

带有 Si_3N_4 薄膜的玻璃-硅-玻璃三层结构的阳极键合*

林智鑫^{1,2}, 王盛贵², 刘琦², 曾毅波², 郭航^{1,2}

(1. 厦门大学 物理与机电工程学院 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 萨本栋微米纳米技术研究院 福建 厦门 361005)

摘要: 为了获得高品质的带有 Si_3N_4 薄膜三层(玻璃-硅-玻璃)的阳极键合结构,对阳极键合的相关工艺参数进行了研究;设计搭建了实验平台并采用点阴极,以实时观察键合界面是否达到同形质的黑色从而判断阳极键合质量,对键合后的样品进行拉力测试,研究表明:当采用键合温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$,电压为 1200 V ,压力为 450 Pa ,可获得键合面积大于 90% 的带有 Si_3N_4 薄膜的三层阳极键合结构。

关键词: 阳极键合; Si_3N_4 薄膜; 玻璃-硅-玻璃; 三层键合

中图分类号: TN305.94 文献标识码: A 文章编号: 1000-9787(2013)08-0063-04

Anodic bonding of glass-silicon-glass three-layer structure with Si_3N_4 thin film*

LIN Zhi-xin^{1,2}, WANG Sheng-gui², LIU Qi², ZENG Yi-bo², GUO Hang^{1,2}

(1. School of Physics and Mechanical and Electrical Engineering Xiamen University Xiamen 361005, China;

2. Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology Xiamen University Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to obtain high quality of anodic bonding structure of glass-silicon-glass with Si_3N_4 thin film, related process parameters of anodic bonding is researched. Design and build up experimental platform and use point cathode to real-time observe whether if the bonding interface is black of the same character so as to judge quality of anodic bonding, and bonded samples are tested on tension. The research show that more than 90% wafer area can be obtained for glass-silicon-silicon three-layer anodic bonding with Si_3N_4 structure when the voltage and pressure is 1200 V and 450 Pa respectively at $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: anodic bonding; Si_3N_4 thin film; glass-silicon-glass; three-layer bonding

0 引言

键合技术是微纳器件与系统的制造与封装技术中一种非常重要的工艺方法。目前,键合技术包括阳极键合、熔融键合和共晶键合等。所谓阳极键合,又称静电键合,是一种将硅片与玻璃相接的方法,具有工艺简单、残余应力小、结合强度高、密封性好等优点^[1-3]。

基于阳极键合,完成硅-玻璃乃至含有中间层氧化硅(SiO_2)的硅-玻璃键合的工艺已经成熟。采用键合温度为 $320\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$,键合电压为 $600\sim 800\text{ V}$,键合时间为 15 min ,硅-玻璃键合能够获得 95% 以上的键合面积。同时对于阳极键合机理,Anthony T R^[2]也做了探讨,认为对于含有 SiO_2 的中间层阳极键合,所施加的电压,一部分用于产生静电力使得硅-玻璃之间能够紧密贴合,另一部分则耗尽于 SiO_2 薄膜之中。

相比较于 SiO_2 薄膜, Si_3N_4 薄膜结构致密,不仅具有优异抗氧化、抗腐蚀的化学性能,而且具有抗折断强度高、抗疲劳强度高、高弹性模量以及耐磨性强等优良的力学和机械性能,是制作各种微纳器件与系统如射频开关^[4]、谐振器^[5]等的最主要的机械结构材料之一。

由于 Si_3N_4 薄膜中的 Si-N 键化学稳定性,键能要优于 Si-O 键。键合时,需要更高的能量使得 Si-N 断裂,因此,含有 Si_3N_4 中间层阳极键合要比单纯的硅-玻璃乃至含有中间层 SiO_2 的硅-玻璃阳极键合难度更大。Plaza J A 等人^[6]采用相同的阳极键合工艺,比较了含有 SiO_2 , Si_3N_4 , 多晶硅中间层阳极键合的效果,实验说明:多晶硅的键合效果最佳, SiO_2 的键合效果次之,而 Si_3N_4 的键合效果最差。Hsieh G W 等人^[8]采用键合压力比纯硅-玻璃键合压力高 1 倍的工艺参数,其含有 Si_3N_4 的阳极键合面积也仅有 45% 。因

