

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5953340号  
(P5953340)

(45) 発行日 平成28年7月20日(2016.7.20)

(24) 登録日 平成28年6月17日(2016.6.17)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 L 21/02 (2006.01) HO 1 L 27/12 B  
 HO 1 L 27/12 (2006.01) HO 1 L 21/02 B

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2014-128314 (P2014-128314)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成26年6月23日 (2014.6.23)		信越化学工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2010-196640 (P2010-196640) の分割		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
原出願日	平成22年9月2日 (2010.9.2)	(74) 代理人	100099623 弁理士 奥山 尚一
(65) 公開番号	特開2014-220508 (P2014-220508A)	(74) 代理人	100096769 弁理士 有原 幸一
(43) 公開日	平成26年11月20日 (2014.11.20)	(74) 代理人	100107319 弁理士 松島 鉄男
審査請求日	平成26年7月22日 (2014.7.22)	(74) 代理人	100114591 弁理士 河村 英文
		(74) 代理人	100125380 弁理士 中村 綾子
		(74) 代理人	100142996 弁理士 森本 聡二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 貼り合わせ基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

30%水溶液換算の過酸化水素水 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] の容量に対する29%水溶液換算の濃アンモニア水 [NH<sub>4</sub>OH] の容量が、体積比で3以上200以下である混合溶液によりハンドル基板を洗浄し、然る後に該ハンドル基板をドナー基板と貼り合わせる工程であって、

前記混合溶液の組成が、H<sub>2</sub>Oを10としたときに、NH<sub>4</sub>OHの組成(体積換算)が0.5~2、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の組成が0.01~0.5であり、

前記ハンドル基板が、サファイア、SiC、ガラス、石英、もしくは酸化膜付きシリコンである、工程、

前記貼り合わせる工程の後に、貼り合わせた基板に150 以上350 以下の熱処理を施し、接合体を得る工程、および

前記接合体を得る工程の後に、前記ドナー基板に予め形成されたイオン注入層の界面に機械的衝撃を与える、または、研削・研磨法によって前記ドナー基板を薄化する工程を含む貼り合わせ基板の製造方法。

【請求項2】

前記ドナー基板が、シリコンまたは酸化膜つきシリコンであることを特徴とする請求項1に記載の貼り合わせ基板の製造方法。

【請求項3】

前記ドナー基板が、GaN、単結晶SiC、もしくは表面にシリコン酸化膜(SiO<sub>2</sub>)

)が形成されている半導体材料であることを特徴とする請求項1ないし2のいずれかに記載の貼り合わせ基板の製造方法。

【請求項4】

前記ハンドル基板に対して貼り合わせ前に表面活性化を行うことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の貼り合わせ基板の製造方法。

【請求項5】

前記表面活性化が、オゾン水処理、UVオゾン処理、イオンビーム処理、プラズマ処理のいずれか、もしくは組み合わせで行われることを特徴とする請求項4に記載の貼り合わせ基板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、貼り合わせ基板の製造方法、特にSilicon on Sapphire (SOS)基板の貼り合わせ前洗浄方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、高い絶縁性・低誘電損失・高熱伝導率を兼ね備えたサファイアをハンドル基板とするSilicon on Sapphire (SOS)基板が、1960年代より実用化され、現在まで使用されている。SOS基板は最古のSilicon on Insulator (SOI)基板であり、サファイアのR面(1102)にシリコンをヘテロエピ成長させることで、SOI構造を実現化している。

20

【0003】

しかし、近年はSIMOX法や貼り合わせ法等を用いたSOIが主流となり、SOS基板はハンドル基板がシリコンであるSOIでは対応できないもの、例えば低い誘電損失が必要となる高周波デバイス等にものみ使用されている。ヘテロエピSOSは格子定数が12%異なるサファイア上にシリコンをヘテロエピ成長させるため、格子の大きさのミスマッチに起因する欠陥が多数発生することが知られている(例えば、非特許文献1を参照)。

【0004】

近年、携帯電話に代表される移動体通信の利用が広まることで高周波デバイスの需要は高まっているが、この分野でのSOSの利用が考えられている。しかし、ヘテロエピSOSでは、欠陥密度が高く、小さな個別部品(スイッチ等)に使用用途が限られているのが現実である。

