Fraunhofer
IST

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SCHICHT- UND OBERFLÄCHENTECHNIK IST

BERICHTE AUS FORSCHUNG UND ENTWICKLUNG

NR. 032

Marko Eichler

Anlagen- und Prozessentwicklung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden mittels Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung

FRAUNHOFER VERLAG

Fraunhofer-Institut für
Schicht- und Oberflächentechnik IST

Anlagen- und Prozessentwicklung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden mittels Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung

von Marko Eichler

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:
Fraunhofer-Institut für
Schicht- und Oberflächentechnik IST
Telefon 0531 2155-0
Telefax 0531 2155-900
URL www.ist.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.
ISBN: 978-3-8396-0227-0

D 84

Zugl.: Braunschweig, TU, Diss., 2010

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by FRAUNHOFER VERLAG, 2011
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 0711 970-2500
Telefax 0711 970-2508
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL http://verlag.fraunhofer.de

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.
Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Anlagen- und Prozessentwicklung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden mittels Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von:	Dipl.-Phys. Marko Eichler
aus:	Burg bei Magdeburg

eingereicht am:	8. Oktober 2010
mündliche Prüfung am:	22. Dezember 2010
Referenten:	Prof. Dr. C.-P. Klages
	Prof. Dr. S. Büttgenbach

2011

Danksagung

Mein Dank für die Unterstützung bei der Erstellung meiner Doktorarbeit geht an

…meinen Doktorvater Professor Dr. C.-P. Klages. Ganz besonders möchte ich mich für das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken, das es mir ermöglichte, eigene Ideen und Lösungsansätze zu entwickeln und zu verwirklichen. Ich danke Herrn Professor Dr. S. Büttgenbach für die Übernahme des Koreferats und Herrn Professor Dr. G. Bräuer für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

…B. Michel, mit dem ich viele wissenschaftliche Aspekte diskutieren konnte.

…die Mitarbeiter P. Hennecke, ohne den die vielen Versuche und Messungen nicht möglich gewesen wären, und K. Nagel für die Hilfe beim Aufbau und bei der Inbetriebnahme der Anlagen sowie auch für die REM-Aufnahmen; Dr. K. Schiffmann und Dr. J. Petersen für die AFM-Messungen und die hilfreichen Diskussionen; Dr. M. Thomas für die Unterstützung bei der Beschaffung von Investitionsmitteln für den Bond Aligner und den Generator; die Studenten, die mit Projekt-, Studien- und Diplom-Arbeiten, Praxissemestern und hilfswissenschaftlichen Tätigkeiten zur Arbeit beigetragen haben.

….all die industriellen Projektpartner, die sich finanziell und personell an den Projekten zum Dissertationsthema beteiligt haben. Besonders möchte ich mich bei der SÜSS MicroTec AG für die industrielle Umsetzung der Forschungsergebnisse bedanken, die ohne das Engagement von M. Gabriel wahrscheinlich so nicht hätte realisiert werden können. Weiterhin möchte ich besonders die Firma SOFTAL Corona & Plasma GmbH erwähnen, die in den Forschungsprojekten zu dem Dissertationsthema stets mitwirkte und zusammen mit SÜSS MicroTec die Ergebnisse industriell umsetzte und daraus einen neuen Generator entwickelte.

…die Forschungseinrichtungen, mit denen in verschiedenen Projekten gemeinsam an dem Dissertationsthema geforscht wurde:

- Das Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle, mit dem die ersten Versuche durchgeführt und der Nachweis zur Funktion des Verfahrens erbracht wurden. Besonderer Dank gilt hier Dr. M. Reiche und Dr. I. Radu.
- Das Fraunhofer ENAS in Chemnitz, mit dem eine Zusammenarbeit mit Dr. M. Wiemer und J. Frömel erfolgte.
- Das Zentrum für Mikrotechnologie der TU Chemnitz, mit dem im Rahmen des Projekts „SuperBond“ mit D. Wünsch zusammengearbeitet wurde.
- Das Institut für Mikro- und Informationstechnik der Hahn-Schickard-Gesellschaft für angewandte Forschung e.V. in Villingen-Schwenningen, an dem mit P. Nommensen und C. Ruddy Untersuchungen zur lokalen Plasmabehandlung vorgenommen wurden.
- Das Institut für Oberflächentechnik der Technischen Universität Braunschweig, das die Arbeit insbesondere durch B. Michel und T. Stach mit Oberflächenanalytik unterstützte.

…S. Peist und H. Wilkens für die Unterstützung in der Endphase der Arbeit.

…meinen Eltern und meinen Freunden für die Geduld und Zuversicht.

Kurzfassung

Das Direktbonden ist ein in der Mikrosystemtechnik häufig genutztes Verfahren zum Verbinden von Silizium- und Glaswafern. Für hohe Festigkeiten müssen Gläser bis nahe ihrem Erweichungspunkt und Siliziumwafer über 800 °C erwärmt werden.
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Anlagen und Prozesse entwickelt, die es erlauben, die Oberflächen von Glas- und Siliziumwafer so zu aktivieren, dass die notwendigen Temperaturen auf unter 200 °C abgesenkt werden können. Gleichzeitig kann so die bei nicht oxidierten Siliziumwafern gewöhnlich beobachtete Bildung von Wasserstoffblasen im Bondinterface unterdrückt werden. Zur Aktivierung werden Atmosphärendruck-Plasmen genutzt, die sich durch moderate Investitionskosten, geringen Platzbedarf, die Möglichkeit zur lokalen Oberflächenbehandlung und kurze Prozesszeiten auszeichnen.
Für die Charakterisierung des Bondvorgangs wurde eine neue Methode zur Bestimmung der Bondenergie *in situ* während des Temperns entwickelt. Diese ermöglicht es, den Bondvorgang während der gesamten thermischen Nachbehandlung zu verfolgen. Mit dieser Methode konnte ein tieferes Verständnis bezüglich der Vorgänge im Bondinterface während des Niedrigtemperatur-Bondens erlangt werden. Dies war eine wichtige Vorrausetzung für die in der Arbeit beschriebene Prozessentwicklung.
Bei der Beschreibung des Niedrigtemperatur-Direktbondens wurde ein phänomenologischer Ansatz gewählt, der durch analytische Untersuchungen unterstützt wurde. Ziel war es dabei, das Bondverhalten nicht nur zu beschreiben, sondern vielmehr durch die umfassende Charakterisierung des Bondvorgangs auf die Bondmechanismen an der Grenzfläche zwischen den Wafern zu schließen und grundlegende Kenntnisse über das Niedrigtemperatur-Direktbonden zu erlangen.
Diese Arbeit beschränkt sich auf den Einsatz der Barrierenentladung als Atmosphärendruck-Plasmaverfahren. Dies liegt sowohl an den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten dieser Entladung als auch in deren Effizienz, bezogen auf die Realisierung der angestrebten Oberflächeneigenschaften bzw. Bondergebnisse.
Die in der Arbeit beschriebenen Plasmaverfahren und Versuchsanlagen dienten als Vorlage für die industrielle Umsetzung der Anlagen und Prozesse durch die SÜSS MicroTec AG. Die scannende Oberflächenaktivierung wird von SÜSS MicroTec als das Vorbehandlungssystem „nanoPREP“ und die lokale Oberflächenbehandlung als das Plasma-Tool „SELECT“ weltweit vertrieben. Weiterhin wurden im Rahmen der Untersuchungen zur lokalen Plasmabehandlung die Spezifikationen für einen optimierten Generator erarbeitet, der von der SOFTAL Corona & Plasma GmbH gebaut und vertrieben wird.
Die in der Dissertation entwickelten Verfahren werden durch drei Patentanmeldungen geschützt.

Abstract

Direct bonding is a commonly used method in microsystem technology for joining silicon and glass wafers. For high bond strength glass has to be heated up near to its softening point and silicon wafers need temperatures as high as 800 °C or more.
As part of this thesis systems and processes were developed for the activation of glass and silicon wafer surfaces, to achieve high bond energies at temperatures below 200 °C and to suppress the formation of hydrogen bubbles in the bonding interface, known to occur with non-oxidized silicon wafers. For the activation atmospheric pressure plasma was used, which is characterized by moderate investment costs, low space requirements, the possibility for local surface treatment and short process times.
To characterize the bonding process, a new method for determining the bonding energy in-situ during annealing was developed. This allows to monitor the bonding process during the entire thermal treatment. With this method, a better understanding could be obtained with respect to the processes in the bond interface during low-temperature bonding. This was an important prerequisite for the described process development.
In the description of the low-temperature direct bonding a phenomenological approach was chosen, which was supported by analytical studies. The aim was not only to describe the bonding behavior. Rather it was the intention to conclude on the bonding mechanisms at the interface between the wafers by extensive characterization of the bonding process, and to gain basic knowledge of the low-temperature direct bonding.
This article is limited to the use of barrier discharge as atmospheric pressure plasma process. This is because of the many possible applications of this discharge and its efficiency, based on the realization of the desired surface properties and bonding results.
The plasma processes and the laboratory equipment described in the thesis served as a model for the industrial implementation of the systems and processes through the company SÜSS MicroTec AG. The scanning surface activation is offered by SÜSS MicroTec as pretreatment system “nanoPREP” and the local surface treatment as the plasma-tool “SELECT”; both systems are distributed worldwide. Furthermore, the investigations on the local plasma treatment resulted in the specifications for an optimized generator which is produced and distributed by SOFTAL Corona & Plasma GmbH.
Processes developed in this thesis are protected by three patent applications.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung ... 1

1.1 Entwicklung des Direktbond-Verfahrens ... 1

1.2 Weitere Bondverfahren ... 1

1.3 Direktbonden von Glas und Silizium ... 2

1.4 Oberflächenaktivierungen vor dem Direktbonden ... 4
1.4.1 Nasschemische Oberflächenaktivierung ... 4
1.4.2 Plasmaaktivierung ... 4
1.4.3 Thermische Aktivierung im Hochvakuum ... 5

1.5 Zielsetzung ... 5

2 Grundlagen ... 7

2.1 Nasschemische Vorbehandlung für Siliziumwafer ... 7

2.2 Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung ... 7

2.3 Bestimmung der Bondfestigkeit ... 8
2.3.1 Klingentest ... 9
2.3.2 Weitere Verfahren zur Bestimmung der Bondfestigkeit ... 9

2.4 Oberflächenanalytik ... 10
2.4.1 Rasterkraftmikroskopie ... 10
2.4.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ... 11
2.4.3 Laser-Scanning-Mikroskopie ... 11
2.4.4 Ultraschallmikroskopie ... 11

3 Versuchseinrichtungen und Geräte ... 13

3.1 Wetbench ... 13

3.2 Generator ... 13

3.3 Temperofen ... 13

3.4 Zur Oberflächenanalytik genutzte Geräte ... 14
3.4.1 Rasterkraftmikroskop ... 14
3.4.2 Röntgen-Photoelektronenspektrometer ... 14
3.4.3 Laser-Scanning-Mikroskop ... 14

4 Anlagenentwicklung ... 15

4.1 Scannende Oberflächenaktivierung ... 15

4.2 Statische Oberflächenbehandlung ... 16

4.3 Aufbau für IR-Transmissionsmessung ... 20
4.3.1 Aufbau für In-situ-Untersuchungen ... 20

4.4 Entwicklung der In-situ-Charakterisierung des Bondvorgangs ... 22
4.4.1 In-situ-Bondenergiemessungen ... 22
4.4.2 Einfluss von Feuchtigkeit auf die Rissausweitung ... 28

4.5 Zusammenfassung ... 29

5 Plasmaprozessentwicklung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden ... 31

5.1 Prozessentwicklung für das Bonden von Siliziumwafern mit natürlichem Oxid ... 31
5.1.1 Versuchsdurchführung ... 31
5.1.2 Einfluss der Behandlungsparameter ... 31
5.1.3 Vergleich Behandlung eines und beider Bondpartner ... 36
5.1.4 Sequentielle Plasmabehandlung mit verschiedenen Gasen ... 37
5.1.5 Einfluss des Wasserspülens nach der Aktivierung ... 37
5.1.6 In-situ-Bondfestigkeitsuntersuchungen für verschiedene Prozessgase ... 38

5.1.7 Zwischentempern von behandelten Wafern ... 42
5.1.8 Untersuchungen zur Blasenbildung ... 44
5.1.9 Oberflächenanalytik ... 49
5.1.10 Diskussion der wichtigsten Ergebnisse ... 51
5.1.11 Zusammenfassung ... 57

5.2 Prozessentwicklung für das Bonden von Siliziumwafern mit Funktionsschichten ... 58
5.2.1 Schädigungen von Funktionsschichten ... 58
5.2.2 Bonden von oxidierten Wafern ... 61
5.2.3 Siliziumhaltige Funktionsschichten ... 62
5.2.4 Transparent leitfähige Funktionsschichten ... 65
5.2.5 Diskussion ... 66
5.2.6 Zusammenfassung ... 68

5.3 Prozessentwicklung für das Bonden von Gläsern ... 68
5.3.1 Borosilikatglas ... 68
5.3.2 Quarzglas ... 74
5.3.3 Diskussion ... 75
5.3.4 Zusammenfassung ... 76

6 Untersuchungen zum Anstieg der Bondenergie ... 77

6.1 Siliziumwafer ... 77
6.1.1 Tempern bei 60 °C ... 77
6.1.2 Tempern bei 100 °C ... 78
6.1.3 Tempern bei 200 °C ... 78
6.1.4 Einfluss der Temperaturrampe ... 80
6.1.5 Messung der Oberflächenrauheit an debondeten Siliziumwafern ... 81

6.2 Siliziumwafer mit Funktionsschichten ... 82

6.3 Glaswafer ... 84

6.4 Diskussion ... 86

6.5 Zusammenfassung ... 88

7 Schlussfolgerungen und Stand der industriellen Umsetzung ... 91

7.1 Gewonnene Erkenntnisse zum Bond-Mechanismus ... 91

7.2 Industrielle Umsetzung der Ergebnisse ... 92
7.2.1 Entwicklung des nanoPREP-Systems ... 92
7.2.2 Entwicklung des Plasma-Tools SELECT für Bond Aligner ... 94
7.2.3 Beitrag zur Entwicklung des Generators „G05S-150k" ... 95
7.2.4 Zusammenfassung ... 96

7.3 Vergleich mit den Ergebnissen anderer Anlagen ... 97
7.3.1 Vergleich des scannenden Systems (nanoPREP) mit dem System für die lokale Plasmabehandlung ... 97
7.3.2 Vergleich mit Niederdruck-Plasmasystem ... 98

8 Zusammenfassung ... 99

9 Ausblick ... 101

10 Literatur ... 103

11 Eigene wissenschaftliche Arbeiten ... 107

11.1 Veröffentlichungen zum Thema der Dissertation ... 107

11.2 Veröffentlichungen zum weiteren Themen ... 109

11.3 Preis ... 111

11.4 Schutzrechte ... 111

11.5 Betreute Studien- und Diplomarbeiten, Praxissemester ... 112

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
ADP	Atmosphärendruckplasma
CMP	Chemisch-mechanisches Polieren
DBD	Dielectric barrier discharge (Barrierenentladung)
et al.	et alii (Maskulinum), et aliae (Femininum) oder et alia (Neutrum), lateinisch für „und andere“.
HIPIMS	High-power impulse magnetron sputtering
ITO	Indiumzinnoxid
LED	Light emitting diode
LP-CVD	Low pressure chemical vapour deposition
MEMS	Micro electro-mechanical systems
MS	Megaschallspülung
NDP	Niederdruckplasma
PE-CVD	Plasma enhanced chemical vapour deposition
PSD	Power Spectral Density
SC	Standard cleaning
SD	Spin-drying
SEMI	Semiconductor Equipment and Materials International
SOI	Silicon on insulator
UHV	Ultrahochvakuum

Symbolverzeichnis

R_a	Rauheit als arithmetisches Mittel der Abweichung von der Mittellinie
R_q	Quadratische Rauheit (Wurzel des Mittelquadrats)
γ	Oberflächenenergie bzw. Bondenergie
γ_M	Bondenergie mit gemitteltem E-Modul
γ_{MK}	Bondenergie mit gemitteltem E-Modul und Korrekturfunktion
γ_R	Bondenergie (E-Modul gemäß Orientierung)

1 Einleitung

1.1 Entwicklung des Direktbond-Verfahrens

Das spontane Verbinden von Oberflächen ohne Einsatz von Klebstoffen und äußere Kräfte bei Raumtemperatur wird als Direktbonden bezeichnet. In der Übersichtsveröffentlichung von Haisma et al. [1] werden der Ursprung und die Anfänge des Direktbondens bis ins erste oder zweite Jahrtausend vor Christus zurückverfolgt. Die ersten Experimente zum Direktbonden von Glas sind von Sir Isaac Newton dokumentiert [2]. Er beobachtete, dass sich beim Übereinanderlegen von zwei hochpolierten Prismen, von denen eins leicht gewölbt war, ein schwarzer Punkt, umgeben von farbigen Ringen, bildete. Der Effekt wurde als *black spot* und die Ringe als Newton-Ringe bekannt. Das interferenzfreie Fügen von Gläsern war in der Optik von besonderem Interesse und wurde im englischsprachigen Raum *wringing* oder *jumping together* genannt und im deutschsprachigen Raum als Ansprengen bezeichnet [3]. Mit dem Aufkommen der Siliziumtechnologie nach 1950 wurde das Direktbonden für das Fügen von Wafern für die SOI (*silicon on insulator*)-Technologie weiterentwickelt [4], [5]. Anschließend eroberte die nun als *silicon fusion bonding* bezeichnete Technologie die MEMS-Fertigung (*micro electro-mechanical systems MEMS*) und wurde beispielsweise für die Produktion von Beschleunigungs- und Drucksensoren eingesetzt [6].
Weiterhin konnte gezeigt werden, dass diese Technik nicht nur für das Bonden von Glas und Silizium eingesetzt werden kann, sondern dass sie auch zum Fügen von vielen anderen Materialien geeignet ist [7]. In den frühen neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts hatte das Direktbonden bereits weite Verbreitung gefunden [8]. Parallel zum Direktbonden wurden weitere Bondverfahren entwickelt, von denen die wichtigsten im folgenden Kapitel 1.2 kurz vorgestellt werden.

1.2 Weitere Bondverfahren

Eines der wichtigsten etablierten Bondverfahren ist das **anodische Bonden**. Es eignet sich insbesondere zum Fügen von Alkaliglas mit Silizium. Zum Fügen werden der Glas- und der Siliziumwafer in Kontakt gebracht und auf Temperaturen von 200 °C bis 600 °C erwärmt. Bei diesen Temperaturen wird das Glas elektrisch leitend und die Beweglichkeit der Alkaliionen erhöht sich. Durch anschließendes Anlegen einer äußeren Gleichspannung von 50 V bis 2000 V zwischen einer Punktelektrode auf dem Glaswafer (minus) und der Heizplatte mit dem Siliziumwafer (plus) wandern die Ionen im Glas langsam zur Punktelektrode. Dadurch lädt sich der Kontaktbereich zwischen den beiden Wafern stark auf. Die daraus resultierende Anziehungskraft zwischen den Oberflächen, die mit der Verringerung des Abstands stetig zunimmt, hat zur Folge, dass die Oberflächenatome der beiden Wafer kovalente Verbindungen eingehen können, obwohl die dafür typischerweise erforderlichen Temperaturen nicht erreicht werden. Nach dem Abkühlen lassen sich die Wafer nicht mehr zerstörungsfrei trennen, wobei der Bruch gewöhnlich außerhalb der Grenzfläche im Glas verläuft. Einen umfassenden Überblick über das Verfahren und diverse Variationen findet man zum Beispiel bei Knowles et al. [9].
Für Materialien mit leicht unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten oder Oberflächen mit Topografien (z. B. mit Leiterbahnen) eignet sich das **Glasfrit-Bonden**. Bei dem Verfahren wird auf den zu fügenden Oberflächen ein Glaslot aufgebracht (z. B. mit Siebdruck oder Aufschleudern), welches nachfolgend thermisch verdichtet wird. Die zu verbindenden Wafer werden anschließend in Kontakt gebracht und über den Schmelzpunkt des Glaslots erwärmt, wobei auf die Wafer mechanischer Druck ausgeübt wird. Einen Überblick bezüglich Technologie und Anwendung des Glasfrit-Bondens gibt Knechtel et al. [10].
Das **adhäsive Bonden** beruht auf einer ähnlichen Technologie wie das Glasfrit-Bonden, wobei hier statt des Glaslots organische Materialien wie Kleber (thermisch oder UV-vernetzend) oder Fotolacke (z. B. SU-8) eingesetzt werden. Einen umfassenden Überblick erhält man z. B. bei Niklaus et al. [11].

Als weiteres Verfahren soll hier noch das **eutektische Bonden** erwähnt werden. Bei diesem Verfahren wird ausgenutzt, dass bestimmte Materialien eutektische Legierungen ausbilden können. Bekannte Materialkombinationen sind z. B. Gold/Silizium, Aluminium/Silizium, Aluminium/Germanium, Gold/Indium, Kupfer/Zinn und Gold/Zinn. Für das eutektische Bonden müssen in der Regel ein oder beide Fügepartner beschichtet werden [12], [13].

1.3 Direktbonden von Glas und Silizium

Wie zuvor schon erwähnt, wurde das Direktbonden bereits für eine Reihe von Materialien realisiert [7]. Der Vorgang des Direktbondens wurde von Haisma et al. wie folgt beschrieben [14]:

- Die zu bondenden Substrate werden zueinander justiert.
- Durch äußere Kräfte müssen die Substrate an einer Stelle so nah in Kontakt gebracht werden, dass langreichweitige Kräfte beginnen, die Oberflächen zusammenzuziehen.
- Ab einem kritischen Abstand von einigen zehn Nanometern können sich die Oberflächen spontan verbinden. Dies kann als ein Prozess charakterisiert werden, bei dem ein System mit zwei gegenüberliegenden Oberflächen zu einem System ohne Oberfläche übergeht.
- Dieser Übergang (*adhesive avalanche*) startet mit einem kleinen gebondeten Bereich, wo die Oberflächen in atomarem Kontakt sind. Ausgehend von diesem Bereich dehnt sich die gebondete Fläche ringförmig immer weiter aus und die Luft zwischen den Substraten wird verdrängt (Prebond).

Wie die Beschreibung des Bondvorgangs bereits vermuten lässt, werden für einen erfolgreichen Bond an die zu bondenden Oberflächen hohe Anforderungen gestellt. Diese lassen sich grob wie folgt unterteilen [14]:

- Geometrische Form
- Mechanische Oberflächeneigenschaften
- Chemische Oberflächeneigenschaften
- Physikalische Oberflächeneigenschaften
- Oberflächendefekte

Die **geometrische Form** der Substrate muss so gewählt sein, dass die während des Bondvorgangs auftretenden Kräfte die Oberflächen in Kontakt bringen können. Da die meisten Substrate eher steif sind bzw. einen großen E-Modul haben und die Bondkräfte klein sind, müssen die Oberflächen absolut parallel zueinander sein. Dies wird für gewöhnlich nur für eben polierte Oberflächen erreicht.
Als **mechanische Oberflächeneigenschaft** soll hier die Rauheit (R_q) verstanden werden. Diese sollte möglichst unter R_q=0,5 nm liegen, um das reproduzierbare Bonden zu gewährleisten.
Bezüglich der **chemischen Eigenschaften** der Oberflächen spielt zum Beispiel die Anlagerung von Adsorbaten eine Rolle, welche den Bondvorgang behindern können. Zwar können alle ideal glatten Oberflächen bei vollflächigem Kontakt aufgrund von Van-der-Waals-Kräften bonden, jedoch lassen sich die dafür notwendigen Oberflächenqualitäten nur mit sehr hohem Aufwand realisieren. Vorteilhafter ist es, Oberflächen mit Elementen hoher Elektronegativität wie z. B. F (4,0), O (3,5) oder N (3,0) zu funktionalisieren, da diese mit Wasserstoff (2,1) Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können, welche zusätzliche Kräfte für das Anziehen der Oberflächen und somit für die Überwindung der Oberflächenrauheit zur Verfügung stellen. Die Funktionalisierung der Oberflächen kann nasschemisch, durch den Einsatz von Plasmen oder bei hohen Temperaturen im Vakuum erfolgen [15].
Mit den **physikalischen Oberflächeneigenschaften** sind Oberflächenstrukturen gemeint, welche als Riefen, Gräben, Mikrorisse und ähnliches auftreten. An diesen Stellen kann sich während des Bondens kein Kontakt zwischen den Oberflächen bilden, wodurch sich die effektive Kontaktfläche reduziert.

Als **Oberflächendefekte** werden Partikel oder lokale Oberflächenänderungen bezeichnet, welche nicht durch die Rauheit der Oberfläche erfasst werden. Häufig handelt es sich dabei um Partikel oder Oberflächenbeschädigungen aus vorhergehenden Prozessschritten.
Für das Direktbonden von Glas und Silizium lassen sich die Anforderungen an die Oberflächen durch chemisch-mechanisches Polieren (CMP) realisieren. Diese Technik wird seit Jahrhunderten für die Bearbeitung von Glasoberflächen genutzt und mit der Entwicklung der Halbleiterindustrie auch für die Politur von Halbleitern wie Silizium eingesetzt. Einen umfangreichen Überblick über die Entwicklung des CMP-Prozesses für die Halbleiterindustrie bis zum heutigen Stand der Technik findet man bei M. R. Oliver [16].
Die Bondfestigkeit des Verbundes nach dem Prebond ist für die meisten technischen Anwendungen nicht ausreichend. Für das Erreichen hoher Bondfestigkeiten ist eine anschließende Temperaturbehandlung bei gewöhnlich hohen Temperaturen erforderlich. Beim Tempern der Verbunde wird die Reaktion der Silanolgruppen an den Grenzflächen der Fügepartner verstärkt. Diese Silanolgruppen bilden beim Prebond hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Substraten aus, welche bei anschließender Temperaturerhöhung unter Abspaltung von Wasser kondensieren (siehe Gleichung 1). Dieser Vorgang beginnt bereits nahe Raumtemperatur und verstärkt sich bei höheren Temperaturen.

$$\text{Si-OH + HO-Si} \xrightarrow{Temperatur} \text{Si-O-Si} + H_2O \qquad \textbf{1}$$

Ohne spezielle Vorbehandlung (Aktivierung) der zu fügenden Oberflächen werden beim Bonden von Siliziumwafern typischerweise Temperaturen von 800 °C bis 1100 °C benötigt. Bei Gläsern sind Temperaturen nahe dem Erweichungspunkt notwendig. Diese hohen Temperaturen können sowohl für temperaturempfindliche Materialien als auch für das heterogene Bonden von Materialien mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten nicht angewendet werden.
Werden Siliziumwafer mit nativem Oxid bei geringeren Temperaturen als etwa 800 °C getempert, bilden sich im Bondinterface Wasserstoffblasen. Diese entstehen, wenn im Bondinterface vorhandene oder durch die Kondensation von Silanolgruppen gebildete Wassermoleküle durch das native Oxid der Waferoberflächen diffundieren und das Silizium an der Grenzfläche zum Oxid unter Abspaltung von Wasserstoff oxidieren [15].

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2 \qquad \textbf{2}$$

Bei deutlich höheren Temperaturen kann der Wasserstoff in das Silizium diffundieren, wodurch die Blasenbildung verhindert oder reduziert wird [17]. Die während des Temperns bei niedrigeren Temperaturen auftretenden Probleme lassen sich durch geeignete Aktivierungen der Oberflächen vor dem Bonden und Absenkung der Temperatur für das Tempern reduzieren oder vollständig vermeiden, ohne dass sich die erreichbaren Bondfestigkeiten wesentlich verringern.
Neben dem hydrophilen Direktbonden, das durch die Kondensation von Silanolgruppen gekennzeichnet ist, gibt es auch das hydrophobe Bonden, bei dem die Fügeoberflächen mit Flusssäure geätzt und hauptsächlich mit Wasserstoff und zu einem kleineren Teil mit Fluor terminiert werden. Die mit diesem Verfahren erzielten Bondfestigkeiten reichen nach dem Prebond ebenfalls für technische Anwendungen nicht aus, so dass die Bondfestigkeit durch anschließendes Tempern erhöht werden muss.

$$Si\text{-}H + H\text{-}Si \rightarrow Si\text{-}Si + H_2 \qquad \textbf{3}$$

Wie die Gleichung 3 zeigt, bildet sich auch beim hydrophoben Bonden Wasserstoff, welcher im Bondinterface bei Temperaturen unter 800 °C Blasen bildet [15]. Dieses Verfahren eignet sich vor allem für Siliziumwafer und nicht für Glassubstrate. Da jedoch auch die Behandlung von bereits prozessierten Siliziumwafern mit Flusssäure häufig nicht möglich ist, ist der industrielle Einsatz des Verfahrens eingeschränkt.

1.4 Oberflächenaktivierungen vor dem Direktbonden

Durch die Aktivierung der Oberflächen von Glas- und Siliziumwafern soll die Bondfestigkeit der Verbunde schon bei möglichst niedrigen Temperaturen erhöht und die Blasenbildung verhindert oder verringert werden. Dazu wurden verschiedene Verfahren entwickelt, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden. Aufgrund der zuvor beschriebenen Einschränkungen für das hydrophobe Direktbonden beschränken sich die folgenden Betrachtungen auf das hydrophile Direktbonden.

1.4.1 Nasschemische Oberflächenaktivierung

Das Ziel der nasschemischen Aktivierung ist die Erhöhung der Anzahl der Silanolgruppen (Si-OH) auf den Fügeoberflächen. Vereinfacht kann die chemische Reaktion wie folgt dargestellt werden:

$$\text{Si-O-Si} + H_2O \rightarrow \text{Si-OH} + \text{OH-Si} \qquad \textbf{4}$$

Diese Reaktion ist jedoch nur für gestreckte Siloxanbindungen (Si-O-Si) möglich. Für das gestreckte Oxid wurde für die Si – O – Si –Bindung ein Winkel von etwa 130° gefunden, während Siliziumoxid im Gleichgewicht einen Bindungswinkel von 144° aufweist [18]. Bei nicht gestreckten Siloxanbindungen läuft die Reaktion in Gleichung 4 über Zwischenschritte unter Beteiligung von H^+- oder OH^--Ionen ab. Bei einer vollständig hydroxylierten Oberfläche geht man von einer Silanolgruppendichte von 4,6 nm^{-2} aus [19].
Eine Übersicht über einige Chemikalien, die zur Hydrophilisierung von Silizium mit nativem Oxid und Glas geeignet sein sollen, bietet die folgende Aufzählung von Beispielreaktionen. Die Reaktionsgleichungen wurden von Tong et al. übernommen [15].

$$\text{Si-O-Si} + \mathbf{H_2O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{OH-Si}$$
$$\text{Si-O-Si} + \mathbf{NH_4OH} \rightarrow \text{Si-NH}_2 + \text{OH-Si}$$
$$\text{Si-O-Si} + \mathbf{HNO_3} \rightarrow \text{Si-NO}_3 + \text{OH-Si}$$
$$\text{Si-O-Si} + \mathbf{H_2SO_4} \rightarrow \text{Si-SO}_4 + H^+ + \text{OH-Si}$$
$$\text{Si-O-Si} + \mathbf{CH_3OH} \rightarrow \text{Si-OCH}_3 + \text{OH-Si}$$
$$\text{Si-O-Si} + \mathbf{(CH_3)_2NH} \rightarrow \text{Si-N(CH}_3)_2 + \text{OH-Si}$$
$$\text{Si-O-Si} + \mathbf{CH_3NH_2} \rightarrow \text{Si-NHCH}_3 + \text{OH-Si}$$

Man muss in allen Fällen davon ausgehen, dass die Reaktionsprodukte mit Wasser nach dem Schema Si-X + HOH → Si-OH + HX weiterreagieren. Weiterhin ist zu beachten, dass bei der nasschemischen Aktivierung von Siliziumoxid-Oberflächen die Ätzrate für hohe pH-Werte (> 12) deutlich ansteigt [20].
Die Bildung von Blasen im Interface bei Verbunden aus Siliziumwafern mit nativem Oxid während des Temperns wird durch diese Behandlungen bzw. Aktivierungen nicht verhindert. Darüber hinaus eignet sich die nasschemische Reinigung oft nicht für bereits strukturierte Wafer, da sich diese zum Beispiel durch hohe Kapillarkräfte in den kleinen Strukturen nur aufwändig trocknen lassen oder Schäden an beweglichen Strukturen entstehen können.

1.4.2 Plasmaaktivierung

Die Aktivierung der Waferoberflächen mittels Niederdruckplasmen zur Erhöhung der Bondfestigkeit bei niedrigen Temperaturen wurde 1988 von Sun et al. beschrieben [21]. Bei diesem Verfahren werden für gewöhnlich zuvor nasschemisch gereinigte Wafer in einer Vakuumkammer platziert und die Oberflächen der Wafer mittels *reactive ion etching* (RIE) oder Mikrowellenentladung aktiviert. Durch die Plasmabehandlung können reaktive Gruppen an der Oberfläche erzeugt und monomolekulare Verunreinigungsschichten entfernt werden, so dass beim anschließenden Bonden bereits bei geringen Temperaturen kovalente Bindungen zwischen den gefügten Oberflächen entstehen, die zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung führen [22], [23], [24].

Dazu werden verschiedene Gase wie Sauerstoff, Stickstoff oder Ammoniak bei der Plasmaaktivierung dem Prozessgas zugegeben.
Die Behandlung der Bondoberflächen mittels Niederdruckplasmen kann aber auch zu einer Aufrauung der Oberflächen führen. Dementsprechend ist ein Optimum bezüglich der Behandlungsintensität zu wählen [25]. Das Bonden der Wafer kann außerhalb oder in der Plasmakammer erfolgen.
Neben der Aktivierung der Oberfläche mit reaktiven Gruppen wird auch die Entfernung des natürlichen Oxids auf Siliziumwafern im Hochvakuum beschrieben. Tong et al. benutzen dafür ein Argon/Wasserstoff-Plasma [26]. Die Wafer sind anschließend mit Wasserstoff terminiert und bonden erst nach dem Tempern (vor dem Bonden) bei mindestens 400 °C im Ultrahochvakuum (UHV) mit anschließender Wasserspülung bei Umgebungsdruck. Bei Takagi et al. wird das natürliche Oxid der Wafer im UHV mit einem Argon-Ionenstrahl entfernt [27]. Das Bonden erfolgt direkt nach dem Entfernen des Oxids im UHV.
Spezielle Niederdruck-Plasmaanlagen für die Aktivierung von Wafern sind seit vielen Jahren kommerziell erhältlich. Gerade in Laboren und kleinen Produktionsstätten werden häufig bereits vorhandene Standard-Plasmaanlagen für die Aktivierung von Wafern eingesetzt. Mit optimierten Behandlungsparametern lassen sich nicht nur die Bondfestigkeiten bei niedrigen Temperaturen steigern, sondern es lässt sich auch die Blasenbildung im Bondinterface bei Verbunden aus Siliziumwafern mit nativem Oxid vermeiden oder zumindest reduzieren.

1.4.3 Thermische Aktivierung im Hochvakuum

Eine Methode, bei der Siliziumwafer mit natürlichem Oxid vor dem Bonden im UHV für 30 min bei 850 °C getempert werden, wird von Tong et al. beschrieben [15]. Bei dieser hohen Temperatur desorbieren im UHV alle Adsorbate und man erhält absolut saubere, reaktive Oberflächen, die sich im Vakuum *in situ* bonden lassen. In die Plasmakammer können auch Gasmoleküle zugeführt werden, welche die Oberfläche funktionalisieren und die Reaktivität der Fügeoberfläche beeinflussen.

1.5 Zielsetzung

Wie einleitend beschrieben, lassen sich durch Oberflächenaktivierungen der Fügeflächen die Bondfestigkeiten bei niedrigen Temperaturen erhöhen. Weiterhin lässt sich die Blasenbildung beim Bonden von Siliziumwafern mit natürlichem Oxid reduzieren oder vermeiden. In der Produktion ist jedoch der Einsatz von Niederdruck-Plasmaprozessen aufgrund der Abpumpzeiten und der Investitions- und Betriebskosten häufig nachteilig. Nasschemische Aktivierungen sind ebenfalls aufwändig und können für prozessierte Wafer oft nicht angewandt werden.
Im Mittelpunkt der hier beschriebenen Arbeiten stehen die Anlagen- und Prozessentwicklung für das hydrophile Niedrigtemperatur-Direktbonden von Wafermaterialien, die in der Mikrosystemtechnik und Halbleiterindustrie eingesetzt werden. Das Ziel der Arbeit ist die Entwicklung von Alternativen zu den etablierten Niederdruck-Plasmaprozessen und die Nutzung der Vorteile von Atmosphärendruck-Plasmaprozessen wie:

- Verzicht auf Vakuumequipment
- Kurze Behandlungszeiten
- Verhältnismäßig geringe Investitions- und Prozesskosten
- Zünden von Plasmen in kleinen Volumina

Systematische Untersuchungen der Prozess- und Anlagenparameter auf industriell relevanten Materialien wie Silizium- und Glaswafer sind Voraussetzung für die industrielle Umsetzung der entwickelten Prozesse und Anlagen. Nicht zuletzt aufgrund der internationalen Ausrichtung des Projektpartners SÜSS MicroTec, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, ist es für die Umsetzung der Prozess- und Anlagentechnik darüber hinaus von entscheidender Bedeutung, dass diese gegenüber den etablierten Oberflächen-Aktivierungsverfahren den Anwendern einen Mehrwert bietet.

Für die Prozessentwicklung sind ein umfassendes Verständnis des Niedrigtemperatur-Bondens und der Plasmaaktivierung von entscheidender Bedeutung. Für diese Arbeit wurde ein phänomenologischer Ansatz bei der Beschreibung der Bondvorgänge gewählt, der durch analytische Untersuchungen unterstützt wird. Ziel ist es dabei, das Bondverhalten nicht nur zu beschreiben, sondern vielmehr durch die umfassende Charakterisierung des Bondvorgangs auf die Bondmechanismen an der Grenzfläche zwischen den Wafern zu schließen und grundlegende Kenntnisse über das Niedrigtemperatur-Direktbonden zu erlangen.
Diese Arbeit beschränkt sich auf den Einsatz der Barrierenentladung als Atmosphärendruck-Plasmaverfahren. Dies liegt sowohl an den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten dieser Entladung als auch in deren Effizienz, bezogen auf die Realisierung der angestrebten Oberflächeneigenschaften bzw. Bondergebnisse.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Grundlagen für die spätere Diskussion der Ergebnisse erläutert. Die Ausführungen fokussieren auf den für diese Arbeit zentralen Aspekten und erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

2.1 Nasschemische Vorbehandlung für Siliziumwafer

Wie bereits in Kapitel 1.3 ausgeführt wurde, werden für das Bonden Oberflächen benötigt, die frei von Partikeln und Kontaminationen sind. Darüber hinaus können metallische Fremdatome die Zuverlässigkeit von elektronischen Bauelementen auf den Wafern verringern. Aus diesen Gründen werden die Oberflächen vor der Prozesssierung gereinigt. Für die Reinigung werden hochreine Chemikalien und Reinstwasser in bestimmten Mischungsverhältnissen verwendet.
Die am weitesten verbreitete nasschemische Reinigung für Siliziumwafer basiert auf Wasserstoffperoxid und wurde 1970 von der Radio Corporation of America (RCA) entwickelt [28]. Diese so genannte RCA-Reinigung wird mit zwei unterschiedlichen Bädern, Standard Clean 1 (SC-1) und Standard Clean 2 (SC-2), durchgeführt.
Das Bad SC-1 ist eine alkalische Mischung mit hohem pH-Wert, die aus konzentriertem Ammoniak (29 %), konzentriertem Wasserstoffperoxid (30 %) und Wasser im Volumenverhältnis 1:1:5 (NH_3+H_2O:H_2O_2+H_2O:H_2O) besteht. In dem oxidierenden Bad werden organische Verunreinigungen auf den Oberflächen oxidiert. Weiterhin können durch die Komplexierungseigenschaften von Ammoniak Fette und Metalle der Gruppen Ib und IIb sowie die Elemente Au, Ag, Cu, Ni, Cd, Zn, Co und Cr gelöst werden [29].
Im zweiten Schritt werden die Wafer in dem Bad SC-2 in einer sauren Lösung mit niedrigem pH-Wert, bestehend aus konzentrierter Salzsäure (37 %), konzentriertem Wasserstoffperoxid (30 %) und Wasser im Volumenverhältnis 1:1:6 (HCl+H_2O:H_2O_2+H_2O:H_2O), gereinigt, wodurch Alkaliionen und Al^{3+}, Fe^{3+} und Mg^{2+} entfernt werden. Weiterhin lassen sich metallische Verunreinigungen beseitigen, welche im Bad SC-1 nicht vollständig entfernt wurden. Typischerweise werden die Bäder SC-1 und SC-2 auf Temperaturen von 75 °C bis 80 °C geheizt und die Siliziumwafer für jeweils 10 min in die Bäder getaucht [29]. Nach jedem Reinigungsbad werden die Wafer mit Reinstwasser gespült und zusätzlich nach der letzten Wasserspülung trockengeschleudert.
Die RCA-Reinigung wird heute noch in dieser Form von vielen Laboren und Firmen angewandt, wobei die Zusammensetzung der Bäder, die Behandlungszeiten und die verwendeten Temperaturen zum Teil leicht variieren. Darüber hinaus werden in der Literatur weitere nasschemische Reinigungen auf der Basis von Flusssäure oder Schwefelsäure beschrieben, die jedoch für die in dieser Arbeit diskutierten Untersuchungen nicht von Bedeutung sind.

2.2 Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung

Anwendungen von Niederdruck-Plasmaprozessen für die Oberflächenbehandlung stoßen häufig an ökonomische Grenzen, da erhebliche Investitionen für Vakuumrezipienten und Pumpen erforderlich sind und ihre Anwendung das zeitintensive Ein- und Ausschleusen in den bzw. aus dem Niederdruckbereich erforderlich macht, wenn nicht wiederum teure Schleusenvorrichtungen einen quasi-kontinuierlichen Betrieb erlauben. Es gibt daher heute verstärkt Bemühungen, Plasmaverfahren zu entwickeln, die sich bei Atmosphärendruck betreiben lassen.
Im Allgemeinen verlieren Plasmen, z. B. durch Gleichspannung betriebene Entladungen, ihren nichtthermischen Charakter, wenn der Druck bis auf den Umgebungsdruck, ca. 10^5 Pa, gesteigert wird, da sich tendenziell ein energetisches Gleichgewicht zwischen den Elektronen und den übrigen Bestandteilen des ionisierten Gases einstellt: Es würde ein thermisches Plasma mit Temperaturen im Bereich von typischerweise einigen 1.000 K resultieren, wie es heute zum Beispiel für das Schweißen oder in der Oberflächentechnik beim Plasmaspritzen Einsatz findet. In besonderen Fällen lässt sich diese Aufheizung jedoch vermeiden. Neben so genannten Plasmajets, bei denen durch einen starken Gasstrom eine Abkühlung der Entladung erreicht wird, sind

besonders so genannte dielektrisch behinderte Entladungen oder Barrierenentladungen zu nennen, die im üblichen Sprachgebrauch häufig auch als Corona-Entladungen bezeichnet werden [30].
Entladungen im elektrischen Feld lassen sich grob in zwei Formen unterscheiden: selbständige und unselbständige Entladung. Die unselbständige Entladung ist dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Elektroden durch den fließenden Strom keine zusätzlichen Ladungsträger gebildet werden. Die freien Ladungsträger im Gas entstehen beispielsweise durch Photoionisation (kosmische Strahlung, UV-Licht, ...) oder Thermoionisation (Stoßprozesse aufgrund thermischer Bewegung). Die Stromstärke steigt mit zunehmender Feldstärke an und erreicht ihren Sättigungswert, wenn alle Ladungsträger die Elektroden erreichen, bevor sie rekombinieren. Bei deutlich höheren Feldstärken beschleunigen die freien Ladungsträger innerhalb der freien Weglänge und nehmen Energie auf. Erreichen die Ladungsträger hinreichend hohe Energien, so dass durch Stoßprozesse (Stoßionisation) eine nennenswert hohe Anzahl neuer Ladungsträger auftritt, spricht man von einer selbständigen Entladung.
Der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung ist im Bereich der selbständigen Entladung nicht linear und kann durch die in der Abbildung 1 dargestellte Gasentladungs-Kennlinie beschrieben werden.

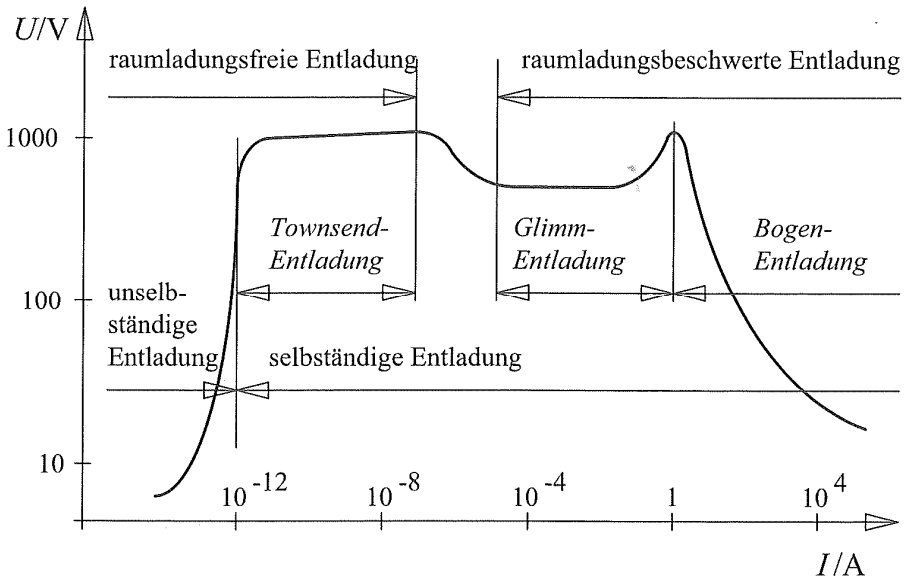


Abbildung 1: Typische U-I-Gasentladungs-Kennlinie in doppelt-logarithmischer Darstellung [31].

Der Übergang von der unselbständigen zur selbständigen Entladung ist durch das Erreichen der Zündspannung gekennzeichnet. Durch die Stoßionisation steigt der Strom stark an, ohne dass es zu einem Spannungsanstieg kommt. Solange die durch die Stoßionisation gebildeten Raumladungen nur einen geringen Einfluss auf die Feldstärke im homogenen Feld zwischen den Elektroden haben, spricht man von der Townsend-Entladung. Mit zunehmender Feldstärke nimmt auch die Stoßionisation zu und die Raumladungen führen zu deutlichen Feldstärkeveränderungen im Gasspalt. Diese raumladungsbeschwerten Entladungen zeichnen sich durch einen starken Stromanstieg selbst bei fallender Elektrodenspannung und verstärkter Aussendung von Licht aus [31].

2.3 Bestimmung der Bondfestigkeit

Für die Optimierung der Bondprozesse ist eine möglichst exakte Bestimmung der Bondfestigkeit von entscheidender Bedeutung. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Verfahren zur Bestimmung der Bondfestigkeit kurz vorgestellt. Der Fokus liegt jedoch auf dem Klingentest, da dieser für die hier vorgestellten Untersuchungen genutzt wurde und am weitesten verbreitet ist.

2.3.1 Klingentest

Der Einsatz des Klingentests für die Bestimmung der Bondenergie von gebondeten Siliziumwafern wurde 1988 von Maszara et al. beschrieben [32]. Bei diesem Verfahren wird zwischen die Wafer eine Klinge mit bekannter Dicke geschoben und die Risslänge bestimmt (Abbildung 2). Die Risslänge kann bei Siliziumwafern mittels IR-Transmissionsbildern und bei optisch transparenten Glaswafern mit dem bloßen Auge bestimmt werden.

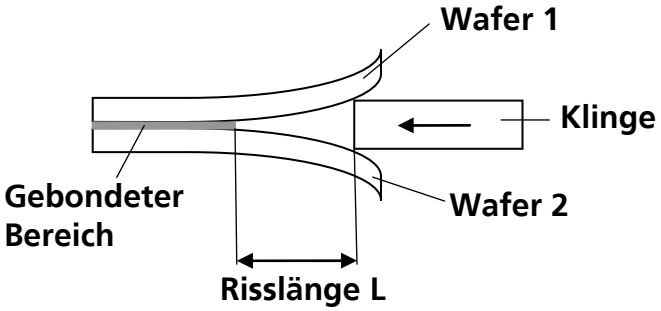


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Klingentests zur Bestimmung der Bondenergie.

Aus der Risslänge L, den E-Moduln E_1 und E_2 der Wafer 1 und 2, der Dicke der Klinge b und den Waferdicken d_1 und d_2 kann mit der folgenden Gleichung 5 die Oberflächenenergie γ bestimmt werden, welche im Folgenden als Bondenergie bezeichnet wird [15].

$$\gamma = \frac{3b^2 E_1 d_1^3 E_2 d_2^3}{8L^4 (E_1 d_1^3 + E_2 d_2^3)} \qquad \textbf{5}$$

Die E-Moduln der Siliziumwafer sind von der Orientierung der Wafer abhängig. Entsprechend muss bei der Bestimmung der Bondenergie die Klinge gemäß der Kristallorientierung der Wafer ausgerichtet und bewegt werden [33]
Die Methode lässt sich im Labor leicht praktizieren und hat dadurch weite Verbreitung gefunden. Die Ergebnisse hängen jedoch unter anderem von der Zeit ab, nach der die Risslänge bestimmt wird. So bewegt sich die Rissfront nach dem Einführen der Klinge mit abnehmender Geschwindigkeit weiter. Wird dicht am Rand des Waferpaars die Risslänge bestimmt, ergeben sich andere Werte, als wenn die Klinge tiefer in den Verbund eingeführt wird [33]. Auch das „Geschick des Durchführenden" macht sich bei der Messung bemerkbar. Weiterhin haben die Klingendicke, die Luftfeuchtigkeit im Labor und die Auflösung der Kamera einen Einfluss auf die Ergebnisse. Dies führt dazu, dass sich mit der Methode meist keine absoluten Bondenergien bestimmen lassen, wodurch die Vergleichbarkeit der absoluten Werte zwischen verschiedenen Laboren nicht gegeben ist. Die Vergleichbarkeit wird jedoch wesentlich erleichtert, wenn auch Werte für Referenzwafer angegeben werden, die zum Beispiel nur RCA-gereinigt wurden.
Eine Methode, die die Zeitabhängigkeit der Rissausbreitung stärker berücksichtigt, wurde von Zhang und Raskin beschrieben [34]. Bei dieser Methode wird die Klinge kontinuierlich mit einem Antrieb durch einen aus dem Waferpaar herausgeschnittenen Wafer-Streifen bewegt. Während der Bewegung wird die Risslänge mittels IR-Transmissionsbildern bestimmt. Dadurch lassen sich unterschiedliche Zeiten zwischen dem Einführen der Klinge und der Aufnahme der Bilder für die Bestimmung der Risslänge vermeiden. Weiterhin wird die Bewegung der Klinge nicht durch den Operator beeinflusst.

2.3.2 Weitere Verfahren zur Bestimmung der Bondfestigkeit

Eine weitere Möglichkeit, die Bondfestigkeit zu bestimmen, ist der so genannte „Blistertest". Im einfachsten Fall hat einer der gebondeten Wafer ein Loch, in das eine Flüssigkeit mit definiertem Druck gedrückt wird. Wenn die Kraft durch den Druck auf dem Bondinterface höher ist, als die

Bondenergie, trennen sich die Wafer [35]. Die Bondenergie ist dabei proportional zum Quadrat des kritischen Drucks [36].
Bei dem Stirnabzugstest wird durch Zugversuche die Bruchlast ermittelt. Dazu werden aus dem gebondeten Waferverbund Proben herausgeschnitten, auf denen auf beiden Seiten je ein Stempel geklebt wird. Der Kleber muss dabei in der Lage sein, die Kraft von den Stempeln auf die Waferoberflächen zu übertragen [37], [38]. Da es sich in der Praxis als schwierig erweist, die Zugkraft gleichmäßig über die ganze Fläche der Probe anzulegen, weisen die Messungen gerade bei hohen Festigkeiten eine starke Streuung auf.
Dieses Problem wird beim Chevron-Test vermieden. Bei diesem Test erfolgt die Risseinleitung über die Spitze einer gebondeten Struktur, wie sie in Abbildung 3 gezeigt wird [39].

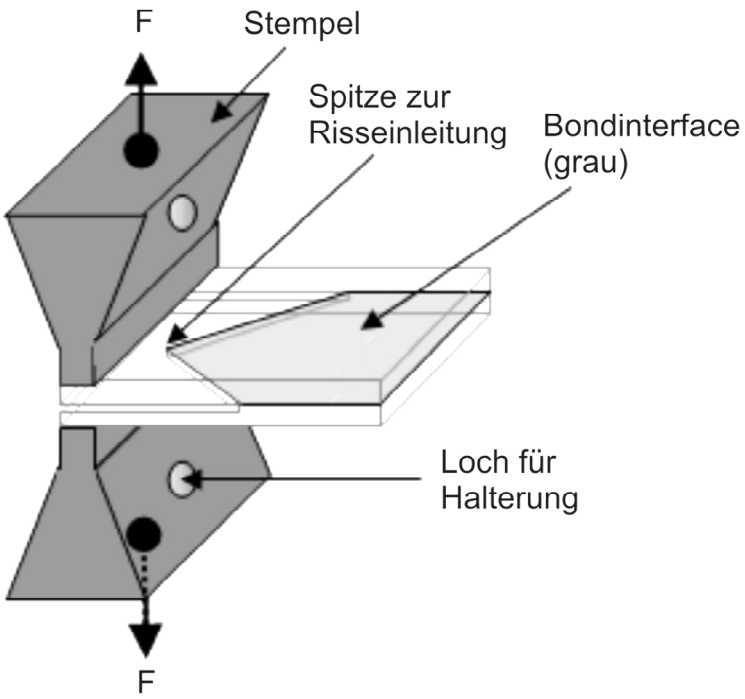


Abbildung 3: Chevron-Probe mit aufgeklebten Stempeln zur Bestimmung der Bruchzähigkeit.

