

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002)

PCT

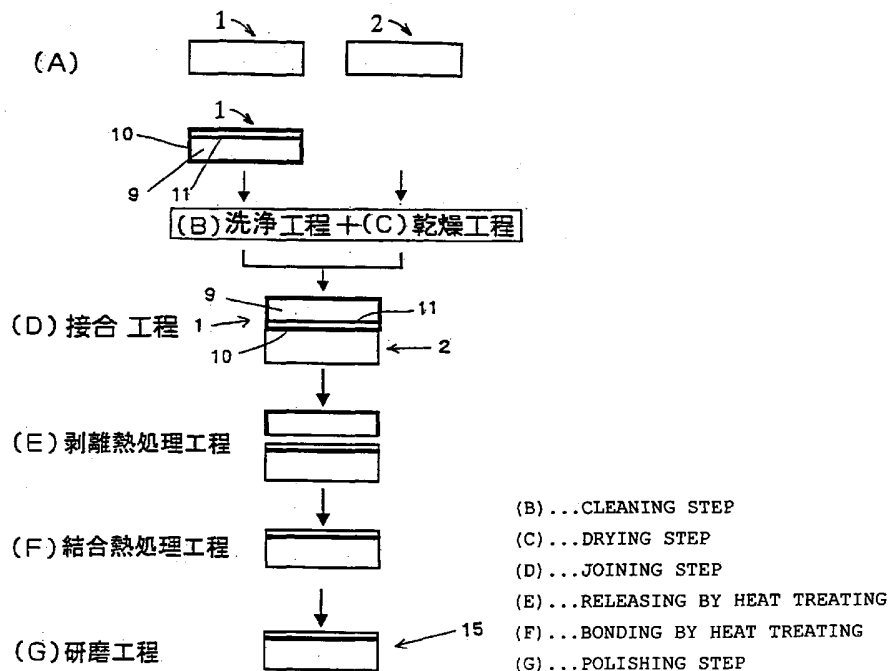
(10) 国際公開番号
WO 02/086975 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 27/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03522
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 9 日 (09.04.2002)
- (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2001-119457 2001 年 4 月 18 日 (18.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 4 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 横川 功
- (54) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA,Mikio); 〒111-0041 東京都台東区元浅草 2 丁目 6 番 4 号 上野三生ビル 4 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR BONDED SUBSTRATES

(54) 発明の名称: 貼り合せ基板の製造方法



(57) Abstract: A production method for bonded substrates comprising the step of joining at least two substrates, and the step of heat treating the joined substrates to firmly bond them, characterized in that the cleaning step of removing contaminants is carried out at least prior to joining the substrates, and then the step of drying cleaned substrate surfaces is carried out without using a water substituting method to leave water content on unjoined substrates, thereby increasing the joining strength

[続葉有]



WO 02/086975 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

of the joined substrates. The production method for a bonded substrate as described above can produce, with high productivity and yield, substrates enhanced in joining strength at the joint interface between joined substrates and free from defects such as voids and blisters at the joint interface between bonded substrates after bonded by heat treating.

(57) 要約:

本発明によれば、少なくとも二枚の基板を接合する工程と、該接合した基板に熱処理を加えて強固に結合する工程を有する貼り合せ基板の製造方法において、少なくとも前記基板を接合する前に該基板表面の汚染物質を除去する洗浄工程を行い、次に洗浄された基板表面を乾燥させる工程を行い、当該乾燥工程では水置換法を用いないこととして、接合前の基板上に水分を残すことによって、基板を接合した後の接合強度を高めることを特徴とする貼り合せ基板の製造方法が提供される。これにより、接合基板の接合界面の接合強度が向上し、結合熱処理後の貼り合せ基板の結合界面にボイド不良やブリストア不良のない基板を高い生産性と歩留りで製造する貼り合せ基板の製造方法が提供される。

明 細 書

貼り合せ基板の製造方法

5 技術分野

本発明は、貼り合せ基板の製造において、材料となる基板を貼り合わせる前の洗浄工程と乾燥工程に関するものである。

背景技術

- 10 貼り合せ基板の製造では、単一または複数種類の材料となる基板を洗浄・乾燥してから、材料基板の接合を行う。その後、接合した基板の接合界面の接合強度を高める熱処理を加えて強固に結合した後、一方の基板を薄膜化することで貼り合せ基板が製造される。ここで、材料基板の洗浄工程の次に行われる乾燥工程は、通常揮発性の高い有機溶剤の一種
- 15 であるIPA（イソプロピルアルコール）の加熱蒸気中に基板を入れて、凝縮IPAで基板表面上に付着した水分を置換しながら、基板を蒸気温度まで昇温させて乾燥する方法（以下、IPA蒸気乾燥法と呼ぶ）に代表される水置換法で行われている。

- 貼り合せ基板の製造において、材料基板を接合する際、材料基板の接
- 20 合面にパーティクルや有機物が存在すると、パーティクルや有機物が接合界面の接合を妨げ、接合界面に未接合部を形成してしまう。これが、結合熱処理後の貼り合せ基板の結合界面にボイド不良やブリスター不良を引き起こす。特に、接合界面の接合力が弱い場合は、結合熱処理を行ってもボイド不良やブリスター不良が発生し易く、また、そのサイズも
- 25 大きくなる傾向にある。

図2は、これらの欠陥が発生した貼り合せ基板の例として、SOIウエーハの縦断面を模式化した図である。

SOIウエーハはベースウエーハ2の上に酸化膜10と活性シリコン

層 9 が積層されているが、ボイド不良 1 3 やブリスター不良 1 2 によりこれらの層の未結合部を発生させている。

従来から行われている貼り合せ基板の製造では、材料基板の洗浄工程後に行う乾燥工程では、上記したような IPA 蒸気乾燥法などの水置換
5 法が用いられている。この水置換法により乾燥させた基板を用いて貼り合せ基板を作製すると、上記ボイド不良やブリスター不良が発生し易く、貼り合せ基板の生産性や歩留りを低下させていた。

ここで、水置換法とは、基板表面上に付着した水分を、揮発性の高い有機溶剤に置換して迅速に基板乾燥を行う方法である。置換溶剤として
10 は工業的に最も使用し易い IPA が広く使用されている。

さらに、IPA 蒸気乾燥法は、火災が起きる可能性があるので、その安全対策に多額の設備投資が必要であった。また、IPA は高純度薬品であるため高価で、その使用により製造コストを高くしていた。

