

直接键合硅片界面键合能的理论分析^{*}

韩伟华 余金中 王启明

(中国科学院半导体研究所 集成光电子学国家重点联合实验室, 北京 100083)

摘要: 直接键合硅片界面的键合能依赖于界面成键的密度, 是退火温度和时间的函数, 界面反应激活能决定着成键的行为。硅片键合能随退火温度分两步增加, 这种现象被归因于界面反应存在两种不同的激活能。将硅本征氧化层与硅热氧化层两种键合界面在退火过程中的行为进行了理论分析与比较。硅本征氧化层的键合能随温度的增加要比热氧化层界面的大。键合能的饱和时间与激活能密切相关。

关键词: 键合能; 激活能; 退火

PACC: 6845; 8265; 3520G; 8190

中图分类号: TN 304. 1¹ 2 文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)02-0140-05

1 引言

键合技术的产生基于这样一种物理事实: 在室温条件下, 两块表面干净平整的晶片可以通过表面原子势场吸附在一起。如果将两抛光硅片经化学清洗后粘贴在一起, 再经过退火处理, 那么在界面会发生物理化学反应, 形成共价键的连接。这种硅片直接键合(Silicon Direct Bonding, SDB)技术具有如下优点: 不需要任何粘结剂, 而且键合过程中产生的缺陷集中在键合界面, 保持了本体硅的基本特性; 两键合片的电阻率和导电类型可自由选择; 适合制备厚外延层。SDB 技术在 SOI 结构、硅功率器件、硅传感器和硅微机械加工等研究领域日益得到重视和广泛的应用。

退火过程中硅片键合界面的物理化学反应机制一般被认为是^[1-4]: 低温阶段(< 120℃) 两接触硅片通过表面化学吸附的 OH 团互相吸附; 中等温度阶段(120—800℃) 界面的硅醇键(Si—OH) 通过聚合反应转变为硅氧共价键(SiOSi); 高温阶段(> 800℃) 硅片通过塑性形变使键合面积增大, 界面键合能提高。虽然高的退火温度和长的退火时间都有助于键合强度的增加, 但同时也会在界面附近改变

杂质分布和产生热应力。亲对硅片键合机制进行定量理论分析, 对于优化工艺参数具有重要意义。为了获得键合能的函数关系, Stengl^[1] 的半定量模型首先描述了键合界面退火反应动力学过程。Tong^[2] 的硅片低温键合模型按退火温度将键合过程分为四个相, 并分别计算了四个相中的饱和键合能。

本文从理论上分析了硅片键合能随退火温度分两步增加的原因。比较了硅本征氧化层与硅热氧化层两种键合界面在退火过程中的行为。

2 理论模型

键合能的增加依赖于界面生成硅氧共价键的密度, 是退火温度和时间的函数。如果可参与键合反应的硅片表面悬挂键的饱和面密度为 n_0 , 那么生成 SiOSi 共价键的反应速率应为

$$\frac{d[SiOSi](t)}{dt} = k[n_0 - [SiOSi](t)] \quad (1)$$

其中 反应速率常数 $k = \frac{1}{\tau} \exp(-E_a/k_B T)$ ^[1]; Boltzmann 常数 $k_B = 1.381 \times 10^{-23}$ J/K; T 是绝对温度; 维象时间常数 $\tau = 0.7$ ms, 可能与表面原子的本征振动频率相关。通过求解方程, SiOSi 共价键浓度增加的比例为

* 国家自然科学基金(批准号 69990540 及 69896260-06) 和科技部 973 资助项目(合同号 G20000366)。

韩伟华 男, 1973 年出生, 博士生, 研究方向: 硅基键合材料。

2000-01-27 收到, 2000-04-24 定稿

©2001 中国电子学会

$$\frac{[\text{SiOSi}](t)}{n_0} = 1 - \exp(-kt) \quad (2)$$

在低于 600℃时, SiOSi 共价键的密度的增加依赖于两表面间 SiOH : OHSi 氢键的转化, 在 400—800℃时依赖于氢气扩散引起硅片表面的弹性形变, 在 600—1200℃时则依赖于表面通过原子粘滞性流动而发生的塑性形变。键合能的增加比例应该正比于 [SiOSi] 的增加比例。

