

УДК 621.792

В. П. Маслов (м. Київ)

Вплив алмазного порошку як наповнювача на властивості клейового з'єднання мідь–сапфір

Досліджено вплив алмазного наповнювача на температуропровідність та адгезійні властивості кремній-органічного епоксидного клею K-300 (K-400). Доведено, що алмазно-клейова композиція прискорює охолодження напівпровідникового сенсора до криогенних температур у два рази і в шість разів збільшує довговічність клейового з'єднання при тепловому ударі.

Ключові слова: *клейове з'єднання, алмазний наповнювач, мідь, сапфір.*

Аналіз причин відмов оптико-електронних приладів (ОЕП) при експлуатації їх у космічних або інших екстремальних умовах показав, що руйнування деталей із крихких матеріалів відбувається в місцях їх з'єднання.

Використання деталей із різних за властивостями функціональних матеріалів приводить до необхідності розроблення нових методів з'єднання таких деталей в прецизійних і стабільних вузлах приладів, що працюють в екстремальних умовах. Наприклад, високочутливі фотоприймачі охолоджують до криогенних температур [1]. Для їх охолодження і збільшення чутливості використовують оптичні вакуумні кріостати, де фотоприймач (напівпровідниковий діод на сапфіровій підкладці) приклеюють до зовнішньої поверхні мідного полого циліндру, в який заливають рідкий азот, при цьому фотоприймач та клейовий шов отримують термічний удар від кімнатної температури до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Треба враховувати, що фотоприймачі при експлуатації або в процесі дослідження отримують багаторазові термічні удари. Таким чином, на довговічність клейового з'єднання впливає його адгезійна міцність, тому вирішення проблеми підвищення теплопровідності та адгезійної міцності клейових з'єднань, що працюють при криогенних температурах, є актуальним.

Відомо, що найбільшу міцність мають епоксидні термостійкі клеї з наповнювачами [2]. Наповнювачами, як правило, були порошки міцних матеріалів (оксидів, нітридів, карбідів тощо). Позитивний вплив наповнювача пов'язаний зі зменшенням усадки клею при полімеризації, а також з адитивним ефектом підвищення механічної міцності всієї композиції. Для поліпшення теплопровідності клейового з'єднання потрібно обирати наповнювачі з матеріалів, які мають високі значення цієї характеристики. Як правило, такими наповнювачами є порошки металів.

Для клейових з'єднань відсутні дослідження з впливу алмазних наповнювачів на властивості з'єднувального клейового шару, а також впливу механічної обробки поверхонь, що з'єднуються, в середовищі одного з компонентів клею.

Теплопровідність алмазу, що є фонною за своєю природою, складає приблизно $2100\text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при кімнатній температурі, це більше ніж у п'ять

© В. П. МАСЛОВ, 2013

разів вище теплопровідності міді, що є практично електронною. При охолодженні до температури рідкого азоту теплопровідність алмазу додатково збільшується майже в два рази [3]. Висока теплопровідність робить алмаз дуже привабливим матеріалом для застосування в різноманітних пристроях, таких як тепловідводи в мікро- та оптоелектроніці, оптичні елементи в лазерних та НВЧ-приладах великих потужностей, а також у клейових з'єднаннях із високою теплопровідністю для деталей цих приладів.

Метою даної роботи було дослідження впливу алмазного порошку як наповнювача на властивості клейового з'єднання мідь–сапфір.

