

表面活性化液によるシリコンウェハの常温接合

高木 秀樹

表面活性化法によるシリコンウェハの常温接合

高木 秀樹

目次

第1章 序論

| | | |
|-------|----------------------|----|
| 1. 1 | 研究の背景 | 1 |
| 1.1.1 | マイクロ化と情報化 | 1 |
| 1.1.2 | マイクロエレクトロニクスの実装技術 | 1 |
| 1.1.3 | マイクロマシンの接合・組立技術 | 3 |
| 1.1.4 | 今後の高密度微細接合への対応 | 6 |
| 1.1.5 | ウェハ直接接合法 | 7 |
| 1.1.6 | 表面活性化による常温接合法 | 8 |
| 1.1.7 | 表面活性化法によるウェハ常温接合の可能性 | 10 |
| 1. 2 | 本研究の目的 | 11 |
| 1. 3 | 本論文の構成 | 13 |
| | 参考文献 | 15 |

第2章 従来 of 経緯

| | | |
|---------|---------------------|----|
| 2. 1 | ウェハ接合技術 | 17 |
| 2.1.1 | 平滑面の接合 | 17 |
| 2.1.2 | Siウェハの直接接合技術 | 17 |
| 2.1.3 | ウェハ接合の評価 | 19 |
| 2.1.3.1 | 接合強度の評価法 | 19 |
| 2.1.3.2 | 接合界面での欠陥とその評価法 | 22 |
| 2.1.3.3 | 接合界面の不純物と電気特性の評価 | 23 |
| 2.1.4 | ウェハ接合のマイクロ接合への応用 | 24 |
| 2.1.4.1 | ウェハ接合のマイクロマシンへの応用 | 24 |
| 2.1.4.2 | ウェハ接合による電子デバイスの接合 | 27 |
| 2.1.5 | 接合プロセスの低温化の試み | 29 |
| 2.1.5.1 | 熱処理時間の接合強度への影響 | 30 |
| 2.1.5.2 | 表面の親水性処理および疎水性処理の影響 | 31 |
| 2.1.5.3 | プラズマ処理による接合 | 31 |
| 2.1.5.4 | 真空中での接合 | 31 |

| | | |
|---------|----------------------|----|
| 2.1.6 | ウェハ接合における本研究の意義 | 32 |
| 2. 2 | 表面活性化法による常温接合 | 33 |
| 2.2.1 | 微小接触部での凝着現象 | 34 |
| 2.2.1.1 | 真空中での凝着現象と原子間結合の形成 | 34 |
| 2.2.1.2 | 微小接触部での接触状態 | 35 |
| 2.2.1.3 | 微小接触部の原子挙動の直接観察 | 36 |
| 2.2.2 | 常温での接合技術への適用 | 37 |
| 2.2.2.1 | 真空中での破断による活性表面のその場接合 | 37 |
| 2.2.2.2 | スパッタエッチングによる表面活性化 | 37 |
| 2.2.2.3 | その他の表面活性化処理 | 39 |
| 2.2.3 | 常温接合と接合面での密着 | 39 |
| 2.2.4 | 表面活性化常温接合の応用可能性 | 41 |
| 2.2.4.1 | 表面活性化法を利用した可逆接合の試み | 41 |
| 2.2.4.2 | マイクロボンディングへの適用 | 42 |
| 2.2.5 | 表面活性化接合における本研究の意義 | 44 |
| | 参考文献 | 45 |

第3章 Siウェハの常温接合と表面活性化条件

| | | |
|---------|-------------------------|----|
| 3. 1 | 概要 | 55 |
| 3. 2 | 実験方法 | 55 |
| 3.2.1 | 接合装置 | 55 |
| 3.2.1.1 | サドルフィールド型高速原子ビーム源 | 56 |
| 3.2.2 | 試料形状 | 58 |
| 3.2.3 | 接合実験 | 59 |
| 3.2.3.1 | 試料の洗浄 | 59 |
| 3.2.3.2 | 表面活性化法による接合の手順 | 60 |
| 3.2.3.3 | 従来のウェハ接合法による接合の手順 | 61 |
| 3.2.4 | 接合強度の評価 | 61 |
| 3. 3 | Arビームエッチング量とSi/Si接合体の強度 | 62 |
| 3.3.1 | オージェ電子分光法による試料表面の評価 | 63 |
| 3.3.2 | 表面のエッチング量と接合強度 | 63 |
| 3.3.3 | 強度試験後の破断面の評価 | 64 |

| | | |
|---------|-------------------------|----|
| 3.3.4 | 接合体の破壊靱性値と接合界面の結合エネルギー | 64 |
| 3.3.4.1 | ブレード挿入法による測定 | 67 |
| 3.3.4.2 | 破壊靱性値からの接合エネルギーの測定 | 69 |
| 3. 4 | 真空雰囲気中の接合強度への影響 | 71 |
| 3.4.1 | 接合装置中の残留ガスの組成 | 71 |
| 3.4.2 | 真空中の残留気体への露出による接合強度の変化 | 72 |
| 3.4.3 | Ar 雰囲気中での接合 | 73 |
| 3.4.4 | 表面への気体分子の吸着と強度の低下に関する考察 | 74 |
| 3. 5 | Si の微小パターンへの接合 | 75 |
| 3.5.1 | 試料形状 | 76 |
| 3.5.2 | 接合体の評価 | 76 |
| 3. 6 | まとめ | 80 |
| | 参考文献 | 81 |

第4章 ウェハ常温接合達成のメカニズムと表面粗さの影響

| | | |
|---------|----------------------------|----|
| 4. 1 | 概要 | 83 |
| 4.1.1 | 常温無加圧接合の可能性 | 83 |
| 4.1.2 | 従来のウェハ接合法におけるウェハ表面粗さの影響 | 84 |
| 4.1.2.1 | ウェハ表面のマイクロラフネスの影響 | 85 |
| 4.1.2.2 | ウェハ表面の平面度とウェハ厚さの影響 | 88 |
| 4.1.3 | 表面活性化法における試料表面粗さの影響 | 88 |
| 4. 2 | 接合時の荷重の影響 | 88 |
| 4. 3 | 試料表面粗さの接合強度への影響 | 90 |
| 4.3.1 | 長時間の Ar ビームエッチングによる表面粗さの変化 | 90 |
| 4.3.2 | 表面粗さの接合強度への影響 | 92 |
| 4. 4 | 表面粗さと接合界面での接合欠陥 | 92 |
| 4.4.1 | 赤外線透過法による接合界面の欠陥検出 | 93 |
| 4.4.2 | ダイシングによる接合欠陥の検出 | 94 |
| 4.4.3 | 断面エッチング法による接合欠陥の検出 | 95 |
| 4.4.4 | 透過電子顕微鏡による接合界面の断面観察 | 97 |

| | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----|
| 4. 5 | 接合達成のための表面粗さの必要条件に関する考察 | 98 |
| 4. 6 | まとめ | 104 |
| | 参考文献 | 105 |
| 第5章 透過電子顕微鏡による Si/Si 接合界面の組織観察 | | |
| 5. 1 | 概要 | 109 |
| 5.1.1 | ウェハ接合法による Si/Si 接合界面の組織 | 109 |
| 5.1.2 | 表面活性化法により常温で接合された界面の組織 | 112 |
| 5. 2 | 観察用試料の作製法および観察条件 | 114 |
| 5. 3 | 常温接合界面の組織観察 | 114 |
| 5. 4 | 接合界面の高分解能観察 | 116 |
| 5.4.1 | (100), (110), (111)ウェハの接合界面 | 118 |
| 5.4.2 | 残留ガスの接合界面への影響 | 118 |
| 5.4.3 | 熱処理による接合界面の中間層の変化 | 119 |
| 5.4.4 | 接合界面のEDS分析 | 119 |
| 5.4.5 | Ar高速原子ビームのエネルギーの影響 | 123 |
| 5. 5 | 接合界面の微細構造の接合強度への影響 | 126 |
| 5.5.1 | ビームエネルギーによる接合強度への影響 | 126 |
| 5.5.2 | ウェハの結晶方位と接合強度 | 127 |
| 5.5.3 | 接合界面の非晶質層の影響に関する考察 | 127 |
| 5. 8 | まとめ | 129 |
| | 参考文献 | 130 |
| 第6章 表面活性化による SiO ₂ の接合 | | |
| 6. 1 | 概要 | 134 |

| | | |
|-------|--------------------------------|-----|
| 6. 2 | 実験方法 | 135 |
| 6. 3 | 接合強度 | 137 |
| 6.3.1 | Ar ビーム照射による表面組成の変化 | 137 |
| 6.3.2 | 表面活性化法による SiO_2 の接合強度 | 138 |
| 6.3.3 | 各種表面処理の接合強度への影響 | 139 |
| 6.3.4 | 接合強度への熱処理の影響 | 140 |
| 6. 4 | 透過電子顕微鏡による接合界面の観察 | 141 |
| 6. 5 | 考察 | 142 |
| 6. 6 | まとめ | 145 |
| | 参考文献 | 146 |

第7章 圧電セラミックスとSiの常温ウエハ接合

| | | |
|-------|-------------------------------|-----|
| 7. 1 | 概要 | 149 |
| 7.1.1 | 異種材料のウエハ接合 | 149 |
| 7.1.2 | 化合物半導体のウエハ接合 | 152 |
| 7.1.3 | 機能性セラミックスのウエハ接合 | 152 |
| 7.1.4 | 機能性セラミックスとSiの常温ウエハ接合 | 153 |
| 7. 2 | 実験方法 | 154 |
| 7. 3 | 接合強度 | 154 |
| 7. 4 | 接合界面の透過電子顕微鏡観察 | 156 |
| 7. 5 | イオンビーム照射による表面の変化と酸化物の常温接合への影響 | 159 |
| 7. 6 | まとめ | 162 |
| | 参考文献 | 163 |

第8章 表面活性化法によるスパッタ金属膜の常温ウエハ接合

| | | |
|-------|-----------------------|-----|
| 8. 1 | 概要 | 165 |
| 8.1.1 | 金属膜を利用したウエハ接合 | 166 |
| 8.1.2 | シリサイドのウエハ接合 | 166 |
| 8.1.3 | 真空中での製膜直後の金属膜の接合 | 167 |
| 8.1.4 | 表面活性化による金属膜のウエハ接合 | 167 |
| 8. 2 | 実験方法 | 168 |
| 8. 3 | 接合強度 | 169 |
| 8. 4 | Pt膜表面粗さの測定 | 170 |
| 8. 5 | 透過電子顕微鏡観察 | 170 |
| 8. 6 | Pt膜とSiの接合のメカニズムに関する考察 | 172 |
| 8.6.1 | 接合のためのPt膜の表面粗さの条件 | 175 |
| 8.6.2 | 接合界面でのPt/Si間の反応と接合の形成 | 177 |
| 8. 6 | まとめ | 181 |
| | 参考文献 | 182 |

第9章 総括

| | | |
|------|------------|-----|
| 9. 1 | 本研究の結論 | 185 |
| 9. 2 | 今後の展望と課題 | 189 |
| 9. 3 | 結言 | 191 |
| | 謝辞 | 192 |
| | 本論文に関連した発表 | 193 |

第1章

序論

1. 1 研究の背景

1.1.1 マイクロ化と情報化

現代社会のキーワードの一つに情報化があげられ、その進展に速度には目を見張るものがある。情報入手の手段も従来の印刷物や公共放送という一方的に供給される形のメディアから、インターネットや多チャンネル衛星放送に代表される、受け手が情報にアクセスするという形態に変わってきている。これに伴って、情報の伝達手段も多様化しており、いつでもどこでも情報にアクセスできるための、携帯用情報端末の普及が進んでいる。一方で、これらの情報を供給する側やそのための通信回線にも、双方向の多重通信を可能にするため、これまでに無い高速性が求められている。

また、自動車や家電製品などの一般機器においては、電子制御方式が広く用いられ性能の向上が図られている。これは一般にはメカトロニクスという言葉で代表されることが多いが、様々な情報を機器の各部から収集し、それらを総合的に判断して制御を行っている意味で、ここでも情報の活用がキーワードになっている。工作機械や生産システム設備においても、各装置間の連携を円滑にし稼働効率の向上を図る上で、情報化の進展は必須となっており、様々な研究が行われている。現在の情報化が我々にもたらしている恩恵をこのような様々な面から考え、それをさらに推進していくためには、同一機能を実現するための個々の機器の小型化と、小型化がもたらす機能の高度化・高集積化が重要になっている。

1.1.2 マイクロエレクトロニクスの実装技術

マイクロエレクトロニクスの発展が、このような状況に大きく寄与しているについては、異論を挟む余地はないであろう。マイクロエレクトロニクスデバイスの高速化・高集積化は、スケールリング則に沿ってパターンルールの微細化とともに進展してきた。現在、このスケールリング則は配線遅延の比率の増大などの壁に突き当たりつつあるが、それでもしばらくはパターンルールの微細化による性能向上という傾向は続くと思われている。これらマイクロデバイスを組み合わせ独立した機器としての機能を実現するためには、デバイス間を接続する実装技術が重要性となってくる。高密度実装技術は、携帯用機器の小型軽量化という目的のほかに、これらマイクロデバイス間の高速な情報伝達を達成するという課題も担っている。個々のデバイスの高速化に伴い、それらを十分に活かしてシステムとしての高速動作を実現するには、実装技術および配線回路の設計に対する要求はますます厳しく

なってきた。実装のレベルにおいても配線による遅延は重要な問題であり、高速情報伝達のためには必然的に接続用の配線のサイズも小型化し、接続のピッチも微細化せざるを得ない。

このような状況の中で、これら電子部品の実装方法も図1-1¹⁾に示すような変化を遂げてきた。古くから行われていたプリント基板に穴をあけリードをハンダ付けするという形態から、パターンの形成された基板上に部品を接合していく表面実装技術(SMT)が主流になっている。またこれに伴って集積回路チップのパッケージング法も図1-2²⁾に示すような変化を遂げてきた。パッケージと配線板を接続する端子は、一次元的な周辺配置のリードフレームを経て、PGA(Pin Grid Array)やBGA(Ball Grid Array)などの二次元的な面配置のものに変わってきている。これに伴って、接続の形式も個々の部品のハンダ付けから、ハンダ浴やリフローによる一括接続を経て、デバイスのパッケージや基板上にバンパを形成し超音波印加や熱圧着、導電性接着剤などで接合する、固相での接合方式に変わってきている。

このように、電子回路部品の組立において接合技術の重要性は、急速に増加してきている。また、集積回路チップからの配線の取り出しについても、従来のワイヤーボンディングに代わる方法が取り入れられている。TAB(Tape Automated Bonding)では、リードフレームよりも微細な配線パターンが作製でき、集積回路チップ上のパッドにバンパを介して直接接続することが可能である。この方法では多数の電極の接続が一括して行えるほか、フレキシブルな配線が可能となるなどの特徴を持つ。FC(Flip Chip)法では、集積回路チップ上の電極パッドにバンパを形成し、これを基板上に作製した配線に直接接続する。これらの技術は、集積回路のパッケージング

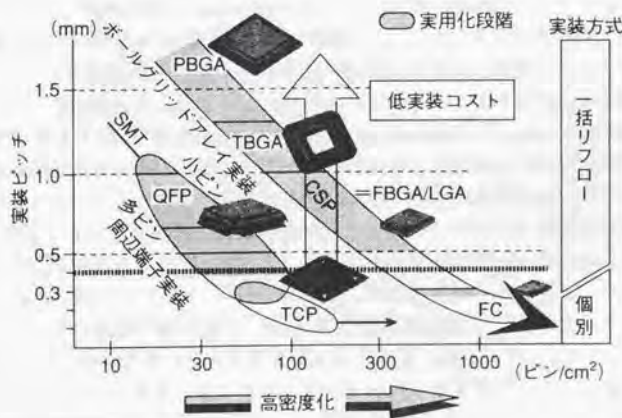


図1-1 微小電子部品の接続方法の動向¹⁾。

Fig. 1-1 Trends of the assembling methods for micro electronic parts.

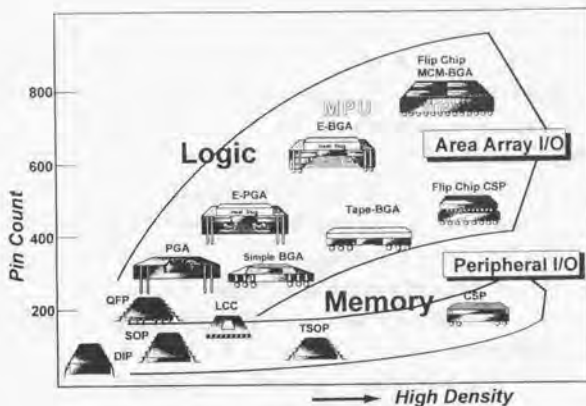


図 1-2 集積回路のパッケージングの動向^①。
 Fig. 1-2 Trends of packaging styles for integrated circuits.

においてチップ上の電極と外部への電極をつなぐ橋渡しとなるほか、LCDなどの表示装置においては、ガラス基板へのパターンへの制御用集積回路チップの直接実装を可能とし、これらの小型軽量化に大きく貢献している。

1.1.3 マイクロマシンの接合・組立技術

一方、それらの情報を取り込むためのセンサー機能や制御用のアクチュエーター機能を果たすデバイスの小型化も重要な課題である。フォトリソグラフィによる、シリコン基板状への微小機械構造の作製技術を基に発展したマイクロマシン技術は、この分野に大きな変革をもたらしつつある。マイクロマシン技術に関しては、1988年よりIEEEの主催で、Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)の国際会議が毎年開催されているほか、センサー関係の多くの国際会議や講演会で、盛んに発表がなされている。また、日本においては1991年より通産省のプロジェクトのもとで、20社以上の民間企業と国立研究所により様々なデバイスの開発が行われているほか、これが大きな契機となって、多数の研究機関において精力的な研究が行われている。このマイクロマシン技術により、圧力、気体・液体流量、加速度、角速度、力、などの各種の物理量や、酸素分圧、溶液濃度などの化学量のセンサーが作製され、既に多数のデバイスが実用化されている。また、マイクログリッパー、ポンプ、バルブ、光学スキヤナーなどのアクチュエーターデバイスにも応用されており、プリンタ用の描画デバイスやプロジェクター用のミラーデバイスへの応用では、情報の表示という目的にも使用されている。

マイクロマシンの加工技術では、先に述べたようにその多くがフォトリソグラ

ファイバーによるバターニングを利用している。ハイアスペクト比加工技術の発展により、立体的な構造の作製も可能になってきているが、依然として二次元的なパターンをもとにしていることによる制約は存在すると思えなくてはならない。このような制約のもとで複雑な構造を実現する手段として、接合技術が必要とされてきた。また、シリコンウェハ上への様々な素子の一括作製は、マイクロマシンの大きな利点の一つと考えられてきたが、前述のハイアスペクト比加工のような特殊なプロセスの導入により、すべての部品を一括で加工することは困難になってきている。個々のプロセスの最適化を図るという意味からも、個別に作製した構造体や機能部品および制御用の電子回路を、一括して組み立てる技術が重要となる。

マイクロマシンにおいても、制御や情報処理用の電子回路チップを各種の構造体に接合する際には、電気的接続を優先する立場から、前述の電子機器の組立に類似した技術が使用されている⁽¹⁾。また、ハンダバンプを、微小な構造体の接合に適用した、図1-3のような例もある⁽²⁾。そのほか、有機系の接着剤⁽³⁾や水ガラス⁽⁶⁾などの材料を使用する方法、シリコンと金の薄膜の間の共晶反応を利用する方法⁽⁷⁾⁽⁸⁾などが⁽⁹⁾

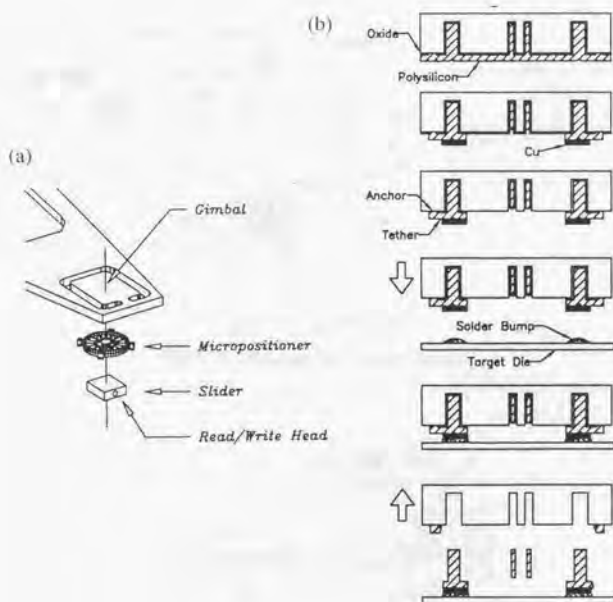


図1-3 マイクロマシニングによるハードディスク磁気ヘッドの微小位置決め機構(a)と、ハンダバンプを用いた組立工程(b)⁽⁹⁾。

Fig. 1-3 A micro positioner for a disk drive (a), and its fabrication process (b).

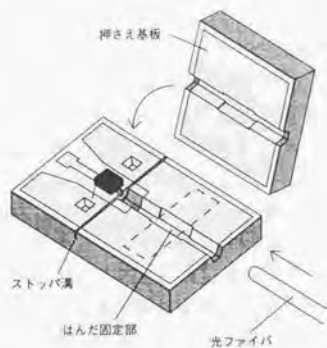


図 1-4 マイクロマシニングによる光ファイバーの接続⁽⁹⁾.

Fig. 1-4 Connection method for optical fibers using micro-machined attachments.

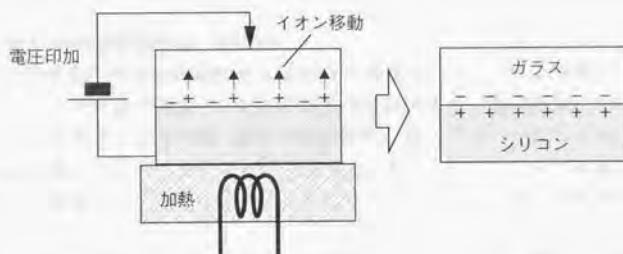


図 1-5 陽極接合法.

Fig. 1-5 The anodic bonding method.

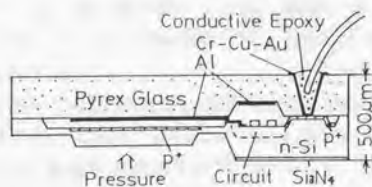


図 1-6 陽極接合を利用したマイクロ圧力センサー⁽¹⁰⁾.

Fig. 1-6 A micro pressure sensor fabricated using anodic bonding.

検討されてきた。また、光情報通信もマイクロマシニングの重要な応用分野となっており、図1-4に示すような光ファイバーと光-電気変換デバイスのコネクタが提案されているが、ここでも接合技術は重要な役割を担っている⁽⁹⁾。

このほか、マイクロマシンの接合・組立にしばしば使用される方法として、陽極接合法が挙げられる。陽極接合法は図1-5に示すように、シリコンウェハなどの導電性の基板と、パイレックスなどのアルカリ金属を含むガラスを重ね合わせ、加熱した上で高電圧を印加して接合する⁽¹⁰⁾。接合の原理は次のようなものである⁽¹¹⁾。加熱によりガラス中のアルカリ金属イオンは可動イオンとなり、外部から印加された電界によって陰極側に移動する。これにより陽極となっている導電性基板側には、移動できない酸素イオンによる負電荷が蓄積される。一方この負電荷により、導電性基板表面には正電荷が誘導されるため、ガラスと導電性基板の間に大きな静電引力が働き、表面が密着する。陽極接合法では、シリコン以外に様々な金属の接合も可能である⁽¹²⁾ほか、ガラスの膜を導電性基板上に形成することにより、導電性基板同士の接合⁽¹³⁾にも応用できる。この方法により、これまでに、加速度センサー⁽¹⁴⁾、圧力センサー⁽¹⁵⁾、マイクロバルブ、マイクロポンプ、流量センサー⁽¹⁶⁾などが作製されている。図1-6に陽極接合法を利用して作製された圧力センサーの例を示す。

1.1.4 今後の高密度微細接合への対応

今後、接合技術に対する高精度化と微細化の要求は、よりいっそう厳しいものとなってくることが予想される。これまでの接合技術のうち、接着剤やハンダを溶かすなどの液相を利用するものは、接合部の微細化が進行するにつれて液相部のコントロールが困難になってくることが予想される。また、バンプのような構造を利用する際には、微細なバンプの作製が必要となり、それにより微細化の限界が決まってしまう。

これらに変わる新しい手法として、ここでは、平坦な表面間の固相での直接接合技術に注目する。フォトリソグラフィ技術の特性から、微細パターンの制作には表面はなるべく平坦であることが望ましく、配線パターン、接続部、およびそのピッチの微小化には平面同士の接合が有利と考えられる。また、マイクロマシニングにより作製した構造体では、接合される部分にのみ接着剤を塗布したり、その部分にバンプを形成することは、接合部の微小化に伴い困難になってくる。それに対し、接合部を平面として残しその部分で直接接合する方法は、プロセスの簡略化と微細化の両面において有利である。

このような平坦な部分での直接接合を実現する方法としては、上述の陽極接合法とウェハ直接接合法が挙げられる。陽極接合法は、マイクロマシンの接合法として大きな成功を取めたが、高電圧の印加が必要であること、接合面の一方がガラス材料でなくてはならないこと、ガラス中のアルカリ金属イオンが電子回路の動作特性に影響を与えること、などの問題を抱えている。これらは、電子回路や、薄く華奢な構造を持つマイクロマシン部品の接合では大きな問題となり、ダメージをさける

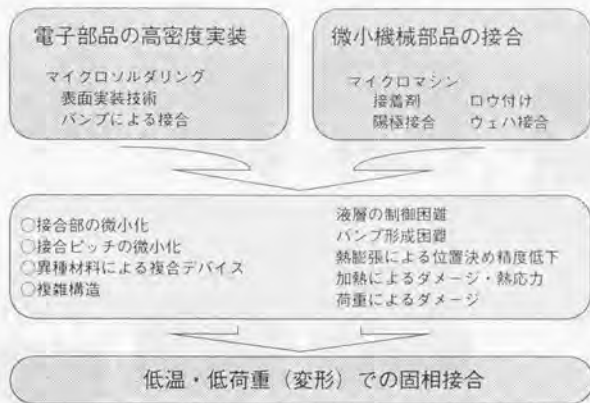


図 1-7 マイクロ接合における課題。

Fig. 1-7 Problems in micro bonding technologies.

ための様々な工夫が必要となるとともに^(14-16,18)、適用範囲が限定される原因となっている。

また、陽極接合法およびその他加熱を用いるほとんどの接合法においては、接合は加熱された状態で形成される。このため接合時には、接合装置の位置決め機構および試料自身の熱膨張により、位置決め精度が低下する。位置決め精度の要求が厳しくなり、また狭ピッチの多ピン接合が必要な場合には、このような位置ずれは深刻な問題となることが予想される。これらの課題を図 1-7 にまとめて示す。

1.1.5 ウェハ直接接合法

ウェハ直接接合法では、シリコン、シリコン酸化膜をはじめ化合物半導体や電子セラミックスなど様々な材料の直接接合が可能であり、また高電圧の印加や加圧を必要としない。一般的なウェハ接合法では、図 1-8 に示すように、ウェハ表面に親水処理を行い多数の水酸基を付着させる^(19,21)。この際に、ウェハ表面には非常に薄い酸化膜が形成される。ウェハ表面の水酸基間の水素結合は常温でも形成されるため、このように処理したウェハ表面同士を常温で重ね合わせるだけで、2つのウェハは接合可能である。特に、ウェハのように表面が非常に平坦に仕上げられている場合には、接合される表面間の引力により接合界面での密着が自発的に達成されるので、常温での張り合わせの際には荷重の付加を必要としない。他の常温圧接法では一般に、接合時には非常に大きな荷重と変形が必要とされ、陽極接合法でも高電圧の印加により接合界面で大きな静電引力が発生する。無加圧での接合は、これら他の固相接合法には無い、ウェハ接合法の大きな特徴となっている。この特性

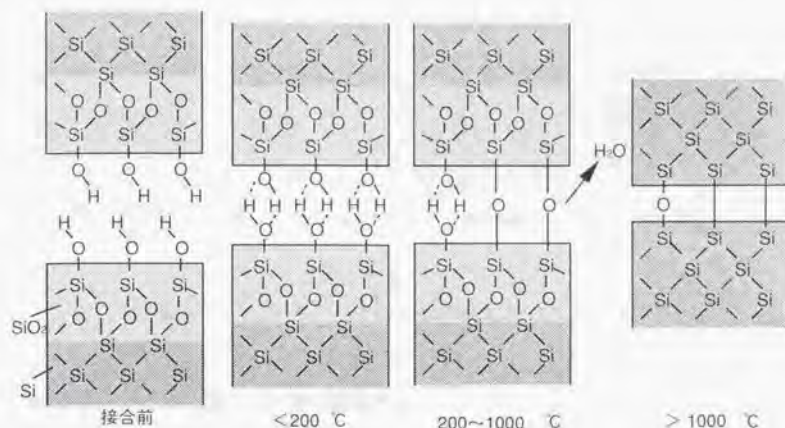


図 1-8 水素結合を利用したウェハ接合法。

Fog. 1-8 The wafer bonding method using hydrogen bonds.

は、微小な電気・機械デバイスにダメージを与えないという点で非常に有利である。また、貼り合わせは常温で行われるため、熱膨張による位置決め誤差が発生せず、接合の位置決め精度の面でも有利である。

しかしながら一方で、水素結合により常温で接合した試料はそのままで十分な強度が得られないため、高温での熱処理が必要となる。比較的単純な構造のウェハ同士の接合では、1000℃程度の熱処理は大きな問題とはならない。これまでのウェハ接合の主要な応用例である、SOI(Silicon-On-Insulator)などの高性能半導体基板の作製では、接合時にはウェハは全く加工されていないか、表面に熱酸化膜を形成しただけの状態である^(20,21)。またマイクロマシニングへの応用でも、シリコンウェハの表面にエッチングで溝を形成しただけの単純な構造の接合に応用例がみられる^(22,23)。しかし、微細加工によりIC回路などを形成したウェハには、このような熱処理を行うことは出来ない。マイクロマシンにおいても、このような熱処理に伴う、可動構造を持つデバイスの変形や機能性材料の特性劣化が懸念される。また、異種材料の接合においては、熱膨張係数の違いが深刻な問題となる⁽²⁴⁾。このため、ウェハ接合の熱処理温度の低温化は、様々な応用面において重要な課題となっている。

1.1.6 表面活性化による常温接合法

常温で強固な接合を実現する手法として、真空中でのアルゴンビームエッチングによる表面活性化法 (Surface Activated Bonding : SAB) が知られている^(25,30)。この方法では、常温では物質間の接合が形成されない原因として、物質表面を覆って

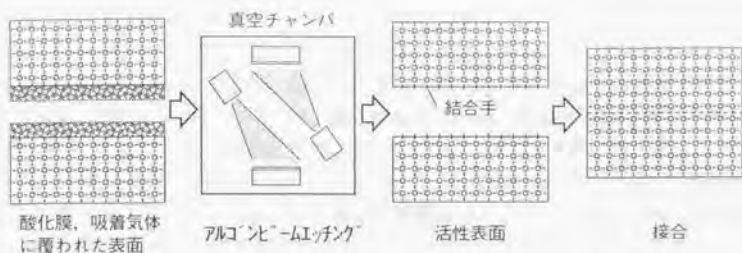


図1-9 表面活性化による常温接合法。

Fig. 1-9 The surface activated bonding at room temperature.

る酸化物などの反応膜やその他の吸着気体分子の存在に注目した。これらは、雰囲気中の気体との反応や様々な処理の結果として、大気中では物質表面に必ず存在する。このような考えをもとに表面活性化法では、図1-9に示すように真空中で不活性ガスビームにより表面のスパッタエッチングを行う。これにより、酸化物や吸着分子などの表面層を取り除き、試料表面にその物質の原子を露出させる。このような表面の原子は、固体内部の原子に比べて結合している周囲の原子の数が少なくなるため、常温でも他の原子と強固な結合を形成する能力を持っていると期待される。この方法によりこれまでに、金属などの材料では実際に常温での接合が確認され、母材並の強度が得られている。

また、これまでの実験から、接合には必ずしも超高真空雰囲気は必要ではないことが確認されている。その場合、アルゴンビームエッチング後の表面には、真空中の残留ガスが再吸着しているものと考えられる。そのような表面でも強固な接合が形成されることから、接合の原理は図1-9に示したような「清浄面・理想表面」間の接合だけではないという点に、注意が必要である。したがって、接合に必要な表面については、吸着気体分子などにより安定化した表面との比較から、「活性な表面」と考えられており、この接合法の名前の起源となっている。

一方接合の達成には、表面の原子が他の原子との結合力を持っていることほかに、接合される2つの表面上の原子が、原子間引力が働く程度まで近接する必要がある。一見平坦に見える表面でも原子レベルではかなりの粗さをもっているため、2つの表面を原子レベルで密着させることは容易ではない。これまでの表面活性化法による常温接合の研究では、原子レベルでの密着達成のため、外部からの荷重により金属材料を塑性変形させ接合を行っていた。また、セラミックスなどの接合においても、接合される試料の一方は金属であることが必要であった。このため、接合には非常に大きな荷重とそれによる変形が必要とされ、表面活性化による常温接合法の応用を制限してきた。また、シリコンなどの塑性変形の期待できない材料同士の間での接合は困難であると考えられ、これまで十分な検討はなされていない。

1.1.7 表面活性化法によるウェハ常温接合の可能性

図1-10は代表的な固相接合法の特徴を、加熱温度と荷重(変形)の面からまとめたものである。ウェハ接合法の結果は、非常に平滑な表面を持つ試料の接合では、塑性変形を伴わなくとも表面の原子間に結合力が働き、接合が可能であることを示している。したがって、表面活性化法においても、非常に平坦な試料の接合では、塑性変形が出来ない材料の接合が可能となることが期待される。一方で、表面活性化法を利用することにより常温での接合が可能となれば、ウェハ接合法における加熱に伴う多くの問題も解決される。このように、非常に平滑な表面の接合というウェハ接合の特徴と、真空中での表面処理という表面活性化法の特徴を組み合わせることができれば、固相接合における様々な問題を解決できる可能性がある。

このような接合法は、上述のマイクロエレクトロニクスデバイスや、マイクロマシンデバイスの高密度組立・実装技術における有力な手法となるとともに、異種材料の組み合わせなど加工工程のフレキシビリティの向上や、新しいスマート構造を実現を可能にするものとしても期待が大きい。また、このような接合法は常温無加圧での接合という、ある意味での究極的な接合法として、科学技術の基礎的な面からも興味を持たれるところである。このような背景から本研究では、シリコンを中心としたウェハ接合への、表面活性化法の適用について検討を行う。

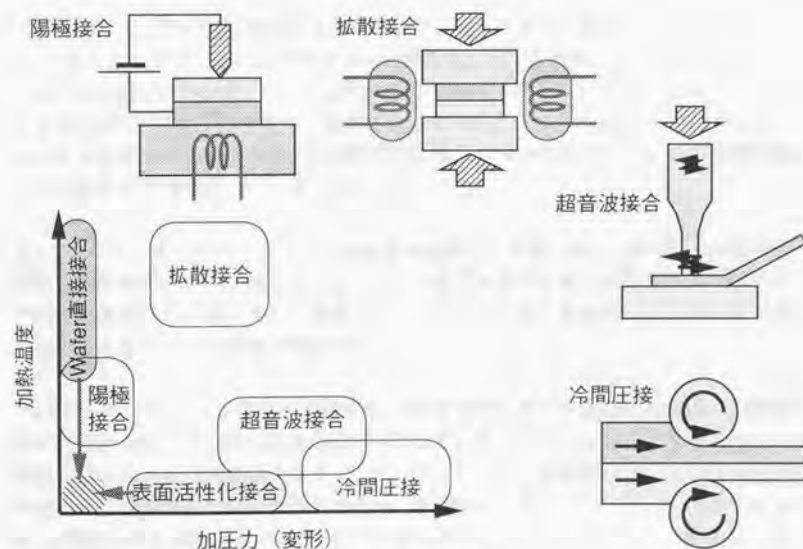


図1-10 各種の固相接合法。

Fig. 1-10 Various solid-state bonding methods.

1. 2 本研究の目的

ウエハ接合技術は様々な応用が期待されながら、高温の熱処理が問題となりその適用範囲が制限されてきた。一方、表面活性化法は常温での接合を可能にする技術として注目されてきたが、シリコンなどの塑性変形が期待できない材料同士の接合への適用については、接合界面での密着達成の関係からこれまで検討がなされてこなかった。本研究では、アルゴンビームエッチングを用いた表面活性化法を、シリコンを中心とした各種ウエハの接合に適用し、接合体としての機械的強度を中心とした接合の基本的特性と、接合達成のための条件を明らかにすることを目的とする。

上記の目的に対し具体的には、以下のような項目について検討を行う。

1) 最も一般的なマイクロ加工用の素材であるとともに、これまでのウエハ接合技術においても最もよく検討されているシリコンウエハを対象として、表面活性化法によるウエハ接合の可能性、および接合強度と表面処理などの接合条件の関係を明らかにする。

2) 本接合法の微小部品への適用についての基礎的な検討として、シリコンウエハの微細加工を利用し、微小接合部の接合およびその特性評価を行う。

3) 試料の表面粗さは、通常のウエハ接合においても非常に重要な影響を持っており、これは表面活性化法による常温ウエハ接合においても重要であると考えられる。このことに関し、アルゴンビーム照射に伴う表面粗さの変化について検討するとともに、表面粗さと接合体の特性の関係について明らかにする。同時に、アルゴンビームにより処理した表面間での、表面間引力による自発的な接合、すなわち常温無加圧での接合の可能性について検討を行う。

4) アルゴンビームエッチングの試料表面組織への影響、およびそれによる接合体の特性への影響について検討するとともに、接合界面の結晶方位や格子の不整合などの接合強度への影響について検討することにより、接合界面の微細組織および格子欠陥による接合への影響を明らかにする。

5) 表面活性化による常温接合法では、熱膨張係数の違いに起因する熱応力が原理的に発生しないので、異種材料の接合に適していると考えられる。シリコンウエハ同士の接合についての結果をもとに、シリコンウエハと異種材料ウエハの表面活性化法による常温接合について検討を行う。具体的には様々な分野で広く使用され良好な研磨面が比較的容易に入手できる材料として、絶縁基板として重要な石英(SiO_2)、圧電セラミックスであるニオブ酸リチウム(LiNbO_3)、タンタル酸リチウム(LiTaO_3)のウエハと、シリコンウエハとの接合について検討する。

6) シリコンなどの単結晶や石英 (SiO_2) などの非晶質材料に比べ、金属材料の研究は困難であり、このため表面活性化法による金属材料の接合では、外部からの荷重による塑性変形が必要であった。しかしながら、金属膜をシリコンなどの基板上に作製するための様々な方法が開発されており、その表面は比較的良好な平面を持つものと期待される。この様な、ウェハ表面に形成した金属膜の表面活性化法による常温接合について検討を行う。この接合では、表面に金属膜を形成することにより、多様な材料の常温での接合が可能になるとともに、金属膜をパターニングする事などにより様々な応用が期待される。

以上により、表面活性化法によるウェハ常温接合の基礎的な特性を明らかにするとともに、様々なマイクロデバイスの製作・加工および、高密度組立・実装技術への適用についての可能性を明らかにする。

1. 3 本論文の構成

以下に本論文の構成を示す。また、図1-11はそれらの関係をまとめたものである。

1章は本論文の序論であり、本研究を実行するにいたった社会的・産業的背景と、本研究の意義および目的について述べ、本論文の構成について紹介する。

2章では、ウェハ接合技術および表面活性化による常温接合技術に関して、従来の研究を総括するとともに、その中での本研究の意義を明らかにする。

3章では、シリコンウェハのような塑性変形が期待できない材料の、表面活性化法による常温接合の可能性、特にその強度について基礎的な検討を行う。具体的には、アルゴンビームエッチング処理などによる表面の化学状態の変化と接合強度との関係を明らかにするとともに、従来のウェハ接合法との比較を行う。また、シリコンウェハ表面に微細加工技術により形成したパターンを利用して、微小部での接合実験を行い、接合強度への影響などについて検討する。

4章では、ウェハの表面粗さの接合強度への影響について検討を行う。アルゴンビームエッチングによるシリコンウェハの表面粗さの変化について検討するとともに、それに伴う接合強度への影響を明らかにする。さらに、表面間の結合力により自発的に接合が達成されるための表面粗さの条件について、解析的な検討を行い実験結果と比較する。このような結果および接合時の負荷荷重と強度の関係などから、接合達成のメカニズムと常温無加圧での接合の可能性について検討を行う。

5章では、透過電子顕微鏡によりシリコンウェハ同士の接合界面の観察を行うとともに、結晶欠陥などの微細組織の面から接合の形成についての検討を行う。アルゴンビームエッチングによる接合前の表面組織への影響や、それらと接合強度の関係関係を明らかにするとともに、接合界面の結晶方位などが接合強度に与える影響について検討する。

6章では、表面活性化法による石英ウェハおよびシリコン酸化膜の常温接合について検討する。絶縁材基板として重要な石英ウェハや、絶縁膜、その他マイクロデバイスのような部分で使用されているシリコン酸化膜の接合について検討を行うとともに、表面活性化による常温接合法における、シリコンのような半導体と二酸化ケイ素 (SiO_2) のような酸化物との接合特性の違いについて検討を行う。

7章では、代表的電子セラミックスであるニオブ酸リチウム (LiNbO_3)、タンタル酸リチウム (LiTaO_3) とシリコンの常温接合について検討する。これらの材料は、圧電性、光音響変換、光電気変換などの機能を持っているが、熱膨張係数の大きく

異なるこれらセラミックスとシリコンの接合では、接合過程での加熱による熱応力の発生が大きな問題となる。ここでは、表面活性化法によりこれらの接合を試みるとともに、従来のウェハ接合を適用した場合との比較を行う。

8章では、ウェハ表面に形成した金属膜の表面活性化法による常温接合について検討する。シリコン、石英 (SiO_2)、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3) などの試料の表面にスパッタリングによりプラチナ (Pt) 金属膜を形成し、これらプラチナ膜とシリコンの接合およびプラチナ膜同士の接合について検討を行う。

9章は本論文の総括であり、表面活性化法による常温ウェハ接合に関する結果のまとめと、今後の課題および応用分野に関する展望を行う。

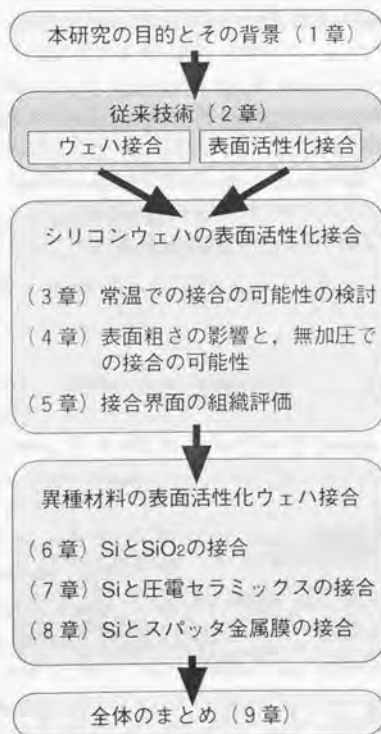


図 1-11 本論文の構成。

Fig. 1-11 Structure of this thesis.

参考文献

- (1) 春日：高密度実装における標準化，技術ロードマップの業界の動き，エレクトロニクス実装学会誌，Vol.1, No.2, (1998, エレクトロニクス実装学会) 108.
- (2) 榎本：ビルドアップ多層配線板技術，SHM 会誌，Vol.13, No.2, (1997, エレクトロニクス実装技術協会) 23.
- (3) J. T. Butler, V. M. Bright, and J. H. Comtois : Multichip module packaging of microelectromechanical systems, *Sens. Actuat. A*, **70**(1998) 15.
- (4) D. A. Horsley, A. Singh, S. P. Pisano, and R. Horowitz : Angular micropositioner for disk drives, *Proc. 10th Int. Workshop Micro Electro Mech. Syst.*, (1997, IEEE) 454.
- (5) C. den Besten, R. G. E. van Hal, J. Muñoz, and P. Bergveld. Polymer bonding of micro-machined silicon structures. *Proc. 5th Int. Workshop Micro Electro Mech. Syst.*, (1997, IEEE) 104.
- (6) H. J. Quenzer, W. Benecke, and C. Dell : Low temperature wafer bonding for micromechanical applications, *Proc. 5th Int. Workshop Micro Electro Mech. Syst.*, (1997, IEEE) 49.
- (7) A.-L. Tiensuu, M. Bexell, J.-Å. Schweitz, L. Smith, and S. Johansson : Assembling three-dimensional microstructures using gold-silicon eutectic bonding, *Sens. Actuat. A*, **45**(1994) 227.
- (8) R. F. Woffenbuttel. Low temperature intermediate Au-Si wafer bonding: eutectic or silicide bond, *Sens. Actuat. A*, **62**(1997) 680.
- (9) 佐々木, 矢野：光モジュール-光通信モジュールと実装技術，エレクトロニクス実装学会誌，Vol.1, No.2, (1998, エレクトロニクス実装学会) 153.
- (10) G. Wallis, and D. I. Pomerantz : Field assisted glass-metal sealing, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969) 3946.
- (11) G. Wallis : Direct-current polarization during field-assisted glass-metal sealing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(1970) 563.
- (12) D. Mass, J. Fahrenberg, W. Keller, D. Mihalj, and D. Seidel : Applicability of anodic bonding to join microstructures consisting of various materials, *Proc Micro syst. technol. '94* (1994, VDE-Verlag), 481.
- (13) A. Hanneborg, M. Nese, H. Jakobsen, and R. Holm : Silicon-to-thin film anodic bonding, *J. Micromech. Microeng.*, **2**(1992) 117.
- (14) Y. Matsumoto, and M. Esashi : Integrated silicon capacitive accelerometer with PLL servo technique, *Sens. Actuat. A*, **39**(1993) 209.
- (15) E. Peeters, S. Vergote, B. Puers, and W. Sansen : A combined silicon fusion and glass/silicon anodic bonding process for a uniaxial capacitive accelerometer, *J. Micromech. Microeng.*, **2**(1992) 167.
- (16) Y. Matsumoto, S. Shoji, and M. Esashi, A miniature integrated capacitive pressure sensor. *Ext. Abstr. 22nd Conf. Solid State Devices Matetials*, (1990, Jpn. Soc. Appl. Phys) 701.

- (17) M. Esashi : Integrated micro flow control systems, *Sens. Actuat. A*, **21-23**(1990) 161.
- (18) 庄司, 南, 江刺 : 電みの少ない陽極接合法, *電気学会論文誌A*, **115**(1995) 1208.
- (19) R. Stengl, T. Tan, U. Gösele : A model for the silicon wafer bonding process, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989) 1735.
- (20) 古川, 新保 : Si ウェハの直接接着技術, *応用物理*, **60**(1991) 790.
- (21) 阿部, 三谷, 中里 : ULSIのための張り合わせSOI技術, *応用物理*, **63**(1994) 1080.
- (22) R. W. Bower, M. S. Ismail, and S. N. Farrens : Aligned wafer bonding : a key to three dimensional microstructures, *J. Electron. Mater.*, **20**(1991) 383.
- (23) C. E. Hunt, C. A. Desmond, D. R. Ciarlo, and W. J. Bennett : Direct bonding of micromachined silicon wafers for laser diode heat exchanger applications, *J. Micromech. Microeng.*, **1**(1991) 152.
- (24) T. Abe, Y. Nakazato : Thinned silicon layers on oxide film, quartz and sapphire by wafer bonding, *IEICE Trans. Electron.*, **E77-C**(1994) 342.
- (25) 須賀, 宮沢, 高木 : 表面活性化法によるAlおよびCu常温接合界面のTEM観察, *日本金属学会誌*, **54**(1990) 713.
- (26) 須賀, 高橋, 高木, 石田, G. ElBner, B. Gibbesch, 板東 : 常温超高真空中で作製したAl/Al接合界面の透過電子顕微鏡観察, *日本金属学会誌*, **54**(1990) 741.
- (27) 高木, 高橋, 須賀, 板東 : Al/Si および Al/Si₃N₄ 常温接合界面の高分解能電子顕微鏡観察, *日本金属学会誌*, **55**(1991) 907.
- (28) 高橋, 高木, 須賀, G. ElBner, B. Gibbesch, 板東 : Al/Al 常温接合体の組織的, 機械的および電気的特性に及ぼす接合環境の影響, *日本金属学会誌*, **55**(1991) 1002.
- (29) 須賀 : 常温接合の可能性, *溶接学会誌*, **61**(1992) 98.
- (30) T. Suga, Y. Takahashi, H. Takagi, B. Gibbesch, and G. ElBner : Structure of Al-Al and Al-Si₃N₄ interfaces bonded at room temperature by means of the surface activation method, *Acta Metall. Mater.*, **40**(1992) s133.

第2章

従来の経緯

本章では、本研究の技術的背景となるウェハ接合技術と表面活性化技術について、これまでの研究を概観するとともに、その中での本研究の意義を明らかにする。

2.1 ウェハ接合技術

2.1.1 平滑面の接合

非常に平らな表面同士を接触させるとそのまま接合してしまうという発想は、江戸時代の名匠左甚五郎の逸話にも登場するように、非常に単純でわかりやすいものである。しかし、これはあくまで伝説上の話であり、当時でさえそれによって実際に接合が可能であると考えられていたわけではない。

このような非常に平滑な平面同士の接合が最初に用いられたのは、光学や精密測定分野であった。これらは、半導体工業が盛んになる以前までは、最も精密な研磨技術が必要とされた分野である。レンズやプリズムなどの光学材料に使用される石英やガラスを、非常に平坦に研磨して接触させると、かなりの強度で接合する。これは、オプティカルコンタクトと呼ばれ、熱膨張の少ない石英などを直接接合して、高精度の光学系を作製するために使用される技術である。また精密測定で使用されるブロックゲージの表面も、非常に平坦に仕上げられており、2つのブロックゲージ表面を接触させて、軽く押しつけるまたは摺り合わせることにより、一時的に接合することが可能である。この現象は、リングングと呼ばれ、2つ以上のブロックゲージを組み合わせて長さの測定を行う際に利用された。このような方法では、特に力を加えなければ接合体はその状態を保っているが、接合強度はそれほど大きくはないので、力を加えることで再び分離が可能で、接合というより仮止めというに近いものとも考えることもできる。

2.1.2 Siウェハの直接接合技術

ウェハ接合技術においても、Siなどのウェハの非常に平坦な表面同士を重ね合わせることで、接着剤などを使わずに直接接合を行う。この技術の歴史は以外に古く、1961年にはSiの小片の接合に関する特許が日本で出願されている¹⁾。また、ウェハスケールでの接合についても、1973年にやはり特許が出願されている²⁾。残念ながらこの当時は、ウェハ研磨技術や洗浄技術が十分発達していなかったため接合の信頼性が確保できなかったことと、有力な応用分野が無く注目を集めなかったことにより、それ以上の発展は見られなかった。また接合法としても、高温での加圧保持を必要としており、代表的な固相接合法の一つである拡散接合法に類似したもので

あった。

この技術が、高性能半導体基板の作製方法として注目を浴びるようになったのは、1980年代後半になってからである。Laskyは、酸化膜を形成したSiウェハを接合することにより、図2-1(a)の様な構造を作製した¹⁴⁾。このようなウェハは、SOI(Silicon-Insulator)と呼ばれ、表面のSi層が基板から電氣的に絶縁されているため、高耐压半導体デバイスなどに使用される。さらに、この表面層を非常に薄いものとするこゝで、高速・高集積回路用基板としても優れた性質を持つ基板が得られる。

Laskyの方法で重要なのは、図1-8に示したようにSiウェハ上に水酸基(シラノール基)を多数形成し、その間の水素結合により常温での張り合わせを行ったことである。二つのウェハを重ね合わせた状態で、接合面のどこか一点が接触し接合が形成されると、接合部は自発的に拡大してゆき全面での密着が得られる。このように、接合界面での密着の達成は表面間に働く結合力によって行われ、貼り合わせと熱処理を通じて加圧を必要としなくなった¹⁴⁾。これにより、生産効率が著しく向上するとともに、接合界面でのボイドなどの欠陥が著しく減少した。また、このような接合が可能になったもう一つの理由として、半導体集積回路作製プロセスからの要求により、ウェハの表面研磨技術が大きく進歩し、非常に平滑な表面を持つウェハが容易に入手できるようになったことも重要である。このため、接合と表面粗さの関係についても多くの検討がなされているが、それらについては本論文の4章において記述する。

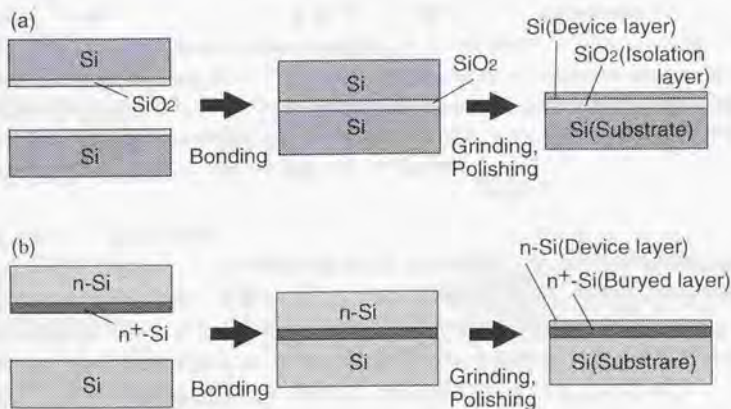


図2-1 ウェハ接合によるSOI基板の作製(a)、および埋め込み高ドープ層を持つSi基板の作製(b)。

Fig. 2-1 Fabrication processes of SOI wafers (a) and buried high dope layer structure (b) using wafer direct bonding method.

このような状況の下、同様の方法によるウエハ接合が盛んに検討された⁽¹⁰⁾。この接合法では、接合強度は熱処理温度に依存し、1100℃程度の熱処理により最大強度に達する。このときの強度はSiの母材に匹敵する。これらの研究は主に図2-1(a)に示すようなSOI基板の作製を目的としていたため、少なくとも接合されるウエハの一方は、熱酸化などによる酸化膜を表面に形成したものが使用されていた。また、SiO₂はSiに比べ低い温度で軟化するため塑性流動による接合界面での密着の促進が期待できること、SiO₂はH₂Oの固溶度も高く接合界面に存在する水酸基の除去も容易と考えられること、などから表面に酸化膜が存在する場合の方が接合は容易であると考えられていた面もある。

一方、表面に酸化膜を持たないSi同士の接合は、Shimboらにより最初に検討された⁽¹¹⁾。この場合も接合には表面に水酸基を持つ親水性のウエハが使用されているので、接合時のウエハ表面には数nm程度の自然酸化膜が存在する。Si同士の直接接合は、図2-1(b)の様な構造の基板の作製を目的としたもので、バイポーラデバイスの作製などに用いられる⁽¹²⁾。従来このような基板は、表面に高ドーパ層を持つ基板⁽¹³⁾上への、Si層のエピタキシャル成長により作製されていたが、成長中に基板から不純物が膜中に拡散するオートドーピングと呼ばれる効果のために、低ドーパの膜を得ることは困難であった。これに対しウエハ接合法は、不純物拡散が大幅に押さえられるほか、良好な結晶性を持つ膜が得られるなどの利点を有している。

このように、従来の方法では得られなかった高性能半導体デバイス用の基板がウエハ接合法により作製できることが明らかになり、この分野の研究が活発に行われるようになった。このような流れを受けて、IEEEにより"International SOI Conference"が、ECS(The Electrochemical Society)により"International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding"および"International Symposium on Silicon-on-Insulator Technology and Devices"が、そしてMRS(Material Research Society)においてもウエハ接合に関するシンポジウムが開催されている。また、これまでに多くの学術誌に、ウエハ接合に関するレビュー論文が掲載されている⁽¹³⁻¹⁶⁾。

2.1.3 ウエハ接合の評価

このように、ウエハ接合の研究が活発化するにつれて、ウエハ接合の評価法の重要性が増してきている。本節では様々な特性の評価法の中で、接合強度の評価法、接合界面のポイドなどの未接合部の評価法、および接合界面の電気特性の評価法と、それらの特性の改善に関するこれまでの研究について述べる。なお、透過電子顕微鏡による接合界面の組織評価については、第5章においてまとめて述べる。

2.1.3.1 接合強度の評価法

ウエハ接合では、十分な熱処理を行うことにより、母材並の接合強度が得られるため、接合強度の測定にも工夫が必要である。また、Siは脆性材料であり、欠陥などの存在により破壊強度の測定値は大きく影響されるため、その点にも注意が必要

である。

ウェハ接合の接合強度の評価では、Maszaraらによって提案された¹⁴図2-2(a)に示すブレード挿入法と呼ばれる方法が、最も広く使われてきた。この方法では、接合界面に一定の厚さのかみそりの刃を挿入し、それによる接合界面の剥離の進展長さから接合部の結合エネルギーを評価する。図2-2(a)において、ウェハのヤング率をE、接合界面での単位面積あたりの結合エネルギーを $\Delta\gamma$ とすると、

$$\Delta\gamma = \frac{3 E t^3 y^2}{8 L^3}$$

と表される。この方法は、非常に簡便であることから、その後の多くの研究において接合条件と強度の評価に使用されてきた。この方法による強度の評価では、1 J/m²以上の結合エネルギーが十分な接合強度としての目安となっており、これは母材の表面エネルギー(1.2~2.5 J/m²)^{17,23)}を2倍したものと比較すると、合理的な値と考えられる。しかしながら、ウェハ接合法により得られる最大の結合エネルギーについて

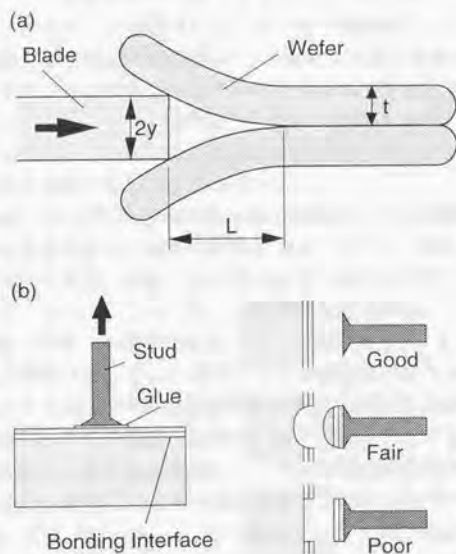


図2-2 ブレード挿入法による接合界面での結合エネルギーの評価法(a)，および薄膜層の剥離形態からの接合強度の評価法(b)。

Fig. 2-2 Measurement of the bonding energy at the interface using blade insertion (a), and bond strength evaluation from the delamination of the thinned layers (b).

では、報告によりばらつきがみられるとともに、場合によっては母材の表面エネルギーの2倍の値を超えるような値も報告されている。これらの原因についてはMartiniら¹²⁴⁾およびBagdahnら¹²⁵⁾により検討が行われている。それらの報告では、丸いウェハの端からブレードを挿入しているため試料の幅を一定としている上式の仮定が成り立たないこと、および接合が十分に強い場合にはしばしばブレード挿入の際に接合面からではなく母材からの割れが発生し安定した測定が行えないことなどが、原因としてあげられている。また、クラックの長さ L は赤外線透過観察法により測定される場合が多いが、この方法ではクラック先端位置が精密には求められないことも、測定値の誤差の原因として指摘されている。上式からわかるように、表面エネルギーの計算値は L の4乗に比例するため、 L の測定誤差による影響はかなり大きいと考えなくてはならない。このような測定誤差を解決する方法として、ウェハ表面の微細加工を用いた方法が提案されている¹²⁶⁾。この方法では、原理的にはフォトリソグラフィによる加工精度と同等の測定精度が得られることになる。

もう一つ、接合強度の測定に広く使用されているものに、図2-2(b)に示す方法がある⁹⁾。この方法では、一方の試料を薄く研磨した後で測定を行っており、特にSOIウェハの研究においては標準的な方法となっている。測定法としては、試料表面に有機系接着剤によりスタッドを貼り付け、引っ張り試験を行うというものであり、接合強度の測定値としては80 MPa程度までの数値しか得られない。しかしながら、試料が薄く研磨されているため、微小な未接合部のような欠陥があると、その部分からの影響により、図2-2(b)の右側に示したように破断面の様子の違いとなって観察される。このことを利用して、図中で「Good」と示したように、完全に接着剤から破断すれば良好な接合であると判断している。

一方、図2-3(a)に示すような通常の引っ張り試験法による強度評価では、接合強度が大きくなると接着剤からの破断が問題になる。さらに、試料を大きなウェハの接合体から切り出した場合、切断により導入された端部の欠陥により、接合強度は大きくばらついてしまう¹²⁷⁾。このうち、接着剤の強度の問題については、図2-3(b)に示すような、油圧を使った測定法などで解決可能である¹¹⁾。また、図2-3(c)および(d)に示すように、接合されるウェハのうち一方の表面にパターンを形成し、実質的な接合面積を減らす方法は^{128,129)}、接着剤の強度不足を解決する方法として有効であるとともに、切断による試料端部の欠陥の影響を回避する上でも有効である。ただし、このような形状では接合部の周囲にノッチ状の構造が出来るため、測定値は試料形状の影響を受け、報告によりその数値はまちまちである^{128,129)}。このような応力集中の影響については、Bagdahnらにより解析が行われ¹³⁰⁾、破壊靱性値との関係なども検討されている。本研究では、第3章で説明するように、表面活性化法によるウェハ接合の強度評価には、試料準備の容易さなどから図2-3(d)と類似の構造を使用する。応力集中の影響を考慮するため、同形状の試料により他の方法による接合体の強度も測定し、それらと比較することにより接合強度の評価を行う。

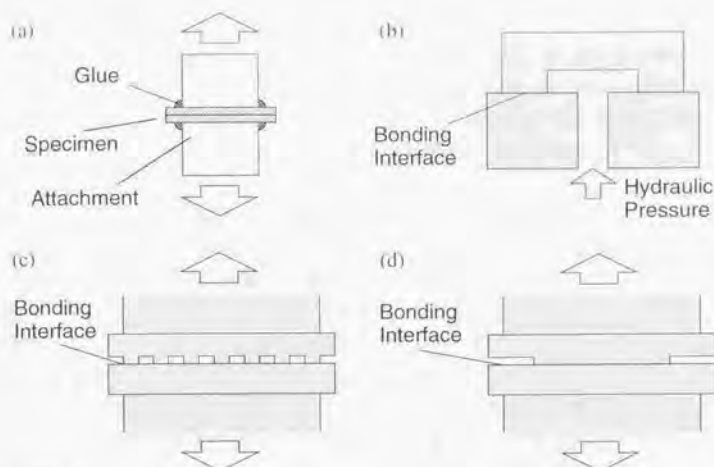


図 2-3 接合強度測定のための各種試料形状。

Fig. 2-3 Specimen configurations for bonding strength measurements.

