表面活性化法により直接接合されたシリコン双結晶の界面構造と偏析

連 川 貞 弘*

1. は じ め に

直接接合法は、表面層の除去による接合界面の活性化を利用した技術である。界面活性の方法としては、冷間圧接や超音波接合など機械的方法によるもの⁽¹⁾や、超高真空中でのイオン衝撃による方法などが行われている⁽²⁾。一方、Shimboら⁽³⁾はSiウエハーの表面を化学的に清浄活性化することにより常温で接合を可能とする方法を報告している。この方法は、接合表面の平滑性さえ得られれば適当な表面活性材を用いることにより強固な接合体が得られるなど、特別な装置を必要としない非常に簡便な方法である。最近では半導体デバイスへの応用が試みられているようである⁽⁴⁾。この場合、界面抵抗が問題となるが、Shimboら⁽³⁾やFurukawaら⁽⁵⁾は接合界面での電位分布の不連続性が認められないことから、界面抵抗は非常に小さく、実用上、問題にならないことを報告している。

一般にこの方法によって作製された接合体の界面は非常に清浄で、かつ完全性が高いと信じられているが、実際、どのような構造の界面が形成されるのか詳細に検討した例は著者らの知る限り無いのが現状である。

拙報では、著者らの研究を中心に、表面を化学的に活性化することによって得られたシリコン双結晶の界面構造と界面における不純物の偏析の有無について電子顕微鏡を用いて調べた結果について述べ、通常の加圧接合法で得られた双結晶の界面と比較検討してみたい。

2. 化学的な表面活性による直接接合

紙面の都合上、接合方法の詳細は別報⁽⁶⁾にゆずるが、本研究で用いた接合方法の概略を下記に示す。

高周波浮遊帯域法で育成された半導体用高純度単結晶(n型、公称純度99.9999%, $P < 0.2$ ppm, $O < 20$ ppm, $C < 60$ ppm)から(110)面に平行に低速ダイヤモンドカッターを用いて直方体を切り出した。さらに(110)面に垂直な(001)面が接合面と $\phi/2$ (ϕ :傾角)となるように切断し、接合面の平滑性を良くするため、精密な研磨が可能な治具を用いて機械研磨を行った後、粒径1 μm のダイヤモンドペーストでバフ研磨し鏡面とした。これらの試料をフッ酸と純水が容積比で1:4の混合液中に浸し表面の酸化膜の除去を行った。次に、フッ酸、硝酸、純水が容積比で1:4:5の活性化溶液に約300 s 試料を浸し、溶液中で試料を重ね合わせ密着させ、そのまま溶液から取りだし乾燥させた。さらに、接合が完全となるように、約2.7 mPaの真空中、1570 Kで10.8 ks 焼鈍を行った。これにより、界面の密着性の良い双結晶が得られた。この接合機構については、Furukawaらの論文⁽⁴⁾を参考にされたい。

3. 界 面 構 造

図1(a)(b)⁽⁶⁾は直接接合法によって作製された $(\bar{1}12)\Sigma 3$ 対応粒界のTEM像である。比較のために図1(c)に加圧接合法によって作製した[†]同じ方位関係を有する粒界のweak-beam像を示した。(a)は粒界がほぼedge-onになる方向から観察したものであるが、粒界には未接合部分は観察され

* 新技術事業団国際共同研究事業セラミックス超塑性プロジェクトグループ・リーダー(〒456 名古屋市熱田区六野2-4-1 ファインセラミックスセンタービル 2F)

Interface Structures and Segregation in Silicon Bicrystals, Directly-bonded by Surface Activated Technique; Sadahiro Tsurekawa (Research Development Corporation of Japan, International Joint-Research Program, Ceramics Superplasticity, Nagoya)

Keywords: silicon, direct-bonding, grain boundary, segregation O-lattice theory, coincidence site lattice theory, transmission electron microscopy

† 酸化膜除去までの試料準備方法は直接接合と同じである。接合方法の詳細は参考文献(6)(7)を参考にされたい。

1996年1月29日受理

図1 $(\bar{1}12)\Sigma 3$ 対応粒界のTEM像。(a)(b)は直接接合法によって、(c)は加圧接合法によって作製されたもの。また、(a)は粒界をedge-onで観察したもので、(b)と(c)は粒界を傾けて観察したものの⁽⁶⁾。

ず、密着性のよい界面が得られていることが分かる。また、(b)は粒界を傾けてflat-onに近い方向から観察したweak-beam像であるが、粒界は清浄で不純物の析出などいっさい認められない。また、膜面と粒界面の交線方向とほぼ垂直方向には約8.6 nmの間隔で粒界転位と考えられる周期的なコントラストが観察される。

