

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2012 (11.10.2012)



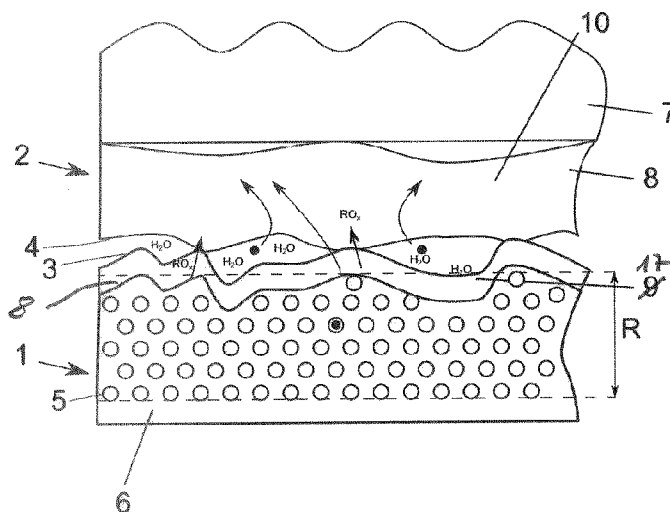
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/136268 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 21/20 (2006.01) *H01L 21/762* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/055471
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. April 2011 (08.04.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EV GROUP E. THALLNER GMBH** [AT/AT]; 1, DI Erich Thallner Straße, A-4782 St. Florian am Inn (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PLACH, Thomas** [AT/AT]; 126a/7 Leonfeldnerstraße, A-4040 Linz (AT). **HINGERL, Kurt** [AT/AT]; 11, Lerchenring, A-4493 Wolfers (AT). **WIMPLINGER, Markus** [AT/AT]; 84, Braunauerstraße, A-4910 Ried im Innkreis (AT). **FLÖTGEN, Christoph** [AT/AT]; 45/23, Pramerdorf, A-4782 Pramerdorf (AT).
- (74) Anwälte: **SCHWEIGER, Johannes** et al.; 22, Turmstraße, 40878 Ratingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PERMANENTLY BONDING WAFERS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM PERMANENTEN BONDEN VON WAFERN

Fig. 5



(57) Abstract: The invention relates to a method for bonding a first contact surface (3) of a first substrate (1) to a second contact surface (4) of a second substrate (2), having the following steps, in particular in the following sequence: - forming at least one reservoir (5, 5') in at least one reservoir-forming layer (6, 6') on the first substrate (1) and/or on the second substrate (2), said reservoir (5, 5') consisting at least predominantly of an amorphous material, - at least partly filling the reservoir(s) (5, 5') with a first reactant or a first group of reactants, - forming or applying a reaction layer (17) that contains a second reactant or a second group of reactants onto the reservoir (5) and/or the reservoir (5'), - contacting the first contact surface (3) with the second contact surface (4) in order to form a pre-bonding connection, and - forming a permanent bond between the first and second contact surfaces (3, 4), said bond being at least partially reinforced by reacting the first reactant or the first group with the second reactant or the second group.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/136268 A1



Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bonden einer ersten Kontaktfläche (3) eines ersten Substrats (1) mit einer zweiten Kontaktfläche (4) eines zweiten Substrats (2) mit folgenden Schritten, insbesondere folgendem Ablauf: - Ausbildung mindestens eines Reservoirs (5, 5') in mindestens einer Reservoirbildungsschicht (6, 6') an dem ersten Substrat (1) und/oder dem zweiten Substrat (2), wobei das Reservoir (5, 5') zumindest überwiegend aus einem amorphen Material besteht, - zumindest teilweises Auffüllen des/der Reservoirs (5, 5') mit einem ersten Edukt oder einer ersten Gruppe von Edukten, - Ausbildung oder Aufbringung einer zweiten Edukt oder einer zweiten Gruppe von Edukten enthaltenden Reaktionsschicht (17) auf das Reservoir (5) und/oder das Reservoir (5'), - Kontaktieren der ersten Kontaktfläche (3) mit der zweiten Kontaktfläche (4) zur Ausbildung einer Pre-Bond-Verbindung, - Ausbildung eines permanenten Bonds zwischen der ersten und zweiten Kontaktfläche (3, 4), zumindest teilweise verstärkt durch Reaktion des ersten Edukts oder der ersten Gruppe mit dem zweiten Edukt oder der zweiten Gruppe.

Verfahren zum permanenten Bonden von Wafern

B e s c h r e i b u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bonden einer ersten Kontaktfläche eines ersten Substrats mit einer zweiten Kontaktfläche eines zweiten Substrats gemäß Patentanspruch 1.

Ziel beim permanenten oder irreversiblen Bonden von Substraten ist es, zwischen den beiden Kontaktflächen der Substrate eine möglichst starke und insbesondere unwiderrufliche Verbindung, also eine hohe Bondkraft, zu erzeugen. Hierfür existieren im Stand der Technik verschiedene Ansätze und Herstellungsverfahren.

Die bekannten Herstellungsverfahren und bisher verfolgten Ansätze führen häufig zu nicht oder schlecht reproduzierbaren und insbesondere kaum auf veränderte Bedingungen übertragbaren Ergebnissen. Insbesondere benutzen derzeit eingesetzte Herstellungsverfahren häufig hohe Temperaturen, insbesondere $>400^{\circ}\text{C}$, um wiederholbare Ergebnisse zu gewährleisten.

Technische Probleme wie hoher Energieverbrauch und eine mögliche Zerstörung von auf den Substraten vorhandenen Strukturen resultieren aus den bisher für eine hohe Bondkraft erforderlichen hohen Temperaturen von teilweise weit über 300°C .

Weitere Anforderungen bestehen in:

- der Front-end-of-line-Kompatibilität.

Darunter versteht man die Kompatibilität des Prozesses während der Herstellung der elektrisch aktiven Bauteile. Der Bondingprozess muss also so ausgelegt werden, dass aktive Bauelemente wie Transistoren, die bereits auf den Strukturwafern vorhanden sind, während der Prozessierung weder beeinträchtigt noch geschädigt werden. Zu den Kompatibilitätskriterien zählen vor allem die Reinheit an gewissen chemischen Elementen (vor allem bei CMOS Strukturen), mechanische Belastbarkeit, vor allem durch Thermospannungen.

- niedrige Kontamination.
- keine Krafteinbringung.
- möglichst niedrige Temperatur, insbesondere bei Materialien mit unterschiedlichem Wärmeausdehnungskoeffizienten.

Die Reduktion der Bondkraft führt zu einer schonenderen Behandlung der Strukturwafer, und damit zu einer Reduktion der Ausfallswahrscheinlichkeit durch direkte mechanische Belastung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur schonenden Herstellung eines permanenten Bonds mit einer möglichst hohen Bondkraft bei gleichzeitig möglichst niedriger Temperatur anzugeben.

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben. In den Rahmen der Erfindung fallen auch sämtliche Kombinationen aus zumindest zwei von in der Beschreibung, den Ansprüchen und/oder den Figuren angegebenen Merkmalen. Bei angegebenen Wertebereichen sollen auch innerhalb der genannten Grenzen liegende Werte

als Grenzwerte offenbart gelten und in beliebiger Kombination beanspruchbar sein.

Die Grundidee der vorliegenden Erfindung ist es, zumindest an einem der Substrate ein Reservoir zur Aufnahme eines ersten Edukts zu schaffen, das nach der Kontaktierung beziehungsweise Herstellung eines vorläufigen Bonds zwischen den Substraten mit einem zweiten Edukt, das in einem der beiden Substrate, insbesondere in einer Reaktionsschicht, vorliegt, zu reagieren und dadurch einen irreversiblen beziehungsweise permanenten Bond zwischen den Substraten auszubilden. Vor oder nach der Ausbildung des Reservoirs in einer Reservoirbildungsschicht in dem ersten und/oder zweiten Substrat findet meist eine Reinigung des oder der Substrate, insbesondere durch einen Spülschritt, statt. Diese Reinigung soll zumeist sicherstellen, dass sich keine Partikel auf den Oberflächen befinden, die ungebundene Stellen zur Folge haben würden.

Nach Ausbildung des oder der Reservoirs wird erfindungsgemäß zur Verkürzung der Abstände zwischen den Edukten mindestens eine Reaktionsschicht auf mindestens eines der Reservoirs aufgebracht oder auf diesen ausgebildet. Die Reaktionsschicht besteht insbesondere aus dem zweiten Edukt, vorzugsweise einem oxidierbaren Material, noch bevorzugter aus Silizium.

