论文

芯片级铷原子气室的制备

李新坤^{①②*}, 王飞飞^③, 梁德春^{①②}, 金鹏^③, 王占国^③^① 北京航天控制仪器研究所, 北京 100039^② 中国航天科技集团公司量子工程技术研究中心, 北京 100094^③ 中国科学院半导体研究所半导体材料科学重点实验室, 北京 100083

* 通信作者. E-mail: phylxk@semi.ac.cn

收稿日期: 2014-09-01; 接受日期: 2014-10-10; 网络出版日期: 2014-12-16

摘要 本文设计了一套技术方案, 用于制备量子传感仪表的核心物理组件芯片级铷原子气室, 工艺流程包括微小型硅孔容器制备、叠氮化铷 (RbN_3) 填充、晶圆级气密封装, 以及叠氮化铷光照分解等. 利用阳极键合技术, 通过改进的玻璃/硅片/玻璃三层晶圆气密封装工艺完成了芯片级铷原子池的封装制备. 为实现玻璃/硅片/玻璃三层晶圆键合, 在完成玻璃/硅片两层晶圆键合后, 采用倾斜角度溅射的方法在玻璃/硅片键合结构的背面 (即玻璃一面) 和侧边镀制了一定厚度的 Al 金属膜, 将电学接触引导至硅片, 然后进行第二次阳极键合, 以此获得高质量的玻璃/硅片/玻璃三层键合结构. 通过显微镜、芯片剪切力测试和 He 检漏仪等手段对键合结构进行检测分析表明, 三层键合结构的两个键合截面均具有良好的键合强度, 键合结构的气密性优于 $2.5 \times 10^{-8} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 完成气密封装后, 采用光辐照分解的方法使腔室中的 RbN_3 分解成 Rb 和 N_2 , 获得了以 N_2 作为缓冲气体的铷原子池. 通过透射光谱表明 Rb 有效地存在于腔室之中, 证明了该工艺方案对制备芯片级碱金属原子气室是简便可行的.

关键词 量子传感 原子气室 碱金属 叠氮化铷 阳极键合

1 引言

随着量子工程技术的发展以及微纳加工、微系统集成等技术手段的进步, 微小型化、超低功耗、芯片级系统集成成为原子干涉磁力仪、原子钟、原子陀螺仪等量子仪表的发展趋势^[1~3]. 对于此类基于原子能级跃迁的量子传感器件, 其核心物理组件是碱金属原子气室. 近年来, 研究人员开发出多种制备碱金属原子气室的技术手段, 例如玻璃气泡吹制、玻璃纤维烧结、玻璃/硅片/玻璃阳极键合等. 其中玻璃/硅片/玻璃阳极键合技术是批量制备芯片级碱金属原子池的一种有效途径. 采用此种技术制备碱金属原子池的关键有两点: 一是如何将化学性质活泼的碱金属填充到微腔室中而不受其他的影响; 二是在现有的键合工艺基础上如何获得密封良好、力学性能卓越的气密封装单元. 目前有多篇报道对此进行相关研究. Knappe 等^[4] 在高真空环境下直接进行碱金属的填充; Liew 等^[5,6] 分别通过 RbCl 盐和 BaN_6 在高真空和加热的条件下反应, 以及在微腔室中蒸镀碱金属叠氮化合物薄膜的方法, 制备了碱金属样品池; Gong 等^[7] 通过原位电解富含铯的玻璃获得铯原子池; 尤政等^[8] 采用石蜡包裹碱金

引用格式: 李新坤, 王飞飞, 梁德春, 等. 芯片级铷原子气室的制备. 中国科学: 信息科学, 2015, 45: 693–700, doi: 10.1360/N112014-00220

图 1 激光打孔后的硅片表面

Figure 1 The micrograph on the wafer surface (a) and the inside of hole (b) after slotting using laser beam

属原子, 而后通过激光局部加热的方法将碱金属原子释放到腔室中. 上述研究均是制备碱金属原子腔室的有意义的探索, 但是仍存在碱金属原子池的质量难以有效控制、工艺复杂程度高等缺点.

