

目 录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	
引言.....	1
第一章 表面清洁、键合方法及拉力测试	
1-1 表面清洁.....	4
1-2 直接键合方法.....	7
1-3 拉力测试及键合机理.....	7
第二章 键合界面的表征：红外透射谱和 XPS 测试	
2-1 红外透射谱测试.....	11
2-2 XPS 测试及分析.....	13
2-3 小结.....	21
第三章 电学性质的测量及分析	
3-1 I-V 特性.....	22
3-2 n-n 结构的 C-V 特性及平带电压和界面态带计算.....	25
3-3 小结.....	29
第四章 硅和 InP 的键合	
4-1 实验.....	31
4-2 结果和讨论.....	31
4-3 小结.....	35
结论.....	36
致谢	

摘要

晶片的键合技术由于方法的简单、灵活及不受材料结构、晶向、点阵结构限制而受到了人们的重视，在微机械电子器件以及新一代的光电器件的制备都得到了广泛的研究和应用。Si/Si 直接键合技术已经被大量的应用在质量和工艺检测，环境监测，生物医学分析和航空航天等领域，是应用最广泛的技术之一。同时由于 Si 在 InP 材料激光器波长范围内透明而使得 Si/InP 键合技术对于实现高效光电集成有特别重要的意义。然而由于人们对它们的界面特性、电学特性的了解仍不够充分，使得直接键合技术在微电子学和光电集成电路上的进一步应用受到影响。基于这种现象，本论文对 Si/Si、Si/InP 键合做了研究。内容可分为两大部分，前三章为 Si/Si 的键合研究，第四章为 Si/InP 的键合研究。

文中首先确定了硅硅键合亲水处理表面清洁流程，用该方法处理后的表面洁净平整且亲水性好，有助于键合界面气泡的减少，然后介绍了两步贴合的键合方法。通过拉力测试可得到键合强度和退火温度曲线，并由此确定了亲水处理的硅硅直接键合机制。硅片之间的键合在低温下主要通过氢键起作用，高温下键合强度的高低由 Si-O-Si 成键密度决定，超过 800 时，键合强度受 Si-Si 键密度和 Si-O-Si 键密度共同决定。

红外透射谱的分析说明高温退火的键合界面不存在 H 和 OH 网络，主要成分为 Si 和 O，无新相的存在。XPS 光电子能谱进一步证明界面层主要为单质 Si 和 SiO_x ，深度测试说明氧浓度随测试深度减少，单质硅原子浓度增加。比较 150、750 和 850 的原子组分随深度变化图可以知道随温度升高，氧化更完全。同时高温退火时 SiO_x 中的氧会获得能量脱附，产生单质硅，单质硅组分随温度升高而增加，XPS 结果是对键合机理有力佐证。

键合结构的电学性质反应了键合界面的性质。通过对不同温度下 n-Si/n-Si、p-Si/p-Si 和 p-Si/n-Si 键合结构的 I-V 特性分析可以了解温度的变化对键合产生的影响。同时我们通过 SOS 模型的确定计算了 n-Si/n-Si 结构的 C-V 特性，并与实验数值比较得出平带电压为 -0.6V 和界面态密度 3.32×10^{10} 电荷数/cm²，这对了解界面性质是有意义的。

Si/InP 的键合采用疏水处理方式，XPS 谱说明 Si、InP 的表面都被新层覆盖，该新层即为界面层，由 Si、In、P 和可能的 H 元素构成。晶片的分离是界面层的分离，分离区域 In 原子浓度最低，而 Si 原子浓度最高，说明此处键合力最弱，导致键合强度低于 0.1MPa。对 450 和 550 的 I-V 特性的比较说明键合界面由于受异质材料热膨胀系数的影响，界面性质并非随温度升高而变好，应该有一个最佳值。

我们的创新点有以下几个：1 我们所采用的二步贴合法并未见诸于报导，运用该方法可以在较低的实验条件下得到高强度的 Si/Si 键合。2 首次利用表面的 XPS 深度测试分析得出界面组成及随温度和深度的变化。3 通过理论模型对键合结构的电学特性做模拟计算并得出界面态密度和平带电压也是前人未做过的工作。4 从 XPS 谱信息提出 Si/InP 的键合机制以及引起键合强度较小的原因，这对于仍未有定论的 Si/InP 键合是有意义的。

ABSTRACT

Wafer bonding technique is attached importance for its flexibility, simpleness and not limited by structure, orientation and lattice construction of materials, and thus widely used in fabrication of both micro-electro-mechanic and optoelectronic elements. Now silicon direct bonding method is one of the most widely used techniques in fields such as quality and process control, environmental monitoring, biomedical analysis, aviation and spaceflight. And Integration between InP and silicon using bonding method also has a special meaning for high efficient optoelectronics because of the transparency of silicon at the wavelength of InP based lasers. But unfortunately, the wider use of these direct bonding techniques is blocked by scarcity of understanding of their interfacial and electrical characteristics. For this reason, we made a study of the Si/Si and Si/InP bonding. This dissertation can be divided two parts, the first three chapters is about the silicon direct bonding, and the fourth one is about Si/InP bonding research.

In this dissertation, we firstly determined hydrophilic surface cleaning method for silicon direct bonding in consideration of cleanness and hydrophilicity. Secondly, two step bonding technique was introduced. Then the dependence of bonding strength on annealing temperature could be known from the pull test, and silicon direct bonding mechanism could be illuminated as follows from that bonding strength curve. Connection between two silicon wafers is mainly caused by hydrogen bond at low temperature, whereas bonding is determined by Si-O-Si bond density at high temperature. When temperature rises higher, bonding strength will be decided by Si-Si bond density as well as Si-O-Si bond density.

Infrared transmission spectrum denotes that at high temperature there's not H and OH network in interface but silicon and oxygen elements. X-ray photoelectronics spectrum further confirms the only existence of silicon and SiO_x. The depth test of XPS gives results of decrease of oxygen atom density and increase of silicon atom density following the farther distance from interface. Comparing atom fraction plots of 150, 750 and 850 °C, we can conclude as follows. (a) In interface layer, silicon will be oxidized more completely at higher temperature. (b) At high annealing temperature, O element in SiO_x will acquire enough energy to leave away silicon, causing increase of crystal silicon atom fraction following increasing temperature. XPS result is a convincing argument of silicon direct bonding mechanism.