Durch das Reservoir und das im Reservoir enthaltene Edukt wird eine technische Möglichkeit geschaffen, unmittelbar an den Kontaktflächen nach der Herstellung des vorläufigen beziehungsweise reversiblen Bonds gezielt eine den permanenten Bond verstärkende und die Bondgeschwindigkeit erhöhende Reaktion (erstes Edukt oder erste Gruppe mit dem zweiten Edukt oder der zweiten Gruppe) zu induzieren, insbesondere durch Verformung mindestens einer der Kontaktflächen durch die Reaktion, vorzugsweise der dem Reservoir gegenüberliegenden Kontaktfläche oder beider Kontaktflächen.

Für den Pre-Bonding-Schritt zur Erzeugung eines vorläufigen oder reversiblen Bonds zwischen den Substraten sind verschiedene Möglichkeiten vorgesehen mit dem Ziel, eine schwache Interaktion zwischen den Kontaktflächen der Substrate zu erzeugen. Die Prebondstärken liegen dabei unter den Permanentbondstärken, zumindest um den Faktor 2 bis 3, insbesondere um den Faktor 5, vorzugsweise um den Faktor 15, noch bevorzugter um den Faktor 25. Als Richtgrößen werden die Pre-Bondstärken von reinem, nicht aktiviertem, hydrophilisiertem Silizium mit ca. 100mJ/m^2 und von reinem, plasmaaktiviertem hydrophilisiertem Silizium mit ca. $200\text{-}300\text{mJ/m}^2$ erwähnt. Die Prebonds zwischen den mit Molekülen benetzten Substraten kommen hauptsächlich durch die van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der unterschiedlichen Waferseiten zustande. Dementsprechend sind vor allem Moleküle mit permanenten Dipolmomenten dafür geeignet, Prebonds zwischen Wafern zu ermöglichen. Als Verbindungsmittel werden folgende chemische Verbindungen beispielhaft, aber nicht einschränkend, genannt

- Wasser,
- Tirole,
- AP3000,
- Silane und/oder
- Silanole

Als erfindungsgemäße Substrate sind solche Substrate geeignet, deren Material in der Lage ist, als Edukt mit einem weiteren zugeführten Edukt zu einem Produkt mit einem höheren molaren Volumen zu reagieren, wodurch die Bildung einer Aufwuchsschicht auf dem Substrat bewirkt wird. Besonders vorteilhaft sind die nachfolgenden Kombinationen, wobei jeweils links vom Pfeil das Edukt und rechts vom Pfeil das Produkt / die Produkte genannt ist, ohne das mit dem Edukt reagierende zugeführte Edukt oder Nebenprodukte im Einzelnen zu benennen:

- 5 -

- Si → SiO₂, Si₃N₄, SiN_xO_y
- Ge → GeO₂, Ge₃N₄
- α-Sn → SnO₂
- B → B₂O₃, BN
- Se → SeO₂
- Te → TeO₂, TeO₃
- Mg → MgO, Mg₃N₂
- Al → Al₂O₃, AlN
- Ti → TiO₂, TiN
- V → V₂O₅
- Mn → MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₂O₇, Mn₃O₄
- Fe → FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄
- Co → CoO, Co₃O₄,
- Ni → NiO, Ni₂O₃
- Cu → CuO, Cu₂O, Cu₃N
- Zn → ZnO
- Cr → CrN, Cr₂₃C₆, Cr₃C, Cr₇C₃, Cr₃C₂
- Mo → Mo₃C₂
- Ti → TiC
- Nb → Nb₄C₃
- Ta → Ta₄C₃
- Zr → ZrC
- Hf → HfC
- V → V₄C₃, VC
- W → W₂C, WC
- Fe → Fe₃C, Fe₇C₃, Fe₂C.

Als Substrate sind außerdem folgende Mischformen von Halbleitern denkbar:

- III-V: GaP, GaAs, InP, InSb, InAs, GaSb, GaN, AlN, InN, Al_xGa_{1-x}As, In_xGa_{1-x}N

- 6 -

- IV-IV: SiC, SiGe,
- III-VI: InAlP.
- nichtlineare Optik: LiNbO₃, LiTaO₃, KDP (KH₂PO₄)
- Solarzellen: CdS, CdSe, CdTe, CuInSe₂, CuInGaSe₂, CuInS₂,
CuInGaS₂
- Leitende Oxide: In_{2-x}Sn_xO_{3-y}

Erfindungsgemäß wird das Reservoir (oder die Reservoirs) an mindestens einem der Wafer vorgesehen, in welchem eine gewisse Menge mindestens eines der zugeführten Edukte für die Volumenexpansionsreaktion speicherbar ist. Edukte können also beispielsweise O₂, O₃, H₂O, N₂, NH₃, H₂O₂ etc. sein. Durch die Expansion, insbesondere bedingt durch Oxidwachstum, werden auf Grund der Bestrebung der Reaktionspartner, die Systemenergie abzusenken, etwaige Lücken, Poren, Hohlräume zwischen den Kontaktflächen minimiert und die Bondkraft entsprechend durch Annäherung der Abstände zwischen den Substraten in diesen Bereichen erhöht. Im bestmöglichen Fall werden die vorhandenen Lücken, Poren und Hohlräume komplett geschlossen, sodass die gesamte Bondingfläche zunimmt und damit die Bondkraft erfindungsgemäß entsprechend steigt. Indem auf dem Reservoir eine, insbesondere dünner als das Reservoir, vorzugsweise mindestens halb so dünn, ausgebildete Reaktionsschicht, insbesondere zumindest überwiegend aus dem zweiten Edukt bestehend, aufgebracht beziehungsweise ausgebildet wird, wird die Reaktion zwischen dem ersten und dem zweiten Edukt zum Anwachsen der Aufwuchsschicht beschleunigt. Erfindungsgemäß erfolgt die Auswahl der Dicke der aufgetragenen Reaktionsschicht so, dass im Wesentlichen die gesamte Reaktionsschicht während der Reaktion des ersten mit dem zweiten Edukt konsumiert wird. Entsprechend der Größe der Reaktionsschicht wird auch die Ausbildung des Reservoirs und Auffüllung des Reservoirs gesteuert. Die Dicke der zusätzlich aufgetragenen Reaktionsschicht liegt insbesondere zwischen 1 und 15nm, vorzugsweise zwischen 2 und 10nm, noch bevorzugter zwischen 3 und 5 nm.

Besonders vorteilhaft ist es erfindungsgemäß, wenn nach der Aufbringung der zusätzlichen Reaktionsschicht möglichst zeitnah, insbesondere innerhalb von 2 Stunden, vorzugsweise innerhalb von 30 Minuten, noch bevorzugter innerhalb von 10 Minuten, idealerweise innerhalb von 5 Minuten die Kontaktierung erfolgt. Durch diese Maßnahme werden etwaige unerwünschte Reaktionen wie Oxidierung der Reaktionsschicht minimiert.

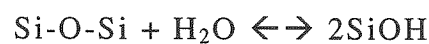
Erfindungsgemäß können Mittel zur Hemmung solcher Reaktionen der Reaktionsschicht vor dem Kontaktieren der Kontaktflächen vorgesehen sein, insbesondere durch Passivierung der Reaktionsschicht des zweiten Substrats, vorzugsweise durch Beaufschlagung mit N_2 , Formiergas oder einer inerten Atmosphäre oder unter Vakuum oder durch Amorphisieren. Als besonders geeignet hat sich in diesem Zusammenhang eine Behandlung mit Plasma, welches Formiergas enthält, insbesondere überwiegend aus Formiergas besteht, erwiesen. Als Formiergas sind hier Gase zu verstehen, die mindestens 2%, besser 4%, idealerweise 10% oder 15% Wasserstoff enthalten. Der restliche Anteil der Mischung besteht aus einem inerten Gas wie beispielsweise Stickstoff oder Argon. Systeme mit inerter Atmosphäre oder Vakuum Atmosphäre lassen sich mit Vorzug als Systeme realisieren, bei denen der Transfer der Substrate von einer Prozesskammer zur nächsten Prozesskammer mittels eines Substrat Handhabungssystems geschieht, welches den Transfer der Substrate vollständig in einer kontrollierten, einstellbaren Atmosphäre, insbesondere einer Vakuum Atmosphäre durchführen kann. Derartige Systeme sind in der Industrie üblich und dem Fachmann bekannt.

Die Kontaktflächen zeigen üblicherweise eine Rauigkeit mit einer quadratischen Rauheit (R_q) von 0,2 nm auf. Dies entspricht Scheitel-Scheitel-Werten der Oberflächen im Bereich von 1 nm. Diese empirischen Werte wurden mit der Atomic Force Microscopy (AFM) ermittelt.

