

УДК 621.383

Исследование специальных клеев для задач фотооптического приборостроения

С. Н. Гладких, Л. И. Кузнецова, З. Н. Ефимова, Л. В. Киселева,
А. А. Лопухин, Н. Г. Мансветов, Е. В. Пермикина

Сообщено об исследованиях клеевых составов ЭПК-1, ЭЛК-1, ЭЛК-5, разработанных в ОАО "Композит". Приведены сравнительные данные исследований по составам клеев на основе эпоксикремниорганической смолы СЭДМ-3Р и отвердителей ЭПК-1, ЭЛК-5. Показано, что клеи обладают высокими адгезионными свойствами к материалам InSb, GaAs, германию, кремнию, лейкосапфиру; способны выдерживать многократные (до 100) циклические изменения температур на этих материалах от -196 до 100 °С; имеют малый показатель газовыделения при 125 °С в вакууме $(2-5) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Низкая вязкость клеев позволила получить клеевой шов $1-3$ мкм. Клеи химически устойчивы в органических растворителях типа диметилформамида, толуола, изопропилового спирта, моноэтаноламина и минеральных кислотах. Клеи ЭПК-1, ЭЛК-1, ЭЛК-5 имеют коэффициент пропускания не менее $0,9$ в области атмосферных окон $3-5$ и $8-12$ мкм и могут быть использованы в качестве оптических клеев для этих областей спектра. По совокупности исследованных свойств клеи ЭПК-1, ЭЛК-1, ЭЛК-5 соответствуют требованиям, предъявляемым к клеям для приборов фотооптического приборостроения.

PACS: 81.05.-t; 85.60.-q

Ключевые слова: клей, смола, отвердитель, фотоприемник.

Введение

В оптико-электронном приборостроении для склеивания оптических элементов, сборки и герметизации полупроводниковых приборов, в частности, ИК-фотоприемников, работающих при криогенных температурах, требуются клеевые составы со следующими свойствами:

быть низковязкими, позволяющими получать при склеивании полированных кристаллических элементов клеевой шов толщиной $1-3$ мкм;

иметь высокую адгезию к оптическим материалам конструкции полупроводниковых приборов (сапфиру, кремнию, кварцу, InSb, GaAs и др.);

быть эластичными (в условиях воздействия перепадов температур от -196 до $+80 \pm 100$ °С работоспособными являются клеевые составы, сочетающие

высокую механическую прочность с повышенной эластичностью). Достаточная эластичность клея позволяет нивелировать внутренние напряжения в клеевом шве, возникающие при изменениях температуры при склеивании материалов с различными коэффициентами линейного температурного расширения;

быть максимально оптически прозрачными в рабочих областях ИК-спектра фотоприемников (ФП); должны иметь минимальные показатели газовой выделенности, особенно под воздействием повышенных (до 60 °С) температур для исключения загрязняющего воздействия на оптические детали и фоточувствительный модуль;

быть устойчивыми к воздействию химических реактивов, используемых при фотолитографических процессах, при химико-динамическом и химико-механическом полировании.

При изготовлении охлаждаемых фотоприемников на основе InSb в качестве оптического конструкционного клея до настоящего времени использовалась композиция на основе двух компонентов: эпоксикремниорганической смолы СЭДМ-3Р и отвердителя для эпоксидных смол УП-583Д. Клеевая композиция имеет жизнеспособность не более 1 ч, отверждается в интервале температур $60-100$ °С. Клей химически устойчив в органических растворителях типа диметилформамид, толуол, изопропиловый спирт, моноэтаноламин и минеральных

Гладких Светлана Николаевна, начальник отделения, канд. хим. наук.

Кузнецова Людмила Ивановна, инженер-технолог. ОАО "Композит".

Россия, 141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4.

Ефимова Зинаида Николаевна, начальник участка.

Киселева Лариса Васильевна, старший научный сотрудник.

Лопухин Алексей Алексеевич, ведущий научный сотрудник.

Мансветов Николай Георгиевич, главный специалист.

Пермикина Елена Вячеславовна, ведущий инженер.

