условиях (при относительной влажности воздуха от 45 до 80%) она конденсируется в капиллярно-пористой структуре стеклотекстолитов. Ионогенные примеси тем или иным путем также попадают в объем и на поверхность печатных плат или образуются в них (смотрите выше). Разность потенциалов возникает при работе радиоэлектронной аппаратуры.

Бывает и так, что для возникновения разности потенциалов не обязательно нажимать на кнопку «он». По самым разным причинам в конструкциях печатных плат используются металлы с различными окислительно-восстановительными потенциалами: медь, никель,

сплав олово-свинец и даже (в РИТМ-платах) железо [14]. Поэтому нежелательные электрохимические процессы в печатных платах возможны и без приложения разности потенциалов извне (контактная электрохимическая коррозия).

Отказы электрохимической природы характерны особенно для слаботочной радиоэлектронной аппаратуры, в которой тепловыделения недостаточны для самоподсушивания печатных узлов и удаления конденсационной влаги из промежутков между разнопотенциальными проводниками.

В результате приложения разности потенциалов происходит процесс электролиза, при котором положительно заряженный проводник (анод) растворяется, отдавая воде положительно заряженные ионы, которые, направляясь к отрицательно заряженному проводнику (катоде), восстанавливаются на нем до металла. При этом в изоляционном зазоре образуются проводящие перемычки (дендриты), которые, в конце концов, накоротко замыкают проводники со всеми вытекающими из этого явления последствиями. В результате электрохимических процессов буквально в течение нескольких минут могут образовываться нитевидные кристаллы толщиной от 2 до 20 мкм и длиной до 12 мм! После замыкания проводников они утолщаются до 0,1 мм.

Древовидная структура токопроводящих перемычек определяется физикой процесса их образования. Растущий кристалл как насос выкачивает ионы металла из прилегающей к нему области электролита. С обеднением раствора в направлении роста кристалла начинается образование зародышей новых кристаллов на его боковых гранях и т.д. В результате образуется древовидная структура — дендрит.

Реальность существования отказов печатных плат электрохимической природы подтверждается не только «картинами», наблюдаемыми в отказавших печатных узлах. Образование токопроводящих

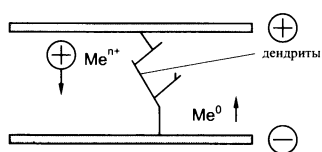


Рис. 3.8. Модель электрохимического отказа

перемычек наблюдается даже при смачивании изоляционного промежутка между проводниками печатной платы каплей дистиллированной (!) воды и подаче напряжения 3–5 В [26].

Отказы электрохимической природы наблюдаются и при приложении пере-

менного напряжения, что, на первый взгляд, трудно объяснить. Это явление объясняют наличием вентильного эффекта, наблюдаемого при электролизе ряда металлов, в том числе меди, никеля и серебра.

### 3.5.3. Отказы многослойных печатных плат

Практика показывает, что даже на стадии контроля примерно у 7% многослойных печатных плат (крупногабаритных – 20%) обнаруживаются короткие замыкания или недостаточный уровень сопротивления изоляции [26]. Причем в большинстве случаев причиной отказов являются дефекты диэлектрика вдоль слоев наполнителя: микрополости, расслоения, гигроскопические включения и др.

В такую высокую ненадежность многослойных печатных плат вносят вклад как конструкторы, так и технологи. На рис. 3.9 приведен фрагмент типичной конструкции многослойной печатной платы.

Многослойные печатные платы в большинстве случаев имеют характерную особенность конструкции. Плоскости питающих слоев аналогичны дуршлагу и представляют собой перфорированные листы. Через многочисленные отверстия этих слоев проходят многочисленные металлизированные переходы. Количество таких переходов измеряется тысячами и даже десятками тысяч. Токовые утечки между питающими слоями возможны либо напрямую через объем диэлектрика ( $I_1$ ), либо обходным путем: кольцевой зазор – металлизированный столбик – кольцевой зазор ( $I_2$ ).

Токовые утечки ( $I_1$ ) незначительны. Они определяются удельным объемным сопротивлением стеклотекстолита в направлении, перпендикулярном плоскости листа, которое имеет достаточно высокий уровень, чего, к сожалению, нельзя сказать о сопротивлении изоляции того же стеклотекстолита вдоль слоев стеклоткани. Влияние этих участков на общее сопротивление изоляции в питающих цепях значительно:

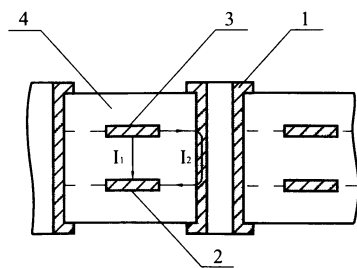


Рис. 3.9. Особенности конструкции многослойных печатных плат:

1 – металлизированное отверстие, пронизывающее слои земля – питание, 2 – слой земли, 3 – слой питания, 4 – подложка,  $I_1$  и  $I_2$  – токи утечки

$$I_2 \gg I_1.$$

Кроме того, при очень большом количестве этих участков потенциальной ненадежности существенную роль начинает играть «принцип слабого звена». С увеличением плотности соединений зазоры между проводящими слоями и пронизывающими их металлизированными пистонами становятся все меньше и меньше. Что все больше и больше обостряет эту реально существующую проблему.

В работе [31] приведены результаты испытаний на влагостойкость двадцатислойных печатных плат размером 545 x 465 мм, с изоляционными зазорами 0,1 мм и общим числом отверстий от 15 276 до 37 828. Результаты этих испытаний заставляют всерьез задуматься. Оказалось, что даже в нормальных условиях сопротивление изоляции в цепях земля—питание составляет  $10^8$ – $10^9$  Ом (ниже требований нормативно-технической документации [7] при испытаниях на влагостойкость!). Более того, при изменении относительной влажности воздуха в пределах 45–80% (нормальные условия) такие печатные платы словно «дышат». Сопротивление изоляции в их цепях изменяется на 3–4 порядка. Возможные варианты решения этой непростой проблемы – в разделах 7.2, 7.3.

Электрохимическая модель отказов печатных узлов реализуется не только на поверхности печатных узлов. В многослойных печатных платах имеют место отказы, происходящие в результате протекания электрохимических процессов в объеме диэлектрика, и в первую очередь все в тех же кольцевых зазорах между питающими слоями и металлизированными столбиками переходных отверстий.

Склонность слоистых пластиков к расслоениям реализуется в появлении дефектов (вырывов, расслоений и др.) в кольцевой зоне диэлектрика вокруг отверстий. Продольные макро- и микрополости, ориентированные вдоль слоев стеклоткани, еще более увеличиваются после операции подтравливания диэлектрика. Геометрия этих полостей такова, что их очень сложно освободить от загрязнений. А загрязнений, особенно ионогенных, попадает в них более чем достаточно. Практически все технологии металлизации переходных отверстий – мокрые. На финише загрязнения закупориваются в объеме стеклотекстолита металлизированным столбиком.



Металлизация внутри полостей затруднена из-за быстрого истощения растворов и ограниченной рассеивающей способности электролитов. Это положительно сказывается на достаточно высоком начальном уровне сопротивления изоляции. Отрицательные последствия прослеживаются в отдаленном будущем. Наличие в микро- и макрополостях, прилегающих к металлизированному столбику, водорастворимых примесей способствует образованию в них электролитов. Проникновение влаги в объем стеклотекстолита происходит даже в нормальных условиях. В этом принимают участие капиллярная пористость, диффузионная проницаемость полимерной матрицы и осмотические явления. В результате сложения влаги, ионных примесей и разности потенциалов (при работе печатных узлов) реализуются отказы многослойных печатных плат электрохимической природы.

#### **3.5.4. Осмотические явления**

Осмотические явления — основа жизни на Земле. Растительные и животные клетки представляют собой микроскопические осмотические системы, поскольку их оболочки обладают свойствами полупроницаемых мембран.

Под осмосом (от греч. *ōsmós* — толчок, давление) понимают диффузию вещества (обычно растворителя) через полупроницаемую мембрану, разделяющую чистый растворитель и раствор или два раствора различной концентрации и проницаемую только для растворителя. Вследствие этого возникает осмотическое давление, достигающее нескольких десятков атмосфер.

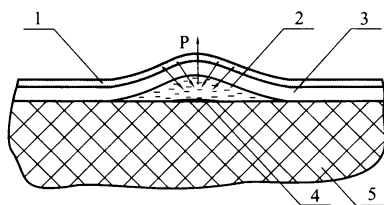
Осмотическое давление придает прочность и упругость тканям живых организмов. Осмотическое давление обеспечивает движение воды в растениях и ее подъем от корней к листьям. Если клетки поместить в дистиллированную воду, то произойдет их набухание, а затем разрыв оболочек (осмотический шок). И наоборот, если клетки поместить в раствор с очень высокой концентрацией солей, наблюдается резкое падение давления внутри клеток и их обезвоживание (плазмолиз). Это явление используется при консервировании пищевых продуктов добавлением больших количеств соли или сахара. При этом микроорганизмы подвергаются плазмолизу и погибают.



Осмотическое давление способно разрушать не только стенки клеток, но и макроскопические объекты. Отличительная черта всех осмотических процессов — увеличение объема раствора. Оно возникает, если молекулы растворенного вещества не могут выйти из раствора, а растворитель способен проникать в раствор. Все необходимые и достаточные условия для реализации осмотических процессов имеют место в печатных узлах, если между влагозащитным покрытием и поверхностью печатной платы имеются загрязнения. На рис. 3.10 показан механизм проникновения влаги под лаковую пленку по осмотическому механизму.

Лаковая пленка представляет собой полупроницаемую мембрану. Она хорошо проницаема для воды и в то же время плохо проницаема для возможных химических загрязнений поверхности печатных плат. Во влажных условиях под лаковой пленкой образуется концентрированный водный раствор загрязнений. Вода в стремлении уравнять концентрации под пленкой и над пленкой начинает интенсивно перемещаться извне под лаковое покрытие. При этом скорость этого перемещения пропорциональна разности концентраций раствора под покрытием и на его поверхности. Возникающее при этом осмотическое давление отрывает лаковую пленку, и на поверхности печатного узла образуется наполненный водным раствором пузырь. Накопление влаги под лаковым покрытием при функционировании аппаратуры приводит к отказам электрохимической природы.

Такие же пузыри, очевидно, приходилось наблюдать автолюбителям на покрытиях своих постаревших «железных коней». Меха-



**Рис. 3.10.** Эффект осмоса в печатном узле:

1 — поверхностный слой влаги, 2 — водный раствор загрязнений под пленкой, 3 — лаковая пленка, 4 — загрязнения, 5 — диэлектрик печатной платы, P — результирующее давление жидкости под пленкой

низм — аналогичен. Отличие лишь в том, что первоначальная порция загрязнений попадает под лаковую пленку не на заводе, а извне — через ослабленный коррозией металл. Результат — также плачевен. Резко интенсифицируется процесс коррозии, и очень скоро на месте этого пузыря в металле появляется сквозная дыра.

## Литература

1. Из истории технологий печатных плат // Электроника: НТБ. 2004. № 5.
2. Политехнический словарь / Редкол.: А.Ю. Ишлинский и др. М.: Сов. энцикл., 1989.
3. Медведев А.М. Печатные платы. Конструкции и материалы. М.: Техносфера, 2005.
4. Мокеев М.Н., Лапин М.С. Технологические процессы и системы производства тканых монтажных плат и шлейфов. Л.: ЛДНТП, 1988.
5. ГОСТ 10317-79. Платы печатные. Основные размеры.
6. ГОСТ 23751-86. Платы печатные. Основные параметры конструкции.
7. ГОСТ 23752-79. Платы печатные. Общие технические условия.
8. ГОСТ Р 50621-93. Платы печатные одно- и двухсторонние с неметаллизированными отверстиями. Общие требования и нормы конструирования.
9. ГОСТ Р 50622-93. Платы печатные двухсторонние с металлизированными отверстиями. Общие технические требования.
10. ГОСТ Р 51040-97. Платы печатные. Шаги координатной сетки.
11. Медведев А. Состояние отечественной стандартизации в области электрических межсоединений (печатных плат и электронных модулей) // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 1.
12. Галецкий Ф.П. Этапы развития печатных плат в ИТМ и ВТ им. С.А. Лебедева // Экономика и производство. 2001. № 1.
13. <http://www.pcbfab.ru>
14. Пирогова Е.В. Проектирование и технология печатных плат. М.: Форум, 2004.
15. Коснырев В. Компания Bergquist: теплопроводные материалы настоящего и будущего // Электроника: НТБ. 2005. № 5.
16. Медведев А. Летняя конференция – 2005 Европейского института печатных схем // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 4.
17. <http://lmis2.epfl.ch/articles/pdt/16.pdf>
18. Цветков Ю. Микротехнология – универсальная основа производства современной электроники // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 4.
19. Новинки электронной техники. Фирма Intel возвещает эру трехмерных транзисторов. Альтернатива традиционным планарным приборам // Электроника-НТБ. 2002. № 6.
20. Истинно трехмерные микросхемы – первое приближение // Компоненты и технологии. 2004. № 4.

21. Альтшуллер Г.С. Алгоритм изобретения. М.: Московский рабочий, 1973.
22. Kahiert H., Sowada U., Basting D. Materialbearbeitung mit Eximerlaser // *Feinwerktechnik & Messtechnik*. 1988. 7–8.
23. <http://www.fpgaletsky.ru>
24. [http://www.pcbfab.ru/typepcb/typepcb\\_relief.html](http://www.pcbfab.ru/typepcb/typepcb_relief.html)
25. Кочкин В.Ф., Гуревич А.Е. Лакокрасочные материалы и покрытия в производстве радиоаппаратуры. М.: Химия, Лд., 1991.
26. Медведев А.М. Технология производства печатных плат. М.: Техносфера, 2005.
27. ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Методы определения водопоглощения.
28. Медведев А.М. Надежность и контроль качества печатного монтажа. М.: Радио и связь, 1986.
29. Алферов А., Богданов А., Богданов Ю. Преимущества двухсторонних рельефных печатных плат // *Электронные компоненты*. 2002. № 5.
30. Писарев В., Критенко М., Постнов В. Система испытаний — основа обеспечения надежности РЭА // *Электроника: НТБ*. 2002. № 5.
31. Галецкий Ф.П. Технология изготовления двадцатислойных печатных плат с проводниками 100 мкм // *Экономика и производство*. 2000. № 12.

## ГЛАВА 4

# ВЛАГОЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

### 4.1. Функции и требования

#### 4.1.1. Функции

Кто последний, тот и виноват, или иначе, кто не спрятался, тот и виноват. Оба варианта отражают сформировавшийся в среде специалистов стереотип: «Влагозащита — это есть покрытие печатного узла лаком». Поэтому во всех бедах, если таковые случаются, винят того, кто стоит на финише длительного технологического процесса изготовления радиоэлектронной аппаратуры. Не бывает дыма без огня. Доля истины в этом утверждении, видимо, все-таки есть, но не более того.

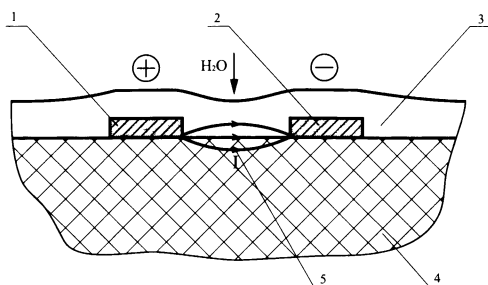
На рис 4.1 изображен фрагмент печатной платы с лаковым покрытием.

Стеклотекстолит и лаковое (в общем случае полимерное) покрытие, образно говоря, обнимают проводники печатной платы. Токовые утечки между двумя разнопотенциальными проводниками 1 и 2 возможны:

- через покрытие;
- через стеклотекстолит;
- по границе раздела между ними.

Полимерное покрытие и стеклотекстолит вносят примерно одинаковый вклад в обеспечение изоляции между проводниками. Правда, если учитывать толщину проводников, у полимерного покрытия он чуть выше. (В многослойных печатных платах не все так однозначно.)

Такой вывод справедлив при условии, что в окружающей среде нет влаги. Увы, это условие выполняется лишь в вакууме (в космосе). Но в космос нужно еще и долететь. В реальных условиях печатный узел «атакует» влага. Первым ее встречает влагозащитное полимерное покрытие. Полимерных покрытий абсолютно непроницаемых для воды не существует. Влагопроницаемость полимеров изменяется в довольно широком диапазоне. Коэффициент влагопроницаемости полимеров в зависимости от их химической природы изменяется в диапазоне



**Рис. 4.1.** Фрагмент печатной платы с лаковым покрытием:

1, 2 — проводники, 3 — лак, 4 — стеклотекстолит, 5 — токи утечки

Скорость этого изменения определяется преимущественно влагопроницаемостью покрытия, а величина падения в основном водопоглощением материала этого покрытия. При непродолжительном пребывании печатного узла в атмосфере с повышенной влажностью практически всю тяжесть «атаки» воспринимает влагозащитное покрытие. И если «человек с пистолетом» недобросовестно отнесся к своей работе, действительно, скорее всего, он и будет виноват.

Увеличим продолжительность «атаки». В результате длительной осады диффузионный барьер полимерного покрытия рано или поздно будет пройден. Далее влага проникает уже в стеклотекстолит, ухудшая и его изоляционные характеристики. Стеклотекстолит — композиционный материал. Чаще всего это эпоксидная смола, армированная стеклотканью. Слои стеклоткани ориентированы вдоль поверхности листа. А диффузионная проницаемость композиционных материалов вдоль слоев наполнителя (по кратчайшему расстоянию между проводниками) на порядок больше, чем в поперечном направлении [2]. У композиционных материалов значительно больше и величина водопоглощения. Следовательно, при прочих равных условиях, стеклотекстолит более чувствителен к влаге, чем монолитное полимерное покрытие.

Поэтому, чем больше влаги и чем больше время воздействия этой влаги на печатный узел, тем больше падение уровня сопротивления изоляции будет зависеть от качества стеклотекстолита и тем меньше от качества полимерного покрытия. Ответственность

$(0,01-20) \cdot 10^{-10}$  г/см·ч·Па [1]. Поскольку не из всех полимеров можно сформировать влагозащитные покрытия, удовлетворяющие другим многочисленным требованиям, реально этот диапазон значительно уже.

Изоляционные характеристики полимерного покрытия во влажной среде ухудшаются.



за конечный результат будут нести еще и «бойцы невидимого фронта» и, в первую очередь, разработчики и изготовители базовых материалов и печатных плат.

Разговор с главным технологом научно-исследовательского института, осуществляющего разработку бортовой аппаратуры для летающих объектов. Жалобы на многочисленные рекламации по экспортным заказам. Причина рекламаций — отказы блоков управления работой двигателей МИ, МИГ и др. при эксплуатации в Индии. Последствия таких отказов самые печальные. В аппаратуре используются многослойные печатные платы с покрытием лаком УР-231. Интересен алгоритм отказов. Блоки нормально работают в течение 2–3 суток, затем происходит отказ. Работоспособность блоков восстанавливается после сушки. Следовательно, причина отказов связана с влагостойкостью. После 2–3 суток эксплуатации вновь происходит отказ. Далее события развиваются по аналогичному сценарию (почти как в фильме «День сурка»).

После моих длительных околonaучных рассуждений (смотрите выше) главный технолог достал из папки копию статьи, опубликованной еще в 60-х гг. В ней приводились результаты исследования диффузии паров воды сквозь полимерную пленку примерно той же толщины, что и влагозащитного покрытия. Эти результаты на удивление совпадали с результатами невольных «натурных испытаний» проводимых ныне во влажных субтропиках Индии. Влага проникала сквозь эту пленку через те же 2–3 суток!

На мой взгляд, кардинальным решением этой задачи было бы улучшение качества стеклотекстолита, который через 2–3 суток пребывания в атмосфере с влажностью, близкой к 100%, оказывается один на один с водой. Для этого можно, например, использовать полимеризационное наполнение, которое по целому ряду причин к тому же еще и максимально эффективно именно в многослойных печатных платах [3].

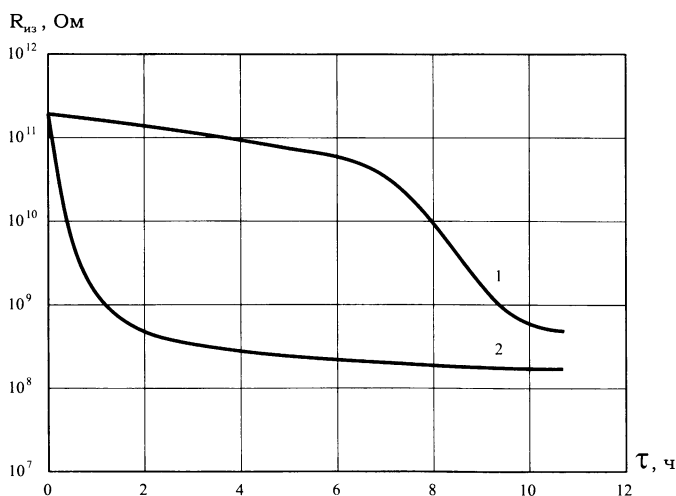
Институт же пошел другим путем. Толщина диффузионного барьера была увеличена многократно. Вместо покрытия стали использовать заливку печатных узлов эластичным компаундом. Масса этих узлов увеличилась в разы. Не самое удачное решение для летающих объектов, где каждый грамм веса на учете. Но... для любой проблемы всегда есть несколько вариантов ршений.

Итак, защитное полимерное покрытие выполняет функции изолятора и диффузионного барьера по отношению к влаге. В большинстве случаев с этой задачей оно успешно справляется. Свидетельство этого — многолетний успешный опыт использования такого способа защиты радиоэлектронной аппаратуры от внешних воздействий при эксплуатации в экстремальных условиях. Лишь в

очень редких запредельных случаях оно терпит фиаско. В этих случаях используются иные методы решения задачи.

Влагозащитное покрытие выполняет не только эти функции. В работе [4] были проведены сравнительные испытания на влагостойкость печатных плат с лаковым покрытием и без него. Результаты испытаний приведены на рис. 4.2. Они являются еще одним подтверждением того, что влагозащитное покрытие выступает в роли диффузионного барьера. В обеих печатных платах начальный уровень сопротивления изоляции имеет один порядок, но скорость его уменьшения в лакированной печатной плате гораздо меньше. Кривые 1 и 2 сближаются примерно через 10 часов испытаний, но все еще не совпадают. Скорее всего, с увеличением времени испытаний «встреча на Эльбе» все же произойдет.

Примерно такого хода развития событий и следовало ожидать. Гораздо интереснее другой факт, скрытый вне пределов этого графика. Из разговора с автором выяснилось, что получение кривой 2 оказалось сложнейшей задачей. Нужно было реализовать сверхстерильные условия испытаний. И даже муха, про-



**Рис. 4.2.** Зависимость сопротивления изоляции печатных плат от времени выдержки  $\tau$  в условиях относительной влажности воздуха 98%, при температуре 40 °С:

1 – печатная плата покрыта двумя слоями лака УР-231, 2 – нелакированная печатная плата



летающая на бреющем полете, казалось, вносила погрешность в результаты измерений.

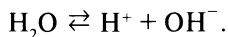
Следовательно, другая, не менее важная функция влагозащитного покрытия — защита поверхности печатной платы от загрязнений. Ионогенные загрязнения появляются, например, при прикосновении к печатной плате руками. Наблюдения показывают, что даже после многих лет работы с печатными платами не у всех вырабатывается условный рефлекс: печатные платы следует брать только за торцы. А ведь в «отпечатках пальцев» содержатся: натрий хлористый, мочевины, калий хлористый, кальций хлористый, уксусная кислота, глюкоза и т.д. [5]. При растворении в воде эта «гремучая смесь» образует электролит. Вода всегда имеется на поверхности печатной платы. Это мономолекулярный либо при влажности воздуха выше 90% полимолекулярный слой [4]. Причина этого явления кроется в гидрофильности поверхности стеклотекстолита и его капиллярной пористости.

Итак, электролит — налицо. Для получения электрохимической ячейки не хватает только разности потенциалов. Разность потенциалов появляется при эксплуатации (при работе) печатных узлов. Под действием разности потенциалов один из проводников (анод) растворяется, переходя в положительно заряженные ионы. Эти ионы восстанавливаются до металла на другом проводнике (катоде). В результате этого процесса в изоляционном зазоре между проводниками могут образоваться токопроводящие перемычки.

Статистические данные по отказам радиоэлектронной аппаратуры, связанным с низкой влагостойкостью, разнятся. При испытаниях доля отказов составляет 6–21%, при эксплуатации 19–42% [6]. Скорее всего, отказы электрохимической природы и составляют львиную долю этих «ножниц».

Отказы электрохимической природы могут происходить и без участия грязных рук.

Во-первых, даже сверхчистая вода частично диссоциирует на ионы. При нормальной температуре примерно 1 молекула из  $5 \cdot 10^9$  молекул воды подвергается электролитической диссоциации по схеме:



Во-вторых, в промышленной атмосфере всегда присутствуют газы  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и др., которые в растворенном состоянии образуют на поверхности печатной платы прекрасный электролит.



Под действием электролитов разрушение проводников может происходить и без участия электрического тока — обычная коррозия металлов. Развитию коррозионных процессов способствует еще и наличие на поверхности печатной платы металлов с различными окислительно-восстановительными потенциалами (медь, олово, свинец).

После того как защитные паяльные маски стали почти обязательным атрибутом печатных плат, производственники вздохнули с облегчением. На большей части технологического процесса изготовления радиоэлектронной аппаратуры проводники печатной платы укрылись от влияния «человеческого фактора». Хотя, если очень захотеть, отказы электрохимической природы можно реализовать и в печатных узлах с покрытием. Достаточно нарушить режимы отмывки печатных плат перед нанесением паяльной маски или лака. В этом случае одновременно с электрохимическим процессом может быть реализован еще один физический эффект — осмос.

Осмос — диффузия вещества (обычно растворителя) через полупроницаемую мембрану, разделяющую чистый растворитель и раствор или два раствора различной концентрации и проницаемую только для растворителя. Вследствие этого возникает осмотическое давление, достигающее нескольких десятков атмосфер [7].

В нашем случае полупроницаемая мембрана — защитная пленка полимерного покрытия, растворитель — вода (над пленкой), раствор — раствор загрязнений (под пленкой). Согласно законам физики диффузия воды сквозь полимерную пленку должна проходить до тех пор, пока концентрация загрязнений под пленкой не сравняется с концентрацией загрязнений над ней. Поэтому, чем больше «грязи» под пленкой, тем больше воды проникает под нее. И зачастую гораздо раньше, чем эти концентрации сравняются, осмотическое давление отрывает пленку от поверхности печатной платы. Образующиеся пузыри, наполненные раствором электролита, создают зону проводимости со всеми вытекающими из этого последствиями.

Есть и другие преимущества, которые приобретают печатные платы в результате появления на их поверхности влагозащитного полимерного покрытия. Влагозащитное покрытие защищает печатную плату не только от загрязнений, но и от случайного замыкания проводников посторонними металлическими (токопроводящими) предметами. Обволакивая проводники и радиоэлементы, влагозащитное покрытие обеспечивает их фиксацию и поддержку. Как



следствие, повышается надежность печатных узлов в условиях внешних механических воздействий, например вибрации, а также при термоциклировании.

В работе [8] со ссылкой на зарубежные источники приведены некоторые количественные оценки преимуществ, которые приносят влагозащитные покрытия. Из них следует, что такие покрытия позволяют примерно на 80%:

- уменьшить расстояние между проводниками;
- увеличить срок службы печатных узлов;
- уменьшить количество разрывов цепей.

К сожалению, в работе не дана привязка к конкретным объектам и конкретным условиям испытаний. Но даже если такие результаты достигаются только в частных случаях, это нисколько не умаляет ни значимости, ни заслуг влагозащитных полимерных покрытий.

#### **4.1.2. Требования**

Требования, предъявляемые к влагозащитным покрытиям, определяются их функциями. Если следовать такой логике, то главное требование — обеспечение защиты поверхности печатных узлов от неблагоприятного воздействия различных климатических факторов в течение всего срока службы радиоэлектронной аппаратуры. В свою очередь, самый главный показатель, обеспечивающий это требование, — электрическое сопротивление изоляции.

Использование термина «влагозащита» означает, что из всех климатических факторов на первое место выдвигается длительное воздействие влаги. Кроме того, влагозащитные покрытия должны быть устойчивы к другим неблагоприятным воздействиям внешней среды (высокой и низкой температуре, быстрому изменению температуры, низкому атмосферному давлению). Конкретные значения этих параметров и/или диапазон их изменения регламентируются государственными стандартами, нормами и техническими условиями на изделия.

Группа жесткости, определяющая перечень воздействующих климатических факторов и диапазон их возможного изменения, устанавливается при разработке конструкторской документации на изделия. В табл. 4.1 приведены допускаемые значения воздействующих факторов по группам жесткости [9].

**Таблица 4.1.** Допускаемые значения воздействующих климатических факторов по группам жесткости

Наименование воздействующего фактора		Допускаемые значения воздействующего фактора по группам жесткости			
		1	2	3	4
Температура окружающей среды, °С	Верхнее значение	55	85	100	120
	Нижнее значение	–25	–40	–60	–60
Относительная влажность воздуха, %		75 при темпе- ратуре до 35 °С	98 при темпе- ратуре до 35 °С	98 при темпе- ратуре до 40 °С	98 при темпе- ратуре до 40 °С
Смена температур, °С		От –25 до +55	От –40 до +85	От –60 до +100	От –60 до +120
Атмосферное давление, Па (мм рт. ст.)		Нормаль- ное	53 600 (400)	53 600 (400)	666 (5)

Воздействие высокой температуры для влагозащитных покрытий в какой-то степени даже полезно. При этом происходит доотверждение полимерного связующего, удаляются остатки растворителей. Максимальную пользу от теплового воздействия получают покрытия, получаемые методом естественной сушки. В то же время длительное воздействие высокой температуры приводит к ускоренному старению полимерного покрытия. Если температура близка к предельно допускаемой, деструктивные процессы развиваются довольно быстро. Результаты можно наблюдать даже визуально: изменение цвета, растрескивание и др. К аналогичным результатам может привести длительное воздействие солнечной радиации.

Воздействие низкой температуры опасно тем, что увеличивает хрупкость материала полимерных покрытий. При этом даже эластичные покрытия перемещаются в область стеклообразного состояния. На охлажденной поверхности возможна конденсация влаги, вследствие чего ухудшаются диэлектрические свойства покрытий.

Резкие изменения температуры (термоциклирование) приводят к возникновению в покрытии значительных механических напряжений, опасных как для радиоэлементов, так и для самого покрытия.



Противоречивые требования к влагозащитным покрытиям представляет пониженное давление, а в пределе отсутствие такового (космос). В космосе влаги нет. И в то же время печатные узлы попадают на место назначения не сразу. Поэтому от влагозащитного покрытия отказаться невозможно. Покрытие должно быть и покрытия не должно быть. Это противоречие разрешается следующим образом. В производстве радиоэлектронной аппаратуры, предназначенной для эксплуатации в космическом пространстве, получили распространение так называемые «дышащие» покрытия. От не дышащих (обычных) влагозащитных покрытий они отличаются высокой диффузионной проницаемостью для влаги и/или значительно меньшей толщиной. Таким способом удастся быстро избавиться от той влаги, которая была транспортирована с Земли в объеме влагозащитного покрытия и в объеме подложки печатной платы.

Еще одно требование, которое предъявляет космос к влагозащитным покрытиям, — минимальное количество возможных газовыделений. Поэтому печатные узлы, предназначенные для эксплуатации в космосе, подвергают процедуре с двусмысленным названием — обезгаживанию.

Печатные узлы, а следовательно, и влагозащитные покрытия должны быть устойчивы к воздействию внешних механических факторов (вибрация, одиночные и многократные удары, линейные ускорения, акустические шумы). Диапазон изменения значений этих параметров очень велик. Так, в бортовой аппаратуре частота вибрации изменяется в диапазоне от 5 до 2000 Гц, а ускорение от 1 до 20 g [10].

Для влагозащитных покрытий печатных узлов, размещаемых в открытых объемах, особую опасность представляет другое механическое воздействие: абразивный износ пылью и песком. Из практически используемых влагозащитных покрытий максимальной устойчивостью к эрозии обладают покрытия на основе полиуретанов. Кардинально решить эту проблему можно только герметизацией изделий.

Влагозащитные покрытия должны быть устойчивы к микробиологической коррозии. Бактерии, грибки и другие микроорганизмы во влажной атмосфере способны разрушать не только защитные покрытия, но даже конструкционные материалы. Радикальные средства борьбы с биокоррозией — бактерицидные препараты (хлор, формалин и др.) [11]. К сожалению, печатные платы не в состоянии выдер-

жать воздействие таких агрессивных препаратов. Перспективный путь — введение в состав защитных покрытий веществ (фунгицидов), угнетающих или уничтожающих микрофлору.

Другая группа требований к влагозащитным покрытиям печатных узлов аналогична требованиям, предъявляемым к иным защитным покрытиям, например антикоррозионным покрытиям. Влагозащитное покрытие должно быть сплошным, равномерным, эластичным, обладать достаточной механической прочностью. Равномерность покрытия в печатных узлах не всегда удается реализовать. Чаще всего разнотолщинность наблюдается в печатных узлах с максимально высокой плотностью монтажа. Получается так, что где-то «густо», а где-то (на острых краях радиоэлементов) «пусто». Влагозащитные свойства покрытий от этого лучше не становятся. В этом плане выгодно отличаются полипараксилиленовые покрытия, наносимые не из вязкой жидкости, а из газовой фазы. Толщина таких покрытий не зависит от геометрических особенностей поверхности [12].

Влагозащитное покрытие должно обладать очень высокой адгезией к поверхности печатного узла, а эта поверхность неоднородна. Адгезия большинства типов покрытий к поверхности стеклотекстолита довольно высока. К сожалению, того же нельзя сказать об адгезии этих покрытий к металлическим поверхностям, особенно к поверхностям с гальваническими покрытиями (никель, хром и др.). В таких случаях рекомендуют использовать грунтовочный подслои фосфатирующими грунтовками (ВЛ-02, ВЛ-023) [13].

И в заключение следует сказать о группе требований к влагозащитным покрытиям, учитывающих особенности технологии изготовления, ремонта и эксплуатации радиоэлектронной аппаратуры.

Исторически сложилось так, что температура сушки влагозащитных покрытий ограничивается 65 °С. Такое ограничение основывалось преимущественно на недостаточной термостабильности некоторых радиоэлементов. Следует отметить, что за рубежом к температурным ограничениям в процессе нанесения влагозащитных полимерных покрытий относятся очень даже избирательно.

Влагозащитные покрытия должны быть устойчивы к растворителям, с которыми возможен контакт в процессах производства, ремонта и эксплуатации радиоэлектронной аппаратуры. С другой стороны, такие покрытия должны быть ремонтпригодными, т.е. легко удаляться теми же растворителями или жалом паяльника. Эти

требования явно противоречат друг другу. В некоторых случаях эти противоречия удается разрешить, в некоторых — нет.

## 4.2. Какие бывают

После проведения длительной селекционной работы за рубежом были отобраны пять основных классов полимеров, пригодных для использования во влагозащитных покрытиях печатных узлов:

- полиакриловые «acrylic (AR)»;
- эпоксидные «эроху (ER)»;
- полиуретановые «urethane (UR)»;
- кремнийорганические «silicone (SR)»;
- париленовые «parylene (XY)», а также их сочетания [14].

Придерживаясь этой классификации, рассмотрим основные свойства этих полимеров и покрытий, получаемых на их основе. Сравнительная характеристика базовых полимеров приведена в табл. 4.2.

### 4.2.1. Acrylic (AR)

Различают два типа полиакриловых лаков:

- 1) лаки на основе термопластичных полимеров;
- 2) лаки на основе термореактивных полимеров.

Эти лаки объединяет наличие в полимерных цепях пленкообразующего функциональных группировок  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR})-$ . Отличия — в структуре полимеров. В одном случае — это множество линейных полимерных цепочек, в другом — единая пространственная полимерная сетка с молекулярной массой, близкой к бесконечности. Различия в структуре обуславливают различия в свойствах акриловых полимеров и в свойствах покрытий на их основе.

Полиакриловые лаки, основу которых составляют растворы термопластичных полимеров, очень удобны в применении. Из них можно получать покрытия естественной сушки. Лаковые покрытия на основе акриловых полимеров и сополимеров отличаются высокой атмосферо- и светостойкостью. Они эластичны, стойки к удару, обладают высокой адгезией. Покрытия сохраняют растворимость в органических растворителях, легко удаляются нагреванием до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  и поэтому очень удобны в ремонте. Однако способность растворяться иногда из достоинства может превращаться и в недо-

Таблица 4.2. Сравнение свойств базовых полимеров

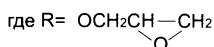
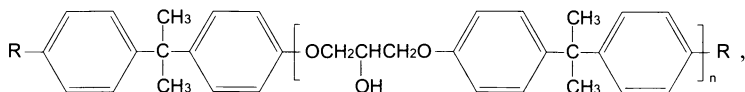
Полимер	Фрагменты структуры	Модуль упругости	Устойчивость к растворителям	Адгезия	Ремонтопригодность	Максимальная температура применения, °С
Полиакрилат	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\    \\ \text{O} \end{array}$	Высокий	Отличная	Хорошая	Трудная	125
Полиуретан	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{N}-\text{C}-\text{R}- \\    \\ \text{O} \end{array}$	Высокий	Хорошая	Хорошая	Трудная	125
Эпоксидная смола	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Высокий	Отличная	Хорошая	Трудная	150
Силикон	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Низкий	Средняя	Хорошая	Легкая	175
Поли-пара-ксилилен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C} \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Высокий	Отличная	Хорошая	Трудная	150

статок. Кроме того, уровень физико-механических свойств «сшитых» полимеров обычно бывает гораздо выше, чем у линейных полимеров.

Термореактивные пленкообразователи могут быть получены при сополимеризации акрилатов или метакрилатов с акриловым мономером, содержащим функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, амидные), и виниловым мономером, например стиролом [15]. В табл. 4.2 приведены некоторые свойства акриловых полимеров, используемых во влагозащитных покрытиях за рубежом. Из сопоставления свойств этих полимеров можно прийти к выводу, что речь идет о полиакриловых покрытиях на основе сшитых полимеров. В России полиакриловые лаки пока используются в основном для получения покрытий на металлических поверхностях. Функциональные группировки  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR})-$  попадают на поверхность печатных узлов преимущественно из-за рубежа в составе композиций, предназначенных для получения защитных паяльных масок ультрафиолетового отверждения. Широкое распространение таких композиций началось благодаря появлению в 80-х гг. новых типов акриловых мономеров и олигомеров.

#### 4.2.2. Epoxy (ER)

Благодаря удачному сочетанию физико-механических свойств материалы на основе эпоксидных смол получили очень широкое применение в технике. Эпоксидные смолы — олигомеры, содержащие в молекуле одну или более глицидиловых групп  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$  или эпоксидных групп  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ . Под действием отвердителей они способны превращаться в сшитые (сетчатые) полимеры. Чаще всего используются эпоксидные смолы на основе 2,2-ди(4-гидроксифенил)пропана (дифенилолпропана, диана, бисфенола А) — так называемые диановые эпоксидные смолы общей формулы:





В России изготавливаются следующие марки диановых смол: ЭД-16, ЭД-20, Э-40, Э-30, Э-41 и др. Для получения покрытий с улучшенными техническими характеристиками диановые смолы модифицируют жирными кислотами растительных масел или введением специальных сшивающих добавок.

Отверждение полимеров обычно сопровождается значительными объемными усадками и возникновением усадочных напряжений. Эпоксидные смолы обладают минимальной химической усадкой (3–6%). Поэтому они очень широко используются в заливочных компаундах, а также в качестве полимерной основы влагозащитных покрытий. Покрытия на основе эпоксидных смол обладают хорошей адгезией, высокими твердостью, химической стойкостью и электроизоляционными свойствами.

Для отверждения эпоксидных смол используют химические соединения, функциональные группы которых способны реагировать с эпоксидными или гидроксильными группами смолы с образованием полимеров пространственного строения (амины, многоосновные кислоты и их ангидриды, полиамиды, изоцианаты, фенолоформальдегидные смолы и др.). Отверждение эпоксидных смол может происходить и по механизму ионной полимеризации, например под действием третичных аминов.

Во влагозащитных покрытиях чаще всего используются отвердители аминного типа. Активность эпоксидной смолы при ее отверждении аминами характеризуется эпоксидным числом. Эпоксидное число — это количество кислоты  $\text{Hhal}$  (в молях), необходимое для гидрогалогенирования  $\alpha$ -эпоксидных групп, содержащихся в 100 г продукта. Эпоксидное число эпоксидных смол варьирует от 0,02 до 0,5.

Наибольшее распространение получил отвердитель, представляющий собой 50%-й раствор гексаметилендиамина в этиловом спирте, выпускаемый под названием «Отвердитель № 1». Его недостаток — высокая токсичность и раздражающее действие на кожные покровы.

А вот другой недостаток отвердителя, на этот раз по отношению к эпоксидной смоле, так же как и его избыток, обычно приводит к ухудшению качества получаемого покрытия. Следствие — необходимость тщательного соблюдения рецептуры. Отвердитель № 1 используется во влагозащитном лаке ЭП-730.

В отечественной промышленности для влагозащиты печатных узлов находит применение еще один эпоксидный лак — ЭП-9114.

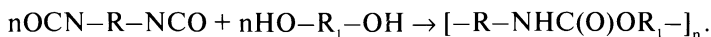


В качестве отвердителя в этом лаке используется аддукт аминного типа ИМЭП-1. По своим техническим характеристикам он существенно не отличается от лака ЭП-730, однако выгодно отличается высоким содержанием нелетучих компонентов (около 85%). Как следствие — возможность получения покрытия толщиной более 70 мкм при однослойном нанесении.

Правомерно ли использование для влагозащиты печатного монтажа лакокрасочных материалов с повышенным сухим остатком? Думаю, что этот вопрос дискуссионный. Преимущества таких материалов — налицо. Есть и недостатки. В работе [13] приводятся результаты исследования причин появления «пузырьковой сыпи» в лаковых покрытиях печатных узлов. Авторы приходят к выводу, что для устранения этого дефекта лак, используемый для нанесения первого слоя, следует дополнительно разбавлять. Такой вывод входит в явное противоречие с использованием для влагозащиты лакокрасочных материалов с повышенным сухим остатком. Следует также иметь в виду другую истину. Двухслойное или многослойное покрытие эффективнее однослойного той же толщины, поскольку часть пор первого слоя перекрывается при нанесении второго слоя, и т.д. [16].

#### 4.2.3. Urethane (UR)

Полиуретаны — гетероцепные полимеры, содержащие незамещенные и/или замещенные уретановые группы  $\text{—N(R)—C(O)O—}$ , где  $\text{R=H}$ , алкил, арил или ацил. Полиуретаны были впервые получены в Германии в 1937 г. О. Байером. Традиционный способ синтеза полиуретанов заключается во взаимодействии соединений, содержащих изоцианатные группы, с би- и полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями [17]:



При эквимольном соотношении двух бифункциональных исходных компонентов образуются линейные полимеры. В иных случаях получаются сетчатые (сшитые) полимеры. В лаковых покрытиях реализуются преимущественно сетчатые полиуретаны.

Полиуретановые покрытия отличаются атмосферостойкостью, стойкостью к воздействию растворителей, высокой водостойкостью, низкой газопроницаемостью и высокими диэлектрическими харак-

теристиками. Покрытия на основе полиуретанов, обладая очень хорошей адгезией к металлическим и неметаллическим поверхностям, характеризуются еще и высокими физико-механическими показателями, в частности очень высокой устойчивостью к истиранию. Видимо по этой причине весь мир узнал о существовании такого класса соединений только после окончания Второй мировой войны.

Изоцианаты — очень токсичные и очень реакционноспособные соединения. В отечественной промышленности чаще всего используются 2,4-толуилنديизоцианат (продукт 102Т) и диэтиленгликольуретан (ДГУ). Последний получают в результате взаимодействия 1 моль диэтиленгликоля с 2 моль 2,4-толуилنديизоцианата. Диэтиленгликольуретан из-за большей молекулярной массы менее летуч, как следствие, он менее токсичен.

Токсичность изоцианатов можно уменьшить, блокируя их реакционноспособные группировки. Блокированные (скрытые) изоцианаты, как правило, представляют собой продукты взаимодействия изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород (блокирующими агентами). Блокирующими агентами могут быть фенолы, спирты,  $\epsilon$ -капролактамы и др. При повышенной температуре они распадаются (диссоциируют) на изоцианат и блокирующий агент. Использование блокированных изоцианатов позволяет реализовать одноупаковочные полиуретановые лаки. При комнатной температуре они обладают практически неограниченной жизнеспособностью. Но, к сожалению, такие лаки могут отверждаться только при излишне высоких для печатных узлов температурах. Чаще всего лаки на основе блокированных изоцианатов используют для эмалирования медных проводов [18].

Очень высокую реакционную способность изоцианатных групп можно использовать с пользой. Изоцианатные группы могут реагировать с любыми соединениями, содержащими активный водород, включая воду, всегда имеющуюся в окружающей среде. Следствие — создание одноупаковочных систем, содержащих форполимер с изоцианатными группами. Отверждение таких систем происходит при температуре 20–60 °С в результате взаимодействия изоцианатных групп форполимера с влагой воздуха. При этом образуются полиуретанмочевины [19].

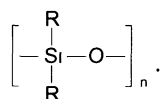
Одноупаковочные полиуретановые влагозащитные лаки (HumiSeal 1A33, HumiSeal 1A68, HumiSeal 1A20) в настоящее время ис-

пользуются за рубежом для влагозащиты печатных узлов в военной технике, в авиации, в промышленной электронике [20]. Следует иметь в виду, что максимальный уровень физико-механических, а следовательно, и защитных свойств таких покрытий достигается в отдаленном будущем (от 7 до 30 дней). Чтобы приблизить это будущее, используют кратковременный нагрев печатных узлов при температуре 85 °С.

Очень высокая реакционная способность изоцианатных групп требует тщательного соблюдения особых условий хранения и использования изоцианатной составляющей лака в двухкомпонентных системах. Нарушение этих условий чревато неприятностями как для здоровья человека, так и для «здоровья» печатных узлов.

#### 4.2.4. Silicone (SR)

Кремнийорганические полимеры (силиконы), как это следует из их названия, выделяются из общего ряда своей элементарноорганической природой. В качестве пленкообразователей используются преимущественно олигоорганосилоксаны с молекулярной массой от 1000 до 2000:



Оптимальные свойства покрытий достигаются, когда в молекулах в качестве заместителей (R) присутствуют одновременно метильные и фенильные группы. Многие олигоорганосилоксаны содержат концевые гидроксильные группы, следствием чего является возможность их отверждения влагой воздуха или другими реакционноспособными соединениями.

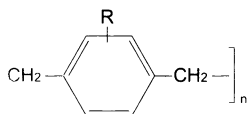
Покрытия на основе кремнийорганических полимеров характеризуются очень высокой термостойкостью (немодифицированные — до 400 °С, модифицированные — до 220–250 °С), хорошей свето- и атмосферостойкостью, очень высокой гидрофобностью и отличными электроизоляционными свойствами [21]. Для улучшения физико-механических свойств, снижения температуры и ускорения отверждения очень часто кремнийорганические покрытия модифицируют другими пленкообразователями (алкидными, эпоксидными, полиакрилатами, поливинилбутиралем и др.).

Бывает и так, что эти выдающиеся свойства не удается реализовать в полной мере. Так, влагозащитное покрытие на основе гидрофобизирующей жидкости 136-41 рекомендуется использовать только для легких и средних условий эксплуатации (при периодическом воздействии влаги и высокой температуры). Скорее всего, причиной такой «неудачи» стал сверхупрощенный подход к разработке влагозащитного покрытия. Дело в том, что такое покрытие получилось простым суммированием двух известных продуктов (гидрофобизирующей жидкости 136-41 и АГМ-9), разработанных изначально для достижения иных целей.

Разработчики силиконового покрытия «универсал», видимо, отнеслись к поставленной задаче более тщательно, следствием чего и явились значительно более высокие защитные свойства этого покрытия [22].

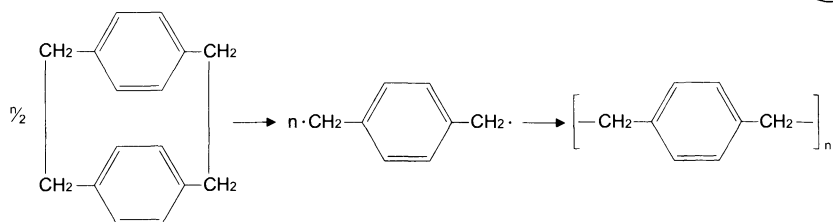
#### 4.2.5. *Parylene (XY)*

Поли-пара-ксилилены — линейные полимеры общей формулы:



Промышленное значение имеют: поли-пара-ксилилен (парилен N), поли-моноклор-пара-ксилилен (парилен C), поли-дихлор-пара-ксилилен (парилен D), для которых R—H, Cl и 2Cl соответственно [15]. Поли-пара-ксилиленовые (париленовые) покрытия в различных модификациях впервые использовала фирма Union Carbide (США). В настоящее время такие покрытия используются в различных областях техники, и в первую очередь в радиоэлектронной аппаратуре аэрокосмического назначения и военной технике.

Париленовые покрытия выделяются своими уникальными свойствами и соответствующим этой уникальности способом получения. Способ получения основан на явлении вакуумной пиролизической полимеризации. Как это следует из названия способа, для получения таких покрытий необходимо иметь, как минимум, термическое и вакуумное оборудование. Схематично получение париленов (на примере парилена N) можно изобразить следующим образом:



Технология нанесения покрытия включает три основные стадии [12].

