

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月11日(11.01.2024)



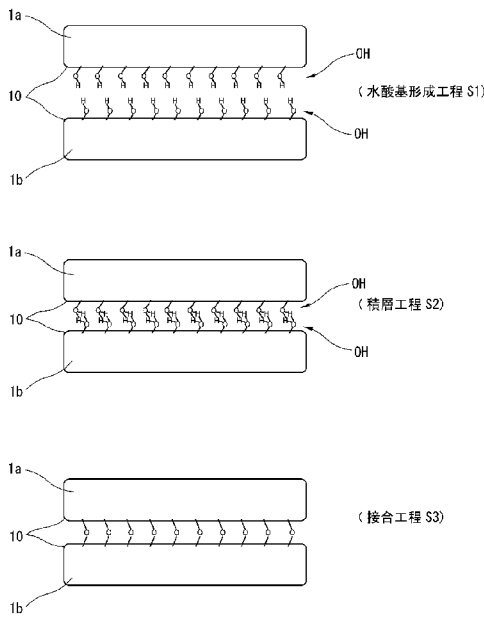
(10) 国際公開番号

WO 2024/009780 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/02 (2006.01) B23K 20/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/023050
- (22) 国際出願日: 2023年6月22日(22.06.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-108755 2022年7月6日(06.07.2022) JP
- (71) 出願人: 明電ナノプロセス・イノベーション株式会社 (MEIDEN NANOPROCESS INNOVATIONS, INC.) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎2丁目8番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三浦 敏徳 (MIURA, Toshinori); 〒1410032 東京都品川区大崎2丁目8番1号 明電ナノプロセス・イノベーション株式会社内 Tokyo (JP). 花倉 満 (KEKURA, Mitsuru); 〒1410032 東京都品川区大崎2丁目8番1号 明電ナノプロセス・イノベーション株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外 (KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 掖済会ビル S H I G A 内 外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) Title: METHOD FOR JOINING SUBSTRATES

(54) 発明の名称: 基体の接合方法



S1 (Hydroxy group formation step)
S2 (Lamination step)
S3 (Joining step)

(57) **Abstract:** In a hydroxy group formation step (S1), unsaturated hydrocarbon gas and ozone gas with an ozone concentration exceeding 50 vol% are supplied to joining surfaces (10) of to-be-joined substrates (1a, 1b) to expose the joining surfaces (10) to OH radicals produced by the radical reaction between the unsaturated hydrocarbon gas and the ozone gas and form hydroxy groups (molecular layer of hydroxy groups) OH on the joining surfaces (10). In a lamination step (S2), the to-be-joined substrates (1a, 1b) are configured to superpose on the joining surfaces (10) so as to be laminated, and in a joining step (S3), the to-be-joined substrates (1a, 1b) are heated to induce a dehydration/condensation reaction in the hydroxy groups OH and join the to-be-joined substrates (1a, 1b) by the joining surfaces (10).

(57) 要約: 水酸基形成工程 (S1) において、被接合基体 (1a, 1b) の被接合面 (10) に対し、不飽和炭化水素ガスおよびオゾン濃度 50 体積% 超のオゾンガスをそれぞれ供給することにより、当該不飽和炭化水素ガスおよび当該オゾンガスの両者のラジカル反応により発生する OH ラジカルを当該被接合面 (10) に曝露して、当該被接合面 (10) に対して水酸基 (水酸基による分子層) OH を形成する。そして、積層工程 (S2) において、各被接合基体 (1a, 1b) を被接合面 (10) にて重ね合わせて積層した状態にし、接合工程 (S3) において、各被接合基体 (1a, 1b) を加熱し水酸基 OH を脱水縮合反応させることにより、当該各被接合基体 (1a, 1b) を被接合面 (10) にて接合する。

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4. 17に規定する申立て:

- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4. 17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

明 細 書

発明の名称：基体の接合方法

技術分野

[0001] 本発明は、基体の接合方法に係るものであって、例えば2つの基体を所望通りに接合し易くすること貢献可能な技術に関するものである。

背景技術

[0002] 例えばIoT化に伴う近年の電子デバイスを介した情報量の増大により、半導体デバイスの更なる高度化の要求が高まっている。従来から、半導体デバイスの微細化・集積化の技術開発（Moore's Law）は進められてきたが、更なる技術進歩（More Than Moore）を図ることが要求され始めており、その一例として3次元積層体（3D-IC）の開発・実用化が挙げられる。

[0003] 例えばデザインルールや機能等の異なる複数個の基体（半導体基板等の被接合基体）を重ね合わせて接合した3次元積層体の場合、単に半導体デバイスの集積度が高められるだけでなく、各基体それぞれが持っている機能（異なる機能）を集積でき、さらに配線距離の低減を図ることにも貢献可能であることから、種々の特長（新たなメリット等）が得られるとされている。

[0004] 3次元積層体の被接合基体の接合においては、接着剤等を用いない接合方法、すなわち直接接合方法が適用されており、近年は、当該被接合基体の被接合面に設けられている電極等も同時に接合可能な態様（ハイブリッド接合）も注目され始めている。直接接合方法の具体例としては、いわゆるフュージョン接合方法や表面活性化接合方法が挙げられ、そのうちフュージョン接合は、3次元積層体の分野において広く採用されている。

[0005] フュージョン接合方法は、主に、（1）被接合基体の被接合面（必要に応じて予め平坦化された被接合面）に水酸基を形成する工程（以下、単に水酸基形成工程と適宜称する）と、（2）前記水酸基を形成した2個の被接合基体を被接合面にて重ね合わせ積層する工程（以下、単に積層工程と適宜称す

る）と、（３）前記積層状態において水酸基の脱水縮合反応を起こし当該各被接合基体を被接合面にて互いに接合する工程（以下、単に接合工程と適宜称する）と、を有したものが挙げられる。

[0006] なお、前記基体自体に係る技術として、前記のような直接接合方法の他には、当該基体の表面の改質等を行う表面処理方法（例えば特許文献１～４）や、当該基体の表面にＣＶＤ法（化学気相成長法）またはＡＬＤ法（原子層堆積法）により各種薄膜を形成する成膜方法（例えば特許文献５，６）等が存在している。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特許４９０５２５３号公報
特許文献２：特許５２１７９５１号公報
特許文献３：特許６０５２４７０号公報
特許文献４：特許６０５７０３０号公報
特許文献５：特許６５６９８３１号公報
特許文献６：特許７０５６７１０号公報

発明の概要

[0008] 一般的な直接接合方法の水酸基形成工程では、被接合基体の被接合面に対し、水を原料とする処理（水溶液処理や水蒸気プラズマ処理等）によって水酸基を形成しているため、当該被接合面に水分が残存し易いことが考えられる。

[0009] この場合、接合工程においては、前記のように残存した水分によって脱水縮合反応が抑制され、各被接合基体を接合することが困難となるおそれがある。

[0010] また、水酸基形成工程において、水蒸気プラズマ処理を適用して水酸基を形成すると、被接合面にプラズマによるダメージを与えてしまい、当該被接合面の表面粗度が大きくなってしまうことも考えられる。この場合、積層工程または／および接合工程を所望通りに行うことができず、各被接合基体を

接合することが困難となるおそれがある。

[0011] 本発明は、前述のような技術的課題に鑑みてなされたものであって、各被接合基体の被接合面に水分が残存しないように抑制し、当該各被接合基体を所望通り接合し易くすることに貢献可能な技術を提供することにある。

[0012] この発明による基体の接合方法の一態様は、チャンバ内に収容した被接合基体の被接合面に水酸基を形成する水酸基形成工程と、前記水酸基を形成した2個の前記被接合基体を被接合面にて重ね合わせて積層する積層工程と、前記積層した状態の各被接合基体を加熱することにより、当該各被接合基体を被接合面にて接合する接合工程と、を有するものである。

[0013] そして、前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内に収容した被接合基体の被接合面に対し、不飽和炭化水素ガスおよびオゾン濃度50体積%超のオゾンガスをそれぞれ供給することにより、当該不飽和炭化水素ガスおよび当該オゾンガスの両者のラジカル反応により発生するOHラジカルを当該被接合面に曝露して、当該被接合面に対して水酸基を形成し、前記接合工程は、前記加熱によって前記水酸基を脱水縮合反応させることを特徴とする。

[0014] また、前記チャンバには、前記チャンバ内に前記不飽和炭化水素ガスを供給する不飽和炭化水素ガス供給部と、前記チャンバ内に前記オゾンガスを供給するオゾンガス供給部と、前記チャンバ内のガスを吸気して当該チャンバ外に排出するガス排出部と、が備えられており、前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内を減圧状態にして行うことを特徴としても良い。

[0015] また、前記水酸基形成工程により、前記被接合基体の被接合面の水接触角を $4^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲内にすることを特徴としても良い。

[0016] また、前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内に対する前記不飽和炭化水素ガスおよび前記オゾンガスの両者の供給流量比を調整することにより、前記被接合基体の被接合面に対する水酸基の量を制御することを特徴としても良い。

[0017] また、前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内に対する前記不飽和炭化水素ガスおよび前記オゾンガスの両者の供給流量比が一定となるように、当該

