

特集 水素結合を用いたアルミニウムとシリコンの直接接合*

Direct Bonding between Aluminum and Silicon by the Formation of Hydrogen Bonds

永久保雅夫

Masao NAGAKUBO

鈴木晴視

Harumi SUZUKI

服部 正

Tadashi HATTORI

Direct bonding between aluminum and silicon was successfully achieved due to the formation of hydrogen bonds at the interface. The substrates were treated so that their surfaces were hydrophilic, then OH groups and water molecules were adsorbed onto their surfaces. Two hydrophilic treatments, a wet process and a dry process, were used. In the dry process, the adsorption of OH groups was achieved by bombardment with hydro-ions produced by passing steam through an ion source. The bonding efficiency of samples treated using the dry process was better than that of samples treated using the wet process and ranged from 30 to 90% when the heat treatment time was longer than 2 hours. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) indicated the presence of oxygen and hydrogen adjacent to the bonding interface, and the formation of hydrogen bonds between them was confirmed using Fourier transform infrared reflection adsorption spectroscopy (FTIR-RAS).

Key Words : Micromachine, Direct Bonding, Hydrogen Bonds, Hydrophilic Treatment, OH Groups

1. 序論

近年、マイクロマシンの分野において接合技術がキー技術として注目されている。マイクロマシンは種々の材料からなる微小部品で構成されているが、拡散接合などの従来知られている接合方法では接合時に融点に近い高温や高い加圧力が要求され、それらが微小部品にダメージを与えることが懸念される。また、ファスナなどの機械的な締結法は、その適用部品サイズがあまりに小さいため適当ではない。

一方、接着剤による間接接合法の場合は組み付け精度や接着剤のぬれなどの点で適用可能なケースは限定される。このような背景からマイクロマシンに最適な接合技術とは、可能な限り低い加圧力と温度による異種材料直接接合であろうと考えられる^{1),2)}。

原子同士は通常、共有結合、イオン結合、水素結合³⁾、およびファンデルワールス結合のいずれかで結びついている。これらのうち水素結合はその結合フレキシビリティが大きいので、結晶構造が異なる異種材料間の接合には最も適していると考えられる。すなわち表面に酸化層を形成する多くの材料は、その表面にOH基(水酸基)を化学吸着することができれば、材料表面間の水素結合によって結合できると考えられるのである。また水素結合の結合強度はファンデルワールス結合の2~3倍あり、微小部品間の接合に要求される強度として十分である。

水素結合は現在、シリコンウエハ同士の直接接合に應用されている。このプロセスにおいて2枚のウエハは表面にOH基と水分子が付加され親水性に処理される。その後ウエハ同士は室温で密着され熱処理される。最終的には高温熱処理によって水素を脱離させSi-O-Si結合を界面に形成し接合が完了する^{4),5)}。これに関してStenglらは、2枚のシリコンウエハ間の結合力は酸化層表面のSi-OH基と水分子間の水素結合に起因すると報告している(1989)⁶⁾。

また阿部らは、473K以上の熱処理下では脱水縮合反応が進行し、結果としてOH基間で水素結合が形成されて接合強度が増大すると報告している(1990)。阿部らはまた、界面の水分子は973K以上の熱処理で分解され、水素はバルク中に拡散し酸素はシリコンと結合すると報告している⁷⁾。

マイクロシステムに用いる接合に関しては、微小部品にダメージを与えない許容可能な温度は約673K程度である。しかしながら、この程度の低い温度下で上記の接合方法を適用した場合水分子は界面に残留し、十分な接合強度や面積が得られない可能性がある。

このような考察のもと、本研究では異種材料間の界面に水素結合を形成しての直接接合が試みられた。

* (社)日本機械学会 編集理事会の了解を得て、JSME International Journal 誌, Series A, Vol.40, No.4, 1997 "Direct bonding between Aluminum and Silicon by the Formation of Hydrogen bonds" より和訳し、一部加筆して転載