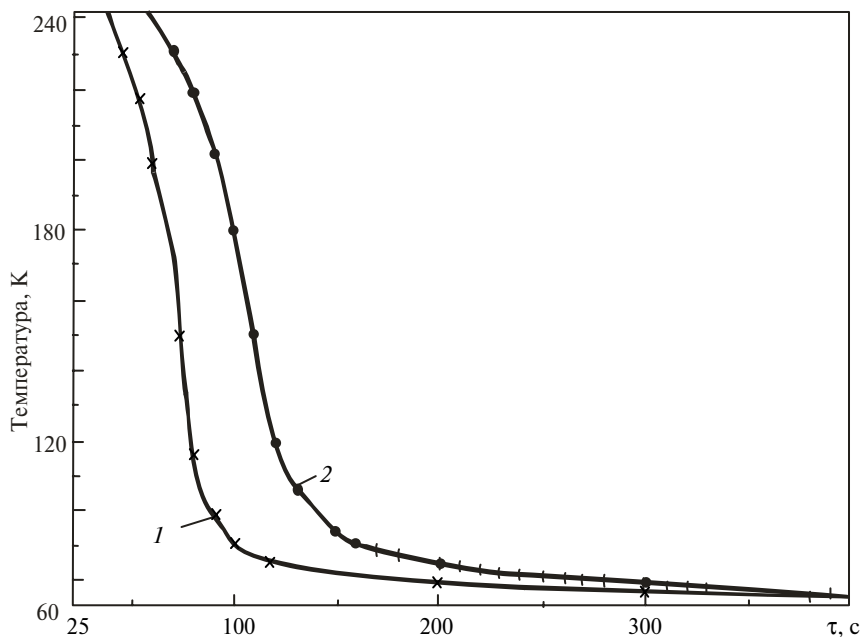
Для проведення експериментів було обрано клей К-300 (ОСТ В 6-06-5100–96), що є епоксидно-кремнійорганічною композицією, до якої входить кремнійорганічна смола – 100 % (за об'ємом), низькомолекулярний поліамід Л-20 – 40 % (за об'ємом) та наповнювач (оксид титану) – 30 % (за об'ємом). Для покращення термічної міцності як наповнювач використовують оксид хрому або нітрид бору. Клей такого складу має марку К-400. Ці клеї можна використовувати для склеювання деталей із матеріалів з різними фізичними властивостями (метали, кераміка, скло), які працюють при температурах (–60)–(+250) °С тривалий час. До того ж з'єднання з використанням цих клеїв дозволяє отримати високу герметичність шва і міцність (20–22 МПа при кімнатній температурі). Нами як наповнювач до клею К-300 додатково до стандартного складу було використано мікропорошок синтетичного алмазу марки АСМ зернистістю 10/7 у кількості 10–40 % (за об'ємом). Зернистість алмазів була обрана з урахуванням необхідності отримання клейового шва товщиною приблизно в 10 мкм.

До торця мідного полого циліндру вакуумного кріостату приклеювали клеєм К 300 стандартного складу та з алмазним наповнювачем дві сапфірові підкладки з напівпровідниковими сенсорами температури на основі германію, які мали практично лінійну температурну залежність електричного опору від кімнатної до кріогенної температури [4]. Сенсори закріплювали на сапфіровій підкладці за допомогою клею К-300 традиційного складу. Полімеризацію клею проводили при кімнатній температурі протягом 48 год. Товщина шва в клейових з'єднаннях дорівнювала 10 ± 2 мкм. Після вакуумування кріостату в мідний циліндр заливали рідкий азот і за допомогою термопар фіксували зміни температури для цих двох зразків. В експериментах змінювали об'ємну частку алмазного наповнювача і, крім того, для забезпечення мінімального клейового шва після нанесення клею сапфірову підкладку притискали та притирали до мідного торця. При великому вмісті алмазного наповнювача (від 20 до 40 % (за об'ємом)) композиція була надто густа і притирання проходило важко, що заважало утворенню мінімального шва. При вмісті наповнювача менше ніж 20 % (за об'ємом) введення алмазу не давало суттєвих ефектів. Експерименти показали (рисунок), що алмазний мікропорошок як наповнювач у кількості 20 % (за об'ємом) (оптимальна кількість) збільшує температуропровідність у два рази. Дійсно, з експериментальних даних можна визначити, що, наприклад, за 100 с алмазна клейова композиція забезпечувала охолодження сапфірової підкладки з напівпровідниковим сенсором до температури 90 К, а традиційне клейове з'єднання – до 180 К.

За результатами [5] можна оцінити теплопровідність λ алмазно-клейової композиції оптимального складу (20 % (за об'ємом)):

$$\lambda = \sqrt{\frac{v_f}{v_m}} \lambda_m \lambda_f, \quad (1)$$

де λ_m – теплопровідність матриці; λ_f – теплопровідність наповнювача; ν_m і ν_f – відповідно частини складових композиції. Теплопровідність епоксидного клею з наповнювачем дорівнює $0,60 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; теплопровідність алмазу – $2100 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; складові ν_m і ν_f – 0,8 та 0,2 відповідно, тому за формулою (1) теплопровідність алмазно-клейової композиції складає $17,7 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Ці оціночні розрахунки дають завищені значення, що, можливо, пов'язано з похибкою застосованої моделі, але, загалом, експерименти та розрахунки дозволяють зробити висновок, що алмазний мікропорошок як наповнювач ефективно підвищує теплопровідність клейових композицій.