2.1.3.2 接合界面での欠陥とその評価法

ウェハ接合法では、接合によって作製された高機能基板上に、多数のマクロデバイスを作製するため、接合部の微小な欠陥の評価は重要な課題である。ウェハ接合法で早くから指摘された問題として、熱処理過程におけるバブル（円形の未接合部）の発生が挙げられる¹⁵⁾¹⁶⁾。このようなバブルは、常温で貼り合わせた状態ではほとんど存在しないが、加熱により発生し600℃程度で最も多くなる。さらに1100℃程度の高温まで熱処理をすることにより、そのほとんどは消失するが、接合部の均一性やSiへの結晶欠陥の導入を考えると、その発生を抑えることが必要である。そのため、様々な接合界面の未接合部の検出のための手法が開発された。熱処理中に発生するバブルについては、接合前の表面に存在する有機物などの汚染物質が原因と判明し、現在では表面の洗浄法の改良によりその発生を抑えることが可能となっている¹⁵⁾¹⁶⁾。しかしながら、ウェハ接合では、ウェハ表面に微小なパーティクルや傷が存在しただけでその周囲には大きな未接合部が形成されるため、このような接合界面の欠陥検出法は現在でも非常に重要な役割を持っている。

ウェハ接合で使用される代表的な接合界面の欠陥の検出法としては、赤外線透過法、超音波顕微鏡法、X線トポグラフィ法などがある¹¹⁾¹⁵⁾。赤外線透過法は、Siが赤外線に対して透明であることを利用して、接合界面の未接合部をニュートンリングのような干渉縞として検出するものである。この方法は、非破壊で非常に簡便であるため広く使用されているが、未接合部のギャップが赤外線の波長の程度（約1

μm)以下の時は検出が困難であるという問題を持っている。これに対して、超音波顕微鏡法は、装置が大がかりであることや、試料を液体中に浸さなくてはならないこと、また測定時間がかかるなどの問題はあがるが、キャップが数 nm 、直径 $10\mu\text{m}$ 程度までの未接合部の検出が可能である⁽⁴⁾。また、X線トポグラフィ法も装置が非常に大がかりであるが、超音波顕微鏡をもしのぐ分解能を有しているだけでなく、結晶内の歪みの検出が可能であるなどの特徴を持っている。

これらと異なる接合界面の欠陥検出方法として、接合部の断面エッチング法がある⁽⁵⁾⁽⁶⁾。エッチング法は材料の欠陥の検出にしばしば用いられる方法であり、転位などの格子欠陥の検出も可能であるなど、その検出分解能は非常に高い。接合体を切断し、接合界面の断面のエッチングを行うと、良好な接合界面は一本の線として観察されるのみであるが、接合界面に欠陥が存在すると、エッチピットもしくは溝のような構造が検出される。また、 KOH などの Si に対してエッチングの結晶方位異方性を持つ材料では、接合界面に存在する非常に薄い酸化膜の検出なども可能である。この方法は破壊検査であるという問題点はあるが、装置は簡単であり、赤外線顕微鏡観察などと組み合わせることにより微小な欠陥の検出に威力を発揮するものと考えられる。

なお、このような欠陥の検出法として、透過電子顕微鏡による組織観察は最も高い分解能を持っているとともに、未接合部以外の欠陥の検出にも有効であると考えられ、ウェハ接合の評価にも広く使用されてきている。それらについては、第5章においてまとめて述べる。

2.1.3.3 接合界面の不純物と電気特性の評価

これまでに述べたように、ウェハ接合法は高性能マイクロエレクトロニクスデバイス用の基板作製を目的として発展してきたため、接合界面の電気特性は重要な課題とされてきた。Shimboらは、ウェハ接合により作製したpn接合の特性を測定し、ダイオードとして良好な特性が得られたと報告している⁽⁴⁾。ただしこの場合、接合のための加熱処理の際の原子拡散により、電気的なpn接合界面は実際の機械的な接合界面の位置からずれていることが指摘されており、良好な整流性が得られた理由とされている。一方、透過電子顕微鏡や2次イオン質量分析を利用した解析から、接合界面には薄い酸化物らしき層とともに、不純物の濃縮が認められている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。このような不純物は、表面の親水化処理の際に形成された薄い酸化膜層に由来するものと考えられている。

初期のウェハ接合では、表面の親水化処理と水酸基(シラノール基)の導入は、接合に必須と考えられていたが、接合界面の分析結果を受けて、自然酸化膜を除去した疎水性表面のウェハ接合についての検討が行われた⁽⁴⁾⁽⁴⁾。フッ酸(HF)水溶液により表面の自然酸化膜を除去した Si ウェハの表面は水素原子およびフッ素原子により終端され、図2-4に示すようにこれらの間の水素結合により接合が達成されると考えられている。これにより接合界面の不純物濃度は大幅に低下したが、それで

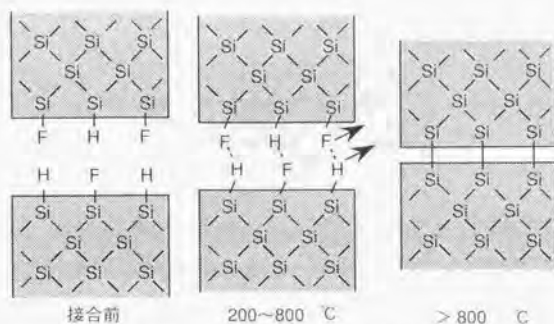


図2-4 HF処理による疎水性表面のウェハ接合。

Fig. 2-4 Wafer bonding of hydrophobic surfaces by HF treatment.

もまた接合界面には何らかの不純物による結晶構造の乱れが観察された。

Hermanssonら¹⁴⁵⁾、およびHobartら¹⁴⁶⁾は、表面の自然酸化膜を除去した試料を超高真空中で加熱する事により、不純物のない非常に清浄な表面の接合を行った。これにより、原子レベルで乱れない接合界面を実現するとともに、良好な電気特性を実現しており、表面の不純物原子の除去が重要であることを指摘している。

2.1.4 ウェハ接合のマイクロ接合への応用

ウェハ接合法の発展の契機となったのは、SOIなどの高性能基板すなわちマイクロエレクトロニクス用の基板材料作製の分野である。この分野では、すでに多数の応用研究が行われ、一部では実用化も始まっている。これらの基板作製技術およびそれを利用したマイクロエレクトロニクスへの適用については、従来のウェハ接合法により十分対応が可能であり、本論文の目的との関係は薄いと考えられるので、ここでは取り上げない。本節では、本研究の目的に関係の深い分野として、マイクロマシンと呼ばれる微小な構造体の接合や、プロセス後の微小な電子デバイスの電気的な接続など、マイクロ接合と呼ばれる分野に関する従来の研究について概説する。

2.1.4.1 ウェハ接合のマイクロマシンへの応用

マイクロマシンと呼ばれる、微細加工技術により作製した微小な構造体は、1980年代後半から研究が活発化し、現在も多くの研究が行われている。マイクロマシンの加工はフォトリソグラフィ技術をもとにしているため、2次元的な形状に制約され、3次元の複雑構造の実現のための接合技術が必要とされた。マイクロマシンでは、ほとんどの場合Siウェハを材料としているため、その接合には早くからウェハ接合法が注目された。

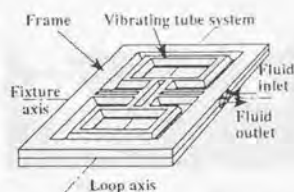


図2-5 ウェハ接合により作製した流路を利用した流量センサ⁽⁵⁰⁾.

Fig. 2-5 Mass flow sensor using tube structures fabricated by the wafer bonding technique.



図2-6 ウェハ接合により作製した中空膜構造⁽⁵¹⁾.

Fig. 2-6 A suspended membrane structure fabricated by the wafer bonding technique.

マイクロマシンの接合では、試料の位置決めが重要な課題となる。Bowerらは、フォトリソグラフィに用いられるマスクライナーの機構を利用することにより、ウェハ接合で数 μm 以内の高精度の位置決めを実現した⁽⁴⁷⁾。これを用いて常温でウェハを貼り合わせ、その後熱処理を行うことにより十分な接合強度を得た。一方、Tiensuuらは、走査型電子顕微鏡内で試料を観察しながら接合することで、微小部品の高精度位置決めと接合を可能とした⁽⁴⁸⁾。微小部品の洗浄法の問題などから真空中での接合にはSiとAuの共晶反応を利用し、真空中での逐次加熱が必要であるものの、微小部品レベルでの接合が実現できることを示している。

ウェハ接合が微小構造に適用された例としては、液体操作用の流路が挙げられる。マイクロマシニングでは溝のような構造は容易に作製できるが、これを流路として利用するためには他の基板との接合が必要である。Huntらはエッチングを施した2枚のSiウェハを接合することにより、レーザーダイオード用の冷却装置を試作している⁽⁴⁹⁾。また、Enokssonらは、ウェハ接合を利用して2つのウェハの間に流路を形成した上で、それらを加工することで図2-5に示すような流量センサ構造を作製している⁽⁵⁰⁾。

また、ウェハ接合は、図2-6に示すような中空に保持された膜構造の作製にも有効である^(51,52)。このような構造は基板から熱的に絶縁されているので、熱容量が非常に小さく、ヒーターや赤外線センサーとして使用される。そのほか、通常のフォトファブリケーションプロセスでは作製が困難なバルブ構造⁽⁵³⁾や、図2-7に示すような光変調デバイスへの適用⁽⁵⁴⁾がなされている。このような微細加工後のウェハの接合では、表面粗さの増大を避けることが非常に重要であり、CMP(Chemo-Mechanical Polishing)などのウェハの研磨に用いる方法の適用も検討されている⁽⁵⁵⁾。

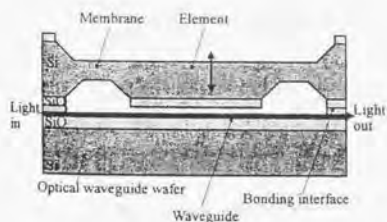


図2-7 ウェハ接合により作製した光変調デバイス¹⁵⁸⁾.

Fig. 2-7 An optical modulator fabricated by the wafer bonding technique.

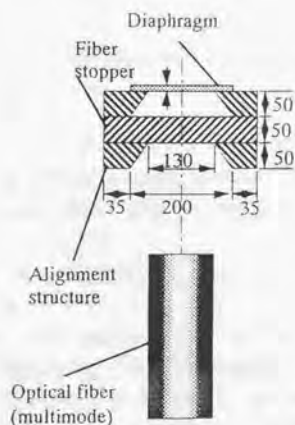


図2-8 ウェハ接合により封止されたキャビティを持つ圧力センサ¹⁵⁷⁾.

Fig. 2-8 An pressure sensor with a cavity sealed by the wafer bonding technique.

これらの微小部品の組立と並んで、マイクロマシン技術において接合技術が重要となるのが、パッケージングおよび封止の分野である。マイクロマシニングによる圧力センサーの多くは、圧力測定の基準として封止されたキャビティ構造を利用する。図2-8に代表的な圧力センサの構造を示す¹⁵⁷⁾。キャビティ内部と外部との圧力差により、ダイヤフラムが変形することを利用して、その変位から圧力を測定する。図では、光の干渉を利用して検出を行っているが^{157,159)}、この他静電容量の変化を利用した測定なども可能である¹⁶⁰⁾。このような構造を接合する場合、加熱処理に伴う内圧の変化により、ダイヤフラムが変形する問題があり、Huffらによりその防止法が検討されている¹⁶¹⁾。また、振動型センサーなどでは真空もしくは減圧雰囲気での

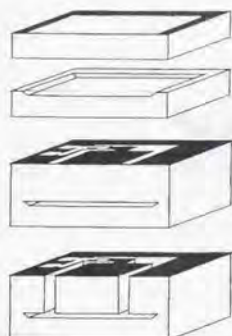


図2-9 ウェハ接合と反応性イオンエッチングによる高アスペクト比構造体⁽⁶⁶⁾.
 Fig. 2-9 High aspect-ratio structure fabricated by wafer bonding and reactive ion etching.

封止が必要となる⁽⁶²⁾. このような用途にウェハボンディングを使用した場合、真空状態で封止を行っても接合のための加熱過程でキャビティ内にガスが発生し、真空度が劣化する。これらは接合界面に存在するOH基やH₂O分子に由来することが、Mackらにより指摘されている^(63,64).

そのほか、SOIのようなSi単結晶層の下にSiO₂などの層を持つ構造も、マイクロマシニングにおいて使用されている^(65,67). 通常のマイクロマシニングでは、そのような構造はウェハ表面への多層膜形成により作製されるが、SOIウェハでは一番上のSi層を電気的および機械的特性に優れるSi単結晶に出来るほか、その部分の膜厚を広い範囲で変えられるなどのメリットがある。表面のSi層を加工した後、その下のSiO₂を犠牲層としてエッチングすることで、可動構造を作製することも可能である。また、SOI構造ではないが、あらかじめウェハ接合により内部に空隙を作製した上で、一方のウェハを表面から加工することで、図2-9に示すようにアスペクト比の高いSiの構造体を作製されている⁽⁶⁸⁾.

2.1.4.2 ウェハ接合による電子デバイスの接合

デバイスを作製した後のウェハの接合は、新しいデバイス構造を実現するものとして多くの期待が寄せられており、様々なアイデアが提案されてきた。図2-10は、ウェハ接合による高耐圧パワーデバイスの作製工程を示したものである⁽⁶⁹⁾. SOIウェハ上に作製した図2-10(a)のデバイスを、同図(b)のようにSiO₂層を介してもう一つのウェハに接合し、SOIの基板を研磨により除去した後、同図(d)のように裏側から電極を取り出す。これにより、素子の特性の向上が図れる。また、ウェハ接合を利用した性能向上については、別の原理に基づく方法がKueheneらにより提案されており⁽⁷⁰⁾、微細加工したデバイスにさらにウェハ接合を行うことにより素子の安定

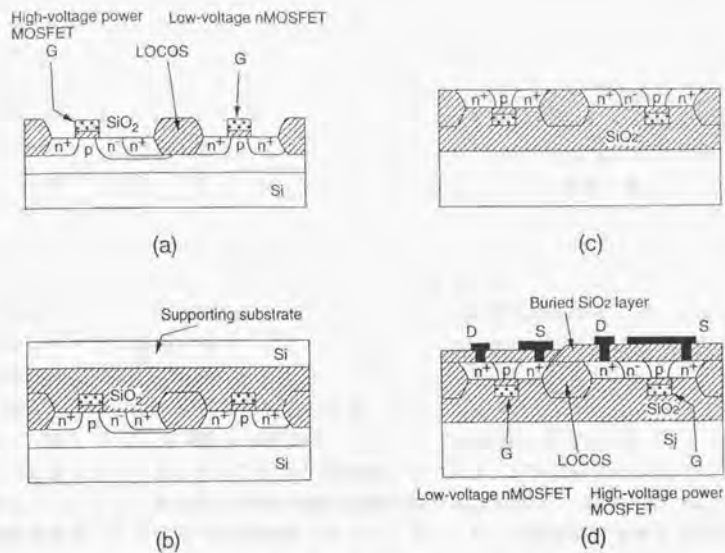


図 2-10 ウェハ接合による高耐圧パワーデバイスの作製⁽⁶⁰⁾。
 Fig. 2-10 High-voltage power device fabricated by wafer bonding.

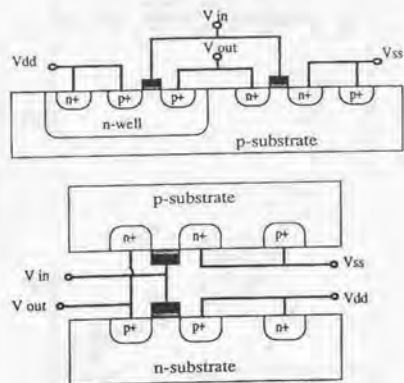


図 2-11 ウェハ接合による CMOS デバイスの小面積化⁽⁶¹⁾。
 Fig. 2-11 Reduction of the area of CMOS device by wafer bonding.

性を向上している。一方、デバイスを作製したウェハ同士を接合して、直接素子間の電氣的接続を行う図2-11のような手法が、Ismailらにより1991年には提案されている⁽⁹⁾。これは、2つのウェハ表面間で電氣的接続をとることにより、チップ面積を抑え配線遅延を減少させようというものである。そのときは、アイディアのみでデバイスの作製は行われなかったが、最近になってHarendtらにより同様の構造をもつデバイスの作製が報告されている⁽¹⁰⁾。また、ウェハ接合によるセンサデバイスと信号処理用の電子回路の一体化についても、Kingらによる報告がある⁽¹¹⁾。

2.1.5 接合プロセスの低温化の試み

図2-12は、Maszaraらにより図2-2(a)の方法で測定された、ウェハ接合における熱処理温度と界面の結合エネルギーの関係である⁽⁹⁾。熱処理の際のそれぞれの温度での保持時間は10 minであり、また図中で $1000 \text{ erg/cm}^2 = 1 \text{ J/m}^2$ である。これからわかるように、接合強度は熱処理温度の上昇とともに増大する。そのため、従来のウェハ接合法では1100°C程度の熱処理が必要と考えられてきた。SOIなどの基板材料のウェハ接合では、この程度の加熱を行ってもウェハには特にダメージを及ぼさない。しかしながら、前節で述べたような微細加工後のマイクロデバイスの接合では、加熱工程における金属配線の断線や微小機構の変形などのダメージが懸念され、この熱処理温度の低温化が重要な課題となっている。また、熱膨張係数の異なる材料間

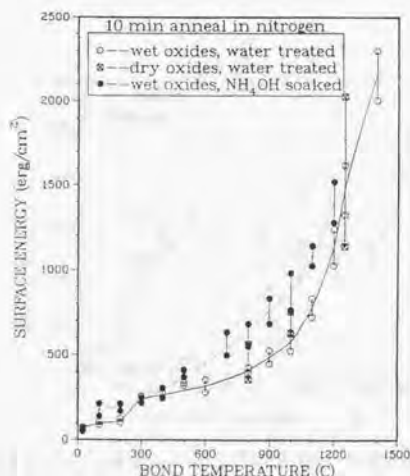


図2-12 ウェハ接合における熱処理温度と接合強度の関係⁽⁹⁾。

Fig. 2-12 Relation of the bonding strength and annealing temperature in wafer bonding.

のウェハ接合においても、熱応力の発生を抑制するため、熱処理温度の低温化は重要な課題である。本節では、ウェハ接合における熱処理温度の低温化に関するこれまでの検討について概観する。

2.1.5.1 熱処理時間の接合強度への影響

熱処理時間と強度の関係についてはいくつかの検討が報告されているが、低温での接合の実現を目的としたものはMüllerらによる報告が最初である^[23]、それ以前の熱処理温度と接合強度に関する検討では、それぞれの温度での保持時間は最大でも2 h程度であったが^[44]、200°C程度の熱処理温度では、保持時間をさらに長くすることで接合強度の向上がみられると報告されている。このことはさらにTongらにより詳細な検討がなされ、常温でも数十 hの保持により徐々に接合強度が向上し、定常値で飽和するまでには100 h以上を要することが指摘された^[24]。図2-13は彼らによって報告された、長時間の熱処理を行った場合の熱処理温度と接合強度の関係を示したものである。図中でHLと書かれたものが表面の水酸基間の水素結合を利用したウェハ接合の強度であるが、150°C程度の熱処理温度でも長時間保持すれば、最終的に1 J/m²程度の接合エネルギーが得られている。この強度は、図2-12で1000°C近くの熱処理を行ったものに匹敵し、接合には熱処理の温度ばかりではなく、時間も大きな影響を持っていることがわかる。ただし、900°Cの熱処理ではさらに強度が大きく向上し、最大強度を得るにはこれ以上の温度での熱処理が必要なが同時に示されている。

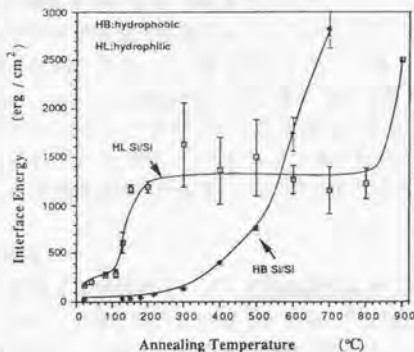


図2-13 長時間(>100 h)の熱処理を行った場合の接合強度と熱処理温度の関係、および接合前の表面処理の影響^[74]。

Fig. 2-13 The bonding strength after very long time (>100 h) annealing, and influence of the surface treatments before bonding.

2.1.5.2 表面の親水性処理および疎水性処理の影響

疎水性の表面をもつSiウェハの接合は、2.1.3.3で述べたように、当初接合界面の不純物を減少させることを目的として研究が進められた。疎水性のSiウェハの接合体は親水性のSiウェハの接合体に比べ、常温での接合強度は小さいが、熱処理後の強度は遜色がないことが指摘されている⁽⁴³⁾。Tongらは、疎水性の表面についても熱処理温度と接合強度の関係について詳しい検討を行い、前出の図2-13のような結果を得ている。図中でHLと示された親水性表面を持つSiウェハに比べ、HBと示された疎水性表面を持つSiウェハの接合では、常温での接合強度は小さいものの、600°C程度の熱処理で接合強度が大きく向上している。このことから、疎水性表面の接合の方が親水性表面の接合よりも低い熱処理温度で、最大の強度が得られることがわかる。この原因としては、接合界面での結合様式の違いと、接合界面の水分子の有無などが指摘されている⁽⁷⁵⁾。

2.1.5.3 プラズマ処理による接合

これまでに説明したウェハ接合法では、接合前の表面処理はすべて純水および化学薬品を用いたものであった。これに対して、Farrensらは、真空中で O_2 プラズマ処理を用いてウェハ接合を行った^(76,77)。接合は O_2 プラズマ処理終了後、大気中で行われているが、200°C程度の比較的低温の熱処理により大きな強度が得られ、また熱処理時間をTongらの報告に比べ大幅に短縮することに成功している。 O_2 プラズマの効果としては、表面の吸着ガスの除去のほか、表面への結晶欠陥の導入による原子拡散の促進効果などが挙げられている。一方、Bowerらは、表面にSiN膜を形成したウェハの接合に、 NH_3 プラズマ処理を使用した⁽⁷⁸⁾。SiN膜をCVD(Cheical Vapor Deposition)法により形成する際には、 NH_3 ガスを含むプラズマが使用されるため、製膜直後のウェハはそのまま接合が可能である。この接合法では、 $-NH_2$ 基の間の水素結合が接合に重要な役割を果たしていると考えられている。また、厳密にはプラズマによる処理とはいえないがNagakuboらは、接合前の表面処理に H_2O 分子のビームを用いて接合を行った^(79,81)。これにより、化学薬品による親水化処理が使えない材料の接合を可能にしている。同時に、これらプラズマを利用した表面処理により、従来の化学薬品による表面処理に比べ低い温度での接合が可能になった。

2.1.5.4 真空中での接合

前節のプラズマ処理による接合法では、表面処理は真空中で行われるが、接合はすべて大気中で行われており、接合には何らかの熱処理が必要であった。これに対し、真空中での接合に関して最近いくつかの報告がなされている。Göseleらは、表面を水素原子で終端したSiウェハを真空中で加熱し、水素原子を脱離させることにより、吸着物の無いSi表面を得た。これを冷却後、同様に処理したもう一つのウェハと重ね合わせることで、常温での接合に成功している⁽⁸²⁾。この方法では、プロセス中に加熱工程を含んでいるが、常温の接合で母材強度に匹敵する接合強度が得ら

れることを示した意義は大きい。一方、最近 Shimatsuらにより、真空中で作製した金属膜同士のその場接合が報告されている⁹⁾、これは真空中で作製した金属膜の表面が、吸着物などのない清浄な状態であることを利用したもので、この場合も常温での接合が実現されている。

2.1.6 ウェハ接合における本研究の意義

前節で説明したように、接合プロセスの低温化はウェハ接合において現在大きな課題となっている。その中で、真空という清浄な環境を用いることにより、ウェハ接合の接合温度を大幅に低下させることが可能であることが示されている。しかしながら、Göseleらによる方法では接合前の処理において試料を加熱する必要がある。また Shimatsuらの方法では接合される両方の試料表面に必ず金属膜を作製する必要があるため、直接接合は不可能である。

本研究では、全工程を通じて加熱を全く必要としない直接接合の実現を目標として、真空中での表面処理として Ar ビームによる表面エッチングを使用し、Si ウェハを中心として常温でのウェハ接合の可能性について検討する。類似の手法による接合については、Shiらによる報告があるが⁹⁾、常温での接合の可能性が示されたのみで、大きな荷重による長時間の加圧保持が必要とされている他、接合界面にかなりの未接合部が存在するなど、接合としては不十分なものであった。また、様々な接合条件については十分な検討がなされているとは言い難く、接合特性の改善については多くの可能性が残されていると考えられる。本研究では、表面のスパッタエッチング条件、真空雰囲気、表面粗さなどの条件を検討することにより、無加圧での接合および欠陥の無い均一な接合の可能性について検討する。同時に、接合に必要なそれらのパラメータに関する条件を明らかにする。

2. 2 表面活性化法による常温接合

表面活性化による常温接合法は、物質表面の原子を他の原子との結合力を持つ状態にする事により、常温での接合を実現しようとするものである。そのような原子は、エネルギー的に不安定な状態、つまり化学的に活性な状態にあると考えられることから、この接合法を表面活性化法と呼んでいる。これまで、表面の活性化法としては、図1-9に示すような、Arなどの不活性ガスによる真空中でのスパッタエッチングなどが用いられてきた。後述するように、これによりAlやCuなどの比較的軟質な金属では、常温の接合により母材強度に匹敵する接合強度が得られている。

この接合法は、図2-14の一番右に示すような吸着物の全くない清浄表面間の接合と考えられがちであるが、接合には必ずしも完全な清浄表面は必要ではない。例えば、真空チャンパー中にもある程度の残留ガスが存在するため、Arビームによりスパッタエッチングされた表面であっても、図2-14の中央に示すように接合までの間にある程度の気体分子吸着や反応層形成が起こる。しかしながら、大気中で物質表面に形成される安定な表面層とは異なり、真空中の残留ガスにより形成された表面層が存在する条件においても、大きな接合力が得られる場合もあり、このような表面も「活性な表面」と考えられる。したがって「活性な表面」についてははっきりとした定義付けはされておらず、本接合法では常温での接合によっても大きな接合強度が得られるような表面を、「活性な表面」と考えている。

なお、親水化処理を行ったSiウェハ表面も常温で接合を形成するので、表面活性化接合と呼ばれることあるが、この場合常温で貼り合わせたままでは接合強度は小さい。これは、親水化処理した表面は、Arビームなどでエッチングされた表面に比べて活性度が低いためであると考えられる。本研究では、真空中でのArビームエッチングによる接合を表面活性化法と呼ぶことにし、それ以外の表面処理方法を用いる場合は、その都度説明することとする。

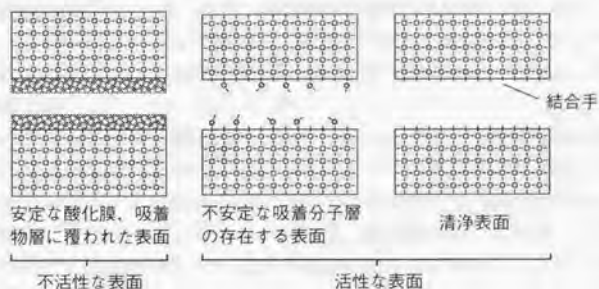


図 2-14 活性化された表面の概念。

Fig. 2-14 Concepts of the activated surface.

2.2.1 微小接触部での凝着現象

表面活性化による常温接合法の原理は、表面が本来持っている結合力により、常温で2つの物体の接合を行うというものである。このような現象は、相互運動する表面間に発生する摩擦現象を説明するために、トライボロジーの分野で研究が始められた。その後、米国におけるアポロ計画などにより宇宙開発が活発化する中で、宇宙空間での機械の摺動部の凝着や摩耗の問題と関連して、精力的に研究が進められた。そこでは、微小な接触領域での結合の形成が主要な課題であったが、これらは表面活性化による常温接合同も深い関係にあると考えられる。本節では、それらの微小部での凝着現象についての従来の研究経過を概観する。

2.2.1.1 真空中での凝着現象と原子間結合の形成

真空中でのミクロな凝着現象については、Gilbreathにより表面への気体分子の吸着と関連して検討が行われた⁽⁸⁵⁾。実験は、超高真空中でAl、Cuなどの試料を破断することにより清浄な表面を作製し、それを再び押しつけた際の凝着力を測定している。それによれば、真空中にO₂を導入した場合には凝着力が急激に減少するが、Ar、H₂、N₂などでは凝着力にほとんど影響を与えない。また、AlとCuを比較した場合には、Alの方が雰囲気中の気体分子に対して敏感に反応し、凝着力が低下する。これは、O原子との反応性の違いによるものと考えられている。

接触の際の温度の影響については、Buckleyらの検討から高温の方が凝着力が大きくなり、これは一般の接合で熱処理により接合強度が向上することと一致しているものと考えられる。しかし一方で、常温での異種材料間の凝着力に関する検討では、相互の固溶度や反応性と凝着との間には特に相関性は確認できず、常温での凝着は化学反応だけでは説明できないとされた⁽⁸⁶⁾。結晶方位に関しては、異なる結晶面間の接触や異種材料の接触では、結晶格子のミスマッチが小さい場合の方が接合強度は大きくなっており、接触部での原子レベルでの結合が凝着に影響を与えていることが示されている。一方、同一方位の単結晶同士の接合では、Cuの場合(100)、(110)、(111)の順に凝着力が大きくなったが、この傾向は表面エネルギーの大きさとは一一致しなかった。接触時間を長くした場合や、接触した状態で剪断変位を与えることによっても、凝着力は増大しており、接触部での塑性変形が凝着に影響していることが示唆されている。

このようなことから、微小接触部での原子の結合については凝着力をはかるだけでは不十分であるという考えのもとに、Buckleyらは、電解イオン顕微鏡、低速電子線回折、オージェ電子分光法などの表面解析装置を使用して、接触後の表面上への原子の付着の様子を検討した。この方法により、金属のほか、半導体、セラミックス、ポリマーなどの凝着についての検討が可能となった。セラミックスやポリマーでは凝着力は明らかに小さかったが、このような場合でも接触後の表面には他方の原子が検出され、原子レベルでの結合が形成されていることを確認している^(87,88)。

2.2.1.2 微小接触部での接触状態

前節でも指摘されているように、固体間の凝着を考える場合には、原子間の結合力とともに、その接触状態が大きな影響を与える。固体間の微小部での接触に関しては、弾性体に関する Hertz の理論がよく知られているが、この理論では接触部にかかる力としては外部からの荷重のみを想定しており、固体表面間の結合力(引力)については一切考慮されていない。これを修正する形で、表面間の引力を考慮した場合の接触に関する理論がいくつか示されている。

Johnsonらは、接触部での原子間結合の形成により得られるエネルギー変化を考慮して、これと弾性変形エネルギーの和が最小になるという条件で、接触形態を推定する方法を提案した⁹⁰⁾。この方法は、提案者のイニシャルを取って JKR 理論と呼ばれる。さらに、球面状のゴムを接触させる実験を行い、Hertz の理論および自分たちの理論による計算結果との比較から、その有効性を確認している。

JKR 理論では、接触している部分に働く結合力のみを考慮しているが、接触しなくともある程度以下の距離まで近接した表面間には、引力が働くことが予想される。Derjaguinらは、接触部の周囲の非常に近接した表面間に働く引力を考慮した理論を提案した⁹⁰⁾。この理論は、同様に DMT 理論と呼ばれている。DMT 理論では、周囲の表面間に働く引力すなわち2つの面を押しつける荷重により、接触部は Hertz 接触するとしているため、逆に接触部での原子間結合の形成に伴うエネルギー変化は考慮されていない。

Mullerらは、JKR 理論と DMT 理論をまとめる形で、接触部およびその周辺に働く力を考慮した接触理論を提案した⁹¹⁾。この理論は、MYD 理論と呼ばれる。これらの理論と Hertz の接触理論でははっきりとした違いが現れるのは、無荷重の状態である。Hertz の理論では、無荷重状態では接触面積はゼロであり、荷重をかけてある程度の面積で接触したとしても、それを除荷すれば接触面積もゼロに戻ってしまう。これに対し、上記の3つの理論では、荷重がゼロの場合でも、表面間の結合力および引力により、有限の面積を持つ接触部が形成される。

このような現象に関して、Pollockらは、一旦荷重をかけて接触面を形成すると、荷重ゼロまで除荷しても接触が継続することを、実験的に確認している⁹²⁾。さらに、表面間力の他に、接触時の塑性変形についても検討を行っている⁹³⁾。Pashleyらは、同様の実験を行い、その実験結果と、上記の3つの理論により得られる予測との対比から、その妥当性について検討を行った⁹⁴⁾。また、このような接触理論は、表面粗さと凝着力との関連の解析にも応用されている^{95,96)}。表面形状を微小な球面状突起の集合体としてとらえ、その高さ分布を正規分布と仮定することにより、実際の接触部の割合などについての解析が行われてた。

上記で説明した実験では、一旦接触が形成された後で荷重をゼロまたは引っ張り荷重とした場合の接触についての検討は行われているが、無荷重の状態での表面間力による接触の形成については確認されなかった。この原因は、測定精度の限界による部分が多い、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) の発明は、こ

のような状況に大きな変化をもたらした。Mayerらは、AFM観察において、探針先端のチップと試料表面間の引力により、接触前のチップが表面に引き寄せられることを報告している⁽⁹⁷⁾。AFM観察では、チップ先端と試料表面間の距離の変化とチップに働く力の変化の関係を、フォースカーブと呼んでいる。このフォースカーブでは、チップを試料に近づけていくと表面間力により次第に引力が働くようになるが、ある部分で突然チップが試料表面に引きつけられて接触してしまい、チップに働く引力は最大値をとる。さらにチップを近づける方向に移動させると、だんだん引力は減少し、ついには斥力に変わる。このフォースカーブについては、Burnhamらにより上記の接触理論を含めてさらに詳細な検討が行われ、AFMの測定系の剛性を考慮することが必要であることが指摘された^(98,99)。さらにTakahashiらは測定系の剛性を含めた理論解析を行い、実験により得られたフォースカーブの挙動を説明することに成功している^(100,101)。これらにより、微小接触部の形成においては表面間力が重要な役割を果たしていることが確認されている。

2.2.1.3 微小接触部の原子挙動の直接観察

微小接触部での原子の挙動については、Kizukaらにより、透過電子顕微鏡下での直接観察が報告されている。ZnOの微結晶同士、およびZnOとAuの微結晶が接触した際に、常温でも原子の移動および再配列が起こり接合が形成されることを、高分解能観察法とビデオカメラを組み合わせることにより撮影に成功している^(102,103)。

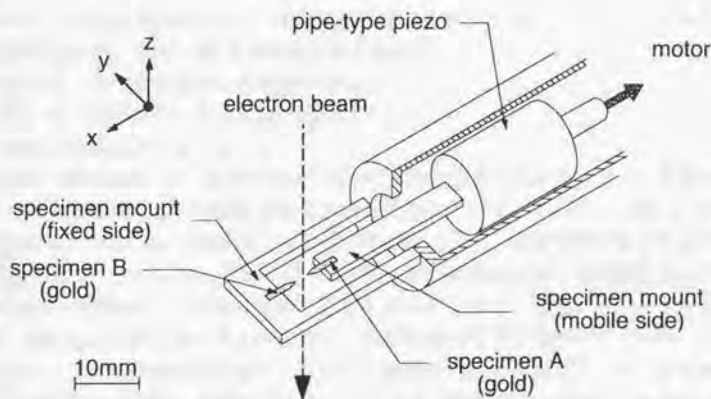


図 2-15 微小接触部での原子挙動観察のための、ピエゾアクチュエーターを内蔵した透過電子顕微鏡用試料ステージ⁽¹⁰⁴⁾。

Fig. 2-15 Specimen holder with a piezo-actuator for atomic behavior observations at the micro contact.

さらに、図2-15に示すようなピエゾアクチュエーターによる試料移動機構を、透過電子顕微鏡の試料ホルダーに組み込み、試料に接触、引き離し、滑りなどの変位を与えた際の接触部での原子の挙動について観察を行っている¹¹⁰⁴⁻¹¹⁰⁶。Au同士の接触部では、接触直後に速やかに原子拡散が起こり接合部が形成すること、引き離す際にもブリッジのような形状が作られ接合を維持するように原子が移動すること、滑り変形に際して双晶変形や原子面での滑りにより接合部が保持されること、などが確認されている。また、Siについても同様な観察を行い、接合が常温で形成されることが報告されている¹¹⁰⁷。これらの結果は、接触部における原子の挙動におよぼす原子間力の影響を理解する上で重要である。

2.2.2 常温での接合技術への適用

常温でも、固体間の原子結合が形成されることについては、前節の微小接触部での原子間結合の形成に関する結果からも明らかである。特に、真空中で清浄な表面同士を接触させた場合には、その結合力はかなり大きいと考えられる。しかしながら、トライボロジーなどで取り扱う微小部での凝着現象は、接触面のごく一部で原子間の結合が形成されるのみである。これを接合法に応用することを考えると、全面での接合の達成、接合強度と信頼性の確保などの、全く異質な問題が存在する。本節では、常温での接合技術の実現に向けての様々な試みと、常温接合を達成するための条件についてのこれまでの研究結果を概観する。

2.2.2.1 真空中での破断による活性表面のその場接合

このような表面間の結合力を、常温での接合に応用する試みは、Rugeによるものが最初である¹¹⁰⁸。彼は、接合が形成される条件として

- ・原子オーダーで表面同士が密着すること
- ・気、液、固相などによる表面汚染がないこと
- ・有効な表面力が存在すること

を挙げた。接合実験では、超高真空中でCuの試料を破断することにより、表面汚染のない表面を作製し、その破断面同士を再び圧接している。これにより接合の形成を確認しているが、Cuの破断面では表面の凹凸が大きく、接合界面で均一な密着が得られなかった。そのため、同様にしてZn単結晶の劈開面を用いた実験も行っている。これらの実験から、接合面での密着さえ達成されれば、常温での接合が可能であり、加熱による原子間の反応の活性化や原子拡散は必要でないとしている。しかしながら、この方法では真空中で一旦材料を破断する必要があることや、Zn単結晶のような限られた材料しか接合できないことなど、接合法としては不十分なものであった。

2.2.2.2 スパッタエッチングによる表面活性化

Arなどの不活性ガスの高エネルギービームによるスパッタエッチングは、表面汚

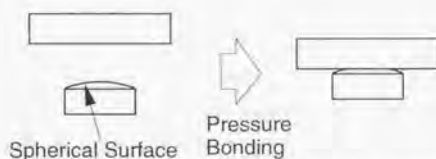


図2-16 球面の金属の塑性変形を利用した常温接合実験用試料形状。

Fig. 2-16 Specimens for room-temperature bonding experiments using plastic deformation of soft metal with spherical surface.

析装置において深さ方向の組成分布を求める際に、表面層を少しずつ除去していくために使用されてきた。これを、常温接合のための表面活性化手段として利用する事については、舟久保らにより最初に検討が行われた^(109,110)。Arイオンビームにより試料表面の吸着物および酸化層を除去することで、常温での接合が可能であることが示された。この手法の開発は、様々な材料の接合への道を開くとともに、その後の多くの研究の原型となるものであった。

Arイオンビームによるエッチングは、Rugeの挙げた接合のための条件のうちの2番目と3番目を同時に満たすものと考えられる。さらに、1番目の条件である「原子レベルでの表面同士の密着」に関しては、図2-16に示すように接合される試料の一方を球面に整形し、接合時の荷重により塑性変形させる方法が用いられた。これによりAlの単結晶を中心に結晶方位と接合強度の関係が検討され、接合強度は(100)、(110)、(111)の順で大きいことが示された。これは、表面の原子密度や酸化速度とは直接関係づけられず、接合界面での塑性変形量との関係から説明された。またこの結果は、2.1.1.1節で説明したBuckleyらによる微小接触部での凝着と同様であることから、凝着と接合が基本的には同じ現象であることを示していると考えられる。また、接合部でのミクロな変形による密着の促進が、マクロな量としての強度に大きく影響することも示している。

この手法による各種材料の接合については、須賀らにより詳細な検討が報告されている⁽¹¹¹⁻¹¹³⁾。Al、Cu、およびSn系のハンダなどの軟質金属では、同種金属間および異種金属間でも常温で接合が可能であり、母材強度に匹敵する接合強度が得られている。このことは、金属材料では表面活性化法により常温で大きな接合強度が得られることを示している。

これに対し、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 AlN 、 Si_3N_4 、 SiC などのセラミックス材料では、金属材料同士の接合とは多少異なる結果が得られている。接合界面での密着達成の関係からこれらセラミックス同士の接合は困難であったため、セラミックスと上記の軟質金属との接合が検討された。上記の金属のうち、Alはすべてのセラミックスと非常に強い接合を形成し母材並の接合強度が得られるが、Cuとこれらセラミックスの接合は困難であり接合が出来た場合でも強度は小さい。これらの特性は、金属

側試料の種類に依存し、セラミックスの種類にはほとんど依存していない。このような違いについては金属の反応性と関連して検討がされているが、接合特性の違いを説明できる理論は未だ得られていない。

なお、本研究で対象とするSiについても金属との接合が検討されている。Siは、ほとんど塑性変形しないことからセラミックスに近い接合特性が期待されたが、Al、Cu共に接合可能であり、接合結果から見ると金属に近い特性を示している。このことから、一方が軟質金属である場合には、他方の材料の変形特性は接合に影響しないことが示唆されている。また、接合における金属とセラミックスの間の特性の違いは、塑性変形などの機械的な特性の違いによるものではなく、原子間結合などそのほかの特性の違いによるものであると考えられる。

また、接合時の真空雰囲気についての検討では、接合には必ずしも超高真空雰囲気は必要ではないことが示されている。このことは、図2-14で説明したように、吸着物の全くない清浄表面でなくても常温での接合が可能であることを意味しており、接合のための「活性な表面」の条件については、様々な可能性の検討が必要であることを示すものである。また、超高真空以外の雰囲気での接合が可能であることは、本接合法を様々な用途へ応用することを考えた場合、コストの面から非常に重要である。

このように接合した界面の微細構造についても、須賀らにより透過電子顕微鏡観察を中心として検討がなされており、原子レベルでの直接接合の形成が確認されている。それらの詳細については、第5章においてまとめて説明する。

2.2.2.3 その他の表面活性化処理

Arなどの不活性ガスの高エネルギービームによるスパッタエッチングの他にも、常温での接合の達成のためのいくつかの表面処理法が検討されている。須賀らは、 O_2 ガスのビームによるスパッタエッチングを用いて、常温での接合を行っている⁽¹¹⁹⁾。この場合、エッチング後の表面は当然酸化物となるわけであるが、それでも接合は可能であった。接合強度はArビームエッチングを用いた場合には及ばないが、全く表面処理をしなかった場合には真空中でも接合は不可能であることから、表面に酸化物が存在する場合でも接合が可能であることを示している。

また、活性水素プラズマによる表面処理についても検討がなされている。活性水素プラズマには酸化物を還元する作用があること、および水素終端された表面が酸化されにくい状態になることから検討が行われた。しかしながら、この処理による常温での接合は困難であった⁽¹²⁰⁾。また、Arビームエッチングした表面をさらに活性水素プラズマで処理した場合、むしろ接合強度が低下していることから、表面に水素原子が付着することにより、表面は安定化してしまい結合力が失われると考えられる。

スパッタエッチング以外の処理として、そのほかにエキシマレーザー照射による接合が試みられている⁽¹²⁰⁾。物質表面に高エネルギーのエキシマレーザーを照射する

と、表面からプラズマが発生し原子が放出されるレーザーアブレーションという現象が起こる。これにより、 Si_3N_4 などのセラミックスでは、照射後の表面がSiリッチな組成になることが確認されている。Arビームによるスパッタエッチングと、レーザービーム照射を併用することにより、Cuと Si_3N_4 の接合が試みられた。この場合、その他の条件の問題から常温での接合は困難であったが、エキシマレーザーアブレーションにより接合性が向上することを確認しており、表面活性化手法の多様化を考える上では興味深い結果と考えられる。

2.2.3 常温接合と接合面での密着

図2-16のような球面状の試料を用いた接合では、一方の試料は必ず軟質金属でなくてはならないと共に、接合面積の確保には試料の変形が必要であり、実用上大きな問題になると考えられる。本節では、平面状の試料の接合に関するいくつかの検討例と、その際に問題となる接合界面での密着の達成について述べる。

平面状の試料同士を接合した場合、接合強度は接合時の荷重に大きく依存することが報告されている⁽¹²¹⁾⁻⁽¹²³⁾。これは、表面粗さのために、見かけの接合部に対して原子レベルでの接合が形成されている部分の面積が小さくなっていることによるものと考えられる。AlやCuなどの比較的軟質な金属の場合でも、接合時の加圧力にして300MPa程度まで荷重の増加による接合強度の上昇がみられ、平面同士の接触では全面での密着達成には、材料の降伏応力に比べかなり大きな荷重が必要であることが示されている。また、材料の硬さも接合強度に大きく影響し、同じAl材料であっても硬さの大きい合金では接合強度は小さくなっている。

これを解決する手段として、河野らはIn, Sn, Pbなどの軟質金属およびそれらの合金の薄板を接合界面に挿入して接合を行った^(124,125)。これにより10MPa程度の荷重での接合が可能となったが、これらの中間層は常温でも非常に軟質であるため、大きな接合強度は得られていない。またこれら金属はハンダとして用いられることからわかるように融点が低く、接合部の耐熱性は低いと言わざるを得ない。

また、西條らは、荷重方法としてローラーによる圧延を使用した⁽¹²⁶⁾。この方法ではローラーの当たっている部分にのみ集中的に荷重がかかるため、全体荷重が小さい場合でも接合部での密着が達成できる。表面を活性化した板材同士を接合した場合には、1%程度の圧延率で接合が可能であるとしている。これにより、Al, Cu, Ni, Ti, Mo, Pb, Sn, および純鉄、ステンレス鋼の接合が検討され、一部の硬質材料同士の組み合わせを除いて、常温での接合が可能であることが報告されている。この方法は、比較的厚さの小さい板材にしか適用できないという問題はあるが、薄板のクラッド材の作製法として既に実用化されている点で重要である。

このような接合において、接合面の表面粗さは大きな影響を持っていると考えられる。細田らは、図2-16に示したような球面の試料の接合において、真空蒸着した膜などを用いて意図的に表面粗さの異なる試料を作製し、接合強度との関連を検討している⁽¹²⁷⁾。球面状の表面を持つ試料では、接合の際には荷重により接合界面で塑

性変形が起こるが、そのような場合でも表面粗さは接合に大きな影響を与える。表面が微視的になめらかな場合には良好な接合が得られるが、表面粗さの中でも波長の短い成分が存在する場合には、球面であっても接合が困難になることを報告しており、いわゆる粗さの測定値のみでは接合性は決定できないことが指摘されている。

これらに対して、非常に平滑な表面の接合例として、加柴らの報告がある。表面を平坦に仕上げた金属の試料と金属の薄い箔の接合では、小さな荷重でも接合が可能であると報告されている⁽¹²⁸⁾。また、平坦な試料と微小な球面の接触では、接触部の形成に表面間の引力による寄与が確認されている⁽¹²⁹⁾。これらの結果は、試料形状が特殊であるという制約はあるものの、接合時の荷重を低減する手段として表面粗さの向上が有効であることを示すものである。また、常温での接合ではないものの、Cu同士、Ag同士の拡散接合では、接合部を超精密切削法により仕上げることで、接合温度および荷重を大幅に小さくすることが可能であることが報告されている^(130,131)。このような平滑面に表面活性化処理を行うことで、常温での接合においても接合荷重を低減出来ることが期待される。

粗さのある表面同士を接合すると、接合界面では塑性変形により密着が達成されると考えられるが、降伏応力に達しない部分については弾性変形に伴う局所的な残留応力も存在する。このような応力は、基本的には接合体を破壊する方向に働く。このため、接合体の強度を考える上ではこの残留応力は重要である。高橋らは、数値計算によるシミュレーションから、常温でも接合界面では原子拡散が起こり、このような残留応力が緩和される可能性があることを示している^(132,133)。常温接合においては、接合後の常温保持により接合体の強度が向上することが報告されており⁽¹³⁴⁾、表面粗さのうち短い波長成分の影響を考慮する上で重要である。

2.2.4 表面活性化常温接合の応用可能性

このように、表面活性化常温接合において、実用的な大きさの部材同士を接合するには、接合界面での密着の達成などの多くの問題を解決する必要がある。このような状況にあっても、常温での接合はやはり大きな魅力である。そのことは、これまでにこの技術に関連した多くの特許が出願されていることにもあらわれている⁽¹³⁵⁾。前節でも述べたように、最近これらの中から実用化が始まったものがでてきており、今後、表面活性化接合法の様々な応用が開拓されていくものと期待される。本節では、それらのうちで常温接合法の特徴が最もよく発揮されると期待される分野について、これまでの研究の経緯をまとめる。

2.2.4.1 表面活性化法を利用した可逆接合の試み

これまでの接合法では、特殊な場合を除き接合したものを分解することは困難であり、もし出来たとしても部材の破壊などの可能性があった。部品交換による装置のメンテナンスや、部品のリサイクルを考えた場合これは非常に大きな問題となる。また、異種材料の接合体はそのままでは材料としてのリサイクルも出来ないため、

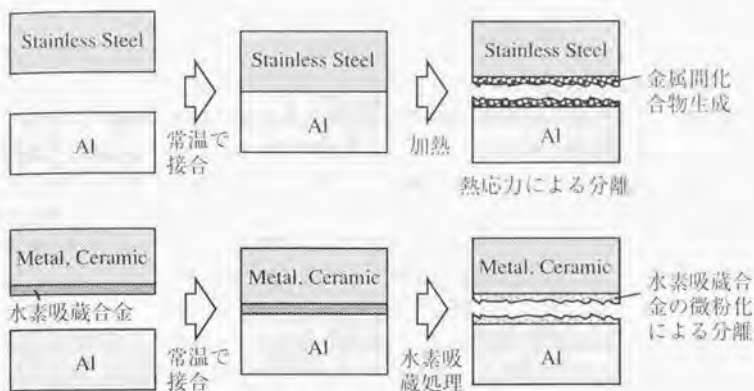


図2-17 表面活性化接合を利用した可逆接合の例、

Fig. 2-17 Concepts of the reversible bonding.

廃棄物となって問題を引き起こす。このため、分離可能な可逆接合には大きな期待が寄せられている。接合体を再び分離するためには、図2-17に示すように接合界面にそのための何らかの特殊な構造が必要になる。表面活性化による常温接合では、接合時の熱による化学反応や材料の変質がほとんどないため、それらの特殊な構造に影響を与えることなく接合が可能である。

Yangらは、Alとステンレス鋼を表面活性化常温接合により接合した^(146,147)。この組み合わせは常温で接合した状態では、大きな接合強度を有しているが、加熱により接合界面に脆弱な金属間化合物層が生成する。このため、接合体を加熱・冷却すると、この脆弱な層と熱応力の影響により、接合体は特に外力を与えなくても分離してしまう。また、接合面の一方に水素吸蔵合金の膜を形成して接合する構造も提案されている⁽¹⁴⁸⁾。水素吸蔵合金は組成や作製条件により、水素を吸蔵させた際に微粉化を起こす。この構造では、接合体を水素雰囲気に入れて処理することにより、水素吸蔵合金が微粉化し接合が分離される。水素は接合界面の薄い水素吸蔵合金内を容易に拡散する。

これらの接合体の構造は、材料への影響が小さい表面活性化による常温接合でのみ作製が可能である。しかしながら、分離可能な接合は一方では接合部の信頼性の低下につながるおそれもあり、今後さらに検討が必要であると考えられる。

2.2.4.2 マイクロボンディングへの適用

第1章で述べたように、常温での接合は微小な部品にダメージを与えないばかりでなく、熱膨張による位置決めずれなどの問題も起こらないため、超精密接合の実現が期待されている。このためマイクロエレクトロニクスの実装をはじめとして、

様々なマイクロデバイスの接合への応用が検討されてきた。

須賀らは、これまでにCuやSn系ハンダなどの電子部品の接続に用いられる材料の、パンプと呼ばれる微小な突起構造や微小なボールを、表面活性化常温接合法により接合し、接合部の微小化による影響などを検討している⁽¹⁵⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵¹⁾。表面活性化接合は、微小部での接合にも適用可能であるが、微小なパンプの作製工程によっては、材料の硬度が上昇してしまい接合が困難になる場合や、基板上に形成した薄膜を試料に使用した場合に、変形が困難であることから接合が困難になることなどが指摘されている。また、高精度の位置決めによるマイクロ接合の実現のため、図3-18に示すような、真空用の精密位置決め機構を備えた装置も開発されている⁽¹⁵⁵⁾。

梶原らは、マイクロエレクトロニクスデバイスの接続に使用される、ワイヤボンディングに、表面活性化法を適用した⁽¹⁵⁵⁾⁽¹⁶⁰⁾。通常、ワイヤボンディングでは、超音波振動の負荷が必要であるが、表面をArイオンスパッタリングにより清浄化した場合には、押しつけるだけでも接合が可能となり、また超音波出力が小さい状態での接合強度も向上する。これにより、ワイヤ先端のボールのつぶれを小さくすると共に、接合界面での脆弱な反応層の生成を抑えることに成功している。

山田らは、図2-19のような手法でパターニングした薄膜を接合・積層する事により、微小3次元構造を製作している⁽¹⁵⁷⁾。3次元構造のパターニングは、フォトリソグラフィの深さ方向分解能の関係から、平坦な基板上的パターニングに比べ分解能が低くなる。それに対し、図2-19の方法では、薄膜のパターニングの際は薄膜表面は平坦であるため、高い分解能での加工が可能になることが期待される。この方法では、接合後の金属薄膜が、製膜の際の基板であるポリイミドから剥離し、接合

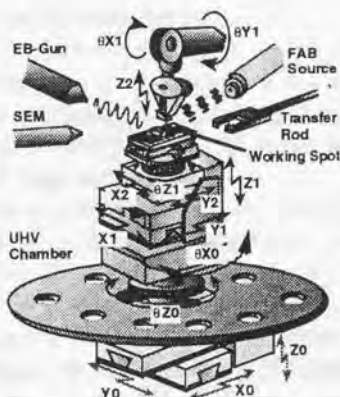


図2-18 真空中での精密接合のための位置決め機構⁽¹⁵⁴⁾。
Fig. 2-18 Positioning mechanism for precise bonding in vacuum.

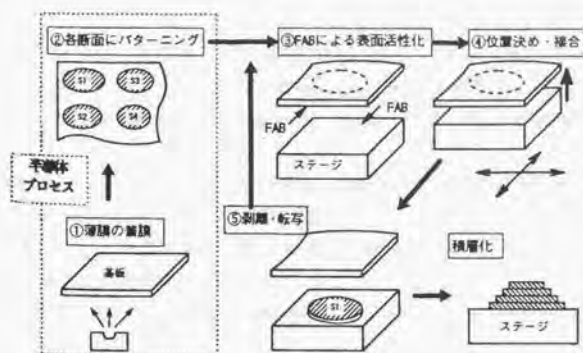


図 2-19 薄膜の常温接合による微小 3 次元構造の作製⁽¹⁵⁷⁾。

Fig. 2-19 Fabrication of 3-dimensional micro structure by means of stacking of patterned thin films using room-temperature bonding.

された側に移着する必要がある。ポリイミド基板と薄膜との界面での反応をさけるため、常温での接合が用いられている。

また、村上らにより、常温接合法によるインクジェットプリンタヘッドの作製に関する特許が出願されている⁽¹⁵⁸⁾。これは、微細加工した部品同士を常温接合により組み立てるというもので、金属薄膜を介した接合が使用されている。このように、微小部品の接合においては、表面活性化接合法は様々な応用が期待されている。

2.2.5 表面活性化接合における本研究の意義

以上説明してきたように、Arビームスパッタエッチングを使用することで、常温での接合の形成はほぼ可能になっているといえる。それに対し、接合界面での表面間の密着の達成は、いまだに外部からの荷重とそれによる金属材料の塑性変形に頼っている。そのため、従来の研究では接合される試料の少なくとも一方は金属材料であり、接合には荷重の負荷が必要とされている。

これに対し、ウェハ接合法は、非常に平らな表面であればSiの様に塑性変形が期待できない材料同士であっても、直接接合が可能であることを示している。本研究では、表面活性化法により、非常に平坦な表面を持つSiウェハを接合し、同様な原理による接合の可能性について検討する。さらに、そのような平坦な表面間の接合では、外部からの荷重を加えなくても接合は表面間の引力により自発的に達成される。このような接合の形成は、微小部の接触状態に関する議論からはすでに予測がなされているが、実際の接合としては確認されていない。このような無加圧での接合の可能性について検討することも、従来の表面活性化常温接合に関する研究と比較した場合の、本研究の重要な課題の一つである。

参考文献

- (1) 中村：複合シリコン半導体装置の製造方法，特許公報，昭39-17869.
- (2) 堤，住友，丹羽：半導体複合基板の製造方法，公開特許公報，特開昭48-40372.
- (3) J. B. Lasky : Wafer bonding on silicon-on-insulator technologies, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986) 78.
- (4) W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J. B. McKitterick : Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988) 4943.
- (5) R. Stengl, K.-Y. Ahn, and U. Gösele : Bubble-free silicon wafer bonding in a non-cleanroom environment, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988) L2364.
- (6) R. Stengl, T. Tan, and U. Gösele : A model for the silicon wafer bonding process, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989) 1735.
- (7) M. K. Welden, Y. J. Chabal, D. R. Hamann, S. B. Christman, E. E. Chaban, and L. C. Feldman, Physics and chemistry of silicon wafer bonding investigated by infrared absorption spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**(1996) 3095.
- (8) R. D. Black, S. D. Arthur, R. S. Gilmore, N. Lewis, E. L. Hall, and R. D. Lillquist : Silicon and silicon dioxide thermal bonding for silicon-on-insulator applications, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988) 2773.
- (9) T. Abe, T. Takei, A. Uchiyama, K. Yoshizawa, and Y. Nakazato : Silicon wafer bonding mechanism for silicon-on-insulator structures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(1990) L2311.
- (10) J. Haisma, G. A. C. M. Spierings, U. K. P. Biermann, and J. A. Pals : Silicon-on-insulator wafer bonding-wafer thinning technological evaluations, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989) 1426.
- (11) M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa : Silicon-to-silicon direct bonding method, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986) 2987.
- (12) K. Furukawa, and A. Nakagawa : Applications of the silicon wafer direct-bonding technique to electron devices, *Appl. Surf. Sci.*, **41/42**(1989) 627.
- (13) W. P. Maszara : Silicon-on-insulator by wafer bonding : a review, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991) 341.
- (14) 阿部，三谷，中里：ULSIのための張り合わせSOI技術，*応用物理*，**63**(1994) 1080.
- (15) K. Mitani, and U. M. Gösele : Wafer bonding technology for silicon-on-insulator applications : a review, *J. Electron. Mater.*, **21**(1992) 669.
- (16) Q.-Y. Tong, E. Schmidt, and U. Gösele : Semiconductor wafer bonding : recent developments, *Mater. Chem. Phys.*, **37**(1994) 101.
- (17) F. Ericson, S. Johansson, and J.-Å. Scheitz : Hardness and fracture toughness of semiconducting materials studied by indentation and erosion techniques, *Mater. Sci. Eng. A*, **105/106**(1988) 131.
- (18) C. St. John : The brittle-to-ductile transition in pre-cleaved silicon single crystals, *Philos. Mag.*, **32**(1975) 1193.
- (19) C. P. Chen, and M. H. Leibold : Fracture toughness of silicon, *Ceram. Bull.*, **59**(1980)

- (20) K. Yasutake, M. Iwata, K. Yoshii, M. Umemo, and H. Kawabe : Crack healing and fracture strength of silicon crystals, *J. Mater. Sci.*, **21**(1986) 2185.
- (21) C. Messmer, and J. C. Bilello : The surface energy of Si, GaAs, and GaP, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981) 4623.
- (22) J. E. Sinclair, and B. R. Lawn : An atomistic study of cracks in diamond-structure crystals, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **329**(1972) 83.
- (23) D. Conrad, K. Scheerschmidt, and U. Gösele : Molecular dynamic simulations of silicon wafer bonding, *Appl. Phys. A*, **62**(1996) 7.
- (24) T. Martini, J. Steinkirchner, and U. Gösele : The crack opening method in silicon wafer bonding: how useful is it?, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997) 354.
- (25) J. Bagdahn, D. Katzer, M. Reiche, and K. Gutjahr : Characterization of directly bonded silicon wafers by means of the double cantilever crack opening method, *Proc. 4th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1998, Electrochem. Soc.) 291.
- (26) R. D. Horning, D. W. Burns, and A. I. Akinwande : A test structure for bond strength measurement and process diagnostics, *Proc. 1st Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1992, Electrochem. Soc.) 386.
- (27) B. Müller, and A. Stoffel : Tensile strength characterization of low-temperature fusion-bonded silicon wafers, *J. Micromech. Microeng.* **1**(1991)161.
- (28) F. Sugimoto, and Y. Arimoto : Bond strength of bonded SOI wafers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992) 975.
- (29) S. N. Farrens, C. E. Hunt, B. E. Roberds, and J. K. Smith : A kinetics study of the bond strength of direct bonded wafers, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 3225.
- (30) J. Bagdahn, D. Katzer, M. Petzold, and M. Wiemer : The influence of sharp notches on the strength of directly bonded components, *Proc. 4th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1998, Electrochem. Soc.) 285.
- (31) K. Mitani, V. Lehmann, R. Stengl, D. Feijoo, U. M. Gösele, and H. Z. Massoud : Causes and prevention of temperature-dependent bubbles in silicon wafer bonding, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991) 615.
- (32) K. Mitani, and U. M. Gösele : Formation of interface bubbles in bonded silicon wafers : a thermo dynamic model, *Appl. Phys. A*, **54**(1992) 543.
- (33) Q.-Y. Tong, G. Kaïdo, L. Tong, M. Reiche, F. Shi, J. Steinkirchner, T. Y. Tan, and U. Gösele : A simple chemical treatment for preventing thermal bubbles in silicon wafer bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1995) L201.
- (34) 小倉 : 最新超音波診断技術の威力, *機械設計*, **Vol.38** No.7(1994) 113.
- (35) K. Mitani, D. Feijoo, G. Cha, and U. M. Gösele : A new evaluation method of silicon wafer bonding strength by KOH etching, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992) 969.
- (36) R. D. Horning, and R. R. Martín : Wafer-to-wafer bond characterization by defect deco-

ration etching. Proc. 2nd Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding, (1993, Electrochem. Soc.) 199.

