

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6563360号
(P6563360)

(45) 発行日 令和1年8月21日(2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日(2019.8.2)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 21/02 (2006.01)	H O 1 L 27/12 B
H O 1 L 27/12 (2006.01)	H O 1 L 21/02 B
H O 1 L 21/425 (2006.01)	H O 1 L 21/425
H O 1 L 21/265 (2006.01)	H O 1 L 21/265 Q
B 2 3 K 20/00 (2006.01)	B 2 3 K 20/00 3 1 0 L
請求項の数 14 (全 26 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-75807 (P2016-75807)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成28年4月5日 (2016.4.5)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2017-188550 (P2017-188550A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成29年10月12日 (2017.10.12)	(74) 代理人	100099623
審査請求日	平成30年4月25日 (2018.4.25)		弁理士 奥山 尚一
前置審査		(74) 代理人	100107319
			弁理士 松島 鉄男
		(74) 代理人	100125380
			弁理士 中村 綾子
		(74) 代理人	100142996
			弁理士 森本 聡二
		(74) 代理人	100166268
			弁理士 田中 祐
		(74) 代理人	100170379
			弁理士 徳本 浩一
			最終頁に続く

(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) 【特許請求の範囲】

【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第1の熱処理する工程と、

前記第1の熱処理をした接合体の前記イオン注入層に機械的衝撃を与える工程であって、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、

前記酸化物単結晶薄膜を転写した支持ウェーハを、 $250^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ で第2の熱処理をし、複合ウェーハ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、 $5.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2 \sim 2.75 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ であり、前記水素分子イオンの注入量が、 $2.5 \times 10^{16} \text{ molecules/cm}^2 \sim 1.37 \times 10^{17} \text{ molecules/cm}^2$ であり、

10

20

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】

前記第 2 の熱処理の温度が、250 ~ 400 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】

前記複合ウェーハの前記酸化物単結晶薄膜の、表面及び前記支持ウェーハとの接合界面を除く、該酸化物単結晶薄膜中の水素イオン濃度が、 $4.0 \times 10^{20} \sim 8.0 \times 10^{20}$ atoms/cm³ である、請求項 2 に記載の複合ウェーハの製造方法。

10

【請求項 4】

前記第 2 の熱処理の温度が、400 を超えて 600 以下であり、250 から前記温度までの昇温速度が、10.0 / 分未満である、請求項 1 に記載の複合ウェーハの製造方法。

【請求項 5】

前記複合ウェーハの、支持ウェーハと酸化物単結晶薄膜の接合界面での水素イオン濃度が、 $5.0 \times 10^{20} \sim 1.0 \times 10^{22}$ atoms/cm³ である、請求項 4 に記載の複合ウェーハの製造方法。

【請求項 6】

前記第 2 の熱処理の温度が、400 を超えて 600 以下であり、250 から前記温度までの昇温速度が、10.0 / 分以上である、請求項 1 に記載の複合ウェーハの製造方法。

20

【請求項 7】

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 ~ 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ガラスウェーハであり、前記第 1 の熱処理する工程における前記温度が、90 ~ 110 である、請求項 1 ~ 7 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】

30

前記支持ウェーハがシリコンウェーハもしくは酸化膜付きシリコンウェーハであり、前記第 1 の熱処理する工程における前記温度が、90 ~ 200 である、請求項 1 ~ 7 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 10】

前記支持ウェーハがサファイアウェーハであり、前記第 1 の熱処理する工程における前記温度が、90 ~ 225 である、請求項 1 ~ 7 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 11】

前記機械的衝撃を与える工程の後、前記複合ウェーハを得る工程の前に、該酸化物単結晶薄膜の表面を研磨する工程を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の複合ウェーハの製造方法。

40

【請求項 12】

前記機械的衝撃を与える工程の後、前記複合ウェーハを得る工程の前に、該酸化物単結晶薄膜の厚みを測定する工程を含む、請求項 1 ~ 11 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 13】

支持ウェーハ上にタンタル酸リチウムまたはニオブ酸リチウムの酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハであって、

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、

50

前記複合ウェーハの支持ウェーハと酸化物単結晶薄膜の接合界面での水素イオン濃度が、 $5.0 \times 10^{20} \sim 1.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ である、複合ウェーハ。

【請求項14】

支持ウェーハ上にタンタル酸リチウムまたはニオブ酸リチウムの酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハであって、

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、

前記複合ウェーハの前記酸化物単結晶薄膜の、表面及び前記支持ウェーハとの接合界面を除く、該酸化物単結晶薄膜中の水素イオン濃度が、 $4.0 \times 10^{20} \sim 8.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ である、複合ウェーハ。

10

【発明の詳細な説明】

【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。

20

【0003】

タンタル酸リチウム(Lithium Tantalate:LT)やニオブ酸リチウム(Lithium Niobate:LN)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(surface acoustic wave:SAW)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。

30

【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 μm ~数十 μm 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。

40

【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_2 基板と貼り合

50

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SiO₂基板上にタンタル酸リチウム薄膜を転写した後に、SiO₂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 LiTaO₃ films onto metallic electrode using Smart Cut™ technology”、Electronics Letters、19th June 2008、Vol.44、No.13、p.822

【非特許文献3】Weill Liuら、“Fabrication of single-crystalline LiTaO₃ 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4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4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SiO₂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、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

10

20

30

40

50

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。

10

【0012】

また、上述した非特許文献2, 3の方法によって剥離転写した酸化物単結晶薄膜は、支持ウェーハとの接合強度が不十分となることがあった。支持ウェーハと酸化物単結晶薄膜の接合力を増大させるために剥離転写後に熱処理（例えば300 以上）を施すと、接合力を増大させることはできるが、同時に支持ウェーハと酸化物単結晶薄膜との膨張係数の差により応力が発生し、接合力を増大させる前に酸化物単結晶薄膜の一部が剥がれてしまうことがあった。

【課題を解決するための手段】

【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、

20

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第1の熱処理する工程と、

前記第1の熱処理をした接合体の前記イオン注入層に機械的衝撃を与える工程であって、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、

30

前記酸化物単結晶薄膜を転写した支持ウェーハを、250 ~ 600 で第2の熱処理をし、複合ウェーハ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、 $5.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2 \sim 2.75 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ であり、前記水素分子イオンの注入量が、 $2.5 \times 10^{16} \text{ molecules/cm}^2 \sim 1.37 \times 10^{17} \text{ molecules/cm}^2$ 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。

