

Si/Si 直接键合界面性质的研究^{*}

陈松岩¹ 谢生¹ 何国荣²

(¹ 厦门大学物理系, 厦门, 361005) (² 中科院半导体所, 北京, 100083)

2003-12-05 收稿, 2004-04-20 收改稿

摘要: 通过三步直接键合方法实现了 Si/Si 键合。采用 XPS、FTIR、*I-V*、拉伸强度等手段对 Si/Si 键合结构的界面特性作了深入广泛的研究。研究结果表明, 高温退火后, 在键合界面没有 Si-H 和 Si-OH 网络存在, 键合界面主要由单质 Si 和不定形氧化硅 SiO_x 组成。同时, 研究还表明, *I-V* 特性和键合强度强烈地依赖于退火温度。

关键词: 硅直接键合; 界面性质; 红外透射谱; X-射线光电子谱; 伏安特性; 键合强度; 键合机理

中图分类号: TN 305.96 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3819(2004)03-390-06

Interface of Si/Si Directly Wafer Bonding

CHEN Songyan¹ XIE Sheng¹ HE Guorong²

(¹ Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, 361005, CHN)

(² Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100083, CHN)

Abstract: The Si/Si bonding has been achieved by three-step direct wafer bonding technology. Interfacial characteristic has been widely investigated by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectrum (FTIR), *I-V* and tensile strength. The results show that there are no infrared absorption peak related to the Si-H bonding and Si-OH bonding in the interface at high temperature, and the interface is made up of Si and SiO_x. In addition, the researches indicate that both *I-V* characteristic and bonding energy strongly depend on annealing temperature.

Key words: silicon wafer bonding; interfacial characteristic; FTIR; XPS; *I-V* characteristic; bonding energy; bonding mechanism

EEACC: 2550

1 引 言

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, 因而也越来越多地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项重要工艺。目前, 该技术已经广泛地应用于 SOI 结构^[1]、MEMS^[2] 和一些压电、声光器件的制备, 在质量和工艺检测, 生物医学分析器件和航空航天上都有着广阔的应用前景。

虽然国内对 Si/Si 直接键合也作了广泛的研究^[3~5], 但对键合技术的实际应用尤其是对界面及

* E-mail: sychen@jingxian.xmu.edu.cn

基金项目: 本项目得到国家自然科学基金(项目编号: 60006004)和国家重点基金(项目编号: 60336010)项目支持

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。

本文采用三步法这一直接键合方法实现了 Si/Si 键合,并利用 XPS、IR、I-V、键合强度等手段对键合结构的界面特性作了较全面的研究。

2 实 验

2.1 键合过程

实验采用的硅片为 n 型 $\varnothing 100$ mm 的 (100) 硅片,电阻率在 $3 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间,晶片厚度在 $250 \mu\text{m}$ 左右。键合之前先用甲苯、丙酮、乙醇溶液对晶片超声清洗,去除表面沾污,用 H_2SO_4 溶液腐蚀 Si 表面的金属沾污,之后用去离子水反复冲洗晶片,再用 RCA 1 和 RCA 2 处理样品,使 Si 片表面具有亲水性。

为了防止灰尘和颗粒沉积到表面,将晶片在去离子水中面对面地贴合在一起,但是贴合之后的界面含有大量的水分,使得界面在退火过程中,出现“气泡”而影响界面性质,降低键合强度,因此需要想办法在退火前减少或去除界面多余的水份,已往多采用界面刻蚀沟槽来释放气体,由于这种方法需要刻蚀工艺,从而增加了工艺复杂性。笔者采用了一种新方法,即将面对面贴合在一起的晶片放入特殊设计的真空室抽真空,在真空室将贴合的晶片分开,并加一定的温度(通常为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$)。由于晶片表面在真空室中不会被污染,而且真空有利于快速抽干界面多余水份,从而减少热处理过程中水汽蒸发产生的气泡,因此,键合质量和成功率高于直接退火的样品。待水蒸气抽净后,利用移动装置将上下晶片再贴合在一起,施加一定压力进行预键合 24 小时,最后将样品放在夹具中施加压力并在退火炉进行高温热处理,时间为 3 小时,用高纯 N_2 作保护气体。由于该方法主要经过抽气、预键合和高温键合三步,因此将其称为“三步法”。