实验表明, 键合能随温度分两步增加, 我们将这种现象归因于键合反应存在大小两种激活能。根据玻尔兹曼分布定律, 一个热平衡的反应分子体系中, 具有较高能量的分子占的比例越小, 能量越高, 比例呈指数地减少。因此激活能大意味着有“资格”参加反应的分子数目少, 因而反应速率慢。当温度升高时, 体系中具有较高能量的分子的比例显著增加, 从而反应速率大大提高。所以高温有利于激活能较大的反应, 而低温则有利于激活能较小的反应。在指定温度下, 激活能小的反应, 其反应速率大。

基于这样一种考虑, 键合能分别按 k_1 、 k_2 两种反应速率常数随退火温度和时间变化规律为:

$$\begin{aligned} Y(t, T) - Y_B(t, T) &= [Y_3 - Y_B(t, T)] \\ &\times [1 - \exp(-k_2 t)] \end{aligned} \quad (3)$$

$$Y_B(t, T) - Y_1 = (Y_2 - Y_1)[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

其中 Y_3 、 Y_4 分别为退火过程中处于大、小两种激活能状态下的饱和键合能; Y_1 为室温条件下的键合能。

3 结果与讨论

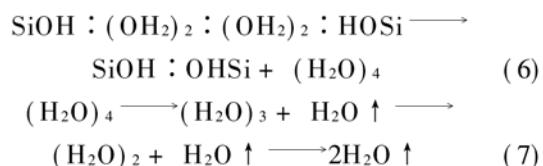
镜面平整的两个清洁硅片通过含 OH 团的试剂进行化学处理后, 硅片表面 SiO_2 层上被亲水性的硅烷醇(SiOH)所覆盖。 SiO_2 层上吸附的水分子层依赖于相对湿度。两个亲水硅片可通过表面水分子层之间的氢键引力吸附在一起。室温下水分子以结构稳定的三聚体链存在于界面。水分子层与 SiO_2 层上的硅烷醇通过氢键相互作用, 形成三维氢键网络, 其中包含两种振动频率的水分子, 分别与分立氢键或联合氢键相连接。一个分立的硅醇键能吸附两个水分子, 而一对联合的硅醇键才可吸附同样数量的水分子^[2]。室温硅片的强度依赖于 SiO_2 层上的 OH 基密度。如果分立硅醇键的饱和密度 n_{OH} 为 1.4×10^{14}

cm^{-2} , 联合硅醇键的饱和密度 n_{OHH} 为 $3.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 那么室温键合能为

$$Y_1 = \frac{1}{2}(2n_{\text{OH}}E_{\text{hi}} + n_{\text{OHH}}E_{\text{hh}}) = 165 \text{ mJ/m}^2 \quad (5)$$

其中 分立氢键能量 $E_{\text{hi}} = 7 \times 10^{-17} \text{ mJ}$, 联合氢键能量 $E_{\text{hh}} = 4.2 \times 10^{-17} \text{ mJ}$ 。

当温度高于 110℃后, 水分子脱附不再受环境湿度限制。大部分水分子扩散到界面外, 部分以环状四聚体形式存在于界面^[1]。可表示为



两个硅片通过 SiOH : OHSi 氢键连接, 距离被进一步拉近。距离的拉近有助于接触面积增加, 键合面积的增大又有助于界面成键密度的提高。

到 120℃ 硅醇键之间发生聚合反应, 生成水及硅氧键。硅氧键远比氢键牢固, 键合强度因而迅速增大。反应过程可表示为



生成的水分子和环状四聚体水分子局域在界面, 随着温度的升高可扩散进入四周区域。 H_2O 分子在 SiO_2 层中的扩散系数 $D = D_0 \exp(-\epsilon_a/kT)$, 其中 $D_0 = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 扩散激活能 $\epsilon_a = 0.794 \text{ eV}$ 。化学反应激活能与水分子扩散相关, 我们取 0.7eV。