Aus dem Kraftwegdiagramm kann unter Berücksichtigung der Material-, Geometrie- und Abzugsparameter die Bruchzähigkeit bestimmt werden [40].

2.4 Oberflächenanalytik

Die in dieser Arbeit dokumentierten Untersuchungen konzentrierten sich primär auf die phänomenologische Beschreibung des Bondverhaltens und der Blasenbildung. Diese Untersuchungen werden mittels oberflächenanalytischer Methoden ergänzt. Aufgrund des ergänzenden Einsatzes der Oberflächenanalytik erheben die Untersuchungen keinen Anspruch auf Vollständigkeit und wurden größtenteils in Auftrag gegeben. Die Einführung der Untersuchungsmethoden wird entsprechend kurz gehalten.

2.4.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl. *atomic force microscope*) tastet die Oberfläche mit einer sehr feinen Spitze lokal ab. Der Radius der Spitze bestimmt dabei die maximale Auflösung der Oberflächentopografie für die Untersuchungen. Mit einem Krümmungsradius von 10 nm bis 20 nm für die Spitze lassen sich je nach Rauheit der Oberfläche laterale Auflösungen von 0,1 nm bis 10 nm auf der Probenoberfläche erreichen. Die Spitze ist Teil eines Kantilevers, der mittels Piezoaktoren über die zu untersuchende Oberfläche bewegt werden kann. Die Auslenkung des Kantilevers erfolgt optisch mittels eines am Kantilever reflektierten Laserstrahls, dessen Ablenkung

von einem optischen Detektor registriert wird. Zur Ermittlung des Oberflächenprofils wird die Probenoberfläche mit der Spitze abgetastet und die Höheninformationen werden anschließend zu einem Oberflächenprofil der Probe zusammengefügt.
Bei Messungen unter normalen Umgebungsbedingungen wird für gewöhnlich der intermittierende Modus (engl.: *intermittent contact mode*; bei Digital Instruments: tapping mode™) verwendet. Dabei wird der Kantilever mit der Spitze bei seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Kommt die Spitze der Oberfläche nahe, ändern sich die Schwingungsamplitude und die Phase des Kantilevers, bezogen auf die Anregungsfrequenz, durch die Wechselwirkungskräfte zwischen Probenoberfläche und Spitze. Dieses Signal wird genutzt, um den Kontakt der Spitze mit der Oberfläche zu detektieren.

2.4.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) eignet sich insbesondere zur Untersuchung der oberflächennahen chemischen Zusammensetzung von Proben. Bis auf Wasserstoff lassen sich mit dieser Methode alle Elemente bis zu einer Tiefe von wenigen Nanometern detektieren. Dabei kann die Konzentration, die chemische Umgebung, die Bindung und die Oxidationsstufe der Elemente charakterisiert werden.
Das Verfahren beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem durch elektromagnetische Strahlung Photoelektronen aus der Oberfläche gelöst werden. Bei den Untersuchungen wird die Oberfläche mittels Röntgenstrahlung bestrahlt, wodurch Photoelektronen aus den Atomen emittiert werden. Gelangen diese an die Oberfläche, kann deren Energie im Ultrahochvakuum mit einem Detektor bestimmt werden. Die Energie der Photoelektronen korreliert mit deren vorheriger Bindungsenergie.
Ein wesentliches Charakteristikum der Photoelektronenspektroskopie ist die geringe Informationstiefe von nur wenigen Nanometern, welche es erlaubt, Informationen über die obersten Monolagen von Oberflächen zu gewinnen.

2.4.3 Laser-Scanning-Mikroskopie

Das Laser-Scanning-Mikroskop arbeitet im Gegensatz zu einem konventionellen Lichtmikroskop mit einem fokussierten Laserstrahl, der die Oberfläche abrastert. Der Laserstrahl wird dabei mittels Spiegel abgelenkt und über die Probe geführt. Die vom Laserstrahl auf der Probenoberfläche erzeugte Reflexion wird von einem Detektor aufgenommen, wobei die Optik des Mikroskops auf eine hohe Tiefenschärfe ausgelegt ist, so dass im Wesentlichen nur das Licht aus der Fokusebene den Detektor erreicht. Dies kann durch eine Lochblende vor dem Detektor realisiert werden. Dadurch ergibt sich eine höhere Auflösung in Z-Richtung als bei konventionellen Mikroskopen, was die Erstellung von 3D-Bildern mit hoher Auflösung erlaubt. Nachteilig ist jedoch die aus der punktuellen Abrasterung der Oberfläche resultierende längere Aufnahmezeit für ein Bild.

2.4.4 Ultraschallmikroskopie

Die Ultraschallmikroskopie funktioniert ähnlich wie ein Echolot, nur dass aufgrund der hohen Frequenzen im Gigahertz-Bereich ein Auflösungsvermögen wie bei der klassischen Lichtmikroskopie erreicht werden kann. Interessant ist die Ultraschallmikroskopie vor allem für Substrate, die aus verschiedenen Materialien bestehen oder Lufteinschlüsse haben. Grenzflächen zwischen Materie und Gas lassen sich beispielsweise sehr genau detektieren.
Für die Untersuchungen wird der Messkopf mit der Probe in Kontakt gebracht und diese dann abgerastert. Aus der Laufzeit, der Amplitude und der Polarität der reflektierten Schallwellen lassen sich 3D-Bilder vom untersuchten Substrat erstellen. Da sich zwischen Messkopf und Substrat keine Lufteinschlüsse befinden dürfen, findet die Messung für gewöhnlich unter Wasser statt.

3 Versuchseinrichtungen und Geräte

Im Folgenden werden die wichtigsten Versuchseinrichtungen vorgestellt. Bis auf das Photoelektronenspektrometer sind alle Geräte Teil der Ausstattung des Fraunhofer IST. Das Photoelektronenspektrometer gehört dem Institut für Oberflächentechnik der TU Braunschweig.

3.1 Wetbench

Die nasschemische Reinigung der Wafer und das Handling bis zum Prebond fanden in einer Wetbench der Firma arias GmbH statt. Die Wetbench verfügt über ein RCA-, ein Piranha/RCA- und ein Spülbecken, in denen Wafer bis zu 8“ Durchmesser prozessiert werden können. Neben den Becken in der Wetbench befindet sich eine Arbeitsfläche für eine Plasmaanlage und einen Spin-dryer (Laurell Technologies Corporation, Ø 150 mm). Der Generator für die Plasmaanlage befindet sich mit den Gasregelsystemen (MKS Instruments), bestehend aus Gasflussregler und Gasflussmonitor, außerhalb der Wetbench. Oberhalb der Wetbench befindet sich eine Laminar-Flow-Einheit mit einer Luftqualität der Klasse 100. Die Wetbench wird frontseitig durch einen Frontschieber mit Glasscheibe von der Laborumgebung getrennt.

3.2 Generator

Für das Zünden der Entladung in der Plasmaanlage wurde ein Coronagenerator 7010 der SOFTAL Corona & Plasma GmbH verwendet. Der Generator verfügt über einen externen Transformator und einen zusätzlichen Stelltransformator zur Variation der Zwischenkreisspannung. Nachstehende Parameter wurden für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen verwendet, sofern nichts anderes beschrieben wird.

Generatorfrequenz:	28,5 kHz
Pulsung (ein : aus):	1 ms : 5 ms

Die Leistung wurde bei der Behandlung nicht geregelt, sondern ergab sich in Abhängigkeit vom Prozessgas (bzw. von der Prozessgasmischung), Substratdurchmesser, Substrat (Silizium oder Glas) und Elektrodenabstand. Bei den Behandlungen wurde die Zwischenkreisspannung soweit erhöht, bis das Plasma gleichmäßig über der gesamten Waferoberfläche zündete. Die Werte für die Zwischenkreisspannung wurden jeweils vor den Experimenten an Testsubstraten ermittelt. Folgende Leistungen wurden für die Versuche mit verschiedenen Prozessgasen verwendet:

- 4“ Siliziumwafer: Stickstoff und Sauerstoff 42 W
- 4“ Glaswafer: Stickstoff und Sauerstoff 70 – 80 W, Argon 30 - 40 W, Helium 45 – 70 W (je nach zusätzlichem Mischgas)

Bei empfindlichen Halbleitersubstraten mit dünnen Oxiden wurde stets versucht, die Leistung möglichst gering zu halten. Die maximal möglichen Leistungen werden durch die Plasmaanlage begrenzt. Bei zu hohen Leistungen und den damit einher gehenden hohen Elektrodenspannungen kann es zu elektrischen Überschlägen innerhalb des Plasmasystems kommen.

3.3 Temperofen

Für das Tempern der Waferpaare wurde der Hochleistungs-Sicherheitstrockenschrank MDL 115 der WTB Binder Labortechnik GmbH genutzt. Der Trockenschrank verfügt über einen Mikroprozessor-Programmregler PD2 und wurde von einem PC gesteuert. Der Ofen ist als Lacktrockenschrank konzipiert und saugt im Betrieb kontinuierlich Laborluft an bzw. gibt Abluft ab. Die Temperaturprofile für den Ofen können frei programmiert werden, wobei die maximale Temperatur 350 °C beträgt. Der Ofen wurde teilweise umgebaut und eine Vorrichtung zur Messung der Bondfestigkeit während des Temperns integriert, die im Kapitel 4.3 beschrieben wird.

3.4 Zur Oberflächenanalytik genutzte Geräte

3.4.1 Rasterkraftmikroskop

Die in der Arbeit dokumentierten Untersuchungen wurden am Fraunhofer IST mit dem *Veeco DI3100* durchgeführt. Bei den Messungen wurden Siliziumspitzen und der *Tapping Mode* verwendet. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse basieren auf Berechnungen aus Messungen an gescannten Oberflächenquadraten von Flächen mit 0,2 x 0,2 nm^2, 1 x 1 nm^2, 5 x 5 nm^2 und zum Teil 25 x 25 nm^2. Für die PSD-Kurven wurden Background-Korrekturen (*plane fit* 2. Ordnung) an den Messergebnissen vorgenommen und die Teilbereiche der PSD-Kurven aus den Scanbereichen von Hand zusammengefügt. Das hochfrequente Rauschen und die niederfrequenten Enden der Kurven wurden von Hand eliminiert.

3.4.2 Röntgen-Photoelektronenspektrometer

Die Untersuchungen wurden am Institut für Oberflächentechnik der TU Braunschweig vorgenommen. Bei dem Gerät handelt es sich um einen PHI 5500 MultiTechnique von PERKIN ELMER mit einer Mg-Kα-Röntgenquelle (1253,6 eV) ohne Monochromator. Der Öffnungswinkel des Detektors beträgt 34° und der Röntgenstrahl bedeckt auf der Probe eine Fläche von 400 x 400 μm^2.

3.4.3 Laser-Scanning-Mikroskop

Die Mikroskopaufnahmen wurden mit einem OLYMPUS LEXT OLS3100 angefertigt. Das Mikroskop erlaubt die Anfertigung von hochauflösenden 3D-Bildern und die 3D-Vermessung von Strukturen.

4 Anlagenentwicklung

Im Mittelpunkt dieses Kapitels stehen die Entwicklung und der Aufbau von Versuchsanlagen und Messeinrichtungen. Diese wurden für die Durchführung der Experimente eingesetzt und dienten als Vorlage für die im Kapitel 7.2 beschriebenen industriellen Umsetzungen.

4.1 Scannende Oberflächenaktivierung

Für erste Experimente zur Eignung der Barrierenentladung für die Plasmaaktivierung von Siliziumwafer-Oberflächen wurde eine sehr einfache Versuchsanlage aufgebaut. Das Prinzip der Barrierenentladung beruht auf der Entladung zwischen zwei Elektroden, zwischen denen sich mindestens ein Dielektrikum befindet. Abbildung 4 zeigt eine Prinzipskizze des eingesetzten Versuchsaufbaus. Als Gegenelektrode fungiert ein verfahrbarer Tisch, auf dem die zu behandelnden Substrate positioniert werden.

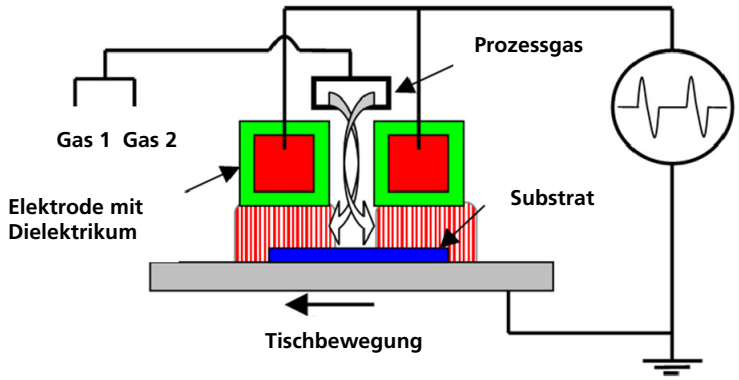


Abbildung 4: Prinzip der scannenden Atmosphärendruck-Plasmabehandlung.

Die Entladung zündet zwischen den Elektroden und dem geerdeten Tisch. Durch die Gasdusche kann die Gasatmosphäre in der Entladungszone eingestellt werden. Dies ermöglicht die Behandlung mit verschiedenen Prozessgasen. Da der Entladungsbereich nicht von der Umgebungsluft abgeschottet ist und nur vom Prozessgas freigespült wird, gibt es einen gleitenden Übergang von der Prozessgasatmosphäre zur Umgebungsluft. Die zu behandelnden Wafer werden mit dem Tisch durch die Entladung gefahren und anschließend gebondet. In der Abbildung 5 ist die Behandlung von Siliziumwafern gezeigt.

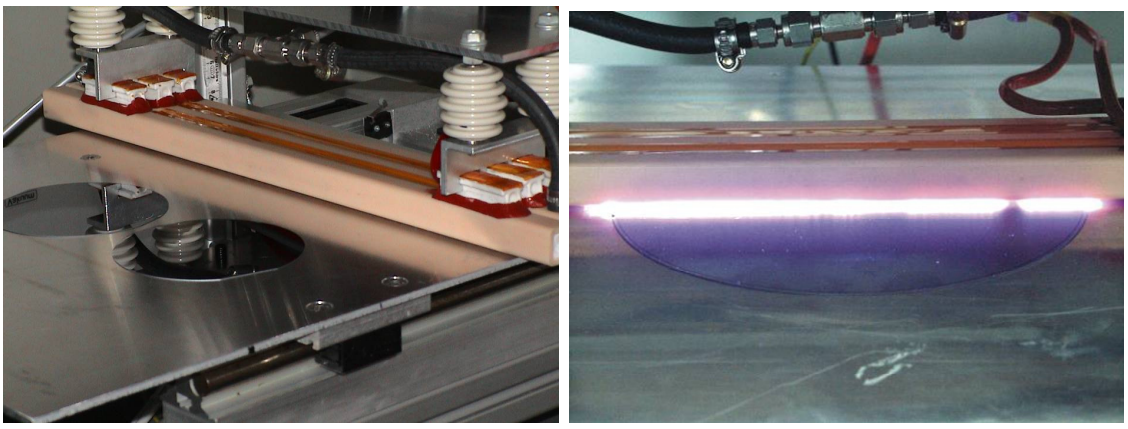


Abbildung 5: Behandlung von Wafern mit scannendem Versuchsaufbau; links: Wafer (4“) auf Substrattisch, rechts: Behandlung eines 6“-Wafers.

Die transportable Anlage wurde am Fraunhofer IST aus bereits vorhandenen Komponenten zusammengebaut und vor allem für Versuche bei Projektpartnern genutzt. Der Aufbau orientierte sich dabei an den Standardbehandlungsanlagen des Fraunhofer IST.
Die Anlage besteht aus dem verfahrbaren Substrattisch, über dem zwei Keramikelektroden und ein Blasrohr für die Gaszufuhr angebracht wurden (siehe obige Abbildung). Das Prozessgas wurde mittels MKS-Gasflussregler gemischt und dosiert. Ein Nachteil dieses Versuchsaufbaus ist die fehlende Abschottung der Prozessgasatmosphäre gegenüber der Umgebungsluft.
Für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Versuche wurde diese Anlage nicht eingesetzt. Da mit dieser Anlage jedoch der erste Nachweis der Eignung der Barrierenentladung für die Aktivierung von Siliziumwafern beim Niedrigtemperatur-Direktbonden gelang und dieser Aufbau als Vorlage für das nanoPREP-System (siehe Kapitel 7.2.1) diente, wird diese hier beschrieben.
Der Prozessablauf für die Plasmaaktivierung sah folgendermaßen aus:

- Tisch wird in Referenzposition gefahren
- Beladen des Tisches mit den zu behandelnden Substraten
- Einschalten des Prozessgasflusses
- Einschalten des Generators und Zünden der Entladung
- Tisch mit zuvor eingestellter Geschwindigkeit in die gegenüberliegende Position fahren (einmal oder mehrmals)
- Generator ausschalten
- Gasfluss ausschalten
- Substrate mit Wasser spülen (optional zur Verringerung von Partikelkontaminationen aus der Umgebungsluft)
- Substrate justieren und bonden

Die mit dieser Anlage erreichten Ergebnisse veranlassten SÜSS MicroTec, das Verfahren als Patent anzumelden („Verfahren und Vorrichtung zur Oberflächenmodifizierung und zum Bonden von Halbleitersubstraten mittels atmosphärischer Plasmabehandlung“ [41]). Weiterhin wurde gezeigt, dass sich mit dem oben vorgestellten Atmosphärendruck-Plasmaverfahren bei der Vorbehandlung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden gleiche oder höhere Bondenergien wie bei der Niederdruck-Plasmaaktivierung erreichen lassen [42].

4.2 Statische Oberflächenbehandlung

Die im vorigen Kapitel vorgestellte Versuchsanlage zur scannenden Oberflächenbehandlung ist für detaillierte Untersuchungen zum Einfluss der Prozessparameter nicht optimal. Folgende Schwierigkeiten ergaben sich:

- Der Entladungsbereich ist von der Umgebungsluft nur unzureichend abgeschirmt.
- Lange Behandlungszeiten erfordern geringe Tischgeschwindigkeiten oder mehrmaliges Durchfahren der Entladungszone, woraus lange Prozesszeiten resultieren.
- Die Generatorleistung lässt sich beim Behandeln von runden Substraten nur schwer bestimmen, da sich die von den Elektroden bedeckte Fläche der Wafer beim Durchfahren ändert.

Weiterhin wurden zwei neue Verfahren zur lokalen Behandlung von Substratoberflächen entwickelt: das Local Plasma Treatment und eine abgewandelte Form des zuvor schon bekannten Plasma-Printings. In der Abbildung 6 sind die verschiedenen Möglichkeiten zur Behandlung von strukturierten und unstrukturierten Wafern gezeigt.

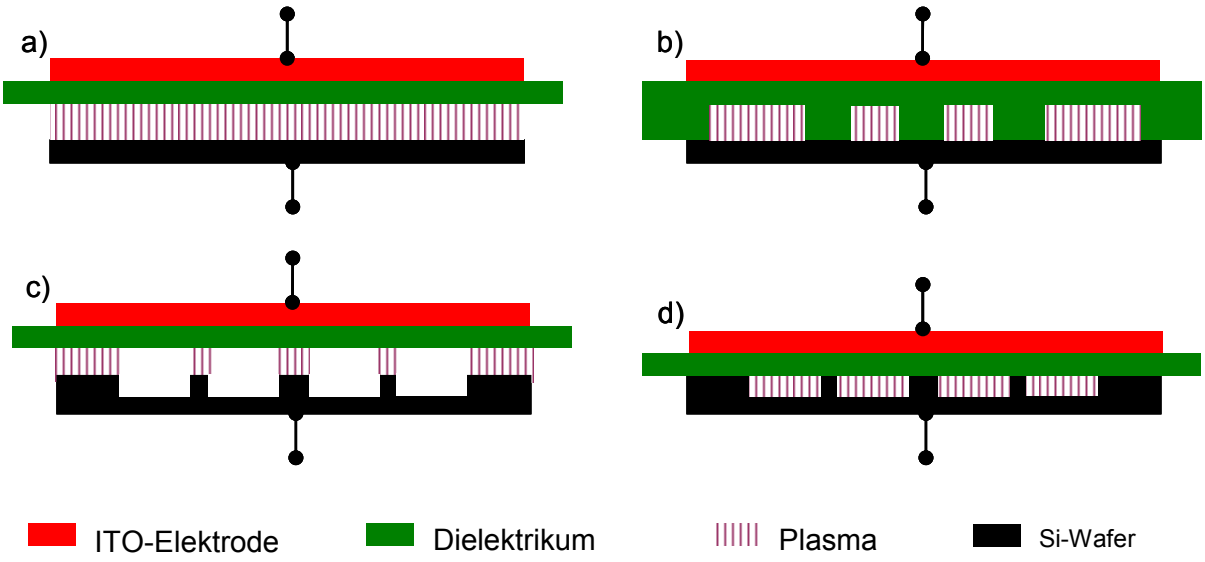


Abbildung 6: Verschiedene Möglichkeiten der lokalen Plasmabehandlung: a) flächige Behandlung; b) Plasma-Printing; c) und d) Local Plasma Treatment.

Beim so genannten Plasma-Printing (siehe Abbildung 6 b) wird der Entladungsbereich lokal begrenzt, indem das Dielektrikum so strukturiert wird, dass es über den zu behandelnden Bereichen Kavitäten bildet, in denen das Plasma zünden kann. Die Kavitäten werden durch die zu behandelnde Fläche begrenzt. Derartige Elektroden mit strukturierten Dielektrika lassen sich leicht mittels Standardverfahren der Mikrosystemtechnik realisieren. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde ein Glaswafer einseitig mit einer transparent leitfähigen Beschichtung (ITO) versehen und von der anderen Seite mit Fotolack beschichtet. Anschließend wurde die gewünschte Struktur auf den Fotolack belichtet und entwickelt. Die Behandlung eines Wafers mittels Plasma-Printing mit dem Prozessgas Stickstoff wird in Abbildung 7 gezeigt.

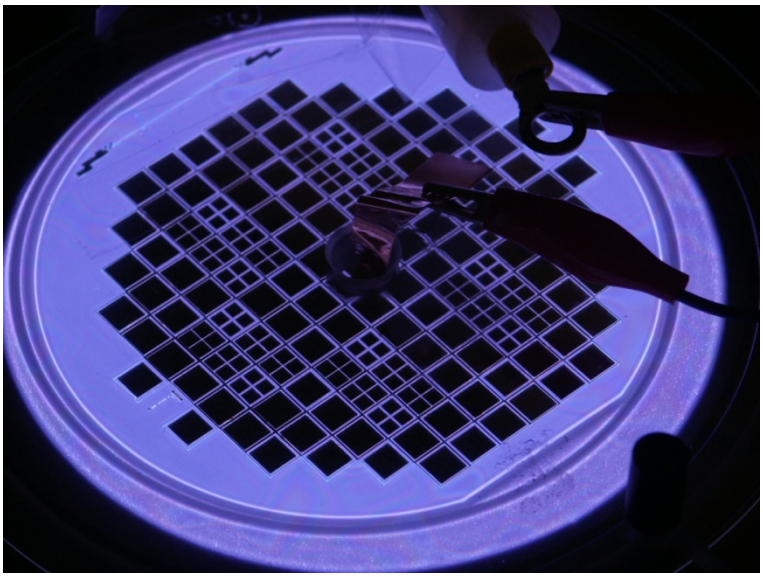


Abbildung 7: Lokale Behandlung eines 4"-Siliziumwafers mittels Plasma-Printing. In der Mitte ist der elektrische Anschluss der ITO-Elektrode zu sehen[1].

[1] Layout und Strukturierung der Elektrode: Institut für Mikrotechnik und Informationstechnik der Hahn-Schickard-Gesellschaft e.V. (HSG-IMIT).

Bei der abgewandelten Form des Plasma-Printings berührt die strukturierte Elektrode die Waferoberfläche nicht ganz, wodurch ein Gasaustausch zwischen den Kavitäten möglich ist.
Eine weitere Möglichkeit, lokal Plasmen zu zünden, lässt sich mit dem Local Plasma Treatment realisieren, bei dem die Oberflächentopografie des Substrates selbst ausgenutzt wird. Bei diesem Verfahren wird die Elektrode über dem strukturiertem Substrat justiert. Dabei bilden sich insbesondere bei leitfähigen Substraten zwischen unterschiedlichen Ebenen verschieden starke elektrische Felder aus. Das Plasma zündet beim Erhöhen der außen angelegten Spannung zunächst in den Bereichen mit den höchsten Feldstärken (Abbildung 6 c), sobald dort die durch die Paschenkurven beschriebene Zündfeldstärke erreicht wird. Bei sehr kleinen Spaltabständen steigt aufgrund der ungünstigen Feldverteilung zwischen dem Gas und dem Dielektrikum die zum Zünden erforderliche äußere Spannung an, so dass sich die Entladungen vorzugsweise in Bereichen mit größeren Abständen konzentrieren. Daraus folgt, dass beim Aufsetzen der Elektrode auf dem strukturierten Substrat die Entladungen in den geätzten Strukturen zünden (Abbildung 6 d). Die beschriebenen Abhängigkeiten ermöglichen es, unterschiedliche Bereiche durch die Kontrolle von Elektrodenabstand und Elektrodenspannung auf strukturierten Wafern zu behandeln. Dies wird in Abbildung 8 für das Prozessgas Stickstoff gezeigt. In den Bildern sind die Elektrodenabstände gelb eingetragen. Bei dem größten Elektrodenabstand (300 µm) zündet das Plasma auf den erhabenen Stegen des Siliziumwafers. Reduziert man den Abstand auf 150 µm, konzentrieren sich die Entladungen auf die Kanten der Stege. Bei 100 µm zündet das Plasma sowohl in den tiefer geätzten Bereichen als auch auf den Kanten der Stege. Ab 50 µm Spaltabstand treten die Entladungen im Wesentlichen in den tiefer geätzten Bereichen auf.

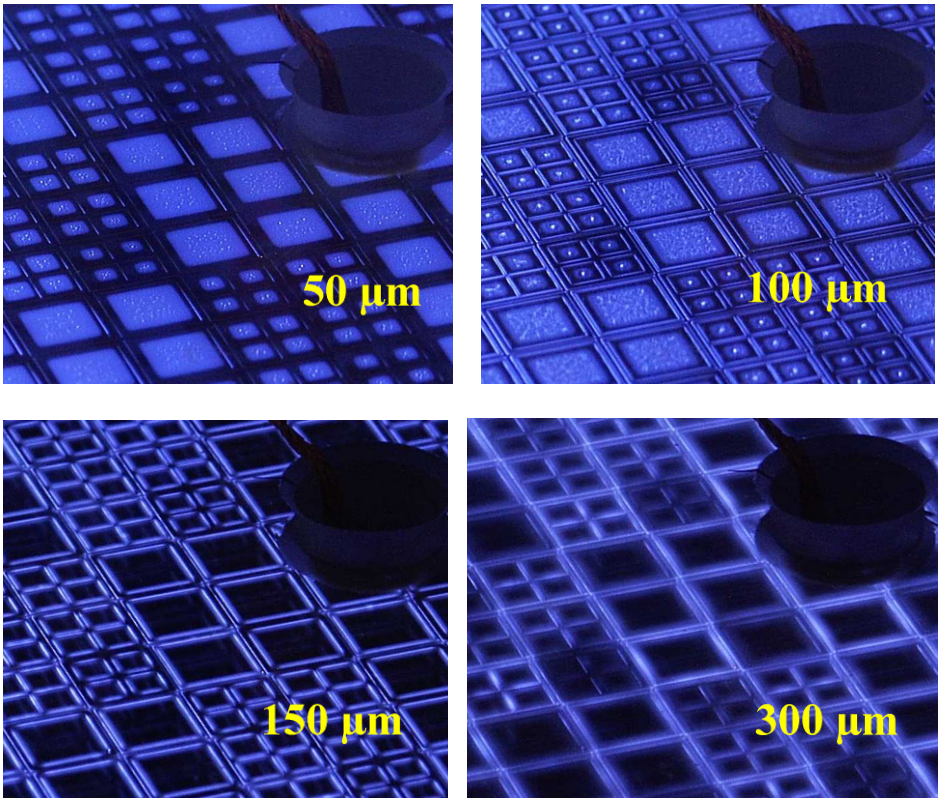


Abbildung 8: Behandlung eines strukturierten Siliziumwafers mittels Local Plasma Treatment. Die Ausbildung des Plasmas kann durch den Elektrodenabstand (gelb) gesteuert werden[2].

Das Local Plasma Treatment und die abgewandelte Form des Plasma-Printings wurden 2005 von SÜSS MicroTec und dem Fraunhofer IST gemeinsam zum Patent angemeldet [43].

[2] Layout und Strukturierung des Wafers: Institut für Mikrotechnik und Informationstechnik der Hahn-Schickard-Gesellschaft e.V. (HSG-IMIT).

Für die in Abbildung 6 dargestellten Plasmabehandlungen wurde im Rahmen einer Diplomarbeit ein transportabler Versuchsaufbau konstruiert und realisiert, der die statische Behandlung von Substraten erlaubt und so bei Projektpartnern im Reinraum eingesetzt werden kann [44]. Der Versuchsaufbau erfüllt folgende Anforderungen:

- Es können sowohl ganzflächige als auch lokale Behandlungen wie das Local Plasma Treatment und das Plasma-Printing durchgeführt werden.
- Die Umgebungsluft gelangt nicht in den Entladungsbereich.
- Zwischen der Elektrode und dem Substrat kann ein Keilfehlerausgleich vorgenommen werden.
- Der Elektrodenabstand kann auf 10 µm genau eingestellt werden.
- Mittels zweier Kameras und zwei Monitoren kann die Elektrode mit Justiermarken zum Wafer justiert werden.

Der Versuchsaufbau ist in der folgenden Abbildung 9 dargestellt.

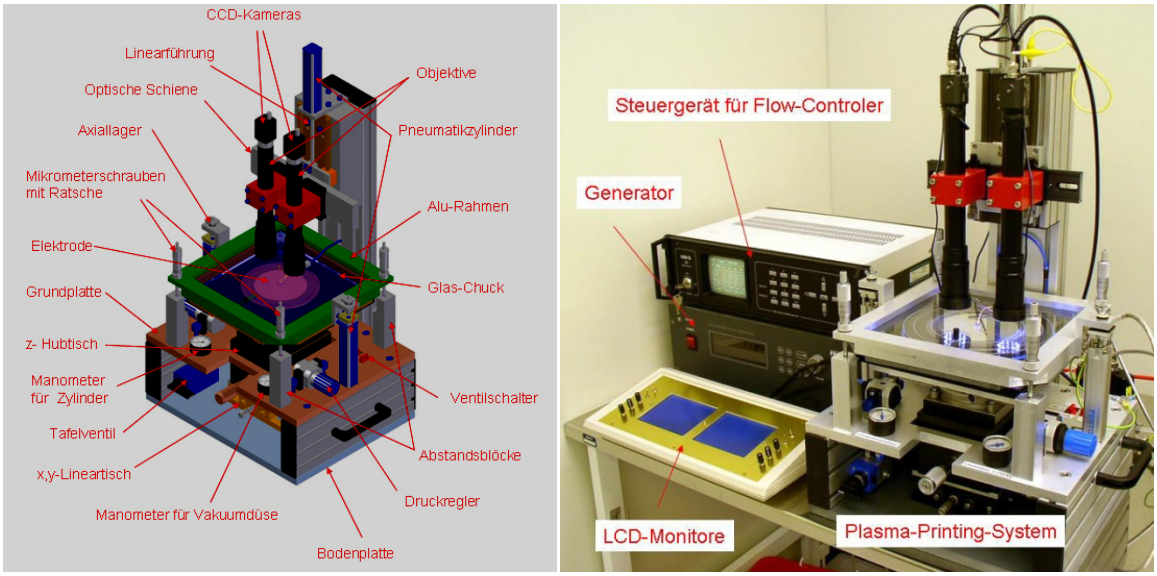


Abbildung 9: Versuchsaufbau zur lokalen Oberflächenbehandlung; links: Konstruktion mit Benennung der Komponenten, rechts: Einsatz im Reinraum.

Das Behandlungssystem kann für die Aktivierung mit verschiedenen Prozessgasen wie Stickstoff, Sauerstoff, synthetische Luft, Helium, Argon usw. genutzt werden. Ein Eindringen von Umgebungsluft in den Entladungsbereich kann zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, jedoch haben Messungen mit einem Sauerstoffanalysator gezeigt, dass der Volumenanteil von Sauerstoff aus der Umgebungsluft im Entladungsbereich deutlich unter ein Prozent liegt. Mit Hilfe des Versuchsaufbaus erfolgten die in dieser Arbeit dokumentierten Atmosphärendruck-Plasmabehandlungen. Die Plasmabehandlung der Wafer erfolgte nach folgendem Ablauf:

- Laden der Elektrode und Fixierung am oberen Glaschuck
- Laden eines Testsubstrats
- Herablassen der Elektrode (bzw. des oberen Chucks) auf das Testsubstrat (vollflächiger Kontakt)
- Fixierung der Position des oberen Chucks mit Mikrometerschrauben (Keilfehlerausgleich)
- Absenken des Testsubstrats mit unterem Chuck zur Einstellung des Elektrodenabstands
- Austauschen des Testsubstrats gegen das zu behandelnde Substrat
- Einschalten des Prozessgases und nach etwa 30 s Zünden der Entladung mit dem Generator

Der Ablauf kann für mehrere Substrate gleicher Dicke wiederholt werden, ohne dass der Keilfehlerausgleich oder die Einstellung des Elektrodenabstands erneut durchgeführt werden müssen.
Dieser Versuchsaufbau war die Vorlage für das Plasma-Tool SELECT, das SÜSS MicroTec seit 2010 für den SÜSS Bond Aligner anbietet (siehe Kapitel 7.2.2). Versuche zur lokalen Plasmabehandlung mit dem Local Plasma Treatment haben gezeigt, dass die Kontrolle der Elektrodenspannung für das selektive Zünden der Entladung auf strukturierten Substraten von entscheidender Bedeutung ist. Aus diesem Grunde wurde von dem Unternehmen SOFTAL Corona & Plasma ein Generator für das Plasma-Tool SELECT entwickelt, bei dem die Ausgangsspannung geregelt werden kann (siehe Kapitel 7.2.3).

4.3 Aufbau für IR-Transmissionsmessung

Beim Bonden von Siliziumwafern werden die gebondeten Wafer standardmäßig mit IR-Transmissionsmessungen kontrolliert. Dazu wird der Wafer mit Infrarotstrahlung durchleuchtet, während eine infrarotempfindliche Kamera ein Bild des Waferverbunds aufnimmt. Mit derartigen Aufnahmen lässt sich der Verlauf der Bondfront beobachten und Partikel, Blasen, wie auch andere Bonddefekte werden sichtbar. Da sich diese Methode für die schnelle Charakterisierung von gebondeten Waferverbunden eignet, wurde sie im Rahmen des Projekts zur *In-situ*-Untersuchung während des Temperns weiterentwickelt.

4.3.1 Aufbau für In-situ-Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Bildung von Bonddefekten während des Temperns wurde ein System für IR-Transmissionsmessungen mit IR-Kamera aufgebaut (siehe Abbildung 10).

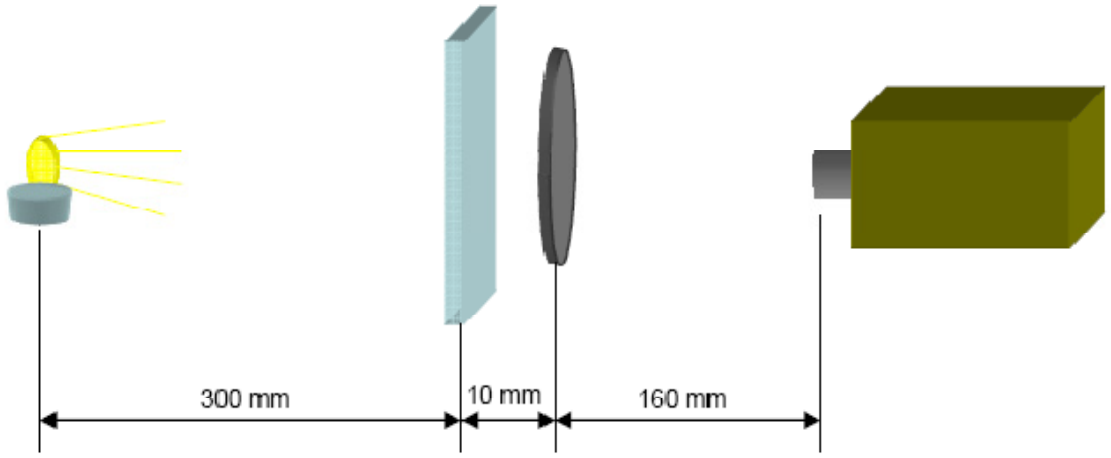


Abbildung 10: Aufbau eines IR-Transmissionssystems mit Lichtquelle, Streuscheibe, Waferpaar und Kamera für Aufnahmen im Ofen während des Temperns.

Dieses System kann mit der Lichtquelle, der Streuscheibe und dem zu untersuchendem Waferpaar im Ofen platziert werden, wobei die Kamera von außerhalb durch eine Öffnung im Ofen IR-Transmissionsbilder vom Waferverbund aufnehmen kann.

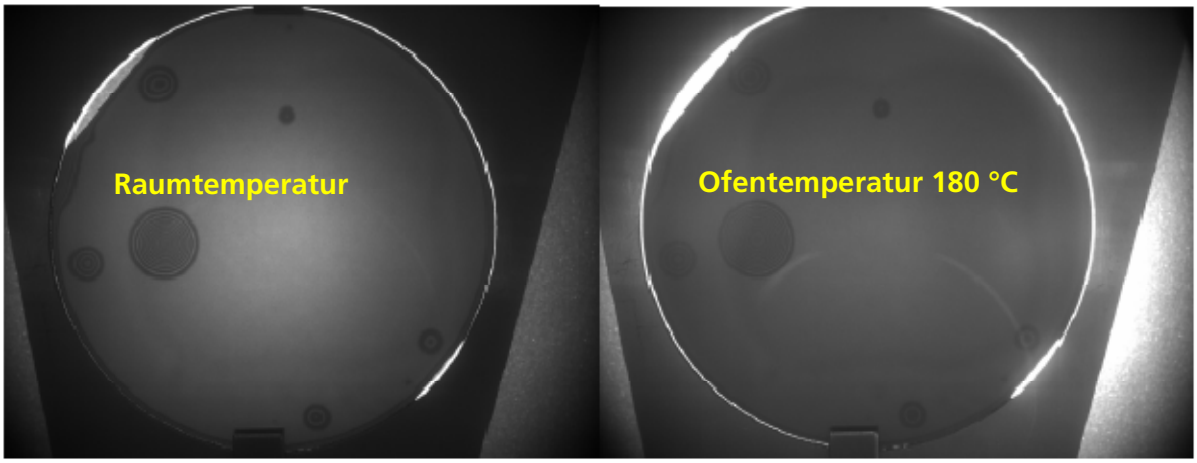


Abbildung 11: IR-Transmissionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen im Ofen.

In Abbildung 11 sind IR-Transmissionsaufnahmen bei unterschiedlichen Temperaturen zu sehen. Um in beiden Bildern einen ausreichenden Kontrast im Bereich des Wafers zu erhalten, mussten die Einstellungen der Kamera (Sensicam, PCO AG, Deutschland) angepasst werden. Der CCD-Chip der Kamera detektiert im unteren Wellenlängenbereich noch bis etwa 1,1 µm. Die Transmission durch Silizium steigt ab einer Wellenlänge von etwa 1 µm an, so dass sich ein sehr schmaler Überlappungsbereich zwischen Empfindlichkeit des CCD-Chips und der Transmission von Silizium ergibt. Bei nahe 200 °C nimmt die IR-Transmission des Wafers im Empfindlichkeitsbereich der Kamera stark ab. Für den Halbleiter Silizium steigt in diesem Temperaturbereich die Ladungsträgerdichte (Eigenleitung) mit der Temperatur an. Dadurch wird die optische Transmissionsfähigkeit der Wafer mit der Temperatur verringert [45].
Darüber hinaus behindert auch die Wärmeabstrahlung der Wafer die IR-Transmissionsaufnahmen. Schaut man sich das Plancksche Strahlungsspektrum für einen schwarzen Strahler in Abbildung 12 an, so sieht man, dass die Wafer z. B. bei 500 K bereits in demselben Wellenlängenbereich Strahlung emittieren, wie er für die Transmissionsmessungen genutzt wird.

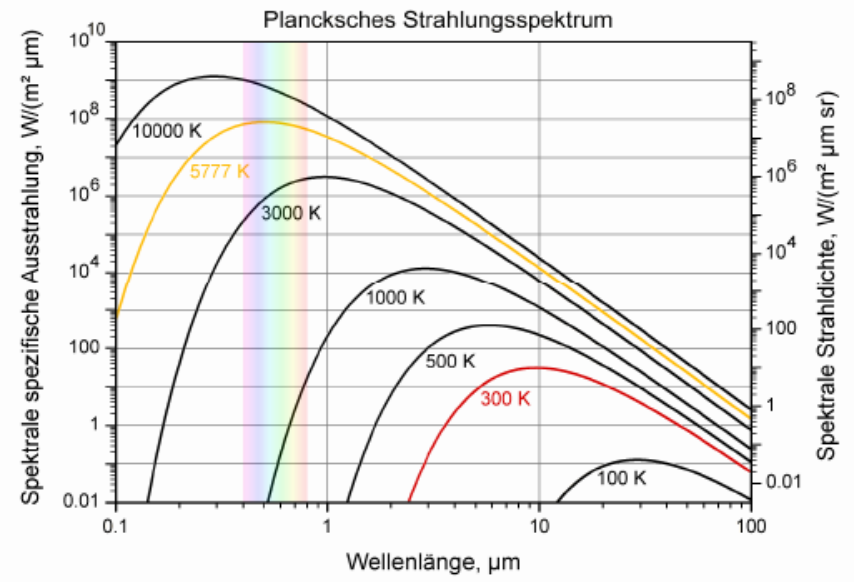


Abbildung 12: Plancksches Strahlungsspektrum für ideal schwarzen Strahler[3].

[3] Quelle: http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:BlackbodySpectrum_loglog_150dpi_de.png&filetimestamp=20060609125733

Die Strahlungsemission der Wafer bei hohen Temperaturen kann mit der Kamera direkt nachgewiesen werden. Dazu wurden von einem Siliziumwafer bei verschiedenen Temperaturen Aufnahmen angefertigt, ohne dass sich eine IR-Lichtquelle im Ofen befand. Die Belichtungszeit für diese Aufnahmen musste jedoch um den Faktor 15 erhöht werden, um den Effekt sichtbar zu machen.

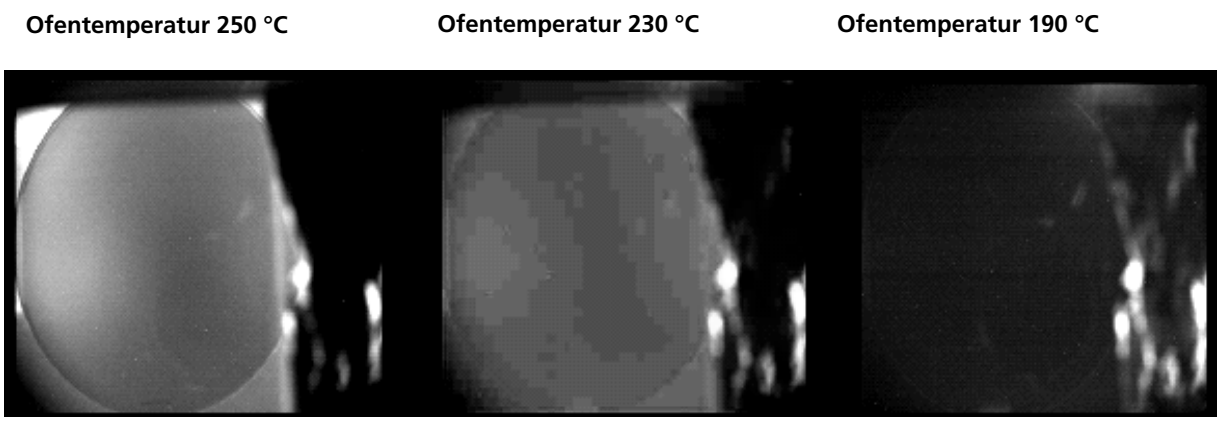


Abbildung 13: IR-Strahlungsemission eines Wafers bei verschiedenen Temperaturen.

Die Aufnahmen in der Abbildung 13 und Experimente zur IR-Transmission machen deutlich, dass für Silizium mit diesem System zumindest bis 200 °C IR-Transmissionsaufnahmen während des Temperns im Ofen aufgenommen werden können.

4.4 Entwicklung der In-situ-Charakterisierung des Bondvorgangs

Die moderne Oberflächenanalytik stellt eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, um die Eigenschaften von Oberflächen zu charakterisieren. Allerdings können diese Methoden nur etwas über den Zustand vor Oberflächen aussagen, bevor die Bondoberflächen der Wafer in Kontakt kommen. Alternativen wie Infrarotmessungen mit *multiple internal reflection* (MIR) sind bezüglich der Probenpräparation sehr aufwändig [46]. Da für die Auswertung die Absorptionsbanden des Oxids im Bondinterface charakterisiert werden, eignet sich diese Methode insbesondere für Halbleitermaterialien und weniger für Glassubstrate. Eine weitere Methode, welche die Charakterisierung der Vorgänge während des Temperns im Interface ermöglicht, ist die Röntgenreflexion an Grenzflächen [47]. Diese Methode eignet sich vor allem zur Charakterisierung von Bondinterfaces von kristallinen Materialien.
Die Idee der folgenden Arbeiten war, an der IR-Transmissionsinspektion anzuknüpfen, wie sie häufig für die Charakterisierung von gebondeten Siliziumwafern verwendet wird. Für diese Untersuchungen benötigt man lediglich eine infrarotempfindliche Kamera und einen IR-Strahler, wie z. B. eine Glühlampe.
Eine weitere wichtige Motivation für die folgenden Arbeiten war die Reduktion der Experimentierkosten (Substratbeschaffung und Versuchsdurchführung), welche die Anzahl der Versuche für analytische Untersuchungen und die Optimierung von Prozessparametern für gewöhnlich deutlich limitierten.

4.4.1 In-situ-Bondenergiemessungen

Die ersten Untersuchungen an Siliziumwafern zeigten bereits, dass sich die Blasen, welche sich insbesondere bei Waferpaaren bildeten, die nicht mittels Plasmabehandlung aktiviert wurden, während des Temperns stetig vergrößerten, jedoch nicht wanderten. Bei den mit Plasma behandelten Wafern zeigte sich darüber hinaus, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Blasen mit der Annealing-Temperatur und der Annealing-Dauer steigt. Entsprechende Untersuchungen werden in dem Kapitel 5.1.8 im Detail vorgestellt und diskutiert.
Neben der Charakterisierung der Bildung von Blasen im Bondinterface ist der Verlauf der Bondfestigkeit während des Temperns von besonderem Interesse. Aus diesem Grund wurde eine

Vorrichtung entwickelt, welche es erlaubt, den Klingentest während des Temperns durchzuführen [32]. Der Aufbau ähnelt dem, wie er vorher schon von Zhang und Raskin beschrieben wurde [34]. Allerdings messen Zhang und Raskin nur bei Raumtemperatur und mit sich bewegender Klinge. Weitere Untersuchungen wurden von Su und Wang durchgeführt [48], [49].
Die hier verfolgte Idee der *In-situ*-Bondenergiemessung hat das Ziel einer diskontinuierlichen Messung im Ofen während des Temperns. Die dafür entwickelte Vorrichtung in Abbildung 14 besteht aus einer Halterung für den Wafer und einem gespannten Lehrenband, welches als Klinge fungiert. Das Lehrenband kann über zwei Zahnräder und einen Spindelvortrieb zwischen das Waferpaar bewegt werden. Der elektrische Antrieb sitzt außerhalb des Ofens und wird von einer Software gesteuert.

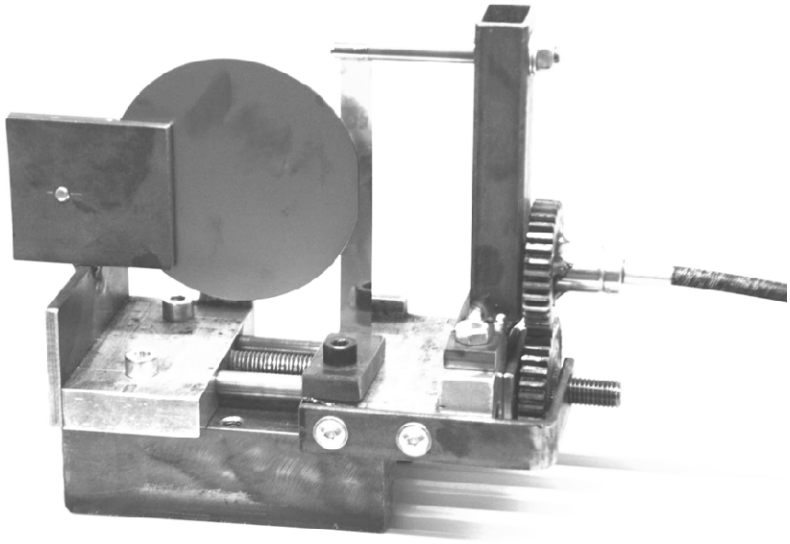


Abbildung 14: Vorrichtung zur Messung der Bondenergie während des Temperns.

Im Ofen sind aus Sicht der Kamera hinter dem Wafer Glühlampen befestigt, welche als IR-Strahler fungieren (siehe Abbildung 10). Mittels einer Kamera wurden IR-Transmissionsbilder von dem Waferpaar und der Klinge aufgenommen (siehe Abbildung 15). Dafür wurde anfangs eine Sensicam PCO (PCO AG, Deutschland) und später, für die hier präsentierten Ergebnisse, eine Spiegelreflex-Kamera (Nikon) eingesetzt, welche eine höhere Bildauflösung hat. Um die Empfindlichkeit der Spiegelreflex-Kamera im IR-Bereich zu erhöhen, wurde der IR-Filter vor dem CCD-Chip in der Kamera entfernt. Für die Aufnahmen an optisch transparenten Glaswafern kam eine digitale Spiegelreflex-Kamera (Canon) zum Einsatz.
Die Klinge und der Riss sind in den IR-Transmissionsbildern der Siliziumverbunde gut sichtbar, so dass die Risslänge ausgewertet werden kann (siehe Abbildung 15). Für eine Messung wird die Klinge soweit in den Waferverbund geschoben, dass sich der Riss weitet und die Rissfront zu wandern beginnt. Anschließend stoppt die Klinge und 30 s nach dem die Klinge anhält, wird ein Bild aufgenommen. Die Steuerung für den Antrieb der Klinge wurde so ausgelegt, dass diese die Messung selbstständig während des Temperns in festgelegten Zeitabständen wiederholt und die Kamera ausgelöst wird. Die Ergebnisse der mit dieser Methode aufgenommen Werte zeigen, dass sich durch die Wartezeit zwischen dem Ende der Vorwärtsbewegung der Klinge und der Aufnahme der Risslänge mit der Kamera die Reproduzierbarkeit der Messwerte erheblich erhöht. Vergleicht man die hier vorgestellten Ergebnisse der *In-situ*-Bondenergiemessungen mit den Ergebnissen von Zhang und Raskin, fällt auf, dass sich bei deren Messungen ohne Wartezeit sehr große Fehlerbalken für die Messwerte ergeben [34].

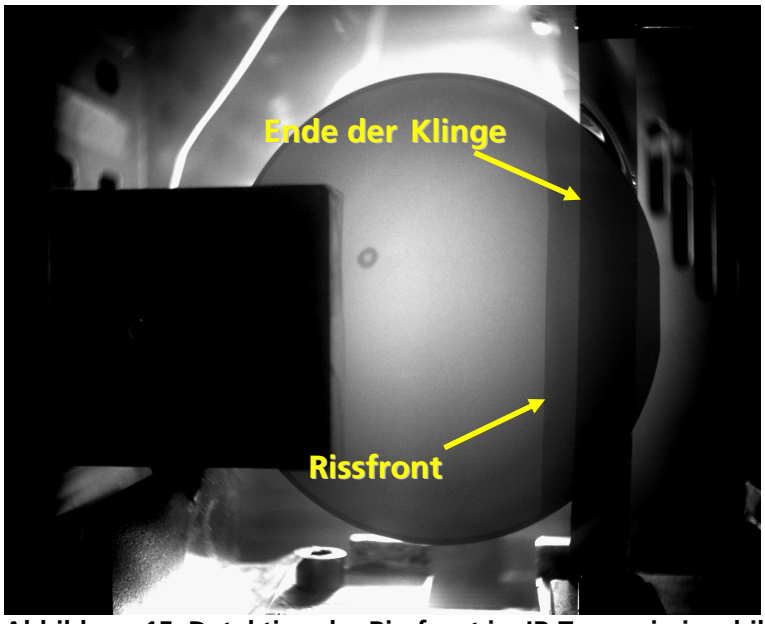


Abbildung 15: Detektion der Rissfront im IR-Transmissionsbild.