1. Возгонка в вакууме димера (ди-пара-ксилилена) при температуре 150 °С и остаточном давлении порядка 1 мм рт. ст.

2. Термическое разложение (пиролиз) пара-ксилилена с образованием двух бирадикалов. Условия осуществления этой операции — остаточное давление 0,5 мм рт. ст., температура 680 °С.

3. Осаждение бирадикалов на холодной поверхности печатного узла с одновременной полимеризацией. Осаждение происходит в условиях еще более глубокого вакуума (0,1 мм рт. ст.), но уже при нормальной температуре.

Регулирование температуры печатного узла и скорости подачи мономера дает возможность влиять на свойства получаемого покрытия. А свойства действительно уникальные. Смотрите табл. 4.3.

**Таблица 4.3.** Некоторые свойства париленовых покрытий

Показатели	Значения	
	парилен N	парилен D
Диэлектрическая проницаемость при 60 Гц	2,65	3,15
Электрическая прочность, В/м	$2,6 \cdot 10^8$	$1,45 \cdot 10^8$
Удельное объемное сопротивление в нормальных условиях, Ом·м	$10^{15}$	$8 \cdot 10^{14}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 60 Гц	0,0002	0,02
Температура плавления, °С	400	310–330
Температура стеклования, °С	60–70	110
Предел прочности при растяжении, МПа	63	42
Относительное удлинение при разрыве, %	30–200	200
Водопоглощение за 24 часа, %	0,01	0,06
Влагопроницаемость, г/(см <sup>2</sup> ·ч)	0,3	—

Париленовые покрытия характеризуются очень низким водопоглощением и низкой газо- и влагопроницаемостью. Эти покрытия обладают еще и выдающимися электроизоляционными свойствами. Как следствие, париленовые покрытия толщиной 6–40 мкм эквивалентны по защитным свойствам лаковым покрытиям толщиной 50–125 мкм [13].

Благодаря тому что осаждение покрытия происходит из газовой фазы, в нем отсутствуют заторможенные внутренние напряжения.

По этой же причине даже очень тонкое покрытие (5–10 мкм) не содержит сквозных пор — обязательного атрибута однослойных лаковых покрытий, получаемых традиционными методами.

По этой же причине париленовое покрытие получается абсолютно одинаковым по толщине по всей поверхности печатного узла, включая острые кромки радиоэлементов.

По этой же причине не существует проблемы нанесения покрытия в затененных зонах, например под микросхемами.

Но, увы, по этой же причине чрезвычайно усложняется задача защиты участков поверхности печатных узлов там, где покрытия не должно быть.

Сопоставляя свойства парилена N и парилена D (табл. 4.3.), можно отдать предпочтение первому. Видимо, поэтому в России была сделана ставка на поли-пара-ксилилен. Хотя не исключено, что главной причиной была более сложная технология получения хлорзамещенного мономера. За рубежом примерно в 80% случаев используют поли-дихлор-пара-ксилилен [12]. Технология его нанесения чуть проще, чуть ниже и газопроницаемость такого покрытия.

Но, скорее всего, не эти «чуть-чуть» предопределили цифру 80%. Хорошая адгезия к подложке — одно из обязательных требований к полимерным покрытиям, используемым для влагозащиты печатного монтажа. Известно, что функциональные группы снижают адгезию полимеров в следующей последовательности:  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COONH}_2$ , ...,  $\text{Cl}$ , ...,  $\text{H}$  (16). Несмотря на то что хлор занимает в этом ряду далеко не первое место, присутствие хлора в молекулах парилена D обеспечивает ему лучшую адгезию к подложке, чем парилена N.

Чтобы обеспечить достаточный уровень адгезии парилена N, используют подслои праймера, чаще всего силаны. Силаны наносят двумя методами: либо из растворов, либо из газовой фазы непосредственно перед конденсацией парилена.



По одной из отечественных технологий [13] изделие в течение 10 мин выдерживают в 0,1%-м растворе АГМ-9 ( $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилан) в толуоле. Затем сушат при нормальной температуре в течение 30 мин, подвергают термообработке при 100–120 °С в течение 30 мин и наносят на него покрытие. Адгезия покрытия по такому подслою увеличивается с 3–4 баллов до 1–2 баллов.

Следует иметь в виду, что в погоне за высокой адгезией не следует забывать и о главной функции покрытия — обеспечении влагозащиты печатного узла. Эта технология не исключает вероятность остатков несвязанного (свободного)  $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилана между поверхностью печатной платы и париленовым покрытием. Довольно высокая для печатных узлов температура термообработки, судя по результатам испытаний, гарантирует образование прочной химической связи между праймером и поверхностью печатного узла. Высокая температура термообработки гарантирует еще и удаление растворителя (толуола), но не гарантирует удаление высококипящего несвязанного  $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилана.

$\gamma$ -аминопропилтриметоксисилан — полярное да еще и водорастворимое соединение. Наличие такого соединения между покрытием и подложкой печатной платы может привести к снижению уровня сопротивления изоляции в цепях печатных узлов в условиях воздействия влаги. Париленовое покрытие химически инертно. В отличие от эпоксидной смолы оно не имеет реакционноспособных гидроксильных групп, способных химически связать свободный  $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилан. Возможно, этим и объяснялись некоторые неудачные попытки реализовать в прошлом технологию нанесения париленовых покрытий с использованием отечественных материалов.

Приведенная выше технология, на мой взгляд, требует введения еще двух дополнительных операций: отмывку печатного узла в растворителе, например в воде, и сушку. Таким способом можно будет гарантированно освободиться от избытка  $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилана.

И все-таки у париленовых покрытий большое будущее. Широкое использование таких покрытий за рубежом в течение нескольких десятилетий свидетельствует о том, что их преимущества так велики, что позволяют закрывать глаза на все недостатки.

Перспективным направлением является использование париленовых покрытий в качестве межслойной изоляции в производстве



изделий микроэлектроники. Термостабильность тетразамещенного (на этот раз фтором) поли-тетрафтор-пара-ксилилена составляет 450 °С, а технология его нанесения аналогична применяемым в производстве чипов твердотельным технологиям. За рубежом такой полимер известен под торговой маркой Parylene AF-4 [12].

#### 4.2.6. Многополимерные системы

И в заключение о попытках «связать не связываемое и сочетать не сочетаемое». Попытки объединить «в одном флаконе» достоинства нескольких классов полимеров и одновременно избавиться от их недостатков иногда завершаются успешно. Так, за рубежом находят применение полимерные влагозащитные покрытия, включающие несколько различных по своей природе полимеров: acrylic/urethane (AR/ UR), acrylic/silicone (AR/ SR) и др. [23]. Связь между этими полимерами может быть химической, а может быть и топологической. Последняя может быть реализована благодаря образованию взаимопроникающих полимерных сеток [24].

Следует отметить, что использование акрилатов в «многополимерных» системах — не случайность, а осознанная закономерность. Развитие техники идет в направлении создания новых материалов, свободных от растворителей и отверждающихся значительно быстрее, чем традиционные материалы. Свидетельство этого — массовое использование в технологии изготовления печатных плат защитных полимерных масок. Использование акрилатов позволяет легко реализовать «сверхбыструю» технологию отверждения покрытий под действием ультрафиолетового света. В некоторых случаях использование акрилатов позволяет получить еще и сверхэффект. Так, влагозащитные покрытия типа acrylic/silicone практически не уступают по термостойкости покрытиям на основе «чистых» кремнийорганических полимеров. Другие модификаторы значительно снижают термостойкость кремнийорганических покрытий.

Говоря о «многополимерных» покрытиях, нельзя не сказать об отечественном эпоксидно-уретановом лаке УР-231, не только получившем широкое распространение, но и хорошо зарекомендовавшем себя в производстве военной техники. Если быть более точным, то правильнее будет сказать об алкидно-эпоксидно-уретановом лаке. Дело в том, что в покрытии лаком УР-231 присутствуют фрагменты структуры, характерные для трех классов полимеров: алкидные смо-



лы, эпоксидные смолы и полиуретаны. В состоянии поставки это двухкомпонентная система, состоящая из раствора алкидно-эпоксидной смолы Э-30 и отвердителя (70%-го раствора ДГУ в циклогексаноне). При отверждении эпоксидной смолы диизоцианатом (ДГУ) происходит взаимодействие изоцианатных групп и гидроксильных групп смолы с образованием полиуретановых связей.

Эпоксидную смолу Э-30 получают, модифицируя диановую смолу жирными кислотами растительного масла. (Диановые смолы линейного строения образуют непрочные покрытия с низкой твердостью и слабой адгезией.) Разработчики лака использовали растительное масло тунгового дерева. Говорят, что в советские времена на Кавказе для обеспечения технологической независимости страны поддерживали «в постоянной боеготовности» рошу из тунгового дерева. Сейчас эту рошу, скорее всего, уже вырубili. О технологической независимости давно забыто. А эпоксидная смола Э-30 претерпела существенные изменения. В настоящее время изготавливается две модификации лака: собственно лак УР-231 и лак УР-231Л [25]. Первый изготавливается с использованием смеси тунгового и льняного масел (50 : 50). Во втором используется только льняное масло. Технические характеристики первого значительно лучше. Формальная логика подсказывает, что лак УР-231, изготовленный с использованием 100%-го тунгового масла, был лучше и того и другого.

Изоцианатная составляющая лака пока не претерпела изменений, хотя попытки были. Еще в 80-х гг. Институтом химии высокомолекулярных соединений АН УССР был разработан отвердитель АТ-1, предназначенный для замены ДГУ. Он не содержит токсичного и высококипящего циклогексанона, более технологичен в производственных условиях [26]. И если бы этот институт находился не на Украине, думаю, что от первоначального замысла разработчиков лака УР-231 сейчас бы остались только светлые воспоминания.

### 4.3. Как нанести

Существует очень много методов нанесения полимерных покрытий. Использование на практике того или другого метода зависит от ряда причин, в частности от агрегатного состояния предмета нанесения (жидкость, твердое вещество, газ), от природы субстрата, на который наносится покрытие (металл, диэлектрик и др.), а также от множе-

ства других причин. Поэтому не будем говорить об интересных с технической точки зрения, но по ряду причин не применяемых или, правильнее, пока не применяемых в производстве радиоэлектронной аппаратуры методах нанесения полимерных покрытий. Поговорим лишь о тех методах, которые получили признание и применяются на практике в технологии влагозащиты печатных узлов.

#### **4.3.1. Беличьим хвостиком**

Проще всего полимерное (лаковое) покрытие можно нанести кисточкой. Данный способ, как это ни печально, все еще используется в единичном производстве или при проведении ремонтных работ. Недостатков у него гораздо больше, чем достоинств. Это — большая трудоемкость, низкая производительность, разнотолщинность получаемого покрытия, невозможность использования быстросохнущих и плохо растушовывающихся лакокрасочных материалов. Проблематично получение покрытия под микросхемами. Очень часто в лак попадают волоски кисти. В обычных покрытиях эти волоски ухудшают декоративные свойства окрашиваемых изделий. Во влагозащитных покрытиях они создают гораздо больше проблем. Волоски реализуют в покрытии печатного узла капилляры (своеобразные насосы для подкачки влаги к поверхности стеклотекстолита). Как следствие, снижается влагостойкость изделий.

#### **4.3.2. «Водные» процедуры**

Второе место по своей простоте занимает метод окунания. При нанесении покрытия окунанием печатный узел погружают в ванну, наполненную лаком. Через определенное время его вынимают и дают возможность избытку лака стечь с поверхности. При окраске окунанием появляется возможность механизировать процесс.

Практически реализуются более сложные схемы. Стеkanie лака с поверхности печатного узла обычно сопровождается образованием потеков и приводит к получению разнотолщинного покрытия. Проблему можно решить, если использовать оборудование, позволяющее погружать и, самое главное, вынимать печатный узел из ванны с медленной равномерной скоростью. В этом случае избыток стекающего лака не остается на поверхности печатного узла, а растворяется в самом же лаке. Согласованием скоростей подъема



печатного узла и испарения растворителей удается получить покрытие печатного узла равномерной толщины.

На рынке предлагаются специализированные установки, в которых реализован этот метод, например установки влагозащиты DC 2001 и DC 2002 [27]. Эти установки «предназначены для прецизионного нанесения влагозащитных покрытий на печатные узлы методом погружения». Установки ориентированы на использование в серийном производстве. Печатный узел, подвешенный к держателю, опускается в ванну с лакокрасочным материалом с помощью пневмопривода. Скорости погружения и извлечения печатного узла регулируются раздельно. Габаритные размеры ванны 600 x 175 x 400 мм.

В технологии влагозащиты печатных узлов находит применение другой модифицированный метод нанесения покрытия окунанием. Модификация метода заключается в использовании дополнительной операции центрифугирования печатных узлов. Частота вращения центрифуги обычно находится в диапазоне от 100 до 600 об/мин. Благодаря центрифугированию с поверхности печатного узла удаляется избыток лака (потенциального создателя потеков) и, самое главное, гарантированно обеспечивается образование покрытия под микросхемами, установленными с малым зазором. Метод центрифугирования целесообразно также использовать при нанесении покрытий высоковязкими лаками с большим сухим остатком, например лаком ЭП-9114.

#### **4.3.3. Распыление**

Самое широкое применение в технике вообще и в производстве радиоэлектронной аппаратуры в частности получил метод нанесения покрытий пневматическим распылением. Сущность метода заключается в распылении лакокрасочного материала сжатым воздухом и нанесении его в виде тонкой дисперсии на поверхность изделия. Для работы с небольшими по размеру печатными узлами обычно используется краскораспылитель (пистолет) с навесным бачком. Основные технологические параметры нанесения покрытий методом пневматического распыления: рабочая вязкость по ВЗ-4 при 20 °С — от 15 до 25 с, толщина одного слоя — от 10 до 20 мкм.

При нанесении лакокрасочных материалов пневматическим распылением появляется возможность механизировать и автоматизировать процесс окраски. К сожалению, в многономенклатурном про-

изводстве радиоэлектронной аппаратуры эту потенциальную возможность очень часто бывает сложно реализовать. Бывает и так, что механизация ограничивается только использованием какого-либо привода для вращения предметного столика в окрасочной камере.

Метод пневматического распыления не очень дружелюбен по отношению к окружающей среде. От 25 до 50% лака уходит «в белый свет» [14]. Использование в окрасочных камерах водяной завесы защищает природу, но одновременно и «обижает» печатные узлы. Повышенная влажность в окрасочной камере может привести к появлению целого ряда дефектов в лаковом покрытии, которые оказывают непосредственное влияние на их защитные свойства.

Применительно к окраске печатных узлов метод пневматического распыления не очень удачен еще и сложностью нанесения покрытия в теневых зонах и, в первую очередь, опять-таки под микросхемами.

Говоря о методе пневматического распыления, нельзя не упомянуть об использовании функциональных приспособлений, позволяющих значительно упростить технологический процесс. Вместо пистолета можно использовать аэрозольные баллончики. Аэрозольные препараты находят применение не только для борьбы с насекомыми и комарами, но и для нанесения влагозащитных лаков (Urethane 71, Silisol 73, Plastik 70) [28]. Аэрозольная упаковка представляет собой цилиндрический герметично закрытый баллон, снабженный клапаном и распылительной головкой. Баллон заполнен раствором пленкообразующего в растворителе и сжиженным инертным легкоиспаряющимся газом — пропеллентом (хладон, смесь пропана с бутаном, углекислый газ и др.). О хладоне теперь, пожалуй, можно говорить только в прошедшем времени. Давление паров пропеллента при комнатной температуре примерно в три раза превышает атмосферное. При распылении пропеллент мгновенно испаряется, а на поверхность печатного узла осаждаются мелкораспыленные (до нескольких микрометров) частицы лака.

Преимущества аэрозольных препаратов очевидны. Очевидны и потенциальные области применения. Не вызывает сомнений эффективность использования аэрозолей на стадии освоения производства новых изделий (макетирование, изготовление опытных образцов). При проведении сервисных и ремонтных работ аэрозоли — удачная альтернатива кисточке.



#### 4.3.4. Когда Магомет идет к горе

Защита поверхностей, не подлежащих окраске, всегда была головной болью производителей, работающих в производстве лакокрасочных покрытий. В печатных узлах к таким поверхностям относятся разъемы, потенциометры, громкоговорители и другие негерметичные элементы. Защиту поверхностей обычно осуществляют по принципу «кто как может». Кто-то использует шаблоны, изоляционную ленту или пластырь, кто-то предпочитает специальные изолирующие составы (замазки, латексные составы, съёмные пленочные покрытия другими лаками, например ХС-567, и т.д.). К специальным составам предъявляется много требований, которые порой противоречат друг другу. Они должны: легко наноситься на поверхность и удаляться с нее тампоном без применения растворителей или сниматься «чулком»; не взаимодействовать с материалами, на которые наносятся, а также с лакокрасочным покрытием. Кроме того, при горячей сушке они не должны сгорать, растекаться и проникать в слой покрытия. Очень сложно бывает практически реализовать ровный и самое главное, точный контур защищаемого от окраски участка. А это очень важно для современных печатных узлов с высокой степенью интеграции.

Проблема возникла из-за того, что, используя традиционные методы нанесения лакокрасочных покрытий (окунание, пневматическое распыление), гораздо легче нанести покрытие сразу на всю поверхность, чем осуществлять этот процесс избирательно. Поэтому возникает необходимость в предварительной защите поверхностей, не подлежащих окраске. Это трудоемкая и неблагодарная работа не вызывающая положительных эмоций. Но самый главный недостаток — она практически не поддается автоматизации. Имеет место явная несогласованность в технической системе. На фоне других операций технологического процесса нанесения покрытий защита поверхностей явно выделяется своей архаичностью.

Но... если гора не идет к Магомету, то Магомет идет к горе. Автоматизация, которой так сильно мешала операция защиты поверхности, сама вычеркнула эту стадию из технологического процесса. Американской фирмой Asymtek предлагается система селективного нанесения влагозащитных покрытий Century C-341 [29]. Эта система имеет настольное исполнение и может быть использована для мно-

гономенклатурного серийного производства. Система Century C-341 позволяет использовать различные влагозащитные покрытия благодаря наличию нескольких модулей нанесения:

- SC-104 и SC-105 – циркуляционные модули;
- SC-204 и SC-205 – нециркуляционные модули;
- SC-300 – модуль нанесения с возможностью закручивания струи.

Для нанесения лакокрасочных материалов, требующих подогрева, используются циркуляционные модули. Нециркуляционные модули можно использовать для других материалов. Модуль SC-300 предназначен для нанесения кремнийорганических покрытий.

Система Century C-341 позволяет реализовать три режима нанесения: режим струи, режим закрученной струи и режим распыления. Режим струи применяется, когда необходимо нанести покрытие в узкие места между компонентами или в непосредственной близости от непокрываемых зон. Режим закрученной струи используется при нанесении покрытий на печатные узлы с очень высокой плотностью монтажа. Режим распыления целесообразно применять при малой толщине покрытия и большом размере площади нанесения.

В самом популярном модуле SC-205 используется струйное нанесение, что позволяет исключить нанесение избыточного количества лака. Вязкость используемых материалов должна быть не менее 100 сП. Толщина одного слоя покрытия варьируется от 13 до 200 мкм. Наличие головки с пятью степенями свободы позволяет наносить покрытие на боковую поверхность компонентов и под ними. Повторяемость позиционирования привода – 25 мкм. Попробуйте с такой точностью приклеить пластырь или нанести латексный состав!

И завершающий мазок на портрет запатентованного и даже получившего награду от журнала SMT Magazine «передовика производства»: система Century C-341 оснащается компьютером с программным обеспечением, работающим под Windows NT, позволяющим легко создавать рабочие программы и редактировать режимы нанесения покрытия.

#### **4.3.5. Плагнат**

Стремление к исключению органических растворителей в сочетании с некоторыми другими устремлениями привело к массовому использованию в технологии изготовления радиоэлектронной аппаратуры

так называемых «безрастворных» композиций. Речь идет преимущественно о защитных паяльных масках, которые, оставаясь на печатной плате, выполняют еще и функцию влагозащитного покрытия. Такие покрытия наносятся в процессе изготовления печатной платы (на плоскую поверхность). Следствием этого является возможность использования для их нанесения оборудования, заимствованного из полиграфии.

Поскольку паяльная маска обычно защищает не всю поверхность печатной платы, особое значение имеет точность формирования ее внешнего и внутреннего контуров. Внутренние контуры появляются из-за того, что паяльная маска наносится до монтажа радиоэлементов. Поэтому необходимо сохранить в первозданном виде контактные площадки для осуществления последующей пайки радиоэлементов. Защита участков, «не подлежащих защите», в данном случае реализуется сама собой.

Жидкие паяльные маски часто наносят методом сеткографии [13]. Покрытие образуется в результате продавливания композиции ракелем через сетчатый трафарет. Но трафаретная печать очень ограничена в точности (в среднем до  $\pm 0,4$  мм). Как правило, трафаретной печатью наносят составы на эпоксидной основе, отверждаемые термически или ультрафиолетовым излучением. Достоинство метода — относительная дешевизна.

Для нанесения жидких паяльных масок используется также метод полива. Каждому методу свойственны свои достоинства и свои недостатки. Так, жидкая паяльная маска для трафаретной печати из-за более высокой консистенции хорошо закрывает высокие проводники, но при этом получается сравнительно большая толщина покрытия. Паяльные маски, наносимые методом полива, менее вязкие. Поэтому расход материала значительно меньше, но при этом наблюдается стекание маски с боковых поверхностей проводников. В печатных платах с высотой проводников более 50 мкм получить приемлемую толщину покрытия на боковых поверхностях проводников очень сложно.

Фирма ARGUS International реализовала технологию струйно-факельного напыления масочного слоя (Spray Application), сочетающую преимущества обоих способов [30]. Струйно-факельная технология позволяет получить необходимое покрытие на краях высоких проводников в сочетании с низким расходом фоточувствительного



резиста. Основа технического решения – использование резиста, имеющего текучесть большую, чем это необходимо для трафаретной печати, и меньшую, чем это нужно в методе полива. На рынке предлагается оборудование, предназначенное для реализации этой технологии (установка напыления жидкой паяльной маски серии 9524 LPISM Spray Application System).

Известен также прямой способ формирования паяльной маски струйно-капельным напылением с одновременным отверждением ультрафиолетовым излучением. Такая технология реализуется на установке Solder Mask Printer фирмы New System. По данным работы [30] масочное покрытие, полученное таким способом, на данной стадии развития отличается шероховатостью и пористостью масочного слоя, расположенного над проводниками и экранами.

Для нанесения сухой пленочной защитной маски используются вакуумные ламинаторы. Предлагаемые на рынке ламинаторы отличаются преимущественно различным уровнем автоматизации процесса и наличием сервисных систем [31]. Многие устройства, входящие в состав ламинаторов (устройства предварительного центрирования, захвата, обрезки, вакуумирования и др.), оснащены микропроцессорными системами управления.

И в заключение следует отметить, что при выборе метода нанесения влагозащитного покрытия учитываются самые разные факторы. Далеко не последнее место при этом занимает экономическая целесообразность. При разработке конкретного технологического процесса для влагозащиты одного изделия иногда приходится использовать несколько различных методов.

## **4.4. Как отвердить**

### **4.4.1. Испарение**

Для отверждения лаков на основе термопластичных полимеров достаточно просто испарить растворитель. Классический пример – полиакриловые лаки. Растворитель – необходимый элемент и других лаков, за отверждение которых несет ответственность не только физика, но и химия.

В лакокрасочных материалах чаще всего используются многокомпонентные растворители (Р-2, Р-4, Р-5 и т.д.) [32]. Так, широ-



ко известный растворитель № 646 состоит ни много ни мало из шести компонентов:

бутилацетат или амилацетат	10%
этилцеллозольв	8%
ацетон	7%
спирт бутиловый	15%
спирт этиловый	10%
толуол	50%

Причин такого разнообразия много.

Во-первых, экономика часто диктует необходимость принятия технических решений из серии «ложка дегтя не испортит бочку меда». В растворителе № 646 «ложкой дегтя», скорее всего, является бутиловый спирт. 25% этилового спирта, думаю, улучшило бы этот растворитель во всех отношениях.

Во-вторых, многокомпонентность растворителей необходима для создания оптимальных условий осуществления процесса пленкообразования, а это далеко не простой процесс. Вспомним хотя бы о внутренних «заторможенных» напряжениях, способных нарушать не только целостность покрытий, но и целостность обволакиваемых ими проводников и радиоэлементов.

В-третьих, использование только высококипящих растворителей, медленно улетучивающихся из покрытия, в некоторых случаях увеличивает их пористость [14].

В-четвертых, плохие растворители могут использоваться не только из соображений скупости. Одним из методов снижения уровня внутренних напряжений в полимерных покрытиях является создание в лаке тиксотропной структуры. Формирование тиксотропной структуры позволяет создать в исходной системе упорядоченную структуру, которая затем сохраняется в твердом теле. Введение в систему в оптимальных количествах добавок растворителей худшего качества позволяет в определенных условиях реализовать тиксотропные системы. Для получения покрытий на основе полиуретанов в качестве плохих растворителей могут быть использованы метилэтилкетон, этилацетат и бутилацетат. При этом внутренние напряжения в покрытии снижаются в 1,5–2 раза [33].

В-пятых, уникальные растворители или сочетания растворителей требуются в тех случаях, когда ставится задача получить лаковое по-

крытие, состоящее из смеси полимеров. Смесь полимеров должна растворяться в таких растворителях и не должна расслаиваться до начала удаления растворителей. В процессе удаления растворителей происходит расслоение и формируется покрытие, представляющее собой гетерофазную систему (дисперсию одного полимера в другом) [34]. Такие покрытия часто обладают комплексом свойств, который очень трудно реализовать другими известными методами.

И наконец, использование смеси растворителей связано с существованием понятий «гидрофильность» и «гидрофобность». Полимеры или олигомеры (основа лака) содержат в своих цепочках гидрофобные и гидрофильные фрагменты. За гидрофобные свойства ответственны метильные, этильные и другие углеводородные радикалы. Гидроксильные, карбоксильные и другие полярные группировки — гидрофильны. Подобное растворяется в подобном. Поэтому растворители также должны включать компоненты с преимущественно гидрофобными свойствами (толуол, сольвент, уайт-спирит и др.) и компоненты, имеющие сродство к воде (этанол, этилцеллозольв, ацетон, этилацетат и др.). А их сочетание определяется химической природой связующего лака. Для получения некоторых лаков набор универсальных «номерных» растворителей недостаточен. Поэтому приходится изобретать свои собственные неповторимые комбинации компонентов растворителя.

Одно- или (реже) двухкомпонентные растворители чаще всего предназначены только для корректировки вязкости. Хотя иногда жизнь заставляет поступать вопреки правилам. Циклогексанон, несмотря на высокую температуру кипения, а также токсичность, в одиночестве растворяет диэтиленгликольуретан (ДГУ). Другие растворители склонны к химическому взаимодействию с чрезвычайно химически активными изоцианатными группами диэтиленгликольуретана.

Есть и другие обстоятельства, которыми следует руководствоваться при выборе растворителей или смесей растворителей для лакокрасочных материалов. Например, для повышения адгезии лакокрасочных покрытий к термопластичным пластмассам используют растворители, которые частично растворяют поверхностный слой этих пластмасс.

Уход от использования растворителей с точки зрения требований экологии и по ряду других причин, несомненно, прогрессивен. А вот с другой точки зрения этот уход также несомненно лишит нас воз-

возможности использовать наработанные в течение длительного времени оригинальные технические решения, которые без использования растворителей реализовать, увы, невозможно.

#### 4.4.2. Нагревание

Нагревание стимулирует процесс испарения растворителей, особенно их остатков. Но это не главная его функция. Отверждение большинства лаковых покрытий, используемых для влагозащиты печатного монтажа, происходит в результате химических реакций. Какие-то реакции невозможно осуществить при нормальных условиях (отверждение эпоксидных смол ангидридами кислот). Другие реакции в нормальных условиях идут очень медленно.

Для осуществления этих реакций и/или повышения их скорости требуется подвод энергии извне в виде тепла (конвективная сушка, инфракрасная сушка или их комбинации). Стандартная температура сушки влагозащитных лакокрасочных покрытий равна 65 °С. Отклонения от этой температуры определяются характеристиками используемого сушильного оборудования, причем отклонения в большую сторону не приветствуются.

Исторически сложилось так, что ограничение по температуре было обусловлено в основном недостаточной термостойкостью радиоэлементов, а также фенольного связующего гетинакса, широко использовавшегося ранее в качестве подложки печатных плат. Прошли годы. Современные стеклотекстолиты могут длительно эксплуатироваться при температуре 120–150 °С [35]. Термостойкость микросхем в большинстве случаев также превышает рубеж 100 °С. Конструкторы говорят, что в элементной базе ныне «не любят» высокую температуру лишь электролитические конденсаторы и кварцевые генераторы. Поэтому, видимо, уже наступила пора избирательно подходить к выбору температуры сушки влагозащитного покрытия.

Преимущества такого подхода очевидны. Отверждение некоторых влагозащитных покрытий при температуре 65 °С иногда продолжается несколько рабочих смен [36]. Нерационально используется время, нерационально расходуется энергия. В области химии полимеров также справедлив закон Аррениуса, упрощенная формулировка которого известна нам со школьной скамьи: «С повышением температуры на 10 °С скорость химической реакции увеличи-

вается в 2–4 раза». Поэтому даже небольшое увеличение температуры многократно уменьшает время химической реакции. Кроме того, из физики полимеров известно, что в большинстве случаев при низкой температуре невозможно получить такую же высокую степень отверждения трехмерного полимера, как при более высокой температуре [37]. Увеличение времени реакции даже до бесконечности не помогает. Причина – в недостаточной молекулярной подвижности образующейся трехмерной полимерной сетки при низкой температуре. Как следствие, степень завершенности реакции отверждения лимитируется диффузионной проницаемостью этой сетки для исходных или промежуточных продуктов реакции. Недостаточная степень отверждения, в свою очередь, не позволяет реализовать более высокий уровень электрофизических свойств покрытия со всеми вытекающими из этого последствиями.

Начало 90-х гг. Беседа с начальником отдела печатных плат одного из предприятий. Жалобы на проблемы с изготовлением многослойных печатных плат, точнее жалобы на одну проблему – большой отход по низкому уровню сопротивления изоляции при испытаниях на влагостойкость. Из разговора случайно выясняется, что на предприятии примерно на 10 °С снизили температуру на стадии прессования заготовок многослойных печатных плат. А снижение температуры компенсировали увеличением времени прессования.

В голове сразу же возникла мысль: понять – можно, а простить – нельзя.

Понять можно потому, что эпоксидная смола, особенно эпокси-фенольная смола (полимерные связующие отечественных стеклотекстолитов), не отличается высокой термостойкостью. Поэтому при оптимальной температуре прессования многослойных печатных плат возможна ее частичная деструкция. Следствие – ухудшение электроизоляционных и иных технических характеристик стеклотекстолита.

Простить нельзя по тем самым причинам, о которых мы говорили выше. Снижение температуры привело к снижению степени отверждения эпоксидной смолы и, как следствие, к снижению уровня сопротивления изоляции стеклотекстолита.

Куда ни кинь – везде клин. Казалось бы, неразрешимая проблема. Но физику все же удалось «обмануть». Использование полимеризационного наполнения [38] позволило вернуть к жизни из изолятора брака примерно 70% многослойных печатных плат, отбракованных на этом предприятии по низкому уровню сопротивления изоляции.



Отмечу, что «высокотемпературный» подход к проблеме отверждения влагозащитных полимерных покрытий предлагается пока на уровне дискуссии. Но рациональное зерно в таком подходе, думаю, есть.

#### ***4.4.3. Помощь окружающей среды***

Для отверждения полимерных покрытий можно использовать рукотворные отвердители. Из двухкомпонентных лакокрасочных материалов зачастую можно получить покрытия с достаточно высоким уровнем физико-механических свойств даже без использования нагревания. Отвердители можно заимствовать и из окружающей среды, а точнее, из воздуха.

В первую очередь следует упомянуть о кислороде. При непосредственном участии кислорода воздуха происходит отверждение масляных лаков. Отверждение (высыхание) обусловлено окислительной полимеризацией масел, содержащих ненасыщенные связи. Полимеризация инициируется органическими гидроперекисями, которые образуются при взаимодействии масла с кислородом воздуха. К сожалению, защитные свойства таких лаков не удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к влагозащитным покрытиям. Но полвека назад для влагозащиты печатного монтажа использовали даже битумный лак — одного поля ягода. Сам же принцип отверждения очень даже интересен. И если вспомнить о том, что новое — это хорошо забытое старое, то не следует забывать о его существовании.

Из воздуха можно заимствовать и другие вещества, пригодные для отверждения влагозащитных полимерных покрытий, например воду. Так, под действием влаги воздуха могут отверждаться силиконовые (кремнийорганические) полимеры, полиуретаны. Интересно получается: вода помогает делать то, что предназначено для защиты от нее же — от воды!

#### ***4.4.4. Оригинал***

Особое место среди влагозащитных покрытий занимают париленовые покрытия. Термин «отверждение» для них можно применять с большой натяжкой, поскольку отверждается... газ. Технология формирования такого покрытия включает несколько стадий [12].

Сначала при температуре 150 °С и остаточном давлении воздуха 1 мм рт. ст. происходит возгонка димера пара-ксилилена. Затем в печи пиролиза при еще более высокой температуре (680 °С) и при еще более низком остаточном давлении (0,5 мм рт. ст.) происходит гомолитический разрыв химических связей с образованием двух мономерных би-радикалов. На финише в специальной камере также в вакууме (0,1 мм рт. ст.), но уже при нормальной температуре происходит осаждение мономера из газовой фазы на поверхность печатного узла. Одновременно с осаждением происходит и реакция полимеризации. Все эти стадии разнесены как во времени, так и в пространстве.

Технически реализовать такую технологию не так просто. Необходимо довольно сложное специализированное оборудование. Такое оборудование предлагает к продаже ООО «Базальт» (установки ВЗ-901 и КОШ) [39].

#### **4.4.5. Ускорение**

Технология влагозащиты печатных плат париленовыми покрытиями реализована без использования растворителей. Процесс вытеснения растворителей из производства радиоэлектронной аппаратуры начался еще до 1987 г., года подписания Монреальского протокола. Появление новых типов акриловых олигомеров и мономеров в начале 80-х гг. позволило реализовать другое техническое решение, исключающее или существенно ограничивающее использование органических растворителей в технологии влагозащиты печатных узлов.

По одной из версий появление печатных плат стало следствием развития полиграфической промышленности [40]. Из полиграфии в радиоэлектронику пришли и материалы, отверждаемые ультрафиолетовым излучением. Отверждение под действием ультрафиолетового излучения основано на цепной радикальной реакции полимеризации [41]. Фотополимеризующиеся композиции состоят из смеси реакционноспособных мономеров и олигомеров и фотоиницирующей системы.

Олигомеры — химические соединения с молекулярной массой от 500 до 4000, содержащие акриловые или (реже) виниловые реакционноспособные группировки. Различают четыре типа олигомеров,



используемых в композициях для ультрафиолетового отверждения: эпоксиакрилаты, сложные полиэфиракрилаты, простые полиэфиракрилаты, уретанакрилаты.

Большинство олигомеров обладают высокой вязкостью, поэтому к ним добавляют еще и реакционноспособные разбавители: моно-, би- или полифункциональные мономеры, которые также участвуют в полимеризации с образованием трехмерной полимерной сетки.

В качестве фотоинициаторов чаще всего используются бензилкетали, производные ацетофенона и др. Поскольку энергия ультрафиолетового излучения недостаточна для быстрого разрыва двойной связи с образованием радикалов, инициирующая система, кроме фотоинициатора, обычно содержит еще и фотосенсибилизатор.

Наряду с тем, что композиции ультрафиолетового отверждения практически не содержат растворителей, они обладают и другим очень важным преимуществом. Отверждение происходит настолько быстро, что «объекты» можно стапелировать и подвергать последующей обработке сразу после нанесения и отверждения покрытия. Оборудование для ультрафиолетового отверждения потребляет очень мало энергии, компактно и, самое главное, очень удачно вписывается в состав автоматизированных линий.

Для получения ультрафиолетового излучения чаще всего используются лампы, наполненные ртутью и ксеноном. Выпускаемые промышленностью ртутные лампы мощностью 80–240 Вт/см позволяют отверждать покрытия со скоростью 100 м/мин/излучатель [42].

#### **4.4.6. Плюсы и минусы**

Сравнительная характеристика методов отверждения покрытий приведена в табл. 4.4. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и свои недостатки.

Материалы, которые быстро отверждаются водой, часто преподносят неприятные сюрпризы. Экстремально чувствительные к влаге вещества могут отверждаться тогда, когда вы не желаете этого: на поверхности используемой тары, в насадках, распылительных форсунках и т.д.



Таблица 4.4. Сравнение процессов отверждения покрытий

	Дружественность к окружающей среде	Скорость отверждения	Стоимость оборудования	Стоимость процесса	Отверждение в теневых зонах	Ингибирование
Испарение растворителя	Нет	Средняя	Большая	Большая	Да	Нет
Отверждение влагой	Да	Медлен- ная	Низкая	Низкая	Да/огра- ниченное	Нет
Тепловое отверждение	Да/нет	Медлен- ная	Большая	Большая	Да	В крем- нийорга- нических полимерах
Отверждение кислородом	Да	Медлен- ная	Низкая	Низкая	Ограни- ченное	Нет
Двухкомпо- нентные смеси	Да	Медлен- ная	Умерен- ная	Низкая	Да	Нет
Отверждение ультрафиоле- товым излу- чением	Да	Быстрая	Большая	Умерен- ная	Нет	Кислоро- дом воз- духа

Тепловое воздействие может ингибировать процесс отверждения некоторых покрытий кремнийорганической природы. Стремление к автоматизации процессов влагозащиты диктует необходимость уменьшения времени отверждения покрытия до нескольких минут. Для этого недостаточна даже температура нагрева 150 °С. В то же время эта температура более чем достаточна для повреждения некоторых радиоэлементов.

Двухкомпонентные смеси требуют точной дозировки компонен- тов. Недостаточное содержание отвердителя приводит к неполному отверждению покрытия. В противном случае в покрытии может оста- ваться избыток отвердителя. В обоих случаях (по разным причи- нам) ухудшаются электроизоляционные свойства покрытия. Малая жизнеспособность этих лаков после смешения компонентов еще и усложняет технологический процесс влагозащиты. И вообще, ис- пользование в технологических процессах композиций с изменяю- щимися во времени свойствами — тема отдельного разговора. Нали- чие таковых уже изначально предполагает, что конечные физико-

механические или иные свойства таких композиций в отвержденном состоянии могут находиться в интервале от... до... И эта «вилка» может быть до неприличия большой. Особенно в тех случаях, когда имеет место вмешательство человеческого фактора.

Для композиций, полимеризация которых инициируется ультрафиолетовым светом, отверждение в течение нескольких минут не представляет никаких проблем. Столь радостную картину портят другие очевидные недостатки. Проблематично отверждение таких композиций в затененных радиоэлементах областей. Решение этой проблемы – использование композиций, отверждение которых возможно по нескольким механизмам: ультрафиолетовый свет/влажа, ультрафиолетовый свет/дополнительный вещественный отвердитель, ультрафиолетовый свет/тепло [43]. Кроме того, кислород воздуха ингибирует реакцию полимеризации в поверхностном слое покрытия. Эта проблема обычно решается увеличением интенсивности ультрафиолетового излучения или снижением концентрации кислорода у поверхности печатной платы. В предельном случае используется азотная «подушка».

Ни одно покрытие не может быть «правильным» для всех печатных плат и всех условий эксплуатации. То же самое можно сказать и о методах, используемых для формирования этих покрытий.

## 4.5. Маски-шоу

### 4.5.1. Нет, не от злобы...

Защитные маски пришли в технологию печатных плат еще в 1913 г. [40]. Артур Берри запатентовал способ изготовления печатных плат, в котором он предлагал покрывать металлическую поверхность слоем резиста, формирующим рисунок, а затем вытравливать незащищенные фрагменты поверхности. Тем самым было положено начало субтрактивной технологии изготовления печатных плат, обязательным элементом которой является использование временной защиты отдельных участков поверхности печатной платы.

Очень долго защитные маски были лишь временными гостями в технологии изготовления печатных плат. После выполнения своих защитных функций от них попросту избавлялись. Качественный скачок произошел благодаря прогрессу в технологии пайки радиоэле-

ментов. Использование методов групповой пайки объективно сдерживалось недостаточной термостойкостью эпоксидного полимерного связующего стеклотекстолита. При температуре пайки (до 260 °С) за время, необходимое для осуществления технологического процесса (0,5–2,5 мин), уже начинаются процессы деструкции поверхностного слоя эпоксидной смолы со всеми вытекающими из этого неприятными последствиями [44]. Поэтому защитная паяльная маска стала необходимым атрибутом печатных плат с групповой пайкой радиоэлементов.

Вольно или невольно в защитных паяльных масках был реализован такой высокий уровень технических характеристик, что отпала необходимость в их удалении. Паяльные маски практически безболезненно переносят кратковременное воздействие высокой температуры, а уровень их электрофизических свойств остается достаточным для последующего использования в качестве влагозащитного покрытия. С тех пор печатные платы позеленели. Нет, не от злобы! Просто паяльная маска обычно имеет зеленый цвет. Но зеленый цвет совершенно не обязателен, маска может быть черной, синей, красной и даже прозрачной [45].

#### **4.5.2. Какие бывают**

Жидкие паяльные маски часто наносят методом сеткографии [13]. Покрытие образуется в результате продавливания композиции ракелем через сетчатый трафарет. Но трафаретная печать очень ограничена в точности. Чтобы обеспечить четкое изображение, необходимо обеспечить определенное расстояние — «дистанцию отрыва» между поверхностью, на которую наносится маска, и шаблоном. С другой стороны, «дистанция отрыва» приводит к тому, что во время нанесения маски шаблон должен слегка прогибаться. Это ограничивает точность нанесения маски в среднем до  $\pm 0,4$  мм. Как правило, трафаретной печатью наносят составы на эпоксидной основе, отверждаемые термически или ультрафиолетовым излучением. Достоинство метода — относительная дешевизна.

Другой тип маски — фотопроявляемая. Эта маска может быть жидкой или сухой: жидкая фотопроявляемая «liquid photo imageable» и сухая пленочная «dry film soldermask». Фотопроявляемые маски можно нанести с более высокой точностью, практически с такой же



точностью, которая достигается при формировании самого рисунка схемы. Типичная точность, а следовательно, и минимальная величина зазора на изображении составляют  $\pm 0,15$  мм [46].

Различают маску поверх оплавленного припоя «solder mask over tin-lead» (SMOTL) и маску поверх открытой меди «solder mask over bare copper» (SMOBS). Нанесение маски поверх оплавленного припоя предпочтительнее для печатных плат, работающих в жестких условиях. Следует отметить, что при использовании групповой пайки припой под маской также расплавляется. При этом возможны: разрушение маски, появление «пазух» и образование «мостиков» припоя между соседними проводниками при высокой плотности расположения проводников. Печатные платы с компонентами для поверхностного монтажа (SMT) обычно делают с использованием маски поверх открытой меди.

С точки зрения эстетики использование сухой пленочной защитной маски предпочтительнее. Кроме того, толщина такой маски обычно бывает больше, чем у маски, получаемой из жидкости. Следовательно, при прочих равных условиях она выполняет функцию диффузионного барьера для влаги более эффективно. Однако в печатных платах с высокой плотностью расположения печатных проводников возможно образование воздушных зазоров у основания проводников.

#### **4.5.3. Свой – чужой**

Для того чтобы выяснить, чья паяльная маска используется в той или иной печатной плате, сложные системы опознавания «свой – чужой» не нужны. Не задумываясь можно ответить, что это паяльная маска зарубежного производства. Предложение таково, что от разнообразия разбегаются глаза. Хочешь – не хочешь, а все равно купишь! Тем более что продукты отечественного производства до последнего времени уступали зарубежным аналогам практически по всем основным показателям.

Около половины мирового рынка фото- или термоотверждаемых жидких паяльных масок производится компанией TAIYO INK (Япония). Этой же компании принадлежит первенство в создании фоточувствительных защитных паяльных масок. Характеристики некоторых продуктов, изготавливаемых этой компанией, приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5. Характеристики некоторых материалов для защитных масок, изготавливаемых компанией TAIYO INK (Япония)

Материалы		Метод нанесения	Внешний вид покрытия	Характеристики
резист	отвердитель			
PSR-4000 H85	CA-40 H85	Сеткография	Темно-зеленое, глянцевое	Стойкость к лужению с выравниванием горячим воздухом и к флюсам на водной основе
PSR-4000 Z100	CA-40 Z100	Сеткография	Зеленое, глянцевое	Стойкость к металлизации Ni/Au, быстрое фотоотверждение
PSR-4000 MP	CA-40 MP	Сеткография	Зеленое, матовое	Стойкость к лужению с выравниванием горячим воздухом, защита от образования на поверхности шариков припоя
PSR-4000 MH2	CA-40 MH2	Сеткография	Зеленое, полуматовое	Стойкость к лужению с выравниванием горячим воздухом, стойкость к металлизации Ni/Au, защита от образования на поверхности шариков припоя, быстрое фотоотверждение
PSR-3000 H01	—	Сеткография	Зеленое, глянцевое	Однокомпонентная фоточувствительная маска ультрафиолетового отверждения
PSR-4000 RD3	CA-40 H84	Сеткография	Красное, глянцевое	Стойкость к лужению с выравниванием горячим воздухом
PSR-4000 EH842	CA-40 H84	Сеткография	Черное, глянцевое	Стойкость к лужению с выравниванием горячим воздухом
PSR-4000 SP08	CA-40 SP08	Распыление	Зеленое, глянцевое	Стойкость к лужению с выравниванием горячим воздухом, стойкость к металлизации Ni/Au, быстрое фотоотверждение
PSR-4000 SP100SGHF	CA-40 SG100	Распыление	Зеленое, глянцевое	Стойкость к металлизации Ni/Au, быстрое фотоотверждение
PSR-4000 CC88GL	CA-40 CC88	Налив	Зеленое, глянцевое	Стойкость к лужению с выравниванием горячим воздухом, стойкость к металлизации Ni/Au, быстрое фотоотверждение
PSR-4000 CC100SGH	CA-40 SG100	Налив	Зеленое, глянцевое	Стойкость к металлизации Ni/Au, быстрое фотоотверждение



На отечественных предприятиях находят применение и сухие пленочные защитные паяльные маски, например Dynamask КМ фирмы Shipley (Англия). Это пленочная гляцевая темно-зеленого цвета маска водно-щелочного проявления. Маска изготавливается на основе эпоксидных смол, вследствие чего характеризуется высокими стабильными электрофизическими свойствами и очень высокой химической стойкостью. Отверждение маски включает две стадии: ультрафиолетовое отверждение и последующее термическое отверждение (150 °С, 1 ч).

Dynamask КМ, как и другие сухие пленочные фоторезисты, представляется в виде сэндвичевой структуры. Фотоотверждаемая композиция располагается между защитной полиэтиленовой пленкой и пленкой-подложкой из полиэфира. Диапазон толщин: 62,5; 75; 100 мкм. Защитная маска Dynamask КМ пригодна для нанесения на печатные платы, изготовленные на основе эпоксидных и полиимидных связующих. Практически отсутствуют ограничения по материалам покрытий проводников, методам пайки (пайка волной припоя, метод горячего лужения (HAL), пайка в паровой фазе, ИК-пайка и т.д.), используемым паяльным флюсам и растворителям.

Первая отечественная органопроявляемая защитная паяльная маска СПФ-3 изготавливалась в ПО «Тасма» (г. Казань) вплоть до 1996 г. В соответствии с объективной тенденцией развития техники токсичный и неудобный в применении продукт был заменен водно-щелочепроявляемым сухим пленочным фоторезистом СПФ-ВЩ-ПМ. Эта паяльная маска, а также другие модификации водно-щелочепроявляемых сухих пленочных фоторезистов (СПФЗ-ВЩ «Истра», СПФЗ-ВЩ-2) значительно уступали по своим характеристикам зарубежным аналогам и поэтому были им плохими конкурентами.

Стремление к технологической независимости страны, похоже, все-таки начинает приносить положительные результаты. В работе [47] приведены результаты испытаний новой защитной паяльной маски СПФЗ-ВЩ «Метакрилар – 2» ТУ 6-17.504-04. Эта паяльная маска изготавливается в России, на отечественном сырье, по отечественному стандарту (техническим условиям). Но, судя по названию фирмы-изготовителя («Дженерал Акралил» г. Истра), в ее происхождении все-таки присутствуют иностранные корни.

Из результатов испытаний следует, что печатные платы, изготовленные с использованием этой паяльной маски, успешно прошли

климатические испытания по ГОСТ 23752-79 (3–4 группам жесткости) и даже при воздействии более жестких внешних воздействий. Сопоставительные испытания с импортной паяльной маской «Dynamask KM» отечественный продукт также прошел с успехом.

## 4.6. Мойдодыр

### 4.6.1. Мыть или не мыть

Необходимость подготовки поверхности перед окраской при нанесении лакокрасочных покрытий по металлу уже давным-давно ни у кого не вызывает сомнений. Для получения качественного покрытия, обладающего хорошим сцеплением с металлом и обеспечивающего надежную защиту от коррозии, металлические поверхности по крайней мере обезжиривают. А вот необходимость подготовки поверхности (отмывки) печатных плат перед нанесением влагозащитного покрытия почему-то до сих пор все еще дискутируется [5, 48–50]. Следует отметить, что споры идут преимущественно по отношению к отмывке так называемых смолосодержащих флюсов. Основу таких флюсов чаще всего составляет канифоль, представляющая собой смесь органических кислот. Она содержит от 60 до 92% смоляных кислот, в основном абиетиновую кислоту [21]. Уровень кислотности флюса на основе канифоли очень низкий, но в спиртовом растворе или при нагревании до температуры около 170 °С происходит ее химическая активация. Наличие в канифоли реакционноспособных карбоксильных групп обеспечивает растворение окисной пленки на поверхности контактных площадок при пайке. С другой стороны, наличие этих и других реакционноспособных групп делает возможными другие химические превращения канифоли. Как следствие, появилось множество вариантов модифицированной канифоли (гидрированная, диспропорционированная, полимеризованная, конденсационная и др.). В работе [5] приводится зарубежная классификация так называемых неудаляемых флюсов, предлагаемых ныне на рынке.