15 発明の開示

そこで本発明は、このような従来の問題点に鑑みなされたもので、材料基板を接合前に洗浄工程を行い、次に行う乾燥工程を適正化することにより、接合基板の接合界面の接合強度を向上させ、結合熱処理後の貼り合せ基板の結合界面にボイド不良やブリスター不良のない貼り合せ基
20 板を高い生産性と歩留りで製造することができる貼り合せ基板の製造方法を提供することを主たる目的とする。

上記課題を解決するため、本発明の貼り合せ基板の製造方法に係る発明は、少なくとも二枚の基板を接合する工程と、該接合した基板に熱処理を加えて強固に結合する工程を有する貼り合せ基板の製造方法において、少なくとも前記基板を接合する前に該基板表面の汚染物質を除去する洗浄工程を行い、次に洗浄された基板表面を乾燥させる工程を行い、
25 当該乾燥工程では水置換法を用いないこととして、接合前の基板上に水分を残すことによって、基板を接合した後の接合強度を高めることを特

徴としている。

このように、基板を接合する前に基板表面の汚染物質を除去する洗浄工程を行い、次に洗浄された基板表面を乾燥させる工程を行い、当該乾燥工程では水置換法を用いないこととして、接合前の基板表面上に水分を残すことによって基板を接合すれば、水素結合、シラノール基結合等によって強力に接合強度を高めることができる。そしてこの接合基板を結合熱処理によって結合させれば、結合界面に強固な結合強度を有する貼り合せ基板を製造することができると共に、材料となる基板上のパーティクルおよび有機物汚染を低減できるので、結合熱処理後の結合界面にボイド不良やブリスター不良のない高品質貼り合せ基板を高い生産性と高い歩留りで製造することができる。

この場合、接合後の貼り合せ界面の接合強度を 0.25 N/m^2 以上とすることが好ましい。

このように、本発明によれば、接合後の貼り合せ界面の接合強度を容易に 0.25 N/m^2 以上とすることができ、従って結合熱処理後の貼り合せ基板の結合界面強度を従来のものより高強度に高めることができる。また、この数値以上であれば、例えば水素注入剥離法における剥離を行う際の微小気泡層の剥離強度よりも高いので、接合界面にボイド不良やブリスター不良を発生することはない。

この場合、乾燥工程は、洗浄された基板表面の水分を吸引して除去する工程とすることができる。

この工程は、真空吸引ラインが設置された乾燥台座に材料基板をほぼ垂直に載せ、基板下部より水分を吸引することで、材料基板表面上の水分を除去する工程である。乾燥台座に複数枚数の基板を載せるようにすることで、同時に複数枚数の基板を乾燥できるため、高い生産性が得られる。また、接合工程で使う基板表面に残す水分量を適度にするすることができる。

またこの場合、乾燥工程は、洗浄された基板表面の水分を、基板を高

速回転させて除去する工程とすることができる。

この工程は、材料基板上の水分を基板を高速回転することにより得られる遠心力を用いて除去するもので、通常のスピン乾燥機がこれにあたる。スピン乾燥機の場合も、基板表面上に残す水分量を適度にすることができる。

さらにこの場合、洗浄工程は、最終リンスを温水で行う工程であり、次の乾燥工程は、前記洗浄された基板表面の温水を蒸発除去する工程とすることができる。

このように、洗浄工程における最終リンス槽のリンス液を温水とし、最終リンス槽からゆっくりと基板を引き上げることで、材料基板表面上の温水を蒸発させ、材料基板の水分を除去することができる。この場合、乾燥を確実にを行うため、材料基板にIR照射を行っても良い。また、基板を同時に複数枚処理できるので生産性が高い。さらに基板表面上に残す水分量を適度にすることが可能である。

ここで本発明の貼り合せ基板の製造方法に係る発明は、貼り合せ基板の材料となる基板を、シリコン基板とすることが好ましく、また酸化膜付きシリコン基板とすることが好ましく、さらには水素、希ガスまたはハロゲンガスが注入されたものとすることができる。

このように、貼り合せ基板の材料となる基板は、デバイスの種類、用途に応じて複数種類の基板を組み合わせ使用されるが、中でもシリコン基板、酸化膜付きシリコン基板あるいは水素、希ガスまたはハロゲンガスが注入されたシリコン基板を使用し、本発明の洗浄工程、乾燥工程を適用して貼り合せ基板を製造すれば、強力な接合強度と強固な結合強度が得られるとともに、汚染、欠陥のない貼り合せ基板を提供することができる。

さらに本発明によれば、前記製造方法で製造された、パーティクルや有機物汚染のない材料基板が水分によって強力に接合され、さらに結合熱処理によって結合界面強度が高められているとともに、結合界面にボ

イド不良やブリスター不良のない貼り合せ基板が提供される。

5 以上説明したように本発明によれば、接合前の洗浄工程後の乾燥工程において、水置換法を用いない乾燥法を用いて接合前の材料基板上に水分を残すことにより、接合後の接合界面の接合強度を格段に高めることができる。また材料基板が静電気で帯電しなくなるので、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のサイズのパーティクルによる汚染が低減する。さらに有機溶剤を使用しないため、有機物汚染も低減する。従って、貼り合せ基板の結合界面からボイド不良やブリスター不良が低減し、貼り合せ基板の生産歩留りが著しく向上する。さらに、水置換法のように薬品を使用しないため、
10 安全に操業できると共に、薬品代および安全対策のための設備が不要となり、製造コストを引き下げることができる。

図面の簡単な説明

15 図1は、本発明に係る貼り合せ基板製造の一実施形態を示す工程図である。

図2は、貼り合せ基板のブリスター不良およびボイド不良を示す説明図である。

図3は、材料基板を 200°C 以下で接合した場合の接合基板の接合界面の接合状態を表す説明図である。

20 図4は、材料基板を接合後、 $200\sim 700^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行った後の、接合基板の接合界面の接合状態を示す説明図である。

図5は、TOF-SIMS法を用いて、基板乾燥後の材料基板上のSiOH基の量を乾燥法と比較した図である。

25 図6は、TOF-SIMS法を用いて、基板乾燥後の材料基板上のOHの量を比較した図である。

図7は、ATR-IR法を用いて、基板乾燥後の材料基板上の水分を乾燥法と比較した図である。

図8は、吸引乾燥法を示す説明図である。

図 9 は、スピン乾燥法を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

5 本発明者等は、貼り合せ基板の接合工程で得られる接合強度が、例えば水素注入剥離法（イオン注入剥離法、スマートカット法ということがある）における剥離を行う際の微小気泡層（イオン注入層、水素高濃度層ということがある）の剥離強度より弱い場合があり、その原因について鋭意検討を重ねたところ、材料基板の洗浄工程の後に行う乾燥工程に
10 おいて、IPA蒸気乾燥法等の水置換法を用いた場合に弱くなり易いことを見出し、この現象を回避できる乾燥方法と乾燥条件を探索し、諸条件を精査して本発明を完成させたものである。

