

薄膜微电极在热键合过程中的断裂行为研究

乔红超^{1,2,3}, 刘军山^{2,3,4}, 赵吉宾¹, 王立鼎^{2,3,4}

(1.中国科学院 沈阳自动化研究所 辽宁 沈阳 110016 2.大连理工大学 机械工程学院 辽宁 大连 116024 ;
3.辽宁省微纳米技术及系统重点实验室 辽宁 大连 116024 4.微系统与微制造辽宁省高校重点实验室 辽宁 大连 116024)

摘要:为了实现真正意义上的芯片实验室,金属微电极正在成为微流控芯片的重要组成部分。针对铜薄膜微电极在热键合过程中的断裂问题,利用断口分析技术研究了其断裂行为。分析了多种制备断口的方法并利用精密的自动砂轮划片机制备出了理想的断口试样,对断口试样进行宏观分析,判定该断裂是由于剪切引起的韧性断裂,利用扫描电子显微镜进行微观分析,推断出电极在热键合过程中既承受剪切力又承受拉应力,判定铜薄膜微电极在 PMMA 芯片热键合过程中的断裂机理是一种典型的韧窝式韧性断裂,铜薄膜微电极的断裂是由较高的热键合温度引起的。

关键词:微流控芯片;热键合;微电极;断口分析;断裂机理

中图分类号:TH16;TM924.11 文献标识码:A 文章编号:1001-3997(2013)12-0131-04

Research of Fracture Behaviors of Microelectrode During Thermal Bonding

QIAO Hong-chao^{1,2,3}, LIU Jun-shan^{2,3,4}, ZHAO Ji-bin¹, WANG Li-ding^{2,3,4}

(1.Institute of Automation Chinese Academy of Science, Liaoning Shenyang 110016, China 2.School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China 3.The Key Laboratory for Micro/Nano Technology and System of Liaoning Province, Liaoning Dalian 116024, China 4.Key Laboratory for Microsystem and Micro Fabrication of the Education Department of Liaoning Province, Liaoning Dalian 116024, China)

Abstract: To achieve the purpose of lab-on-a-chip device, the integrated metal microelectrode has been becoming one of the essential compositions of microfluidic chips. To solve this problem, it has studied the fracture behavior of the integrated metal microelectrode by the technique of fractography analysis. Multiple preparation method of fracture is discussed and the ideal fracture specimens are prepared with sophisticated automatic wheel dicing mechanism. believing that the fracture is due to shear cut ductile fracture. Fracture of specimen shows typical dimple structure, believes that the electrode has loaded shear stress and tensile stress during the thermal bonding process. the fracture mechanism of the copper film microelectrode is typical dimple ductile fracture, and the higher thermal bonding temperature led to the fracture is believed.

Key Words: Microfluidic Chip; Thermal Bonding; Microelectrode; Fractography Analysis; Fracture Mechanism

1 引言

微流控芯片于 1992 年问世^[1],是微机电系统(micro-electro-mechanical systems, MEMS)技术在分析化学领域应用的产物。为了实现真正意义上的芯片实验室,被用作分离电极、检测电极、加热元件和温度传感器的金属微电极将成为微流控芯片的重要组成部分^[2-3]。目前,制作集成金属微电极微流控芯片所使用的基体材料主要是硅和玻璃,但是由于聚合物具有价格低廉和良好的物理化学特性等优点,正在越来越多地被使用^[4]。热键合是常用的聚合物微流控芯片的键合方法,可在普通实验室中得以应用,并且能够实现电泳微通道由同一种材料组成(能够提高电泳分离效率)^[5-7]。但是,这种方法在热键合过程中电极发生断裂,使得成品率较低,要用热键合法进行大批量生产,就必须解决热键合过程中出现的金属薄膜微电极的断裂问题。为解决电极断裂问题,文献^[8]提出的芯片键合前将电极压入聚合物中的方法,虽然在一定程度上解决

了金属微电极的断裂问题,但是埋入电极的加热加压过程难于控制并且易于损坏集成在基片上的其他元器件。文献^[9]提出了沉陷电极法,虽然原理上可行,但电极制作工艺复杂,显然,上述两种方法都有很大的局限性,并未从根本上解决电极断裂的问题^[10-16]。针对上述问题,开展了铜薄膜微电极在热键合过程中的断裂行为研究。

