

ISSN 1561-2430 (Print)

ISSN 2524-2415 (Online)

УДК 661.682 621.3.049.77

<https://doi.org/10.29235/1561-2430-2023-59-3-233-240>

Поступила в редакцию 23.05.2023

Received 23.05.2023

**В. Е. Гайшун¹, Я. А. Косенок¹, В. В. Васькевич¹, О. И. Тюленкова¹,
В. Е. Борисенко², Н. С. Ковальчук³, А. Н. Петлицкий³, С. В. Чумак³**

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Республика Беларусь

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь

³ОАО «ИНТЕГРАЛ» – Управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ», Минск, Республика Беларусь

СОЕДИНЕНИЕ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫМ НАНОКОМПОЗИТОМ, ФОРМИРУЕМЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Аннотация. Разработан состав стеклообразующей композиции и лабораторная золь-гель технология соединения с ее помощью пластин монокристаллического кремния для создания структур «кремний – изолятор – кремний». Показана возможность снижения температуры формирования качественного соединительного слоя до 1000–1100 °С. Полученные с применением разработанного золь-гель метода стеклокомпозиции могут быть использованы в технологических процессах, требующих формирования неразъемных соединений кремниевых пластин.

Ключевые слова: золь-гель метод, соединение пластин кремния, кремний – изолятор – кремний

Для цитирования. Соединение пластин кремния стеклообразным нанокompозитом, формируемым золь-гель методом / В. Е. Гайшун [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2023. – Т. 59, № 3. – С. 233–240. <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2023-59-3-233-240>

**Vladimir E. Gaishun¹, Yanina A. Kosenok¹, Vasily V. Vaskevich¹, Olga I. Tyulenkova¹,
Victor E. Borisenko², Natalia S. Kovalchuk³, Alexandr N. Pyatlitski³, Svetlana V. Chumak³**

¹Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Republic of Belarus

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

³JSC “INTEGRAL” – manager holding company “INTEGRAL”, Minsk, Republic of Belarus

SILICON WAFER BONDING BY THE GLASS-LIKE SOL-GEL FORMED NANOCOMPOSITE

Abstract. We have herein developed a glass-forming composition and the related sol-gel technology for bonding monocrystalline silicon wafers to produce «silicon–insulator–silicon» structures. A possibility to fabricate defect-free glass-like bonding layers at the annealing temperature decreased to 1000–1100 °C is demonstrated. The composites obtained by the sol-gel method can be used in technological processes of formation of the solid compound of silicon wafers.

Keywords: sol-gel method, silicon wafers bonding, silicon–insulator–silicon

For citation. Gaishun V. E., Kosenok Y. A., Vaskevich V. V., Tyulenkova O. I., Borisenko V. E., Kovalchuk N. S., Pyatlitski A. N., Chumak S. V. Silicon wafer bonding by the glass-like sol-gel formed nanocomposite. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2023, vol. 59, no. 3, pp. 233–240 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2023-59-3-233-240>

Введение. Пакеты из двух пластин монокристаллического кремния, соединенных слоем изолятора, сегодня все активнее используются при создании микроэлектромеханических систем (МЭМС) и интегральных микросхем кремний на изоляторе (КНИ), а также рассматриваются в качестве перспективных для трехмерной интеграции элементов интегральных микросхем [1]. Обычно их создают методом анодной сварки (anodic bonding) при помощи боросиликатных стекол типа Pyrex или Verofloat [2].

Анодная сварка производится путем сжатия пластин кремния и стекла, нагревом такой заготовки до 550 °С и приложением постоянного электрического напряжения от 200 до 2000 В (так называемого анодного напряжения). При нагреве происходит расщепление оксидов натрия в стекле. Далее под воздействием электрического поля положительно заряженные ионы натрия перемещаются от границы соприкосновения стекла с пластиной кремния в стекло, оставляя на границе слой, обогащенный кислородом, который вступает в реакцию с кремнием, окисляя его и формируя сплошное соединение. Основной недостаток анодной сварки – необходимость доро-

гостоящего технологического оборудования и высочайшие требования к геометрии поверхностей склеиваемых пластин кремния и стекла.

Целью наших исследований стала разработка и опробование стеклообразного материала, синтезируемого золь-гель методом, для соединения пластин кремния, который позволяет снизить требования к подготовке поверхностей соединяемых пластин кремния и совместим с традиционными материалами и процессами современной планарной технологии изготовления интегральных микросхем.

