

Инфракрасная спектроскопия кремниевых сращённых пластин

© А.Г. Милехин[¶], С. Himcinschi⁺, М. Friedrich^{*}, К. Hiller[^], М. Wiemer[^], Т. Gessner[^], S. Schulze^{*}, D.R.T. Zahn^{*}

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

⁺ Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,
D-06120 Halle, Germany

^{*} Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz,
D-09107 Chemnitz, Germany

[^] Zentrum für Mikrotechnologien, Technische Universität,
D-09107 Chemnitz, Germany

(Получена 13 февраля 2006 г. Принята к печати 27 февраля 2006 г.)

Изучены инфракрасные спектры многократного нарушенного полного внутреннего отражения и пропускания кремниевых пластин, полученных методом прямого сращивания (бондинга) в широком диапазоне температур (200–1100°C). Исследованы свойства „захороненного“ на границе раздела слоя окисла кремния в зависимости от температуры отжига. Показано, что толщина слоя SiO₂ растет с увеличением температуры отжига с 4.5 до 6.0 нм. Анализ частот оптических фононов показал, что с ростом температуры отжига происходит релаксация механических напряжений в слое SiO₂. Исследовано изменение характера химических связей на границе раздела кремниевых пластин, сращённых при низкой температуре (20–400°C), в зависимости от химической обработки поверхности пластин перед бондингом. Предложены модели процесса низкотемпературного бондинга после различной химической активации поверхности.

PACS: 81.20.Vj, 81.65.Cf, 78.30.Am

1. Введение

Технология прямого сращивания, или „бондинг“ (direct wafer bonding), позволяет соединять зеркально полированные полупроводниковые пластины без применения клея [1]. Для этого две пластины, поверхности которых предварительно очищены от механических частиц и активированы с помощью химической или плазменной обработки, приводятся в тесный контакт с последующим термическим отжигом. Начальный бондинг (или пре-бондинг) производится при комнатной температуре с помощью небольшого давления в центре пластин, причем осуществляется это в особо чистом помещении во избежание попадания механических частиц на контактируемые поверхности. Окончательный бондинг производится термическим отжигом, который вызывает химические реакции на границе раздела, обеспечивающие сращивание двух пластин. Эта технология широко применяется в микроэлектронике, силовой электронике, микромеханике и оптоэлектронике [1–3]. Круг материалов, которые используются для бондинга, включает не только кремний, но и соединения A^{III}B^V, кварц, стекло, карбид кремния, сапфир и многие другие материалы. Эта технология относительно проста и позволяет создавать комбинации материалов, недоступные другим методам. Как правило, качественный бондинг достигается для гидрофильных поверхностей Si при высоких температурах отжига (выше 800°C). Вместе с тем технологические процессы производства приборов требуют понижения температуры бондинга (ниже 400°C) при сохранении высокого качества. Поэтому принципиальной научной задачей является понима-

ние физических процессов, происходящих на границе раздела двух пластин при бондинге и, что особенно важно, при низких температурах. Эта задача является нетривиальной, поскольку существует весьма ограниченный набор методов исследования „захороненных“ гетерограниц [1], среди которых инфракрасная (ИК) спектроскопия занимает особое место. Во-первых, ИК спектроскопия является неразрушающим и экспрессным методом, не требующим специальной обработки образца. Во-вторых, этот метод обладает чрезвычайно высокой чувствительностью к состоянию химических связей и позволяет контролировать протекание химических реакций и химический состав на границе раздела сращённых пластин. В-третьих, применение ИК спектроскопии позволяет изучать структурные свойства (толщину, механические напряжения) окисного слоя нанометровой толщины, образующегося на захороненной гетерогранице. Как было показано в работах [1,4–8], ИК спектроскопия может успешно применяться для изучения химических процессов, происходящих при высокотемпературном бондинге. Однако как информация об окисном слое [9–12], так и данные по ИК спектроскопии кремниевых пластин, сращённых при низкой температуре (400°C и ниже) [8,13], довольно скудны и противоречивы.

В настоящей работе мы сообщаем результаты исследования методом ИК спектроскопии кремниевых пластин, сращённых при помощи различных методов активации поверхности в широком диапазоне температур. Основное внимание при этом уделяется двум аспектам — изучению свойств окисного слоя и химического состояния границы раздела пластин.

[¶] E-mail: milekhin@thermo.isp.nsc.ru

2. Методика эксперимента

Инфракрасные спектры записывались с помощью ИК фурье-спектрометра Bruker IFS 66 в спектральном диапазоне $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Для изучения оксида кремния, захороненного на границе раздела кремниевых пластин, применялась стандартная методика измерения ИК пропускания. Спектры пропускания записывались при наклонном падении под углом $\theta \approx 70^\circ$ в *p*-поляризованном свете (вектор электрического поля параллелен плоскости падения). В тонких слоях (например, оксида кремния) такая геометрия вследствие эффекта Берремана [14] позволяет изучать как поперечные (TO), так и продольные (LO) оптические фононы.

Изучение химического состояния границы раздела требует другого подхода. Поскольку длина волны ИК излучения превышает толщину интерфейсной области, то поглощение на химических связях гетерограницы чрезвычайно мало. Поэтому применение стандартной методики измерения ИК пропускания структур является крайне неэффективным. В случае, если подложка является для ИК излучения прозрачным материалом (что выполняется, в частности, для кремния в области частот $2000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$, где расположены основные интересующие нас колебания на границе раздела), то для увеличения поглощения интерфейсным слоем применяется метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Одним из возможных вариантов реализации метода МНПВО является изготовление призмы из материала, имеющего большой коэффициент преломления, как показано на рис. 1, *a*. Инфракрасное излучение входит в образец под углом θ_{MIT} к его поверхности, претерпевает нарушенное внутрен-

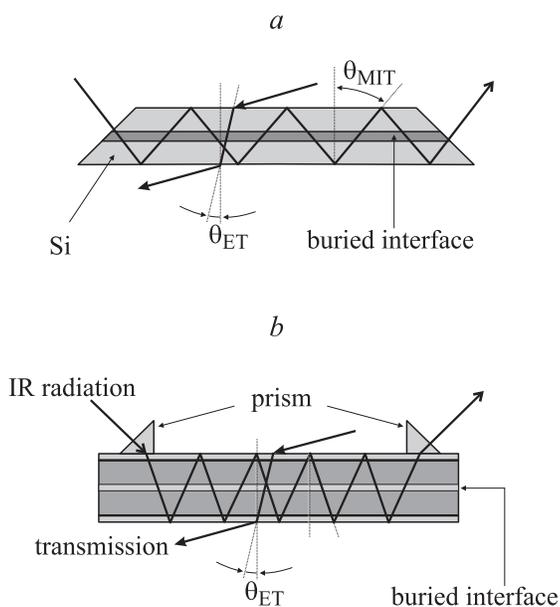


Рис. 1. Геометрии эксперимента: *a* — призма МНПВО изготовлена из сращённых пластин Si; *b* — элементы МНПВО прижаты к сращённым пластинам. Показана также геометрия однократного пропускания при наклонном падении (угол θ_{ET}).

