

ガラスの常温接合

東京大学 工学系研究科

須賀 唯知

Room Temperature Bonding of Glasses

Suga, Tadatomo

The University of Tokyo, School of Engineering

はじめに

接合の必要条件は、1) 接合面の密着、2) 化学結合の形成である。かつて某 TV 番組で常温接合が紹介されたなかで、接合の必要条件として接合面の密着が取り上げられ、究極の平坦な表面での接触によって常温接合が可能であること、そして実際の凹凸のある表面に対しては、その隙間を埋める接着剤の存在が有効であることが分かりやすく解説された [1]。一方で、化学結合の必要性については余り専門的すぎるとのことで、省略されてしまった。実際、いくら接触しても、表面間の結合力が十分でなければ、接合には至らない。逆に、どんなに結合力の大きな組み合わせであっても、触らなければ接合には至らない。いずれにしてもこの 2 つの条件を同時に満たす手法を考えることは、どう

やって物質を接合するかを考える上で本質な解を求めることにつながる。

接着剤の有利な点は、それがその両者の条件を同時に満たす最も容易な方法であるということである。多くの接着剤と被着体の間には水素結合であれ、カップリング剤を介した共有結合であれ、何らかの化学結合が存在する。そして、被着体間の隙間を埋める働きがある。接着剤にとってこの両条件を満たすのはそれほど厳しくはなく、むしろ、多くの場合、液相である接着剤自体が架橋し、強度・信頼性の高い固相に転化するプロセスが接合技術の要素を占める。

しかし、光学ガラスや光デバイス、光 MEMS / 光マイクロシステム、マイクロチップ / マイクロリアクタなどにおいては、接着剤を使わない直接接合が要求される場合が多い。本稿では、この直接接合を中心に、常温接合の現状を概説する。

〒113 8656 東京都文京区本郷 7-3-1

(工学部 14 号館 7 階 733 号室)

TEL 03 5841 6491

FAX 03 5841 6485

E-mail: suga@pe.t.u-tokyo.ac.jp

オプティカルコンタクトからフュージョンボンディングへ

いわゆるガラスのオプティカルコンタクトは、超平滑にしたガラス同士をコンタクトするだけで接合する手法である。歴史は古く、アイザック・ニュートンの著書『光学』(Opticks, 1701)のニュートンリングの記載で詳細に扱われている [ii]。しかしこのニュートンリングの中央部の接触がすなわち直接接合であることを明快に記述したのは、レーリー散乱やアルゴンの発見で有名なレーリー卿の息子、物理学者のロバート・ジョン・ストラット(4代目レーリー卿)の1937年の論文 [iii] が最初であった。

オプティカルコンタクトによる接合は、ガラス表面間のファンデルワールス力、ないしは、空気中の水分の吸着により形成されたシラノール基間の水素結合により、密な結合がされた結果と考えられている。この手法は、そのままシリコンウエハの仮貼り合わせの手法としても古くから使われている。常温で接合されたこれらガラス、ないしはシリコンは、そのあと石英ガラスであれば1200℃、サファイア基板であれば1500℃、シリコンウエハであれば800℃以上に加熱され、強固な接合が実現する。これは、いわゆる溶着；フュージョンボンディング Fusion Bonding、あるいはシリコン直接接合 Silicon Direct Bonding (SDB) と呼ばれる方法である(日本ではガラスのフュージョンボンディングをオプティカルコンタクトと呼ぶこともあるようである)。フュージョンボンディングが固相接合(ガラスであれば軟化点以下での温度での接合)であるのに対し、熔融状態での液相接合としては、ガラスでは、YAGレーザ等による局所加熱やフッ酸を利用した熔融接合、固液反応接合としては、低融点ガラスやガラスフリットを使った接合がある。

高温のフュージョンボンディングから低温接合へ

フュージョンボンディングは石英やシリコンウエハについてはある程度確立された技術であるが、それ以外の材料については、酸化物、炭化物、窒化物単結晶あるいはセラミックス：Al₂O₃, ZrO₂, B₄C, AlN, Si₃N₄、圧電・誘電体：BaTiO₃, LiNbO₃, SrTiO₃、超伝導セラミックス：YBa₂Cu₃O₇、ダイヤモンド、光学結晶：BaF₂, CeF₃, ZnSe, YAG (Y₃Al₅O₁₂)、化合物半導体：GaAs, InPなどの報告があるものの詳細は十分には調べられていない。多結晶では平坦度を出すことが一般に困難であるため全面接触が難しい。金属についても、Auをはじめとして、Ag, Cu, Mo, Nb, Pd, Pt, Re, Ta, Ti, Wなどのフュージョンボンディングが報告されているが、Auを除くとほとんどの金属は表面が酸化されているため、室温でのコンタクト接合は、酸化物のオプティカルコンタクトと同じ状況であり、融点の1/2以上の高温でのフュージョンボンディングは、いわゆる金属系の固相拡散接合に相当すると考えられる。

これらの高温でのフュージョンボンディングに対し、熱膨張係数の大きく異なる異種材料の接合や近年のマイクロシステム応用などでは、接合の低温化が重要な課題となってきた。

