

硅-硅直接键合界面上 SiO_2 的非稳定性*

何进** 王新 陈星弼

(电子科技大学微电子所 成都 610054)

【摘要】 对硅-硅直接键合界面上的 SiO_2 进行了研究。借助高真空的 AES 和高分辨率的 SEM 显微分析观察到界面上的 SiO_2 化学组成为非化学计量比的 $\text{SiO}_{1.5}$ ，以类球形小岛状均匀分布于键合界面上，平均半径远大于界面自然氧化层。对界面 SiO_2 的理论分析表明，为了降低界面自由能，界面 SiO_2 必然最大限度地减少其表面积，从而以类球形小岛分布于界面上，其平均半径至少大于自然氧化层的 1.5 倍。假定平衡界面因子为 12 时，同时考虑氧扩散引起的 SiO_2 融解和界面自由能减小引起的成核长大效应，理论计算与实验结果相吻合。

关键词 硅片直接键合；非化学计量比的 SiO_2 ；界面自由能；类球形小岛

中图分类号 TN305.4

自从 1986 年 Lasky 提出硅片键合的设想以来，硅片直接键合技术(SDB)已广泛应用于 SOI、DI、VLSI、PE、MEMS 等研究领域^[1-3]。SDB 技术中的硅片存在无法避免的键合界面层，对于 SOI、DI 应用，一般希望键合界面层是均匀、连续的 SiO_2 层^[4]。但对于 SDB 技术的绝大部分应用，则希望键合界面层上的 SiO_2 尽量减少，直至形成硅的外延^[5]。许多学者曾利用 AES、TEM 等显微手段研究 SDB 界面层上 SiO_2 的性质，但测量结果差异很大^[6]。一些研究认为^[7]，这种键合仅形成 2~4nm 的连续 SiO_2 界面层，基本上不影响电的传输；另一些研究则用 HTEM 观察到这种键合形成了界面层硅的类外延^[8]，而不存在 SiO_2 。因此，关于 SDB 界面层上 SiO_2 的情况，仍是一个有待进一步探讨的问题。本文用 FZ 硅片以亲水性表面实现了硅-硅良好的直接键合，对界面层上的 SiO_2 进行了全面的显微观察和理论分析。

1 实验及结果

1.1 硅-硅的直接键合

将 ULSI 抛光级的两 FZ 硅片用 RCA 清洗液洗净后按下述程序处理：1) 在温度为 50~70℃的 H_2SO_4 、 H_2O_2 混合液中进行表面亲水化处理；2) 在缓冲 HF 液中浸 2 min 进行表面自然氧化层漂蚀；3) 用大量去离子水冲洗后晾干；4) 硅片室温迭合实现预键合；5) 进炉高温退火，条件为 1180℃，2 h， O_2 气氛。

1.2 界面层的 AES 观察

将上述样品经磨角处理放大键合界面。用日本 ANLEVA 公司的 AES-450 型能谱仪(束径 2 μm ，真空度 5×10^{-8} Pa)对界面层进行全谱分析。在 76 eV 处出现氧化态硅峰，在 83 eV 和 92 eV 处出现纯硅峰，在 100 eV 处出现氧峰。这表明界面处存在 Si、Si(O)及 O 成分。将 Ar 离子束沿斜面上不同位置的 aa' 和 bb' 线进行 AES 线扫描，收集硅原子、氧原子及氧化了的硅原子在 aa' 、 bb' 位置的原子百分比，结果见图 1b、1c。

由同一键合界面上 AES 分析可见：1) 在键合界面处均出现一定数量的被氧化了的硅原子 Si(O)、Si(O)与氧原子比大致为 1:1.5。这表明键合界面处的 SiO_2 不是完整的 SiO_2 结构，而是以非化学计量比的 $\text{SiO}_{1.5}$ 结构存在；2) 不同位置线分析的 Si(O)百分比存在很大的差别，这表明 $\text{SiO}_{1.5}$ 在界面层各处不是连续均匀存在的。

