

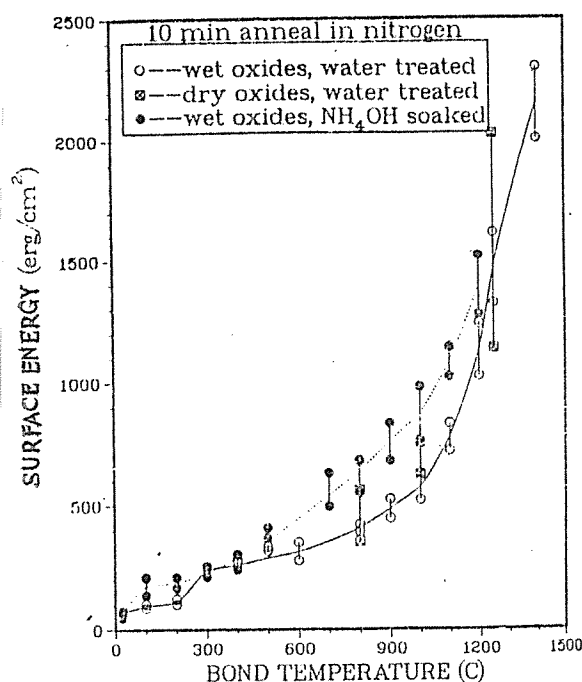


图 2.12

图2.12中用于键合的硅片其表面均有在湿 O_2 或干 O_2 条件下热生长的 SiO_2 层，键合前分别在去离子水中冲洗或用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行预处理，然后在各种温度下进行了10分钟的退火处理，退火时通入的气体为氮气。从图中可以看出，用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行预处理能明显提高键合力。

通过比较图2.11和图2.12后我们可以发现，测另键合力与测另键合界面的表面能是等价的。

国外的研究人员还对在 450°C ， 800°C ， 1000°C 下键合的样品进行了密封性测试^[3]，他们将样品先在真空中放置1小时，接着在压强为5个大气压的 He 气中放置12个小时，然后

放在本底压强为 5×10^{-7} mbar 的真空室中, 用质谱仪对残余气体进行分析, 在检测限 (10^{-10} mbar) 以上, 对于所有样品均未发现有泄漏的 He 气。用机械泵抽气 3 小时, 在真空中将样品劈裂开, 也未发现有任何 He 气成份。由此可见, 即使在 450°C 的低温下退火处理, 也能产生完全密封的键合。

作者还对各种键合温度下的样品进行了腐蚀减薄实验, 发现对于键合温度较低 (450°C 和 600°C) 的样品, 在腐蚀过程中有较大面积的脱落与碎裂, 然而其已键合上的部分却一直能承受腐蚀而不分开; 键合温度高于 1000°C 的样品往往能一直腐蚀到键合界面而不脱落, 对其进行大面积减薄, 结果相同。导致在腐蚀过程中硅片脱落的主要原因就是气孔。因此作者认为, 虽然较低的退火温度对于增加键合力来说已经足够, 然而却会产生附加的气孔, 导致未键合区扩大, 只有在高于 1000°C 的温度下退火处理, 才能使未键合区降低到最小程度, 从而获得高质量的键合。

(2) 键合气氛

常用的键合气氛有干 O_2 、湿 O_2 、 N_2 甚至是空气 ($\text{N}_2 + \text{O}_2$), 不少人认为它们的效果差不多, 但也有一些人认为它们的键合效果相差很大, Lasby 就认为在 N_2 中键合面积非常小^[4]。图 2.13 和图 2.14 是作者分别在干 O_2 和 N_2 中退火的样品的红外照片:

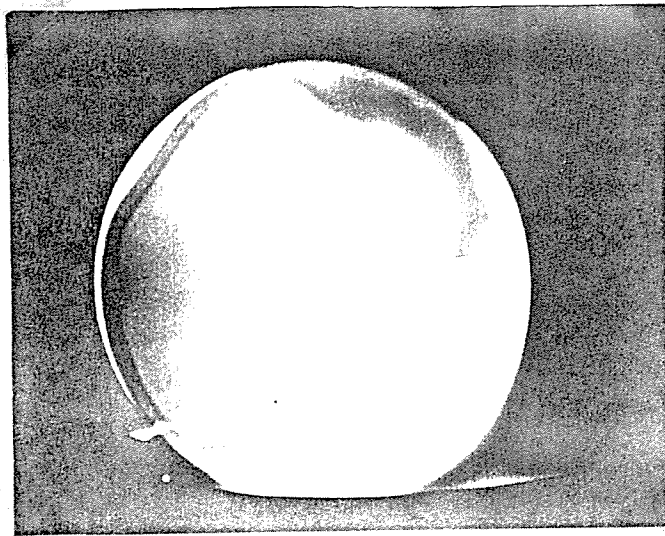


图 2.13 在干 O_2 中退火处理

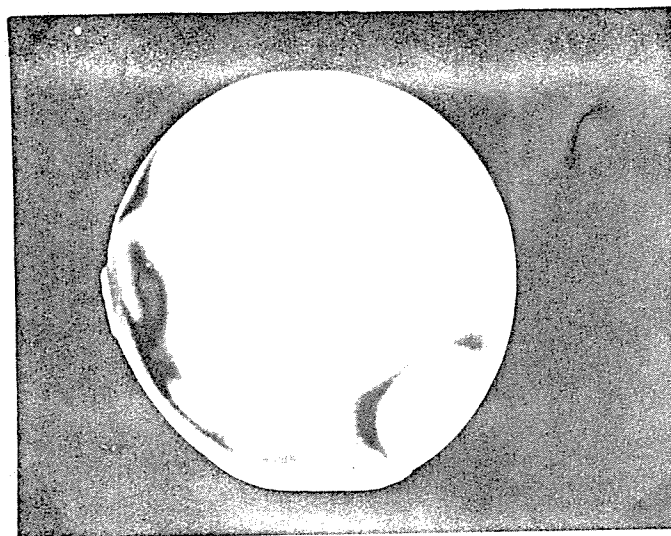


图 2.14 在 N_2 中退火处理

作者将它们与在湿 O_2 中退火处理的样品(见图2.7)作了比较,认为,对于在预键合时已经键合上的部分,只要进行高温处理即可,与所通入的气体种类无关;对于一些未键合区,尤其是

边缘部分,采用湿 O_2 效果最好,这可能是由于湿 O_2 能够在这些区域快速生长氧化层的缘故,但对于这些区域来说,其键合力并不是很大,在拉力实验中,键合样品的这些部分往往从键合界面处分开,不像样品的中间部分有时能从体硅中断开。总之,作者认为湿 O_2 的效果要稍好于其他几种气氛。

(3) 键合时间

SDB工艺对于键合时间的要求并不是很严格,但必须要保证有一定的键合时间。若键合时间太短,键合面积就不大;键合时间太长,虽然键合面积得到保证,但会出现一些不良现象,如杂质的重新分布等。经过实验,作者认为键合时间取1~2个小时比较适宜。

综上所述,预键合后的样品在高于 $1000^{\circ}C$ 的温度下通湿 O_2 键合1小时,通常能取得良好的键合效果。在此工艺条件下,作者还成功地完成了一些其他键合实验:

- a). 在两块硅片上同时热生长约 $5000\text{\AA}$ 的氧化层,然后进行热键合。样品在预键合后出现了两个气孔,高温退火处理后在气孔的对应位置出现了一个未键合区,估计是应力产生的变形所造成,样品的大部分区域仍然键合良好,如图2.15(a)、(b)所示:

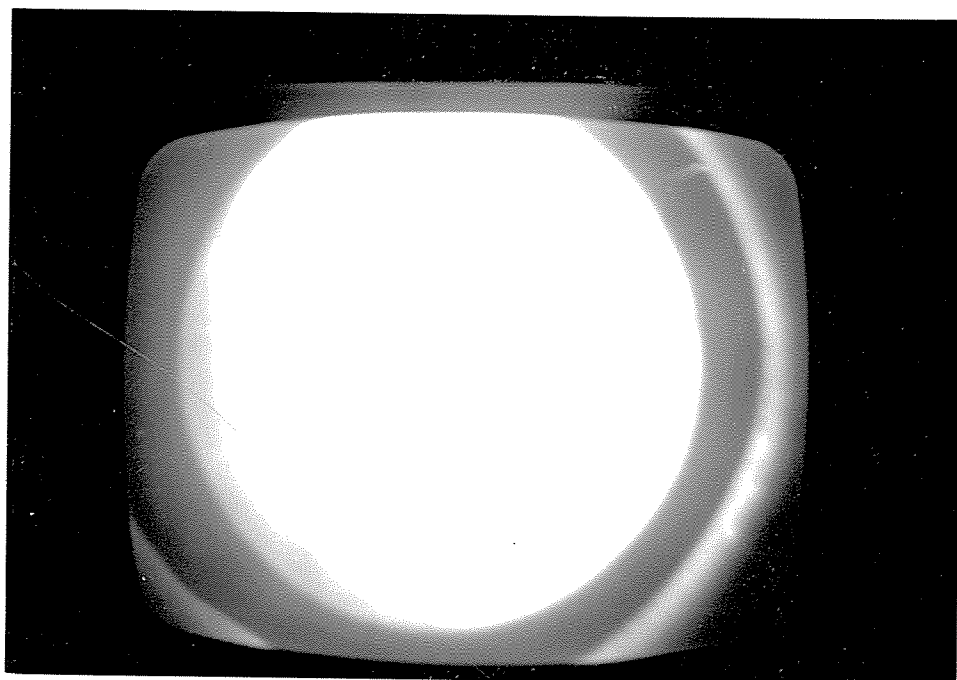


图 2.15 (a) 预键合后

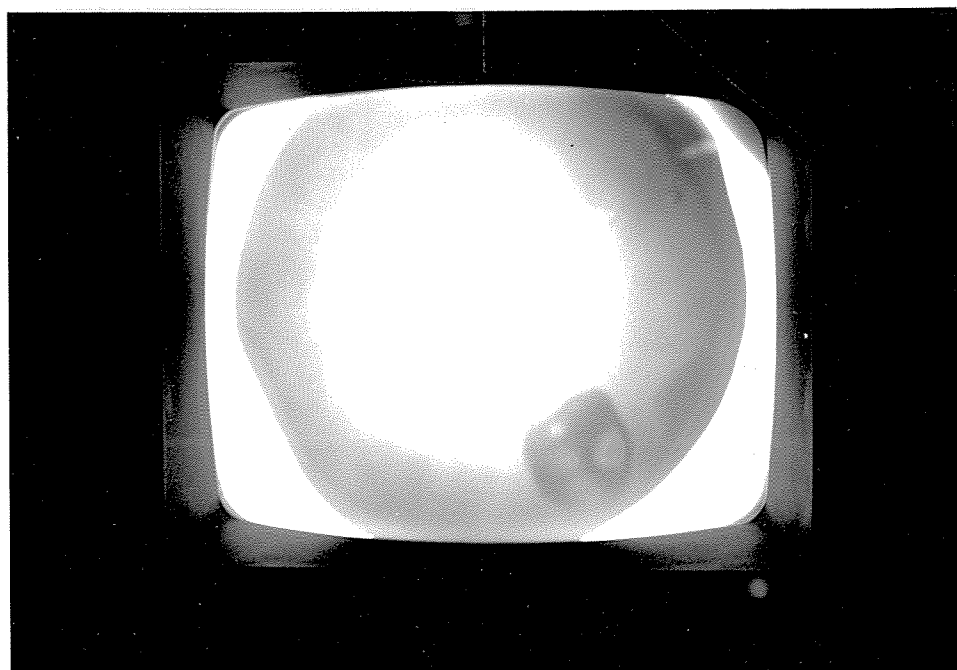


图 2.15 (b) 高温退火后

国外的研究人员还做了硅与热生长 SiO_2 热键合的透射电镜 (TEM) 实验^[5], 并将键合界面[见图 2.16 (a)] 与放大的硅和热生长的 SiO_2 层之间的界面[见图 2.16 (b)] 作了比较, 发现两者没什么区别。因此, 采用键合工艺完全可以获得如同外延一样高质量的结构。

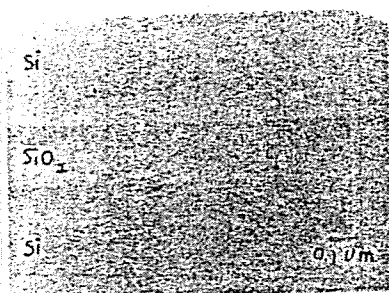


图 2.16 (a)

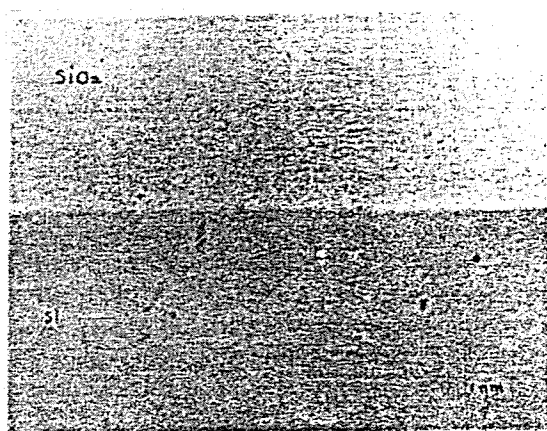


图 2.16 (b)

b). 在一块硅片上刻蚀出凹坑图形, 并将其与另一块完整的硅片进行键合, 实验结果如图 2.17 所示, 硅片中间部分的很多区域键合良好。它的成功为我们以后制作谐

振梁打下了基础。

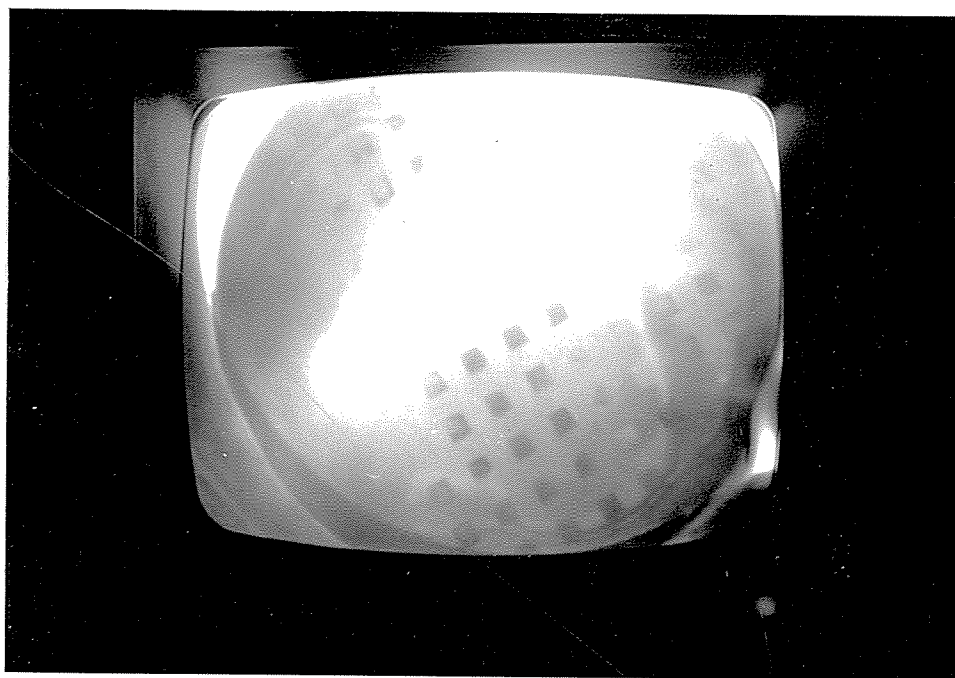


图2.17. 图中的黑色方块对应凹坑图形

c). 将P型硅片与n型硅片直接键合, 经伏安特性测试, 发现样品具有整流特性, 如图2.18所示, 正向电压为0.8V左右时电流有一个跃迁, 而反向电压加到90V时也未见有任何击穿迹象, 这直接证明了采用键合工艺可以制造出高反压P-n结。这个实验国内尚未见到报道。

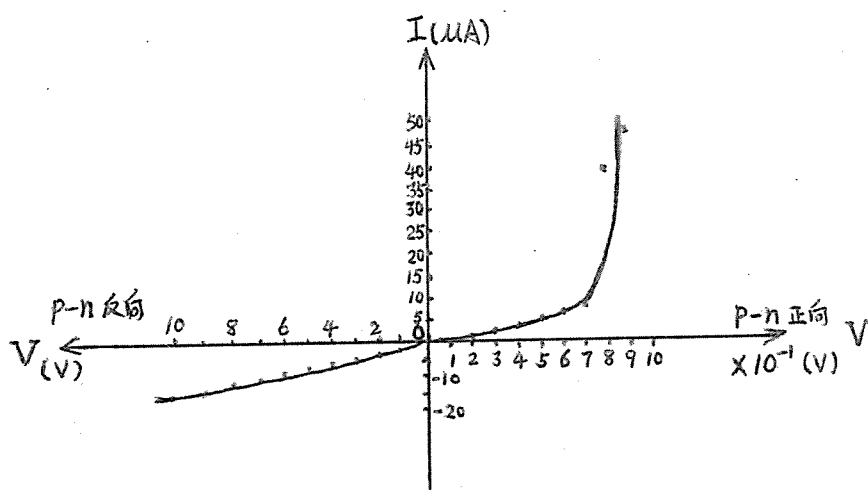


图 2.18

d). 将不同晶向的硅(111)面和硅(100)面进行键合, 经红外检测后发现其键合效果与同晶向的硅片之间的键合完全一样, 因而, SDB工艺也完全适合于不同晶向的硅片之间进行键合。国外还做了硅(100)面和(111)面键合样品的TEM实验^[5], 发现键合界面大部分仍然连续, 但在有些地方出现了因晶向不同所导致的晶格分裂, 如图2.19所示:

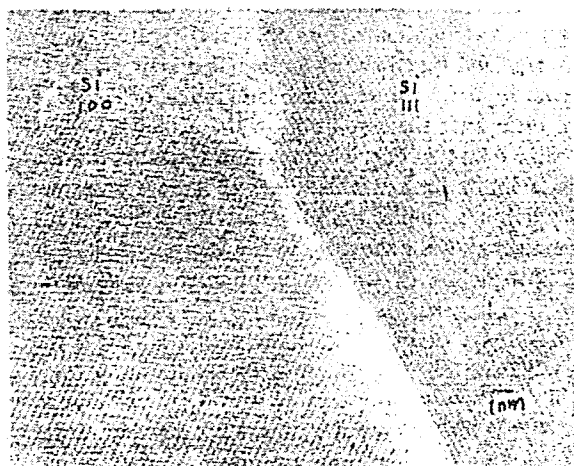


图 2.19

e). 作者在非净化条件下,通过采取适当防尘措施,发现键合效果也令人满意,如图2.20所示:

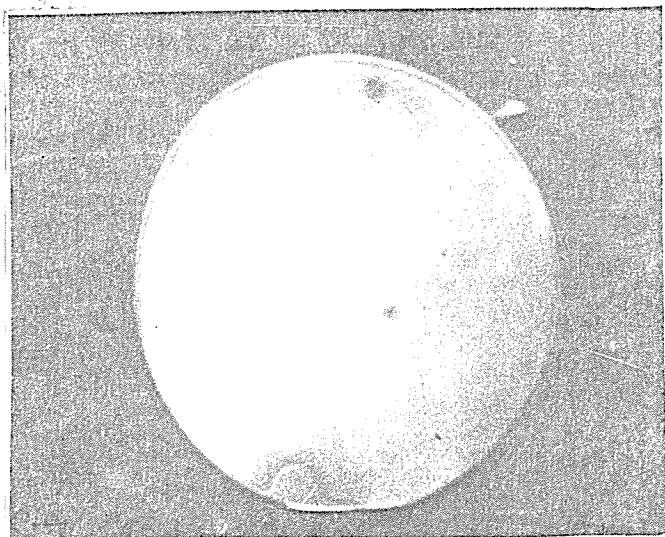


图 2.20

除了极个别灰尘粒子引起的气孔以外,大部分区域仍然键合良好,其高温退火后的键合力测得为 130 kg/cm^2 。这对于小规模集成电路以及传感器和功率器件的制作等,具有非常实用的意义,因为它们对于个别灰尘粒子引起的未键合区可以忽略。因此,在没有较好的净化条件下只要采取适当的防尘措施,也可以从事传感器、功率器件等方面的研究工作。

<3> 键合过程中气孔的成因及其消除方法

作者在前面的分析中曾多次提到气孔,它的存在直接减

小了键合面积,降低了键合的质量。国外有位学者曾武断地认为,预键合后若产生了气孔,则不得不将硅片废弃,没有必要再进行退火处理,因为高温过程可消除的气孔不到其总数的5%^[6]。在这里,作者想对气孔的成因做一个简要分析,然后提出自己的观点。

气孔的形成原因有以下几种:

- (1) 硅片表面粗糙不平;
- (2) 表面的缺陷和位错;
- (3) 灰尘粒子和其他有机物的粘污;
- (4) 陷入的水汽或其他气体。

对于前两种情况,无论是预处理还是高温退火处理都无法改善键合效果,因而在挑选硅片时要特别注意;对于由灰尘粒子及某些有机物的粘污所引起的气孔,高温过程也无法消除,因而要保证化学清洗的质量以及一个净化度很高的环境;至于陷入的水汽,在高于 1000°C 的温度下退火完全可以消除;关于陷入的其他气体,只要在预键合时保证“键合波”首先从一点开始,则“键合波”在推移的过程中基本上能够将其他气体排出键合界面。

作者的观点是,如果在预键合后发现有气孔存在,仍然可以进行退火处理,因为它很可能是由陷入的水汽所引起的气孔,而高温过程完全可以将其消除。[参见图2.9]

§2.3.2 SDB的理论分析

<1> 键合机制

对键合机制的解释目前还没有一个完整的理论,下面所介绍的只是一种较有代表性的观点,它的主要依据就是Lasky原理以及键合力与温度的关系曲线[参见图2.11]。

硅片在经过亲水(简称HL)处理后,其表面吸附了大量的 $-OH$ 基团,在室温下两个亲水的表面一旦接触,氢键就立即在第一接触点产生,并由此向其周围区域不断传递,引起周围区域不断接合,最后发展到整个键合界面。在红外监视器上能直接看到这个过程,可以直观地将它理解为“键合波”的推移。室温下的预键合力与氢键的密度成一定的比例。当温度升高到 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间时,表面所吸附的 $-OH$ 基团获得了较大的流动性,与此同时,据认为一些被“屏蔽”的 $-OH$ 基团也开始释放出来[见图2.21],从而使得更多的氢键建立起来。当温度达到 200°C 时,实验发现“键合波”不再推移。图2.21是用高分辨电子能谱损失谱(HREELS)对亲水表面的测试结果,发现在 200°C 时 $-OH$ 基团的密度达到最大,因而此时氢键的密度也就出现了极大值,所以“键合波”完全停止下来。此时,由氢键所贡献的键合力达到最大。

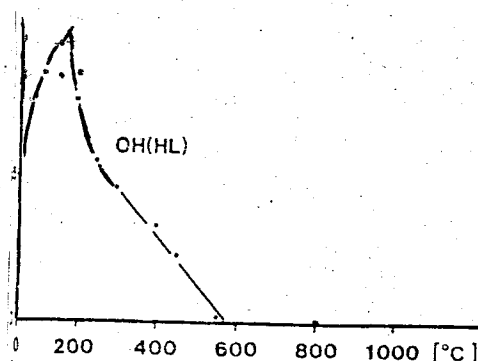
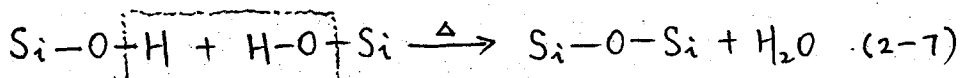


图 2.21 -OH 基团的脱附曲线

当温度继续升高而超过 200°C 时, 在构成氢键的两个 -OH 基团之间开始发生聚合脱水反应, 见下式:



硅醇键逐渐被硅氧键所取代, 反应中出现的水汽则是产生额外气孔的主要原因。当温度上升到 400°C 时, 硅氧键基本上全部代替了硅醇键, 两块硅片之间的氢键作用力全部转化为共价键的作用力。

当温度进一步升高时, 弹性变形理论开始在键合过程中起主要作用。由于硅片的弹性随着温度的增加而增加, 并且原子的热振动也进一步加剧, 这就很可能使得在已键合区的周围产生一些附加的键的作用, 它导致了未键合区的一部分由于弹性变形而键合上。有关键合过程中的弹性变形理论已经被国外的一些研究工作所证实^[2]:

将一些预键合后的样品在 800°C 下退火 10 分钟, 然后取出

分为三类,分别将它们的厚度减薄到100,150和300 μm ,然后将这三类中的一些样品再在800 $^{\circ}\text{C}$ 下退火10分钟,最后测量它们的键合力,并且同减薄后未继续退火的样品的键合力做了比较,发现前者键合力明显增大,如图2.22所示,这是由于减薄后硅片更容易变形的缘故。

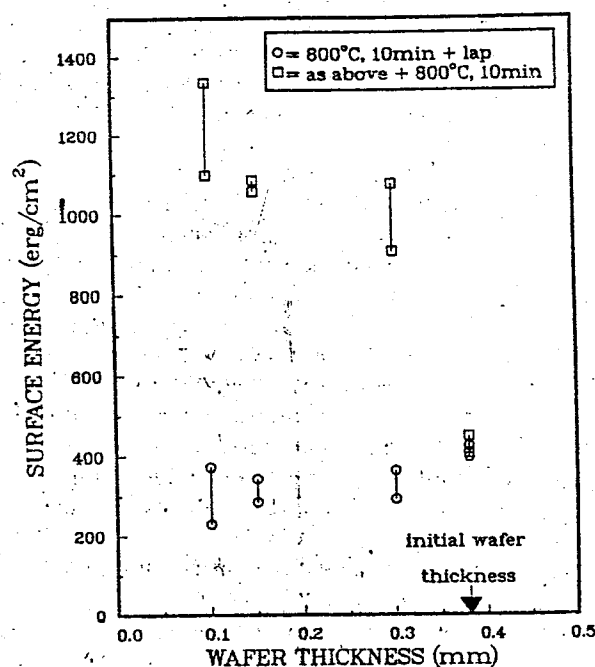


图 2.22

在弹性变形起主导作用的键合过程中,硅片的变形能力只取决于键合温度,因而此时的键合力只与键合温度有关,而与时间无关。

当温度高于1000 $^{\circ}\text{C}$ 以后,除了弹性变形以外,质量传递过程也开始起作用,此时水汽分解,氢原子通过硅的晶格向外扩散,氧原子同硅进行结合并扩散进入硅体,一些气孔消

失,键合面积与键合力进一步增大。当温度高于 1100°C 以后,质
量传递过程起主导作用,此时的键合力与时间有关,时间越长,
键合力越大。经测试,最大键合力可达 $200\text{kg}/\text{cm}^2$,与石英的
数值一样。当温度再升高时,键合力将出现饱和,不再继续
上升。