Für einen homogenen Verbund kann Gleichung 5 wie folgt vereinfacht werden.

$$\gamma = \frac{3Ed^3b^2}{32L^4} \qquad \textbf{6}$$

Bei der Berechnung der Oberflächenenergie, im Folgenden als Bondenergie γ bezeichnet, werden der E-Modul der Wafer E, die Waferdicke d und die Dicke der Klinge b berücksichtigt. Diese Werte sind alle temperaturabhängig und führen dazu, dass sich die im Ofen gemessene Bondenergie von der außerhalb im Labor gemessenen unterscheidet.
Mit dem Anstieg der Temperatur auf 200 °C verringert sich der E-Modul für Silizium um 1,3 % [50]. Dies wird zum Teil dadurch kompensiert, dass sich die Waferdicke und die Dicke des Lehrenbands im gleichen Temperaturbereich für das Produkt d^3b^2 in Formel 6 um 0,6 % erhöhen [51].
Einen noch viel größeren Einfluss auf die gemessene Bondenergie als die eben genannten Größen hat jedoch die Luftfeuchtigkeit [52]-[54]. Der Ofen steht in einem Labor mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % und einer Temperatur von 20 °C und saugt kontinuierlich Luft an. Bei einer Ofentemperatur von 40 °C beträgt die relative Luftfeuchtigkeit im Inneren des Ofens nur noch 19 %.
Die im Ofen während des Temperns gemessene Bondenergie am Ende des Temperns bei der höchsten Temperatur $\gamma_O(T_{max},t_{max})$ war deutlich höher als die nach dem gleich darauf einsetzenden Abkühlen auf Raumtemperatur gemessene Bondenergie. Die Messung bei Raumtemperatur erfolgte wieder in der normalen Laborluft bei 50 % Luftfeuchtigkeit.
Beispielhaft ist dieser Effekt für eine Reihe von Messungen an Si-Wafern in der Abbildung 16 dargestellt. Hier wurden die Messungen am Ende des Temperns im Ofen $\gamma_O(T_{max},t_{max})$ und die anschließenden Messungen bei Raumtemperatur gegeneinander aufgetragen. Durch die Punktwolke wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Gerade angepasst und der Anstieg bzw. der Korrekturfaktor R gefittet.

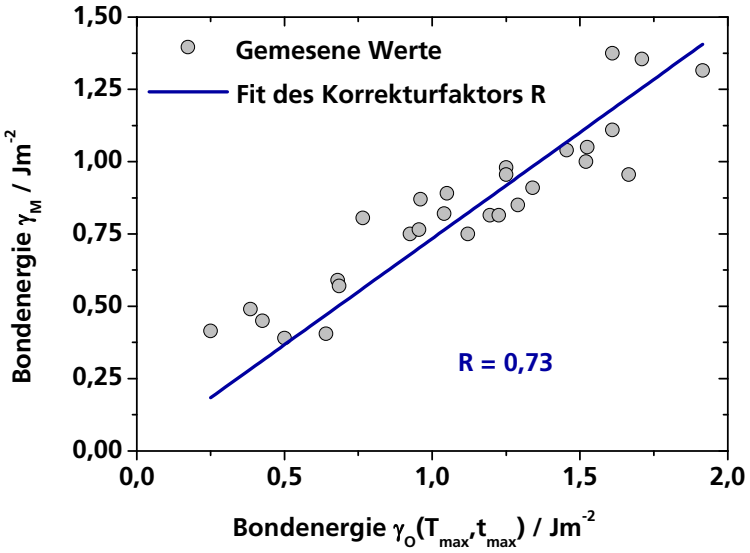


Abbildung 16: Bei Raumtemperatur gemessene Bondenergie in Abhängigkeit von der am Ende des Tempern gemessenen Bondenergie mit Fit (kleinste Fehlerquadrate) des Korrekturfaktors R.

Wie sich jedoch zeigt, ist die Streuung der Messpunkte um die Fitgerade verhältnismäßig groß, so dass die Korrektur durch den Faktor nicht die gewünschte Genauigkeit liefern wird.

Für die weiteren Untersuchungen wurde davon ausgegangen, dass sich die Bondfestigkeit bei Waferpaaren aus dem gleichen Material nach Beendigung des Temperschritts mit der höchsten Temperatur nicht mehr ändert, da in einem Verbund mit gleichen Wafern bei gleichmäßigem Abkühlen keine Spannungen auftreten sollten. Die Temperaturprofile für das Tempern wurden so gewählt, dass die höchste Temperatur stets am Ende des Temperns erreicht wurde. Danach wurde das Waferpaar durch Ausschalten der Heizung des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein in dieser Arbeit häufig für Siliziumwafer verwendetes Temperaturprofil wird in Abbildung 17 gezeigt.
Während des Temperns lässt sich die Feuchtigkeit der Luft im Ofen kaum kontrollieren. Um den Einfluss der sich ändernden Temperatur während des Temperns auf die Bondenergie γ_O zu quantifizieren, wurde ein bereits getempertes Waferpaar *in situ* vermessen. Das Waferpaar wurde zuvor mit dem gleichen Temperaturprofil ohne *In-situ*-Messung getempert, und anschließend erneut mit *In-situ*-Messung getempert. Dabei wurde angenommen, dass das Waferpaar beim ersten Tempern bereits seine maximale Bondfestigkeit erreicht hat und diese beim zweiten Tempern mit *In-situ*-Messung für die ganze Zeit konstant ist. In der Abbildung 17 sind sowohl der Verlauf der Bondenergie $\gamma_O(T,t)$ als auch der gesamte Verlauf der Wafertemperatur T(t) in Abhängigkeit von der Zeit t dargestellt. Die rechte Y-Achse zeigt die Temperatureinteilung und die linke Y-Achse die Bondenergie. Die Bondfestigkeit beträgt am Anfang etwa 0,7 Jm^{-2} und steigt bis zum Erreichen von 80 °C deutlich an. Danach steigen die Werte langsamer, was auch verständlich ist, da die Luftfeuchtigkeit bei Erwärmung der Luft von 20 °C auf 80 °C um den Faktor 20 sinkt. Ein weiteres Absenken der Luftfeuchtigkeit durch Temperaturerhöhung scheint keinen oder nur geringen Einfluss auf die Messergebnisse für γ_O zu haben. Beim letzten Temperaturschritt von 200 °C wurde eine Bondenergie von 1,1 Jm^{-2} im Temperofen gemessen.

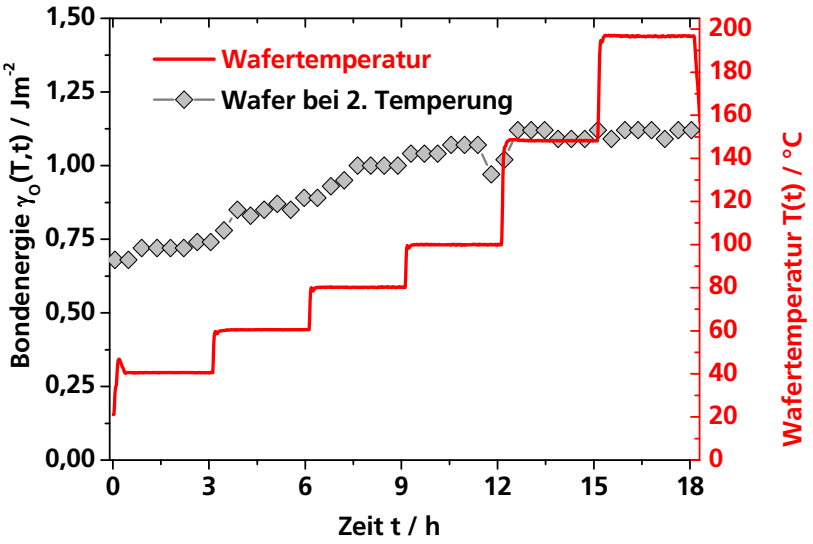


Abbildung 17: Bondenergie und Ofentemperatur in Abhängigkeit von der Temperzeit für einen Testwafer mit konstanter Bondfestigkeit.

Aus der Messung in Abbildung 17 und weiteren Messungen wurde eine Korrekturkurve K(T,t) ermittelt, welche den Einfluss der Temperatur und der Zeit für das gezeigte Temperaturprofil auf die Bondenergie γ_O(T,t) kompensiert. Die Korrekturkurve K(T,t) wurde dabei so gewählt, dass der Korrekturfaktor am Ende des ersten Temperns 1 beträgt, da dieser Wert durch die anschließende Messung bei Raumtemperatur bestimmt werden kann und sich die Messung im Ofen darauf normieren lässt (siehe Abbildung 18). Da der Korrekturfaktor ab 80 °C nahe 1 und die Bondenergie unter 80 °C meist gering ist, hat die Korrekturkurve häufig nur einen kleinen Einfluss auf den qualitativen Bondenergieverlauf. Leider muss die Korrekturfunktion für jedes Temperaturprofil und Wafermaterial erneut ermittelt werden. Gerade um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für unterschiedliche Wafermaterialien und Temperaturprofile nicht zu erschweren, wurde auf die Korrektur mit der Korrekturkurve häufig verzichtet und nur eine qualitative Betrachtung des Verlaufs der Bondenergie, im Bezug auf eine parallel vermessene Referenz, vorgenommen.

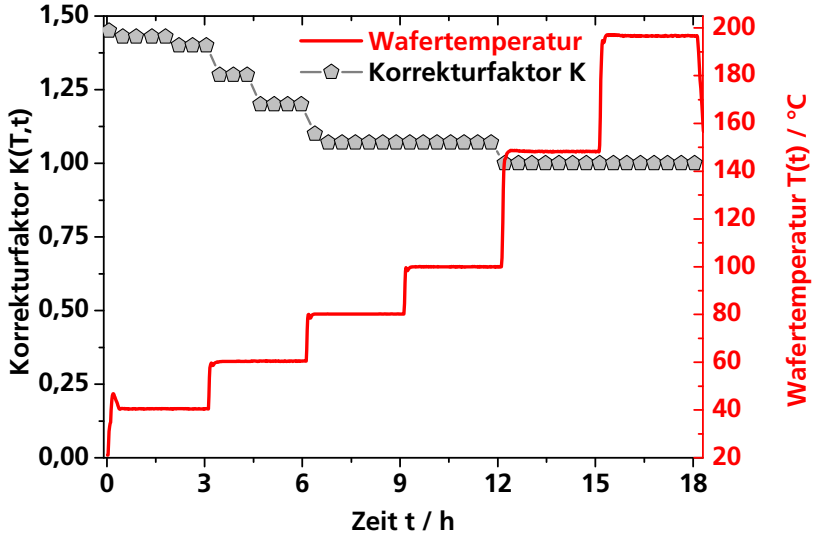


Abbildung 18: Darstellung der Funktion des Korrekturfaktors K in Abhängigkeit von der Zeit und dem Temperaturverlauf während des Temperns.

Für die Bestimmung der Bondfestigkeit wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen gewählt. Die mittlere Bondfestigkeit γ_M wurde ermittelt, indem typischerweise fünf Messungen mit einer Klinge (Lehrenband 40 µm) von Hand an unterschiedlichen Stellen vorgenommen wurden. Dabei wurde die Klinge an jeder Stelle nur einmal in den Verbund bewegt. Anschließend wurde nach 30 s ein IR-Transmissionsbild vom Verbund mit der Klinge aufgenommen und die Risslänge bestimmt. Die an einem Waferpaar ermittelten Risslängen wurden gemittelt und die Bondfestigkeit γ_M mittels Gleichung 6 bestimmt. Da bei dieser Vorgehensweise für Siliziumwafer die Kristallorientierung nicht definiert ist, wurde als konservative Abschätzung der E-Modul $E = E_{001}$ (130 GPa) angenommen [55], [33]. Dadurch sind die so ermittelten Bondenergien γ_M etwas geringer, als bei einer Messung unter Beachtung der realen kristallografischen Orientierung. Aus der Standardabweichung der an einem Wafer ermittelten Risslängen wurde ein Fehler berechnet, der in den Abbildungen als Fehlerbalken angegeben wird.
Bei der zweiten Vorgehensweise wurde unter Berücksichtigung der Kristallorientierung für Siliziumwafer die Bondenergie γ_R ermittelt. Für die Bestimmung der Risslängen wurde der *In-situ*-Aufbau aus Abbildung 14 genutzt. Die Orientierung der Si [100]-Wafer wurde dabei so gewählt, dass der E-Modul E_{110} = 169 GPa für die Bestimmung der Bondenergie maßgeblich ist [33]. Für die möglichst exakte Bestimmung der Risslänge wurde die Klinge typischerweise bis zu zehn Mal weiter in den Verbund geschoben und die Risslänge nach 30 s bestimmt. Bei den Messungen zeigt sich, dass die Risslängen bei den ersten Messungen länger sind und nach einigen Messungen sich ein nahezu konstanter Wert für die Risslänge ergibt. Dieser Wert wird für die Berechnung der Bondenergie γ_R verwendet.

In der vorliegenden Arbeit werden in den folgenden Diagrammen drei verschiedene Bondenergien unterschieden:

γ_M Bestimmung der Bondenergie bei Raumtemperatur durch mehrmaliges Messen ohne Berücksichtigung der Orientierung. Die Klinge wird bei jedem Riss nur einmal eingeschoben.

γ_{MK} Bestimmung der Bondenergie wie bei γ_M. Zusätzlich wird die Temperaturabhängigkeit der *In-situ*-Messung mit der Korrekturkurve korrigiert.

γ_R Bestimmung der Bondenergie bei Raumtemperatur mit dem *In-situ*-Messaufbau. Die Klinge wird unter Berücksichtigung der Orientierung mehrmals im gleichen Riss vorwärts bewegt.

Bei den *In-situ*-Messungen werden, wie die Untersuchungen zur Korrekturkurve K gezeigt haben, während des Temperns durch die geringe Luftfeuchtigkeit im Ofen höhere Bondenergien $\gamma_O(T,t)$ gemessen. Dies muss bei der Auswertung berücksichtigt werden. Dabei wird wie zuvor angenommen, dass sich die Bondenergie nach Beendigung des letzten Temperaturschritts mit der höchsten Temperatur beim Abkühlen nicht mehr ändert. Der letzte Wert der *In-situ*-Messung im Ofen $\gamma_O(T_{max},t_{max})$ kann somit durch anschließende Bestimmung der Bondenergie bei Raumtemperatur ermittelt werden. Da die im Ofen bestimmte Bondenergie $\gamma_O(T,t)$ den Verlauf der Bondenergie während des Temperns in Abhängigkeit von Temperatur T und Zeit t qualitativ beschreibt, kann der Bondenergieverlauf bei Raumtemperatur $\gamma_R(T,t)$ wie folgt beschrieben werden.

$$\gamma_R(T,t) = \frac{\gamma_O(T,t)}{\gamma_O(T_{max},t_{max})}\gamma_R \qquad \textbf{7}$$

bzw.

$$\gamma_M(T,t) = \frac{\gamma_O(T,t)}{\gamma_O(T_{max},t_{max})}\gamma_M \qquad \textbf{8}$$

Die Temperaturprofile T(t) wurden stets so gewählt, dass die höchste Temperatur am Ende des Temperns erreicht wurde und anschließend die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte. Für den Fall, dass die Messung aus technischen Gründen oder wegen Bruch des Waferpaars vor Erreichen von $\gamma_O(T_{max},t_{max})$ endete, wurde, sofern nichts anderes vermerkt ist, der letzte *In-situ*-Messwert als $\gamma_O(T_{max},t_{max})$ verwendet. Dadurch wird sichergestellt, dass der bei den *In-situ*-Messungen in den Diagrammen gezeigte letzte Wert nicht höher ist, als der Wert, der bei Raumtemperatur gemessen wurde.
Beim Fügen von verschiedenen Materialien kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich beim Abkühlen im Bondinterface Spannungen bilden, welche die Messungen der verschiedenen zuvor betrachteten Bondenergie beeinflussen.
Das Verfahren zur *In-situ*-Bondenergiemessung wurde als Europäisches Patent geschützt [56]. Der Aufbau der Vorrichtung und erste Messungen erfolgten im Rahmen der Praxisarbeit von M. Meyer (TU Braunschweig), die Motorsteuerung wurde durch K. Nagel (Fraunhofer IST) realisiert [57].

4.4.2 Einfluss von Feuchtigkeit auf die Rissausweitung

Wie zuvor bereits ausgeführt, hat die Luftfeuchtigkeit einen deutlichen Einfluss auf die Messwerte für die Bondenergie. Im Folgenden wurde untersucht, wie die Flüssigkeiten Wasser und wässrige Ammoniumhydroxid-Lösung (30 %) die Rissausweitung und somit die Bondenergiemessung beeinflussen. Für die Untersuchung wurde der zuvor beschriebene Aufbau (siehe Abbildung 14) bei Raumtemperatur an Laborluft (etwa 50 % relative Luftfeuchtigkeit) genutzt.
In diesem Experiment wurde ein mit Sauerstoffplasma aktiviertes Waferpaar verwendet, welches zuvor bis 200 °C getempert wurde (siehe z. B. Abbildung 29). Für die Messung wurde das Lehrenband wie in Abbildung 15 in das Bondinterface eingeschoben und anschließend wie zuvor beschrieben mehrmals hintereinander der Riss geweitet und jeweils die Risslänge bestimmt. Anschließend wurde in den V-förmigen Spalt, der sich zwischen Klinge und Rissfront bildet, von oben Wasser gegeben. Durch die hohe Oberflächenenergie der frisch getrennten Oberflächen und die daraus resultierende Kapillarwirkung im Spalt zieht sich das Wasser von selbst in den Spalt. Danach wurde der Riss erneut geweitet und die Risslänge bestimmt. Das Füllen des Spalts mit Wasser und die Bestimmung der Risslänge wurden mehrmals wiederholt.
Nach dem gleichen Prinzip wurden die Experimente mit der wässrigen Ammoniumhydroxid-Lösung (HN_4OH) an einer anderen Stelle des Wafers durchgeführt. Aus den Risslängen wurden die Bondenergien bestimmt und in der folgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Untersuchungen zum Einfluss von Feuchtigkeit bei der Rissausbildung.

	Riss 1 trocken	**Riss 1 mit Wasser**	**Riss 2 trocken**	**Riss 2 mit NH_4OH**
Mittelwerte aus 4 bis 9 Messungen / Jm^{-2}	1,09	0,92	1,27	0,98
Abweichung zwischen trocken und feucht		16 %		23 %

Durch die Anwesenheit von flüssigem Wasser im Riss hat sich die Bondfestigkeit um 16 % verringert. Vergleicht man dies mit dem Einfluss der geringen Luftfeuchtigkeit bei den hohen Temperaturen im Ofen in Abbildung 16, ist der Effekt nur etwa halb so groß. Einen größeren Einfluss hat die NH_4OH-Lösung auf die Rissausbreitung bzw. die Bondenergie. Dieser Effekt wird im Detail in Kapitel 5.1.10.3 diskutiert.
Die für Riss 1 und 2 ohne Feuchtigkeit gemessenen Bondenergien unterscheiden sich, da hier aus technischen Gründen für beide Messungen verschiedene Orientierungen gewählt werden mussten, für die der E-Modul nicht exakt definiert ist.

4.5 Zusammenfassung

Der Aufbau einer transportablen scannenden Versuchsanlage zur Aktivierung von Siliziumwafern mittels Barrierenentladung ermöglichte den Nachweis, dass sich diese Art der Aktivierung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden von Siliziumwafern eignet. Mit dem Aufbau einer statischen Versuchsanlage konnte die Eignung des Verfahrens sowohl für die ganzflächige als auch für die lokale Oberflächenaktivierung gezeigt werden. Darüber hinaus erlaubt dieser Aufbau detaillierte Untersuchung zum Einfluss der Prozessparameter auf das Bondverhalten.
Durch die Weiterentwicklung der IR-Transmissionsmessungen *in situ* während des Temperns in Kombination mit dem Klingentest ist es gelungen, einen Versuchsaufbau zur *In-situ*-Bondenergiemessung zu realisieren, der es ermöglicht, das Bondverhalten der Wafer während des Temperns umfassend zu charakterisieren. Der Einfluss der Umgebungstemperatur und –Luftfeuchtigkeit auf die *In-situ*-Bondenergiemessung wurde untersucht und Möglichkeiten zur Kompensation der Effekte wurden dargestellt.
Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahren wurden jeweils zum Patent angemeldet. Die Versuchsaufbauten für die Plasmabehandlungen sind Vorlagen für die industrielle Umsetzung der Anlagen durch SÜSS MicroTec. Weiterhin wurden im Rahmen der Untersuchungen zum Local Plasma Treatment die Spezifikationen für einen optimierten Generator erarbeitet, der von der SOFTAL Corona & Plasma gebaut und vertrieben wird.

5 Plasmaprozessentwicklung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden

In diesem Kapitel sind die Arbeiten zur Optimierung der Plasmaaktivierung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden zusammengefasst. Die Ergebnisse sind nach der Art der Substrate unterteilt.

5.1 Prozessentwicklung für das Bonden von Siliziumwafern mit natürlichem Oxid

Das wohl wichtigste Material in der Mikrosystemtechnik und darum auch Ausgangspunkt für die Untersuchungen in dieser Arbeit ist das Silizium in Form von Siliziumwafern. Das anisotrope Ätzverhalten ermöglicht in Kombination mit der Lithografie den Aufbau von Mikrosystemen mit kleinsten Strukturen. Dabei kommen häufig Wafer zum Einsatz, welche nur eine dünne native Oxidschicht auf der Siliziumoberfläche haben. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit diesen Wafern und deren Bondverhalten, wobei insbesondere die zuvor vorgestellten Plasmaaktivierungen zum Einsatz kommen. Der Übersicht halber werden in diesem Kapitel und in den folgenden Kapiteln nur Ergebnisse vorgestellt, welche mit dem transportablen *Plasma-Printing*-Modul des Fraunhofer IST generiert wurden. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit denen von anderen Anlagen wird in Kapitel 7.3 dokumentiert.

5.1.1 Versuchsdurchführung

Für die folgenden Untersuchungen wurden einseitig polierte *Czochralski-grown Prime-grade*-Siliziumwafer mit der Orientierung [100] und einer Bordotierung (1-10 Ωcm) verwendet. Der Durchmesser der Wafer betrug 100 mm und die Dicke 525±25 µm. Die *total thickness variation* über dem gesamten Wafer war kleiner 5 %. Vor der eigentlichen Plasmabehandlung und dem anschließenden Bondprozess wurden die Wafer am Fraunhofer IST nasschemisch mittels RCA-Reinigung konditioniert. Diese Reinigung wird in zwei Bädern SC-1 und SC-2 bei 75 °C durchgeführt (SC = *standard cleaning*). Für das SC-1-Bad wird eine Lösung aus Ammoniak, Wasserstoffperoxid und DI-Wasser im Verhältnis 1:1:5 verwendet. Die Verweildauer der Wafer im Becken beträgt dabei 10 min. Als SC-2-Bad wird eine Lösung aus Salzsäure, Wasserstoffperoxid und DI-Wasser im Verhältnis 1:1:6 und benutzt. Die Behandlungsdauer beträgt ebenfalls 10 min. Zwischen und nach den Reinigungsschritten werden die Si-Wafer in deionisiertem Wasser gespült bzw. zwischengelagert. Für die Reinigung wird folgender Ablauf verwendet:
SC-1 → SC-2 → SC-1
Anschließend werden die Wafer mittels *Spin-dryer* (Trockenschleuder) bei 6000 U/min mit Megaschall und DI-Wasser gereinigt. Dadurch werden etwaige Partikelkontaminationen sehr effektiv entfernt. Die Reinigung und Behandlung der Wafer erfolgt in einer Wetbench (Nassbank) mit Partikelfilter.
Nach der Plasmabehandlung werden die Wafer, wenn nicht anders beschrieben, erneut mit Megaschall im *Spin-dryer* gespült und getrocknet. Direkt im Anschluss erfolgt das Bonden von Hand mit *Flat-Alignment* (Justierung mit abgeflachtem Waferrand). Die Kontrolle des Bonds erfolgt mittels Infrarot-Transmissionsaufnahmen.
Nach dem Tempern wird die Bondfestigkeit mit dem Klingentest bestimmt und die Bildung von Blasen kontrolliert. Das Tempern erfolgte in einem programmierbaren Lacktrockenofen von der WTB Binder Labortechnik GmbH. Der Ofen saugt stetig Laborluft an und führt diese in die Laborabsaugung ab. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass sich im Ofen die relative, jedoch nicht die absolute Luftfeuchtigkeit ändert.

5.1.2 Einfluss der Behandlungsparameter

In diesem Kapitel werden Ergebnisse vorgestellt, welche sich aus der Variation der wichtigsten Behandlungsparameter ergeben haben. Die Experimente standen am Anfang der systematischen

Untersuchungen und hatten großen Einfluss auf die im weiteren Verlauf verwendeten Parametersätze. Aufgrund der Vorgaben von Projektpartnern wurde bereits vom Beginn der Untersuchungen an darauf geachtet, dass die für das Tempern notwendigen Temperaturen 100 °C nicht wesentlich überschreiten. Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurde der untersuchte Temperaturbereich bis auf 200 °C ausgedehnt.

5.1.2.1 Behandlungszeiten

In vorhergehenden Untersuchungen wurden einige Parameter optimiert, welche für diese Arbeiten übernommen wurden:

Elektrodenabstand:	500 µm
Gasfluss:	50 slm
Generatorfrequenz:	28,5 kHz
Leistung:	42 W
Pulsung (ein : aus):	1 ms : 5 ms

Soweit keine weiteren Anmerkungen zu diesen Parametern gegeben werden, wurden diese im Folgenden wie oben aufgeführt verwendet.

Aus den Voruntersuchungen war bekannt, dass die Behandlungszeit einen wesentlichen Einfluss auf die Bondfestigkeit hat. Um dies genauer zu untersuchen, wurden die Behandlungszeiten für die Prozessgase Sauerstoff und Stickstoff variiert. Anschließend wurden die Wafer bei 120 °C für sechs Stunden getempert.
Wie man in Abbildung 19 sieht, steigt die Bondfestigkeit für die Sauerstoffbehandlung mit der Behandlungszeit steil an und erreicht bei etwa 40 s ein Maximum.

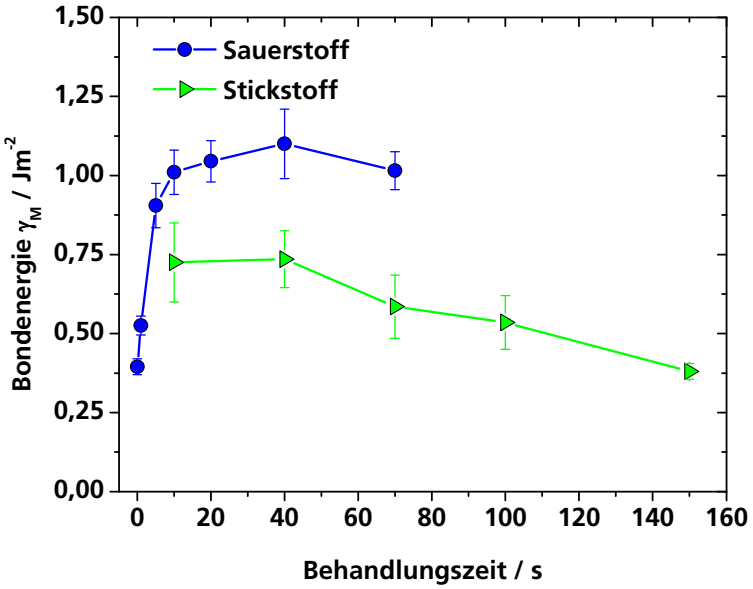


Abbildung 19: Untersuchungen zur Variation der Behandlungszeit für Sauerstoff- und Stickstoff-Plasmabehandlung; Getempert bei 120 °C, 6 h.

Anschließend wurde die Bondfestigkeit für die Stickstoffbehandlung untersucht. Dabei wurde der Parameterbereich für die Behandlungszeit unter Berücksichtigung der Ergebnisse für die Sauerstoffbehandlung angepasst. Auch für die Stickstoffbehandlung scheint eine Behandlungszeit von 40 s sinnvoll, auch wenn die maximal erreichte Bondfestigkeit kleiner ist als bei der Sauerstoffbehandlung.
Diese Behandlungszeit von 40 s wurde für alle weiteren Untersuchungen beibehalten, sofern nichts anderes vermerkt wird.

5.1.2.2 Temperatureinfluss auf die Bondfestigkeit

Ziel der weiteren Arbeiten waren Untersuchungen zur Bondfestigkeit in Abhängigkeit von der thermischen Nachbehandlung (Tempern oder Annealing). Dazu wurden Waferpaare bei verschiedenen Temperaturen für sechs Stunden getempert. Die Aufwärm- und Abkühlrampe betrug jeweils 1 K/min, wodurch die Gesamtzeit für das Tempern mit zunehmender Temperatur ansteigt.

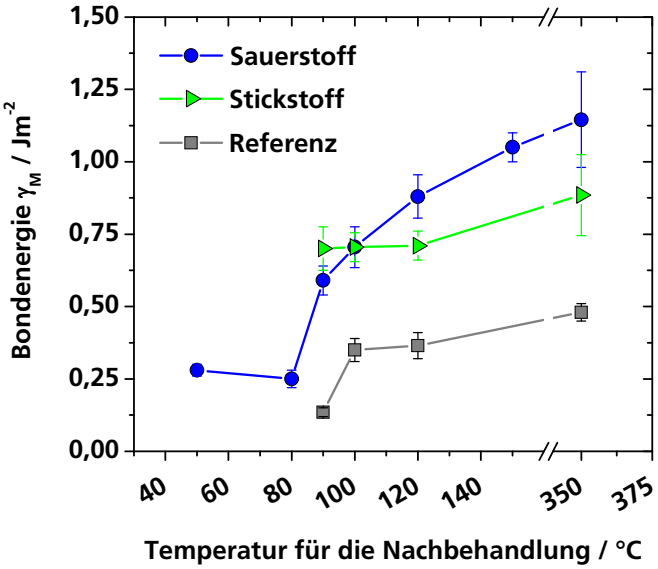


Abbildung 20: Variation der thermischen Nachbehandlung (6 h Haltezeit) für verschiedene Aktivierungen.

Wie die Abbildung 20 zeigt, liegt die Bondfestigkeit für das mit Stickstoff- und das mit Sauerstoffplasma aktivierte Waferpaar bei 100 °C Annealing-Temperatur gleich auf. Für Temperaturen über 100 °C ist Sauerstoff- und unter 100 °C Stickstoff das geeignetere Prozessgas. Dies zeigt deutlich, dass die Wahl des Prozessgases die Bondfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur beeinflusst.

5.1.2.3 Prozessgase

Wie im vorhergehenden Kapitel 5.1.2.2 gezeigt, hat das Prozessgas einen deutlichen Einfluss auf die Bondfestigkeit. Aus diesem Grund wurden in den weiteren Untersuchungen noch andere Prozessgase und Gasgemische untersucht. Für die folgenden Prozessgasvariationen wurde für das Annealing eine Temperatur von 100 °C und eine Haltedauer von sechs Stunden gewählt. Die Abbildung 21 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Prozessgase.

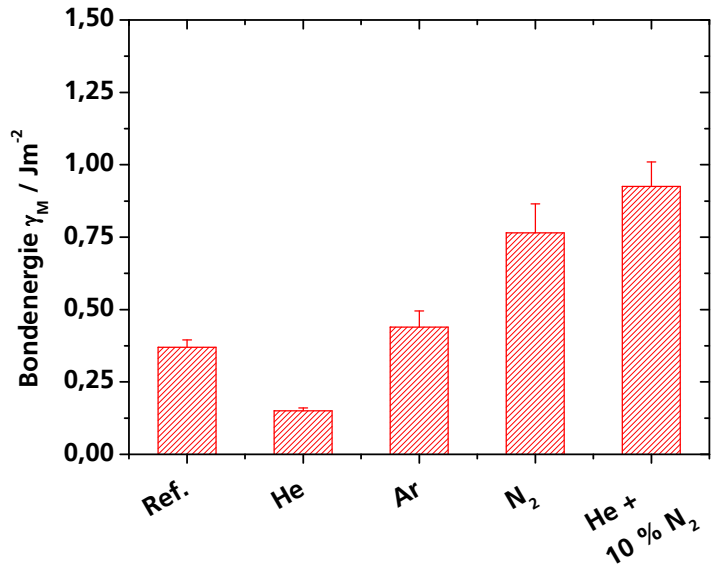


Abbildung 21: Variation des Prozessgases; Annealing: 100 °C, 6 h.

Während das Prozessgas Argon keinen signifikanten Einfluss auf die Bondfestigkeit hat, verringert Helium die Bondfestigkeit. Wie zuvor schon gezeigt, erhält man mit Stickstoff eine Erhöhung der Bondfestigkeit, die überraschenderweise für das Helium/Stickstoff-Gemisch noch höher ausfällt.
Der Einfluss von reduzierenden Prozessgasen auf die Bondfestigkeit wurde im Folgenden mit Wasserstoff- und Ammoniak-Gasgemischen untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 22 dargestellt.

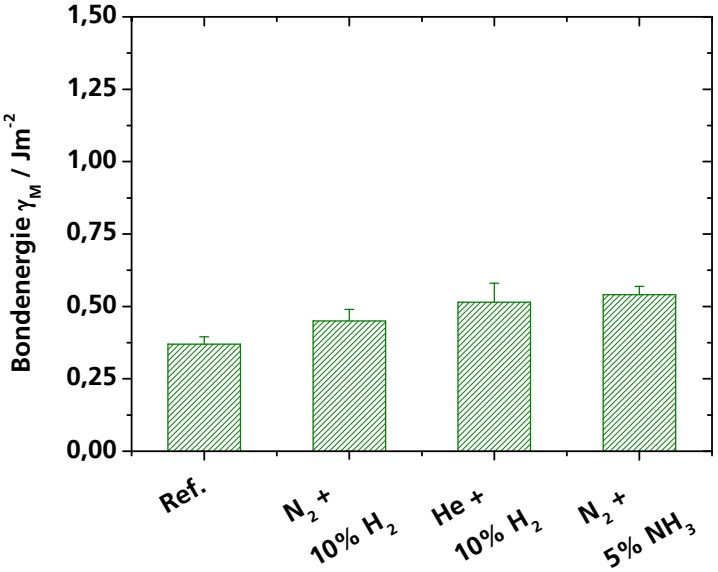


Abbildung 22: Variation mit reduzierenden Prozessgasen; Annealing: 100 °C, 6 h.

Wie man sieht, hat sich die Bondfestigkeit bei der Behandlung mit reduzierenden Prozessgasen nur geringfügig erhöht. Die Waferverbunde zeigten jedoch nach dem Tempern vermehrt Blasen im Bondinterface. Dies wird in Kapitel 5.1.10.5 näher diskutiert.
Im weiteren Verlauf wurden Untersuchungen mit oxidierenden Gasen vorgenommen. Die Wahl der Gase und Gasgemische kann der Abbildung 23 entnommen werden.

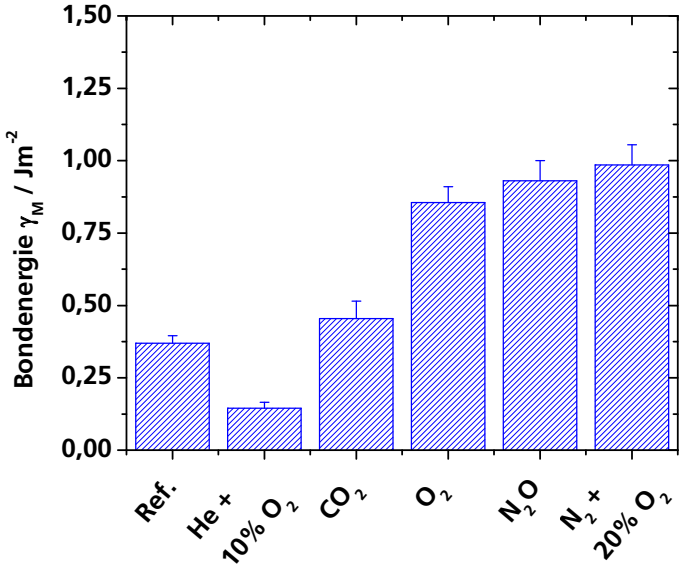


Abbildung 23: Variation mit oxidierenden Prozessgasen; Annealing: 100 °C, 6 h.

Die höchste Bondfestigkeit wurde hier mit synthetischer Luft (20 % Sauerstoff in Stickstoff) erreicht. Die Behandlung mit dem Helium/Sauerstoff-Gemisch wirkt sich hingegen negativ auf die Bondfestigkeit aus. Es stellt sich die Frage, ob das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff bei synthetischer Luft bereits optimal ist, oder ob andere Mischungsverhältnisse günstiger sind. Der Einfluss der Variation des Mischungsverhältnisses von Stickstoff zu Sauerstoff wird in Abbildung 24 gezeigt.

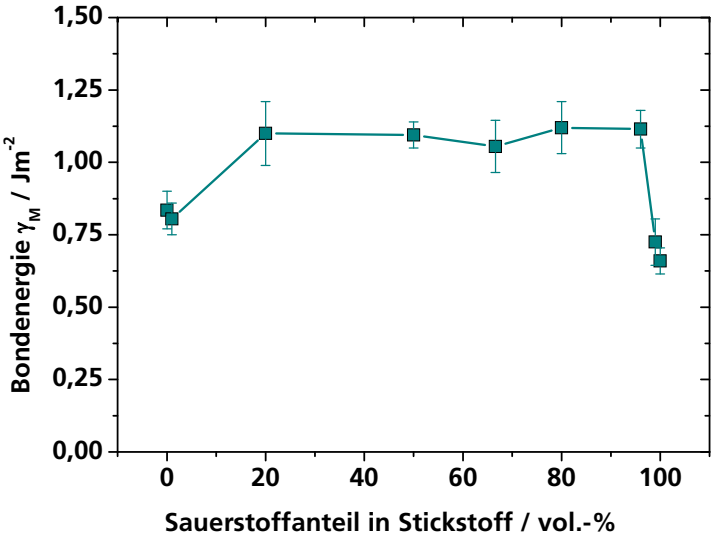


Abbildung 24: Einfluss des Mischungsverhältnisses Stickstoff/Sauerstoff im Prozessgas auf die Bondfestigkeit; Annealing: 100 °C, 6 h.

Es zeigt sich, dass Plasmabehandlungen mit Gemischen aus Stickstoff und Sauerstoff höhere Bondfestigkeiten liefern, als reiner Sauerstoff oder Stickstoff. Die Kurve zeigt zwischen 20 % und 90 % Sauerstoffanteil in Stickstoff ein ausgedehntes Plateau.
Nachfolgend wurde die Behandlung mit angefeuchteten Prozessgasen getestet. Dafür wurde das Prozessgas durch eine Gaswaschflasche mit Wasser geleitet.

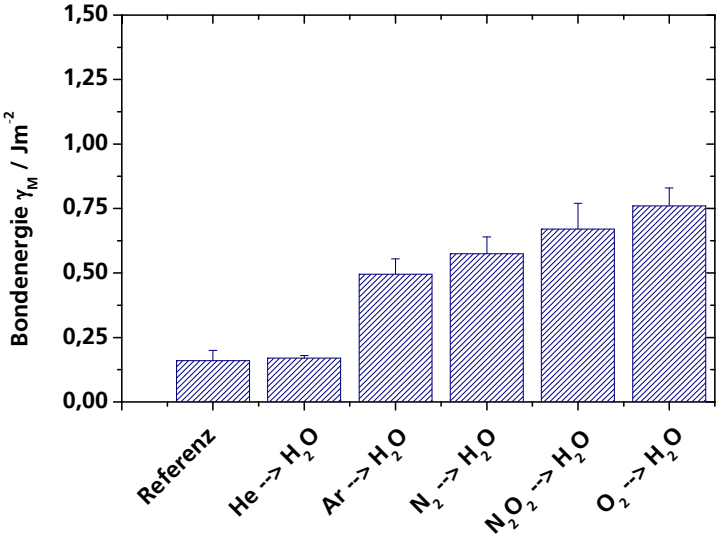


Abbildung 25. Einfluss der Feuchte von Prozessgasen auf die Bondfestigkeit; Annealing: 100 °C, 6 h.

Die Ergebnisse in Abbildung 25 zeigen, dass sich die Bondfestigkeit durch die Plasmabehandlung mit feuchten Prozessgasen erhöhen lässt. Die erreichten höchsten Bondfestigkeiten sind jedoch etwas geringer, als mit den trockenen Prozessgasen. Leider kam es auch hier zur Verstärkung der Blasenbildung. Dies wird in Kapitel 5.1.10.5 im Detail diskutiert.

5.1.3 Vergleich Behandlung eines und beider Bondpartner

Beim Fügen sehr empfindlicher Substrate kann es von Vorteil sein, wenn nur eine der zu bondenden Oberflächen mit Plasma vorbehandelt werden muss. Entsprechend wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen nur einer der Wafer des Bondpaars mit synthetischer Luft als Prozessgas aktiviert wurde.
Wie die Abbildung 26 zeigt, sind die Bondfestigkeiten für die einseitige Behandlung deutlich geringer, als wenn beide Bondpartner behandelt werden.

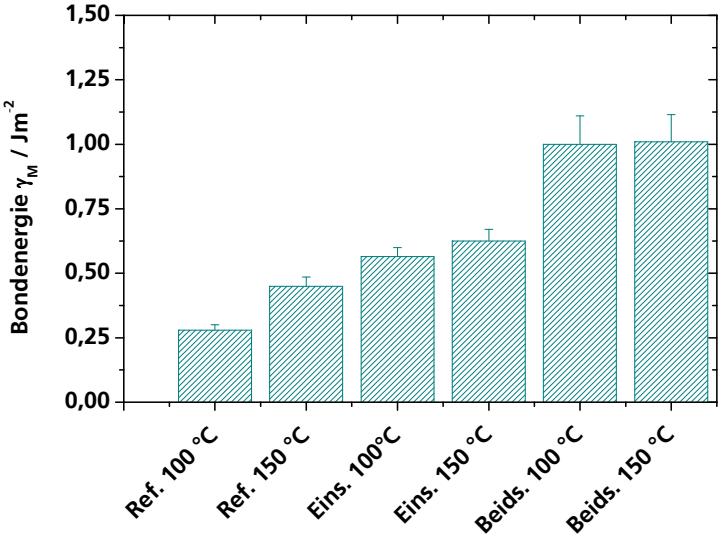


Abbildung 26: Einseitige und beidseitige Vorbehandlung der Bondoberflächen für die Plasmaaktivierung in synthetischer Luft; Annealing time: 6 h.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass nach der Plasmaaktivierung der Unterschied zwischen dem Tempern bei 100 °C und 150 °C nur gering ist. Die Temperzeit betrug jeweils sechs Stunden.

5.1.4 Sequentielle Plasmabehandlung mit verschiedenen Gasen

Ziel der Untersuchungen war es herauszufinden, ob sich die Bondfestigkeit durch sequentielles Behandeln mit verschiedenen Prozessgasen steigern lässt. Als Gase wurden Stickstoff und Sauerstoff ausgewählt und die Werte mit der Behandlung in synthetischer Luft verglichen. Die Behandlungszeit für die Plasmaaktivierung in synthetischer Luft betrug 40 s. Bei der sequentiellen Behandlung wurde mit dem ersten und dem zweiten Gas jeweils für 20 s aktiviert, so dass sich die gesamte Plasma-Behandlungszeit auf 40 s addierte. Das Annealing erfolgte wieder bei 100 °C für sechs Stunden.

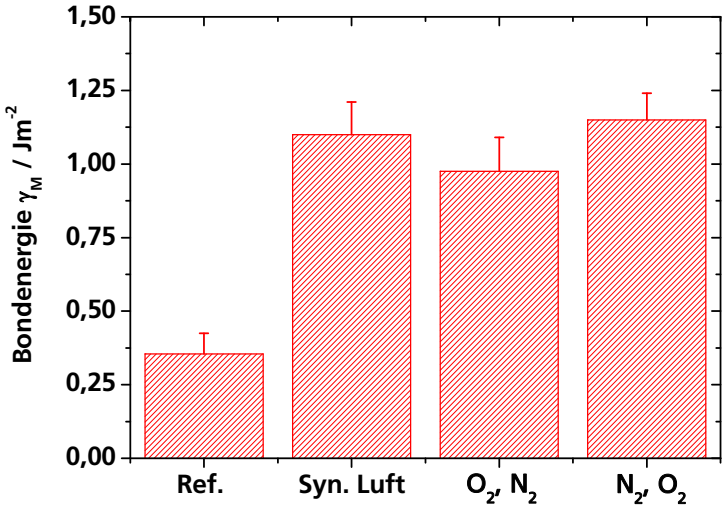


Abbildung 27: Vergleich der sequentiellen Behandlung in Stickstoff- und Sauerstoffplasma mit der Behandlung in synthetischer Luft; Annealing: 100 °C, 6 h.

In Abbildung 27 ist zu sehen, dass bei der sequentiellen Behandlung die Reihenfolge der Behandlungen nur einen geringen Einfluss hat. Bei der Sauerstoffbehandlung mit nachfolgender Stickstoffbehandlung werden etwas kleinere Bondfestigkeiten erreicht, als wenn die Behandlung erst in Stickstoff- und dann in Sauerstoffplasma durchgeführt wird. Die Bondfestigkeit von synthetischer Luft wird zwar erreicht, jedoch nicht übertroffen.

5.1.5 Einfluss des Wasserspülens nach der Aktivierung

Bei den für Siliziumwafer gezeigten Untersuchungen erfolgte nach der Plasmabehandlung stets eine Reinigung mit Megaschall und DI-Wasser im *Spin-dryer*. Dieser Reinigungsschritt trägt insbesondere dazu bei, dass etwaige Partikel direkt vor dem Bonden von den Oberflächen entfernt werden. Bei Wafern mit Strukturen ist es jedoch oft nicht möglich, diese einer feuchten Reinigung zu unterziehen. Daher wurde untersucht, ob bei einer Behandlung ohne nachträgliche Reinigung mit Megaschall und DI-Wasser vergleichbare Bondfestigkeiten erreicht werden können.

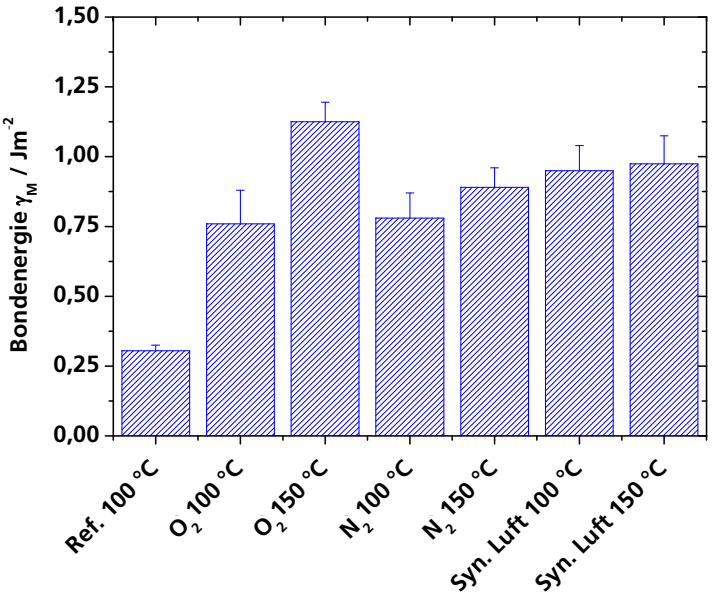


Abbildung 28: Bondfestigkeiten für verschiedene Prozessgase bei unterschiedlichen Annealing-Temperaturen ohne Wasserspülschritt nach Plasmabehandlung; Annealing time: 6 h.

Die Parameter für die Plasmabehandlung wurden wie bei den Versuchen in Kapitel 5.1.2.1 gewählt und die Ergebnisse können mit den Werten in Abbildung 20 und Abbildung 23 für die Standardbehandlung verglichen werden. Dabei zeigt sich, dass die Werte für den Prozess ohne Wasserspülen nach der Aktivierung und dem Standardprozess im Wesentlichen übereinstimmen und bei Bedarf auf die nachträgliche Reinigung mit DI-Wasser und Megaschall verzichtet werden kann. Der Prozess ohne Wasserspülen nach der Aktivierung stellt jedoch höhere Anforderung bezüglich des partikelfreien Handlings.

5.1.6 In-situ-Bondfestigkeitsuntersuchungen für verschiedene Prozessgase

Mit dem in Kapitel 4.4.1 vorgestellten Verfahren wurde die Bondfestigkeit während des Temperns charakterisiert. Es wurde der Verlauf der Bondenergie für die Plasma-Aktivierungen mit den drei verschiedenen Prozessgasen Sauerstoff, Stickstoff, synthetische Luft und die nicht aktivierte Referenz untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt. Für alle mit Plasma behandelten Proben ist die Bondenergie zu jeder Zeit höher als die der Referenz. Nach der Plasmaaktivierung in Stickstoff und synthetischer Luft steigt die Bondfestigkeit bis 100 °C nahezu stetig an, wobei mit synthetischer Luft die höheren Werte erreicht werden. Über 100 °C stagnieren die Werte. Für das in Sauerstoff aktivierte Waferpaar hingegen stagniert die Bondfestigkeit bis 100 °C nahezu, um dann bei höheren Temperaturen stark anzusteigen. Der höchste Wert wird bei der höchsten Temperatur von 200 °C erreicht. Diese Ergebnisse stimmen qualitativ mit den bei der Parameteroptimierung erhaltenen Bondfestigkeiten (siehe Kapitel 5.1.2.2) überein.

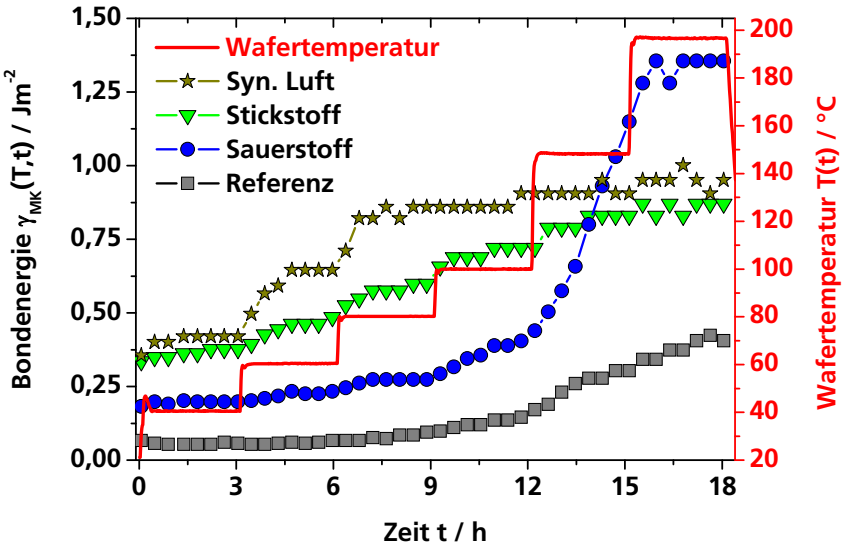


Abbildung 29: Bondenergie während des Temperns für Plasmabehandlungen mit verschiedenen Prozessgasen.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Bondenergie von der Plasmavorbehandlung beeinflusst wird. Es wurde vermutet, dass stickstoffbasierte Basen oder Säuren die Kondensation der Silanolgruppen während des Temperns katalysieren.
In dem folgenden Kapitel soll der Einfluss des Prozessgases auf die Bondfestigkeit näher untersucht werden. Ausgangspunkt der Untersuchungen ist die Vermutung, dass die Plasmabehandlung den pH-Wert an der Oberfläche der Wafer ändert und dadurch die Kondensation der Silanolgruppen katalysiert wird. Um dies zu überprüfen, wurden Wafer nach der Plasmabehandlung so nachbehandelt, dass sich der pH-Wert der Oberfläche ändert. Als Prozessgase für die Plasmabehandlung wurden wie zuvor Stickstoff, synthetische Luft und Sauerstoff gewählt.

5.1.6.1 Untersuchungen zum Einfluss physisorbierter Spezies

Zur Untersuchung der möglichen Auswirkungen von physisorbierten Spezies an der Oberfläche auf den Verlauf der Bondenergie während des Temperns wurden nasschemische Nachbehandlungen mit wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung (NH_4OH), gasförmigen Ammoniak (NH_3), Salz- (HCl) und Salpetersäure (HNO_3) durchgeführt. Für die Amoniumhydroxid-Nachbehandlung wurden die Wafer für 30 s in 32 %iger wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung eingetaucht, ohne weitere Wasserspülung trockengeschleudert und gebondet. Das Bonden erfolgte etwa fünf Minuten nach dem Trockenschleudern an Umgebungsluft.
Die Nachbehandlung mit gasförmigem Ammoniak wurde ebenfalls untersucht, um eine mögliche Auflösung der im Plasma aktivierten Oberflächenschicht in wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung zu vermeiden [58]. Die Behandlung erfolgte mit einem Gasgemisch aus 10 % Ammoniak und 90 % Stickstoff, welches ohne Zünden in die Plasmakammer gespült wurde, so dass es für 1 min über die Waferoberfläche strömte. Das Bonden erfolgte anschließend an Umgebungsluft.
Zur Überprüfung, ob sich saure stickstoffhaltige Verbindungen auf der Oberfläche bilden und die Silanolkondensation im Bondinterface während des Temperns beeinflussen, erfolgten auch Nachbehandlungen mit einer stickstoffhaltigen Säure. So ist bekannt, dass sich Salpetersäure bei Atmosphärendruck-Plasmabehandlungen an Luft bilden kann [59]. Im Gegensatz zu Schwefelsäure verdampft HNO_3 beim Trockenschleudern der Waferoberfläche, wodurch die Kontamination mit sauren Rückständen verhindert wird. Weiterhin ist bekannt, dass HNO_3 die SiO_2-Oberflächen hydrophilisiert [60]. Die Experimente wurden mit verdünnter Salpetersäure mit pH 2 durchgeführt. Das Handling war identisch wie mit den Versuchen mit der Ammoniumhydroxid-Lösung. Neben HNO_3 erfolgten identische Experimente mit verdünnter Salzsäure mit pH 2, um

den Einfluss unterschiedlicher Anionen zu studieren. Die Plasmaaktivierungen der Wafer erfolgten wie für die Versuche in der vorigen Abbildung 29.

