

SPAJANJE PODLAG SILICIJ-STEKLO Z ANODNIM BONDIRANJEM

Drago Resnik^{1,2}, Matej Možek^{1,2}, Tine Dolžan¹, Slavko Amon^{1,2}, Danilo Vrtačnik^{1,2}

¹Univerza v Ljubljani, Fakulteta za elektrotehniko, Tržaška 25, 1000 Ljubljana

²Center odličnosti Namaste, Jamova 39, 1000 Ljubljana 1000

ZNANSTVENI ČLANEK

POVZETEK

Raziskan je bil postopek anodnega bondiranja tankih ploščic silicija in stekla za različne zaključitve silicijeve površine, ki jih pogosto srečamo pri izdelavi raznih mikrofluidnih platform in MEMS-struktur. Raziskali smo bondiranje dveh vrst stekel, Pyrex 7740 (Corning) in Borofloat 33 (Schott), na golo površino silicija in na površino silicija, ki je zaključena s termično raščeni oksidom SiO₂. Anodno bondiranje smo izvajali v temperaturnem območju 350–400 °C na zraku ob priključenih anodnih napetostih 800–1800 V. Priprava površine je zelo pomembna in je bila izvedena s kemijskim čiščenjem. Z vpeljavo primerne konfiguracije priključnih elektrod smo uspešno izvedeli tudi bondiranje več plasti stekla in silicija. Raziskan je bil tudi vpliv neravnosti stičnih površin kot posledica nanosenih tankih plasti ali predhodne mikroobdelave silicija in stekla na formiranje spoja.

Ključne besede: anodno bondiranje, spoj steklo-silicij, mikroobdelava, mikrostrukture za fluidiko

Anodic bonding of silicon-glass microstructures

ABSTRACT

Anodic bonding of silicon-glass substrates with prefabricated structures which included micromachined or patterned topography on one or on both of the mating surfaces was investigated. In this study, Pyrex 7740 (Corning) and Borofloat 33 (Schott) glass wafers were bonded to bare silicon and to SiO₂/Si terminated structures in the temperature range 350–400 °C in the ambient air under applied anodic voltages of 800–1800 V. Proper surface treatment and cleaning steps were developed to provide extremely clean and hydrophilic surfaces, thus enabling the formation of a uniform and strong bond between the two surfaces. In addition, void-free glass-silicon-glass as well as multilayer microstructures were successfully bonded by applying appropriate configuration of connecting electrodes.

Keywords: anodic bonding, glass-silicon bond, micromachining, microfluidics

1 UVOD

Na področju mikroelektronskih tehnologij pomeni pojem bondiranje tehnološki korak začasnega ali trajnega spajanja dveh podlag, navadno silicijevih ploščic ali ploščic silicija in stekla. Pri spajanju Si-Si-podlag se pri manj zahtevnih aplikacijah (nizke temperature, nizki tlaki) največkrat uporablja nizkotemperaturno (<400 °C) adhezivno bondiranje z vmesnimi tankimi plastmi fosforosilikatnih stekel, frit stekel ali fotopolimerov [1–3]. Pri nekaterih načinih enkapsulacije se uporablja tudi evtektično bondiranje [4]. Ti spoji imajo slabše mehanske lastnosti kot npr. visokotemperaturno bondirane Si-Si-struktur (900–1100 °C) ali anodno bondirane struktur steklo-silicij (300–400 °C).

Postopek anodnega (elektrostatskega) bondiranja steklene in silicijeve podlage se pogosto uporablja pri izdelavi mikroelektromehanskih sistemov (MEMS),

za realizacijo hermetičnih spojev mikrofluidnih sistemov [5], za enkapsulacijo [6] ali izdelavo vertikalne integracije v mikroelektroniki [7]. Po navadi vdolamo 3D pasivne ali aktivne strukture v standardno silicijevo podlago ali jih pritrdimo na njo z mikroobdelavo ter jih nato bondiramo s stekleno podlago. To je le hermetični zapiralni pokrov. Z mikroobdelavo lahko izdelamo tudi priključne odprtine, lahko pa tudi nanese funkcionalne tanke plasti (npr. grelnike, senzorje).

V določenih aplikacijah lahko v steklu z jedkanjem izdelamo mikrokanale, mešalnike ali komore, ki nato po spajanju s silicijevo podlago dobijo končno funkcionalnost. Tako npr. se anodno bondiranje uporablja za zaščito občutljivih tankih membran (relativni senzorji tlaka), za formiranje referenčnih vakuumskih komor pod membrano (absolutni senzorji tlaka) ali vztrajnostnih jezičkov (senzorji pospeška). V drugih primerih se anodno bondiranje uporablja tudi v kombinaciji z aktuacijo tankih steklenih membran (PZT-mikročrpalke, mikroventili).

Tvorba hermetičnega, stabilnega kovalentnega spoja med steklom in silicijem je mogoča predvsem zaradi ujemanja koeficientov temperaturnega raztezka (angl. *Coefficient of Thermal Expansion*, CTE) v širšem temperaturnem področju delovanja. Tem zahtevam ustrezata dve vrsti stekla, ki se tudi najpogosteje uporabljata za anodno bondiranje, in sicer Pyrex 7740 (Corning) in Borofloat 33 (Schott). Posebej pri mikrofluidnih sistemih je prednost spajanja te kombinacije podlag v tem, da lahko opazujemo procese tudi optično, saj ima steklo pyrex prepustnost v širokem optičnem območju (300–2000 nm). Tako bondirane strukture vzdržijo tudi hitre temperaturne spremembe in delovanje pri povišanih temperaturah.

