

В.С. Солдаткин, А.А. Вилисов, В.И. Туев, А.А. Иванов

**ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
В СВЕТОТЕХНИКЕ И ЭЛЕКТРОНИКЕ**

Томск 2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»
(ТУСУР)

Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга
(РЭТЭМ)

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий каф. РЭТЭМ

_____ В.И. Туев

« ____ » _____ 2016 г.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СВЕТОТЕХНИКЕ И ЭЛЕКТРОНИКЕ
Учебное пособие для магистров, обучающихся по направлениям подготовки
11.04.03 «Конструирование и технология электронных средств» и
27.04.04 «Управление в технических системах»

Разработали:

Заведующий каф. РЭТЭМ

_____ В.И. Туев

Профессор каф. РЭТЭМ

_____ А.А. Вилисов

Доцент каф. РЭТЭМ

_____ В.С. Солдаткин

Старший преподаватель каф. РЭТЭМ

_____ А.А. Иванов

Томск 2016

Солдаткин В.С., Туев В.И., Вилисов А.А., Иванов А.А. Полимерные материалы в светотехнике и электронике: Учебное пособие. – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2016. – 47 с.

Настоящее учебное пособие составлено с учетом требований Федеральных Государственных образовательных стандартов высшего образования (ФГОС ВО) для магистров, обучающихся по направлениям подготовки 11.04.03 Конструирование и технология электронных средств и 27.04.04 Управление в технических системах. Учебное пособие предназначено для магистров, изучающих дисциплину вариативной части профессионального цикла «Полимерные материалы в светотехнике» и «Полимерные материалы в электронике» и содержат необходимую информацию и курс лекций для изучения дисциплины. Данное учебное пособие направлено на формирование у студентов следующих знаний, умений и навыков:

Знать:

- основы оформления, представления и аргументированно защищать результатов выбора полимерных материалов по техническим и функционально-стоимостным характеристикам для технологического процесса монтажа и герметизации светодиодного кристалла.

Уметь:

- оформлять, представлять, докладывать и аргументированно защищать результаты выбора полимерных материалов для технологии монтажа и герметизации светодиодных кристаллах основываясь на результатах контроля и исследования основных технических характеристик.

Владеть:

- навыками монтажа и герметизации светодиодного кристалла применяя полимерные материалы, исследования технических характеристик, оформления, представления и аргументированной защиты технических решений.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	4
1.1 Клеи и пасты с высокой теплопроводностью для монтажа светодиодного кристалла.....	4
1.2 Оптически прозрачные полимерные материалы для герметизации светодиодного кристалла	14
2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОНТАЖА И ГЕРМЕТИЗАЦИИ СВЕТОДИОДНОГО КРИСТАЛЛА	17
2.1 Методы контроля оптических характеристик полимерных материалов	17
2.2 Методы контроля механических характеристик полимерных материалов	18
3. ТЕХНОЛОГИЯ МОНТАЖА И ГЕРМЕТИЗАЦИИ СВЕТОДИОДНОГО КРИСТАЛЛА ПРИ ПОМОЩИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	33
3.1 Технология монтажа светодиодного кристалла на теплопроводящий клей	33
3.2 Технология герметизации светодиодного кристалла.....	34
4. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИАЛЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	36
4.1 Растворы на основе сополифлуоренов для плоттерной печати матриц органических светодиодов (ОСИД)	36
5. ТЕМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ	41
5.1 Темы самостоятельной работы студентов по Разделу дисциплины № 1 ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ .	41
5.2 Темы самостоятельной работы студентов по Разделу дисциплины № 2 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОНТАЖА И ГЕРМЕТИЗАЦИИ СВЕТОДИОДНОГО КРИСТАЛЛА	41
5.3 Темы самостоятельной работы студентов по Разделу дисциплины № 3 ТЕХНОЛОГИЯ МОНТАЖА И ГЕРМЕТИЗАЦИИ СВЕТОДИОДНОГО КРИСТАЛЛА ПРИ ПОМОЩИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	42
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	43

1. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

1.1 Клеи и пасты с высокой теплопроводностью для монтажа светодиодного кристалла

Клей предназначен для монтажа кристаллов планарного и вертикального типа в корпус светодиода или на несущую конструкцию светодиодной матрицы.

По физико-химическому состоянию и (или) принципу склеивания клеи подразделяют на следующие классификационные группировки: растворные; дисперсионные; эмульсионные; активируемые растворителем; активируемые теплом; расплавы; порошкообразные; пленочные; чувствительные к давлению; липкие; контактные; капсулированные; анаэробные; герметики.

Клей представляет собой полимерную композицию, состоящую из полимерной матрицы, наполненной микрочастицами металла, как правило серебра.

Клей состоит, как правило, из двух компонентов: основного и отвердителя. При смешивании этих компонентов получается вязкое вещество серебристого цвета.

К основным показателям качества, в зависимости от области применения клея, относятся:

1 Показатели состава:

1.1 Внешний вид и цвет (как правило серебристый или прозрачный).

1.2 Плотность.

1.3 Массовая доля нелетучих веществ.

1.4 Массовая доля воды.

1.5 Массовая доля функциональных групп и остатков, не прореагировавших мономеров.

1.6 Водородный показатель.

1.7 Показатель вязкости:

- условной по вискозиметру ВЗ-246;
- условной по методу «круга»;
- условной по шариковому вискозиметру;
- кажущейся по вискозиметру Брукфильда;
- динамической по ротационному вискозиметру Реотест.

2 Показатели технологичности:

2.1 Показатель текучести расплава

2.2 Толщина клеевого слоя

2.3 Жизнеспособность клея

2.4 Режим отверждения:

- температура;
- время;
- давление.

2.5 Модуль сдвига клея в клеевом соединении.

2.6 Твердость отвержденного клея.

2.7 Ударная вязкость отвержденного клея.

2.8 Усадка.

2.9 Водопоглощение.

2.10 Относительное удлинение клеевой пленки

3 Показатели назначения:

3.1 Прочностные показатели клеевого соединения.

3.1.1 Прочность при расслаивании.

3.1.2 Прочность при отслаивании.

3.1.3 Прочность при сдвиге.

3.1.4 Прочность при отрыве.

3.1.5 Прочность при неравномерном отрыве при изгибе.

3.1.6 Прочность при скалывании.

- 3.1.7 Прочность при раскалывании.
- 3.1.8 Прочность при неравномерном отрыве (для облицованных деталей и изделий из древесины и древесных материалов).
- 3.2 Эксплуатационные показатели клеевого шва.
 - 3.2.1 Удельное объемное электрическое сопротивление.
 - 3.2.2 Электрическая прочность.
 - 3.2.3 Тангенс угла диэлектрических потерь.
 - 3.2.4 Диэлектрическая проницаемость.
 - 3.2.5 Теплопроводность.
 - 3.2.6 Коэффициент линейного теплового расширения.
 - 3.2.7 Показатель преломления.
 - 3.2.8 Спектральный коэффициент светопропускания.
 - 3.2.9 Теплостойкость.
 - 3.2.10 Морозостойкость.
 - 3.2.11 Ремонтопригодность.
 - 3.2.12 Эластичность клеевой пленки при изгибе.
- 4 Показатели надежности и долговечности:
 - 4.1 Коррозионная агрессивность.
 - 4.2 Выносливость при сдвиге.
 - 4.3 Длительная прочность при сдвиге.
 - 4.4 Водостойкость.
 - 4.5 Стойкость к различным агрессивным средам.
 - 4.6 Атмосферостойкость.
 - 4.7 Грибоустойчивость.
 - 4.8 Интервал рабочих температур.
 - 4.9 Гарантийный срок хранения клея.
 - 4.10 Срок службы клеевого соединения.
 - 4.11 Сохранение свойств в процессе эксплуатации.
- 5 Показатели безопасности:

5.1 Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

5.2 Безопасность воздействия на кожный покров человека.

5.3 Класс опасности.

5.4 Горючесть.

5.5 Температура вспышки.

5.6 Температура воспламенения.

5.7 Температура самовоспламенения.

5.8 Самозатухаемость.

5.9 Кислородный индекс.

Для монтажа светодиодных кристаллов клеи можно разделить на следующие группы: диэлектрические, с УФ отверждением и электропроводящие.

Рассмотрим основные показатели качества клея, влияющие на технические характеристики светодиодов и светотехнических устройств.

Плотность – это отношение массы тела к занимаемому этим телом объёму.

$$\rho = m/V, \quad (1)$$

где ρ – плотность, кг/м³; m – масса, кг; V – объём, м³.

Тиксотропный индекс – способность клея уменьшать вязкость при механическом воздействии и увеличивать вязкость в состоянии покоя. Для клеев в микроэлектронике составляет от 2 до 7.