2.2 样品制备和测试

样品键合后,在样品表面蒸镀 Al 电极,以便测量电学性质。另外,通过环氧树脂将样品粘在铁块上,用拉力测试仪进行测试。样品强迫拉开之后,

立即放入 XPS 的分析室。XPS 实验数据是通过美国 PHI 公司的 PHI Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe X 射线光子能谱仪采集得到的,其基础真空优于 10^{-7} Pa, X 射线源为带单色器的 $\text{Al K}\alpha$ 射线 (1486.6 eV),激发功率为 25 W ,分析器通过能为 29.35 eV ,光电子出射角为 45° ; X-ray 束斑为 $100 \mu\text{m}$, Ar^+ 离子枪电压为 4 kV ,溅射区域为 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

3 界面测试

3.1 红外透射谱

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,而且与 XPS、SMS 等分析手段相比,它是一种无损害的检测手段。图 1 给出了 AVATAR 370 FT-IR 测得样品的红外透射谱。#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 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 的键合样品。

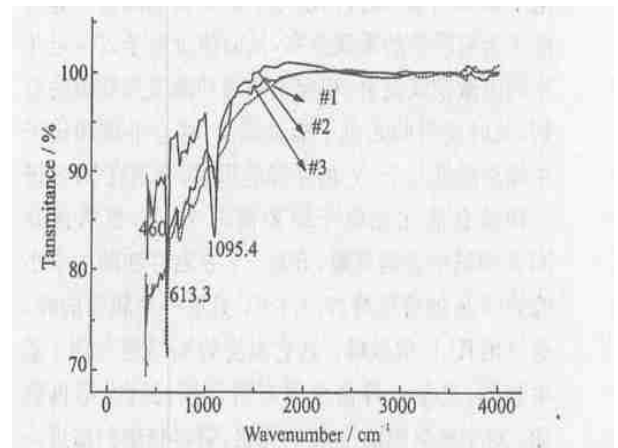


图 1 Si/Si 直接键合样品的红外透射谱

Fig. 1 The FTIR spectra of Si/Si bonding sample

从图中可以看到, #1 和 #2 的 IR 谱基本表现一致,说明硫酸和硝酸处理后的表面状态相似,并无明显的差异。而 #3 相对 #1、2 的红外谱多了 SiO 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 谱还可以看出键合界面在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 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。IR 谱说明 900 °C 退火之后的界面无-OH 和-H 网络的存在,主要成分为硅和氧原子。界面的分离仅仅是硅氧或硅硅键的断裂,而无新相的破坏,因此,劈裂 Si 表面的 XPS 研究对于键合界面特性的研究仍有一定的意义。详细的讨论过程见文献[6]。

3.2 XPS 测试

XPS 是分析界面和表面的一种重要分析手段,虽然拉裂后的表面和界面的信息已有所不同,但这对于进一步了解键合性质是有意义的。

图 2 为经历 750 °C 退火样品的 XPS 能谱。由图可见,表面基本上只有 Si 和 O 两种元素。由于在 280~294 eV 范围内没有明显的峰值,基本为噪声的起伏,所以可认为表面未受 C 或 CH 类杂质的污染。最强谱峰的结合能分别位于 99.2, 152 和 532.8 eV 处,峰窄而强,为明显的特征光电子峰,分别由 Si 2p, Si 2s 和 O 1s 轨道电子引起。这些强谱线的旁边还有一些由于携出效应引起的伴线。这是因为并非所有的光电子过程都是单一的基态下形成离子的过程,仍有一定几率使离子处于比基态高几个电子伏特的激发态。内层电子的直接电离会引起价电子云实质性的重新分布,从而使价电子以一定几率同时激发或发射。相应于基态和激发态能级的差别,此时发射的光电子能量减少,这会形成相比于主峰动能低几个 eV 的伴峰的形成,表现在 XPS 谱上即结合能比光电子线要高几个 eV,显然这是 XPS 测试中普遍现象。在 23 eV 左右存在的一个小峰为 O 2s 的特征峰,977.6 eV 处有一个较强的峰,是 O 的 KLL 俄歇峰。其它温度的 XPS 谱与图 2 基本相同,只是各峰值强弱有所区别,因此,不再赘述。对于感兴趣的 Si 和 O 元素,需要精细扫描进一步了解其表面组成和原子浓度。