1998年4月7日收稿

* 国家自然科学基金资助项目，基金号：69776041

** 男 31岁 博士生

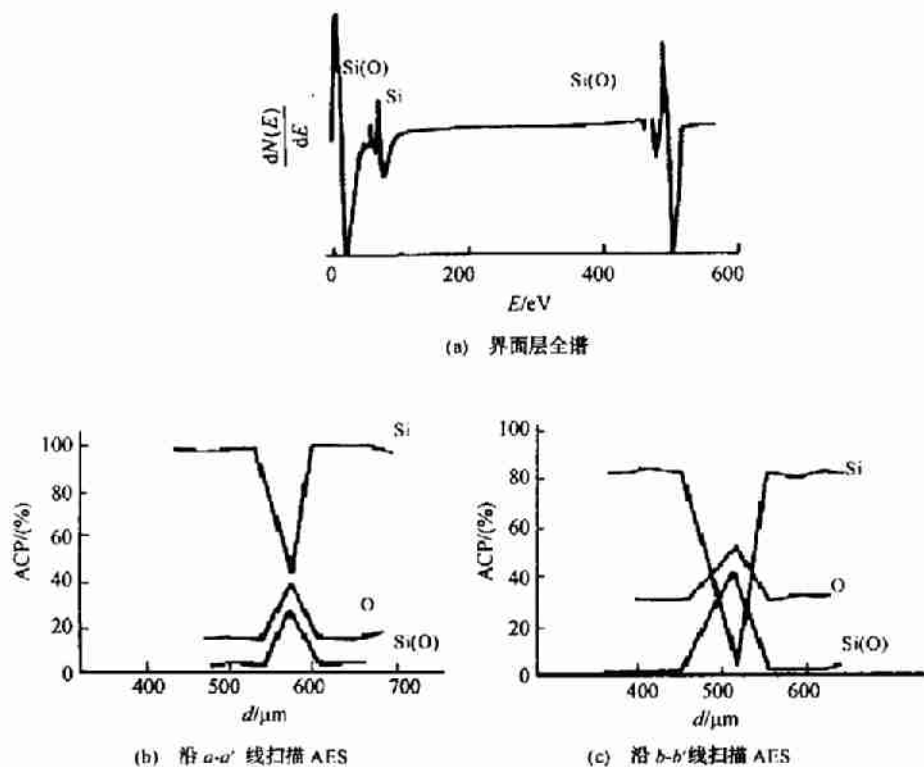
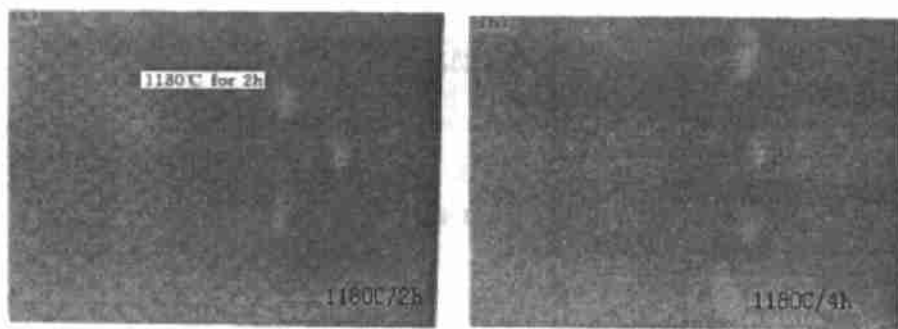


图1 硅-硅直接键合界面层的 AES 分析

1.3 界面层的 SEM 观察

为了直接获得键合界面层上 $\text{SiO}_{1.5}$ 的分布情况, 本研究用 Philips 公司生产的 XL-300 扫描电镜 (分辨率为 3.5 nm), 对上述键合样品的界面作了进一步的高分辨率 SEM 观察, 条件及结果见图 2a、2b 所示的样品。