收稿日期: 2013-05-16

* 基金项目: 福建省重大科技项目前期研究资助项目(2009HZ1021); 国家“863”计划专题资助项目(2007AA04Z330)

此,含有 Si_3N_4 中间层阳极键合技术仍旧需要深入研究,而采用类似于“三明治”结构的玻璃-硅(表面为 Si_3N_4 薄膜)-玻璃的阳极键合工艺的研究则没有。基于此,本文以自制的阳极键合装置来研究带有 Si_3N_4 薄膜的硅和玻璃组成三层夹心结构的阳极键合技术,并对键合机理进行分析阐述。

1 玻璃-硅-玻璃三层结构的阳极键合

1.1 阳极键合装置

采用图1所示的自制装置进行阳极键合,该装置由三部分组成:电源、加热、夹具。键合时,将整个夹具置于加热板上,通过螺丝施加压力,采用测力机实时测试所施加压力的大小。石英玻璃的作用是导热、绝缘、防止夹具带电。所用加热板带有高温温度计,可以实时进行温度反馈,保证样品的温度。当硅-玻璃键合好之后,把键合片接下电极,玻璃接上电极,进行键合,形成玻璃-硅-玻璃的三层夹心键合结构。键合过程中采用点阴极,不仅是为了避免键合过程中形成的界面气隙,同时可以实时观察键合界面是否达到同形质的黑色从而判断阳极键合质量。

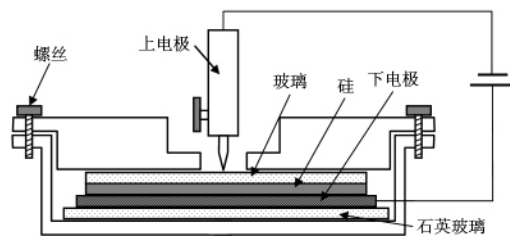


图1 自制夹具示意图

Fig 1 Schematic diagram of self-made clamping machine

1.2 键合工艺

阳极键合时采用 $450\ \mu\text{m}$ 厚 4 in 的 n 型硅片,双面抛光,电阻率为 $1.0 \sim 1.5\ \Omega \cdot \text{cm}$,采用低压化学气相沉积(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)在硅面沉积厚为 $1.1\ \mu\text{m}$ 的 Si_3N_4 。采用 4 in Pyrex 玻璃片,厚为 $300\ \mu\text{m}$,通过光刻、湿法腐蚀,以 Si_3N_4 为掩模,在硅基底上形成不同尺寸的微窗口。阳极键合前需要对样品进行必要的清洗,具体步骤如下:

- 1) 将玻璃片浸泡在混合溶液 $\text{K}_2\text{CrO}_7 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$, 配比为 $50\ \text{g} : 1000\ \text{mL} : 100\ \text{mL}$ 中 16 h 以上,取出冲热去离子水 10 min,再冲冷去离子水 5 min。
- 2) 硅片在 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ 体积配比为 4:1 溶液 $120\ ^\circ\text{C}$ 中浸泡 20 min,冲热去离子水 10 min。
- 3) 硅片在 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ 体积配比为 1:20 溶液浸泡 3 min,冲冷去离子水 15 min。

因键合是在大气环境下进行的,为保证键合界面的洁净度,首先,在水中将硅片与玻璃片进行贴合,取出后在 $120\ ^\circ\text{C}$ 真空烘箱中烘 20 min,排出界面的水汽。

将贴合好的样品移至键合机的载物台,先加热至预设

的温度,后再加电压,温度范围为 $350 \sim 450\ ^\circ\text{C}$,电压范围为 $600 \sim 1400\ \text{V}$ 。待键合界面达到同形质的黑色时结束键合,并记录下键合时间。当硅-玻璃键合好之后,重复上述预清洗步骤,把键合片接正电极,玻璃接负电极,进行键合,形成图2所示的玻璃-硅-玻璃的三层阳极键合结构,最后对样品进行拉力测试,检验键合质量。