Показатель вязкости – свойство текучих веществ оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

Переход в стеклообразное состояние происходит при значениях

вязкости $10^{11} - 10^{12}$ Па·с (1 Паскаль в секунду = 1000 сантипуаз).

Динамическая вязкость определяется по формулой Бачинского:

$$n = c/(V_M - b), \quad (2)$$

где n – динамическая вязкость, Па·с; c и b – константы; V_M – молярный объём вещества.

Для клеев в микроэлектронике значение динамической вязкости составляет от 7 до 55 Па·с.

Температура стеклования – температура при которой не кристаллизующееся или не успевающее закристаллизоваться вещество становится твёрдым, переходя в стеклообразное состояние.

Для клеев в микроэлектронике составляет от 40 до 175 °С.

Прочность на сдвиг – максимальная разрушающая сила при растяжении образца, склеенного внахлест, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой.

Для клеев в микроэлектронике составляет от 7 Н/мм² до 620 Н/см².

Модуль упругости – общее название нескольких физических величин, характеризующих способность твёрдого тела упруго деформироваться при приложении к нему силы.

Модуль упругости определяется по закону Гука:

$$E = \sigma/\varepsilon, \quad (3)$$

где, E – модуль упругости (1 МПа = 10 кгс/см²), σ – механическое напряжение, вызываемое в образце действующей силой (Па); ε – упругая деформация образца, вызванная напряжением.

Таблица 1. Примерные значения модуля упругости для материалов, используемых в электронике

Материал	E, МПа	E, кгс/см ²
Резина	5	50
Сталь	200000	2 039 000
Стекло	70000	713 800

Для клеев в микроэлектронике значение модуля упругости находится в интервале от 880 до 8800 °С.

Теплопроводность – это способность материала передавать тепло от более нагретых частей тела к менее нагретым частям тела.

В соответствии с тепловым законом Ома физическое влияние теплопроводности материала на передачу тепла можно описать следующей формулой:

$$P_{ab} = \lambda_{ab} (T_a - T_b) \quad (1)$$

где P_{ab} – тепловой поток между плоскостями a и b с температурами T_a и T_b , λ_{ab} – теплопроводность, измеряется в единицах мощности делёной на произведение единиц расстояния и температуры.

Таблица 2. Примерные значения теплопроводности для материалов, используемых в электронике

Материал	Теплопроводность, Вт/(м·К)
Графен	5300
Алмаз	1000
Графит	278
Карбид кремния	490
Серебро	430
Медь	401
Оксид бериллия	370
Золото	320
Алюминий	202

Материал	Теплопроводность, Вт/(м·К)
Нитрид алюминия	200
Нитрид бора	180
Кремний	150
Латунь	97
Железо	92
Платина	70
Олово	67
Сталь	47

В микроэлектронике для оценки способности конструкции отводить тепло от активной области кристалла, используя следующие формулы для определения теплового сопротивления:

$$P_e = \frac{(T_1 - T_2)}{R_t}, \quad (2)$$

где P_e – мощность, рассеиваемая в данном компоненте;

T_1, T_2 – значения температуры двух тел или тела и среды (T_1 более высокая температура, чем T_2);

R_t – тепловое сопротивление.

Для слоевой структуры тепловое сопротивление каждого слоя приближённо оценивается по формуле:

$$R_t = \frac{\delta}{\lambda \cdot S}, \quad (3)$$

где δ – толщина слоя (м);

S – площадь слоя (м²);

λ – теплопроводность вещества (Вт/м·К).

Прозрачность - свойство вещества направленно пропускать свет; характеризуется отношением величины потока излучения, прошедшего без изменения направления через слой среды единичной толщины, к величине потока излучения, вошедшего в эту среду в виде параллельного пучка (то есть при исключении влияния поверхностей раздела), характеризуется безразмерным коэффициентом пропускания.

Из кристалла светодиода может быть выведена лишь часть сгенерированного излучения. Коэффициент оптического вывода излучения, вышедшего за пределы кристалла светодиода (является характеристикой кристалла и просветляющего покрытия):

$$n_{extract} = P / P_{int} , \quad (4)$$

где P – мощность оптического излучения, вышедшего за пределы кристалла;
 P_{int} – мощность оптического излучения сгенерированного в активной области кристалла.

При падении светового потока на поверхность какого-либо тела часть этого светового потока отражается (коэффициент отражения ρ), часть рассеивается (коэффициент рассеивания σ), часть поглощается (коэффициент поглощения α) и часть проходит насквозь (коэффициент пропускания τ). Как правило, коэффициент рассеивания и коэффициент поглощения объединяют в коэффициент поглощения

Соответственно:

$$\rho + \alpha + \tau = 1, \quad (5)$$

$$\rho = (n - 1)^2 / (n + 1)^2, \quad (6)$$

где n – показатель преломления.

$$I = I_0 \exp(-\alpha x), \quad (7)$$

где I_0 – интенсивность падающего света;

I – интенсивность света, прошедшего через материал с толщиной x .

$$P_{внеш} / P_{внутр} = (1/4) \times (n_2^2 / n_1^2).$$

Показатель преломления клея примерно 1,42.

Электропроводность - способность тела проводить электрический ток, а также физическая величина, характеризующая эту способность и обратная электрическому сопротивлению.

Единицей измерения электрической проводимости является Сименс (русское обозначение: См; международное: S), определяемый как $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$

¹, то есть, как электрическая проводимость участка электрической цепи сопротивлением 1 Ом.

$$G = \sigma (S/L), \quad (8)$$

где, G – электрическая проводимость (См/м),

σ – удельная проводимость,

S – площадь поперечного сечения проводника,

L – длина проводника.

Таблица 3. Примерные значения удельной электрической проводимости при температуре +20 °С для материалов используемых в электронике

Материал	Удельная проводимость, См/м
Серебро	62 500 000
Медь	59 500 000 ^[7]
Золото	45 500 000
Алюминий	38 000 000 ^[8]
Магний	22 700 000
Иридий	21 100 000
Никель	11 500 000
Железо чистое	10 000 000
Платина	9 350 000
Олово	8 330 000

Для клеев в микроэлектронике теплопроводность составляет 2 до 50 Вт/м·К.

Удельное электрическое сопротивление - способность тела проводить электрический ток, а также физическая величина, характеризующая эту способность и обратная электрическому сопротивлению.

Единица измерения удельного сопротивления Ом·м.

$$\rho = (R \cdot S)/l, \quad (9)$$

где, ρ – удельное электрическое сопротивление (Ом·мм²/м),

R – электрическое сопротивление,

S – площадь поперечного сечения проводника,

l – длина проводника.

Таблица 4. Примерные значения удельного электрического сопротивления при температуре +20 °С для материалов используемых в электронике

Металл	Удельное электрическое сопротивление, ρ , Ом·мм ² /м
Серебро	0,015...0,0162
Медь	0,01724...0,018
Золото	0,023
Алюминий	0,0262...0,0295
Иридий	0,0474
Никель	0,087
Железо	0,098
Платина	0,107
Олово	0,12

Для клеев в микроэлектронике значение удельного электрического сопротивления составляет $4.8 \cdot 10^{13}$ Ом·см для диэлектрических клеев, 16 мкОм·см для электропроводящих клеев.

Теплопроводящие клеи для светодиодов и кристаллов:

Клей ТОК-2, ШКФЛО.028.002 ТУ

Срок сохраняемости при температуре 25 °С 60 суток, режимы полимеризации 170 °С 2 часа или 200 °С 1 час.

Удельное объёмное электрическое сопротивление 5×10^{-4} Ом·см.

Предел прочности при сдвиге на паре золото-кремний 7,0 МПа.

Теплопроводность 2,0 Вт/м·К.

Коэффициент линейного теплового расширения $5,6 \times 10^{-5}$ °С⁻¹.

Клей DM6030

Теплопроводность 12-60 Вт/м·К.

Удельное объёмное электрическое сопротивление 5-40 мкОм·см.

Клей DM5030

Теплопроводность 25-30 Вт/м·К.

Удельное объёмное электрическое сопротивление 25-30 мкОм·см.

Прозрачный клей KER-3000-M2

Режимы полимеризации 100 °С 1 час + 150 °С 2 часа или 160 °С 2 часа.

Удельное электрическое сопротивление 100 ГОм·м.

Предел прочности при сдвиге 270 МПа.

Теплопроводность 0,2 Вт/м·К.

Эпоксидный электро- и теплопроводящий клей Ablebond.

Вязкость 22 сП. Теплопроводность 3,6 Вт/м·К.

Удельное объёмное электрическое сопротивление 0,0006 Ом/см².

Предел прочности при сдвиге 13 МПа.