本文提出了一套制备芯片级铷原子池的简便可行的技术方案, 工艺流程包括微小型硅孔容器制备、叠氮化铷填充、阳极键合封装、叠氮化铷光照分解等. 通过改进玻璃/硅片/玻璃键合工艺获得了高质量的玻璃/硅片/玻璃三层晶圆气密封装结构, 检测分析表明, 三层键合结构具有良好的键合强度和气密性. 完成气密封装后, 分别采用氙灯辐照、氩灯辐照、紫外灯光辐照、气体火焰喷枪加热以及电阻炉加热灯方法, 对叠氮化铷的分解进行了一系列的实验. 通过透射光谱测试, 证实了腔室中的 RbN_3 成功分解成 Rb 和 N_2 , 获得了以 N_2 作为缓冲气体的铷原子池, 证明了该工艺方案对于制备芯片级碱金属原子池是简便可行的.

2 实验

2.1 微小型硅孔容器制备

实验采用 4 英寸的 P 型 $\langle 100 \rangle$ 硅片, 电阻率为 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{m}$, 硅片厚度为 2 mm. 硅片上加工有一系列直径为 5 mm 的通孔, 硅片与玻璃键合后可用于 RbN_3 的填充, 再通过 RbN_3 的分解来实现金属铷的制备. 采用的玻璃片为与硅片热膨胀系数非常接近的 Pyrex 7740 耐高温玻璃^[9], 厚度为 500 μm . 为保证键合质量, 玻璃和硅片均具有良好的表面粗糙度和平整度.

硅片的微孔制备采用激光打孔的方法实现. 打孔后在孔的附近以及侧壁存在一些损伤层和氧化层, 采用 $\text{HF}:\text{HNO}_3=1:3$ 的混合酸溶液来去除损伤层和圆孔侧壁粗糙以及氧化层, 图 1 和图 2 分别是去除损伤层和氧化层前后的硅片表面和硅孔侧壁的显微照片.

硅片完成打孔后进行 RCA 标准清洗, 然后采用 Suss SB6e 键合设备进行硅片与玻璃键合. 键合时上下电极均加热到 300°C , 偏压为 800 V, 压力为 500 mbar. 第一次键合时是玻璃接负极, 硅片接正极, 在电场的作用下, 玻璃中的 Na^+ 移动至玻璃与空气的接触面, 而留下的非桥 O^{2-} 离子与硅片中的镜像电荷相互吸引, 形成较强的静电场, 同时在较高的温度下接触面上的硅—氧发生反应, 形成牢固的硅—氧键^[10~12].

2.2 叠氮化铷填充

叠氮化铷是一种无机化合物, 常见外观为无色吸湿性结晶体. 室温下叠氮化铷的化学性质很稳定, 并且在水中具有很高的溶解度. 17°C 时, 100 g 水中可以溶解 114.1 g 叠氮化铷^[13]. 为方便实现叠氮

图 2 氢氟酸和硝酸腐蚀后的硅片表面

Figure 2 The micrograph on the wafer surface (a) and the inside of hole (b) after chemical etching

化铷向硅孔中的定量填充, 我们将叠氮化铷溶解在蒸馏水中, 然后用微量进样器将溶液定量填充到硅片的微孔中. 然后再通过烘烤将溶液中的水分去除, 在硅孔中留下固体的叠氮化铷.

2.3 玻璃/硅片/玻璃三层键合工艺

实现玻璃/硅片/玻璃三层晶圆的良好气密性键合封装, 是完成了芯片级铷原子池成功制备的关键步骤. 相比于简单的玻璃/硅片键合, 玻璃/硅片/玻璃三层晶圆的键合工艺要复杂很多. 考虑到硅孔容器制备时已经存在一个玻璃/硅片键合界面, 再进行玻璃/硅片/玻璃第二次键合时, 如果采用与第一次键合时相同的偏压、温度等参数, 很有可能破坏第一次的键合界面; 而若第二次键合采用较低的偏压、温度, 将无法获得令人满意的键合质量. 另外经过第一次键合后, 玻璃中用于导电的离子已发生移动, 第二次键合时较低的电压加于两玻璃板之间并不能产生有效的键合电流, 往往导致玻璃/硅片/玻璃三层失败.