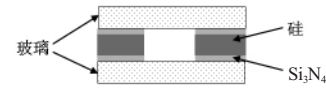


图2 带有腔体的三层阳极键合结构

Fig 2 Structure of glass-silicon-glass three-layer anodic bonding with cavity

1.3 实验结果

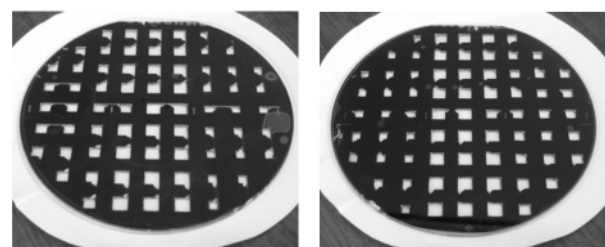
表1为制备三层阳极键合结构相关的工艺参数,在同等条件下,背面(第二次)键合要比正面(第一次)键合花费更多的键合时间。

表1 键合工艺参数

Tab 1 Process parameters of bonding

键合条件			键合时间(min)	
温度($^\circ\text{C}$)	电压(V)	键合压力(Pa)	正面键合	背面键合
380	800	450	30	44
400	800	450	28	39
420	1200	450	19	25
420	1400	450	11	20

图3为按照温度 $420\ ^\circ\text{C}$,电压 $1000\ \text{V}$ 的工艺参数制作三层阳极键合键合结构。其中,图3(a)为正面键合,经过背面键合后,其键合质量受到一定的影响,在边缘出现了一个较大的空洞,但键合面积仍旧保持在 90% 以上。图3(b)为背面键合,其键合效果比较理想。所制备的带有腔体的三层阳极键合结构目前已经用于微型铷原子钟的滤光泡等的研发上。



(a) 正面键合
(a) front side bonding

(b) 背面键合
(b) back side bonding

图3 三层阳极键合样品

Fig 3 Samples of glass-silicon-glass three-layer anodic bonding

为了检验键合的质量,对键合好的样品进行拉力测试,如表2所示。其中,正面1与正面2分别代表未键合背面时和已经键合背面后,破坏正面键合质量所需的拉力值。从表中可以看出:在 $420\ ^\circ\text{C}$, $1200\ \text{V}$ 的键合条件下,能够获

得比较理想的键合质量,同时,正面键合在经过背面键合后,键合强度有所减弱,同等条件下,正面键合的强度要优于背面键合。

表 2 正反面键合拉力测试

Tab 2 Pulling test for front and back sidesbonding

键合条件		拉力测试(MPa)		
温度(℃)	电压(V)	正面 1	正面 2	背面
380	800	12.5	9.7	10.9
400	800	14.7	10.3	12.1
420	1200	22.3	18.4	20.6
420	1400	28.8	25.3	26.2

2 分 析

2.1 带有 Si₃N₄ 薄膜的阳极键合机理

先对纯硅-玻璃键合机理进行分析,可参考图 4 带有 Si₃N₄ 薄膜硅-玻璃阳极键合机理进行说明。X_{介质} 为介质的厚度,纯硅-玻璃键合时由于不包含任何介质层,故 X_{介质} 等于零。键合开始后,随着键合温度的升高,硅的电阻率因本征激发而降至 0.1 Ω·cm 左右,而玻璃中的 Na⁺ 的活性足以使玻璃具有像金属一样的导电性能。Na⁺ 在高温时呈游离态,并在外加直流电场的作用下向阴极移动,从而在键合界面感应出 O²⁻,形成带负电离子的耗尽层(耗尽层的宽度为 X_g)。耗尽层与硅片之间的间距很小,可以产生很强的电场使玻璃与硅片紧密贴合在一起,并在高温与高压的作用下发生氧化反应。在键合开始的时候,耗尽层 X_g 宽度小于 1 μm,可视为充电电容器。充电过程中,电场足以使 O²⁻ 向硅阳极漂移,产生化学键。最后耗尽层越来越宽,键合电流变得越来越小,外加电压主要降在耗尽层上,经过一段时间,键合电流几乎降低到零,说明键合已经完成。透过玻璃表面,能看到空气中常出现的牛顿环逐渐消失。最后,界面变成同形质的黑色。