Методика исследования. Для создания стабильного соединения пластин различных материалов нами предлагается использовать боросиликатную стеклообразную композицию, формируемую золь-гель методом. При этом минимизируется влияние разницы в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР) соединяемых материалов и промежуточного слоя. Известно, что эта разница не должна превышать $1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [3]. Иначе индуцированные нагревом / охлаждением механические напряжения приводят к растрескиванию соединенных пластин, нарушению герметичности такого соединения и его электрических свойств.

В качестве исходного материала использовали аэросил ОХ-50, который может образовывать стабильные водные суспензии с дисперсной фазой, состоящей преимущественно из частиц диоксида кремния со средним размером 40 нм.

Водную суспензию приготавливали следующим образом: в дистиллированную воду порционно добавляли аэросил при постоянном перемешивании, затем выполняли ультразвуковую обработку при скорости перемешивания 250 об/мин в течение 1 ч. [4]. Для синтеза боросиликатной композиции в суспензию, нагретую до $80 \text{ } ^\circ\text{C}$, добавляли борную кислоту. Составы разработанных композиций приведены в таблице.

Составы стеклообразующих композиций

The components of the glass-like nanocomposites

Номер состава	SiO ₂ , моль	H ₃ BO ₃ , моль	H ₂ O, моль
1	7	6,5	100
2	6,4	7	100
3	6	7,2	100
4	5,6	7,2	100

Последовательность и режимы технологических операций по соединению (склейке) пластин кремния показаны на рис. 1. Стеклообразующую жидкую композицию наносили на вращающиеся пластины монокристаллического кремния (111) диаметром 100 мм, прошедшие химико-механическую полировку и окисление для формирования слоя диоксида кремния толщиной порядка 0,7 мкм, предназначенного для препятствия диффузии бора из композита в подложку при последующей высокотемпературной обработке. Нанесение осуществляли методом механического распыления композиции на пластины кремния, нагретые до температуры не выше $60 \text{ } ^\circ\text{C}$.

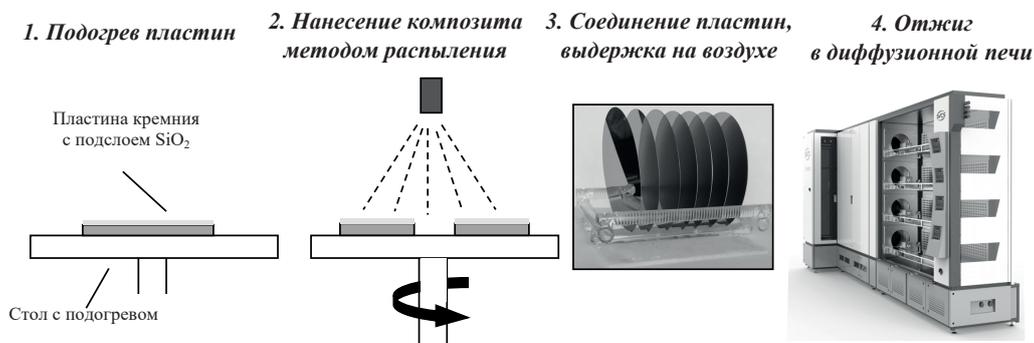


Рис. 1. Технологические операции по высокотемпературному соединению пластин кремния

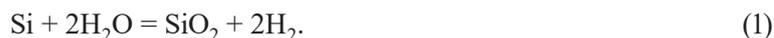
Fig. 1. Technological operations for high-temperature bonding of silicon wafers

Соединяли механически по две пластины так, чтобы нанесенные слои были ориентированы друг к другу. Созданные таким образом сборки выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение 20–30 мин, после чего подвергали термообработке на воздухе при 950–1100 °С по программе: нагрев до заданной температуры в течение 60 мин, выдержка при этой температуре в течение 30 мин, охлаждение до комнатной температуры в течение 4–5 ч.

В созданных сборках и на контрольных одиночных пластинах со сформированным покрытием определяли толщину, однородность и дефектность образовавшегося стеклообразного композита, используя растровый электронный микроскоп S-4800 (Hitachi, Япония) и акустический микроскоп Sonoscan D9600 C-SAM.