〈2〉亲水处理的重要性及其机理讨论

通过对键合机制的分析,我们不难看出 $-\text{OH}$ 基团在键合
过程中所处的重要地位,它不仅在预键合的过程中提供了一个
很强的氢键作用力,使高温过程变得容易,同时,在高温
过程中它还完成了向硅氧键的转化,从而大大地提高了键
合力,实现了真正的接合。有人曾做过实验^[2],用充电的方
法使未吸附 $-\text{OH}$ 基团的硅片在室温下也能紧紧地接合在
一起,然而在经过高温退火后发现,键合效果很差。

为了使硅片吸附大量的 $-\text{OH}$ 基团,必须将它进行亲水处
理。图2.23是对亲水表面和疏水表面(用HF漂洗处理)所做
的HREELS谱的分析结果:

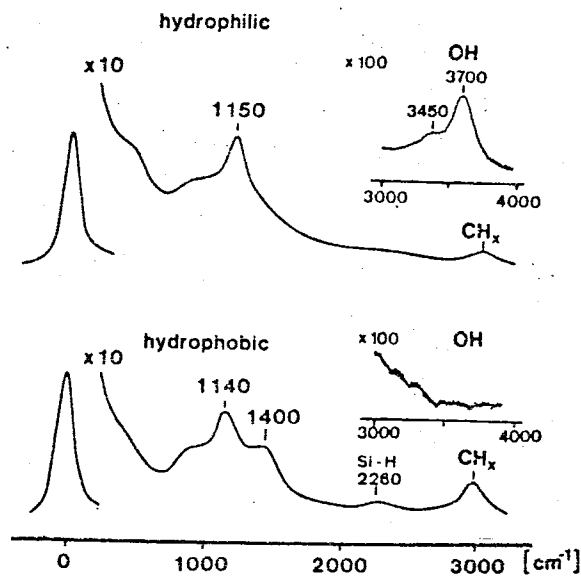


图 2.23

从图中可以看出, 在亲水的表面有一个很强的 $-OH$ 信号, 而疏水的表面则未出现 $-OH$ 基团的吸收峰。此外, 在清洗干净的硅片上(既未用亲水处理, 也未用疏水处理)所吸附的 $-OH$ 基团在温度升到 $250^{\circ}C$ 时就已全部脱附完毕, 而经过亲水处理的硅片其表面所吸附的 $-OH$ 基团却相当稳定, 在 $400\sim 500^{\circ}C$ 的温度下依然有它的存在[参见图2.21], 这样就保证了在 $-OH$ 基团脱附前就已全部转化为硅氧键。因此, 亲水处理具有双重作用。

至于亲水处理后硅片能吸附 $-OH$ 基团的机理, 则一直是一个为人们所回避的问题。Lasky 也只是认为, 硅片在亲水处理后其表面能快速生长一层很薄的自然氧化层, 而氧化了的表面又具有很强的亲水性。考虑到极性的硅氧

键确实能吸引极性的水分子,因而他的观点普遍为人们所接受。然而事实上,硅片在经过每一道化学清洗(疏水处理除外)后,其表面都能快速生长一层自然氧化层,但是它们对-OH基团的吸附能力却各不相同。作者曾做了以下两组对比实验:

- (1) 将两对经过同样化学清洗后的硅片,一对经 HNO_3 处理,另一对在空气中自然氧化后再清洗干净,但却未经 HNO_3 处理,结果前者预键合成功,后者失败;
- (2) 将一对硅片在湿 O_2 中氧化,另一对在干 O_2 中氧化,两者经同样的化学清洗后进行预键合,结果发现,在湿 O_2 中氧化的样品其“键合波”的速度要明显快于在干 O_2 中氧化的样品。

据此,作者认为,仅用硅氧键的极性来解释亲水的机理似乎是不够的。考虑到 HNO_3 是强氧化剂,因而本人提出了“氧空位”的观点。作者认为,在用 HNO_3 进行亲水处理时,由于 HNO_3 的强氧化性,使得硅片表层的原子被迅速氧化为硅离子,同时又由于处理液中氧的不足,从而在硅片表面快速形成的 SiO_2 层中存在大量的“氧空位”,这些“氧空位”显示正的电性,极易吸附溶液或去离子水中的 $-\text{OH}^-$ 离子,这些-OH基团有的被共价地吸附于“氧空位”处(这也许就是亲水处理后硅片表面上-OH基团之所以稳定的原因),还有的则通过氢键作用或库仑作用被吸附于硅的表面,它们都对预键合时产生的氢键作用力有贡献。

至于在湿 O_2 中氧化的样品，由于生长速率快，结构疏松，氧化层中有大量的“氧空位”，因而吸附 $-OH$ 基团的能力强，尤其在表层能形成一种硅烷醇结构，如图2.24(a)所示；在干 O_2 中氧化的样品，其氧化层比较致密，表面是硅氧烷结构，如图2.24(b)所示，硅原子大部分都已饱和，“氧空位”较少，因而吸附 $-OH$ 基团的能力较弱，所以其“键合波”的速度要慢于在湿 O_2 中氧化的样品。

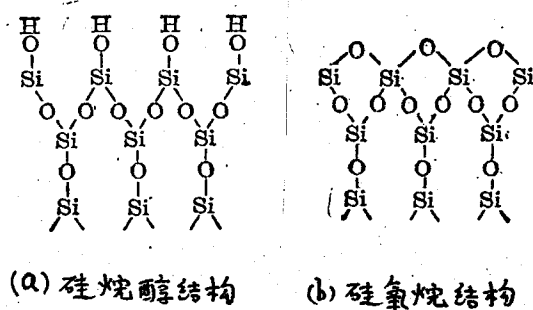


图 2.24

以上是作者针对亲水处理液是 HNO_3 所作的分析，对于其他亲水处理液如 H_2SO_4 ，I号液与II号液中的 H_2O_2 ，它们都具有强氧化性，因而吸附 $-OH$ 基团的机理类似。至于 $NH_3 \cdot H_2O$ ，则比较特殊，它电离出来的 OH^- 能直接吸附在硅原子上，也有资料表明 OH^- 能打开硅氧键而被吸附。^[2]

通过引入“氧空位”的观点，不仅合理地解释了吸附 $-OH$ 基团的机理，而且还加深了我们对于亲水处理的重要性的认识，并且使我们在选择亲水处理液时不至于盲目。

<3> 键合界面的电学特性分析

通过前面的分析我们不难发现, 无论根据 Lasky 原理还是作者提出的“氧空位”观点, 键合界面都应该吸附有大量的负电荷。至于它们的表面密度到底有多大, 采用 SDB 工艺是否会对器件的电学特性产生不良影响, 在这里将进行重点讨论。

为方便起见, 这里只考虑两块 N 型硅片的直接键合情形, 并且假设键合界面区宽度非常窄, 电子能以“隧道效应”穿过它。

现在假定键合界面处有一电荷, 则它必将确定一个势垒, 如图 2.25(a) 所示:

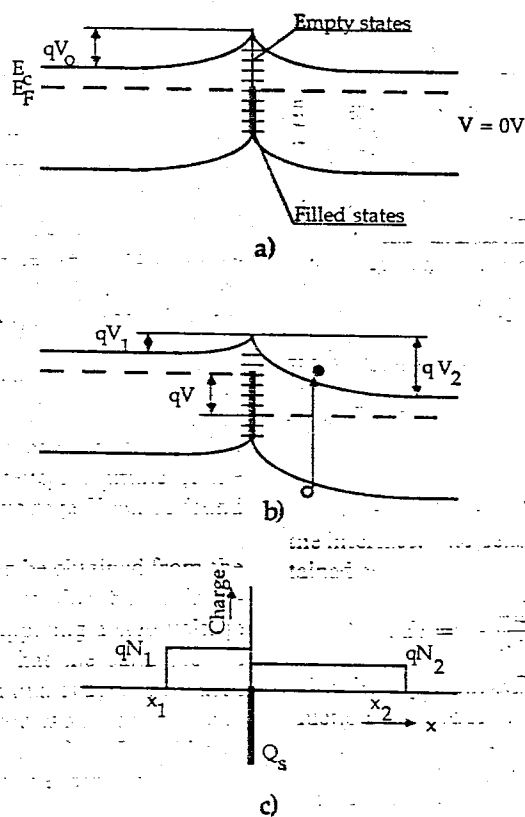


图 2.25

势垒的存在将在键合界面的两边各诱发形成一个空间电荷区, 设电荷区的宽度为 x_j , 电荷区内的电荷为 Q_j , 则:

$$Q_j = q \cdot N_j \cdot x_j \quad (2-8)$$

其中, $j=1, 2$:

N_j 为两块硅片各自的掺杂浓度.

当施加外电压 V 时[见图 2.25(b)], 设空间电荷区的电压为 V_j , 则:

$$V_j = (q/\epsilon\epsilon_0) N_j (x_j^2/2) \quad (2-9)$$

式中, $j=1, 2$.