表 1 为带有 Si₃N₄ 薄膜阳极键合工艺参数的选用,可以看出,无论是温度参数、电压参数,以及键合时间都比硅-玻璃,乃至含有中间层 SiO₂ 的硅-玻璃键合的工艺参数高,同时,带有 Si₃N₄ 薄膜阳极键合需要施加一定的辅助压力。

根据图 4,对带有 Si₃N₄ 薄膜阳极键合机理进行说明。阳极键合时,硅片外表面若没有沉积任何介质,则所施加的电压将完全消耗在耗尽层,即

$$V = E_g \cdot X_g \quad (1)$$

其中 E_g 为耗尽层的电场强度, X_g 为耗尽层的宽度,一般 X_g 为几微米宽的缝隙。当 X_g 越小, E_g 越大,而静电力 P 正比于 E_g,则静电力也随之增大。

当阳极键合时,硅片外表面若有沉积介质层,则施加的外电压包含两部分:耗尽层的压降和介质层的压降,即

$$V = E_g \cdot X_g + E_{介质} \cdot X_{介质} \quad (2)$$

其中 E_{介质} 为介质层的电场强度,而 X_{介质} 为介质层的厚度。所以,为了保证键合质量,含有介质层的阳极键合比纯硅-玻璃的阳极键合需要更大键合电压。同时,介质层的厚度越大,键合成型越困难,外加的电压也就越大,所以,一般控制介质层厚度在 1 μm 左右。

另外,外加电压与介质层的介电常数密切相关。高介电常数的材料放置在电场中,电场的强度会在电介质内有可观的下降,从而减小正负电荷之间的吸引力。当介电常数越大,就额外需要更大静电力来保证键合界面能够完全贴紧。SiO₂ 介电常数为 4, Si₃N₄ 介电常数为 7,当介质层为 Si₃N₄ 时,其降低静电力的能力明显要强于 SiO₂。因此,含有 Si₃N₄ 的阳极键合,不仅比纯硅-玻璃,而且比含有中间层 SiO₂ 的硅-玻璃键合显得更为困难。需要更高的键合温度,更大的键合电压,乃至额外施加外力,来保证其键合质量。

图 5 为带有 Si₃N₄ 薄膜的玻璃-硅-玻璃的三层阳极键合机理。在接正极的情况下,玻璃(1)中的 Na⁺ 向键合区移动,并在键合区附近聚集,从而在对应硅片上键合区附近生成镜像负电荷区,玻璃(2)中的 Na⁺ 向阴极聚集形成电荷层, O²⁻ 在接触玻璃(2)面上形成电荷层,同时,在硅接触表面形成正电荷,这时在上接触面形成逐渐增强的静电场,在电场力的作用下,玻璃和硅片发生微小变形形成密封界面,并在高温下发生化学反应形成界面永久键合。

