

学校编码: 10384

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_

学号: 200329004

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

多孔铝薄膜的制备及其在 MEMS  
封装中的应用

Fabrication of Anodic Aluminum Oxide Films  
and Its Application in MEMS Packaging

吕 文 龙

指导教师姓名: 孙道恒 教授

专业名称: 精密仪器及机械

论文提交日期: 2006 年 5 月

论文答辩时间: 2006 年 6 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2006 年 5 月

# 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。  
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日



厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

封装是 MEMS 器件生产中最大的问题和挑战，其成本占整个 MEMS 器件成本的 50%~80%。目前 MEMS 封装技术还存在很多问题，例如在硅金共熔键合工艺中，由于硅和金热膨胀系数的差别，键合晶片在退火过程中会产生内应力，影响晶片的键合质量。本文尝试在硅和金之间加入一层多孔氧化铝薄膜(AAO)，利用多孔氧化铝的孔洞释放键合晶片在退火过程中产生的内应力，提高晶片的键合质量。因此，本文重点研究 AAO 特别是硅基 AAO 的制备工艺，实验探索 AAO 提高晶片键合质量的可行性。硅基多孔氧化铝薄膜制备工艺的关键问题是硅衬底的保护和阳极氧化时间的选择。本文采用两步氧化法成功制备了硅基多孔氧化铝薄膜，并将 AAO 应用到硅金键合工艺中，使键合晶片的质量得到了明显的改善。主要研究工作包括以下几部分：

- 在分析总结多孔氧化铝膜的制备技术，特别是硅基多孔氧化铝薄膜制备工艺的基础上，选择两步氧化法制备硅基多孔氧化铝薄膜；
- 分析 MEMS 封装键合技术，特别是硅金共熔键合工艺，选择采用预键合和高温退火的方法进行硅金键合工艺的研究；
- 研究两步恒压氧化法制备铝基多孔氧化铝膜的阳极氧化工艺，并通过磷酸扩孔处理调整氧化铝的孔洞；
- 实验分析氧化电压、电解液浓度和氧化时间对多孔氧化铝孔洞的影响，从而确定合适的阳极氧化参数；
- 以铝基多孔氧化铝的制备工艺为基础，采用两步氧化法和扩孔处理制备满足硅金键合工艺的硅基多孔氧化铝薄膜；
- 制作含有不同金属过渡层的键合晶片，比较不同金属过渡层键合晶片的键合强度和拉伸变形量，分析 AAO 对硅金键合晶片质量的影响。

**关键词:** 多孔氧化铝；阳极氧化；硅金键合

## Abstract

MEMS packaging is one of the most serious problems and challenges in MEMS device manufacturing, which costs 50-80 percent of money in packaging. Nowadays there are many key problems in MEMS packaging, for example, because of the different heat expanded coefficients, the residual stress of bonding wafer occurs after the anneal process, which influences the bonding quality. In this paper a method, which utilizing AAO film between Si and Au, is presented. The residual stress can be released by the AAO pores to improve the bonding strength. The key problems of fabricating process of Si-based AAO films are the protection of Si substrate and selection of anodic oxidation time. Si-based AAO films is successfully fabricated by two-step-oxidation method and applied to Si-Au bonding progress. Such technology improves the quality of bonding of wafers. The main work is showed as follows:

·Study the technology of AAO fabricating process, especially the fabricating process of Si-based AAO, and choose the scheme to fabricate Si-based AAO---two-step-oxidation.

·Do some research on the technology of MEMS packaging and bonding. The emphasis is focused on the process of Si-Au eutectic bonding. The pre-bonding and high-temperature anneal methods are chosen to study the Si-Au bonding process.

·Two step constant pressure oxidation is used to fabricate Al-based AAO films with oxalic acid. Then pores are adjusted by phosphoric acid eroding.

·The influence of oxidizing voltages, electrolysis consistence and oxidizing time to AAO pores is analyzed by experiments and the optimized oxidization parameters are obtained.

·Basing on Al-based AAO fabricating, Two-step-oxidation and bearizing technology are made use of to fabricate Si-based AAO films, which meet the demand of Si-Au bonding process.

·Wafers Bonding, including different intermediate metal layers. Compare the bonding intensity of bonded wafers of different intermediate metal layers, and the influence on the quality of AAO to Si-Au based bonding wafers is analyzed at last.

