ものづくりのための接合技術

—第3世代の接合技術*

The Third Generation on Bonding Technologies for Design and Manufacturing

須賀唯知**

Tadatomo SUGA

Key words

room temperature bonding, low temperature bonding, surface activated bonding, interface, bonding, packaging, MEMS, semiconductor devices

1. はじめに

接合技術がものづくりの基盤技術であることはいうに待たない。その歴史は、接着や鍛接合（圧接）、溶接、はんだ付けなど非常に古い。石器時代にはアスファルトが接着剤として使われており、バベルの塔の煉瓦の接着にアスファルトが使われたという記述が旧約聖書に見られる。また、紀元前 4000 年前の土器には漆を使って修理されたあとが見つかっている。金属の接合については、紀元前 3000 年頃、青銅器時代には鍛造やろう付け・はんだ付けがすでに使われており、メソポタミアの銅をろう付けした飾板や Sn-Cu や Ag-Sn のはんだ付けを使った食器が知られている。紀元前 1400 年頃に作られたツタンカーメンの墓からは鍛接やはんだ付けを使った装飾品が出土しており、ギリシャ・ローマ時代になると、水道配管に Sn-Pb はんだを使った記録が残されている。

このように接合は古くから知られたものづくりの手法であったが、これが工業技術として使われるのは産業革命に入ってからである。19 世紀以降の近代溶接技術の確立、20 世紀以降の化学工業の発達にともなう合成樹脂接着剤の開発が工業技術としての接合の始まりといえる。

ガラスについては、その材料そのものやガラスの熔融接合の歴史は紀元前にさかのぼるが、固体状態でのガラス接合は、18 世紀以降、近代の光学ガラスの研磨技術とオプティカルコンタクトによって初めて実現した。このオプティカルコンタクトは、アイザック・ニュートンの 1701 年の著書「OPTICKS」¹⁾においてニュートンリングの議論で記述されているが、これが工業的な接合技術として取り上げられたのは近年になってからである。

これらの接合技術は、手法としての接合を第 1 世代、工業技術としての接合を第 2 世代とするなら、現在、第 3 世代とでも呼ぶべき新しいフェーズに突入している。その背景にあるのは、ひとつは、ナノマイクロテクノロジーにつな

がる接合界面の構造・状態や接合メカニズムの原子分子レベルでの理解であり、もうひとつは、鉛フリーや省エネに代表される環境調和技術としてのトレンドである。

2. 接合の基本的メカニズム

接合技術を語る時、なぜ接合するのか、という基本的なメカニズムに話題が戻ることが多い。そのようなときには、なぜ接合するのかというよりも、なぜ接合しないのか、という視点で考えた方がいいのではないかと答えることにしている。

接合強度は、1) 接合界面での結合、2) 接合界面の面積、3) 接合界面にかかる負荷、によって決まる。

一般的に固体表面は吸着や分子・原子の再配列によって安定化している。この固体表面を何らかの手法で活性化すれば、固体の接触によって、OH 基による水素結合、分子間でのファンデルワールス結合、あるいは、電子の移動を伴う共有結合（電子の分布状態によっては、金属的、あるいはイオンの結合）のいずれかが生じる。接合強度が出ないのは、界面の結合に欠陥や不純物が存在するためである。また結合が生じて、接合界面に未接合部があると強度は出ない。界面に凹凸があって、その部分で十分に結合が存在しているのであれば、いわゆるアンカリング効果によって強度の増加が見込める。液相接合や接着ではその効果が大きい。しかし固相接合では界面の凹凸は欠陥の原因となり、むしろ平坦面のほうが接合に有利である。さらに固体間の直接接合では、弾性係数の不一致は界面での応力集中の原因になる。したがって、直接接合ではない接着や間接接合では、界面に介在させる中間層や接着層での応力緩和が接合強度に影響を及ぼす。

界面での結合形成は、多くの場合、熱活性化過程ではない。十分に活性な表面であれば、高い表面エネルギーを相殺するために接触のみで結合が生じる。従来の接合技術では、多くの場合、接合に加熱プロセスが必要であり、高温での反応、拡散、アニーリング、加圧による変形などが要求される。しかし、これらは少なくとも上記の 3 つの要件のうちの結合形成にとっては過剰な場合が多い。その結