すなわち、この水置換法によると、基板表面上の水分およびOH基をほぼ完全に揮発してしまうため、貼り合せ基板の接合界面において水素
15 結合を担う水分およびOH基が不足し、接合界面の接合強度が低下していることが判ってきた。

また、乾燥後の基板表面に静電気が帯電し、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のサイズのパーティクルが基板表面上に付着し易い傾向があった。さらに、IPAそれ自身が有機溶剤なので、材料基板の表面を有機物で汚染していた。
20 そこで本発明では、材料基板を洗浄する洗浄工程の後に行う乾燥工程における乾燥法に、IPA蒸気乾燥法等の水置換法を用いないこととして、接合前の基板表面上に水素結合を担う水分とOH基を残すことによって、水素結合を主とする接合が起こり接合界面の接合強度を向上させることとした。またこの残留水分により静電気による材料基板の帯電を
25 防止することができるので、材料基板表面上への $0.2\mu\text{m}$ 以上のサイズのパーティクルの付着を低減させることができる。さらに、水置換法を用いない本乾燥法は、IPA等の有機溶剤を用いていないので、乾燥後の材料基板表面に有機物汚染を引き起こすことはない。

上述した理由から、本発明を用いれば、接合基板の接合界面における接合強度が格段に向上する。従って、結合熱処理後の貼り合せ基板の結合強度が増強され製品歩留りを向上させることができる。

尚、本発明において「接合強度」とは、1000℃以上の高温での結合熱処理を行う前の貼り合せ界面の貼り合せ強度の総称であり、結合熱処理後の「結合強度」とは区別される。

本発明の水置換法を用いず、基板表面に水分を残す乾燥法の例としては、吸引乾燥法がある。

図8に示したように、真空吸引ライン22が設置された乾燥台座21に材料基板Wを垂直に載せ、真空ポンプ23で基板Wの両表面周りに存在するクリーンエアを気流として吸引すると同時に基板Wの両表面上の水滴や水膜を吸引除去して乾燥させる方法である。この方法によれば、材料基板表面上の水分量を必要以上に低減させずに適度な量にすることができるので、接合に要する水分を基板表面上に残して乾燥することができる。また、乾燥台座に複数枚数の基板を載置可能とすることで、同時に多数の基板を乾燥することができるので、生産性の向上を図ることができる。

また、本発明の乾燥工程には、いわゆるスピン乾燥機を使用することができる。

図9に示したスピン乾燥機25は、モーター26で高速回転する支持台27を有するもので、支持台27上に材料基板Wを載置し、材料基板W上の水分を、基板Wを水平状態で高速回転することにより発生する遠心力を用いて、材料基板上の水分の除去を行う。この場合も、材料基板の表面上に残す水分量を適度にすることができる。

また、本発明では、洗浄工程における最終リンス槽のリンス液を温水とし、最終リンス槽からゆっくりと基板を引き上げることで、材料基板上の温水を蒸発させて材料基板の水分を除去する方法（以下、温水引上げ乾燥法と呼ぶ）を用いることもできる。この時、乾燥を確実にするた

め、材料基板に I R（赤外線）照射を行っても良い。また、基板を同時に複数枚処理できるので、生産性が高い。この場合も、乾燥基板表面に残留する水分量を適度な量にすることができる。

以上述べた本発明によれば、従来の水置換法として用いられている I
5 P A 蒸気乾燥法等と比較して、I P A 等の引火性の高い薬品を用いないので、安全に操業できると同時に、多額の設備費を必要とする安全対策および I P A 等の薬品のコストが不要になるので、貼り合せ基板の製造コストを引き下げることができる。なお、本発明では、上記乾燥工程を複数回繰り返して行っても良い。

10 本発明は、S O I（S i l i c o n o n I n s u l a t o r）基板、S O Q（S i l i c o n o n Q u a r t z）基板、誘電体分離基板、酸化膜を介さずシリコンウエーハ同士を接合した基板、その他接合により作製できるあらゆる貼り合せ基板に適用できる。また、洗浄工程と乾燥工程と接合工程が備わる手法であれば、貼り合せ基板のあらゆる
15 作製手法に限定されずに適用できる。

特に、水素注入剥離法による貼り合せ基板の作製では、材料基板内に形成された水素高濃度層で材料基板の剥離を行う。この水素高濃度層の形成にはイオン注入法が用いられるが、基板表面品質を劣化させるため、接合した材料基板を剥離する際の接合界面の接合強度が弱く、接合界面
20 にボイド不良やブリスター不良を発生させ易い欠点がある。しかし、本発明のように基板表面に水分を残す乾燥法を用いることで、接合界面の水素結合を担う水分や O H 基が水置換法よりも格段に増加するので、剥離時の接合界面の接合強度が向上し、ボイド不良やブリスター不良が著しく減少し、接合界面品質と生産歩留りが向上する。

25 このように、水置換法ではなく基板表面に水分を残す乾燥法を使用することで、接合基板の接合界面における接合強度が向上すると同時に、材料基板上からパーティクルおよび有機物汚染が低減するので、結合熱処理によって結合強度が増強され、結合界面にボイド不良やブリスター

不良の無い高品質貼り合せ基板を高生産性および高歩留りで得ることができる。

以下、本発明に係る貼り合わせ基板を製造する方法について図面を参照しながら説明する。

- 5 図1は、本発明に係わる貼り合せ基板の製造方法の一実施形態の概要を示す工程図である。ここでは、貼り合せ基板の作製法的一种である水素注入剥離法を用いたS O I基板の作製を例に説明する。

図1において、材料基板としてベアウエーハを2枚用意する(A)。ベアウエーハには、鏡面研磨ウエーハ、エピタキシャルウエーハ、熱処理
10 基板等様々な基板が存在するが、その種類に関係なく本発明に適用することができる。

まず、ボンドウエーハ1として用意されたベアウエーハの表面に酸化膜10を形成する。表面に酸化膜10が形成されたボンドウエーハ1の表面から水素イオンの注入を行い、所望の深さに均一に水素高濃度層1
15 1を形成する。水素高濃度層11の深さが、得られるS O I層の厚さを決めることになる。

