

(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  
2016年12月8日(08.12.2016)



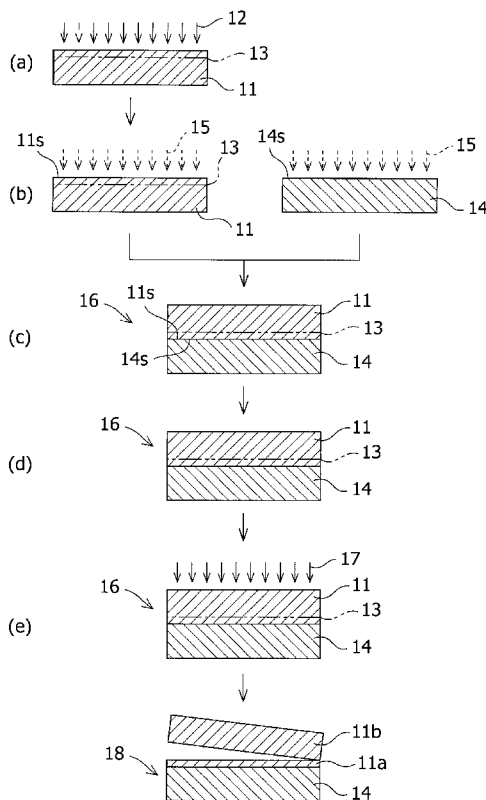
(10) 国際公開番号  
WO 2016/194975 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/02 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)  
H01L 21/265 (2006.01) H01L 41/312 (2013.01)  
H01L 27/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066281
- (22) 国際出願日: 2016年6月1日(01.06.2016)
- (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 2015-112331 2015年6月2日(02.06.2015) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秋山 昌次 (AKIYAMA, Shoji); 〒3790195 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 川合 信 (KAWAI, Makoto); 〒3790195 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 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, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE WAFER PROVIDED WITH OXIDE SINGLE-CRYSTAL THIN FILM

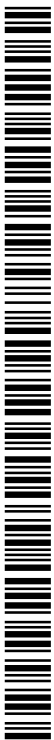
(54) 発明の名称: 酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハの製造方法



(57) Abstract: Provided is a composite wafer in which cracking and peeling are unlikely to occur in the bonding interface between a support wafer and an oxide single-crystal thin film, and in which a single-crystal thin film that is lithium tantalate or lithium niobate is transferred onto the entire surface of the support wafer. Specifically, a method for producing a composite wafer includes at least: a step in which hydrogen atom ions or hydrogen molecule ions are injected from the surface in order to form an ion injection layer inside of an oxide single-crystal wafer; a step in which surface activation treatment is performed on at least one of the surface of the oxide single-crystal wafer into which ions have been injected and the surface of the support wafer to obtain a joined body; a step in which the joined body is subjected to heat treatment at a temperature that is 90 °C or more and that does not cause cracking; and a step in which the joined body that has been subjected to heat treatment is irradiated with visible light, peeling is carried out along the ion injection layer, and an oxide single-crystal thin film that is transferred onto the support wafer is obtained.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/194975 A1



(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

支持ウェーハと酸化物単結晶薄膜との貼り合わせ界面に割れや剥がれが生じにくく、支持ウェーハ上の全面にタンタル酸リチウムまたはニオブ酸リチウムである酸化物単結晶の薄膜が転写された複合ウェーハを提供する。具体的には、表面から水素原子イオンまたは水素分子イオンを注入し、酸化物単結晶ウェーハの内部にイオン注入層を形成する工程と、酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面と支持ウェーハの表面の少なくとも一方に表面活性化処理を施す工程と、酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面と支持ウェーハの表面とを貼り合わせて接合体を得る工程と、接合体を90℃以上であって割れを生じない温度で熱処理する工程と、熱処理した接合体に可視光を照射する工程であって、イオン注入層に沿って剥離し支持ウェーハ上に転写された酸化物単結晶薄膜を得る、工程とを少なくとも含む複合ウェーハの製造方法である。

## 明 細 書

### 発明の名称：酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、複合ウェーハの製造に関する。より詳しくは、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、スマートフォンに代表される小型通信機器の分野において、通信量の急激な増大や多機能化は進行している。通信量の増大に対応してバンド数を増加させることが行われている一方、小型通信機器は、その形状をスケールアップさせることなく多機能化することが求められている。よって、小型通信機器に用いられる各種部品は、更なる小型化、高性能化が必須となっている。

[0003] タンタル酸リチウム(L i t h i u m T a n t a l a t e : L T)やニオブ酸リチウム(L i t h i u m N i o b a t e : L N)等の酸化物単結晶は、一般的な圧電材料であり、表面弾性波(s u r f a c e a c o u s t i c w a v e : S A W)デバイスの材料として広く用いられている。圧電材料に酸化物単結晶を用いた場合、電磁的エネルギーが力学的エネルギーに変換される効率を示す電気機械結合係数の値が大きいため広帯域化を可能とするが、温度安定性は低く、温度変化によって対応できる周波数がシフトしてしまう。温度に対する低い安定性は、酸化物単結晶の熱膨張係数に起因する。

[0004] 電圧材料に酸化物単結晶を用いた場合の温度安定性を向上させる方法として、例えば、酸化物単結晶ウェーハに、酸化物単結晶より小さい熱膨張係数を有する材料、具体的にはサファイアウェーハを貼り合わせて、酸化物単結晶ウェーハ側を研削などで数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ に薄化することで、酸化物単結晶の熱膨張の影響を抑えることが提案されている（非特許文献1）。しかし、この方法は、貼り合わせた後に酸化物単結晶ウェーハを削り込むため、酸化物単結晶ウェーハの大部分を捨て去ってしまうことになり、材料の使用効

率が悪い。また、酸化物単結晶として用いられるタンタル酸リチウムやニオブ酸リチウムは高価な材料であるので、生産コストを抑えるためにも、製品への利用効率が高く、廃棄する量が少ない手法が望まれる。

[0005] SOIウェーハの製造手法、例えばSmart-Cut法は、端的に言えば、水素イオン層を形成したシリコンウェーハに支持ウェーハを貼り合わせた後に、500℃前後の熱処理を加えることでイオン注入層を熱的に剥離させる方法である（特許文献1）。酸化物単結晶ウェーハの製品への利用効率を上げるために、Smart-Cut法のシリコンウェーハの代わりに酸化物単結晶ウェーハを適用して、支持ウェーハ上に酸化物単結晶の薄膜を形成することが試みられている（非特許文献2、3）。

[0006] 非特許文献2は、イオン注入層を形成したタンタル酸リチウムウェーハの表面に厚さ121nmのCrの金属層を形成し、金属層を介して厚さ数百nmのSiO<sub>2</sub>基板と貼り合わせて、200～500℃で熱処理してイオン注入層で剥離させ、金属層を介してSiO<sub>2</sub>基板上にタンタル酸リチウム薄膜を転写した後に、SiO<sub>2</sub>基板のタンタル酸リチウム薄膜を転写した面の反対側にタンタル酸リチウムウェーハを貼り合わせて、LTMOI (lithium-tantalate-metal-on-insulator) 構造を作製することを報告している。また、非特許文献3は、イオン注入層を形成したタンタル酸リチウムウェーハにシリコンウェーハを貼り合わせて、200℃で熱処理してイオン注入層で剥離させて、シリコンウェーハ上にタンタル酸リチウム薄膜を熱的に転写したことを報告している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0007] 特許文献1：特許第3048201号公報

#### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：太陽誘電株式会社、“スマートフォンのRFフロントエンドに用いられるSAW-Duplexerの温度補償技術”、[online]、2012年11月8日、電波新聞ハイテクノロジー、[平成27年3月20

日検索]、インターネット (URL : <http://www.yuden.co.jp/jp/product/tech/column/20121108.html>)

非特許文献2 : A Tauzinら、"3-inch single-crystal LiTaO<sub>3</sub> films onto metallic electrode using Smart Cut™ technology"、Electric Letters、19th June 2008、Vol.44、No.13、p.822

非特許文献3 : Weill Liuら、"Fabrication of single-crystalline LiTaO<sub>3</sub> film on silicon substrate using thin film transfer technology"、J. Vac. Sci. Technol. B26 (1)、Jan/Feb 2008、p.206

