

文章编号: 2095-4980(2014)06-0922-05

低温阳极键合工艺研究

姚明秋, 李玉萍, 唐 彬, 苏 伟, 陈颖慧

(中国工程物理研究院 电子工程研究所, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 对低温阳极键合特性进行了研究。通过对硅片进行亲水、疏水和表面未处理 3 种不同处理方式研究其对键合的影响, 键合前将硅片浸入去离子水(DIW)中不同时间, 研究硅表面 H 基和氧化硅分子数量对键合的影响。结果表明经亲水处理的硅片在水中浸泡 1 h 的键合效果最佳。并设计了不同烘烤时间下的阳极键合实验, 表明在 100 °C 下烘烤 30 min 可以有效减少气泡的数量和尺寸。由不同工艺条件下得到的键合形貌可知, 通过控制硅片表面微观状态可以达到减小或消除键合气泡的目的。

关键词: 阳极键合; 低温; 亲水; 疏水; 气泡

中图分类号: TN305.94

文献标识码: A

doi: 10.11805/TKYDA201406.0922

Effect of silicon wafer surface treatment on anodic bonding at low temperature

YAO Ming-qiu, LI Yu-ping, TANG Bin, SU Wei, CHEN Ying-hui

(Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621999, China)

Abstract: The characteristics of anodic bonding at low temperature are researched. The effects on bonding for three different processing modes of silicon, including hydrophilic treatment, hydrophobic treatment and no surface treatment, are studied. The silicon wafers are dipped into Deionized Water(DIW) for different times to investigate the effect of the number of H-terminations and SiO₂ molecules on silicon surface for bonding. The results show that the best bond quality is achieved by dropping the silicon wafer with hydrophilic treatment in DIW for 1 h. Anodic bonding experiments at different drying time are designed. The bubble amount and size will decrease at 100 °C after drying for 30 min. According to the results of bonding morphology obtained by different processing conditions, the bubbles can be minimized or eliminated through controlling the microscopic state on silicon surface.

Key words: anodic bonding; low temperature; hydrophilic; hydrophobic; bubbles

在微电子机械系统(Micro Electro Mechanical Systems, MEMS)领域, 硅和玻璃的阳极键合是应用最为广泛的一项技术。阳极键合最早由 Wallis 和 Pomerantz 于 1969 年提出^[1], 是将玻璃与金属、玻璃与半导体或合金与半导体^[1-3]接触对准, 在一定温度下通过静电力作用, 界面之间发生化学反应, 形成化学键从而永久性的黏合。通过键合工艺可以制作三维结构, 如腔体或密封通道^[4]。在传感/执行器^[5]、滤波器^[6]等一些器件制作中, 也需要通过阳极键合对器件进行保护, 免受外界环境的污染。阳极键合需要施加一定的温度和电压^[7]。玻璃本身为绝缘体, 但是将其置于一强电场中时, 在高温状态下, 玻璃中的碱金属离子(Na⁺)会具有很强的迁移性, 在电场作用下会向阴极迁移。因键合时玻璃上表面施加的是负电压, Na⁺会迁移到玻璃上表面, 使其成正电性。而硅片下表面施加的是正电压, 与玻璃接触的硅基片表面成正电性, 玻璃中的 O²⁻在电场作用下会移动到与硅接触的玻璃的下表面, 使玻璃下表面成负电性, 如图 1 所示。玻璃下表面的负电荷区与硅片上表面的正电荷区形成耗尽层, 产生很强的静电场, 在静电力的作用下, 硅片和玻璃紧密结合, 氧离子与硅离子化合形成 SiO₂, 使玻璃和硅永久键合。同时, 钠离子在阴极处被中和。

为提高键合强度, 一般采用增加温度或电压的方法。若加载的温度越高, 钠离子的扩散越剧烈, 耗尽层的宽度越大, 键合强度越强。若键合的电压越大, 玻璃与硅之间的静电结合力越大, 两者界面间的结合越紧密,

