

DOI: 10.7652/xjtuxb201501023

阳极键合用高分子固体电解质的性能研究

阴旭, 刘翠荣, 赵为刚

(太原科技大学材料科学与工程学院, 030024, 太原)

摘要: 根据微机电系统(MEMS)封装中常用的阳极键合技术的特点,采用机械合金化法制备了高分子固体电解质,用作新的阳极键合材料。采用傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和同步辐射小角 X 射线技术(SAXS)等手段研究了锂盐加入量对络合成的阳极键合用聚氧乙烯(PEO) LiX 的导电性能的影响,进而探讨了高分子固体电解质作为新型封装材料在阳极键合应用中的可行性。结果表明:相对于 LiPF_6 ,络合 LiClO_4 更容易增加锂离子的迁移数,能更有效地阻碍高分子固体电解质的结晶,使得无定形区的含量增加;对于制备出的阳极键合用 PEO- LiClO_4 高分子固体电解质材料,随着锂盐含量的增加,PEO 与锂盐之间的络合结构变得更松弛,该络合体系的有序性变差,无序度增大,这种结构在静电场作用下更容易破坏,因而电导率更高,键合质量良好。

关键词: 封装;聚氧乙烯;阳极键合;固体电解质

中图分类号: TG42 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2015)01-0139-04

Properties of Solid Polymer Electrolyte for Anodic Bonding

YIN Xu, LIU Cuirong, ZHAO Weigang

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Anodic bonding is a common method used in MEMS packaging. In this study, the mechanical alloying was adopted to prepare the solid polymer electrolyte as the new anodic bonding material according to the features of anodic bonding technology. The conductive behaviours of different contents of PEO-LiX for anodic bonding were analyzed by means of Fourier infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction, and small angle X-ray synchrotron radiation technology (SAXS). Then the feasibility of the solid polymer electrolyte applying as a new type of packaging material in anodic bonding was discussed. The results show that the complex LiClO_4 is easier to increase the transference number of the lithium ions compared with LiPF_6 , and can prevent the crystallization of the solid polymer electrolyte more effectively to increase the content of amorphous region. The study also finds that, with the increase in lithium content, the complex structure between PEO and lithium salt becomes looser, the degree of disorder increases, and this structure can be destroyed more easily by the action of electrostatic field, leading to a higher conductivity and better bonding quality.

Keywords: packaging; poly ethylene oxide; anodic bonding; solid electrolyte

封装是复杂微机电系统(MEMS)制造的重要环节之一^[1]。阳极键合是封装技术中最主要的方法,它最显著的特点是在比较低的温度和不加中间材料的情况下,利用直流电场直接实现材料的

收稿日期: 2014-04-03。 作者简介: 阴旭(1977—),男,博士,讲师;刘翠荣(通信作者),女,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51275332);山西省研究生优秀创新项目(20123104);山西省大学生创新训练计划资助项目(2013240)。

网络出版时间: 2014-10-23 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20141027.1541.001.html>

固态连接^[2],具有工艺简单、键合强度高、密封性好等优点。目前对于采用阳极键合技术进行的封装,康宁公司生产的 Pyrex 玻璃是最理想的键合材料,但是这种玻璃只有在较高键合温度下才能实现理想键合,并由此引起较大的键合应力,该应力会影响 MEMS 的前端工艺,造成结构损坏^[3]。降低封装成本也是 MEMS 器件面临的一大挑战,因此推动阳极键合技术广泛应用的重点在于新材料的发展。相对于玻璃,高分子材料具有很大的相对分子质量,更小的质量和更低的密度,并且具有优良的力学性能、绝缘性能和隔热性能^[4]。因此,配合研究快速、低温、高质量的阳极键合技术,研究用高分子固体电解质材料替代玻璃进行封装就具有重要的意义^[5]。

