

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1268-04

电场辅助阳极连接碱金属耗尽层模型^①

周青春¹, 陈 铮², 董师润¹

(1. 华东船舶工业学院 基础学科系, 镇江 212003;

2. 华东船舶工业学院 材料与环境工程系, 镇江 212003)

[摘 要] 假设电场辅助阳极连接中玻璃的碱金属离子耗尽层内负电荷为均匀分布, 建立了耗尽层生长模型, 同时计算了耗尽层内电场强度分布以及金属阳极与玻璃之间的静电引力。结果表明: 碱金属离子耗尽层厚度以连接时间的双曲正切函数形式增长; 界面电场强度随连接时间单调上升, 而耗尽层外的玻璃内电场强度单调下降; 电场辅助阳极连接是否完成决定于待连接表面间是否形成紧密接触, 而非电荷迁移量是否达到某一恒定值。与实验数据的比较表明, 该模型是合理的。

[关键词] 电场辅助阳极连接; 玻璃; 碱金属; 耗尽层; 电场强度

[中图分类号] O 442; TG 456

[文献标识码] A

电场辅助阳极连接^[1]能够将非导体与导体或半导体牢固地连接在一起, 连接温度仅需 300~500℃, 且对待连接表面光滑度的要求低于直接连接技术。由于电场辅助阳极连接法具有低温处理以及可连接性质不同的材料的特点, 它在微机电系统制造方面愈来愈受欢迎^[2]。最近, 用电场辅助阳极连接技术实现了微流体通道系统^[3], 该努力方向将使电泳实验室微型化, 使之成为快速、经济的袖珍 DNA 分析仪器。尽管电场辅助阳极连接已经在微机电系统、微型传感器等方面得到广泛应用, 但其中涉及到的物理和化学机理还不清楚, 多数研究都是经验性的, 很少强调决定电场辅助阳极连接过程的离子迁移的基本机理。作者在文献[4]中计算了金属-玻璃电场辅助阳极连接的电场强度分布, 文中假定碱金属阳离子在均匀的氧负离子背景上移动形成空间电荷和电场分布, 得到了合理的电场强度。但是, 由于所得偏微分方程求解比较困难, 仅讨论了稳态电场分布。电场辅助阳极连接中碱金属离子耗尽层如何演化对揭示其中离子输运机理有重要意义; 另一方面, 耗尽层的演化规律决定了待连接界面处的电场如何随时间变化, 该处电场强度是电场辅助阳极连接能否成功的决定因素。因此, 有必要研究碱金属耗尽层以及电场分布随时间的变化关系。本文作者提出了一个简单模型, 以避免求解复杂的数学方程, 获得电场辅助阳极连接中阳离子耗尽层时间演化规律。

1 耗尽层和电场

玻璃与导体或半导体的电场辅助阳极连接能得以实现, 是由于玻璃内所含金属阳离子如 Na^+ , K^+ 等在电场作用下向阴极移动, 从而在金属阳极和玻璃界面附近产生负离子积累, 形成强静电引力, 使待连接表面紧密接触, 氧负离子与金属阳极的离子发生化学反应, 在界面产生化学键^[5~7]。因为负离子在电场作用下也将移动, 所以碱金属耗尽层中负电荷密度不是简单地等于移走的正电荷密度的相反数。根据文献[4], 耗尽层内氧负离子密度远小于不移动情况下的值。

为简单起见, 设玻璃中只有一种碱金属阳离子, 碱金属耗尽层内负离子均匀分布, 离子数密度为 n , 玻璃其余部分正负离子电荷相抵消而呈电中性。由于离子迁移, 耗尽层外存在电流。玻璃片厚度及连接电压分别为 L 和 V_0 , 连接开始后时间 t 内耗尽层厚度为 l , 稳态时耗尽层厚度为 l_m , 如图 1 所示。若电极间电荷密度分布为 $\rho(x)$, 则电极表面电荷面密度分布 σ_1 , σ_2 , σ_3 分别是为

$$\begin{cases} \sigma_1 = \sigma_4 = \frac{1}{2} \int_0^L \rho(x) dx \\ \sigma_2 = \epsilon \frac{V_0}{L} - \frac{1}{L} \int_0^L \rho(x)(L-x) dx \\ \sigma_3 = -\epsilon \frac{V_0}{L} - \frac{1}{L} \int_0^L \rho(x)x dx \end{cases} \quad (1)$$