Результаты и их обсуждение. При исследовании структуры боросиликатной композиции, нанесенной на поверхность пластины монокристаллического кремния (контрольные образцы), установлено, что она состоит из частиц размером 80–150 нм шарообразной формы, распределенных равномерно по поверхности подложки (рис. 2).

При соединении пластин стеклообразным нанокompозитом в исходном состоянии после установления контакта между пластинами кремния молекулы воды образуют «мостики» между поверхностями. При отжиге эти молекулы воды диффундируют от границы раздела, растворяются в окружающий материал или реагируют с поверхностями, увеличивая количество силанольных групп на поверхности кремния. Как только молекулы воды удаляются, образуется связь между силанольными группами. При дальнейшем отжиге противоположные силанольные группы образуют связи Si–O–Si. Молекулы воды диффундируют в диоксид кремния на поверхностях. Если вода достигает кремния, она вступает с ним в реакцию с образованием диоксида кремния и водорода:



Выделяемый в результате реакции (1) водород не вступает в реакцию с кремнием и может вызвать проблемы в виде захваченного газа, который можно обнаружить с помощью сканирующей акустической микроскопии (САМ) в виде пустот. Однако водород обладает высокой растворимостью в SiO₂, и наличие оксидного слоя толщиной >50 нм по крайней мере на одной поверхности пластины позволяет избежать пустот, вызванных водородом. Необходимое количество оксида на поверхностях для полного растворения водорода зависит от количества воды, присутствующей на границе раздела [5].

Основная структура стеклообразного нанокompозита, содержащего оксид бора (B₂O₃), образована тетраэдрами SiO₄, BO₄ и триадами BO₃ (рис. 3). Кремний является основным стеклообразующим элементом в боросиликатном стекле, а его основные элементы – тетраэдры SiO₄, которые содержат мостиковые или сшивающие и немостиковые атомы кислорода. Кислородный мостик между двумя катионами либо В, либо Si представляет собой прочную связь, которая помогает удерживать аморфную сеть вместе. Сеть стекла не является регулярной, как в случае кристаллического кремнезема [6].

Структура стеклообразного композита исследовалась в зависимости от состава и температуры отжига соединенных кремниевых пластин. Отжиг соединенных пластин кремния до 950 °С в течение 30 мин приводит к началу

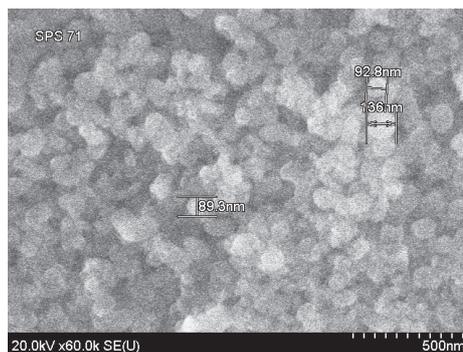


Рис. 2. Поверхность стеклообразующей композиции, нанесенной на пластину монокристаллического кремния и высушенной при 60 °С на воздухе

Fig. 2. Surface of a glass-forming composition deposited on a single-crystal silicon wafer and dried at 60 °C in air