Electrical property of bonding structure reflects that of interface. From the I-V analysis of n-Si/n-Si, p-Si/p-Si and p-Si/n-Si bonding structure, we could know the influence of different annealing temperature on bonding interface. Afterwards, we made capacitance curve-fitting using SOS model and got the shifting voltage, -0.6V, and interfacial density, $3.32 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, comparing theoretical curve with experimental data.

Bonding of InP on Si is handled by hydrophobic surface cleaning method. XPS spectrum tells the new phase covered on surface of both Si and InP. This new phase is different from the bulk Si and InP, composed of Si, In, P and possible H elements. The separation of wafers appears at zone of highest Si atom density and lowest In atom density, meaning weakest bonding strength in this zone. Comparison of I-V characteristics at different bonding temperature, 450 and 550 °C, suggest that for bonding of foreign materials, interface quality will not exactly change better, but have a optimal value with the rising temperature because of different thermal coefficients.

Innovative points in this dissertation are given as following. (1) Two step bonding process

which we applied isn't on report yet. (2) Until now, there isn't analysis on XPS depth test for bonding structure to the best of our knowledge, we here got direct information from the XPS depth test and summarized the change of Si, O atom fraction with the depth from interface and the different annealing temperature. (3) No electrical simulation for bonding structure using theoretical model has been seen before. In this dissertation, we used SOS model to make capacitance curve-fitting and got the shifting voltage and interfacial density. (4) Bonding mechanism for InP on Si is still under dispute, and we raised our understanding of that according to XPS information.

厦门大学博硕士论文摘要库

引言

一、简介

晶片键合技术首先由 J.B.Lasky^[1]在八五年底提出,即将两块同质或异质的晶片用物理或化学的方法使之相互成键贴合。由于其实验方法简单,灵活而方便引起了人们极大的兴趣,因而得到了广泛的研究和应用。键合主要研究方向包括硅硅键合,硅与玻璃的键合,硅与 III-V 族材料的键合, III-V 族材料之间的键合和金属键合等,各种材料之间的键合已在微机械电子和光电器件的制备中得到了重视和研究,可以预料随着大规模和超大规模集成电路和光电集成的发展,键合技术将得到更为广泛的应用。

键合方法一般来说可分为以下三种:

1 场助键合,亦可称为阳极键合(Anodic bonding),示意图见图 1。即晶片退火升温的同时,将一个直流电压施加于晶片上。外加电场使得晶面的离子发生迁移,同时改变了表面价键的取向,从而相互吸引使两个表面键合。场助键合对晶片平整度要求不高,键合力较强,但实验方法较复杂,而且与 MOS 工艺不相容。

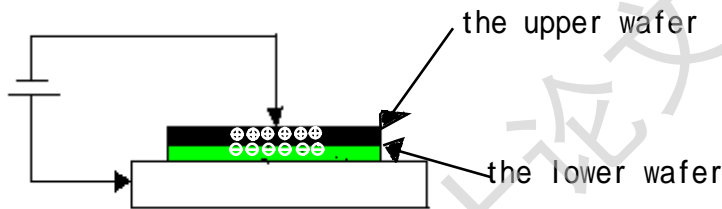


图 1 场助键合示意图

2 化学键合,将晶片在溶液(一般为 SeS_2)中接触,使溶液与两晶片发生化学反应而贴合,然后将接触表面的液体蒸发,使晶片在相对较弱的静电力下键合。这种方法键合温度较低,且成键均匀,也不会受化学腐蚀的影响,但一般只用于 GaAs/GaAs 和 GaAs/Si 的键合。

3 直接键合(direct bonding),即将经过表面处理的硅片在一定的温度、压力和真空条件下键合。相对阳极键合、化学键合而言,直接键合实验方法更简单灵活,适用范围更广,能够与集成工艺兼容,但对表面的要求也会更高。本文主要讨论的是 Si/Si 及 Si/InP 之间的直接键合。

直接键合技术无需任何粘合剂和外加电场,只需将两片表面光洁平整的晶片经过一定处理后在一定温度和压力下接触即可实现。原理、方法和实验设备比较简单,而且与键合材料的结构、晶向、点阵参数无关,相对于 MOCVD, LPE 和 MBE 等这些常用的外延生长方法,直接键合技术有其独特的优越性,因而也越来越多的在微电子和光电集成(OEIC)中得到应用,如今随着该技术的不断发展和成熟,直接键合技术已成为器件制备的一个重要工艺。

二、硅硅直接键合技术的发展及应用

国际上基于超大规模集成电路的发展,晶片的研磨抛光技术的成熟、空气与水净化技术的进步,硅片直接键合工艺简单了许多。同时硅硅直接键合技术由于工艺简单,引入应力较小而受到了人们的青睐,该技术已经广泛的应用于 SOI 结构、MEMS 和一些压电、声光器件的制备,在质量和工艺检测,环境监测,生物医学分析器件和航空航天上都有着广泛的应用前景。

2.1 国际上的发展和应用:

(1) SOI 结构的应用:用键合方法制备 SOI 材料工艺简单成熟, SiO_2 层性能良好,厚度容易控制,已经作为生产 SOI 结构的一种广泛应用的手段。将 Bruehl M^[2]提出的 smart-cut

技术和键合技术相结合可得到均匀超薄的硅膜,也使被剥离的硅片可以循环利用,不至于造成浪费。2001年, J.W.Lee^[3]利用线性退火方法实现了退火温度低于 500 的 SOI 结构的制备,避免了高温对器件的不良影响。

(2) MEMS 的应用:对 MEMS 的研究主要基于硅材料, MEMS 机械加工使用最广泛的是表面微机械加工和体硅微机械加工。但对于三维器件的制备而言,传统的表面微机械加工技术纵向尺寸受到限制,体硅加工技术与 IC 工艺不太兼容,因此克服这个缺点的方法只能是键合技术。运用直接键合技术人们已成功的制备了无源 Si 传感器、电容型压力传感器阵列、湿度感应器等。1998年,荷兰 Twente 大学 MESA 研究所用直接键合的方法制备出高纵横比的多层衬底 (Si-SiO₂-polySi-SiO₂-Si)^[4],该结构表现了良好的机械性能,且与 IC 工艺完全兼容,是典型的三维衬底。