高分子固体电解质材料是由大相对分子质量的高分子本体与碱金属盐外加无机填料构成,高分子本体中含有能起配位作用的给电子基团,碱金属盐外加无机填料组成复合电解质^[6]。作为新型的键合材料,高分子固体电解质材料的连接性能主要取决于电导率、离子迁移数和金属盐的扩散系数,其中较高的离子电导率是阳极键合的关键。虽然目前已有不少关于高分子固态电解质材料的研究,但对电荷传输的基本问题仍没弄清,有很多问题仍需要进一步解决。同时,含碱金属离子的高分子体系的封装应用还取决于其物理性能,而材料的物理性能与其结构密切相关,因此对含碱金属离子的高分子体系的结构进行研究具有重要的理论意义和实际应用价值。聚氧乙烯(PEO)作为一种高分子主体可溶解大量的无机锂盐,从而可络合成 PEO-LiX 高分子固体电解质材料,PEO 与无机锂盐络合物的电导主要是该络合物处在非晶相高弹区时的贡献^[7]。PEO 是与锂盐络合效果最佳的高分子材料,因此是一种比较理想的全固态高分子固体电解质(SPE)的高分子基体,大部分关于全固态高分子固体电解质的研究都是基于 PEO 进行的。

1 阳极键合用高分子固体电解质材料的制备

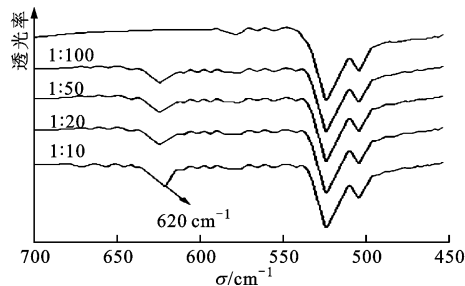
以 PEO 为基体,分别选用 2 种不同种类的碱金属锂盐 LiClO_4 和 LiPF_6 作为电解质原料,PEO 粉体的纯度(质量分数)大于 99.36%,粒度小于 $80\text{ }\mu\text{m}$,相对分子质量大于 500 万。磨料选用直径为 $4\sim 10\text{ mm}$ 的玛瑙球,球料质量比为 50:1;球磨在行星式高能球磨机上进行,球磨机转速为 200 r/min ,球磨时间为 24 h。球磨过程采用先湿磨再干

磨的球磨方式,湿磨使得 PEO 与无机锂盐相互络合,能形成 PEO-X 纳米级颗粒,干磨可以进一步抑制 PEO 结晶,提高室温电导率,从而满足阳极键合对材料的要求^[8]。

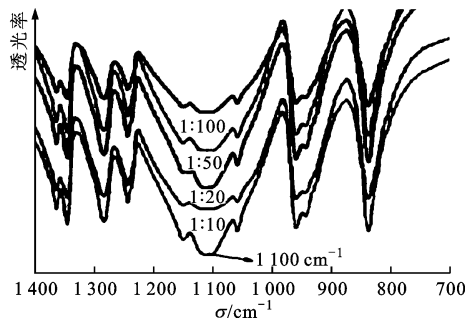
2 分析与讨论

2.1 离子导电高分子 PEO- LiClO_4 的导电机理

图 1 是 PEO- LiClO_4 络合体系的红外谱图。由图 1a 可以发现:加入 LiClO_4 以后,PEO- LiClO_4 络合体系的红外谱在 620 cm^{-1} 处出现了新峰,该处的谱峰对应于负离子 ClO_4^- ,随着锂盐的继续加入,红外谱峰逐渐变强,这说明 ClO_4^- 与 Li^+ 发生了解离。由图 1b 可见,随着 LiClO_4 含量的增加,PEO- LiClO_4 络合体系的红外谱在 $1\text{ }100\text{ cm}^{-1}$ 处谱峰面积变大,峰形变宽,对应于 C—O 伸缩振动吸收峰。分析图 1 可知, Li^+ 与 C—O 发生了络合作用。由于 ClO_4^- 具有对称正四面体结构,它与 Li^+ 的结合能力较弱,易于离解,并且随着 LiClO_4 含量的增加,与分子链中 O 配位的 Li^+ 数量增加,因此在红外谱图上显示 $1\text{ }100\text{ cm}^{-1}$ 处谱峰变强。