对于 N 型半导体, Q_1, Q_2 均为正值, 其总和应等于界面处的负电荷 Q_s [见图 2.25(c)]:

$$Q_s = Q_1 + Q_2 \quad (2-10)$$

对于外电压 V , 则有:

$$V = V_2 - V_1 + (kT/q) \ln(N_1/N_2) \quad (2-11)$$

从方程 (2-8) ~ (2-11), 可以解出 V 与 V_1 的关系:

$$V = \frac{q}{2\epsilon\epsilon_0} N_2 \left[\frac{Q_s}{qN_2} - \frac{N_1}{N_2} \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qN_1} \right)^{\frac{1}{2}} V_1^{\frac{1}{2}} \right]^2 - V_1 + \frac{KT}{q} \ln \frac{N_1}{N_2} \quad (2-12)$$

考虑一种较简单的同掺杂情形，即 $N_1 = N_2 = N$ ，则方程 (2-12) 可以简化为：

$$V = \left[\frac{Q_s}{(2\epsilon\epsilon_0 q N)^{\frac{1}{2}}} - V_1^{\frac{1}{2}} \right]^2 - V_1 \quad (2-13)$$

设外电压 $V=0$ ，并设此时在零偏压下的势垒 $V_1 = V_0$ ，则有：

$$V_0 = (1/8\epsilon\epsilon_0) (Q_{s0}^2 / qN) \quad (2-14)$$

式中， Q_{s0} 是零偏压下的界面电荷。

由式 (2-14) 可以看出，势垒 V_0 与掺杂浓度成反比，因此可以选用低电阻率的材料来降低 V_0 。

当 $V \neq 0$ 时，流过键合界面的总电流 i 应为：

$$i = i_{1 \rightarrow 2} - i_{2 \rightarrow 1} = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V_0 - V_1)}{KT} \right] - \exp \left[\frac{q(V_0 - V_2)}{KT} \right] \right\} \quad (2-15)$$

将式 (2-11) 代入 (2-15)，并考虑到 $N_1 = N_2$ ，则有：

$$i = i_0 \exp \left[\frac{q(V_0 - V_1)}{KT} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{qV}{KT} \right) \right] \quad (2-16)$$

其中，饱和电流 i_0 为：

$$i_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{E_c - E_F + qV_0}{kT}\right) \quad (2-17)$$

式中, A^* 是理查德常数。

$(E_c - E_F)$ 是第一块硅片的导带底能级与费米能级之差。

通常情况下, $\exp(qV/kT) \gg 1$, 则由(2-16)、(2-17)两式可得:

$$i = A^* T^2 (N/N_c) \exp(-qV_1/kT) \quad (2-18)$$

其中, N_c 为导带的有效状态密度。

联立求解(2-13)和(2-18)两式, 就可以得到电流 i 与所施加电压 V 的关系。

现施加一个方波电压, 使得能带图由图2.25(a)的平衡态变为图2.25(b)的偏压态, 在此过程中, 由于费米能级的分离, 界面处的陷阱将被复合。在复合过程中起重要作用的是来自第一块硅片导带上的电子, 虽然空穴也参与复合, 然而与电子相比, 其速率要慢得多。这就意味着当施加方波电压的过程刚开始, 电子就迅速填满费米能级以下空的界面电子态, 从而引起界面处的负电荷增多, 继而引起 V_1 的上升, 最终导致电流 i 的下降。图2.26就是施加方波电压后的电流瞬态特性:

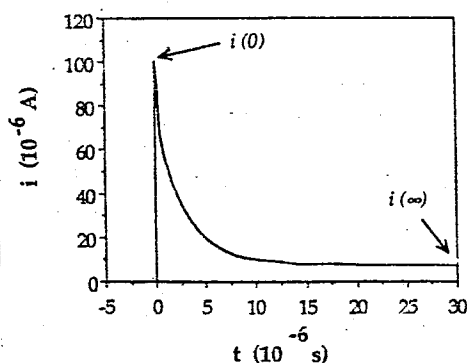


图 2.26

利用图 2.26 中的起始电流 $i(0)$ 和稳态电流 $i(\infty)$, 就可以计算出界面态密度 D_{it} 。在方程 (2-18) 中, 针对 $i(0)$ 和 $i(\infty)$, V_1 也有 $V_1(0)$ 和 $V_1(\infty)$, 将它们代入 (2-13) 中, 并利用已知条件 V , 就可分别得出对应的负电荷 $Q_s(0)$ 和 $Q_s(\infty)$, 这样就给出了 Q_s 的变化过程。 Q_s 变化的实质就是为了维持 V_1 以及第一块硅片在界面处的费米能级保持不变。因此, 界面态密度就可以用下式描述:

$$D_{it} = - \frac{dQ_s}{dV_1} \cdot \frac{1}{q} \quad (2-19)$$

在下面的表中列出了对一些键合样品所观察到的电流瞬态特性^[7]:

Pretreatment	Resistivity (Ω cm)	$i(0)/i(\infty)$
HNO ₃	0.1/50	3.2
HNO ₃	50/0.1	4.5
HNO ₃	50/50	10.0
HNO ₃	0.1/0.1	1.7
HNO ₃	4/4*	1.0
HNO ₃	0.1/0.1*	1.0
HF	50/50	1.2
HF	7/7	1.0
HF	0.1/0.1	1.0

*"a" 表示样品经 1000°C, 2 小时的退火处理

由表中可以看出, 用 HNO₃ 亲水处理后预键合的样品, 其电流都有一个明显的瞬态特性, 这意味着界面处有势垒存在; 而用 HF 疏水处理后预键合的样品, 已看不到界面处有负电荷的影响, 只有在硅片的电阻率较高时, 电流才稍微有点瞬态特性。

经过计算, 用 HNO₃ 处理后预键合的样品, 其表面态密度为 $5 \times 10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 。

从上面的表中还可以看出, 用 HNO₃ 处理后的样品, 在经过高温退火后电流的瞬态特性已经消失, 势垒已不复存在。因此, 采用 SDB 工艺不会对器件的电学特性产生不良影响。

§2.4 小结

本章对 SDB 工艺进行了重点研究和实验。在理论上, 除了对键合机制进行了传统的分析以外, 作者还提出了一些新

的见解,例如,用“氧空位”的观点合理地解释了亲水处理
的机理;用 $-OH$ 基团的脱附曲线解释了在 $200^{\circ}C$ 时“键合波”
停止的现象;用水汽的分解解释了高温过程中部分气孔的
消失等。所有这些部成为键合理论的重要补充。另外,作者
还针对国内外一些有争议的工艺条件进行了大量的实验,
通过反复比较与分析,最终摸索到一套对于预键合及高温
退火过程都较为理想的工艺条件,并在此基础上完成了一
些其他高温键合实验,从而证明了SDB工艺的切实可行
性。

第三章 常温下的硅-玻璃-硅 静电封接技术

关于硅-玻璃-硅的静电封接技术在第一章中已经略有介绍,其主要工艺过程是,首先在一块硅片上用溅射的方法镀上一层玻璃膜,然后采用静电封接技术将它与另一块硅片进行键合,其原理同硅-玻璃直接静电封接的原理完全一致。因而,在下面的分析中将忽略镀有玻璃膜的衬底硅片对静电封接的影响,仅将它作为电极使用。

§3.1 静电封接的原理

静电封接是通过玻璃中的可动离子移动而形成耗尽层来实现的,其封接过程的原理图如图3.1所示:

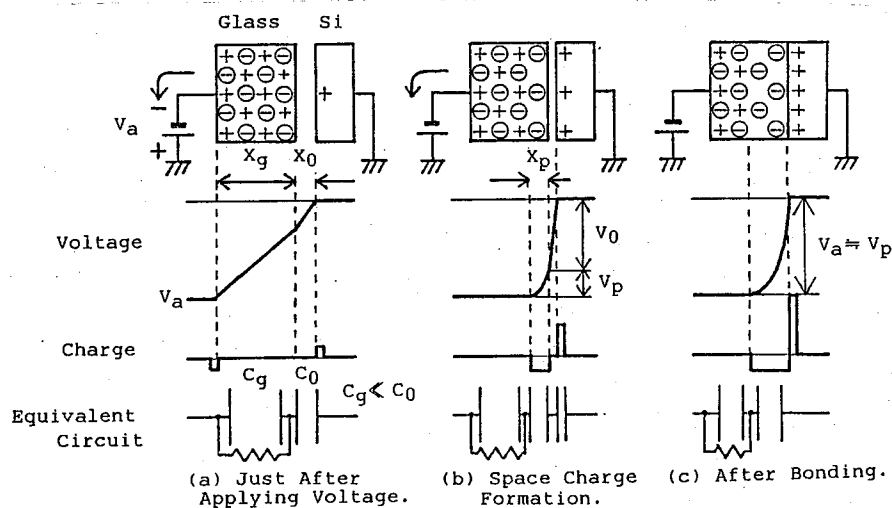


图 3.1

图中, V_a 为封接电压;

X_g 为玻璃厚度;

X_0 为玻璃与硅片之间的间隙宽度;

C_g 为玻璃电容;

C_0 为间隙电容;

X_p 为耗尽层宽度;