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] タンタル酸リチウム (LT) やニオブ酸リチウム (LN) 等の酸化物単結晶は、硬く且つ非常に脆いものであり、また、図2に示すように、シリコン、ガラスおよびサファイアと比べて熱膨張係数が極めて大きい。このため、酸化物単結晶は、シリコン、ガラスおよびサファイア等の異種のウェーハと貼り合わせた後に高温で熱処理すると、両ウェーハの熱膨張係数の差によって、貼り合わせたウェーハの間で剥がれや割れが発生してしまうという問題がある。例えば、タンタル酸リチウムと、一般的に支持ウェーハとして用いられる、特に熱膨張係数が大きいサファイアとの差は、図2から確認できるとおり、 $7 \times 10^{-6} / K (= 7 \text{ ppm} / K)$  以上もある。

[0010] 非特許文献2は、タンタル酸リチウムのウェーハと薄膜の間に、金属層と SiO<sub>2</sub>基板を挟む構造とすることで、熱処理時に熱膨張の差によるウェーハの剥がれや割れを抑制し、タンタル酸リチウム薄膜の転写を可能とする報告である。しかし、この方法では、下地の基板を薄膜と同じタンタル酸リチウムとするため、上述した圧電材料としての課題である温度安定性は解決でき

ない。また、熱処理を200℃以上としないと、薄膜を転写することができない。さらに、金属層を挟み込む構造であるため、適用可能な用途は制限される。また、ウェーハの割れを抑制するために高価なタンタル酸リチウムを必要以上に使用しなければならず、製造コストが高くなる。

[0011] 非特許文献3は、熱処理を200～800℃で試みたと記載しているが、具体的にSmart-Cut法を用いてシリコンウェーハ上にタンタル酸リチウム薄膜を転写した例としては200℃のみであり、また、この例において、シリコンウェーハの全面にタンタル酸リチウム薄膜を転写し得たか否かについては記載されていない。本発明者らは、非特許文献3と同様の手法を用いて、200℃での熱処理による剥離についての検証実験を行ったところ、タンタル酸リチウム薄膜は、シリコンウェーハの全面には転写されず、ごく一部分においてのみ転写が認められた。特に、シリコンウェーハの外周部分においては、タンタル酸リチウム薄膜が全く転写されなかった。これは、熱処理中に両ウェーハの熱膨張の差に起因して貼り合わせウェーハの反りが生じ、シリコンウェーハの外周部分においてタンタル酸リチウムウェーハとの貼り合わせ界面から剥がれたものと思われる。また、熱処理温度を200℃以上とした場合についても、上述したように、両ウェーハの熱膨張の差に起因した貼り合わせウェーハの反りを抑制できず、シリコンウェーハの全面にタンタル酸リチウム薄膜を安定的に転写することができないと推察する。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、予想に反して、熱膨張係数の近い材料を組み合わせて応力の発生を抑える従来のアプローチとは異なり、敢えて酸化物単結晶と熱膨張係数が大きく異なる（具体的には酸化物単結晶よりも7ppm/K以上熱膨張係数の小さい）材料を支持ウェーハとして選択することにより、低コスト、かつ、貼り合わせ界面で剥がれや割れが生じにくい、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハの製造方法を見出した。具体的には、所定の水素イオン注入量を用いてイオン注入層を形成した酸化物単結晶ウェーハと、酸化物単結晶より熱膨張係数の小さい支持

ウェーハとを、表面活性化処理などでウェーハ間に結合力を付与した状態で貼り合わせ、熱剥離を生じさせない程度の低温で熱処理を加えた後に、貼り合わせる時の温度と所定の温度差の範囲内となるように接合体の温度を制御した状態で、イオン注入層に高強度の可視光を照射することで、イオン注入層の脆化を一気に進めて剥離させることを見出した。

[0013] すなわち、本発明は、一態様によれば、

タンタル酸リチウムウェーハまたはニオブ酸リチウムウェーハである酸化物単結晶ウェーハの表面から水素原子イオンまたは水素分子イオンを注入し、前記酸化物単結晶ウェーハの内部にイオン注入層を形成する工程と、

前記酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面と、前記酸化物単結晶ウェーハと貼り合わせようとする支持ウェーハの表面の少なくとも一方に、表面活性化処理を施す工程と、

前記表面活性化処理を施した後、前記酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面と、前記支持ウェーハの表面とを貼り合わせて接合体を得る工程と、

前記接合体を90℃以上であって割れを生じない温度で熱処理する工程と、

前記熱処理した接合体に可視光を照射する工程であって、前記イオン注入層に沿って剥離し、前記支持ウェーハ上に転写された酸化物単結晶薄膜を得る、工程と

を少なくとも含み、

前記水素原子イオンの注入量が、 $5.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2 \sim 2.75 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^2$ であり、前記水素分子イオンの注入量が、 $2.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2 \sim 1.37 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ であり、

前記支持ウェーハが、サファイア、シリコン、酸化膜付きシリコンおよびガラスからなる群から選ばれるウェーハであり、

前記接合体を得るための前記貼り合わせ時の温度と、前記可視光を照射

する時の前記接合体の温度との差が、前記支持ウェーハがサファイアウェーハであるときは90℃以下であり、前記支持ウェーハがシリコンウェーハまたは酸化膜付きシリコンウェーハであるときは80℃以下であり、前記支持ウェーハがガラスウェーハであるときは40℃以下である、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハの製造方法を提供することができる。

### 発明の効果

[0014] 本発明の製造方法によれば、支持ウェーハと酸化物単結晶薄膜との貼り合わせ界面での密着性が高く、且つ、剥がれや割れが生じにくく、支持ウェーハ上の全面に均一の厚みの酸化物単結晶薄膜が転写された複合ウェーハを得ることができる。また、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を転写して分離した後の酸化物単結晶ウェーハを、再度、複合ウェーハの製造に用いることができ、低コスト化することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一態様の複合ウェーハの製造方法の模式図である。

[図2]各種材料の熱膨張係数を比較した図である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態を詳細に説明するが、本発明の範囲は、この形態に限定されるものではない。

[0017] 本発明は、一態様によれば、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハの製造方法に関する。

[0018] 支持ウェーハは、例えば、貼り合わせる酸化物単結晶ウェーハの熱膨張係数よりも7 ppm/K以上小さい材料からなるウェーハであってもよい。支持ウェーハは、サファイアウェーハ、シリコンウェーハ、酸化膜付きシリコンウェーハおよびガラスウェーハ等が挙げられる。支持ウェーハの大きさは、特に限定されるものではないが、例えば直径75～150 mm、厚さ0.2～0.8 mmのウェーハであってもよい。支持ウェーハは、特に限定されるものではないが、市販されているものを用いてもよい。例えば、酸化膜付

きシリコンウェーハは、少なくとも貼り合わせる表面に酸化膜を有するシリコンウェーハであり、シリコンウェーハを大気雰囲気下700~1200℃で熱処理することで、シリコンウェーハの表面上に酸化膜を作製してもよい。酸化膜付きシリコンウェーハの酸化膜の厚さは、特に限定されるものではないが、10~500nmであることが好ましい。

[0019] 酸化物単結晶は、リチウムと、タンタルまたはニオブ等の金属元素と、酸素とからなる化合物であって、例えばタンタル酸リチウム(LiTaO<sub>3</sub>)やニオブ酸リチウム(LiNbO<sub>3</sub>)が挙げられる。酸化物単結晶は、特にレーザー素子あるいは圧電素子、表面弾性波素子等の用途において、タンタル酸リチウム単結晶またはニオブ酸リチウム単結晶であることが好ましい。酸化物単結晶は、通常、ウェーハの形状で用いられる。酸化物単結晶ウェーハの大きさは、特に限定されるものではないが、例えば直径75~150mm、厚さ0.2~0.8mmのウェーハであってもよい。酸化物単結晶ウェーハは、市販されているものを用いてもよいが、チョクラルスキー法等を用いた既報の製造方法(例えば特開2003-165795号、再公表2004-079061号)をそのまま用いてまたはそれらに記載される工程を組み合わせることで作製してもよい。