次に、ベースウエーハ2としてはベアウエーハをそのまま用いる。ここで、ボンドウエーハ1をベアウエーハとし、ベースウエーハ2を酸化膜付ウエーハとしても良い。また、共にベアウエーハまたは酸化膜付ウ
20 エーハとしても良い。

これらの材料基板の表面に付着しているパーティクルおよび有機物等を除去するため、材料基板の接合前に洗浄工程を行う(B)。この洗浄工程ではいわゆるR C A洗浄等の洗浄を行い、その後の乾燥工程(C)では水置換法ではなくウエーハ表面に水分を残す方法を採用して、接合前
25 の材料基板上に水分およびO H基を残すようにして乾燥する。

次に、接合工程(D)において、その表面に水分が残っているボンドウエーハ1の表面とベースウエーハ2の表面を接合する。この時、接合工程の雰囲気や材料基板を保管した容器から、パーティクル汚染および

有機物汚染を受け易いので、洗浄工程、乾燥工程を行った後は、出来る限り早く接合工程を行うことが望ましい。

剥離熱処理工程（E）においては、接合した基板を400～600℃程度の低温で熱処理すると、ボンドウエーハ1内に形成された水素高濃度層11に欠陥層が形成される。欠陥層がボンドウエーハ1内部で水平方向に繋がることで、ボンドウエーハ1の剥離を行う。これにより、ボンドウエーハ1の一部がベースウエーハ2上に転写して、SOI基板となる。

結合熱処理工程（F）においては、接合界面の接合力を高めるため、酸化性雰囲気または非酸化性雰囲気で1000℃以上の結合熱処理を行い、強固に結合させて安定化する。最後に研磨工程（G）において、SOI層表面のダメージを除去し、マイクロラフネスを向上させるための研磨を行う。研磨の代わりに水素アニール等の熱処理を行うこともできる。

15 以上の一連の工程により水素注入剥離法によるSOIウエーハ15が完成する。

図3は、200℃以下で接合した接合基板の接合界面における接合状態を説明する概略図である（参考文献：阿部孝夫著、シリコン結晶成長とウエーハ加工、培風館、1994、p. 330）。図3から、接合界面の接合状態は水分およびOH基を主体とした水素結合であることが分かる。従って、接合界面に水分およびOH基が適度に多いときには接合界面の接合強度は向上する。

図4は、接合後、200～700℃で低温熱処理を行った後の、接合基板の接合界面の接合状態を説明する概略図である（参考文献：阿部孝夫著、シリコン結晶成長とウエーハ加工、培風館、1994、p. 330）。この場合、接合界面の接合状態は、シラノール基を主体とした接合であることが分かる。しかしながら、熱処理温度を上げるに従って、接合界面の接合は水素結合からシラノール基による結合へ徐々に変化して

いるので、実際の接合界面の接合は、水素結合とシラノール基結合が混在した状態となっている。従って、接合時において接合界面の水分およびOH基が適度に多いほど、熱処理後の接合強度も向上する。

ところで、水素注入剥離法では、材料基板内に 1×10^{16} ions/cm² 以上の水素が存在すれば、400℃以上の温度で微小欠陥層を形成して剥離が起きる。上述したように、400℃以上の温度では、接合界面の結合状態が、シラノール基による結合と水素結合の混在した状態である。そのため、接合時において、材料基板上に適度に多くの水分およびOH基が存在した方が、接合界面の接合強度を向上させ、ボイド不良やブリスター不良を低減させることができる。

また、水素注入剥離法では、材料基板への水素の注入量を 1×10^{17} ions/cm² 以上とすれば、材料基板内に発生する微小欠陥層が400℃以下でも形成されるため、水素の注入量が多ければ多いほど、剥離熱処理温度を下げることができ、接合界面の接合は水素結合がより主体となる。そのため、接合界面の接合強度が弱く、ボイド欠陥やブリスター不良が発生し易い。それゆえ接合時に、材料基板上に適度に多くの水分およびOH基を存在させ、接合界面の接合強度を向上させることで、低温で剥離させる場合でもボイド不良やブリスター不良を低減させることができる。水素を励起してプラズマ状態で注入することにより剥離工程を室温で行う技術を用いる場合も同様である。

そこで、接合前に行う洗浄工程と乾燥工程を行った後の材料基板上の水分量について、水置換法を用いない吸引乾燥法と水置換法を用いるIPA蒸気乾燥法とで比較を行った。

まず、TOF-SIMS法（飛行時間型2次イオン質量分析法）を用いて、基板乾燥後の材料基板上のSiOH基を測定した結果を示す。図5は、基板表面から検出されたSiOHフラグメントの量を示している。乾燥法による違いを比較し易くするため、30Siで規格化している。その結果、水置換法を用いたIPA蒸気乾燥法よりも、水置換法ではな

い吸引乾燥法の方が、接合界面の接合の担い手となるS i O H基が多いことが分かった。

また、図6は、基板表面から検出されたO Hフラグメントの量を示している。乾燥法による違いを比較し易くするため、30 S iで規格化している。その結果、水置換法を用いたI P A蒸気乾燥法よりも、水置換法ではない吸引乾燥法の方が、接合界面の結合の担い手となるO H基が多いことが分かった。従って、T O F - S I M S法の結果から、吸引乾燥法で乾燥した材料基板の方が、水置換法を用いたI P A蒸気乾燥法よりも、O HおよびS i O H基が多くなることが分かった。

10 続いて、図7に、A T R - I R (A t t e n u a t e d T o t a l R e f l e c t i o n I n f r a r e d) スペクトル法(以下、A T R - I R法と呼ぶ)を用いて、基板乾燥後の材料基板上の水分およびS i O H基を測定した結果を示す。結果は波形で表されるが、乾燥法による違いを比較し易くするため、吸引乾燥法の波形から、I P A蒸気乾燥法の波形を引いた波形で表している。その結果、水分を示す1800
15 c m⁻¹付近のピークが正側に振れ、I P A蒸気乾燥法よりも、吸引乾燥法の方が、水分が多くなる傾向が見られた。ゆえに、A T R - I R法の結果からは、水置換法ではない吸引乾燥法で乾燥した材料基板の方が、水置換法を用いたI P A蒸気乾燥法よりも、水分が多くなることが分
20 かった。

以下、本発明の実施例と比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例)

25 接合前の洗浄工程後の乾燥工程で行う乾燥法の違いによる材料基板上の水分量の違いが、接合基板の接合界面の接合強度にどの程度の差となって現れるかを剃刀法を用いて調査した(剃刀法についての参考文献: 編集U C S半導体基板技術研究会、S O Iの科学、リアライズ社、20