また、本発明は、別の態様によれば、支持ウェーハ上にタンタル酸リチウムまたはニオブ酸リチウムの酸化物単結晶薄膜を備えた複合ウェーハを提供することができる。

40

【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。さらに、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】

50

【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】剥離後の熱処理の前後での、複合ウェーハの酸化物単結晶薄膜表面からの厚さ（深さ）方向に対する複合ウェーハ中の水素イオン濃度の関係を示す図である。

【図３】剥離後の熱処理前、及び剥離後４００～５００で熱処理した後での、複合ウェーハの酸化物単結晶薄膜表面からの厚さ（深さ）方向に対する複合ウェーハ中の水素イオン濃度の関係を示す図である。

【図４】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 $75 \sim 150 \text{ mm}$ 、厚さ $0.2 \sim 0.8 \text{ mm}$ のウェーハであってもよい。支持ウェーハは、市販されているものを用いてもよいが、特に限定されるものではない。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 $700 \sim 1200$ 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、 $10 \sim 500 \text{ nm}$ 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_3) やニオブ酸リチウム (LiNbO_3) 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 $75 \sim 150 \text{ mm}$ 、厚さ $0.2 \sim 0.8 \text{ mm}$ 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て作製してもよい。

【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 1.0 nm 以下であることが好ましい。表面粗さ RMS が 1.0 nm 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 1.0 nm より大きい場合は、化学機械研磨 ($\text{Chemical Mechanical Polishing: CMP}$) 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 ($\text{Atomic Force Microscopy: AFM}$) 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

10

20

30

40

50

子イオン (H^+) の場合、注入量は、 $5.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2 \sim 2.75 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ である。 $5.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 未満だと、後の工程でイオン注入層の脆化が起こらない。 $2.75 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ 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。また、水素分子イオン (H_2^+) の場合、注入量は、 $2.5 \times 10^{16} \text{ molecules/cm}^2 \sim 1.37 \times 10^{17} \text{ molecules/cm}^2$ である。 $2.5 \times 10^{16} \text{ molecules/cm}^2$ 未満だと、後の工程でイオン注入層の脆化が起こらない。 $1.37 \times 10^{17} \text{ molecules/cm}^2$ 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。

10

【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、

20

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

30

を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 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 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 $0.2 \sim 1.0 \text{ Torr}$ ）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基が増加し活性化する。

40

【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 $10 \sim 50$ 度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 $10 \sim 30$ 度、好ましくは 25 度前後である。

50

【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第1の熱処理をする。90 未満だと、酸化物単結晶ウェーハと支持ウェーハとの貼り合わせ界面での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。第1の熱処理の温度は、用いる支持ウェーハに合わせて変化させてもよい。第1の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と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プ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、炉やオープ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、割れや剥離を生じなければ特に限定されず、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】

第1の熱処理をした接合体は、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、後の機械的衝撃を与える工程において、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、第1の熱処理後の接合体のイオン注入層に機械的衝撃を与え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。機械的衝撃を与える手段は、特に限定されるものではないが、鋭角な道具や楔状の鋭角な刃などの剥離器具を用いてもよいし、気体もしくは液体等の流体のジェットを用いてもよい。鋭角な道具や楔状の鋭角な刃などの剥離器具は、特に限定されないが、プラスチック（例えばポリエーテルエーテルケトン）や金属、ジルコニア、シリコン、ダイヤモンド等から作製してもよい。また、鋭角な道具としては、楔やハサミ等の刃を用いてもよい。気体もしくは液体等の流体のジェットとしては、特に限定されないが、例えば流速10～1000 L/min程度の高圧エアや高圧水のジェットを用いてもよい。流体のジェットは、例えば、接合体のイオン注入層の端部から連続的または断続的に吹き付けてもよい。

【0028】

機械的衝撃を、例えば、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るまたは挿入することで与え、イオン注入層に沿って剥離してもよい。また、機械的衝撃を、例えば、接合体のイオン注入層の端部から気体もしくは液体の流体、例えば高圧エアや高圧水のジェットを連続的または断続的に吹き付けることで与え、イオン注入層に沿って剥離してもよい。さらに、例えば、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、刃を接触させた同じ側面から気体もしくは液体の流体、例えば高圧エアや高圧水のジェットを連続的または断続的に吹き付けることで、イオン注入層に沿って剥離してもよい。剥離は、一端部から他端部に向かうへき開によるものが好ましい。

【0029】

接合体のイオン注入層に機械的衝撃を与える前に、場合によって、接合体の片側または両側の表面に補強材を固定することが好ましい。例えば、補強材を、接合体の支持ウェーハ側の側面、または、接合体の酸化物単結晶ウェーハ側の側面、若しくは、接合体の支持ウェーハ側と酸化物単結晶ウェーハ側の両方の側面の表面に取り付けてもよい。補強材としては、好ましくは、真空チャック、静電チャック、補強板、または保護テープである。真空チャックは、特に限定されるものではなく、多孔質ポリエチレン、アルミナ等の真空チャックが挙げられる。静電チャックは、特に限定されるものではなく、炭化ケイ素や窒化アルミニウム等のセラミクス製の静電チャックが挙げられる。真空チャックおよび静電チャックの形状は、特に限定されるものではないが、接合体の直径よりも大きいことが好ましい。補強板は、特に限定されるものではないが、プラスチックや金属、セラミクス等から作製してもよい。補強板の形状は、特に限定されるものではないが、接合体の直径よりも大きいことが好ましい。補強板は、例えば両面テープによって接合体に固定されてもよい。保護テープは、特に材質、厚さ等に限定されず、半導体製造工程で用いられるダイシングテープやBGテープ等が使用できる。補強材を用いることで、接合体に機械的衝撃を与えた際にイオン注入層以外での剥離や接合体の割れをより防止し、確実に剥離を行うことができる。