收稿日期: 2014-05-27; 修回日期: 2014-07-22

基金项目: 中国工程物理研究院超精密加工技术重点实验室资助项目(2012CJMZZ00006)

但高电压会影响器件的电极或电路。目前, 阳极键合一般都在 300℃~500℃, 300 V~1 000 V 条件下完成。高温是影响器件性能的一个重要参数, 因玻璃和硅的热膨胀系数不同, 从室温到 450℃, Pyrex7740 玻璃的热膨胀系数几乎为常数 $3.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 而硅的热膨胀系数从 $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 增加到 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。由于热膨胀系数不匹配, 键合后必然会引入残余应力, 影响器件的抗疲劳性能, 器件会受温度影响产生漂移。且某些器件在高温下可能会失效, 如压电微加速度传感器中某些压电薄膜不具有抗高温能力, 具有悬臂梁结构的微加速度传感器, 在很强的静电力作用下可能会使梁结构发生断裂。

低温键合可以避免器件性能的衰减或损坏, 并能与电路集成; 能减小或消除高温键合引入的残余应力和翘曲变形。但低温下阳极键合, 会大大减小键合质量, 键合强度降低, 硅和玻璃结合面出现大面积的气泡。目前, 很多学者都致力于研究低温下获得比较强的键合强度。

1 实验方法

硅片选用常用的(100), p 型, 电阻率为 $1 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度为 400 μm ; 玻璃选用与硅片匹配较好的 pyrex7740, 厚度为 300 μm 。键合温度为 250℃, 键合电压 600 V。

键合设备采用 SSUS SB6e, 键合过程是将键合的基片送入键合设备后, 先在基片中心施加压力, 同时加热板开始加热, 当温度到达设定值后, 在键合片上下两端加直流电压, 键合初始阶段电流会急剧增大, 随着氧离子在界面处发生反应形成氧化硅, 电流会呈指数减少, 同时氧化层变厚, 当电流下降到其峰值的 10% 时, 一般认为键合完成。

阳极键合分为 2 种, 一种在氧和硅之间直接反应; 另一种在 OH 基团之间反应, 反应式为:



硅醇键 Si-OH 极易与空气中的水分子结合, 实际的界面通常是通过几个水分子的 H 键连接的^[8]。

表面清洗是键合前必须要做的工作, 目的是除杂和改变表面形态。去除表面杂质是提高键合质量的重要步骤。假如表面存在颗粒, 因颗粒比周围相对来说要高很多, 很容易形成应力集中, 导致基片表面损坏。并且不同清洗方法清洗后的基片表面形态不同, 也会影响键合的质量。

键合前用于基片清洗的溶液有: ① $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$; ② $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{DI}=1:1:5$; ③ $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:7$; ④ 5% 的 HF。

溶液①具有很强的氧化能力, 用于去除有机污染物和部分金属, 可将金属氧化后溶于溶液中, 将有机物氧化成 CO_2 和 H_2O 。溶液②用于去除表面颗粒和金属, H_2O_2 可氧化硅表面生成氧化膜, 约 6 nm, 该氧化膜会被 NH_4OH 腐蚀, 反复的氧化和腐蚀会将附着在硅片表面的杂质去除, 同时还可以将溶液①清洗后的硫残余物变成可溶性硫酸盐。溶液③用于去除表面的铁、钠、锌、镁等金属杂质。溶液④用于去除自然氧化层。

键合前, 玻璃的处理方式相同, 即先用①清洗, 时间 10 min, 然后用 DIW 冲洗并煮沸, 煮沸 1 min~2 min 时间。实验内容涉及 4 个方面, 即硅片表面亲水处理、疏水处理、常规清洗、基片烘烤时间。

