

## Фотоэлектроника

УДК 621.383.4/5

### Технологические аспекты применения полимерных материалов в производстве фотоприемных устройств на основе фоторезисторов из халькогенидов свинца

М. А. Антипова, В. Д. Бочков, Ю. А. Казарова

ФГУП «Научно-производственное объединение «Орион» — Государственный научный центр РФ, Москва, Россия

*Рассмотрены полимерные материалы (лаки, клеи, герметики, заливочные компаунды), используемые в технологии изготовления разноэлементных фотоприемных устройств (ФПУ) на основе фоторезисторов из халькогенидов свинца; приведены обоснование выбора соответствующих полимерных материалов и необходимости разработки специальных составов для выполнения основных технологических операций по изготовлению ФПУ, их химические основы, а также клеящие, оптические, конструкционные и герметизирующие характеристики. Дан перечень технологических операций и показаны особенности их выполнения с применением полимерных материалов.*

В технологии изготовления ФПУ на основе фотоприемников (ФП) из различного рода полупроводниковых структур выполнение целого ряда технологических операций требует применения полимерных материалов — лаков, клеев, герметиков, заливочных компаундов [1].

К такого рода технологическим операциям относятся:

- герметизация фоточувствительных элементов (ФЧЭ) для защиты их от климатических воздействий при сборке фотоприемников в бескорпусном исполнении и внешних факторов в процессе сборки изделий в герметичном корпусе;
- крепление ФЧЭ на посадочные элементы конструкции фотоприемника (держатели, платы термостойких элементов, входные окна и другие конструктивные варианты);
- склеивание оптических блоков из фоторезисторов на основе различных материалов (PbS, PbSe, InSb, Si и др.) для многоцветных фотоприемников, работающих в разных спектральных диапазонах (1,5—5 мкм и более дальних областях спектра);
- склейка фоточувствительных элементов с герметизирующими и оптическими деталями (диафрагмами, иммерсионными линзами и др.);
- сборка входных окон (склеивание оптических блоков из сапфира, кварца, Ge или Si) и вклейка их в корпуса фотоприемников;
- фиксация технологических и рабочих электрических выводов фотоприемников путем заливки герметизирующими компаундами;
- клеевая сборка фоторезисторов и мультиплексов на единой подложке (на Si или Ge);
- герметизация элементов микросхем и электрических плат преусилителей;
- герметизация соединений ФП и преусилителей;
- лакировка и маркировка готовых изделий.

Для выполнения перечисленных технологических операций подбор необходимых полимерных материалов проводился в соответствии с требованиями, предъявляемыми к разрабатываемым ФПУ в части рабочих температур, климатических и механических воздействий и особенностей конструкции.

Исходя из этих требований определялся и комплекс требований к полимерным материалам. Для выполнения большинства из перечисленных операций сборки ФПУ полимерные материалы по своим физико-химическим и физико-механическим свойствам должны отвечать следующему комплексу требований:

- инертность химической основы полимера к фоточувствительным структурам ФЧЭ;
- адгезия к материалам ФЧЭ и конструкции ФПУ;
- стойкость к рабочим температурам от +50 до –196 °С (в зависимости от условий эксплуатации) и их перепаду (термоудару);
- влагостойкость в условиях повышенной влажности (80—98 %) при разных температурах (20—40 °С) для ФП в бескорпусном исполнении;
- сохранность адгезионной и когезионной прочности при воздействии механических нагрузок (вибрации при ускорении 12 g и силовых воздействиях);
- жизнеспособность и режим отверждения полимерного материала — в пределах технологического цикла сборки ФПУ;
- диэлектрические свойства (удельное объемное сопротивление  $\rho_v$  и удельное поверхностное сопротивление  $\rho_s$ ), характерные для изоляционных материалов;
- вакуум-плотность и минимальное газовыделение в вакууме для вакуумных ФПУ;
- оптическая прозрачность в ИК-области спектра;
- радиационная стойкость (для ФПУ спецназначения).

