

博士論文

**常温接合法によるハイブリッド接合のための
要素技術検討とその界面構造**

**Study on the hybrid bonding technology using the
surface activated bonding at room temperature
for 3D integration**

**横浜国立大学大学院
工学府 物理情報工学専攻**

内海 淳

Jun Utsumi

2015年3月

**常温接合法によるハイブリッド接合のための
要素技術検討とその界面構造**

**Study on the hybrid bonding technology using the
surface activated bonding at room temperature
for 3D integration**

論文審査委員会

主査 一柳 優子 准教授

委員 大野 かおる 教授

委員 関谷 隆夫 教授

委員 島津 佳弘 准教授

委員 首藤 健一 准教授

目 次

概要

はじめに

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 半導体分野における現状	1
1.1.2 3次元集積化	3
1.1.3 各種接合方法	6
1.1.4 表面活性化法を用いた常温接合技術	7
1.2 研究目的	9
1.3 本論文の構成	10
参考文献	12
第 2 章 常温接合法による Si/Si 接合	14
2.1 概要	14
2.2 接合特性における表面粗さの影響	15
2.2.1 表面粗さによる影響	15
2.2.2 ドライエッチング法による表面粗さ制御	16
2.1.2.1 Ar イオンビーム照射による表面粗さ変化	16
2.1.2.2 ドライエッチングプロセスによる表面粗さの制御	18
2.2.3 接合試験	22
2.2.4 試験結果	23
2.3 表面形態による接合状態への影響	31
2.3.1 表面凹凸高さによる影響	31
2.3.2 試料作製	32

2.3.3	接合試験	35
2.3.4	試験結果	35
2.4	Si/Si 接合界面における特性評価	42
2.4.1	Si/Si 接合界面評価用試料	42
2.4.2	透過型電子顕微鏡によるSi/Si接合界面の観察	45
2.4.3	エネルギー分散型 X 線分析法によるSi/Si接合界面分析	51
2.4.4	ハイブリッド接合のための基礎検討	54
2.4.4.1	接合中間材の形成プロセス	54
2.4.4.2	接合試験及び結果	56
2.4.4.3	TEMによる接合界面観察及びEDSによる元素分析結果	58
2.5	まとめ	62
	参考文献	64
第3章	常温接合法によるCu/Cu接合	66
3.1	概要	66
3.2	Cu/Cu接合における表面粗さと接合荷重による接合特性への影響	68
3.2.1	試料の作製	68
3.2.2	Cu膜厚による表面粗さの調整	69
3.2.3	X線光電子分光法による自然酸化膜厚さの評価	73
3.2.4	接合試験	74
3.2.5	試験結果	75
3.3	Cu/Cu接合における熱処理による接合特性への影響	80
3.3.1	ポストアニール処理	80
3.3.2	接合強度評価	80
3.4	Cu/Cu接合界面の特性評価	89
3.4.1	接合試験	89
3.4.1.1	接合試料	89
3.4.1.2	接合試験	90
3.4.2	透過型電子顕微鏡によるCu/Cu接合界面観察	90

3.4.3 エネルギー分散型 X 線分析法による Cu/Cu 接合界面分析	93
3.4.4 電子エネルギー損失分光法による Cu/Cu 接合界面分析	93
3.4.5 X 線吸収微細構造解析による Cu 表面分析	97
3.4.6 接合強度及び接合界面における電気特性	98
3.5 まとめ	101
参考文献	103
第4章 常温接合法を用いたハイブリッド接合技術	105
4.1 概要	105
4.2 常温接合法による SiO ₂ /SiO ₂ 接合プロセスの検討	106
4.2.1 極薄非晶質 Si 層を用いた Si/SiO ₂ 接合	106
4.2.2 極薄非晶質 Si 層を用いた SiO ₂ /SiO ₂ 接合	107
4.3 極薄非晶質 Si 層を用いた Cu/Cu 接合	115
4.4 SiO ₂ /SiO ₂ 接合及び Cu/Cu 接合界面における特性評価	119
4.4.1 SiO ₂ /SiO ₂ 接合界面の特性評価	119
4.4.1.1 SiO ₂ /SiO ₂ 接合界面における TEM 観察及び EELS による状態分析	119
4.4.1.2 SiO ₂ /SiO ₂ 接合界面における電気特性	122
4.4.2 Cu/Cu 接合界面の特性評価	125
4.4.2.1 Cu/Cu 接合界面における TEM 観察及び EELS による状態分析	125
4.4.2.2 Cu/Cu 接合界面における電気特性	126
4.5 まとめ	133
参考文献	135
第5章 総括	137
5.1 本研究のまとめ	137
5.2 今後の課題及び展望	139
関連業績リスト	142