V_p 为耗尽层上的电压降。

在电源电压接通的瞬间, 由于 $C_g \ll C_0$, 所以大部分电压降落在玻璃中。当玻璃与硅片开始局部接触时, 在接触区部分玻璃中的可动正离子在电场作用下开始向阴极移动, 回路中有电流产生, 其结果是在靠近阳极的玻璃层中形成了一个空间电荷区, 此时有一部分电压降落在空间电荷区内, 然而大部分电压都降落在玻璃与硅片的间隙处。在最靠近接触区的周围, 由于其间隙最小, 所以场强最大, 强大的静电作用力使得这些区域开始接触, 因此流向阴极的可动正离子越来越多, 回路中的电流也越来越大, 空间电荷区进一步加宽, 降落在它上面的电压分压也进一步增大, 而落在键合界面间隙处的电压降却越来越小。以此类推, 直到最后, 当间隙处的静电作用力不足以克服硅片的弹性变形时, 电流和空间电荷区同时达到最大, 此时封接电压几乎都降落在空间电荷区内, 即 $V_a \approx V_p$ 。在此之后, 由于空间电荷区内已无可动正离子, 因而电流开始下降, 此时对电流的贡献

仅来自于硅片中载流子的注入。当封接电流降到一个稳定值时,封接过程结束。封接过程中的电流变化如图3.2所示:

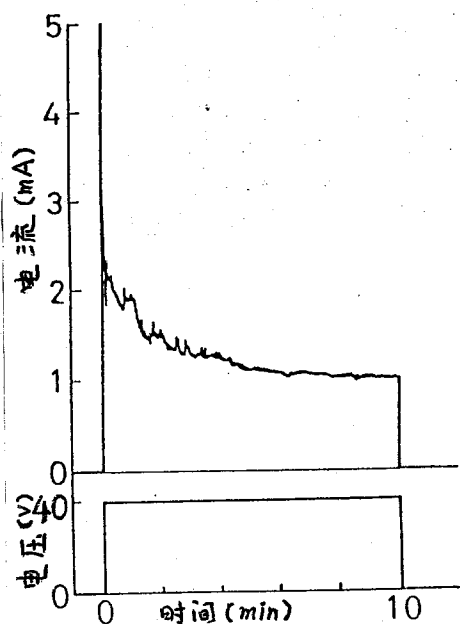


图 3.2

空间电荷区主要由带负电的氧离子构成,在静电力的作用下,它们与阳极的硅离子或硅原子发生氧化还原反应,生成 SiO_2 ,从而使硅片和玻璃在撤去电场后仍能紧密地接合在一起,其封接质量取决于静电作用力的大小,而静电作用力则与玻璃的电学特性密切相关。

为了求出静电封接力与所选用玻璃的电学特性之间的关系,可进行以下推导:

对于由玻璃和硅片所构成的电容,其贮存的能量为:

$$W = \frac{1}{2} C V^2 \quad (3-1)$$

将 $C = \frac{\epsilon_0 S}{\chi}$ 代入式 (3-1) 中, 则有:

$$W = \frac{\epsilon_0 S}{2\chi} \cdot V^2 \quad (3-2)$$

$$\therefore F = -\frac{dW}{d\chi} = \frac{\epsilon_0 S}{2\chi^2} V^2 = \frac{\epsilon_0 S}{2\chi^2} \cdot \frac{Q^2}{C^2} = \frac{Q^2}{2\epsilon_0 S} \quad (3-3)$$

由 (3-3) 式, 并考虑到 $Q = \sigma_s \cdot S$, 则单位面积的静电力 P 为:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{\sigma_s^2}{2\epsilon_0} \quad (3-4)$$

根据泊松方程, 可以直接推出空间电荷区的电压降 V_p 为:

$$V_p = \frac{P X_p^2}{2\epsilon' \epsilon_0} \quad (3-5)$$

$$\therefore X_p^2 = \frac{2\epsilon' \epsilon_0 V_p}{P} \quad (3-6)$$

式中, ϵ' 为玻璃的相对介电常数;

P 为玻璃中的电荷密度。

由式 (3-4)、(3-6), 并考虑到 $\sigma_s = P X_p$, 则有:

$$P = V_p \cdot P \cdot \epsilon' \quad (3-7)$$

其中, V_p 随电源电压的增加而增加, 但不能超过玻璃膜的击穿电压。

根据方程 (3-7) 可以看出, 为了提高静电封接力, 需要选

择一种具有较大的击穿电压、较大的电荷密度以及较大的介电常数的玻璃膜作为静电封接时的中间层。国外所采用的是#7570玻璃^[8]，它与常见的Pyrex #7740玻璃的特性差异如下表所示：

特性	# 7570	# 7740
软化点温度	440°C	821°C
电阻率	$10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$	$10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$
相对介电常数	15	4.6

从表中可以看出，#7570的电阻率比#7740高两个数量级，因而击穿电压较大；介电常数也比#7740高3倍，因而提供了较大的静电封接力；它的软化点温度比#7740低了将近400°C，这样就保证了在常温下进行静电封接的可行性。

§3.2 玻璃膜的制备

高频溅射法是制备薄膜的一种重要方法，其所成的膜不仅与衬底的附着力强，重复性好，膜厚容易控制，而且它还能溅射象玻璃这样的介质靶，因此，高频溅射法得到了广泛的应用。作者在实验中将采用这种方法来制备玻璃膜。

§3.2.1 高频溅射的原理

高频放电系统一般有一个电极接地,放电时在不接地的
那个电极上常会出现负的直流偏压,因此此电极也叫阴极。
为了说明高频溅射的原理,必须要了解阴极的这种自偏压现
象。

高频辉光放电的电路示意图如图 3.3 所示:

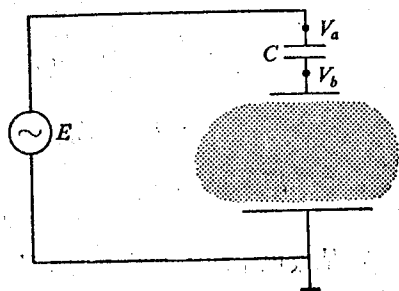


图 3.3

图中, C 是电路中的隔直流电容器,或是电极表面绝缘层的等效电容;

V_a 是交流电源的输出电压。

现在来考虑电极表面电位 V_b 随 V_a 的变化情况。为了简化讨论,
假定电源采用方波脉冲,其峰峰值为 2 kV , 如图 3.4 (a) 所示:

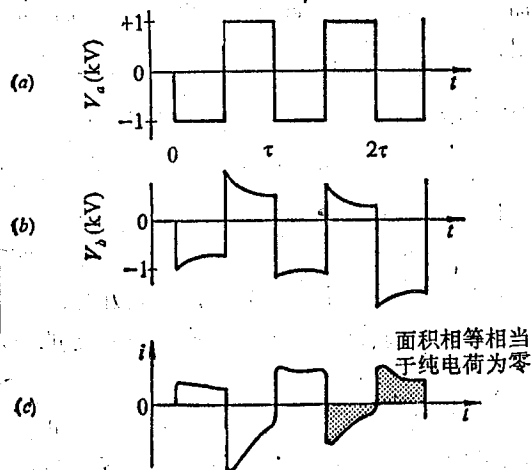


图 3.4

在 $t=0$ 时刻, 当 $V_a = -1\text{ kV}$ 时, 由于电容上的电压不能发生瞬时变化, 所以 V_b 也应该降到这个值。放电引燃后, 电极表面受正离子的轰击, 电容 C 上开始充正电荷, 这时电极电位 V_b 向零方向提高, 如图3.4(b)所示。如果脉冲频率足够高, 上述充电时间很短, 则在半周结束时, V_b 仅从 -1 kV 升高到 -800 V 。这时 V_a 突然增加 2 kV , 而 V_b 也应跟着增加 2 kV , 使其实际电位达到 1200 V , 比 V_a 高了 200 V 。由于电极表面处于正电位, 大量电子流向电极表面, 从而使 V_b 从正向零衰减。由于电子的质量小, 加速度大, 在相同的电位差下, 电子流密度比正离子流密度要大, 因此 V_b 的衰减趋势比负半周吸引正离子时的衰减要快得多。现在假设在第一周期结束时, V_b 降到 $+100\text{ V}$ 。这时 V_a 突然下降 2 kV , 则 V_b 下降到 -1900 V 。如此反复几个周期后, V_b 波形除向负值方向位移且略有异形外, 与 V_a 波形相似, 也是稳定重复的。因此高能小束流正离子和低能大束流电子交替轰击阴极, 当放电稳定之后, 在一个周期内, 阴极表面上总的电荷流之和应该等于零, 如图3.4(c)所示。利用方波激励放电只是为了说明阴极负偏压产生的原因, 实际应用时总是采用正弦波电源, 此时 V_a 和 V_b 的波形图如图3.5所示:

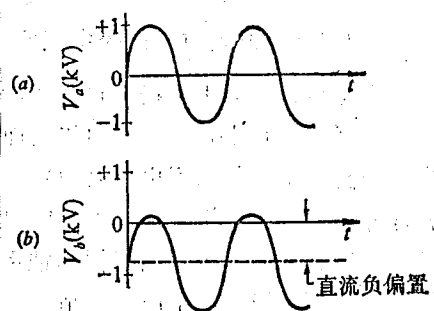


图 3.5

从图3.5(b)可以看出,由于阴极表面具有一个负的直流偏压,因而在放电过程中将连续吸引正离子(Ar^+)对其进行轰击。若将玻璃靶固定在阴极,则入射离子的动能就会通过碰撞传递给靶的表面原子,使靶物质不断蒸发而达到镀膜目的。