(3) 压电、声光器件和其他方面的应用:硅直接键合 (SDB) 技术简单、灵活的优点也使得它在压电、声光器件和一些特别结构的制备中得到了应用。早在八十年代末,研究人员就用 Si/Si 键合方法研制出 1800V 的绝缘栅双极晶体管 IGBT 和 500V 的功率的 IC 和固体继电器用介质隔离光电二极管阵列。高品质的 P-I-N 二极管和紫外探测器也在九十年代得到了成功的制备,2000年后人们又在硅键合技术基础上制备了 TiNi 形状记忆微型泵浦^[5]、微型高压二元液体推进剂火箭发动机^[6]和微型血抽样、检测和采集系统^[7]。

2.2 国内硅片直接键合技术的发展和应用情况:

我国对键合的研究起步相对较晚,先后有东南大学、浙江大学、电子工业部第 24 研究所、清华大学工程力学系、复旦大学电子工程系、中国科学院半导体研究所等多家科研单位对硅/硅直接键合进行了研究,获得的成果包括大功率器件生产的 SOI 结构、高压 VDMOS 器件、ZnO 压电薄膜表面微机械传感器、场发射硅尖真空微电子二极管、DK55 双极功率器件等等。但比较国外研究而言,国内对硅/硅键合研究仍相对较少,从实验到生产的转化更少,与国际水平相比仍有一定差距,制约着新一代元器件的发展。

三、Si/InP 键合的发展和應用

如前所述,硅的直接键合在微电子学有广泛的应用前景,但由于集成电路的工作频率和集成度日益达到极限,仅用电子作为信息载体已满足不了高速、大容量信息传输处理的要求。为克服电子互联的瓶颈效应实现高速信号处理,需要用高速并行、快速响应的光子作为信息载体,因此希望实现硅基大规模集成电路的光互联,即通常所说的光电集成 (OEIC)。然而硅的非直接窄带隙结构限制了它在光电集成电路的应用,这使得实现高效稳定的硅基集成电路的光互联成为一件极具挑战性的工作。

硅对于 InP 材料的激光器的波长是透明的,因此实现硅和 InP 的集成对于实现高效光电集成有特别重要的意义。对于这两种完全异质材料的集成,通常可以用异向外延生长和直接键合技术实现。然而硅和 InP 的晶格失配高达 8.1%,常规的异向外延生长工艺会带来高密度的线性位错,导致晶体性质的退化,且高的生长温度会对器件性能产生重大影响,对器件的制备不利。而相对于异向外延生长,键合技术对于异质材料所引入的位错密度远远较低,退火温度也无需太高,因此被认为是解决硅基 InP 系激光器集成的一项关键技术。室温下连续工作的 InP 激光器^[8]及多量子阱激光器^[9]都在键合工艺的基础成功的实现了与硅的集成,并且表现出较好的特性。

国内对 Si/InP 直接键合研究还处于初步阶段,经过中国期刊网和万方数据库检索,并未查询到这方面的文章,国外杂志也尚未发现我国研究人员的相关文章,这对于新一代光电器件的研究和制备是十分不利的。

四、我们的工作

虽然 Si/Si、Si/InP 直接键合已经得到了广泛的应用，但国内在这方面报导不多，而且对于键合的一些性质人们了解仍远远不够，尤其是涉及到界面和电学性质方面的研究甚少，这阻碍了直接键合技术在微电子学和光电集成电路上的进一步应用。本论文意在通过 I-V、C-V、IR、XPS 等手段对键合结构的电学性质、键合机理、界面特性做一个更深入广泛的了解。

论文前面 1 - 3 章内容为 Si/Si 键合的研究，第四章为 Si/InP 键合的研究。各章节主要内容为：第一章通过表面清洁减少了空洞，形成洁净平整和有良好亲水性的表面，然后介绍了两步贴合键合方法，最后通过拉力测试得到键合强度和退火温度曲线并从中确定了亲水处理的硅硅直接键合机制。第二章讨论了 IR 谱和 XPS 谱，确定了键合界面的组成以及键合界面随温度和深度的变化情况。第三章阐述了 n-Si/n-Si、p-Si/p-Si 和 p-Si/n-Si 在不同退火温度下的 I-V 特性，并用 SOS 结构对 C-V 特性进行了计算机辅助模拟，然后与实验数据比较计算出平带电压和界面态密度。第四章分析了 n-Si/n-InP 键合结构 XPS 光电子能谱和 I-V 曲线，探讨了键合机理、界面组成以及界面性质与退火温度的关系。

就我们查询的文献而言，我们所采用的二步贴合法并未见诸于报导，且目前尚未有对键合结构表面的 XPS 深度测试分析的文献，也未见到有采用理论模型对键合结构的电学特性做模拟计算，Si/InP 的键合机制还未有定论，因此这些内容是我们的创新点。

参考文献：

- [1] Lasky J B. Wafer Bonding for Silicon-On-Insulator Technologies, Appl. Phys. Lett. 1986; 48:78-80
- [2] Bruel M, Aspar, Andre-Jacques Auberton-Herve. Smart-cut: a new silicon on insulator material technology based on hydrogen implantation and wafer bonding. Jap J Appl Phys, 1997; 36(3 B): 1636 - 1641
- [3] J.W.Lee, C.S.Kang, O.S.Song, C.K.Kim, Application of linear annealing method to Si||SiO₂/Si wafer direct bonding, Thin Solid Films, 2001; 394: 272-276
- [4] C.Gui, M.de Boer, J.G.E. Gardeniers, H.Jansen et al, Fabrication of multi-layer substrates for high aspect ratio single crystalline microstructures, Sensors and Actuators A, 1998; 70: 61-66
- [5] Eiji Makino*, Takashi Mitsuya, Takayuki Shibata, Fabrication of TiNi shape memory micropump, Sensors and Actuators A, 2001; 88: 256-262
- [6] A.P.London, A.A.Ayón, A.H.Epstein, S.M.Spearing et al., Microfabrication of a high pressure bipropellant rocket engine, Sensors and Actuators A, 2001; 92: 351-357.
- [7] Fabrication of a micro needle for a trace blood test, Kazunari Oka, Seiji Aoyagi, Yasuhiko Arai et al., Sensors and Actuators A, 2002; 97-98: 478-485.
- [8] Hiroshi Wada, Hironori Sasaki, Takeshi Kamijoh, Wafer bonding technology for optoelectronic integrated devices, Solid-State Electronics, 1999, Vol.43, pp.1655-1663
- [9] Kazuo MORI, Keiichi TOKUTOME and Shigeo SUGOU, Direct bonding of high quality InP on Si and its application to low threshold semiconductor lasers, Optoelectronics Research Laboratories, NEC Corporation, 34, Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan, pp.781-784