30

【0005】

ヘテロエピSOSの表面欠陥密度はSecco(セコ)欠陥検出法( $K_2Cr_2O_7$ もしくは $Cr_2O_3$ とHFの混合溶液)や選択エッチング欠陥検出法(HFとKIとIと $CH_3OH$ の混合溶液)等では、 $10^9$ 個/cm<sup>2</sup>程度であることが報告されている(例えば、非特許文献1を参照)。

【0006】

このヘテロエピSOSの欠陥と低減するため、Si膜とサファイア基板の界面近傍に高濃度Siをイオン注入しSi表面を残してアモルファスに変質させ、600℃近くでアニールを施し、欠陥が少ない表面側からアモルファス層を徐所に再結晶化させる方法が提案されており、単一固相成長と呼ばれている。またこの処理を2回繰り返す、更なる欠陥低減を試みる方法(二重固相成長法)も提案されている(例えば、非特許文献1を参照)。

40

【0007】

しかし、二重固相成長法を用いても欠陥密度は $10^6 \sim 10^7$ 個/cm<sup>2</sup>程度であり、近年の微細化が進んだ先端デバイスを作りこむことは難しい。また多くの機能を盛り込んだシステムチップのような比較的大きなサイズのデバイスを作ることも困難である。これは、ヘテロエピ成長のもつ本質的な問題(格子定数の異なる材料のエピ成長)に根ざしているといえる。

50

## 【0008】

バルクシリコンから単結晶薄膜をサファイア上に転写する方法（貼り合わせ法）は、上記のヘテロエピ法が有する根本的な問題を解決する方法と容易に推察できる。しかし、サファイアは熱膨張係数が極めて高く（ $\alpha_{\text{sapphire}} = 7.7 \times 10^{-6} / \text{K}$ ；C軸並行）、シリコンのそれ（ $\alpha_{\text{Si}} = 2.6 \times 10^{-6} / \text{K}$ ）と比較すると、3倍程度の値を有する。よって、サファイアとシリコン基板とを貼り合わせて高温熱処理により結合強度を上げるといった貼り合わせ法では、熱処理中に貼り合わせ基板が反り、結果として基板が破損してしまうという欠点があった。

## 【0009】

基板を破損しないためには、貼り合わせ後、低温熱処理で結合強度を高めるといった方法が考えられるが、今までの方法では、十分な強度を得ることが難しい。

10

## 【先行技術文献】

## 【非特許文献】

## 【0010】

【非特許文献1】Yoshii et al. Japanese Journal of Applied Physics, Vol 21 (1982) Supplement 21-1, pp. 175-179

【非特許文献2】Tong et al. "Semiconductor Wafer Bonding" Chapter 2, Wiley Interscience publication, 1999

20

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

本発明は、上記現状に鑑み、熱膨張係数が大きく異なる基板同士を接合する場合でも貼り合わせ強度を高めて基板破損を回避することができる貼り合わせ基板の製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものである。本発明に係る基板の製造方法は、特にハンドル基板の洗浄方法がドナー基板との貼り合わせ後の接合強度に大きく影響するという本発明者の知見に基づいている。すなわち、本発明に係る貼り合わせ基板の製造方法は、前記目的を達成するために、30%水溶液換算の $\text{H}_2\text{O}_2$ の容量に対する29%水溶液換算の $\text{NH}_4\text{OH}$ の容量が、体積比で1を超え200以下となる溶液によりハンドル基板を洗浄し、然る後に該ハンドル基板をドナー基板と貼り合わせる工程を含む。

30

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明に係る貼り合わせ基板の製造方法によれば、熱膨張係数が大きく異なる基板同士を接合する場合でも貼り合わせ強度に優れた貼り合わせ基板を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】各洗浄方法を施して貼り合わせた基板について、貼り合わせ強度を比較した実施例1の結果を示すグラフである。

40

【図2】各洗浄方法を施した後、表面活性化処理を行い貼り合わせた基板について貼り合わせ強度を比較した実施例2の結果を示すグラフである。

【図3】本発明に係る洗浄法による洗浄を施したものと未洗浄のものとの貼り合わせ強度を比較した実施例3の結果を示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

