

石英玻璃低温键合界面的环境适应性试验

李攀, 刘元正, 雷兴, 李俊, 王继良

(西安飞行自动控制研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 石英玻璃的低温键合技术作为一种可靠的固体连接方式, 受到了欧美发达国家的广泛重视, 并在航天、基础科研、强激光等诸多领域得到了广泛应用。该技术基于氢氧化物催化玻璃表面的水解/脱水过程, 通过在键合界面之间形成硅酸盐三维网状结构实现键合, 是一种高强度、高精确性、可靠的室温键合方法。对石英玻璃低温键合技术的工作原理和基本工艺过程进行了阐述, 并实现了石英玻璃的低温键合。对键合界面进行了多项环境适应性试验, 结果表明: 相对传统的光胶方法, 低温键合技术在键合强度、温度冲击环境及水环境的适应性方面表现出显著优势, 在键合均匀性、精确度、透明度、密封性、常规温度及振动环境方面与传统方法表现相当。

关键词: 低温键合; 环境适应性试验; 石英玻璃; 水解/脱水

中图分类号: TN204 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)12-4035-05

Environmental adaptability tests for low temperature bonding interface of quartz glass

Li Pan, Liu Yuanzheng, Lei Xing, Li Jun, Wang Jiliang

(Flight Automatic Control Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Low temperature bonding for quartz glass as a reliable solid connection technology has received extensive attention in developed countries in Europe and America, and has been widely used in many fields such as aerospace, basic research, strong laser etc.. Low temperature bonding based on hydroxide-catalyzed hydration/dehydration at the glass surface is a low temperature bonding method with high breaking strength, high precision and high reliability by forming three-dimensional silicate networks at the interface. The physical principle and the basic process of low temperature bonding was demonstrated and the low temperature bonding for quartz glass was realized too. The results of the bonding interface of environmental adaptability test show that, compared with conventional optical contact method, low temperature bonding is superior in bonding strength and adaptability in temperature shock environment and water environment, while low temperature bonding matches optical contact in uniformity, precision, transparency, vacuum seal and adaptability in regular temperature environment and vibration environment.

Key words: low temperature bonding; environmental adaptability tests; quartz glass; hydration/dehydration

收稿日期: 2014-04-10; 修订日期: 2014-05-18

基金项目: 总装十二五航空支撑资助项目(61901060301)

作者简介: 李攀(1983-), 男, 工程师, 主要从事原子传感器方面的研究。Email: lp_forever5281@sina.com

0 引言

低温键合技术又称为氢氧化物催化键合技术,是一种通过在界面形成硅酸盐网状结构进行两体粘接的可靠的固体连接方式,可以广泛用于光学玻璃和玻璃陶瓷的两体粘接过程中。

20 世纪 90 年代末美国宇航局(NASA)资助斯坦福大学开始了低温键合技术研究,用于满足 2004 年升空的重力探针 B(GP-B)项目严酷的发射和使用条件^[1-2]。随后,包括美国斯坦福大学、NASA、洛克希德·马丁公司、德国肖特公司、英国格拉斯哥大学等研究机构对该技术进行了大量研究,并在多个领域进行了广泛的应用。

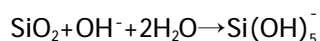
在航天领域,低温键合技术在 James Webb 空间望远镜(JWST)、激光干涉仪空间天线(LISA)等计划中用于精密光学器件的制造和连接^[3-4],主要利用了其键合精确和抗低温冲击的特点;在基础科研领域,利用低温键合技术悬挂大质量光学元件用于引力波测量是目前的研究和应用热点^[5-6],GEO600、Virgo 和 Adv LIGO 都使用了该技术,归因于低温键合技术的高强度和极低额外机械损失;在强激光领域,该技术可以用于制造光学腔和输出镜^[7],因为低温键合界面的组成与玻璃本体接近,可以有效降低通光路径上的热积聚,减少光学元件损伤的可能性并抑制多模。除此之外,低温键合技术还在大型轻质光学元件、薄型可变形反射镜、混合波导基底等领域得到了应用^[8-11]。

