Au 薄膜を用いた大気中のウエハ室温接合における大気暴露時間と接合性能

今 一恵*, 魚本 幸*, 島津 武仁***

Room Temperature Bonding of Wafers Using Au Films with Various Holding Times in Air

Hitoe KON*, Miyuki UOMOTO*, and Takehito SHIMATSU***

* 東北大学学際科学フロンティア研究所 (〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3)

** 東北大学電気通信研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1)

* Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University (Aramaki Aza-Aoba 6-3, Aoba-ku, Sendai 980-8578)

** Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University (Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai 980-8577)

概要 Au 薄膜を用いた原子拡散接合法を用いると、大気中且つ室温で、任意材質の鏡面研磨ウエハを接合することができる。本研究では、石英ウエハを例に、Au 膜 (膜厚 3, 7, 20 nm) を形成したウエハを大気中に取り出してから接合するまでの大気暴露時間 t_{exp} を変化させ、接合性能を評価した。その結果、 t_{exp} の増加により Au-Au 界面における原子再配列 (再結晶) の度合いは少しずつ低下するものの、 t_{exp} が 168 時間 (1 週間) でも Au-Au 界面では室温で原子再配列が生じ、Au の表面エネルギーを超える大きな接合エネルギーが得られることが明らかとなった。

Abstract

The bonding of two flat wafers using nanocrystalline Au films is a promising process to achieve wafer bonding at room temperature in air. In this study, we kept wafers in air after Au-film deposition on the wafer surfaces. Bonding was then performed after exposure time t_{exp} . Quartz glass wafers were bonded using Au films (3, 7, and 20 nm thick) with Ti underlayers. The bonding strength was assessed as a function of t_{exp} and film thickness. TEM images revealed that the recrystallization of Au atoms at the Au-Au bonded interface occurs at room temperature, even with $t_{\text{exp}} = 168$ h (1 week). The bonding energy tended to decrease as the Au film thickness decreased, but the bonding energy was greater than the Au film surface energy ($=1.63$ J/m²) even with 3 nm Au films in the t_{exp} range up to 1 week, indicating that the bonding process is highly reliable.

Key Words: Room Temperature Bonding, Quartz Glass Wafers, Au Films, Bonding Strength, Recrystallization

1. はじめに

ウエハの室温接合技術は、熱に弱い機能性薄膜を形成したウエハの接合や、熱膨張係数の著しく異なるウエハの接合などに有用であり、将来の高機能電子デバイスや、パワー用デバイス、光学デバイス、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) などを作成する上で重要である。

原子拡散接合法^{1)~3)}は、接合するウエハの表面にスパッタ法などで微結晶金属薄膜を形成し、引き続き同一真空中で薄膜を相互に接触させてウエハを接合する方法であり、表面活性化法^{4)~6)}と並ぶ室温接合技術である。原子拡散接合法は、金属薄膜の大きな表面エネルギーと微結晶薄膜の粒界・表面における大きな原子拡散を利用することでウエハを室温で接合する技術であり、接合した金属薄膜の構造は、原子拡散係数と結晶構造に密接な関係がある^{2),3)}。金属薄膜を形成するプロセス上の煩雑さはあるものの、ウエハの材質によらず接合することが可能であり、金属薄膜の材料や膜厚を自由に選べることから、自由度の高い室温接合が可能である。

ここで、Au 薄膜を用いた原子拡散接合法では、Au 薄膜の形成後に、大気中且つ室温でウエハを接合することができる^{3),7)}。これは、室温では Au は酸化物を形成せず (酸化物の生成自由エネルギーが正)、且つ、Au の原子拡散係数が比較的大きいことに起因する。この方法は、Au 薄膜を用いた表面活性化法^{8),9)}と同様に、大気中でウエハを接合する有用な技術である。

本研究では、Au を成膜したウエハを大気中に取り出してから接合するまでの大気暴露時間 t_{exp} を変化させ、同手法の接合性能を評価した。その結果、 t_{exp} が 168 時間 (1 週間) までの範囲では、Au の表面エネルギーを超える大きな接合エネルギーが得られることが明らかとなったので報告する。

2. 実験方法

Fig. 1 に接合プロセスの模式図を示した。今回の実験では、直径 2 インチ、厚み 310 μm の石英ウエハを接合した。原子間力顕微鏡 AFM を用いて評価した石英ウエハの表面粗さ R_a (算術平均粗さ) は 0.31 nm であった。この値は、2 μm 角領域で評価したウエハ内 5 箇所の平均値である。Au