(37) B. K. Ju, Y. H. Lee, K. H. Tehah, and M. H. Oh : On the anisotropically etched bonding interface of directly bonded (100) silicon wafer pairs, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 547.

(38) W.-S. Yang, K.-Y. Ahn, B. P. R. Marioton, R. Stengl, and U. Gösele : Gold gettering in directly bonded silicon wafers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989) L721.

(39) F. P. Widdershoven, J. Haisma, and J. P. M. Naus : Boron contamination and antimony segregation at the interface of directly bonded silicon wafers, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990) 6253.

(40) T. Abe, A. Uchiyama, K. Yoshizawa, Y. Nakazato, M. Miyawaki, and T. Ohmi : Surface impurities encapsulated by silicon wafer bonding, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(1990) L2315.

(41) Y. Bäcklund, K. Ljungberg, and A. Söderbärg : A suggested mechanism for silicon direct bonding from studying hydrophilic and hydrophobic surfaces, *J. Micromech. Microeng.*, **2**(1992) 158.

(42) K. Ljungberg, A. Söderbärg, and Y. Bäcklund : Spontaneous bonding of hydrophobic silicon surfaces, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993) 1362.

(43) H. Himi, M. Matsui, S. Fujino, and T. Hattori : Silicon wafer direct bonding without hydrophilic native oxides, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994) 6.

(44) Q.-Y. Tong, E. Schmidt, and U. Gösele : Hydrophobic silicon wafer bonding, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994) 625.

(45) K. Hermansson, F. Grey, S. Bengtsson, and U. Södervall : Ultraclean Si/Si interface formation by surface preparation and direct bonding in ultrahigh vacuum, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1998) 1645.

(46) K. D. Hobart, M. E. Twigg, and F. J. Kub : Characterization of Si pn junctions fabricated by direct wafer bonding in ultrahigh vacuum, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998) 1095.

(47) R. W. Bower, M. S. Ismail, and S. N. Farrens : Aligned wafer bonding : a key to three dimensional microstructures, *J. Electron. Mater.*, **20**(1991) 383.

(48) A.-L. Tiensuu, M. Bexell, J.-Å. Schweitz, L. Smith, and S. Johansson : Assembling three-dimensional microstructures using gold-silicon eutectic bonding, *Sens. Actuat. A*, **45**(1994) 227.

(49) C. E. Hunt, C. A. Desmond, D. R. Ciardo, and W. J. Benett : Direct bonding of micromachined silicon wafers for laser diode heat exchanger applications, *J. Micromech. Microeng.*, **1**(1991) 152.

(50) P. Enoksson, G. Stemme, and E. Stemme : A Coriolis mass flow sensor structure in silicon, Proc 9th Int. Workshop Micro Electro Mech. Syst., (1996, IEEE) 156.

(51) C. A. Bang, J. P. Rice, M. I. Flik, D. A. Rudman, and M. A. Schmidt : Thermal isolation of high-temperature superconducting thin films using silicon wafer bonding and micromachining, *J. Microelectromech. Syst.*, **2**(1993) 160.

(52) V. L. Spiering, J. W. Berenschot, M. Elwenspoek, and J. H. J. Fluitman : Sacrificial

- wafer bonding for planarization after very deep etching, *J. Microelectromech. Syst.*, **4**(1995) 151.
- (53) S. Sanchez, M. Elwenspoek, C. Gui, M. J. M. E. de Nivelte, R. de Vries, P. A. J. de Korte, M. P. Bruijn, J. J. Wijnbergen, W. Michalke, E. Steinbeiß, T. Heidenblut, and B. Schwierzi : A high-Tc superconductor bolometer on a silicon nitride membrane. *Proc 10th Int. Workshop Micro Electro Mech. Syst.*, (1997, IEEE) 506.
- (54) M. Koeh, A. G. R. Evans, and A. Brunnshweiler : Simulation and fabrication of micromachined cantilever valves. *Sens. Actuat. A*, **62**(1997) 756.
- (55) C. Gui, G. J. Vledhuis, T. M. Koster, P. V. Lambeck, J. W. Berenschot, J. G. E. Gardeniers, and M. Elwenspoek : Nanomechanical optical devices fabricated with aligned wafer bonding. *Proc 11th Int. Workshop Micro Electro Mech. Syst.*, (1998, IEEE) 482.
- (56) C. Gui, H. Albers, J. G. E. Gardeniers, M. Elwenspoek, and P. V. Lambeck : Fusion bonding of rough surfaces with polishing technique for silicon micromachining. *Microsystem Technol.*, **4**(1997) 122.
- (57) O. Tohyama, M. Kohashi, M. Sugihara, and H. Ito : A fiber-optic pressure microsensor for biomechidal applications, *Sens. Actuat. A*, **66**(1998) 150.
- (58) C. E. Statler, E. S. Olson, and K. R. Farmer : Design and fabrication of a miniature pressure sensor head using direct bonded ultra-thin silicon wafers. *Proc 9th Int. Workshop Micro Electro Mech. Syst.*, (1996, IEEE) 239.
- (59) Z. Xiao, O. Engström, and N. Vidovic : Diaphragm deflection of silicon interferometer structures used as pressure sensors, *Sens. Actuat. A*, **58**(1997) 99.
- (60) M. A. Schmidt : Wafer-to-wafer bonding for microstructure formation, *Proc. IEEE*, **86**(1998) 1575.
- (61) M. A. Huff, A. D. Nikolich, and M. A. Schmidt : Design of sealed cavity microstructures formed by silicon wafer bonding. *J. Microelectromech. Syst.*, **2**(1993) 74.
- (62) T. Corman, P. Enoksson, and G. Stemme : Low-pressure-encapsulated resonant structures with integrated electrodes for electrostatic excitation and capacitive detection, *Sens. Actuat. A*, **66**(1998) 160.
- (63) S. Mack, H. Baumann, and U. Gösele : Gas development at the interface of directly bonded silicon wafers: investigation on silicon-based pressure sensors, *Sens. Actuat. A*, **56**(1996) 273.
- (64) S. Mack, H. Baumann, U. Gösele, H. Werner, and R. Schlögl : Analysis of bonding-related gas enclosure in micromachined cavities sealed by silicon wafer bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997) 1106.
- (65) SOI 構造を用いた高温用 3 次元加速度ベクトルセンサ, 電子情報通信学会論文誌, **J78-C-II**(1995) 495.
- (66) SOI 構造を用いた高温用高感度圧力センサー, 応用物理, **64**(1995) 700.
- (67) C. Gui, M. de Boer, J. G. E. Gardeniers, H. Jansen, J. W. Berenschot, and M. Elwenspoek

- ; Fabrication of multi-layer substrates for high aspect ratio single crystalline microstructures, *Sens. Actuat. A*, **70**(1998) 61.
- (68) J. Logan, K. Petersen, E. Klassen, M. Noworolski, N. Maluf, and W. McCulley : Micromechanical structures fabricated by silicon fusion bonding and deep reactive ion etching, *Proc. 3rd Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1995, Electrochem. Soc.) 488.
- (69) T. Ishiyama, S. Matusmoto, Y. Hiraoka, T. Sakai, T. Yachi, I. Yamada, A. Ito, and Y. Arimoto : Application of reversed silicon wafer direct bonding to thin-film SOI power ICs, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**(1998) 1300.
- (70) S. C. Kuehne, and A. B. Y. Chan : SOI MOSFET with buried body strap by wafer bonding, *IEEE Trans. Electron Devices*, **45**(1998) 1084.
- (71) M. S. Ismail, and R. W. Bower : Technological considerations of three dimensional CMOS devices formed with aligned wafer bonding, *Proc. 1st Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1992, Electrochem. Soc.) 474.
- (72) C. Harendt, A. Schuhbauer, U. Apel, V. Dudek, H.-G. Graf, B. Höflinger, and E. Penteker : Vertical polysilicon interconnects by aligned wafer bonding, *Proc. 4th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1998, Electrochem. Soc.) 501.
- (73) E. E. King, S. Holland, P. Leonov, J. J. Wang, and E. Beuville : Monolithically integrated detector arrays by wafer bonding, *Proc. 3rd Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1995, Electrochem. Soc.) 434.
- (74) Q.-Y. Tong, G. Cha, R. Gafiteanu, and U. Gösele : Low temperature wafer direct bonding, *J. Microelectromech. Syst.*, **3**(1994) 29.
- (75) Q.-Y. Tong and U. Gösele : A model of low-temperature wafer bonding and its applications, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996) 1773.
- (76) S. N. Farrens, J. R. Dekker, J. K. Smith, and B. E. Roberds : Chemical free room temperature wafer to wafer direct bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1995) 3949.
- (77) S. N. Farrens : Low temperature wafer bonding, *Proc. 4th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1998, Electrochem. Soc.) 425.
- (78) R. W. Bower, and M. S. Ismail : Low temperature Si₃N₄ direct bonding, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993) 3485.
- (79) M. Nagakubo, K. Senda, S. Fujino, and T. Hattori : Bonding technique between dissimilar materials by forming interface hydrogen bridges, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **16B**(1994) 1191.
- (80) H. Suzuki, A. Teshigawara, M. Nagakubo, and T. Hattori : Sensing head for ultrasonic transducer made by direct bonding, *電気学会論文誌 E*, **117**(1997) 513.
- (81) T. Idogaki, H. Kanayama, H. Suzuki, A. Teshigawara, M. Nagakubo, and T. Hattori : Heat transmission effects of hetero-material (Al-PZT) direct bonding on an in-pipe micro inspection machine, *電気学会論文誌 E*, **117**(1997) 519.
- (82) U. Gösele, H. Stenzel, T. Martini, J. Steinkirchner, D. Conrad, and K. Scheerschmidt :

- Self-propagating room-temperature silicon wafer bonding in ultrahigh vacuum. *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995) 3614.
- (83) T. Shimatsu, R. H. Mollema, D. Monisma, E. G. Keim, and J. C. Lodder : Metal bonding during sputter film deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**(1998) 2125.
- (84) F. Shi, G. Elßner, M. Reiche, and U. M. Gösele : Room temperature UHV silicon direct bonding, *Solid State Phenom.*, **47-48**(1996) 143.
- (85) W. P. Gilbreath : Definition and evaluation of parameters which influence the adhesion of metals, *Adhesion or Cold Welding of Materials in Space Environment*, ASTM Special Tech. Pub., **431**(1967) 128.
- (86) D. H. Buckley : The influence of crystal structure, orientation and solubility on the adhesion and sliding of various metal single crystals in vacuum (10^{-11} Torr), *Adhesion or Cold Welding of Materials in Space Environment*, ASTM Special Tech. Pub., **431**(1967) 248.
- (87) K. Miyoshi, and B. H. Buckley : Adhesion and friction of transition metals in contact with non-metallic hard materials, *Wear*, **77**(1982) 253.
- (88) D. H. Buckley : Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication, *Tribology Series 5*, (1978, Elsevier)
- (89) K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts : Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. Roy. Soc. London A*, **324**(1971) 301.
- (90) B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov : Effect of contact deformations on the Adhesion of Particles, *J. Colloid Interface Sci.* **53**(1975) 314.
- (91) V. M. Muller, V. S. Yoshchenko, and B. V. Derjaguin : On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane, *J. Colloid Interface Sci.* **77**(1980) 91.
- (92) H. M. Pollock, P. Shufflebottom, and J. Skinner : Contact adhesion between solids in vacuum : I single asperity experiments, *J. Phys. D*, **10**(1977) 127.
- (93) H. M. Pollock : Contact adhesion between solids in vacuum : II deformation and interfacial energy, *J. Phys. D*, **11**(1978) 39.
- (94) M. D. Pashley, J. B. Pethica, and D. Tabour : Adhesion and micromechanical properties of metal surfaces, *Wear*, **100**(1984) 7.
- (95) K. N. G. Fuller, and D. Tabor : The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids, *Proc. Roy. Soc. London A*, **345**(1975) 327.
- (96) S. K. Chowdhury, and H. M. Pollock : Adhesion between metal surfaces; the effect of surface roughness, *Wear*, **66**(1981) 7.
- (97) E. Mayer, H. Heinzelmann, P. Grütter, T. Jung, H.-R. Hidber, H. Rudin, and H.-J. Güntherodt : Atomic force microscopy for the study of tribology and adhesion, *Thin Solid Film*, **181**(1989) 527.
- (98) N. A. Burnham, R. J. Colton, and H. M. Pollock : Interpretation issues in force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(1991) 2548.

- (99) N. A. Burnham, R. J. Colton, and H. M. Pollock : Interpretation of force curves in force microscopy, *4*(1993) 64.
- (100) K. Takahashi, R. Mizuno, and T. Onzawa : Influence of the stiffness of the measurement system on the elastic adhesion contact, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **9**(1995) 1451.
- (101) K. Takahashi, and T. Onzawa : Effect of the stiffness of the measurement system on adhesion force curves in the elastic continuum limit, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **10**(1996) 17.
- (102) T. Kizuka, and N. Tanaka : Dynamic high-resolution electron microscopy of diffusion bonding between zinc oxide nanocrystallites at ambient temperature, *Philos. Mag. Lett.*, **69**(1994) 135.
- (103) T. Kizuka, K. Yamada, and N. Tanaka : Time-resolved high-resolution electron microscopy of solid state direct bonding of gold and zinc oxide nanocrystallites at ambient temperature, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997) 964.
- (104) T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, and N. Tanaka : Cross-sectional time-resolved high-resolution transmission electron microscopy of atomic-scale contact and noncontact-type scannings on gold surfaces, *Phys. Rev. B*, **55**(1997) R7398.
- (105) T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, and N. Tanaka : Time-resolved high-resolution electron microscopy of atomic scale solid state direct bonding of gold tips, *J. Electron Microsc.*, **46**(1997) 151.
- (106) 木塚：結晶境界における原子運動の直接観察, *日本物理学会誌*, **52**(1997) 606.
- (107) T. Kizuka, K. Hosoki, N. Tanaka, S. Deguchi, M. Naruse, and H. Takagi : Direct atomistic observation of silicon/silicon contact by time-resolved high-resolution transmission electron microscopy, *Proc. 4th. Special Symp. Adv. Mater. High Tech. Mater.* '98, (1998, Nagoya Univ. Pub) 117.
- (108) J. Ruge : 固相接合機構について, *溶接学会誌*, **47**(1978) 403.
- (109) 赤池, 舟久保 : 超高真空中における金属の常温圧接, *真空*, **23**(1980) 455.
- (110) 舟久保, 赤池 : 超高真空中における Al 単結晶の常温圧接に及ぼす接合面での変形の影響について, *日本金属学会誌*, **46**(1982) 935.
- (111) 須賀, 宮沢, 高木 : 表面活性化法による Al および Cu 常温接合界面の TEM 観察, *日本金属学会誌*, **54**(1990) 713.
- (112) 高木, 高橋, 須賀, 板東 : Al/Si および Al/Si₃N₄ 常温接合界面の高分解能電子顕微鏡観察, *日本金属学会誌*, **55**(1991) 907.
- (113) 赤津, 細田, 佐々木, 須賀 : 金属-セラミックスの表面活性化による常温接合, *Proc. 1st Symp. Microjoining and Assembly Technology in Electronics*, (1995, 溶接学会) 75.
- (114) N. Hosoda, Y. Kyogoku, and T. Suga : Effect of the surface treatment on the room-temperature bonding of Al to Si and SiO₂, *J. Mater. Sci.*, **33**(1998) 253.
- (115) T. Fujiwaka, and T. Suga : Room temperature bonding of solder metals to electrode materials by means of the surface activated bonding method, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*,

16B(1994) 1205.

(116) 鈴木, 柴田, Rondeau, 細田, 須賀: PbフリーハンダとCuの常温接合, Proc. 2nd Symp. Microjoining Assembly Technology in Electronics, (1996, 溶接学会) 49.

(117) J. P. Rondeau, N. Hosoda, T. Suga, M. Suzuki, and J. Shibata Y. Takahashi: Surface activation bonding of Sn and Sn-based solders at room temperature. Proc. 9th Int. Microelectron. Conf., (1996, Microelectron. Soc. Jpn.) 104.

(118) K. Tango, J. Shibata, N. Hosoda, and T. Suga: Bonding at room temperature and fluxless reflow of copper and lead-free solder. Adv. Electron. Packaging, ASME Int. EEP. 19-1(1997) 1053.

(119) 須賀, 葉, 高橋, 高木: 酸素原子ビーム照射によるアルミニウムの常温接合, プリント回路学会第6回学術講演大会概要集, (1991, プリント回路学会), 139.

(120) 矢野, 大家, 米田, 勝村: レーザーアブレーションによる窒化ケイ素と純銅の低温接合: 日本金属学会誌, 59(1995) 89.

(121) 西條, 吉田, 平松: 表面清浄度と常温圧接性, 溶接学会全国大会講演概要, 48(1991, 溶接学会) 3.

(122) H. Takagi, and R. Maeda: Effects of surface morphology and chemistry on joining strength in surface activation bonding, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 16B(1994) 1209.

(123) S. Sacré, T. Suga: Surface activated bonding of Al-alloys to Si_3N_4 and SiC. Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 16B(1994) 1201.

(124) 河野: 常温接合技術と凝着性, トライボロジスト, 40(1995) 117.

(125) R. Udo, and A. Kohno: Bonding process of piezoelectric ceramics and metals at low temperatures, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 16B(1994) 1213.

(126) 西條, 磯部, 吉田, 好木: 表面活性化法(SAB)を適用したクラッド製造プロセスの開発, 溶接学会全国大会講演概要, 60(1997) F-11.

(127) 細田, 赤津, Chu, 須賀: 常温接合強度へ及ぼす表面粗さの影響, Proc. 4th Symp. Microjoining and Assembly Technology in Electronics, (1998, 溶接学会) 163.

(128) 加柴, 町田, 奥田: 超高真空常温界面接合装置の開発, 溶接技術, Vol.35, No.7 (1987, 産報出版) 88.

(129) 加柴, 町田: 超高真空中での常温接合, 溶接学会誌, 59(1990) 100.

(130) 深谷, 東, 肥後, 浜岡, 末田, 小林, 小川, 篠崎: 超精密加工された銅板の拡散接合, 溶接学会論文集, 15(1997) 467.

(131) 深谷, 奥本, 清田, 篠崎, 小林: Ag薄膜接合+低温拡散接合法によるAl₂O₃/SUS304の接合, 溶接学会全国大会講演概要, 61(1997) 218.

(132) 松阪, 高橋, 井上: 常温接合界面における残留応力緩和プロセスに関する数値的研究, 溶接学会全国大会講演概要, 59(1996, 溶接学会) 96.

(133) 高橋, 松阪, 井上: 金細線の常温凝着プロセスの数値解析, Proc. 3rd Symp. Microjoining and Assembly Technology in Electronics, (1997, 溶接学会) 143.

(134) 堀野, 山口, 河野, 日置: セラミックスおよび金属の低温接合に関する研究 -

- In-Sn合金をインサート材としたセラミックスと金属との常温接合-, 日本金属学会第100回大会講演概要, (1987, 金属学会) 265.
- (135) 橋爪: クラッド材の製造方法, 公開特許公報, 特開昭61-286078.
- (136) 河野, 田口, 堀野, 荒井: ワイヤボンディング法, 公開特許公報, 特開昭63-249344.
- (137) 貝原, 中村, 齊藤, 手島: 常温固相接合法, 公開特許公報, 特開平2-224882.
- (138) 吉田, 西條, 平松, 近藤: 金属部材とセラミックス或はサーメット部材の接合法, 特許公報, 2519578.
- (139) 梶原, 加藤, 羽島, 関根: 固相接合法および装置, 公開特許公報, 特開平4-196333.
- (140) 赤池: 積層型マイクロチャネルの製造方法, 公開特許公報, 特開平5-12994.
- (141) 渡辺: イオン洗浄によるろう付け装置およびろう付け方法, 公開特許公報, 特開平6-246478.
- (142) 名山, 豊田: 常温接合装置, 公開実用新案公報, 実開平7-26076.
- (143) 貝原, 中村, 綾瀬: 常温固相接合装置, 実用新案公報, 実公平8-4226.
- (144) 平井, 河合, 小岩, 藤谷, 豊田: 常温接合装置, 公開特許公報, 特開平8-118043.
- (145) 平井: 常温接合法, 公開特許公報, 特開平9-10963.
- (146) L. Yang, N. Hosoda, and T. Suga: TEM investigation of the stainless steel/aluminum interface created by the surface activated bonding method, Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B, **121**(1997) 519.
- (147) L. Yang, N. Hosoda, and T. Suga: Investigations on the microstructure of stainless steel/aluminum joints created by the surface activated bonding method, Interface Sci., **5**(1997) 279.
- (148) N. Hosoda, and T. Suga: Reversible interconnection using hydrogen strage alloy, 3rd Int. Conf. Ecomaterials, (1997, Ecomaterial Forum) 383.
- (149) T. Suga, Y. Takahashi, and E. Hosomi: Surface activation bonding -a new approach to the microbonding at room temperature, Proc. 5th Int. Microelectron. Conf., (1992, Microelectron. Soc. Jpn.) 104.
- (150) 佐々木, 須賀: 表面活性化法によって作製したCu-SnおよびAl-Sn常温接合界面の微細構造, Proc. 1st Symp. Microjoining Assembly Technology in Electronics, (1995, 溶接学会) 83.
- (151) T. Suga, F. Yuuki, N. Hosoda: A new approach to Cu-Cu direct bump bonding, Proc. 1st IEMT/IMC Symp. (1997, Microelectron. Soc. Jpn.) 146.
- (152) T. Suga, and N. Hosoda: Novel approach to assembly and interconnection for micro electro mechanical systems, Proc. 8th Int. Workshop Micro Electro Mech. Syst., (1995, IEEE) 413.
- (153) T. Suga: The surface activated bonding for microassembly, Tech. Dgst. 15th Sensor Symp., (1997, IEE Jpn.) 189.

- (154) 石井, 細田, 須賀, 丹呉, 柴田; 表面活性化による常温マイクロ接合, Proc. 3rd Symp. Microjoining Assembly Technolgy in Electronics, (1997, 溶接学会) 107.
- (155) 梶原, 高橋, 加藤, 高橋, 渡辺; 表面を清浄化した Au 膜の超音波ボールボンディング特性, 溶接学会論文集, **13**(1995) 150.
- (156) 梶原, 高橋, 坪崎, 渡辺; Au, Cu, Al 蒸着膜の表面清浄度と Au ボールボンディング特性, 溶接学会論文集, **16**(1998) 93.
- (157) 山田, 高橋, 永田, 山田; 薄膜の常温接合による新しい微細 3 次元形状創成法の提案と検証, 1998 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (1998, 精密工学会) 65.
- (158) 村上, 土井, 大熊; インクジェットプリントヘッドの製造方法及び該製造方法によって製造されたインクジェットプリントヘッド, 公開特許公報, 特開平 9-226135.

Si ウェハの常温接合と表面活性化条件

3.1 概要

本章では、表面活性化法により Si ウェハを接合し、Ar ビームエッチングの効果や、真空中の残留ガスによる再汚染など、試料表面状態と接合の関係について検討を行う。破断面の状況や、従来のウェハ接合法との比較から、接合強度に関する基礎的な検討を行う。さらに、微細加工技術を応用して Si ウェハ上に微細構造を作製し、微小接合部での接合の可能性について検討する。

3.2 実験方法

本節では、接合実験に使用した装置や試料およびその他の実験条件について説明する。

3.2.1 接合装置

本研究で使用した接合装置の構成を、図 3-1 に示す。装置は、3つの真空チャンバーから構成される。接合用チャンバー(Bonding Chamber)には、試料表面エッチング用の2つの高速原子ビーム源(Fast Atom Beam Source)及び、接合用の機構が組み込まれている。分析用チャンバー(Analysis Chamber)にはオージェ電子分光装置(Auger

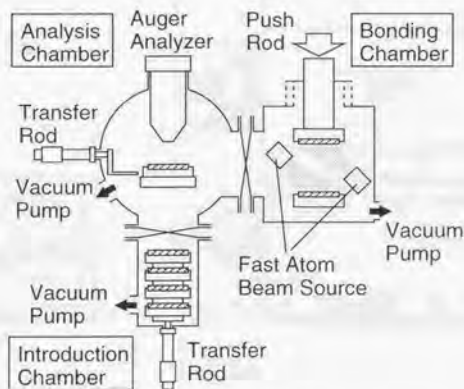


図 3-1 接合装置の構成。

Fig.3-1 Vacuum apparatus for bonding experiments.

Analyzer: ANELVA Co. AAS-2000)が組み込まれ、表面処理後の試料を真空の外に出すことなく、そのまま分析が可能である。これらのチャンバーは、ターボ分子ポンプ及びロータリーポンプにより、 2×10^{-6} Pa以下の圧力の超高真空まで排気される。高速原子ビーム源動作時に導入される多量のArガスの排気速度を確保するため、接合用チャンバーではハイスループットタイプのターボ分子ポンプを使用している。試料導入用チャンバー(Introduction Chamber)は、これらの超高真空チャンバーの真空度を劣化させることなく試料の交換をするための、ロードロック室として使用される。洗浄した試料表面へのチリやパーティクルの付着を防止するため、試料交換用のフランジはクリーンルームに接続されている。このチャンバーもターボ分子ポンプとロータリーポンプにより排気されており、到達真空度は 1×10^{-6} Pa程度である。試料導入の際は試料をこのチャンバー内の試料台に固定し、大気圧からの排気後に、チャンバー中の圧力が 5×10^{-6} Pa以下になったことを確認してから、試料を分析チャンバー側に移動する。

3.2.1.1 サドルフィールド型高速原子ビーム源

真空中で試料表面をスパッタエッチングするためのビーム源には、図3-2に示すようなサドルフィールド型高速原子ビーム源(英国Atom Tech社製、FAB 110)を使用した。このビーム源は、図3-3に断面図を示すように示すように、グラファイト製の直方体の中に、同じくグラファイト製の2本の棒を貫通させた構造になっており、それらの間に直中の高電圧を印加している。

ビーム源の動作原理は次のようなものである。高電圧の印加により、ビーム源内

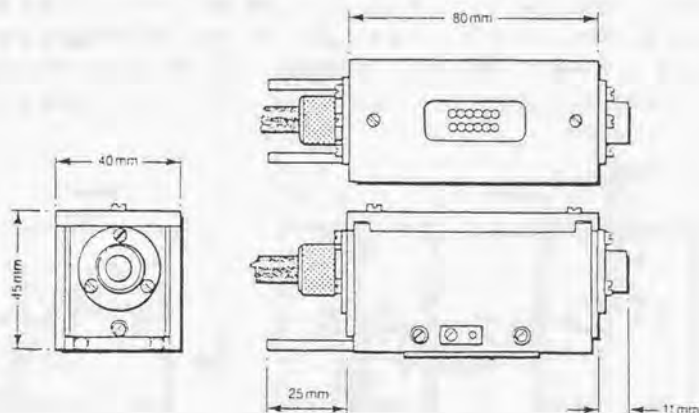


図3-2 サドルフィールド型高速原子ビーム源.

Fig.3-2 Saddle field type fast atom beam source.

部には図3-3(a)に示すような静電ポテンシャルが形成される。このとき、正電極である2本の棒の中間はポテンシャルの鞍点となり、このことからサドルフィールド型(Saddle Field Type)のビーム源と呼ばれている。図3-3(b)に示すように、このような静電場においては、電子の軌跡はポテンシャルの鞍点を中心とした往復運動となり、ビーム源内で長距離を運動する。このような軌道による運動では、電子の運動エネルギーは中央部で最大になる。また、軌道の両端では速度が最も小さくなるため、図3-3(b)に網掛けで示したように電子の密度が高い領域が形成される。ビーム源に気体が導入されると、図3-3(c)のように、電子との衝突によりビーム源の中央付近で正イオンが生成し、電界により外壁側に加速される。そのうちの多くは、外壁と衝突すると考えられるが、外壁の一部に穴をあけておくと、イオンの一部はその穴から飛び出して、ビームを形成する²⁴⁾。なお、動作中のビーム源内はプラズマにより満たされ、そのため高圧電源から供給される電流はプラズマ電流と呼ばれる。このような動作原理からわかるように、プラズマ電流のほとんどはビーム源の外壁に衝突するイオンにより消費されるため、外部に取り出されるビームの電流(これには後述する中性原子ビームの等価電流も含む)は、プラズマ電流に比べてかなり小さいものとなる。

図3-3(c)において、ビーム源の中央付近で生成したイオンは、図中に網掛けで示した領域に存在する電子との結合や、イオン化していない中性原子との電荷の交換により、中性化する場合がある。中性化する確率はビーム源の形状や、動作気体圧力、印加電圧などの動作条件により異なることが報告されている²⁴⁾。それらによれば、同一のプラズマ電流条件であれば、印加電圧が低い場合の方が中性化率が高い²⁴⁾。ビーム源の動作特性上、ビーム源内の動作気体の圧力が高くなるほど、同一の印加電圧であってもプラズマ電流が大きくなるため²⁴⁾、ビーム源内の動作気体圧力が高い方が中性化率も高くなるともいえる。このような動作原理からわかるように、ビーム源の動作条件を中性原子ビームが多くなるように調整した場合でも、ビーム中にはある程度のイオンが含まれている。このビーム源は中性原子ビームが得られ

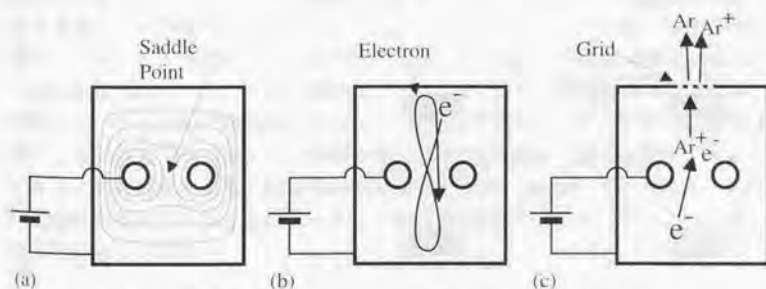


図3-3 サドルフィールド型ビーム源の断面構造と動作原理。

Fig.3-3 Cross sectional view of the saddle field type beam source and its operation.

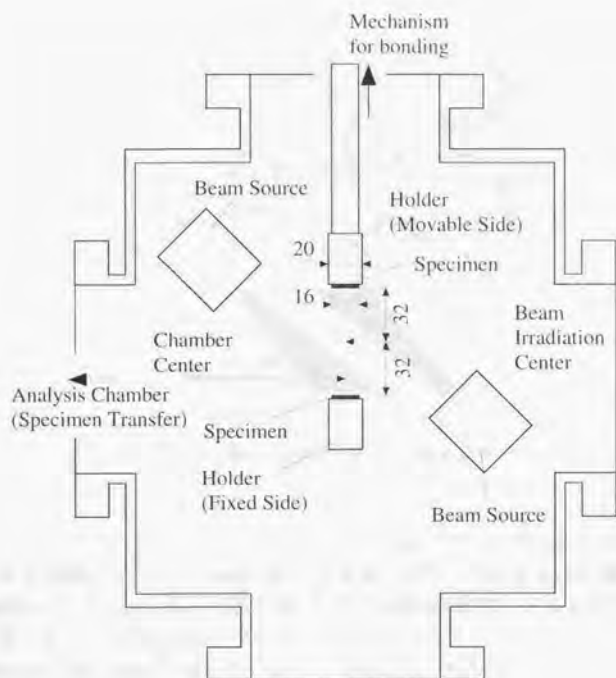


図3-4 Ar ビームエッチング時のビーム源および試料の位置関係。

Fig.3-4 Relative positions of the specimens and beam sources in Ar beam etching.

ることから、チャージアップが問題となる絶縁体のエッチングには有効である。しかしながら、その動作原理上、イオンを全く含まないビームとすることは不可能であり、イオンによる試料への照射損傷が問題となる場合には注意が必要である。

図3-4は、接合チャンバー内の試料と、ビーム源などの位置関係を示している。高速原子ビームと試料の間隔は約80 mmで、試料表面に対するビームの入射角度は約45°、試料位置で均一なビーム照射が得られる面積は40 x 40 mm程度である。スパッタされた原子による、逆側の試料表面の再汚染を最小限に抑えるため、試料の間隔は可能な限り大きく取っている。また、試料表面のエッチングは2つの試料を同時に行っている。

3.2.2 試料形状

接合に使用したSi試料の形状を図3-5に示す。これらは、4インチの両面研磨ウェ

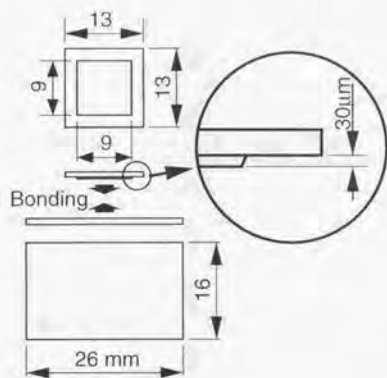


図 3-5 接合用 Si 試料の形状。

Fig.3-5 Si Specimens for the bonding experiments.

ハよりダイヤモンドダイシングソーにより切り出したもので、厚さは約 $500\mu\text{m}$ である。接合実験には主に、Czochralski法による、 n 型、 $10\text{-}30\ \Omega\ \text{cm}$ の(100)面のウェハを使用した。また、一部の実験では、同じく n 型の(110)ウェハと p 型の(111)ウェハも使用した。一方の試料は、フォトリソグラフィとエッチングにより、中央部に $9 \times 9\ \text{mm}^2$ の接合部を形成している。この構造は、ダイシングソーにより切断した端部のチップングや微小なかえりのようなものが、接合界面での試料表面間の密着達成に影響することを防止している。エッチングは(100)と(110)ウェハでは、熱酸化膜をマスクとして KOH 水溶液により行い、段差は約 $30\mu\text{m}$ である。また(111)ウェハは、 KOH 水溶液でのエッチングは困難であるため、フォトレジストによるパターンをマスクとして、反応性イオンエッチング装置(Reactive Ion Etching:RIE)によりエッチングした。エッチングには CHF_3 を主成分とするプラズマを用い、 $2\mu\text{m}$ 程度の段差を形成した。

3.2.3 接合実験

3.2.3.1 試料の洗浄

切断後の試料は、図 3-6 の様な手順で洗浄した。まず、試料切断の際に使用したワックスや保護用のレジストを有機溶媒にて除去し、ついで、表面の汚れや酸化膜を除去するため、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 混液および $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$ 混液により処理する。最後に、Si 表面の親水化とパーティクルの除去及び付着防止のため、 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 混液中で煮沸し、水洗及びスピンドライを行った。ウェハの接合では、表面に付着したパーティクルが接合に大きな影響を及ぼすので、これらの作業はすべてクリーンルーム中で行った。

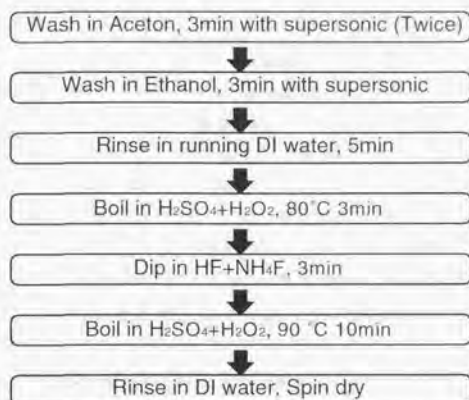


図 3-6 試料の洗浄手順.

Fig.3-6 Procedure of washing the specimens.

3.2.3.2 表面活性化法による接合の手順

表面活性化法による接合では、洗浄直後の試料をクリーンルーム内から直接、接合用真空装置の試料導入チャンバーへ挿入する。試料導入チャンバーを 5×10^{-6} Pa 程度まで真空排気した後、試料を分析チャンバーへと移動し、さらに分析及び接合チャンバーが 2×10^{-6} Pa 以下の圧力になるまで真空排気する。

接合実験に先立って、接合チャンバーに試料が無い状態で、高速原子ビーム源を 300 s 程度動作させる。これは、ビーム源動作時に、様々な吸着ガスの脱離により接合チャンバー中の真空度が低下するのを、最小限に抑えるためである。続いて、試料を接合チャンバー内の接合機構に取り付け、ビーム照射位置に合わせる。表 3-1 の条件で Ar 高速原子ビームにより試料表面をエッチングする。3.2.1.1 で説明したように、本研究で使用した高速原子ビーム源では、動作気体 (Ar ガス) のプラズマ化とビームとしての引き出しが、高電圧の印加により同時に行われるという動作原

表 3-1 Ar ビーム照射条件.

Table 3-1 Conditions for Ar beam irradiation.

| | |
|-----------------|------------------------|
| Applied Voltage | 1.2 kV |
| Beam Energy | 1 keV |
| Plasma Current | 20 mA |
| Incident Angle | 45 deg. |
| Etching Rate | 0.06 nm/s (3.6 nm/min) |

理上、ビームのエネルギーは印加電圧よりもいくぶん小さくなる⁹⁾。また、イオンまたは高速原子として取り出されるビーム電流はビーム源に投入されるプラズマ電流に比べかなり小さいことにも注意が必要である。表中のエッチングレートは、接合用と同じSi試料を一部マスクして長時間スパッタエッチングし、触針式の段差計により測定したエッチング深さより計算した実測値である。通常の実験では、エッチング終了後、2つの試料を速やかに接合した。エッチング終了から接合までの時間は30 s以内であった。接合時には、安定して試料を接触させるため、通常1 MPa (約8 kgf) 程度の荷重を付加した。また一部の試料では、表面エッチングから接合までの間の、真空中の残留ガスによる表面の再汚染による影響を確認するため、エッチング終了後一定時間真空中に試料を保持し、接合を行った。

3.2.3.3 従来のウェハ接合法による接合の手順

接合強度の比較のため、従来のウェハ接合法による接合実験も行った。ここでは、親水性の表面による接合法を用いたので、3.2.3.1で説明したものと同様な手順で洗浄した試料を、スピンドライ直後そのまま大気中で接合した。熱処理は、窒素雰囲気中で所定の温度で2 h保持した。

3.2.4 接合強度の評価

接合強度の評価は、引っ張り試験法により行った。図3-7に示すように、接合した試料の両側に接合部よりわずかに大きい断面積を持つ真鍮製のブロックを接着し、これを2重の自在継手機構を介して、インストロン型試験器に取り付けた。

図3-5及び図3-7からわかるように、本研究で使用した試験片は接合部の周辺に

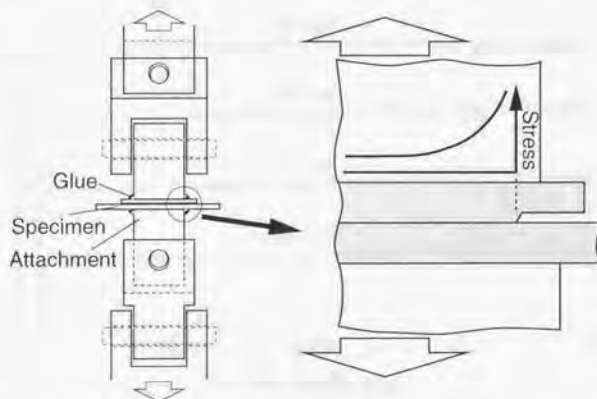


図3-7 引張試験方法と接合部端部での応力集中。

Fig. 3-7 Configuration for tensile tests and stress concentration at the edge.

ノッチと同じ構造を持っている。この構造により、図3-7の右側に示したように、ノッチ先端部、すなわち接合部の端部に応力集中をおこさせ、接合部から優先的に破壊するようにしている。これにより、接合部の強度の違いの検出が容易になるとともに、ウェハの直接接合に比べ接合強度の弱い接着剤による、試験片の固定が可能になっている。しかしこのことは一方で、破断時の荷重と接合面積から求めた見かけの接合強度が、このような試験片形状により大きく影響されることを意味している。実際、この接合部周辺の接合していない部分を切断して引張試験を行うと、見かけの強度は2倍以上になる。また接合強度が大きい場合には、固定に使用した接着剤から剥離してしまうことや、測定値のばらつきが大きくなるなどの問題があった。

このようなことから本研究では、同じ形状の試料を従来のウェハ接合法により接合し、同じ方法で接合強度を測定した。この従来のウェハ接合法による接合強度と、表面活性化による常温接合法による接合強度とを比較するとともに、強度測定後の被断面の状態などと合わせて、接合強度の評価を行う。さらに、接合強度の測定値と試料の形状から、接合体の破壊特性と関連づけて検討を行うことで、測定値の持つ意味について検討を加える。

3. 3 Ar ビームエッチング量と Si/Si 接合体の強度

本節では、表面活性化法による Si/Si 接合体の強度について検討するとともに、Ar ビームによるエッチング量と表面の吸着物や酸化膜層の除去、およびエッチング量と接合強度との関係から、表面状態が接合に及ぼす影響について検討する。

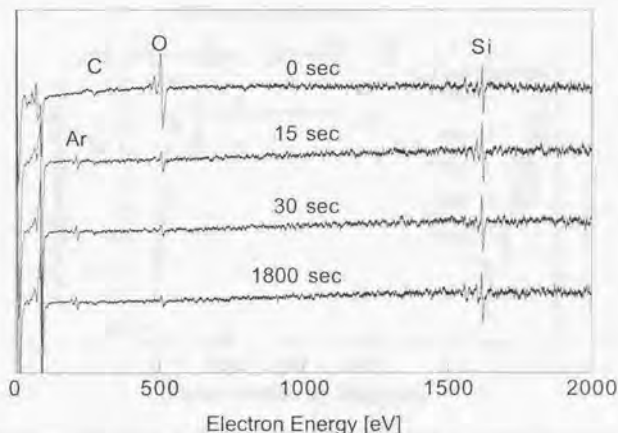


図3-8 Ar ビームエッチング前後の Si 試料表面のオージェ電子分析結果。
Fig. 3-8 Auger electron spectra of Si specimens before and after Ar beam etching.

3.3.1 オージェ電子分光法による試料表面の評価

図3-8は、Ar高速原子ビームエッチング前後の、接合用Si試料表面のオージェ電子分光法による分析結果を示したものである。アルゴンビームエッチング前の表面には、Siの他に、酸素(O)、炭素(C)などが検出される。15sのAr高速原子ビーム照射により、大部分のOとCはエッチングされ、Arが検出されるようになる。30sのエッチングにより、これらの元素はさらに減少し、それ以降1800sのエッチングでも、表面の組成に変化はみられなかった。このことから、表面の吸着ガスや酸化物の除去には、30s程度のエッチングで十分であることがわかる。

なお、長時間のエッチング後も、試料表面には微量のOが検出されている。これは、Ar高速原子ビームによる表面のエッチング終了からオージェ電子分光分析終了までに、10min程度の時間を要しており、その間に真空中の残留ガスが表面に付着したためと考えられる。この時間は、接合実験において、Arビームエッチングによる表面のエッチングの終了から接合までにかかる時間に比べ非常に長い。したがって、実際の接合実験においては、試料表面に存在するOなどの不純物の量は、図3-8の分析結果に比べて遙かに少ないことには注意が必要である。

3.3.2 表面のエッチング量と接合強度

図3-9に、表面活性化法によるSi/Si接合の強度と、Ar高速原子ビームによるエッチング量の関係を示す。真空中では、表面をArビームによりエッチングしない状態では接合が困難であったが、10s程度のエッチングでも接合が可能になる。30s程

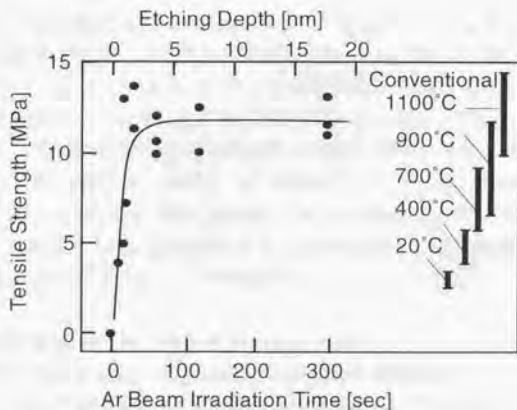


図3-9 表面活性化法および従来のウェハ接合法によるSiの接合強度。
Fig.3-9 Strength of the Si/Si bonding prepared by the surface activated bonding and by the conventional wafer bonding.

度のエッチングにより接合強度は最大値に達しており、3.3.1のオージェ分析の結果との比較から、表面の吸着物や酸化膜を除去することにより、接合強度が向上していることが確認できる。また、図中には比較のため、同じ試料を従来のウェハ接合法により接合したものの強度も示している。従来のウェハ接合法では、常温で貼り合わせた状態では強度は小さいが、熱処理を行うことにより強度が向上する。これに対し、表面活性化法によるSi/Si接合体は、常温で接合されたにもかかわらず、従来のウェハ接合法で1100℃の加熱を行った試料と同等の強度が得られている。ここで、接合強度の測定値は10 MPa程度と、Siの母材強度に比べて小さいように思われるが、これは3.2.4で述べた試料形状の影響により見かけの強度が小さく見積もられているためである。従来のウェハ接合法では、1100℃程度の加熱で接合強度は最大値に達し、実用上十分な強度と考えられていることから^{9,10}、表面活性化法により、常温でも十分な強度を持つ接合が可能であるといえる。

3.3.3 強度試験後の破断面の評価

図3-10に、引張試験後の破断面を示す。従来のウェハ接合法では、熱処理をしない場合、破断面は図3-10(a)に示すように接合界面からの剥離となり、接合の痕跡は全く観察されない。これに熱処理を行うことにより接合強度は次第に向上し、図3-10(b)に示すような、母材内部からの破断がみられるようになる。図3-10(b)は1100℃での熱処理を行った接合体の破断面である。一方、表面活性化法による接合体においても、図3-10(c)に示すように接合部のほぼ全面において母材からの破壊が観察される。これらの比較から、表面活性化法による接合体は、従来のウェハ接合法で高温の熱処理を行ったものと同等の、大きな強度を持つことが理解できる。

図3-11は、表面活性化法によるSi/Si接合体の破断面を、走査電子顕微鏡(SEM)により観察した結果である。この部分の2つの試料および接合界面の位置関係は、図3-11(c)に示すようになっており、クラックは段差構造を持つ下側試料の母材内および、接合界面を横切ってもう一方の試料の母材内部に進展している。図3-11(a)からわかるように、破断面と接合界面が交差する部分においても破断面に乱れはなく、一つのバルク材料内部であるかのように破壊が進行している。このため接合界面の位置の確認には、図3-11(b)の様に破断面をKOH水溶液によりエッチングする必要があった。この結果からも、表面活性化法によるSi/Si接合体は完全に一体化しており、接合強度は非常に大きいことが理解できる。

3.3.4 接合体の破壊靱性値と接合界面の結合エネルギー

これまで接合体の評価は、引張試験法で測定した破壊応力により行ってきた。しかしながら、3.2.4で述べたように破壊応力の測定値は、試料形状とそれに伴う応力集中により大きく影響されるため、その値のみで接合強度を判断することは誤りを招く。これに対し、接合界面での結合エネルギーは、接合部の強度を表す本質的な値として、2.1.3.1で述べたようにウェハ接合の評価に広く用いられてきた^{9,11}。本節

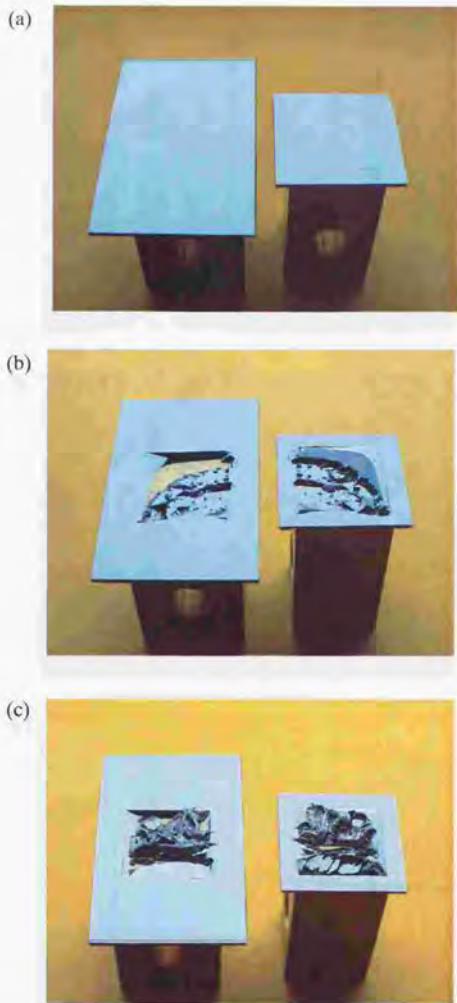


図 3-10 強度試験後の Si/Si 接合体の破断面. (a)従来のウェハ接合で熱処理なし, (b)従来のウェハ接合で 1100℃の熱処理, (c)表面活性化法による常温接合.
 Fig. 3-10 Fracture surface of the Si/Si bonding prepared by the conventional wafer bonding without annealing (a), by the conventional wafer bonding with annealing at 1100 °C for 2 h (b), by the surface activated bonding at room temperature (c).

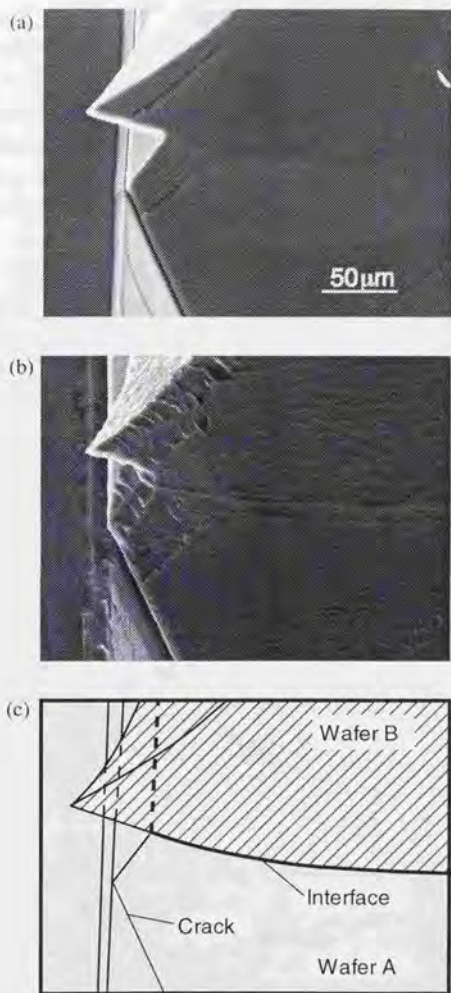


図 3-11 表面活性化法による Si/Si 接合体の破断面の SEM 像(a), KOH エッチングにより接合界面を可視化したしたもの(b), 試料と接合界面位置の関係(c),
 Fig. 3-11 A SEM image of the fracture surface of the Si/Si bonding by the surface activation method (a), after etching by KOH solution to visualize the bonding interface (b), and schematic illustration of the position of the bonding interface (c).

では、表面活性化法による常温ウェハ接合について、接合界面での結合エネルギーの面から評価を行う。

従来、ウェハ接合では、接合界面での結合エネルギーはブレード挿入法により測定されてきた。しかし、この方法では接合界面の結合エネルギーが大きくなるにつれて測定が困難になるとともに、測定値の誤差が大きくなるという問題がある。また、本研究で用いた形状の試料では、次に述べるような理由でこの方法は使用できない。そのためここでは、本研究で使用した試料の形状と破壊時の荷重から接合体の破壊靱性値を求め、それにより接合界面の結合エネルギーを見積もることとする。

3.3.4.1 ブレード挿入法による測定

従来のブレード挿入法による接合界面の接合エネルギーの測定では、図2-2に示すように研磨の際にウェハ周辺に発生する研磨ダレの部分を利用して、ブレードの挿入を行う。その場合でも、接合体の強度が大きい場合には、ブレードの挿入に伴いウェハが割れてしまうなどの問題が発生し、安定した測定が行えないなどの問題があった。一方、本研究で使用した試料は、接合装置の制限から図3-5に示す様な形状にならざるを得ない。このような試料にブレード挿入法による試験を行った場合、図3-12(a)に示すように、表面エネルギーの測定が可能な深さまでブレードが到達する前に試料が母材から割れてしまい、測定が行えなかった。また、同図(b)のよ

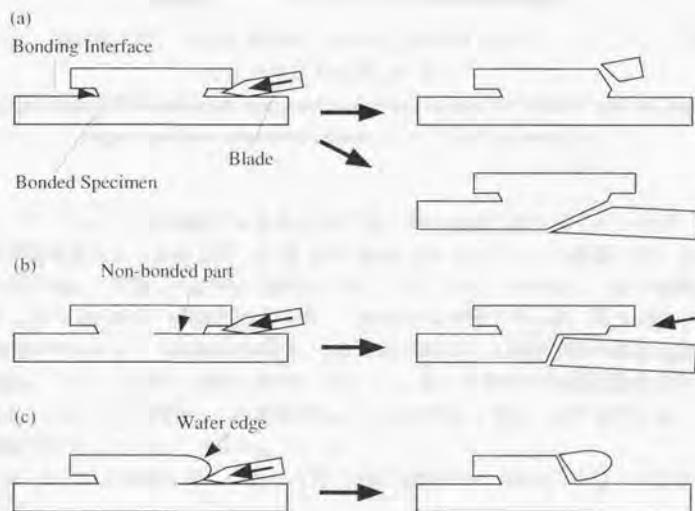


図3-12 ブレード挿入による試料の母材からの割れ。

Fig. 3-12 Cracking of the bulk of the silicon specimen during the blade insertion.

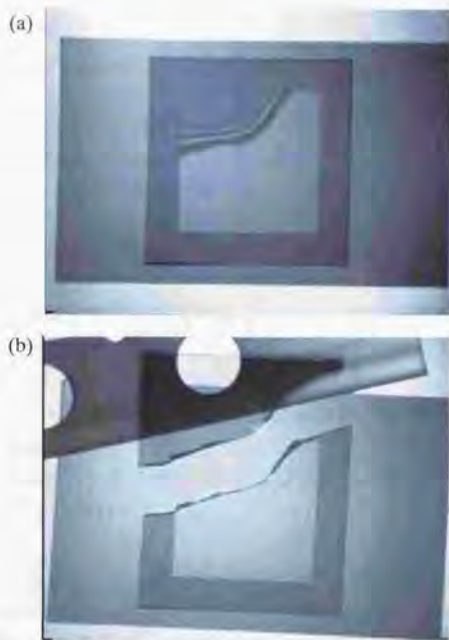


図 3-13 接合部端部に未接合部を持つ試料の赤外線透過像(a), 及びブレード挿入により母材から割れた様子(b).

Fig. 3-13 Infrared transmission images of a specimen with a non-bonded part (a), and the same specimen after bulk fracture by the blade insertion test.

うに、パーティクルに起因する未接合部が接合部の端部に存在する試料を用い、これを予備亀裂として試験を行った場合や、同図(c)のようにウェハ端部のダレのある部分を使用して作製した試料の接合体においても、ブレードの挿入に伴い試料が割れてしまい、接合部での結合エネルギーの測定は不可能であった。図3-12(b)のタイプの試料の例として、接合部の端部に未接合部が存在する試料の赤外線透過像を図3-13(a)に、ブレード挿入の際に母材から割れてしまった後の赤外線透過像を同図(b)に示す。このことは同時に、表面活性化法により常温で形成された結合界面が、大きな強度を有していることを示している。

一方、2.1.3.1で説明した、ブレード挿入法における接合界面の結合エネルギーの算出式、

$$\Delta\gamma = \frac{3Et^3y^2}{8L^4}$$

において、

結合エネルギー $\Delta\gamma = 1 \text{ J/m}^2$,

Siのヤング率 $E = 1.30 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$,

ウェハ厚さ $t = 500 \text{ }\mu\text{m} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$,

ブレード厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の半分 $y = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$

を仮定して、ブレード先端の亀裂伸展長さ L の予想値を求めると、

$$L = 1.11 \times 10^{-2} \text{ m}$$

となり、亀裂伸展長さが接合部の長さ 9 mm より大きくなってしまふ。このことから、本研究で用いた試料では、ブレード挿入法により接合界面の結合エネルギーを測定することは困難であると考えられる。

3.3.4.2 破壊靱性値からの接合エネルギーの測定

前節で述べたような理由から、本研究では接合体の破壊靱性値から接合界面の結合エネルギーを評価することを試みる^{(2),(3)}。シリコンのような脆性材料では、エネルギー開放率の臨界値としての破壊靱性値 G_c は破断面の結合エネルギーにはほぼ等しく、表面エネルギー γ に対して、

$$G_c = 2\gamma \quad [1]$$

と見なすことができる。また、接合体においては、この破壊靱性値は同様に接合界面の(片方の表面あたりの)結合エネルギー $\Delta\gamma$ に結びつけられる。本研究における接合体の引張試験では、接合体の破断は母材内部からも発生しているため、この値をそのまま接合界面の結合エネルギーとすることには注意が必要であるが、一つの目安を与えてくれるものと期待される。

破壊靱性値の測定には様々な手法が存在するが、ここでは引張試験における臨界

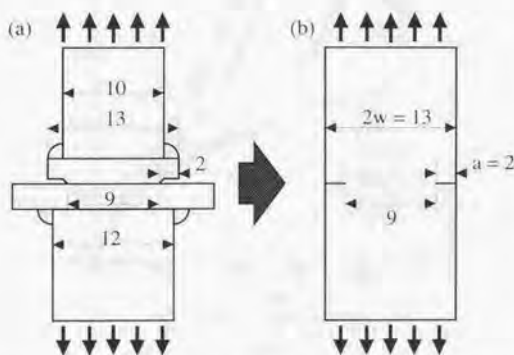


図 3-14 引張試験時の試料の形状(a), および近似モデル(b).

Fig. 3-14 Shape of the specimens for tensile test (a), and its simplified model (b).