(a) $\sigma = 450 \sim 700\text{ cm}^{-1}$



(b) $\sigma = 700 \sim 1\text{ }400\text{ cm}^{-1}$

图 1 不同 LiClO_4 与 PEO 质量比的络合体的红外谱图

2.2 X 射线散射分析

图 2 和图 3 是离子导电高分子 PEO- LiClO_4 的 X 射线小角散射(SAXS)分析结果,其中 q 为散射矢量。从图中可以看出,这种络合物随着锂盐含量的上升,其散射环变得不清晰,并且散射环强度随锂盐

含量的增加而有所减弱,使该络合体系的有序性变差,无序度增大,这就削弱或破坏了络合结构,使得 PEO 与锂盐之间的络合结构变得松弛,呈现多孔性。选用 1 价离子主要是因为若采用多价离子,则会因离子间相互作用非常大而不利于导电。选用半径小的离子可降低迁移电阻,但同时也会引起较大的静电阻力,所以有时会出现采用大的阳离子时获得较高电导率的情况。阴离子一般采用较大的软离子,如 ClO_4^- 。软阴离子对阳离子产生的静电作用较弱,因而它的盐也易于解离。

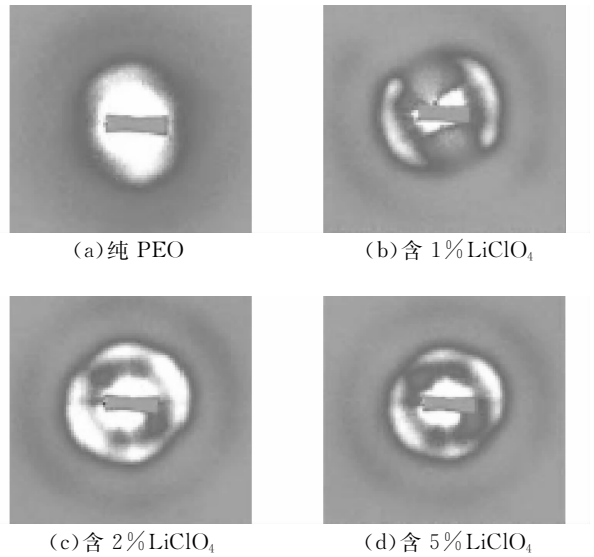


图 2 含不同质量分数 LiClO_4 的 PEO 的二维 SAXS 图样

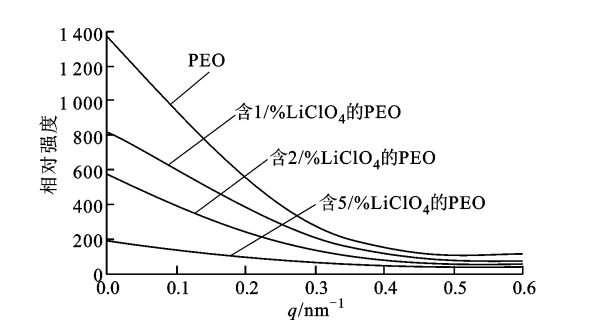


图 3 含不同质量分数 LiClO_4 的 PEO 的一维 SAXS 散射曲线

2.3 XRD 分析

高分子电解质的电导率除了与锂盐含量关系密切之外,还与碱金属盐的种类有关。图 4 是 PEO-LiPF_6 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱,图 5 是 PEO-LiClO_4 的 XRD 图谱。由图可见,2 种高分子固体电解质的图谱分别都在 2θ 为 19° 和 23° 处各有 2 个明显的衍射峰,2 种不同碱金属盐的络合都没能改变衍射峰的位置,但 PEO-LiClO_4 的衍射峰强度明显降低,表明相对于 LiPF_6 ,络合 LiClO_4 能更有效地阻碍高分子固体电解质的结晶,使得无定形区的含