[0020] 支持ウェーハおよび酸化物単結晶ウェーハは、貼り合わせる表面において、表面粗さRMSが1.0nm以下であることが好ましい。表面粗さRMSが1.0nmより大きいと、貼り合わせ界面に空隙が生じ、剥がれの原因となる場合がある。このため、表面粗さRMSが1.0nmより大きい場合は、化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing: CMP)によって所望の表面粗さとしてもよい。なお、表面粗さRMSは、例えば原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy: AFM)によって評価することができる。

[0021] 酸化物単結晶ウェーハは、その表面から水素イオンを注入し、酸化物単結晶ウェーハの内部にイオン注入層を形成する。イオン注入層は、酸化物単結晶ウェーハの表面から所望の深さにイオン注入層を形成できるような注入エ

エネルギーで、所定の線量の水素原子イオン ( $H^+$ ) または水素分子イオン ( $H_2^+$ ) を注入することにより形成される。このときの条件として、例えば注入エネルギーは  $50 \sim 200 \text{ keV}$  とすることができる。水素原子イオン ( $H^+$ ) の場合、注入量は、 $5.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2 \sim 2.75 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^2$  である。 $5.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$  未満だと、後の工程でイオン注入層の脆化が起こらない。 $2.75 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^2$  を超えると、イオン注入時にイオン注入した面においてマイクロキャビティが生じ、ウェーハ表面に凹凸が形成され所望の表面粗さが得られなくなる。また、水素分子イオン ( $H_2^+$ ) の場合、注入量は、 $2.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2 \sim 1.37 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$  である。 $2.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$  未満だと、後の工程でイオン注入層の脆化が起こらない。 $1.37 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$  を超えると、イオン注入時にイオン注入した面においてマイクロキャビティが生じ、ウェーハ表面に凹凸が形成され所望の表面粗さが得られなくなる。水素原子イオンの注入量は、水素分子イオンの注入量の2倍であってもよい。

[0022] 次に、酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面と、酸化物単結晶ウェーハと貼り合わせようとする支持ウェーハの表面の少なくとも一方に、表面活性化処理を施す。表面活性化処理を施す表面は、酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面と、酸化物単結晶ウェーハと貼り合わせようとする支持ウェーハの表面の両方であってもよく、少なくとも一方である。表面活性化処理を施すことで、貼り合わせた後に接合強度を高めるための高温での熱処理を用いなくてもよく、比較的低温でも所望の接合強度を得ることができる。とりわけ、タンタル酸リチウムやニオブ酸リチウムなどの硬くて脆い酸化物単結晶ウェーハと、酸化物単結晶ウェーハと比較して熱膨張係数が非常に小さい支持ウェーハとを用い、上述したように表面活性化処理を施して貼り合わせた場合、後の比較的低温での熱処理によって、酸化物単結晶ウェーハと支持ウェーハの熱膨張係数の差から、貼り合わせ界面と並行となる方向に発生した大きな剪断応力が、表面活性化処理によって剪断応力に対抗し得る

のに十分な接合強度を付与した貼り合わせ界面ではなく、イオン注入層において剥離しない程度に破壊を促進されることができる。

[0023] 表面活性化処理の方法としては、オゾン水処理、UVオゾン処理、イオンビーム処理およびプラズマ処理等が挙げられる。オゾンで処理をする場合は、例えば、純水中にオゾンガスを導入してオゾン水とし、オゾン水中にウェーハを浸漬させることで、活性なオゾンで表面を活性化することができる。また、UVオゾン処理をする場合は、例えば、大気もしくは酸素ガスに短波長のUV光（例えば波長195nm程度）を照射して活性なオゾンが発生させた雰囲気中にウェーハを保持することで、表面を活性化することができる。イオンビーム処理をする場合は、例えば、高真空中（例えば $1 \times 10^{-5}$  Pa未満）でAr等のイオンビームをウェーハ表面に当て、活性度が高いダングリングボンドを露出させることで行うことができる。プラズマで処理をする場合、例えば、真空チャンバ中にウェーハを載置し、プラズマ用ガスを減圧（例えば0.2~1.0mTorr）下で5~60秒程度さらし、表面をプラズマ処理する。プラズマ用ガスとしては、表面を酸化する場合には酸素ガス、酸化しない場合には水素ガス、窒素ガス、アルゴンガスまたはこれらの混合ガスを用いることができる。プラズマで処理することにより、ウェーハ表面の有機物が酸化して除去され、さらに表面のOH基が増加し活性化される。

[0024] 次に、表面活性化処理を施した後、酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面と、支持ウェーハの表面とを貼り合わせて接合体を得る。酸化物単結晶ウェーハと支持ウェーハを貼り合わせる時の温度は、室温近傍（室温を含む）の温度、例えば10~50℃で行うことが好ましい。最終製品である複合ウェーハは室温前後で用いられることが多く、貼り合わせる時もこの温度域に準拠していることが望ましい。なお、貼り合わせる時の温度は、貼り合わせを行う場所の温度、つまり周囲または装置内の雰囲気温度であってもよい。貼り合わせる時の温度は、例えば貼り合わせ装置内の雰囲気温度を設定することで制御することができる。なお、室温は、対象物に加熱も冷却も行

わない周囲温度であり、特に限定されないが、例えば10～30℃、好ましくは25℃前後である。

[0025] 次に、接合体を90℃以上であって、例えば貼り合わせ界面に割れを生じない温度で熱処理する。90℃未満だと、酸化物単結晶ウェーハと支持ウェーハの貼り合わせ界面における接合強度が不十分となり、貼り合わせ界面で剥がれが生じる場合がある。熱処理の温度は、用いる支持ウェーハに合わせて変化させてもよい。熱処理する工程における温度は、例えば、支持ウェーハがサファイアウェーハである場合は、好ましくは90～225℃であり、より好ましくは90～200℃である。支持ウェーハがシリコンウェーハまたは酸化膜付きシリコンウェーハである場合は、好ましくは90～200℃であり、より好ましくは90～175℃である。また、支持ウェーハがガラスウェーハである場合は、好ましくは90～110℃であり、より好ましくは90～100℃である。接合体を90℃以上であって割れを生じない温度で熱処理することによって、支持ウェーハと酸化物単結晶ウェーハの貼り合わせ界面での接合力を向上させるだけでなく、後の工程においてイオン注入層を脆化しやすくすることも可能となる。熱処理手段としては、例えば熱処理炉やオーブン等が挙げられるが、特に限定されない。なお、接合体の温度は、例えば熱処理装置内に付随する熱電対などを用いて、炉やオーブン内の雰囲気温度を測定した温度であってもよい。上記温度での熱処理の時間は、貼り合わせ界面等に割れや剥離を生じなければ特に限定されないが、10分から数十時間、例えば100時間までとしてもよい。例えば、熱処理温度が90℃以上110℃未満である場合、10分間～100時間とすることが好ましく、熱処理温度が110℃以上175℃未満である場合、10分間～60時間とすることが好ましく、熱処理温度が175℃以上200℃未満である場合、10分間～24時間とすることが好ましく、熱処理温度が200℃以上225℃未満である場合、10分間～12時間とすることが好ましい。本発明によれば、接合体に保護ウェーハを備えることなく、熱処理することができるため、工程をより簡易化することが可能である。

[0026] 熱処理した接合体は、室温近傍（室温を含む）の温度、例えば10～50℃となるように冷却することが好ましい。例えば、熱処理した接合体を、25℃に調節した部屋で静置させて所望の温度としてもよい。接合体を貼り合わせ時と同様の室温近傍の温度とすることで、接合体の応力を低減でき、後の可視光照射による剥離工程において、接合体の割れや欠陥を生じにくくさせることが可能となる。

[0027] 次に、熱処理後の接合体に可視光を照射してイオン注入層に沿って剥離し、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を転写する。可視光の光源としては、レーザー光、フラッシュランプアニール装置を用いたフラッシュランプ光等が挙げられ、Rapid Thermal Annealer (RTA) 装置の光源、グリーンレーザー光またはフラッシュランプ光等であることが好ましい。酸化物単結晶ウェーハの内部に形成されたイオン注入界面近傍がアモルファス化していることによって、可視光の吸収を受けやすく、エネルギーを選択的に受容しやすいという機構によってイオン注入層を脆化させ剥離することが可能である。これは、イオン注入した酸化物単結晶は色が濃くなる、つまり、イオン注入によるダメージ部分であるイオン注入層の光の吸収係数が上がるという現象を利用して剥離させることが可能である。