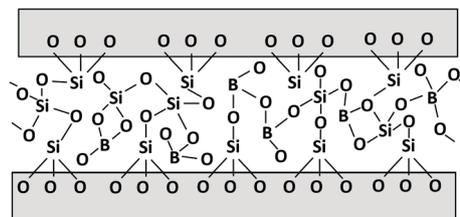


Рис. 3. Структура боросиликатного нанокompозита при соединении пластин кремния

Fig. 3. Structure of a borosilicate nanocomposite of bonded silicon wafers

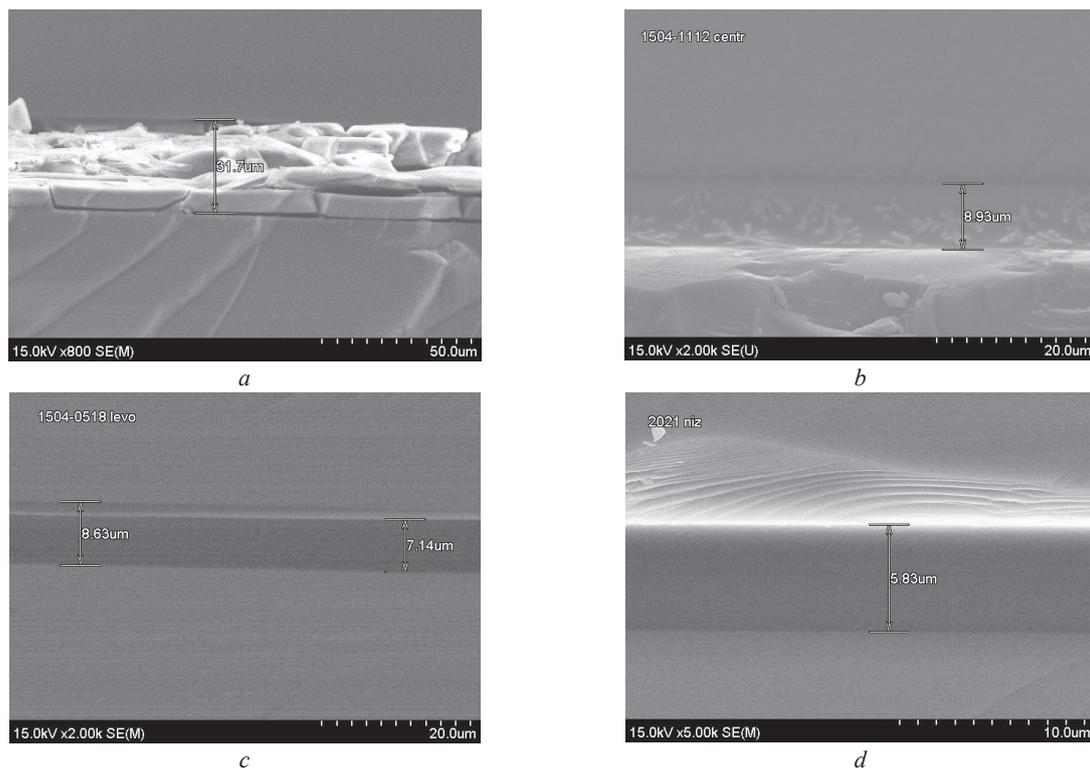


Рис. 4. Поперечное сечение соединительного слоя сборок из двух кремниевых пластин, созданных при термообработке: *a* – 950 °C; *b* – 1000 °C; *c* – 1050 °C; *d* – 1100 °C

Fig. 4. Cross section of the bonding layer of assemblies from two silicon wafers created during heat treatment at: *a* – 950 °C; *b* – 1000 °C; *c* – 1050 °C; *d* – 1100 °C

формирования структуры композита, при этом она неоднородная (рис. 4, *a*), соединения пластин не происходит. При увеличении температуры отжига до 1000 °C структура стеклообразующего слоя становится более однородной. На СЭМ-изображениях видны кластеры, процесс формирования стекловидного композита продолжается (рис. 4, *b*). Толщина соединительного слоя составляет 8–10 мкм. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 1050 °C формируется однородная структура стеклообразного композита и уменьшается толщина соединения до 4–5 мкм (рис. 4, *c*), однако присутствуют перепады по высоте до 4,5 мкм. При достижении температуры отжига 1100 °C образуется однородный бездефектный соединительный слой размером 5–6 мкм (рис. 4, *d*).

На рис. 5 показано картирование пустот между склеенными пластинами, наблюдаемое с помощью сканирующего акустического микроскопа (САМ); ультразвуковые сигналы отражаются в ярких областях, когда присутствуют несвязанные области. На САМ-изображении пластин, соединенных при температуре 950 °C, видны большие области отслоения, и соединения пластин не происходит (рис. 5, *a*). При увеличении температуры обработки несоединенные области уменьшаются, и плотные мелкие пузырьки равномерно распределяются по всей границе склеивания, но также встречаются несколько пустот большего размера (рис. 5, *b, c*). Изображение соединительного слоя, полученное при температуре отжига 1100 °C, однородное, без расслоений (рис. 5, *d*).

С целью уменьшения полостей и пустот в соединительном слое были разработаны составы боросиликатной суспензии № 1–4, отличающиеся концентрацией диоксида кремния и борной кислоты. При использовании для соединения пластин стеклообразующего нанокompозита составов № 1, 2 толщина соединительного слоя составляет 10–15 мкм, присутствуют пустоты размером до 150 мкм (рис. 6, *a, b*). При дальнейшем разбавлении исходной суспензии диоксида кремния (состав № 3) размер и количество дефектов в стеклообразном нанокompозите уменьшается (рис. 6, *c, d*).

