Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова»

Факультет химии, биологии и биотехнологии

Кафедра общей и неорганической химии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

«Разработка силоксанового тиксотропного компаунда, предназначенного для защиты высоковольтных полупроводниковых приборов»

Исполнитель:
Студентка 2 курса
очной формы обучения
направления подготовки
04.04.01 Химия. Программа
«Неорганическая химия»
Гуззитаева Марина Федровна

Научный руководитель:
к.х.н., доцент
Неёлова Ольга Владимировна

«Допущена к защите»

Зав. кафедрой к.х.н., доцент Кубалова Л.М.

Владикавказ - 2019

Содержание

Введение	3
1.ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Методы получения кремнийорганических соединений	6
1.2. Кремнийорганические полимерные материалы,применяемые для защиты изделий электронной техники	15
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	21
2.1. Выбор и подготовка компонентов для разработки тиксотропного компаунда, отверждающегося по реакции поликонденсации	21
2.2. Разработка рецептуры тиксотропного компаунда	26
2.3. Исследование свойств компаундов К-1Т и К-2Т	31
2.3.1. Исследование электроизоляционных свойств кремнийорганических компаундов К-1Т и К-2Т	31
2.3.2. Изучение физико-механических свойствкомпаундов К-1Т и К-2Т	36
2.3.3. Исследование термостойкости	37
2.3.4. Исследование морозостойкости	42
2.3.5. Исследование влагозащитных свойств	42
2.3.6. Исследование степени чистоты	43
2.3.7. Исследование коррозионной активности	45
2.4. Сравнение свойств компаундов К-1Т и К-2Т и их отечественного и зарубежного аналогов	46
Выводы	49
Список литературы	51

ВВЕДЕНИЕ

В современном электронном приборостроении уделяется особое внимание разработке новых типов кремниевых высоковольтных полупроводниковых приборов (ПП), работающих при напряжениях 10кВ и выше с предельной рабочей температурой 175-200°С. Это требует создания новых защитных материалов, обладающих высокими электроизоляционными характеристиками в широком диапазоне температур, влаго- и термостойкостью, хорошими физико-механическими свойствами, отсутствием коррозии к конструкционным материалам и способностью к пассивации активной поверхности полупроводникового прибора.

Для обеспечения высоких физических характеристик приборов электронной техники, работающих в жестких режимах эксплуатации, используются различные способы защиты, в том числе и комбинированные. Вначалена активную часть прибора – p-n - переход– наносят подслой, представляющий собой композицию на растворителе, для пассивации активной поверхности, а затемпокрывают несколькими слоями защитных материалов, так как задача создания одного универсального диэлектрика, в равной мере пригодного для пассивации и защиты всех типов приборов является практически невыполнимой [2].

Наиболее перспективными для решения проблемы защиты и герметизации высоковольтных ПП являются эластомерные кремнийорганические полимерные материалы, позволяющие обеспечить рабочие характеристики изделий электронной техники (ИЭТ), работающих в условиях воздействия агрессивных факторов окружающей среды [2]. Вулканизация этих композиций проводится как при комнатной температуре по реакции поликонденсации (тип RTV), так и по реакции полиприсоединения (тип LTV) [9, 24].

Инициатором реакции полимеризации для RTV-силиконов, содержащих низкомолекулярный кремнийорганический каучук и отверждающую систему,

является влага воздуха. В результате реакции поликонденсации, как правило, выделяется небольшое количество спирта, который практически не взаимодействует с кремнийорганическими полимерами и не ухудшает физико-химические свойства RTV-силиконов [1]. Кроме того, эти материалы отличаются хорошей атмосферо- и влагостойкостью, выдерживают воздействие высоких температур (250-350ºС) и низких температур (до -100ºС), обладают хорошей адгезией к кремнию, металлам, керамике, стеклу и различным пластмассам.

Силиконы хорошо совмещаются с различными наполнителями и добавками, что даёт возможность значительно повышать их твёрдость, эластичность, механическую прочность и адгезионную способность к различным материалам.

Целью работы является:

- изучение литературных данных по способам получения и физико-химическим свойствам силоксановых полимерных материалов, применяемых в качестве защитных и герметизирующих покрытий в электронном приборостроении;
- разработка силоксанового тиксотропного компаунда, предназначенного для защиты высоковольтных полупроводниковых приборов, работающих при напряжениях 10кВ и выше с предельной рабочей температурой 175-200ºС.

Работа направлена на решение **актуальной проблемы** создания новых полимерных материалов со специальными свойствами, предназначенных для защиты изделий микро- и наноэлектроники.

Научная новизна полученных результатов состоит в разработке рецептуры и исследовании физико-химических, технологических и защитных свойств тиксотропных силоксановых компаундов, отверждающихся по реакции поликонденсации.

Практическая ценность проведенных исследований заключается в том, что разработанные тиксотропные кремнийорганические компаунды

могут быть использованы для защиты p-n-переходов бескорпусных высоковольтных полупроводниковых приборов от воздействия жестких климатических факторов (повышенных и пониженных температур, электрических напряжений, влаги, радиации и др.).

Экспериментальная часть выпускной квалификационной работы была выполнена в АО «Научно-исследовательский институт электронных материалов» (НИИЭМ) в лаборатории кремнийорганических материалов (руководитель – к.х.н. Панова Т.А.). Выражаем благодарность генеральному директору АО «НИИЭМ» Шутову Д.Г. за возможность проведения исследований физико-химических свойств и длительных испытаний образцов разработанных кремнийорганических композиций.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.2. Методы получения кремнийорганических соединений

Созданию, разработке методов получения и применению большого разнообразия кремнийорганических соединений (мономеров и полимеров) и материалов на их основе, выпускаемых современной мировой промышленностью, предшествовали исследования многих ученых-химиков в течение последних 200 лет. Несмотря на значительную распространенность элемента кремния в природе, он был открыт сравнительно поздно.

Французские исследователи Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар в 1811 г. при взаимодействии паров фторида кремния SiF_4с металлическим калием получили порошок буро-коричневого цвета [8]:

$$4K + SiF_4 \rightarrow 4KF + Si.$$

Однако полученное вещество не было описано ими как новый элемент. И лишь позднее в 1823 г. шведский химик Й. Берцелиус дал описание кремния как элемента, полученного им при взаимодействии гексафторосиликата калия K_2SiF_6 с металлическим калием при высокой температуре [11]:

$$K_2SiF_6 + 4K \rightarrow Si + 6KF.$$

Новый элемент Берцелиус назвал «силиций» (от лат. silex - кремень). В 1834 г. российский химик Герман Иванович Гесс ввел в химическую терминологию русское название элемента «кремний».

Й. Берцелиус установил, что при нагревании аморфный кремний энергично взаимодействует с газообразным хлором с образованием тетрахлорида кремния $SiCl_4$, обладающего удушливым запахом. С водой тетрахлорид кремния легко гидролизуется с образованием хлороводорода и диоксида кремния:

$$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl.$$

Кристаллический кремний был получен только в 1854 г. французским химиком А.Э. Сент-Клер Девилем.

В 1844 г. французский химик Ж. Эбельмен синтезировал первое кремнийорганическое соединение – этиловый эфир ортокремниевой кислоты (тетраэтилортосиликат или тетраэтоксисилан) с помощью реакции взаимодействия тетрахлорида кремния $SiCl_4$ с этиловым спиртом [23]:

$$4C_2H_5OH + SiCl_4 \rightarrow Si(OC_2H_5)_4 + 4HCl.$$

Д.И. Менделеев впервые установил строение этого эфира, а также указал на способность кислородных соединений кремния образовывать полимерные продукты.

В 1857 г. немецкий химик, ученик Й. Берцелиуса, Ф. Велер получил трихлорсилан $HSiCl_3$ по реакции взаимодействия кремния с хлороводородом при нагревании в виде дымящейся жидкости. Это вещество явилось важнейшим продуктом для будущего производства кремнийорганических полимеров.

Позднее, в 1863 г. французский химик Ч. Фридель и американский студент, обучавшийся в Париже, Дж. Крафтс, синтезировали первое кремнийорганическое соединение тетраэтилсилан $Si(C_2H_5)_4$, в котором органический радикал непосредственно связан с атомом кремния [8]. Вначале они синтезировали воспламеняющееся на воздухе органическое соединение цинка – диэтилцинк, который смешали с тетрахлоридом кремния. Смесь поместили в стеклянную трубку, которую затем запаяли и нагревали при температуре 160°С. Реакция протекает по уравнению:

$$SiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow Si(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2.$$

Исследование химических свойств тетраэтилсилана показало, что это вещество не разлагается водой, кислотами и щелочами. Эта работой заинтересовался молодой немецкий химик А. Ладенбург. Используя эту реакцию, он в 1872 г. синтезировал диэтилдиэтоксисилан $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, который при гидролизе образует спирт и соединение с силоксановой цепочкой –Si – O – Si–, устойчивое к воздействию высоких и низких температур [6]:

$$n(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow HO-\left[\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ Si-O \\ | \\ C_2H_5 \end{array}\right]_n-H + 2nC_2H_5OH$$

Английский химик-органик Ф. Киппинг из Ноттингемского университета в период с 1898 по 1939 г.г. синтезировал по реакции Гриньяра значительное количество новых кремнийорганических веществ [3]. Ф. Киппингпо аналогии с номенклатурой, принятой в органической химии, предложил использовать термин **«силикон»** для соединений, содержащих связь Si – O, как для кетонов [22]. Однако, в итоге, он пришел к убеждению, что этот класс веществ особого интереса для химии не представляет. Но термин «силиконы» связан с именем Киппинга.

В конце 1930-х годов лишь немногие химики осознали огромную ценность и практическую значимость нового класса веществ – полисилоксанов. Среди них это крупнейший американский химик-кремнийорганик Юджин Рохови академик АН СССР К.А. Андрианов – выдающийся ученый-химик, основатель отечественной кремнийорганической промышленности.

В середине 30-х годов Андриановым была выдвинута идея синтеза нового класса полимеров, цепи молекул которых состоят из атомов кремния и кислорода [10]. Вместо реакции Гриньяра он опирался на перспективный способ получения соединений, содержащих связь Si–C, каталитическим взаимодействием кремния с органогалогенами, предложенный Юджином Роховым. Это так называемый прямой синтез, позволивший получать органохлорсиланы:

$$RCl \xrightarrow[280-450\ ^\circ C]{Si/Cu} R_xSiCl_{4-x} \quad (R = Me,\ Et,\ Ph\ и\ др.)$$

В 1945 г. К.А. Андриановым были отработаны условия получения кремний-медного сплава и проведен промышленный прямой синтез

органохлорсиланов [10]. Первую отработку технологии проводили в Всесоюзном институте авиационных материалов (ВИАМ).

Ю. Рохов впервые в 1945 г. обнаружил, что при нагревании кремния с парами алкилгалогенидов можно получить органохлорсиланы:

$$Si + 2CH_3Cl \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2.$$

Однако при протекании этой реакции образуются и другие продукты, например: $(CH_3)_3SiCl$, CH_3SiCl_3, $HSiCl_3$, CH_3SiHCl_2, $(CH_3)_3SiCl$, $SiCl_4$, Si_2Cl_6. Поэтому были разработаны методы разделения смеси органохлорсиланов, а полученные вещества были использованы для синтеза разнообразных кремнийорганических продуктов.