在中等温度范围内, 键合能的增加依赖于水分子的扩散。对于硅的本征氧化层和热氧化层, 水分子具有不同的扩散行为。温度高于 120℃ 后, 水分子可显著穿透硅片本征氧化层, 与硅发生反应



所以硅本征氧化层的键合界面会有气泡不断产生。气泡的产生会减小接触面积, 而键合能又随 SiOSi 共价键产生而增加。在 300—400℃ 键合能第一次出现饱和。根据 Cha 等人^[5]通过 Crack Opening 的方法测得的键合能实验结果, 键合能约为 1000 mJ/m^2 左右。若表面有 60%—70% 的 SiOH 能够互相接触发生聚合反应, 则键合能为

$$Y_2^{\text{Si}} = \frac{1}{2} \times 0.65 n_{\text{OH}} E_{\text{Si-O}} = 1078 \text{ mJ/m}^2 \quad (10)$$

其中 $E_{\text{Si-O}} = 7.2 \times 10^{-16} \text{ mJ}$; $n_{\text{OH}} = 4.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。

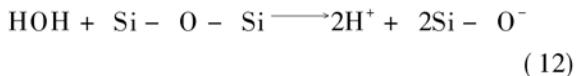
根据 Weldon 等^[6]观测的亲水键合硅片红外吸收谱, 从 400℃ 左右 OH 团脱附速率迅速增大, 到 600℃ 聚合反应基本完成。Takao Abe 等^[7]通过 X

射线拓扑图观测到气泡在 600℃时最多。然而温度从 400℃增加到 600℃的过程中，键合能并未由于气泡的增加而下降，相反是增高的。这可能是由于氢气的扩散有助于硅片表面弹性形变的发生，增加了键合的面积。键合能最大可增加到

$$\gamma_3^{\text{Si}} = \frac{1}{2} \times n_{\text{OH}} E_{\text{Si-O}} = 1658 \text{mJ/m}^2 \quad (11)$$

在温度高于 400℃后，激活能与水分子和氢气扩散有关，其中氢气在界面扩散需要 0.48eV 的能量。这样在 400—800℃范围内的激活能应约为 1.1eV。

厚的热氧化层在 200—800℃中等温度范围内水的扩散并不显著^[8]。水分子的 OH 可破坏桥接氧原子的一个键使其转变为非桥接氧原子：



表面水分子削弱了 Si-O-Si 键。扩散到体硅内的水分子反应生成氢气，使界面产生气泡，而且由于高温氧化硅片过程中 Si/SiO₂ 界面存在内应力，一般热氧化的 SiO₂ 表面粗糙度较大。这些原因使得硅片热氧化层界面的键合能度难以迅速提高。根据 Maszara 的利用 Crack Opening 的方法测得的键合能实验结果^[9]，键合能第一次饱和时约为 400mJ/m²。若有 20%—30% 的 SiOH 在键合界面发生聚合反应，硅热氧化层键合能可估计为

$$\gamma_2^{\text{SiO}_2} = \frac{1}{2} \times 0.25 n_{\text{OH}} E_{\text{Si-O}} = 414 \text{mJ/m}^2 \quad (13)$$

与本征氧化层键合界面相类似，我们取中等温度范围内的激活能约为 1.1eV。

当退火温度高于 800℃后，SiO₂ 界面通过粘滞性流动和固态扩散发生塑性形变。这使得键合界面处的微观间隙逐渐消失。由于扩散系数是温度的指数函数，键合面积受温度的影响显著。在热氧化 SiO₂ 表面，非桥接氧原子获得能量后游离硅原子，从而形成了硅悬挂键。Si(100) 面的悬挂键密度 $n_{\text{Si}(100)} = 1.355 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ，根据 SiO₂ 层的硅氧四面体无定形网格状结构，我们取 SiO₂ 表面的悬挂键密度为 $n'_{\text{Si}} = 0.5 n_{\text{Si}(100)} = 6.775 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 。两个表面充分接触使 Si 悬挂键与非桥接氧原子形成 SiOSi 共价键，键合能可提高到

$$\gamma_3^{\text{SiO}_2} = \frac{1}{2} \times n'_{\text{Si}} E_{\text{SiO}} = 2439 \text{mJ/m}^2 \quad (14)$$