両者の供給流量および供給時間を調整することにより、前記被接合基体の被接合面に対する水酸基の量を制御することを特徴としても良い。

[0018] また、前記各被接合基体の被接合面には、銅、金、タングステン、アルミニウムのうち何れかを用いてなる金属配線がそれぞれ設けられており、前記接合工程により、前記各被接合基体それぞれに設けられた金属配線を互いに接合することを特徴としても良い。

[0019] また、前記チャンバは、当該チャンバ内に前記各被接合基体をそれぞれ支持する支持部を、備え、前記支持部は、前記各被接合基体を、それぞれの被接合面が互いに対向した姿勢で、当該対向する方向に対して接離自在に移動できるように支持することを特徴としても良い。

[0020] 前記各被接合基体の被接合面は、前記水酸基形成工程よりも前工程である酸化膜形成工程によって予め当該各被接合基体それぞれの一端側面に設けられたシリコン酸化膜の表面であることを特徴としても良い。

[0021] また、前記チャンバは、前記シリコン酸化膜を形成する元素である Si を構成元素として含んでいる原料ガスを前記チャンバ内に供給する原料ガス供給部を、更に備えており、前記酸化膜形成工程は、前記不飽和炭化水素ガスおよび前記オゾンガスの両者のラジカル反応を利用した化学気相成長法または原子層堆積法により、前記チャンバ内に収容した前記被接合基体の一端側面に対し、前記不飽和炭化水素ガスと、前記オゾンガスと、前記原料ガスと、を供給して前記シリコン酸化膜を設けたことを特徴としても良い。

[0022] 前記不飽和炭化水素ガスは、プロピレン、アセチレン、ブタジエン、ベンゼン、トルエン、オキシレン、スチレン、 α -ブチレン、1, 3-ブタジエン、1, 2-ブタジエン、3-メチル-1, 2-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンのうち何れかから成ることを特徴としても良い。

[0023] 前記各被接合基体それぞれは、シリコン基板、ガラス基板、GaN基板、SiC基板、ダイヤモンド基板、前記被接合基体の一端側面にシリコン酸化膜が設けられている基板、金属基板、フィルム状基板の群から選択された同

種または異種の基板であることを特徴としても良い。

[0024] 前記原料ガスは、TEOS、HMDS-O、HMDS-Nを含む有機ガスの群から選択された一種以上から成ることを特徴としても良い。

[0025] 以上示したように本発明によれば、各被接合基体の被接合面に水分が残存しないように抑制し、当該各被接合基体を所望通り接合し易くすることに貢献可能となる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]オゾンガスの濃度とOHラジカルの発生効率との特性図（Siウェハ上のフォトレジストのアッシング効果を指標に、オゾン濃度約100体積%とした場合のアッシングレートを1として規格化した図）。

[図2]実施例1による基体の接合方法を説明するための工程図（模式図）。

[図3]水酸基形成工程S1におけるラジカル反応を説明するための模式図。

[図4]実施例1による基体の接合方法に適用可能なチャンバ2Aを説明するための概略構成図（チャンバ2A内を透視している図）。

[図5]実施例1による基体の接合方法に適用可能なチャンバ2Bを説明するための概略構成図（チャンバ2B内を透視している図）。

[図6]実施例5による基体の接合方法に適用可能なチャンバ2Cを説明するための概略構成図（チャンバ2C内を透視している図）。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明の実施形態の基体の接合方法は、一般的な直接接合方法のように水酸基形成工程において水を原料とする処理（水溶液処理や水蒸気プラズマ処理等）を行って水酸基を形成する方法（以下、単に従来法と適宜称する）とは、全く異なるものである。

[0028] すなわち、本実施形態の基体の接合方法は、水酸基形成工程において、被接合基体の被接合面に対し、不飽和炭化水素ガスおよびオゾン濃度50体積%超のオゾンガスをそれぞれ供給することにより、当該不飽和炭化水素ガスおよび当該オゾンガスの両者のラジカル反応により発生するOHラジカルを当該被接合面に曝露して、当該被接合面に対して水酸基（水酸基による分子

層)を形成するものである。

[0029] そして、積層工程において、前記各被接合基体を被接合面にて重ね合わせて積層した状態にし、接合工程において、前記各被接合基体を加熱し前記水酸基を脱水縮合反応させることにより、当該各被接合基体を被接合面にて接合するものである。

[0030] このような本実施形態によれば、水酸基形成工程において、被接合基体の被接合面に水分が残存しないように抑制することができる。これにより、接合工程においては、水酸基の脱水縮合反応が起こり易くなる。また、従来法のような水蒸気プラズマ処理等が不要であるため（被接合基体の被接合面にプラズマによるダメージを与えることがないため）、当該被接合面の表面粗度を十分小さい状態（例えば原子レベルで小さい状態）で保持することができ、積層工程、接合工程を所望通りに行い易くなる。これにより、各被接合基体を被接合面にて所望通りに接合し易くなる。

[0031] 本実施形態の基体の接合方法は、前述のように水酸基形成工程において不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスの両者のラジカル反応により発生するOHラジカルを被接合基体の被接合面に曝露することにより、当該被接合面に対して水酸基を形成できるものであれば良い。すなわち、種々の分野（例えば、直接接合分野、チャンバ分野、オゾンガス分野、不飽和炭化水素ガス分野、ラジカル反応分野、表面処理分野や、CVD、ALD等による成膜分野等）の技術常識を適宜適用し、必要に応じて先行技術文献等を適宜参照して設計変形することが可能であり、その一例として後述の実施例1～5が挙げられる。なお、後述の実施例1～5では、例えば重複する内容について同一符号を適用する等により、詳細な説明を適宜省略しているものとする。

[0032] 《ラジカル反応に係る参考例》

例えば特許文献1，2では、不飽和炭化水素ガスとオゾンガスとのラジカル反応により発生するOHラジカル等の活性種（酸化種）を利用して、表面処理対象物の表面に付着しているレジストを除去する技術が開示されている。このレジスト除去技術は、オゾンの特性を利用したものであって、例えば

熱エネルギー（加熱）やUV照射を施さなくても、当該オゾンが不飽和炭化水素の炭素の2重結合と反応し易いことを利用したものである。

[0033] 前記のようなラジカル反応を利用したレジスト除去技術は、フォトリジスト等の有機物を除去する効果が高く、例えば熱ダメージ無し、プラズマダメージ無しでフォトリジストのアッシングや表面の有機物除去などに実用化されている。

[0034] ラジカル反応では、まず初期において炭素の2重結合がオゾン分子によって開裂し、これに伴って発生する不安定なメチレン過酸化物が中間体として、さらに分裂反応を起こし、炭酸ガスや水と共にOHラジカルやギ酸等を発生する。このラジカル反応の一例としては、図1のようにオゾンガスの濃度とOHラジカルの発生効率との特性図で表すことができる。

[0035] この図1によると、オゾンガスが低濃度（例えば50体積%以下）の場合には、OHラジカルの発生効率も低くなってしまうため、当該OHラジカル等は中間反応において消費され易い。すなわち、OHラジカルの発生が増幅される多段反応パスが少なくなってしまう、所望の表面処理をすることが困難になることが読み取れる。一方、オゾンガスが高濃度の場合には、OHラジカルが高濃度で発生し、さらに多段反応の過程でも多量のOHラジカルが発生し易くなることが読み取れる。

[0036] また、従来のオゾンガス発生装置（例えば一般的な放電方式のオゾナイザ）では、供給可能なオゾンガスが低濃度（例えば最大オゾン濃度が23体積%程度）であったが、近年、オゾンガスを高濃度で安全に発生させることが可能な装置（例えば、明電舎製のピュアオゾンジェネレータ）が出現したことにより、ラジカル反応を応用した表面処理技術が種々検討され始めている。

[0037] 例えば特許文献3、4では、OHラジカルを利用して表面処理対象物（改質対象物）の表面を酸化し、さらに水酸基を主とする親水基を形成（親水基による分子層）して、当該表面を改質する技術が開示されている。この改質技術では、改質対象物に物理的ダメージ等を与えることなく、当該改質対象

物の表面を改質できるとされている。

[0038] 具体的に、特許文献 3, 4 では、改質対象物を収容したチャンバ内に不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスを供給することにより、当該改質対象物の表面付近にてラジカル反応を起こし、当該ラジカル反応で発生した OH ラジカル等によって当該改質対象物の表面を改質する方法が開示されている。また、不飽和炭化水素ガス供給部およびオゾンガス供給部を一体化したシャワーヘッド（特許文献 3 では符号 9、特許文献 4 では符号 10 または 15）を介して、チャンバ内に不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスを供給する構成も開示されている。

[0039] 以上のようなラジカル反応を直接接合方法の水酸基形成工程に適用することにより、例えば従来法のように水を原料とする処理を行わなくても、被接合基体の被接合面に対して十分な量の水酸基を形成することが可能となる。また、各被接合基体の被接合面に水分が残存しないように抑制することが可能となる。

[0040] このラジカル反応を適用した水酸基形成工程によれば、被接合基体の被接合面に対し、例えば当該ラジカル反応によるエネルギー（化学反応エネルギー）が作用することはあっても、従来法のようなプラズマ処理等によるエネルギー（プラズマダメージを与え得るエネルギー）が作用することは回避できる。このため、当該被接合面の表面粗度を十分小さく保持できる。