00年、p. 300)。

ここでは、貼り合せ基板の作製法の一つである水素注入剥離法を用いてSOI基板を作製した。製造工程は図1に示された工程図による。

5 5 0 n m酸化膜付直径8インチシリコン基板に 8×10^{16} ions/cm²の水素イオンを注入したボンドウエーハと、ベアシリコン基板をベースウエーハとして用意した。

次に、両ウエーハをRCA洗浄液で洗浄した後、純水で十分リンスした。続いて吸引乾燥法を用いて両ウエーハを乾燥した。次いで、ボンドウエーハの酸化膜面とベースウエーハの片面とを室温で接合した。そして、
10 接合した基板に水素高濃度層が剥離しない300℃で熱処理を行った後、接合界面の接合強度を剃刀法により測定したところ、0.28～0.33 N/m²であった。

次に、上記したように、接合強度を測定したウエーハと同じ履歴のウエーハを用いて、水素注入剥離法による貼り合せ基板の作製を行ない、
15 500℃、30分の剥離熱処理工程後における貼り合せ基板の良品率を調査した。

ここで、剥離熱処理工程後における貼り合せ基板の良品とは、剥離熱処理工程後に得られる貼り合せ基板表面上に、図2に示すようなボイド不良あるいはブリスター不良が、蛍光灯下の目視検査で観察されない基板
20 板のことである。また剥離熱処理工程後における貼り合せ基板の良品率とは、剥離熱処理工程後における貼り合せ基板の良品の枚数を、投入枚数で割り、100倍したものである。

上記のように、吸引乾燥法により乾燥して貼り合せ基板を16枚作製したところ、15枚の良品を得ることができた(良品率:94%)。

25 さらに、モニター基板を用いて、接合前の洗浄工程後の乾燥工程を行った材料基板上のパーティクル数をKLA-Tencor社製パーティクルカウンターSP1で測定したところ、吸引乾燥法では、0.2 μm以上のパーティクルが～5個/直径8インチウエーハしか検出されなか

った。

(比較例)

5 接合前の洗浄工程後の乾燥工程に、水置換法であるIPA蒸気乾燥法を用いた以外は実施例と同様の工程で水素注入剥離法によるSOIウエーハを作製して比較例とした。

そして、実施例と同様に剃刀法により、接合基板の接合界面の接合強度を測定したところ、 $0.18 \sim 0.22 \text{ N/m}^2$ であった。

10 また、 500°C 、30分の剥離熱処理を行った貼り合せ基板を16枚作製したところ、7枚の良品しか得られなかった(良品率: 44%)。

さらに、モニター基板を用いてパーティクル数を測定したところ、接合前のIPA蒸気乾燥した材料基板上には $0.2 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルが ~ 10 個/直径8インチウエーハ検出された。

15 以上述べた実施例と比較例の結果から、水置換法を用いない吸引乾燥法(実施例)を使用した方が、材料基板上に水分およびOH基が適度に残留するので、接合界面の接合強度が向上することが分かる。

また、水置換法のIPA蒸気乾燥を行うと、乾燥後の材料基板表面が静電気で帯電し、乾燥工程の基板回収場所あるいは基板保管箱あるいは接
20 合工程の雰囲気中存在するパーティクルが付着し易くなるものと考えられる。

このように、水置換法を用いない吸引乾燥法を用いることで、材料基板上に水分またはOH基が適度に多く存在するため、水置換法のIPA蒸気乾燥では接合界面の接合強度が弱い剥離工程においても、接合界面
25 の接合強度を向上させることができる。また、静電気が発生しないので、材料基板上のパーティクル汚染が低減する。さらに、IPA等の有機溶剤を使用しないため、有機物汚染も低減させることができる。このため、接合界面の品質が向上し、結合熱処理後の貼り合せ基板の製品歩留りが

向上する。

なお、本発明は、上記実施形態では水置換法である I P A 蒸気乾燥法を使用しないことを前提としているが、一旦 I P A 蒸気乾燥を行った後、再度純水のみで基板を濡らし、水置換法ではなく、基板上に水分を残す
5 本乾燥法を用いることで、接合基板の接合界面の接合強度を、I P A 蒸気乾燥のみの場合の $0.18 \sim 0.22 \text{ N/m}^2$ から、 $0.25 \sim 0.31 \text{ N/m}^2$ まで高めることができた。従って、I P A 蒸気乾燥後に、純水のみで基板を濡らし、本乾燥法を実施して基板上に水分を残すようにすることによっても、接合界面の接合強度を向上させることができる
10 ことがわかった。

さらに、剥離工程後の良品率を調査したところ、比較例における I P A 蒸気乾燥したサンプルでは、投入枚数 16 枚に対し、7 枚の良品しか得られなかった（良品率：44%）が、このように I P A 蒸気乾燥後に再度基板を濡らしてから吸引乾燥法を行うことで、投入枚数 16 枚に対し、12 枚の良品を得ることが出来た（良品率：75%）。
15

ここで、本実験は、I P A 蒸気乾燥法で乾燥した基板を、再度、純水で濡らしただけで吸引乾燥法を行っているが、メガソニックあるいはブラシを併用したり、薬液を用いたりすることで、接合強度の向上以外に、パーティクルや有機物汚染も低減させるようにすることができる。この
20 ため、本発明では、I P A 蒸気乾燥後に、本乾燥法である吸引乾燥法、スピン乾燥法、温水引上げ乾燥法等を使用することもできる。

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想
25 と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

例えば、材料基板として半導体基板以外に、石英基板等の絶縁性基板または金属基板等にも適用することができる。また、デバイス等のパタ

ーン付基板にも適用することができる。

さらに、上記実施形態において、水素注入剥離法における剥離工程を熱処理で行っているが、熱処理に相当するエネルギー（電気、プラズマ、高周波等）を与えても良い。

- 5 また、熱処理および熱処理に相当するエネルギーを与えて、水素高濃度層に微小欠陥層を形成し、基板側面から微小欠陥層に流体（気体、液体）を噴射して、ボンドウエーハを剥離しても良い。