2. 試料および実験方法

2.1 試料

接合基板の材料としてアルミニウムとシリコンが選択された。アルミニウムについては2種類の純度を持つ基板(5 × 5 × 1.2mm)が用意された。一つは5Nの高純度アルミニウムでもう一つは純度95wt%で、不純物としてMg(4wt%), Cu, SiとFeを含有するアルミニウムである。これらの基板はダイヤモンドバイトによる精密切削加工で表面粗度(Ra)が約4nmに仕上げられた。シリコン基板(10 × 10 × 0.3mm)は市販のウエハから切り出して使用した。これらのRaは約0.5nmであった。

2.2 親水化処理

ウェットプロセス親水化処理はシリコンの直接接合プロセスにおいて一般的に用いられている。本研究ではアルミニウム基板表面の自然酸化膜は2.4% HF溶液に10秒間浸漬してエッチング除去し、その後純水にて洗浄して表面を親水化した。その後N₂ガスを吹き付けて表面の水滴を除去した。シリコン基板については表面親水化のためにH₂SO₄とH₂O(4:1)の溶液中でポイルした。

ドライプロセス親水化処理の場合、基板表面を水イオンによってイオン照射した。水イオンは、カウフマンタイプのイオン源に水蒸気を導入することによって生成した(Fig.1)。チャンバ内はあらかじめ3 × 10⁻⁴Pa以下まで排気した後、水蒸気をイオン源内に導入し、その圧力を4 × 10⁻²Paに調節した。

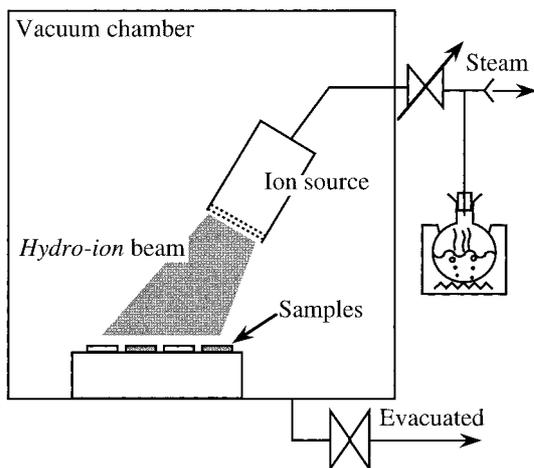


Fig. 1 Schematic of the hydro-ion bombardment apparatus used in the dryprocess hydrophilic treatment (dry HT)

水の分子はイオン源内で電子衝突によりイオン化され結果として水イオン(H₂O⁺, OH⁺, O⁺などから構成される)が生成される。これらのイオンは基板表面に適度なエネルギーで照射されると表面原子と衝突し、結果としてOH基等が表面吸着され親水化にいたる。吸着されるOH基の量はイオンの加速電圧とイオン電流密度で調節した。本実験では、加速電圧が300V、イオン電流密度は1.25A/m²に設定した。

2.3 接合プロセスと特性評価

表面親水化された接合基板は、空気中にて密着され、その後真空中で673K以下の温度で熱処理された。接合強度(F)は2枚の基板を引き剥がすのに要した力を接合面積で除して求めた。Fig.2は接合強度測定装置の概略を示す。接合試料はエポキシ接着剤によりスタッドピンに固定される。引き剥がし力はこのスタッドピンを通じて試料を垂直に引っ張り、その力をロードセルにて測定した。接合効率率は初期の密着面積に対する接合面積の割合として定義した。

アルミニウム基板の表面および接合後の界面に存在するOH基と水分子は弾性散乱原子検出分析法(ERDA)とフーリエ変換式赤外分光高感度反射法(FTIR-RAS)によって評価した。また、接合された基板間の界面およびその近傍は透過型電子顕微鏡(TEM)によって観察すると共に、2次イオン質量分析装置(SIMS)によって深さ方向の元素分布を測定した。

