

无机填料对高分子固体电解质与金属铝 键合性能的影响

阴 旭, 刘翠荣, 杜 超, 吴常雄

(太原科技大学 材料学院, 太原 030024)

摘 要: 阳极键合技术是一种在 MEMS 封装技术中常用的一种方法, 目前仅可实现玻璃与金属、玻璃与半导体材料的键合; 试验采用聚氧乙烯(PEO)为基质, 复配少量纳米无机填料, 制备出新型的固态复合聚合物电解质作为新的阳极键合材料, 通过采用 DSC 和 XRD 等分析手段研究 PEO 与无机填料的相互作用及导电机理, 进而探讨聚合物固体电解质作为新型的封装材料在阳极键合应用中的可行性。结果表明, 无机填料的加入有效的抑制了 PEO 的结晶, 使得键合界面过渡层明显, 键合质量良好。

关键词: 无机填料; 阳极键合; 固体电解质; 离子导电

中图分类号: TG 457 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2015)11-0037-04

0 序 言

复杂的微机电系统中, 经常需要封装基片结构, 因此封装方法是 MEMS 系统的关键, 封装的质量好坏将直接影响到 MEMS 系统的使用寿命和应用范围^[1]。对 MEMS 系统封装来说, 封装技术主要依赖于封装材料的发展, 封装材料具有重要的基础地位、先行地位和制约地位^[2]。相反发展新的封装技术又会进一步推动了封装材料的创新。因此封装材料和封装技术两者之间存在着相互促进又相互影响的关系。

阳极键合是常用的封装技术之一, 其过程实质是固体电化学反应过程^[3], 其键合过程是在键合温度条件下, 固体电解质中的碱金属离子受热离解, 通电后施加于固体电解质与阳极金属之间的电场, 使固体电解质中的碱金属离子从阳极附近迅速向阴极移动, 并在阴极表面析出, 在固体电解质与阳极界面附近形成约几微米厚度的极化碱金属离子耗尽层, 负电荷在该耗尽层内不断积累; 同时在阳极表面产生相应的镜像电荷, 在固体电解质耗尽层中产生高强度电场, 固体电解质厚度方向上的电压降主要在耗尽层区域, 非耗尽层区域电压降较小, 耗尽层附近电场高达 10^6 V/cm, 电场在阳极金属和固体电解质界面产生了巨大的静电场吸引力, 耗尽层中负离子向

阳极金属界面移动, 使固体电解质的耗尽层产生弹性变形以及粘性流动, 最终与金属表面紧密接触。在固体电解质与金属界面处发生了不可逆的氧化反应^[4]。

高分子固体电解质材料是由大分子量的聚合物本体与碱金属盐并加有无机填料构成, 前者含有能起配位作用的给电子基团, 后者称为复合电解质^[5]。作为新型的键合材料, 其连接性能主要取决于(1)电导率;(2)离子迁移数目;(3)金属盐的扩散系数等三个方面^[6]。其中较高的离子电导率是阳极键合的关键。而 PEO(聚氧乙烯)作为一种聚合物主体可溶解大量的无机锂盐从而获得较高的室温电导率, 同时 PEO 还是迄今络合效果最佳的高分子, 应用的也最多^[7]。通过采用 X 射线衍射分析发现, PEO 与碱金属离子的络合具有一定化学计量关系, 其基本结构为(PEO)₄-MX, 即氧原子与金属原子数之比为 4, 研究还发现, PEO 与碱金属盐络合物的电导率主要是处在非晶相高弹区的贡献^[8,9]。因此在键合过程中通过抑制 PEO 分子链的重组和结晶, 稳定较大的无定形区, 可以提高以 PEO-MX 为代表的高分子固体电解质的电导率^[10]。

1 高分子固体电解质的制备

1.1 所用原料

试验所需药品如表 1 所示。

表 1 试验所需药品

Table 1 Primary materials in experiment

药品名称	分子式	纯度
聚氧乙烯	$\text{H}-(\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-})_n\text{-OH}$	分析纯
高氯酸锂	LiClO_4	分析纯
乙腈	CH_3CN	工业纯
无机填料	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	分析纯