5.1.6.1.1 Nachbehandlung für nichtaktivierte Wafer

Die für die Untersuchung verwendeten Wafer wurden wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben standardmäßig nasschemisch gereinigt, nachbehandelt und anschließend gebondet. Die Ergebnisse der *In-situ*-Messungen sind in Abbildung 30 dargestellt.

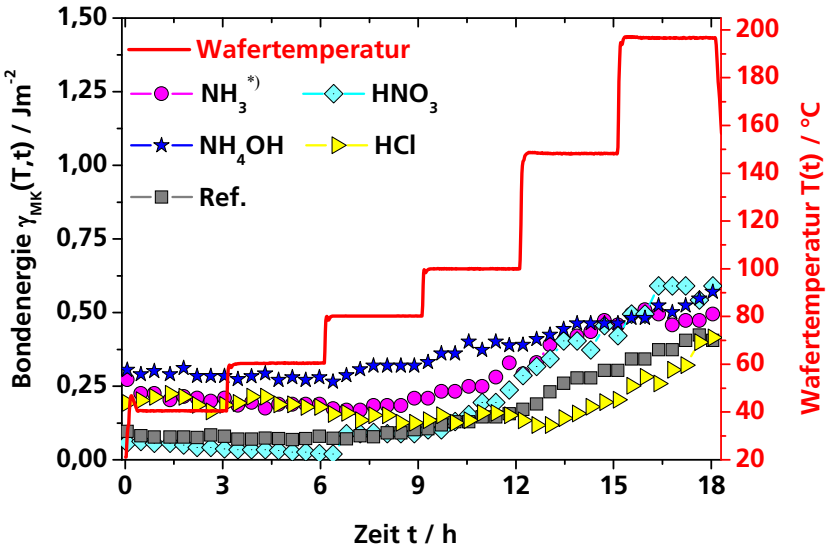


Abbildung 30: *In-situ*-Bondenergieverlauf für nicht aktivierte Wafer, welche vor dem Bonden unterschiedlich vorbehandelt wurden. *)Für das Waferpaar wurde ein leicht verändertes Temperaturprofil im Vergleich zu dem gezeigten benutzt.

Für die NH_4OH-Nachbehandlung ist die Bondenergie über dem gesamten Temperaturbereich höher als für die das Waferpaar ohne Nachbehandlung (Ref.). Der positive Effekt von NH_4OH beim Niedrigtemperatur-Bonden von nasschemisch gereinigten Wafern wurde bereits zuvor schon von Chao et al. [61] beschrieben. Ähnlich verhält es sich für das Waferpaar mit der NH_3-Begasung. Unterhalb von 150 °C erreicht die Kurve jedoch nicht die Werte, wie sie bei der nasschemischen Behandlung in NH_4OH gemessen wurden, was an dem leicht unterschiedlichen Temperaturprofil (technischer Fehler) beim Messen des Waferpaars mit der der NH_3-Begasung liegen kann. Für das Waferpaar mit NH_3-Begasung stieg die Temperatur etwas langsamer, als in der Abbildung 30 gezeigt. Kleinere Effekte wurden auch für die Nachbehandlung mit HNO_3 und HCl gefunden. Für HNO_3 stieg die Bondenergie ab 100 °C und für HCl unterhalb von 100 °C über den Wert der Referenz. Die mit den Nachbehandlungen erreichten höheren Bondenergien sind jedoch bezogen auf die meisten technische Anwendungen nicht ausreichend.

5.1.6.1.2 Nachbehandlung für mit Sauerstoffplasma aktivierte Wafer

In der folgenden Abbildung 31 sind die Ergebnisse für die Nachbehandlung der mit Sauerstoffplasma aktivierten Waferpaare dargestellt. Die stärksten Effekte zeigen sich für die mit NH_4OH und NH_3 nachbehandelten Waferpaare. Bis 150 °C sind deren Bondenergien deutlich höher, als für alle anderen Proben. Ab dieser Temperatur stagniert die Bondenergie für das mit NH_4OH behandelte Waferpaar. Das Verhalten der NH_3 begasten Probe bei 200 °C, wo die Bondenergie nach anfänglich hohen Werten abfällt, kann bisher nicht erklärt werden. Im Vergleich zur Referenz (O_2 aktiviert) ohne Nachbehandlung verringert die Nachbehandlung mit HNO_3 die Bondenergie über 150 °C deutlich. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass das Waferpaar bereits partiell zu brechen begann. Weiterhin wurden auch für Temperaturen unter 100 °C geringere Bondenergien beobachtet. Die Nachbehandlung mit HCl führte zu leicht geringeren Bondenergien im Vergleich zur Referenz für Temperaturen von unter 200 °C.

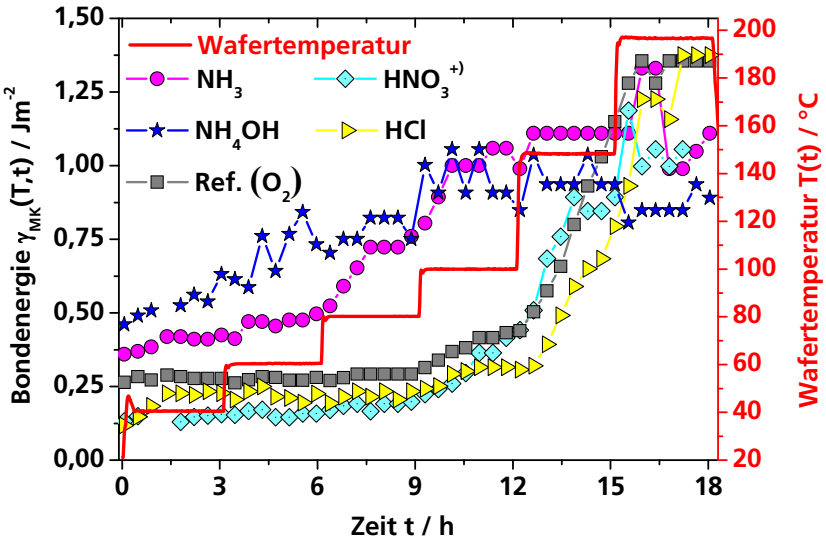


Abbildung 31: *In-situ*-Bondenergieverlauf für in Sauerstoff aktivierte Wafer, welche vor dem Bonden unterschiedlich vorbehandelt wurden. +)Das Waferpaar ist vor dem Ende der Messung gebrochen.

5.1.6.1.3 Nachbehandlung für mit Sickstoffplasma aktivierte Wafer

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der nachfolgenden Abbildung 32 dargestellt. Für die Nachbehandlungen in NH_4OH und NH_3 wurde kein signifikanter Einfluss im Vergleich zur Referenz (N_2 aktiviert) gefunden. Die Bondenergie für das Waferpaar mit HCl-Nachbehandlung zeigte für Temperaturen bis 60 °C geringere Werte. Darüber hinaus wurden für die Nachbehandlungen mit HCl und HNO_3 für Temperaturen über 80 °C verringerte Bondenergien gefunden. Die Erhöhung der Bondenergie γ_{MK} ist im Vergleich zur vorherigen Abbildung 31 auffällig gering.

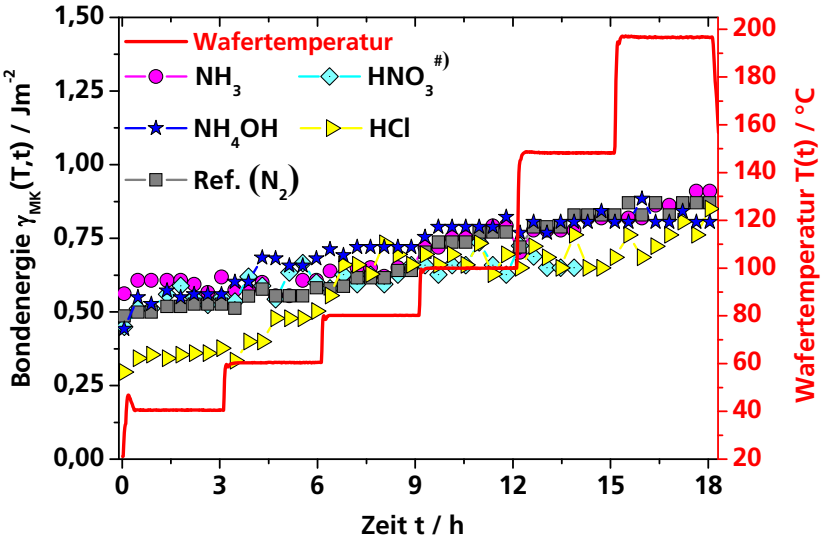


Abbildung 32: *In-situ*-Bondenergieverlauf für in Stickstoff aktivierte Wafer, welche vor dem Bonden unterschiedlich vorbehandelt wurden. #)Die Messung brach wegen technischer Probleme vor dem Ende ab.

5.1.6.1.4 Nachbehandlung für mit synthetischer Luft plasmaaktivierte Wafer

In der nachfolgenden Abbildung 33 sind die Ergebnisse der Nachbehandlung dargestellt. Für die mit NH_4OH und NH_3 nachbehandelten Waferpaare sind die Bondenergien bereits bei Raumtemperatur und 40 °C sehr hoch und steigen für höhere Temperaturen kaum an. Für die Nachbehandlung mit HNO_3 und HCl zeigen sich keine signifikanten Effekte oder Tendenzen.

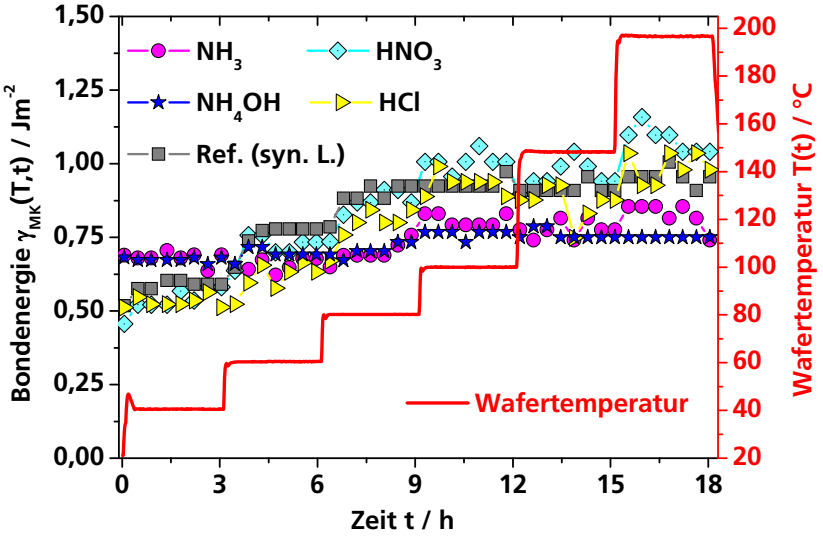


Abbildung 33: *In-situ*-Bondenergieverlauf für in synthetischer Luft (syn. L.) aktivierte Wafer, welche vor dem Bonden unterschiedlich vorbehandelt wurden.

5.1.7 Zwischentempern von behandelten Wafern

Für die folgenden Untersuchungen zum Zwischentempern wurde wegen der größeren Genauigkeit und der besseren Vergleichbarkeit γ_R gemessen. Leider war dies erst im Laufe der Arbeiten möglich, so dass bei den vorhergehenden Messungen γ_M oder γ_{MK} betrachtet wurden. Zum Vergleich wurden die im Kapitel 5.1.6 in Abbildung 29 gezeigten Messungen an neuen Wafern wiederholt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 34 gezeigt.

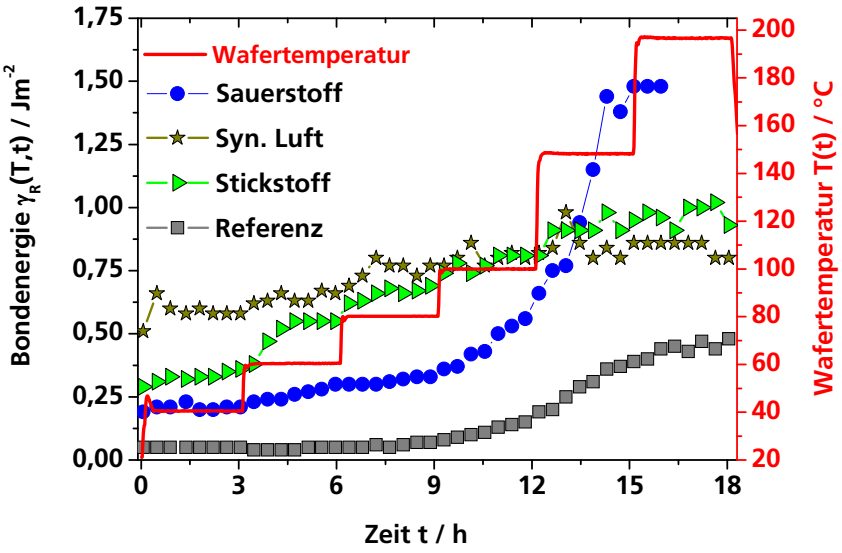


Abbildung 34: Wiederholung der *In-situ*-Bondenergiemessung für verschiedene Prozessgase mit γ_R.

Der Verlauf der Kurven in Abbildung 29 und Abbildung 34 ist im Wesentlichen gleich. Ein Teil der Unterschiede beruht auf der Berücksichtigung des Temperatureffekts durch die Korrekturkurve (siehe Kapitel 4.4.1) in Abbildung 29. Darüber hinaus ergeben sich Abweichungen durch die begrenzte Messgenauigkeit und geringe, kaum zu vermeidende Unterschiede, beim Handling der Substrate (RCA-Reinigung, Spülen, Zeitverzögerungen im Versuchsablauf, unterschiedliche Wafer-Chargen).

Durch die Plasmaaktivierung der Wafer wächst eine dünne silanolgruppenhaltige Oxidschicht auf den Bondoberflächen der Wafer [62]. Um die während der Plasmabehandlung gebildeten Silanolgruppen zu kondensieren, wurden im Folgenden die Wafer vor dem Bonden getempert. Da die Wafer nach dem Tempern nicht ausreichend hydrophil sind, um selbstständig zu bonden, erfolgte nach dem Tempern eine kurze Plasmaaktivierung mit demselben Prozessgas wie zuvor. Vor dem darauffolgenden Bonden wurden die Wafer erneut mittels Wasserspülung und Megaschall gereinigt.
Die Siliziumwafer wurden standardmäßig mit RCA gereinigt und anschließend einer Wasserspülung mit Megaschall unterzogen. Nach der Reinigung wurden die Wafer mit dem Standardprozess (40 s) im Plasma aktiviert. Die Wahl der Prozessgase fiel wie zuvor in Abbildung 34 auf Sauerstoff, Stickstoff und synthetische Luft. Im Anschluss daran wurden alle aktivierten Wafer ungebondet bei 350 °C getempert. Die Temperzeit betrug 18 Stunden. Nach dem Vortempern erfolgte für drei Sekunden eine erneute Aktivierung. Vor dem Bonden wurden die Wafer mittels Wasserspülung und Megaschall gereinigt. Das anschließende Tempern erfolgte mit dem zuvor verwendeten Stufenprofil bis 200 °C (siehe Abbildung 35).

Versuchsablauf: RCA, SD+MS, Plasma (40 s), 18 h bei 350 °C, SD+MS, Plasma (3 s), SD+MS, Bonden

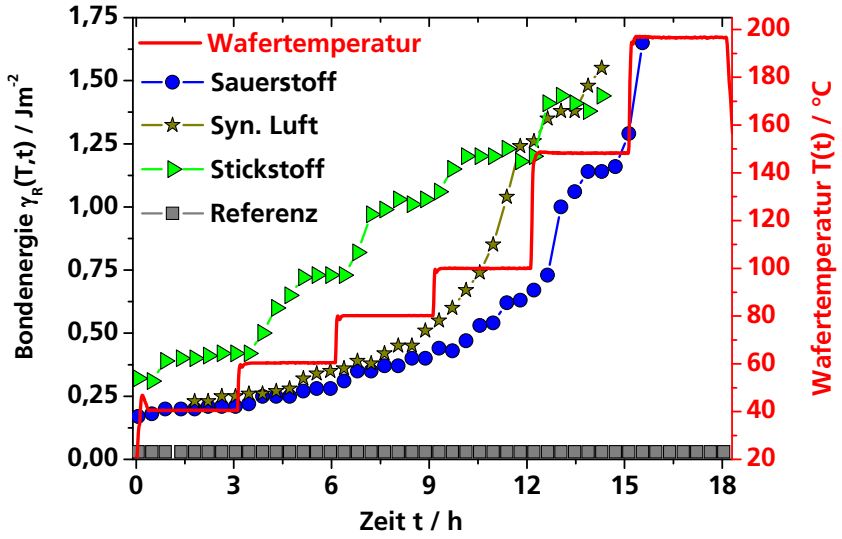


Abbildung 35: Bondenergieverlauf für Waferpaare aus vorgetemperten Wafern.

Durch das Vortempern konnte die Bondfestigkeit für alle plasmaaktivierten Waferpaare erhöht werden. So stieg die Bondenergie für die Prozessgase Stickstoff und synthetische Luft von etwa 1,0 Jm^{-2} auf 1,5 Jm^{-2} und für Sauerstoff von etwa 1,5 Jm^{-2} auf 1,65 Jm^{-2} im Vergleich zu Abbildung 34.
Die Bondenergie der Referenz war sehr niedrig, da die Silanolgruppen beim Vortempern bereits kondensierten und keine Plasmabehandlung nach dem Tempern stattfand. Für die anderen Kurven wurde der letzte *in situ* gemessene Wert als $\gamma_O(T_{max},t_{max})$ benutzt (siehe Kapitel 4.4.1).

5.1.8 Untersuchungen zur Blasenbildung

Im Kapitel 4.3.1 wurde bereits die *In-situ*-Charakterisierung der Blasenbildung im Bondinterface beschrieben. Eine ausführliche Abhandlung zur Bildung von Blasen und Strategien zur Vermeidung findet man zum Beispiel bei Fournel et al. [63]. Das Problem der Blasenbildung im Interface während des Temperns tritt insbesondere beim Bonden von Wafern mit nativem Oxid ab einer Temperatur von etwa 100 °C auf (Abbildung 36).

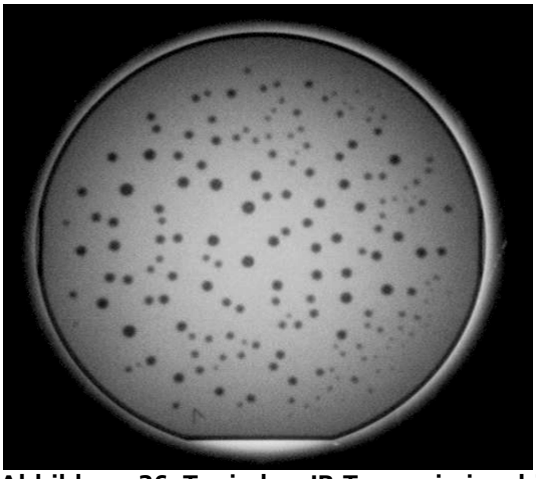
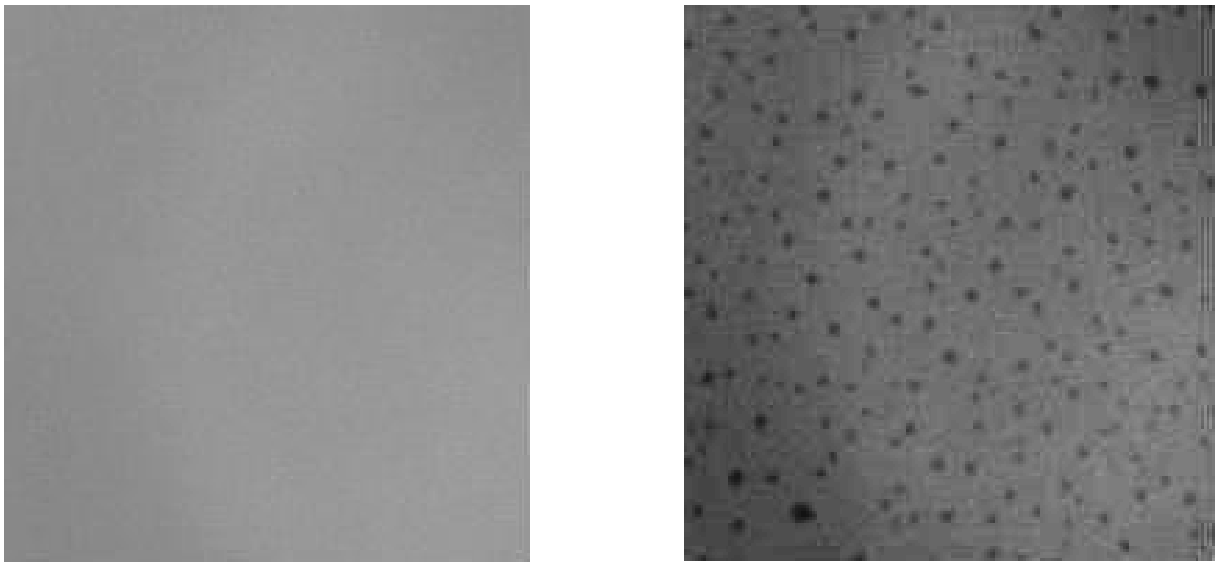


Abbildung 36: Typisches IR-Transmissionsbild nach dem Tempern bei 100 °C für Wafer mit nativem Oxid ohne Plasmavorbehandlung.

In vorhergehenden Untersuchungen mit dem scannenden Atmosphärendruck-Plasmasystem (Kapitel 4.1) wurde bereits für die Prozessgase Sauerstoff und Stickstoff festgestellt, dass diese Behandlungen die Bildung von Blasen unterdrücken können. Dass sich beim Tempern der Referenzen (Referenz = keine Plasmaaktivierung) wie erwartet stets Blasen bildeten, wird im Folgenden nicht extra erwähnt.
Bei den hier vorgestellten Untersuchungen wurde die Bildung von Blasen nach dem Tempern mittels IR-Transmissionsbilder untersucht. So zeigte sich bei der Optimierung der Plasmabehandlungszeit in Kapitel 5.1.2.1 (Abbildung 19), dass sich lediglich bei dem mit 150 s in Stickstoffplasma behandelten Waferpaar während des Temperns Blasen bildeten.
Weiterhin wurden bei der Variation von Prozessgasen in Kapitel 5.1.2.3 nach der Behandlung mit reduzierenden Gasen Blasen im Interface gefunden. Die Bondenergien der Waferpaare sind in Abbildung 22 dargestellt.



Vor dem Tempern **Nach dem Tempern**

Abbildung 37: Bildung von Blasen während des Temperns nach reduzierender Plasmabehandlung.

Die Wafer in Abbildung 37 wurden bei einer Temperatur vor nur 100 °C bei sechs Stunden Haltezeit getempert.

Auch nach der Behandlung mit angefeuchteten Prozessgasen konnte eine sehr deutliche Blasenbildung beobachtet werden. In der Abbildung 25 im Kapitel 5.1.2.3 sind die untersuchten feuchten Prozessgase mit den dazugehörigen Bondfestigkeiten dargestellt. Die Temperung erfolgte hier ebenfalls bei 100 °C für sechs Stunden.

Neben diesen zum Teil unerwarteten Ergebnissen wurden auch Versuche zur Blasenbildung an Waferpaaren vorgenommen, welche zuvor mit den optimierten Plasma-Behandlungsparametern aktiviert wurden. Hierzu wurden sieben Waferpaare identisch mittels Sauerstoffplasma aktiviert und gebondet. Anschließend erfolgte das Tempern mit einer Aufheizrampe von 2 K/min auf die jeweilige Zieltemperatur, welche für drei Stunden gehalten wurde. Die Abkühlung erfolgte durch Ausschalten des Ofens. Die Bondfestigkeiten und die Zeiten, nach denen die Bildung von Blasen beobachtet wurde, sind in der Abbildung 38 dargestellt.

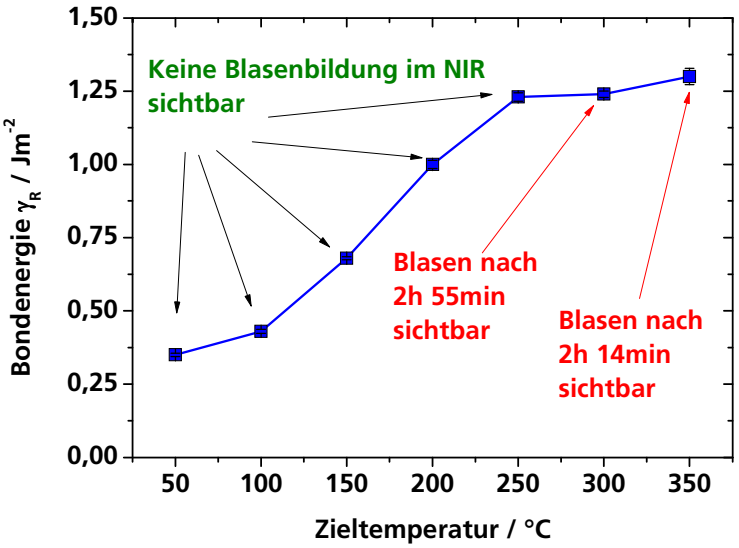


Abbildung 38: Bondfestigkeit und Blasenbildung für mit Sauerstoffplasma aktivierte Siliziumwaferpaare für verschiedene Temperaturen.

Bei den Waferpaaren, welche bis 250 °C getempert wurden, konnten nach dem Tempern keine Blasen im Bondinterface nachgewiesen werden. Bei den Temperaturen 300 °C und 350 °C begann die Blasenbildung bereits während des Temperns. Wie zuvor schon in Kapitel 4.3.1 diskutiert, nimmt die Transmission der IR-Strahlung bei diesen Temperaturen stark ab. Die in der obigen Abbildung dargestellten Zeiten können somit auch kürzer sein, da die Blasen bei diesen hohen Temperaturen nur bei entsprechender Größe detektiert werden können. Die erreichten Bondenergien sind etwas geringer als erwartet.

Für die Temperatur 350 °C wurde im weiteren Verlauf untersucht, wie sich die Bondenergie in Abhängigkeit von der Temperzeit ändert. Das Aufheizen erfolgte wieder mit 2 K/min und das Abkühlen durch Ausschalten des Ofens. Wie man der Abbildung 39 entnehmen kann, wurden Haltezeiten von 1, 3 und 10 Stunden untersucht. Die Bondfestigkeit wurde nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur gemessen. Alle Waferpaare wurden wie zuvor im Sauerstoffplasma aktiviert.

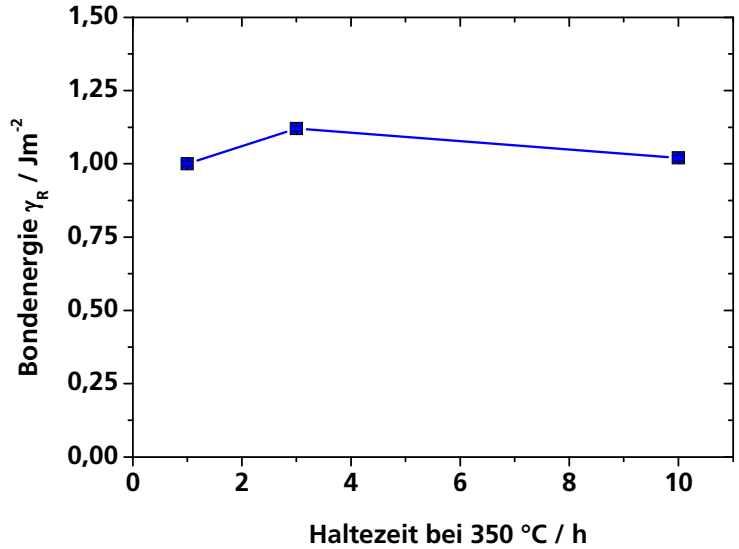


Abbildung 39: Variation der Temperzeit bei 350 °C für im Sauerstoffplasma aktivierte Waferpaare.

Wie zu erwarten, zeigten alle Waferpaare eine deutliche Blasenbildung. Die Größe der Blasen nahm mit der Temperzeit zu. Auch hier sind die erreichten Bondenergien etwas geringer als erwartet. Für drei Stunden wurden leicht höhere Bondenergien gemessen als für das Tempern mit einer und zehn Stunden.

Wie bei den Versuchen in dem Kapitel 5.1.2.3 gezeigt wurde, verstärken reduzierende Gase die Blasenbildung und führen nur zu einer geringfügigen Erhöhung der Bondfestigkeit. Die folgenden Untersuchungen sollen zeigen, wie sich eine oxidierende Plasmabehandlung vor der reduzierenden Plasmabehandlung auswirkt. Dazu wurden alle Wafer zuerst für 40 s in Sauerstoff aktiviert und anschließend mit verschiedenen Prozessgasen für 40 s erneut aktiviert. In der Abbildung 40 sind die Gase und Gasgemische hinter dem Schrägstrich aufgeführt. Beide Wafer eines Waferpaars wurden stets gleich behandelt.

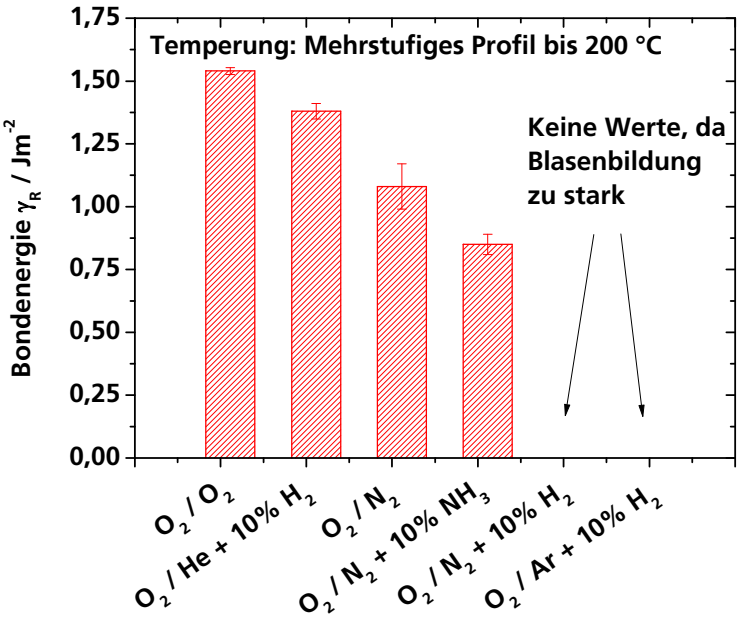


Abbildung 40: Einfluss der Voroxidation mittels Sauerstoffplasma für Plasmaaktivierungen mit verschiedenen Prozessgasen.

Das Tempern auf 200 °C erfolgte mit dem mehrstufigen Temperaturprofil, wie es zuvor für die *In-situ*-Messungen genutzt wurde. Selbst das Waferpaar, welches zweimal im Sauerstoffplasma aktiviert wurde, zeigte kleine Blasen nach dem Tempern. Die Blasenbildung war für die Aktivierungen mit O_2/N_2 und O_2/He+10 % H_2 noch ein wenig stärker. Die Aktivierung mit O_2/N_2+10 % NH_3 hingegen führte zur Bildung von vielen verhältnismäßig großen Blasen. Bei den Aktivierungen mit O_2/N_2+10 % H_2 und O_2/Ar+10 % H_2 war die Blasenbildung so stark, dass die Bondfestigkeit nicht mehr bestimmt werden konnte. Für die doppelte Plasmaaktivierung in Sauerstoff ist die Bondfestigkeit deutlich höher als bei den vorhergehenden Versuchen.
Weitere Ergebnisse zur Blasenbildung sind in dem folgenden Kapitel dokumentiert.

5.1.8.1 Ultraschallmikroskop-Untersuchungen zur Blasenbildung

In dem Kapitel 5.1.8 wurde bereits diskutiert, dass sich beim Bonden von Wafern mit nativem Oxid Blasen im Bondinterface bilden können. Die nachfolgenden Versuche sollen zeigen, wie die Bildung der Blasen beeinflusst wird, wenn ein thermisch oxidierter Wafer mit einem Wafer mit nativem Oxid gebondet wird. Für die Experimente wurden wie zuvor mittels RCA gereinigte Wafer mit nativem Oxid und je ein feucht und ein trocken oxidierter Wafer mit 150 nm Oxiddicke verwendet. Die Wafer wurden vom MPI in Halle oxidiert, wo auch die Experimente stattfanden. Die ultraschallmikroskopischen Untersuchungen an den gebondeten und getemperten Waferpaaren wurden vom MPI in Halle in Auftrag gegeben. Folgende Wafer-Kombinationen wurden untersucht:

Natives Oxid / natives Oxid
Natives Oxid / trockenes Oxid (150 nm)
Natives Oxid / feuchtes Oxid (150 nm)

Die Waferpaare wurden ohne Defekte gebondet und anschließend bei 200 °C getempert. Um einen Eindruck von dem Einfluss der Temperzeit zu bekommen, wurden die Proben nach fünf Stunden Tempern untersucht und nach weiteren fünf Stunden Tempern bei der gleichen Temperatur erneut untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

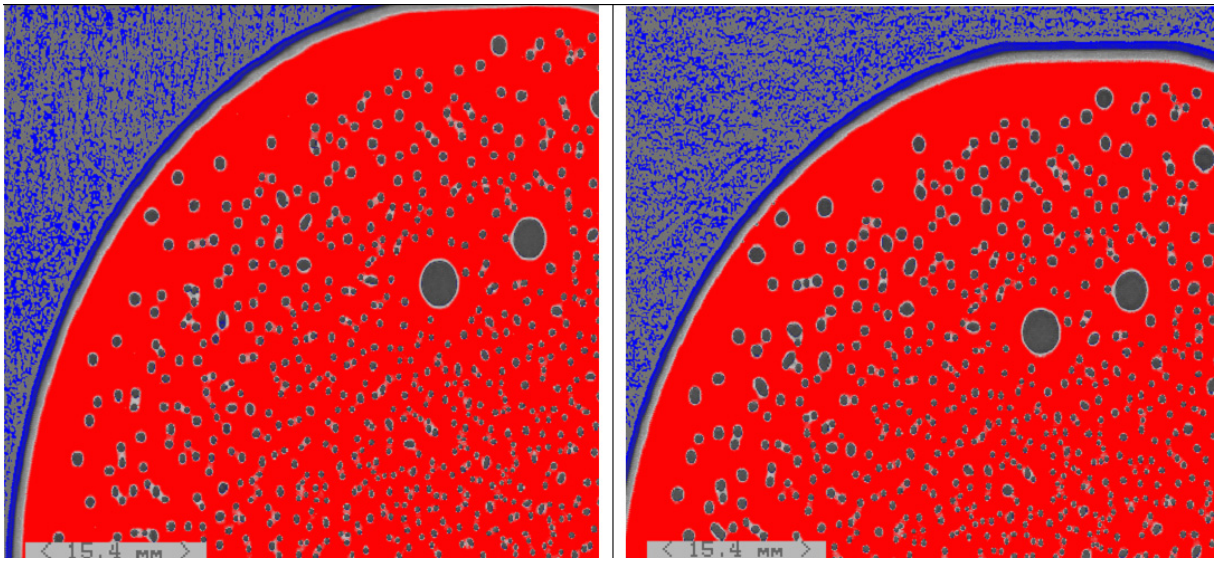


Abbildung 41: Waferpaar aus zwei Wafern mit nativem Oxid. Links: Blasenbildung nach fünf Stunden Tempern. Rechts: Blasenbildung nach weiteren fünf Stunden Tempern.

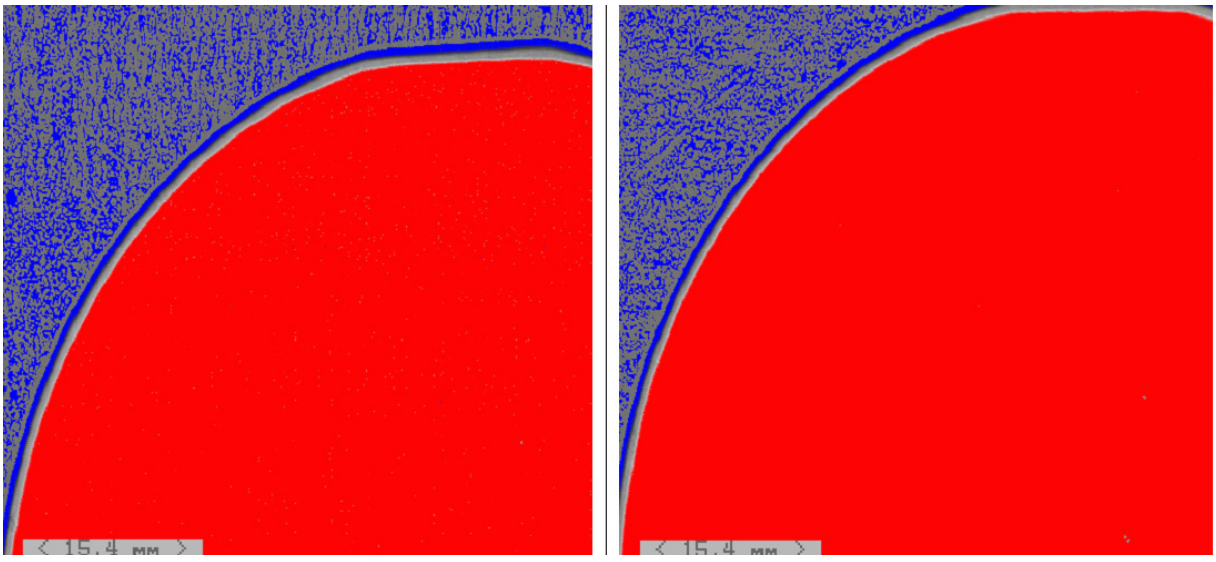


Abbildung 42: Waferpaar aus einem Wafer mit nativem und einem Wafer mit trockenem Oxid. Links: Aufnahme nach fünf Stunden Tempern. Rechts: Aufnahme nach weiteren fünf Stunden Tempern.

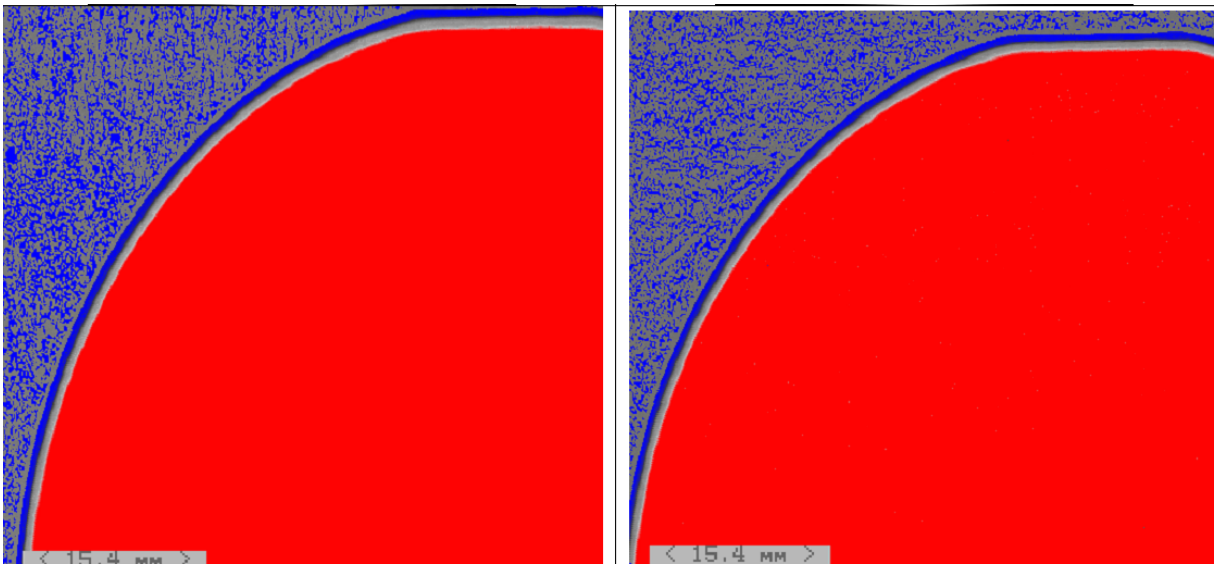


Abbildung 43: Waferpaar aus einem Wafer mit nativem und einem Wafer mit feuchtem Oxid. Links: Aufnahme nach fünf Stunden Tempern. Rechts: Aufnahme nach weiteren fünf Stunden Tempern.

Wie Abbildung 41 zeigt, bilden sich bei dem Waferpaar mit nativem Oxid bereits nach fünf Stunden sehr viele Blasen, die nach weiteren fünf Stunden Tempern nur geringfügig größer werden.
Bei den Waferpaaren mit einem oxidierten Wafer (150 nm) und einem Wafer mit nativem Oxid wird, wie Abbildung 42 und Abbildung 43 zeigen, die Blasenbildung verhindert. Auch nach zweimal fünf Stunden Tempern sind keine Blasen zu sehen.

5.1.9 Oberflächenanalytik

5.1.9.1 Untersuchungen zur Oberflächenrauheit mit dem AFM

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für das spontane Bonden von Oberflächen ist die Oberflächenrauheit. In der Abbildung 44 ist die Rauheit von Siliziumwafer-Oberflächen als isotrope *Power Spectral Density* dargestellt. Untersucht wurde als Referenz ein Siliziumwafer der aus einer frisch geöffneten Waferbox entnommen und nicht weiter behandelt wurde. Zum Vergleich wird ein Siliziumwafer gezeigt, der der gleichen Box entnommen und lediglich für zehn Sekunden im Stickstoffplasma aktiviert wurde.

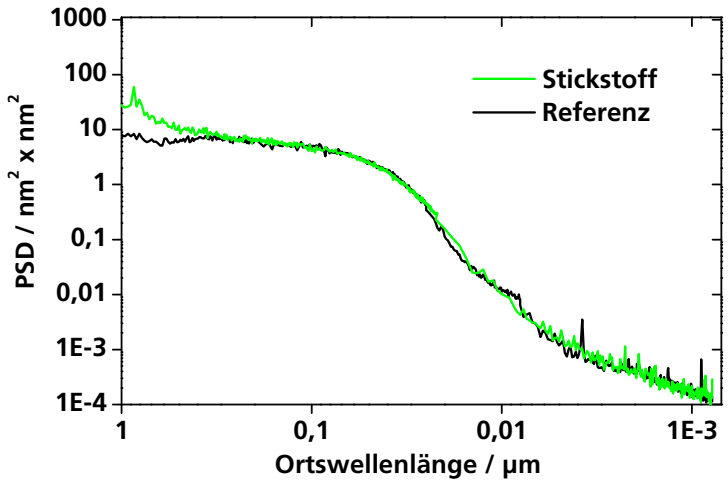


Abbildung 44. PSD-Kurven einer unbehandelten Referenz und einer mit Stickstoffplasma aktivierten Probe.

Die Parameter für die Aktivierung sind die gleichen wie bei der Untersuchung zur optimalen Behandlungszeit in Abbildung 19 in Kapitel 5.1.2.1. Bei einer Behandlungszeit von zehn Sekunden wird bereits eine deutliche Erhöhung der Bondfestigkeit erzielt. Auf die Rauheit der Waferoberfläche hat die Behandlung jedoch keinen Einfluss. Lediglich bei großen Wellenlängen von etwa 1 µm zeigt sich ein Unterschied, der jedoch nicht signifikant ist und zum Beispiel durch geringste Partikelkontaminationen verursacht werden kann.

5.1.9.2 Photoelektronenspektroskopie (XPS) an aktivierten Oberflächen

Wie zum Beispiel in der Abbildung 29 im Kapitel 5.1.6 gezeigt wurde, beeinflusst die Aktivierung von Siliziumwafern mit stickstoffhaltigen Gasen den Anstieg der Bondenergie während des Temperns. Mit XPS-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass durch die Plasmabehandlung mit stickstoffhaltigen Gasen Stickstoff an der durch das Plasma aktivierten Oberfläche adsorbiert werden kann. In der Abbildung 45 ist der Fein-Scan für den Stickstoff-N1s-Peak sowohl für die Plasmaaktivierungen mit den Prozessgasen Sauerstoff und Stickstoff als auch für das Prozessgasgemisch Stickstoff mit 4 % Sauerstoff gezeigt.

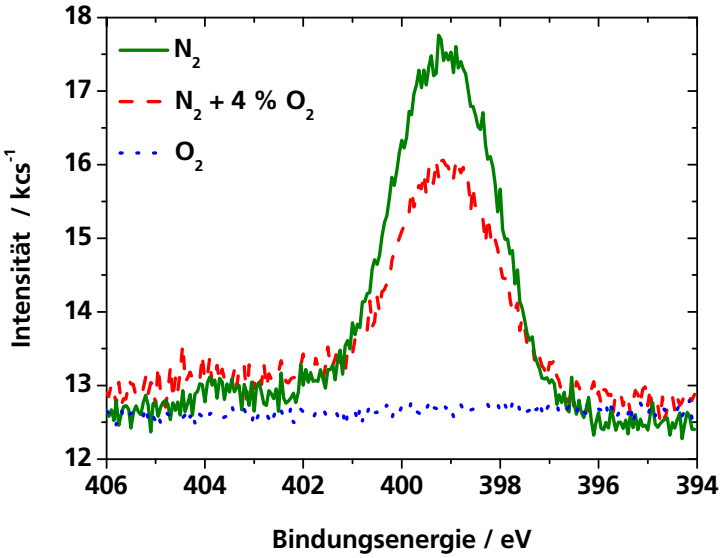


Abbildung 45: N1s-XPS-Spektren für unterschiedlich plasmaaktivierte Siliziumwafer.

Die Zugabe von Sauerstoff verringert die Menge des eingebauten Stickstoffs. Wie erwartet, wurde nach der Behandlung in Sauerstoff kein Stickstoffpeak detektiert. Eine grobe Abschätzung der Stickstoffkonzentration an der Oberfläche nach der Aktivierung in Stickstoff ergibt, dass das Verhältnis von Stickstoff/Sauerstoff kleiner als 1/10 ist. Die Bindungsenergie von 399,1 eV für den Stickstoff N1s-Peak deutet auf die Bildung von O-N(-Si)$_2$ hin, dass eine Bindungsenergie von 399,7 eV hat [64], [65]. Die Abweichung beruht wahrscheinlich auf einen geringen Anteil von N(-Si)3 mit einer Bindungsenergie von 397,4 eV – 398,4 eV.
Weitere XPS-Messungen wurden an einem mit Sauerstoffplasma aktivierten Wafer vorgenommen, der anschließend in wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung nachbehandelt wurde. Dieser offenbarte eine erhebliche Menge von auf der Oberfläche adsorbiertem Stickstoff. Die Bindungsenergie des N1s-Peak von 399,5 eV deutet darauf hin, dass auch in diesem Fall O-N(-Si)$_2$ gebildet wird. Die durchschnittliche Flächendichte von 0,3 ± 0,1 N-Atome pro Quadratnanometer entspricht etwa 7 % der Dichte der Silanolgruppen einer Siliziumoxidoberfläche [58]. Die XPS-Untersuchung fand wenige Stunden nach der Behandlung und im Vakuum statt. Das Bonden erfolgte hingegen wenige Minuten nach dem letzten Behandlungsschritt, so dass die XPS-Messung nur als untere Abschätzung gelten kann.

5.1.10 Diskussion der wichtigsten Ergebnisse

Die zuvor untersuchten Aspekte werden im Folgenden zum Teil unter neuen Überschriften zusammengefasst und diskutiert. Die Diskussion beschränkt sich dabei auf die für die praktische Anwendung und das tiefere Verständnis der Bondvorgänge relevanten Ergebnisse.

5.1.10.1 Optimierung der Behandlungsparameter

Aus vorhergehenden, hier nicht dokumentierten Untersuchungen mit dem scannenden Plasmasystem (Kapitel 4.1) ist bereits bekannt, dass insbesondere Plasmaaktivierungen mit den Prozessgasen Sauerstoff und Stickstoff für die Erhöhung der Bondfestigkeit vorteilhaft sind [42]. Entsprechend wurde als erstes der Einfluss der Behandlungszeit für diese Gase untersucht. Wie die Abbildung 19 zeigt, ist die Behandlungszeit von 40 s für beide Prozessgase optimal. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde die Behandlungszeit für die weiteren Parameteroptimierungen nicht verändert. Die ersten Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur beim Tempern in Abbildung 20 deuten bereits den später mit den *In-situ*-Messungen noch im Detail untersuchten Verlauf der Bondenergie in Anhängigkeit von der Temperatur an. Während für das mit Sauerstoffplasma aktivierte Waferpaar die Bondenergie erst ab etwa 90 °C deutlich ansteigt, hat das mit Stickstoffplasma aktivierte Waferpaar bei dieser Temperatur bereits eine hohe Bondfestigkeit erreicht, die sich hin zu höheren Temperaturen nur noch geringfügig ändert.
Die Experimente zum Einfluss des Prozessgases zeigen, dass dieser Behandlungsparameter einen sehr starken Einfluss auf die Bondverhalten hat. Die Untersuchungen erfolgten mit den Gasen Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Argon, Wasserstoff, Ammoniak, Kohlendioxid, Distickstoffoxid und Wasserdampf, welche entweder pur oder als Gasgemisch eingesetzt wurden. Die Auswahl orientierte sich zum Teil an den Beschaffungskosten der Gase und deren Gefahrenpotenzial. So wurde zum Beispiel auf fluorhaltige Prozessgase verzichtet. Aber auch ein Teil der hier verwendeten Gase wie z. B. Sauerstoff, Wasserstoff und Ammoniak erfordern besondere Vorsichtsmaßnahmen im Umgang.
Versuche mit Helium und Argon als Prozessgas sind in Abbildung 21 gezeigt. Während die Plasmabehandlung mit Argon keinen nachweisbaren Effekt zeigte, verringerte Helium die Bondfestigkeit deutlich. Das ist umso erstaunlicher, da mit dem Gasgemisch He+10 % N_2 eine höhere Bondfestigkeit erreicht wurde als mit purem Stickstoff. Die hohe Bondfestigkeit für das Prozessgasgemisch He+10 % N_2 ist wiederum ein Hinweis darauf, dass angeregte Spezies in der Entladung einen Einfluss auf das Bondverhalten haben [66].
Für gewöhnlich verhält sich Stickstoff relativ inert und geht mit anorganischen Materialien nicht so leicht Verbindungen ein. Hier erhöht es jedoch die Bondfestigkeit deutlich. Dies wird im folgenden Kapitel 5.1.10.3 noch im Detail diskutiert. Zu den inerten Gasen kann auch das reaktionsträge Kohlendioxid gezählt werden, welches, wie in Abbildung 23 zu sehen, als Prozessgas keinen signifikanten Einfluss auf die Bondfestigkeit hat. Im Gegensatz dazu erhöhen die Plasmaaktivierungen mit Distickstoffoxid und synthetischer Luft (N_2+20 % O_2) die Bondenergie deutlich. Für die hier zum Tempern verwendeten 100 °C wird sogar der Wert für Sauerstoff übertroffen. Das optimale Mischungsverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff wurde für das Tempern bei 100 °C in der Abbildung 24 untersucht. Dabei zeigt sich, dass mit den Mischungen aus Sauerstoff und Stickstoff höhere Festigkeiten erreicht werden, als jeweils mit den puren Gasen. Das Mischungsverhältnis scheint dabei keinen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis zu haben.
Während Prozessgasmischungen aus Sauerstoff und Stickstoff hohe Festigkeiten liefern, verringert die Prozessgasmischung Helium mit zehn Prozent Sauerstoff die Bondenergie bezogen auf eine unbehandelte Referenz (Abbildung 23). Dies stimmt tendenziell mit dem Ergebnis für die Aktivierung mit purem Helium überein.
In der Abbildung 22 sind die Ergebnisse für die reduzierenden Gasmischungen dargestellt. Mit allen Mischungen konnte die Bondenergie bezogen auf die Referenz nur geringfügig erhöht werden. Überraschend und auffällig ist jedoch, dass durch die Behandlung mit den reduzierenden Gasen die Blasenbildung beim Tempern stark zunahm. Der gleiche Effekt wurde für die Behandlung mit angefeuchteten Prozessgasen in Abbildung 25 gefunden. Im Gegensatz zu den

reduzierenden Gasgemischen wurden bei diesen Versuchen mit Ausnahme von angefeuchtetem Helium deutliche Steigerungen der Bondfestigkeit erreicht. Die Bildung der Blasen während des Temperns wird im Kapitel 5.1.10.5 diskutiert.
Aufgrund der Ergebnisse konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen auf die Prozessgase Stickstoff und Sauerstoff als auch auf das Prozessgasgemisch synthetische Luft. Zwar wurde auch mit der Helium/Stickstoff-Mischung ein gutes Ergebnis erzielt, jedoch wurden die Untersuchungen wegen der höheren Kosten für Helium, mit den daraus resultierenden Prozesskosten im industriellen Einsatz, nicht weiter verfolgt.