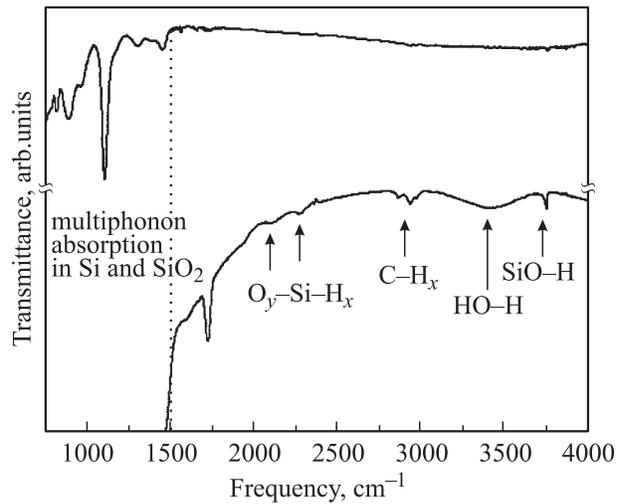


Рис. 2. Инфракрасные спектры пропускания (вверху) и МНПВО (внизу) сращённых пластин Si.

нее отражение и выходит из другой торцевой грани призмы, создавая на поверхности эванесцентную волну. При этом интенсивность поглощения захороненным слоем пропорциональна числу проходов ИК излучения в призме. Этот же метод дает возможность изучать поверхностные слои с низким показателем преломления, поскольку эванесцентная волна проникает в эти слои, экспоненциально затухая в глубь слоя (отсюда понятие „нарушенное“ отражение). Однако существенным недостатком рассмотренной геометрии является необходимость проведения механической обработки образца, которая оказывает значительное влияние на состояние поверхности. Механическая обработка может приводить и к де-бондингу (расслоению) пластин, сращённых при низких температурах. Нами был использован другой метод измерения спектров МНПВО [15,16], основанный на применении элементов МНПВО, специально изготовленных из КРС-5 (бромид-йодид таллия $42\% \text{ TlBr}/58\% \text{ TlI}$), как показано на рис. 1, *b*.

Элементы МНПВО представляли собой полированные призмы с углом 62° в основании (внутренний угол падения 38°) для достижения оптического контакта с поверхностью пластины кремния. Излучение входит в один из элементов, затем в пластину, испытывает полное внутреннее отражение, многократно проходит через границу раздела и выходит из другого элемента. При многократном прохождении через границу раздела ИК поглощение в захороненном слое существенно возрастает. При этом не требуется механической или химической обработки образца, а число проходов ИК излучения через захороненную гетерограницу может быть легко изменено от 30 до 200 в зависимости от расстояния между элементами.

На рис. 2 представлены для сравнения ИК спектр однократного пропускания и спектр МНПВО кремниевых связанных пластин. Видно, что ИК спектр однократного пропускания дает информацию об оптических

Методы химической обработки поверхности кремниевых пластин перед процессом пре-бондинга и соответствующие им энергии связи, измеренные после бондинга

№ образца	Тип обработки	Параметры последующей очистки	Время, мин	Температура, °С	Энергия связи, Дж/м ²
1	O ₂ -плазма, barrel-реактор	$p = 1.33$ Па, $P = 800$ Вт RCA-очистка или промывка в ДИ воде	15		2
2	O ₂ -плазма, реактор реактивного ионного травления (RIE)	$p = 10$ Па, $P = 50$ Вт, $U_{\text{bias}} = 100$ В, RCA-очистка или промывка в ДИ воде	5		1.26
3	RCA	1) NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:5 (очистка)	10	75	1.1
		2) Промывка в ДИ воде	15	300	
		3) HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:5	10	75	
		4) Промывка в ДИ воде	15	300	
		5) NH ₄ OH:H ₂ O ₂ =1:1:5	10	75	
		6) Промывка в ДИ воде	15	300	
4	NH ₃ -плазма	Промывка в ДИ воде	15		0.53

Примечание. p — давление, P — мощность, U_{bias} — напряжение смещения.

фонах интерфейсного окисного слоя (поглощение при 1000–1200 см⁻¹), тогда как спектр МНПВО позволяет наблюдать колебания целого ряда химических групп на границе раздела. Как было показано в работах [6,17], в трехслойной структуре компонента поглощения нормально поверхности (в нашем случае поверхности сращивания кремниевых пластин) многократно превышает параллельную компоненту. В случае применения геометрии МНПВО фактор увеличения нормальной компоненты поглощения за один проход составляет ~ 50. Если принять во внимание, что число проходов, используемых в геометрии МНПВО, составляет величину 30–200, оказывается, что чувствительность геометрии МНПВО на 2–3 порядка превосходит чувствительность однократного пропускания к компоненте поглощения, перпендикулярной поверхности. Именно поэтому для достижения максимальной чувствительности использовалась геометрия МНПВО и анализировалось p -поляризованное ИК излучение. Другой причиной использования p -поляризации является тот факт, что p -поляризованный свет взаимодействует со связями, расположенными перпендикулярно границе раздела, которые наибольшим образом включены в процесс бондинга.

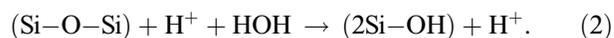
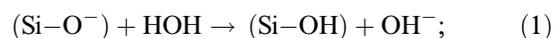
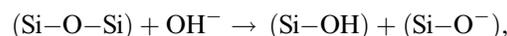
3. Химическая обработка поверхности кремниевых пластин

Для процесса бондинга использовались пластины p -Si, выращенного по методу Чохральского, ориентации (100) (100 мм в диаметре, 463 мкм толщиной, 10–40 Ом·см, полированные с двух сторон). Для получения гидрофильных поверхностей кремниевых пластин с целью достижения максимальной силы связи при бондинге применялись как химическая обработка, так и активация поверхности с помощью плазмы. Типы предварительных обработок описаны в таблице. Обработка образцов 1

и 2 проводилась в O₂-плазме, но в различных реакторах (для образца 1 использовался „бочечный“ (barrel) реактор, для образца 2 — реактор реактивного ионного травления (RIE-реактор)) с последующей RCA-очисткой обоих образцов.

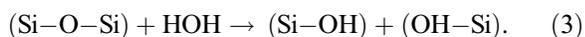
Обычная процедура очистки (RCA) выполняется в смеси H₂O–H₂O₂–NH₄OH, которая обеспечивает удаление органических соединений за счет сольватирующего действия гидроксида аммония и окисляющего действия перекиси водорода. Очистка в таком растворе проводится при температуре 75–85°С в течение 10–20 мин, после чего следует охлаждение подложек, их отмывка в деионизованной (ДИ) воде и сушка в центрифуге [18]. Известно, что поверхность монокристаллического кремния при нормальных условиях покрыта слоем естественного окисла толщиной ~ 3 нм, на поверхности которого адсорбируется 3–4 монослоя воды. Ранее [19] было определено, что поверхность оксида кремния содержит около 4.6-ОН-групп на 1 нм². При этом существует два типа силанольных (Si–OH) групп на поверхности: изолированные группы и группы, связанные водородом. Последние образуются при большой плотности изолированных групп, ориентированных таким образом, чтобы образовалась водородная связь.