応力拡大係数 K_I による方法を用いる。図3-14(a)は本研究で使用了した試料の引張試験時の形状であるが、これを同図(b)の様に試験体の両端に亀裂を持つ構造で近似する。このような構造の応力拡大係数は、図3-15に示すように⁽¹⁴⁾、無限物体中の内部亀裂の応力拡大係数よりも大きくなり、その比率は試料の幅 w と亀裂長さ a の比に依存する。図3-14(b)の試料を、図3-15の片側亀裂のモデルで

$$w = 6.5 \text{ mm}$$

$$a = 2 \text{ mm}$$

と見なすことにより、

$$K_I \cong 1.7\sigma\sqrt{\pi a} \quad [2]$$

が得られる。破壊時の臨界応力係数 K_{Ic} と破壊靱性値 G_c とは

$$G_c = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad [3]$$

の関係があるので、これらの式と破壊時の応力 σ_c から、破壊靱性値を求めることができる。

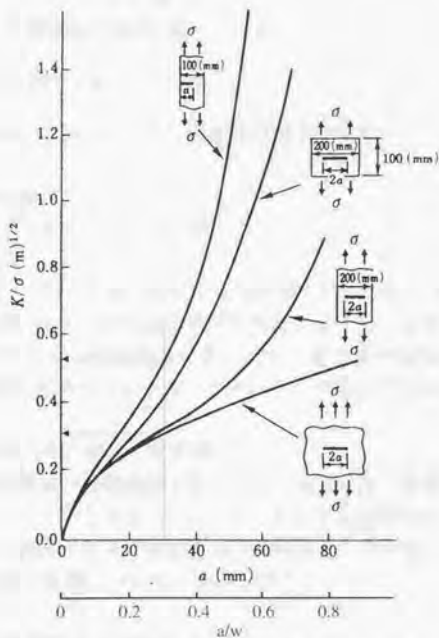


図3-15 応力拡大係数への試料形状の影響⁽¹⁴⁾。

Fig. 3-15 Influence of the specimen shape on the stress intensification factor.

図3-9に示したように、引張試験における接合体の強度は10 MPaより幾分大きい程度である。ただし、ここでは破壊応力を求めるために破壊時の荷重と接合部の面積 ($9 \times 9 = 81 \text{ mm}^2$) を用いている。一方、図3-14のモデルおよび図3-15の試料形状の定義からわかるように、応力拡大係数の算出においては試料全体の断面積 ($13 \times 13 = 169 \text{ mm}^2$) を用いる必要がある。ここでは、図3-9に示した引張試験における破壊応力の値、すなわち破壊時の加重を接合部の面積で割ったものを σ_1 とし、その値から接合体の破壊靱性値への変換式を求めると、

$$\sigma_c = \frac{81}{169} \sigma_1$$

$$G_c = \frac{(1.7\sigma_c \sqrt{\pi a})^2}{E} = \frac{0.66\pi a}{E} \sigma_1^2 \quad [4]$$

となる。これに

Siのヤング率 $E = 1.30 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ 、

亀裂長さ $a = 2 \times 10^{-3} \text{ m}$

を代入し、接合界面での(片方の表面あたりの)結合エネルギー $\Delta\gamma$ [J/m^2]で、また引張試験による破壊強度を[Pa]で表したとき、

$$\Delta\gamma = \frac{G_c}{2} = 1.60 \times 10^{-14} \times \sigma_1^2 \quad [5]$$

の変換式が得られる。図3-9に示した接合体の強度の測定結果から、典型的な値として

引張強度 10 MPa

とすると、そのときの結合エネルギーは

1.60 J/m^2

となる。この値は、ブレード挿入法による測定値 ($1 \sim 2 \text{ J/m}^2$) や⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、シリコンの表面エネルギーの値 ($1.2 \sim 2.5 \text{ J/m}^2$) に⁽¹⁵⁾⁽²⁰⁾匹敵するものであり、破壊時のごく微小な変形に伴うエネルギーの散逸を考慮しても、接合体の強度は結合エネルギー(または破壊靱性値)の面からも十分に大きいことが確認できる。

3. 4 真空雰囲気の接合強度への影響

前節で、表面の吸着物や酸化物層を除去することにより、常温での接合が可能になることを確認した。しかしながら、真空中においても表面のエッチングから接合までの間に、残留気体分子により表面が再汚染されることが考えられる。本節ではそれらの真空雰囲気の影響について、検討を行う。

3.4.1 接合装置中の残留ガスの組成

図3-16に、四重極型質量分析装置(MSQ-150A, 日本真空技術)による、真空排気後の接合装置内の残留気体の分析結果を示す。測定時の真空度は約 $2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ で

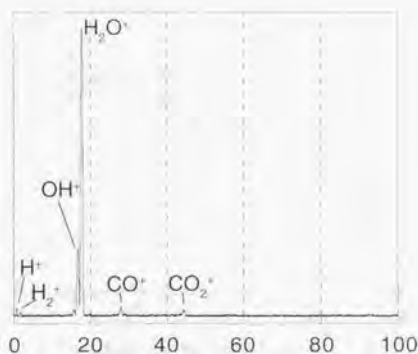


図 3-16 真空チャンパー内の残留気体の質量分析結果。

Fig. 3-16 A mass spectrum of the residual gas in the vacuum chamber.

あった。真空チャンパー内の残留気体分子はほとんど H_2O で、その他に H_2 、 CO 、 CO_2 および微量の炭化水素が存在する。

3.4.2 真空中の残留気体への露出による接合強度の変化

残留気体の表面吸着による接合への影響を調べるため、Ar高速原子ビームによる表面エッチング後、試料を接合チャンパー内で一定時間保持し、接合を行った。図 3-17は、その保持時間すなわち真空中の残留ガスへの露出時間と、接合強度の関係をまとめたものである。なお、接合実験前の真空度は、3.4.1節の質量分析の際と同じ 2×10^{-6} Pa程度であるが、Ar高速原子ビーム源動作中はチャンパー内の真空度が 1.6×10^{-4} Pa程度になる程度のArガスを導入する必要があるため、残留ガスへの露出の間もこのArガスは流し続けた。また、3.3節の結果より、Ar高速原子ビームによるエッチング時間は60sとした。高速原子ビームエッチング終了から接合までは、最短でも30s程度必要であった。

図 3-17において、Arビームによる表面のエッチング後120s程度までの残留気体への露出では接合強度に変化は認められないが、それ以上の露出により接合強度は低下し始める。3.6ks (1h)の露出により強度は半分程度になるとともに、強度測定後の破断面においても、ほとんどが接合界面からの剥離となり、母材内部からの破断は観察されなくなった。さらに長時間の露出については、115ks (32h)の露出時間まで検討を行ったが、接合強度は低下し続ける。このことから、真空容器中の残留ガスの表面への作用により、接合強度は低下することが確認された。また、残留ガスの影響を受けないようにするためには、表面のArビームエッチング後60s程度以内に接合を行う必要があることも、同時に確認された。

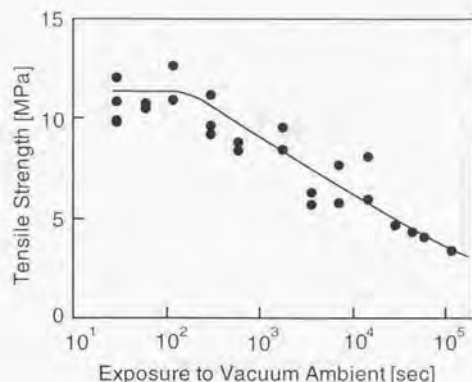


図 3-17 表面活性化後の真空中の残留ガスへの露出による Si/Si 接合体の強度変化。
 Fig. 3-17 Changes in the bonding strength by the exposure of the activated surfaces to the residual gas in the vacuum chamber.

3.4.3 Ar 雰囲気中での接合

表面活性化接合においては、Ar 高速原子ビームの動作時および接合時には、真空チャンパー中には残留気体 비해多量の Ar が存在する。接合における Ar ガスの影響を検討するため、Ar ビームによる表面活性化後、さらに真空チャンパー中に高速原子ビーム源用配管から Ar ガスを導入し、Ar 雰囲気中での接合実験を行った。図 3-18 にその結果を示す。ここで、0.1 ~ 10 Pa の Ar 圧力は、チャンパーをそのままターボ分子ポンプにて排気した状態で Ar 流量を変化させることにより調整し、それ以上 1000 Pa までの Ar 圧力では、ターボ分子ポンプを保護するため、ターボ分子ポンプの吸気側のゲートバルブを絞り排気速度を減少させることにより調整した。また 4000 Pa 以上の圧力での実験では、ターボポンプの吸気側のバルブを完全に閉じた状態で所定の圧力まで Ar を導入した。このため、Ar ビームエッチングから接合までの時間は、Ar 圧力 0.16 Pa では 30 s、10 Pa までは 60 s 以内であるが、それ以上 1000 Pa までの場合には 120 s 程度を要した。また、4000 Pa から 100000 Pa (大気圧) での接合実験には、Ar 導入のための時間の関係で最長 300 s 程度の時間を要した。

図 3-18 からわかるように、1000 Pa 程度までの真空チャンパー中の Ar ガスは、表面活性化法による接合強度にはあまり影響しない。また、強度試験後の破断面にも母材内部からの破断が観察され、接合界面の強度が大きいことを確認している。このことから、Ar ガスの存在は表面活性化法による接合では問題にならないと考えられ、真空中と同様に Ar 雰囲気中での接合も可能であると考えられる。一方、4000 Pa 以上の Ar 中での接合では、接合強度が大きく低下している。これらの Ar 圧力での実験においては、真空ポンプによる排気をやめて真空チャンパーを密閉していたこ

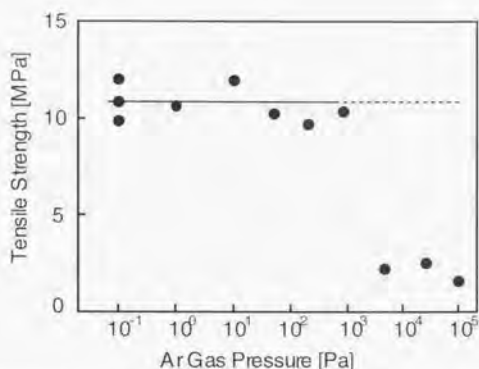


図 3-18 表面活性化法により高純度 Ar 雰囲気中で接合した Si/Si 接合体の強度。
 Fig. 3-18 The strength of the Si/Si bonding prepared by the surface activation method in the high purity Ar gas ambient.

とや、Arガスの導入に長時間を要したことが、この強度の低下の原因として考えられる。すなわち、Ar圧力の増大に伴い接合強度は低下しているが、残留気体の圧力の増加とそれによる表面の汚染が原因となっている可能性があるため、この結果はArガスにより接合強度が低下することを示すものではない。

3.4.4 表面への気体分子の吸着と強度の低下に関する考察

3.4.2の実験結果について、強度低下の原因としては真空チャンパー中のH₂Oなどの残留気体が考えられるが、チャンパー中にはそれらに比べ多量のArガスも存在する。今回の実験では、99.9999%以上の超高純度Arガスを使用し、配管も超高真空仕様のもので使用したが、このArガス、特にその中の不純物も接合強度に影響する可能性があるため、はじめにこの可能性について検討する。3.4.3のAr雰囲気中での実験結果において、仮に100 PaのAr中での接合に表面活性化処理から60 sを要したとすると、0.16 PaのAr中での接合に換算すると、37 ksの露出量に相当する。これは、3.4.2の実験結果では接合強度が大きく低下する露出量に相当するが、Ar雰囲気中での接合ではそれほど明らかな強度の低下はみられない。実際に、接合は1000 PaのAr中でも可能であり接合までの時間もさらに長いことから、Arガスおよびそれに含まれる不純物気体の影響は今回の実験装置では非常に小さい。したがって、3.4.2の実験結果における接合強度の低下は、真空中の残留ガスによるものと考えてよい。

真空チャンパー中の残留気体の大部分はH₂Oであるので、ここではSi表面へのH₂O分子の吸着・反応について検討する。真空中では、固体表面に入射する気体分

子数 n はその気体の圧力 p と露出時間 t の積に比例し、これを露出量と呼んでいる。すなわち、露出量を E とすると

$$n \propto E = pt$$

入射した気体分子がすべて固体表面に吸着すると仮定した場合、単分子層が形成されるのに必要な露出量 E_s は、 $1 \times 10^4 \text{ Pa s}$ 程度である。実際には表面に入射した分子の中にも、表面に吸着せずに再び脱離してしまうものもある。金属などの清浄な表面において入射した H_2O 分子が表面に吸着する確率 s は 0.1 程度である^(12,20)。これらと残留気体圧力 $p = 2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ から、今回の実験において Si 表面に H_2O の単分子膜が形成されるのに要する時間 t_s を求めると、

$$t_s = \frac{E_s}{sp} = 5 \times 10^3 [\text{s}]$$

となる。これは、3.4.2 において接合強度が低下し始め、強度が 80% 程度になる露出時間に対応する。このことは、接合強度の低下は、表面に H_2O 分子が吸着したことによるものであることを示していると考えられる。表面活性化法においては、Ar ビームエッチングにより表面の吸着物を除去することが重要であるが、同時に真空中の残留気体により表面が再汚染する前に接合を終える必要がある。

3. 5 Si の微小パターンの接合

本節では、表面活性化による常温ウェハ接合法の、マイクロマシンなどの微小部品への適用可能性を検討する。フォトリソグラフィによるパターニングとエッチングにより μm オーダーの接合部を形成した試料を平坦な試料に接合することにより、微小部での接合を行うとともに、接合断面や破断面の観察から、接合特性の評価を行う。

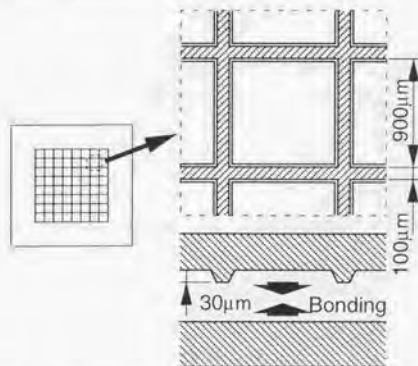


図3-19 100 μm 幅の接合のための試料形状。

Fig. 3-19 Specimen shape for the boning of 100 μm wide area.

3.5.1 試料形状

図3-19に100 μm 幅の接合部作製のための試料形状を示す。この構造は、図3-5に示したSi試料と同様に4インチのSi(100)ウェハから、フォトリソグラフィと、KOH溶液によるエッチングにより作製した。この試料を表面が平面の試料と接合することにより、多数のマクロキャビティ構造を作製した。

また、さらに微細な、15x15 μm および30x30 μm のドット型の接合部や、幅20 μm のライン状の接合部を持つ試料も作製したが、これらではKOHによるエッチング時間を短くしたため、段差は2 μm 程度になっている。

3.5.2 接合体の評価

図3-20に、接合後の試料の切断面のSEM写真を示す。接合前の試料で、エッチングにより低くなっていた部分がマイクロキャビティ構造になっているのが観察され、その間の幅100 μm の部分で接合されていることがわかる。この接合部の拡大写真を、図3-21に示す。キャビティになっている部分では、ダイヤモンドソーによる切断時にエッジにチッピングが起こっている様子が観察されるが、接合界面には剥離などは全く観察されず、一体であるかのように見える。また、図3-22にこの試料の破壊試験後の破断面のSEM像を示す。幅100 μm の微小接合部においても、破断はほとんどが母材内部から起こっており、接合強度がかなり大きいことがわかる。

図3-23は、さらに微細なパターンを持つ試料の接合体の、赤外線顕微鏡による透過観察像である。図中で、幾分暗く見えている部分が接合していない部分で、明るい部分が接合部である。試料の取り扱いなどのために、微小接合部の隣には、比較的大きな接合部も残してある。赤外線顕微鏡では、未接合部が存在する場合、同心円状の干渉縞や暗くなっている部分が観察されるが、図3-23では、そのような干渉縞は観察されず、多数の微小接合部はすべて接合しているものと考えられる。

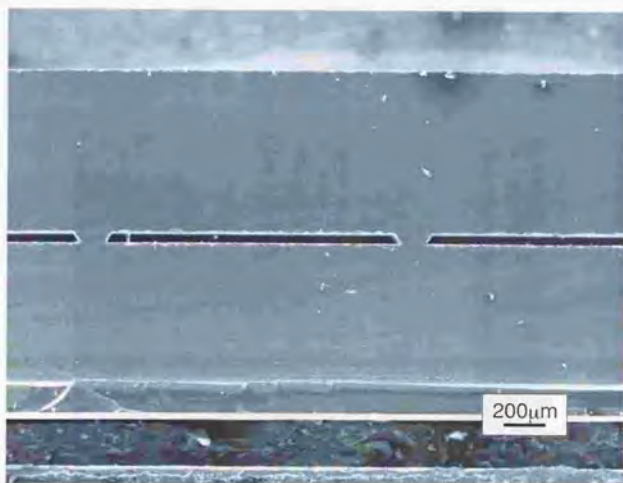


図 3-20 接合により作製したマイクロキャビティの断面図。
Fig. 3-20 A cross-sectional view of the micro cavities prepared by bonding.

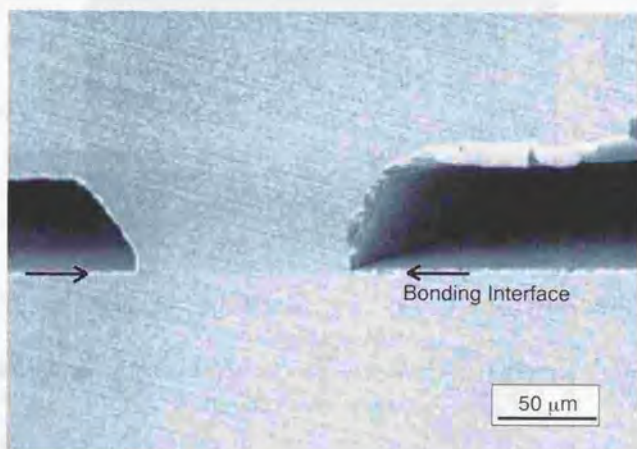


図 3-21 幅 100 μm の接合部の断面。
Fig. 3-21 Cross-section of the 100 μm wide bonding area.

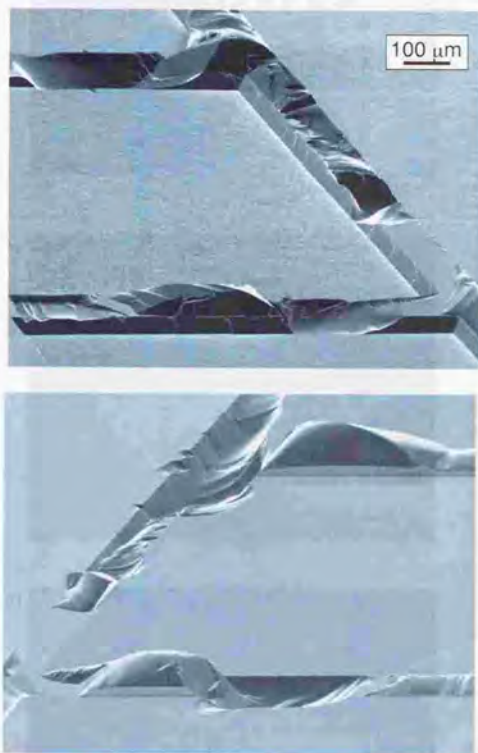


図3-22 幅100 μm の微小接合部の破面。(a)パターン付きの試料側。
(b)平面試料側。

Fig. 3-22 Fracture surface of the 100 μm wide bonding area. (a) Patterned specimen,
(b) Flat specimen.

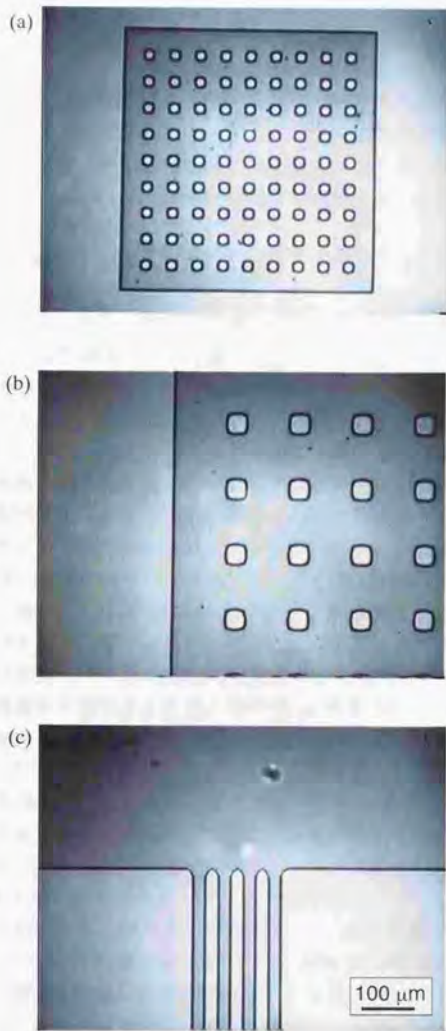


図 3-23 (a)15x15 μm のドット状接合部, (b)30x30 μm のドット状接合部, および(c)幅 20 μm のライン状接合部の, 赤外線顕微鏡による透過像.

Fig. 3-23 Infrared transmission micrograph of the micro bonding of (a) 15x15 μm dot patterns, (b) 30x30 μm dot patterns, and (c) 20 μm wide line patterns.

3. 6 まとめ

本章では、Si ウェハの接合に表面活性化法を適用し、以下のような結果が得られた。

1) Siの様な塑性変形の期待できない材料においても表面活性化法により接合が可能である。従来のウェハ接合法で1100℃という高温の熱処理を用いて接合したものと同等の大きな強度が、表面活性化法では常温での接合により得られる。強度測定後の破断面においては、母材内部からの破断が観察され、このことから接合強度が大きいことが確認された。

2) 接合体の破断時の応力拡大係数から破壊靱性値を計算し、シリコンが脆性材料であることからこれにより接合界面における結合エネルギーを求めた。結合エネルギーも、やはり従来のウェハ接合法で高温の熱処理を行った場合とほぼ等しく、Siの表面エネルギーに匹敵するものであった。このことから、表面活性化法により常温で接合された接合体は、結合エネルギーの面でも母材に匹敵する強度を有していることが確認された。

3) Arビームエッチングに伴う表面の組成変化と接合強度の関係から、常温での接合の達成には表面の吸着分子層や酸化膜層を除去することが重要である。このことは、真空中の残留気体による活性化処理後の表面の再汚染と、接合強度の関連についての実験結果とも一致した。なお、真空チャンパー中の残留気体による表面の再汚染については、強度の低下は残留ガスへの露出時間に対して急激には起こらず、600 s (10 min)の露出後でも最大強度の80%程度の接合強度が得られている。これは、用途によっては十分な強度と考えられる。様々な応用においては、表面活性化処理後に真空中での位置決めなどの操作が必要になる可能性もあり、そのような場合には表面活性化処理から接合までに要する時間と、要求される接合強度との関係の検討が必要である。

4) Arは表面をエッチングするために使用される重要な気体であるが、同時にArなどの不活性ガスは活性化した表面にほとんど影響を与えないと考えられ、Arガス雰囲気中での接合も可能である。真空中での常温での接合という特徴から、表面活性化法によるSiウェハの常温接合法は、デバイスの真空封止のための手段として有効であると考えられるが、不活性ガス中での接合が可能であることは、任意の気体圧力での封止をはじめとする様々な応用範囲を、さらに広げるものと期待される。

5) 数十 μ mサイズの微小接合部においても、表面活性化法によりSi/Siの強固な接合が形成され、破壊試験後には母材内部からの破断が観察される。さらに、切断などの接合後の加工に際しても接合部からの剥離などは起こらない。マイクロマシンの接合・組立においては、微小構造を持つウェハの一括接合による多数のデバイスの一括組立が生産効率の面から重要である。本接合の強度は接合後の切断プロセスにも十分耐えられることが確認され、このような一括組み立て工程への適用も期待される。

参考文献

- (1) A. H. McIlraith : A charged particle oscillator, *J. Vac. Sci. Technol.*, **9**(1972) 209.
- (2) A. M. Ghander, and R. K. Fitch : An improved form of the oscillating electron electrostatic ion source for ion etching, *Vacuum*, **24**(1974) 483.
- (3) J. Franks : Properties and applications of saddle-field ion sources, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979) 181.
- (4) J. Franks : The fast atomic beam source, *Int. J. Mass Spectrometry Ion Phys.*, **46**(1983) 343.
- (5) J. Franks, and A. M. Ghander : A saddle field ion source of spherical configuration for etching and thinning applications, *Vacuum*, **24**(1974) 489.
- (6) M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa : Silicon-to-silicon direct bonding method, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986) 2987.
- (7) W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J. B. McKitterick : Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988) 4943.
- (8) T. Abe, T. Takei, A. Uchiyama, K. Yoshizawa, and Y. Nakazato : Silicon wafer bonding mechanism for silicon-on-insulator structures, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(1990) L2311.
- (9) W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J. B. McKitterick : Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988) 4943.
- (10) T. Martini, J. Steinkirchner, and U. Gösele : The crack opening method in silicon wafer bonding: how useful is it?, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997) 354.
- (11) J. Bagdahn, D. Katzer, M. Reiche, and K. Gutjahr : Characterization of directly bonded silicon wafers by means of the double cantilever crack opening method, *Proc. 4th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1998, Electrochem. Soc.) 291.
- (12) M. Petzold, M. Petersilge, T. Abe, and M. Reiche : Interface strength characterization of bonded wafers, *Proc. 3rd Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1995, Electrochem. Soc.) 380.
- (13) J. Bagdahn, D. Katzer, M. Petzold, and M. Wiemer : The influence of sharp notches on the strength of directly bonded components, *Proc. 4th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1998, Electrochem. Soc.) 285.
- (14) D. J. Cartwright : Development in fracture mechanics-I, (1979, Applied Science Publishers), 29. [小林英男 : 破壊力学, (1993, 共立出版), 67. より参照]
- (15) F. Ericson, S. Johansson, and J.-Å. Scheitz : Hardness and fracture toughness of semi-conducting materials studied by indentation and erosion techniques, *Mater. Sci. Eng. A*, **105/106**(1988) 131.
- (16) C. St. John : The brittle-to-ductile transition in pre-cleaved silicon single crystals, *Philos. Mag.*, **32**(1975) 1193.
- (17) C. P. Chen, and M. H. Leipold : Fracture toughness of silicon, *Ceram. Bull.*, **59**(1980) 469.

- (18) K. Yasutake, M. Iwata, K. Yoshii, M. Umeno, and H. Kawabe : Crack healing and fracture strength of silicon crystals, *J. Mater. Sci.*, **21**(1986) 2185.
- (19) C. Messmer, and J. C. Bilello : The surface energy of Si, GaAs, and GaP, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981) 4623.
- (20) J. E. Sinclair, and B. R. Lawn : An atmistic study of cracks in diamond-structure crystals, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **329**(1972) 83.
- (21) D. Conrad, K. Scheerschmidt, and U. Gösele : Molecular dynamic simulations of silicon wafer bonding, *Appl. Phys. A*, **62**(1996) 7.
- (22) J. C. Fuggle, L. M. Watson, D. J. Fabian, and S. Afferossman : X-ray photoelectron studies of the reaction of clean metals (Mg, Al, Cr, Mn) with oxygen and water vapour, *Surf. Sci.*, **49**(1975), 61.0
- (23) W. Eberhardt, and C. Kunz : Oxidation of Al single crystal surfaces by exposure to O₂ and H₂O, *Surf. Sci.*, **75**(1978) 709.
- (24) J. A. Schaefer, F. Stucki, D. J. Frankel, W. Göpel, and G. J. Lapeyre : Adsorption of H, O, and H₂O at Si(100) and Si(111) surfaces in the monolayer range : A combined EELS, LEED, and XPS study, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2**(1984) 359.
- (25) P. Gupta, C. H. Mak, P. A. Coon, and S. M. George : Oxidation kinetics of Si(111) 7x7 in the submonolayer regime, *Phys. Rev. B*, **40**(1989) 7739.
- (26) H. Ibach, H. Wagner, and D. Bruchmann : Dissociative chemisorption of H₂O on Si(100) and Si(111) - A vibrational study, *Solid State Commun.*, **42**(1982) 457.

ウェハ常温接合達成のメカニズムと表面粗さの影響

4.1 概要

前章では、真空中でのArビームエッチングによる表面活性化法を用いることにより、常温でSiウェハの接合が可能であり、非常に大きな強度が得られることを確認した。さらに、常温での接合達成には、ウェハ表面の吸着分子などを除去することが重要であることも確認された。本章では、接合時の荷重の必要性、およびウェハ表面粗さと接合強度の関係を明らかにし、接合界面での密着達成のメカニズムについて検討を行う。

4.1.1 常温無加圧接合の可能性

これまでの金属材料を中心とした表面活性化常温接合法では、接合の達成には荷重の負荷が必須であった。その理由には2つのケースがあり、一方の試料を図2-16の様子に球面状にした場合には、接合界面において2つの表面間の接触面積を得るために、一方もしくは両方の試料を荷重により変形させる必要があるからである¹¹⁹⁾。また、接合される2つの表面がともに平面であった場合でも、接合体の強度は接合時の外部荷重に依存する¹¹⁹⁾。これは、金属の仕上げ面は原子レベルでは決して平坦とはいえないため、図4-1(a)に示すように原子レベルでの接触の達成には、外部からの荷重による接合界面でのマイクロな変形、特に金属の塑性変形が重要となるからである。

一方、従来のウェハ接合法においては、常温での貼り合わせおよびその後の熱処理過程を通じて、外部からの荷重の付加を全く必要とせず、この接合法の大きな特徴の一つとなっている。常温での貼り合わせ時には、図4-1(b)に示すように表面間に働く引力により接合界面での密着が達成されるので、貼り合わせられる面の一部が接触すると、その周囲に向かって接合部が自動的に広がってゆく¹²⁰⁾。これには、Si表面の水酸基などの間に働く水素結合力と、ウェハ表面が非常に平坦に仕上げられていることが重要な役割を持っていると考えられている。

表面活性化法によるウェハ常温接合では、表面間の結合力は水素結合ではなく原子間の直接結合であるという違いはあるものの、第3章で示したようにこの場合もやはり常温で大きな結合力を持っている。したがって、ウェハ表面のような十分に平坦な表面間では、原子間力による表面間の密着の達成が期待される。本章ではこのような接合界面での接合形成のメカニズムを解明するため、表面活性化法による常温ウェハ接合における、接合強度と外部からの加重や表面粗さの関係、および接合界面の未接合部などの欠陥の有無について検討を行う。さらに、接合達成に必要な表面粗さの条件の導出を試み、実験結果との比較を行う。

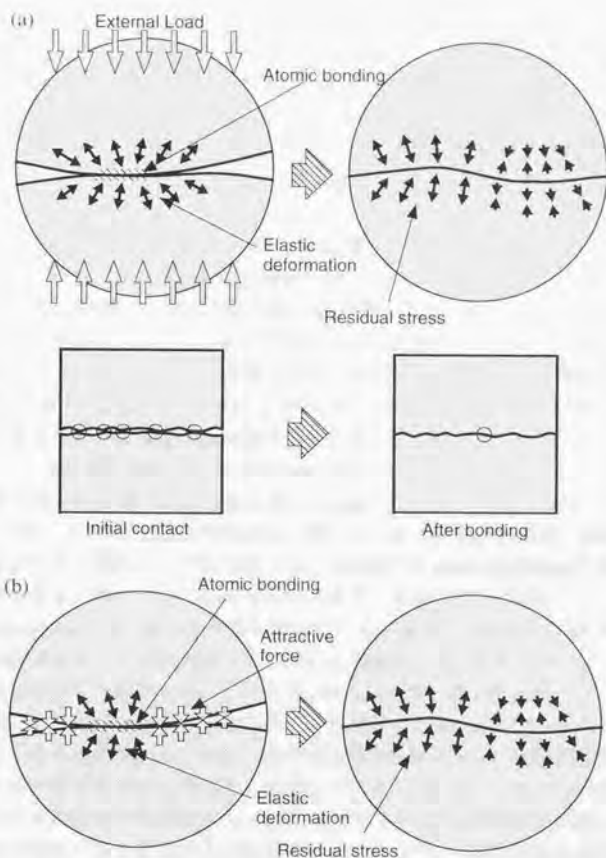


図3-1 表面粗さを考慮した2つの表面の接触状態。外部からの荷重による密着の達成(a), および表面間の引力による密着の達成(b)。

Fig. 3-1 The contact between two surfaces considering their surface roughness. Intimate contact achievement by external load (a), and by attractive force between two surfaces (b).

4.1.2 従来のウェハ接合法におけるウェハ表面粗さの影響

ウェハ接合法では、表面が原子レベルでもかなり平坦であるということが、接合の形成に重要な役割を果たしていると考えられてきた。ウェハ接合法では、接合時には外力を負荷すること無く表面間引力により接合界面での密着が達成される。しかしながら、表面の粗さなどの影響により表面間力による接合の達成が困難な場合

には、外力を負荷しても接合強度はほとんど改善されない。このことは、接合の形成時に作用している表面間力はかなり大きいものであることを示している。表面粗さが大きくなると、2つのウェハを重ね合わせた際の表面間のギャップが大きくなるが、表面間力はギャップの間隔の増大に伴い急激に小さくなると考えられるからである。このように、表面粗さはウェハ接合に大きな影響を持っており、これまでに多くの検討がなされている。ここでは、まずそれらについて概説する。

4.1.2.1 ウェハ表面のマイクロラフネスの影響

Abeらは、研磨仕上げの異なる数種類のウェハを用意し、これらを親水化処理を用いて接合した²⁴⁾。光学干渉式の表面粗さ計で測定したこれらの試料の表面粗さは、Raで0.37~0.73 nmであった。常温で貼り合わせた状態で、これらの接合体をX線トポグラフにより観察し、接合界面の未接合部などの欠陥の有無を検討した。接合部全面での密着が達成されるには、2つのウェハの表面粗さがともにRaで0.5 nm程度以下であることが必要という結果を得ている。

Wattらは、SiO₂膜やBPSG(Boro-Phospho-Silicate Glass)膜を形成したウェハの表面粗さを原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope)で測定し、接合結果との関係を検討した²⁵⁾。これらの膜は熱酸化やCVDなど様々な方法で作製されるが、作製法により表面粗さが大きく異なる。それらのうち、表面粗さがRrmsで0.8 nmの場合は接合は可能であるが、Rrmsで14.2 nmのものは接合できないとしている。

一方Liungbergらは、疎水性表面を用いたウェハ接合で、接合前のHF処理により表面粗さが増大することを指摘した²⁶⁾。また、Berghらは、親水性および疎水性のSi表面の接合に関して検討を行っている²⁷⁾。彼らは、原子間力顕微鏡により表面粗さの測定を行い、良好な接合を得るためには表面粗さがRrmsで0.1 nm以下であることが必要であるとしている。また、疎水性表面間の接合では、親水性表面に比べ表面粗さに対する要求が厳しいことも指摘している。この様に、ウェハ接合の達成に必要なとされる表面粗さの条件については、表面粗さの測定法の違いなども関係して、それぞれの報告により表面粗さの数値に違いが見られ、一般性のある条件は未だ得られていない。

Maszaraらは、接合前の試料の表面粗さの周期に対応する残留応力が、接合後の界面近傍に存在することをX線トポグラフ法により確認した²⁸⁾。この結果は、接合前の試料の表面粗さのために、接合面での密着の達成には弾性変形が必要となることを示している。このことに関する検討の中で、表面粗さを波長成分の長いものと短いものに分けて考え、長波長成分についてはウェハ全体が湾曲することにより密着し、短波長成分では局所的弾性変形により密着すると考えた。長波長成分については後でまとめて述べるが、この考えによれば、一般のウェハでは表面粗さの中でも短い波長成分が、接合界面の密着にはより大きな影響を持つ。

このような考えはTongによりさらに進められ、図4-2のようなモデルを用いて2つの場合に分類し、接合界面に表面粗さに起因するギャップがある場合の密着達成

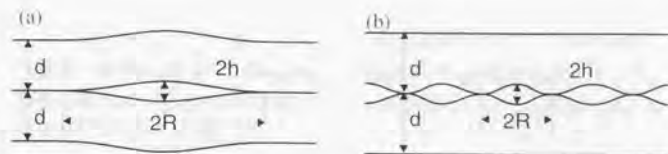


図4-2 接合界面での密着達成の解析用の表面間のギャップのモデル^(26,27)。
 Fig. 4-2 Models for the gaps between two mated surfaces used in the analysis of the intimate contact achievement at the interface.

条件を、次のように求めた^(26,27)、弾性変形のエネルギーと接合による結合エネルギーとの比較から、

$R > 2d$ の場合 (図 4-2(a)),

$$h < R^2 \sqrt{\frac{\gamma}{1.2Ed^3}}$$

$R < 2d$ の場合 (図 4-2(b)),

$$h < 2.6 \sqrt{\frac{R\gamma}{E}}$$

ここで、 E はヤング率、 γ は表面エネルギー（正確には一方の表面あたりの接合界面での結合エネルギー $\Delta\gamma$ ）である、このうち $R > 2d$ の領域については、ウェハ厚さとも関連するので次節でまとめて述べる。また、いずれの場合も、許容表面粗さに相当する h は、その波長成分に相当する R により変化することがわかる。

このような表面粗さの波長成分までを考慮した実験的な検討例として、Roberdsらの報告があげられる⁽²⁸⁾。彼らは、表面粗さの異なる試料を用意し、原子間力顕微鏡により測定した表面粗さのパワースペクトルと接合結果とを比較することにより、接合に必要とされる表面粗さの条件をパワースペクトルの面から実験的に決定した。しかしながら、測定されたパワースペクトルの波長依存性については、ほぼすべての試料で同じ傾向を示したため、接合結果への影響については表面粗さのみにより整理した場合との違いは見られず、波長成分による影響の違いについては実験的な裏付けを得るには至っていない。また、Berghらは表面粗さの接合への影響の検討の中で、表面形状のフーリエ変換を利用して、空間周波数成分の接合への影響について検討を行っている。この場合も表面粗さのみで整理した場合と空間周波数成分を考慮した場合の違いは確認されず、また波長成分の影響については直感的・定性的な議論にとどまっており、定量的な検討には至っていない^(24,29)。

表面粗さと接合性に関しては、Guiらにより別の解析法が提案されている^(30,31)。彼らはCVD-SiO₂など、表面粗さのためにウェハ接合が困難な試料でも、表面をCMP

(Chemical Mechanical Polishing)を用いて研磨し、表面粗さをRrmsで0.5 nm以下にすれば接合が可能となることを報告している。その解析の中で、平面と微小な曲率半径を持つ球面の接触に関する、Derjagin⁽³²⁾、Maugis⁽³³⁾らの理論を用いて、ウェハ接合における表面間力による接合の達成と表面粗さの関係について検討した。彼らは表面粗さを表すパラメーターとして

$$\theta = \frac{E}{\gamma(1-\nu^2)} \sqrt{\frac{\sigma^3}{R}}$$

を導入した。ここで、 E は材料のヤング率、 ν はポアソン比、 γ は表面エネルギー（これも正確には片方の表面あたりの接合界面での結合エネルギー $\Delta\gamma$ ）であり、 σ は表面形状の高さ分布の標準偏差、 R は表面の凸部の曲率半径である（図4-2の R とは異なることに注意）。解析の結果から、 $\theta < 1$ であれば表面間力によりほぼ全面で接合可能、 $1 < \theta < 12$ の場合は部分的に接合、 $12 < \theta$ はほとんど接合不可能とした。この結果と実験結果との比較を行い、 $\theta < 1$ の場合と $12 < \theta$ の場合については、解析と実験結果の一致が得られた。しかしながら、実験においてはパラメーター θ を連続的に変えることは困難なため、 $1 < \theta < 12$ の領域については全く検討がなされておらず、実験結果との比較としては定性的な検討にとどまっている。

一方、Tongらは図4-2に示されるよりもさらに波長の短い領域について、表面粗さの影響を検討した。この領域では、図4-3に示すように、親水性表面の間のウェハ接合において、表面間に水分子による架橋が成立し、これにより表面粗さに起因するギャップが補償されると考えた⁽³⁴⁾。彼らは、水分子の架橋長さに関する文献などから、接合に必要な表面粗さとして、 R_{max} で1 nm程度を提案している。また、Horiuchiらは、セラミックスの焼結現象などからの類推から、接合界面の拡散現象について検討している。ここでも、常温での貼り合わせは、水を媒介とした水酸基

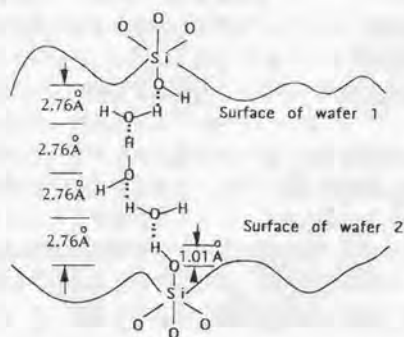


図4-3 水分子の架橋による表面間の結合⁽³⁴⁾。

Fig. 4-3 Bonding by the bridging of H_2O molecules.

間の水素結合でなされると考えられているが、熱処理の間に接合界面（またはギャップの部分の表面）で原子拡散が起こることにより、接合界面で水分子に代わりSiの原子間の接合が形成されると考えた。熱処理にともなうウェハ表面形状の変化をSTMにより測定することや、微細加工により溝を形成した試料を接合し意図的に未接合部を形成して、原子拡散による形状の変化を測定することにより、界面での原子拡散についての実験的検証を行った。このことは、図4-2の $R < 2d$ で表される領域の中でもさらに波長の短い成分については、弾性変形の寄与ばかりではなく、原子拡散についても考察が必要であることを示している。

4.1.2.2 ウェハ表面の平面度とウェハ厚さの影響

ウェハの表面粗さの長周期成分については、粗さよりもむしろ平面度と呼んだ方が適切と考えられるが、前節でも一部ふれたようにTongらにより解析がなされた^(26,27)。図4-2(a)において接合のための条件式、

$$h < R^2 \sqrt{\frac{\gamma}{1.2Ed^3}}$$

からわかるように、平面度の影響はその波長とともにウェハの厚さにも影響され、試料厚さの増大とともに接合が困難になる。Tongらは、厚さの異なるウェハをいくつか用意し、フォトリソグラフィにより人工的に長波長の粗さに相当する周期的な段差を作製し、接合実験を行っている。ウェハ厚さ、段差の周期および段差の高さを変えて接合実験を行った結果は、上記の条件式からの予測とよく一致することが確認されており、表面性状が同じであればウェハ厚さが大きい方が接合が困難であるとしている。

4.1.3 表面活性化法における試料表面粗さの影響

このように、従来のウェハ接合における接合強度とウェハの表面粗さの関係の中でも、図4-2で $R > 2d$ で表される長波長の成分については、理論解析と実験の間である程度の対応が得られている。しかしながら、それよりも短周期の粗さについては、原子拡散や、水分子による架橋などが関係するため、状況は非常に複雑になり実験結果と理論解析の対応は、定性的にしか得られていない。

一方、表面活性化法によるウェハ常温接合では、接合界面にはそのような水分子は介在せず、また常温での接合であるため、原子拡散の影響についてもある程度以上の領域ではかなり小さくなると考えられる。このようなことから、表面活性化法では、接合における表面粗さの影響についての現象は、かなり単純化されることが期待できる。本章では、このような考えから、波長成分が数十nm以上の表面粗さの接合への影響について、実験と解析的手法の両面から検討を行う。

4.2 接合時の荷重の影響

第3章の実験においては、真空中で2つの試料を接合する際には、それらを確実

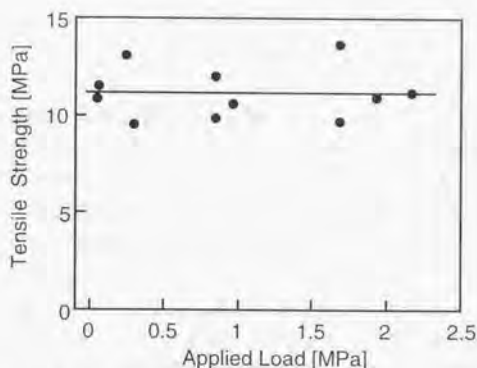


図4-4 接合時の負荷荷重の接合強度への影響。

Fig. 4-4 Relation between the bonding strength and the load applied when the two specimens were mated.

に接触させるため約1 MPaの荷重を負荷していた。ここでは、この接合時の荷重を変化させて、その接合強度への影響を検討した。なお、荷重の測定は大気中に設置したロードセルにより行っているため、真空チャンパー内の負圧による測定値への影響を補正した後でも、試料移動に伴いベローズのバネ定数による誤差が発生する。このため測定可能な荷重の最低値には制限があり、荷重範囲は0.2～120 kgf (0.025～15 MPa)とした。また、Ar高速原子ビームによる表面エッチング時間は、3.3.2節の結果より、60 sとした。

図4-4に、接合時に試料に負荷した荷重と接合強度の関係を示す。これからわかるように、荷重の負荷は接合強度にはほとんど影響しない。図中には接合の荷重が最大2.2 MPaまでの結果を示しているが、15 MPaまで荷重を増加させても、接合強度には変化がみられない。また、強度測定後の破断面はいずれの場合も主に母材内部からの破断となっており、このことから大きな接合強度が得られていることが確認されている。

図4-4に示した接合時の荷重は、同じく表面活性化法により金属材料を接合した場合に比べて非常に小さい。金属材料の接合では、基本的に金属の降伏応力程度の荷重の負荷が必要であり、その大きさは100 MPaを上回っていた⁴⁴⁾。また、接合強度が荷重により大きく変化することから、接合界面での密着は外的な荷重による金属材料の塑性変形により達成されると考えられている。これに対し、表面活性化法によるSiウエハの接合においては、Siウエハの塑性変形が期待できないことや上記の接合結果などから、接合界面での密着の達成は外的な荷重による塑性変形によるものではないと考えられる。さらに、最小荷重200 gf (0.025 MPa)まで荷重を低下

させた場合でも接合強度には影響がないことから、従来のウェハ接合と同様に、接合界面の密着には表面間の引力が主要な役割を果たしていることが予想される。

4. 3 試料表面粗さの接合強度への影響

4. 2節で述べたような表面間引力による接合の達成には、従来のウェハ接合と同様に、試料の表面粗さが大きな影響を持つものと予想される。ここでは、Arビームエッチングによる試料表面粗さの変化を測定し、それを利用して表面粗さの接合強度への影響について検討を行う。

4.3.1 長時間のArビームエッチングによる表面粗さの変化

Arなどのビームによるスパッタエッチングに伴い、試料の表面粗さが増大することは、これまでもしばしば指摘されてきた¹⁶⁻²⁰⁾。図4-5は、本研究で使用したAr高速原子ビーム源により表面をエッチングした場合の、エッチング時間及びエッチング量と、表面粗さの関係を示したものである。このときのArビーム照射条件は、表3-1に示したものを使用している。なお、表面粗さの測定には、原子間力顕微鏡(SPI 3600, セイコー電子工業)を使用した。

図4-5からわかるように、試料の表面粗さはArビームエッチングに伴い増加する。また、図4-6には60 s, 1800 s, 3600 sのエッチング後のSiウェハ表面の原子間力顕微鏡による像を示すが、これからも表面粗さが増加している様子がわかる。なお、60 sのエッチング後の試料も0.3 nm程度の粗さを有しているが、これはArビーム

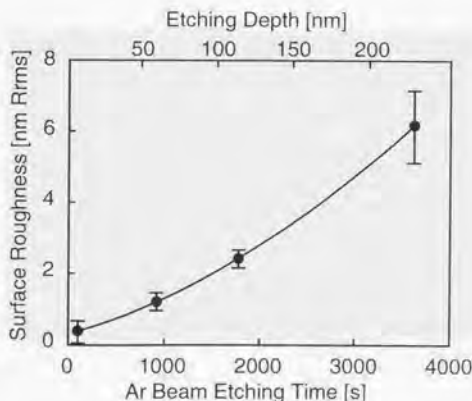


図4-5 Ar高速原子ビームスパッタエッチングに伴うSiウェハの表面粗さの変化。

Fig. 4-5 Increase of the surface roughness of the Si specimens caused during the sputter etching by the Ar fast atom beam.

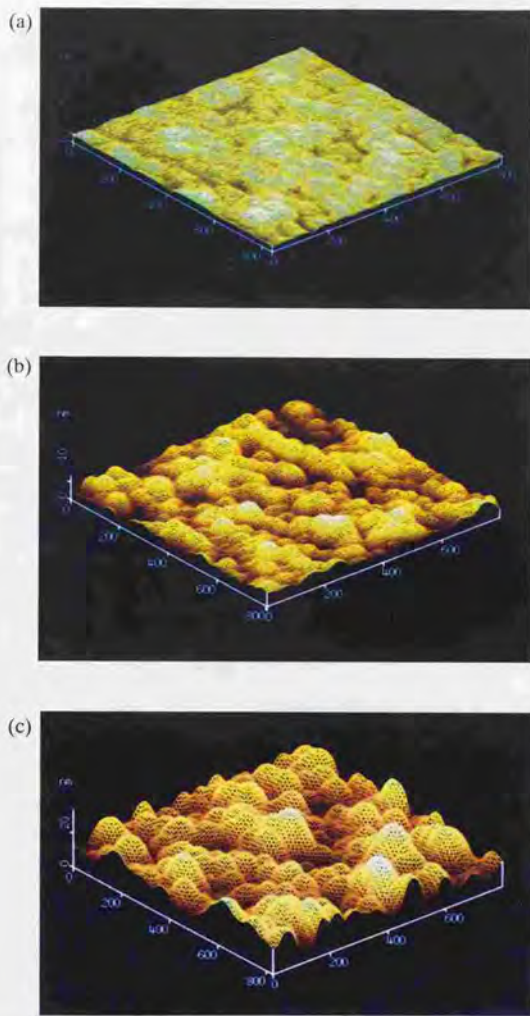


図4-6 (a) 60 s, (b) 1800 s, (c) 3600 s の Ar ビームエッチング後の Si ウェハー表面の原子間力顕微鏡像.

Fig. 4-6 Atomic force microscope images of the Si surfaces after Ar beam etchings for (a) 60 s, (b) 1800 s, and (c) 3600 s.

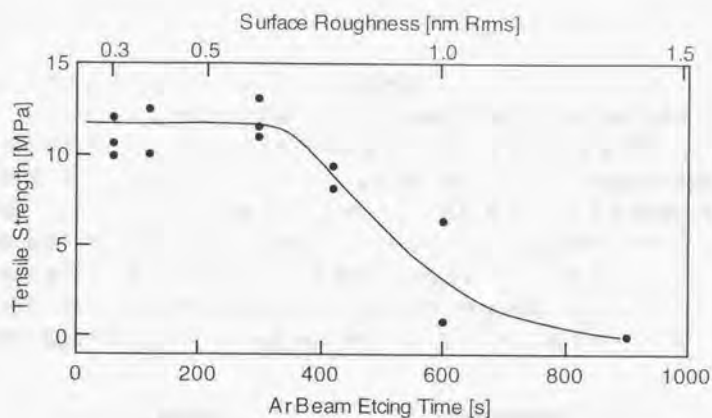


図4-7 Arビームによる長時間のエッチングの接合強度への影響。

Fig. 4-7 Effects of the long time etching by Ar fast atom beam on the bonding strength.

エッチングによるもののほかに、試料の洗浄過程での表面粗さの増大も影響していると考えられる⁹⁾。

4.3.2 表面粗さの接合強度への影響

長時間のエッチングを行った場合のエッチング時間および表面粗さの接合強度への影響を、図4-7に示す。図中に示した表面粗さは、図4-5の結果から内挿したものである。3.3.2で述べたように、60sのエッチングで表面の吸着層や汚染物質は除去され、接合強度は最大値に達する。その後、さらにエッチング時間を増加させると、300s程度まではほぼ同じ接合強度を示すが、その後は次第に接合強度が低下する。エッチング時間が600sに達すると、接合強度は最大値の半分以下に低下するとともに、ばらつきも大きくなる。このときの表面粗さはRmsで1nm程度であると推定される。また、900s程度のエッチングにより、接合はほとんど不可能となる。この結果において興味深いのは、300s程度までのエッチングで、表面粗さは次第に増加しているはずであるが、接合強度には変化がほとんどみられない点である。このことから、このときの表面粗さ約0.6nm Rmsを境として、接合達成のメカニズムの上で何らかの変化が起こっていることが予想される。

4.4 表面粗さと接合界面での接合欠陥

接合においては強度そのものに加え、接合界面にボイドなどの接合欠陥が無いことも重要である。表面粗さの増大は、このような接合部での欠陥生成の原因にもな

ると考えられる。ここでは、これら接合界面の欠陥について検討を行う。

4.4.1 赤外線透過法による接合界面の欠陥検出.

シリコンウェハは可視光は透過しないが赤外線は透過するため、接合界面に未接合部があると、光の干渉による像が赤外線カメラにより観察される⁽⁴⁰⁻⁴²⁾。この観察は簡便であるが、未接合部のギャップが赤外線の波長に比べ小さい場合には検出が困難になるため、注意が必要である。図4-8に、表面活性化法による接合体の赤外線透過像を示す。図4-8(a)は、60 sのArビームエッチング後に接合したもので、表面吸着層などの除去が十分なされ、表面粗さの増大も少ないと考えられる条件での接合体である。この場合、接合界面は一様であり、未接合部の存在を示すむらや干渉縞は観察されない。一方、同図(b)の600 sのArビームによるエッチング後に接合

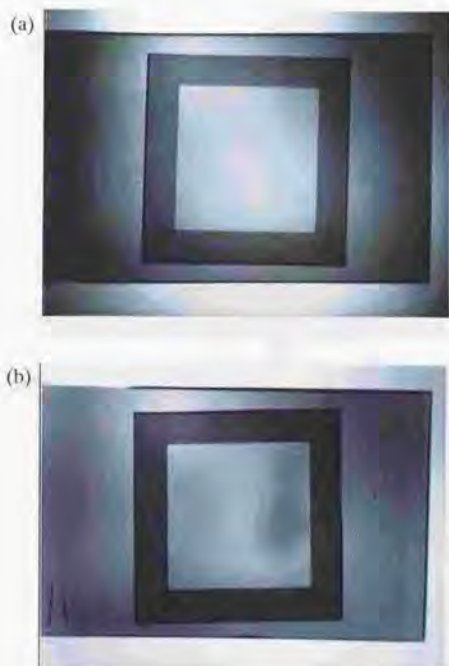


図4-8 表面活性化法によるSi/Si接合体の赤外線透過像。Arビームによるエッチング時間60 s (a)、および600 s (b)。

Fig. 4-8 Infrared transmission images of the Si/Si bonding specimens prepared by Ar beam etching for 60 s (a) and 600 s (b).

した試料では、接合部の左側に黒いむらのようにになっている部分が観察され、接合欠陥の存在が予想される。このことから、適切なArビームによるエッチング条件で接合を行った場合には、接合界面にはマクロなポイドなどの欠陥は存在しない。これに対し、過剰なArビームエッチングにより表面粗さが増大すると、赤外線透過法でも検出できるような大きなポイドが発生し、このことから表面粗さは接合面での密着に大きく影響することがわかる。

4.4.2 ダイシングによる接合欠陥の検出

赤外線透過法による観察では、赤外線の波長との関係から、未接合部のギャップが小さい場合にはその検出が困難である⁽⁴²⁾。一方、ウェハ接合にみられる未接合部などの欠陥では、ギャップが小さい場合でも欠陥の直径はそれに比べかなり大きくなる⁽²⁷⁾。このときの未接合部の直径は、表面間の結合エネルギーにも依存するが、

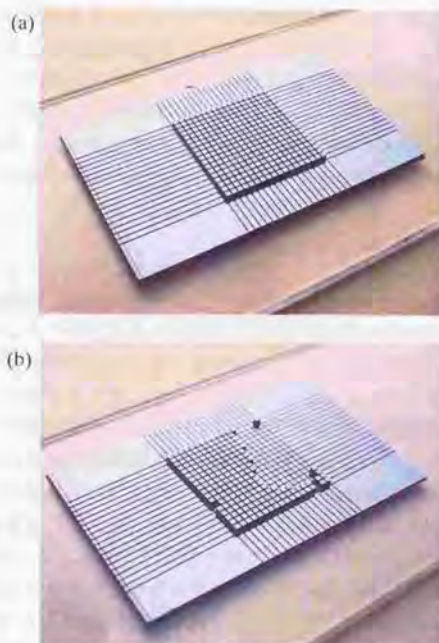


図4-9 500 μm 間隔でダイシングソーにより切断した、表面活性化法によるSiの接合体。(a) Arビーム照射時間60 s。(b) Arビーム照射時間600 s。

Fig. 4-9 The Si/Si bonding specimens after cutting by a dicing saw into small pieces of 500 x 500 μm . Ar beam etching time before bonding was (a) 60 s and (b) 600 s.

ウェハの厚さを500 μm として計算すると、ギャップの最大値が0.2 μm であっても0.5~1mm程度となる。このため、試料をダイシングソーにより切断し、切断された小片の剥離から切断の評価をすることにより、ボイドの検出が可能と考えられる。この方法では、切断の際に試料にある程度の負荷がかかるため、定性的な強度の評価も同時に行える。

図4-9は図4-8の試料をダイシングソーにより、500 μm 角に切断したものである。図4-9(a)の、60sのArビームエッチングにより接合した試料では、接合界面からの剥離は全く観測されず、このことから界面には未接合部などはないことが確認された。一方、図4-9(b)の600sのArビームエッチングにより接合した試料では、接合部からの剥離が多くみられる。これらの剥離は、図4-8(b)で黒いむらとして観察された部分に対応しているが、より広い部分から起こっており、未接合部のギャップの狭い部分の検出は、赤外線顕微鏡では困難であることを裏付ける結果となった。また、図4-9(b)では大きな剥離領域の逆側にも、一部剥離がみられる部分が存在する。赤外線透過観察ではこの部分には何も観察されておらず、このことから切断による方法が、接合界面の欠陥検出において有力な手段となることがわかる。

以上のように、ダイシングソーによる切断法によっても、Arビームによるエッチング条件が適切であれば、表面活性化法によりボイドなどの欠陥のない均一な接合界面が常温で形成されることが確認された。また同時に、表面粗さが増大することにより接合界面には未接合部分が発生し、表面粗さが接合に大きな影響を持つことが示された。

4.4.3 断面エッチング法による接合欠陥の検出

図4-10は、Si/Si接合体を接合界面と直交する(100)面で切断し、その断面をKOH水溶液によりエッチングしたものである。これは、接合界面の微小な未接合部を検出するための手法で⁽⁴⁾、未接合部で優先的にエッチングが進行することにより、未接合部が幅の広い溝としてはっきり観察出来るようになる。図4-10(a)の60sのArビームエッチング後に接合した試料では、90 $^{\circ}\text{C}$ のKOH水溶液により5分程度のエッチングを行っているが、接合界面は一本の直線として観察されるのみである。接合体を接合界面に垂直に棒状に15本程度切り出し、接合界面の長さにして100mm以上にわたって観察を行ったが、ボイドの存在を表す溝などは観察されなかった。一方、300sのArビームエッチングにより接合した試料では、一部に同図(b)のような未接合部の存在によるエッチングの促進と、幅の広い溝の形成が観察された。このことから、エッチング量の増加とそれに伴う表面粗さの増大によりミクロにも、未接合部などの欠陥の増大が起こっていることが確認できる。また、600sのエッチングを行った試料では、切断時またはKOHによるエッチングの際に、接合界面から剥離してしまい、エッチング後の断面観察は不可能であった。これは、この方法が微小な未接合部であっても優先的にエッチングするためであると考えられる。

また、図4-11に示すように、接合されている部分においても、表面粗さの増加に

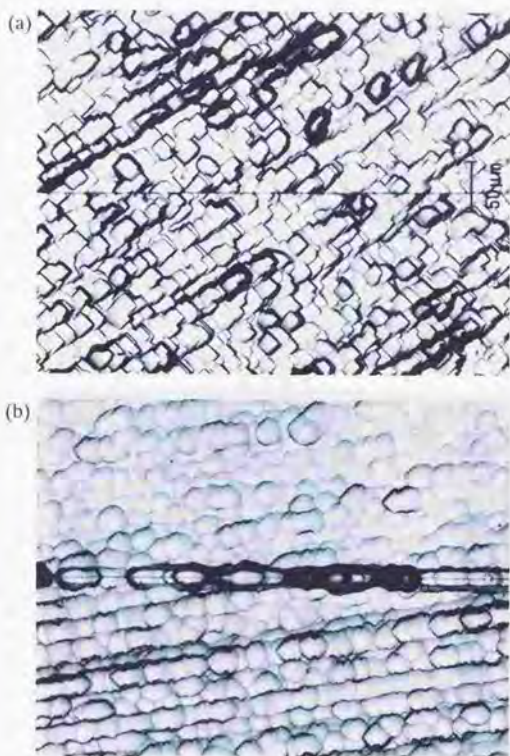


図4-10 表面活性化法による Si/Si 接合界面の KOH エッチング後の断面、
接合時の Ar ビームエッチング時間 60 s (a), 300 s (b).

Fig. 4-10 Cross-sectional view of the Si/Si bonding after etching by KOH solution.
The specimens were bonded after Ar beam etching for 60 s (a), and 300 s (b).