为了进行有效的玻璃/硅片/玻璃三层晶圆键合, 我们将阳极电压绕过玻璃片直接加到硅片上, 键合电流仅产生于硅片和上层玻璃片之间, 以此将玻璃/硅片/玻璃三层晶圆键合转换成了再一次的玻璃/硅片键合, 避免了对第一次键合界面的破坏. 具体方法如下: 采用倾斜角度磁控溅射的方法在玻璃/硅片键合结构的背面 (即玻璃一面) 镀上一层厚度为 500 nm 的 Al 金属层, 使得玻璃背面的金属 Al 通过侧边连导至中间硅片, 如此第二次键合时阳极电压可绕过玻璃片直接加到硅片上. 第二次键合时采用与第一次键合时相同的参数, 可获得与第一次键合同样的键合质量. 如图 3 所示.

2.4 叠氮化铷的分解

在完成玻璃/硅片/玻璃三层晶圆气密键合以后, 用 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2(3:1)$ 腐蚀液将溅射在玻璃背面的 Al 去除, 然后采用砂轮划片机将键合结构划成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的小单元^[14], 以便进行叠氮化铷的分解实验. 我们尝试了多种方法, 包括紫外光辐照、气体火焰喷枪加热以及电阻炉加热等方法, 以求寻找一种简便、可控的途径来实现密封在硅孔中的叠氮化铷的分解.

3 结果分析

3.1 玻璃/硅片/玻璃三层键合结果分析

硅片/玻璃键合是在一定的偏压、温度和压力条件下完成的, 阳极键合开始时, 玻璃中的 Na^+ 在偏

图 3 玻璃/硅片/玻璃三层晶圆结构图

Figure 3 The schematic of the anodic bonding for glass/silicon/glass

压的作用下发生移动而形成键合电流, 同时硅片/玻璃界面留下的非桥 O^{2-} 离子与硅片中的镜像电荷相互吸引而形成较强的静电场引力, 并且界面层中的硅和氧在高温下发生化学反应, 生成牢固的 Si-O 键, 使得硅片和玻璃紧密结合在一起. 整个键合过程通过键合电流的变化来监测, 实验中两次键合过程的键合电流变化曲线如图 4 所示. 在阳极键合的初期, 电流迅速增大, 达到最大值后下降, 当玻璃中的 Na^+ 不再移动时电流消失, 一般认为键合电流降至峰值电流的 10% 以下则认为键合完成^[10]. 第一次键合和第二次键的峰值电流均是 15 mA, 这是由于在键合时采取了限流措施. 从图 4 中可以看出, 第二次键合过程的键合电流变化与硅片/玻璃第一次键合十分相似, 这表明是我们通过将电学接触引导至中间硅片, 成功将玻璃/硅片/玻璃三层键合过程转化为两次同样条件下硅片/玻璃键合过程, 这样就可以形成两个同样的强劲的键合界面.

图 5 为第二次阳极键合完成后的样品的照片. 从图中可以看出, 第二次键合的过程中并未出现任何空洞和未键合的区域, 键合效果十分理想. 为了测试键合的质量, 我们分别对划片后的 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的小单元微腔进行了显微拍照、氦质谱仪检漏测试和芯片剪切测试.

图 6(a) 和 (b) 分别为玻璃/硅片/玻璃三层键合结构的两个键合截面的扫描电子显微镜照片. 从显微照片来看, 第一次键合界面和第二次键合界面均实现了玻璃和硅片的良好结合, 未观察到任何裂隙存在.