ファンデルワールス結合や水素結合によるオプティカルコンタクトやコンタクト接合では、一般に接合強度は大きくない。しかし、実際の接合では表面の汚染、吸着、酸化等による安定化によって、結合サイトが本来よりも少なくなっていると考えられる。この結合のサイト数を最大限にする手法が、表面活性化(Surface Activation)である。

表面活性化には、単なる洗浄処理のみならず、さまざまな化学処理が考えられる。たとえば、Ziptronicsではフッ酸処理とアンモニア処理を組み合わせた手法を提案し、ガラス系の表面に対して、常温でも界面破壊の生じない接合

を実現している [iv]

一方、ウエット処理を伴わないドライプロセスによる表面活性化にも注目が集っている。一般には、エキシマ照射やプラズマ処理により接合強度が飛躍的に増加することが知られている。筆者らは、通常の酸素によるプラズマ処理に加えて、酸素-窒素のシーケンシャルプラズマ処理がシリコンの常温接合に有効であることを示した [v]。またそれに加え、フッ素添加プラズマ処理を行うと、フッ素の適切な添加量により、接合強度を飛躍的に増加することができることを示している [vi]

接合のメカニズム

これらの接合のメカニズムは必ずしも明らかになっていない。一般には、シラノール基ないしは水酸基による初期のコンタクト接合がまず最低条件であるが、一方で、超高真空中でのコンタクトによっても同等の強度が得られることから、単なるファンデルワールス結合で十分との認識もある。しかし、プラズマ活性化の効果は、接合温度の低温化には水の吸着が深く関与することを示している。

これについて、筆者は下記のようなメカニズムを想定している。すなわち、原子レベルでの平坦面でのコンタクトのみならず、ファンデルワールス力が十分に働かない凹凸面であってもコンタクトが生じなければ、最終的なマクロな接合には至らない。この凹凸面を埋めるのが吸着した水を介した水素結合である。吸着した水を介して結合した表面は、そのまま水が拡散し界面から水分子がなくなってもコンタクト状態を保ち、そのまま水酸基を介したコンタクト接合へ移行する。逆に水が多すぎると、水分子は十分に界面から逃れることができず、強度が増加しない。高温でのフュージョンボンディングの加熱プロセスでは、過剰な水素発生につながり、界面にポイドを残す。すなわちフッ素添加プラズマの効果のひとつは、フッ素の吸着により、初期の水の吸着量が最適化される点にある

ものと考えられる。

従来の金属に対するフュージョンボンディングでは、前述のように、酸化表面を前提にした接合であるため、常温での強度はそれほど大きくなかったが、酸化表面を、アルゴンなどの不活性ガスのイオンビーム照射やプラズマ処理により酸化膜除去ないしは活性化し、その上で改めて水の吸着を行わせれば、常温でもかなりの強度が得られることがわかってきた。Auではもともと酸化しないため、プラズマ照射による吸着層の除去のみでも低温での接合が可能であり、さらに、銅や錫、はんだなどでも、このような処理により150℃以下の低温接合が可能であることを示した [vii]。これらの手法は半導体回路のウエハスケールの3次元積層の際のTSVの接合に適用可能であるとして、研究が加速している [viii]

表面活性化常温接合

上記の手法はもともと、真空中でのイオン衝撃による表面活性化により酸化膜や吸着層を除去し、常温での接合を行う手法 - 筆者らが長年にわたって提案してきた表面活性化常温接合 (Surface Activated Bonding; SAB) [ix] がもともになっている。上記のコンタクト接合が基本的に大気中での接合を前提にしているのに対し、SABでは超高真空中での活性表面の接触により常温で接合を実現する。もちろん、その具体的な実用化展開の過程で、接合プロセスについては超高真空から高真空、低真空領域へと移行し、またその極限では上記のように、プラズマ活性化による大気中接合へとつながっている。

もともとの常温接合は、金属に対して適用され、金属表面酸化膜の除去をアルゴンなど不活性ガスのイオン照射や中性原子ビーム (Fast Atom Beam; FAB) 照射により行い、超高真空中で接合を行うものであった。しかし、その表面にはイオン衝撃によるアルゴンイオンの残留や、数ナノメートルレベルでの結晶相の破壊、