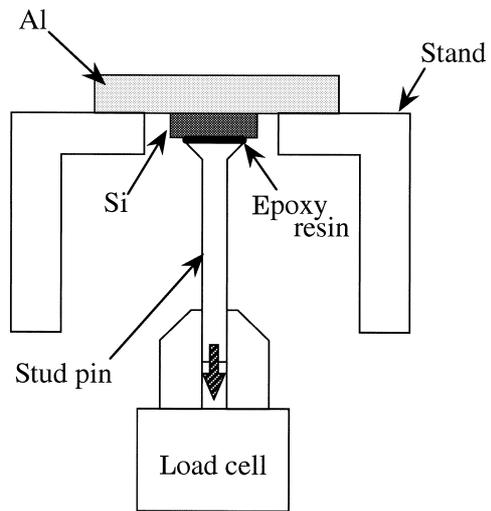


Fig. 2 Schematic of the apparatus for measuring the bonding strength

3. 結果および考察

3.1 ウエットプロセス親水化

Fig.3に親水化未処理とウエットプロセス親水化されたアルミニウム(95wt%)基板のFTIR-RASスペクトルを示す。未処理基板の場合、 3500cm^{-1} に空気中の水分子吸着によるとみられる小さい吸収ピークが見られる。このようなアルミニウム基板は親水化処理されたシリコン基板に対して接合可能であるがその接合面積は非常に小さく、接合強度もマイクロシステムに適用できるレベルではなかった。この小さなピークは473K程度の熱処理にて消失した。

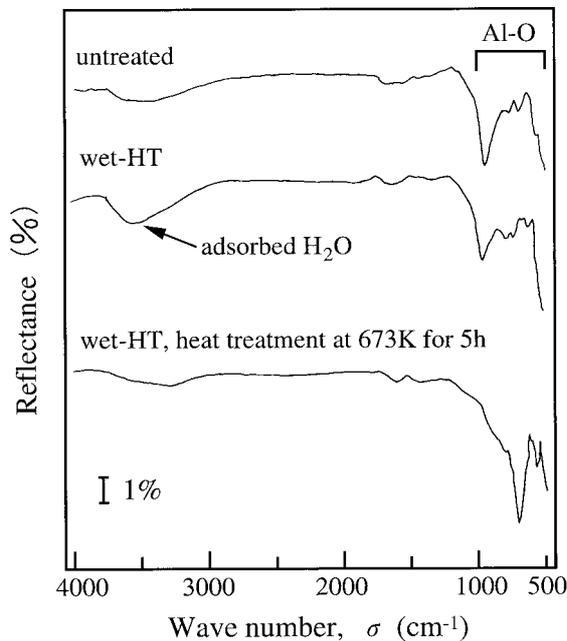


Fig. 3 FTIR-RAS spectra of the wetprocess hydrophilic-treated (wet HT) and untreated aluminum (95wt%) substrate surfaces

このようなあらかじめ熱処理を施して水分子吸着によるピークを持たないアルミニウム基板は、例えば加圧力が100MPa以上で熱処理温度が773K以上でもシリコンとの接合はまったく確認されなかった。未処理基板とウエットプロセス処理基板を比較すると、後者は表面水分子の吸着による 3500cm^{-1} 付近のピークがより大きくまた幅広い。水分子の吸着が表面のOH基の存在によって引き起こされることを考えると、この結果は親水化処理がアルミニウム表面にOH基を吸着させたと考えられる。

親水化されたアルミニウム基板が真空中673Kで熱処理されたとき水分子吸着に起因するピークは強度が減少し、一方 $600 - 1000\text{cm}^{-1}$ 付近に見られるアルミニ

ウム酸化層によるピーク強度は増大した。

Fig.4にはアルミニウム酸化層からのピーク($600 - 1000\text{cm}^{-1}$ 付近)強度の熱処理時間(t_h)に対する依存性がプロットしてある。この図から10時間までの t_h の増大に対してピーク強度が直線的に増大していることがわかる。このことはアルミニウム基板上的酸化層が熱処理によって成長していることを示す。この場合酸化層の成長に必要な酸素は、親水化処理によって表面に吸着した水分子から供給されると考えられる。