[0041] 例えば、複数個のガラス基板等の被接合基体を直接接合方法により接合して光学レンズを構成するような場合、当該各被接合基体の被接合面を原子レベルで十分小さい表面粗度を保持（良好な平坦度を保持）した状態で、積層工程、接合工程を行うことが望ましい。ここで、前記のようなラジカル反応を適用した水酸基形成工程によれば、当該水酸基形成工程後の各被接合基体の被接合面においては、原子レベルで十分小さい表面粗度を保持（良好な平坦度を保持）でき、積層工程、接合工程を適宜行って所望の光学レンズを得ること可能となる。

[0042] 《実施例 1》

本実施例 1 の接合方法は、図 2 に示したような水酸基形成工程 S 1、積層工程 S 2、接合工程 S 3 を順に行うことにより、複数個の被接合基体 1（図 2 では 2 個の平板状の被接合基体 1 a, 1 b；以下、適宜纏めて単に被接合基体 1 と称する）を被接合面 1 0 にて接合するものであって、当該水酸基形成工程 S 1 において前記参考例に示すようなラジカル反応を利用したものである。

[0043] 図 2 に示す水酸基形成工程 S 1 では、被接合基体 1 の被接合面 1 0 に不飽和炭化水素ガスおよびオゾン濃度 5 0 体積%超のオゾンガスを供給する。これにより、被接合基体 1 の被接合面 1 0 付近においては、例えば図 3 に示すように不飽和炭化水素ガス（図 3 ではエチレン）およびオゾンガス（図 3 ではピュアオゾン）の両者によってラジカル反応が起こり、当該ラジカル反応により発生する OH ラジカル（OH⁺）が被接合基体 1 の被接合面 1 0 に曝露されて、当該被接合面 1 0 に対して水酸基（図中では符号 OH で示す水酸基による分子層）が形成されることとなる。

[0044] 次に、積層工程 S 2 では、前記水酸基形成工程 S 1 により水酸基を形成した 2 個の被接合基体 1 a, 1 b を、被接合面 1 0 にて重ね合わせて積層（仮接合）する。この積層状態にした被接合基体 1 a, 1 b は、被接合面 1 0 にて互いに圧接（例えば 1 MP a 以上で圧接）し、十分密着させておくことが好ましい。

[0045] そして、接合工程 S 3 では、前記積層工程 S 2 にて積層状態にした各被接合基体 1 a, 1 b を加熱することにより、前記水酸基を脱水縮合反応させる。これにより、各被接合基体 1 a, 1 b が、被接合面 1 0 にて接合されることとなる。

[0046] <水酸基形成工程 S 1 で適用可能なチャンバの一例>

水酸基形成工程 S 1 では、例えばチャンバ内に被接合基体 1 を収容して当該チャンバ内を減圧状態にし、当該チャンバ内に不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスをそれぞれ供給することにより、当該被接合基体 1 の被接合面 1 0 に水酸基を形成することが挙げられる。このチャンバは、前記のように被

接合基体 1 を收容した状態で不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスを供給でき、当該被接合面 10 に水酸基を形成できるものであれば良く、種々の態様が適用可能である。

[0047] 一例として、図 4 に示すチャンバ 2（図 4 ではチャンバ 2 A、後述の図 5，図 6 ではチャンバ 2 B，2 C；以下、適宜纏めて単にチャンバ 2 と称する）では、当該チャンバ 2 内に不飽和炭化水素ガスを供給する不飽和炭化水素ガス供給部 3 と、当該チャンバ 2 内にオゾンガスを供給するオゾンガス供給部 4 と、当該チャンバ 2 内のガスを吸気して当該チャンバ 2 外に排出するガス排出部 5 と、を備えたものとなっている。ガス排出部 5 においては、単にチャンバ 2 内のガスを吸気して当該チャンバ 2 外に排出するだけでなく、当該チャンバ 2 内を減圧状態（例えばチャンバ 2 内が真空環境下となるような状態）に維持することが可能な態様が挙げられる。

[0048] 以上のようなチャンバ 2 は、特許文献 1～6 にも同様の構成が開示されており、当該構成を適宜適用することも可能である。例えば、不飽和炭化水素ガス供給部 3，オゾンガス供給部 4 による不飽和炭化水素ガス，オゾンガスの供給流量，供給流量比，供給時間等を調整可能な制御部や、当該不飽和炭化水素ガスやオゾンガス以外のガスを供給するガス供給部（後述図 6 では原料ガス供給部 7，不活性ガス供給部 8）等を、更に備えることが挙げられる。また、前記不飽和炭化水素ガス供給部 3，オゾンガス供給部 4（例えば後述の図 6 では更に原料ガス供給部 7，不活性ガス供給部 8）を一体化してシャワーヘッドを構成し、当該シャワーヘッドを介してチャンバ 2 内に不飽和炭化水素ガス，オゾンガスを供給することも挙げられる。

[0049] <被接合基体 1 の支持構成等の一例>

図 2 に示した水酸基形成工程 S 1，積層工程 S 2，接合工程 S 3（以下、適宜纏めて単に工程 S 1～S 3 と称する）においては、被接合基体 1 を適宜支持して行うことが挙げられるが、当該支持構成等は特に限定されるものではない。例えば、図 4 に示したチャンバ 2 A において、複数個の被接合基体 1 を支持する支持構成としても良く、これにより当該各被接合基体 1 におい

て同時に水酸基形成工程 S 1 を行うことが可能となる。

[0050] また、図 5 に示すチャンバ 2 B のように、当該チャンバ 2 B 内に収容した複数個の被接合基体 1 を移動自在に支持した態様や、当該各被接合基体 1 を加圧や加温できる態様にしても良い。

[0051] 図 5 に示すチャンバ 2 B の場合、当該チャンバ 2 B 内において 2 つの被接合基体 1 a, 1 b をそれぞれ支持することが可能な支持部 6 を、備えている。支持部 6 は、2 つの被接合基体 1 a, 1 b それぞれを支持し互いに対向して配置されている一对の支持台 6 1 a, 6 1 b と、当該支持台 6 1 a, 6 1 b が前記対向する方向（以下、単に対向方向と適宜称する）に対して接離自在に移動できるように当該支持台 6 1 a, 6 1 b それぞれの外周縁側を支持する一对の支持アーム 6 2 a, 6 2 b と、当該支持アーム 6 2 a, 6 2 b を前記対向方向に沿って回転自在に支持する回転軸 6 3 と、を備えたものとなっている。

[0052] このように構成された支持部 6 は、例えばチャンバ 2 B 外の操作部（図示省略）により、回転軸 6 3 を軸にして支持アーム 6 2 a, 6 2 b を回転操作でき、支持台 6 1 a, 6 1 b を対向方向に接離するように移動できるものとなっている。また、支持台 6 1 a, 6 1 b には、当該支持台 6 1 a, 6 1 b に支持された被接合基体 1 a, 1 b をそれぞれ加温することが可能な加温部（図示省略）が備えられているものとする。

[0053] このチャンバ 2 B によれば、被接合基体 1 a, 1 b において工程 S 1 ～ S 3 を適宜行うことができる。まず、水酸基形成工程 S 1 を行う場合、図 5 に示すように、2 つの被接合基体 1 a, 1 b を、それぞれの一端側面である被接合面 1 0 が互いに対向した姿勢で離反して位置するように、支持台 6 1 a, 6 1 b に支持する。そして、当該支持状態において、不飽和炭化水素ガス供給部 3, オゾンガス供給部 4 から、それぞれ不飽和炭化水素ガス, オゾンガスを供給する。これにより、被接合基体 1 a, 1 b それぞれの被接合面 1 0 付近においては、図 3 に示したようなラジカル反応が起こり、当該被接合面 1 0 に水酸基が形成されることとなる。

[0054] この後、積層工程 S 2 においては、支持部 6 を操作して、支持台 6 1 a, 6 1 b を対向方向に接近させることにより、被接合基体 1 a, 1 b それぞれの被接合面 1 0 を重ね合わせて積層し互いに圧接することができる。そして、接合工程 S 3 においては、前記積層（圧接）した状態の被接合基体 1 a, 1 b を加温部によって加温することにより、水酸基の脱水縮合反応が起こり、各被接合基体 1 a, 1 b が被接合面 1 0 にて接合されることとなる。

[0055] したがって、以上のようなチャンバ 2 B によれば、同一のチャンバ 2 B 内において、いわゆる *in-situ* で被接合基体 1 a, 1 b の工程 S 1 ~ S 3 を行うことができる。

[0056] 例えば、チャンバ 2 A により水酸基形成工程 S 1 を行った場合、当該チャンバ 2 A から被接合基体 1 を取り出して積層工程 S 2, 接合工程 S 3 を行うことが挙げられるが、この場合、被接合面 1 0 には少なからず水分が残存し得ることが考えられる。一方、チャンバ 2 B によれば、前記のように工程 S 1 ~ S 3 を *in-situ* で行うことができるため、被接合面 1 0 に水分が残存しないように抑制し易くなる。