薄膜は、到達真空度 1×10^{-6} Pa 以下の真空性能を有するマグネトロンスパッタ装置で形成した。スパッタリングには不純物濃度が数 ppb の超高純度 Ar を用いた。Au 膜の石英ウエハへの付着強度を高めるため、一部の実験を除き、Au 膜の下地膜として Ti, Ta, あるいは Cr 薄膜を形成した。Au 薄膜の成膜速度は 0.92 nm/sec であり、成膜中のウエハ加熱は行っていない。薄膜を形成したウエハを、ロードロックチャンバーからクリーンルーム内の大気中に取り出してウエハケースに入れ、大気暴露時間 t_{exp} の間、室温 20°C、湿度 50% の大気中に保持し、その後で接合を実施した。接合は室温で行った。基本的には接合には加圧は不要であるが、 t_{exp} が長い場合などは若干の加圧が必要であり、詳細は実験結果で述べる。

ウエハを大気に取り出した直後の接合では、膜厚が Au 膜厚 3 nm 以上、下地膜 0.5 nm 以上であれば、引っ張り試験においてウエハがバルク破壊を起こす接合強度を有することが明らかとなっている⁷⁾。そのため、本実験では Table 1 に示した 3 種類の Au/Ti の膜厚（いずれもウエハ片側あたり）を設定して実験を行った。ただし、一部の実験では、Ti 下地膜の代わりに Cr, Ta を用いた。 t_{exp} は、0.1 時間（取り出し直後）、1 時間、24 時間（1 日）、168 時間（1 週間）、および、500 時間（約 3 週間）とした。

ウエハ間の接合エネルギー（表面エネルギー） γ は、ウエハ間に薄いブレードを挿入することでウエハ間に生じた空隙の長さ L を測定し、Maszara により提案された以下の式¹⁰⁾を用いて評価した。

$$\gamma = (3 E t_b^2 t_w^3) / (32 L^4) \quad (1)$$

ここで、 E , t_b , t_w は、それぞれ、ウエハのヤング率 (7.31×10^{10} Pa)、ブレードの厚み (100 μm)、ならびに、ウエハの厚み (310 μm) である。

Fig. 1 A schematic illustration of bonding process

Table 1. Film thicknesses for Au and Ti underlayers used for bonding

Au film thickness (nm)	Ti underlayer thickness (nm)
20	5
7	1
3	0.5

薄膜の構造は電子顕微鏡 TEM および X 線回折装置を用いて評価した。X 線回折の実験では、Ti 下地を用いずに Au 膜のみを形成したウエハを同様な条件で接合し、ウエハ間にブレードを挿入することで、接合された Au 薄膜を片側のウエハから剥離したサンプルを用いた。

3. 結果と考察

3.1 原子再配列の伝播過程と伝播速度

Fig. 2(a)~(c) には、片側あたり Au (20 nm)/Ti (5 nm) を用いて $t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間で接合した際の、Au/Au 界面の再結晶の進行過程を動画で取り込み、静止画として取り出した図を示した。右側には各過程の状況を模式的に示してある。Au 膜を形成した 2 枚のウエハを大気中で重ねても、ウエハ間のエアギャップの存在のため接合は進行しない。しかし、(a) 重ねたウエハ中央付近をピンセットにより加圧することで Au/Au 界面に再結晶の核を形成すると、(b) 瞬時に再結晶が伝播し（図は核形成開始からの経過時間 t が 0.13 秒）、(c) 接合が完了する。核形成から再結晶の伝播に要する t は 0.23 秒であり、接合プロセス（再結晶の伝播）が瞬時に進行している。接合により膜厚が倍になり反射率が上がるため、接合した部分の色が明るく見えている。ちなみに、真空中の接合ではウエハ間にエアギャップが存在しないため、金属膜表面の一部が接触すると共に再結晶の核が形成

Fig. 2 Propagation of recrystallization occurred at the Au-Au film interface for bonded quartz glass wafers using Au (20 nm)/Ti (5 nm) films on each side. $t_{\text{exp}} = 0.1$ h

Fig. 3 Propagation of recrystallization occurred at Au-Au films interface for bonded quartz glass wafers using Au (20 nm)/Ti (5 nm) films on each side. $t_{\text{exp}} = 0.1$ h