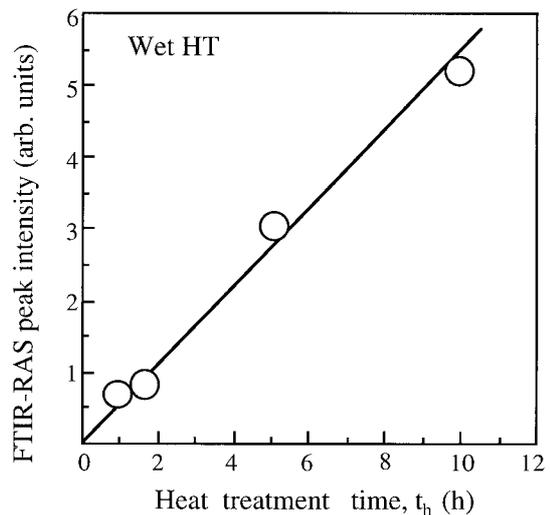


Fig. 4 Dependence of the FTIR-RAS peak intensity (the peak in the range of 600 to 1000cm^{-1}) for aluminum oxide layers on the heat treatment time

シリコンウエハの直接接合の場合、接合界面に存在する過剰の水分子は熱処理の過程で酸化層(SiO_2)形成によって消費される。結果としてポイドフリーな接合が実現されている^{(11),(12)}。アルミニウムとシリコンの直接接合の場合、アルミニウムの酸化層成長は、接合領域の拡大に重要な役割を果たしている可能性がある。

Fig.5には接合強度(F)の t_h (熱処理温度は673K)に対する依存性を示す。ウエットプロセス親水化されたアルミニウム(95wt%)とシリコンの場合、 F は t_h が4時間までの間で大きく増大し、その後一定値を示す傾向が見られた。 F が10MPa以上になると、2枚の接合基板の剥離はシリコン基板側が破断する形で進行し、アルミニウム基板側にはシリコンの一部が残留するようになった。これら残留したシリコン基板の総面積は接合領域と一致した。

また、この接合領域は接合時の加圧力の増大と共に増大し、加圧力10MPaのときに約 9mm^2 を示した。加圧力の増大が接合基板のひずみを矯正することを考

慮すると、この結果は加圧力によって密着した領域において直接接合が完遂されると言える。

Fig.6は、加圧力が10MPaのときの t_h に対する接合効率の依存性を示している。ウエットプロセスの場合接合効率は t_h に対して直線的に増大するが、5時間の熱処理後でもその値は25から50%程度の低いものであった。

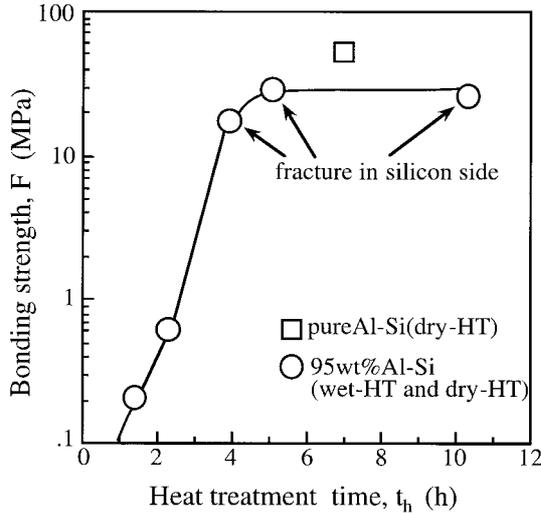


Fig. 5 Dependence of bonding strength between aluminum (pure and 95wt%) and silicon substrates on the heat treatment time (Heating temperature; 673K)

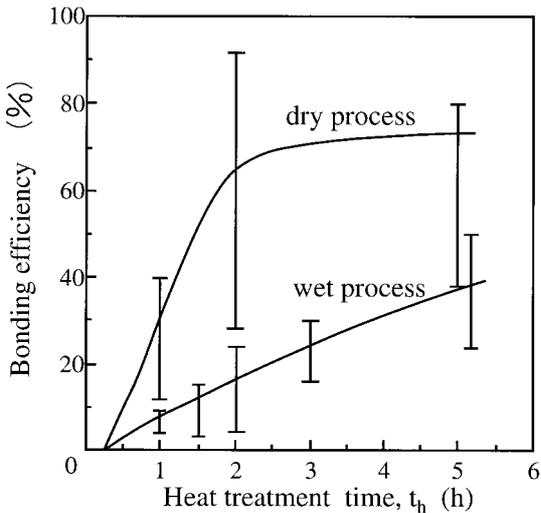


Fig. 6 Dependence of bonding efficiency between aluminum (95wt%) and silicon substrates on the heat treatment time (Heating temperature and contact pressure; 673K, 10MPa)

