

文章编号: 1007 - 4252 (2008) 01 - 0009 - 05

用于 MEMS 真空封装中的纳米吸气剂

陈松平^{1,2}, 孙道恒¹

(1. 厦门大学机电工程系, 厦门 361005; 2 厦门大学嘉庚学院, 漳州 363105)

摘要: 真空的获得和维持是目前 MEMS 真空封装技术中存在的主要难题之一。实验利用具有高比表面积和自身储气特性的碳纳米管 (CNTs) 作为骨架, 制备一种能在高真空环境 ($< 10^{-3}$ Torr, 分子状态) 和低温 (< 400) 下吸收活性气体的新型吸气剂——纳米吸气剂。与传统吸气剂意大利 SAES 公司的 St175 相比, 在 500 下激活 10min 后, 室温下, 单位质量的纳米吸气剂吸气速率约是 St175 的 1000 倍; 而带温 (320) 下测试, 约是 St175 (750 下激活 10min 后冷却至 400 下测试) 的 20 倍。

关键词: 碳纳米管; 真空封装; 纳米吸气剂

中图分类号: TB126 **文献标识码:** A

NanoGetters for MEMS hermetic packaging

CHEN Song-ping^{1,2}, SUN Dao-heng¹

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

2. Tan Kah Kee College, Xiamen University, Zhangzhou 363105, China)

Abstract: The vacuum obtains and maintenance is still still the main problem in the field of MEMS vacuum packaging technology. In this paper a novel getter, we call it nanogetter, based on carbon nanotubes (CNTs) with large surface area ratio and native gas adsorption is prepared to fabricate a novel getter, which is capable of getting active at high vacuum environment ($< 10^{-3}$ Torr, molecular state) and low temperature (< 400). The pumping speed of unit-weight nanogetters is up to 1000 times greater than St175 at room temperature after activation at 500 \times 10min, and nearly 20 times as large as St175 at 400 after activation at 750 \times 10min.

Key words: carbon nanotubes; vacuum packaging; nanogetters

0 引言

目前, 真空封装仍是 MEMS 技术的难题之一, 真空密封性的好坏对 MEMS 器件的性能有重要的

影响, 甚至决定着器件能否正常工作。由于键合材料和腔体材料残余气体的存在和释放, 随着器件工作时间的推移, 腔体内的真空度降低, 缩短了器件的

收稿日期: 2007 - 07 - 20; 修订日期: 2007 - 09 - 22

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50675184); 回国留学人员基金; 厦门大学新世纪优秀人才基金资助。

作者简介: 陈松平 (1975 -), 男, 硕士研究生 (E-mail: send_me@126.com)。

通讯作者: 孙道恒 (1964 -), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为微纳米系统制造技术等 (E-mail: sundh@xmu.edu.cn)。

使用寿命。利用吸气剂来吸收 MEMS 器件封装后的残余气体,提高并维持器件真空度,这样既可延长器件的使用寿命,又可以保证真空器件工作的稳定性和可靠性^[1]。然而,传统的吸气剂还存在着许多缺陷^[2]:多孔烧结吸气剂在 MEMS 微腔内难以装配,松散的吸气剂颗粒在烘烤激活过程中容易脱落,多孔薄膜吸气剂(HPTF)的丝网印刷技术和高温烧结导致使用时工艺过程复杂,成本高,与微加工工艺不兼容也是 HPTF 存在的另一个问题;D. Sparks^[3]的多层 Ti 薄膜的 NanoGetter 因吸气剂上的 Ti 薄膜没有多孔性,导致吸气效率低,成本高。提高吸气材料吸气特性的有效办法之一就是增大吸气材料本身的孔隙度,即提高比表面积^[4]。本文尝试利用大面积、管径均匀的 CNTs 作为骨架,制备高比表面积纳米吸气剂,与传统吸气剂相比,具有制备工艺简单、成本低和吸气速率大等特点。

1 实验部分

以 Ni/Fe 二元合金为催化剂,CH₄ 为碳源,Ar + H₂ 为载气,采用化学气相沉积(CVD)法在硅基上制备大面积均匀 CNTs。制备工艺是把溅射有 5nm 厚催化剂薄膜的基底放在瓷舟上,将其置于石英管中部,密封后抽真空约至 200Torr,通载气利用管式炉(型号 TF55035C)加热到反应温度,关闭载气,通 CH₄ 反应 10min 后在载气保护下冷却至室温,取出样品,利用 SEM(型号 LEO 1530)和 TEM(型号 H-600)观察所得到样品的形貌和内部结构。