され、それが瞬時に伝播しているものと考えられる。

ここで、再結晶の伝播速度は、 t_{exp} および膜厚に依存していた。Fig. 3 には、各 Au/Ti 膜厚における再結晶の伝播速度 V を t_{exp} に対して示した。いずれの膜厚でも、 t_{exp} の増加にともない V が徐々に低下している。これは大気中の水分や有機物質などの吸着により Au 膜表面が徐々に汚染されるためであると考えられる。

Au (20 nm)/Ti (5 nm) ならびに Au (7 nm)/Ti (1 nm) の膜厚では、 V の t_{exp} に対する依存性に大きな差は観察されていない。これらの膜厚では、 $t_{\text{exp}} = 168$ 時間 (1 週間) になると V は 0.02 m/s 程度まで低下するが、再結晶の伝播はウエハ全体に渡って生じていた。ただし、 $t_{\text{exp}} = 500$ 時間 (約 3 週間) になると、再結晶の伝播は、ピンセットにより再結晶の核が生じた位置を中心とした $1 \sim 2 \text{ cm}^2$ 程度の広さで停止するようになった。しかし、位置をずらしながら核形成を何度か繰り返すことでウエハ全体が接合できた。一方、膜厚が Au (3 nm)/Ti (0.5 nm) と薄い場合には、 t_{exp} の増加にともなう V の低下の割合が大きく、 $t_{\text{exp}} = 24$ 時間を越えると再結晶の伝播は途中で停止した。ただし、この場合も、上述したように、位置をずらしながら核形成を繰り返すことでウエハ全体が接合できた。

このように V の大きさに違いはあるものの、いずれの膜厚ならびに t_{exp} においてもウエハ全体にわたり、室温・大気中で接合できている。なお、 V の大きさは接合の駆動力を知る手がかりとなり得るが、その大きさは膜厚や結晶配向に依存する Au 膜の表面エネルギーやガス吸着量だけでなく、ウエハの表面粗さや材質・厚み・反り量、核形成の位置などにも依存するため、定量的な議論を行い難い。

3.2 接合強度と暴露時間

Fig. 4 には、今回の実験で最も薄い膜厚である Au (3 nm)/Ti (0.5 nm) 薄膜を用いて、 $t_{\text{exp}} = 1, 24$, および、168 時間 (1 週間) の各大気暴露時間の後で接合したウエハに、ブレードを挿入した際の写真を示した。ブレードに平行にウエハ

Fig. 4 Measurement of L for two bonded quartz glass wafers using a blade between the wafers. Wafers were bonded using Au (3 nm)/Ti (0.5 nm) films on each side, with t_{exp} of 1, 24 and 168 h, respectively

Fig. 5 Bonding energy γ as a function of t_{exp} for bonded quartz glass wafers using Au (3 nm)/Ti (0.5 nm) films on each side

間に空隙が生じていることがわかる。 L は、4.3~4.8 mm であり大きな違いが見られなかった。なお、 $t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間 (取り出し直後) のサンプルは接合強度が大きく、ブレードを挿入できなかった。実験方法でも述べたように、 $t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間の接合したサンプルでは、引張試験による評価でウエハが破断する接合強度 (25 MPa 以上) が得られることがすでに明らかとなっている⁷⁾。

Fig. 5 には、これらの L 値を用いて式 (1) により計算して求めた γ の値を t_{exp} に対して示した。 $t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間における γ は測定できなかったため図上部の欄外に示した。 t_{exp} が 0.1 時間から 1 時間に増えることで接合エネルギーが低下しているが、 t_{exp} が 1~168 時間の範囲では、 γ は t_{exp} に対する明確な依存性を示さず $3.5 \sim 6.9 \text{ J/m}^2$ の値であった。この接合エネルギーの大きさは Au の表面エネルギーの文献値 (1.63 J/m^2)¹¹⁾ を超える大きな値である。ただし、 $t_{\text{exp}} = 500$ 時間になると、 γ は 0.13 J/m^2 と急激に低下していた。

一方、Au (7 nm)/Ti (1 nm) 薄膜、ならびに、Au (20 nm)/Ti (5 nm) 薄膜を用いて接合した場合には、Au (3 nm)/Ti (0.5 nm) 薄膜を用いた場合に比較して大きな接合力が得られた。Table 2 には、ブレード法による評価結果を示した。今回の実験で中間的な膜厚である Au (7 nm)/Ti (1 nm) の膜厚で接