V praksi se največkrat uporablja bondiranje golih, planarnih silicijevih površin in stekla. V tem delu bodo predstavljeni predvsem posebni primeri, ko bondiramo steklo na površino silicija, ki je zaključena s termično raščeni SiO₂. Podrobno bodo predstavljeni tudi rezultati dvostranskega bondiranja steklo-silicij-steklo, kot tudi bondiranje in karakterizacija predhodno obdelanih, neplanarnih površin z dodatnimi nanesenimi plastmi.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili standardne, enostransko ali dvostransko mehansko

Tabela 1: Pomembne lastnosti bondirnih podlag

| lastnosti/material | Pyrex 7740 [8, 9] | Borofloat 33 [10] | n-Si (20 Ω cm) [11] |
|---|---|---|--|
| SiO ₂ | 80–90 % | 81 % | |
| B ₂ O ₃ | 5–15 % | 13 % | |
| Al ₂ O ₃ | 1–5 % | 2 % | |
| Na ₂ O | 1–5 % | | |
| razmerje Na ₂ O/K ₂ O | | 4 | |
| gostota (20 °C) | 2,23 g/cm ³ | 2,23 g/cm ³ | 2,33 g/cm ³ |
| trdota (Knoop) | 418 kg/mm ² | 480 kg/mm ² | 1155 kg/mm ² |
| Youngov modul | 64 GPa | 64 GPa | 130 GPa |
| Poissonovo število | 0,20 | 0,20 | 0,22–0,28 |
| koef. temp. raztezka, CTE (20–300 °C) | 3,25 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹ | 3,25 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹ | 2,6 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹ |
| toplotna prevodnost | 1,1 W (mK) ⁻¹ | 1,2 W (mK) ⁻¹ @ 90 °C | 148 W (mK) ⁻¹ |
| temperatura napuščanja | 560 °C | 560 °C | |
| temperatura mehčanja | 821 °C | 815 °C | |
| lomni količnik ($\lambda = 589,3$ nm) | 1,473 | 1,471 | 3,42 |
| dielektrična konstanta @ 20 °C | 4,6 @ 1 MHz | 4,6 @ 1 MHz | 12 |
| max. delovna temperatura | | 500/450 °C trajno | |

polirane silicijeve ploščice premera 100 mm in debeline 400 μ m (Topsil) s specifično upornostjo 10–20 Ω cm. Obojestransko mehansko polirane steklene ploščice so imele premer 100 mm in debelino 700 μ m. Uporabljena so bila borosilikatna stekla dveh dobaviteljev, in sicer Pyrex 7740 (Corning) in Borofloat 33 (Schott). **Tabela 1** prikazuje kemijsko sestavo in nekatere lastnosti materialov, uporabljenih pri eksperimentalnem delu.

Silicijeve ploščice so bile predhodno obdelane s postopki fotolitografije in z globokim jedkanjem DRIE (angl. *Deep Reactive Ion Etching*), s katerim smo izdelali v siliciju mikrokanale. V določenih primerih dvostranske mikroobdelave smo na nasprotni strani iste silicijeve podlage vgradili tudi tankoplastne platinske grelnike in temperaturne platinske senzorje.

V nekaterih primerih smo uporabili tudi 3D mikroobdelavo steklenih podlag z izotropnim mokrim jedkanjem stekla preko ustrezne maske. Nato smo podlage razžagali na osnovne čipe 35 mm \times 28 mm, kot smo določili že z začetnim načrtovanjem fotomask. Tako izdelane strukture smo nato očistili po postopkih, opisanih v naslednjem podpoglavju, in končno anodno bondirali v funkcionalno mikrofluidno strukturo.

Na osnovi opravljenega eksperimentalnega dela smo ugotovili, da so najpomembnejši koraki, ki zagotavljajo kvaliteten spoj, priprava površine (čista in hidrofilna površina), spajanje podlag pri sobni temperaturi v brezprašni komori, poravnava podlag pri povišani temperaturi in končno bondiranje ob priključenih anodni napetosti pri povišani temperaturi. Ploščice silicij-steklo smo bondirali pri anodnih napetostih 750–1500 V pri temperaturah 350–400 °C na zraku z uporabo grelnika s keramično, električno izolirano grelno ploščo (Cimarec, **slika 1**). Kritični pro-

cesni parametri pri anodnem bondiranju so poleg kemijskih lastnosti bondirnih površin (dodatnih izolacijskih plasti na siliciju) še čas (10–60 min), amplituda priključene napetosti, temperatura bondiranja in velikost bondirne površine. Na keramični plošči je bila postavljena dodatna masivna aluminijasta plošča, ki je zagotavljala boljšo homogenost temperature po celi površini. Bondirna temperatura je bila kontrolirana v sredini aluminijaste plošče s K-termočlenom in je variirala največ za ± 2 °C med postopkom bondiranja.

Za posamezno eksperimentalno anodno bondiranje smo uporabili tudi manjše podlage različnih velikosti. Za poravnavo dveh ali več podlag pred bondiranjem smo izdelali precizen mehanski način poravnavanja. Postopek poravnave je naslednji: Najprej na poravnalno platformo položimo silicijevo ploščico z bondirno površino, obrnjeno navzgor, nanjo položimo stekleno pyrex ploščico, poravnamo robove obeh ter priključimo elektrode. Silicij (anoda) je tako priključen na enosmerno napetost ($+U_a$), steklo (katoda) pa na ($-U_a$).

**Slika 1:** Postavitev merilnega okolja in sistema za izvajanje anodnega bondiranja

Za električne meritve smo zasnovali in izdelali merilno vezje, ki nam je omogočilo kontrolo in nastavitve parametrov ter merjenje prehodnega pojava anodnega toka med bondiranjem za razne primere in nabore parametrov. **Slika 1** prikazuje laboratorijsko postavitev sistema za anodno bondiranje ter merilno mesto za spremljanje poteka bondiranja. Desno zgoraj na **sliki 1** je prikazan detajl priključnih elektrod in bondirnih vzorcev.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Princip anodnega bondiranja temelji predvsem na prisotnosti mobilnih natrijevih ionov v borosilikatnem steklu. Anodno bondiranje je elektrokemijski proces [12, 13] in poteka takole: Pri povišanih temperaturah je mobilnost pozitivnih natrijevih ionov, ki so v pyrex steklu, precej večja kot pri sobni temperaturi in zato ob prisotnosti od zunaj vsiljenega električnega polja poteka transport natrijevih ionov iz bondirne med-površine silicij-steklo na površino stekla proti katodnemu priključku.