一方、(c)の加圧接合法で得られた界面には酸化物と思われる析出物が数多く観察され、粒界構造を乱しているのが分かる。このような不純物の析出は加圧接合法で作製した粒界にはしばしば観察されている⁽⁷⁾。

図2⁽⁶⁾は図1(a)(b)とほぼ同一視野を高分解能観察した結果である。直接接合によって界面は原子レベルでも非常に良く密着していることが分かる。詳細に見ると、粒界には大きな矢印で示したところにはほぼ等間隔でステップが観察される。その間隔は 8.8 ± 0.5 nmで、図1(b)で観察された粒界転位の間隔と良く一致する。ステップ高さは 0.23 ± 0.05 nmである。さらに、これらのステップの間には小さな矢印で示したような 0.9 ± 0.1 nm間隔の周期構造が観察される。

このような周期構造は金属材料の粒界にもしばしば観察され、対応粒界理論やO格子理論に基づく転位モデルで説明

図2 直接接合法によって作製された $(\bar{1}12)\Sigma 3$ 対応粒界の高分解能像。

されてきた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。それでは、共有結合性物質のシリコンでも同様な解析が可能であろうか。

図3は傾角 $\phi = 70.53^\circ$ の $\Sigma 3$ 対応方位関係の対応格子⁽¹⁰⁾とDSC(Displacement Shift Complete)格子⁽¹¹⁾⁽¹²⁾を示したもの

である[†]。図2に示した粒界は、実際には傾角が正確な $\Sigma 3$ 対応方位関係から $1.5 \pm 0.5^\circ$ ずれている。このような場合には対応方位関係の安定構造を保存するためにDSC転位⁽¹¹⁾⁽¹²⁾が導入されると予想される。この場合、そのずれ成分に応じて対応格子点が別の位置に現れ、これにともない粒界にはステップが形成されることになる。そこで、図2の粒界にも傾角のずれ $1.5 \pm 0.5^\circ$ を補償するために粒界に垂直な成分をもつDSC転位 $b_1 = a/6[1\bar{1}2]$ が導入されていると仮定すると、予想されるDSC転位の間隔は、正確な対応方位の角度からのずれ $\Delta\phi$ と転位間隔 D との関係 $2\sin(\Delta\phi/2) = b/D$ に $b_1 = 0.222 \text{ nm}$ 、 $\Delta\phi = 1.5^\circ$ を代入すると $D = 8.48 \text{ nm}$ となり、観察結果と良く一致する。逆に観察されたステップの間隔の平均値 8.8 nm から $\Delta\phi$ を逆算すると 1.4° となり、傾角の測定値の誤差範囲に入る。さらに、 b_1 転位が粒界に導入されることにより形成されるステップの高さは、図3に示したように、 0.11 nm 、 0.22 nm 、 0.44 nm および 0.66 nm の4種類が予想されるが、観察結果の $0.23 \pm 0.05 \text{ nm}$ は予想値 0.22 nm と良く一致する。

図3 傾角 70.53° の $\Sigma 3$ 対応方位関係に対する対応格子とDSC格子の説明図。図中にはDSC転位のバーガス・ベクトルとステップ高さが示されている。

[†] シリコンはダイヤモンド構造であるが、面心立方 Bravais 格子を基礎としているので、面心立方構造として解析することができる。

一方、これらのステップの間には小さな矢印で示したような $0.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ 間隔の周期構造が観察されるが、この構造は、O格子理論⁽¹¹⁾⁽¹²⁾により、以下のように格子転位の列として説明できる。

O格子理論によれば、方位の異なる2つの結晶間の変換マトリックスを A 、基準とする方の結晶の並進対称ベクトルを b とすると、O格子点 $\dagger$ の位置 $x^{(0)}$ は

$$(I - A^{-1})x^{(0)} = b \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 I は単位行列である。O格子点は最小ひずみの点であるので、O格子点の間には両結晶の対応の悪い領域が存在する。これらはO格子点を囲むWigner-Seitzセルを作る。粒界がこのセル壁を切るときにそこに格子転位が導入されることになる。物理的に最も意味のある最隣接原子間の関係は、回転角 ϕ が小さい場合には回転マトリックス R によって記述されるが、回転角 ϕ が大きい場合には、体積変化を与えない適当な変換 U (Unimodular Transformation)を与え、体積が等しい別の単位胞へ変換した後に回転操作を行うことによって得られる。式(1)から分かるように、O格子の単位胞は $|\det(I - A^{-1})|$ の値が小さいほど大きくなり、転位密度の低い界面を作ることになるが、上述の U 変換を与えることによって $|\det(I - A^{-1})|$ の値を小さくすることができる。最も小さな $|\det(I - A^{-1})|$ の値を与える変換マトリックス A が最隣接原子間の関係を表すことになる。