3.2 ドライブプロセス親水化

ドライブプロセスの主たる優位点は、それが非平衡状態下における物理的な反応(表面原子と照射イオンの衝突・置換)によって進行するため、基本的にいかなる材料に対しても適用可能であり、各々に同等な効果

を期待できる点である。これに対してウエットプロセスの場合は、化学的な反応に依存するため材料の種類によって効果が大きく異なることがある。

ドライブプロセス親水化処理されたアルミニウム基板(95wt%)のFTIR-RAS分析から、水分子の吸着に起因するピークはほとんど観測されなかった。そこで、アルミニウム基板表面に存在する水素原子量がERDA法によって評価された。ERDAの原理は、ヘリウムイオンを基板表面に高速で衝突させたときに弾性的に反跳されてくる水素原子を計数してその量を評価するものである。

Fig.7には、表面に照射した水分子イオンの密度(n_b)と表面水素量との関係を示す。 n_b が0(すなわち未処理基板)から 6×10^{16} ions/cm²の間の比較的小さいイオン照射密度のときの水素量増大は、OH基と水分子の表面吸着の結果と考えられる。一方 n_b が 6×10^{16} ions/cm²以上のとき、表面水素量が飽和する傾向が見られたのは、この程度のイオン照射量において基板表面がOH基と水分子に完全に覆われ、それ以降は吸着量と脱離量がバランスしているのではないかと考えられる。

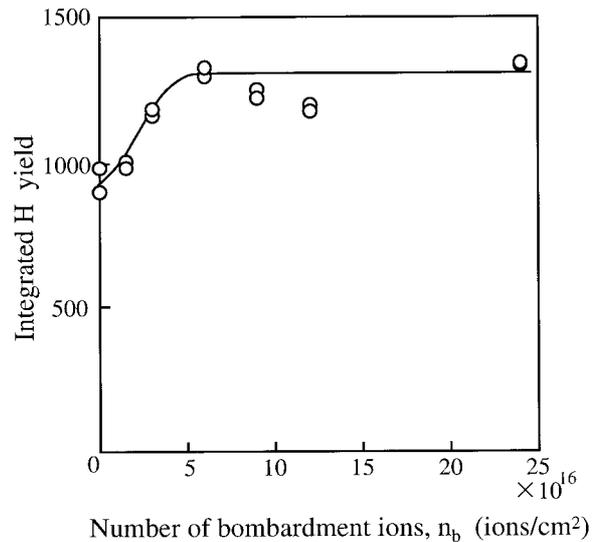


Fig. 7 Relation between the number of bombardment ions (n_b) and the amount of hydrogen on the surface of dry-HT aluminum (95wt%) substrate (Accelerating voltage, current density of hydro-ions; 300V, 1.25A/m²)

n_b が 6×10^{16} ions/cm²以上のとき、ドライブプロセス親水化されたアルミニウム(95wt%)とシリコンの接合強度Fはウエットプロセスの場合とほぼ同程度であった。一方、高純度アルミニウムとシリコンの場合のFはFig.5に示すように約50MPaであった。この場合、

引っ張り力によるシリコン基板の破壊は観察されずに剥離は接合界面で生じた。このような引き剥がし面の状態差は、95wt%アルミニウムと高純度アルミニウムの母材としての硬さの差に起因するものと考えられる。

ドライプロセス親水化プロセスにおける、接合効率の t_n 依存性をFig.6に示す。Fig.6ではドライプロセス親水化の場合の接合効率が、ウエットプロセスの場合と比較して良好なことがわかる。具体的には、熱処理時間が2時間程度であっても接合効率は30~90%を示している。この改善は、ウエットプロセスよりもより多くのOH基がドライプロセス親水化によって表面吸着されたためと考えられるが、別の見方としてはドライプロセスの場合、ウエットプロセスに比較して表面残留分子量が少ないため、水分子凝集に起因したボイドの発生がないことも原因として考えられる。