[0057] <不飽和炭化水素ガス、オゾンガスの一例>

不飽和炭化水素ガス、オゾンガスは、それぞれ水酸基形成工程 S 1 においてラジカル反応を起こし、被接合面 1 0 に対して水酸基を形成し得るものであれば良く、種々の態様が適用可能である。不飽和炭化水素ガスの具体例としては、下記表 1 に示すものが挙げられる。

[0058]

[表1]

不飽和炭化水素	化学式	化学構造	沸点	分子量	
エチレン	C_2H_4		$-162.2^{\circ}C$	28	無色気体
プロピレン	C_3H_6		$-47.6^{\circ}C$	42	無色気体
アセチレン	C_2H_2	$H-C\equiv C-H$	$-84^{\circ}C$	26	無色気体
ブタジエン	C_4H_6		$-4.4^{\circ}C$	54	無色気体
ベンゼン	C_6H_6		$80.1^{\circ}C$	78	無色液体
トルエン	C_7H_8		$110.63^{\circ}C$	92	無色液体
o-キシレン	C_8H_{10}		$144^{\circ}C$	106	無色液体、異性体有
スチレン	C_8H_8		$145^{\circ}C$	104	無色液体
α -ブチレン	C_4H_8		$-6.3^{\circ}C$	56	無色気体、異性体有

オゾンガスの具体例としては、オゾン濃度が50体積%超、より好ましくは高濃度（例えば90体積%以上）のものが挙げられる。

[0059] <被接合基体1の一例>

被接合基体1は、水酸基形成工程S1によって被接合面10に水酸基を形成できるものであって、その後の積層工程S2、接合工程S3を経て直接接合できるものであれば適宜適用可能で有り、特に限定されるものではないが、必要に応じて、予め当該被接合面10を平坦化处理（例えば、CMP等により、原子レベルで十分小さい表面粗度となるように平坦化处理）しておくことが挙げられる。

[0060] また、水酸基形成工程S1や接合工程S3がそれぞれ比較的低温で行うことが可能であるため、例えば被接合基体1が基板またはフィルム等の場合、シリコン基板等の比較的高い耐熱性が高い基板等に限定されることはなく、耐熱

性が比較的低い合成樹脂で形成された基板等であっても良い。

[0061] 一例としては、シリコン基板、ガラス基板、GaN基板、SiC基板、ダイヤモンド基板等のようにMEMS、半導体、FPD等に適用されている各種基板や、金属基板、フィルム状基板等や、シリコン酸化膜（SiO₂膜）が設けられている基板も挙げられ、これらの基板から同種または異種のもので選択して適用することが挙げられる。

[0062] 被接合基体1が樹脂を用いてなる場合、当該樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アラミド樹脂、オレフィン樹脂、ポリプロピレン、PPS（ポリフェニレンサルファイド）、PET（ポリエチレンテレフタレート）等を用いたものが挙げられる。

[0063] その他、PE（ポリエチレン）、PEN（ポリエチレンナフタレート）、POM（ポリオキシメチレン、または、アセタール樹脂）、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）、ABS樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン共重合合成樹脂）、PA（ポリアミド）、PFA（4フッ化エチレン、パーフルオロアルコキシエチレン共重合体）、PI（ポリイミド）、PVD（ポリ二塩化ビニル）、アクリル樹脂等を用いたものも挙げられる。

[0064] <検証>

次に、以下に示す検証条件により、実施例1による接合方法の検証を行った。まず、平板状の無アルカリガラスから成る被接合基体1を適用し、実施例1の水酸基形成工程S1を行った場合と、従来法の水酸基形成工程（O₂プラズマ処理）を行った場合と、における被接合面10の水接触角（°）、表面粗度Sq（Rms）を観察したところ、下記表2に示すような結果が得られた。なお、実施例1の水酸基形成工程S1では、エチレンを不飽和炭化水素ガスとして適用した。

[0065]

[表2]

	実施例 1	従来法	未処理
水接触角 (°)	5. 2	6. 8	33. 7
表面粗度 S _q (R _{m s})	0. 22	0. 56	0. 21

表2によると、従来法の水酸基形成工程を行った場合における被接合面10は、水接触角が小さく抑えられ、水酸基が形成されていることを読み取れるものの、表面粗度が大きくなってしまっている。一方、実施例1の水酸基形成工程S1を行った場合における被接合面10は、水接触角が小さく抑えられ、水酸基が形成されているだけでなく、表面粗度を十分小さく抑制できていることが読み取れる。

[0066] したがって、以上のような実施例1によれば、水酸基形成工程S1において、被接合基体1の被接合面10に対して水分が残存しないように抑制しながら、当該被接合面10に対して十分な量の水酸基を形成でき、接合工程S3においては、当該水酸基の脱水縮合反応が起こり易くなる。また、従来法のような水蒸気プラズマ処理等が不要であるため、被接合面10の表面粗度を十分小さい状態で保持することができ、後工程の積層工程S2、接合工程S3を所望通りに行い易くなる。これにより、各被接合基体1を被接合面10にて所望通りに接合可能であることが判る。

[0067] 《実施例2》

例えば、特許文献1, 2に示すような表面処理技術においては、不飽和炭化水素ガス（例えばエチレン）およびオゾンガス（例えばオゾンガス濃度90体積%以上のオゾンガス）の両者の供給流量比である不飽和炭化水素ガス：オゾンガスの最適値は、約1：3となることが考えられる。この約1：3という供給流量比の最適値（以下、単に一般的最適値と称する）は、エチレ

ン分子とオゾン分子が完全に酸化反応する場合のモル比（１：２）であり、前記供給流量比と前記モル比とが等価であることに着目し、酸化反応実験等を適宜行うことにより経験的に条件出しできる比率である。

[0068] そこで、本実施例２では、水酸基形成工程Ｓ１に適した供給流量比および被接合面１０の水接触角を適宜設定することを検討した。

[0069] まず、水酸基形成工程Ｓ１のラジカル反応は、前述したとおり、不飽和炭化水素ガスがオゾンガスと多段反応する過程で、ＯＨラジカルを発生させる反応である。このため、多段反応において、オゾンガスの比率を一般的最適値よりも大きくなるように設定した場合、ラジカル反応自体は維持できるものの、当該大きくした分に応じてＯＨラジカルの発生が抑制され得る。その結果、被接合面１０に形成される水酸基の量も抑制され得ることが考えられる。

[0070] ただし、従来法の水酸基形成工程の場合と比較したところ、たとえ前記のようにＯＨラジカルの発生が抑制された水酸基形成工程Ｓ１であっても、被接合面１０には十分な量の水酸基を形成できることが判った。また、ラジカル反応においては、少なからず水分が発生し得るが、前記のようにＯＨラジカルの発生が抑制された場合には、当該水分の発生も抑制されることが判った。

[0071] したがって、水酸基形成工程Ｓ１のラジカル反応においては、被接合面１０に形成する水酸基の量が必要以上に多くなり過ぎないように適宜設定し、水分の発生を抑制することが好ましいことが判る。

[0072] ＜検証＞

次に、以下に示す検証条件により、本実施例２による接合方法の検証を行った。まず、シリコン酸化膜（ SiO_2 膜）が設けられているシリコン基板を被接合基体１ａ，１ｂとして適用し、不飽和炭化水素ガスとしてエチレンガスを適用した。そして、水酸基形成工程Ｓ１において供給流量比の不飽和炭化水素ガス：オゾンガスを適宜設定して行った後、被接合面１０（シリコン酸化膜表面）の水接触角（°）を観察したところ、下記表３に示す結果が得

られた。更に、当該水酸基形成工程 S 1 を行った後の被接合基体 1 a, 1 b において、積層工程 S 2, 接合工程 S 3 を経て接合した場合の接合状況も観察したところ、下記表 3 に示すような結果が得られた。

[0073] なお、水酸基形成工程 S 1 による不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスの両者の供給時間は 1 分に設定した。また、表 3 の接合状況の項目において、記号「◎」は所望通りに被接合基体 1 a, 1 b を接合できた場合、記号「△」は所望通りではないが被接合基体 1 a, 1 b を有る程度接合できた場合、「×」は被接合基体 1 a, 1 b を接合できなかった場合を示すものとする。

[0074] [表3]

供給流量比 (C ₂ H ₄ : O ₃)	水接触角 (°)	接合状況
0 : 1	22.6	×
1 : 3	2.7	△
1 : 10	4.8	◎
1 : 20	5.2	◎

表 3 によると、供給流量比においてオゾンガスの比率が一般的最適値よりも大きくなるに連れて、被接合面 10 の水接触角が大きくなっているものの、被接合基体 1 a, 1 b を所望通り接合できていることが読み取れる。そこで、表 3 と同様の検証条件により、被接合面 10 の水接触角が 4° ~ 10° の範囲内となるように適宜設定し、工程 S 1 ~ S 3 を経て接合した被接合基体 1 a, 1 b の接合状況を観察したところ、当該被接合基体 1 a, 1 b を所望通り十分接合できることを確認できた。