図4は回転角 $\phi = 70.53^\circ$ の $\Sigma 3$ 対応方位関係にある時のO格子を示したものである。図中に挿入したように、 $u_1 = (a/\sqrt{2})[1\bar{1}0]$ 、 $u_2 = a[001]$ を基本ベクトルとする参考系を用い、結晶系として $u_1^c = (a/2)[1\bar{1}0]$ 、 $u_2^c = a[001]$ を用いると、回転角 70.53° の場合、 U 変換

$$U = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ -\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}, \quad U^c = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

(添字なしは参考系の行列要素、添字Cは結晶系の行列要素である。)を与えることによって、式(1)より、

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{\sqrt{2}}{6} \\ \frac{\sqrt{2}}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^{(0)} \\ x_2^{(0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

が得られる。この場合、式(3)は $|\det(I - A^{-1})| = 0$ で、階数が1であるので、 $b_1 = (-\sqrt{2}/2)b_2$ 、すなわち、 a を単位として、

$$b = n \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}, 1 \right) = n(-u_1^c + u_2^c), \quad (n \text{ は整数}) \quad (4)$$

を満たすときのみ解をもつことになる。このようなときには、O格子はO格子点ではなく、式(5)で与えられる幾何学的に整合性の良いO格子面となる。

$$x_2^{(0)} = -\sqrt{2}x_1^{(0)} - 3n. \quad (5)$$

$\dagger$ 対応格子点は2つの結晶の格子点が一致する点であるのに対し、O格子点は2つの結晶の内部座標⁽¹¹⁾⁽¹²⁾が一致する点であるので、必ずしも格子点であるとは限らない。なお、対応格子はO格子の超格子構造となる。

図4 傾角70.53°のΣ3対応方位関係に対するO格子の説明図.

粒界面がO格子面と一致する場合(整合双晶がこの場合に相当する)には、粒界は無ひずみの面となり、したがって、粒界には格子転位は存在しない。しかし、図2の粒界面方位(112)面は上述のO格子面を垂直に横切る方位関係にあるので、この場合、粒界にはO格子面の間隔に相当する間隔で $b=a/2[112]$ の格子転位が導入されることが予想される。シリコンの場合、その間隔は0.94 nmとなる。この結果は図2で観察される 0.9 ± 0.1 nm間隔の周期構造と一致する。さらに、図2の中に示したようなバーガス回路を描くことにより、0.9 nm間隔の周期構造の間には、O格子理論から予測される転位と同じ $b=a/2[112]$ 転位が存在することが分かる。

以上述べてきたように、シリコンの粒界においてもその周期構造を幾何学理論に基づく粒界転位モデルで記述することができる。このことは、粒界におけるダングリングボンドが再構成し、安定構造の粒界が形成されていることを示唆している。

Kohyamaら⁽¹³⁾はシリコンの対称傾角粒界についてダングリングボンドを含まない再構成モデル⁽¹⁴⁾を基に粒界エネルギーの理論計算を行っている。彼らの計算によれば、ダングリングボンドがすべて再構成した場合、それらを含む構造の粒界に比べて粒界エネルギーがかなり低くなることを示している。また、同じ方位の粒界であっても幾つかの準安定な再構成構造が生じ得るが、図2の粒界構造はそれらの中でも比較的エネルギーの低い構造と一致する。

ところで、Furukawaら⁽⁴⁾は接合面方位が異なるウェハーを直接接合すると界面には約4 nmの厚さを有する非晶質層が形成されることを報告している。図5はシリコンの(110)面と(111)面同士を両結晶の[110]方向のなす角度が約10°となるようにねじり角を与えて直接接合したものである。像が不鮮明で分かりづらいが、報告されているような非晶質層は観察されず、両結晶の格子は粒界で連結しているようである。

図5 (110)面と(111)面同士を両結晶の[110]方向のなす角度が約10°となるようにねじり角を与えて直接接合した界面の高分解能像。

4. 粒界偏析の分析

図6⁽⁶⁾は界面における不純物の偏析の程度について調べるために、ナノビーム法を用いて直接接合法(a)および比較のために通常の加圧接合法(b)により作製した双結晶の粒界をEDS分析した結果である。分析には直径0.7 nmの電子線プローブを用い、高分解能観察が可能な膜厚が非常に薄い領域で行ったので、結晶内部でのx線の散乱を考慮しても直径