Перед бондингом поверхность пластин Si активируют с помощью стандартной химической обработки (RCA), основанной на реакции H⁺ или OH⁻-групп с естественным окислом [2]:



Ионы H⁺ и OH⁻ определяют гидрофильность поверхности.

Уравнения (1) и (2) могут быть записаны как



Уравнение (3) справедливо только в том случае, если силоксановые связи напряжены [20]. Средний угол связи Si–O–Si для естественного окисла составляет $\sim 130^\circ$, что отличается от соответствующего значения ($\sim 144^\circ$) для термического оксида кремния.

Силанольные группы особенно важны для процесса бондинга, так как они могут полимеризоваться, формируя силоксановые мостики между поверхностями двух кремниевых пластин. Обработка O_2 -плазмой, проведенная в двух типах реакторов (см. таблицу), приводит к возникновению дефектов на поверхности, увеличивая химическую активность. Методики активации поверхности для низкотемпературного бондинга будут рассмотрены далее.

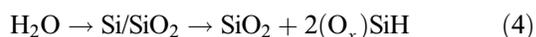
Контроль процесса бондинга осуществлялся при помощи установки ИК фотометрии, позволяющей получать ИК изображения сращённых пластин на просвет.

Пре-бондинг осуществлялся в горизонтальном положении пластин при низком давлении. Точечный контакт инициирует фронт срачивания, который распространяется по пластине в течение нескольких секунд. Инфракрасное изображение образцов, записанное после процедуры пре-бондинга, показывает наличие пузырей и других несвязанных областей. После пре-бондинга образцы отжигались в потоке азота при $T = 400\text{--}1200^\circ\text{C}$. После отжига структуры вновь контролировались по ИК пропусканию. Для измерения силы связи использовался метод бритвы [21]. Ошибка определения энергии связи таким методом составляет величину $\sim 10\%$.

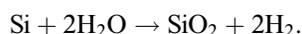
4. Модель высокотемпературного бондинга

В модели высокотемпературного бондинга [1,5–7] можно выделить 3 основные стадии процесса.

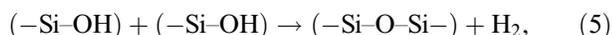
1) Ниже 400°C молекулы воды, находящиеся на границе раздела, реагируют с тонким окисным слоем, полученным после химической обработки поверхностей, и(или) диффундируют через него, формируя дополнительный окисный слой на гетерогранице Si/SiO₂:



или



2) Выше 400°C происходит формирование связей Si–O–Si вследствие распада гидроксильных групп (OH) на гетерогранице. Предполагаемым механизмом является реакция силанольных поверхностных групп с освобождением водорода:



где связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ образуют мостики между окисленными поверхностями двух пластин. Таким образом образуются локальные участки связанных пластин.

3) Начиная с температур 800°C и выше происходит резкое увеличение силы связи двух пластин. При таких температурах вязкость SiO₂ на гетерогранице значительно уменьшается, что увеличивает контактную область и приводит к формированию дополнительных силоксановых связей. Судьба молекул H₂, образовавшихся в процессе распада молекул воды, строго говоря, неизвестна. Предполагается, что молекулы H₂ частично диффундируют из рассматриваемой области в кристалл Si либо частично скапливаются на границе раздела, образуя пузыри.

5. Определение свойств захороненного окисного слоя

Изменение толщины и структуры захороненного слоя оксида кремния при различных температурах отжига изучалось по ИК спектрам пропускания в области полосы остаточных лучей SiO₂ (рис. 3, а). В ИК спектрах наблюдаются две особенности — при 1107 см^{-1} и вблизи 1250 см^{-1} . Полоса поглощения вблизи 1250 см^{-1} , интенсивность и частота которой меняются, обусловлена LO-фононами. Сдвиг частоты LO-фононов связанных пластин Si после пре-бондинга и после высокотемпературного отжига от 1247 до 1256.5 см^{-1} будет обсуждаться далее. Интенсивная линия при 1107 см^{-1} соответствует поглощению межузельного кислорода в кристаллическом кремнии, и лишь слабое плечо вблизи 1050 см^{-1} связано с поглощением на TO-колебаниях в оксиде кремния. Вставка к рис. 3, а показывает, что в результате отжига происходит уменьшение поглощения при 1107 см^{-1} на 0.5%. Это означает, что имеет место диффузия межузельного кислорода из объемного кремния к поверхности и захороненной границе раздела с последующим формированием оксида кремния [9].

Инфракрасные спектры пропускания сращённых кремниевых пластин содержат информацию как о поверхностном, так и об интерфейсном слоях оксида кремния. Чтобы различить два вклада, вносимые в ИК спектры этими слоями, окисный слой на поверхности связанных пластин был удален в процессе химического травления в растворе HF (40%). После травления ИК спектры пропускания сращённых пластин были измерены в той же геометрии, и они представлены на рис. 3, а штриховыми кривыми. Как видно из рисунка, положение LO-фононной полосы практически осталось неизменным после травления. Такое поведение предполагает, что структура окисла на поверхности близка к структуре окисла на захороненной границе раздела. Наряду с тем, что частота LO-фононов в SiO₂ остается неизменной до и после травления, интенсивность этих мод и плечо при 1050 см^{-1} значительно уменьшаются после травления.

Чтобы получить отклик от слоя поверхностного оксида ИК спектры свежеприготовленных сращённых пластин (сплошные кривые на рис. 3, а) были нормированы на спектры образцов, подвергнутых химическому

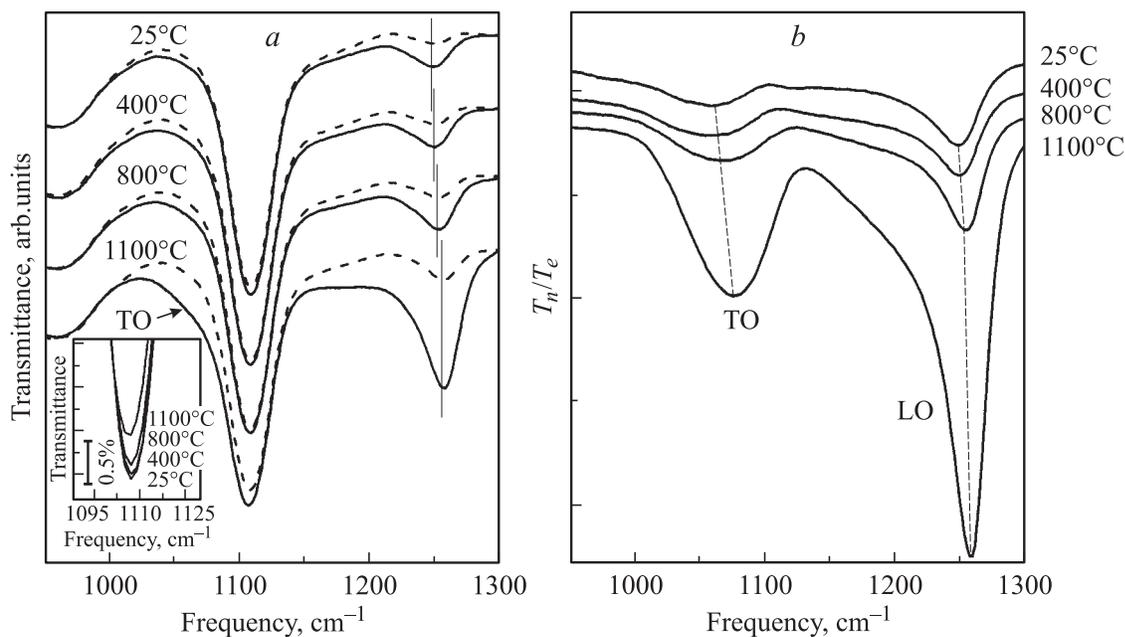


Рис. 3. *a* — инфракрасные спектры пропускания сращённых пластин Si после отжига при различных температурах без (сплошные кривые) и после травления поверхности (штриховые); на вставке — сравнение величины пропускания в полосе 1107 см^{-1} . *b* — нормированные спектры, обусловленные поглощением в оксиде кремния на поверхности сращённых кремниевых пластин.