*原稿受付 平成 25 年 7 月 1 日

**正 会 員 東京大学工学系研究科（東京都文京区本郷 7-3-1）

図1 固体接触過程のシミュレーション

果、接合界面には脆い化合物層が形成されたり、熱ひずみ、残留応力が誘起されたり、使われる材料の選択肢に限界が生じる。これが従来の接合技術の限界であり、接合温度の低下が、技術的課題となっている。

図1は、ダイヤモンドの(100)面が接触する過程を第一原理分子動力学シミュレーションによって示した結果であるが、常温での接触によって、表面の安定なダイマー構造が壊れ、最終的に内部と同じ結合が生じること、またその際に系全体のエネルギーが低下し、安定な界面が形成されることを示している²⁾。これは、非常に単純化した例であるが、実際の固体の接触でも同様の過程をたどるであろうこと、その際に、表面の結合状態や物質、方位などによって、欠陥やダングリングボンドなどが生じることは容易に推測できる。

接合の要件の2つめは、固体間のコンタクトである。上述のように液相を介しない直接接合では、原子レベルの平坦さが期待できない通常の面積（例えばミクロン単位以上の大きさ）の場合、接触のみでは全面の接合が担保されないように思えるが、実際には、ある点で接触が始まると、その接触点の周囲では接合面が近づいて面間隔が小さくなり、その面間に働く原子間力によってさらに接合が進展する。これにより、接触面に原子レベル以上の凹凸があっても接合が行われることになる。平坦でない面が接触すれば、接触面での変形によりその領域には弾性ひずみエネルギーが蓄積し、それによる応力が結合力を上回れば、接合はそれ以上進展しない³⁾。この状況は、破壊の際のき裂進展のGriffithの条件（き裂進展に伴うひずみエネルギーの開放が表面エネルギーを越えるときにき裂が進展する）とちょうど逆の関係になっている。

図2 表面活性化常温接合 SAB の原理

3. 表面活性化常温接合

表面活性化接合 (Surface Activated Bonding: SAB) は、真空中でアルゴンなどの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、表面の安定な酸化膜や吸着層を除去し、得られた活性表面同士を接触させることにより常温で接合を実現する手法である⁴⁾。金属やシリコン表面の安定な酸化膜の除去が表面活性化の前提であり、これまで主に、金属と金属、金属とセラミックス・ガラス、金属と半導体、同種・異種の半導体を対象として直接接合を実現してきた。表面活性化接合が従来の接合と大きく異なるのは、接合が常温で可能であるという点であり、これを「表面活性化常温接合」とも称している。

図2は接合過程を模式的に示している。表面活性化には、数 10 eV から 1.5 keV 相当の中性原子ビームやイオンビームを使う。その他、DC プラズマや RF プラズマ、MW 励起プラズマ源からのラジカル照射なども行われている。前者の中性原子ビームやイオンビームは、高真空ないしは超高真空環境下での活性化を前提としており、文字通り原理に忠実な狭義の「表面活性化接合」である。これに対し後者のプラズマ照射では、安定な金属酸化膜の除去は十分にはできないため、酸化膜の完全な除去ではなく、有機物の吸着の除去や表面の改質を前提にしている。そのバリエーションとして、プラズマ中に水を導入する表面活性化や、UV 光照射やエキシマレーザー照射による表面改質も行われている。

一般に活性な表面の寿命は非常に短いことから、常温接合は、当初、超高真空環境で行われた⁵⁾。しかし、近年、接合は必ずしも超高真空環境でなくても可能であり、対象材料を金、銅などの金属材料に限定し、また、対象材料の厚さ/接合面積のアスペクト比が小さく、接合面の平坦度がある限度以下であれば、低真空環境下、あるいは大気圧下、場合によっては大気中での接合も可能であることが分かってきた⁶⁾。

表面活性化に必要な時間は、対象材料やその表面状態、および活性化手段によって、数秒台から分オーダーと異なる。表面活性化処理の後、そのまま真空中でその表面を接

触させるか、いったん雰囲気中に露出した上で接触させる。接触圧力は、バルク材料や平坦なウエハ状材料に対しては無加圧から数 10 MPa 程度、シート材料に対してのロール加圧では数 100 MPa 相当となる。接合が常温で行われる以上、必要な接合時間は秒オーダーで十分であるが、残留応力が存在する場合は、そのあとの保持時間やポストアニーリングの効果が期待される。