[0028] 可視光は、接合体の酸化物単結晶ウェーハ側から照射することが好ましい。また、支持ウェーハがサファイアウェーハまたはガラスウェーハである場合は、接合体の酸化物単結晶ウェーハ側からまたは支持ウェーハ側から可視光を照射してもよい。サファイアウェーハおよびガラスウェーハは透明であるため、可視光は吸収されずに酸化物単結晶ウェーハ中のイオン注入層まで透過し、イオン注入層を脆化することが可能となる。

[0029] 接合体に可視光を照射する際、加熱や冷却を行うことなく、あるいは、加熱や冷却状態で、可視光を照射してもよく、可視光照射時の接合体の温度を所定の温度となるようにして行う。所定の温度を超えると、貼り合わせ界面で剥がれや割れが生じる場合がある。所定の温度には、接合体の温度を貼り合わせ時と同じ室温近傍（室温を含む）の温度、例えば10～50℃程度も

含まれ、接合体の応力を低減でき、接合体の割れや欠陥を生じにくくさせることが可能となるため望ましい。所定の温度は、用いる支持ウェーハに合わせて変化させてもよく、例えば貼り合わせ時の温度が25℃の時、支持ウェーハがサファイアウェーハである場合は、室温近傍、例えば20℃から115℃未満が好ましく、支持ウェーハがシリコンウェーハまたは酸化膜付きシリコンウェーハである場合は、室温近傍、例えば20℃から105℃未満が好ましく、支持ウェーハがガラスウェーハである場合は、室温近傍、例えば20℃から65℃未満が好ましい。接合体に可視光を照射する際に室温近傍の温度を超えた温度で実施する場合、例えば、所定の温度に設定した熱処理炉、オーブン、またはホットプレート等で加熱した状態で可視光を照射してもよい。なお、可視光照射時の接合体の温度は、周囲の雰囲気温度、例えば熱処理装置内に付随する熱電対などを用いて、炉やオーブン内の雰囲気温度を測定した温度であってもよいし、熱電対を備えた温度計を用いてホットプレートの表面を直接測定した温度であってもよい。

[0030] 接合体に可視光を照射する時の接合体の温度は、また、上述した接合体を得る工程における貼り合わせる時の温度との間に所定の好ましい温度範囲を有している。例えば、接合体を得るための貼り合わせ時の温度と、可視光を照射する時の接合体の温度との差は、支持ウェーハがサファイアウェーハである場合は90℃以下であり、支持ウェーハがシリコンウェーハまたは酸化膜付きシリコンウェーハである場合は80℃以下であり、支持ウェーハがガラスウェーハである場合は40℃以下である。所定の好ましい温度範囲を超えると、接合体の貼り合わせ界面に剥がれや割れが生じる場合がある。

[0031] また、場合によって、照射する工程は、接合体の側面、例えばイオン注入層の端部に楔状の刃を接触させたまたは挿入した状態で、接合体に可視光を照射してイオン注入層に沿って剥離し、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を転写してもよい。光照射による光エネルギーと機械的衝撃による物理的エネルギーを併用して剥離を行うことで、より円滑な剥離が可能になると同時に転写時のハンドリング性が向上させることが可能である。

[0032] 以上の手法を用いることで、支持ウェーハと、支持ウェーハ上のタンタル酸リチウム薄膜またはニオブ酸リチウム薄膜である酸化物単結晶薄膜とを備えた複合ウェーハが得られる。得られた複合ウェーハの酸化物単結晶薄膜の厚さは、水素イオン注入時の水素イオンの注入深さに対応し、100～1000nmであることが好ましく、必要に応じてその表面を研磨してもよい。

[0033] 本発明にかかる複合ウェーハの製造工程は、特に限定されるものではないが、その一態様を図1に示す。酸化物単結晶ウェーハ11の表面から水素イオン12を注入し、酸化物単結晶ウェーハ11の内部にイオン注入層13を形成する(工程a)。酸化物単結晶ウェーハ11のイオン注入した表面11sと、酸化物単結晶ウェーハと貼り合わせる支持ウェーハ14の表面14sの両方に、イオンビーム15を照射して表面活性化処理を施す(工程b)。表面活性化処理を施した後、酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面11sと、支持ウェーハの表面14sとを貼り合わせて接合体16を得る(工程c)。得られた接合体16を90℃以上の温度で熱処理する(工程d)。熱処理した接合体16の酸化物単結晶ウェーハ11側から可視光17を照射してイオン注入層13に沿って酸化物単結晶ウェーハの一部11bを剥離し、支持ウェーハ14上に酸化物単結晶薄膜11aを転写することによって、複合ウェーハ18を得ることができる(工程e)。または、図示しないが、工程eにおいて、熱処理した接合体のサファイアウェーハ側から可視光を照射してイオン注入層に沿って酸化物単結晶ウェーハの一部を剥離し、サファイアウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を転写することによって、複合ウェーハを得てもよい。さらに、または、図示しないが、工程eにおいて、熱処理した接合体のイオン注入層の端部に楔状の刃を接触させた状態で、接合体の酸化物単結晶ウェーハ側から可視光を照射してイオン注入層に沿って酸化物単結晶ウェーハの一部を剥離し、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を転写することによって、複合ウェーハを得てもよい。

## 実施例

[0034] <実験1>

支持ウェーハとして、直径100mm、厚さ0.35mmのサファイアウェーハを用いた。酸化物単結晶ウェーハとして、直径100mm、厚さ0.35mmのタンタル酸リチウムウェーハを用いた。サファイアウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面の表面粗さRMSを原子間力顕微鏡で評価したところ、1.0nm以下であった。

まず、サファイアウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面に、窒素雰囲気下でプラズマ活性化装置を用いてプラズマ処理を施し、表面活性化を行った。次に、表面活性化したサファイアウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの表面を室温(25℃)で貼り合わせて接合体を得た。次に、接合体が70、80、90、100、110、125、150、175、200、225、250、または275℃となるように各々加熱し、各温度において24時間加熱処理を行った。加熱手段には、熱処理オーブンをを用い、熱電対でオーブン内の雰囲気温度を測定して接合体の温度とした。得られた接合体の外観検査の結果を表1に示す。なお、外観検査は目視で行い、割れや欠けがないものを○、微小なクラックが有るものを△、ウェーハが破損したものを×とした。支持ウェーハをサファイアとすると、熱処理温度を70~225℃としたサンプルについては、割れや欠けが発生せず、接合していることが確認できた。

[0035] <実験2>

支持ウェーハとして、直径100mm、厚さ0.35mmのシリコンウェーハを用いて、接合体が70、80、90、100、110、125、150、175、200、または225℃となるように各々加熱し、各温度において24時間加熱処理を行った以外は実験1と同様に行った。なお、シリコンウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面の表面粗さRMSは、1.0nm以下であった。得られた接合体の外観検査の結果を表1に示す。支持ウェーハをシリコンとすると、熱処理温度を70~200℃としたサンプルについては、割れや欠けが発生せず、接合していることが確認できた。

## [0036] &lt;実験3&gt;

支持ウェーハとして、直径100mm、厚さ0.35mmのシリコンウェーハ上に100nmの酸化膜を付したシリコンウェーハを用いて、接合体が70、80、90、100、110、125、150、175、200、または225℃となるように各々加熱し、各温度において24時間加熱処理を行った以外は実験1と同様に行った。なお、酸化膜付きシリコンウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面の表面粗さRMSは、1.0nm以下であった。得られた接合体の外観検査の結果を表1に示す。なお、酸化膜付きシリコンウェーハは、予めシリコンウェーハを1100℃で1時間程度加熱することにより、シリコンウェーハ上に100nmの熱酸化膜を成長させたシリコンウェーハとした。支持ウェーハを酸化膜付きシリコンとすると、熱処理温度を70～200℃としたサンプルについては、割れや欠けが発生せず、接合していることが確認できた。

## [0037] &lt;実験4&gt;

支持ウェーハとして、直径100mm、厚さ0.35mmのガラスウェーハを用いて、接合体が70、80、90、100、110、または125℃となるように各々加熱し、各温度において24時間加熱処理を行った以外は実験1と同様に行った。なお、ガラスウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面の表面粗さRMSは、1.0nm以下であった。得られた接合体の外観検査の結果を表1に示す。支持ウェーハをガラスとすると、熱処理温度を70～110℃としたサンプルについては、割れや欠けが発生せず、接合していることが確認できた。