利用 Ti 作为吸气材料,在已生长的 CNTs 纳米骨架上,采用直流磁控溅射(型号 JS-3X100B),溅射上一层 200nm 的 Ti 薄膜来制备纳米吸气剂。

利用热重分析仪 TGA(型号 STA 409EP)来定性评价纳米吸气剂对活性气体的吸附情况,取等量(40mg)的纯硅、溅射有催化剂的硅基底、硅基底上长有 CNTs 和纳米吸气剂四种不同样品粉末在空气气氛中进行热重分析,温升速率 10 °C/min,从室温升至 500 °C。

根据国家标准《非蒸散形吸气剂吸气性能测试方法》(GB 9506.8-88),利用动态定压法进一步定量测试纳米吸气剂的吸气特性。样品面积 215mm²,重量 1.33mg,对样品分别进行如下激活后进行测试:

1)保持 P_g 恒压 6.0 × 10⁻⁶ Torr,在 550 °C 下激活

10min 后,冷却到室温下测试;

2)保持 P_g 恒压 1.5 × 10⁻⁶ Torr,先 550 °C 下激活 10min 后,再 900 °C 下激活 30s,冷却到室温下测试;

3)保持 P_g 恒压 1.5 × 10⁻⁶ Torr,在 550 °C 下激活 10min 后,在 320 °C 下测试;

4)保持 P_g 恒压 6.0 × 10⁻⁶ Torr,在 550 °C 下激活 10min 后,在 320 °C 下测试。

2 实验结果与讨论

对 Si 基底上的黑色薄膜的形貌进行 SEM 观察,结果如图 1 a) 所示,从照片上可以看出这层黑色的薄膜是碳纳米管,而且相互紧密缠绕在一起,管径均匀(20~100nm)。刮取少量的黑色粉末放入无水乙醇中超声振荡分散 1 小时,然后将带有悬浮颗粒的酒精溶液滴到铜网上,使酒精挥发,放入 TEM 观测台上观察。图 1 b) 是观察到的 CNTs 透射电镜照片,从照片中可以明显地看出管内呈中空形状,说明产物是 CNTs 而不是碳纤维,同时还有“竹节”状结构存在。

通过自动氮吸附仪对 0.3721g 的样品进行测定得到的样品比表面积为 154.39m²/g,且 90% 左右的孔径在 2~100nm,进一步说明了样品中含有大量的中孔和大孔,这种多孔质的纳米骨架结构将有助于提高纳米吸气剂的吸气特性。

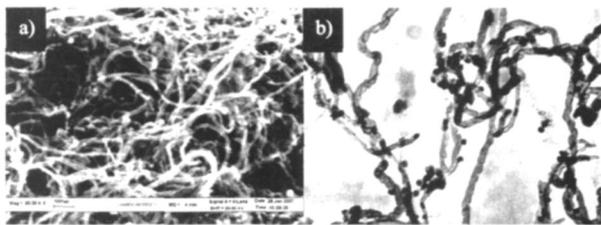


Fig 1 a) SEM image of CNTs, b) TEM image of CNTs (at 970 °C with the methane gas flowed at 40sccm × 15min)

图 1 a) CNTs 的 SEM 照片, b) CNTs 的 TEM 照片(温度: 970 °C, CH₄: 40sccm, 15min)

以生长的 CNTs 作为骨架,溅射上 200nm 的 Ti 薄膜作为吸气材料制备纳米吸气剂,图 2 为制备的 CNTs(温度: 1000 °C, CH₄: 80sccm, 反应 10min)经磁控溅射前后得到的样品 SEM 图,从图中可以清晰看出, CNTs 表面覆盖着一层 Ti 薄膜,粗糙的表面将有助于进一步提高纳米吸气剂的吸气特性。