**Key Words:** AAO; Anodic oxidation; Si-Au bonding

## 目 录

第一章 前 言 .....	1
1.1 MEMS键合封装技术研究进展 .....	1
1.2 研究课题的提出 .....	2
1.3 多孔阳极氧化铝 .....	2
1.4 本文的研究目标和主要工作 .....	7
第二章 铝基多孔阳极氧化铝膜的制备与表征 .....	8
2.1 多孔氧化铝膜的形成机理 .....	8
2.2 AAO制备工艺的实验研究 .....	10
2.3 多孔氧化铝膜的表征 .....	26
2.4 影响多孔氧化铝膜的因素 .....	28
2.5 本章小结 .....	40
第三章 硅基多孔阳极氧化铝薄膜的制备 .....	42
3.1 硅基氧化铝薄膜的制备工艺 .....	44
3.2 其他方式的硅基铝膜阳极氧化研究 .....	54
3.3 本章小结 .....	58
第四章 多孔氧化铝薄膜在MEMS键合封装中的应用 .....	59
4.1 硅片键合封装技术 .....	59
4.2 硅金键合工艺实验研究 .....	63
4.3 键合晶片测试 .....	67
4.4 退火温度对键合晶片的影响研究 .....	70
4.5 断裂界面分析 .....	71
4.6 本章小结 .....	80
第五章 结论与下一步工作 .....	81
5.1 结论 .....	81
5.2 下一步工作 .....	82
参考文献 .....	83
致 谢 .....	86
硕士期间发表的论文 .....	87

## Table of contents

<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
1.1 Advances of MEMS packaging and bonding .....	1
1.2 Motivations of the project .....	2
1.3 Evolution of AAO .....	2
1.4 Target and works .....	7
<b>Chapter 2 Fabrication of Al-based AAO films</b> .....	<b>8</b>
2.1 Forming mechanism .....	8
2.2 Al-based AAO fabrication.....	10
2.3 Characterization .....	26
2.4 Influencing factors .....	28
2.5 Summary.....	40
<b>Chapter 3 Fabrication of Si-based AAO films</b> .....	<b>42</b>
3.1 Si-based AAO fabrication.....	44
3.2 Other experiments .....	54
3.3 Summary.....	58
<b>Chapter 4 Application of AAO in MEMS packaging</b> .....	<b>59</b>
4.1 MEMS packaging and bonding technology.....	59
4.2 Experimental study .....	63
4.3 Bonding wafer test .....	67
4.4 Annealing temperature influence .....	70
4.5 Analyse of broken-interface .....	71
4.6 Summary.....	80
<b>Chapter 5 Conclusions and future works</b> .....	<b>81</b>
5.1 Conclusions.....	81
5.2 Future works .....	82
<b>References</b> .....	<b>83</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>86</b>
<b>Publications</b> .....	<b>87</b>

# 第一章 前 言

## 1.1 MEMS 键合封装技术研究进展

MEMS( Micro-Electro-Mechanical Systems)技术是在IC技术的基础上提出的<sup>[1]</sup>,它沿用了许多IC制造工艺,同时也发展了许多非IC兼容的工艺。MEMS器件与IC器件相比有很大的差别,而且要复杂得多。归纳起来,MEMS器件的特点主要表现在以下几个方面<sup>[2]</sup>:

- (1) 器件功能的多样性,如有光学 MEMS、生物 MEMS、射频 MEMS 等;
- (2) 器件结构的多样性,有二维结构、二维半结构、三维结构,还有运动部件;
- (3) 器件接口和信号种类的多样性,如有电结构、光接口及外界媒质的接口;
- (4) 器件材料的多样性,包括结构材料、导电材料、功能材料、绝缘材料等;
- (5) 器件工艺的多样性,有与 IC 兼容的加工工艺和与 IC 不兼容的加工工艺。

不同的MEMS器件结构和功能差异很大,其应用环境也大不相同,这使得MEMS器件在设计、材料、加工、系统集成、封装和测试等各方面都面临着许多新的问题。其中,最大的挑战是制造和封装问题。封装几乎占整个MEMS器件成本的50%~80%。如何降低封装成本,提高封装的可靠性已成为各国MEMS器件研究人员关注的焦点,也是MEMS器件大批量、低成本、高可靠性的工业化生产的关键<sup>[3-5]</sup>。