## [0038]

[表1]

支持ウェーハの種類 (実験)	熱処理をする工程における接合体の温度/°C											
	70	80	90	100	110	125	150	175	200	225	250	275
サファイア (実験1)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
シリコン (実験2)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	-	-
酸化膜付きシリコン (実験3)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	-	-
ガラス (実験4)	○	○	○	○	○	△	-	-	-	-	-	-

[0039] 実験1～4はタンタル酸リチウムウェーハを用いたが、酸化物単結晶ウェーハとしてニオブ酸リチウムウェーハを用いて実験1～4と同様の実験を行っても、表1と同じ結果を得た。また、表面活性化処理をプラズマ処理の代わりに、オゾン水処理、UVオゾン処理、真空イオンビーム処理とした場合でも、全く同一の結果が得られた。これらの結果から上記の活性化方法いずれの場合も有効であり、且つ、タンタル酸リチウムとニオブ酸リチウムとの間に差異は無いことが判明した。

[0040] <実施例1>

支持ウェーハとして、直径100mm、厚さ0.35mmのサファイアウェーハを用いた。酸化物単結晶ウェーハとして、直径100mm、厚さ0.35mmのタンタル酸リチウムウェーハを用いた。サファイアウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面の表面粗さRMSは、1.0nm以下であった。

まず、タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量 $7.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧100KeVの条件でイオン注入を行い、タンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成し

た。次に、イオン注入したタンタル酸リチウムウェーハの表面と、タンタル酸リチウムウェーハと貼り合わせるサファイアウェーハの表面に、 $7 \times 10^{-6}$  Pa 下で真空イオンビーム装置を用いて Ar をイオン源とし、真空イオンビーム処理を施し、表面活性化を行った。次に、表面活性化したサファイアウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの表面を室温（25℃）で貼り合わせて接合体を得た。次に、接合体が 90、100、110、125、150、175、200、または 225℃ となるように各々加熱し、各温度において 24 時間加熱処理を行った。なお、加熱手段として、熱処理オーブンをを用い、熱電対でオーブン内の雰囲気温度を測定して接合体の温度とした。熱処理した接合体を室温に下がるまで静置し、その後、室温（25℃）で、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行い、イオン注入層に沿って剥離して、サファイアウェーハ上にタンタル酸リチウム薄膜を転写した複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 2 に示す。なお、外観検査は、目視で行い、薄膜の転写がウェーハ全面において出来ているものを○、薄膜の転写が一部不良であるものを△、薄膜の転写ができなかったものを×とした。

[0041] <比較例 1>

接合体を 70℃ で 24 時間加熱処理した以外は実施例 1 と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 2 に示す。

[0042] <比較例 2>

接合体を 80℃ で 24 時間加熱処理した以外は実施例 1 と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 2 に示す。

[0043] <実施例 2>

支持ウェーハとして、直径 100 mm、厚さ 0.35 mm のシリコンウェーハを用いて、接合体が 90、100、110、125、150、175、または 200℃ となるように各々加熱し、各温度において 24 時間加熱処理を行った以外は実施例 1 と同様に行った。なお、シリコンウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面の表面粗さ RMS

は、1.0 nm以下であった。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表2に示す。

[0044] <比較例3>

接合体を70℃で24時間加熱処理した以外は実施例2と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表2に示す。

[0045] <比較例4>

接合体を80℃で24時間加熱処理した以外は実施例2と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表2に示す。

[0046] <実施例3>

支持ウェーハとして、直径100 mm、厚さ0.35 mmのシリコンウェーハ上に100 nmの酸化膜を付したシリコンウェーハを用いて、接合体が90、100、110、125、150、175、または200℃となるように各々加熱し、各温度において24時間加熱処理を行った以外は実施例1と同様に行った。なお、酸化膜付きシリコンウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面の表面粗さRMSは、1.0 nm以下であった。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表2に示す。なお、酸化膜付きシリコンウェーハは、予めシリコンウェーハを1100℃で1時間程度加熱することにより、シリコンウェーハ上に100 nmの熱酸化膜を成長させたシリコンウェーハとした。

[0047] <比較例5>

接合体を70℃で24時間加熱処理した以外は実施例3と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表2に示す。

[0048] <比較例6>

接合体を80℃で24時間加熱処理した以外は実施例3と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表2に示す。

[0049] <実施例4>

支持ウェーハとして、直径100 mm、厚さ0.35 mmのガラスウェーハを用いて、接合体が90、100、または110℃となるように各々加熱

し、各温度において24時間加熱処理を行った以外は実施例1と同様に行った。なお、ガラスウェーハおよびタンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面の表面粗さRMSは、1.0nm以下であった。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表2に示す。

[0050] <比較例7>

接合体を70℃で24時間加熱処理した以外は実施例4と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表2に示す。

[0051] <比較例8>

接合体を80℃で24時間加熱処理した以外は実施例4と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表2に示す。

[0052] [表2]

支持ウェーハの種類 (実施例、比較例)	熱処理をする工程における接合体の温度/℃										
	70	80	90	100	110	125	150	175	200	225	250
サファイア (実施例1、比較例1、2)	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	-
シリコン (実施例2、比較例3、4)	×	△	○	○	○	○	○	○	○	-	-
酸化膜付きシリコン (実施例3、比較例5、6)	×	△	○	○	○	○	○	○	○	-	-
ガラス (実施例4、比較例7、8)	×	△	○	○	○	-	-	-	-	-	-

[0053] 表2に示すように、支持ウェーハをサファイアとし、熱処理温度を90～225℃としたサンプル、支持ウェーハをシリコンとし、熱処理温度を90～200℃としたサンプル、支持ウェーハを酸化膜付きシリコンとし、熱処理温度を90～200℃としたサンプル、および、支持ウェーハをガラスとし、熱処理温度を90～110℃としたサンプルについては、支持ウェーハ上の全面にタンタル酸リチウム薄膜が転写されたことを確認した。

いずれの支持ウェーハにおいても、熱処理温度を70℃とした場合に、イオン注入層での剥離は生じず、貼り合わせた両ウェーハの界面で剥がれが生じた。また、熱処理温度を80℃とした場合には、支持ウェーハ上にタンタル酸リチウム薄膜が転写できた部分と一部未転写の部分が発生した。70℃および80℃ではイオン注入界面での脆化が十分でなく、また、両ウェーハの貼り合わせの接合力が不足し、全面転写に至らなかったものと思われる。

[0054] また、酸化物単結晶ウェーハとしてニオブ酸リチウムウェーハを用いて実施例1～4と同様の実験についても行ったが、表2と同じ結果を得た。また、表面活性化処理を真空イオンビーム処理の代わりに、オゾン水処理、UVオゾン処理、プラズマ処理とした場合でも結果は全く同一であった。また、光照射をフラッシュランプアニール装置の代わりにレーザーを用いた場合も結果は同一であった。レーザー光源は、液晶用アモルファスシリコンの結晶化に用いられている波長532nmのグリーンレーザーを用いたが、Nd:YAGレーザーの第二次高調波（波長=532nm）、YVO<sub>4</sub>レーザーの第二次高調波（波長=532nm）、アルゴンレーザー（波長=514nm）なども同様に用いることも出来る。

[0055] <実施例5>

熱処理した後に室温まで冷却した接合体のイオン注入層に楔状の鋭角の刃を接触させ、接合体に接触させた刃の反対側に備えたバネを軽く押す状態を維持し、接合体に刃を接触させたままで、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行った以外は、実施例1と同様に実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表3に示す。なお、表3に示す外観検査は、目視で行い、薄膜の転写がウェーハ全面において出来ているものを○、薄膜の転写が一部不良であるものを△、薄膜の転写ができなかったものを×とした。

[0056] <比較例9、10>

熱処理した後に室温まで冷却した接合体のイオン注入層に楔状の鋭角の刃を接触させ、接合体に接触させた刃の反対側に備えたバネを軽く押す状態を

維持し、接合体に刃を接触させたままで、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行った以外は、比較例 1、2 と同様に実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 3 に示す。