以下に、本発明を詳細に説明する。なお、本発明は以下に説明する形態に制限されるものではない。

50

通常のシリコン基板の洗浄方法としてRCA洗浄が一般的に用いられている。その中の1工程として、SC1洗浄と呼ばれるアンモニア過水洗浄が存在する。SC1洗浄は、アンモニア(NH<sub>4</sub>OH)、過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、水(H<sub>2</sub>O)の3種類の溶液を1:1:5~1:1:200の体積比で混合・加熱(80~90℃)し、得られた混合溶液に基板を浸漬することで、表面の有機物、異物等を取り除く方法である。

本発明者は、SC1洗浄の成分である、過酸化水素水の濃度を大きく下げて、アンモニアの過酸化水素水に対する比率を大幅に高めた溶液でサファイア基板等の基板を洗浄し、然る後に貼り合わせを行うことで貼り合わせ強度を大きく上げることが可能であることを発見した。すなわち本発明に係る洗浄方法は、貼り合わせ基板の製造工程に好適に組み入れることができる。

10

本発明に係る洗浄方法の対象となる基板としては特に限定されないが、アンモニア過多の改質SC1により表面がエッチングされない材料又はエッチングされにくい材料であれば適用可能であり、例えば、SiC、酸化膜付きシリコン(酸化膜厚みは、例えば、2nm~500nm)、石英、ガラス等に特に好適に採用することができる。逆に酸化膜を有しないシリコン等はエッチングされ表面粗さが悪化するので不適である。

洗浄溶液におけるアンモニア(NH<sub>4</sub>OH)と過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)との体積比率は、1を超える。体積比率は好ましくは3以上であり、より好ましくは4以上であり、更に好ましくは4.5以上である。体積比率の上限は、過酸化水素水による表面酸化能が低下しすぎないように、例えば、200とすることができる。

本発明者らは、ハンドル基板について上記のような洗浄方法を経た後にシリコン基板等のドナー基板と貼り合わせることで、結合強度が高い、安定した貼り合わせが達成可能であることを発見したものである。

20

このアンモニア過多のSC1洗浄ではサファイアそのものはエッチングされない。表面の有機物を強力に除去し、表面を強力に親水化することで貼り合わせに適した表面を作り込む作用があると思われる。

貼り合わせ界面の性状の測定手法としては、後述するクラックオープニング法の他に例えば、表面に水滴を的かし、その接触角を測定することで親水性と疎水性との度合いを測定する方法等が挙げられ、これらの手法により、未洗浄物との違いを観測することができる。

#### 【0016】

30

本発明に係る洗浄方法としては、例えば、ハンドル基板を上記溶液に1分~30分浸漬することにより行ってよいし、ハンドル基板を50~1500rpmで回転しながら溶液を供給、流下して洗浄を行ってもよい。

本発明に係る洗浄方法においては、上述の化学的洗浄法の際に併用して、または、化学的洗浄法とは別工程で、超音波(20kHz以上)、2流体スプレー、キャピテーションジェット、バブルジェット(登録商標)、ブラシクラブ等による物理的洗浄を施してもよい。また洗浄温度としては、例えば、通常の浸漬による場合、70~90℃とすることができるが、上記超音波等による物理的洗浄を併用する場合は、より低温であっても許容され、例えば、40~60℃とすることができる。

本発明に係る洗浄方法の後、適宜純水または脱イオン水によりリンスを行ってもよい。本発明に係る洗浄方法の後の乾燥工程は、従来と同様の条件および装置にて行うことができる。

40

#### 【0017】

上記のようにハンドル基板を洗浄した後、該ハンドル基板の洗浄表面に対して、貼り合わせる前に表面活性化処理を施してもよい。

表面活性化処理の方法としては、プラズマ処理、オゾン水処理、UVオゾン処理、イオンビーム処理等が挙げられる。

プラズマで処理をする場合、真空チャンバ中に洗浄した基板を載置し、プラズマ用ガスを減圧下で導入した後、100W程度の高周波プラズマに5~10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、シリコン基板を処理する場合、表面を酸化

50

する場合には酸素ガスのプラズマ、酸化しない場合には水素ガス、アルゴンガス、又は、これらの混合ガスもしくは水素ガスとヘリウムガスとの混合ガスを用いることができる。サファイア基板を処理する場合はいずれのガスでもよい。プラズマで処理することにより、基板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、活性化する。

オゾンで処理をする場合は、純水中にオゾンガスを導入し、活性なオゾンでウェーハ表面を活性化することができる。

UVオゾン処理をする場合、大気もしくは酸素ガスに短波長のUV光(波長195 nm程度)を照射し、活性なオゾンが発生させ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、高真空中( $< 1 \times 10^{-6}$  Torr)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を行うことができる。