Die erfindungsgemäße Reaktion ist geeignet, bei einer üblichen Waferfläche eines kreisförmigen Wafers mit einem Durchmesser von 200 bis 300 mm mit 1 Monolage (ML) Wasser die Aufwuchsschicht um 0,1 bis 0,3 nm wachsen zu lassen.

Erfindungsgemäß ist daher insbesondere vorgesehen, mindestens 2 ML, vorzugsweise mindestens 5 ML, noch bevorzugter mindestens 10 ML Fluid, insbesondere Wasser, im Reservoir zu speichern.

Besonders bevorzugt ist die Ausbildung des Reservoirs durch Plasmabeaufschlagung, da durch die Plasmabeaufschlagung außerdem eine Glättung der Kontaktfläche sowie eine Hydrophilisierung als Synergieeffekte bewirkt werden. Die Glättung der Oberfläche durch Plasmaaktivierung erfolgt vorwiegend durch einen viskosen Fluss des Materials der Reservoirbildungsschicht. Die Erhöhung der Hydrophilizität erfolgt insbesondere durch die Vermehrung der Siliziumhydroxyl Verbindungen, vorzugsweise durch Cracken von an der Oberfläche vorhandenen Si-O Verbindungen wie Si-O-Si, insbesondere gemäß nachfolgender Reaktion:



Ein weiterer Nebeneffekt, insbesondere als Folge der vorgenannten Effekte, besteht darin, dass die Pre-Bond-Stärke, insbesondere um einen Faktor 2 bis 3, verbessert wird.

Die Ausbildung des Reservoirs in der Reservoirbildungsschicht an der ersten Kontaktfläche des ersten Substrats (und gegebenenfalls einer Reservoirbildungsschicht an der zweiten Kontaktfläche des zweiten Substrats) erfolgt beispielsweise durch Plasmaaktivierung des mit einem thermischen Oxid beschichteten ersten Substrats. Die Plasmaaktivierung wird in einer Vakuumkammer durchgeführt, um die für das Plasma erforderlichen Bedingungen einstellen zu können. Erfindungsgemäß wird für die

Plasmaentladung N_2 -Gas, O_2 -Gas oder Argongas mit Ionenenergien im Bereich von 0 bis 2000 eV verwendet, wodurch ein Reservoir mit einer Tiefe von bis zu 20 nm, vorzugsweise bis zu 15 nm, mit größerem Vorzug bis zu 10 nm, mit größtem Vorzug bis zu 5 nm, der behandelten Oberfläche, in diesem Fall der ersten Kontaktfläche, hergestellt wird. Erfindungsgemäß können jede Partikelart, Atome und/oder Moleküle, verwendet werden, die geeignet sind, das Reservoir zu erzeugen. Mit Vorzug werden jene Atome und/oder Moleküle verwendet, welche das Reservoir mit den benötigten Eigenschaften erzeugt. Die relevanten Eigenschaften sind vor allem die Porengröße, Porenverteilung und Porendichte. Alternativ können erfindungsgemäß Gasmischungen, wie beispielsweise Luft oder Formiergas bestehend aus 95% Ar und 5% H_2 verwendet werden. Abhängig von dem verwendeten Gas sind in dem Reservoir während der Plasmabehandlung unter anderem folgende Ionen anwesend: N^+ , N_2^+ , O^+ , O_2^+ , Ar^+ . Im nicht belegten Freiraum des/der Reservoirs ist das erste Edukt aufnehmbar. Die Reservoirbildungsschicht und entsprechend das Reservoir kann sich bis in die Reaktionsschicht hinein erstrecken.

Mit Vorteil handelt es sich dabei um unterschiedliche Arten von Plasmaspezies, die mit der Reaktionsschicht reagieren können und zumindest teilweise, vorzugsweise überwiegend aus dem ersten Edukt bestehen. Soweit das zweite Edukt Si/Si ist, wäre eine O_X -Plasmaspezies vorteilhaft.

Die Ausbildung des/der Reservoirs erfolgt auf Grund folgender Überlegungen:

Die Porengröße ist kleiner als 10 nm, mit Vorzug kleiner als 5 nm, mit größerem Vorzug kleiner als 1 nm, mit noch größerem Vorzug kleiner als 0.5 nm, mit größtem Vorzug kleiner als 0.2 nm.

Die Porendichte ist mit Vorzug direkt proportional zur Dichte der Partikel, welche die Poren durch Einschlagwirkung erzeugen, mit größtem Vorzug sogar durch den Partialdruck der Einschlagspezies variierbar, sowie abhängig

von der Behandlungszeit und den Parametern, insbesondere des verwendeten Plasmasystems.

Die Porenverteilung besitzt mit Vorzug mindestens einen Bereich größter Porenkonzentration unter der Oberfläche, durch Variation der Parameter mehrerer solcher Bereiche, welche sich zu einem, vorzugsweise plateauförmigen Bereich, überlagern (siehe Fig. 7). Die Porendichte konvergiert mit zunehmender Tiefe gegen null. Der oberflächennahe Bereich besitzt während des Beschusses eine Porendichte, welche mit der Porendichte nahe der Oberfläche beinahe ident ist. Nach dem Ende der Plasmabehandlung kann die Porendichte an der Oberfläche auf Grund von Spannungsrelaxationsmechanismen verringert werden. Die Porenverteilung in Dickenrichtung besitzt bezüglich der Oberfläche eine steile Flanke und bezüglich des Bulks eine eher flachere, aber stetig abnehmende Flanke (siehe Fig. 7).

Für die Porengröße, die Porenverteilung und Porendichte gelten für alle nicht mit Plasma hergestellten Verfahren ähnliche Überlegungen.

Das Reservoir kann durch gezielte Verwendung und Kombination von Prozessparametern designed werden. Fig. 7 zeigt eine Darstellung der Konzentration eingeschossener Stickstoffatome durch Plasma als Funktion der Eindringtiefe in eine Siliziumoxidschicht. Durch Variation der physikalischen Parameter konnten zwei Profile erzeugt werden. Das erste Profil 11 wurde durch stärker beschleunigte Atome tiefer im Siliziumoxid erzeugt, wohingegen das Profil 12, nach Abänderung der Prozessparameter in einer geringeren Dichte erzeugt wurde. Die Überlagerung beider Profile ergibt eine Summenkurve 13, welche charakteristisch für das Reservoir steht. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration der eingeschossenen Atom und/oder Molekülspezies ist evident. Höhere Konzentrationen bezeichnen Gebiete mit höherer Defektstruktur, also mehr Raum um das anschließende Edukt aufzunehmen. Eine kontinuierliche, insbesondere gezielt gesteuerte

kontinuierliche Änderung der Prozessparameter während der Plasmaaktivierung ermöglicht es, ein Reservoir mit einer möglichst gleichmäßigen Verteilung der eingebrachten Ionen über die Tiefe zu erreichen.

Als Reservoir ist alternativ zu einem durch Plasma erzeugten Reservoir die Verwendung einer TEOS (Tetraethylorthosilikat)-Oxidschicht auf mindestens einem der Substrate, zumindest dem ersten Substrat, denkbar. Dieses Oxid ist im allgemeinen weniger dicht als thermisches Oxid, weshalb erfindungsgemäß eine Verdichtung vorteilhaft ist. Die Verdichtung erfolgt durch Wärmebehandlung mit dem Ziel einer Einstellung einer definierten Porosität des Reservoirs.

Besonders vorteilhaft kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Auffüllung des Reservoirs gleichzeitig mit der Ausbildung des Reservoirs erfolgen, indem das Reservoir als Beschichtung auf dem ersten Substrat aufgebracht wird, wobei die Beschichtung das erste Edukt bereits umfasst.

Das Reservoir ist als poröse Schicht mit einer Porosität im Nanometerbereich oder als Kanäle aufweisende Schicht mit einer Kanaldicke kleiner 10 nm, mit größerem Vorzug kleiner als 5 nm, mit noch größerem Vorzug kleiner als 2 nm, mit größtem Vorzug kleiner als 1 nm, mit allergrößtem Vorzug kleiner als 0.5 nm denkbar.

Für den Schritt des Auffüllens des Reservoirs mit dem ersten Edukt oder einer ersten Gruppe von Edukten sind erfindungsgemäß folgende Ausführungsformen, auch in Kombination, denkbar:

- Aussetzen des Reservoirs gegenüber der Umgebungsatmosphäre,
- Spülung mit, insbesondere deionisiertem, Wasser,

- 12 -

- Spülen mit einem das Edukt enthaltenden oder aus diesem bestehenden Fluid, insbesondere H_2O , H_2O_2 , NH_4OH
- Aussetzen des Reservoirs gegenüber einer beliebigen Gasatmosphäre, insbesondere atomares Gas, molekulares Gas, Gasmischungen,
- Aussetzen des Reservoirs gegenüber einer Wasserdampf oder Wasserstoffperoxiddampf enthaltenden Atmosphäre und
- Ablagerung eines bereits mit dem Edukt befüllten Reservoirs als Reservoirbildungsschicht auf dem ersten Substrat.