Обширные исследования, проводимые в ФГУП «НПО "Орион"» в течение нескольких лет по анализу всех известных классов полимеров и материалов на их

основе и нашедшие отражение в целом ряде публикаций [2—9], показали, что выбор полимерных материалов, отвечающих полному комплексу перечисленных требований, весьма ограничен.

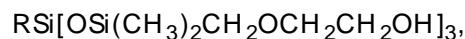
Объяснялось это тем, что некоторые из перечисленных требований физически и химически несовместимы в одном материале. Так, инертность полимера к структуре фоточувствительного слоя, и в частности из сульфида свинца (PbS), предусматривает отсутствие в его составе активных функциональных групп (эпокси-, полиэфирных, акрило- и цианакриловых, уретановых и др.), но именно эти группы обеспечивают необходимую адгезию полимера к различным материалам конструкции ФПУ (стеклу, кварцу, сапфиру, металлу и др.), а следовательно, и герметичность (надежность) полимерной защиты фоточувствительных слоев в условиях эксплуатации и прочность приклейки ФЧЭ на посадочные элементы конструкции. Оптическая прозрачность в области ИК-спектра (0,5—1,5 мкм для PbS) свойственна только определенным классам полимеров и оптическим клеям на их основе, применение которых для названных целей невозможно в связи с их физико-химическими свойствами [10]. Подавляющее большинство известных оптических клеев, применяемых в промышленности полупроводниковых приборов, имеет в своей основе эпоксидные, цианокрилатные и полиэфирные группы. В рассматриваемом случае эти клеи не могли быть использованы для приклейки оптики к ФЧЭ ввиду отрицательного воздействия на фоточувствительные слои, которое выражалось в резком ухудшении их фотоэлектрических параметров [2].

Весьма ограниченным представлялся также набор полимерных клеев, обладающих морозостойкостью в области низких температур (до –190 °С).

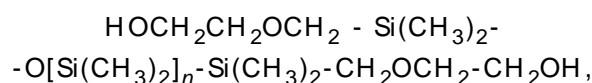
Перечисленные трудности при выборе необходимых материалов для ФП на основе халькогенидов свинца вызвали необходимость разработки специального класса полимеров на основе синтеза кремнийорганики и уретановых соединений — класса полиорганосилоксануретанов (ПОСУ). Сочетание кремнийорганических блоков и полярных связей, присущих полимерам уретанового типа, является весьма перспективным [11]. Кремнийорганические полиме-

ры, характеризующиеся высокой термостойкостью, гидрофобностью и водостойкостью, нуждаются в модификации, способствующей повышению их прочностных характеристик и улучшению адгезии к различным материалам. Уретановая модификация в этих целях представляется наиболее плодотворной.

Работы по созданию ПОСУ-компаундов, рассматриваемых в данном случае, были начаты в ИНЭОС АН СССР в 1966 г. академиком К. А. Андриановым. Способ, предложенный сотрудниками этого института, отличался тем, что в качестве исходных кремнийорганических соединений использовались олигомеры формулы



где R—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> — трехмерные кремнийорганические спирты (ТСФ);



где n = 10—20 — двухатомные кремнийорганические спирты (ОКД).

На основе этих соединений и диизоцианатов (промышленного продукта толуилендиизоцианата 102-Т, аддукта АДО1 и гексафтордиизоцианата — ГФДИ) в НПО “Орион” совместно с ИНЭОС РАН были созданы компаунды УК-1 и УК-2 [3, 4], положившие начало разработке целой серии клеев, клеевых герметиков и заливочных компаундов на их основе [5—9] — УК-1У, УК-1М, УК1-МУ, УК-1МЗ, УК-1МЗУ, УК-4, УК-13 (где УК — уретановый клей, У — ускоренный, М — модифицированный и З — заливочный).