4. プラズマ活性化接合⁷⁾

ガラスプリズムなど超平滑にしたガラス面同士を押し付けてコンタクトするだけで接合する手法を「オプティカルコンタクト」と呼ぶ。この接合は、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 OH 基間の水素結合によりガラス同士が密着された結果であり、強度自体は弱い。この状態から 600℃ 以上、石英ガラスであれば 1200℃、サファイア基板であれば 1500℃ に加熱して、接合界面が見えなくなるところまで一体化することから、この手法を「溶着（フュージョンボンディング；Fusion Bonding）」とも呼んでいる。ガラス転移点は越えているので溶け合っているともいえるが、実際は非晶質同士が密着するために界面が見えなくなっているというべきであろう。常温での「オプティカルコンタクト」は水の吸着による OH 基間の水素結合によって行われるわけであるが、高温の処理によりその OH 基が分解し、生成した水素が界面層を拡散して、最終的に酸素を介在した Si-O-Si の直接接合が実現する。この手法は、近年、Si ウエハにも適用され、「シリコン直接接合 Silicon Direct Bonding (SDB)、酸化物接合 (Oxide Bonding)、親水化接合 (Hydrophilic Bonding)」などと称されるシリコンの直接接合技術として発達している。常温の仮接合状態では、ガラスの場合と同様強度は弱いですが、これを 800℃ 以上に加熱することで最終的に強固な接合を実現する。この接合は高温プロセスであり、熱膨張係数の大きく異なる異種材料の接合や加熱のできない組み合わせには適用しにくい。

これを解消する手法として、接合面にあらかじめ酸素や窒素プラズマを照射し、その面を親水化処理することによって接合の低温化を図る「プラズマ活性化接合 plasma activation bonding」が提案され、実際に使われ始めている。プラズマ照射により接合表面への水の吸着がより効率的に行われ、接合の低温化が可能である。この方法の利点は、プラズマ処理は真空中で行うものの接合は大気中で行える点である。しかし、常温での接合強度は低く、200～400℃ の加熱が必要であり、また加熱温度や材料によっては OH 基が分解して生成する水素が接合面にバブルを形成する場合もあり、プロセスには注意が必要である⁸⁾。図 3 に表面活性化常温接合とシリコン直接接合を模式的に比較した。

前述の表面活性化接合とこのプラズマ活性化接合は、ルーツが金属であるかガラスであるかという点で異なる方法

図3 従来のウエハ直接接合と表面活性化接合の原理の模式図

である。また接合メカニズムから見ても、前者の表面活性化接合は金属の常温接合は得意であるものの、ガラスの接合は難しく、一方、後者のプラズマ活性化接合では、常温接合は難しいがガラスに適用可能であるという大きな違いがある。しかし前者では、前述のように、表面活性化手段としてプラズマ照射を使ったり、水の吸着を積極的に導入して、水和物や水酸化物を介した常温接合も行なわれている。一方、後者では、通常酸素によるプラズマ処理に続いて窒素ラジカルを照射する「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⁹⁾、また、これに加え、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、またバブルの発生を抑えることができることが示されている¹⁰⁾。すなわち、両者の間には線引きの難しい領域も現れている。

5. 広義の表面活性化接合

前述の狭義の表面活性化接合では、従来、ガラスやサファイアなどの酸化物の常温接合は難しかった。その理由は必ずしも明確ではないが、ガラスの場合は Si-O の結合の網目構造の自由度により、ダングリングボンドが表面に現れにくいこと、イオン結晶性のもものでは、イオン性の欠陥による表面の不均一な分極が安定な界面の形成を阻害するためと思われる。

この問題に対する解として、東北大の島津らは、ウエハ表面に RF スパッタにより Al や Au の微結晶金属薄膜を形成し、そのまま真空中で薄膜を相互に接触させて接合する「原子拡散接合」を提案している¹¹⁾。この手法では、金属薄膜の粒界における高速の原子拡散を利用することで低加圧・室温でガラスを含むウエハが接合できる。