Als Edukte kommen die folgenden Verbindungen in Frage: O_x^+ , O_2 , O_3 , N_2 , NH_3 , H_2O , H_2O_2 und/oder NH_4OH .

Die Verwendung des oben angeführten Wasserstoffperoxiddampfes wird neben der Verwendung von Wasser als bevorzugte Variante angesehen. Wasserstoffperoxid hat des Weiteren den Vorteil, ein größeres Sauerstoff zu Wasserstoffverhältnis zu besitzen. Des Weiteren dissoziiert Wasserstoffperoxid über bestimmten Temperaturen und/oder der Verwendung von Hochfrequenzfeldern im MHz Bereich zu Wasserstoff und Sauerstoff.

Vor allem bei Verwendung von Materialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist die Anwendung von Verfahren zur Dissoziation der vorgenannten Spezies vorteilhaft, die keine nennenswerte oder allenfalls eine lokale/spezifische Temperaturerhöhung bewirken. Insbesondere ist eine Mikrowellenbestrahlung vorgesehen, welche die Dissoziation zumindest begünstigt, vorzugsweise bewirkt.

Die (zusätzlich aufgebrauchte) Reaktionsschicht wird durch eines oder mehrere der nachfolgend genannten Verfahren aufgebracht:

- PECVD,

- LPCVD,
- Aufdampfen und
- Epitaxie.
- MOCVD

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Ausbildung der Aufwuchsschicht und Verstärkung des irreversiblen Bonds durch Diffusion des ersten Edukts in die Reaktionsschicht erfolgt.

Gemäß einer weiteren, vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Ausbildung des irreversiblen Bonds bei einer Temperatur von typischerweise weniger als 300 °C, mit Vorteil von weniger als 200 °C, mit größerem Vorzug weniger als 150 °C, mit noch größerem Vorzug weniger als 100 °C, mit größtem Vorzug bei Raumtemperatur insbesondere während maximal 12 Tage, bevorzugter maximal 1 Tag, noch bevorzugter maximal 1 Stunde, am bevorzugtesten maximal 15 Minuten, erfolgt. Eine weitere, vorteilhafte Wärmebehandlungsmethode ist die dielektrische Erwärmung durch Mikrowellen.

Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der irreversible Bond eine Bondstärke von größer 1,5 J/m², insbesondere größer 2 J/m², vorzugsweise größer 2,5 J/m² aufweist.

Die Bondstärke kann in besonders vorteilhafter Weise dadurch erhöht werden, dass bei der Reaktion erfindungsgemäß ein Produkt mit einem größeren molaren Volumen als das molare Volumen des zweiten Edukts in der Reaktionsschicht gebildet wird. Hierdurch wird ein Anwachsen am zweiten Substrat bewirkt, wodurch Lücken zwischen den Kontaktflächen durch die erfindungsgemäße chemische Reaktion geschlossen werden können. Als Folge hieraus wird der Abstand zwischen den Kontaktflächen, also der mittlere Abstand, reduziert und Toträume minimiert.

Soweit die Ausbildung des Reservoirs durch Plasmaaktivierung, insbesondere mit einer Aktivierungsfrequenz zwischen 10 und 600 kHz und/oder einer Leistungsdichte zwischen 0,075 und 0,2 Watt/cm² und/oder unter Druckbeaufschlagung mit einem Druck zwischen 0,1 und 0,6 mbar, erfolgt, werden zusätzliche Effekte wie die Glättung der Kontaktfläche als auch eine deutlich erhöhte Hydrophilität der Kontaktfläche bewirkt.

Alternativ dazu kann die Ausbildung des Reservoirs erfindungsgemäß durch Verwendung einer, insbesondere kontrolliert auf eine bestimmte Porosität verdichteten, Tetraethoxysilan-Oxidschicht als Reservoirbildungsschicht erfolgen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Reservoirbildungsschicht überwiegend, insbesondere im wesentlichen vollständig, aus einem, insbesondere amorphen, insbesondere einem durch thermische Oxidation erzeugten Siliziumdioxid, und die Reaktionsschicht aus einem oxidierbaren Material, insbesondere überwiegend, vorzugsweise im Wesentlichen vollständig, aus Si, Ge, InP, GaP oder GaN (oder einem anderen, oben alternativ erwähnten Material), bestehen. Durch Oxidation wird eine besonders stabile und die vorhandenen Lücken besonders effektiv schließende Reaktion ermöglicht.

Zusätzlich zu der nach Ausbildung des/der Reservoirs aufgebrachtten Reaktionsschicht kann unter jedem Reservoir erfindungsgemäß eine weitere Reaktionsschicht vorgesehen sein, insbesondere jeweils überwiegend bestehend aus dem zweiten Edukt oder der zweiten Gruppe. Mit anderen Worten ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass das erste Substrat (1) eine Reaktionsschicht und/oder das zweite Substrat eine Reaktionsschicht, zumindest überwiegend bestehend aus dem zweiten Edukt oder der zweiten Gruppe, benachbart zu den Reservoirbildungsschichten aufweisen

Dabei ist es erfindungsgemäß besonders vorteilhaft, wenn die Reservoirbildungsschicht und/oder die Reaktionsschicht als Aufwuchsschicht wirken. Die Aufwuchsschicht unterliegt einem durch die erfindungsgemäße Reaktion bewirkten Wachstum. Das Wachstum erfolgt ausgehend vom Übergang Si-SiO₂ durch Neubildung von amorphem SiO₂ und dadurch hervorgerufener Verformung, insbesondere Ausbeulung, der Aufwuchsschicht, insbesondere an der Grenzfläche zur Reaktionsschicht, und zwar insbesondere in Bereichen von Lücken zwischen der ersten und der zweiten Kontaktfläche. Hierdurch wird eine Reduzierung des Abstands beziehungsweise Verringerung des Totraums zwischen den beiden Kontaktflächen bewirkt, wodurch die Bondstärke zwischen den beiden Substraten erhöht wird. Besonders vorteilhaft ist dabei eine Temperatur zwischen 200 und 400 °C, bevorzugt in etwa 200 °C und 150 °C, bevorzugterweise eine Temperatur zwischen 150 °C und 100 °C, am bevorzugtesten eine Temperatur zwischen 100°C und Raumtemperatur. Die Aufwuchsschicht kann dabei in mehrere Aufwuchsbereiche unterteilt sein. Die Aufwuchsschicht kann gleichzeitig eine Reservoirbildungsschicht des zweiten Substrats sein, in der ein weiteres, die Reaktion beschleunigendes Reservoir ausgebildet wird.

Hierbei ist es besonders vorteilhaft, wenn die Aufwuchsschicht vor der Ausbildung des irreversiblen Bonds eine mittlere Dicke A zwischen 0,1 nm und 5 nm aufweist. Je dünner die Aufwuchsschicht, desto schneller und einfacher erfolgt die Reaktion zwischen dem ersten und dem zweiten Edukt durch die Aufwuchsschicht hindurch, insbesondere durch Diffusion des ersten Edukts durch die Aufwuchsschicht hindurch zur Reaktionsschicht. Durch die, insbesondere gedünnte und dadurch zumindest beim Beginn der Ausbildung des permanenten Bonds beziehungsweise beim Beginn der Reaktion sehr dünne, Aufwuchsschicht wird die Diffusionsrate der Edukte durch die Aufwuchsschicht hindurch erhöht. Dies führt zu einer geringeren Transportzeit der Edukte bei gleicher Temperatur.

In vorteilhafter Weise ist gemäß einer Ausführungsform der Erfindung vorgesehen, dass die Ausbildung des Reservoirs im Vakuum durchgeführt wird. Somit können Verunreinigungen des Reservoirs mit nicht erwünschten Materialien oder Verbindungen vermieden werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist mit Vorteil vorgesehen, dass das Auffüllen des Reservoirs durch einen oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Schritte erfolgt:

- Aussetzen der ersten Kontaktfläche gegenüber der Atmosphäre, zur Auffüllung des Reservoirs mit Luftfeuchtigkeit und / oder in der Luft enthaltenem Sauerstoff.
- Beaufschlagung der ersten Kontaktfläche mit einem, insbesondere überwiegend, vorzugsweise nahezu vollständig, aus, insbesondere deionisiertem, H_2O und/oder H_2O_2 bestehenden, Fluid,
- Beaufschlagung der ersten Kontaktfläche mit N_2 -Gas und/oder O_2 -Gas und/oder Ar-Gas und/oder Formiergas, insbesondere bestehend aus 95% Ar und 5% H_2 , insbesondere mit einer Ionenenergie im Bereich von 0 bis 2000 eV.
- Bedampfung zur Auffüllung des Reservoirs mit einem beliebigen bereits genannten Edukt.