Режимы полимеризации 150 °С 1 час.

1.2 Оптически прозрачные полимерные материалы для герметизации светодиодного кристалла

Оптически прозрачный компаунд представляет собой оптически прозрачное вещество на основе эпоксидной смолы или полидиметилсилоксана с функциональными группами и вспомогательными веществами (для аддитивного сшивания) и отвердителем на основе полидиметилсилоксана с водородными группами.

Основные характеристики:

Коэффициент пропускания – безразмерная физическая величина, равная отношению потока излучения, прошедшего через компаунд, к потоку излучения, упавшего на его поверхность.

Спектральный коэффициент светопропускания – в процентах для определённой длины волны излучения.

Показатель преломления – отношение скоростей света в вакууме и в компаунде.

Доля вышедшей из светодиода оптической мощности может быть определена по формуле:

$$P_{внеш} / P_{внутр} = (1/4) \times (n_2^2 / n_1^2), \quad (10)$$

где $P_{внеш}$ – оптическая мощность вышедшая из светодиода, Вт;

$P_{внутр}$ – оптическая мощность прошедшая из кристалла в компаунд, Вт;

n_1 и n_2 – показатель преломления для компаунда и для воздуха соответственно.

Для воздуха показатель преломления составляет 1, показатель преломления компаунда составляет от 1,41 до 1,5.

Твёрдость по Шору – метод измерения твёрдости низкомолекулярных материалов по принципу вдавливания в материал индентора – закаленного стального стержня с определённым диаметром.

Например для силиконового герметика твёрдость по Шору составляет 10-25, для автомобильной шины 60-70.

Компаунды после затвердевания могут иметь значения твёрдости по Шору от 25 до 75.

Вязкость до отверждения.

Параметры отверждения.

Оптически прозрачный компаунд для светодиодов

Таблица 5. Компаунды Dow Corning с показателем преломления 1,4

	Гели		Эластомеры	
	Q1-4939	OE-6250	EG-6301	OE-6370 HF
До отверждения				
Число компонент	2-комп.	2-комп.	2-комп.	2-комп.
Соотношение при смешивании	10:1	1:1	1:1	1:1
Вязкость, Па*с	5,4	0,5	3,4	5,6
Параметры отверждения, °С/час	125/0.5	80/1	150/1	150/2
После отверждения				

Твёрдость, по Шору	—	—	71A	75A
Показатель преломления	1,41	1,41	1,41	1,41
Коэффициент пропускания, % при 450 нм, 1 мм	91,5	100	97	98

Таблица 6. Компаунды Dow Corning с показателем преломления 1,5

	Гель		Эластомеры		Смолы	
	ОЕ-6450	ОЕ-6520	ОЕ-6550	ОЕ-6630	ОЕ-6635	ОЕ-6662
До отверждения						
Число компонентов	2-комп.	2-комп.	2-комп.	2-комп.	2-комп.	2-комп.
Соотношение при смешивании	1:1	1:1	1:1	1:4	1:3	1:3
Вязкость, Па*с	1,8	2	4	2,5	5	4
Параметры отверждения, °С/час	100/1	150/1	150/1	150/2	150/2	150/1
После отверждения						
Твёрдость, по Шору	—	26A	62A	41D	33D	65D
Показатель преломления	1,54	1,54	1,54	1,53	1,53	1,53
Коэффициент пропускания, % при 450нм, 1мм	100	100	100	100	100	99,5

2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОНТАЖА И ГЕРМЕТИЗАЦИИ СВЕТОДИОДНОГО КРИСТАЛЛА

2.1 Методы контроля оптических характеристик полимерных материалов

Коэффициент пропускания определяется в соответствии с ГОСТ Р 8.829-2013.

Требования к образцу полимерного материала:

- образец должен соответствовать техническим условиям;
- образец должен быть очищен от пыли
- выдержать образец в течении 40 часов при температуре (23 ± 2) °С, относительная влажность $(50\pm 5)\%$.
- подготовить три образца;
- размер образцов должен перекрывать входное отверстие в интегрирующей сфере.

Проведение измерений с помощью спектрофотометра:

- для измерений должны применяться спектрофотометры с пересчётом спектра в координаты цветности для стандартных источников типа С или типа А.
- в спектрофотометре должна применяться полусферическая оптическая система измерений с интегрирующей сферой, в которой образец должен быть расположен вплотную к отверстию сферы;
- провести измерения коэффициента пропускания в разных положениях для определения его равномерности.

Показатель преломления определяется в соответствии с ГОСТ 28869-90.

Гониометрические методы:

- метод наименьшего отклонения (400-700 нм);
- метод измерения автоколлимации (400-700 нм и 1200-12000 нм).

Рефлектометрические методы:

- метод измерения на рефлектометре Пульфриха (400-700 нм);
- метод измерения на V-рефлектометре (440 или 660 нм);
- метод измерения на рефлектометре Аббе (546 или 589 нм);
- метод измерения на компенсационном рефлектометре (440 или 660 нм);
- интерференционный сравнительный метод измерения (метод Обреимова) (400-700 нм).

2.2 Методы контроля механических характеристик полимерных материалов

Плотность определяется в соответствии с ГОСТ 15139-69.

Пять методов определения плотности (объемной массы):

- обмер и взвешивание (по объему и массе);
- гидростатическое взвешивание;
- пикнометрический;
- флотационный (изменением плотности рабочей жидкости);
- метод градиентной колонки.

Показатель вязкости определяется в соответствии с ГОСТ 8420-74.

Условная вязкость определяется вискозиметром шариковым. Вискозиметр шариковый представляет собой стеклянную трубку, нижний конец которой закрыт пробкой, в комплекте со стальным шариком диаметром 7,938 мм по ГОСТ 3722, стеклянная трубка длиной 350 мм и диаметром 20 мм с нанесенными на ней метками, расстояние между которыми 250 мм, вертикально укреплена в штативе.

Пробу испытуемого материала, отобранную в соответствии с

ГОСТ 9980.2, перед определением условной вязкости тщательно перемешивают, избегая образования в ней пузырьков воздуха.

Испытание проводят при температуре воздуха (20 ± 2) °С. Вискозиметр и испытуемый материал непосредственно перед испытанием должны иметь температуру $(20 \pm 0,5)$ °С.

Для прозрачных материалов.

Стеклянную трубку вискозиметра устанавливают вертикально и заполняют испытуемым материалом на 1-2 см выше верхней метки. В случае образования пузырьков воздуха их удаляют стеклянной палочкой после поднятия на поверхность. Затем свободно опускают стальной шарик в центр трубки и в момент достижения нижним краем шарика верхней метки включают секундомер. Когда шарик достигнет нижним краем нижней метки трубки, секундомер останавливают и отсчитывают время прохождения шарика в секундах между двумя метками трубки вискозиметра с погрешностью не более 0,2 с.

Для не прозрачных материалов.

В вертикально установленную стеклянную трубку до нижней метки наливают глицерин, а затем трубку вискозиметра заполняют испытуемым материалом до верхней метки. В случае образования пузырьков воздуха их удаляют стеклянной палочкой после поднятия на поверхность. Затем свободно опускают стальной шарик в центр трубки и в момент достижения нижним краем шарика верхней метки включают секундомер. Когда шарик достигнет нижним краем нижней метки трубки, секундомер останавливают и отсчитывают время прохождения шарика в секундах между двумя метками трубки вискозиметра с погрешностью не более 0,2 с. Вместо глицерина можно применять другую прозрачную жидкость, не смешивающуюся с испытуемым материалом.

Определение условной вязкости во всех типах вискозиметров проводят не менее трех раз. Повторное измерение проводят сразу после окончания

предыдущего (без очистки вискозиметра) путем заполнения новой порцией испытуемого материала. После окончания измерения вискозиметр тщательно очищают растворителем, особенно осторожно очищая сопло, чтобы предотвратить его повреждение.

За величину условной вязкости, определенной по шариковому вискозиметру, принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений времени прохождения стального шарика между двумя метками вискозиметра.

Допускаемые отклонения отдельных определений от среднего значения не должны превышать $\pm 2,5\%$.

Температура стеклования определяется в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012.

Разность между тепловым потоком испытуемого образца и потоком эталонного тигля измеряют как функцию температуры и/или времени при нагревании испытуемого образца и эталонного материала по управляемой температурной программе в установленной атмосфере.

Дифференциальная сканирующая колориметрия по тепловому потоку.

Испытуемый образец и эталонный тигель или эталонный образец с помощью общего нагревателя подвергают воздействию одной и той же температурной программы. Разность температур между испытуемым образцом и эталонным тиглем или эталонным образцом. Из этой разности температур определяют разницу тепловых потоков между испытуемым образцом и эталонным тиглем или эталонным образцом, которую регистрируют в зависимости от температуры эталонного тигля или эталонного образца.