Fig.8にはアルミニウム(95wt%)とシリコンの接合試料(熱処理673Kで5時間)の接合部分の断面TEM像を示す。シリコン側の接合界面近傍においてシリコンの(110)格子構造が保存されていることから、一連の接合プロセスがシリコンにダメージを与えていないことがわかる。アルミニウム側については熱処理中に形成されたと見られる酸化層が約10nm存在した。

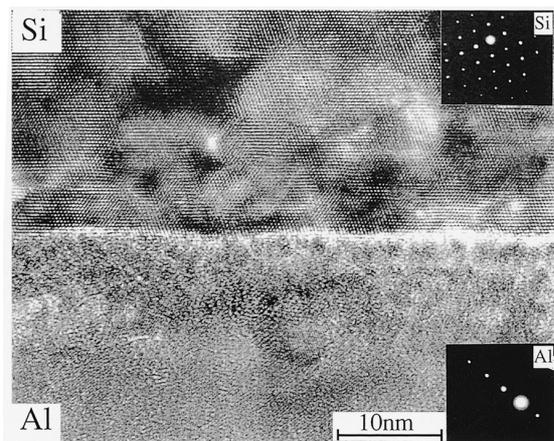


Fig. 8 Cross-sectional TEM image of the area adjacent to the bonding interface between dry-HT aluminum (95wt%) and silicon substrates (Heating temperature; 673K, heat treatment time; 5h, contact pressure; 10 MPa)

Fig.9には、Fig.8に示したサンプルの接合界面近傍のSIMS分析結果を示す。この結果から、接合界面において水素と酸素が検出されていることがわかる。

Fig.10はアルミニウム(95wt%)とシリコン接合界面のFTIR-RASスペクトルを示す。分析時に赤外線はシリコン基板側から入射した。シリコンは、分析で使用する波長領域の赤外線に対して大きな透過率を有す

るので、反射は主にシリコン基板を透過してアルミニウム基板表面、すなわち接合界面で生じる。それ故、反射赤外線のスペクトルを分析することで接合界面の結合状態を分析することができる。

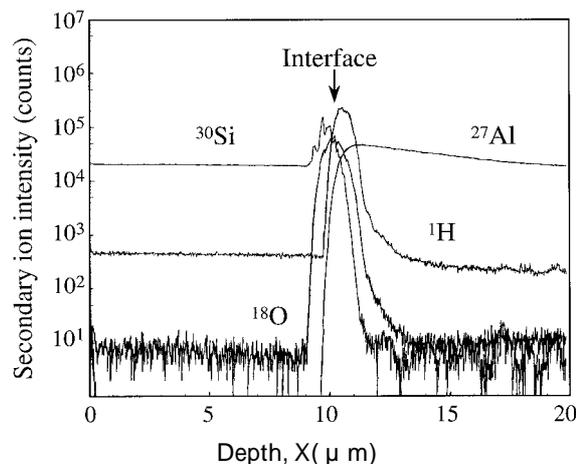


Fig. 9 SIMS spectra of ^{30}Si , ^{27}Al , ^{18}O and ^1H measured in the areas adjacent to the bonding interface between dry-HT aluminum (95wt%) and silicon substrates (Heating temperature; 673K, heat treatment time; 5h, contact pressure; 10 MPa)

Fig.10をみると、 3680cm^{-1} 付近にピークが観察できる。杉田、渡辺らによれば、Si-OH基同士の水素結合はFTIR-RASで $3650 \sim 3700\text{cm}^{-1}$ の領域で吸収ピークを持つと報告している¹³⁾。Si-OHとAl-OHの場合も、結合基同士は同様な水素結合が可能であることを考えると、Fig.10において観測されたピークは接合界面におけるアルミニウムとシリコン双方の酸化層間の水素結合に起因すると考えられる。