由于激活能与表面原子面扩散相关，根据间隙氧原子在氧化层中的扩散系数 $D_1 = 0.07 \exp(-2.44/$

$k_B T) \text{cm}^2/\text{s}$ ^[10]，我们取激活能为 2.2eV。

将上述饱和界面能和激活能参数代入函数式(3)和(4)，就可获得硅本征氧化层键合界面和硅热氧化层键合界面的键合能函数。为了比较键合能和退火温度之间的理论和实验关系，图 1 在整个温度范围内将 Cha 等测出的 Si/Si 从室温到 700℃退火

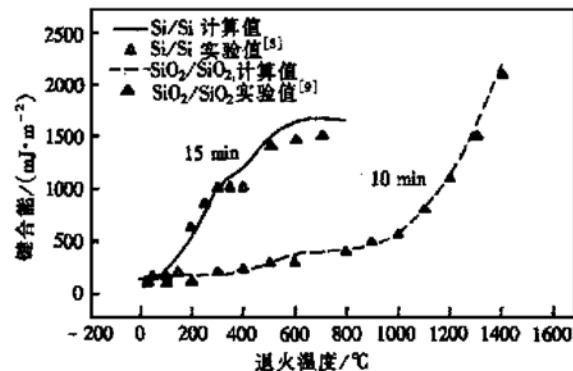


图 1 界面键合能与退火温度的关系

FIG. 1 Relation Between Interface Bonding Energy and Annealing Temperature

15min 键合能的实验值，以及 Maszara 等测出的 SiO₂/SiO₂ 从室温到 1400℃退火 10min 键合能的实验值与相应的理论曲线进行了拟合，理论结果反应出了键合能随退火温度分两步变化的规律。在小于 800℃时硅本征氧化层的键合能变化十分显著，而硅热氧化层的键合能变化并不明显。这与中等温度时界面水分子的扩散有关。图 2 和图 3 表明 Si/Si、SiO₂/SiO₂ 键合能和退火时间之间具有相类似的理

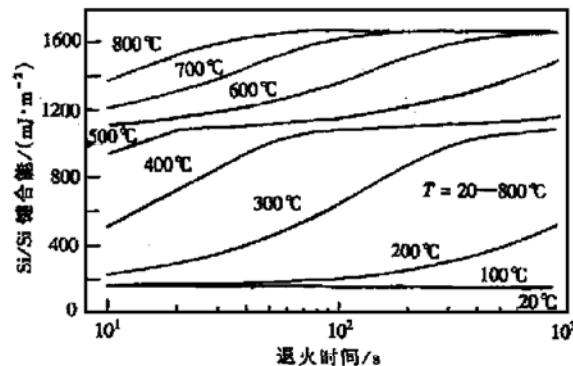


图 2 Si/Si 界面键合能与退火时间的关系

FIG. 2 Relation Between Bonding Energy and Annealing Time for Si/Si Interface

论关系曲线。如果激活能一定，温度越高，键合能饱和所需退火时间越短。如果给定退火温度，激活能越

小，键合能饱和所需时间越短。Maszara^[9]在实验观察到在低于800℃时SiO₂/SiO₂键合界面能的增加不依赖退火时间，这可能与短的饱和时间有关。

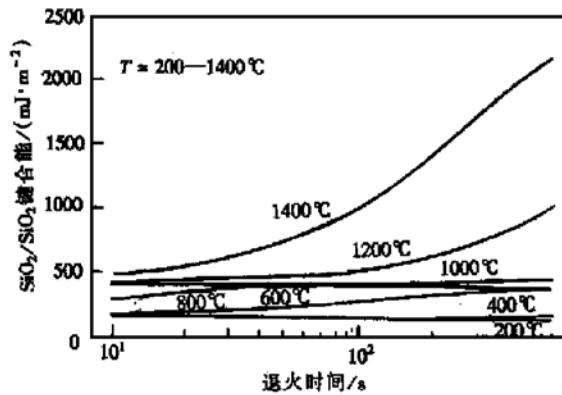


图3 SiO₂/SiO₂界面键合能与退火时间的关系

FIG. 3 Relation Between Bonding Energy and Annealing Time for SiO₂/SiO₂ Interface