Дифференциальная сканирующая калориметрия с компенсацией мощности

В дифференциальной сканирующей калориметрии с компенсацией мощности используют индивидуальные нагреватели для испытуемого образца

и эталонного тигля или эталонного образца. Разность мощности, требуемую для поддержания одинаковой температуры испытуемого образца и эталонного тигля или эталонного образца, регистрируют в зависимости от времени, причем испытуемый образец и эталонный тигель или эталонный образец подвергают воздействию одной и той же температурной программы.

Прибор дифференциальной сканирующей калориметрии, основными свойствами которого являются:

а) симметричное устройство держателя тиглей для испытуемого образца, эталонного тигля или эталонного образца;

б) обеспечение постоянных скоростей нагрева и охлаждения, пригодных для предполагаемых измерений;

в) поддержание постоянной температуры испытания с погрешностью не более $\pm 0,3$ К в течение не менее 60 мин;

г) возможность ступенчатого нагрева и охлаждения.

д) поддержание постоянной скорости продувки газом, контролируемой с точностью $\pm 10\%$ (например, в интервале от 10 до 100 мл/мин).

е) температурный интервал измерений, соответствующий требованиям эксперимента;

ж) диапазон теплового потока не менее ± 100 мВт;

з) записывающее устройство, автоматически регистрирующее в виде кривой изменение теплового потока в зависимости от температуры и времени;

и) измерение температуры с разрешением не менее $\pm 0,1$ К и точностью не менее $\pm 0,5$ К;

к) измерение времени с разрешением не менее $\pm 0,5$ с и точностью не менее ± 1 с;

л) измерение теплового потока с разрешением не менее $\pm 0,5$ мкВт и точностью не менее ± 2 мкВт.

Прочность на сдвиг определяется в соответствии с ГОСТ 28966.1-91.

Оборудование для определения прочности на сдвиг:

- машина разрывная по ГОСТ 7762, ГОСТ 7855;
- прибор самопишущий для записи результатов испытания в координатах «усилие - перемещение подвижного захвата» или «усилие - время»;
- термокриокамера для испытания при повышенных и пониженных температурах от минус 100 до плюс 200 °С.

Подготовка и проведение испытания.

Перед испытанием измеряют толщину склеиваемых материалов, длину и ширину клеевого шва. При этом измеряют ширину участков не менее чем в пяти точках, равноудаленных друг от друга по длине нахлеста клеевого шва.

Если разница в результатах измерений составляет более 5 %, то в протокол испытаний записывают оба размера участка - ширину и длину, на которых имеется разброс.

Испытанию подвергают не менее трех образцов.

Испытание на расслаивание проводят при скорости передвижения подвижного захвата 100 мм/мин. При разрыве одной из подложек образца испытание проводят при выборочной скорости 30 - 100 мм/мин.

Испытание на расслаивание проводят при температуре (23 ± 2) °С или температуре, указанной в нормативно-технической документации на полимерный клей.

При проведении испытаний при повышенных и пониженных температурах в камеру разрывной машины с заданной температурой вводят образец и выдерживают в течение не менее 30 мин или времени, указанного в нормативно-технической документации на клей. После этого проводят испытание на расслаивание.

При испытании подложек из разнородных материалов подложку с большим модулем упругости зажимают в неподвижном захвате разрывной

машины, а подложку с меньшим модулем упругости - в подвижном захвате.

Включают разрывную машину и проводят расслаивание до полного отделения подложек.

Результаты испытаний подсчитывают по диаграмме самопишущего прибора «усилие - перемещение подвижного захвата» или «усилие - время».

За результат испытаний принимают среднее арифметическое не менее 50 % наименьших значений максимумов, но не менее 5. При этом первое максимальное усилие не учитывают.

Образцы, разрушившиеся в ходе испытаний и после них, подлежат визуальному осмотру для определения вида разрушения (адгезионное, когезионное, смешанное). Внешний вид образцов схематически изображён в таблице 6.

Таблица 6. Схематическое изображение внешнего разрушения образца

Вид разрушения образца	Наименование вида разрушения	Обозначение вида разрушения
	Разрыв подложки	ПР
	Когезионное разрушение по материалу	КМР
	Когезионное разрушение по клею	ККР
	Адгезионное разрушение	АР

Модуль упругости определяется в соответствии с ГОСТ 9550-81.

Сущность метода заключается в определении модуля упругости при растяжении как отношения приращения напряжения к соответствующему

приращению относительного удлинения.

Количество образцов, взятых для испытания одной партии материала, а для анизотропных материалов в каждом из выбранных направлений, должно быть не менее 3.

Для проведения испытания применяют аппаратуру по ГОСТ 11262-80, при этом испытательная машина должна обеспечивать скорость раздвижения зажимов $(1,0 \pm 0,5)\%$ в минуту, а прибор для измерения удлинения должен обеспечивать измерение с погрешностью не более 0,002 мм.

Испытание проводят при температуре и относительной влажности, указанных в нормативно-технической документации на конкретную продукцию.

Если в нормативно-технической документации на конкретную продукцию нет других указаний, то испытание проводят в соответствии с ГОСТ 12423-66 при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(50 \pm 5)\%$.

Образец закрепляют в машину так, чтобы продольные оси зажимов и ось образца совпадали с линией, соединяющей точки крепления зажимов на испытательной машине.

На образце, закрепленном в зажимах, проводят установку и настройку прибора для измерения удлинения.

Образец нагружают при скорости раздвижения зажимов испытательной машины, обеспечивающей скорость деформации образца $(1,0 \pm 0,5)\%$ в минуту. Нагружение осуществляют до величины относительного удлинения 0,5%.

Если образцы разрушаются до достижения относительного удлинения 0,5%, нагружение проводят до меньшей величины деформации, установленной в нормативно-технической документации на конкретную продукцию.

Графическую запись нагрузки и деформации проводят в следующем масштабе:

100-150 мм на диаграмме должно соответствовать 0,4% относительного удлинения;

не менее 100 мм на диаграмме должно соответствовать приращению нагрузки, соответствующему увеличению относительного удлинения на 0,4%.

Теплопроводность определяется в соответствии с ГОСТ 23630.1-79.

Оборудование и материалы

Прибор ИТ-С-400, обеспечивающий измерение теплоемкости с погрешностью не более 10 %, состоящий из блока измерительного, основой которого является С-калориметр, блока питания и регулирования, обеспечивающего монотонный режим нагрева со средней скоростью 0,1 °С/мин и автоматическое регулирование температуры адиабатной оболочки.

Образец диаметром $15 \pm 0,1$ мм, высотой $10 \pm 0,3$ мм из меди марки М1 по ГОСТ 859-78 или нержавеющей стали марки 12Х18Н9Т или 12Х1810Т по ГОСТ 5632-72 для градуировки прибора.

Ампула для образца из меди марки М1 по ГОСТ 859-78. Гальванометр типа М 195/1. Сосуд Дьюара типа АСД-16 по ГОСТ 5.837-71. Секундомер по ГОСТ 5072-79. Жидкость кремнийорганическая марки ПФМС-4 по ГОСТ 15866-70. Бензин по ГОСТ 443-76. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-72. Азот жидкий по ГОСТ 9293-74.

Проведение испытаний

Испытание проводят в интервале температур от минус 100 до плюс 400 °С, если в нормативно-технической документации на пластмассу нет иных указаний.

Испытание при отрицательных температурах начинают охлаждением жидким азотом до температуры минус 150 °С металлического ядра калориметра, состоящего из нагревательного блока, основания, тепломера с ампулой и крышкой, адиабатной оболочки. Жидкий азот из сосуда Дьюара

заливают в бачок, устанавливаемый на верхнюю половину калориметра, который далее через патрубок попадает в каналы адиабатной оболочки, основания и нагревательного блока и удаляется через выходной патрубок.

После достижения металлическим ядром температуры минус 150 °С бачок снимают и включают нагрев.

Испытание от комнатных температур начинают включением нагрева сразу же после подготовки к испытаниям.

При нагреве через каждые 25 °С (температура основания) измеряют время запаздывания температуры ампулы с образцом по отношению к температуре основания, для чего при достижении температуры испытания секундомер включают, а когда температура ампулы с образцом достигнет того же самого значения, секундомер отключают.

После окончания испытания извлекают ампулу с образцом и прибор охлаждают.

Удельное объемное электрическое сопротивление для электропроводящих полимерных материалов определяется в соответствии с ГОСТ 20214-74

Сущность метода заключается в измерении падения напряжения на определенном участке образца при прохождении постоянного тока прибором с высоким входным сопротивлением (электрометром). Испытания проводят при температуре 15-35 °С и относительной влажности воздуха 45-75%.