ФГУП «НПО "Орион"».

Россия, 111123, Москва, шоссе Энтузиастов, 46/2.

E-mail: orion@orion-ig.ru

Статья поступила в редакцию 6 августа 2009 г.

кислотах (серная, соляная, азотная, бромистоводородная) и обладает вполне удовлетворительной прозрачностью в рабочей спектральной области чувствительности ФП на основе InSb 3—5 мкм.

Существенным недостатком клея является его повышенная жесткость (низкая эластичность в интервале температур от -196 до $+80 \div 100$ °С). Поэтому склеенные с ним сборки InSb с лейкосапфиром и кремнием недостаточно устойчивы во время проведения циклического воздействия температур в диапазоне от -196 до $+80 \div 100$ °С. Кроме того, клей обладает высокой вязкостью и не позволяет получать требуемую толщину менее 3 мкм. Поэтому необходимо было провести исследования по возможности замены применяемого клея.

Результаты испытаний клеевых составов

В настоящей статье представлены результаты испытаний (проведенных в ФГУП «НПО "Орион"») криогеностойких низковязких клеевых составов, разработанных в ОАО "Композит", в части возможности их применения при сборке ИК-фотоприборов для склеивания и герметизации фоточувствительных оптических деталей.

Для склеивания деталей ФП были опробованы клеевые составы на основе эпоксидных диановых смол, модифицированных низковязкими разбавителями с эпоксидными группами [1], с отвердителями полиаминоамидного типа. Это — клей ЭПК-1 [2], широко применяемый в узлах, работоспособных от криогенных температур (-253 °С) до повышенных ($+200$ °С), с высокими вибрационными и ударными нагрузками, и недавно разработанные клеи ЭЛК-5 [2, 3], ЭЛК-1 (на связующем клея ЭПК-1 с отвердителем клея ЭЛК-5).

Все клеи характеризуются минимальными показателями газовой выделенности по ГОСТ Р 50109—92 [4] при воздействии вакуума ($5 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) и температуры 125 °С в течение 24 ч, работоспособны в температурном интервале от -196 до $+100 \div 125$ °С (кратковременно до $+200$ °С).

Все эти клеи массой до 10 г при температуре (20 ± 5) °С имеют жизнеспособность 3—4 ч, отверждаются при комнатной температуре в течение 48—72 ч. Для ускорения отверждения их следует прогреть при температуре 80 °С в течение 4 ч или при температуре $60—65$ °С — 6—7 ч.

Были также испытаны клеевые составы на основе смолы СЭДМ-3Р с отвердителями клеев ЭПК-1 и ЭЛК-5, разработанными в ОАО "Композит".

Указанные клеи были опробованы для соединения деталей ФП и прошли испытания на механическую прочность, устойчивость к воздействию

химических сред, определение величины температурных циклов, а также исследовалась их оптическая прозрачность в рабочем спектральном диапазоне приборов.

На рис. 1, 2 представлены спектральные характеристики пропускания различных клеевых композиций между двумя "непросветленными", полированными пластинами германия марки ГЭС 40, из которых видно, что коэффициент пропускания таких склеек достигает 0,5. Учитывая, что коэффициент пропускания непросветленного германия равен 0,4, можно считать, что коэффициент пропускания клеевых пленок ЭПК-1, ЭЛК-1, ЭЛК-5 составляет не менее 0,9.

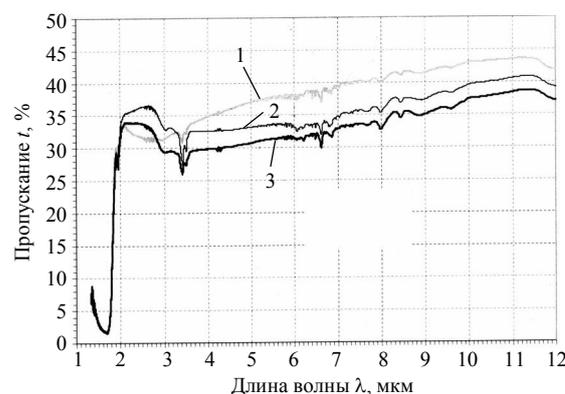


Рис. 1. Спектральные характеристики пропускания клеевых композиций между двумя "непросветленными", полированными пластинами германия марки ГЭС 40 пленок: 1 — ЭПК-1; 2 — ЭЛК-1; 3 — ЭЛК-5