NASA 将低温键合技术定位为一种光学透明、结构可靠、热性能稳定的低温技术^[12-13]。与光胶相比,这种方法对表面要求更低,结合力更强,环境适应性更好,装配精度、透明度和均匀性相当,并可以满足多种热环境、水环境和振动环境的使用需求。

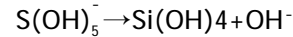
1 原理

石英玻璃的低温键合过程基于氢氧化物催化产生的水解和脱水反应,通过在石英玻璃表面之间产生硅氧烷链形成键合,其具体过程大致可以分为三步。

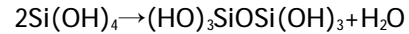
(1) 水解。在石英玻璃表面施加氢氧化物溶液,OH⁻催化与其接触的石英玻璃表面水解,释放出硅酸盐离子^[14]:



(2) 聚合。随着水解过程的不断进行,溶液中活动的 OH⁻离子会随之减少。一旦溶液的 PH 值低于 11,释放到溶液中的硅酸盐离子就会解离形成 Si(OH)₄:



这些 Si(OH)₄ 分子可以重新聚合形成硅氧烷链和水:



(3) 脱水。当水分子开始蒸发或进入石英玻璃时硅氧烷开始形成化学键。随着脱水过程继续进行,硅氧烷链逐渐形成纠缠的三维网状结构,从而提供足够的键合强度。

2 低温键合过程

2.1 样品准备

样品材料为石英玻璃,可以分为两种:一种是平面反射镜,尺寸约为 $\Phi 20 \times 5 \text{ mm}^2$;一种是腔体,尺寸约为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 。由于两个键合表面需要近到足以成键,为保证键合成功率,每个样品上的待键合面至少抛光到 $\lambda/3$ 。

2.2 样品清洗

样品清洗过程可以采用半导体清洗工艺。首先,样品在异丙醇中超声清洗 10 min,再浸入清洗溶液(H₂SO₄:K₂Cr₂O₇ 为 5:1)超声 30 min,然后在 NaOH 溶液中超声 5 min。样品在去离子水下冲洗 5 min,最后用氮气吹干。检测样品表面能,接触角小于 10°。

2.3 低温键合

为防止空气中的颗粒对键合过程的影响,键合过程必须在 100 级超净环境中进行。键合溶液为 2% NaOH 水溶液。施加 30 μl 键合液到键合界面上,然后使两个待键合表面接触,并轻轻挤压。

键合后需要脱水以使键合强度达到最大。可以采用室温静置的方法,但时间太长,往往需要 30 天左右才能达到最佳强度。利用热处理过程来缩短固化时间。试验件首先在室温下固化 24 h,之后在 200 °C 环境热处理 24 h。