Новые материалы в наибольшей степени отвечали вышеописанному комплексу требований и представляли собой модификации ПОСУ-ком-паундов с вариантами составов, жизнеспособности, скорости отверждения и токсичности.

Физико-химические, механические, оптические и диэлектрические характеристики ПОСУ-ком-паундов представлены в таблице.

Характеристики полиорганосилоксануретановых компаундов

Характеристики	Марки компаундов						
	УК-1	УК-2	УК-1У	УК-1М	УК-1МУ	УК-1МЗ	УК-1МЗУ
Состав (компоненты)	ТСФ-1, 102-Т	ОКД-1, ГФДИ	ТСФ-1, 102-Т, катализатор ДДЛО	ТСФ-1, аддукт АДО-1, катализатор ДДЛО	ТСФ-1, АДО-1, ДДЛО	ТСФ-1, АДО-1, ДДЛО	ТСФ-1, АДО-1, ДДЛО

Окончание таблицы

Характеристики	Марки компаундов						
	УК-1	УК-2	УК-1У	УК-1М	УК-1МУ	УК-1МЗ	УК-1МЗУ
Внешний вид	Твердая прозрачная масса	Эластичная масса	Твердая прозрачная масса	Твердо-эластичная масса	Твердо-эластичная масса	Твердо-эластичная масса	Твердо-эластичная масса
Жизнеспособность, ч	1,5—2	2—2,5	0,1—0,15	1,5—2	0,15—0,5	1,5—3	0,15—0,5

Режим отверждения, °С (ч)	20(24)	20(48)	20(0,15)	20(24)	20(1)	20(24)	20(1,5)
	50(16)	50(24)		50(18)		50(18)	
	100(1)	100(3)		100(2)		100(2)	
Усадка, %	2,5	4	2,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Диапазон рабочих температур, °С	-196÷+100	-196÷+100	-196÷+100	-196÷+100	-196÷+100	-196÷+100	-196÷+100
Коэффициент преломления	1,51—1,52	1,45—1,5	1,51—1,52	1,51—1,52	1,51—1,52	1,45—1,5	1,45—1,5
Прочность при равномерном отрыве (в склейке кварц—кварц), МПа	7	5	7	4,4	4,4	4,0	4,0
$\rho_v$ , Ом·см	$2,3 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{14}$	$2,3 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{14}$
$\rho_s$ , Ом·см	$8,1 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$8,1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12}$
Коэффициент пропускания в ИК-спектре 0,4—5,0 мкм, %	80—90	80—90	80—90	80—90	80—90	80—90	80—90
Токсичность (выделение летучих), %	15—20	30—40	15—20	0	0	0	0

ПОСУ-компаунды можно считать универсальными, поскольку они сочетают в себе свойства оптических и конструкционных клеев (УК-1, УК-1У, УК-1М, УК-1МУ), герметиков и заливочных компаундов (УК-1МЗ, УК-1МЗУ, УК-2).

Разработанные на основе ПОСУ-компаундов материалы используются в большинстве технологических операций (около 70 %) при изготовлении одно- и многоэлементных ФПУ на основе ряда полупроводниковых структур (CdHgTe, InSb, InSn) и, главным образом, на основе халькогенидов свинца (PbS, PbSe).

При этом применение разработанных составов в различных операциях отличалось технологическими особенностями и требовало в ряде случаев ювелирных (прецизионных) способов их осуществления. Поэтому следующий этап состоял в разработке технологии выполнения операций по изготовлению ФПУ с применением созданных полимерных материалов.