概要

現在半導体分野では、微細化技術の限界・デバイス動作の物理的な限界・製造コスト上の経済的な問題等のため、これまでのような進歩を望めなくなっている。そのため、今後さらなる高性能化を実現するため、同種もしくは異種機能デバイス同士を集積化することにより高機能化・多機能化を目指す技術的な方向性があり、またナノ・マイクロ技術を利用した高性能化も検討されている。集積化技術においては、デバイス同士を3次元的に積層化する実装技術が重要キー技術となる。この3次元実装には、電極パターン及び絶縁層が同一面に混在した面間を接合するハイブリッド接合技術が必須となる。ハイブリッド接合では、電極間における電氣的接続と絶縁層間における機械的強度の確保が重要となる。しかしながら、従来技術では、熱処理が必須となるために高精度位置合わせ難、電気特性への影響などの問題があり、実用的なハイブリッド接合技術は確立されていない。

そこで本研究では、熱処理が不要な直接接合である常温接合法を用いたハイブリッド接合技術の実現に向けた新規プロセスを提案する。そのため、接合性が良く電気特性の調整が可能な極薄非晶質 Si 層を接合中間層として用いた接合プロセスにおける電気特性と機械強度の両立性を検討した。このとき、接合界面の状態や挙動などを把握することが重要となるが、接合界面における分析・評価を中心とした検討も行った。

極薄非晶質 Si 層を用いた代表的な絶縁材料である $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合においては、引張強度 25MPa 以上の強度が得られ、絶縁性も確認できた。電極材料として主流の Cu/Cu 接合において接合界面の酸化状態を明らかにした。また、表面粗さと接合荷重及びポストアニールに関する検討を行い、必要荷重を明らかにし、低温熱処理による接合特性の向上を確認した。さらに、極薄非晶質 Si 層を用いた Cu/Cu 接合においては、標準接合プロセス時とほぼ同等の電気特性が得られた。

本研究の結果から、今回提案した接合構造を用いることにより実用的なハイブリッド接合技術の確立に向けた基礎技術を整備することができた。また、接合界面の分析・評価を含めた結果は、3次元構造化など同様の技術進展が今後予想されるナノ・マイクロ分野における技術開発に対する有用性も示せた。

第 1 章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 半導体分野における現状

1947年にAT&Tベル研においてGeを用いたトランジスタが発明され、その後より信頼性の高いSiトランジスタの実用化、そして1チップ上に複数のトランジスタ・コンデンサー・抵抗などの単一機能素子を集積化し回路化したLSI（大規模集積回路）へ発展と、その進展には目を見張るものがある。現在身の回りを見渡せば、パソコン、スマートフォンなどの携帯端末、家電製品、車など、ありとあらゆる日常品の中に人の知能の代わりとして知らず知らず判断しコントロールするなどの役割を果たす、LSIを代表とする半導体デバイスをベースとした機器が使われており、我々の生活に深く浸透している。また、現在我々の誰もが関わり取り込まれている様々な社会システムにおいてもそれらを正常運用するための重要な役割を担っており、現情報処理社会を支える基盤として我々が受ける恩恵は既に計り知れない。これらを実現化し可能にしている半導体デバイスは、振り返ってみると、Intel社を創始した1人であるムーア博士が1965年に発表した法則「1チップに集積できるトランジスタの数は、1年で2倍に増える」に従って進歩してきている（図1.1参照¹⁾）。途中その速度に鈍化が見られ、「2年で2倍」になったが、材料開発、微細加工技術、薄膜形成技術、計測技術など様々な製造技術・評価技術に支えられ、今現在までもこの法則に沿って進展してきている。