10

【0030】

本発明において、機械的衝撃は、超音波振動を含んでいてもよい。例えば、熱処理した接合体に超音波振動を与え、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てもよい。超音波は、高い振動数をもつ弾性振動波（音波）である。接合体に超音波振動を与える方法としては、特に限定されず、振動子、例えば超音波カッターのような、超音波を印可した楔形状の刃を接合体の側面、例えばイオン注入層の端部に接触させることで与えてもよい。超音波の周波数としては、貼り合わせ界面に影響を与えることなくイオン注入層を脆化し得れば特に限定されないが、20～40kHzであることが好ましい。接合体に振動を与える他の方法としては、例えば超音波洗浄機のような振動子を備えた水槽を用いて、超音波を印可した水槽中に接合体を浸漬させて液体を介して与えてもよい。液体を介して接合体に超音波振動を与える場合、超音波振動を印加した水槽に1～60分間浸漬させることで、より確実にイオン注入層を剥離させることが可能となる。この場合の周波数としては、26kHz～1.6MHzであることが好ましい。上述した2つの方法は、併用して行うことも可能である。

20

30

【0031】

超音波を与える際に、場合によって、接合体の片側または両側の表面に、真空チャックまたは静電チャックなどの補強材を固定することが好ましい。例えば、補強材を、接合体の支持ウェーハ側の側面、または、接合体の酸化物単結晶ウェーハ側の側面、若しくは、接合体の支持ウェーハ側と酸化物単結晶ウェーハ側の両方の側面の表面に取り付けてもよい。真空チャックは、特に限定されるものではなく、多孔質ポリエチレン、アルミナ等の真空チャックが挙げられる。静電チャックは、特に限定されるものではなく、炭化ケイ素や窒化アルミニウム等のセラミクス製の静電チャックが挙げられる。真空チャックおよび静電チャックの形状は、特に限定されるものではないが、接合体の直径よりも大きいことが好ましい。補強材を用いることで、接合体に超音波振動を与えた際にイオン注入層以外での剥離や接合体の割れをより防止し、確実に剥離を行うことができる。

40

【0032】

機械的衝撃を与える工程において、接合体に機械的衝撃を与える時の接合体の温度は、加熱や冷却を行うことなく、あるいは、加熱や冷却を行って、室温近傍（室温を含む）の温度、例えば10～50とすることが好ましく、25～30とすることがより好ましい。機械的衝撃を与える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、炉やオープン内の雰囲気温度を測定した温度であってもよいし、作業場の室内の温度であってもよい。接合体に機械的衝撃を与える時の接合体の温度は、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、機械的衝撃

50

を与える時の接合体の温度との差は、好ましくは0～40であり、差が0に近いほど望ましい。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。貼り合わせる時と機械的衝撃を与える時の接合体の温度の差を所定の範囲とすることで、機械的衝撃を与える工程において熱膨張に起因する反りの応力を最小限とすることができ、欠陥等の発生が極力抑制され得る。なお、接合体を得る工程は、クリーンルーム等の環境下(25～30)で行うことが一般的であり、この場合、機械的衝撃を与える工程についても同様の雰囲気温度、つまり25～30程度で行うことが望ましい。

【0033】

次に、上述のようにして得られた酸化物単結晶薄膜を転写した支持ウェーハを、250～600の温度で第2の熱処理をして複合ウェーハを得る。250未満とすると、水素イオンの分布が酸化物単結晶薄膜の表面近傍で高く且つ接合界面で低くなる傾向となり、強固な接合が実現できない。600を超えると、酸化物単結晶薄膜と支持ウェーハの熱膨張係数の差によって、接合界面でクラック等の欠陥が生じる。上記温度までの昇温速度は、特に限定されるものではなく、10.0/分未満であってもよいし、10.0/分以上であっても膜剥がれが生じない速度、例えば150.0/分以下であってもよい。例えば、1.0～5.0/分であってもよいし、10.0/分以上100.0/分以下であっても50.0/分以下であってもよい。また、例えば、酸化物単結晶薄膜を転写した支持ウェーハを上記温度に設定した雰囲気(例えばオープン)に導入してもよい。熱処理時の雰囲気としては、不活性ガス雰囲気であることが好ましく、例えば窒素雰囲気で行うことが好ましい。熱処理を施す時間は、特に限定されるものではないが、必要最小限とすることでコスト低減を図ることが望ましく、例えば1時間以上96時間以下としてもよい。

【0034】

第2の熱処理の温度は、薄膜中の水素イオン濃度が薄膜中の全体にわたり均一な複合ウェーハを得る観点から、好ましくは250～400である。本発明者らは、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を転写した後に、250～400で熱処理を施すことで、イオン注入の際に打ち込まれた水素イオンを薄膜中に広く均一に分布させ、強固な結合を達成できることを見出した。熱処理時間は、特に限定されるものではないが、24時間以上96時間以下であることが好ましい。例えば、250とした場合48時間以上96時間以下が好ましく、400の際は24時間以上48時間以下が好ましい。この加熱によって、剥がれやクラックが生じにくい複合ウェーハを得ることができる。

【0035】

第2の熱処理の温度は、接合性向上の観点から、好ましくは400を超えて600以下、より好ましくは450～600である。上記酸化物単結晶薄膜が転写された支持ウェーハは、用途によっては接合強度が不十分となったり、テープなどを貼り剥がす検査方法(ピールテスト法)を施すと薄膜の一部が剥がれてしまったりすることあった。本発明者らは、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を転写した後に、400を超えて600以下で第2の熱処理を施すことで、イオン注入の際に打ち込まれた、過飽和な状態で酸化物単結晶薄膜内に残存している水素が薄膜外へ放出され(外方拡散)、また一部の水素は不安定な接合界面に集まり、支持ウェーハとの接合界面の終端されていない結合手(ダングリングボンド)と結びつくことで結合力を増大させることができ、圧電性能の向上と接合力の増大を同時に達成させ得ることを見出した。すなわち、この加熱によって、薄膜中のイオン濃度を低減し且つ接合界面の水素イオン濃度を高めることができる。

【0036】

400を超えて600以下で第2の熱処理を施す際、1つの態様では、水素が薄膜中で動き始める温度、つまり250近傍から上記温度までの昇温速度を10.0/分未満とすることが好ましい。例えば、拡散炉などで一般的な1.0～5.0/分の昇温速度としてもよい。この昇温条件により、薄膜中の水素を外方拡散させずに接合界面の近傍に集中させることが可能となる。熱処理時間は、1時間以上48時間以下であることが