合した場合については、 $t_{\text{exp}} = 24$ 時間で接合したウエハの γ が 6.0 J/m^2 と評価することができた。しかし、これ以外の t_{exp} の条件で接合したウエハ、ならびに、今回の実験で最も厚い Au (20 nm)/Ti (5 nm) の膜厚で接合した全てのウエハでは、接合強度が大きく、ブレードを挿入できなかった。

Fig. 6(A) には、Au (20 nm)/Ti (5 nm) の薄膜を用いて、 $t_{\text{exp}} = 168$ 時間 (1 週間) で接合したサンプルの断面 TEM 写真を示す。同図 (B) には、Si ウエハ上に形成した Au (20 nm)/Cr (5 nm) の薄膜を用いて、同様な接合条件で $t_{\text{exp}} = 1$ 時間で接合した薄膜の断面 TEM 写真³⁾を比較のため示した。図 (B) を見ると、 $t_{\text{exp}} = 1$ 時間で接合した場合には接合界面が消失している。これは、室温で接合界面に再結晶をともなう原子拡散 (原子再配列) が生じているためである。同図 (A) の $t_{\text{exp}} = 168$ 時間 (1 週間) で接合したサンプルでは、接合した 2 枚の Au 膜の表面近傍に粒界が観察されており、

Table 2. Bonding energy $\gamma (\text{J/m}^2)$ as a function of t_{exp} for bonded quartz glass wafers with two series of Au/Ti thicknesses. "U" denotes "unmeasured" because γ was too large to be evaluated using Maszara's method¹⁰⁾

Film thicknesses (nm)			t_{exp} (h)				
Au	Ti		0.1	1	24	168	500
20	5		U	U	U	U	0.19
7	1		U	U	6.0	U	0.18

(A) $t_{\text{exp}} = 168 \text{ h}$

(B) $t_{\text{exp}} = 1 \text{ h}$

Fig. 6 (A) TEM cross section image for bonded Au (20 nm)-Au (20 nm) films with $t_{\text{exp}} = 168 \text{ h}$ (1 week). In figure (B), an image for bonded Au (20 nm)-Au (20 nm) films with $t_{\text{exp}} = 1 \text{ h}$ ³⁾ is also shown for comparison

$t_{\text{exp}} = 1$ 時間に比べると原子の再配列が抑制されていることがわかる。しかし、接合界面に空隙は観察されず、 $t_{\text{exp}} = 168$ 時間においても Au-Au 界面に原子再配列が生じている。

Fig. 7 には、 $t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間および 168 時間 (1 週間) で接合した後にウエハより剥離した Au (20 nm)-Au (20 nm) 接合膜について、fcc (111) 面からの回折線近傍における X 線回折パターンを示した。図中には、接合していない Au (20 nm) 単層膜における X 線回折パターンも比較のため示した。測定の結果、いずれのサンプルも、fcc (111) および fcc (222) の回折線以外は観察されておらず、図の縦軸は Au (20 nm) 単層膜の最大回折強度で規格化してある。また、各サンプルにおける fcc (111) 面の面間隔の無歪み状態からの歪み率 $\Delta d/d$ 、および、回折線の半値幅 $\Delta(2\theta)$ も、図中に示した。

接合により Au 膜の構造が変わらない場合には回折強度は約 2 倍になるだけであるが、 $t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間のサンプルの最大回折強度は、接合前の単層膜の 6.7 倍 (積分強度比で 5.1 倍) にまで増加している。また、 $\Delta d/d$ は 0.13% (単層膜) から 0.07% ($t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間) に低下し、 $\Delta(2\theta)$ も 0.51 度 (単層膜) から 0.37 度 ($t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間) に低下していた。この結果は、 $t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間では Au-Au 界面においてダイナミックな原子の再配列 (再結晶) が生じ、結晶歪みの低減 (構造緩和) や結晶粒成長が生じていることを裏付けている。一方、 $t_{\text{exp}} = 168$ 時間のサンプルの回折強度は、 $t_{\text{exp}} = 0.1$ 時間の半分程度に低下している。このことは、暴露時間の経過と共に Au-Au 界面の原子再配列が生じ難くなっていることを示している。しかし、その最大回折強度は、接合前の単層膜の 3.4 倍 (積分強度比で 3.2 倍) と、2 倍を大きく超えており、また、 $\Delta d/d$ および $\Delta(2\theta)$ の値も単層膜の値