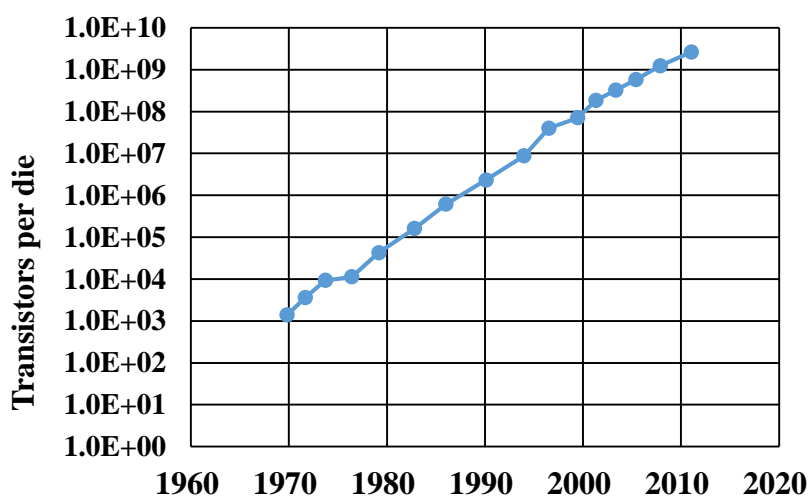


図 1.1 ムーアの法則¹⁾

しかしながら、微細化の限界、装置コストも含めた製造コストの増大、そもそもデバイス動作上の物理的限界によりこのムーアの法則もあと 7~15 年以内に終焉を迎えると予想されている^{2,3)}。現在、このポスト・ムーアの法則に向けた技術開発として 2 つの技術的なアプローチが検討されている。ITRS 委員会がまとめた ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) 2009 を図 1.2 に示す⁴⁾。1 つ目は、図 1.2 の縦軸に示されるこれまでの微細化の流れを踏襲する「More Moore」と言われるアプローチである。「More Moore」は、デバイス構造自体の 3 次元構造化や CNT (Carbon Nano Tube) など新規材料を用いたプロセスにより微細化を推し進めてく方法である。2 つ目は図 1.2 の横軸に示す「More than Moore」と言われ、これまでの CMOS 技術をベースとするメモリ、プロセッサやロジックなどのデジタル回路の統合による多機能化だけでなく、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)、バイオチップやアナログ回路など LSI では実現できない機能を有する異種デバイスと LSI を集積化し融合することにより新機能が付加され、多機能性が生まれることでシステム全体の性能アップを実現する流れである。

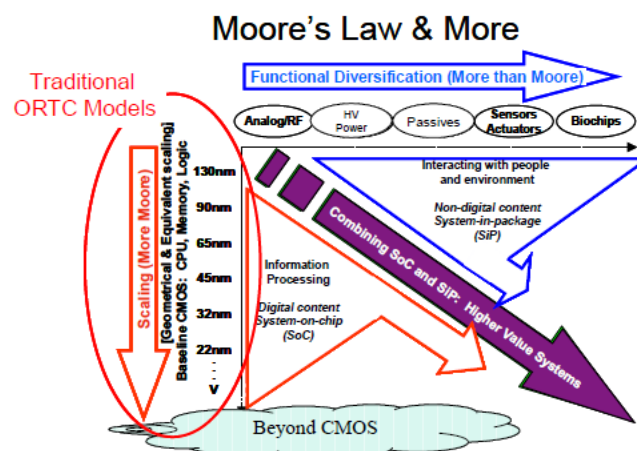


図 1.2 ITRS 2009⁴⁾

この半導体分野における大きな技術移行が予想される一方で、上記 MEMS の存在も近年我々の暮らしに大きなウェイト占めてきている。MEMS は、シリコンプロセスを用いて微細な機械構造を形成し、その構造の機械的・物理的・化学的な作用・変動を利用してセンシングなどを行うデバイスである。図 1.3 に主な MEMS センサとその使用先を示す。携帯端末やカーナビゲーション用位置情報検出、エンジン制御、プロジェクシ

フォンなど、MEMS デバイスに関しても我々が日常的に使用している製品への浸透度がますます高まっている。

前述したように、伝統的な微細化から等価的な微細化による「More Moore」及び「More than Moore」における LSI との集積・融合による高機能・多機能化、これらの技術潮流に沿った継続的な進歩を目指し、「ポスト・ムーアの法則」という新しい時代に向けた準備が着々と進行している状況にある。