MEMS封装的工艺过程包括清洗、硅-硅或硅-玻璃键合、贴片、引线键合和封帽等。在电子器件中,这些常规的封装工艺不存在很大的难度,但这些封装工艺应用于MEMS器件封装就出现了许多新的技术问题,如与外界媒质有多种接口, MEMS芯片中的运动部件在封装过程中容易损坏,对封装应力也十分敏感等<sup>[2]</sup>。

MEMS器件封装的关键工艺包括键合工艺、贴片工艺、清洁工艺、引线键合工艺和封帽工艺等。其中,键合工艺是随着集成电路和微机械的发展出现的一种封装工艺<sup>[6]</sup>,键合技术可以广泛应用于传感器、执行器、三维集成电路和光电子的

制造中。它的出现使得微机械设计和制造更为灵活。键合工艺有硅玻璃静电键合<sup>[7]</sup>、硅硅直接键合<sup>[6]</sup>和硅金键合<sup>[8]</sup>等。

## 1.2 研究课题的提出

硅金键合工艺采用金作为键合晶片的金属过渡层。但金的热膨胀系数为  $15.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，硅的热膨胀系数为  $3.59 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，二者存在着一定差异，键合晶片在退火过程中会产生内应力，从而影响键合晶片的质量。

为了改善硅金键合晶片的键合质量，本文提出将多孔氧化铝（AAO）薄膜加在硅和金之间，以改善键合晶片的质量。采用多孔氧化铝解决上述问题的基本思想：多孔氧化铝薄膜中包含了许多孔洞，其孔径在  $5 \sim 200\text{nm}$  之间，孔间距在  $4 \sim 460\text{nm}$  之间，孔密度在  $10^9 \sim 10^{11}$  个/ $\text{cm}^2$  之间<sup>[8]</sup>。将 AAO 薄膜加在硅和金之间，利用 AAO 膜的多孔、柔性，释放降低硅金键合晶片在高温退火过程中由于硅金热膨胀系数不同产生的内应力，从而达到改善键合晶片质量的目的。

## 1.3 多孔阳极氧化铝

### 1.3.1 多孔阳极氧化铝的结构模型

铝作为自然界中一种比较活泼的金属，能在空气中形成一层厚度为  $0.01 \sim 0.1\text{mm}$  的氧化膜。这层天然氧化膜为非晶态，薄而多孔，机械强度低，它虽然对铝具有一定的防护能力，但是远远不能满足人们的要求。在铝和铝合金表面上利用阳极氧化的方法获得的氧化物膜层，不但具有良好的机械性能，而且耐腐蚀性和吸附涂料与色料的能力都十分优异，所以在所有的铝和铝合金的表面处理方法中，阳极化是工业中应用最为广泛的一种技术<sup>[9-10]</sup>。

多孔阳极氧化铝结构模型的研究最早可追溯到 1932 年。1953 年，Keller 等<sup>[11]</sup>提出了比较权威的星孔六角柱型模型，即氧化膜由许多含星型小孔的六角柱型单元组成（见图 1-1），为铝阳极氧化的研究奠定了基础。1969 年，Wood 和 O' sullivan 对 Keller 模型进行了一些修正<sup>[12]</sup>：氧化膜膜胞排列堆积紧密，膜孔近似于圆形。