[0075] したがって、以上のような実施例 2 によれば、実施例 1 と同様の作用効果を奏する他に、以下に示すことが言える。すなわち、被接合面 10 に形成される水酸基の量と、当該被接合面 10 の水接触角と、の両者には相関性があり、当該水酸基の量が多くなるに連れて水接触角が小さくなることが判る。

また、水酸基形成工程 S 1 の供給流量比（不飽和炭化水素ガス／オゾンガス）を適宜調整することにより、被接合面 1 0 の水接触角を制御、すなわち被接合面 1 0 に形成する水酸基の量を制御できることが判る。

[0076] そして、被接合面 1 0 に形成する水酸基の量が必要以上に多くなり過ぎないようにでき、水分の発生を抑制することもできることから、被接合基体 1 a, 1 b を所望通りに接合し易くなることが判る。

[0077] 《実施例 3》

本実施例 3 では、水酸基形成工程 S 1 において、チャンバ 2 内に対する不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスの両者の供給流量比（不飽和炭化水素ガス／オゾンガス）を一定にし、当該両者の供給流量、供給時間を適宜調整することを検討した。

[0078] <検証>

実施例 2 と同様の検証条件であって、水酸基形成工程 S 1 においては、供給流量比の不飽和炭化水素ガス：オゾンガスを一般的最適値よりもオゾンガスの比率が大きい値で一定とし、不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスの供給流量、供給時間を適宜設定して行った後、被接合面 1 0（シリコン酸化膜表面）の水接触角（°）を観察したところ、実施例 2 と同様の結果が得られた。更に、当該水酸基形成工程 S 1 を行った後の被接合基体 1 a, 1 b において、積層工程 S 2, 接合工程 S 3 を経て接合した場合の接合状況も観察したところ、実施例 2 と同様の結果が得られた。

[0079] したがって、以上のような実施例 3 によれば、実施例 1, 2 と同様の作用効果を奏する他に、以下に示すことが言える。すなわち、たとえ水酸基形成工程 S 1 の供給流量比が一定であっても、不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスの供給流量、供給時間を適宜調整することにより、被接合面 1 0 に形成する水酸基の量が必要以上に多くなり過ぎないようにでき、水分の発生を抑制することもできることから、被接合基体 1 a, 1 b を所望通りに接合し易くなることが判る。

[0080] 《実施例 4》

本実施例 4 では、被接合面 10 に金属配線（電極）が設けられている被接合基体 1 について、工程 S 1 ～ S 3 を経てハイブリッド接合することを検討した。

[0081] 例えば、銅を用いて成る金属配線が被接合面 10 に設けられている被接合基体 1 において、工程 S 1 ～ S 3 を経てハイブリッド接合しようとする場合、各被接合基体 1 の被接合面 10 の金属配線が設けられている領域（以下、単に金属配線領域）は、以下に示すようなメカニズムで接合（Cu-Cu 直接接合）されるものと考えられる。

[0082] すなわち、各被接合基体 1 の金属配線領域は、接合工程 S 3 において、まず各金属配線領域の水酸基が拡散によって除去され、その後に当該各金属配線領域が相互拡散（Cu 分子の相互拡散）することにより、互いに接合することとなる。したがって、各被接合基体 1 の金属配線領域を接合するという観点では、水酸基は、当該接合を阻害する要因（以下、単に金属接合阻害要因と適宜称する）となり得ることが判る。また、各被接合基体 1 の金属配線領域に酸化膜（Cu 酸化膜）が形成されている場合や、当該金属配線領域に水分が残存している場合には、当該酸化膜や水分も金属接合阻害要因となり得る。

[0083] 一方、金を用いて成る金属配線が被接合面 10 に設けられている被接合基体 1 の場合には、当該金属配線の酸化が起こり難く、比較的ハイブリッド接合に適しており、接合工程 S 3 の脱水縮合反応に係る加熱を省略できる可能性もある。しかしながら、各被接合基体 1 の金属配線領域に水酸基や水分が残存している場合には、当該水酸基や水分が金属接合阻害要因となってしまう。

[0084] <検証>

そこで、前記のように銅または金を用いて成る金属配線が設けられている被接合基体 1 a, 1 b において、実施例 2, 3 の検証条件と同様の工程 S 1 ～ S 3 を経て接合した場合の接合状況を観察したところ、当該実施例 2, 3 と同様の結果が得られた。この結果により、水酸基形成工程 S 1 のラジカル

反応においては、被接合面 10 に形成する水酸基の量が必要以上に多くなり過ぎず、水分の発生が抑制されていることが判る。

[0085] したがって、被接合基体 1 a, 1 b の被接合面 10 に金属配線が設けられている場合であっても、工程 S 1 ~ S 3 を経てハイブリッド接合することにより、被接合面 10 に形成する水酸基の量が必要以上に多くなり過ぎないようにでき、水分の発生を抑制することもできることから、当該被接合基体 1 a, 1 b を所望通りに十分接合できることが判る。

[0086] 《実施例 5》

シリコン酸化膜 (SiO_2 膜) が設けられているシリコン基板は、被接合基体 1 として適用した場合、当該シリコン酸化膜の表面 (被接合面 10) に残存する水分や、接合工程 S 3 の脱水縮合反応により発生する水分を、当該脱水縮合反応においてシリコン酸化膜中に拡散、すなわち被接合面 10 から除去し易くなる可能性があるため、直接接合分野では期待されている。

[0087] 例えば、被接合基体 1 の被接合面 10 側が凹凸状の場合には、工程 S 1 ~ S 3 を行う前に、予め CVD 法等の酸化膜形成工程により当該被接合面 10 側にシリコン酸化膜を形成 (凹凸以上の膜厚で形成) したり、必要に応じて当該シリコン酸化膜表面を CMP (化学的機械研磨) 等で平坦化处理することにより、当該シリコン酸化膜に平坦な被接合面 10 を設けることが可能となる。

[0088] ところで、被接合基体 1 の被接合面 10 側が平坦状であっても、その被接合面 10 側に CVD 法等によりシリコン酸化膜を形成する場合には、当該形成後のシリコン酸化膜表面において平坦化处理が必要になる場合がある。

[0089] 例えば、一般的な CVD 法等によるシリコン酸化膜は、比較的高温下 (例えば 200℃ 超) で形成されるものであるため、被接合基体 1 とシリコン酸化膜との両者において熱膨張係数の差が存在している場合には、当該両者の熱歪 (反り) が起こり易い。すなわち、前記のような高温雰囲気下で被接合基体 1 にシリコン酸化膜を形成した後、その被接合基体 1 を室温雰囲気下に移動させると、温度変化による熱歪が生じてしまう。

- [0090] そこで、本実施例 5 では、特許文献 5，6 に示す CVD 法や ALD 法が、一般的な CVD 法等よりも比較的低温（例えば、室温程度～100℃）でラジカル反応を利用してシリコン酸化膜を形成できるものであって、水酸基形成工程 S1 に適用可能なガス供給系を利用していることに着目し、図 6 に示すようなチャンバ 2C を構成した。
- [0091] 図 6 に示すチャンバ 2C は、チャンバ 2A，2B と同様の構成であって、異なる点は、当該チャンバ 2C 内にシリコン酸化膜を形成するための原料ガスを供給できるように、原料ガス供給部 7 を備えていることである。このチャンバ 2C は、その他に、図 6 に示すようにチャンバ 2C 内に不活性ガスを供給する不活性ガス供給部 8 や、図 5 に示すような支持部 6 や、当該支持部 6 に支持された被接合基体 1 を加温可能な加温部を備えていても良い。
- [0092] 原料ガスは、シリコン酸化膜を形成する元素である Si を構成元素として含んでいるものであれば良く、種々の態様を適用することが可能である。一例としては、TEOS（TetraEthyl OrthoSillicate），HMDS-O（ヘキサメチルジシロキサン），HMDS-N（ヘキサメチルジシラザン）等を含む有機ガスソースの群から適宜選択された一種以上を適用することが挙げられる。
- [0093] 不活性ガスにおいては、例えばチャンバ 2 内をガスパージ等する場合に適用可能なものであれば良く、その一例としては N₂，Ar，He 等の不活性ガスが挙げられる。
- [0094] このようなチャンバ 2C によれば、特許文献 5，6 と同様に、不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスの両者のラジカル反応を利用した CVD 法または ALD 法の酸化膜形成工程により、当該チャンバ 2C 内に収容した被接合基体 1 の一端側面（被接合面 10 側）に対し不飽和炭化水素ガス，オゾンガス，原料ガスを適宜供給して、当該一端側面にシリコン酸化膜（図示省略）を設けることができる。そして、引き続きチャンバ 2C 内に収容した状態の被接合基体 1 のシリコン酸化膜の表面（被接合面 10）に対し、水酸基形成工程 S1 により不飽和炭化水素ガス，オゾンガスを適宜供給することにより、

当該表面に水酸基を形成することができる。

[0095] 前記のようにチャンバ2 Cに支持部6や加温部が備えられている場合には、2つの被接合基体1 a, 1 bそれぞれの一端側面（被接合面1 0側）に対して酸化膜形成工程、水酸基形成工程S 1を行うことができるだけでなく、積層工程S 2, 接合工程S 3も行うことができる。