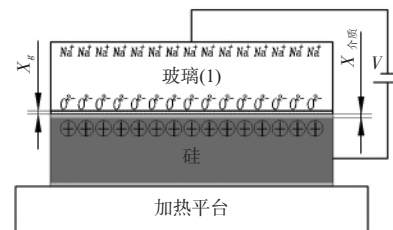


图 4 带有 Si₃N₄ 薄膜硅-玻璃阳极键合机理

Fig 4 Mechanism of silicon-glass anodic bonding with Si₃N₄ film

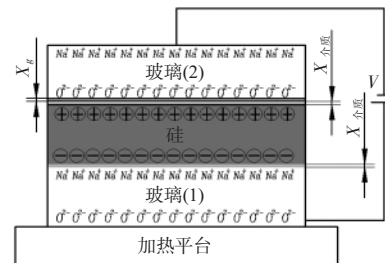


图 5 带有 Si₃N₄ 薄膜硅-玻璃-硅阳极键合机理

Fig 5 Mechanism of glass-silicon-glass anodic bonding with Si₃N₄ film

三层键合中,有 2 层介质层参与其中,因此,键合工艺参数选用比带有 Si₃N₄ 薄膜的硅-玻璃的阳极键合工艺参数更为苛刻。如表 1,即使选择相同的键合温度和电压,也需消耗更多的键合时间,从而延长静电力的作用时间,保证键合界面能够完全贴合。图 6 为正面与背面键合的键合电流

随时间的变化图象。键合时的工艺参数为键合温度 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，键合电压 1200 V 。背面和正面键合的电流都是在短时间内达到峰值，并急剧下降。而后随着耗尽层宽度越来越宽，键合电流变得越来越小，最后几乎降低到零。

背面键合的键合电流下降的幅度明显要快于正面键合的键合电流下降的幅度。如图6所示，背面键合时，对于原来正面键合的界面而言，是施加反向电压，从而破坏正面键合是在键合界面处建立起来的电荷分布。在反向电压的驱动下， O^{2-} 被拉回到玻璃(1)里面，并在玻璃(1)中与 Na^+ 重新结合，导致正面键合处键合界面中 Na^+ 浓度随之减少。为了弥补正面键合界面处的 Na^+ 浓度，键合电流将会随之下降，所损耗的电流将用于传输 Na^+ 至键合界面处，故导致背面键合的键合电流下降的幅度明显要快于正面键合的键合电流下降的幅度。

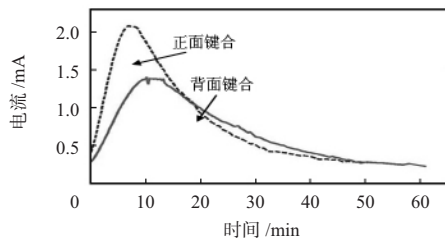


图6 键合电流随时间变化图

Fig 6 Bonding current varies with time

2.2 键合温度对键合质量的影响

图7为在 800 V 的键合电压下，正面键合时间随温度变化的曲线图。从图中可以看出：键合时间随温度的升高呈下降趋势。在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时，时间变化较为平缓；而当温度大于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，键合时间迅速下降。温度升高，不仅会使键合界面产生更大的粘滞变形，而且会使玻璃中的 Na^+ 活性增加，在外电场作用下迁移率随之提高，特别是键合温度提升至 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，已接近玻璃的软化点，玻璃中的 Na^+ 的迁移速率极快，玻璃近似于导体，所需键合时间极短。但是，实际键合中，键合时间不宜过短，若是键合时间过快，键合界面的空气未能及时排出，容易形成空洞，反而会降低键合质量。

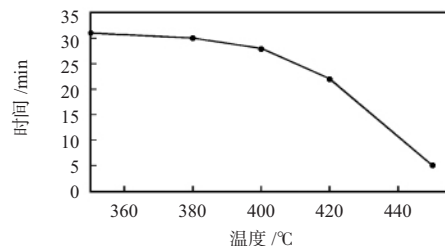


图7 键合时间随温度变化图(800 V)

Fig 7 Bonding time varies with temperature(at 800 V)

同时，考虑到硅和玻璃的膨胀系数，键合温度不宜超过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当键合温度超过 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，硅和玻璃的膨胀系数会产生极大偏差，在硅膜中形成较大的拉应力。所以，键合温

度应控制在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内，本实验最高的键合温度为 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 键合电压对键合质量的影响

图8为在 $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下，正面键合时间随键合电压的变化情况。从图中可以看出：键合时间与电压近似为线性关系。在恒定温度下，玻璃中的 Na^+ 迁移率与外加电场的大小呈正比。电压越高， Na^+ 迁移率越快，静电力越大，硅与玻璃贴合得越紧，越有利于化学键的形成，因而，键合强度越高。