通过氦质谱检漏仪对键合腔室的气密性进行了检测, 发现其漏气率为 $2.5 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 有文献报道中采用低温阳极键合获得的微腔室的漏气率为 $2.8 \times 10^{-7} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[8], 我们制备的键合腔室的气密性要好很多. 这也说明本文中采用玻璃/硅片/玻璃的三层晶圆键合工艺是一种获得高质量多层键合结构的有效方法.

采用 Royce 650 键合拉力与芯片剪切力测试仪对微腔室单元进行了键合强度测试, 测试结果如表 1 所示.

根据中华人民共和国国家军用标准 GJB548B-2005 的规定^[15], 对于本文中的芯片键合面积 (约 4.13 mm^2), 应最少承受 25 N 的力. 从表中可以看出, 两次键合面所承受的剪切力均远远超过了该标准. 另外在芯片剪切测试时, 玻璃与硅片的位置没有发生移动, 键合面未发生剥离.

图 4 两次键合的电流曲线

Figure 4 The curve of current for the first and the second anodic bonding

图 5 第二次键合后的显微镜照片

Figure 5 The micrograph of the glass/silicon/glass bonding structure

图 6 玻璃/硅片/玻璃三层键合结构的两个键合界面的显微照片

Figure 6 The micrograph of the cross section on the first bonding interface (a) and the second bonding interface (b)

表 1 玻璃/硅片/玻璃三层键合结构的键合强度测试结果

Table 1 The data of shearing force test on the glass/silicon/glass bonding structure

No.	1st bonding interface		2nd bonding interface	
	Unit: kg	Unit: N	Unit: kg	Unit: N
1	20.9	204.8	21.1	206.8
2	21.1	206.8	21.0	205.8
3	21.0	205.8	21.0	205.8

3.2 铷原子吸收光谱测试分析

为了对密封腔室中的 RbN_3 进行有效的分解, 我们分别采用了紫外光辐照、气体火焰喷枪加热以及电阻炉加热等方法对微腔单元进行了实验, 然后通过透射光谱测试检测腔室中是否有元素 Rb 释放. 我们采用波长为 254 nm 的紫外灯对 RbN_3 尝试光辐照分解, 辐照时间持续 10 小时至上百小时, 紫外辐照的光功率密度约为 0.5 mW/cm^2 . 辐照数十小时后, 可以观察到密封腔室中的 RbN_3 的颜色逐渐发生变化, 表明 RbN_3 开始分解. 利用 F-150C 光纤冷光源对腔室中元素铷的存在进行验证. 如图 7 所示是紫外灯辐照 70 小时后测得的透射光谱, 可以明显的看到 Rb 原子在 780 和 795 nm 处的吸收峰,

图 7 实验测得的 Rb 原子的吸收光谱

Figure 7 The optical absorption spectrum of Rb cells

证实了腔室中的 RbN_3 成功分解出单质 Rb 和 N_2 , 获得了以 N_2 作为缓冲气体的铷原子池。

采用气体火焰喷枪加热的微腔单元有一部分可以测得 Rb 原子的吸收峰, 但是大部分的样品并没有测到 Rb 原子的吸收峰。采用气体火焰喷枪重复加热这些微腔单元后, 已测得吸收峰和没有测得吸收峰的样品都不能再次测到 Rb 原子的吸收峰。改变气体火焰喷枪对样品的加热时间和相对距离, 并不能改变上述这种情况, 说明采用气体火焰喷枪加热并不是一种简单可控的使 RbN_3 分解的方法。采用电阻炉加热的方法 (最高温度 570°C) 处理后的样品均未测到 Rb 原子的吸收峰, 说明采用该方式并不能使腔室中 RbN_3 分解, 而且在加热的时候明显的观察到 RbN_3 消失, 而当温度冷却下来后又能看到沉积物出现, 相同的现象在文献 [16] 中提到过。有报道称在高真空^[17] 下进行高温加热可以使 RbN_3 分解, 而我们将 RbN_3 密封进腔室的过程中有一定量的氮气引入, 这可能是我们无法通过高温加热使 RbN_3 分解的原因。由此说明高温加热也并不是一种使 RbN_3 有效分解的简便方法。