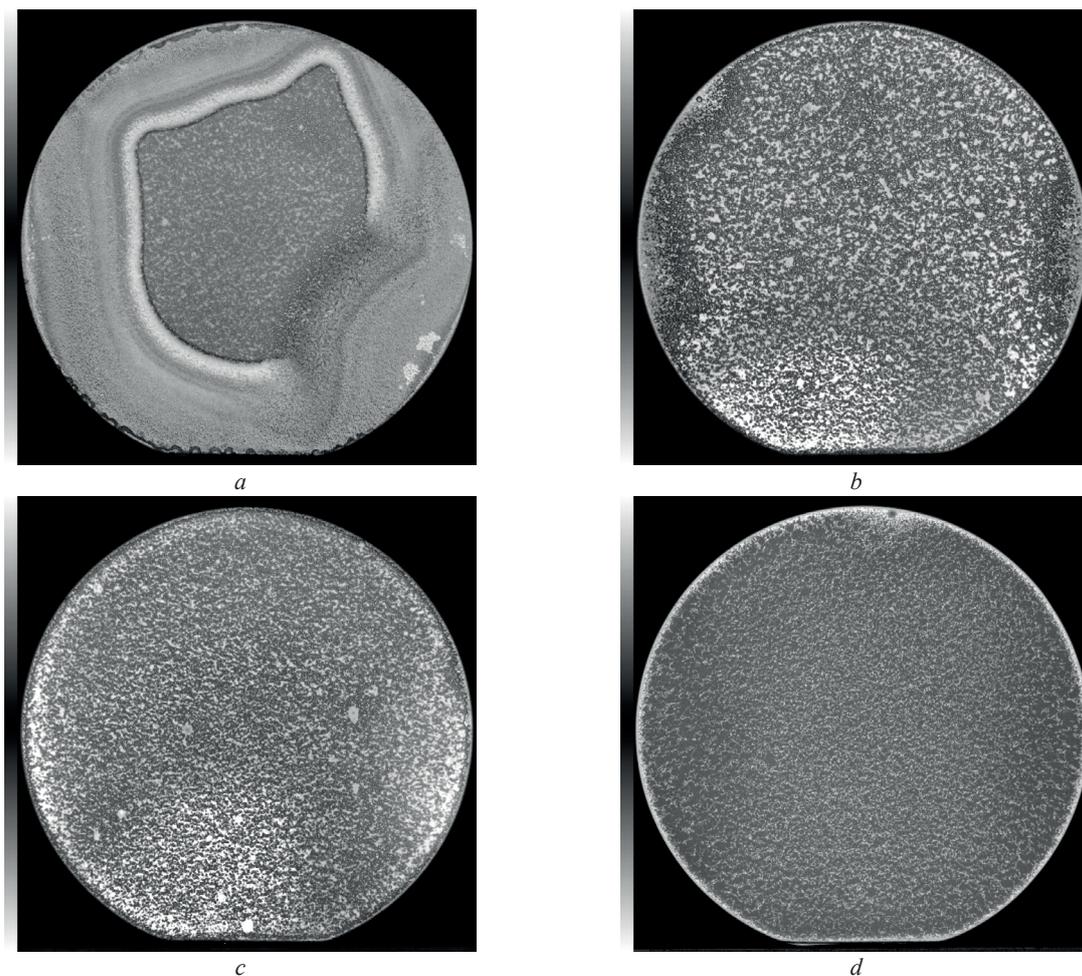


Рис. 5. САМ-ізабражэння пластын кремнія (\varnothing 100 мм), з'яднааных з прымяненнем стеклообразнага нанакмпазіта пры термоапрацоўцы: *a* – 950 °С; *b* – 1000 °С; *c* – 1050 °С; *d* – 1100 °С

Fig. 5. SAM images of silicon wafers bonded (\varnothing 100 mm) glass-like nanocomposite during heat treatment: *a* – 950 °C; *b* – 1000 °C; *c* – 1050 °C; *d* – 1100 °C

При использовании стеклообразующего состава № 4 и температуры отжига 1100 °С формируется однородный бездефектный соединительный слой размером 5–6 мкм (рис. 6, *e*). Как видим, слой стеклообразного нанокмпазіта толщиной 5,4 мкм не содержит пустот и посторонних включений.