Besonders effektiv für den Verfahrensablauf ist es, wenn das Reservoir mit Vorzug in einer Dicke R zwischen 0,1 nm und 25 nm, mit größerem Vorzug zwischen 0,1 nm und 15 nm, mit noch größerem Vorzug zwischen 0,1 nm und 10 nm, mit größtem Vorzug zwischen 0,1 nm und 5 nm ausgebildet wird. Weiterhin ist es gemäß einer Ausführungsform der Erfindung vorteilhaft, wenn der mittlere Abstand B zwischen dem Reservoir und der Reaktionsschicht des gegenüberliegenden Substrats unmittelbar vor der

Ausbildung des irreversiblen Bonds zwischen 0,1 nm und 15 nm, insbesondere zwischen 0,5 nm und 5 nm, vorzugsweise zwischen 0,5 nm und 3 nm beträgt. Der Abstand B kann durch Dünnen beeinflusst werden.

Eine Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens ist erfindungsgemäß mit einer Kammer zur Ausbildung des Reservoirs und einer, insbesondere separat dazu vorgesehenen Kammer zur Füllung des Reservoirs und einer, insbesondere separat vorgesehenen Kammer zur Ausbildung des Pre-Bonds ausgebildet, die direkt über ein Vakuumsystem miteinander verbunden sind.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Auffüllen des Reservoirs auch direkt über die Atmosphäre erfolgen, also entweder in einer Kammer, die zur Atmosphäre hin geöffnet werden kann oder einfach auf einem Aufbau, welcher keine Ummantelung besitzt aber den Wafer semi- und/oder vollautomatisch handhaben kann.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnungen. Diese zeigen in:

- Figur 1a einen ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens unmittelbar nach der Kontaktierung des ersten Substrats mit dem zweiten Substrat,
- Figur 1b einen alternativen ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens unmittelbar nach der Kontaktierung des ersten Substrats mit dem zweiten Substrat,
- Figur 2a und 2b weitere Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Ausbildung einer höheren Bondstärke,
- Figur 3 einen sich an die Schritte gemäß Figur 1, Figur 2a und Figur 2b anschließender weiterer Schritt des erfindungsgemäßen

Verfahrens mit in Kontakt stehenden Kontaktflächen der Substrate,

- Figur 4 einen erfindungsgemäßen Schritt zur Ausbildung eines irreversiblen/permanenten Bonds zwischen den Substraten,
- Figur 5 eine vergrößerte Darstellung der an den beiden Kontaktflächen während der Schritte gemäß Figur 3 und Figur 4 ablaufenden chemischen/physikalischen Vorgängen,
- Figur 6 eine weiter vergrößerte Darstellung der an der Grenzfläche zwischen den beiden Kontaktflächen ablaufenden chemischen/physikalischen Vorgänge während der Schritte gemäß Figur 3 und Figur 4 und
- Figur 7 ein Diagramm zur erfindungsgemäßen Erzeugung des Reservoirs.

In den Figuren sind gleiche oder gleichwirkende Merkmale mit den gleichen Bezugszeichen gekennzeichnet.

In der in Figur 1a dargestellten Situation, die nur einen Ausschnitt der beim oder unmittelbar nach dem Pre-Bond-Schritt zwischen einer ersten Kontaktfläche 3 eines ersten Substrats 1 und einer zweiten Kontaktfläche 4 eines zweiten Substrats 2 ablaufenden chemischen Reaktionen dargestellt. Die Oberflächen sind mit polaren OH-Gruppen terminiert und entsprechend hydrophil. Das erste Substrat 1 und das zweite Substrat 2 werden durch die Anziehungskraft der Wasserstoffbrücken zwischen den an der Oberfläche vorhandenen OH-Gruppen und den H₂O-Molekülen sowie zwischen den H₂O-Molekülen allein gehalten. Die Hydrophilizität zumindest des ersten Substrats 1 ist in einem vorangegangenen Schritt durch eine Plasmabehandlung erhöht worden.

Besonders vorteilhaft ist es, gemäß der alternativen Ausführungsform zusätzlich das zweite Substrat 2 beziehungsweise die zweite Kontaktfläche 4 einer Plasmabehandlung zu unterziehen, insbesondere gleichzeitig mit der Plasmabehandlung des ersten Substrats 1.

Durch die Plasmabehandlung ist erfindungsgemäß ein Reservoir 5 in einer aus thermischem Siliziumdioxid bestehenden Reservoirbildungsschicht 6 sowie bei der alternativen Ausführungsform gemäß Figur 1b ein zweites, gegenüberliegendes Reservoir 5' in der Reservoirbildungsschicht 6' ausgebildet worden. Unter den Reservoirbildungsschichten 6, 6' schließen sich jeweils unmittelbar Reaktionsschichten 7, 7' an, die ein zweites Edukt oder eine zweite Gruppe von Edukten enthalten. Durch die Plasmabehandlung mit O₂-Ionen mit Ionenenergien im Bereich zwischen 0 und 2000 eV wird eine mittlere Dicke R des Reservoirs 5 von etwa 15 nm erreicht, wobei die Ionen Kanäle beziehungsweise Poren in der Reservoirbildungsschicht 6 ausbilden.

Ebenfalls vor dem in Figur 1 gezeigten Schritt und nach der Plasmabehandlung wird das Reservoir 5 (und ggf. das Reservoir 5') zumindest überwiegend mit H₂O als erstes Edukt aufgefüllt. Im Reservoir können sich auch reduzierte Spezies der im Plasmaprozess vorhandenen Ionen befinden, insbesondere O₂, N₂, H₂, Ar.

Auf das Reservoir 5 wird eine sehr dünne Reaktionsschicht 17 aufgebracht, die das zweite Edukt enthält. Die Reaktionsschicht 17 wird durch eines oder mehrere der nachfolgend genannten Verfahren aufgebracht:

- PECVD,
- LPCVD,
- Aufdampfen und
- Epitaxie.
- MOCVD

Somit ist es bei der vorliegenden Erfindung vorteilhaft möglich, die Reservoirs als dickere, insbesondere amorphe, Oxidschicht auszubilden, da ggf. zusätzlich zu unter den Reservoirbildungsschichten 6, 6' Reaktionsschichten 7, 7' vorgesehen sind, die ebenfalls das zweite Edukt enthalten, nämlich im vorliegend beschriebenen Ausführungsbeispiel Silizium.

Die Kontaktflächen 3, 4 weisen nach Kontaktierung in dem in den Figuren 1a und 1b gezeigten Stadium noch einen relativ weiten Abstand auf, insbesondere bedingt durch das zwischen den Kontaktflächen 3, 4 vorhandene Wasser. Entsprechend ist die vorhandene Bondstärke relativ gering und liegt etwa zwischen 100 mJ/cm^2 und 300 mJ/cm^2 , insbesondere über 200 mJ/cm^2 . Hierbei spielt die vorherige Plasmaaktivierung, insbesondere wegen der erhöhten Hydrophilizität der plasmaaktivierten ersten Kontaktfläche 3 sowie einem durch die Plasmaaktivierung verursachten Glättungseffekt, eine entscheidende Rolle.

Der in Fig. 1 dargestellte, als Prebond bezeichnete, Vorgang kann vorzugsweise bei Umgebungstemperatur oder maximal $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ablaufen. Die Fig. 2a und 2b zeigen einen hydrophilen Bond, wobei die Si-O-Si Brücke unter Abspaltung von Wasser durch -OH terminierte Oberflächen zustande kommt. Die Vorgänge in Fig. 2a und 2b dauern bei Raumtemperatur ca. 300 h. Bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 60 h. Der Zustand in Fig. 2b tritt ohne Herstellung des Reservoirs 5 (bzw. der Reservoirs 5, 5') bei den genannten Temperaturen nicht auf.

Zwischen den Kontaktflächen 3, 4 werden H_2O -Moleküle gebildet, die zumindest teilweise für eine weitere Auffüllung im Reservoir 5 sorgen, soweit noch Freiraum vorhanden ist. Die übrigen H_2O -Moleküle werden entfernt. In der Stufe gemäß Figur 1 sind etwa 3 bis 5 Einzelschichten von OH-Gruppen beziehungsweise H_2O vorhanden und vom Schritt gemäß Figur 1

zum Schritt gemäß Figur 2a werden 1 bis 3 Monolagen von H₂O entfernt beziehungsweise im Reservoir 5 aufgenommen.