好ましい。例えば、600 の際は1時間以上6時間以下が好ましい。この加熱によって、酸化物単結晶薄膜内の過剰な（過飽和な）水素を取り除くことが可能となり、得られる複合ウェーハは、接合力が高く且つ圧電性能にも優れた特性を有し得る。

【0037】

また、400 を超えて600 以下で第2の熱処理を施す際、別の態様では、250 近傍から上記温度までの昇温速度を、好ましくは10.0 /分以上であって膜剥がれが生じない速度以下、より好ましくは20.0 /分以上100.0 /分以下としてもよい。第2の熱処理は、接合界面での貼り合わせ強度を改善できるとともに、熱膨張係数の差による接合界面での剥がれ（膜剥がれともいう）の発生を抑制できる。これは、接合強度の増大が、温度に対して敏感で即応性があるのに対し、接合界面での膜剥がれは、ある程度膜の応力が膜内や接合界面に蓄積して耐えきれなくなったところで生じ、ある程度のタイムラグがあるためと考えられる。本発明者らは、上記の昇温条件とすることで、接合界面での膜剥がれが生じる前に接合強度を確保し、膜剥がれに対する耐性を向上させ、信頼度を高めることが可能であることを見出した。熱処理時間は、特に限定されるものではないが、1時間以上48時間以下であることが好ましい。この熱処理により、接合界面での膜剥がれが生じにくく、また、従来よりも昇温速度が速くため、生産効率を向上させることができる。

10

【0038】

熱処理する際、支持ウェーハ上の酸化物単結晶薄膜は、好ましくは0.1~1.5 μm 、より好ましくは0.2~1.0 μm の厚みである。薄膜の厚さを上記範囲とすることで、支持ウェーハとの熱膨張の違いによる酸化物単結晶薄膜の剥がれや割れが生じることなく、接合強度を改善することが可能となる。薄膜の厚さは、イオン注入時にイオン注入層が形成させる深さによって調整してもよい。または、支持ウェーハ上に酸化物単結晶薄膜を転写した後に厚さを調整してもよい。後者の方法として、機械的衝撃を与える工程の後、複合ウェーハを得る工程の前に、酸化物単結晶薄膜の表面を研磨する工程、および/または、酸化物単結晶薄膜の厚みを測定する工程を行ってもよい。薄膜表面の研磨は、化学的機械研磨法（CMP）等で行うことができる。薄膜の厚みは、光干渉膜厚測定装置などで評価することができる。

20

【0039】

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てもよく、0.1~1.5 μm であることが好ましい。

30

【0040】

得られた複合ウェーハの接合界面での水素イオン濃度は、 $5.0 \times 10^{20} \sim 1.0 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ であることが接合界面の安定性の点から好ましい。この場合、薄膜中の水素は、接合界面及びその近傍においてその濃度が高くなる傾向である。

または、得られた複合ウェーハの酸化物単結晶薄膜の、表面及び支持ウェーハとの接合界面を除く、該酸化物単結晶薄膜中の水素イオン濃度が、 $4.0 \times 10^{20} \sim 8.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ であることが強固な結合性を達成する点から好ましい。この場合、薄膜中の水素は、薄膜表面や支持ウェーハとの接合界面でその濃度がピークとなることなく、上記範囲の濃度で薄膜中において比較的均一に分布しており、薄膜表面から接合界面への深さ方向に対して増減する傾向は顕著では無い。

40

なお、上記した水素イオン濃度は、水素原子イオン濃度である。なお、水素イオン濃度は、二次イオン質量分析法（Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS）を用いて酸化物単結晶薄膜の表面から接合界面を経て支持ウェーハに至る深さ方向の各地点での濃度を測定することができる。

【0041】

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

50

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、酸化物単結晶ウェーハと貼り合わせる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 の側面、つまり、イオン注入層 13 の端部に楔状の刃 17 を接触させてイオン注入層 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 (工程 e)。酸化物単結晶薄膜 11a を転写した支持ウェーハ 14 を 250 ~ 600 で熱処理することによって、複合ウェーハ 18 を得ることができる (工程 f)。

10

【実施例】

【0042】

< 実験 1 >

支持ウェーハとして、直径 100 mm、厚さ 0.35 mm 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 100 mm、厚さ 0.35 mm 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、1.0 nm 以下であった。

20

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、熱処理オープンを用い、熱電対でオープ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。

30

【0043】

< 実験 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 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、1.0 nm 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。

40

【0044】

< 実験 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 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、1.0 nm 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 100 nm の熱酸化膜を成長させたシ

50

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。

【0045】

< 実験4 >

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。

【0046】

【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/℃											
	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)	○	○	○	○	○	△	-	-	-	-	-	-

【0047】

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。

【0048】

< 実験5 >

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 $7.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、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(深さ680nm)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ようとするサファイアウェーハの表面に、 $7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 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。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、接合体のイオン注入層に楔状の刃を接触させてイオン注入層に沿って剥離し、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。得られたタンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハの外観検査の評価結果を表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。

10

【0049】

<実験6>

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、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験5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。評価結果を表2に示す。

【0050】

<実験7>

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、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験5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。評価結果を表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。

20

【0051】

<実験8>

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、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験5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。評価結果を表2に示す。

30

【0052】

【表 2】

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/℃										
	70	80	90	100	110	125	150	175	200	225	250
サファイア (実験5)	×	△	○	○	○	○	○	○	○	○	-
シリコン (実験6)	×	△	○	○	○	○	○	○	○	-	-
酸化膜付きシリコン (実験7)	×	△	○	○	○	○	○	○	○	-	-
ガラス (実験8)	×	△	○	○	○	-	-	-	-	-	-

10

【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。

20

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。

30

【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験5～8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。

【0055】

<実験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 4.0×10^{16} 、 5.0×10^{16} 、 7.5×10^{16} 、 10×10^{16} 、 12.5×10^{16} 、 15×10^{16} 、 17.5×10^{16} 、 20×10^{16} 、 22.5×10^{16} 、 25×10^{16} 、または $27.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、加速電圧100 KeVの条件で各タイオン注入を行い、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と、接合体を90で24時間加熱処理を行った以外は実験5と同様に実施した。

40

【0056】

<実験10>

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 $30 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、加速電圧100 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