1.2 高分子固体电解质的配制方法

试验所需的高分子固体电解质采用以下方法完成制备,步骤如下. (1) 球磨:将 PEO, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末原料按质量比为 20:1 放入玛瑙罐中共混待球磨,研磨所需的玛瑙球直径分别为 2,4,6 mm(6:3:1),球料比为 8:1,球磨预设转速为 300 r/min,球磨时间为 10 h,球磨后将混合粉末放在 80 ℃ 真空箱干燥 48 h 后备用;(2) 压片:将干燥后的混料装入压机进行压片,最终压制成直径为 25 mm,厚度为 2 mm 的圆片;(3) 润湿:将一定量的无水 LiClO_4 溶于乙腈溶液中,配成浓度为 5% 的 LiClO_4 溶液,利用滴管将该溶液滴于压片表面,待其自然烘干后待阳极键合用.

2 分析与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是加与不加无机填料 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所对应的 XRD 图谱,扫面范围(2θ) $10^\circ \sim 50^\circ$. 三种物质的图谱分别都在 $2\theta = 19^\circ, 23^\circ$ 处有两个明显衍射峰,无机填料 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加入没能改变衍射峰的位置,但衍射峰强度明显降低,因此分析表明, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加入,有效的阻碍了 PEO-LiClO_4 高分子固体电解质的结晶,使得无定形区的 PEO-LiClO_4 含量增加,这样在阳极键合作用下有利于锂离子在 高分子固体电解质中的迁移.

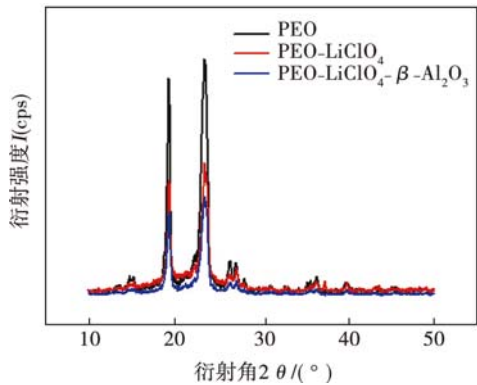


图 1 XRD 分析图谱
Fig. 1 XRD analysis

2.2 DSC 分析

图 2 是加与不加无机填料 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所对应的 DSC 示差扫描热分析,PEO 熔点比较低,扫描温度范围为 0 ~ 80 ℃ ,升温速度为 5 ℃/min. $\text{PEO-LiClO}_4\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成的 DSC 曲线显示在 64 ℃ 位置有个明显的峰值,而 PEO-LiClO_4 的明显峰值位于 74 ℃ 附近,该峰值位置正是 PEO 由结晶态向无定形态的转变点,因此分析表明,无机填料 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的填入,降低了高分子固体电解质的玻璃态转变温度,这就进一步说明 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对 PEO 结晶的确有明显的抑制效果,这样一来更有助于低温下的阳极键合中离子的扩散.

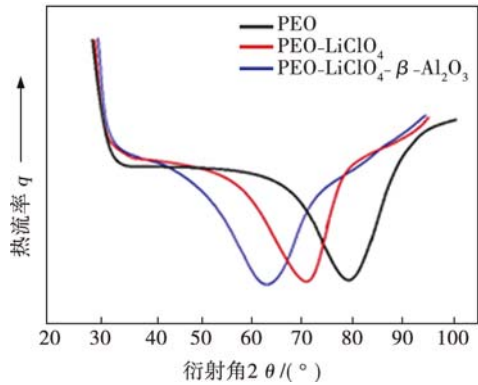


图 2 DSC 分析
Fig. 2 Differential scanning calorimeter

2.3 超景深光学显微分析

将制备好的不同压片固态高分子材料用基恩士 VHX-2000 型超景深显微系统进行扫描分析,如图 3 所示,PEO 的表面呈现球晶结构,这种球晶结构是由很多相互过分缠结的分子链所构成,聚合物链段的运动正是带动 Li^+ “解络合—再络合”过程的反复进行而实现导电的,然而分子链的运动一旦受到限制,传质效率就会降低. 但通过加入无机填料后,制备