通过采用灵敏度因子法对溅射前后的各元素的精细谱作谱线面积的积分可得界面元素随溅射深度的变化情况,如图 3 所示。从图中可以看出,硅原子(图中的 Si1 曲线)所占组分逐渐增大,从最初的 43% 增加到 100%,氧原子浓度随深度逐渐减少,从 57% 减少到 0。单质 Si 含量(图中的 Si2 曲线)从 30% 增加到 100%,说明氧化程度也应该是随深度变化而变小的。

通过对 O 1s 和 Si 2p 的精细谱作高斯拟合可

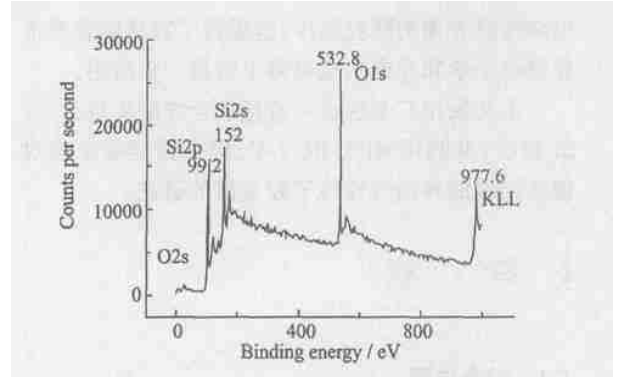


图 2 750 °C 退火样品的 XPS 总谱

Fig. 2 The XPS spectra of 750 °C annealing sample

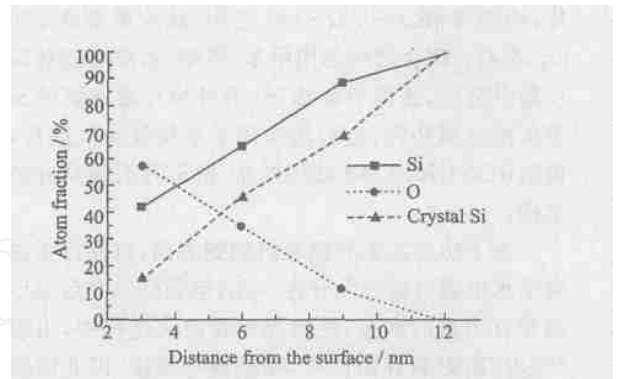


图 3 Si/O 原子浓度随深度的变化

Fig. 3 The Si and O atom fraction dependence of distance from surface

知,键合界面主要由单质 Si 和不定形氧化硅 SiO_x 组成。详细讨论过程见文献[6]。

通过分析 750 °C 和 850 °C 退火样品的界面原子组分也可以得到同样的结论,即界面为单质 Si 和 SiO_x 混合网络。这说明高温退火时部分氧化硅中的氧可能会获得脱附能量形成游离硅,使 Si-Si 成键成为可能。850 °C 时界面层 3 nm 范围内单质 Si 的组分为 19.6%,高于 750 °C 的组分 15.4%,说明温度越高,界面层附近单质 Si 所占组分越大,相应的 Si-Si 直接成键的几率也应该越大,这对键合硅片键合能的加强和电学性质的改善都是有益的。

3.3 I-V 特性

对键合硅片的电学性质测试分析有利于界面的研究,而且对于应用键合技术制备的一些微电子器件(比如 MOS 器件)性能和参数的研究也是重

要的,可惜迄今为止这方面的文章仍然很少,文献[1]和文献[2]对不同方式键合的 n-Si/n-Si 和 p-Si/p-Si 电学特性作了测试分析,但对形成机理和理论解释都有些模糊,人们对它的研究和了解仍远远不够。