Ob tej migraciji pustijo natrijevi ioni za sabo permanentno vezane negativne kisikove ione v rešetki in s tem ustvarijo področje s fiksnim prostorskim nabojem tik ob spoju silicij-steklo. Kot posledica nabojskega neravnovesja se pojavi privlačna sila med ploščicama. Istočasno visoko zunanje električno polje transportira kisikove ione na stik steklo-silicij. Kot posledica prisotnosti kisikovih ionov na stični površini se nato tvorijo kovalentne vezi Si–O–Si in spoj je tako formiran. Čas za vzpostavitev spoja po celotnem področju je odvisen od temperature, konfiguracije elektrod, narave stičnih površin ter priključene napetosti.

3.1 Priprava površin pred bondiranjem

Čiščenje površin pred bondiranjem ima velik vpliv na potek bondiranja in končno kvaliteto spoja [14]. Po razžaganju silicijevih in steklenih ploščic na preizkusne čipe odstranimo ostanke nečistoče od žaganja v ultrazvočni kopeli in 2-propanolu. Naslednji korak je čiščenje vzorcev v standardni raztopini za čiščenje silicija (volumensko razmerje: 1 NH₄OH : 1 H₂O₂ : 7 H₂O) pri temperaturi 60 °C, s katero odstranimo organske nečistoče s površine stekla in silicija. Razmerje sestavin raztopine za čiščenje je zelo pomembno, saj določa kompromis med učinkovitostjo odstranjevanja nečistoč in povzročeno dodatno hrapavostjo površine.

Sledi splakovanje v deionizirani vodi in sušenje. Izkušveno se je izkazalo kot najbolj optimalno, da obe podlagi nato v čistem okolju takoj položimo skupaj že pri sobni temperaturi, saj sta površini po

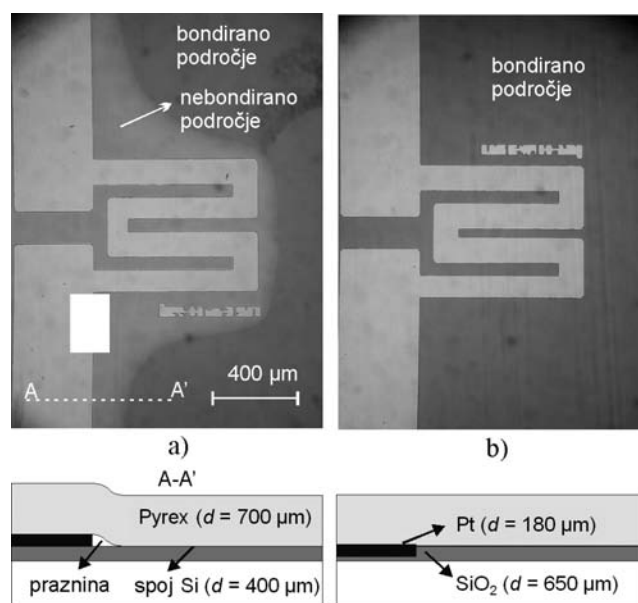
čiščenju izredno občutljivi in elektrostatsko privlačita prašne delce.

Ko smo položili očiščene vzorce stekla na silicijeve podlage, je v nekaterih primerih prišlo v tej fazi celo do spontanega bondiranja obeh površin že pri sobni temperaturi in brez priključene napetosti. Ireverzibilen spoj med obema površinama je bil vzpostavljen le lokalno na delu površine, vendar je vseeno preprečil kasnejšo ločitev in dodatno precizno poravnavo. Ob poskusu ločitve površin je nastalo trganje stekla, torej je bila trdnost spoja nad trdnostjo stekla. Sklepamo, da je nastal ta lokalni spoj zaradi izredno gladke, čiste in hidrofilne površine na silicijevi strani, zaključene s tankim slojem kemijskega oksida in s hidroksilnimi skupinami –OH.

3.2 Bondiranje preko topografsko spremenjene površine

V nekaterih primerih smo imeli opraviti z bondiranjem dveh površin, ki sta bili predhodno že obdelani. Lahko sta bili obdelani globinsko s postopki 3D-mikrobdelave (mokro ali suho jedkanje preko ustreznih fotomask) ali pa sta imeli na površini nanese izolacijske oziroma prevodne tanke plasti, obdelane s fotopostopki v določene planarne geometrije. V obeh primerih smo imeli torej opravka s površinami, ki so imele stopničasto prekinitvev stičnih površin oziroma se niso prilegale po celotni površini (neplanarnost).

To je lahko težava, in sicer zaradi: i) različnih lastnosti nanosenih materialov, ki niso nujno bondabilni, ii) geometrijskih restrikcij, npr. debelin oziroma



Slika 2: Bondiranje steklo-silicij v primeru a) izrazito neplanarne silicijeve površine (izdelani platinski senzori, $d_{Pt} = 180$ nm), b) poglobljene strukture platin

lateralnih dimenzij linij (širin izolacijskih linij in razdalj med njimi, kjer naj bi se formiral spoj). **Slika 2a** prikazuje ponazoritev takega primera spoja steklo-SiO₂/Si, kjer so izdelani na silicijevi strani tankoplastni platinasti temperaturni senzorji. Ker je debelina plasti platine 180 nm, ne nastane popoln spoj ob prehodu, zato imamo v okolici nebondirano področje. Da bi se izognili tej težavi, smo s fotopostopki in selektivnim jedkanjem SiO₂ poglobili strukturo tako, da smo kasnejšo plast platine izdelali vgreznjeno, kar zmanjša neplanarnost, s tem pa se izboljša bondiranje na robu.