10

表面活性化処理はハンドル基板の貼り合わせ面のみならず、ドナー基板のイオン注入した表面についても行うのがより好ましいが、ハンドル基板の貼り合わせ面についてのみ行ってもよい。

#### 【0018】

次に、表面活性化処理を施したハンドル基板の表面を接合面として50 以上350 以下の温度でドナー基板と貼り合わせる。350 を超えると、貼り合わせ界面に生じる応力は(貼り合わせ温度 - 室温)が大きなファクターとなることから好ましくない場合がある。

貼り合わせ後引き続き後述するような接合体を得るための熱処理工程を行った後室温まで冷却してもよいし、貼り合わせ後、一旦室温まで冷却した後、再度接合体を得るための熱処理工程を行ってもよい。

20

上記冷却工程は、応力が発生する工程であり、冷却速度としては例えば、5 /分~50 /分とすることができる。

#### 【0019】

次いで、貼り合わせた基板に150 以上350 以下の熱処理を施し、接合体を得る。熱処理を行う理由は、後工程の可視光照射で貼り合わせ界面が高温となった際に急激な温度上昇で貼り合わせ界面がずれることによる結晶欠陥導入を防ぎ結合強度を向上するためである。150 以上350 以下とする理由は、150 未満では結合強度が上がらないため、350 を超えると貼り合わせた基板が破損する可能性があるためである。

30

熱処理時間としては、温度にもある程度依存するが12時間~72時間が好ましい。

#### 【0020】

次いで、接合体のドナー基板側について表面の薄化工程を施す。

ドナー基板を薄化する第1の態様としては、例えば、研削・研磨法が挙げられる。研削・研磨法としては、例えば、CMP研磨、固定砥粒による研磨、アンモニア過酸化水素水とKOH等のアルカリ水溶液によるエッチング等が挙げられる。

ドナー基板を薄化する第2の態様としては、例えば、前記ハンドル基板と貼り合わせる前に前記ドナー基板の1つの主面にイオン注入を行いイオン注入層を形成しておき、ドナー基板との貼り合わせの後にイオン注入層を境界界面として脆化・剥離を行う手法を採用することができる。

40

ドナー基板にイオンを注入してイオン注入層を形成する際、そ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ネルギーで、所定の線量の水素イオン( $H^+$ )または水素分子イオン( $H_2^+$ )を注入する。このときの条件として、例えば、注入エネルギーは30~100 keVとできる。

ドナー基板に注入する水素イオン( $H^+$ )のドーズ量は、 $5.0 \times 10^{16}$  atom/cm<sup>2</sup> ~  $2.0 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>2</sup> であることが好ましい。 $5.0 \times 10^{16}$  atom/cm<sup>2</sup> 未満であると、界面の脆化が起こらない場合があり、 $2.0 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>2</sup> を超えると、貼り合わせ後の熱処理中に気泡となり転写不良となる場合がある。より好ましいドーズ量は、 $7.0 \times 10^{16}$  atom/cm<sup>2</sup> である。

注入イオンとして水素分子イオン( $H_2^+$ )を用いる場合、そのドーズ量は $2.5 \times 1$

50

$0.15 \text{ atoms/cm}^2 \sim 1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ であることが好ましい。  
 $2.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 未満であると、界面の脆化が起こらない場合があり、 $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ を超えると、貼り合わせ後の熱処理中に気泡となり転写不良となる場合がある。より好ましいドーズ量は、 $2.5 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ である。

#### 【0021】

イオン注入層の界面を脆化する方法としては、例えば、接合体のいずれか一方からドナー基板に形成されたイオン注入層に向けて可視光を照射する方法が挙げられる。可視光照射には、レーザー光、熱処理温度を $1200$ 以上とし、熱処理時間は $1 \sim 120$ 秒とするスパイクアニールを含むRTA (Rapid Thermal Anneal)、フラッシュランプ等によるアニールを施す方法等を採用することができる。可視光照射時の接合体の温度は、貼り合わせ時の温度 $\pm 50$ であって $50$ 以上 $350$ 以下となるように加熱して行うことが好ましい。光照射を高温下で行うことにより、転写されるドナー薄膜への欠陥導入や、基板破損を回避することができる。