Тип «R» (от «rosin» — канифоль) — чистая канифоль в твердом виде или ее раствор в спирте, этилацетате или других растворителях. Это наименее активные флюсы, которые используются для пайки по свежим или защищенным поверхностям. Производители говорят о том,

что эта группа флюсов не требует удаления остатков после пайки. То же самое говорится и в отечественном отраслевом стандарте [51].

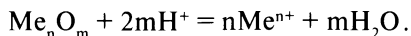
Тип «RMA» (от «resin mild activated» — слегка активированная канифоль) — группа смолосодержащих флюсов, содержащих диметилалкилбензиламмонийхлорид, трибутилфосфат, салициловую кислоту, диэтиламин солянокислый, триэтанолламин и другие активаторы или их комбинации. Эти флюсы более активны. Производители утверждают, что такие флюсы также абсолютно безвредны, аргументируя это утверждение тем, что в процессе пайки эти активаторы испаряются без остатка. Такие гарантии, очевидно, может обеспечить только автоматизированная пайка.

Тип «RA» (от «resin activated» — активированная канифоль). Эта группа флюсов предлагается для производства изделий бытовой техники. И, несмотря на высокую химическую активность, они рекламируются также как не требующие отмывки, поскольку якобы не вызывают видимой коррозионной активности.

Тип «No-Clean» (не требующий отмывки). Эта группа флюсов специально создана для процессов, где нет возможности использовать отмывку или она по каким-то причинам затруднена. Это техническое решение основано на очень малом количестве остатков флюса на печатной плате по окончании процесса пайки (до 2%).

В погоне за идеальностью участвуют и отечественные разработчики паяльных флюсов. Паяльные флюсы с неудаляемыми остатками ФПС-6 «НК» (нормально поликонденсирующийся) и ФПС-6 «К» (термополиконденсирующийся) стали результатом модификации канифоли [52]. Такие флюсы в нормальных условиях и/или при термообработке способны по механизму поликонденсации превращаться в полимеры (олигомеры) с относительно высоким уровнем электроизоляционных свойств.

Так все же — мыть или не мыть? Здравый смысл говорит, что мыть нужно, и лучше всего мыть всегда, везде и как можно лучше. В основе работы традиционных паяльных флюсов лежит реакция:

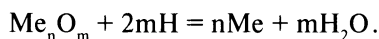


Даже самый химически инертный паяльный флюс должен быть способным растворять окисную пленку на паяемой поверхности. Иначе не будет гарантии качественного надежного межсоединения. Поэтому наличие в остатках паяльных флюсов продуктов растворения



окисной пленки (водорастворимых ионогенных соединений) неизбежно. Остатки традиционных флюсов в любом случае потенциально опасны для печатных узлов, поскольку в жестких условиях эксплуатации могут привести к отказам электрохимической природы.

Известны паяльные флюсы, работа которых основана на другой химической реакции:



В этом случае окисная пленка не растворяется, а восстанавливается до металла. В качестве восстановителя используются вещества, выделяющие при разложении атомарный водород, обладающий сильнейшими восстановительными свойствами. Однако при использовании таких флюсов очень высокую потенциальную опасность представляют другие продукты.

Здравый смысл говорит еще и о том, что в отдельных случаях можно обойтись без проведения этой достаточно трудоемкой операции или же проводить эту операцию не очень тщательно. Поэтому сформулируем вопрос иначе: когда нужно мыть обязательно, а когда нет? Ответ на этот вопрос зависит от двух факторов.

Первый фактор — активность используемого флюса. Чем выше активность флюса, тем ближе ответ к слову «обязательно», и наоборот.

Второй фактор — класс аппаратуры, в которой будут использованы предметы отмывки.

1. Бытовая электроника предназначена преимущественно для использования в нормальных условиях. Требования по сверхвысокой надежности к такой технике не предъявляются. Акцент делается на низкой себестоимости. Поэтому операцию отмывки печатных плат из технологического процесса обычно исключают.

2. В промышленной электронике в каждом конкретном случае используется индивидуальный подход. Ответ на вопрос, мыть или не мыть, дается после анализа будущих условий эксплуатации изделий и класса используемых флюсов. При эксплуатации изделий в жестких климатических условиях отмывку, как правило, следует проводить.

3. В специальной технике с повышенными требованиями по надежности (военная, аэрокосмическая, системы жизнеобеспечения) отмывка является обязательной.

#### 4.6.2. От чего отмывать

В процессах изготовления, хранения и сборки печатные платы загрязняются. Стеклотекстолиты — капиллярно-пористые тела, отличающиеся довольно высоким водопоглощением. Практически все технологии изготовления печатных плат основаны на проведении «мокрых» химико-гальванических операций. Как следствие, не только поверхность, но и поверхностный слой печатных плат загрязняются химическими соединениями преимущественно неорганической природы (соли, кислоты и др.). При проведении «сухих» операций (сверление, механическая обработка) на поверхности печатных плат могут появиться смазки и охлаждающие эмульсии. Окружающая среда, особенно атмосфера промышленных районов, также вносит свой посильный вклад в загрязнение поверхности печатных плат.

Очень активным загрязнителем является человек. «Отпечатки пальцев» содержат большое количество водорастворимых и в большинстве своем ионогенных соединений [4]:

натрий хлористый, г/л	3,6
уксусная и пропионовая кислоты, г/л	0,5
мочевина, г/л	0,5
кальций хлористый, г/л	0,3
глюкоза, г/л	0,2
калий хлористый, мг/л	30
мочевая кислота, мг/л	30
натрий серноокислый, мг/л	25

Те же «отпечатки» всегда содержат жировые загрязнения, а иногда еще и остатки кремов для рук, женской косметики и др.

«Отпечатки пальцев» на поверхности печатных плат могут быть, а могут и не быть, а вот остатки флюсов после монтажа радиоэлементов бывают всегда. В настоящее время на рынке предлагается широкий спектр паяльных флюсов, отличающихся по своей химической природе. Основа флюсов — канифоль и ее производные, различные олигомеры и полимеры. В большинстве случаев флюсующие композиции состоят из нескольких компонентов. Поэтому спектр химических соединений, загрязняющих поверхность печатного узла, чрезвычайно широк.

Загрязнения печатных плат можно отличать не только по происхождению, но и по свойствам: неполярные и полярные. Наибольшую опасность для печатных плат представляют полярные загрязнения, которые в большинстве своем хорошо растворимы в воде и способны во влажной среде инициировать процессы, приводящие к отказам изделий электрохимической природы.

В табл. 4.6 приведен один из вариантов классификации загрязнений печатных плат [53].

**Таблица 4.6.** Основные группы загрязнений печатных плат

Тип загрязнения и характер возникновения	Состав загрязнения	Чем отмывается
Нейтральные компоненты, появившиеся в процессе производства и монтажа	— масла, жиры, парафины; — нерастворимые твердые компоненты флюсов	бензин
Ионогенные компоненты, оставшиеся на поверхности печатной платы и радиоэлементов после монтажа	— кислоты, активаторы флюсов; — минеральные соли; — оксидные и сульфидные пленки на контактных площадках и выводах монтируемых радиоэлементов	отмывочные жидкости на водной основе с ПАВ
Отработанные и не прореагировавшие остатки флюсов, остатки клеев, компаундов, паяльных паст	— органические кислоты; — канифоль и активаторы; — продукты разложения флюсов; — остатки компаундов, клеев, паяльных паст	отмывочные жидкости на спиртовой основе

#### 4.6.3. Чем мыть

Печатные платы моют многократно. При изготовлении печатных плат после вскрытия поверхности стеклотекстолита отмывка проводится практически после каждой операции и завершается финишной отмывкой. Поскольку вода «помогает» загрязнениям проникнуть в поверхностный слой стеклотекстолита, ее же используют и для отмывки печатных плат от этих загрязнений. Обычная водопроводная вода очень сильно минерализована. В трубопроводах она обогащается еще и ионами железа и других металлов. Поэтому отмывка печатных плат только водопроводной водой может привести даже к обратному ре-

зультату — дополнительному загрязнению. Отмывка печатных плат должна завершаться промывкой в дистиллированной или деионизованной воде (финишная отмывка — только в деионизованной воде).

Водой же можно смывать остатки водосмываемых паяльных флюсов. Смыть только водой остатки других флюсов не удастся. Для удаления остатков флюсов на основе канифоли в течение длительного времени применялась и применяется поныне спирто-бензиновая смесь. К сожалению, эта смесь крайне мало эффективно удаляет активаторы флюсов (органические кислоты или галогенопроизводные), остатки флюсов с низким содержанием твердого вещества (No-Clean), ионные водорастворимые загрязнения.

Вообще-то спирто-бензиновая смесь содержит около 2% воды. Дело в том, что для изготовления спирто-бензиновой смеси используется спирт 96%-й концентрации. Дальнейшее обезвоживание спирта экономически нецелесообразно. По известным причинам этиловый спирт на пути от изготовителя к потребителю имеет склонность к разбавлению. На первый взгляд, из этой склонности можно извлечь пользу — таким образом можно было бы увеличить растворяющую способность смеси по отношению к ионогенным примесям. Однако физика выступает против этого. Во-первых, вода проявляет растворяющую способность по отношению к таким примесям только в свободном виде. Во-вторых, 96% — это предельная концентрация спирта, при которой бензин и спирт в соотношении 50 : 50 могут полностью растворяться друг в друге. Поэтому спирто-бензиновая смесь, изготовленная даже из слегка разбавленного спирта, разделяется на две фазы. Растворяющая способность каждой фазы желает лучшего. А пользу из этого явления все-таки можно извлечь — прекрасный качественно-количественный способ измерения концентрации (разбавления) спирта в самом интересном с практической точки зрения диапазоне.

В 70–80-х гг. прошлого века для отмывки печатных плат начали использовать фреоны (насыщенные фторуглероды или полифторуглероды). К сожалению, по объективным причинам это направление, в конце концов, превратилось в тупиковую ветвь. При ультрафиолетовом облучении в присутствии кислорода воздуха фреоны разрушаются с образованием радикалов. Радикалы диспропорционируют с выделением активных соединений, реагирующим с молекулами озона. Это приводит к снижению концентрации озона в стратосфере и образованию так называемых «озоновых дыр». Венская конвенция 1985 г. и, соответственно, Монреальский протокол

1987 г. ввели запрет на производство и использование фреонов в технологических процессах. Однако не исключено, что это направление в области отмывки печатных узлов может вновь возродиться. Во всяком случае, разработки новых экологически безопасных фреонов, способных разрушаться в атмосфере с образованием малоактивных веществ, ведутся.

Объективные причины стимулировали использование в технологиях отмывки водных растворов технических моющих средств на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Моющие составы на основе ПАВ особенно эффективны для отмывки ионогенных загрязнений. Технологии отмывки, основанные на использовании ПАВ, очень похожи на те, которые используются при стирке белья. Для интенсификации процесса отмывки используется ультразвук. Предотвращение пенообразования достигается добавкой тех же пеногасителей, что и в стиральных порошках для автоматических стиральных машин [54]. Следует иметь в виду, что моющие составы для стирки белья и моющие составы для отмывки печатных плат похожи, но не одинаковы. Для отмывки печатных плат следует использовать очень чистую воду. Использование добавки Calgon или его компонентов в технологиях отмывки печатных плат строго противопоказано.

Другое направление, дружественное по отношению к окружающей среде, — использование для отмывки печатных плат спиртосодержащих жидкостей. В настоящее время на зарубежном, а в последнее время и на отечественном рынке предлагается широкий спектр таких отмывочных жидкостей зарубежного производства (Zestron FA+, Zestron VD, Vigon EFM, Prozone и др.). Большая часть этих жидкостей обладает универсальными моющими свойствами. Например, жидкость на основе модифицированных спиртов Zestron FA+ способна удалять канифольные флюсы, флюсы с низким содержанием твердых веществ, флюсы на синтетической основе и водосмываемые флюсы.

О высокой эффективности зарубежных отмывочных жидкостей говорят хотя бы следующие факты. Многие из них способны растворять недоотвержденные эпоксидные смолы и, как это ни печально, маркировочные краски. В табл. 4.7 приведены физико-химические свойства некоторых промывочных жидкостей.

Рецептуры этих жидкостей тщательно скрываются. Известно лишь то, что изопропиловый спирт — самый распространенный компонент промывочных жидкостей. Большинство этих жидкостей об-



ладает низкой токсичностью и слабым запахом. Низкая температура вспышки, высокая температура кипения и малая летучесть свидетельствуют об их низкой пожароопасности. Низкая вязкость и малое поверхностное натяжение способствуют эффективному удалению загрязнений из-под компонентов поверхностного монтажа. Такие жидкости могут использоваться как при ручной отмывке, так и в специализированном технологическом оборудовании.

**Таблица 4.7.** Физико-химические свойства некоторых зарубежных жидкостей, предназначенных для отмывки печатных плат

Свойства	Kyzen Ionox FCR	Kyzen Micronox MX2301	ISP Micropure CDF	Multicore Prozone	Dr.O.K. Wack Chemie Zestron FA	Dr.O.K. Wack Chemie Zestron LP
Температура кипения, °С	178	191–195	184–202	162–228	162–228	162–228
Температура вспышки, °С	72	82	83	105	73	73
Кинематическая вязкость, сП при 25 °С	1–6	–	2,81	6,5	4	4,62
Поверхностное натяжение, дин/см при 25 °С	22–33	25–35	35,9	–	29	28,6
Плотность, г/см <sup>3</sup> при 25 °С	1,050–1,070	1,020–1,040	0,99	0,96	0,93	0,93
Давление насыщенных паров, мм рт. ст. при 25 °С	0,2	–	0,3	< 0,01	0,22	0,15
Плотность паров (воздух = 1)	3–4	–	3,4	5,6	4,5	3,6
Летучесть (бутилират = 1)	< 0,04 (для органических компонентов)	–	0,025	< 0,01	< 0,1	0,16
pH 5%-й дисперсии или раствора	9,2–9,5 (100%)	9,6–10,6 (100%)	9,2	7	10	6,5 (10 г/л)
Растворимость в воде	100%	100%	100%	100%	100%	–

#### 4.6.4. Новые технологии

Независимо от того, какого рода составы используются для отмывки печатных плат, до недавнего времени их объединял один общий принципиальный недостаток — накопление в моющих составах в процессе отмывки загрязнений. Как следствие, срок жизни таких составов ограничен. На практике отмывка печатных узлов часто проводится в нескольких ваннах (отмывка спирто-бензиновой смесью). В каждой последующей ванне количество загрязнений уменьшается. Установить бесконечное множество ванн, гарантирующих нулевое содержание загрязнений на финише процесса отмывки печатных узлов, невозможно. Обычно из соображений экономии используют не более трех ванн, причем по мере загрязнения производится еще и ротация моющих растворов.

Революционные изменения в области отмывки печатных узлов произошли благодаря разработкам фирмы Zestron [55]. Разработанная ее специалистами MPC (Micro Phase Cleaning) технология сочетает преимущества моющих средств на водной и спиртовой основах, и, самое главное, промывочные жидкости, с помощью которых реализуются эти технологии, теоретически могут работать бесконечно. На практике срок службы таких составов без замены достигает года.

На рис. 4.3 показан принцип действия MPC-технологии.

Активные компоненты, присутствующие в растворе промывочной жидкости, имеют форму микроскопических капель (микрофаз). Микрофазы могут эффективно удалять с поверхности печатного узла жировые загрязнения, остатки флюсов и даже остатки не до конца

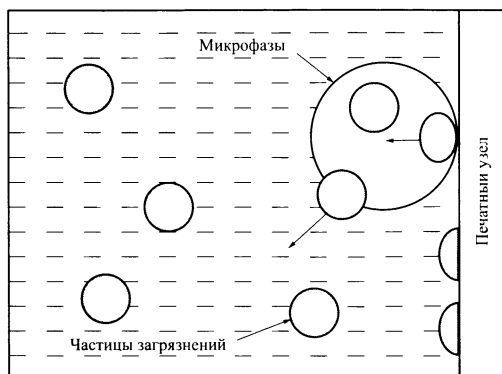


Рис. 4.3. Принцип действия MPC-технологии

отвержденных эпоксидных клеев. Затем частицы загрязнений самопроизвольно переходят из объема микрофаз в водный раствор. Таким образом происходит самоочищение (регенерация) микрофаз. Микрофазы не накапливают загрязнения, как, например, ПАВ или спирто-бензиновая смесь, а



всего лишь работают в качестве их переносчика. Поскольку частицы загрязнений не растворяются полностью в промывочной жидкости, они могут легко удаляться из раствора фильтрацией или снятием с поверхности.

Процесс отмывки строится на замкнутом цикле. Длительное время жизни промывочной жидкости и стабильно высокое качество отмывки обеспечиваются оснащением ванны отмывки двухступенчатой системой поглощения флюса. Размеры ячеек префильтра — 20 мкм, основного фильтра — 5 мкм. MPC-технология реализуется при отмывке печатных узлов промывочными жидкостями на водной основе Vigon US, Vigon A 200, Vigon A 300 и др. [56].

#### 4.6.5. Интенсификация

Для повышения качества и/или увеличения скорости отмывки печатных узлов используются различные методы интенсификации этого процесса. Если не используются дополнительные физико-механические воздействия, то процесс растворения (удаления) загрязнений обычно контролируется диффузией и скоростью обновления моющих составов на границе раздела фаз. В узких пазах и зазорах не удается обеспечить достаточную скорость обмена раствора.

Для интенсификации процесса отмывки, особенно под низкопрофильными корпусами компонентов, используют: барботаж, центрифугирование, струйную отмывку под высоким давлением, отмывку в парах растворителей и другие известные способы. Для более эффективного удаления загрязнений температуру моющих растворов увеличивают до 40–60 °С. Увеличение температуры особенно эффективно при использовании высоковязких моющих составов.

Наиболее эффективным способом интенсификации процесса отмывки печатных узлов является использование ультразвука. Ультразвук — это упругие волны с частотой колебаний от 20 кГц до 1 ГГц. Высокая частота и малая длина ультразвуковой волны определяют специфические особенности ультразвука: возможность направления пучками и их фокусирования; возможность генерации мощных волн, переносящих значительную механическую энергию [57]. В процессах отмывки печатных узлов оптимальная частота ультразвуковых колебаний находится в диапазоне 35–40 кГц. Для сравнения диапазон частот, воспроизводимых современными CD-проигрывателями, составляет от 10 Гц до 20 кГц.



Высокая эффективность воздействия ультразвуковых колебаний достигается в основном благодаря явлению акустической кавитации — возникновению в жидкости пульсирующих пузырьков, заполненных паром, газом и их смесью. Сложное движение пузырьков, их захлопывание, слияние друг с другом приводят к возникновению в жидкости импульсов сжатия (микроударные волны) и микропотоков. Кроме того, происходят локальное нагревание моющей среды и ионизация.

Очень высокая механическая энергия ультразвуковых волн позволяет ускорить как процессы растворения загрязнений, так и процессы отделения нерастворимых частиц с поверхности печатного узла. Ультразвук способен разрушать слой насыщенного раствора у поверхности печатного узла и обеспечивать доставку свежего раствора к его поверхности. Это очень важно для отмывки сложных поверхностей с узкими лабиринтами пазух, к которым относятся печатные узлы. Кавитация может срывать с поверхности печатного узла нерастворимые загрязнения, даже такие, которые связаны с поверхностью силами ионной связи.

#### 4.6.6. Контроль

Качество отмывки можно гарантировать лишь в том случае, если имеется возможность убедиться в степени удаления загрязнений. Хотелось бы сказать в отсутствие, но экономика не позволяет использовать такую формулировку. Так, в соответствии с международным стандартом IPC-TM-650 допустимые содержания остатков канифоли в зависимости от класса радиоэлектронной аппаратуры составляют:

- бытовая электроника — не более 200 мкг/см<sup>2</sup>;
- промышленная электроника — не более 100 мкг/см<sup>2</sup>;
- специальная техника — не более 40 мкг/см<sup>2</sup>.

Контроль качества отмывки можно осуществлять напрямую — непосредственно в печатной плате или косвенно — измеряя уровень загрязнения жидкости в промывочной ванне. Прямой метод более объективен, да к тому же более чувствителен.

Контроль может осуществляться визуально невооруженным или вооруженным взглядом. Таким способом можно, например, обнаружить на поверхности печатного узла остатки канифоли.

Чуть сложнее метод контроля отсутствия жировых загрязнений, который основан на явлениях гидрофильности и гидрофобности.

Эпоксидная смола, полимерная матрица стеклотекстолита, гидрофильна. Если на поверхности печатной платы отсутствуют жировые (гидрофобные) загрязнения, то вода равномерно смачивает ее поверхность. В ином случае отмывку следует продолжить.

К сожалению, наиболее опасные ионогенные загрязнения визуально обнаружить практически невозможно. Специалистами фирмы Zestron разработан довольно простой качественный метод контроля качества отмывки печатных узлов [58]. Тестовый набор Zestron Flux Test позволяет очень быстро определить наличие остатков активатора флюса на поверхности печатного узла. Принцип действия данного набора основан на применении специального реактива, изменяющего цвет остатков флюса, содержащих ионные примеси, на голубой или фиолетовый. По интенсивности окраски можно косвенно судить о степени загрязнения.

Более сложным и одновременно более совершенным методом контроля чистоты отмывки является проверка уровня сопротивления изоляции [54]. Проверка уровня сопротивления изоляции может проводиться между соседними проводниками печатной платы в камере влажности. Другой вариант — проверка изменения сопротивления изоляции деионизированной воды после промывки в ней контролируемой печатной платы. Кондуктометрическая ячейка может быть встроена в систему управления очисткой. Контроль уровня сопротивления изоляции непосредственно в печатных платах более чувствителен, так как концентрация ионогенных примесей в поверхностной пленке значительно больше, чем при контроле промывных вод в кондуктометрической ячейке.

В оборудовании серии Ionograph ионогенные примеси экстрагируются из печатной платы раствором изопропилового спирта в деионизированной воде, а затем производится измерение проводимости рабочей жидкости и пересчет уровня загрязнений на эквивалентную массу NaCl в мкг на единицу площади печатного узла. Согласно стандарту IPC-TM-650 допустимый уровень ионных загрязнений должен быть меньше 1,56 мкг/см<sup>2</sup> в пересчете на NaCl.

#### 4.6.7. Проблемы

Отмывка печатных плат и, в первую очередь, отмывка печатных плат от остатков флюса — сложный физический процесс. Проблемы, которые могут возникать при практической реализации той или иной

технологии отмывки, можно разделить на две группы. Чаще всего причина этих проблем заключается в неправильном выборе технологического оборудования, моющих составов или в нарушениях технологического процесса отмывки. Реже проблемы приходят извне (нарушения технологии изготовления базовых материалов и/или печатных плат). Еще реже проблемы возникают из-за некомпетентности исполнителей.

Самой главной проблемой технологии отмывки, очевидно, должна быть недостаточная отмывка. Причины плохой отмывки остатков флюса тривиальны. Это недостаточное время отмывки, низкая концентрация моющего раствора, низкая температура отмывки, неправильный выбор моющего средства и оборудования, низкая концентрация моющего раствора или его высокая загрязненность. Несколько сложнее диагностировать и устранить проблемы, возникающие из-за чрезмерно высокой температуры пайки, и, как следствие, высокой степени полимеризации остатков флюсов.

В процессе отмывки существует вероятность повреждения электронных компонентов, установленных на печатной плате. Простейшее повреждение — удаление (растворение) маркировочных надписей. Такие повреждения не сказываются на работоспособности электронной схемы, но создают определенные неудобства. Работоспособность может быть нарушена, если раствор флюса попадает внутрь негерметичных элементов (подстроечные резисторы, переключатели и др.). В таких случаях необходима их эффективная защита. Использование ультразвуковой отмывки может повредить кварцевые резонаторы и реле.

Чаще всего технологам приходится сталкиваться со специфическим дефектом — появлением белого налета на поверхности печатного узла после проведения отмывки. Эта проблема обычно возникает при использовании флюсов на основе канифоли и отмывке растворами на спиртовой основе. Но бывает и так, что белый налет возникает и в «водных» технологиях отмывки. Диагностировать причину такого явления довольно сложно, поскольку причина не одна [56].

Белый налет может появляться из-за окисления и/или полимеризации канифоли. Длительное время пайки, так же как и излишне высокая температура пайки, может привести к окислению канифоли. По тем же причинам происходит полимеризация (точнее, поликонденсация) канифоли. Проблему усугубляет большая пауза между



пайкой и отмывкой печатных узлов. Окисленная и частично заполимеризованная канифоль хуже растворяется в растворителях.

Причиной появления белого налета могут быть активаторы, вводимые в флюсы для повышения их активности. Чаще всего это соединения, содержащие активный галоген. При пайке в результате воздействия высокой температуры возможна реакция таких соединений с металлами с образованием хлоридов меди, олова, свинца. Хлорид свинца не растворим ни в воде, ни в спирте.

Часто причина появления белого налета связана с особенностями водной отмывки и качеством (чистотой) используемой воды.

Телефонный звонок. Бывший коллега по работе задает вопрос: «Какая существует качественная реакция на цинк?» Уточняю, для чего это нужно. Оказалось, что произошел отказ изделия (контроллера на нефтяной скважине). На печатной плате между проводниками невооруженным взглядом был виден белый налет. Подозрение на то, что проводники замкнули продукты коррозии цинка (оцинкован кронштейн-держатель печатной платы).

Качественную реакцию на цинк я нашел довольно быстро. Возможности Интернета поистине безграничны! Попутно решил задать несколько вопросов: «Каким флюсом пользуетесь? Как отмываете?» В ответ услышал, что флюс водосмываемый, а отмывку, естественно, проводят водой.

По инерции задал еще один вопрос: «Какой водой?» На что получил ответ: «Водопроводной». Дальнейшие комментарии, думаю, излишни.

Чем выше чистота воды, тем лучше результат отмывки. Кислотный характер канифоли проявляется в возможности реагировать с ионами кальция и магния с образованием водонерастворимых солей. В наследство от водопроводной воды на поверхности печатного узла может остаться целый «букет» растворенных примесей (соли кальция, соли магния, соли натрия, соли тяжелых металлов и др.). В сухом состоянии это «букет» представляет собой белый налет. В растворенном состоянии — это прекрасный электролит со всеми вытекающими из этой прекрасности негативными последствиями.

О чистоте воды (по отношению к электропроводным примесям) судят по ее электрической проводимости или обратной величине — сопротивлению. Обычная водопроводная вода имеет сопротивление в пределах от 1 до 25 кОм/см. Но уже сопротивление от 10 до 100 кОм/см может привести к появлению проблем, особенно в радиоэлектронной аппаратуре специального назначения. Вода с сопротивлением от 100 кОм/см до 1 МОм/см допустима для многих

применений. Для отмывки печатных узлов рекомендуется использовать воду с сопротивлением около 1 МОм/см [56].

Кроме перечисленных выше причин возможными причинами появления белого налета могут быть дефекты диэлектрика (недоотверждение эпоксидной смолы), эпоксидные клеи, материалы корпусов компонентов.

Так ли страшен этот белый налет? Не полностью удаленные остатки канифоли, не содержащие активатора, на первый взгляд, чисто косметический дефект. Но даже такой дефект может привести к уменьшению адгезии влагозащитного покрытия. В иных случаях последствия гораздо серьезнее. Максимальную опасность для изделий представляют остатки активаторов флюсов.

## 4.7. Шагреневая кожа

### 4.7.1. Дефекты покрытий

Лаковые покрытия печатных узлов могут иметь такие же дефекты, как и лаковые покрытия, используемые в иных целях. Отличия заключаются в основном в их значимости.

Например, нормативно-техническая документация не допускает наличия шагрени в декоративных лакокрасочных покрытиях первого класса. В покрытиях второго и третьего классов допускаются лишь следы шагрени. Для влагозащитных покрытий шагреня не играет такой важной роли, как для декоративных покрытий. В то же время наличие шагрени уже говорит о том, что в технологии нанесения влагозащитного покрытия не все в порядке. То же самое, видимо, можно сказать и о некоторых других дефектах покрытий (недостаточный уровень блеска, волнистость, разнооттеночность и др.).

Подробнее об уровне блеска. Во влагозащитных покрытиях, особенно в защитных паяльных масках, высокий уровень блеска, наоборот, не приветствуется. Причина — в проблемах, возникающих при проведении контроля печатных плат или печатных узлов оптическими методами. А вот наличие посторонних включений одинаково вредно и для декоративных, и для влагозащитных покрытий. По этому показателю влагозащитные покрытия можно приравнять к декоративным покрытиям 1 класса, в которых посторонние включения не



допускаются. Для влагозащитных покрытий особенно важно отсутствие посторонних включений в форме волосков. Такие включения реализуют в лаковом покрытии печатного узла капилляры, через которые влага очень легко напрямую (минуя диффузионный барьер) проникает к поверхности печатной платы. Капилляры работают как своеобразные всасывающие насосы. Причем, чем меньше «диаметр» капилляра, тем эффективнее такой насос.

Потеки и наплывы, на первый взгляд, могут принести влагозащитным покрытиям только пользу. Однако такое немотивированное увеличение толщины покрытия на отдельных участках печатных узлов, увы, не сопровождается повышением его защитных свойств. Как правило, покрытие на таких участках получается рыхлым. Чаще всего такой дефект получается при нанесении влагозащитных покрытий методом окунания или при нанесении покрытия излишне большой толщины.

Гораздо хуже последствия недостаточной толщины влагозащитного покрытия, которая в пределе может превращаться в полное отсутствие покрытия (диффузионного барьера) на отдельных участках печатного узла. В общем случае такие дефекты могут быть связаны с плохой отмывкой печатных узлов от гидрофобных примесей или неудачным сочетанием свойств подложки и используемого лака. В частных случаях проблемы возникают из-за несогласованности действий конструкторов и технологов (наличия очень узких полостей, особенно узких тупиковых полостей в печатных узлах).

Аналогичные последствия можно ожидать от влагозащитных покрытий, имеющих кратеры, рябь, оспины, раковины. Диффузионный барьер при наличии таких дефектов также будет существенно ослаблен. Причины появления таких дефектов: неоптимальный состав растворителей (излишнее содержание легколетучих растворителей), высокая вязкость лака, плохое его фильтрование, недостаточное давление воздуха. Мелкие углубления могут превратиться в поры и мелкие отверстия. Получить такой результат можно, если еще и нарушить режимы сушки (температуру и скорость). Методы устранения таких дефектов очевидны.

Для некоторых типов покрытий существуют специфические дефекты. Затекание жидкой паяльной маски в металлизированные отверстия является серьезной проблемой при нанесении покрытий, особенно методом трафаретной печати. При нанесении жидких

паяльных масок струйно-капельным способом с одновременной ультрафиолетовой сушкой масочное покрытие часто получается шероховатым и пористым. Для защитных паяльных масок ультрафиолетового отверждения характерен еще и дефект, который по аналогии с воздушной кукурузой получил название «porcorning».

#### **4.7.2. Пузырьковая сыпь**

Пузырьковая сыпь — довольно распространенный специфический дефект влагозащитных покрытий. Дефекты в виде сыпи, мелкого налета, пузырьков воздуха, белесости особенно часто проявляются после проведения климатических испытаний. Когда-то (в конце 80-х гг.) ЛНПО «Авангард» совместно со многими другими заинтересованными предприятиями были проведены масштабные исследования причин появления таких дефектов. Необходимость в проведении этих исследований объяснялась рядом причин.

Во-первых, пузырьковая сыпь тогда была не единичным, а массовым дефектом покрытий печатных узлов.

Во-вторых, пузырьковая сыпь была локализована преимущественно на границе раздела стеклотекстолит–лаковое покрытие.

Как следствие, проблема оказалась на «границе раздела» между специалистами разного рода (изготовителями базовых материалов, изготовителями печатных плат и лакокрасочниками). Ответственными за появление пузырьковой сыпи обычно объявляли тех, кто стоял последним в технологической цепи изготовления радиоэлектронной аппаратуры. Но логика развития событий подсказывала, что что-то здесь не так.

Несмотря на то что со времени проведения этих исследований уже «утекло много воды», проблема сама собой не исчезла до сих пор. Пузырьковая сыпь время от времени заявляет о своем существовании.

Результаты исследований приведены в статье [59] и в книге [13]. Исследования проводились с использованием отечественных стеклотекстолитов различных марок (СФ, СТФ, ФТС, СТЭК, СТНФ, СТПА). На базе этих стеклотекстолитов методом металлизации сквозных отверстий изготавливались печатные платы. Отмывка печатных узлов проводилась в спирто-бензиновой или спирто-хладоновой смеси. Для нанесения влагозащитных покрытий исполь-



зовались лаки УР-231, ЭП-9114, ЭП-730. Изготовление печатных плат и печатных узлов проводилось как по стандартной технологии, так и с отклонениями от нее (по режимам отмывки, оплавления покрытий проводников, пайки, нанесения покрытий и др.). После климатических испытаний при относительной влажности 93% и температуре 40 °С проводились осмотр внешнего вида покрытия и исследование поверхности стеклотекстолита под лаковым покрытием с помощью ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного микроанализа (РСМА).

Экспериментальные исследования показали, что в отечественных стеклотекстолитах от партии к партии значительно изменяется химический состав стекловолокна, в том числе и содержание оксида натрия. Увеличение щелочной составляющей стекла, как известно, существенно снижает его электротехнические свойства. Было установлено, что в результате воздействия на стеклотекстолит неорганических кислот и кипячения в дистиллированной воде (своеобразная имитация испытаний на «misling») происходит деструкция поверхностного слоя диэлектрика и уменьшение содержания химических элементов стекла основной природы (магний, алюминий).

Нарушение режимов отмывки печатных плат сопровождалось значительным накоплением хлора на проводниках и на поверхности диэлектрика. Причем следы хлора были обнаружены даже при проведении отмывки с соблюдением требований технологического процесса. При детальном исследовании на поверхности диэлектрического основания были обнаружены также медь, хром, олово, свинец.

Были получены и несколько неожиданные результаты. При прочих равных условиях меньше всего загрязнялся ушедший ныне в прошлое стеклотекстолит марки СФ. Этот стеклотекстолит изготавливался по «клеевой» технологии и отличался от других наличием подслоя между диэлектриком и медной фольгой (клей БФР с наполнителем). Максимальное количество загрязнений наблюдалось на поверхности стеклотекстолита марки ФТС. А вот этого следовало ожидать. Достаточно вдуматься в глубинный смысл его названия — травящийся.

Количественное содержание загрязнений на поверхности стеклотекстолита увеличивалось по мере прохождения печатными платами технологического процесса. Так, на поверхности стеклотекстолита СТФ общее содержание следов технологических воздей-



ствий возрастало от 1,0 мкг/см<sup>2</sup> (после травления печатных плат) до 3,3 мкг/см<sup>2</sup> (после проведения сборочно-монтажных работ и влагозащиты лаком УР-231).

Некоторые результаты исследований позволили расширить зону ответственности за появление пузырьковой сыпи, сместив акцент на изготовителей базовых материалов. Оказалось, что места пересечения оголенного стекловолокна являются наиболее слабыми участками диэлектрика и центрами зародышеобразования дефектов в виде газовых пузырьков и белесости. В некоторых образцах наблюдались даже внутренние расслоения стеклотекстолита. При этом пузырьковая сыпь появлялась уже в объеме стеклотекстолита — на границе раздела полимерное связующее—стекловолокно.

Результаты экспериментов с лаковыми покрытиями показали, что при прочих равных условиях меньшее число дефектов наблюдается при использовании чисто эпоксидного лака ЭП-9114. Эти результаты хорошо согласуются с тем, что из всех нарушений в технологии нанесения лаковых покрытий наиболее опасным оказалось попадание влаги в исходные лакокрасочные материалы или в лаковое покрытие при его формировании. Реакционная способность изоцианатного отвердителя лака УР-231 диэтиленгликольуретана (ДГУ) по отношению к воде максимальна.

Как следует из приведенных выше результатов, ответственность за появление пузырьковой сыпи оказалась солидарной. В результате сложения низкого качества стеклотекстолита с неблагоприятным воздействием различных производственных факторов появляются «слабые места» — зоны и полости, склонные к повышенной адсорбции различных примесей. Эти слабые места и являются центрами зародышеобразования, приводящими к появлению пузырьковой сыпи.

Рекомендации по устранению этого дефекта в дословной формулировке были таковы.

1. Разработать и внедрить в практику конкретные критерии качества и технического уровня стеклотекстолита с учетом воздействия технологических факторов производства печатных плат, сборочно-монтажных работ и получения лакокрасочных покрытий.

2. Обеспечивать равномерное распределение связующего по поверхности и объему стеклотекстолита при постоянном соотношении связующее—стекловолокно 2 : 1 и максимальной их взаимной адгезии и степени сшивания полимера (до 94%).

3. Ужесточить режимы финишной отмывки печатных плат и электронных модулей с обеспечением контроля содержания загрязнений (не должно превышать  $1,5 \text{ мкг/см}^2$ ).

4. Вводить комбинированную промывку электронных модулей в водных и органических средах с последующей вакуумной сушкой перед влагозащитой.

5. Использовать в качестве подслоя под лаковое покрытие либо вакуумное нанесение лака (1 слой), либо разбавленные растворы полимеров с высокой проникающей способностью (акрилатные лаки).

Прошли годы. Какие-то из этих рекомендаций (комбинированная отмывка) стали нормой, но пока лишь за рубежом; какие-то (вакуумные технологии) не прижились; какие-то (разбавленный подслой лака) оказались недостаточно эффективными. Но, судя по тому, что массовый дефект превратился в единичный дефект, положительные изменения в технологиях изготовления базовых материалов и в технологиях изготовления из этих материалов изделий радиоэлектронной аппаратуры все-таки произошли.

#### **4.7.3. Контроль качества покрытий**

Своеобразный контроль качества влагозащитных покрытий по принципу хорошо — плохо осуществляется при проведении климатических испытаний изделий (печатных узлов). Недостаток такого метода контроля заключается в том, что оценку «плохо» можно получить и по иным причинам. И процесс последующего разбирательства сложен, длителен и очень часто субъективен.

Способы количественного контроля защитных свойств влагозащитных покрытий на образцах-свидетелях более объективны. Так, в работе [59] в качестве такого образца предложено использовать стандартную микросборку, на поверхность токопроводящих шин которой по заданной технологии наносится влагозащитное покрытие. Микросборку помещают в коррозионно-активную среду и через определенные интервалы времени измеряют электрическое сопротивление. О защитных свойствах покрытия судят по изменению электрического сопротивления. К сожалению, этот метод позволяет судить о защитных свойствах покрытия в образце-свидетеле, а не в конкретном изделии. Непосредственно в изделиях удастся провести качественный или количественный контроль лишь некоторых показателей.

Чтобы проконтролировать сплошность покрытия, можно использовать окрашенные лаки. (Краситель не должен ухудшать диэлектрические характеристики и другие свойства покрытия.) А влагозащитные покрытия компании CONCOAT даже светятся в ультрафиолетовом свете. Это позволяет контролировать качество их нанесения (сплошность) так же, как и качество денежных купюр (подлинность), освещением печатного узла источником ультрафиолетового излучения. Рекомендуемый спектр излучения 450–600 нм [60].

Для неразрушающего контроля толщины полимерного покрытия разработано множество приборов. К сожалению, большая часть этих приборов предназначена для измерения толщины покрытий, нанесенных на металлическую подложку. Для измерения толщины покрытий в печатных узлах может быть использован и «дедовский» метод. Точность измерения обычного микрометра вполне достаточна. Если же говорить о толщине покрытий на тонких выводах, острых углах и др., то остается уповать на сакраментальную фразу: «Толщина гарантируется строгим соблюдением технологического процесса».

Электрофизические и физико-механические свойства полимерных покрытий непосредственно в печатных узлах, очевидно, должны также гарантироваться строгим соблюдением технологического процесса. А на стадиях разработки новых технологий или возникновения каких-либо проблем в условиях реального производства могут быть использованы стандартизованные методики. Способы измерения электрофизических характеристик полимеров приведены в работе [61]. О методиках измерения специфических физико-механических свойств полимерных покрытий поговорим подробнее.

Прочность пленки лакокрасочного покрытия на удар определяется на приборе У-1 [62]. Метод измерения основан на определении минимальной высоты, при падении с которой груз массой 1 кг не вызывает механических повреждений (трещин, смятия, отслаивания и др.) на поверхности пленки лакокрасочного покрытия. Непосредственно с покрытием соприкасается боек с шариком.

Определение твердости покрытия проводится на приборе типа МЭ-3 [63]. Сущность метода заключается в определении времени (числа) колебаний, в течение которого амплитуда затухающих колебаний маятника, помещенного на лакокрасочное покрытие, уменьшается на заданную величину.

Метод испытания лакокрасочного покрытия на изгиб основан на определении минимального диаметра стержня, изгибание на котором окрашенной металлической пластины не вызывает отслаивания лакокрасочного покрытия [64]. При проведении испытаний используются пластины толщиной 0,25–0,3 мм, а диаметр стержней составляет 1, 2, 3 и 4 мм.

Результаты испытаний на изгиб, очевидно, позволяют судить об эластичности покрытия и в какой-то степени о его адгезии. Для определения только адгезии можно использовать другие стандартизованные методики [65]. Адгезию покрытий определяют методами отслаивания, решетчатых надрезов, решетчатых надрезов с обратным ударом, параллельных надрезов.

Чаще всего используется метод решетчатых надрезов. Сущность этого метода заключается в том, что на готовом покрытии с шагом 1, 2 или 3 мм (в зависимости от толщины покрытия) в виде решетки осуществляются надрезы. Адгезию покрытия оценивают визуально по четырехбалльной шкале. Если отслоения отсутствуют, то адгезия максимальна (1 балл). Если имеет место полное или частичное (более 31%) отслоение, то адгезия минимальна (4 балла).

Устойчивость покрытий к истиранию определяется двумя методами [66]. По методу А определяется масса обычного кварцевого песка, необходимая для разрушения покрытия до подложки при падении на него струи песка под углом 45°. Метод Б основан на определении уменьшения объема лакокрасочного покрытия в мм<sup>3</sup> с площади истирания 1 см<sup>2</sup> в результате трения покрытия движущейся шлифовальной шкуркой при заданной нагрузке на образец.

Для практических технологов представляет интерес еще и контроль промежуточного состояния лакокрасочного покрытия и, в первую очередь, контроль времени и степени высыхания. В стандарте [67] дана довольно оригинальная трактовка определения этих параметров.

Степень высыхания — характеристика состояния поверхности лакокрасочного материала, нанесенного на пластину при определенных времени и температуре сушки.

Время высыхания — промежуток времени, в течение которого достигается определенная степень высыхания при заданной толщине лакокрасочного покрытия и определенных условиях сушки.

Не менее оригинален и предлагаемый способ определения «исчезновения липкости» — прикосновение пальцем. Всего же пред-

лагается целых 7 градаций степени высыхания покрытия. При первой степени высыхания покрытия стеклянные шарики, насыпанные на поверхность, должны полностью удаляться волосяной кистью, не повреждая поверхности пленки. Степени высыхания от 2 до 7 определяются по иной методике. На поверхность покрытия кладут бумагу, а на нее груз (от 20 г до 20 кг). Каждой степени высыхания соответствует определенная величина груза, после воздействия которого на поверхности покрытия остаются следы от бумаги и/или груза.

В работе [68] к проблеме определения степени высыхания покрытий реализуется более упрощенный подход. Различают три стадии высыхания:

- 1) высыхание «от пыли» (когда на окрашенной поверхности образуется тончайшая поверхностная пленка);
- 2) практическое высыхание (когда пленка утрачивает липкость и изделие с лакокрасочным покрытием может передаваться на другие операции технологического процесса);
- 3) полное высыхание.

Время практического высыхания определяется по аналогичной методике с помощью груза в 200 г. Показателем высыхания служит отсутствие прилипших к покрытию волокон ваты после наложения груза. О времени полного высыхания можно судить по стабилизации значения твердости пленки, определяемого с помощью маятникового прибора.

## Литература

1. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энцикл., 1988.
2. Наполнители для полимерных материалов: Справочное пособие: Пер. с англ. / Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981.
3. Уразаев В. Повышение влагостойкости многослойных печатных плат // Электронные компоненты. 2002. № 3.
4. Медведев А.М. Надежность и контроль качества печатного монтажа. М.: Радио и связь, 1986.
5. Медведев А. Монтажные флюсы. Смыть или не смывать? // Компоненты и технологии. 2001. № 1.
6. Писарев В., Критенко М., Постнов В. Система испытаний — основа обеспечения надежности РЭА // Электроника: НТБ. 2002. № 5.



7. Политехнический словарь / Редкол.: А.Ю. Ишлинский и др. М.: Сов. энцикл., 1989.
8. Большаков А. Причины нанесения влагозащитных покрытий на печатные узлы // Производство электроники. Технологии, оборудование, материалы. 2005. № 1.
9. ГОСТ 23752-79. Платы печатные. Общие технические условия.
10. Глудкин О.П. Методы и устройства испытаний РЭС и ЭВС. М.: Высшая школа, 1991.
11. Тимонин В.А. Микробиологическая коррозия и методы ее предотвращения. М.: Химия, 1977.
12. Ширшова В. Технология влагозащиты и электроизоляции изделий РЭА полипараксилиленом // Компоненты и технологии. 2002. № 2.
13. Кочкин В.Ф., Гуревич А.Е. Лакокрасочные материалы и покрытия в производстве радиоаппаратуры. Л.: Химия, 1991.
14. [http://www.loctite-europe.com/int\\_henkel/loctite\\_europe/index.cfm?pageid=399&layout=2](http://www.loctite-europe.com/int_henkel/loctite_europe/index.cfm?pageid=399&layout=2)
15. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 3 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Большая Российская энцикл., 1992.
16. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия, 1982.
17. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 4 / Гл. ред. Н.С. Зефилов и др. М.: Большая Российская энцикл., 1995.
18. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1972.
19. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов: Пер. с англ. М.: Химия, 1968.
20. Большаков А. Передовые однокомпонентные уретановые влагозащитные покрытия HumiSeal // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3.
21. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 2 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энцикл., 1992.
22. <http://ckbrm.ru/page46.html>
23. DeBiase J., LaCrocce S., Landolt R. Compatibility of PWB Coatings with Assembly Processes // Electronic Packaging and Production, February, 1996.
24. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
25. ТУ 6-21-14-90. Лаки эпоксидно-уретановые УР-231 и УР-231Л.
26. ТУ 88 УССР 193.091-86.Отвердитель АТ-1.
27. <http://www.pribor.ru>
28. Переятевец А. Химия для электроники // Компоненты и технологии. 2001. № 5.

29. Нисан А. Экономичное решение для селективного нанесения влагозащиты // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 2.
30. Однодворцев М. Технология струйно-факельного напыления масочного слоя // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3.
31. <http://www.ots-kr.com>
32. Окраска металлических поверхностей. (Общемашиностроительные типовые и руководящие материалы в области технологии и организации производства, ОМТРМ 7312-78.) 6-е изд. М.: Химия, 1978.
33. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий. М.: Химия, 1984.
34. Зубов П.И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982.
35. Пирогова Е.В. Проектирование и технологии печатных плат. М.: Форум: Инфра-М, 2005.
36. ОСТ 107.9.4003-96 Покрытия лакокрасочные. Технические требования к технологии нанесения.
37. Оудиан Д. Основы химии полимеров: Пер. с англ. М: Мир, 1974.
38. <http://www.urazaev.narod.ru>
39. <http://www.bazalt1.ru>
40. Из истории технологии печатных плат // Электроника: НТБ. 2004. № 5.
41. Грищенко В.К., Маслюк С.С., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка, 1985.
42. Гербер В.Д. Использование УФ-излучения для отверждения полиграфических лаков и печатных красок // <http://www.tanzor.ru/polygraphmats/2.shtml>
43. Quade R.M. Ultraviolet conformal coating and masking equipment, Proceedings of Nepcon West, Anaheim, California, 1991.
44. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 5 / Гл. ред. Н.С. Зефиоров и др. М.: Большая Российская энцикл., 1998.
45. <http://www.absolut.spb.ru>
46. <http://www.eworld.ru/support/smpcbr.htm>
47. Спирина В., Сучкова Л., Любимова Т. Отечественная сухая защитная паяльная маска для печатных плат // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3.
48. Парфенов А. Мыть или не мыть платы перед нанесением влагозащитного покрытия (лакировкой)? // Компоненты и технологии. 2001. № 6.

49. Парфенов А. О паяльных флюсах, ионогенной патологии и сэре Уильямсе Шекспире // Компоненты и технологии 2001 № 6.
50. Медведев А. Вопрос «Мыть или не мыть?» – так и остался без ответа // Компоненты и технологии, 2001, № 7.
51. ОСТ 4 ГО.033.200. Флюсы и припои для пайки. Марки. Состав. Свойства.
52. ТУ 400СП «ЭВ» 21778-137-92. Флюсы паяльные.
53. Перетянец А. Отмывать – Прозоном! // Компоненты и технологии. 2003. № 3.
54. Медведев А. Ультразвуковая очистка поверхностей печатных плат // Производство электроники. Технологии, оборудование, материалы. 2005. № 1.
55. <http://www.zestron.com>
56. Ефремов А. Отмывка печатных узлов // Компоненты и технологии. 2004. № 6–8.
57. Политехнический словарь / Редкол.: А.Ю. Ишлинский и др. М.: Сов. энцикл., 1989.
58. Ефремов А., Большаков А. ZESTRON – эксперт в области отмывки // Компоненты и технологии. 2004. № 9.
59. Кочкин В.Ф. и др. Исследование причин появления на поверхности печатных узлов и под влагозащитным покрытием пузырьковой сыпи в процессе производства и испытаний // Вопросы радиоэлектроники. Сер. ТПО. 1989. Вып. 3.
60. Большаков А. Передовые однокомпонентные уретановые влагозащитные покрытия HumiSeal // Компоненты и технологии: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3.
61. Медведев А.М. Печатные платы. Конструкции и материалы. М.: Техносфера, 2005.
62. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности пленок при ударе.
63. ГОСТ 5233-89. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытий по маятниковому прибору.
64. ГОСТ 6806-73. Материалы лакокрасочные. Метод испытания покрытия на изгиб.
65. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.
66. ГОСТ 20811-75. Материалы лакокрасочные. Методы испытаний покрытия на истирание.
67. ГОСТ 19007-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания.
68. Лакокрасочные покрытия в машиностроении: Справочник / Под ред. М.М. Гольдберга. М.: Машиностроение, 1974.