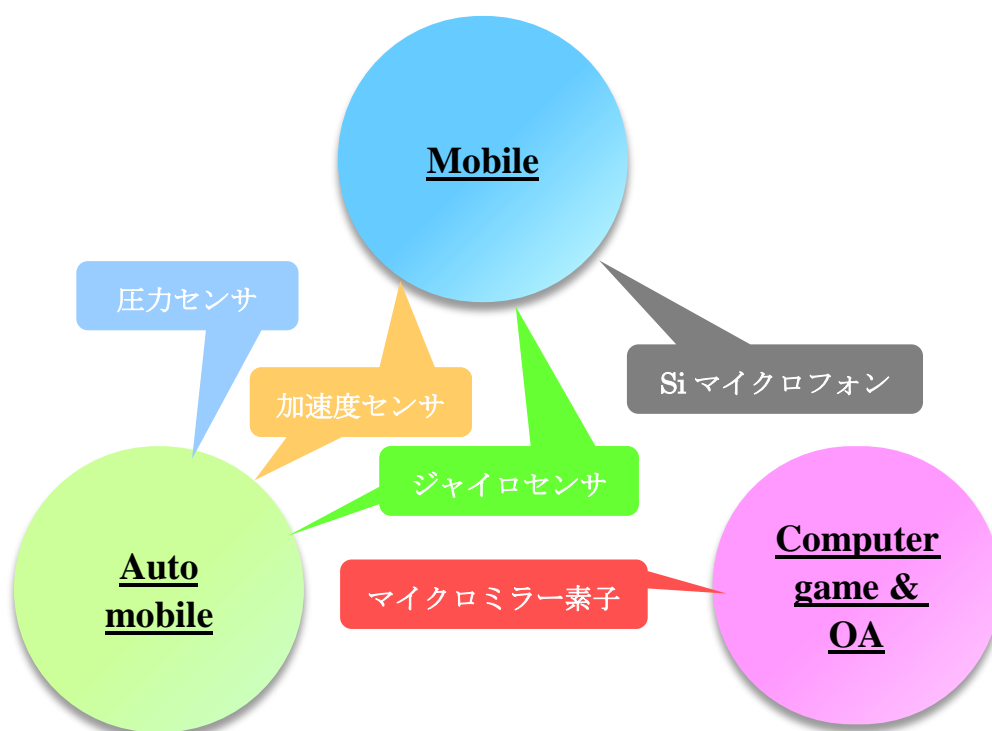


図 1.3 各種 MEMS センサとその適用先

1.1.2 3次元集積化

このような技術潮流の中、特に「More than Moore」においては SiP (System in Package) と SoC(System on Chip)からの PoP(Package on Package)と呼ばれる実装技術がキーとなる。これら実装技術では、デバイスチップ同士を平面配置ではなく3次元的に構造化することで実装面積の狭小化、配線間長短縮による信号遅延の減少など様々なメリットが期待できる。さらに、WLP (Wafer Level Package) と組み合わせることにより製造プロセス

が合理化でき、製造コスト削減につながる⁵⁾。

この3次元集積化には主に表 1.1 に示す3つの要素技術が必要となる。貫通配線加工プロセスの1例を図 1.4 に示す⁶⁾。貫通配線は TSV (Through Silicon Via) と呼ばれ、加工後 TSV 表面上に接続用バンプもしくはパッドが形成され、その後チップ間が積層接続される。バンプ TSV を用いた積層例を図 1.5 に示す⁶⁾。

表 1.1 3D 集積化に必要な要素技術

	要素技術	方法	課題
1	貫通電極形成	Bosh プロセス+Cu メッキ	コスト・検査・放熱問題残
2	薄化研磨	grinding+CMP	研磨残渣・仮貼りにおける問題
3	接続・接合	樹脂・熱圧着法	高精度位置合わせ・熱履歴

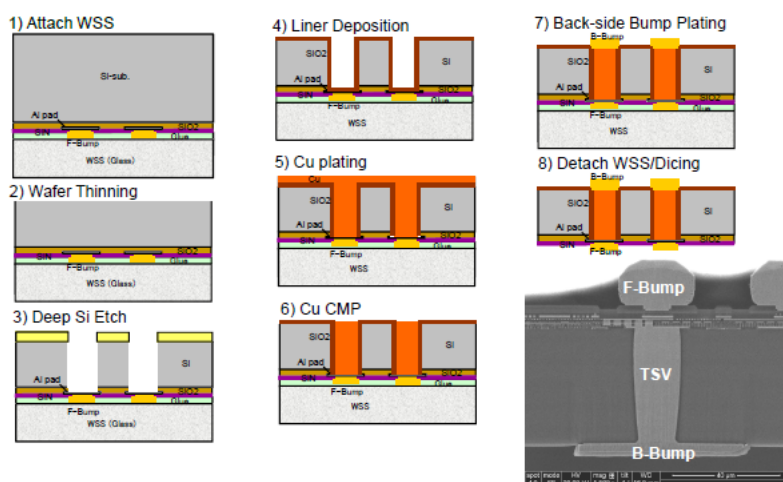


図 1.4 TSV 形成プロセスの1例⁶⁾

現状、3次元集積においては図 1.5 に示すようにバンプやパッド同士を熱圧着により接続している。TSV を利用した積層化が進められているイメージセンサなどにおいては、高画素化に伴い当然のことながら Via の径は数 μm 程度のサイズとなりピッチも同程度の狭ピッチとなるため、もはやバンプ接続では対応できなくなる。