50

。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。

【0057】

<実験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 4.0×10^{16} 、 5.0×10^{16} 、 7.5×10^{16} 、 1.0×10^{16} 、 12.5×10^{16} 、 15×10^{16} 、 17.5×10^{16} 、 20×10^{16} 、 22.5×10^{16} 、 25×10^{16} 、または $27.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、加速電圧 100 KeV の条件で各タイオン注入を行い、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

10

【0058】

<実験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 4.0×10^{16} 、 5.0×10^{16} 、 7.5×10^{16} 、 1.0×10^{16} 、 12.5×10^{16} 、 15×10^{16} 、 17.5×10^{16} 、 20×10^{16} 、 22.5×10^{16} 、 25×10^{16} 、または $27.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、加速電圧 100 KeV の条件で各タイオン注入を行い、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

20

【0059】

<実験13>

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 4.0×10^{16} 、 5.0×10^{16} 、 7.5×10^{16} 、 1.0×10^{16} 、 12.5×10^{16} 、 15×10^{16} 、 17.5×10^{16} 、 20×10^{16} 、 22.5×10^{16} 、 25×10^{16} 、または $27.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、加速電圧 100 KeV の条件で各タイオン注入を行い、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

【0060】

水素原子イオン注入量を $5.0 \times 10^{16} \sim 27.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ とした場合、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 $4.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ とした場合、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。

30

なお、実験9～13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上記と同じ結果を得ることができた。

【0061】

実施例1～16は、第2の熱処理の温度を $250 \sim 400$ として複合ウェーハを作製し評価した。

40

<実施例1>

支持ウェーハとして、直径 100 mm 、厚さ 0.35 mm 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 100 mm 、厚さ 0.35 mm 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、 1.0 nm 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 $9.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、加速電圧 100 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（表面から 680 nm の深さ）にイオン注入層を形成した

50

。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ようとするサファイアウェーハの表面に、 7×10^{-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 115 となるように加熱し、この温度において 48 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、接合体のイオン注入層に楔状の刃を接触させてイオン注入層に沿って剥離し、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。サファイアウェーハ上のタンタル酸リチウム薄膜を、化学的機械研磨装置を用いて研磨して表面の鏡面化を行い、薄膜を 325 nm の厚みとした。その後、タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で 250、24 時間熱処理を行い、複合ウェーハを得た。なお、この場合の加熱手段も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、雰囲気温度が 250 となるように設定した。また、薄膜の厚みは、光干渉膜厚測定装置を用いて評価した。

【0062】

得られた複合ウェーハを、ピールテスト及びクラック検査で評価した結果を表 3 に示す。ピールテストは、カプトンテープと呼ばれるポリイミド系のテープを用いて、複合ウェーハの薄膜側の表面に貼り、十分に密着させた後に剥がすことで評価した。なお、ピールテスト後の外観検査は目視で行い、剥がれがないものを○、一部剥がれがあるものを△とした。クラック検査は、複合ウェーハ全面を目視で観察し、クラックがないものを○、クラックが 1～3 本発生しているものを△、クラックが 4 本以上のものを×とした。

【0063】

< 実施例 2～4 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で各々 300（実施例 2）、350（実施例 3）、400（実施例 4）、24 時間熱処理を行って複合ウェーハとした以外は、実施例 1 と同様にして行った。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

【0064】

< 比較例 1 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で 200、24 時間熱処理を行って複合ウェーハとした以外は、実施例 1 と同様にして行った。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

【0065】

< 実施例 5 >

サファイアウェーハ上に転写したタンタル酸リチウム薄膜を研磨して 350 nm の厚みとした以外は実施例 1 と同様にして行い、複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

【0066】

< 実施例 6～8 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で各々 300（実施例 6）、350（実施例 7）、400（実施例 8）、24 時間熱処理を行って複合ウェーハとした以外は、実施例 5 と同様にして行った。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

【0067】

< 比較例 2 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で 200、24 時間熱処理を行って複合ウェーハとした以外は、実施例 5 と同様にして行った。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

【0068】

< 実施例 9 >

サファイアウェーハ上に転写したタンタル酸リチウム薄膜を研磨して $1.0\ \mu\text{m}$ の厚みとした以外は実施例 1 と同様にしてい、複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 9 】

< 実施例 1 0 ~ 1 2 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で各々 3 0 0 (実施例 1 0)、3 5 0 (実施例 1 1)、4 0 0 (実施例 1 2)、2 4 時間熱処理を行って複合ウェーハとした以外は、実施例 9 と同様にして行。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

10

【 0 0 7 0 】

< 比較例 3 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で 2 0 0 、2 4 時間熱処理を行って複合ウェーハとした以外は、実施例 9 と同様にして行。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 1 】

< 実施例 1 3 >

サファイアウェーハ上に転写したタンタル酸リチウム薄膜を研磨して $1.5\ \mu\text{m}$ の厚みとした以外は実施例 1 と同様にしてい、複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

20

【 0 0 7 2 】

< 実施例 1 4 ~ 1 6 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で各々 3 0 0 (実施例 1 4)、3 5 0 (実施例 1 5)、4 0 0 (実施例 1 6)、2 4 時間熱処理を行って複合ウェーハとした以外は、実施例 1 3 と同様にして行。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 3 】

< 比較例 4 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で 2 0 0 、2 4 時間熱処理を行って複合ウェーハとした以外は、実施例 1 3 と同様にして行。得られた複合ウェーハの評価結果を表 3 に示す。

30

【 0 0 7 4 】

【表 3】

酸化物単結晶薄膜の 厚さ	評価内容	剥離後の熱処理温度/°C				
		200	250	300	350	400
325nm (実施例1~4、 比較例1)	ピールテスト	△	○	○	○	○
	クラック検査	○	○	○	○	○
350nm (実施例5~8、 比較例2)	ピールテスト	△	○	○	○	○
	クラック検査	○	○	○	○	○
1.0μm (実施例9~12、 比較例3)	ピールテスト	△	○	○	○	○
	クラック検査	○	○	○	○	○
1.5μm (実施例13~16、 比較例4)	ピールテスト	△	○	○	○	○
	クラック検査	○	○	○	○	○