① [基金项目] 国防预研基金资助项目(99J43.3.13)

[收稿日期] 2001-03-30; [修订日期] 2002-10-10

[作者简介] 周青春(1964-), 男, 副教授, 硕士。

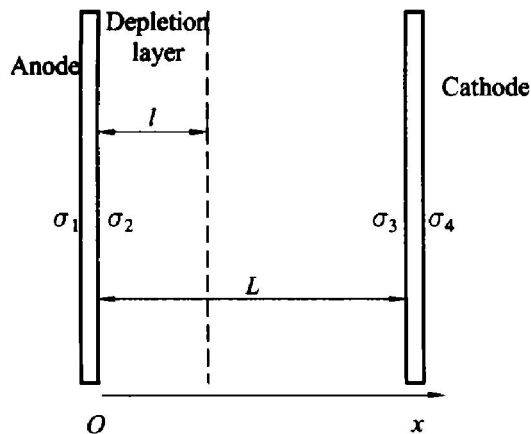


图 1 电场辅助阳极连接中碱金属耗尽层

Fig. 1 Alkali depletion layer during electric field assisted anodic bonding

式中 ϵ 为玻璃电容率。设阳离子在阴极被电子中和^[8], 对空间电荷分布无贡献, 则

$$\rho(x) = \begin{cases} -ne & (0 < x < l) \\ 0 & (l < x < L) \end{cases} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)得

$$\begin{cases} \sigma_2 = \epsilon \frac{V_0}{L} + \frac{ne}{L} (lL - \frac{l^2}{2}) \\ \sigma_3 = -\epsilon \frac{V_0}{L} + \frac{nel}{2L} \end{cases} \quad (3)$$

电极上电荷与耗尽层中电荷在耗尽层内距离阳极和玻璃界面 x 处产生的电场强度为

$$E_x = \frac{V_0}{L} - \frac{nel^2}{2\epsilon L} + \frac{ne}{\epsilon} (L - x) \quad (4)$$

电场强度在耗尽层中呈线性分布, 在耗尽层边缘场强为

$$E_l = \frac{V_0}{L} - \frac{nel^2}{2\epsilon L} \quad (5)$$

可动阳离子在耗尽层边缘的漂移速率决定耗尽层增长速率, 该速率与电场强度的关系为

$$\frac{dl}{dt} = \mu E_l = \frac{\mu}{L} (V_0 - \frac{nel^2}{2\epsilon}) \quad (6)$$

式中 μ 是可动阳离子迁移率。

应用初始条件: $t = 0$ 时, $l = 0$, 得方程(6)的解

$$l = l_m \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (7)$$

式中

$$l_m = \sqrt{\frac{2\epsilon V_0}{ne}} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\mu}{L} \left(\frac{2\epsilon V_0}{ne} \right)^{-1/2} = \frac{\mu V_0}{l_m L} \quad (9)$$

一般情况下, ϵ 随温度上升而增大, 由式(8)知 l_m 与温度 T 有关, 但在较窄的温度范围内可略去

这种关联。用式(7)对文献[7]中 Kovar 合金-玻璃的电场辅助阳极连接中 K 耗尽层数据作了最小二乘拟合, 结果示于图 2 中。由图 2 可见式(6)较好地反映了玻璃中碱金属耗尽层的时间演化规律。