10

#### 【0022】

レーザー光照射、RTA処理またはフラッシュランプ照射後に、ドナー薄膜のハンドル基板への転写が確認できない場合は、イオン注入層の界面に機械的衝撃を与えることで該界面に沿って剥離を行い、ドナー薄膜をハンドル基板に転写する薄膜転写を行う。

イオン注入層の界面に機械的衝撃を与えるためには、例えばガスや液体等の流体のジェットを接合したウェーハの側面から連続的または断続的に吹き付ければよいが、衝撃により機械的剥離が生じる方法であれば特に限定はされない。

20

剥離器具は、 $150$ 以上 $350$ 以下の温度で熱処理された接合体の水素イオン注入層の側面から機械的衝撃を付与できるものであり、好ましくは、水素イオン注入層の側面に当たる部分が尖り、イオン注入層に沿って移動可能なものであり、好ましくは、ハサミ状の鋭角な道具やハサミ状の鋭角な刃を備える装置を用い、その材質としてはプラスチック(例えばポリエーテルエーテルケトン)やジルコニア、シリコン、ダイヤモンド等を用いることができ、汚染にこだわらないので金属等を用いることもできる。汚染にこだわる場合には、プラスチックを用いればよい。また、楔状の鋭角な道具として、ハサミ等の刃を用いてもよい。

#### 【0023】

上記剥離工程により、ハンドル基板上にドナー薄膜が形成された本発明の貼り合わせ基板が得られる。

30

#### 【0024】

本発明に係る基板の製造方法に使用する基板洗浄液もまた本発明の1つである。濃アンモニア水と過酸化水素水と希釈水(好ましくは純水または脱イオン水)とを含む基板洗浄水溶液であって、前記希釈水の体積を $10$ としたときに、前記濃アンモニア水の体積比率が、 $29\%$ 水溶液換算で $0.5 \sim 2$ であり、前記過酸化水素水の体積比率が、 $30\%$ 水溶液換算で $0.01 \sim 0.5$ であり、かつ前記濃アンモニア水と過酸化水素水との体積比率が、 $1$ を超える基板洗浄水溶液である。

#### 【実施例1】

40

#### 【0025】

直径 $150 \text{ mm}$ のサファイア基板に以下のいずれかの洗浄法による洗浄を施した。

1. 洗浄なし
2. 純水洗浄
3.  $2\%$  HF に  $10$  分浸漬
4. アンモニア：過酸化水素水：水 =  $1 : 1 : 10$  (体積比) の通常 SC1 ( $80$ ) に  $10$  分浸漬
5. 塩酸：過酸化水素水：水 =  $1 : 1 : 10$  (体積比) の通常 SC2 ( $80$ ) に  $10$  分浸漬
6. アンモニア：過酸化水素水：水 =  $1 : 0 : 10$  (体積比) の溶液 ( $80$ ) に  $10$  分

50

## 浸漬

7. KOH 10%溶液に10分浸漬

8. アンモニア：過酸化水素水：水 = 1 : 0.7 : 10 (体積比) の改質SC1-A (80) に10分浸漬

9. アンモニア：過酸化水素水：水 = 1 : 0.3 : 10 (体積比) の改質SC1-B (80) に10分浸漬 (本発明)

10. アンモニア：過酸化水素水：水 = 1 : 0.2 : 10 (体積比) の改質SC1-C (80) に10分浸漬 (本発明)

ただし、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度はそれぞれ29%水溶液換算、30%水溶液換算とした場合である。

## 【0026】

尚、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度はそれぞれ29%水溶液換算、30%水溶液換算とした場合である。このサファイアと、予め酸化膜を200nm成長させた直径150mmのシリコン基板 (厚さ625 $\mu\text{m}$ ) とを貼り合わせた。貼り合わせた基板を150 $\pm$ 24時間の雰囲気下で加熱し、然る後にクラックオープニング方法を用いて表面エネルギー (貼り合わせ強度) を測定した。クラックオープニング法は、貼り合わせ界面に刃を挿入し、開いた面積で貼り合わせ強度を測る方法である (例えば、非特許文献2を参照)。使用した刃は、Special Brade社製の品番：EF-SLZ15 (刃渡り：約1mm、厚さ：0.38mm, 材質：ジルコニア) とした。