Сформированный с применением боросиликатной композиции стекломатериал формирует устойчивое соединение поверхностей пластин монокристаллического кремния. Отсутствие растрескиваний свидетельствует о том, что полученный стеклообразный композит обладает коэффициентом термического расширения, близким к коэффициенту термического расширения кремниевых пластин с подслоем SiO₂.

Заклучение. На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Разработана технология создания пакетов из пластин монокристаллического кремния, имеющих структуру кремний – диэлектрик – кремний, с использованием слоя стеклообразующего материала, формируемого золь-гель методом.

2. Благодаря использованию наноразмерных частиц диоксида кремния в исходной композиции температура кристаллизации материала снижается с 1700 °С (для боросиликатного стекла) до 1100 °С.

3. Отсутствие трещин и отслаивания соединительного стеклообразного материала свидетельствует, что его температурный коэффициент расширения согласуется с кремнием.

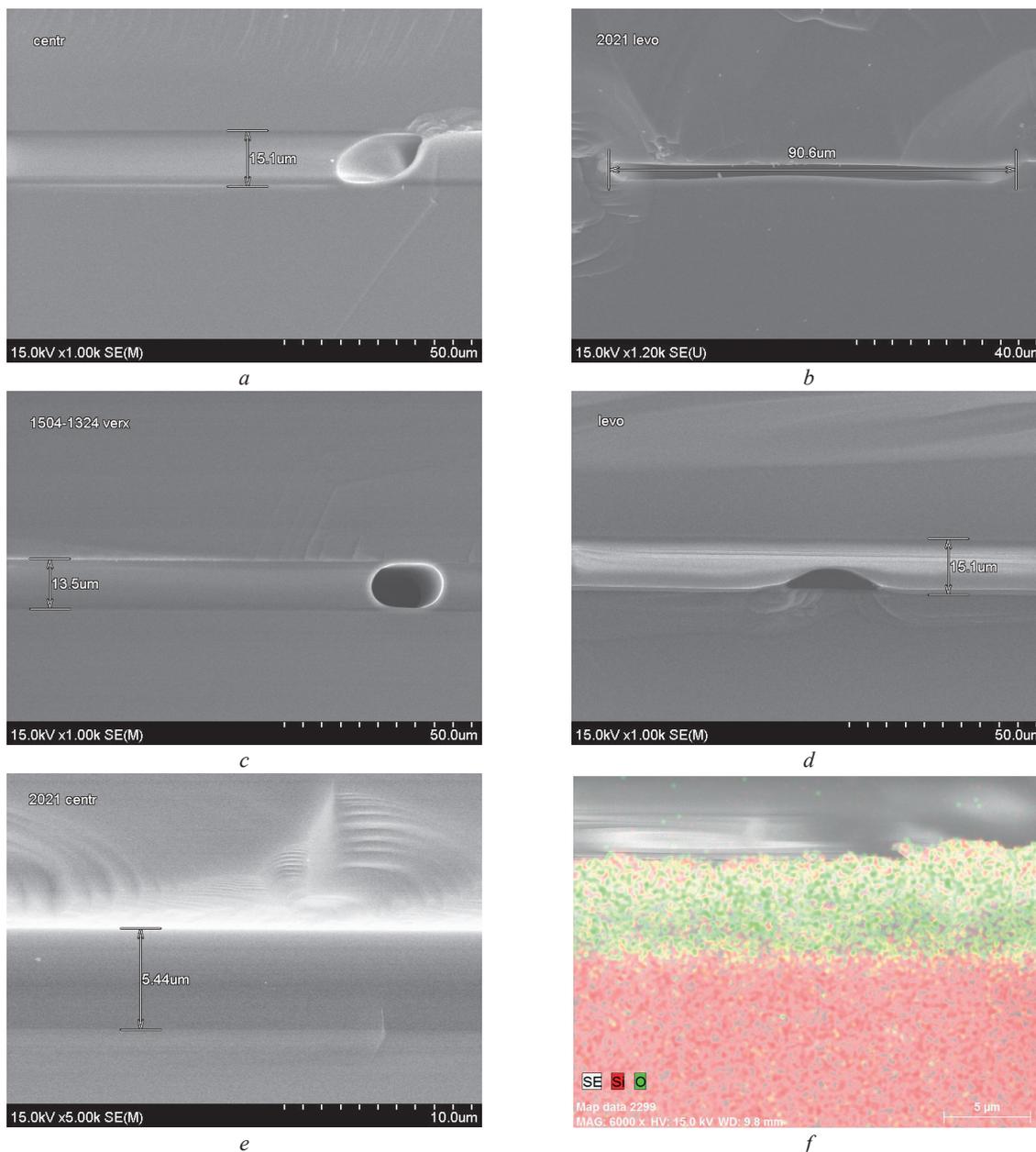


Рис. 6. Поперечное сечение соединительного слоя сборок из двух кремниевых пластин, соединенных с применением стеклообразного нанокompозита: *a* – состав № 1; *b* – состав № 2; *c*, *d* – состав № 3; *e* – состав № 4; *f* – изображение пластин кремния, соединенных с применением стеклообразного нанокompозита состава № 4, отожженных при 1100 °C в течение 30 мин на воздухе

Fig. 6. Cross section of the bonding layer of assemblies of two silicon wafers bonded glass-like nanocomposite: *a* – composition No. 1; *b* – composition no. 2; *c*, *d* – composition no. 3; *e* – composition no. 4; *f* – mapping of silicon wafers (with composition no. 4) annealed at 1100 °C for 30 min in air

4. Использование высокочистых исходных материалов и пониженная до 1000–1100 °C температура формирования соединения пластин кремния позволит исключить проникновение в кремний активных примесей, влияющих на параметры полупроводниковых приборов.