In dem in Figur 2a gezeigten Schritt sind die Wasserstoffbrückenbindungen nunmehr unmittelbar zwischen Siloxan-Gruppen gebildet, wodurch eine stärkere Bondkraft entsteht. Hierdurch werden die Kontaktflächen 3, 4 stärker aneinander gezogen und der Abstand zwischen den Kontaktflächen 3, 4 wird reduziert. Es liegen dementsprechend nur noch 1 bis 2 Einzelschichten von OH-Gruppen zwischen den Kontaktflächen 1, 2 vor.

In dem in Figur 2b gezeigten Schritt werden nunmehr wiederum unter Abscheidung von H₂O-Molekülen gemäß nachfolgend eingeblendeter Reaktion kovalente Verbindungen in Form von Silanol-Gruppen zwischen den Kontaktflächen 3, 4 gebildet, die zu einer deutlich stärkeren Bondkraft führen und weniger Platz benötigen, so dass der Abstand zwischen den Kontaktflächen 3, 4 weiter verringert wird, bis schließlich der in Figur 3 gezeigte minimale Abstand auf Grund des direkten Aufeinandertreffens der Kontaktflächen 3, 4 erreicht wird:



Bis zur Stufe 3 ist es, insbesondere wegen der Schaffung des Reservoirs 5 (und ggf. des zusätzlichen Reservoirs 5'), nicht notwendig, die Temperatur übermäßig zu erhöhen, eher sogar bei Raumtemperatur ablaufen zu lassen. Auf diese Weise ist ein besonders schonender Ablauf der Verfahrensschritte gemäß Figur 1 bis Figur 3 möglich.

In dem in Figur 4 gezeigten Verfahrensschritt wird die Temperatur mit Vorzug auf maximal 500 °C, mit größerem Vorzug auf maximal 300 °C mit noch größerem Vorzug auf maximal 200 °C, mit größtem Vorzug auf maximal 100 °C, mit allergrößtem Vorzug nicht über Raumtemperatur erhöht, um einen irreversiblen beziehungsweise permanenten Bond zwischen der ersten

und der zweiten Kontaktfläche zu schaffen. Ohne die zusätzliche Reaktionsschicht 17 wäre nur eine Bondstärke möglich, die von der effektiven Kontaktfläche zwischen den Oxiden abhängig ist, welche wiederum von der Oberflächenrauigkeit abhängt. Die im Gegensatz zum Stand der Technik, relativ niedrigen Temperaturen sind nur möglich, weil das Reservoir 5 (und ggf. zusätzlich das Reservoir 5') das erste Edukt für die in Figur 5 und 6 gezeigte Reaktion umfasst und zusätzlich die Reaktionsschicht 17 vorgesehen ist, die den Abstand zwischen den Reservoirs 5, 5' und/oder den Kontaktflächen 4, 5 und der Reaktionsschicht 17 verringert beziehungsweise zusätzliche Reaktionsfläche zu den vorhandenen Reaktionsschichten 7, 7' schafft:



Durch Vergrößerung des molaren Volumens und Diffusion der H₂O-Moleküle wächst insbesondere an der Grenzfläche zwischen der Reservoirbildungsschicht 6' und der Reaktionsschicht 7 17 (und ggf. zusätzlich an der Grenzfläche zwischen der Reservoirbildungsschicht 6 und den Reaktionsschichten 7', 17) Volumen in Form einer Aufwuchsschicht 8 an, wobei wegen des Ziels einer Minimierung der freien Gibb'schen Enthalpie ein verstärktes Anwachsen in Bereichen erfolgt, wo Lücken 9 zwischen den Kontaktflächen 3, 4 vorhanden sind. Durch die Volumenerhöhung der Aufwuchsschicht 8 werden die Lücken 9 geschlossen. Hierzu genauer:

Bei den obengenannten, leicht erhöhten Temperaturen diffundieren H₂O-Moleküle als erstes Edukt von dem Reservoir 5 (beziehungsweise den Reservoirs 5, 5') zur (nächstgelegenen, erfindungsgemäß vorgesehenen) Reaktionsschicht 7, 7', 17. Diese Diffusion kann entweder über einen Direktkontakt der als Oxidschichten ausgebildeten Reservoirbildungsschicht 6, 6' mit der jeweiligen Reaktionsschicht 7, 7', 17 oder über eine/aus einer zwischen den Oxidschichten vorliegende Lücke 9 erfolgen. Dort wird

Siliziumdioxid, also eine chemische Verbindung mit einem größeren molaren Volumen als reines Silizium, als Reaktionsprodukt 10 der obigen Reaktion aus der Reaktionsschicht 7 gebildet. Das Siliziumdioxid wächst an der Grenzfläche der Reaktionsschicht 7 mit der Aufwuchsschicht 8 und/oder der Reservoirbildungsschicht 6, 6' an und formt dadurch die Aufwuchsschicht 8 in Richtung der Lücken 9 aus. Auch hierbei werden H₂O-Moleküle aus dem Reservoir benötigt.

Durch die Existenz der Lücken, die im Nanometerbereich liegen, besteht die Möglichkeit des Ausbeulens der Aufwuchsschicht 8, wodurch Spannungen an den Kontaktflächen 3, 4 reduziert werden können. Hierdurch wird der Abstand zwischen den Kontaktflächen 3, 4 reduziert, wodurch sich die wirksame Kontaktfläche und damit die Bondstärke weiter erhöhen. Die so zustande gekommene, sich über den gesamten Wafer ausbildende, alle Poren verschließende, Schweißverbindung trägt, im Gegensatz zu den partiell nicht verschweißten Produkten im Stand der Technik, fundamental zur Erhöhung der Bondkraft bei. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Reaktionsschicht 17 im Wesentlichen vollständig durch die Reaktion verbraucht wird, so dass die Reservoirbildungsschichten 6, 6' am Ende in direktem Kontakt stehen. Der Bindungstyp zwischen beiden miteinander verschweißten amorphen Siliziumoxidoberflächen ist eine Mischform mit kovalentem und ionischem Anteil.

Besonders schnell beziehungsweise bei möglichst niedrigen Temperaturen erfolgt die oben genannte Reaktion des ersten Edukts (H₂O) mit dem zweiten Edukt (Si) in der Reaktionsschicht 7, soweit ein mittlerer Abstand B zwischen der ersten Kontaktfläche 3 und der Reaktionsschicht 7 möglichst gering ist.

Entscheidend ist daher die Vorbehandlung des ersten Substrats 1 sowie die Vorbehandlung des zweiten Substrats 2, die jeweils aus einer Reaktionsschicht 7, 7' aus Silizium und einer amorphen Oxidschicht als

Reservoir 5, 5' besteht. Eine möglichst dünne Reaktionsschicht 17 ist aus zwei Gründen erfindungsgemäß zusätzlich vorgesehen. Die Reaktionsschicht 17 ist sehr dünn, damit sie sich durch das neu gebildete Reaktionsprodukt 10 an einer der Reaktionsschichten 7, 7', 17 zur Reservoirbildungsschicht 6, 6' des jeweils gegenüberliegenden Substrats 1, 2 hin ausbeulen kann, und zwar vorwiegend in Bereichen der Nano-Lücken 9. Des Weiteren sind möglichst kurze Diffusionswege erwünscht, um den erwünschten Effekt möglichst rasch und bei möglichst niedriger Temperatur zu erzielen. Das erste Substrat 1 besteht ebenfalls aus einer Siliziumschicht und einer darauf erzeugten Oxidschicht als Reservoirbildungsschicht 6, in der zumindest teilweise oder vollständig das Reservoir 5 ausgebildet wird.

In dem Reservoir 5 (beziehungsweise den Reservoirs 5, 5') wird erfindungsgemäß mindestens die zum Schließen der Nano-Lücken 9 erforderliche Menge an erstem Edukt aufgefüllt, damit ein optimales Aufwachsen der Aufwuchsschicht 8 zum Schließen der Nano-Lücken 9 in möglichst kurzer Zeit und/oder bei möglichst geringer Temperatur erfolgen kann.