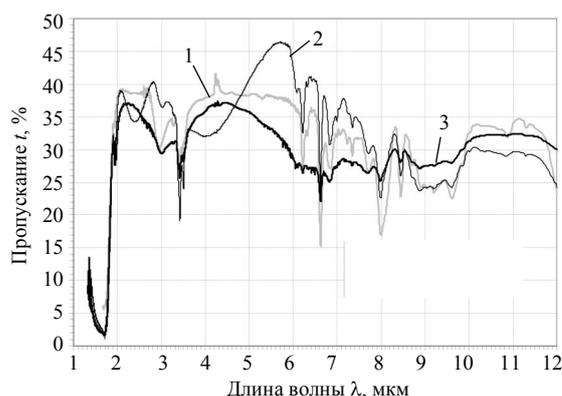


Рис. 2. Спектральные характеристики пропускания между двумя "непросветленными", полированными пластинами германия марки ГЭС 40 клеевых композиций из смолы: 1 — СЭДМ-3Р с отвердителем клея УП-583Д; 2 — СЭДМ-3Р с отвердителем клея ЭПК-1; 3 — СЭДМ-3Р с отвердителем клея ЭЛК-5

Из сравнения спектров клеев из ОАО "Композит" (см. рис. 1) и композиций из смолы СЭДМ-3Р с УП-583Д и отвердителями клеев ЭПК-1 и ЭЛК-5 (см. рис. 2) видно, что в области "атмосферного окна" 3—5 мкм клеи ЭЛК-1, ЭПК-1 и ЭЛК-5 имеют

высокую оптическую прозрачность, сравнимую с прозрачностью клея из смолы СЭДМ-3Р и УП-583Д, тогда как в области длин волн 8—12 мкм эти клеи по оптической прозрачности значительно превосходят клеи на основе смолы СЭДМ-3Р с УП-583Д и отвердителями ЭЛК-5, ЭПК-1. Следовательно, клеи ЭЛК-1, ЭПК-1 и ЭЛК-5 могут быть использованы в качестве оптических для этих областей спектра.

При склеивании ими с обеспечением удельного давления 500—700 г/см² можно получить толщину клеевого слоя не более 2 мкм.

Для определения адгезионной прочности клеевых соединений на этих клеях с оптическими элементами были склеены между собой сапфир + кремний + сапфир и приклеены к усилительным бобышкам из алюминиевого сплава АМг6 с обеспечением удельного давления 0,1 кгс/см². После отверждения при комнатной температуре в течение 3 сут для указанного клеевого соединения на клеях ЭПК-1 и ЭЛК-1 при температуре 20 °С были получены пределы прочности на отрыв 120 и 135 кг/см², соответственно. Причем все соединения с клеем ЭЛК-1 разрушились по склеиваемому материалу — кристаллу кремния. Аналогичные клеевые соединения были испытаны на разрыв с клеями СЭДМ-3Р с отвердителями УП-583Д, ЭЛК-5, ЭПК-1. Разрушений до нагрузки 12 кг/см² не наблюдалось.

Оценку устойчивости клеевых соединений из полупроводниковых структур на указанных клеях к циклическим изменениям температуры испытания проводили на образцах соединений из антимонада индия с лейкосапфиром и кремнием: с клеями ЭЛК-1, смолой СЭДМ-3Р с отвердителями клеев ЭЛК-5, ЭПК-1 и УП-583Д, подвергая воздействию 100 температурным циклам в двух интервалах: 10 мин при –196 °С с минутной переноской образцов в +100 °С на 10 мин.

На другом этапе брали образцы только с отвердителями клеев ЭПК-1 и ЭЛК-5 с пятиминутной переноской из –196 в +100 °С.