伴う変化が接合界面近傍に観察された。なお、ここではエッチング前の表面に研磨仕上げを行ったため、エッチング後の表面の様子も図4-10とは異なるものとなっている。60 s の Ar ビームエッチング後に接合した試料では、KOH 水溶液によるエッチング後の界面は、高倍率の観察によっても図4-11(a)のように細い線状に見えるだけである。一方、300 s の Ar ビームエッチングにより表面粗さの増大した後接合された試料では、同図(b)のように接合界面部分で局所的なエッチングの促進によると思われる、不均一な幅の溝の形成が観察される。これは、図4-10(b)にみられる未接合部における幅広のエッチング溝の形成とは明らかに異なるものである。

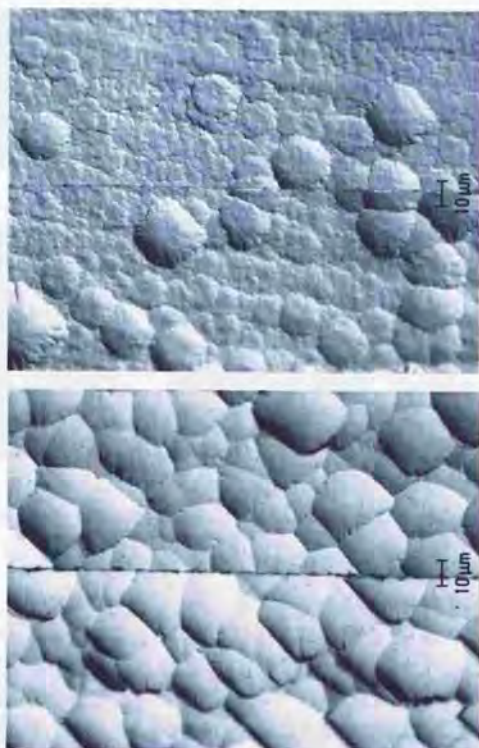


図 4-11 表面活性化法による Si/Si 接合界面の KOH エッチング後の高倍率像。
接合時の Ar ビームエッチング時間 60 s (a), 300 s (b)。

Fig. 4-11 Magnified cross-sectional images of the Si/Si bonding after etching by KOH solution. The specimens were bonded after Ar beam etching for 60 s (a), and 300 s (b).

4.4.4 透過電子顕微鏡による接合界面の断面観察

300 s の Ar ビームエッチングにより接合した Si/Si 接合体の界面を、透過電子顕微鏡により観察した。透過電子顕微鏡観察については第 5 章にて詳しく述べる予定であるので、ここでは接合部の欠陥および残留応力に関連した部分のみを説明する。透過電子顕微鏡観察では試料を $1\mu\text{m}$ 以下まで薄片化する必要があるが、その際試料の破壊はほとんど観察されなかった。図 4-12 は、接合界面の比較的低倍率での観察結果で、接合界面の近傍には楕円状のコントラストが観察される。このコントラストは、接合界面に垂直な(400)面による電子線回折を励起したときに、もっともはっ

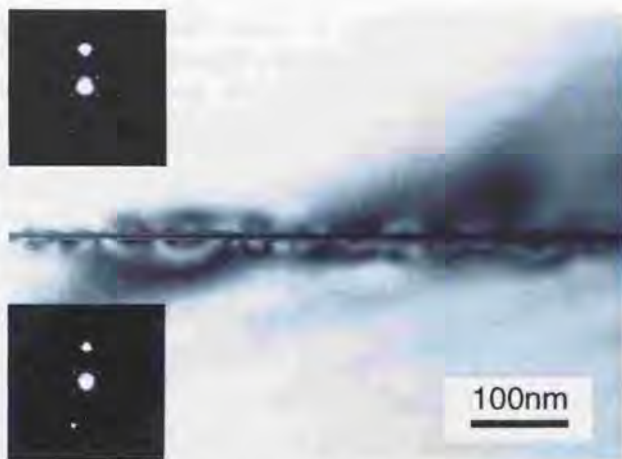


図4-12 300 s の Ar ビームエッチング後に接合した Si/Si 界面の透過電子顕微鏡像。
Fig. 4-12 A TEM image of the Si/Si interface bonded after the Ar beam etching for 300 s.

きりと観察される。このことから、接合界面の近傍には接合界面と垂直方向の歪みが存在するものと考えられる。このような歪みの存在は、KOH 水溶液によるエッチングなどを促進する可能性があり、図4-11(b)にみられた接合界面近傍での不均一なエッチングの原因となっている可能性がある。しかしながら、このような歪みの存在にも関わらず、接合界面からの剥離は透過電子顕微鏡観察においては、全く観察されなかった。図4-10(b)に示した未接合部及びそれに伴う接合界面での溝の形成も、この試料の接合部全体からみればごく一部であり、300 s の Ar ビームエッチングを行った試料においてもかなり強固な接合が得られていると考えられる。

以上、いくつかの方法により、接合界面でのポイドや未接合部などの様々な大きさの欠陥について、検討を行った。これらの結果から、表面活性化法による Si/Si の直接接合では、接合される表面の粗さの増大を抑えることにより、ポイドなどのない均一な界面が得られることが確認できた。一方で、試料の表面粗さの増大は、接合強度とともに接合界面の欠陥の生成にも大きな影響を持つことも確認された。

4. 5 接合達成のための表面粗さの必要条件に関する考察

以上の実験結果からわかるように、Ar ビームエッチングを用いた表面活性化法による常温ウエハ接合においては、接合時の試料への荷重の負荷は重要ではない。このことから、従来のウエハ接合法と同様に、図4-1(b)に示したような表面間引力による接合界面での密着の達成が期待される。その場合、試料の表面粗さが非常に大きな影響を持つことが予測されるが、これは本章で得られた結果とよく一致してい

る。表面活性化による常温接合においても、試料の表面粗さは接合強度および接合界面での欠陥の生成に大きな影響を持っている。本節では、接合の達成のために必要な表面粗さの条件について、接合界面近傍での局所的な弾性変形に必要なエネルギーと、接合の形成に伴う接合界面での原子間結合エネルギーとを比較することにより解析を行う。

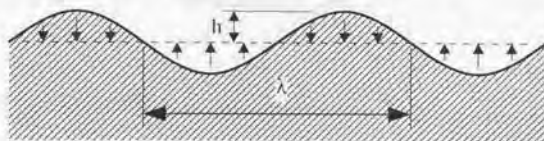
接合界面での密着の達成に伴う弾性エネルギーの計算には、高橋らにより提案された方法を応用して使用する^{14,15)}。まず表面の形状を一次元の正弦波曲面で近似する。計算に使用するモデルを、図4-13に示す。なお、計算上の都合から、ここで用いたパラメーターは図4-2で用いていたものとは定義が異なっている。図4-13(a)の空間波長 λ 、振幅 h の正弦波状の表面

$$z(x) = h \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad [1]$$

を、図のように平面に変形することを考える。 $h \ll \lambda$ を仮定すると、このとき必要となる分布応力は¹⁶⁾、

$$s(x) = \frac{\pi E}{(1-\nu^2)\lambda} h \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad [2]$$

(a) $z(x) = h \sin(2\pi x/\lambda)$



(b)

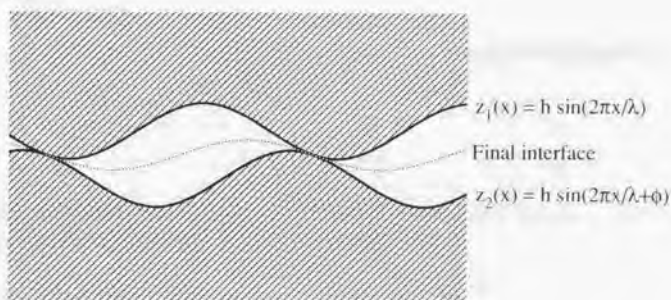


図4-13 解析に用いた一次元の正弦波状の表面形状。

Fig. 4-13 The one-dimensional sinusoidal surface profile model for the theoretical calculations.

で表される。ここで

E : ヤング率

ν : ポアソン比

である。この変形による、単位面積当たりの弾性エネルギーは、

$$u_e = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \frac{1}{2} s(x) z(x) dx = \frac{\pi E}{4(1-\nu^2)} \frac{h^2}{\lambda} \quad [3]$$

で表される。これを、図4-13(b)に示すような、位相差 ϕ を持つ2つの正弦波状の表面の接触の問題に拡張すると、密着の達成に必要となるそれぞれの表面の変形量は、

$$z_j(x) = h \sin \frac{\phi}{2} \cos \left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \frac{\phi}{2} \right) \quad [4]$$

となる。2つの正弦波形状の表面間の位相差が、0から 2π の間でランダムであるとすると、単位面積当たりの平均の弾性変形エネルギーは、

$$u_{\text{av}} = \frac{\pi E}{8(1-\nu^2)} \frac{h^2}{\lambda} \quad [5]$$

で表される。

接合界面で表面間の密着が達成されるためには、この弾性変形エネルギーが、接合界面での結形成成エネルギー（凝着仕事） W_A よりも小さくなくてはならない。すなわち、

$$2u_{\text{av}} \leq W_A \quad [6]$$

が必要となる。図4-12の表面形状の rms 粗さは

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda z(x)^2 dx} = \frac{h}{\sqrt{2}} \quad [7]$$

となり、これと[5]式を用いて[6]式を書き換えると、密着達成のための条件は

$$\frac{R_{\text{rms}}^2}{\lambda} \leq \frac{2(1-\nu^2)}{\pi E} W_A \quad [8]$$

となる。

実際の表面形状は単一の波長成分の正弦波形状で表されることはなく、様々な波長・方向の成分を含んでいる。そのような表面は

$$z(x,y) = \sum h_i \sin \left(\frac{2\pi x}{\lambda_{x_i}} + \frac{2\pi y}{\lambda_{y_i}} \right) \quad [9]$$

で表される。ここで λ_{x_i} は正弦波成分のx方向の波長、 λ_{y_i} はy方向の波長である。このとき接合達成のための条件は、

$$\sum \frac{h_i^2}{\lambda_i} \leq \frac{4(1-\nu^2)}{\pi E} W_3 \left(\frac{1}{\lambda_i^2} = \frac{1}{\lambda_{i1}^2} + \frac{1}{\lambda_{i2}^2} \right) \quad [10]$$

となる。またこのとき、表面のrms粗さは、

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\sum \frac{h_i^2}{2}} \quad [11]$$

と表される。[10]式と[11]式からわかるように、接合達成のための条件を、rms粗さのみから判断することは不可能であり、表面形状の波長成分に関する情報が必要となる。ここでは実験結果との比較を行うため、表面粗さに関してはいくつかの波長成分を仮定し、それぞれの単一波長の正弦波形状について、[8]式を用いて接合達成条件を検討する。

Siウェハ表面粗さの波長成分については、これまでにいくつかの報告がある。化学薬品による洗浄処理後の表面には、部分的な酸化膜の成長に伴い、50 nm程度の波長を持つ凹凸が表面に認められている⁽¹⁰⁾。Arビームによるエッチングでは、初期の表面の凹凸は次第に成長することが指摘されている⁽¹⁷⁾。これと、図4-6のSi表面の原子間力顕微鏡像にみられる表面の凹凸や、図4-12の透過電子顕微鏡像にみられた接合界面のひずみの像の波長を比較してみると、それらはともに数十nmのオーダーとなりよく一致している。スパッタエッチングの素過程は、一つ一つのイオン(原子)の衝突による表面原子とのエネルギー交換と、エネルギーを得た原子の表面からの脱利という原子レベルの現象であり、数十nmよりも小さな波長成分を持つ表面の凹凸の成長も考えられる。しかし、イオンの入射による原子の表面拡散の促進により、表面エネルギーを減少させる方向すなわち凹凸を無くす方向の原子移動が起こり、数十nm程度以下の表面の凹凸は減少する^(18,19)といわれており、上記の測定結果とは矛盾しない。このようなことから、ここでは表面形状の波長成分として50 nm程度の場合について考察を行う。

[8]式による接合達成条件の検討では、もう一つ接合界面での結合エネルギーの値が必要である。同種材料の接合では理想的には、表面エネルギーを γ として、

$$W_3 = 2\gamma \quad [12]$$

が期待される。表面エネルギーについては実験的測定^(20,24)、または理論計算^(25,26)により、多数の報告がなされている。それらの数値は報告によりばらつきがあるが、ここではSiの(100)の表面エネルギーとして比較的多数の報告で一致が見られる、

$$\gamma = 2.5 \text{ [J/m}^2\text{]}$$

を用いることとする。ただし、表面エネルギーの値は、表面の原子配列の再構成などによって変化すること、および本研究で用いたArビームによる表面エッチングでも表面層に欠陥が導入されると考えられる(第5章にて検討を行う)ことから、解析結果の解釈には注意が必要である。

Siのヤング率およびポアソン比として

$$E = 1.30 \times 10^{11} \text{ [Pa]}$$

$$\nu = 0.27$$

を用い、いくつかの波長成分を仮定して、式[8]から接合の達成に必要となる表面粗さの許容値を求めたものを、表4-1に示す。また、表面粗さの測定値および、測定値からもとめた内挿値を、表4-2に示す。ここでは、Arビームエッチング時間の変化に伴う接合結果の違いについても示してある。表面粗さの波長成分により多少の違いはあるものの、表4-1に示した表面粗さの許容値は、表4-2で接合強度が低下し接合が困難となってくる表面粗さの値と、ほぼ同じ大きさとなっている。たとえば、表面粗さの主要な波長成分を50 nmとした場合、表面粗さの許容値は1 nm程度となる。これは、Arビームによるエッチング時間にして600 s、接合強度が最大値から大きく減少するときの表面粗さとほぼ同じである。解析に使用した表面形状のパラメーターや、表面間の結合エネルギーの値の誤差を考慮しても、実験結果と解析値はかなりよく一致していると考えられる。

従来ウェハ接合における表面粗さ、特にマイクロラフネスの影響については、4.1.2.1節で説明したようにこれまでに様々な検討がされているが、理論解析と実験

表4-1 正弦波状の表面形状を仮定した場合の接合界面での密着達成に必要となる表面粗さの許容値の計算結果

Table. 4-1 Calculated critical surface roughness for sinusoidal surface profile to achieve intimate contact by the attractive force between two surfaces.

| Wave length of surface profile [nm] | Critical surface roughness [nm Rrms] |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 25 | 0.75 |
| 50 | 1.07 |
| 100 | 1.51 |

表4-2 表面粗さの測定値および内挿値と、Arビームによるエッチング時間および接合結果との関係

Table. 4-2 Measured and interpolated surface roughness related to Ar beam etching time, and results of the bonding experiments.

| Etching time [s] | Surface roughness [nm Rrms] | Bonding |
|------------------|------------------------------|---------|
| 60 | 0.3 | Good |
| 300 | 0.6 | Good |
| 600 | 1.0 | Fair |
| 900 | 1.3 | Poor |

結果については定性的な比較が中心であった。これについては、従来のウェハ接合法ではウェハ表面間に H_2O 分子が存在し、それを介した水素結合による架橋が形成されることや、熱処理の間の原子拡散やシリコン酸化膜のクリープ変形が現象を複雑にしているためと考えられる。これに対し、今回解析を行った表面活性化法では、接合面には基本的に吸着分子などがいない状態になっており、また常温での接合であるため現象が単純化し、ある程度定量的な解析が可能になったものと考えられる。

以上により、今回提案した接合達成のモデルの有効性が確認できた。さらに今回使用したモデルにより接合のための表面粗さの条件が説明されたことは、表面活性化法によるウェハ接合においても、接合界面での密着が表面間の引力により達成されていることを示すものと考えられる。表面間力による清浄な表面間の真空中での自発的な接合の形成については、マクロな観察⁹⁾および透過電子顕微鏡による原子レベルでの観察¹⁰⁾からも報告がなされており、上記の接合形成のメカニズムを支持している。また、4.2節で述べたように、接合時の荷重は接合強度にはほとんど影響しないことも、このような接合のメカニズムから理解できる。

このことは一方で、接合界面での密着の達成には外部からの荷重の負荷を必要としないことを意味しており、本接合法の応用面で重要となる。マイクロマシニングで作製した微小な構造体の接合では、接合時の荷重や陽極接合における高電圧の印加なども、微細な構造にダメージを与える原因となることが懸念される。このことは電子回路チップの接続工程についても同様である。本接合法は、常温の接合であるとともに、接合時に外部からの荷重を必要としないという面でも、微小接合への応用において有利である。

このように、試料の表面粗さは表面活性化法による常温ウェハ接合においても非常に重要である。接合の達成には接合界面に微小なパーティクルのような異物がないことはもちろんであるが、さらに表面粗さが[8]式または[10]式で示されるような条件を満たす必要がある。本章で示したように、Arビームエッチングは常温での接合には非常に重要であるが、一方でSiウェハの表面粗さを増大させる可能性もある。良好な接合を得るためのArビームエッチング条件の設定においては、表面の吸着物などの汚染層を除去することのほか、表面粗さの増加を抑制をも考慮する必要がある。また表面粗さの影響については、本章で示したようにその波長成分が大きな意味を持つてくるため、表面粗さの測定においては、表面に垂直な方向の分解能ばかりでなく面内方向の分解能の高い、走査プローブ顕微鏡などの手段を用いることが必要である。

4. 6 まとめ

本章では、真空中での Ar ビームエッチングによる Si ウェハの表面活性化常温接合法における、接合形成のメカニズムについて検討を行い、以下のような結果を得た。

1) 表面活性化法による Si ウェハの常温接合では、接合時の荷重は接合強度にほとんど影響せず、非常に小さな荷重により母材並の接合強度が得られる。また同時に、未接合部などの欠陥のない均一な接合が常温での接合により得られる。

2) Si ウェハの表面粗さは接合に大きな影響を及ぼす。また、その影響は表面粗さの波長により変化し、波長の短い成分の方が同じ粗さでも接合が困難になる。本研究で用いた実験条件では、表面粗さの波長成分は 50 nm が中心であり、このとき表面粗さが Rms で 1 nm 程度より大きくなると、接合強度が急激に低下し接合が困難になる。

3) Ar ビーム照射は Si ウェハの表面粗さを増大させる。表面粗さの増大は接合に悪影響を与えるため、Ar ビームによる表面活性化条件の決定には、3 章で述べた表面層の除去とともに、表面粗さの増大についても考慮が必要である。

4) 表面近傍での局所的な弾性変形と、表面間の引力による接合界面での密着の達成に基づくモデルを使用し、接合達成のための表面粗さの条件を理論解析から導出した。この条件式による予測は、実験結果と定量的に一致した。ウェハ接合における表面粗さの影響について、実験結果を理論解析から定量的に説明できたのは本研究が最初である。また一方でこのことから、表面活性化法による常温ウェハ接合において、接合界面での試料表面間の密着は、活性化された表面が持つ結合力により達成されることが間接的に示された。

以上のことから、表面活性化法によるウェハ接合では、加熱を全く必要としないということに加え、接合時に荷重を負荷する必要もないことが示された。これらの特性は、接合の基礎現象の面からも非常に興味深いものであるが、同時に様々な応用に於いても本接合法に多くの優位性をもたらすものと期待される。

参考文献

- (1) 舟久保, 赤池: 超高真空中におけるAl単結晶の常温圧接に及ぼす接合面での変形の影響について, 日本金属学会誌, **46**(1982) 935.
- (2) 須賀, 宮沢, 高本: 表面活性化法によるAlおよびCu常温接合界面のTEM観察, 日本金属学会誌, **54**(1990) 713.
- (3) 高木, 高橋, 須賀, 板東: Al/SiおよびAl/Si₃N₄常温接合界面の高分解能電子顕微鏡観察, 日本金属学会誌, **55**(1991) 907.
- (4) N. Hosoda, Y. Kyogoku, and T. Suga: Effect of the surface treatment on the room-temperature bonding of Al to Si and SiO₂, J. Mater. Sci., **33**(1998) 253.
- (5) S. Sacré, T. Suga: Surface activated bonding of Al-alloys to Si₃N₄ and SiC, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., **16B**(1994) 1201.
- (6) T. Fujiwaka, and T. Suga: Room temperature bonding of solder metals to electrode materials by means of the surface activated bonding method, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., **16B**(1994) 1205.
- (7) T. Suga, F. Yuuki, N. Hosoda: A new approach to Cu-Cu direct bump bonding, Proc. 1st IEMT/IMC Symp. (1997, Microelectron. Soc. Jpn.) 146.
- (8) 細田, 赤津, Chu, 須賀: 常温接合強度へ及ぼす表面粗さの影響, Proc. 4th Symp. Microjoining and Assembly Technology in Electronics, (1998, 溶接学会) 163.
- (9) 石井, 細田, 須賀, 丹峯, 柴田: 表面活性化による常温マイクロ接合, Proc. 3rd Symp. Microjoining Assembly Technology in Electronics, (1997, 溶接学会) 107.
- (10) 矢野, 大家, 米田, 勝村: レーザーアブレーションによる窒化ケイ素と純銅の低温接合: 日本金属学会誌, **59**(1995) 89.
- (11) H. Takagi, and R. Maeda: Effects of surface morphology and chemistry on joining strength in surface activation bonding, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., **16B**(1994) 1209.
- (12) 河野: 常温接合技術と凝着性, トライボロジスト, **40**(1995) 117.
- (13) R. Udo, and A. Kohno: Bonding process of piezoelectric ceramics and metals at low temperatures, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., **16B**(1994) 1213.
- (14) 西條, 吉田, 平松: 表面清浄度と常温圧接性, 溶接学会全国大会講演概要, **48**(1991, 溶接学会) 3.
- (15) 西條, 磯部, 吉田, 好本: 表面活性化法(SAB)を適用したクラッド製造プロセスの開発, 溶接学会全国大会講演概要, **60**(1997, 溶接学会) F-11.
- (16) T. Akatsu, Doctoral Thesis, (1998, Univ. Tokyo).
- (17) 阿部, 三谷, 中里: ULSIのための貼り合わせSOI技術, 応用物理, **63**(1994) 1080.
- (18) R. Stengl, K.-Y. Ahn, and U. Gösele: Bubble-free silicon wafer bonding in a non-cleanroom environment, Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988) L2364.
- (19) K. Ljungberg, A. Söderbärg, and Y. Bäcklund: Spontaneous bonding of hydrophobic silicon surfaces, Appl. Phys. Lett., **62**(1993) 1362.
- (20) J. Haisma, B. A. C. M. Spierings, U. K. P. Biermann, and A. A. van Gorkum: Diversity

- and feasibility of direct bonding: survey of a dedicated optical technology, *Appl. Optics*, **33**(1994) 1154.
- (21) T. Abe, and J. H. Matlock : Wafer bonding technique for silicon-on-insulator technology, *Solid State Technol.*, (Nov, 1990) 39.
- (22) V. H. C. Watt, M. Moïnpour, R. W. Bower, and R. Sundararaman : Atomic force microscopy : A key to direct wafer bonding technology, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**(1995) 96.
- (23) K. Ljungberg, Y. Bäcklund, A. Söderbärg, M. Bergh, M. O. Andersson, and S. Bengtsson : The effects of HF cleaning prior to silicon wafer bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1995) 1297.
- (24) M. Bergh, S. Bengtsson, and M. O. Andersson : The influence of surface micro-roughness on bondability, *Proc. 3rd. Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1995, *Electrochem. Soc.*) 126.
- (25) W. P. Maszara, B.-L. Jiang, A. Yamada, G. A. Rozgonyi, H. Baumgart, and A. J. R. de Kock : Role of surface morphology in wafer bonding, *J. Appl. Phys.*, **69**(1991) 257.
- (26) Q.-Y. Tong, and U. Gösele : Semiconductor wafer bonding : recent developments, *Mater. Chem. Phys.*, **37**(1994) 101.
- (27) Q.-Y. Tong, and U. Gösele : Thickness considerations in direct silicon wafer bonding, *J. Electrochem. Soc.* **142**(1995) 3975.
- (28) B. E. Roberds and S. N. Farnes : An atomic force microscopy study on the roughness of silicon wafers correlated with direct wafer bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996) 2365.
- (29) M. Bergh, S. Tiensuu, N. Keskitalo, and M. Forsberg : Silicon surface for hydrophobic wafer bonding, *Proc. 4th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1995, *Electrochem. Soc.*) 87.
- (30) C. Gui, M. Elwenspoek, J. G. E. Gardeniers, and P. V. Lambeck : Present and future role of chemical mechanical polishing in wafer bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1998) 2198.
- (31) C. Gui, M. Elwenspoek, N. Tas, and J. G. E. Gardeniers : The surface adhesion parameter : a measure for wafer bondability, *Proc. 12th. Int. Workshop. Micro Electro Mech. Syst.*, (1999, *IEEE*) 290.
- (32) B. V. Deryagin, V. M. Müller, and T. P. Toporov : Effect of contact deformation on the adhesion of particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**(1975) 314.
- (33) D. Maugis : Adhesion of spheres : the JKR - DMT transition using a Dugdale model, *J. Colloid Interface Sci.*, **150**(1991) 243.
- (34) Q.-Y. Tong, T.-H. Lee, U. Gösele, M. Reiche, J. Ramm, and E. Beck : The role of surface chemistry in bonding of standard silicon wafers, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997) 384.
- (35) M. Horiuchi and S. Aoki : A mechanism of silicon wafer bonding, *Proc. 2nd Int. Symp. Semicond. Wafer Bonding*, (1993, *Electrochem. Soc.*) 48.
- (36) R. M. Feenstra, and G. S. Oehrlein : Surface morphology of oxidized and ion-etched silicon by scanning tunneling microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **47**(1985) 97.

- (37) T. D. Bestwick, M. E. Welland, and R. B. Leane : Scanning tunneling microscopy of ion etched silicon, *Vacuum*, **38**(1988) 823.
- (38) G. Carter, V. Vishnyakov, Y. V. Martynenko, and M. J. Nobes : The effects of species and target temperature on topography development on ion bombarded Si, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995) 3559.
- (39) T. Aoyama, T. Yamazaki, and T. Ito : Nonuniformities of native oxides on Si(001) surfaces formed during wet chemical cleaning, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992) 102.
- (40) 古川, 新保 : Si ウェハの直接接着技術, *応用物理*, **60**(1991) 790.
- (41) W. P. Maszara : Silicon-on-Insulator by wafer bonding : a review, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991) 341.
- (42) K. Mitani, and U. Gösele : Wafer bonding technology for silicon-on-insulator applications : a review, *J. Electron. Mater.*, **21**(1991) 669.
- (43) K. Mitani, D. Feijoo, G. Cha, and U. M. Gösele : A new evaluation method of silicon wafer bonding interfaces and bonding strength by KOH etching, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992) 969.
- (44) K. Takahashi, and T. Onzawa : Adhesion of elastic continuum and criterion for perfect contact, *Proc. 8th Int. Conf. Intergranular Interphase Boundaries Mater.*, (1996, Japan Inst. Metals) 173.
- (45) 高橋, 恩沢 : 無加熱・無加圧による超精密低エネルギー接合における支配機構と表面粗さの影響, *圧力技術* **35**(1997) 159.
- (46) K.L. Johnson : *Contact Mechanics* (1985, Cambridge Univ. Press) Chap 13, p. 398.
- (47) P. Sigmund : A mechanism of surface micro-roughening by ion bombardment, *J. Mater. Sci.*, **8**(1973) 1545.
- (48) R. M. Bradley, and J. M. E. Harper : Theory of ripple topography induced by ion bombardment, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**(1988) 2390.
- (49) T. M. Mayer, E. Chason, and A. J. Howard : Roughening instability and ion-induced viscous relaxation of SiO₂ surfaces, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994) 1633.
- (50) F. Ericson, S. Johansson, and J-Å. Scheitz : Hardness and fracture toughness of semi-conducting materials studied by indentation and erosion techniques, *Mater. Sci. Eng. A*, **105/106**(1988) 131.
- (51) C. St. John : The brittle-to-ductile transition in pre-cleaved silicon single crystals, *Philos. Mag.*, **32**(1975) 1193.
- (52) C. P. Chen, and M. H. Leipold : Fracture toughness of silicon, *Ceram. Bull.*, **59**(1980) 469.
- (53) K. Yasutake, M. Iwata, K. Yoshii, M. Umeno, and H. Kawabe : Crack healing and fracture strength of silicon crystals, *J. Mater. Sci.*, **21**(1986) 2185.
- (54) C. Messmer, and J. C. Bilello : The surface energy of Si, GaAs, and GaP, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981) 4623.

- (55) J. E. Sinclair, and B. R. Lawn : An atomic study of cracks in diamond-structure crystals, Proc. R. Soc. London Ser. A, **329**(1972) 83.
- (56) D. Conrad, K. Scheerschmidt, and U. Gösele : Molecular dynamic simulations of silicon wafer bonding, Appl. Phys. A, **62**(1996) 7.
- (57) U. Gösele, H. Stenzel, T. Martini, J. Steinkirchner, D. Conrad, and K. Scheerschmidt : Self-propagating room-temperature silicon wafer bonding in ultrahigh vacuum, Appl. Phys. Lett., **67**(1995) 3614.
- (58) T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, and N. Tanaka : Time-resolved high-resolution electron microscopy of atomic scale solid state direct bonding of gold tips, J. Electron Microsc., **46**(1997) 151.
- (59) T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, and N. Tanaka : Cross-sectional time-resolved high-resolution transmission electron microscopy of atomic-scale contact and noncontact-type scannings on gold surfaces, Phys. Rev. B, **55**(1997) R7398.
- (60) T. Kizuka, K. Hodoki, N. Tanaka, S. Deguchi, M. Naruse, and H. Takagi : Direct atomistic observation of silicon/silicon contact by time-resolved high-resolution transmission electron microscopy, Proc. 4th. Special Symp. Adv. Mater. High Tech. Mater. Åe98, (1998, Nagoya Univ. Pub) 117.

透過電子顕微鏡による Si/Si 接合界面の組織観察

5.1 概要

前章までに、Arビームエッチングを用いた表面活性化接合法により、Siウェハの常温接合が可能であることを確認し、接合強度や接合界面の欠陥などについて検討を行った。また、接合形成のメカニズムについて検討し、接合面の表面粗さが大きな影響を持っていることを示した、しかし、これまでArビームエッチングの影響としては、表面の吸着層の除去効果と、ウェハ表面粗さの増大について検討したのみで、Arビームが接合界面のミクロな組織に与える影響については検討がなされていない。また、接合のメカニズムについても、接合界面の微細組織の影響については考慮していなかった。本章では、これらを解明するため、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を用いて、Arビーム表面活性化法により作製した Si/Si 接合体の接合界面の組織観察を行う。また、これをもとにウェハの結晶方位やその他の接合条件が、接合強度に与える影響について検討する。

5.1.1 ウェハ接合法による Si/Si 接合界面の組織

従来のウェハ接合法による Si ウェハ同士の接合界面については、接合界面の電気的特性などとも関連して様々な検討がなされて来た。それらの中で、 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2$ 、 HIO_4 などの水溶液を用いて、親水化処理を施して接合した場合には、接合界面に酸化物と思われる非晶質相が観察されている⁽¹⁴⁾。それらは、図 5-1 の様に数 nm 程度の一定の厚さの層状になっているものや、接合界面に沿って島状に析出したような状態のものが報告されている。それらの、厚さや形状、および熱処理にともなう変化については、Si ウェハ中の溶存酸素濃度と関連して、検討がなされてきた。接合界面の中間相と接合条件の関係についてまとめたものを図 5-2 に示す。一般に、CZ (Czochralski) 法により単結晶として成長させた Si ウェハ中には、FZ (Float Zone) 法によるウェハに比べ多くの酸素原子が固溶している。実験結果より、CZ ウェハの接合界面には均一な厚さの酸化膜が存在し、熱処理時間を長くするに従ってその厚さは増加する。これに対し FZ ウェハの接合界面には、不連続な析出物状の非晶質相が形成される。それらは、熱処理により次第に小さくなってゆき、高温の熱処理により最終的には中間層のない直接接合界面が得られる⁽¹⁵⁾。また、親水化処理により常温で貼り合わせた熱処理前の Si/Si 界面にも、非晶質の中間層が存在することが Gösele らにより報告されている⁽¹⁴⁾。これらの実験結果と理論的解析⁽¹⁵⁾から、接合界面の非晶質層は、親水化処理の際に Si 表面に形成された酸化 (水酸化) 物層を起源とするものであると考えられている。この層は、母材中の酸素の固溶量が少ない場合には、熱処理過程で酸素や水素原子が母材中に拡散していくこ

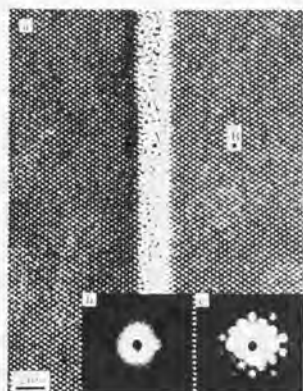


図 5-1 親水化処理による Si ウェハ接合界面の非晶質の中間層。

Fig. 5-1 An amorphous intermediate layer observed at the bonding interface of two hydrophilic Si wafers.

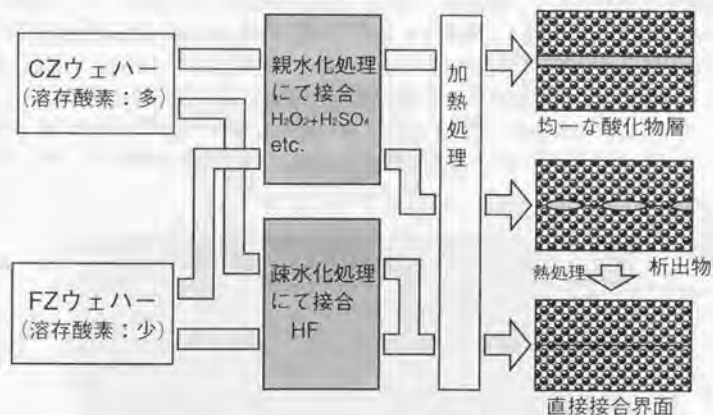


図 5-2 Si ウェハ接合条件と接合界面の構造。

Fig. 5-2 Conditions of Si wafer bonding and micro structure of the interface.

とにより次第に消滅する。一方、母材中の酸素濃度が固溶限に近い場合には、一様な厚さの酸化物層が形成され、母材中の酸素が接合界面に拡散してくることにより、熱処理中に非晶質層の厚さは増加する。なお、母材中の溶存酸素量が少ない場合でも、接合界面に結晶方位のずれがある場合には、非晶質と思われる中間層が形成さ

れることが報告されている。この中間層については結晶方位のずれを吸収するためのものと考えられており、ウエハ接合で接合界面に非晶質と思われる相が存在する場合、必ずしも酸化物とは限らないという点には注意が必要である^(14,100)。

一方、HやFにより終端された疎水性表面同士の接合界面には、このような非晶質の層状中間層は観察されず、結晶格子間の直接接合界面が得られる^(113,166)。しかしこの場合には、表面に残留するわずかな不純物により、図5-3(b)の様に格子欠陥や接合界面の乱れなどが観察される⁽¹⁷⁾。Tongらは、洗浄過程での表面への不純物の付着を防ぐため、真空中での水素プラズマ処理を利用して清浄な表面を得て、乱れない結晶格子間の直接接合界面を得ている⁽¹¹⁸⁾。また、Hobardら、およびGöseleら、Piöblらは、超高真空中でシリコンウエハを加熱することにより清浄表面を得て、それらをそのまま真空中で接合した。これにより、図5-3(a)に示すような、原子レベルでの直接接合界面が得られている^(117,19,20)。このような、疎水化処理によるSiウエハの接合界面についても図5-2にまとめて示してある。

以上の接合界面の観察においては、高分解能透過電子顕微鏡法が主に用いられ、原子レベルでの構造を中心に検討が行われているが、一方で比較的低倍の観察による接合界面の微小なボイドなどの未接合部や、接合界面の転位などの格子欠陥の観察も重要である。FarrensらおよびJuらは、透過電子顕微鏡による接合界面の断面観察から、熱処理条件と接合界面での微小なボイドの発生について検討を行った^(21,23)。一方、Sato, Tsurekawaらは、疎水性表面を接合した場合に接合界面に導入される転位を、接合界面の斜め方向から観察し、格子の不整合との関係について検討している^(113,14)。また同様の報告がPiöblらによってもされており、接合界面に垂直方向の観察から、微小な結晶方位のずれ(1.37°)を吸収するための、接合界面に螺旋転位の

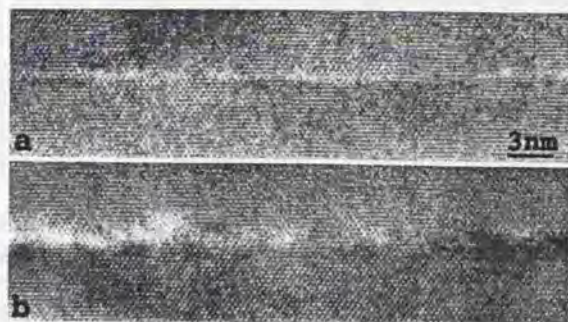


図5-3 疎水性Siウエハの接合界面の透過電子顕微鏡像⁽¹⁷⁾。(a)HF処理後真空中で加熱後接合した界面、(b)HF処理後そのまま大気中で接合した界面。

Fig. 5-3 TEM images of the bonding interface of hydrophobic Si wafers (a) bonded after a heat treatment in vacuum, and (b) bonded after HF treatment in air.

網目が存在することを確認している⁽²⁴⁾。

このように、ウェハ接合法において、接合界面の微細構造の観察には透過電子顕微鏡が多用されてきた。このことは、透過電子顕微鏡観察が、接合プロセスと微細組織の関連の検討において、非常に有効な手法であることを示している。

5.1.2 表面活性化法により常温で接合された界面の組織

Arビームエッチングによる表面活性化法で作製された接合界面の透過電子顕微鏡観察は、これまで主に金属材料同士および金属とセラミックスの接合界面に関して行われてきた。

このうち、Al、Cuなどのfcc金属では、同種試料を接合した場合には、図5-4(a)のような結晶同士の直接接合界面が得られている^(24,26)。この試料は 1×10^{-7} Pa程度の超高真空中で接合したものである。これに対し、Alのような活性な金属では、接合界面の微細構造は接合時の真空雰囲気の影響を受け、 1×10^{-4} Pa程度の真空中で接合を行うと、残留ガスの影響により図5-4(b)のような結晶格子の乱れた中間層が観察される。このような中間層は、CuやAuのような比較的不活性な金属では、同様の条件で接合した場合にも観察されていない^(24,27)。以上の結果から、表面活性化法による常温接合を超高真空雰囲気で行うことにより、fcc金属の同種材料間の接合では、結晶同士の直接接合界面が得られると考えられる。

また、佐々木らは、Sn系のハンダ材料とAlおよびCuを表面活性化法により接合し、接合界面の観察を行った⁽²⁸⁾。常温で接合されたSnとAlの接合界面には、反応層などは観察されず結晶同士の直接接合界面になっているが、SnとCuの接合では常温での接合においても反応層が観察されている。また、いずれの場合も加熱によりさらに厚い反応層が生成する。これと関連して、接合界面の電気特性の測定では、常温で接合された界面の方が加熱を用いて接合したものより電気抵抗が小さく、良好な特性を示すことが確認されている。一方、Yangらは、オーステナイト系ステンレス鋼とAlの表面活性化法による接合を行い、常温で接合した界面にも非晶質の中間層が存在すると報告している^(29,30)。さらに加熱により反応相と思われる析出物が増加し、それに伴い界面の金属間化合物層から接合体が分離することも確認している。これらのことから、表面活性化法による異種材料間の接合界面では、材料の組み合わせによっては常温でも化学反応が起こり化合物が形成されることがわかる。

一方、これらの金属とSi、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 などのセラミックスの接合界面には、ほとんどの場合非晶質層が観察される⁽³¹⁻³³⁾。これらは、厚さが比較的均一で接合界面全体にわたって存在している点で、異種金属間の接合界面に存在する反応相とは異なることから、セラミックスに起因するものであると考えられる。

また、上記の実験においては、一方の金属試料を球面状に加工し、接合時にはこれを変形させることにより、接合界面での密着を得ている。このため接合界面の近傍には、塑性変形の結果として多数の滑り線が観察される⁽²⁵⁾。一方、平面状の金属材料同士もしくは金属とセラミックスを接合した場合、接合には金属の降伏応力の

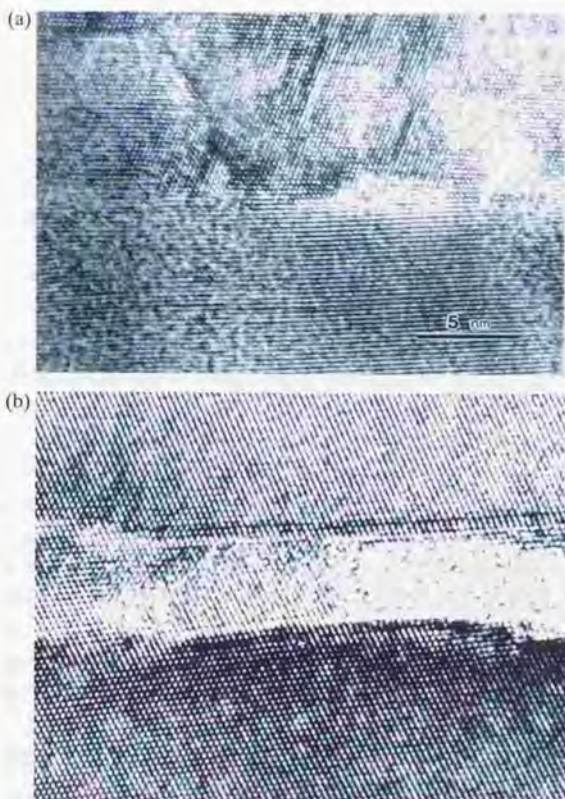


図5-4 超高真空中で表面活性化法により接合した Al/Al 界面(a), および 1×10^{-4} Pa 程度の真空中で同様に接合した Al/Al 界面の高分解能電子顕微鏡像(b).

Fig. 5-4 High resolution TEM images of Al/Al interface bonded at room temperature by the surface activation method in ultrahigh vacuum (a) and in vacuum of 1×10^{-4} Pa(b).

数倍にあたる大きな荷重が必要となる。このとき接合界面近傍には、表面粗さに起因する局所的な変形と、それによる亜粒界などが観察される。また、非常に大きな荷重を負荷しているにも関わらず、接合界面にはポイドのような微小な未接合部が観察されるなど、透過電子顕微鏡観察により接合界面の微細組織に関する様々な情報が得られている^(4,35)。

このように、表面活性化法により常温で形成された接合界面は、材料および接合時の条件によって様々な形態をとる。また、常温での接合であるため、表面間の密

着形成の際の歪みや変形などが、そのまま接合界面近傍の組織に残留する。本章では、表面活性化法により常温で接合したSiウェハの界面の透過電子顕微鏡観察を行い、接合界面の微細組織や残留応力などについて検討すると共に、それらから常温での接合形成のメカニズムについて検討を行う。

5. 2 観察用試料の作製法および観察条件

透過電子顕微鏡観察用の試料は、以下の手順で作製した。まず、接合された試料を、ダイヤモンドソーにて接合面に垂直方向に厚さ500 μm で切断し、ダイヤモンドペーストを用いて厚さ100~200 μm までラッピングにより研削する。次に、ティンブルグラインダーにより球面状のくぼみをつくりながら、もっとも薄い部分の厚さが20 μm 以下なるまで研磨する。このように研磨した試料を、外形3 mm、内径1 mm、厚さ15 μm のMo製の単孔メッシュにエポキシ系接着剤により貼り付け、イオン研磨法により仕上げた。イオン研磨装置(706K、明和商事)には、ビーム径が細かいタイプのサドルフィールド型高速原子ビーム源がとりつけられており、ビームのエネルギー約4 keV、試料表面に対するビーム入射角度20°の条件で、エッチングレートは2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度であった。また、イオン研磨中の加熱により常温で接合した試料の組織に変化が起ることをさけるため、イオン研磨は液体窒素冷却ステージを用いて試料を冷却した状態で行った。動作時のステージ温度は熱電対による測定で-120℃以下であり、これにより試料部分も0℃以下に保つことが出来る。

観察には、200 kV透過電子顕微鏡システム(JEM-2010、日本電子)を使用し、接合界面などの微小部分の分析にはこの透過電子顕微鏡に取り付けられた、エネルギー分散型X線分析装置(Voyager II、Noran Instruments)を使用した。

5. 3 常温接合界面の組織観察

本節では、接合界面のミクロな欠陥について透過電子顕微鏡により確認を行う。ウェハ接合においては、Siをはじめとしてほとんどの材料が脆性材料であり、また微小なデバイスの接合に用いられることが多いため、接合界面のポイドなどの欠陥は接合に非常に大きな影響を与える。また、Arビームエッチングを用いた表面活性化法では、常温で接合が達成できることが大きな特徴となっている。本節では、そのような常温で形成された接合界面に特有な組織について検討するとともに、従来のウェハ接合法による接合界面との違いの原因を検討するため、熱処理に伴う接合界面の構造の変化について観察を行う。

図5-5(a)は、Arビーム表面活性化法により常温で接合したSi/Si界面付近の、透過電子顕微鏡による断面観察像である。接合界面近傍には、格子歪みによるコントラストが確認されるが、ポイドなどの欠陥は観察されない。本研究では、本章のこの後の節で述べるように、様々な条件で接合した試料について、透過電子顕微鏡による観察を行ったが、十分な接合強度が得られる条件で接合した試料については、接合界面にはポイドや剥離などは全く観察されなかった。なお、長時間のArビーム照

射により表面粗さの増大した試料の接合体は、接合強度が小さいため薄片化した時点で、接合界面からほとんど剥離した。また、後述するように、Arビームによる表面活性化後、真空中の残留ガスへの露出により表面が再汚染された試料の接合体では、一部接合界面からの剥離がみられたほか、接合界面に非常に小さな未接合部と思われる部分も観察された。

図5-5(a)中に示した電子線回折パターンからわかるように、この像は接合界面を真横から観察するようにしたうえで、電子線入射方向を接合界面に含まれる $\langle 110 \rangle$ 方向から、接合面内で少しずらした条件で撮影している。こうすることにより、

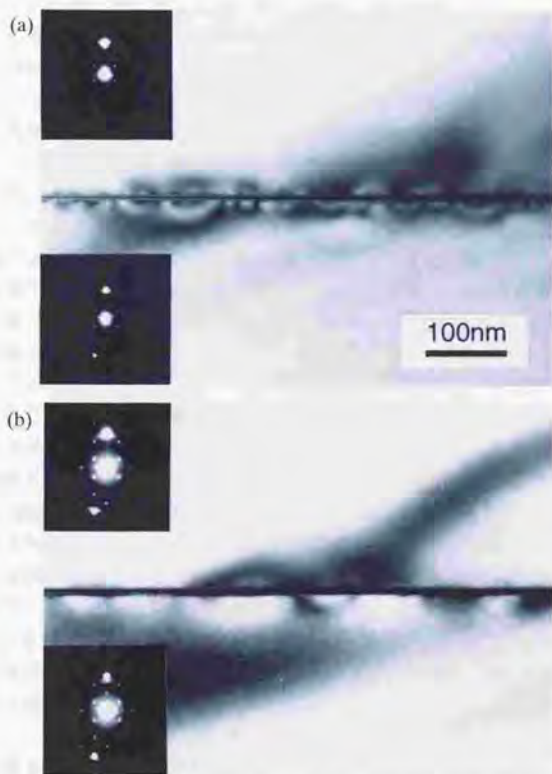


図5-5 Arビーム表面活性化法により常温で接合したSi/Si界面の透過電子顕微鏡像(a)、および400℃で2h熱処理した後の接合界面(b)。

Fig. 5-5 TEM images of the Si/Si bonding interface prepared at room temperature by Ar beam surface activation (a), and after annealing at 400 °C for 2 h.

[11]面からの回折およびそれによる多重回折を抑制しており、像のコントラストには接合界面に垂直な(400)回折が主に影響するようにしている。図5-5(a)では、接合界面の近傍に楕円状のコントラストが多数観察される。これは、4章での考察から、接合界面で2つの表面間の密着が達成される際に、表面粗さに起因する空隙を埋めるために導入された歪みによるものと考えられる。

この接合界面近傍の歪みは、低温での熱処理により容易に取り除かれた。図5-5(b)は、図5-5(a)の試料を、N₂雰囲気中で400℃にて2h熱処理したものの透過電子顕微鏡による観察像であるが、接合界面近傍の歪みによるコントラストはかなり薄くなっており、特に短い周期(波長)での歪みによるパターンはほとんど無くなっている。この歪みの回復に関しては、接合界面の微細組織の変化とも併せて検討を行うことが必要と考えられるが、歪みが低温の熱処理により容易に取り除かれることは、応用面からも好ましいことである。

このような接合界面近傍での歪みについては、これまでのウェハ接合法による接合界面の透過電子顕微鏡観察では、ほとんど報告されていない^[13,14,20]。その理由の一つとして、従来のウェハ接合法では必ず何らかの熱処理が行われていたことがあげられる。仮に常温での接合後にこのような歪みが存在したとしても、熱処理中に接合界面での結合が水素結合から共有結合やイオン結合に変化する過程で、これらの歪みが解放されてしまうと考えられるからである。また、従来のウェハ接合では2つの表面間の空隙はH₂O分子により架橋され接合するという考えもあり^[8]、これによれば従来のウェハ接合法では常温での貼り合わせ直後においても歪みは存在しないことになる。

さらにこれらとは別の理由として、電子線回折条件の違いも原因の一つになりうる。これまで、透過電子顕微鏡による接合界面の観察は、主として接合界面のミクロなボイドの確認を目的としてきたので、結晶格子の歪みによるコントラストが出にくい条件で撮影されている可能性が高い。実際、図5-5(a)に示した試料の観察においても、試料を傾けて電子線回折条件を変えることにより歪みによるコントラストはかなり変化する。また、これまでの常温で接合したSi界面の透過電子顕微鏡観察に関する報告でも、接合界面近傍に図5-5(a)のような歪みが観察されたという報告もあるが^[26]、電子線回折条件についての記述がなく、歪みの影響については不明確であった。また、常温で接合した界面でも歪みによるコントラストが全く観察されていない場合もあり^[22]、これらについては電子線回折条件の違いが原因となると考えられる。

5.4 接合界面の高分解能観察

本節では、Arビーム表面活性化法により常温で接合したSi/Si接合界面の、高分解能透過電子顕微鏡観察を行うとともに、接合条件や熱処理による微細組織の変化、および接合界面の分析などにより、Arビーム照射の影響について検討する。

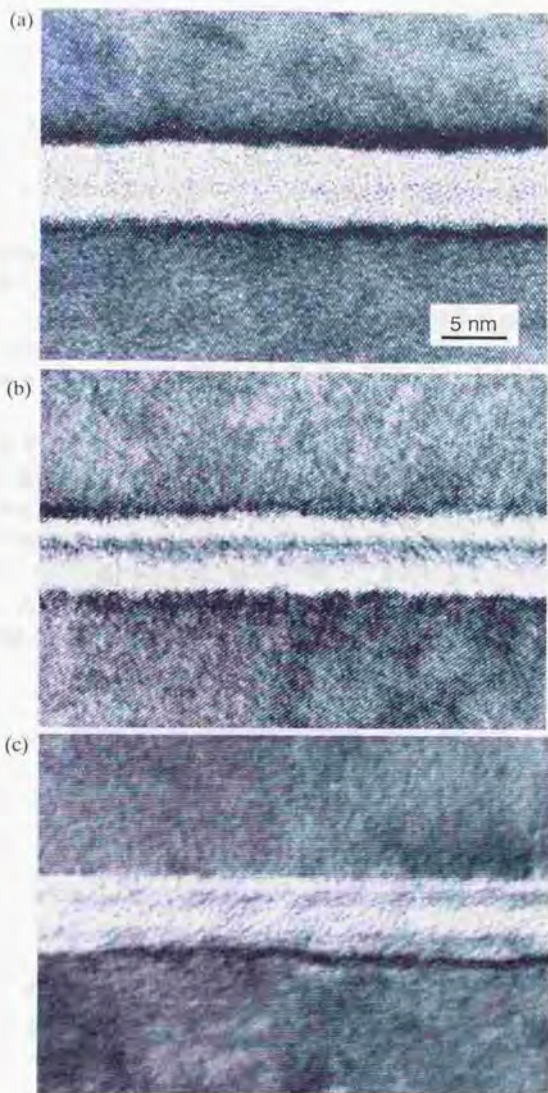


図5-6 Arビーム表面活性化法により接合された, (a) (100), (b) (110) および(c) (111) Si ウェハ同士の接合界面の高分解能透過電子顕微鏡像.

Fig. 5-6 High-resolution TEM images of the Si/Si bonding interface of (a) (100), (b) (110) and (c) (111) wafers prepared by Ar beam surface activation.

5.4.1 (100), (110), (111)ウェハの接合界面

図5-6に、(100)、(110)および(111)の各結晶方位のSiウェハ同士を、Arビーム表面活性化法により接合した場合の、接合界面の高分解能透過電子顕微鏡像を示す。接合界面には厚さ5 nm程度の中間層が観察される。この層では、結晶格子の像が消失していることから、非晶質もしくは高密度の欠陥を含む状態になっているものと考えられる。Arなどの高エネルギービームを物質表面に照射すると、これらのイオンや原子が表面から内部に打ち込まれ、Siなどの材料では表面に非晶質相が形成されることが報告されており⁽³⁷⁻⁴¹⁾、接合界面にみられる非晶質層もArビームの影響によるものと考えられる。なお、接合前の2つの表面はいずれの場合も全く同じ処理をしていることから、実際の接合界面はこの中間層の中央部分にあったと考えられるが、これらの高分解能像においてはわずかなコントラストの違いが観察されるのみで、接合界面に相当するものは判別できない。

5.4.2 残留ガスの接合界面への影響

図5-6では接合界面の非晶質の中間層は一様であり、緻密な意味での接合界面の位置はわからなくなっている。3.4節で述べたように、Arビームによる表面のエッチング後に試料表面を真空中の残留ガスに長時間露出すると、接合体の強度は低下する。このようなSi/Si接合界面の高分解能電子顕微鏡像を図5-7に示す。この試料は、Arビームによる表面エッチング後、真空チャンパー中の残留気体に3.6 ks試料表面を露出してから接合したもので、3.4.2節の結果から接合強度はArビームエツ

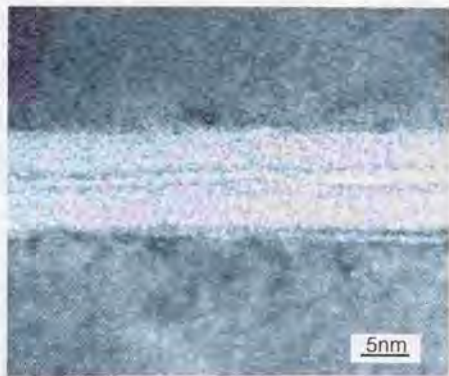


図5-7 Arビームによる表面活性化後、3.6 ks 真空中の残留気体に表面を露出してから接合した、Si/Si 界面の高分解能透過電子顕微鏡像。

Fig. 5-7 A high-resolution TEM image of the Si/Si interface bonded after exposure to the residual gas in the vacuum chamber for 3.6 ks after Ar beam etching.

チング直後に接合したものの半分程度に低下していると推測される。この場合にも、接合界面には厚さ 6 nm 程度の中間層が存在するが、図 5-6 の Ar ビームエッチング直後に接合したものと異なり、非晶質状の中間層の中央付近にさらに細い線状の像が観察される。これが、接合が行われた際の接合面であると考えられ、試料の最表面に残留気体分子による吸着層が形成されたために、このように接合後の界面に観察されるようになったと考えられる。このことは、接合強度低下は表面への残留気体の吸着と反応層の形成によるものであることの、直接の証拠となる。また、接合界面の細い線状の像は幅が広がっている部分もあり、これらの部分では接合が行われていない可能性もある。一方、図 5-6 ではこのような像は全く観察されないことから、Ar ビームエッチング直後に接合した試料では、接合界面における結合は少なくとも非晶質の中間層内部の原子間結合と同様のものであり、バルク内部での結合に近いことが推測できる。

5.4.3 熱処理による接合界面の中間層の変化

接合界面の中間層の熱処理による変化を、高分解能透過電子顕微鏡法により観察した結果を図 5-8 に示す。図 5-8(a) のように、Ar ビーム表面活性化法により常温で接合した Si/Si 界面には、厚さ 5 nm 程度の中間層が存在するが、図 5-8(b) に示すように、窒素雰囲気中 400°C で 2 h の熱処理により再結晶が進みかなり厚さが減少する。さらに、700°C で 2 h の熱処理後は、中間層は完全に再結晶化してしまう。この再結晶が起こった熱処理温度は、従来のウェハ接合法で使用されていた熱処理温度に比べかなり低い。このことは、5.3 節の接合界面近傍の歪みの解放が比較的低温で可能になっていることとも関連があると思われる。

Si 表面に打ち込まれた Ar は、600°C 程度の熱処理により表面から脱離し、非晶質層が再結晶すると報告されている^{102,45)}。これは、図 5-8 の結果とよく一致している。このことは、非晶質化した層は非常に不安定な状態にあることを示している。以上の結果より、表面活性化法による Si ウェハの常温接合では、接合界面に酸化膜などが介在しない直接接合が得られることが確認された。また常温での接合のままでは、接合界面には非晶質の中間層が存在するが、比較的低温の熱処理により取り除くことが可能である。

5.4.4 接合界面の EDS 分析

本節では、透過電子顕微鏡に取り付けられたエネルギー分散型 X 線分析器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer : EDS) により、Ar ビーム表面活性化法による Si/Si 接合界面近傍の元素分析を行う。さらに、従来のウェハ接合法による Si/Si 接合界面の分析結果との比較を行う。

図 5-9(a) に、Ar ビーム表面活性化法により接合した Si/Si 界面にみられる非晶質状の中間層の、分析透過電子顕微鏡法による分析結果を示す。分析の際の電子線のプローブ径は 10 nm とした。これより接合界面の中間層には Si の他に Ar が含まれて

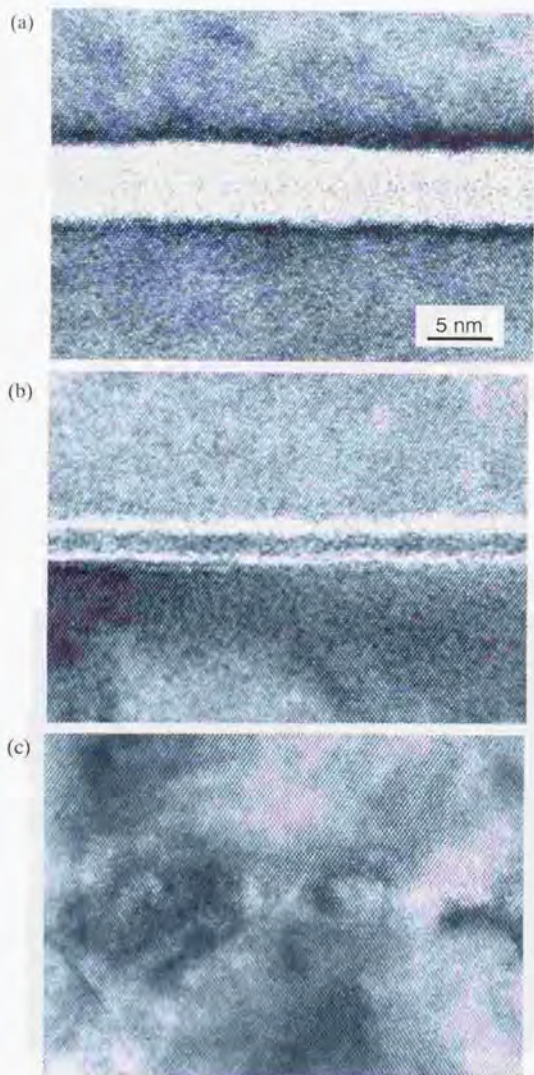


図 5-8 Ar ビーム表面活性化法により常温で接合した Si/Si 界面の高分解能透過電子顕微鏡像(a)と、400°C(b)および700°C(c)にて2 h 熱処理した後の接合界面.

Fig. 5-8 High-resolution TEM images of the Si/Si interface bonded at room temperature by Ar beam surface activation (a), and after annealing at 400°C(b) and 700°C(c) for 2 h.

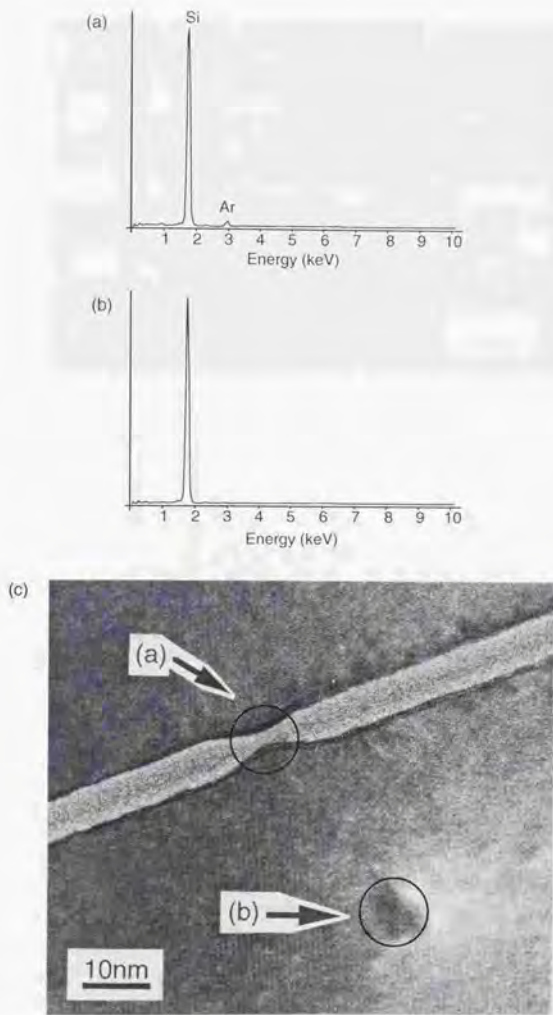


図5-9 Arビーム表面活性化法によるSi/Si接合界面の中間層(a)および母材部分(b)の分析透過電子顕微鏡法による分析結果と、分析後の透過電子顕微鏡像(c).