图 4 为实验测定的键合 n-n 结电流电压曲线,其中退火温度为 500~900 ℃,基本表现出正反向对称性。由图可看出,随着退火温度的升高,键合样品电流电压曲线的拐点电压逐渐变小, $I-V$ 曲线也逐渐由指数形式转变为直线形式,即电流电压特性随退火温度的升高而向欧姆特性过渡。当达到 900 ℃ 时,基本表现出欧姆特性。键合结构的电流电压特性受界面影响巨大,与成键面积以及成键方式是相关的。如前所述,在温度较低时,键合面积较小,空洞使得整个结构表现出较大的电阻。随着温度的升高,键合面积增大,且加剧了不同原子之间的扩散,使得键合均匀,因而拐点电压较小。当超过 800 ℃ 时,由于界面层的氧在高温下的脱离,使 Si-Si 成键的几率增大,从而有可能使 n-n 硅片之间形成欧姆接触,表现出欧姆特性。

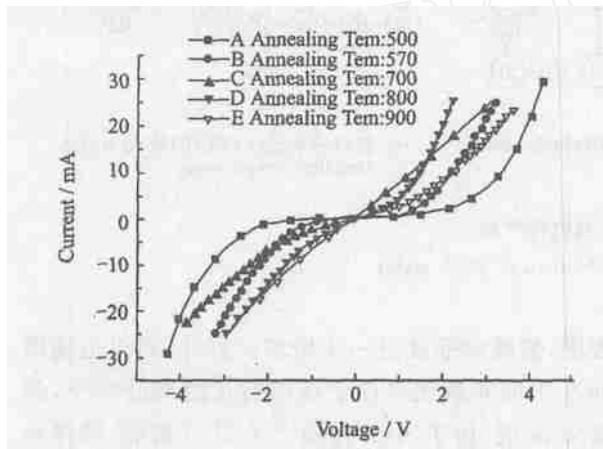


图 4 不同温度退火的 n-n 结 $I-V$ 曲线

Fig 4 The $I-V$ characteristic of different annealing temperature for n-Si/n-Si samples

n-Si/n-Si 键合的 $I-V$ 特性随退火温度增加而逐渐变好,在 900 ℃ 时表现为欧姆特性,说明温度升高,键合面积增大,且原子间的扩散使键合界面均匀,使得拐点电压随温度升高而减小。同时高温下由于 O 原子的脱离而使 Si-Si 成键几率增加,导致 $I-V$ 特性由原来的指数形式向直线形式过渡,在 900 ℃ 时基本表现出欧姆特性。

3.4 键合强度

评价键合质量的一个重要手段就是键合强度的表征,它直观地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。

图 5 给出了键合强度随温度变化的关系,其中样品键合温度范围从室温~900 ℃ 变化。从图中可以看到,退火温度小于 150 ℃ 时,键合强度很小,150~400 ℃ 范围键合强度随温度上升缓慢,但大于 400 ℃ 后,键合强度随温度迅速上升。

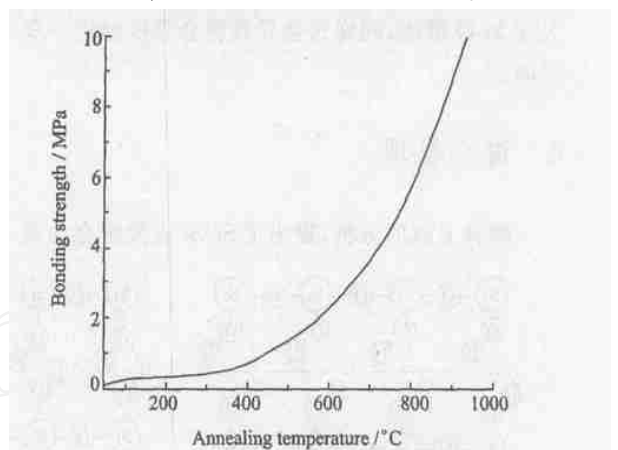


图 5 硅片键合强度随键合温度的变化曲线

Fig 5 Dependence of bonding strength on annealing temperature for Si/Si bonding sample