После проведенных испытаний на циклические изменения температур все образцы на клеях ЭЛК-1,

ЭПК-1, ЭЛК-5 и ЭЛК-1, на основе смолы СЭДМ-3Р с отвердителями ЭЛК-5, ЭПК-1 сохранили целостность, а клеевые соединения с композицией из СЭДМ-3Р с отвердителем УП-583Д были недостаточно прочными.

Установлено, что все опробованные клеи устойчивы к воздействию следующих химических сред:

ФЛГ (толуол, изопропиловый спирт, 50—70 °С); (диметилформамид, моноэтаноламин, 35—40 °С), время воздействия каждого реактива — 5—7 мин;

ХМП и ХДП (водный раствор винной кислоты, перекись водорода, плавиковая и азотная кислоты, этиленгликоль), время воздействия — не менее 3 ч.

Заключение

Проведенные исследования показали, что разработанные клеевые составы ЭЛК-1, ЭПК-1, ЭЛК-5 и клеевые составы СЭДМ-3Р с отвердителями ЭПК-1 и ЭЛК-5 по совокупности исследованных свойств соответствуют требованиям к клею для фотооптического приборостроения, предназначенному для сборки и герметизации оптических элементов.

В настоящее время для склеивания различных оптических и полупроводниковых элементов во ФГУП «НПО "Орион"» опробуются значительно более низковязкие, чем ЭЛК-1 и ЭЛК-5, эпоксидные клеевые композиции, разработанные в ОАО "Композит", для получения соединений с толщиной клеевого слоя ~ 1 мкм.

Литература

1. Потапочкина И. И., Короткова Н. П., Тарасов В. Н., Лебедев В. С. // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 7. С. 14—17.
2. Аронович Д. А., Гладких С. Н., Малышева Г. В., Мотовилин Г. В. Склеивание в машиностроении. Т. 2. — М.: Наука и технологии, 2005.
3. Гладких С. Н. Клеи. Герметики // Технологии. 2007. № 8. С. 14—20.
4. ГОСТ Р 50109—92. Материалы неметаллические. Метод испытания на потерю массы и содержание летучих конденсирующихся веществ при вакуумно-тепловом воздействии.

Investigation of the adhesives for application in photooptical instrument making

S. N. Gladkih, L. I. Kuznetsova

Open Joint-Stock Company "Composite", 4 Pionerskaya str., Korolev, Moscow region, 141070, Russia

Z. N. Efimova, L. V. Kiseleva, A. A. Lopuhin, N. G. Mansvetov, E. V. Permikina
Orion Research-and-Production Association, 46/2, Enthusiasts road, Moscow, 111123, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

It is informed on researches of adhesive solutions EPK-1, ELK-1, ELK-5, developed in Open Society "Composite". Comparative data of researches on structures of adhesives on a basis organosili-

con-epoxy resin SEDM-3R and hardeners EPK-1, ELK-5 are cited. The conducted tests have shown, that glues having high adhesiveness to materials InSb, GaAs, Ge, Si, Sapphire; are capable to withstand repeated (to 100) cyclic changes of temperatures on these materials from -196 to 100 °C; have a small indicator of gassing in vacuum $(2\div 5)\cdot 10^{-6}$ mm Hg at a temperature of 125 °C. Low viscosity of adhesives has allowed to receive a glue line $1\div 3$ μm . Glues are chemically steady in organic solvents of type dimethyl formamide, toluene, isopropyl alcohol, monoethanolamine and mineral acids. Besides, glues EPK-1, ELK-1, EPK-5 have factor transmission not less than 0.9 in the field of atmospheric transmittance $3\text{—}5$ and $8\text{—}12$ μm windows and can be used as optical adhesives for these areas of a spectrum. The mentioned results have shown, that glues EPK-1, ELK-1, EPK-5 on set of the investigated properties correspond to the requirements shown to adhesives for devices of photooptical instrument making.

PACS: 81.05.-t; 85.60.-q

Keywords: glue, pitch, hardening agent, photodetector.

Bibliography — 4 references.

Received 6 August 2009