Verfahren zum permanenten Bonden von Wafern

B e z u g s z e i c h e n l i s t e

| | |
|-------|--------------------------|
| 1 | erstes Substrat |
| 2 | zweites Substrat |
| 3 | erste Kontaktfläche |
| 4 | zweite Kontaktfläche |
| 5, 5' | Reservoir |
| 6, 6' | Reservoirbildungsschicht |
| 7, 7' | Reaktionsschicht |
| 8 | Aufwuchsschicht |
| 9 | Nano-Lücken |
| 10 | Reaktionsprodukt |
| 11 | Erstes Profil |
| 12 | Zweites Profil |
| 13 | Summenkurve |
| 17 | Reaktionsschicht |
| A | mittlere Dicke |
| B | mittlerer Abstand |
| R | mittlere Dicke |

Verfahren zum permanenten Bonden von Wafern

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Bonden einer ersten Kontaktfläche (3) eines ersten Substrats (1) mit einer zweiten Kontaktfläche (4) eines zweiten Substrats (2) mit folgenden Schritten, insbesondere folgendem Ablauf:
 - Ausbildung mindestens eines Reservoirs (5, 5') in mindestens einer Reservoirbildungsschicht (6, 6') an dem ersten Substrat (1) und/oder dem zweiten Substrat (2), wobei das Reservoir (5, 5'), insbesondere zumindest überwiegend, aus einem amorphen Material besteht,
 - zumindest teilweises Auffüllen des/der Reservoirs (5, 5') mit einem ersten Edukt oder einer ersten Gruppe von Edukten,
 - Ausbildung oder Aufbringung einer ein zweites Edukt oder eine zweite Gruppe von Edukten enthaltenden Reaktionsschicht (17) auf das Reservoir (5) und/oder das Reservoir (5'),
 - Kontaktieren der ersten Kontaktfläche (3) mit der zweiten Kontaktfläche (4) zur Ausbildung einer Pre-Bond-Verbindung,
 - Ausbildung eines permanenten Bonds zwischen der ersten und zweiten Kontaktfläche (3, 4), zumindest teilweise verstärkt durch Reaktion des ersten Edukts oder der ersten Gruppe mit dem zweiten Edukt oder der zweiten Gruppe.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Ausbildung und/oder Verstärkung des permanenten Bonds durch Diffusion des ersten Edukts in die Reaktionsschicht (17) erfolgt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Ausbildung des permanenten Bonds bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 200 °C, insbesondere während maximal 12 Tagen, vorzugsweise maximal 1 Tag, noch bevorzugter maximal 1 Stunde, am besten maximal 15 Minuten erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der irreversible Bond eine Bondstärke von größer 1,5 J/m², insbesondere größer 2 J/m², vorzugsweise größer 2,5 J/m² aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bei der Reaktion ein Reaktionsprodukt (10) mit einem größeren molaren Volumen als das molare Volumen des zweiten Edukts in der Reaktionsschicht (17) gebildet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Ausbildung des Reservoirs (5) durch Plasmaaktivierung erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Reservoirbildungsschicht (6, 6') im Wesentlichen vollständig, aus einem amorphen Material, insbesondere einem durch thermische Oxidation erzeugten Siliziumdioxid, und die Reaktionsschicht (17) aus einem oxidierbaren Material, insbesondere überwiegend, vorzugsweise im Wesentlichen vollständig, aus Si, Ge, InP, GaP oder GaN, bestehen.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das erste Substrat (1) eine Reaktionsschicht (7) und/oder das zweite Substrat (2) eine Reaktionsschicht (7'), zumindest überwiegend bestehend aus dem zweiten Edukt oder der zweiten Gruppe, benachbart zu den Reservoirbildungsschichten (6, 6') aufweisen..
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Reservoirbildungsschicht (6, 6') vor der Ausbildung eines permanenten Bonds eine mittlere Dicke A zwischen 1 Angström und 10 nm aufweisen.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Reservoirbildungsschicht (6, 6') und/oder die Reaktionsschicht (17) als Aufwuchsschicht (8) wirken.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Auffüllen des Reservoirs (5, 5') durch einen oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Schritte erfolgt:
 - Aussetzen der ersten (3) und/oder zweiten Kontaktfläche (4) gegenüber der Atmosphäre, insbesondere mit einem hohen Sauerstoff- und/oder Wassergehalt.
 - Beaufschlagung der ersten (3) und/oder zweiten Kontaktfläche (4) mit einem, insbesondere überwiegend, vorzugsweise nahezu vollständig, aus, insbesondere deionisiertem, H₂O und/oder H₂O₂ bestehenden, Fluid,
 - Beaufschlagung der ersten (3) und/oder zweiten Kontaktfläche (4) mit N₂-Gas und/oder O₂-Gas und/oder Ar-Gas und/oder Formiergas, insbesondere bestehend aus 95% Ar und 5% H₂, insbesondere mit einer Ionenenergie im Bereich von 0 bis 200 eV.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der mittlere Abstand (B, B') zwischen dem Reservoir (5, 5') und der Reaktionsschicht (7, 7') unmittelbar vor der Ausbildung des permanenten Bonds zwischen 0,1 nm und 15 nm, insbesondere zwischen 0,5 nm und 5 nm, vorzugsweise zwischen 0,5 nm und 3 nm beträgt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüchen, bei dem der irreversible Bond eine Bondstärke besitzt, welche das 2fache, mit Vorzug das 4fache, mit größerem Vorzug das 10fache, mit größtem Vorzug das 25fache der Prebondstärke ausmachen.

Fig. 2b

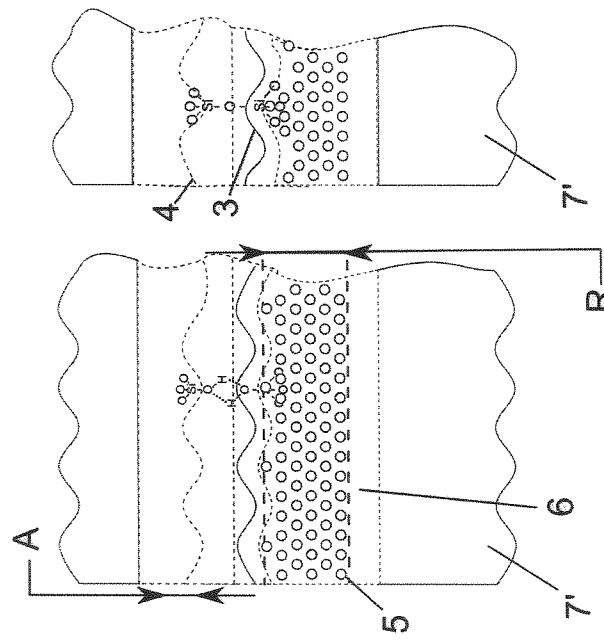


Fig. 2a

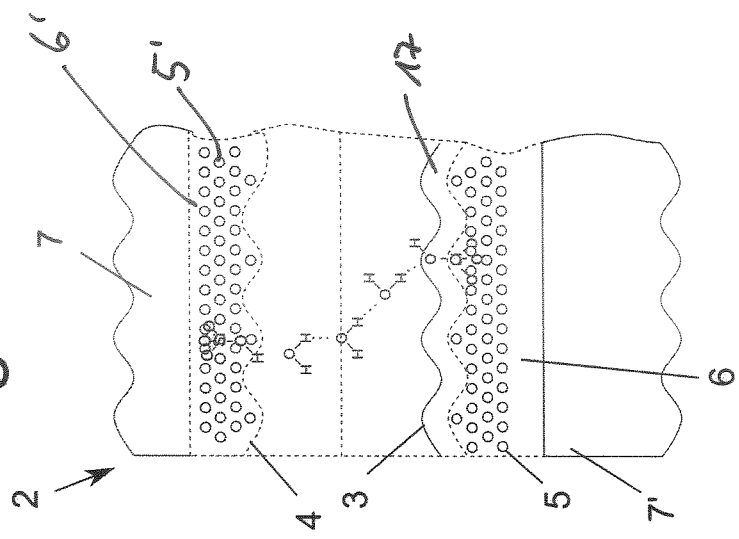


Fig. 1b

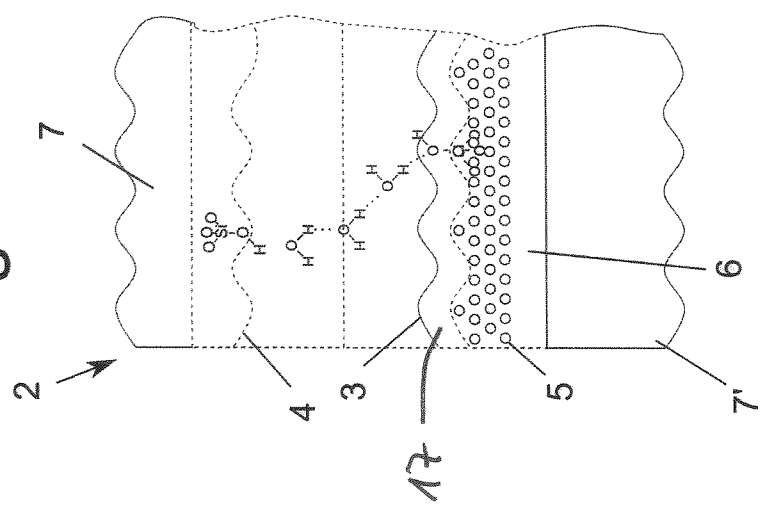
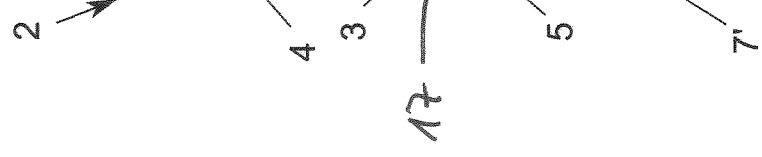