由于本实验是采用的点电极，在外电压加到 1500 V 时，玻璃容易被击穿，击穿电压的上限取决于玻璃的厚度和成分。同时必须考虑到，三层键合结构作为微纳器件使用时，若是施加高电压可能会对器件造成致命性的损害，破坏器件的整体性能。因此，根据玻璃的厚度和器件的使用寿命，本实验电压需控制在 1500 V 以内，最高键合电压为 1400 V 。

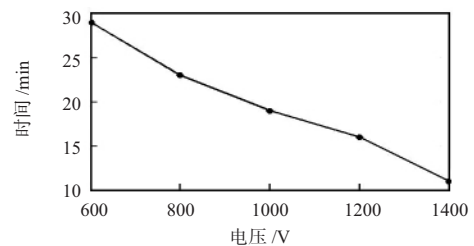


图8 键合时间随电压变化图($420\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig 8 Bonding time varies with voltage (at $420\text{ }^{\circ}\text{C}$)

2.4 背面键合对正面键合质量的影响

从表2可以看出：正面键合在经过背面键合后，键合强度有所减弱。这是因为当背面键合时，玻璃片接触点阴极后，对于正面键合的键合界面来说，就是相当于是施加反向电压，如图5所示。采用同样工艺程序和工艺参数时，反向电压会破坏正面键合时玻璃- Si_3N_4 -硅界面处建立起来的电荷分布，使剩余 O^{2-} 离子在高压下又被拉回到玻璃(1)里面，引起玻璃里面的电荷重分布。从截面处肉眼可看到， O^{2-} 从玻璃-硅界面上有向玻璃(1)里面延伸的迹像，类似的，延伸轻则在正面已经键合好地方产生麻点，重则会产生空洞，如图4(a)所示。从而降低整体三层结构的键合质量。因此，在保证键合质量的前提下，电压和温度设置也不宜过高，防止背面键合所产生的反向电压过渡破坏正面的键合质量。

3 结论

1) 自制用于阳极键合的实验平台，采用点阴极可以实时观察键合界面是否达到同形质的黑色，从而判断阳极键合质量。

2) 对于阳极键合中温度和电压2个最为重要的参数进行优化，提升键合温度和电压能够提升键合质量。但是，温

(下转第70页)

1. 852转换成常用的单位 km/h。

4 测试

使用比特误码率测试仪(Agilent N4901B)测试后得到串行误码率为 $\pm 0.001\%$ 。将软件移植到 Windows 7 和 Windows XP 环境下,不同环境下分别读取相同的数据,依次记录它们的执行时间,得出的结果如图 5 所示,可见该软件在 3 种环境下工作情况同样良好,可移植性较好。在相同系统环境下,将用 MSComm 控件、SerialPort 类、API 函数 3 种方法编写的串行通信软件进行比较,在运行时记录 3 种方法在相同环境下读取相同数据时的执行时间,得出的比较结果如图 6 所示,可见本文方法效率较高。

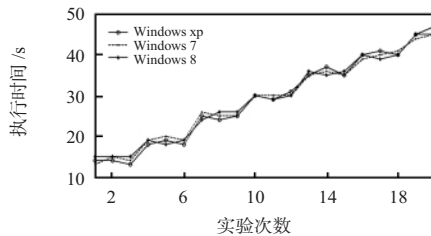


图 5 在 3 种环境下执行时间

Fig 5 Execution time in three kinds of environment

5 结论

本文基于 .NET Framework 系统平台利用多线程技术很好地实现了海洋可控源甲板监控系统串行通信功能,提高了软件的执行效率和系统资源的利用率。经测试,该海洋可控源甲板监控系统串行通信的串行误码率为 $\pm 0.001\%$,效率高,可移植性较好,从现场运行来看,性能稳定、可靠,

(上接第 66 页)