2.4 键合结果

试验件分为两种:一种是将平面镜与平面镜键合,形成键合件(称为键合件);另一种是腔体与两个平面镜键合,并装上正负电极,形成真空腔如图 1 所示。

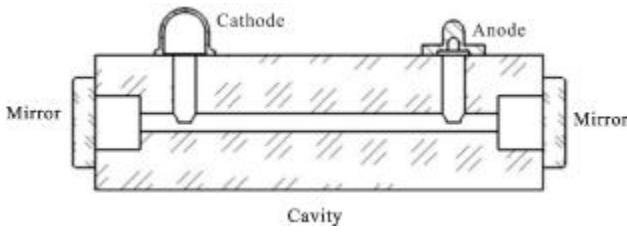


图 1 真空腔结构示意图

Fig.1 Vacuum cavity configuration

观察键合界面,键合界面均匀、透明,无可见缺陷(图 2)。经剪切力测试,低温键合强度超过 2.88 MPa,远远超过光胶(光胶件最大不超过 0.8 MPa)。

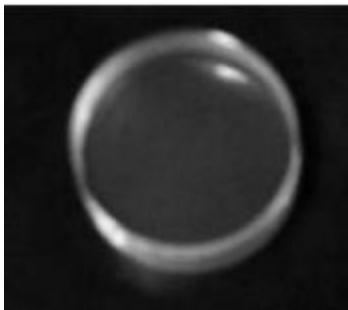


图 2 低温键合界面

Fig.2 Low temperature bonding interface

对真空腔进行真空处理并充入氖气,通过在正负电极上加高压验证真空腔的密封性是否保持完好。密封性保持完好时,高压激励产生的辉光为红色;密封性破坏后,高压激励产生的辉光逐渐变淡直至无法发出辉光。也可以通过测量阴阳电极之间的腔压降来表征腔内气体是否泄漏,如果没有泄漏点,试验前后的腔压降一般不超过 10 V。真空处理前,使用四极质谱仪对真空腔进行检测,漏率优于 $6.7 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{l/s}$,达到使用检漏仪的极限精度。

3 环境适应性试验

设计 6 组环境适应性试验表征低温键合界面的环境适应性,主要包括温度冲击试验、低温冲击试验(液氮)、温度循环试验、高温耐受试验、水环境耐受试验和随机振动试验,用于检测低温键合界面在热环境、水环境和振动环境下的表现及可靠性。由于真空腔电极采用钢封进行密封,并不满足全部试验条件,故仅在部分试验中使用真空腔进行试验。环境适应性试验的总体情况如表 1 所示。

表 1 环境适应性试验设计

Tab.1 Design for environmental adaptability test

Test	Test pieces	Remark
Temperature shock test	Bonding pieces	-60-+85 °C
Low temperature shock test	Bonding pieces	-180 °C
High temperature tolerance test	Bonding pieces	300 °C & 600 °C
Temperature cycle test	Vacuum cavity	-45-+60 °C
Water environment tolerance test	Bonding pieces	Ultrasonic cleaning
Random vibration test	Vacuum cavity	-

3.1 温度冲击试验

温度冲击试验的目的是验证低温键合界面在环境温度剧烈变化时界面性能是否发生改变,并与光胶件进行对比。

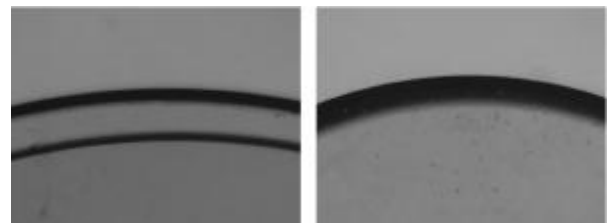
选用表 2 中的参数进行试验,一共进行 11 轮。

表 2 温度冲击试验参数表

Tab.2 Temperature impact test parameters

Temperature range/°C	Rate of temperature change /°C·min ⁻¹	Holding time /h	Cycle
-55-+85	140	0.5	5
-55-+70	125	1	3
-60-+85	145	2	3

试验结果如图 3 所示。



(a) 光胶件

(b) 键合件

(a) Optical contact piece

(b) Bonding piece

图 3 温度冲击试验效果图(40×)

Fig.3 Result for temperature shock test (40×)

可以看出,温度冲击后光胶件出现明显错位(图 3(a)),而低温键合件保持完好(图 3(b))。使用 ZIP-250 精密观测仪进行测量,错位达到 1.043 mm。

3.2 低温冲击试验

温度冲击试验后直接将两组试验件迅速浸入

液氮(-180℃)中进行低温冲击试验,以验证低温键合界面对低温冲击的耐受能力。

经过两轮试验后,光胶样品的错位发生显著变化(图 4);使用 ZIP-250 测量,错位从 1.043 mm 变为 0.239 mm,改变了 0.804 mm,而低温键合件保持不变。

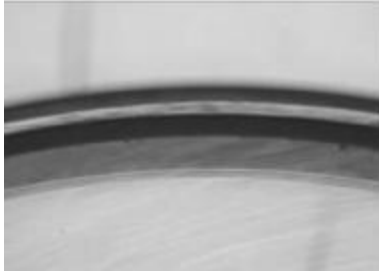


图 4 低温冲击导致光胶件错位(40×)

Fig.4 Optical contact misalign due to low temperature shock (40×)