以上的氧化膜结构模型都是以晶体结构为基础的。

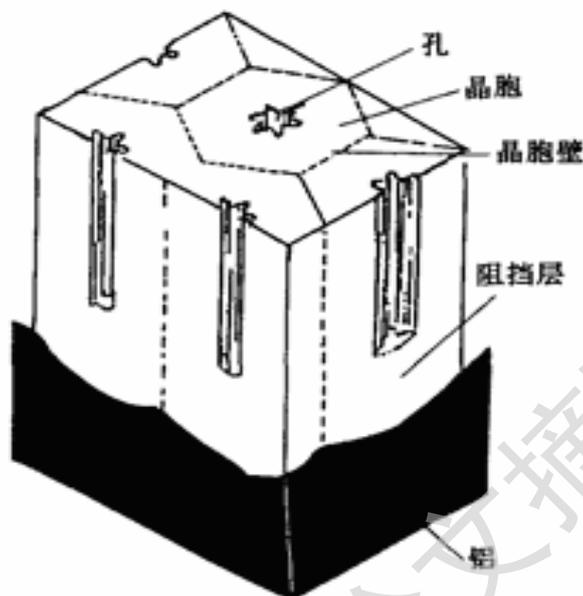


图1-1 多孔阳极氧化铝的Keller 模型

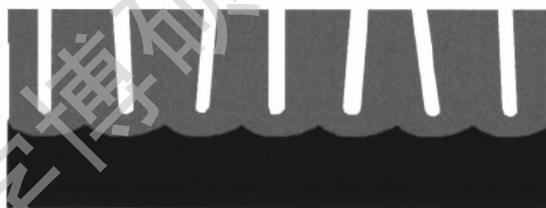
### 1.3.2 铝基多孔氧化铝膜的研究进展

早在十九世纪中期，人们已经发现铝的表面通过电化学氧化可以形成一层致密的阳极氧化铝膜，并发现这层氧化膜大大提高了铝表面的耐腐蚀性和耐磨性，虽然研究者们一直致力于研究铝的氧化膜结构，但由于当时表征技术落后而无法直接观察到其微观结构，当时根据阳极氧化时所采用的电解质的差别而将膜分为致密型和疏松型两种<sup>[13]</sup>。随着表面表征技术的发展（如SEM，TEM和AFM等技术），人们逐渐发现阳极氧化铝膜表面分布着大小均匀且直径处于纳米级的微孔，由此激发了关于如何有效利用这一奇特结构的研究<sup>[14-15]</sup>，如早期曾利用其内部孔道制作过滤膜和渗透膜，或往微孔中沉积一些不同的金属而使铝表面呈现绚丽的色彩而作为装饰材料；还可以作为功能性的薄膜或器件和某些反应的催化剂载体等<sup>[16]</sup>；到了九十年代，随着纳米材料体系研究的深入，发现它还用作制备有序纳米阵列结构的模板<sup>[17-18]</sup>。

1995年H. Masuda在Science上撰文报道了在一定的条件下这种氧化膜可以自发生长成有序的六边形状密堆积的多孔结构<sup>[19]</sup>，由此掀起了研究和应用这种有

序纳米结构的热潮。基于一次氧化得到的模板阻挡层一侧的孔洞分布相对更为无序的实验事实，Masuda提出了两步氧化法<sup>[19,20]</sup>，如图 1-2 所示，即先经过一次比较长时间的氧化以得到在底部较为有序的孔洞结构，然后再把第一次氧化的膜在酸液中完全溶解除去，这样在铝基底表面就会留下与阻挡层相对应的有序凹坑阵列，然后按照第一次的条件进行第二次氧化时，这种有序的凹坑阵列就做为第二次氧化的“掩膜”，使孔洞沿着凹坑的方向生长，从而生成更有序的孔洞结构。在此基础上，Masuda提出了“pre-structure”的方法<sup>[21]</sup>，即用带有预先设计好的突起的SiC模子在铝的表面压制一些凹坑，然后再进行氧化，得到了近乎完美(defect-free)的排列非常规整的蜂窝状纳米孔洞结构，而且SiC模子可以反复使用。通过这种方法制备的有序孔洞结构的范围可以达到毫米级，而完全自发生长的模板在最好的条件下也只能达到微米级的有序度。更为奇特的是，除了可以生成蜂窝状六边形结构的孔洞外，根据不同的凹坑排列，还可以得到排列规整的四边形和三角形状的孔洞结构。

**First anodization**



**Prestructured aluminum substrate**



**Second anodization**



图1-2 两步氧化法制备有序多孔氧化铝膜示意图

### 1.3.3 铝基多孔氧化铝膜的应用

#### 1.3.3.1 磁学方面

多孔氧化铝膜的细孔中析出的Fe、Co、Ni等磁性金属可用作高度垂直的磁性记录介质。H. R. Khan<sup>[22]</sup>在多孔氧化铝膜板中制备了直径为18nm的Co、Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>纳米线，发现Co、Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>纳米线具有良好的磁各向异性和织态的结晶特性。C. A. Ross<sup>[23]</sup>利用电化学沉积技术制备了长径比为3，直径为57~180nm的铁磁性金属单质Co、Ni以及合金CoNi、CoP短小纳米线阵列体系的磁滞回线。国内，姚素薇<sup>[24]</sup>等用交流电沉积法在多孔氧化铝膜板内组装了Fe纳米线。南京大学的都有为教授实验室<sup>[25]</sup>也作过类似的试验，在多孔氧化铝膜板电沉积上Fe、Co、Ni等材料，制备出垂直磁性纳米阵列，其理论磁存储密度高达每平方英寸200Gbit，比现有的磁存储材料高得多。