## ГЛАВА 5

## ГЕРМЕТИЗАЦИЯ

### 5.1. Рожденная Гермесом

#### 5.1.1. Общие сведения

Слово «герметизация» произошло от имени легендарного египетского мудреца Гермеса, которому в числе прочего приписывалось искусство прочной закупорки сосудов. В общем случае герметизация — это обеспечение непроницаемости стенок и соединений в аппаратах, машинах, сооружениях или емкостях для жидкостей и газов [1]. В применении к радиоэлектронной аппаратуре герметизация — это обеспечение невозможности проникновения газов и жидкостей через стенки, соединения и выводы электронных приборов (устройств) для сохранения в них вакуума или нужного газового состава и предохранения от вредного влияния окружающей среды при эксплуатации и хранении [2].

Герметизация может быть внутришовной или поверхностной [3]. При внутришовной герметизации происходит уплотнение соприкасающихся соединяемых поверхностей, например фланцевых или резьбовых соединений. В этом случае герметик имеет двухсторонний контакт с уплотняемыми поверхностями. При поверхностной герметизации герметик с одной стороны контактирует с защищаемой поверхностью, а с другой стороны с окружающей средой.

Различают корпусную герметизацию (с использованием полых и монолитных конструкций) и бескорпусную герметизацию. Наиболее эффективная влагозащита получается при вакуум-плотной корпусной герметизации. В то же время этот способ наиболее сложен и самый дорогой. Для вакуум-плотной герметизации используют металлические корпуса (кожухи) и, реже, из стекла и керамики. Такие корпуса практически непроницаемы для влаги и могут обеспечить влагозащиту в течение длительного времени. Слабые места — контур соединения кожуха с крышкой, сварные (паяные) соединения и особенно выводы.

При герметизации радиоэлектронной аппаратуры в металlostеклянных корпусах выводы пропускают через стеклянные бусины или



таблетки, впаиваемые в металлическое основание, а крышка корпуса соединяется с основанием посредством сварки или пайки. Для герметизации радиоэлектронной аппаратуры в стеклянных или керамических корпусах соединяемые поверхности металлизуют, а затем пропаивают. Соединение основания с крышкой в пластмассовых корпусах обеспечивается склеиванием. В некоторых случаях, принимая во внимание необходимость обеспечения ремонтпригодности герметизируемой аппаратуры, соединение корпуса и крышки делают разъемным.

Иногда по экономическим соображениям от вакуумноплотной упаковки приходится отказаться. И технические условия на изделия допускают некоторую негерметичность корпусов. При этом для подстраховки на печатные узлы наносятся влагозащитные покрытия.

Пример из собственной практики. Металлические корпуса не всегда бывают герметичными. На одном из предприятий для герметизации электронного блока бортовой аппаратуры использовались корпуса из алюминиевых сплавов. Пока корпуса делали из куска металла (механообработкой), никаких проблем с их герметичностью не было. Но при этом более 90% крылатого металла уходило в стружку. Освоили новую прогрессивную технологию — литье под давлением. Отходов на стадии изготовления кожуха почти не стало, но цифра 90% перекочевала на другую стадию технологического процесса — контроль герметичности. Корпуса были довольно большими, и при литье получались холодные спаи, раковины, трещины и др. Пришлось организовать новый участок — участок герметизации этих кожухов, а для их герметизации использовались все те же битумные лаки. Проводилась многократная вакуумная пропитка этих корпусов. Технология сложная, трудоемкая и не всегда результативная.

Попытки использования безрастворных анаэробных герметиков для ликвидации «дыр» в этих корпусах закончились неудачей. Причина проста: алюминий — неактивный металл, поэтому он с превеликим трудом может инициировать отверждение этих герметиков.

Задачу удалось решить с использованием других безрастворных композиций — полимерных порошковых красок [4]. На наружную поверхность корпусов электростатическим методом наносилась эпоксидная полимерная порошковая краска П-ЭП-177. При последующей термообработке полимерное порошковое покрытие отверждалось с образованием прочной пленки. Технология позволяет получать покрытия довольно большой толщины (до нескольких миллиметров). Эта краска так же, как и препреги, используемые в технологии изготовления многослойных печатных плат, содержит латентный отвердитель, поэтому и отверждение происходит по аналогичному

механизму. На первой стадии порошковая краска плавится, затекая в крупные дефекты стенок корпуса. Затем вступает в действие отвердитель.

Такая технология оказалась довольно эффективной. Корпуса, изготовленные по этой технологии, не только успешно прошли испытания на герметичность, но и соответствовали всем другим многочисленным требованиям, предъявляемым к изделиям техническими условиями, нормами и др. Кроме того, на них приятно было посмотреть. Одновременно с герметизацией получалось эффективное антикоррозионное и декоративное покрытие, значительно превосходящее по всем параметрам используемую ранее для этих целей «молотковую» эмаль.

Другой вариант подстраховки — помещение в герметизируемый объем влагопоглощающих веществ, например цеолитов. Цеолиты — алюмосиликатные адсорбенты. Они эффективно поглощают из воздуха пары воды и даже органические растворители. К сожалению, их поглощающая способность не беспредельна. Ее можно восстановить, но в условиях эксплуатации это сделать не так просто.

При проведении бескорпусной герметизации операция формования является одновременно и операцией герметизации. Различают неорганические и органические герметизирующие материалы.

Неорганические герметизирующие материалы (стекла, керамика и др.) используются в виде суспензий, паст, расплавов, конструктивных деталей. Неорганические герметизирующие материалы отличаются очень высокой нагревостойкостью, очень малой диффузионной проницаемостью. Они находят применение преимущественно для герметизации изделий, которые требуют повышенной эксплуатационной надежности.

### **5.1.2. Герметизация полимерными материалами**

Органические герметизирующие материалы (компаунды, пластмассы, герметики, клеи и др.) уступают неорганическим по многим параметрам, и в первую очередь по влагонепроницаемости и термостойкости. Но они значительно дешевле и технологичнее в применении.

Герметизирующие материалы органической природы используют в виде вязких жидкостей, растворов в органических растворителях, паст, замазок, порошков. Чаще всего применяются полимерные компаунды (от англ. compound — составной, смесь, соединение). Это композиции на основе органических смол. Кроме органических смол, компаунды обычно содержат наполнители, пластификаторы, отвер-



дители, пигменты и другие добавки. В момент практического использования компаунды представляют собой жидкости различной вязкости, которые при последующем отверждении превращаются в монолитный диэлектрик.

В отличие от влагозащитных (лаковых) покрытий в состав компаундов в довольно больших количествах (100% и более) вводятся наполнители (кварцевый песок, тальк, слюда и др.). Наполнители не только снижают стоимость компаундов, но и существенно влияют на их физико-механические свойства. Они уменьшают коэффициент термического расширения, увеличивают теплопроводность, уменьшают усадку. Это очень хорошо. Но в то же время введение наполнителей может привести к увеличению диэлектрической проницаемости и к снижению уровня сопротивления изоляции.

Пластификаторы уменьшают хрупкость, увеличивают морозостойкость и стойкость к перепадам температур. Следует иметь в виду, что они еще и уменьшают теплостойкость, ухудшают физико-механические свойства и диэлектрические характеристики.

Функции и назначение отвердителей исчерпывающе определяются их названием.

Основные требования, предъявляемые к компаундам, — хорошие диэлектрические свойства, минимальная усадка, отсутствие летучих веществ, низкая вязкость, устойчивость к термоциклированию, долговечность. Различают заливочные компаунды и пропиточные компаунды.

Заливочные компаунды являются дальними родственниками влагозащитных полимерных покрытий. По сути дела, заливка печатного узла есть получение полимерного покрытия предельно большой толщины. Более того, для расчета некоторых параметров этих «родственников» (влагопроницаемость, внутренние напряжения и др.) используются даже одинаковые расчетные формулы.

Чаще всего используются заливочные компаунды на основе эпоксидных смол (жесткие) и на основе кремнийорганических компаундов (эластичные). Основные параметры заливочных компаундов:  $\operatorname{tg} \delta = 0,005-0,07$ ;  $\epsilon = 3,5-5,5$ ;  $\rho_v = 10^9-10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ;  $E_{\text{пр}} = 15-55 \text{ МВ/м}$ .

Пропиточные компаунды в основном используются для пропитки обмоток дросселей и трансформаторов. Их главное отличие от заливочных компаундов — меньшая вязкость. Больше всего распространены пропиточные компаунды на основе эпоксидных,

полиэфирных, полиуретановых и других полимеров. Основные параметры таких компаундов:  $\operatorname{tg} \delta = 0,015-0,045$ ;  $\epsilon = 3,0-9,4$ ;  $\rho_v = 5 \cdot 10^8-10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ;  $E_{\text{пр}} = 18-25 \text{ МВ/м}$ .

## 5.2. Компаунды

Компаунды так же, как и влагозащитные покрытия, можно классифицировать по химической природе их полимерной основы: эпоксидные, полиэфирные, кремнийорганические, полиуретановые и др. Как видите, это те же полимеры, которые используются для получения влагозащитных полимерных покрытий. Иного трудно было ожидать. Любая промышленность ориентируется на использование крупнотоннажных продуктов полимерной химии, а их не так уж и много. Экзотические классы полимеров находят практическое применение лишь в том случае, когда их свойства действительно уникальны.

### 5.2.1. Эпоксидные

Наиболее широкое применение находят эпоксидные компаунды. Основой эпоксидных компаундов обычно являются эпоксидиановые смолы [5]. Чаще всего используются эпоксидные смолы ЭД-20, ЭД-16, ЭД-10, ЭД-8.

ЭД-20 представляет собой низкомолекулярную, а следовательно, и низковязкую, прозрачную смолу с высоким содержанием эпоксидных групп. Эта смола обычно применяется для получения компаундов холодного отверждения и не требует подогрева.

ЭД-16 — вязкая прозрачная смола с большей молекулярной массой и, соответственно, с меньшим содержанием концевых эпоксидных групп. Отверждается в нормальных условиях или при нагревании.

ЭД-10 — высоковязкая смола, отверждающаяся при высокой температуре.

ЭД-8 — в нормальных условиях твердое вещество. Отверждается только при высоких температурах.

Широкое использование эпоксидных смол обусловлено целым рядом причин:

- очень малой усадкой;
- отсутствием выделения побочных низкомолекулярных продуктов в процессе отверждения;



- высокими физико-механическими свойствами;
- высокими диэлектрическими характеристиками;
- высокой адгезионной прочностью;
- хорошей химической стойкостью;
- хорошей совместимостью с другими компонентами компаундов и/или другими смолами с иной химической природой;
- способностью отверждаться в очень широком температурном интервале и др.

В качестве отвердителей эпоксидных смол в компаундах холодного отверждения используют гексаметилендиамин (ГМДА), диэтилентриамин (ДЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), низкомолекулярные полиамидные смолы.

Отвердители горячего отверждения — малеиновый ангидрид (МА), фталевый ангидрид (ФА), метилтетрагидрофталевый ангидрид (МТГФА), триэтаноламин (ТЭА).

Поскольку одним из основных требований к пропиточным компаундам является низкая вязкость, их основу составляют смолы ЭД-20 и ЭД-16. По этой же причине они не содержат наполнителей. Типичные представители пропиточных эпоксидных компаундов — ЭПК-1, ЭПК-4, ЭПК-6 и др.

Заливочных компаундов гораздо больше. Чаще всего их основу составляют более вязкие смолы ЭД-10 и ЭД-8. Как правило, заливочные компаунды бывают горячего отверждения, а в качестве отвердителя используется МТГФА. Примеры эпоксидных заливочных компаундов — ЭЗК-10, ЭЗК-20, ЭЗК-31. Заливочные компаунды в довольно больших количествах содержат наполнители.

Как и в других областях техники, стремление улучшить технические характеристики компаундов или расширить диапазон их применения приводит к созданию многополимерных систем. Чисто эпоксидные компаунды уверенно вытесняются модифицированными компаундами: эпоксидно-полиэфирными, эпоксидно-каучуковыми, эпоксидно-кремнийорганическими, эпоксидно-тиоколовыми и др.

### 5.2.2. Полиэфирные

Полиэфирные смолы — продукты взаимодействия многоатомных спиртов с многоосновными кислотами. Для приготовления компаундов обычно используются ненасыщенные полиэфирные смолы. Это жидкости с малой вязкостью, хорошо заполняющие внутренние

пустоты. Типичные представители пропиточных компаундов на полиэфирной основе — КП-10, КП-18, КП-24.

Отверждение компаундов обычно происходит по механизму радикальной полимеризации, инициированной вещественными инициаторами полимеризации, при нагревании до 90 °С или при комнатной температуре (в присутствии ускорителей). Диапазон рабочих температур полиэфирных компаундов составляет от — 60 °С до 150 °С. Существенным недостатком таких компаундов является очень большая усадка (от 4 до 6%) [6]. Иногда, правда, физику удается «обмануть».

Когда-то автору нужно было в кратчайшие сроки разработать технологию герметизации изделия (датчик ЯМР), предназначенного для эксплуатации во взрывоопасных условиях на нефтяных скважинах. Изделие представляло собой магнитную систему, помещенную в металлический кожух (куб с размером грани 50 x 50 см). Требования были таковы: нужно сделать герметично, дешево и быстро. Эта задача была решена с использованием своеобразных полиэфирных компаундов.

На первый взгляд, полиэфирными компаундами это сделать невозможно. Даже при усадке, равной 4%, отверждение компаунда в таком большом объеме должно сопровождаться изменением (уменьшением) линейных размеров на целых 2 см, а это приведет к разрушению обмоток магнита, растрескиванию самого компаунда, отделению компаунда от кожуха и другим неприятным последствиям. Условия же испытаний в организации, выдающей сертификат по взрывобезопасности, были очень простыми и одновременно очень жесткими. В изделие заливали воду, подавали напряжение и в течение нескольких суток наблюдали за его работой.

Техническое решение этой задачи, реализованное в изобретении [7], заключалось в следующем. Приготовление полиэфирного компаунда осуществлялось не заранее, как это обычно делается, а происходило непосредственно в объеме изделия. В качестве наполнителя использовался обычный речной песок — дешевле некуда. Этот песок засыпался в металлический кожух с электронной «начинкой», а затем заливался маловязкой жидкой составляющей полиэфирного компаунда. После вакуумирования (с использованием обычного водоструйного насоса) изделие подвергали термообработке. Благодаря тому, что в этой технологии частицы песка изначально были приведены в соприкосновение друг с другом (устранена полимерная прослойка между частицами наполнителя), усадка получилась примерно на порядок меньше, чем при использовании традиционных технологий герметизации, а изделия не только сохранили свою работоспособность, но и успешно прошли испытания на герметичность и взрывобезопасность.



Физико-механические и диэлектрические свойства полиэфирных компаундов находятся на одном уровне с эпоксидными компаундами или чуть ниже их.

Полиэфиры являются полимерной основой и так называемых анаэробных герметиков [8]. Это пропиточные герметики. Отличительная особенность этих герметиков – способность отверждаться в узких металлических зазорах без доступа воздуха. По отношению к таким герметикам максимальную активность проявляют металлы переменной валентности (железо, медь и др.). Эти металлы инициируют полимеризацию олигоэфиракрилатов (основы этих герметиков) по окислительно-восстановительному механизму. Преимущественные области их использования: герметизация разъемных соединений (резьбовые соединения и др.) и устранение дефектов структуры (трещин, раковин и др.) изделий из металлов.

### 5.2.3. Кремнийорганические

Полимерная основа кремнийорганических компаундов – макромолекулы, состоящие из чередующихся атомов кремния и кислорода. Отличительные особенности таких компаундов – очень высокая термостойкость (до 200 °С и более). Другое положительное качество таких компаундов – эластичность. Кремнийорганические полимеры в очень широком диапазоне температур находятся в высокоэластическом состоянии. Как следствие, кремнийорганические компаунды пригодны для пропитки и особенно заливки печатных узлов, содержащих чувствительные к механическим воздействиям элементы.

Кремнийорганические компаунды холодного отверждения (отечественные марки КЛ, Висксинт, ВГО) готовят на основе линейных полиорганосилоксанов с молекулярной массой от  $2 \cdot 10^4$  до  $5 \cdot 10^4$ , способных отверждаться с помощью катализаторов – солей металлов, аминосиланов или влаги воздуха [9]. По отношению к кремнийорганическим полимерам термин «отверждение» иногда заменяется термином «вулканизация». Причина в одинаковом высокоэластическом физическом состоянии обычных каучуков и полиорганосилоксанов.

В состав кремнийорганических компаундов горячего отверждения могут входить низкомолекулярные полиорганосилоксаны, содержащие ненасыщенные группировки. Такие компаунды отверждаются перекисями, например пероксидом дикумила.



Кремнийорганические компаунды отличаются хорошими диэлектрическими характеристиками, которые мало изменяются при повышении температуры и во влажной среде. Видимо, это обусловлено тем, что в отличие от «жестких» компаундов в них при повышении температуры не происходит фазового перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Они уже находятся в высокоэластическом состоянии, а именно по этой причине в «жестких» компаундах происходит резкое изменение (ухудшение) диэлектрических характеристик и иных свойств при нагревании. Высокая влажностойкость объясняется еще и гидрофобностью макромолекул кремнийорганических полимеров.

К недостаткам следует отнести плохую адгезию кремнийорганических компаундов к большинству материалов и в некоторых случаях коррозионное воздействие. Для увеличения адгезии используют адгезионный подслои, который иногда поставляется совместно с основным материалом. Для предохранения меди, серебра, латуни от коррозии их предварительно защищают лаками [9].

#### 5.2.4. Полиуретановые

Полиуретановые смолы представляют собой продукты взаимодействия диизоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями. На практике часто используются скрытые (блокированные) диизоцианаты. Такие диизоцианаты нашли применение для изготовления лаков, которыми покрываются провода. Провода, покрытые полиуретановыми лаками, очень хорошо лудятся без использования зачистки. При температуре лужения покрытие плавится и стекает.

Известны пропиточные и заливочные полиуретановые компаунды. Некоторые полиуретановые компаунды, например КТ-102, обладают универсальными свойствами. Изоцианатной составляющей этого компаунда является толуилendiизоцианат, а гидроксилсодержащей — касторовое масло. В данном случае используется не скрытый, а явный изоцианат. О чрезвычайно высокой чувствительности изоцианатов к влаге воздуха и их токсичности уже говорилось ранее. Режимы отверждения компаунда: температура 60 °С, время 4–6 ч. Существенным недостатком этого компаунда является крайне ограниченная жизнеспособность — 0,5 ч.

Полиуретановые компаунды находят применение для пропитки обмоток с диаметром проводов до 0,06 мм. Области применения по-



лиуретановых и кремнийорганических компаундов частично перекрываются. Например, полиуретановые компаунды могут быть использованы для заливки изделий, содержащих чувствительные к механическим воздействиям элементы. Кроме того, такие компаунды используются для создания демпфирующего подслоя под жесткие заливочные компаунды.

Полиуретановые компаунды обладают отличной морозостойкостью (до  $-80^{\circ}\text{C}$ ), высокой эластичностью. Но их диэлектрические свойства резко ухудшаются при повышении температуры до  $80-120^{\circ}\text{C}$ .

И в заключение следует сказать, что ни один известный полимер не обладает комплексом свойств, необходимым для создания универсального герметизирующего материала. Но в то же время для любого конкретного изделия с учетом условий его работы можно подобрать полимер или сочетание полимеров, обеспечивающие оптимальное качество герметизации изделия.

## 5.3. Технологии

### 5.3.1. Способы герметизации

Герметизацию изделий радиоэлектронной аппаратуры полимерными материалами осуществляют различными способами. Наиболее широко используются:

- заливка,
- опрессовка,
- обволакивание,
- окунание,
- пропитка.

Заливка в коух — самый простой и самый доступный способ. Этот способ незаменим для заливки изделий эластичными компаундами, которые отличаются низкими прочностными характеристиками, а в некоторых случаях даже не способны самостоятельно держать форму. Заливка изделий полимерными компаундами, находящимися в стеклообразном состоянии, может осуществляться в разъемную (временную) форму. В этом случае отвержденный компаунд одновременно выполняет функции электроизоляции и герметичного корпуса.

Опрессовка используется преимущественно для изделий, которые способны без отрицательных последствий выдерживать высокие давление и температуру. Способ заключается в том, что изделие предварительно помещается в форму и герметизируется литьем под давлением. При проведении герметизации этим способом изделие испытывает самое жесткое внешнее воздействие. Использование такого способа для герметизации печатных узлов, очевидно, возможно лишь в очень редких случаях.

Обволакивание заключается в создании на поверхности изделия слоя герметизирующего материала.

При проведении герметизации изделий окунанием изделие погружают в емкость с герметизирующим материалом, затем вынимают и подвергают герметизирующий состав отверждению.

Между окунанием и пропиткой нет резкой границы. Отличия в основном временного характера, да еще и в том, что пропитка используется преимущественно для герметизации изделий, имеющих поры и/или капилляры. Для повышения эффективности этого метода обычно используются вакуумирование, избыточное давление или их комбинации.

### **5.3.2. Технологические свойства и особенности применения компаундов**

Как правило, компаунды готовят непосредственно на предприятии, которое их использует. С этой точки зрения жизнеспособность таких компаундов бесконечна. Нет жесткой зависимости от предприятия-изготовителя, которое в любой момент по самым разным причинам может прекратить производство. Всегда имеется возможность приготовить не только сверхсовременный компаунд, но и компаунд, рецептура которого случайно обнаружена в книге полувековой давности. Были бы исходные компоненты. Исходными компонентами компаундов обычно являются продукты массового крупносерийного производства. И вероятность того, что они неожиданно исчезнут, очень мала.

С другой точки зрения жизнеспособность компаундов обычно оставляет желать лучшего. В данном случае под жизнеспособностью понимают промежуток времени между приготовлением компаунда и тем моментом, когда его использовать уже нельзя. А этот промежуток времени обычно измеряется в часах и даже минутах.



Ограниченная жизнеспособность полимерных компаундов создает множество неудобств при их практическом использовании и является серьезным и в большинстве случаев даже непреодолимым препятствием на пути автоматизации технологических процессов герметизации изделий радиоэлектронной аппаратуры.

Ограниченная жизнеспособность (изменчивость) компаундов не способствует еще и получению стабильно высокого качества герметизации. В течение этих часов или минут происходит увеличение молекулярной массы и/или сшивка исходных компонентов. Как следствие, изменяется вязкость компаунда, а это тоже очень важный технологический параметр, однозначно влияющий на качество герметизации не только при пропитке, но и при заливке узлов радиоэлектронной аппаратуры. В отличие от влагозащитных покрытий коррективировка вязкости путем добавления растворителей в данном случае неприемлема. Вязкость компаунда можно уменьшить повышением температуры, но при этом резко увеличится скорость реакции отверждения, что вновь приведет к еще более быстрому увеличению вязкости и к целому ряду других неприятных последствий. На практике вязкость пропиточных и заливочных компаундов составляет от 0,1 до 20 кПа·с.

Различают компаунды холодного отверждения и горячего отверждения. Первые отверждаются в нормальных условиях, для отверждения вторых необходим нагрев. Использование компаундов горячего отверждения предпочтительнее с точки зрения большей их стабильности во времени. При использовании таких компаундов возможна довольно длительная пауза между приготовлением и применением. Так, полиэфирные компаунды после приготовления можно хранить в особых условиях (при нормальной температуре и без доступа света) даже до двух месяцев. Некоторые компаунды горячего отверждения можно приобрести в готовом виде.

У компаундов холодного отверждения жизненный цикл невелик. Но у них есть другое важное преимущество — такие компаунды отверждаются сами собой без нагрева и иных дополнительных внешних воздействий.

Процесс отверждения компаундов независимо от того, при каких условиях он происходит, обычно сопровождается экзотермическим эффектом. Интенсивное тепловыделение приводит к резкому увеличению скорости реакции отверждения. Отверждение полиме-

ров всегда сопровождается усадочными явлениями. При оптимальных режимах отверждения внутренние напряжения, возникающие в компаунде, успевают в большей или меньшей степени релаксировать. Если же скорость отверждения велика, внутренние напряжения зачастую превышают предел прочности компаунда. В итоге компаунд растрескивается и внутренняя «начинка» также разрушается. О герметичности и влагостойкости таких изделий можно забыть.

Желаемый (оптимальный) тепловой режим отверждения очень сложно не только спрогнозировать, но и осуществить. Особенно сложная задача возникает при герметизации массивных изделий большими объемами компаунда. В данном случае тепловыделение пропорционально объему (кубической степени), а отвод тепла пропорционален площади поверхности (квадратной степени). Поэтому режимы отверждения для одного и того же компаунда, но для разных изделий отличаются. При герметизации крупногабаритных изделий температура отверждения должна быть меньше, а время — больше. Обычно практикуются многоступенчатые (чаще всего двухступенчатые) режимы отверждения компаундов. Чтобы уменьшить влияние экзотермического эффекта, температуру отверждения повышают постепенно по мере прохождения реакции отверждения.

Независимо от используемого способа герметизации существует ряд общих технологических операций: подготовка изделий и форм, приготовление компаунда, пропитка (или заливка), отверждение герметизирующего материала, завершающие операции.

Практически все технологии герметизации изделий радиоэлектронной аппаратуры осуществляются с использованием вакуумного оборудования. Использование вакуумного оборудования при сушке наполнителей желательно, но не обязательно. А вот при приготовлении компаундов и заливке изделий обойтись без вакуумирования практически невозможно. Иначе не удастся удалить воздушные включения.

Для создания вакуума обычно используются не простейшие водоструйные насосы (смотрите выше), а более сложные масляные насосы типа ВН, НВР и др. Такие насосы способны обеспечивать очень высокий вакуум (до  $10^{-3}$  мм рт. ст.), но при одном условии: масло (чаще всего кремнийорганическая жидкость) должно быть абсолютно чистым. Остаточное давление, создаваемое вакуумным насосом, не может быть меньше, чем давление насыщенных паров масла.



На практике при проведении процессов герметизации столь глубокого вакуума и не нужно. Бывает достаточно и 10 мм рт. ст. Но, несмотря на это, иногда масло приходится заменять уже через 3–4 дня работы оборудования. Сложные многоступенчатые системы фильтров не всегда спасают масло от попадания в него воды и органических низкомолекулярных соединений. Давление насыщенных паров над маслом становится гораздо больше исходного. Кроме того, под действием химически агрессивных соединений вакуумное масло окисляется (осмоляется).

При применении пропиточных компаундов максимальный эффект может быть получен при сочетании вакуумирования и избыточного давления. Естественно, речь идет об их последовательном чередовании. Хотя если вакуум создавать изнутри герметизируемого корпуса, а избыточное давление снаружи, или наоборот, то эти два интенсифицирующих фактора можно использовать и одновременно. При использовании повышенного давления существует опасность внести загрязнения уже и в сам компаунд. Поэтому необходимо тщательно контролировать исправность влаго- и маслоотделителей в системе подачи сжатого воздуха.

Следует иметь в виду, что ограниченная жизнеспособность большинства практически используемых компаундов создает целый ряд неудобств для их пользователей. Для приготовления компаундов необходимо организовать небольшое собственное химическое производство с соблюдением соответствующих требований. Причем в технологии приготовления некоторых компаундов, в первую очередь компаундов на основе полиэфиров, приходится использовать довольно опасные вещества.

Так, в качестве инициатора полимеризации компаундов типа КП используется перекись бензоила [10]. Это нестойкое вещество, которое разлагается со взрывом при ударе, трении, нагревании. Перекись бензоила даже используется в качестве одного из компонентов детонаторов. Поэтому при работе с такими соединениями следует тщательно соблюдать все требования безопасности. Но, с другой стороны, даже обычная поваренная соль, если ее употребить в большом количестве, также представляет серьезную опасность для жизни человека. Более того, оказывается, что та же самая перекись бензоила используется еще и в качестве пищевой добавки и даже разрешена для использования на территории России [11]. И если вы

приобрели в магазине кондитерское изделие, на упаковке которого указано наличие пищевой добавки Е-928 (условное наименование перекиси бензоила), то это не означает, что оно может в любой момент взорваться. Это означает лишь то, что перекись бензоила была использована при его приготовлении в качестве «улучшителя муки и консерванта».

## Литература

1. Политехнический словарь / Гл. ред. А.Ю. Ишлинский. М.: Сов. энцикл., 1989.
2. Электроника: Энциклопедический словарь / Гл. ред. В.Г. Колесников. М.: Сов. энцикл., 1991.
3. Клеи и герметики / Под ред. Д.А. Кардашова. М.: Химия, 1978.
4. Уразаев В.Г., Бондарь В.М., Кулагина Н.Н. Герметизация литьевых алюминиевых деталей // Обмен производственно-техническим опытом в радиопромышленности. 1988. № 6.
5. ГОСТ 10587-84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные.
6. Кан К.Н., Николаевич А.Ф., Славянинова Е.Л. Проектирование и технология герметизирующей изоляции элементов электротехнической и электронной аппаратуры. Л.: Химия, 1983.
7. Уразаев В.Г. Способ герметизации изделий. Пат. РФ 2069461. Приоритет от 05.03.1994 г.
8. Притыкин Л.М., Кардашов Д.А., Вакула В.Л. Мономерные клеи. М.: Химия, 1988.
9. Кан К.Н., Николаевич А.Ф., Гинзбург Л.Д. Герметизация изделий полимерными материалами. Л.: Химия, 1976.
10. ГОСТ 14888-78. Перекись бензоила техническая.
11. [http://www.molochnik.ru/dobav\\_all.htm](http://www.molochnik.ru/dobav_all.htm)

## ГЛАВА 6

### ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

#### 6.1. Внутренние напряжения

##### 6.1.1. Проблема

Есть такая проблема, которая является общей и для стеклотекстоли-тов, и для влагозащитных покрытий, и для полимерных компаундов. Речь идет о внутренних напряжениях, возникающих в процессе формирования изделий из полимеров. Эти напряжения достигают максимальных значений при изготовлении изделий из полимерных материалов, находящихся в стеклообразном состоянии (до нескольких десятков мегапаскалей) [1]. Такие громадные усилия способны разрушать само изделие, внутреннюю «начинку» изделия, связь отдельных фрагментов изделия друг с другом. Разрушение полимеров обычно сопровождается потерей блеска, мелением, растрескиванием, крошением, отслаиванием и др.

Внутренние напряжения резко ограничивают возможность использования полимерных компаундов для герметизации узлов и блоков радиоэлектронной аппаратуры. Жесткие стеклообразные компаунды (эпоксидные, эпоксидно-акрилатные и др.) реально можно использовать лишь для герметизации печатных узлов небольшого размера. Отверждение таких компаундов в большом объеме, как правило, приводит к разрушению элементов схемы. Отработка рецептуры и режимов отверждения компаундов для каждой реальной конструкции чаще всего индивидуальна и порой даже близка к шаманству.

Когда-то автору довелось заниматься технологией нанесения полимерных порошковых покрытий. На одном из предприятий был внедрен технологический процесс нанесения полимерного покрытия порошковой краской П-ЭП-177. Был реализован электростатический способ нанесения покрытия с использованием оборудования, разработанного ЛНПО «Авангард» (установка Заряд-2).

Через некоторое время из-за головотяпства начальника цеха установку разграбили. От нее остался только металлический каркас. Черные металлы тогда еще не пользовались спросом. Немалыми усилиями электронную схе-



му установки удалось восстановить за небольшим исключением (кроме пистолета). Пистолет также «ушел». Ствол этого пистолета представлял собой множитель напряжения, залитый полимерным компаундом. Напряжение на его выходе достигало 70 кВ.

Оказалось, что на освоение рецептуры компаунда и технологии заливки этого ствола разработчики потратили несколько лет. Итоговая технология действительно была близка к шаманству. Отверждение компаунда происходило в течение нескольких суток. При этом сначала по определенному алгоритму, включающему много ступеней, температура поднималась. Затем по другому алгоритму, также многоступенчатому, она опускалась. Шаг влево или шаг вправо приводили к печальному итогу: либо происходили разрывы цепей в электрической схеме, либо компаунд не выдерживал высокого напряжения на пробой, либо происходило и то и другое вместе.

В итоге для изготовления одного ствола мне и моим коллегам пришлось провести в городе на Неве около двух недель, работая в основном сторожами у сушильного шкафа. Хорошо, что эту уникальную технологию удалось воспроизвести с первой попытки!

За возникновение в полимерах внутренних напряжений несут солидарную ответственность физика и химия.

Формирование изделий из полимерных материалов при высокой температуре приводит тому, что при охлаждении возникают внутренние напряжения, обусловленные разницей коэффициентов термического расширения образующегося полимера и других компонентов. Другими компонентами могут быть:

- при нанесении лакового покрытия или заливке печатных узлов полимерным компаундом подложка печатной платы и установленные на ней радиоэлементы;
- при изготовлении стеклотекстолитов наполнитель (стеклоткань).

Отверждение влагозащитного покрытия при высоких температурах приводит к тому, что при охлаждении в нем возникают внутренние термические напряжения, связанные с разницей коэффициентов термического расширения покрытия и подложки. Возникающее при этом внутреннее напряжение можно рассчитать по формуле:

$$\sigma_{\text{вн}} = E \cdot (\alpha_{\text{п}} - \alpha_{\text{подл}}) \cdot \Delta T / (1 - \mu),$$

где  $\sigma_{\text{вн}}$  — внутреннее напряжение;  $E$  — модуль упругости пленки;  $\alpha_{\text{п}}$ ,  $\alpha_{\text{подл}}$  — коэффициенты термического расширения покрытия и

подложки;  $\Delta T$  – разница температур формирования покрытия и эксплуатации;  $\mu$  – коэффициент Пуассона.

Получение влагозащитного покрытия из раствора сопровождается уменьшением его объема из-за испарения растворителя и так называемой химической усадки (уменьшения объема при переходе из жидкого состояния в твердое). Химическая усадка определяется в основном химической природой полимеров и иногда достигает даже 10–15%. Как следствие, в пленке, нанесенной на поверхность подложки, возникают внутренние растягивающие напряжения. В свою очередь, в поверхностном слое подложки, прилегающей к покрытию, возникают внутренние напряжения с обратным знаком – напряжения сжатия.

Внутреннее усадочное напряжение в покрытии можно рассчитать по формуле:

$$\sigma_{\text{вн}} = E \cdot \epsilon / (1 - \mu),$$

где  $\sigma_{\text{вн}}$  – внутреннее напряжение;  $E$  – модуль упругости пленки;  $\epsilon$  – относительное удлинение пленки;  $\mu$  – коэффициент Пуассона.

Эти уравнения буквально или с небольшими изменениями могут быть применены и для расчета внутренних напряжений, возникающих в компаундах и композиционных материалах. Например, заливку печатного узла компаундом можно сравнить с нанесением полимерного покрытия излишне большой толщины.

Для получения более точных результатов следует учитывать наличие градиента температуры, непостоянство коэффициентов термического расширения, зависимость этих коэффициентов от продолжительности и скорости нагрева и т.д.

В композиционных материалах внутренние напряжения достигают максимальных значений вблизи или непосредственно на границе раздела полимерная матрица–наполнитель, где обычно и начинается разрушение материала. При этом адгезионная связь может разрушаться под действием термических и усадочных напряжений, возникающих вследствие различия в термических коэффициентах расширения матрицы и наполнителя или в результате химической усадки связующего при его отверждении. При изготовлении стеклотекстолита связующее отверждается при довольно высокой температуре. При охлаждении стеклотекстолита до комнатной температуры его сжатие ограничивается из-за различия коэффициентов

термического расширения и модулей упругости стекла и полимерной матрицы. Поскольку коэффициент термического расширения матрицы обычно выше, в ней возникают растягивающие напряжения, а в стеклоткани — небольшое сжатие. В термореактивных материалах, к которым относятся эпоксидная, фенолоформальдегидная и другие смолы, большая часть усадочных напряжений при охлаждении не релаксирует. И эти усадочные напряжения не только ослабляют полимерную матрицу, но и сказываются на ухудшении других технических характеристик стеклотекстолита.

Усадочные напряжения в полимерах, а точнее, их последствия, естественно, сказываются и на влагостойкости изделий радиоэлектронной аппаратуры. Инструментальные доказательства не нужны, они — налицо. О какой влагостойкости можно говорить, если влагозащитное покрытие растрескалось или отслоилось! Так что же нужно делать, чтобы этого не произошло?

### **6.1.2. Конструктивные решения**

На первый взгляд, проблема возникновения внутренних напряжений в полимерах не имеет к технологии абсолютно никакого отношения. Действительно, правильнее всего решать эту проблему еще на стадии проектирования. У конструкторов имеется реальная возможность целенаправленно воздействовать на термические напряжения, которые в основном определяются модулем упругости, разницей температур формирования полимера и эксплуатации и температурным коэффициентом теплового расширения.

Модуль упругости у полимеров изменяется в очень широком диапазоне (от  $10^9$  Па в жестких стеклообразных полимерах до  $10^3$  Па в эластичных силиконовых гелях) [2]. Следовательно, варьируя химическую природу полимерной матрицы, можно на целых шесть порядков изменять величину термических напряжений. Ограничения связаны лишь с тем, что эластомеры не держат форму и, следовательно, не могут быть использованы в качестве конструкционных материалов.

Уменьшение разности температур изменяет внутренние напряжение не так сильно, всего лишь в разы. Поэтому, прежде чем решиться на использование компаундов холодного отверждения, следует взвесить все за и против.

Уменьшение температурного коэффициента термического расширения компаунда можно достигнуть добавлением наполнителей с



низким коэффициентом термического расширения, например кварца. Использование текстолитов, в которых в качестве наполнителя используется органическое волокно (арамидное), приводит не только к снижению внутренних напряжений термической природы, но и к обеспечению высокой стабильности размеров печатных плат. Арамидное волокно в отличие от стеклянного волокна имеет отрицательный коэффициент термического расширения в продольном направлении. Как следствие, при охлаждении не возникает растягивающих напряжений в полимерной матрице [3].

### **6.1.3. Технологические решения**

Существуют другие варианты решения этой проблемы, появление которых стало заслугой преимущественно технологов.

Понижение внутренних напряжений на границе раздела полимер—подложка, полимер—наполнитель может быть достигнуто применением специального подслоя, имеющего высокую адгезию как к полимеру, так и к подложке (наполнителю) [4]. Для полимеров, эксплуатируемых в стеклообразном состоянии, используют подслои из эластомеров. Применение эластичного подслоя позволяет резко снизить внутренние напряжения при формировании покрытий из ненасыщенных полиэфиров и эпоксидных смол. Другой вариант — модифицирование стеклянной подложки (наполнителя) кремнийорганическими соединениями. При этом в качестве модификаторов используются соединения, химически взаимодействующие с поверхностью стекла и содержащие набор функциональных групп, способных образовывать связи различной природы с полимером, например винилтриэтоксисилан.

Разработано множество вариаций методов снижения внутренних напряжений, основанных на целенаправленном регулировании процесса структурообразования полимеров.

Например, внутренние напряжения могут быть уменьшены модификацией полимерообразующих композиций добавкой поверхностно-активных веществ (ПАВ). Установлено, что на первой стадии формирования полимеров наблюдается образование локальных связей в пределах небольшого числа молекул или между отдельными ассоциатами, что сопровождается образованием неоднородных надмолекулярных структур. На второй стадии между этими структурами

возникают связи, что приводит к резкому торможению релаксационных процессов и нарастанию внутренних напряжений. Такой характер структурообразования наблюдается при формировании пространственной сетки из ненасыщенных полиэфиров, эпоксидных смол, олигоэфируретанов, кремнийорганических олигомеров и др. ПАВ предотвращают формирование неоднородной структуры, состоящей из крупных агрегированных структурных элементов. Они блокируют часть полярных групп молекул, изменяют их конформацию и тем самым препятствуют агрегации структурных элементов.

Снижение внутренних напряжений можно получить с помощью структурирующих добавок. Они так же, как и ПАВ, позволяют создавать упорядоченные структуры в полимерообразующих композициях. Отличие в том, что структурирующие добавки содержат функциональные группы, способные химически взаимодействовать с молекулами полимеров и с поверхностью твердых тел, используемых в качестве подложек и наполнителей. Наиболее эффективно применение таких добавок в мономерных и олигомерных системах, отверждающихся при полимеризации непосредственно на поверхности подложки и наполнителя. А в качестве структурирующей добавки может быть использован тот же  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9). Регулирование структурообразования может быть осуществлено жесткоцепными соединениями, играющими роль ориентирующей матрицы. Например, для регулирования процесса структурообразования в олигокарбонатметакрилатах применяют химические соединения с системой сопряженных связей (полифенилацетилен).

Одним из способов снижения внутренних напряжений является использование смеси полимеров. Смесевые композиции нашли широкое применение в промышленности при создании полимерных материалов различного назначения [5]. Правильное сочетание компонентов в полимерных смесях обуславливает резкое понижение внутренних напряжений в процессе формирования изделий с одновременным получением требуемого комплекса свойств. Регулярное чередование структурных элементов отдельных компонентов и их взаимодействие в смесевых композициях реализуется на уровне надмолекулярных структур.

Понижение внутренних напряжений полимерных покрытий возможно регулированием структурообразования на стадии их формирования. Практически лишены внутренних напряжений париле-



новые покрытия, получаемые полимеризацией мономера на поверхности при конденсации из газовой фазы.

Универсальным методом снижения внутренних напряжений в полимерах является создание тиксотропной структуры, способствующей сокращению времени релаксации и одновременному улучшению прочностных и адгезионных свойств. Тиксотропные системы отличаются тем, что, находясь в покое, они теряют способность к течению, а при слабом механическом воздействии приобретают свойства жидкости [6]. Такое обратимое состояние обусловлено образованием межмолекулярных связей, энергия которых соизмерима с энергией теплового движения. Формирование тиксотропной сетки позволяет создать в неотвержденной (исходной) системе упорядоченную структуру, сохраняющуюся в твердом теле и определяющую его свойства. Тиксотропная структура может быть сформирована добавкой плохих растворителей, разветвленных олигомеров, сшивающих агентов, структурирующих полимеров, ПАВ, а также диспергаторов. Тиксотропная структура может быть получена и в результате внешних воздействий, например путем воздействия магнитного поля. При определенных условиях магнитное поле играет роль диспергатора.

И наконец, снижения внутренних напряжений можно добиться путем регулирования структурообразования в процессе синтеза полимеров. Одним из таких способов является использование исходных соединений (мономеров, олигомеров, полимеров) с регулярным строением молекул. В исходной жидкой фазе формируется однородная упорядоченная структура из развернутых молекул, которая затем фиксируется в отвержденном состоянии. Такая особенность структурообразования наглядно проявляется при формировании изделий из олигоэфиракрилатов. Использование эпоксидных смол с регулярно упорядоченной структурой позволяет получить стеклотекстолиды с улучшенными техническими характеристиками.

Большое количество потенциальных решений, особенно технологических, упрощает и одновременно усложняет задачу снижения внутренних напряжений в полимерах. Но, к сожалению, универсальных решений не так уж много. В каждом конкретном случае могут быть использованы те или иные методы или их комбинация. Конечный результат, очевидно, будет определяться уровнем квалификации и мастерством как конструкторов, так и технологов.

## 6.2. Изменчивость

Другая проблема, мимо которой не удастся пройти практическим технологам любого профиля деятельности, — использование в технологических процессах веществ с изменяющимися свойствами. О различных вариациях этой проблемы подробнее.

### 6.2.1. Изменчивость видов (почти по Дарвину)

На заре своей юности автор некоторое время поработал технологом в производстве кожевенного картона. Критических операций в этой технологии было много. Но главной оказалась сырьевая проблема, а точнее, проблема изменчивости (колебания свойств) исходного сырья и особенно кожевенной стружки. Если кожевенная стружка имела происхождение от буренок, картон получался очень прочный, но одновременно и очень жесткий. Если происхождение кожевенной стружки было чуть менее благородное (от хрюшек), картон получался эластичным, но с плохими прочностными характеристиками. Более того, конечный результат зависел еще и от пола, возраста, степени упитанности и т.д. особей, имеющих отношение к происхождению этой стружки. Казалось, решение этой задачи было довольно простым: следует использовать смесь кожевенных стружек различного происхождения. Однако реализовать это решение на практике оказалось сложно. Бывало и так, что на складе имелась кожевенная стружка только одного происхождения, или оба вида стружек смерзлись в единую глыбу, или до нужного сырья невозможно было добраться, не выполнив титаническую физическую работу. А план в те годы был превыше всего! С тех пор у меня сформировалось стойкое убеждение с настороженностью относиться к использованию в технологических процессах веществ растительного или животного происхождения, которые представляют собой смесь бесконечного множества химических соединений, сочетающихся друг с другом в самых разных пропорциях.

Чуть ближе к области радиоэлектроники. Эпоксидно-уретановый лак УР-231 также имеет отношение к изменчивости видов. Основа этого лака — алкидно-эпоксидная смола, модифицированная растительными маслами (тунговым и/или льняным) [7]. Химический состав разных партий растительного масла, так же как и коже-



венной стружки, зависит от множества причин: места посадки растений, плодородия почвы, климатических условий, времени сбора урожая и т.д. Диапазон изменения химического состава растительных масел достаточно велик. Так, в тунговом масле содержится от 10 до 15% олеиновой кислоты и от 8 до 15% линолевой кислоты, в льняном масле соответственно от 13 до 29% и от 15 до 30% [8]. Такие колебания приводят к колебаниям свойств эпоксидной смолы и, соответственно, к колебаниям физико-механических свойств лакового покрытия. И если амплитуда таких колебаний велика, да еще и накладываются иные неблагоприятные воздействия, покрытие лаком УР-231 может проявить себя не с самой лучшей стороны, что мы иногда и наблюдаем на практике.

Природа не может дать никаких гарантий по воспроизводимости результатов своих творений. Если получением полимеров или олигомеров занимается человек, то никакой гарантии не может дать и он. Механизмы реакций образования полимеров основаны преимущественно на законах теории вероятности. Поэтому дважды получить абсолютно одинаковые молекулы полимера теоретически возможно, а практически — нет. Вероятность этого события, скорее всего, такова, как и вероятность события «дважды вступить в одну и ту же воду».

В полимерной химии существует специфическое понятие — «молекулярно-массовое распределение полимера». Это характеристика относительного распределения молекул полимера с различными молекулярными массами в макроскопическом образце полимера. Но эта характеристика никогда не фигурирует в технических условиях. Стабильное молекулярно-массовое распределение очень сложно получить, не менее сложно его и измерить. Чаще всего нормируются такие показатели, как вязкость раствора, индекс текучести расплава и др. Они косвенно характеризуют усредненную величину молекулярной массы полимера. А ведь одну и ту же вязкость раствора можно получить, используя полимеры, молекулярно-массовое распределение которых отличается, как небо и земля. В одном случае оно может быть очень узким, в другом очень широким. Соответственно, также широко будут отличаться свойства изделий, изготовленных с применением таких полимеров.

Отечественные стеклотекстолиты по своим эксплуатационным характеристикам существенно отличаются от своих зарубежных



аналогов. Причин много. Одна из основных — различия в структуре полимерной матрицы (отвержденной эпоксидной смолы). Различия в структуре полимерной матрицы определяются различиями в структуре исходной эпоксидной смолы. В зарубежных стеклотекстолитах выше функциональность эпоксидных смол, используются регулярно упорядоченные смолы и, самое главное, у этих смол гораздо уже молекулярно-массовое распределение. При отверждении таких смол получается регулярно упорядоченная сетка полимерной матрицы. Как следствие, увеличивается температура стеклования отвержденной эпоксидной смолы, уменьшается ее диффузионная проницаемость, уменьшаются внутренние напряжения на границе раздела эпоксидная смола—стеклоткань и т.д.

Следовательно, «изменчивость видов» не всегда зло. Если какие-либо положительные промежуточные состояния зафиксировать, то можно получить очень даже неплохие результаты. К сожалению, «пряники» достаются только ученым. Для практических технологов работа с химическими соединениями с изменяющимися свойствами чаще всего причиняет только головную боль.

### 6.2.2. *Изменчивость примесей*

Ни природа, ни человек не способны создавать абсолютно похожие друг на друга вещества (полимеры). К сожалению, практически не возможно получить еще и абсолютно чистые вещества. На этикетках упаковок с химикатами мы обычно видим надписи: ч., ч.д.а., х.ч. и т.д. Эти надписи характеризуют степень чистоты продуктов. В производственных условиях из соображений экономии чаще всего используются химикаты с квалификацией «технические». Содержание примесей в них иногда измеряется даже процентами. Состав же примесей чаще всего вообще не регламентируется. Это исходные или промежуточные продукты синтеза, продукты конкурирующих реакций, растворители, продукты деструкции и др. Состав примесей непостоянен. Он зависит от технологии изготовления продукта, методов очистки и др.