3.3 高温耐受试验

采用两个温度点 300℃和 600℃对低温键合件进行高温退火,以验证低温键合界面的高温耐受能力,可以作为对石英玻璃真空腔进行高温净化处理的参考。300℃和 600℃是两个常规的玻璃高温净化退火温度,用于去除玻璃表面吸附的微量有机物。由于钢封电极无法耐受超过 150℃的高温,故采用键合件进行试验。试验从室温开始,升温速度为 5℃/min,到达温度点后保温 2 h,然后自然降温到室温。

在 300℃高温退火后,低温键合界面未发现显著变化。600℃高温退火后,1 件低温键合件从界面炸开。键合界面在 40×显微镜下观察无明显破损,仍保持透明。使用激光扫描显微镜(VK9700)在 3 000×下观察,抛光界面出现微量破损(图 5)。界面炸裂的原因可能是低温键合界面中包含了少量的水分子或空气,在高温下发生剧烈膨胀导致键合失效。

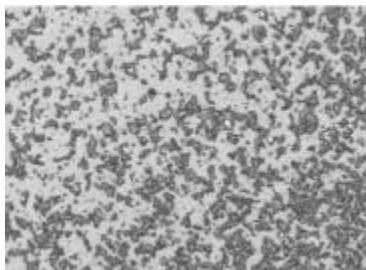


图 5 高温退火后表面出现微损伤

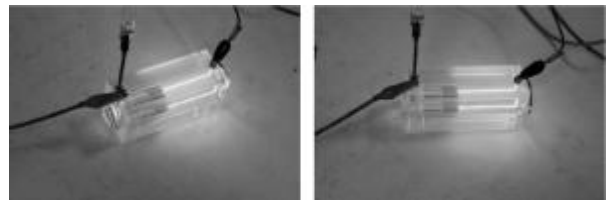
Fig.5 Micro-damage on interface after high temperature test

3.4 温度循环试验

温度循环试验用于验证低温键合界面在常规

温度环境下的稳定性。为贴近实际使用情况,并验证低温键合界面密封性能的可靠性,使用真空腔进行温度循环试验。温度循环范围-45~60℃,升温速率 2℃/min,保温 2 h,从-45℃→60℃→-45℃为一轮循环。

7 轮温循后放置 4 h,然后进行放电辉光检测。在真空腔的正负极上加高压激励后,腔内气体发出红色辉光(图 6(b));与温度循环前(图 6(a))对比,并无明显变化。腔压降测量结果从温循前的 680 V 变化为温循后的 685 V。这表明低温键合界面未发生明显变化,密封性能保持完好。



(a) 试验前

(b) 试验后

(a) Before temperature cycle test (b) After temperature cycle test

图 6 放电辉光无明显变化

Fig.6 Glow discharge seems no change

对比光胶形成的腔体,温循前后的腔压降从 708 V 变化为 702 V,两种方法没有显著差异。

3.5 水环境耐受试验

水环境耐受试验采用水超声的方式验证低温键合界面在水环境中的适应能力,也可以在一定程度上反映界面结合的紧密程度。因为钢封结构的超声耐受时间经试验不超过 5 min,试验采用键合件进行,并与光胶件进行比对。

超声采用普通的超声波清洗机进行,频率 28 kHz,功率 300 W。经过多轮长时间超声试验,到目前为止,低温键合件的超声耐受时间已经超过 40 h,远远超过光胶(不超过 30 min)。

考虑到酸性溶液清洗可以在一定程度上增加低温键合界面的强度,而碱性溶液超声清洗可以作为去键合的一种方式,对键合件进行了 pH=14 的 KOH 溶液超声清洗,其结果与水超声清洗并无明显差异。