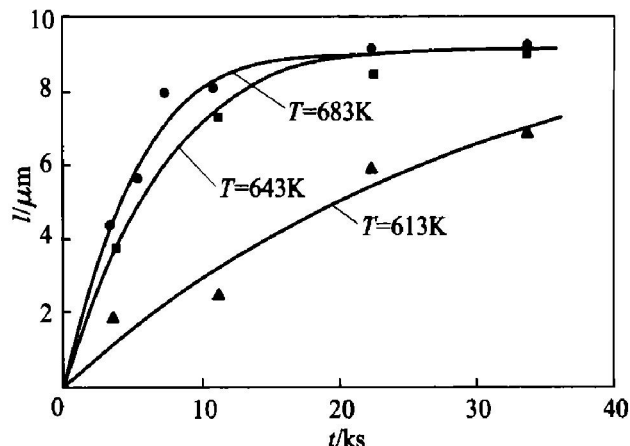


图 2 耗尽层厚度与连接时间的关系

Fig. 2 Relation between depth of depletion layer and bonding time

在不同连接温度下测量耗尽层达到同样厚度所需时间 t , 式(7)预言 $\ln t = \text{const} - \ln \mu$ 。因为 $\mu \propto \exp(-Q/RT)$, 故有

$$\ln t = \text{const} + Q/RT \quad (10)$$

式中 Q 为迁移离子的摩尔激活能, R 为气体常数。式(10)已经为实验所证实^[9]。

界面电场强度 E_0 决定待连接表面间静电应力, 在电场辅助阳极连接中对实现表面间紧密接触起重要作用。由于耗尽层厚度为微米量级, 玻璃片厚度为毫米量级, 由式(4)得界面电场强度大小

$$E_0 \approx \frac{V_0}{L} + \frac{nel}{\epsilon} = \frac{V_0}{L} + \frac{2V_0}{l_m} \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (11)$$

可见随耗尽层增厚, 界面电场强度增大。由式(5)知, 在耗尽层边缘电场强度 E_l 随耗尽层增厚反而减小。所以, 电场辅助阳极连接开始时玻璃中电场均匀分布, 大小为 V_0/L , 随着连接的进行, 电场分布因离子迁移而改变, 最后电场主要集中在耗尽层内, 电极间电压相当于全加在耗尽层上。图 2 中数据对应 $l_m = 9.44 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$, $V_0 = 500 \text{ V}$, 由式(11)可估算稳态界面电场强度约为 10^8 V/m 。

待连接表面间静电引力产生的压强为

$$p = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \left[\frac{V_0}{L} + \frac{2V_0}{l_m} \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right) \right]^2 \quad (12)$$

与 Albaugh^[8]不同, 连接能否成功主要取决于 E_0 能否超过临界值 E_c , 即产生表面间紧密接触所需最小电场强度, 而非电荷转移量。这主要是因为化学反应比离子迁移快得多, 一旦表面紧密接触就会

立刻发生化学反应形成化学键。连接过程电荷转移量正比于 l ，达到紧密接触所需电荷转移量正比于 $E_c - V_0/L$ ，它随 V_0 增大而减小，这一结论与 Morsy 等人^[10]的一致，但和 Albaugh 的矛盾。Albaugh 认为连接中电荷转移量与 V_0 无关。

E_0 达到 E_c 即耗尽层厚度须达到相应值 l_c 。低温下玻璃中碱金属离子迁移率很小， l 增加缓慢，从零到 l_c ，需要一定时间，因此出现了文献[8, 11]中观测到的紧密接触面积与连接时间关系曲线的“孕育期”。而高温下离子迁移率随温度指数上升，“孕育期”迅速变短，实验上难以观察到。

固定温度 T ，由(11)式知压强 p 随 V_0 增大而增大，电场强度达到 E_0 所需时间缩短，故采用高电压可加快连接的完成。值得指出的是，随温度提高，紧密接触可由材料的弹性和塑性形变过渡到黏性流动来实现^[12]，所以对不同温度 E_c 一般不同，即 E_c 是温度的函数。

2 结论

1) 碱金属耗尽层厚度随时间变化，连接初始增长很快，其后渐趋于饱和值，该饱和值与连接温度无关，而决定于玻璃材料性质(如所含碱金属浓度和玻璃电容率)及外加电压。

2) 电场强度分布从连接开始的均匀分布逐渐过渡到集中分布于碱金属耗尽层内。随时间增加，金属阳极与玻璃界面电场强度增大，而耗尽层边缘电场强度减小，电场强度在耗尽层中呈线性变化。