1 nm 程度の微小領域からの情報が得られているものと思われる。いずれの試料にもシリコンと酸素のスペクトルピーク以外は全く認められない。ただし、加圧接合法で作製した試料の酸素の積分強度は直接接合法により作製した試料の強度の約2倍となっている。

図7⁽⁶⁾は粒界上および粒界から±2 nm と±4 nm の場所において EDS 分析した結果をもとに、酸素とシリコンの x 線強度の積算値の比 I_O/I_{Si} を測定場所についてプロットしたものである。加圧接合法で作製した試料では、 I_O/I_{Si} の値は粒界上で最も高く、粒界から離れるにしたがって次第に小さくなっている。 I_O/I_{Si} の値は酸素の K 線の吸収のために直線的に試料厚さとともに減少することが知られているが、本測定の場合、膜厚がほぼ等しいところで測定を行っているので、この効果は無視できると思われる。したがって、加圧接合法で作製した試料では酸素の粒界偏析があり、偏析領域は粒界から比較的広い領域におよんでいることが分かる。これは、接合前に接合面への酸素の吸着があり、接合および焼鈍中に酸素が結晶中に拡散したためであると思われる。

一方、直接接合法によって作製された試料では、 I_O/I_{Si} の値は場所にほとんど依存せず一定であり、粒界への酸素の偏析はほとんど無いことを示している。用いたシリコン単結晶中の酸素濃度は 20 ppm 以下と EDS 分析の分解能以下であるので、得られた酸素の EDS ピークは TEM 試料表面に吸着した酸素に起因するものであると思われる。したがって、両方法によって作製された試料の I_O/I_{Si} の値の絶対値の比較はできないが、以上の結果から、直接接合法によって不純物の偏析のない非常に清浄な界面を形成することができることは間違いないところであろう。

図6 直接接合(a)および加圧接合(b)によって作製された双結晶の界面から得られた EDS スペクトル⁽⁶⁾。

図7 酸素とシリコンの EDS 積分強度比 I_O/I_{Si} を界面からの距離に対してプロットしたもの⁽⁶⁾。

5. おわりに

化学的に接合面を活性化して直接接合する方法により、幾何学モデルで説明され得る安全な界面構造が形成されることが、また、形成された界面には不純物の析出や偏析などなく、非常に清浄であることなどを述べてきた。説明不足の点も多々あろうが、拙報が少しでも読者のみなさんの参考になれば幸いです。

末筆ながら、本研究は筆者が九州大学大学院総合理工学研究科在職中に行ったものである。研究を遂行するにあたり常に励ましと助言をいただいた吉永日出男教授(現在：九州大学名誉教授)および粒界の分析にご協力いただいた日本電子(株)の川崎正博氏に心から感謝申し上げる。また、本研究は九州大学吉永研究室の大学院生、瀬口 剛氏(現在：トヨタ自動車(株))、森田孝治氏の協力の上に行われたものであることを付記し筆を置きたい。

文 献

- (1) 土師 宏, 守田俊章, 中島英治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **57**(1993), 884.
- (2) T. Suga, K. Miyagawa and Y. Yamagata: Proc. MRS Int. Symp. on Joints of Metals and Ceramics, June 1988, Tokyo.
- (3) M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda and K. Tanzawa: J. Appl. Phys., **60**(1986), 2987.
- (4) K. Furukawa and A. Nakagawa: Appl. Surface Science, **41/42**(1989), 627.
- (5) K. Furukawa, M. Shimbo, K. Fukuda and K. Tanzawa: *Extended Abstract of the 18th Conference on Solid State Device and Materials*, Tokyo, (1986), 533.
- (6) S. Tsurekawa, T. Seguchi and H. Yoshinaga: Mater. Trans., JIM, **35**(1994), 777.
- (7) K. Sato, H. Miyazaki, Y. Ikuhara, H. Kurishita and H. Yoshinaga: Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 865.
- (8) 連川 貞弘, 田中智昭, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **56**(1992), 609.
- (9) 連川 貞弘, 田中智昭, 中島英治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **58**(1994), 377.
- (10) M. L. Kronberg and F. H. Wilson: Metals Trans., **185**(1949), 501.
- (11) W. Bollmann: Phil. Mag., **16**(1967), 363および383.
- (12) W. Bollmann: *Crystal Defects and Crystalline Interface*, Springer-Verlag, (1970).
- (13) M. Kohyama, R. Yamamoto and M. Doyama: Phys. stat. sol. (b), **138**(1986), 387.
- (14) A. M. Papon and M. Petit: Scripta Met., **19**(1985), 391.