10

20

【0075】

表3に示すように、酸化物単結晶薄膜の膜厚が325nm以上1.5μm以下とした場合に、剥離後の熱処理温度が250~400で処理することで、水素が外方拡散で抜け切ることなく、水素が均一に分散した良質な酸化物単結晶薄膜を作製することが可能であった。なお、上記において、酸化物単結晶薄膜の膜厚は、1.5μmまでの結果を示したが、これは現在の水素イオン注入技術ではこの程度の厚みまでが限界であるためである。将来的には、これ以上の厚みも可能となるイオン注入技術の改良もあり得る。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、プラズマ活性化処理とした場合でも、タンタル酸リチウムの代わりにニオブ酸リチウムとした場合でも、全く同一の結果が得られた。

30

【0076】

実施例17及び実施例18~21では、第2の熱処理によって生じる複合ウェーハ中の水素イオン濃度の変化について調査した。

<実施例17>

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。

40

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 $7.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、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(表面から680nmの深さ)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ようとするサファイアウェーハの表面に、 $7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 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130となるよ

50

うに加熱し、この温度において24時間加熱処理を行った。なお、加熱手段として、熱処理オープンを用い、熱電対でオープ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、接合体のイオン注入層に楔状の刃を接触させてイオン注入層に沿って剥離し、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。サファイアウェーハ上のタンタル酸リチウム薄膜を、化学的機械研磨装置を用いて研磨して表面の鏡面化を行い、薄膜を500nmの厚みとした。その後、タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で450℃、6時間熱処理を行い、複合ウェーハを得た。なお、この場合の加熱手段も熱処理オープンを用い、熱電対でオープン内の雰囲気温度を測定し、250℃から加熱温度までの昇温速度を20.0℃/分として、雰囲気温度が450℃となるように設定した。また、薄膜の厚みは、光干渉膜厚測定装置を用いて評価した。

10

【0077】

熱処理する前に、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ものの水素イオン濃度を評価し、また、熱処理した後にも水素イオン濃度を評価した。結果を図2に示す。水素イオン濃度は、具体的には、タンタル酸リチウム薄膜表面(A)から膜中(B)、さらにサファイアウェーハとの接合界面近傍(C)とサファイアウェーハの一部(D)までの、水素イオン濃度の分布を深さ方向に測定してプロットしたものである。図2から、剥離直後は膜中に大量の水素が残っており、所定の条件で熱処理することで、過剰な水素は膜外へ放出され、且つ一部は界面へと集まっていることがわかった。

20

【0078】

<実施例18>

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 $9.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、加速電圧130KeV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(表面から850nmの深さ)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ようとするサファイアウェーハの表面に、 $7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 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110℃となるように加熱し、この温度において48時間加熱処理を行った。なお、加熱手段として、熱処理オープンを用い、熱電対でオープ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、接合体のイオン注入層に楔状の刃を接触させてイオン注入層に沿って剥離し、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。サファイアウェーハ上のタンタル酸リチウム薄膜を、化学的機械研磨装置を用いて研磨して表面の鏡面化を行い、薄膜を500nmの厚みとした。その後、タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で400℃、6時間熱処理を行い、複合ウェーハを得た。なお、この場合の加熱手段も熱処理オープンを用い、熱電対でオープン内の雰囲気温度を測定し、250℃から加熱温度までの昇温速度を5.0℃/分として、雰囲気温度が400℃となるように設定した。また、薄膜の厚みは、光干渉膜厚測定装置を用いて評価した。

30

40

【0079】

熱処理する前に、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ものの水素イオン濃度を評価し、また、熱処理した後にも水素イオン濃度を評価した。結果を図3に示す。なお、水素イオン濃度は、二次イオン質量分析法(SIMS)で測定した。具体的には、タンタル酸リチウム薄膜表面(A)から膜中(B)、さらにサファイアウェーハとの界面近傍(C)とサファイアウェーハの一部(D)までの、水素イオン濃度の分布を深

50

さ方向に測定してプロットしたものである。

【0080】

<実施例19～21>

サファイアウェーハ上に転写したタンタル酸リチウム薄膜を研磨して500nmとし、窒素雰囲気下で、415（実施例19）、435（実施例20）、500（実施例21）、6時間熱処理を行った以外は実施例18と同様にして行い、複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの水素イオン濃度を評価し、結果を図3に示した。

【0081】

図3から、熱処理する前に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ものは、その薄膜表面において水素イオン濃度が最も高く、支持ウェーハとの接合界面に近づくにつれ低くなっていた。一方、415、435 または500 で熱処理して得た複合ウェーハは、薄膜中において水素イオンの検出限界以下の濃度にまで下がっていた。400 で熱処理して得た複合ウェーハは、深さ方向に対して水素イオンが均一な濃度で分布していた。以上のことから、所定の温度領域のみにおいて、深さ方向に対して水素イオンが均一な濃度で分布した薄膜が得られると思われる。400 で熱処理して得た複合ウェーハの薄膜中の水素イオン濃度は、 $4.0 \times 10^{20} \sim 8.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲であった。400 で熱処理して得た複合ウェーハにおいて、薄膜中の水素イオンが膜の深さ方向に均一な分布を形成する理由としては、イオン注入の際に打ち込まれたイオンが加温と共に酸化物単結晶薄膜内を動きやすくなり、その際に安定する結晶内のサイトへ局在するためと思われる。また、一部の水素イオンが薄膜と支持ウェーハとの接合界面へ移動し、不安定な化学結合の箇所を水素イオンで終端することも注目すべき事象である。酸化物単結晶薄膜内の特定のサイトに水素イオンが局在することが圧電性の向上につながり、また、接合界面へ移動した水素イオンが界面間の化学結合を安定化させるのに寄与しているものと思われる。一方、400 より高温で熱処理した複合ウェーハは、局在した水素が抜け出す熱エネルギーを得るため、薄膜中から水素が消失するものと思われる。

【0082】

実施例22～25は、第2の熱処理の温度を、400 を超えて600 以下とし、昇温速度を10.0 /分未満として複合ウェーハを作製した。

<実施例22>

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 $7.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ 、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（表面から680nmの深さ）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ようとするサファイアウェーハの表面に、 $7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 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130 となるように加熱し、この温度において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、接合体のイオン注入層に楔状の刃を接触させてイオン注入層に沿って剥離し、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。サファイアウェーハ上のタンタル酸リチウム薄膜を、化学的機械研磨装置を用いて研磨して表面の鏡面化を行い、薄膜を500nmの厚みとした。その後、タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で450、24時間熱処理を行い、複合ウェーハを得た。なお、この場合の加熱手段も熱