#### 1.3.3.2 光电方面

胜野及严木等<sup>[26]</sup>通过在多孔膜内沉积Tb<sup>3+</sup>，制得了在外加电场作用下发出绿色光的元件。若采用交流电压在含有Eu<sup>3+</sup>的硫酸溶液中对铝进行氧化，在不同的电位区间铝电极发出不同颜色的光，随着外加电压的增加，其发光强度和电流密度都相应的增加。因此，利用氧化膜的细小孔径可获得具有高发光强度的超细微发光器件。氧化铝多孔膜的纳米级结构使制备高性能的束状微电极成为可能。将阳极氧化铝膜从基体上剥离下来，利用真空沉积等方法在纳米微孔沉积Au、Pt等金属，并用导体连接，除去阻挡层，即可获得束状微电极。这种束状微电极以氧化铝膜作模板，能够降低活性电极面积，提高信噪比。另外，通过在氧化铝膜微孔中电沉积Ni，当光照射到膜表面时，其入射光会产生与孔垂直方向的光（H偏光）和与孔平行方向的光（V偏光），由于其光衰减常数不同，利用这种性质可制成偏光器或光相位板等微小器件。

#### 1.3.3.3 分离方面

阳极氧化铝膜的纳米级孔径和直管状规则排列的特殊结构使其在分离方面有了更广阔的应用。黑田孝一<sup>[27]</sup>以多孔氧化铝膜作为粒子分离膜，通过研究膜的 $\zeta$ 电位与溶液PH值的关系，发现离子在电场的作用下透过膜层具有选择性，膜的 $\zeta$ 电位 $>0$ 时，膜层带正电荷，具有阴离子选择性；反之，具有阳离子选择性。

因此,可用来做选择透过性膜。森崎等<sup>[28]</sup>在多孔阳极氧化铝膜中填充具有电场方向性的液晶,控制其温度和电压,使气体通过分离膜。当空气通过时,由于氧和氮的透射度不同,可以得到含有富氧的气体。另外,利用阳极氧化铝膜进行蛋白质及血液分离、大肠杆菌的节流、葡萄糖的过滤等都有良好的效果。在环保方面,还可以用作烟道气体的脱氧、脱流以及二氧化碳的去除等。

同时,它还应用于湿度传感器<sup>[29,30]</sup>、锂离子电池<sup>[31,32]</sup>、太阳能选择性吸收膜、催化剂的载体、印刷电路版、混合集成电路版以及制备相同结构而材质不同(金属、半导体、高分子等)的多孔膜等领域。

#### 1.3.4 硅基多孔阳极氧化铝膜的研究进展

将氧化铝膜移植到硅衬底上主要有两种方法:一种是将铝基上氧化得到的多孔氧化铝膜通过物理吸附的方法覆盖到硅片上;另一种是直接硅片上沉积一层铝膜,然后运用阳极氧化的方法得到硅基多孔氧化铝膜。

国外对多孔氧化铝的研究大都集中在单晶铝材方面,对硅基铝膜的阳极氧化研究相对较少。1999年吴俊辉等人<sup>[33]</sup>在硅衬底上蒸镀了一层铝膜,然后利用多孔型氧化铝生长过程的自组织特性直接形成了硅基多孔氧化铝有序结构。

研究人员将多孔氧化铝移植到硅衬底上,主要是瞄准了硅基纳米电子学方向。它不仅可以与硅平面工艺相结合,为硅基光电子集成服务,而且有序纳米结构的多孔氧化铝还具有许多诱人的特点,例如它是一种宽带隙材料,很适合于充当量子限制效应的势垒,它还是一种理想的掩模和模板材料,自身还具有发光特性。生长在硅衬底上的具有周期性结构的多孔材料在光子晶体的设计以及广电信号的传导方面都具有潜在的应用价值。