Наиболее сложной представлялась герметизация ФЧЭ фотоприемников, поскольку помимо специально разработанного полимерного клея-герметика требовался и подбор способа герметизации, обеспечивающего защиту ФЧЭ в период сборки, а также от климатических воздействий в условиях эксплуатации. Для одноэлементных ФП на основе PbS в бескорпусном исполнении применялся способ герметизации с нанесением

клея на поверхность фоточувствительного слоя с последующей приклейкой покровных пластин из кварца или иммерсионных линз (рис. 1), способ пленочной или капсульной защиты. Применение той или иной марки клея определялось размерами ФЧЭ и рабочей площадки слоя. Такой способ обеспечивал требуемую сохранность фотоэлектрических параметров элемента на основе PbS (рис. 2) в течение длительного времени в условиях испытаний. Для этих целей использовались клеи марок УК-1, УК-1М. Для одноэлементных ФП на основе PbSe защиту фоточувствительного слоя обеспечивала тонкая (0,3—0,4 мкм) пленка фоторезиста, поскольку эти ФП изготавливались только с применением герметичных (с сварным или вклеенным входным окном) корпусов.

Технологические операции, касающиеся приклейки ФЧЭ на элементы конструкции ФП (держатели), отличались необходимостью точного дозирования клея при его нанесении на склеиваемые поверхности для обеспечения требуемой толщины клея и равномерного растекания. При этом процесс склеивания осуществлялся контактным методом (легкий прижим), а в отдельных случаях с помощью специального прижимного устройства и приспособления для фиксации склеиваемых деталей в соответствии с конструкторской документацией.