травлению (штриховые кривые на рис. 3, *a*). Спектры T_n/T_e , полученные в результате такой нормировки, приведены на рис. 3, *b*. Эта процедура позволяет выявить линии поглощения ТО-фононами, расположенными вблизи 1050 см^{-1} . Увеличение интенсивности полос LO- и ТО-фононов с отжигом структур объясняется увеличением толщины слоя поверхностного оксида, что подтверждают данные эллипсометрии [12]. С увеличением температуры отжига частоты обеих колебательных мод сдвигаются в высокочастотную область, однако величины сдвига ТО- и LO-мод различаются.

Очевидно, что частоты ТО- и LO-мод увеличиваются с ростом температуры, причем амплитуда сдвига частот ТО-фононов больше. Это приводит к уменьшению расщепления LO–ТО. Существуют две возможные причины такого изменения: релаксация напряжений в слое оксида кремния и изменение его стехиометрии. Однако, как было показано в работе [22], повышение стехиометрии на границе кремний/оксид кремния с увеличением толщины окисного слоя, т.е. с увеличением содержания SiO_2 в смеси SiO/SiO_2 , сопровождается увеличением расщепления LO–ТО. Поэтому наблюдаемое уменьшение значения расширения с ростом температуры отжига не может быть объяснено повышением стехиометрии. Следовательно, релаксация напряжений может быть ответственной за наблюдаемое поведение ТО- и LO-фононов.

Модель решетки с центральной силой (central-force network model) [23,24] дает соотношение между частотами LO- и ТО-фононов и напряжениями в поверхностном окисном слое либо значением угла мостиковой связи Si–O–Si [25]. Используя экспериментальные значения частот ТО-фононов, получили, что угол связи Si–O–Si

увеличивается с 137.7° для кремниевых пластин после пре-бондинга до 143° для структур, отожженных при 1100°C . Таким образом, увеличение температуры отжига приводит к увеличению частоты ТО-фонона, что согласуется с увеличением угла связи Si–O–Si. Изменение частот оптических фононов с отжигом, наблюдаемое в ИК экспериментах, скорее согласуется с поведением фононов в стеклообразном SiO_2 [26], чем в полученном химическим способом [27] или в термически выращенном оксиде кремния [26].

Частотные положения полос LO-фононов оксида кремния в сращённых кремниевых пластинах до и после травления, наблюдаемые в ИК экспериментах, совпадают. Если и величина расщепления LO–ТО не меняется до и после травления, то наиболее вероятно, что структура поверхностного и интерфейсного окислов остается неизменной.

Толщина поверхностного слоя оксида кремния может быть определена с высокой точностью с помощью эллипсометрии, в то время как характеристика интерфейсного слоя оксида невозможна вследствие малой глубины проникновения света в кремний в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Поэтому толщина захороненного слоя оксида кремния в кремниевых сращённых пластинах была определена с помощью ИК спектроскопии [12]. Для определения толщины окисного слоя выполнялась подгонка ИК спектров пропускания, рассчитанных с помощью метода $E-H$ -матриц многослойных структур [28], к экспериментальным спектрам сращённых пластин. Поверхностный окисный слой таких пластин был предварительно удален.

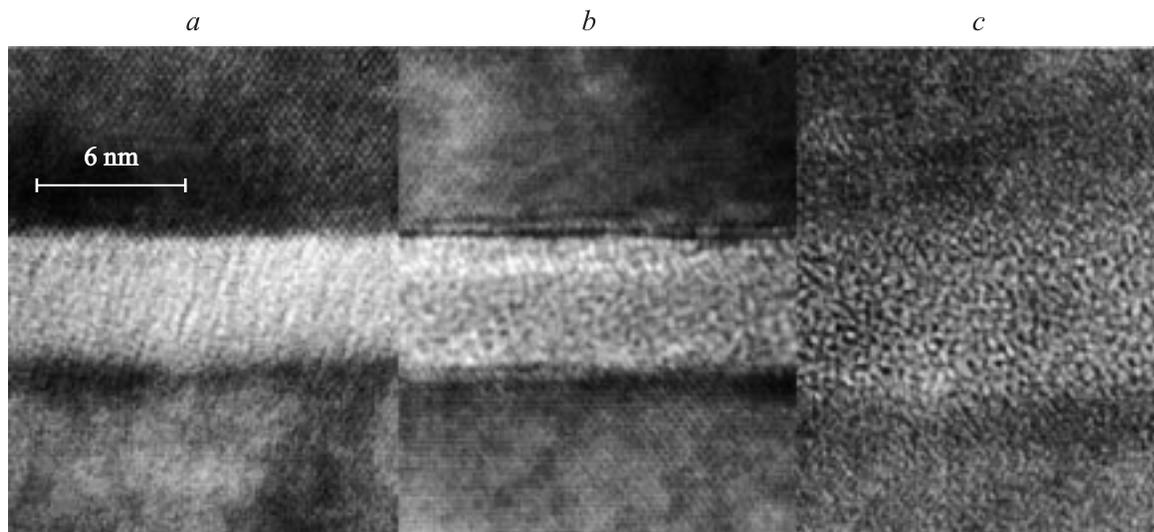


Рис. 4. ВРЭМ-изображения поперечного среза в интерфейсной области сращённых кремниевых пластин, отожженных при температуре 400 (a), 800 (b) и 1100°С (c).

Коэффициент экстинкции кремния очень чувствителен к изменению концентрации межузельного кислорода в объемном кремнии (полоса поглощения при 1107 см^{-1}). Поэтому его величина была получена из наилучшего согласия расчетных и экспериментальных ИК спектров пропускания единичной пластины Si, естественный окисел на которой был также предаврительно стравлен. Таким образом, фоновое поглощение в объемном кремнии автоматически учитывалось. Полученный коэффициент экстинкции для Si и литературные данные для оксида кремния [29] были использованы для расчетов ИК спектров пропускания кремниевых сращённых пластин, при которых толщина интерфейсного окисного слоя являлась подгоночным параметром.