2 实验结果及分析

2.1 硅片表面亲水处理

分别用①,②,③清洗, 清洗步骤如下: 先用①清洗, 清洗时间为 10 min, 以 DIW 冲洗干净; 再用②, 清洗温度为 75℃, 时间 20 min, 以 DIW 冲洗干净; 最后用③, 清洗温度为 75℃, 时间为 20 min, 以 DIW 冲洗干净。将表面处理后的硅片浸入 DIW 中, 浸泡时间分别为 0, 0.5 h, 1 h, 2 h, 3 h 和 4 h, 每次取出硅片后用氮气吹干。键合温度为 250℃, 电压为 600 V, 实验结果如图 2 所示。从键合表面形貌可以得出, 经亲水处理的硅片在 DIW 中浸泡 1 h 后再键合的效果最好, 键合面气泡最少。

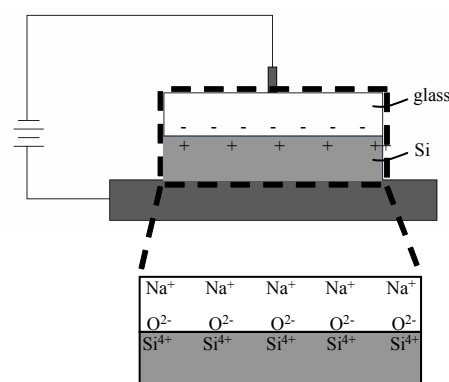


Fig.1 Model of anodic bonding

图 1 阳极键合模型

经亲水处理的硅表面和玻璃表面都含有大量的 OH 基, 当 2 个基片接触时, 界面处的力为外加力、静电力和 OH 基团之间的吸引力^[9]。在键合过程中, 空间电荷区域存在于硅玻璃界面处的玻璃表面, 在硅表面会形成同量正电荷, 从而在界面处存在很大的静电力。又由于硅基表面的 OH 基具有极性, 会导致玻璃表面的离子堆积, 从而 Si 和 O 在硅表面聚集, 尤其在硅基表面的无定形硅薄膜处更容易聚集, 氧基迁移到硅表面后, 与硅发生反应, 使硅和玻璃界面通过 Si-O 键结合, 反应式为公式(1)。同时随着温度的升高(温度高于 200°C), OH 基发生脱水聚合反应, 氢键被 Si-O-Si 代替, 反应式为公式(2)。

硅表面的亲水性越强则表面的 H 基数量越多^[10], 若当硅表面被 H 基全部覆盖时, 将其浸泡在水中几个到十个小时后, 硅表面会被快速氧化。若硅片表面 H 基数量太多, 键合面容易产生气泡, 因为相对于硅基, 氧基更容易与氢基结合, 如图 2(a)、图 2(b)所示。在硅片浸入水中后 H 基会缓慢地被 OH 基替换, 硅表面一定的 OH 基数量, 会提高玻璃和硅界面之间的紧密程度, 同时提高键合质量, 如图 2(c)所示。若硅片表面有很多的 OH 基数量, 键合过程会产生更多的水分子, 导致气泡增多。当硅片在水中的浸泡时间足够长, 表面的 OH 基足够多时, 氧根会侵入硅晶格中形成氧化硅, 硅片表面过多的 Si-O 键也会减少键合点, 如图 2(e)、图 2(f)所示。所以, 硅片经亲水处理后, 硅表面形成的一定程度的自然氧化物不会阻止键合的进行, 还可以利用氢基含量来降低键合温度。