Применение золь-гель технологии дает возможность получить стеклообразующий состав с требуемыми характеристиками и снизить температуру стеклообразования. Многослойные стеклокомпозиты могут быть использованы в технологических процессах, требующих формирования неразъемных соединений кремниевых пластин на ОАО «ИНТЕГРАЛ», а также других предприятиях электронной промышленности в странах СНГ и ближнего зарубежья.

Благодарности. Работа выполнена в рамках заданий Государственных программ научных исследований Республики Беларусь «Фотоника и электроника для инноваций» (задание 3.5.6) и «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (задание 2.1.04.06).

Acknowledgments. This work was supported by the State Programs of Scientific Research of the Republic of Belarus “Photonics and electronics for innovation” (task 3.5.6) and “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry” (task 2.1.04.06).

Список использованных источников

1. Faudzi, A. A. M. Application of Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) as Sensors: A Review / A. A. M. Faudzi, Y. Sabzehmeidani, K. Suzumori // *J. Robot. Mechatron.* – 2020. – Vol. 32, № 2. – P. 281–288. <https://doi.org/10.20965/jrm.2020.p0281>
2. Тимошенко, С. П. Методы сборки и монтажа макетных образцов микроэлектромеханических систем / С. П. Тимошенко, А. Н. Бойко, Б. М. Симонов // *Изв. вузов. Электроника.* – 2010. – Т. 84, № 4. – С. 58–63.
3. Неразъемные соединения в конструкциях микроэлектронных датчиков. Особенности материалов и технологий формирования / П. Г. Михайлов [и др.] // *Вестн. Пенз. гос. ун-та.* – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 78–85.
4. Косенок, Я. А. Исследование приповерхностного нарушенного слоя в пластинах монокристаллического кремния после ХМП / Я. А. Косенок, В. Е. Гайшун, О. И. Тюленкова // *Проблемы физики, математики и техники.* – 2018. – № 4 (37). – С. 25–29.
5. Suni, T. Direct wafer bonding for MEMS and microelectronics / T. Suni. – Helsinki: Espoo, 2006. – 89 p.
6. Ojovan, M. I. Immobilisation of Radioactive Waste in Glass. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation / M. I. Ojovan, W. E. Lee. – Elsevier, 2014. – 362 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099392-8.00017-6>