利用硅基多孔氧化铝模板制备纳米发光材料可以采用吸附、沉积(包括化学、电化学和物理沉积)等方法。南京大学杨阳等<sup>[34]</sup>利用硅基多孔氧化铝模板,采用非水电解法将CdS沉积到硅基氧化铝有序纳米孔内,从而获得了在硅基上生长的CdS纳米线结构,这样一种硅基CdS纳米复合结构具有较好的发光性质。

## 1.4 本文的研究目标和主要工作

### 1.4.1 研究目标

研究硅衬底上多孔氧化铝膜的制备工艺,探索 AAO 在硅金键合封装工艺中的应用。在硅金熔融键合时,利用多孔氧化铝膜的孔洞和柔性释放由于硅和金热膨胀系数不同产生的内应力,改善硅金键合晶片的键合质量。

### 1.4.2 主要工作

1. 研究铝基多孔氧化铝膜的阳极氧化工艺,采用两步氧化法制备铝基多孔氧化铝薄膜;
2. 研究氧化电压、电解液浓度、氧化时间等氧化条件对多孔氧化铝膜的影响,找到合适的阳极氧化条件;
3. 将多孔氧化铝的制备移植到硅衬底上,利用制备铝基多孔氧化铝膜实验中得到的氧化条件制备硅基多孔氧化铝薄膜;
4. 研究硅衬底在硅基铝膜阳极氧化过程中的分压作用;
5. 研究硅金键合工艺,采用预键合和高温退火的方法制作 Si-Ti-Au 与 Si-Ti-Au、Si-Al-Ti-Au、Si-AAO-Ti-Au 的键合晶片;
6. 通过对键合晶片的拉伸测试和断裂界面分析,研究 AAO 对硅金键合晶片键合质量的影响程度和机理;
7. 研究退火温度对键合晶片质量的影响。

## 第二章 铝基多孔阳极氧化铝膜的制备与表征

阳极氧化膜可在不同类型的电解液中形成,膜层的结构随电解液的不同而不同。所谓不同类型的电解液是指:一类是不溶解氧化膜的,另一类是能溶解但是也能生成氧化膜的。前者可以形成结构致密的膜层,叫做阻挡型膜,又叫做壁垒型膜;后者则得到具有多孔结构的氧化膜,称为多孔型膜。其中阻挡型氧化膜是由于电解液对氧化铝溶解很少或者根本没有溶解能力,从而成膜很快,所成膜薄而无孔,膜厚与电压成正比,约为  $1.4\text{nm}/V^{[11]}$ ,如在硼酸和硼酸盐中阳极氧化制得的氧化膜为阻挡型膜。因为阻挡型膜的形成是单一的氧化膜生长过程,所以它的生长机理比较简单,现在较为一致的看法是<sup>[35,36]</sup>:阻挡型阳极氧化铝膜分为内外两层,外层是向外迁移的铝离子在氧化膜与电解液溶液的界面上形成的;内层则是向膜内迁移的含氧离子在膜与铝集体界面上形成的,电解液的离子会结合在膜中,并在电场影响下发生迁移。

而多孔氧化铝膜的形成是因为电解液对氧化铝有明显的溶解作用,由于同时存在氧化铝生成和溶解过程,从而多孔氧化铝的形成过程也相对复杂。理解和弄清楚多孔氧化铝的形成过程与机理,对于我们研究、解释有关实验现象与解决实验中出现的至为重要的。

### 2.1 多孔氧化铝膜的形成机理

早在20世纪50年代Keller等人<sup>[1]</sup>就对多孔氧化铝的形成机理有过论述,他提出了“焦耳热”模型,由于种种缺陷,限制了其模型的发展。

目前,就多孔氧化铝的形成机理来说,较为流行的生长模型有G. C. Wood等<sup>[12]</sup>提出的电场支持下的溶解理论,G. E. Thompson等人<sup>[37]</sup>提出的临界电流密度理论和F. Muller<sup>[38]</sup>提出的体积膨胀理论。

#### 2.1.1 电场支持下的溶解理论

该模型认为,铝的阳极氧化过程包括阻挡层的形成、阻挡层溶解和多孔层稳

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库