Fig. 7 (A) X-ray diffraction patterns for Au (20 nm)-Au (20 nm) films bonded with $t_{\text{exp}} = 0.1 \text{ h}$ and 168 h (1 week). In the figure, a pattern for a Au (20 nm) single film is also shown. The vertical axis was normalized by the maximum diffraction intensity for a Au (20 nm) single film. The figure shows the values of the lattice deformation of (111) planes: $\Delta d/d$. The diffraction peak width, $\Delta(2\theta)$, is also shown

よりも低下していた。この変化は、 $t_{\text{exp}} = 168$ 時間においても Au–Au 界面において原子再配列が確実に生じていることを裏付けている。

ここで、表面エネルギーの定義から考えると、界面汚染や構造の乱れの無い Au–Au の接合界面の結合エネルギーは、Au の表面エネルギーの 2 倍に対応するものと考えることができる。しかし、解析で得られた γ の値は、接合強度が大きくなると Au の表面エネルギーの 2 倍を超えている。この原因の一つとして、原子再配列により接合界面が消失すると、膜厚・粒径が数十ナノメートルの Au 薄膜の内部で 2 つに分断されることは現実的には難しく、 γ の値が Ti 下地膜のウエハへの付着強度により主に決定されている可能性がある。ただし、この点については、他の金属膜を用いて接合したウエハの接合強度の実験結果や、解析誤差の影響などを考慮しながら、引き続き検討を行なっていきたい。

4. まとめ

Au 膜を用いた大気中の原子拡散接合では、大気暴露時間の増加により、Au–Au 界面における原子の再配列（再結晶）の度合いが低下していることが明らかとなった。ただし、大気暴露時間が 168 時間（1 週間）の場合でも Au–Au 界面では室温で原子再配列が生じており、Au の表面エネルギーを超える接合エネルギーを有することが明らかとなった。このことから、Au 薄膜を用いた原子拡散接合による接合プロセスでは、1 週間以下の実用的な時間スケールにおいて安定な接合性能が得られることが明らかとなった。

謝 辞

本研究の一部は、科学技術補助金（基盤研究 (A)、2011、23246125、「大気中常温接合の新技术」代表 須賀唯知）の助成を受けた。ここに深謝する。

(2013.10.3- 受理)

文 献

- 1) 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**, pp. 2125–2131, 1998
- 2) T. Shimatsu and M. Uomoto: "Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films," J. Vac. Sci. Technol., Vol. **B28**, pp. 706–714, 2010
- 3) T. Shimatsu and M. Uomoto: "Room Temperature Bonding of Wafers with Thin Nanocrystalline Metal Films," ECS Transactions, Vol. **33**, No. 4, pp. 61–72, 2010
- 4) T. Suga, K. Miyazawa, and Y. Yamagata: "DIRECT BONDING OF CERAMICS AND METALS BY MEANS OF A SURFACE ACTIVATION METHOD IN ULTRAHIGH VACUUM," MRS Internal Meeting on Advanced Materials, Materials Research Society, Vol. **8**, pp. 257–262, 1989
- 5) 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., Vol. **40**, pp. s133–s137, 1992
- 6) H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga: "Surface activated bonding of silicon wafers at room temperature," Appl. Phys. Lett., Vol. **68**, pp. 2222–2224, 1996
- 7) T. Shimatsu, M. Uomoto, K. Oba, and Y. Furukata: "Atomic Diffusion Bonding of Wafers in Air with Thin Au Films and Its Application to Optical Devices Fabrication," 3rd IEEE International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration, p. 103, 2012
- 8) R. Takigawa, E. Higurashi, T. Suga, S. Shinada, and T. Kawanishi: "Low-Temperature Au-to-Au Bonding for LiNbO₃/Si Structure Achieved in Ambient Air," IEICE Trans. on Electronics, E90C, p. 145, 2007
- 9) E. Higurashi, T. Imamura, T. Suga, and R. Sawada: "Low Temperature Bonding of Laser Diode Chips on Silicon Substrates Using Plasma Activation of Au Films," IEEE Photonics Technology Letters, Vol. **19**, p. 1994, 2007
- 10) M. P. Maszara, G. Goetz, A. Cavigila, and J. B. McKittrick: "Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator," J. Appl. Phys., Vol. **64**, pp. 4943–4950, 1988
- 11) L. Z. Mezey and J. Gibber: "The Surface Free Energies of Solid Chemical Elements: Calculation from Internal Free Enthalpies of Atomization," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. **21**, pp. 1569–1571, 1982

著者紹介

今 一恵 (こん ひとえ)
 魚本 幸 (うおもと みゆき)
 島津武仁 (しまつ たけひと)