Впоследствии с использованием углеводородов и хлорида бора в качестве катализатора был разработан более дешевый способ получения органохлорсиланов, например:

$$C_6H_6 + HSiCl_3 \xrightarrow[\text{Давление}]{BCl_3,\ 275^\circ C} C_6H_5SiCl_3 + H_2$$

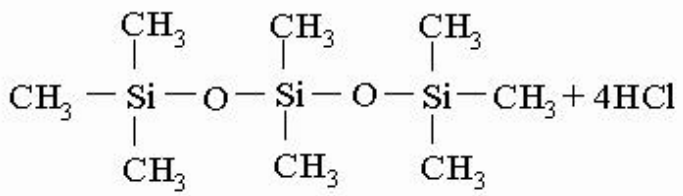
$$CH_2{=}CH_2 + CH_3SiCl_2H \xrightarrow[\text{Давление}]{BCl_3,\ 275^\circ C} CH_3SiCl_2C_2H_5$$

Было показано, что при обработке водой триметилхлорсилана происходит его гидролиз и образуется кремнийорганическая жидкость – гексаметилдисилоксан:

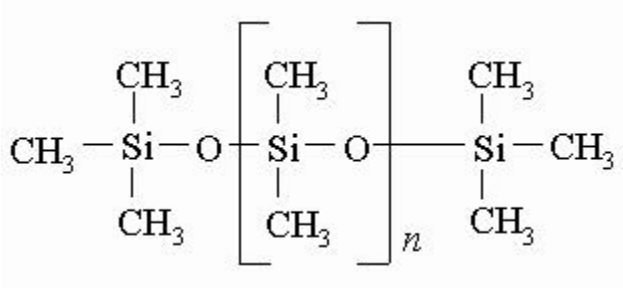
$$2(CH_3)_3SiCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3 + 2HCl.$$

Гидролиз смеси триметилхлорсилана и диметилдихлорсилана, можно представить следующим уравнением:

$$2(CH_3)_3SiCl + (CH_3)_2SiCl_2 + 2H_2O \rightarrow$$

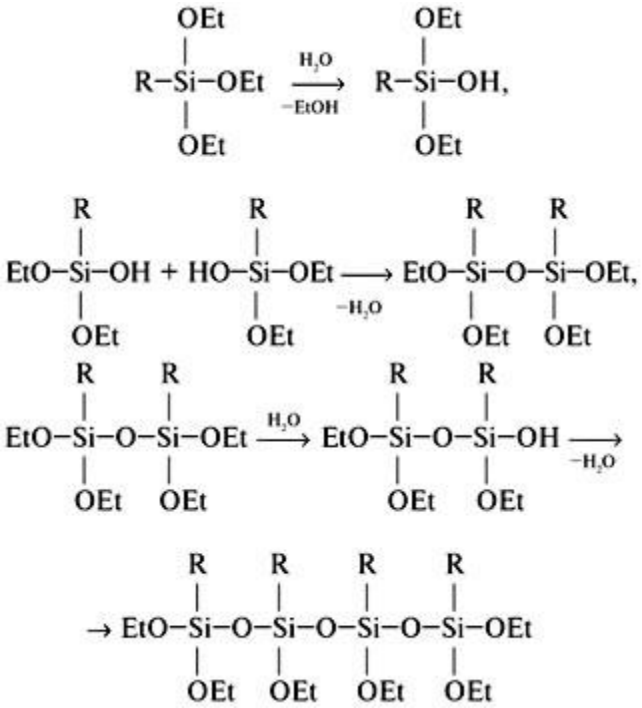


В присутствии избытка диметилдихлорсилана можно получить полимеры с более длинной силоксановой цепью:



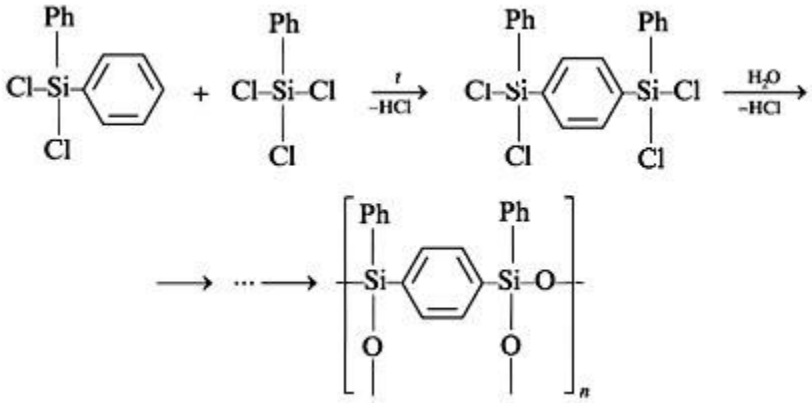
Таким образом, большое разнообразие кремнийорганических соединений можно синтезировать из хлорсиланов и органохлорсиланов.

С конца 1930-х гг. К.А. Андрианов разрабатывает ряд методов, использующих реакцию гидролиза органоалкоксисиланов с последующей конденсацией силанольных групп. Андрианов показал, что варьированием соотношением исходных реагентов можно регулировать длину получаемых органосилоксановых цепей. Это были первые кремнийорганические полимеры – силоксановые цепи, обрамленные органическими группами (полиорганосилоксаны) [10]:



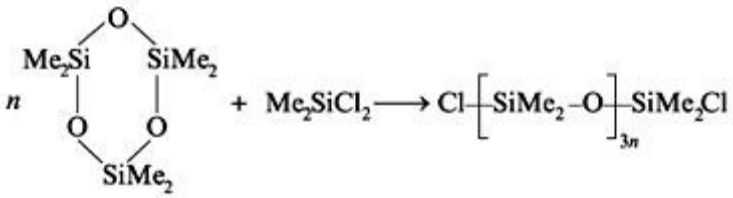
Перспективность нового класса полимеров первое время не была очевидной. Однако Андрианов доказал, что эти соединения могут послужить основой для получения большого числа разнообразных термостойких материалов со специальными свойствами.

К.А. Андрианов совместно с В.М. Котовым предложил метод синтеза нового класса полимеров – полифенилфениленсилоксанов – пиролизом фенилтрихлорсилана и дифенилдихлорсилана. В результате реакции были получены соединения, в которых атомы кремния соединены через фениленовый мостик. При их гидролизе с последующей термической конденсацией были получены полифенилфениленсилоксаны, обладающие высокой термостойкостью [11]:

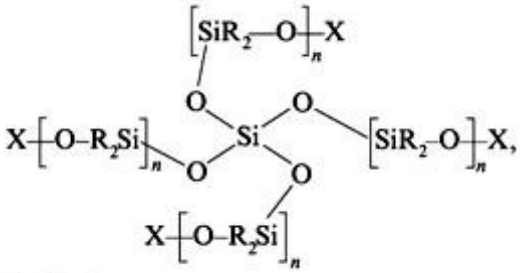


Это привело к разработке термостойких кремнийорганических электроизоляционных лаков.

К.А. Андрианов с В.В. Северным предложили простой и удобный метод получения силоксановых олигомеров заданной длины с различными функциональными группами на концах цепи по реакции теломеризации циклосилоксанов:

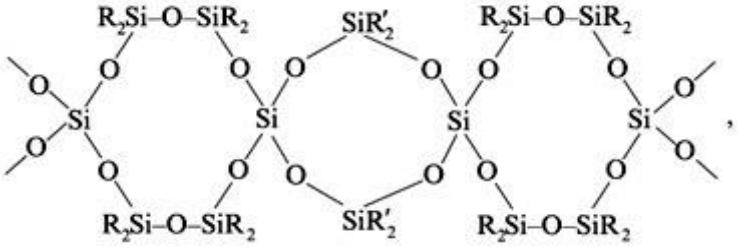


К.А. Андрианов, используя разветвленные и крестообразные полимеры с концевыми функциональными группами, получил сетчатые полимеры, обладающие термоэластичностью и высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствам [10]:



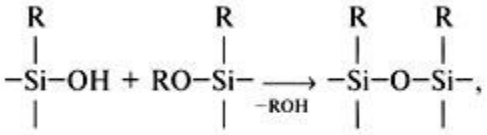
где X = H, Ac

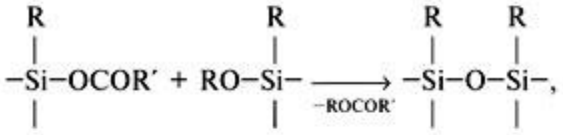
Исследование конденсации крестообразных олигомеров типа $[HO(SiR_2O)_n]_4Si$ показало, что полимеры с сетчатой структурой молекул образуются лишь при n > 6. При более низких значениях n образуются растворимые полимеры – спироциклические силоксаны:

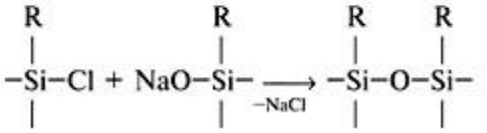


где R, R′ = Me, Et, Ph

Вслед за гидролитической конденсацией были разработаны исследователями школы К.А. Андрианова различные виды гетерофункциональной поликонденсации, приводящие к формированию силоксановых связей:

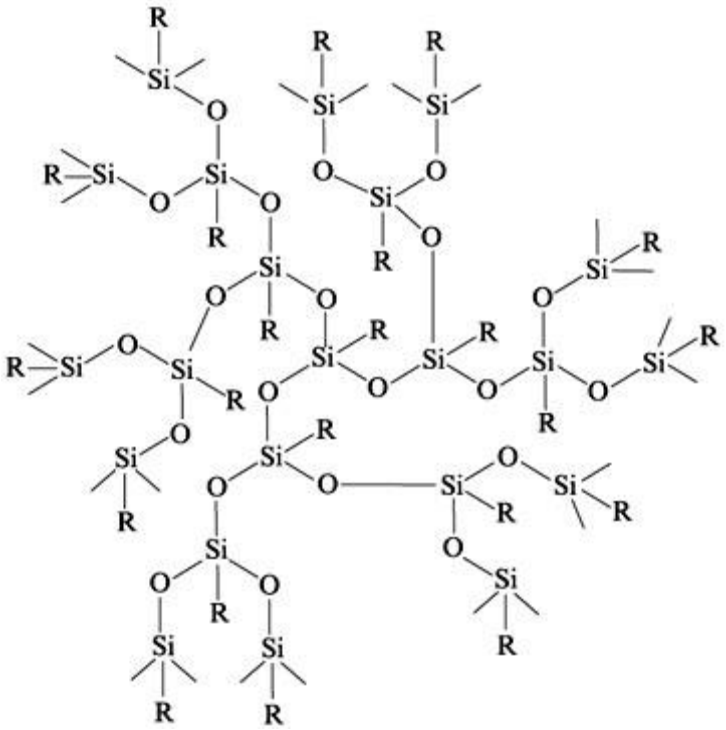






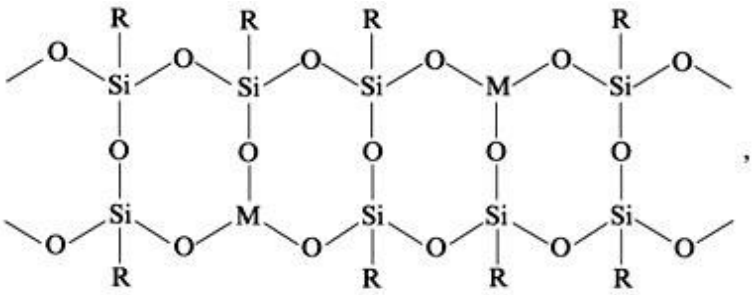
Показано, что возможности пространственной организации силоксановых звеньев безграничны. Ученик Андрианова А.М. Музафаров

синтезировал силоксановые дендримеры – полимеры, молекулы которых похожи на ветвящееся дерево [10]:



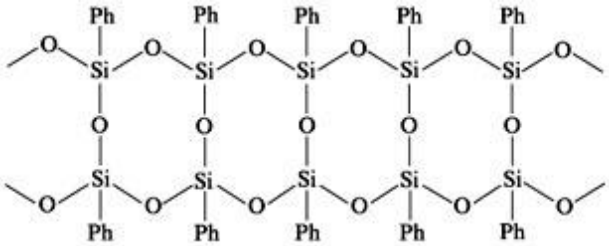
Для создания высокотермостойких неметаллических материалов, применяемых для защиты авиационных реактивных двигателей от термической и газовой коррозии при температуре 350–400°С, К.А. Андрианов и его ученик А.А. Жданов разработали покрытие на основе полифенилсилоксана, наполненного алюминиевой пудрой. Такое покрытие выдерживало нагревание до 450°С, обладало хорошей адгезией к металлам и высокой прочностью [10]. Жданов А.А. установил, что алюминий взаимодействует с гидроксильными группами полиорганосилоксана, образуя алюмосиликатный скелет. Так были получены первые металлоорганосилоксаны, как новый класс полимерных соединений.