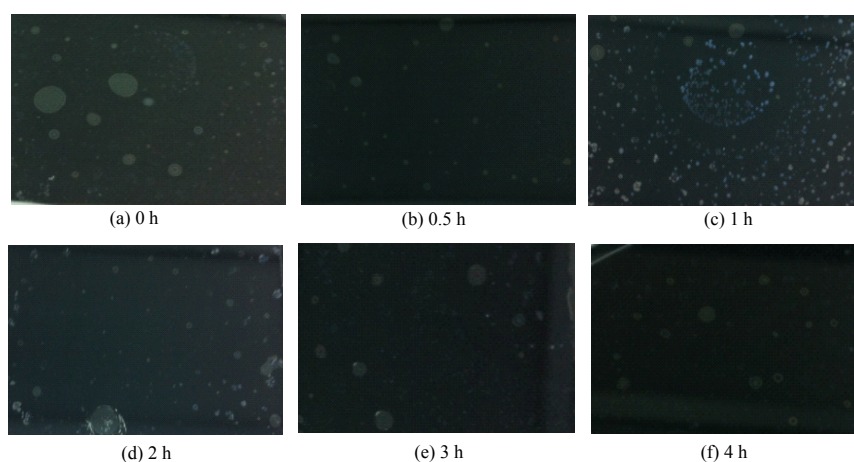


Fig.2 Bond surface morphology of hydrophilic treatment silicon dipped in DI water for different times (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 3 h, (f) 4 h
图 2 亲水处理硅片 DIW 中不同浸泡时间的键合表面形貌 (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 3 h, (f) 4 h

2.2 硅片表面疏水处理

分别用①、②、③、④清洗硅片, 用①、②、③三种溶液清洗硅片的方法与亲水处理的方式相同, 最后再将硅片放入④中 1 min, 去除表面氧化层, 做疏水处理。

对于疏水处理的硅片, 在 DIW 中浸泡一定时间有助于提高键合质量, 如图 3 所示, 浸泡 0.5 h 键合效果要优于未浸泡处理, 浸泡 1 h 要优于 0.5 h。所以, 硅片表面一定的 H 基含量有助于提高键合质量。硅片经 HF 处理后表面粗糙度会增大, 键合时玻璃和硅片界面的接触紧密性会受到影响, 键合面出现较多的气泡, 如图 3(a)所示。硅片浸入 DIW 中, 表面会被自然氧化, 具有一定的亲水性, H 基含量增加, 从而 OH 基数量增加, 一方面 OH 基之间的分子力会增加界面结合力, 另一方面粗糙的硅表面会容纳键合反应产生的水分子, 减少气泡。由前面得到的结果可知, 硅片经亲水处理后在 DIW 中浸泡 1 h, 键合效果最好, 对比硅片疏水处理浸泡 1 h 的键合质量, 如图 3(c)所示, 前者要优于后者。

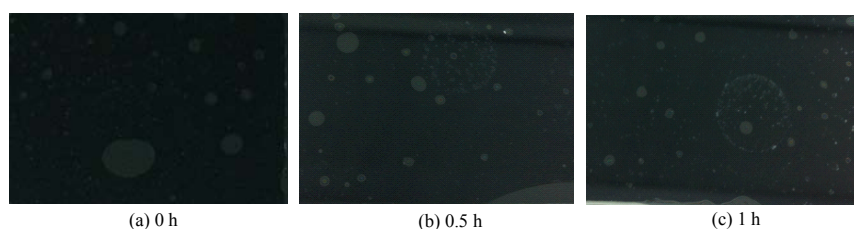


Fig.3 Bond surface morphology of hydrophobic treatment silicon dipped in DIW for different times (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h
图 3 疏水处理硅片 DIW 中不同浸泡时间的键合表面形貌 (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h

2.3 硅片表面未处理

硅片先用①清洗 10 min, 以 DIW 冲洗干净, 用氮气吹干, 然后将硅片浸入 DIW 中不同时间研究对键合的影响。从图 4 看出, DIW 中浸泡不同时间未减少键合面气泡的产生量。未经亲水疏水处理的硅表面会存在一层自然氧化物, 其表面吸附的 H 基数量一定程度上会提高键合效果, 但表面的颗粒和金属杂质未完全去除, 这些杂质在键合时会影响硅和玻璃接触面的有效结合, 从而影响键合质量。未经亲水疏水处理的硅片与玻璃的键合面产生的气泡可能是表面含有杂质造成的。