結果を図1および表1に示す。

## 【0027】

## 【表1】

使用薬剤	なし	純水	2%HF	SC1	SC2	アンモニア	10%KOH	改質SC1-A	改質SC1-B	改質SC1-C
表面エネルギー[mj/m <sup>2</sup> ]	1060	1200	1520	1780	1550	1700	1720	1950	2300	2500

## 【0028】

この結果から、本発明の改質SC1-A, B, Cを採用した貼り合わせ基板の製造法が最も結合強度が高いことが分かる。過酸化水素水を除いたアンモニア水、もしくはKOH溶液の場合でも本発明の洗浄方法より表面エネルギーが低いことから単なるアルカリ洗浄では不充分であることが分かる。また通常SC1と本発明の改質SC1を比較すると、本発明である改質SC1の方が、表面エネルギーが高いことから、ある程度アンモニア濃度が高く、且つ過酸化水素水の少量添加が重要であることがわかった。

## 【実施例2】

## 【0029】

直径150mmのサファイア基板に実施例1と同様に各洗浄法による洗浄を施した。

尚、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の濃度はそれぞれ29%水溶液換算、30%水溶液換算とした場合である。このサファイア表面にプラズマによる表面活性化処理を施したうえで、予め酸化膜を200nm成長させた直径150mmのシリコン基板 (厚さ625 $\mu\text{m}$ ) とを貼り合わせた。貼り合わせた基板を150 $\pm$ 24時間の雰囲気下で加熱し、然る後に、実施例1と同様の方法により、表面エネルギー (貼り合わせ強度) をクラックオープニング方法を用い測定した。

結果を図2および表2に示す。

## 【0030】

## 【表2】

使用薬剤	なし	純水	2%HF	SC1	SC2	アンモニア	10%KOH	改質SC1-A	改質SC1-B	改質SC1-C
表面エネルギー[mj/m <sup>2</sup> ]	1500	1750	2050	2600	2000	2250	2450	2850	3550	3970

## 【0031】

実施例1と比較して値は全体的に上がったが、傾向はほぼ同じことがわかった。洗浄後の活性化処理を併用しても本方法は有効であることが判明した。

## 【実施例 3】

## 【0032】

直径150mmのサファイア基板、SiC基板、石英基板、酸化膜(100nm)付きシリコン基板、シリコン基板(酸化膜なし)をハンドル基板とし、以下の洗浄法を施した。

1. 洗浄なし
2. アンモニア：過酸化水素水：水 = 1：0.2：10(体積比)の改質SC1(80)に10分浸漬(本発明)

尚、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の濃度はそれぞれ29%水溶液換算、30%水溶液換算とした場合である。これらの基板にプラズマによる表面活性化処理と、予め酸化膜を200nm成長させた直径150mmのシリコン基板(厚さ625 $\mu\text{m}$ )とを貼り合わせた。貼り合わせた基板を150 24時間の雰囲気下で加熱し、然る後に表面エネルギー(貼り合わせ強度)をクラックオープニング方法(貼り合わせ界面に刃を挿入し、開いた面積で貼り合わせ強度を測る方法(例えば、非特許文献2を参照。))を用い測定した。結果を図3および表3に示す。

## 【0033】

## 【表3】

ハンドル 基板材質	サファイア		SiC		石英		酸化膜付Si		シリコン	
	洗浄なし	改質SC 1有	洗浄なし	改質SC 1有	洗浄なし	改質SC 1有	洗浄なし	改質SC 1有	洗浄なし	改質SC 1有
表面エネ ルギー [mj/m <sup>2</sup> ]	1500	4000	1900	2700	2800	3850	3000	4100	2400	800

## 【0034】

ハンドル基板がシリコンの場合を除いて本発明の洗浄方法を施すことで結合が増していることが分かった。シリコンの場合に観測された洗浄後の表面エネルギーの低下は、本発明の洗浄により表面がエッチングされ、表面粗さが悪化したためと考えられる。よって、本発明にかかる洗浄法の適用に際しては、表面が過剰にエッチングされない材料を選択することが好ましいことが判明した。

以下に、分割直前の原出願(特願2010-196640号)の特許請求の範囲を示す。

## [請求項1]

30%水溶液換算の過酸化水素水[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]の容量に対する29%水溶液換算の濃アンモニア水[ $\text{NH}_4\text{OH}$ ]の容量が、体積比で1を超え200以下である混合溶液によりハンドル基板を洗浄し、然る後に該ハンドル基板をドナー基板と貼り合わせる工程であって、