第一章 表面清洁、键合方法及拉力测试

界面中的气泡是影响键合质量的一个重要因素,在本章中我们首先通过表面清洁流程的确定减少了气泡,并得到洁净平整、具有良好亲水性的表面,然后通过两步贴合法使硅片键合。键合强度直观的反映了键合质量的高低,通过拉力测试可测得键合强度随退火温度变化的曲线,从而确定了亲水处理硅硅键合的键合机理。实验采用的原硅片为掺 S 的 n 型 4 英寸的 (100) 硅片,电阻率在 3~5 Ohm·cm 之间,原始厚度为 500 微米左右。

一、表面清洁

表面清洁的目的是除杂和形成合适的表面化学态,需要考虑两个影响因素,一个是键合时在界面产生的空洞,另一个是表面处理的亲水性好坏,这直接影响到键合质量的高低。

1.1 空洞的消除

空洞的产生有两个来源:(1) 杂质颗粒或表面黏附物,(2) 硅片表面的粗糙度

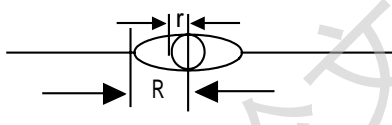


图 1 颗粒对空洞大小影响示意图

杂质或表面黏附物引起空洞示意图见图 1, 空洞大小与颗粒直径关系如下:

$$R^2 = 4r \sqrt{\frac{D}{\sigma}} \quad (1),$$

R 为空洞半径, r 为灰尘或杂质颗粒半径, $D = E * H^3 * (1 - \nu)$ 为弯曲刚度, $E = 1.66 * 10^{11}$ 为硅的杨氏模量, ν 为硅的泊松比 0.23, H 为硅片厚度。通过计算可知, 微米量级的颗粒将会引起毫米量级的空洞, 对键合质量影响严重。

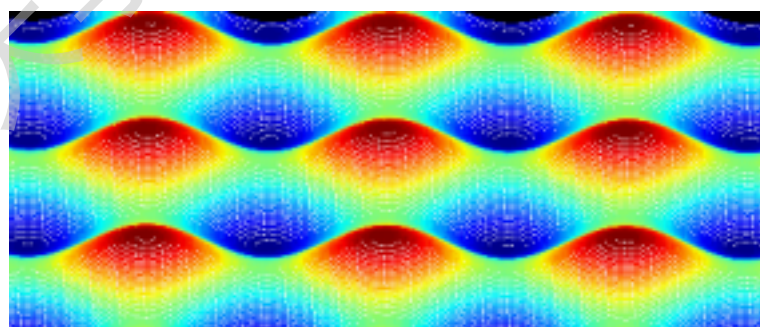
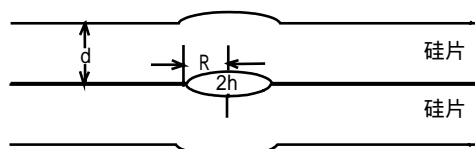


图 2 (a) 表面起伏示意图



(b) 表面粗糙与空洞的简单示意图

硅片表面情况类似于图 2(a), 为有一定起伏的波形平面。键合晶片的表面粗糙度与空洞的关系图 2(b)所示, 波动的半波长为 R, 孔隙高度为 2h, 键合片厚度为 d, 理论计算空洞闭

合的临界判据^[1]为：

$$\text{键合片较厚，即 } R < 2d \text{ 时，} \frac{h^{1/2}}{R} < \left[\frac{\sigma}{1.2Ed^3} \right]^{1/4} \quad (2)$$

$$\text{键合片较薄，即 } R > 2d \text{ 时，} \frac{h^2}{R} < \frac{6.7\sigma}{E}$$

通过空洞与颗粒直径和表面粗糙度的计算公式可以看出空洞的大小与硅片的表面清洁度、粗糙度、厚度有直接关系。为此我们做了以下几个工作：(1) 严格按照工艺程序对硅片进行表面清洗，去除表面沾污，同时清洗程序在千级的超净室进行，清洗后的硅片在百级的超净室贴合，以减少沾染灰尘颗粒的可能。(2) 选取镜面抛光的硅片进行键合。图 3 为对硅片进行亲水处理后拍摄的 SEM 照片，由图可见表面十分洁净，沾染的颗粒较少，直径仅在几个 nm 以内。而且表面在放大十万倍的电镜下依然观察不到起伏，因此我们认为硅片的粗糙度在纳米量级，说明经过清洗后的硅片表面在洁净程度和粗糙度方面都基本满足键合要求。(3) 将硅片进行减薄处理。我们的实验原硅片厚度为 500 μm，经过减薄后控制在 240 μm 左右，由公式 (1) 和 (2) 可知，颗粒引起的空洞大小将变为原来的 58%，闭合高度 h 则为未减薄时的 3 倍，对键合有利。

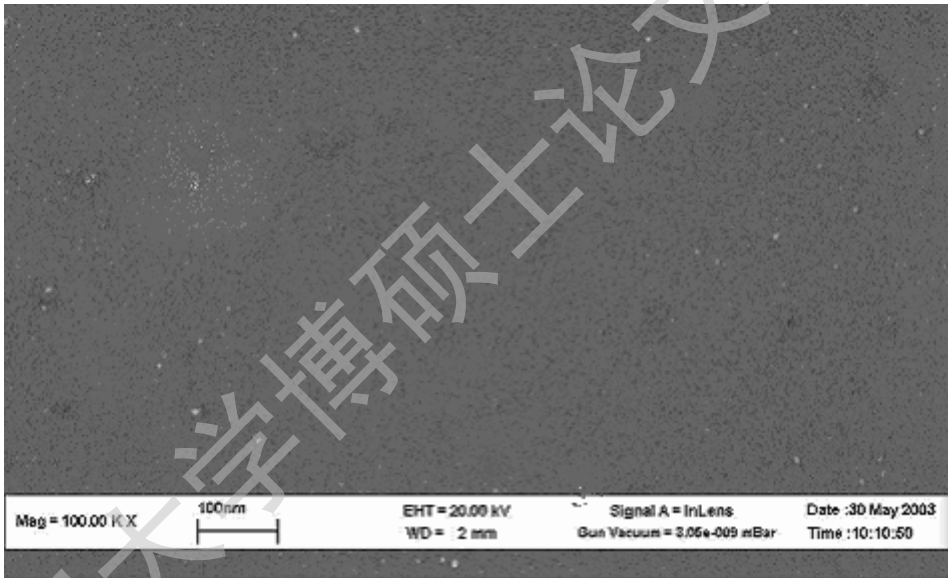


图 3 硅片的表面 SEM 图像 (放大倍数 10 万倍)