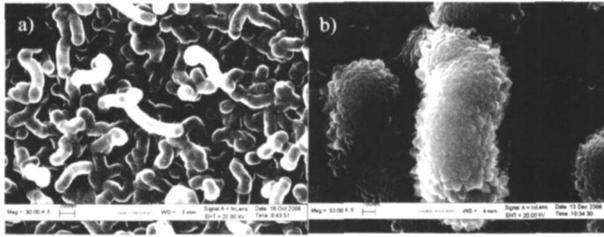


Fig 2 SEM images of Ti films sputtering on the CNTs before (a) and after (b)

图2 CNTs上溅射200nm Ti膜前 a)和后 b)的SEM图

通过 TGA 定性考察了纳米吸气剂的吸附特性,图3是四种不同的样品在空气气氛中的 TGA 曲线,从曲线可以清楚地看出纳米吸气剂样品在升温的过程中增重最快,其次是硅基上 CNTs样品,而 Si 基上溅射有催化剂的样品和纯 Si 样品的重量近乎不变,其关键原因是纳米吸气剂是在大比表面积的 CNTs 上溅射有真空金属材料 Ti, Ti 的吸气速率会随着温度的增加而变大,而 CNTs 样品由于自身的储气特性,故在升温过程中增重;而带催化剂的 Si 样品和纯 Si 样品的比表面积和孔隙度较小,在升温过程中几乎不与空气反应,故吸附量小而且趋于饱和,重量几乎不变。

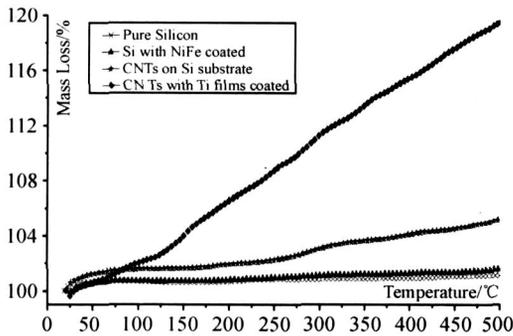
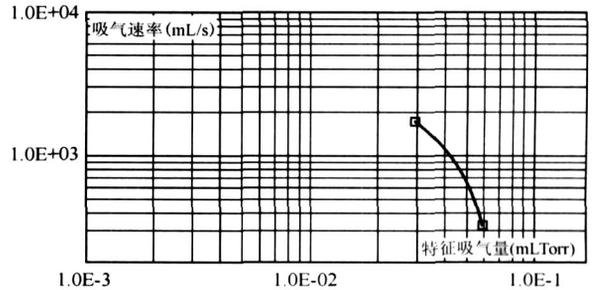


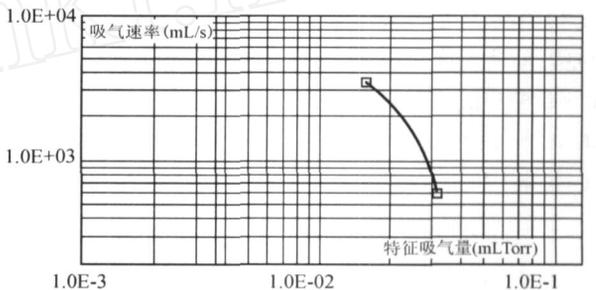
Fig 3 Weight gain vs temperature for the pure Si substrate, Si substrate with 5nm Ni/Fe films coated, CNTs grown on the Si substrate and CNTs with Ti films coated on the Si substrate

图3 纯硅、硅基上溅射5nm的Ni/Fe、Si基上长有CNTs和CNTs上溅射有Ti膜四种不同样品的重量与温度的关系曲线图

动态定压法是目前评价吸气剂吸气特性常用方法,图4给出了在室温下不同测试条件下纳米吸气剂对H₂的吸气特性曲线。从曲线可以分析得出,样品经过550℃激活10min后,再高温900℃激活30秒,冷却至室温,吸氢量微弱。这是由于在室温下,纯Ti吸气性能低,因而纳米吸气剂在室温下吸气量