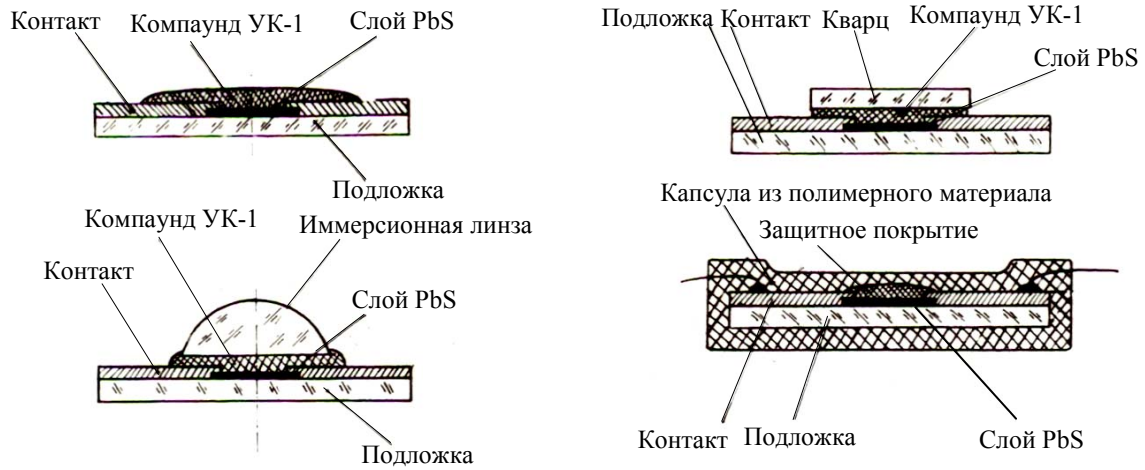


Рис. 1. Способы герметизации ФЧ-элементов

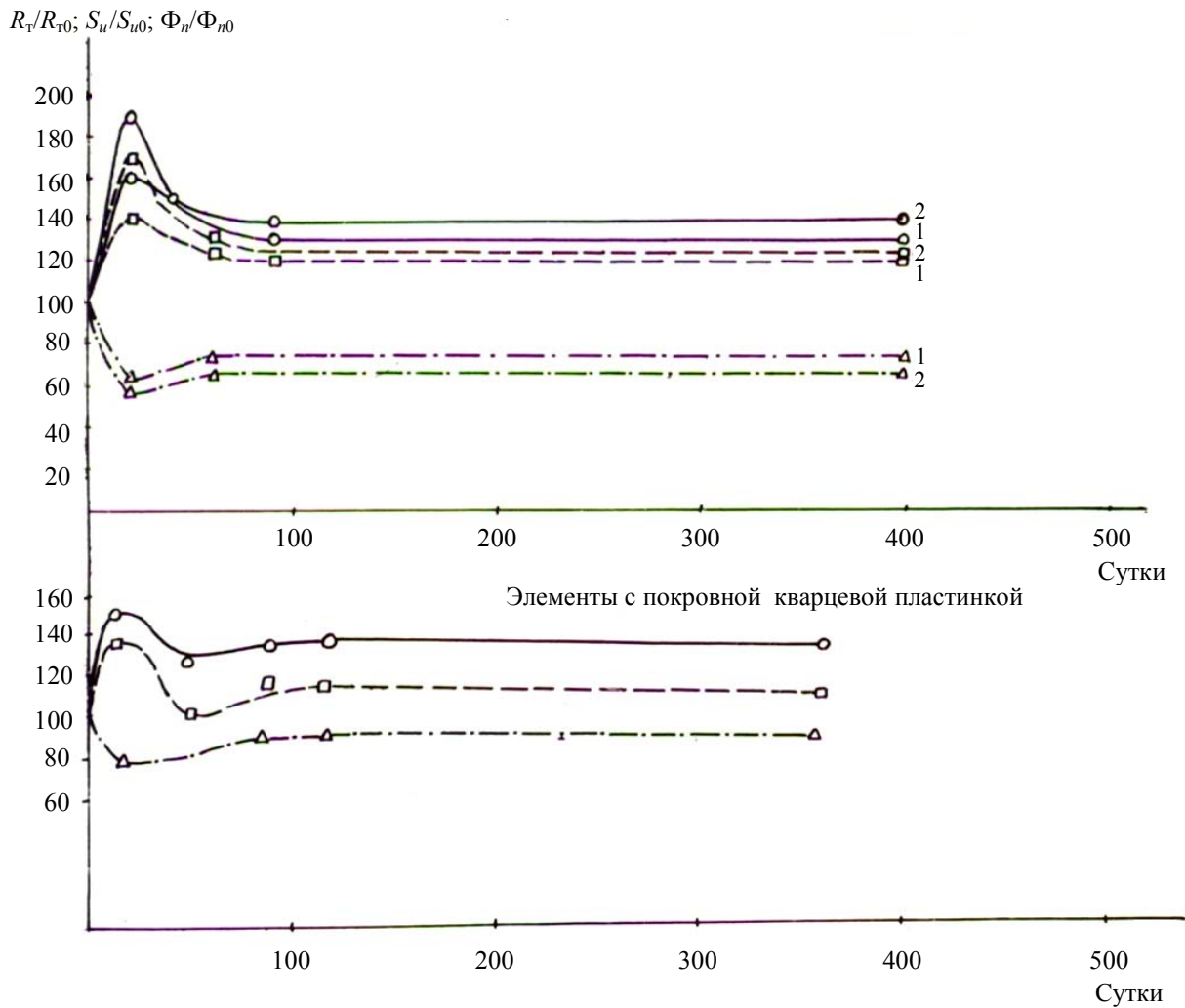


Рис. 2. Поведение фотоэлектрических параметров герметизированных ФЧ-элементов: 1 — элементы с линзой из Ge; 2 — элементы с линзой из ТФ-5; —○— —  $R_\tau$ ; - -□- -  $S_u$ ; —△— —  $\Phi_n$

При склейке ФЧЭ с держателем выбор клея с требуемой жизнеспособностью коррелировался с временем, необходимым для фиксации склеиваемых деталей, а режим отверждения клея — с оптимальным технологическим циклом сборки, позволяющим проводить

процесс приклейки без специальных приспособлений (в противном случае присутствовал риск смещения деталей).

В зависимости от типа ФП (одно- или многоэлементного) и размера ФЧЭ выбиралась та или иная марка клея.

Так, для одноэлементных ФП с рабочей площадкой фоточувствительного слоя не более 2×2 мм использовались клеи УК-1 или УК-1У, а для ФЧЭ с рабочей площадкой более 6×6 мм и линейкой от 14 до 64 площадок — клеи УК-1М. Модификация ПОСУ-клеев введением в их состав катализатора отверждения диэтилдилаурината олова ДДЛО (клеи УК-1У, УК-1МУ) позволила при прочих равных условиях сократить технологический цикл описываемых операций в десятки раз.