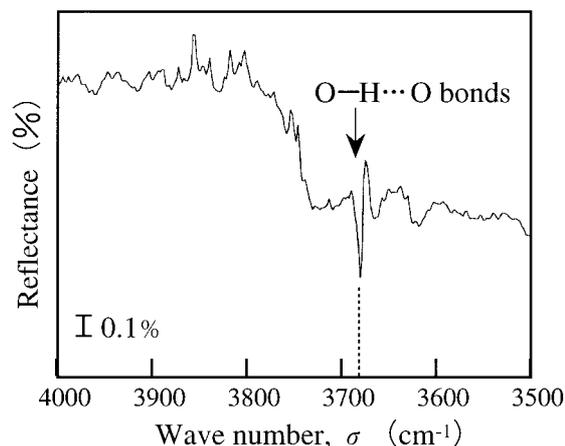


Fig. 10 FTIR-RAS spectrum of the bonding interface between dry-HT aluminum (95wt%) and silicon substrates (Heating temperature; 673K, heat treatment time; 5h, contact pressure; 10 MPa)

4. 結論

鏡面加工されたアルミニウム(高純度と95wt%)とシリコンの水素結合による直接接合が試みられた。表面へのOH基の吸着量増大による接合効率の増大に関して、従来のウエットプロセス(化学反応)とドライプロセス(物理的な反応)の2通りによる表面親水化が用いられた。結果として、どちらの方法でも表面が親水化されたアルミニウムとシリコンは673K程度の熱処理によって接合可能であることがわかった。

ドライプロセス親水化(水分子イオンの照射)の場合はウエットプロセスに比較して接合効率の増大が顕著であった。TEM, SIMSおよびFTIR-RASによる接合界面の分析から、アルミニウムとシリコン接合界面の水分子が熱処理によって脱離(一部はアルミニウムの酸化に寄与)した後、各々の酸化層(OH基吸着表面)同士が水素結合により接合されていることが示唆された。

謝辞

本研究は(財)マイクロマシンセンターがNEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)から委託を受けた「マイクロマシン技術の研究開発」の一環として、(株)デンソーが(財)マイクロマシンセンターから再委託を受けて、実施したものである。

<参考文献>

- 1) 岩本信也, 宗宮重行編: 金属とセラミックスの接合, 内田老鶴圃(1990), P.285.
- 2) T.Suga and N.Hosoda, Proc.IEEE Micro Electro Mechanical Systems(1995), P.413
- 3) ポーリング, 化学結合論, 共立出版社(1972), P.408
- 4) J.B.Lasky, Appl.Phys.Lett, Vol.48(1986) P.78.
- 5) Q.Y.Tong and U.Gosele, Mater.Chem. & Phys, Vol.37(1992) P.101.
- 6) H.Himi, M.Matsui, S.Fujino and T.Hattori, Jpn.J. Appl.Phys., Vol.33(1994) P.6
- 7) R.Stengl, T.Tan and U.Gosele, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.28(1989) P.1735
- 8) T.Abe, A.Uchiyama, K.Yoshizawa, Y.Nakazato, M.Miyawaki and T.Ohmi, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.29(1990) P.2315.
- 9) R.A. Nyquist and R.O. Kagel: Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Press(1971) P.208.
- 10) 土橋正二: ガラス表面の物理化学, 講談社(1979) P.34
- 11) T.Abe, T.Takei, A.Uchiyama, K.Yoshizawa and Y.Nakazato, Jpn.J.Appl.Phys, Vol.29(1990) P.2311
- 12) T.Abe, K.Ohki, A.Uchiyama, K.Yosizawa and Y. Nakazato, Jpn.J.Appl.Phys, Vol.33(1990) P.514.
- 13) Y.Sugita and S.Watanabe, J.Surf.Sci.Soc.Jpn, Vol.16(1995) P.521

<著者>



永久保 雅夫
(ながくぼ まさお)

基礎研究所
結晶欠陥および加工技術研究に従事。
工学博士



鈴木 晴視
(すずき はるみ)

デバイス事業部ディスプレイ技術部
ディスプレイ関連の要素技術開発従事。



服部 正
(はっとり ただし)

姫路工業大学 高度産業科学技術研究所 教授
(元・基礎研究所 部長)
工学博士