5.1.10.2 Optimierung des Prozessablaufs

Der Standardprozessablauf für die Behandlung der Wafer orientiert sich an dem etablierten Ablauf für das Bonden mit vorheriger Niederdruckplasma-Aktivierung. Der hier verwendete Standardablauf sieht wie folgt aus:

1) Nasschemische Reinigung
2) Spin-drying
3) Plasmaaktivierung beider Wafer
4) Spin-drying
5) Prebond
6) Tempern

Ausgehend von diesem Ablauf wurden Variationen im Prozessablauf vorgenommen. So wurde z. B. untersucht, wie es sich auswirkt, wenn nur einer der Bondpartner im Plasma mit synthetischer Luft aktiviert und bei 100 °C oder 150 °C getempert wird (Abbildung 26). Bei dem Tempern mit 100 °C wird gegenüber der Referenz bei der einseitigen Aktivierung eine Verdopplung der Bondfestigkeit auf etwa ~0,5 Jm^{-2} erreicht, was in etwa der Hälfte des Werts für die beidseitige Aktivierung (~1,0 Jm^{-2}) entspricht.
Für das Tempern bei 150 °C fällt der Unterschied zwischen unbehandelter Referenz mit 0,45 Jm^{-2} und einseitiger Aktivierung mit 0,63 Jm^{-2} geringer aus wie auch die Differenz zur beidseitigen Aktivierung mit 1,0 Jm^{-2}. Es konnte somit gezeigt werden, dass bereits durch die Aktivierung eines der Wafer eines Waferpaars die Bondfestigkeit erhöht werden kann. Dieses Ergebnis ist besonders dann von Interesse, wenn z. B. nur die Behandlung eines Wafers des Waferpaars möglich ist, da sich auf dem anderen Wafer sehr empfindliche Strukturen befinden, welche nicht der Plasmabehandlung ausgesetzt werden können.
Weiterhin wurde untersucht, ob es vorteilhafter ist, die Wafer erst in Sauerstoff- und dann in Stickstoffplasma oder umgekehrt zu behandeln. Diese Behandlungen wurden in Abbildung 27 mit der Aktivierung in synthetischer Luft verglichen, wobei sich zeigt, dass die sequentielle Behandlung mit Stickstoff und Sauerstoff keine Vorteile bringt. Die Kombination Stickstoff/Sauerstoff führt zu leicht höheren Festigkeiten als die Kombination Sauerstoff/Stickstoff. Bei den Behandlungen wurde drauf geachtet, dass die Gesamtzeit für die Plasmaaktivierung für alle drei Waferpaare 40 s beträgt.
Insbesondere für prozessierte Wafer mit Kavitäten kann das *Spin-drying* nach der Plasmabehandlung und vor dem Prebond problematisch sein, da sich das Wasser nur schwer aus den Kavitäten entfernen lässt oder die Wasserspülung empfindliche Strukturen auf den Wafern zerstören würde. In der Abbildung 28 wurde untersucht, welche Festigkeiten für die Plasmaaktivierung mit Stickstoff, Sauerstoff und synthetischer Luft bei dem Tempern mit 100 °C und 150 °C erreicht werden können, wenn auf das *Spin-drying* nach der Aktivierung verzichtet wird. Die Ergebnisse können mit den Werten in der Abbildung 20 und der Abbildung 23 verglichen werden. Wie zuvor schon erwähnt, kann auf das *Spin-drying* verzichtet werden. Dies zeigt, dass die Wasserspülung nach der Plasmabehandlung offensichtlich keinen Effekt auf das Bondverhalten hat. Die durch die Plasmabehandlung erzielte Oberflächenmodifizierung ist offensichtlich wasserstabil, da ohne *Spin-drying* auch keine höheren Festigkeiten erzielt wurden als mit dem *Spin-drying*.

5.1.10.3 Einfluss von chemischen Oberflächenmodifizierungen auf das Bondverhalten

Die im Kapitel 5.1.6 beschriebenen Ergebnisse für die *In-situ*-Messungen verdeutlichen den Einfluss des bei der Plasmaaktivierung verwendeten Prozessgases auf das Bondergebnis. Dabei zeigt sich, dass insbesondere die Aktivierung mit Sauerstoff als Prozessgas zu einer deutlichen Erhöhung der Bondfestigkeit führt. Ähnlich wie bei den nicht mit Plasma aktivierten Referenzen steigt die Bondfestigkeit bei Temperaturen von etwa 100 °C stark an. Die für die Sauerstoffaktivierung beobachteten Bondfestigkeiten für Raumtemperatur (0,25 Jm^{-2}) und die Temperatur, bei der die Bondenergien deutlich ansteigen, stimmen gut mit den bekannten Modellen für das Direktbonden überein. Bei diesen Modellen wird die Erhöhung der Bondfestigkeit unter 100 °C hauptsächlich der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den sich gegenüberliegenden Silanolgruppen der Substrate zugeschrieben [67], [68]. Dabei lassen sich typischerweise Bondfestigkeiten von 0,1 Jm^{-2} bis 0,3 Jm^{-2} erreichen. Oberhalb von 110 °C kann das adsorbierte Wasser aus der Grenzfläche zwischen den Substraten entweichen, wodurch sich das Silanol/Siloxan-Gleichgewicht

$$\equiv Si\text{-}OH + HO\text{-}Si\equiv \leftrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + H_2O \qquad \textbf{9}$$

zur rechten Seite verschiebt, was zu einem sprunghaften Anstieg der Bondenergie bei Temperaturen zwischen 100 °C und 120 °C führt. Im Vergleich zu den nur nasschemisch gereinigten Referenz-Waferpaaren führt die Plasmabehandlung in Sauerstoff zu einer beschleunigten Ausbildung einer hohen Siloxan-Gruppendichte, was möglicherweise durch die Porosität des im Sauerstoffplasma modifizierten Oberflächenoxids der Wafer begünstigt wird, da dadurch das Wasser leichter aus dem Bondinterface diffundieren kann [69].
Die Plasmaaktivierung in Stickstoff oder synthetischer Luft führt zu einem völlig anderen Verlauf der Bondenergie, der mit dem vorgeschlagenen Modell nicht vollständig erklärt werden kann: Die Bondenergie ist deutlich höher bei Temperaturen unter 100 °C und niedriger bei Temperaturen über 100 °C im Vergleich zu in reinem Sauerstoff aktivierten Wafern. Die XPS-Messungen in Kapitel 5.1.9.2 zeigen, dass nach der Plasmabehandlung mit stickstoffhaltigen Gasen in der behandelten Oberfläche Stickstoffatome nachgewiesen werden können. Mit Hinblick auf die geringe thermodynamische Stabilität von Siliziumnitrid und Siliziumoxinitrid bezogen auf Oxidation und Hydrolyse und in Anbetracht der geringen Stickstoffkonzentration auf der Oberfläche wird keine hohe Konzentration von Aminogruppen $\equiv Si\text{-}NH_2$ bei der Durchführung des Prebonds erwartet [70]. Es wird auch nicht davon ausgegangen, dass die relativ hohen Festigkeiten, die bei Raumtemperatur (etwa 0,5 Jm^{-2}) erreicht werden, aus der Anwesenheit von einem sehr reaktiven Siliziumoxinitrid folgen. Dies wurde von Suga et al. vorgeschlagen, um höhere Bondenergien bei Raumtemperatur nach einem reaktiven Sauerstoff-Plasmaätzen mit einer anschließenden Nachbehandlung mit Stickstoffradikalen auf der Bondoberfläche zu erklären [71]. Vielmehr wird erwartet, dass an der Bondoberfläche physisorbierte Stickstoffreste wie ≡Si-N= durch Hydrolyse wie folgt reagieren

$$\equiv Si\text{-}NH_2 + H_2O \rightarrow \equiv Si\text{-}OH + NH_3 \qquad \textbf{10}$$

und eine wichtige Rolle beim Bondprozess spielen. Diese Vermutung wird dadurch gestützt, dass sich im Sauerstoffplasma aktivierte Wafer, die anschließend mit wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung oder gasförmigem Ammoniak nachbehandelt wurden, einen ähnlichen Verlauf der Bondenergie beim Tempern zeigten, wie Waferpaare, die ohne Nachbehandlung in stickstoffhaltigen Gasen aktiviert wurden (siehe Abbildung 31 und Abbildung 29).
Der deutlichste Einfluss der Nachbehandlung wurde für die Behandlung mit wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung oder gasförmigem Ammoniak gefunden. Diese Behandlungen zeigen einen positiven Effekt auf die mit Sauerstoff aktivierten Wafer (Abbildung 31) sowie, wenn auch nicht so deutlich, auf die nicht aktivierten Wafer (Abbildung 30). Es ist sehr wahrscheinlich, dass in diesen Experimenten die Bildung von Aminogruppen an der Oberfläche ausgeschlossen

werden kann, da die Chemiesorption von Ammoniak an Silizium in der Form von ≡Si-NH_2 anstelle der bevorzugten Anlagerung von NH_3 an die Silanolgruppen der Oberfläche mittels Wasserstoffbrückenbindung oder Säure/Base-Bindung höhere Temperaturen (>673 K) erfordert [72]. Am hydroxylierten Silizium ist das über Wasserstoffbrücken gebundene Ammoniak ≡Si-OH-NH_3 im Gleichgewicht mit dem Ionenpaar $\equiv Si - O^- NH_4^+$. IR- und Protonen-Kernresonanzspektroskopie[4]-Untersuchungen von adsorbiertem NH_3 an hydroxyliertem Aerogel zeigen, dass das Verhältnis von $[NH_4^+]/[NH_3]$ etwa 0,3 beträgt und der Anteil von ≡Si-NH_2 vernachlässigt werden kann [73]. Aus diesem Grund scheinen Erklärungen des „NH_4OH-Effekts" für das Niedrigtemperatur-Direktbonden von Silizium mit Aminogruppen, wie von Chao et al. [61] vorgeschlagen, unwahrscheinlich, da sich diese instabilen Bindungen an einer hydratisierten und hydroxylierten Siliziumoxidoberfläche nicht durch einfaches Spülen in einer wässrigen Ammoniumhydroxid-Lösung oder durch Überströmen mit gasförmigem Ammoniak bei Raumtemperatur bilden. Sowohl die Plasmaaktivierung mit stickstoffhaltigen Gasen als auch die Nachbehandlung mit wässriger Ammoniumhydroxid-Lösung oder gasförmigem Ammoniak von in Sauerstoffplasma aktivierten Wafern führt zu deutlich anderen *In-situ*-Bondenergieverläufen als die alleinige Aktivierung in Sauerstoffplasma:

I) Erhöhung der Bondfestigkeit bei Raumtemperatur auf 0,5 Jm^{-2}
II) Sättigung des Anstiegs der Bondenergie beim Tempern unterhalb von 100 °C
III) Um den Faktor 0,8 bis 0,6 geringere Bondenergie nach dem Tempern auf 200 °C im Vergleich zu nur mit Sauerstoffplasma aktivierten Waferpaaren

Der Unterschied I) lässt sich mit den in der Literatur diskutierten Modellen zum Direktbonden nicht sofort erklären. Die Bondenergie von 0,5 Jm^{-2} ist deutlich höher, als man dies von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen erwarten kann (theoretisch 0,17 Jm^{-2}) [68]. Weiterhin sind Temperaturen von 100 °C bis 120 °C für die Kondensation der Silanolgruppen gemäß Gleichung 9 notwendig. Entsprechend scheint es sinnvoll, nach alternativen Bondmechanismen und -reaktionen zu schauen, welche das Verhalten derart behandelter Waferpaare beschreiben.
Ausgehend von der Ionisation der Siliziumoberflächen durch adsorbierten Ammoniak, müssen bei der Betrachtung der Adhäsionskräfte bei Raumtemperatur zwischen den gebondeten Wafern die elektrostatischen Kräfte berücksichtigt werden [74]. Eine Hypothese stammt von Michalske und Fuller [75] aus der detaillierten Diskussion über die Rolle von elektrostatischen Kräften bei der Rissheilung in Silikatglas und bezieht sich auf eine elektrostatische kationische Brückenbildung des Ammonium-Ions. Bei Wan et al. [52] findet man eine detaillierte Diskussion zur Rolle der elektrostatischen Kräfte an Oxid/Oxid-Oberflächen. Eine kationische Bindung in Silikatglas oder Muscovite-Glimmer hat Bindungsenergien in der Größenordnung 200 - 300 kJ/mol und somit nahezu um eine Größenordnung höhere Bindungsenergien als Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Silanolgruppen (25 und 40 kJ/mol für assoziierte und isolierte Silanolgruppen z. B. [68]). Bei den hier diskutierten Untersuchungen würde bereits eine Bindungsdichte von etwa 1 nm^{-2} genügen, um eine Bondenergie von 250 kJ/mol bei Raumtemperatur zu erreichen. In diesem Zusammenhang durchgeführte XPS-Untersuchungen an einem mit Sauerstoffplasma aktivierten und mit Ammoniak nachbehandelten Wafer haben eine Dichte von 0,3 nm^{-2} Stickstoffatomen auf der Bondoberfläche ergeben (siehe Kapitel 5.1.9.2). Da jedoch davon ausgegangen werden muss, dass durch die Zeit zwischen Probenpräparation und Messungen als auch durch die Messungen im Hochvakuum sich die Stickstoffkonzentration auf der Oberfläche verringert hat, kann man dieses Ergebnis nur als untere Abschätzung betrachten und von einer real höheren Dichte beim Bonden ausgehen. Der an der Oberfläche bei den XPS-Untersuchungen detektierbare Stickstoff liegt als O-N(-Si)$_2$ vor.
Gemäß der Annahme, dass für die Kondensation von Silanolgruppen zu Siloxangruppen Temperaturen von 100-120 °C notwendig sind, muss der unerwartete Anstieg der Bondenergie

[4] H-NMR

während des Temperns unter 100 °C andere Ursachen haben (Unterschied II). Mögliche strukturelle Änderungen in den Oxidschichten, welche zu stärkeren elektrostatischen Kräften zwischen den Wafern führen könnten, sollen nicht ausgeschlossen werden. Allerdings scheint es unwahrscheinlich, dass im weiteren Verlauf des Temperns auf 200 °C keine weiteren Silanolgruppen kondensieren. Aus diesem Grund wird eine ammoniakkatalysierte Reaktion in Betracht gezogen, welche die Bildung und Neuformierung von ≡Si-O-Si≡-Bindungen begünstigt, um die Ausbildung der relativ hohen Bondfestigkeiten unter 100 °C zu erklären.
Der Grund für Unterschied III) bei der Plasmabehandlung von Siliziumwafern mit stickstoffhaltigen Gasen oder bei mit Sauerstoffplasma aktivierten Wafern, welche mit Ammoniak nachbehandelt wurden, der sich in einer reduzierten Bondenergie am Ende des Tempern bei 200 °C äußert, ist nicht klar. Eine Erklärung könnte der in Kapitel 4.4.2 beschriebene Effekt sein, dass bei Anwesenheit von NH_3 ähnlich wie bei Feuchtigkeit Siloxanbindungen leichter aufbrechen. Die Anwesenheit von NH_3 oder NH_4OH im Bondinterface reduziert möglicherweise die erreichbare Dichte an Siloxanbindungen sofern die Silanolkondensation die Bondfestigkeit beeinflusst.
Die Nachbehandlung mit Salpetersäure (HNO_3) zeigte keinen deutlichen Einfluss auf die Bondenergie. In der Abbildung 30 führte die Nachbehandlung von nicht mit Plasma aktivierten Wafern zu einem leichten Anstieg der Bondenergie ab 100 °C. Im Gegensatz dazu ist eine Verringerung der Bondenergie für in Sauerstoffplasma aktivierte Wafer in Abbildung 31 bei 200 °C zu beobachten. Diese negativen Effekte für HNO_3 bei der Nachbehandlung lassen es unwahrscheinlich erscheinen, dass die Bildung von Salpetersäure während der Plasmabehandlung in synthetischer Luft der Grund für den positiven Einfluss auf die Bondenergie für Temperaturen bis 100 °C ist.
Für die Nachbehandlung mit Salzsäure wurde der geringste Einfluss, bezogen auf alle untersuchten Nachbehandlungen gefunden, außer für das nicht im Plasma aktivierte Waferpaar bis zu 60 °C. Da die Ätzrate für Siliziumoxid in HCl sehr gering ist, wird vermutet, dass der wesentliche Effekt von einer Änderung des pH-Werts an der Bondoberfläche verursacht wird.
Bei den hier vorgestellten Untersuchungen wurde kein Hinweis darauf gefunden, dass die Nachbehandlung mit Säuren wie Salz- oder Salpetersäure die Bondfestigkeit von Siliziumwafern verbessert.

5.1.10.4 Zwischentempern von behandelten Wafern

Die Untersuchungen wurden durch die Arbeiten von B. Michel angeregt, der gezeigt hat, dass ein Tempern nach der Plasmabehandlung und vor dem Bonden, gefolgt von einer sehr kurzen erneuten Aktivierung der Wafer nach dem Tempern, zu einer hohen Bondfestigkeit führt [62]. Diese Beobachtung konnte mit den Versuchen in Abbildung 35 verifiziert werden. Für alle Behandlungen wurden im Vergleich zur Abbildung 34 höhere Bondenergien erreicht. Während der Effekt für die Plasmaaktivierung mit Sauerstoff etwa 10 % beträgt, erhält man für die Prozessgase Stickstoff und synthetische Luft nahezu doppelt so hohe Festigkeiten.
Der zuvor beobachtete Effekt, dass nach der Plasmaaktivierung mit Stickstoff und synthetischer Luft über 100 °C die Festigkeiten deutlich geringer sind als für die Aktivierung in Sauerstoffplasma, tritt so nicht mehr auf. Die Bondenergie steigt, im Vergleich zu dem mit Sauerstoff aktiviertem Waferpaar, für das mit synthetischer Luft aktivierte Waferpaar etwas schneller. Beide Kurven werden von dem schnellen Anstieg für das mit Stickstoffplasma aktivierte Waferpaar übertroffen, welches bereits bei 60 °C mit etwa 0,75 Jm^{-2} eine sehr hohe Bondenergie erreicht.
Die Experimente zeigen, dass das Bondverhalten wesentlich von dem Oberflächenoxid beeinflusst wird. Wie die Ergebnisse von B. Michel zeigen, bildet sich bei der Plasmabehandlung ein zum Teil poröses silanolgruppenhaltiges Oxid an der Oberfläche, welches in der Lage ist, Wassermoleküle aus dem Bondinterface während des Temperns zu binden, welche anderenfalls die Silanolkondensation hindern würde [62]. Der Temperschritt vor dem Bonden trägt dazu bei, dass während der Aktivierung gebildete Silanolgruppen kondensieren, und dadurch die Bildung von Wasserstoff an der Grenzfläche zwischen dem kristallinen Silizium und dem Oxid während des Temperns der gebondeten Wafer verringert wird. Dies wurde jedoch bisher noch nicht weiter untersucht.

Erstaunlich ist vor allem der Verlauf der Bondenergie für das mit Stickstoffplasma aktivierte Waferpaar: Obwohl unter 100 °C bereits hohe Bondenergien erreicht werden, kommt es über 100 °C nicht zu der zuvor beschriebenen Plateaubildung. Dieses Verhalten kann mit den bisherigen Modellen zum Bondmechanismus nicht schlüssig erklärt werden.

5.1.10.5 Bildung von Blasen während des Temperns

Die Bildung von Blasen im Bondinterface beim Direktbonden von blanken Siliziumwafern ist in der Literatur umfassend beschrieben (siehe z. B. [63]). Sie beruht auf der Diffusion von an der Oberfläche adsorbierten oder während der Silanolkondensation gebildeten Wassermolekülen, welche während des Temperns zur Grenzfläche zwischen dem Oberflächenoxid und dem kristallinen Silizium diffundieren und dort mit dem Silizium unter Bildung von Wasserstoff reagieren [15].

$$\equiv Si - O + H_2O \rightarrow SiO_2 + H_2 \qquad \textbf{11}$$

Die geringe Löslichkeit von Wasserstoff in kristallinem Silizium hat zur Folge, dass sich der Wasserstoff in der Grenzfläche zwischen den Wafern in Blasen sammelt oder im Oxid gespeichert wird [76]. So zeigen die Untersuchungen mittels Ultraschallmikroskop in Kapitel 5.1.8.1, dass sich beim Bonden von Wafern mit nativem Oxid und oxidierten Wafern keine Blasen in der Grenzfläche bilden, da der Wasserstoff offensichtlich vom Oxid absorbiert wird [77].
Die von B. Michel beschriebene Oxidbildung auf den Bondoberflächen während der Plasmabehandlung beeinflusst die Bildung von Blasen somit in entgegengesetzter Weise [69], [62]:

a) Durch das Oxidwachstum werden zusätzliche Silanolgruppen im Oxid gebildet, welche während des Temperns durch Kondensation zusätzliches molekulares Wasser generieren. → Mehr Blasen
b) Die im Plasma gebildete Oxidschicht bildet zusätzliche Si-O-Si-Ringstrukturen, welche Wasserstoffatome binden können [77]. → Weniger Blasen

Da der Effekt a) zum Teil oder ganz von dem Effekt b) kompensiert wird, wurde kein linearer Zusammenhang zwischen der Blasenbildung und der Behandlungszeit bzw. der Oxiddicke gefunden. Die Beobachtungen zeigen vielmehr, dass bei hinreichend langem Tempern und hinreichend hoher Temperatur stets die Bildung von Blasen beobachtet werden kann. Dies wurde in der Abbildung 38 genauer untersucht. Während bis 250 °C innerhalb von drei Stunden keine im NIR sichtbaren Blasen gefunden wurden, treten die Blasen bei höheren Temperaturen mit zunehmender Temperatur immer schneller auf. Der Trend wird auch bei den Versuchen in Abbildung 39 bestätigt. Dies zeigt, dass die durch die Aktivierung in Sauerstoffplasma gebildete Oxidschicht die Bildung von Wasserstoffblasen im Interface anfangs deutlich reduziert, diese jedoch nicht vollständig verhindert. Mit zunehmender Temperatur und Temperzeit ist die Oxidschicht nicht in der Lage, den gebildeten Wasserstoff vollständig zu absorbieren.
Eine verstärkte Blasenbildung wurde für folgende Prozessparameter beobachtet:

- Lange Behandlungszeiten (z. B. 150 s für Stickstoffplasma)
- Reduzierende Prozessgasmischungen
- Angefeuchtetes Prozessgas

Die verstärkte Blasenbildung nach der Behandlung mit feuchten Gasen scheint leicht nachvollziehbar, da wahrscheinlich während der Behandlung mehr Silanolgruppen im Oxid gebildet werden, die während des Temperns kondensieren. Bei der reduzierenden Behandlung tritt die Blasenbildung sehr schnell und sehr stark auf, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Oxid durch die Behandlung bereits mit Wasserstoff gesättigt wird und sich ≡O_3Si-H-Gruppen bilden [77]. Es kann davon ausgegangen werden, dass die ≡O_3Si-H-Gruppen in der Lage sind,

unter Temperatureinfluss, wie bereits im Kapitel 1.3 für das hydrophobe Bonden beschrieben, Wasserstoff abzuspalten.
Dies legen auch die Versuche in Abbildung 40 nahe. Nach der oxidierenden und anschließend reduzierenden Oberflächenaktivierung zeigen die Proben eine deutliche Blasenbildung. Die Behandlung mit dem Helium/Wasserstoff-Gemisch nach der Oxidation bildet jedoch eine Ausnahme, da die Leistung für die Plasmabehandlung aufgrund der geringen Zündspannung von Helium deutlich geringer war.
Die verstärkte Blasenbildung bei langen Behandlungszeiten mit oxidierenden Gasen korreliert scheinbar mit der Zunahme der Oxiddicke. Es wird angenommen, dass das während der Aktivierung gewachsene Oxid mehr Wasser und Silanolgruppen enthält und dass es den daraus resultierenden Wasserstoff während des Temperns nicht vollständig absorbieren kann. Dies würde bedeuten, dass es von Vorteil ist, wenn man für lange Temperzeiten und höhere Temperaturen etwas geringere Behandlungszeiten wählt. Ein Modell zur Beschreibung der Blasenbildung und deren Rückbildung bei hohen Temperaturen findet man zum Beispiel bei S. Vincent et al. [17].
Mit Hilfe von ultraschallmikroskopischen Messungen in Kapitel 5.1.8.1 ist die Bildung von Blasen im Interface während des Temperns für Si-Wafer mit und ohne Oxid untersucht worden. Wie zu erwarten, bildeten sich bei den unbehandelten blanken Si-Wafern sehr viele Blasen. Bei den zwei Waferpaaren, bei denen einer der Wafer eine Oxidschicht von 150 nm aufwies, wurde die Bildung der Blasen vollständig unterdrückt.

5.1.10.6 Oberflächenanalytik

Die AFM-Messung in der Abbildung 44 zeigt, dass sich die Rauheit der Bondoberflächen durch die Plasmaaktivierung nicht erhöht. Umfangreiche Untersuchungen für mit Sauerstoffplasma aktivierte Si-Wafer mit Behandlungszeiten von bis zu 400 s wurden von B. Michel durchgeführt [69]. Auch diese Untersuchungen belegen, dass es durch die Plasmabehandlung zu keiner Erhöhung der Rauheit auf den Oberflächen kommt.
Bei den Untersuchungen zum Bonden von Siliziumwafern hat sich gezeigt, dass die Plasmabehandlung der Oberflächen mit Stickstoff oder stickstoffhaltigen Gasen das Bondverhalten der Wafer beeinflusst. Die erreichten Bondenergien und zum Teil auch die Bondenergieverläufe unterscheiden sich von den Ergebnissen für Sauerstoff oder Edelgasmischungen. Mittels XPS-Messungen in Kapitel 5.1.9.2 konnte nachgewiesen werden, dass sich nach der Plasmabehandlung mit stickstoffhaltigen Gasen bzw. Gasgemischen adsorbierter Stickstoff an den behandelten Oberflächen befindet.

5.1.11 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an blanken Siliziumwafern haben gezeigt, dass durch eine Plasmaaktivierung von 40 s mit den Prozessgasen Stickstoff, synthetische Luft und Sauerstoff die Bondfestigkeit deutlich erhöht werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Behandlung nur eines Wafers bereits eine deutliche Erhöhung der Bondfestigkeit ermöglicht. Die Spülung mit Wasser nach der Plasmaaktivierung zeigt keinen Einfluss auf das Bondverhalten, so dass auf diesen Prozessschritt bei Bedarf verzichtet werden kann.
Die *In-situ*-Bondenergiemessungen für Plasmaaktivierungen mit den drei oben genannten Gasen haben gezeigt, dass insbesondere die Behandlung mit synthetischer Luft schon bei Raumtemperatur verhältnismäßig hohe Festigkeiten von etwa 0,5 Jm^{-2} ermöglicht. Die Bondenergie steigt bei dem Tempern bis etwa 100 °C weiter an und geht dann für den untersuchten Bereich bis 200 °C in die Sättigung. Für die Aktivierung in Sauerstoff erhält man über 100 °C um bis zu 50 % höhere Bondenergien als für synthetische Luft, wodurch deutlich wird, dass die Wahl des optimalen Prozessgases von der Höhe der Temperatur für das Tempern abhängig ist. Diese Ergebnisse und die Untersuchungen zur Nachbehandlung der plasmaaktivierten Bondoberflächen lassen es unwahrscheinlich erscheinen, dass bei der Plasmaaktivierung mit stickstoffhaltigen Gasen auf den Waferoberflächen SiON-Gruppen generiert werden. Der mögliche Einfluss von Aminogruppen als auch die hypothetische Bildung von Oxinitrid auf den Bondenergieverlauf während des Temperns wurden diskutiert. Es wird angenommen, dass der auffällige

Bondenergieverlauf während des Temperns durch elektrostatische kationische Brückenbildungen von Ammoniumionen verursacht wird. Diese Hypothese wurde unter Berücksichtigung des starken Anstiegs der Bondenergie unter 100 °C und den fehlenden weiteren Anstieg bis 200 °C diskutiert.
Untersuchungen zum Zwischentempern haben gezeigt, dass das Tempern der plasmaaktivierten Oberflächen vor dem Bonden mit einer kurzen weiteren Plasmabehandlung insbesondere für die Prozessgase Stickstoff und synthetische Luft zu einer deutlichen Erhöhung der Bondfestigkeit führt. Für die Aktivierung mit dem Prozessgas Sauerstoff ist der Effekt gering.
Eine wichtige Voraussetzung für das Direktbonden von Oberflächen ist eine hinreichend geringe Rauheit, welche mittels AFM charakterisiert werden kann. Mittels AFM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Plasmaaktivierung mit Stickstoff die Rauheit der Bondoberflächen nicht erhöht.
Die Bildung von SiON auf den Bondoberflächen nach der Behandlung mit stickstoffhaltigen Gasen konnte mittels XPS nachgewiesen werden. Weiterhin wurde mit ultraschallmikroskopischen Messungen gezeigt, dass sich beim Bonden von oxidierten Si-Wafern mit blanken Si-Wafern keine Blasen im Interface bilden. Die Oxiddicke der oxidierten Wafer betrug 150 nm.
Die Bildung von Blasen im Bondinterface von blanken Siliziumwafern hat gezeigt, dass die Blasenbildung durch die Behandlung mit den Prozessgasen Stickstoff, Sauerstoff und synthetische Luft verhindert werden kann. Die optimale Behandlungszeit hängt wahrscheinlich von der Temperatur und der Temperzeit ab. Allgemein nimmt die Blasenbildung mit der Länge des Temperns und der Höhe der Temperatur zu. Behandlungen mit feuchten und reduzierenden Prozessgasen führten zu einer Verstärkung der Blasenbildung.

5.2 Prozessentwicklung für das Bonden von Siliziumwafern mit Funktionsschichten

Für die Herstellung von MEMS, Biochips, mikrofluidischen und optischen Systemen wird zum Teil das Bonden von Halbleitermaterialien mit funktionellen Schichten praktiziert. Die scannende DBD-Aktivierung von oxidierten Siliziumwafern mit Oxiddicken kleiner gleich 500 nm kann elektrische Durchschläge verursachen [78]. Nichtsdestotrotz wurden Behandlungsparameter gefunden, die die Bondfestigkeit deutlich erhöhen und eine durchschlagsfreie Behandlung ermöglichen. Neben oxidierten Siliziumwafern wurden auch Untersuchungen an Siliziumwafern vorgenommen, welche mit Siliziumnitrid, Siliziumoxinitrid und Indiumzinnoxid beschichtet waren.

5.2.1 Schädigungen von Funktionsschichten

Für die folgenden Versuche wurden Siliziumwafer thermisch trocken oxidiert. Dafür wurden die Wafer wie im Kapitel 5.1.1 vor der Oxidation nasschemisch gereinigt. Das Temperaturprofil für die thermische Oxidation wurde so gewählt, dass die angestrebten Oxiddicken erreicht wurden. Die Oxidation der Wafer wurde vom Projektpartner „Zentrum für Mikrotechnologien“ (ZfM) in Chemnitz vorgenommen. Bei den nachfolgenden Untersuchungen kamen Wafer mit Oxiddicken von 100 nm, 200 nm und 1000 nm zum Einsatz.
Durchschläge durch das Oxid können nach der Plasmabehandlung mittels eines Mikroskops mit ausreichender Vergrößerung festgestellt werden. Für die Vermeidung von elektrischen Durchbrüchen ist es von entscheidender Bedeutung, die elektrische Feldstärke im Gasspalt zwischen der Elektrode und dem Substrat möglichst gering zu halten. Dies kann durch verschiedene Maßnahmen unterstützt werden:

- Behandlung bei geringen Elektrodenspannungen (führt zu geringer Leistung bzw. Plasmadosis)
- Verringerter Elektrodenabstand (z. B. 300 µm statt 500 µm)
- Verwendung von Prozessgasen und -gasgemischen mit geringer Zündspannung (z. B. Helium und andere Edelgase bzw. Edelgasanteile)
- Verzicht auf Pulsung des Plasmas

Versuche mit dem Prozessgas Sauerstoff und den Standardparametern

Leistung:	42 W
Elektrodenabstand:	500 µm
Pulsung:	1 ms : 5 ms (on : off)
Behandlungszeit:	40 s

haben gezeigt, dass Oxiddicken größer gleich 500 nm nicht durchschlagen werden. Bei dünneren Oxiden wurden Durchschläge gefunden. Die Abbildung 46 zeigt Durchschläge in einer 300 nm dicken Oxidschicht, die mit einem konfokalen *Laser-Scanning*-Mikroskop aufgenommen wurden.

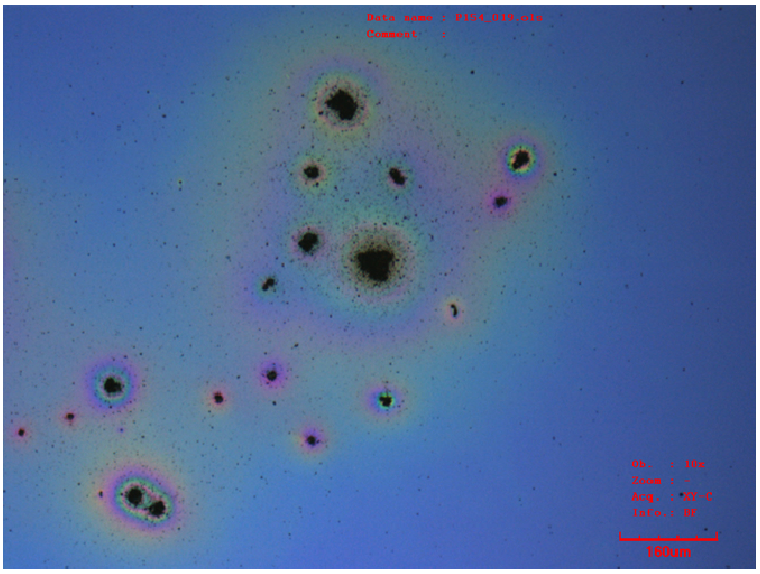


Abbildung 46: Durchschläge durch das 300 nm dicke Oxid eines Siliziumwafers betrachtet mit einem *Laser-Scanning*-Mikroskop.

Neben elektrischen Durchbrüchen, welche als große schwarze Löcher im Bild zu sehen sind, sieht man um die Durchbrüche herum auf der Oberfläche des Oxids kleine Partikel, welche beim Durchbruch des Oxids entstanden. In der folgenden Abbildung 47 ist ein einzelner Durchbruch durch eine 200 nm dicke Oxidschicht zu sehen. Das Bild wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen. Für die Plasmabehandlung wurde abweichend von den obigen Standardparametern als Prozessgas Helium und ein Elektrodenabstand von 300 µm verwendet.

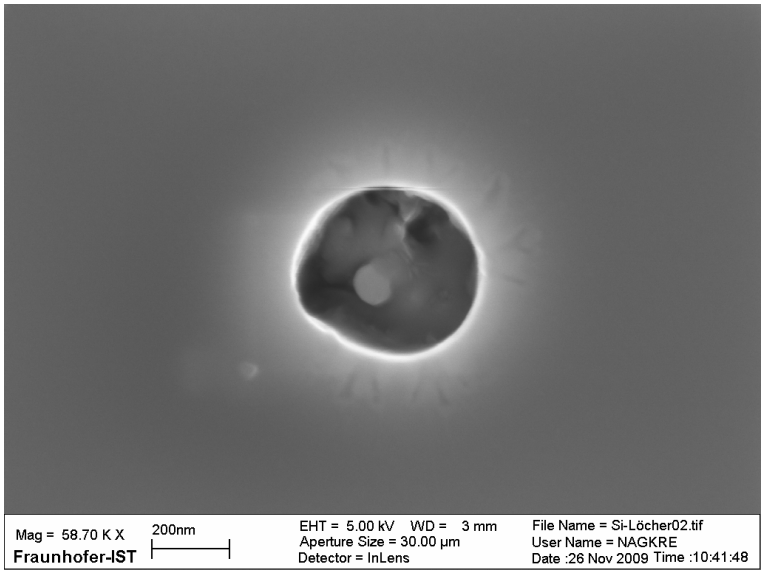


Abbildung 47: REM-Aufnahme eines *Pinholes* nach Plasmabehandlung an Si-Wafer mit 200 nm thermischen Oxid.

Der Maßstab in der obigen Abbildung zeigt, dass der Durchschlag einen Durchmesser von nur 200 nm hat. Weitere hier nicht im Detail dokumentierte Untersuchungen haben gezeigt, dass die Größe der Durchschläge mit der elektrischen Feldstärke im Gasspalt und der Oxiddicke abnehmen. Die folgende Tabelle 2 zeigt beispielhaft den Einfluss von Behandlungsparametern für die Bildung von *Pinholes*.

Tabelle 2: Beispielhafte Übersicht zu geeigneten und ungeeigneten Parametern für die *Pinhole*-freie Behandlung von Oxiden (cw: ohne Pulsung).

Oxiddicke [nm]	Prozessgas	Gasspalt [µm]	P_m [W]	gep. /cw [ms : ms]	Elektr.-Sp. [kV_{ss}]	Pinholes
1000	O_2	500	42	1 : 5	~ 10	Nein
500	O_2	500	42	1 : 5	~ 10	Nein
200	O_2	500	42	1 : 5	~ 10	Ja
200	He	500	5	1 : 5	3,3	Nein
200	He + 10% N_2	500	6	1 : 5	4,2	Nein
200	He + 10% N_2	500	30	1 : 5	13	Ja
200	He + 10% N_2	300	70	cw	10	Nein
200	He / 50% N_2	500	127	cw	9,0	Ja
200	Ar + 10% H_2	300	39	cw	4,6	Nein
200	He + 10% H_2	300	45	cw	4,0	Nein
100	Ar + 10% H_2	300	39	cw	4,6	Ja
100	Ar + 10% H_2	300	15	cw	4,0	Ja
100	Ar + 10% H_2	200	41	cw	4,6	Nein

Die Ergebnisse in der Tabelle zeigen, dass insbesondere durch den Einsatz von Edelgasen der Durchbruch der Oxide vermieden werden kann. Überraschend ist das am Ende der Tabelle aufgeführte Ergebnis für die Behandlung des 100 nm dicken Oxids. Eine Verringerung des Spaltabstandes führt hier zum positiven Ergebnis, obwohl dafür die Elektrodenspannung und somit auch die Feldstärke im Gasspalt erhöht werden muss.

5.2.2 Bonden von oxidierten Wafern

Die folgenden Untersuchungen wurden an oxidierten Siliziumwafern vorgenommen. Die Oxidation erfolgte wie zuvor beschrieben. Die Wafer wurden vor der Plasmaaktivierung standardmäßig im *Spin-dryer* mit Megaschallunterstützung gespült und getrocknet. Für die Plasmabehandlung wurden die zuvor ermittelten Behandlungsparameter gewählt, so dass es nicht zu Durchschlägen der Oxidschicht kam. Nach der Plasmaaktivierung wurden die Wafer an Umgebungsluft gebondet.

Versuchsablauf:	SD+MS, Plasma, SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	40 s

Für die Untersuchungen in der folgenden Abbildung 48 wurden Wafer mit 200 nm Oxiddicke (beide Bondpartner) verwendet.

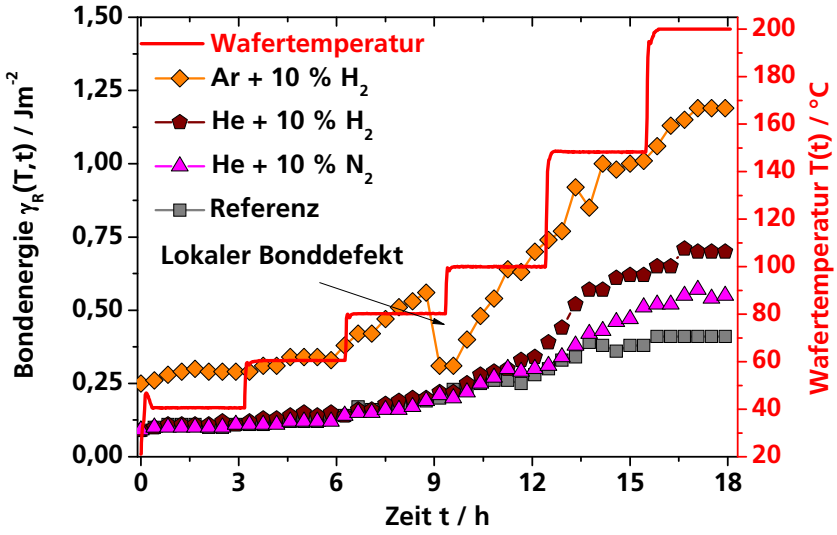


Abbildung 48: Einfluss der Prozessgasvariation auf die Bondenergie für das Bonden von oxidierten Siliziumwafern (Oxiddicke 200 nm).

Die höchsten Bondenergien wurden für die Behandlung mit dem Argon/Wasserstoff-Gemisch gefunden. Die Bondenergien übersteigen die der Referenz um etwa das Dreifache. Die Behandlung mit dem Helium/Stickstoff-Gemisch zeigt hingegen erst ab 150 °C einen geringen Effekt.

Wie im vorigen Kapitel 5.2.1 bereits diskutiert, werden Oxide mit einer Dicke von 1000 nm auf Siliziumwafern bei der Plasmaaktivierung nicht durchschlagen. Bei den folgenden Untersuchungen wurde dies ausgenutzt und Wafer mit und ohne Oxid wurden mit den Standardparametern für Wafer mit nativem Oxid behandelt. Wie zuvor wurden die Wafer vor und nach der Plasmaaktivierung im *Spin-dryer* gespült und getrocknet. Die Wafer mit nativem Oxid wurden vorher, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, nasschemisch mittels RCA-Reinigung behandelt. Für das Tempern wurde das gleiche Temperaturprofil wie bei den *In-situ*-Messungen in der vorigen Abbildung 48 verwendet. Die Bondenergie wurde jedoch nur nach dem Tempern bei Raumtemperatur gemessen.

Versuchsablauf: (RCA für Si blank) SD+MS, Plasma, SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit: 40 s

In der folgenden Abbildung 49 sind die Ergebnisse dargestellt. Die oxidierten Wafer sind mit [SiO_2] und die nicht oxidierten Wafer mit [Si] symbolisiert. Das Behandlungsgas wird jeweils hinter der Tilde angegeben.

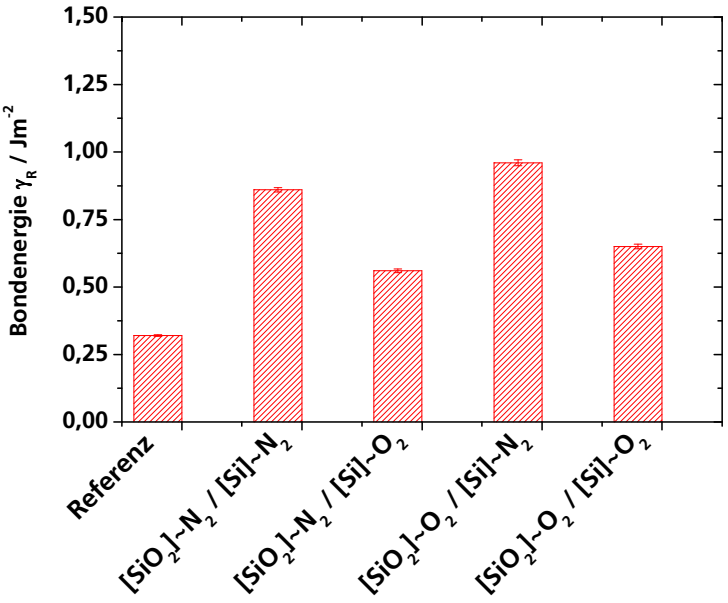


Abbildung 49: Bonden thermisch oxidierter Si-Wafer (1000 nm Oxid) mit Si-Wafern mit nativem Oxid.

Die Bondfestigkeiten sind etwas geringer, als man es z. B. für blanke Wafer ohne Oxid erwarten würde. Bei den hier untersuchten Kombinationen erweisen sich die zwei Varianten, bei denen der blanke Siliziumwafer mit Sauerstoff aktiviert wurde, als die mit den geringsten Bondenergien. Wird der blanke Si-Wafer hingegen mit Stickstoff aktiviert, steigert das die Bondfestigkeit deutlich.

5.2.3 Siliziumhaltige Funktionsschichten

Das Bondverhalten von siliziumhaltigen Funktionsschichten wurde an mit Siliziumnitrid und mit Siliziumoxinitrid beschichten Siliziumwafern untersucht. Dafür wurden die Wafer mit einem PE-CVD- (plasma enhanced chemical vapour deposition) und einem LP-CVD- (low pressure chemical vapour deposition) Prozess mit Siliziumnitrid (SiN) als auch mit dem PE-CVD-Verfahren mit Siliziumoxinitrid beschichtet. Die Schichtdicke betrug jeweils 100 nm. Die Beschichtung der Wafer erfolgte mittels Standardprozessparameter bei dem Projektpartner „Institut für Mikrosensorik und Photovoltaik“ GmbH (CiS) in Erfurt.
Bei den Versuchen wurden blanke Siliziumwafer gegen die Wafer mit Funktionsschichten gebondet. Zuerst wurde das Bondverhalten der Waferpaare ohne Plasmabehandlung untersucht.

Versuchsablauf: SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit: 40 s

Die Ergebnisse sind der folgenden Abbildung 50 dargestellt.

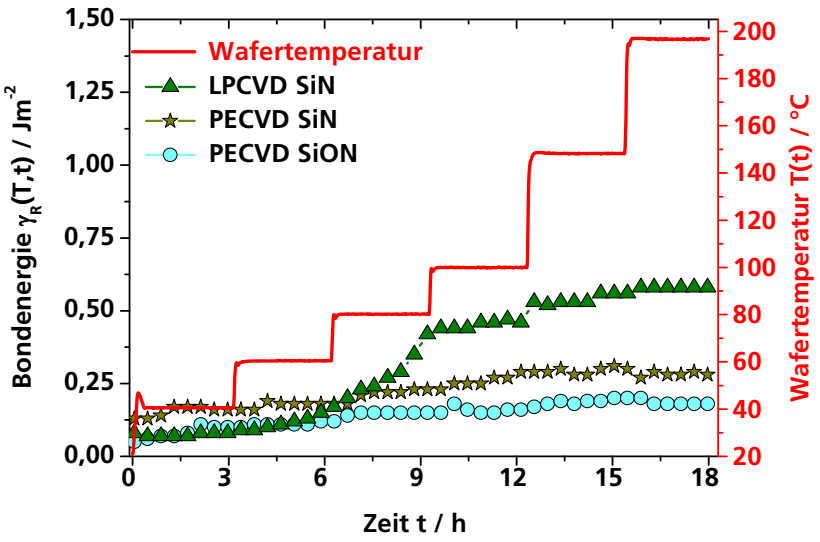


Abbildung 50: Blanke Wafer gebondet mit Wafern mit Funktionsschichten, ohne Plasmaaktivierung.

Die erreichten Bondenergien sind relativ gering. Für die Waferpaare mit PECVD-beschichteten Wafern wurden kaum Steigerungen der Bondfestigkeit erreicht.
Weitere Untersuchungen erfolgten zur Plasmaaktivierung der Bondoberflächen. Die Wafer wurden vor der Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung standardmäßig mit dem *Spin-dryer* und Megaschallunterstützung gespült und getrocknet. Für die Plasmabehandlung der Wafer mit Funktionsschichten wurden die zuvor ermittelten Behandlungsparameter wie bei den oxidierten Wafern gewählt, so dass es nicht zu Durchschlägen der Funktionsschichten kam. Als Prozessgas wurde Helium mit 10 % Stickstoff verwendet. Die Aktivierung der blanken Siliziumwafer erfolgte in Sauerstoff mit den Standardparametern für Wafer mit natürlichem Oxid. Nach der Plasmaaktivierung wurden die Waferpaare an Umgebungsluft gebondet.

Versuchsablauf:	SD+MS, Plasma, SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	40 s

Die Ergebnisse zeigt die folgende Abbildung 51.

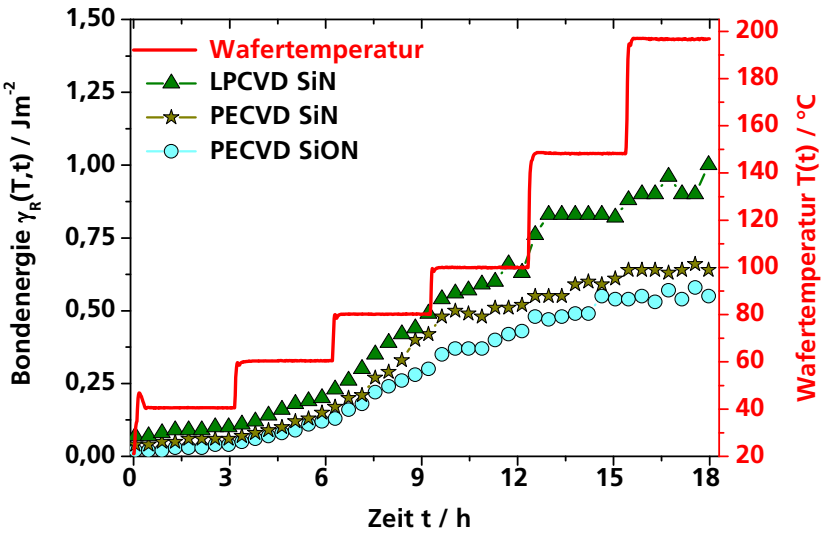


Abbildung 51: Blanke Wafer gebondet mit Wafern mit Funktionsschichten, mit Plasmaaktivierung.

Die Plasmaaktivierung führt bei allen Funktionsschichten zu einem deutlichen Anstieg der Bondfestigkeit.

5.2.3.1 Messung der Oberflächenrauheit mittels AFM

Für die in Kapitel 5.2.3 untersuchten Wafer mit siliziumhaltigen Funktionsschichten wurde die Rauheit bestimmt. In der Abbildung 52 sind die Rauheitswerte als R_q (quadratische Rauheit) für drei verschiedene Scanlängen des AFM angegeben.

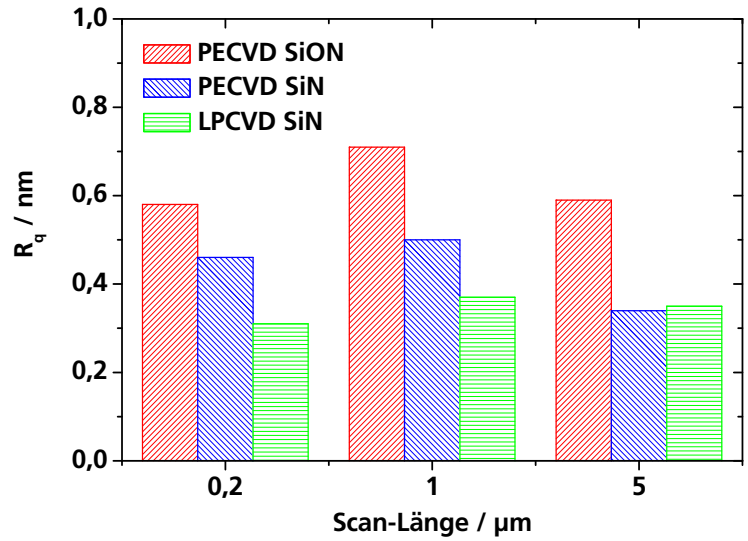


Abbildung 52: Rauheit für Wafer mit siliziumhaltigen Funktionsschichten.

Die LPCVD-Schicht zeigt die geringste Rauheit, während die mit dem PECVD-Verfahren abgeschiedenen Schichten deutlich rauer sind. Die höchste Rauheit wurde für die Siliziumoxinitrid-Beschichtung gefunden.

5.2.4 Transparent leitfähige Funktionsschichten

Weitere Untersuchungen wurden mit der optisch transparenten und elektrisch leitfähigen Beschichtung Indiumzinnoxid auf Siliziumwafer vorgenommen. Derartige Beschichtungen werden zum Beispiel bei der Herstellung von optischen Bauelementen wie LEDs oder auch zum niederohmigen Verbinden leitfähiger Substrate mittels Bonden eingesetzt.
Die für die Versuche verwendeten Wafer wurden standardmäßig mit dem *Spin-dryer* und Megaschallunterstützung gespült und getrocknet. Auf eine nasschemische Reinigung wurde verzichtet. Anschließend wurde mittels *high-power impulse magnetron sputtering* (HIPIMS) eine nur 5 nm dicke ITO-Schicht auf die Si-Wafer aufgebracht. Elektrische Messungen lassen vermuten, dass dabei das natürliche Oxid der Siliziumwafer aufgrund des hohen gepulsten Stroms durchkontaktiert wurde. Die ITO-Schichtdicke wurde möglichst gering gewählt, um die Rauheit der Bondoberflächen nicht weiter zu erhöhen und den elektrischen Widerstand gering zu halten.
Die Beschichtung der Wafer erfolgte beim Projektpartner „Institut für Oberflächentechnik“ der Technischen Universität Braunschweig.
Für die Plasmabehandlung wurden die gleichen Prozessparameter wie für Siliziumwafer mit natürlichem Oxid verwendet. Als Prozessgas kam Stickstoff mit 10 % Wasserstoff zum Einsatz. Die Wasserspülung mit Megaschallunterstützung und anschließendem Trockenschleudern erfolgte vor und nach der Plasmabehandlung.