- 10 また、貼り合せ基板の作製方法に関しても、上記水素注入剥離法に限定されるものではなく、2枚の基板を結合した後、一方の基板をエッチング、研削、研磨あるいは気相エッチング等により薄膜化、平坦化するような方法においても、本発明が適用できることは言うまでもない。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも二枚の基板を接合する工程と、該接合した基板に熱処理を加えて強固に結合する工程を有する貼り合せ基板の製造方法において、少なくとも前記基板を接合する前に該基板表面の汚染物質を除去する洗浄工程を行い、次に洗浄された基板表面を乾燥させる工程を行い、当該乾燥工程では水置換法を用いないこととして、接合前の基板上に水分を残すことによって、基板を接合した後の接合強度を高めることを特徴とする貼り合せ基板の製造方法。

10

2. 前記接合後の貼り合せ界面の接合強度を 0.25 N/m^2 以上とすることを特徴とする請求項 1 に記載した貼り合せ基板の製造方法。

3. 前記乾燥工程は、前記洗浄された基板表面の水分を吸引して除去する工程であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載した貼り合せ基板の製造方法。

4. 前記乾燥工程は、前記洗浄された基板表面の水分を、基板を高速回転させて除去する工程であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載した貼り合せ基板の製造方法。

5. 前記洗浄工程は、最終リンスを温水で行う工程であり、次の乾燥工程は、前記洗浄された基板表面の温水を蒸発除去する工程であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載した貼り合せ基板の製造方法。

6. 前記乾燥工程で、基板に I R 照射を行うことを特徴とする請求項 5 に記載した貼り合せ基板の製造方法。

7. 前記貼り合せ基板の材料となる基板を、シリコン基板とすることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載した貼り合せ基板の製造方法。

5 8. 前記貼り合せ基板の材料となる基板を、酸化膜付きシリコン基板とすることを特徴とする請求項 7 に記載した貼り合せ基板の製造方法。

9. 前記貼り合せ基板の材料となる基板を、水素、希ガスまたはハロゲンガスが注入されたものとすることを特徴とする請求項 1 ないし請求
10 項 8 のいずれか 1 項に記載した貼り合せ基板の製造方法。