1.2 表面亲水性的影响及测量

硅片表面处理有疏水处理和亲水处理两种方式。经清洗液处理后表面不沾水分子为疏水处理，表面吸附水膜时为亲水处理。对于疏水处理的硅片键合，由于表面被氢键终结，硅片之间的键合通过弱的氢键连接，要使硅硅直接成键而得到高的键合强度，需要较高的退火温度，这对于低温下的键合研究不利，因此我们在此只考虑表面亲水处理的硅硅键合。

亲水性处理的目的是使硅片表面表现为亲水性，即硅片表面必须由低能表面转变为高能表面使硅片的表面张力大于水分子的表面张力，从而对水分子产生吸附作用。然而由于硅表面张力和水分子表面张力基本不变，所以使硅片由疏水表面到亲水表面的转变只能借助于过渡层 (SiO_x) 的形成，即亲水处理液必须为氧化剂 (如 H₂SO₄，1 号液，2 号液，HNO₃ 等)，使表面形成氧化层从而形成高能表面。

表面亲水性的好坏直接影响着键合的结果。亲水性好的表面会有大量的悬浮 - OH 键，

有利于初期的氢键的形成和退火时 Si-O-Si 的形成，从而使表面能得以增加，因此有必要定量的衡量键合前的硅片表面亲水性。

亲水性能的好坏用水分子和硅片表面的接触角来表征。当接触角 $\ll 90^\circ$ 时，硅片表面才能满足亲水性的要求，接触角越小，表面亲水性越强。反之，越接近 90° ，硅片表面疏水性越强。

可用静滴接触角/界面张力测量仪直接测试接触角大小，从而可对表面的亲水性能进行表征。原理见图 4：

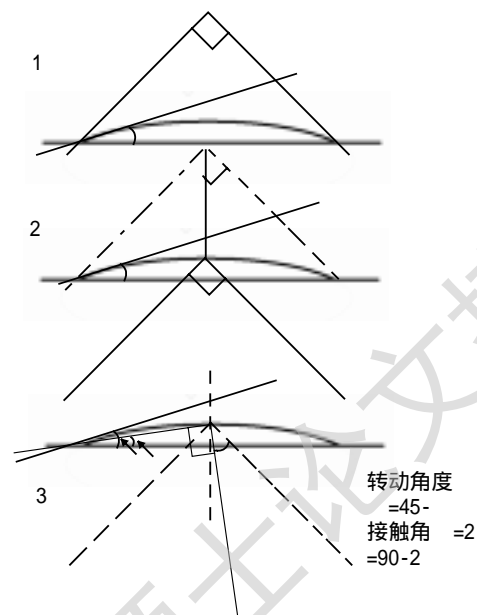


图 4 静滴接触角/界面张力测量原理

将待测片子滴上水滴，放入样品架内，用内置的相机进行拍照，然后进行角度测量。角度测量原理见上图，设接触角为图中的 θ ，将一等边直角的两条直角边与固液接触边界相交，如图中 1 所示。然后将之移至液面的最高点，再将该等边直角逆时针转动至左直角边与左边固液交界点相交，此时设转动角为 α ，则由几何关系可有 $\alpha = 45 - \theta/2$ ，而接触角 $\theta = 90 - 2\alpha$ ，可由此得出接触角大小。

需要指出的是由于相机清晰度有限，在接触角小于 10° 时，液相和固相界面难以区分，角度难以测量。我们得出结果见下表

表 1：不同处理之后硅片的亲水性比较

样品	表面处理流程（按先后顺序）	接触角
#1	甲丙乙	35°
#2	甲丙乙、硫酸	17.5°
#3	甲丙乙、硫酸、1 号液	接触角太小，液面几乎平铺，基本不可测 液面厚度大约在#2 的 1/3~1/2 左右
#4	甲丙乙、硫酸、1 号液、2 号液	同#3
#5	甲丙乙、硫酸、1、2 号液、HF 酸	68°
#6	甲丙乙、硫酸、1、2 号液、HF 酸、硝酸	20°

由上表我们可以看到硅片经过甲丙乙流程去除表面油脂之后，由于表面含有一层薄的自然氧化层，有一定亲水性，测试得到的接触角为 35° 。HF 酸浸泡后的硅表面基本表现疏水性能。如果纯 HF 酸处理后不浸水清洗，表面应基本表现为完全的疏水性，角接近 90° 。

但因为 HF 酸本身含有一定水的组分，且在接触角实验中，表面被 H 终结的 Si 悬挂键也会因 HF 酸溶入水中而被 -OH 代替，因此会表现出一定的亲水性 (68°)。硝酸、硫酸虽有强氧化性，使腐蚀后的硅片亲水性能有所改善，但仍不够好。以上结果表示就亲水性而言，1、2 号液效果比硫酸和硝酸更佳。考虑到表面除杂的因素，#4 的处理流程最佳。因此我们采用的实验流程为：