Versuchsablauf:	SD+MS, ITO-Besch., SD+MS, Plasma, SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	40 s

In der folgenden Abbildung 53 sind die Ergebnisse dargestellt.

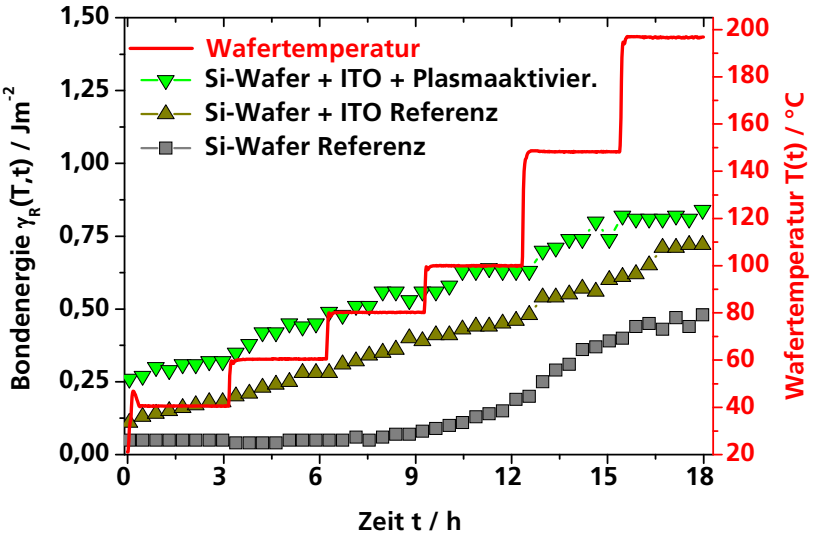


Abbildung 53: Vergleich der Bondenergien für mit ITO beschichtete Wafer mit einem Waferpaar ohne ITO-Beschichtung und ohne Plasmaaktivierung.

Die ITO-Beschichtung hat die Bondfähigkeit der Wafer nicht beeinträchtigt und die Plasmabehandlung scheint die Bondfestigkeit sogar noch etwas zu erhöhen. Auffällig ist, dass die Bondfestigkeit für die mit ITO beschichteten Si-Wafer nahezu linear mit der Zeit ansteigt.
Für weitere Untersuchungen wurde die Bondfestigkeit für Wafer untersucht, bei denen vor der ITO-Beschichtung das natürliche Oxid durch einen *HF-dip* (kurze Behandlung mit Flusssäure) entfernt wurde. Durch die Entfernung der Oxidschicht kann der elektrische Übergangswiderstand zwischen den Wafern möglicherweise weiter verringert werden. Für den *HF-dip* wurden die Wafer für 30 s in einprozentiger HF-Lösung geätzt und anschließend mit Wasser gespült. Danach wurden die Wafer etwa innerhalb einer Stunde, wie zuvor beschrieben, mit ITO beschichtet und mit verschiedenen Prozessgasen aktiviert. Auch hier wurden die gleichen

Parameter wie bei der Behandlung von Wafern mit natürlichem Oxid verwendet. Die Wasserspülung mit Megaschallunterstützung und anschließendem Trockenschleudern erfolgte vor und nach der Plasmabehandlung.

Versuchsablauf:	SD+MS, *HF-dip*, SD+MS, ITO-Beschichtung, SD+MS, Plasma, SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	40 s

Die folgende Abbildung 54 zeigt die Ergebnisse.

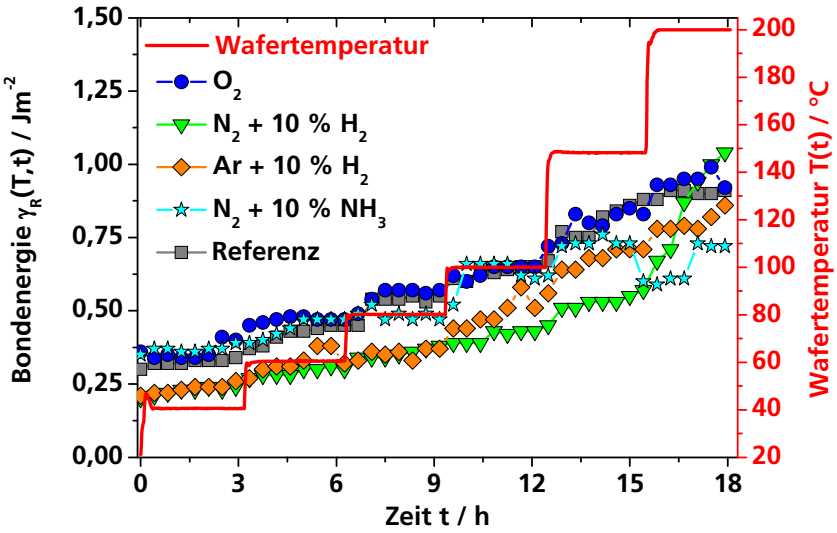


Abbildung 54: Einfluss der Prozessgasvariation auf die Bondenergie für mit ITO beschichtete Siliziumwafer, bei denen vor der Beschichtung das Oxid entfernt wurde.

Durch die Entfernung des Oxids vor der ITO-Beschichtung wird das Bondverhalten nicht sichtbar beeinflusst, allerdings scheint sich die anschließende Plasmabehandlung nicht mehr positiv auf die Bondfestigkeit auszuwirken. Der Grund für diesen Effekt ist bisher noch nicht weiter untersucht wurden.

5.2.5 Diskussion

Wie die Untersuchungen zur Behandlung der dielektrischen Funktionsschichten auf leitfähigen bzw. halbleitenden Substraten gezeigt haben, können dünne Schichten bei ungünstigen Prozessparametern elektrisch durchschlagen werden. Derartige Durchschläge treten dann auf, wenn eine raumladungsbeschwerte Entladung, d. h. ein räumlich begrenzter Überschuss negativer oder positiver Ladungsträger, vorliegt. Bei steigendem elektrischen Feld ist der Übergang von der Townsend-Entladung (raumladungsfreie Entladung) zur *Streamer*-Entladung (raumladungsbeschwerte Entladung) durch eine oder mehrere Elektronenlawinen (normalerweise beginnend mit 10^8 Elektronen) gekennzeichnet. Dies führt zu hohen elektrischen Feldern in der Umgebung der Lawine. Während sich die verhältnismäßig gut beweglichen Elektronen im Lawinenkopf konzentrieren, bleiben die relativ unbeweglichen positiven Ionen im Lawinenschwanz zurück. Der Durchmesser des Lawinenkopfs wächst mit der zurückgelegten Strecke an. An dem Lawinenkopf ergibt sich eine Erhöhung der Feldstärke gegenüber dem homogenen Grundfeld im Gasspalt [31]. Trifft ein Streamer auf eine zu behandelnde Oberfläche, kann es durch die hohen Feldstärken am Lawinenkopf zu lokalen Feldstärkeüberhöhungen kommen, welche auf dünnen dielektrischen Schichten Durchschläge verursachen (Abbildung 47). Durch Photoionisation werden in der Umgebung einer *Streamer*-Entladung häufig weitere *Streamer* induziert, was zu einer lokalen Häufung von Durchschlägen in den Funktionsschichten, wie in Abbildung 46 zu sehen, führen kann. Mit den Edelgasen Helium und Argon kann die hier verwendete

Barrierenentladung bei Atmosphärendruck im Townsend-Bereich betrieben werden. Neuere Untersuchung von Duan et al. zeigen, dass dies jedoch nicht für Stickstoff, Sauerstoff und synthetische Luft gilt, da die Elektronenvervielfachung bei diesen Gasen sehr empfindlich auf die Elektrodenspannung reagiert und der Übergang zur *Streamer*-Entladung abrupt einsetzt [79]. Gemäß diesen Bedingungen wurden, wie in der Tabelle 2 gezeigt, für die Behandlungen der dünnen Oxide die Parameter für den Einsatz von Edelgasmischungen optimiert. Wie zuvor ausgeführt, nimmt die Feldstärke im Lawinenkopf mit der zurückgelegten Entfernung zu. Entsprechend vorteilhaft wirkt sich eine Verringerung des Elektrodenabstandes bei der Behandlung aus. Dies gilt auch dann, wenn sich dadurch die Zündfeldstärke und somit das elektrische Feld im Spalt während der Behandlung erhöht, sofern kein Übergang zur *Streamer*-Entladung erfolgt. Hier nicht dokumentierte vorangegangene Untersuchungen an Gläsern hatten gezeigt, dass insbesondere reduzierende Behandlungen dazu geeignet sind, die Bondfestigkeit zu erhöhen. Diese Behandlungen wurden auch für oxidierte Wafer in der Abbildung 48 untersucht. Die reduzierenden Behandlungen zeigen höhere Festigkeiten als die Behandlung mit dem Helium/Stickstoff-Gemisch. Bei der Behandlung von blanken Siliziumwafern (Abbildung 21) hatte sich dieses Gasgemisch als sehr vorteilhaft erwiesen. Die mit Abstand höchsten Bondenergien zeigt die Behandlung mit dem Argon/Wasserstoff-Gemisch. Aber auch Behandlungen mit Stickstoff und Sauerstoff an hinreichend dicken Oxiden, die nicht durchschlagen, zeigen beim Bonden von Wafern mit Oxid mit blanken Wafern deutliche Steigerungen der Bondfestigkeit (Abbildung 49). Dabei scheint es nahezu unerheblich zu sein, ob der oxidierte Wafer mit Stickstoff oder Sauerstoff aktiviert wird. Für die blanken Wafer ist die Behandlung mit Stickstoff vorteilhafter. Dies zeigt, dass sich die Ergebnisse bezüglich der Prozessgase für blanke Siliziumwafer nicht auf oxidierte Siliziumwafer übertragen lassen. Das ist umso überraschender, da die blanken Siliziumwafer auch über eine dünne native Oxidschicht an der Oberfläche verfügen. Die *In-situ*-Messungen zeigen, dass ab etwa 100 °C ein stärkerer Anstieg der Bondfestigkeit zu beobachten ist.

Weiterhin wurde das Bonden von Wafern mit siliziumhaltigen Funktionsschichten gegen blanke Siliziumwafer untersucht (Abbildung 50 und Abbildung 51). Für alle untersuchten Funktionsschichten konnte durch die Plasmabehandlung ein deutlicher Anstieg der Bondenergie erreicht werden. Auffällig ist, dass die *In-situ*-Messungen bereits bei 80 °C einen deutlichen Anstieg der Bondenergie zeigen. Das Bondverhalten der Wafer ohne Plasmaaktivierung stimmt mit den gemessen Rauheitswerten der Bondoberflächen gut überein. Die Rauheitswerte sind in der Abbildung 52 dargestellt. Je höher die Rauheit der Bondoberflächen ist, desto geringer ist der Anstieg der Bondenergie während des Temperns. Ohne Plasmaaktivierung zeigen die SiN-Beschichtungen nahezu keinen Anstieg der Bondenergie (Abbildung 50). Nach der Plasmaaktivierung bleiben die Unterschiede der Bondenergien zwischen den Funktionsschichten vom Verhältnis gleich und korrelieren weiterhin mit der Rauheit der Bondoberflächen (Abbildung 51).

Für das Direktbonden eignen sich nicht nur siliziumhaltige Oberflächen oder Oberflächenbeschichtungen [7]. So wurden auch Untersuchungen an mit ITO beschichteten Siliziumwafern vorgenommen. Während für Si-Wafer, bei denen das ITO auf das native Oxid gesputtert wurde, eine Erhöhung der Bondenergie durch die Plasmaaktivierung erreicht werden konnte (Abbildung 53), zeigten sich bei Si-Wafern, bei denen das ITO auf die mit HF geätzte Oberfläche gesputtert wurde, keine höheren Bondenergien durch die Plasmaaktivierung (Abbildung 54). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass aufgrund der sehr dünnen ITO-Beschichtung bei der Untersuchung ohne HF-dip noch geringe Mengen Siliziumoxid auf den Bondoberflächen vorhanden waren, welche nachfolgend durch die Plasmabehandlung aktiviert wurden. Insbesondere in der Abbildung 53 zeigt sich ein linearer Anstieg der Bondenergie mit der Temperzeit für die mit ITO beschichteten Wafer. Dieser Effekt zeigt sich in den Kurven der Abbildung 54 nicht mehr so deutlich. Die Ergebnisse lassen jedoch auf eine niedrigere Temperatur für den Beginn der Kondensation von In-OH-Gruppen im Vergleich zu Si-OH-Gruppen schließen. Da in den gesputterten ITO-Schichten eine geringere Dichte an In-OH-Gruppen erwartet wird, als Si-OH-Gruppen in den Oxidschichten für Si-Wafer nach RCA-Reinigung, wird die Kondensation der In-OH-Gruppen wahrscheinlich weniger durch molekulares Wasser im Interface behindert als die Si-OH-Kondensation beim Bonden von Si-Wafern.

5.2.6 Zusammenfassung

In den vorhergehenden Kapiteln wurden *In-situ*-Bondenergiemessungen an Funktionsschichten vorgestellt und der Einfluss von Plasmaaktivierungen untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich insbesondere bei der Aktivierung von siliziumhaltigen Funktionsschichten die Bondfestigkeit durch die Plasmaaktivierung erhöhen lässt.
Bei der Behandlung von dielektrischen Schichten auf leitfähigen oder halbleitenden Materialien kann die Plasmaaktivierung elektrische Durchschläge in dünnen Schichten verursachen, wenn *Streamer*-Entladungen auftreten. Durch den Einsatz von Prozessgas-Mischungen mit hohem Edelgasanteil und geringen Elektrodenabständen können die elektrischen Durchschläge vermieden oder zumindest reduziert werden.
Weiterhin wurde der Verlauf der Bondenergie von ITO-beschichteten Wafern während des Temperns charakterisiert. Die bisherigen Ergebnisse der Plasmaaktivierung sind von der Vorbehandlung der Si-Wafer vor der ITO-Beschichtung abhängig.

5.3 Prozessentwicklung für das Bonden von Gläsern

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zum Bonden von Borosilikat- und Quarzglas vorgestellt. Die verwendeten Parameter haben sich an den optimalen Ergebnissen für Siliziumwafer mit natürlichem Oxid orientiert. Da Gläser über den ganzen Temperaturbereich gleichbleibend optisch transparent sind, können an den Glaswafern auch Untersuchungen bei Temperaturen von über 200 °C durchgeführt werden.

5.3.1 Borosilikatglas

5.3.1.1 Untersuchungen zur Oberflächenrauheit mittels AFM

Während sich bei der Oberflächenqualität von Siliziumwafern der SEMI-Standard (*Semiconductor Equipment and Materials International,* www.semi.org) etabliert hat, gibt es bei der Oberflächenqualität von Glaswafern je nach Hersteller große Unterschiede. Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurden drei verschieden polierte Borosilikatwafer bezüglich der Rauheit charakterisiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 55 für vier verschiedene Scanlängen dargestellt.

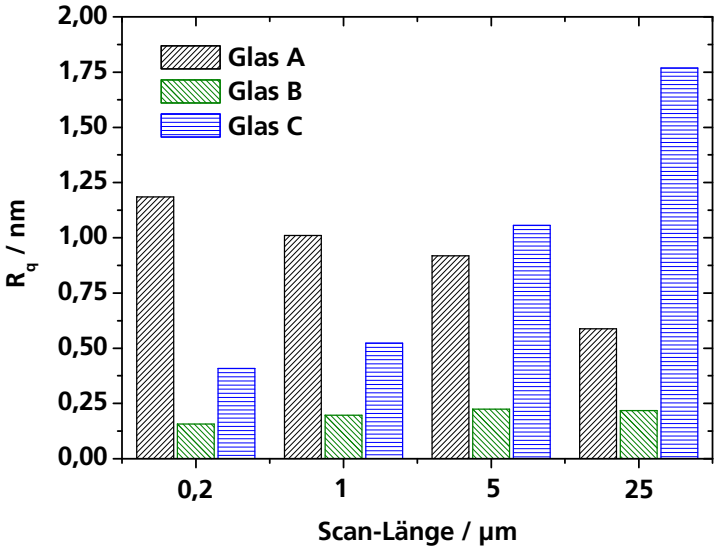


Abbildung 55: Rauheit für verschieden polierte Borosilikatwafer.

Interessanterweise verhält sich die Rauheit der Wafer von Glas „A“ und Glas „C“ bezogen auf die Scanlänge genau entgegengesetzt. Dieses spiegeln auch die dazugehörigen PSD-Kurven in der folgenden Abbildung 56 wider.

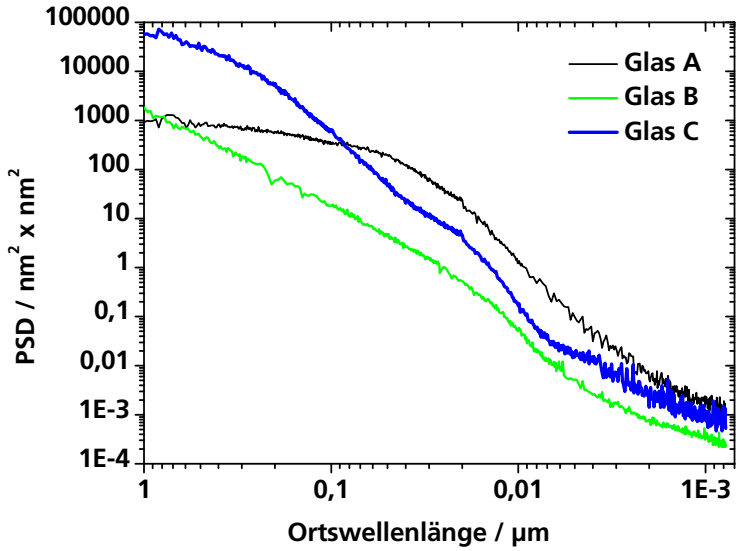


Abbildung 56: PSD-Kurven für drei unterschiedlich polierte Borosilikatwafer.

Wie zu erwarten kreuzen sich die Kurven für Glas „A" und „C". Die Kurve für Glas „B" liegt unter den beiden Kurven. Da die Gläser „A" und „C" keinen reproduzierbaren Prebond zeigten, wurden alle hier vorgestellten Ergebnisse für Borosilikatgläser mit Wafern der Politur von Glas „B" durchgeführt.

5.3.1.2 Untersuchungen zur Plasmaaktivierung von Borosilikatglas

Für die Untersuchungen wurden Borosilikatglas-Wafer mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Dicke von 500±25 µm verwendet. Die Rauheit wurde vom Hersteller mit Ra < 1 nm angegeben.
Es wurden die gleichen Plasmabehandlungsparameter wie bei den Siliziumwafern mit nativem Oxid verwendet. Die Wasserspülung mit Megaschallunterstützung und anschließendem Trockenschleudern erfolgte nur vor der Plasmabehandlung. Auf eine nasschemische Reinigung der Wafer wurde verzichtet.

Versuchsablauf:	SD+MS, Plasma, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	Variiert

Mit den nachfolgenden Untersuchungen sollten Parameter für die Aktivierung mit oxidierenden und reduzierenden Gasen optimiert werden. Dazu wurden sowohl für das oxidierende Gas als auch für die beiden reduzierenden Gase die Behandlungszeiten variiert. In Abbildung 57 wurde die Variation der Behandlungszeit am Beispiel von angefeuchtetem Sauerstoff näher untersucht.

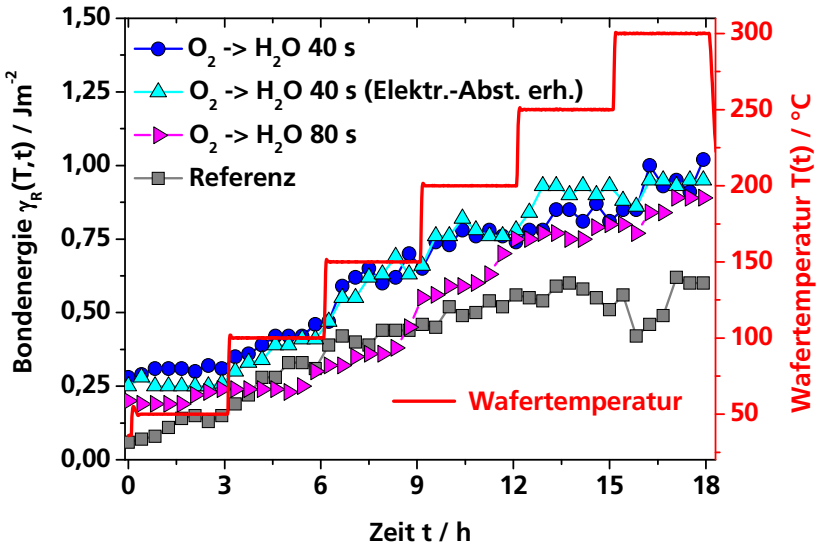


Abbildung 57: Optimierung der Plasmaaktivierung mit dem Prozessgas Sauerstoff (angefeuchtet).

Alle plasmabehandelten Proben zeigen gegenüber der Referenz eine höhere Bondfestigkeit. Eine Erhöhung der Festigkeit durch Variation der Behandlungszeit oder durch Vergrößerung des Elektrodenabstands konnte nicht gezeigt werden. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Behandlungszeit scheinbar den Kurvenverlauf beeinflusst. So liegen die erreichten Werte für die Kurve mit 80 s Behandlungszeit für Temperaturen bis 250 °C unter denen der Kurve mit 40 s Behandlungszeit. Bei 300 °C nähern sich jedoch die Endfestigkeiten der beiden Kurven zu denen der anderen weiter an und man erreicht für alle Behandlungen in etwa gleiche Festigkeiten. Der kleine Einbruch der Referenz nach etwa 15 Stunden bleibt unklar. Für die plasmabehandelten Proben steigt die Bondenergie bis zum Schluss mit der Temperatur an.

Um den Einfluss der Plasmabehandlungszeit noch genauer zu untersuchen, wurden die Behandlungszeiten für die Plasmaaktivierung mit angefeuchtetem Sauerstoff erneut variiert (siehe Abbildung 58).

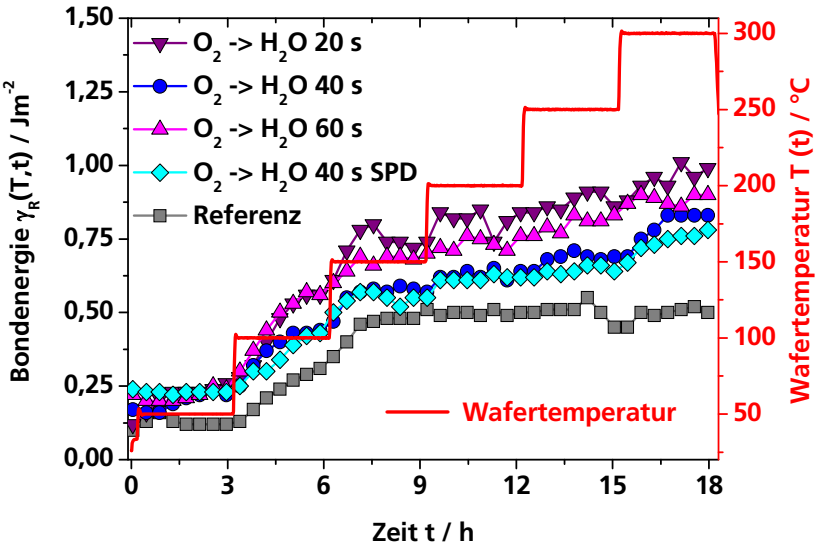


Abbildung 58: Variation der Plasmabehandlungszeit für die Aktivierung mit feuchtem Sauerstoff.

Auch hier lässt sich kein eindeutiger Trend bezüglich der Plasmabehandlungszeit beobachten. Bei dieser Versuchsreihe wurde auch der Einfluss der Wasserspülung, welche in der Legende im Diagramm mit SPD abgekürzt wurde, nach der Plasmabehandlung untersucht. Wie sich zeigt, führte die Wasserspülung zu keiner Erhöhung und keiner signifikanten Verringerung der Bondfestigkeit. Durch die Spülung nach der Plasmabehandlung können vor dem Bonden noch Partikel von den Bondoberflächen entfernt werden, welche durch das Handling auf die Oberfläche gelangt sind.

Weiterhin wurde untersucht, wie sich die Variation der Plasmabehandlungszeit für die Gasmischung Helium mit 10 % Wasserstoff auswirkt (Abbildung 59). Die Behandlungszeiten wurden deutlich länger als für die Behandlungen zuvor gewählt, da bei dem Helium/Wasserstoff-Gemisch nur kleine elektrische Leistungen (28 W gegenüber 72 W für feuchten Sauerstoff) realisiert werden konnten, ohne dass es zu Überschlägen zwischen Elektroden und Elektrodenhalter kam.

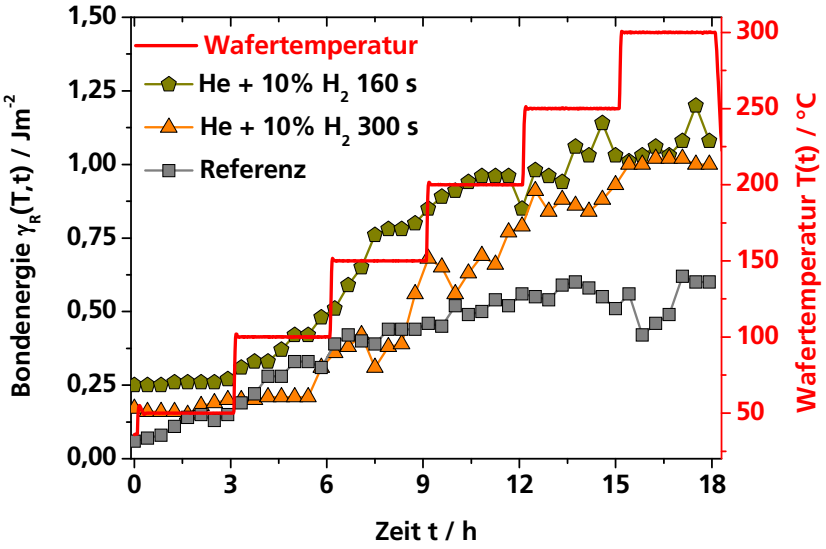


Abbildung 59: Variation der Plasmabehandlungszeit für die Aktivierung mit dem Gasgemisch Helium mit 10 % Wasserstoff.

Auch hier führte die Verdopplung der Behandlungszeit von 160 s auf 300 s zu keiner Steigerung der letztlich erreichten Bondfestigkeit. Jedoch wurde wie schon zuvor ein Einfluss der Behandlungszeit auf den Kurvenverlauf beobachtet, denn die Werte der Kurve mit der längeren Behandlungszeit liegen bis 250 °C unterhalb derer von der Kurve mit der niedrigeren Behandlungszeit. Mit dem verwendeten Helium/Wasserstoff-Gemisch als Prozessgas konnte die Festigkeit gegenüber der Referenz auf etwa das Doppelte gesteigert werden.

Die Variation der Plasmabehandlungszeit sowie der Einfluss der Wasserspülung nach der Plasmabehandlung wurden im Folgenden für die Behandlung mit dem Gasgemisch Argon mit 10 % Wasserstoff untersucht (Abbildung 60).

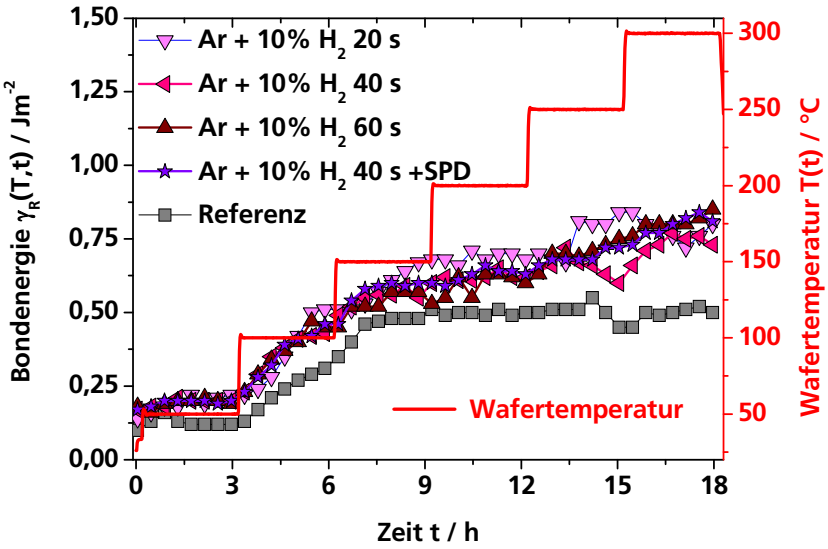


Abbildung 60: Variation der Plasmabehandlungszeit für die Aktivierung mit dem Gasgemisch Argon mit 10 % Wasserstoff.

Wie man sieht, sind sowohl die erreichten Festigkeiten als auch die Kurvenverläufe nahezu identisch. Ein signifikanter Einfluss der Plasmabehandlungszeit ist nicht zu erkennen. Die Wasserspülung nach der Plasmabehandlung hatte ebenfalls keinen Effekt auf die Bondfestigkeit.

Bei Betrachtung der bisherigen Ergebnisse drängt sich unweigerlich die Frage der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf. Aus diesem Grunde wurden Messungen an einer Referenz sowie einem mit angefeuchtetem Sauerstoff aktivierten Waferverbund wiederholt und in der Abbildung 61 dargestellt.

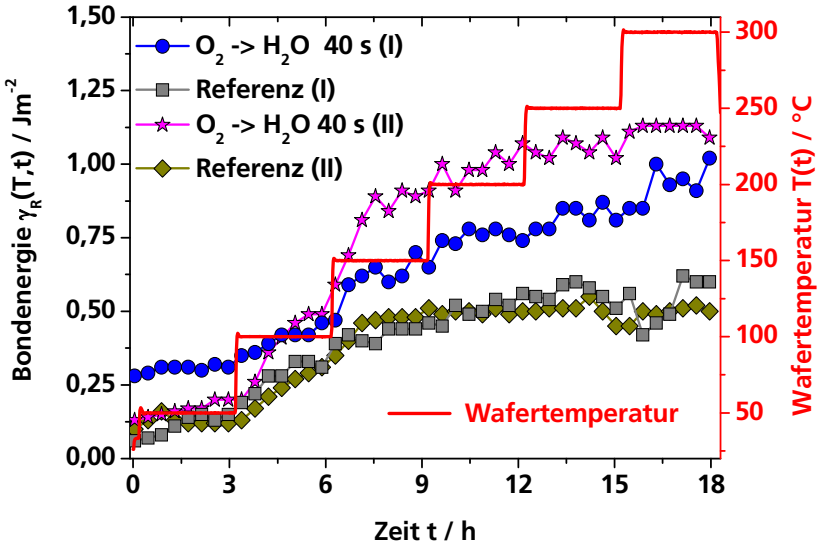


Abbildung 61: Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit an je zwei Referenzen und mit feuchtem Sauerstoff aktivierten Wafern.

Vergleicht man die wiederholten Ergebnisse (II) mit den vorigen Ergebnissen (I) (diese stammen aus Abbildung 57), so sieht man, dass die Referenzen sowohl bezüglich der erreichten Festigkeiten als auch bezüglich der Kurvenverläufe sehr gut übereinstimmen. Die am Ende erreichten Bondenergien für die beiden plasmabehandelten Proben liegen im Rahmen der Fehlergrenzen. Jedoch zeigte sich bei der Reproduktion der Plasmaaktivierung (Kurve II) ein anderer

Kurvenverlauf. Derartige Probleme bei der Reproduzierbarkeit zeigten sich zum Teil auch bei anderen Untersuchungen für ähnliche Gläser, welche hier nicht dokumentiert sind. Die Gründe liegen offensichtlich in der unterschiedlichen Oberflächenqualität der verschiedenen Chargen. Unterschiedliche Oberflächenkontaminationen durch Adsorbate können ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, da auf eine nasschemische Reinigung der Glaswafer verzichtet wurde.

Im Folgenden wurde die Bondfestigkeit für verschiedene reduzierende Prozessgase untersucht. Dafür wurden Aktivierungen mit den Prozessgasgemischen Argon/Wasserstoff, Helium/Wasserstoff, Stickstoff/Wasserstoff und Stickstoff/Ammoniak mit der Referenz und der Aktivierung mit feuchtem Sauerstoff verglichen (siehe Abbildung 62 und Abbildung 63). Die Plasmabehandlungszeit betrug jeweils 40 s.

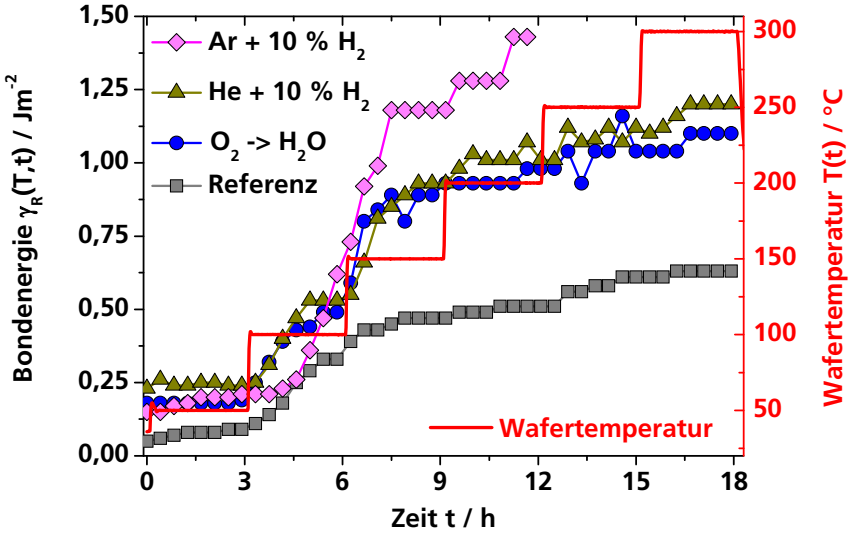


Abbildung 62: Einfluss der Prozessgasvariation auf die Bondenergie für das Bonden von Borosilikat-Glas, Behandlungszeit 40 s.

Die Bondenergien für die Gasgemische Stickstoff/Wasserstoff und Stickstoff/Ammoniak waren nach dem Tempern bei Raumtemperatur so hoch, dass eine Messung nicht möglich war. Entsprechend fehlen die Kurven in dem Diagramm. Die höchsten noch messbaren Werte wurden für die Aktivierung mit dem Argon/Wasserstoff-Gemisch gefunden. Die Werte für das Helium/Wasserstoff-Gemisch sind nahezu gleich mit denen für die Aktivierung mit feuchtem Sauerstoff.

Da die Wafer bei der vorhergehenden Versuchsserie mit dem Temperaturprofil bis 300 °C vor Ablauf der Messung für die Stickstoff-Prozessgasgemische brachen, wurde die maximale Temperatur für die folgende Versuchserie (Abbildung 63) auf 200 °C reduziert.

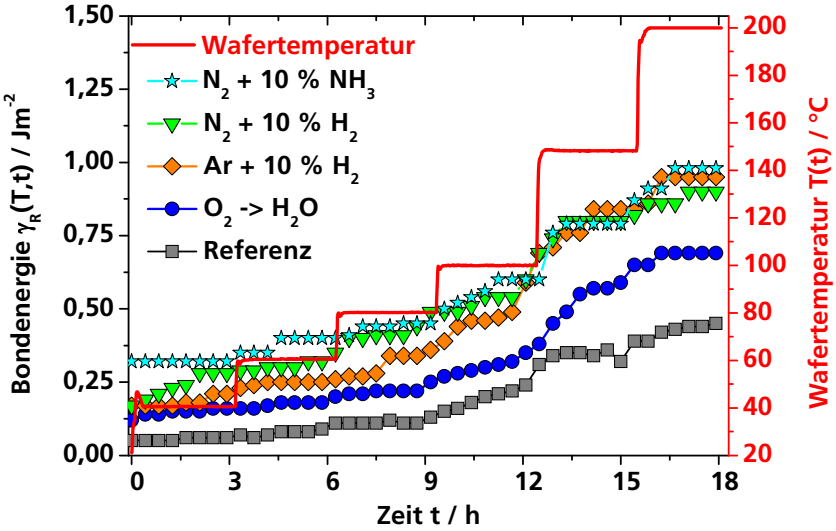


Abbildung 63: Einfluss der Prozessgasvariation auf die Bondenergie für das Bonden von Borosilikat-Glas, Behandlungszeit 40 s.

Wie auch bei den zuvor gezeigten Versuchen, konnte die Bondfestigkeit für alle behandelten Proben erhöht werden. Die höchsten Bondfestigkeiten wurden für die Aktivierung in wasserstoffhaltigen Prozessgasen gefunden. Die Aktivierung in angefeuchtetem Sauerstoff erhöht die Festigkeit zwar auch, der Effekt ist jedoch in etwa nur halb so groß wie bei den untersuchten wasserstoffhaltigen Prozessgasen. Der Kurvenverlauf wird durch die Plasmaaktivierung kaum beeinflusst. Für Temperaturen bis zu 100 °C zeigt die Kurve für die Behandlung mit dem Stickstoff/Ammoniak-Gemisch die höchsten Bondenergien. Der Effekt korreliert mit den Ergebnissen zur Nachbehandlung von aktivierten Siliziumwafern in Kapitel 5.1.6.1.2. Die Behandlung mit dem Gasgemisch Helium/Wasserstoff wurde bei der Versuchsserie nicht berücksichtigt, da diese bereits zuvor in Abbildung 62 erfolgreich charakterisiert werden konnte.

5.3.2 Quarzglas

Wie zuvor für das Borosilikat-Glas wurden auch Versuche mit Quarzglas vorgenommen. Verwendet wurden Wafer aus „fused silica“ Corning 7980 mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Dicke von 500 µm. Da die Wafer beim Bonden stets einen spontanen Prebond zeigten, wurde auf Rauheitsmessungen verzichtet.
Es wurden die gleichen Plasmabehandlungsparameter wie bei den Siliziumwafern mit nativem Oxid verwendet. Die Wasserspülung mit Megaschallunterstützung und anschließendem Trockenschleudern erfolgte vor und nach der Plasmabehandlung. Auf eine nasschemische Reinigung der Wafer wurde verzichtet.

Versuchsablauf:	SD+MS, Plasma, SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	40 s

Die Ergebnisse sind in der Abbildung 64 dargestellt.

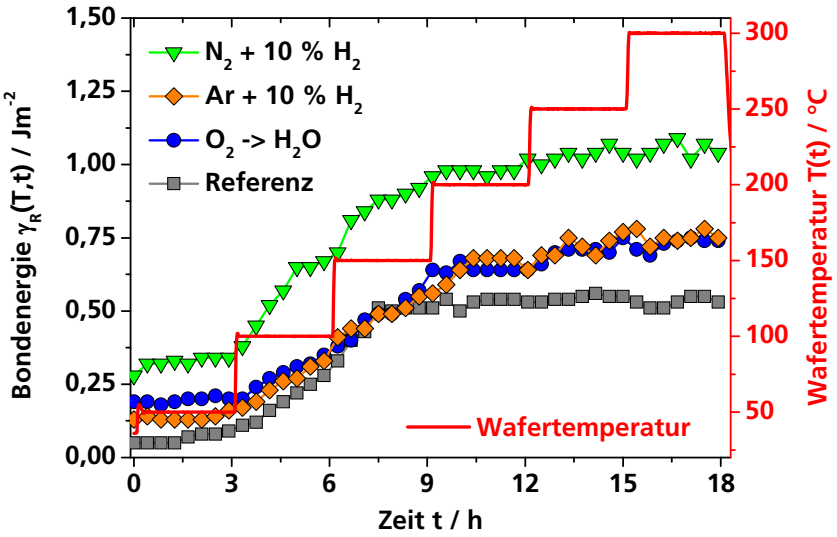


Abbildung 64: Einfluss der Prozessgasvariation auf die Bondenergie für das Bonden von Quarzglas.

Bei Berücksichtigung der Ergebnisse aus dem vorigen Kapitel 5.3.1 für Borosilikat-Glas überrascht es, dass für Quarzglas bei der Behandlung mit dem Prozessgasgemisch Argon/Wasserstoff die gleichen Bondenergien erreicht werden wie bei der Behandlung in angefeuchtetem Sauerstoff. Die höchsten Bondenergien wurden für die Behandlung mit dem Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch gefunden, welches die Bondenergien der Referenz nahezu um das Doppelte übersteigt. Da die Bondenergien jedoch insgesamt kleiner waren als zum Beispiel für die Wafer aus Borosilikat-Glas, konnten die Untersuchungen bis zu Temperaturen von 300 °C durchgeführt werden. Allerdings zeigt sich, dass der Anstieg der Bondfestigkeit bei den Temperaturen über 200 °C nur noch gering ist.

5.3.3 Diskussion

Die Untersuchungen wurden für Borosilikat- und Quarzglas durchgeführt. Dabei zeigt sich insbesondere bei den Messungen an den Borosilikatgläsern, dass die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse deutlich geringer ist als für Siliziumwafer. Dies macht es schwierig, den Einfluss von Prozessparametern genau aufzulösen. So zeigen Variationen der Behandlungszeiten und des Prozessablaufs keine eindeutige Tendenz. Interessanterweise eignen sich für die Behandlung der Glaswafer Prozessgasmischungen, die beim Bonden von blanken Si-Wafern zu einer verstärkten Blasenbildung geführt haben. Die Behandlung mit feuchtem Sauerstoff als Prozessgas führt bei Borosilikat- und Quarzglas zu einer Erhöhung der Festigkeit. Eine Änderung der atomaren Zusammensetzung der Oberfläche durch diese Behandlung kann ausgeschlossen werden, da die Behandlung bei beiden Gläsern einen ähnlichen Effekt zeigt. Die verstärkte Blasenbildung bei der Verwendung von feuchten Prozessgasen beim Bonden von blanken Si-Wafern wird darauf zurück geführt, dass sich bei dieser Behandlung ein silanolgruppenreiches Oxid geringer Dichte bildet. Entsprechend kann vermutet werden, dass die OH-Radikale in der Entladung die Glasoberfläche korrodieren und die Diffusion von Wassermolekülen im Bondinterface erleichtern. Untersuchungen von Howlader et al. an Glaswafern mit Mikrowellen-Plasmaentladungen mit einer sequentiellen Behandlung in Sauerstoff und Stickstoff ergaben, dass die Silanolgruppendichte an der Oberfläche nicht mit der Bondfestigkeit korreliert [80]. Von daher wird eine Erhöhung der Silanolgruppendichte an der Oberfläche als Grund für die Erhöhung der Bondfestigkeit nach der Behandlung mit feuchten Gasen nicht als alleiniger in Betracht gezogen.
Bei der Verwendung von reduzierenden Prozessgasen beim Bonden von blanken Si-Wafern wurde selbst bei einer vorhergehenden Oxidation mit Sauerstoff eine verstärkte Blasenbildung beobachtet (Abbildung 40). Offensichtlich hat die reduzierende Behandlung den Einbau von

Wasserstoff in der zuvor gebildeten Oxidschicht erhöht. Die Bildung von $\equiv O_3Si\text{-}H$ nach dem Beschuss mit Wasserstoffionen wird z. B. von Yoshida et al. [77] beschrieben. Es kann davon ausgegangen werden, dass die S-H-Bindungen thermisch nicht stabil sind und die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Oberflächen der Fügepartner ermöglichen.
Die Aktivierung mit dem Argon/Wasserstoff-Gemisch ist für Borosilikatglas (Abbildung 63) vorteilhafter als für Quarzglas (Abbildung 64). Dies ist möglicherweise eine Folge der Reaktion von Wasserstoff mit den atomaren Bestandteilen von Borosilikatglas. So beschreibt Wang et al. die Entfernung von Bor auf Siliziumoberflächen mittels eines Argon/Wasserstoff-Plasmas [81].
Für Borosilikat- und Quarzglas zeigten die Behandlungen mit reduzierenden stickstoffhaltigen Gasen die besten Ergebnisse. Die Rolle von Stickstoff im Bondinterface beim Bonden wurde bereits im Kapitel 5.1.10.3 für das Bonden von Silizium diskutiert. Eine Bildung von Oxynitrid ist hier ebenfalls sehr unwahrscheinlich. So zeigen Untersuchungen von Howlader et al. an oxidierten Si-Wafern keinen Einbau von Stickstoff im Oxid bei einer Mikrowellenplasmabehandlung mit Stickstoff [82].
Wie zuvor schon für die Wafer mit Funktionsschichten diskutiert, hat die Rauheit einen wesentlichen Einfluss auf die Bondfestigkeit. Die in Abbildung 55 gezeigten Messungen an den drei verschiedenen Borosilikatgläsern machen deutlich, dass eine Oberflächenrauheit von etwa $R_q < 0{,}5$ nm für die verschiedenen Scanlängen Voraussetzung ist, um einen reproduzierbaren Prebond zu garantieren.

5.3.4 Zusammenfassung

Die Aktivierung von Borosilikat- und Quarzglas mittels Atmosphärendruck-Plasma eignet sich zur Erhöhung der Bondenergie beim Niedrigtemperatur-Direktbonden. Als Prozessgasgemische haben sich reduzierende Inertgase und feuchter Sauerstoff bewährt. Die besten Ergebnisse wurden mit Stickstoff/Wasserstoff- und Stickstoff/Ammoniak-Mischungen erreicht.

6 Untersuchungen zum Anstieg der Bondenergie

Im Rahmen der folgenden Untersuchungen sollte festgestellt werden, wie der Anstieg der Bondfestigkeit von der Temperatur, der Zeit und von dem für die Aktivierung der Wafer verwendeten Prozessgas abhängt. Dazu wurde versucht, die Waferpaare möglichst schnell auf eine angestrebte Temperatur zu erwärmen und den zeitlichen Verlauf der Bondfestigkeit zu messen. Derartige Messungen geben Aufschluss über die Silanolkondensation und helfen, den Bondprozess besser zu verstehen. Die Untersuchungen wurden mit der im Kapitel 4.4.1 vorgestellten *In-situ*-Bondenergiemessung durchgeführt.

6.1 Siliziumwafer

Für die folgenden Untersuchungen wurde der Einfluss der Annealing-Temperatur für in Sauerstoff, Stickstoff und synthetischer Luft aktivierte Siliziumwafer gemessen. Die Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf den Verlauf der Silanolkondensation während des Temperns. Aus den in Kapitel 5.1.6 vorgestellten Messungen wurden drei Temperaturen identifiziert, bei denen sich die Bondenergien, für die mit den zuvor erwähnten Prozessgasen behandelten Waferpaare, unterschiedlich verhalten haben. Entsprechend wurden Messungen bei 60 °C, 100 °C und 200 °C durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden die Wafer möglichst schnell von Raumtemperatur auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

6.1.1 Tempern bei 60 °C

Voruntersuchungen zu den folgenden Experimenten haben gezeigt, dass sich durch den schnellen Temperaturanstieg die Risslänge schneller verkürzt, als der Motor die Klinge zyklisch in den Waferverbund treibt. Da am Anfang der Messung bei Raumtemperatur die Klinge den Wafer sehr weit öffnet, braucht es nach dem starken Temperaturanstieg am Anfang einige Messungen, bis die Klinge soweit vorgefahren ist, dass sich der Riss bei den inzwischen kürzeren Risslängen wieder weitet. Durch die Erhöhung der Messfrequenz auf zwei Minuten, konnte dieser Effekt minimiert werden. Messwerte, bei denen sich der Riss beim Verfahren der Klinge nicht geweitet hat, sind in den folgenden Diagrammen mit einem „X" gekennzeichnet. Bei diesen Messwerten ist die reale Bondenergie etwas höher, als die Messpunkte es im Diagramm widerspiegeln. In der folgenden Abbildung 65 trifft dies jeweils auf den zweiten Messwert der Kurven für Stickstoff und synthetische Luft zu.

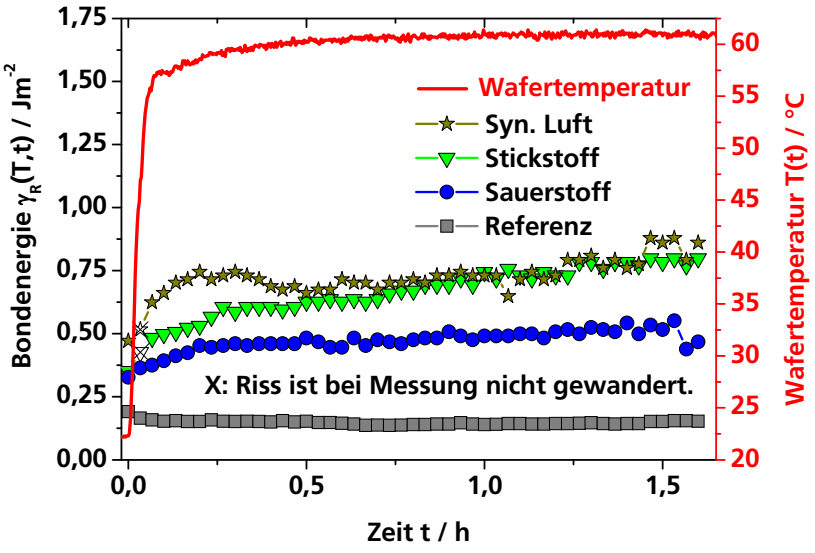


Abbildung 65: Verlauf der Bondenergie beim Tempern mit 60 °C für unterschiedlich mit Plasma aktivierte Siliziumwafer.

Wie die obige Abbildung zeigt, erreichen die Waferpaare innerhalb von etwa 15 min ihre Endtemperatur. Die Bondfestigkeit der Referenz hat sich während der Temperung nicht erhöht. Bei der mit Sauerstoffplasma behandelten Probe ist nur eine sehr geringe Zunahme der Bondfestigkeit über den Messzeitraum zu sehen. Für das mit Stickstoff aktivierte Waferpaar steigt die Bondenergie stetig an. Der schnellste Anstieg der Bondenergie zeigt sich für die Aktivierung mit synthetischer Luft. Die Kurve erreicht nach 15 min ein Maximum, fällt anschließend leicht ab und steigt ab 30 min Messzeit wieder langsam an. Die Bondenergien für die mit Stickstoff und synthetischer Luft aktivierten Waferpaare liegen nach anderthalb Stunden Temperung bei 60 °C bereits bei Werten, die für Anwendungen, bei denen nicht die maximale Bondenergie erforderlich ist, interessant sind.

6.1.2 Tempern bei 100 °C

Die gleichen Messungen wie zuvor wurden für 100 °C durchgeführt. Auch hier haben die Waferpaare, wie in Abbildung 66 zu sehen ist, die Endtemperatur nach etwa 15 min erreicht. Für das mit Sauerstoffplasma aktivierte Waferpaar steigt die Bondenergie in den ersten 20 min nahezu linear an und erreicht ein Plateau. Nach 45 min Temperzeit steigt die Bondenergie für das Waferpaar erneut und erreicht nach etwa einer Stunde von den drei aktivierten Waferpaaren die höchsten Werte. Bei dem mit Stickstoffplasma aktivierten Waferpaar steigt die Bondenergie anfangs nahezu linear und mündet nach etwa 15 min in ein Plateau. Besonders auffällig verhält sich die Bondenergie bei dem mit synthetischer Luft aktivierten Waferpaar: Die Bondfestigkeit erreicht nach 15 min ein Maximum und steigt nach etwa 40 min wieder leicht an.

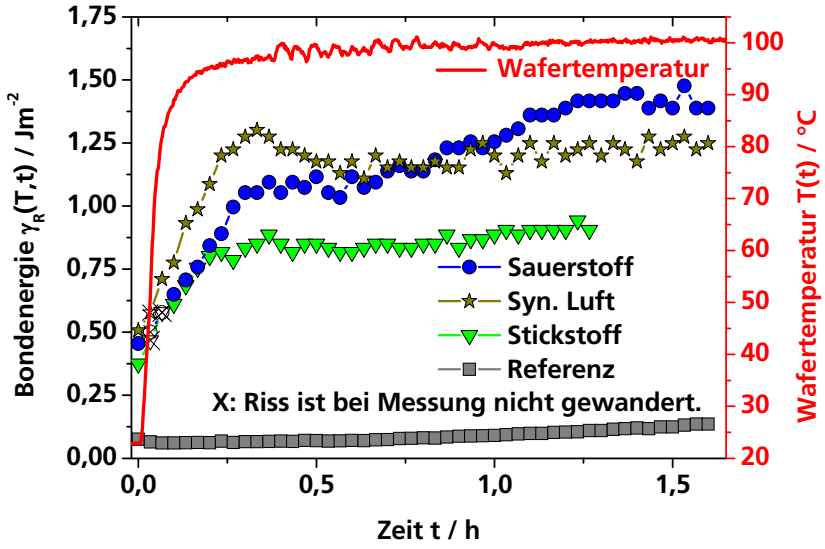


Abbildung 66: Verlauf der Bondenergie beim Tempern mit 100 °C für unterschiedlich mit Plasma aktivierte Siliziumwafer.

Die Höchsten Bondenergien wurden für Aktivierungen mit synthetischer Luft und Sauerstoff erreicht.

6.1.3 Tempern bei 200 °C

Die nachfolgenden Messungen wurden bei 200 °C durchgeführt (Abbildung 67). Bei dieser Temperatur zeigen die aktivierten Wafer einen sehr auffälligen Verlauf der Bondenergie. Diese scheint exponentiell anzusteigen und geht abrupt in die Sättigung. Selbst die Referenz hat nach 45 min den Maximalwert erreicht und fällt anschließend leicht ab. Die mit Stickstoff und synthetischer Luft aktivierten Waferpaare erreichen bereits innerhalb von 15 min und das mit Sauerstoff aktivierte Waferpaar nach 20 min den Maximalwert.