Представьте себе такую ситуацию. Все химикаты соответствуют требованиям ГОСТ или ТУ, оборудование работает идеально, режимы технологического процесса соблюдаются с максимальной точностью, а ... идет брак. Думаю, что многие технологи побывали



в такой тупиковой ситуации. Ситуация чем-то напоминает зависание компьютера. Случилось такое сочетание обстоятельств, которое заранее не было предусмотрено в технологии. В таких случаях обычно проклинают разработчиков технологии, которые протолкнули «сырую» разработку. А если этой «сырой» разработке уже несколько десятков лет?

Стопроцентную гарантию того, что при соединении вещества А с веществом В получится только вещество АВ, можно дать лишь при условии, что вещества А и В абсолютно чистые, чего в природе не бывает. Да еще если реакция абсолютно необратима, чего в природе тоже не бывает. Поэтому при разработке реальных технологий исходят из того, что получить абсолютно чистое вещество АВ невозможно. Задача технолога — гарантированно получить вещество АВ с содержанием примесей не более... Для этого следует использовать вещества А и В с содержанием примесей не более... Не более чего — должно быть указано в технологическом процессе.

Чтобы предотвратить возможные «зависания», разработчики набирают статистические данные о жизнеспособности своей технологии и/или сознательно запредельно увеличивают содержание возможных примесей в исходных продуктах и смотрят, что из этого может получиться. Но все возможные ситуации предусмотреть практически невозможно. Возможными причинами такого «зависания» могут быть: неблагоприятное сочетание примесей, появление новых примесей и т.д. Получить абсолютно надежную технологию — задача примерно того же порядка сложности, как получить абсолютно надежный автомобиль. Технически это возможно, но экономически не всегда целесообразно.

Эта проблема усугубляется тем, что во многих технологиях используются химические соединения, разработанные ранее для совершенно других целей. Поскольку статистика была набрана в применении к решению других задач, вероятность «зависания» в новых применениях этих соединений резко увеличивается. Одни и те же примеси в одних случаях могут проявить себя как инертная добавка, в других — как чрезвычайно агрессивный элемент.

Продукт АГМ-9 ( $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилан) уже не раз упоминался в этой книге. Поистине универсальный продукт. Его первое практическое использование, думаю, уже забыто. Упоминание об  $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилане присутствует в книге [9],

изданной еще 1965 г.! И каждое его новое применение, думаю, вначале чем-то напоминало игру в рулетку.

### 6.2.3. Инверсия

Если количество примесей в веществе увеличивать до бесконечности, то, в конце концов, вещество будет состоять уже из... одних примесей.

В дискуссионной статье [10] Александр Фрунзе, ссылаясь на объективные факторы, пришел к выводу, что в области электроники России не суждено догнать даже Китай. А уж в области легкой промышленности ситуация и вовсе критическая. Китай посягнул даже на самое святое — выкинул на наш рынок свои галоши!

Как поставить зарвавшегося конкурента на место? В преддверии вступления России в ВТО поднимать пошлины на ввозимые галоши — не логично. Остается один путь — снизить себестоимость отечественного продукта. На одном из предприятий решили освоить производство галош из поливинилхлоридного пластика. Чтобы придать пластику эластичные свойства, в него добавляют пластификатор. В качестве пластификатора поливинилхлорида обычно используют эфиры фталевой кислоты (ДБФ, ДОФ, ДАФ-789 и др.) [11]. Беда в том, что они очень дорогие. И, если использовать такие пластификаторы, Китай не догнать и тем более не перегнать никогда. А без пластификатора галоши превращаются в колодки.

Это противоречие было разрешено в соответствии с законами развития технических систем, а точнее, с использованием закона повышения их идеальности. Решили в качестве пластификатора использовать отходы производства. Подходящее предложение было. Продукт под названием «флотореагент-оксаль» предлагался в качестве пластификатора для полимерных материалов. Флотореагент-оксаль представляет собой «доведенный до нужной кондиции высококипящий побочный продукт производства диметилдиоксана» [12]. Проще говоря, это кубовый остаток из ректификационной колонны после небольшой доработки. Самое главное его достоинство — очень низкая цена.

Изготовили партию галош. Спустя несколько дней галоши стали «плакать». Внутри каждой галоши появилась лужица. Пластикат отторг ненавидный ему продукт.

Чтобы случайно не заплакали еще и влагозащитные покрытия печатных узлов, расскажу об этом продукте подробнее. Дело в том, что флотореагент-оксаль предлагается и для использования в качестве пластификатора в лакокрасочной промышленности.



Всего существует три его модификации [12]:

Т-66 — претендует на использование в качестве пластификатора в лакокрасочной промышленности;

Т-92 (прошедший испытания на галошах) — предназначен для изготовления пластификаторов резин и пленочных материалов;

Т-94 — предназначен для регулирования структурно-механических и фильтрационных свойств буровых растворов на нефтяных скважинах, а также для некоторых других применений.

Последнее его применение можно только приветствовать. Действительно, это идеальное решение. Откуда он пришел (из нефти) — туда его следует и вернуть. И очень хорошо, что в процессе этого возврата флотореагент-оксаль еще и приносит пользу. А вот другие варианты его использования вызывают не только сомнения, но и опасения.

В табл. 6.1 приведены требования к различным маркам флотореагент-оксала.

**Таблица 6.1.** Требования к продукту «флотореагент-оксаль»

Наименование показателя	Норма по маркам		
	Т-66	Т-92	Т-94
1. Внешний вид	Прозрачная нерасслаивающаяся жидкость от желтого до коричневого цвета		
2. Массовая доля диметилдиоксана, %, не более	1,5	0,2	0,5
3. Эфирное число, мг КОН/г, в пределах	—	0,5—4,0	0,5—4,0
4. Массовая доля гидроксильных групп, %, в пределах	—	24—35	24—35
5. Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	80	130	88
6. Температура застывания, °С, не выше	—40	—30	—38
7. Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup> , в пределах	1,00—1,12		
8. Растворимость 1 части в 50 частях воды	Полная, допускается опалесценция и слабая муть		

Внешний вид этого продукта уже говорит о многом. Интенсивная окраска обусловлена длительным воздействием высокой температуры и, как следствие, наличием продуктов термоокислительной деструкции. Очистку флотореагент-оксаля от продуктов осмоления производитель, очевидно, по экономическим причинам посчитал излишней. Широкий диапазон изменения цветности подтверждает изменчивость качественного и количественного состава продуктов деструкции. Большой разброс компонентного состава продукта в целом подтверждается очень большим диапазоном изменения его плотности. Свойства продукта Т-66, предназначенного для использования в лакокрасочных материалах, регламентируются минимальным количеством показателей. Можно даже сказать, что почти ничего не регламентируется. В технических условиях приведены требования, которые в большинстве случаев реализуются «само собой». И если даже небольшие колебания в составе растительных масел, используемых при изготовлении лака УР-231, могут вызвать негативные последствия, то о чем можно говорить, используя в лакокрасочных материалах такие продукты?

Использование в технологических процессах продуктов, состав которых не только неизвестен, но еще и непредсказуем, — самый тяжелый случай в технологической практике.

#### **6.2.4. Тянем — потянем**

Основной документ, определяющий свойства того или иного продукта, — государственный стандарт или, чаще, технические условия. По замыслу создателей они должны гарантировать соответствие изготавливаемых продуктов каким-то определенным требованиям. К сожалению, стабильность химического состава выпускаемой продукции эти документы не гарантируют.

Главная задача производителя — выпуск продукции, соответствующей требованиям технических условий или стандартов. А для достижения этой цели он имеет возможность использовать разные виды сырья, разные варианты технологий. Потребитель остается в неведении, каким образом и из каких ингредиентов была изготовлена та или иная партия продукции. Отличия бывают как на уровне примесей, так и в самом составе. Возьмем, к примеру, изоляционную ленту. Требования по уровню физико-механических свойств



изоляционной ленты можно обеспечить, используя различные марки поливинилхлоридной смолы, наполнителей, пластификаторов и других компонентов. То же самое можно сказать о составе и свойствах клеящего слоя этой ленты. Такие возможности превращаются в реальность на практике.

Изменчивость иногда усугубляется еще и причинами из области психологии.

Производитель заинтересован в том, чтобы в технических условиях было как можно меньше показателей, чтобы диапазон изменения этих показателей был как можно шире и т. д. Это естественное желание. Так ему гораздо легче жить. Иногда в технические условия даже вводятся совершенно ненужные потребителю показатели. Посмотрите, например, табл. 7.1. Что дает потребителю показатель № 8 (растворимость 1 части в 50 частях воды)? Уж очень он похож на констатацию факта. С точки зрения потребителя, правильнее было бы использовать другой показатель (растворимость в воде не более...). Растворимость в воде не красит любой пластификатор. Что это за пластификатор, который может экстрагироваться водой? В каких условиях может эксплуатироваться покрытие с таким пластификатором? Только в сухих помещениях? А как быть с тем «букетом» всевозможных и раз от раза изменяющихся по составу примесей? В данном случае весь состав — одни примеси. Скорее всего, они не проявляют дружественный характер по отношению к здоровью человека. Быть может, этот показатель существен в других применениях этого продукта? В таком случае, почему он фигурирует для всех марок? Вопросов больше, чем ответов.

Потребитель же, наоборот, заинтересован в том, чтобы число показателей в технических условиях было как можно больше, диапазон их изменения был как можно уже, а сами показатели как можно теснее были связаны с качеством изготавливаемой им из этого сырья продукции. В этом случае уже ему будет легче жить. Жаль, что он не всегда знает, какие показатели и как лимитируют это качество. На практике при разработке стандарта на конкретный продукт противоречивые требования производителей и потребителей продукции разрешаются на уровне компромисса. Тем же, кто использует уже известный продукт по своему назначению, остается одно — брать то, что дают.

И все-таки потребитель продукции, глядя в «книгу», чаще всего не видит того, чего бы он хотел увидеть. Иногда бывает и так, что что-то видит. Но затем оказывается, что в другой «книге» производитель видит то, что хочет видеть он. Такое случается, когда стандарты противоречат друг другу.

### **6.2.5. Возрастные изменения**

До сих пор мы обсуждали проблему изменчивости в статике. Изменения происходят и в динамике. Состав и физико-химические свойства веществ могут изменяться во времени, например при их транспортировке и хранении.

В некоторых технологиях используются вещества с чрезвычайно высокой химической активностью. Использование таких реагентов значительно упрощает эти технологии, поскольку появляется возможность их осуществления в естественных условиях, да к тому же еще и очень быстро. К сожалению, высокая химическая активность чаще всего не отличается избирательностью. Высоко химически активные вещества могут реагировать с влагой воздуха.

Изоцианаты в естественных условиях реагируют практически со всеми веществами, содержащими подвижный атом водорода [13]. Изоцианатный отвердитель лака УР-231 диэтиленгликольуретан (ДГУ) находит такой атом во влаге воздуха. Как следствие, диизоцианатные группы отвердителя дезактивируются. Скорее всего, именно по этой причине срок его хранения ограничен шестью месяцами [14].

Нестойки к действию влаги воздуха и те вещества, которые в технологических процессах влагой же и отверждаются. Пример — кремнийорганические композиции.

Внутренние превращения могут происходить и в относительно неактивных веществах или композициях. Солнечный свет и даже обычная температура могут инициировать эти изменения. Такие изменения особенно характерны для мономеров или олигомеров, содержащих ненасыщенные связи. Введение в их состав ингибиторов полимеризации помогает, но не надолго. Избыточное содержание ингибитора полимеризации приводит к увеличению срока хранения, но одновременно усложняет или даже делает невозможным использование этих веществ по своему прямому назначению.



Для некоторых веществ вреден кислород воздуха. В первую очередь, он вреден для тех соединений, которые отверждаются при его непосредственном участии. Это масляные краски и другие композиции, включающие растительные масла. Их отверждение (высыхание) обусловлено окислительной полимеризацией. Полимеризация инициируется органическими гидроперекисями, образующимися при взаимодействии масла с кислородом воздуха.

Другие вещества (анаэробные герметики), наоборот, нельзя длительно хранить в отсутствие кислорода воздуха. Обескислороживание для них губительно. Поэтому емкости для их хранения делают из специальных марок воздухопроницаемого полиэтилена. При этом толщина стенок должна быть минимальной (1,5–2 мм), а коэффициент заполнения не должен превышать 2/3 [15].

Особые условия хранения и транспортировки (герметизация, низкая температура, защита от солнечных лучей и т.д.) не всегда помогают повысить стабильность свойств многих соединений до желаемого уровня, поэтому они имеют ограниченный срок годности, который у «рекордсменов» достигает даже трех месяцев.

«Короткоживущие» химические соединения создают для предприятий множество проблем. Использование химических соединений, показатели которых находятся на пределе возможного, не способствует улучшению качества продукции. Низкий коэффициент использования многократно увеличивает их реальную стоимость. Непросто и недешево утилизируются остатки таких соединений, которые, как правило, еще и очень токсичны.

Предпринимаются попытки «обмануть» высокую химическую активность таких соединений. Пример: использование в технологических процессах изоцианатов с блокированными (скрытыми) реакционноспособными группировками [16]. В процессе транспортировки и хранения такие изоцианаты относительно стабильны. В условиях использования блокирующие группировки при нагревании отщепляются и изоцианаты вновь приобретают высокую химическую активность.

Другой вариант нам известен из практики создания боевых отравляющих веществ. Бинарные отравляющие вещества разделены на два относительно малоактивных и почти безвредных компонента, которые можно длительно хранить. Непосредственно перед применением их следует соединить. При этом происходит химическая реакция образования чрезвычайно токсичного целевого продукта.



Есть и иные решения. В полимерной химии известно использование таких ингибиторов полимеризации, которые, дезактивируясь, воспроизводят себя или себе подобных. Почти как у ящерицы, у которой вновь вырастает ранее оторванный хвост. Таким способом разрешается противоречие: ингибитора полимеризации в мономере должно быть мало и одновременно должно быть много.

### 6.2.6. Дисбаланс

Многокомпонентные составы (композиции) изменяются еще и в условиях их практического использования. Изменчивость проявляется преимущественно в разбалансе — в нарушении оптимального соотношения между компонентами.

Такого рода изменчивость характерна для процессов гальванической и особенно химической металлизации. В процессе нанесения гальванических и химических покрытий по разным причинам происходит изменение соотношения между компонентами в электролитах. Как следствие, для обеспечения качества покрытий необходима постоянная корректировка их состава.

Корректировка состава по основным компонентам неорганического происхождения (соли, кислоты, щелочи) обычно не вызывает затруднений. Гораздо сложнее обстоят дела с продуктами органической или полимерной химии, например с блескообразующими добавками электролитов. Содержание таких добавок не так просто определить. Кроме того, в условиях применения такие добавки еще и изменяются сами. Дополнительные проблемы возникают от постепенного накопления в ваннах целого «букета» примесей (продуктов различных нужных и ненужных химических реакций).

Аналогичные проблемы возникают и в других технологиях, где используются многокомпонентные составы для многократного использования или возникает желание их использовать. Так, анаэробные герметики обычно используют для герметизации изделий только путем нанесения аппликаций на их поверхность. Многократное погружение изделий в герметик без использования различных изобретательских хитростей обречено на провал. Как только металл, точнее, ионы переходных металлов попадают в герметик, они начинают инициировать полимеризацию по окислительно-восстановительному механизму:



На дезактивацию возникающих при этом свободных радикалов расходуется ингибитор полимеризации. Когда его концентрация становится равной нулю, начинается самопроизвольная полимеризация и получается «козел». С «козлами» можно бороться, используя свое интеллектуальное превосходство. В анаэробные герметики можно вводить комплексообразователи (краун-эфиры, дикарбоновые кислоты, комплексоны) [15]. Роль таких добавок заключается в связывании ионов металлов. Идеальное решение — использовать вечный ингибитор. Такой или почти такой ингибитор можно получить, вводя добавки, которые, реагируя с «дезактивированным» ингибитором, вновь переводят его в активное состояние [17].

### 6.2.7. Погоня за тенью

А что если скорость изменения свойств увеличить на порядок, на два порядка, на три порядка? Такими «экспериментами» мы вынуждены заниматься, используя в технологиях двух- или многокомпонентные композиции, которые смешиваются непосредственно перед применением. Речь идет о герметиках, компаундах, лакокрасочных материалах холодного или (реже) горячего отверждения, широко используемых в производстве радиоэлектронной аппаратуры. Примеры: упоминаемый ранее лак УР-231, многочисленные марки эпоксидных или эпоксидно-акрилатных компаундов и т.д. На мой взгляд, это самая проблемная проблема, поскольку, реализуя такие технологии, мы закрываем глаза на то, на что их закрывать нельзя.

Если процесс отверждения таких композиций рассматривать изолированно, проблема не видна. Физико-механические свойства лака или компаунда не зависят от того, где происходило его отверждение. Они определяются условиями, при которых происходило это отверждение. Проблемы появляются в «надсистеме» — в условиях реального их использования, в реальных конструкциях.

Обычно жизнеспособность композиций, компоненты которых смешиваются непосредственно перед их применением, измеряется в часах. В течение этих часов химический состав и физические свойства таких композиций изменяются очень быстро. В каждый момент времени этой жизнеспособности мы имеем дело уже с другой по своему составу и свойствам композицией. Причем остановить, зафик-

сировать какое-то состояние практически невозможно. Правда, есть один способ — резкое охлаждение. Нежелательные химические реакции при этом «замораживаются». Но уж очень он неудобен. Мгновенно, точнее, почти мгновенно остановить химические реакции можно, только используя жидкий азот. А мгновенно нагреть (вернуть в исходное состояние) еще сложнее.

Изменения сопровождаются увеличением молекулярной массы молекул исходных компонентов, их сшивкой. Как следствие, увеличивается вязкость композиций. По этим причинам может ухудшиться адгезия лакового покрытия к подложке печатной платы, адгезия эпоксидной смолы к стеклоткани в стеклотекстолите и т.д. Низкая адгезия эпоксидной смолы к стеклоткани приведет к появлению расслоений и капилляров. Это, в свою очередь, приведет к увеличению его водопоглощения и т.д. На финише этой логической цепочки будет снижение влагостойкости и надежности изделий. Увеличение вязкости не позволит качественно защитить лаком поверхность печатного узла под микросхемами. Увеличение вязкости не позволит качественно удалить воздушные включения из компаунда перед заливкой изделий и т.д. Все это также не улучшит качества и надежности изделий.

Вязкость композиций можно уменьшить. У лаков это делается очень просто — добавлением растворителя. Такой способ рекомендуют использовать в действующих технологиях. Так ли это хорошо? Думаю, что не очень. Получается примерно та же ситуация, о которой мы говорили ранее. Макроскопический параметр — одинаков, а микроскопический (внутреннее содержание) — изменяется. Поэтому, если говорить об адгезии, то она все равно будет хуже. Вязкость стала ниже, а величина молекул связующего все равно осталась большой. И им не суждено проникнуть в поверхностные поры очень маленького размера. Такой способ регулирования вязкости приводит еще и к уменьшению содержания связующего в лаке и, соответственно, к снижению толщины получаемого покрытия. Снижение толщины покрытия ухудшает его влагозащитные свойства со всеми вытекающими из этого последствиями.

Негативные последствия такого способа регулирования вязкости мы иногда наблюдаем в печатных платах (оголение или проявление текстуры стеклоткани). Технология изготовления стеклотекстолитов разрешает использовать такой способ в определенных рамках, но ведь любую технологию реализуют люди...



Это всего лишь частности, которые лежат на поверхности. Можно выстроить еще множество логических цепочек, на финише которых нас ожидают не самые радостные выводы. Как быть? Полностью отказаться от таких технологий невозможно. Видится три варианта решения этой проблемы.

1. По мере возможностей стараться уходить от таких технологий.
2. Чуть менее радикальный — использовать такие технологии лишь в тех случаях, когда имеет место «сверхнормативный запас прочности».
3. Эффективнее использовать свой интеллектуальный потенциал. В каждом конкретном случае негативные последствия можно сгладить. Насколько? Это будет зависеть от эффективности используемых при этом оригинальных технических решений.

## 6.3. Пограничный вопрос

К сожалению, собственного вклада в решение проблемы возникновения внутренних напряжений в полимерах автору сделать не удалось. Хотя одно оригинальное техническое решение имеет косвенное отношение к решению этой проблемы [18].

Другое изобретение [17] имеет уже не косвенное, а прямое отношение к решению другой проблемы — проблемы изменчивости веществ в технологических процессах. Это частное решение проблемы. Проблема так широка и многогранна, что вероятность нахождения универсального решения невелика.

А вот способы влагозащиты печатных плат, реализованные автором в изобретениях [19, 20], являются уже общим решением еще одной проблемы, имеющей непосредственное отношение к технологиям влагозащиты печатных плат и не только.

### 6.3.1. Проблема

Эксперт (специалист) — это человек, который знает все больше и больше о все меньшем и меньшем [21]. Проблема? Эта масштабная проблема, в свою очередь, рождает великое множество других проблем, чуть ниже своей прародительницы по рангу.

Полимеризационное наполнение стеклотекстолитов стало решением проблемы, которая появилась на стыке интересов узких специалистов, занимающихся изготовлением базовых материалов

для печатных плат, и узких специалистов, занимающихся изготовлением печатных плат из этих материалов.

На стыке интересов на этот раз изготовителей печатных плат и тех, кто занимается влагозащитой в общепринятом смысле этого слова (лакокрасочников), возникла другая проблема. С технической точки зрения эта проблема возникла тоже на стыке, на этот раз на стыке (границе раздела) стеклотекстолита и влагозащитного полимерного покрытия. Большие (гигаомные) сопротивления всегда неуютно чувствовали себя на этой нейтральной полосе. Высокоомные цепи реализуются еще и при использовании радиоэлементов с большим сопротивлением входа—выхода (МДП-транзисторов и др.). При эксплуатации печатных узлов в условиях повышенной влажности паразитные токовые утечки по границе раздела стеклотекстолит—полимерное покрытие становятся сопоставимыми с рабочими токами в высокоомных цепях. Переход на поверхностный монтаж серьезно усугубил эту проблему, значительно (многократно) уменьшив расстояние между ножками радиоэлементов.

Использование в радиоэлектронной аппаратуре электрических цепей, в которых реализуются очень малые токи, не чье-то желание, а необходимость. Например, без использования таких цепей очень сложно, а порой и невозможно реализовать приборы измерительной техники. Неизбежность существования паразитных (шунтирующих) токов учитывается разработчиками радиоэлектронной аппаратуры. При проектировании обычно закладывается кратность превышения уровня сопротивления изоляции нагрузки применяемых элементов, которая в зависимости от условий работы составляет от 20 до 1000 [22]. На практике сверхвысокие кратности превышения уровня сопротивления изоляции, увы, не всегда удается реализовать. Требования должны быть соизмеримы с реальными изоляционными характеристиками используемых материалов и реальными конструктивно-технологическими решениями. А реальное конструктивно-технологическое решение (печатная плата + влагозащитное покрытие) уж очень далеко от идеального решения. Как быть?

### 6.3.2. Адгезия

Для начала поговорим об адгезии — зоне профессиональных интересов других узких специалистов на этот раз по клеям. Что такое адгезия? Адгезия (от лат. *adhaesio* — притяжение, сцепление, прили-

пание) — явление соединения приведенных в контакт поверхностей конденсированных фаз [23]. Обычно соединяемые фазы (субстраты) — твердые тела (металлы, полимеры, керамика и др.). В качестве адгезивов (клеев) используются жидкости (растворы, расплавы, реже низкомолекулярные продукты).

Адсорбционная (молекулярная) теория рассматривает адгезию как результат проявления сил молекулярного взаимодействия между контактирующими поверхностями адгезива и субстрата. С этой точки зрения очень важно, чтобы адгезив и субстрат обладали полярными функциональными группами. В некоторых случаях была установлена даже количественная связь между адгезионной прочностью соединения и концентрацией полярных групп в адгезиве.

Известна термодинамическая трактовка явления адгезии. При этом основное внимание уделяется поверхностному натяжению, смачиваемости и иным явлениям на поверхности раздела субстрат—адгезив.

Доступнее всего для понимания теория адгезии, основанная на «механическом» подходе (учитывающая морфологию поверхности субстрата). Идеально ровных поверхностей не существует. Даже наивысшему классу чистоты обработки поверхностей (четырнадцатому) соответствует среднеквадратичное отклонение 0,01 мкм. Чем больше поверхность субстрата отличается от идеальной, тем это лучше для обеспечения надежного адгезионного соединения. Увеличение площади фактического контакта между адгезивом и субстратом в любом случае должно приводить к повышению адгезии. Дополнительный эффект достигается, если поверхностные углубления имеют еще и грушевидную форму.

В полимерах выделяют несколько типов структурных образований, определяющих своеобразие геометрии (неровность) поверхности: глобулы, ленточные и пачечно-фибриллярные структуры, кристаллы, сферолиты и их агрегаты. Для стеклопластиков характерно еще и наличие поверхностных пор, отличающихся по размерам: макропоры (более 100 нм), субмикропоры (до 20 нм), микропоры (до 2 нм) [24].

### **6.3.3. Когезия**

Систему стеклотекстолит—влагозащитное полимерное покрытие можно рассматривать как часть (половину) адгезионного соединения. Субстрат—стеклотекстолит, адгезив — лаковое или, в общем случае,

полимерное покрытие. Исходя из всех упомянутых выше теорий адгезии, это очень даже удачный случай для получения прочного адгезионного соединения. Молекулы полимерных покрытий так же, как и молекулы эпоксидного связующего стеклотекстолита, в большинстве случаев полярны. По той же причине стеклотекстолит очень хорошо смачивается. Пористость поверхностного слоя стеклотекстолита отрицательно сказывается на влагостойкости печатных плат, но одновременно способствует повышению адгезии полимерного покрытия по «механическим» причинам.

Несмотря на это, адгезия влагозащитного покрытия к стеклотекстолиту явно недостаточна. Адгезионная связь по своей прочности еще далека от прочности когезионной связи. (Когезия — сцепление, притяжение между частицами одного и того же тела, приводящие к объединению этих частиц в единое целое [25].) Если бы было наоборот, то давление жидкости, проникающей под пленку покрытия, например, из-за осмотических явлений, не отрывало бы ее, а разрыв происходил бы в объеме стеклотекстолита или в объеме полимерного покрытия.

В идеальном случае прочность адгезионного соединения должна быть равной когезионной прочности субстрата и/или адгезива. Идеальное может реализоваться в материальное лишь при условии, что исчезнет граница фаз. Если исчезнет граница раздела фаз, исчезнут и проблемы, с нею связанные, в том числе и проблема нежелательных токовых утечек вдоль этой границы.

Как сделать так, чтобы граница раздела фаз исчезла? Подсказка — использовать явление диффузии. В некоторых случаях установление контакта между адгезивом и субстратом не ограничивается адсорбцией полимерных молекул на твердой поверхности. В работе [23] всерьез рассматриваются процессы диффузии макромолекул адгезива в объем субстрата. Оказалось, что макромолекулы адгезива, используя свою гибкость, могут диффундировать в полимеры на значительную глубину. Такие несколько неожиданные явления были зафиксированы преимущественно для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. В стеклообразные субстраты полимерной природы макромолекулы способны проникать в основном по системе внутренних пор, каналов и капилляров. Однако они оказываются для макромолекул слишком узкими. Поэтому диффузия высокомолекулярных соединений в полимеры, нахо-

дящиеся в стеклообразном (полимерная матрица стеклотекстолита) или кристаллическом состоянии, невозможна.

В той же работе, но уже в качестве недостатка рассматривается возможность перераспределения между фазами низкомолекулярных ингредиентов адгезива и субстрата, которую необходимо учитывать технологам. Этот «недостаток» низкомолекулярных ингредиентов можно превратить в достоинство. Более того, он уже стал достоинством так называемых мономерных клеев [15]. Такие клеи практически на 100% состоят из низкомолекулярных соединений и вследствие этого способны диффундировать в поверхностные слои полимерного субстрата.

К сожалению, столь выдающиеся способности таких клеев не используются в должной степени. Причин несколько. Чтобы диффундировать на достаточную глубину, момеры должны иметь очень низкую вязкость, а сам процесс диффузии должен быть довольно продолжительным. Низкая вязкость приводит к выдавливанию (вытеканию) адгезива из пространства между склеиваемыми субстратами и, как следствие, к уменьшению прочности адгезионного соединения. Большое время от начала склеивания до его конца в технологиях склеивания не приветствуется. Приветствуются момент-клеи. А процессы диффузии низкомолекулярных соединений в полимеры не могут осуществляться мгновенно. Довольно узка и гамма мономеров, способных обеспечивать высокую адгезию.

#### **6.3.4. Палочка-выручалочка**

Если перейти к половине адгезионного соединения (смотрите выше), то обо всех этих недостатках мономерных клеев можно забыть. А если еще и вспомнить о существовании разработанной автором технологии полимеризационного наполнения, то до решения проблемы остается всего один шаг.

Полимеризационное наполнение (базовая технология) основано на том, что жидкая композиция на основе бифункциональных мономеров заполняет дефекты структуры подложки печатной платы (стеклотекстолита), а затем при термообработке происходит полимеризация (отверждение) этой композиции в объеме подложки [26]. Таким образом осуществляется своеобразное наполнение одного полимера другим полимером. При этом происходят благопри-



ятные во всех отношениях изменения в подложке печатной платы: уменьшение пористости, уменьшение водопоглощения, уменьшение диффузионной проницаемости и, наоборот, увеличение уровня сопротивления изоляции.

Базовая технология полимеризационного наполнения, «усиливая» поверхностный слой стеклотекстолита и вследствие этого уменьшая токовые утечки через этот слой, уже в какой-то степени решает проблему. Кардинально решить эту проблему и не только эту могут два других способа влагозащиты печатных плат, основанные также на полимеризационном наполнении [19, 20].

Распределение полимера-наполнителя по толщине печатного узла в базовой технологии и в способах 1 и 2 показано на рис. 6.1.

Как получается такое распределение при использовании базовой технологии, думаю, не требует особых пояснений.

Способ 1 может быть реализован следующим образом.

Первая стадия — заполнение полимеризационноспособной (мономерной) композицией дефектов структуры стеклотекстолита осуществляется так же, как и в базовой технологии. Далее на поверхность печатной платы (печатного узла) наносят лак, ламинат или

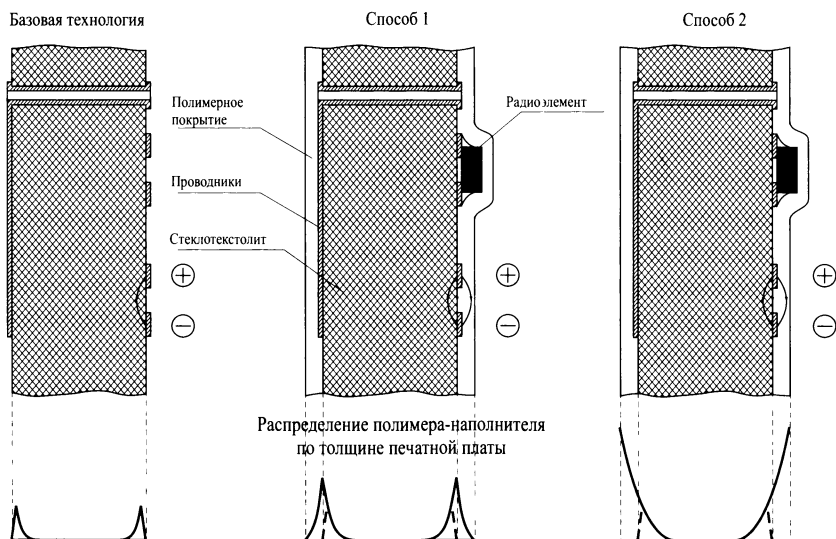


Рис. 6.1. Способы влагозащиты печатных плат



даже компаунд. Через некоторое время проводят термообработку печатной платы (печатного узла).

При осуществлении этого способа композиция проникает не только в объем подложки печатной платы, но и в прилегающий к поверхности подложки материал покрытия. При термообработке происходит последовательное или совместное отверждение материала покрытия и композиции в зоне, прилегающей к подложке печатной платы. Поскольку композиция одновременно полимеризуется и в объеме подложки, и в объеме покрытия, а ее полимеризация происходит с образованием трехмерной полимерной сетки, подложка и полимерное покрытие связываются при этом в единое целое. Что и требовалось доказать!

Способ 2 отличается тем, что на печатной плате сначала в полном объеме реализуют влагозащитное покрытие (нанесение + отверждение). Далее полимеризационное наполнение осуществляют так же, как и в базовой технологии. Отличия лишь в режимах его осуществления. На финише, так же как и в способе 1, композиция полимеризуется одновременно в полимерном покрытии и в подложке, связывая их своей трехмерной полимерной сеткой в единое целое. Отличие — иной профиль распределения полимера-наполнителя.

Эпоксидная полимерная матрица стеклотекстолита — трехмерный полимер, полимерное покрытие в большинстве случаев трехмерный полимер, отвержденный полимер-наполнитель — также трехмерный полимер. Связывание подложки печатной платы и полимерного покрытия в обоих способах происходит с образованием топологических взаимопроникающих полимерных сеток, разорвать которые невозможно, не разрывая бесконечное множество очень прочных химических связей. Граница раздела фаз — есть и одновременно границы раздела нет!

Если посмотреть со стороны, то решение этой частной проблемы позволило реализовать новые способы влагозащиты печатных плат (узлов), превосходящие базовую технологию во многих отношениях. Из рассмотрения рис. 6.1 следует, что новые способы влагозащиты кроме того:

- повышают эффективность «усиления» стеклотекстолита;
- «усиливают» еще и влагозащитное полимерное покрытие, уменьшая его диффузионную проницаемость.

## 6.4. Влагопроницаемость полимерных покрытий: фантазии на тему

Перейдем к проблеме, которую «невооруженным» взглядом не так-то просто обнаружить. И в то же время решение этой проблемы-невидимки, по мнению автора, может привести к революционным изменениям в области технологии влагозащиты печатных узлов.

Итак, полимеризационное наполнение может снизить диффузионную проницаемость (влагопроницаемость) полимерного покрытия. Зададим себе, на первый взгляд, парадоксальный вопрос: а нужно ли это?

### 6.4.1. Доводы за

Влагопроницаемость полимеров — это способность полимерных материалов пропускать водяные пары при наличии перепада давления последних. Влагопроницаемость можно рассматривать как частный случай газопроницаемости, поскольку вода в исходном состоянии находится в газообразном состоянии. В общем случае влагопроницаемость зависит от химического состава и структуры полимера, концентрации в нем воды (влагосодержания) и температуры.

Коэффициент влагопроницаемости ( $W$ ) определяется массой паров воды, прошедшей в единицу времени через единицу площади при единичных толщине и перепаде давления водяных паров. Коэффициент влагопроницаемости связан с коэффициентом растворимости ( $S$ ) и коэффициентом диффузии ( $D$ ) следующим уравнением:

$$W = D S.$$

Диффузия паров воды в гидрофильных и в гидрофобных полимерах происходит по различным механизмам. Гидрофильные полимеры содержат полярные группы, способные образовывать с водой водородные связи. Коэффициент диффузии в таких полимерах зависит от содержания в них воды и может быть приближенно рассчитан по уравнению:

$$\lg D = \lg D_0 + 0,08 c,$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии при содержании воды в полимере, стремящемся к нулю;  $c$  — содержание воды на 100 г полимера.



Коэффициент влагопроницаемости уменьшается с уменьшением гидрофильности, увеличением степени кристалличности полимера и увеличением частоты поперечных связей между макромолекулами в трехмерных полимерах.

В гидрофобных полимерах диффузия паров воды происходит по тому же механизму, что и диффузия инертных газов. Объем паров воды ( $Q$ ), прошедший через образец из гидрофобного полимера в стационарном потоке, можно рассчитать по формуле:

$$Q = W \cdot \Delta P \cdot t \cdot s / h,$$

где  $W$  — коэффициент влагопроницаемости;  $\Delta P$  — разность давлений по обе стороны образца;  $t$  — время;  $s$  — площадь образца;  $h$  — толщина образца.

Коэффициент влагопроницаемости увеличивается с повышением гибкости макромолекул и уменьшением межмолекулярного взаимодействия. В сетчатых полимерах влагопроницаемость уменьшается с увеличением числа поперечных химических связей. Ниже приведены значения коэффициентов влагопроницаемости для некоторых полимеров при 20–25 °С ( $W \cdot 10^{-8}$ , г/см<sup>3</sup>·ч·мм рт. ст.) [27]:

полиметилсилоксан	20
поли-ε-капроамид	4–8
полиметилметакрилат	3–4
полиэтилентерефталат	2–5
полистирол	2–4
поливинилхлорид	1,3
полиэтилен	0,2–0,4
политетрафторэтилен	0,01–0,04
политрифторхлорэтилен	0,006–0,015

Наступила пора сделать некоторые выводы. Независимо от того, какова природа полимера (гидрофобный или гидрофильный), и, следовательно, независимо от механизма, по которому происходит диффузия, чем меньше величина «отверстий», через которые нужно пройти молекулам воды, тем лучше. Каким образом реализуются эти маленькие «отверстия» — увеличением степени сшивки полимера или введением в существующую полимерную сетку дополнительной полимерной сетки (полимеризационное наполне-

ние), не принципиально. Важен конечный результат — повышение эффективности влагозащиты печатных узлов.

Основная функция влагозащитного покрытия — диффузионный барьер для влаги. Чем лучше этот барьер (чем менее он проницаем), тем в более комфортных условиях работает печатный узел. Но это всего лишь формальная логика. Существует еще и противоречивая логика [26, 28]. С точки зрения такой логики не все и не всегда так однозначно.

#### **6.4.2. Доводы против**

Известны ситуации, в которых высокая эффективность диффузионного барьера вызывает не только положительные эмоции.

Низкая влагопроницаемость полимерного покрытия однозначно приветствуется в тех случаях, когда печатные узлы эксплуатируются в атмосфере с постоянной относительной влажностью или когда колебания относительной влажности во времени невелики. Увы, в реальных условиях такая ситуация — большая редкость. Влажность окружающей среды постоянно колеблется. Период этих колебаний зависит от географического расположения, от изменения погодных условий, от смены дня и ночи, от условий эксплуатации радиоэлектронной аппаратуры и др. Амплитуда колебаний также зависит от множества причин.

Низкая влагопроницаемость полимерного покрытия приносит только пользу и в тех случаях, когда печатные узлы подвергаются относительно кратковременному воздействию атмосферы с повышенной влажностью. Высокоэффективный диффузионный барьер в состоянии надежно защитить печатный узел от «намокания». Влага проникает неглубоко, а при последующем уменьшении влажности окружающего воздуха довольно быстро покидает печатный узел, возвращая его в исходное состояние. Такие ситуации встречаются очень часто.

Осуществим инверсию. Пусть время пребывания печатного узла в атмосфере с повышенной влажностью станет намного больше времени его пребывания в атмосфере с низкой влажностью. Это реальная ситуация для стран с влажным субтропическим климатом. В Индии и Юго-Восточной Азии практически в течение всего года температура воздуха превышает 20 °С, причем относительная влажность выше 80% наблюдается не менее 12 ч в сутки [9].

Абсолютно непроницаемых полимеров в природе не существует. Поэтому при длительном пребывании печатного узла в атмосфере с высокой влажностью влага проникает даже через очень эффективный диффузионный барьер. С другой стороны, очень эффективный диффузионный барьер противодействует удалению влаги из печатного узла в те кратковременные промежутки времени, когда относительная влажность окружающего воздуха уменьшается. Следствие — аккумуляция влаги в объеме печатного узла и его постоянная работа в самых неблагоприятных условиях. И это достигается... благодаря очень высокой «диффузионной непроницаемости» полимерного покрытия! Получается так, что в самых тяжелых условиях эксплуатации самые высокоэффективные защитные покрытия (с минимальной влагопроницаемостью) проявляют себя не с самой лучшей стороны.

Аналогичная проблема возникает и, казалось бы, в самых легких условиях эксплуатации (в космосе). В безвоздушном пространстве влаги нет, но она есть на Земле. Поэтому влагозащитное покрытие для печатных узлов, предназначенных для эксплуатации на космических объектах, все-таки необходимо. И чем меньше его диффузионная проницаемость, тем лучше.

Лучше — на Земле, а лучше ли в космосе? Для космоса лучше, если бы его не было вообще. Поэтому на практике реализуется половинчатое решение. Для влагозащиты печатных узлов, предназначенных для эксплуатации в вакууме, используют так называемые «дышащие» покрытия (покрытия с высокой диффузионной проницаемостью и/или с уменьшенной толщиной). Благодаря этому печатные узлы довольно быстро освобождаются от влаги. Чуть хуже — там, чуть лучше — здесь. Решение на уровне компромисса.

Таким образом, в самых тяжелых условиях эксплуатации и не только очевидное решение задачи повышения влагостойкости радиоэлектронной аппаратуры приводит к неочевидным (отрицательным) результатам. Как быть?

### 6.4.3. Решения

Трудно ожидать изобилия решений той проблемы, которая запрятана очень глубоко. В пользу такого утверждения говорит формальная логика. А вот противоречивая логика подсказывает, что для решения этой проблемы влагозащитное покрытие должно быть одновремен-

но проницаемым и непроницаемым, точнее, влагозащитное покрытие должно быть непроницаемым для влаги извне и влагозащитное покрытие должно быть проницаемым для влаги изнутри печатного узла. Покрытия, в которых будет реализован такой принцип, должны уверенно себя чувствовать и в Индии, и в космосе, и вообще где угодно.

Каким образом можно получить такие «высокоинтеллектуальные» покрытия? Или хотя бы какие подходы могут быть использованы для решения этой проблемы? Попробуем ответить на эти вопросы.

На некоторое время отвлечемся от печатных узлов. Поговорим о проблеме, которая ближе к телу как в прямом, так и в переносном смысле. Речь пойдет о противоречивых требованиях к нашей одежде и особенно к обуви. С одной стороны, обувь не должна пропускать влагу извне, чтобы ноги не промокли со всеми вытекающими из этого неприятными последствиями. С другой стороны, та же обувь должна пропускать влагу, чтобы ноги «дышали». Налицо абсолютное совпадение с теми противоречивыми требованиями, которые мы сформулировали по отношению к влагозащитным покрытиям печатных узлов. Судя по тому, что носители обуви обычно отдают предпочтение обуви из натуральной кожи, лучше всего эти противоречивые требования разрешаются природой.

Натуральная кожа представляет собой материал, изготовленный из среднего слоя (дермы) шкуры животного [29]. Дерма образована переплетающимися пучками волокон соединительной ткани, состоящей в основном из коллагена. Межволоконные вещества (в основном животные белки) удаляются в процессах кожевенного производства. Коллаген — фибриллярный белок, составляющий основу соединительной ткани и обеспечивающий ее прочность. Это наиболее распространенный белок животного мира. Молекула коллагена имеет молекулярную массу около 300 000, длину 300 нм, толщину 1,5 нм. Структурно — это стержень, состоящий из трех цепей, закрученных в тройную спираль. Структура коллагена упорядочена четырежды. Первичная структура характеризуется последовательностью аминокислот и правильным чередованием неполярных (гидрофобных) и полярных (гидрофильных) участков. Стабилизация молекул коллагена осуществляется благодаря электростатическим и гидрофобным взаимодействиям, а также водородным и ковалентным поперечным связям между цепями. Коллаген гигроскопичен,



набухает в воде. Однако после операции дубления структура дермы фиксируется с образованием химических связей.

Высокие влаго- и паропроницаемость передаются натуральной коже «по наследству». Для обувщиков — это приоритетные свойства. Влагостойкость для натуральной кожи — приобретенное свойство. Она реализуется человеком в процессах дубления, жирования, наполнения кожи и нанесения поверхностного покрытия. И в некоторых случаях получаются очень даже неплохие результаты.

Таким образом, противоречивые требования по отношению к влагопроницаемости изделий из полимерных материалов могут быть успешно разрешены. Хотелось бы один к одному перенести эти решения в другую промышленность, но, увы, по целому ряду причин это невозможно. Другая задача — другие требования. Печатные платы с кожаным покрытием вызывают только улыбку. Можно лишь творчески переработать эти решения. Так какие же решения можно (нужно) адаптировать для решения нашей проблемы?

Представляет интерес использование многослойных полимерных покрытий, слои которых отличаются по химической природе и/или по физической структуре. Такие решения уже используются в легкой промышленности при изготовлении искусственных кож. Искусственные кожи на нетканой волокнистой основе, в которых в качестве связующего и материала лицевого слоя используются полиэфируретаны, прекрасно сочетают водостойкость и гигиенические свойства [30]. А ведь те же полиэфируретаны применяют и для получения влагозащитных покрытий!

На первый план выдвигается еще и сочетание в полимерном материале гидрофильных и гидрофобных свойств. В «аналоге» гидрофильно-гидрофобные взаимодействия реализуются как в первичной структуре коллагена, так и в надмолекулярном уровне (жирование и др.). Во влагозащитных покрытиях для этого можно использовать:

- привитую полимеризацию гидрофобных фрагментов к гидрофильным полимерам, или наоборот;
- смеси полярных и неполярных полимеров;
- особый вид смесей — взаимопроникающие полимерные сетки.

Подробнее о взаимопроникающих полимерных сетках. Думаю, что лучшим вариантом будет полу-ВПС, где линейный полимер — гидрофильный, а сетчатый — гидрофобный, который к тому же находится в высокоэластическом состоянии.



В условиях практического применения печатных узлов в высокоэластическом состоянии находятся кремнийорганические (силиконовые) полимеры. Силиконовые покрытия в качестве самостоятельных покрытий широко используются в технологиях влагозащиты печатного монтажа. И это несмотря на их сверхвысокую влагопроницаемость (смотрите выше). Очевидно, влагозащитные свойства таких покрытий обеспечиваются преимущественно их гидрофобностью. А вот сверхвысокая влагопроницаемость, думаю, очень даже помогает удалению влаги из печатного узла. Напрашивается вывод, что, если не принимать во внимание некоторые другие моменты, силиконовые покрытия — лучший вариант влагозащиты для особых условий эксплуатации печатных узлов. Оказывается, решения скрытой проблемы реализуются явно и в технологиях влагозащиты печатных узлов.

Сверхвысокая влагопроницаемость кремнийорганических полимеров обусловлена низким межмолекулярным взаимодействием и очень высокой гибкостью участков макромолекул, реализующих пространственную сетку (31). Высокая гибкость свидетельствует о том, что размер «отверстий», через которые диффундируют молекулы воды, может изменяться во времени. А почему бы не сделать так, чтобы они изменялись по своему размеру не случайным образом, а по определенному алгоритму?

Когда влага проникает внутрь — они должны быть маленькими, когда влага отдается окружающей среде — они должны стать большими. В идеальном случае эти «отверстия» сами должны уменьшаться и сами увеличиваться. Для реализации такого решения можно использовать внутренние ресурсы системы, например влажность окружающего воздуха. При высокой влажности «стенки отверстий» должны сдвигаться, при низкой влажности — раздвигаться. Физически это может быть реализовано, например, в результате электростатических взаимодействий фрагментов полимерных цепей (притяжение — отталкивание), образования или разрушения водородных связей и др. Именно такие взаимодействия ответственны за упорядочение структуры и иные процессы, происходящие в макромолекулах коллагена.

Остается подобрать такой полимер, который в зависимости от влажности ведет себя соответствующим образом. Интуиция подсказывает, что лучше всего такую схему можно реализовать с использованием гидрофильных полимеров, а еще лучше с использованием



полимеров с полупроводниковыми свойствами. А как же диэлектрические свойства? Вариант — использование такого покрытия по уже существующему влагозащитному покрытию с высокими диэлектрическими характеристиками.

Изложенное выше — всего лишь один из вариантов разрешения одного из физических противоречий (ФП) задачи (проблемы):

ФП 1. «Отверстия» в покрытии должны быть маленькими при высокой влажности окружающей среды, и «отверстия» в покрытии должны быть большими при низкой влажности окружающей среды.

Можно сформулировать и другие варианты физических противоречий:

ФП 2. «Отверстия» в покрытии должны быть маленькими, чтобы вода не могла проникать к поверхности печатного узла, и «отверстия» в покрытии должны быть большими, чтобы вода легко удалялась из печатного узла.

ФП 3. Частицы воды должны быть большими, чтобы было затруднено их проникновение через лаковую пленку к поверхности печатной платы, и частицы воды должны быть маленькими, чтобы легко проникали через эту пленку назад.

ФП 4. Влагозащитное покрытие должно плохо пропускать влагу, чтобы оградить печатный узел от насыщения влагой, и должно хорошо пропускать влагу, чтобы быстро освобождаться от нее.

ФП 5. Влагозащитное покрытие должно быть непроницаемым для влаги, чтобы..., и должно быть проницаемым для влаги, чтобы...

ФП 6. Влагозащитное покрытие должно быть, чтобы..., и влагозащитного покрытия не должно быть, чтобы...

И так далее и тому подобное. В результате разрешения каждого из них, думаю, можно получить множество оригинальных (не компромиссных!) решений этой нестандартной задачи.

Несколько слов о ФП 3. На первый взгляд — абсурд. Как это может быть, что частицы воды должны быть и большими и маленькими? На второй взгляд — может! Наночастицы кроме атомов металлов и полупроводников могут состоять и из молекул. Известна кластеризованная вода. Уже в 70-х гг. прошлого века стало ясно, что вода состоит не из изолированных молекул, а точнее, не только из изолированных молекул. Молекулы воды связываются в кластеры за счет водородных связей между атомами водорода одной молекулы и кислорода другой. В нормальных условиях примерно

80% молекул воды связано в кластеры. Простейший вариант осуществления перехода большая частица—маленькая частица для воды — нагревание. При повышении температуры кластеры диссоциируют на отдельные молекулы.

Фантазируя на тему создания «высокоинтеллектуальных» покрытий, автор невольно использовал элементы теории решения изобретательских задач (ТРИЗ). С инструментами ТРИЗ подробнее можно ознакомиться на сайтах [26, 28, 31]. Онлайн-обучающая система «ТРИЗ-тренер» размещена на сайте [32]. Дерзайте!