甲丙乙超声→ H_2SO_4 → RC1(1 号液)→ RC2 (2 号液)→DI 水

甲(苯)丙(酮)乙(醇)各超声五分钟以去除油脂，硫酸和 1 号、2 号液处理表面除去吸附的杂质和金属，同时形成一层氧化膜，使硅片表面亲水。

二、直接键合方法

直接键合过程简单可分为预键合和热处理两个步骤，我们简单称之为二步贴合法。真空下预键合的引入为我们实验总结，并未见诸于报导。

2.1 预键合

引入预键合有助于两块晶片表面不平整的地方通过弹性形变相互容纳，使所有能键合的点都充分接触成键，从而可以降低实验条件，保证低温低压下键合的强度。

预键合是将清洗后的硅片面面相向贴在一起，施以一定的初始压力，以排除界面的空气，使之由于范德瓦尔斯力或氢键贴合，送入低温（一般室温至 150° ）下的超净室或真空室放置。我们在实验中发现真空室中进行预键合效果比在超净室要好，成功率要高的多，主要原因在于真空室中硅硅键合界面不会污染，而且真空有利于快速抽干界面的水分，从而减少热处理过程中水分蒸发带来的气泡。预键合时间通常在二十四个小时到四十八个小时之间，真空度保持在 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa。

2.2 热处理

热处理目的是加强表面能，将经过预处理的晶片在较高的温度（温度范围可从几十度到一千度以上）和一定的保护气体（通常为 N_2 、 O_2 或惰性气体）下进行退火处理。一般来说处理时间越长，退火温度越高，越有利于键合界面的相互扩散，因而相应的表面能也越高。实验中，我们退火时间固定为 1 小时，温度在室温到 900° 之间改变。

三、拉力测试：

3.1 键合强度的表征

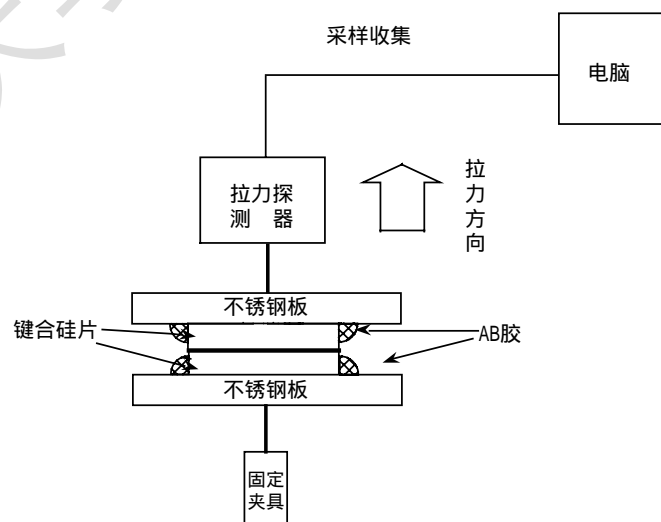


图 5 拉力测试仪装置

评价键合质量的一个重要手段就是键合强度的表征，它直观的反应了键合质量的好坏，

而且键合强度也与键合机理是紧密相关的。我们采用了拉力测试来测试键合强度。装置示意图见图 5。以表面抛光的不锈钢片作为上下拉力平台，将键合晶片固定在装置中，图中用 AB 胶作为粘贴剂，粘住晶片的上下表面，然后对之施以向上的拉力，拉力大小用拉力探测器测量，然后采样收集输入电脑进行处理。当拉力达到键合力时，键合在一起的晶片就会被拉开，从而可以得出键合的强度。需要注意的是拉力应该在竖直方向保持一致，以保证不受横向剪切力的影响，使实验具有可重复性。

表 2 为不同样品拉力测试的结果，其中样品键合温度范围从室温到 900 °C 范围内变化。温度大于 500 °C 时可观察到表面有明显的晶片拉裂痕迹，温度越高，痕迹越明显，当温度达到 800 ~ 900 °C 时，界面会出现大量的晶片被拉裂的残片，说明此时的键合强度已接近于体硅强度。

表 2 不同退火温度下的拉力测试

退火温度 (°C)	拉力大小 (N)	样品的拉裂面积 (cm ²)	拉伸强度 (MPa)
150	30	1	0.3
400	60.1	0.82	0.73
500	57.12	0.4	1.43
550	84.49	0.51	1.66
700	78.20	0.22	3.91
760	85.15	0.2	4.25
800	250.37	0.43	5.81
900	299.67	0.35	8.6

以拉伸强度为纵坐标，退火温度为横坐标，可以得出拟合曲线如图 6。

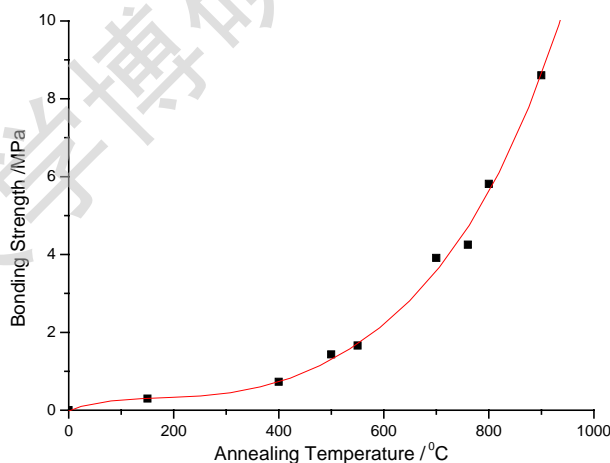
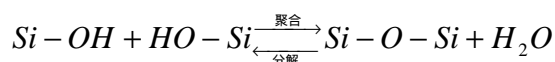


图 6 硅片键合强度随键合温度的变化曲线

3.2 键合机理：

我们利用图 7^[2] 所示的键合模型对键合机理进行分析。经过亲水处理后的洁净硅片表面形成一层薄的氧化膜，且会被 OH 原子团终结，形成 -OH 悬挂键，同时表面会吸附一些水分子。当两个具有亲水性表面的硅片接触以后，OH 根中的氢会作为桥将不同表面的 OH 原子团连接在一起，氢键的存在拉近了两块硅片的距离，使得接触面积增大，从而保证了最初的键合。同时，OH 原子团由于水分子的存在还会发生如下的可逆反应：



在刚经过亲水处理的晶片最初接触中，硅片可以很容易的贴合在一起，将之分开再重新贴在一起仍能够重新贴合，原因便是氢键的形成和有水分子参与的可逆聚合和分解反应。Si-O-Si 的形成可以使键合强度得以提高，因此实验的方向是争取使反应正向进行，形成尽可能多的 Si-O-Si 键。