処理オープンを用い、熱電対でオープン内の雰囲気温度を測定し、250 から加熱温度までの昇温速度を9.5 /分として、雰囲気温度が450 となるように設定した。また、薄膜の厚みは、光干渉膜厚測定装置を用いて評価した。

【0083】

得られた複合ウェーハを、水素イオン（原子）のピーク濃度、ピールテスト、及び、圧電性で評価した結果を表4に示す。水素イオンのピーク濃度は、二次イオン質量分析法（SIMS）で測定し、最も高い点をピーク濃度とした。水素イオンのピーク濃度が $5.0 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以上となると、水素イオンが十分に接合界面に選択的に集中していると判断した。ピールテストは、カプトンテープと呼ばれるポリイミド系のテープを用いて、複合ウェーハの薄膜側の表面に貼り、十分に密着させた後に剥がすことで評価した。なお、ピールテスト後の外観検査は目視で行い、剥がれやクラックがないものを○、剥がれやクラックがあるものを×とした。圧電性は、D33測定を用い、中国科学院声学研究所製のPiezoelectric d33/d15Meter Model ZJ-3BN装置を用いた。具体的には、複合ウェーハの薄膜側の表面をたたき、誘起された電圧を観察するという方法であり、得られたD33定数が検出の下限の限界値である2.0より大きい場合に良好であるとした。なお、タンタル酸リチウムウェーハ（バルク）のD33定数は、13.2 pC/Nである。

10

【0084】

<実施例23～25>

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で、250 から9.8 /分の昇温速度で昇温し、各々500（実施例2）、550（実施例3）、600（実施例4）、24時間熱処理を行った以外は実施例22と同様にして行い、複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの評価結果を表4に示す。

20

【0085】

<比較例5>

タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを、窒素雰囲気下で、650、24時間熱処理を行った以外は実施例22と同様にして行い、複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの評価結果を表4に示す。

【0086】

【表4】

30

	剥離後の熱処理温度 /°C	水素イオン濃度/ (atoms/cm ³)	ピールテスト	圧電性(D33定数) / pC/N
実施例22	450	6.3	○	10.8
実施例23	500	6.7	○	11.8
実施例24	550	6.5	○	11.6
実施例25	600	5.9	○	11.2
比較例5	650	5.5	×	2.0

40

【0087】

表4に示すように、タンタル酸リチウム薄膜を転写したサファイアウェーハを650で熱処理した場合は、水素イオンのピーク濃度は高いが、ピールテストではクラックが発生した。これは、十分な結合力が得られる前に応力で膜にクラックが入ったものと思われる。このため、D33定数の値も低くなったと思われる。

【0088】

実施例26～40は、第2の熱処理の温度を、400 を超えて600 以下とし、昇温速度を10.0 /分以上として複合ウェーハを作製した。

50

< 実施例 26 >

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。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。

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 $8.0 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ 、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(表面から680nmの深さ)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ようとするシリコンウェーハの表面に、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120℃となるように加熱し、この温度において6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、接合体のイオン注入層に楔状の刃を接触させてイオン注入層に沿って剥離し、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。シリコンウェーハ上のタンタル酸リチウム薄膜を、化学的機械研磨装置を用いて研磨して表面の鏡面化を行い、薄膜を500nmの厚みとした。その後、タンタル酸リチウム薄膜を転写したシリコンウェーハを、窒素雰囲気下、室温(25℃)から昇温速度10.0℃/分で400℃まで昇温し、6時間熱処理を行い、複合ウェーハを得た。なお、この場合の加熱手段も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、雰囲気温度が400℃となるように設定した。また、薄膜の厚みは、光干渉膜厚測定装置を用いて評価した。

得られた複合ウェーハを用いてピールテストを実施した結果を表5に示す。ピールテストは、ポリイミドのテープを薄膜に密着させてから剥がすことで、酸化物単結晶薄膜と支持ウェーハとの接合強度を検査した。ピールテスト後に外観検査を目視で行い、薄膜表面に剥がれがないものを○、剥がれが有るものを×とした。

【0089】

< 実施例 27、28 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したシリコンウェーハを、室温から各々15.0℃/分(実施例27)、20.0℃/分(実施例28)の昇温速度で熱処理温度まで昇温して熱処理を行った以外は実施例26と同様に行い、複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの評価結果を表5に示す。

【0090】

< 実施例 29 ~ 31 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したシリコンウェーハを、室温から各々10.0℃/分(実施例29)、15.0℃/分(実施例30)、20.0℃/分(実施例31)の昇温速度で400℃まで昇温して熱処理を行った以外は実施例26と同様に行い、複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの評価結果を表5に示す。

【0091】

< 実施例 32 ~ 34 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したシリコンウェーハを、室温から各々10.0℃/分(実施例32)、15.0℃/分(実施例33)、20.0℃/分(実施例34)の昇温速度で450℃まで昇温して熱処理を行った以外は実施例26と同様に行い、複合ウェーハを得た。得られた複合ウェーハの評価結果を表5に示す。

【0092】

< 実施例 35 ~ 37 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したシリコンウェーハを、室温から各々10.0℃/分(実施例35)、15.0℃/分(実施例36)、20.0℃/分(実施例37)の昇温速度で500℃まで昇温して熱処理を行った以外は実施例26と同様に行い、複合ウ

エー八を得た。得られた複合ウェー八の評価結果を表 5 に示す。

【 0 0 9 3 】

< 実施例 3 8 ~ 4 0 >

タンタル酸リチウム薄膜を転写したシリコンウェー八を、室温から各々 1 0 . 0 / 分 (実施例 3 8)、1 5 . 0 / 分 (実施例 3 9)、2 0 . 0 / 分 (実施例 4 0) の昇温速度で 5 5 0 まで昇温して熱処理を行った以外は実施例 1 と同様に行い、複合ウェー八を得た。得られた複合ウェー八の評価結果を表 5 に示す。

【 0 0 9 4 】

【表 5】

	剥離後の 熱処理温度 ／℃	ピールテスト結果		
		剥離後の熱処理時の昇温速度／ (℃／分)		
		10.0	15.0	20.0
実施例 2 6、2 7、2 8	350	○	○	○
実施例 2 9、3 0、3 1	400	○	○	○
実施例 3 2、3 3、3 4	450	○	○	○
実施例 3 5、3 6、3 7	500	○	○	○
実施例 3 8、3 9、4 0	550	○	○	○