Электрическое сопротивление используемых проводников должно быть в 100 и более раз ниже электрического сопротивления используемых образцов.

Электрическое сопротивление между любой парой электродов электродного устройства, а также между любым из электродов и землей должно быть не менее 10^{12} Ом.

Удельное объемное электрическое сопротивление определяют на установке, принципиальная схема которой приведена на рис.1.

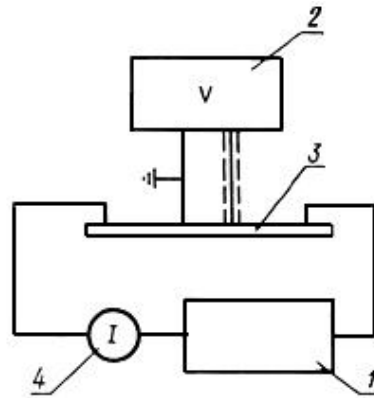


Рисунок 1. Схема включения для измерения удельного объемного электрического сопротивления: 1 – источник постоянного напряжения, 2 – электрометр, 3 – образец, 4 – прибор для измерения тока

Образец помещают в электродное устройство, концы образца закрепляют токовыми электродами и на образец накладывают электроды напряжения.

Гибкие образцы следует переносить и помещать в электродное устройство вместе с подложкой, на которой они хранились.

Электроды электродного устройства соединяют с источником напряжения, приборами для измерения тока и электрометром согласно схеме, указанной на Рис. 1. Образцы с нанесенными и присоединенными электродами соединяют с приборами аналогичным образом.

На образец подают постоянное напряжение, значение которого должно быть указано в стандартах или технических условиях на конкретные виды электропроводящих пластмасс.

Значения напряжений должны выбираться из следующего ряда: 100; 50; 10; 5; 1; 0,5 и 0,1 В.

Величина напряжения источника питания подбирается таким образом, чтобы обеспечить устойчивые показания электрометра с требуемой погрешностью. При этом величина тока, проходящего через образец, не должна превышать во время испытания значений, при которых образец поглощал бы мощность более чем 0,1 Вт.

Записывают показания электрометра и прибора, измеряющего ток.

Измерения проводят: на каждом образце три раза, перемещая электроды напряжения вдоль образца.

Удельное объемное электрическое сопротивление рассчитывается по формуле:

$$\rho_V = (R_{cp} \cdot h \cdot b) / l \quad (11)$$

где ρ_V – удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см;

R_{cp} – среднее арифметическое значение электрического сопротивления образца, Ом;

h – толщина образца, см;

b – ширина образца, см;

l – расстояние между электродами, см.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определяются в соответствии с ГОСТ 22372-77.

Толщина и площадь испытываемых образцов должны быть такими, чтобы емкость конденсатора, полученная после нанесения электродов на испытываемый образец, была достаточной для определения диэлектрической проницаемости с погрешностью не более $\pm 4\%$. При этом диаметр или ширина плоского образца должны быть от 2,5 до 15 см, а длина трубчатого образца – от 10 до 30 см. Во всех случаях отношение диаметра образца к его толщине должно быть не менее 10.

Толщина образца должна определяться как среднеарифметическое результатов измерений его не менее чем в пяти точках, равномерно расположенных по поверхности образца. Погрешность измерения толщины t в каждой точке должна быть не более $\pm(0,01t + 0,0002)$ см. Каждое из измеренных значений толщины не должно отличаться от среднеарифметического более чем на 5% при толщинах меньше 0,05 см и на 2% при толщине 0,05 см и более.

Измерение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь материала должно проводиться на одном и том же образце.

Измерение емкости и тангенса угла диэлектрических потерь конденсатора должно проводиться на установках и приборах, удовлетворяющих следующим требованиям:

- измерительная установка, состоящая из источника напряжения, измерительного устройства и индикатора, должна обеспечивать проведение измерений в диапазоне частот от 100 до $5 \cdot 10^6$ Гц или на фиксированных частотах в этом диапазоне;

- напряжение измерительной цепи должно иметь синусоидальную форму с постоянной амплитудой, а ее значение должно быть указано в стандартах или другой нормативно-технической документации на материал и в любом случае не должна превышать напряжение ионизации. Колебания напряжения не должны превышать $\pm 3\%$, а стабильность частоты напряжения должна быть такой, чтобы ее уход за время измерения был не более 1% изменяемой частоты. Основная погрешность установки частоты не должна превышать $\pm 1\%$;

- индикатор, используемый в качестве указателя равновесия моста, должен быть достаточно селективным, чтобы исключить влияние искажения формы кривой питающего напряжения. Ослабление второй гармоники по отношению к основной должно быть не менее 35 дБ;

основная погрешность прибора (установки), применяемого для измерения емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ конденсатора в диапазоне емкостей от 20 до 1000 пФ, не должна превышать: $\pm(0,01C + 1)$ пФ при измерении C ; $\pm(0,05tg\delta + 0,0002)$ при измерении.

Установка для температурных измерений, в которую, кроме приборов для определения ε , $tg\delta$ и измерительной ячейки, входят измерительная камера с системами нагрева, охлаждения, терморегулирования и приборов для

измерения температуры, должна удовлетворять следующим требованиям:

- объем измерительной камеры должен быть достаточным для размещения измерительной ячейки и обеспечивать возможность смены образца;

- металлические элементы камеры должны быть стойкими к повышенной температуре и окислению, а также достаточно прочными. Наиболее приемлемыми для этой цели являются нержавеющая сталь и латунь;

- конструкция камеры не должна ухудшать электрические свойства измерительной ячейки, собственная емкость измерительной ячейки должна быть минимальной и не меняться в процессе измерения;

- измерительная камера должна обеспечивать равномерное распределение температуры по всему объему. Перепад температур в месте расположения образца не должен превышать 2 °С. При необходимости конструкция камеры должна предусматривать принудительное перемешивание воздуха;

- измерительная ячейка и образец не должны подвергаться прямому облучению от нагревательных элементов;

система терморегулирования должна обеспечивать равномерное изменение температуры в камере со скоростью от 1 до 15 °С в минуту или поддержание температуры на постоянном уровне. Колебания температуры при ступенчатом нагреве в месте расположения образца во время измерения должны быть не более ± 1 °С;

- измерение температуры должно проводиться термопарами или другими устройствами, обеспечивающими погрешность измерения не более ± 1 °С. Термопары должны располагаться в максимальной близости от образца и не должны влиять на результаты измерений. В камере, рассчитанной на одновременное испытание нескольких образцов, термопары должны располагаться возле каждого образца;

- при низких температурах необходимо предусматривать меры,

исключающие конденсацию влаги на поверхности образца, электродах и изоляции (например, обдув парами жидкого азота).

Определение емкости и тангенса угла диэлектрических потерь конденсатора на установках или приборах, проводится в соответствии с правилами работы на них, утвержденными в установленном порядке.

Испытания образцов должны проводиться при температуре окружающей среды 15-35 °С и относительной влажности воздуха 45-80%, если в стандартах или другой нормативно-технической документации на материал не указаны другие условия испытаний.

Если измерение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проводят при высоких или низких температурах, то метод подъема или понижения температуры (непрерывный или ступенчатый) должен быть указан в стандартах или другой нормативно-технической документации на материал.

При непрерывном изменении температуры образца максимальная скорость подъема (понижения) температуры не должна превышать 2 °С в минуту.

При ступенчатом методе повышения (понижения) температуры максимальная скорость изменения температуры в камере не должна превышать 15 °С в минуту. Жидкость выдерживают 20 мин при заданной температуре, а образцы твердых диэлектрических материалов по 10 мин на каждый миллиметр толщины образца, если другое время выдержки образца на каждой ступени не указано в стандарте или другой нормативно-технической документации на материал.

Относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрического ε определяется как отношение емкости C_x конденсатора, в котором пространство между и вокруг электродов полностью заполнено испытываемым диэлектрическим материалом, к емкости таким же образом расположенных электродов в вакууме C_0 .

$$\varepsilon = C_x / C_0. \quad (12)$$

При определении относительной диэлектрической проницаемости диэлектрического материала можно заменить с практически достаточной точностью межэлектродную емкость, в вакууме C_0 межэлектродной емкостью в воздухе C_B , так как относительная диэлектрическая проницаемость сухого воздуха при нормальных атмосферных условиях близка к единице ($\varepsilon_B = 1,00053$).

В случае использования микрометрических электродов (п.3.4.3) при применении контактных методов измерения диэлектрическая проницаемость ε твердых образцов определяется по формуле:

$$\varepsilon = t' / t'', \quad (13)$$

где, t' – толщина образца; t'' – расстояние между пластинами конденсатора без образца.

Тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$ для плоских образцов вычисляют при измерениях на приборах или установках, приспособленных для непосредственного измерения тангенса угла диэлектрических потерь, по формуле:

$$tg\delta = (C_1 / C_x) \cdot (tg\delta_1 - tg\delta_2), \quad (14)$$

где, $tg\delta_1$ – тангенс угла диэлектрических потерь конденсатора с образцом;

$tg\delta_2$ – тангенс угла диэлектрических потерь конденсатора без образца;

C_1 – полная емкость конденсатора с образцом, пФ;

C_x – емкость образца, пФ, определяемая по формуле:

$$C_x = 0,0695 \cdot (d^2 / t''), \quad (15)$$

где, d – диаметр электрода; t'' – расстояние между пластинами конденсатора без образца.

3. ТЕХНОЛОГИЯ МОНТАЖА И ГЕРМЕТИЗАЦИИ СВЕТОДИОДНОГО КРИСТАЛЛА ПОЛИМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

3.1 Технология монтажа светодиода на теплопроводящий клей

Монтаж светодиода может осуществляться двумя способами – с помощью эвтектических сплавов или с использованием адгезивов. Операция должна обеспечить прочное закрепление кристалла на знакоместе и необходимый теплоотвод. Для кристаллов вертикальной структуры также необходимо надежное электрическое соединение.

При монтаже на эвтектику применяют сплавы золото-германий и золото-кремний. Первый эвтектический сплав содержит 88% золота и 12% германия, температура плавления составляет 356 °С. Второй сплав содержит 94% золота и 6% кремния, температура плавления 370 °С. В производстве чаще всего применяют золото-германий, так как второй сложен в приготовлении и подвержен частому расслоению. Пайка происходит при температурах около 410 °С в нейтральной атмосфере (азот) для уменьшения окислительных процессов припоя.

Для монтажа кристаллов на адгезивы применяют разные полимеры с наполнителями или без них, например, эпоксидные смолы. Составы разделяют на токопроводящие и диэлектрические. Токопроводящие клеи в качестве наполнителя содержат металл (серебро, алюминий) в виде порошка с микро- и наноразмерными частицами. Отверждается такой клей в течение часа при температуре около (170 – 180) °С. Диэлектрические адгезивы полимеризуются на протяжении того же времени при температуре около (130 – 150) °С.

В настоящее время наиболее распространенным является метод посадки кристалла на адгезив ввиду его простоты и экономичности. Он позволяет получать надежные соединения как для кристаллов планарной структуры, так

и для вертикальной и не требует сложного технологического оборудования. Также этот метод является предпочтительным из-за использования более низкой температуры.

Для закрепления кристаллов на металлической подложке распространены теплопроводящий силиконовый диэлектрический клей Dow Corning OE-8001. Отверждается без образования побочных продуктов. Характеризуется высокой стабильностью характеристик и устойчивостью к воздействию температуры и светового излучения. Наносится методом дозирования из шприца. Отличительные особенности: высокая устойчивость к воздействию тепла и светового излучения; высокая адгезионная прочность; цвет – прозрачный.

Отверждение клея проводилось в низкотемпературной лабораторной электропечи в воздушной среде. В электропечи предусмотрены отверстия для удаления влаги из рабочей камеры и ее вентиляции. В камере электропечи находится вентилятор, что обеспечивает принудительную конвекцию в рабочей камере и равномерность температуры в различных ее частях.

Технологический процесс заключается в приготовлении клея (смешивании двух его компонентов), нанесении клея в отражатель светодиода (толщиной не более 30 мкм) и сушки клея после монтажа кристалла.

3.2 Технология герметизации светодиодного кристалла

Герметизация светодиода может осуществляться по четырём основным технологиям (рис. 2):

1. Отражатель с кристаллом СД до краёв заполняют смесью люминофора и компаунда [2].
2. Люминофор наносят непосредственно на поверхность кристалла [13].
3. Отражатель с кристаллом заполняют прозрачным компаундом и на его поверхности или в верхней части отражателя наносят слой смеси люминофора и компаунда [5, 6].

4. На пути вывода излучения СД синего свечения ставят пластину с люминофором, при этом между СД и пластиной существует воздушный зазор.

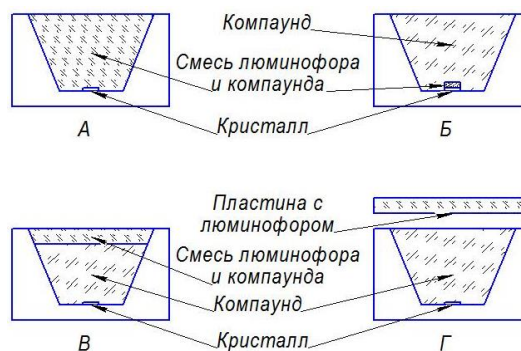


Рисунок 2. Методы герметизации светодиодов

Известно, что удаление люминофора от кристалла на определённое расстояние позволяет увеличить световую отдачу по сравнению с классическим заполнением смесью компаунда с люминофором отражателя с кристаллом. Так в работе [5] показано, что если люминофор удалить от кристалла на расстояние, превышающее поперечное сечение кристалла, то можно повысить световую отдачу светодиода на 20 – 30%. В работе [6] показано, что более высокое увеличение световой отдачи можно получить за счёт разнесения люминофора и кристалла на высоту 2-3 поперечных сечения кристалла, причём на отражатель в светодиоде наносят тонкий слой компаунда с люминофором, отражатель полностью заполняется прозрачным компаундом с показателем преломления 1,5, а затем сверху на него наносят слой компаунда с люминофором, толщиной 100 ± 50 мкм.

Увеличение световой отдачи светодиода за счёт удаления люминофора от кристалла, обеспечивается за счёт снижения доли внутреннего отражения обратно в кристалл светодиода. Причём использование такой технологии, как правило, для каждой конструкции уникально, т.к. может отличаться глубина отражателя, размер кристалла или количество кристаллов. Поэтому для каждого типа светодиода требуется проведение исследований для определения оптимальных соотношений компаунда и люминофорной композиции по толщине.

4. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИАЛЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

4.1 Растворы на основе сополифлуоренов для плоттерной печати матриц органических светодиодов (ОСИД)

Больших успехов в области создания чернил для органической электроники достигла группа Шуберта [28, 29, 30]. В работах авторы используют микроплоттер microdrop Technologies (Norderstedt, Germany) с диспенсерной (дозаторной) системой, имеющей внутренний диаметр 70 мкм. Было показано, что для печати полимерных пленок такие параметры, как поверхностное натяжение и вязкость, не играют решающей роли, т.к. в большинстве случаев можно подобрать оптимальный режим печати для чернил любой вязкости, однако большое значение играет разница температур кипения основного и вспомогательного растворителей и должна составлять 90-100 °С. В работе [30] в качестве основных растворителей были выбраны толуол (Ткип 110 °С), п-ксилол (Ткип 138 °С), и мезитилен (Ткип 165 °С). В качестве соразтворителей были выбраны нехлорированные ароматические растворители с температурами кипения от 136 до 293 °С с шагом по температуре около 18 °К. В сумме было проверено 42 различных системы: 20, 15 и 7 комбинаций соответственно для толуола, п-ксилола и мезитилена. Показано, что, в конечном итоге, качество пленки зависит не только от поведения высыхания растворителей, но также от стабильности и воспроизводимости капель в процессе печати. Характеристики жидкости также очень важны. Наилучшие характеристики, такие как приемлемые частотные режимы печати и наименьшую шероховатость пленки (6-8 нм), показала система мезитилена в смеси с октилбензолом. Эта система оказалась лучше широко используемой смеси толуол/о-дихлорбензол [30], к тому же и менее токсичной.

В работе [31] также предлагается композиция, пригодная для изготовления электронных устройств, таких как ОСИД, с использованием

технологии струйной принтерной печати. В состав чернил входит растворитель, имеющий температуру кипения более 250 °С и вязкость менее 5сПс. Композиция имеет вязкость в диапазоне от 0,1 до 20 сПс и растворитель относится к алкилзамещенному бензолу (от гексилбензола до додецилбензола). При этом вязкость контролируется количеством растворенного полимера. Высокая температура кипения растворителя позволяет чернилам оставаться «мокрыми» после печати. Это обеспечивает лучший контроль в процессе сушки, что, в конечном итоге положительно сказывается на параметрах напечатанной пленки. Низкая вязкость растворителя обеспечивает работу с такими чернилами на высоких частотах.