[0057] <実施例 6>

熱処理した後に室温まで冷却した接合体のイオン注入層に楔状の鋭角の刃を接触させ、接合体に接触させた刃の反対側に備えたバネを軽く押す状態を維持し、接合体に刃を接触させたままで、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行った以外は、実施例 2 と同様に実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 3 に示す。

[0058] <比較例 1 1、1 2>

熱処理した後に室温まで冷却した接合体のイオン注入層に楔状の鋭角の刃を接触させ、接合体に接触させた刃の反対側に備えたバネを軽く押す状態を維持し、接合体に刃を接触させたままで、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行った以外は、比較例 3、4 と同様に実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 3 に示す。

[0059] <実施例 7>

熱処理した後に室温まで冷却した接合体のイオン注入層に楔状の鋭角の刃を接触させ、接合体に接触させた刃の反対側に備えたバネを軽く押す状態を維持し、接合体に刃を接触させたままで、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行った以外は、実施例 3 と同様に実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 3 に示す。

[0060] <比較例 1 3、1 4>

熱処理した後に室温まで冷却した接合体のイオン注入層に楔状の鋭角の刃を接触させ、接合体に接触させた刃の反対側に備えたバネを軽く押す状態を

維持し、接合体に刃を接触させたままで、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行った以外は、比較例5、6と同様に実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表3に示す。

[0061] <実施例8>

熱処理した後に室温まで冷却した接合体のイオン注入層に楔状の鋭角の刃を接触させ、接合体に接触させた刃の反対側に備えたバネを軽く押す状態を維持し、接合体に刃を接触させたままで、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行った以外は、実施例4と同様に実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表3に示す。

[0062] <比較例15、16>

熱処理した後に室温まで冷却した接合体のイオン注入層に楔状の鋭角の刃を接触させ、接合体に接触させた刃の反対側に備えたバネを軽く押す状態を維持し、接合体に刃を接触させたままで、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行った以外は、比較例7、8と同様に実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表3に示す。

[0063] [表3]

支持ウェーハの種類 (実施例、比較例)	熱処理をする工程における接合体の温度/°C										
	70	80	90	100	110	125	150	175	200	225	250
サファイア (実施例5、比較例9、10)	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	-
シリコン (実施例6、比較例11、12)	×	△	○	○	○	○	○	○	○	-	-
酸化膜付きシリコン (実施例7、比較例13、14)	×	△	○	○	○	○	○	○	○	-	-
ガラス (実施例8、比較例15、16)	×	△	○	○	○	-	-	-	-	-	-

[0064] 表3に示すように、支持ウェーハをサファイアとし、熱処理温度を90～225℃としたサンプル、支持ウェーハをシリコンとし、熱処理温度を90～200℃としたサンプル、支持ウェーハを酸化膜付きシリコンとし、熱処理温度を90～200℃としたサンプル、および、支持ウェーハをガラスとし、熱処理温度を70～110℃としたサンプルについては、支持ウェーハ上の全面にタンタル酸リチウム薄膜が転写されたことを確認した。この結果から、光照射による光エネルギーと機械的衝撃による物理的エネルギーを併用して剥離を行うことで、転写時のハンドリング性が向上した。

[0065] <実施例9>

タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量を $5.0 \times 10^{16}$ 、 $7.5 \times 10^{16}$ 、 $10 \times 10^{16}$ 、 $12.5 \times 10^{16}$ 、 $15 \times 10^{16}$ 、 $17.5 \times 10^{16}$ 、 $20 \times 10^{16}$ 、 $22.5 \times 10^{16}$ 、 $25 \times 10^{16}$ 、または $27.5 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧100KeVの条件で各々イオン注入を行い、タンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成したと、接合体を90℃で24時間加熱処理を行った以外は実施例1と同様に実施した。

[0066] <比較例17>

タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量を $4.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧100KeVの条件でイオン注入を行い、タンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成した以外は実施例9と同様に実施した。

[0067] <参考例1>

酸化物単結晶ウェーハとして、直径100mm、厚さ0.35mmのタンタル酸リチウムウェーハを用いた。タンタル酸リチウムウェーハの互いに貼り合わせに用いる面の表面粗さRMSは、1.0nm以下であった。タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量 $30 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧100KeVの条件でイオン注入を行い、タ

ンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成した。結果、貼り合わせる前のタンタル酸リチウムウェーハの表面上に凹凸が観察され、貼り合わせ時の所望の表面粗さとならないため貼り合わせを行わなかった。タンタル酸リチウムウェーハの表面上の凹凸は、注入した水素が固溶しきれずに内部で発泡したため生じたと思われる。

[0068] <実施例10>

タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量を $5.0 \times 10^{16}$ 、 $7.5 \times 10^{16}$ 、 $10 \times 10^{16}$ 、 $12.5 \times 10^{16}$ 、 $15 \times 10^{16}$ 、 $17.5 \times 10^{16}$ 、 $20 \times 10^{16}$ 、 $22.5 \times 10^{16}$ 、 $25 \times 10^{16}$ 、または $27.5 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧 $100 \text{ KeV}$ の条件で各々イオン注入を行い、タンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成したと、接合体を $90^\circ\text{C}$ で24時間加熱処理を行った以外は実施例2と同様に実施した。

[0069] <比較例18>

タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量を $4.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧 $100 \text{ KeV}$ の条件でイオン注入を行い、タンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成した以外は実施例10と同様に実施した。

[0070] <実施例11>

タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量を $5.0 \times 10^{16}$ 、 $7.5 \times 10^{16}$ 、 $10 \times 10^{16}$ 、 $12.5 \times 10^{16}$ 、 $15 \times 10^{16}$ 、 $17.5 \times 10^{16}$ 、 $20 \times 10^{16}$ 、 $22.5 \times 10^{16}$ 、 $25 \times 10^{16}$ 、または $27.5 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧 $100 \text{ KeV}$ の条件で各々イオン注入を行い、タンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成したと、接合体を $90^\circ\text{C}$ で24時間加熱処理を行った以外は実施例3と同様に実施した。

[0071] <比較例19>

タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量

を  $4.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧  $100 \text{ KeV}$  の条件でイオン注入を行い、タンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成した以外は実施例 11 と同様に実施した。

[0072] <実施例 12>

タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量を  $5.0 \times 10^{16}$ 、 $7.5 \times 10^{16}$ 、 $10 \times 10^{16}$ 、 $12.5 \times 10^{16}$ 、 $15 \times 10^{16}$ 、 $17.5 \times 10^{16}$ 、 $20 \times 10^{16}$ 、 $22.5 \times 10^{16}$ 、 $25 \times 10^{16}$ 、または  $27.5 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧  $100 \text{ KeV}$  の条件で各々イオン注入を行い、タンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成したと、接合体を  $90^\circ\text{C}$  で 24 時間加熱処理を行った以外は実施例 4 と同様に実施した。

[0073] <比較例 20>

タンタル酸リチウムウェーハの表面から、水素原子イオンを用いて注入量を  $4.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、加速電圧  $100 \text{ KeV}$  の条件でイオン注入を行い、タンタル酸リチウムウェーハの内部にイオン注入層を形成した以外は実施例 12 と同様に実施した。

[0074] 水素原子イオン注入量を  $5.0 \times 10^{16} \sim 27.5 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$  とした実施例 9～12 の場合、いずれの支持ウェーハを用いた場合でも、支持ウェーハ上の全面にタンタル酸リチウム薄膜が転写されたことを確認した。一方、水素原子イオン注入量を  $4.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$  とした比較例 17～20 の場合、いずれの支持ウェーハを用いた場合でも、タンタル酸リチウムウェーハのイオン注入層で剥離は生じなかった。これはイオン注入量が十分ではなく、後の工程で脆化に至らなかったためと思われる。

なお、実施例 9～12 では水素原子イオンを用いたが、水素分子イオンを用いてその注入量を水素原子イオンの注入量の半分とすることでも、同様の結果を得ることができた。また、酸化物単結晶ウェーハとしてニオブ酸リチウムウェーハを用いても実施例 9～12 と同じ結果を得ることができた。