## 6.5. Бутерброд

### 6.5.1. Водопоглощение: что это такое

Водостойкость полимеров и изделий из полимеров определяется не только коэффициентами влагопроницаемости и диффузии. Есть еще коэффициент растворимости  $S$ .

Концентрация растворенных в полимере паров воды определяется по формуле [33]:

$$C_0 = Spn, \text{ кг/м}^3 \cdot \text{Па},$$

где  $C_0$  — установившаяся (максимальная) концентрация растворенной воды;  $p$  — парциальное давление паров воды;  $n$  — коэффициент, равный единице для неполярных и слабо полярных полимеров и больше единицы для полярных полимеров.

Из этого уравнения следует, что количество воды, растворяющееся в полимере, пропорционально относительной влажности воздуха, причем максимальная растворимость соответствует максимальной — 100%-й относительной влажности воздуха. Каждому промежуточному значению относительной влажности окружающей среды соответствует свое равновесное значение растворимости.

Следует иметь в виду, что проникновение влаги в полимер контролируется процессом диффузии. Поэтому равновесная влажность реализуется в полимере не мгновенно, а в течение определенного времени. Какого? Это зависит уже от влагопроницаемости полимера.

Чтобы все полимеры поставить в одинаковые условия для характеристики их способности поглощать воду, используют показатель водопоглощение. Водопоглощение — это количество воды, которое



материал поглощает за 24 ч пребывания в воде при комнатной температуре. Водопоглощение выражают в процентах от массы образца или массой поглощенной воды, отнесенной к поверхности образца.

Водопоглощение зависит от химической природы полимера. Гидрофильные полимеры в любом случае отличаются большей склонностью к водопоглощению. В пользу этого утверждения говорит адсорбционный механизм связи воды и полимера [34, 35]. Поэтому априори можно сказать, что водопоглощение эпоксидной смолы выше, чем у политетрафторэтилена. Водопоглощение трехмерных полимеров зависит от их надмолекулярной структуры и степени сшивки полимерных цепей. Композиционные материалы, как правило, обладают более высоким водопоглощением, чем их полимерная матрица в отдельности. Водопоглощение композиционных материалов очень сильно зависит от того, каким образом реализована адгезионная связь на границе раздела фаз. Так, водопоглощение стеклотекстолита изменяется в довольно широком диапазоне (от 0,1 до 1,0%).

Следует иметь в виду, что у слоистых пластиков водопоглощение через торцевую поверхность намного больше, чем с лицевой поверхности листа. Поэтому в государственном стандарте [36] при определении водопоглощения стеклотекстолита торцевые поверхности рекомендуют защищать эпоксидной смолой. К сожалению, в реальных условиях торцевые поверхности печатных плат защищаются не всегда. Как следствие, печатные платы небольшого размера поглощают воду на единицу площади в гораздо больших количествах, чем их крупногабаритные аналоги.

Резкого снижения торцевого водопоглощения печатных плат можно добиться, используя полимеризационное наполнение. Другой вариант решения этой проблемы — покрытие торцевых поверхностей печатных узлов металлическим покрытием. Этот вариант позволяет одновременно решить еще и целый ряд других (конструктивных) задач, в частности эффективное экранирование. Металлизация торцевых поверхностей печатных плат — непростая задача. И помочь решить эту задачу может все то же полимеризационное наполнение. При его проведении устраняются (залечиваются) дефекты на торцевой поверхности печатных плат (вырывы, расслоения и др.), которые препятствуют качественной химико-гальванической металлизации.

К чему же приводит повышенное водопоглощение? С увеличением влагосодержания резко уменьшается уровень сопротивления изоляции полимерного материала со всеми вытекающими из этого неприятными последствиями.

Таким образом, влагопроницаемость полимеров определяет скорость, с которой происходит уменьшение сопротивления изоляции в печатных узлах, а водопоглощение характеризует тот уровень, до которого это сопротивление изоляции может снизиться. И однозначно ответить на вопрос, что важнее — низкая влагопроницаемость или низкое водопоглощение, довольно сложно. Оба показателя очень важны, и степень важности того или другого показателя в каждом конкретном случае зависит от множества факторов.

### 6.5.2. Бутерброд № 1

В начале 90-х гг. автору довелось побывать на одном из предприятий, изготавливающих радиоэлектронную аппаратуру для космической техники. На сборочном участке привлекла внимание необычная картина. По меньшей мере, десяток монтажниц занимались тем, что заостренными деревянными палочками что-то выковыривали из отверстий в печатных платах.

Оказалось, что еще во времена Юрия Гагарина была разработана сверхоригинальная технология влагозащиты печатных узлов. По этой технологии печатная плата сначала погружалась в битумный лак, после сушки этот лак вручную удалялся из отверстий, затем проводилась пайка радиоэлементов и т.д. Печатные узлы, изготовленные по этой технологии, успешно слетали в космос. Благодаря этому счастливому событию сборочный участок предприятия на несколько десятков лет вперед был обеспечен работой сродни ковырянию в носу.

Шли годы. Были разработаны более эффективные материалы и более эффективные способы влагозащиты печатных плат. Рекомендации по использованию битумного лака остались лишь в книгах о проблеме влагостойкости, относящихся к тем далеким временам [9]. Однако заказчик упрямо не разрешал изменить проверенную технологию без проведения натуральных испытаний. А стоимость таких испытаний равнялась... стоимости запуска одной ракеты. Предприятие никак не могло решиться на такие разовые затраты, хотя и за несколь-



ко десятков лет затраты на реализацию такой технологии видимо неоднократно превысили стоимость этого запуска.

Единственное, чего сумела добиться служба главного технолога предприятия, так это разрешения на использование дополнительного покрытия печатного узла поверх битумного лака лаком УР-231. Печатный узел превратился в своеобразный бутерброд. В этом бутерброде водопоглощение нижнего слоя (битумного лака) значительно больше, чем верхнего (лака УР-231). И наоборот, влагопроницаемость лака УР-231 значительно меньше, чем влагопроницаемость битумного лака. Поэтому внутренний слой начинки этого бутерброда способен аккумулировать влагу, а внешний слой препятствует ее удалению. Из рассмотрения «схемного» решения такого многослойного покрытия возникают аналогии не только с бутербродом. Уж очень хочется битумный слой сравнить с портянками, памперсами и прочими предметами личной гигиены. Однако свехосторожные заказчики почему-то дали добро на такую рационализацию...

### **6.5.3. Бутерброды № 2, ...**

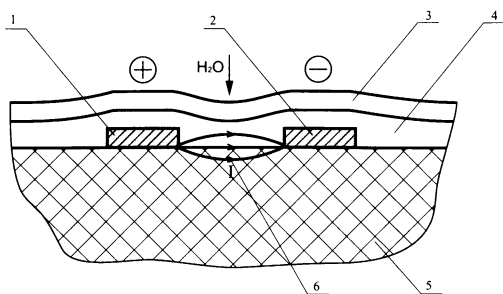
В предыдущем разделе был сделан вывод, что в идеальном случае влагозащитное покрытие должно обладать влагонепроницаемостью извне и одновременно влагопроницаемостью изнутри. В качестве одного из возможных подходов к реализации этого решения было предложено использование многослойных (многосоставных) покрытий. Многослойное покрытие вольно или невольно было реализовано в результате сложения битумного лака и эпоксидно-уретанового лака УР-231. Что же из этого получилось?

На рис. 6.2 показана схема технического решения, реализованная в результате этого сложения.

Печатный узел имеет двойное покрытие. Причем нижний слой (битумный лак) имеет большее водопоглощение, чем верхний слой (лак УР-231). Верхний слой еще и обладает меньшей влагопроницаемостью, чем нижний. Есть смысл оценить эффективность этого технического решения в различных ситуациях, которые реально могут иметь место в условиях эксплуатации этих печатных узлов.

#### ***Ситуация первая***

Печатный узел подвергается кратковременному воздействию атмосферы с повышенной влажностью.



**Рис. 6.2.** Фрагмент печатной платы с многослойным лаковым покрытием:

1, 2 — проводники, 3 — слой лака УР-231, 4 — слой битумного лака, 5 — стеклотекстолит, 6 — токи утечки

Если время воздействия высокой влажности таково, что вода не успевает преодолеть диффузионный барьер покрытия лаком УР-231, то польза от такого решения очевидна. Дополнительный высокоэффективный диффузионный барьер может принести только пользу.

#### *Ситуация вторая*

Более жесткие условия эксплуатации. Печатные узлы периодически подвергаются длительному воздействию атмосферы с повышенной влажностью.

В этом случае, несмотря на дополнительный диффузионный барьер (лак УР-231), влага проникает в битумный лак и далее — в поверхностный слой стеклотекстолита. И влагостойкость печатного узла определяется электрофизическими свойствами полимерных материалов, охватывающих разнопотенциальные проводники 1 и 2 (стеклотекстолит и битумный лак). То есть влагостойкость печатного узла в конечном счете определяется свойствами того же битумного лака и стеклотекстолита.

Барьерный дополнительный слой лака УР-231 все-таки увеличивает время, в течение которого влага проникает к поверхности проводников. Но тот же барьерный слой противодействует ее удалению в те промежутки времени, когда относительная влажность окружающего воздуха уменьшается. И, если периоды воздействия высокой влажности больше, чем периоды воздействия низкой влажности, происходит накопление влаги в стеклотекстолите и в слое битумного лака, который благодаря высокому водопоглощению очень хорошо ее аккумулирует. Итог — снижение влагостойкости печатного узла.

#### *Ситуация третья*

Постоянное пребывание в атмосфере с повышенной влажностью.

В данном случае роль дополнительного покрытия печатного узла лаком УР-231 практически незаметна. Она проявляется лишь



в наличии небольшого «индукционного периода» при первоначальном перемещении печатного узла из обычной атмосферы в атмосферу с повышенной влажностью.

Эти ситуации, хотя и не охватывают всего многообразия возможного развития событий вблизи поверхности печатных узлов, являются самыми характерными. К сожалению, ситуации 1 и 3, в которых прослеживается большая или меньшая, но все-таки эффективность использования дополнительного покрытия с улучшенными электрофизическими свойствами и меньшей диффузионной проницаемостью, относительно редки. Преобладают жесткие условия эксплуатации, которые относятся к ситуации 2. А именно в этой ситуации такая «конструкция» полимерного влагозащитного покрытия проявляет себя с худшей стороны.

Бутерброд с начинкой из битумного и эпоксидно-уретанового лаков получился благодаря случайному стечению обстоятельств. Технологи предложили такое решение, скорее всего, в отчаянии, поскольку не видели выхода из сложившегося тупика. Заказчики согласились на него, видимо, руководствуясь правилом «кашу маслом не испортишь».

Но такие технические решения не единичны. Прямая аналогия прослеживается при использовании паяльных флюсов с неудаляемыми остатками. Такие флюсы зарубежного и отечественного производства ныне широко предлагаются на отечественном рынке [37]. Поскольку влагозащитные свойства неудаляемых остатков (пленок) при эксплуатации изделий в жестких условиях недостаточны, изготовители и поставщики сообщают, что они «совместимы без удаления с покрывными влагозащитными уретановыми, эпоксидными и эпоксифирными лаками типа УР-231, ЭП-730 и ЭФ-9179».

Электроизоляционные свойства неудаляемых паяльных флюсов (ФПС-6, ФПС-6НК) хуже, чем электроизоляционные свойства покрытий, которые рекомендуются для нанесения по ним. Объемное сопротивление изоляции пленок этих флюсов изменяется в довольно широком интервале ( $10^8$  —  $10^{10}$  Ом·м). В результате, воспользовавшись такими рекомендациями, можно реализовать техническое решение, аналогичное системе битумный лак + лак УР-231.

К тому же продукты «самопроизвольной пептидной поликонденсации и циклизации» склонны к гидролизу.



К тому же вопрос о том, являются ли такие продукты абсолютно химически инертными или все-таки агрессивными, до сих пор все еще дискутируется.

К тому же пленки некоторых неудаляемых паяльных флюсов уже при довольно низкой температуре начинают «плыть». Так для флюса ФПС-6НК температура начала размягчения составляет 65 °С, температура отлипа 82 °С, температура полного расплавления 110 °С. Следовательно, обычное лаковое покрытие, нанесенное поверх такой неудаляемой пленки, при высоких температурах становится «плавающим». Нужно ли это? К каким последствиям это может привести?

В некоторых случаях использовать своеобразные многослойные покрытия заставляет производственная необходимость. Париленовые покрытия (парилен N) без использования подслоя праймера имеют очень низкую адгезию к поверхности печатного узла. И, если технология не гарантирует достаточно высокого уровня сопротивления изоляции этого подслоя, возможна реализация очередного бутерброда.

Таким образом, не всякое многослойное защитное покрытие есть хорошее покрытие. На мой взгляд, правильнее было бы использовать многослойные полимерные покрытия, реализованные по принципу «сделать наоборот». Электрофизические характеристики слоя покрытия, прилегающего непосредственно к поверхности проводников печатной платы, должны быть не хуже, а лучше, чем у поверхностного слоя.

В способе 1 (смотрите рис. 6.1) реализуется именно такой подход. Благодаря использованию полимеризационного наполнения в печатных узлах имеет место не только градиентный характер изменения содержания полимера-наполнителя в покрытии, но и градиентный характер изменения электрофизических характеристик полимерного покрытия (лучше вблизи от проводников). В данном случае реализуется даже не многослойное, а многосоставное покрытие с непрерывно изменяющимся составом по толщине.

При использовании этого способа получается еще и градиентный характер изменения электрофизических характеристик стеклотекстолита, прилегающего к проводникам с другой стороны (лучше вблизи от проводников). И это тоже следует только приветствовать.

## Литература

1. Сухарева Л.А. Долговечность полимерных покрытий. М.: Химия, 1984.
2. Илларионов В., Нанушьян С. Природа внутренних напряжений в защитных компаундах // Компоненты и технологии. 2004. № 7.
3. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981.
4. Zubov P. И., Сухарева Л.А. Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982.
5. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
6. Политехнический словарь / Под ред. А.Ю. Ишлинского. М.: Сов. энцикл., 1989.
7. ТУ 6-21-14-90. Лаки эпоксидно-уретановые УР-231 и УР-231Л.
8. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 4 / Редкол.: Н.С. Зефилов и др. М.: Большая Российская энцикл., 1995.
9. Астафьев А.В. Окружающая среда и надежность радиотехнической аппаратуры. М.: Энергия, 1965.
10. Фрунзе А. Кто заплатит за зарю? // Компоненты и технологии. 2005. № 3–5.
11. ГОСТ 8728-88. Пластификаторы. Технические условия.
12. ТУ 2452-029-05766801-94. Флотореагент-оксаль.
13. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов: Пер. с англ. М.: Химия, 1976.
14. ТУ 113-38-115-91. Диэтиленгликольуретан (ДГУ).
15. Притыкин Л.М., Кардашов Д.А., Вакула В.Л. Мономерные клеи. М.: Химия, 1988.
16. Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 3 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Большая Российская энцикл., 1995.
17. Уразаев В.Г., Сарбайцев А.А., Елисеева Л.А. и др. Стабилизирующая добавка. А.с. СССР № 1755563. Приоритет от 04.06.1990 г. Оpubл. 15.04.1992 г.
18. Уразаев В.Г. Способ герметизации изделий. Пат. РФ № 2069461. Приоритет от 05.03.1994 г. Оpubл. 20.11.96 г.
19. Уразаев В.Г. Способ влагозащиты печатных плат по заявке РФ № 2004101214 от 14.01.2004 г.
20. Уразаев В.Г. Способ влагозащиты печатных плат по заявке РФ № 2003138069 от 29.12.2003 г.
21. Блох А. Законы Мерфи: Пер. с англ. Минск: Попурри, 2004.
22. Медведев А.М. Надежность и контроль качества печатного монтажа. М.: Радио и связь, 1986.

23. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969.
24. Перлин С.М., Макаров В.Г. Химическое сопротивление стеклопластиков. М.: Химия, 1983.
25. Политехнический словарь / Редкол.: А.Ю. Ишлинский и др. М.: Сов. энцикл., 1989.
26. <http://www.urazaev.narod.ru>
27. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1 / Редкол.: И.Л. Кнунянц и др. М.: Сов. энцикл., 1988.
28. <http://www.trizland.ru>
29. Страхов И.П. Химия и технология кожи и меха. М.: Легкая индустрия, 1986.
30. Андрианова Г.П. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. М.: Химия, 1981.
31. <http://www.altshuller.ru>
32. <http://www.generator-s.narod.ru/tools/rua02.html>
33. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
34. Маслов В.В. Влагостойкость электрической изоляции. М.: Энергия, 1973.
35. Лыков А.В. Тепло- и массообмен в процессах сушки. М.: Госэнергоиздат, 1956.
36. ГОСТ 4650-80 Пластмассы. Методы определения водопоглощения.
37. <http://www.tlt-micro.spb.ru/products/equipment2/3-001.shtml>

## ГЛАВА 7

# СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЛАГОЗАЩИТЫ

Читая статью А.М. Медведева [1] об обновлении технологий в российской электронной промышленности, я обратил внимание на то, что эту статью можно было бы назвать иначе: «Использование зарубежных технологий в российской электронной промышленности». Дело в том, что практически все новые технологии имеют зарубежное происхождение. Эти технологии широко рекламируются и активно продвигаются на наш рынок. Данный раздел посвящен преимущественно отечественным разработкам в области влагозащиты печатных узлов. По целому ряду объективных причин эти технологии пока еще не получили широкого распространения. Но, несмотря на это, они имеют полное право называться современными, поскольку по многим параметрам превосходят зарубежные аналоги. А если говорить точнее, аналоги у большей части этих разработок просто отсутствуют.

### 7.1. Нетрадиционные методы

#### *7.1.1. Вступление*

Традиция (от лат. tradito) — передача из поколения в поколение элементов наследия (ценностей, идей и др.) [2].

По традиции из поколения в поколения передавались конструкции мотыги, топора, колеса.

По традиции, несмотря на множество недостатков, из поколения в поколение передается конструктивное решение подложки печатной платы — композиционный материал, а точнее, слоистый пластик. Изменяются лишь природа полимерного связующего или материал наполнителя.

По традиции для обеспечения влагозащиты печатных узлов используются лаковые покрытия. Изменяется лишь химическая природа полимерного связующего лака. Так, в книге сорокалетней давности [3] в основном приводятся сведения о влагозащите радиоэлек-

тронной аппаратуры лаками на основе битумов, а некоторые результаты испытаний покрытий лаками эпоксидной природы выглядят как откровение.

По традиции, говоря о влагозащите печатных узлов, подразумевают при этом нанесение на их поверхность защитного лакового покрытия, хотя это далеко не так.

Передачу из поколения в поколение элементов технического наследия, так же как и передачу элементов культурного наследия, можно только приветствовать. В то же время принципиальные изменения в той или иной области техники невозможны без «зачеркивания» этих традиционных решений.

Благодаря нетрадиционному взгляду была реализована уникальная технология влагозащиты печатных узлов — нанесение из газовой фазы поли-пара-ксилиленовых покрытий. Способы получения полимеров полимеризацией из газовой фазы были известны давно. Полимеризацией этилена в газовой фазе получают один из самых крупнотоннажных полимеров — полиэтилен. Но лишь использование такой технологии в нетрадиционной области позволило реализовать техническое решение, обладающее целым рядом преимуществ, которые в традиционных лаковых покрытиях реализовать просто невозможно.

Нетрадиционные решения не возникают из ничего. Основой этих решений могут быть идеи, заимствованные у природы или из иных областей техники. Особенно эффективны технические решения, появившиеся на стыке наук, научных направлений, технологий и т.д.

Традиционные решения выверены практикой. Вероятность попадания «в цель» велика, но технический результат от реализации таких решений обычно невелик. Используя традиционные решения, чаще всего удастся изменить нужные параметры на проценты, на десятки процентов. Изменение этих параметров в разы, в десятки раз, в тысячи раз не возможны без использования принципиально новых решений. Вероятность попадания «в цель» в данном случае, наоборот, близка к нулю. Но ожидаемый результат позволяет закрывать глаза на эту истину.

Если проводить аналогию с бизнесом, то это очень рискованный технический бизнес. Красивая идея с высокой вероятностью может рассыпаться на ваших глазах, оставив в наследство только разбитые мечты и пустой кошелек. Физика, да и химия тоже, далеки от



сантиментов. Но, несмотря на это, «игра в рулетку» продолжается. Уж очень велики «ставки». О нескольких направлениях этого рискованного технического бизнеса в области обеспечения влагостойкости печатных узлов подробнее.

### **7.1.2. Полиэтиленовые покрытия**

Полиэтиленовое покрытие очень уж привлекательно для использования в качестве влагозащитного покрытия. В полиэтилене дешевизна сочетается с отличными электроизоляционными свойствами, гидрофобностью, чрезвычайно низким водопоглощением, химической инертностью. К сожалению, традиционными методами (из лаков) полиэтиленовое покрытие не удастся нанести. Причина проста — таких лаков не существует. Высокомолекулярный полиэтилен практически ни в чем не растворяется — даже в «царской водке». Полиэтиленовое покрытие можно нанести, используя порошковые краски на основе полиэтилена [4]. Но не всякий печатный узел способен выдержать условия, необходимые для этого (высокая температура и/или воздействие электростатики). Но даже если бы полиэтиленовое покрытие на печатном узле удалось реализовать, то появилась бы другая не менее сложная проблема — обеспечить достаточный уровень адгезии такого покрытия к поверхности печатного узла.

Полиэтилен все же удалось «растворить», предварительно разорвав цепочки его макромолекул на мелкие кусочки. Изготовленная на основе такого полиэтилена композиция «Гаммавоск» предлагается ныне на отечественном рынке для влагозащиты печатного монтажа и не только [5]. Основа этой композиции — низкомолекулярные полиэтиленовые воска с молекулярной массой от 300 до 5000, получаемые термическим разложением полиэтилена. Композиция представляет собой дисперсию низкомолекулярного полиэтилена, сэвилена, термостабилизаторов и других добавок в органических растворителях (уайт-спирит или ксилол). Использование сэвилена (сополимера этилена и винилхлорида), видимо, обеспечивает композиции необходимый уровень адгезии, лишь незначительно ухудшая при этом диэлектрические характеристики покрытия. Скорее всего, одна из «других» добавок в этой композиции относится к поверхностно-активным веществам (ПАВ), иначе сложно было бы объяснить седиментационную устойчивость этой дисперсии.

По данным разработчиков композиция «Гаммавоск» СИМ-01 предназначена для влагозащиты и консервации печатных плат, узлов и блоков радиоэлектронной аппаратуры в интервале температур от  $-60$  до  $100$  °С. Композиция наносится распылением или кистью. Режим сушки: 3 ч при  $60$  °С и 2 ч при  $80-85$  °С. Некоторые технические характеристики композиции приведены в табл. 7.1 [6].

**Таблица 7.1.** Технические характеристики композиции «Гаммавоск» СИМ-01

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Дисперсия белого или светло-серого цвета
Вязкость при $25$ °С, $10^{-3}$ Па·с	Не более 15
Массовая доля сухого остатка	4–7
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $10^6$ Гц	Не более 0,008
Удельное объемное сопротивление изоляции, Ом·м	$5 \cdot 10^{13}$
Диэлектрическая проницаемость при частоте $10^6$ Гц	Не более 2,4
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $10^6$ Гц	Не более 0,008

### 7.1.3. Эпиламирование

Нетрадиционность способа влагозащиты с использованием композиции «Гаммавоск» заключается в следующем.

1. Для получения влагозащитного покрытия используется нетрадиционное связующее — полиэтилен.
2. Учитывая то, что молекулярная масса полимера непосредственно в покрытии очень мала, правильнее будет говорить об использовании для влагозащиты печатных плат не полимерного, а олигомерного покрытия.

Разработчики другой нетрадиционной технологии влагозащиты пошли еще дальше. Молекулярная масса химических соединений, образующих защитную пленку на печатном узле, стала еще меньше,



а толщина этой пленки стала предельно малой — измеряется в ангстремах. Нетрадиционность этого решения заключается еще и в том, что эти химические соединения представляют собой... кислоты.

Речь идет об использовании для влагозащиты печатных узлов так называемых эпиламов [7]. Эпиламы представляют собой растворы фторсодержащих ПАВ — перфторполиэфирокислот, неполярная часть которых содержит фторуглеродный радикал. Фторированные ПАВ проявляют не только исключительно высокую гидрофобность, но и несвойственную другим ПАВ олеофобность. Они проявляют поверхностную активность в углеводородных маслах и растворителях, существенно понижая и без того невысокое поверхностное натяжение последних.

Эти свойства были использованы в первом применении эпиламирующих составов. Первоначально такие составы использовались только в узлах трения. Тонкие, толщиной до нескольких ангстрем (один или несколько мономолекулярных слоев) олеофобные покрытия эпиламы чрезвычайно сильно изменяют энергетическое состояние поверхности твердого тела. Молекулы ПАВ, взаимодействуя с молекулами масла, препятствуют растеканию последнего. Следствие — снижение коэффициента трения и, соответственно, увеличение в несколько раз ресурса работы узлов трения [8].

Эпиламирующие составы оказались пригодными и для решения других не менее важных задач. Одно из применений — влагозащита микросборок и печатных узлов. Эпиламирование включает очистку поверхности и нанесение на нее раствора фторсодержащих ПАВ. В результате испарения растворителя на поверхности печатного узла остается пленка толщиной 30–50 Å. Молекулы ПАВ при контакте с поверхностью твердого тела ориентируются реакционноспособной гидрофильной группировкой к поверхности этого тела, а гидрофобным перфторированным «хвостом» вовне. При этом реализуется связь молекул ПАВ с поверхностью печатных узлов не только физической, но и химической природы. Химические связи получаются в результате взаимодействия карбоксильных групп ПАВ с гидроксильными группами, имеющимися на поверхности диэлектрика. Краевой угол смачивания такого водоотталкивающего покрытия составляет порядка 80–100° градусов. Вода скатывается с такого покрытия.

К преимуществам эпиламирующих влагозащитных покрытий разработчики относят химическую и термическую стойкость, не-



токсичность, негорючесть, неагрессивность, флюсующие свойства и ремонтпригодность. По данным работы [9] при испытаниях печатных плат на влагостойкость такие покрытия обеспечивают существенное превышение норм по уровню сопротивления изоляции, устанавливаемых государственным стандартом [10].

## 7.2. Полимеризационное наполнение – основы

Нетрадиционный взгляд на проблему влагозащиты печатного монтажа позволил автору разработать технологию, названную полимеризационным наполнением. Эта технология оказалась способной повышать уровень сопротивления изоляции в печатных платах не на проценты, а в десятки, сотни, тысячи и большее количество раз.

Как это ни странно, но появление полимеризационного наполнения стало следствием отсталости нашей страны в области технологий, имеющих отношение к изготовлению печатных плат. Наша отсталость документально зафиксирована в наших стандартах. Смотрите, например, п. 2.2.1 стандарта [10]: «...допускаются точечные посветления в местах пересечения нитей, проявление текстуры стеклоткани, участки белесости с неоголенной текстурой стеклоткани, изменение цвета, не ухудшающие электрические и конструктивные параметры печатных плат».

Противоречия – двигатель прогресса. Вся история развития техники есть история появления и разрешения технических противоречий. Но в данном случае противоречие заключено в самой формулировке п. 2.2.1 стандарта, чего быть не должно.

Действительно, как это может быть, что проявление текстуры стеклоткани не приведет к ухудшению электрических параметров печатной платы? Проявление текстуры есть отслоение эпоксидной смолы от стеклоткани в узлах ее переплетения. Как следствие, неизбежно должно увеличиться водопоглощение стеклотекстолита. Увеличение водопоглощения (водосодержания) стеклотекстолита неизбежно приведет к ухудшению электрических параметров (уровня сопротивления изоляции при испытаниях на влагостойкость).

Скорее всего, такая лукавая формулировка стала результатом компромиссного (дипломатического) соглашения между изготови-



телями базовых материалов, изготовителями печатных плат и разработчиками нормативно-технической документации, констатирующего реалии вчерашнего дня. Проявление текстуры стеклоткани и побелесость на печатных платах, изготовленных из отечественных базовых материалов, к сожалению, остались реалиями и сегодняшнего дня тоже.

### **7.2.1. Постановка задачи**

Итак, всеми заинтересованными лицами была признана невозможность изготовления из отечественных базовых материалов печатных плат гарантированно высокого качества. Исходя из этого свершившегося факта, была поставлена задача: как из плохого стеклотекстолита сделать относительно хорошие печатные платы?

Следует признать, что такой подход к решению технических задач не самый лучший. Правильнее было бы продолжать совершенствовать технологию изготовления базовых материалов для печатных плат. Решения известны. Зарубежные стеклотекстолиты такими дефектами, как проявление или тем более оголение текстуры стеклоткани не страдают. Однако такой изначально не самый лучший «ремонтный» подход принес неожиданные и даже в какой-то мере выдающиеся результаты.

При постановке задачи учитывались следующие принципиально важные моменты.

1. Полимерное влагозащитное покрытие влагопроницаемо и является лишь диффузионным барьером на пути влаги к поверхности печатной платы.

2. Склонность к появлению дефектов структуры (макро- и микрополостей) заложена в самой гетерогенной природе стеклотекстолита. Поэтому он может быть только менее пористым или более пористым. Если смотреть глубже, то и само полимерное связующее, в качестве которого чаще всего используется эпоксидная смола, неоднородно по своей структуре. Это тоже своеобразная пористая структура, в которой роль «пор» выполняют дефекты надмолекулярной структуры и/или области с меньшей степенью сшивки полимера.

3. Существует логическая цепочка: высокая пористость—высокое водопоглощение—низкий уровень сопротивления изоляции стеклотекстолита в условиях воздействия влаги.

4. Уровень сопротивления изоляции в печатных платах в большинстве случаев определяется преимущественно состоянием поверхностного слоя стеклотекстолита.

Следует отметить, что этот перечень появился после прочтения книги А.М. Медведева [11]. Все эти факты по отдельности были известны давно. Но именно в работе [11] они были собраны воедино и сформулированы таким образом, что до решения поставленной задачи оставалось сделать всего лишь один шаг.

### ***7.2.2. Психологическая инерция и технические противоречия***

А путь к решению лежал на поверхности в прямом и переносном смысле этого слова. Следует устранить пористость стеклотекстолита и, в первую очередь, пористость его поверхностного слоя.

В какой-то степени это получается само собой при нанесении на печатный узел влагозащитного лакового покрытия. Лак проникает в открытые поверхностные поры стеклотекстолита, а после улетучивания растворителя частично заполняет их своим полимерным связующим.

При этом глубина проникновения ограничивается размером молекул полимерного (олигомерного) связующего, а коэффициент заполнения пор — содержанием связующего (сухим остатком лака). Если использовать лак с большим сухим остатком, то увеличивается коэффициент заполнения пор, но уменьшается глубина его проникновения. И наоборот, если использовать сильно разбавленный лак, то увеличивается глубина его проникновения, но уменьшается коэффициент заполнения пор. Противоречивые требования такого рода обычно разрешаются разнесением противоречивых требований в пространстве. Первый слой покрытия можно наносить разбавленным лаком, в последующие слои — лаком с увеличивающимся сухим остатком.

К сожалению, положительный эффект от такого технического решения не удалось заметить. Может быть, он все-таки был, но его величина, очевидно, не превышала погрешности средств измерений. Почему? Да, скорее всего, потому, что, сколько ни разбавляй лак, величина молекул его связующего остается прежней величины. И этим большим молекулам, так же как и Винни Пуху, никогда не удастся преодолеть узкие «двери» капиллярной пористости.



В отличие от Винни Пуха, с молекулами мы можем делать все, что угодно. Например, их можно измельчить до необходимых размеров. Пример — деструкция полимеров. А еще лучше использовать уже готовые молекулы небольшого размера. Вспомним последовательность: полимер — олигомер — мономер. Молекулы мономеров соизмеримы по величине с молекулами воды, которая свободно преодолевает узкие «двери» в капиллярах стеклотекстолита. И самое главное, эти молекулы могут довольно просто, например при нагревании, превращаться в большие молекулы полимеров (реакция полимеризации). Кроме того, это превращение происходит почти без изменения объема. Таким образом, если для заполнения пор в стеклотекстолите использовать мономеры, а точнее, полимеризационноспособные композиции на основе мономеров, то, казалось бы, неразрешимое противоречие можно преодолеть.

Мономерные композиции используются для проведения порозаполнения в других отраслях техники, например в производстве изделий из древесины [12]. Словосочетание «пропитка печатных плат» многократно использовалось еще в книге, изданной в 60-х гг. прошлого века [3]. Однако в этой книге под пропиткой понималась всего лишь пропитка печатных узлов лаками в процессе нанесения влагозащитного покрытия. Возможность использования мономерных композиций для порозаполнения подложек печатных плат не привлекала внимания специалистов. И способствовала этому, очевидно, психологическая инерция человека.

Если появлялись мысли о «пропитке» печатных узлов с уже нанесенными влагозащитными покрытиями, психологическая инерция говорила: «А где же в этом монолитном покрытии поры? Невооруженным глазом они не видны. К тому же печатные узлы, точнее, их радиоэлементы очень не любят воздействие высокой температуры, а реакция полимеризации ее требует».

Если же появлялись мысли о возможности «пропитки» печатных плат еще до монтажа радиоэлементов и нанесения влагозащитного покрытия, то психологическая инерция мешала вновь: «Поверхность стеклотекстолита (хорошего стеклотекстолита) — монолитная эпоксидная смола, и ее поры невооруженным глазом также не видны. Кроме того, сразу же возникал вопрос: каким образом реализовать эту технологию, чтобы не пришлось палочкой выковыривать остатки заполимеризованной композиции из метал-

лизированных отверстий? Каким образом гарантировать чистоту поверхностей под пайку? А ведь надежность паяных соединений для радиоэлектронной аппаратуры не менее важна, чем ее влагостойкость!»

Преодолеть психологическую инерцию помогли дефекты отечественного стеклотекстолита, которые кем-то стыдливо были названы «оголением текстуры стеклоткани». Пористость стеклотекстолита стала видна невооруженным взглядом. А решить проблему с качеством пайки позволили знания из области химии полимеров. Для решения задачи был использован химический эффект обратный тому, который используется для отверждения растительных масел, например олифы. В закрытой емкости олифа — жидкость. На воздухе она затвердевает. Использование композиций, работающих по обратному алгоритму, дало возможность реализовать технологию, которая позволяет эффективно заполнять пористость подложки стеклотекстолита печатной платы и одновременно гарантирует чистоту поверхностей контактных площадок печатных плат под последующую пайку радиоэлементов [13–15]. Технология была названа полимеризационным наполнением, поскольку при ее реализации, по сути дела, происходит наполнение одного полимера другим.

### ***7.2.3. Первые результаты***

Первые результаты можно было оценить даже невооруженным глазом. От «оголения текстуры стеклоткани» удавалось избавиться без всяких проблем. Эффективность способа подтверждалась и простейшими измерениями. В табл. 7.2 приведены некоторые количественные результаты, которыми сопровождается «лечение» таких печатных плат.

Представляло интерес выяснить, эффективно ли полимеризационное наполнение для стеклотекстолитов, в которых отсутствуют явные дефекты внешнего вида, и особенно для стеклотекстолитов зарубежного производства. Результаты таких исследований приведены в табл. 7.3. Ответ однозначен — эффективно!

Следующий шаг — оценка того, как изменение водопоглощения стеклотекстолита скажется на изменении самого важного для печатных плат показателя — сопротивления изоляции. Неожиданностей не случилось. Как и следовало ожидать, при проведении испытаний



тест-плат, изготовленных с использованием полимеризационного наполнения, наблюдалось увеличение уровня сопротивления изоляции примерно на порядок и даже более того.

**Таблица 7.2.** Полимеризационное наполнение стеклотекстолита с оголением текстуры стеклоткани

Образцы стеклотекстолита	Способ наполнения	Внешний вид стеклотекстолита до наполнения	Внешний вид стеклотекстолита после наполнения	Относительное увеличение массы образца, %	Водопоглощение по ГОСТ 4650-80, %
1–3	—	Оголение текстуры стеклоткани	—	—	0,31
4–6	Способ 1	Оголение текстуры стеклоткани	Проявление текстуры стеклоткани на отдельных участках	0,34	0,13
7–9	Способ 2	Оголение текстуры стеклоткани	Дефекты внешнего вида отсутствуют	0,45	0,06

**Таблица 7.3.** Полимеризационное наполнение стеклотекстолита с отсутствием дефектов внешнего вида

Марка стеклотекстолита	Полимеризационное наполнение	Водопоглощение, %	
		по ГОСТ 4650-80	без защиты торцов
СФ (Россия)	Нет	—	0,19
	Есть	—	0,13
FR-4 (Швеция)	Нет	—	0,13
	Есть	—	0,11
FR-4 (Япония)	Нет	0,15	0,19
	Есть	0,13	0,16

### 7.2.4. Сверхэффект

Первые результаты очень хорошо согласовывались с количественными характеристиками, характеризующими логическую цепочку: пористость—водопоглощение (водосодержание)—сопротивление

изоляции. Повышение уровня сопротивления изоляции печатных плат при испытаниях на влагостойкость совпадало с приведенной в работе [11] зависимостью сопротивления изоляции стеклотекстолита от его влагосодержания. Однако другие результаты, полученные позже, не вписывались в эту логическую цепочку. Так, аномально высокая эффективность была обнаружена при использовании полимеризационного наполнения для повышения влагостойкости многослойных печатных плат. В табл. 7.4 приведены результаты экспериментов с реальными многослойными печатными платами, взятыми из изоляторов брака на серийных предприятиях [16].

**Таблица 7.4.** Влияние полимеризационного наполнения на уровень сопротивления изоляции в цепях многослойных печатных плат

Условный номер многослойной печатной платы	Сопротивление изоляции в цепях земля–питание, МОм			
	До наполнения		После наполнения	
	нормальные условия	после испытаний	нормальные условия	после испытаний
1	0,0002	—	500 000	1200
2	500	300	100 000	25 000
3	30	—	10 000	1000
4	0,0002	—	100 000	1000
5	—	3	—	5000
6	—	10	—	4000
7	—	25	—	150
8	—	80	—	4000
9	100	—	> 10 000	700
10	1000	1,8	> 10 000	70
11	1000	15	> 10 000	220
12	10	2	—	1500
13	50	5	—	1300
14	—	5	—	50 000
15	—	50	—	2500
16	—	150	—	4000

*Примечание* Режим проведения испытаний — температура 25 °С, относительная влажность воздуха 95%, время 1 ч.



Использование полимеризационного наполнения приводило к повышению сопротивления изоляции не только в условиях воздействия влаги, но и в нормальных условиях. Значительное повышение уровня сопротивления изоляции наблюдалось как в заведомо бракованных многослойных печатных платах, так и в печатных платах, сопротивление изоляции которых было близко к норме. И самое главное, повышение уровня сопротивления изоляции было значительно выше. В среднем его изменение составляло 2–3 порядка, а в некоторых случаях даже 8–9 порядков! Сверхэффект наблюдался в многослойных печатных платах различного конструктивного исполнения, изготовленных на различных предприятиях, при различных режимах полимеризационного наполнения. Элемент случайности был исключен. Эти результаты обрадовали и одновременно озадачили.

Полимеризационное наполнение было эффективно как в функциональных цепях многослойных печатных плат, так и в цепях земля–питание. Причем максимальная эффективность наблюдалась в самых критичных по отношению к воздействию влаги цепях земля–питание. Столь высокую эффективность можно в какой-то степени объяснить конструктивными особенностями многослойных печатных плат (смотрите рис. 3.9).

Особенностью конструкции многослойных печатных плат является наличие проводящих перфорированных слоев цепей земля–питание, пронизанных переходными металлизированными отверстиями. Поскольку питающие слои одновременно играют роль экранов, их располагают вблизи от поверхности печатной платы. У слоистых пластиков, в том числе и для стеклотекстолита, сопротивление изоляции вдоль слоев наполнителя существенно меньше сопротивления изоляции в поперечном направлении. Для многослойных печатных плат характерны токи утечки вдоль слоев стеклоткани через участки между металлизированными столбиками и перфорациями питающих слоев. Количество таких «элементов ненадежности» измеряется сотнями, тысячами и даже десятками тысяч. Поэтому токи утечки представляют собой существенную величину.

Из-за физической невозможности обеспечения желаемого уровня сопротивления изоляции в таких цепях нормативно-техническая документация [10] допускает снижение его примерно на порядок. Иногда внутренними документами предприятия-изготовители многослойных печатных плат снижают эти заниженные требования еще



на один порядок. А ведь именно в этих цепях уровень сопротивления изоляции должен быть самым высоким! Недостаточный уровень сопротивления изоляции в слаботочных функциональных цепях может привести только к нарушению работоспособности радиоэлектронной аппаратуры. Недостаточный уровень сопротивления изоляции в питающих цепях из-за высоких токовых нагрузок может привести к самовозгоранию аппаратуры со всеми вытекающими из этого последствиями. Что и происходит на практике. Статистические данные говорят о том, что около 6% отказов многослойных печатных плат в процессе эксплуатации связано с короткими замыканиями в питающих цепях.

Таким образом, конструктивные особенности многослойных печатных плат существенно снижают их влагостойкость, а следовательно, и надежность. Как это ни парадоксально, но, принимая во внимание те же самые конструктивные особенности, можно объяснить особенно высокую эффективность полимеризационного наполнения по отношению к питающим цепям многослойных печатных плат. Дело в том, что при проведении полимеризационного наполнения жидкая мономерная композиция идет по тому же самому пути, что и влага. Поскольку питающие слои расположены вблизи от поверхности печатной платы, проблемные участки между металлизированными столбиками и перфорациями питающих цепей одинаково доступны как для влаги, так и для композиции. Отличие лишь в том, влага приводит к отказам печатных плат, а мономерная композиция после отверждения (полимеризации) перекрывает эти самые легкие для влаги пути, следствием чего и является столь значительное улучшение сопротивления изоляции в питающих цепях.

Последующие детальные исследования физико-химических особенностей процесса полимеризационного наполнения показали, что сверхэффект в многослойных печатных платах объясняется еще и иными причинами.

### 7.2.5. ЯМР

Полимеризационное наполнение диэлектрического основания печатных плат включает две основные стадии:

- 1) заполнение внутренних макро- и микрополостей диэлектрика полимеризационноспособной композицией на основе бифункциональных мономеров;

2) полимеризация композиции в объеме диэлектрика.

Для детального изучения обеих стадий были использованы различные физико-химические методы исследования и, в первую очередь, метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а еще точнее — импульсный метод ЯМР.

Импульсный метод ЯМР основан на резонансном поглощении энергии высокочастотного электромагнитного поля радиочастотного диапазона протонсодержащими веществами [17]. Этот метод при довольно простом аппаратном оформлении позволяет достаточно точно измерять времена релаксации ядерной намагниченности веществ, а для многофазных систем и соотношение фаз (компонент) с различными временами релаксации.

Амплитуда сигнала ЯМР убывает по экспоненциальному закону:

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{\tau}{T}},$$

где  $A$  — амплитуда сигнала ЯМР;  $A_0$  — начальная амплитуда сигнала ЯМР;  $\tau$  — время;  $T$  — время релаксации ядерной намагниченности.

Для многокомпонентных систем уравнение принимает вид:

$$A = \sum_{i=1}^n A_{0i} \cdot e^{-\frac{\tau}{T_i}},$$

где  $n$  — число компонент.

Начальная амплитуда сигнала ЯМР пропорциональна количеству ядер водорода в веществе, а следовательно, и количеству вещества. Время релаксации ядерной намагниченности зависит от химической природы вещества, его молекулярной подвижности, температуры, наличия парамагнитных примесей и др.

Импульсный метод ядерного магнитного резонанса эффективно используется для изучения межмолекулярных взаимодействий, происходящих в гетерогенных системах жидкость—твердое вещество [18, 19]. Согласно теоретической модели, предложенной Циммерманом и Бриттиным, для описания релаксации жидкостей в многофазных системах справедливо равенство:

$$1/T_i = P_a/T_{ia} + P_b/T_{ib} + \dots + P_n/T_{in},$$

где  $T_i$  — наблюдаемое время релаксации ядерной намагниченности в гетерогенной системе;  $T_{ia}$ ,  $T_{ib}$ , ...,  $T_{in}$  — времена релаксации ядерной

намагниченности в микроструктурных областях системы с населенностями (мольными долями)  $P_a, P_b, \dots, P_n$  фаз  $a, b, \dots, n$ .

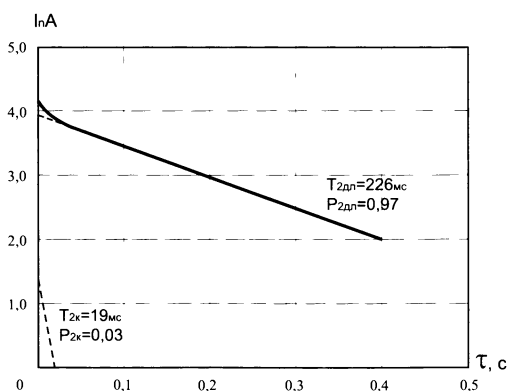
Из всего этого многообразия формул следует, что импульсный метод ЯМР позволяет количественно оценить степень взаимодействия жидкости с поверхностью твердого тела или иначе ограничение ее молекулярной подвижности в контакте с твердым телом. Чем меньше время ядерной магнитной релаксации, тем выше степень этого взаимодействия и/или тем больше ограничена подвижность молекул жидкости. Более того, имеется возможность количественно оценить распределение молекул этой жидкости в зависимости от этих параметров.

### 7.2.6. Первая стадия

Типичная релаксационная кривая системы стеклотекстолит—мономер приведена на рис. 7.1.

Экспериментальная релаксационная кривая этой системы состоит из двух компонент, которым отвечают длинное время релаксации ( $T_{2\text{дл}}$ ) и короткое время релаксации ( $T_{2\text{к}}$ ). Количественное соотношение этих компонент определяется их населенностями соответственно  $P_{2\text{дл}}$  и  $P_{2\text{к}}$ . (Измерялись спин-спиновые времена релаксации ядерной намагниченности.)

Это всего лишь «мгновенный снимок» рассматриваемой системы. Гораздо больше информации можно получить, сопоставляя серию таких «снимков», сделанных в течение определенного време-



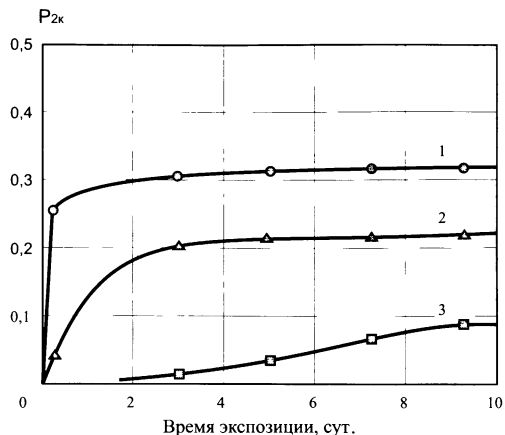
**Рис. 7.1.** Типичная релаксационная кривая в системе стеклотекстолит—мономер

ни, варьируя при этом еще и природу стеклотекстолита. Рисунок 7.2 представляет нам такую информацию. На этом рисунке показано, как изменяется населенность фазы с коротким временем релаксации в системе стеклотекстолит—мономер в зависимости от времени экспозиции и природы стеклотекстолита.

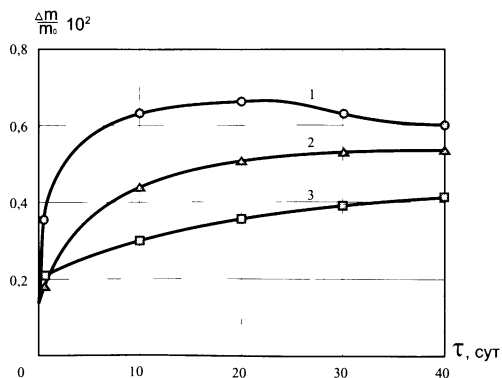
Серию «снимков» можно и даже нужно сделать в другом ракурсе. На рис. 7.3 представлены результаты гравиметрических исследований той же системы.

Детальные исследования не ограничивались получением только этих графических зависимостей. Но даже эти три графика необходимы и достаточны не только для объяснения причин появления «сверхэффекта», полученного при полимеризационном наполнении, но и для объяснения механизма, на котором основана эта технология.

Начнем с конца (рис. 7.3). Стеклотекстолит — типичная пористая система. Традиционным методом изучения кинетических закономерностей заполнения жидкостями пористых систем является гравиметрический метод. По характеру изменения массы образца во времени можно получить очень много полезной информации. Из рассмотрения рис. 7.3 в отрыве от других результатов исследований можно сделать некоторые предварительные выводы. Максимальное количество мономера поглощается в течение первых суток, а точнее, первых часов экспози-



**Рис. 7.2.** Изменение населенности короткоживущей фазы  $P_{2k}$  в системе стеклотекстолит-мономер при длительной экспозиции. *Стеклотекстолит*: 1 — основание многослойной печатной платы, 2 — СФ, 3 — FR-4



**Рис. 7.3.** Зависимость относительного увеличения массы стеклотекстолита от времени экспозиции в мономере. *Стеклотекстолит*: 1 — СФ, 2 — СТПА, 3 — FR-4

ции. Такое быстрое увеличение массы образцов, очевидно, можно объяснить заполнением пористости стеклотекстолита по механизму капиллярной пористости. Капиллярные явления, видимо, могут иметь место и в более отдаленном времени, так как при тупиковой пористости невозможно мгновенное заполнение капилляров на всю длину [20].