Na **sliki 2b** tako ne vidimo več praznine na lateralni meji platina-silicij. Kovalentni spoj se tudi ne vzpostavi na meji platina-steklo zaradi specifične narave materialov. V tem primeru nastane spoj le zunaj prehoda Pt-SiO₂, na sami plasti platine pa steklo ne dopušča povsem hermetičnega spoja. To bi zagotovili le z ustreznim dodatnim bondabilnim

planarizacijskim slojem preko celotne površine platine ter okolice.

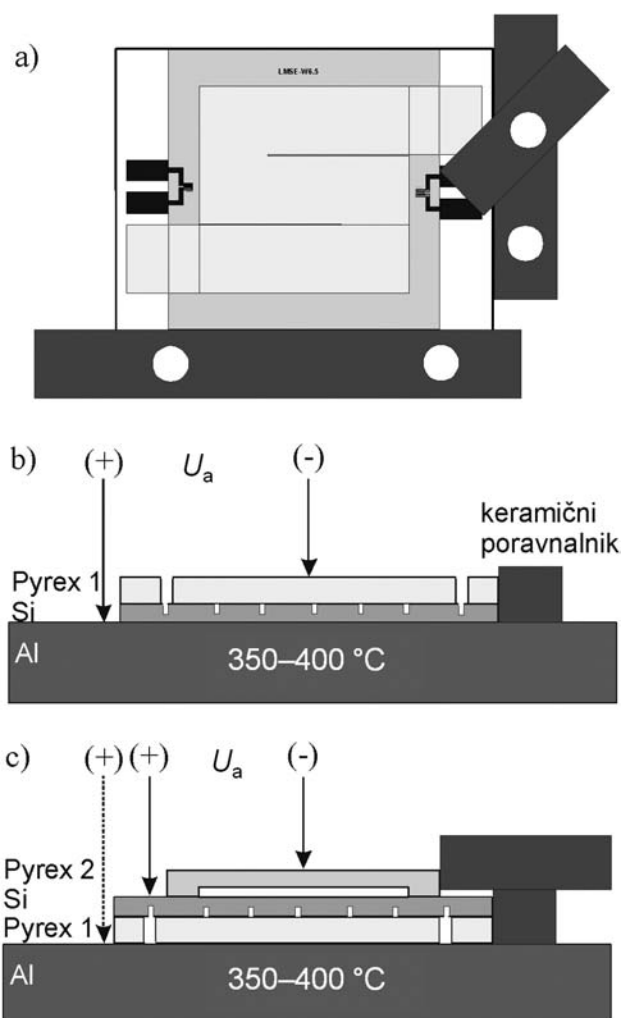
Prilagoditev obeh podlag zaradi neplanarne površine kot posledice mikroobdelave poteka preko elastične deformacije, predvsem stekla. Mehanske napetosti, ki se pojavijo v tem primeru so po navadi kombinacija nateznih, tlačnih in prečnih sil in upadajo z razdaljo od mesta spoja v globino podlage.

3.3 Dvostransko bondiranje steklo-silicij-steklo

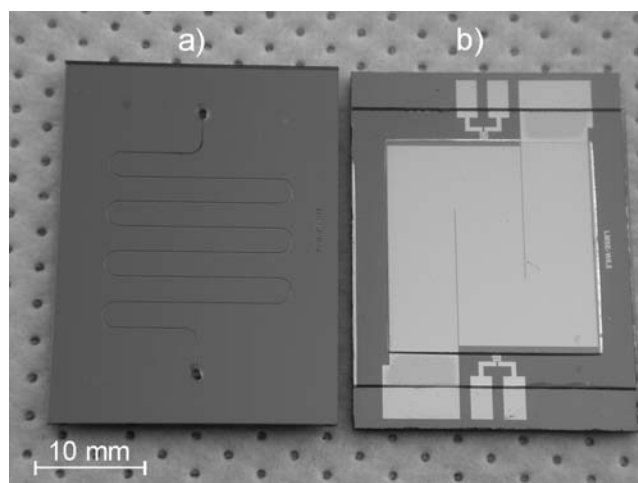
Ker je bondiranje planarne, gole silicijeve površine na steklo relativno enostavno izvedljiv proces, smo se osredinili predvsem na bondiranje stekla na silicijevo površino, zaključeno s termično raščnim SiO₂, ter na površino, ki je poleg tega še dodatno topografsko obdelana na eni ali na obeh straneh.

Dvostransko bondiranje je prikazano na mikrofluidni platformi, v tem primeru mikroreaktorja (**sliki 3** in **4**), ki ima na sprednji strani silicijevo podlage meandrirane mikrokanale, kjer lahko za katalitske reakcije vnašamo tudi tankoplastni katalitski sloj, na zadnji strani pa platinski grelnik, s katerim zagotovimo delovno temperaturo, potrebno za reakcijo. Medtem ko zgornji steklen pokrov zagotovi hermetično zaprte kanale z dovodnim in izhodnim priključkom, pa steklen pokrov, bondiran preko grelnika na spodnji strani omogoča termično izolacijo, saj je v steklu izdelana poglobitev, ki je po bondiranju termično-izolacijska komora.

Procedura dvostranskega bondiranja je prikazana na **sliki 3**. Prvi spoj je realiziran po mehanski poravnavi obeh podlag pri priključen napetosti 800–1200 V (**sliki 3a** in **b**). Nato se vzorec obrne ter nastavi zgornji steklen pokrov, kot je prikazano na **sliki 3c**. Velik izziv v tem primeru je, da je treba končno poravnavo podlag



Slika 3: Dvostransko bondiranje steklo-SiO₂/Si-steklo mikroreaktorja: a) način poravnave, b) električna priključitev za formiranje prvega spoja in c) električna priključitev za formiranje drugega spoja



Slika 4: Dvostransko bondiranje steklo-silicij-steklo: a) zgornja stran, spoj steklo-goli silicij z DRIE mikrokanali, b) spodnja stran, spoj steklo-SiO₂/Si preko nanese, neplanarne tanke plasti platine

narediti na grelni plošči, ki je na temperaturi bondiranja (350–400 °C).

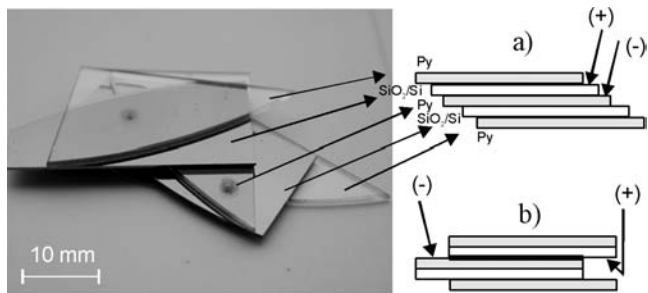
Če uporabimo za formiranje drugega spoja priključitev elektrod, kot je prikazana na **sliki 3c** s črtkano črto, nastanejo na medpovršini prvega spoja lokalne poškodbe in debondiranje. Za samo kvaliteto spoja celotne površine niti niso kritične, vendar pokvarijo transparentnost vzorca in lokalno verjetno tudi kvaliteto spoja. Napake se manifestirajo kot izločanje natrija in s tem povezanih lokalnih poškodb v steklu, kar je prikazano v podpoglavju 3.5 na **sliki 6b**.

Rešitev za omenjeno težavo smo poiskali v drugačni priključitvi elektrod. Pokazalo se je, da lahko ob ustrezni konfiguraciji elektrod (**slika 3c**) to povsem eliminiramo s tem, da pustimo prvi spoj (ki je že formiran) nepriključen (angl. *floating*) med formiranjem drugega. S tem preprečimo transport natrijevih ionov na prvem spoju kot posledico električnega polja. Zato pa moramo zagotoviti dovolj veliko področje za priključitev anodnega kontakta, da ne nastanejo lateralni preboji, saj imamo opravka z zelo visokimi priključnimi napetostmi.

Na osnovi ugotovitev iz navedenih eksperimentov in zagotovitev natančne poravnave so bili izdelani mikroreaktorji za t. i. parni reforming metanola [15], kot je prikazano na **sliki 4**. Prikazana je dvostransko bondirana struktura, v kateri so združene tako 3D-mikroobdelava silicija in stekla, bondiranje neplanarnih površin (naneseni platinski grelniki in senzori), bondiranje stekla na goli silicij kot tudi bondiranje stekla na SiO₂-podlago.

3.4 Anodno bondiranje večplastnih struktur steklo-silicij

V kompleksnejših MEMS-strukturah se občasno pojavi potreba po bondiranju ne le dveh podlag, pač pa tudi bondiranje večplastnih struktur za doseg končnih funkcionalnih lastnosti. V takih primerih je treba izbrati poleg ustreznih bondirnih površin tudi pravilno zaporedje in električno priključitev bondirnih elektrod.



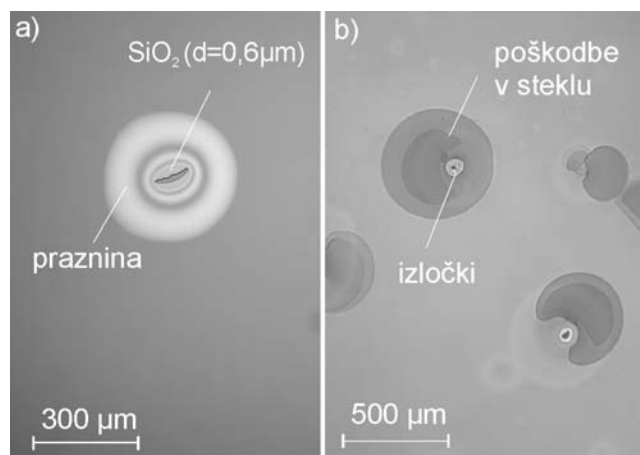
Slika 5: Primer zaporedno bondirane večplastne strukture (pet plasti, štiri bondirne površine steklo-(SiO₂/Si))

Glede na raziskave v našem laboratoriju sta bila ugotovljena dva mogoča načina, in sicer: i) zaporedno bondiranje plasti s konceptom priključitve elektrod le med aktivnima površinama spoja (**slika 5a**) in ii) bondiranje individualnih parov ter šele nato združevanje parov v višji nivo (**slika 5b**). Medtem ko je tvorba prvega spoja enostavna, pa oba načina zahtevata ob bondiranju naslednjega nivoja ločen dostop elektrod do aktivnih bondirnih površin. V obeh primerih moramo zagotoviti, da ostanejo predhodni spoji brez priključitve (angl. *floating*). Eden od načinov, kako fizično kontaktirati posamezne plasti, je zamik podlag, prikazan na **sliki 5**.

3.5 Ovrednotenje kvalitete spoja

Bondirno energijo spoja dveh površin se lahko ugotavlja z metodo klina [16], kjer se z določeno silo vtisne klin med površini bondirnih podlag in meri širjenje nastale razpoke. Drug način ugotavljanja trdnosti bondiranega spoja so trgalni preizkusi. Ti niso povsem primerni zaradi visokih površinskih energij samih spojev in s tem povezanega lepljenja vzorcev na merilne nosilce, kot tudi občutljivosti na prečne obremenitve ob vpenjanju vzorcev v preizkuševalno napravo. Obe metodi sta destruktivne narave in za kovalentni anodni spoj dveh krhkih materialov (ostra meja med elastičnim in porušitvenim področjem) tudi omejeno uporabni. Trdnosti spojev, navedene v literaturi, se zelo razlikujejo med seboj, kar je predvsem posledica uporabljenih metod, in so 10–25 MPa [17]. Za primerjavo so trdnosti spojev z vmesnimi adhezivnimi plastmi 1–5 MPa.

Preiskava trdnosti spoja je bila v naših primerih izvedena z optično mikroskopijo, saj sta pyrex oziroma borofloat stekli optično transparentni v širokem območju, kar omogoča enostavno optično kontrolo



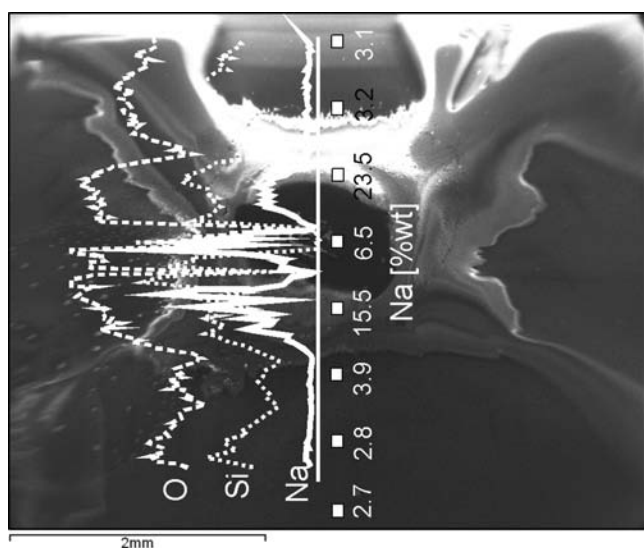
Slika 6: Optična kontrola kvalitete spoja: a) primer izazitih nečistoč na bondirni površini, povzročenih z ostanki delcev SiO₂-maske, b) strukturne poškodbe v steklu pri dvostranskem bondiranju

kvalitete spoja. Izkustveno se da z oceno vidnih napak na bondirnem spoju (angl. *voids*) določiti kvaliteto spoja ter področja napak. **Slika 6a** prikazuje izolirano področje, kjer je na površini SiO₂ ostal majhen odlomljen delec SiO₂-maske debeline 0,5 μm. Nebondirana površina, ki sega v okolico, je proporcionalna debelini in velikosti delca ter ga popolnoma objame, kar pomeni močno deformacijo stekla.

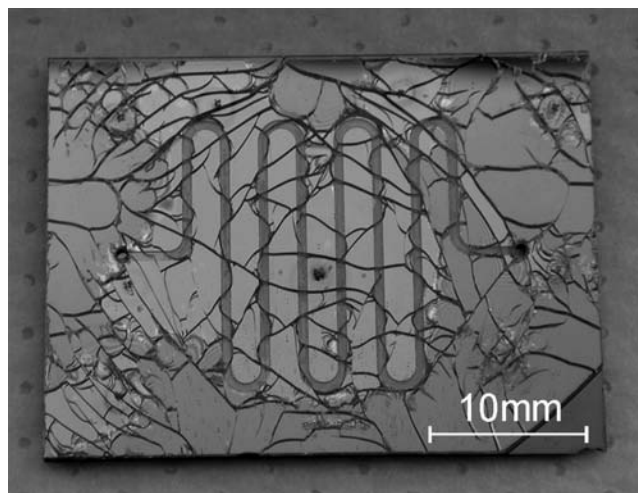
Drug primer (**slika 6b**) je tvorba strukturnih poškodb pri dvostranskem bondiranju, in sicer na medpovršini prvega bondirnega spoja, povzročenih ob realizaciji drugega spoja, če je bondiranje izvedeno s prenosom potenciala preko prvega spoja. Tu nastajajo skupki natrija, verjetno tudi lokalno debondiranje in, kot je razvidno s **slike 6b**, nastanejo celo mehanske poškodbe v steklu.

Pri točkasti obliki elektrodnega kontakta na katodi (steklu) se med bondiranjem zaradi velike gostote toka lahko pojavijo defekti, zaradi lateralne difuzije natrija pa dodatni skupki natrija okoli kontaktne elektrode. Opravljene so bile SEM- in EDS-analize teh mest (**slika 7**). Poleg lokalne poškodbe stekla, kot je razvidno na sredini, se izrazito poveča na površini tudi vsebnost natrija, ki ob povišani temperaturi in visoki napetosti segregira v okolico kontakta.

Poleg profila linijske analize (zvezna črta) je bila narejena v bližini tudi dodatna analiza v osmih posameznih točkah (beli kvadratici), kjer je tudi razviden podoben porast natrija v okolici kontakta. Medtem ko natrij odstranimo s čiščenjem, poškodba v steklu ostane (reda 0,5–1 mm premera in globine reda nekaj deset mikrometrov). Izmerjena vsebnost (v masnih deležih) natrija na referenčni površini stekla je



Slika 7: SEM-posnetek mesta poškodbe v steklu ob kontaktiranju s točkasto elektrodo in EDS-analiza izločkov na površini ($U = 15$ kV): linijska analiza (črte) in točkovna analiza (vrednosti)



Slika 8: Primer poškodb pri bondiranju silicij-steklo zaradi neujemanja koeficientov temperaturnih raztezkov med silicijem in steklom

bila 2,68-odstotna v okolici kontakta pa do 25-odstotna.

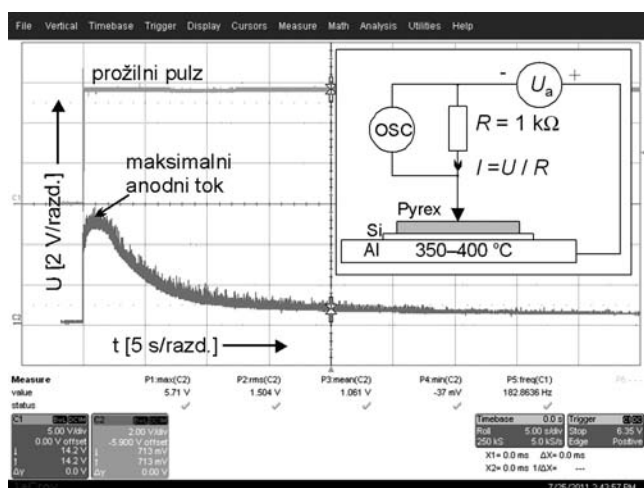
Slika 8 prikazuje posledice neujemanja koeficientov temperaturnih raztezkov silicija in stekla po bondiranju. Izkazalo se je, da v tem primeru dobavljeno steklo ni ustrezalo specifikacijam, čeprav je bilo od dobavitelja deklarirano kot Pyrex 7740.

3.6 Meritve prehodnega pojava toka med anodnim bondiranjem

Posreden način nedestruktivnega ovrednotenja spoja je spremljanje in merjenje električnih parametrov med bondiranjem, v tem primeru prehodnega pojava anodnega toka. Iz poteka prehodnega pojava lahko interpretiramo dinamiko procesa med bondiranjem [18]. Ker gre za enkratni prehodni pojav (ireverzibilen process), pomeni, da vsaka meritve zahteva par novih vzorcev. Priprava vzorcev sicer poteka po ustaljeni proceduri, vendar časovni zamiki med bondiranjem posameznih parov, ki so bili čiščeni skupaj, lahko pomenijo tudi pojav nekontroliranih sprememb med vzorci (rast oksida s časom, kontaminacija ob manipulaciji).

Anodni tok je merjen posredno preko meritve padca napetosti na serijskem uporu. Z osciloskopom smo spremljali napetostno spremembo v odvisnosti od časa, optično pa širjenje bondirne površine med vzorcema. Ker so prehodni pojavi reda nekaj sekund, smo izdelali prožilno vezje, ki narekuje začetek meritve skupaj z vklopom visoke anodne napetosti preko releja. Za potrebe meritve je bilo treba znižati nivo motenj visokonapetostnega napajalnika z dodatnimi gladilnimi kondenzatorji.

Kot je razvidno s **slike 9**, je na začetku tok v porastu, ker poteka intenzivna migracija natrijevih

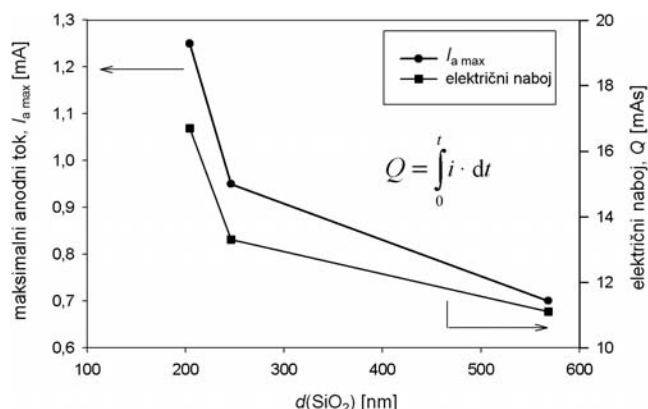


Slika 9: Meritev prehodnega pojava toka med formiranjem spoja (steklo-silicij, površina 35 mm × 28 mm, grafitna elektroda dimenzij površine 3 mm × 7 mm)

ionov na katodno stran, nato tok eksponentno upada z upadanjem transporta slednjih. Ko sta podlagi v popolnem kontaktu, je celoten padec napetosti na osiromašeni plasti v steklu, začne se transport kisikovih ionov in končni tok je sorazmeren geometriji in upornosti strukture v stacionarnem stanju. Vršni tok je odvisen od več parametrov, tako od velikosti zgornje elektrode, snovnih parametrov, temperature ter priključne napetosti. Vrednost vršnega toka pri vzorcih velikosti 35 mm × 28 mm je reda nekaj miliamperov. Prehodni pojav toka ter s tem povezan bondirni proces je kompleksna posledica tako transportnih mehanizmov nosilcev toka kot tudi dinamičnega manjšanja medsebojne razdalje stičnih površin in posredno elektrostatske sile med njima.

Ker smo imeli opravka z bondiranjem steklo-SiO₂, kjer je bila debelina plasti slednjega različna, smo raziskali vpliv debeline oksida na postavitve potrebnih bondirnih parametrov in tudi na kvaliteto spoja. Glavna razlika glede na bondiranje steklo-goli silicij je ta, da so potrebne v tem primeru višje anodne napetosti (1500–1750 V), medtem ko se časi bondiranja podaljšajo za največ dvakrat. Kljub dejstvu, da je na voljo na stiku lokalno manj prostih silicijevih vezi za tvorbo kovalentnih Si–O–Si vezi, je bil spoj glede na preizkušanje v mikroreaktorju (**slika 4**) povsem primerljiv. **Slika 10** prikazuje vpliv debeline oksidnih plasti na vršni tok, posnet z meritvijo prehodnega pojava in korelacijo z električnim nabojem. Bondirna površina je bila velikosti 3 cm², priključna grafitna elektroda na katodi pa je bila velikosti 4 mm × 8 mm.

Raziskan je bil tudi vpliv različnih elektrod na katodnem kontaktu. Točkasti katodni kontakt sicer omogoča povsem funkcionalno izvedbo spoja, vendar poškoduje površino stekla (**slika 7**). Za eliminacijo teh poškodb smo kot elektrodo uporabili dodatno steklo

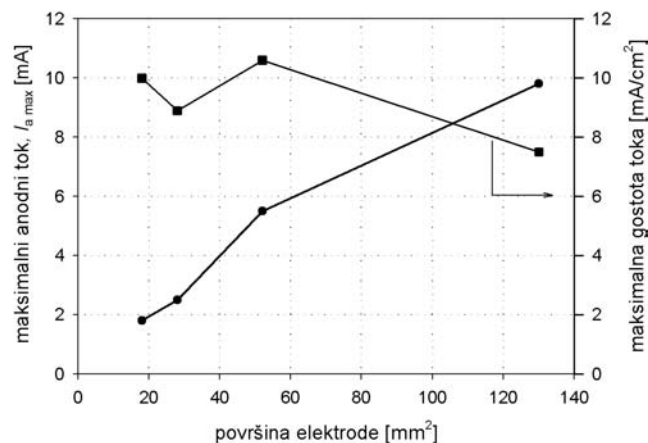


Slika 10: Odvisnost vršnega anodnega toka od debeline vmesne plasti termičnega oksida in pripadajoči naboj, integriran v času 100 s

manjše dimenzije, preko katere se je potencial prenesel na spojno površino. Ker med obema stekloma ne nastanejo kemijske vezi, ga lahko po bondiranju odstranimo, poškodbam na spodnjem, bondiranem steklu pa smo se na ta način izognili. Potrebne so le nekoliko višje napetosti bondiranja (pribl. 10 %).