[0075] <実施例 13>

接合体を110℃で24時間加熱処理を行い、熱処理した後に室温まで冷却した接合体の支持ウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行った以外は、実施例1と同様に実施した。支持ウェーハにサファイアウェーハを用いると、支持ウェーハ側から可視光照射しても、サファイアウェーハ上の全面にタンタル酸リチウム薄膜を転写することができた。なお、タンタル酸リチウムウェーハの代わりにニオブ酸リチウムウェーハを用いた場合も同様の結果であった。

[0076] <実施例14>

支持ウェーハにガラスウェーハを用いた以外は、実施例13と同様に実施した。支持ウェーハにガラスウェーハを用いると、支持ウェーハ側から可視光照射しても、サファイアウェーハ上の全面にタンタル酸リチウム薄膜を転写することができた。なお、タンタル酸リチウムウェーハの代わりにニオブ酸リチウムウェーハを用いた場合も同様の結果であった。

[0077] <実施例15>

接合体を110℃で24時間加熱処理を行い、熱処理した後に室温まで冷却した接合体を、ホットプレートを用いて、ホットプレートの表面温度を20、25、35、45、55、65、75、85、95、105または115℃とした状態で接合体の支持ウェーハ側の面をホットプレート上に置き、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行い、可視光照射後すぐにホットプレートから接合体を取り出した以外は実施例1と同様に実施した。なお、可視光照射時の接合体の温度は、熱電対でホットプレートの表面温度を測定して接合体の温度とした。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表4に示す。なお、外観検査は、目視で行い、薄膜の転写がウェーハ全面において出来ているものを○、薄膜の転写が一部不良であるものを△、薄膜の転写ができなかったまたはウェーハが破損したものを×とした。

[0078] <比較例21>

接合体に可視光照射を行う際に、接合体を125℃となるように加熱した

状態で可視光照射した以外は実施例 15 と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 4 に示す。

[0079] <実施例 16>

接合体を 110℃で 24 時間加熱処理を行い、熱処理した後に室温まで冷却した接合体を、ホットプレートの表面温度を 20、25、35、45、55、65、75、85、95 または 105℃とした状態で接合体の支持ウェーハ側の面をホットプレート上に置き、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行い、可視光照射後すぐにホットプレートから接合体を取り出した以外は実施例 2 と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 4 に示す。

[0080] <比較例 22>

接合体に可視光照射を行う際に、ホットプレートの表面温度を 115℃とした状態で可視光照射した以外は実施例 16 と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 4 に示す。

[0081] <実施例 17>

接合体を 110℃で 24 時間加熱処理を行い、熱処理した後に室温まで冷却した接合体を、ホットプレートの表面温度を 20、25、35、45、55、65、75、85、95 または 105℃とした状態で接合体の支持ウェーハ側の面をホットプレート上に置き、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行い、可視光照射後すぐにホットプレートから接合体を取り出した以外は実施例 3 と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 4 に示す。

[0082] <比較例 23>

接合体に可視光照射を行う際に、ホットプレートの表面温度を 115℃とした状態で可視光照射した以外は実施例 17 と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表 4 に示す。

[0083] <実施例 18>

接合体を 110℃で 24 時間加熱処理を行い、熱処理した後に室温まで冷

却した接合体を、ホットプレートの表面温度を20、25、35、45、55または65℃とした状態で接合体の支持ウェーハ側の面をホットプレート上に置き、接合体のタンタル酸リチウムウェーハ側からフラッシュランプアニール装置で可視光照射を行い、可視光照射後すぐにホットプレートから接合体を取り出した以外は実施例4と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表4に示す。

[0084] <比較例24>

接合体に可視光照射を行う際に、ホットプレートの表面温度を75℃とした状態で可視光照射した以外は実施例18と同様にして実施した。得られた複合ウェーハの外観検査の結果を表4に示す。

[0085] [表4]

支持ウェーハの種類 (実施例、比較例)	光照射時の接合体の温度/℃											
	20	25	35	45	55	65	75	85	95	105	115	125
サファイア (実施例15、比較例21)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
シリコン (実施例16、比較例22)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	-
酸化膜付きシリコン (実施例17、比較例23)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	-
ガラス (実施例18、比較例24)	○	○	○	○	○	○	×	-	-	-	-	-

[0086] 表4に示すように、光照射時の接合体の温度は、貼り合わせる時の温度との温度差を所定の範囲とすることで、複合ウェーハを作製することができることを確認した。つまり、接合体を得る工程において貼り合わせる時の温度(25℃)と、転写する工程において可視光を照射する時の接合体の温度との差を、支持ウェーハがサファイアウェーハであるときは90℃以下、支持ウェーハがシリコンウェーハまたは酸化膜付きシリコンウェーハであるとき

は80℃以下、支持ウェーハがガラスウェーハであるときは40℃以下とすることで、ウェーハに割れが生じずに、支持ウェーハ上の全面にタンタル酸リチウム薄膜を転写することが確認できた。

### 符号の説明

- [0087]
- 1 1 : 酸化物単結晶ウェーハ
  - 1 1 s : 酸化物単結晶ウェーハの表面
  - 1 1 a : 酸化物単結晶薄膜
  - 1 1 b : 剥離した後の酸化物単結晶ウェーハの一部
  - 1 2 : 水素イオン
  - 1 3 : イオン注入層
  - 1 4 : 支持ウェーハ
  - 1 4 s : 支持ウェーハの表面
  - 1 5 : イオンビーム照射
  - 1 6 : 接合体
  - 1 7 : 光照射
  - 1 8 : 複合ウェーハ

## 請求の範囲

### [請求項1]

タンタル酸リチウムウェーハまたはニオブ酸リチウムウェーハである酸化物単結晶ウェーハの表面から水素原子イオンまたは水素分子イオンを注入し、前記酸化物単結晶ウェーハの内部にイオン注入層を形成する工程と、

前記酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面と、前記酸化物単結晶ウェーハと貼り合わせようとする支持ウェーハの表面の少なくとも一方に、表面活性化処理を施す工程と、

前記表面活性化処理を施した後、前記酸化物単結晶ウェーハのイオン注入した表面と、前記支持ウェーハの表面とを貼り合わせて接合体を得る工程と、

前記接合体を90℃以上であって割れを生じない温度で熱処理する工程と、

前記熱処理した接合体に可視光を照射する工程であって、前記イオン注入層に沿って剥離し、前記支持ウェーハ上に転写された酸化物単結晶薄膜を得る、工程と

を少なくとも含み、

前記水素原子イオンの注入量が、 $5.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2 \sim 2.75 \times 10^{17} \text{ atom/cm}^2$ であり、前記水素分子イオンの注入量が、 $2.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2 \sim 1.37 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ であり、

前記支持ウェーハが、サファイア、シリコン、酸化膜付きシリコンおよびガラスからなる群から選ばれるウェーハであり、

前記接合体を得るための前記貼り合わせ時の温度と、前記可視光を照射する時の前記接合体の温度との差が、前記支持ウェーハがサファイアウェーハであるときは90℃以下であり、前記支持ウェーハがシリコンウェーハまたは酸化膜付きシリコンウェーハであるときは80℃以下であり、前記支持ウェーハがガラスウェーハであるときは4