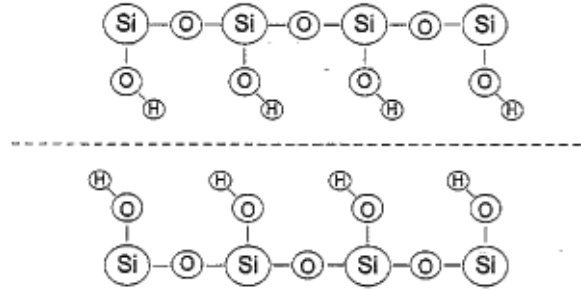
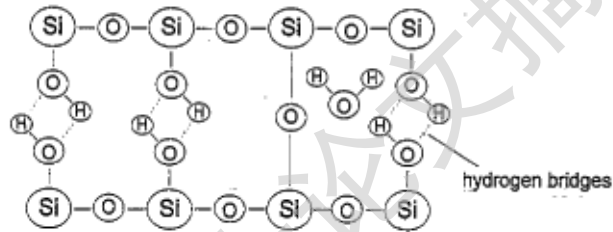
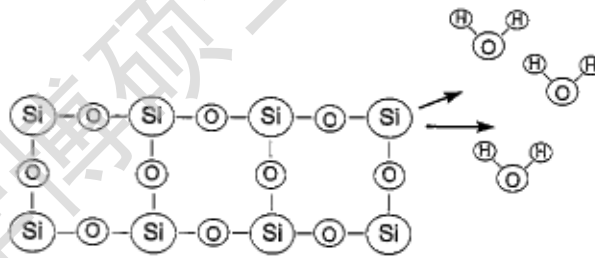


图 7 (a) 经亲水处理后的硅片表面态



(b) 低温预键合和初期贴合时氢桥及 Si-O-Si 键的形成



(c) 退火后 Si-O-Si 键的形成

在温度较低的时候，主要是氢键起作用，Si-O-Si 键密度很小，键合强度主要由硅表面饱和的悬挂 OH 原子团密度决定。随着温度的升高，Si-O-Si 键密度增大，氢键渐渐消失，键合强度由 Si-O-Si 键密度决定，键合强度的增加比例应该与 SiOSi 增加比例成正比关系。Si-O-Si 键的反应速率应与硅片表面悬挂键密度、反应时间和温度有关系，反应速率方程为^[3]：

$$\frac{d[\text{SiOSi}](t)}{dt} = k[n_0 - [\text{SiOSi}](t)]$$

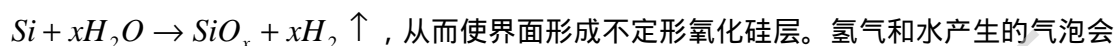
其中反应速率常数 $k = \frac{1}{\tau} \exp(-E_a / k_B T)$ ，Boltzmann 常数 $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J / K}$

T 是绝对温度，维象时间常数 $\tau = 0.7 \text{ ms}$ ，可能与表面原子的本征振动频率有关。求解此方程，SiOSi 共价键浓度增加的比例为 $\frac{[\text{SiOSi}](t)}{n_0} = 1 - \exp(-kt)$ 。低于 600 时，SiOSi 共价键

密度的增加依赖于两表面间 SiOH:OHSi 氢键的转化。在高于 800 时则依赖于表面通过原子粘滞性流动发生的形变。同时氢气的扩散引起硅片表面的弹性形变也会引起 SiOSi 共价键

密度的增加。

键合强度随退火温度变化曲线基本上反应了这样一个事实：在退火温度小于 150 °C 时，键合强度较小。室温时的氢键联合随温度增加渐渐的向 Si-O-Si 键结合过渡，由于 Si-O-Si 键强度远大于氢键，因此表现为键合强度随温度上升而增加。在温度增加到 100 °C 以上时，界面水分子大量挥发到界面以外，也有部分残留在界面中形成气泡。而且由于硅片表面有一定起伏，不能保证硅片紧密的接触，部分 Si-OH 可能会形成不定形氧化硅 SiO_x 。同时温度的升高还会导致水分子轻易穿越氧化层与硅产生反应，生成氢气，反应方程式为：



从而使界面形成不定形氧化硅层。氢气和产生的气泡会减少键合面积，造成键合强度的降低。同时随着温度的升高，SiOSi 密度的增加又会使键合强度增加，这两个影响因素互相制约，导致 150 ~ 400 °C 范围键合强度上升缓慢。当温度大于 400 °C 时，Si 上的 OH 原子团加速脱离，使得 SiOSi 密度迅速增加，克服了气泡的产生引起的键合强度降低因素，使键合强度有明显增强。公认在 600 °C 时，Si-OH 键之间的聚合反应基本完成。在 600 ~ 800 °C 范围，键合强度进一步增加，这应该归结于高温下氢气的扩散的结果。氢气的扩散使气泡减少，有助于硅片表面弹性形变的发生，因而增加了键合面积，使键合强度进一步增强。在温度高于 800 °C 时，由于此时达到了 SiO_x 的熔点，界面可能形成粘滞性流动形成互扩散，这对键合是有好处的，使键合界面处的微观间隙逐渐消失，键合强度进一步增加。同时高温也使得 SiO_x 中的非桥键氧原子获得能量游离硅原子，形成硅悬挂键，这就使得 Si-Si 成键成为可能，由于 Si-Si 键能大于 Si-O 键能，同样这会导致键合强度的进一步增加。

参考文献：

- [1] Q.-Y.Tong, and Gosele U. Mater. Chem. Phys., 1994,vo.137, No.101
- [2] A.Berthold, B.Jakoby, M.J.Vellekoop. Wafer-to-wafer fusion bonding of oxidized silicon to silicon at low temperatures. Sensors and Actuators A, 1998;68: 410-413
- [3] 直接键合硅片界面键合能的理论分析，半导体学报，vol22，No.2，2001.2

第二章 键合界面的表征：红外透射谱和 XPS 测试

对硅键合界面作准确的分析对键合研究而言是非常困难的，现有的界面研究方法如 SIMS、XPS 等刻蚀深度有限，无法直接对界面进行测试分析，而红外吸收谱受氧化表面和体硅的干扰，表现出的信号为氧化表面、体硅和界面的合成信号。本章首先通过高温键合样品的红外吸收谱得到界面的组分为 Si 和 O，无 OH 和 H 网络存在，这使得对分离表面做 XPS 测试的结果可直接用于界面研究。表面的 XPS 谱深度测试分析了界面的组成以及原子浓度随深度和温度的变化，分析结果跟前面的键合机理是相互印证的。