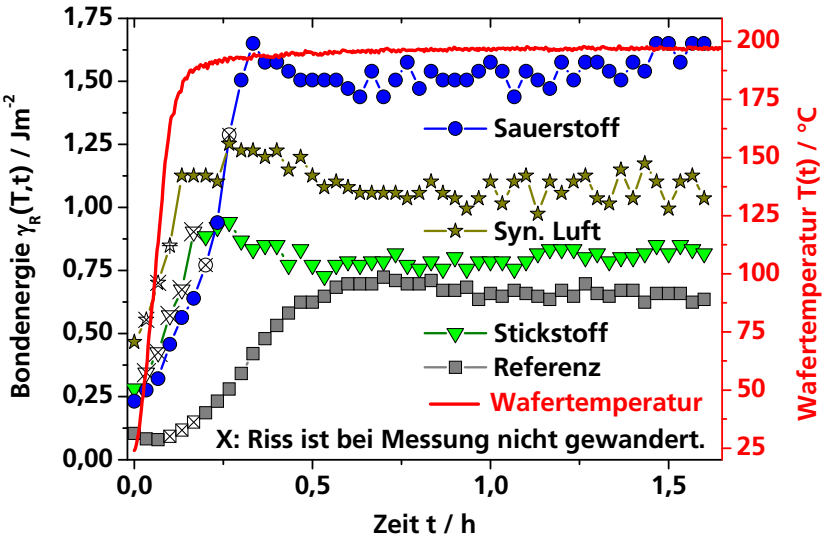


Abbildung 67: Verlauf der Bondenergie beim Tempern mit 200 °C für unterschiedlich mit Plasma aktivierte Siliziumwafer.

Der scheinbar exponentielle Anstieg der Bondfestigkeit mit dem abrupten Übergang in ein Plateau oder leichten Abfall lässt sich nicht einfach mit Diffusionsvorgänge erklären.

Für mit Sauerstoff aktivierte Waferpaare wurden die Untersuchungen in der Abbildung 68 auch für 125 °C, 140 °C und 150 °C durchgeführt.

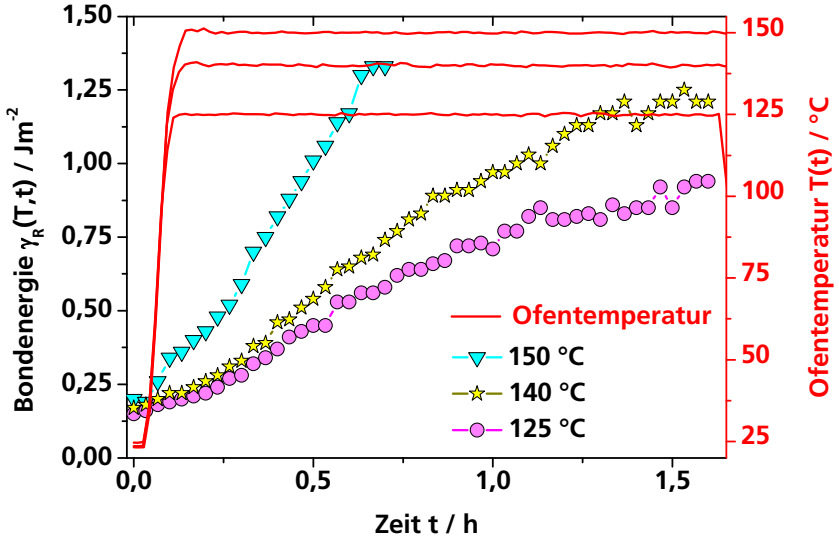


Abbildung 68: Verlauf der Bondenergie beim Tempern für mit im Sauerstoffplasma aktivierte Siliziumwafer.

Bei 125 °C ergibt sich eine Kurve, die der Funktion des Tangens Hyperbolicus ähnelt. Erhöht man die Temperatur auf 140 °C, nähert sich die Kurve einer Gerade an. Bei 150 °C erhält man nahezu eine Gerade, jedoch brachen die Wafer nach dem Erreichen des Plateaus bei dieser Messung, so dass über den weiteren Verlauf der Messung keine Aussage getroffen werden kann. Die gleichen Untersuchungen wurden für Siliziumwafer ohne Vorbehandlung durchgeführt. Im Gegensatz zu den bisher präsentierten Messungen, wurde ausnahmsweise auf die RCA-Reinigung verzichtet. Da die Waferpaare einen deutlich geringen Anstieg der Bondfestigkeit als

mit im Sauerstoffplasma aktivierte Waferpaare zeigen, wurden für die Untersuchungen höhere Temperaturen genutzt.

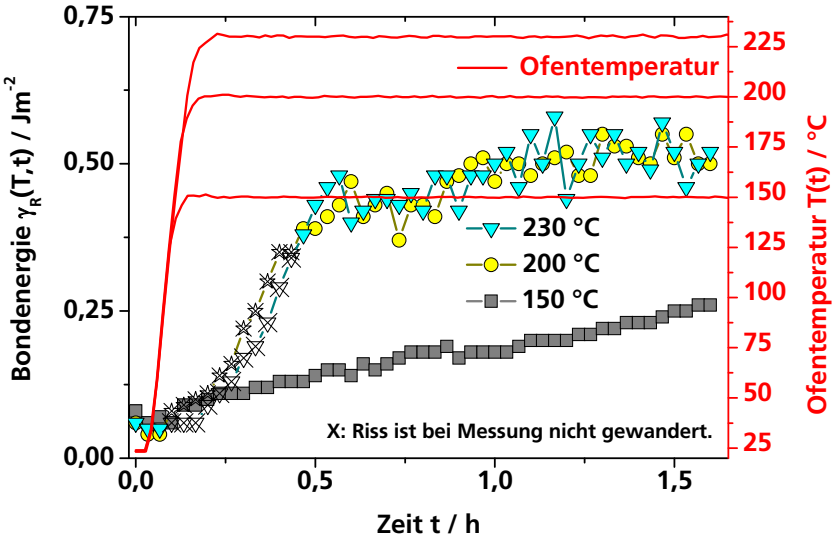


Abbildung 69: Verlauf der Bondenergie beim Tempern für nicht aktivierte Siliziumwafer.

Die Kurve bei 150 °C entspricht einem linearen Anstieg mit der Zeit. Bei den Kurven für 200 °C und 230 °C ist der Riss bei den ersten Messungen nicht gewandert. Nach etwa 35 min Temperzeit erreichen die Kurven ein Maximum und steigen nach 45 min Temperzeit wieder an. Ein ähnlicher Verlauf wurde für die Referenz in Abbildung 67 beobachtet.

6.1.4 Einfluss der Temperaturrampe

In dem vorigen Kapitel 6.1.3 wurde der Anstieg der Bondfestigkeit für eine möglichst steile Temperaturrampe untersucht. Für die Temperung für mit Sauerstoffplasma aktivierte Waferpaare wurden im Folgenden verschiedene flachere Temperaturrampen (0,2 Kmin^{-1}, 5 Kmin^{-1} und 10 Kmin^{-1}) verwendet. Die Temperaturkurven mit den gemessenen Bondenergien sind in der Abbildung 70 dargestellt.

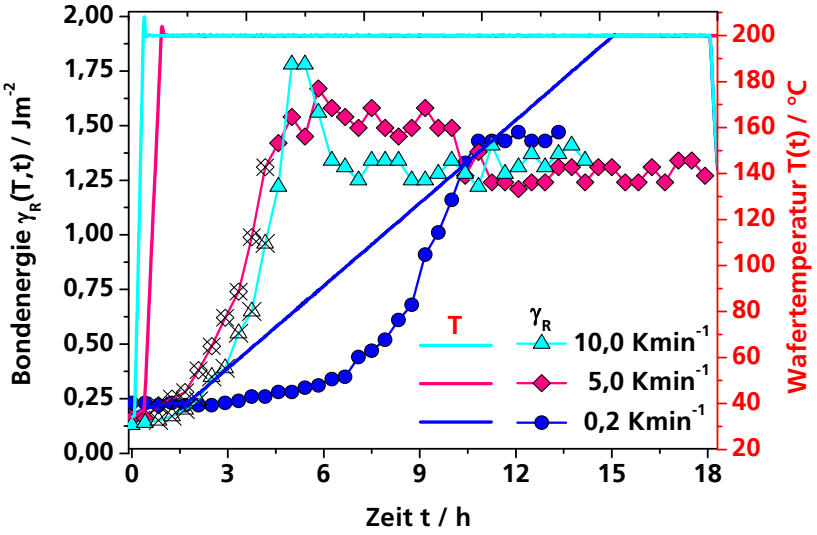


Abbildung 70: Variation der Rampensteigung: Die zu den Bondenergiekurven zugehörigen Temperaturkurven sind der gleichen Farbe dargestellt. Messpunkte, bei denen sich der Riss nicht bewegte, sind mit einem Kreuz (X) gekennzeichnet.

Für alle Rampensteigerungen konnte nach dem Ansteigen der Bondenergie ein Übergang in ein Plateau beobachtet werden. Der Anstieg der Bondenergie verläuft für die Temperaturrampen 5 $Kmin^{-1}$ und 10 $Kmin^{-1}$ etwas steiler, als dies dargestellt ist. Da die Zeitintervalle zwischen den Messungen im Gegensatz zu den vorherigen Messungen mit 25 min deutlich länger waren, hat sich beim schnellen Anstieg der Bondfestigkeit die Risslänge so schnell verkürzt, dass sich beim Vorschub der Klinge der Riss zwischenzeitlich nicht weiter in den Verbund bewegte. Bei der Messung für die Temperaturrampe 0,2 $Kmin^{-1}$ trat der Effekt nicht auf. Die Kurve mit 10 $Kmin^{-1}$ zeigt ein deutliches Maximum. Dieses ist bei der Kurve mit der Temperaturrampe von 5 $Kmin^{-1}$ nicht so stark ausgeprägt, es erstreckt sich jedoch über einen längeren Zeitraum.

6.1.5 Messung der Oberflächenrauheit an debondeten Siliziumwafern

Wie in dem folgenden Kapitel 6.4 diskutiert wird, kann vermutet werden, dass sich zwischen Bondoberflächen während des Bondens Mikrokontakte ausbilden, welche während des Temperns in Anzahl und Durchmesser wachsen. Mit folgenden Untersuchungen sollte überprüft werden, ob Rauheitsmessungen an nach dem Tempern debondeten Wafern einen Hinweis auf derartige Mikrokontakte geben. Dabei wurde angenommen, dass beim Trennen der debondeten Wafer im Bereich der Mikrokontakte die Waferoberfläche aufgeraut wird und sich diese Variation der Oberflächenrauheit in den PSD-Kurven zeigt. Die Abbildung 71 zeigt die PSD-Kurven zweier debondeter Waferpaare. Verglichen werden ein Referenz-Waferpaar, das nicht mit Plasma aktiviert wurde, und ein mit Sauerstoffplasma aktiviertes Waferpaar.

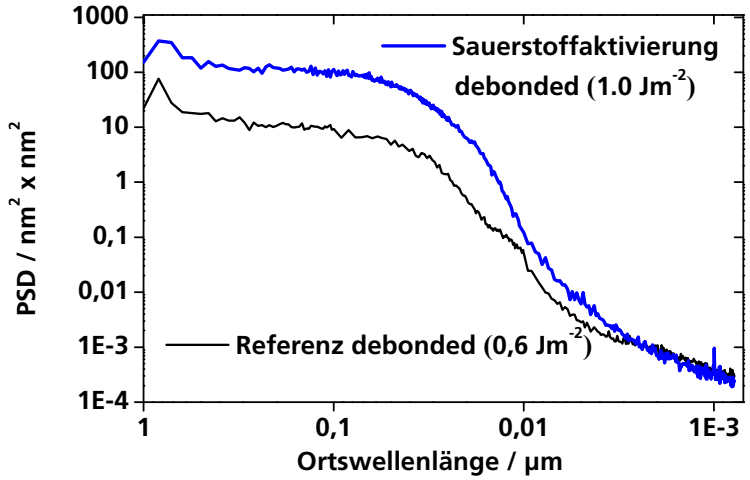


Abbildung 71: PSD-Kurven von debondeten Silizium-Waferpaaren mit unterschiedlichen Bondenergien.

Beide Waferpaare wurden mit dem gleichen zuvor schon verwendeten mehrstufigen Temperaturprofil bis 200 °C (wie z. B. Abbildung 34) getempert. Die unterschiedlichen Bondenergien spiegeln sich im Verlauf der beiden Kurven wider. Im Wellenlängenbereich von etwa 0,01 µm bis 1 µm zeigt das mit Sauerstoffplasma aktivierte Waferpaar deutlich höhere PSD-Werte. Das Ergebnis wurde für zwei mit Sauerstoffplasma aktivierte Waferpaare überprüft, welche bei unterschiedlichen Temperaturen (150 °C und 250 °C) jeweils für drei Stunden getempert wurden. Die PSD-Kurven sind in Abbildung 72 dargestellt.

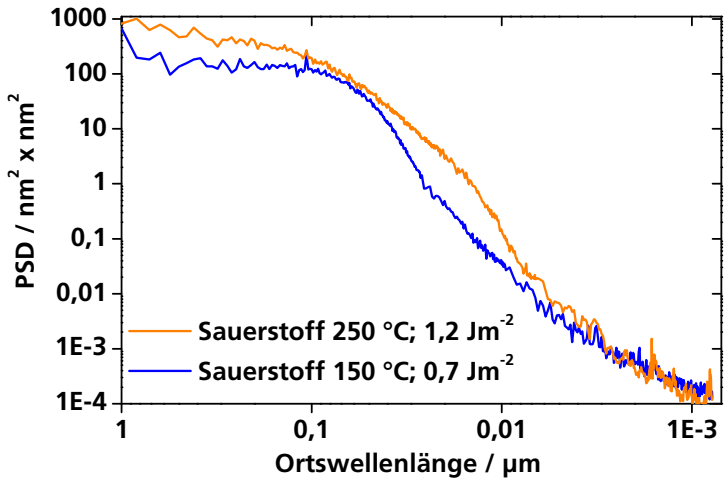


Abbildung 72: PSD-Kurven von debondeten Silizium-Waferpaaren, welche bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden.

Auch hier zeigt die Kurve für das Waferpaar mit der höheren Bondenergie die größeren PSD-Werte. Darüber hinaus nähert sich der mittlere Bereich der Kurve für die bei 250 °C getemperte Probe einer fiktiven Geraden zwischen Anfangs- und Endpunkt der Kurve an. Dies wird möglicherweise durch Strukturen auf der Oberfläche verursacht, wie sie in der folgenden Abbildung 73 gezeigt werden. Diese Strukturen zeigten sich lokal an mehreren Stellen der debondeten Oberfläche.

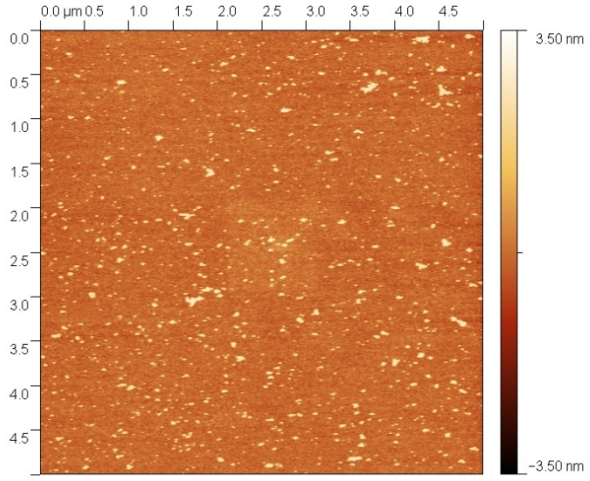


Abbildung 73: 2D-AFM-Bild von der Probe aus der vorherigen Abbildung, welche bei 250 °C getempert wurde für die Scanlänge 5 µm.

Derartige Strukturen wurden in keinem der zuvor untersuchten AFM-Bilder der debondeten Waferpaare gefunden, welche bei geringeren Temperaturen getempert wurden. Ähnliche Untersuchungen an debondeten Siliziumwafern wurden von Bagdahn vorgenommen [40]. Auch bei diesen Untersuchungen wurden lokale Ausbrüche aus der Oberfläche gefunden.

6.2 Siliziumwafer mit Funktionsschichten

Die Plasmaaktivierung der Wafer erfolgte wie bereits im Kapitel 5.2.3 beschrieben. Es wurden wie zuvor blanke, in Sauerstoffplasma aktivierte Wafer mit Wafern mit Funktionsschichten gebondet, welche in Helium mit 10 % Stickstoff aktiviert wurden.

Versuchsablauf:	SD+MS, Plasma, SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	40 s

Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 74 dargestellt.

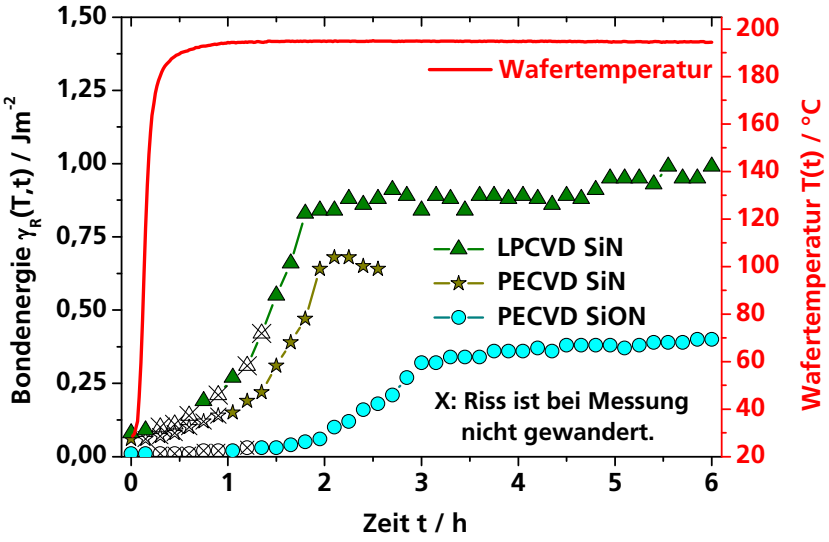


Abbildung 74: Untersuchungen zum Anstieg der Bondenergie an blanken Wafern gebondet mit Wafern mit Funktionsschichten. Alle Wafer wurden zuvor plasmaaktiviert.

Wie zuvor bei den Untersuchungen für blanke Siliziumwafer steigt die Bondenergie steil an, um dann in ein Plateau überzugehen. Die erreichten Bondenergien korrelieren wie bei den Untersuchungen in Kapitel 5.2.3 mit den Rauheitswerten der Bondoberflächen (Abbildung 52). Je kürzer die Zeit ist, bis der Übergang zum Plateau in der obigen Abbildung erreicht wird, umso höher ist auch die am Ende der Messung erreichte Bondenergie. Für das Waferpaar mit dem LPCVD-SiN-Wafer wird der Übergang zum Plateau bereits nach 1,5 Stunden erreicht, während das Waferpaar mit dem PECVD-SiON-Wafer dafür 3 Stunden benötigt. Die Ergebnisse für blanke Siliziumwafer in Kapitel 6.1.3 in der Abbildung 67 zeigen jedoch, dass die Zeit bis zum Erreichen des Maximums der Bondenergie nicht nur von deren letztlicher Höhe sondern auch von der Art des Prozessgases abhängt.
Die chemische Zusammensetzung der Funktionsschichten auf den Wafern scheint hier keinen Einfluss auf die Ergebnisse zu haben. Vielmehr kann vermutet werden, dass die Rauheit die Kurvenverläufe und somit den Anstieg der Bondenergie beeinflusst. Allerdings kann nicht ganz ausgeschlossen werden, dass durch die Plasmabehandlung das Siliziumnitrid zu Siliziumoxid transformiert wird, so dass letztlich das Siliziumoxid das Bondverhalten dominiert, zumal der Bondpartner hier jeweils ein blanker Siliziumwafer ist.

Der Einfluss von Siliziumoxid auf das Bondverhalten konnte bei den folgenden Untersuchungen ausgeschlossen werden, in dem die Wafer mit ITO beschichtet wurden. Die Plasmaaktivierung wurde wie im Kapitel 5.2.4 durchgeführt.

Versuchsablauf:	SD+MS, ITO-Beschichtung, SD+MS, Plasma, SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	40 s

Das Ergebnis der Messung ist in der folgenden Abbildung 75 dargestellt.

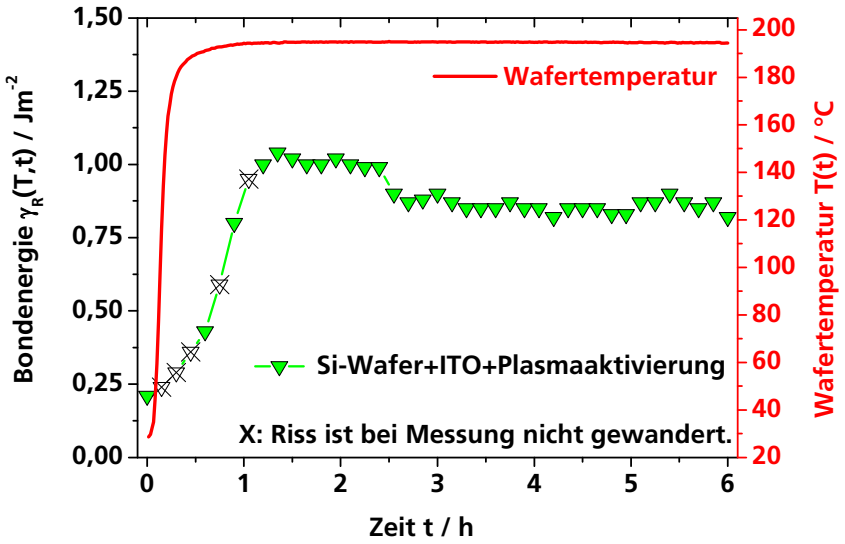


Abbildung 75: Untersuchungen zum Anstieg der Bondenergie an einem mit ITO beschichteten Siliziumwaferpaar mit vorheriger Plasmaaktivierung.

Auch bei diesem Waferpaar steigt die Bondenergie steil an, fällt dann jedoch leicht ab, um anschließend in ein Plateau überzugehen. Die Kurve steigt schneller als die Kurven in der Abbildung 74, ohne höhere Bondenergien zu erreichen. Das Bondverhalten unterscheidet sich nicht signifikant von den blanken Siliziumwafern oder den Wafern mit siliziumhaltigen Funktionsschichten. Dies ist ein interessantes Detail zum Verständnis des Direktbondmechanismus, da bei den mit ITO beschichteten Wafern das Bondverhalten nicht von Silanolgruppen beeinflusst wird.

6.3 Glaswafer

Borosilikatglas

Die Plasmabehandlung der Borosilikatglas-Wafer wurde bereits in Kapitel 5.3.1.2 im Detail beschrieben. Hier wurde lediglich eine längere Plasmabehandlungszeit verwendet.

Versuchsablauf:	SD+MS, Plasma, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	80 s

Die verwendeten Prozessgase sind in der folgenden Abbildung 76 gezeigt.

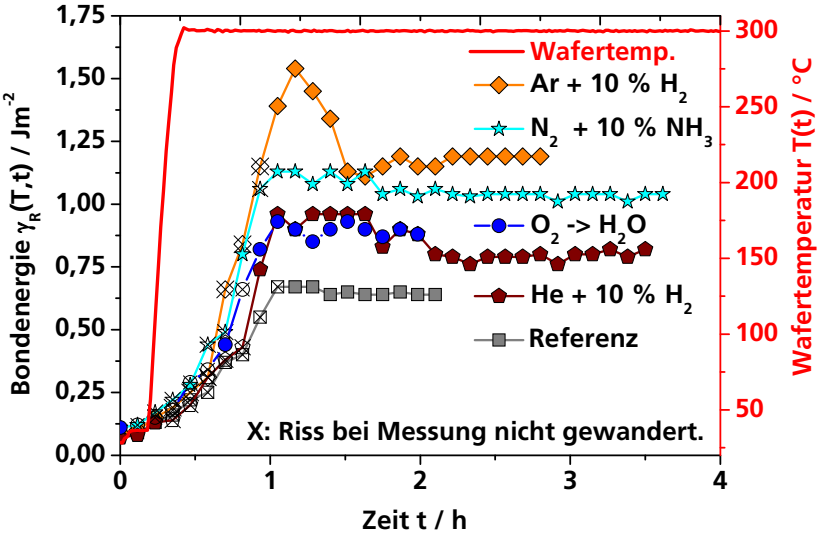


Abbildung 76: Anstieg der Bondenergie für in verschiedenen Prozessgasen plasmaaktiviertem Borosilikatglas.

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Untersuchungen wurde hier eine Temperatur von 300 °C verwendet. Dies führte dazu, dass die Wafer vor Beendigung des Temperns bei der Bondenergiemessung im Ofen brachen. Um die Bondenergien auf Raumtemperaturwerte normieren zu können, wurde der zuletzt gemessene Wert als $\gamma_O(T_{max},t_{max})$ in der Gleichung 7 in Kapitel 4.4.1 verwendet. Der daraus resultierende Fehler ist verhältnismäßig klein, da die meisten Kurven bereits in ein Plateau übergangen sind.
Die Kurven steigen wie zuvor bei den Untersuchungen für Siliziumwafer stark an und erreichen nach etwa einer Stunde ihr Maximum, um dann anschließend auf ein konstantes Niveau abzufallen.
Weiterhin zeigt sich, dass mit dem Prozessgasgemisch Argon/Wasserstoff eine leicht höhere Bondfestigkeit erreicht werden konnte, als mit dem Gasgemisch Stickstoff/Ammoniak. Dies hatte sich in der Abbildung 63 im Kapitel 5.3.1.2 noch nicht so deutlich gezeigt, wobei auch etwas abweichende Parameter verwendet wurden. Die Kurve für das Prozessgasgemisch Argon/Wasserstoff zeigt in der obigen Abbildung ein ausgeprägtes Maximum.

Quarz

Die Plasmabehandlung der Quarzglas-Wafer entspricht dem Vorgehen in Kapitel 5.3.2.

Versuchsablauf:	SD+MS, Plasma, SD+MS, Bonden
Plasmabehandlungszeit:	40 s

Neben den Prozessgasen aus Abbildung 64 wurde auch die Aktivierung mit einem Stickstoff/Ammoniak-Gemisch untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 77 dargestellt.

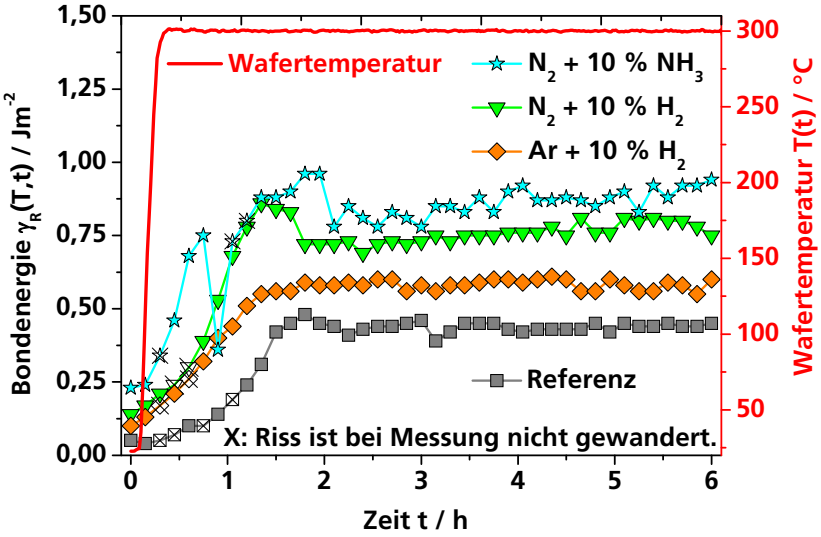


Abbildung 77: Anstieg der Bondenergie für in verschiedenen Prozessgasen plasmaaktiviertes Quarzglas.

Auch mit dem geänderten Temperaturprofil erhält man für die Aktivierung mit den reduzierenden Stickstoffgasmischungen höhere Festigkeiten als mit dem Argon/Wasserstoff-Gemisch. Dies ist ein deutlicher Unterschied zum Verhalten von Borosilikat.

6.4 Diskussion

Mehrstufen-Temperaturprofile wurden in dem Kapitel 5 vielfach verwendet, um die Temperaturabhängigkeit der Bondenergie während des Temperns zu charakterisieren. In diesem Kapitel 6 wurden für die Charakterisierung des Anstiegs der Bondenergie während des Temperns Temperatursprünge genutzt. Die Effekte werden der Übersichtlichkeit halber beginnend für Si-Wafer diskutiert und im weiteren Verlauf der Diskussion für die anderen untersuchten Materialien reflektiert.
In Abbildung 65 sieht man den sehr langsamen Anstieg der Bondenergie mit der Zeit für Siliziumwaferpaare bei 60 °C die mit Sauerstoff- oder Stickstoffplasma aktiviert wurden. Die Kurvenverläufe stimmen mit Modellen überein, welche aussagen, dass für die Ausbildung von Siloxanverbindungen wenigstens 100 °C bis 120 °C benötigt werden. Alle Waferpaare in dieser Abbildung, welche plasmaaktiviert wurden, zeigen einen leichten Anstieg der Bondenergie. Der Anstieg der Bondenergie zeigt dabei, von dem Maximum bei der Aktivierung mit synthetischer Luft abgesehen, einen konkaven Verlauf bezogen auf die Abszisse, wie er in dem Modell von Stengl et al. [83] beschrieben wird. Dieses Modell beruht im Wesentlichen auf der Annahme, dass der Anteil der Bondenergie, der von den aus den Silanolgruppen kondensierten Siloxangruppen resultiert, proportional zur Dichte der Si-O-Si-Gruppen ist (siehe auch Gleichung 9 im Kapitel 5.1.10.3). Die Reaktionswahrscheinlichkeit für ein Paar Silanolgruppen („B“ in der Nomenklatur von Stengl. et al.) wird dabei als Funktion der Temperatur angenommen:

$$\frac{d[B]}{[B]\cdot dt} = -k(T) \qquad \textbf{12}$$

Die Rate für die Bildung von Siloxanverbindungen wird beschrieben durch

$$(d[SiOSi])/dt = +k(T)\cdot[B] = +k(n_0 - [SiOSi]) \qquad \textbf{13}$$

und ergibt durch Integration folgende Gleichung:

$$[SiOSi](t) = n_0 \cdot [1 - e^{-kt}] \quad \textbf{14}$$

Die Werte in den eckigen Klammern in den Formeln stehen für die Flächendichte.
In Abbildung 66 für das Tempern mit einem Temperatursprung auf 100 °C steigen die Kurven für die mit Plasma aktivierten Waferpaare anfangs linear an. Bei einem Temperatursprung auf 200 °C (Abbildung 67) steigt die Bondenergie für diese Waferpaare sogar leicht exponentiell und geht nach einen relativ abrupten Abbruch des Anstiegs in ein Plateau oder leichten Abfall über. In Anbetracht des Einflusses von stickstoffhaltigen Gasen und z. B. der Ammoniak-Nachbehandlung auf den temperaturabhängigen Verlauf der Bondenergie, welcher nur mit unterschiedlichem Bondverhalten erklärt werden kann, ist es überraschend, dass alle in Abbildung 67 untersuchten Behandlungen sehr ähnliche Kurvenverläufe zeigen.
Während die Bondreaktionsgeschwindigkeit für die mit Sauerstoffplasma behandelten Siliziumwaferpaare erst bei dem 100 K-Bereich von 100 °C auf 200 °C deutlich steigt (siehe auch Abbildung 68), brauchen die mit Stickstoff und synthetischer Luft aktivierten Wafer etwa 15 min, bis die Bondfestigkeit in die Sättigung übergeht. Daraus folgt, dass der dazugehörige physikalisch-chemische Prozess im Vergleich zur Sauerstoffaktivierung eine relativ geringe Aktivierungsenergie benötigt.
Die Kurven für den ersten Anstieg der Bondenergie γ(t) lassen sich in erster Näherung bei konstanter Temperatur als Gerade beschreiben:

$$\gamma(t) = \gamma(0) + \beta \cdot \mathrm{t} \quad \textbf{15}$$

Die Ursache für den Anstieg von γ(t) für einen Temperatursprung auf 200 °C ist eine physikalisch-chemische Reaktion. Eine Hypothese ist, dass Wasser über 100 °C bis 200 °C aus dem Bondinterface entweichen muss, damit mehr Silanolgruppen zu Siloxangruppen kondensieren können. Der wahrscheinlich steigende hydrostatische Druck auf dem eingeschlossenen Wasser in der Grenzfläche bei sich ausbreitenden, kovalent gebondeten Bereichen ermöglicht die Bildung weiterer Siloxanverbindungen. Interessanterweise zeigen molekulardynamische Simulationen für Wasser, dass durch einen Anstieg der Temperatur oder des Drucks die Diffusionsbarrieren verringert werden und das Schließen von Hohlräumen in der Grenzfläche ermöglicht wird [84].
Eine andere Hypothese, welche von einem linearen Anstieg der Bondenergie mit der Zeit ausgeht, basiert auf einem Wachstumsmodell von gebondeten Mikrobereichen. Bei diesem Modell wird angenommen, dass der Bondprozess, d. h. die Ausbildung von Siloxangruppen zwischen den zu bondenden Oberflächen, als Keime an vielen kleinen Berührungsstellen zwischen den Wafern startet. Die Fläche der Mikrokontakte ist proportional zur Bondenergie. Es kann angenommen werden, dass die gebondeten Bereiche reale mechanische Kontakte zwischen den pregebondeten Wafern darstellen. Bei der vereinfachten Annahme, dass die Ausdehnung der Mikrokontaktfläche die Bondenergie erhöht, lässt sich der Anstieg der Bondenergie mit der Zeit erklären.
Die Ausdehnung der Mikrokontakte sollte stoppen, sobald der Gewinn an chemischer Energie durch die Bildung von Siloxangruppen nicht mehr die Energie für die mechanische Deformation, welche für das Ausdehnen der Mikrokontaktbereiche notwendig ist, kompensiert.
Dabei ist anzumerken, dass das Modell mit konstanter Anzahl von Mikrokontakten, welche sich ausdehnen, wie bereits Greenwood bei seinen Untersuchungen an einer statistisch rauen und einer flachen Oberflächen gezeigt hat, zu stark vereinfacht ist. Greenwood fand, dass die Summe der Flächen und die Summe der Radien der Mikrokontakte jeweils proportional zur Fügekraft sind [85].
Ein Modell zum Bonden von Wafern unter Berücksichtigung der Rauheit und der Annahme, dass die Waferoberflächen Mikrokontakte bilden, welche sich beim Tempern ausdehnen, wird von Rieutord et al. beschrieben und durch Röntgen-*Interface*-Reflexionsmessungen untermauert [86].
Die Tatsache, dass die Kurvenverläufe für die untersuchten Silizium- und Glaswafer unabhängig von der Vorbehandlung gleich sind, unterstützt die Hypothese, dass hauptsächlich die

Oberflächentopografien für den unerwarteten exponentiellen Anstieg der Bondenergie mit der Zeit verantwortlich sind. Der qualitative Verlauf wird durch chemische Modifikationen der Oberflächen nicht beeinflusst. Besonders deutlich wird dies bei den Ergebnissen für die mit ITO beschichteten Wafer, wo nicht Si-OH- sondern In-OH-Gruppen kondensieren und sich trotzdem der gleiche exponentielle Anstieg der Bondenergie zeigt.
Untersuchungen an nach dem Tempern debondeten Wafern in der Abbildung 71 und der Abbildung 72 zeigen, dass die PSD-Werte mit der Bondfestigkeit korrelieren. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Ausbildung von Mikrokontakten während des Temperns. Werden Wafer nach dem Tempern debondet, wird im Bereich der Mikrokontaktflächen eine erhöhte Rauheit erwartet. Mit Zunahme und Ausdehnung der Mikrokontakte, was gleichbedeutend mit Zunahme der Bondenergie ist, steigen die PSD-Werte für die debondeten Wafer an, da die Ausbrüche im Bereich der Mikrokontakte mit der Größe der Mikrokontakte zunehmen. Dabei erhöhen sich die PSD-Werte insbesondere für Ortswellenlängen größer 10 nm.
Für eine debondete Probe, die zuvor bei 250 °C getempert wurde, ist das AFM-Bild in Abbildung 73 dargestellt (Probe stammt aus Versuchsserie in Abbildung 38). Die Strukturen auf der Oberfläche waren bei den Proben, die mit niedriger Temperatur getempert wurden, nicht zu sehen. Ob es sich bei den Strukturen um Ausbrüche aus der Oxidschicht im Bereich der Mikrokontakte handelt, ist Gegenstand der Untersuchungen.
In der Abbildung 70 wurde der Anstieg der Bondenergie in Abhängigkeit vom Temperaturanstieg während des Temperns charakterisiert. Die Kurve mit der Temperaturrampe 0,2 $Kmin^{-1}$ zeigt trotz des langsamen Anstiegs der Temperatur einen exponentiellen Anstieg der Bondfestigkeit. Die größte Steigung der Bondenergie-Kurve ist etwa in dem Bereich zu finden, wo die Temperatur 100 °C übersteigt. Wie schon zuvor beobachtet, geht die Bondenergie-Kurve danach abrupt in ein Plateau über. Bei der Kurve mit dem größten Temperaturanstieg (10 $Kmin^{-1}$) zeigt sich, dass die Bondenergie nach dem Erreichen des Maximums erst abfällt, bevor diese in ein Plateau übergeht. Eine ähnliche Tendenz ist bei der Kurve mit 5 $Kmin^{-1}$ zu sehen, wobei der Abfall der Bondenergie erst nach etwa 4,5 Stunden erfolgt und sich hier zwei Plateaus herausbilden. Die zwischenzeitlich erreichten maximalen Bondenergien scheinen mit der Größe des Temperaturanstiegs zu korrelieren. Die nach dem Tempern gemessenen Bondenergien unterscheiden sich hingegen nicht signifikant.
Auch in der Abbildung 76 wurde für Borosilikatglas-Wafer zum Teil ein starker Anstieg der Bondenergie mit einem danach folgenden Abfall und Übergang zu einem Plateau beobachtet. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen, kann dieses „Überschwingen" auftreten, wenn folgende Bedingungen zusammentreffen:

a) Steiler Temperaturanstieg
b) Hohe sich ausbildende Bondfestigkeit
c) Tempern bei hohen Temperaturen (≥ 200 °C)

Da dieser Effekt offensichtlich unabhängig von der chemischen Modifizierung der Oberfläche bei hohen Bondenergien auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass bei dem „Überschwingen" die Bondenergie mit der Kontaktfläche korreliert. Der Effekt wird auch bei Glaswafern beobachtet, so dass die Bildung von Blasen im Bondinterface als Ursache ausgeschlossen werden kann.

6.5 Zusammenfassung

Der Anstieg der Bondenergie wurde für Si-Wafer, Wafer mit siliziumhaltigen Funktionsschichten, Wafer mit ITO-Beschichtung, Borosilikatglas-Wafer und Quarzglas-Wafer untersucht. Für alle untersuchten Materialien konnte für Temperaturen größer gleich 200 °C ein linearer Anstieg der Bondenergie mit der Zeit beobachtet werden. Dieser Anstieg resultiert aus einer sich vergrößernden Kontaktfläche zwischen den Wafern, wobei kontinuierlich neue Mikrokontakte gebildet werden und bestehende Mikrokontaktflächen sich ausdehnen. Die dafür notwendige Energie stammt aus der Kondensation von Silanolgruppen. Befindet sich die Energie aus der

Kondensation der Silanolgruppen in Ausgleich mit der notwendigen Energie für das Wachstum und die Bildung von Mikrokontakten, endet der Anstieg der Bondenergie abrupt.
Bei hohen Temperaturen und relativ hohen Bondenergien wurde ein Abfall der Bondenergie nach Erreichen des Maximums beobachtet. Es kann ausgeschlossen werden, dass der Effekt aus der Bildung von Blasen im Interface resultiert.

7 Schlussfolgerungen und Stand der industriellen Umsetzung

In diesem Kapitel werden aus den zuvor gewonnen Ergebnissen Schlussfolgerungen gezogen und die Aktivitäten zu deren industrieller Umsetzung beschrieben. Durch den Vergleich verschiedener Behandlungssysteme soll die Leistungsfähigkeit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Anlagen und Prozesse dokumentiert werden.

7.1 Gewonnene Erkenntnisse zum Bond-Mechanismus

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse zum Mechanismus des Bondprozesses zusammengefasst und Schlussfolgerungen bezüglich der optimalen Oberflächeneigenschaften für das Niedrigtemperatur-Bonden gezogen. Dabei konzentriert sich die Diskussion auf das hydrophile Direktbonden mittels OH-Gruppen.
Im Kapitel 1.3 wurden die Voraussetzungen für das Ausbilden des Prebonds beschrieben. Der Anstieg der Bondenergie während des Temperns wird für das hydrophile Direktbonden von mehreren sich zum Teil gegenseitig beeinflussenden Faktoren bestimmt, die sich grob in zwei Kategorien einteilen lassen:

- Chemische Faktoren (z. B. OH-Gruppendichte und kationische Brückenbildung)
- Physikalische Faktoren (z. B. Rauheit, E-Modul, Diffusions- und Absorptionskonstanten)

Chemische Faktoren
Voraussetzung für den weiteren Anstieg der Bondenergie während des Temperns ist die chemische Reaktion der sich gegenüberliegenden Gruppen. Dies sind beim hydrophilen Direktbonden Hydroxid-Gruppen. Eine hohe Dichte an OH-Gruppen wird gewöhnlich durch die nasschemische Reinigung der Waferoberflächen sichergestellt (RCA-Reinigung). Alternativ oder zusätzlich kann auch eine Plasmaaktivierung genutzt werden. Die Kondensation von Silanolgruppen wurde ausführlich im Kapitel 5.1.10.3 beschrieben. In dem Kapitel wurde darüber hinaus die elektrostatische kationische Brückenbildung von adsorbierten Ammoniumionen an den Bondoberfläche diskutiert. Weiterhin lassen Untersuchungen zum Anstieg der Bondenergie (Kapitel 6.4) vermuten, dass das Vorhandensein von Wasser bzw. das Entweichen von Wasser aus dem Bondinterface einen wesentlichen Einfluss auf die Kondensation von Silanolgruppen bzw. In-OH-Gruppen hat, da die Kondensation eine Gleichgewichtsreaktion ist und somit bei Anwesenheit von Wasser in beide Richtungen verlaufen kann (siehe Gleichung 9, Kapitel 5.1.10.3).

Physikalische Faktoren
Eine der wichtigsten Voraussetzungen für den Anstieg der Bondenergie während des Temperns ist die Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den Substraten, welche durch die Rauheit der Bondoberfläche limitiert wird. Die Kontaktfläche dehnt sich während des Temperns solange aus, wie die aus der Kondensation gewonnene Energie reicht, um neue Mikrokontaktflächen zwischen den Substraten zu generieren und bestehende Mikrokontaktflächen wachsen zu lassen (Kapitel 6.4). Die dafür notwendige Verformungsarbeit hängt unter anderem auch vom E-Modul des Substrates bzw. der Oberfläche ab. Weitere wichtige physikalische Größen sind die Diffusionskonstanten der Substrate für Wasser und die Adsorptionskonstante für Wasserstoff. Wie bei den chemischen Faktoren bereits erwähnt, wird die Kondensation der Silanolgruppen auch vom Vorhandensein von Wasser im Bondinterface beeinflusst. Kann das Wasser schnell aus der Grenzfläche heraus diffundieren, wirkt sich dies positiv auf die Kondensation der Silanolgruppen aus. Oxidiert dieses Wasser unter Bildung von Wasserstoff das Substratmaterial, können sich im Bondinterface Wasserstoffblasen bilden. Kann das Substrat jedoch ausreichend Wasserstoff absorbieren, wird die Bildung von Blasen verhindert (siehe Kapitel 5.1.10.5). Bei Substraten, die nicht zur Oxidation neigen, kann sich hingegen eine verbesserte Diffusion von molekularem Wasser im Bondinterface vorteilhaft auswirken (siehe Kapitel 5.3.3).

Weiterhin ist zu beachten, dass sich Materialeigenschaften wie Diffusionskoeffizient (z. B. für Wasser und Wasserstoff in Siliziumoxid und Silizium) und E-Modul mit der Temperatur ändern. Unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Substratmaterialien können beim Tempern dazu führen, dass es zu Spannungen im Bondinterface kommt und sich die Substrate trennen oder gar zerbrechen.

Ansätze zur Absenkung der Temperatur für das Tempern
Das erfolgreiche Niedrigtemperatur-Bonden zeichnet sich durch hohe Bondfestigkeiten aus, welche bei Temperaturen erreicht werden, die deutlich unterhalb der Erweichungstemperatur der Materialien liegen. Als technisch interessant gelten Temperaturen unter 400 °C. Je nach Anwendung können die maximal zulässigen Temperaturen bis auf Raumtemperatur absinken.
Die wichtigste Voraussetzung für das Niedrigtemperatur-Bonden ist die Ausbildung eines Prebonds. Ist diese Voraussetzung erfüllt, kann durch verschiedene Ansätze die Bondfestigkeit zwischen den Substraten bei niedrigen Temperaturen weiter erhöht werden:

- Erhöhung der OH-Gruppenkonzentration
- Elektrostatische kationische Brückenbildung von adsorbierten Ammoniumionen
- Erhöhung der Porosität in den obersten Monolagen
- Reduzierung von mechanischen Spannungen im Interface
- Verringerung der Rauheit der Bondoberflächen

Mit den in dieser Arbeit beschriebenen Atmosphärendruck-Plasmabehandlungen wurden die ersten drei der oben genannten Ansätze verfolgt. Die Erhöhung der Silanolgruppendichte und der Porosität der obersten Monolagen wurde im Detail von B. Michel untersucht [69], [62]. Die Adsorption von Stickstoff (Kapitel 5.1.10.3) und die Absorption von Wasserstoff (Kapitel 5.1.10.5) wurden in dieser Arbeit diskutiert.

7.2 Industrielle Umsetzung der Ergebnisse

Im Mittelpunkt der hier dokumentierten Arbeiten stand die industrielle Anlagen- und Prozessentwicklung für das Niedrigtemperatur-Direktbonden von Wafermaterialien. Die Anlagenentwicklung wurde durch die Firmen SÜSS MicroTec und SOFTAL Corona & Plasma GmbH in enger Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IST realisiert. Die Umsetzung erfolgte zuerst für das scannende System (Kapitel 4.1) und anschließend für die lokale Plasmabehandlung (Kapitel 4.2).

7.2.1 Entwicklung des nanoPREP-Systems

Im Frühjahr 2003 wurde eine Versuchsreihe mit dem Versuchsaufbau des Fraunhofer IST für das scannende System (Kapitel 4.1) in den Reinräumen vom MPI in Halle und dem Bondequipment von SÜSS MicroTec gestartet. Dabei konnten die Resultate aus Vorversuchen bestätigt und neue Erkenntnisse gewonnen werden. SÜSS beschloss, ein internes Entwicklungsprojekt zu starten. Ziel war die Entwicklung eines für Halbleitersubstrate optimierten Systems für die Atmosphärendruck-Plasmabehandlung, welches in die Produktgruppe der Substratbonder integriert werden sollte.
Innerhalb von 10 Monaten wurde in enger Kooperation mit dem Zulieferer SOFTAL und der Beratung durch das Fraunhofer IST der erste Prototyp entwickelt und bereits im Oktober fertiggestellt. Das erste System funktionierte als Halbautomat, die Substrate wurden von Hand (mit Hilfe einer Pinzette) geladen, während der Behandlungsprozess vollautomatisch ablief.
Der erste Kundenauftrag für SÜSS erforderte die Integration der Anlage in eine vollautomatische Produktionsmaschine. Das Besondere an der Anlage stellt die Modularität dar. Das neue Plasmamodul mit dem Namen „NP200“ (siehe Abbildung 78) kann als neues Prozessmodul innerhalb eines bereits existierenden Bond-Clusters eingefügt werden.

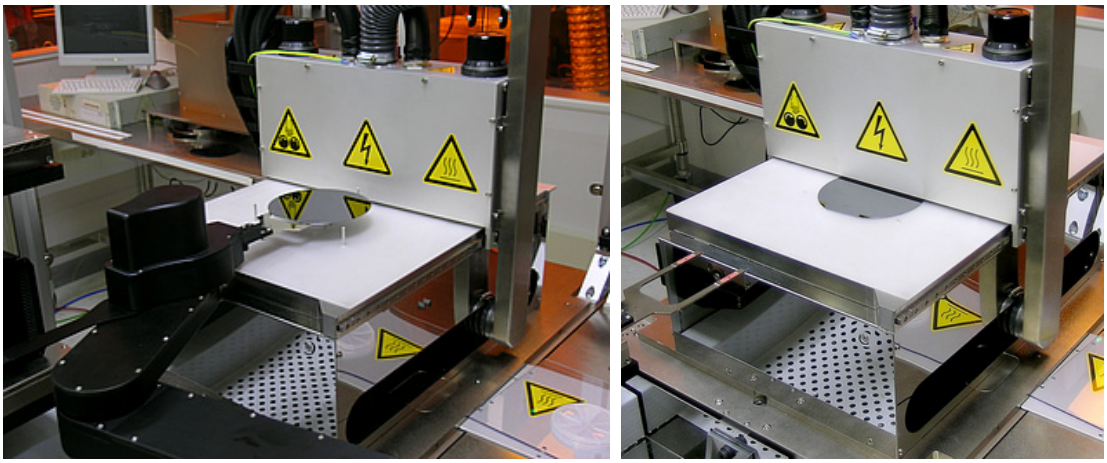


Abbildung 78: Beladen des Plasmasystems NP200 mit einem Roboter (links) und Prozessieren eines Siliziumwafers (rechts).

Das Gesamtsystem mit sechs Prozessmodulen (siehe Abbildung 79) stellt eine Verkettung von verschiedenen Prozessen (Aktivieren, Reinigen, Trocknen, Ausrichten, Bonden in Atmosphäre oder in Vakuum) dar. Dabei werden die Substrate (Wafer) mittels eines Roboters aus der Waferbox von einem Prozessmodul zum anderen weitergegeben und nach den Prozessen wieder zurück in die Waferbox geladen. Die Anlage wurde im Sommer 2004 ausgeliefert.

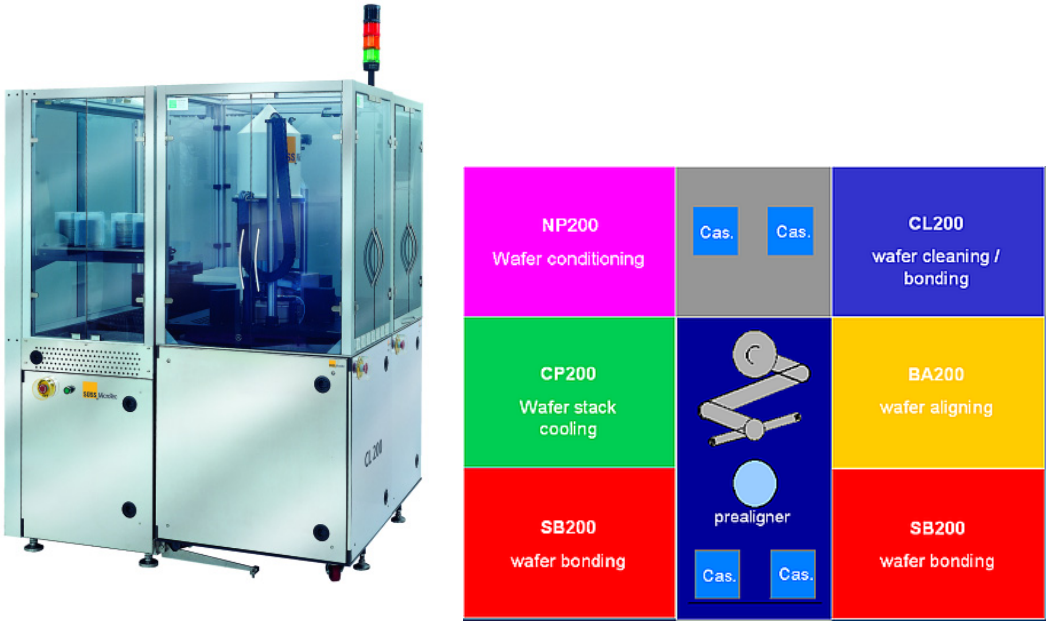


Abbildung 79: Automatischer Bond Cluster ABC200 von SÜSS (links) und Beispiel einer Konfiguration mit sechs Prozessmodulen (rechts).

Mit dem ersten Auftrag wurde das Gerät von SÜSS MicroTec gleichzeitig in den Markt eingeführt. Die Firma SÜSS MicroTec startete eine Werbekampagne für die neue Technologie unter dem Namen nanoPREP (für Nanopreparation).
Bis zum heutigen Zeitpunkt wurden sowohl mehrere „*Stand alone*"-Maschinen als auch integrierte Lösungen verkauft. Die Anwendungsgebiete der Kunden von SÜSS MicroTec, die das Gerät nutzen, sind so vielseitig wie der MEMS-Markt selbst.
In dem beschriebenen Zeitraum gab es eine Vielzahl von Versuchen am MPI in Halle und bei SÜSS MicroTec in München, welche die Optimierung der Prozessparameter und Untersuchungen zur Dimensionierung des SÜSS-Moduls zum Ziel hatten. Dabei erfolgten sämtliche Plasmabehandlungen der Wafer bis zur Fertigstellung des SÜSS-Moduls durch das Fraunhofer IST.
Neben der Firma Süss MicroTec konnte die SOFTAL Corona & Plasma GmbH, ein mittelständiges Unternehmen aus Hamburg, einen vollkommen neuen Geschäftszweig erschließen und seine

Marktposition im Bereich Atmosphärendruck-Plasmaverfahren stärken. SOFTAL liefert die Komponenten für das Plasmasystem (Elektroden, Generator und verfahrbarer Substrattisch).