【 0 0 9 5 】

表 5 から、3 5 0 以上の場合は、昇温速度が 1 0 . 0 / 分以上となると、微小膜剥がれを引き起こすことなく、強固な接合強度を確保できた。このように、5 5 0 までの温度域で、1 0 . 0 / 分以上 2 0 . 0 / 分以下の昇温速度では、膜剥がれを起こすことなく、十分な接合強度を確保できることがわかった。

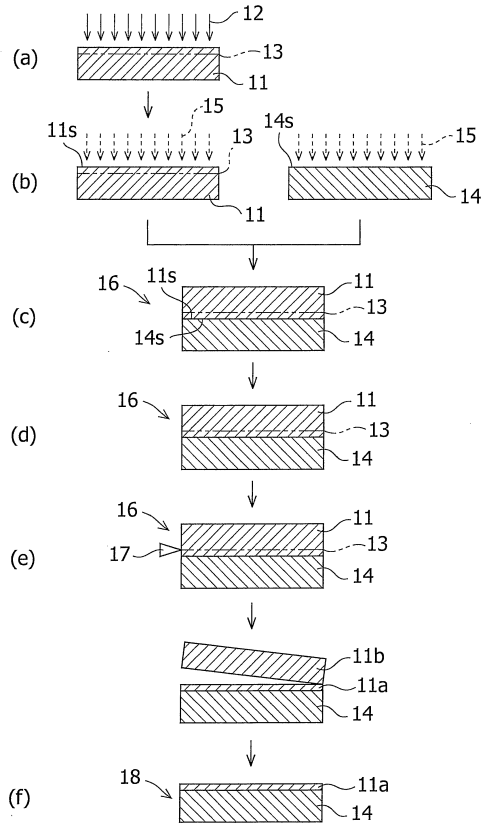
また、表面活性化処理をプラズマ処理の代わりに、オゾン水処理、UV オゾン処理とした場合でも、同一の結果が得られた。さらに、タンタル酸リチウムとニオブ酸リチウムとの間に差異は無いことがわかった。

【符号の説明】

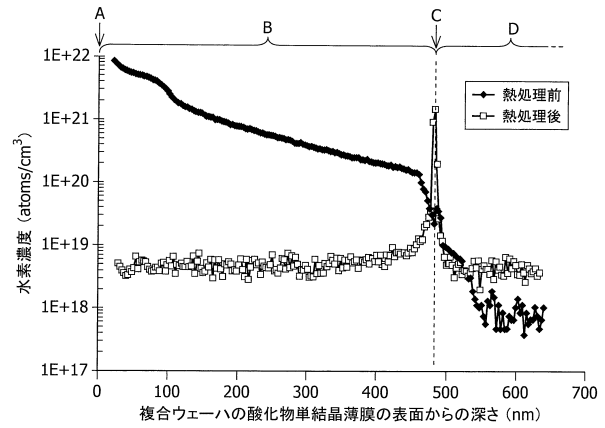
【 0 0 9 6 】

- 1 1 : 酸化物単結晶ウェー八
- 1 1 s : 酸化物単結晶ウェー八の表面
- 1 1 a : 酸化物単結晶ウェー八薄膜
- 1 1 b : 剥離した後の酸化物単結晶ウェー八
- 1 2 : 水素イオン
- 1 3 : イオン注入層
- 1 4 : 支持ウェー八
- 1 4 s : 支持ウェー八の表面
- 1 5 : イオンビーム照射
- 1 6 : 接合体
- 1 7 : 楔状の刃
- 1 8 : 複合ウェー八
- A : 酸化物単結晶薄膜の表面
- B : 酸化物単結晶薄膜
- C : 酸化物単結晶薄膜と支持ウェー八の接合界面
- D : 支持ウェー八

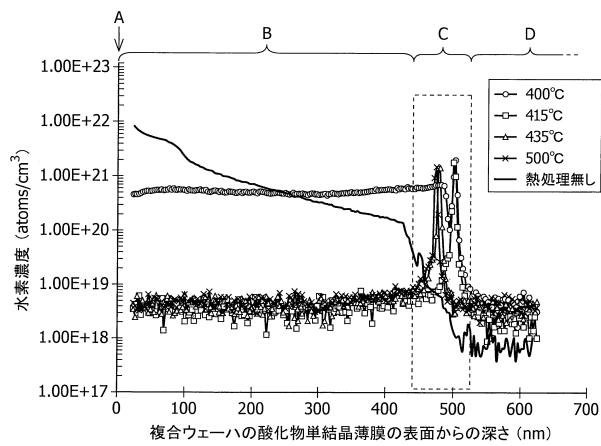
【図 1】



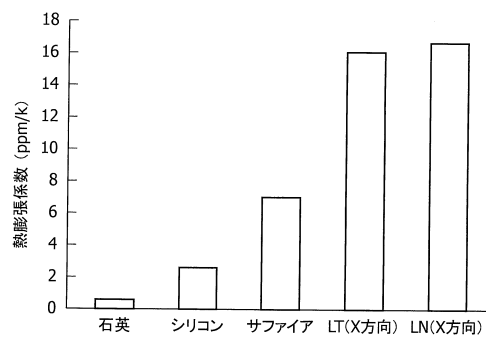
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 2 3 K	20/24	(2006.01)	B 2 3 K	20/24
H 0 1 L	41/312	(2013.01)	H 0 1 L	41/312
H 0 1 L	41/187	(2006.01)	H 0 1 L	41/187

(74)代理人 100096769

弁理士 有原 幸一

(72)発明者 秋山 昌次

群馬県安中市磯部二丁目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 長谷川 直也

(56)参考文献 特開2012-005106(JP,A)
特開2010-109949(JP,A)
特開2003-017967(JP,A)
特表2002-534886(JP,A)
中国特許出願公開第104078407(CN,A)
特開2015-046486(JP,A)
特開2013-149853(JP,A)
特開2011-138932(JP,A)
国際公開第2014/017369(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 21/00 - 21/02、21/04 - 21/16、
21/26 - 21/268、21/322 - 21/326、
21/42 - 21/428、21/477 - 21/479、
27/12、41/00 - 41/26、
B 2 3 K 20/00 - 20/26