References

1. Faudzi A. A. M., Sabzehmeidani Y., Suzumori K. Application of Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS) as Sensors: A Review. *Journal of Robotics and Mechatronics*, 2020, vol. 32, no. 2, pp. 281–288. <https://doi.org/10.20965/jrm.2020.p0281>
2. Timoshenkov S. P., Bojko A. N., Simonov B. M. Methods for assembling and mounting prototype samples of micro-electromechanical systems. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2010, vol. 84, no. 4, pp. 58–63 (in Russian).
3. Mihajlov P. G., Fadeev E. D., Mihajlov A. P., Sokolov A. V., Sazonova V. P. Permanent connections in designs of microelectronic sensors. Features of materials and forming technologies. *Vestnik Penzenskogo gosudarstvennogo universiteta [Bulletin of the Penza State University]*, 2016, vol. 16, no. 4. pp. 78–85 (in Russian).
4. Kosenok Y. A., Gajshun V. E., Tyulenкова O. I. Investigation of the near-surface damaged layer in single-crystal silicon wafers after CMT. *Problemy fiziki, matematiki i tekhniki = Problems of Physics, Mathematics and Technics*, 2018, vol. 37, no. 4. pp. 25–29 (in Russian).
5. Suni T. *Direct Wafer Bonding for MEMS and Microelectronics*. Helsinki, Espoo, 2006. 89 p.
6. Ojovan M. I., Lee W. E. *Immobilisation of Radioactive Waste in Glass. An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*. Elsevier, 2014. 362 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099392-8.00017-6>

Информация об авторах

Гайшун Владимир Евгеньевич – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой оптики, Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины (ул. Советская, 104, 246028, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: vgaishun@gsu.by

Косенок Янина Александровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры оптики, Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины (ул. Советская, 104, 246028, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: ykosenok@gsu.by

Васкевич Василий Васильевич – старший преподаватель кафедры радиопизики и электроники, Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины (ул. Советская, 104, 246028, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: vaskevich@gsu.by

Тюленкова Ольга Ивановна – старший научный сотрудник Проблемной НИЛ перспективных материалов, Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины (ул. Советская, 104, 246028, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: tyulenкова@gsu.by

Information about the authors

Vladimir E. Gaishun – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Department of Optics, Francisk Skorina Gomel State University (104, Sovetskaya Str., 246028, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: vgaishun@gsu.by

Yanina A. Kosenok – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Optics, Francisk Skorina Gomel State University (104, Sovetskaya Str., 246028, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: ykosenok@gsu.by

Vasily V. Vaskevich – Senior Lecturer, Department of Radiophysics and Electronics, Francisk Skorina Gomel State University (104, Sovetskaya Str., 246028, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: vaskevich@gsu.by

Olga I. Tyulenкова – Senior Researcher, Advanced Materials Research Laboratory, Francisk Skorina Gomel State University (104, Sovetskaya Str., 246028, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: tyulenкова@gsu.by

Victor E. Borisenko – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: borisenko@bsuir.by

Борисенко Виктор Евгеньевич – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры микро- и нанoeлектроники, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: borisenko@bsuir.by

Ковальчук Наталья Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, заместитель генерального директора – главный инженер, ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» (ул. Казинца, 121а, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ns.kovalchukkafett@bsuir.by

Петлицкий Александр Николаевич – кандидат физико-математических наук, директор Государственного центра «Белмикрoанализ», ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» (ул. Казинца, 121а, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: APetlitsky@integral.by

Чумак Светлана Викторовна – ведущий инженер УГТ, ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» (ул. Казинца, 121а, 220108, Минск, Республика Беларусь). E-mail: SChumak@integral.by

Natalia S. Kovalchuk – Ph. D. (Engineering), Assistant professor, Deputy General Director – Chief Engineer, JSC “INTEGRAL” – Manager Holding Company “INTEGRAL” (121A, Kazintsa Str., Minsk, 220108, Republic of Belarus). E-mail: ns.kovalchukkafett@bsuir.by

Alexandr N. Pyatlitski – Ph. D. (Physics and Mathematics), Director of the State Center “Belmicroanalysis”, JSC “INTEGRAL” – Manager Holding Company “INTEGRAL” (121A, Kazintsa Str., Minsk, 220108, Republic of Belarus). E-mail: APetlitsky@integral.by

Svetlana V. Chumak – Lead Engineer UGT, JSC “INTEGRAL” – Manager Holding Company “INTEGRAL” (121A, Kazintsa Str., Minsk, 220108, Republic of Belarus). E-mail: SChumak@integral.by