可以认为低温时主要是氢键网络起作用, Si-O-Si 键密度很小,键合强度主要由硅表面饱和的 OH 原子团密度决定。随着温度的升高,界面 H 逐渐以 H₂O 形式从界面逃逸,使得 Si-O-Si 键密度增大,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 Si-O-Si 增加比例成正比关系。150~400 ℃ 范围键合强度随温度上升缓慢是因为此时界面有大量的 H₂O 产生,同时温度的升高还会导致 H₂O 轻易穿越氧化层与硅产生反应,生成氢气,反应方程式为: $\text{Si} + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_x + x\text{H}_2$,从而使界面形成不定形氧化硅层。氢气和水产生的气泡会减少键合面积,造成键合强度降低。但是随着温度升高, Si-O-Si 密度的增加又使键合强度增加,这两个影响因素互相制约,导致 150~400 ℃ 范围键合强度上升缓慢。当温度大于 400 ℃ 时, Si 上的 OH 原子团加速脱离,使得 Si-O-Si 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,

使键合强度明显增强。公认在 600 ℃ 时, Si-OH 键之间的聚合反应基本完成。在 600~ 800 ℃ 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 ℃ 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。

4 键合机理

综合上面的分析, 提出了 Si/Si 直接键合的键

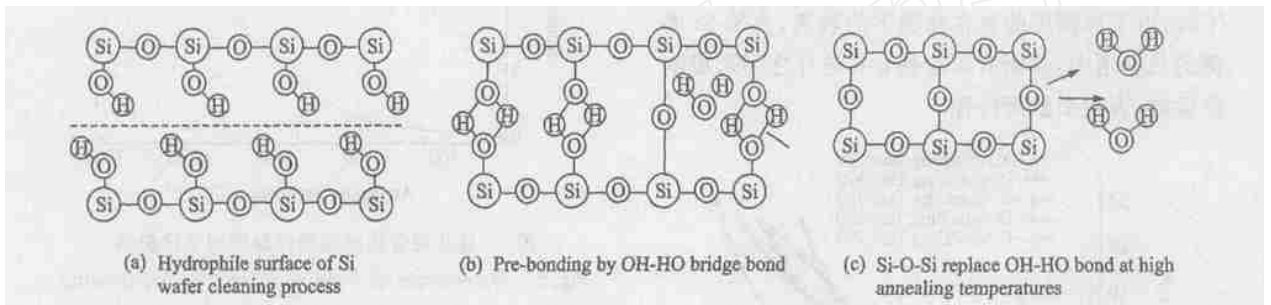
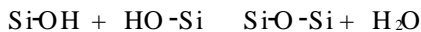


图 6 Si/Si 之间键合的键合机理

Fig. 6 The direct bonding mechanism of Si/Si wafer

生如下的聚合反应:

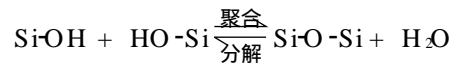


由于此时有大量的 H_2O 产生, 同时温度的升高还会导致 H_2O 轻易穿越氧化层与硅产生反应, 生成氢气, 反应方程式为:



从而使界面形成不定形氧化硅层。由于键合界面 H_2 和 H_2O 产生的压力和 Si-O-Si 成键的相互制约, 使得 150~ 400 ℃ 范围键合强度上升缓慢。当键合温度大于 400 ℃ 后, 界面气泡减少, 接触面积进一步增大, Si-O-Si 成键密度迅速上升, 因此键合强度随温度明显增加。当温度高于 800 ℃ 时, 由于此时达到了 SiO_x 的熔点, 界面由于粘滞性流动而发生形变, 使键合界面处的微观间隙逐渐消失, 同时, H_2 扩散引起表面的形变也会提高 Si-O-Si 共价

合机理, 如图 6 所示。首先, 经过亲水处理后的洁净硅片表面形成一层薄的氧化膜, 表面被 OH 原子团终结, 形成 OH 悬挂键, 见图 6 (a), 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, 如图 6 (b) 所示。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:



因为 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。

随着温度的升高, 界面由 OH 基联接的非桥键水分子逐渐从界面逃逸, 表面形成更多的桥键 OH 基。当温度升高到 150 ℃ 以上后, 界面的 OH 基发

键密度, 使键合强度进一步增加。另外, 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 Si-Si 键, 由于 Si-Si 键能大于 Si-O 键能, 同样会导致键合强度的进一步增加。