Интерфейсный слой рассматривался как слой SiO_2 в обкладках тонких (0.7 нм) смешанных слоев SiO_2/SiO , где содержание SiO_2 составляло 40%. Введение подслоя SiO позволяет учесть нестехиометричность интерфейсного слоя окисла [22]. Толщина захороненного слоя увеличивается от 4.8 нм для пластин, сращённых при комнатной температуре, до 5.1, 5.5, 6.0 нм в результате последующего отжига соответственно при 400, 800 и 1100°С. Погрешность расчета толщины оценивается как 0.25 нм.

Для подтверждения полученных результатов толщина интерфейсного слоя была дополнительно измерена с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) [11]. Изображения поперечного среза сращённых пластин показаны на рис. 4. Очевидно, что результаты, полученные с помощью ИК спектроскопии, хорошо соответствуют данным ВРЭМ. Следует отметить, что характеристика методом ВРЭМ пластин после пре-бондинга оказалась недоступной вследствие малой энергии связи между пластинами, что приводило к их расслоению во время подготовки образцов для экспериментов по ВРЭМ.

6. Химическое состояние захороненной гетерограницы: высокотемпературный бондинг

Понимание механизма формирования интерфейсного слоя требует определения не только его толщины и внутренней структуры, но и идентификации химических состояний на границе раздела пластин. На рис. 5 представлены типичные ИК спектры МНПВО сращённых пластин, отожженных при различной температуре, измеренные в спектральном диапазоне линий поглощения ОН и Si–H. Как видно из рис. 5, a, ИК спектр образца после пре-бондинга характеризуется поглощением при 2105 см^{-1} , обусловленным валентными колебаниями Si–H в дигидридных группах на поверхности кремния (100) [30]. Широкая полоса поглощения с центром вблизи 3460 см^{-1} связана с поглощениями на валентных колебаниях групп О–Н молекул воды, адсорбированных на поверхности пластин после пре-бондинга (рис. 5, b). Отжиг структур при 400°С вызывает резкое уменьшение интенсивности полосы при 3460 см^{-1} вследствие распада молекул воды на захороненной границе раздела. Дополнительно появляются новые особенности при 3737 и 3680 см^{-1} , обусловленные поглощением на валентных колебаниях О–Н изолированных и связанных водородной связью силанольных групп (Si–OH) соответственно [4]. Разложение молекул воды вызывает усиление поглощения валентными колебаниями Si–H при 2105 см^{-1} . В то же время появляется новая полоса при 2270 см^{-1} , которая соответствует поглощению колебаниями Si–H в группах $\text{O}_3\text{–Si–H}$. Дальнейший отжиг образцов при 800°С приводит к исчезновению поглощения силанольными группами. Этот факт сопровождается уменьшением интенсивности линии поглощения Si–H при 2105 см^{-1} и увеличением поглощения группами $\text{O}_3\text{–Si–H}$ при 2270 см^{-1} . Полоса $\text{O}_3\text{–Si–H}$ сдвигается в

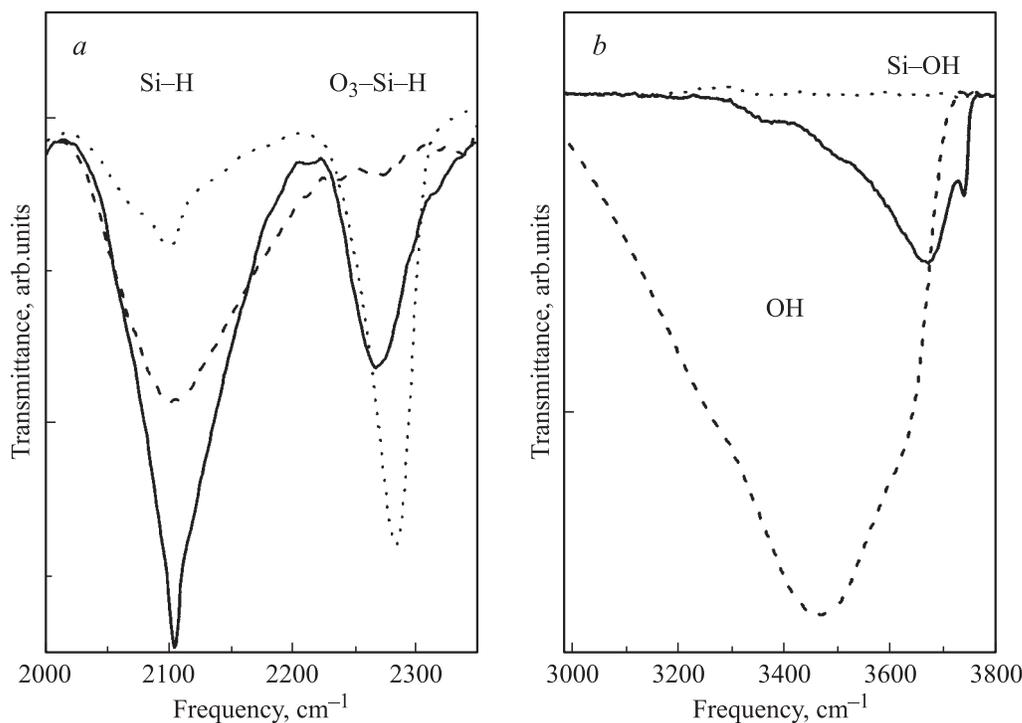


Рис. 5. Инфракрасные спектры МНПВО сращённых пластин Si после пре-бондинга (штриховая линия), после отжига при температуре 400°C (сплошная линия) и 800°C (точечная). Диапазон частот колебаний групп Si-H, O₃-Si-H (a) и OH, Si-OH (b). Спектры нормированы на спектр МНПВО структуры, отожженной при 1100°C.

область высоких частот при повышении температуры отжига от 400 до 800°C. Это связано с диффузией атомов водорода, находящихся на захороненной границе, в глубь окисного слоя [15].

Проведенные эксперименты позволяют определить влияние химических состояний на процесс формирования интерфейсного окисного слоя при увеличении температуры отжига. В температурном диапазоне ниже 400°C разложение молекул воды приводит к увеличению толщины захороненного интерфейсного слоя за счет окисления кристаллического кремния. Дальнейшее увеличение температуры отжига вызывает образование силанольных групп, которые в свою очередь приводят к увеличению толщины окисного слоя. Эти выводы находятся в согласии с моделью бондинга, предложенной в работах [1,5–7]. Рост оксида кремния на последнем этапе отжига (800–1100°C) определяется диффузией кислорода из объемного кремния в интерфейсную область. Этот механизм подтверждается уменьшением интенсивности линии поглощения междузельным кислородом при 1107 см⁻¹ с ростом температуры бондинга, как показано на вставке к рис. 3, a.

7. Модель низкотемпературного бондинга

Для получения гидрофильной поверхности пластин использовались различные химические и плазмохимические (O₂-, NH₃-плазма) методы активации, приведенные

в таблице. После пре-бондинга образцы отжигались при температуре 400°C в атмосфере азота в течение 6 ч. Инфракрасные спектры МНПВО были измерены до и после отжига.