Кінетика охолодження з'єднання лейкосапфір-мідь: 1 – алмазно-полімерна композиція (20 % (за об'ємом) алмазів АСМ 10/7) на основі К-300; 2 – стандартний клей К-300 [2].

Крім того, коли деталі з шаром алмазно-клейової композиції притискали і притирали одну до одної, алмазний порошок діяв на поверхню деталей як абразив, видаляючи поверхневі забруднення та окисовані шари на поверхні мідної деталі. Це було підтверджено наступним чином. Після притискання і притирання мідну деталь очищували ацетоном та спиртом від залишків клею. Поверхня мідної деталі після обробки алмазно-клейової композиції мала вигляд свіжо обробленої блискучої поверхні, що не спостерігалось при аналогічній обробці з використанням клею К-300 традиційного складу. Експерименти показали також, що алмазне клейове з'єднання мідь-сапфір витримувало багаторазове охолодження (термічний удар від кімнатної температури до температури рідкого азоту), що перевищувало аналогічний показник для стандартного клейового з'єднання в шість разів. Можна припустити, що при притисканні та притиранні алмазної клейової композиції на поверхні мідної деталі утворювались активні центри взаємодії з клеєм, які забезпечили підвищення адгезійної міцності з'єднання.

ВИСНОВКИ

Алмазний мікропорошок як наповнювач ефективно підвищує теплопровідність клейових композицій, прискорює у два рази охолодження напів-

провідникового сенсора до криогенних температур і в шість разів збільшує довговічність клейового з'єднання при теплових ударах від кімнатної температури до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Алмазна клейова композиція при притиранні деталей, що з'єднуються, дозволяє видалити поверхневі забруднення та окисдовані шари. Можна припустити, що при такій своєрідній абразивній обробці на поверхні деталі утворюються активні центри, які обумовлюють взаємодію з клеєм і забезпечують підвищення адгезійної міцності з'єднання.

Исследовано влияние алмазного наполнителя на температуропроводность и адгезионные свойства кремний-органического эпоксидного клея К-300 (К-400). Доказано, что алмазно-клеевая композиция ускоряет охлаждение полупроводникового сенсора до криогенных температур в два раза и в шесть раз увеличивает долговечность клевого соединения при тепловом ударе.

Ключевые слова: *клеевое соединение, алмазный наполнитель, медь, сапфир.*

The goal of report is investigation of diamond's filler influence on thermal diffuseness and adhesion properties silicon-organic epoxy glue K-300 (K-400). Proved that the diamond-adhesive composition accelerates the cooling of semiconductor's sensor to cryogenic temperatures by 1.5 times and 6 times increase durability of the adhesive bond under thermal shock.

Keywords: *glue bounding, diamond's filler, copper, sapphire.*

1. Филачев А. М., Таубкин И. И., Трищенко М. А. Твердотельная фотоэлектроника. Фотодиоды. – М.: Физматкнига, 2011. – 448 с.
2. Петрова А. П. Термостойкие клеи. – М.: Химия, 1977. – 200 с.
3. Инюшкин А. В., Толденков А. Н., Ральченко В. Г. и др. Температуропроводность поликристаллического CVD-алмаза: эксперимент и теория // ЖЭТФ. – 2008. – **134**, № 3(9). – С. 544–556.
4. Венгер С. Ф., Зенкин А. С., Козелло Н. Л., Колодич Б. П. и др. Мініатюрні кремнієві діодні та германієві резистивні термометри для вимірювання низьких температур // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – **11**, № 2. – С. 499–505.
5. Абызов А. М., Кидалов С. В., Шахов Ф. М. Теплопроводность композита алмаз–парафин // Фізика твердого тіла. – 2011. – **53**, № 1. – С. 48–51.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України

Надійшла 09.02.12