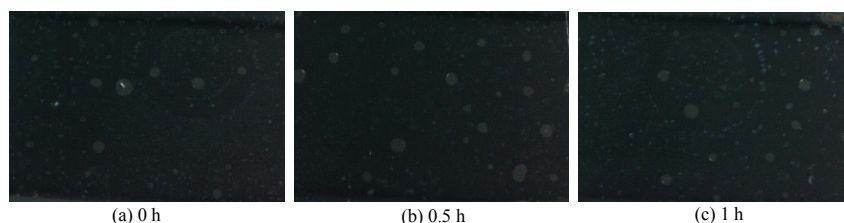


Fig.4 Bond surface morphology of non-treatment silicon dipped in DIW for different times (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h
图 4 表面未处理硅片 DIW 中不同浸泡时间的键合表面形貌 (a)0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h

2.4 基片烘干时间

硅片分别用①、②、③溶液清洗后, 浸入 DIW 中 1 h, 然后放入烘箱内, 以减少硅片水份含量, 研究不同烘干时间对阳极键合的影响。烘箱温度为 100 °C, 烘干时间分别为 0 min, 15 min, 30 min, 60 min。实验结果, 如图 5 所示。

键合前只将硅片用氮气吹干或烘片时间太长都会影响键合质量, 如图 5(a)和图 5(d)所示, 键合面出现很多气泡。前者可能是由硅片表面含有大量水分子造成, 后者可能是随着硅片中水分的蒸发, H 基数量减少, 产生参与反应的 OH 基数量减少, 且在烘烤过程中硅片表面会自然形成一定数量的 SiO_2 , 导致未键合的面积增多。由结果可知, 键合形貌最好的是图 5(c), 即将硅片放入 100 °C 烘箱内 30 min, 表面气泡很少, 且尺寸很小。

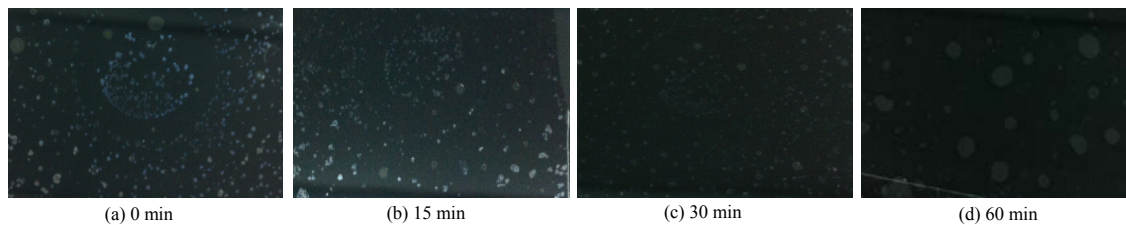


Fig.5 Bond surface morphology for different drying time (a)0 min, (b)15 min, (c)30 min, (d)60 min
图 5 不同烘片时间的键合表面形貌 (a)0 min, (b)15 min, (c)30 min, (d)60 min

3 结论

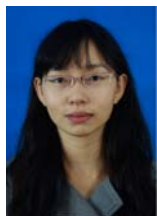
硅片清洗后, 将其浸入 DIW 中 1 h, 可以有效减少键合面气泡的产生。硅片在 DIW 中浸泡相同时间(1 h), 经亲水处理的键合效果最好。因与疏水处理的硅片相比, 表面 H 基含量多, 参与键合生成 SiO_2 的反应离子多。疏水处理表面, 基本只发生反应(1), 而亲水表面同时发生反应(1)和反应(2), 同时 OH 基之间的分子力会增加硅玻璃之间的结合力; 与未处理的硅片相比, 表面都有一定的 H 基数量, 气泡产生少的主要原因可能是表面颗粒和金属杂质少。为了获得较好的键合质量, 可将硅片进行亲水处理, 再浸入 DIW 中浸泡 1 h, 取出用氮气吹干, 放入 100 °C 烘箱内 30 min, 然后再进行键合, 保证硅片表面的 H 基数量和硅片中水含量是减少气泡产生的关键。

参考文献:

- [1] Wallis G D, Pomerantz D I. Field assisted glass-metal sealing[J]. J. App. Phys. 1969, 40(10):3946-3948.
- [2] Rogers T, Kowal J. Selection of glass, anodic bonding conditions and material compatibility for silicon-glass capacitive sensors[J]. Sensors and Actuators A, 1995, A46(1-3):113-120.
- [3] Cheng Y T, Lin L, Najafi K. A hermetic glass-silicon package formed using localized aluminum/silicon-glass bonding[J]. J. Micro electromech. Syst., 2001, 10(3):392-399.
- [4] Marquardt K, Hahn R, Blechert M, et al. Development of near hermetic silicon/glass cavities for packaging of integrated lithium micro batteries[J]. Microsystem Technologies, 2010, 16(7):1119-1129.