[0096] したがって、以上のようなチャンバ2 Cによれば、同一のチャンバ2 C内において、*i n - s i t u*で被接合基体1 a, 1 bの酸化膜形成工程、工程S 1～S 3を行うことができ、被接合基体1の熱歪を抑制することが可能となる。

[0097] <検証>

まず、支持部6や加温部を備えたチャンバ2 C内に、シリコン基板を被接合基体1 a, 1 bとして収容し、前記のように不飽和炭化水素ガスおよびオゾンガスの両者のラジカル反応を利用したC V D法またはA L D法の酸化膜形成工程を行うことにより、当該被接合基体1 a, 1 bの被接合面1 0側にシリコン酸化膜を形成した。そして、当該シリコン酸化膜を形成した被接合基体1 a, 1 bにおいて、実施例2, 3の検証条件と同様の工程S 1～S 3を経て接合した場合の接合状況を観察したところ、当該実施例2, 3と同様の結果が得られ、当該被接合基体1 a, 1 bの熱歪による影響は観られなかった。

[0098] したがって、以上のような実施例5によれば、実施例2～4と同様の作用効果を奏する他に、以下に示すことが言える。すなわち、*i n - s i t u*で被接合基体1の酸化膜形成工程、工程S 1～S 3を行うことができるため、被接合基体1 a, 1 bを所望通りに、かつ効率良く接合できることが判る。

[0099] 以上、本発明において、記載された具体例に対してのみ詳細に説明したが、本発明の技術思想の範囲で多彩な変更等が可能であることは、当業者にとって明白なことであり、このような変更等が特許請求の範囲に属することは当然のことである。例えば、実施例1～5に示した接合方法は、それぞれ別々に適用しても良く、互いに適宜組み合わせても適用しても良い。

[0100] また、被接合基体 1 a, 1 b に設けられる金属配線においては、銅または金を用いて成るものに限定されず、その他に、タングステンやアルミニウム等の種々の金属の群から適宜選択されたものを用いて成るものも挙げられる。

請求の範囲

- [請求項1] チャンバ内に收容した被接合基体の被接合面に水酸基を形成する水酸基形成工程と、
前記水酸基を形成した2個の前記被接合基体を被接合面にて重ね合わせて積層する積層工程と、
前記積層した状態の各被接合基体を加熱することにより、当該各被接合基体を被接合面にて接合する接合工程と、
を有し、
前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内に收容した被接合基体の被接合面に対し、不飽和炭化水素ガスおよびオゾン濃度50体積%超のオゾンガスをそれぞれ供給することにより、当該不飽和炭化水素ガスおよび当該オゾンガスの両者のラジカル反応により発生するOHラジカルを当該被接合面に曝露して、当該被接合面に対して水酸基を形成し、
前記接合工程は、前記加熱によって前記水酸基を脱水縮合反応させることを特徴とする基体の接合方法。
- [請求項2] 前記チャンバには、
前記チャンバ内に前記不飽和炭化水素ガスを供給する不飽和炭化水素ガス供給部と、
前記チャンバ内に前記オゾンガスを供給するオゾンガス供給部と、
前記チャンバ内のガスを吸気して当該チャンバ外に排出するガス排出部と、
が備えられており、
前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内を減圧状態にして行うことを特徴とする請求項1記載の基体の接合方法。
- [請求項3] 前記水酸基形成工程により、前記被接合基体の被接合面の水接触角を $4^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲内にすることを特徴とする請求項1または2記載の基体の接合方法。

- [請求項4] 前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内に対する前記不飽和炭化水素ガスおよび前記オゾンガスの両者の供給流量比を調整することにより、前記被接合基体の被接合面に対する水酸基の量を制御することを特徴とする請求項3記載の基体の接合方法。
- [請求項5] 前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内に対する前記不飽和炭化水素ガスおよび前記オゾンガスの両者の供給流量比が一定となるように、当該両者の供給流量および供給時間を調整することにより、前記被接合基体の被接合面に対する水酸基の量を制御することを特徴とする請求項3記載の基体の接合方法。
- [請求項6] 前記各被接合基体の被接合面には、銅、金、タングステン、アルミニウムのうち何れかを用いてなる金属配線がそれぞれ設けられており、
- 前記接合工程により、前記各被接合基体それぞれに設けられた金属配線を互いに接合することを特徴とする請求項1または2記載の基体の接合方法。
- [請求項7] 前記チャンバは、当該チャンバ内に前記各被接合基体をそれぞれ支持する支持部を、備え、
- 前記支持部は、前記各被接合基体を、それぞれの被接合面が互いに対向した姿勢で、当該対向する方向に対して接離自在に移動できるように支持することを特徴とする請求項1または2記載の基体の接合方法。
- [請求項8] 前記各被接合基体の被接合面は、前記水酸基形成工程よりも前工程である酸化膜形成工程によって予め当該各被接合基体それぞれの一端側面に設けられたシリコン酸化膜の表面であることを特徴とする請求項1または2記載の基体の接合方法。
- [請求項9] 前記水酸基形成工程により、前記被接合基体の被接合面の水接触角を $4^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲内にすることを特徴とする請求項8記載の基体の接合方法。

- [請求項10] 前記チャンバは、前記シリコン酸化膜を形成する元素であるS iを構成元素として含んでいる原料ガスを前記チャンバ内に供給する原料ガス供給部を、更に備えており、
前記酸化膜形成工程は、
前記不飽和炭化水素ガスおよび前記オゾンガスの両者のラジカル反応を利用した化学気相成長法または原子層堆積法により、前記チャンバ内に収容した前記被接合基体の一端側面に対し、前記不飽和炭化水素ガスと、前記オゾンガスと、前記原料ガスと、を供給して前記シリコン酸化膜を設けたことを特徴とする請求項8記載の基体の接合方法。
- [請求項11] 前記チャンバは、当該チャンバ内に前記各被接合基体をそれぞれ支持する支持部を、備え、
前記支持部は、前記各被接合基体を、それぞれの被接合面が互いに対向した姿勢で、当該対向する方向に対して接離自在に移動できるように支持することを特徴とする請求項10記載の基体の接合方法。
- [請求項12] 前記不飽和炭化水素ガスは、プロピレン、アセチレン、ブタジエン、ベンゼン、トルエン、Oーキシレン、スチレン、 α ーブチレン、1, 3ーブタジエン、1, 2ーブタジエン、3ーメチルー1, 2ーブタジエン、2ーメチルー1, 3ーブタジエン、1, 3ーペンタジエン、2, 3ージメチルー1, 3ーブタジエンのうち何れかから成ることを特徴とする請求項1または2記載の基体の接合方法。
- [請求項13] 前記各被接合基体それぞれは、シリコン基板、ガラス基板、G a N基板、S i C基板、ダイヤモンド基板、前記被接合基体の一端側面にシリコン酸化膜が設けられている基板、金属基板、フィルム状基板の群から選択された同種または異種の基板であることを特徴とする請求項1または2記載の基体の接合方法。
- [請求項14] 前記原料ガスは、T E O S, H M D SーO, H M D SーNを含む有機ガスソースの群から選択された一種以上から成ることを特徴とする請求項10または11記載の基体の接合方法。

補正された請求の範囲

[2023年11月9日(09.11.2023)国際事務局受理]

【請求項 1】（補正後）

チャンバ内に收容した被接合基体の被接合面に水酸基を形成する水酸基形成工程と、

前記水酸基を形成した 2 個の前記被接合基体を被接合面にて重ね合わせて積層する積層工程と、

前記積層した状態の各被接合基体を加熱することにより、当該各被接合基体を被接合面にて接合する接合工程と、

を有し、

前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内に收容した被接合基体の被接合面に対し、不飽和炭化水素ガスおよびオゾン濃度 50 体積%超のオゾンガスをそれぞれ供給することにより、当該不飽和炭化水素ガスおよび当該オゾンガスの両者のラジカル反応により発生する OH ラジカルを当該被接合面に曝露して、当該被接合面に対して水酸基を形成して当該被接合面の水接触角を $4^{\circ} \sim 10^{\circ}$ の範囲内にし、

前記接合工程は、前記加熱によって前記水酸基を脱水縮合反応させることを特徴とする基体の接合方法。

【請求項 2】

前記チャンバには、

前記チャンバ内に前記不飽和炭化水素ガスを供給する不飽和炭化水素ガス供給部と、

前記チャンバ内に前記オゾンガスを供給するオゾンガス供給部と、

前記チャンバ内のガスを吸気して当該チャンバ外に排出するガス排出部と、

が備えられており、

前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内を減圧状態にして行うことを特徴とする請求項 1 記載の基体の接合方法。

【請求項 3】（削除）

【請求項 4】（補正後）

前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内に対する前記不飽和炭化水素ガスおよ

び前記オゾンガスの両者の供給流量比を調整することにより、前記被接合基体の被接合面に対する水酸基の量を制御することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基体の接合方法。

【請求項 5】（補正後）

前記水酸基形成工程は、前記チャンバ内に対する前記不飽和炭化水素ガスおよび前記オゾンガスの両者の供給流量比が一定となるように、当該両者の供給流量および供給時間を調整することにより、前記被接合基体の被接合面に対する水酸基の量を制御することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基体の接合方法。