3.6 随机振动试验

将石英玻璃真空腔放置在振动台上,以图 7 所示的振动谱进行随机振动试验,以验证低温键合界面在振动环境下的气密性是否遭到破坏,以此验证其在振动环境下的键合可靠性。

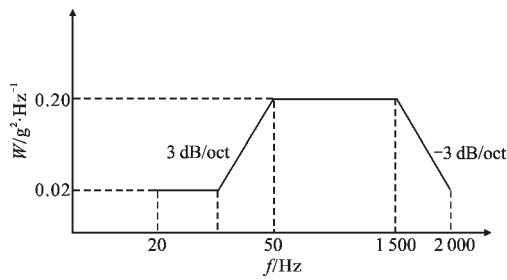


图 7 随机振动功率谱密度曲线

Fig.7 Power spectral density curve for random vibration test

沿垂直方向进行 10 min 振动后,对真空腔电极加高压,检测结果表明放电辉光未发生明显改变,腔压降从 675 V 仅变化为 672 V。对比光胶形成的腔体,温循前后的腔压降从 690 V 变化为 693 V,两种方法没有显著差异。

4 结 论

低温键合技术作为一种重要的光学玻璃和玻璃陶瓷两体连接技术得到了广泛重视,欧美多家研究机构持续对该技术进行了大量研究,但国内至今还罕见对低温键合技术的研究和报道。

文中成功实现了石英玻璃的低温键合,并在此基础上验证了低温键合界面在多种热环境、水环境和振动环境中的表现和可靠性。试验结果表明:相对传统的光胶方法,低温键合技术从键合强度和温度冲击环境及水环境的适应性上表现出显著优势,在键合精确度、透明度、密封性和常规温度及振动环境中与传统方法表现相当。

参考文献:

[1] Rowan S, Twyford S M, Hough J, et al. Mechanical losses associated with the technique of hydroxide-catalysis bonding of fused silica [J]. *Physics Letters A*, 1998, 246(6): 471-478.
 [2] Gwo D H. Ultra-precision bonding for cryogenic quartz glass optics [C]//SPIE Conference on Cryogenic Optical Systems and Instruments VIII, 1998: 136-142.

[3] Elliffe E J, Bogenstahl J, Deshpande A, et al. Hydroxide-catalysis bonding for stable optical systems for space [J]. *Classical and Quantum Gravity*, 2005, 22(10): S257-S267.
 [4] Preston A, Cruz R, Thorpe J I, et al. Dimensional stability of hexoloy SA silicon carbide and zerodur glass using hydroxide-catalysis bonding for optical systems in space[C]//SPIE on Optomechanical Technologies for Astronomy, 2006: 6273.
 [5] Beveridge N L. Characterisation of silicon-silicon hydroxide catalysis bonds for future gravitational wave detectors [D]. UK: University of Glasgow, 2012.
 [6] Dari A, Travasso F, Vocca H, et al. Breaking strength tests on silicon and sapphire bondings for gravitational wave detectors [J]. *Classical and Quantum Gravity*, 2010, 27(4): 045010.
 [7] Sinha S, Urbanek K E, Krzywicki A, et al. Investigation of the suitability of silicate bonding for facet termination in active fiber devices [J]. *Optics Express*, 2007, 15 (20): 13003-13022.
 [8] Strzelecki M T, Magida M, O'Malley R, et al. Low temperature bonding of light-weighted mirrors [C]//SPIE on Optical Materials and Structures Technologies, 2003: 50-55.
 [9] Veggel A A, van den Endeb D, Bogenstahl J, et al. Hydroxide catalysis bonding of silicon carbide [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28: 303-310.
 [10] Brinkmann M, Hayden J S, Okano Y. Glass modification techniques for photonic devices [C]//SPIE on Optical Materials and Structures Technologies, 2003: 96-102.
 [11] Veggel A A, van den Endeb D, Bogenstahl J, et al. Hydroxide catalysis bonding of silicon carbide[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(1): 303-310.
 [12] NASA's Jet Propulsion Laboratory. Hydroxide-assisted bonding of ultra-low-expansion glass [R]. USA: NASA, 2008: 7.
 [13] Marshall Space Flight Center. Bonding by hydroxide-catalyzed hydration and dehydration [R]. USA: NASA, 2008: 17-18.
 [14] Mackenzie K, Brown I, Ranchod P, et al. Silicate bonding of inorganic materials Part 1. Chemical reactions in sodium silicate at room temperature [J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(3): 763-768.