Максимальное увеличение массы для стеклотекстолита марки СФ, так же как и минимальное увеличение массы для образца из стеклотекстолита FR-4, не стало неожиданностью. Эти данные коррелируют со структурными характеристиками этих композиционных материалов, степенью их дефектности и т.д. Гораздо интереснее другой факт — уменьшение массы образца из стеклотекстолита марки СФ на заключительной стадии испытаний. Это типичный случай ограниченного набухания сетчатых полимеров, содержащих экстрагируемые компоненты [21]. В данном случае экстрагируемыми компонентами могут быть низкомолекулярные соединения, например недоотвержденная смола. Эти результаты позволяют предположить, что проникновение мономера в стеклотекстолит происходит не только по капиллярному механизму, но еще и в результате диффузии в трехмерную полимерную сетку эпоксидной полимерной матрицы.

Сопоставив результаты гравиметрических исследований с результатами более глубоких по своей природе физических исследований (исследований методом ЯМР), от предположения можно перейти к утверждению.

Система стеклотекстолит—мономер на начальной стадии характеризуется наличием одной компоненты, отнесенной к мономеру. Этой компоненте соответствует время релаксации ядерной намагниченности  $T_{2\text{лл}}$  и населенность  $P_{2\text{лл}}$  ( $P_{2\text{лл}} = 1$ ). Далее релаксационная кривая разделяется на две компоненты. Появляется еще одна компонента с коротким временем релаксации ядерной намагниченности  $T_{2к}$ , которой отвечает населенность (молярная доля)  $P_{2к}$ . Мгновенный «снимок» приведен на рис. 7.1.

С увеличением времени экспозиции населенность фазы мономера с коротким временем релаксации растет и одновременно уменьшается ее время релаксации. Уменьшение времени ядерной магнитной релаксации при прочих равных условиях связано с ограничением подвижности молекул мономера. Кривые изменения населенности



фазы мономера с коротким временем ядерной магнитной релаксации (рис. 7.2) аналогичны кривым изменения массы образцов стеклотекстолита, полученным при проведении гравиметрических исследований (рис. 7.3). Более того, аналогична «очередность» кривых, отвечающих различной диффузионной проницаемости полимерных матриц различных стеклотекстолитов.

Из сопоставления этих результатов следует, что компоненту с длинным временем релаксации можно отнести к мономеру, находящемуся в свободном объеме и/или в относительно больших по величине капиллярах, а компоненту с коротким временем релаксации к мономеру, находящемуся в объеме полимерной матрицы. Уменьшение короткого времени релаксации с увеличением времени экспозиции объясняется неоднородностью структуры эпоксидной полимерной матрицы стеклотекстолита. Первоначально диффузия мономера происходит в более рыхлые дефектные области надмолекулярной структуры и/или в области с меньшей частотой сшивки полимерных цепей. Далее мономер проникает в те области полимерной матрицы, где молекулярная подвижность еще более ограничена.

В рамках этой теоретической модели очень хорошо объясняются те необычные и неожиданные результаты, которые имели место при реализации технологии полимеризационного наполнения в многослойных печатных платах. Столь высокая эффективность полимеризационного наполнения в этом случае объясняется не только конструктивными особенностями многослойных печатных плат. Из данных, приведенных на рис. 7.2 следует, что мономер проникает в объем эпоксидной полимерной матрицы диэлектрического основания многослойной печатной платы очень быстро и практически с самого начала процесса (кривая 1). Следовательно, при прочих равных условиях (при одинаковом времени экспозиции) в многослойных печатных платах имеют место не только большее содержание и большая глубина проникновения мономерной композиции, но и иной характер ее распределения (больше в объеме полимерной матрицы и меньше в объеме капиллярной пористости).

Эти результаты хорошо согласуются с тем, что степень отверждения эпоксидного связующего в подложке многослойной печатной платы обычно бывает меньше, чем в подложке двухсторонней печатной платы. Такое утверждение справедливо особенно для

многослойных печатных плат, изготовленных из отечественных стеклотекстолитов, имеющих ограниченную термостабильность, следствием чего являются температурные и временные ограничения на стадии прессования и неодинаковая степень отверждения «склеивающих» и «склеиваемых» слоев. Использование в технологии изготовления многослойных печатных плат «травящихся» базовых материалов также увеличивает диффузионную проницаемость их полимерной матрицы.

Результаты гравиметрических исследований говорят о том, что стеклотекстолит FR-4 также диффузионнопроницаем по отношению к мономеру, но в меньшей степени, чем стеклотекстолит марки СФ. Данные исследований методом ЯМР (кривая 3) свидетельствуют о том, что регулярно упорядоченная полимерная сетка его эпоксидной полимерной матрицы в течение довольно длительного времени остается почти непрístupной для мономера. Следовательно, в зарубежных стеклотекстолитах имеет место не только меньшая диффузионная проницаемость, но и иное соотношение между двумя конкурирующими механизмами, по которым идет проникновение мономера.

Аналогичные закономерности, очевидно, имеют место не только в системе стеклотекстолит–мономер, но и в системе стеклотекстолит–вода, что позволяет объяснить, почему электроизоляционные характеристики зарубежного стеклотекстолита FR-4 в условиях воздействия влаги лучше, чем у его отечественного аналога.

### **7.2.7. Вторая стадия**

Непосредственное изучение полимеризации композиции в объеме стеклотекстолита затруднено из-за ее локализации преимущественно в поверхностном слое, градиентного характера ее распределения и небольшого содержания по отношению к массе стеклотекстолита (не более 0,5%). Интересные результаты были получены при проведении косвенных измерений физических свойств наполненного стеклотекстолита, которые однозначно связаны с завершенностью полимеризации композиции в объеме стеклотекстолита.

На рис. 7.4 показано влияние времени термообработки (полимеризации) композиции на водопоглощение наполненного стеклотекстолита.

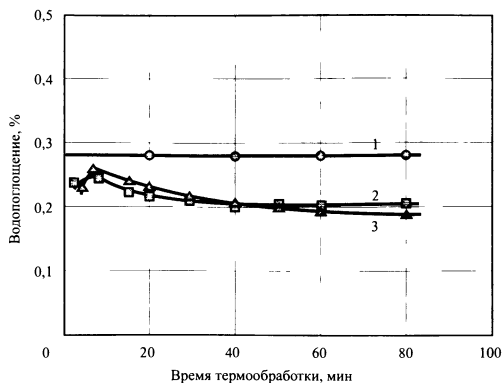
Как и следовало ожидать, в контрольном образце изменения водопоглощения при дополнительной термообработке не происходит. Хотя с отечественными стеклотекстолитами бывает всякое. Если эпоксидная смола в стеклотекстолите была не до конца отверждена, водопоглощение после термообработки может и уменьшиться. У образцов 2 и 3 с увеличением времени термообработки происходит снижение водопоглощения, которое

стабилизируется на уровне ниже водопоглощения исходного стеклотекстолита. Стабилизация значения водопоглощения происходит быстрее у образцов стеклотекстолита с минимальным временем экспозиции в мономерной композиции. Но конечное значение водопоглощения ниже у образца с большим временем экспозиции. Почему? Что это, случайность или закономерность?

Закономерность! У образца с максимальным временем экспозиции (кривая 3):

- 1) большее количество мономерной композиции проникло в стеклотекстолит;
- 2) мономерная композиция проникла в стеклотекстолит на большую глубину;
- 3) большая доля мономерной композиции находится непосредственно в полимерной матрице.

Благодаря этому образец имеет самое низкое конечное значение водопоглощения. А вот особенности поведения этого образца на начальном этапе полимеризации объясняются благодаря только третьему пункту. Дело в том, что скорость полимеризации в стесненных условиях (в полимерной матрице) лимитируется диффузионными ограничениями [22].



**Рис. 7.4.** Изменение водопоглощения стеклотекстолита СФ в зависимости от времени термообработки. Образцы: 1 — без полимеризационного наполнения (контрольный), 2 — время экспозиции в мономерной композиции 1 ч, 3 — время экспозиции в мономерной композиции 10 ч



### 7.2.8. ВПС

Таким образом, при проведении полимеризационного наполнения мономерная композиция проникает в капиллярную пористость и «пористость» полимерной матрицы. Ее распределение между различными видами пористости определяется временем экспозиции стеклотекстолита в этой композиции и структурными характеристиками стеклотекстолита, в первую очередь его полимерной матрицы. Полимеризация мономерной композиции в объеме стеклотекстолита неизбежно должна привести к «уплотнению» его структуры на всех уровнях, со всеми вытекающими из этого положительными качествами (снижение диффузионной проницаемости, уменьшение водопоглощения, улучшение диэлектрических характеристик и т.д.). Что и происходит в действительности.

Положительный эффект можно получить, используя различные мономерные композиции. Но максимальный эффект может быть получен при использовании полимеризационноспособных композиций на основе бифункциональных мономеров. Почему? Дело в том, что полимеризация таких мономеров происходит с образованием трехмерной полимерной сетки. А условия, при которых происходит полимеризационное наполнение, необходимы и достаточны для получения градиентных последовательных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), где полимер 1 — эпоксидная полимерная матрица стеклотекстолита, а полимер 2 — трехмерная полимерная сетка, получаемая при полимеризации бифункционального мономера [23]. Образование ВПС обычно сопровождается неаддитивным повышением уровня физико-механических свойств полимерного материала. Следовательно, суммарный эффект от такого варианта наполнения будет выше.

Факт образования ВПС в эпоксидной полимерной матрице стеклотекстолита был подтвержден наличием одной четко выраженной температуры стеклования, значение которой занимает промежуточное положение между температурами стеклования эпоксидной смолы и температурой стеклования полимера-наполнителя. (В обычных смесях полимеров наблюдаются две температуры стеклования.) Оптическая однородность эпоксидной полимерной матрицы стеклотекстолита после наполнения свидетельствовала еще и о хорошей термодинамической совместимости полимера 1 и полимера 2 в ВПС.



### 7.2.9. Суперэффект

От сверхэффекта перейдем к суперэффекту. В чем же заключается этот суперэффект? В табл. 7.5 приведены результаты испытаний двухсторонних печатных плат, изготовленных в едином технологическом цикле в условиях серийного производства из базовых материалов СТФ-35-1,5 ТУ 16-503.161-83 (Россия) и FR-4 (изготовитель фирма Isola) [24].

**Таблица 7.5.** Влияние полимеризационного наполнения на уровень сопротивления изоляции в цепях двухсторонних печатных плат

Марка стеклотекстолита, номер печатной платы	Сопротивление изоляции, Ом						
	Цепь 1	Цепь 2	Цепь 3	Цепь 4	Цепь 5	Цепь 6	Цепь 7
СТФ, 4037011 до наполнения после наполнения	1,9·10 <sup>10</sup> 2,4·10 <sup>12</sup>	2,0·10 <sup>10</sup> 4,0·10 <sup>12</sup>	2,1·10 <sup>10</sup> 4,7·10 <sup>12</sup>	9,0·10 <sup>9</sup> 4,5·10 <sup>12</sup>	4,6·10 <sup>9</sup> 1,5·10 <sup>12</sup>	9,0·10 <sup>9</sup> 4,5·10 <sup>10</sup>	1,3·10 <sup>10</sup> 3,4·10 <sup>10</sup>
СТФ, 4037009 до наполнения после наполнения	2,0·10 <sup>10</sup> 5,2·10 <sup>12</sup>	9,0·10 <sup>9</sup> 4,5·10 <sup>12</sup>	1,1·10 <sup>10</sup> 3,0·10 <sup>12</sup>	1,1·10 <sup>10</sup> 4,0·10 <sup>12</sup>	4,2·10 <sup>9</sup> 4,5·10 <sup>12</sup>	3,3·10 <sup>9</sup> 5,0·10 <sup>10</sup>	4,2·10 <sup>8</sup> 3,0·10 <sup>12</sup>
FR-4, 4027263 до наполнения после наполнения	1,4·10 <sup>10</sup> 9,0·10 <sup>10</sup>	1,2·10 <sup>10</sup> 1,3·10 <sup>11</sup>	1,1·10 <sup>10</sup> 1,9·10 <sup>11</sup>	1,4·10 <sup>10</sup> 8,5·10 <sup>11</sup>	4,5·10 <sup>9</sup> 1,6·10 <sup>11</sup>	7,5·10 <sup>9</sup> 2,5·10 <sup>10</sup>	1,5·10 <sup>10</sup> 4,5·10 <sup>10</sup>
FR-4, 4027264 до наполнения после наполнения	1,35·10 <sup>10</sup> 4,0·10 <sup>10</sup>	1,2·10 <sup>10</sup> 7,5·10 <sup>11</sup>	1,2·10 <sup>10</sup> 7,5·10 <sup>10</sup>	1,2·10 <sup>10</sup> 3,0·10 <sup>12</sup>	5,1·10 <sup>9</sup> 1,7·10 <sup>11</sup>	1,2·10 <sup>10</sup> 3,6·10 <sup>10</sup>	1,7·10 <sup>10</sup> 4,5·10 <sup>10</sup>
FR-4, 4027265 до наполнения после наполнения	1,4·10 <sup>10</sup> 5,5·10 <sup>11</sup>	1,3·10 <sup>10</sup> 8,0·10 <sup>11</sup>	5,1·10 <sup>9</sup> 1,4·10 <sup>11</sup>	1,2·10 <sup>10</sup> 3,0·10 <sup>11</sup>	5,7·10 <sup>9</sup> 2,5·10 <sup>11</sup>	1,2·10 <sup>10</sup> 4,2·10 <sup>10</sup>	2,0·10 <sup>10</sup> 2,5·10 <sup>10</sup>

*Примечание.* Измерения проводились в нормальных условиях при испытательном напряжении 10 В.

На первый взгляд, ничего особенного в этой таблице нет. Полимеризационное наполнение приводит к повышению уровня сопротивления изоляции в цепях двухсторонних печатных плат в среднем на 1–2 порядка. Этого и следовало ожидать. Но если внимательнее взглянуть на эту таблицу, то можно увидеть очень даже выдающиеся результаты.

Исходные уровни сопротивления изоляции в цепях печатных плат, изготовленных из нашего СТФ и зарубежного FR-4, близки. У стеклотекстолита FR-4 он лишь незначительно выше, а точнее, стабильнее. После проведения полимеризационного наполнения

сопротивление изоляции повышается и в цепях печатных плат, изготовленных из стеклотекстолита СТФ, и в цепях печатных плат, изготовленных из стеклотекстолита FR-4. Но если сравнивать конечные значения, то зарубежный стеклотекстолит уже проигрывает отечественному стеклотекстолиту, причем значительно! У «наших» в полном смысле этого слова печатных платах превалирует множитель  $10^{12}$ , а в иных печатных платах — всего лишь  $10^{11}$ .

Нелогичный, на первый взгляд, результат объясняется довольно просто. У отечественного стеклотекстолита хуже характеристики эпоксидной полимерной матрицы (частота и регулярность полимерной сетки, степень отверждения и др.). Результаты инструментальных исследований подтверждают это факт (смотрите выше). Эти характеристики отрицательно влияют на влагостойкость печатных плат, увеличивая диффузионную проницаемость стеклотекстолита для влаги. Эти же характеристики положительно влияют на увеличение диффузионной проницаемости полимерной матрицы стеклотекстолита для мономерной композиции.

Таким образом, при проведении полимеризационного наполнения печатных плат с заведомо худшими техническими характеристиками можно получить суперэффект — реализовать максимально высокий уровень сопротивления изоляции. С точки зрения теории решения изобретательских задач (ТРИЗ) в данном случае реализовано два типовых приема разрешения технических противоречий: «использовать вред в пользу» и «использовать частично недостающее действие».

Это оригинальное техническое решение получилось само собой. Чуть позже аналогичное техническое решение было реализовано автором уже сознательно в технологии изготовления изделий из стеклопластиков с улучшенными физико-механическими свойствами (25), еще позже и в технологии полимеризационного наполнения влагозащитных полимерных покрытий [26].

## **7.3. Полимеризационное наполнение – варианты**

### **7.3.1. Сделать заранее**

Несомненно, лучшим вариантом использования технологии полимеризационного наполнения было бы перемещение ее в цеха пред-

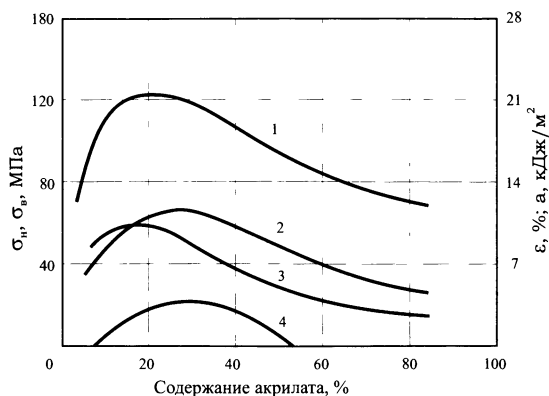
приятий-изготовителей базовых материалов для печатных плат. К сожалению, по целому ряду причин это можно сделать лишь в частных случаях.

В отечественной и зарубежной практике получили распространение преимущественно субтрактивные методы изготовления печатных плат. Исходными базовыми материалами в таких технологиях являются фольгированные стеклотекстолиты. Времена, когда операции изготовления стеклотекстолита и его фольгирования были разнесены во времени, ушли в далекое прошлое. Клей БФР был вытеснен из технологии изготовления фольгированных стеклотекстолитов. Практически все фольгированные стеклотекстолиты ныне изготавливаются «бесклеевым» методом, в котором процессы отверждения эпоксидного ламината и его склеивания с медной фольгой совмещены. Поверхность стеклотекстолита открывается лишь в процессе изготовления печатных плат после проведения операции травления фольги. Поэтому полимеризационное наполнение становится возможным только в цехах предприятий, изготавливающих печатные платы и/или проводящих сборку радиоэлектронной аппаратуры.

А почему бы не совместить изготовление стеклотекстолита с проведением полимеризационного наполнения? Почему бы не использование в качестве связующего стеклотекстолита эпоксидные смолы, модифицированные добавками композиций, которые используются для полимеризационного наполнения? Такие вопросы мне приходилось слышать неоднократно.

Действительно, модификация эпоксидных смол некоторыми другими полимерами позволяет получить полимерные материалы, физические свойства которых выше, чем у каждого полимера в отдельности. Такой эффект широко используется при разработке рецептур полимерных компаундов. На рис. 7.5 показано, как изменяются физико-механические свойства эпоксидно-акрилатных композиционных материалов в зависимости от содержания акрилатной составляющей [27].

Максимально высокие физико-механические свойства наблюдаются при довольно высоком содержании акрилатной составляющей (до 30%). Видимо, к появлению этого экстремума также имеют отношение ВПС, но на этот раз одновременные ВПС. Однако такие материалы не нашли применения в технологии изготовления базовых



**Рис. 7.5.** Зависимость разрушающего напряжения при изгибе (1), при растяжении (2), ударной вязкости (3), относительно удлинения при разрыве (4) эпоксикакрилатной композиции от содержания акрилата

вых материалов для печатных плат. Скорее всего, причина в том, что другие свойства таких материалов не удовлетворяют другим многочисленным требованиям, предъявляемым к базовым материалам для печатных плат или к технологии их изготовления.

Это одна сторона вопроса. Другая сторона — одновременные ВПС и последо-

вательные ВПС похожи друг на друга, но не одинаковы. Образование одновременных ВПС происходит в свободном объеме. Образованию последовательных ВПС предшествует стадия проникновения мономерной композиции в ограниченный фиксированный объем трехмерной полимерной сетки эпоксидной смолы.

Как следствие, в последовательных ВПС может быть реализована более плотная упаковка двух полимерных сеток и, соответственно, меньшая диффузионная проницаемость полимерной матрицы.

То же самое можно сказать о диффузионной проницаемости стеклотекстолита на ином уровне — проницаемости по капиллярному механизму. Частичная замена эпоксидной смолы на иной полимер не приведет к устранению макропористости стеклотекстолита. Дефекты структуры на границе раздела наполнитель—полимерная матрица останутся в любом случае. И устранить такие дефекты можно, только используя полимеризационное наполнение в существующем варианте.

Таким образом, использовать прием «сделать заранее» целесообразно лишь по отношению к нефольгированным базовым материалам, которые используются преимущественно в аддитивных или полуаддитивных технологиях изготовления печатных плат.



### **7.3.2. Базовая технология**

Базовая технология полимеризационного наполнения территориально размещается на предприятиях, изготавливающих печатные платы и/или производящих сборку радиоэлектронной аппаратуры. В последнем случае речь идет о полимеризационном наполнении готовых печатных плат перед сборкой. На предприятиях-изготовителях печатных плат вариантов гораздо больше. Полимеризационное наполнение может быть финишной операцией изготовления печатных плат. Другие варианты предполагают встраивание этой технологии внутрь технологической цепочки изготовления печатных плат. Такая возможность появляется сразу же после вскрытия поверхности стеклотекстолита.

В базовом варианте имеет место градиентное распределение полимера-наполнителя в направлении, перпендикулярном плоскости печатной платы, — больше у поверхности и меньше в объеме (рис. 6.1). В многослойных печатных платах, так же как и в двухсторонних печатных платах стандартной толщины (1,5 мм и более), происходит «усиление» только поверхностных слоев стеклотекстолита, тех самых слоев, которые несут максимальную ответственность за обеспечение влагостойкости печатных плат [11]. По целому ряду причин использование полимеризационного наполнения в базовом варианте для наполнения всего объема стеклотекстолита нецелесообразно.

### **7.3.3. Внутренние устремления**

Внутренние устремления могут быть реализованы другими способами. Наполнение всего объема представляет интерес в первую очередь для многослойных печатных плат. Для таких печатных плат объемное сопротивление изоляции не менее важно, чем поверхностное сопротивление изоляции. С другой стороны, именно в многослойных печатных платах такое пожелание проще всего реализовать.

В большинстве случаев многослойная печатная плата получается в результате объединения в единое целое нескольких слоев, которые представляют собой одно- или двухсторонние печатные платы либо их полуфабрикаты. Следовательно, имеется возможность провести полимеризационное наполнение слоев «заранее». Как правило, толщина этих слоев невелика. Поэтому довольно просто можно перейти от градиентного распределения к равномерному

распределению полимера-наполнителя по толщине слоев. Таким способом можно «усилить», как минимум, 50% объема диэлектрического основания многослойной печатной платы (за исключением склеивающих прокладок).

Больше всего распространены способы изготовления многослойных печатных плат, в которых для склеивания слоев используются препреги (от лат. *prae* — впереди). Препреги представляют собой стеклоткань, пропитанную чаще всего той же смолой, которая используется в склеиваемых слоях. При изготовлении многослойных печатных плат реализуется упрощенный вариант технологии, используемой при изготовлении стеклотекстолитов непосредственно на предприятиях-изготовителях базовых материалов. Препреги содержат в своем составе латентные отвердители. Латентные отвердители приобретают химическую активность лишь при высокой температуре (температуре прессования многослойных печатных плат). При обычной температуре скорость реакции отверждения смолы в препреге ничтожно мала. Но все же она не равна нулю. Об этом свидетельствуют ограниченный срок годности эпоксидных препрегов (от трех до девяти месяцев) и очень высокая чувствительность препрегов к условиям хранения.

Изменчивость состояния препрега очень часто является причиной появления дефектов многослойных печатных плат — расслоений. Трудно ожидать высокой адгезии при использовании «клеевого» подслоя, в котором смола уже частично отверждена. Расслоения возникают непосредственно в процессе изготовления печатных плат при проведении операций прессования, сверления отверстий, оплавления покрытия олово—свинец и при групповой пайке радиоэлементов. Многослойные печатные платы с расслоениями в большинстве случаев ремонту не подлежат и отходят в брак. А стоимость таких плат в отдельных случаях достигает нескольких тысяч долларов.

Используя полимеризационное наполнение, можно улучшить адгезию между слоями многослойных печатных плат, особенно в тех случаях, когда препрег находится в состоянии, близком к некондиции. Повышение текучести такой смолы на начальной стадии прессования можно достичь модификацией препрега. Проще всего уменьшить вязкость препрега, смачивая его органическим растворителем. Но по данным работы [28] такой способ дает обратный результат, уменьшая прочность склеивания, да еще и ухудшая физико-механи-

ческие свойства диэлектрика. Иного и трудно было ожидать. Растворитель, вскипающий при температуре прессования в ограниченном объеме, способен наделать много бед.

Иной результат может быть получен, если смачивать препрег и/или сопряженную с ним поверхность склеиваемых слоев полимеризационноспособной композицией [29]. Такого рода композиции, способные отверждаться совместно с эпоксидной смолой, известны. Регулируя соотношение мономера и инициатора полимеризации, можно подобрать состав композиции, которая отверждается согласованно с эпоксидной смолой. Причем физико-механические свойства продуктов совместного отверждения могут даже превышать аналогичные свойства отвержденной эпоксидной смолы. Такой эффект обычно связывают с образованием ВПС, на этот раз одновременных ВПС [30]. Экспериментальные исследования подтвердили эффективность этого способа. Обеспечить высокую адгезию между склеиваемыми слоями удавалось даже при использовании препрегов со значительно (в 3—4 раза) просроченным сроком хранения.

Обратите внимание на то, что, используя такую технологию, можно распространить сферу действия полимеризационного наполнения и на оставшиеся 50% объема диэлектрического основания многослойных печатных плат.

А как быть, если расслоение в печатной плате уже имеется? Нормативно-техническая документация [31] допускает ремонт таких печатных плат в исключительно редких случаях. Ремонт заключается в механическом удалении участка диэлектрика над расслоением и последующей заливке этого участка эпоксидным компаундом. Этот метод не применим для насыщенных печатных плат, а также в тех случаях, когда расслоения расположены под проводниками. Такая технология ремонта еще и поистине варварская. Механическое воздействие на стеклотекстолит способствует появлению в нем микрорасслоений, которые вязким эпоксидным компаундом, увы, не заполняются. Как следствие, у таких печатных плат могут возникнуть проблемы с влагостойкостью.

Разработан способ ремонта диэлектрического основания печатных плат, обладающий большими функциональными возможностями. Основные отличия этого способа заключаются в том, что полости расслоений всего лишь вскрывают, например, сверлением, а затем заполняют полимеризационноспособной композицией. Низ-



кая вязкость такой композиции позволяет эффективно заполнить макро- и микрорасслоения. Кроме того, композиция проникает еще и в дефекты структуры диэлектрика, прилегающего к полости расслоения. Поэтому при последующем отверждении композиции происходит не только заполнение дефектной полости, но и одновременно связывание ограничивающих ее поверхностей. Такой способ был успешно реализован для ремонта печатных плат с расслоениями, включая крупноформатные (450 x 250 мм) многослойные (до 24 слоев) печатные платы.

Преимущества способа:

- возможность ремонта протяженных расслоений, в том числе расслоений, расположенных под печатными проводниками;
- возможность ремонта диэлектрического основания высоконасыщенных печатных плат;
- возможность ремонта диэлектрического основания не только в печатных платах, но и в печатных узлах;
- относительная безболезненность воздействия на диэлектрик печатной платы.

#### **7.3.4. Металлизация отверстий**

Внутренние устремления для всех видов печатных плат можно реализовать иным способом. Полимеризационное наполнение можно проводить непосредственно после формирования (сверления) отверстий в печатных платах. При реализации такого способа происходит модификация стеклотекстолита в кольцевых зонах вокруг отверстий по всей высоте диэлектрического основания печатной платы. Более того, модификация стеклотекстолита проводится именно в тех зонах, где это больше всего нужно.

Поскольку диффузионная проницаемость вдоль слоев стеклоткани гораздо больше, чем со стороны плоскости листа, с технической точки зрения эта задача решается намного проще. Появляется возможность провести полимеризационное наполнение практически во всем объеме стеклотекстолита. Причем, чем сложнее печатная плата и, следовательно, чем меньше шаг сетки переходных металлизированных отверстий, тем проще это техническое решение реализовать и тем выше будет эффект.

При реализации такой технологии одновременно с повышением влагостойкости печатных плат можно решить и другую не менее важ-

ную задачу — улучшение качества и надежности металлизации переходных отверстий [32]. Процесс химико-гальванической металлизации стенок переходных отверстий сложен, многостадийен и переживает в последние годы революционные изменения, свидетельство чему — массовый переход за рубежом на прямую металлизацию (DMS). Качество металлизации определяется многими факторами, один из которых — состояние поверхности, на которую ложится металлическое покрытие.

Дефекты металлизации переходных отверстий (разрывы) обычно появляются в процессе изготовления печатных плат, сборки узлов печатных плат или при их эксплуатации. Разрывы металлизации можно грубо разделить на явные и скрытые. К явным относятся непокрываемые участки. Они появляются на начальной стадии химико-гальванической металлизации и воспроизводятся по цепочке технологического процесса в готовой печатной плате. Скрытые дефекты проявляются на финишных операциях изготовления и сборки печатных плат (оплавление, пайка).

Основные причины появления дефектов металлизации обоих типов:

- отклонение от оптимальных режимов химико-гальванической металлизации;
- различие коэффициентов термического расширения стеклотекстолита и меди;
- появление в стенках отверстий вырывов и расслоений при сверлении отверстий.

Эти факторы влияют на качество металлизации переходных отверстий постоянно. Но дефекты металлизации появляются лишь тогда, когда их суммарное воздействие превышает критическую величину. В таком случае на производстве обычно начинается полоса массового брака.

В силу экономических причин для получения отверстий в массовом порядке используется высокоточное сверление. Наличие в стеклотекстолите трех различных материалов (медь, стекло, эпоксидная смола), оптимальные режимы сверления которых не совпадают, а также его склонность к расслоениям способствуют появлению на стенках просверленных отверстий полостей (вырывов, макро- и микрорасслоений). Последующие технологические операции (гидроабразивная обработка, подтравливание диэлектри-

ка, ионно-плазменная обработка и др.) частично устраняют или, наоборот, усугубляют эти дефекты.

Установлено, что дефекты металлизации (явные дефекты) часто совпадают с полостями в стенках отверстий. Видимо, это объясняется истощением растворов, используемых при металлизации, в застойных зонах полостей. Наиболее критичны узкие и глубокие полости.

В том случае, когда дефектные полости все же перекрываются «тентом» из металлического покрытия (скрытые дефекты), в них остается электролит, который при последующих термических ударах из-за вскипания в закрытом объеме вспучивает или разрывает покрытие. Выделение газа при пайке, происходящее из-за разрывов в металлизации стенок отверстий, известно под названием «out-gassing». Термические удары (резкий перепад температур) обычно возникают при изготовлении печатных плат (оплавление), сборке печатных узлов (пайка) и эксплуатации в экстремальных условиях. Негативное воздействие термических ударов усугубляется тем, что при переходе через температуру стеклования эпоксидной смолы резко увеличивается разница коэффициентов термического расширения стеклотекстолита и меди. Поэтому температура стеклования полимерной матрицы стеклотекстолита — один из важнейших показателей у разработчиков базовых материалов для печатных плат.

И наконец, даже если нарушения металлического «тента» не произошло, остатки электролита в дефектной полости негативно сказываются на уровне сопротивления изоляции печатных плат при эксплуатации изделий во влажной атмосфере. В результате имеют место отказы печатных плат уже электрохимической природы. Высокая надежность печатных плат, особенно многослойных печатных плат, обеспечивается еще и высоким уровнем сопротивления изоляции диэлектрической подложки. С этой точки зрения стеклотекстолиты — далеко не лучший материал для подложки печатной платы. При длительной эксплуатации печатных плат из-за миграции меди, которая идет в основном вдоль волокон стеклоткани, отмечается значительное ухудшение диэлектрических характеристик изоляционного основания. Так, сопротивление изоляции в печатных платах, изготовленных из стеклотекстолита FR-4, после длительной выдержки при температуре 50 °С, относительной влажности воздуха 80% и напряжении постоянного тока 80 В снижается вплоть до нуля [33]. А если есть ионогенные загрязнения (остающиеся в полости под металли-

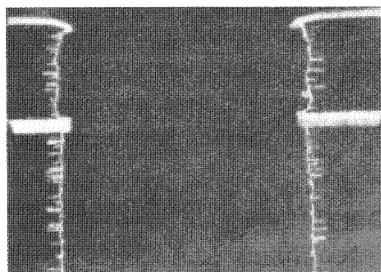
ческим «тентом»), слово «длительной» в предыдущей фразе можно будет смело убрать. Следовательно, даже сама ликвидация этих полостей позволит повысить уровень сопротивления изоляции печатных плат.

Полностью исключить вероятность появления дефектов поверхности стеклотекстолита в стенках отверстий технически очень сложно. А вот при проведении полимеризационного наполнения печатных плат после формирования отверстий такие дефекты устраняются автоматически.

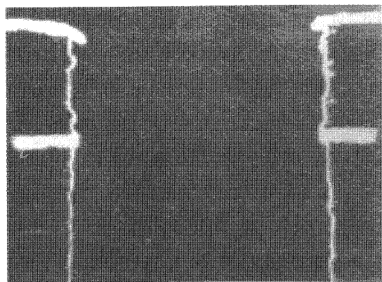
Дефекты многослойных печатных плат в виде непокрытых участков стенок отверстий после проведения химического меднения и гальванической затяжки обычно пытаются устранить стравливанием меди и проведением повторной металлизации. Такие переходы (стравливание — меднение) иногда повторяются неоднократно. Результатом чаще всего становится растравливание (увеличение) полостей в стенках отверстий и отход многослойных печатных плат в брак. Для проведения экспериментов была выбрана такая предельно растравленная заготовка многослойной печатной платы с расслоениями (ореолами) вокруг просверленных отверстий.

На рис. 7.6 и 7.7 показаны фрагменты шлифов переходных металлизированных отверстий многослойных печатных плат.

На рис. 7.6 показан фрагмент шлифа переходного металлизированного отверстия без проведения полимеризационного наполнения. Медное покрытие (химически осажденная медь + гальваническая затяжка)



**Рис. 7.6.** Фрагмент шлифа переходного металлизированного отверстия многослойной печатной платы без полимеризационного наполнения



**Рис. 7.7.** Фрагмент шлифа переходного металлизированного отверстия многослойной печатной платы с полимеризационным наполнением

напоминает гребенку, зубья которой погружены в расслоения на глубину 10–30 мкм при общей глубине полостей до 1,5 мм. Величина зубьев, очевидно, ограничивается истощением используемых химических реагентов в глубоких полостях.

На рис. 7.7 дефектные полости (расслоения) в стенках отверстий полностью заполняются полимером-наполнителем. Об этом свидетельствует отсутствие зубьев на медном покрытии. Стенки переходных отверстий ровные. Покрытие сплошное. Загрязнение торцов внутренних контактных площадок отсутствует, что обеспечивает соединение проводящих слоев многослойной печатной платы металлическими пистонами без образования разделительного слоя. На финише (после завершения всех операций технологического цикла) разрывы в покрытии также отсутствуют.

Многослойные печатные платы, изготовленные из таких дефектных заготовок с использованием полимеризационного наполнения, успешно прошли испытания по ГОСТ 23752-79 в объеме периодических по третьей группе жесткости.

### **7.3.5. Рельефные платы**

Разработчики рельефных печатных плат, а авторами большинства конструкций и технологий их изготовления являются А.В. Богданов и Ю.А. Богданов, видят в них альтернативу многослойным печатным платам [34, 35].

Рельефная печатная плата представляет собой диэлектрическое основание, в которое углублены медные проводники и сквозные металлизированные отверстия для монтажа радиоэлементов и соединения проводников на двух сторонах печатной платы. Медные проводники выполнены в виде металлизированных канавок. Канавки и большая часть отверстий заполняются припоем. Расположение проводников в углублениях позволяет при том же сечении проводников делать их более узкими. Диаметр переходных металлизированных отверстий не превышает ширины проводника. При этом контактные площадки вокруг переходных отверстий отсутствуют. Это позволяет резко повысить плотность печатного монтажа. По плотности размещения радиоэлементов двухсторонняя рельефная печатная плата эквивалентна многослойной печатной плате с 6–14 слоями. По данным разработчиков в настоящее время освоены технологии



изготовления рельефных печатных плат с минимальным шагом трассировки проводников 0,254 мм, с шириной проводников 0,125 мм и с диаметром металлизировемых отверстий межслойных переходов 0,1–0,12 мм.

Технологии изготовления рельефных печатных плат обеспечивают формирование проводящего рисунка в канавках и переходных отверстиях как единого целого. Поэтому металлизированные переходы не понижают, а, наоборот, повышают надежность печатных плат. По этой же причине рельефные печатные платы допускают многократную перепайку устанавливаемых на них радиоэлементов.

Рельефные печатные платы успешно эксплуатируются в космической аппаратуре. Осуществляются попытки (не всегда удачные) использовать такие платы в ответственных изделиях, предназначенных для эксплуатации в гораздо более жестких условиях и, в первую очередь, в условиях длительного воздействия высокой влажности. Рельефные канавки в диэлектрической подложке можно сформировать тиснением, прессованием, литьем и фрезерованием. В России получили распространение рельефные печатные платы, в которых диэлектрическим основанием является стеклотекстолит, а канавки формируются методом фрезерования. Поскольку при фрезеровании канавок вскрывается и частично нарушается капиллярно-пористая структура слоистого пластика, а слои наполнителя (стеклоткани) сориентированы преимущественно вдоль поверхности листа, то токовые утечки между углубленными проводниками через объем диэлектрической подложки значительно превышают таковые, происходящие по поверхности. Проблема — та же самая, что и в питающих цепях многослойных печатных плат. Но из-за большой протяженности параллельных близко расположенных проводников в рельефных печатных платах эта проблема проявляется еще острее. Дополнительный вклад в снижение влагостойкости рельефных печатных плат вносят зашкуривание или иная механическая обработка поверхности стеклотекстолита. В результате частично вскрывается капиллярно-пористая структура стеклоткани еще и по всей поверхности подложки.

В прецизионных рельефных печатных платах при фрезеровании канавок происходит даже продергивание фрагментов стеклоткани в зазоре между соседними проводниками. Основными причинами отхода прецизионных рельефных печатных плат в производственных условиях являются:

- замыкания на стадии химико-гальванической металлизации из-за иглообразных разрастаний проводников;
- замыкания при термических ударах (оплавление покрытия проводников, групповая пайка).

Эксперименты по проведению полимеризационного наполнения таких «короткозамкнутых» печатных платах позволили получить очень интересные результаты [36]. Эти результаты заставили задуматься над природой «короткозамкнутости», а точнее, диагностировать, что короткого замыкания в традиционном понимании этого слова в таких печатных платах, видимо, все-таки не существует. Иначе, как можно объяснить то, что после проведения полимеризационного наполнения как по мановению волшебной палочки сопротивление изоляции изменяется от 0,4–0,6 Ом до десятков тысяч МОм? Изменение достигает уже не 8 порядков, как это было в многослойных печатных платах, а более 10 порядков! Смотрите табл. 7.6 (печатные платы № 1 и 2).

**Таблица 7.6.** Результаты испытаний рельефных печатных плат, изготовленных с использованием полимеризационного наполнения

№ печатной платы	№ цепи	Сопротивление изоляции, МОм			
		в нормальных условиях		после испытаний на влагостойкость	
		без наполнения	с наполнением	без наполнения	с наполнением
1	2	3	4	5	6
1	41–225	во всех цепях от $0,4 \cdot 10^{-6}$ до $0,6 \cdot 10^{-6}$	150	во всех цепях от $0,4 \cdot 10^{-6}$ до $0,6 \cdot 10^{-6}$	120
	61–228		> 10 000		> 10 000
	1–230		> 10 000		> 10 000
	11–232		9000		70
	27–250		> 10 000		1000
	36–269		> 10 000		170
	39–271		> 10 000		1000
	272–259		> 10 000		> 10 000
	242–261		> 10 000		9000
2	41–225	в цепи 1–230 300, в остальных цепях от $0,4 \cdot 10^{-6}$ до $0,6 \cdot 10^{-6}$	> 10 000	во всех цепях от $0,4 \cdot 10^{-6}$ до $0,6 \cdot 10^{-6}$	80
	61–228		> 10 000		> 10 000
	1–230		> 10 000		2000
	11–232		> 10 000		> 10 000
	27–250		> 10 000		> 10 000
	36–269		> 10 000		> 10 000
	39–271		> 10 000		3000
	272–259		2000		1200
	242–261		> 10 000		5000



Окончание таблицы 7.6

1	2	3	4	5	6
3	41–225		> 10 000		> 10 000
	61–228		> 10 000		2000
	1–230		> 10 000		1600
	11–232		> 10 000		8000
	27–250		> 10 000		8000
	36–269		> 10 000		8000
	39–271		> 10 000		1600
	272–259		> 10 000		1200
	242–261		> 10 000		1000
4	41–225		> 10 000		1200
	61–228		> 10 000		800
	1–230		> 10 000		800
	11–232		> 10 000		1200
	27–250		> 10 000		2000
	36–269		> 10 000		2000
	39–271		> 10 000		900
	272–259		> 10 000		1000
	242–261		> 10 000		500

**Примечания**

1. Условия испытаний на влагостойкость: температура 25 °С, относительная влажность воздуха 95%, время 1 ч.
2. В печатных платах № 1, 2 полимеризационное наполнение проводилось в готовой печатной плате.
3. В печатных платах № 3, 4 полимеризационное наполнение проводилось на стадии, предшествующей формированию токопроводящего рисунка.

Видимо, очень малые зазоры между «короткозамкнутыми» проводниками все-таки остаются. И в замыкании принимает участие еще и ионная проводимость. Полимер-наполнитель перекрывает эти зазоры. Другое возможное объяснение (менее вероятное) — соприкосновение проводников изначально все-таки было. А при проведении полимеризационного наполнения контактирующие поверхности проводников чуть-чуть раздвигаются относительно друг друга.

В табл. 7.6 приведены результаты использования двух вариантов полимеризационного наполнения. Для полимеризационного наполнения печатных плат № 1 и 2 использовалась базовая технология. Как это следует из сказанного выше, она оказалась очень эффективной, даже сверхэффективной. Но есть ли смысл сначала доводить печатную плату до состояния, близкого к короткому замыканию, а затем пытаться «вытащить» ее из этого состояния? Кроме того, в некоторых цепях этих печатных плат сопротивление изоляции осталось все же ниже требований нормативно-технической документации.



Правильнее будет провести полимеризационное наполнение и, следовательно, «сцементировать» эту рыхлую и ненадежную структуру между проводниками сразу же после формирования канавок и переходных отверстий в подложке печатной платы. Результаты испытаний эффективности такого способа [37] приведены в той же таблице (печатные платы № 3 и 4). Эти результаты, думаю, не требуют дополнительных комментариев.

По известным причинам (недостаточная стойкость к термическим ударам) практически все технологии изготовления рельефных печатных плат основаны на заполнении канавок далеко не лучшим легкоплавким сплавом Розе. Использование полимеризационного наполнения позволяет уйти от использования сплава Розе к стандартным технологиям изготовления печатных плат, предусматривающим использование гальванического покрытия олово–свинец и его последующее оплавление.

### **7.3.6. Полимерные покрытия**

Полимерные покрытия, на первый взгляд, представляют собой монолит. Но в этом монолите также имеются поры. Наличие пор подтверждает хотя бы известный факт — многослойное покрытие и однослойное покрытие одинаковой толщины отличаются по своей диффузионной проницаемости. У многослойного она меньше, поскольку поры одного слоя в общем случае не совпадают с порами другого слоя. Еще больше доказательств можно получить, проводя электронно-микроскопические исследования. Поверхность полимерного покрытия так же, как и поверхность стеклотекстолита, представляет собой сильно разветвленную шероховатую структуру с многочисленными порами различного диаметра и глубины. В полимерных покрытиях имеет место и иная пористость — неоднородность структуры полимеров характерна не только для связующих композиционных материалов, но и для связующих полимерных покрытий. Следовательно, в полимерных покрытиях также имеются все необходимые и достаточные условия для проявления эффективности полимеризационного наполнения.

Некоторые варианты использования полимеризационного наполнения покрытий приведены в разделе 6.3. При этом сделан акцент на увеличение адгезии между полимерным покрытием и под-



ложкой печатной платы. Действительно, такой результат очень важен. Такое решение ранее не встречалось в мировой практике. Кстати, то же самое можно сказать и о технологии полимеризационного наполнения в целом. В данном разделе следует акцентировать внимание еще и на том, что полимеризационное наполнение полимерного покрытия позволяет уменьшить диффузионную проницаемость покрытия, т.е. улучшить основную функцию полимерного покрытия.

Об универсальности. В печатных платах, говоря о диэлектрической подложке, с большой долей вероятности имеют в виду стеклотекстолит. И соответственно, говоря о стеклотекстолите, с большой долей вероятности имеют в виду стеклотекстолит с эпоксидным связующим. Стеклотекстолиты с эпоксидным связующим занимают доминирующее положение в конструкциях печатных плат. Технологии полимеризационного наполнения отработаны по отношению к стеклотекстолитам с эпоксидным связующим. И в этом смысле они в какой-то степени универсальны, хотя положительные результаты были зафиксированы и по отношению к базовым материалам с другим полимерным связующим, например полиимидом. Полимеризационное наполнение оказалось очень эффективным еще и для снижения торцевого водопоглощения стеклотекстолитов на основе фторопластов (ФАФ).

Полимерные влагозащитные покрытия эпоксидной природы, по отношению к которым полимеризационное наполнение без всяких сомнений также эффективно, не занимают такого доминирующего положения. В этом смысле технологии полимеризационного наполнения полимерных покрытий не так универсальны. Установлено, что такие технологии эффективны и по отношению к полимерным покрытиям полиэфирной и эпокси-полиэфирной природы. Следовательно, по отношению к защитным паяльным маскам эта технология также универсальна. В остальных случаях требуется индивидуальный подход. Индивидуальный подход требуется и в тех случаях, когда реализуются не последовательные, а одновременные ВПС. Совместное отверждение двух полимерных сеток, осуществляемое по различным механизмам, индивидуально. Бывает и так, что один процесс может помешать другому процессу.

Обобщая, можно сказать, что существуют (основаны) несколько направлений развития принципиально новой технологии полимеризационного наполнения. В одних направлениях (печатные

платы) пройдено уже довольно далеко, в других (полимерные покрытия) мы находимся еще в начале пути.

### 7.3.7. Реалии и перспективы

По мере увеличения важности решаемых задач можно выделить несколько основных направлений использования технологии полимеризационного наполнения.

Изначально она мыслилась как ремонтная технология. Эти мысли были материализованы в реальную работающую технологию, способную совершать «чудеса». Иными словами очень трудно прокомментировать увеличение уровня сопротивления изоляции в печатных платах практически от нуля до десятков тысяч мегаом. Но эти «чудеса» — свершившиеся факты, подтвержденные результатами испытаний на многих серийных предприятиях, в НИИ, КБ. Более того, такая технология в течение нескольких лет использовалась на серийных предприятиях для ремонта многослойных печатных плат. В результате около 70% печатных плат, отбракованных по низкому уровню сопротивления изоляции, вернулись в жизнь. Такие платы успешно прошли периодические испытания по ГОСТ 23752-79 (третья группа жесткости). Ремонтная технология очень привлекательна потому, что сразу же, а не в отдаленном будущем дает реальный экономический эффект.

При массовом использовании технологии полимеризационного наполнения можно получить другой результат — повышение влагостойкости радиоэлектронной аппаратуры при эксплуатации в экстремальных условиях. Такой вариант использования технологии потребует дополнительных затрат в процессе изготовления печатных плат и/или сборки радиоэлектронной аппаратуры. Но эти затраты многократно окупятся в будущем.

И самое главное. Микроминиатюризация в электронике неизбежно ведет к микроминиатюризации печатных плат. Отличие лишь в необходимом уровне разрешения. В технологии изготовления печатных плат идет борьба не за десятые и сотые доли микрона, как это происходит в области микроэлектроники, а пока всего лишь за десятки микронов. Целью технологической платформы крупнейших производителей печатных плат является «дальнейшая микроминиатюризация печатных плат благодаря разработке новых базовых мате-

риалов и использованию этих материалов в производстве» [38]. Из этой формулировки следует, что базовые материалы стали лимитирующей стадией процесса микроминиатюризации печатных плат.

Полимеризационное наполнение – иной (альтернативный) вариант решения проблемы улучшения качества базовых материалов. Оно оказалось очень эффективным для модификации отечественных стеклотекстолитов. Поскольку его эффективность подчинялась принципу «чем хуже стеклотекстолит, тем выше эффект», существовала вероятность того, что при его использовании для модификации зарубежных базовых материалов эту эффективность придется «рассматривать под микроскопом». Но действительность опровергла эту вероятность. Полимеризационное наполнение способно значительно улучшить диэлектрические характеристики самых современных базовых материалов зарубежного производства и, следовательно, сделать очередной шаг на пути микроминиатюризации печатных плат.

Максимальная эффективность от использования полимеризационного наполнения наблюдается в производстве многослойных печатных плат, составляющих в ценовом выражении две трети мирового рынка многослойных печатных плат. Некоторые результаты, полученные при реализации технологии в производстве многослойных печатных плат, вероятно, вообще невозможно получить, совершенствуя базовые материалы традиционными методами.

Технологии полимеризационного наполнения печатных плат доведены до стадии промышленного использования. Технологии полимеризационного наполнения полимерных покрытий еще довольно молоды. Некоторые варианты могут быть реализованы уже сейчас, некоторые – требуют проведения дополнительных исследований и испытаний. Перспективы развития этого направления, думаю, также не вызывают сомнений. И на данной стадии эти перспективы можно только недооценить.

## 7.4. Нанотехнологии – перспективы

### 7.4.1. Введение

В последние годы нанотехнологии стали рассматриваться не только как одна из наиболее многообещающих ветвей высоких технологий, но и как систематизирующий фактор экономики XXI века – эконо-

мики, основанной не на знаниях, а на использовании природных ресурсов и их переработке [39]. Нанотехнологии находятся на переднем крае физики, химии, биологии и технических наук. Их возможности интенсивно изучаются в рамках широких научно-исследовательских инициатив в области электроники. Более того, изделия этих молодых и модных технологий уже нашли в этой области практическое применение. Например, в головках дисководов уже более 10 лет используется явление гигантского магнитного сопротивления (GMR), наблюдаемое в создаваемых при помощи нанотехнологий структурах [40].