量增加,这样在阳极键合强静电场作用下有利于锂离子在 高分子固体电解质中的迁移。

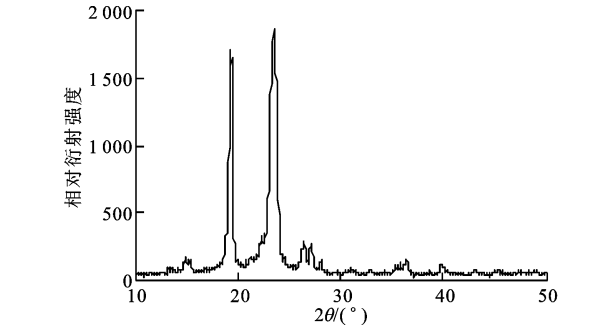


图 4 PEO-LiPF_6 的 XRD 图谱

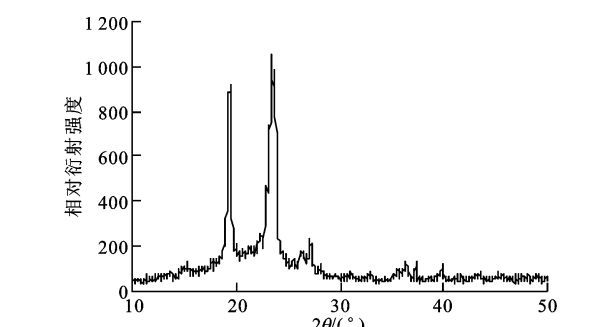


图 5 PEO-LiClO_4 的 XRD 图谱

2.4 锂离子迁移数的测定

在阳极键合中,锂离子的迁移数是反映键合强度的一个重要指标^[9-10],锂离子迁移数的增加可提高高分子电解质与金属铝的键合强度。锂离子迁移数的测量采用稳态电流与交流阻抗相结合的方法,测量结果如下: PEO-LiPF_6 的锂离子迁移数为 0.216; PEO-LiClO_4 的锂离子迁移数为 0.295。这一结果表明,相对于络合 PEO-LiPF_6 ,络合 LiClO_4 更容易增加锂离子的迁移数,使得锂离子在复合高分子固体电解质中更容易传输正电荷,在阳极键合中的外加强静电场作用下,锂离子很容易沿着 PEO 中的非晶链段迁移,因此锂离子迁移数的增加更容易获得较高的键合强度。

图 6 是不同温度下测得的 PEO-LiClO_4 和 PEO-LiPF_6 的电导率随 2 种锂盐含量的变化趋势。从图中可以看出:随着 LiPF_6 含量的增加,该体系的电导率先大幅增加,然后有所下降,当 PEO 与锂盐的质量比为 8 时,体系的电导率最大;随着 LiClO_4 含量增加,体系的电导率先是有所增加,然后在质量比为 10 到 8 范围内略有下降,继而又大幅上升。因此,选用 LiClO_4 进行络合所得的离子导电性能优于选用 LiPF_6 的。此外, LiClO_4 的离解能又小于 LiPF_6 的,在相同含量下 LiClO_4 更易于离解,因此随着锂盐含量的增加,载流子的浓度也持续增加,高分子固

体电解质的电导率随之增大。

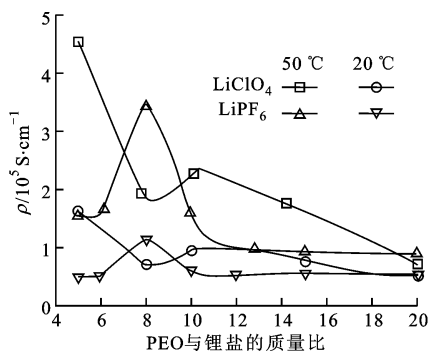


图6 锂盐含量对高分子固体电解质电导率的影响

3 阳极键合实验

选用络合性能较好的 PEO-LiClO₄ 与金属铝进行键合,键合界面如图7所示。在扫描电镜(SEM)下观察发现,键合界面没有剥离现象,键合紧密,在 PEO-LiClO₄ 和金属铝的界面处有较为明显的过渡区。分析认为,中间过渡层的产生是两者能够实现连接的主要原因。