前記混合溶液の組成が、 $\text{H}_2\text{O}$ を10としたときに、 $\text{NH}_4\text{OH}$ の組成(体積換算)が0.5~2、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の組成が0.01~0.5であり、

前記ハンドル基板が、サファイア、SiC、ガラス、石英、もしくは酸化膜付きシリコンである、工程を含む貼り合わせ基板の製造方法。

## [請求項2]

前記ドナー基板が、シリコンまたは酸化膜つきシリコンであることを特徴とする請求項1に記載の貼り合わせ基板の製造方法。

## [請求項3]

前記ドナー基板が、GaN、単結晶SiC、もしくは表面にシリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ )が形成されている半導体材料であることを特徴とする請求項1ないし2のいずれかに記載の貼り合わせ基板の製造方法。

## [請求項4]

前記ハンドル基板に対して貼り合わせ前に表面活性化を行うことを特徴とする請求項1



ないし3のいずれかに記載の貼り合わせ基板の製造方法。

[請求項5]

前記表面活性化が、オゾン水処理、UVオゾン処理、イオンビーム処理、プラズマ処理のいずれか、もしくは組み合わせで行われることを特徴とする請求項4に記載の貼り合わせ基板の製造方法。

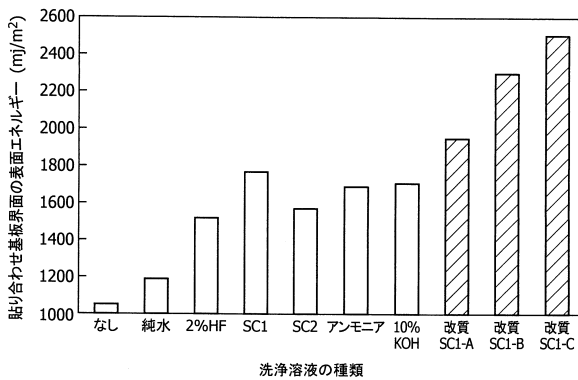
[請求項6]

前記貼り合わせる工程の後に研削・研磨法によって前記ドナー基板を薄化する工程を含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の貼り合わせ基板の製造方法。

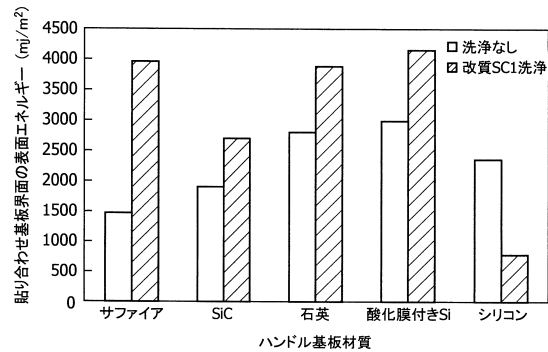
[請求項7]

前記ハンドル基板と貼り合わせる前に前記ドナー基板の1つの主面にイオン注入を行い、前記貼り合わせる工程の後に前記イオン注入層において剥離を行うことで前記ドナー基板を薄化する工程を含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の貼り合わせ基板の製造方法。

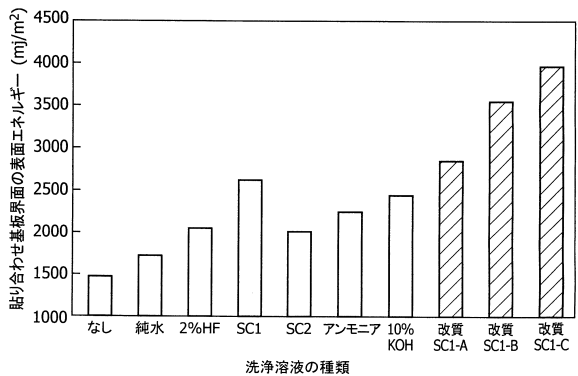
【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100154298

弁理士 角田 恭子

(72)発明者 秋山 昌次

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

審査官 右田 勝則

(56)参考文献 特開2000-030992(JP,A)

特開平10-183185(JP,A)

特開2009-272619(JP,A)

特開2009-033124(JP,A)

特表2009-536446(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/02

H01L 27/12