同様の手法として、イオン衝撃による表面活性化と同時に Fe などの金属を 1 nm 以下の薄膜を連続ないしは島状に分布させ、さらにこれと Si の薄膜を組み合わせる「ナノ密着層による接合」が提案されている¹²⁾。この方法は、ガラス、SiO₂ 熱酸化膜、石英、さらにはサファイアの常温接合のみならず、さまざまなポリマーフィルムやポリマーとガラスの接合などにも適用され、その有効性が確認さ

図4 無機材料ウエハを対象にした接合技術の分類

れている。

主に無機材料に対する接合の手法とその分類を図4に示す⁷⁾。これらの接合手法は、直接接合と、接合のための第3の物質を積極的に接合界面に導入する中間層接合に分類することができる。後者の代表はいわゆる接着であり、有機・無機両者の接着剤が使われる。接着の基本は接着層内での架橋構造の形成と高分子化による中間層の硬化であり、被接合対象と接着層との相互作用は二義的要素である。これに対し、金属や無機材料の直接接合では、被接合材料の原子拡散が接合メカニズムの中心を担う。

原子拡散がメカニズムに関わる接合は、被接合対象が溶融する液相接合（直接接合）、被接合対象は溶けないが中間層が溶ける固液反応接合（中間層接合）、被接合対象が直接接触して溶けずに接合する固相接合にわけられる。

上記の原子拡散接合やナノ密着層による接合は、いずれも固体表面の活性を積極的に利用する「広義の表面活性化接合」であるとともに、固相接合でありながら、さらに固相の中間層を挿入するという手法であることから、原子拡散の関与する「固相中間層接合」のひとつとして分類することもできる。また、イオンビーム照射にさらに水の吸着を積極的に導入し、OH基による低温接合をCu、SiO₂、ポリマーに適用する手法も検討されている¹³⁾。

近年、AgやAg酸化物、あるいはAuのナノ粒子を用いた中間層を低温焼結する方法も提案されている。これらの新しい手法も「固相中間層接合」といえる。その他、金属の表面活性化に限れば、ギ酸によるSnやCuの表面還元¹⁴⁾、AuやCuの切削によるバンプの平坦化¹⁵⁾など、実用的にも興味深い接合手法が検討されている。

6. 実用化への取り組み

狭義の常温接合は、真空プロセスと表面活性化という新しい工程が必要であるため、従来のプロセスラインを切り替えることが難しい場合も多く、期待値の大きさに比較し実用化には長い時間がかかっている。しかし、すでに量産対応装置も国内メーカーから提案されており、いくつかの実用化・量産化が実現している。例えば、金属や金属ポリマーのクラッド材は巾70 cm、長さ数100 m以上のものが量

産され、電子基板や超伝導材料基材として実用化されている¹⁶⁾。また、サファイアと圧電単結晶ウエハの常温接合により、温度補償タイプの表面波フィルタ（SAW）部品が商品化されている¹⁷⁾。さらに最近、真空封止タイプのMEMS絶対圧センサがシリコンウエハの常温直接接合によって実現され、圧力分解能6 Paという高精度で世界最小のセンサデバイスが実用化されている¹⁸⁾。

一方、従来タイプのプラズマ活性化ウエハ接合によっても、高感度のカメラモジュールのためのBSI-CMOSセンサの量産化が始まっている¹⁹⁾。

現在、常温接合で検討・注目されているのは、半導体の3DパッケージングやTSV基板の積層、MEMS・光マイクロシステムのパッケージング、半導体ウエハヘテロ接合・Siフォトリソクス応用、太陽電池ウエハ積層構造、有機ELディスプレイや照明の封止技術としての適用などである。

7. 結 言

1990年後半より始まった鉛フリーはんだの導入は、3000年を超えるはんだ接合の歴史を大きく塗り替えた。単に欧州の環境規制に対応するためではない、これからの3000年を持続していけるかどうかという、これからの技術に課せられる試金石のひとつだったのである。常温接合もその機能の上では明示的ではないにせよ、省エネや省資源につながる技術である。今、半導体デバイスプロセスにはウエハの積層が多用されはじめ、それとともにキャリアウエハをはがすことのできるテンポラリーボンディングの実用化が進んでいる。これも単にはがすという現実的な要求機能を満たす技術と考えるよりも、「自由につけて自由にはがす」という、技術が本来めざすべき可逆性・設計可能性がその本質にあると考えるべきではないか。それを可能とする新しい接合技術が「第3世代の接合技術」なのである。