Fig. 5-9 EDS spectra of the intermediate layer at the Si/Si bonding interface prepared by Ar beam surface activation (a), and bulk part (b). A TEM image of the analyzed area (c).

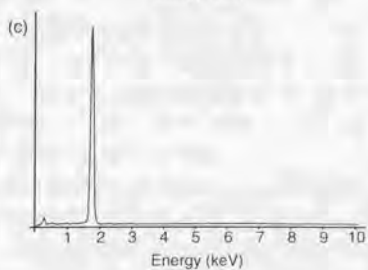
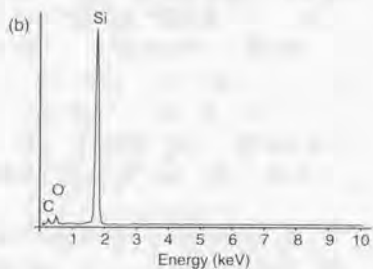
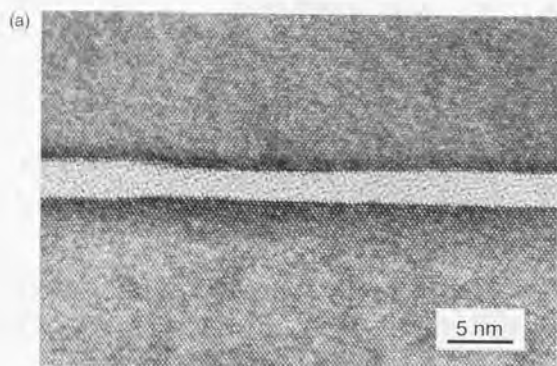


図5-10 従来のウェハー接合法により接合し1100℃で熱処理したSi/Si界面の高分解能透過電子顕微鏡像(a)と、接合界面の中間層(b)および母材部分(c)の分析結果。

Fig. 5-10 A high-resolution image of the Si/Si bonding interface prepared by the conventional wafer bonding and annealing at 1100°C (a). EDS spectra of the intermediate layer at the bonding interface (b) and the bulk part (c).

いることが確認できる。またこの接合界面近傍の母材部分を同様に分析した結果を図5-9(b)に示すが、この部分からはSiのみが検出された。このことから、接合界面の中間層部分で検出されたArは、透過電子顕微鏡観察用の試料の作製過程で導入されたものではなく、もともと接合界面に存在していたものであることがわかる。また、分析点近傍の分析後の透過電子顕微鏡による像を図5-9(c)に示すが、接合界面の中間層の分析を行った部分で、一部再結晶が起きていることがわかる。これは分析時に高密度の高エネルギー電子線が照射されたこともしくは、それに伴って試料が加熱されたことによるものと考えられる。このことから、この中間層が安定な化合物ではなく、不安定な状態にあることがわかる。

図5-10(a)に、従来のウェハ接合法により接合し1100°Cの熱処理を行ったSi/Si界面の、高分解能透過電子顕微鏡像を示す。この場合にも接合界面には非晶質と思われる中間層が存在するが、その近くのSiの結晶格子の乱れ等は少なく、かなり様子が異なっている。これは熱処理の効果によるものと考えられる。接合界面の中間層の分析では、図5-10(b)に示すように、Siの他にOとCが検出された。図5-10(c)の母材部分の分析においてもSiの他にCが観察されることから、これらのCは透過電子顕微鏡観察用試料作製過程もしくは透過電子顕微鏡観察中に、試料表面に付着したものである可能性が高い。このことから、接合界面の中間層はSiの酸化物であることが確認された。なお、分析結果ではSiに比べOがかなり少なくなっているが、これは接合界面の中間層の厚さと、分析に用いた電子線のプローブ径の関係から、周囲のSiの母材からの信号が混入したためと考えられる。

5.4.5 Ar高速原子ビームのエネルギーの影響

本節では、Ar高速原子ビームによる表面のエッチングの際にビーム源に印加する電圧を変化させることにより、Arビームのエネルギーが接合界面の非晶質層に及ぼす影響について検討する。図5-11に、Ar高速原子ビーム源への印加電圧を、600 V、1200 V、1800 Vと変えた場合の、Si/Si常温接合界面の高分解能透過電子顕微鏡像を示す。これらの条件においてArビームのエネルギーはそれぞれ、500 eV、1000 eV、1500 eV程度であると推測される⁽⁴⁶⁾。これらから、ビームエネルギーが増加すると、接合界面の非晶質の中間層の厚さも増加することがわかる。

接合界面の非晶質の中間層の厚さは、Ar原子の打ち込み深さに直接関係していると考えられる。ビーム照射による原子の打ち込み深さや格子欠陥の生成は、ビームのエネルギーと入射角度により変化する⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾。ここでは、モンテカルロ法によるシミュレーションソフト、SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter, Ver. 98.01)⁽⁴⁷⁾を用いて、SiへのAr原子の打ち込み深さと格子欠陥生成のシミュレーションを行った。図5-12は、Ar原子の入射角を表面に対して45°、Arビームのエネルギーを500 eV、1000 eV、1500 eVとした場合の、Si中の原子空孔の発生数の深さ方向分布の計算結果である。今回用いたシミュレーションでは、このほかにも打ち込まれたAr原子分布なども計算されるが、原子空孔の発生は格子欠陥の生成にもっとも密接に関

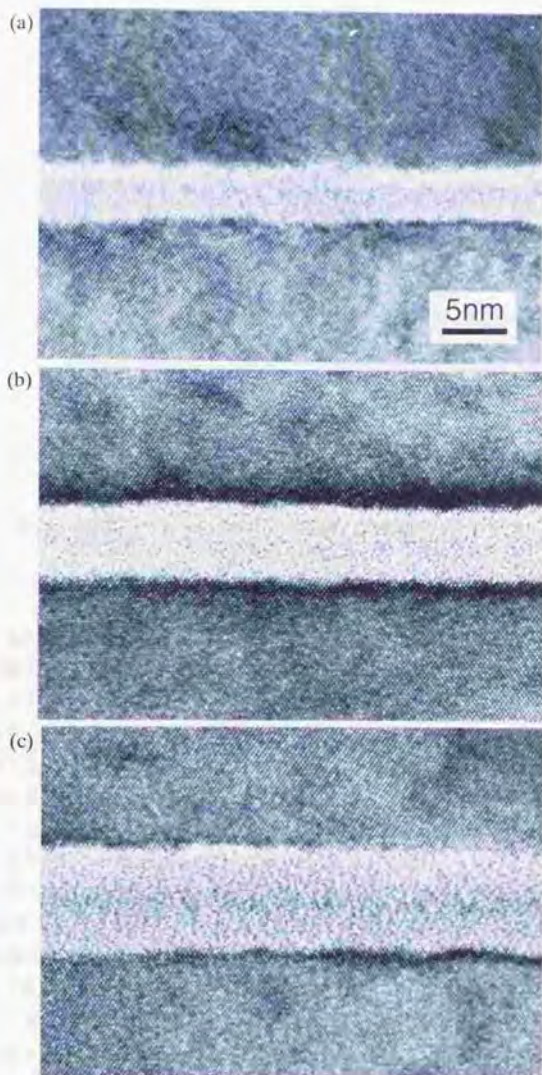


図5-11 500 eV (a), 1000 eV (b)および1500 eV (c)のArビームエッチングにより常温で接合したSi/Si界面の高分解能電子顕微鏡像。

Fig. 5-11 High-resolution TEM images of the Si/Si interface bonded at room temperature using 500 eV (a), 1000 eV (b) and 1500 eV (c) Ar beam sputter etching.

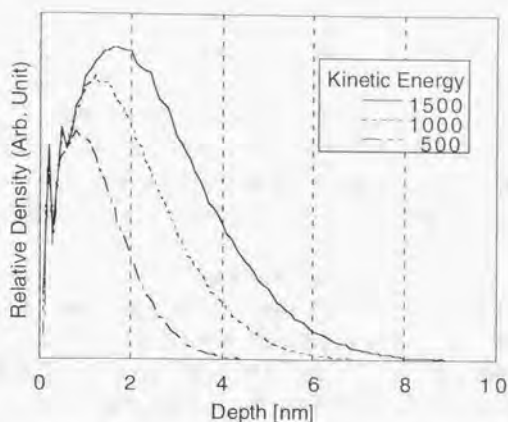


図5-12 Arビーム照射によるSi内の原子空孔生成の深さ方向の分布に関する、計算機シミュレーション結果。

Fig. 5-12 SRIM simulation results on the vacancy distributions in Si generated by Ar beam irradiation.

係しているものと考えられるため、ここではこの分布をもとに考察を行う。

図5-12の結果において、ビームエネルギーによる欠陥発生深さの変化は、図5-11に示した接合界面の中間層の厚さの変化と同様の傾向を示している。同じ厚さの欠陥層を持つ2つの表面が接合されることを考えると、接合界面の中間層は欠陥生成深さの2倍になることが予想される。しかし、図5-12に示す欠陥の深さ分布は、図5-11に見られる中間層の厚さの半分と比べた場合には、幾分か大きくなっている。この理由としては、非晶質層の生成が温度に依存し、常温においてもある程度の再結晶が起こること^(48,51)、非晶質化にはある閾値以上の欠陥密度が必要であること^(49,48,51,52)などがあげられる。今回用いたArビームエッチングの条件では、ビーム源への印加電圧1200V（ビームエネルギー約1000eV）で60sのエッチングを行った場合、Arのドーズ量はおよそ $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ となる。これは、Siが非晶質化するための閾値として報告されている^(49,48,52,53)、 $2 \cdot 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 程度よりもかなり大きい。実際には表面のエッチングが同時に進行しているため、結果として非晶質層の厚さがシミュレーション結果より小さくなったと考えられる。

このように、接合界面の非晶質の中間層の厚さはArビームのエネルギーにより変化する。このことと、熱処理による変化や元素分析の結果などから、Siウエハの常温接合界面の中間層は、Arビームの照射によりSi表面に生成した非晶質層であることが確認された。この非晶質層は非常に不安定な状態であるが、別の見方をすれば非常に活性な状態であるともいえる。このような層の存在が、界面での原子拡散の

促進や原子間結合形成のための活性化エネルギーの低下という形で、接合界面における常温での原子間結合の達成を促進する可能性は十分に考えられる。

5. 5 接合界面の微細構造の接合強度への影響

前節で述べたように、Arビームを用いた表面活性化法により接合したSi/Si接合界面には、ビーム照射により形成された非晶質の中間層が存在する。本節では、この非晶質層が接合強度をはじめとする接合の特性に及ぼす影響について検討する。

5.5.1 ビームエネルギーによる接合強度への影響

図5-13に、表面活性化の際のArビームのエネルギーと、Si/Si接合体の強度の関係を示す。多少のばらつきはあるものの、接合強度はArビームのエネルギーにはほとんど影響を受けないことがわかる。いずれの場合においても、強度測定後の破断面には、母材内部からの破断がみられ、接合強度は十分に大きいと考えられる。

これは、3章および4章で述べたように、Arビームによるエッチング量が接合強度に大きく影響することと、対照的である。Arビームのエッチング量は、まず表面の組成に大きく影響し、接合の達成には表面の汚染物質が除去されることが重要であった。エッチング量が増えてくると、それに伴い試料表面の粗さが増大し、逆に接合は困難になった。これに対し、Arビームのエネルギーは接合界面の組織、特に格子欠陥の生成に影響を与えるが、接合強度への影響はほとんどない。このことは、Arビーム表面活性化法によるSiウエハの接合では、表面の組成や粗さに比べ、接合界面における格子欠陥は接合強度への影響は少ないことを示している。

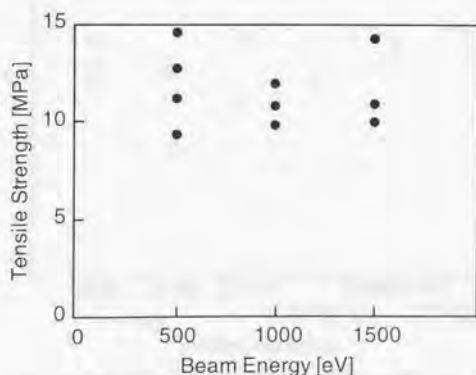


図5-13 表面活性化のためのArビームのエネルギーの接合強度への影響。

Fig. 5-13 Effects of the Ar beam energy on the bonding strength.

5.3.2 ウェハの結晶方位と接合強度

図5-14は、(100)、(110)および(111)の各結晶方位のSiウェハの、Arビーム表面活性化法による接合強度を示したものである。図から、多少のばらつきはあるものの、試料の結晶方位は接合強度にはほとんど影響せず、接合されるウェハの方位が異なる場合であっても接合強度の低下はみられない。また、いずれの結晶方位の接合体においても、強度測定後の破断面には母材からの破断が観察され、接合強度は十分に大きいことが確認されている。

一般に単結晶材料の表面エネルギーは結晶方位に依存し、Siでは(100)、(110)および(111)面の表面エネルギーはかなり異なるとされている⁽⁵⁴⁾⁽⁵⁵⁾。そのため、接合強度も結晶方位に依存することが予想されるが、実際の接合実験の結果はこの予想とは異なるものとなった。この理由として、一つには接合強度が大きいため破断が母材内部から主に起こっていることが挙げられる。また、もう一つの理由としては、図5-6に示すように接合界面に、多数の欠陥を含む構造が存在するために、結晶方位の違いによる影響が出にくくなっていることも考えられる。特に、異なる方位のウェハ間の接合では、接合界面で格子の不整合が発生するため、これにより接合強度が低下するものと考えられているが、実験結果においては接合強度への影響は見られない。これには、接合界面に結晶構造の大きく乱れた構造が存在する事が影響しているものと推察される。

5.3.3 接合界面の非晶質層の影響に関する考察

このように、接合界面に非晶質層が存在する場合も、強固な接合が形成されるこ

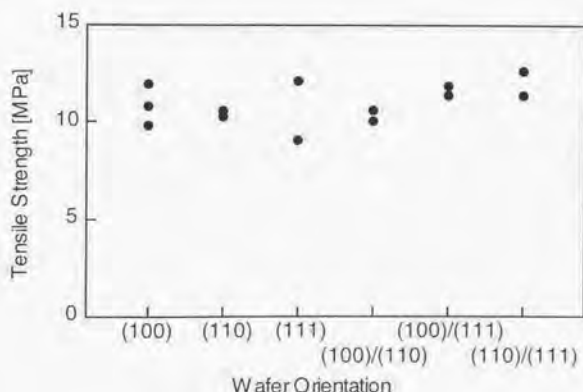


図5-14 Arビーム表面活性化法によるSi/Si接合の強度と結晶方位の関係。

Fig. 5-14 Effects of the crystal orientation on the Si/Si bonding strength prepared by Ar beam surface activation.

とが確認された。図5-13および図5-14に示された接合強度と、第3章の考察から、そのときの接合界面の結合エネルギーは（片方の表面あたり）

$$1.6 \text{ J/m}^2$$

以上の値になる。原子間の結合エネルギーとダンダリングボンドの密度から、表面の再構成を考慮せずにSiの表面エネルギーを求めると¹⁵⁾、

$$(100)\text{面} \quad 2.53 \text{ J/m}^2$$

$$(110)\text{面} \quad 1.79 \text{ J/m}^2$$

$$(111)\text{面} \quad 1.46 \text{ J/m}^2$$

となる。接合界面での結合エネルギーの見積もりにおける誤差を考慮しても、非晶質の表面間で形成される接合界面の結合エネルギーは、母材内部での結合エネルギーと比べても遜色無いものであることがわかる。この結果から表面活性化法による常温での接合においては、非晶質化した表面に存在するSi原子の持つダンダリングボンドのうちかなりの部分は、Si原子間の共有結合に匹敵する強固な結合を形成しているものと、推測される。

以上のことから、接合界面に非晶質の中間層が存在しても、それによる接合部の強度の低下はほとんどないと考えられる。またこの非晶質層の存在により、接合特性はむしろ単純なものになり、結晶方位の違いにかかわらず接合は可能である。このことは、Siの様に様々な材料特性が結晶方位異方性を持つ材料の接合においては、プロセスの柔軟性という面での利点をもたらすことが期待される。ただし、これは主に接合の強度に関するものであり、Siのような半導体材料ではこれらの格子欠陥は電気的特性などに大きく影響する。これらの応用分野においては、接合界面の格子欠陥の影響の検討が重要な課題となると考えられる。

5. 6 まとめ

本章では、Arビーム表面活性化法により常温で接合したSi/Si界面の組織を、透過電子顕微鏡により検討し、以下のような結果を得た。

1) 透過電子顕微鏡による断面観察においても、接合界面にはポイドや未接合部などの欠陥は観察されず、接合部全面での密着と強固な接合が得られているものと考えられる。

2) 接合界面近傍には接合前表面の粗さに起因する残留歪みが観察される。この歪みは400°C程度の低温の熱処理でも解放されてしまうため、常温で接合した界面に特有のものと考えられる。

3) 接合界面の高分解能観察により、非晶質の中間層が存在することが確認された。この結果は、結晶同士が直接接合した構造であったAl/Al接合界面とは対照的である。この非晶質層は比較的低温の熱処理で回復させることが可能であり、上記の残留歪みの解放にも関連しているものと考えられる。

4) 接合界面の非晶質層は、表面のスputタエッチングの際にArビームの照射により形成されたと考えられ、常温での接合は非晶質化した表面間で形成されていることが確認された。接合後はこの非晶質層は一体化してしまい、正確な接合界面が識別できなくなる。また、第3章で述べたように、引張試験後の破断面には母材からの破断が観察され、接合界面の結合エネルギーも母材並の値が得られている。これらのことから、接合界面では母材内部と同様な密度および強度で原子間の結合が形成されているものと考えられる。

5) 接合界面の非晶質層の厚さはArビームの加速電圧により変化するが、接合強度にはほとんど影響しない。このことは、接合界面における格子欠陥は、接合の強度には影響しないことを示している。また、表面活性化法による接合強度は結晶方位にはほとんど影響されず、異なる面方位のウェハ間でも非常に強い接合が得られる。これについても、接合時の表面が非晶質化していることが関係しているものと考えられる。接合界面の非晶質層は、常温での接合の達成を促進する様な、何らかの役割を果たしている可能性も考えられる。

以上のように、Arビーム照射により形成されるSi表面の非晶質層は、常温での接合の形成およびその強度にはほとんど悪影響は与えない。しかしながら一方で、このような欠陥はその他の接合界面の特性に影響を及ぼす可能性があり、応用分野によってはArビーム照射条件、ひいては表面活性化の手法の検討が必要となると考えられる。

参考文献

- (1) T. Abe, A. Uchiyama, K. Yoshizawa, Y. Nakazato, M. Miyawaki, and T. Ohmi : Surface impurities encapsulated by silicon wafer bonding, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(1990) L2315.
- (2) L. Ling, and F. Shimura : Relationship between interfacial native oxide thickness and bonding temperature in directly bonded silicon wafer pairs, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992) 1237.
- (3) L. Ling, and F. Shimura : The stability of thin oxide interfacial SiO_2 layers in directly bonded Czochralski and float-zone silicon wafer pairs, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(1993) 252.
- (4) W.-S. Yang, K.-Y. Ahn, B. P. R. Marioton, R. Stengl, and U. Gösele : Gold gettering in directly bonded silicon wafers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989) L721.
- (5) K.-Y. Ahn, R. Stengl, T. Y. Tan, U. Gösele, and P. Smith : Stability of interfacial oxide layers during silicon wafer bonding, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989) 561.
- (6) K.-Y. Ahn, R. Stengl, T. Y. Tan, U. Gösele, and P. Smith : Growth, shrinkage, and stability of interfacial oxide layers between directly bonded silicon wafers, *Appl. Phys. A*, **50**(1990) 85.
- (7) S. Ishigami, Y. Kawai, H. Furuya, T. Shingyouji, and Y. Saitoh : Effect of interstitial oxygen on formation of amorphous SiO_2 layer in directly bonded Czochralski silicon wafers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993) 5463.
- (8) Y. Kawai, S. Ishigami, H. Furuya, T. Shingyouji, and Y. Saitoh : Structure of the interface of a bonded wafer, *Proc. 2nd Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1993, Electrochem. Soc.) 216.
- (9) Q.-Y. Tong, G. Kaido, L. Tong, M. Reiche, F. Shi, J. Steinkirchner, T. Y. Tan, and U. Gösele : A simple chemical treatment for preventing thermal bubbles in silicon wafer bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1995) L201.
- (10) K. Furukawa, and A. Nakagawa : Applications of the silicon wafer direct-bonding technique to electron devices, *Appl. Surf. Sci.*, **41/42**(1989) 627.
- (11) U. Gösele, S. Hopfe, S. Li, S. Mack, T. Martini, M. Reiche, E. Schmidt, H. Stenzel, and Q.-Y. Tong : What determines the lateral bonding speed in silicon wafer bonding?, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995) 863.
- (12) H. Himi, M. Matsui, S. Fujino, and T. Hattori : Silicon wafer direct bonding without hydrophilic native oxides, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994) 6.
- (13) K. Sato, H. Miyazaki, Y. Ikuhara, H. Kurishita, and H. Yoshinaga : Structure and strength of grain-boundaries in Si bicrystals with $\langle 111 \rangle$ twist misorientations, *Mater. Trans. JIM*, **31**(1990) 865.
- (14) S. Tsunekawa, T. Seguchi, and H. Yoshinaga : Grain boundary structure and segregation in direct-bonded silicon bicrystal, *Mater. Trans. JIM*, **35**(1994) 777.
- (15) V. Macary, G. Sarraयरouse, M. Balleur, J. M. Reynes, A. Peyre Lavigne, and A. Claverie : Influence of wafer cleaning on the electrical properties of Si-Si bonded wafers, *Proc. 2nd Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding*, (1993, Electrochem. Soc.) 463.

- (16) M. Reiche, S. Hopfe, U. Gösele, H. Strutzberg, and Q.-Y. Tong : Characterization of interfaces of directly bonded silicon wafers: a comparative study of secondary ion mass spectroscopy multiple internal reflection spectroscopy, and transmission electron microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 2102.
- (17) K. D. Hobart, C. A. Desmond, F. J. Kub, M. E. Twigg and G. G. Jernigan : Si-Si PN junctions fabricated by wafer bonding in UHV. Proc. 4th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding, (1998, Electrochem. Soc.) 409.
- (18) Q.-Y. Tong, T.-H. Lee, U. Gösele, M. Reiche, J. Ramm, and E. Beck: The role of surface chemistry in bonding of standard silicon wafers. *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997) 384.
- (19) U. Gösele, H. Stenzel, T. Martini, J. Steinkirehner, D. Conrad, and K. Scheerschmidt : Self-propagating room-temperature silicon wafer bonding in ultrahigh vacuum. *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995) 3614.
- (20) A. Plöbl, R. Scholz, H. Stenzel, U. Richter, C. Schmidthals : Pressureless silicon direct bonding in ultrahigh vacuum at room temperature. Proc. 4th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding, (1998, Electrochem. Soc.) 417.
- (21) S. N. Farrens, C. E. Hunt, B. E. Roberds, and J. K. Smith : A kinetics study of the bond strength of direct bonded wafers, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 3225.
- (22) S. N. Farrens, J. R. Dekker, J. K. Smith, and B. E. Roberds : Chemical free room temperature wafer to wafer direct bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1995) 3949.
- (23) B. K. Ju, Y. H. Lee, K. H. Tchah, and M. H. Oh : On the anisotropically etched bonding interface of directly bonded (100) silicon wafer pairs. *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 547.
- (24) 須賀, 宮沢, 高木 : 表面活性化法による Al および Cu 常温接合界面の TEM 観察, 日本金属学会誌, **54**(1990) 713.
- (25) 須賀, 高橋, 高木, 石田, G. Elßner, B. Gibbesch, 板東 : 常温超高真空中で作製した Al/Al 接合界面の透過電子顕微鏡観察, 日本金属学会誌, **54**(1990) 741.
- (26) 高橋, 高木, 須賀, G. Elßner, B. Gibbesch, 板東 : Al/Al 常温接合体の組織的, 機械的および電気的特性に及ぼす接合環境の影響, 日本金属学会誌, **55**(1991) 1002.
- (27) 佐々木, 河野, 堀野, 宇佐見, 徳田, 田勢 : Ar アトム照射を用いた接合によるマイクロプロセッサの欠陥救済方法, 溶接学会論文集, **16**(1998) 264.
- (28) 佐々木, 須賀 : 表面活性化法によって作製した Cu-Sn および Al-Sn 常温接合界面の微細構造, Proc. 1st Symp. Microjoining Assembly Technology in Electronics, (1995, 溶接学会) 83.
- (29) L. Yang, N. Hosoda, and T. Suga : TEM investigation of the stainless steel/aluminum interface created by the surface activated bonding method, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B*, **121**(1997) 519.
- (30) L. Yang, N. Hosoda, and T. Suga : Investigations on the microstructure of stainless steel/aluminum joints created by the surface activated bonding method, *Interface Sci.*, **5**(1997) 279.

- (31) 高木, 高橋, 須賀, 板東: Al/Siおよび Al/Si₃N₄ 常温接合界面の高分解能電子顕微鏡観察, 日本金属学会誌, **55**(1991) 907.
- (32) T. Suga, Y. Takahashi, H. Takagi, B. Gibbesch, and G. Ellbner: Structure of Al-Al and Al-Si₃N₄ interfaces bonded at room temperature by means of the surface activation method, *Acta Metall. Mater.*, **40**(1992) s133.
- (33) T. Akatsu, G. Sasaki, N. Hösoda, and T. Suga: Microstructure and strength of Al-sapphire interface by means of the surface activated bonding method, *J. Mater. Res.*, **12**(1997) 852.
- (34) T. Akatsu: Microstructure of Al/ α -Al₂O₃ interfaces fabricated by surface activated bonding at room temperature, doctoral thesis (1998, Univ. Tokyo)
- (35) H. Takagi, and R. Maeda: Effects of surface morphology and chemistry on joining strength in surface activation bonding, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **16B**(1994) 1209.
- (36) F. Shi, G. Ellbner, M. Reiche, and U. M. Gösele: Room temperature UHV silicon direct bonding, *Solid State Phenom.*, **47-48**(1996) 143.
- (37) D. J. Vitkavage, C. J. Dale, W. K. Chu, T. G. Finstad, and T. M. Mayer: Ion channeling studies of low energy ion bombardment induced crystal damage in silicon, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **13**(1986) 313.
- (38) J. L. Buckner, D. J. Vitkavage, and E. A. Irene: Ellipsometric and Rutherford backscattering characterization of low-energy hydrogen-, helium-, neon-, and argon-bombarded silicon, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988) 5288.
- (39) L. J. Huang, W. M. Lau, H. T. Tang, W. N. Lennard, I. V. Mitchell, P. J. Schultz, and M. Kasrai: Near-surface structure of low-energy-argon-bombarded Si(100), *Phys. Rev. B*, **50**(1994) 18453.
- (40) L. J. Huang, W. M. Lau, I. V. Mitchell, H. T. Tang, and W. N. Lennard: Characterization of Si(100) sputter with low energy argon, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **106**(1995) 34.
- (41) U. Müller-Jahreis, P. Thiele, M. Bouafia, and A. Seghir: Determination of low-energy ion implantation damage parameters by an ellipsometric method, *J. Phys. III*, **5**(1995) 575.
- (42) A. Taoufik, A. Chouiyakh, and B. Lang: Build-up and annealing of damage produced by low-energy argon ions at Si(111) surface, *Radiat. Eff.*, **104**(1987) 117.
- (43) B. Lang, and A. Taoufik: Critical energy for damage at silicon surfaces bombarded with low-energy argon ions, *Appl. Phys. A*, **39**(1986) 95.
- (44) S. Chevacharoenkul, J. R. Ilzhofer, D. Feijóo, and U. Gösele: Recrystallization of silicon amorphized by carbon implantation, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991) 1434.
- (45) H. A. Filius, A. Van Veen, K. R. Bijkerk, and J. H. Evans: The retention of Ar in low energy high fluence Ar irradiated Mo and Si, *Radiat. Eff. Defects Solids*, **108**(1989) 1.
- (46) J. Franks, and A. M. Ghander: A saddle field ion source of spherical configuration for etching and thinning applications, *Vacuum*, **24**(1974) 489.

- (47) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark : The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon Press, New York, 1985).
- (48) J. R. Dennis, and E. B. Hale : Crystalline to amorphous transformation in ion-implanted silicon : a composite model, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978) 1119.
- (49) A. H. Al-Bayati, K. G. Orrman-Rossiter, R. Badheka, and D. G. Armour : Radiation damage in silicon (001) due to low energy (60-510 eV) argon ion bombardment, *Surf. Sci.*, **237**(1990) 213.
- (50) R. D. Goldberg, J. S. Williams, and R. G. Elliman : Amorphization of silicon by elevated temperature ion irradiation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* **106**(1995) 242.
- (51) I. N. Koprinarov, U. Müller-Jahreis, P. Thiele, M. Bouafia, and A. Seghir : Critical energy densities for amorphization in Ar-ion implanted silicon at low energies, *Phys. Lett. A.* **227**(1997) 241.
- (52) A. Claverie, C. Vieu, J. Faure, and J. Beauvillain : Cross-sectional high-resolution electron microscopy investigation of argon-ion implantation-induced amorphization of silicon, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988) 4415.
- (53) W. Bock, H. Gnaser, and H. Oechsner : Modification of crystalline semiconductor surfaces by low-energy Ar⁺ bombardment: Si(111) and Ge(100), *Surf. Sci.*, **282**(1993) 333.
- (54) F. Ericson, S. Johansson, and J-Å. Scheitz : Hardness and fracture toughness of semi-conducting materials studied by indentation and erosion techniques, *Mater. Sci. Eng. A.* **105/106**(1988) 131.
- (55) C. P. Chen, and M. H. Leipold : Fracture toughness of silicon, *Ceram. Bull.*, **59**(1980) 469.
- (56) K. Yasutake, M. Iwata, K. Yoshii, M. Umeno, and H. Kawabe : Crack healing and fracture strength of silicon crystals, *J. Mater. Sci.*, **21**(1986) 2185.
- (57) C. Messmer, and J. C. Bilello : The surface energy of Si, GaAs, and GaP, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981) 4623.
- (58) J. E. Sinclair, and B. R. Lawn : An atomistic study of cracks in diamond-structure crystals, *Proc. Royal Soc. London A*, **329**(1972) 83.

表面活性化法によるSiO₂の接合

6.1 概要

第3章から第5章では、Siを対象として、表面活性化法による常温ウエハ接合の基本的な特性について検討してきた。本章では、表面活性化法による接合特性の材料への依存性を検討することを目的に、同方法によるSiO₂の接合について検討する。SiO₂は、合成石英の形でフォトマスクなどの低熱膨張基板に使用されるほか、絶縁基板としても重要である。また、マイクロエレクトロニクスデバイスおよびマイクロメカニカルデバイスの微細加工工程において、SiO₂膜は微細加工のマスクレイヤー、層間絶縁、デバイス表面の保護など様々な用途で使用されている。このため、様々なデバイスの組立においても、SiO₂の接合への要求は大きい。

Siウエハ上に形成された酸化膜の接合は、従来のウエハ接合法ではSOI基板の作製のための主要な課題となっており、第2章で述べたようにむしろSi同士の接合よりも優先して検討されてきた¹⁾。親水化処理の際に作製されたごく薄い自然酸化膜のみのSi同士の接合に比べると、熱酸化により数百nmから数 μ mのSiO₂膜を表面に形成したシリコンウエハの接合では、比較的低い熱処理温度で接合強度の向上がみられる²⁾。これは、SiO₂ではSiに比べ水分子の固溶度が高いため、接合界面に存在する水分子がSiO₂膜中に固溶することにより除去やすくなること、一つの理由として考えられている。また、SiO₂はSiの融点に比べ低い温度で軟化し塑性流動が可能となるため、低い温度での接合界面の密着の達成が可能になることも、原因として指摘されている。しかしながら、いずれにせよこのような現象が起り、従来のウエハ接合で大きな接合強度が達成できるのは700℃以上というかなりの高温度である。

また、従来のウエハ接合法で400℃以下の比較的低温度での熱処理でも、長時間の保持³⁾や表面の酸素プラズマ処理⁴⁾により接合強度の向上がみられることが報告されている。しかしながら、この温度範囲では、表面にSiO₂膜を付けたウエハよりも、自然酸化膜のみのSiウエハの方が大きな接合強度が得られている。このことから、熱処理温度が低い場合の接合の特性、特にSiとSiO₂の接合特性の違いについては、上記の高温度熱処理を用いた場合とは異なるものと考えられる。

一方、表面活性化による常温接合法では、試料表面の酸化膜はどちらかといえば接合に有害なものであると考えられてきた。Siウエハの接合において最大の接合強度を得る条件として、Si表面の酸化膜を除去することが重要であることは、第3章において検討したとおりである。また、金属材料同士の接合と比較した場合、金属とセラミックスの接合は困難であり、十分な強度が得られない場合が多いことについてはいくつもの報告がある⁵⁾。このようなことから表面活性化法による常温接合

法では、 SiO_2 のような酸化物の接合は、各種の金属やSiなどの半導体に比べて困難であることが予想される。

ただし、従来の金属とセラミックスの接合では、接合性の違いの原因として表面の化学的な特性のほか、材料の変形特性の違いの影響についても考慮する必要がある。従来の金属とセラミックスの接合では、金属材料を荷重により強制的に塑性変形させていたため、セラミックスのように塑性変形の期待できない材料では、接合が困難になる可能性があるからである。これらの影響の関連については未だ明確な回答は得られていない。これに対し、ウエハ接合では試料の塑性変形は必要とされていない。材料の変形特性と表面の化学的特性の影響を分離して検討するためにも、表面活性化法による常温ウエハ接合において、接合特性の材料に対する依存性について検討することは重要である。

本章では、表面活性化法によるウエハ接合法により、 SiO_2 の接合を行いSiの接合との違いについて検討する。また、Siウエハ上の熱酸化 SiO_2 膜の接合において、熱酸化の条件の影響について検討を行うほか、合成石英のウエハの接合についても検討を行う。また、 SiO_2 がイオン性結晶であることから、Arビームエッチングのほか、 H_2O や NH_3 などの水素結合性を持つ分子のビームを用いた真空中での表面処理により、通常のウエハ接合の様な水素結合による接合の可能性を検討する。さらに、比較的低温での熱処理を行い、それによる強度の向上や表面処理法による違いについて比較検討を行う。

6.2 実験方法

接合実験には、図6-1に示す様な試料を使用した。Si同士の接合実験と同様に、一

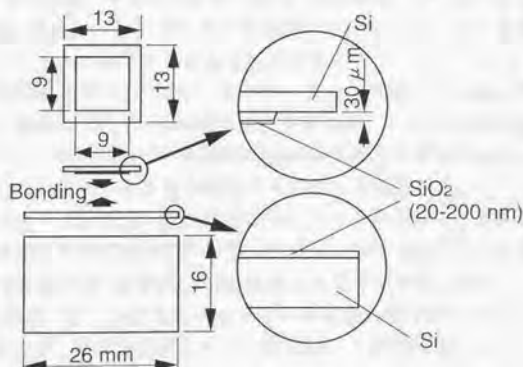


図6-1 接合実験に使用した熱酸化 SiO_2 膜付き試料。

Fig. 6-1 Specimens with thermal SiO_2 layers used in bonding experiments.

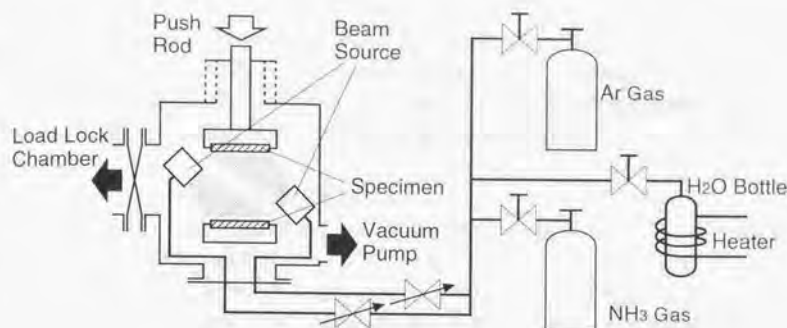


図6-2 接合用真空チャンバーと、Ar、H₂O、NH₃配管。

Fig. 6-2 Vacuum chamber for bonding experiments and gas lines for Ar, H₂O, and NH₃.

方の試料には、メサ状の接合部をフォトリソグラフィとKOH水溶液によるエッチングで形成してある。これらの試料は、オインチの両面研磨(100)シリコンウェハに、熱酸化により酸化膜を形成し、ダイヤモンドダイシングソーにより切り出して作製している。酸化膜の形成は、O₂ガス中、1100℃、4hのドライ酸化条件で行い、この場合の酸化膜厚さは約200nmである。また、O₂ガス中、1000℃、30minの条件で形成した厚さ約20nmの酸化膜、および、H₂O蒸気中、1000℃、1hのウェット酸化による厚さ約200nmの酸化膜も試料として使用した。このほかに平面側の試料には、厚さ500μmの両面研磨合成石英ウェハも使用した。

図6-2は、接合に使用した装置の概要である。基本構成は図3-1に示した装置と同一であるが、Ar、H₂O、およびNH₃のガス配管をサドルフィールド型高速原子ビーム源に接続し、ビームの動作ガスを切り替えられるようになっている。また、H₂Oの容器は十分な蒸気圧を得るために、ヒーターにより加熱している。動作ガスの切り替え時、特にH₂OやNH₃からArガスに戻す際には、ヒーターによる配管のベーキングを行い、さらに高速原子ビーム源を30min程度動作させることにより、配管やビームソース内の吸着分子による不純物ガスの混入を防止した。

接合実験においては最初に、試料表面のパーティクルを除去するため、図3-6に示したものと同様の方法で洗浄を行った。ただし、HF+NH₄Fによる表面酸化膜の除去工程は、2%程度のHF溶液に5s程度浸漬するだけの処理に変更している。SiO₂の接合では、高速原子ビームによるエッチングは表面の吸着分子の除去が主体になると考えられるので、ビームのエネルギー約1keV、入射角度45°など表3-1に示したSi同士の接合同条件で、60sエッチングを行った。試料はエッチング終了後30s以内に、真空中で接合した。接合の際には1MPa程度の荷重を負荷している。

6.3 接合強度

ここでは、Arビーム処理による SiO_2 表面の変化について最初に検討を行う。それをもとに、表面活性化法による SiO_2 の接合強度について、表面活性化法によるSiウェハ同士の接合強度や、従来のウェハ接合法による接合強度と比較しながら、 SiO_2 の材質や、表面処理方法、熱処理の影響などを検討する。

6.3.1 Arビーム照射による表面組成の変化

図6-3に、Arビーム照射による SiO_2 表面の組成の変化を、オージェ電子分光法(AES)により分析した結果を示す。Arビーム照射前は SiO_2 によるピークのみが観察されるが、Arビーム照射に伴い SiO_x ($x < 2$)およびSiのピークも観察されるようになる。なお、図中には比較のために酸化膜のないSi表面のAESによる分析結果も示し

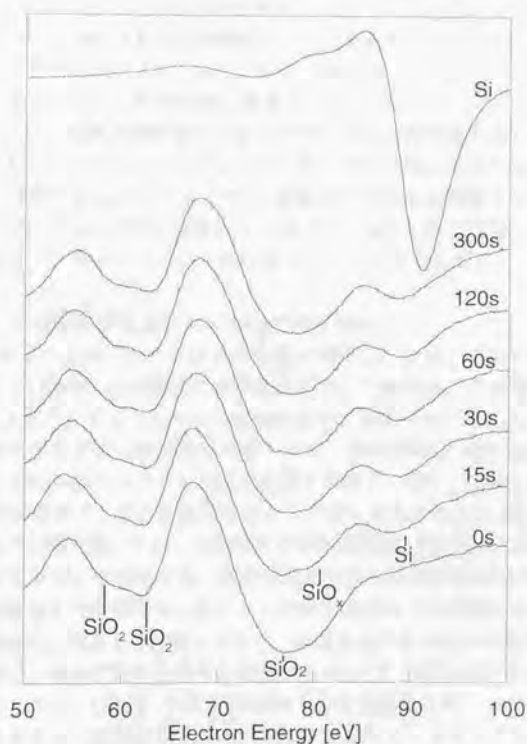


図6-3 Arビーム照射に伴う SiO_2 表面のAES分析結果の変化。

Fig. 6-3 Changes in AES spectra of SiO_2 surface induced by Ar beam irradiation.

ている。Siのピークは15sのビーム照射後には既に観察され、60s程度まではわずかに増加するが、その後はほとんどスペクトルに変化はみられない。このことから、15s程度のArビーム照射により、表面にはダメージが蓄積され、組成やSiの結合状態に変化が起きていることが確認された。

SiO₂の表面にイオンビーム照射やプラズマへの露出を行うことにより、このような結合状態の変化が起こることについては、これまでも報告がなされている⁽¹⁰⁻¹²⁾。このようなダメージの原因としては、原子の表面への衝突という力学的効果よりもむしろ、イオンや電子の電荷による影響や⁽¹²⁻¹⁵⁾、プラズマから発生する紫外光の影響⁽¹⁶⁻¹⁸⁾が重要であることが指摘されている。このため、500eV程度の比較的lowエネルギーで、イオンを全く含まない原子ビームを用いることにより、ほとんどダメージのないSiO₂のエッチングが可能であることが示されている⁽¹⁹⁻²⁰⁾。

本研究で使用したサドルフィールド型の高速度原子ビーム源では、その作動原理上、中性の原子ビームに混じってある程度のイオンビームも存在する⁽²¹⁻²³⁾。中性原子ビームの存在によりSiO₂のような絶縁体であっても効率的にエッチングが可能であるが、そこに含まれるイオンビームのためにSiO₂表面には、ダメージが導入されるものと考えられる。また、今回実験に使用したビームのエネルギーは1keVの程度であり、さらにビーム源内部に発生するプラズマからの紫外線も試料に照射されていると考えられる。以上のようなことから、本研究で使用したサドルフィールド型高速度原子ビーム源によるエッチングでは、絶縁物であっても問題なくエッチングできるという利点はあるものの、試料に与えるダメージという点では、一般的なイオンビームによるエッチングに近いものになっていると考えられる。

6.3.2 Arビーム表面活性化法によるSiO₂の接合強度

図6-4に、Arビームエッチングにより常温で接合したSiおよびSiO₂の接合体の強度を示す。また、図中には比較のために従来のウェハ接合法による接合体の強度も示してある。3章でも示したように、Si/Si接合では表面のArビームエッチングにより常温での接合で大きな強度が得られる。一方、SiO₂/SiO₂またはSi/SiO₂の接合では、接合強度はSi/Si接合体の半分程度しか得られない。また、Si/SiO₂接合の場合とSiO₂/SiO₂接合の場合で、接合強度にはほとんど違いは見られない。SiO₂の材質を、ドライ雰囲気での酸化膜、ウェット雰囲気での熱酸化膜、合成石英と変えた場合や、熱酸化膜の厚さを変えた場合でも、接合強度にはほとんど影響が見られなかった。引張試験後の破断面の観察でも、ほとんどが接合界面からの剥離となっている。これらの接合強度は、図6-4の右端に示した、水酸基間の水素結合を利用した従来のウェハ接合法で、常温で貼り合わせた状態のもの(ドライ酸化SiO₂膜、200nm厚)に比べれば幾分か大きい。しかし、1100℃程度の十分な熱処理を行ったものとは比べると強度はかなり小さく、接合界面での原子間結合力が小さいと考えざるを得ない。図6-4より、表面活性化法によるSiO₂の接合強度の測定値は、平均して4MPa程度である。3.3.4.2節で使用した計算方法により、このときの接合界面での結合エネルギー

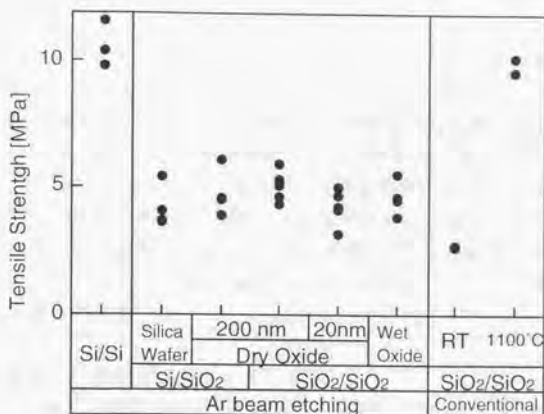


図6-4 ArビームエッチングによるSiO₂の常温接合体の強度。
Fig. 6-4 The bonding strength of SiO₂ specimens prepared by Ar beam etching.

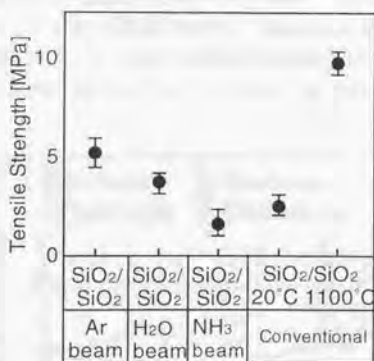


図6-5 各種表面処理によるSiO₂接合体の強度。
Fig. 6-5 Effects of the surface treatments on the bonding strength of the SiO₂ specimens.

ギーを見積もると、一方の表面あたり0.26 J/m²となる。このことは、SiO₂の表面はArビームエッチングでは十分に活性化できないことを示している。また、SiO₂の作製方法およびそれによるSiO₂の特性の違いは、Arビームを用いた表面活性化法による接合強度にはほとんど影響しないことが確認できる。

6.3.3 各種表面処理の接合強度への影響

上記の結果から、通常の表面活性化法で用いているArによる表面処理による常温接合では、 SiO_2 の接合体は十分な強度が得られないことがわかった。ここでは、ドライ酸化による厚さ200nmの SiO_2 膜を使用し、水素結合性を持つ H_2O および NH_3 分子のビームによる、真空中での表面処理と常温での接合を試みた。図6-5にその結果を示すが、 H_2O ビームを使用した場合には、接合強度はArビームを使用した場合よりわずかに小さくなった。これはむしろ、従来のウェハ接合法の化学薬品による親水化表面処理を行った場合に近いと考えられる。また、 NH_3 ビームを用いた場合には接合強度はさらに小さくなり、従来のウェハ接合法による接合体よりも小さな接合強度しか得られなかった。

6.3.4 接合強度への熱処理の影響

このように、表面活性化法によっても常温での接合では SiO_2 の接合体は十分な強度は得られなかったため、熱処理による強度の変化についても検討を行った。その結果を図6-6に示す。 H_2O ビームにより処理して接合した試料では、従来のウェハ接合法で親水化処理より接合したものに比べ、常温での接合強度はわずかに大きい程度であるが、熱処理による強度の変化もほぼ同様の傾向を示し、次第に強度は向上する。また、Arビームにより表面を処理した場合には、この程度の熱処理では接合強度はほとんど変化しない。上記の3種類の表面処理による接合体は400℃程度の熱処理ではほぼ同じ強度に達する。このことから、従来のウェハ接合法で400℃程

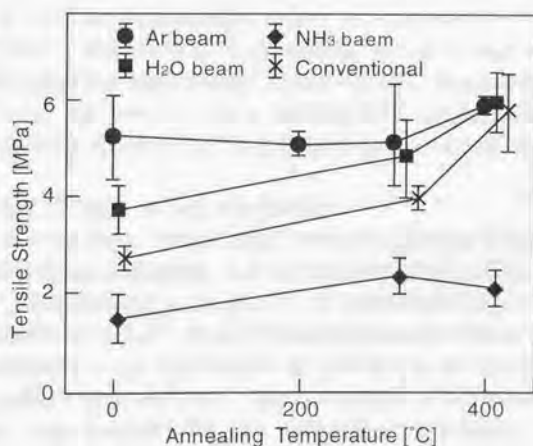


図6-6 熱処理による SiO_2 接合体の強度の変化。

Fig. 6-6 Effects of the annealing on the bonding strength of SiO_2 specimens.

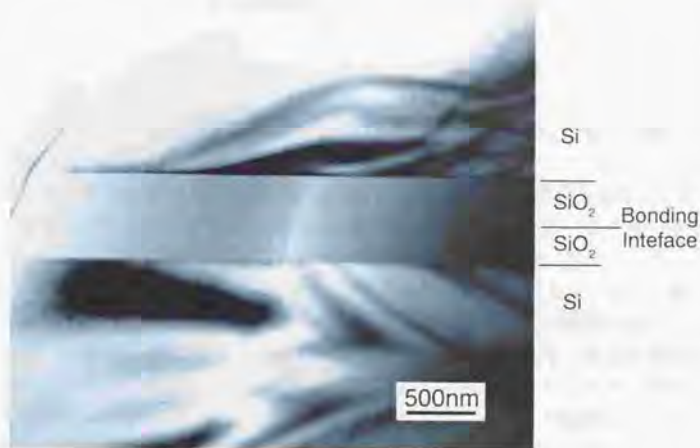


図 6-7 Ar ビームエッチングにより常温で接合した SiO_2 同士の接合界面の透過電子顕微鏡像。

Fig. 6-7 A TEM image of the $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ interface bonded at room temperature using Ar beam surface etching.

度の熱処理をしたものと同等の強度が、Arビームによる表面処理では常温での接合により得られることが確認できる。しかしながら、それ以上の強度が要求される場合には、かなり高温での熱処理が必要になると考えられ、表面活性化法を用いるメリットは少ない。なお、 NH_3 ビームにより表面処理を行った試料では、図からわかるように熱処理によってもほとんど接合強度の向上は見られなかった。

6. 4 透過電子顕微鏡による接合界面の観察

Arビームエッチングにより常温で接合した $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合界面の欠陥の有無について、赤外線顕微鏡による透過観察、および透過電子顕微鏡による断面観察により評価を行った。赤外線顕微鏡による大きなサイズの欠陥の観察では、ポイドのような未接合部は観察されなかった。透過電子顕微鏡観察用試料の作製は、5章で述べたものと同様に行ったが、接合強度が小さいため薄片化工程で接合界面から剥離してしまう試料がいくつか見られた。透過電子顕微鏡による観察結果を図6-7に示す。ここでは、 SiO_2 が非晶質であるため、 SiO_2 の層には電子線回折によるコントラストは観察されないが、中央部に接合界面が細い線として観察できる。また、薄片化後の試料においては、接合界面にはポイドや未接合部は観察されない。このことから、Arビームエッチングを用いた表面活性化法による SiO_2 の接合体では、接合強

度は小さいものの、接合界面には未接合部などの欠陥はほとんど存在しないことが確認された。

6. 5 考察

本節では、Arビームによる表面活性化法で、 SiO_2 の接合体では十分な強度が得られない理由として、いくつかの可能性について検討を行う。

十分な接合強度が得られない原因の一つとしては、試料表面の粗さが考えられる。熱酸化膜を形成したウェハの表面粗さは、Siウェハの研磨面に比べると増大することについては、これまでも報告されている²⁴⁾。本研究では、このような粗さの増大による影響を検討するために、熱酸化による酸化膜の厚さを変えたり、研磨された合成石英のウェハを使用した接合実験も行ったが、それらの試料の違いによる接合強度への影響は確認できなかった。透過電子顕微鏡観察でも、接合界面にマイクロなポイドは観察されない。また4章で述べたように、Arビームエッチングにより試料表面粗さは増加する。接合強度は粗さの増加に対してかなり敏感であるとともに、表面粗さが原因となって接合強度が低下するような条件では、強度のばらつきがかなり大きくなる。これに対し SiO_2 の接合では接合強度のばらつきは少なく、またArビームのエッチング時間を60 s、180 s、300 sと変えた実験をいくつか行ったが、接合強度への影響は見られなかった。このことから、 SiO_2 の接合強度が小さい原因は表面の粗さではなく、接合界面での原子間結合力そのものが小さいことによると考えざるを得ない。

接合界面での結合力を左右するものとして、Siと SiO_2 における固体内部での結合様式の違いをあげることもできる。Siは共有結合性の結晶体であるが、 SiO_2 はイオン結合性である。イオン結合性の物質では、正負のイオン間の静電的な引力により原子が結合している。このような物質の表面の接触状態を考えると、界面で異なるイオン種がうまく隣接すれば大きな結合となるが、同種のイオンが並んだ場合には反発する。また、 SiO_2 の融点から考えて、結合のために原子の位置をずらすには大きなエネルギーを必要とし、常温では大きな歪みエネルギーが残るものと考えられる。このようなことにより、結果として接合界面がエネルギー的に安定でなくなり、接合エネルギーが小さくなってしまふと考えることが出来る。しかしながら、本章で示したようにSi/Si O_2 の接合強度も SiO_2 /Si O_2 接合同程度で、Si/Siの接合に比べて弱いことや、金属と各種セラミックスの接合も金属同士の接合に比べて弱いことについては、このような考え方からは説明できない。また、 SiO_2 はイオン結合性であるとはいえ非晶質であり、上記の考え方はそのままは当てはまらないものと考えられる。

もう一つの原因として、 SiO_2 では表面のダングリングボンドが再構成により安定化しやすい、ということがあげられる。Siの場合は結合の異方性が大きいため、表面原子の再配列によりダングリングボンド同士が結合した場合でも、なおエネルギー的にはかなり不安定で、大きな表面エネルギーを持っている^{25,26)}。このことは、

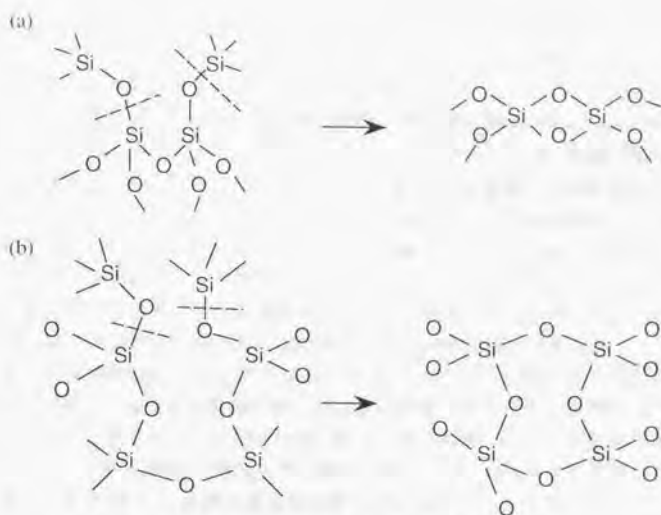


図6-8 SiO_2 表面での原子間結合の再構成と安定化。

Fig. 6-8 Reconstruction of the atomic bonds at the SiO_2 surface.

第5章で検討したようにSi表面がArビーム照射により非晶質化している場合でもそれほど影響はないと考えられる。また、第3章で述べたように表面活性化法により常温で接合した接合界面の結合エネルギーは、Siの理想的な表面エネルギーに匹敵するものである。これに対し、 SiO_2 ではSi原子はO原子を介して結合しており、O原子周りに回転自由度があるなど、結合方向の自由度が高い。このため、図6-8に示すように表面の原子配列の再構成とダングリングボンドの再結合が起こりやすいと考えられる⁽³¹⁻³⁵⁾。このことは、 SiO_2 が非晶質（ガラス）化しやすいことに端的に現れている。また、再結合した表面の原子の中には図6-8(a)に示すように、Siの原子結合角の関係で不安定な状態のSi原子も存在するが、その比率は表面のSi原子のうちの1%程度であり⁽³⁶⁻³⁷⁾、大部分は図6-8(b)に示すように大きな環状の結合を形成し安定化する。このため、表面エネルギーもSiなどに比べると小さく 0.2J/m^2 程度である^(35,38)。この値は6.3.2節で求めた接合界面の結合エネルギーの値に近いものである。また、図6-3に示したように、Arビーム照射により SiO_2 表面にはダメージが導入されるとともに、O原子と結合していないSi原子の生成などが考えられる。このような原子は不安定な状態となり他の原子との結合力を持つことも考えられるが、図6-3の分析結果からもわかるように、そのような原子は表面原子のうちでも一部であり、表面全体としては大きな結合力を得るには至らなかったものと考えられる。

Siや金属などの表面はそのままでは安定化しにくく、吸着気体分子を介して安定

化していると考えれば、これらをArビームエッチングなどで除去することは、接合強度の向上に有効なはずである。ところが、 SiO_2 の表面はそれ自身で安定化してしまつたため、表面の吸着分子などを除去しても効果は現れにくい。このために、常温で接触させた程度では、2つの表面の間での原子間結合は形成されにくく、結果として接合強度が小さくなってしまふと考えられる。これによれば、表面活性化法による常温接合では、その強度は、表面で原子間の結合の再構成と、再構成により緩和されきれずに残る過剰エネルギー(表面エネルギー)により決まることになる。なお、水素終端などの方法でも表面は安定化は可能である。AlやSiなど表面活性化法において良好な接合性を示す材料でも、Arビームにより活性化した表面を水素ラジカルにより処理すると、接合が困難になることが報告されており¹⁹⁾、これらの結果も常温での接合形成に関する上記の考え方を指示するものである。

このように接合が困難な SiO_2 でも、Arビームエッチングを用いることによりAlとは接合が可能で、Alの母材強度に相当する接合強度が得られている¹⁹⁾。また、スパッタリング法により形成したTiやCrの膜は、 SiO_2 基板に対しても大きな密着力を持っている。これら、酸素との反応性の高い金属などとの接合では、常温でも SiO_2 中の酸素と反応を起こし、表面の安定化状態を変えることにより高い結合力を得ているものと考えられ、このような原理の接合への応用は、非常に興味のもたれるところである。

以上の考察においては、接合界面でのミクロな原子間結合を中心に検討を行ってきたが、最後にマクロな電子物性の影響についても簡単に考察する。これまでに得られた結果では、Arビームを用いた表面活性化法により、金属およびSiについては良好な接合特性が得られている。金属は言うまでもなく導電体であるが、半導体であるSiについてもArビーム照射により表面に多数の欠陥が導入された状態では、実質的に導電体と考えることが出来る。このような導電体では、自由電子の表面へのしみ出しや鏡像力などにより、近接した表面間での引力の発生や化学反応の促進などの効果が期待される。また、自由電子による金属結合では原子間の結合の異方性が小さいため、それらの表面が近接した際の結合の形成が容易になることも期待される。これに対して、 SiO_2 をはじめ接合が比較的困難なセラミックスの多くは絶縁体であり、Arビーム照射によっても電気的特性には大きな変化は起こらないものと考えられる。以上の考察は、現状では実験結果を説明するための仮説の域を出ないが、表面活性化法による常温接合のメカニズムを解明する意味でも、このような電子構造の面からの検討も今後重要になってくるものと考えられる。

6. 6 まとめ

本章では、表面活性化法による SiO_2 の接合について検討を行い、以下のような結果を得た。

1) 真空中でのArビームエッチングでは SiO_2 表面の活性化は困難で、Si/Siの接合に比べ常温での接合による $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合体の強度は小さかった。

2) SiO_2 がイオン性結晶であることから、 H_2O や NH_3 のような極性を持つ分子のビームを用いた表面処理による接合も試みたが、常温での接合による強度はむしろArビームの場合よりも小さく、従来の化学薬品による処理を用いたウエハ接合法に対する優位性はほとんど見られなかった。

3) Arビームを用いた表面活性化法により接合した $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合体では、接合後400℃程度の熱処理を行っても接合強度はほとんど向上しなかった。また、400℃の熱処理後の接合強度は、従来のウエハ接合法による接合体とほとんど同等であった。

4) 透過電子顕微鏡観察によっても、接合界面にボイドや剥離などは観察されず、接合界面での密着はほぼ全面で達成されているものと考えられる。このことは、接合強度が小さいことについては、接合界面での未接合部などの欠陥が原因ではないことを示している。

これらのことから、 SiO_2 ではArビームによるスパッタエッチング後も表面は容易に安定化してしまうことが、接合強度が得られないことの原因になっていると推察される。常温で SiO_2 の接合を行うためには、何らかの方法による表面の改質が必要であると考えられる。

参考文献

- (1) J. B. Lasky : Wafer bonding on silicon-on-insulator technologies, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986) 78.
- (2) M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa : Silicon-to-silicon direct bonding method, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986) 2987.
- (3) W. P. Maszara : Silicon-on-insulator by wafer bonding : a review, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991) 341.
- (4) B. Müller, and A. Stoffel : Tensile strength characterization of low-temperature fusion-bonded silicon wafers, *J. Micromech. Microeng.*, **1**(1991)161.
- (5) Q.-Y.Tong, G. Cha, R. Gafitcanu, and U. Gösele: Low temperature wafer direct bonding, *J. Microelectromech. Syst.*, **3**(1994) 29.
- (6) S. N. Farrens, J. R. Dekker, J. K. Smith, and B. E. Roberds : Chemical free room temperature wafer to wafer direct bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1995) 3949.
- (7) 須賀, 宮沢, 高木 : 表面活性化法による Al および Cu 常温接合界面の TEM 観察, *日本金属学会誌*, **54**(1990) 713.
- (8) 高木, 高橋, 須賀, 板東 : Al/Si および Al/Si₃N₄ 常温接合界面の高分解能電子顕微鏡観察, *日本金属学会誌*, **55**(1991) 907.
- (9) T. Suga, Y. Takahashi, H. Takagi, B. Gibbesch and G. Elßner : Structure of Al-Al and Al-Si₃N₄ interfaces bonded at room temperature by means of the surface activation method, *Acta. Metall. Mater.* **40**(1992) S133.
- (10) S. S. Chao, J. E. Tyler, Y. Takagi, P. G. Pai, G. Lucovsky, S. Y. Lin, C. K. Wong, and M. J. Mantini : A study of chemical bonding in suboxides of silicon using Auger electron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4**(1986) 1574.
- (11) S. S. Chao, J. E. Tyler, D.V. Tsu, G. Lucovsky, and M. J. Mantini : Auger electron spectroscopy studies of silicon nitride, oxide, and oxinitride thin films : Minimization of surface damage by argon and electron beams, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**(1987) 1283.
- (12) T. Mizutani, and S. Nishimatsu : Generation of low-energy neutral beams and radiation damage of SiO₂/Si by neutral bombardment, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**(1989) 547.
- (13) T. Mizutani : Preferential sputtering of oxygen from SiO₂ by low-energy ion beam and neutral beam bombardment, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991) L628.
- (14) K. Yokogawa, Y. Yajima, T. Mizutani, S. Nishimatsu, and K. Ninomiya : Mechanism of E' center generation in SiO₂ film by ion and neutral beam bombardment, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991) 3199.
- (15) T. Yokogami, and T. Mizutani : Radiatign damage in SiO₂/Si induced by low-energy electrons via plasmon excitation, *J. Appl. Phys.*, **73**(1993) 8184.
- (16) T. Yunogami, T. Mizutani, K. Suzuki, and S. Nishimatsu : Radiation damage in SiO₂/Si induced by VUV photons, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989) 2172.
- (17) K. Yokogawa, Y. Yajima, T. Mizutani, S. Nishimatsu, and K. Suzuki : Positive charges

and E' centers formed by vacuum ultraviolet radiation in SiO₂ grown on Si, Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990) 2265.