度升高,残留在硅膜内的拉应力越大,同时,电压超过 1500 V 时,会造成玻璃的击穿和相关器件性能的降低。所以,合适的温度和电压选用范围对于获得高品质的键合质量至关重要。实验表明:当采用键合温度为 400 $^{\circ}\text{C}$,电压为 1200 V,压力为 450 Pa,可获得键合面积大于 90% 的带有 Si_3N_4 薄膜的三层阳极键合结构。

3) 采用适当的键合工艺参数,能够显著提高带有 Si_3N_4 薄膜的阳极键合质量,解决了目前含有 Si_3N_4 薄膜键合面积小,键合强度低的问题,同时开发了带有 Si_3N_4 薄膜的三层阳极键合结构,从而进一步扩展 Si_3N_4 薄膜以优良的化学和机械性能属性在微纳器件中的有效运用。

参考文献:

- [1] Wallis G D, Pomerantz D I. Field assisted glass-metal sealing[J]. J App Phys, 1969, 40: 3946 - 3948.
- [2] Anthony T R. Anodic bonding of imperfect surfaces[J]. J App Phys, 1983, 54: 2419 - 2428.
- [3] Zhang T K, Zhang H H, Xu J, et al. Study on triple-stack anodic bonding using two electrodes[J]. Sensors and Actuators A, 2010,

验证了此方案的可行性和可实现性。

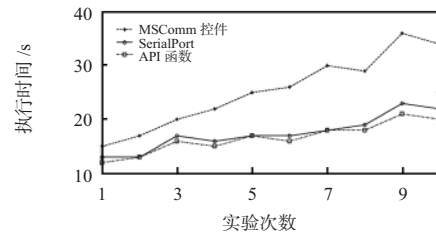


图 6 3 种方法的对比

Fig 6 Comparison of three kinds of methods

参考文献:

- [1] 刘长胜,周逢道,林君.海洋可控源电磁法对油气探测能力的仿真分析[J].电波科学学报,2012,27(4):747-752.
- [2] 王艳,刘长胜,林君,等.浅海底瞬变电磁探测技术研究新进展[J].吉林大学学报:地球科学版,2005,35:23-26.
- [3] Constable S, Smka L J. An introduction to marine controlled-source electromagnetic methods for hydrocarbon exploration[J]. Geophysics, 2007, 72(2): WA3 - WA12.
- [4] 李江全,邓红涛,刘巧,等. Visual C#. NET 串口通信及测控应用典型实例[M].北京:电子工业出版社,2012.
- [5] 苏岳龙,李贻斌.基于 VC++6.0 的高速串口通信数据采集系统[J].微计算机信息,2005(5):1-2.
- [6] 李宝峰,高弘毅,李韬.多核程序设计技术[M].北京:电子工业出版社,2007.

作者简介:

王腾龙(1988-),男,山东潍坊人,硕士研究生,主要研究方向为计算机技术、电磁仪器。

157: 168 - 172.

- [4] Daiglera R, Papandreou E, Koutsourelis M, et al. Effect of deposition conditions on charging processes in $\text{SiN}(i) \times \langle i \rangle$: Application to RF-MEMS capacitive switches[J]. Microelectronic Engineering, 2009, 86(3): 404 - 407.
- [5] Goykhman I. Ultrathin silicon nitride microring resonator for biophotonic applications at 970 nm wavelength[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(8): 1108 - 1111.
- [6] Plaza J A, Esteve J, Lora-Tamayo E. Effect of silicon oxide, silicon nitride and polysilicon layers on the electrostatic pressure during anodic bonding[J]. Sensors and Actuators A, 1998, 67: 181 - 184.
- [7] Hsieh G W, Tsai C H, Lin W C. Anodic bonding of glass and silicon wafers with an intermediate silicon nitride film and its application to batch fabrication of SPM tip arrays[J]. Microelectronics Journal, 2005, 36: 678 - 682.

作者简介:

林智鑫(1988-),男,硕士研究生,研究方向为 MEMS 工艺与器件检测。