В работе [32] авторам удалось создать полноцветный AMPLD дисплей с разрешением 200 ppi методом струйной принтерной печати. В качестве подложки использовалась кремниевая матрица Continuous Grain Silicon с размером пиксела 42 мкм. На этой структуре с нанесенным ITO, методом принтерной печати было нанесено два функциональных слоя: PEDOT:PSS и излучающий полимерный слой (LEP). В случае синего пиксела между PEDOT:PSS и LEP дополнительно принтерной печатью наносился промежуточный слой (IL). Как IL, так и LEP были созданы на основе полифлуорена. Катод был нанесен методом термовакуумного напыления и состоял из бария и алюминия.

В процессе принтерной печати размер капель составлял 23,7 мкм, что составляло объем 7 пл. Первый напечатанный дисплей имел артефакты при отображении, однако, после оптимизации процесса печати дисплей отвечал очень высоким характеристикам, как по разрешению, так и по цветопередаче.

Отдельной мировой проблемой является принтерная печать материалов катода [33]. Использование существующих в настоящее время токопроводящих чернил на основе серебра приводит к плохим характеристикам ОСИД устройств, т.к. серебро обладает относительно высокой работой выхода и требует нанесения дополнительных слоев [34]. Для

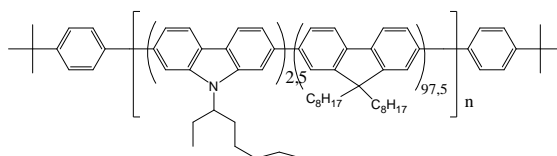
этих целей более предпочтительны металлы с низкой работой выхода, как, например, кальций, барий, магний, алюминий и т.п. К сожалению, эти металлы очень активны и окисляются не только кислородом воздуха, но и азотом, особенно в мелкодисперсном виде с образованием непроводящего оксида или нитрида [35]. В работе [45] авторы делали чернила для печати катода на основе мелкодисперсного алюминия. Для предотвращения окисления металла (время окисления на воздухе около 100 пс) измельчение проводилось в шаровой мельнице в среде гексана. Окисление наночастиц меди происходит медленнее, особенно в присутствии восстанавливающего агента [36]. Поэтому часто используют не сами металлы, а их соли или металлоорганические комплексы. Дополнительно, необходима стабилизация коллоидной системы для того, чтобы частицы металла существовали в виде коллоидной системы и не выпадали в осадок, а напечатанный токопроводящий слой имел хорошую адгезию к поверхности [37]. Такую стабилизацию выполняют при помощи различных органических комплексных добавок. Однако такие добавки после печати создают между частицами металла изолирующие прослойки, что снижает проводимость. Поэтому, зачастую, требуется дальнейшая термическая или химическая обработка [38]. Тем не менее, катодные чернила на наночастицах металлов и металлоорганические декомпозиционные чернила рассматриваются, как наиболее перспективные для применения в струйной принтерной технологии создания устройств органической электроники.

В сборнике [39] показана перспективность использования материалов на основе сополифлуоренов для создания ОСИД, поскольку эти полимеры обладают высокой дырочной проводимостью (до 10^{-3} см²В⁻¹с⁻¹), широкими возможностями варьирования спектра излучения, большим временем работы устройств. Ни один класс соединений не дает такого большого разнообразия материалов, обладающих высокими электролюминесцентными характеристиками, как у полифлуорена.

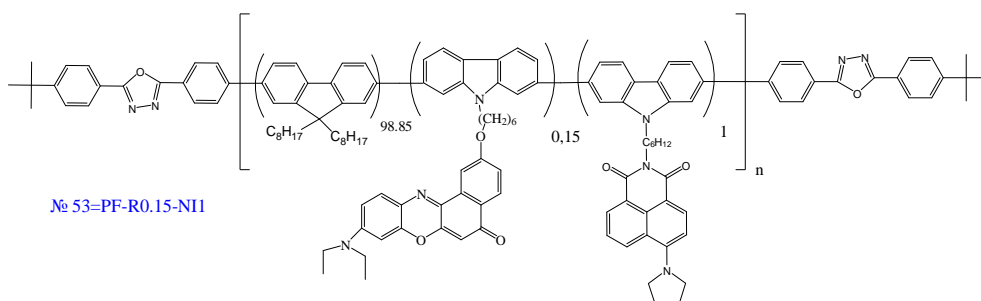
В настоящей главе приведены исследования вольт-амперных, вольт-

яркостных, спектральных и цветовых характеристик ОСИД, созданных на основе сополифлуоренов, синтезированных в Институте Высокмолекулярных Соединений РАН (Санкт-Петербург) [40].

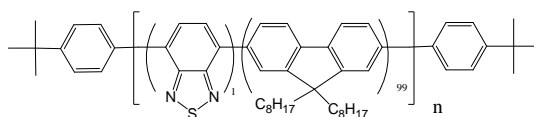
Структурные формулы исследованных сополифлуоренов приведены ниже.



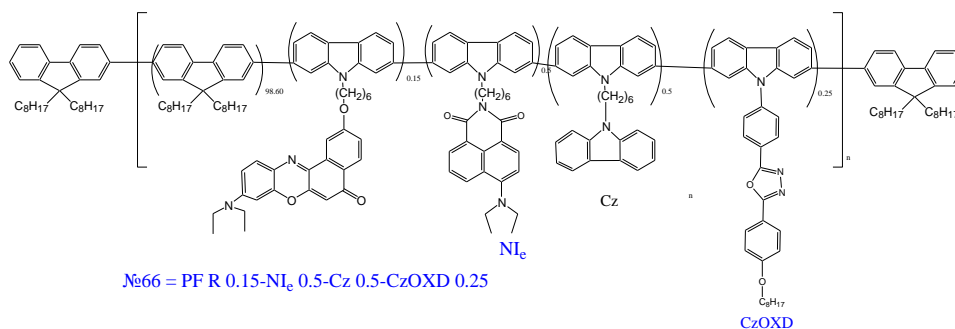
№50 PF-Cz2.5



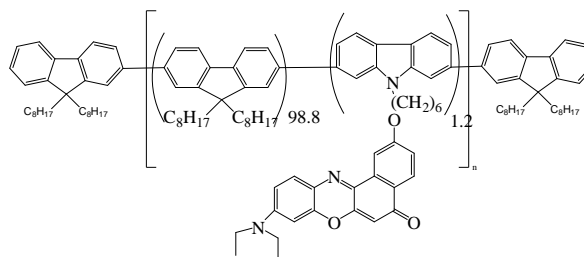
№53=PF-R0.15-NI1



№64 PF-BT-1



№66 = PF R 0.15-NIc 0.5-Cz 0.5-CzOXD 0.25



№81 PF-R1.2

В качестве растворителя использовался толуол (Aldrich) высокой

степени чистоты (для ВЖХ). Навески образцов растворялись в толуоле в течение 2 суток при постоянном перемешивании на химическом шейкере. Пленки готовились из полученных растворов методом центрифугирования на центрифуге КW-4А при скорости вращения 2000 об/мин (30 сек). Для измерения спектров поглощения и флуоресценции растворы дополнительно разбавлялись таким образом, чтобы оптическая плотность не превышала 1. Спектры поглощения растворов и пленок измерялись на спектрофотометре-спектрофлуориметре Solar CM2203, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Cary Eclipse. ОСИД готовились по следующей методике: подложки с напыленным ИТО ($\Omega=100 \text{ Ом}/\square$) и профилированным анодом (лазерная гравировка) отмывались в перекисно-аммиачном растворе в течение 30 минут, затем дважды в бидистиллированной воде, после чего сушились в вакуумном шкафу при температуре 110 °С. Далее подложки обрабатывались кислородной плазмой. Дальнейшие операции по изготовлению образцов ОСИД проводились в перчаточном боксе в атмосфере сухого азота с содержанием паров воды и кислорода не более 10 ppm.

5. ТЕМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

5.1 Темы самостоятельной работы студентов по Разделу дисциплины № 1 ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СВЕТОДИОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ:

1. Технологическое оборудование для серийного производства светодиодов и светодиодных матриц по нанесению клея.
2. Технологическое оборудование для серийного производства светодиодов и светодиодных матриц по нанесению люминофорной композиции.
3. Технологическое оборудование для серийного производства светотехнических устройств по нанесению теплопроводящей пасты для монтажа светодиодов и светодиодных матриц.
4. Теплопроводящей пасты для монтажа светодиодов и светодиодных матриц.
5. Полимерные материалы для монтажа и формирования вторичной оптики светодиодов и светотехнических устройств.

5.2 Темы самостоятельной работы студентов по Разделу дисциплины № 2 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ И ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МОНТАЖА И ГЕРМЕТИЗАЦИИ СВЕТОДИОДНОГО КРИСТАЛЛА:

1. Гониометрические методы определения показателя преломления полимерных прозрачных материалов и контрольно-измерительное оборудование.
2. Рефлектометрические методы определения показателя преломления полимерных прозрачных материалов и контрольно-измерительное оборудование.