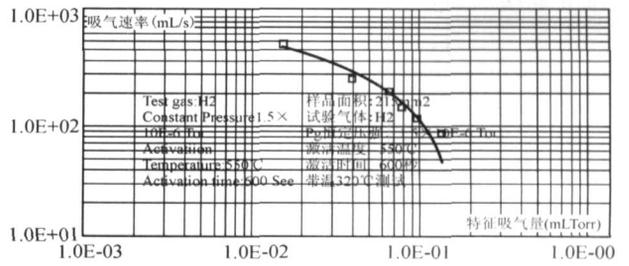


(Activation at 550°C×10min with a constant pressure P_g of 6.0×10⁻⁶Torr)
(P_g恒定压强: 6.0×10⁻⁶Torr; 激活温度: 550°C; 激活时间: 600秒)

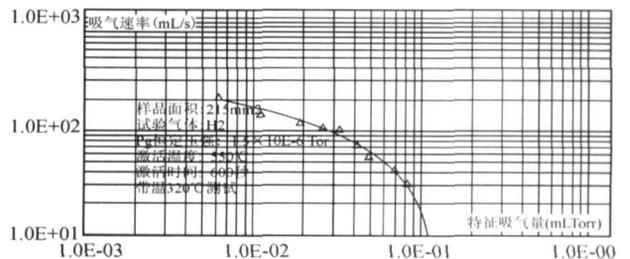


(Activation at 550°C×10min and then 900°C×30s with P_g 1.5×10⁻⁶Torr)
(P_g恒定压强: 1.5×10⁻⁶Torr; 激活温度: 900°C; 激活时间: 30秒)

Fig 4 Sorption tests of H₂ on nanogetters at room temperature
图4 纳米吸气剂在室温下的吸氢特性曲线



(Activation at 550°C×10min with P_g 1.5×10⁻⁶Torr.)
(P_g恒定压强: 1.5×10⁻⁶Torr; 激活温度: 550°C; 激活时间: 600秒)



(Activation at 550°C×10min with P_g 6.0×10⁻⁶Torr.)
(P_g恒定压强: 6.0×10⁻⁶Torr; 激活温度: 550°C; 激活时间: 600秒)

Fig 5 Sorption tests of H₂ on nanogetters at 320 °C
图5 纳米吸气剂在320℃下的吸氢特性曲线低,从图中

可以看出,当吸气量从 $0.02\text{mL} \cdot \text{Torr}$ 上升到 $0.05\text{mL} \cdot \text{Torr}$ 时,抽气速度约从 $5.0 \times 10^3\text{mL/s}$ 下降到 $7.0 \times 10^2\text{mL/s}$,抽速下降得较快。图 5 给出了该样品经过 550 激活 10min 后,在 320 下带温测试得到的数据,从图中看出样品呈现出一定的吸氢能力,测试的结果证实了纯 Ti 吸气需保持在 300 以上。意大利 SAES 公司开发的 St175 是一种利用钛钼合金粉末 (Ti: Mo = 9: 1) 根据特定工艺轻微压制和烧结而成的多孔烧结型吸气剂。吸气剂呈环状,外径 15mm,内径 6mm,厚度 2mm,重量 0.8g。图 6 是利用动态定压法在两种不同的测试条件下对其进行吸氢测试获得的曲线^[5],从图中可以看出,在同样的 400 下测试时,750 下激活 10min 后的吸气剂活性得到了提高,吸气量和抽气速度都比 500 下激活 10min 的大。

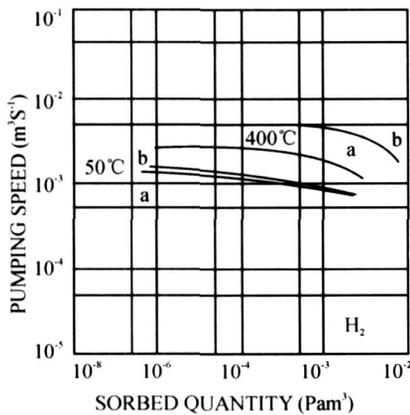


Fig 6 Sorption tests of H₂ on St175 getter at room temperature and at 400 °C, after activation at 500 °C × 10min (a) and at 750 °C × 10min (b). Gas pressure $3 \times 10^{-6}\text{Torr}$ ^[8].