Изменения в ИК спектрах образцов, активированных различными способами, после пре-бондинга и последующего отжига представлены на рис. 6. Образцы после пре-бондинга содержат молекулы воды на границе раздела, которые поглощают в спектральном диапазоне 3000–3600 см⁻¹ (рис. 6, a) и 1630 см⁻¹ (деформационные колебания, не показаны на рисунке). Поверхности кремниевых пластин на границе раздела частично окислены и пассивированы водородом. Это приводит к поглощению на частотах 2105 и 2270 см⁻¹ (рис. 6, b), что соответствует валентным колебаниям связей Si-H₂ и Si-H в группах O₂-Si-H₂ и O₃-Si-H диоксида кремния [31,32].

При отжиге происходят драматические изменения химических состояний на границе раздела, возникают новые химические связи, что подтверждается данными ИК спектроскопии. Резкое уменьшение абсолютной величины поглощения при 3000–3600 см⁻¹ (рис. 6, a) свидетельствует о распаде молекул воды, адсорбированных на границе раздела. Уменьшение количества воды было определено на основе расчетов согласно [33] из анализа поглощения на колебаниях групп O-H и соответствует убыли 1.76, 3 и 1.56 монослоев воды для образцов 1, 2, обработанных в O₂-плазме, и образца 3 (обработка RCA) соответственно. Интегральное

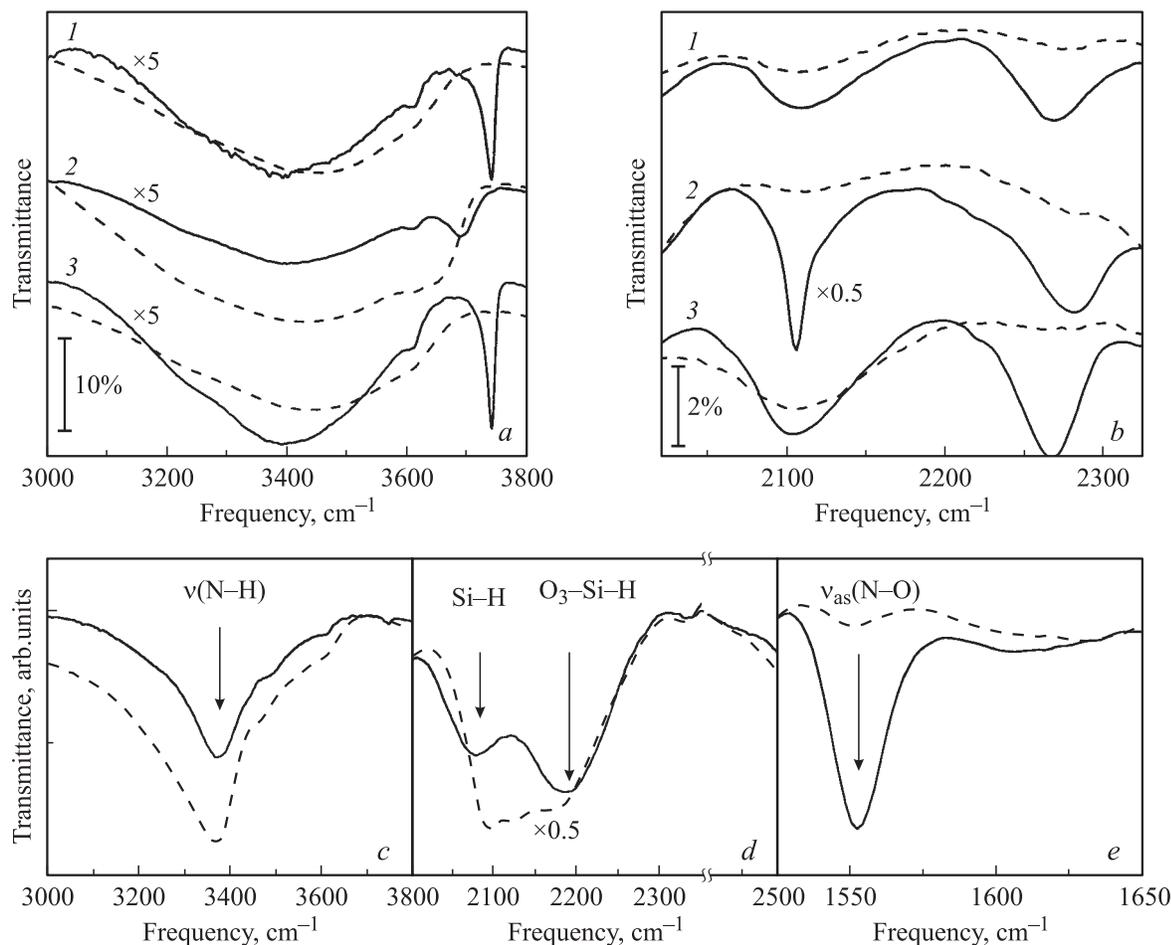


Рис. 6. Инфракрасные спектры МНПВО сращённых пластин Si, активированных в O_2 -плазме (образцы 1 и 2), химическим способом (образцы 3), в области частот колебаний групп O–H (a) и Si–H (b) и активированных в NH_3 -плазме (образцы 4) (c, d, e). Штриховые кривые — после пре-бондинга, сплошные — после отжига при $400^\circ C$.

поглощение рассчитывалось в спектральном диапазоне $3000\text{--}3800\text{ см}^{-1}$. Разложение молекулы воды вызывает увеличение поглощения при 2105 см^{-1} и появление новой линии при 3739 см^{-1} , связанной с колебаниями изолированной силанольной группы на захороненной гетерогранице [7]. Концентрация групп Si–H после отжига, рассчитанная по ИК спектрам, составляет 0.14, 0.19 и 0.23 монослоев для образцов, обработанных в O_2 -плазме (образец 1), RCA (образец 3) и RIE (образец 2) соответственно. Здесь интегральное поглощение вычислялось в диапазоне частот $2060\text{--}2200\text{ см}^{-1}$.

Энергия связи Si–H относительно большая, поэтому связи довольно инертны к происходящим химическим реакциям на поверхности [34]. Это обстоятельство препятствует образованию мостиков Si–O–Si, что приводит к снижению энергии связи сращённых пластин. Молекулы кислорода также не участвуют в процессе бондинга, поскольку преимущественно атакуют связи Si–Si в приповерхностном слое. Действительно, ИК спектры сращённых пластин Si–Si (обработанных в O_2 -плазме, образец 1) обнаруживают сравнительно низкое поглощение при 3739 см^{-1} (рис. 6, a) и 2105 см^{-1} (рис. 6, b)

и большую энергию связи, $> 2\text{ Дж/м}^2$ (см. таблицу). В то же время для пластин, активированных при помощи обработки RCA, наблюдаются интенсивные линии поглощения на тех же частотах при значительно меньшей энергии связи (1.1 Дж/м^2).

Если рассуждать подобным образом, то образец 2 должен иметь большую энергию связи, поскольку ИК спектры указывают либо на очень малое поглощение силанольными группами (рис. 6, b), либо на его отсутствие. Более того, ИК спектры этого образца проявляют новую линию при 3685 см^{-1} , обусловленную группами Si–O–H в интерфейсном слое SiO_2 . Это свидетельствует о формировании интерфейсного слоя толщиной несколько нанометров, что должно приводить к росту энергии связи.