- [5] Chung G S, Kim J M. Anodic bonding characteristics of MLCA/Si-wafer using a sputtered Pyrex #7740 glass layer for MEMS applications[J]. Sensors and Actuators, 2004, A116:352–356.
- [6] 崔博华, 王成, 郑英彬. 太赫兹 MEMS 滤波器性能影响因素[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2013, 11(2):319–322. (CUI Bao-hua, WANG Cheng, ZHEN Ying-bin. Influencing factors on performance of terahertz MEMS filter[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2013, 11(2):319–322.)
- [7] Lee B, Seok S, Chun K J. A study on wafer level vacuum packaging for MEMS devices[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2003, 13(5):663–669.
- [8] Tong Q Y, Lee T H, Gösele U, et al. Role of surface chemistry in bonding of standard silicon wafers[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144 (1):384–389.
- [9] Tong Q Y, Gösele U. A model of Low-temperature wafer bonding and its applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(5):1773–1779.
- [10] Gosálvez M A, Tang B, Pal P, et al. Orientation- and concentration-dependent surfactant adsorption on silicon in aqueous alkaline solution: explaining the changes in the etch rate, roughness and undercutting for MEMS applications[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2009, 19:125011.

作者简介:



姚明秋(1988–), 女, 河北省衡水市人, 在读博士研究生, 主要研究方向为微电子机械系统. email:ivykaiser@163.com.

李玉萍(1974–), 女, 山西省襄汾县人, 学士, 主要研究方向为微电子机械系统.

唐 彬(1982–), 男, 四川省绵阳市人, 博士, 副研究员, 主要研究方向为微纳机电系统研究与设计.

陈颖慧(1987–), 女, 甘肃省白银市人, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为微电子机械系统.

苏 伟(1964–), 男, 四川省射洪县人, 博士, 研究员, 主要研究方向为微电子机械系统、太赫兹技术及惯导技术.

(上接第 916 页)

- [5] 李静, 宋瀚涛. 创建企业级数据仓库的关键技术. 计算机应用研究, 2001(5):90–93. (LI Jing, SONG Han-tao. The key technology to create the enterprise data warehouse[J]. Application Research of Computers, 2001(5):90–93.)
- [6] 周宗钢, 应金曙. 应用 ASP&ADO 技术开发网络辅助教学系统[J]. 计算机应用, 2001(9):51–52. (ZHOU Zong-gang, YING Jin-shu. Auxiliary teaching system development network using ASP&ADO technology[J]. Application of Computers, 2001(9):51–52.)
- [7] 李静, 陆菊康, 汤艳艳, 等. 基于数据仓库的销售分析系统的设计与实现[J]. 计算机工程, 2003(7):173–175. (LI Jing, LU Ju-kang, TANG Yan-yan, et al. Design and implementation of sales analysis system based on data warehouse[J]. Computer Engineering, 2003(7):173–175.)
- [8] 刘大昕, 张春林, 聂亚杰. 数据仓库与 OLAP 技术[J]. 计算机仿真, 2003(5):40–43. (LIU Da-xin, ZHANG Chun-lin, NIE Ya-jie, et al. Data warehouse and OLAP Technology[J]. Computer Simulation, 2003(5):40–43.)

作者简介:



丁 洁(1982–), 女, 河南省西平市人, 硕士, 讲师, 研究方向为计算机应用技术、计算机网络技术. email:233210260@qq.com.