3 Методы контроля плотности полимерных материалов и контрольно-измерительное оборудование.

4. Методы контроля электропроводности полимерных материалов и контрольно-измерительное оборудование.

5. Методы контроля удельного объемного электрического сопротивления полимерных материалов и контрольно-измерительное оборудование.

5.3 Темы самостоятельной работы студентов по Разделу дисциплины № 3 ТЕХНОЛОГИЯ МОНТАЖА И ГЕРМЕТИЗАЦИИ СВЕТОДИОДНОГО КРИСТАЛЛА ПОЛИМЕРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

1. Диэлектрические теплопроводящие клеи и параметры технологического процесса их отверждения.

2. Электропроводные теплопроводящие клеи и параметры технологического процесса их отверждения.

3. Эпоксидные компаунды.

4. Компаунды на основе силикона.

5. Гелеобразные компаунды.

Способы контроля результатов выполнения самостоятельной работы:

1. Конспект самоподготовки или реферат.

2. Выступление с докладом или опрос на занятиях.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шуберт Ф. Светодиоды / пер. с англ. под ред. А.Э. Юновича. – 2-е изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. - 496 с.
2. Nakamura S., Fasol G. The Blue Laser Diod (Springer, Berlin). – 1997. – С. 335.
3. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / пер с англ. Ж. Панков; под ред. Ж.И. Алфёрова и В.С. Вавилова – М.: Мир, 1973. – 456 с.
4. Коган Л.М. Полупроводниковые светоизлучающие диоды. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 208 с.
5. Берг А., Дин П. Светодиоды // Пер с англ. А. Э. Юнович. – М.: Мир, 1979. –687 с.
6. Социн Н.П. Новые люминофоры для эффективных приборов твердотельного освещения. Круглый стол производство светодиодов в россии – дорожная карта. Материалы доклада. Москва 2011. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nprpss.ru/sobytiya/vystavki-i-konferencii/kruglyj-stol-proizvodstvo-svetodiodov-v-rossii-dorozhnaya-karta.html>, свободный (дата обращения: 08.04.2013).
7. Шмидт Н.М., Аверкиев Н.С., Бауман Д.А., Закгейм А.Л., Левинштейн М.Е., Петров П.В., Черняков А.Е., Шабунина Е.И. Причины неоднозначного развития деградационного процесса в синих InGaN/GaN светодиодах // 8-я Всероссийская конференция «Нитриды галлия, индия и алюминия – структуры и приборы» . – 2011. – С. 109-110.
8. ОСТ11-336.938-83 Приборы полупроводниковые. Методы ускоренных испытаний на безотказность и долговечность. – 1983.
9. РД II 0216-85. Приборы полупроводниковые. Методы испытаний по определению конструкторско-технологического запаса.
10. Согласно Постановлению Правительства Российской Федерации от 20 июля 2011 г. N 602 г. Москва «Об утверждении требований к

осветительным устройствам и электрическим лампам, используемым в цепях переменного тока в целях освещения».

11. Государственная программа Российской Федерации «Энергосбережение и повышение энергетической эффективности на период до 2020 года» Утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 27 декабря 2010 г. № 2446-р.

12. ГОСТ 27299-87 Приборы полупроводниковые оптоэлектронные. Термины, определения и буквенные обозначения параметров.

13. ГОСТ 7601-78 Физическая оптика. Термины, буквенные обозначения и определения основных величин.

14. Крутик М.И., Майоров В.П. Люмены, канделы, ватты и фотоны. Различные единицы - различные результаты измерения чувствительности телевизионных камер на основе ЭОП и ПЗС // Специальная техника. – 2002. – №5.

15. ГОСТ 18986.3-73 Приборы полупроводниковые. Метод измерения постоянного прямого напряжения и постоянного прямого тока. – 1973. – 3 стр.

16. ПР 50.2.006 Правила по метрологии. Порядок проведения поверки СИ. – 1994. – 10 стр.

17. ГОСТ 20.57.406 – 81 Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытаний. – 1981. – 132 стр.

18. ГОСТ 25024.4-85 Индикаторы знаковосинтезирующие. Методы измерения яркости, силы света, неравномерности яркости и неравномерности силы света. – 1985. – 33 стр.

19. ГОСТ 8.332 - 78 Государственная система обеспечения единства измерений. Световые измерения. Значения относительной спектральной световой эффективности монохроматического излучения для дневного зрения. – 1978. – 8 стр.

20. ГОСТ 20.57.406 – 81 Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытаний. – 1981. – 132 стр.

21. ГОСТ 19834.3-76. Излучатели полупроводниковые. Метод измерения распределения энергии излучения и ширины спектра излучения. – 1976. – 7 стр.
22. Энергоэффективное электрическое освещение: учебное пособие / С.М. Гвоздев, Д.И. Панфилов, Т.К. Романова и др.; под. ред. Л.П. Варфоломеева. – М.: Издательский дом МЭИ, 2013. – 288 стр.
23. Мешков В.В. Основы светотехники, ч.1 – М.: Энергия, 1979.
24. Мешков В.В., Матвеев А.Б., Основы светотехники, Ч-2. – М.: Энергоатомиздат, 1989
25. В.Е. Бугров, К.А. Виноградова. Оптоэлектроника светодиодов. Учебное пособие. – СПб: НИУ ИТМО, 2013. – 174 с.
26. Солдаткин В.С. Модернизация и исследование характеристик светодиода белого свечения для поверхностного монтажа. Автореферат дис. кандидата технических наук: 05.11.07 / гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники (ТУСУР) РАН. Томск, 2013
27. Полупроводниковая светотехника: Учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению подготовки 211000.62 – Конструирование и технология электронных средств / Туев В.И., Солдаткин В.С., Вилисов А.А. – 2015. 46 с.
28. Нисан Антон. 3D-MID: Области применения и технологии производства // Поверхностный монтаж. – №3 (89), – март 2011. – С. 9-13.. [Электронный ресурс] – Режим доступа; <http://3dmid.ru/upload/files/pdf/1/3d-midpdf.pdf>
29. Волков Игорь. Новые возможности прототипирования изделий с использованием 3D-MID технологии // Поверхностный монтаж. №3 (100), – апрель 2013. – С. 11–14. [Электронный ресурс] – Режим доступа; <http://3dmid.ru/upload/files/pdf/1/prototypepdf.pdf>
30. A. Teichler, J. Perelaer, U.S. Schubert Screening of Film—Formation Qualities of various Solvent Systems for π -Conjugated Polymers Via Combinatorial

Inkjet Printing // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2013. – V. 214. – P. 547-555.

31. A. Teichler, J. Perelaer, F. Kretschmer, M.D. Hager, U.S. Schubert Systematic Investigation of Novel Low-Bandgap Terpolymer Library via Inkjet Printing: Influence of Ink Properties and Processing Conditions // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2013. – V. 214. – P. 664-672.

32. Пат. US 20110008590A1 United States, H01B 1/12, B32B 3/10, H01L 51/54 Solvent for a printing composition / S. Goddard, P. Wallace. – опубли. 13.01.2011б; приоритет 03.03.2008.

33. T. Gohda, Y. Kobayashi, K. Okano, et al. .6-in. 202-ppi Full-Color AMPLD Display Fabricated by Ink-Jet Method // SID. – 2006. - ISSN0006-0966X/06/3702-1767-\$1.00+.00.

34. M. Tuomikoski, R. Suhonen. Pursuing the Printed OLED //

35. Grouchko M, Kamyshny A, Magdassi S. Formation of air-stable copper-silver core-shell nanoparticles for inkjet printing. J Mater Chem. – 2009. – 19. – P. 3057-62.

36. In-K. Shim, Y.I. Lee, K.J. Lee, J. Joung An organometallic route to highly monodispersed silver nanoparticles and their application to ink-jet printing // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – 110. – P. 316–321.

37. Nir MM, Zamir D, Haymov I, et al. Electrically conductive inks for inkjet printing. In: Magdassi S, Ed. The chemistry of inkjet inks. New Jersey-London-Singapore: World Scientific. – 2010. - P. 225-54.

38. A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics // The Open Applied Physics Journal. – 2011. – 4. P. 19-36.

39. J. Shinar Organic Light Emitting Devices / Springer; 1 edition, October 31, 2003, 384 p.

40. T.N. Kopylova, R.M. Gadirov, K.M. Degtyarenko, E.N. Tel'minov, T.A. Solodova, E.N. Ponyavina, S.Yu. Nikonov, G.I. Nosova, N.A. Solovskaya, I.A. Berezin, D.M. Il'gach, A.V. Yakimansky Spontaneous and Stimulated Emissions of