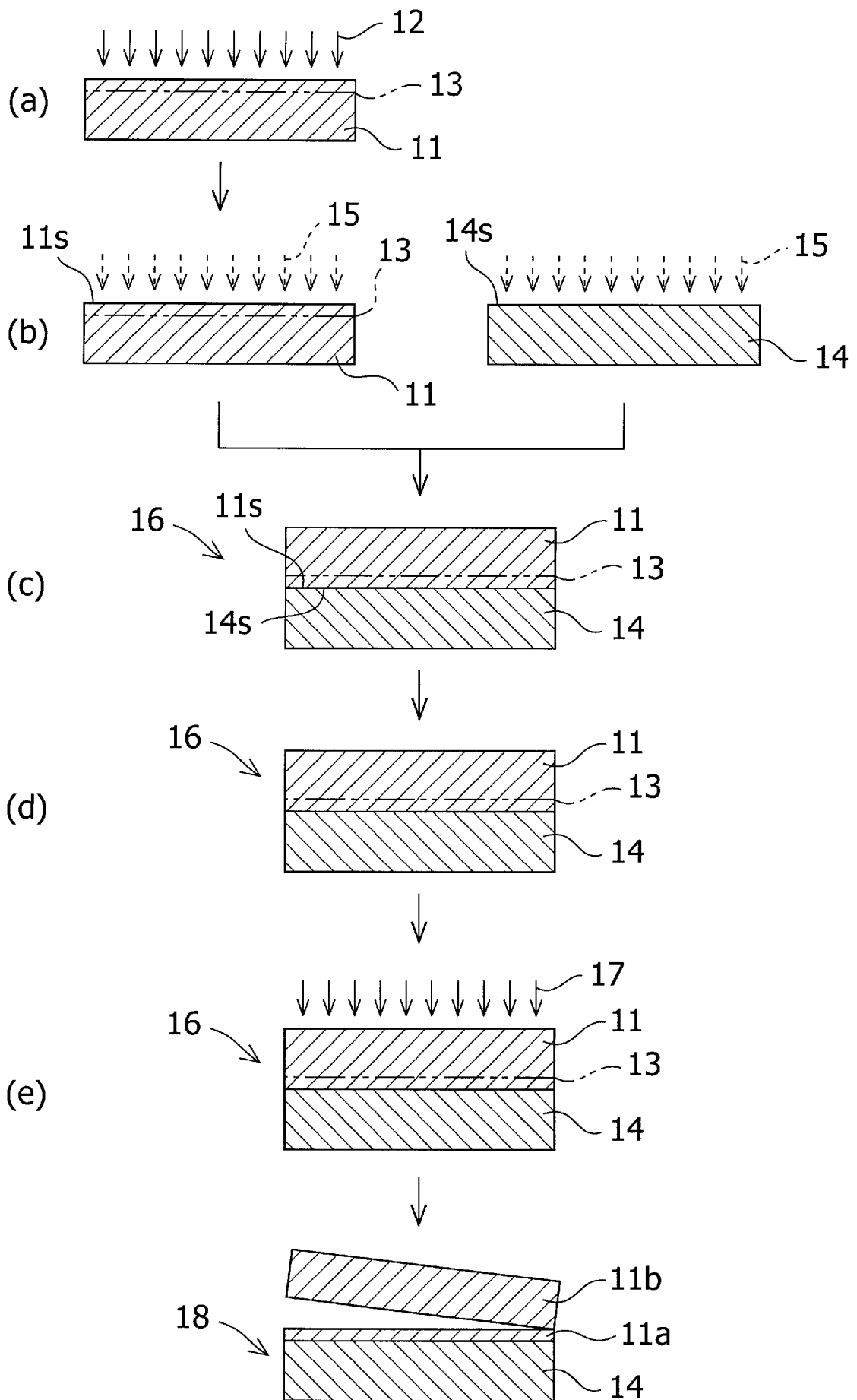
0℃以下である、

支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハの製造方法。

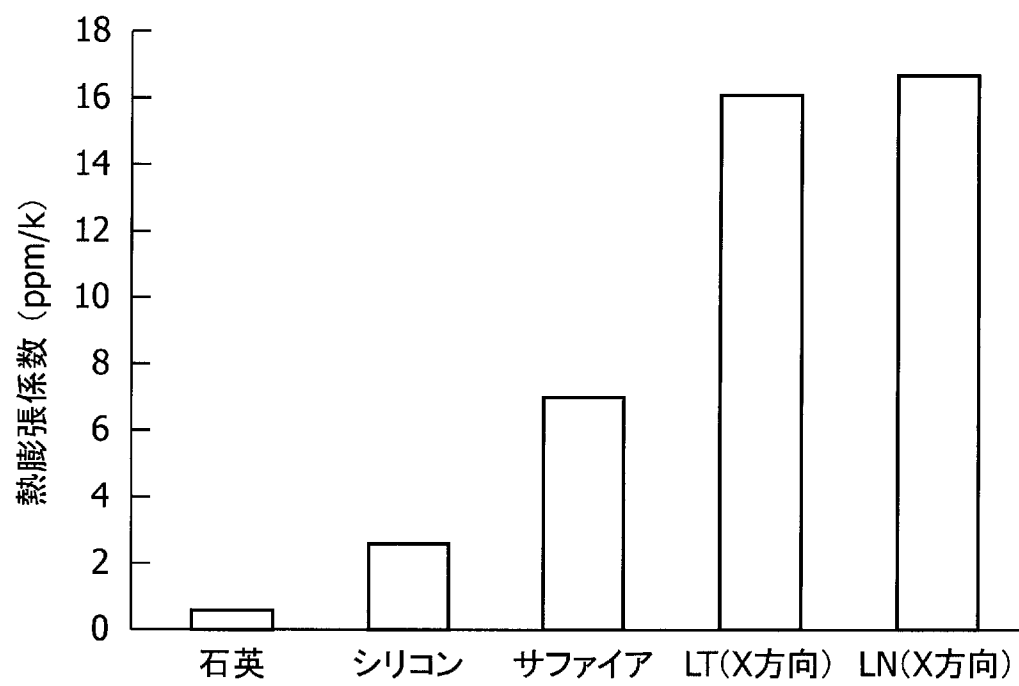
- [請求項2] 前記熱処理する工程における前記温度が、前記支持ウェーハがサファイアウェーハであるときは90～225℃であり、前記支持ウェーハがシリコンウェーハまたは酸化膜付きシリコンウェーハであるときは90～200℃であり、前記支持ウェーハがガラスウェーハであるときは90～110℃である、請求項1に記載の複合ウェーハの製造方法。
- [請求項3] 前記照射する工程が、前記接合体の前記イオン注入層に楔状の刃を接触させた状態で、前記接合体に前記可視光を照射することを含む、請求項1または2に記載の複合ウェーハの製造方法。
- [請求項4] 前記表面活性化処理が、オゾン水処理、UVオゾン処理、イオンビーム処理およびプラズマ処理から選ばれる、請求項1～3のいずれか1項に記載の複合ウェーハの製造方法。
- [請求項5] 前記可視光の光源が、フラッシュランプアニール装置を用いたフラッシュランプ光である、請求項1～4のいずれか1項に記載の複合ウェーハの製造方法。
- [請求項6] 前記可視光の光源が、レーザー光である、請求項1～4のいずれか1項に記載の複合ウェーハの製造方法。
- [請求項7] 前記照射する工程が、前記接合体の前記酸化物単結晶ウェーハ側から前記可視光を照射することを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の複合ウェーハの製造方法。
- [請求項8] 前記支持ウェーハがサファイアウェーハまたはガラスウェーハであり、  
前記照射する工程が、前記接合体の前記酸化物単結晶ウェーハ側または前記支持ウェーハ側から前記可視光を照射することを含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の複合ウェーハの製造方法。

[請求項9]           請求項1～8のいずれか1項に記載の複合ウェーハの製造方法によって得られる、支持ウェーハと、前記支持ウェーハ上のタンタル酸リチウム薄膜またはニオブ酸リチウム薄膜である酸化物単結晶薄膜とを備えた複合ウェーハ。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/066281

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01L21/02(2006.01)i, H01L21/265(2006.01)i, H01L27/12(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i, H01L41/312(2013.01)i*

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, H01L21/265, H01L27/12, H01L41/187, H01L41/312

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 2010-109949 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraphs [0005] to [0013], [0039] to [0054] & US 2010/0107388 A1 paragraphs [0007] to [0014], [0047] to [0062] & EP 2182561 A2	9 1-8
Y	JP 2015-046486 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), paragraphs [0010] to [0022] (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 July 2016 (06.07.16)	Date of mailing of the international search report 19 July 2016 (19.07.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/066281

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-161359 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 July 2010 (22.07.2010), paragraphs [0014] to [0020] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/02(2006.01)i, H01L21/265(2006.01)i, H01L27/12(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i, H01L41/312(2013.01)i

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.Cl. H01L21/02, H01L21/265, H01L27/12, H01L41/187, H01L41/312

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y	JP 2010-109949 A (株式会社村田製作所) 2010.05.13, 第5-13, 39-54 段落 & US 2010/0107388 A1, 第7-14, 47-62 段落 & EP 2182561 A2	9 1-8
Y	JP 2015-046486 A (信越化学工業株式会社) 2015.03.12, 第10-22 段落 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2010-161359 A (信越化学工業株式会社) 2010.07.22, 第14-20 段落 (ファミリーなし)	1-8

☐ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.07.2016

国際調査報告の発送日

19.07.2016

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
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)

▲高▼須 甲斐

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

50

4539