图 6 St175 在室温和 400 °C 下的吸氢曲线 a) 500 °C 下激活 10min; b) 750 °C 下激活 10min (气体压力 $3 \times 10^{-6}\text{Torr}$)^[5]

下面对两个样品在不同测试条件下的单位质量吸气特性进行比较:图 7 是单位质量的纳米吸气剂和 St175 经过高温和低温激活后在室温条件下所得到的吸氢特性曲线图,从图中可以看出单位质量的纳米吸气剂的吸气速率约是 St175 的 1000 倍,但随着吸气量的增大,速率下降得比较快。而同样经过不同方式激活后,在带温下测试,单位质量的纳米吸气剂和 St175 的吸氢曲线如图 8 所示,从图中可知在 550 °C × 10min 激活后,当吸气量为 $0.04\text{mL} \cdot \text{Torr/mg}$ 时,单位质量的纳米吸气剂吸气速率约为 $150\text{mL}/(\text{s} \cdot \text{mg})$,是 St175 的近 20 倍,然而随着吸

气量的增加,纳米吸气剂的吸气速率下降得较快,故可推测每毫克的纳米吸气剂的吸气量不如 St175。

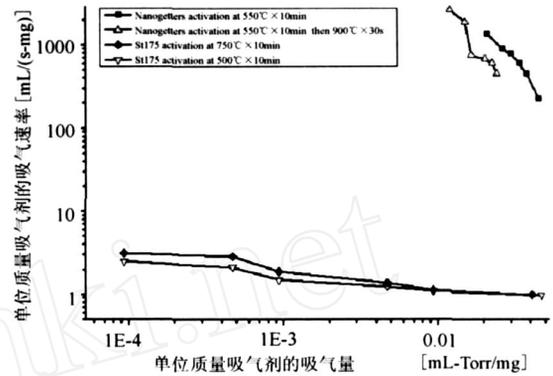


Fig 7 Sorption tests of H₂ on getter materials per milligram at room temperature with gas pressure $3.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ for St175 and $6.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ for nanogetters

图 7 气压 $3.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 时,室温下每毫克 St175 的吸氢特性曲线与气压 $6.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 时,每毫克纳米吸气剂的吸氢特性曲线。

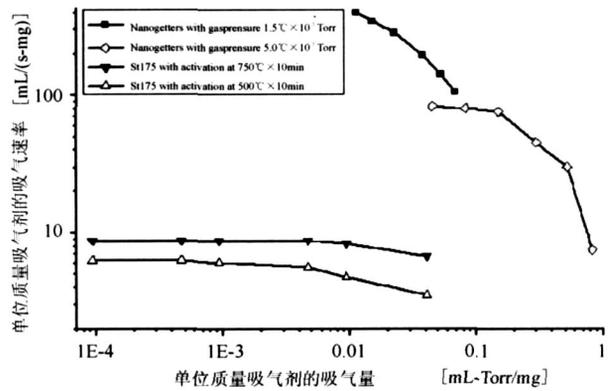


Fig 8 Sorption tests of H₂ on nanogetters per milligram at 320 °C and activation at 550 °C × 10min, St175 per milligram at 400 °C with gas pressure $3.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$

图 8 550 °C 下激活 10min 后,在 320 °C 下每毫克纳米吸气剂的吸氢特性曲线与气压 $3.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 时,400 °C 下每毫克 St175 的吸氢特性曲线。

3 结论

利用 CNTs 作为骨架制备的纳米吸气剂通过增加吸气剂的比表面积和孔隙度,增强了吸气剂的化学吸附作用,提高了吸气速率。本文中如果采用合金粉末 (如 Ti - Mo, Ti - Zr - V, Zr - V - Fe 等) 代替 Ti,这一性能将有望进一步提高。

参考文献:

- [1] Ferrario B. Use of getters in vacuum systems[J]. **Vacuum**, 1987, (7): 37375 - 37377.
- [2] Marco Moraja, Marco Amiotti Design, Test, Integration & Packaging of MEMS/MOEMS[J]. 2003, 5: 346
- [3] Sparks D, Massoud - Ansari S, Najafi N. Chip - Level Vacuum Packaging of Micromachines Using NanoGetters [J]. **IEEE Transactions on Advanced Packaging**, 26 (3): 183 - 187.
- [4] 万玉金. 吸气剂 [M]. 江苏: 江苏科学技术出版社, 1983.
- [5] Giorgi E, Boffito C, Bobognesi M. A new Ti - based non - evaporable getter [J]. **Vacuum**, 1990, (41): 1935 - 1937.

www.cnki.net