Однако, как видно из таблицы, энергия связи этого образца имеет даже меньшую величину (1.26 Дж/м^2), чем для образца 1, обработанного в O_2 -плазме. Это означает, что должен быть дополнительный механизм, который не учитывался в обсуждении. Как следует из ИК данных, формирование несвязанных областей (пузырей) может явиться причиной уменьшения энергии

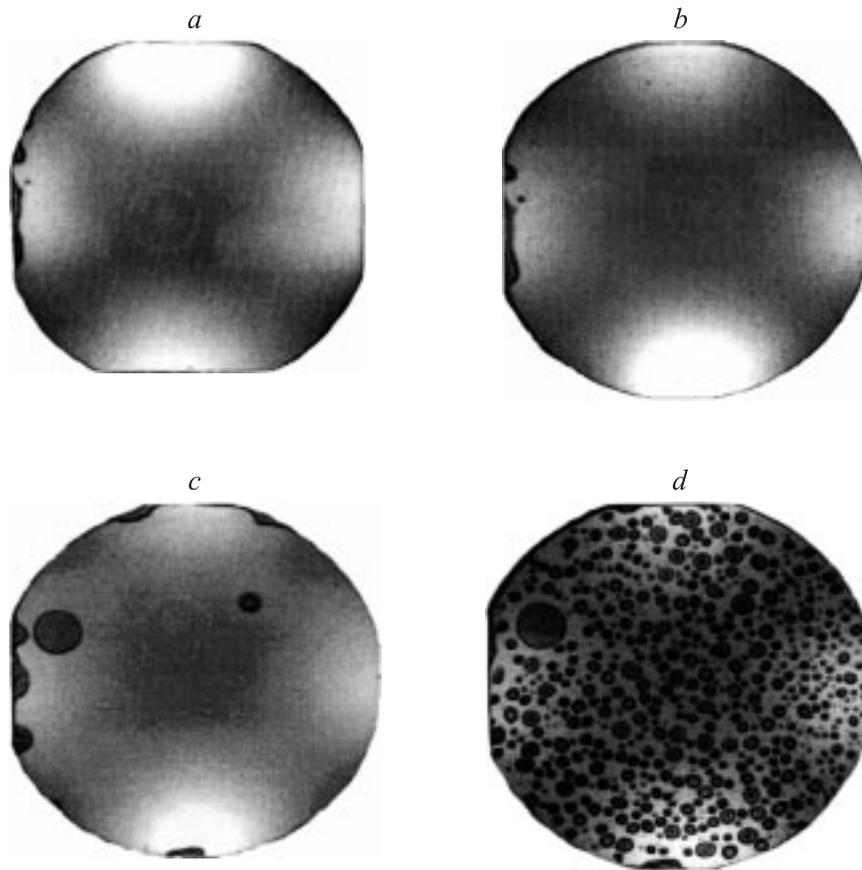


Рис. 7. Инфракрасное изображение на просвет связанных пластин Si после пре-бондинга (*a, c*) и бондинга при 400°C (*b, d*). Предварительная обработка: *a, b* — в O₂; *c, d* — в плазме NH₃.

связи. Действительно, ИК спектр образца 2 содержит интенсивную линию поглощения 2105 см⁻¹ (рис. 6, *b*), которая перекрывается с широкой полосой с центром на той же частоте, связанной с валентными колебаниями Si–H на поверхности (100). Узкая линия поглощения обусловлена локальными колебаниями групп Si–H на ступенях или террасах несвязанных областей сращённых пластин [17]. Разложение молекул воды сопровождается выделением большой концентрации водорода, которая превышает предел его растворимости в интерфейсной области. Это приводит к образованию большого числа пузырей, локализованных в интерфейсной области, что подтверждается экспериментами по ИК фотометрии. Молекулы водорода диффундируют в интерфейсный оксид кремния с образованием групп O₃–Si–H, ответственных за поглощение на 2270 см⁻¹ (рис. 6, *b*).

Причина появления слабой линии поглощения при 3611 см⁻¹, наблюдаемой в ИК спектрах (рис. 6, *a*), неясна. По частоте она близка к линии поглощения 3618 см⁻¹, наблюдавшейся при 10 К в кремниевых пластинах при отжиге в атмосфере H₂ и приписанной поглощению молекулами H₂, захваченными примесями или дефектами кристаллической решетки [35]. Подобная диффузия водорода в кристаллический Si может происходить и в сращённых пластинах. Однако для

однозначной идентификации этой линии необходимы детальные исследования, выходящие за рамки данной работы.

Активация поверхности NH₃-плазмой перед пре-бондингом приводит к наименьшей энергии связи (см. таблицу). Инфракрасная спектроскопия позволяет определить причины низкой энергии связи и установить механизм бондинга таких структур.

В ИК спектрах образца 4, измеренных после пре-бондинга и отжига (рис. 6, *c, d, e*), наблюдаются три интенсивные линии при 3370 см⁻¹ (рис. 6, *c*), 2185 и 2090 см⁻¹ (рис. 6, *d*) и слабая линия при 1550 см⁻¹ (рис. 6, *e*). Первая обусловлена поглощением на асимметричных валентных колебаниях ν (N–H) в NH₂ [36]. Возможно, эта линия перекрывается и с широкой полосой поглощения OH-группами молекул воды. Линии при 2185 и 2090 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями Si–H в группе O₂–Si–H [37] и в моногидриде [31] соответственно. Линия поглощения при 1552 см⁻¹ связана с асимметричным валентным колебанием ν_{as} (N–O) в молекулах диоксида азота (NO₂) [36].

Последующий отжиг при $T = 400^\circ\text{C}$ вызывает значительные изменения в ИК спектрах. Поглощение колебаниями N–H, O₂–Si–H, Si–H уменьшается, тогда как интенсивность линии поглощения NO₂ резко возрастает.

Такое поведение ИК спектров может быть интерпретировано следующим образом. Активация NH_3 -плазмой приводит к появлению групп Si-N-H_2 на поверхности. Кроме того, поверхность пластин частично окислена и пассивирована водородом. Это доказывается присутствием в ИК спектрах линий $\text{O}_2\text{-Si-H}$ и Si-H . Частичное окисление групп Si-N-H_2 с образованием даже при комнатной температуре молекул NO_2 ответственно за поглощение при 1550 см^{-1} . Необходимо отметить, что количество молекул воды, адсорбированных на поверхности пластин, значительно меньше, чем при других методах обработки поверхности. Это подтверждается слабым поглощением ножничными колебаниями OH -групп при 1630 см^{-1} . При отжиге происходят разложение групп $\text{O}_2\text{-Si-H}$ и Si-N-H_2 , образование связей Si-O-Si и газообразных продуктов: водорода и NO_2 . Доказательство присутствия молекул NO_2 получено из анализа ИК спектров одиночных пластин Si , измеренных до процесса бондинга. В ИК спектрах таких структур не обнаружено поглощения при 1550 см^{-1} , поскольку газообразный NO_2 не связан с поверхностью Si . Эти газы образуют большое число пузырей, которые можно наблюдать на ИК изображениях сращённых пластин, представленных на рис. 7. Образование пузырей, таким образом, приводит к уменьшению энергии связи сращённых пластин.