4 结论

本文设计了一套利用室温下化学性质稳定的叠氮化铷制备芯片级铷原子池的方案, 工艺流程包括微小型硅孔容器制备、叠氮化铷填充、晶圆级气密封装, 以及叠氮化铷光照分解等。为获得了气密性良好的原子池微腔, 我们对玻璃/硅片/玻璃三层晶圆气密封装工艺进行了改进。完成玻璃/硅片两层键合后, 采用倾斜角度磁控溅射的方法在玻璃/硅片键合结构的背面 (即玻璃一面) 和侧边镀上一层 Al 金属层, 使得电学接触通过侧边的金属层连导至中间硅片, 如此第二次键合时阳极电压可绕过玻璃片直接加到硅片上。第二次键合时采用了与第一次键合时相同的偏压、温度等参数, 实现了高质量的玻璃/硅片/玻璃三层晶圆键合。通过扫描电镜、芯片剪切力测试及氦质谱检漏测试等对其分析, 发现三层键合结构具有良好的键合强度和气密性, 漏气率优于 $2.5 \times 10^{-8} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。另外文中尝试了紫外光辐照、气体火焰喷枪加热以及电阻炉加热等方法对微腔中叠氮化铷的分解进行了实验, 发现紫外光辐照是一种简便、可控的途径。紫外灯辐照数十小时后测得了明显的 Rb 原子的吸收峰, 表明 Rb 有效地存在于腔室之中。实验结果证实上述技术方案对于制备芯片级碱金属原子池是简便可行的。

参考文献

- 1 Huang B Y. The application of atom clock on navigation satellite and space station. *China Metrol*, 2002, 8: 46–47 [黄秉英. 原子钟在导航星和空间站的应用. *中国计量*, 2002, 8: 46–47]
- 2 Liu Y F, Gao X, Wu Y M, et al. The compare of physical principle of different atom frequency standards. *Microcomput Inform*, 2006, 22: 170–172 [刘玉菲, 高翔, 吴亚明, 等. 不同原子频标的物理工作原理对比. *微计算机信息*, 2006, 22: 170–172]
- 3 Wang W, Wang X F, Ma J L, et al. Key technology and development of atom interferometric gyroscope. *Navigat Contr*, 2011, 2: 55–60 [王巍, 王学峰, 马建立, 等. 原子干涉陀螺仪关键技术及进展. *导航与控制*, 2011, 2: 55–60]
- 4 Knappe S, Gerginov V, Schwindt P D D, et al. Atomic vapor cells for chip-scale atomic clocks with improved long-term frequency stability. *Opt Lett*, 2005, 30: 2351–2353
- 5 Liew L A, Knappe S, Moreland J, et al. Microfabricated alkali atom vapor cells. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 2694–2696
- 6 Liew L A, Moreland J, Gerginov V. Wafer-level filling of microfabricated atomic vapor cells based on thin-film deposition and photolysis of cesium azide. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 114106
- 7 Gong F, Jau Y Y, Jensen K, et al. Electrolytic fabrication of atomic clock cells. *Rev Sci Instrum*, 2006, 77: 1–3
- 8 You Z, Ma B, Ruan Y, et al. Microfabrication of MEMS alkali metal vapor cells for chip-scale atomic devices. *Opt Precis Eng*, 2013, 21: 1440–1446 [尤政, 马波, 阮勇, 等. 芯片级原子器件 MEMS 碱金属蒸气腔室制作. *光学精密工程*, 2013, 21: 1440–1446]
- 9 Despont M, Gross H, Arrouy F, et al. Fabrication of a silicon-Pyrex-silicon stack by a.c. anodic bonding. *Sens Actuat A-Phys*, 1996, 55: 219–224
- 10 Song Y G, Qin H F, Hu L F, et al. The mechanisms of anodic bonding between borosilicate glass and silicon. *Ordnan Mater Sci Eng*, 2006, 29: 5–7 [宋永刚, 秦会峰, 胡利方, 等. 硼硅玻璃与硅阳极键合机理分析. *兵器材料科学与工程*, 2006, 29: 5–7]
- 11 Chen B, Feng D M. Study on the bonding of silicon-glass. *Integr Circ Commun*, 2010, 28: 9–11 [陈博, 冯大明. 硅玻静电键合工艺研究. *集成电路通讯*, 2010, 28: 9–11]
- 12 Zhang T K, Gan Z Y, Zhang H H. Study on multi-stack anodic bonding using two electrodes. *Transduc Microsyst Technol*, 2009, 28: 21–23 [张廷凯, 甘志银, 张鸿海. 两电极多层阳极键合实验研究. *传感器与微系统*, 2009, 28: 21–23]
- 13 Hála J, Akaiwa H. Alkali and alkaline earth metal pseudohalides. *J Phys Chem Ref Data*, 2004, 33: 17
- 14 Wen Y, Wang K J, Sun M, et al. Shallow analysis on the technics of grinding wheel dicing saw. *Equip Electron Prod Manuf*, 2010, 39: 21–26 [文赞, 王克江, 孙敏, 等. 浅析砂轮划片机划切工艺. *电子工业专用设备*, 2010, 39: 21–26]
- 15 GJB548B-2005. The Test Method and Process for Microelectronics Devices. 2006 [GJB548B-2005. 微电子器件试验方法和程序. 2006]
- 16 Overstolz T, Haesler J, Bergonzi G, et al. Wafer scale fabrication of highly integrated rubidium vapor cells. In: *Proceedings of the IEEE 27th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, San Francisco, 2014. 552–555
- 17 Feng G X, Huang X Y, Shen B W, et al. *Inorganic Chemistry Books, Vol.1*. Beijing: Science Press, 1998 [冯光熙, 黄祥玉, 申泮文, 等. 无机化学丛书. 第一卷. 北京: 科学出版社, 1998]

Fabrication of chip-scale alkali metal cells

LI XinKun^{1,2*}, WANG FeiFei³, LIANG DeChun^{1,2}, JIN Peng³ & WANG ZhanGuo³

¹ Beijing Institute of Aerospace Control Instruments, Beijing 100039, China;

² Quantum Engineering Technology Research Center, China Aerospace Science and Technology Corporation, Beijing 100094, China;

³ Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

*E-mail: phylxk@semi.ac.cn

Abstract The fabrication processes of chip-scale alkali atom vapor cells are designed, which include silicon micromachining, filling arrays of miniaturized cells with rubidium azide, hermetic packaging using anodic bonding technology, and photodecomposition of rubidium azide. The improved anodic bonding technology is demonstrated and used to improve the gastight bonding of alkali atom vapor cells to the glass/silicon/glass bonding structure. After the anodic bonding of the glass and silicon wafer is finished, an Al metal film with a certain thickness is sputtered at a certain angle at the back (i.e., the glass side) and side of the glass/silicon-bonded structure. Therefore, the electrical contact is led into the silicon wafer when a second anodic bonding is performed, and a high-quality glass/silicon/glass bonding structure is realized. Such anodic structures have great bond strength and gastight bonding of as low as $2.5 \times 10^{-8} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. After gastight sealing, the cells are irradiated with ultraviolet, causing the azide to photodissociate into pure rubidium and nitrogen in situ. Rubidium optical absorption spectrum indicates that rubidium atoms are effectively sealed in the cells. It is confirmed that the process for the fabrication of the chip-scale alkali atom vapor cells is simple and feasible.

Keywords quantum sensing, atom vapor cell, alkali metal, azide rubidium, anodic bonding

LI XinKun was born in 1985. He received the Ph.D. degree from the Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, in 2012. His research interests include infrared GaAs-based lasers, superluminescent diodes, and various chip-scale atomic devices.

WANG FeiFei was born in 1988. He is currently working toward the Ph.D. degree in quantum dot materials and superluminescent diodes at the Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China.