5 结 论

通过 IR 和 XPS 的研究表明, 高温退火的键合界面无 H 和 OH 网络的存在, 键合界面主要由单质 Si 和不定形氧化硅 SiO_x 组成。I-V 特性研究表明, n-Si/n-Si 键合的 I-V 特性随退火温度增加而逐渐变好, 在 900 ℃ 时表现为欧姆特性。键合强度的研究发现, 键合强度强烈地依赖温度, 当温度达到 800~ 900 ℃ 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。

参 考 文 献

- 1 Lee J W, Kang C S, Song O S, *et al*. Application of linear annealing method to Si/SiO₂/Si wafer direct bonding. *Thin Solid Films*, 2001; **394**: 272~ 276
- 2 Gui C, Boer M de, Gardeniers J G E, *et al*. Fabrication of multi-layer substrates for high aspect ratio single crystalline microstructures. *Sensors and Actuators A*, 1998; **70**: 61~ 66
- 3 韩伟华, 余金中, 王启明. 直接键合硅片界面键合能的理论分析. *半导体学报*, 2001; **22**(2): 40~ 44
- 4 王海军, 钱照明, 刘宏岩等. 红外热像法无损分析硅片直

接键合界面的键合强度. *半导体技术*, 1996; **2**: 12~ 15

- 5 何进, 陈星弼, 杨传仁等. 直接键合硅片的亲水处理及其表征. *半导体技术*, 1999; **24**(5): 23~ 29
- 6 何国容. Si/Si-Si/InP 键合的研究. 硕士学位论文, 厦门大学物理与机电工程学院, 2003 年度



陈松岩(CHEN Songyan) 男, 博士, 副研究员, 1995 年毕业于集成光电子国家重点联合实验室吉林大学试验区, 目前主要从事 Si-GaAs、InP 材料之间直接 Bonding 以及 Si 微结构发光机理和方法的研究工作, 已发表论文 30 余篇。

(上接第 372 页) 结构优缺点的基础上, 提出了一种基于低电压全摆幅的 XOR 和 XNOR 结构的新的全加器电路, 在低电压的工作环境下正常工作, 并获得了低功耗高速的良好性能。

参 考 文 献

- 1 Weste N, Eshraghian K. *Principles of CMOS VLSI Design, a System Perspective*, Reading, MA: Addison-Wesley, 1993
- 2 Zhuang N, Wu H. A new design of the CMOS full adder. *IEEE J Solid-State Circuits*, 1992; **27**(5): 840~ 844
- 3 Abu-Shama E, Bayoumi M. A new cell for low power adders. *Proc Int Midwest Symp Circuits and Systems*, 1995; 1 014~ 1 017
- 4 Sham S A, Bayoumi M. A modular approach for designing low power adders. *Proc ASILOMAR*, 1997: 757~ 761
- 5 Sham S A M, Bayoumi M A. A novel high performance CMOS 1-bit full-adder cell. *IEEE J Solid-State Circuit and System s-II*, 2000; **47**(5): 478~ 481
- 6 Wang J M, Fang S C, Feng W S. New efficient designs for XOR and XNOR functions on the transistor level

IEEE J Solid-State Circuit, 1994; **29**(7): 780~ 786

- 7 Lee H, Sobelman G E. New XOR/XNOR and full adder circuits for low voltage, low power applications. *Microelectronics Journal*, 1998; **29**: 509~ 517
- 8 Sham S A, Bayoumi M. Performance evaluation of 1-bit CMOS adder cells. *Proc IEEE Int Symp Circuits and Systems*, ISCAS '99, 1999; **1**: 27~ 30

卢君明(LU Junming) 男, 1974 年生, 浙江, 1999 年于西安电子科技大学获工学硕士学位, 现于上海交通大学攻读博士学位。主要研究方向是大规模集成电路的功耗分析及低功耗数字电路设计。



徐锋(XU Feng) 男, 1978 年生, 浙江, 硕士研究生, 2000 年毕业于上海复旦大学, 获学士学位。目前从事数字电路的研究, 主要研究方向是算术逻辑运算单元的结构和原理及低噪声运算放大器的研究设计。



胡鹏飞(HU Penfei) 男, 1977 年生, 江苏, 硕士研究生, 2000 年毕业于上海复旦大学, 获学士学位。目前从事数模混合电路的研究设计。