8. Заключение

Как показано в работе, ИК спектроскопия является эффективным неразрушающим и экспрессным инструментом контроля состояния захороненных гетерограниц кремниевых структур, полученных методом прямого сращивания. Анализ ИК спектров пропускания и МНПВО позволил описать свойства интерфейсного окисного слоя, установить природу химических состояний на границе раздела, описать их эволюцию в процессе отжига и установить возможные механизмы низкотемпературного бондинга.

Авторы выражают глубокую признательность Л.Л. Свешниковой за внимательное прочтение работы и ценные замечания.

Список литературы

- [1] Q.-Y. Tong, U. Gösele. *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology* (Electrochemical Society, N.Y., 1999).
- [2] Q.-Y. Tong, W.J. Kim, T.-H. Lee, U. Gösele. *Electrochem. Sol. St. Lett.*, **1**, 52 (1998).
- [3] K. Hiller, M. Wiemer, C. Kaufmann, S. Kurth, K. Kehr, T. Gessner, W. Dötzel, A. Milekhin, M. Frierich, D.R.T. Zahn. *Proc. 10th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators, Transducers '99* (Sendai, 1999) p. 1448.
- [4] D. Feijoo, Y.J. Chabal, S.B. Christman. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2548 (1994).
- [5] R. Stengl, T. Tan, U. Goesele. *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**, 1735 (1989).
- [6] M.K. Weldon, Y.J. Chabal, D.R. Hamann, S.B. Christman, E.E. Chaban, L.C. Feldman. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 3095 (1996).
- [7] M.K. Weldon, V.E. Marsico, Y.J. Chabal, D.R. Hamann, S.B. Christman, E.E. Chaban. *Surf. Sci.*, **368**, 163 (1996).
- [8] Y.J. Chabal, D. Feijoo, S.B. Christman, C.A. Goodwin. *Electrochem. Soc. Proc.*, **7**, 305 (1995).
- [9] K.-Y. Ahn, R. Stegl, T.Y. Tan, U. Gösele, P. Smith. *Appl. Phys. A*, **50**, 85 (1990).
- [10] L. Ling, F. Shimura. *J. Appl. Phys.*, **71**, 1237 (1992).
- [11] C. Himcinschi, A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, S. Schulze, D.R.T. Zahn. *J. Appl. Phys.*, **89**, 1992 (2001).
- [12] C. Himcinschi, A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, S. Schulze, D.R.T. Zahn. *Appl. Surf. Sci.*, **175-176**, 715 (2001).
- [13] C. Maleville, O. Rayssac, H. Moriceau, L. Baroux, B. Aspar, M. Bruel. *Electrochem. Soc. Proc.*, **36**, 46 (1997).
- [14] D.W. Berreman. *Phys. Rev.*, **130**, 2193 (1963).
- [15] A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, D.R.T. Zahn. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**, 1733 (1999).
- [16] A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, D.R.T. Zahn. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 1392 (2000).
- [17] Y.J. Chabal. *Surf. Sci. Rep.*, **8** (5-7), 211 (1988).
- [18] W. Kern, D.A. Puotinen. *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
- [19] C.G. Armistead, A.J. Tyler, F.H. Hambleton, J.A. Hockey. *J. Phys. Chem.*, **73**, 3947 (1969).
- [20] T.A. Michlske, B.C. Bunker. *J. Appl. Phys.*, **56**, 2686 (1984).
- [21] W.P. Maszara, G. Goetz, A. Gaviglia, J.B. McKitterick. *J. Appl. Phys.*, **64**, 4943 (1988).
- [22] K.T. Queeney, M.K. Weldon, J.P. Chang, Y.J. Chabal, A.B. Gurevich, J. Sapjeta, R.L. Opila. *J. Appl. Phys.*, **87**, 1322 (2000).
- [23] P.N. Sen, M.F. Thorpe. *Phys. Rev. B*, **15**, 4030 (1977).
- [24] F.L. Galeener. *Phys. Rev. B*, **19**, 4292 (1979).
- [25] C. Martinet, R.A.B. Devine, M. Brunel. *J. Appl. Phys.*, **81**, 6996 (1997).
- [26] K. Ishikawa, U. Uchiyama, H. Ogawa, S. Fujimura. *Appl. Surf. Sci.*, **117/118**, 212 (1997).
- [27] A.B. Gurevich, M.K. Weldon, Y.J. Chabal, R.L. Opila, J. Sapjeta. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1257 (1999).
- [28] R.M.A. Azzam, M.M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light* (Elsevier, North-Holland, 1992).
- [29] *Handbook of optical constants of solids*, ed. by E.D. Palik (Academic Press, N.Y., 1985).
- [30] Y.J. Chabal. *Surf. Sci.*, **168**, 594 (1986).
- [31] P. Dumas, Y.J. Chabal, P. Jakob. *Surf. Sci.*, **269/270**, 867 (1992).
- [32] H. Ogawa, T. Hattori. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 577 (1992).
- [33] Z.H. Zhou, E.S. Aydil, R.A. Gottscho, Y.J. Chabal, R. Reif. *J. Electrochem. Soc.*, **140** (11), 1316 (1993).
- [34] M. Niwano, J. Kageyama, K. Kurita, K. Kinashi, I. Takahashi, N. Miyamoto. *J. Appl. Phys.*, **76** (4), 2157 (1994).
- [35] R.E. Pritchard, M.J. Ashwin, J.H. Tucker, R.C. Newman, E.C. Lightowers, M.J. Binn, S.A. McQuaid, R. Falster. *Phys. Rev. B*, **56**, 13 118 (1997).
- [36] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli. *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules* (Boston, Academic Press, 1991).
- [37] J.A. Schaefer, D. Frankel, F. Stucki, W. Gopel, G.J. Lapeyre. *Surf. Sci.*, **139**, L209 (1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Infrared spectroscopy of silicon wafer bonds

A.G. Milekhin, C. Himcinschi⁺, M. Friedrich*,
K. Hiller[^], M. Wiemer[^], T. Gessner[^], S. Schulze*,
D.R.T. Zahn*

Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

⁺ Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik,
D-06120 Halle, Germany

* Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz,
D-09107 Chemnitz, Germany

[^] Zentrum für Mikrotechnologien,
Technische Universität,
D-09107 Chemnitz, Germany

Abstract Infrared multiple internal reflection and transmission spectra of silicon wafer bonds fabricated by direct wafer bonding under a wide temperature range (200–1100°C) are investigated. The properties of the buried interface silicon oxide upon the temperature annealing are studied. It was shown that the thickness of the SiO₂ layer increases from 4.5 to 6 nm with increasing annealing temperature. An analysis of the frequency positions of optical phonons shows that with increasing annealing temperature the relaxation of a mechanical strain in SiO₂ layer takes place. Transformation of chemical bonds at the interface of silicon wafers bonded at low temperatures (20–400°C) depending on the surface chemical pre-treatments are investigated. Models of process of low temperature bonding with different surface chemical activation are proposed.