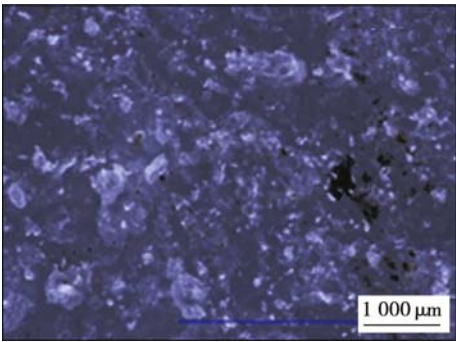


图 3 PEO 的微观形貌
Fig. 3 Micro morphology of PEO

成的高分子固体电解质的微观形貌发生明显的变化,如图 4 所示,表面更加光滑,代替了原有的球形结构. 通过分析表明,无机填料的加入影响了 PEO 的结晶过程,可能会引起高分子固体电解质界面电阻的降低,从而导致聚合物电解质膜的界面电阻的下降,提高了室温电导率,因此这种复合高分子固体电解质材料在阳极键合过程中电荷的传输更为容易.

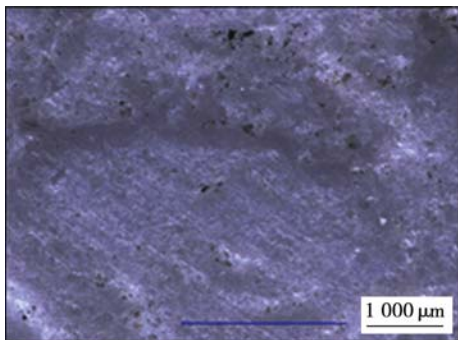


图 4 PEO-LiClO₄-β-Al₂O₃ 的微观形貌

Fig. 4 Micro morphology of PEO-LiClO₄-β-Al₂O₃

3 阳极键合试验

将制备好的 PEO-LiClO₄-β-Al₂O₃ 薄圆片与铝箔叠放并夹持于专用键合试验炉平台的正负电极之间,铝箔接正极,PEO-LiClO₄-β-Al₂O₃ 接负极. 图 5 是键合界面在扫描电镜下所呈现的微观形貌,可以看到有一层明显的过渡层 B,键合界面质密而连续,没有出现明显的孔洞和缝隙,分析认为,过渡层的形成是两者连接的主要原因. 图 6 是其对应的 EDS 图谱,可以看出,在 16 ~ 21 μm 的过渡层处 Al 元素发生了迁移,O 元素在此处有略微的迁移并发生了聚集含量略微高于其两侧,C 元素在该区域也发生了迁移.

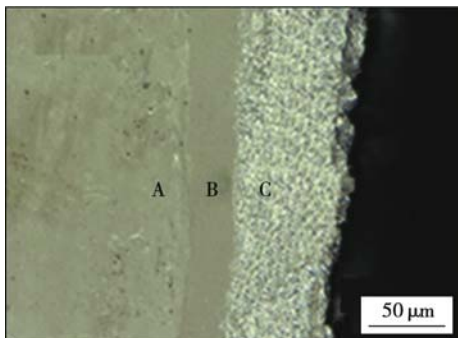


图 5 键合界面的 SEM

Fig. 5 SEM of bonding interface

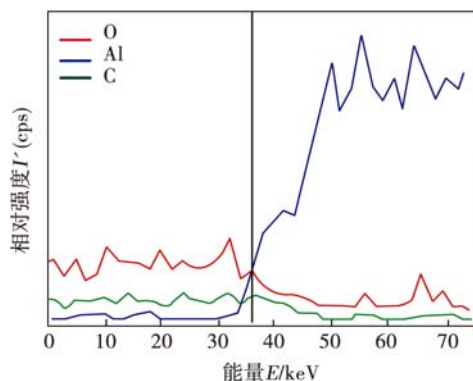


图 6 键合界面的 EDS

Fig. 6 EDS spectrum analysis of bonding interface

4 结 论

(1) 通过 XRD 分析,无机填料的加入有效的阻碍了 PEO-LiClO₄ 高分子固体电解质的结晶.

(2) DSC 结果表明,无机填料的加入降低了高分子固体电解质的玻璃态转变温度,更有利于在阳极键合强静电场作用下高分子固体电解质中离子的扩散.

(3) 无机填料的加入对于微观形貌的变化,有降低高分子固体电解质界面电阻的效果,从而提高了室温电导率.