7.2.2 Entwicklung des Plasma-Tools SELECT für Bond Aligner

Die ersten Arbeiten zu diesem Modul begannen im November 2004 mit dem AiF-Projekt „Konditionierung von Wafern mittels Dielektrischer Barrierenentladung zur Herstellung von Silizium-Mehrlagenaufbauten“, welches am Fraunhofer IST zusammen mit dem Institut für Mikro- und Informationstechnik der Hahn-Schickard-Gesellschaft für angewandte Forschung e.V. in Villingen-Schwenningen und dem MPI Halle im Unterauftrag bearbeitet wurde (AZ IGF-03/15 – AiF-Nr. 165 N, Projektkoordinator: M. Eichler).
Die vielversprechenden Ergebnisse nach Abschluss des Projekts ermöglichten es, im Jahr 2007 ein Konsortium mit insgesamt zehn Firmen, dem Zentrum für Mikrotechnologien der TU Chemnitz und dem Institut für Oberflächentechnik der TU Braunschweig (Unterauftrag) zu bilden. Das Konsortium wurde im Rahmen der Initiative InnoNet vom BMWi mit 1.046.395,- € gefördert und startete am 1.10.2007 das Projekt „Super-Low-Temperature-Bonding für die Mikrosystemtechnik“ (Kurzbezeichnung: „SuperBond“, FKZ 16INO603, Projektkoordinator: M. Eichler).
Im Rahmen des Projekts wurde von SÜSS MicroTec mit Unterstützung durch das Fraunhofer IST das Plasma-Tool SELECT für SÜSS Bond Aligner entwickelt. Die Vorversuche wurden mit der im Kapitel 4.2 beschriebenen transportablen Laboranlage des Fraunhofer IST durchgeführt. Das erste Plasma-Tool wurde 2009 von der Fraunhofer-Gesellschaft in Auftrag gegeben und 2010 an das Fraunhofer IST geliefert.

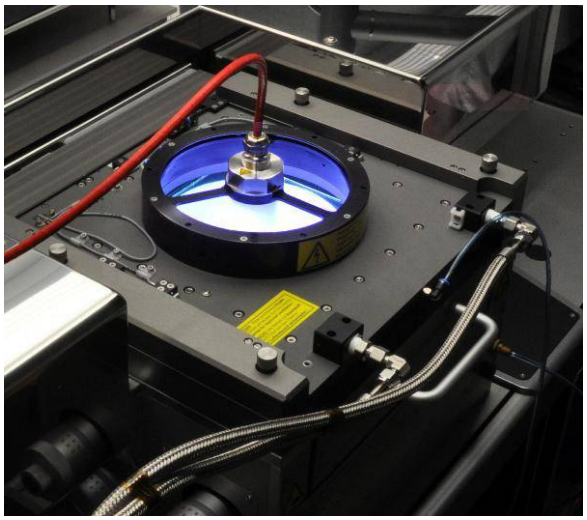


Abbildung 80: Plasma-Tool SELECT für SÜSS Bond Aligner.

Das Plasma-Tool SELECT kann als zusätzliche Erweiterung für SÜSS MicroTec MA/BA8 Gen8 Mask Aligner genutzt werden. Es eignet sich zum Beispiel für die selektiven Plasmabehandlungen bei der Herstellung von

- Mikrospiegel-Arrays,
- Mikroventilen,
- Sensoren,
- und mikrofluidischen Kanälen.

Die neue zum Patent angemeldete Plasma-Technologie verringert die Temperatur für das Tempern von 1000 °C auf Werte von unter 200 °C und ermöglicht Plasmabehandlungen von ausgewählten Wafer-Bereichen für verschiedene MEMS, optische und Solar-Anwendungen. Die selektive Oberflächenbehandlung ist in der Lage, einige der Standard-Prozess-Schritte zu

ersetzen, was eine weitere Straffung der Produktion und die Senkung der Produktionskosten pro Wafer ermöglicht.
Die selektive Plasmaaktivierung kann für die lokale Aktivierung von unstrukturierten Wafern sowie für Wafer mit Topographie eingesetzt werden, wo Plasmaaktivierung in den Vertiefungen oder auf den erhöhten Strukturen erfolgen kann.
Bei Standard-Plasmabehandlungen, bei denen der volle Bereich der Wafer der Plasmabehandlung ausgesetzt wird, besteht die Gefahr, dass die Funktionalität von Mikro-Komponenten oder Elektronik beschädigt wird. Mit der selektiven Oberflächenbehandlung ist es möglich, diese sensiblen Bereiche durch die Beschränkung der Aktivierung auf spezifisch vorgewählte Bereiche des Wafers zu schützen.

7.2.3 Beitrag zur Entwicklung des Generators „G05S-150k"

In Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer IST hat die Firma SOFTAL Corona & Plasma GmbH einen für die lokale Plasmabehandlung optimierten Generator entwickelt. Zur Erstellung des Pflichtenheftes wurden folgende elektrischen Parameter und technische Leistungsdaten unter Berücksichtigung der zuvor diskutierten Ergebnisse definiert:

Frequenzbereich:
- 20 – 50 kHz (optimal 10 – 150 kHz)

Zwischenkreisspannung:
- 0 – 100 % einstellbar
- Einstellung über Drehregler

Hochspannungsbuchse:
- Frontseitig

Pulsung:
- Cw (Modus für ungepulst)
- In Abständen von 1 ms frei wählbar (99 ms Puls, 999 ms Pause)
- In Abständen von 1 s frei wählbar (99 s Puls, 999 s Pause)

Einstellung der Behandlungszeit:
- In Abständen von 1 s,
- 0 – 999 s

Leistung:
- Leistungsregelung (cw und Pulsbetrieb)
- Maximale Leistung: min. 200 W cw, besser 500 W cw
- Auch kleine Leistungen von 20 W sollen regelbar sein.

Spannung:
- Spannungsregelung --> Ausgangsspannung soll regelbar sein und angezeigt werden.
- Maximale Ausgangsspannung bei Nennleistung bis 20 kV_{SS}
- U_{max} kann vom Hersteller bei Bedarf begrenzt werden.

Fehlermeldungen:
- Ausgangsstrom I_{max} überschritten (I_{max} kann fix vorgegeben sein.)
- Ausgangsspannung U_{max} überschritten (U_{max} variabel wäre vorteilhaft)

Betriebsmodi:
- Leistungsregelung

- Ausgangsspannungsregelung
- Frequenzeinstellung
- Zwischenkreisspannungseinstellung

Die Sollwerte sollen während des Betriebs mit dem Drehregler eingestellt werden können.

Anzeigen während des Betriebs:
- Leistung
- Spannung
- Frequenz
- Pulsung

Gehäuse:
- Möglichst kompakt
- Transformator integriert
- HV-Buchse
- Generator wird auf den Bond Aligner gestellt.

Netzspannungsversorgung:
- Möglichst 240 V

Schnittstellen vom Bond Aligner für den Generator:
- 1x Potenzialfreier Kontakt im Plasma-Tool für "Interlock"-HV-Generator
- 1x +24Vdc Signal vom Plasma-Tool für "Enable"-HV-Generator
- 1x Input Signal 24Vdc für Status / Alarmmeldung HV-Generator
- 1x GND (für 24Vdc-Signale)

Der erste Generator wurde vom Fraunhofer IST für das neue Plasma-Tool SELECT bestellt. Erste Tests des Generators zeigen, dass der Generator den beschriebenen Anforderungen entspricht.

Abbildung 81: Generator „G05S-150k“ zum Betrieb des Plasma-Tools SELECT.

7.2.4 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Versuchsanlagen haben sich im Einsatz vor Ort bei verschiedenen Projektpartnern bewährt und die Generierung von Ergebnissen ermöglicht, welche die industrielle Umsetzung dieser Anlagen durch die Projektpartner SÜSS MicroTec AG und SOFTAL Corona & Plasma GmbH erlauben.

Durch die SÜSS MicroTec AG wurden das Behandlungssystem nanoPREP und das Plasma-Tool für den SÜSS Bond Aligner SELECT auf dem Weltmarkt eingeführt. Die SOFTAL Corona & Plasma GmbH liefert für diese Systeme wichtige Komponenten. Der weltweite Einsatz der Anlagen spiegelt sich auch in der nicht projektbezogenen veröffentlichten Literatur wider [78], [87], [88].

7.3 Vergleich mit den Ergebnissen anderer Anlagen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der in dieser Arbeit vorgestellten Anlagen verglichen. Weiterhin wurden Si-Wafer mit dem Niederduck-Plasma am Zentrum für Mikrotechnologie (ZfM) der TU Chemnitz aktiviert, welche am Fraunhofer IST mit der *In-situ*-Bondenergiemessung charakterisiert wurden. Die Gegenüberstellung gibt einen Überblick über den Stand der Ergebnisse für das Niedrigtemperatur-Direktbonden von Silizium am Ende des InnoNet-Projekts „Super-Bond".

7.3.1 Vergleich des scannenden Systems (nanoPREP) mit dem System für die lokale Plasmabehandlung

Mit dem scannendem System wurden am Fraunhofer IST Si-Wafer mit den Prozessgasen synthetische Luft, Stickstoff und Sauerstoff durchgeführt. Für die Behandlung wurde ein SOFTAL-Generator 7010 Uc (Trafo: 7030.10) mit den folgenden Parametereinstellungen eingesetzt:

Leistung:	200 W
Frequenz:	32,1 kHz
Puls-Pause-Verhältnis:	1 ms / 5 ms
Elektrodenabstand:	500 µm
Gesamtfluss:	50 slm
Verfahrgeschwindigkeit:	15 mm/s

Es wurde, wie allen vorhergehenden Versuchen, die direkte Entladung zwischen Substrat und Elektrode für die Aktivierung der Waferoberflächen genutzt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 82 dargestellt.

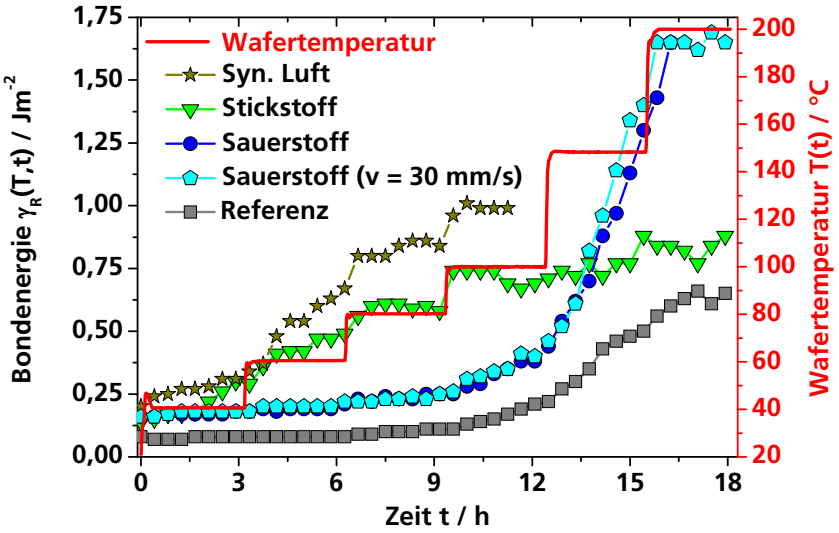


Abbildung 82: Ergebnisse für scannende Waferbehandlung am Fraunhofer IST.

Bei der Messung für die Aktivierung in synthetischer Luft ist die Messung vor dem Ende des Temperns abgebrochen, so dass der zuletzt *in situ* gemessene Wert auf den Wert bei Raumtemperatur normiert wurde. Dadurch ergibt sich eine leicht verzerrte Darstellung der Kurve.

Der qualitative Verlauf der Kurven für die Bondenergie entspricht dem der Behandlungen mit dem Plasma-Printing-Modul des Fraunhofer IST (siehe Abbildung 34). Die Anfangswerte für die Behandlung mit synthetischer Luft sind in der obigen Abbildung etwas geringer. Die geringeren Werte am Ende des Temperns für das mit Sauerstoff aktivierte Waferpaar in Abbildung 34 resultiert aus der mit 40 s fixierten Behandlungszeit für das Plasma-Printing-Modul. Durch eine Verlängerung der Behandlungszeit würde sich eine etwas höhere Bondfestigkeit ergeben (siehe z. B. Abbildung 40). Darauf wurde jedoch zugunsten der Vergleichbarkeit der vorherigen Ergebnisse verzichtet.
Die Verdopplung der Verfahrgeschwindigkeit des Tisches auf 30 mm/s für die Sauerstoffbehandlung in der obigen Abbildung hatte keine Absenkung der Bondenergie zur Folge, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Behandlungsgeschwindigkeiten noch weiter erhöhen lassen.

7.3.2 Vergleich mit Niederdruck-Plasmasystem

Die Ergebnisse der Behandlungen mit dem Atmosphärendruckplasma (ADP) wurden mit den Ergebnissen der Behandlungen mit dem Niederdruckplasma (NDP) für die Prozessgase Sauerstoff und Stickstoff verglichen. Die Niederdruckplasma-Behandlungen erfolgten durch das Zentrum für Mikrotechnologien der TU Chemnitz mit optimierten Parametern. Die Kurven für die Behandlungen mit Atmosphärendruckplasma wurden der Abbildung 34 entnommen. Die Ergebnisse des Vergleichs werden in der folgenden Abbildung 83 gezeigt.

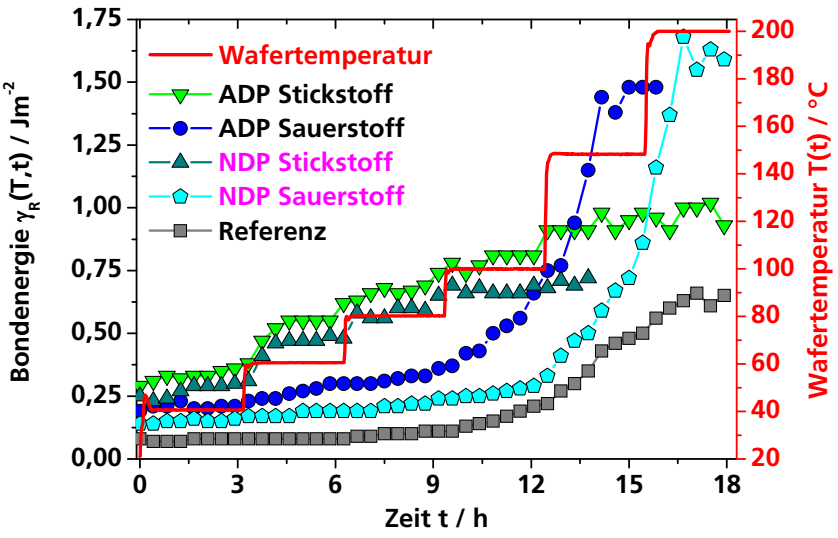


Abbildung 83: Vergleich Atmosphärendruck- und Niederdruck-Plasmaaktivierung.

Die Kurven für die Behandlungen zeigen, dass die Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung mit Sauerstoff zu einem etwas schnelleren Anstieg der *In-situ*-Bondenergie führt. Die erreichten maximalen Bondenergien sind für beide Verfahren vergleichbar. Bei der Kurve für die Niederdruckplasmaaktivierung in Stickstoff kam es zu technischen Problemen, so dass der zuletzt gemessene *In-situ*-Wert für die Normierung auf Raumtemperatur verwendet wurde.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit lässt sich in drei Schwerpunkte unterteilen:

I) Anlagen und Prozessentwicklung für die Atmosphärendruck-Plasmaaktivierung für das Direktbonden bei niedrigen Temperaturen
II) Entwicklung neuer *In-situ*-Methoden zur Charakterisierung des Bondvorgangs während des Temperns
III) Gewinnung neuer Erkenntnisse zum Bondmechanismus

Im Rahmen der Arbeiten für die Anlagen- und Prozessentwicklung wurde zuerst ein scannendes Verfahren entwickelt, welches durch die SÜSS MicroTec AG industriell umgesetzt und mehrfach weltweit verkauft wurde. Das Verfahren wurde zusammen mit SÜSS MicroTec weiterentwickelt, und es wurden zwei neue Verfahren zur lokalen Plasmabehandlungen patentiert, welche auch die ganzflächige Behandlung von Substraten mit dünnen dielektrischen Funktionsschichten erlauben. Schließlich wurde von SÜSS MicroTec ein Plasma-Tool entwickelt, welches in SÜSS Bond Aligner integriert werden kann. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Prozesse ermöglichen sowohl neue Produktionsabläufe bei der Herstellung von Mikrosystemen als auch die Reduktion von Prozesskosten durch den Einsatz von günstigen Atmosphärendruck-Plasmaprozessen.

Die umfangreichen Untersuchungen zur Prozessoptimierung waren nur durch die Entwicklung neuer *In-situ*-Methoden möglich, welche es erlauben, an einem Waferpaar während der gesamten thermischen Nachbehandlung den Bondvorgang zu charakterisieren. Die im Rahmen der Arbeiten entwickelte Infrarottransmissionsmessung *in situ* für Halbleitermaterialien hat es ermöglicht, ein tieferes Verständnis bezüglich der Rolle des Wassers im Bondinterface und der daraus resultierenden Blasenbildung bei Siliziumwafern mit natürlichem Oxid zu erlangen. Das Verfahren wurde zur *In-situ*-Bondenergiemessung weiterentwickelt und patentiert.
Durch die *In-situ*-Bondenergiemessung war es möglich, ein tieferes Verständnis bezüglich des Anstiegs der Bondenergie wie auch der physikalischen und chemischen Vorgänge im Bondinterface während des Temperns zu erlangen. Die Erkenntnisse wurden mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen verglichen und diskutiert. Weiterhin wurden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeiten auf den für das Thema „Direktbonden" wichtigen internationalen Konferenzen präsentiert.

Nicht zuletzt die umfangreichen Arbeiten mit unterschiedlichen Substratmaterialien ermöglichen es zukünftigen Nutzern, Hinweise für optimale Prozessparameter bei der praktischen industriellen Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Prozesse zu finden.

9 Ausblick

Die zukünftigen Arbeiten lassen sich in drei Schwerpunkte unterteilen:

Neue Materialkombinationen
Die in dieser Arbeit entwickelten Prozesse für das Niedrigtemperatur-Direktbonden sollen auf weitere Materialien übertragen werden. Beispiele dafür sind Germanium, III/V-Halbleiter, Saphir und Keramiken. Die Arbeiten sollen dabei auch das Bonden von unterschiedlichen Materialien (heterogene Verbunde) umfassen.

Bondhilfsschichten
Viele prozessierte Materialien verfügen nach mehreren Prozessschritten nicht mehr über die notwendige Oberflächenqualität, um ein reproduzierbares Direktbonden zu gewährleisten. Weiterhin gibt es Materialien, bei denen die notwendige Oberflächengüte nicht oder nur mit hohem Aufwand erreicht wird (z. B. Kunststoffe, Keramiken). Ziel ist es, Atmosphärendruck-Plasmabeschichtungen zu entwickeln, die lokal oder ganzflächig abgeschieden werden können und das Bondverhalten der Oberflächen verbessern.

Funktionsschichten
Das Plasma-Tool SELECT bietet die Möglichkeit, Oberflächen mit dem Plasma-Printing und dem Local Plasma Treatment lokal zu beschichten, zu ätzen oder zu metallisieren, ohne dass ein zusätzlicher Lithographieschritt notwendig ist. Ziel ist es, diese Prozesse für konkrete Anwendungen zu evaluieren, so dass Prozessketten durch das Einsparen von Prozessschritten vereinfacht und Kosten reduziert werden können.

Die bisherige industrielle Umsetzung der Ergebnisse bietet eine hervorragende Basis für diese und weitere Entwicklungen.

10 Literatur

[1] J. Haisma, G. A. C. M. Spierings: Mater. Sci. Eng. R37, 1 (2002).

[2] Lord Rayleigh: Proc. R. Soc. London, Ser. A 156, 326 (1936).

[3] J. Haisma, N. Hattu, J. T. C. M. Pulles, E. Steding, J. C. G. Vervest: Appl. Opt. 46, 6793 (2007).

[4] J. B. Lasky: Appl. Phys. Lett. 48, 78 (1986).

[5] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, K. Tanzawa: J. Appl. Phys. 60, 2987 (1986).

[6] P. W. Barth: Sensors Actuators A 21, 919 (1990).

[7] J. Haisma, B. A. C. M. Spierings, U. K. P. Biermann, A. A. van. Gorkum: Appl. Opt. 33, 1154 (1994).

[8] Q.-Y. Tong, U. Gösele: Mater. Chem. Phys. 37, 101 (1994).

[9] K. M. Knowles, A. T. J. van Helvoort: Int. Mater. Rev. 51, 273 (2006).

[10] R. Knechtel: Microsystem Technologies 12, 63 (2005).

[11] F. Niklaus, G. Stemme, J. Q. Lu, R. Gutmann: J. Appl. Phys. 99, 031101 (2006).

[12] D. Nayak, A. Reisman, I. Turlik: J. Electrochem. Soc 135, 1023 (1988).

[13] R. Wolffenbuttel: Sensors Actuators A 62, 680 (1997).

[14] J. Haisma, G. Spierings, T. M. Michielsen, C. L. Adema: Philips J. Res. 49, 23 (1995).

[15] Q.-Y. Tong, U. Gösele: Semiconductor Wafer Bonding, Wiley & Sons, New York. (1999).

[16] M. R. Oliver: Chemical Mechanical Planarization of Semiconductor Materials, Springer, New York (2004).

[17] S. Vincent, J.-D. Penot, I. Radu, F. Letertre, F. Rieutord: J. Appl. Phys. 107, 093513 (2010).

[18] M. Grundner: J. Vacuum Sci. Technol. A 5, 2011 (1987).

[19] C. G. Armistead, A. J. Tyler, F. M. Hambleton, S. A. Mitchell,. J. A. Hockey: J. Phys. Chem. 73, 3347 (1969).

[20] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel: J. Electrochem. Soc. 137, 3612 (1990).

[21] G. L. Sun, J. Zhan, Q. Y. Tong, S. J. Xie, Y. M. Cai, S. J. Lu: J. Phys. Colloq. 9, C4 (1988).

[22] W. Kissinger, G. Kissinger: Sensors Actuators 36, 149 (1993).

[23] H. Moriceau, B. Bataillou, C. Morales, A. M. Cartier, F. Rieutord: Proc. Electrochem. Soc. 19, 110 (2003).

[24] S. Farrens, J. R. Dekker, J. K. Smith, B. E. Roberds: J. Electrochem. Soc. 142, 3950 (1995).

[25] H. Moriceau, F. Rieutord, C. Morales, A. M. Charvet: Microsystem Technologies 12, 378 (2006).

[26] Q.-Y. Tong, T. H. Lee, U. Gösele, M. Reiche, J. Ramm, E. Beck: J. Electrochem. Soc. 144, 384 (1997).

[27] H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, T. Suga: Sensors & Actuators A70, 164 (1998).

[28] W. Kern: RCA Review 31, 187 (1970).

[29] A. Leopold: Neue Konzepte zur Reinigung von Siliciumoberflächen, Dissertation an der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München (2003).

[30] U. Kogelschatz: Plasma Chem. Plasma Process. 23, 309 (2003).

[31] A. Küchler: Hochspannungstechnik; Springer- Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2. Aufl. (2005).

[32] W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, J. B. McKitterick: J. Appl.Phys. 64, 4943 (1988).

[33] J. Bagdahn, M. Petzold, M. Reiche, K. Gutjahr: Proc. Electrochem. Soc. 97-36, 291 (1997).

[34] X. Zhang, J. Raskin: J. Electrochem. Soc. 151, G568 (2004).

[35] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, K. Tanzawa: J. Appl. Phys. 60, 2987 (1986).

[36] M. L. Williams: J Appl Polymer Sci 13, 29 (1969).

[37] B. Müller, A. Stoffel: J. Micromech. Microeng. 1, 161 (1991).

[38] T. Abe, K. Ohki, A. Uchiyama, K. Yoshizawa, S. Tanaka, Y. Nakazato: Japan. J. Appl. Phys. 33, 514 (1994).

[39] J. Bagdahn, M. Petzold, A. Plößl, M. Wiemer: Proc. Electrochem. Soc. 99, 218 (2001).

[40] J. Bagdahn: Festigkeit und Lebensdauer direkt gebondeter Siliziumwafer unter mechanischer Belastung, Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2000).

[41] M. Gabriel, C. Ossmann: Verfahren und Vorrichtung zur Oberflächenmodifizierung und zum Bonden von Halbleitersubstraten mittels atmosphärischer Plasmabehandlung, Patent DE 10256693 (2002).

[42] M. Gabriel, B. Johnson, R. Suss, M. Reiche, M. Eichler: Proc. of COMS 2004, 353 (2004).

[43] M. Gabriel, M. Eichler: Selektive Plasmabehandlung von Substraten zur Vorbehandlung vor einem Beschichtungs- oder Bondprozess, Patent DE 102005042754 (2005).

[44] H. Mewes: Konstruktion eines Plasma-Printing-Systems für die strukturierte Behandlung von Silizium-Wafern, Diplomarbeit Fraunhofer IST (2005).

[45] M. Schuhbert, J. Isenberg, W. Warta: J. Appl.Phys. 94, 4139 (2003).

[46] C. Maleville, O. Rayssac, H. Moriceau, B. Biasse, L. Baroux, B. Aspar, M. Bruel: Electrochem. Soc. Proc. 97-36, 46 (1997).

[47] F. Rieutord, J. Eymery, F. Fournel, D. Buttard, R. Oeser, O. Plantevin, H. Moriceau, B. Aspar: Phys. Rev. B 63, 125408 (2001).

[48] P.-J. Wang, C.-C. Chunang, C.-T. Hu: J. Electrochem. Soc. 153, G192 (2006).

[49] C.-Y. Su, S. Tsao, L.-Y. Huang, C.-T. Hu, J. Electrochem. Soc. 157, H792 (2010).

[50] U. Gysin, S. Rast, P. Ruff, E. Meyer, D. W. Lee, P. Vettiger, C. Gerber: Phys. Rev. B 69, 045403 (2004).

[51] CRC Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast, Editor, CRC, Cleveland, OH (1977).

[52] K.-T. Wan, D. T. Smith, B. R. Lawn: J. Am. Ceram. Soc. 75, 667 (1992).

[53] T. Martini, J. Steinkirchner, U. Gösele: J. Electrochem. Soc. 144, 354 (1997).

[54] T. A. Michalske, B. C. Bunker: J. Am. Ceram. Soc. 76, 2613 (1993).

[55] J. J. Wortman, R. A. Evans: J. Appl. Phys. 36, 153 (1965).

[56] M. Eichler, M. Meyer: Verfahren zur wiederholten Bestimmung der Bondfestigkeit aneinander gebondeter Substrate, EP 2112496 (2008).

[57] M. Meyer: In-Situ-Messungen gebondeter Wafer beim Tempern, Technische Universität Braunschweig, Proj.-Arb. (2008).

[58] R. K. Iler: The Chemistry of Silica, Wiley Interscience, New York (1979).

[59] J. Pinart, M. Smirdec, M.-E. Pinart, J. J. Aaron, Z. Benmansour, M. Goldman, A. Goldman: Atmos. Environ. 30, 129 (1996).

[60] J. Jiao, D. Lu, B. Xiong, W. Wang: Sens. Actuators A 50, 117 (1995).

[61] Y.-L. Chao, Q.-Y. Tong, T.-H. Lee, M. Reiche, R. Scholz, J. C. S. Woo, U. Gösele: Electrochem. Solid-State Lett. 8, G74 (2005).

[62] B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Plasma Processes Polym. 6, 173 (2009).

[63] F. Fournel, H. Moriceau, C. Ventosa, L. Libralesso, Y. Le Tiec, T. Signamarcheix, F. Rieutord: ECS Trans. 16, 475 (2008).

[64] O. Jintsugawa, M. Sakuraba, T. Matsuura, J. Murota: Surf. Interface Anal. 34, 456 (2002).

[65] J. R. Shallenberger, D. A. Cole, S. W. Novak: J. Vac. Sci. Technol. A 17, 1086 (1999).

[66] A. S. Chiper, V. Anita, C. Agheorghiesei, V. Pohoata, M. Anita, G. Popa: Plasma Process. Polym. 1, 57 (2004).

[67] Q.-Y. Tong, U. Gösele: J. Electrochem. Soc., 143, 1773 (1996).

[68] W. Han, J. Yu, Q. Wang: J. Appl. Phys. 88, 4404 (2000).

[69] B. Michel, M. Giza, M. Krumrey, M. Eichler, G. Grundmeier, C.-P. Klages: J. Appl. Phys. 105, 073302 (2009).

[70] L. Bergström, E. Bostedt: Colloids Surf. A 49, 183 (1990).

[71] T. Suga, T. H. Kim, M. M. R. Howlader: Proc. IEEE 54, 484 (2004).

[72] E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vrancken: Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, Elsevier, Amsterdam, 383 (1995).

[73] J. J. Fripiat, C. Van der Meersche, R. Touillaux, A. Jelli: J. Phys. Chem. 74, 382 (1970).

[74] C. Despas, A. Walcarius, J. Bessière: Talanta 45, 357 (1997).

[75] T. A. Michalske, E. R. Fuller: Jr., J. Am. Ceram. Soc. 68, 586 (1985).

[76] M. J. Binns, S. A. McQuaid, R. C. Newman, E. C. Lightowlers: Semicond. Sci. Technol. 8, 1908 (1993).

[77] T. Yoshida, T. Tanabe, M. Hirano, S. Muto: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 218, 202 (2004).

[78] Y. W. Low, P. Rainey, P. Baine, J. Montgomery, S. J. N. Mitchell, D. McNeill, H. S. Gamble, B. M. Armstrong: ECS Trans. 28, 385 (2010).

[79] X. Duan, F. He, J. Ouyang: Appl. Phys. Lett. 96, 231502 (2010).

[80] M. M. R. Howlader, S. Suehara, T. Suga: Sens Actuators A 127, 31 (2006).

[81] C. Wang, V. M. Donnelly: J. Vac. Sci. Technol. A 27 (2009).

[82] M. M. R. Howlader, J. G. Wang, M. J. Kim: Materials Letters 64, 445 (2010).

[83] R. Stengl, T. Tan, U. Gösele: Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 28, 1735 (1989).

[84] D. Timpel, M. Schaible, K. Scheerschmidt: J. Appl. Phys. 85, 2627 (1999).

[85] J. A. Greenwood: J. Lubr. Technol. F89, 81 (1967).

[86] F. Rieutord, L. Capello, R. Beneyton, C. Morales, A.-M. Charvet, H.Moriceaub: ECS Trans. 3, 205 (2006).

[87] T. Galchev, W. C. Welch III, K. Najafi: IEEE MEMS, Kobe, Japan, 309 (2007).

[88] J. A. Dziuban: Bonding in microsystem technology, Springer 2006, ISSN 147-0387, 153 (2006).

11 Eigene wissenschaftliche Arbeiten

11.1 Veröffentlichungen zum Thema der Dissertation

M. Eichler, B. Michel, P. Hennecke, M. Gabriel, C.-P. Klages: Low-Temperature Direct Bonding of Borosilicate, Fused Silica, and Functional Coatings, ECS Trans. 33, 339 (2010).

B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Investigations on the effect of dielectric barrier discharge (DBD) treatment on silicon surfaces for low temperature direct wafer bonding, Book of Abstracts PlasmaDays 2010, Luxembourg, Luxembourg (2010).

B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Multipin corona treatment – a new surface activation method for low-temperature direct bonding, Book of Abstracts, 12th International Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2010, Garmisch, Deutschland, 13.-17. September (2010).

M. Eichler, M. Thomas, J. Borris, B. Michel, C.-P. Klages: Surface Reactions Controlled by Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure for High Performance Large-Scale Production (2009), invited, Second International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology 2009, November 25-25 2009, Osaka / Japan, 20 (2009).

M. Eichler, P. Hennecke, B. Michel, C.-P. Klages: Comparison of Bonding Kinetics for Borosilicate Glass and Silicon Wafers by in situ Fracture Surface Energy Measurements During Annealing, Conference on Wafer Bonding for Microsystems 3D- and Wafer Level Integration 2009: 6th – 8th December 2009 Grenoble / France, edited by R. Knechtel, L. Ciocio, H. Moriceau, 15 (2009).

B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Multipin AC Corona Treatment – a New Surface Activation Method for Low Temperature Direct Bonding, Conference on Wafer Bonding for Microsystems 3D- and Wafer Level Integration 2009: 6th – 8th December 2009 Grenoble / France, edited by R. Knechtel, L. Ciocio, H. Moriecau, 63 (2009).

M. Wiemer, D. Wünsch, J. Bräuer, M. Eichler, P. Hennecke, T. Geßner: Low Temperature Bonding of Hetero-Materials Using Ambient Pressure Plasma Activation, Conference on Wafer Bonding for Microsystems 3D- and Wafer Level Integration 2009: 6th – 8th December 2009 Grenoble / France, edited by R. Knechtel, L. Ciocio, H. Moriecau, 73 (2009).

M. Eichler, B. Michel, M. Gabriel, C.-P. Klages: Einsatz von Mikroplasmen für die Herstellung von Silizium-Mehrlagenaufbauten (2009), Vakuum in Forschung und Praxis 21, 6 (2009).

M. Eichler, P. Hennecke, B. Michel, C.-P. Klages: Bondenergie-Messung in situ während des Temperns beim Direktbonden von Glas und Silizium Surface energy measurement during annealing for glass and silicon fusion bonding, Mikrosystemtechnik Kongress 2009: 12. bis 14. Oktober 2009 in Berlin. Berlin: VDE-Verlag, 85 (2009).

M. Gabriel, S. Milde, M. Eichler, C.-P. Klages: Lokale Plasma-Behandlung in einem Mask Aligner zur selektiven Veränderung der Oberfläche von Wafern Local plasma treatment in a Mask Aligner for selective wafer surface modification, Mikrosystemtechnik Kongress 2009: 12. bis 14. Oktober 2009 in Berlin. Berlin: VDE-Verlag, 792 (2009).

B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Untersuchung der Aktivierungseffekte durch DBD bei Atmosphärendruck für das Tieftemperatur-Direktbonden Investigations on the activation effects of DBD at atmospheric pressure for low temperature direct bonding, Mikrosystemtechnik Kongress 2009: 12. bis 14. Oktober 2009 in Berlin. Berlin: VDE-Verlag, 804 (2009).

M. Eichler, M. Thomas, C.-P. Klages: Plasmagestützte Oberflächenmodifizierung in fluidischen Systemen mit gedeckelten Kavitäten Plasma-enhanced surface modification in sealed microfluidic channels, Mikrosystemtechnik Kongress 2009: 12. bis 14. Oktober 2009 in Berlin. Berlin: VDE-Verlag, 666 (2009).

M. Eichler, B. Michel, Hennecke, P., M. Thomas, C.-P. Klages: Atmospheric-pressure plasma activation of silicon for MEMS packaging, Proc. International Symposium on Plasma Chemistry 19 (ISPC 19), Bochum, edited by A. von Keudell, J. Winter, M. Böke, V. Schulz-von der Gathen, www.ispc-conference.org (2009).

B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Investigations on the plasma-surface interaction during DBD-treatment for low-temperature direct silicon wafer bonding, Proc. International Symposium on Plasma Chemistry 19 (ISPC 19), Bochum, edited by A. von Keudell, J. Winter, M. Böke, V. Schulz-von der Gathen, www.ispc-conference.org, (2009).

M. Eichler, B. Michel, P. Hennecke, C.-P. Klages: Effects on silanol condensation during low temperature silicon fusion bonding: J. Electrochem. Soc. 156, H786 (2009).

M. Eichler, B. Michel, P. Hennecke, C.-P. Klages: Bondenergie-Messung in situ während des Temperns beim Direktbonden von Glas und Silizium. Verband der Elektrotechnik, Elektronik, Informationstechnik -VDE-: MikroSystemTechnik Kongress 2009. Proceedings. CD-ROM: 12. - 14. Oktober 2009, Berlin. Berlin: VDE-Verlag (2009).

B. Michel, M. Giza, M. Krumrey, M. Eichler, G. Grundmeier, C.-P. Klages: Effects of dielectric barrier discharges on silicon surfaces: Surface roughness, cleaning, and oxidation. J. Appl. Phys., Vol.105, No.7, Art. 073302, 9 (2009).

B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Investigations on the effect of dielectric barrier discharge (DBD) treatment as a preconditioning method for low temperature silicon wafer bonding, Plasma Processes and Polymers, Vol.6, No.S1, 173 (2009).

M. Eichler, B. Michel, M. Thomas, C.-P. Klages: Kinetics of silanol condensation for low-temperature direct bonding, ECS Trans. 16, 369 (2008).

M. Eichler, B. Michel, M. Thomas, M. Gabriel, C.-P. Klages: Atmospheric-pressure plasma pretreatment for direct bonding of silicon wafers at low temperatures, Surface and Coatings Technology 203, 826 (2008).

M. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Investigations on the effect of dielectric barrier discharge (DBD) as a preconditioning method for low temperature silicon wafer bonding (Talk), 11th International Conference on Plasma Surface Engineering PSE 2008, Garmisch-Partenkirchen, September (2008).

M. Eichler, B. Michel, M. Thomas, C.-P. Klages: Einsatz von Atmosphärendruck-Mikroplasmen für die Aufbau- und Verbindungstechnik (2007). VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik, Mikro- und Feinwerktechnik -GMM-: MikroSystemTechnik KONGRESS 2007: 15.-17. Oktober, Dresden, Proceedings. Berlin: VDE-Verlag, 679 (2007).

B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Silizium-Aktivierung für das Tieftemperatur-Waferbonden mit Barrierenentladung. W. Blau: Adhäsion und Oberflächenfunktionalisierung. 8. Wörlitzer Workshop Funktionelle Schichten 2007: 13. Juni 2007 in Wörlitz/Sachsen-Anhalt; Tagungsband. Dresden: EFDS, 8 Bl. (2007)

B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Effects of dielectric barrier discharge treatment on the surface of silicon wafers. J. Bagdahn,: Conference on Wafer Bonding for MEMS Technologies and Wafer Integration 2007: 9th - 11th December 2007, Halle/Saale, Germany; Book of abstracts. Halle/Saale, 41 (2007).

M. Eichler, B. Michel, M. Thomas, C.-P. Klages, C. Ruddy, H. Reinecke, M. Reiche, I. Radu, M. Gabriel: Ambient pressure plasma activation for low temperature bonding, invited lecture at 2nd International Workshop on Wafer Bonding for MEMS Technologies, Halle, Deutschland, April (2006).

B. Michel, M. Eichler, C.-P. Klages: Effects of Dielectric Barrier Discharge Treatments on Surface Chemistry of Silicon Wafers, Book of Abstracts 2nd International Workshop on Wafer Bonding for MEMS Technologies, Halle, Deutschland, 51 (2006).

M. Gabriel, V. Cetin, T. Ludewig, M. Eichler: Anodic and direct bonding of Si and glass - Similarities and distinctions in applications, ECS Trans. 3, 377 (2006).

M. Gabriel, B. Johnson, R. Suss, M. Reiche, M. Eichler: Wafer direct bonding with ambient pressure plasma activation, Microsystem Technologies 12, 397 (2006).

M. Eichler, H. Mewes, M. Thomas, C.-P. Klages, C. Ruddy, H. Reinecke, M. Reiche, M. Gabriel: Patterned surface modification using ambient pressure plasma processes for enhanced wafer packaging by low temperature bonding. Semiconductor Equipment and Materials International - SEMI-, San Jose/Calif.: Advanced Packaging Conference 2006: In conjunction with SEMICON Europa 2006 "Wafer Level Packaging and Beyond: From samples to volumes"; April 4, 2006; Munich, Germany. München, 3 Bl. (2006).

M. Eichler, B. Michel, M. Thomas, C. Ruddy, H. Reinecke, M. Reiche, M. Gabriel, C.-P. Klages: Patterned DBD pretreatment at ambient pressure for low temperature wafer bonding. Saga University: HAKONE X, 10th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry 2006: Contributed papers; Saga University, Saga, Japan, September 4th - 8th, 2006. Saga, 2006, 322 (2006).

M. Eichler, M. Thomas, H. Mewes, C.-P. Klages: Ortsselektive Atmosphärendruck-Plasmavorbehandlung für das Direkt-Wafer-Bonden bei niedrigen Temperaturen. R. Zengerle: Mikrosystemtechnik Kongress 2005: 10. bis 12. Oktober 2005 in Freiburg. Berlin: VDE-Verlag, 115 (2005).

M. Reiche, I. Radu, M. Gabriel, M. Zoberbier, S. Hansen, M. Eichler: Mechanisms of low-temperature wafer bonding. K. D. Hobart: Semiconductor wafer bonding VIII. Science, technology, and applications: Proceedings of the international symposium; Eighth International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology, and Applications, held in May 2005 in Quebec City, Canada, as part of the 2005 spring meeting of the Electrochemical Society. Pennington: Proc. Electrochem. Soc. 326 (2005).

M. Gabriel, V. Cetin, S. Hansen, M. Reiche, I. Radu, M. Eichler: Capabilities of an ambient pressure plasma for activation in LT wafer bonding processes. K. D. Hobart: Semiconductor wafer bonding VIII. Science, technology, and applications: Proceedings of the international symposium; Eighth International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology, and Applications, held in May 2005 in Quebec City, Canada, as part of the 2005 spring meeting of the Electrochemical Society. Pennington: Electrochemical Society, (Proc. Electrochem. Soc. 2005-2), 50 (2005).

M. Gabriel, J. Brad, R. Suess, M. Reiche, M. Eichler: Low-temperature direct wafer bonding with ambient pressure plasma activation, Proceedings 9th International Conference on the Commercialization of Micro and Nano Systems, 353 (2004).

11.2 Veröffentlichungen zum weiteren Themen

M. Eichler, C. Berger, M. Thomas, C.-P. Klages: Allseitige Innenbeschichtung von fuidischen Systemen. In: Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik: Technische Systeme für die Lebenswissenschaften: 14. Heiligenstädter Kolloquium, Heilbad Heiligenstadt, 22. bis 24. September 2008. Heiligenstadt: Inst. für Bioprozess- und Analysenmesstechnik, 159 (2008).

C.-P. Klages, C. Berger, M. Eichler, M. Thomas: Microplasma-based treatment of inner surfaces in microfluidic devices, Contributions to Plasma Physics 47, 49 (2007).

C.-P. Klages, A. Hinze, K. Lachmann, C. Berger, J. Borris, M. Eichler, M. von Hausen, A. Zänker, M. Thomas: A. Cavaleiro: Highlights from the Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE 2006: Garmisch-Partenkirchen, Germany: Held from 10 to 15 September 2006. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. (Plasma Processes and Polymers 4.2007, Nr.3), 208 (2007).

M. Eichler, C. Berger, M. Thomas, C.-P. Klages: Beschichtung der inneren Oberflächen in gedeckelten mikrofluidischen Systemen. VDE/VDI-Gesellschaft Mikroelektronik, Mikro- und Feinwerktechnik -GMM-: MikroSystemTechnik KONGRESS 2007: 15.-17. Oktober, Dresden, Proceedings. Berlin: VDE-Verlag, 525 (2007).

M. Thomas, C.-P. Klages, M. Eichler, J. Borris: Atmosphärendruck-Mikroplasmen in der Oberflächentechnik. Blau, W.: Workshop Plasmabehandlung und Plasma-CVD-Beschichtung bei Atmosphärendruck. Tagungsband: am 25. April 2007 in Dresden. Dresden, EFDS, 11, 9 (2007).

M. Thomas, M. Eichler, C.-P. Klages: Coating with atmospheric pressure plasma processes: From large area to µ-structures. Society of Vacuum Coaters -SVC-, Albuquerque/NM: Society of Vacuum Coaters. 49th Annual Technical Conference 2006. Proceedings: April 22 - 27, 2006, Washington, D.C. USA. Albuquerque: SVC, 394 (2006).

M. Eichler, A. Dziubek, C. Berger, M. Kurrat, C.-P. Klages: Investigation of ignition conditions of atmospheric pressure discharges in sealed microfluidic systems. Babucke, G.: 3rd International Workshop on Microplasmas 2006. Proceedings: May 9-11, 2006. Greifswald, 81 (2006).

M. Thomas, M. Eichler, C.-P. Klages: Oberflächenbeschichtung bei Atmosphärendruck: Barrieren-Entladung. JOT Journal für Oberflächentechnik 45, 44 (2005).

M. Eichler, J. Hacker, M. Thomas, C.-P. Klages: Innenbehandlung und -beschichtung von gedeckelten mikrofluidischen Systemen. Zengerle, R.: Mikrosystemtechnik Kongress 2005: 10. bis 12. Oktober 2005 in Freiburg. Berlin: VDE-Verlag, 107 (2005).

M. Eichler, M. Thomas, J. Hacker, C.-P. Klages: Functional coatings deposition in microfluidic systems by dbd-based PA-CVD, Hrabovsky, M.: 2nd International Workshop on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications, CAPPSA 2005. Proceedings: 30th August - 2nd September 2005 Bruges, Belgium. Bruges, 138 (2005).

C.-P. Klages, M. Eichler, C. Penache, M. Thomas: Möglichkeiten und Grenzen der Oberflächentechnik mit Barrierenentladung, Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V. -EFDS-: Workshop Plasmabehandlung und Plasma-CVD-Beschichtung bei Atmosphärendruck 2004. Tagungsband: Dresden, 16.November 2004. Dresden: EFDS (2004).

M. Eichler, C.-P. Klages, C. Gessner: Atmosphärendruck-Plasmaverfahren im Korrosionsschutz, Ostbayerisches Technologie-Transfer-Institut e.V. -OTTI-, Regensburg: Korrosionsschutz von metallischen Oberflächen. Grundlagen, Forschungsergebnisse, Anwendungen: Fachforum, 02./03. Juni 2003, Regensburg, 295 (2003).

M. Eichler: Der Funke springt über: Atmosphärendruck-Plasmaverfahren erschließt Anwendungen über die Reinigung und Aktivierung von Oberflächen hinaus, Maschinenmarkt, No.7, 30 (2003).

Y.-K. Kim, M. Eichler, C.-P. Klages: Effects of discharge pulsing on the cleaning of surfaces using a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure, Surface and Coatings Technology 171, 321 (2003).

C.-P. Klages, M. Eichler, R. Thyen: Atmospheric pressure PA-CVD of silicon- and carbon-based coatings using dielectric barrier discharges, New Diamond and Frontier Carbon Technology 13, 175 (2003).

M. Eichler: Plasmabeschichtung ohne Vakuum, Schweizer Maschinenmarkt 103, 39 (2002).

C.-P. Klages, M. Eichler: Beschichtung und Reinigung von Oberflächen mit Atmosphärendruck-Plasmen, Vakuum in Forschung und Praxis 14, 149 (2002).

J. Hesse, S. Putter, O. Michele, H. Bremers, O. Hupe, H. Hartung, M. Eichler: Probing magnetism of nanosized single-domain particle- systems (2002), Physica Status Solidi. A 189, 481 (2002).

C.-P. Klages, M. Eichler, N. Steen: Chemische Funktionalisierung von Oberflächen mit Atmosphärendruck-Plasmen (2001), Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V. -EFDS-: Funktionelle Oberflächen für die Medizintechnik. Charakterisierung, Modifikation, biologische Reaktionen: 3. Thüringer Biomaterial-Kolloquium und 3. Workshop der FDS-Themenreihe: "Anwendung moderner Oberflächentechnologien in der Medizintechnik", Jena, 9. November (2001).

11.3 Preis

M. Eichler: Allseitige Innenbeschichtung von fluidischen Systemen, bester Vortrag eines Nachwuchswissenschaftlers, 14. Heiligenstädter Kolloquium, 22.-24. September (2008).

11.4 Schutzrechte

M. Eichler, K. Nagel, C.-P. Klages: Verfahren zur plasmagestützten Behandlung von Innenflächen eines Hohlkörpers, Fluid-Separator sowie dessen Verwendung, Mai (2010).

C.-P. Klages, B. Michel, M. Eichler: Verfahren zum zwischenschichtfreien Verbinden von Substraten zur Durchführung einer Plasmabehandlung sowie deren Verwendung, DE 102009020163.7-54 (2009).

M. Eichler, M. Meyer: Verfahren zur wiederholten Bestimmung der Bondfestigkeit aneinander gebondeter Substrate, EP 2112496 (2008).

M. Eichler, M. Thomas, E. Schlittenhardt: Plasmaerzeugungsvorrichtung und Plasmaerzeugungsverfahren, WO 2007/017271 (2007).

M. Eichler, K. Nagel, M. Thomas: Anlage und Verfahren zum Beschichten eines Substrates, DE 10 2007 006 786 A1 (2007).

M. Thomas, C.-P. Klages, M. Eichler, C. Berger: Verfahren zum Herstellen eines Bauteils mit einem Hohlraum und Vorrichtung mit einem zur Führung eines Fluids geeigneten Hohlraum, DE 102006014317 A1 (2006).

K. Nagel, M. Eichler: Verfahren zum Dispergieren und Behandeln von Partikeln, EP1702690 (2006).

M. Gabriel, M. Eichler: Selektive Plasmabehandlung von Substraten zur Vorbehandlung vor einem Beschichtungs- oder Bondprozess, DE 10 2005 042 754 B4 (2005).

C.-P. Klages, M. Eichler: Beschichtungsanlage und Verfahren zur Beschichtung, DE 10254427 B4 (2004).

M. Eichler, K. Nagel: Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Benetzbarkeit einer bewegten Oberfläche sowie deren Verwendung, EP1650544 (2004).

M. Eichler, C.-P. Klages, H. Hohnen: Method and device for determining the wettability of a moving surface and the use thereof, WO03036269 (A1) (2003).

M. Eichler: Lichtscheibe sowie Beleuchtungsmittel mit dieser Lichtscheibe, DE20217306U1 (2003).

C.-P. Klages, R. Thyen, M. Eichler, M. Lindmayer: Verfahren und Vorrichtung zur plasmagestützten Oberflächenbehandlung und Verwendung des Verfahrens, WO 200169644 A (2000).

11.5 Betreute Studien- und Diplomarbeiten, Praxissemester

S. Ben Abdallah: Untersuchungen zur lokalen Behandlung von Siliziumwafern, Fachhochschule Hannover, Bachelor-Arbeit (2010).

T. Klinkberg: Konstruktion und Aufbau eines beheizbaren Beschichtungssystems für Atmosphärendruckplasma, Technische Universität Braunschweig, Stud.-Arb. (2009).

M. Meyer: In-Situ-Messungen gebondeter Wafer beim Tempern, Technische Universität Braunschweig, Proj.-Arb. (2008).

S. Schröder: Innenbeschichtung von Mikrofluidikstrukturen mit Atmosphärendruck-Plasmen, Technische Universität Braunschweig, Stud.-Arb. (2008).

R. Schöllhammer: Optimierung und Inbetriebnahme der integrierten Plasma-Bond-Anlage, Braunschweig/Wolfenbüttel, Fachhochschule, kleine Stud.-Arb. (2007).

R. Schöllhammer: Konstruktion einer integrierten Plasma-Bond-Anlage, Braunschweig/Wolfenbüttel, Fachhochschule, große Stud.-Arb. (2007).

J. Altevogt: Thermo-Kompressions-Bonder für plasmavorbehandelte Kunststoffkomponenten. Hochschule Harz, Praxissemester (2007).

H. Mewes: Konstruktion eines Plasma-Printing-Systems für die strukturierte Behandlung von Siliziumwafern, Braunschweig/Wolfenbüttel, Fachhochschule, Dipl.-Arb. (2005).

H. Mewes: Untersuchungen zur strukturierten Plasmabehandlung von Silizium-Wafern. Braunschweig/Wolfenbüttel, Fachhochschule, Stud.-Arb. (2005).

H. M. Rübenkamp: Modifikation der Konstruktion eines Elektrodensystems einer Barrierenentladung-Beschichtungsanlage, Braunschweig/Wolfenbüttel, Fachhochschule, Dipl.-Arb. (2003).

Das Direktbonden ist ein in der Mikrosystemtechnik häufig genutztes Verfahren zum Verbinden von Silizium- und Glaswafern. Um hohe Festigkeiten zu erreichen, müssen Gläser bis nahe ihrem Erweichungspunkt und Siliziumwafer über 800 °C erwärmt werden.
Beschrieben wird die Entwicklung von Anlagen und Prozessen, die es erlauben, die Oberflächen von Glas- und Siliziumwafern so zu aktivieren, dass die notwendigen Temperaturen auf unter 200 °C abgesenkt werden können. Gleichzeitig kann so die bei nicht oxidierten Siliziumwafern beobachtete Bildung von Blasen im Interface unterdrückt werden. Zur Aktivierung werden Atmosphärendruck-Plasmen genutzt, die sich durch moderate Investitionskosten, geringen Platzbedarf, die Möglichkeit zur lokalen Oberflächenbehandlung und kurze Prozesszeiten auszeichnen.
Für die Charakterisierung des Bondvorgangs wurde eine neue Methode zur Bestimmung der Bondenergie *in situ* während des Temperns entwickelt. Diese ermöglicht es, den Bondvorgang während der gesamten thermischen Nachbehandlung zu verfolgen. Mit dieser Methode konnte ein tieferes Verständnis bezüglich der Vorgänge im Bondinterface während des Niedrigtemperatur-Bondens erlangt werden.

ISBN 978-3-8396-0227-0