【請求項 6】

前記各被接合基体の被接合面には、銅，金，タングステン，アルミニウムのうち何れかを用いてなる金属配線がそれぞれ設けられており、

前記接合工程により、前記各被接合基体それぞれに設けられた金属配線を互いに接合することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基体の接合方法。

【請求項 7】

前記チャンバは、当該チャンバ内に前記各被接合基体をそれぞれ支持する支持部を、備え、

前記支持部は、前記各被接合基体を、それぞれの被接合面が互いに対向した姿勢で、当該対向する方向に対して接離自在に移動できるように支持することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基体の接合方法。

【請求項 8】

前記各被接合基体の被接合面は、前記水酸基形成工程よりも前工程である酸化膜形成工程によって予め当該各被接合基体それぞれの一端側面に設けられたシリコン酸化膜の表面であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基体の接合方法。

【請求項 9】（削除）

【請求項 10】

前記チャンバは、前記シリコン酸化膜を形成する元素である Si を構成元素として含んでいる原料ガスを前記チャンバ内に供給する原料ガス供給部を、更に備えており、

前記酸化膜形成工程は、

前記不飽和炭化水素ガスおよび前記オゾンガスの両者のラジカル反応を利用した化学気相成長法または原子層堆積法により、前記チャンバ内に収容した前記被接合基体の一端側面に対し、前記不飽和炭化水素ガスと、前記オゾンガスと、前記原料ガスと、を供給して前記シリコン酸化膜を設けたことを特徴とする請求項 8 記載の基体の接合方法。

【請求項 1 1】

前記チャンバは、当該チャンバ内に前記各被接合基体をそれぞれ支持する支持部を、備え、

前記支持部は、前記各被接合基体を、それぞれの被接合面が互いに対向した姿勢で、当該対向する方向に対して接離自在に移動できるように支持することを特徴とする請求項 1 0 記載の基体の接合方法。

【請求項 1 2】

前記不飽和炭化水素ガスは、プロピレン、アセチレン、ブタジエン、ベンゼン、トルエン、オキシレン、スチレン、 α -ブチレン、1, 3-ブタジエン、1, 2-ブタジエン、3-メチル-1, 2-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンのうち何れかから成ることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基体の接合方法。

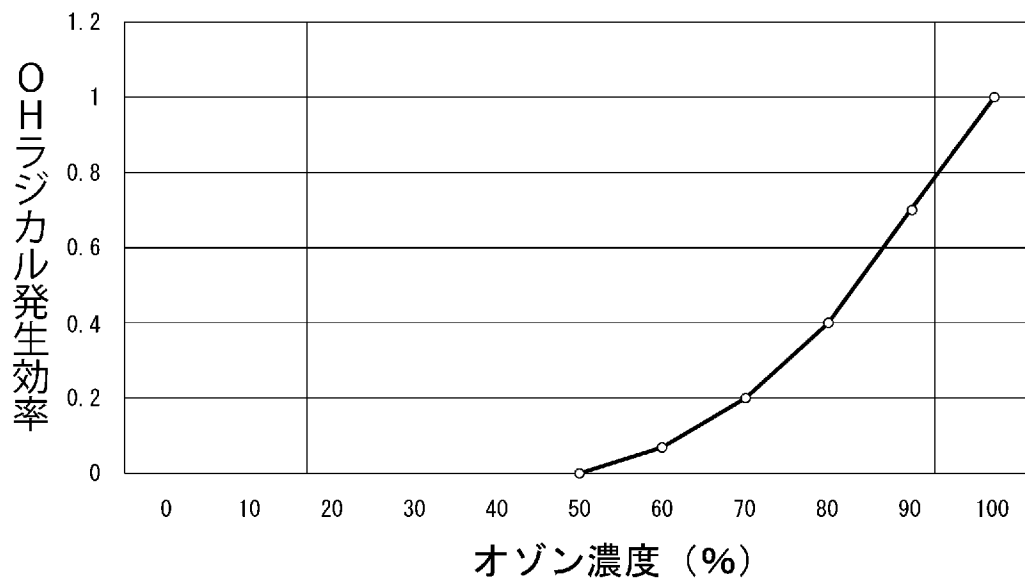
【請求項 1 3】

前記各被接合基体それぞれは、シリコン基板、ガラス基板、GaN 基板、SiC 基板、ダイヤモンド基板、前記被接合基体の一端側面にシリコン酸化膜が設けられている基板、金属基板、フィルム状基板の群から選択された同種または異種の基板であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の基体の接合方法。

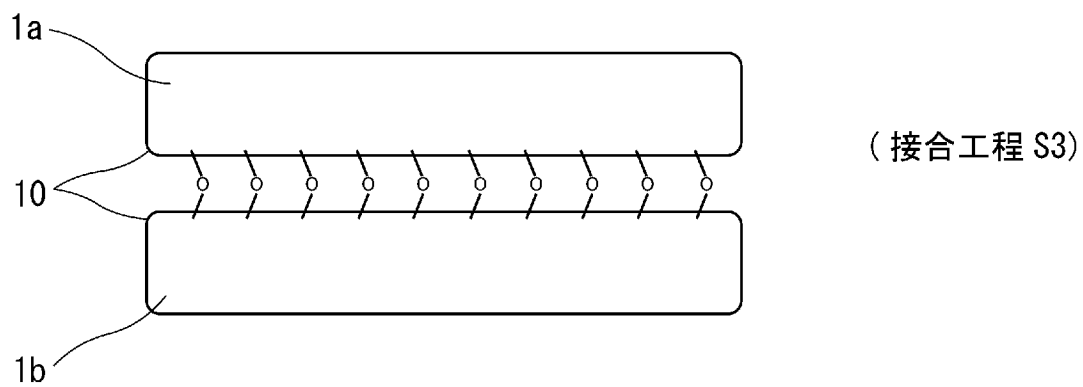
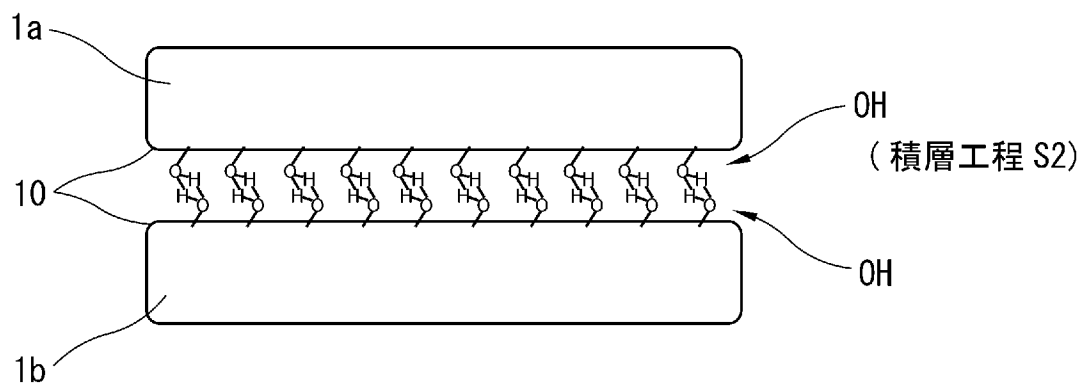
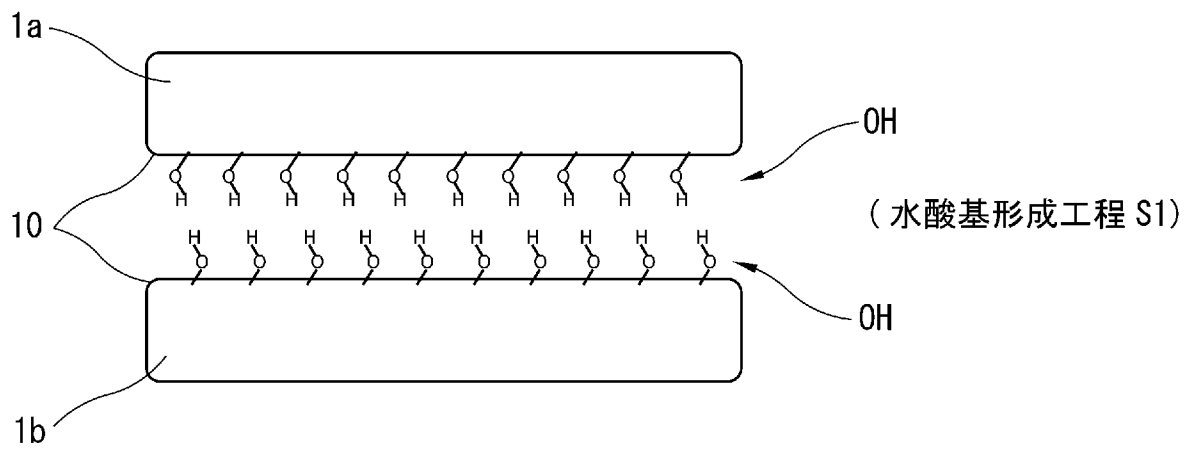
【請求項 1 4】(補正後)

前記原料ガスは、TEOS, HMDS-O, HMDS-Nを含む有機ガスソースの群から選択された一種以上から成ることを特徴とする請求項 1 0 記載の基体の接合方法。