4 结论

直接键合硅片界面的键合能是退火温度和时间的函数。界面反应激活能决定着键合界面在退火过程中的行为。键合能的增加依赖于界面反应成键的键能和密度。低温阶段键合能依赖于氢键密度，中等温度范围内依赖于氢键转化为SiOSi共价键的密度以及由于弹性形变而增加的接触面积，高温阶段则依赖于表面通过原子粘滞流动而生成的SiOSi共价键。

对于硅片键合能随退火温度分两步增加的现

象，在理论上我们将其归因于界面反应存在着两种不同的激活能。通过对硅本征氧化层与硅热氧化层两种键合界面在退火过程中的行为进行理论分析与比较，可以看到在小于800℃时硅本征氧化层界面的键合能变化更为显著，而硅热氧化层界面的键合能变化并不明显。Si/Si与SiO₂/SiO₂键合界面能随退火时间饱和的行为相类似。

参考文献

- [1] R. Stengl, T. Tan and U. Gösele, Jpn. J. Appl. Phys., 1989, **28**: 1735.
- [2] Q.-Y. Tong and U. Gösele, J. Electrochem. Soc., 1996, **143**: 1773.
- [3] TONG Qinyi and XU Xiaoli, Journal of Applied Sciences, 1990, **8**: 303(in Chinese).
- [4] JIAO Jiwei, LU Deren and WANG Weiyuan, Chinese Journal of Semiconductors, 1994, **15**: 795(in Chinese).
- [5] G. Cha, W.-S. Yang, D. Feijoo, U. Gösele, T. Abe, J. Haisma and M. Schmidt (Ed.), Proc. First Int. Symp. Semicond. Wafer Bonding Sci., Techn. And Applic., The Electrochem. Society, Pennington, 1992, 249.
- [6] M. K. Weldon, Y. J. Chabal, D. R. Hamann et al., J. Vac. Sci. Technol., 1996, **B14**: 3095.
- [7] Takao Abe, Tokio Takei, Atsuo Uchiyama et al., Jpn. J. Appl. Phys., 1990, **29**: L2311.
- [8] Gertrud Kräuter, Andreas Schumacher and U. Gösele, Sensors and Actuators, 1998, **A70**: 271.
- [9] W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia and J. B. McKitterick, J. Appl. Phys., 1989, **64**: 4943.
- [10] K.-Y. Ahn, R. Stengl, T. Y. Tan et al., J. Appl. Phys., 1989, **65**: 561.

Theoretical Analysis on Bonding Energies for Silicon Direct Bonding^{*}

HAN Wei-hua, YU Jin-zhong and WANG Qi-ming

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The bonding energy for silicon direct bonding, as a function of the annealing temperature and time, depends on the density of the bond species. Activation energy is a critical factor influencing the bonding behavior. One to the existence of two different activation energies, the bonding energy increases with the annealing temperature in two steps. Wafer pairs with bonding interface being native oxide or thermal oxide have different bonding behavior in the annealing process, which were investigated and compared. With the temperature increasing, the bonding energy of the native oxide interface increases much more rapidly than that of the thermal oxide interface. The saturation time of bonding energy closely correlates with the activation energy at a given annealing temperature.

Key words: bonding energy; activation energy; annealing

PACC: 6845; 8265; 3520G; 8190

Article ID: 0253-4177(2001)02-0140-05

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69990540 and 69896260-06, 973 Project G20000366

Supported by Ministry of Sciences and Technologies.

HAN Wei-hua male, was born in 1973, Doctoral student, majoring in bonding materials on Si substrate.

Received 27 January 2000, revised manuscript received 24 April 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics