

Auswirkungen einer Plasmabehandlung auf die Eigenschaften
des Niedertemperatur-Waferbondens monokristalliner
Siliziumoberflächen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Marco Wiegand
geb. am: 13.09.1971 in: Leipzig

Gutachter:

1. Prof. Dr. U. Gösele (MPI Halle)
2. Prof. Dr. H.-R. Höche (Universität Halle)
3. Prof. Dr. D. R. T. Zahn (TU Chemnitz)

Halle (Saale), den 07.11.2001

urn:nbn:de:gbv:3-000002641

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000002641>]

Für meine Frau Ute und unseren Sohn Karl

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	vi
1. Einleitung	1
2. Waferbonden	3
2.1. Genereller Überblick	3
2.2. Voraussetzungen für das Waferbonden	6
2.3. Waferbondprozeß	9
2.4. Theoretische Modelle	13
2.5. Grenzflächenblasen	15
2.6. Anwendungen	17
3. Niedertemperatur-Waferbonden	19
3.1. Naßchemische Oberflächenbehandlungen	19
3.2. Plasmabehandlungen	20
3.3. Alternative Methoden	21
4. Charakterisierungsmethoden	23
4.1. Oberflächenuntersuchungen	23
4.1.1. Ellipsometrie und Mikroskopie	23
4.1.2. Kontaktwinkel	24
4.1.3. Oberflächenspektroskopie	28
4.2. Grenzflächenuntersuchungen	28
4.2.1. Mikroskopische Untersuchungsmethoden	28
4.2.2. Grenzflächenspektroskopie	29
4.2.3. Bindungsenergie	33
5. Untersuchungen an plasmabehandelten Oberflächen	37
5.1. Vorbehandlungen	37
5.2. Oberflächenoxid	39
5.2.1. Topologie des Oxids	39
5.2.2. Schichtdicke	42

5.3. Modifikation der Oberflächenspezies	47
5.3.1. Kontaktwinkel	47
5.3.2. Oberflächenspannung	50
5.3.3. Infrarot-Spektroskopie	53
5.4. Peroxide auf der Siliziumoberfläche	57
6. Untersuchungen an plasmabehandelten Grenzflächen	61
6.1. Bonden und Nachbehandlung der Waferpaare	61
6.2. Bondenergie und Bruchspannung	62
6.3. Bildung von Grenzflächenblasen	69
6.4. Grenzflächenmikroskopie	73
6.5. Spektroskopie	75
6.5.1. Infrarot-Spektroskopie	75
6.5.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie	85
6.6. Peroxide in der Bondgrenzfläche	88
7. Modellvorstellungen	91
8. Zusammenfassung und Ausblick	99
Literaturverzeichnis	101
A. Anhang	I
A.1. Oberflächenspannung nach Owens/ Wendt	I
A.2. Absorptionsintensität in der IR-Spektroskopie	II
Danksagung	V
Lebenslauf	VII
Eidesstattliche Erklärung	IX

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Hydrophile und hydrophobe Siliziumoberflächen	5
2.2.	Grenzflächenblasen durch Oberflächenwelligkeit	7
2.3.	Darstellung einer ungereinigten Siliziumoberfläche	8
2.4.	Schematische Darstellung des Waferbondprozesses	11
2.5.	Ausbreitung der Bondwelle in einem Siliziumwaferpaar	12
2.6.	Grenzfläche eines hydrophil gebondeten Waferpaares	13
2.7.	Bondenergie in Abhängigkeit der Temperatur der Wärmebehandlung	15
2.8.	Grenzflächenblasen in einem gebondeten Waferpaar	16
2.9.	Schematische Darstellung eines SOI-Wafers	18
4.1.	AFM-Aufnahme eines RCA-gereinigten Siliziumwafers	25
4.2.	Schematische Darstellung des Kontaktwinkels	25
4.3.	HRTEM-Querschnittsaufnahme eines hydrophil gebondeten Waferpaares	30
4.4.	Probengeometrie in der IR-Spektroskopie	31
4.5.	Darstellung des Klingentests und des Zugprüfversuches	33
5.1.	Aufbau der Reaktorkammer des Plasmaätzers	38
5.2.	Oberflächenstrukturen O ₂ -plasmabehandelter Siliziumwafer	40
5.3.	Mikrorauigkeit in Abhängigkeit der Behandlungsdauer	41
5.4.	Ellipsometrische Meßkurven für Ψ und Δ	42
5.5.	Oxidschichtdicke in Abhängigkeit der Plasmabehandlungsdauer	43
5.6.	TEM-Querschnittsaufnahmen O ₂ -plasmabehandelter Oberflächen	44
5.7.	Oxidschichtdicken O ₂ -plasmabehandelter Siliziumwafer (HF-Dip)	46
5.8.	Amorphe Oxidschichtdicke nach einer CO ₂ - bzw. N ₂ -Plasmabehandlung	47
5.9.	Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Lagerungsdauer	48
5.10.	Oberflächenspannung verschieden behandelter Wafer	51
5.11.	Polarer und disperser Anteil der Oberflächenspannung	52
5.12.	Oberflächenspannung O ₂ -plasmabehandelter Siliziumwafer	53
5.13.	MIR-IR-Absorptionsspektren eines O ₂ -plasmabehandelten Siliziumwafers	55
5.14.	Schematische Darstellung der Polarisationsanteile	56
5.15.	Peroxid- bzw. Hydroperoxidbildung nach einer Plasmabehandlung	57
5.16.	Oktenanlagerung über Peroxide bzw. Hydroperoxide	58
6.1.	IR-Transmissions-Bilder plasmabehandelter, gebondeter Waferpaare	62
6.2.	Bondenergie verschiedener Waferpaare in Abhängigkeit der Temperatur	63
6.3.	Bondenergie in Abhängigkeit der Lagerungsdauer nach einem O ₂ -Plasma	64

6.4.	Bondenergie in Abhängigkeit der O ₂ -Plasmabehandlungsdauer	65
6.5.	Bondenergiesteigerung raumtemperaturgelagerter Waferpaare	66
6.6.	Bondenergie thermisch oxidiertes und plasmabehandelte Waferpaare	67
6.7.	Bruchspannung O ₂ -plasmabehandelte Waferpaare	68
6.8.	Grenzflächenblasenentwicklung eines O ₂ -plasmabehandelte Waferpaare	70
6.9.	Blasenbildung in Abhängigkeit der Dauer der O ₂ -Plasmabehandlung	71
6.10.	Vergleich unstrukturiert und strukturiert gebondete Waferpaare	72
6.11.	HRTEM-Querschnittsaufnahmen verschieden behandelte Waferpaare	73
6.12.	Fresnel-Kontrast im Zentrum des Grenzflächenoxids	74
6.13.	TEM-Querschnittsaufnahmen 15° verkippte Bondgrenzflächen	75
6.14.	MIT-IR-Absorptionsspektren eines RCA-gereinigte Waferpaare	77
6.15.	Ultraschallmikroskopische Aufnahmen der IR-Proben	81
6.16.	MIT-IR-Absorptionsspektren eines O ₂ -plasmabehandelte Waferpaare	82
6.17.	Absorptionlinie des oxidischen Sauerstoffes verschiedene Waferpaare	83
6.18.	Relative Änderungen der Absorptionsintensität der IR-Proben	84
6.19.	Profil der EELS-Messung an gebondete Waferpaare	86
6.20.	Spektren der EELS-Messungen eines O ₂ -plasmabehandelte Waferpaare	87
6.21.	Reaktionen der Peroxide bzw. Hydroperoxide in der Bondgrenzfläche	88
6.22.	Bondenergie UV-Licht-bestrahlte Quarzglas/Silizium-Waferpaare	89
7.1.	Schematische Darstellung der Abläufe während einer O ₂ -Plasmabehandlung	92
7.2.	Schematische Darstellung der Mikrorauigkeitsprofile der Waferoberflächen	94
A.1.	Schematische Darstellung zum „Drei-Lagen-Modell“	II

Tabellenverzeichnis

4.1. Flüssigkeiten zur Kontaktwinkelmessung	28
5.1. Parameter der Plasmabehandlungen	39
5.2. Oberflächenspannungen verschieden vorbehandelter Oberflächen	53
5.3. Meßergebnisse der Untersuchungen zu Oberflächenperoxiden	59
6.1. Wellenzahlen der wichtigsten MIT-IR-Absorptionsmoden	78

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (<u>a</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscope)
ATR	spezielle Geometrie in der IR-Spektroskopie unter Ausnutzung der Totalreflektion (<u>a</u> ttenuated <u>t</u> otal <u>r</u> eflection)
DBC	Methode zur Bestimmung der Bondenergie (<u>d</u> ouble <u>c</u> antilever <u>b</u> eam)
DI	entionisiert (entionisiertes Wasser)
DSA	Flüssigkeitstropfen-Konturenanalyse (<u>d</u> rop <u>s</u> hape <u>a</u> nalysis)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (<u>e</u> lectron <u>e</u> nergy <u>l</u> oss <u>s</u> pectrometry)
CCD	photoelektrischer Flächendetektor (<u>c</u> harged <u>c</u> oupled <u>d</u> evice)
CMP	chemomechanisches Polieren (<u>c</u> hemomechanical <u>p</u> olishing)
CVD	chemische Dampfabscheidung (<u>c</u> hemical <u>v</u> apor <u>d</u> eposition)
CZ	Czochralski - gewachsenes Siliziummaterial
FEM	Finite Element-Modellrechnungen
FTIR	Fouriertransformations-Infrarot (Spektroskopie)
FZ	<u>f</u> loat <u>z</u> one - Siliziummaterial
HRTEM	hochauflösende (<u>h</u> igh <u>r</u> esolution) Transmissions-Elektronenmikroskopie
IR	Infrarot
IPC	Internationale Plasmakooperation (<u>i</u> nternational <u>p</u> lasma <u>c</u> ooperation)
LED	Leuchtdiode (<u>l</u> ight <u>e</u> mitting <u>d</u> iode)
MCT	Hg/Cd/Te - Detektor (<u>m</u> ercury/ <u>c</u> admium/ <u>t</u> elluride)
MIR	mehrfache interne Reflexion (<u>m</u> ultiple <u>i</u> nternal <u>r</u> eflection)
MIT	mehrfache interne Transmission (<u>m</u> ultiple <u>i</u> nternal <u>t</u> ransmission)
PM3	Parametrisierte Methode Nr. 3 - Verfahren zur Simulation von IR-Schwingungsmoden
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
RCA	naßchemische Reinigungsprozedur
rf	Frequenz im Radiowellenbereich
rms	Mikrorauigkeitsangabe, r_q - Standardabweichung (<u>r</u> oot <u>m</u> ean <u>s</u> quare)
SOI	dünne Siliziumschicht auf einem oxidierten Siliziumwafer (<u>s</u> ilicon- <u>o</u> n- <u>i</u> nsulator)
sccm	Standard-Kubikzentimeter
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan

TMOS	Tetramethoxysilan
TOC	Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (total organic carbon)
UHV	Ultrahochvakuum (ultra high vacuum)
UV	Ultraviolett
VASE	Winkelabhängige Ellipsometrie (variable angle spectroscopic ellipsometry)
VCSEL	vertikaler Oberflächenhohlraum-Laser (vertical cavity surface emitting laser)
XPS	Photoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy)

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Eigenschaften plasmabehandelter Siliziumoberflächen und deren Bondverhalten sowie der Charakterisierung der dabei entstehenden Grenzflächen zwischen zwei Festkörpern.

Im Zuge des raschen Fortschrittes auf den Gebieten der Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik entwickelten sich – entsprechend den hohen Anforderungen des Marktes an Qualität und Quantität – eine Vielzahl zunehmend an Bedeutung gewinnender Technologien zur Herstellung und Miniaturisierung der im wesentlichen auf Halbleitern basierenden Bauelemente. Dabei hat sich in den letzten Jahren, speziell in der Siliziumtechnologie, die Nutzung dünner monokristalliner Scheiben des Silizium-Ausgangsmaterials, sogenannte Wafer (engl. Scheibe), als sinnvoll erwiesen und durchgesetzt. Auf Grund der teilweise sehr aufwendigen Produktion spezifischer mikromechanischer und in steigendem Maße nun bereits auch optischer Bauelemente entwickelte sich die Notwendigkeit einer großflächigen Verbindungstechnologie. Primärziel dieser Technologie sollte es sein, die oftmals bereits prozessierten Wafer ohne die Entstehung einer makroskopischen Zwischenschicht, wie sie beispielsweise bei der Verwendung eines Klebstoffes auftritt, ausreichend fest zu verbinden, so daß eine Weiterverarbeitung des Waferpaares sowie eine längerfristige technische Nutzung der auf diese Weise produzierten Bauelemente realisierbar wird. Unter Ausnutzung eines seit langem bekannten Prinzips, des auf Adhäsionskräften beruhenden „Aneinanderhaftens“ ebener und polierter Oberflächen [1], konnte das Waferdirektbonden (wafer direct bonding) – auch Waferbonden genannt – entwickelt werden [2, 3, 4].

Der Waferbondprozeß setzt sich nach einer vorangehenden speziellen Oberflächenbehandlung aus dem eigentlichen Bonden und einer Wärmebehandlung zusammen. Im Laufe der Wärmebehandlung kommt es zu einer Umwandlung der Grenzfläche zwischen den gebondeten Wafern, in deren Folge die Bindungsenergie – dem Prozeß angepaßt Bondenergie genannt – ansteigt (für Siliziumwaferpaare bis zu $2,5 \text{ J/m}^2$). Dabei findet die Wärmebehandlung üblicherweise in einem Temperaturbereich bis zu 1100°C statt. Für die gegenwärtig interessanten Anwendungen der Halbleiterindustrie ist das Aufheizen der Waferpaare jedoch auf Grund bereits prozessierter Oberflächen, wie etwa aufgebracht temperaturrempfindlicher Beschichtungen oder Bauelemente (Aluminiumleiterbahnen oder optoelektronischer Bauelemente) oder wegen unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften (verschiedener thermischer Ausdehnungskoeffizienten) der gebondeten Materialien, häufig auf Temperaturen unter 400°C beschränkt. Problematisch ist nun, daß in diesem Temperaturbereich die bei der Wärmebehandlung erreichte Bondenergie nicht immer den Anwendungen entsprechend genügend hoch ist bzw. Grenzflächendefekte auftreten.

Aus dieser Notwendigkeit heraus entwickelte sich das Niedertemperatur-Waferbonden, eine spezielle Form des Waferbondens, bei der durch eine spezifische chemische oder physikalische Behandlung der Wafer vor dem Bondprozeß eine Modifikation ihrer Oberflächen vollzogen wird, in deren Folge auch bei Temperaturen unter 400°C die Wärmebehandlung der Waferpaare zu genügend hohen Bondenergien führt [2, 3, 5]. Eine wirksame Methode zur Steigerung der Bondenergie bietet die Behandlung der gereinigten Wafer in einem Plasma. In zahlreichen Untersuchungen wurde beispielsweise der Effekt eines Sauerstoffplasmas auf die Bondeigenschaften eines Waferpaares charakterisiert, mit dem, offenbar durch eine Aktivierung der Oberflächenspezies, schon bei Temperaturen um 400°C Bondenergien von teilweise mehr als 1,5 J/m² erreicht werden konnten [6, 7, 8, 9, 10]. In einigen, die Waferbondtechnologie beinhaltenden Produktionslinien der Halbleiterindustrie werden bereits heute Plasmabehandlungen zur Aktivierung der Oberflächen eingesetzt.

Trotz der vielseitigen Bemühungen um das physikalische und chemische Verständnis des beschriebenen Effektes konnte bisher noch nicht völlig geklärt werden, worin seine Ursache begründet ist bzw. wie sein Ablauf zu beschreiben ist. Das Hauptinteresse gilt dabei den Prozessen, die sich während, vor allem aber nach der Plasmabehandlung auf der Siliziumoberfläche abspielen und welche Veränderungen die Struktur der Bondgrenzfläche durch die nachfolgende Wärmebehandlung erfährt, die eine Steigerung der Bondenergie erklären würden. Obwohl bereits eine Vielzahl von Informationen über das „*in situ*“ Verhalten von plasmabehandelten Siliziumwafern vorliegen [11, 12], ist es von besonderem Interesse zu erfahren, was eine Charakterisierung in Anlehnung an die industriellen Gegebenheiten unter atmosphärischen Bedingungen, also „*ex situ*“, offenbart. Gerade die Wechselwirkungen der Siliziumoberfläche mit den Molekülen der Umgebungsatmosphäre spielen eine entscheidende Rolle.

Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit an verschiedenen plasmabehandelten Siliziumwafern bei variiertem Lagerungsdauer nach der Plasmabehandlung Charakterisierungen der Oberflächen durch Struktur- und Mikrorauigkeitsuntersuchungen, Schichtdickenmessungen, Berechnungen der Oberflächenspannungen aus Kontaktwinkelmessungen unterschiedlicher Flüssigkeiten auf den Siliziumoberflächen unter Umgebungsatmosphäre sowie infrarotspektroskopische Analysen der Oberflächenspezies durchgeführt. Nachdem die Wafer in verschiedenen Kombinationen entsprechend den Arten ihrer Vorbehandlungen gebondet, die Bondenergien, Bruchspannungen und die Entwicklung der Grenzflächenblasen bestimmt bzw. beurteilt wurden, fand eine Charakterisierung der Bondgrenzflächen auf elektronenmikroskopischem und infrarotspektroskopischem Wege statt.

Schließlich wird ein Modell vorgestellt, welches die allgemeinen Zusammenhänge zwischen den einzelnen, durch eine Plasmabehandlung veränderten Eigenschaften und der daraus resultierenden Bondenergie beschreibt.

2. Waferbonden

Der Effekt des „Aneinanderhaftens“ von Festkörpern unter bestimmten Randbedingungen ist schon seit längerem bekannt. So veröffentlichte Desagulier bereits im Jahre 1734 seine Beobachtungen zum Haftverhalten von Blei [1]. Er fand heraus, daß die Reibungskräfte zwischen zwei Oberflächen mit zunehmender Glätte nicht kontinuierlich abnehmen. Vielmehr beobachtete er ab einer bestimmten Qualität der Oberflächenglätte eine erneute Zunahme der Haftung. Nachdem die technologische Revolution Anfang des 20. Jahrhunderts eingesetzt hatte und man optische Linsen und Prismen mit hinreichender Qualität zu polieren im Stande war, ließ sich dieser Effekt in vielfach stärkerem Ausmaß beobachten – einmal in Kontakt gebracht, hafteten die Linsen fest zusammen. 1936 veröffentlichte Lord Rayleigh erstmalig eine detaillierte Untersuchung des Phänomens haftender Glasplatten [13]. In später folgenden Experimenten konnte gezeigt werden, daß der beobachtete Effekt auf atomaren Wechselwirkungskräften beruht. 1986 gelang es Lasky und Shimbo schließlich, zwei Siliziumoberflächen großflächig miteinander zu verbinden und die Bondenergie durch eine Wärmebehandlung soweit zu erhöhen, daß eine weitere Bearbeitung des gebondeten Waferpaares möglich war [14, 15]. Durch den stetigen Fortschritt auf dem Gebiet des Waferbondens ist in vielen Bereichen der Halbleiterindustrie die Waferbondtechnologie heutzutage als ein wichtiger Bestandteil voll integriert.

In diesem Kapitel soll beschrieben werden, worauf der Effekt des Waferbondens beruht, welche Voraussetzungen nötig sind, um Wafer erfolgreich großflächig zu bonden, wie der Bondprozeß im einzelnen abläuft, mit welchen theoretischen Modellen sich das Phänomen beschreiben läßt, und abschließend sollen einige technische Anwendungen aufgezeigt werden, die durch das Waferbonden möglich geworden sind. Wenngleich sich im Zuge der Entwicklungen der letzten Jahre die Kombinationsmöglichkeiten zum Waferbonden drastisch erhöht haben, wird im folgenden vorzugsweise Silizium zur Erklärung dienen, da auch die in dieser Arbeit angestellten Untersuchungen auf Siliziumwafern basieren.

Wie bei den meisten Phänomenen spielen auch beim Waferbonden die Randbedingungen eine entscheidende Rolle. Deshalb sei an dieser Stelle kurz darauf hingewiesen, daß in den nachfolgenden Betrachtungen, soweit nicht anders angegeben, immer von Raumtemperatur und Normalluftdruck ausgegangen wird.

2.1. Genereller Überblick

Waferbonden beschreibt eine Technologie in der Halbleiterindustrie, bei der zwei polierte Waferoberflächen ohne Verwendung eines Klebstoffes fest verbunden werden [4]. Nachdem

die Wafer eine oberflächenspezifische Reinigungsprozedur durchlaufen haben, werden sie in Kontakt gebracht. Durch Adhäsionskräfte zusammengehalten, ist für eine Trennung des so gebondeten Waferpaares eine Energie von bis zu $0,2 \text{ J/m}^2$ nötig [16]. In einer nachfolgenden Wärmebehandlung unter definierten Bedingungen kommt es zu einer Umbildung der Bondgrenzfläche, bei der sich kovalente Bindungen ausbilden. Entsprechend der Dauer der Wärmebehandlung und der Höhe der Temperatur werden dabei Bindungsenergien von bis zu $2,5 \text{ J/m}^2$ erreicht [16]. Die orientierungsabhängige Bindungsenergie des reinen Siliziumkristalls beträgt vergleichsweise etwa $2,5 \text{ J/m}^2$ (maximal in $\langle 100 \rangle$ -Richtung) [17]. Schließlich erhält man, abhängig von den ursprünglichen Oberflächeneigenschaften und den Randbedingungen während der Wärmebehandlung, ein Waferpaar mit einer spezifischen Grenzschicht, das auf Grund seiner hohen Bondenergie einer weiteren mechanischen Präparation zugeführt werden kann.

Die Verbindung zweier extrem glatter und sauberer Siliziumwafer beruht auf den Adhäsionskräften, hervorgerufen durch atomare Wechselwirkungen der an der Oberfläche befindlichen Spezies sowie den oberflächennahen Atomlagen des Festkörperkristalls. Dabei setzen sich die Adhäsionskräfte, je nach den Eigenschaften der Oberfläche und den Umgebungsbedingungen, zu einem unterschiedlichen Grad aus Van der Waals-Wechselwirkungskräften, elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkungskräften und kapillaren Wechselwirkungskräften zusammen [2]. Beim Waferbonden wird im allgemeinen davon ausgegangen, daß die Van der Waals-Wechselwirkung die treibende Kraft ist.

Van der Waals-Wechselwirkungen beschreiben die Kräfte, welche von polarisierten bzw. polarisierbaren Atomen oder Molekülen auf ihre nächste Umgebung ausgeübt werden. Der Ursprung dieser Wechselwirkungskräfte liegt in den elektrischen Dipolen der Atome bzw. Moleküle, die je nach ihrer Anordnung anziehend oder abstoßend wirken können. Zwischen folgenden Wechselwirkungen muß dabei unterschieden werden:

- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen zwei polaren Atomen bzw. Molekülen,
- Dipol-induzierten Wechselwirkungen zwischen einem polaren und einem nicht-polaren Atom bzw. Molekül und
- dispersen Wechselwirkungen zwischen zwei nicht-polaren Atomen bzw. Molekülen.

In allen drei Fällen nehmen die Wechselwirkungskräfte F_W mit dem Abstand der beteiligten Partner entsprechend r^{-7} ab. Betrachtet man jedoch die Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen zwei Oberflächen, so müssen die Einflüsse der umgebenden Atome bzw. Moleküle mit berücksichtigt werden, wodurch sich die Reichweite der Kräfte wesentlich erhöht. Die Proportionalität zum Abstand beträgt nunmehr $F_W \propto r^{-3}$ [2].

Eine spezielle Form der Van der Waals-Wechselwirkung stellt die vergleichsweise starke „Wasserstoffbrückenbindung“ dar, bei der ein Wasserstoffatom eines polaren Moleküls mit einem elektronegativen Atom eines benachbarten oder desselben Moleküls wechselwirkt. Das wohl bekannteste Beispiel für die Wasserstoffbrückenbindung ist im Wasser selbst realisiert. Infolge des stark negativ polarisierten Sauerstoffatoms erhalten die Wasserstoffatome

eine leichte positive Ladung, wodurch sie mit dem Sauerstoffatom eines benachbarten Wassermoleküls in Wechselwirkung treten können. Auf diese Weise kann die Stärke der Van der Waals-Wechselwirkung, etwa durch einen Wasserfilm auf den zu bondenden Siliziumoberflächen, deutlich erhöht werden.

Je nach den Spezifikationen der Siliziumoberfläche muß zwischen dem hydrophilen und dem hydrophoben Waferbonden unterschieden werden. Ein handelsüblicher Siliziumwafer beispielsweise hat immer eine natürliche, einige Ångström dicke Oxidschicht, da er den atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt ist. An dieser Oxidschicht, welche im wesentlichen aus Siliziumdioxid (SiO_2) besteht, schließen sich Silanol-Gruppen ($\text{Si}-\text{OH}$) an, die ihrerseits wiederum durch Wasserstoffbrückenbindungskräfte Wassermoleküle aus der Atmosphäre adsorbiert haben, so daß sich ein wenige Monolagen dicker Wasserfilm auf der Oberfläche bildet. Bedingt durch den hohen Anteil an Wassermolekülen auf der Oberfläche verhält sich diese wasseranziehend bzw. hydrophil. Abbildung 2.1 (a) zeigt schematisch den Aufbau einer hydrophilen Siliziumoberfläche. Der Grad der Hydrophilisierung hängt dabei stark von der Luftfeuchtigkeit, der Verunreinigung der Oberfläche, der Temperatur und dem Luftdruck ab. Berechnungen haben ergeben, daß bei einer Bedeckung der Siliziumoberfläche mit 4 - 5 Silanol-Gruppen pro nm^2 die maximale mögliche Hydrophilizität erreicht ist [18, 19].

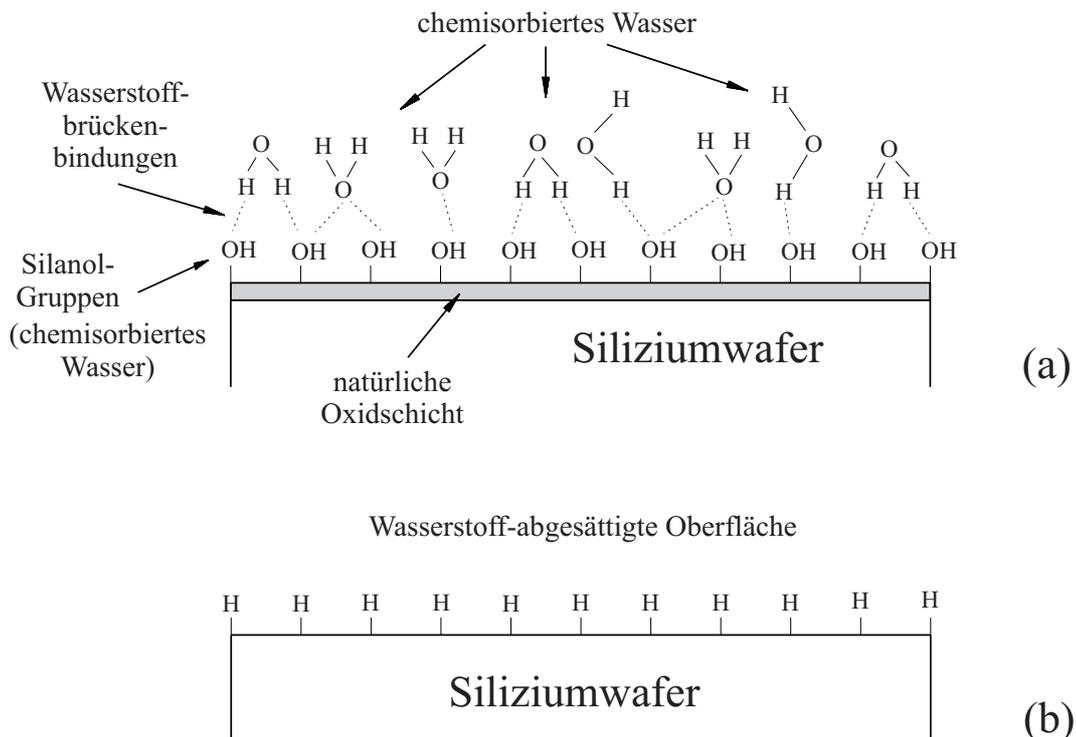


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einer (a) hydrophilen und einer (b) hydrophoben Siliziumoberfläche [3]

Wird die oben beschriebene hydrophile Siliziumoberfläche einer HF -Lösung ausgesetzt, kommt es zur vollständigen Auflösung des natürlichen Oxids. Die verbleibende reine

Siliziumoberfläche ist dann, abgesehen von wenigen Siliziumfluorid-Bindungen (Si–F), im wesentlichen mit Wasserstoff abgesättigt (siehe Abb. 2.1 (b)). Eine solche Oberfläche ist stark wasserabweisend (hydrophob).

Durch geeignete chemische oder thermische Behandlungen ist es möglich, nahezu jede Oberfläche hydrophil oder hydrophob zu gestalten. Eine einfache Methode zur Unterscheidung hydrophiler und hydrophober Oberflächen bietet die Kontaktwinkelmessung eines Wassertropfens. Während der Wassertropfen auf einer hydrophilen Oberfläche einen sehr kleinen Kontaktwinkel ($< 15^\circ$) bildet, ist er auf einer hydrophoben Oberfläche sehr groß ($> 60^\circ$) [20, 21].

Abschließend sei noch erwähnt, daß es neben dem direkten Waferbonden noch andere Verbindungs- bzw. Kontaktierungstechnologien gibt, wie beispielsweise Kleben, Löten, eutektisches Bonden, Drahtbonden oder auch anodisches Bonden, welche jedoch bezüglich ihrer Voraussetzungen an die zu bondenden Materialien weit weniger empfindlich sind und nicht auf den Adhäsionskräften zwischen den Bondoberflächen selbst beruhen. Entsprechend den spezifischen technologischen Anforderungen lassen sich so die verschiedensten Materialien sowohl großflächig als auch im Mikrostrukturbereich verbinden [22, 23].

2.2. Voraussetzungen für das Waferbonden

Da die Reichweiten der beschriebenen atomaren Wechselwirkungskräfte sehr begrenzt sind, ist es nötig, die zu bondenden Wafer großflächig so dicht wie möglich in Kontakt zu bringen. Um dies zu erreichen, dürfen die polierten Oberflächen spezifische Grenzwerte bezüglich ihrer Durchbiegung, Welligkeit und Mikrorauigkeit nicht überschreiten.

Untersuchungen zum Bondverhalten von Siliziumwafern haben gezeigt, daß sich die Wafer während des spontanen Bondprozesses elastisch deformieren und sich dabei bis zu einem bestimmten Grad (abhängig von der Dicke der zu bondenden Wafer bis zu einigen μm) entsprechend der gegebenen Oberflächenmorphologie anpassen [24]. Bei einer zu großen Inhomogenität der Oberflächenglätte verbleiben lokal ungebondete Bereiche, sogenannte Grenzflächenblasen, in der Grenzfläche. In theoretischen Berechnungen konnte eine Relation zwischen dem Abstand beider Wafer r (als Folge der Welligkeit der Oberflächen) und der daraus resultierenden lateralen Ausdehnung l des ungebondeten Bereiches bestimmt werden [25]. Unter den Voraussetzungen, beide Wafer hätten die gleiche Dicke d und für l gelte $l > 4 \cdot d$, sind die Wafer komplett gebondet, wenn die Ungleichung

$$r < \frac{l^2}{\sqrt{\frac{8}{3} \cdot \frac{E' \cdot d^3}{\gamma}}} \quad (2.1)$$

erfüllt ist, wobei $E' = E/(1 - \nu^2)$, E das Elastizitätsmodul, ν die Poisson-Zahl und γ die Oberflächenenergie ist (siehe dazu Abb. 2.2 (a)). Für den Fall, daß $l < 4 \cdot d$ ist, muß

$$r < 5,1 \cdot \sqrt{\frac{l \cdot \gamma}{E'}} \quad (2.2)$$

gelten, damit ein Verbleib von Grenzflächenblasen durch die Welligkeit verhindert wird (Abb. 2.2 (b)). Eine detailliertere Betrachtung der Grenzflächenblasen ist im Abschnitt **2.5 Grenzflächenblasen** zu finden. Die in dieser Arbeit verwendeten Siliziumwafer mit einem Durchmesser von 100 mm, einer Dicke von etwa 0,5 mm und einer Welligkeit im Bereich zwischen 1 bis 3 μm genügen den erforderlichen Bedingungen an die Oberflächenglatte.

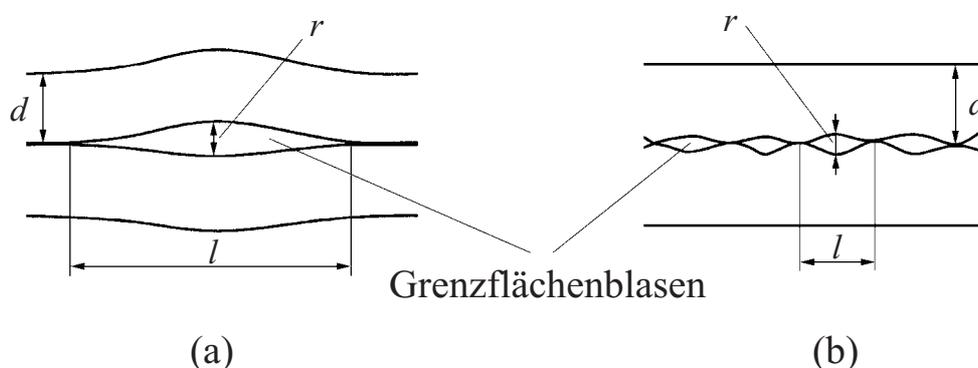


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der durch die Oberflächenwelligkeit verursachten Grenzflächenblasen für (a) $l > 4 \cdot d$ und (b) $l < 4 \cdot d$ [2]

Neben der makroskopischen Ebenheit der Oberflächen ist jedoch auch eine mikroskopische Glattheit erforderlich. Abhängig vom Typ der Oberfläche und deren Vorbehandlung (reines Silizium, Oxid, Nitrid, chemomechanisches Polieren, chemische Reinigung usw.) ist ab einer mittleren Mikrorauigkeit $r_q < 0,5$ nm (rms-Wert) prinzipiell ein spontanes Bonden möglich [26, 27]. Bei höheren Rauigkeitswerten ist das Waferbonden nur in speziellen Fällen unter speziellen Randbedingungen – beispielsweise erhöhtem Druck – durchführbar, resultiert jedoch oftmals in deutlich geringeren Bindungsenergien des Bondverbandes. Eine ausführliche theoretische Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Adhäsionskraft und Mikrorauigkeit einer Oberfläche kann in einer Publikation von Gui [28] nachvollzogen werden. Die meisten handelsüblichen „prime grade“ Siliziumwafer haben im Mittel eine Mikrorauigkeit $r_q < 0,3$ nm und erfüllen damit die Anforderungen sehr gut.

Ebenfalls von Wichtigkeit ist die Reinheit der Oberflächen. So verursacht beispielsweise ein zur Vereinfachung als Kugel angenommenes Partikel mit einem Durchmesser von nur 1 μm auf der Oberfläche eines zu bondenden Wafers in der Grenzfläche eine etwa 1 cm große Blase, die nicht mehr durch elastische Deformationen der Wafer geschlossen werden kann. Unglücklicherweise treten in der Atmosphäre eine Vielzahl von Staubpartikeln mit weitaus größeren Abmessungen auf. In ähnlicher Weise wirken sich Oberflächenkratzer auf

die Qualität der Fügegrenzfläche aus. Auch diese vergleichsweise hohen Stufenstrukturen können nicht durch die Verbiegung der Wafer geschlossen werden.

Aber auch eine Kontamination der Oberfläche auf molekularer Ebene, wie etwa durch angelagerte Kohlenwasserstoff- oder Metallverbindungen, sollte verhindert werden. Zwar haben derartige Oberflächenverschmutzungen nur einen geringen Einfluß auf das spontane Bondverhalten der Wafer (Bondwellengeschwindigkeit kann sich reduzieren - siehe **2.3 Waferbondprozeß**), aber sie verändern die Eigenschaften der Bondgrenzfläche während der Wärmebehandlung teilweise erheblich. So führen organische Kontaminationen beispielsweise zur Reduzierung der maximal erreichbaren Bondenergie und können ausgezeichnete Nukleationskeime für Grenzflächenblasen bilden [29], während sich metallische Verunreinigungen auf die elektrischen Eigenschaften der Grenzschicht auswirken. In Abbildung 2.3 wird schematisch dargestellt, wie man sich eine ungereinigte hydrophile Siliziumoberfläche vorzustellen hat.

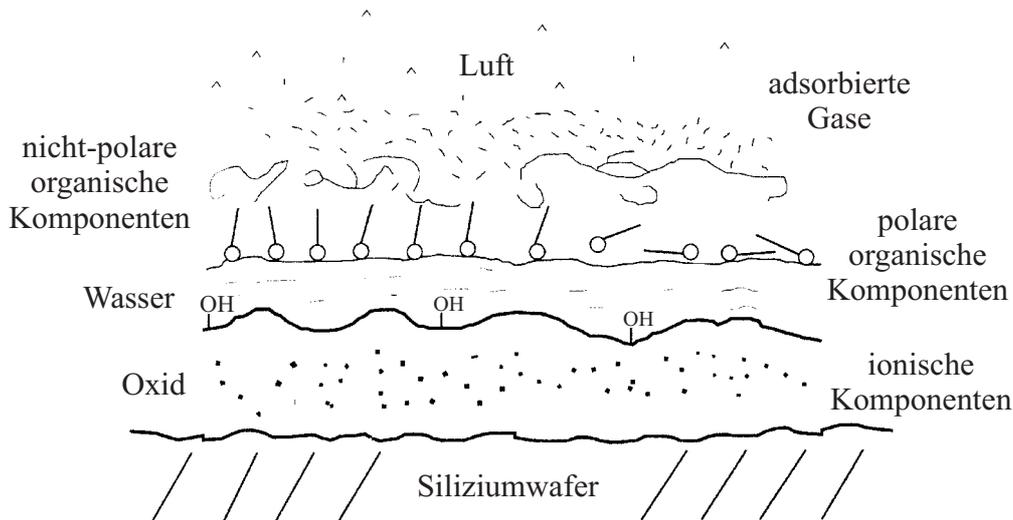


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung einer ungereinigten hydrophilen Siliziumoberfläche [3]

In jedem Fall ist eine chemische Reinigung der Oberflächen vor dem Bondprozeß erforderlich, um die beschriebenen Verunreinigungen zu minimieren. Gleichzeitig können durch eine gezielte chemische Behandlung die Oberflächenspezies dahingehend verändert werden, daß eine zusätzliche Aktivierung oder Passivierung (entsprechend hydrophil oder hydrophob) stattfindet. Dabei darf es jedoch zu keiner wesentlichen Erhöhung der Mikrorauigkeit kommen. Klar ist, daß zur Vermeidung einer erneuten Kontamination auch die Arbeitsutensilien und die chemischen Reinigungslösungen, ja selbst das Wasser zum Spülen sowohl auf die Partikelbelastung als auch auf die Fremdionenkonzentrationen bezogen, von höchster Reinheit sein müssen.

Die hier aufgeführten, für ein erfolgreiches Waferbonden notwendigen Bedingungen lassen sich am besten in einer Reinraumumgebung erreichen. So ist es nicht verwunderlich, daß heutzutage nahezu die gesamte industrielle Waferbondtechnologie in Reinräumen zu finden ist.

2.3. Waferbondprozeß

In nahezu allen Varianten des Waferbondens wird vor dem eigentlichen Bondprozeß eine Reinigung, in speziellen Fällen gefolgt von einer zusätzlichen chemischen oder physikalischen Aktivierung bzw. Passivierung der Oberfläche, durchgeführt. So haben sich im Laufe der letzten Jahre, je nach den Anforderungen, entsprechende „Reinigungsrezepte“ etabliert.

Am weitesten verbreitet ist wohl die naßchemische RCA-Reinigung [30]. Diese aus zwei Teilschritten bestehende Reinigung wird heute in den meisten Silizium-Waferbondprozessen als Standard-Reinigungsmethode angesehen. In einer auf etwa 80°C erhitzten Lösung aus NH_4OH , H_2O_2 und H_2O in einem Verhältnis von 1 : 1 : 5 – RCA 1 genannt – werden die zu bondenden Wafer für etwa 10 min gereinigt. Auf diese Weise werden organische Verunreinigungen von der Oberfläche gelöst. Die zweite Lösung – RCA 2 genannt – aus HCl , H_2O_2 und H_2O im Verhältnis 1 : 1 : 6 bestehend, bewirkt nach etwa 5 bis 10 min bei 70°C eine Reduzierung der Metall- und Alkali-Verunreinigungen. Gleichzeitig bilden sich auf der Siliziumoberfläche eine Vielzahl von Si–OH-Gruppen, was zu einer starken Hydrophilisierung führt [30]. Vor, zwischen und nach den Reinigungsschritten werden die Wafer in entgastem und deionisiertem Wasser (DI-Wasser, Leitwert etwa 18 M Ω ·cm, TOC < 10 ppb, Teilchenfilter 0,5 μm) mehrmals gespült. Die so gereinigten Wafer können nun hydrophil gebondet werden. Zu beachten ist jedoch, daß der Bondprozeß möglichst schnell im Anschluß an die Reinigung durchgeführt werden muß, da sofort eine erneute Kontamination der in einem DI-Wasserbad oder einer Reinraum-Waferbox lagernden Wafer einsetzt. Dabei wird die Neuverunreinigung durch die aktivierte Oberfläche sogar noch begünstigt. In weiterführenden Untersuchungen konnte die durch organische Oberflächenkontaminationen hervorgerufene Bildung von Grenzflächenblasen in den gebondeten Waferpaaren durch eine nachträgliche Behandlung der hydrophilen Wafer in einer etwa 1 %-igen kochenden H_5IO_6 -Lösung (oder $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung) reduziert werden [31].

Werden die hydrophilen Wafer kurzzeitig in ein Bad mit einer etwa 1 bis 5 %-igen wässrigen HF-Lösung (HF-Dip) gegeben, kann das natürliche Oxid von der Oberfläche abgeätzt werden. Als Resultat verbleibt eine extrem hydrophobe, mit Wasserstoffatomen abgesättigte reine Siliziumoberfläche. Auch hier sollte der Bondprozeß möglichst schnell nach der Reinigung erfolgen, da speziell bei hydrophoben Oberflächen sofort eine relativ starke Neukontamination mit organischen Komponenten aus der Umgebungsatmosphäre einsetzt, die, wie bereits beschrieben, zur Bildung von Grenzflächenblasen sowohl im mikroskopischen als auch im makroskopischen Bereich in den gebondeten Waferpaaren führt.

Im Fall der vorliegenden Arbeit wurden die Siliziumwafer in Anlehnung an die oben beschriebene Prozedur gereinigt. Speziell in der RCA 2-Reinigung wurde die Lösung in einem Verhältnis der genannten Chemikalien von 1 : 1 : 5 angesetzt und die Temperatur

des Reinigungsbades um 10°C auf etwa 80°C erhöht. Für die Reinigungen stand eine Naßbank (wet bench) in einem Reinraum der Klasse 1 (etwa 1 Partikel $\geq 0,5 \mu\text{m}$ pro Kubikfuß $\approx 0,028 \text{ m}^3$ Reinraumluft [32]) zur Verfügung.

In einigen Fällen, hauptsächlich beim Niedertemperatur-Waferbonden, wird an die Reinigung eine spezielle Oberflächenbehandlung angeschlossen, mit der ein spezifischer Oberflächenzustand erreicht werden soll, um auf diese Weise einen Einfluß auf die Eigenschaften des Waferpaares zu nehmen. So werden neben verschiedenen Plasmaaktivierungen, etwa im Sauerstoffplasma [20], auch naßchemische Modifikationen der Oberflächen wie im Fall einer Behandlung der Wafer in einer hydrolysierten Lösung aus Tetramethoxysilan (TMOS) bzw. Tetraethoxysilan (TEOS) [33] oder beim Anlagern von ultradünnen Polymerfilmen (designed monolayers) bzw. organischen Molekülen an die zu bondenden Oberflächen [34] durchgeführt, wodurch sich die Bondenergie der Waferpaare schon in einer Wärmebehandlung bei Temperaturen unter 500°C teilweise deutlich erhöhen läßt. Oder es werden spezielle Schichten, wie etwa ein Siliziumglas, auf der Waferoberfläche aufgebracht, welche eine Verbindung verschiedener Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, beispielsweise Silizium mit Galliumarsenid, ermöglichen [35].

Nach der Reinigung und spezifischen Oberflächenbehandlung der Siliziumwafer können diese nun gebondet werden. Dazu werden die beteiligten Wafer in einem Waferbonder, auch Mikroeinraum genannt [2, 36, 37], entsprechend Abbildung 2.4 so eingebaut, daß der untere Wafer, mit der zu bondenden Oberfläche nach oben zeigend, am Waferrand auf mehreren Teflon-Stiften aufliegt, während der obere Wafer, mit der zu bondenden Seite nach unten zeigend, auf Teflon-Abstandshaltern (Spacer) liegt, die beide Wafer etwa 1 mm voneinander trennen.

Durch einen auf die Trennungsspalte justierten DI-Wasserstrahl sollen bei geringer Rotation der Wafer in einem letzten Spülvorgang eventuell erneut auf die Oberfläche gelangte Partikel weggespült werden. Zusätzlich baut sich auf diese Art und Weise durch Kapillarkräfte ein Wasserfilm zwischen beiden Wafern auf, der eine weitere Kontamination mit Partikeln verhindern soll. Nachdem die Spülung beendet ist, wird das endgültige Mikroeinraum-System durch eine die Wafer abdeckende Haube etabliert. Im folgenden Trocknungsschritt (spindrying) soll das zwischen und auf den Oberflächen befindliche Wasser durch eine schnelle Rotation der Wafer unter zusätzlicher Einstrahlung von Infrarot-Licht abgeschleudert und verdunstet werden. Obgleich sich die Wafer im Infrarot-Licht bis auf etwa 80°C aufheizen können, findet der eigentliche Bondprozeß bei Raumtemperatur statt.

Wie schon für die Reinigungsprozeduren haben sich auch hier verschiedene Rezepte der Spülung und Trocknung hinsichtlich ihrer Dauer, Rotationsgeschwindigkeit und IR-Lampenintensität entwickelt. Als Standard wird oftmals eine DI-Wasserspülung von 3 min und eine Trocknung von 5 min bei etwa 3000 Umdrehungen/min angegeben. Für den Erfolg eines hydrophilen Bondprozesses ist es entscheidend, die optimale Menge an Wasser auf der Waferoberfläche zu haben (gewöhnlich wenige Monolagen). Zuviel Wasser kann zu großflächigen Wassereinschlüssen in der Bondgrenzfläche führen, wodurch die Wafer im schlechtesten Fall wieder entbonden können.

Nun beginnt der eigentliche Bondprozeß. Noch in der Mikroeinraum-Atmosphäre werden

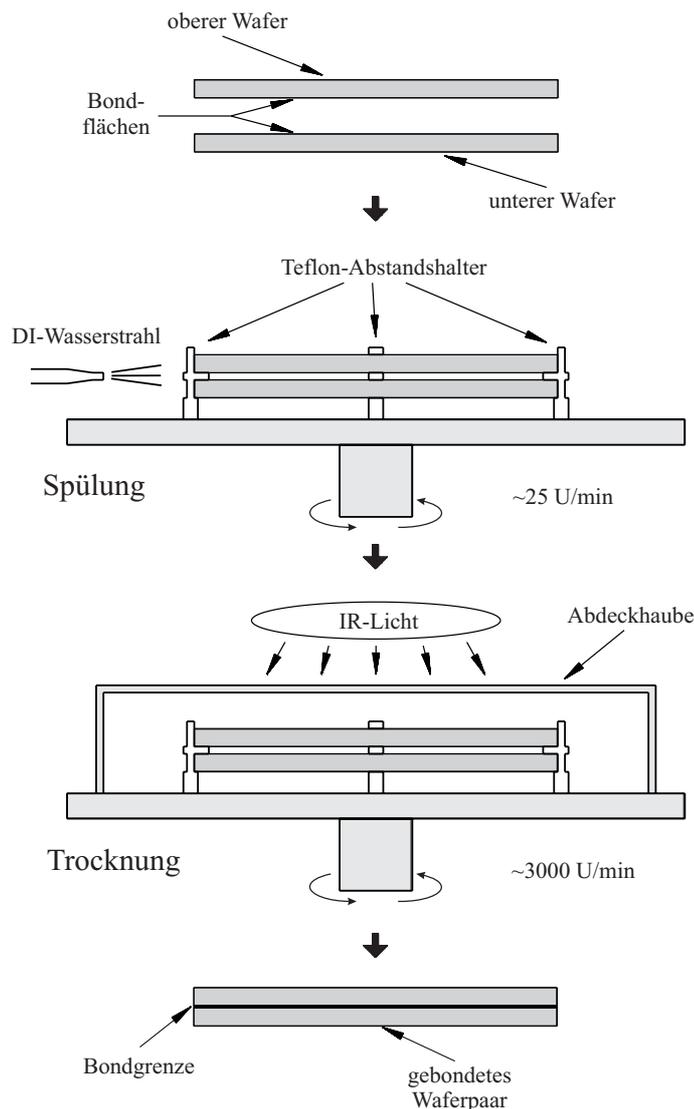


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung des Waferbondprozesses im Mikroeinraum [2]

die Abstandshalter zwischen den Wafern herausgedreht, so daß der obere Wafer auf den unteren fällt. In den meisten Fällen kann nun, auf Grund eines zwischen den Wafern verbliebenen Luftpolsters, ein „Schwimmen“ des oberen Wafers beobachtet werden. Erst ein initialer Druck, durch eine Teflon-Zange in der Mitte des Waferpaares ausgelöst, resultiert in der spontanen Ausbreitung der Bondwelle, wobei ein fester Verbund – das gebondete Waferpaar – entsteht. Unter günstigen Bedingungen kann die Ausbreitung der Bondwelle durch den im Abschnitt 4.2.1 Mikroskopie im Kapitel 4 Charakterisierungsmethoden beschriebenen IR-Transmissions-Kameraaufbau verfolgt werden. Üblicherweise erfolgt die Ausbreitung jedoch sehr schnell (etwa 10 - 30 mm/s) [38, 40]. Abbildung 2.5 zeigt in drei IR-Transmissions-Bildern die Ausbreitung der Bondwelle in einem Siliziumwaferpaar.

Unter bestimmten Randbedingungen, etwa bei speziellen Oberflächenbehandlungen, in denen ein erneuter Kontakt der Oberfläche zum Wasser nicht erwünscht ist, wird der

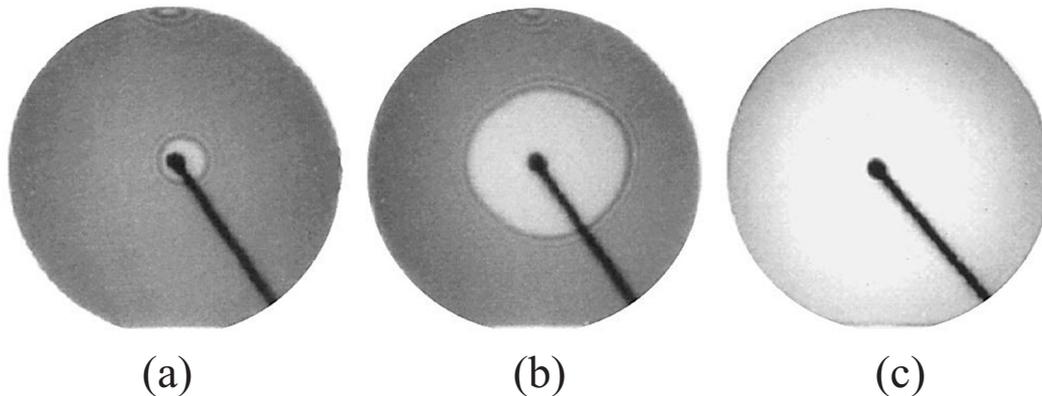


Abbildung 2.5.: Ausbreitung der Bondwelle in einem 100 mm Siliziumwaferpaar – (a) Auslösen der Bondwelle durch Initialdruck, (b) gleichmäßige Ausbreitung und (c) komplett gebondetes Waferpaar [2]

Bondprozeß auch ohne den oben beschriebenen Spülprozeß durchgeführt, so auch für einige Experimente in dieser Arbeit. Neben der Mikroeinraum-Bondmaschine, die ihren Einsatz wegen ihrer Flexibilität vorzugsweise in der Forschung findet, werden heutzutage bereits verschiedene kommerzielle Bondmaschinen angeboten, die im wesentlichen den gleichen Ablauf vollziehen, jedoch durch spezielle Entwicklungen eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten durch die Variation der Randbedingungen, wie etwa das Bonden unter verschiedenen Atmosphären bis hin zum Vakuum ($\approx 10^{-5}$ mbar) oder bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken, bieten. Diese Bondmaschinen werden hauptsächlich in der Industrie eingesetzt.

Für die meisten Anwendungen bzw. mechanischen Beanspruchungen bei einer Weiterverarbeitung ist die Bondenergie der raumtemperaturgebondeten Waferpaare nicht ausreichend. In einer nach dem Bonden folgenden Wärmebehandlung (Temperung) ändert sich die chemische Struktur der Bondgrenzfläche bis hin zur Bildung stabiler kovalenter Bindungen, was eine Steigerung der Raumtemperatur-Bondenergie um ein Vielfaches nach sich zieht. Üblicherweise erfolgt die Wärmebehandlung in einer definierten Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 100 und 1100°C für eine Dauer von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden. Je nach Art des Bondverbandes und dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften (etwa beschichtete Wafer oder Bondpaare aus verschiedenen Ausgangswafern) müssen bei der Temperung spezifische Randbedingungen eingehalten werden. So ist es oft erforderlich, die Wärmebehandlung bei niedrigen Temperaturen durchzuführen, um die Zerstörung bereits prozessierter Strukturen auf den Waferoberflächen zu verhindern oder die Aufheizrate auf Grund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten der gebondeten Materialien drastisch zu reduzieren [39]. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurden üblicherweise Wärmebehandlungen in Umgebungsatmosphäre im Bereich von 100 bis 500°C für 0,5 bis 10 h bei einer Aufheizrate von etwa 10°C/min gewählt.

2.4. Theoretische Modelle

Während der letzten Jahre wurden eine Vielzahl von Untersuchungen an gebondeten Waferpaaren durchgeführt, deren Ergebnisse einen Einblick in den Ablauf und die Wirkungsweise des Waferbondens gegeben haben. Dabei entstanden entsprechend den Eigenschaften der Oberfläche verschiedene Modelle, welche die Veränderungen innerhalb der Bondgrenzfläche im Laufe der Wärmebehandlung beschreiben [40, 41, 42, 43]. Im Folgenden soll auf die Theorie des hydrophilen Waferbondens genauer eingegangen werden.

Hydrophiles Waferbonden

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, spielen beim Raumtemperatur-Waferbonden die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Wassermolekülen der auf den Oberflächen angelagerten etwa 3 bis 4 Monolagen Wasser eine wesentliche Rolle. Abbildung 2.6 (a) zeigt schematisch eine idealisierte Vorstellung der Bondgrenzfläche eines bei Raumtemperatur gebondeten Siliziumwaferpaares.

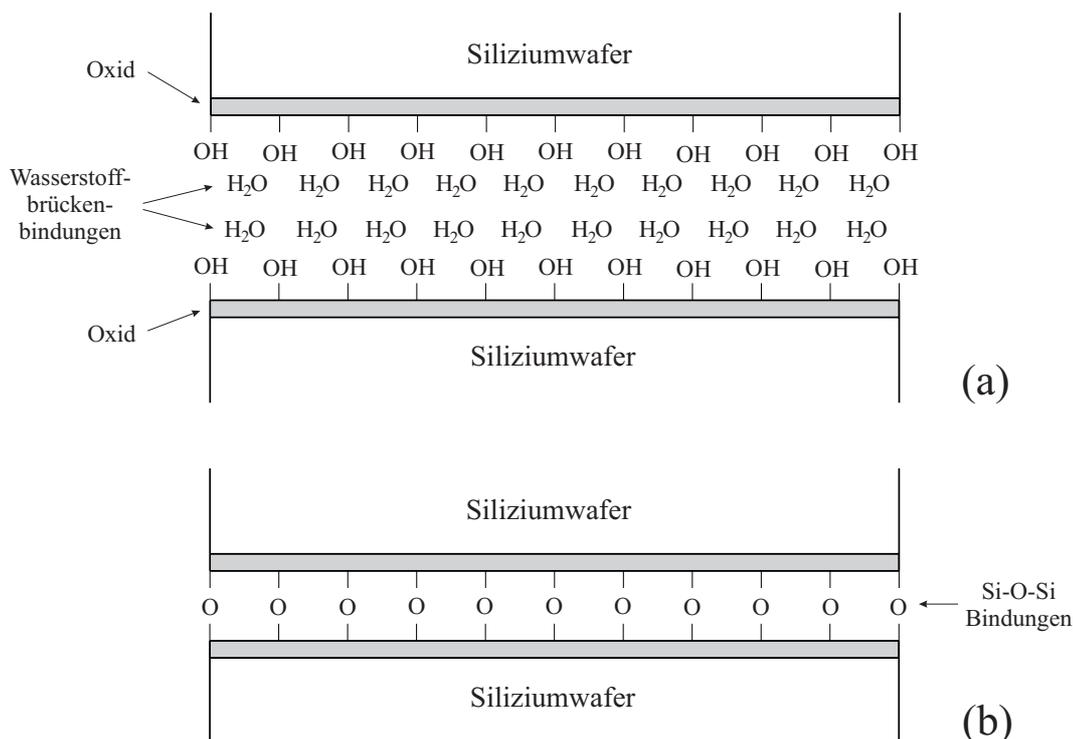


Abbildung 2.6.: Schematische und idealisierte Darstellung der Grenzfläche (a) eines raumtemperaturgebondeten Siliziumwaferpaares und (b) die Bondgrenzfläche desselben Waferpaares nach einer Wärmebehandlung bei 1000°C [3]

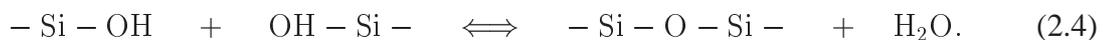
Unter der Voraussetzung ideal gebondeter Waferpaare hängt die Bondenergie hauptsächlich von den Brückenbindungen zwischen den Silanol-Gruppen, welche die natürliche Oxidschicht auf der Waferoberfläche abschließen, und den daran angelagerten Wassermolekülen ab. Berechnungen haben gezeigt, daß bei einer Oberflächendichte der Silanol-Gruppen von

5 nm^{-2} und je einer Wasserstoffbrückenbindung (20 bis 40 kJ/mol [18]) pro Silanol-Gruppe eine Bondenergie von etwa 0,08 - 0,16 J/m² erreicht wird [3]. Die experimentell ermittelten Bondenergien für raumtemperaturgebundene Waferpaare liegen im Bereich zwischen 0,1 und 0,15 J/m² und bestätigen die theoretischen Werte damit gut.

Während der Wärmebehandlung kommt es nun zu temperaturabhängigen Umwandlungsprozessen in der chemischen und physikalischen Struktur der Bondgrenzfläche. So nimmt ab einer Temperatur von etwa 100 bis 150°C die Diffusion der Wassermoleküle entlang der Grenzfläche und in das Oxid hinein drastisch zu. Gelangt das Wasser in das Oxid bzw. dringt es bis zum reinen Silizium vor, findet eine Reaktion mit dem Silizium entsprechend der Reaktionsgleichung



statt, bei der neben molekularem Wasserstoff neues Oxid gebildet wird. Durch die Abdiffusion der Grenzflächenwassermoleküle gelangen die Silanol-Gruppen der gegenüberliegenden Oxidoberflächen näher aneinander, bis sie schließlich miteinander reagieren (kondensieren) können und unter Abspaltung eines Wassermoleküls eine kovalente Siloxan-Verbindung (Si–O–Si) bilden (siehe Abb. 2.6 (b)) [19]



Daraus resultierend steigt die Bondenergie an (siehe Abb. 2.7). Ab einer Temperatur von etwa 200°C stoppt diese Zunahme, und es bildet sich ein Plateau nahezu konstanter Bondenergie (zwischen 1,0 und 1,2 J/m²) bis hin zu Temperaturen um 700 bis 800°C.

Bei etwa 800°C hat die Viskosität des Siliziumoxids einen Punkt erreicht, der ein Fließen möglich macht, so daß die durch die Mikrorauhigkeit der Waferoberflächen bedingten ungebundenen Grenzflächenbereiche – sogenannte Mikrolücken – geschlossen werden können. Auf diese Weise kommt es zur Reaktion der noch verbliebenen Silanol-Gruppen, wodurch weitere Siloxan-Verbindungen gebildet werden und die Bondenergie erneut ansteigt (siehe dazu nochmals Abb. 2.7). Das Resultat dieser letzten Veränderung der Grenzfläche ist eine komplett geschlossene amorphe Oxidschicht, wie sie in Abbildung 2.6 (b) schematisch dargestellt ist.

Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Abläufe der Umwandlungs- und Umstrukturierungsprozesse werden jedoch Unterschiede in den verschiedenen Modellansätzen deutlich. Während das Modell von Tong *et al.* [41], der oben beschriebenen Darstellung folgend, bereits bei Temperaturen ab etwa 110°C eine Umwandlung von Silanol-Gruppen in Siloxan-Gruppen postuliert, sieht das Modell von Stengl *et al.* [40] diesen Prozeß erst ab Temperaturen über 800°C vor. Entsprechend unterscheiden sich auch die theoretisch berechneten maximalen Bindungsenergien in den verschiedenen Temperaturbereichen.

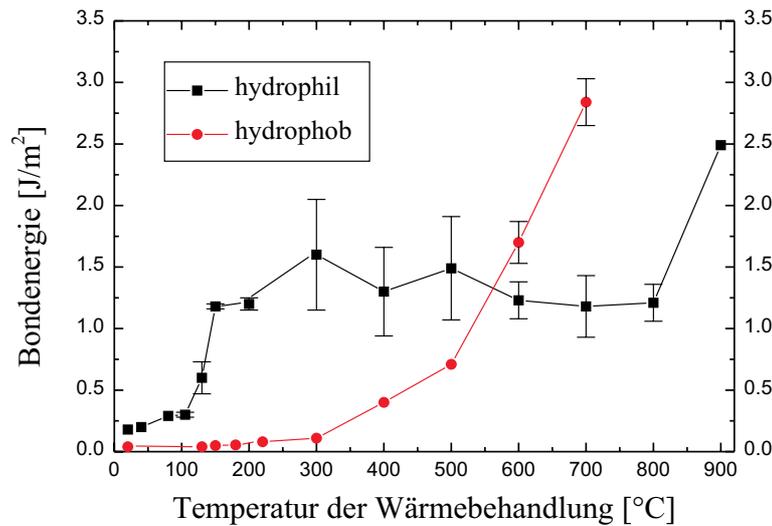


Abbildung 2.7.: Steigerung der Bondenergie mit Zunahme der Temperatur der Wärmebehandlung für hydrophil und hydrophob gebundene Siliziumwaferpaare [2]

Beispielsweise gehen Stengl *et al.* im Bereich von 200 bis 800°C von einer maximalen Bondenergie $\gamma = 0,6 \text{ J/m}^2$ aus. Im Modell von Tong *et al.* sind es $\gamma = 1,67 \text{ J/m}^2$.

Hydrophobes Waferbunden

Im Falle eines hydrophob gebundenen Waferpaares sind die an der Bondgrenze ablaufenden Prozesse wegen der nahezu vollständig mit Wasserstoff abgesättigten Oberflächen nur durch die Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen eben jenen Wasserstoffatomen und den oberflächennahen Siliziumatomlagen sowie der Desorption der Wasserstoffatome von den Oberflächen ab etwa 400°C zu beschreiben. Die nach der Desorption frei beweglichen Wasserstoffmoleküle können nun in das Silizium eindiffundieren, entlang der Bondgrenzfläche aus dem Waferpaar ausdiffundieren oder aber an Nukleationskeimen – vorzugsweise organischen Verunreinigungen, die durch das Bonden in der Grenzfläche mit eingeschlossen wurden – Grenzflächenblasen bilden. Ab etwa 400°C setzt auch eine deutliche Steigerung der Bondenergie ein (siehe Abb. 2.7), deren Ursache in der Formierung von Si–Si-Bindungen aus den an der Grenzfläche ungesättigt gegenüberliegend verbleibenden Siliziumatomen liegt. Im Gegensatz zu hydrophil gebundenen Waferpaaren verbleibt in hydrophob gebundenen Waferpaaren im Bereich der Bondgrenze nur eine Korngrenze mit entsprechenden lokalen Verzerrungen.

2.5. Grenzflächenblasen

Wie bereits im Vorfeld beschrieben, können bei unzureichender Reinheit der zu bondenden Oberflächen Blasen an der Grenzfläche des Waferpaares auftreten. Dabei muß zwischen den sofort nach dem Bonden beobachtbaren Blasen und den im Laufe der Wärmebehandlung bzw. in einer längeren Lagerung entstandenen Blasen unterschieden werden. Blasen, deren Lage in der Grenzfläche durch einen Druck auf die entsprechende Position verändert werden

können, sind hauptsächlich Lufteinschlüsse, die während des Ausbreitens der Bondwelle gebildet wurden. Derartige Einschlüsse können durch einen leichten Druck auf die Oberfläche des Waferpaares an dessen Rand und schließlich aus dem Waferpaar herausgepreßt werden. Lassen sich die Blasen nicht aus der Grenzfläche treiben, sind diese in der Regel auf eingeschlossene Partikel oder topographische Oberflächenstrukturen zurückzuführen (siehe **2.2 Voraussetzungen für das Waferbonden**). Während der Wärmebehandlung formierte Blasen haben ihren Ursprung in Grenzflächengasen. Abbildung 2.8 zeigt am Beispiel zweier IR-Transmissions-Bilder eines gebondeten und wärmebehandelten Waferpaares die typischen Ausmaße der zu beobachtenden Grenzflächenblasen.

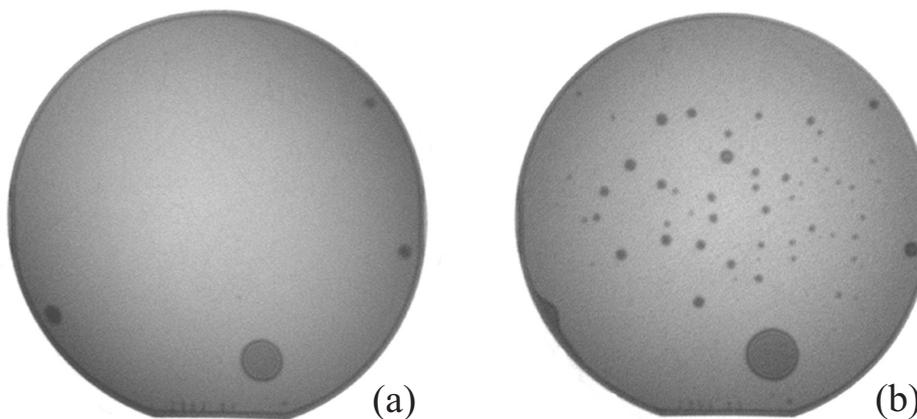


Abbildung 2.8.: IR-Transmissions-Bilder eines (a) raumtemperaturgebondeten und (b) bei 400°C wärmebehandelten Siliziumwaferpaares (100 mm Durchmesser), dunklere kreisförmige Strukturen zeigen ungebundene Bereiche der Grenzfläche – Grenzflächenblasen

In einem thermodynamischen Modell zur Erklärung der Bildung und des Wachstums von Grenzflächenblasen wurde vorgeschlagen, daß im wesentlichen von den Oberflächen stammende, frei bewegliche gasförmige Kohlenwasserstoffmoleküle, die selbst in extrem sauberen Reinigungsprozeduren nicht verhindert werden können, als Nukleationskeime in Frage kommen [29, 44]. Überschreitet der durch eine lokale Molekülsammlung entstehende Gasdruck einen kritischen Wert, können die Adhäsionskräfte zwischen den gebondeten Wafern überwunden werden, und die Formierung einer Blase beginnt. Aus diesen Betrachtungen heraus läßt sich ein kritischer Radius für die Bildung einer Blase berechnen. Im weiteren Verlauf setzt ein Wachstum der Blase durch Anlagerungen von Wasserstoffmolekülen, welche als Reaktionsprodukte der chemischen Umwandlungsprozesse an der Grenzfläche entstanden (typischerweise zwischen 100 und 800°C), ein. Bei hohen Blasendichten können zusätzlich Ostwald-Reifungsprozesse eine Rolle spielen. In den meisten Fällen führt eine Wärmebehandlung bei 1000°C zur kompletten Auflösung der Grenzflächenblasen.

Massenspektrometrische Untersuchungen der in strukturiert gebondeten Waferpaaren eingeschlossenen Gase haben gezeigt, daß bis zu Temperaturen von 700°C sowohl in hydro-

philen als auch in hydrophoben Waferpaaren neben untergeordneten Mengen an Wasser, Kohlenwasserstoffverbindungen und Stickstoff hauptsächlich Wasserstoff zu finden ist [45]. Im Fall hydrophil gebondeter Waferpaare entsteht der Wasserstoff durch eine chemische Reaktion zwischen Wasser und dem Silizium-Basismaterial entsprechend Gleichung (2.3), wobei das notwendige Wasser auch bei Temperaturen bis zu 700°C als Folge der Reaktion zweier Silanolgruppen zu einer Siloxangruppe freigesetzt wird (siehe auch **2.4 Theoretische Modelle**). In hydrophob gebondeten Waferpaaren verbleibt bei der Ausbildung kovalenter Siliziumbindungen zwischen den wasserstoffgesättigten Oberflächen ebenfalls Wasserstoff



2.6. Anwendungen

Prinzipiell lassen sich nach dem beschriebenen Modell nahezu alle Materialien in verschiedenen Kombinationen atomar verbinden. In der Realität ist das Waferbonden gegenwärtig jedoch nur für ausgewählte Stoffe und in den meisten Fällen auch nur für Verbindungen von Materialien gleichen Typs möglich. Schwierigkeiten liegen dabei vor allem in der Herstellung extrem reiner und glatter Oberflächen. Zudem ist der Temperaturbereich für eine Wärmebehandlung durch die teilweise stark unterschiedlichen Wärmeausdehnungen der verschiedenen Materialien oftmals eingeschränkt. Daher überrascht es nicht, daß, abgesehen von einzelnen Ausnahmen, die Waferbond-Technologie hauptsächlich in der auf Siliziumbasis arbeitenden Halbleiterelektronik und Mikrosystemtechnik eingesetzt wird [2, 3, 4].

Generell läßt sich das Waferbonden überall dort einsetzen, wo eine atomare Verbindung zweier Oberflächen ohne den Nachteil einer an der Grenzfläche verbleibenden Kleberschicht erwünscht ist, wie eben beispielsweise in der Mikrosystemtechnik. Auch lassen sich Klebeverbindungen oftmals nicht beliebig aufheizen. Hinzu kommt der Vorteil, Hohlraumstrukturen in den gebondeten Waferpaaren auf atomarer Ebene vakuumdicht einschließen zu können, was beispielsweise für die Produktion von Druck- und Beschleunigungssensoren von besonderem Interesse ist. Im Zuge der nutzungsspezifischen Gestaltung der Bauelemente in der Mikrosystemtechnik, vorzugsweise durch photolithographische Prozesse, befinden sich nicht selten einzelne Schichten oder ganze Schichtsysteme, wie etwa thermisch gewachsene Oxide oder CVD-abgeschiedene Oxide, Nitride und Oxinitride, auf den zu bondenden Waferoberflächen. Da eine Ablösung dieser Schichten für die Waferbondtechnologie oftmals mit einem erheblichen Mehraufwand verbunden ist, wurden verschiedene chemomechanische Polierprozesse (chemomechanical polishing - CMP) entwickelt bzw. verbessert, so daß auch eine atomare Verbindung derartiger Schichten bzw. Schichtsysteme möglich wurde [38, 47].

Den derzeit bedeutendsten Anwendungsbereich stellt wohl die Produktion von SOI-Wafern (silicon on insulator - SOI) dar [46]. Werden oxidierte Siliziumwafer gebondet und wärmebehandelt, erhält man einen Halbleiterverbund, der durch eine isolierende Oxidschicht getrennt ist. Nachdem einer der beteiligten Wafer auf wenige μm abgedünnt wurde (mittels

smart cut-Technologie sogar bis auf weniger als $1\ \mu\text{m}$), entsteht die in Abbildung 2.9 dargestellte Substratstruktur, die in der Mikroelektronik zur Herstellung neuartiger, verbesserter elektronischer Bauelemente Verwendung findet. Gegenwärtig werden derartige SOI-Wafer mit unterschiedlichen spezifischen Eigenschaften von verschiedenen internationalen Firmen serienmäßig produziert und weltweit kommerziell angeboten.

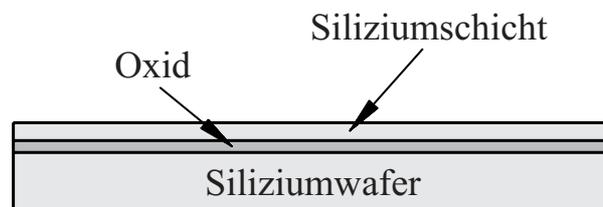


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung eines SOI-Wafers (dünne Siliziumschicht auf isolierender Oxidschicht eines Silizium-Substratwafers)

In letzter Zeit sind enorme Anstrengungen unternommen worden, um das Waferbonden verschiedener Materialien voranzutreiben. Speziell im optoelektronischen Bereich ergeben sich dabei eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. So gelang es beispielsweise, eine epitaktisch gewachsene AlGaInP-Leuchtdiodenstruktur (light emitting diode - LED) großflächig auf ein im entsprechenden Wellenlängenintervall transparentes GaP-Substrat zu bonden und auf diese Weise eine der leistungsfähigsten und gleichzeitig energiesparenden LED im rot-gelben Spektralbereich herzustellen [48].

Entsprechend groß ist auch das Interesse im Bereich der vertikalen Oberflächenhohlraumlasers (vertical cavity surface emitting laser - VCSEL). Zur Herstellung dieser leistungsfähigen und in ihrer Produktion kostensparenden Form des Lasers findet das Waferbonden, beispielsweise beim Verbinden der verschiedenen Schichtsysteme, welche aus quantenaktiven InGaAsP-Schichten und Al(Ga)As/GaAs-Reflektorschichten bestehen, ebenfalls Verwendung [49, 50].

Ebenso bietet die Waferbondtechnologie eine alternative Methode zum Schutz empfindlicher Siliziumoberflächen. Einmal gebondet, können die Wafer über einen langen Zeitraum bei Raumtemperatur bis zu etwa 100°C gelagert oder auch transportiert werden, ohne chemische Reaktionsprozesse (etwa Oxidation) oder Verunreinigungen durch organische und metallische Substanzen aus der Umgebungsatmosphäre der Oberfläche befürchten zu müssen. Nach Bedarf können die Oberflächen durch eine dünne Klinge oder einen Stickstoff-Luftstrom wieder separiert und ihren eigentlichen Bestimmungen zugeführt werden [51, 52].

3. Niedertemperatur-Waferbonden

Wie zu Beginn dieser Arbeit bereits erwähnt wurde, hat das Niedertemperatur-Waferbonden (Temperaturbereich der Wärmebehandlung bis maximal 400°C) auf Grund der verstärkt temperaturempfindlichen Anwendungen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Da die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit in den Bereich des Niedertemperatur-Waferbondens einzuordnen sind, wird diesem Thema ein eigenes Kapitel gewidmet.

In verschiedenen Publikationen konnte gezeigt werden, daß im Fall hydrophiler Oberflächen eine Umwandlung von Silanol-Gruppen in Siloxan-Gruppen (vergleiche Gleichung (2.4)) schon bei Temperaturen unter 400°C stattfinden kann [18, 19, 54]. Eben diese Tatsache gibt Anlaß zu der Vermutung, durch eine Forcierung der Umwandlungsreaktion in der Bondgrenzfläche eines hydrophil gebondeten Waferpaares die Bondenergie erhöhen zu können. Als größtes Problem ist dabei wohl das Wasser in der Bondgrenzfläche anzusehen. Erst wenn die Wassermoleküle von der Bondgrenze wegdiffundiert sind, ist eine Kondensation der Silanol-Gruppen möglich. Auch kann das Wasser bereits formierte Siloxan-Verbindungen wieder aufspalten, was zu einer Verringerung der Bondenergie führen würde.

Im Laufe der Entwicklungen in der Waferbondtechnologie sind daher verschiedene Ansätze für Niedertemperatur-Bondprozesse entwickelt worden, deren Ideen und Wirkungsweisen im Folgenden kurz erklärt werden sollen.

3.1. Naßchemische Oberflächenbehandlungen

Eine einfache Methode zur Steigerung der Bondenergie hydrophil gebondeter Waferpaare liefert die chemische Modifikation der Oberfläche vor dem Bonden in einer Lösung aus Tetramethoxysilan (TMOS) oder Tetraethoxysilan (TEOS). Auf diese Weise lassen sich nach einer Wärmebehandlung bis zu 400°C Bondenergien zwischen 1,7 und 2,0 J/m² erreichen [33]. Es wird angenommen, daß bei der Kondensation der in den Lösungen befindlichen (von der Kieselsäure abgeleitete) Spezies [Si(OH)₄] die natürlichen Oxidschichten der Waferoberflächen dahingehend verändert werden, daß die Diffusion des Grenzflächen-Wassers begünstigt und damit verbunden die Reaktion gegenüberliegender Silanol-Gruppen beschleunigt wird.

Weiterhin sind in letzter Zeit Untersuchungen über die Bondeigenschaften von speziell beschichteten Siliziumwafern in Hinblick auf ihre Anwendbarkeit im Niedertemperaturbereich verstärkt in den Vordergrund geraten. Dabei wurden vor dem Bondprozeß durch unterschiedliche Abscheidungstechniken einige Monolagen einer organischen Substanz – zumeist sehr langkettige Moleküle – auf die hydrophilen bzw. hydrophoben Bond-

oberflächen aufgebracht. Derartige mit sogenannten „designed monolayers“ überzogene Siliziumwafer können dann bei Raumtemperatur gebondet werden. Je nach Typ der Monolage läßt sich die Bondenergie mit oder ohne nachfolgende Wärmebehandlung (bis zu etwa 200°C) teilweise drastisch erhöhen. Erklärt wird die beobachtete Bondenergiesteigerung durch ein mechanisches Verhaken der langkettigen Moleküle, in deren Folge die beteiligten Wafer fest miteinander verbunden werden [34, 55].

3.2. Plasmabehandlungen

Neben der naßchemischen Modifikation der Oberflächen bietet auch die Behandlung in einem Plasma eine Methode zur Steigerung der Bondenergie. Bei diesem Verfahren werden die Wafer direkt vor dem Bondprozeß einem Plasma ausgesetzt. In Anlehnung an die Technologie der Photolithographie, welche in nahezu allen Bereichen der Halbleiterindustrie vorhanden ist, wurden für die Untersuchungen zum Niedertemperatur-Waferbonden in erster Linie Sauerstoffplasmen verwendet [6, 7, 8, 56]. Aber auch Plasmabehandlungen in anderen Gasen wie etwa Argon [58, 59], SF₆ oder SF₆/O₂- und CHF₃/O₂-Gasgemischen [9, 57] wurden untersucht. Für die Plasmabehandlungen wurden verschiedene Plasmareaktoren bzw. -ätzer verwendet. Die Anwendung eines Sauerstoffplasmas erscheint dabei sehr vielversprechend. So konnte je nach Art der Plasmabehandlung in den nachfolgenden Wärmebehandlungen (bis max. 400°C) die Bondenergie im Vergleich zu RCA-gereinigten Waferpaaren um teilweise bis zu 100 % gesteigert werden. Jedoch wurde in den plasmabehandelten Waferpaaren auch immer eine vermehrte Bildung von Grenzflächenblasen registriert.

Allgemein läßt sich aus den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen zu einem bestimmten Plasmagas (speziell Sauerstoffplasma) feststellen, daß die in den verschiedenen Plasmareaktoren bzw. -ätzern durchgeführten Experimente nicht direkt miteinander verglichen werden können. Die entsprechenden Oberflächenmodifikationen sind offenbar sehr apparatur- und behandlungsspezifisch. Zwar konnte für die Mehrheit der untersuchten Variationen der Plasmabehandlungen eine mehr oder weniger große Steigerung der Bondenergie, teilweise sogar ohne Wärmebehandlung, beobachtet werden, betrachtet man jedoch die ober- und grenzflächenspezifischen Eigenschaften der Oberflächen und Waferpaare, so lassen sich offensichtliche Differenzen in den Ergebnissen erkennen.

Eine eindeutige Erklärung für den Ablauf und die Wirkungsweise einer Plasmabehandlung und die daraus resultierende Erhöhung der Bindungsenergie gebondeter Waferpaare steht bisher noch aus. Einige Autoren gehen davon aus, daß die Plasmabehandlung eine Aktivierung der Oberfläche hervorruft, in deren Folge die Anzahl der Silanol-Gruppen auf der Oberfläche gesteigert wird [6, 8, 9]. Andere Experimente lassen vermuten, daß sich durch eine Plasmabehandlung die Porosität der Oberflächenoxidschicht verstärkt, was zu einer Beschleunigung des Abtransports des Grenzflächenwassers führt [59]. In der vorliegenden Arbeit wird den Ursachen der Bondenergiesteigerung durch eine Plasmabehandlung nachgegangen und ein Modell zur Klärung des Phänomens vorgestellt.

In Anlehnung an die hier beschriebenen „*ex situ*“ Untersuchungen (Plasmabehandlung und Waferbonden getrennt) ist auch eine Reihe von „*in situ*“ Experimente (Waferbonden direkt nach der Plasmabehandlung in der Plasmakammer) durchgeführt worden [60, 61].

3.3. Alternative Methoden

Neben den verschiedenen Methoden der chemischen und physikalischen Vorbehandlungen gibt es alternative Möglichkeiten zur Steigerung der Bondenergie, die hauptsächlich auf einer Veränderung der Umgebungsbedingungen während des eigentlichen Bondprozesses und in der darauffolgenden Wärmebehandlung beruhen. So wurden beispielsweise verschiedene Experimente zum Bondverhalten unter reduzierter Atmosphäre (low vacuum wafer bonding) durchgeführt. Offenbar können derartige unter wenigen mbar Atmosphärendruck hydrophil gebondete Waferpaare bereits bei Temperaturen unter 150°C Bindungsenergien bis zu 3 J/m^2 erreichen [62]. Als Ursache für diesen Effekt werden Stickstoffatome vermutet, die im Fall eines unter normalen Bedingungen gebondeten Waferpaares mit in der Grenzfläche eingeschlossen werden und dort die Kondensation von Silanol-Gruppen bei niedrigen Temperaturen möglicherweise behindern.

Einen gänzlich anderen Ansatz zum Niedertemperatur-Waferbonden stellt das Ultrahochvakuum (UHV)-Bonden dar. Bei diesem experimentell sehr aufwendigen Verfahren werden zwei hydrophil gereinigte Siliziumwafer durch einen HF-Dip hydrophobisiert (das natürliche Oxid wird komplett abgeätzt) und im Ultrahochvakuum auf etwa 500°C aufgeheizt, so daß die Wasserstoffatome von den Oberflächen vollständig desorbieren. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Waferkontakt initiiert, bei dem sich die auf den gegenüberliegenden Oberflächen verbliebenen offenen oder auch rekombinierten Siliziumbindungen kovalent verbinden. Als Resultat dieser UHV-Waferbondmethode erhält man eine Bondgrenze, die nur aus einer Korngrenze zwischen den beteiligten monokristallinen Siliziumwafern besteht, wobei die erreichte Bindungsstärke mit rund $2,1 \text{ J/m}^2$ etwa der des Silizium-Basismaterials entspricht [108]. Auf diese Weise konnten neben reinem Silizium bereits auch andere Materialien und Materialkombinationen atomar verbunden werden.

Letztlich sei noch erwähnt, daß bereits die simple Lagerung hydrophil gebondeter Waferpaare bei Raumtemperatur (bis max. 150°C) unter normaler Atmosphäre zu einer begrenzten Erhöhung der Bondenergie führt. Dieser hauptsächlich auf der Diffusion des Grenzflächen-Wassers beruhende Effekt erfordert jedoch Lagerungszeiten im Bereich mehrerer Wochen bis Monate und wird von einer vermehrten Blasenbildung begleitet [5].

4. Charakterisierungsmethoden

Für die Charakterisierung der unterschiedlich behandelten Waferoberflächen und der gebondeten Waferpaare kamen eine Vielzahl von verschiedenen Meßtechniken zum Einsatz, auf die an dieser Stelle kurz eingegangen werden soll. So wurden beispielsweise Untersuchungen der behandelten Oberflächen mittels Licht-, Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie, Profilometer und Ellipsometer durchgeführt sowie Kontaktwinkelmessungen und infrarotspektroskopische Analysen vorgenommen. Durch Infrarot-Transmissions-, Ultraschall- und Elektronenmikroskopie, Klingentests und Zugprüfversuche sowie Infrarot-Spektroskopie konnten schließlich detaillierte Informationen über die Grenzflächen der gebondeten Waferpaare gesammelt werden.

4.1. Oberflächenuntersuchungen

4.1.1. Ellipsometrie und Mikroskopie

Mit einem Ellipsometer (variable angle spectroscopic ellipsometry - VASE von J.A. Wollam Co., Inc.) wurden die Dicken der Oberflächenschichten der unterschiedlich behandelten Siliziumwafer, beispielsweise die Oberflächenoxide vor und nach einer Plasmabehandlung oder das nach einer Oxidation aufgewachsene thermische Oxid, bestimmt. Gemessen wurden die Parameter Ψ und Δ (Ψ = Amplitudendifferenz und Δ = Phasendifferenz) der von der Oberfläche reflektierten Welle in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes für verschiedene Einstrahlwinkel (winkelabhängige Ellipsometrie). Ψ und Δ stehen entsprechend der Gleichung

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (4.1)$$

in direkter Beziehung zum Verhältnis der Fresnel-Reflexionskoeffizienten R_p und R_s für p- und s-polarisiertes Licht und sind damit im wesentlichen von den komplexen optischen Parametern ε (Dielektrizitätskonstante) und n (Brechungsindex) der zu untersuchenden Schicht abhängig [89]. Dies ermöglicht auch für Schichtsysteme, welche aus mehreren Einzelschichten bestehen, eine optimale Anpassung der theoretischen Modelle für diese Schichtsysteme und damit eine vergleichsweise sehr genaue Berechnung der Schichtdicken.

Wie bereits im Kapitel Waferbonden erklärt wurde, ist eine der wesentlichen Voraussetzungen für das Bonden zweier Wafer die makro- und mikroskopische Glattheit der

Oberflächen. Zur Untersuchung der makroskopischen Glattheit wurden lichtmikroskopische Beobachtungen (Aristomet von Leitz, Jenatech von Carl-Zeiss Jena) sowie Messungen der Waferdurchbiegung, Welligkeiten und lokale Oberflächenstrukturen mit einem Profilometer (P 2 Long Scan Profiler von Tencor Instruments) durchgeführt.

Die Mikrorauhigkeit der Oberflächen wurde stichprobenartig mittels eines Rasterkraftmikroskops (atomic force microscope - AFM) von Digital Instruments (Nanoscope 3, Dimension 5000) bestimmt [64]. Für Rauigkeiten im Ångström-Bereich erwies sich die Aufnahme eines $10 \times 10 \mu\text{m}$ Feldes zur Grobinspektion der Oberfläche, gefolgt von mehreren $1 \times 1 \mu\text{m}$ Aufnahmen in ausgewählten Bereichen der $10 \times 10 \mu\text{m}$ Fläche, als sinnvoll. Dabei wird die Rauigkeit als arithmetischer Mittelwert r_a entsprechend

$$r_a = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{r}| \quad (4.2)$$

und als Standardabweichung r_q (oder auch rms - root mean square) gemäß

$$r_q = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{r}|^2} \quad (4.3)$$

angegeben, wobei x_i der Wert der z-Koordinate am Meßpunkt i , $n = 512 \times 512 = 262\,144$ die Anzahl der Bildpunkte und \bar{r} der arithmetische Mittelwert der z-Koordinaten aller Meßpunkte eines Bildes ist. Die Aufnahmen erfolgten im „tapping mode“, da so ein Kontakt zwischen Nadel und Oberfläche verhindert werden konnte. Hauptsächlich wurden n^+ - Siliziumnadeln vom Typ TESP und NCH-W von Digital Instruments genutzt, deren Krümmungsradius der Spitze vom Hersteller mit etwa 10 nm angegeben wird.

Für eine internationale Vergleichbarkeit der gemessenen Mikrorauhigkeiten hat sich in der Literatur die Bestimmung der Rauigkeit aus einem Oberflächenbereich der Größe $1 \times 1 \mu\text{m}$ durchgesetzt, obgleich in einigen Fällen, etwa bei größeren Oberflächenstrukturen, größere Aufnahmebereiche als sinnvoller zu erachten sind. Abbildung 4.1 zeigt am Beispiel einer RCA-gereinigten Siliziumoberfläche eine $1 \times 1 \mu\text{m}$ Aufnahme in einer stark überhöhten 2-dimensionalen Darstellung.

4.1.2. Kontaktwinkel

Eine weitere Voraussetzung, speziell für das hydrophile Waferbonden, ist eine hohe Hydrophilizität der zu bondenden Oberflächen. Die Messung des Kontaktwinkels Θ eines DI-Wassertropfens auf einem Siliziumwafer stellt eine einfache Methode zur Bewertung des Grades der Hydrophilizität der Oberfläche dar [20, 21]. Je kleiner der Kontaktwinkel ist, desto größer ist die Hydrophilizität. In manchen Fällen kann die Oberfläche sogar derart hydrophil sein, daß die Messung des Kontaktwinkels auf Grund der rapiden Ausbreitung des Wassertropfens nicht möglich ist (etwa ab einem Winkel $\Theta < 5^\circ$). Eine Zunahme des Kontaktwinkels kennzeichnet den Übergang von hydrophilen zu hydrophoben Siliziumoberflächen.

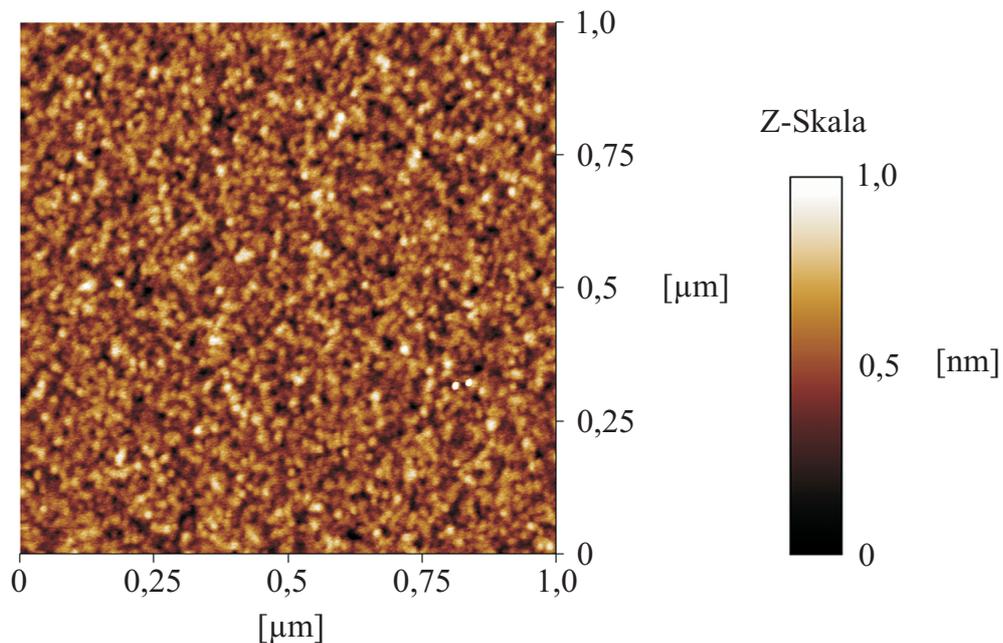


Abbildung 4.1.: AFM-Aufnahme eines RCA-gereinigten Siliziumwafers ($1 \times 1 \mu\text{m}$ Oberflächenbereich, $r_a = 0,11 \text{ nm}$, $r_q = 0,13 \text{ nm}$)

In Abbildung 4.2 ist der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche schematisch dargestellt. Direkt nach dem Aufbringen des Tropfens – üblicherweise durch eine feinkanulige Spritze – wird in Verbindung mit einem Computer ein Bild des Tropfens aufgenommen und durch eine entsprechende Software eine definierte Anpassung (beispielsweise durch einen Kegelschnitt) an die Tropfenform berechnet, aus der sich schließlich der Kontaktwinkel zur Oberfläche bestimmen lässt.

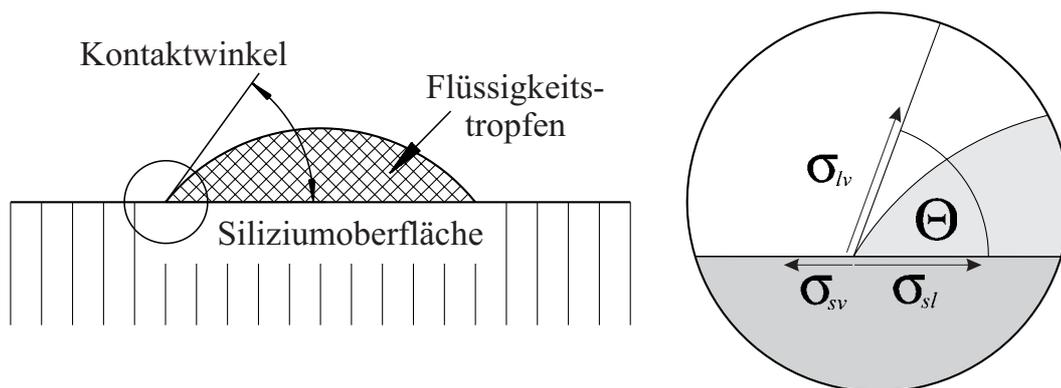


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels eines Flüssigkeitstropfens auf einer Oberfläche

Ein wichtiges Kriterium für die Reproduzierbarkeit der Messungen ist ein möglichst konstantes Tropfenvolumen, da der Kontaktwinkel auch vom Volumen des Flüssigkeitstropfens abhängt. Sinnvolle Tropfenvolumina liegen im Bereich zwischen 3 und 4 mm^3 (bzw.

3 und 4 μl), welche je nach verwendeter Flüssigkeit einem Tropfendurchmesser von etwa 3 bis 8 mm entsprechen. Der mittlere Fehler bei der Kontaktwinkelmessung beträgt etwa 5 %.

Durch die Messung der Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten auf einer Oberfläche ist es möglich, die Grenzflächenspannung der Oberfläche zu ermitteln. Bereits 1805 konnte durch Young ein Zusammenhang zwischen den Grenzflächenspannungen an einem Punkt einer 3-Phasen-Kontaktlinie formuliert werden (siehe Abb. 4.2), wobei, vereinfacht formuliert, σ_{xy} die Oberflächenspannungen zwischen den Phasen x und y darstellen. Ausgehend von den Gleichungen

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos(\Theta) \quad (4.4)$$

und

$$I_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl} \quad \text{sowie} \quad I_{sv} = \sigma_s + \sigma_v - \sigma_{sv} \quad (4.5)$$

für ein 3-Phasen-System (gasförmig (v)/ flüssig (l)/ fest (s)) ergibt sich für die reversiblen Adhäsionsenergien I_{xy} zwischen den Phasen x und y

$$I_{sl} - I_{sv} = \sigma_{lv} \cdot \cos(\Theta) + \sigma_l - \sigma_v. \quad (4.6)$$

Nach dem Modell von Fowkes [65] wird nun die Trennung der in allen Atomen und Molekülen vorhandenen Dispersionskräfte, die auf Grund von temporär asymmetrischen Ladungsverteilungen um den Atomkern bzw. den Molekülschwerpunkt auftreten, berücksichtigt. Fowkes beschreibt die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen x und y als

$$\sigma_{xy} = \sigma_x + \sigma_y - 2 \cdot \sqrt{\sigma_x^d \cdot \sigma_y^d}, \quad (4.7)$$

wobei σ_i^d ($i = x, y, z$) die dispersiven Anteile der Grenzflächenspannung angeben. Auf diese Weise teilt sich die Adhäsionsenergie zwischen zwei Phasen in einen dispersen und einen nicht-dispersen Anteil der Wechselwirkung (I^d und I^{nd}) auf. Unter der Annahme, die Grenzflächenspannung der Gasphase sei $\sigma_v = 0$, läßt sich die Gleichung (4.6) nach $\cos(\Theta)$ umformen

$$\cos(\Theta) = 2 \cdot \sqrt{\sigma_s^d} \cdot \frac{\sqrt{\sigma_l^d}}{\sigma_l} - 1 + \frac{I_{sl}^{nd}}{\sigma_l} - \frac{(\sigma_{sv} - \sigma_s)}{\sigma_l}. \quad (4.8)$$

Der Term $(\sigma_s - \sigma_{sv})$ repräsentiert die Reduzierung der freien Oberflächenspannung

durch die Adsorption von Dampf der Flüssigkeit an der Festkörperoberfläche und kann für niedrige Oberflächenspannungen ($\sigma_s < 100$ mN/m) vernachlässigt werden. Die disperse und die nicht-dispersive Grenzflächenspannung des Festkörpers σ_s^d und σ_s^{nd} (aus I_{sl}^{nd}) können nun bei Kenntnis der Oberflächenspannungen der zur Kontaktwinkelmessung genutzten Flüssigkeiten berechnet werden. Dabei wird das Ergebnis umso genauer, je mehr Flüssigkeiten mit möglichst unterschiedlichen dispersen und nicht-dispersen Anteilen ihrer Oberflächenspannung in die Messung einbezogen werden.

Das Modell von Owens und Wendt [66] betrachtet neben den dispersen auch polare Kräfte, die in bestimmten Molekülen als Folge der unterschiedlichen Elektronegativitäten der verschiedenen am Molekül beteiligten Atome auftreten können. Entsprechend dem Modell spaltet sich jede Oberflächenspannung in einen polaren (σ^p) und einen dispersen (σ^d) Anteil auf

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p. \quad (4.9)$$

Somit läßt sich die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen x und y durch

$$\sigma_{xy} = \sigma_x + \sigma_y - 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_x^d \cdot \sigma_y^d} + \sqrt{\sigma_x^p \cdot \sigma_y^p} \right) \quad (4.10)$$

formulieren. Aus den Gleichungen (4.4), (4.9) und (4.10) kann nun in ähnlicher Form wie im Modell von Fowkes der polare und disperse Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers aus den Kontaktwinkelmessungen der bekannten Flüssigkeiten berechnet werden. Im **Anhang A.1** wird das Verfahren zur Berechnung der Oberflächenspannung nach dem Modell von Owens/ Wendt kurz skizziert.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Kontaktwinkel der in Tabelle 4.1 aufgeführten Flüssigkeiten zu den zu untersuchenden Oberflächen mit einem Kontaktwinkelmeßgerät (contact angle measurement system G 10 von Krüss, Software: drop shape analysis - DSA 10) bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit von etwa 40 % bestimmt. Da es einige Sekunden dauert, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten und der zu untersuchenden Oberfläche einstellt, ist, durch die Software gesteuert, in jeder Messung der Kontaktwinkel 30 s kontinuierlich aufgenommen worden, so daß aus der Verlaufskurve der Kontaktwinkel im Sättigungsbereich (Gleichgewicht) bestimmt werden konnte. Teilweise reichte dieser Zeitraum nicht bis zum Einstellen des Gleichgewichtes aus. Ein längerer Meßzeitraum ist jedoch für die meisten Flüssigkeiten nicht sinnvoll, da sonst durch die Verdunstung der Tropfenflüssigkeit, Veränderungen des Lösungsvermögens der Flüssigkeit gegenüber dem Festkörper, Veränderungen in der Zusammensetzung der Flüssigkeit sowie Sedimentationseffekte der in die Messung eingebrachte Fehler zu groß würde. Um den Einfluß lokaler Oberflächenunterschiede zu reduzieren, wurde jede Messung mindestens 3 mal durchgeführt.

Tabelle 4.1.: Verwendete Flüssigkeiten bei der Kontaktwinkelmessung und deren kontaktwinkelspezifischen Parameter (Die Oberflächenspannungen wurden nach dem Prinzip des hängenden Tropfens mit dem Kontaktwinkelmeßgerät bestimmt [67].)

Flüssigkeit	Strukturformel	Dichte [g/cm ³]	Oberflächenspannung [N/m]	polarer Anteil [N/m]	disperser Anteil [N/m]
Benzylalkohol	C ₆ H ₂ CH ₂ OH	1,045	38,4	10,0	28,4
Di-Jodmethan	CH ₂ I ₂	3,325	54,4	4,0	50,4
Ethylenglykol	HOCH ₂ CH ₂ OH	1,113	49,2	20,0	29,2
Glyzerol	C ₃ H ₅ (OH) ₃	1,261	64,2	35,0	29,2
Tetra-Bromethan	Br ₂ CHCHBr ₂	2,967	49,1	0,0	49,1
DI-Wasser	H ₂ O	0,998	79,1	26,0	53,1

4.1.3. Oberflächenspektroskopie

Das Verfahren der Infrarot-Spektroskopie wurde sowohl für einzelne Oberflächen als auch für gebundene Waferpaare angewendet. Da der Versuchsaufbau und die Durchführung in beiden Fällen im wesentlichen die gleichen sind, soll an dieser Stelle auf den Abschnitt **4.2.2 Grenzflächenspektroskopie** verwiesen werden.

4.2. Grenzflächenuntersuchungen

4.2.1. Mikroskopische Untersuchungsmethoden

Nach dem Bonden zweier Oberflächen ist eine Beurteilung der Qualität ihrer Bondgrenzfläche bezüglich eventuell vorhandener Blasen wünschenswert. Eine einfache und zugleich zerstörungsfreie Methode der Grenzflächeninspektion eines gebundenen Waferpaares bietet die Transmission von Infrarot-Licht [68]. Da intrinsisches bis mittelstark dotiertes Silizium im Wellenbereich des nahen Infrarot (1200 - 1800 nm) transparent ist, kann mittels eines Infrarot-Detektors das durch das gebundene Waferpaar transmittierte Licht aufgenommen werden. In ungebundenen Bereichen der Grenzfläche bilden sich durch die Änderung des Brechungsindex am Übergang vom Silizium zur Grenzflächenblase entsprechend der Form des ungebundenen Bereiches Newton'sche Interferenzringe. Diese können als Funktion des Abstandes der beteiligten Oberflächen und der Wellenlänge der verwendeten IR-Lichtquelle beobachtet werden.

In den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich niederdotierte Siliziumwafer (p-Typ, 5 - 50 Ωcm) verwendet. Als Lichtquelle diente eine Infrarot-Lampe. Durch eine CCD-Kamera (Hitachi KP-160 CCD), in definiertem Abstand zum gebundenen Waferpaar positioniert, war es möglich, das komplette IR-Transmissions-Bild eines Waferpaares (100 mm Durchmesser) aufzunehmen und Veränderungen in der Grenzfläche in Echtzeit zu verfolgen. Grenzflächenblasen ab einem Durchmesser von etwa 1 mm konnten

mit dieser Methode nachgewiesen werden. In einigen Fällen konnte sogar die Ausbreitung der Bondwelle nach dem Initialbonden beobachtet werden.

Alternativ zur IR-Transmission bietet die teilweise zerstörungsfreie Ultraschallmikroskopie eine weitere Methode zur Abbildung der Bondgrenzfläche. Dabei werden in periodischen Intervallen Ultraschallwellenpulse von einem Sender fokussiert abgestrahlt, auf ihrem Weg an den auftretenden Medienübergängen – so auch im Fall eines ungebondeten Bereiches in der Bondgrenzfläche – reflektiert und von einer Detektorsonde wieder empfangen. Der typische Arbeitsbereich einer solchen Ultraschallsonde liegt im Frequenzbereich zwischen 10 und 200 MHz, wobei die durchstrahlbare Dicke des Materials von der Frequenz abhängt. Mit dem beschriebenen Reflektions-Verfahren, „C-scan mode“ genannt, können laterale Auflösungen bis zu 20 μm (bei 100 MHz) erreicht werden. Für die Detektion eines ungebondeten Bereiches ist ein Abstand der benachbarten Oberflächen von etwa 50 nm ausreichend.

Zur Untersuchung der verschieden behandelten Waferpaare wurde ein Ultraschallmikroskop (C-SAM 300 DX der Firma Sonoscan, Inc.) mit einem 100 MHz Sensorkopf genutzt. Auf diese Weise konnten auch sehr kleine Blasen in der Grenzfläche detektiert werden. Die Kopplung zwischen Ultraschallsensor und Waferpaar erfolgte über ein DI-Wasserbad. Nachteil dieser Methode ist, daß für eine geringe Bondenergie des zu untersuchenden Waferpaares, wie etwa im Fall eines bei Raumtemperatur hydrophil gebondeten Paares, das Kopplungsmedium in die Bondgrenzfläche hineindiffundieren kann, was zu einer teilweisen Zerstörung des Bondverbandes bis hin zum vollständigen Entbonden führen kann. Auch sind zeitliche Veränderungen in der Grenzfläche, durch die vergleichsweise deutlich längere Meßzeit zur Aufnahme eines Bildes bedingt, nur begrenzt beobachtbar.

Um einen direkten Einblick in die Bondgrenzfläche zu erhalten, ist es nötig, aus den gebondeten Waferpaaren Proben für die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) zu präparieren. Von den abgedünnten Proben (Probendicke je nach Beschleunigungsspannung des Elektronenmikroskops bis zu 20 nm) können mittels des TEM Querschnittsaufnahmen der Grenzflächen bis hin zur atomaren Auflösung (hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie - HRTEM) gewonnen werden. Somit lassen sich neben der Bondgrenzfläche auch deren Strukturen und mögliche Veränderungen (jedoch nicht an der gleichen Probe) als Folge der Vor- und Nachbehandlungen des Waferpaares nachvollziehen. Abbildung 4.3 zeigt beispielsweise einen Ausschnitt der Bondgrenzfläche eines im Sauerstoffplasma behandelten und hydrophil gebondeten Waferpaares. Als Nachteile dieser Mikroskopiemethode sind die vergleichsweise sehr aufwendige nicht zerstörungsfreie Probenpräparation und der lokal stark eingeschränkte Untersuchungsbereich zu nennen. Für die TEM-Untersuchungen dieser Arbeit wurden ein CM 20T von Philips und ein JEM-4010 von JEOL (Punktauflösung 1,6 Å) genutzt.

4.2.2. Grenzflächenspektroskopie

Da sich der Bondprozeß auf atomarer Ebene abspielt und nahezu der gesamte Grenzflächenchemismus während des Waferbondens auf nur wenige Monolagen (einige nm) zwischen

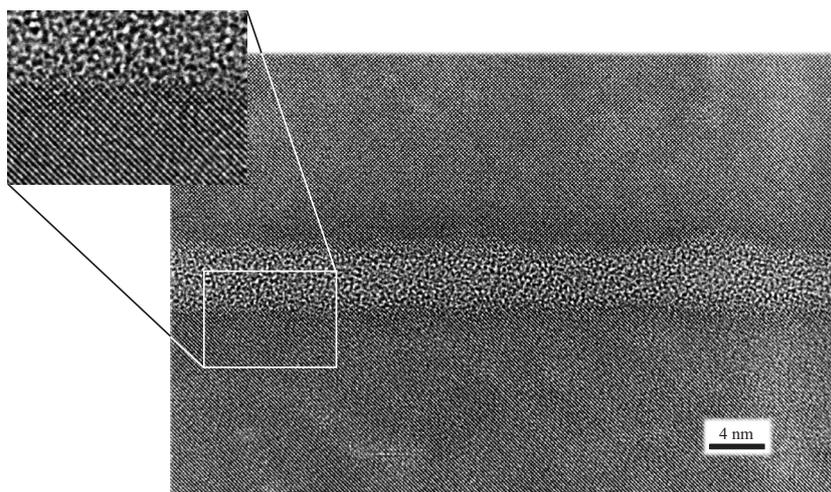


Abbildung 4.3.: HRTEM-Querschnittsaufnahme eines im Sauerstoffplasma behandelten, hydrophil gebondeten und bei 400°C für 2 h wärmebehandelten Waferpaares (Die amorphe Grenzschicht ist die Kombination der natürlichen Oxidschichten der einzelnen Waferoberflächen. In der Ausschnittsvergrößerung sind auch die Netzebenen des kristallinen Siliziums zu erkennen.) [69]

den gebondeten Oberflächen beschränkt ist, ist es schwierig, aussagekräftige Informationen über den chemischen Aufbau der Bondgrenzfläche oder die während der Wärmebehandlung ablaufenden Grenzflächenprozesse zu erhalten. Bedingt durch ihre meßtechnischen Grenzen ist die Mehrzahl der für die Grenzflächenanalyse üblicherweise anwendbaren Experimente zur Untersuchung ungeeignet. Zusätzlich sind die meisten Meßmethoden nicht zerstörungsfrei und erfordern eine spezielle Probenpräparation, durch die es zu einer Veränderung der zu untersuchenden Eigenschaften kommen kann oder die im Fall zu geringer Bondenergien gar nicht erfolgreich durchführbar sind. In der vergangenen Zeit hat sich jedoch die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) als eine wirkungsvolle Meßmethode durchgesetzt [70, 71, 72].

In einer einfachen externen Transmissions-Messung durch das gebondete Waferpaar wären die Absorptionsintensitäten durch die in der Grenzfläche vorhandenen IR-aktiven chemischen Bindungen zu gering, als daß ein Nachweis sinnvoll erschiene. Daher wurde, entsprechend den Begriffsdefinitionen von Y. J. Chabal *et al.*, die Methode der mehrfachen internen Transmission (multiple internal transmission - MIT) angewendet [70, 72]. In Abbildung 4.4 (a) sind die entsprechende Probengeometrie und der Weg des IR-Strahls durch die Probe schematisch dargestellt.

Als Meßprobe dient ein etwa 10 mm langes Probenstück (durch den Meßaufbau limitiert), welches aus dem gebondeten Waferpaar geschnitten, an den Seitenkanten in einem Winkel von 45° angeschliffen, poliert und durch eine Ultraschallinspektion auf vorhandene Grenzflächendefekte untersucht wurde. Üblicherweise wird für Silizium ein Winkel von 45° gewählt, da dies der maximalen internen Reflexion entspricht. Der IR-Strahl wird nun an einer Seite senkrecht zur Oberfläche eingekoppelt und an den Innenseiten der Probe

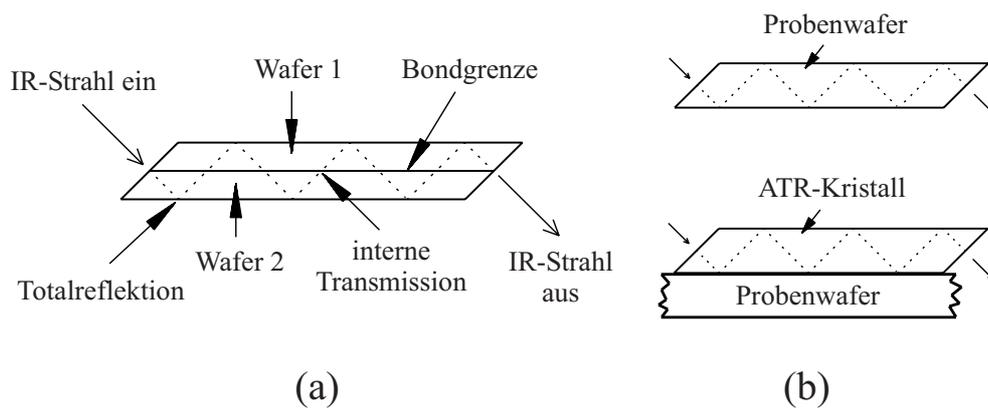


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der Probengeometrie und des Strahlenverlaufes in der (a) MIT-IR-Spektroskopie und in der (b) MIR-IR-Spektroskopie

total reflektiert, bis er auf der gegenüberliegenden Seite wieder austritt. Vorausgesetzt, die Eindringtiefe des IR-Strahls ist größer als die Dicke der Grenzschicht, passiert der Strahl auf seinem Weg durch den Kristall mehrere Male die Bondgrenze (bei einer Probenlänge von 11 mm und einer Waferdicke von $500 \mu\text{m}$ ergeben sich 11 Durchgänge), wodurch die Intensitäten der Absorption an der Grenzfläche drastisch erhöht werden. Berechnungen der relativen Intensitäten der Absorption für eine externe Einzeltransmission ΔI_E und für interne Mehrfachtransmission ΔI_M beispielsweise haben gezeigt, daß sich die Komponenten der Absorption in Abhängigkeit der Anzahl der Transmissionen N entsprechend

$$\frac{\Delta I_M}{\Delta I_E} = 8,6 \cdot N \quad (4.11)$$

senkrecht zur Grenzfläche und entsprechend

$$\frac{\Delta I_M}{\Delta I_E} = 0,7 \cdot N \quad (4.12)$$

parallel zur Grenzfläche verstärken [72]. Dementsprechend ist bei der internen Transmission die senkrechte Komponente der Absorption größer als ihre parallele Komponente – im Fall eines gebondeten Siliziumwaferpaares mit einer wenige nm dünnen oxidischen Grenzschicht etwa 48 mal. Hinzu kommt, daß die Intensität der senkrechten Komponente an der Grenzfläche im Verhältnis zur Probenaußenfläche sehr viel stärker ist (für gebondete Siliziumwaferpaare bis zu 30 mal), was die MIT-IR-Spektroskopie zur Untersuchung gebondeter Waferpaare geradezu prädestiniert erscheinen läßt, da die in der Interpretation der Spektren störenden Absorptionsanteile der Probenaußenflächen vernachlässigt werden können. Für eine detaillierte Betrachtung der verschiedenen Komponenten soll auf den **Anhang A.2** verwiesen werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten IR-Proben wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren präpariert und vor der Messung in einer Lösung aus H_2SO_4 und H_2O_2 im Verhältnis

1 : 1 für 90 s gereinigt, etwa 25 s in einer 1%-igen wässrigen HF-Lösung oberflächenpassiviert und schließlich bis zur Messung in einem DI-Wasserbad gelagert. Als Referenzprobe diente ein ebenso präpariertes Stück eines 1 mm dicken float-zone (FZ)-Siliziumwafers. Da die Referenz- und Meßproben denselben Präparations- und Reinigungsprozeduren unterlagen, kann zwar ein Unterschied in den Oberflächenspezies beider Proben vernachlässigt werden, nicht jedoch ihr Beitrag zum Absorptionsspektrum.

Zur Messung der Spektren wurde ein FTIR-Spektrometer (IFS 66v von Bruker) mit einem Mikro-Fokussierungseinsatz (ATR - attenuated total reflection - Einsatz von Harrick) genutzt. Das nötige IR-Licht entstammte einer Global-Strahlenquelle und wurde durch einen KBr-Strahlteiler und eine 1,5 mm Blende über verschiedene optische Spiegel auf die IR-Proben fokussiert. Als Detektor diente ein mit Stickstoff gekühlter Quecksilber/Cadmium/Tellurid-Detektor (mercury cadmium telluride - MCT). Die Aufnahme der Spektren, sowohl im s- als auch im p-polarisierten Licht, erfolgte im Vakuum (bei etwa 3 mbar) im Bereich zwischen 1000 und 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Dabei setzt sich jedes Spektrum aus einer Integration über 256 Einzelspektren zusammen.

In Analogie zur mehrfachen internen Transmissions-Spektroskopie gibt es auch die Möglichkeit der mehrfachen internen Reflexions-Spektroskopie (multiple internal reflection - MIR), bei der weniger das Probeninnere von Interesse ist, vielmehr sollen die Oberflächenspezies untersucht werden. Auch hier wird der Umstand einer Signalverstärkung der von den IR-aktiven chemischen Bindungen an der Oberfläche hervorgerufenen Absorptionsintensitäten durch die Überlagerung mehrerer Meßpassagen ausgenutzt (siehe **Anhang A.2**) [70, 71]. In Abbildung 4.4 (b) sind zwei MIR-typische Probengeometrien schematisch dargestellt. Der obere Aufbau beschreibt die Messung an einer beidseitig polierten Probe, deren Seitenkanten in einem Winkel von 45° angeschliffen und poliert worden sind. Bei jeder Reflexion des IR-Strahles an der Oberfläche werden Informationen über die in diesem Punkt vorliegenden Oberflächenspezies gesammelt. Im unteren Teilbild der Abbildung ist ein polierter ATR-Kristall auf eine einseitig polierte Probe aufgesetzt. Unter der Voraussetzung, der ATR-Kristall steht in direktem Kontakt zur Probenoberfläche, können nun bei jeder internen Reflexion an der Kontaktfläche zur Probe, abhängig von der Eindringtiefe des IR-Strahles und des Brechungsindex des Materials, Informationen über die Probenoberfläche gesammelt werden. Ein wesentlicher Vorteil der letzteren Methode ist die flexible Gestalt der Probe bzw. deren Lokalität, da nicht, wie in den vorher beschriebenen Methoden, erst eine aufwendige Präparation erforderlich ist. Die Halbierung der Oberflächenmeßpunkte im Fall der Nutzung eines ATR-Kristalls wirkt sich jedoch nachteilig auf die Intensität der Absorptionsbanden in den IR-Spektren aus. Auch ist in allen Fällen der Oberflächenspektroskopie eine berührungsfreie Montierung der Meßflächen der Proben im Spektrometer unumgänglich.

In dieser Arbeit wurde die ATR-Geometrie zur Oberflächenspektroskopie der Proben angewandt. Als ATR-Kristall diente ein FZ-Siliziumkristall.

Neben der IR-Spektroskopie bietet die Elektronenenergieverlustspektrometrie (electron energy loss spectrometry - EELS) eine weitere Meßmethode, durch die Informationen speziell zum Grenzflächenoxid erlangt werden können [73, 74]. Das Prinzip der EELS-Messung besteht darin, einen Elektronenstrahl durch eine dünne Probe (TEM-Probe)

zu leiten, dessen Elektronen im Inneren des Festkörpers durch verschiedene Wechselwirkungen elastisch und inelastisch gestreut werden und somit unterschiedlich stark an Energie verlieren. Von besonderem Interesse sind dabei die Wechselwirkungen mit den inneren Schalenelektronen der Probenatome, da der daraus resultierende Energieverlust elementspezifisch ist [74].

4.2.3. Bindungsenergie

Ein weiteres Merkmal zur Charakterisierung der Qualität eines gebondeten Waferpaares ist seine Bindungsenergie. Sie kann durch verschiedene Methoden, in den meisten Fällen nicht zerstörungsfrei, bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden der Klingentest und das Zugprüfverfahren angewendet.

Beim Klingentest, auch „crack opening method“ genannt [75], wird eine sehr dünne Klinge der Dicke h (etwa 150 - 200 μm) am Rand des Waferpaares parallel zur Oberfläche in die Bondgrenze eingetrieben (siehe Abb. 4.5 (a)), wodurch sich ein Riß in der Grenzfläche bildet. Dabei wird die Energie der elastischen Verbiegung der Siliziumwafer E_B durch die zur Trennung der beteiligten Oberflächen nötige Adhäsionsarbeit W_A kompensiert. Nach der Einstellung des energetischen Gleichgewichtes läßt sich dann aus der Rißlänge l die Bondenergie berechnen.

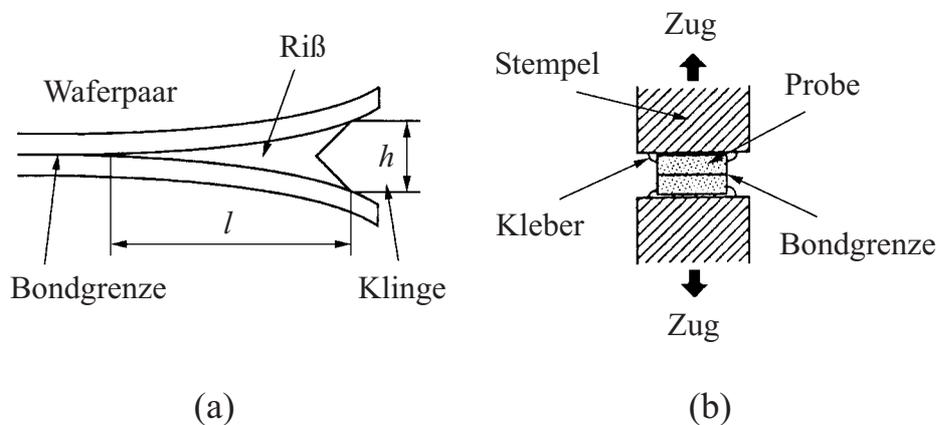


Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung des (a) Klingentests und des (b) Zugprüfverfahrens [3]

Unter den Voraussetzungen, daß keine plastischen Verformungen in den gebogenen Wafern auftreten, das subkritische Rißwachstum vernachlässigt wird und man bei der Einführung der Klinge in die Grenzfläche nur einen Streifen des gebondeten Waferpaares konstanter Breite betrachtet (double cantilever beam test - DCB test [76]), kann die Beziehung zwischen Adhäsionsarbeit W_A und elastischer Verbiegungsenergie E_B durch

$$W_A = 2 \cdot \gamma = E_B = \frac{3 \cdot E \cdot h^2 \cdot d^3}{16 \cdot l^4} \quad (4.13)$$

formuliert werden, wobei γ die Bruch-Oberflächenenergie der jeweiligen Bondpartner bzw. die Bondenergie des Waferpaares, E das Elastizitätsmodul für Silizium in der Kristallrichtung der Rißausbreitung und d die Dicke der einzelnen Wafer angibt. Daraus folgt für die Bondenergie als Funktion der Rißlänge die Gleichung

$$\gamma = \frac{3 \cdot E \cdot h^2 \cdot d^3}{32} \cdot \frac{1}{l^4} = konst. \cdot \frac{1}{l^4}. \quad (4.14)$$

Für den Fall eines aus verschiedenen Materialien gebondeten Waferpaares ist die Gleichung (4.13) bzw. (4.14) komplexer, da dann jeder Wafer getrennt betrachtet werden muß.

Da sich der Klingentest als sehr schnelle, wenig kostenintensive und ohne größeren Aufwand durchführbare Methode zur Messung der Bondenergie gebondeter Waferpaare in der Literatur durchgesetzt hat, ist er für Vergleichszwecke recht gut geeignet. Dennoch birgt der Test ein erhebliches Potential an Fehlerquellen. Neben der Tatsache, daß der mathematische Hintergrund exakt nur für einen gebondeten Streifen konstanter Breite gilt, konnte bei oxidischen Grenzschichten in zeitabhängigen Messungen der Rißlänge eine Ermüdung des Materials und damit eine weitere Ausbreitung des Risses festgestellt werden [77, 78]. Des Weiteren können eventuell vorhandene Grenzflächenblasen sowie Barriereneffekte (von der Morphologie der Waferoberflächen ausgehend) im Randbereich des Waferpaares das Meßergebnis erheblich verfälschen. Nicht zuletzt darf der meßtechnische Fehler – üblicherweise wird die Rißlänge aus dem IR-Transmissions-Bild des gebondeten Waferpaares ermittelt – nicht vernachlässigt werden, da die Rißlänge mit l^4 in die Berechnung eingeht. So müssen beispielsweise die ausgemessenen Rißlängen korrigiert werden, da die Kontrastgrenze im IR-Transmissions-Bild nicht die tatsächliche Position der Rißkante zeigt. Übersteigt die Bondenergie einen kritischen Wert, läßt sie sich mit dem Klingentest nicht mehr messen. In diesem Fall wird auf das Zugprüfverfahren zurückgegriffen.

Im Zugprüfverfahren werden quadratische Probenstücke aus dem gebondeten Waferpaar geschnitten und mittels eines Klebstoffes (in der vorliegenden Arbeit auf Grund seiner geringen zur Aushärtung notwendigen Temperaturerhöhung Delo-Monopox 1196 - Einkomponenten-Konstruktions-Klebstoff auf der Basis von Epoxidharz) auf plangeschliffene Invarstempel aufgeklebt (siehe Abb. 4.5 (b)). Nach einer Temperung bei 180°C für 0,5 h erreicht der Kleber seine optimale Festigkeit. Die so präparierten Proben werden dann in einer Zugprüfmaschine einer Zugkraft senkrecht zur Oberfläche des gebondeten Waferpaares ausgesetzt, bis die Grenzfläche aufbricht. Dabei wird die Bruchspannung bzw. die Bruchkraft bestimmt.

Nachteil dieser Meßmethode ist die relativ große Empfindlichkeit gegenüber Inhomogenitäten in der Bondgrenze, da sich die Zugspannung auf derartige Defekte konzentriert, was zu einem vorzeitigen Bruch schon bei geringeren Zugkräften führen kann. Üblicherweise werden daher die Probenstücke nach dem Schneiden einer Inspektion durch ein Ultraschallmikroskop unterzogen, um Proben mit offensichtlichen Grenzflächendefekten von der Messung auszuschließen. Dennoch können auch mit dem Ultraschallmikroskop nicht beobachtbare Nanodefekte einen vorzeitigen Bruch der Grenzfläche auslösen.

Durch den verwendeten Kleber ist das Zugprüfverfahren auf Bruchspannungen unter 60 MPa begrenzt, da bei höheren Belastungen der Kleber plastisch verformt wird und schließlich

selbst reißt. Entgegen der in Abbildung 4.5 (b) dargestellten Probenpräparation sind für die Zugprüfversuche in dieser Arbeit $6 \times 6 \text{ mm}^2$ Probenstücke aus den Waferpaaren geschnitten worden, deren Flächen 0,5 mm über die Stempelflächen hinausreichten. Auf diese Weise konnte ein Verkleben der Probenkanten und damit der Bondgrenzfläche verhindert werden. Für die Messungen der Bruchspannungen diente eine Universal Prüfmaschine Zwick 1445.

Ein Vergleich der Ergebnisse des Klingentests (Bondenergie in J/m^2) und des Zugprüfverfahrens (Bruchspannung in MPa) ist nur in speziellen Fällen bei Kenntnis der kristallspezifischen Parameter des „ideal“ gebondeten Probestückes – also ohne Verdrehung der Wafer gegeneinander und ohne Schnittfehler (cut off) der Siliziumoberflächen – durch eine Infinitesimal-Modellierung (FEM - Rechnung) möglich [79, 80].

5. Untersuchungen an plasmabehandelten Oberflächen

Um einen Einblick in das Verhalten plasmabehandelter und gebondeter Waferpaare zu erlangen, ist neben der Charakterisierung der Waferpaare selbst auch eine detaillierte Untersuchung der bondspezifischen Eigenschaften der plasmabehandelten Siliziumoberflächen notwendig. Insbesondere ein Vergleich zwischen den RCA-gereinigten und den plasmabehandelten Oberflächen ist dabei von Interesse.

5.1. Vorbehandlungen

Ausgangsmaterial für die Untersuchungen dieser Arbeit waren handelsübliche, in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientierte, Czochralski-gewachsene (CZ)-Siliziumwafer (100 mm Durchmesser, Dicke $\approx 500 \mu\text{m}$) verschiedener Hersteller. Die Schichtwiderstände der Bor-dotierten Scheiben lagen im Bereich zwischen 5 und $50 \Omega\text{cm}$.

Grundsätzlich erfolgte vor allen Experimenten eine RCA 1- und RCA 2-Reinigung der Wafer entsprechend der im Kapitel **2 Waferbonden** beschriebenen Prozedur. Nach der Reinigung wurden die Wafer in verschiedene Gruppen aufgeteilt und ihren experimentellen Bestimmungen zugeführt oder in typischen PP-Reinraumwaferboxen gelagert. Für ausgewählte Untersuchungen wurde das natürliche Oxid von der Waferoberfläche abgeätzt. Dies erfolgte direkt nach der chemischen Reinigung in einer etwa 2 %-igen wässrigen HF-Lösung (HF-Dip). Von einigen speziellen Ausnahmen abgesehen, sind die Wafer direkt vor der Durchführung der Experimente gereinigt worden, um eine Modifikation der Oberfläche durch Lagerungseffekte zu minimieren. Auf diese Weise konnte auch eine gute Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Versuchsreihen gewährleistet werden.

In verschiedenen Feucht- und Trockenoxidationen bei 1050°C wurde auf einigen Wafern ein thermisches Oxid verschiedener Schichtdicke (zwischen 100 und 500 nm) aufgewachsen [81]. Neben den „blanken“ Siliziumwafern waren für spezielle Experimente auch strukturierte Oberflächen, etwa Gräben oder abgeschlossene Vertiefungen im Bereich einiger μm , notwendig. Derartige Strukturen wurden durch unterschiedliche photolithographische Prozesse hergestellt [82].

Für die Plasmabehandlungen stand ein Branson-Plasmaätzer der Internationalen Plasmakooperation (IPC) 2000 zu Verfügung, dessen Arbeitsfrequenz bei 13,56 MHz liegt. Die Reaktorkammer dieses Plasmaätzers ist ein etwa 1 m langes zylindrisches Quarzrohr (Durchmesser $\approx 30 \text{ cm}$), welches die Möglichkeit bietet, mehrere Wafer gleichzeitig einem

Plasma auszusetzen. Abbildung 5.1 zeigt schematisch den Aufbau der Reaktorkammer und den Gasfluß [83].

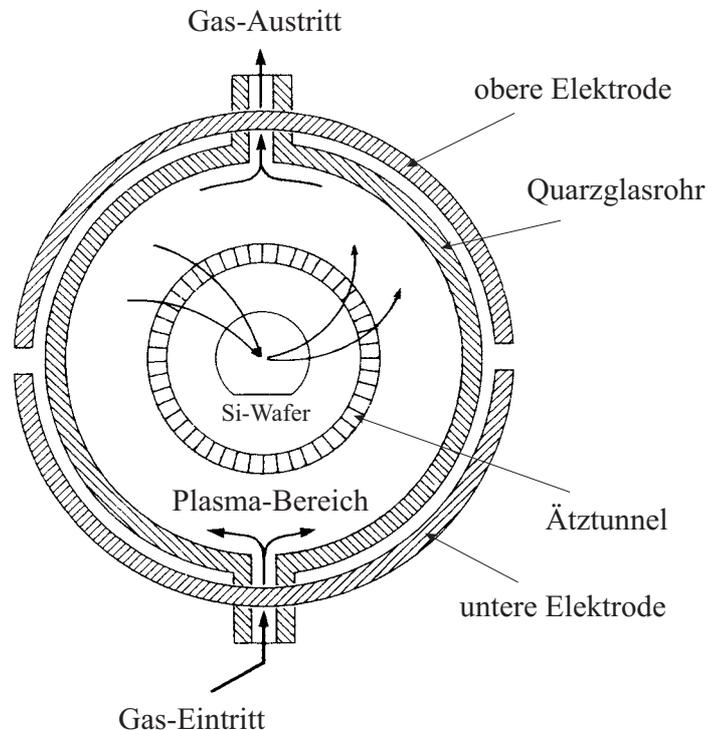


Abbildung 5.1.: Schematischer Aufbau der Reaktorkammer des verwendeten Plasmaätzers (Querschnitt) [83]

Sobald die Gasmoleküle in die Reaktorkammer strömen, werden sie durch die rf-Energie der oberen und unteren Elektroden ionisiert. Ein Gemisch aus negativ und positiv geladenen Ionen, freien Radikalen, neutralen Atomen, freien Elektronen, starken elektrischen Feldern und intensiver ultravioletter (UV)-Strahlung entsteht. Durch einen zylindrischen Äztunnel (Faradayscher Käfig) wird das Plasma von den Wafern ferngehalten. Lediglich die freien Radikale können den Äztunnel durchdringen und die Waferoberflächen trockenätzen. Ohne den Schutz eines Äztunnels werden die Wafer dem kompletten Plasma ausgesetzt. Es wird jedoch allgemein davon ausgegangen, daß nur die freien Radikale zum Ätzvorgang beitragen, während die elektrischen Felder und die UV-Strahlung nur zu einem Aufheizen der Wafer führen. Die beim Ätzvorgang entstehenden Reaktionsprodukte verlassen den Ätzbereich und werden, wie auch das verbliebene Plasma, aus der Reaktorkammer abgepumpt [84, 85].

Als Plasmagase wurden hauptsächlich Sauerstoff und für einige Vergleichsuntersuchungen Kohlendioxid und Stickstoff verwendet. Die Dauer der Behandlungen variierte zwischen 1 und 15 min, wobei der Innendruck der Reaktorkammer bei etwa 130 bis 200 Pa lag. Es wurde sowohl mit als auch ohne Äztunnel gearbeitet. Während der Plasmabehandlung wurden die Wafer bis zu Temperaturen von maximal 260°C (Sauerstoffplasma für 15 min, ohne Äztunnel) aufgeheizt. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die folgenden Untersuchungen auf eine Behandlung im Sauerstoffplasma. Die plasmaspesifischen Para-

meter für die verwendeten Plasmagase sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1.: Parameter der unterschiedlichen Plasmabehandlungen für die verwendeten Plasmagase

Plasmagas	Leistung [W]	Druck [Pa]	Gasfluß [sccm]	Dauer [min]	max. Kammer- temperatur [°C]
Sauerstoff	600	130 - 200	100 - 130	1 - 15	270
Kohlendioxid	300	130 - 200	40 - 60	1 - 15	175
Stickstoff	50	130 - 200	60 - 80	1 - 15	70

Rohrätzsysteme sind für ihre inhomogene Plasmenverteilung bekannt. Daher wurden jeweils der erste und der letzte Wafer einer gleichzeitig plasmabehandelten Charge von den Untersuchungen ausgeschlossen. Die Lagerung der Wafer, welche nicht sofort im Anschluß an die Plasmabehandlung ihren experimentellen Bestimmungen zugeführt wurden, erfolgte ebenfalls in PP-Waferboxen im Reinraum.

Es wird allgemein davon ausgegangen, daß die hochreaktiven Teilchen des Plasmagases auf die Siliziumoberfläche treffen bzw. in sie einschlagen und dort verschiedene Prozesse auslösen. Einerseits kommt es zur Oxidation der Oberflächenverunreinigung und deren Abtransport, andererseits zum physikalischen und chemischen Ätzen des Oxids durch die Plasmaradikale. Speziell im Fall eines Sauerstoffplasmas findet zusätzlich an der Heterogrenzfläche zwischen dem Silizium-Basismaterial und dem Oxid eine Oxidation des Siliziums statt. Welche Abläufe dominieren, hängt im wesentlichen von den Parametern der Plasmabehandlung ab (siehe auch Kapitel 7 **Modellvorstellungen**).

5.2. Oberflächenoxid

Da das Plasma im Fall hydrophiler Siliziumwafer hauptsächlich das natürliche Oberflächenoxid angreift, liegt es nahe, die daraus resultierenden Modifikationen des Oxids zu charakterisieren.

5.2.1. Topologie des Oxids

Eines der wesentlichen Kriterien zum erfolgreichen Waferbonden ist die Mikrorauhigkeit der Waferoberflächen. Um den Einfluß des Plasmas auf die Beschaffenheit der Oberflächen beurteilen zu können, wurden die Wafer direkt nach den Plasmabehandlungen an mehreren Positionen auf der Oberfläche in unterschiedlichen Flächenbereichen (zwischen 1×1 und $30 \times 30 \mu\text{m}^2$) mittels eines AFM untersucht. Abbildung 5.2 zeigt vier repräsentative Ausschnitte der $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ Aufnahmen, in denen die Oberflächenstrukturen für RCA-gereinigte und O_2 -plasmabehandelte Siliziumwafer verglichen werden können.

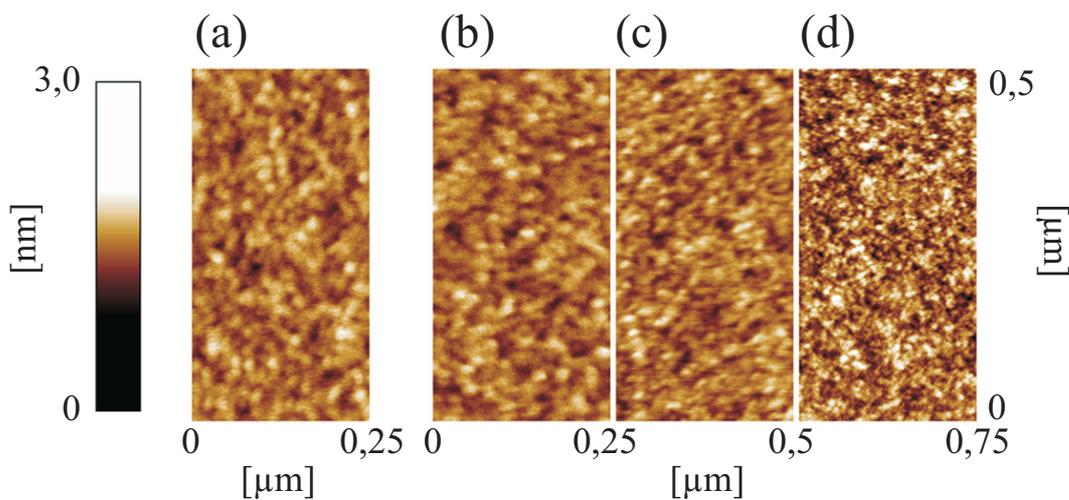


Abbildung 5.2.: Vergleich zwischen den Oberflächenstrukturen eines (a) RCA-gereinigten und unterschiedlich (b)-(d) O₂-plasmabehandelter Siliziumwafer anhand verschiedener Ausschnitte von AFM-Aufnahmen; Behandlungsdauer: (b) 1 min, (c) 5 min und (d) 15 min (Die zugehörigen Rauigkeitsangaben sind in Abb. 5.3 dargestellt.)

In allen Aufnahmen sind in scheinbar zufälligem Wechsel annähernd kreisrunde „Berg und Tal“-artige Strukturen zu erkennen. Während für kurze Plasmabehandlungen (1 min) die Oberfläche ein ähnliches Bild wie das der RCA-gereinigten Oberfläche zeigt, kommt es mit zunehmender Dauer der Plasmabehandlung zu einer deutlichen Strukturveränderung. Offenbar nimmt der mittlere Durchmesser der topologischen Strukturen von etwa 15 bis 20 nm im Fall der RCA-gereinigten Wafer auf rund 5 bis 10 nm nach einer O₂-Plasmabehandlung (für 15 min) teilweise um mehr als die Hälfte ab. Ähnlich verhält es sich mit der durchschnittlichen Höhendifferenz der Strukturen. Nach der RCA-Reinigung beträgt die Schwankung zwischen Höhe und Tiefe etwa 0,5 bis 1 nm. 15 min dem Sauerstoffplasma ausgesetzt, erhöht sich diese Schwankung auf rund 2 bis 2,5 nm. Auch scheint das Netzwerk zwischen den Bergen und Tälern ausgeprägter. Speziell bei den länger plasmabehandelten Oberflächen sind genaue Aussagen über die Schwankungen in der Oberflächentopologie sehr schwierig, da die etwa 10 nm breite AFM-Meßspitze das Abtasten der Strukturen sowohl lateral als auch vertikal limitiert.

Durch eine numerische Kalkulation der gemessenen Höhenwerte einer $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ AFM-Aufnahme ist entsprechend Gleichung (4.3) die mittlere Standardabweichung vom Mittelwert aller Meßwerte – die Mikrorauigkeit (root mean square) – der Oberfläche bestimmt worden. In Abbildung 5.3 sind die berechneten mittleren Rauigkeitswerte in Abhängigkeit der Dauer der O₂-Plasmabehandlung und im Vergleich zur RCA-gereinigten Oberfläche dargestellt. Der meßtechnisch bedingte Fehler beträgt etwa $0,2 \text{ \AA}$ [86].

Wie der Graph der Abbildung zeigt, kommt es bei verlängerter Dauer der Plasmabehandlung zunehmend zu einer Aufrauung der Oberfläche. So hat sich die Rauigkeit nach 15 min Plasma im Vergleich zur RCA-gereinigten Probe fast verdoppelt. Trotzdem liegen die

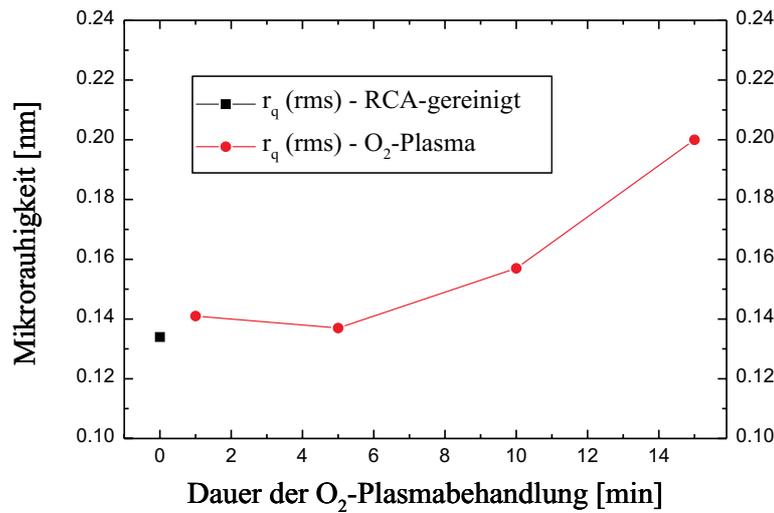


Abbildung 5.3.: Mikrorauhigkeit (rms-Wert) der O₂-plasmabehandelten Siliziumoberfläche in Abhängigkeit der Behandlungsdauer im Vergleich zu einer RCA-gereinigten Oberfläche

rms-Werte noch immer im Bereich bondbarer Oberflächen.

Die Güte der Ergebnisse dieser Berechnungen hängt dabei klar von der Qualität der AFM-Bilder ab. Auf Grund der bereits erwähnten Limitierung durch die Nadelspitze sind daher die Rauigkeiten der länger plasmabehandelten Siliziumoberflächen als untere Grenzwerte anzusehen, da nicht auszuschließen ist, daß die Täler noch tiefer in das Oxid hineinragen.

Die Behandlungen in einem Stickstoff- bzw. Kohlendioxidplasma lieferte vergleichbare Oberflächenstrukturen und Rauigkeiten. Auch ließen sich für alle verwendeten Plasmen keine wesentlichen Struktur- und Rauigkeitsunterschiede bezüglich der hydrophilen und hydrophoben Ausgangswafer (HF-Dip nach der RCA-Reinigung) erkennen. Lediglich für die Rauigkeiten der thermisch oxidierten Oberflächen ergaben sich sowohl vor als auch nach einer O₂-Plasmabehandlung rms-Werte, die etwa 1 Å über denen der hydrophilen Waferoberflächen mit natürlichem Oxid liegen. Der Unterschied zwischen den Mikrorauhigkeiten der mit und ohne Ätz tunnel plasmabehandelten Waferoberflächen ist vernachlässigbar klein.

Einige Autoren berichten davon, keine verwertbaren AFM-Aufnahmen von plasmabehandelten Waferoberflächen, die direkt nach der Behandlung in DI-Wasser gespült wurden, gewinnen zu können [59]. Sie gehen von einer Aktivierung der Waferoberfläche aus, so daß das Wasser zwischen den Strukturen der ebenfalls stark aufgerauten Oberfläche (teilweise bis zu 3,7 nm) trotz Trocknung gebunden bleibt und die Nadelspitze des AFM daran hindert, Informationen über die Abmaße der Strukturen zu liefern. Erst einige Stunden nach der Plasmabehandlung gelang die AFM-Mikroskopie. Für die plasmabehandelten Wafer in dieser Arbeit wurde der beschriebene Effekt nicht beobachtet. Auch veränderten sich die Rauigkeiten nach einer längeren Lagerungsphase der Wafer (etwa 3 Monate) nicht. Bereits hier wird deutlich, inwieweit die Behandlungen in verschiedenen Plasmasystemen

unter Verwendung verschiedener Randbedingungen zu teilweise sehr unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften führt. Ein direkter Vergleich mit den Untersuchungsergebnissen dieser Arbeit ist deshalb nicht sinnvoll und trägt daher, wie auch in den folgenden Diskussionen einen rein informatorischen Charakter.

5.2.2. Schichtdicke

Da das Plasma offenbar eine topologische Oberflächenmodifikation verursacht, ist zu vermuten, daß sich die strukturelle Beschaffenheit bzw. die Schichtdicke des Oxids verändert. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden an verschieden behandelten Siliziumwafern sowohl direkt im Anschluß an die Vorbehandlung als auch nach einer bestimmten Lagerungszeit Schichtdickenmessungen an einem Ellipsometer durchgeführt. Unter Verwendung verschiedener Einfallswinkel (zwischen 69° und 81°) konnten die erhaltenen Spektren für ein typisches Schichtsystem (Si/SiO₂ - Modell, optische Parameter aus [87]) immerhin mit einer Standardabweichung von weniger als 2 % simuliert werden. Abbildung 5.4 zeigt am Beispiel eines 5 min im Sauerstoffplasma behandelten Wafers die Meßkurven für Ψ und Δ in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes und deren Anpassungen durch das angegebene Modell. Durch die Verwendung variabler Einfallswinkel wird die Bestimmung der Schichtdicke aus den gewonnenen Meßdaten zusätzlich erheblich präziser.

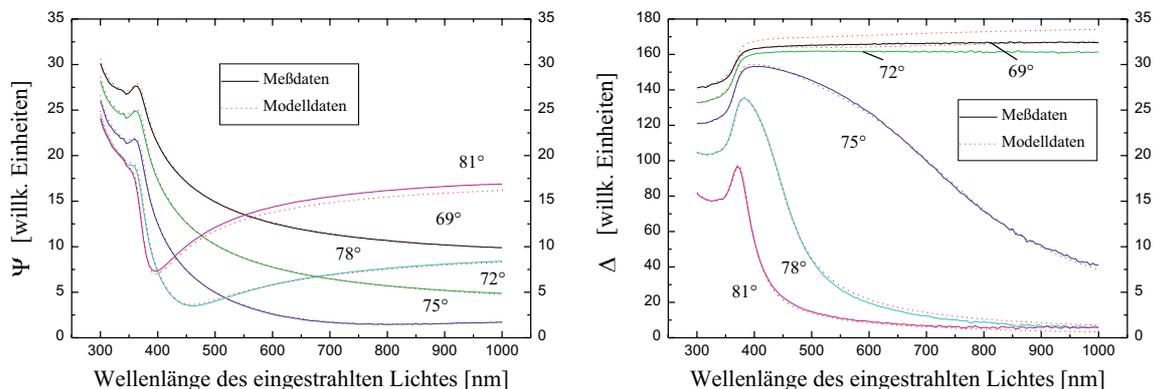


Abbildung 5.4.: Ellipsometrische Meßkurven für Ψ und Δ in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes für eine O₂-plasmabehandelte (5 min) Siliziumoberfläche

Für das Sauerstoffplasma ist die Schichtdicke in Abhängigkeit der Behandlungsdauer mit und ohne Ätztunnel bestimmt worden (siehe Abb. 5.5).

In beiden Fällen bewirkt eine verlängerte Plasmabehandlung eine Zunahme der Schichtdicke des Oxids. Dabei weisen die Schichtdicken nach einer Behandlung ohne Ätztunnel im Mittel etwa 0,8 nm höhere Werte auf als die vergleichbaren Plasmabehandlungen mit Ätztunnel. Offenbar wird die ätzende Wirkung der Plasmaradikale ohne den Einsatz eines Ätztunnels erheblich abgeschwächt. Im Vergleich zur Dicke des natürlichen Oxids einer RCA-gereinigten Oberfläche, die ja für diese Untersuchungen den Ausgangszustand darstellt, werden bei Nutzung des Ätztunnels für kurze Plasmabehandlungszeiten geringere

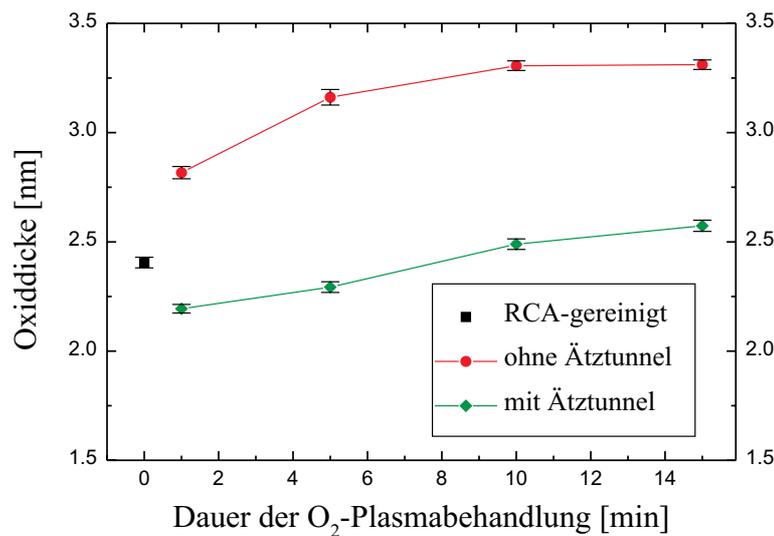


Abbildung 5.5.: Oxidschichtdicke nach einer O₂-Plasmabehandlung in Abhängigkeit der Dauer der Behandlung, verglichen mit dem natürlichen Oxid eines RCA-gereinigten Siliziumwafers (Fehlerbalken bezüglich der Anpassung an die ellipsometrischen Meßkurven)

Schichtdicken gemessen, was auf einen dominierenden Ätzprozeß deutet. Im Gegensatz dazu resultiert eine Plasmabehandlung ohne Äztunnel in einer kontinuierlichen Zunahme der ellipsometrisch ermittelten Schichtdicke des Oxids.

Bei der Betrachtung der Abbildung 5.5 sollte beachtet werden, daß es sich nur um eine Meßreihe handelt. Üblicherweise werden für eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse einer Versuchsreihe die prozeßtypischen Arbeitsschritte, wie etwa Reinigung, Lagerung und Messungen, gemeinsam durchgeführt. Daher geben die gezeigten Resultate der Schichtdickenmessungen eher eine qualitative Auskunft. Messungen der Schichtdicken verschiedener Versuchsreihen haben ergeben, daß bereits die Dicke des natürlichen Oxids nach den RCA-Reinigungen einer hohen Schwankungsbreite unterliegt (zwischen etwa 1 und 3 nm).

In einer detaillierteren Untersuchung der Oberflächenoxide wurden von den ohne Äztunnel plasmabehandelten Wafern der Schichtdickenmessungen TEM-Proben angefertigt [88]. Zu diesem Zweck wurde direkt nach der Plasmabehandlung ein Kleber (Epoxidharz M-Bond 610) auf die Oberflächen aufgetragen und bei 150°C für etwa 1,5 h geheizt. Nach dem Abkühlen sind die Proben auf die TEM-spezifische Größe zugeschnitten und der Querschnitt im Bereich der Grenzfläche zwischen dem Kleber und der Waferoberfläche auf wenige nm durch einen Ionenstrahl abgedünnt worden. Abbildung 5.6 zeigt Ausschnitte der hochauflösenden Querschnittsaufnahmen einer RCA-gereinigten Ausgangsoberfläche im Vergleich zu unterschiedlich lang O₂-plasmabehandelten Proben dieser Ausgangsoberfläche.

Schwach lassen sich die Kontrastunterschiede zwischen dem Oxid und dem Kleber erkennen, so daß anhand des Abstandes der <111>-Netzebenen des Siliziumkristalls die Schichtdicken ausgemessen werden können. Die auf diese Weise ermittelte Schichtdicke

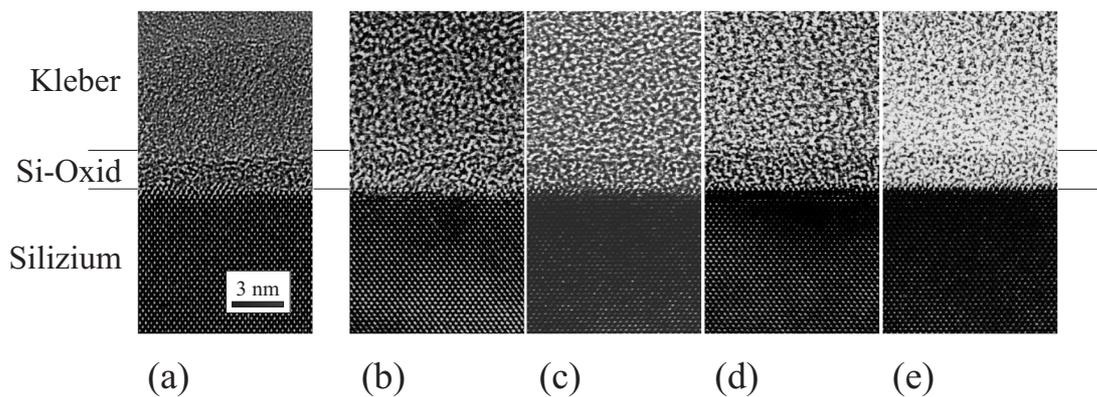


Abbildung 5.6.: Ausschnitte hochauflösender TEM-Querschnittsaufnahmen einer RCA-gereinigten und unterschiedlich lang O_2 -plasmabehandelten Siliziumoberflächen; (a) RCA-gereinigt, (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 10 min und (e) 15 min Sauerstoffplasma (Maßstab in allen Teilabbildungen gleich) [69]

des Oberflächenoxids des RCA-gereinigten Wafers entspricht mit einem Fehler von etwa 5 % seiner ellipsometrisch bestimmten Schichtdicke. Vergleicht man nun diese Ausgangsoberfläche mit den plasmabehandelten Waferoberflächen, dann fällt auf, daß sich die Schichtdicken, abgesehen von einer leicht steigenden Tendenz, mit zunehmender Behandlungsdauer, welche jedoch auch durch meßtechnisch bedingte Fehler erklärt werden kann, offenbar überhaupt nicht verändert haben. Mit einer Schwankungsbreite von etwa $\pm 10\%$ liegen die Schichtdicken im Mittel bei 2,5 nm.

Eine Erklärung für dieses doch recht überraschende Ergebnis ist nicht ganz trivial. Da die Probenpräparation zwar als eine wesentliche Fehlerquelle für derartige hochauflösende TEM-Experimente gilt, diese auf Grund der homogenen Qualität der Proben im vorliegenden Fall aber weitgehend ausgeschlossen werden kann, muß die auftretende Diskrepanz der Schichtdicken in der Ellipsometrie bzw. in den für die Anpassung an die ellipsometrisch gewonnenen Parameter Ψ und Δ zugrunde gelegten Modellen begründet sein. Auch ein von den topologischen Veränderungen der Oberflächen herrührender Effekt scheint nicht ursächlich, da selbst über die geringen Querschnittsdicken von minimal 50 bis 100 nm ein ausreichender Flächenbereich zur Verfügung steht, um bei der Transmissionselektronenmikroskopie über mehrere Wellenlängen der periodischen Oberflächenstrukturen (im Bereich von 5 bis 20 nm) zu mitteln. Wäre dies nicht der Fall, würde man zudem eine Inhomogenität der sichtbaren Oxidschichtdicke über den aufgenommenen Querschnittsbereich (etwa 120 nm) bzw. zwischen den verschiedenen Querschnittsaufnahmen einer Probe erwarten. Derartige Variationen treten jedoch nicht auf.

Zwar zeigen die Anpassungen an die ellipsometrischen Meßkurven nur eine sehr geringe Standardabweichung in Analogie zur RCA-gereinigten Ausgangsoberfläche, was also eine relativ genaue Schichtdickenbestimmung suggeriert, dennoch nutzen sie für alle Oberflächen dasselbe Modell einer natürlichen SiO_2 -Schicht auf einem Silizium-Basismaterial. Geht man nun davon aus, daß das Oxid im Zuge der Plasmabehandlung dahingehend modifiziert wird, daß ein System aus einer Restschicht verbliebenem natürlichen Oxids und einer plasmagestörten Siliziumgrenzschicht vorliegt, dessen Gesamtschichtdicke im

wesentlichen unverändert bleibt, dann würden die abweichenden optischen Parameter dieser gestörten Schicht bei der Anpassung nicht mit berücksichtigt werden. Eine auf diese Weise modifizierte Oxidschicht, die sich im TEM-Querschnittsbild nicht unbedingt von einem natürlichen Oxid unterscheiden muß, könnte durchaus zu dem beobachteten Effekt führen. Auf Grund der unbekanntenen Ätz- und Oxidationsraten für den verwendeten Plasmaätzprozeß sowie die optischen Parameter der plasmagestörten Oxidschicht ist eine Simulation des Geschehens bzw. der Schichtdicken nicht ohne weiteres möglich. Zusätzlich treten bei Schichtdicken unter 30 nm Mikrorauigkeitseffekte auf, die einen Einfluß auf die wellenlängenabhängigen Parameter Ψ und Δ haben [89]. Nicht zuletzt spielen im Rahmen dieser geringen Oxidschichtdicken auch die wenigen Monolagen Wasser auf den Oberflächen, welche mit Sicherheit nicht auf allen Wafern als konstant angenommen werden können, eine Rolle. Ähnliche Phänomene variierender Schichtdicken bei unterschiedlichen Meßmethoden konnten auch bei Amirfeiz *et al.* [59] und Pasquariello *et al.* [61] beobachtet werden.

Für eine bessere Beurteilung der unterschiedlichen Meßergebnisse wurde eine weitere Versuchsreihe zur Schichtdickenmessung angelegt. Dabei ist jedoch, im Gegensatz zu den RCA-gereinigten Ausgangswafern der vorangegangenen Untersuchungen, das natürliche Oxid durch einen HF-Dip direkt vor der Plasmabehandlung abgeätzt worden. Zwischen der HF-Lösung und dem Sauerstoffplasma lagen nur wenige Minuten (eine „*in situ*“ Methode wäre nicht ohne erheblichen Mehraufwand umsetzbar gewesen). Dennoch war dieser Zeitraum bereits lang genug, so daß sich eine etwa 1 nm dicke natürliche Oxidschicht auf der Oberfläche bilden konnte, wie die anschließenden ellipsometrischen Messungen an den Referenzwafern gezeigt haben (siehe Abb. 5.7). Diese Tatsache ist seit längerem bekannt. In einer eingehenden Studie der Eigenschaften kristalliner Siliziumoberflächen konnte bereits 1984 nachgewiesen werden, daß schon ein kurzer Kontakt einer reinen Siliziumfestkörperoberfläche mit der Umgebungsatmosphäre zur Bildung einer etwa 1 nm Oxidschicht führt [90]. In Abbildung 5.7 sind die ellipsometrisch und transmissionselektronenmikroskopisch ermittelten Schichtdicken des Oberflächenoxids in Abhängigkeit der Dauer der Plasmabehandlung dargestellt.

Auch in diesem Fall kommt es durch das Plasma somit nicht zu einer direkten Oxidation des Silizium-Basismaterials. Vielmehr findet, ebenso wie in den vorangegangenen Untersuchungen, neben der Oxidneubildung an der Grenzfläche zwischen dem natürlichen Oxid und dem Silizium gleichzeitig ein ätzender Abtrag des bereits vorhandenen Oxids statt. Da jedoch die Ätz- und Wachstumsraten für derart dünne Oxidschichten nicht bekannt sind, läßt sich nicht sagen, ob nach einer längeren Plasmabehandlung (> 1 min) überhaupt noch ursprüngliches natürliches Oxid vorhanden ist.

Während die ellipsometrisch ermittelten Schichtdicken mit zunehmender Dauer der Plasmabehandlung eine leicht steigende Tendenz verzeichnen, offenbaren die mikroskopischen Messungen bereits nach einer sehr kurzen Dauer des Sauerstoffplasmas eine Schichtdicke von etwa 2,5 nm, welche dann auch über längere Behandlungszeiten stabil zu bleiben scheint. Interessant ist die Tatsache, daß die TEM-Untersuchungen an den nicht HF-geätzten Siliziumwafern ebenfalls Schichtdicken im Bereich um 2,5 nm ergaben. Diese Beobachtung legt die Vermutung eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen dem Ätz- und Neubil-

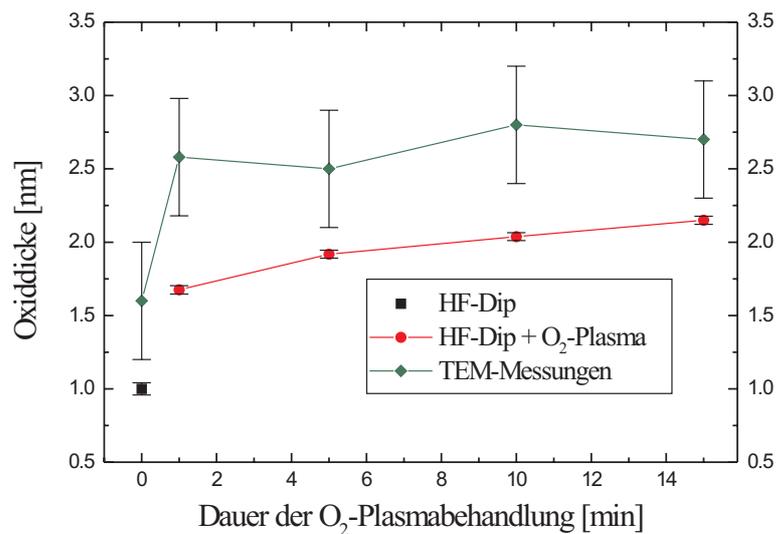


Abbildung 5.7.: Ellipsometrisch und mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie ermittelte Oxidschichtdicken nach unterschiedlich langen Behandlungen im Sauerstoffplasma – vor dem Plasma wurde das natürliche Oxid der Wafer in einer HF-Lösung abgeätzt

dungsprozeß des Oxids bei dieser Schichtdicke nahe. Sollte die Differenz zwischen den ellipsometrisch und mikroskopisch gewonnenen Schichtdicken im wesentlichen auf die plasmagestörte Grenzschicht zwischen dem Silizium-Basismaterial und dem natürlichen Oxid zurückzuführen sein, so können die tendenziell steigenden ellipsometrischen Schichtdicken als ein Indiz für eine vergleichsweise geringe Ätzrate interpretiert werden. Wäre das natürliche Oxid vollständig durch das Plasma abgeätzt worden, würde man eine annähernd konstante ellipsometrische Schichtdicke erwarten, da das Oberflächenoxid dann nur noch aus der plasmagestörten Schicht bestünde.

Ganz anders verhält es sich bei einer Behandlung in einem Kohlendioxid- oder Stickstoffplasma. Entgegen den Prozessen in einem Sauerstoffplasma sollte eine zusätzliche Oxidation des Silizium-Basismaterials neben dem Ätzen der Oberfläche des Siliziumoxids durch die Radikale eines Kohlendioxid- bzw. Stickstoffplasmas gar nicht oder nur in sehr geringem Umfang stattfinden. In Analogie zu den Untersuchungen an den O₂-plasmabehandelten Siliziumwafern wurden auch für CO₂- und N₂-plasmabehandelte Siliziumoberflächen ellipsometrische Schichtdickenmessungen der amorphen Oxidschicht in Abhängigkeit der Dauer der Plasmabehandlung durchgeführt (siehe Abb. 5.8). Die Plasmabehandlungen erfolgten ohne Ätztunnel.

Wie gut zu erkennen ist, unterscheiden sich die Kurven beider Plasmen kaum. Auch wenn eine leicht steigende Tendenz mit zunehmender Dauer der Behandlung zu verzeichnen ist, bleiben die Schichtdicken des amorphen Oberflächenoxids im Vergleich zum Sauerstoffplasma im wesentlichen doch nahezu konstant. Die maximale Abweichung nach einer Behandlungsdauer von 15 min führt nur zu einer Änderung von etwa 3,5 Å, während sie im Fall des Sauerstoffplasmas bis zu 9 Å ausmachen kann. Wie schon bei der Diskussion

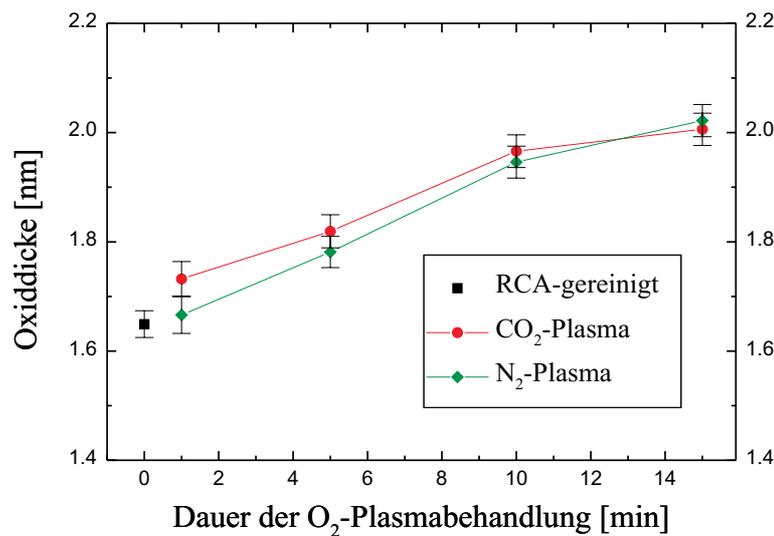


Abbildung 5.8.: Schichtdicke des amorphen Oberflächenoxids nach einer CO₂- bzw. N₂-Plasmabehandlung in Abhängigkeit der Dauer der Behandlung, verglichen mit dem natürlichen Oxid eines RCA-gereinigten Siliziumwafers

zum Sauerstoffplasma dürfen jedoch auch hier Nebeneffekte durch die Aufräuhung der Oberfläche, das kurzfristige Aufheizen der Siliziumwafer während der Plasmabehandlung sowie die verallgemeinerte Modellvorstellung eines natürlichen Oxids für die Anpassungen der ellipsometrischen Spektren nicht vernachlässigt werden.

5.3. Modifikation der Oberflächenspezies

Zum Waferbonden sind neben der topologischen Beschaffenheit des Oxids vor allem auch die chemischen Oberflächenspezies von Interesse, da diese letztendlich für die Art und Stärke der Verbindung verantwortlich sind. Ohne deren Kenntnis ist ein Verständnis der ablaufenden Prozesse nicht möglich.

5.3.1. Kontaktwinkel

Auf Grund der extrem geringen Volumina der zu untersuchenden Schichten, die ja teilweise nicht mehr als ein paar Monolagen ausmachen, sind die gebräuchlichen Analyseverfahren nicht ohne weiteres anwendbar. Mehr noch sind die Differenzen zwischen den plasmabehandelten und RCA-gereinigten Oberflächen oftmals nur von sehr geringem Ausmaß, wodurch ihre Detektion zusätzlich erschwert wird. Es ist daher erforderlich, auf indirektem Weg Informationen über den Chemismus der Oberflächen zu sammeln. Wie bereits im Kapitel **4 Charakterisierungsmethoden** beschrieben, bietet die Messung der Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten auf den Oberflächen eine Methode zur indirekten Oberflächenanalyse.

5. Untersuchungen an plasmabehandelten Oberflächen

Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten direkt im Anschluß an die RCA-Reinigung bzw. Plasmabehandlung bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit von etwa 40 % und wurde in definierten Zeitintervallen bis zu 50 h nach der Vorbehandlung mehrmals wiederholt. Für jeden Zeitpunkt der Meßreihe stand die komplette Oberfläche eines Siliziumwafer zur Verfügung, da jeder Wafer aus Gründen der Vergleichsbedingungen nur einmal genutzt werden kann. Ebenso wurden alle Wafer im Zeitraum ihrer Lagerung gemeinsam in einer PP-Reinraumwaferbox aufbewahrt. Abbildung 5.9 zeigt am Beispiel verschiedener O₂-Plasmabehandlungen die gemessenen Kontaktwinkel für unterschiedliche Flüssigkeiten in Abhängigkeit der Lagerungsdauer nach der Vorbehandlung.

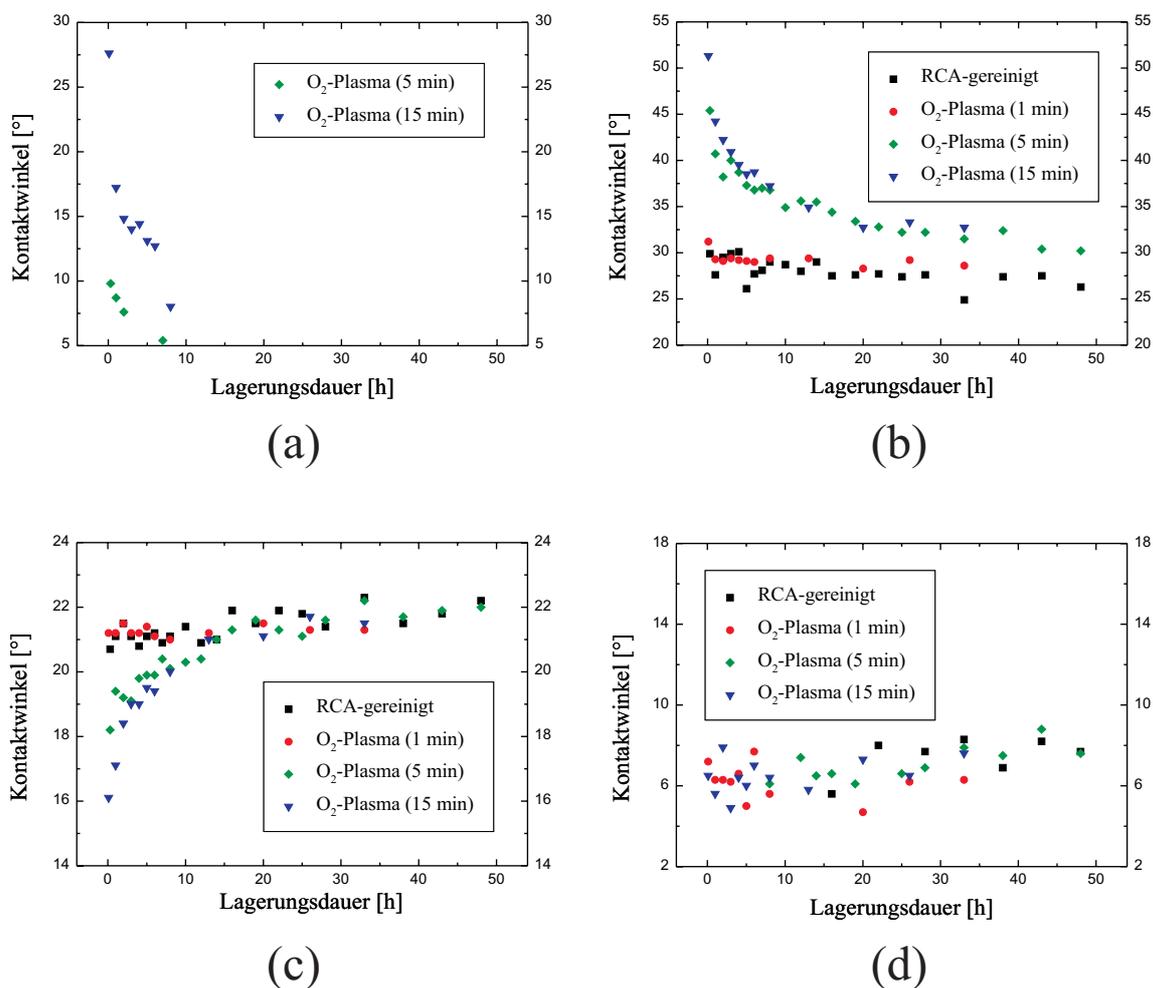


Abbildung 5.9.: Kontaktwinkel von (a) DI-Wasser, (b) Di-Jodmethan (c) Benzylalkohol und (d) Ethylenglykol auf den Oberflächen RCA-gereinigter bzw. O₂-plasmabehandelter Siliziumwafer in Abhängigkeit der Lagerungsdauer nach der Vorbehandlung

Die dargestellten Kurven geben scheinbar ein sehr unterschiedliches Bild ab. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, daß es innerhalb der ersten 10 bis 20 Stunden nach der Plasmabehandlung, mit Ausnahme von Ethylenglykol, für jede Flüssigkeit zu einer

sich kontinuierlich abschwächenden Änderung des Kontaktwinkels kommt. Im Bereich zwischen 20 und 50 Stunden Lagerungsdauer setzt eine Sättigung ein, in deren Folge sich die verschiedenen Meßkurven an die der RCA-gereinigten Siliziumwafer angleichen. Ebenso treten Verringerungen des Kontaktwinkels, wie etwa bei Di-Jodmethan, als auch Zunahmen desselben, beispielsweise beim Benzylalkohol, gleichermaßen abhängig von der Lagerungsdauer auf. Lediglich für Ethylenglykol läßt sich außer einer schwachen tendenziellen Kontaktwinkelzunahme keine eindeutige Abhängigkeit erkennen.

Während die beobachteten Änderungen der Kontaktwinkel innerhalb der ersten 20 Stunden offenbar unabhängig von der Dauer der Plasmabehandlung verlaufen, zeigt sich beim Vergleich der einzelnen Meßkurven ein systematisches Verhalten. Kurze Plasmabehandlungen (1 min) führen zu keinen nennenswerten Veränderungen im Vergleich zu den RCA-gereinigten Oberflächen. Mit zunehmender Dauer der Behandlung werden jedoch auch zunehmend größere bzw. kleinere Kontaktwinkel direkt nach der Plasmabehandlung gemessen.

Da die verwendeten Flüssigkeiten unterschiedliche Oberflächenspannungen aufweisen, sind die allgemein ähnlichen, im speziellen aber teilweise entgegengesetzten Kurvenverläufe nicht ungewöhnlich. Abgesehen vom DI-Wasser, dem durch seinen Chemismus eine Sonderstellung für die hydrophilen Oberflächen zuteil wird, lassen sich aus einer Einzelbetrachtung der verschiedenen Flüssigkeiten keine weiteren Informationen ableiten. Dennoch wird aus nahezu allen Messungen klar, daß ein Sauerstoffplasma offenbar nicht nur eine topologische Veränderung, sondern auch eine chemische Modifikation der Oberfläche nach sich zieht, die zwar mit zunehmender Dauer der Behandlung stärker wird, jedoch in jedem Fall spätestens 20 Stunden nach der Plasmabehandlung wieder fast vollständig abgeklingen ist.

Speziell die Ergebnisse für das DI-Wasser sind sehr interessant, da sie ein Maß für die Hydrophilizität der Oberfläche darstellen. RCA-gereinigte Siliziumwafer lassen entsprechend ihrer extrem hydrophilen Oberfläche kaum eine Bestimmung des Kontaktwinkels eines Wassertropfens zu. Ein einmal auf die Oberfläche gelangter Tropfen breitet sich sofort über einen großen Bereich aus. So auch im Fall der RCA-gereinigten sowie der kurzzeitig plasmabehandelten Wafer in dieser Untersuchung. Schon eine Plasmabehandlung für 5 min reicht jedoch aus, um einen Kontaktwinkel für Wasser messen zu können. Eine Verlängerung der Behandlungsdauer verstärkt diesen Effekt noch – nach 15 min im Sauerstoffplasma liegt der Kontaktwinkel von DI-Wasser bereits bei etwa 28° .

Geht man davon aus, daß eine Plasmabehandlung die Oberflächenstruktur so weit zerstört, daß es zum Aufbrechen vorhandener Bindungen und zur Bildung von freien Siliziumbindungen, sogenannten „dangling bonds“, kommt, so läßt sich der beobachtete Effekt folgendermaßen verstehen. Die ursprünglich nach der RCA-Reinigung auf dem Oxid befindlichen Silanolgruppen wurden durch das Sauerstoffplasma unter Bildung einer hoch reaktiven bzw. aktivierten Oberfläche zerstört. Nach der Plasmabehandlung können die reaktiven Oberflächenspezies, insofern sie in einem benachbarten Reaktionsbereich liegen, miteinander reagieren oder aus der Umgebungsluft stammende Moleküle oder Molekülverbindungen an sich binden. Da in der Luft (bei einer Luftfeuchtigkeit von etwa 40 %) neben verschiedenen anderen Molekülen auch eine große Menge an Wasser enthalten ist, werden sich auf diese Weise neue Silanol-Gruppen formieren. Das führt jedoch auch kontinuierlich zu einer erneuten Hydrophilizität, die bereits in weniger als 20 Stunden nach der Plasmabehandlung wieder ein Ausmaß erreicht hat, welches eine Kontaktwinkelmes-

sung für Wasser unmöglich macht. Unterstützt wird diese Erklärung durch die Tatsache, daß eine DI-Wasserspülung direkt im Anschluß an die Plasmabehandlung ebenfalls in einer extrem hydrophilen Oberfläche resultiert – die Kontaktwinkel für DI-Wasser sind nicht mehr meßbar ($< 5^\circ$).

Nachdem die plasmabehandelten Siliziumwafer wieder ihren hydrophilen Zustand erreicht haben, bleibt ihnen dieser über mehrere Tage erhalten. Im Vergleich dazu beginnt bei einem RCA-gereinigten Wafer schon nach wenigen Stunden eine Zunahme des Kontaktwinkels, also ein Abklingen der Hydrophilizität. Einige Autoren beobachteten in ihren Untersuchungen an O_2 -plasmabehandelten Siliziumoberflächen ein ähnliches Verhalten für den Kontaktwinkel von DI-Wasser [20]. Als Begründung für die langanhaltende Hydrophilizität wurde eine durch die Plasmabehandlung forcierte Bildung von Silanol-Gruppen vermutet. Wenn die Oberfläche von einer größeren Anzahl an Silanol-Gruppen abgedeckt ist, als es für RCA-gereinigte Wafer der Fall ist, können sich die durch Wasserstoffbrückenbindungen physisorbierten Wassermoleküle (siehe dazu nochmals Abb. 2.1 (a)) in einer Art Netzwerk stabil halten, wodurch ihre Desorption zeitlich verzögert wird. Gerade die Desorption dieser reversibel gebundenen Wassermoleküle führt bei RCA-gereinigten Siliziumwafern zu einem vergleichsweise rasch verlaufenden Anstieg des Kontaktwinkels während der Lagerung [20].

Werden die RCA-gereinigten Siliziumwafer einem Kohlendioxid- oder Stickstoffplasma ausgesetzt, kann prinzipiell ein ähnliches Verhalten der Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Lagerungsdauer beobachtet werden. Offenbar findet die Aktivierung der Oberflächenspezies im wesentlichen unabhängig von der Art der in dieser Arbeit verwendeten Plasmagase statt, so daß es nach einer Plasmabehandlung durch das Angebot von Wassermolekülen auch immer zu einer Hydrophilisierung der Waferoberfläche kommt.

Wie die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen gezeigt haben, kommt es bei verlängerter Dauer der Plasmabehandlung auch zu einer zunehmenden Aufrauung der Oberfläche. Um den Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die meßbaren Kontaktwinkel beurteilen zu können, wurden an unterschiedlich aufgerauhten Siliziumwafern (im Bereich von einigen Å bis zu mehreren hundert nm) Vergleichs-Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Eine tendenzielle Abhängigkeit trat jedoch nicht auf. Somit kann bei den gemessenen Kontaktwinkeländerungen infolge der unterschiedlichen Plasmabehandlungen und Lagerungszeiten im wesentlichen von einer chemischen Modifikation der Waferoberflächen ausgegangen werden.

5.3.2. Oberflächenspannung

Aus den gemessenen Kontaktwinkeln der verschiedenen Flüssigkeiten wurden nach den Modellen von Fowkes [65] und Owens/ Wendt [66] die Oberflächenspannungen der unterschiedlich behandelten Oberflächen bestimmt (siehe dazu Abschnitt **4.1.2 Kontaktwinkel** und **Anhang A.1**). Die Oberflächenspannung kann dabei als eine Art Indikator für die Aktivierung der Oberflächen betrachtet werden. Bei zunehmender Aktivierung, etwa in Form von offenen Bindungen, sollte sich auch die Oberflächenspannung erhöhen. Abbildung 5.10 zeigt das Ergebnis der Berechnungen nach dem Modell von Owens/ Wendt am Beispiel eines 5 min O_2 -plasmabehandelten Siliziumwafers im Vergleich zu einem RCA-gereinigten

Siliziumwafer analog der Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit der Lagerungsdauer nach der Behandlung.

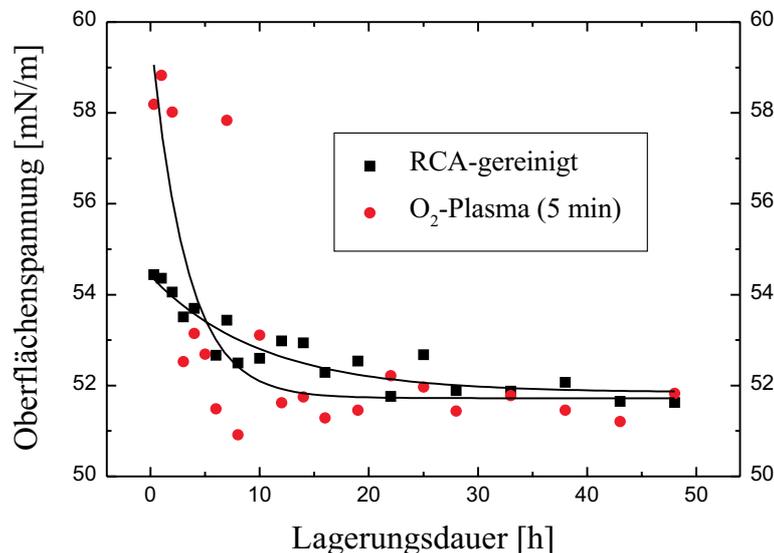


Abbildung 5.10.: Oberflächenspannungen eines RCA-gereinigten und eines 5 min O₂-plasmabehandelten Wafers in Abhängigkeit der Lagerungsdauer nach der Plasmabehandlung – berechnet nach dem Modell von Owens/ Wendt

Offensichtlich führen beide Vorbehandlungen zu einer Aktivierung der Oberfläche. Dabei wird klar, daß nach einer Plasmabehandlung deutlich höhere Oberflächenspannungen erreicht werden können. Dieser Effekt ist jedoch nicht von langer Dauer. Während die RCA-gereinigte Oberfläche nach etwa 30 bis 50 h einen Sättigungs- bzw. „Normalbereich“ erreicht hat, kommt es im Fall der plasmabehandelten Wafer bereits nach etwa 10 bis 20 h zu einer Stabilisierung, wobei sich die Oberflächenspannungen beider Wafer angleichen. Unter der Voraussetzung, der „Normalwert“ der Oberflächenspannung läge bei etwa 51,5 mN/m, lassen sich die Aktivierungen auf etwa 6 % (RCA-gereinigt) und rund 15 % (plasmabehandelt) quantifizieren. Ein ähnliches Verhalten der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Lagerungsdauer nach der Vorbehandlung läßt sich auch im Fall einer Behandlung in einem Kohlendioxid- bzw. einem Stickstoffplasma beobachten.

Da sich die Oberflächenspannung entsprechend Gleichung (4.9) in einen polaren und einen dispersen (nicht polaren) Anteil aufspaltet, scheint es von Interesse zu sein, die Anteile getrennt zu betrachten. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 5.11 die polaren und dispersen Anteile der in Abbildung 5.10 gezeigten Kurven dargestellt.

Während sich die Kurvenverläufe der dispersen Anteile, abgesehen von einem Offset von etwa 2 mN/m, kongruent verhalten, scheint sich für die polaren Anteile ein ähnliches Bild wie für die Oberflächenspannung selbst abzuzeichnen. Offenbar beruht die Aktivierung der Oberfläche hauptsächlich auf einer Änderung der polaren Kräfte, ausgelöst durch eine Modifikation der polaren Oberflächenspezies. Dieses Verhalten zeigte sich auch für andere Plasmen.

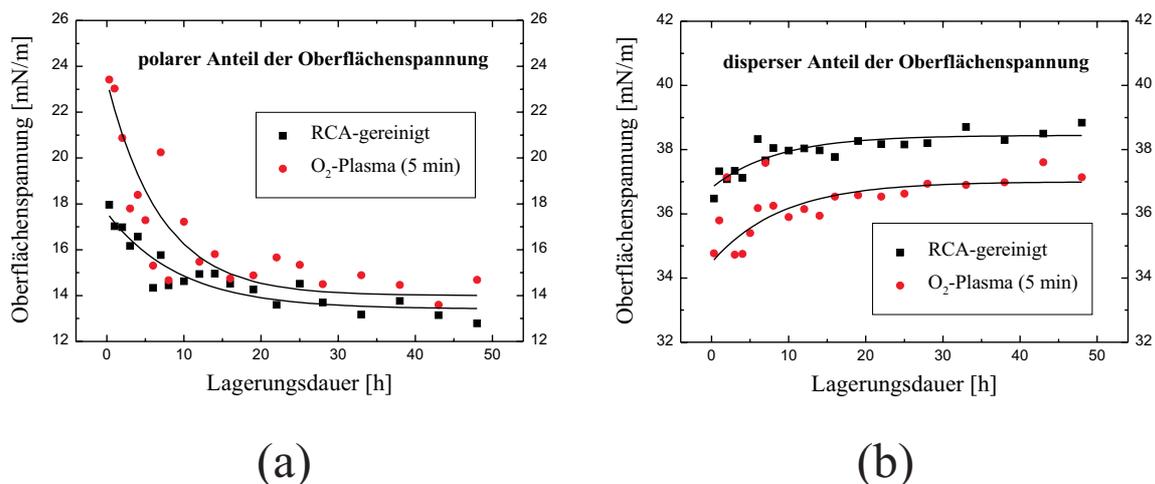


Abbildung 5.11.: (a) polarer und (b) disperser Anteil der Oberflächenspannung eines RCA-gereinigten und eines für 5 min im O₂-Plasma behandelten Siliziumwafers in Abhängigkeit der Lagerungsdauer nach der Behandlung (Oberflächenspannungen der Abb. 5.10)

Ein Vergleich der Oberflächenspannungen der unterschiedlich lang O₂-plasmabehandelten Siliziumwafer führt zu einem überraschenden Ergebnis. Die Oberflächenaktivierung läßt sich nicht mit der Dauer der Plasmabehandlung beliebig steigern. Abbildung 5.12 zeigt die nach dem Modell von Owens/ Wendt berechneten Oberflächenspannungen der verschieden vorbehandelten Wafer.

Sehr kurze Plasmabehandlungen haben im Vergleich zu RCA-gereinigten Oberflächen keine erhöhte Aktivierung zur Folge, was bereits in den Kontaktwinkelmessungen deutlich wurde. Vielmehr führt die Modifikation zu einer geringeren Oberflächenspannung. Mit anhaltender Behandlungsdauer nimmt die Aktivierung zu. Für eine 15 min Plasmabehandlung ergibt sich jedoch bereits wieder eine Oberflächenspannung im Bereich des RCA-gereinigten Siliziumwafers. Es ist anzunehmen, daß im Intervall von 1 bis 15 min eine Behandlungszeit existiert, bei der eine optimale Oberflächenaktivierung erreicht wird. Die Bestimmung dieser maximalen Oberflächenspannung ist auf Grund der vergleichsweise sehr aufwendigen Messungen nicht durchgeführt worden.

Inwieweit die während der Plasmabehandlung auftretende Aufheizung der Waferoberflächen den beobachteten Effekt beeinflusst, konnte bisher nicht geklärt werden. Klar ist aber, daß eine Wärmebehandlung eines Siliziumwafers immer auch zu einer Passivierung seiner Oberfläche führt.

Für Kohlendioxid- und Stickstoffplasmen wurde die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Dauer der Plasmabehandlung nicht untersucht. Daher ist nicht klar, ob auch für diese Gase eine ähnliche Tendenz – also ein Maximum der Aktivierung für eine bestimmte Behandlungsdauer – auftritt. Anhand der in Tabelle 5.2 aufgelisteten Oberflächenspannungen, welche alle nach dem Modell von Owens/ Wendt aus den Kon-

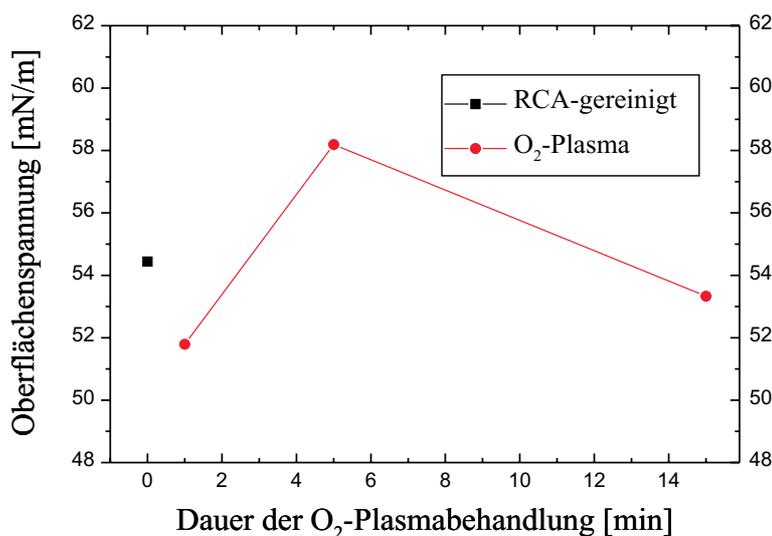


Abbildung 5.12.: Oberflächenspannung nach einer O₂-Plasmabehandlung in Abhängigkeit der Dauer der Behandlung im Vergleich zu einem RCA-gereinigten Siliziumwafer

taktwinkelmessungen (direkt nach den verschiedenen Vorbehandlungen) bestimmt wurden, läßt sich dennoch nachvollziehen, daß auch bei Anwendung eines Kohlendioxid- bzw. Stickstoffplasmas eine Aktivierung der Oberfläche eintritt.

Tabelle 5.2.: Oberflächenspannungen sowie deren polare und disperse Anteile verschieden vorbehandelter Siliziumoberflächen, berechnet nach dem Modell von Owens/Wendt aus den direkt nach den Vorbehandlungen gemessenen Kontaktwinkeln

Vorbehandlung	Oberflächenspannung [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]	disperser Anteil [mN/m]
RCA-Reinigung	54,44	17,96	34,77
Sauerstoffplasma (5 min)	58,19	23,42	36,48
Kohlendioxidplasma (10 min)	57,1	21,1	36,0
Stickstoffplasma (10 min)	56,5	22,0	34,5

5.3.3. Infrarot-Spektroskopie

Üblicherweise stellt die Reflexions-Infrarot-Spektroskopie eine wirkungsvolle Meßmethode zur Oberflächencharakterisierung dar. Im vorliegenden Fall plasmabehandelter Siliziumoberflächen ist jedoch eine Detektion geringster Mengen der IR-aktiven Bindungen erforderlich, da sich die Modifikationen der Oberfläche nur im Bereich weniger Monolagen

vollziehen. Eine Einzel-Reflexionsmessung unter verschiedenen Einstrahlwinkeln bietet nicht die notwendige Empfindlichkeit, so daß auf die im Abschnitt **4.2.2 Grenzflächenspektroskopie** beschriebene Methode der mehrfachen internen Reflexion (MIR) zurückgegriffen wurde. An beiden Enden im Winkel von 45° angeschrägt und allseitig poliert, diente ein FZ-Siliziumkristall, welcher in einer 2 %-igen wässrigen HF-Lösung gereinigt wurde, als ATR-Kristall.

Nachdem die RCA-gereinigten Siliziumwafer in Analogie zu den vorangegangenen Untersuchungen verschiedene Plasmabehandlungen durchliefen, wurden die Meßproben aus den Wafern herausgebrochen und ihre IR-Spektren sowohl für p- als auch für s-polarisiertes Licht aufgenommen. Wie in den meisten infrarotspektroskopischen Untersuchungen ist die Modifikation der Oberfläche nur gegenüber einer Referenz sichtbar, da auf diese Weise der Hintergrund herausgefiltert wird und sich das Signal-Rausch-Verhältnis wesentlich verbessert. Daher sind die IR-Spektren der plasmabehandelten Proben auf die Oberfläche eines RCA-gereinigten Siliziumwafers bezogen worden. Abbildung 5.13 zeigt exemplarisch die erhaltenen p- und s-polarisierten MIR-IR-Spektren einer 5 min O_2 -plasmabehandelten Siliziumoberfläche.

Wie die Spektren zeigen, treten in dem dargestellten Wellenzahlbereich nur wenige Absorptionbanden auf, wobei die Intensitäten der Signale sehr gering sind. Weitaus problematischer ist jedoch die Tatsache, daß die Spektren nur zum Teil reproduzierbar sind. Während die relativ scharfe Absorptionslinie bei etwa 1205 cm^{-1} , welche den longitudinalen optischen Phononen des Oberflächenoxids (Streckschwingung eines Sauerstoffatoms zwischen zwei Siliziumatomen) zugeordnet wird [91, 92], in allen IR-Spektren vergleichsweise kontinuierlich auftritt, unterliegt der für die Absorption an Hydroxyl-Gruppen (Silanol-Gruppen) und Wasser interessante Wellenzahlbereich (zwischen 2800 und 3700 cm^{-1}) [18, 72, 92, 93, 94] derartigen Schwankungen, daß hierzu keine verwertbaren Resultate gewonnen werden konnten. Die Gründe dafür sind vermutlich sehr vielfältig. Einerseits läßt der verwendete ATR-Aufbau nur sehr kleine IR-Proben zu (bis etwa 11 mm Probenlänge), so daß sich maximal 11 interne Reflexionen an der Grenzfläche zwischen dem ATR-Kristall und der Probe ergeben. Entsprechend drastisch würde sich daher bereits ein Partikel geringer Größe auf die Fläche des tatsächlichen Kontaktes des ATR-Kristalls zur Probe auswirken. Andererseits tragen bei der beschriebenen Methode nur Veränderungen gegenüber einer Referenzoberfläche zum IR-Spektrum bei. Da sich die aus einer Plasmabehandlung resultierenden Modifikationen jedoch nur im Monolagenbereich abspielen, sind die tatsächlich meßbaren Veränderungen möglicherweise einfach zu gering, um sie eindeutig erfassen zu können. Schließlich dürfen auch lokale Differenzen im Oberflächenchemismus der plasmabehandelten Siliziumwafer, die bei derart geringen Absorptionsintensitäten bereits einen erheblichen Einfluß haben können, nicht vernachlässigt werden.

Infolge der nur bedingt interpretierbaren IR-Spektren wird auf eine detaillierte Erklärung der zu erwartenden bzw. teilweise beobachtbaren Absorptionsbanden an dieser Stelle verzichtet und auf den Abschnitt **6.5.1 Infrarot-Spektroskopie** verwiesen. Lediglich der Absorptionslinie des Oberflächenoxids soll eine eingehendere Betrachtung zuteil werden. Da die IR-Spektren auf eine RCA-gereinigte Siliziumoberfläche bezogen sind, bedeutet ein negatives Intensitätssignal eine geringere Absorption durch die entsprechende IR-aktive Bindung auf der O_2 -plasmabehandelten Oberfläche. Vergleicht man nun die Linienfor-

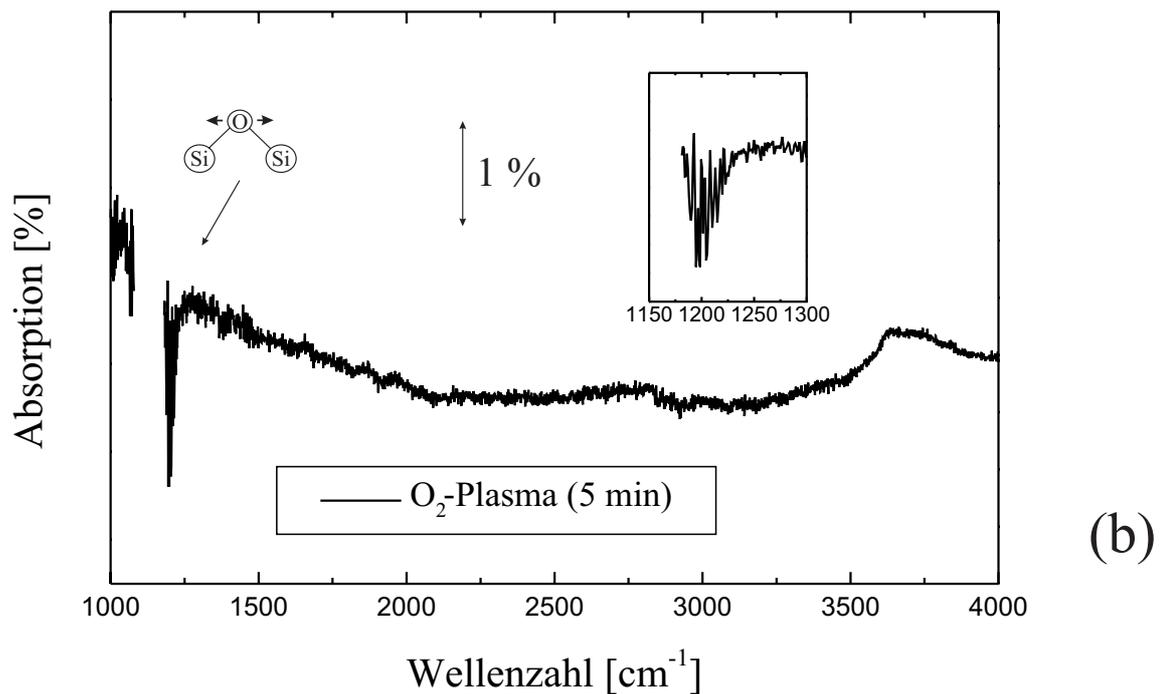
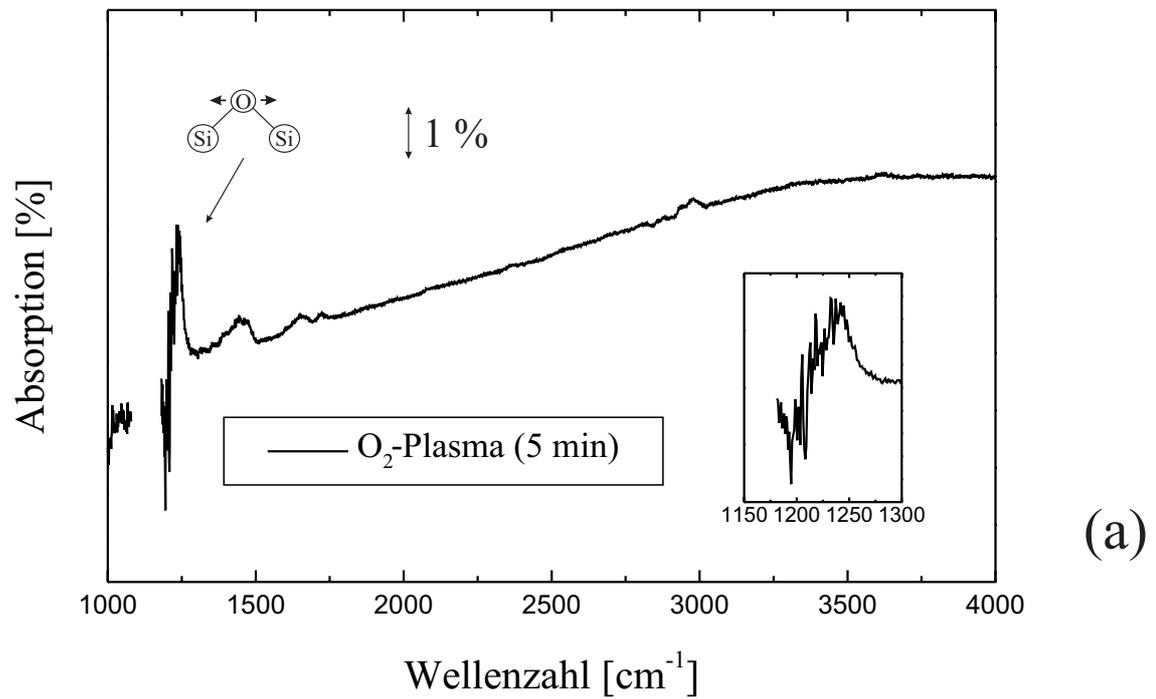


Abbildung 5.13.: MIR-IR-Absorptionsspektren einer 5 min O_2 -plasmabehandelten Siliziumoberfläche in Bezug auf eine RCA-gereinigte Siliziumoberfläche, (a) p-polarisierter Anteil und (b) s-polarisierter Anteil (Der Bereich zwischen 1100 und 1180 cm^{-1} wurde auf Grund starker Störungen durch interstitiell gebundenen Sauerstoff im Silizium-Basismaterial ausgelassen.)

men der Absorptionen (Detailvergrößerungen in der Abb. 5.13), so fällt auf, daß es im p-polarisierten Spektrum offenbar zu einer Verschiebung der Linie zu höheren Wellenzahlen (von $\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$ zu $\approx 1240 \text{ cm}^{-1}$) kommt, während sie im s-polarisierten Anteil des IR-Spektrums annähernd konstant bei etwa 1200 cm^{-1} verbleibt. Eine Rate bezüglich der Absorptionslinienverschiebung als Folge einer unterschiedlichen Dauer der Plasmabehandlung konnte nicht eindeutig nachvollzogen werden. Jedoch scheint eine Tendenz zu höheren Wellenzahlen bei verlängerter Behandlung zu existieren.

Weiterhin kann durch die Kenntnis der Richtungen des polarisierten IR-Lichtes in Bezug auf die Meßproben auch zwischen Absorptionen senkrecht und parallel zur Probenoberfläche unterschieden werden, wie Abbildung 5.14 verdeutlicht.

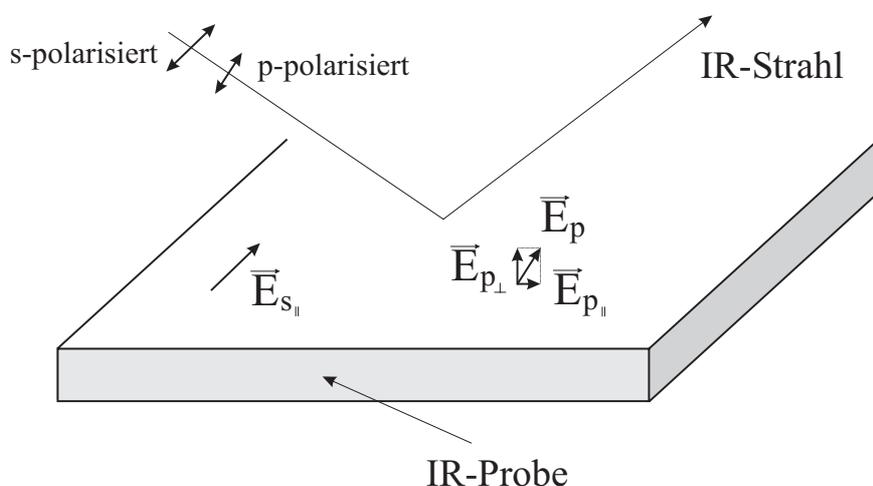


Abbildung 5.14.: Schematische Darstellung der Polarisationsanteile der elektrischen Feldvektoren bei der mehrfachen internen Reflexion – vereinfacht dargestellt am Beispiel einer einfachen externen Reflexion

Im vorliegenden Fall liegt der elektrische Feldvektor des s-polarisierten Lichtes parallel zur Oberfläche. Bei p-polarisiertem Licht läßt er sich unter einem Einfallswinkel von 45° in zwei gleiche Anteile senkrecht und parallel zur Oberfläche aufspalten. Entgegen der mehrfachen internen Transmission sind die relativen Absorptionsintensitäten der mehrfachen internen Reflexion in alle Richtungen annähernd gleich (vergleiche **Anhang A.2**), so daß aus der Betrachtung der polarisierten Anteile des IR-Spektrums auch auf die Orientierung der absorbierenden Bindung geschlossen werden kann. Das s-polarisierte Spektrum des O_2 -plasmabehandelten Siliziumwafers (Abb. 5.13 (b)) deutet daher auf eine Reduzierung der Si–O-Bindungen parallel zur Oberfläche hin. Auf Grund der Linienverschiebung im p-polarisierten Spektrum der Probe ist eine Aussage bezüglich der Si–O-Bindungen nicht ohne weiteres möglich. Auch hier soll auf eine Erklärung des Phänomens im Abschnitt **6.5.1 Infrarot-Spektroskopie** verwiesen werden.

Eine MIR-IR-spektroskopische Untersuchung der CO_2 - und N_2 -plasmabehandelten Siliziumoberflächen wurde nicht durchgeführt.

5.4. Peroxide auf der Siliziumoberfläche

Aus verschiedenen Untersuchungen zu den Oberflächenmodifikationen plasmabehandelter Fluorpolymere (beispielsweise an PTFE) ist bekannt, daß es insbesondere unter dem Einfluß von Sauerstoff und Wasser aus der Umgebungsatmosphäre nach der Plasmabehandlung zu Folgereaktionen auf der Oberfläche, genauer, zur Bildung von Peroxiden und Hydroperoxiden, kommt [95, 96, 97]. In Abbildung 5.15 wird dieser Formierungsprozeß an einer Argonplasmabehandlung eines dünnen PTFE-Filmes kurz schematisch skizziert [97]. Die Bildung der Peroxide bzw. Hydroperoxide scheint sich dabei nicht auf die Verwendung eines Argon- oder Sauerstoffplasmas oder auf die zu behandelnde Polymeroberfläche zu beschränken. Offenbar sind die direkt nach einer Plasmabehandlung vorhandenen ungesättigten Oberflächenbindungen und das Angebot an Sauerstoff und Wasser aus der Umgebungsatmosphäre für die Bildung ausreichend. Auch können die einmal entstandenen Peroxidverbindungen unter konstanten Bedingungen anscheinend über einen längeren Zeitraum auf der Oberfläche stabil verbleiben [97].

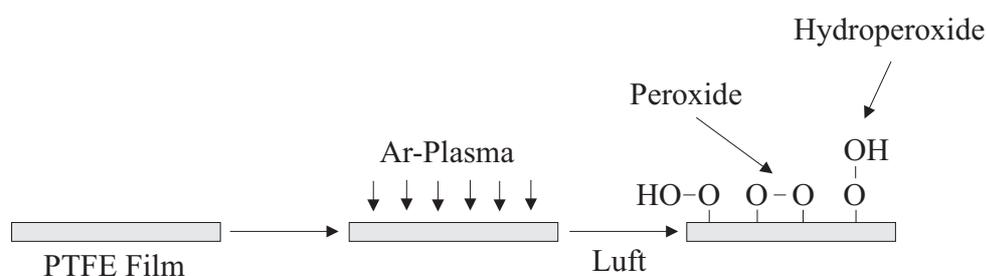


Abbildung 5.15.: Bildung von Peroxiden bzw. Hydroperoxiden am Beispiel einer Argonplasmabehandelten PTFE-Schicht [97]

Die Existenz von Peroxiden und Hydroperoxiden auf einer plasmabehandelten Polymeroberfläche legt die Vermutung nahe, daß es auch im Fall einer Siliziumoberfläche zur Bildung derartiger Spezies kommen kann. Der Nachweis dieser Verbindungen durch die IR-Spektroskopie gestaltet sich jedoch recht schwierig. So sind die reinen O–O-Verbindungen auf einer Siliziumoberfläche ($-\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}-$) nicht IR-aktiv. Lediglich die Hydroperoxide (O–O–H) lassen sich durch die IR-Spektroskopie nachweisen. Problematisch wirken sich dabei jedoch die Überschneidungen mit den Absorptionslinien anderer auf der Siliziumoberfläche vorliegenden Spezies aus. Ein Vergleich der semiempirisch, quantenmechanisch simulierten IR-Absorptionen (PM3-Verfahren, Software: SPARTAN 5.1.3 von Wavefunction, Inc.) [98, 99] eines Silanol-Clusters (Si_3SiOH) und eines Hydroperoxid-Clusters (Si_3SiOOH) hat ergeben, daß es für die O–H-Streckschwingung des Hydroperoxids zu einer geringen Verschiebung der Wellenzahl kommt [100]. Für beide Cluster werden die Linien jedoch von der sehr breiten Absorption der H–O–H-Streckschwingung der auf der hydrophilen Oberfläche angelagerten Wassermoleküle überlagert (siehe dazu Abschnitt **6.5.1 Infrarot-Spektroskopie**). Des weiteren existiert in einem Hydroperoxid-Cluster auf Grund der Ladungsverschiebung durch das Wasserstoffatom auch eine O–O-Streckschwingung, die wiederum durch die Siliziumgitter-Absorptionen – insbesondere bei den langen Weglängen des IR-Strahls im Silizium-ATR-Kristall bzw. im Silizium-Basismaterial in der

MIR- bzw. MIT-Geometrie – stark abgeschwächt wird. Ebenso geschieht es mit der O–O-Schaukelschwingung. Generell sollte ein Nachweis auch mittels Raman-Spektroskopie bzw. Photoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy - XPS) gelingen.

Alternativ besteht die Möglichkeit eines indirekten chemischen Nachweises der peroxidischen Bindung. Unter Lichteinstrahlung im ultravioletten Spektralbereich oder durch eine Wärmebehandlung bei moderaten Temperaturen (etwa um 200°C) werden die peroxidischen Verbindungen instabil. Es kommt zum Aufbrechen der O–O-Bindung, wobei sich hochreaktive Radikale bilden. Die freien Radikale können dann weitere Reaktionen eingehen. So würden sie beispielsweise bereitwillig mit einer C=C-Doppelbindung eines organischen Moleküls unter Aufspaltung der Doppelbindung reagieren. Es sollte daher möglich sein, bei einem entsprechenden Angebot organische Moleküle an der Oberfläche anzulagern.

Das Wissen über die Existenz von Peroxiden und Hydroperoxiden auf der Oberfläche eines Siliziumwafers ist für eine Klärung der während einer Wärmebehandlung in der Bondgrenzfläche ablaufenden Prozesse von großem Interesse. Zur Untersuchung dieser Oberflächenspezies wurde daher ein spezifischer Versuchsplan erstellt [101]. Ein RCA-gereinigter und ein 10 min im Sauerstoffplasma behandelter Siliziumwafer wurden nach ihren Vorbehandlungen in DI-Wasser gespült und bei Raumtemperatur (ohne Infrarot-Lampen) trockengeschleudert. Nach einer ellipsometrischen Bestimmung der Schichtdicken des Oberflächenoxids sind die Wafer unter einer Argon-Atmosphäre jeweils getrennt in einem 1-Okten-Bad ($H_2C=C_7H_{14}$) für 30 min gelagert worden. Anschließend erfolgte eine Wärmebehandlung der Wafer im 1-Okten-Bad bei etwa 100°C für 10 min, wobei es zum Aufbrechen der Peroxidbindungen gefolgt von einer Reaktion der entstandenen Radikale mit den auf der Oberfläche lagernden langkettigen 1-Okten Molekülen kommt (siehe dazu Abb. 5.16). Silanolgruppen sollten keine Reaktionen mit den Oktenmolekülen eingehen.

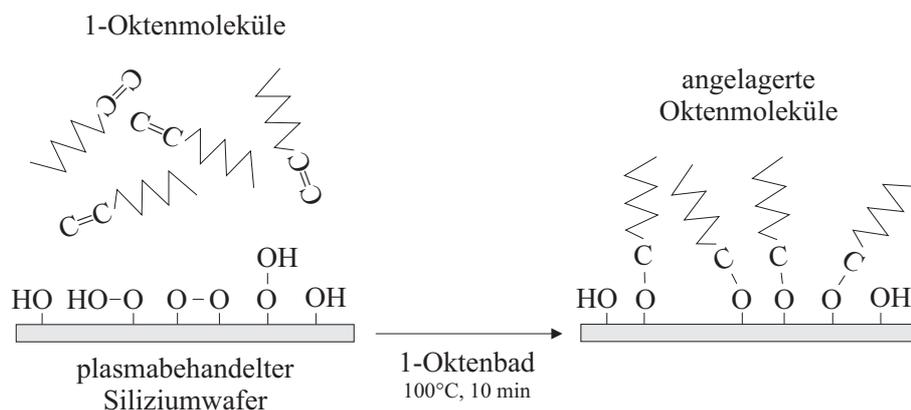


Abbildung 5.16.: Schematische Darstellung des Ablaufs der Anlagerung von Oktenmolekülen an eine plasmabehandelte Siliziumoberfläche über die Aufspaltung von Peroxidverbindungen

Schließlich wurden die abgekühlten Wafer in einer Folge aus Aceton-, Isopropanol- und DI-Wasser-Bädern teilweise mit Ultra- oder Megashall gereinigt, um die noch verbliebenen, nicht an der Oberfläche angelagerten Moleküle zu entfernen, und nochmals trocken-

geschleudert. Eine erneute ellipsometrische Schichtdickenmessung sowie Kontaktwinkelmessungen an DI-Wassertropfen lieferten Informationen über den veränderten Oberflächenzustand. Tabelle 5.3 gibt eine Übersicht über die ermittelten Parameter.

Tabelle 5.3.: Meßergebnisse der Untersuchungen zu Oberflächenperoxiden bzw. -hydroperoxiden

Untersuchung	RCA-gereinigte Siliziumoberfläche	O ₂ -plasmabehandelte Siliziumoberfläche
Kontaktwinkel vor Okten-Bad	< 5°	< 5°
Kontaktwinkel nach Okten-Bad	30° ± 5°	67° ± 3°
Schichtdicke vor Okten-Bad	1,54 nm ± 0,03 nm	2,10 nm ± 0,03 nm
Schichtdicke nach Okten-Bad	1,75 nm ± 0,03 nm	2,98 nm ± 0,03 nm
Differenz der Schichtdicken	≈ 0,21 nm	≈ 0,88 nm

Wie die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen und der ellipsometrischen Schichtdickenmessungen zeigen, kommt es durch das Angebot an Okten in beiden Fällen zu einer Modifikation der Oberfläche, die zu einer Hydrophobisierung derselben führt. Der Grund für diese Beobachtung liegt in den Oktenmolekülen, die offenbar auf beiden Waferoberflächen verblieben sind. Die Vielzahl der Wasserstoffatome der Oktenmoleküle wirken wasserabweisend. Dabei ist am unterschiedlichen Grad der Hydrophobisierung zu erkennen, daß der Effekt für die plasmabehandelten Oberflächen deutlich stärker ausgeprägt ist.

Betrachtet man nun den Zuwachs der Schichtdicken (Siliziumoxid/Okten-Schichtsystem) auf beiden Oberflächen, so wird schnell klar, daß trotz der identischen Oktenbehandlung auf den verschiedenen Ausgangswafern unterschiedliche Prozesse abgelaufen sein müssen. Während die Schichtdicke der plasmabehandelten Siliziumwafer um etwa 9 Å zunimmt, sind es auf den RCA-gereinigten Wafern nur rund 2 Å. Wie man in diversen Untersuchungen zur Anlagerung langkettiger Moleküle auf Oberflächen erkannt hat, positionieren sich die Moleküle durch die Bindung in einem bestimmten Winkel zur Oberfläche, das heißt, sie liegen nicht parallel zur Oberfläche vor [97, 102]. Der Schichtdickenzuwachs im Fall der plasmabehandelten Wafer läßt daher eine Anlagerung der Oktene vermuten. Im Gegensatz dazu ist bei den RCA-gereinigten Wafern nur von vereinzelt, lose auf der Oberfläche verbliebenen Oktenmolekülen auszugehen, da die Oberflächenspezies RCA-gereinigter Wafer (im wesentlichen Wasser und Silanolgruppen) nach der beschriebenen Prozedur ja nicht mit den Oktenmolekülen reagieren. Diese Vermutung wird durch die Tatsache bestätigt, daß eine wiederholte Reinigung der oktenbelasteten Wafer (Folge von Aceton-, Isopropanol- und DI-Wasserbädern) den Kontaktwinkel eines DI-Wassertropfens auf den RCA-gereinigten Oberflächen weiter reduziert – offenbar lassen sich die ungebundenen Oktenmoleküle nur sehr

5. Untersuchungen an plasmabehandelten Oberflächen

schwer von der Oberfläche abwaschen – während für die plasmabehandelten Oberflächen dies jedoch nicht beobachtet wird.

Unter der Voraussetzung, es existieren keine weiteren chemischen Verbindungen auf der Oberfläche eines plasmabehandelten Siliziumwafers, die ein Anlagern der Oktenmoleküle ermöglichen, können diese Untersuchungsergebnisse als indirekter Beweis für das Vorhandensein von Peroxiden bzw. Hydroperoxiden betrachtet werden.

6. Untersuchungen an plasmabehandelten Grenzflächen

In diesem Kapitel sollen nun die Ergebnisse der Charakterisierung der gebondeten Waferpaare dargestellt werden. Auch hier erscheint eine Betrachtung der Differenzen in den Eigenschaften der plasmabehandelten und RCA-gereinigten Waferpaare sinnvoll, da nur auf der Grundlage der bereits bekannten Tatsachen für das hydrophile Waferbonden Rückschlüsse auf die durch ein Plasma verursachten spezifischen Veränderungen gezogen werden können.

6.1. Bonden und Nachbehandlung der Waferpaare

Wie im Abschnitt **5.1 Vorbehandlungen** beschrieben, wurden die Wafer nach ihrer Reinigung in mehrere Gruppen aufgeteilt und dann ihren experimentellen Bestimmungen zugeführt. Während einige Wafer jeder Gruppe für die Oberflächenuntersuchungen dienten, wurde die Mehrzahl aller Wafer zum Bonden gleichartiger und aus verschiedenen Gruppen kombinierter Waferpaare verwendet. Zudem bestimmten die Ergebnisse der zeitabhängigen Kontaktwinkel-Experimente einen Versuchsplan zum Bonden plasmabehandelter und gelagerter Siliziumwafer. Je nach Art der Vorbehandlung ist in wenigen Fällen auf die finale DI-Wasserspülung und demzufolge auch auf das Rotationstrocknen verzichtet worden. Die Bondexperimente erfolgten im Reinraum, wobei sich alle Waferpaare spontan bonden ließen.

Abbildung 6.1 zeigt am Beispiel der IR-Transmissions-Bilder verschieden plasmabehandelter Waferpaare die Qualität der Bondgrenzfläche, sowohl für unstrukturierte, als auch für strukturierte Waferoberflächen. Abgesehen von wenigen Blasen im Randbereich der Paare, die im wesentlichen auf die Art und Weise des Wafertransportes bzw. seiner Lagerung (Pinzetten, Abstandshalter in der Bondmaschine) zurückzuführen sind, lassen sich keine Grenzflächenblasen beobachten.

Da der Bondprozeß erst beim Entladen der Bondmaschine durch den geringen Anpreßdruck der Teflonzange initiiert wurde, konnte bei allen plasmabehandelten – in Ausnahmefällen auch bei RCA-gereinigten – Waferpaaren das Ausbreiten der Bondwelle mittels der IR-Transmissions-Kamera nachvollzogen werden. Ein Vergleich der Dauer, in der das Waferpaar komplett bondet, zeigt, daß die mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit der Bondwelle für plasmabehandelte Waferpaare etwa 4 mm/s beträgt und damit deutlich geringer ist als in RCA-gereinigten Waferpaaren (10 - 30 mm/s) [36]. Erfahrungsgemäß treten derartige Geschwindigkeitsreduzierungen infolge einer zwischen beiden Wafern

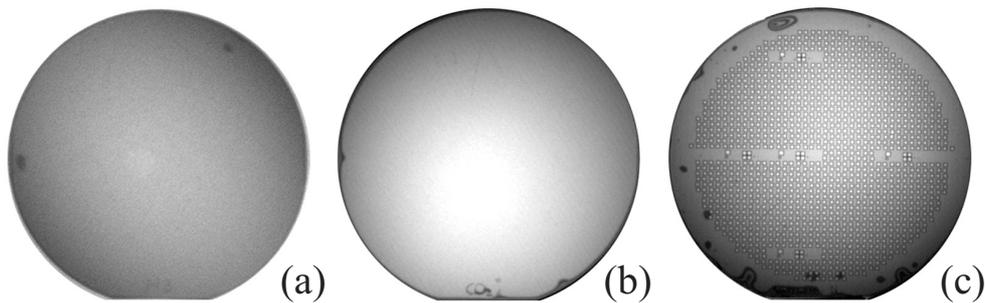


Abbildung 6.1.: IR-Transmissions-Bilder verschieden behandelter und gebondeter 100 mm Waferpaare; (a) O₂-Plasma (15 min), (b) CO₂-Plasma (10 min) und (c) strukturiert, N₂-Plasma (10 min)

herrschenden mechanischen Spannung auf. Die Messungen der Waferdurchbiegung, welche neben der Welligkeit der Waferoberfläche allgemein als maßgebliche Ursache für die auftretenden Spannungen gesehen werden, haben vor und nach einer Plasmabehandlung im wesentlichen gleiche Werte geliefert. Daher dürfte der Grund für diese Diskrepanz hauptsächlich in den Modifikationen der Oberfläche liegen. Eine überlagerte Tendenz zu geringeren Ausbreitungsgeschwindigkeiten entsprechend dem Grad der Aufräumung der Oberfläche durch verlängerte Plasmabehandlungen ließ sich nur erahnen. Offenbar tritt dieser Effekt unabhängig von der Art des Plasmagases auf, da auch für Stickstoff und Kohlendioxid geringere Bondwellengeschwindigkeiten beobachtet worden sind.

Nach dem Bonden wurden wiederum einige Waferpaare für weiterführende Untersuchungen an raumtemperaturgebondeten Waferpaaren zurückgehalten. Der Hauptteil der Waferpaare vollzog jedoch verschiedene Wärmebehandlungen bei Temperaturen zwischen 100 und 500°C hauptsächlich unter normalen atmosphärischen Bedingungen, deren Dauer zwischen 0,5 und 10 h variierten.

6.2. Bondenergie und Bruchspannung

Das wesentliche Ziel des Niedertemperatur-Waferbondens besteht in der Steigerung der Bondenergie bei geringen Temperaturen der Wärmebehandlung. Allein die Existenz einer Differenz zwischen der Bondenergie eines RCA-gereinigten und eines plasmabehandelten Waferpaares gibt den Anlaß für diese Arbeit. Für ein Verständnis dieses Effektes ist es jedoch auch notwendig, das temperatur- und zeitabhängige Verhalten der Bondenergie eines Waferpaares möglichst genau zu erfassen. Daher wurde eine Vielzahl von Klingentests und Zugprüfversuchen an den verschiedenen Waferpaarkombinationen durchgeführt. Abbildung 6.2 etwa zeigt einen Vergleich der mittels Klingentest bestimmten Bondenergien RCA-gereinigter und plasmabehandelter Waferpaare in Abhängigkeit der Temperatur. Alle für diesen Vergleich genutzten Waferpaare wurden direkt nach der Reinigung bzw. Plasmabehandlung und der finalen DI-Wasserspülung gebondet, wobei beide Wafer eines Paares die gleiche Vorbehandlung vollzogen haben.

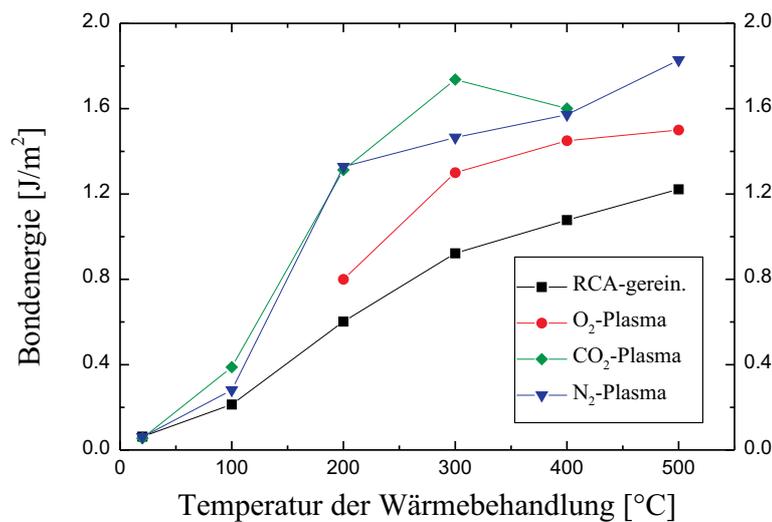


Abbildung 6.2.: Bondenergie verschieden vorbehandelter Waferpaare in Abhängigkeit der Temperatur der Wärmebehandlung – die Dauer der Wärmebehandlung betrug jeweils 2 h

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, haben alle Waferpaare nach dem Raumtemperatur-Bonden nahezu die gleiche Bondenergie im Bereich um etwa 50 bis 100 mJ/m². Es ist daher davon auszugehen, daß der Effekt der Oberflächenmodifikation durch eine Plasmabehandlung in diesem Stadium noch keine Auswirkungen auf die Bondenergie hat. Im Bereich bis zu 200°C kommt es dann in den plasmabehandelten Waferpaaren zu einer beachtlichen Steigerung der Bondenergie, die im Fall des Kohlendioxid- und Stickstoffplasmas teilweise bis zu 100 % beträgt. Ab 200°C nimmt die Bondenergie in allen Waferpaaren mit vergleichbaren Steigerungsraten zu, so daß sich ein annähernd konstanter Offset zwischen den RCA-gereinigten und den plasmabehandelten Waferpaaren bildet. Lediglich im Fall des Sauerstoffplasmas ist die Erhöhung der Bondenergie nicht so ausgeprägt wie für die beiden anderen Plasmen. Auf eine Erklärung dieses Phänomens, welche weitere Untersuchungsergebnisse aus dem Bereich der Grenzflächenblasenbildung voraussetzt, soll später genauer eingegangen werden. Die Tatsache, daß die Bondenergie nach einer Plasmabehandlung und einer Wärmebehandlung bei Temperaturen über 200°C gegenüber den RCA-gereinigten Waferpaaren keinen zusätzlichen Zuwachs erfährt, läßt vermuten, daß der wesentliche Effekt des Plasmas bereits bei Temperaturen bis zu 200°C zum Tragen kommt. In der Betrachtung der Abbildung 6.2 darf jedoch der meßtechnische Fehler des Klingentests, der trotz statistischer Mittelwerte aus einer Vielzahl von Messungen immerhin bis zu 30 % betragen kann, nicht vernachlässigt werden.

Eine Untersuchung der Bondenergie bezüglich der Dauer der Wärmebehandlung sollte zeigen, in welchem Maß die Umwandlungen in der Bondgrenzfläche ablaufen. Es zeigt sich, daß für Temperaturen über 200°C bereits etwa 2 h ausreichen, um in den Sättigungsbereich der Bondenergie zu gelangen. So macht die Steigerung der Bondenergie eines bei 400°C für 10 h getemperten Waferpaares gegenüber der eines bei gleicher Temperatur für 2 h wärmebehandelten Paares nur etwa 10 % aus. Generell gilt, je niedriger die Temperatur

der Wärmebehandlung ist, desto länger dauert es, bis der Sättigungsbereich der Bondenergie erreicht ist.

In den einschlägigen Publikationen zu Untersuchungen an plasmabehandelten Waferpaaren wird zwar immer von einer Zunahme der Bondenergie berichtet, jedoch läßt sich im Gegensatz zu den RCA-gereinigten Referenzpaaren kein gemeinsamer Nenner in Bezug auf die einzelnen, mittels Klingentest gemessenen temperaturabhängigen Bondenergieverläufe finden [6, 7, 8, 9, 59, 61, 86, 103, 104]. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Modells von Stengl *et al.* [40] haben Berechnungen ergeben, daß, wenn die Steigerung der Bondenergie nur auf einer Erhöhung der Anzahl der Bondplätze zurückzuführen ist, für die Anwendung eines Sauerstoffplasmas Bondstärken bis zu $1,7 \text{ J/m}^2$ nach einer Temperung bei 200°C bzw. bis zu $2,2 \text{ J/m}^2$ nach 400°C theoretisch und auch praktisch möglich sind [6].

Für das Sauerstoffplasma ist in Analogie zur den Kontaktwinkelmessungen die Bondenergie in Abhängigkeit der Lagerungsdauer nach der Plasmabehandlung und vor dem Waferbonden untersucht worden. In Abbildung 6.3 sind die Ergebnisse für drei verschiedene Temperaturen der Wärmebehandlung dargestellt.

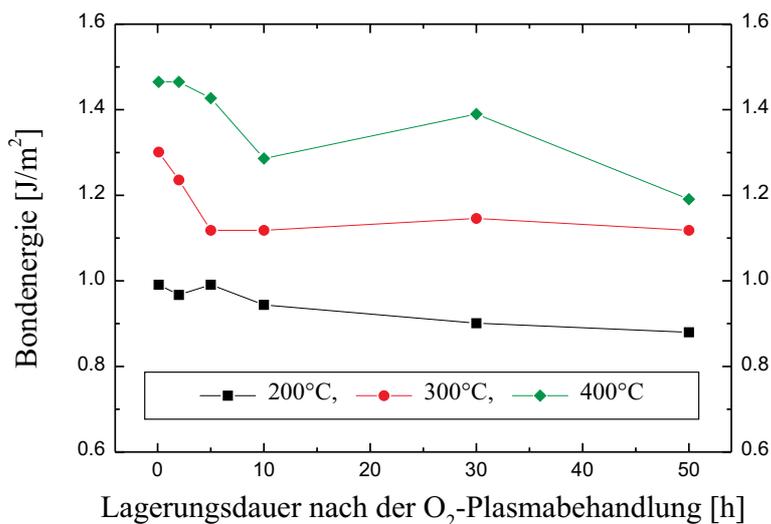


Abbildung 6.3.: Bondenergie O_2 -plasmabehandelter (5 min) Waferpaare in Abhängigkeit der Lagerungsdauer nach der Plasmabehandlung und vor dem Bonden

Neben der Tatsache, daß auch eine Lagerung der Wafer bis zu 50 h nach der Plasmabehandlung zu höheren Bondenergien führt als für RCA-gereinigte Waferpaare, ist gleichzeitig eine Reduzierung mit zunehmender Lagerungsdauer zu verzeichnen. Ein Vergleich der berechneten Oberflächenspannungen (siehe Abb. 5.10) mit den gemessenen Bondenergien läßt vermuten, daß die Bondenergie in direktem Zusammenhang mit der Aktivierung der Waferoberflächen steht. Da die Oberflächenaktivierung binnen weniger Stunden nach der Plasmabehandlung nahezu komplett verschwindet, läßt auch die Bindungsstärke der Waferpaare entsprechend nach.

Ebenso scheint im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessungen das Verhalten der Bondenergie in Abhängigkeit der Dauer der Plasmabehandlung von Inter-

esse. Sollte die Bondenergie tatsächlich direkt mit dem Grad der Oberflächenaktivierung korrelieren, müßte, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Oberflächenspannung (siehe Abb. 5.12), die Bondenergie für längere Behandlungszeiten wieder abnehmen. Wie Abbildung 6.4 zeigt, scheint sich diese Annahme zu bestätigen.

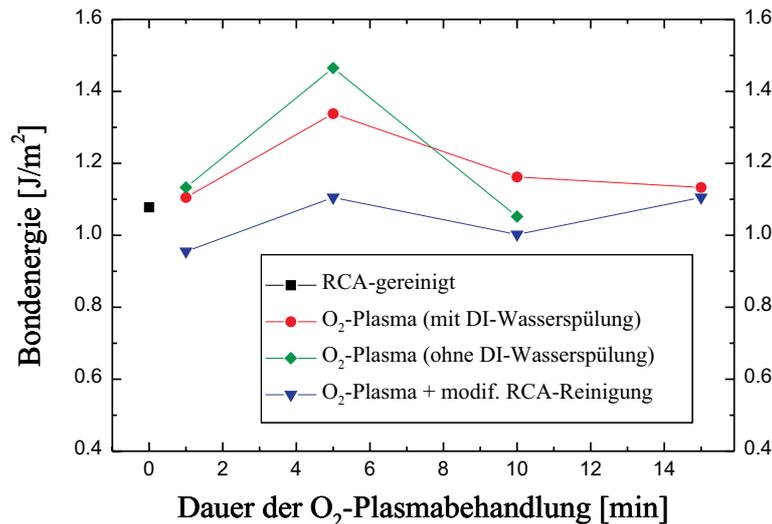


Abbildung 6.4.: Bondenergie nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 2 h in Abhängigkeit der O₂-Plasmabehandlungsdauer am Beispiel verschieden gebondeter Waferpaare im Vergleich zu RCA-gereinigten Waferpaaren

In der Tat ist, in Analogie zur Oberflächenspannung, die Bondenergie für kurzzeitig plasmabehandelte Siliziumwafer nicht viel höher als die der RCA-gereinigten Waferpaare. Ebenso tritt bereits nach 5 min in einem Sauerstoffplasma eine deutliche Steigerung ein. Mit zunehmenden Behandlungszeiten nimmt dann auch die Bondenergie wieder ab. Dabei machte es kaum einen Unterschied, ob die plasmabehandelten Wafer vor dem Bondprozeß eine finale DI-Wasserspülung erfuhren oder nicht. Auch in Bezug auf die Bondenergie ist daher von einer optimalen Plasmabehandlungsdauer zwischen 1 und 15 min auszugehen. Interessant ist, daß auch jene Waferpaare eine Steigerung der Bondenergie verzeichnen, die nicht vor dem Bonden in DI-Wasser gespült worden sind.

Werden die Wafer nach dem Plasma nochmals einer RCA-Reinigung bzw. einer modifizierten RCA-Reinigung (verringerte Temperatur und Dauer des Reinigungsbades) unterzogen, verändert sich der Zustand der Oberflächen hingegen so weit, daß der Effekt des Plasmas wieder ausgeglichen wird. Unabhängig von der Plasmabehandlungsdauer erreicht die Bondenergie nur die Größenordnung eines RCA-gereinigten Waferpaares, entgegen den Ergebnissen von [105], die auf diese Weise die Bondenergie nochmals erheblich steigern konnten.

Verschiedene weiterführende Untersuchungen einer Korrelation der Bondenergie bezüglich diverser Randbedingungen, wie etwa die Nutzung des Äztunnels oder die Durchführung eines HF-Dips zwischen den unterschiedlichen chemischen Reinigungsprozeduren, offenbarten im Rahmen der Meßgenauigkeiten keine wesentlichen (teilweise nicht einmal

reproduzierbaren) Erkenntnisse, welche zur Klärung des Phänomens der Steigerung der Bondenergie unter Anwendung einer Plasmabehandlung hätten beigetragen können. Auch die Ergebnisse der Waferpaar-Bondkombinationen verschieden behandelte Oberflächen ergänzten nur die bereits bekannten Beobachtungen.

In einer Arbeit von Amirfeiz *et al.* [59] wurde von einer Steigerung der Bondenergie bei Raumtemperatur ohne eine weitere Wärmebehandlung kurzzeitig O₂- und Ar-plasmabehandelte und „*in situ*“ gebondeter Silizium- und Quarzglas/Silizium-Waferpaare berichtet. Der Effekt ist für RCA-gereinigte Waferpaare schon länger bekannt, jedoch betrug der Zuwachs an Bondstärke nie so viel, daß die Waferpaare nicht ohne weiteres wieder getrennt werden konnten [53] und vollzog sich im Rahmen einiger Wochen oder Monate. Im Fall der genannten Publikation hingegen konnten innerhalb weniger Stunden Bondenergien bis zu 1,6 J/m² erreicht werden. Die Autoren erklären das beobachtete Phänomen mit der Bildung von ungeordneten Oberflächenstrukturen während der Plasmabehandlung, in deren Folge das Oberflächenoxid verstärkt porös wird. Nach dem Bondprozeß könnte das Grenzflächenwasser dann relativ leicht in diese porösen Strukturen abdiffundieren, wodurch bereits bei Raumtemperatur die Silanol-Gruppen der gegenüberliegenden Oberflächen in Kontakt gelangen und unter der Bildung von kovalenten Siloxan-Bindungen kondensieren. Dieser Effekt ließ sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nachvollziehen, wenngleich auch eine geringfügige Steigerung der Bondenergie im Vergleich zu RCA-gereinigten Waferpaaren auftritt. Abbildung 6.5 zeigt die Bondenergie der verschiedenen Waferpaare in Abhängigkeit der Lagerungsdauer bei Raumtemperatur nach dem Waferbonden. Gerade dieses Beispiel für die teilweise extremen Diskrepanzen zwischen den Untersuchungsergebnissen an plasmabehandelten Waferpaaren verschiedener Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Randbedingungen macht deutlich, daß ein direkter quantitativer Vergleich der weltweit erzielten Resultate nicht sinnvoll ist.

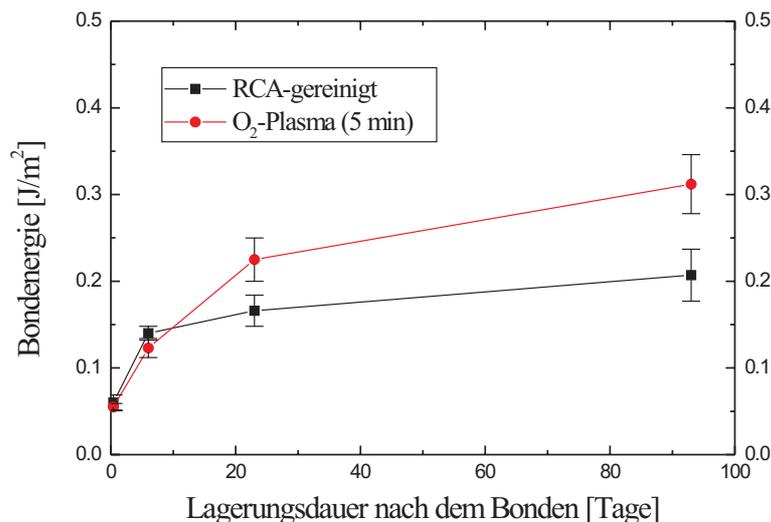


Abbildung 6.5.: Steigerung der Bondenergie verschieden behandelter Waferpaare in Abhängigkeit der Lagerungsdauer bei Raumtemperatur nach dem Waferbonden

Neben den nur mit einem natürlichen Oxid bedeckten Siliziumwafern wurden zusätzlich einige Wafer thermisch oxidiert, anschließend RCA-gereinigt und mit oder ohne eine O_2 -Plasmabehandlung analog den bereits beschriebenen Bedingungen gebondet. Die temperaturabhängigen Bondenergien dieser Waferpaare sind in Abbildung 6.6 exemplarisch für zwei Dicken des Oxids (100 und 500 nm) dargestellt. (Zu beachten ist, daß die Dicke des Grenzflächenoxids natürlich doppelt so groß ist, da nur gleichartige Wafer gebondet worden sind.)

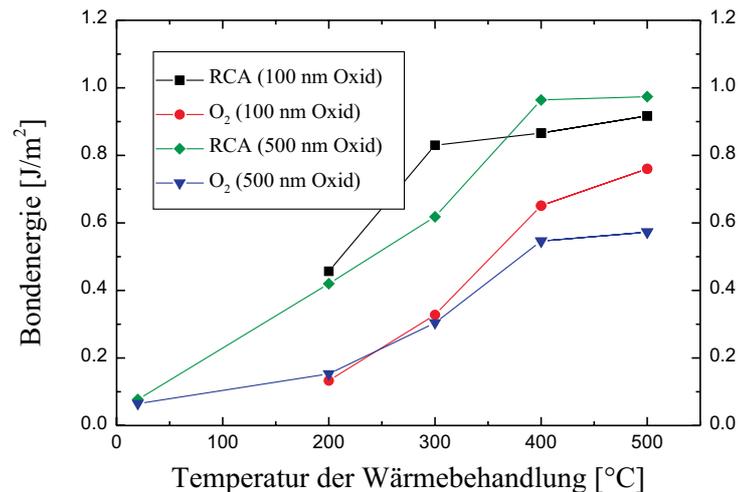


Abbildung 6.6.: Bondenergie thermisch oxidiert und O_2 -plasmabehandelter Waferpaare in Abhängigkeit der Wärmebehandlung im Vergleich zu einem RCA-gereinigten Waferpaar (Temperung jeweils 2 h)

Auch hier zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen behandelten Waferpaaren. Nach der Behandlung in einem Sauerstoffplasma werden im Vergleich zur RCA-Reinigung nur geringere Bondenergien erreicht. Während die Dicke des Oxids im Fall der RCA-gereinigten Waferpaare scheinbar keinen Einfluß hat, läßt sich bei den plasmabehandelten Paaren eine Tendenz zu nochmals geringeren Bondenergien bei zunehmender Oxidschichtdicke verzeichnen. Betrachtet man neben diesen Resultaten nochmals Abbildung 6.2, wird der generelle Verlust an Bondstärke für die oxidiert gebondeten Waferpaare deutlich. In ähnlicher Form wurde dieser Effekt bereits in früheren Untersuchungen festgestellt [10, 106].

Eine Erklärung für die geringeren Bondenergien ist in den Eigenschaften des thermischen Oxids zu suchen. Bekanntermaßen müssen ja erst die nach dem Bondprozeß an der Grenzfläche vorliegenden Wassermoleküle abdiffundieren, bevor es zu einer Kondensation der gegenüberliegenden Silanol-Gruppen der Waferoberflächen und damit zu einer deutlichen Zunahme der Bondenergie kommen kann. Da jedoch das thermische Oxid von seiner Natur her eine höhere Volumendichte besitzt und der Diffusionsweg der Wassermoleküle je nach Dicke des Oxids teilweise deutlich länger ist, wird der Abtransport der Wassermoleküle erschwert. Weiterführende Untersuchungen konnten bestätigen, daß beim Bonden eines thermisch oxidierten gegen einen natürlich oxidierten Siliziumwafer die

Bondstärke verglichen mit dem Fall zweier thermisch oxidiertes Wafer klar erhöht werden kann [10].

Dennoch bleibt unklar, was bei den plasmabehandelten, thermisch oxidierten Siliziumwafern, deren Oberflächenmodifikationen im Rahmen der für die natürlich oxidierten Oberflächen ermittelten Parametern liegen, zu der beobachteten zusätzlichen Reduzierung der Bondenergie führt.

Wie bereits bei der Erläuterung der Abbildung 6.2 hervorging, kommt es bei der Anwendung eines Sauerstoffplasmas vor dem Bonden zwar ebenfalls zu einer Steigerung der Bondenergie, jedoch fällt diese, wie im Abschnitt **6.3 Bildung von Grenzflächenblasen** noch erklärt wird, auf Grund einer Vielzahl von Grenzflächenblasen im Randbereich der Waferpaare etwas geringer aus, als beispielsweise bei einem Stickstoff- oder Kohlendioxidplasma. Um zu zeigen, daß es dennoch auch in den blasenfreien Bereichen der O₂-plasmabehandelten Waferpaare zu einer deutlichen Verbesserung der Bindungsstärke kommt, sind an verschiedenen O₂-plasmabehandelten Waferpaaren (variierende Behandlungsdauer) Zugprüfversuche durchgeführt worden. Zu diesem Zweck wurden alle Waferpaare bei 300°C für 1 bis 10 h wärmebehandelt und anschließend aus der Mitte der Paare Proben für die Zugprüfversuche herausgeschnitten bzw. herausgesägt. Eine anschließende Ultraschallinspektion stellte sicher, daß nur Proben ohne sichtbare Grenzflächenblasen für die Zugprüfversuche verwendet wurden. Abbildung 6.7 zeigt die gemessenen Bruchspannungen der unterschiedlichen Proben in Abhängigkeit der Dauer der Wärmebehandlung im Vergleich zu einem RCA-gereinigten Waferpaar, das bei 1000°C für 2 h getempert wurde. Jeder Meßpunkt stellt das Mittel aus mindestens 3 Meßproben dar, wobei der mittlere Fehler 20 % nicht übersteigt. Die Blasenfreiheit der Bondgrenzfläche wurde vor den Zugprüfversuchen mittels Ultraschallmikroskopie nachgewiesen.

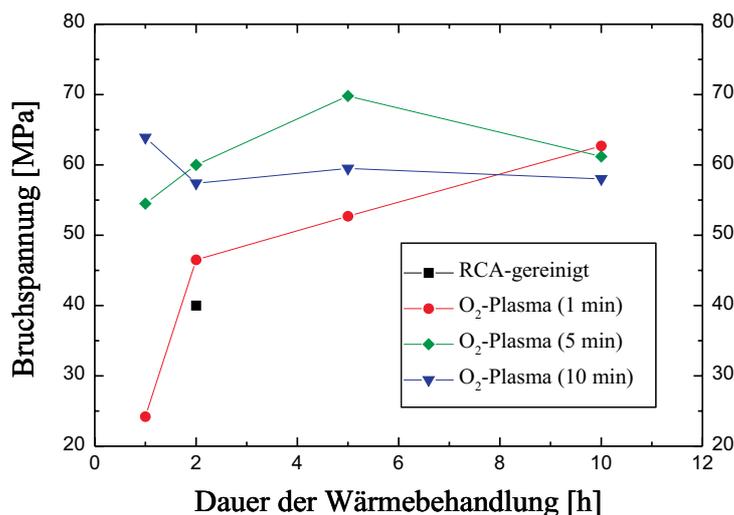


Abbildung 6.7.: Bruchspannung unterschiedlich lang O₂-plasmabehandelter und bei 300°C getempert Waferpaare in Abhängigkeit der Dauer der Wärmebehandlung verglichen mit einem RCA-gereinigten Waferpaar, welches bei 1000°C für 2 h getempert wurde [107]

Im allgemeinen sind die Proben nicht an der Grenzfläche, sondern im Siliziumfestkörper gerissen bzw. gebrochen. Nur in Ausnahmefällen, insbesondere bei den nur kurzzeitig plasmabehandelten Waferpaaren, konnten in der Begutachtung der Bruchflächen nach dem Zugprüfversuch glatte Bruchflächen beobachtet werden. Zudem ist in vielen Fällen der Klebstoff zwischen Probe und Probenhalter ausgerissen, was unter der Voraussetzung einer optimalen Probenpräparation sogar noch höhere Bruchspannungen der Bondgrenzfläche vermuten läßt. Gut erkennbar können mit einer Sauerstoffplasmabehandlung von 5 min Bruchspannungen erreicht werden, die etwa 50 % höher sind, als die eines komplett ausgeheizten RCA-Waferpaares. Anhand dieser Ergebnisse wird in eindrucksvoller Weise gezeigt, wie hoch das tatsächliche Ausmaß der Steigerung der Bindungsstärke nach einer Plasmabehandlung ist. Auch hier bestätigt sich nochmals, daß eine Wärmebehandlungsdauer von etwa 2 h ausreicht, um in die Nähe des Sättigungsbereiches der Bondenergie bzw. der Bruchspannung zu gelangen.

6.3. Bildung von Grenzflächenblasen

Ogleich in den wenigsten Publikationen über das Waferbonden plasmabehandelter Waferpaare auf die Bildung von Grenzflächenblasen eingegangen wird, ist es doch ein wichtiges Charakterisierungsmerkmal, das in Bezug auf die Art der Vorbehandlung durchaus Informationen über die an der Bondgrenzfläche ablaufenden Prozesse preisgeben kann. In der vorliegenden Arbeit wird daher vergleichsweise ausführlicher auf die beobachteten Blasenphänomene eingegangen.

Wie für das Bondverhalten RCA-gereinigter Waferpaare bekannt ist, entwickeln sich auch im Fall der plasmabehandelten Waferpaare während der Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen 100 und 500°C Grenzflächenblasen, die sich jedoch im Vergleich zu den RCA-gereinigten Waferpaaren durch ihre Vielzahl, Größe und Verteilung in Abhängigkeit des verwendeten Plasmagases hervorheben. Abbildung 6.8 zeigt am Beispiel der IR-Transmissions-Bilder eines nach einer Sauerstoffplasmabehandlung gebondeten und bei unterschiedlichen Temperaturen wärmebehandelten Waferpaares die Blasenentwicklung.

Während nach einer Temperung bei 100°C noch keine Blasen in der Bondgrenzfläche sichtbar sind, treten ab 200°C eine ganze Reihe kleinerer Blasen (im mm-Bereich) in einem konzentrischen Ring um die Mitte des Waferpaares sowie etwa 10 größere Blasen (bis zu 1 cm Durchmesser) im Zentrum des Paares auf. Entsprechend den Modellvorstellungen zum Waferbonden findet im Temperaturbereich bis zu 200°C die Abdiffusion der Grenzflächenwassermoleküle durch das Grenzflächenoxid in Richtung des Silizium-Basismaterials statt, wo es unter Formierung neuen Oxids gasförmigen Wasserstoff bildet (siehe dazu Gleichung (2.3)). Dieses Wasserstoffgas wird als Hauptursache der Blasenbildung angesehen [45]. Bis zu Temperaturen um 200°C sollte dieses Stadium der Wasserdiffusion allmählich abgeschlossen sein, was sich in der ab dieser Temperatur annähernd konstant verbleibenden Bondenergie zeigt (siehe nochmals Abb. 2.7). Analog zur temperaturabhängigen Entwicklung der Bondenergie O₂-plasmabehandelter Waferpaare verhält sich auch die Blasenentwicklung. Bis zu einer Temperatur von 500°C findet, abgesehen von einem geringfügigen Blasenwachstum, keine weitere Blasen Neubildung statt. In einer kürzlich pu-

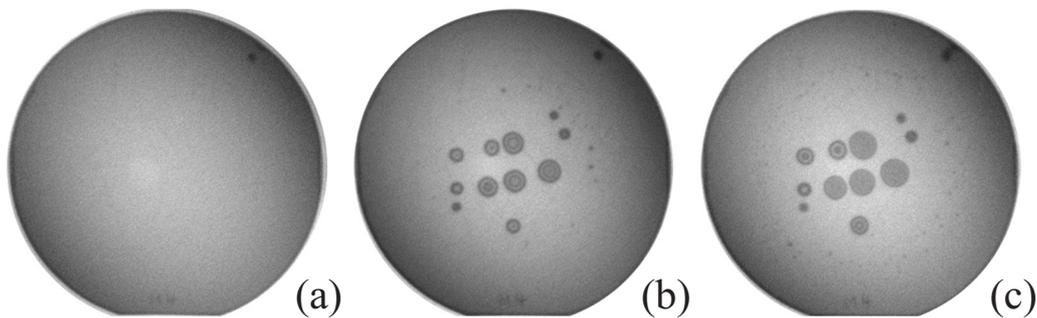


Abbildung 6.8.: Entwicklung der Grenzflächenblasen eines im Sauerstoffplasma behandelten (15 min) und gebondeten 100 mm Waferpaares in Abhängigkeit der Temperatur der Wärmebehandlung; IR-Transmissions-Bilder nach (a) Raumtemperatur-Waferbonden, (b) 200°C und (c) 500°C für je 2 h

blizierten Untersuchung an plasmabehandelten Waferpaaren wurde ein ähnliches Verhalten bezüglich der Blasenbildung beobachtet [104].

Bei der Inspektion der im Sauerstoffplasma behandelten Waferpaare mit einem Ultraschallmikroskop wurde in deren Randbereichen in scheinbar zufälliger Anordnung eine Vielzahl von sehr kleinen Blasen, sogenannten Mikroblasen (für die IR-Transmission zu klein), sichtbar, die, verglichen mit den alternativen Plasmen, in direktem Zusammenhang zu den geringeren Bondenergien dieser Waferpaare zu stehen scheint. Tatsächlich wurden während des Klingentests beim Einführen der Klinge in das gebondete Waferpaar deutliche Sprünge der Bondgrenze, begleitet von akustischen Geräuschen, beobachtet (vergleichbar mit dem Platzen kleiner Blasen). Möglicherweise lassen sich die niedrigeren Bondenergien durch ein Aufsprengen der Mikroblasen erklären. Berechnungen haben gezeigt, daß der Innendruck der Grenzflächenblasen von ihrer Größe abhängt. Üblicherweise nimmt er mit wachsendem Blasendurchmesser ab [2]. Demnach könnte ein Kontakt der Klinge zu einer Mikroblase deren Aufplatzen verursachen, was zu einem zusätzlichen Aufreißen bzw. Aufsprengen des Waferpaares und damit zu größeren Rißlängen im Klingentest führen würde. Unter diesem Aspekt sind die ermittelten Bondenergien als zu gering anzusehen bzw. der Klingentest als ungeeignete Meßmethode zu betrachten. Eine Korrekturrechnung erscheint jedoch auf Grund zu vieler unbekannter Parameter nicht sinnvoll durchführbar.

Für den Fall einer Behandlung im Sauerstoffplasma sind die blasenspezifischen Parameter detaillierter untersucht worden. Offenbar hängen die Größe und Anzahl der Blasen sowie ihre Verteilung neben der Dauer der Plasmaeinwirkung auch von der Lagerung der Wafer nach der Behandlung bzw. vor dem Bonden, ähnlich den bei der Oberflächenspannung und Bondenergie beobachteten Lagerungseffekten, ab. Ebenso spielen die Kombination der Waferpaare und die Durchführung einer finalen DI-Wasserspülung eine Rolle. Als Beispiel zeigt Abbildung 6.9 die unterschiedliche Blasenbildung in Abhängigkeit der Dauer der O₂-Plasmabehandlung an drei verschiedenen, mit einem Ultraschallmikroskop aufgenommenen Ausschnitten gebondeter Waferpaare.

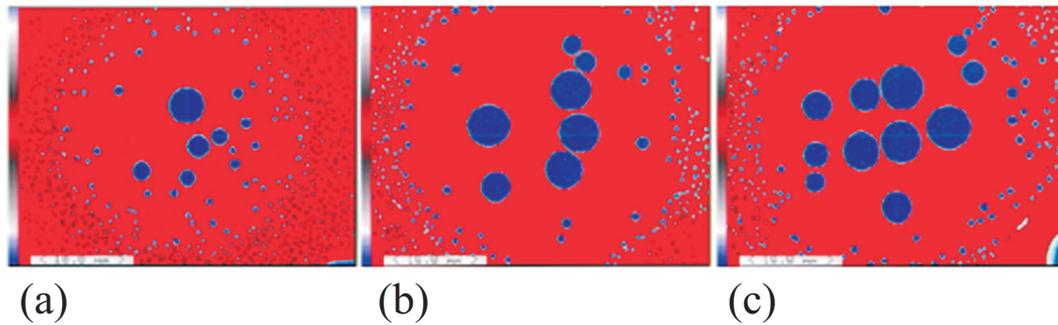


Abbildung 6.9.: Blasenbildung in Abhängigkeit der Dauer der O_2 -Plasmabehandlung; Ultraschallbilder aus der Mitte der gebondeten Waferpaare nach einer Wärmebehandlung bei $500^\circ C$ für 2 h, Behandlungsdauer (a) 1 min, (b) 10 min und (d) 15 min, Ausschnittgröße: $73 \times 55 \text{ mm}^2$

Gut zu erkennen sind die bereits erwähnten Mikroblasen in den Randbereichen der Waferpaare. Für ausgedehntere Plasmabehandlungen nimmt die Größe der Blasen im Zentrum der Waferpaare auf Kosten der Anzahl der kleineren Randblasen zu. Inwieweit diese Tendenz mit der Aufrauung der Oberfläche bzw. mit der strukturellen Veränderung des Oberflächenoxids in Zusammenhang steht, konnte nicht geklärt werden. Obwohl generell davon ausgegangen wird, daß auf der Waferoberfläche vorhandene Verunreinigungen als Kondensationskeime die Bildung von Grenzflächenblasen verursachen, sind jedoch auch Beeinflussungen durch die Mikrorauigkeit und Struktur des Oberflächenoxids nicht auszuschließen.

Werden die Waferpaare nach der Plasmabehandlung bzw. vor dem Bonden für einen definierten Zeitraum gelagert, ist in den Ultraschallbildern der Waferpaare bei leicht steigendem Blasendurchmesser im Zentrum eine Abnahme der Blasendichte zu verzeichnen. Direkt im Anschluß an eine O_2 -Plasmabehandlung (5 min) gebondete und bei $500^\circ C$ für 2 h wärmebehandelte Waferpaare zeigen etwa 22 Blasen/ cm^2 . 10 h später sind es 20 Blasen/ cm^2 und nach 50 h Lagerung bereits nur noch 13 Blasen/ cm^2 . Der mittlere Blasendurchmesser beträgt dabei etwa 1 mm. Wird auf die finale DI-Wasserspülung vor dem Bonden verzichtet, ergeben sich deutlich höhere Blasendichten, die jedoch eine ähnliche Tendenz bezüglich der Lagerungsdauer haben.

Sollten die beobachteten Grenzflächenblasen ihren hauptsächlichlichen Ursprung in Oberflächenverunreinigungen haben – solche, zumeist organische Kontaminationen sind als Kondensationskeime für Blasen bekannt – könnte die Clusterung der Verunreinigungen auf der Waferoberfläche eine Begründung für die unterschiedlichen Blasendichten sein. Eine leichte Vergrößerung der Blasendurchmesser bei gleichzeitiger Reduzierung ihrer Anzahl wäre die Folge. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß sich durch die verlängerte Lagerung der ungebondeten Siliziumwafer vermehrt Oberflächenverunreinigungen bilden, die zwar primär die Blasenmenge erhöhen, jedoch auf Grund von Ostwald-Reifungsprozessen während der Wärmebehandlung (die mittleren Blasenabstände sind ja dann auch kleiner) in Zusammenschlüssen mehrerer kleinerer Blasen und damit einer geringeren Blasendichte bei leicht größeren Blasendurchmessern resultieren. Durch

eine DI-Wasserspülung werden die Verunreinigungen teilweise wieder abtransportiert, was die im Vergleich zu den nicht DI-wassergespülten Waferpaaren niedrigeren Blasendichten erklärt.

Interessant ist auch ein Vergleich der Blasenentwicklungen in einem RCA-gereinigten und einem plasmabehandelten Waferpaar, welche ohne eine Wärmebehandlung über einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur unter normalen atmosphärischen Bedingungen gelagert wurden. In Analogie zu den Erkenntnissen verschiedener Autoren [5, 53] entwickelten sich in den RCA-gereinigten Waferpaaren schon innerhalb weniger Wochen vereinzelte, über die gesamte Grenzfläche verteilte Blasen. Nicht so im Fall der O_2 -plasmabehandelten Waferpaare. Auch mehr als 1 Jahr nach dem Bonden ließen sich nur wenige sehr kleine Blasen in der Bondgrenzfläche ausmachen.

Im Gegensatz zu den im Sauerstoffplasma behandelten Waferpaaren zeigen die nach einem Kohlendioxid- oder Stickstoffplasma gebondeten Paare schon nach einer Temperung bei 100°C vergleichsweise große Grenzflächenblasen (im cm-Bereich), die sich bei Zunahme der Temperatur der Wärmebehandlung noch vergrößern (siehe Abb. 6.10 (a)).

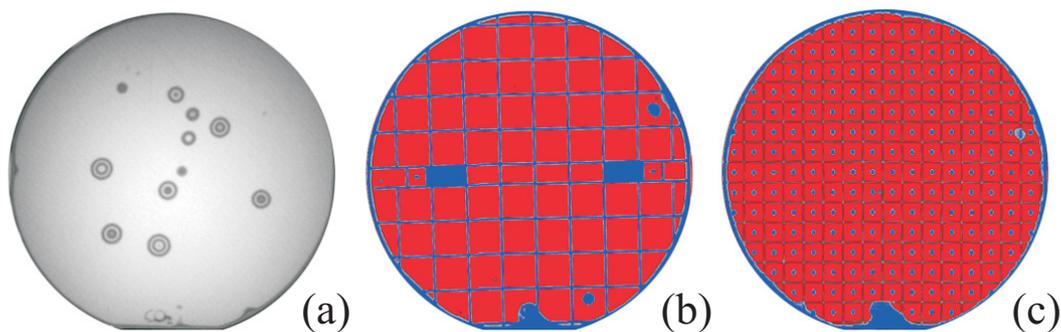


Abbildung 6.10.: (a) IR-Transmissions-Bild eines CO_2 -plasmabehandelten und bei 100°C für 2 h getemperten Waferpaares sowie die ultraschallmikroskopischen Aufnahmen eines (b) N_2 - und (c) eines CO_2 -plasmabehandelten Waferpaares; bei 400°C für 2 h wärmebehandelt ((b) und (c) enthalten Gräben- und Hohlraumstrukturen)

Da für die meisten Anwendungen der Waferbondtechnologie jedoch nur sehr selten das Bonden unstrukturierter Oberflächen von Interesse ist, sondern vielmehr bereits strukturierte bzw. prozessierte Oberflächen vorliegen, spielen die Blasenbildungen in der Industrie nur eine untergeordnete Rolle. Werden beispielsweise für die Waferbond-Experimente an plasmabehandelten Siliziumwafern strukturierte Waferoberflächen genutzt, sind nach den üblichen Wärmebehandlungsschritten bis zu 500°C nahezu keine Grenzflächenblasen zu beobachten. Die Abbildungen 6.10 (b) und (c) illustrieren die Ultraschallbilder eines N_2 - und eines CO_2 -plasmabehandelten und bei 400°C für 2 h getemperten Waferpaares, wobei je eine Oberfläche der Paare verschiedene Gräben- und Hohlraumstrukturen mit einer Tiefe von etwa $10\ \mu\text{m}$ enthält. Offenbar können die gebildeten Grenzflächengase entlang des Grabennetzwerkes, welches mit der Umgebungsatmosphäre verbunden ist, entweichen oder werden in

den Hohlraumstrukturen, begleitet von einer leichten Zunahme des Hohlraum-Innendruckes, eingeschlossen.

6.4. Grenzflächenmikroskopie

Während die IR-Transmissions- und die Ultraschallmikroskopie nur Informationen über die makroskopischen Strukturänderungen in der Bondgrenzfläche liefern, bietet die Transmissions-Elektronenmikroskopie die Möglichkeit der Beobachtung lokaler mikroskopischer Strukturen. Daher wurden an einer Vielzahl verschieden vorbehandelter und gebondeter Waferpaare Querschnittsproben der Bondgrenzfläche präpariert und mikroskopiert. Die Präparation der TEM-Proben erfordert jedoch eine ausreichende Bindungsstärke der Waferpaare – bei einer zu geringen Bondenergie entbonden die Probenstücke – so daß sich die Untersuchungen nur auf bereits wärmebehandelte Waferpaare beschränkten. Abbildung 6.11 zeigt in einem Vergleich repräsentative Ausschnitte der gewonnenen Querschnittsaufnahmen verschiedener Bondkombinationen aus RCA-gereinigten und O₂-plasmabehandelten Siliziumwafern.

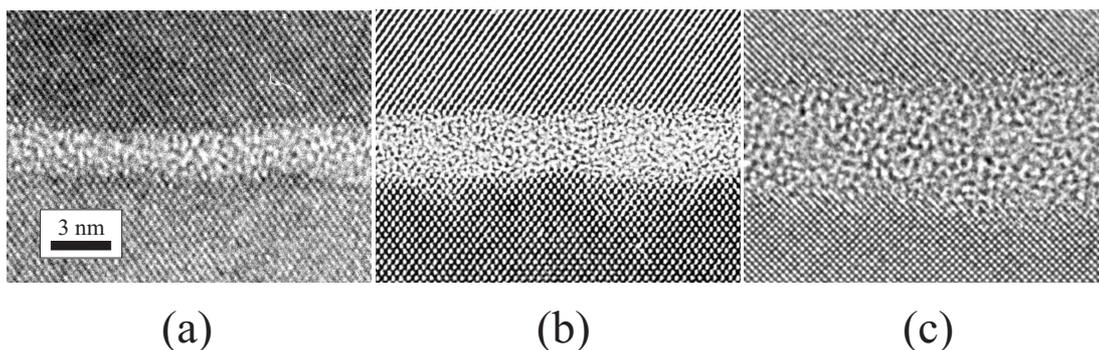


Abbildung 6.11.: Ausschnitte hochauflösender TEM-Querschnittsaufnahmen eines (a) RCA/RCA-Waferpaares, eines (b) RCA/O₂-Plasma-Waferpaares und (c) eines O₂-Plasma/O₂-Plasma-Waferpaares nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 2 h (Dauer der Plasmabehandlung 5 min) [69]

Offenbar nimmt die Dicke der Grenzschicht mit der Anzahl der beteiligten plasmabehandelten Siliziumwafer zu. Während sie im Fall des RCA/RCA-Waferpaares nur etwa 2,4 nm ausmacht, beträgt sie für ein RCA/O₂-Plasma-Paar im Mittel bereits 3,1 nm und steigt bei einem nur aus plasmabehandelten Oberflächen gebondeten Waferpaar sogar auf rund 5,2 nm an. Da die TEM-Untersuchungen der Oxidschichtdicke der ungebondeten RCA-gereinigten und im Sauerstoffplasma behandelten Siliziumoberflächen eine nahezu gleichbleibende Schichtdicke ergaben, sollten die Gründe für die breiteren Grenzflächenoxidschichten der plasmabehandelten Waferpaare hauptsächlich in der Oberflächentopologie und in den während der Wärmebehandlung stattfindenden Oxidationsprozessen liegen.

Wie die AFM-Bilder gezeigt haben, resultiert eine Plasmabehandlung in einer Aufrauung der Oberfläche. Die Breite bzw. der laterale Abstand der topologischen Strukturen verkleinern sich bei einer gleichzeitigen Zunahme der mittleren Distanz zwischen ihren

höchsten und tiefsten Punkten. Diese Tatsache spielt bei einem Kontakt der Oberflächen auf atomarer Ebene eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Möglicherweise können sich die RCA-gereinigten Siliziumwafer, topologisch betrachtet, besser anpassen als die plasmabehandelten Oberflächen.

Ebenso ist es denkbar, daß durch die chemischen Oberflächenmodifikationen der Siliziumwafer – insbesondere in einem Sauerstoffplasma – die nach der Diffusion des Grenzflächenwassers stattfindende temperaturabhängige Oxidation des Silizium-Basismaterials an der Heterogrenzfläche zwischen dem Silizium und dem Oxid zusätzlich begünstigt wird. Abschließend sei noch erwähnt, daß ein Vergleich der Oxidschichtdicken nur für die aus einer Versuchsreihe stammenden Wafer, also, abgesehen vom Plasma, von Beginn an gleich behandelte Oberflächen, sinnvoll ist. Aus den Oberflächenuntersuchungen ist bekannt, daß bereits die Dicke des natürlichen Oxids nach den RCA-Reinigungen verschiedener Versuchsreihen eine recht hohe Schwankungsbreite aufweist.

Beim Betrachten größerer Abschnitte der Bondgrenzfläche im Unterfokus (Fresnel-Kontrast) fiel ein in unregelmäßigen Abständen verschieden stark ausgeprägter Kontrastunterschied im Zentrum des Grenzflächenoxids auf. In Abbildung 6.12 ist diese Kontraständerung exemplarisch an einem Ausschnitt einer TEM-Querschnittsaufnahme der Bondgrenzfläche eines RCA/O₂-Plasma-Waferpaares dargestellt.

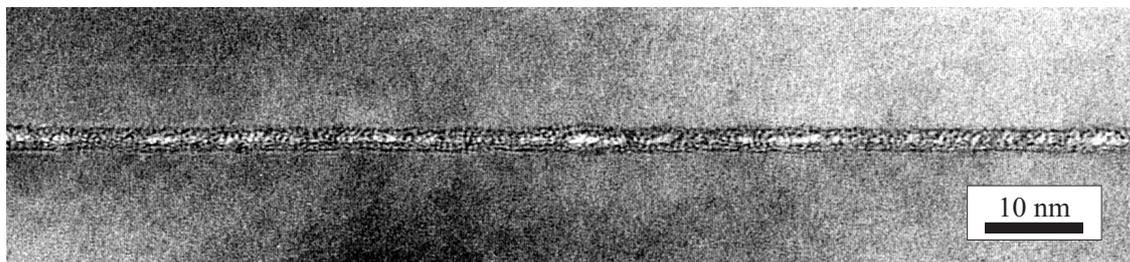


Abbildung 6.12.: Fresnel-Kontrast im Zentrum des Grenzflächenoxids – Ausschnitt einer TEM-Querschnittsaufnahme der Bondgrenzfläche eines gebondeten Waferpaares im Unterfokus (Paarkombination aus einem RCA-gereinigten und einem O₂-plasmabehandelten Wafer) [69]

Um diesen Kontrastunterschied genauer untersuchen zu können, wurden die TEM-Proben im Mikroskop um wenige Grad verkippt (Rotationsachse parallel zur Bondgrenzfläche). Bei einer Probendicke von etwa 40 nm und einem Verkipfungswinkel von etwa 15° wird der interessierende Bereich der Bondgrenzfläche auf etwa 10 nm (tatsächlich nur etwa 3 nm breit) aufgeweitet. Auf diese Weise lassen sich die Strukturen der Bondgrenzfläche lokal auflösen. Abbildung 6.13 gibt zwei nach diesem Verfahren aufgenommene TEM-Querschnittsbilder der Bondgrenzfläche eines RCA-gereinigten und eines 5 min im Sauerstoffplasma behandelten Waferpaares wieder. In diesem Fall sind die Schichtdicken des Grenzflächenoxids beider Waferpaare nahezu gleich, was einen besseren Vergleich möglich macht.

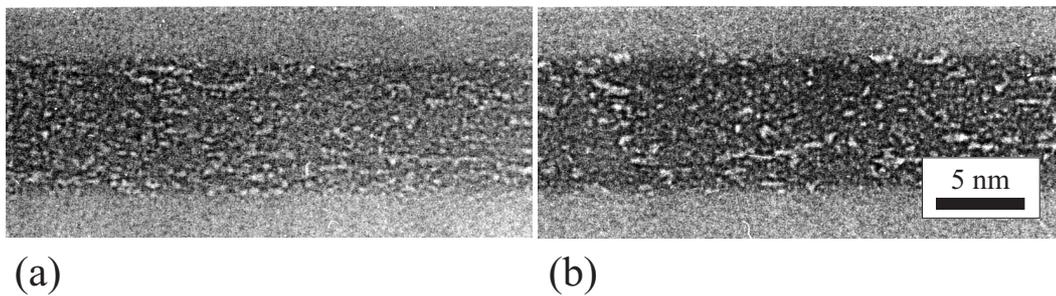


Abbildung 6.13.: Unterfokussierte Querschnittsaufnahmen der Bondgrenzfläche eines (a) RCA-gereinigten und eines (b) 5 min O_2 -plasmabehandelten Waferpaares – TEM-Proben etwa 15° verkippt [69]

Deutlich lassen sich inselförmige Strukturen erkennen, deren Verteilung und Größe keinem Muster zu entsprechen scheinen. Da die Strukturen nur direkt an der Grenzfläche der gebondeten Waferpaare auftreten, ist davon auszugehen, daß sie eine stark abgeplattete, linsenartige Form aufweisen. Dabei schwanken ihre lateralen Abmessungen zwischen wenigen Ångström und einigen Nanometern (maximal 10 nm), was eine Bezeichnung als „Nanoblasen“ durchaus rechtfertigt.

In den Grenzflächen gebondeter und wärmebehandelter H_2 -terminierter Siliziumwafer (also ohne Oberflächenoxid) wurde ein ähnliches Phänomen beobachtet, jedoch lag die mittlere Größe der Nanoblasen im Bereich um 20 nm [108]. Als Ursache für die Blasenbildungen sahen die Autoren die Mikrorauigkeit der Siliziumoberflächen an. Aber auch eine Oberflächenkontamination mit Nanopartikeln konnte nicht ausgeschlossen werden.

Da die vorliegenden TEM-Querschnittsaufnahmen keine offensichtlichen Unterscheidungsmerkmale für die RCA-gereinigten und O_2 -plasmabehandelten Waferpaare zeigen, kann der Einfluß des Plasmas auf die Bildung der Nanoblasen vermutlich vernachlässigt werden. Für eine genauere Aussage, speziell zum Wachstumsverhalten der Nanoblasen, sind in jedem Fall weitere Untersuchungen nötig.

6.5. Spektroskopie

Das Hauptproblem für eine spektroskopische Untersuchung eines gebondeten Waferpaares ist seine vergleichsweise extrem dünne Grenzschicht, deren interessanter Bereich üblicherweise nur wenige Monolagen ausmacht. Dennoch hat sich in der Vergangenheit die MIT-IR-Spektroskopie, eine spezielle Form der FTIR-Spektroskopie, als recht erfolgreiche Meßmethode zur Analyse der chemischen Struktur der Bondgrenzfläche herauskristallisiert.

6.5.1. Infrarot-Spektroskopie

Entsprechend der im Abschnitt 4.2.2 **Grenzflächenspektroskopie** beschriebenen Methode wurden die Proben für die IR-Spektroskopie präpariert, gereinigt und gemessen. Um den Einfluß von Grenzflächenblasen zu minimieren, wurde vor der jeweiligen Messung eine Ultraschallinspektion durchgeführt. So konnte eine Blasenfreiheit bis in den Bereich

einiger 10 μm zu Beginn der spektroskopischen Untersuchungen gewährleistet werden. Zu beachten ist, daß, durch die Präparation der Meßproben bedingt, die Waferpaarstücke bereits kurzzeitig (für etwa 10 min) auf Temperaturen um 105°C aufgeheizt worden sind.

Die Spektren der Referenz- und Meßproben wurden in Transmission aufgenommen und anschließend in Absorptionsspektren umgewandelt. Da eventuelle Absorptionen des IR-Lichtes an organischen Molekülen oder Wasser auf dem Weg durch die Probenkammer oder an den Probenoberflächen nicht verhindert werden kann, sind alle Meßspektren durch die nur wenige Minuten vorher aufgenommenen Referenzspektren dividiert worden. Zudem kommt der für die MIT-IR-Spektroskopie typische Effekt der relativ hohen Verstärkung der senkrechten Komponente der Absorptionsintensität im Verhältnis zur ihrer parallelen Komponente (siehe dazu nochmals **Anhang A.2**) [72, 109], was im Fall der s-polarisierten Spektren nur zu vernachlässigbar geringen Absorptionsintensitäten führt. Dennoch können durch die Bildung eines Quotienten aus den p- und s-polarisierten Spektren einer IR-Probe leichte Abweichungen im optischen Weg beider Spektren eliminiert und gleichzeitig eine glatte Basislinie nahezu über den gesamten Spektralbereich erreicht werden [92]. Zusammengefaßt läßt sich die Absorptionsintensität des Ergebnisspektrums I einer IR-Meßprobe wie folgt verstehen

$$I = \frac{I_{mp}/I_{ms}}{I_{rp}/I_{rs}}, \quad (6.1)$$

wobei I_{rp} , I_{rs} , I_{mp} und I_{ms} die Intensitäten der p- und s-polarisierten Spektren der Referenzprobe (r) und der Meßprobe (m) darstellen.

Da auch bei der IR-Spektroskopie nur ein Vergleich der unterschiedlich behandelten Waferpaare Rückschlüsse auf die Veränderungen durch den Einfluß eines Plasmas zuläßt, sollen vorerst am Beispiel einer RCA-gereinigten Probe die auftretenden Absorptionssignale erläutert werden. Abbildung 6.14 zeigt zu diesem Zweck die IR-Spektren der präparierten Probe vor und nach einer Wärmebehandlung.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen verschiedener Autoren, die sich bereits eingehend mit dem MIT-IR-Spektrum hydrophil gebondeter Waferpaare beschäftigt haben [72, 92, 93, 94, 104, 106], konnten auch in den RCA-gereinigten IR-Proben dieser Arbeit die typischen Absorptionsbanden der unterschiedlichen Grenzflächenspezies beobachtet werden. Die deutlichste Absorptionslinie, bei etwa 1205 cm^{-1} , bereits aus der MIR-IR-Spektroskopie der Siliziumoberflächen bekannt, kann den longitudinal-optischen Phononen des chemischen Oxids in der Grenzfläche der Waferpaare zugeordnet werden [91, 92]. Es handelt sich dabei um die Streckschwingung eines Sauerstoffatoms zwischen zwei benachbarten Siliziumatomen. Neben dem Grenzflächenoxid tragen in wärmebehandelten Waferpaaren auch die bei der Kondensation der Silanol-Gruppen gebildeten Siloxan-Gruppen an der Bondgrenzfläche zu dieser Absorption bei. Weitere dem oxidischen Sauerstoff zuzuordnende Schwingungsmoden wären die Biegeschwingung bei etwa 810 cm^{-1} und die Schaukelschwingung zwischen 450 und 500 cm^{-1} (siehe Tab. 6.1). Die Absorptionen der Gitterschwingungen des kristallinen Siliziums verhindern jedoch den Nachweis dieser Schwingungsmoden.

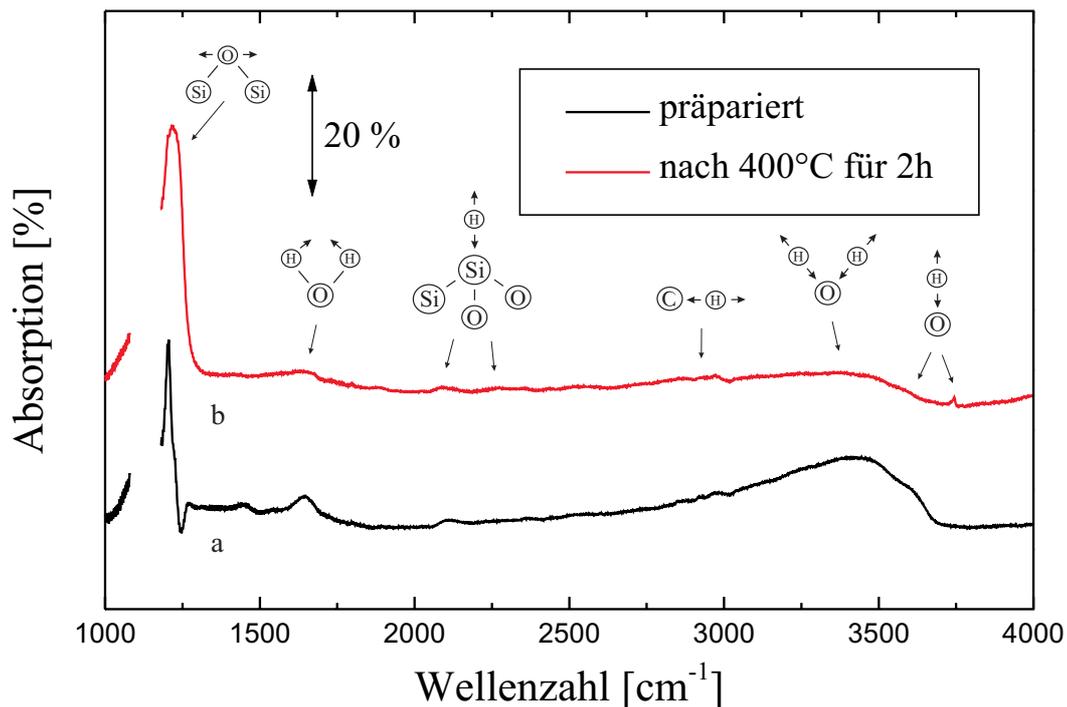


Abbildung 6.14.: MIT-IR-Absorptionsspektren eines RCA-gereinigten Waferpaares (a) nach der Probenpräparation und (b) nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 2 h (Der Bereich zwischen 1100 und 1180 cm^{-1} wurde auf Grund starker Störungen durch interstitiell gebundenen Sauerstoff im Silizium-Basismaterial ausgelassen.)

Eine weitere, weniger intensive, aber dafür sehr breite Absorptionsbande im MIT-IR-Spektrum tritt zwischen 2800 und 3600 cm^{-1} auf. Diese Streckschwingung eines wasserstoffgebundenen Sauerstoffatoms wird im allgemeinen den Wassermolekülen der 3 bis 4 Monolagen Wasser zwischen einem hydrophil gebondeten Waferpaar zugeordnet [72, 93, 94]. Neben der Streckschwingung ist auch eine Absorptionslinie der Schaukel-schwingung des Sauerstoffatoms bei etwa 1645 cm^{-1} erkennbar. Biegeschwingungen werden nicht beobachtet.

Die Absorptionsbande der siliziumgebundenen Hydroxyl-Gruppen, den Silanol-Gruppen der internen Waferoberflächen, wird von der breiten Absorptionsbande des Wassers überlagert und ist daher nur als ausgeprägte Schulter bei rund 3600 cm^{-1} auszumachen [18, 94]. Eine Besonderheit dieser Absorptionsmode stellt die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoff- und Sauerstoffatom benachbarter Silanol-Gruppen dar. Man spricht in diesem Fall auch von vizinalen Silanol-Gruppen [19]. Würden die Hydroxyl-Gruppen ohne eine Bindung zu den nächsten Nachbar-Gruppen, also isoliert, vorliegen, wäre die IR-Absorption zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das Ausbleiben der Absorptionslinie der isolierten Silanol-Gruppen kann somit als ein Indiz für ein gut ausgebautes Netzwerk dieser Oberflächenspezies und deren Kontakt untereinander interpretiert werden.

Nur sehr schwach erahnen lassen sich die Absorptionen des siliziumgebundenen Wasserstoffes im Bereich um etwa 2150 cm^{-1} . Je nachdem, ob die nächsten Nachbaratome

des Siliziums Sauerstoffatome sind, und, wenn ja, um wieviele es sich handelt, können verschiedene Linien im IR-Spektrum zwischen 2100 und 2300 cm^{-1} beobachtet werden [94, 110]. Allgemein wird davon ausgegangen, daß es sich sowohl um Wasserstoff im Inneren des Grenzflächenoxids als auch an der Heterogrenzfläche zwischen dem Oxid und dem Silizium-Basismaterial handelt.

Schließlich treten zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} mehrere schwach intensive Absorptionslinien auf, welche hauptsächlich von den organischen Verunreinigungen ($-\text{C}-\text{H}_x$) in der Bondgrenzfläche und von der Oberfläche der IR-Proben stammen [59, 104].

In Tabelle 6.1 sind nochmals alle relevanten Schwingungsmoden und deren Wellenzahlen im IR-Spektrum sowie ihre Literaturzitate zusammengefaßt.

Tabelle 6.1.: Wellenzahlen der wichtigsten MIT-IR-Absorptionsmoden hydrophil gebondeter Siliziumwaferpaare (Die kursiv gedruckten Absorptionen können nicht in den IR-Spektren beobachtet werden.)

Absorption	Streckschwingung		Biegeschwingung		Schaukelschwingung	
	[cm^{-1}]	Zitat	[cm^{-1}]	Zitat	[cm^{-1}]	Zitat
Si–O–Si	1000 - 1300 1205 1250	[112] [92] [111]	810	[112, 113]	450	[112, 113]
H–O–H	2800 - 3700 2800 - 3500 3000 - 3600 3200 - 3500	[59] [92] [93, 104] [114]			1600 1630	[59] [93, 104, 92]
Si–O–H	3500 - 3650 3650	[92] [114]	935	[115]		
O_x –Si–H	1950 - 2250 2000 - 2200 2000 - 2300 2100 - 2250 2100, 2250	[59] [110] [104] [114] [92]				
$-\text{C}-\text{H}_x$	2800 - 3000 2850 - 2950	[59] [104]				
interstit. Sauerstoff	1100 1107 1720 1740	[92] [111] [104] [93]				

Unter Verwendung der vielfältigen Literaturangaben zu spektroskopischen Oberflächenuntersuchungen und der Kenntnis über die tatsächliche Verstärkung der Absorptionsintensität in der MIT-Geometrie ist auch eine quantitative Auswertung der IR-Spektren möglich. Auf diese Weise wurden in verschiedenen Untersuchungen die Konzentrationen der in der Bondgrenzfläche vorliegenden Spezies zu $\approx 2\text{-}3 \times 10^{15} \text{ H}_2\text{O}/\text{cm}^2$, $\approx 1\text{-}2 \times 10^{15} \text{ -OH}/\text{cm}^2$ und $\approx 1\text{-}2 \times 10^{14} \text{ Si-H}/\text{cm}^2$ ermittelt [92, 93].

Der Vergleich des diskutierten IR-Spektrums, eines raumtemperaturgebundenen Silizium-waferpaares, mit dem IR-Spektrum derselben Probe nach einer Wärmebehandlung bei 400°C zeigt einige Veränderungen (siehe Spektrum (b) in Abb. 6.14). So nimmt die Intensität der Absorptionsbande des Grenzflächenwassers zwischen 2800 und 3600 cm⁻¹ deutlich ab. Ebenso die dazugehörige Schaukelschwingungsmode bei 1645 cm⁻¹. Der Grund für den Intensitätsverlust ist die Dissoziation des Wassers sowie die Diffusion der Wassermoleküle durch das Grenzflächenoxid in Richtung der Heterogrenzfläche zum Silizium-Basismaterial [92]. Dort angekommen, reagieren sie entsprechend Gleichung (2.3) mit dem Silizium unter Abspaltung von Wasserstoff zu neuem Oxid. In verschiedenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Diffusion von Wassermolekülen in einem Siliziumdioxid ab Temperaturen über 150°C vergleichsweise leicht abläuft [116], während die Oxidationsrate des Siliziums – abgesehen von den ersten 10 Å – jedoch nur sehr gering ist [117]. Im Einklang mit dieser Theorie ist auch eine Intensitätszunahme der Absorptionslinie (Linienbreite und Intensität der Bande) des oxidischen Sauerstoffes (≈ 1220 cm⁻¹) zu verzeichnen.

Dennoch sei erwähnt, daß auch eine Umordnung der Wassermoleküle, wie sie von Stengl *et al.* [40] postuliert wurde, auf Grund der unterschiedlichen Empfindlichkeit der MIT-IR-Spektroskopie für senkrecht und parallel zur Grenzfläche orientierte Spezies (siehe dazu nochmals Abb. 5.14 in Zusammenhang mit **Anhang A.2**) denselben Effekt einer Absorptionsintensitätsminderung zur Folge hätte, obwohl die Wassermoleküle dennoch an der Grenzfläche vorhanden wären [106].

In gleichem Maße wie die breite Absorptionsbande des Wassers nimmt auch die Schulter der Silanol-Gruppen (≈ 3600 cm⁻¹) ab. Zudem tritt eine neue, sehr schwache Absorptionslinie bei etwa 3745 cm⁻¹ auf, die den isolierten Silanol-Gruppen zugeordnet werden kann [19]. Da das Auftreten dieser speziellen Form der Oberflächenspezies für einen Mangel an benachbarten Sauerstoffatomen zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen spricht, liegt die Vermutung nahe, daß das Grenzflächenwasser im Zuge der Wärmebehandlung tatsächlich zu einem nicht unwesentlichen Teil bereits in das Oxid abdiffundiert ist und sich die Anzahl benachbarter Silanol-Gruppen auf Grund ihrer Reaktion zu Siloxan-Verbindungen (Silanol-Kondensation) reduziert hat.

Bleibt zu klären, was mit dem freigesetzten Wasserstoff geschieht. Eine Anlagerung an die Siliziumatome des Grenzflächenoxids bzw. des Silizium-Basismaterials fällt offensichtlich nur sehr gering aus, was an den nahezu konstant verbleibenden Absorptionsbanden des siliziumgebundenen Wasserstoffes zu erkennen ist [92]. Es wird allgemein davon ausgegangen, daß sich die Wasserstoffmoleküle an Kondensationskeimen in der Grenzfläche sammeln und Grenzflächenblasen bilden oder in das Silizium-Basismaterial abdiffundieren.

Bei der Betrachtung der Absorptionsmode des oxidischen Sauerstoffes fällt auf, daß es neben der bereits erwähnten Intensitätssteigerung auch zu einer Verschiebung in Richtung höherer Wellenzahlen von etwa 1205 cm⁻¹ auf rund 1220 cm⁻¹ kommt. Derselbe Effekt konnte ansatzweise auch in den MIR-IR-spektroskopischen Oberflächenuntersuchungen als Folge einer verlängerten Plasmabehandlung beobachtet werden (siehe auch Abschnitt **5.3.3 Infrarot-Spektroskopie**). Bis zu einem bestimmten Grad kann die Intensitätssteigerung der Absorptionslinie durch eine Zunahme der Dicke des Grenzflächenoxids infolge der Oxidation des Silizium-Basismaterials an der Heterogrenzfläche des Oxids zum Silizium erklärt werden. Über die Ursache der Linienverschiebung ist man sich jedoch bislang noch

nicht vollständig im Klaren. Generell konnte festgestellt werden, daß die Wellenzahl der IR-Absorption longitudinal optischer Phononen der Si–O-Schwingungsmode insbesondere für sehr dünne Oxidschichten (bis etwa 30 Å) stark von der Oxiddicke abhängt [118, 119]. Offenbar spielen Grenzflächenspannungen hier eine wesentliche Rolle.

Einen alternativen Lösungsansatz bietet der Effekt einer Depolarisationsverschiebung an der Grenzfläche zwischen dem isolierenden Oxid und dem Silizium. Ein äußeres elektrisches Feld würde durch die räumliche Verteilung der Depolarisationsladungen an der Grenzfläche zum Oxid im Inneren desselben verändert. Wie in verschiedenen Arbeiten gezeigt wurde, kann auch eine solche Depolarisationsverschiebung die Ursache für eine Drift der Wellenzahl der Absorptionslinie des oxidischen Sauerstoffes sein, wobei die Depolarisationsverschiebung aus einer Zunahme der Volumendichte des Grenzflächenoxids während der Wärmebehandlung resultiert [106, 119]. Da sich mit einem Anstieg der Volumendichte gleichzeitig die Energiedichte im Oxid erhöht, sollte auch die Absorptionsintensität ansteigen.

Eine weitere Erklärung würden Inhomogenitäten der Oxidschicht im Fall sehr dünner Oxide, insbesondere im Übergangsbereich zwischen dem Siliziumdioxid und dem Silizium-Basismaterial, liefern. Simulationen der IR-Spektren verschiedener SiO₂/Si- und SiO₂/SiO-Schichtsysteme ergaben eine erstaunlich gute Anpassung an die gemessenen Spektren [111, 119]. Der stöchiometrische Charakter der Oxidschicht erreicht dann einen wesentlichen Einfluß.

Schließlich hat sich die Absorptionsbande des oxidischen Sauerstoffes in verschiedenen IR-spektroskopischen Messungen entlang der Grenzfläche eines wärmebehandelten Waferpaares durch eine starke Schwankungsbreite bezüglich der Wellenzahl ausgezeichnet, deren Gründe in der Grenzflächenrauigkeit und möglicherweise auch in der Bildung von Grenzflächenblasen vermutet wurden [92]. Tatsächlich konnte in den ultraschallmikroskopischen Aufnahmen der IR-Proben nach der Wärmebehandlung eine Vielzahl von sehr kleinen Blasen in der Bondgrenzfläche beobachtet werden, wie Abbildung 6.15 am Beispiel der IR-Proben eines RCA-gereinigten und eines O₂-plasmabehandelten Waferpaares vor und nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 2 h zeigt.

Während die Grenzflächen aller IR-Proben nach der Präparation blasenfrei waren, traten nach der Wärmebehandlung Grenzflächenblasen probenspezifischer Größe und Verteilung auf. Die IR-Probe des RCA-gereinigten Waferpaares zeigt etwa 12 Blasen mit einer maximalen lateralen Ausdehnung von rund 1 mm. Im Vergleich dazu weisen die IR-Proben der plasmabehandelten Waferpaare deutlich mehr Grenzflächenblasen auf (teilweise mehr als 100), deren laterale Ausdehnungen nur sehr gering sind. Offenbar handelt es sich um Blasen im Submillimeter-Bereich. (Die Ultraschallaufnahmen sind so zu interpretieren, daß mit zunehmender vertikaler Ausdehnung einer Grenzflächenblase ein Übergang von verschiedenen Farb- bzw. Graustufen auftritt.)

Die MIT-IR-Spektren hydrophil gebondeter Waferpaare zeigen nach einer fortgesetzten Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen (über 600°C) weitere Merkmale für die Umstrukturierung der Bondgrenzfläche [92]. Da sich die vorliegende Arbeit jedoch mit dem Niedertemperatur-Waferbonden beschäftigt, wird auf eine Erklärung der auftretenden Phänomene an dieser Stelle verzichtet.

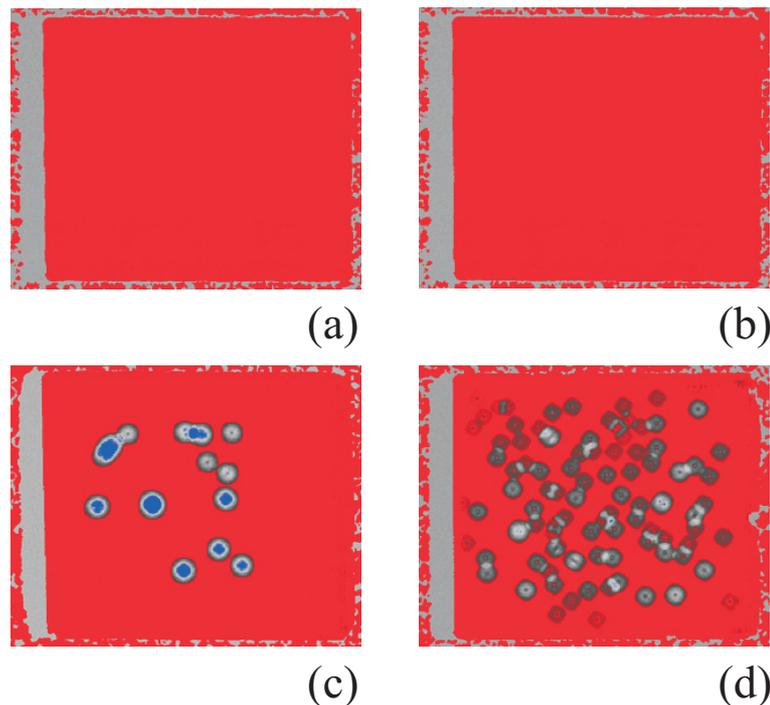


Abbildung 6.15.: Ultraschallmikroskopische Aufnahmen der IR-Proben: RCA-gereinigtes Waferpaar (a) vor und (c) nach der Wärmebehandlung (400°C , 2 h) und O_2 -plasmabehandeltes Waferpaar (b) vor und (d) nach der Wärmebehandlung (400°C , 2 h), Bildgröße: $11,5 \times 10 \text{ mm}^2$

Im Folgenden soll diskutiert werden, zu welchen Veränderungen in den MIT-IR-Spektren eine O_2 -Plasmabehandlung vor dem Waferbonden führt. Daher sind, in Analogie zu dem RCA-gereinigten Waferpaar, in Abbildung 6.16 die MIT-IR-Spektren eines O_2 -plasmabehandelten Waferpaares (5 min), aufgenommen nach der Probenpräparation und nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 2 h, im Vergleich dargestellt.

Im Prinzip unterscheiden sich die IR-Spektren nicht wesentlich von denen der RCA-gereinigten Waferpaare. Es sind keine neuen Absorptionslinien hinzugekommen. Beim detaillierten Betrachten der einzelnen Linien fällt jedoch auf, daß die Absorptionen des siliziumgebundenen Wasserstoffes bei etwa 2150 cm^{-1} deutlich schwächer sind. Sie sind kaum noch auszumachen.

Interessant ist auch die Tatsache, daß nach der Wärmebehandlung nahezu keine Wassermoleküle mehr in der Grenzfläche der plasmabehandelten Waferpaare vorliegen. Ebenso lassen sich nur noch sehr schwache Absorptionslinien der vizinalen und isolierten Silanol-Gruppen erkennen. Offenbar werden die Abdiffusion des Grenzflächenwassers und auch die Kondensation der Silanol-Gruppen in einem O_2 -plasmabehandelten Waferpaar im Laufe der Wärmebehandlung bei 400°C gegenüber einem RCA-gereinigten Waferpaar begünstigt.

Ein weiteres wesentliches Merkmal der plasmabehandelten Waferpaare sind die stark erhöhten und zu höheren Wellenzahlen verschobenen Absorptionsintensitäten des oxi-

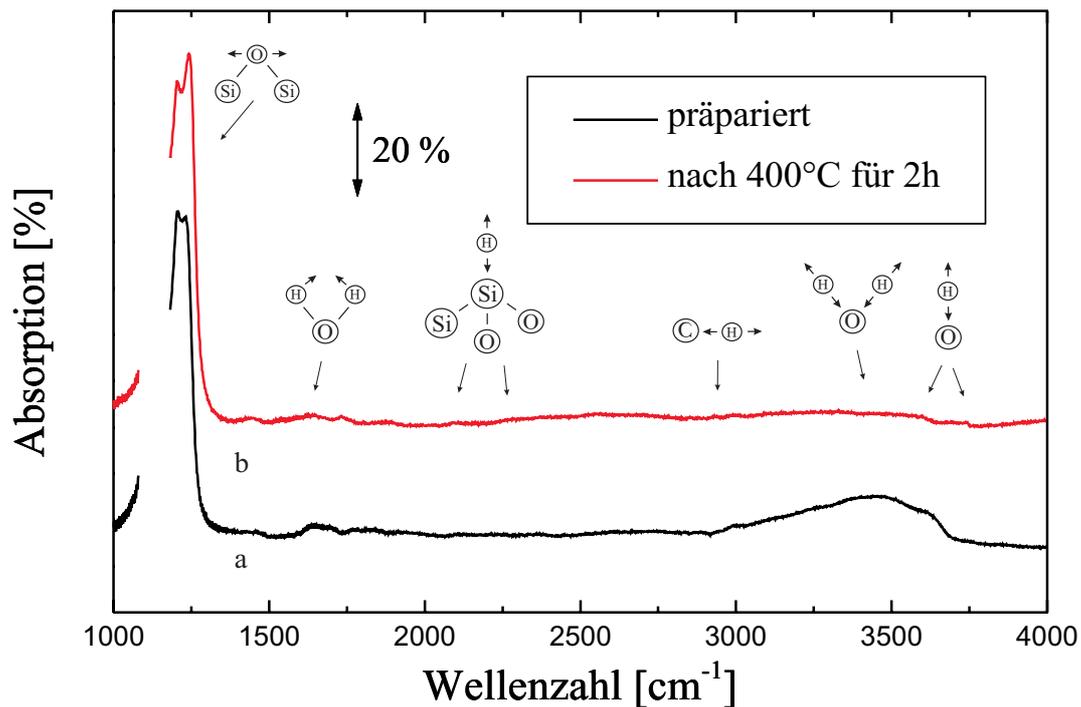


Abbildung 6.16.: MIT-IR-Absorptionsspektren eines 5 min O₂-plasmabehandelten und gebondeten Waferpaares (a) nach der Probenpräparation und (b) nach einer Wärmebehandlung bei 400°C für 2 h (Der Bereich zwischen 1100 und 1180 cm⁻¹ wurde auf Grund starker Störungen durch interstitiell gebundenen Sauerstoff im Silizium-Basismaterial ausgelassen.)

dischen Sauerstoffes. Dabei wird der mit der Wärmebehandlung im Zusammenhang stehende Effekt durch einen weiteren, vom plasmamodifizierten Oberflächenoxid hervorgerufenen Effekt überlagert. So verschiebt sich die betreffende Absorptionslinie nach der Wärmebehandlung von rund 1230 cm⁻¹ zu etwa 1245 cm⁻¹. Werden in diese Untersuchung neben den Waferpaaren gleichbehandelter Ausgangswafer auch Bondkombinationen aus RCA-gereinigten und plasmabehandelten Ausgangswafern einbezogen, läßt sich die in Abbildung 6.17 dargestellte Abhängigkeit für die Intensität und die Wellenzahl der Absorptionslinie des oxidischen Sauerstoffes beobachten. Eine Diskussion der Absorptionsintensitäten ist jedoch auf Grund der inhomogenen Linienformen, die eine Integration über die Absorptionsbanden verhindern, nur bedingt sinnvoll.

Klar läßt sich eine steigende Tendenz für die Wellenzahl und Intensität (ohne Berücksichtigung der Linienbreite) mit der Anzahl der am Waferpaar beteiligten O₂-plasmabehandelten Ausgangswafer erkennen. Dabei liegt die Linienverschiebung zwischen den präparierten und den wärmebehandelten IR-Proben relativ konstant bei etwa 12 cm⁻¹ (± 15 %). Auch scheint es so, als wäre der von den plasmainduzierten Oxidmodifikationen stammende Verschiebungseffekt bereits bei Beteiligung eines plasmabehandelten Siliziumwafer nahezu komplett ausgeschöpft. Während die Verschiebung der Absorptionslinie der RCA/RCA-Waferpaare zu den RCA/O₂-Plasma-Bondkombinationen sowohl nach der Präparation

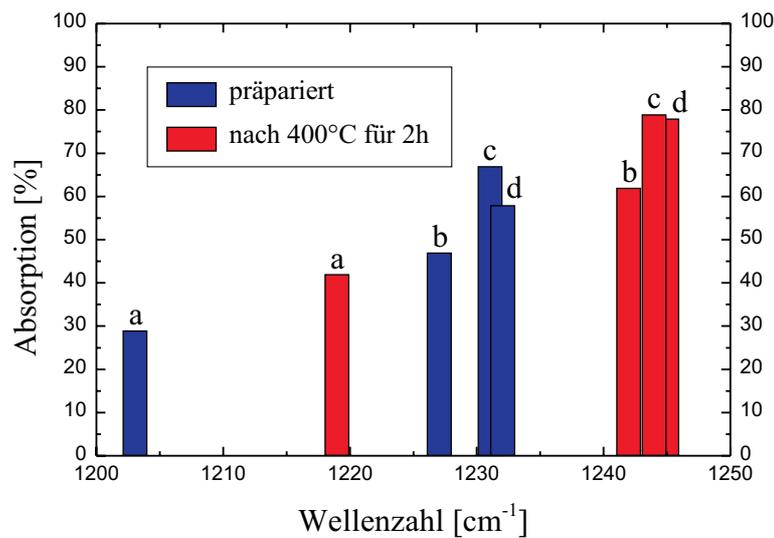


Abbildung 6.17.: Schematische Darstellung der Intensität (ohne Berücksichtigung der Linienbreite) und Wellenzahl der Absorptionslinie des oxidischen Sauerstoffes verschiedener Waferpaarkombinationen: (a) - RCA/RCA, (b) - RCA/O₂-Plasma, (c) - O₂-Plasma/O₂-Plasma mit finaler DI-Wasserspülung und (d) - O₂-Plasma/O₂-Plasma ohne finale DI-Wasserspülung

als auch nach der Wärmebehandlung jeweils etwa 23 cm⁻¹ ausmacht, beträgt sie von den RCA/O₂-Plasma-Proben zu den O₂-Plasma/O₂-Plasma-Proben nur rund 3 cm⁻¹. Die Durchführung einer finalen DI-Wasserspülung vor dem Bondprozeß der plasmabehandelten Waferpaare hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Absorptionslinie des oxidischen Sauerstoffes.

Für das Verständnis der Auswirkungen einer Oberflächenmodifikation durch ein Plasma auf die Bondenergie der Waferpaare erscheint es sinnvoll, die Zustände der bondspezifischen Grenzflächenspezies, wie die Silanol-Gruppen und das Grenzflächenwasser, im raumtemperaturgebundenen Zustand zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurden die IR-Spektren der verschiedenen Bondkombinationen mit O₂-plasmabehandelten Ausgangswafern auf das IR-Spektrum des RCA-gereinigten Waferpaares entsprechend

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I_P - I_R}{I_R} \quad (6.2)$$

normiert, wobei I_R das Spektrum der RCA-gereinigten IR-Probe, I_P das Spektrum der O₂-plasmabehandelten IR-Probe und $\Delta I/I$ die relative Änderung der Absorptionsintensität angibt. Abbildung 6.18 zeigt die berechneten relativen Absorptionsintensitäten der unterschiedlichen Bondkombinationen für den relevanten Spektrenbereich. Eine Auswertung derartiger relativer Intensitätsänderungen bleibt allerdings nur auf eine qualitative Betrachtung der Grenzflächen beschränkt.

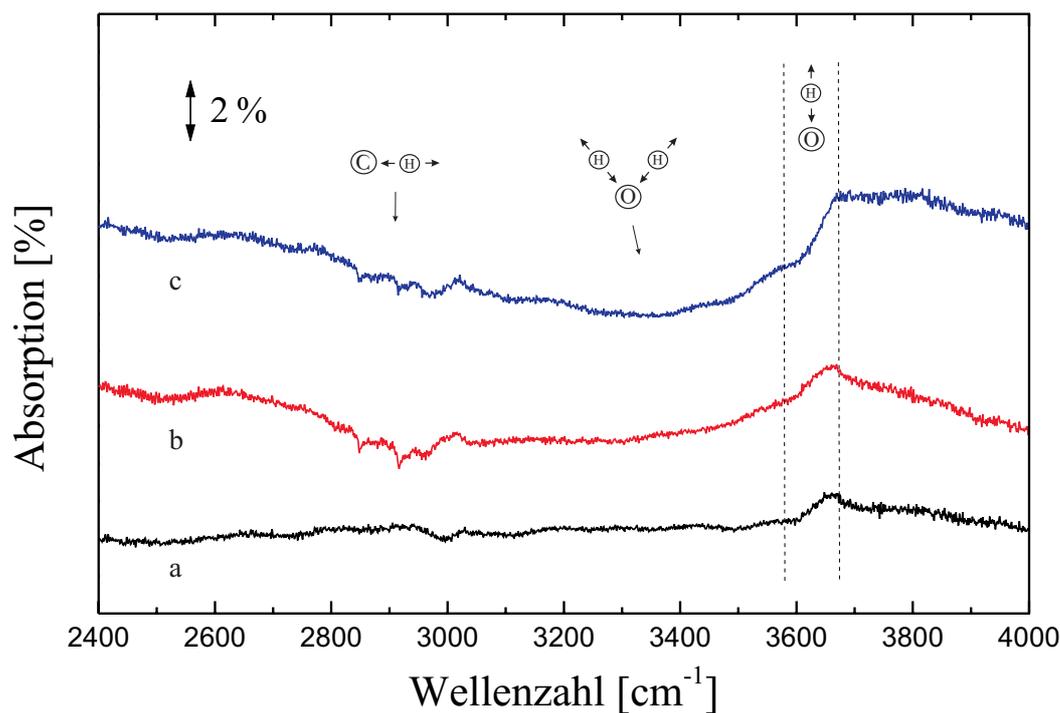


Abbildung 6.18.: Relative Änderungen der Absorptionsintensität der unterschiedlichen Bondkombinationen O_2 -plasmabehandelter Waferpaare bezogen auf ein RCA-gereinigtes Waferpaar; (a) - RCA/ O_2 -Plasma, (b) - O_2 -Plasma/ O_2 -Plasma mit finaler DI-Wasserspülung und (c) - O_2 -Plasma/ O_2 -Plasma ohne finale DI-Wasserspülung (alle Messungen nach Probenpräparation)

In einer Waferpaarkombination aus einem RCA-gereinigten und einem O_2 -plasmabehandelten Ausgangswafer ist offenbar eine vergleichbare Menge an Grenzflächenwasser vorhanden, da das Spektrum im Bereich der Absorptionslinie nahezu keine Änderungen zeigt. Anders verhält es sich in den nur aus plasmabehandelten Ausgangswafern bestehenden Paaren. Hier hängt die Anzahl der Wassermoleküle stark von der finalen DI-Wasserspülung vor dem Waferbonden ab. Generell sprechen die negativen relativen Absorptionsbanden für eine geringere Menge an Grenzflächenwasser, verglichen mit einem RCA-gereinigten Waferpaar. Der Effekt wird zusätzlich verstärkt, wenn die finale DI-Wasserspülung nicht stattfand. Offenbar lagern sich bei einer Luftfeuchtigkeit von 40 % weniger Wassermoleküle auf der Waferoberfläche an, als es nach einer Wasserspülung der Fall ist. Entsprechend den in Abbildung 6.14 und 6.16 dargestellten Spektren sollten die Tendenzen bezüglich der Wassermenge in der Bondgrenzfläche nach einer Wärmebehandlung noch zunehmen. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, daß auch eine Umordnung der Wassermoleküle wegen der orientierungsempfindlichen MIT-IR-Spektroskopie durchaus zu Änderungen der entsprechenden Absorptionsbande im IR-Spektrum führen kann. Derartige Phänomene wurden in dieser Diskussion nicht berücksichtigt.

Auf Grund der Überlagerung durch die Absorptionsbande des Grenzflächenwassers ist eine Beurteilung der Absorptionsänderungen bezüglich der Silanol-Gruppen nur bedingt möglich. Dennoch läßt sich im relativen Spektrum der RCA/ O_2 -Plasma-Probe deutlich eine

positive Bande im Bereich der vizinalen Silanol-Gruppen (um 3650 cm^{-1}) erkennen. Auch für die plasmabehandelten Waferpaare mit und ohne finaler DI-Wasserspülung tritt diese relative Absorptionslinie auf. Lediglich im Spektrum der ohne DI-Wasserspülung gebondeten Waferpaare (Spektrum c in Abb. 6.18) ist die Interpretation der Absorptionsbande auf Grund der Linienform nicht eindeutig. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Behandlung der Siliziumwafer in einem Sauerstoffplasma zu einer Zunahme der auf der Oberfläche befindlichen Silanol-Gruppen führt. Intensitätsänderungen, die den isolierten Silanol-Gruppen zugeordnet werden können, sind in den verschiedenen Spektren nicht zu beobachten.

Gut zu erkennen ist auch, daß sich die Menge an C–H-Verunreinigungen in den plasmabehandelten Waferpaaren reduziert hat.

In vorangegangenen Untersuchungen an „*in situ*“ und „*ex situ*“ O_2 -plasmabehandelten und hydrophil gebondeten Waferpaaren konnten ähnliche Resultate bezüglich der Menge des Grenzflächenwassers im Vergleich zu naßchemisch-gereinigten ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung) Waferpaaren nach einer Wärmebehandlung (300°C) vorgestellt werden [60, 104]. Wurde nach einer RCA-Reinigung ein HF-Dip vor der Plasmabehandlung durchgeführt, so traten in den IR-Spektren der verschieden vorbehandelten Waferpaare deutliche Absorptionslinien des siliziumgebundenen Wasserstoffes im Bereich zwischen 1800 und 2500 cm^{-1} auf [59, 104], wobei sich die plasmabehandelten IR-Proben durch eine neue, sehr scharfe Absorptionslinie bei etwa 2350 cm^{-1} hervorhoben [59].

Wie schon bei den MIR-IR-spektroskopischen Oberflächenanalysen wurden auch die IR-spektroskopischen Grenzflächenuntersuchungen nicht auf die alternativ plasmabehandelten Waferpaare (Stickstoff und Kohlendioxid) ausgedehnt. Es sollte jedoch davon ausgegangen werden können, daß sich die zu erwartenden Oberflächenmodifikationen in ähnlicher Weise beobachten lassen. Dennoch ist für ein umfassendes Verständnis der in der Bondgrenzfläche ablaufenden Prozesse derartig vorbehandelter Waferpaare eine weitere Untersuchung von großem Interesse.

6.5.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Wie die im Abschnitt 5.2 Oberflächenoxid vorgestellten Ergebnisse der Schichtdickenmessungen sowie die IR-Spektroskopie an raumtemperaturgebondeten Waferpaaren und ansatzweise auch die der plasmabehandelten Oberflächen gezeigt haben, scheint sich neben der chemischen Modifikation der Waferoberfläche auch das Oberflächenoxid selbst während der Plasmabehandlung zu ändern. Jedoch lassen sich ohne weitere Informationen über das Ober- bzw. Grenzflächenoxid keine detaillierten Aussagen darüber treffen, welche Effekte für die beobachteten Phänomene verantwortlich sind. Um speziell der Frage der Veränderungen in einem Sauerstoffplasma nachzugehen, wurde an ausgewählten TEM-Proben der gebondeten Waferpaare Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) durchgeführt [120]. In Abbildung 6.19 (a) ist an einem Ausschnitt des TEM-Querschnittsbildes einer Bondgrenzfläche exemplarisch das Profil dargestellt, welches durch mehrere in etwa 1 nm Abstand positionierte EELS-Messungen aufgenommen wurde.

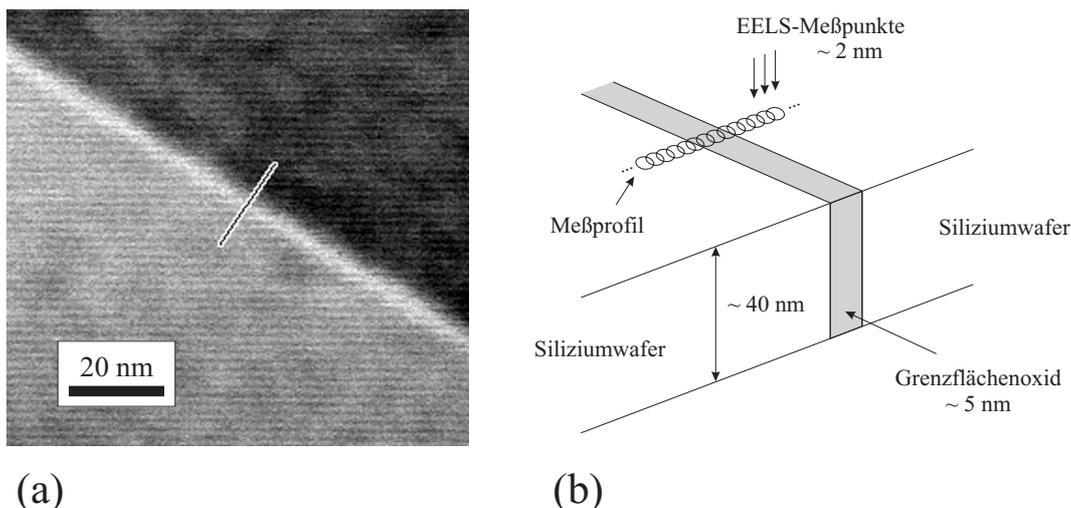


Abbildung 6.19.: Profil der EELS-Messung (a) am Beispiel eines TEM-Querschnittsbildes eines plasmabehandelten und gebondeten Waferpaares und (b) schematischer Verlauf der Messungen entlang des Profils (Die verschiedenen Kontraste der einzelnen Siliziumwafer des Waferpaares in der TEM-Aufnahme resultieren aus den unterschiedlichen Verspannungen der Wafer.)

Da die Größe des fokussierten Spots des Elektronenstrahls etwa einen Durchmesser zwischen 1 und 2 nm hat, wurde als Abstand benachbarter Meßpunkte 1 nm gewählt, wodurch sich die einzelnen Meßpunkte zu etwa 30 % überschneiden (siehe Abb. 6.19 (b)). Auf diese Weise sollte sichergestellt werden, daß mindestens 1 oder 2 Spektren auch bei einem nicht exakt parallel zur Bondgrenzfläche verlaufenden Elektronenstrahl ausschließlich in der nur wenige nm dicken oxidischen Grenzschicht gewonnen werden können. Durch die Aufnahme von 10 Profilen je TEM-Probe an verschiedenen Positionen der Grenzfläche – aus präparationstechnischen Gründen daher auch bei unterschiedlichen Probendicken – konnte der meßtechnische Fehler weiter reduziert werden.

In einer Nachbearbeitung der erhaltenen Spektren wurde der Untergrund (eine exponentiell abfallende Funktion) abgezogen, um so einen Vergleich der einzelnen elementspezifischen Linien zu ermöglichen. Abbildung 6.20 zeigt an einem repräsentativen Beispiel die EELS-Spektren des Silizium-Basismaterials und des Grenzflächenoxids der TEM-Probe eines O₂-plasmabehandelten und bei 400°C für 2 h wärmebehandelten Waferpaares.

Im wesentlichen unterschieden sich die Spektren nicht. Beide zeigen neben einer ausgeprägten L-Kante des Siliziums bei etwa 130 eV deutlich schwächere, dem oxidischen (≈ 108 eV) und dem elementaren (≈ 102 eV) Silizium zuzuordnende Linien. Lediglich das Signal des oxidischen Sauerstoffs im Bereich um 540 eV läßt sich nur sehr schwach im Spektrum des Grenzflächenoxids nachweisen.

Auf der Grundlage der Modellvorstellungen von Hartree-Slater ist es möglich, aus den Spektren der EELS-Messung des Grenzflächenoxids das Verhältnis von Silizium zu Sauerstoff zu bestimmen (Programm: EL/P 3.0.1 von Gatan, Inc.) [121]. Dabei ergab sich für

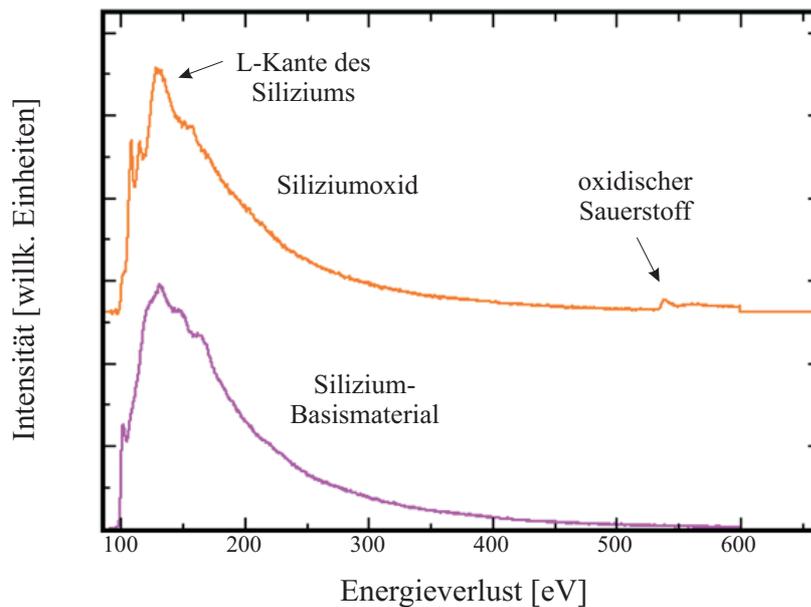


Abbildung 6.20.: Spektren der EELS-Messung eines O_2 -plasmabehandelten und bei $400^\circ C$ für 2 h wärmebehandelten Waferpaares – Vergleich zwischen dem Silizium-Basismaterial und dem Grenzflächenoxid [120]

die Oxidschicht eines RCA-gereinigten Waferpaares ein Verhältnis Si : O von 20,3 : 79,7 mit einer Standardabweichung von etwa 10 %. Im Fall des Grenzflächenoxids eines O_2 -plasmabehandelten Waferpaares betrug das Verhältnis 19,5 : 80,5 mit einer Standardabweichung von rund 15 %. In beiden Berechnungen wurden die Mittelwerte aus jeweils 8 verschiedenen EELS-Profilen der Bondgrenzfläche eines Waferpaares gewonnen. Zu beachten ist, daß die Proben bereits eine Wärmebehandlung für 2 h bei $400^\circ C$ erfahren haben.

Unter Berücksichtigung der vorhandenen Fehlerquellen, wie etwa die unterschiedliche Dicke der Oxidschichten und der TEM-Proben, eine eventuelle Abweichung von der Parallelität zwischen Grenzfläche und Elektronenstrahl, die sich bei einer Probendicke von etwa 40 nm und einer Oxidschicht von nur 2 nm durchaus drastisch in Form einer Erhöhung des Siliziumanteils auswirken können, sowie der variierenden Dicke des Siliziumoxids auf den TEM-Proben selbst erreichen die Resultate der verschieden vorbehandelten Waferpaare eine erstaunlich gute Übereinstimmung. Dennoch erscheinen die Verhältnisse stark zugunsten des Sauerstoffs verschoben. Im allgemeinen wird bei dem Grenzflächenoxid RCA-gereinigter und hydrophil gebondeter Waferpaare von einem natürlichen Siliziumdioxid (SiO_2) ausgegangen. Möglicherweise liegt neben den oxidisch gebundenen noch ein zusätzlicher Anteil an gelösten Sauerstoffatomen vor – beispielsweise der von der Diffusion und der Grenzflächenwassermoleküle stammende Sauerstoff.

Offenbar lassen sich nach einer Wärmebehandlung der Waferpaare keine Veränderungen des Grenzflächenoxids eines plasmabehandelten gegenüber einem RCA-gereinigten Waferpaar bezüglich des Verhältnisses von Silizium zu Sauerstoff erkennen. Über den Zustand vor der Wärmebehandlung können jedoch auf Grund der bereits erwähnten Präparationsschwierigkeiten keine Aussagen getroffen werden.

6.6. Peroxide in der Bondgrenzfläche

Wie im Abschnitt 5.4 **Peroxide auf der Siliziumoberfläche** beschrieben wurde, ist zu vermuten, daß sich auf der Oberfläche plasmabehandelter Siliziumwafer durch den Kontakt zur Umgebungsatmosphäre Peroxide bzw. Hydroperoxide bilden. Unter dem Aspekt der thermischen und UV-Licht-sensitiven Instabilität dieser Oberflächenspezies sollte auch die Bondenergie eines plasmabehandelten Waferpaares neu betrachtet werden. Stehen sich beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide oder Silanolgruppen der in Kontakt gebrachten Waferpaare gegenüber, so ergeben sich eine Vielzahl von verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten, in deren Folge es, im Vergleich zu einem RCA-gereinigten Waferpaar, durchaus zu einer Zunahme an kovalenten Siloxan-Bindungen und damit zu einem Zuwachs an Bondenergie kommen kann. Abbildung 6.21 zeigt schematisch die entsprechenden Reaktionen der Peroxidgruppen in der Bondgrenzfläche bei Temperaturen um 200°C.

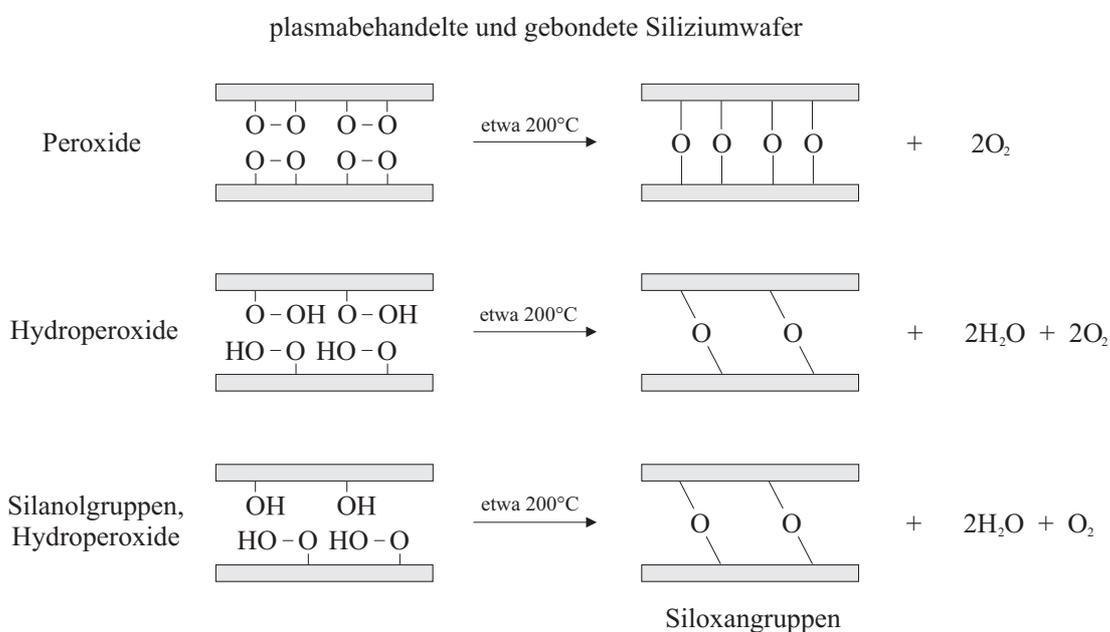


Abbildung 6.21.: Schematische Darstellung der möglichen chemischen Reaktionen der Peroxide und Hydroperoxide in der Bondgrenzfläche eines plasmabehandelten Waferpaares bei etwa 200°C

Sowohl gleichartige Peroxidverbindungen als auch Kombinationen aus Silanolgruppen und Hydroperoxiden können unter Abspaltung von Wasser und Sauerstoff zu Siloxanverbindungen reagieren. Eine Unterscheidung zwischen den üblichen Prozessen der chemischen Umwandlungen an der Grenzfläche (Silanol-Kondensation) und den Reaktionen der Peroxide und Hydroperoxide bei einer Wärmebehandlung anhand der temperaturabhängigen Bondenergiekurven dürfte dennoch schwierig sein, da im Temperaturbereich bis etwa 200°C auch die Silanolkondensation bereits in variierendem Maße eingesetzt hat. Zudem führt die Plasmabehandlung auch zu einer Erhöhung der Anzahl der Silanolgruppen auf der Waferoberfläche, wie die Ergebnisse der IR-Spektroskopie an gebondeten Waferpaaren gezeigt haben, was natürlich auch zu einer Steigerung der Bondenergie in diesem

Niedertemperaturbereich beitragen wird. Trotzdem fällt beim Betrachten der Bondenergie plasmabehandelter Waferpaare (siehe nochmals Abb. 6.2) auf, daß die wesentliche Steigerung gegenüber den RCA-gereinigten Waferpaaren bis etwa 200°C abgeschlossen ist.

Um nachzuweisen, daß tatsächlich die Reaktionen der Peroxide und Hydroperoxide einen Einfluß auf die Bondenergie haben, muß erneut auf eine indirekte Methode verwiesen werden. Bondet man beispielsweise plasmabehandelte Quarzglas- und Siliziumwafer gegeneinander und setzt die Waferpaare einer UV-Lichtbestrahlung aus, so sollte das UV-Licht durch den Quarzwafer bis an die Bondgrenzfläche vordringen und dort vorhandene Peroxid- bzw. Hydroperoxidbindungen aufbrechen. Geht man nun davon aus, daß sich genügend viele Peroxide bzw. Hydroperoxide in der Grenzfläche gegenüberliegen und die Menge des Grenzflächenwassers nicht allzu groß ist, können die verbliebenen freien Oberflächenperoxidbindungen unter Bildung von Siloxangruppen miteinander reagieren, so daß sich kovalente Siloxanverbindungen bilden, was wiederum eine Bondenergiesteigerung derart behandelter Waferpaare nach sich ziehen würde. Tatsächlich ließ sich dieser Effekt im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit jedoch nicht beobachten, wie Abbildung 6.22 verdeutlicht.

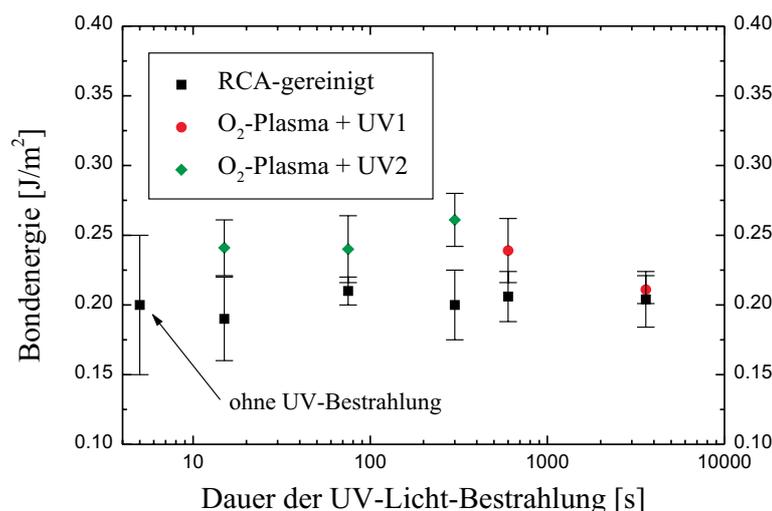


Abbildung 6.22.: Bondenergie RCA-gereinigter und O₂-plasmabehandelter Quarzglas/Silizium-Waferpaare nach einer UV-Licht Bestrahlung; UV1 - UV-Leuchtstoffröhren (isel - Vakuum-UV-Belichtungsgerät 2), UV2 - Hg-Lampe (HHL-2800C-57, $\lambda \sim 345$ nm)

Nach dem oben beschriebenen Ansatz wurden Quarzglas/Silizium-Waferpaare gebondet und verschiedenen UV-Bestrahlungen ausgesetzt. Erwartungsgemäß verbleibt die Bondenergie der RCA-gereinigten Referenzwaferpaare innerhalb eines Toleranzbereiches stabil. Abgesehen von einer sehr geringen Tendenz zu leicht höheren Bindungsstärken trifft dies aber auch für die plasmabehandelten Waferpaare zu. Eine Abhängigkeit von der Quelle des UV-Lichtes und der Bestrahlungsdauer läßt sich nicht erkennen.

Als Begründung für das Ausbleiben der Bondenergiesteigerung kommen sicher eine Vielzahl von verschiedenen Faktoren in Frage. Schon die relativ scharf definierten Randbedingungen

für eine erfolgreiche Reaktion zweier Peroxidverbindungen liefert Grund genug. Dabei stellt das Grenzflächenwasser den wesentlichsten Einfluß dar. Üblicherweise befinden sich nach dem Raumtemperatur-Waferbonden einige Monolagen Wasser in der Grenzfläche des Waferpaares. Ohne eine Wärmebehandlung können diese Wassermoleküle jedoch nur begrenzt und nur sehr langsam in das Oxid eindiffundieren und behindern somit den direkten Kontakt der Silanol-, Peroxid- und Hydroperoxidgruppen der gegenüberliegenden Waferoberflächen. Zudem sollte nicht vernachlässigt werden, daß für die Durchführung des Versuches mindestens ein Siliziumwafer durch einen Quarzglaswafer ersetzt werden mußte, was eine Diffusion des Grenzflächenwassers zusätzlich erschwert. Auch ist nicht klar, ob sich auf den plasmabehandelten Quarzglaswafern die Peroxide bzw. Hydroperoxide im gleichen Maß bilden, wie es auf einem Siliziumwafer der Fall ist.

Selbst wenn die Ergebnisse dieser Untersuchung nicht für einen Beitrag der peroxidischen Verbindungen zur Steigerung der Bondenergie O_2 -plasmabehandelter Waferpaare im Nieder-temperaturbereich sprechen, kann ein Einfluß auf Grund der stark einengenden Versuchsbedingungen dennoch nicht ausgeschlossen werden.

7. Modellvorstellungen

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich auf die Resultate der einzelnen Untersuchungen eingegangen wurde, soll nun versucht werden, ein allgemeines Modell zur Erklärung der Auswirkungen einer Plasmabehandlung auf die Waferbondeigenschaften zu präsentieren.

Wie aus der Literatur bekannt ist, gibt es eine Vielzahl verschiedener Arten der naßchemischen Reinigungsprozedur und unterschiedliche Plasmasysteme, die in der Niedertemperatur-Waferbondtechnologie Anwendung finden [6, 7, 8, 9, 59, 61, 103]. Dabei werden, entsprechend den unterschiedlichen Parametern der „Anwendungsrezepte“ (chemische Vorbehandlung sowie Leistung, Dauer, Gas und Druck der Plasmabehandlung), auch verschiedene spezifische Eigenschaften der plasmabehandelten Oberflächen selbst (Mikrorauhigkeit, Oxidschichtdicke, Art und Grad der Aktivierung) sowie ihrer Verbindungen zu einem Waferpaar (Bondenergie, Grenzflächenblasen) erreicht. Dennoch führen alle Behandlungen zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Steigerung der Bondenergie im Niedertemperaturbereich – teilweise sogar ohne Wärmebehandlung. Es erscheint daher durchaus plausibel anzunehmen, daß die beobachteten Effekte auf einem Zusammenspiel verschiedener Ursachen beruhen, wobei das Resultat durch das Ausmaß jeder einzelnen Ursache bestimmt ist. Die Haupteinflussfaktoren auf die Bondeigenschaften plasmabehandelter Siliziumwafer stellen dabei folgende Parameter dar:

- die Mikrorauhigkeit der Waferoberflächen (topologische Strukturen),
- die Dicke und Beschaffenheit des Oberflächen- bzw. Grenzflächenoxids (Porosität) und
- die Art und Menge der chemischen Oberflächen- bzw. Grenzflächenspezies (Wasser, Silanol-Gruppen, Peroxide bzw. Hydroperoxide, freie Bindungen).

Für ein Verständnis der nach dem Waferbonden in der Grenzfläche ablaufenden Prozesse ist es zunächst wichtig zu erkennen, welche Veränderungen die Plasmabehandlung zur Folge hat. Anhand der in Abbildung 7.1 schematisch dargestellten Siliziumoberfläche sollen daher nochmals die verschiedenen Abläufe während einer Behandlung am Beispiel eines Sauerstoffplasmas veranschaulicht werden [61, 84, 85].

Je nachdem, welches Reaktorsystem genutzt wird, treffen nur die Radikale und Ionen des Plasmagases oder auch die freibeweglichen Elektronen und die intensive UV-Strahlung auf

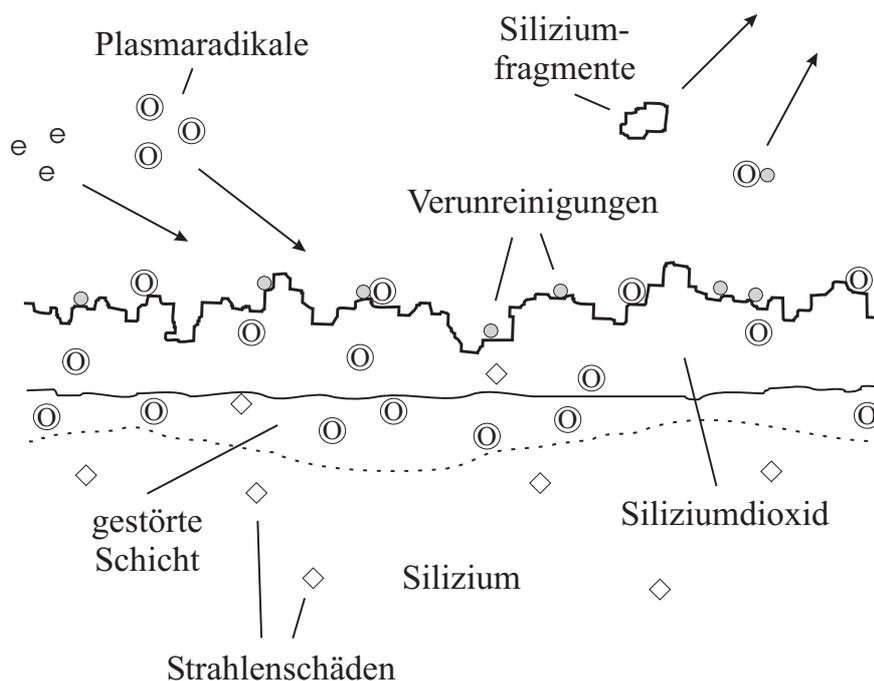


Abbildung 7.1.: Schematische Darstellung der verschiedenen Abläufe auf einer Siliziumwaferoberfläche während einer O_2 -Plasmabehandlung

die Oberfläche. Dabei kommt es neben der Oxidation und dem Abtransport der Oberflächenverunreinigungen auch zum physikalischen und chemischen Ätzen des Siliziumdioxids selbst. Gleichzeitig werden durch den Aufprall hochenergetischer Teilchen auch Fragmente des Oxids aus der Oberfläche herausgerissen. Derartige Kleinstpartikel können wiederum zurück auf die Oberfläche geschleudert werden, wo sie sich anlagern, oder sie werden ebenfalls abtransportiert. Gerade dieser Prozeß dürfte der wesentliche Grund für die im Zuge einer Plasmabehandlung beobachtete Aufrauung der Oberfläche sein. Ebenso nimmt vermutlich die Porosität des Oberflächenoxids auf diese Weise zu [59].

Prinzipiell laufen die beschriebenen Prozesse bei allen in dieser Arbeit verwendeten Plasmagasen ab. Auch ein Argon-, Stickstoff- oder Kohlendioxidgas führt neben einer Reinigung der Oberfläche zu einer Erhöhung der Mikrorauhigkeit und Porosität. Dennoch gibt es gaspezifische Nebeneffekte.

Speziell im Fall eines Sauerstoffplasmas (in geringerem Ausmaß sicher auch in einem Kohlendioxidplasma) kommt es durch die bis in das Silizium-Basismaterial vorgedrungenen Sauerstoffradikale zu einer Reaktion mit dem Silizium, wobei sich neues Oxid bildet. Da dieser von den Parametern der Plasmabehandlung (beispielsweise Plasmaleistung [61]) abhängige Prozeß nicht gleichmäßig verläuft, entsteht ein gestörter – teils kristalliner, teils amorpher – Übergangsbereich zwischen dem Silizium und dem Siliziumdioxid. Das Ausmaß der gestörten Schicht ist nicht eindeutig bestimmbar. Es ist jedoch davon auszugehen, daß die Sauerstoffkonzentration mit zunehmendem Abstand zur Heterogrenzfläche Oxid/Silizium abnimmt. Auch die Stöchiometrie der gestörten Schicht ist nicht bekannt.

Schließlich werden durch die intensive Strahlung eine Reihe von Strahlenschäden in Form von Kristalldefekten generiert [84, 85].

Nach der Plasmabehandlung befindet sich die Oberfläche in einem aktivierten Zustand, wie die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen haben. Offenbar hinterläßt die Plasmabehandlung eine Vielzahl unabgesättigter Bindungen und rekombinierter Verbindungen auf der Oberfläche. Durch einen Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre wird diese Aktivierung über einen Zeitraum von wenigen Stunden wieder abgebaut, wobei sich durch eine Anlagerung der atmosphärischen Moleküle (hauptsächlich Wasser und organische Verbindungen) verschiedene Oberflächenspezies ausbilden. Werden die Wafer direkt nach der Plasmabehandlung in DI-Wasser gespült, bilden sich vermehrt Silanol-Gruppen und die Oberfläche wird in einen extrem hydrophilen Zustand versetzt, wie die IR-Spektroskopie der mit und ohne finale DI-Wasserspülung gebondeten Waferpaare sowie die Kontaktwinkelmessungen gezeigt haben.

Betrachtet man die Mikrorauigkeit der plasmabehandelten Siliziumwafer, so ist zwar eine leichte Zunahme mit der Dauer der Plasmabehandlung zu verzeichnen, die rms-Werte verbleiben jedoch innerhalb eines Bereiches, der ein spontanes Bonden zuläßt. Lediglich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Bondwelle hat sich verringert. Dennoch haben die Veränderungen der topologischen Oberflächenstrukturen einen wesentlichen Einfluß auf das Bondverhalten derartiger Siliziumwafer. In Abbildung 7.2 wird anhand der gewonnenen AFM-Aufnahmen das Oberflächenrauigkeitsprofil eines RCA-gereinigten Wafers, schematisch dargestellt, mit dem eines 15 min O₂-plasmabehandelten Wafers verglichen.

Eine vereinfachte Berechnung der tatsächlichen Oberflächen beider Wafer anhand des in Abb. 7.2 (c) dargestellten rechteckigen Strukturmusters und der topologiespezifischen Parameter zeigt, daß die Ausdehnung einer plasmabehandelten Oberfläche in erster Näherung flächenmäßig bis zu 2,5 mal größer ist, als die eines RCA-gereinigten Wafers. Dabei stellen die Abmaße der topologischen Strukturen der plasmabehandelten Oberfläche auf Grund der limitierenden Bedingungen durch die AFM-Meßspitze nur eine untere Grenze dar. Dem entgegen dürfte das Oberflächenverhältnis durch das vereinfachte Strukturmodell zu höheren Beträgen verzerrt sein.

Werden nun zwei Oberflächen auf atomarer Ebene miteinander in Kontakt gebracht, hängt das Ausmaß der Adhäsion zwischen beiden Flächen neben einer Reihe von übergeordneten Faktoren (Welligkeit, Elastizität der Wafer) auch sehr stark davon ab, wie gut sich die topologischen Oberflächenstrukturen aneinander anpassen [2]. Offenbar stehen sich nun zwei konkurrierende Faktoren gegenüber. Einerseits erhöht sich mit steigender Mikrorauigkeit die maximal mögliche Kontaktfläche zwischen den Wafern und somit natürlich auch die Anzahl der möglichen Silanol-Gruppen bzw. die potentielle Menge an kovalenten Siloxan-Verbindungen. Andererseits wird es mit zunehmender Mikrorauigkeit schwieriger, die topologischen Strukturen aufeinander abzustimmen, so daß es auch zu immer kleineren Bereichen atomaren Kontaktes kommt. Übersteigt die Rauigkeit einen Grenzbereich, ist die Adhäsionswirkung zu gering, um das Waferpaar zu bonden. Es ist anzunehmen, daß diese gegenläufigen Prozesse ein Grund für den beobachteten Verlauf der Bondenergie unterschiedlich lang plasmabehandelter Waferpaare nach einer Wärmebehandlung ist. Nach Erreichen einer optimalen Oberflächenrauigkeit (entsprechend einer optimalen Dauer der Plasmabehandlung – für die in dieser Arbeit verwendeten Parameter zwischen 1 und 5 min) können maximale Bondenergien gemessen werden. Wird dieser Punkt überschritten,

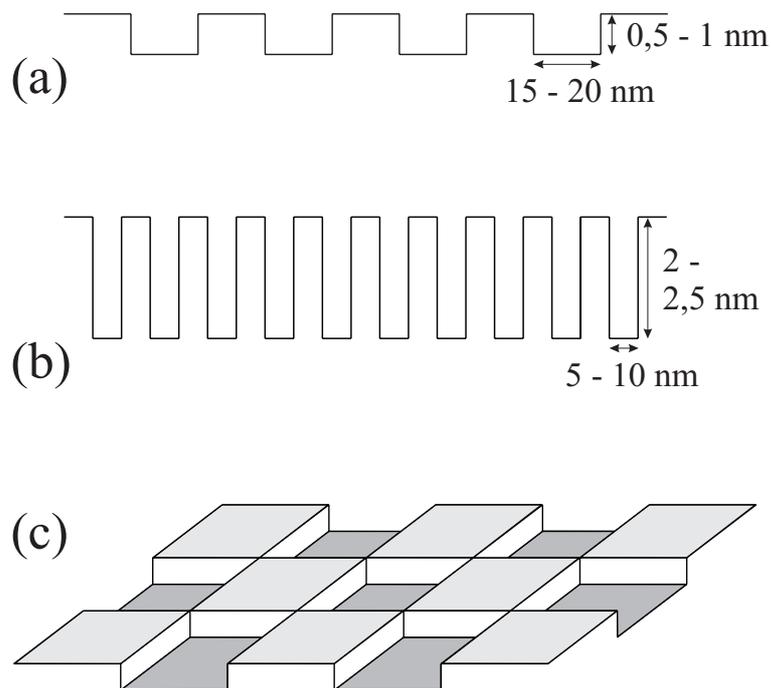


Abbildung 7.2.: Schematische Darstellung des Mikrorauheitsprofils (a) einer RCA-gereinigten und (b) einer 15 min O_2 -plasmabehandelten Waferoberfläche – die Parameter der topologischen Strukturen sind den Ergebnissen der AFM-Untersuchungen entnommen; (c) vereinfachtes Strukturmuster der Oberflächenrauigkeit

nimmt die Bondenergie mit steigender Mikrorauigkeit wieder ab. In dieser Betrachtung wurden die aus der unterschiedlichen Oberflächenaktivierung und der Beschaffenheit des Oberflächenoxids resultierenden Effekte vernachlässigt, obgleich auch diese Eigenschaften von der Dauer der Plasmabehandlung abhängen.

Geht man nun davon aus, daß die topologischen Oberflächenstrukturen bei einem Kontakt der Wafer nicht komplett „ineinander passen“, verbleibt eine Vielzahl ungebondeter Bereiche, deren Abmessungen je nach den Oberflächenstrukturen einige nm nicht überschreiten sollten. Zwar konnten mit Hilfe einer speziellen Probenverkipplungs- und Unterfokussierungstechnik in der TEM-Mikroskopie eben solche Nanoblasen in den Grenzflächen gebondeter Waferpaare beobachtet werden, jedoch ließen sich keine Unterschiede zwischen RCA-gereinigten und plasmabehandelten Waferpaaren ausmachen.

Einen weiteren wichtigen Aspekt stellt die Beschaffenheit des amorphen Grenzflächenoxids dar. Seine Dicke, Dichte und Porosität bestimmen das Ausmaß und die Geschwindigkeit der Diffusion der Grenzflächenwassermoleküle in Richtung des Silizium-Basismaterials. Allgemein gilt, je dünner die amorphe Oxidschicht ist, um so schneller kann das Wasser von der Grenzfläche abwandern. Dies erklärt auch, warum in thermisch oxidierten und ge-

bondeten Siliziumwafern nur geringere Bondenergien erreicht werden, als in vergleichbaren Siliziumwafern mit einem viel dünneren natürlichen Oberflächenoxid.

Die elektronenmikroskopischen und ellipsometrischen Untersuchungen der Oxidschichten plasmabehandelter Oberflächen ergaben recht kontroverse Resultate. Trotz der nahezu gleichbleibenden mikroskopisch ermittelten Schichtdicke, welche als ein Gleichgewicht zwischen dem Ätz- und Oxidationsprozeß während der Plasmabehandlung interpretiert wird, konnte in den ellipsometrischen Anpassungen immer eine steigende Tendenz bezüglich der Schichtdicke beobachtet werden. Selbst bei Anwendung eines Stickstoff- oder Kohlendioxidplasmas war diese Tendenz zu erkennen, obwohl in diesen Plasmen nur ein Ätzvorgang, nicht aber – oder nur in sehr geringem Umfang – eine Oxidation des Silizium-Basismaterials stattfindet. Nun ist das zur Simulation der ellipsometrischen Meßkurven der dünnen Oxidschichten verwendete Modell (Si/SiO₂-Schichtsystem) auf Grund der veränderten Eigenschaften des Oberflächenoxids und der amorphen Übergangsschicht zum Silizium-Basismaterial nicht uneingeschränkt verwendbar. Dennoch haben auch verschiedene alternative Anpassungen, wie etwa ein Si/SiO/SiO₂-Schichtsystem in Anlehnung an die in Abbildung 7.1 beschriebenen Vorgänge in einem Sauerstoffplasma, zu ähnlichen Gesamtschichtdicken geführt. (Da die Simulationen jedoch kein physikalisch sinnvolles Ergebnis lieferten, wurde in dieser Arbeit nicht näher darauf eingegangen.)

Vielmehr sollte eine Erklärung des Phänomens in der strukturellen Beschaffenheit der Oxidschicht zu suchen sein. Die IR-Spektren der plasmabehandelten Oberflächen und gebondeten Grenzflächen zeigen für die Absorptionsbanden des oxidischen Sauerstoffes eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, welche mit einer Verlängerung der Behandlungsdauer zuzunehmen scheint. Ein Grund für diese Verschiebung könnte eine Verdichtung des Oxids sein, wie sie auch nach einer thermischen Behandlung zu beobachten ist [111, 119]. In den EELS-Messungen an den Grenzflächen der RCA-gereinigten und plasmabehandelten Waferpaare konnten keine Differenzen bezüglich des Verhältnisses an Silizium zu Sauerstoff nachgewiesen werden. Die Mikrorauigkeit der plasmabehandelten Siliziumwafer weist teilweise sehr hohe Differenzen zwischen den höchsten und niedrigsten Strukturen auf, so daß es lokal zu sehr geringen Oxiddicken kommen muß. Dennoch deuten die TEM-Untersuchungen auf eine vergleichsweise konstant verbleibende mittlere Oxidschichtdicke sowohl für RCA-gereinigte, als auch für plasmabehandelte Siliziumoberflächen hin. All diese Tatsachen lassen den Schluß zu, daß sich während der Plasmabehandlung neben der Mikrorauigkeit auch die Porosität des Oberflächenoxids erhöht hat bzw. seine Struktur verändert wurde.

Unterstützt wird diese Theorie durch die Ergebnissen der IR-spektroskopischen Untersuchungen von Amirfeiz *et al.* [59], welche anhand der Spektrenänderungen im Bereich der siliziumgebundenen Wasserstoffatome zu einem ähnlichen Resultat gekommen sind.

Die Steigerung der Porosität hat zur Folge, daß die in der Grenzfläche der raumtemperaturgebondeten Waferpaare befindlichen Wassermoleküle relativ schnell abtransportiert werden können. Gleichzeitig verringert sich dadurch der mittlere Diffusionsweg bis zum Silizium-Basismaterial. In jedem Fall dürfte die Reaktion zwischen den Silanol-Gruppen der gegenüberliegenden Oberflächen stark beschleunigt werden. Da die Kondensation der Silanol-Gruppen zu einem geringen Teil bereits bei Raumtemperatur stattfindet [18, 19], können sich auf diese Weise tatsächlich kovalente Siloxan-Verbindungen bilden, so daß nach einer bestimmten Lagerungszeit der Waferpaare ein Anstieg der Bondenergie auch

ohne eine Wärmebehandlung eintritt, wie er ansatzweise auch in dieser Arbeit beobachtet wurde. Es wäre sogar denkbar, daß sich der Effekt durch eine etwas dickere Oxidschicht mit einem ausgeprägten Netzwerk aus miteinander verbundenen porösen Strukturen noch wesentlich verstärkt, weil dann nahezu das gesamte Grenzflächenwasser in dieses Netzwerk eingelagert werden könnte.

Ebenso könnte die Steigerung der Porosität des Grenzflächenoxids, trotz einer daraus resultierenden Abnahme des Gasdruckes in der Grenzfläche, die Bildung von Grenzflächenblasen begünstigen, da die bereits vorhandenen Hohlräume als Kondensationskeime und Sammelstrukturen für die Grenzflächengase dienen. In diesem Zusammenhang können auch die auf ultraschallmikroskopischem Weg gewonnenen Aufnahmen der Grenzflächenblasen in den plasmabehandelten Waferpaaren verstanden werden.

Einen nicht minder wichtigen Beitrag zur Steigerung der Bondenergie plasmabehandelter und gebondeter Siliziumwafer stellt die Art und Menge der Oberflächenspezies dar. Dabei sind nicht nur jene Spezies, welche sich durch eine chemische Reaktion mit artverwandten Spezies umwandeln und auf diese Weise kovalente Bindungen über die Grenzfläche hinweg bilden können, von Interesse. Auch die Menge an Grenzflächenwasser ist von großer Bedeutung, da eben diese Wassermoleküle, solange sie sich noch in der Bondgrenzfläche befinden, den direkten Kontakt zwischen den Oberflächenspezies verhindern.

Die Kontaktwinkelmessungen haben gezeigt, daß sich die Siliziumoberflächen nach der Plasmabehandlung in einem stark aktivierten Zustand befinden, der im wesentlichen auf den polaren Anteil der Oberflächenspannung zurückgeführt werden kann. Durch eine nachfolgende DI-Wasserspülung geht die Oberfläche unter Bildung einer Vielzahl von Silanol-Gruppen in einen extrem hydrophilen Zustand über. In einem Vergleich der MIT-IR-Spektren unterschiedlich vorbehandelter und gebondeter Waferpaare konnte nachgewiesen werden, daß in der Bondgrenzfläche eines O₂-plasmabehandelten Waferpaares tatsächlich mehr Silanol-Gruppen vorliegen, als in einem RCA-gereinigten Paar. Nun ist, wie bereits beschrieben, diese Tatsache neben der Oberflächenaktivierung auch in der Rauigkeitserhöhung bzw. der daraus resultierenden Oberflächenvergrößerung begründet. In jedem Fall führt sie jedoch zur Steigerung der potentiell möglichen grenzflächenübergreifenden kovalenten Siloxan-Verbindungen, was bei einer Umsetzung der Silanol-Kondensation, wie es in einer Wärmebehandlung geschieht, in einer Bondenergiesteigerung resultiert. Da die Aktivierung der Oberfläche mit einer zunehmenden Lagerungsdauer nach der Plasmabehandlung abnimmt, wird sich zwangsläufig auch die Anzahl der oberflächengebundenen Silanol-Gruppen reduzieren. Die in diesem Zusammenhang beobachtete Verringerung der Bondenergie plasmabehandelter Waferpaare läßt sich somit als direkte Folge dieses Effektes verstehen.

Des weiteren haben die Ergebnisse der IR-Spektroskopie gezeigt, daß sich in einem plasmabehandelten Waferpaar nach dem Raumtemperatur-Waferbonds vergleichsweise weniger geordnete Wassermoleküle in der Grenzfläche befinden. Offenbar konnte ein bestimmter Anteil des Wassers in die porösen Strukturen des Grenzflächenoxids ausgelagert werden, in dessen Folge das Grenzflächenwasser nach einer Wärmebehandlung bei 400°C, im Gegensatz zu den RCA-gereinigten Waferpaaren, bereits nahezu komplett abdiffundiert ist und damit der direkte Kontakt der gegenüberliegenden Oberflächenspezies gegeben ist. Das Ausbleiben einer Absorptionsbande der isolierten Silanol-Gruppen schließlich weist darauf

hin, daß die Mehrzahl der Silanol-Gruppen bereits in Siloxan-Gruppen umgewandelt worden sind, was sich auch in den deutlich höheren Bondenergien niederschlägt. Möglicherweise ist der Abtransport des Hauptanteils des Grenzflächenwassers auch schon bei geringeren Temperaturen abgeschlossen.

Ogleich dieser Effekt sicher den hauptsächlichen Beitrag der Bondenergiesteigerung plasmabehandelter Waferpaare ausmacht, scheint es nicht die einzige Erklärung für die Steigerung der Bondenergie eines plasmabehandelten Waferpaares zu sein. Zumindest in den Untersuchungen der plasmabehandelten Siliziumoberflächen konnte indirekt die Existenz von oberflächengebundenen Peroxiden bzw. Hydroperoxiden nachgewiesen werden. Da die peroxidische Bindung derartiger Oberflächenspezies sehr temperaturempfindlich ist und sich zudem die bei einer Aufspaltung verbleibenden gegenüberliegenden Oberflächenspezies kovalent verbinden können, tragen zu einem unbestimmten Teil auch die Peroxide und Hydroperoxide zur Steigerung der Bondenergie bei. Insbesondere die Tatsache, daß die peroxidische Bindung nur bis zu einer Temperatur von etwa 200°C stabil bleibt, bietet eine gute Erklärung für den in der temperaturabhängigen Darstellung der Bondenergie plasmabehandelter Waferpaare beobachteten Effekt der maximalen Änderung bis etwa 200°C gegenüber einem RCA-gereinigten Waferpaar.

Abschließend sei bemerkt, daß die aus den hier vorgestellten Untersuchungsergebnissen abgeleiteten Modellvorstellungen den beobachteten Effekt der Bondenergiesteigerung plasmabehandelter Waferpaare im Niedertemperaturbereich nur allgemeinen erklärt. Da die verschiedenen Faktoren (Mikrorauigkeit der Waferoberflächen, Oxidschichtdicke, Porosität, Menge des Grenzflächenwassers, Anzahl der Silanol-Gruppen, Peroxide und Hydroperoxide) nicht nur einen Einfluß auf die resultierende Bondstärke haben, sondern auch gegenseitig wechselwirken, können keine quantifizierten Aussagen über die expliziten Anteile jedes einzelnen Einflußfaktors getroffen werden. Vielmehr stellt das Resultat – die Höhe der Bondenergie – immer eine Mischung aus allen Wirkungselementen dar, wobei durch die Parameter der Reinigung und Plasmabehandlung ihr Ausmaß festgelegt wird. Insofern ist ein Vergleich der unter Verwendung unterschiedlicher Plasmasysteme (und arbeitsspezifischer Parameter bzw. verwendeter Gase) erzielten Ergebnisse verschiedener „*ex situ*“ Untersuchungen zwar möglich, ist jedoch nicht sinnvoll, da es sich im wesentlichen nur um eine Verschiebung des komplexen „Mischungsverhältnisses“ der genannten hauptsächlichen Einflußfaktoren handelt. Die für die Halbleiterindustrie interessierenden Qualitätseigenschaften, wie etwa die Bondenergie im Niedertemperaturbereich oder die Bildung von Grenzflächenblasen, sollten sich entsprechend dieser Modellvorstellung für jedes Plasmasystem durch eine geeignete Wahl der Randbedingungen optimieren lassen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Auswirkungen einer Plasmabehandlung auf die Eigenschaften des Niedertemperatur-Waferbondens monokristalliner Siliziumoberflächen unter atmosphärischen Bedingungen („*ex situ*“) untersucht. Das Hauptinteresse galt dabei den während und nach der Plasmabehandlung sowie im Zuge der Wärmebehandlung (bis zu 400°C) stattfindenden oberflächen- und grenzflächenverändernden Prozessen (insbesondere im Hinblick auf die Wechselwirkungen mit den Molekülen der Umgebungsatmosphäre), um so zu einem Verständnis der beobachteten Bondenergiesteigerung gegenüber RCA-gereinigten und gebondeten Waferpaaren zu gelangen. Für die Untersuchungen wurden hauptsächlich Sauerstoffplasmen und untergeordnet auch Stickstoff- und Kohlendioxidplasmen verwendet.

Werden RCA-gereinigte Siliziumwafer einem Plasma ausgesetzt, kommt es zu einer Reihe von Modifikationen der Oberfläche. Je nach Dauer der Plasmabehandlung wird ein geringfügiger Anstieg der Mikrorauigkeit beobachtet, der eine Vergrößerung der realen Oberfläche zur Folge hat. Gleichzeitig lassen die Ergebnisse der Schichtdickenmessung des Oberflächenoxids und der IR-Spektroskopie auf eine Zunahme der Porosität des Oxids schließen. Speziell im Fall eines Sauerstoffplasmas bildet sich an der Heterogrenzfläche zwischen dem Oberflächenoxid und dem Silizium-Basismaterial eine gestörte Schicht, die ihren Ursprung in einem durch die eindringenden Plasmaradikale verursachten Oxidationsprozeß hat.

Weiterhin konnte durch Kontaktwinkelmessungen an verschiedenen Flüssigkeiten auf den plasmabehandelten Wafern eine Aktivierung der Oberflächenspezies nachgewiesen werden, welche sich im wesentlichen auf den polaren Anteil der Oberflächenspannung zurückführen läßt. Der Grad der Aktivierung klingt innerhalb weniger Stunden nach der Plasmabehandlung auf das Niveau eines RCA-gereinigten Siliziumwafers ab. Durch eine DI-Wasserspülung direkt im Anschluß an die Plasmabehandlung werden die offenen und rekombinierten Bindungen durch Silanol-Gruppen sowie Peroxid- und Hydroperoxidverbindungen abgesättigt. Schließlich erreicht die Oberfläche einen extrem hydrophilen Zustand, der über mehrere Tage erhalten bleibt.

Die Untersuchungen an den gebondeten Waferpaaren offenbarten neben den bereits bekannten Bondenergiesteigerungen auch eine Vielzahl von Grenzflächenblasen, die sich während der Wärmebehandlung bildeten. Die Gründe dafür werden in der zunehmenden Mikrorauigkeit der plasmabehandelten Waferoberflächen vermutet. Eine Korrelation zwischen der Blasengröße und -verteilung mit der Dauer der Plasmabehandlung und damit verbunden auch mit der Mikrorauigkeit unterstützt diese Annahme. Werden anstelle der

glatten Siliziumwafer mit Strukturen versehene Oberflächen gebondet, kann die Blasenbildung deutlich unterdrückt werden.

Ein Vergleich der IR-Spektren der Grenzflächen der verschieden vorbehandelten und raumtemperaturgebondeten Waferpaare zeigt, daß sich in der Grenzfläche eines plasmabehandelten Paares weniger geordnete Wassermoleküle, dafür aber mehr Silanol-Gruppen befinden, als es in einem RCA-gereinigten Waferpaar der Fall ist. Während nach einer Wärmebehandlung im Niedertemperaturbereich noch Wassermoleküle in den RCA-gereinigten Waferpaaren beobachtet werden konnten, traten sie in den plasmabehandelten Paaren nicht mehr auf. Ebenso ließen sich die beobachteten Wellenzahlverschiebungen der Absorptionslinien des oxidischen Sauerstoffes als das Resultat einer Verdichtung des Ober- bzw. Grenzflächenoxids (entsprechend der Zunahme der Porosität) interpretieren.

Als wesentliche Einflußfaktoren für die Steigerung der Bondenergie plasmabehandelter Waferpaare kommen die Mikrorauhigkeit der Oberflächen, die Beschaffenheit des Oberflächenoxids (Dicke und Porosität) sowie die Art und Menge der Grenzflächenspezies (Silanol-Gruppen, Peroxide und Hydroperoxide, Grenzflächenwasser) in Frage. Je nach Wahl der Parameter der Plasmabehandlung wirken die einzelnen Eigenschaften, deren komplexes Zusammenspiel letztlich zu einer Steigerung der Bondenergie führt, die teilweise bis zu 100 % gegenüber RCA-gereinigten Waferpaaren beträgt, in unterschiedlichem Ausmaß.

Im einzelnen bietet die im Zuge der Mikrorauhigkeitszunahme vergrößerte effektive Waferoberfläche mehr Platz für Silanol-Gruppen und damit, bei einem atomaren Kontakt der Waferoberflächen, mehr potentielle Siloxan-Gruppen. Andererseits kann das Grenzflächenwasser vergleichsweise schnell in die porösen Strukturen des Grenzflächenoxids abwandern, wodurch der Kontakt der gegenüberliegenden Oberflächenspezies beschleunigt wird. Da die Kondensation der Silanol-Gruppen bereits im Niedertemperaturbereich einsetzt, ist eine Umwandlung in kovalente Siloxan-Verbindungen damit sehr viel wahrscheinlicher, als in der Grenzfläche eines RCA-gereinigten Waferpaares. Infolgedessen steigt die Bondenergie in plasmabehandelten Waferpaaren schneller an.

Einen weiteren Aspekt stellen die Peroxide und Hydroperoxide dar. Ihre peroxidischen Bindungen sind nur bis zu einer Temperatur von etwa 200°C stabil. Bei einem Aufbrechen der O–O-Bindungen können die verbleibenden Oberflächenspezies ebenfalls kovalente Bindungen über die Grenzfläche hinweg bilden und damit zu einer Erhöhung der Bondstärke des Waferpaares beitragen. Tatsächlich zeigt das temperaturabhängige Bondenergieverhalten plasmabehandelter Waferpaare den maximalen Zuwachs im Bereich bis zu etwa 200°C.

Da die hier diskutierte Methode des Niedertemperatur-Waferbondens bereits vielfach in der Industrie Anwendung findet, soll diese Arbeit als eine Art Verständnisergänzung angesehen werden. Die präsentierten Ergebnisse und Modellvorstellungen dienen der grundlegenden Erkenntnis und bieten eine Basis zur Optimierung der industriellen Plasmaprozesse. Dabei ist bisher nur wenig über die elektrischen Eigenschaften der plasmabehandelten Ober- und Grenzflächen bekannt. Im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Anwendungsgebiete der mikroelektronischen Bauelemente wäre eine weiterführende Untersuchung auf diesem Gebiet interessant und wünschenswert. Auch steht ein direkter Nachweis der Peroxide und Hydroperoxide noch aus.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Dowson, History of Tribology, Longman, London, 161 (1979).
- [2] Q.-Y. Tong and U. Gösele, Semiconductor Wafer Bonding, Wiley & Sons, New York (1999).
- [3] A. Plöbl and G. Kräuter, *Mater. Sci. Eng.*, Vol. **R25**, 1 (1999).
- [4] U. Gösele, M. Reiche und Q.-Y. Tong, *Phys. Bl.*, Vol. **50**, 851 (1994).
- [5] Q.-Y. Tong, G. Cha, R. Gafiteanu, and U. Gösele, *J. Microelectromech. Syst.*, Vol. **3**, 29 (1994).
- [6] G. Kissinger and W. Kissinger, *Sensors Actuators A*, Vol. **36**, 149 (1993).
- [7] O. Zucker, W. Langheinrich, M. Kulozik, and H. Goebel, *Sensors Actuators A*, Vol. **36**, 227 (1993).
- [8] S. N. Farrens, J. R. Dekker, J. K. Smith, and B. E. Roberds, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **142**, 3949 (1995).
- [9] M. Reiche, K. Gutjahr, D. Stolze, D. Burczyk, and M. Petzold, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. **97-36**, 437 (1997).
- [10] G. Kräuter, A. Schumacher, and U. Gösele, *Sensors Actuators A*, Vol. **70**, 271 (1998).
- [11] G. S. Oehrlein and H. L. Williams, *J. Appl. Phys.*, Vol. **62**, 662 (1987).
- [12] N. Sakikawa, Y. Shishida, S. Miyazaki, and M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **37**, L409 (1998).
- [13] Lord Rayleigh, *Proc. Phys. Soc. A*, Vol. **156**, 326 (1936).
- [14] J. B. Lasky, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **48**, 78 (1986).
- [15] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa, *J. Appl. Phys.*, Vol. **60**, 2987 (1986).
- [16] U. Gösele, M. Alexe, P. Kopperschmidt, and Q.-Y. Tong, 1997 International Semiconductor Conference 20th Edition CAS 97 Proceedings, New York, IEEE, Vol. **1**, 23 (1997).

- [17] E. H. Nicollian and J. R. Brews, MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology, Wiley, New York, (1982).
- [18] R. K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, New York, 633 (1979).
- [19] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, and K. C. Vrancken, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. **93**, Characterization and chemical modification of the silica surface, Elsevier, Amsterdam (1995).
- [20] G. Kissinger and W. Kissinger, *Phys. Stat. Sol. (A)*, Vol. **123**, 185 (1991).
- [21] Y. Bäcklund, K. Hermansson, and L. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **139**, 2299 (1992).
- [22] K. Herzinger, Studienarbeit: Untersuchungen von Montageprozessen für Silizium- und Glasmaterialien in der Mikromechanik, Chemnitz (1994).
- [23] U. Nothelfer, Dissertation: Entwicklung und Anwendung neuer Techniken zur Steigerung der Leistungsfähigkeit piezoresistiver Siliziumdrucksensoren, Braunschweig (1996).
- [24] W. P. Maszara, B.-L. Jiang, A. Yamada, G. A. Rozgonyi, H. Baumgart, and A. J. R. de Kock, *J. Appl. Phys.*, Vol. **69**, 257 (1991).
- [25] H. H. Yu and Z. Suo, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. **46**, 829 (1998).
- [26] H. Okumura, T. Akane, Y. Tsubo, and S. Matsumoto, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **144**, 3765 (1997).
- [27] J. Jiao, A. Berthold, M. J. Vellekoop, and P. J. French, *Proceeding of the SPIE - The International Society for Optical Engineering*, Vol. **3223**, 245 (1997).
- [28] C. Gui, M. Elwenspoek, N. Tas, and J. G. E. Gardeniers, *J. Appl. Phys.*, Vol. **85**, 7448 (1999).
- [29] K. Mitani and U. M. Gösele, *Appl. Phys. A*, Vol. **54**, 543 (1992).
- [30] W. Kern, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, Noyes Publications, New Jersey, 19 (1993).
- [31] Q.-Y. Tong, G. Kaido, L. Tong, M. Reiche, F. Shi, J. Steinkirchner, T. Y. Tan, and U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **142**, L201 (1995).
- [32] W. Whyte, *Cleanroom Design*, Wiley & Sons, New York, 6 (1999).
- [33] J. Steinkirchner, T. Martini, M. Reiche, G. Kästner, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, Vol. **7**, 662 (1995).
- [34] G. Kräuter, A. Schumacher, U. Gösele, T. Jaworek, and G. Wegner, *Adv. Mater.*, Vol. **9**, 417 (1997).

-
- [35] M. Alexe, V. Dragoi, M. Reiche, and U. Gösele, *Electron. Lett.*, Vol. **36**, 677 (2000).
- [36] R. Stengl, K.-Y. Ahn, and U. Gösele, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **27**, L2364 (1988).
- [37] R. Stengl and U. Gösele, U.S. Patent No. 4 883 215 (1989).
- [38] G. A. C. M. Spierings, J. Haisma, T. M. Michielsen, *Philips J. Res.*, Vol. **49**, 47 (1995).
- [39] M. Wiegand, M. Reiche, U. Gösele, K. Gutjahr, D. Stolze, R. Longwitz, and E. Hiller, *Sensors Actuators A*, Vol. **86**, 91 (2000).
- [40] R. Stengl, T. Tan, and U. Gösele, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **28**, 1735 (1989).
- [41] Q.-Y. Tong and U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **143**, 1773 (1996).
- [42] Q.-Y. Tong, E. Schmidt, U. Gösele, and M. Reiche, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **64**, 625 (1994).
- [43] H. Himi, M. Matsui, S. Fujino, and T. Hattori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **33**, 6 (1994).
- [44] K. Mitani, V. Lehmann, R. Stengl, D. Feijoó, U. M. Gösele, and H. Z. Massoud, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **30**, 615 (1991).
- [45] S. Mack, H. Baumann, U. Gösele, H. Werner, and R. Schlögl, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **144**, 1106 (1997).
- [46] J.-P. Colinge, *Silicon-on-insulator: Materials to VLSI*, Kluwer Academic Publishers, Boston (1991).
- [47] C. Gui, H. Albers, J. G. E. Gardeniers, M. Elwenspoek, and P. V. Lambeck, *Microsyst. Technol.*, Vol. **3**, 122 (1997).
- [48] D. A. Vanderwater, I.-H. Tan, G. E. Höfler, D. C. Defever, and F. A. Kish, *Proced. IEEE*, Vol. **85**, 1752 (1997).
- [49] N. M. Margalit, D. I. Babic, K. Streubel, R. P. Mirin, D. E. Mars, J. E. Bowers, and E. L. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **69**, 471 (1996).
- [50] Y.-K. Song, H. Zhou, M. Diagne, I. Ozden, A. Vertikov, A. V. Nurmikko, C. Carter-Coman, R. S. Kern, F. A. Kish, and M. R. Krames, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **74**, 3441 (1999).
- [51] M. Alexe, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. **99**, im Druck.
- [52] V. Lehmann, U. Gösele, and K. Mitani, *Solid State Technol.*, Vol. **4**, 91 (1990).
- [53] K. Gutjahr, T. Martini, and U. Gösele, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. **97-36**, 72 (1997).
- [54] S. N. Farrens, C. E. Hunt, B. E. Roberds, and J. K. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **141**, 3225 (1994).

- [55] G. Kräuter, T. Jaworek, J. Rühle, and G. Wegner in: U. Gösele, H. Baumgart, T. Abe, C. E. Hunt, and S. Iyer (Eds.), *Proc. 4th Int. Symp. on Semiconductor Wafer Bonding*, Vol. **97-136**, 473 (1998).
- [56] M. Wiegand, M. Reiche, and U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **147**, 2734 (2000).
- [57] M. Reiche, U. Gösele, and M. Wiegand, *Cryst. Res. Technol.*, Vol. **35**, 807 (2000).
- [58] R. W. Bower and F. Y.-J. Chin, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **36**, L527 (1997).
- [59] P. Amirfeiz, S. Bengtsson, M. Bergh, E. Zanghellini, and L. Börjesson, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **147**, 2693 (2000).
- [60] S. Farrens, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. **97-36**, 425 (1997).
- [61] D. Pasquariello, C. Hedlund, and K. Hjort, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **147**, 2699 (2000).
- [62] Q.-Y. Tong, W. J. Kim, T.-H. Lee, and U. Gösele, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. **1**, 52 (1998).
- [63] A. Plöbl, R. Scholz, J. Bagdahn, H. Stenzel, K. N. Tu, and U. Gösele in: H. R. Huff, H. Tsuya, and U. Gösele (Eds.), *Proc. 8th Int. Symp. on Silicon Material Science and Technology*, Vol. **2**, 1361 (1998).
- [64] T. Abe, E.F. Steigmeier, W. Hagleitner, and A. J. Pidduck, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **31**, 721 (1992).
- [65] F. M. Fowkes, *Ind. Engr. Chem.*, Vol. **56**, 40 (1964).
- [66] D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Poly. Sci.*, Vol. **13**, 1741 (1969).
- [67] F. K. Hansen and G. Rodsrud, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. **141**, 1 (1991).
- [68] D. Bollmann, C. Landsberger, P. Ramm, and K. Haberberger, *J. Appl. Phys.*, Vol. **35**, 3807 (1996).
- [69] Dieses TEM-Bild wurde freundlicherweise von Dr. R. Scholz (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle) aufgenommen.
- [70] N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Harrick Science Corporation, New York, 89 (1987).
- [71] R. Brendel, *J. Appl. Phys.*, Vol. **72**, 794 (1992).
- [72] Y. J. Chabal, M. A. Hines, and D. Feijoó, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. **13**, 1719 (1995).
- [73] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1996).
- [74] M. M. Disko, C. C. Ahn, and B. Fultz, *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science*, TMS, New Orleans, (1992).

-
- [75] W. P. Maszara, G. Goetz, A. Cariglia, and J. B. McKitterick, *J. Appl. Phys.*, Vol. **64**, 4943 (1988).
- [76] P. P. Gillis and J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, Vol. **35**, 647 (1963).
- [77] J. Bagdahn, M. Petzold, M. Reiche, and K. Gutjahr, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. **97-36**, 291 (1997).
- [78] J. Bagdahn, D. Katzer und M. Petzold, 30. Tagung des Arbeitskreises „Bruchvorgänge“ des DVM 17./18. Feb. 1998, Dresden, 385 (1998).
- [79] M. Petzold, M. Petersilge, T. Abe, and M. Reiche, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. 95-7, 380 (1995).
- [80] J. Bagdahn, D. Katzer, M. Petzold, and W. Wiemer, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. **97-36**, 285 (1997).
- [81] Die Oxidationen der Siliziumwafer wurden freundlicherweise von P. Meyer (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle) durchgeführt.
- [82] Die photolithographischen Strukturierungen der Siliziumwafer wurden freundlicherweise von Dr. M. Reiche und Dr. V. Dragoi (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle) durchgeführt.
- [83] Dionex Corporation TM, Gas Plasma Systems, Bulletin No. 70001/79 (1979).
- [84] N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic Publishing Co., Basel (1996).
- [85] W. N. G. Hitchon, Plasma Processes for Semiconductor Fabrication, Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [86] M. Wiegand, G. Kräuter, and M. Reiche, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. **99**, im Druck.
- [87] E. D. Palik, Handbook of optical constants of solids, Academic Press, New York (1985).
- [88] Die Präparation der TEM-Proben wurde freundlicherweise von S. Hopfe (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle) durchgeführt.
- [89] J. A. Woollam Co., Inc., Guide to using WASE32(TM), Lincoln (1991 - 1998).
- [90] H. Fritzsche, *Semiconductors and Semimetals*, ed. J. I. Pankove, (Academic Press, Orlando), Vol. **21C**, Chapter 9 (1984).
- [91] D. W. Berreman, *Phys. Rev.*, Vol. **130**, 2193 (1963).
- [92] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, D. R. Hamann, S. B. Christman, and E. E. Chaban, *Surf. Sci.*, Vol. **368**, 163 (1996).
- [93] D. Feijoó, Y. J. Chabal, and S. B. Christman, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **65**, 2548 (1994).

- [94] M. K. Weldon, Y. J. Chabal, D. R. Hamann, S. B. Christman, E. E. Chaban, and L. C. Feldman, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **14**, 3095 (1996).
- [95] C. M. Chan, T. M. Ko, and H. Hiraoka, *Surf. Sci. Rep.*, Vol. **24**, 1 (1996).
- [96] Y. Uyama, K. Kato, and Y. Ikada, *Adv. Polym. Sci.*, Vol. **137**, 1 (1998).
- [97] E. T. Kang and Y. Zhang, *Adv. Mater.*, Vol. **12**, 1481 (2000).
- [98] K. M. Dieter and J. J. P. Stewart, *J. Mol. Struct.*, Vol. **40**, 143 (1988).
- [99] J. J. P. Stewart, Semiempirical molecular orbital methods, in: K. B. Lipkowitz and D. D. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, VCH Publishers, Weinheim (1990).
- [100] Die Berechnungen wurden freundlicherweise von Dr. O. Lichtenberger (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik) durchgeführt.
- [101] Dieser Versuchsplan entstand in Zusammenarbeit mit Dr. G. Kräuter (OSRAM Opto Semiconductors GmbH & Co. OHG Regensburg).
- [102] A. Ulman, *An Introduction to Ultra-Thin Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembled Monolayers*, Academic Press, Boston (1991).
- [103] M. Wiemer, K. Hiller, R. Hahn, C. Kaufmann, and T. Gessner, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. **99**, im Druck.
- [104] A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, and D. R. T. Zahn, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. **18**, 1392 (2000).
- [105] K. Henttinen, I. Suni, and S. S. Lau, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **76**, 2370 (2000).
- [106] A. Schumacher, Dissertation: Untersuchungen zu Grenzflächenprozessen des Silizium Waferbondens und des Smart Cut Prozesses mittels Infrarot-Spektroskopie, Halle (2001).
- [107] Die Zugprüfversuche wurden freundlicherweise von Dr. J. Bagdahn und H. Knoll (Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle) durchgeführt.
- [108] A. Plößl, R. Scholz, H.-J. Schultze, and S. Hopfe, *Electrochem. Soc. Proc.*, Vol. **99**, im Druck.
- [109] Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.*, Vol. **8**, 211 (1988).
- [110] H. Ogawa and T. Hattori, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **61**, 577 (1992).
- [111] C. Himcinschi, A. Milekhin, M. Friedrich, K. Hiller, M. Wiemer, T. Gessner, S. Schultze, and D. R. T. Zahn, *J. Appl. Phys.*, Vol. **89**, 1992 (2001).
- [112] T. Hirata, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. **58**, 1497 (1997).
- [113] C. T. Kirk, *Phys. Rev. B*, Vol. **38**, 1255 (1988).

- [114] A. Berthold, B. Jakoby, and M. J. Vellekoop, *Sensors Actuators A*, Vol. **68**, 410 (1998).
- [115] W. A. Pliskin, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. **14**, 1064 (1977).
- [116] S. M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hill, New York (1983).
- [117] L. E. Katz in: S. M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hill, New York (1988).
- [118] T. Yamazaki, C. H. Bjorkman, S. Miyazaki, and M. Hirose, in: Proc. 22nd ICPS/1994 3, 2653 (1994).
- [119] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta, and R. L. Opila, *J. Appl. Phys.*, Vol. **87**, 1322 (2000).
- [120] Die EELS-Messungen wurden freundlicherweise von Dr. E. Pippel (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle) durchgeführt.
- [121] R. D. Leapman, P. Rez, and D. F. Meyers, *J. Chem. Phys.*, Vol. **72**, 1232 (1980).

A. Anhang

A.1. Oberflächenspannung nach Owens/ Wendt

Aus den Kontaktwinkelmessungen verschiedener Flüssigkeiten auf der Oberfläche eines Festkörpers läßt sich nach dem Modell von Owens/ Wendt die Oberflächenspannung bestimmen [66]. Aus Gleichung (4.4), welche die Grenzflächenspannung an einem Punkt einer 3-Phasen-Kontaktlinie beschreibt (siehe dazu Abb. 4.2),

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos(\Theta) \quad (\text{A.1})$$

sowie den Gleichungen (4.9) und (4.10) entsprechend dem Modell von Owens/ Wendt

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad \text{und} \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_x + \sigma_y - 2 \cdot \left(\sqrt{\sigma_x^d \cdot \sigma_y^d} + \sqrt{\sigma_x^p \cdot \sigma_y^p} \right) \quad (\text{A.3})$$

kann $\cos(\Theta)$ als eine Geradengleichung der Form $y = m \cdot x + b$ formuliert werden, wobei sich die einzelnen Komponenten der Geradengleichung wie folgt ergeben

$$x = \sqrt{\frac{\sigma_l - \sigma_l^d}{\sigma_l^d}} = \sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}, \quad (\text{A.4})$$

$$y = \frac{1 + \cos(\Theta)}{2} \cdot \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}}, \quad (\text{A.5})$$

$$m = \sqrt{\sigma_s^p} \quad \text{und} \quad (\text{A.6})$$

$$b = \sqrt{\sigma_s^d}. \quad (\text{A.7})$$

Insofern die Werte σ_i , σ_l^d und σ_l^p für die verwendeten Flüssigkeiten bekannt sind, geben die Steigung der Geradengleichung und ihr Schnittpunkt mit der Ordinate den polaren und den dispersen Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers an.

A.2. Absorptionsintensität in der IR-Spektroskopie

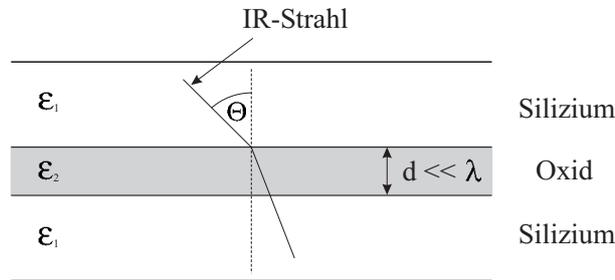


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung zum „Drei-Lagen-Modell“

Betrachtet man die relative Absorptionsintensität (Rate der Absorptionsintensität mit und ohne absorbierende Zwischenschicht) für die interne Transmission eines IR-Strahls, welcher ein gebondetes Siliziumwaferpaar entsprechend der in Abbildung 4.4 (a) dargestellten Probengeometrie (Einstrahlwinkel $\Theta = 45^\circ$ zur Absorptionsschicht) durchläuft, so läßt sich diese nach dem „Drei-Lagen-Modell“ (three layer model - siehe Abb. A.1) unter Ausnutzung der Konstanz der dielektrischen Verschiebung $D_2 = D_1$ bzw. für die elektrische Feldstärke $\varepsilon_2 \cdot E_2 = \varepsilon_1 \cdot E_1$ sowie den Zusammenhängen $I = |E|^2$ und $n = \sqrt{\varepsilon}$ als

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot \frac{1}{n_1 \cos(\Theta)} \cdot \left[\cos^2(\Theta) \cdot \mathbf{Im}(\varepsilon_2) + n_1^4 \sin^2(\Theta) \cdot \mathbf{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_2}\right) \right] \quad (\text{A.8})$$

beschreiben, wobei der erste Term in der Klammer den Absorptionsanteil parallel und der zweite Term den Absorptionsanteil senkrecht zur Grenzfläche, λ die Wellenlänge des verwendeten IR-Lichtes, d die Dicke der Absorptionsschicht (unter der Maßgabe $d \ll \lambda$), n_1 den Brechungsindex für Silizium ($n = 3,42$) und ε_1 bzw. ε_2 die Dielektrizitätskonstanten des Siliziums bzw. der Absorptionsschicht wiedergeben [72]. Wie die Gleichung (A.8) zeigt, ist die Intensität des elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche proportional zur vierten Potenz des Brechungsindex. Während sich für eine externe Transmission daraus nur geringe Konsequenzen ergeben, lassen sich im Fall der internen Transmission dadurch wesentliche Intensitätssteigerungen erreichen. Ein Vergleich der relativen Intensitäten einer externen Einzeltransmission ΔI_E und einer internen Mehrfachtransmission ΔI_M offenbart

eine Verstärkung von

$$\frac{\Delta I_M}{\Delta I_E} = 8,6 \cdot N \quad (\text{A.9})$$

senkrecht zur Grenzfläche und

$$\frac{\Delta I_M}{\Delta I_E} = 0,7 \cdot N \quad (\text{A.10})$$

parallel zur Grenzfläche, wobei N die Anzahl der Transmissionen angibt. Im Fall eines gebondeten Siliziumwaferpaares (Einstrahlwinkel $\Theta = 45^\circ$) mit einer oxidischen Grenzschicht (wenige nm dick) resultiert daraus eine etwa 48-fache Verstärkung der senkrechten gegenüber der parallelen Komponente. Zur Absorption des IR-Lichtes tragen daher im wesentlichen nur die senkrecht zur Grenzfläche orientierten IR-sensitiven Bindungen (Dipole) bei [72].

Die neben der Transmission auftretende interne Reflexion an den Außenflächen des gebondeten Waferpaares lassen sich in Analogie zu Gleichung (A.8) mit und ohne Absorptionsschicht durch

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot \frac{1}{n_1 \cos(\Theta)} \cdot \left[I_y \cdot \mathbf{Im}(\varepsilon_2) + I_x \cdot \mathbf{Im}(\varepsilon_2) + n_v^4 I_z \cdot \mathbf{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_2}\right) \right] \quad (\text{A.11})$$

ausdrücken [109, 94]. Dabei stellt n_v den Brechungsindex des umgebenden Mediums und I_x , I_y bzw. I_z die normalisierten Intensitäten als komplexe Funktion der beteiligten Brechungsindizes in die entsprechenden Feldrichtungen dar. Berechnet man diese richtungsabhängigen Absorptionsintensitäten für den Fall eines gebondeten Siliziumwaferpaares (Einstrahlwinkel $\Theta = 45^\circ$; $n_v = 1$ im Vakuum), so ergeben sich annähernd gleiche Beträge, was auf eine vergleichbare IR-Sensitivität in beiden Richtungen hinweist.

Eine Gegenüberstellung der senkrechten Absorptionsintensitäten der mehrfachen internen Transmission und Reflexion für die beschriebene Geometrie der IR-Proben gebondeter Siliziumwaferpaare ergibt schließlich

$$\left(\frac{\Delta I_{MIT}}{\Delta I_{MIR}} \right)_\perp \approx 28, \quad (\text{A.12})$$

was eine um ein Vielfaches intensivere mehrfache interne Transmission gegenüber der mehrfachen internen Reflexion verdeutlicht.

Danksagung

Da am Gelingen dieser Arbeit eine Vielzahl von Freunden, Bekannten, Verwandten oder sonstige Helfer beteiligt waren, möchte ich es nicht versäumen, ihnen an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Zunächst einmal gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. U. Gösele, der mir in seiner Position als Direktor des Max-Planck-Institutes nicht nur die Durchführung der Dissertation in eben diesem Institut ermöglichte, sondern auch durch seine zahlreichen Diskussionen und Beiträge auf dem Gebiet des Waferbondens für einen stetigen Vortrieb der Untersuchungen sorgte. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. H.-R. Höche (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) und bei Herrn Prof. Dr. D. R. T. Zahn (Technische Universität Chemnitz) für Ihre Tätigkeiten als Gutachter. Weiterhin möchte ich mich für die stets hilfreiche Betreuung während meiner Arbeit am Institut bei Herrn Dr. M. Reiche bedanken. Einen großen Einfluß auf die Betrachtung der vorliegenden Problematik des Niedertemperatur-Waferbondens sowie die aus dieser Arbeit hervorgehenden Erkenntnisse – insbesondere im Fall der Peroxide und Hydroperoxide – hatten Frau Dr. G. Kräuter und Herr Dr. A. Plößl. Dafür und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes möchte ich ihnen danken.

Viele der durchgeführten Untersuchungen erforderten sehr spezielle Kenntnisse in Bezug auf ihre Vorbereitung, Ausführung oder Auswertung. Daher hat für mich die Hilfe verschiedener Mitarbeiter am Institut einen besonderen Stellenwert. Beispielsweise wäre die freundlicherweise von Herrn Dr. R. Scholz bzw. Herrn Dr. E. Pippel durchgeführte Transmissionselektronenmikroskopie bzw. Elektronenenergieverlustspektroskopie nicht ohne die entsprechende Probenpräparation von Frau S. Hopfe und Frau B. Lausch möglich gewesen. Ebenso bin ich Herrn Dr. O. Lichtenberger für seine Berechnungen spezieller IR-Schwingungsmoden zu Dank verpflichtet.

Sehr lobenswert empfand ich auch die präzise und zügige Erledigung meiner teilweise sehr speziellen Aufträge durch die Mitarbeiter der institutsinternen Werkstatt. Gleichmaßen Lob gebührt den Mitarbeitern der Computer- und Netzwerkarbeitsgruppe, der Verwaltung und der Bildstelle sowie Herrn P. Meyer für seine Dienste im Reinraum.

Dank gilt auch dem Centrum für Mikrosensorik (CiS) in Erfurt, das mir bereitwillig den Zugang zu seinem Reinraum sowie der darin befindlichen Ausrüstung gewährte und so eine Reihe verschiedener Experimente ermöglichte. Für die Durchführung der Zugprüfversuche bedanke ich mich bei Herrn Dr. J. Bagdahn und Herrn H. Knoll (Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle). Schließlich möchte ich nochmals allen Mitarbeitern des Max-Planck-Institutes für das stets freundliche Arbeitsklima danken.

Abschließend, keineswegs jedoch an letzter Stelle, möchte ich mich ganz herzlich bei meiner geliebten Frau Ute und unserem im Laufe dieser Arbeit geborenen, allzeit und

in jeder Hinsicht aufmunternden Sohn Karl sowie den Familienangehörigen meiner Frau bedanken, die mich alle in Ihrer ganz persönlichen Art und Weise auf meinem nicht immer von Sonnenschein geprägten Weg bis zum Abschluß der Promotion mit scheinbar unerschöpflicher Begeisterung und Durchhaltevermögen begleitet, unterstützt und immer wieder motiviert haben.

Vielen Dank !!!

Lebenslauf

persönliche Daten:

Name: Wiegand
Vorname: Marco
Geburtstag: 13.09.1971
Geburtsort: Leipzig
Familienstand: verheiratet, ein Kind

zeitlicher Werdegang:

1978 - 1988 Realschule in Leipzig
1988 - 1991 Berufsschule mit Gymnasium in Johanngeorgenstadt
Abschluß: Hochschulreife und
Facharbeiter für Geologie
1991 Beginn Studium der Physik an der Technischen
Universität Clausthal
1992 - 1993 Zivildienst am Studentenwerk Clausthal
1993 - 1998 Fortsetzung des Studiums der Physik an der
Technischen Universität Clausthal
Abschluß: Diplom
Thema: „*EPR - und Photo - EPR - Untersuchungen an
nickeldotiertem Silizium*“
ab 1998 Dissertation am Max-Planck-Institut für Mikrostruktur-
physik in Halle (Saale)
Thema: „*Auswirkungen einer Plasmabehandlung auf die
Eigenschaften des Niedertemperatur-Wafer-
bondens monokristalliner Siliziumoberflächen*“

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation selbständig verfaßt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet zu haben. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Marco Wiegand
Halle (Saale), im Mai 2001