(a) 样品退火条件: 1180°C, 2h

(b) 样品退火条件: 1180°C, 4h

图2 硅-硅直接键合界面层上 SiO_2 的 SEM 分析

从图 2 可见, 键合界面层上的 SiO_2 均团聚成类球形的分隔小岛, 平均半径约在 20~30 nm 之间, 大小及分布比较均匀。这使键合界面层一些微区表现为硅的类外延, 另一些微区为类球形的 SiO_2 分布, 其平均半径远远大于 2~4 nm 这一键合界面自然氧化层的厚度, 有可能发生了 SiO_2 的成核长大。

2 讨论

2.1 键合界面层上 SiO_2 的非稳定性

目前广泛接受的键合原理认为: 界面层氧向硅体内扩散形成间隙氧会引起 SiO_2 融解。界面层

上的 SiO_2 融解遵循下式^[8]

$$X_{\text{ox}}^{\text{diss}}(t, T) = \sqrt{D_i(T)t / \pi [4C_i^{\text{eq}}(T) / n_{\text{ox}}]} \quad (1)$$

式中 $X_{\text{ox}}^{\text{diss}}$ 为 SiO_2 层融解厚度, 简称为 X_d ; $D_i(T)$ 为 O_2 在硅中扩散系数, $C_i^{\text{eq}}(T)$ 为间隙氧在硅中的固溶度, n_{ox} 为非化学计量比 SiO_2 中的氧浓度。

对于 FZ 硅片, 若 $T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $X_d = 0.1\text{ nm}$; $T = 1150^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $X_d = 6.0\text{ nm}$ 。
 $T = 1180^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $X_d = 11\text{ nm}$; $T = 1180^\circ\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $X_d = 15\text{ nm}$ 。

按照上述原理, 对于通常的键合条件 ($T > 1150^\circ\text{C}$, $t \geq 2\text{ h}$), 键合界面上应没有 SiO_2 的存在。这与上述显微分析明显不符, 而且也无法解释 SiO_2 的成核长大, 说明 SiO_2 的存在仍有其他机理在起作用。

由界面物理可知, 界面上的 SiO_2 分子力场是不饱和的, 存在界面自由能, 这就使界面 SiO_2 表现出界面特殊性。由热力学函数可知, 多组分体系的自由能变化 dG 为

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum u_i dn_i \quad (2)$$

在等温等压组分不变条件下, 式(2)成为

$$dG = \sigma dA \quad (3)$$

由热力学第二定律可知, 任何自发过程的发生总是朝着 $dG < 0$ 的方向进行。从而, 界面 SiO_2 的变化必然朝着减小表面积 A 的方向进行。由经典成核理论得^[9]

$$dG = \sigma dA = f(T)4\pi r^2 d\gamma \quad (4)$$

式中 $f(T)$ 是与温度有关的系数项; γ 为成核长大球形体的半径。

这表明, 界面自由能的减小意味着 SiO_2 的破裂和团聚成核, 形成球形状小岛。因此, 为了最大限度地减小界面自由能, 平衡时的界面 SiO_2 必然是长大的类球形小岛, 这与实验中 SEM 观察的情形一致。

2.2 键合界面上 SiO_2 的尺寸变化

如上所述, 界面 SiO_2 的变化朝着 $dA < 0$ 的方向进行。当界面 SiO_2 与环境处于平衡时, $dA = 0$, 这时就达到了实验观察的类球型半径 γ 这一尺寸。为了简化, 下面假定 SiO_2 处于平衡时, 总表面积缩小了 $\eta(T)$ 倍。 η 为退火 T 温度的函数, T 越高, η 越大。由假定的平衡界面因子 $\eta(T)$ 可以计算出类球形 SiO_2 的尺寸。设平衡时每单位表面积上存在 N 个半径为 γ 的球形 SiO_2 体, 平均自然氧化层厚度 L 为 3 nm 。由一维经典成核理论有