(4) 无机填料的加入使得键合界面形成明显过渡层,该过渡层是两者连接的主要原因.

参考文献:

- [1] Rajarshi Saha, Nathan Fritz, Sue Ann Bidstrup-Allen, *et al.* Packaging-compatible wafer level capping of MEMS devices[J]. Micro-electronic Engineering, 2013, 104: 75 - 84.
- [2] 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.
- [3] 孟庆森, 喻 萍, 张莉娜. 金属与硼硅玻璃场致扩散连接形成机理[J]. 焊接学报, 2001, 22(4): 25 - 28.
Meng Qingsen, Yu Ping, Zhang Lina. Formation mechanism of the formation mechanism of the metal and boron silicon glass field[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2001, 22(4): 25 - 28.
- [4] 刘翠荣, 孟庆森, 胡立方. Pyrex 玻璃与 Kovar 合金阳极键合界面微观结构及其形成机制[J]. 焊接学报, 2008, 29(2): 73 - 76.
Liu Cuirong, Meng Qingsen, Hu Lifang. Microstructure and formation mechanism of Pyrex glass and Kovar alloy anodic bonding interface[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(2): 73 - 76.
- [5] Emad M Masoud, El-Bellihi A -A, Bayoumy W A, *et al.* Organic-inorganic composite polymer electrolyte based on PEO-LiClO₄

- and nano- Al_2O_3 filler for lithium polymer batteries; dielectric and transport properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 575: 223–228.
- [6] Wang Lishi, Yang Wensheng, Wang Jian, *et al.* New nanocomposite polymer electrolyte comprising nanosized ZnAl_2O_4 with a mesopore network and PEO- LiClO_4 [J]. Solid State Ionics, 2009, 180: 392–397.
- [7] Masoud E M, El-Bellhi A -A, Bayoumy W A, *et al.* Effect of LiAlO_2 nanoparticle filler concentration on the electrical properties of PEO- LiClO_4 composite [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(3): 1148–1154.
- [8] Seok K, Jin P S. Preparation and ion-conducting behaviors of poly (ethyleneoxide)-composite electrolytes containing lithium montmorillonite[J]. Solid State Ionics, 2009, 178: 973–979.
- [9] Karmakar A, Ghosh A. Dielectric permittivity and electric modulus of polyethylene oxide (PEO)- LiClO_4 composite electrolytes [J]. Current Applied Physics, 2012, 12: 539–543.
- [10] 冯庆. 纳米 SiO_2 复合聚电解质的制备及电化学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 15–20.
- Feng Qing. Preparation and electrochemical properties of nano SiO_2 composite polymer electrolyte[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(1): 15–20.

作者简介: 阴旭,男,1977年出生,博士研究生. 主要从事焊接方面的科研和教学工作. 发表论文15篇. Email: 48872594@qq.com

通讯作者: 刘翠荣,女,教授,博士研究生导师. Email: yinxujia@163.com

书讯

◇令传承焊接基础的经典著作

◇典藏焊接图书的必备书目



书号: 978-7-111-49282-5
定价: 238.00元

《焊接手册第3卷焊接结构》 第3版(修订本)

《焊接手册》是由中国机械工程学会焊接学会在全国范围内组织专家编写的一部综合性专业工具书,是焊接学会为生产服务的具体体现。此次修订是在第3版的基础上,依然保持内容选材广泛的特点,突出手册的实践性、准确性、可靠性;采纳了近几年国内外焊接生产技术飞速发展的成果、新颁布的国内外标准。

全套手册共计3卷,本书为其中的第3卷,共33章:第1篇焊接结构基础;第2篇典型焊接结构设计;第3篇焊接结构生产。第1篇主要从各个细节方面讲述了焊接结构中应注意的问题,主要包括接头设计、力学性能、变形、疲劳、环境效应等。第2篇按行业将焊接的典型结构进行了详细的讲解。第3篇主要对工艺、检测、组织与经济、车间设计、安全防护等作了介绍。

编辑热线:010-88379733 购书热线:010-88379425 传真:010-68351729 焊接读者QQ群:219146670

传真购书请注明:姓名、详细地址、邮编、联系电话、传真、E-mail、所购图书书名、书号、数量、是否需要发票及发票抬头