2 实验材料及方法

首先采用光刻、湿法腐蚀技术在 PMMA 基片上制作铜薄膜微电极,在 PMMA 基片上制作铜薄膜微电极的工艺流程如图 1 所示。首先在 (50×50×2)mm 大小的 PMMA 基片上利用磁控溅射台(JS3X-808,中科院微电子中心)溅射一层约为 70nm 厚的铜薄膜;接着在铜薄膜表面上利用转速为 2600r/min 的匀胶机(Delta 80RC, SÜSS MicroTec, 德国)旋涂一层 AZ701 正性光刻胶,然后放到温度为 55℃的热板上进行前烘 45min,接着在基片上覆盖掩膜版,利用

来稿日期:2013-02-17

基金项目:国家自然科学基金项目(50605006) 国家 973 项目(2007CB714502) 国家科技重大专项(2011ZX02401)

作者简介:乔红超(1982-)男,河南商丘人,助理研究员,主要研究方向:精密机械工作

曝光机(MA/BA6 SÜSS MicroTec,德国)进行曝光 25s;然后放入 0.5%的氢氧化钠溶液中进行显影约 1min;显影后再次放到温度为 55°C的热板上进行后烘 60min;接着放入 2.5%的稀硝酸溶液中进行刻蚀裸露的铜 125s;用干燥的氮气吹干后再次放到曝光机上进行整体曝光 55s;接着放入 0.5%的氢氧化钠溶液中去掉残留在电极表面的残胶;然后用去离子水轻轻冲洗干净,最后用干燥的氮气吹干。在 PMMA 基片上制作出的多种铜薄膜微电极,如图 2 所示。

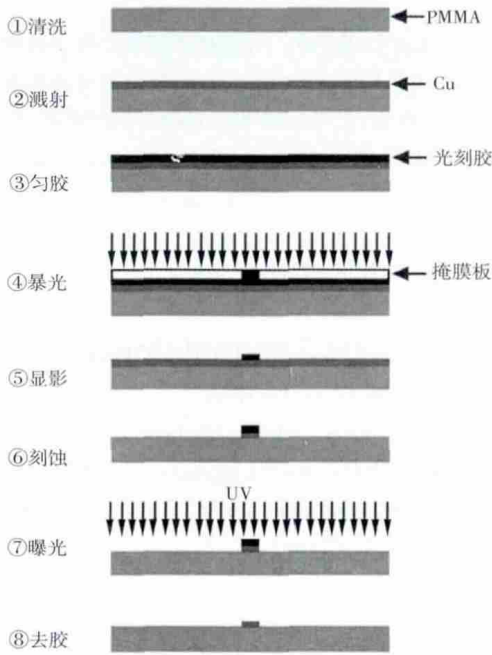


图 1 铜微电极的制作工艺流程

Fig.1 Fabrication Process for the Copper Microelectrode

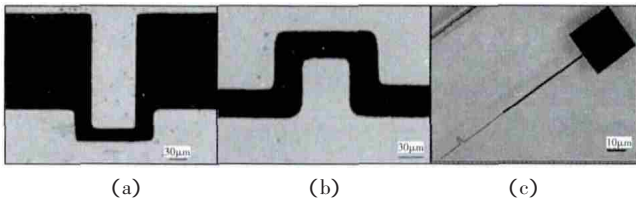


图 2 集成电极的 PMMA 基片

Fig.2 Photograph of PMMA Substrate with Electrode

然后,将带有铜薄膜微电极的 PMMA 基片与采用热压法制作的带有微沟道的(50×25×2)mm 大小的 PMMA 盖片热键合到一起,得到集成铜薄膜微电极的 PMMA 微流控芯片,如图 3 所示,而铜薄膜微电极在热键合过程中,在盖片与基片的交界处发生了断裂,如图 4 所示。

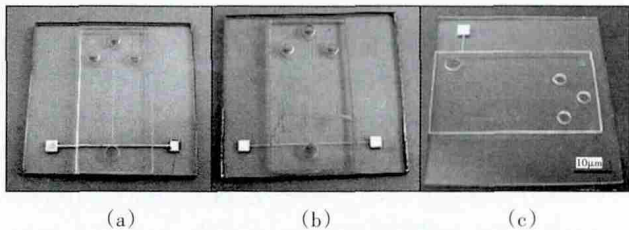


图 3 集成电极 PMMA 微流控芯片的照片

Fig.3 Photograph of PMMA Microfluidic Chips with Electrode

采用上述方法制作的 PMMA 微流控芯片便是进行断口分析的最原始试样,利用自行研制的体视显微镜,拍摄的电极断裂处的照片,如图 4 所示。

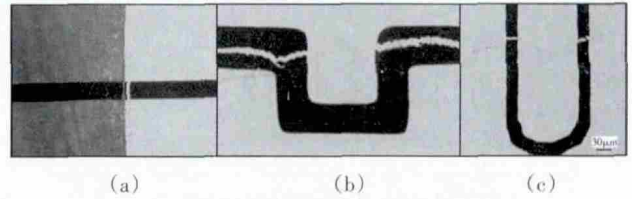


图 4 断裂的电极照片

Fig.4 Photograph of Fracture Electrode

由图 4 可以清楚地看出,铜薄膜微电极断裂后,电极分成的两部分之间的距离极其微小,一般在(6~10) μm ,而且电极的厚度只有几百个纳米,断口也是一条不规则的曲线,这些都为得到断口的横截面增加了极大的难度。所在的微系统研究中心拥有一台精密的自动砂轮划片机(ZSH406,沈阳仪表科学研究所,中国),主要用于硅片的精密切割,利用精密的自动砂轮划片机进行断口试样的切取,通过调整砂轮的转速、砂轮类型等,最终在该设备上实现了断口截面的提取。

3 实验结果

清楚地反映了铜薄膜微电极断口的显微形貌,如图 5 所示。根据该图,作者所在的项目组判定铜薄膜微电极在 PMMA 芯片热键合过程中的断裂机理是一种典型的韧窝式韧性断裂。

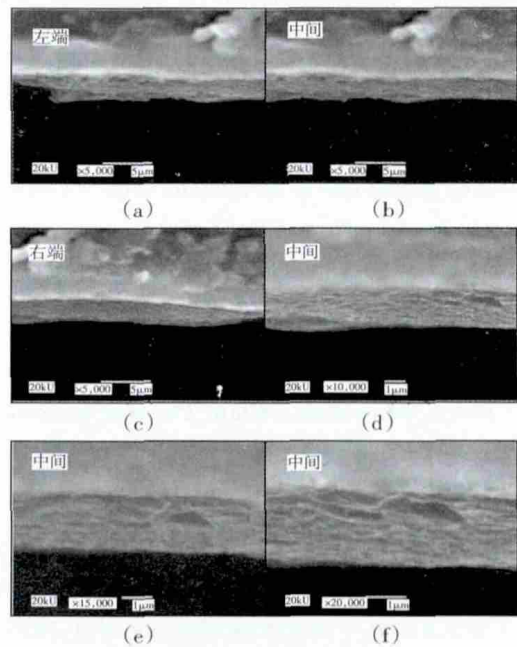


图 5 断口试样的扫描照片

Fig.5 SEM Photograph of Fracture Morphology

4 分析讨论

4.1 断口制备方法

为了进行扫描电子显微镜断口分析,尝试了多种制备断口试样的方法。第一种方法,我们试图利用切割塑料片的专用勾刀进行断口试样的切取。首先,在立体显微镜下,利用较细的记号笔在微电极所在的 PMMA 背面画出断口曲线,然后,利用勾刀沿着这条曲线进行切割,最后,当达到一定切割深度时,用力掰开。经过多次反复试验,结果都无法得到理想的断口试样。主要原因是电极断裂后的两部分之间距离太小,勾刀与之相比切削刃太厚;而且由于断口形状不是直线,很难控制勾刀沿着一条不规则曲线

进行切割。第二种方法,试图利用微细电解加工的方法制备断口试样。由于电极在断口处已经完全断开,因此可以将需要保留下来的那部分电极接阴极,另一部分接阳极,试着利用两根直径为 $200\mu\text{m}$ 的铜丝模拟电解过程。首先,在显微镜下,使得两根铜丝端部之间的最短距离控制在 $10\mu\text{m}$ 左右,并固定在一片 2mm 厚的PMMA板材上,如图6(a)所示。然后,选浓度为4%的NaCl溶液作为电解液,采用恒电压 1V ,利用自制的电解装置进行电解实验。当电解进行到 4h 后停止实验,发现连接阳极的铜丝已发生了明显的电化学腐蚀,如图6(b)所示。此时两根铜丝端部之间的距离已经扩大到 1mm 左右,采用上面的勾刀可以实现断裂试样的切取。

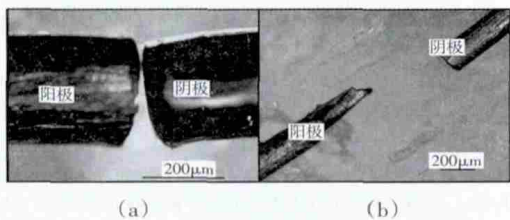


图6 铜丝电极照片
Fig.6 Photograph of Brass Wires

最后,取下连接到阴极上的铜丝,经过清洗后,利用扫描电子显微镜进行观察。结果发现,电解前后的铜丝断面发生了明显变化,如图7所示。曾试着采用多种方法去除氧化铜,但效果一直不理想,所以最终也被迫放弃了这种方法。

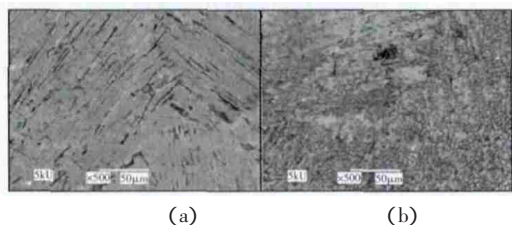


图7 断面形貌扫描电镜照片
Fig.7 SEM Photograph of Fracture Morphology

第三种方法,利用精密的自动砂轮划片机进行断口试样的切取。砂轮的厚度最薄的为几十微米,切口宽度还要比刀片的厚度大 $20\mu\text{m}$,已经远大于电极断裂后的两部分之间的距离,因此看起来也无法实现断口试样的切取。但是,考虑到金属薄膜是通过磁控溅射的方法沉积到PMMA上的,二者之间的结合力不是很大,在切割的过程中,很有可能断裂后的一部分电极会被砂轮沿着断口曲线撕裂掉,这样没有被砂轮切割的那部分电极就会保留下来,作为断口试样,如图8所示。

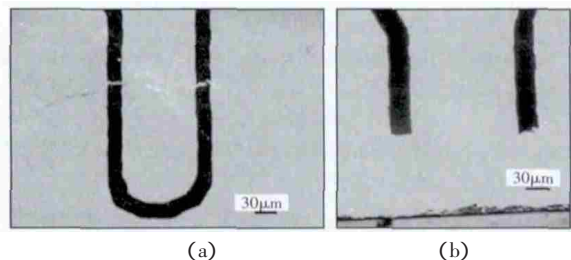


图8 电极照片
Fig.8 Photograph of Electrode

4.2 断裂机理

认为铜薄膜微电极的断裂主要是由以下两个方面的原因造成的:

(1) 芯片的热键合温度在PMMA的玻璃态转变温度附近,PMMA作为铜薄膜微电极的基体,在此温度附近具有很高的非线性弹性变形能力,在受到键合压力作用时,将发生塑性变形,导致被另一片PMMA覆盖的电极部分随着它下面的PMMA一起向下产生塑性变形,电极变形示意图如图9所示。变形的程度取决于热键合的工艺参数,当选择热键合温度为 100°C 、压力为 2000N 和保温保压时间为 6min 的热键合工艺参数时,变形的深度约为 $6\mu\text{m}$,如图10所示。

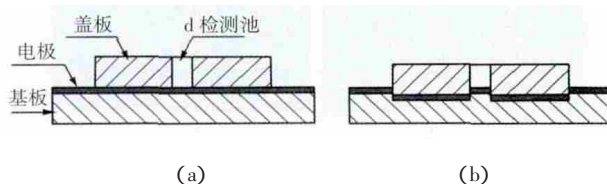


图9 变形示意图
Fig.9 Schematic Diagram of Deformation

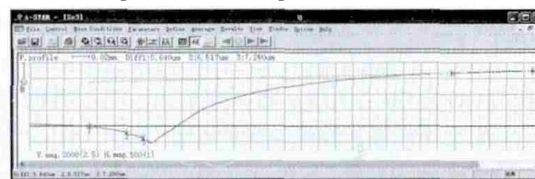


图10 变形深度
Fig.10 Depth of Deformation

(2) 由于PMMA的热膨胀系数大于铜的热膨胀系数,因此在升温相同的情况下,PMMA在各方向上的伸长量理论上大于金属薄膜微电极的伸长量,但是二者之间的结合力迫使它们的伸长量保持相同,这使得电极内部产生热应力,当热应力超过了材料的屈服强度极限时,电极将会发生断裂。铜薄膜微电极与PMMA的协调变形示意图,如图11所示。将含有铜薄膜微电极的PMMA基片放到键合机的下热压头上,使上热压头下移直至距PMMA基片约 $500\mu\text{m}$ 左右停止;然后,上下热压头一起从室温升至 110°C (高于热键合的温度),保持 10min 后将PMMA基片取下,在体视显微镜下观察到铜薄膜微电极上出现了很多细小裂纹,如图12所示。

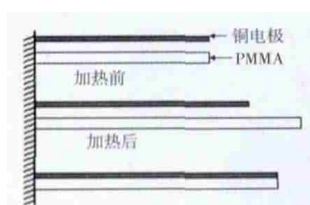


图11 协调变形
Fig.11 Compatibility Deformation



图12 裂纹
Fig.12 Crack

其次,对断裂试样进行宏观分析。利用自行研制的体视显微镜对断裂试样进行宏观分析。由图8可以看出,断口粗糙,且呈现明显的纤维状,看起来像刀刃。结合对断裂原因的分析,可以初步断定该断裂是由于剪切引起的韧性断裂。

然后,利用扫描电子显微镜对断口试样进行显微分析。发现由于PMMA导电性差,导致电子在PMMA断面上大量聚集,图像大面积过亮,如图13(a)所示。继续放大观察倍数至 200 倍时,可以看到铜薄膜微电极,如图13(b)所示。当放大到 270 倍时,PMMA断面图像大量不规则漂移,已经完全看不到铜薄膜微电极,如图13(c)所示。在放大倍数为 20 倍时,曾试着将样品放正,但无法分辨出薄膜电极的断面,如图13(d)所示。

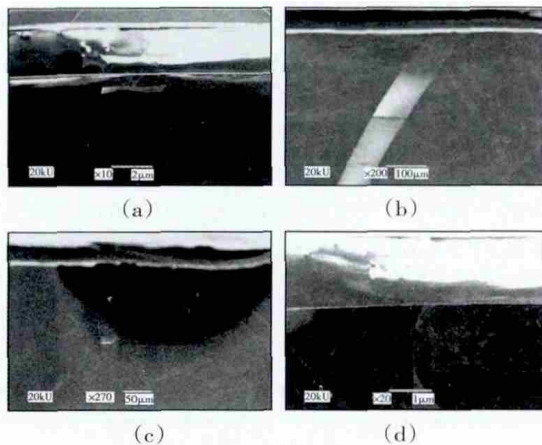


图 13 原始断口试样的扫描照片

Fig. 13 SEM Photograph of Original Fracture Morphology

为了提高 PMMA 的导电性,在断口的横截面上溅射了一层厚度约为 10nm 的银,然后放入扫描电子显微镜中观察。同样,先将试样倾斜约 15°,在放大倍数为 20 倍时,可以看到 PMMA 表面图像不再发亮,如图 14(a)所示。将试样放正,在放大倍数为 100 倍时,可以清楚地看到铜薄膜微电极的断面,如图 14(b)所示。继续放大,当放大到 190 倍时,已无法看清楚铜薄膜电极,如图 14(c)所示。

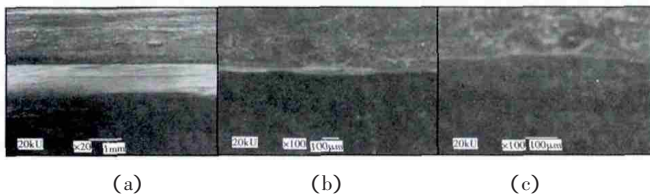


图 14 溅射银后的断口试样扫描电镜照片

Fig.14 SEM Photograph of Fracture Morphology after Sputter with Ag

造成图 2.12 所示现象的原因是进行扫描电子显微镜观察时,产生的二次电子无法快速有效地传导到扫描电子显微镜的样品座上。为了进一步提高导电效果,在 PMMA 与夹具之间垫一块铜金属片,用螺栓拧紧固定后,进行溅射银处理。如图 15 所示,在不同放大倍数下拍摄的扫描电镜断口形貌图,如图 5 所示。

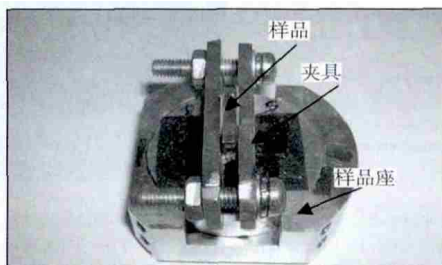


图 15 样品、夹具和底座照片

Fig.15 Photograph of Sample, Clamp and Pedestal

5 结论

经过多种制备断口方法的尝试后,最终利用精密的自动砂轮切片机制备出了理想的断口试样;接着对断口试样进行宏观分析,断口粗糙,且呈现明显的纤维状,初步判定该断裂是由于剪切引起的韧性断裂,然后利用扫描电子显微镜进行微观分析,电极断口上充满了典型的韧窝结构,明显的撕裂台阶和剪切唇,据此推断出电极在热键合过程中既承受剪切力又承受拉应力,根据宏观断口分析和微观断口分析,最终判定铜薄膜微电极在 PMMA

