

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-127719

(P2014-127719A)

(43) 公開日 平成26年7月7日(2014.7.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/02 (2006.01)	HO 1 L 21/02 B	4 E 1 6 7
B 2 3 K 20/00 (2006.01)	B 2 3 K 20/00 3 1 0 L	
HO 1 L 27/12 (2006.01)	HO 1 L 27/12 B	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2013-266703 (P2013-266703)  
 (22) 出願日 平成25年12月25日 (2013.12.25)  
 (31) 優先権主張番号 12/03592  
 (32) 優先日 平成24年12月26日 (2012.12.26)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 510225292  
 コミサリア ア レネルギー アトミック  
 エ オ ゼネルギー アルテルナティブ  
 COMMISSARIAT A L' EN  
 ERGIE ATOMIQUE ET A  
 UX ENERGIES ALTERNA  
 TIVES  
 フランス, パリ エフ-75015, リュ  
 ー ルブラン 25, パティマン ル ポ  
 ナン デ  
 Batiment Le Ponant  
 D, 25 rue Leblanc, F-  
 75015 Paris, FRANCE

(74) 代理人 100117787  
 弁理士 勝沼 宏仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接合方法における塩素化プラズマによる表面処理

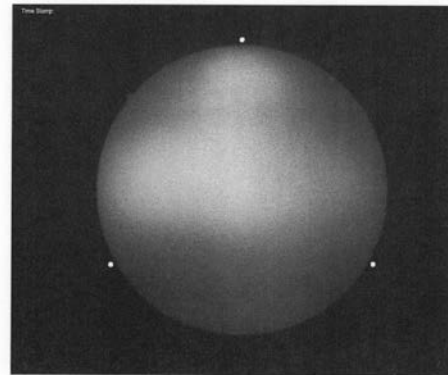
(57) 【要約】

【課題】 2つのシリコン・ベースの表面の直接接合を室温で行い、従来技術に比べて高い接合エネルギーと欠陥のない接合界面を得ることが可能な方法を提供すること。

【解決手段】 2つのシリコン・ベースの表面の接合方法は、以下のステップ、すなわち、

表面の少なくとも1つを、プラズマの酸素中の塩素の希釈体積百分率が0.25~10%、好ましくは1~3%である塩素を含む酸素プラズマによって表面活性化処理にかけるステップと、処理された表面を接触させるステップと、を含む。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

2つのシリコン・ベースの表面の接合方法であって、以下の連続したステップ、すなわち、

前記表面の少なくとも1つを、塩素を含む酸素プラズマによって表面活性化処理にかけるステップであって、前記プラズマの酸素中の前記塩素の希釈体積百分率が0.25~10%、好ましくは1~3%であるステップと、

前記処理された表面を接触させるステップと、  
を含むことを特徴とする方法。

**【請求項 2】**

前記表面が、シリコン、酸化シリコン、シリコン・ゲルマニウム、オキシ炭化シリコン、および窒化シリコンから選ばれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記表面活性化処理の前に、前記表面が、塩素のない酸素プラズマによる表面酸化処理にかけられることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記表面活性化処理の前記プラズマが、臭素、アルゴン、窒素、フッ素、またはそれらの混合物から選ばれた追加のガスを含むことを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記表面活性化処理の前記プラズマが臭素を含み、前記プラズマの酸素中の前記臭素の希釈体積百分率が0.25~10%、好ましくは2~5%であることを特徴とする請求項4に記載の方法。

**【請求項 6】**

少なくとも1つの表面活性化処理が、5~200mT、好ましくは30~80mT、さらに好ましくは50~70mTの圧力で行われることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

**【請求項 7】**

少なくとも1つの表面活性化処理の前記プラズマが、200~1000W、好ましくは300~500Wのパワーを有するソースによって生成されることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の方法。

**【請求項 8】**

前記表面活性化処理の持続時間が、10秒と120秒の間、好ましくは20秒と40秒の間に含まれることを特徴とする請求項7に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記処理された表面を接触させた後に、80~200℃、好ましくは80~120℃の温度での熱処理ステップを含むことを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の方法。

**【請求項 10】**

前記熱処理ステップが、30~120分、好ましくは45~75分間行われることを特徴とする請求項9に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、2つのシリコン・ベースの表面を直接接合するための方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

分子接合または直接接合による接合の原理は、特定の材料、例えば接着剤、ワックス、低い融点を有する金属などを使用せずに、2つの表面を直接接触させることに基づく。

**【0003】**

10

20

30

40

50

直接接合は、一般に、表面を化学洗浄した後に室温および大気圧で行われる。しかし、そうした接合は、低い接合エネルギーを示し、後続する熱処理によってしばしば強化されなければならない。したがって、約  $5 \text{ J/m}^2$  の接合エネルギーを得るためには、高温の、典型的には約  $1000$  の熱処理を使用することが必要である。しかし、非常に多くの用途において、そうした温度での熱処理は、許容されない。