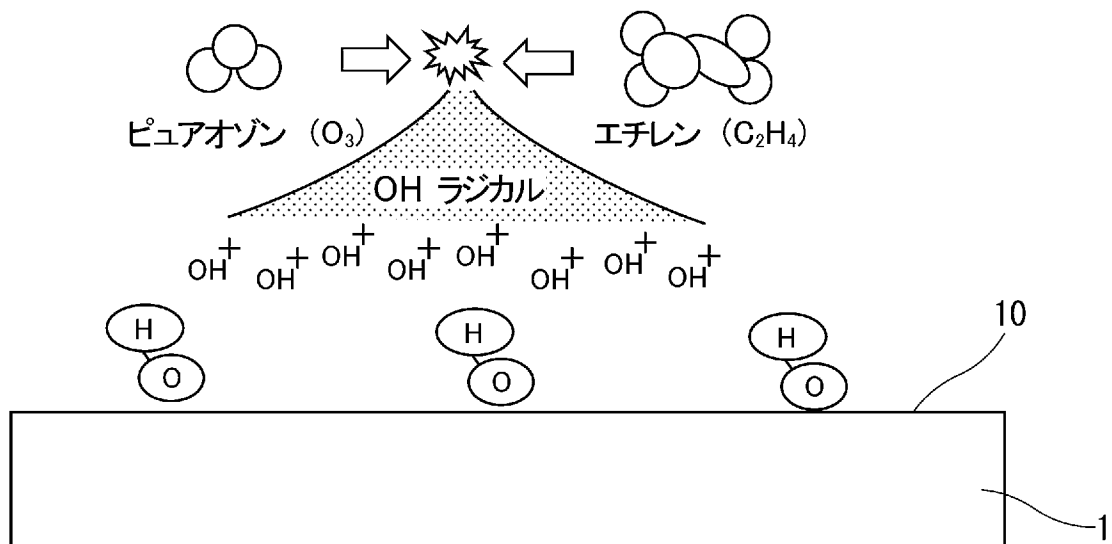
[図1]



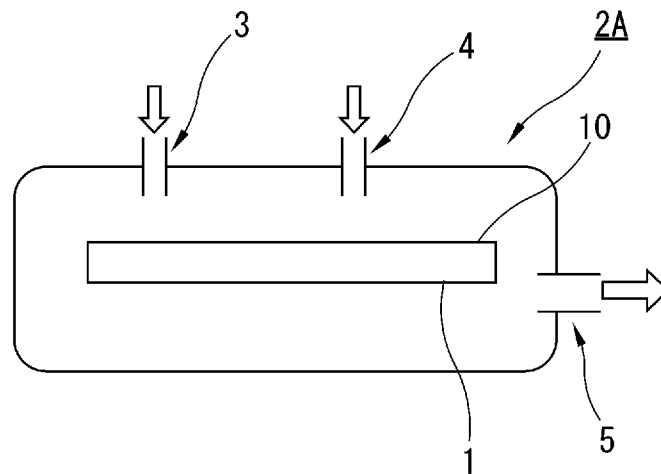
[図2]



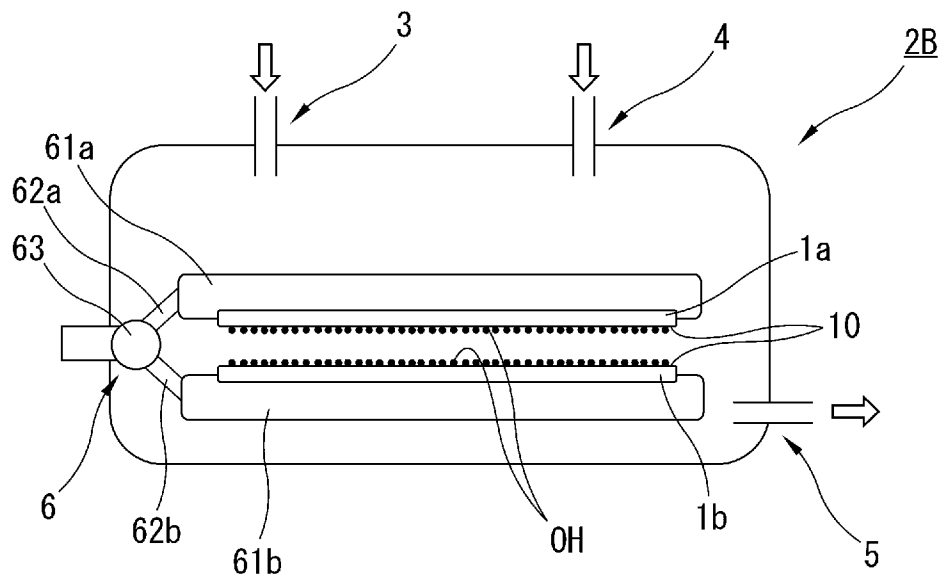
[図3]



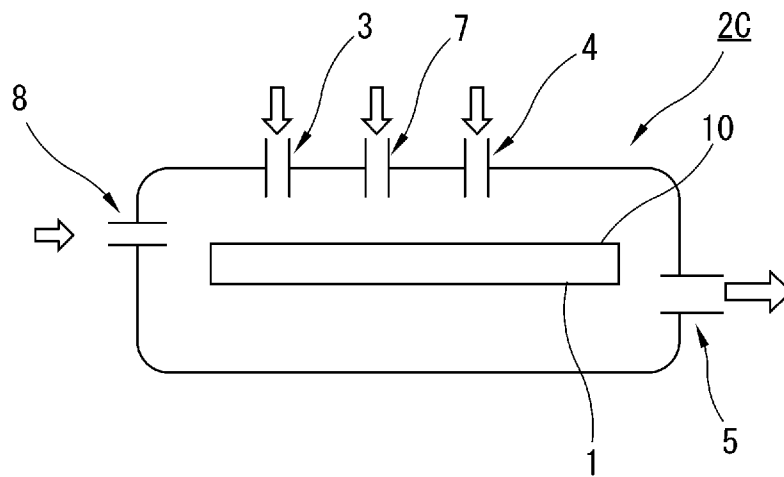
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01L 21/02**(2006.01)i; **B23K 20/00**(2006.01)i

FI: H01L21/02 B; B23K20/00 310A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/02; B23K20/00; H01L21/31; H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-125325 A (TOWERJAZZ PANASONIC SEMICONDUCTOR CO., LTD.) 09 August 2018 (2018-08-09) paragraphs [0001], [0010]-[0033], [0037], [0055]	1, 2, 4-8, 10-14
A		3, 9
Y	WO 2019/187337 A1 (MEIDENSHA CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03) paragraphs [0022]-[0074]	1, 2, 4-8, 10-14
Y	WO 2020/170482 A1 (MEIDENSHA CORP.) 27 August 2020 (2020-08-27) paragraphs [0026]-[0072]	1, 2, 4-8, 10-14
Y	WO 2021/053904 A1 (MEIDENSHA CORP.) 25 March 2021 (2021-03-25) paragraphs [0022]-[0065]	1, 2, 4-8, 10-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 September 2023

Date of mailing of the international search report

12 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/023050

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-125325	A	09 August 2018	(Family: none)	
WO	2019/187337	A1	03 October 2019	US 2021/0028011 A1 paragraphs [0043]-[0095] KR 10-2020-0111807 A CN 111902564 A	
WO	2020/170482	A1	27 August 2020	US 2022/0090262 A1 paragraphs [0045]-[0092] US 2022/0364235 A1	
WO	2021/053904	A1	25 March 2021	US 2022/0411932 A1 paragraphs [0027]-[0076]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/02(2006.01)i; B23K 20/00(2006.01)i FI: H01L21/02 B; B23K20/00 310A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01L21/02; B23K20/00; H01L21/31; H01L21/316		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2018-125325 A（パナソニック・タワージャズセミコンダクター株式会社） 09.08.2018（2018-08-09） 段落[0001], [0010]-[0033], [0037], [0055]	1, 2, 4-8, 10-14
A		3, 9
Y	WO 2019/187337 A1（株式会社明電舎）03.10.2019（2019-10-03） 段落[0022]-[0074]	1, 2, 4-8, 10-14
Y	WO 2020/170482 A1（株式会社明電舎）27.08.2020（2020-08-27） 段落[0026]-[0072]	1, 2, 4-8, 10-14
Y	WO 2021/053904 A1（株式会社明電舎）25.03.2021（2021-03-25） 段落[0022]-[0065]	1, 2, 4-8, 10-14
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05.09.2023	国際調査報告の発送日 12.09.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 平野 崇 5F 3657 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/023050

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-125325	A	09.08.2018	(ファミリーなし)	
WO	2019/187337	A1	03.10.2019	US 2021/0028011 A1	
				段落[0043]-[0095]	
				KR 10-2020-0111807 A	
				CN 111902564 A	
WO	2020/170482	A1	27.08.2020	US 2022/0090262 A1	
				段落[0045]-[0092]	
				US 2022/0364235 A1	
WO	2021/053904	A1	25.03.2021	US 2022/0411932 A1	
				段落[0027]-[0076]	