3) 连接过程中界面处静电引力逐渐增强，稳态时达到最大值。连接是否成功的主要标志是电场强度是否超过一临界值，而不是电荷转移量是否达到一定值。

[REFERENCES]

- [1] Wallis G, Pomerantz D I. Field assisted glass-metal sealing [J]. Appl Phys, 1969, 40(10): 3946 - 3949.
- [2] Mack S, Baumann H. Analysis of bonding-related gas enclosure in micromachined cavities sealed by silicon wafer bonding [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(3): 1106 - 1110.
- [3] Torralba J. Wafer bonding for forming microscale fluidic channels [EB/OL]. Http://www.cnf.Cornell.edu/1999REU/ra/Torralba.pdf: 2001 - 03 - 06.
- [4] 周青春, 陈 铮, 董师润. 平行板电极间玻璃中电场分布[J]. 华东船舶工业学院学报, 2001, 15(5): 82 - 86.
ZHOU Qing-chun, CHEN Zheng, DONG Shi-run. Electric field distribution in glass between planar electrodes [J]. Journal of East China Shipbuilding Institute, 2001, 15(5): 82 - 86.
- [5] Albaugh K B. Electrode phenomena during anodic bonding of silicon to sodium borosilicate glass [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(10): 3089 - 3094.
- [6] Nitzsche P, Lange K, Schmidt B, et al. Ion drift processes in pyrex-type alkali-borosilicate glass during anodic bonding [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(5): 1755 - 1762.
- [7] Morsy M A, Ishizaki K, Ikeuchi K, et al. Interfacial phenomena in anodic bonding of glass to Kovar alloy [J]. Quart J Japan Weld Soc, 1998, 16(2): 157 - 168.
- [8] Albaugh K B. Rate processes during anodic bonding [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(10): 2644 - 1249.
- [9] CHEN Zheng, GU Xiao-bo, DONG Shi-run. Interfacial phenomena in electric field-assisted anodic bonding of Kovar/Al film-glass [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(5): 659 - 663.
- [10] Morsy M A, Ikeuchi K, Ushio M, et al. Mechanism of enlargement of intimately contacted area in anodic bonding of Kovar alloy to borosilicate glass [J]. Materials Transactions, JIM, 1996, 37(9): 1511 - 1517.
- [11] CHEN Zheng, GU Xiao-bo, DONG Shi-run. Rate controlling processes in anodic bonding of borosilicate glass to Kovar alloy coated with Al films [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(6): 826 - 830.
- [12] Anthony T R. Anodic bonding of imperfect surfaces [J]. J Appl Phys, 1983, 54(5): 2419 - 2428.

Model for alkali depletion-layer growth during electric field assisted anodic bonding

ZHOU Qing-chun¹, CHEN Zheng², DONG Shi-run¹

(1. Department of Basic Courses, East China Ship Building Institute of Technology,
Zhenjiang 212003, China;

2. Department of Materials and Environment Engineering,
East China Ship Building Institute of Technology, Zhenjiang 212003, China)

[Abstract] Based on the assumption of uniformly distributed negative charges in the alkali depletion layer of glass during the electric field assisted anodic bonding process, a theoretical model for the growth of the alkali depletion layer was proposed and the law controlling the growth of the depletion layer was deduced, and the electric field distribution in the depletion layer and electrostatic attraction between surfaces of metal anode and glass were calculated. The results show that the depletion layer grows in the form of hyperbolic tangent function of time, the electric field strength at the interface increases with bonding time to its maximum and the field strength in the bulk glass decreases, and that the fulfillment of the anodic bonding is determined by the completion of intimate contact rather than the charge transfer. Comparison between the results and experimental data indicates that the model is reasonable.

[Key words] anodic bonding; glass; alkali metal; depletion layer; electric field strength

(编辑 袁赛前)