【0004】

高温熱処理を必要としない接合方法は、すでに提案されている。それらの接合方法は、一般に、非常に特殊な作業条件を必要とする表面活性化ステップを含み、これらの作業条件は、多くの場合実施するのが困難である。

【0005】

例えば、U. Goseleら(「Self-propagating room-temperature silicon wafer bonding in ultrahigh vacuum」、Appl. Phys. Lett. 1995年、67:3614)は、アルゴン・プラズマによるシリコンの表面活性化処理の効果を研究した。そうした処理により、高い接合エネルギーを示すシリコン・ウエハの直接接合が可能である。しかし、そうした方法は、超真空( $3 \times 10^{-9}$  Torr)中で行われなければならない。したがって、U. Goseleらによる接合を実施するためには、特別の機器が不可欠である。

【0006】

C. WangおよびT. Suga(「Room-temperature direct bonding using fluorine containing plasma activation」、J. Electrochem. Soc. 2011年、158(5):H529)は、従来技術の接合方法の欠点を改善しようとした。彼らは、したがって、 $\text{O}_2/\text{CF}_4$  プラズマによる表面活性化ステップの後に、処理された表面を接触させるステップを含む、室温および大気圧での直接接合の方法について述べた。 $\text{O}_2/\text{CF}_4$  活性化方法は、RIEタイプの標準の反応炉において行われ、2つのシリコン表面間の高い接合エネルギーを可能にする。しかし、この方法によっては欠陥のない接合が直接は得られず、この方法は、少なくとも2つの追加のステップを暗示している。

【0007】

まず第1に、一旦表面が活性化されると、および表面を接触させる前に、接合の準備をするために、制御された温度および湿度条件の下に表面が維持されなければならない。したがって、基板は、基板の表面のある特定の相対水分含量を得るために、湿潤雰囲気中で加熱板上に配置される。表面を接触させた後、「冷間圧延(cold rolling)」ステップについても述べられている。このステップは、接合界面のレベルに存在する欠陥の数を低減するために、接合される2つの基板に圧力をかけることにある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】U. Goseleら、「Self-propagating room-temperature silicon wafer bonding in ultrahigh vacuum」、Appl. Phys. Lett. 1995年、67:3614

【非特許文献2】C. WangおよびT. Suga、「Room-temperature direct bonding using fluorine containing plasma activation」、J. Electrochem. Soc. 2011年、158(5):H529

【非特許文献3】C. WangおよびT. Suga、「Investigation of fluorine containing plasma activation for room-temperature bonding of Si-based materials」、Microelectronics Reliability

10

20

30

40

50

2012年、52:347

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、室温で実施することが可能な2つのシリコン・ベースの表面の直接接合を行うための、および高温での、例えば約500 または1000 にもなる温度での、追加の後続する熱処理ステップなしに、従来技術の方法に比べて高い接合エネルギーを示す、実質的に欠陥のない接合界面を得ることが可能な方法を提供することである。加えて、本接合方法は、活性化後および接合前の、特定の湿度および温度条件下での表面の追加の調整ステップ、または表面を接触させた後の「冷間圧延」ステップさえまったく必要としない。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によると、この目的は、シリコン・ベースの表面を接触させる前に、前記表面の少なくとも1つが、プラズマの酸素中の塩素の希釈体積百分率が0.25~10%、好ましくは1%と3%の間である塩素を含む酸素プラズマによる表面活性化処理にかけられるという事実によって達成される。

【0011】

他の利点および特徴は、単に非限定的な例示目的のために与えられ、添付の図面において表わされる、本発明の特定の実施形態の以下の説明からより明確に明らかになるであろう。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】接合前に表面の相対水分含量を制御する表面の調整ステップまたは冷間圧延のない従来技術による2つのシリコン・ベースの表面の $O_2 / CF_4$ 接合の赤外スペクトルを表わす図である。

【図2】本発明の特定の実施形態による2つのシリコン・ベースの表面の $O_2 / HBr / Cl_2$ 接合の赤外スペクトルを表わす図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、有利には室温で行われる、2つのシリコン・ベースの表面を直接接合するための方法に関する。本方法は、以下の連続するステップ、すなわち、

30

表面の少なくとも1つを、酸素中の塩素の希釈体積百分率が0.25~10%、好ましくは1%と3%の間である塩素を含む酸素プラズマによって表面活性化処理にけるステップと、

この表面を接触させるステップと、を含む。

【0014】

「シリコン・ベースの表面」という意味は、表面の成分の1つである、主要な成分が概してシリコンである表面ということである。前記表面は、シリコン、酸化シリコン、シリコン・ゲルマニウム、オキシ炭化シリコン、および窒化シリコンの表面から選ばれるのが好ましい。これらの表面は、典型的には1ナノメートル未満、好ましくは0.5nm未満、さらに好ましくは0.15nmと0.5nmの間に含まれる粗さを示す。粗さの値は、 $1\mu m \times 1\mu m$ の範囲でAFMチップによって測定される。

40

【0015】

「室温」という意味は、 $25 \pm 5$  の温度である。「大気圧」という意味は、約1013.25hPaの圧力である。

【0016】

シリコン・ベースの表面は、当業者に知られている任意の手段によって取得されうる。シリコンは、非結晶、単結晶、または多結晶の形態であってもよい。一実施形態によると、シリコン・ベースの表面を形成する材料の堆積は、適切な基板上で、PECVD(プラ

50

ズマ促進CVD)によって、またはPVD(物理気相蒸着法)によって行われうる。基板は、 $\text{LiNbO}_3$ または石英から作製されるのが有利である。

【0017】

接合方法は、2つの表面の少なくとも1つを、塩素を含む酸素プラズマに曝すことにある少なくとも1つの活性化処理を含む。酸素プラズマという意味は、少なくとも75%、好ましくは80%、より好ましくは90%、さらに好ましくは95%の酸素の体積を含むプラズマである。酸素以外のガスは、酸素プラズマ中に少量、すなわち、約数パーセントの体積、より具体的には5%未満の濃度で存在してもよい。プラズマの酸素中の塩素の希釈体積百分率は、0.25~10%、好ましくは1%と3%の間である。塩素は、様々な形態で添加されうる。具体的には、その形態は、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、およびそれらの混合物から選ばれる任意の化合物であってもよい。希釈百分率は、純粋であると見なされる塩化前駆体の体積を酸化前駆体の体積に対して比較することによって測定される。

10

【0018】

シリコン・ベースの表面の表面活性化処理により、塩素を含有する酸化シリコンの表面層を基板の表面に生成することができる。塩素を含有する酸化シリコンの表面層は、1nmの5nmの間に含まれる厚さを示すのが有利である。

【0019】

表面活性化処理によって得られる塩素を含有する酸化シリコンの表面層は、親水性の特性を示す。この表面層は、典型的には25°未満の、好ましくは15°と20°の間に含まれる、水滴に対する接触角を示す。

20

【0020】

特定の実施形態によると、酸素および塩素に加えて、表面活性化処理のプラズマは、臭素、アルゴン、窒素、フッ素、またはそれらの混合物を含む。したがって、プラズマは、酸素および塩素によって構成されてもよい。また、プラズマは、酸素、塩素および臭素によって構成されてもよい。さらに、プラズマは、酸素および塩素、ならびにアルゴン、臭素、窒素およびフッ素から選ばれた成分のうちの少なくとも1つによって構成されてもよい。

【0021】

好ましい実施形態によると、特に、接合される表面が酸化シリコン・ベース、より具体的には $\text{SiO}_2$ ベースである場合、表面活性化処理のプラズマは、酸素、塩素、およびプラズマの酸素中の臭素の希釈体積百分率が0.25~10%、好ましくは2~5%である臭素を含む。臭素は、 $\text{HBr}$ の形態で添加されるのが好ましい。プラズマの酸素中の臭素の希釈体積百分率は、純粋である見なされる臭素前駆体の体積を酸化前駆体の体積に対して比較することによって測定される。

30

【0022】

特定の実施形態によると、表面活性化処理は、5~200mT、好ましくは30~80mT、さらに好ましくは50~70mTの圧力で行われる。

【0023】

上記の実施形態と互換性のある実施形態によると、表面活性化処理のプラズマは、200~1000W、好ましくは300~500Wのパワーを有するソース(source)によって生成される。

40

【0024】

表面活性化処理の持続時間は、10秒と120秒の間、好ましくは20秒と40秒の間に含まれるのが有利である。

【0025】

特に好ましい実施形態によると、表面活性化処理のプラズマは、200~1000W、好ましくは300~500Wのパワーを有するソースによって生成され、前記処理が10秒と120秒の間、好ましくは20秒と40秒の間に含まれる持続時間を示す。

【0026】

50

表面活性化処理に続いて、処理された表面を、室温および大気圧で、例えば手作業で接触させる。接合を開始するために、例えばスタイラスによって、わずかな局所的な圧力がかけられてもよい。その場合、追加の圧力をまったくかけなくても、実質的に欠陥のない接合界面を形成する組立構造体の全体に接合波が自然発生的に、および均質に伝播する。

【0027】

一実施形態によると、および表面活性化処理の前に、少なくとも1つのシリコン・ベースの表面は、塩素のない酸素プラズマによる表面酸化処理にかけられる。酸化処理は、シリコン・ベース層の表面に約0.25~10nmの厚さ、典型的には1~5nmの厚さを有する酸化シリコンを生成する。特に、酸化シリコンは、続く活性化ステップを顧慮して、特にプラズマが多量の塩素を含有する場合に、シリコン・ベースの表面の保護を行う目的を有する。実際に、ある条件下では、塩素は、大量に存在する場合、具体的にはその割合がプラズマの酸素中で、体積で1%を超えている場合、存在するシリコンのエッチングによってシリコン・ベースの表面を傷つける可能性がある。

10

【0028】

特定の実施形態によると、表面酸化処理は、5~200mT、好ましくは30~80mT、さらに好ましくは50~70mTの圧力で行われる。

【0029】

上記の実施形態と互換性のある実施形態によると、表面酸化処理のプラズマは、200~1000W、好ましくは300~500Wのパワーを有するソースによって生成される。

20

【0030】

表面酸化処理の持続時間は、5秒と60秒の間、好ましくは20秒と40秒の間に含まれるのが有利である。

【0031】

特に好ましい実施形態によると、表面酸化処理のプラズマは、200~1000W、好ましくは300~500Wのパワーを有するソースによって生成され、前記処理は、5秒と60秒の間、好ましくは20秒と40秒の間に含まれる持続時間を示す。

【0032】

表面処理のプラズマは、当業者に知られている任意の手段によって生成される。この表面処理のプラズマは、誘導結合プラズマ(ICP)ソースまたは容量結合を有するソース(RIEすなわち反応性イオン・エッチング)によって生成されるのが有利である。

30

【0033】

活性化処理が行われる場合、2つの表面のうちの1つだけが処理されてもよい。両方の表面が処理される場合、これらの表面は、塩素を含む酸素プラズマに同時に、または連続的に曝されてもよい。連続的に曝す場合、2つの表面が受ける表面処理の条件は、同一であっても、または異なってもよい。さらに、プラズマへの基板(複数可)の曝露は、1つまたは複数のステップで行われてもよい。

【0034】

同様に、酸化処理が行われる場合、2つの表面のうちの1つだけが処理されてもよい。表面が両方とも処理される場合、これらの表面は、酸素プラズマに同時に、または連続的に曝されてもよい。連続的に曝す場合、2つの表面が受ける表面処理の条件は、同一であっても、または異なってもよい。さらに、プラズマへの基板(複数可)の曝露は、1つまたは複数のステップで行われてもよい。

40

【0035】

特定の実施形態において、表面酸化層は、ウェット処理によって、具体的にはウェット処理洗浄ステップによってシリコン・ベースの各表面の表面に形成される。したがって、どんな表面処理ステップの前であっても、各表面は、洗浄ステップにかけられるのが有利である。洗浄ステップは、CAROタイプのステップに続いて、SC1タイプの第1のフェーズおよびSC2タイプの第2のフェーズを含むRCAタイプの洗浄であるのが好ましい。CARO洗浄は、CARO( $H_2SO_4 + H_2O_2$ )と呼ばれる酸浴槽内での洗浄で

50

ある。RCA洗浄の第1のフェーズ(SC1すなわち「標準洗浄1」)および第2のフェーズ(SC2すなわち「標準洗浄2」)は、それぞれ、 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ などのアルカリ性溶液によって洗浄すること、および $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ などの強力な酸化剤によって洗浄することにある。このように洗浄された表面は、接合した後の欠陥が少量であるという利点を示す。

【0036】

しかし、少なくとも1つの表面酸化層は、表面活性化処理の前に、他の技法を単独でまたは組み合わせて形成されてもよい。表面酸化層は、例えば熱酸化によって形成されてもよい。また、表面酸化層は、化学気相堆積(CVD)、イオン・ビーム・スパッタリング(IBS)などの堆積によって、またはICPもしくはRIEによるシリコン表面の直接酸化によって形成されてもよい。

10

【0037】

親水性のシリコン・ベースの表面を得ることを可能にする表面活性化処理ステップに続いて、親水性の表面を接触させるステップが行われる。接触させるステップは、イン・シチューで、すなわち、表面処理(複数可)が行われるチャンバ内で行われてもよい。このステップは、より一般的にはエクス・シチューで行われる。さらに、表面の接触は、表面活性化ステップの直後に、すなわち、表面活性化および接触の2つのステップ間において中間ステップなしに行われてもよい。代替の実施形態において、1つまたは複数の中間ステップが、これらの2つのステップ間で、例えば、表面活性化ステップが行われるときに堆積される粒子または起こりうる汚染(金属または炭化水素)を除去するために行われてもよい。これらの中間ステップは、例えば化学的な表面処理ステップ、または従来からマイクロエレクトロニクス分野で使用されている表面処理ステップ、例えば1つまたは複数のブラッシングを含むことができる。