Uporabili smo tudi grafitne elektrode in raziskali vpliv različne velikosti elektrod na proces bondiranja. Ker v tem primeru kontaktiramo večjo površino s prevodnim materialom, je tudi vertikalno zbiranje toka preko stekla bolj izrazito, kar pomeni večji vršni tok, kot je pokazano na **sliki 11**. V povprečju se zmanjšuje proporcionalno z večanjem površine elektrode tudi celoten čas bondiranja.

Poudariti je treba, da čas, v katerem nastane popoln spoj po celi površini, ni povsem enoznačno določen le z zgoraj naštetimi parametri. Medtem ko se npr. 90 % celotne površine zbondira v relativno kratkem času (5–15 min), se lahko zaradi določenih robnih pogojev ali nečistoč (mehanskih, kemijskih) zgodi, da traja bondiranje zadnjih 10 % površine nesorazmerno dlje (reda 20–60 min). Posledica teh anomalij je, da je



Slika 11: Odvisnost vršnega anodnega toka in gostote toka od površine elektrode na katodi (steklu)

težko natančno določiti vpliv posameznih parametrov na izvedbo spoja ter ga obenem tudi kvantitativno ovrednotiti.

Poleg zadovoljive tesnosti spoja steklo-silicij ali steklo-SiO₂/Si izkazuje spoj, realiziran z anodnim bondiranjem, tudi zanesljivo delovanje pri povišanih temperaturah nad 300 °C, kot tudi pri cikličnem segrevanju in ohlajanju brez opaznih sprememb ali deformacij. Opravljeni eksperimenti tudi niso pokazali razlik pri bondiranju obeh vrst stekla, tako po bondirnih parametrih kot tudi glede na kvaliteto spoja.

4 SKLEP

Raziskali smo anodno bondiranje sistema silicij-steklo s poudarkom na zaključitvi silicijeve površine s termičnim oksidom SiO₂, ki je v pogosti rabi pri izdelavi MEMS-struktur. Povsem enakovredno sta bila uporabljena dva tipa stekla z ustreznimi TCE (Pyrex 7740 in Borofloat 33). Optimizacija postopka čiščenja in priprave površin se je izkazala kot prvi pogoj za dosego visoke trdnosti in homogenosti spoja. Uvedli smo posredno merilno metodo za spremljanje procesa bondiranja z meritvijo prehodnega pojava anodnega toka. Prikazano je bilo tudi anodno bondiranje dveh površin, ki so predhodno obdelane in imata neplnarno površino. Dvostransko bondiranje struktur steklo-silicij-steklo je bilo uspešno izvedeno z vpeljavo ustrezne konfiguracije priključnih elektrod in potrjeno na primeru mikroreaktorja za parni reforming. Raziskali in prikazali smo tudi primeren način bondiranja večplastnih struktur.

Zahvala

Raziskavo je sofinanciralo Ministrstvo za visoko šolstvo, znanost in tehnologijo Republike Slovenija.

5 LITERATURA

- [1] A. Ploßl, G. Krauter, *Mat. Sci. Eng. R* 25 (1999) 1–2, 1–89
- [2] S. Li, C. B. Freidhoff, R. M. Young, R. Ghodssi, *J. Micromech. Microeng.*, 13 (2003), 732–738
- [3] D.-H. Choi, C.-H. Yeo, J.-T. Kim, C.-W. Ok, J.-S. Kim, Y. Kwon, Y.-H. Im, *J. Micromech. Microeng.*, 19 (2009), 075013, 6 pp
- [4] E. Jing, B. Xiong, Y. Wang, *J. Micromech. Microeng.*, 20, (2010), 095014, 6 pp
- [5] T. T. Veenstra, J. W. Berenschot, J. G. E. Gardeniers, R. G. P. Sanders, M. C. Elwenspoek, A. van den Berg, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) 2, G68–G72
- [6] W.-B. Choi, B. K. Ju, Y. H. Lee, S. J. Jeong, N. Y. Lee, M. Y. Sung, M. H. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999), 400–404
- [7] T. Matthias, E. Pabo, V. Dragoi, J. Burggraf, P. Lindner, *Sol. State Technol.*, Oct. (2011), 11–24
- [8] <http://www.newportglass.com/amspyrx.htm>
- [9] <http://www.valleydesign.com/pyrex.htm>
- [10] <http://www.valleydesign.com/borofloat.htm>
- [11] <http://www.el-cat.com/silicon-properties.htm#3>
- [12] G. D. Wallis, D. I. Pomeratz, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969), 3946–3948
- [13] B. Schmidt, P. Nitzsche, K. Lange, S. Grigull, U. Kreissig, B. Thomas, K. Herzog, *Sensors and Actuators A*, 67 (1998), 191–198
- [14] D. Resnik, D. Vrtačnik, U. Aljančič, S. Amon, *Informacije MIDE*, 30 (2000), 20–31
- [15] S. Amon, D. Vrtačnik, D. Resnik, M. Možek, S. Hočvar, J. Batista, I. Stegel, *Power MEMS 2010*, Leuven, Belgium, Conf. proceedings (2010), 223–226
- [16] W. P. Maszara, B.-L. Jiang, A. Yamada, G. A. Rozgony, H. Baumgart, A. J. R. de Kock, *J. Appl. Phys.*, 69 (1991), 257–260
- [17] J. Wei, H. Xie, M. L. Nai, C. K. Wong, L. C. Lee, *J. Micromech. Microeng.*, 13 (2003), 217–222
- [18] A. Cosma, B. Puers, *J. Micromech. Microeng.*, 5 (1995), 98–102