Неизвестно, когда человек начал впервые использовать преимущества наноразмерных материалов. Еще в IV в. н. э. римские стекловары делали стекло, содержащие наночастицы металлов. В Британском музее сейчас хранится изделие из той эпохи, называемое чашей Ликурга. Эта чаша сделана из стекла, содержащего мельчайшие частицы серебра и золота. При помещении в чашу источника света ее цвет изменяется с зеленого на темно-красный. Цветное витражное стекло средневековых соборов также включает наноразмерные частицы.

Широкий интерес к нанотехнологиям восходит к 1996–1998 гг., когда Центром оценки мировых технологий (World Technology Evaluation Center) было проведено исследование мирового опыта разработок в области нанотехнологий. Результатом этих исследований стала очень высокая оценка их технологического инновационного потенциала.

Обычно человек имеет дело с объектами, размеры которых измеряются миллиметрами, сантиметрами, метрами и километрами. Свойства таких материалов — усредненные характеристики. Многие свойства твердых тел зависят от их размеров. В микронном или нанометровом диапазоне свойства материалов существенно изменяются и даже становятся уникальными. В некоторых случаях наночастицы демонстрируют новые свойства, отсутствующие у того же материала в объеме. Наночастицы немагнитных материалов приобретают свойства магнетизма. Обычное золото при комнатной температуре не является катализатором химических реакций, а частички золота размером от 3 до 5 нм становятся отличными катализаторами. Этот эффект уже практически использован для изготовления оригинального продукта под названием «пожиратель запаха». Наночастицы золота эффективно разлагают молекулы дурно пахнущих испарений [41].



Нанотехнологии базируются на понимании того, что частицы материи размером менее 100 нм (нанометр — одна миллиардная доля метра) придают сделанным из них материалам новые свойства и поведение. Частицы с размерами менее характерной длины (в каждом конкретном случае эта длина разная) часто демонстрируют новые физические и химические свойства. При уменьшении размеров частиц ниже критической наблюдаются изменения электронной структуры, проводимости, реакционной способности, температуры плавления и механических свойств. Так, электропроводность металла в значительной степени зависит от расстояния, которое проходит электрон между двумя соударениями. Как следствие, появляется возможность из тех же самых атомов конструировать материалы с новыми неожиданными свойствами.

Наночастицами считают образования из связанных атомов или молекул с размерами менее 100 нм. Но величина 100 нм является условной, потому что резкой границы между наночастицами и обычными частицами не существует. С учетом всего этого в работе [39] дается следующее определение: наночастица — это агрегат атомов с размерами от 1 до 100 нм, рассматриваемый как часть объемного материала, но с размерами меньше характерных длин некоторых явлений.

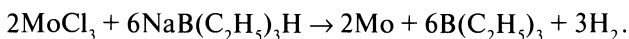
#### ***7.4.2. Методы получения наночастиц***

Наночастицы обычно получают разрушением (измельчением) частиц более крупного размера или объединением еще более мелких частиц (атомов и молекул).

Еще в 60-х гг. были получены ферромагнитные жидкости, состоящие из наночастиц ферромагнетика, диспергированных в жидкости. Такие наночастицы получали «дедовским» способом — помолом ферромагнетиков в шаровой мельнице в присутствии ПАВ.

Другой незамысловатый способ получения наночастиц основан на термоллизе — высокотемпературном разложении твердых веществ, содержащих катионы металлов, молекулярные анионы или металлоорганические соединения. Очевидно, именно такой механизм положен в основу работы многих специальных добавок в моторные масла, снижающих коэффициент трения.

Еще более привлекателен метод химического восстановления. Он не требует нагревания до высоких температур. В качестве восстановителей могут быть использованы  $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ ,  $\text{NaNH}_4$  и др. Так, наночастицы молибдена получают восстановлением его из соли:



В 1981 г. был реализован способ получения малых металлических кластеров, основанный на использовании высокоэнергетического сфокусированного лазерного луча для создания горячей плазмы при испарении металла. Позже этот метод был использован для получения фуллерена  $\text{C}_{60}$ . Синтез наночастиц может быть осуществлен и с помощью плазмы, создаваемой высокочастотным нагревом.

В живых организмах наноструктуры образуются естественным образом. Так, белки образуются последовательным соединением со-тен аминокислот. Причем порядок их соединения задается молекулой информационной рибонуклеиновой кислоты. Самосборка используется и в нанотехнологиях, реализуемых человеком. Самосборкой осуществляется самопроизвольная организация малых молекул в большие молекулярные комплексы или агрегаты. В микроэлектронике используется осаждение на подложку атомов или молекул с последующим их самоупорядочиванием в необходимые наноструктуры. Каким же образом осуществляются процессы самосборки? Нет, не по щучьему велению, а в результате использования слабых межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса) и интеллектуального потенциала человека.

### 7.4.3. Нанотрубки

В области электроники максимальные ожидания от использования нанотехнологий связаны с углеродными нанотрубками. Углеродные связи сами по себе уникальны. Это основа органической химии или, иначе, основа всей жизни на Земле.

Малые углеродные наночастицы (кластеры) были получены лазерным испарением углеродной подложки в потоке гелия. Таким образом, были получены структуры, содержащие 3, 11, 15, 19, 23, ..., 60 и более атомов углерода. Молекула, состоящая из 60 атомов углерода  $\text{C}_{60}$ , оказалась похожей на футбольный мяч. Она имеет 12 пятиуголь-



ных и 20 шестиугольных симметрично расположенных граней, имеющих форму, близкую к шару. Эта молекула была названа фуллереном по имени архитектора и изобретателя Р. Бакминстера Фуллера, сконструировавшего геодезический свод, напоминающий структуру  $C_{60}$ . За открытие фуллеренов Р. Керл, Р. Смолли (США) и Х. Крото (Великобритания) получили в 1996 г. Нобелевскую премию по химии. А вот углеродным нанотрубкам пока ничего имени не присвоили и с Нобелевской премией вопрос пока еще открытый, хотя их структура не менее оригинальна. И самое главное, с практической точки зрения такие структура оказались гораздо полезнее.

Углеродные нанотрубки получают лазерным испарением в углеродной дуге и химическим осаждением паров. Нанотрубку можно представить как лист графита, свернутый в цилиндр. Обычно нанотрубки бывают закрытыми с обоих концов фуллереноподобными структурами. Известны вложенные или многослойные нанотрубки, в которых одна трубка находится внутри другой. Однослойная нанотрубка может иметь очень маленький диаметр 2 нм и длину 100 мкм. Углеродные трубки отличаются различной атомной структурой, причем трубки с разной структурой имеют разные свойства.

Самое интересное свойство углеродных нанотрубок заключается в том, что в зависимости от атомной структуры они могут обладать свойствами металлов (проводников) и полупроводников. В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Они способны пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Медный провод выходит из строя при плотности тока в тысячу раз меньше. Углеродные нанотрубки еще и очень прочны. Модуль Юнга углеродной нанотрубки почти в 10 раз больше, чем у стали, а предел прочности даже в 20 раз.

Такие уникальные свойства углеродных нанотрубок предполагают бесконечное множество их возможных применений.

При приложении небольшого электрического поля вдоль оси нанотрубки с ее концов происходит интенсивная эмиссия электронов. Разрабатываются плоские дисплеи, использующие электронную эмиссию углеродных нанотрубок.

Показана возможность конструирования полевых транзисторов на основе полупроводниковых нанотрубок, являющихся переключающими элементами в компьютерах. Активно обсуждается идея создания компьютера из нанотрубок.



Полевые транзисторы, изготовленные на базе полупроводниковых углеродных нанотрубок, могут быть использованы как сверхчувствительные газовые сенсоры.

Углеродные нанотрубки можно использовать в конструкциях топливных элементов — источников электрической энергии для автомобилей будущего.

Высокая электрическая проводимость нанотрубок может быть использована для создания композиционных полимерных материалов, способных экранировать электромагнитное излучение.

Из-за высокой прочности на разрыв и большого отношения длина/диаметр углеродные нанотрубки могут быть использованы в качестве упрочняющих материалов для металлов и пластиков. И так далее.

Потенциальные возможности применения нанотрубок поистине безграничны. К сожалению, за многими возможными применениями пока стоит одно большое но. Для реализации громадного потенциала необходимо разработать технологии крупномасштабного производства относительно дешевых углеродных нанотрубок.

#### ***7.4.4. Что бы ученые ни делали...***

Как печально пошутил Курт Воннегут в романе «Колыбель для кошки», что бы ученые ни делали, у них все равно получается оружие. Объемные молекулы фуллерена, похожие на футбольный мяч реально существуют. Их открытие стало результатом исследований природы материи в межзвездном пространстве. Более того, их научились синтезировать и даже легировать. В структуре наночастиц фуллеренов примерно 26% внешнего объема (между молекулами) пустует. Его заполняют атомами щелочных металлов, в результате чего фуллерены приобретают проводимость. Внутренний объем «футбольных мячей» также не долго пустовал. Синтезировано огромное количество эндофуллеренов — химических соединений, образующихся в результате внедрения атомов и ионов внутрь фуллерена.

Теоретические расчеты показали, что очередной «футбольный мяч» можно получить, соединив в замкнутую додекаэдрическую структуру 20 атомов азота. Другие расчеты показали, что такой кластер будет очень мощным взрывчатым веществом, примерно в



3 раза мощнее наиболее энергоемких современных взрывчатых веществ. Хорошо, что синтез таких молекул очень сложен и пока еще не освоен.

А вот другие военные технологии с приставкой «нано» уже стали реальностью сегодняшнего дня. В первую очередь следует упомянуть о создании новых взрывчатых веществ с объемным горением на основе интеркалированного графита. Другой пример – добавки алюминиевого порошка, измельченного до размера наночастиц, позволяют резко увеличить скорость сгорания ракетного топлива.

#### **7.4.5. Наномашины**

Природа давным-давно создала множество машин наноразмеров. Типичный пример – жгутиковый биологический двигатель, благодаря которому бактерии перемещаются в водной среде. Этот «двигатель» приводится в действие не электромагнитными силами, а химической трансформацией богатых энергией молекул аденозинтрифосфата. Нанoeлектромеxанические системы (NEMs), создаваемые человеком, пока еще находятся на ранних стадиях своего развития.

Катенаны, ставшие прародителями взаимопроникающих полимерных сеток, похоже, могут найти собственное практическое применение. Методы литографии, используемые в производстве кремниевых чипов, в плане дальнейшего уменьшения размеров элементов схем приближаются к пределу. Это стимулировало проведение исследовательских работ в области так называемых молекулярных переключателей. Молекулярные переключатели могут стать основой устройств для хранения информации и логических схем в компьютерах, использующих двоичную систему. Для запоминания информации можно использовать молекулы, способные находиться в двух различных состояниях и обратимо переводиться из одного состояния в другое при внешних воздействиях (электрический ток, свет и др.).

Для изготовления молекулярного переключателя могут быть использованы катенаны, состояние которых изменяется при подводе напряжения. Напомню, что катенаны – это химические соединения, в которых одно молекулярное кольцо механически сцеплено с другим кольцом (продето в него). На рис. 7.8 показан катенан размером  $1 \times 0,5$  нм, способный работать в качестве молекулярного переключателя.

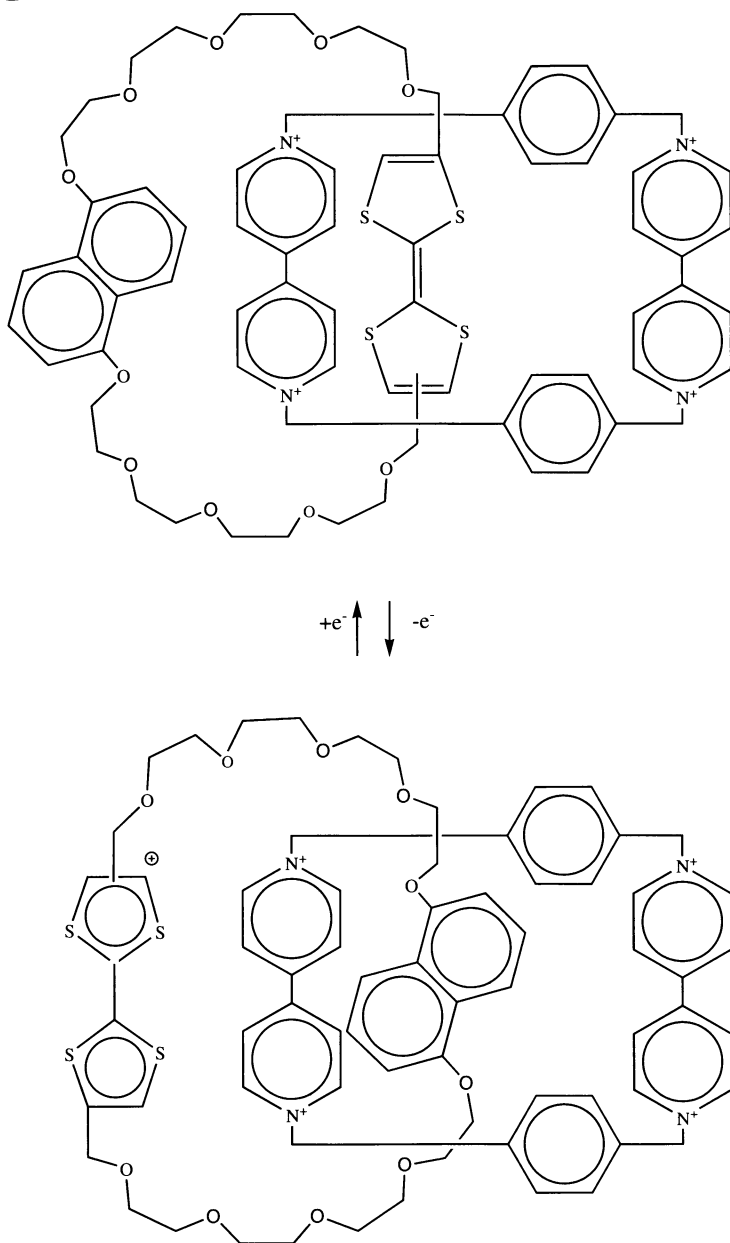
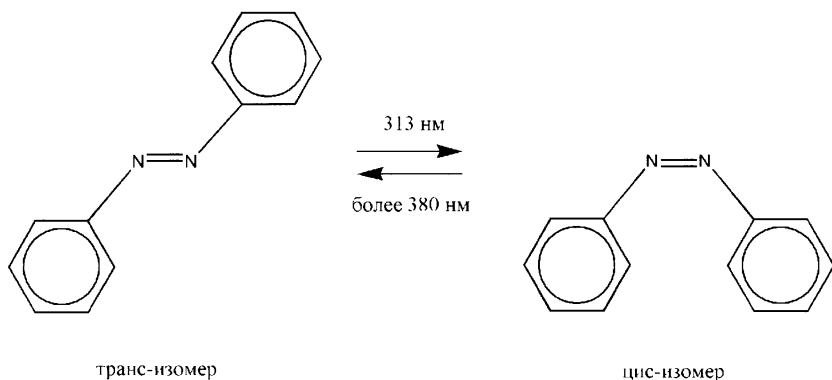


Рис. 7.8. Молекулярный переключатель на основе катенана

При приложении напряжения изменяется конформация этой сложной молекулы (или молекул?) Трудно определенно сказать, сколько молекул в катенане – одна или две. При приложении напряжения происходит окисление (прямая реакция). При этом теряется электрон и тетратиофульфалиновая группировка, содержащая серу, становится положительно заряженной. Она электростатически отталкивается от циклофановой группировки другого кольца, содержащей положительно заряженные атомы азота. Это приводит к изменению структуры – повороту одного кольца относительно другого на  $180^\circ$ . При отключении напряжения происходит обратный переход. Если монослой катенана поместить между двумя электродами, то структура (а) будет соответствовать разомкнутому состоянию переключателя (хуже проводит электрический ток), а структура (б) – замкнутому.

Молекула другого химического соединения – азобензола может изменять свою конфигурацию под действием света:



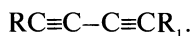
При облучении транс-изомера азобензола светом длиной волны 313 нм он переходит в цис-конфигурацию. При облучении цис-изомера азобензола светом с длиной волны более 380 нм он вновь возвращается в исходное состояние. Ученые из Мюнхенского университета обратили внимание на то, что молекула цис-изомера короче, чем молекула транс-изомера, и использовали это свойство для создания реальной модели молекулярной машины. Разницу длины молекулы в двух различных состояниях очень трудно измерить и тем более практически использовать. Поэтому была проведена полимеризация азобензола. Оказалось, что полученные полимерные цепоч-

ки также способны подвергаться транс-цис превращению. Изменение длины макромолекул, сопровождающее эти превращения, уже довольно просто можно было измерить.

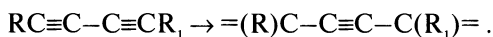
Полимерную цепочку прикрепляли между двух балок (жесткой и эластичной). При наблюдении под микроскопом наблюдалось не только знакопеременное изменение длины полимерной цепочки, но и то, как при этом совершается работа. Полимерная цепочка изгибалась эластичную балку. Это была первая демонстрация созданной человеком одномолекулярной машины, преобразующей энергию света в механическую работу. Хотелось бы мне посмотреть на того «левшу», который прикреплял макромолекулу к балкам, да и на сами балки тоже.

#### 7.4.6. Наноструктуры в полимерах

Наночастицы получают из различных органических молекул, в том числе и из макромолекул. Например, нанокристаллы могут быть получены рекристаллизацией полидиацетиленового полимера. Исходные соединения имеют общую формулу:



Посредством обмена тройных и одинарных связей образуется мономер, имеющий концевые открытые двойные связи, способные присоединять другие молекулы мономера:



При полимеризации, инициированной нагреванием, ультрафиолетовым излучением или  $\gamma$ -излучением, получаются полимерные цепочки с системой чередующихся (сопряженных) одинарных, двойных и тройных связей. Такие полимеры способны образовывать совершенные по своей структуре кристаллы, которые пронизывают полимерные цепочки. Размер кристаллов изменяется от 15 нм до 1 мкм. Нанокристаллы находят применение в полимерной оптике, поскольку полимеры, содержащие непредельные связи, обычно бывают окрашены в самые разные яркие цвета.

Говоря о положительных качествах полимеров, обычно подразумевают их высокие диэлектрические свойства. Но имеются и проводящие полимеры. Это свойство также находит интересные и полез-

ные применения. В молекулах проводящих полимеров чередуются двойные и одинарные связи ( $\pi$ -связи). В ориентированных полимерных цепях углеродные  $\pi$ -связи обеспечивают каналы проводимости отдельных полимерных наночастиц. Типичные соединения, образующие проводящие полимеры, — ацетилен ( $C_2H_2$ ), анилин ( $C_6H_5NH_2$ ), пиррол ( $C_4H_5N$ ), тиафен ( $C_4H_3S$ ). Установлено, что основной вклад в высокую электропроводность проводящих полимеров вносят первичные наночастицы с высокопроводящим ядром диаметром около 8 нм, окруженные аморфным непроводящим слоем толщиной 0,8 нм того же состава [42].

Известны звездообразные полимеры, «волосатые» наносферы, полимерные «щеточки» (рис. 7.9).

Основа этих наноконструкций — блоксополимеры. Чаще всего одни фрагменты блоксополимеров отличаются сродством к воде, а другие — нет. Звездообразные полимеры используются для улучшения механических свойств расплавов полимеров. «Волосатые» наносферы используются для очистки воды от органических примесей. Полимерные «щеточки» очень эффективны в процессах диспергирования.

Фантазии конструкторов супрамолекулярных структур (больших молекул, образованных группировкой или связыванием нескольких меньших молекул) поистине безграничны. Методами самосборки синтезированы молекулярные квадраты, содержащие переходные металлы. Аналогичные конструкции получены в форме равносторонних треугольников, пятиугольников, шестиугольников и даже трехмерного октаэдра. Существуют макромолекулы с древовидной структурой, которые называют дендритами или каскадными молекулами [43]. Отдельные дендриты можно связывать в более крупные структуры, называемые супрамолекулярными дендритами. Многие дендриты способны прочно связывать некоторые молекулы, радикалы и др.

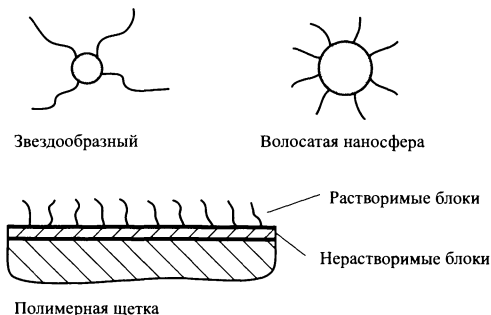


Рис. 7.9. Блок-сополимеры

#### 7.4.7. Объемноструктурированные материалы

Объединением наночастиц можно создать объемные наноструктурированные материалы. Основными структурными элементами таких материалов являются наномасштабные структурные единицы или наночастицы.

Объемноструктурированные материалы можно получить различными способами, например гальваническим осаждением металлов. Наноструктурированная медь получается при гальваническом осаждении из раствора обычного медного купороса на титановом электроде. Средний размер наночастиц при этом составляет 27 нм. Такая медь практически не имеет остаточных напряжений, а ее удлинение может достигать 30%.

Объемноструктурированные материалы, состоящие из чередующихся слоев различных материалов нанометровой толщины (TiN и NbN), имеют очень большие значения удельных площадей поверхности раздела. Такие материалы отличаются высокой твердостью, зависящей от толщины слоев, и хорошей износостойкостью.

Для того чтобы множество наночастиц образовало проводящую среду, необходимо, чтобы они имели друг с другом контакт. Для получения проводящих структур, состоящих из наночастиц золота, их сначала инкапсулируют с использованием тиолов, например додекантиола, а затем осаждают на плоскую поверхность.

Показано, что собственная реакционная способность наночастиц зависит от количества атомов в кластере. Предполагается, что, используя эту зависимость, можно создавать новые конструкционные материалы, устойчивые к коррозии.

Величина размера зерен в наноструктурированных объемных материалах влияет и на такую, казалось бы, незыблемую физическую характеристику, как температура плавления. Установлено, что индий в виде 4-нанометровых частиц плавится при температуре на 110 °C ниже обычного.

Оптическое поглощение наночастиц определяется переходами между возбужденными состояниями и зависит от размера частиц. Средневековым «нанотехнологам» удалось разработать технологию изготовления цветного витражного стекла с включениями наноразмерных металлических частиц либо частиц оксидов металлов с размерами, соизмеримыми с длиной волн видимого света. А со-



временные «нанотехнологи» всерьез поговаривают о возможности изготовления прозрачных высокопрочных металлов [39]. Все области возможного использования таких металлов трудно заранее предсказать.

#### **7.4.8. Ближе к теме**

Нанотехнологии и материалы, созданные с использованием нанотехнологий, могут быть использованы для решения проблем, имеющих прямое отношение к влагостойкости радиоэлектронной аппаратуры. В качестве диэлектрического основания печатных плат в подавляющем большинстве случаев используются композиционные материалы. В приложении к книге [39] приводится перечень научно-технических проектов в области индустрии наносистем. Несколько проектов посвящено нанокomпозиционным материалам. Предполагается, что нанотехнологии позволят создать композиционные материалы с особой устойчивостью к воздействию экстремальных факторов. Крупнейшие зарубежные компании производители печатных плат активно сотрудничают с фундаментальной наукой в области разработки базовых материалов с использованием нанотехнологий [44].

В 1960 г. Ричард Фейнман на собрании Американского физического Общества прочитал лекцию под названием «Там внизу еще очень много места», где фантазировал на тему вероятности создания и потенциальных возможностей наноразмерных материалов. Он представлял себе гравирование линий шириной несколько атомов посредством электронного пучка, предсказав электронно-лучевую литографию, используемую сегодня для изготовления кремниевых чипов. Он предлагал манипулировать отдельными атомами для создания новых малых структур с уникальными свойствами. Эти предположения также сбылись. В разделе 6.4 приведены некоторые фантазии на этот раз автора о высокоинтеллектуальных влагозащитных покрытиях. Реализуются ли эти фантазии? Может быть. Создание материалов, обладающих «интеллектуальными» свойствами (адаптивность, ассоциативность и др.), — другое интенсивно развивающееся направление в области нанотехнологий.

Влагозащитным покрытиям на основе эпиламов еще очень далеко до высокоинтеллектуальных. Но это уже вполне реальное использо-



вание нанотехнологий в области влагозащиты печатного монтажа. Если размеры чего-либо в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими, то получается наноструктура, которая называется квантовой ямой [39]. Толщина покрытий эпилами измеряется десятками ангстрем, а два других измерения совпадают с размерами печатных плат. Квантовая яма — налицо. Соответственно, и свойства этой «ямы» уникальны. Наноструктуры уже находят применение и для микромодификации традиционных влагозащитных покрытий [45]. Как оказалось, на наноуровне реализуется технология полимеризационного наполнения.

Нанотехнологии имеют громадный потенциал для использования в чрезвычайно большом и разнообразном множестве практических областей применений, в том числе и в той области, которой посвящена эта книга. От использования именно таких технологий видимо в первую очередь следует ожидать революционных изменений в области влагозащиты печатных узлов.

## 7.5. Эволюция или революция?

Революция (от лат. *revolutio* — поворот, переворот) — глубокое качественное изменение в развитии каких-либо явлений природы, общества или познания [2]. Так уж получилось, что слово «революция» нас пугает. Миллионы смертей, ничем не оправданная жестокость, поломанные судьбы, разруха — вот с чем ассоциируется в нашем сознании это слово. Революционные изменения в технике также косвенно влияют на судьбы отдельных людей, но не в такой степени.

Эволюция (от лат. *evolutio* — развертывание) — представление об изменениях в обществе и в природе, их направленности, порядке, закономерностях, как результат более или менее длительных изменений ее предшествующего состояния [2].

Эволюционные изменения носят преимущественно постепенные количественные изменения, революционные изменения — качественные, скачкообразные. Согласно Дарвину именно благодаря постепенным изменениям человек эволюционировал до современного состояния. Сам же человек в своем взаимодействии с природой склонен к использованию революционных методов. Результативность этих методов очевидна. Поэтому, если закрыть глаза на некоторые сопровождающие их негативные последствия, революционные из-

менения в технике носят прогрессивный характер. И к таковым стремятся все, даже сверхблагополучные страны Запада, обитатели которых боятся слова «революция», как огня.

### 7.5.1. Все меньше и меньше и меньше — как получить

Основная тенденция развития электроники — микроминиатюризация элементной базы. В свою очередь, основная тенденция развития технологий производства радиоэлектронной аппаратуры — увеличение плотности межсоединений. Если говорить проще, то проводники в печатных платах и зазоры между этими проводниками становятся все меньше и меньше, а реализовать их становится все сложнее и сложнее.

В самых массовых субтрактивных технологиях изготовления печатных плат проводники и зазоры между ними получаются в результате травли медной фольги. Принципиальный недостаток всех технологий травления заключается в том, что травление идет не только в желаемом направлении (по направлению к поверхности диэлектрика), но и в поперечном. Боковой подтрав проводников соизмерим с толщиной медной фольги. На практике вместо идеального профиля проводника (рис. 7.10, а), получается грибоподобный профиль (рис. 7.10, б).

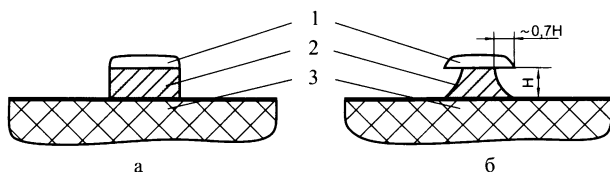


Рис. 7.10. Профили травления: а — идеальный профиль, б — реальный профиль. 1 — защитный слой, 2 — проводник, 3 — диэлектрик

При использовании в качестве защитного покрытия металлорезистов в дополнение к химическому травлению (окислительно-восстановительная реакция) добавляется еще и электрохимическое травление (обусловленное разностью потенциалов материала покрытия и меди). Если ширина проводников велика, а в самых простых печатных платах она измеряется даже миллиметрами, на боковой подтрав проводников закрывают глаза. Если же ширина проводни-

ков становится соизмеримой с их высотой (реалии сегодняшнего дня), то «боковые устремления» ставят под сомнение применимость таких технологий.

На практике величину подтрав печатных проводников в какой-то степени удастся уменьшить. Это достигается увеличением скорости травления, использованием струйного облива (перпендикулярно поверхности листа) и другими способами. Но, когда ширина проводника приближается к его высоте, эффективность таких способов становится явно недостаточной.

Шаг вперед позволило сделать использование в технологиях изготовления печатных плат базовых материалов с тонкомерной фольгой, например СТПА-5. Необходимая толщина проводника получается последующим гальваническим наращиванием меди. При использовании таких материалов величина бокового подтрав проводников невелика. Уменьшение толщины фольги от обычной (35–50 мкм) до 5 мкм позволило реализовать технологию изготовления печатных плат 4–5 классов точности.

Еще чуть-чуть вперед позволит продвинуться использование высокоинтеллектуального оборудования для травления печатных плат. При проведении процесса химического травления приходится одновременно удовлетворять два противоречивых требования. С одной стороны, нужно гарантированно удалить медь со всех «пробельных» мест печатной платы. С другой стороны, нужно обеспечить минимальный боковой подтрав проводников.

На практике для обеспечения первого требования процесс травления приходится проводить чуть больше времени, чем это нужно. В результате боковой подтрав проводников получается чуть больше, чем он мог быть в идеальном случае.

Необходимость увеличения времени травления связана и с другой реальностью. Установлено, что при травлении печатных плат струйным обливом травящая жидкость располагается на поверхности печатной платы неравномерно. В центре печатной платы образуется своеобразная лужица. Как следствие, получается где-то (на периферии) недотрав, а где-то (в центре) перетрав. Фактически, конечно, имеет место только перетрав. Но лучше от этого не становится. Появились сообщения о разработке установок травления, в которых реализуется селективное травление печатных плат. Подача травильной жидкости в отдельных форсунках регулируется с учетом образов

печатных плат и их расположения, заранее заложенных в память компьютера. На центральную часть печатных плат подается меньше травящей жидкости, чем в периферийные зоны.

Использование таких автоматизированных установок, скорее всего, поможет еще на 10–20% уменьшить конечную величину бокового подтравива проводников. А как же быть с теми гипотетическими 6 и 7 классами точности печатных плат? Идеальный вариант — искать решение «на стороне». Почему бы не получить такую медную фольгу, скорость травления которой во взаимоперпендикулярных направлениях разнится? Вариантов решения этой задачи просматривается много. На первый взгляд, достаточно реализовать анизотропную кристаллическую структуру меди в фольге. Но, увы, такой подход пока еще не реализован на практике.

Реальное решение этой задачи было предложено в СССР Ф.П. Галецким еще в 1982 г. [46]. Речь идет о технологии изготовления печатных плат методом переноса (ПАФОС), доведенной до уровня промышленного использования. В этой технологии проводящий рисунок сначала формируется на временных носителях — листах из нержавеющей стали, поверхность которых покрывается гальванически осажденной медной шиной. На этих листах формируется защитный рельеф пленочного фоторезиста. Проводники получают гальваническим осаждением тонкого слоя никеля и меди во вскрытые в фоторезисте рельефы. После удаления пленочного фоторезиста проводящий рисунок впрессовывается в диэлектрик. Прессованный слой вместе с медной шиной механически отделяется от поверхности временных носителей. В слоях без межслойных переходов медная шина травливается. При изготовлении двухсторонних слоев с межслойными переходами (двухсторонних печатных плат) перед травлением медной шины создаются межслойные переходы посредством металлизации отверстий.

Преимущество этого метода заключается в том, что проводящий рисунок, утопленный в диэлектрик и защищенный сверху слоем никеля, при удалении медной шины не подвергается травлению. Поэтому форма, размеры и точность проводящего рисунка определяются рисунком рельефа, т.е. процессами фотолитографии. Профиль проводников, создаваемых по этой технологии, получается близким к идеальному (рис. 7.10, а). В данной технологии центр тяжести при решении задачи получения сверхплотного ри-

сунка печатных схем смещается в область фотолитографии. А современные достижения в области фотолитографии и лазерного экспонирования позволяют реализовать в печатных платах проводники и зазоры между ними величиной 50 мкм и менее.

Работы Ф.П. Галецкого в какой-то степени опередили свое время. Свидетельство этому — современные публикации зарубежных разработчиков о (своих?) достижениях [47, 48]. Так, специалисты фирмы «Samsung» заявляют, что, используя технологию переноса, они могут получать в печатных платах проводники и зазоры между ними 8—10 мкм. До того уровня разрешения, который реализуется в микросхемах, уже рукой подать.

### ***7.5.2. Все меньше и меньше и меньше — как обеспечить изоляцию***

Реализация очень высокого уровня разрешения в печатных платах — очень сложная задача. Но, используя эво-революционные методы развития, разработчики и производители печатных плат все более и более приближают свои изделия к изделиям микроэлектроники.

В технике решение одной задачи, как правило, приводит к появлению других не менее сложных задач. В данном случае такой не менее сложной задачей является обеспечение необходимого уровня сопротивления изоляции в сверхмалых (сверхузких) зазорах между элементами проводящего рисунка печатных плат. Практически все макроскопические электрические характеристики (поверхностное сопротивление изоляции, объемное сопротивление изоляции, напряжение на пробой) однозначно связаны с величиной этого зазора. Чем он меньше, тем эти показатели хуже. Да еще и эта пресловутая влага! В условиях воздействия влаги электроизоляционные характеристики полимеров только ухудшаются. Причем у композиционных материалов они ухудшаются в гораздо большей степени, чем у ненаполненных полимерных материалов.

Но, как уже говорилось ранее, по целому ряду причин от использования композиционных материалов для изготовления подложек печатных плат в ближайшем будущем отказаться не удастся. Можно, конечно, сделать качественный скачок и перейти к другим материалам, например к керамике. Но это будут уже не печатные платы, а скорее изделия микроэлектроники. Пока что разработчики и изго-



товители базовых материалов для печатных плат не готовы к таким революционным изменениям. Они, используя традиционные (эволюционные) методы, продолжают шаг за шагом улучшать технические характеристики этих материалов.

Направления, в которых делаются эти шаги, очевидны:

- улучшение адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз наполнитель—полимерная матрица;
- использование новых видов полимеров с улучшенными электрофизическими свойствами;
- модификация и совершенствование структуры традиционных полимеров, используемых в производстве стеклотекстолитов (эпоксидных смол);
- использование новых типов наполнителей либо наполнителей с улучшенными техническими характеристиками и т.д.

Также очевидны успехи, которые достигаются в процессе такого эволюционного развития. Пока что разработчики базовых материалов с трудом, но все-таки успевают удовлетворить «ненасытные» требования разработчиков и производителей печатных плат. Подтверждение этого — успехи зарубежных производителей базовых материалов. Но те же производители признают, что решать эту задачу становится все труднее. Все чаще и чаще они бросают свой озабоченный взгляд в направлении нанотехнологий. От нанотехнологий сейчас все ожидают чудес. И самое удивительное, что во многих случаях эти ожидания сбываются. Вот уж поистине революционное направление развития науки и техники. Сколько еще неожиданных скачков предстоит нам увидеть и даже ощутить!

Но иногда скачкообразные изменения можно реализовать, делая шаг не вперед, а всего лишь в сторону или даже назад! Уменьшая зазоры между проводниками, разработчики и изготовители печатных плат решают свои задачи, ставя при этом не менее сложные задачи другим (изготовителям базовых материалов). Появление технологии полимеризационного наполнения (отечественной технологии!) позволяет частично переложить ответственность за конечный уровень сопротивления изоляции в печатных платах на изготовителей печатных плат. И, если изготовители базовых материалов и изготовители печатных плат будут работать в единой связке, можно сделать очередной скачок вперед в направлении повышения уровня изоляции в сверхмалых зазорах между проводниками печатных плат.

Под шагом в сторону следует понимать привлечение для решения общей задачи нетрадиционных исполнителей — тех, кто до сих пор умел уровень сопротивления изоляции в печатных платах только уменьшать. Шаг назад имеет отношение только к технике. Если в технологии изготовления печатных плат использовать комбинацию очень плохой стеклотекстолит + полимеризационное наполнение, то можно получить максимально высокий результат.

### 7.5.3. Что нас ждет впереди?

Более или менее подробно мы проследили две ветви эволюционного (или революционного?) развития, имеющие прямое отношение к теме влагостойкости печатного монтажа. Так все же эволюционного или революционного? Налицо признаки как эволюции (количественные изменения), так и революции (скачкообразные изменения). Споры вызывает лишь правомерность отнесения этих скачкообразных изменений к революционным.

Действительно, сумасшедшие темпы развития микроэлектроники несопоставимы по скорости и амплитуде скачков с теми изменениями, которые имеют место в смежных областях, без приставки «микро». Видимо, отталкиваясь от этого реально существующего факта, в статье [49] изменения, происходящие ныне в области «макроскопического» производства радиоэлектронной аппаратуры, отнесены к эволюционным. Правда, при этом сделана оговорка, что в области конструирования все-таки наблюдается качественный переход. С этими утверждениями можно согласиться, а можно и не согласиться. Действительно, основные принципы, на которых базируются технологии изготовления печатных плат и печатных узлов, технологии влагозащиты этих узлов пока остаются довольно стабильными. Но периодически (или хаотически?) вспыхивают яркие звездочки новых оригинальных технических решений, знакомство с которыми доставляет подлинное эстетическое наслаждение.

Интенсивное развитие микроэлектроники все же потребует в будущем серьезных качественных изменений не только в принципах конструирования радиоэлектронной аппаратуры, но и в технологиях, призванных их реализовать. Объективные законы развития техники свидетельствуют в пользу этого. Конкретнее — закон согласования рассогласования технических систем, известный нам из ТРИЗ.

Хотелось бы знать, какими будут эти изменения. На первый взгляд, этот вопрос из области хиромантии. Кто из нас не мечтает заглянуть в будущее? К сожалению, сколько бы мы ни смотрели на ладонь, предугадать, как будет развиваться в будущем автомобиль или сотовый телефон, нам не удастся. А очень хочется. Ведь тот, кто правильно предугадает, в каком направлении будет происходить развитие техники в зоне его практических интересов, скорее всего, и победит. Но... в последние годы «технической хиромантией» стали активно заниматься ведущие мировые корпорации — гранды, работающие в области электроники (Samsung, LG и др.). Причем в своей предсказательной деятельности они используют и довольно успешно все те же законы развития технических систем.

Так все же, что нас ждет впереди?

Если говорить о конкретных технических решениях, то можно говорить лишь о вероятности появления тех или иных новых оригинальных технических решений. Каких? Направления развития техники и механизмы нахождения конкретных оригинальных технических решений может подсказать ТРИЗ.

Если говорить об эволюционных или революционных изменениях, то, несомненно, без эволюционных изменений не обойтись, так же как и без революционных. Все более и более увеличивающаяся «вилка» между развитием микроэлектроники и макроэлектроники — объективная предпосылка к осуществлению масштабной революции в последней.

Если же говорить о том, где с большей вероятностью следует искать новое, а точнее, принципиально новое, то можно сказать однозначно — в области микро- и нанотехнологий. Это направление развития соответствует еще одному закону развития технических систем — закону перехода технических систем на микроуровень.

## Литература

1. Медведев А. Обновление технологий в российской электронной промышленности // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 1—2.
2. Советский энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. М.: Сов. энцикл., 1989.



3. Астафьев А.М. Окружающая среда и надежность радиотехнической литературы. М.: Энергия, 1965.
4. Яковлев А.Д. Порошковые краски. Л.: Химия, 1987.
5. <http://www.gamma-resurs.ru>
6. ТУ 2241-001-71439219-2004. Полимерная композиция «Гаммавоск» СИМ-01.
7. <http://www.epilam.ru>
8. Андреева О.Г., Ганцевич И.Б., Романова Н.А. Использование защитных молекулярных пленок — эпиламов в часовой промышленности // Экономика и производство. Приложение: Технологии, оборудование, материалы. 2000. № 7.
9. Синюгина Л.А., Белов Е.Н., Комлевский А.В. и др. Материалы типа «эпилам» для влагозащиты микросборок и узлов на печатных платах // Экономика и производство. Приложение: Технологии, оборудование, материалы. 1999. № 7.
10. ГОСТ 23752-79. Платы печатные. Общие технические условия.
11. Медведев А.М. Надежность и контроль качества печатного монтажа. М.: Радио и связь, 1986.
12. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции: Пер. с англ. М.: Химия, 1988.
13. Уразаев В. Повышение влагостойкости многослойных печатных плат // Электронные компоненты. 2002. № 3.
14. Уразаев В. Новый подход к проблеме улучшения качества печатных плат // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 1992. № 4.
15. Уразаев В. О проблеме влагостойкости печатного монтажа // Компоненты и технологии. 2002. № 4.
16. Уразаев В. Повышение надежности многослойных печатных плат // Схемотехника. 2002. № 6.
17. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979.
18. Захарченко Т.А. Ядерная магнитная релаксация жидкостей в пористых средах. Казань: Изд-во КГУ, 1984.
19. Поденко Л.С. Релаксация ядерной намагниченности жидкостей в коллоидных средах. Новосибирск: Наука, 1991.
20. Чураев И.В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990.
21. Тугов Ш.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989.
22. Оудиан Дж. Основы химии полимеров: Пер. с англ. М.: Мир, 1974.
23. Уразаев В. Все взаимопроникает, все... // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3.

24. Уразаев В. Время – вперед! // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 1.
25. Уразаев В.Г. Путешествие в страну ТРИЗ. Записки изобретателя. М.: Солон-Пресс, 2003.
26. Уразаев В.Г. Способ влагозащиты печатных плат по заявке РФ № 2003138069 от 29.12.2003 г.
27. Задонцев Б.Г., Западинский Б.И., Межиковский С.М. Композиционные материалы на основе олигомеров акрилового ряда и их аналогов // Пластмассы. 1984. № 5.
28. Ошарин В.И. и др. Многослойный печатный монтаж в приборостроении, автоматике и вычислительной технике. М.: Машиностроение, 1978.
29. Уразаев В.Г. Расслоения в подложках печатных плат и методы борьбы с ними // Радиопромышленность. 1994. № 4.
30. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1984.
31. ГОСТ 27200-87. Платы печатные. Правила ремонта.
32. Уразаев В. Повышение надежности металлизированных переходов в печатных платах // Электроника: НТБ. 2002. № 5.
33. Biglia R. Neue Materialien für Mehrlagen-Leiterplatten // Elektronik Produktion und Prüftechnik. 1984. No. 9.
34. [http://www.pcbfab.ru/typepcb/typepcb\\_relief.html](http://www.pcbfab.ru/typepcb/typepcb_relief.html)
35. Алферов А., Богданов А., Богданов Ю. Преимущества двухсторонних рельефных печатных плат // Электронные компоненты. 2001. № 5.
36. Уразаев В. Полимеризационное наполнение: новые технологии, контрафактные предложения // Компоненты и технологии. 2004. № 4.
37. Уразаев В.Г. Способ изготовления рельефных печатных плат по заявке РФ № 2004109773 от 30.03.2004 г.
38. <http://www.ats.net/deutsch/technologie/technologieplattform.html>
39. Пул Ч., Оуэн Ф. Нанотехнологии: Пер. с англ. М.: Техносфера, 2005.
40. Макушин М. Становление многорукого бога // Электроника: НТБ. 2003. № 4.
41. <http://www.membrana.ru/articles/technic/2002/01/31/181300.html>
42. Wessling B. Conductive Polymers as Organic Nanometals, in Nalwa (2000). Vol. 5. Ch. 10. P. 501.
43. Archut A., Vogtle F. Dendritic Molecules – Historic Development and Future Applications, in Nalwa (2000). Vol. 5. Ch. 5. P. 333.
44. <http://www.ats.net/deutsch/technologie/technologieplattform.html>
45. Повышение водостойкости покрытий, их ресурса микромодификацией наноструктурами. Программа семинара «Проблемы влагозащиты узлов и блоков РЭА и пути их решения». Санкт-Петербург. 12–14 апреля 2005 г.

46. Галецкий Ф.П. Способ изготовления многослойных печатных плат. Авторское свидетельство СССР № 970737, 1982.
47. Бечтлофф У., Фихлер Р., Шмидер К.. «Айсберг» опережает! // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3.
48. Ватанабе Риочи. Замечательная идея от фирмы Samsung // Компоненты и технологии. Приложение: Технологии в электронной промышленности. 2005. № 4.
49. Медведев А. Технологии печатных плат. Эволюция или революция? // Электронные компоненты. 2001. № 5.

## НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"

### Серия "Мир электроники"

- Т. Ратхор *Цифровые измерения. Методы и схемотехника* 2-е изд.  
К. Фрике *Вводный курс цифровой электроники* 2-е изд.  
В. Варадан, К. Виной, К. Джозе *ВЧ МЭМС и их применение*  
Э. Розеншер *Оптоэлектроника*  
О. Ермаков *Прикладная оптоэлектроника*  
В. Немудров, Г. Мартин *Системы-на-кристалле. Проектирование и развитие*  
А. Медведев *Печатные платы. Конструкции и материалы*  
А. Медведев *Технология производства печатных плат*  
В. Федоров, Н. Сергеев, А. Кондрашин *Контроль и испытания  
в проектировании и производстве РЭС*  
Дж. Фрайден *Современные датчики. Справочник*  
Б. Эггинс *Химические и биологические сенсоры*  
В. Неволин *Зондовые нанотехнологии в электронике*  
А. Лапин *Интерфейсы. Выбор и реализация*  
В. Мелешин *Транзисторная преобразовательная техника*  
В. Гуртов *Твердотельная электроника* 2-е изд.  
Д. Крекрафт, С. Джерджли *Аналоговая электроника*  
Д. Каплан, К. Уайт *Практические основы аналоговых и цифровых схем*  
С. Рама Редди *Основы силовой электроники*

### *Готовятся к печати:*

- Р. Корис, Х. Шмидт-Вальтер *Справочник инженера-схемотехника*  
А. Медведев *Сборка и монтаж электронных узлов*  
Р. Джексон *Новейшие датчики*  
Д. Дейнека и др. *Контроль и тестирование микросхем*

**Полная информация о всех вышедших и готовящихся к печати  
книгах находится на сайте [www.technosphera.ru](http://www.technosphera.ru)**

Принимаются заявки на книги с доставкой по России  
наложенным платежом или с предоплатой по счету.  
По почте: 125319 Москва, а/я 594, издательство "Техносфера"  
По факсу: (495) 9563346  
E-mail: [knigi@technosphera.ru](mailto:knigi@technosphera.ru)

Заявки на книги присылайте по адресу:  
125319 Москва, а/я 594  
Издательство «Техносфера»  
**e-mail: knigi@technosphaera.ru**  
**sales@technosphaera.ru**  
факс: (095) 956 33 46

В заявке обязательно указывайте  
свой почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте  
**<http://www.technosphaera.ru>**

**Уразаев Владимир Георгиевич**  
**Влагозащита печатных узлов**

Компьютерная верстка – О.Н. Поспелова  
Корректор – О.Ч. Кохановская  
Дизайн книжных серий – С.Ю. Биричев  
Ответственный за выпуск – Л.Ф. Соловейчик

---

Формат 60х90/16. Печать офсетная.  
Гарнитура Ньютон.  
Печ. л. 21,5. Тираж 1500 экз. Зак. № 206.  
Бумага офсет № 1, плотность 65 г/м².

---

Издательство «Техносфера»  
Москва, Лубянский проезд, дом 27/1

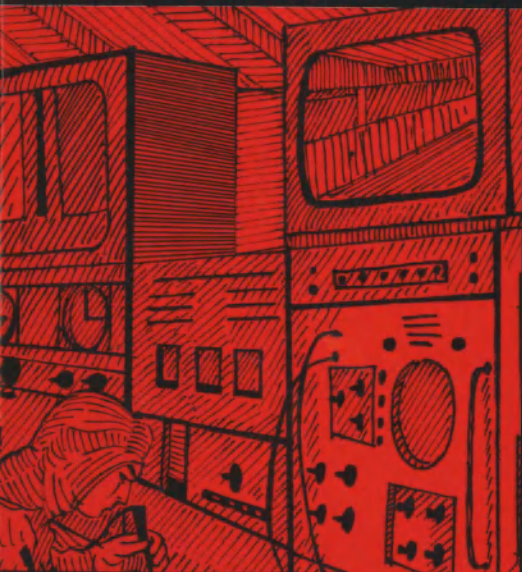
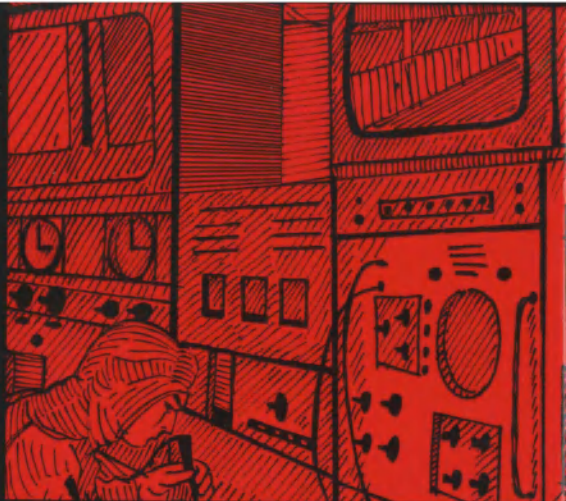
---

Диапозитивы изготовлены ООО «Европолиграфик»  
Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография №1»,  
428019, г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15.

# мир электроники

В. Г. УРАЗАЕВ

Влагозащита  
печатных узлов



В. Г. УРАЗАЕВ – К.Т.Н. , АВТОР  
ОКОЛО 40 ИЗОБРЕТЕНИЙ  
И БОЛЕЕ 50 ПУБЛИКАЦИЙ

КОНСТРУКТИВНО-  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ  
ВЛАГОСТОЙКОСТИ  
СОВРЕМЕННОЙ  
ЭЛЕКТРОННОЙ АППАРАТУРЫ



ТЕХНОСФЕРА



ISBN 5-94836-067-9



9 785948 360676 >