20

【0038】

すべてのケースにおいて、中間ステップとも記された追加のステップは、酸化処理および/または活性化処理にかけられた表面の親水性を維持するように行われる。

【0039】

特定の実施形態によると、80~200、好ましくは80~120の温度での熱処理ステップは、活性化された表面を接触させるステップの後に行われる。熱処理ステップは、30~120分、好ましくは45~75分間行われるのが有利である。そうしたステップにより、シリコン・ベースの表面間で同一の接合エネルギーをより速やかに得ることが可能となる。実際に、典型的には24時間後に室温および大気圧で同一のエネルギーを得ることができる。

30

【0040】

すべてのケースにおいて、塩素を含む酸素プラズマによって活性化された表面を接触させると、接合界面は、従来技術の接合方法と比べて、かなり少ない欠陥の数を示し、欠陥さえない。具体的には、表面は、いかなるバブルをも含まない。この界面は、接合された構造が、続く熱処理ステップを受ける場合でさえ、時間が経ってもずっと良好な品質のままである。

【0041】

例示するため、図1は、C. WangおよびT. Suga(「Investigation of fluorine containing plasma activation for room-temperature bonding of Si-based materials」、Microelectronics Reliability 2012年、52:347)によって述べられた動作モードによるが、接合前に表面の水分含量を調整する前ステップのない2つのシリコン・ベースの表面の $\text{O}_2/\text{CF}_4$ 接合のフーリエ赤外分光(FTIR)によって得られたスペクトルを表わす。示された赤外スペクトルは、続けて冷間圧延ステップが行われることなしに接触させたステップの直後に得られている。図2は、以下に記載される本発明の実施形態による2つのシリコン・ベースの表面の $\text{O}_2/\text{HBr}/\text{Cl}_2$ 接合の赤外スペクトル(FTIR)を表わす。

40

50

この赤外スペクトルも、接合ステップの直後に得られている。従来技術による接合と異なり、塩素を含有する酸素プラズマによる表面活性化処理後の直接接合により、実質的に欠陥のない接合界面を得ることができる。

【0042】

実質的に欠陥のない接合界面に加えて、本発明による接合方法により、高い、すなわち  $3 \text{ J/m}^2$  または  $5 \text{ J/m}^2$  をさえ超える接合エネルギーを得ることができる。接合エネルギーの測定は、C. Wang および T. Suga (「Room-temperature direct bonding using fluorine containing plasma activation」、J. Electrochem. Soc. 2011年、158(5): H529) によって述べられた方法により評価される。

10

【0043】

本発明による接合方法は、シリコン・ベースの自由表面を含み、熱処理に敏感なデバイスを含むウエハの接合に有利に適用されうる。また、本方法により、有利には非常に異なる熱膨張係数(TEC)を有するヘテロ構造の接合を可能にする場合がある。異なるTECを有するヘテロ構造の例として、本方法により、非常に高い接合エネルギー( $4 \sim 5 \text{ J/m}^2$ )を示す  $\text{LiNbO}_3$  /シリコン、石英/シリコンの接合を室温で行うことが可能となる。そうしたケースでは、 $\text{SiO}_2$  の層が  $\text{LiNbO}_3$  または石英の基板上に堆積される。堆積は、好ましくはPECVDによって行われ、こうして基板上にシリコン・ベースの表面を形成する。前記  $\text{SiO}_2$  表面は、有利には  $200 \text{ nm}$  の厚さを示す。

【0044】

20

同様に、本接合方法により、特に熱に敏感なポリマーを含むヘテロ構造の接合を行うことが可能となる。そうしたケースでは、シリコン・ベースの表面の堆積は、有利にはPVDによって(ポリマーと相性が良い)低温において基板上で行われる。

【0045】

他の特徴および利点は、以下に記載される非限定的な実施例を読むことで明らかになるであろう。

【実施例】

【0046】

例示するために、シリコン・ベースの表面を有する基板を用いてテストが行われた。基板は、 $750 \text{ }\mu\text{m}$  の厚さおよび  $200 \text{ mm}$  の直径を示す。実施例1~6は、したがってそれぞれ、2つの基板間の接合方法に対応し、2つの基板のそれぞれが、接触させられる前に、様々な条件の下で、洗浄、および塩素を含む酸素プラズマ中での曝露を受けている。プラズマ活性化ステップの前に、基板はすべて、CARO洗浄に続いてRCA洗浄(SC1およびSC2)によって洗浄された。

30

【0047】

実施例1~6に対して表面処理が行われる封入容器は、AMAT Centura DPS+という商標でApplied Materialsによって販売されているICP装置である。

【実施例1】

【0048】

40

異なるシリコン・ベースの表面の接合方法

接合されるシリコン・ベースの表面の組成により、3つのタイプの接合、すなわち2つのシリコン表面( $\text{Si/Si}$ )、2つの  $\text{SiO}_2$  表面( $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ )、ならびに第1のシリコン表面および第2の  $\text{SiO}_2$  表面( $\text{Si/SiO}_2$ )の接合が行われた。

【0049】

接合方法を行う作業条件は以下のとおりである。

【0050】

$145 \text{ nm}$  の厚さを有するシリコン・ベースの表面を含む基板が、数百ワット、好ましくは  $500 \text{ W}$  と  $800 \text{ W}$  の間となりうるパワーを有する無線周波数のパワー・ジェネレータを備える誘導結合プラズマ・ソースを有するICP封入容器内に配置される。

50



## 【0051】

表面酸化処理が、30秒間の間、60mTの分圧の下で、室温で、すなわち $25 \pm 5$ で行われる。プラズマ・ソースのパワーは、800Wに固定されるのに対して、バイアスのパワーは20Wに固定される。プラズマは、純粋な酸素プラズマである（流速：100sccm）。

## 【0052】

酸化処理に続いて直ぐに表面活性化処理が行われる。活性化処理は、30秒間の間、60mTの分圧の下で、室温で、すなわち $25 \pm 5$ で行われる。プラズマ・ソースのパワーは、400Wに固定されるのに対して、バイアスのパワーは、10Wに固定される。プラズマは、 $O_2$ プラズマ（100sccm）/ $Cl_2$ （3sccm）である。プラズマの酸素中の塩素の希釈体積百分率は、3%である。

10

## 【0053】

処理された基板を、手作業で接触させ、次いで、数時間標準的な条件（ $25 \pm 5$ 、大気圧、30～60%の相対湿度）の下で保管する。

## 【0054】

接合エネルギーは、12、24、35、45および55h保管した後、C. WangおよびT. Suga（「Room-temperature direct bonding using fluorine containing plasma activation」、J. Electrochem. Soc. 2011年、158（5）：H529）によって述べられた方法により評価される。得られた結果が、表1に示されている。

20

## 【表1】

表1

保管時間（h）		12	24	36	48
接合 エネルギー (J/m <sup>2</sup> )	Si/Si	2.9	3.6	5	5
	SiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	1.9	2.3	3.6	3.6
	Si/SiO <sub>2</sub>	3.2	4.1	4.6	4.6

30

## 【0055】

36h保管した後、接合はすべて、高い、すなわち $3 J/m^2$ または $4 J/m^2$ をさえ超える接合エネルギーを示す。

## 【実施例2】

## 【0056】

塩素のない酸素プラズマによる表面活性化処理を含む、または含まない接合方法

接合は、145nmの厚さを有する2つのSiO<sub>2</sub>表面（SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>）間で行われる。第1の接合は、実施例1のように、表面酸化処理を用いて行われ、続いて表面活性化処理および処理された表面を直接接触させることが行われる。第2の接合は、表面酸化処理なしに行われ、洗浄ステップに続いて直ちに表面活性化処理および処理された表面を直接接触させることが行われる。

40

## 【0057】

作業条件は、表面処理ステップ（複数可）中の封入容器の圧力が40mT、すなわち約0.1333mPaであることを除いては実施例1と同じである。

## 【0058】

得られた結果が、表2に示されている。

【表 2】

表 2

保管時間 (h)		12	24	36	48
SiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	表面酸化 処理あり	1.9	2.3	3.6	3.6
	表面酸化 処理なし	1.2	1.3	1.3	1.5

10

20

## 【0059】

SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 接合の場合、および 40 mT の圧力に対して、プラズマ O<sub>2</sub> による前酸化フェーズを追加することにより、O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> プラズマのみの場合よりも高い接合エネルギーを達成することができる。

## 【実施例 3】

## 【0060】

表面処理を行うときの圧力によるシリコン表面の接合方法  
接合は、2つのシリコン表面 (Si/Si) 間で行われる。

## 【0061】

作業条件は、表面処理ステップ中の封入容器の圧力が 40 mT または 60 mT のいずれかであることを除いて実施例 1 のものと同じである。

30

## 【0062】

得られた結果が、表 3 に示されている。

## 【表 3】

表 3

保管時間 (h)		12	24	36	48
接合 エネルギー (J/m <sup>2</sup> )	40mT	2.9	3.6	5	5
	60 mT	3.8	4.9	5	5

40

## 【0063】

ICP 反応炉において、表面処理ステップが行われるときの 60 mT の圧力により、24 h 保管した後に 5 J/m<sup>2</sup> の接合エネルギーを得ることができるが、そうした接合エネルギーは、表面処理ステップ中の圧力が 40 mT の場合は、36 h 保管した後にのみ得られる。

## 【実施例 4】

50

## 【 0 0 6 4 】

表面処理作業中のプラズマ・ソースおよびバイアスのパワーによるシリコン表面の接合方法

接合は、2つのシリコン表面（Si / Si）間で行われる。

## 【 0 0 6 5 】

作業条件は、表面処理中のプラズマ・ソースおよびバイアスのパワーが、それぞれ400 Wおよび10 W、またはそれぞれ800 Wおよび20 Wのいずれかであることを除いて実施例1のものと同じである。

## 【 0 0 6 6 】

得られた結果が、表4に示されている。

10

## 【表4】

表4

保管時間(h)		12	24	36	48
接合 エネルギー (J/m <sup>2</sup> )	400/10 W	2.9	3.6	5	5
	800/20 W	3.2	3.6	4.1	5

20

## 【 0 0 6 7 】

ICP反応炉において、表面処理ステップが行われるときのプラズマ・ソースおよびバイアスの高いパワー（それぞれ800 Wおよび20 W）により、5 J / m<sup>2</sup>の接合エネルギーを、これらの同じパワーがより低い場合（それぞれ400 Wおよび10 W）に比べるとより長い時間保管した後に得ることができる。

## 【実施例5】

## 【 0 0 6 8 】

表面活性化処理のプラズマの酸素中の塩素の希釈体積百分率によるシリコン表面の接合方法

30

接合は、2つのシリコン表面（Si / Si）間で行われる。

## 【 0 0 6 9 】

作業条件は、表面活性化処理のプラズマの酸素中の塩素の希釈体積百分率が、一方のケースでは3%、他方のケースでは6%であることを除いて実施例1のものと同じである。

## 【 0 0 7 0 】

得られた結果が、表5に示されている。

## 【表5】

表5

保管時間(h)		12	24	36	48
接合 エネルギー (J/m <sup>2</sup> )	3%	2.9	3.6	5	5
	6%	2.6	2.9	3.2	3.6

40

## 【 0 0 7 1 】

2つのSi / Si表面の接合が行われるときに、表面活性化処理のプラズマの酸素中の塩素の希釈体積百分率を3~6%に増加させることによって、接合エネルギーを改善する

50

ことはできない。

【実施例 6】

【0072】

表面活性化処理のプラズマ中の臭素の存在によるシリコン表面の接合方法

接合は、145 nmの厚さを有する2つのSiO<sub>2</sub>表面(SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)間で行われる。

【0073】

第1のケースでは、作業条件は、実施例1(O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>プラズマ)のものと同一である。(「O<sub>2</sub>/HBr/Cl<sub>2</sub>プラズマ」と記した)第2のケースでは、作業条件は、活性化処理のプラズマ中にHBrが存在することを除いて実施例1のものと同一であり、プラズマの酸素中の臭素の希釈体積百分率は、4.55%である。

10

【0074】

得られた結果が、表6に示されている。

【表6】

表6

保管時間(h)		12	24	36	48
接合 エネルギー (J/m <sup>2</sup> )	O <sub>2</sub> /Cl <sub>2</sub> プラズマ	1.9	2.3	3.6	3.6
	O <sub>2</sub> /HBr/Cl <sub>2</sub> プラズマ	2.6	3.6	-	4.6

20

【0075】

2つのSiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>表面の接合が行われるとき、表面活性化処理のプラズマ中の臭素の存在により、接触している2つの表面間の接合エネルギーを増加させることができる。

30

【0076】

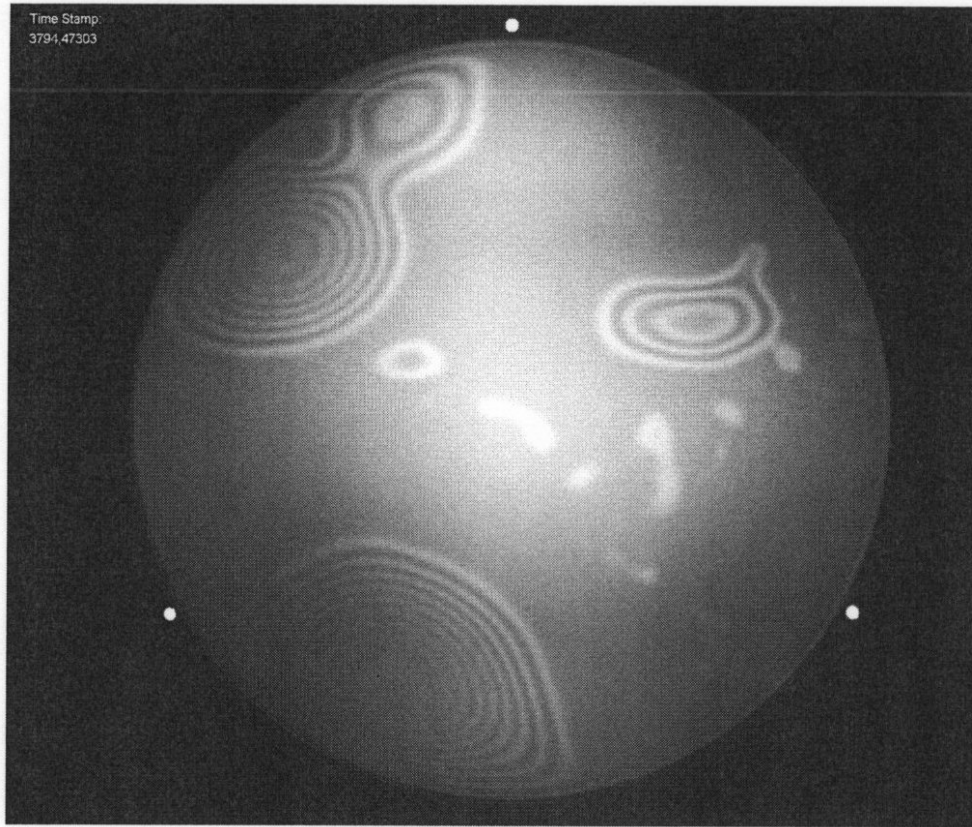
さらに、実施例1~6により形成されたすべての接合に対して、C. WangおよびT. Suga(「Room-temperature direct bonding using fluorine containing plasma activation」、J. Electrochem. Soc. 2011年、158(5):H529)によって述べられた動作モードによる、2つのシリコン・ベースの表面のO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>接合のフーリエ変換赤外線分光(FTIR)によって行われたスペクトルの解析は、実質的に欠陥のない接合界面が得られていることを明らかにした。

【0077】

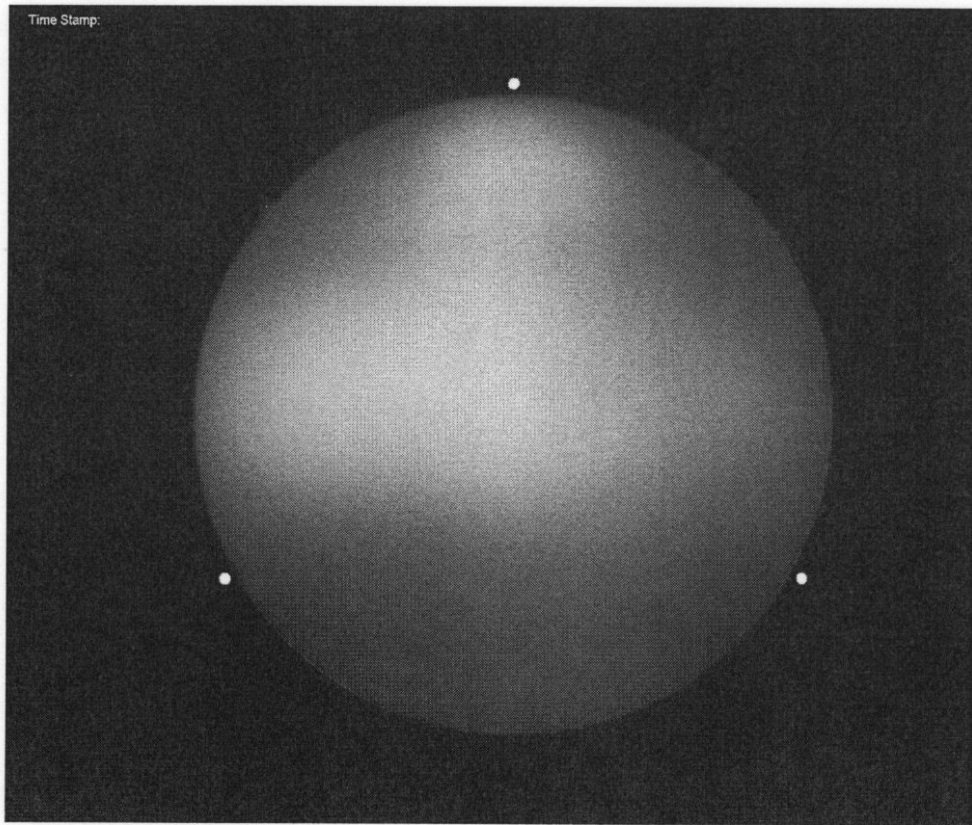
他のテストもRIE装置において行われた。活性化処理は、15秒と90秒の間に含まれる持続時間に対して40 mTと200 mTの間に含まれる分圧の下で、室温で、すなわち、25 ± 5で行われた。プラズマ・ソースのパワーは、100 Wと400 Wの間に固定されている。O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>プラズマの酸素中の塩素の希釈体積百分率は、0.25%と10%の間に固定された。また、これらのテストにより、実質的に欠陥のない高エネルギーの接合を得ることもできた。

40

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100107582

弁理士 関根 毅

(74)代理人 100152205

弁理士 吉田 昌司

(72)発明者 クレール、アグラフェーイユ

フランス国グルノーブル、ドゥダル、ド、ラグレ、4

Fターム(参考) 4E167 AA18 AA21 BA02 BA07 BA09 CA01 CA05 DA05

【外国語明細書】

2014127719000001.pdf