§3.2.2 膜的制备

针对#7570玻璃的特点,作者专门制作了以 PbO 为主要成份的仿#7570玻璃溅射靶。

作者在实验中使用的是上海有线电厂生产的JG-PF3B型高频溅射仪。将硅片经过常规化学清洗后烘干,置于溅射仪的阳极平台上,待真空度达到 1.5×10^{-5} Torr以后,通入一定流量的 Ar_2 和 O_2 ,将高压开到适当位置进行溅射。

经过一段时间的溅射后,将样品取出,用椭圆偏仪对膜厚进行测试,发现硅片的中心成膜速率超过 $2000 \text{Å}/\text{小时}$,而边缘部分却小于 $1000 \text{Å}/\text{小时}$,膜厚极不均匀,这主要是由于溅射设备较差,阳光柱不均匀所造成的。用扫描电镜对膜的断面进行观察,发现玻璃膜不连续,有分层现象,这一方面是由于溅射时电压和电流不够稳定,另一方面是由于进气的流量难以精确控制,从而造成真空室气压的不稳定,这些都导致了玻璃膜的不连续以及不致密,它们都将直接影响静电封接的质量。

当硅片的中心膜厚达到 $1\mu\text{m}$ 左右时,即可从真空室中取出,并迅速将其同另一块衬底硅片的抛光面进行键合。

§3.3 实验结果与分析

静电封接在常温下进行,其装置图如图3.6所示:

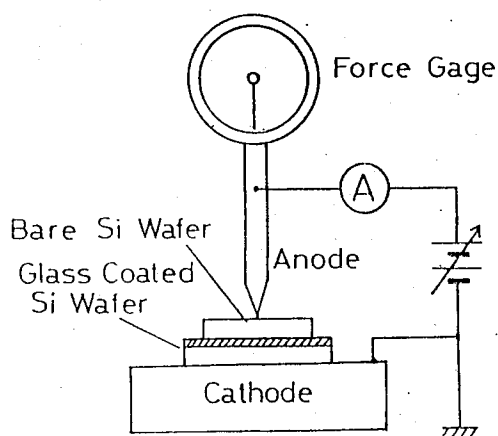


图3.6

在封接过程中施加一个 2kg 的压力,封接电压为 50V ,时间为 20 分钟。当撤去电压后,发现两块硅片已通过中间的仿#7570玻璃膜接合在一起。封接过程中电流的大致变化如图3.7所示:

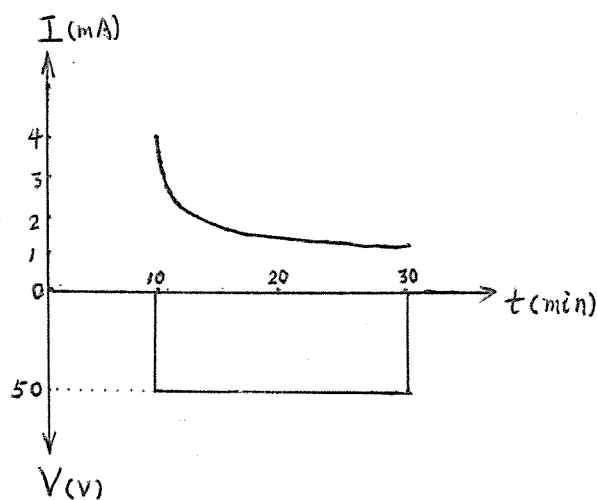
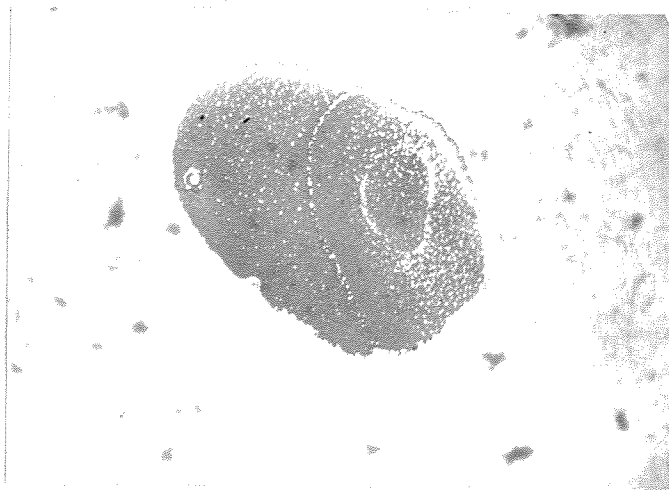


图 3.7

从图中可以看出, 峰值电流并不大, 这可能是由于参与导电的可动离子不多的缘故, 因此形成的耗尽层也不会大, 键合面积也就比较小。

将两对键合样品沿其封接面撬开, 发现溅射在硅片上的膜中, 有一部分玻璃膜已被撕下而粘附在另一块硅片上, 它们分别如图 3.8 和图 3.9 所示:



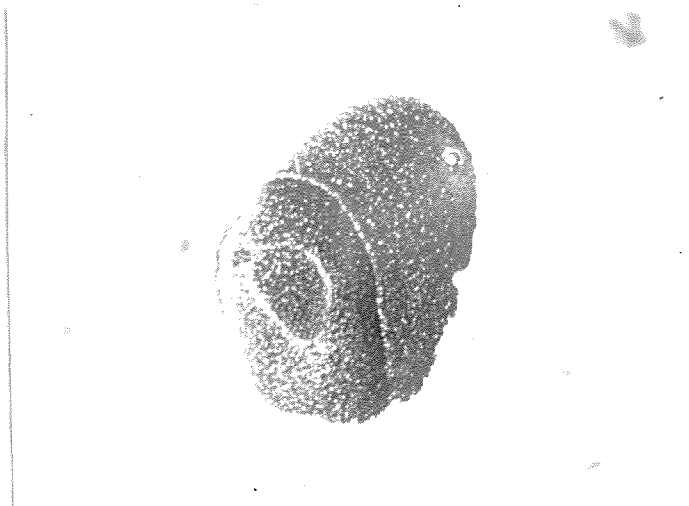


图 3.8 (b) 样品 1#, 背景为硅片

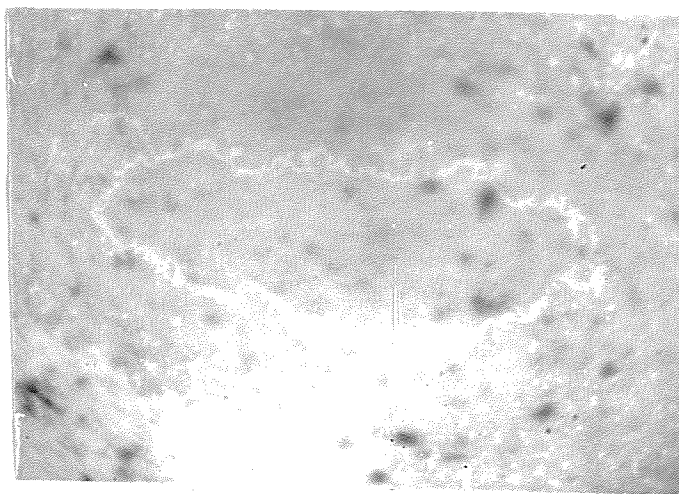


图 3.9 (a) 样品 2#, 背景为玻璃膜

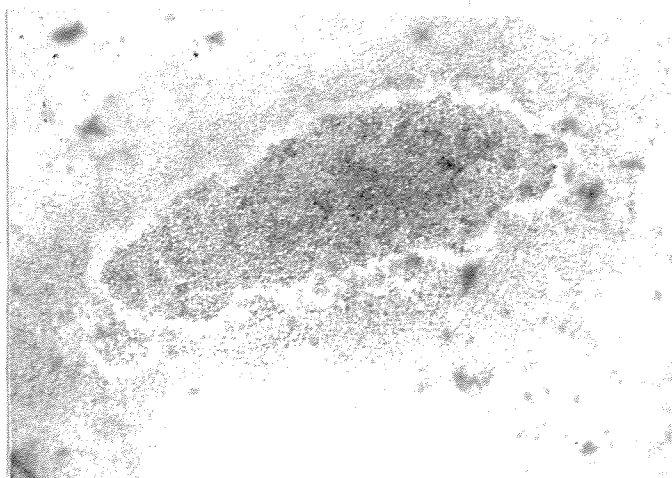


图 3.9 (b) 样品 2#, 背景为硅片

图中的许多黑斑为金相显微镜镜片上的霉点。由图3.8可明显看出,玻璃膜有分层现象,并且不够致密,这直接影响了封接的牢固程度。另外,由于膜厚极不均匀,使得封接面积非常小,仅为 0.5 cm^2 。

在封接过程中参与导电的可动正离子是 Pb^{2+} 。我们知道,在新鲜的玻璃膜表面,不可避免地会有断键,于是—方面出现硅原子的价电子没有饱和,另—方面氧原子的价键“悬空”,这些未饱和的键迅速同大气中的水分起反应,生成 $\text{Si}-\text{OH}$ 团,这些 $\text{Si}-\text{OH}$ 团有时还吸附着水分子。这些情况如图3.10所示:

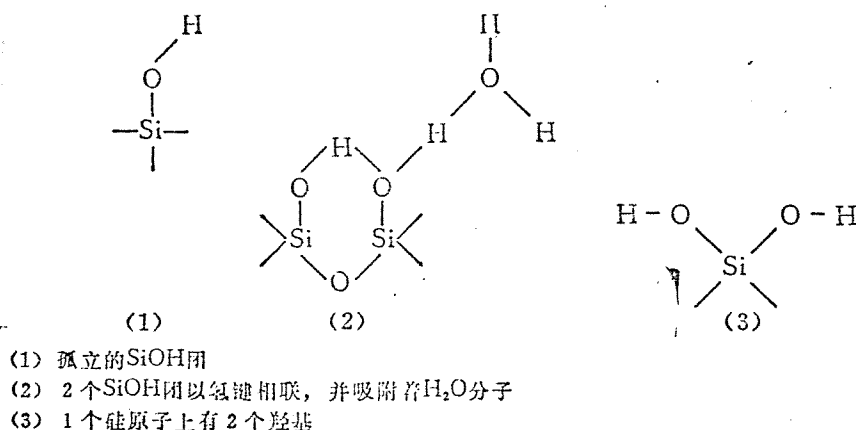


图3.10

这些存在的 $-\text{OH}$ 基团会降低 Pb^{2+} 的激活能,从而提高了它的扩散系数。因此,在电场力的作用下, Pb^{2+} 完全可以在疏松的玻璃膜结构中移动而形成耗尽层。在实验中,作者曾观察到由于 Pb^{2+} 的移动而在玻璃膜上留下的“松花”痕迹,如图3.11所示。图中的黑斑仍然是金相显微镜镜片上的霉点。

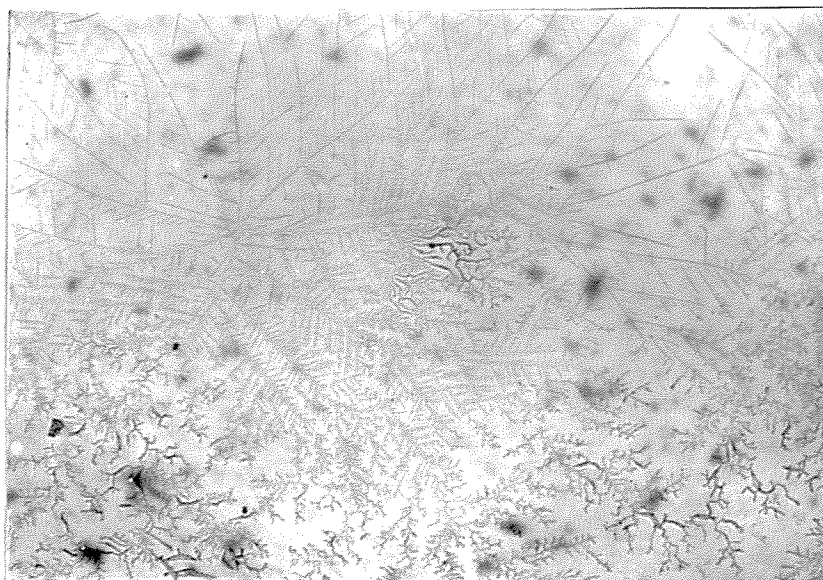


图 3.11

由以上分析不难看出,如果将此玻璃膜象 Pyrex #7740 玻璃膜那样进行退火处理,将会导致 $-OH$ 基团的损失,对键合不利。图 3.12 是 #7570 玻璃膜分别在 250°C 和 300°C 退火前后的红外吸收谱^[9] :

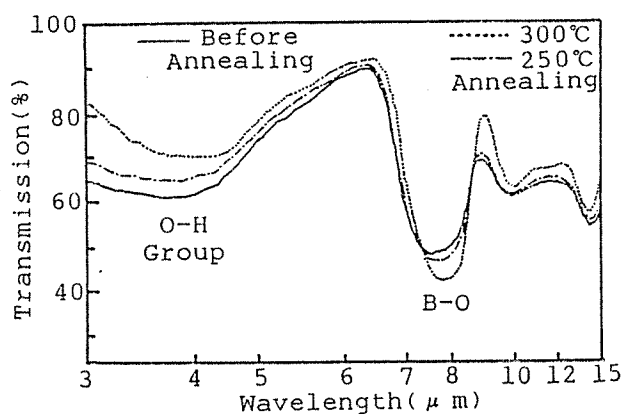


图 3.12

从图中可以看出,退火前有一个明显的-OH基团吸收峰,而在退火后,此吸收峰大大减弱。另外,玻璃膜中的B-O键在退火后其吸收峰加强,使玻璃膜变硬。这些都将导致静电封接的失败,实验也证实了这点。因此,同Pyrex #7740玻璃相比,采用#7570玻璃还可以减少一道退火工序。

§3.4 小结

本章对低温下硅-玻璃膜-硅的静电封接技术进行了重点研究和实验,初步完成了常温下的静电封接,从而证明了在实验中采用仿#7570玻璃的可行性。由于这项技术是在常温下进行,起始温度和封接温度相等,因此即使是在具有不同热膨胀系数的材料之间进行封接,也不会引入任何热应力,所以该技术对于传感器的制作具有极大的吸引力。然而,由于实验条件的限制,尤其是高频溅射仪的陈旧以及缺乏一个较好的净化环境,使得玻璃膜不仅本身质量较差,而且还受到灰尘和油烟的粘污,这些都导致了静电封接力和封接面积不够理想。作者相信,随着实验条件的改善,常温下静电封接的质量将会大大提高。

第四章 总结

本论文以“八五”科技项目中的“新型谐振力敏传感器”课题为背景,重点研究了两种键合工艺,即高温键合工艺的SDB技术和静电键合工艺的常温静电封接技术。对于前者,在理论上,作者较为详尽地分析了键合过程的机理,估算了预键合后存在于键合界面的电荷密度,并且指出,这些界面态在经过高温退火处理后不再会对器件的电学特性产生影响。此外,作者还提出了“氧空位”的观点,并用它合理地解释了硅片在亲水处理后吸附 $-OH$ 基团的机理,这对于亲水处理液的选择具有一定的指导作用,避免了在对待亲水处理问题上的盲目性。在这里要指出的是,“氧空位”的实质就是过剩的硅离子。对于在实验中所观察到的“键合波”在 $200^{\circ}C$ 时停止的现象,作者用 $-OH$ 基团的脱附曲线加以了较好的解释。作者还发现水汽的分解是导致高温退火后部分气孔消失的主要原因,指出只有当键合温度高于水汽的分解温度时才能完成良好的键合。这也为SDB技术向低温方向发展提供了一条途径,因为只要在低温下通过其他方法使水汽分解,就可以完成高质量的键合。在工艺上,作者针对键合过程中的各种影响因素进行了大量的实验。在对预键合的研究过程中,分析了亲水处理液、烘干、粗糙度和净化度对预键合的影响,因而也就找到了良好的预键合所满足的工艺条件;

给出了挑选硅片的方法；找到了“炸片”的原因，提高了键合的成品率。在对高温退火过程的研究中，作者在分析了键合温度、气氛、时间对键合质量的影响后指出，良好的预键合是整个键合过程的关键，只有在此基础上，通过在 1000°C 的湿 O_2 中进行退火热处理才能使键合质量更加完美。

在找到了SDB技术的最佳工艺条件后，作者利用它完成了一些其他高温键合实验，例如不同晶向的硅片之间热键合；不同导电类型的硅片之间热键合，并且测出了它的整流特性，这在国内尚未有人报道。此外还完成了具有热生长氧化层的热键合以及在硅片上具有一定结构的热键合等，前者同SDB相比具有一定难度，后者为我们的谐振力敏传感器的谐振梁制作打下了基础。最后，作者分析了气孔形成的原因，指出，由于净化条件的限制，SDB技术不适合于VLSI的制作。

至于常温下的静电封接技术，作者详细地分析了它的封接机理，根据机理说明了之所以选择#7570玻璃膜作为中间层的理由，并且在镀膜的工艺参数都是未知的情况下，利用仿#7570玻璃，通过摸索而完成了玻璃膜的制备，并最终在常温下完成了静电封接。这项实验，国内尚未有人做过。最后，作者对静电封接的质量做了客观评价，指出正是由于膜的分层以及厚度的不均匀，从而导致了静电封接力和封接面积的降低。另外，由于玻璃膜不能经过

退火处理,其中的一些缺陷无法消除,这就更需要提高镀膜的质量。因此可以说,玻璃膜的质量也就决定了静电封接的质量。作者相信,只要采用性能良好的溅射设备并伴随着溅射工艺的成熟,玻璃膜的质量将会大大提高,从而使常温下的静电封接技术走向实际的应用。

以上就是本论文的主要工作,作者真诚地希望这些工作能为硅—硅键合技术领域研究起到一定的促进作用,从而为推动传感器的发展作出一份微薄的贡献。