Полиметаллоорганосилоксаны легко растворялись в органических растворителях, но не переходили в вязкотекучее состояние при повышении температуры. Поэтому авторы предположили, что цепи этих полимеров построены из конденсированных циклов:

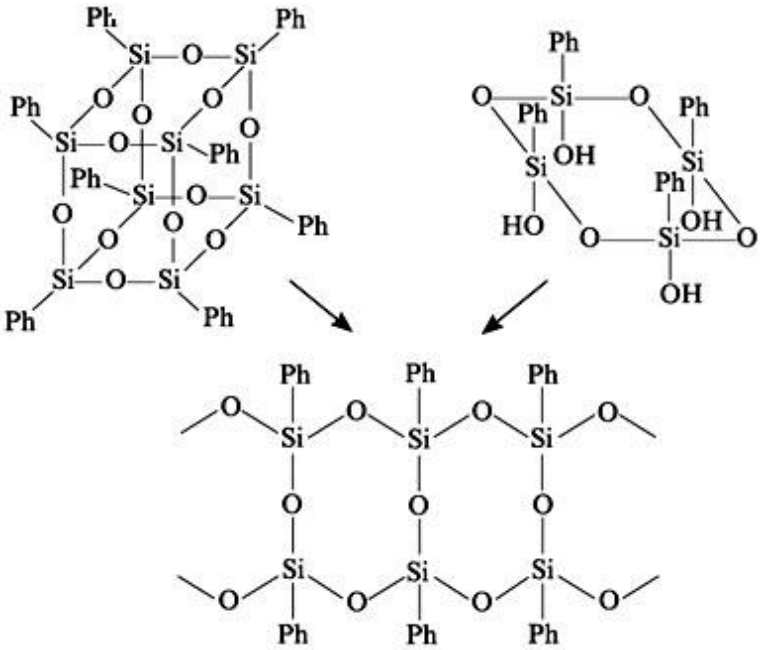


где R=Me, Ph

Позднее был получен полифенилсилоксан (не содержащий металла), также имеющий циклоконденсированные полимерные цепи:



Такие полимеры стали называть лестничными или полиорганосилсесквиоксанами. Полифенилсилсесквоксан отличался тем, что образовывал прочные пленки с температурой стеклования выше 400ºС, в открытом пламени размягчался, но не горел и не деструктировал.Сначала полимер получали высокотемпературной конденсацией продукта гидролиза фенилтрихлорсилана, позже Андрианову удалось его синтезировать полимеризацией кристаллического октамера, имеющего кубановое строение, а также конденсацией циклического тетрасиланола:



Круг научных интересов академика К.А. Андрианова был необычайно широк: известны его работы по получению и исследованию свойств органосилазанов, органосилазаоксанов, а также органонеорганическим полимерам, содержащим в составе полимерной цепи органические и силоксановые фрагменты. Он создал новое направление в химической науке и сформировал школу отечественных химиков-кремнийоргаников.

В знак уважения памяти К.А. Андрианова американские химики-кремнийорганики передали слиток сверхчистого элементного кремния, который хранится в лаборатории кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН, носящей его имя. На полированной стороне слитка выгравирована следующая запись: «Этой пластиной из чистого силана мы отдаем дань изобретателю (отцу) силиконов К.А. Андрианову (1904–1978) действительному члену Академии наук СССР (от его друзей из компании Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, USA)» [10].

1.2. Кремнийорганические полимерные материалы, применяемые для защиты изделий электронной техники

Одной из главных задач современного электронного приборостроения является обеспечение длительной и бесперебойной работы изделий электронной техники (ИЭТ) в неблагоприятных условиях воздействия внешней среды: высоких и низких температур, электрических напряжений, влажности, радиации. Минимизация электронных устройств и компонентов и увеличение количества мощных компонентов на печатном узле требует применения различных способов защиты ИЭТ от негативных факторов. Для этих целей широко используются кремнийорганические полимерные материалы – силиконы, которые обладают высокими электроизоляционными, влагозащитными, коррозиопассивными свойствами в диапазоне температур от –(60-80) ºС до +(250-300) ºС, сохраняют эластичность, амортизируя механические напряжения и вибрации. Силиконы обладают гидрофобизирующими, адгезионными и антиадгезионными свойствами,

биоинертностью, экологичностью, устойчивы к действию ультрафиолетового излучения и озона.

Отечественные и зарубежные производители кремнийорганических материалов предлагают широкую номенклатуру современной силиконовой продукции различного назначения: силиконовые резины, компаунды, герметики, гели, смазки, пасты, масла, гидрофобизаторы, пеногасители, пенорегуляторы, аппреты, этилсиликаты, защитные покрытия и т.д.

Для защиты и герметизации ИЭТ преимущественно используются кремнийорганические композиции на основе низкомолекулярных каучуков различного состава и строения. Как правило, применяются материалы, не имеющие при отверждении коррозионно-активных продуктов выделения. Отверждение этих композиций проводится как при комнатной температуре по реакции поликонденсации (тип RTV), так и по реакции полиприсоединения (тип LTV) [9, 14]. Для RTV-силиконовых полимеров инициатором процесса полимеризации является влага, содержащаяся в воздухе. В результате реакции поликонденсации всегда выделяются низкомолекулярные продукты отверждения, которые не должны снижать физико-химические свойства покрытий. Композиции типа LTV, в состав которых входит винил содержащий силоксановый каучук, низкомолекулярный олигогидридсилоксан и, как правило, платиновый катализатор, при отверждении не образуют побочных продуктов [14].

Отверждающая система является важнейшим компонентом любой силоксановой композиции. Для RTV-силиконов она состоит из катализатора отверждения и сшивающего агента. Различные типы отверждающих систем позволяют получать однокомпонентные или двухкомпонентные силиконовые композиции, отличающиеся физико-химическими свойствами. Однокомпонентные составы должны быть упакованы в герметичную тару, и сразу же после их нанесения на изделие происходит процесс отверждения при контакте с влагой воздуха. Большим преимуществом таких композиций является простота их применения. Однако они отверждаются в тонком слое и

могут быть использованы в качестве клеевых материалов и тонкослойных покрытий.

В состав двухкомпонентных композиций входит основа, представляющая собой смесь каучука с наполнителями и добавками, и отдельно вулканизующий агент. После введения отвердителя сразу же начинается процесс вулканизации, который полностью заканчивается через 24-72 ч. с образованием эластичного материала. Двухкомпонентные композиции в зависимости от типа катализатора отверждения позволяют получать эластомерные покрытия любой толщины. Однако, адгезия к конструкционным материалам у таких силиконов очень мала, поэтому для защиты и герметизации ИЭТ предварительно необходимо использовать специальные подслои.

Отечественной промышленностью выпускаются однокомпонентные силоксановые компаунды и клеи-герметики RTV-типа: КЛТ-30 , Эласилы, ВГО и двухкомпонентные пастообразные герметики марки Виксинт (У-1-18, У-4-21,У-2-28) и ВГФ-1 [7]. Покрытия выдерживают воздействие низких (до -70°С) и высоких температур (до +300°С), сохраняют эластичность, влагоустойчивы, но обладают недостаточно высокими электроизоляционными свойствами и адгезией к конструкционным материалам, применяемым в технологии изготовления ИЭТ. Значительное количество ионных примесей в силиконовых материалах не позволяет использовать их для защиты и герметизации высоковольтных полупроводниковых приборов (ПП), работающих при высоких температурах и напряжениях.

Отечественные силиконовые материалы типа LTV, полимеризуемые по механизму реакции полиприсоединения или под действием УФ-излучения, представлены в виде одно- и двухкомпонентных компаундов марки СИЭЛ [12, 14]. Они при отверждении образуют гелеобразные, эластомерные и стеклообразные покрытия, предназначенные для применения в медицине,

электронике, электро- и радиотехнике, волоконной оптике и оптоэлектронике, авиации и других отраслях промышленности.

Ряд компаундов СИЭЛ (СИЭЛ 159-254М, 159-322А и 159-377) изготавливаются по технологии получения особо чистых материалов и отличаются пониженным содержанием ионогенных примесей (суммарное содержание примесей менее 10^{-3} %). Их применяют в качестве эластичных подслоев для защиты p-n переходов полупроводниковых приборов и устройств, заливочных материалов для печатных плат, блоков и модулей, защиты электронных схем с высокой степенью интеграции.

Компаунды СИЭЛ марок 159-421 и 159-442 являются однокомпонентными тиксотропными композициями. Их рекомендуется использовать в тех случаях, когда растекание компаунда по поверхности изделия недопустимо.

Однако компаунды СИЭЛ уступают по электроизоляционным показателям (величинам удельного объёмного электрического сопротивления ρ_v и электрической прочности $E_{пр}$) компаундам типа RTV высокой степени чистоты, в частности, однокомпонентным компаундам марок ГК-ЭЧ и ГКН-ЭЧ и лаку марки ЭКТ, специально разработанным для защиты p-n- переходов высоковольтных (ПП) и СВЧ-изделий электронной техники [15, 18]. Содержание ионных примесей натрия, калия и хлора в этих компаундах нормируется в технической документации и не превышает $5 \cdot 10^{-5}$ %, что соответствует уровню лучших зарубежных аналогов. Полимерные покрытия имеют отличную адгезию к конструкционным материалам (полированному кремнию, алюминию и меди, арсениду галлия, ферриту, поликору, стеклотекстолиту и даже золоту), высокие электроизоляционные свойства, обладают коррозиопассивностью по отношению к алюминию и меди, высокой влагостойкостью и широким диапазоном рабочих температур от -70 до +(220-250) ºС.

На российском рынке конкуренцию отечественным материалам составляют силиконы, выпускаемые зарубежными компаниями «Dow

Corning» (США), «Shin-Etsu Chemical» (Япония), «Wacker Chemie» (Германия) и международной корпорацией «Momentive Performance Materials», созданной в результате объединения компаний «GE Advanced Materials», «GE Bayer Silicones» и «GE Toshiba Silicones» [7].

Мировой лидер в области создания и применения кремнийорганических материалов американская компания «Dow Corning» и японская фирма «Shin-Etsu Chemical», для защиты ПП и интегральных микросхем (ИС) предлагают силиконовые эластомеры с высокой степенью чистоты и широким диапазоном реологических свойств (от мягкого геля до тиксотропных компаундов).

Основные преимуществами силиконовых компаундов Dow Corning для защиты и герметизации ИЭТ являются: высокая степень чистоты по ионным примесям, отличная адгезия, влагостойкость, термо- и электрическая стабильность, низкий модуль упругости, термостойкость в широком диапазоне температур, оптическая прозрачность для различных применений, ускоренная полимеризация при отсутствуют побочных продуктов, минимальная усадка.

Японская фирма «Shin-Etsu Chemical» для защиты активных элементов ПП и ИС предлагает серию силиконовых материалов марки KJR (от гелеобразных до тиксотропных) ультравысокой степени чистоты и отсутствием в них следовых количеств урана. Покрытия обладают высокой термостойкостью, отличной адгезией к кремнию и алюминию (не требуют нанесения специальных адгезивов), электрической и механической стабильностью в широком диапазоне температур. Композиции марки KJR наносят непосредственно на p-n-переходы диодов большой емкости, транзисторов, тиристоров и гибридных микросхем.

Немецкий концерн «WACKER CHEMIE AG», являющийся признанным мировым лидером по разработке и производству полимерных силиконовых материалов, выпускает композиции марок ELASTOSIL и POWERSIL RTV и

LTV типов в виде заливочных компаундов, клеев и герметиков, предназначенных для применения в электронном приборостроении.

Корпорация «Momentive Performance Materials» является одним из крупнейших в мире производителей силиконовых материалов и предлагает для защиты и герметизации электронных приборов двухкомпонентные композиции, отверждаемые по реакции полиприсоединения при комнатной температуре. Для защиты и герметизации деталей электронных приборов, работающих при экстремальных температурах и высоком напряжении, рекомендуются заливочные компаунды марки TSE, эластомерные влагозащитные покрытия которых имеют отличную адгезию к пластмассе, металлам, стеклу и керамике и не вызывают коррозии активных элементов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Выбор и подготовка компонентов для разработки тиксотропного компаунда, отверждающегося по реакции поликонденсации

Защита высоковольтных столбов и диодов требует, чтобы компаунд обладал, наряду с высокими эксплуатационными свойствами, повышенной вязкостью, тиксотропностью и низким содержанием примесей.

Решение поставленных задач осуществлялось проведением комплекса работ по выбору исходных компонентов высокой степени чистоты («осч»; «чда», «хч», «ч»), их подготовки и, при необходимости, дополнительной очистки.

Анализ литературных данных показал, что наиболее перспективными полимерными материалами, предназначенными для герметизации высоковольтных ПП являются силиконы, позволяющие обеспечить высокиерабочие характеристики изделий электронной техники (ИЭТ), работающих в условиях воздействия агрессивных факторов окружающей среды. Поэтому в качестве основы композиции был выбран выпускаемый отечественной промышленностью низкомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук СКТН марки Б $HO–[Si(CH_3)_2O]_n–H$, где n=100-1500, с концевыми гидроксильными группами. Содержание ионогенных примесей натрия и калия в каучуке контролировали методом эмиссионного спектрального анализа; ионы хлора определяли методом потенциометрического титрования с серебряным индикаторным электродом по ОСТ П.0006-84 [20]. В случае превышения содержания этих примесей более $1·10^{-4}$ % каучук подвергали очистке методом электрофильтрования при напряжении на электродах 20-30 кВ [21].

В качестве наполнителей, позволяющихполучать высоковязкие композиции, были выбраны аэросилмарки А-300 квалификации «ч» (ГОСТ 14922-77) и диоксид титана. Диоксидтитана выпускается отечественной

промышленностью марок «осч», «чда», «ч», а также в виде титановых белил ТС и А-1, которые имеют различную степень дисперсности и чистоты.

С учетом жестких требований по степени чистоты к разрабатываемому материалу наиболее целесообразным было применение диоксида титана марки «осч», однако по степени дисперсности диоксид титана марки «осч» не обеспечивает тиксотропных свойств, композиция при хранении расслаивается и нетехнологична. Ввиду того, что для достижения удовлетворительных тиксотропных свойств необходима дисперсность наполнителя менее 10 мкм, диоксид титана марки «осч» подвергался измельчению в фарфоровом барабане с алундовыми шарами в течение 100 ч. Дисперсионный анализ исследованных марок диоксида титана приведен в табл. 1.

Таблица 1

Исследование дисперсности частиц диоксида титана различных марок

Размер частиц, мкм	TiO_2, «осч» 7-3 исх.	TiO_2, «осч» 7-3 (измельчен.)	TiO_2, «осч» 5-2	TiO_2, чда	TiO_2, АОФ	TiO_2, ч	TiO_2, А-1
0-4	41,1	85,1	39	84,6	94,4	42,0	95,1
4-8	17,7	13,2	20,3	10,4	5,4	54,0	3,2
8-12	8,2	1,7	19,6	2,8	0,2	4,0	1,7
12-16	12,0	-	10,9	2,0	-	-	-
16-20	6,9	-	5,8	0,3	-	-	-
20-24	13,2	-	2,2	-	-	-	-
24-28	0,9	-	1,4	-	-	-	-
28-32	-	-	-	-	-	-	-

Данные табл. 1 показывают, что измельчением диоксида титана марки «осч» можно достичь требуемой дисперсности наполнителя. С целью удаления влаги наполнители подвергали сушке: аэросил А-300 при

температуре 400°С в течение 4 ч., диоксид титана - при температуре 250°С в течение 3ч.

Композиции на основе каучука СКТН, содержащего концевые гидроксильные группы, (тип RTV), способны вулканизироваться за счет влаги воздуха при комнатной температуре под воздействием специальных веществ-катализаторов, представляющих собой растворы оловоорганических соединений, органоацилокси- и аминоалкоксисиланов, кремнийорганических оксимов, амидов. Однако в процессе отверждения указанными соединениями выделяются побочные продукты: спирты, амины, вода, уксусная кислота и др., что может привести к снижению электроизоляционных, адгезионных, защитных и прочностных свойств покрытия.

Отверждающая система согласно требованиям разработчиков и изготовителей ИЭТ должна обеспечивать следующие технологические показатели разрабатываемых композиций:

- однокомпонентность состава;
- срок хранения композиции до 6 месяцев и более.
- температура отверждения не более 200 °С;
- время отверждения при температурном воздействии не более 7 ч.

Как показали в своих исследованиях К.А. Андрианов с сотрудниками, гетеросилоксановые полимеры, содержащие в силоксановой цепи атомы бора, алюминия, титана и других элементов, обладают более высокой устойчивостью к окислительной термодеструкции. При воздействии температуры 300-400°С потеря массы у полиорганоэлементосилоксанов значительно меньше, чем у соответствующих им полиорганосилоксанов [19]. Поэтому основным компонентом отверждающей системы был использован гетеросилоксан, содержащий атомы бора и циркония, получивший название полидиметилборцирконсилоксан (БЦС). В качестве сшивающего агента при отверждении композиций на основе каучука СКТН по реакции поликонденсации использовали триэтоксисилан $HSi(OC_2H_5)_3$. Такая отверждающая система позволяет создавать однокомпонентные композиции с

длительным сроком хранения [12]. Ранее проведенные исследования показали, что введение гетеросилоксанов, содержащих атомы бора, в композиции на основе кремнийорганических каучуков, приводит к значительному повышению адгезии покрытий к различным металлам, кремнию, стеклу [20].

Синтез полидиметилборцирконсилоксана проводили по методике, описанной в статье [12].Полидиметилборцирконсилоксан – это продукт взаимодействия α,ω-дигидроксиполидиметилсилоксана с борной кислотой и ацетилацетонатом циркония, взятых при массовом соотношении компонентов 100:16,8:0,65, что соответствует содержанию кремния, бора и циркония в смеси, в соотношении 1000:200:1. Синтез полимера производили в реакторе из нержавеющей стали, снабженном рубашкой для обогрева, мешалкой и системой подачи воздуха.

В качестве исходных компонентов для получения полимера БЦС применяли выпускаемые промышленностью следующие материалы: низкомолекулярный кремнийорганический каучук СКТН марки А, предварительно очищенный методом электрофильтрации, борную кислоту H_3BO_3 марки «ОСЧ 12-3» и цирконий (IV) ацетилацетонат $(C_5H_7O_2)_4Zr$ марки «ч». После загрузки компонентов в реактор добавляли дистиллированную воду, включали мешалку, подавали воздух, поднимали температуру до 90±5 ^oC со скоростью 1^oC/мин и выдерживали массу при этой температуре в течение 2 ч. Затем поднимали температуру реакционной массы до 185±5 ^oC со скоростью 1,5 ^oC/мин и выдерживали смесь в течение 4 часов. Полученный продукт охлаждали в реакторе до комнатной температуры. Синтезированный полимер представляет собой непрозрачную пастообразную массу, которая легко гидролизуется на воздухе, изменяя свою окраску. Поэтому БЦС хранят в герметичных емкостях. Содержание элементного бора составляет в нем 0,5-2 %, циркония – 0,05-0,15 %.

Для получения стабильного полимера гетероксилоксан необходимо очистить от гидролитически нестойких продуктов. Для очистки полученного

гетеросилоксана от продуктов неполного превращения и ускорения их гидролиза измельченный полимер выдерживали в течение не менее суток на воздухе, а затем растворяли в гексане, получая 5-8 % раствор. Раствор фильтровали, а растворитель отгоняли. Очищенный и высушенный полимер представляет собой прозрачный бесцветный вязкий гидролитически стойкий продукт с содержанием бора 0,6-0,8 % и циркония не менее 0,0002 %. Продукт длительно хранится в герметично закрытых фторопластовых емкостях.

Сшивающим агентом в отверждающей системе является триэтоксисилан, выпускаемый по ТУ 6-02-7-103-85. Определено содержание ионных примесей в этом продукте, которое составило: натрий - $\leq 3 \cdot 10^{-6}$ %, калий - $\leq 1 \cdot 10^{-6}$ %, поэтому триэтоксисилан очистке не подвергался [12].

Очищенный гетеросилоксан хорошо растворяется в триэтоксисилане, образуя прозрачный раствор даже при высоких концентрациях. Полидиметилборцирконсилоксан вводили в композиции в виде 10-20 % раствора в триэтоксисилане.

Как было показано ранее [12], такая отверждающая система обеспечивает сочетание однокомпонентности состава композиции с её длительным сроком хранения, а также отсутствие коррозионно-активных побочных продуктов при её отверждении и приводит к значительному повышению адгезии покрытий к металлам, кремнию, стеклу.

В виду малых количеств термостабилизатора ОСФ, вводимого в композицию, очистку продукта не проводили.

Содержание примесей металлов в исходных компонентах, используемых для разработки рецептуры тиксотропного компаунда, определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа [15]. Результаты анализа исходных компонентов приведены в табл.2

Таблица 2

Результаты определения содержания примесей металловв исходных компонентах

Наименование продукта	Содержание примесей металлов, %								
	Na	K	Ca	Fe	Ti	Mg	Al	Cu	Zn
Каучук СКТН Б исх.	$6\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-3}$
Каучук СКТН Б очищ.	$1\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	-	-	$1\cdot10^{-5}$	-	-
Каучук СКТН А очищ.	$6\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	-	-	-	-
Полимер БЦС	$7\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	-	$3\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	-	-
Триэтоксисилан	$6\cdot10^{-5}$	$6\cdot10^{-5}$	-	$1\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	-	-

Данные табл.2 показывают, что используемые при разработке рецептуры тиксотропного компаунда компоненты обладают повышенной степенью чистоты.

2.2. Разработка рецептуры тиксотропного компаунда

На основании проведенных исследований в качестве основы был выбран очищенный методом электрофильтрования полидиметилсилоксановый каучук [21]. Выбор его был определен комплексом необходимых технологических свойств, высокой степенью чистоты и организацией промышленного выпуска.

Достижения тиксотропных свойств добивались введением различных соотношений наполнителей (аэросила А-300 и диоксида титана) и отверждающих агентов (полидиметилборцирконсилоксана и триэтоксисилана).

Дополнительно для обеспечения стабильных электроизоляционных свойств покрытия при длительной его работе при температуре +250°С и кратковременно при +350°С в композицию вводили 1,1'-бис-[диметил-(изооктокси)силил]ферроцен (продукт ОСФ, ОСТ 6-02-17-78) из расчета 0,1 масс. ч. на 100 масс.ч. основы.

При разработке рецептуры было исследовано влияние реакционноспособного силана, олигогидридорганосилоксана ГКЖ-94, соединений металлов на свойства композиций.

Контролируемыми параметрами на стадии разработки рецептуры были: внешний вид, тиксотропность, вязкость, жизнеспособность, водопоглощение.

Внешний вид отвержденных покрытий определяли визуально. Степень тиксотропности характеризовалась вязкостью«по номеру круга» и образованием качественного покрытия, не стекающего с граней кристалла при нанесении на макет высоковольтного столба.

Степень тиксотропности композиций оценивали по разработанной простой методике определения условной вязкости нетекучих материалов «по номеру круга», выраженной в условных единицах (от 1 до 10).В центр стеклянной пластины размером (65×65×3) мм помещают навеску компаунда массой 0,5 г. Предварительно из плотной бумаги вырезают круг диаметром 65 мм и наносят от центра круга окружности, имеющие следующие диаметры, соответствующие «номеру круга»:

«Номер круга»	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Диаметр окружности, мм	7	13	19	25	31	37	43	49	55	61

Пластину с компаундом помещают на бумажный круг таким образом, чтобы центр круга и навеска компаунда на стекле совпадали. Вторую стеклянную пластинку того же размера помещают на первую с компаундом. По центру верхней пластины устанавливают груз массой 100 г. Груз снимают через 1 минуту. За вязкость компаунда принимают «номер круга», указанный на бумажном диске и соответствующий диаметру растекшегося компаунда.

Жизнеспособность определялась временем, в течение которого композиция сохраняла свои технологические свойства и свободно наносилась на подложку и макеты приборов.

Водопоглощение определяли по ГОСТ 4650-65 при выдержке отвержденных образцов в дистиллированной воде в течение 1 и 7 суток.

Рецептуры разработанных композиций и их свойства представлены в табл. 3.

Таблица 3

Составы и свойства разработанных композиций

Номер композиции	Состав, масс.ч.	Тиксотропность (вязкость по номеру круга)	Жизнеспособность, ч.	Водопоглощение, %		Режим отверждения, °С-ч.
				1 сут.	7 сут.	
1	СКТН«Б» - 100 TiO_2, осч - 30 Аэросил-300- 6 10% БЦС в ТрС-20 К-3 - 1	Тиксотропен недостаточно. № 6; Пленка «морщинится»	3	0,7	1,5	Воздух: 12 ч. 200°С-7 ч.
2	СКТН «Б» - 100 TiO_2, осч - 30 Аэросил-300 - 6 10% БЦС в ТрС-10 К-3 - 1	Слабо тиксотропен № 6 Пленка «морщинится»	4	0,5	1,2	-
3	СКТН «Б» - 100 TiO_2, осч - 30 Аэросил-300 - 6 10% БЦС в ТрС-20 ГКЖ – 94-6	Тиксотропен № 7; Пленка гладкая	4	0,8	1,7	-

4	СКТН «Б» - 100 TiO_2, осч-30 Аэросил-300 - 8 ГКЖ – 94-6 10% БЦС в ТрС-20	Тиксотропен №7, Пленка гладкая	6	0,6	1,7	-
5	СКТН «Б» - 100 TiO_2, осч-30 Аэросил-300 - 8 ГКЖ-94-6 10% БЦС в ТрС-20	Тиксотропен №7 пленка гладкая	7	0,8	1,7	-
6	СКТН «Б» - 100 TiO_2, осч-30 Аэросил-300 - 8 ГКЖ – 94-6 10% БЦС в ТрС-20 ОСФ-0,1	Тиксотропен, №7 Пленка гладкая	6	0,3	0,85	-
7	СКТН «Б» - 100 TiO_2, А-1-30 Аэросил-300 - 8 ГКЖ – 94-6 10% БЦС в ТрС-20 ОСФ-0,1	Тиксотропен № 7 пленка гладкая	6	0,7	1,0	-
8	СКТН «Б» - 100 TiO_2, А-1-30 Аэросил-300 - 6 ГКЖ – 94-6 10% БЦС в ТрС-10 0,3 % соед. Al в ТрС-3	Слабо тиксотропен № 5 пленка гладкая	5	0,6	1,4	-

9	СКТН «Б» - 100 TiO_2, А-1-30 Аэросил– 300- 6 ГКЖ – 94-6 10% БЦС в ТрС-10 0,3 % соед. Rh в ДМФА-1,0	Слабо тиксотропен № 5 пленка гладкая	5	0,2	0,2	-

Как следует из приведенных в таблице 3 данных, лучшими тиксотропными свойствами обладают композиции с диоксидом титана марок А-1 и "осч" (измельченного).

Введение в композицию реакционноспособного силана К-3 приводит к образованию неоднородного покрытия и поверхность пленки становится «морщинистой».

Введение олигогидридсилоксана – продукта ГКЖ-94 – способствовало получению ровной поверхности отвержденного компаунда и исключению нитеобразования.

С целью снижения влагопоглощения в композиции вводились соединения металлов: ацетилацетоната алюминия и соединения родия в виде растворов в алкоксисилане и диметилформамиде.

Интерес представляет композиция №9 с соединением родия, в которой водопоглощение по сравнению с остальными композициями резко снизилось и составило 0,2 %. Однако отверждаемость на воздухе и тиксотропность композиции № 9 значительно ухудшились.

Таких образом, с учетом предъявляемых требований к защитному компаунду за оптимальные рецептуры приняты композиции № 6 и № 7.

Композиция № 6 превосходит состав № 7 по степени чистоты и показателю «водопоглощение», но немного уступает по тиксотропным свойствам. Композиции далее будем называть № 6– «Компаунд К-1Т» и № 7 – «Компаунд К-2Т»

2.3. Исследование свойств компаундов К-1Т и К-2Т

2.3.1. Исследование электроизоляционных свойств кремнийорганических компаундов К-1Т и К-2Т

Электроизоляционные характеристики компаундов К-1Т и К-2Т определяли как в исходном состоянии при нормальных климатических условиях (НКУ), так и после воздействия следующих климатических факторов:

- термостарения отвержденных образцов при температуре 200°С в течение 1000 – 1200ч.;
- смены температур от - 60 до + 200ºСпри выдержке при каждом значении температуры в течение 0,5 ч. – 10 циклов;
- выдержки в среде с относительной влажностью (95 $\pm$ 3) % при температуре (40 $\pm$ 2)°С в течение 21 суток.

Испытания проводились на отвержденных стандартных образцах (диски ø 65 и 100 мм) согласно ГОСТ 6453.2-72 (ρ_s и ρ_v) ГОСТ 6433.3-72 ($E_{пр}$), ГОСТ 22372-77 (tgδ и ε) при толщине покрытия (h) 100 – 300 мкм.

Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v), тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ) и диэлектрическую проницаемость (ε) определяли при температурах от 20 до 250°С.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление (ρ_s)и электрическая прочность ($E_{пр}$) определяли при температурах 20 и 200°С. Результаты испытаний представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Результаты определения электрической прочности компаундов К-1Т и К-2Т

Климатическое воздействие	Компаунд К-1Т				Компаунд К-2Т			
	при 20°С		при 200°С		при 20°С		при 200^0С	
	$E_{пр}$, кВ/мм	h, мкм	$E_{пр}$, кВ/мм	h, мкм	$E_{пр}$, кВ/мм	h, мкм	$E_{пр}$, кВ/мм	h, мкм

	40	220	33	260	32	140	46	160
	37	200	40	125	37	120	41	18С
	36	250	34	250	30	140	47	160
	35	270	37	270	41	160	41	170
	36	220	30	250	36	150	41	170
Исходное состояние	ср.37		ср. 35		ср.35		ср.43	
Воздействие термоциклов: минус 60 - плюс 200ºС (10 циклов)	50	180	не		21	190		
	50	150	опр.		27	130	не	
	36	150			31	160	опр.	-
	52	125			35	100		
	30	180			25	120		
	ср.43,6				Ср.28			
Выдержка при температуре 200ºС в течении 1000ч.	37	173	47	208	22	180	21	130
	53	150	43	213	25	200	21	150
	36	loo	40	195	23	195	25	135
	40	187	41	180	21	190	22	170
	31	205	37	210	22	170	23	190
	ср. 39,4		ср.41		ср.22		ср.22	
Камера влаги в течение 21 сут.	30	150			29	190	26	205
	54	110	не		30	200	34	170
	37	150	опр.		35	200	39	135
	50	150			35	170	33	147
	44	130			33	210	33	180
	50	90						
	ср.44				ср.32		ср.53	

Требования потребителя: $E_{пр}$ при 20ºС –не менее 35 кВ/мм, при 200ºС –не менее 30кВ/мм**.**

Таблица 5

Результаты определения удельного поверхностного электрического сопротивление (ρ_s) компаундов К-1Т и К-2Т

Компаунд К-1Т			Компаунд К-2Т		
ρ_s, Ом		$h_{обр}$, мкм	ρ_s, Ом		$h_{обр}$, мкм
при 20°С	при 200°С		при 20°С	при 200°С	
$5\cdot10^{14}$	$2{,}5\cdot10^{14}$	367	$1\cdot10^{16}$	$8\cdot10^{13}$	250
$5\cdot10^{14}$	$2{,}8\cdot10^{14}$	322	$2\cdot10^{16}$	$9\cdot10^{13}$	198
$5\cdot10^{14}$	$4{,}5\cdot10^{14}$	309	$2\cdot10^{15}$	$8\cdot10^{13}$	231

Требования потребителя:

ρ_s при 20°С – не менее $5\cdot10^{14}$ Ом, а при 200 °С – не менее $1\cdot10^{13}$ Ом.

Данные табл. 4 показывают, что электрическая прочность компаунда К-1Т в исходном состоянии и после воздействия климатических факторов находится на высоком уровне и соответствует 37 - 44 кВ/мм.

Компаунд К-2Т в исходном состоянии имеет $E_{пр}$, равные 35-43 кВ/мм, после воздействия термоциклов и термостарения наблюдается снижение электрической прочности до 22 кВ/мм, воздействие среды с относительной влажностью 95 $\pm$ 3% и температуры 40$\pm$ 2°С оказывает незначительное влияние на величину.

Данные табл. 5 показывают, что компаунд К-1Т имеет стабильные значения ρ_s при температурах 20 и 200 °С ($2{,}5\cdot10^{14}$ – $5\cdot10^{14}$ Ом); компаунд К-2Т при 20 °С имеет ρ_s , равное $2{,}5\cdot10^{15}$ - $2\cdot10^{16}$ Ом, которое снижается до $8\cdot10^{13}$ Ом при 200 °С.

Таким образом, компаунды К-1Т и К-2Т по диэлектрическим характеристикам отвечают требованиям изготовителей полупроводниковых приборов. Следует отметить, что компаунд К-1Т характеризуется более стабильными диэлектрическими параметрами по сравнению с К-2Т.

На рис. 1-6 приведены зависимости величин удельного объемного электрического сопротивления ρ_v, тангенса угла диэлектрических потерь **tgδ** и диэлектрической проницаемости **ε** для компаундов К-1Т и К-2Т от температуры в исходном состоянии и после климатических воздействий:

- 1- исходное состояние;
- 2 - после выдержки в камере влаги в течение 21 суток;
- 3 - после 10 термоциклов (минус 60 – плюс 200°С);
- 4 - после термостарения при 200°С в течение 1200ч.

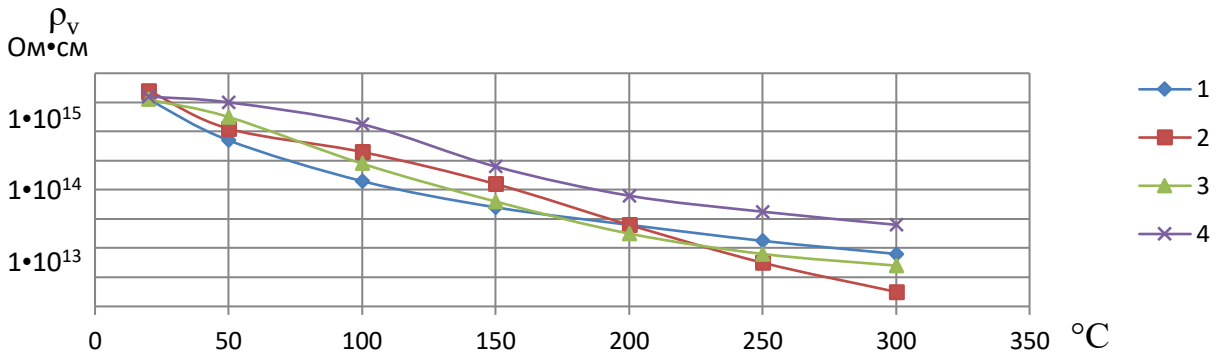


Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления компаунда К-1Т от температуры

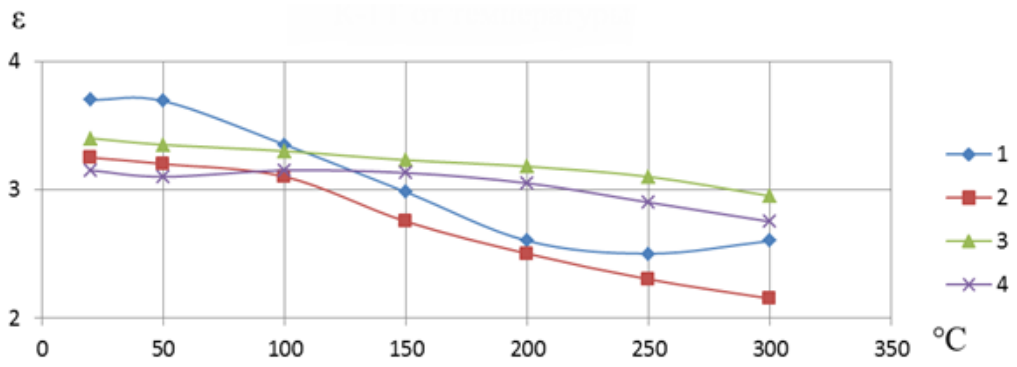


Рис.2. Зависимость диэлектрической проницаемости компаунда К-1Т от температуры

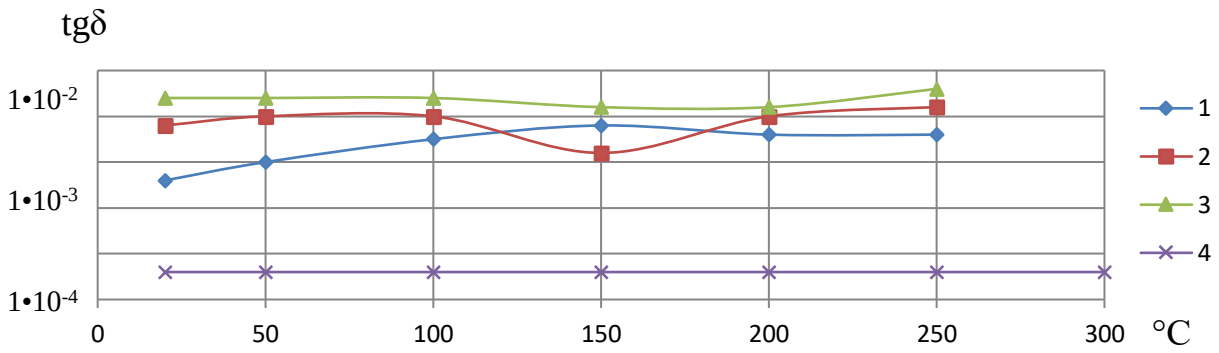


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь компаунда К-1Т от температуры

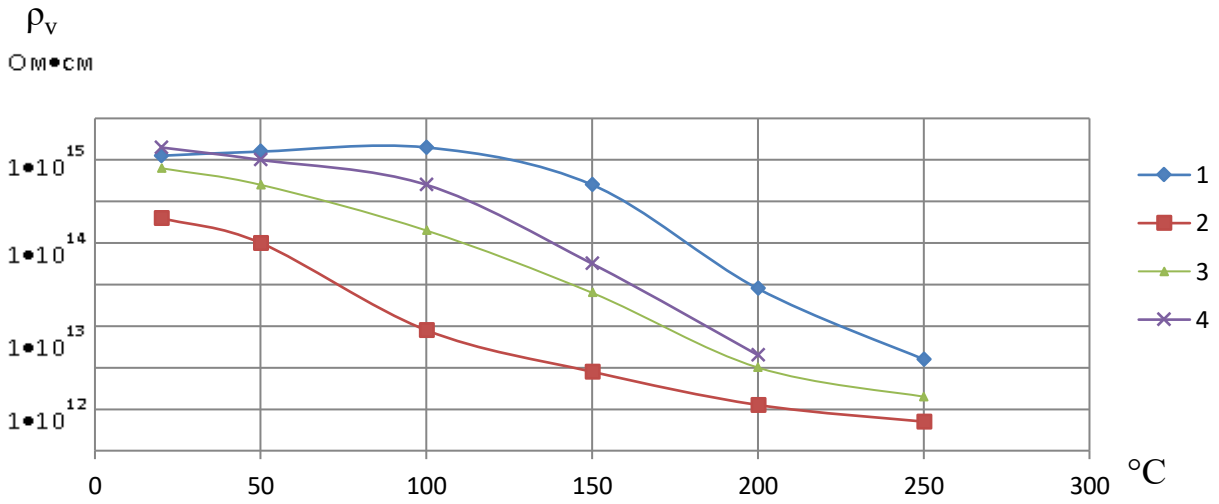


Рис. 4.Зависимость удельного объемного сопротивления компаунда К- 2Т от температуры

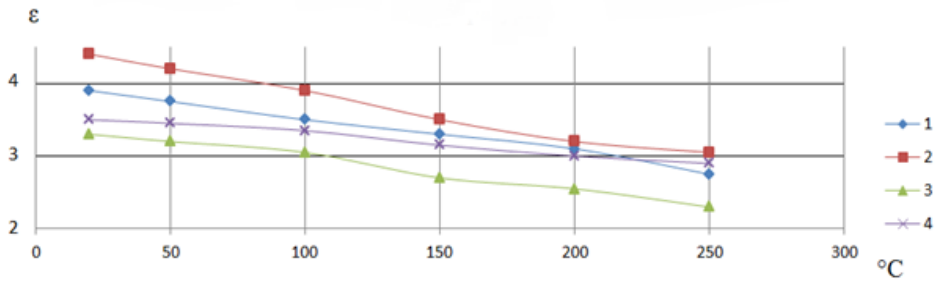


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости компаунда К-2Т от температуры

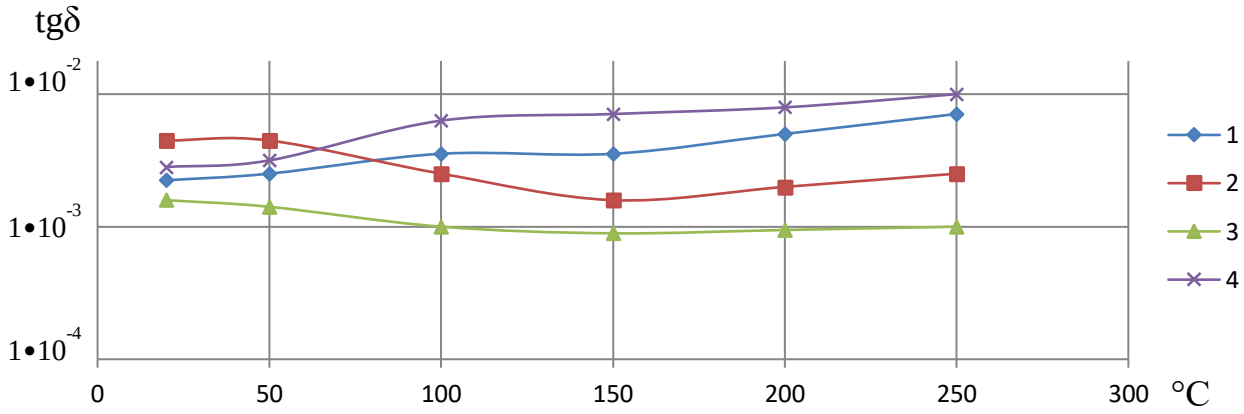


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь компаунда К-2Т от температуры.

Данные рис. 1 показывают, что удельное объемное электрическое сопротивление компаунда К-1Т, как в исходном состоянии, так и после воздействия климатических факторов имеет высокие значения, равные $1{\cdot}10^{15}$ при 20 °С и $8{\cdot}10^{12}$ – $5{\cdot}10^{13}$ Ом·см при 200°С.

Удельное объемное электрическое сопротивление компаунда К-2Т в исходном состоянии также характеризуется высокими значениями $1{\cdot}10^{15}$ Ом·см при 20°С и $3{\cdot}10^{13}$ Ом·см при 200°С. Наблюдается снижение ρ_v на порядок после термостарения при 200°С в течение 1000 ч.

Величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь компаундов К-1Т и К-2Т в исходном состоянии и после воздействия климатических факторов изменяются незначительно.

2.3.2.Изучение физико-механических свойств компаундов К-1Т и К-2Т

Исследовалась адгезия компаундов к различным материалам. Адгезия к алюминию, никелю, молибдену, ниобию определялась методом сдвига согласно ГОСТ 14750-69 (предел прочности при сдвиге).

Адгезия к кремнию и эпоксидным материалам определялась методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78.

Адгезия к золоту исследовалась визуально и определена как удовлетворительная.

Результаты испытаний представлены в табл. 6, изкоторой следует, что компаунды К-1Т и К-2Т обладают высокой адгезией к алюминию, никелю, кобальту, молибдену, ниобию при когезионном характере разрушения.

Таблица 6

Результаты исследования физико-механических свойств компаундов К-1Т и К-2Т

Наименование показателей	Компаунд К-1Т	Компаунд К-2Т
1. Предел прочности при сдвиге пластин, МПа		
- алюминий-алюминий	ср. 1,9	ср.1,59
- никель – никель	ср.1,9	ср.1,74
- ковар–ковар	ср.1,7	ср. 0,69
- молибден-молибден	ср. 1,3	ср.1,4
- ниобий – ниобий	ср.1,4	ср.1,0
2. Адгезия к кремнию, балл	1	1
3. Адгезия к эпоксидному пресс - материалу, балл	1	1
4. Адгезия к золоту (визуально)	удовлетворительная	удовлетворительная

2.3.3. Исследование термостойкости

Термостойкость покрытий компаундов К-1Т и К-2Т была изучена методами ДТА и ТГА на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи в атмосфере воздуха при температурном нагреве со скоростью 8°/мин.

Согласно данным ТГА и ДТА (рис.7-8) температура, при которой начинается интенсивный разрыв связей, сопровождающийся выделением определенного количества тепла (пики на дифференциально-термических кривых), соответствует для компаунда К-1Т 305°С и для компаунда К-2Т 270°С.

Скорость разложения компаундов невелика: потеря массы в количестве 5 % наблюдается при температуре 410°С для компаунда К-1Т и при температуре 435°С для компаунда К-2Т.

Для компаунда К-1Т проведено исследование величины потери массы при тепловом старении. Результаты испытаний приведены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты определения величины потери массы К-1Т при тепловом старении

Время воздействия температуры,ч.	Температура, °С			
	200	220	240	260
24	0,60	0,80	4,20	4,01
48	0,70	1,00	1,56	2,31
100	0,90	1,25	1,80	2,75
200	1,00	1,55	2,05	3,45
500	1,25	2,00	2,60	5,40
1000	1,50	2,35	2,90	8,34

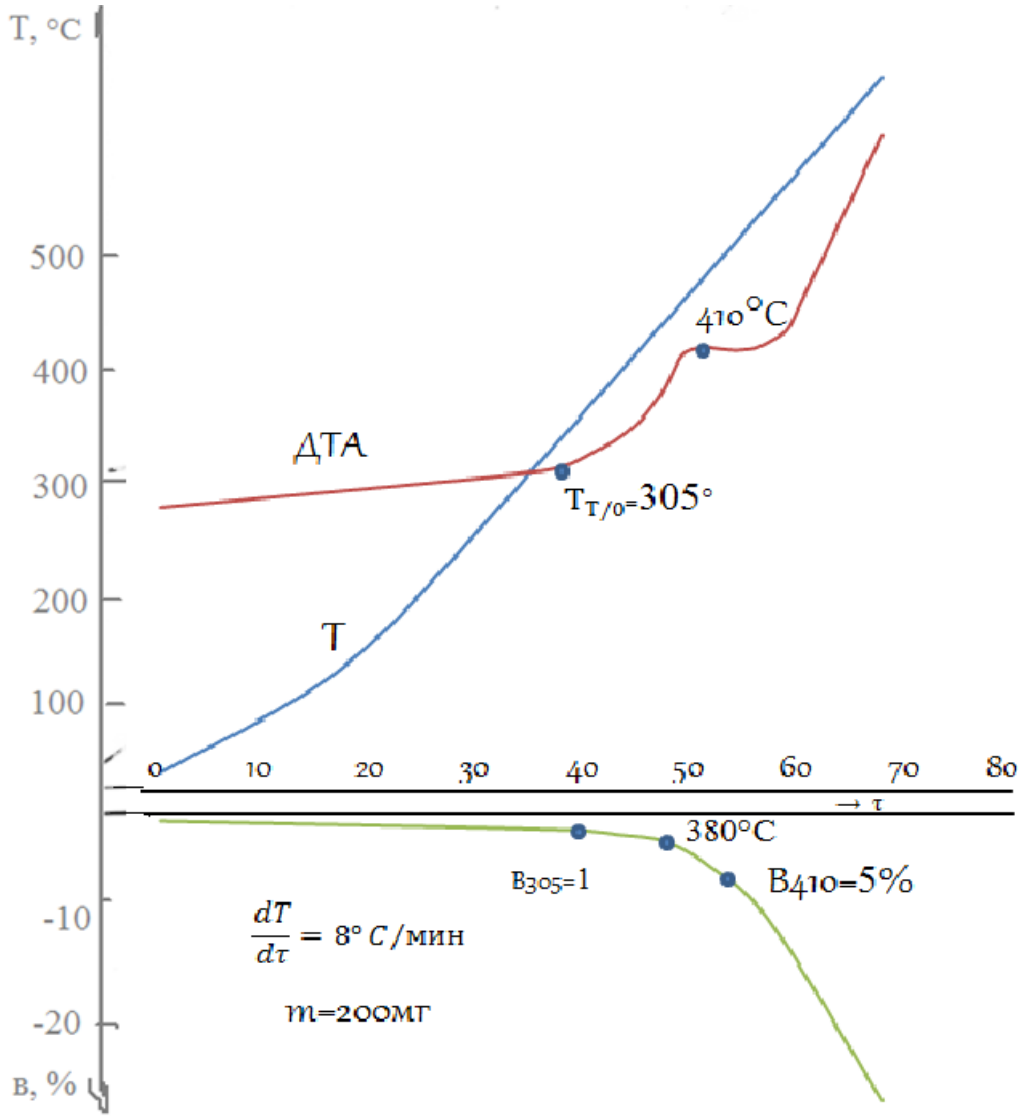


Рис. 7. Кривые ДТА и ТГА для компаунда марки К-1Т

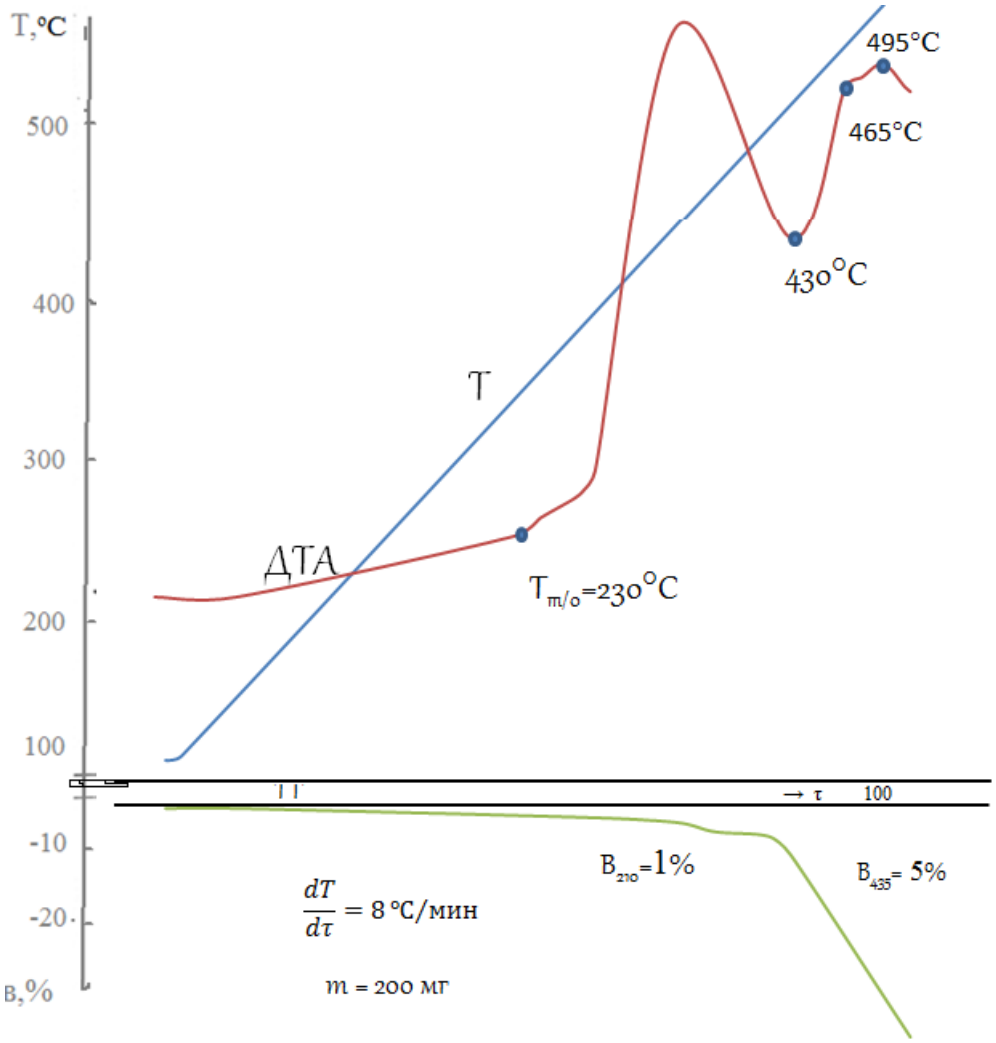


Рис. 8. Кривые ДТА и ТГА для компаунда марки К-2Т

В соответствии с ГОСТ 10519-76 произведена обработка полученных результатов по потерям массы К-1Т и получена аналитическая зависимость температурного ресурса.

Для потери массы (Δm) 3 % рассчитана следующая аналитическая зависимость:

У = - 18,5345 + 11037 х, L_{200}= 62925 ч.,

где у = lgL,

Д - ресурс при заданной температуре, ч;

х = I/T, Т - температура, °К.

Таким образом, ресурс компаунда К-1Т при температуре 200°С и заданной потере массы 3 % составляет 62925 ч.

Кроме того, одним из требований изготовителей высоковольтных полупроводниковых приборов является устойчивость защитного материала к повышенной температуре в среде водорода, оценка которой производилась по изменению сопротивления тестовых структур, покрытых компаундом К-1Т до и после выдержки в водородной печи при температуре 250°С в течение 0,5 ч.

Результаты испытаний приведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты определения устойчивости компаунда К-1Т к повышенным температурам в среде водорода

Сопротивление тестовых структур, Ом		
после просушки и промывки	исходное состояние	после выдержки в печи
$5{,}2\cdot10^{14}$ $5{,}0\cdot10^{14}$	$3\cdot10^{14}$ $3{,}4\cdot10^{14}$	$1{,}5\cdot10^{15}$ $5{,}4\cdot10^{14}$

По данным табл. 8 , значения сопротивления тестовых структур после выдержки в среде водорода при температуре 250°С в течение 0,5 ч. практически не изменились по сравнению с исходными данными.

Анализируя данные по определению термостойкости указанными методами (ДТА, ТГА, ГОСТ 10519-76, среда водорода), можно сделать вывод, что компаунды К-1Т и К-2Т обладают повышенной термостойкостью вплоть до температуры 250°С.

2.3.4. Исследование морозостойкости

Морозостойкость компаундов К-1Т, К-2Т оценивали по напряжениям, которые возникают в материале при отрицательных температурах. Чувствительным датчиком в экспериментах был полупроводниковый тензометр типа КТД2А, помещенный внутрь исследуемого материала.

Внутреннее механические напряжения, возникающие в тензометре, покрытом компаундом К-1Т, в диапазоне температур от минус 100 до плюс 200°С равны нулю, материал не претерпевает каких-либо существенных изменений и остается эластичным в указанном диапазоне температур.

В тензометре, покрытом компаундом К-2Т, при температуре минус 100°С внутренние механические напряжения составляют 0,04 кг/см^2, равномерно возрастают при повышении температуры и достигают 0,25 кг/см^2 при 200°С.

Следовательно, при использовании компаунда К-2Т значения внутренних механических напряжений, возникающих в тензометре, также незначительны.

На основании полученных данных можно рекомендовать для компаундов К-1Т и К-2Т низшую рабочую температуру до минус 100°С.

2.3.5. Исследование влагозащитных свойств

Влагозащитные свойства пленок компаундов К-1Т, К-2Т оценивали по величине водопоглощения (ГОСТ 4650-73), влагопроницаемости (ОСТ П.027.007-76) и кинетике сорбции влаги (СТП ЫУО.197-83), сущность которой заключается в определении количества влаги, поглощенной

полимерным материалом до установления равновесного состояния, выраженной в относительных процентах.

Влагозащитные свойства компаундов также характеризуются и изменениями диэлектрических параметров после воздействия среды повышенной влажности рассмотренных выше.Результаты испытаний приведены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты определения влагозащитных свойств компаундов

Наименование показателей, ед. изм.	Компаунд К-1Т				Компаунд К-2Т			
	Номер образца				Номер образца			
	1	2	3	ср.	1	2	3	ср.
Водопоглощение,%								
За 1 сутки	0,39	0,48	0,49	0,42	0,78	0,69	0,79	0,75
за 7 суток	1,03	1,01	1,08	1,04	1,1	0,8	1,1	1,0
Кинетика сорбции влаги, %	0,06	0,022	0,07	0,05	0,23	0,17	0,19	0,2
Коэффициент влагопроницаемости, кг/м·с·Па	$3 \cdot 10^{-13}$				$4 \cdot 10^{-13}$			

Данные табл.9 показывают, что компаунды К-1Т и К-2Т имеют практически одинаковую величину водопоглощения за 7 суток, по кинетике сорбции влаги и влагопроницаемости лучшие результаты имеет композиция К-1Т. Данные таблицы свидетельствуют о том, что обе композиции обладают хорошими влагозащитными свойствами.

2.3.6. Исследование степени чистоты

У разработанных компаундов была исследована степень чистоты следующими методами:

- эмиссионно-спектральным анализом определена массовая доля примесей металлов [22];

- по измерению удельной электрической проводимости 10%-ных водных экстрактов полимеров в сравнении с деионизованной водой.

Результаты испытаний приведены в табл. 10.

Таблица 10

Результаты определения содержания примесей металлов в компаундах

Наименование показателей	КомпаундК-1Т	Компаунд К-2Т
1. Массовая доля примесей, %		
натрия	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
калия	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
магния	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
кальция	$1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
алюминия	-	$5 \cdot 10^{-3}$
железа	-	$1 \cdot 10^{-2}$
меди	-	$1 \cdot 10^{-3}$
2. Удельная электрическая проводимость, См/см	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}85 \cdot 10^{-5}$

ПРИМЕЧАНИЕ. Удельная электрическая проводимость деионизованной воды (контрольная проба) составляет $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ См/см

Анализ результатов проведенных испытаний показал, что компаунд К-1Т обладает достаточно высокой степенью чистоты, достигнутой применением высокочистых исходных компонентов квалификации "ч" и "осч". В компаунде К-2Т содержится значительное количество примесей металлов, не соответствующее требованиям, предъявляемым к защитным материалам для высоковольтных полупроводниковых приборов.

В то же время, являясь мелкодисперсным наполнителем, диоксид титана марки А-1 обеспечивает хорошие тиксотропные свойства композиции.

2.3.7. Исследование коррозионной активности

Одним из факторов, отрицательно влияющих на срок службы и надежность приборов, является коррозия. Коррозия возникает как при непосредственном контакте формирующегося или отвержденного герметика с металлом, так и без соприкосновения их, если эти разнородные материалы находятся в общем замкнутом объеме.

В связи с этим представлялось целесообразным исследовать коррозионную активность компаундов К-1Т и К-2Т, т.е. их способность вызывать коррозионное разрушение металла.

Коррозионная активность К-1Т и К-2Т определялась по методике, сущность которой заключается в сравнительной оценке степени коррозии металлической (медной или алюминиевой) фольги при соприкосновении с испытуемым полимерным материалом при воздействии в течение 96 ч. следующих факторов:

- относительной влажности среды (95 $\pm$ 3)%;
- температуры (85 $\pm$ 2)°;
- постоянного напряжения (100$\pm$5) В;
- постоянного давления на поверхность образцов и фольги – 10 Н/м^2.

Оценка коррозионной активности (КА) компаундов К-1Т и К-2Т проводилась по 4 бальной системе от 0 до 3 баллов:

- 0 –не коррозионно-активный;
- 1 –слабо коррозионно-активный;
- 2 – умеренно коррозионно-активный;
- 3 –сильно коррозионно-активный.

Коррозионная активность компаундов К-1Т и К-2Т оценена в 1 балл, т.е. оба компаунда относятся к слабокоррозионно-активным материалам.

2.4. Сравнение свойств компаундов К-1Т и К-2Т и их отечественногои зарубежного аналогов

Для разработанных защитных компаундов К-1Т и К-2Т отечественным аналогом является широко применяемый в отрасли тиксотропный компаунд КЛТ-30 (ТУ 38.103691-89), зарубежным– эластомерсерии HIPECQ1-9205 фирмы «Dow Corning», США.

Сравнительная характеристика разработанных компаундов и аналогов приведены в табл. 11.

Таблица 11

Таблица 11. Свойства компаундов марки К-1Т и К-2Т и их отечественногои зарубежного аналогов

Наименование показателя и единица измерения	Компаунд КЛТ-30 (ТУ 38.103691-89)	HIPEC Q1-9205 «Dow Corning»	Компаунды	
			К-1Т	К-2Т
В неотвержденном состоянии				
Внешний вид	Однородная белая пастообразная масса	Непрозрачная белого цвета тиксотропная масса	Однородная белая вязко-текучая масса	Однородная белая пастообразная масса
Вязкость по номеру круга при температуре (25±10)ºС	-	35000 мПа·с	5-6	7-9
Жизнеспособность, ч	0,3-0,7	-	6	
Массовая доля ионных примесей, % натрий калий	$(1\text{-}2)\cdot10^{-2}$ $6\cdot10^{-3}$	Высокая степень чистоты	$1\cdot10^{-4}$ $1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$ $1\cdot10^{-3}$
Режим отверждения, °С/ч	25±10 / 24	150 / 2 + 200 / 6-12	25±10 / 12 + 200 / 7	
В отвержденном состоянии				
Внешний вид покрытия	Эластичная пленка белого цвета	Эластичная пленка белого цвета	Эластичная пленка белого цвета	
Диапазон рабочих температур, °С	-60 ÷ +300	-60 ÷ +200	-100 ÷+250	
Температура 5 % потери	-	-	410	435

массы, °С				
Коррозионная активность к Al и Cu, балл	2-3	Некоррозионн о-активный	1	
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см • при нормальных климатических условиях (НКУ) • при температуре (200±10)°С • после воздействия температуры 250°С в течение 0,5 ч. • после воздействия температуры 200°С в течение 1200 ч. • после воздействия среды с относительной влажностью (95±3)% при температуре (40±2)°С в течение 21 суток • после воздействия смены температур в диапазоне –60 ÷ +200°С – 10 циклов с выдержкой при каждом значении температуры в течение 0,5 ч.	 $5\cdot10^{13}$ $5\cdot10^{11}$ $2\cdot10^{13}$ $3\cdot10^{13}$ $2\cdot10^{13}$ $1\cdot10^{13}$	 $1\cdot10^{14}$ - - - - -	 $(1\text{-}3)\cdot10^{15}$ $(1\text{-}2)\cdot10^{13}$ $(1\text{-}2)\cdot10^{15}$ $(2\text{-}3)\cdot10^{15}$ $(1\text{-}2)\cdot10^{15}$ $(1\text{-}2)\cdot10^{15}$	
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц • при НКУ • при температуре (200±10)°С • после воздействия температуры 200°С в течение 1200 ч. • после воздействия среды с относительной влажностью (95±3)% при температуре (40±2)°С в течение 21 суток • после воздействия смены температур в диапазоне –60 ÷ +200°С – 10 циклов с выдержкой при каждом значении температуры в течение 0,5 ч.	 $4\cdot10^{-3}$ $8\cdot10^{-3}$ $4\cdot10^{-3}$ $6\cdot10^{-3}$ -	 $1\cdot10^{-3}$ - - - -	 $(0,7\text{-}1)\cdot10^{-3}$ $(1\text{-}2)\cdot10^{-3}$ $(1\text{-}2)\cdot10^{-3}$ $(1\text{-}2)\cdot10^{-3}$ $(1\text{-}2)\cdot10^{-3}$	
Электрическая прочность, кВ/мм • при НКУ • при температуре (200±10)°С • после воздействия температуры 200°С в течение 1200 ч.	 20 12 -	 16 -	 37 35 40	 35 43 22

• после воздействия среды с относительной влажностью (95±3)% при температуре (40±2)ºС в течение 21 суток • после воздействия смены температур в диапазоне –60 ÷ +200ºС – 10 циклов с выдержкой при каждом значении температуры в течение 0,5 ч.	- 18	- -	44 44	32 28
Адгезия к кремнию, балл • при НКУ • после воздействия температуры 250ºС в течение 0,5 ч. • после воздействия температуры 200ºС в течение 1000 ч. • после воздействия среды с относительной влажностью (95±3)% при температуре (40±2)ºС в течение 21 суток	1 1 1 1	Высокая - - -	1 1 1 1	
Предел прочности при сдвиге пластин из алюминия, МПа	0,82	-	1,9	1,59
Водопоглощение за 7 сут., %	-	Низкая	1,04	1,0

Результаты испытаний, приведенные в табл. 11, показывают, что компаунды К-1Т и К-2Т превосходят отечественный аналог – компаунд КЛТ-30–по диэлектрическим характеристикам, степени чистоты, жизнеспособности, морозостойкости.

Следует отметить, что верхний предел рабочих температур(+300°С) для компаунда КЛТ-30 (согласно техническим условиям) является несколько завышенным, так как на практике компаунд КЛТ-30 обеспечивает работу приборов при температурах не выше 125°С.

Разработанные компаунды К-1Т и К-2Т уступают зарубежному аналогу по степени чистоты и находятся на одинаковом уровне по диэлектрическим свойствам (ρ_v, tgδ, ε) , превосходя его по электрической прочности $E_{пр}$.

ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ литературных данных по методам получения кремнийорганических соединений и их физико-химическим свойствам. Показано, что кремнийорганические полимерные материалы (силиконы), обладающие высокой термо- и морозостойкостью, обусловленной высокой энергией связи Si-O, а также отличными диэлектрическими характеристиками и устойчивостью к действию жестких климатических факторов, являются наиболее перспективными для решения проблемы защиты и герметизации высоковольтных полупроводниковых приборов.
2. В данной работе разработана рецептура и исследованы свойства тиксотропных силоксановых компаундов К-1Т и К-2Т, отверждающихся по реакции поликонденсации. Компаунды предназначены для защиты высоковольтных полупроводниковых приборов от воздействия жестких климатических факторов.
3. Основой композиции является очищенный низкомолекулярный полидиметилсилоксановый каучук СКТН марки Б, содержащий концевые гидроксильные группы, выпускаемый отечественной промышленностью.
4. Отверждающей системой является раствор полидиметилборцирконсилоксана в триэтоксисилане, обеспечивающий однокомпонентность состава, высокую адгезию покрытий к кремнию, алюминию и меди и оптимальный режим отверждения компаунда.
5. Для получения тиксотропных составов выбрано оптимальное соотношение наполнителей (оксида титана TiO_2 и аэросила марки А-300) и гидридсодержащего силоксана (жидкость ГКЖ-94).
6. Для получения стабильных электроизоляционных свойств при высоких температурах в композицию вводили термостабилизатор ОСФ, представляющий собой 1,1'-бис-[диметил-(изооктокси)силил]ферроцен.
7. Компаунд марки К-1Т по всем показателям соответствует требованиям, предъявляемым к материалам для электронной техники. КомпаундК-2Т

обладает высокими тиксотропными свойствами, но уступает компаунду К -1Т по степени чистоты.

8. Разработанные компаунды К-1Т и К-2Т по физико-химическим и защитным свойствам превосходят отечественный тиксотропный компаунд марки КЛТ-30 и находятся на уровне зарубежного аналога – эластомера HIPEC марки Q1-9205 фирмы «Dow Corning», США.
9. По результатам выполненной работы опубликованы статьи в научных журналах, в том числе из перечня ВАК [28-30].
10. Научно-исследовательская работа заняла 1 место в III Международном конкурсе исследовательских работ студентов и молодых ученых «Student sresearch» по направлению «Химические науки»15-16 ноября 2018 г. http://otkritieinfo.ru/konkursy-2018.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wong C.-P., Rose D.M. Alcohol modified RTV silicone encapsulate for integrated circuit device packaging. //JEEE Transaction on Components. Hybrids and manufacturing Technology. 1983. Vol. 6. №4. P. 485-492.
2. Агаларзаде П.С., Петрин А.И., Изидинов С.О. Основы конструирования и технологии обработки поверхности р-п-перехода. М.: Советское радио,1978. 224с.
3. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. 702 с.
4. Гуззитаева М.Ф., Неёлова О.В. История развития химии кремнийорганических соединений // Международный студенческий научный вестник. 2018. №6.
   URL: http://www.eduherald.ru/ru/article/view?id=19301 (дата обращения: 18.12.2018).
5. Гуззитаева М.Ф., Неёлова О.В. Тиксотропные силоксановые композиции, предназначенные для применения в микроэлектронике //Современные научные исследования и разработки». 2018. № 12 (29). Т. 3. С. 41-43.
6. Гусейнова С.Н., Мовсум-заде Н.Ч. Кремнийорганика – начало и основа элементоорганики. // История и педагогика естествознания. 2016. № 4. С. 64-72.
7. Донской А.А., Баритко Н.В., Елисеев О.А., Туманов В.А. Герметизирующие материалы для радиоэлектронной промышленности // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. № 1. С. 19-28.
8. Крешков А.П. Кремнийорганические соединения в технике. М.: Госуд. издательство литературы по строительным материалам, 1956. 290 с.
9. Лабутин А.А. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков. Л.: Химия, 1982. 213 с.

10. Левицкий М.М., Завин Б.Г. Этюды об ученых. Отец химии силиконов. К 100-летию со дня рождения академика К.А. Андрианова. // Вестник Российской академии наук. 2004. Т. 74. № 12. С. 1106-1122.
11. Манолов К. Великие химики. Т. 1. М.: Мир, 1977. 452 с.
12. Молотова В.А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 112 с.
13. Нанушьян С.Р. Кремнийорганические материалы ускоренной вулканизации: история создания и развития направления //Химическая промышленность сегодня. 2015. № 11. С. 21-26.
14. Нанушьян С.Р.Кремнийорганические материалы ускоренной вулканизации // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. № 10. С. 12–17.
15. Неёлова О.В. Высокочистые кремнийорганические заливочные компаунды, предназначенные для применения в микроэлектронике // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. Вып. 11. С. 78-81.
16. Неёлова О.В. и др. Композиция для защиты p-n - переходов высоковольтного полупроводникового прибора. Авторское свидетельство СССР № 1708097, 1991.
17. Неёлова О.В. Кремнийорганическая композиция для защиты изделий электронной техники с повышенными адгезионными свойствами и термо- и морозостойкостью покрытий //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. №. 9. С. 86-92.
18. Неёлова О.В. Очистка низкомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. Вып. 3. С.74-76.
19. Неёлова О.В., Газзаева Р.А. Отверждающая система для полиорганосилоксановых композиций //Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 9. С. 2-8.
20. Неёлова О.В., Газзаева Р.А. Химический анализ кремнийорганических полимеров и материалов на их основе, применяемых в микро- и

наноэлектронике//Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 5. С. 112-118.

21. Неёлова О.В., Гуззитаева М.Ф. Тиксотропная силоксановая композиция для защиты бескорпусных высоковольтных полупроводниковых приборов // Клеи, герметики, технологии. 2018. №9. С. 2-9.
22. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 296 с.
23. Хананашвили Л.М., Андрианов К.А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1983. 416 с.
24. Шалаев Б.И. Кремнийорганические эластомеры и жидкие диэлектрики в радиоэлектронной технике. М.: Энергия, 1980. 97 с.