10. 請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造されたことを特徴とする貼り合せ基板。

図 1

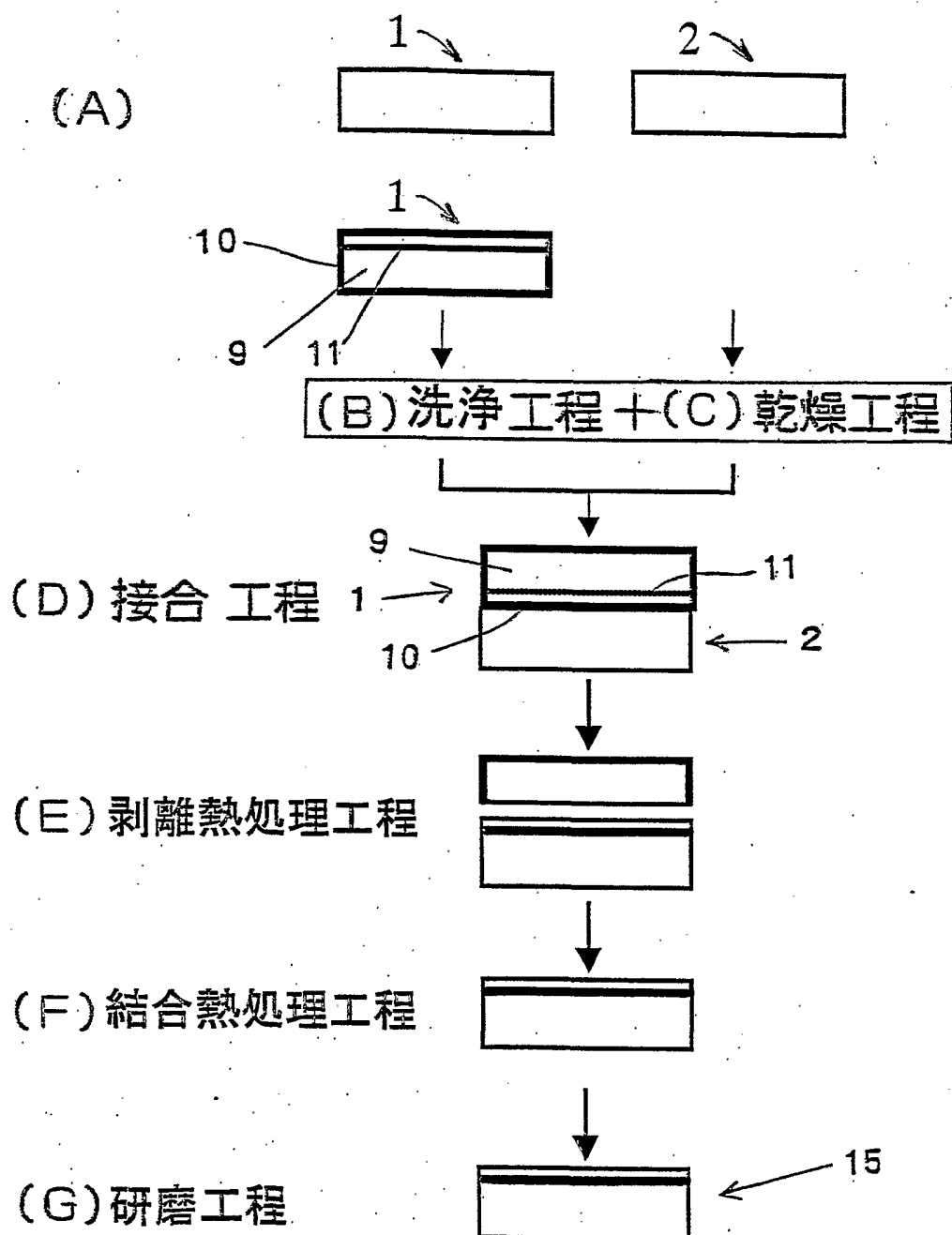


図 2

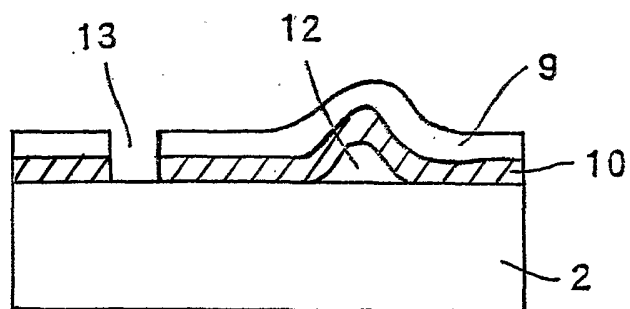


図 3

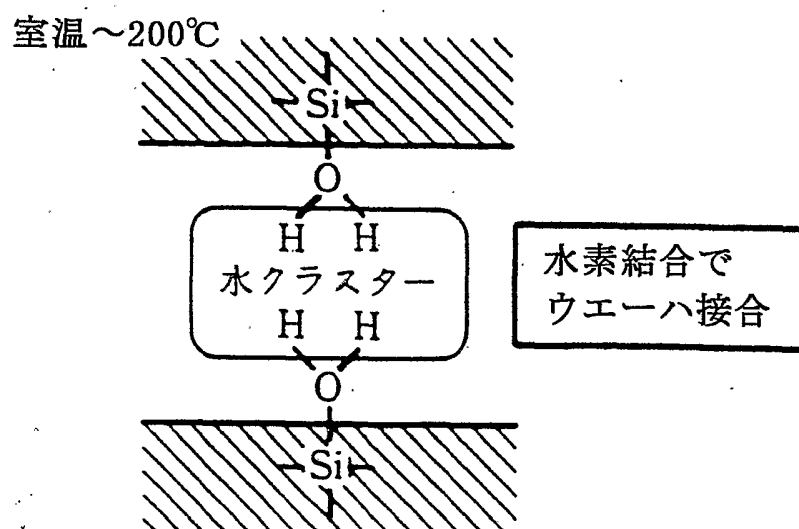


図 4

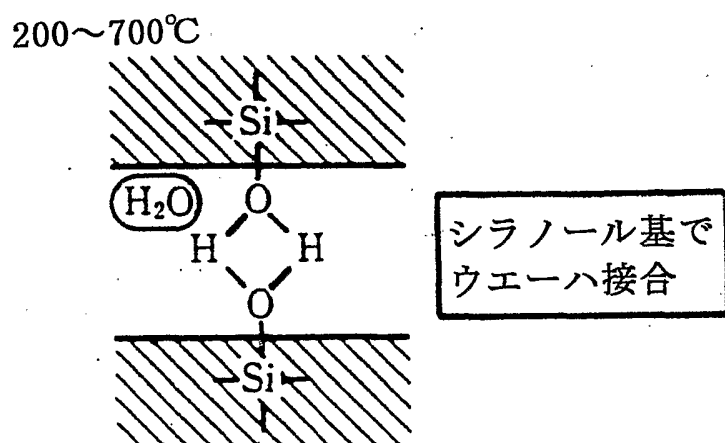


図 5

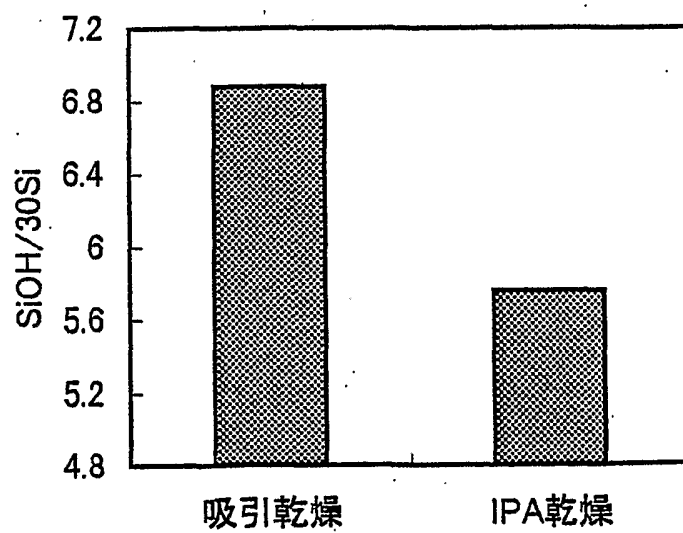


図 6

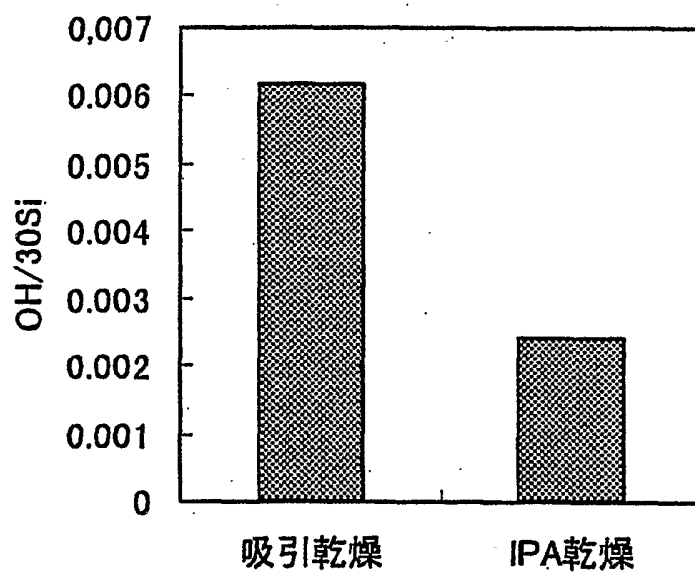
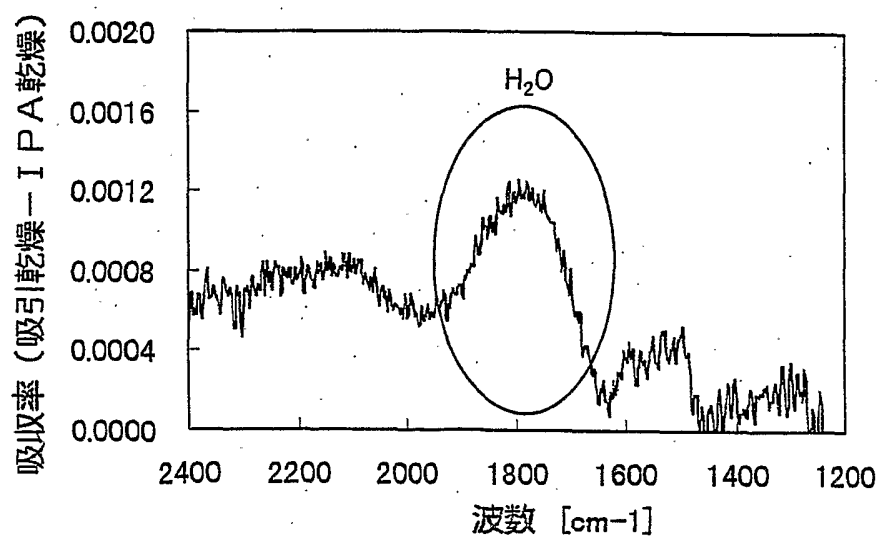