芯片热键合过程中的断裂机理是一种典型的韧窝式韧性断裂。通过对电极的断裂原因和断裂机理的研究,认定铜薄膜微电极的断裂是由较高的热键合温度引起的。

参考文献

- [1] Manz A, Harrison D J. Planar chips technology for miniaturization and integration of separation techniques into monitoring systems: capillary electrophoresis on a chip [J]. Journal Chromatography, 1992(4): 253-258.
- [2] Vasiliy N, Natalya V, Antje J. Electrochemical microfluidic biosensor for the detection of nucleic acid sequences [J]. Lab Chip, 2006(6): 414-421.
- [3] Thomas M L, Maria C C, I-Ming H. Microfabricated PCR-electrochemical device for simultaneous DNA amplification and detection [J]. Lab Chip, 2003(3): 100-105.
- [4] Larry J, Paolo F, Nicholas J et al. Fabrication of plastic microchips by hot embossing [J]. Lab Chip, 2002(2): 1-4.
- [5] Liu J S, Qiao H C, Xu Z. Fabrication of planar nanofluidic channels in thermoplastic polymers by O₂ plasma etching [J]. Micro & Nano Letters, 2012(7): 159-162.
- [6] Liu J S, Qiao H C, Liu C. Plasma assisted thermal bonding for PMMA microfluidic chips with integrated metal microelectrodes [J]. Sensors Actuators B, 2009(141): 646-651.
- [7] Li J M, Liu C, Qiao H C. P Hot embossing/bonding of a poly(ethylene terephthalate)(PET) microfluidic chip [J]. Journal Micromechanics and Microengineering, 2008(18): 1-10.
- [8] Ueno K, Kim H, Kitamura N. Characteristic Electrochemical Responses of Polymer Microchannel-Microelectrode Chips [J]. Anal. Chem., 2003, 75(9): 2086-2091.
- [9] 罗怡, 王晓东, 刘军山. 沉陷铜电极电化学微流控芯片的制备方法: 中国 ZL200410082842.2[P]. 2004.
(Luo Yi, Wang Xiao-dong, Liu Jun-shan. Subsidence copper electrode electrochemical microfluidic chip preparation [China, 200410082842.2 [P]. 2004.)
- [10] 钟群鹏, 赵子华. 断口学-中国工程院院士文库[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
(Zhong Jun-peng, Zhao Zi-hua. Fractography - Library of Chinese Academy of Engineering[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.)
- [11] 乔红超. 基于等离子体的聚合物微纳流控芯片制作研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
(Qiao Hong-chao. Fabrication of polymer micro/nanofluidic chip based on plasma technology[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.)
- [12] Zhao C F, Chen J Y, Wang Y. Damage mechanism and response of reinforced concrete containment structure under internal blast loading [J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2012(61): 12-20.
- [13] Ennouri T, Toan V, Phuong N. Mechanics and mechanisms of tear resistance of woven fabrics [J]. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2012(61): 33-39.
- [14] 栗大超, 姬永婕, 于海霞. 基于 AIBN 材料的微流体驱动用微型正压源[J]. 光学精密工程, 2012(20): 2246-2250.
(Li Da-chao, Ji Yong-jie, Yu Hai-xia. Micro positive pressure generator based on AIBN for driving micro fluid[J]. Optics and Precision Engineering, 2012(20): 2246-2250.)
- [15] 徐征, 王继章, 杨铎. 辅助溶剂对 PMMA 微流控芯片模内键合的影响 [J]. 光学精密工程, 2012(20): 321-328.
(Xu Zheng, Wang Ji-zhang, Yang Duo. Effect of assistant solvent on in-mold bonding of PMMA microfluidic chips [J]. Optics and Precision Engineering, 2012(20): 321-328.)
- [16] 刘翔, 皋华敏, 李铁. 低电压下静电力驱动的数字微流控芯片 [J]. 光学精密工程, 2011(19): 97-102.
(Liu Xiang, Mao Hua-min, Li-tie. Digital microfluidic chip by electrostatic manipulation in low voltage [J]. Optics and Precision Engineering, 2011(19): 97-102.)