Технология склейки оптических блоков из фоторезисторов на основе различных полупроводниковых структур для многоцветных фотоприемников, работающих в нескольких спектральных диапазонах (1,5—5 мкм), требовала применения специальных оптических клеев, обладающих прозрачностью в соответствующем диапазоне и низкой вязкостью для обеспечения толщины склейки не более 10 мкм. Этому в наибольшей степени отвечали клеи УК-1 и УК-1М, поскольку помимо оптической прозрачности требовались адгезия к материалам ФЧЭ и инертность по отношению к полупроводниковым структурам.

В операциях меньшей значимости, касающихся сборки узлов конструкции ФПУ, таких как вклейка входных окон в корпуса ФП, приклейка корпусов к держателям с ФЧЭ, закрепление и герметизация выводов, герметизация мест стыковки ФП с предусилителем, а также герметизация элементов микросхем, применялись в большинстве случаев конструкционные клеи на основе эпоксиполиамидных смол и заливочные компаунды из эластифицированных композиций на эпоксидной основе и ПОСУ-компаунды (УК-1МЗ и УК-1МЗУ).

На все применяемые материалы имеется соответствующая технологическая и конструкторская документация. На компаунды серии УК (УК-1, УК-2) получены авторские свидетельства [3, 4] и патенты [8, 9].

С применением материалов на основе полиорганосилоксануретанов (клеев, герметиков, заливочных компаундов) было разработано, изготовлено и внедрено в серийное производство несколько десятков одноэлементных ФП и многоэлементных ФПУ спецназначения и для гражданского применения.

#### Л и т е р а т у р а

1. Волк М., Лефорж Ж., Стетсон Р. Герметизация электротехнической и радиоэлектронной аппаратуры: Пер. с англ. — М.: Энергия, 1966.
2. Антипова М. А. Диссертация, инвентарный номер Б11163С.
3. Антипова М. А., Макарова Л. И. и др. Способ получения полисилоксануретанов: А.с. 294472, 1970.
4. Антипова М. А., Буткевич В. Г. и др. Герметик для полупроводниковых структур: А.с. 318339, 1971.
5. Антипова М. А., Макарова Л. И. и др. Кремнийорганический высокоэластичный клей-герметик для полупроводниковых структур// Прикладная физика, 1999. № 2.
6. Антипова М. А., Глобус Е. Р. и др. Полимерные клеи-герметики для фотоприемника УФ-диапазона// Там же. 2000. № 5.
7. Антипова М. А., Глобус Е. Р. Новые полимерные заливочные компаунды для фотоприемных устройств// Там же. 2004. № 3.
8. Антипова М. А., Макарова Л. И. и др. Клеевая композиция: Патент 2048485, 1995.
9. Антипова М. А., Бутров Ю. П. и др. Клеевая композиция: Патент 2246520, 2005.
10. ГОСТ на оптические клеи №14887—80.
11. Омельченко С. И., Сметанкин Н. П. Химия полиуретанов. — Киев: ИХВС АН УССР, 1972.

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2004 г.

## Tehnological aspects of applying different polymeric materials in photoreciever's production, based on sulphid lead and selenide lead

M. A. Antipova, V. D. Bochkov, U. A. Kazarova  
ORION Research-and-Production Association, Moscow, Russia

*This article contains a wide observation of polymeric materials (varnishes, adhesives, capsulation compounds), which are used in producing complex-elemental photorecievers based on different sort of semiconductor structures. The substantiation of this choice and development of some special-compounds photoreciever's production, its chemical base and various adhesive, optical, construction and capsulation characteristics are mentioned in this article. This paper includes a list of technological operations, peculiarities of its execution, using polymeric materials.*

\* \* \*