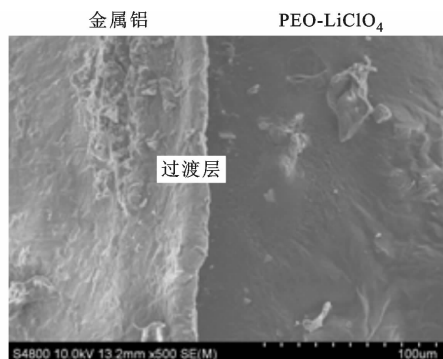


图7 阳极键合界面的 SEM 照片

4 结 论

(1)FTIR 分析发现,锂离子能和 PEO 中的醚基发生作用,随着 LiClO₄ 的加入,在络合体系的红外谱图上 1 100 cm⁻¹和 620 cm⁻¹处谱峰变强。

(2)SAXS 分析表明,随着锂盐含量的增加,PEO 与锂盐之间的络合结构变得松弛,呈现多孔性,从而可为此后强静电场作用下促使锂离子迁移提供基础。

(3)锂离子迁移数的测定结果表明,相对于络合 LiPF₆,络合 LiClO₄ 更容易增加锂离子的迁移数,且 LiClO₄ 的分解能更小,电导率更高。

(4)XRD 分析表明,相对于络合 LiPF₆,络合 LiClO₄ 能更有效地阻碍高分子固体电解质的结晶,使得无定形区的含量增加,电导率更高。

(5)PEO-LiClO₄ 和金属铝的键合质量良好,界面过渡层的产生是两者实现连接的主要原因。

参考文献:

- [1] 朱福龙. 基于工艺力学的 MEMS 封装若干基础问题研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [2] 吴登峰, 邬玉亭, 褚家如. 阳极键合工艺进展及其在微传感器中的应用 [J]. 传感器技术, 2002, 21(11): 4-7.
- [3] 张东梅, 叶枝灿, 丁桂甫, 等. 用于 MEMS 器件的键合工艺研究进展 [J]. 电子工艺技术, 2005, 25(6): 315-318.
- [4] ZHANG Dongmei, YE Zhican, DING Guifu, et al. Advances bonding process for MEMS devices [J]. Electronic Technology, 2005, 25(6): 315-318.
- [5] 王立仕. 锂离子电池纳米复合聚合物电解质的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [6] RAJARSHISAH N F, BIDSTRUP-ALLEN S A, KOHL P A. Packaging-compatible wafer level capping of MEMS devices [J]. Microelectronic Engineering, 2013, 104: 75-84.
- [7] MASOUD E M, EL-BELLIHI A A, BAYOUMY W A, et al. Organic-inorganic-composite polymer electrolyte based on PEO-LiClO₄ and nano-Al₂O₃ filler for lithium polymer batteries: dielectric and transport properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 575(11): 223-228.
- [8] JIANG Hongji. Chemical preparation of graphene-based nanomaterials and their applications in chemical and biological sensors [J]. Small, 2011, 7(17): 2413-2427.
- [9] 孟庆森, 张丽娜. 铝与硼硅玻璃场致扩散连接形成机理 [J]. 焊接学报, 2010, 22(4): 63-65.
- [10] MENG Qingsen, ZHANG Lina. Aluminium and boron silicate glass field diffusion bonding mechanism [J]. Welding Journal, 2010, 22(4): 63-65.
- [11] MROZEK P. Glass-to-glass anodic bonding using TiN_x interlayers for fully transparent device applications [J]. Sensors and Actuators: A Physical, 2012, 174(6): 139-143.
- [12] XIONG Dehua, CHENG Jinshu, LI Hong, et al. Anodic bonding of glass-ceramics to stainless steel coated with intermediate SiO₂ layer [J]. Microelectronic Engineering, 2010, 87(9): 1741-1746.

(编辑 葛赵青)