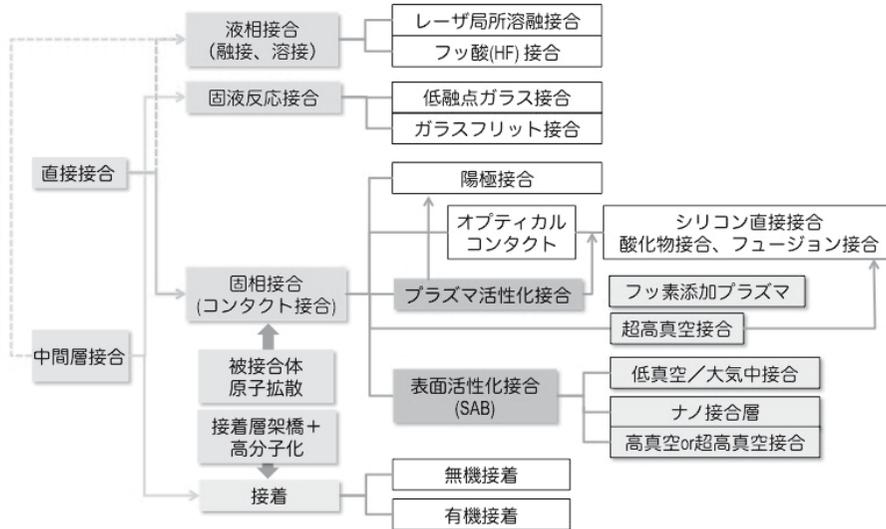


図1 ガラス、シリコン、およびイオン結合性材料の接手法一覧。

アモルファス化，格子変態などが観察され，また常温であっても金属原子拡散の進行が見られている。近年では，真空中での金属薄膜形成直後にそのまま接合する手法（原子拡散接合 [x]）も提案されている。ただし，金属については，表面粗さの存在等を考えると多くの場合，転位の移動等塑性変形の影響も大きく，特に，表面に吸着層が残っている状況や，前述のような水酸化物を積極的に残す接合では，弾性変形のみが関与する接合はむしろまれであると考えられる。

一方，同じ手法がシリコンや化合物半導体にも適用できることは，筆者や 昨年不慮の死を遂げた Max-Planck 研究所 Halle の Prof. Gösele らによって示され，シリコンについては第一原理分子動力学などのシミュレーションからダングリグボンドによる共有結合の形成が主張されている [xi]。UHV ボンディングについては，高温アニーリングした界面では，結晶面間で安定な結合が形成していることが示されているが，イオン衝撃による常温接合では，多くの場合，界面はアモルファス化しており，結晶方位にそれほど敏感な界面とはなっていない。

一方，ガラスやイオン結晶性の物質に対して

は，常温のコンタクト接合では強度は弱く，清浄面であっても，ファンデルワールス結合以上の結合は期待できない。これらの材料の表面には，イオン性の格子欠陥が存在し，そのため，接触のみで電氣的に安定な界面を形成するのは常温では，困難と考えられるためである。従って，安定な界面を形成するためには，表面の原子が安定なサイトへ移動し，拡散することが可能となるような 1000 を超える加熱が必要となる。

これに対し，イオン衝撃による表面活性化において，一原子レベルからナノメートルレベルのわずかな金属原子をイオン結晶性の材料表面に吸着させ，この金属原子を介して，実質，常温接合を実現する「ナノ接合層による常温接合」が筆者らにより提案されている [xii]

まとめ

以上のように，ガラスに対する常温接合は，メカニズムが必ずしも明確でないことから，未だに確立した技術にはなっていない。現時点での限られた知見から，いくつかの手法を分類した（図1）。今後，この分野はマイクロシステム集積化の重要な手法として展開していくと思

われる。

- [i] NHK ためしてガッテン , 一生役に立つ接着剤の使い方 (2002 年 5 月 15 日放送分)
- [ii] アイザックニュートン(著) , 島尾永康(訳) “ 光学 ” , 岩波文庫青 904 - 1
- [iii] Lord Rayleigh : A study of glass surfaces in optical contact ,Proc .Phys .Soc . ,A 156 ,326 (1936) .
- [iv] <http://www.ziptronix.com/>
- [v] T .H .Kim ,M .M .R .Howlader ,T .Suga : Sequential activation process for silicon direct bonding ,The 4 th International Conference on Alternative Substrate Technology ,The 4 th International Conference on Alternative Substrate Technology
- [vi] Chenxi Wang and Tadatomo Suga : A Novel Room - Temperature Wafer Direct Bonding Method by Fluorine Containing Plasma Activation ,the 60 th electronic components and technology conference(ECTC) ,Las Vegas ,June 1 - 4 (2010)

- [vii] Akitsu Shigetou and Tadatomo Suga : Modified diffusion bonding of chemical mechanical polishing Cu at 150 at ambient pressure ,Appl .Phys .Express 2 (2009) 056501
- [viii] 須賀唯知 , 大塚寛治 : 実装工学 これからの 10 年に向けて , 電子材料 2010 年 2 月号
- [ix] 須賀唯知 : 無機材料ウエハの表面活性化常温接合 , 日本セラミックス協会誌 (2004) 424 - 428
- [x] T .Shimatsu and M .Uomoto : Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films ,J .Vac .Sci .Technol .B Volume 28 ,Issue 4 ,pp .706 - 714 (2010)
- [xi] Q .Y .Tong & U .Gosele , “Semiconductor WB science and technology” ,Edition J .Wiley and sons (1999)
- [xii] Ryuichi Kondou ,Chenxi Wang and Tadatomo Suga : Room - Temperature Si - SiN Wafer Bonding by Nano - Adhesion Method ,the 60 th electronic components and technology conference (ECTC) ,Las Vegas ,June 1 - 4 (2010)