参 考 文 献

- 1) I. ニュートン、島尾永康 訳：光学、岩波文庫、(1983)。
- 2) M. Fujino and T. Suga : to be published.
- 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**, 7 (1998) 4197-4203.
- 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, Material Research Soc., **8** (1989) 257-262.
- 5) T. Suga, K. Miyazawa and Y. Yamagata : Direct Bonding of Ceramics and Metals by Means of a Surface Activation Method in Ultrahigh Vacuum, MRS International Meeting on Advanced Materials, Material Research Soc., **8** (1989) 257-262.
- 6) Y.-H. Wang, M. Howlader, K. Nishida, T. Kimura and T. Suga : Study on Sn-Ag Oxidation and Feasibility of Room Temperature Bonding of Sn-Ag-Cu Solder, Materials Transactions, **46**, 11 (2005) 2431-2436.
- 7) 須賀唯知：ガラスと金属の接合, NEW GLASS, **25**, 3 (2010) 26-30.

- 8) T. Suni, K. Henttinen, I. Suni and J. Mäkinen : Effects of Plasma Activation on Hydrophilic Bonding of Si and SiO₂, J. Electrochem. Soc., **149**, 6 (2002) G348-G351.
- 9) T. Suga, T.H. Kim and M.M.R. Howlader : Combined Process for Wafer Direct Bonding by Means of the Surface Activation Method, The 54th Electronic Component and Technology Conference 2004, June 1-4, 2004, Las Vegas, USA, pp. 484-490.
- 10) C. Wang and T. Suga : Room-Temperature Direct Bonding Using Fluorine Containing Plasma Activation, J. Electrochem. Soc., **158**, 5 (2011) H525-529.
- 11) T. Shimatsu and M. Uomoto : Atomic Diffusion Bonding of Wafers with Thin Nanocrystalline Metal Films, J. Vac. Sci. Technol. B, **28**, 4 (2010) 706-714.
- 12) M.M. Howlader, T. Suga and M.J. Kim : A Novel Bonding Method for Ionic Wafers, IEEE Trans. Adv. Packag., **30**, 4 (2007) 598-604.
- 13) A. Shigetou and T. Suga : Vapor-Assisted Surface Activation Method for Homo-and Heterogeneous Bonding of Cu, SiO₂, and Polyimide at 150 Degrees C and Atmospheric Pressure, J. Electronic Materials, **41**, 8 (2012) 2274-2280.
- 14) W. Yang, M. Akaike, M. Fujino and T. Suga : A Combined Process of Formic Acid Pretreatment for Low-Temperature Bonding of Copper Electrodes, ECS Journal of Solid State Science and Technology, **2**, 6 (2013) P271-P274.
- 15) プレスリリース, 2004-0178, 2004 年 9 月 30 日, 富士通株式会社.
- 16) ファインクラッド, 東洋鋼板株式会社, http://www.toyokohan.co.jp/ja/products/fine_clad/
- 17) スマートフォンの RF フロントエンドに用いられる SAW-Duplexer の温度補償技術, 太陽誘電株式会社, 電波新聞ハイテクノロジー 2012 年 11 月 8 日, <http://www.yuden.co.jp/jp/product/tech/column/20121108.html>
- 18) プレスリリース, 2013 年 6 月 28 日, オムロン株式会社, <http://www.omron.co.jp/ecb/products/sensor/special/mems/>
- 19) S. Sukegawa, et al.: (SONY), A 1/4-inch 8Mpixel Back-Illuminated Stacked CMOS Image Sensor, 2013 IEEE International Solid-State Circuits Conference, 484-486, 2013.

須賀唯知

東京大学大学院工学系研究科精密工学専攻教授。1979 年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了。第 20 期日本学術会議会員、現連携会員。エレクトロニクス実装学会会長、実装工学、材料工学、常温接合技術の研究に従事。