(18) T. Yunogami, T. Mizutani, K. Tsujimoto, and K. Suzuki : Mechanism of radiation damage in SiO₂/Si induced by VUV photons, Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990) 2269.

(19) T. Mizutani, and T. Yunogami : Neutral-beam-assisted etching of SiO₂-A charge-free etching process-. Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990) 2220.

(20) T. Yunogami, K. Yokogawa, and T. Mizutani : Development of neutral-beam-assisted etcher, J. Vac. Sci. Technol. A, **13**(1995) 952.

(21) A. M. Ghander, and R. K. Fitch : An improved form of the oscillating electron electrostatic ion source for ion etching, Vacuum, **24**(1974) 483.

(22) J. Franks : Properties and applications of saddle-field ion sources, J. Vac. Sci. Technol., **16**(1979) 181.

(23) J. Franks : The fast atomic beam source, Int. J. Mass Spectrometry Ion Phys., **46**(1983) 343.

(24) Y. Arimoto, and F. Sugimoto : Pulse-field-assisted wafer bonding for silicon on insulator, Jpn. J. Appl. Phys., **31**(1992) 1709.

(25) B. E. Roberds and S. N. Farrens : An atomic force microscopy study on the roughness of silicon wafers correlated with direct wafer bonding, J. Electrochem. Soc., **143**(1996) 2365.

(26) M. Horiuchi, and S. Aoki : Characteristics of silicon wafer-bond strengthening by annealing, J. Electrochem. Soc., **139**(1992) 2589.

(27) C. Gui, M. Elwenspoek, J. G. E. Gardeniers, and P. V. Lambeck : Present and future role of chemical polishing, J. Electrochem. Soc., **145**(1998) 2198.

(28) P. Krüger, and J. Pollmann : Dimer reconstruction of diamond, Si and Ge(001) surfaces, Phys. Rev. Lett., **74**(1995) 1155.

(29) Y. M. Haung, J. C. H. Spence, O. F. Sankey, and G. B. Adams : The influence of initial surfaces on the (2x1) shuffle and glide cleavage reconstructions for Si(111), Surf. Sci., **256**(1991) 344.

(30) D. Conrad, K. Scheerschmidt, and U. Gösele : Molecular dynamic simulations of silicon wafer bonding, Appl. Phys. A, **62**(1996) 7.

(31) V. M. Bermudez, and V. H. Ritz : Investigation of the silica surface via electron-energy-loss spectroscopy, Phys. Rev. B, **20**(1979) 3446.

(32) C. J. Brinker, D. R. Tallant, E. P. Roth and C. S. Ashley : Sol-gel transition in simple silicates: III Structural studies during densification, J. Non-Crystall. Solids, **82**(1986) 117.

(33) B. C. Bunker, D. M. Haaland, K. J. Ward, T. A. Michalske, W. L. Smith, J. S. Binkley, C. F. Melius, and C. A. Balfe : Infrared spectra of edge-shared silicate tetrahedra, Surf. Sci., **210**(1989) 406.

(34) C. J. Brinker, R. K. Brow, D. R. Tallant, and R. J. Kirkpatrick : Surface structure and chemistry of high surface area silica gels, J. Non-Crystall. Solids, **120**(1990) 26.

- (35) S. H. Garofalini : Molecular dynamics computer simulationss of silica surface structure and adsorption of water molecules, *J. Non-Crystalline Solids*, **120**(1990) 1.
- (36) J. B. Peri : Infrared study of OH and NH₂ groups on the surface of a dry silica aerogel, *J. Phys. Chem.*, **70**(1966) 2937.
- (37) G. Hochstrasser, and J. F. Antonini : Surface states of pristine silica surfaces: I ESR studies of Es' dangling bonds and of CO₂ adsorbed radicals, *Surf. Sci.*, **32**(1972) 644.
- (38) T. Michalske, and E. R. Fuller : Closure and repropagation of healed cracks in silicate glass, *J. Am. Cer. Soc.*, **68**(1985) 586.
- (39) N. Hosoda, Y. Kyogoku, and T. Suga : Effect of the surface treatment on the room-temperature bonding of Al to Si and SiO₂, *J. Mater. Sci.*, **33**(1998) 253.
- (40) 細田, 須賀, 京極 : Al と Si, SiO₂ の常温接合における高速原子およびラジカル照射による表面活性化の効果, *Proc. 1st Symp. Microjoining and Assembly Technology in Electronics*, (1995, 溶接学会), 79

圧電セラミックスとSiの常温ウェハ接合

7. 1 概要

異種材料のウェハ接合技術は、異なる機能を持つ材料を組み合わせた複合デバイスを実現するための重要な技術である。図7-1は、代表的なウェハ材料としてSi、化合物半導体、圧電セラミックスを取り上げ、それらの機能と期待される複合デバイスについてまとめたものである。本章ではこれらの中で、代表的な電子セラミックスであるLiNbO₃およびLiTaO₃と、Siの表面活性化法による常温ウェハ接合について検討を行う。さらにこれにより、表面活性化法による異種材料の常温ウェハ接合の可能性について基礎的な検討を行う。

7.1.1 異種材料のウェハ接合

Si以外の材料のウェハ接合については、Haismaらによって、広範囲の検討がなされた¹⁾。彼らはSiウェハの研磨に使用されるCMP (Chemo-Mechanical Polishing) を応用することにより、酸化物、窒化物、炭化物、金属など様々な材料の表面を非常に平滑に研磨し、同時に洗浄法を改善し表面の微小なパーティクルを除去した。この方法により、上記の各種の材料の同種材料同士の接合、およびこれらの材料とSi

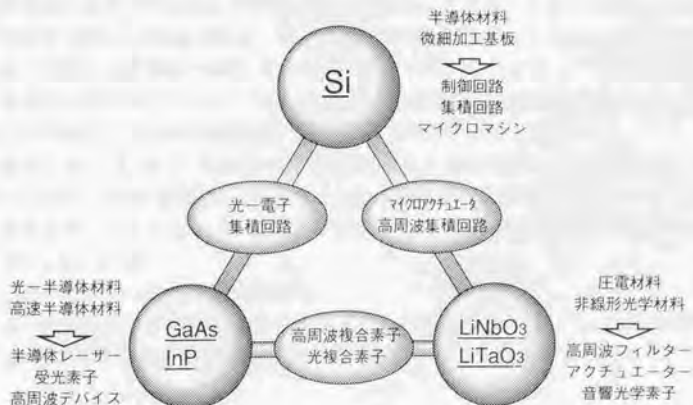


図7-1 異種材料のウェハ直接接合による複合デバイス。

Fig. 7-1 Integrated devices by the wafer direct bonding of dissimilar materials.

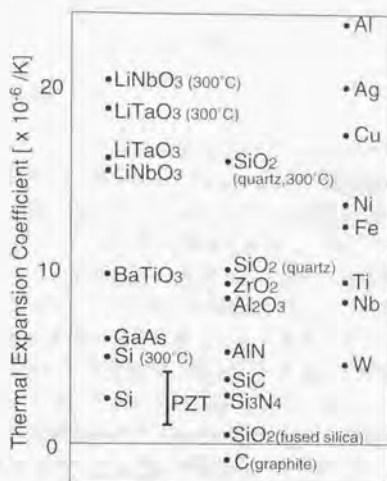


図7-2 各種材料の熱膨張係数.

Fig. 7-2 Thermal expansion coefficients for various materials.

およびSiO₂との接合について検討している。その結果、これらほとんどの材料において、従来のSiなどのウェハ接合と同様に常温での貼り合わせが可能であり、接合には良好な平滑面を得るための研磨技術の確立が重要であることを示している。また、研磨後の表面はほとんどの材料で親水性を示しており、常温での接合は水酸基間の水素結合によるものであることが推測される。しかしながら彼らの報告は、水素結合を利用した常温での貼り合わせ工程までの検討にとどまっているため、十分な接合強度は得られていない。また、熱処理にともなう接合強度の変化についても、熱応力の問題などもあり詳細な検討はなされていないようである。

熱膨張係数の違いにより加熱・冷却過程で発生する熱応力は、異種材料のウェハ接合では非常に大きな問題となる。図7-2に各種材料の熱膨張係数についてまとめたものを示す。たとえばSiとLiNbO₃の接合を考えると、常温での熱膨張係数は⁽¹²⁾

$$\text{Si}: 2.6 \times 10^{-6} [\text{K}^{-1}]$$

$$\text{LiNbO}_3: 14.4 \times 10^{-6} [\text{K}^{-1}] \text{ (a軸方向)}$$

である。熱膨張係数は温度により多少変化するが、この値を用いて、加熱冷却の温度差 ΔT を500 Kの場合の2つの試料間の熱膨張差による歪みを計算すると、

$$\epsilon = \delta\alpha \times \Delta T \approx 6 \times 10^{-3}$$

となる。ここで、 $\delta\alpha$ は2つの材料の間の熱膨張係数の差である。また、この歪みは2つの材料の間で分配されるため片方の材料がこれだけ歪むわけではない。この歪みにより発生する応力の大きさは、2つの材料の形状やそのヤング率により変化する。

るが、簡単のために2つの材料のヤング率Eを 1×10^{11} [Pa]で同じと仮定し、また厚さも等しい板状試料とすると、接合界面近傍には

$$\sigma = \frac{E \times \varepsilon}{2} = 3 \times 10^8 \quad [\text{Pa}]$$

程度の応力が発生する。接合体の端部などでは、これにさらに応力集中の影響が加わるため、かなり大きな応力が発生し接合界面からの剥離やウェハの破壊などを引き起こす。このことは、Siやセラミックスなどの脆性材料で特に顕著であり、異種材料のウェハ接合においては、熱処理温度が厳しく制限される。

このことの例として、赤外線用の窓材であるZnSとSiの接合に関して、Fengらにより検討がなされている¹⁰⁾。この研究の本来の目的は、ZnSにSiウェハを貼り付けることにより、ZnSの表面を保護しようとしたものである。この組み合わせの接合においては、水素結合による常温での貼り合わせ後65℃程度までの加熱により接合強度の向上が見られたが、それ以上の加熱を行うとむしろ接合強度は低下する。この原因はやはり熱応力であると考えられ、400℃程度の熱処理により接合体ははがれてしまうことが報告されている。この場合は、接合体はウェハサイズのまま使用され、機械的強度があまり必要でない用途であるため、この熱処理に対する制限は深刻な問題にはならなかったが、微細加工が必要となるような用途では接合強度は不十分であると考えられる。また、Kopperschmidtらは、Siとサファイアウェハを接合し、350℃程度の熱処理でSi側に多数のクラックが発生すると報告している¹¹⁾。このようなクラックの発生した試料は、さらに800℃程度まで加熱しても接合界面からの剥離はみられないが、冷却後の試料には大きなそりが発生した。

これら熱膨張率の異なるウェハを接合した例として、絶縁基板としての石英やサファイアとSiとの接合法がいくつか提案されている。Abeらは、エッチングや研削により一方のウェハを薄くする工程と、段階的に温度を上げた熱処理工程を、数回繰り返すことにより、Siと石英基板¹²⁾またはSiとサファイア基板¹³⁾の接合に成功した。これにより、これらの基板上に単結晶Siの薄膜を作製した。厚いウェハ同士の接合では、熱処理温度を上げた際に熱応力により母材への亀裂や接合部からの剥離が起こってしまう。一方、ある程度まで熱処理により接合部の強度をあげておかないと、エッチングや研削などの加工工程に耐えられない。そのため熱処理と研削・エッチング工程を繰り返すことが必要であった。この方法により、最終的に1000℃程度までの熱処理が可能になり、大きな接合強度を得ている。また、Tongらは、比較的低温で長時間の熱処理を段階的に行うことにより、Siと石英の接合体を得ている¹⁴⁾。彼らの方法では、常温での貼り合わせの後、80℃で45 h、120℃で45 h、150℃で45 h、100℃で40 hの熱処理を行う。100℃での熱処理の後、そのまま90℃程度のKOH水溶液中でエッチングによりSiを薄片化した。このような長時間の多段階にわたる熱処理をした接合体は、KHOエッチングにおいても接合界面からの剥離は起こらなかった。Siが十分薄くなったところで高温での熱処理を施すことにより、十分な接合強度を得ている。最終的に表面をCMPにより研磨することでやはり石英

基板上に単結晶Siの薄膜を形成した、しかしながらこれらの処理は大変複雑で、かなりの時間とコストを要するため、実用化の大きな障害となるものと考えられる。

7.1.2 化合物半導体のウェハ接合

前節では主にセラミックスとSiのウェハ接合について述べたが、異種材料のウェハ接合としては、これまでにGaAsやInPなどの化合物半導体の接合、およびそれらとSiとの接合についても精力的な検討がなされてきた⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。異種基板上へのこれら化合物半導体の膜の形成方法としては、ヘテロエピタキシャル成長が以前から検討されているが、結晶の格子定数のミスマッチや、基板と膜との熱膨張のミスマッチにより、化合物半導体膜中に転位などの結晶欠陥が導入されるという問題があった。このような欠陥は発光効率などの特性を著しく低下させるため、光デバイスとしての化合物半導体の応用に重大な影響を及ぼす。化合物半導体のウェハ接合はこのようなヘテロエピタキシャル成長に代わる技術として導入されたため、結晶への欠陥の導入に関して詳しい検討がなされてきた。接合による方法では、異種材料間の格子の不整合は接合界面のミスフィット転位により緩和でき、接合界面で格子が一致してしまうエピタキシャル成長に比べ、材料内への欠陥の導入は少ないことが確認されている⁽¹⁴⁾。また、化合物半導体の接合に必要な熱処理温度は、エピタキシャル成長やSiの接合に比べ低いため、熱処理条件を制御することにより、熱応力の影響も回避することが可能で、基板となる一方のウェハの表面に化合物半導体の欠陥のない単結晶薄膜を作製した例が報告されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

化合物半導体による光デバイスとSiによる電子回路を、一つの基板上に組み込んだOEIC (Opto-Electronic Integrated Circuits)の実現は、これら化合物半導体の接合の重要な応用分野の一つとなっている。この分野では、基板間の光によるインターコネクションを可能とするため、基板と垂直方向への発光する半導体レーザー実現も重要な課題となっており、高反射効率の多層反射鏡とレーザーデバイスの接合なども検討が行われている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。また、ウェハ接合により初めて可能になる構造として、透明基板と発光層の接合による高発光効率の発光ダイオードなども検討が行われている⁽¹⁶⁾。このように、化合物半導体の接合は、すでに異種材料のウェハ接合の成功例の一つといえる段階に達している。

7.1.3 機能性セラミックスのウェハ接合

電子セラミックスと呼ばれる材料とSiウェハの接合は、様々な応用が考えられ重要な課題となっている。電子セラミックスは、強誘電性、圧電性、焦電性、音響光学特性、非線形光学特性などを持ち、電気、光、力などの物理量の相互の変換を可能とする。この中で、圧電性を持つ材料は、発振子や高周波フィルタとして、情報通信分野で広く使われている。これと、Si基板上の電子回路を複合化することにより、高周波回路の小型化が期待できる。また、圧電特性を持つ材料はマイクロマシンアクチュエータなどへの応用も期待されている。一方、これらの材料の中には光

一電気変換特性を持つものもあり、光通信の制御などに応用が考えられる。本章で接合を検討する LiNbO_3 や LiTaO_3 は、圧電特性を利用して高周波フィルターとして使用されているほか、非線形光学特性を持つ単結晶であるため、光学素子材料としても様々な応用が検討されている。

これら電子セラミックスの接合については、Tomita らにより LiNbO_3 同士および LiTaO_3 同士の接合が報告され¹⁹⁾、接合による光導波路の試作などが行われた。また、 LiNbO_3 と LiTaO_3 の異種材料の接合についても検討されている。同種材料の接合はもちろん、 LiNbO_3 と LiTaO_3 の接合においても、熱膨張係数の違いはあまり大きくないため、常温での貼り合わせの後で接合体の加熱が可能であり、詳細は報告されていないが実用上十分な強度が得られているようである。

一方、これら電子セラミックスと Si との接合では、本章の初めでも述べたように熱膨張計数の違いが大きな問題となる。Eda らは、水晶の小片を Si と接合し、水晶の発振子としての共振動作を確認している¹⁹⁾。しかしながら、Si と水晶の熱膨張計数が大きく異なっているため、接合には $30\mu\text{m}$ と薄い水晶の試料を使用する必要があった。また、Namba らは、 LiNbO_3 や LiTaO_3 と Si との接合について検討を行い²⁰⁾、同様に共振子としての動作を確認しているが、この場合も $50 \sim 100\mu\text{m}$ 程度の薄い結晶が使用されている。これらの報告では、試料として数 mm 程度の大きさのものが使用されているため、このような薄い試料の取り扱いとはならなかったようである。しかしながら、 LiNbO_3 などの単結晶は非常に割れやすいため、ウェハレベルでの接合においては、このような試料厚さの制限が、試料の準備や取り扱いの点で大きな問題になるものと考えられる。

一方、Alexe らは、Si ウェハ上に形成した $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ 強誘電体薄膜と Si との接合について検討を行っている²¹⁾。製膜したままの $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ 薄膜は表面粗さが大きいため、CMP 法により研磨することで接合を実現している。この方法では $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{10}$ の膜厚が小さいため、熱応力の問題を回避することが可能となっている。Alexe らは、これにより作製プロセスや条件の大きく異なる電子回路と強誘電体薄膜の融合が実現されるとしている。しかしながら、このような薄膜では一般にバルク材料並の特性を得ることが難しく、特性の向上のための薄膜作製プロセスの改良が依然として重要な課題になっているという問題がある。

7.1.4 機能性セラミックスと Si の常温ウェハ接合

このように、機能性セラミックスと Si のウェハの接合においては、熱膨張係数のミスマッチによる熱応力の発生が大きな問題となっている。これに対し表面活性化法では、接合工程で全く熱処理を必要としないため、異種材料の接合においては非常に有利であることが期待される。一方、第 6 章で検討を行った SiO_2 の接合に見られるように、表面活性化法による接合強度は材料に大きく依存する。本章では、これら機能性セラミックスの中でも、高周波フィルターなどの用途に大量に使用され、良好な研磨表面を持つウェハが比較的容易に入手できる LiNbO_3 および LiTaO_3 を対

象として、Siとの異種材料の常温での接合について検討を行う。熱応力の影響を確認するため従来のウェハ接合法との比較を行うと共に、接合強度への結晶方位の影響や接合界面の微細構造についても検討する。

7. 2 実験方法

接合実験には、図3-1に示したものと同一装置を使用した。また、Si側の試料は、図7-3に示すように表面にメサ構造を作製した(100)方位のものを使用しており、第3章で述べたものと同等である。LiNbO₃の試料は、3インチの128°YカットのウェハおよびZカットウェハより切り出した。LiTaO₃の試料は、同じく3インチの36°Yカットのウェハから切り出して使用した。これらの試料の厚さはすべて500μmである。試料の洗浄法は図3-6の手順と基本的には同じであるが、LiNbO₃およびLiTaO₃については、HFによる処理は行っていない。接合前のAr高速原子ビームによる表面のエッチングは、表3-1の条件で60sとした。このエッチング量は、Siの表面の自然酸化膜を除去するのに十分な時間であり、またLiNbO₃およびLiTaO₃表面の吸着ガスや有機物も除去されていることを、オージェ電子分光による表面分析で確認した。接合時には1MPaの荷重を負荷した。また、比較のために行った従来のウェハ接合法による接合では、H₂SO₄+H₂O₂混合液中で親水化処理した試料を、水洗後スピンドライ法により乾燥し、大気中で接合した。熱処理はN₂雰囲気中で行った。

7. 3 接合強度

図7-4に、SiとLiNbO₃およびLiTaO₃の接合強度の測定結果をまとめたものを示す。図中でWBと示されているのは、表面の親水化処理を用いた従来のウェハ接合

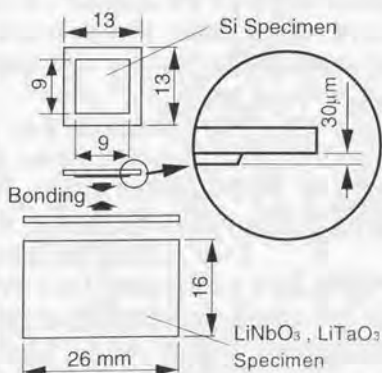


図7-3 実験に使用したSi, LiNbO₃, LiTaO₃試料の形状。

Fig. 7-3 Si, LiNbO₃ and LiTaO₃ specimens used in bonding experiments.

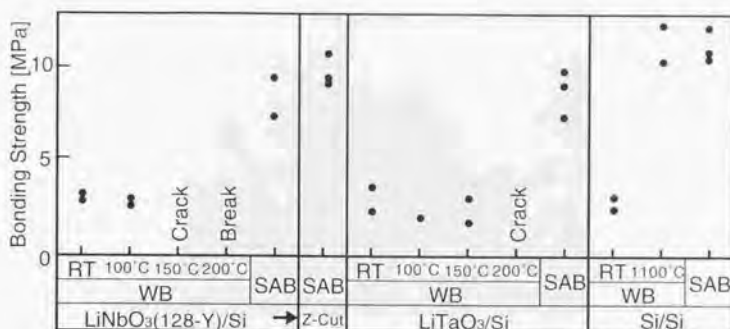


図7-4 LiNbO₃およびLiTaO₃とSiの接合強度。

Fig. 7-4 Strength of the Si/LiNbO₃ and Si/LiTaO₃ bonding.

法によるものである。従来のウェハ接合により常温（図中でRTと表示）で接合したLiNbO₃とSiの接合強度は、同じ方法によるSi同士の接合強度とほぼ同等であるが、強度の向上のための加熱処理は使用できない。図7-5は、従来のウェハ接合法による128°YカットのLiNbO₃とSiの接合体を150°Cまで加熱したものであるが、この程度の加熱冷却工程でも熱応力によりLiNbO₃側にクラックが発生している。一方、表面活性化法により常温で接合した試料（図7-4中ではSABと表示）では、接合強度は大幅に向上する。強度測定後の破断面の観察でも、従来のウェハ接合法によるものが図7-6(a)に示すように接合界面からの剥離となっているのに対し、表面活性化法による接合体では図7-6(b)のような母材内部からの破断が観察される。

図7-4で、Z-cutと示したものは、Zカットの方位のLiNbO₃とSiとの接合体である。この場合も、表面活性化法により大きな接合強度が得られ、結晶方位の違いによる接合強度への影響は小さい。このことは、逆に様々な結晶方位の組み合わせで接合が可能であることを示している。LiNbO₃やSiの単結晶は、各種の材料特性が結晶方位に対して大きな異方性を持っているので、接合時の結晶方位の関係に制限がないことは、これらの材料の様々な特性を十分に引き出すという面で有利であると考えられる。また、LiTaO₃とSiの接合の場合も、従来のウェハ接合法では十分な強度は得られないが、表面活性化法を適用することにより接合強度は大幅に向上しており、LiNbO₃と同様の結果が得られている。

なお、表面活性化法によるこれらセラミックスとSiの接合強度は、図7-4の右端に示したSi同士の接合体の強度に比べると幾分小さいが、破断面において母材内部からの破断が観察されることから、この違いは母材強度の違いによるものと考えられる。また、異種材料の接合界面では応力状態が複雑になることも影響しているものと考えられ、接合界面の原子間結合の強度は母材内部の結合と比べても十分に大きいといえる。

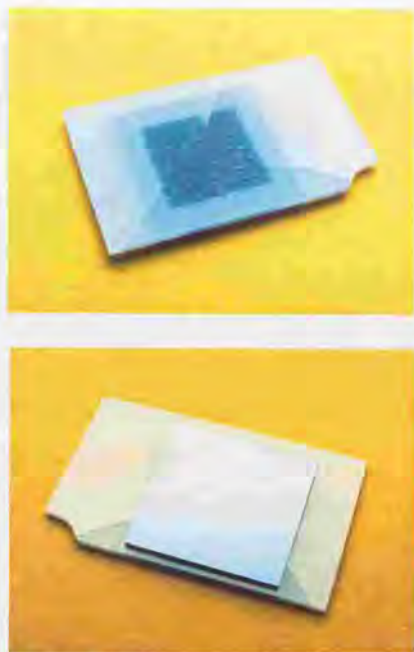


図 7-5 従来のウェハ接合後 150°C の熱処理を行った LiNbO₃ と Si の接合体。

Fig. 7-5 LiNbO₃/Si bonding prepared by the conventional wafer bonding and annealing at 150°C.

7. 4 接合界面の透過電子顕微鏡観察

LiNbO₃ および LiTaO₃ は透明であるため、接合界面の欠陥のうち大きいものについては、赤外線カメラを使用しなくても確認が可能である。しかしながら表面活性化法による接合体では、接合界面にはそのような比較的大きな欠陥は観察されなかった。さらに微細な接合部の組織を検討するために、LiNbO₃ と Si の接合界面を透過電子顕微鏡により観察した。観察用資料の作製手法は第 5 章に述べたものと同じであるが、イオン研磨において LiNbO₃ と Si の Ar ビームによるエッチングレートが異なり、透過電子顕微鏡観察に必要な厚さまで均一に薄片化することが困難であるため、試料の仕上げには収束イオンビーム加工装置 (FIB116, fei Co.) を使用した。

図 7-7 に、表面活性化法により常温で接合した LiNbO₃ と Si の界面の、透過電子顕微鏡による観察像を示す。5. 3 節と同様の電子線の回折条件で観察することにより、接合界面にはやはり残留歪みによる楕円状のコントラストが観察される。この

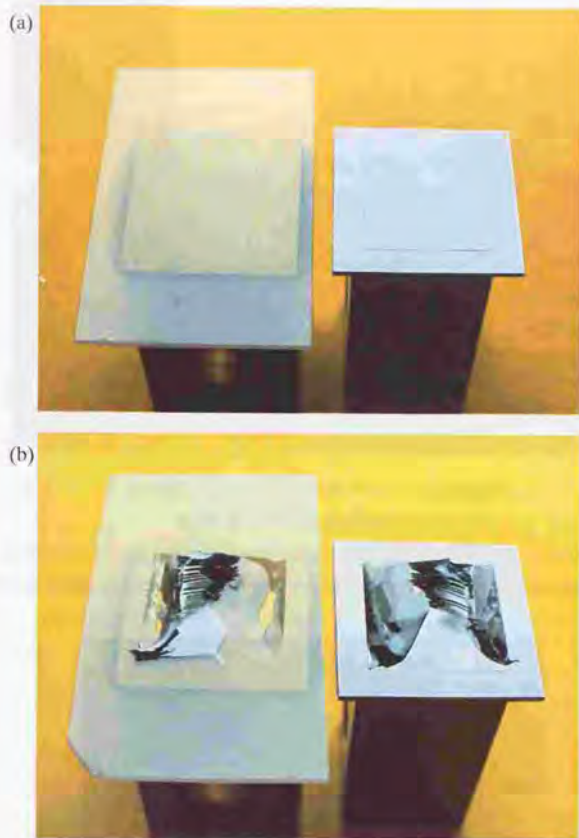


図 7-6 従来のウェハ接合法(a)および表面活性化法(b)により常温で接合された LiNbO₃/Si 接合体の破断面。

Fig.7-6 Fracture surface of the LiNbO₃/Si bonding prepared at room temperature using the conventional wafer bonding (a), and the surface activated bonding (b).

ことから、試料の表面粗さのために、接合界面での密着の達成には表面近傍の結晶の弾性変形が必要であることがわかる。このように、接合界面近傍には局所的な応力場が存在しているが、接合界面にはボイドなどの未接合部は全く観察されない。また、試料の薄片化工程においても、接合界面からの試料の剥離などの破壊は起こらず、接合界面の強度が十分に大きいことが確認された。

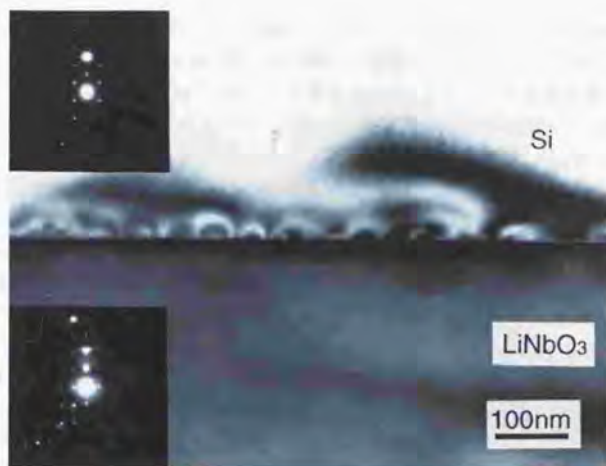


図 7-7 128°Y カット LiNbO_3 ウェハと(100)Si ウェハの表面活性化法による常温接合界面の透過電子顕微鏡像。

Fig. 7-7 A TEM image of the bonding interface between a 128°Y-cut LiNbO_3 wafer and a (100) Si wafer prepared at room temperature using Ar beam surface activation.

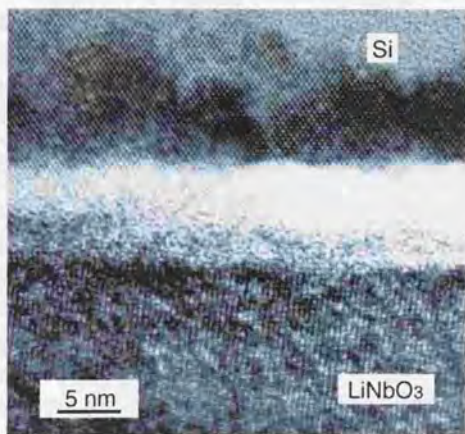


図 7-8 128°Y カット LiNbO_3 ウェハと(100)Si ウェハの表面活性化法による常温接合界面の高分解能透過電子顕微鏡像。

Fig. 7-8 A high-resolution TEM image of the bonding interface between a 128°Y-cut LiNbO_3 wafer and a (100) Si wafer prepared by Ar beam surface activation.

図7-8は、図7-7と同じ試料の接合界面の高分解能電子顕微鏡法による観察結果である。接合界面には、厚さ6 nm程度の中間層が観察される。この部分は、Si同士の接合界面に観察された中間層同様、結晶格子の像が消失し、非晶質になっている。第5章の議論から、この層はArビーム照射による表面活性化の際に、Ar原子の打ち込みにより表面にダメージが蓄積され、非晶質化したものと考えられる。図7-8の結果と中間層厚さに関する第5章の結果との比較から、非晶質層は接合前の LiNbO_3 およびSi両方の表面に存在していたと考えられる。このことは、 LiNbO_3 表面はArビーム照射により非晶質化するという低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)による報告²²⁾と一致している。また、中間層の中でも、 LiNbO_3 側とSi側でわずかに像の明暗の変化がみられ、境目がちょうど非晶質の部分の中央付近であることから、この付近に本来の接合界面があるものと考えられる。しかしながら、その部分が非晶質状態になっているため、正確な接合界面の位置は確認できない。このように、試料表面に高密度の欠陥を含む非晶質層が存在することは、結晶方位の違いが接合強度にほとんど影響を持たないことの原因になっていると考えられ、このことは第5章で説明したSi同士の接合に関する結果とも一致している。

7. 5 イオンビーム照射による表面の変化と酸化物の常温接合への影響

本章で述べたように、Arビームエッチングによる表面活性化法により、 LiNbO_3 や LiTaO_3 はSiとの常温で接合が可能であり、大きな強度が得られている。これは第6章で述べた、同じく酸化物である SiO_2 の接合結果とは対照的である。これらの材料はともにイオン結合性であり、本章での検討結果は、イオン結合性の材料でも表面活性化法による常温接合が可能であることを示している。本節では、Arビーム照射による LiNbO_3 表面の変化、およびそれに伴う常温での接合に対する影響について、 SiO_2 の場合との比較もふくめ考察を行う。

LiNbO_3 はイオン注入により屈折率を制御できることが知られており、光導波路の作製などへ応用されている。これと関連して、イオンの影響による LiNbO_3 の様々な特性の変化が注目され、低エネルギーイオン照射による表面層の変化についても様々な検討が報告されている。Arイオンビーム照射により、 LiNbO_3 表面ではOおよびLi原子が優先的にスパッタされ、それに伴って Nb^{5+} イオンは Nb^{4+} さらに Nb^{3+} へと還元されることが報告されている^{22,24)}。図7-9はChábらにより報告された²⁴⁾、X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)によるNbの3dコアレベルスペクトルの、イオンビームスパッタリングに伴う変化を示したものである。未処理の表面では Nb^{5+} のピークのみが観察されるが、イオンビーム照射に伴い Nb^{4+} 、 Nb^{3+} の成分が増加していることがわかる。また同時に、価電子帯付近では図7-10に示すように、バンドギャップ内のフェルミレベル直下に電子準位があらわれることが、Courthsらにより報告されている²²⁾。さらにこれに伴って、 LiNbO_3 表面のイオンビーム照射の影響を受けた部分の固有抵抗は、 $10^5 \Omega \text{ cm}$ 程度まで低下することがSchreckらにより報告されている²⁵⁾。未処理の LiNbO_3 の固有抵抗が $10^{12} \Omega \text{ cm}$ 程度であるか

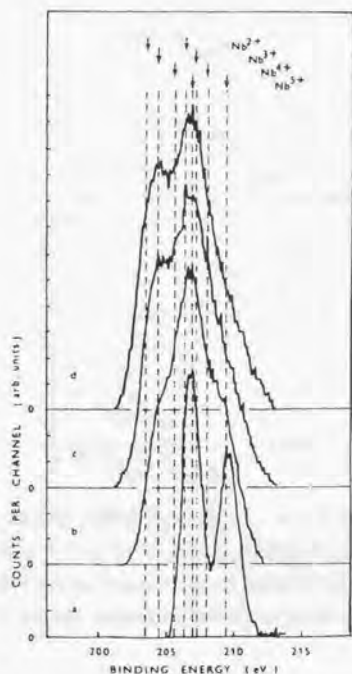


図7-9 Arイオンビーム照射に伴うNbのXPS 3d コアレベルスペクトルの変化⁽²⁴⁾.
a:イオンビーム照射前, b:低ドーズ, c:中ドーズ, d:高ドーズ.

Fig. 7-9 Changes in XPS Nb 3d core-level spectra caused by Ar ion beam sputtering.
a: before irradiation, b: low dose, c: medium dose, d: high dose.

ら、イオンビーム照射によりLiNbO₃の電気伝導率は大きく変化し、絶縁体から半導体に近いものになることがわかる。なお、SchreckらはAl₂O₃についても同様の検討を行っているが、Al₂O₃では電気伝導率の変化は観察されなかった。第6章で述べたようにSiO₂においてもArイオンビーム照射によるSi⁴⁺の還元が観察されるが、このようなバンドギャップ内での電子状態密度の変化や、それに伴う導電率の変化は報告されていない。

このようなことから、表面活性化法による常温での接合に際しては、Arビームにより表面をスパッタエッチングしたLiNbO₃の表面は、電気伝導率が高い状態になっていると考えられる。本研究では中性の原子ビームを生成できるサドルフィールド型のビーム源を使用しているが、第3章および第6章でも述べたように、ビーム中にはある程度のイオンも含まれており、表面への影響という意味ではイオンビーム

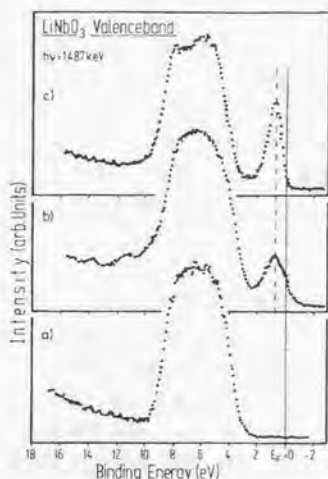


図7-10 LiNbO₃の価電子帯付近のXPSによる分析結果⁽²²⁾。(a)未処理試料、
(b)Arイオンビーム照射後、(c)電子ビーム照射

Fig. 7-10 XPS valence band spectra of LiNbO₃. (a) untreated surface,
(b) Ar beam irradiated, (c) electron beam irradiated.

照射とほぼ同じ効果を与えるものと考えねばならない。このような性質を持つLiNbO₃で良好な接合特性がえられ、一方SiO₂では接合強度が小さかったことは、常温での接合と材料の電気的性質が深く関連していることを示しているものと考えられる。これは、6.5節で最後に述べた、自由電子の存在する材料では常温で良好な接合が得られるという考察と一致するものである。このことから、材料の電子物性は常温での接合形成に重要な影響を持つものと推測され、その解明は今後の大きな課題となるものと考えられる。また、Arビームによる表面処理だけでは接合が困難な材料であっても、表面の電気的特性を変化させるような処理を用いることにより常温での接合が期待され、今後の表面活性化のための新しい表面処理法の開発において一つの指針となるものと考えられる。

一方、LiNbO₃やLiTaO₃の特性でもう一つ考慮が必要な点として、これらが強誘電体であることがあげられる。これまで表面活性化による常温接合法では、金属や半導体およびいくつかのセラミックスについての検討は行われているが、強誘電体についてはほとんど検討例がない。本章の検討結果では、強誘電体であるLiNbO₃やLiTaO₃の常温での接合性は、酸化物であるにもかかわらず非常に良好であった。これまでの報告で良好な接合性を示した金属は、見方によっては無限大の誘電率を持っていると考えることもできる。また半導体では、Siの誘電率が12程度でそのほ

かの材料も比較的大きな誘電率を持っている^(26,27)。さらに、Arビーム照射を受けた半導体の表面には高密度の格子欠陥が導入されるため、実質的に導体に近い状態になっていると考えることもできる。このように、表面活性化法による接合特性は材料の誘電率により整理できる可能性もある。ただし、材料の誘電率はその結晶構造とともに電子物性とも深く関わっている。そのため、これらの因果関係についてこれ以上の議論を進めることは現状では困難であり、今後様々な材料の接合実験や電子物性からの解析を進めることが必要である。

7. 6 まとめ

本章では、代表的な電子セラミックスであるLiNbO₃およびLiTaO₃と、Siとの表面活性化法による常温ウェハ接合について検討を行い、以下のような結果を得た。

1) 表面活性化法により、LiNbO₃とSi、およびLiTaO₃とSiは常温で接合が可能であり、母材強度に匹敵する大きな接合強度が得られることが確認された。この接合強度は、結晶方位に対する依存性はほとんどなく、様々な結晶方位での接合が可能であり、Si同士の接合と類似した結果となった。

2) LiNbO₃とSiの接合界面の組織観察において、接合界面付近には試料の表面粗さに起因する残留応力の分布が観察され、またArビーム照射のダメージによる非品質の中間層が観察されるなど、接合界面の組織もSi同士の接合と同様であった。

3) 良好な接合特性を示したLiNbO₃では、Arなどのイオンビーム照射により電気電導率が增大するとされており、常温での接合と材料の電子物性が深く関わっている可能性が示された。

これにより、酸化物材料でも表面活性化法により常温で接合が可能で、Si同士の接合と比較しても遜色無い強度が得られることが確認され、様々な材料への適用の可能性を示すことができた。異種材料の接合では熱膨張係数の違いにより、接合において加熱工程を使用できないことが大きな問題となっていたが、表面活性化法では加熱を全く必要としないので、熱膨張係数の違いは問題にならない。これにより、熱膨張係数の異なる様々な材料の間での接合が可能となり、異種半導体材料や電子セラミックスの接合による複合デバイスへの応用が期待される。

なお、本章の初めでも述べたように、化合物半導体のウェハ接合は光電子デバイスなどへの応用で非常に重要で、表面活性化法による常温接合の適用が期待される材料である。これについては、筆者らのグループのChungらにより検討がなされ、GaAs、InP、Siなどの異種材料間の常温接合が可能であることが確認されている。同時に、InP基板上に作製した半導体レーザーとGaAs接合を行い、レーザーとしての良好な特性が得られている^(28,31)。

参考文献

- (1) J. Haisma, B. A. C. M. Spierings, U. K. P. Biermann, and A. A. van Gorkum : Diversity and feasibility of direct bonding; survey of a dedicated optical technology, *Appl. Optics*, **33**(1994) 1154.
- (2) Y. S. Kim, and R. T. Smith : Thermal expansion of lithium tantalate and lithium niobate single crystals, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969) 4637.
- (3) T. Feng, Q.-Y. Tong, J. Askinazi, and U. Gösele : Application of direct bonding to the fabrication of Si/ZnS composite infrared windows, *Proc. 3rd Int. Symp. Semicond. Wafer Bonding*, (1995, Electrochem. Soc) 597.
- (4) P. Kopperschmidt, G. Kästner, D. Hesse, N. D. Zakharov, and U. Gösele : High bond energy and thermomechanical stress in silicon on sapphire wafer bonding, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997) 2972.
- (5) T. Abe, K. Sugiyama, A. Uchiyama, K. Yoshizawa, and Y. Nakazato : Fabrication and bonding strength of bonded silicon-quartz wafers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993) 334.
- (6) T. Abe, K. Ohki, A. Uchiyama, K. Nakazawa, and Y. Nakazato : Dislocation-free silicon on sapphire by wafer bonding, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994) 514.
- (7) Q.-Y. Tong, U. Gösele, T. Martini, and M. Reiche : Ultrathin single-crystalline silicon on quartz (SOQ) by 150 °C wafer bonding, *Sens. & Actuat.*, **A48**(1995) 117.
- (8) H. Wada, and T. Kamijoh : Effects of heat treatment on bonding properties in InP-to-Si direct wafer bonding, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994) 4878.
- (9) K. Mori, K. Tokutome, K. Nishi, and S. Sugou : High-quality InGaAs/InP multiquantum-well structures on Si fabricated by direct bonding, *Electron. Lett.*, **30**(1994) 1008.
- (10) K. Mori, K. Tokutome, and S. Sugou : Low threshold pulsed operation of long-wavelength lasers on Si fabricated by direct bonding, *Electron. Lett.*, **31**(1995) 284.
- (11) Y. H. Lo, R. Bhat, D. M. Hwang, C. Chua, and C.-H. Lin : Semiconductor lasers on Si substrates using the technology of bonding atomic rearrangement, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993) 1038.
- (12) Y. Okuno, and M. Tamura : Direct wafer bonding of a (001) InP-based strained multiple quantum well on a (110) Si substrate with a GaAs buffer layer, aligning cleavage planes of InP and Si, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(1996) L1652.
- (13) Y. Okuno, K. Uomi, M. Aoki, and T. Tsuchiya : Direct wafer bonding of III-V compound semiconductors for free-material and free-orientation integration, *IEEE J. Quantum Electron.*, **33**(1997), 959.
- (14) J. J. Dudley, D. I. Babic, R. Mirin, L. Yang, B. I. Miller, R. J. Ram, T. Reynolds, E. L. Hu, and J. E. Bowers : Low threshold, wafer fused long wavelength vertical cavity lasers, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994) 1463.
- (15) D. I. Babic, R. P. Mirin, N. M. Margalit, J. E. Bowers, E. L. Hu, D. E. Mars, and L. Yang : Room-temperature continuous-wave operation of 1.54- μm vertical-cavity lasers, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **7**(1995) 1225.

- (16) F. A. Kish, F. M. Steranka, D. C. DeFevere, D. A. Vanderwater, K. G. Park, C. P. Kuo, T. D. Osentowski, M. J. Peanasky, J. G. Yu, R. M. Fletcher, D. A. Steigerwald, M. G. Craford, and V. M. Robbins : Very high-efficiency semiconductor wafer-bonded transparent-substrate $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P/GaP$ light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **64**(1994) 2839.
- (17) Y. Tomita, M. Sugimoto, and K. Eda : Direct wafer bonding technique of ferroelectric single crystals. *Proc. 3rd Int. Symp. Semicond. Wafer Bonding*, (1995, Electrochem. Soc) 592.
- (18) Y. Tomita, M. Sugimoto, and K. Eda : Direct bonding of $LiNbO_3$ single crystals for optical waveguides. *Appl. Phys. Lett.* **66**(1995) 1484.
- (19) K. Eda, A. Kanaboshi, T. Ogura, and Y. Taguchi : Direct bonding of quartz crystal onto silicon. *J. Appl. Phys.*, **74**(1993) 4801.
- (20) A. Namba, M. Sugimoto, T. Ogura, Y. Tomita, and K. Eda : Direct bonding of piezoelectric crystal onto silicon. *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995) 3275 .
- (21) M. Alexe, G. Kästner, D. Hesse, and U. Gösele : Ferroelectric-semiconductor heterostructures obtained by direct wafer bonding. *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997) 3416.
- (22) R. Courths, P. Steiner, H. Höchst, and S. Hüfner : Photoelectron-electroscopy investigation and electronic properties of $LiNbO_3$ crystal surfaces. *Appl. Phys.* **21**(1980) 345.
- (23) L. Kasper, and S. Hüfner : Electron energy loss spectroscopy of $LiNbO_3$. *Phys. Lett.*, **81A**(1981) 165.
- (24) V. Cháb, and J. Kubátová : Photoelectron spectroscopy investigation of defects on $LiNbO_3$ surfaces. *Appl. Phys. A*, **39**(1986) 67.
- (25) E. Schreck, and K. Dransfeld : Enhanced electrical surface conductivity of $LiNbO_3$ induced by argon-ion bombardment. *Appl. Phys. A*, **44**(1987) 245. (26) K. Okuno, T. Ito, M. Iwami, and A. Hiraki : Presence of critical Au-film thickness for room temperature interfacial reaction between Au(film) and Si(crystal substrate). *Solid State Commun.*, **34**(1980) 493.
- (27) A. Hiraki : Low-temperature reactions at Si-Metal contacts -from SiO_2 growth due to Si-Au reaction to the mechanism of silicide formation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**(1983) 549.
- (28) T. R. Chung, L. Yang, N. Hosoda, and T. Suga : Room temperature GaAs-Si and InP-Si wafer direct bonding by the surface activated bonding method. *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B*, **121**(1997) 203.
- (29) T. R. Chung, L. Yang, N. Hosoda, H. Takagi, and T. Suga : Wafer direct bonding of compound semiconductors and silicon at room temperature by the surface activated bonding method. *Appl. Surf. Sci.*, **117/118**(1997) 808.
- (30) T. R. Chung, N. Hosoda, T. Suga, and H. Takagi : $1.3 \mu m$ InGaAsP/InP lasers on GaAs substrate fabricated by the surface activated wafer bonding method at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* **72**(1998), 1565.
- (31) T. R. Chung, N. Hosoda, T. Suga, and H. Takagi : InGaAsP lasers on GaAs fabricated by the surface activated wafer direct bonding method at room temperature. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**(1998), 1405.

表面活性化法によるスパッタ金属膜の常温ウェハ接合

8.1 概要

前章までに、Siや石英などのウェハの表面活性化接合について検討を行い、常温・無加圧での接合が可能であることを確認した。一方、金属材料の表面活性化接合についても、これまで様々な金属同士および金属とセラミックスの組み合わせについて接合が検討されてきた。しかしながら、その場合は試料としてバルクの金属材料を用いていたため、ウェハなどに比べて表面粗さが大きく、接合の達成には荷重により接合界面で金属を塑性変形させることが必須であった¹³⁾。これに対し、ウェハ上に形成した金属膜は、バルク材料に比べ良好な表面粗さを持つことが期待されるため、ウェハの直接接合同様の無加圧に近い状態での接合が期待できる。また、活性なTiやCrなどを中間層として用いることにより、様々な材料の上に良好な密着性を持つ各種金属膜が形成可能である。このため、金属膜を介した接合が実現できれば、表面活性化法による直接接合では十分な強度が得られない SiO_2 のような材料の、接合性を向上させる可能性を持っている。さらに、図8-1に示すように、2枚のウェハの中間に挟まれた金属膜を、電極や埋め込み配線層として積極的に使用することなど、従来作製が困難であった構造の作製への応用も期待できる。このよ

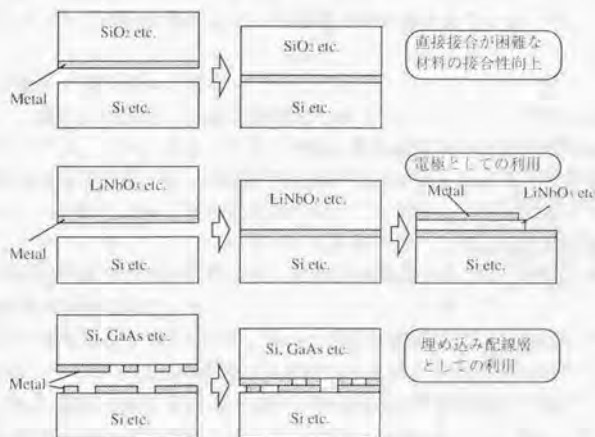


図8-1 ウェハ上の金属薄膜接合の応用。

Fig. 8-1 Applications of the bonding of metal thin films on various wafers.

うなことから本章では、Si, SiO₂, LiNbO₃などのウェハ表面にスパッタ製膜法により形成したPt膜の、表面活性化法による常温での接合について検討を行う。

8.1.1 金属膜を利用したウェハ接合

金属膜を介したウェハ接合については、熱処理温度を低下させることを目的とした検討が、これまでにいくつかなされてきた。Nayakらは、Siウェハ上にTiの膜を電子ビーム蒸着により形成し、酸化性雰囲気でこれらを熱処理することにより接合を行った⁹⁾。Tiが酸化される際に酸素を介してTi膜間の結合が形成されると考えられた。また、BhagatらはSiウェハ表面にAl, Pt, Ge膜を形成して、加熱、加圧下での接合を行った¹⁰⁾。この方法では、異種材料の薄膜の存在が接合界面での原子拡散および反応を促進することにより、接合が達成され则认为された。Yablonovitchらは、Si, GaAs, ガラスなどの基板上にPd膜を形成し、これとGaAsとの接合を行い¹¹⁾、接合温度の低温化に成功した。これには、PdとGaAsとの固相反応が関係しているものと考えられた。

また、金属と半導体の反応を利用した低温での接合法として、SiとAuの共晶接合が知られている。SiとAuの共晶温度は370℃であり、Auの融点1063℃やSiの融点1404℃に比べ非常に低い温度で共晶反応が起こる。このため、Siウェハと何らかの基板上に形成したAu膜を接触させれば、この共晶温度で液相が生じ、接合が期待される。この方法によるウェハ接合がWoffenbuttelらにより検討され、共晶温度より幾分高い温度の熱処理が必要であるものの、Siウェハの接合が確認された¹²⁾。また、Tiensuuらにより、この接合法の微小構造体の組立への適用が検討され、走査型電子顕微鏡下でのμmオーダーでの接合が実現されているほか¹³⁾、マイクロマシンの分野でデバイスの封止技術などへの応用例が報告されている¹⁴⁾¹⁵⁾。

8.1.2 シリサイドのウェハ接合

Siウェハ表面に金属膜を形成し熱処理を行うと、表面にシリサイドの層を形成することができる。このようなシリサイドは、電気抵抗がポリシリコンに比べて小さい、熱的に安定である、Siとの良好な電氣的接触が得られるなどの理由により、電子デバイスの作製において重要な材料となっている。このようなシリサイドを表面に形成したウェハを、もう一つのウェハと接合することで、高品質のSi結晶の下に高い電気伝導性を持つ層が埋め込まれた構造が実現され、新しい電子デバイスの作製への応用が期待されている。

このような構造を実現するため、IsmailらはSiウェハ上にPtシリサイドの層を形成し、PtシリサイドとSiとの接合およびPtシリサイド同士の接合について検討している¹⁶⁾。700℃程度の熱処理により接合が形成され、接合界面での良好な電氣的コンタクトが得られることを確認している。またLjungbergらは、熱的に非常に安定なCoのシリサイドについて、800℃程度の熱処理により接合を行った¹⁷⁾。彼らは、両方のSiウェハ上にCo膜を形成して接合する場合と、一方のSiウェハ上にのみCo膜

を形成しSiウェハと接合する場合について検討を行い、一方のウェハにのみCo膜を形成した場合の方が接合は容易であるが、電気的特性では両方の表面にCo膜をつけた方が良好な特性が得られることを報告している。これは、接合時にSiおよびCoの表面に存在する酸化膜などの影響によるものと考えられている。この構造は、Whitlowらにより、イオンビーム用のディテクターに応用されている¹⁹⁾。さらに、Xiaoらは一方のSiウェハの表面にのみNi膜をスパッタ製膜し、NiとSiの反応によるシリサイドの生成を利用して、440℃という低温での接合を実現している²⁰⁾。

8.1.3 真空中での製膜直後の金属膜の接合

上記の接合法では、金属膜やシリサイドを形成した後、その表面を大気中の雰囲気中に露出している。このため、それらの表面は様々な吸着分子で覆われてしまっていると考えられ、接合には加熱による反応の促進が必要とされている。これに対し、真空中で金属膜を形成し、これをそのまま真空中で接合することで、接合温度の大幅な低温化を実現した例がいくつか報告されている¹⁷⁾²⁰⁾。これらの接合法は、真空中での製膜直後の金属膜が清浄な表面を持っていることを利用しており、表面の吸着分子などの汚染層の影響を取り除くという意味で、表面活性化法と共通の原理に基づいているものと考えられる。

Amiri-Hezavehらは、真空中で分子線エピタキシー法により金属膜を形成し、この金属膜同士を180℃程度の加熱により接合することに成功している¹⁷⁾。Shimatsuらは、同様にSiウェハ上にスパッタリングによりPtおよびTi膜を形成し、その接合について詳細な検討を行っている¹⁸⁾。金属膜が10 nm程度と薄い場合は、常温かつほとんど無加圧の接合が可能であることを確認するとともに、金属膜が200 nm程度に厚くなると接合が困難になることを指摘している。また、スパッタ製膜条件も接合に影響し、金属膜の表面粗さが増大した場合には接合が困難になったことから、接合には表面粗さの影響が大きいとしている。この研究では、2つのSi結晶の間に薄い金属膜を挟んだ構造を、スピナルブトランジスタの製作に応用している点も興味深い¹⁹⁾²⁰⁾。しかしながら、この接合法の適用は金属膜厚が非常に薄い場合に限られており、導電層や埋め込み電極としての応用などには使用できないという問題がある。

8.1.4 表面活性化による金属膜のウェハ接合

前節で述べた接合法ではその原理上、金属膜形成直後にそのまま真空中で接合を行わねばならない。そのため、プロセスの自由度が制限される他、スパッタ膜のパターニングができないなど、応用面での制限も生じている。これに対し、Arビームエッチングによる表面活性化法を用いれば、いったん大気雰囲気中に露出したスパッタ膜であっても、Arビームエッチングにより表面の吸着物を除去し、接合が可能になることが期待できる。

佐々木らは、スパッタリングにより基板上に厚さ1 μ m程度のAu膜を形成し、大

真空中で他のプロセスによる加工を行った後、Au膜表面を真空中でArビームでエッチングし接合を行っている¹⁰⁾ため、これにより接合部はほぼ全面での密着を達成しているが、接合には150℃程度の加熱と10 MPa程度の加圧が必要であった。Shimatsuらの結果と比較すると、Au膜厚が大きいためにこのような加熱や加圧が必要となっていると考えられる。この接合法は、SOI基板上に形成した薄膜集積回路を別の基板上に接合することに応用されており、接合部の熱抵抗を低減し放熱性を向上させることに成功している。

これらの従来の報告に対して本章では、金属膜として各種基板上に形成したPt膜を使用し、Arビームエッチングによる表面活性化を利用した金属膜の接合について検討を行う。Pt膜は化学的に安定であるため表面に酸化膜が形成されず、また吸着ガスの層が形成されても容易に除去できるものと期待される。さらに、接合前のパーティクルなどの除去のために様々な化学薬品による表面洗浄が必要であるが、化学的に安定なPt膜では様々な処理が利用できる。本章の実験では、Pt膜表面はいったん大気雰囲気中に晒され、さらに洗浄処理やArビームによるエッチングを受けられるため、Pt膜の厚さは200 nm程度とする。また、この程度の厚さがあれば、埋め込み導電層としても十分使用可能である。これらの試料を用いて、Pt膜同士の接合に加えて、Pt膜とSiウエハとの直接接合についても検討する。さらに、表面粗さの評価などを通じて、常温・低加圧での接合の可能性について検討を行う。

8.2 実験方法

実験に使用した試料の形状を図8-2に示す。基本的には前章までの実験と同じものである。試料の厚さは500 μmである。SiO₂の試料には合成石英のウエハを、LiNbO₃の試料には128°Yカットのウエハを使用した。一方のSiの試料には、メサ構造を形成してある。これらの試料上に、膜の密着性を向上させるための厚さ50 nmのTi膜を介して、厚さ200 nmのPt膜をスパッタ製膜法により形成した。なお図中には、平面側の試料上の金属膜のみが示してある。Pt膜付け前には、これらの試料を3章、6章、7章でそれぞれ説明した接合前の処理と同様の方法で洗浄し、表面のパーティクルなどを除去している。スパッタ製膜には、マルチターゲットタイプのマグネトロンスパッタ装置 (SPF-430H, 日電アネルバ) を使用し、Ti膜の製膜後、試料を大気雰囲気中に晒すことなくそのまま真空中でPt膜を形成した。製膜時のArガスの圧力は約0.2 Pa、基板温度は250℃で、RF出力は120 Wとした。この条件で、Tiの製膜速度は約0.04 nm/s、Ptの製膜速度は約0.16 nm/sであった。

表面にPt膜を形成した試料については、大気中での様々な操作の過程で付着したゴミなどを除去するため、90℃のH₂SO₄+H₂O₂混合液中で60 s処理し、水洗・乾燥した。この際、Pt膜表面からは盛んに泡が発生する。これはPt表面の触媒作用によりH₂O₂が分解されたものと考えられ、長時間の処理後もPt膜が残っていることから、Pt膜はH₂SO₄+H₂O₂混合液によりエッチングされていないことを確認している。また、Pt膜を形成していないSiの試料については、第3章で述べたSi同士の接合と

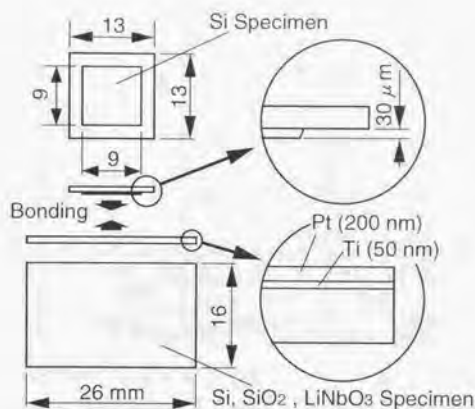


図 8-2 実験に使用した Si, SiO₂, LiNbO₃ 試料の形状と、それらの表面に Ti 膜を介して形成した Pt 膜。

Fig. 8-2 Si, SiO₂ and LiNbO₃ specimens used in the bonding experiments, and Pt films deposited on them using Ti films as intermediate layer.