Fig. 1a



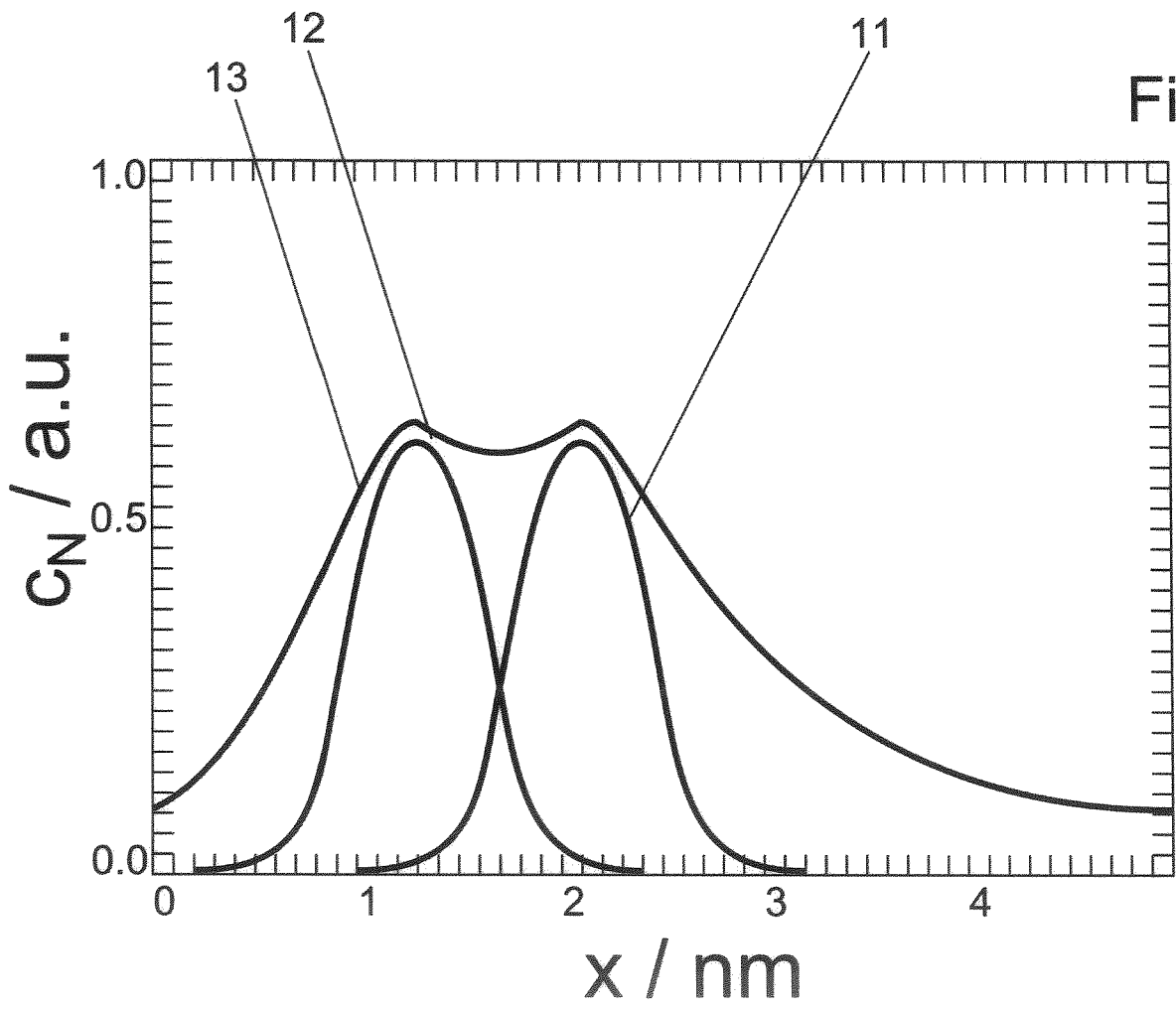


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/055471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L21/20 H01L21/762
ADD.
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)
H01L
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | US 2006/240642 A1 (KERDILES SEBASTIEN [FR]) 26 October 2006 (2006-10-26) page 1, paragraph 1 - page 6, paragraph 120 | 1-13 |
| X | SUNI T ET AL: "EFFECTS OF PLASMA ACTIVATION ON HYDROPHOLIC BONDING OF SI AND SIO2", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 149, no. 6, 1 June 2002 (2002-06-01), pages G348-G351, XP008046162, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1477209 ----- -/-- | 1-8, 10-13 |

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

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

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 4 January 2012 | Date of mailing of the international search report 12/01/2012 |
|---|--|

| | |
|--|--|
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Lyons, Christopher |
|--|--|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/055471

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WEINERT A ET AL: "Plasma assisted room temperature bonding for MST", SENSORS AND ACTUATORS A, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 92, no. 1-3, 1 August 2001 (2001-08-01), pages 214-222, XP004274049, ISSN: 0924-4247, DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00579-9 ----- | 1-8, 10-13 |
| X | US 2010/029058 A1 (SHIMOMURA AKIHISA [JP] ET AL) 4 February 2010 (2010-02-04) page 9, paragraph 113 - page 13, paragraph 163 ----- | 1-3,5,6, 10-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/055471

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|
| US 2006240642 | A1 | 26-10-2006 | CN 101138071 A | 05-03-2008 |
| | | | EP 1872388 A1 | 02-01-2008 |
| | | | FR 2884966 A1 | 27-10-2006 |
| | | | JP 2008535230 A | 28-08-2008 |
| | | | KR 20070114769 A | 04-12-2007 |
| | | | TW I305010 B | 01-01-2009 |
| | | | US 2006240642 A1 | 26-10-2006 |
| | | | WO 2006111533 A1 | 26-10-2006 |
| ----- | | | | |
| US 2010029058 | A1 | 04-02-2010 | JP 2010056543 A | 11-03-2010 |
| | | | US 2010029058 A1 | 04-02-2010 |
| | | | US 2011212596 A1 | 01-09-2011 |
| ----- | | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01L21/20 H01L21/762
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 2006/240642 A1 (KERDILES SEBASTIEN [FR]) 26. Oktober 2006 (2006-10-26) Seite 1, Absatz 1 - Seite 6, Absatz 120 ----- | 1-13 |
| X | SUNI T ET AL: "EFFECTS OF PLASMA ACTIVATION ON HYDROPHOLIC BONDING OF SI AND SIO2", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, Bd. 149, Nr. 6, 1. Juni 2002 (2002-06-01), Seiten G348-G351, XP008046162, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1477209 ----- -/-- | 1-8, 10-13 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Januar 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/01/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lyons, Christopher

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | WEINERT A ET AL: "Plasma assisted room temperature bonding for MST", SENSORS AND ACTUATORS A, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, Bd. 92, Nr. 1-3, 1. August 2001 (2001-08-01), Seiten 214-222, XP004274049, ISSN: 0924-4247, DOI: 10.1016/S0924-4247(01)00579-9 ----- | 1-8, 10-13 |
| X | US 2010/029058 A1 (SHIMOMURA AKIHISA [JP] ET AL) 4. Februar 2010 (2010-02-04) Seite 9, Absatz 113 - Seite 13, Absatz 163 ----- | 1-3,5,6, 10-12 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/055471

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2006240642 A1 | 26-10-2006 | CN 101138071 A | 05-03-2008 |
| | | EP 1872388 A1 | 02-01-2008 |
| | | FR 2884966 A1 | 27-10-2006 |
| | | JP 2008535230 A | 28-08-2008 |
| | | KR 20070114769 A | 04-12-2007 |
| | | TW I305010 B | 01-01-2009 |
| | | US 2006240642 A1 | 26-10-2006 |
| | | WO 2006111533 A1 | 26-10-2006 |
| ----- | | | |
| US 2010029058 A1 | 04-02-2010 | JP 2010056543 A | 11-03-2010 |
| | | US 2010029058 A1 | 04-02-2010 |
| | | US 2011212596 A1 | 01-09-2011 |
| ----- | | | |