図 7



5 / 5

図 8

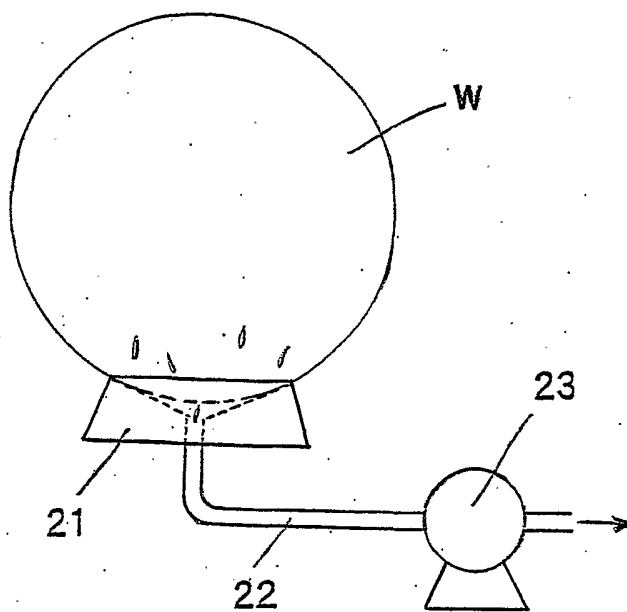
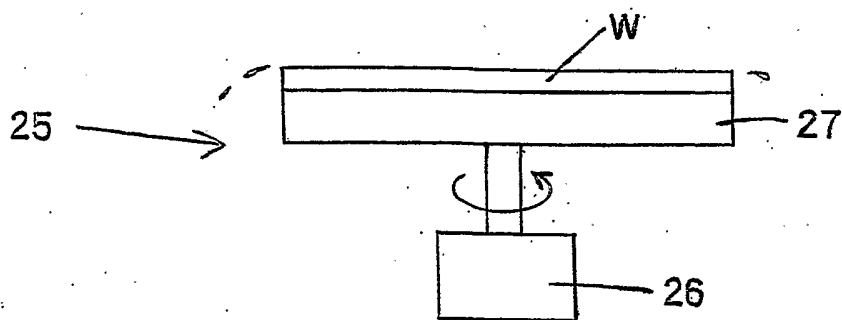


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L27/12

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)

Int.Cl⁷ H01L27/12, H01L21/02, H01L21/304, H01L21/306, H01L21/3063, H01L21/308, H01L21/76

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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.
X	EP 971396 A1 (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 12 January, 2000 (12.01.00), Full text; Fig. 1	1, 2, 7-10
Y	Full text; Fig. 1 & JP 2000-30992 A Full text; Fig. 1 & US 6312797 B1 & KR 2000011625 A	3-6
Y	JP 3-30992 A (Toshiba Corp.), 23 April, 1991 (23.04.91), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	3-6
A	Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1, 2, 7-10



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 document 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

"I"

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

21 June, 2002 (21.06.02)

Date of mailing of the international search report

16 July, 2002 (16.07.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03522

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 823607 A2 (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 11 February, 1998 (11.02.98), Full text; Figs. 1 to 4 & JP 10-50657 A Full text; Figs. 1 to 4 & US 6125554 A & TW 384510 A & DE 69705679 E	3
Y	US 5804494 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Full text; Figs. 1 to 10	4, 6
A	Full text; Figs. 1 to 10 & JP 7-58303 A Full text; Figs. 1 to 10	1-3, 5, 7-10
Y	JP 9-186127 A (Kabushiki Kaisha C & I) 15 July, 1997 (15.07.97), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	5, 6
A	Kiyoshi MITANI et al., "Causes and Prevention of Temperature-Dependent Bubbles in Silicon Wafer Bonding", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.30, No.4, 1991. 04, pp.615-622	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L27/12

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))

Int. Cl⁷ H01L27/12, H01L21/02, H01L21/304, H01L21/306,
H01L21/3063, H01L21/308, H01L21/76,
H01L29/786

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	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002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 請求の範囲の番号
X	EP 971396 A1 (SHIN-ETSU HANDOTAI COMPANY LIMITED) 2000.01.12 全文, 第1図	1, 2, 7- 10
Y	全文, 第1図 & JP 2000-30992 A 全文, 第1図 & US 6312797 B1 & KR 2000011625 A	3-6

☒ 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、一般的技術水準を示すもの

「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矛盾するものではなく、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

21.06.02

国際調査報告の発送日

16.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

萩原 周治

印

4L

9835

電話番号 03-3581-1101 内線 3496

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y A	JP 3-30992 A (株式会社東芝) 1991. 04. 23 全文, 第1-4図 (ファミリーなし) 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	3-6 1, 2, 7-10
Y	EP 823607 A2 (SHIN-ETSU HANDOTAI COMPANY LIMITED) 1998. 02. 11 全文, 第1-4図 & JP 10-50657 A 全文, 第1-4図 & US 6125554 A & TW 384510 A & DE 69705679 E	3
Y A	US 5804494 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.) 1998. 09. 08 全文, 第1-10図 全文, 第1-10図 & JP 7-58303 A 全文, 第1-10図	4, 6 1-3, 5, 7-10
Y	JP 9-186127 A (株式会社シーアンドアイ) 1997. 07. 15 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	5, 6
A	Kiyoshi MITANI, et. al., " Causes and Prevention of Temperature-Dependent Bubbles in Silicon Wafer Bonding", Jpn. J. Appl. Phys., VOL. 30, NO. 4, 1991. 04, pp. 615-622	1-10

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y A	JP 3-97215 A (株式会社東芝) 1991. 04. 23 全文, 第1-4図 (ファミリーなし) 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	3-6 1, 2, 7-10
Y	EP 823607 A2 (SHIN-ETSU HANDOTAI COMPANY LIMITED) 1998. 02. 11 全文, 第1-4図 & JP 10-50657 A 全文, 第1-4図 & US 6125554 A & TW 384510 A & DE 69705679 E	3
Y A	US 5804494 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.) 1998. 09. 08 全文, 第1-10図 全文, 第1-10図 & JP 7-58303 A 全文, 第1-10図	4, 6 1-3, 5, 7-10
Y	JP 9-186127 A (株式会社シーアンドアイ) 1997. 07. 15 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	5, 6
A	Kiyoshi MITANI, et. al., " Causes and Prevention of Temperature-Dependent Bubbles in Silicon Wafer Bonding", Jpn. J. Appl. Phys., VOL. 30, NO. 4, 1991. 04, pp. 615-622	1-10