一、红外透射谱测量

由于硅对红外光是透明的，所以红外透射谱可以直接研究界面情况，但需要减薄到一定程度才能得到可靠的清晰的红外谱。相对 XPS、SIMS 等分析手段，它是一种无损害的检测手段，缺点是测量精度偏低，且信号受表面氧化层和体硅的干扰。

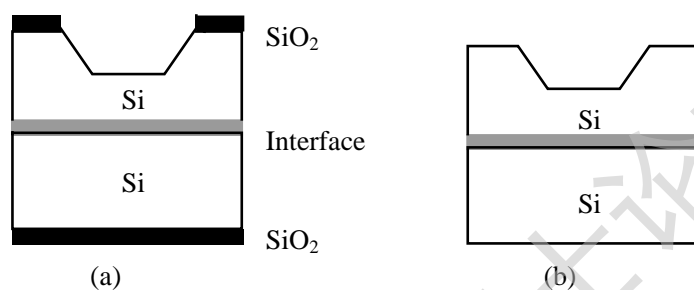


图 1 (a) 腐蚀窗口示意图

(b) 去除二氧化硅之后的结构示意图

要得到清晰的红外谱图，测试样品不宜过厚。我们先将键合好的硅片两面都蒸上一层 SiO_2 保护层，再用化学腐蚀液对其中一面腐蚀出窗口，腐蚀厚度大约 $120\ \mu\text{m}$ ，腐蚀液采用 TMH 溶液，最后再用 HF 酸将 SiO_2 保护层腐蚀掉。结构示意图如图 1。

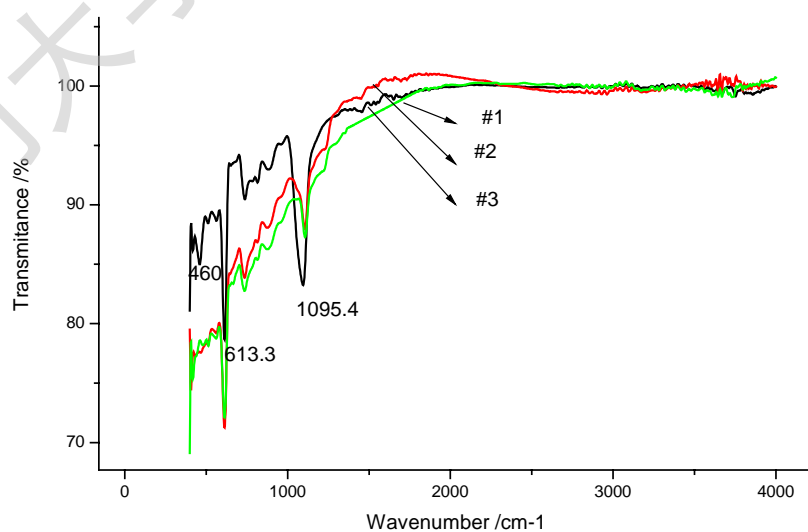


图 2 样品红外谱

我们希望能够通过红外透射谱了解界面的组成,如图 2 为我们用 AVATAR 370 FT-TR 测得的样品红外透射谱。

#1 为经过硫酸、1 号液、2 号液清洗后干燥的 n 型硅片

#2 为经过硫酸、1 号液、2 号液、HF 酸、硝酸处理表面后干燥的 n 型硅片

#3 为用硫酸、1 号液、2 号液清洗程序,退火温度为 900 °C 的键合样品

表 1 吸收峰对应的振动模式

主要吸收峰位 (cm^{-1})	振动模式	
1095.4	Si-O 伸缩振动模	#1、2、3 均有峰值,但#3 强且有偏移
613.3	Si-Si 键 (衬底吸收)	#1、2、3 均有较强吸收
460.0	Si-O 摇摆振动模	#1、2 无, #3 有较弱峰

表 1 为 1095.4、613.3 和 460 cm^{-1} 三个谱峰对应的振动模式,除了以上三个峰外, #1、2、3 均有许多小峰,仔细观察我们会发现对于三个样品,这些峰无论强度还是位置均基本一致,无大的变化,基本不受清洗方式的影响,也不受退火温度的影响,显然不可能是表面沾染的杂质引起,可以认为这些峰是体硅所含的杂质引起,因此我们可以不作考虑。

#1 和#2 从红外透射谱看不出太大区别,基本表现一致,说明硫酸和硝酸处理后的表面状态相似,并无明显的差异。

#3 相对#1、2 的红外谱多了 Si-O 摇摆振动模 (Rocking mode 458.997 cm^{-1}),同时伸缩振动模 (1095.663 cm^{-1}) 有较大的增强且向短波方向有少许偏移。由 IR 谱还可看出键合界面在 900 °C 退火之后已不存在 Si-OH 和 Si-H 键,在相应的特征值中并无振动吸收峰。红外谱说明键合界面主要为硅的氧化物,而且 900 °C 退火之后表面基本上没有-OH 和-H 网络的存在。

表 2 Si-O 吸收峰拟合结果

	Peak Area	Center	Width	Height
1	2.8797	1066.8	50.140	0.045825
2	1.5768	1102.0	32.462	0.038755
3	0.86814	1143.4	78.605	0.0088122

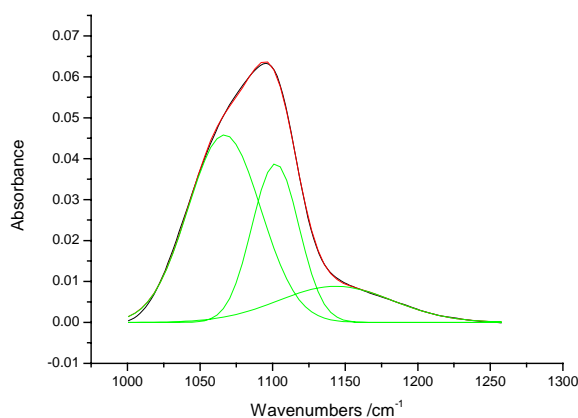


图 3 Si-O 吸收峰拟合图

1095.663 cm^{-1} 处的 Si-O 吸收峰对于我们了解键合界面有重要意义,我们将该范围内的

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库