$$1 - 2\pi r^2 N \eta(T) = 0 \quad (5)$$

作为一级近似, 界面 SiO_2

$$N \frac{4}{3} \pi r^3 = L \quad (6)$$

由式(5)、(6)得到

$$\gamma = 1.5\eta(T)L \quad (7)$$

极端情况下, $\eta = 1$, 存在一个最小球半径 γ_{min} , 且

$$\gamma_{\text{min}} = 1.5L \quad (8)$$

即类球形 SiO_2 的最小半径是键合界面自然氧化层的 1.5 倍。由于界面自由能减小是推动界面 SiO_2 破裂发生球形化的动力, 界面能应成倍地减小, $\eta \geq 10$ 。同时考虑 SiO_2 的融解效应, 则有

$$\gamma = 1.5\eta(T)L - \sqrt{D_i(T)t / \pi [4C_i^{\text{eq}}(T) / n_{\text{ox}}]} \quad (9)$$

本实验中, 在 1180°C 取 η 为 12 时, 计算出 γ 为 $21 \sim 26\text{ nm}$ (对应退火条件 1180°C , $2 \sim 4\text{ h}$), 这与实验的 SEM 结果相吻合。

3 结 论

本文对硅-硅直接键合界面层上的 SiO₂ 进行了研究。结果表明: 1) 界面层 SiO₂ 以非化学计量的 SiO_{1.5} 结构存在; 2) SiO₂ 呈类球形的隔离小岛分布于界面上是最大限度地降低其界面自由能的必然结果, 类球形小岛平均半径远远大于界面氧化层的厚度; 3) 假定 180℃ 平衡界面因子 η 为 12 时, 同时考虑了氧扩散所引起的 SiO₂ 融解和成核长大效应, 理论计算的类球形小岛半径与实验相吻合。

参 考 文 献

- 1 Bengtsson Stefan. Semiconductor wafer bonding. J E M. 1992, 21: 841~852
- 2 庄圣贤, 李学宁, 李肇基. 基于谐波消除 PWM 的 RMOS 逆变器的研制. 电子科技大学学报, 1997, 26(6): 605~609
- 3 Stengl R. Tunneling structures fabricated by silicon wafer direct bonding. Jpn J Appl Phys. 1989, 28(L): 721~724
- 4 Lasky J B, White F R. SOI structure fabricated by silicon-silicon direct bonding. IEDM Tech Dig, 1985: 684~687
- 5 Shimbo M. Silicon-to-Silicon direct bonding method. J Appl Phys. 1986, 60: 2 987~2 991
- 6 詹娟, 孙国栋, 刘光廷. 硅片直接键合界面的存在对器件性能的影响. 微电子学, 1993, 23: 43~45
- 7 Nakagawa Akio, Kiminori. Improved DI device integration by SDB technique. IEDM Tech Dig, 1986: 21~25
- 8 Ahn K Y, Stengl R, Tan T Y. Stability of interfacial SiO₂ of the Silicon wafer direct bonding. J Appl Phys. 1988, 60(2): 861~865
- 9 Vanhellefont J, Claeys C. A theoretical study of the critical radius of precipitates. J Appl Phys. 1987: 62(2): 3 760~3 764

Instability of Interfacial SiO₂ in Silicon Wafer Direct Bonding

He Jin Wang Xing Chen Xinbi

(Institute of Microelectronics, UEST of China Chengdu 610054)

Abstract The interfacial SiO₂ of layer of Silicon-to-Silicon direct bonding(SDB) has been studied in this paper by means of AES and SEM of interfacial SiO₂. It is found experimentally that SiO₂ disintegrates into sphere-shaped-like islands with average radius much larger than L, the thickness of the native oxide layer, and of amorphous materials, SiO_{1.5}. The theoretic analysis shows that SiO₂ spontaneously disintegrates into islands because the interface free energy will decrease as much as possible.

Key words SDB; amorphous SiO₂; interface free energy; sphere-shaped-like island