同様の手順により洗浄した。これらの使用を図 3-1 の接合装置にセッティングし、真空排気後、Ar ビームにより表面を処理し接合した。Ar ビームによる表面エッチングは、表 3-1 の条件で 60 s とした。この場合もオージェ電子分光法により試料表面の分析を行い、表面の吸着分子層などが除去されていることを確認している。接合時には、1 MPa の荷重を約 60 s 負荷した。

8. 3 接合強度

Pt 膜を形成した試料同士の常温での接合は、表面活性化法では困難であった。接合強度は図 8-3 の左端に「Pt/Pt」と示したように、従来のウェハ接合法による Si 同士の接合で、全く過熱をしない状態のものよりも小さいという結果になった。強度測定後の破断面にはほとんど接合の痕跡が認められないほか、取扱中に壊れてしまうものもあった。この結果は、Shimatsu らの報告¹⁰⁾とも一致し、接合が困難な理由としては Pt 膜の表面粗さが考えられる。したがって、接合には加圧下での加熱保持が必要と考えられる。

これに対し、これら Pt 膜と Si の接合では、図 8-3 で SiO₂/Si, LiNbO₃/Si, Si/Si のそれぞれの欄で「Pt」と示したように、表面活性化法により大きな接合強度が得られている。この強度は、表面活性化法による Si/Si の接合や、従来のウェハ接合法で十分な熱処理を行った場合の強度に匹敵する。特に、SiO₂ と Si の接合では、SiO₂ 上に Pt 膜を製膜する事により接合強度が大きく向上している。この組み合わせは、表

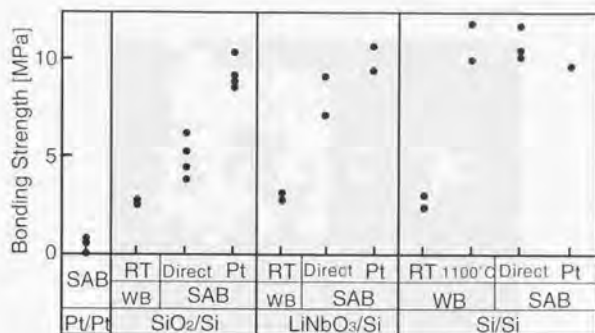


図8-3 スパッタ Pt 膜上の表面活性化法による接合強度、 SiO_2/Si 、 LiNbO_3/Si 、 Si/Si の従来のウェハ接合法および表面活性化法による直接接合の強度、および Pt 膜と Si の接合を利用した接合体の強度。

Fig. 8-3 The strength of the bonding between sputtered Pt films, the SiO_2/Si , LiNbO_3/Si , and Si/Si direct bonding by the conventional wafer bonding and the surface activated bonding, and the bonding of those wafers using the Si/Pt -film direct bonding.

面活性化法による直接接合では接合強度が小さく、破断試験時にも接合界面から剥離していた。これに対し、Pt膜付けを併用することにより、図8-4(a)に示すように、 SiO_2 母材からの破壊が観察されるようになった。また、 LiNbO_3 およびSi上にスパッタ製膜したPt膜とSiウェハの接合においても、図8-4(b)および(c)にみられるように、母材からの破断およびスパッタPt膜の基板からの剥離が観察され、Pt膜とSiの間の接合は十分に強いことがわかる。なお図8-4(c)では、2つの試料がともにSiであり、メサ構造を形成した側の試料表面にスパッタリングによりPt膜を形成している。

8. 4 Pt膜表面粗さ

このような結果には、スパッタPt膜の表面粗さが大きく関係していると思われる。図8-5は、原子間力顕微鏡により観察したPt膜の表面である。Pt膜表面の粗さは、 $R_{\text{rms}} \approx 1.8 [\text{nm}]$ であり、また図8-5から、表面形状の波長成分としては、30~100 nm程度のものが中心となっていると考えられる。

8. 5 透過電子顕微鏡観察

SiO_2 上のPt膜とSiの接合界面の組織観察を透過電子顕微鏡により行った。観察用の試料の作製方法は、第5章で述べたものと同じであり、仕上げにはここでも収束イオンビーム加工装置を使用した。観察は、200 kV透過電子顕微鏡(JEOL JEM-2010)

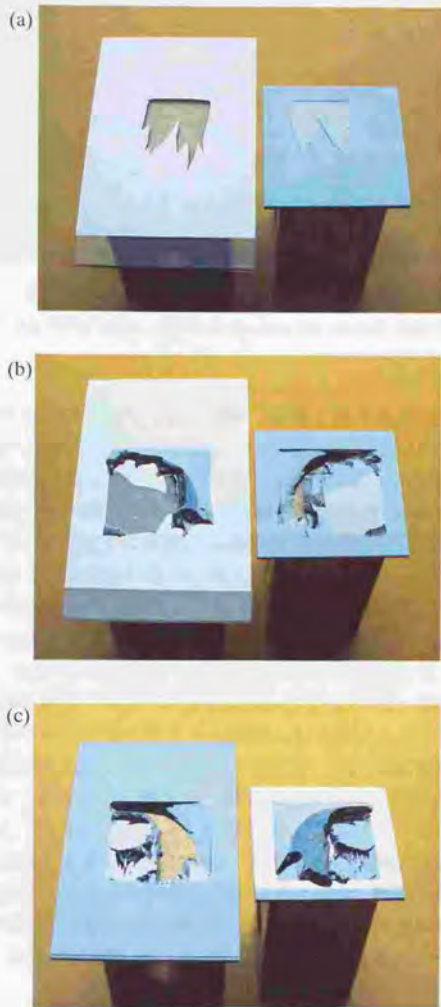


図 8-4 表面にスパッタリングにより Pt 膜を製膜した SiO_2 (a), LiNbO_3 (b), Si (c) と Si との表面活性化常温接合法による接合体の破断面。

Fig. 8-4 Fracture surface of the bonding of Si wafers to Pt films on SiO_2 (a), LiNbO_3 (b) and Si (c) substrates by Ar beam surface activation.

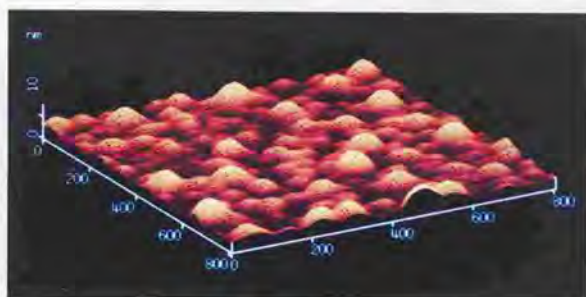


図 8-5 スパッタ Pt 膜の表面粗さの原子間力顕微鏡による観察結果。
Fig. 8-5 An AFM image of the surface of the sputter deposited Pt film.

にて行った。試料の作製においては、切断、研削工程での剥離は全く見られなかったが、数十 μm まで薄片化した試料では、取り扱い時の曲げ応力により接合界面付近から破壊する場所が見られた。その場合、破壊が起こった場所が Pt と Si の接合界面であるのかそれとも Pt 膜内部や Pt 膜と基板の間であるのかについては、判別が困難であった。一方、透過電子顕微鏡による観察を行った試料においては、接合界面のポイドや剥離などは観察されなかった。

図 8-6 は、接合界面とスパッタリングにより形成した金属膜の断面観察像である。この像と電子線回折パターンから、 SiO_2 上の Ti 膜はかなり小さな結晶粒となることがわかる。Pt 膜はそれに比べて大きな柱状の結晶粒となっており、また結晶方位はほとんどの結晶粒で成長方向が (111) 面となっていた。図 8-7 に Pt と Si の接合界面の拡大像を示すが、明るく見える中間層らしき層と、長さ 50 nm 程度の析出物のようなものが観察されている。この接合界面を、高分解能電子顕微鏡法で観察した結果が、図 8-8 である。この像から、明るく見えた中間層の部分は厚さ 3~5 nm 程度で、非晶質になっており、一方、析出物のような部分には内部に結晶格子の像が観察され、結晶質であることがわかる。非晶質の中間層は、表面活性化法による Si 同士の接合界面に見られる中間層と同様に見えるが、Pt/Si 界面のものでは厚さが幾分小さくなっている。また、析出物のようなものは Si 同士の接合界面には観察されないことから、Si と Pt の間の何らかの反応により形成されたものであると推測される。

8. 6 Pt 膜と Si の接合のメカニズムに関する考察

上記の結果から、ウェハ上に形成したスパッタ金属膜の接合では、Pt 膜同士の接合は困難であるにも関わらず、Pt 膜と Si ウェハの直接接合では非常に大きな強度が達成されている。本節では、常温での接合に影響を与える因子として、Pt 膜の表面粗さおよび接合界面における Pt と Si との固相反応について検討を行う。

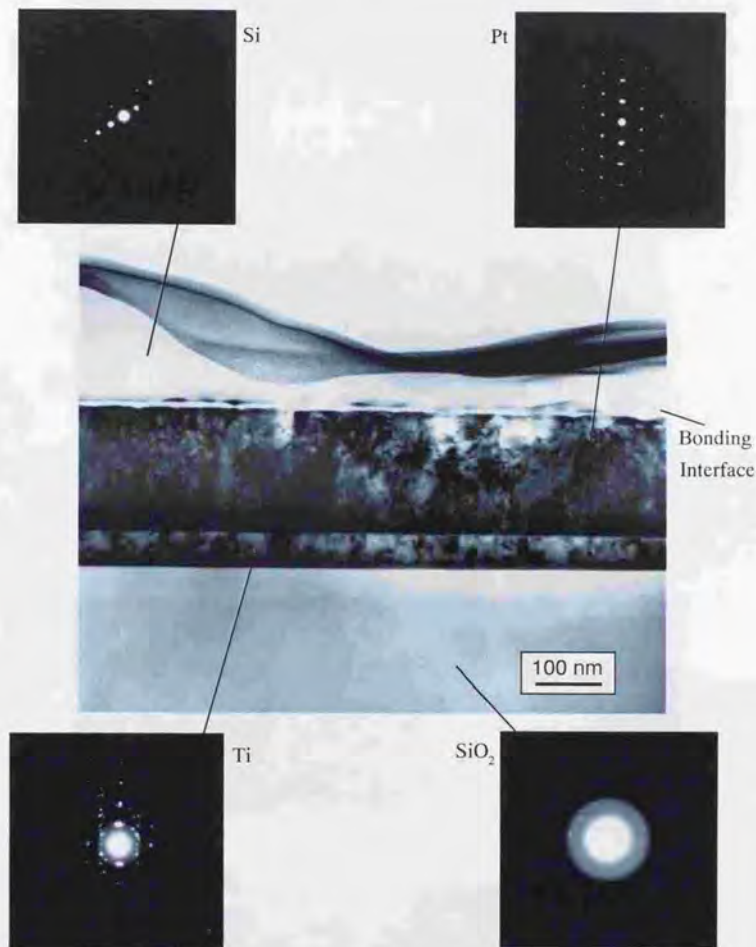


図 8-6 SiO₂ 基板の上に Ti 膜を介してスパッタ製膜した Pt 膜と Si ウェハとの表面活性化法による常温接合界面の透過電子顕微鏡像。

Fig. 8-6 A TEM image of the interface between a Si wafer and a Pt film on SiO₂ substrate bonded at room temperature by the surface activation method.

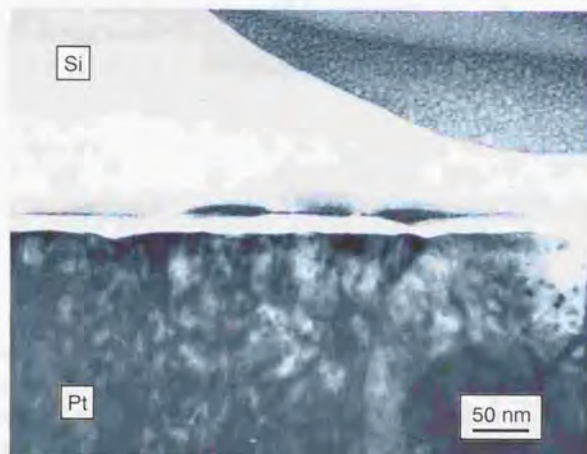


図 8-7 Pt と Si の表面活性化法による接合界面の透過電子顕微鏡による断面像.
 Fig. 8-7 Cross-sectional TEM image of the Pt/Si interface prepared by the surface activated bonding.

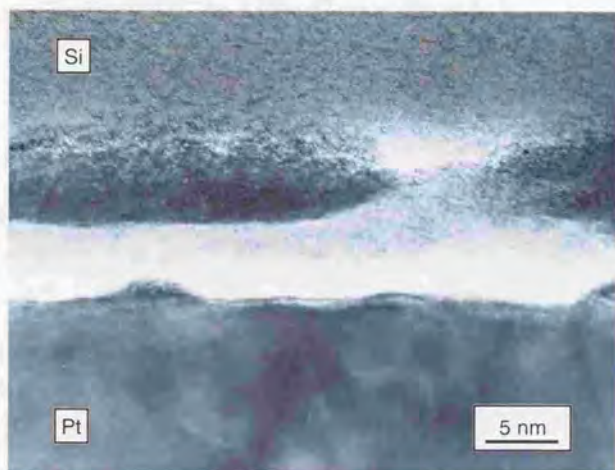


図 8-8 表面活性化法による Pt と Si の接合界面の高分解能透過電子顕微鏡像.
 Fig. 8-8 High-resolution TEM image of the Pt/Si bonding interface prepared by the surface activation method.

8.6.1 接合のためのPt膜の接合粗さの条件

8.4節の測定結果から、スパッタにより形成したPt膜の表面はSiウエハの研磨面に比べて表面粗さは大きい。Pt膜同士の接合に必要な条件については、第4章で述べた表面粗さの条件式

$$\frac{R_{rms}}{\lambda} \leq \frac{2(1-\nu^2)}{\pi E} W_A$$

$$W_A = 2\gamma$$

において、Ptのヤング率 E 、ポアソン比 ν 、表面エネルギー γ を

$$E = 1.52 \times 10^{11} \text{ [Pa]}^{(23)}$$

$$\nu = 0.3$$

$$\gamma = 2.1 \text{ [J/m}^2\text{]}^{(24)}$$

として、いくつかの λ について接合に必要な表面粗さの条件を求めると表8-1の様になる。図8-5の測定結果から判るように、Pt膜の表面粗さは明らかにこれより大きく、Pt膜同士の接合が困難であった原因は表面粗さであると考えられる。

一方、Pt膜とSiウエハの接合においては、粗さおよび材料の異なる表面間の接触について検討する必要がある。図8-9は、同じ波長成分の正弦波状の粗さを持つ異種材料表面間の、接触のモデルである。この2つの表面が接触するために必要な変形量は両表面合わせて、

$$z_0(x) = \sqrt{h_1^2 + h_2^2 - 2h_1h_2 \cos \phi} \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda} + \theta\right) \quad [1]$$

$$\tan \theta = \frac{-h_2 \sin \phi}{h_1 - h_2 \cos \phi}$$

となる。接合界面での応力の釣り合いから、材質1, 2の変形量はそれぞれ

$$z_{0i}(x) = \frac{E_i'}{E_1' + E_2'} z_0(x) \quad [2]$$

表8-1 接合界面でのPt膜表面同士の密着達成のための表面粗さの許容値。

Table 8-1 Critical surface roughness to achieve intimate contact between two surfaces of Pt films.

| Wave length of surface profile [nm] | Critical surface roughness [nm Rrms] |
|-------------------------------------|--|
| 25 | 0.75 |
| 50 | 1.07 |
| 100 | 1.51 |

$$z_{i2}(x) = \frac{E_1'}{E_1' + E_2'} z_{i1}(x) \quad [3]$$

$$E_1' = \frac{E_1}{1 - \nu_1^2} \quad E_2' = \frac{E_2}{1 - \nu_2^2}$$

となる。この変形に伴う単位面積あたりの弾性エネルギーは、位相差 ϕ が0から 2π の間でランダムであると仮定すると、

$$u_{\text{tot}} = \frac{\pi E_1' E_2'^2}{4(E_1' + E_2')^2} \frac{h_1^2 + h_2^2}{\lambda} \quad [4]$$

$$u_{\text{tot}} = \frac{\pi E_1'^2 E_2'}{4(E_1' + E_2')^2} \frac{h_1^2 + h_2^2}{\lambda} \quad [5]$$

となる。接合が安定である条件は、接合界面における結合エネルギーを W_A として

$$u_{\text{tot}} + u_{\text{tot}2} \leq W_A \quad [6]$$

また、接合界面の結合エネルギーについては、2つの材料の表面エネルギーから

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 \quad [7]$$

と仮定する。これは結合エネルギーの最大値を与える。また、それぞれの表面のrms粗さは

$$R_{\text{rms}1} = \frac{h_1}{\sqrt{2}} \quad R_{\text{rms}2} = \frac{h_2}{\sqrt{2}}$$

で表される。これらより接合が達成されるための表面粗さの条件は、

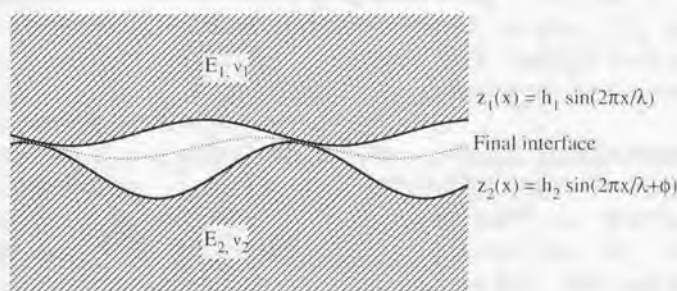


図8-9 粗さの異なる異種材料表面の接触状態のモデル。

Fig. 8-9 A model for the contact between the surfaces of dissimilar materials with different surface roughness.

表8-2 接合界面でのPt膜とSiウェハ表面の密着達成のための、
Pt膜の表面粗さの許容値。

Table. 8-2 Critical surface roughness of the Pt film to achieve intimate contact
between Pt film and Si wafer.

| Wave length of surface profile [nm] | Critical surface roughness [nm Rrms] |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 25 | 0.93 |
| 50 | 1.35 |
| 100 | 1.94 |

$$\frac{R_{rms1}^2 + R_{rms2}^2}{\lambda} \leq \frac{2(E_1' + E_2')}{\pi E_1' E_2'} (\gamma_1 + \gamma_2) \quad [8]$$

となる。ここで材料1をSi、材料2をPtとすると、

$$E_1 = 1.30 \times 10^{11} \text{ [Pa]}$$

$$\nu_1 = 0.27$$

$$\gamma_1 = 2.5 \text{ [J/m}^2\text{]}$$

$$E_2 = 1.52 \times 10^{11} \text{ [Pa]}$$

$$\nu_2 = 0.3$$

$$\gamma_2 = 2.1 \text{ [J/m}^2\text{]}$$

であり、第4章での測定結果からSiの表面粗さを

$$R_{rms1} = 0.3 \text{ nm} = 3 \times 10^{-10} \text{ [m]}$$

として、接合達成のためのPt膜の表面粗さの条件を求めると、表8-2のようになる。

図8-5の測定結果から、表面粗さの波長が100 nmの場合はかろうじて接合が可能となる条件である。しかしながら、原子間力顕微鏡による像からも判るように、表面粗さの成分として100 nmよりも短い波長のもも多く含まれている。また、第4章の結果から表面粗さが限界値に近づくとき、接合強度のばらつきが大きくなるなどの影響が見られるものと期待されるが、Pt膜とSiウェハの接合では、ほとんどの場合大きな強度が得られており、ばらつきは少ない。

以上のようなことから、Pt膜同士の接合が困難であったのは、表面粗さが原因であることが確認された。一方Pt膜とSiウェハの接合では、弾性変形のみを考えた解析結果からは、表面粗さの影響によりやはり接合はかなり困難であると予想されるが、実際には接合が可能であり母材破断を引き起こすほどの接合強度が得られている。このことは、PtとSiの接合においては、接合界面の密着達成に材料の弾性変形以外のメカニズムが作用していることを示しているものと考えられる。

8.6.2 接合界面でのPt/Si間の反応と接合の形成

ここでは、PtとSiの接合界面において接合達成を促進するメカニズムの一つの可

能性として、接合界面における局所的な化学反応について検討を行う。図8-8の高分解能電子顕微鏡写真には、接合界面に非晶質の中間層が観察された。このような中間層は、第5章で述べたようにSi同上の接合界面にも存在する。これは、Arビーム照射の際の原子の打ち込みにより、Si表面に格子欠陥が導入され容易に非晶質化するからであると考えられる。一方、Ptのようなfcc金属は、そのようなビーム照射によって欠陥の導入は見られるものの、非晶質のような状態にはなりにくい。同じfcc金属であるAlの表面活性化法による常温接合界面に関するこれまでの検討では、非晶質の中間層が観察される場合もあるが、その場合は接合界面の分析で酸素が検出されており、中間層は真空中の残留ガスの影響により形成されたものと考えられる。これに対し、Cuのような比較的酸化されにくい材料の接合界面では、Arビーム照射後に接合しているにも関わらず、このような非晶質の中間層は観察されず直接接合界面が得られている¹¹⁾。また、Alの場合でも超高真空雰囲気中で接合を行うことにより、原子レベルでの直接接合界面が観察されている¹²⁾。これらのことから、Arビーム照射後であっても、Pt表面は非晶質化するとは考えにくく、PtとSiの接合界面に観察された非晶質層は、Siに由来するものと考えられる。Pt/Si接合界面に観察される非晶質の部分、Si/Si接合界面に観察されるものに比べ薄くなっている理由についても、これにより説明が可能である。

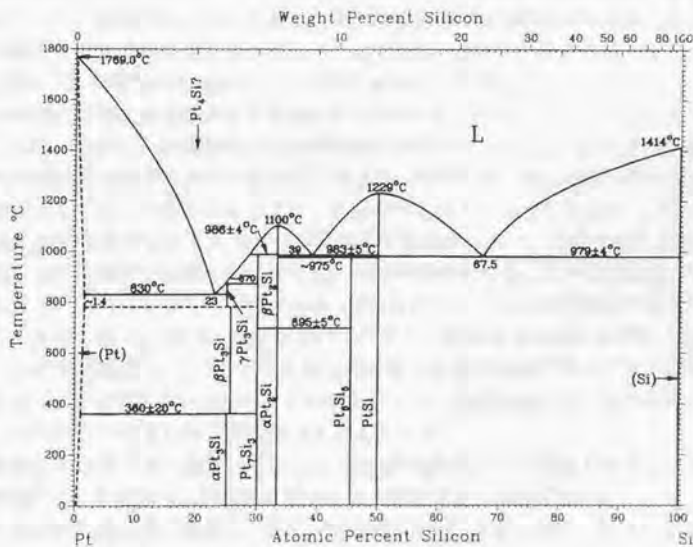


図8-10 PtとSiの状態図

Fig. 8-10 Phase diagram of Pt and Si

表8-3 PtとSiの反応により生成するシリサイド相と、それに伴う体積変化。

Table. 8-3 Silicide phases formed between Pt and Si, and volume changes along the silicide formation.

| Material | Crystallographic system | Lattice constants [nm] | Atom number in a structure cell | Volume change % |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| Si | Diamond | 0.5430 | Si : 8 | - |
| Pt | fcc | 0.3923 | Pt : 4 | - |
| Pt ₁₂ Si ₅ | Tetragonal | a=1.3404, c=0.5451 | Pt: 48, Si: 20 | -12.9 |
| Pt ₂ Si | Tetragonal | a=0.3933, c=0.5910 | Pt: 4, Si: 2 | -8.9 |
| PtSi | Orthorhombic | a=0.5932, b=0.5595 c=0.3603 | Pt: 4, Si: 4 | -14.8 |

一方、PtとSiは図8-10の状態図に示すように⁽²⁵⁾、様々なシリサイド相を生成する。清浄なSi表面へのPtの蒸着実験などにより、PtとSiは常温でも反応し化合物を作ることが報告されている^(26,27)。さらに、Si原子は比較的低温でPt中を容易に拡散し、化合物相を形成する^(28,29)。表面活性化法では、接合時の試料表面はArビーム照射により、多数の格子欠陥が導入された状態にあり、このような欠陥も原子の相互拡散や化学反応を促進すると考えられる。また、これまでも常温で接合した界面において、化合物が生成することが報告されている^(30,31)。このようなことから、PtとSiの接合界面に観察される析出物については、PtとSiの化合物であると考えられる。しかしながら、非晶質のような中間層がSiであるとすれば、PtとSiの反応物はこの中間層よりPt側に存在するはずであるが、実際にはSi側に形成されている。この原因としては、中間層はSiではなく多量のPtを含んだ状態にあること、何らかの理由によりSiを多く含む化合物相が優先的に成長すること、などが考えられる。

図8-10の状態図では様々なPtシリサイドの相が存在するとされているが、それらの生成はいずれもかなりの高温である。常温付近でSi上にPtを蒸着した場合の生成相としては、Pt₁₂Si₅、Pt₂Si、PtSiなどのシリサイドが確認されている^(26,27)。表8-3はこれらの結晶構造と、シリサイド生成反応に伴う体積の増減についてまとめたものである⁽³²⁾。ほぼすべてのシリサイドの生成において体積は減少し、中でも最もSiを多く含むPtSiの生成に伴う体積減少が最も大きい。

前節および第4章で議論したように、表面活性化法により常温で接合したウエハの界面には、表面粗さ起因する残留応力が存在する。接合界面の応力分布は接合前の表面の形状と深く関係し、凸部では圧縮応力が、凹部では引っ張り応力が残留する。表8-3に示したようにPtとSiの反応によるシリサイド形成では体積が減少するため、このような化学反応は圧縮応力がかかっている部分で促進される。逆に考

えれば、接合界面では体積の減少率が最も大きい化合物が優先的に成長するはずであり、表8-3中の化合物の中ではPtSiの成長が期待される。PtSiは、ここに示した化合物の中では最もSiの含有率が高く、そのために析出物がSi側で成長したと考えられる。

またこのような仮説からは、接合界面でのPtとSiの反応物の形状は、表面の形状と関連することが期待される。図8-5に見られるように表面粗さの空間波長は30~100 nmのオーダーである。一方、接合界面の結晶質の析出物も、図8-7および図8-8から、数十nm程度の大きさを持つものが多く、表面粗さの観察結果とよく一致している。また、Si側に析出物が観察される部分には、図8-8でPt側から析出物の方に突き出した小さな突起のようなものが観察され、この部分がPt膜の凸部であったことを示しているとともに、Pt側から析出物へのPt原子が移動した痕跡であるとも考えられる。

このように接合界面で部分的なシリサイドの生成が起これば、体積の減少により接合部の残留応力の緩和が期待できる。この場合、Pt膜同士の接合では表面粗さの影響により接合が困難な試料であっても、Siとの接合ではこのような応力緩和機構により接合できる可能性がある。これは、本章の実験において、表面活性化法によるPt膜同士の接合に比べ、Pt膜とSiウエハの接合が良好な接合性を示したことを説明するものである。

また、Siと金属の界面では、Siや金属単体のバルク材料に比べて、低温でも原子拡散や様々な化学反応が促進されることが報告されており^(7,9,29,34,38)、このこともPt膜とSiウエハの良好な接合に寄与していると考えられる。従来のウエハ接合法による金属膜やシリサイド膜の接合においても、金属膜同士やシリサイド膜同士の接合に比べ、これらとSiとの直接接合の方が良好な接合性を示したという報告がいくつかなされており^(7,9,14,16)、これらも本章の結果と一致している。これらのことから、Siなどの半導体と金属との表面活性化法による常温ウエハ接合では、それらの間の化学反応を利用して、接合形成を促進できる可能性のあることが示された。特に、表面活性化法ではArビームエッチング処理をした表面は、化学反応や原子拡散が活発になると考えられ、このような半導体と金属のウエハ接合に対して有用であると期待される。

8. 6 まとめ

本章では、ウェハ上に形成したPt膜の、表面活性化法による常温接合について検討を行い、以下のような結果が得られた。

1) 200 nm 程度の厚さのPt膜では、表面粗さのためPt膜同士の接合は困難であったが、Pt膜とSiウェハの接合では大きな強度が得られた。また、接合時の荷重も1 MPa程度で十分であり、従来のウェハ接合法と同じく、外部からの荷重ではなく表面間の引力により接合が達成されているものと考えられる。

2) Pt膜とSiウェハが良好な接合性を示したことについては、PtとSiの間の反応性が高く、常温でも様々な化学反応や原子拡散などが促進されることが、関係しているものと考えられる。

3) 表面活性化常温接合法による直接接合では十分な強度が得られないSiとSiO₂の接合で、SiO₂上にPt膜を形成することにより接合強度が大幅に向上し、母材並の強度が得られた。このことは、様々な材料の表面にPt膜を形成することにより、それらとSiとの接合が実現されることを示している。表面活性化法では、接合工程に全く加熱を必要とせず、熱応力の問題は全く発生しないので、この方法により様々な異種材料間の接合が可能となる。

以上のように、本章で用いた方法により200 nm程度と厚いPt膜の接合が可能である。このようなPt膜を接合することにより、Siなどの半導体やLiNbO₃などの圧電材料の高品質の結晶の下に導電層を持つ構造が実現され、各種の電極としての利用や、新しいデバイス構造への応用が期待される。また、この金属膜をバターニングすることにより、マイクロデバイスの電氣的接続への応用なども期待されるが、電氣的接続では金属同士の接合が望ましく、それを実現するための表面粗さの向上などについて今後の検討が必要になると考えられる。

参考文献

- (1) 須賀, 宮沢, 高木: 表面活性化法による Al および Cu 常温接合界面の TEM 観察, 日本金属学会誌, **54**(1990) 713.
- (2) 須賀, 高橋, 高木, 石田, G. Elßner, B. Gibbesch, 板東: 常温超高真空中で作製した Al/Al 接合界面の透過電子顕微鏡観察, 日本金属学会誌, **54**(1990) 741.
- (3) 高橋, 高木, 須賀, G. Elßner, B. Gibbesch, 板東: Al/Al 常温接合体の組織的, 機械的および電気的特性に及ぼす接合環境の影響, 日本金属学会誌, **55**(1991) 1002.
- (4) T. Suga, Y. Takahashi, H. Takagi, B. Gibbesch and G. Elßner: Structure of Al-Al and Al-Si₃N₄ interfaces bonded at room temperature by means of the surface activation method, *Acta Metall. Mater.* **40**(1992) S133.
- (5) H. Takagi, and R. Maeda: Effects of surface morphology and chemistry on joining strength in surface activation bonding, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, **16B**(1994) 1209.
- (6) D. Nayak, A. Reisman, and I. Turlik: Metal-to-metal bonding using an oxidizing ambient atmosphere, *J. Electrochem. Soc.*, **135**(1988) 1023.
- (7) J. K. Bhagat, and D. B. Hicks: Bonding of silicon to silicon by solid-phase epitaxy, *J. Appl. Phys.* **61**(1987) 3118.
- (8) E. Yablonovitch, T. Sands, D. M. Hwang, I. Schnitzer, T. J. Gmitter, S. K. Shastry, D. S. Hill, and J. C. C. Fan: Van der Waals bonding of GaAs on Pd leads to a permanent, solid-phase-epitaxial, metallurgical bond, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991) 3159.
- (9) R. F. Woffenbuttel: Low-temperature intermediate Au-Si wafer bonding: eutectic or silicide bond, *Sens. Actuat. A*, **62**(1997) 680.
- (10) A.-L. Tiensuu, M. Bexell, J.-Å. Schweitz, L. Smith, and S. Johansson: Assembling three-dimensional microstructures using gold-silicon eutectic bonding, *Sens. Actuat. A*, **45**(1994) 227.
- (11) 千田, 吉原, 永久保, 服部: Au-Si 共晶反応を利用した真空封止接合, *Proc. 3rd Symp. Microjoining and Assembly Technology in Electronics*, (1997, 溶接学会) 169.
- (12) R. F. Woffenbuttel, and K. D. Wise: Bulk-micromachined through-wafer interconnect for silicon wafer-to-wafer bonding, *Tech. Dgstr. 7th Int. Conf. Solid-State Sens. Actuat.*, (1997, IEEE) 194.
- (13) M. S. Ismail, and R. W. Bower: Platinum silicide fusion bonding, *Electron. Lett.*, **27**(1991) 1153.
- (14) K. Ljungberg, A. Söderbärg, A.-L. Tiensuu, S. Johansson, G. Thungström, and C. S. Petersson: Buried cobalt silicide layers in silicon created by wafer bonding, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(1994) 2829.
- (15) H. Whitlow, T. Winzel, and G. Thungström: Extremely thin silicon ΔE detectors for ion beam analysis, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **136-138**(1998) 616.
- (16) Z.-X. Xiao, G.-Y. Wu, G.-B. Zhang, Z.-H. Li, Y.-L. Hao, W.-R. Chen, and Y.-Y. Wang: Low temperature silicon wafer-to-wafer bonding with nickel silicide, *J. Electrochem. Soc.*,

145(1998) 1360.

- (17) A. Amiri-Hezaveh, and R. W. Balluffi : Apparatus for producing ultraclean bicrystals by the molecular beam epitaxy growth and ultraclean vacuum bonding of thin films, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**(1993) 2983.
- (18) T. Shimatsu, R. H. Mollema, D. Monsma, E. G. Keim, and J. C. Lodder : Metal bonding during sputter film deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**(1998) 2125.
- (19) D. J. Monsma, J. C. Lodder, Th. J. A. Popma, and B. Dieny : Perpendicular hot electron spin-valve effect in a new magnetic field sensor : the spin-valve transistor, *Phys. Rev. Lett.*, **26**(1995) 5260.
- (20) D. J. Monsma, R. Vlutters, T. Shimatsu, E. G. Keim, R. H. Mollema, and J. C. Lodder : Development of the spin-valve transistor, *IEEE Trans. Magn.*, **33**(1997) 3495.
- (21) 佐々木, 河野, 堀野, 宇佐見, 徳田, 田勢 : Ar アトム照射を用いた接合によるマイクロプロセッサの欠陥救済方法, 溶接学会論文集, **16**(1998) 264.
- (22) 佐々木, 金丸, 河野 : ウェハ対応表面活性化接合装置の開発, *Proc. 4th Symp. Microjoining and Assembly Technology in Electronics*, (1998, 溶接学会) 167.
- (23) 久保, 長倉, 井口, 江沢, 編 : 岩波理化学事典第4版, (1987, 岩波書店).
- (24) 社団法人日本金属学会編 : 金属データブック改訂2版, (1984, 丸善).
- (25) T. B. Massalski ed. : Binary alloy phase diagrams, (1986, Am. Soc. Metals).
- (26) G. Rossi, I. Abbati, L. Braicovich, I. Lindau, and W. E. Spicer : Si(111)-Pt interface at room temperature: A synchrotron radiation photoemission study, *Phys. Rev. B*, **25**(1982) 3627.
- (27) S. J. Morgan, and R. H. Williams : An XPS study of thin Pt and Ir silicide overlayer formation on Si(100)2x1 surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, **56-58**(1992) 493.
- (28) A. Hiraki, M-A. Nicolet, and J. W. Mayer : Low-temperature migration of silicon in thin layers of gold and platinum, *Appl. Phys. Lett.*, **18**(1971) 178.
- (29) B.-Y. Tsui, and M.-C. Chen : Low-temperature reaction of thin-film platinum (<300Å) with (100) silicon, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990) 6426.
- (30) 佐々木, 須賀 : 表面活性化法によって作製した Cu-Sn および Al-Sn 常温接合界面の微細構造, *Proc. 1st Symp. Microjoining Assembly Technology in Electronics*, (1995, 溶接学会) 83.
- (31) L. Yang, N. Hosoda, and T. Suga : TEM investigation of the stainless steel/aluminum interface created by the surface activated bonding method, *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B*, **121**(1997) 519.
- (32) L. Yang, N. Hosoda, and T. Suga : Investigations on the microstructure of stainless steel/aluminum joints created by the surface activated bonding method, *Interface Sci.*, **5**(1997) 279.
- (33) Powder diffraction file, ed. International Center for Diffraction Data (1988).
- (34) A. Hiraki, E. Lugujo, J. W. Mayer : Formation of silicon oxide over gold layers of

silicon substrates, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972) 3643.

(35) A. Hiraki : A model on the mechanism of room temperature interfacial intermixing reaction in various metal-semiconductor couples : What triggers the reaction, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980) 2662.

(36) J. M. Andrews, and J. C. Phillips : Chemical bonding and structure of metal-semiconductor interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975) 56.

(37) I. Abbati, G. Rossi, L. Calliari, L. Braicovich, I. Lindau, and W. E. Spicer : Interaction of oxygen with silicon d-metal interfaces : A photoemission investigation, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**(1982) 409.

(38) H. Kobayashi, T. Yuasa, Y. Nakato, K. Yoneda, and Y. Todokoto : Low temperature catalytic formation of Si-based metal-oxide-semiconductor structure, *J. Appl. Phys.*, **80**(1996) 4124.

第9章

総括

本章では、本論文の総括として、研究結果のまとめを示すとともに、今後の展望と課題について述べる。

9. 1 本研究の結論

本研究では、真空中でのArビームエッチングによる表面活性化法を、Siを中心としたウェハ材料に適用することで、常温でのウェハ直接接合が可能であることを示した。同時に、ウェハの様に非常に平滑な表面を持つ試料を表面活性化法により接合することで、常温・無加圧での接合を実現した。さらに、圧電セラミックスやウェハ上の金属薄膜とSiウェハとの常温での接合について検討し、本接合法の様々な材料への適用可能性を示すことができた。以下に、本研究により得られた成果を総括する。

第1章「序論」では、本研究を行うに至った社会的背景、およびそれに対応するための技術的な要請について総括するとともに、それを受けて本研究の目的を示した。

第2章「従来の経緯」では、本研究の目的と深く関連するとともに、研究遂行上様々な場面で参照した、「ウェハ接合技術」および「表面活性化法による常温接合技術」について、これまでの様々な研究成果を概説した。これにより、従来技術の問題点を明らかにするとともに、それらと対比する形で本研究の意義を明確化した。

第3章「Siウェハの常温接合と表面活性化条件」に関する検討では、Siウェハのような塑性変形が期待できない材料であっても、表面活性化法により常温で接合が可能であることを示した。その強度は、従来のウェハ接合法で1100℃という高温の熱処理を用いて接合したものとほぼ同等であり、強度測定後の破断面には母材内部からの破断が観察された。また、接合部周囲にノッチに相当する構造を持つ試料の形状を利用して、接合界面における結合エネルギーの評価を行い、Siの表面エネルギーに匹敵する結合エネルギーをもつ接合が常温でも形成されることを確認した。

Arビームエッチングに伴う表面の組成変化と接合強度の関係から、常温での接合の達成には表面の吸着分子層や酸化膜を除去することが重要であることを示した。また、真空中の残留気体による活性化処理後の表面の再汚染の影響について検討を行い、表面活性化処理後に真空中での位置決めなどの操作が必要になる場合の、残留ガスへの露出量の許容値についての指標を示した。さらに、Arなどの不活性ガス

は活性化した表面にほとんど影響を与えないことを確認し、任意の不活性ガス圧力での封止への応用可能性を示した。

μm オーダーの微小接合部においても、表面活性化法によりSi/Siの強固な接合が形成されることを確認した。また、そのような微小部による接合でも、接合後の切断などの加工が可能であり、接合部の剥離などは起こらないことを確認した。これにより、マイクロマシンなどの多数のデバイスの一括組立などへの応用可能性を示した。

第4章「ウェハ常温接合達成のメカニズムと表面粗さの影響」に関する検討では、表面活性化による常温ウェハ接合においても、従来のウェハ直接接合法と同様、接合界面での密着は表面間の引力により自発的に達成され、接合時に外部からの荷重は必要としないことを確認した。また、常温での接合により、未接合部などの欠陥のない均一な接合が得られることも確認された。この特性は、接合の基礎現象の面からも非常に興味深いものであるが、様々な応用に於いても本接合法に多くの優位性をもたらすものと期待される。

表面活性化法による常温ウェハ接合においても、試料の表面粗さは接合に大きな影響を持つことを確認した。これについて、弾性力学による理論解析から、良好な接合が形成されるための表面粗さの条件を定式化し、実験結果との対比からその有効性を証明した。また同時に、試料の表面粗さのうちでもその波長の短い成分が、接合に大きな影響を持つことを示した。ウェハ接合においては、試料の表面粗さの接合への影響についてこれまでに多くの実験的検討や理論の提案がなされてきたが、実験結果と理論解析の一致を定量的に示しその理論の有効性を証明したのは、本研究が最初である。

一方で、表面活性化法による常温接合で重要な役割を果たすArビームによる表面処理について、スパッタエッチングに伴いウェハの表面粗さが増大することが確認された。このことから、Arビームによる表面活性化条件の決定には、表面層の除去とともに表面粗さの増大についても考慮が必要であることを指摘した。

第5章「透過電子顕微鏡によるSi/Si接合界面の組織観察」では、接合界面にはボイドなどの未接合部は全く観察されず、接合部全面での接合が得られていることを示した。また、接合界面の近傍には、接合前の表面粗さに起因する局所的な歪みが存在することを確認した。この歪みは400℃程度の比較的低温の熱処理により容易に解放されるため、常温で接合した界面に特有なものであると考えられる。

接合界面の高分解能観察から、接合界面には非晶質の中間層が存在することが確認された。透過電子顕微鏡による元素分析結果や、中間層の厚さのArビームエネルギーに対する依存性などから、この中間層はArビーム照射によりSi試料表面が非晶質化したものであると考えられる。また、この中間層は比較的低温の熱処理により容易に再結晶化することから、非常に不安定な状態であることを示した。

(100), (110)および(111)面のSiウエハを使用して接合実験を行い、表面活性化法による接合では接合面の結晶方位は強度にほとんど影響しないことを確認した。また、面方位の異なるウエハ間の接合から、接合界面での格子のミスマッチも接合強度にほとんど影響しないことを確認した。これらについては、接合界面に非晶質の中間層が存在することと関係があるものと考えられる。さらに、接合界面の非晶質層の厚さはArビームのエネルギによって変化するが、それによる接合強度への影響はなく、母材強度に匹敵する接合強度が得られることを確認した。これらのことから、接合界面のミクロな結晶欠陥は、マクロな接合強度にはほとんど影響しないことを示した。さらに、不安定な状態の非晶質層が接合界面に存在していることが、常温での接合の形成を促進している可能性を指摘した。

第6章「表面活性化法によるSiO₂の接合」に関する検討では、Arビームエッチングによる常温接合ではSiO₂は十分な接合強度が得られないことを確認した。SiO₂の作製法や試料の表面粗さを変えた場合にも接合強度への影響はなく、赤外線透過法や透過電子顕微鏡観察によっても未接合部などの接合欠陥は確認されなかった。このことから、SiO₂のように表面での原子結合が再構成により安定化しやすい材料では、Arビームエッチングによる活性化が困難であり、Arビームによる表面活性化効果は材料により異なることが確認された。

第7章「圧電セラミックスとSiの常温ウエハ接合」に関する検討では、表面活性化法によりLiNbO₃とSi、およびLiTaO₃とSiは常温で接合が可能であり、母材強度に匹敵する大きな接合強度が得られることが確認された。この接合強度は、結晶方位に対する依存性はほとんどなく、様々な結晶方位での接合が可能である。また、LiNbO₃とSiの接合界面付近には試料の表面粗さに起因する残留応力の分布が観察され、さらにArビーム照射のダメージによる非晶質的な中間層が観察されるなど、Si同士の接合同様の微細組織を持つことを確認した。

また、SiO₂に比べて良好な接合性を示したLiNbO₃では、Arなどのイオンビーム照射に伴い表面層の物性が大きく変化し、電気伝導度が増大することなどから、表面活性化法による常温での接合特性は、材料の電子物性と深く関係している可能性を指摘した。

これにより、酸化物材料でも表面活性化法により接合が可能で、Si同士の接合と比較しても遜色無い強度が得られることが確認され、様々な材料への適用の可能性を示すことができた。異種材料の接合では熱膨張係数の違いにより、接合において加熱工程を使用できないことが大きな問題となっていたが、表面活性化法では加熱を全く必要としない。これにより、熱膨張係数の異なる様々な材料の間での接合が可能となり、異種半導体材料や電子セラミックスの接合による複合デバイスへの応用が期待される。

第8章「表面活性化法によるスパッタ金属膜の常温ウエハ接合」に関する検討では、ウエハ上にスパッタリングで形成したPt膜と、Siウエハの常温での接合が可能であることを示した。接合時の荷重も1 MPa程度で十分であることが確認され、従来のウエハ接合法と同じく、外部からの荷重ではなく表面間の引力により接合が達成されているものと考えられる。

表面活性化常温接合法による直接接合では十分な強度が得られないSiとSiO₂の接合でも、SiO₂上にPt膜を形成することにより接合強度が大幅に向上し、母材並の強度が得られることが確認された。このことは、様々な材料の表面にPt膜を形成することにより、それらとSiとの常温での接合が実現されることを示している。表面活性化法では、接合工程に全く加熱を必要とせず熱応力の問題は全く発生しないので、様々な異種材料間の接合が可能となるものと期待される。

表面粗さのためPt膜同士の接合が困難な200 nm程度の膜圧の場合にも、Pt膜とSiウエハの接合では大きな強度が得られることを確認した。これには、PtとSiは常温においても高い反応性を持ち、様々な化学反応や原子拡散などが促進されることが関係しているものと考えられる。この程度の厚さのPt膜の接合が可能になったことにより、Siなどの半導体やLiNbO₃などの圧電材料の高品質の結晶の下に導電層を持つ構造が実現され、各種の電極としての利用や新しいデバイス構造への応用が期待される。また、この金属膜をパターニングすることにより、マイクロデバイスの電気的接続への応用なども期待される。

以上のように、表面活性化法によるウエハの常温接合が可能であることが、本研究により示された。また、様々な応用分野において、本接合法が多くの利点を有していることが確認された。

9. 2 今後の展望と課題

本研究により、表面活性化法による常温ウエハ接合の基本的特性を明らかにすることができた。この方法は、今後様々な分野に適用される可能性を持っており、そのためには様々な検討が必要になってくると考えられる。以下に、今後期待される応用分野と、そのための課題について述べる。

1) 本研究では、Siウエハ常温接合の機械的な特性を中心に検討を行ったが、本方法をSiの電気的接合の形成に応用することにより、これまでに実現されていないような構造の接合界面の作製が期待される。このためには、表面活性化法により作製した半導体の接合界面の電気的特性の評価が重要であるとともに、それと関連して接合プロセス、特に表面活性化条件のさらに詳細な検討が必要になってくるものと思われる。

2) LiNbO_3 や LiTaO_3 は圧電性のほか、非線形光学特性や、光歪相互作用などの様々な興味深い特性を持っている。このような特性を持つ様々なセラミックス材料とSiを複合化する事により、新しい機能を持つデバイスや、複数の機能を持つデバイスをモノリシックに作製することが期待される。このためには、接合後のこれらセラミックスの特性の評価が重要になってくる。また、今後様々な材料の接合に本方法を適用する上で、材料のどのような特性が接合性を判断するパラメータとなりうるかを明らかにすることは重要であり、そのためには今回検討した材料以外の、酸化物セラミックス、窒化物、炭化物などの様々な材料の接合についての検討が必要であると考えられる。

3) 本研究においては、金属膜としてPt膜を使用し、Siウエハとの接合を検討したが、応用面からはこれ以外のCu、Alなど微小デバイスで大切な材料の膜材との接合に関する検討も重要になってくると考えられる。その中でも200 nm程度の厚さのPt膜とSiウエハとの接合が可能になったことから、埋め込み高電導率層や内部電極としての応用が期待される。このような比較的厚く表面粗さの大きい膜の接合が可能となった理由として、活性化後のPtとSiの常温での反応が重要な役割を果たしている可能性が示されている。このことと関連して、Au、PdなどSiと反応しやすい金属や、その他の金属、および金属膜間の接合などを通じて、接合性の違いを低温での反応性と関連づけて検討することが、必要になってくると考えられる。

4) 本研究では、主に単結晶材料の接合について検討を行っており、多結晶材料は単結晶ウエハ上に形成したスパッタ金属膜の接合を検討したのみである。一方、応用面ではやはり多結晶の金属バルク材や、焼結セラミックス、セラミックス膜との接合も重要である。これらのウエハ接合においても、表面粗さが接合に重大な影響を持ってくるものと思われ、多結晶材料では結晶方位による研磨率の違いが

ら、単結晶に比べ良好な研磨面を得ることが困難であると、また、様々な方法により作製した膜材の表面や微細加工後の表面も、ウェハの研磨面に比べ表面粗さが増大しているものと考えられ、ウェハ接合の適用拡大のためにはこれらの表面の研磨技術の開発が重要になる。

5) 表面活性化法では、常温で接合が可能であるという点が大きな特徴となっている。このような利点は、加工前の基板としてのウェハの接合よりも、マイクロエレクトロニックデバイスやマイクロマシンなどの微細加工後の接合で活かされてくるものと期待される。そのためには、表面活性化処理後の真空中での位置決めと、構造としての接合だけでなく電気的接続などの機能的な接合も一括して行う技術の開発が重要になってくる。また、生産性の面などからはウェハレベルでの一括接合が望ましく、そのための接合装置の開発も重要である。

9. 3 結言

これまで、表面活性化法による常温接合では、接合界面での2つの材料表面間の密着達成には、金属材料の塑性変形が必須であると考えられてきた。また、ウェハ接合においては、常温でもSiウェハ表面間の密着が達成されることが示されていたが、この場合は表面の水酸基間に働く水素結合力のような比較的長距離で働く力が必要であると考えられていた。このため、金属結合、共有結合、イオン結合などの原子間の結合力により接合が達成されると考えられていた表面活性化接合では、このような表面間力による密着達成は困難であると考えられてきた。

本研究では、試料の洗浄などに従来のウェハ接合法の技術を取り入れることにより、表面活性化法によってもウェハ接合が可能であることを示すことができた。この場合にも、従来のウェハ接合法と同様に、接合界面での密着は表面間の結合力により達成されることが確認され、ほぼ無加圧での接合が可能であった。これまでの表面活性化による常温接合法の研究においても、表面間引力による無加圧での接合の可能性についてはいくつかの検討がなされてきたが、それらはマイクロなレベルでの凝着現象からの類推によるものがほとんどであり、マクロなレベルで界面にほとんど欠陥のない接合を達成したのは、本研究が最初であると考えている。これにより、常温・無加圧の接合がほぼ実現できたことは、本研究を進めていく上で大きな支えとなるとともに、本研究に基礎研究としての意義を与えてくれるものと考えている。

また、シリコン酸化膜、圧電セラミックス、金属薄膜の接合は、どちらかといえば本接合法の応用を意識したものであったが、材料により接合特性に様々な違いがみられ、表面活性化接合法の原理について新たな問題を提起した。また、SiとPtの接合では、常温でも接合界面に反応物が形成されており、これまでの常温接合法による接合界面では見られなかった結果が得られている。このように、本研究により表面活性化接合についていくつかの特性が明らかにされたが、それによりさらに新たな課題が浮上ってきており、まだまだ今後の研究が必要な分野であることを実感させられることとなった。

本接合法は、無加熱・無加圧という特徴から様々な応用が期待されるが、そのためには、接合時の位置決めの問題や接合面の平坦度の確保など、解決されなくてはならない多くの問題が存在する。今後、本接合法の利点が認められ、応用に向けて多くの研究が進められていくことを期待するとともに、そのために本研究の成果が何らかの形で貢献できることを願って、結びの言葉としたい。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、

東京大学先端科学技術研究センター教授 須賀 唯知 先生
には、終始御指導と激励を賜りました、心から感謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、

東京大学先端科学技術研究センター 教授 岸 輝雄 先生
東京大学先端科学技術研究センター 教授 白木 靖寛 先生
東京大学先端科学技術研究センター 助教授 伊藤 寿浩 先生
東京大学工学部マテリアル工学科 教授 堀池 靖浩 先生
東京大学工学部マテリアル工学科 助教授 市野瀬英喜 先生
新潟大学大学院材料生産開発科学専攻 教授 大橋 修 先生
には、多くの貴重な御指導、御助言を頂きました。深く感謝申し上げます。

東京大学先端科学技術研究センター助手 細田直江 博士 をはじめとして、須賀研究室の皆さんには、本研究を進める上で様々な形でお世話になりました。ここに深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり御指導を頂いた、通商産業省工業技術院機械技術研究所、松野建一 元所長、中沢克紀 前所長、大山尚武 所長、榎本祐嗣 次長、井上英夫 元生産システム部長、佐野利夫 生産システム部長、故 龍江義孝 元極限技術部長に、深く感謝申し上げます。

機械技術研究所、清水 透 主任研究官、小木曾久人 主任研究官、安藤泰久 主任研究官、中野 禪 主任研究官、松本壮平 主任研究官には、実験を進める上で大変お世話になりました。深く感謝いたします。

機械技術研究所生産システム部界面制御研究室 前田龍太郎 室長をはじめとして、同研究室 佐土俊一 主任研究官、梅沢明彦 主任研究官、小林秀雄 主任研究官、岩田 篤 主任研究官、菊地 薫 主任研究官には、研究を進める上で大変お世話になりました。また、同研究室、今村純子さん、今井智子さんには本論文をまとめる際にお手伝いいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

平成11年8月

高木 秀樹

本論文に関連した発表

論文発表

- (1) H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga : Surface activated bonding of silicon wafers at room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996) 2222.
- (2) 高木秀樹, 前田龍太郎, 須賀唯知: アルゴンビームエッチングによるシリコンの常温無加圧接合, *電気学会論文誌E*, **117**(1997) 420.
- (3) H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, N. Hosoda, and T. Suga : Effect of surface roughness on room-temperature wafer bonding by Ar beam surface activation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**(1998), 4197.
- (4) H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga : Low temperature direct bonding of silicon and silicon dioxide by the surface activation method, *Sens. Actuat.*, **A70**(1998) 164.
- (5) H. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda, and T. Suga : Transmission electron microscope observations of Si/Si interface bonded at room temperature by Ar beam surface activation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(1999) 1589.
- (6) H. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda, and T. Suga : Room-temperature bonding of lithium niobate and silicon wafers by argon beam surface activation, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(1999) 2387.
- (7) H. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda, and T. Suga : Room-temperature bonding of Si wafers to Pt films on SiO₂ or LiNbO₃ substrates using Ar beam surface activation, Submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*.

国際会議

- (1) H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga : Room temperature bonding of silicon wafers by the surface activation method, *Interface Science and Materials Interconnection Proceedings*, (1996, Jpn. Inst. Metals) 169.
- (2) H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga : Silicon wafer direct bonding at room temperature by the surface activation method, *Micro System Technologies '96*, (1996, VDE-Verlag) 319.
- (3) H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga : Room temperature wafer bonding in a vacuum for assembling micro parts, *Proc. 3rd France-Japan & 1st Europe-Asia Congress on Mechatronics*, (1996,) 551.
- (4) H. Takagi, R. Maeda, Y. Ando, and T. Suga : Room temperature silicon wafer direct bonding in vacuum by Ar beam irradiation, *Proc. IEEE 10th Int. Workshop Micro Electro Mechanical Systems*, (1997, IEEE) 191.
- (5) H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga : Low temperature direct bonding of silicon and silicon dioxide by the surface activation method, *Digest of Technical Papers 1997 Int. Symp. Solid-State Sensors and Actuators*, (1997, IEEE) 657.

- (6) H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga : Silicon wafer bonding at room temperature by Ar beam surface activation in vacuum, *Semiconductor Wafer Bonding, Science, Technology and Applications IV*, (1998, Electrochem. Soc.) 393.
- (7) H. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda, and T. Suga : Si/Si Interface bonded at room temperature by Ar beam surface activation, *Intergranular and Interphase Boundaries in Materials '98*, (1999, Trans Tech Pub.) 341.
- (8) H. Takagi, R. Maeda, and T. Suga : Room temperature bonding of substrate materials for integration of micro systems, *Proc. Int. Workshop Microfactries*, (1999, Mech. Eng. Lab. AIST, MITI.) 93.
- (9) H. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda, and T. Suga : Integration of dissimilar materials by room temperature wafer bonding using Ar beam surface activation, *Digest of Technical Papers 10th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators*, (1999, Inst. Electrical Engineers Jpn.) 1328.
- (10) H. Takagi : Room-temperature wafer direct bonding using Ar beam surface activation, to be presented as an invitive talk in 5th Int. Symp. Semiconductor Wafer Bonding, Science, Technology and Applications (1999)

その他の誌上発表

- (1) 高木秀樹, 菊地 薫, 前田龍太郎, 鄭 澤龍, 須賀唯知 : 真空中でのシリコンウェハの常温直接接合, *機械技術研究所所報*, **50**(1996) 53.
- (2) 高木秀樹 : シリコンウェハの常温接合技術, *機械研ニュース*, (1997) No.1
- (3) 高木秀樹, 前田龍太郎, 須賀唯知 : シリコンウェハの常温接合技術とマイクロ接合への適用, *電気情報通信学会技術研究報告*, **97**(1997), No.12, pp 25-29.
- (4) 高木秀樹 : 表面活性化法によるシリコンとニオブ酸リチウムの常温ウェハ接合, *機械研ニュース*, (1997) No.5

国内学会発表

- (1) 高木秀樹, 菊地 薫, 前田龍太郎, 鄭 澤龍, 須賀唯知 : 表面活性化法によるシリコンウェハの直接接合, *次世代センサ協議会マイクロ理工学マイクロマシーニング研究会合同研究会*, 平成8年2月1日.
- (2) 高木秀樹, 前田龍太郎, 須賀唯知 : 表面活性化法によるシリコンウェハの常温直接接合, *日本金属学会1996年春季大会*, 平成8年3月27日.
- (3) 高木秀樹, 前田龍太郎, 鄭 澤龍, 須賀唯知 : 表面活性化法による常温ウェハ接合における真空雰囲気の影響, *第44回応用物理学関係連合講演会*, 平成9年3月29日.
- (4) 高木秀樹, 松本壮平, 前田龍太郎, 須賀唯知 : 表面活性化法によるシリコンおよびシリコン酸化膜の低温無加圧接合, *溶接学会平成9年度秋期全国大会*, 平成9年9月29日.

(5) 高木秀樹：シリコンの表面活性化常温接合，社団法人溶接学会第47回界面接合研究委員会，平成10年1月23日。

(6) 高木秀樹，前田龍太郎，細田直江，鄭澤龍，須賀唯知：表面活性化法によるSi/Si常温接合界面の透過電子顕微鏡観察，日本金属学会1998年秋期大会，平成10年9月28日。

その他口頭発表，講演

(1) 高木秀樹，菊地 薫，前田龍太郎，須賀唯知，鄭澤龍：表面活性化法によるシリコンウェハの常温接合，機械技術研究所研究発表会，平成8年4月10日。

(2) 高木秀樹，菊地 薫，前田龍太郎，須賀唯知，鄭澤龍：(100),(110)および(111)シリコンウェハの常温接合界面組織観察，機械技術研究所研究発表会，平成8年6月12日。

(3) 高木秀樹，菊地 薫，前田龍太郎，須賀唯知：常温無加圧ウェハ接合における表面粗さの影響，機械技術研究所研究発表会，平成8年12月12日。

(4) 高木秀樹，菊地 薫，前田龍太郎，須賀唯知：表面活性化低温ウェハ接合における表面酸化の影響，機械技術研究所研究発表会，平成9年5月21日。

(5) 高木秀樹，松本壮平，前田龍太郎，須賀唯知：表面活性化法によるシリコンおよびシリコン酸化膜の低温無加圧接合，大阪大学接合科学研究所研究集会「接合分野における最新の研究」，平成9年11月13日。

(6) 高木秀樹：マイクロ接合，長野県超微細加工技術推進事業第10会研究会，平成9年12月27日。

(7) 高木秀樹：常温ウェハ接合における接合界面での密着達成条件，機械技術研究所研究発表会，平成10年5月20日。

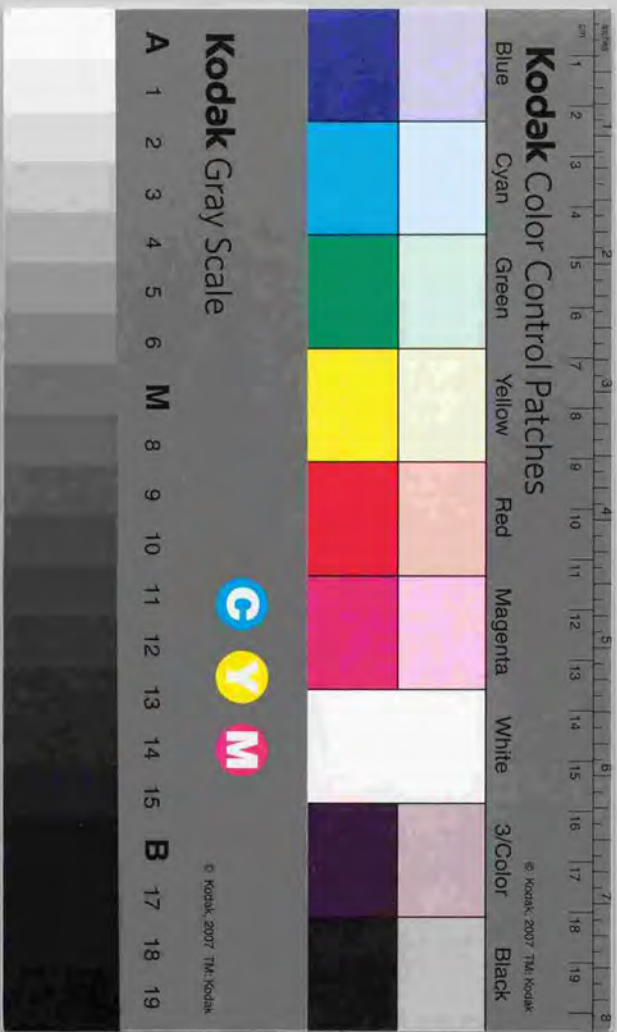
(8) 高木秀樹：常温無加圧接合技術，第39回機械技術研究所研究講演会，平成10年6月17日。

(9) 高木秀樹，前田龍太郎，須賀唯知：表面活性化法による LiNbO_3 とSiウェハの常温接合，機械技術研究所研究発表会，平成10年11月12日。

特許取得

(1) 第2791429号，シリコンウェハの常温接合法，平成10年6月19日，高木秀樹，前田龍太郎，菊地 薫，須賀唯知，鄭澤龍





Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



© Kodak, 2007 TM, Kodak