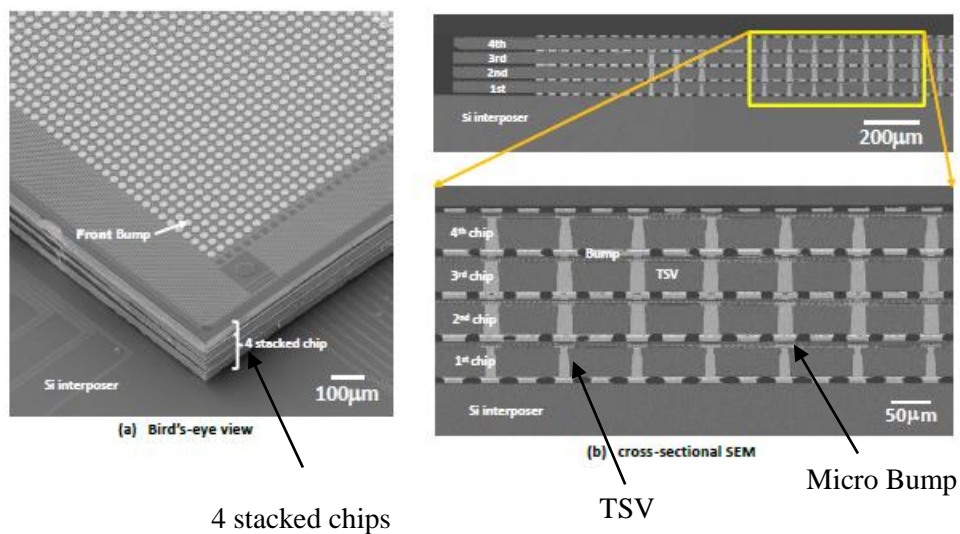


図 1.5 バンプ TSV を用いた 4 チップ積層例⁶⁾

そのため、TSV 表面同士を直接接合することが必要となり、その接合表面は図 1.6 に示すように TSV 表面である金属材料と絶縁材料が同一表面に混在した構造となる。このような金属材料と絶縁材料の混在した面間において、それぞれ同種材料同士を同時に接合するプロセスをハイブリッド接合と呼ぶ。現在使用されている主な TSV 材料及び絶縁材料を表 1.2 に示す。図 1.4 に示ように TSV は薄化加工後に形成され、加工厚みが薄くなるほど TSV コストを低減できる。このとき接合部は薄化加工に対する耐性が必要となるため、ハイブリッド接合では機械強度と電気接続を両立する必要がある。これまで、このハイブリッド接合に対していくつかの検討がされているが^{7,8)}、未だ実用レベルを満足するハイブリッド接合技術は確立されていない状況にある。



図 1.6 ハイブリッド接合の概念

表 1.2 主な貫通電極材料

部位	材料
TSV	Cu, Al, W, poly-Si など
絶縁膜	SiO ₂ , SiN, TiN など

1.1.3 各種接合方法

3D 積層において主に使用される接合方法を表 1.3 に示す⁹⁾。

プラズマ接合は、接合表面を親水化処理し水素結合を利用し仮接合後、接合強度を確保する方法である¹⁰⁻¹²⁾。SiO₂ 間接合対しては良好な接合特性が得られるが、金属材料間の接合の場合には界面において酸化層が生成されるため電気特性に影響する。また、水分による長期信頼性への影響も懸念材料となる。最近、Au を配線材料とし SiO₂ を絶縁材料としたハイブリッド接合が検討されている¹³⁾が、Au は量産ベースへの適用はコスト上難しい。樹脂接合は、コスト面で他の方法と比較して優位性を持っているが、接合後工程における熱プロセス条件制限、放熱問題、接着層厚みによるトータル厚さの限界などの問題がある。拡散接合は、基本高温処理となり、CMOS の耐熱温度が 350°C 程度であることを考慮すると低温化が必要となる。以上の接合方法はいずれも熱処理が必要であり、高精度なアライメントも必要となるハイブリッド接合への適用は難しいと考えられる。一方、本研究で検討する常温接合法は熱処理を必要としないプロセスのため、アライメント精度、デバイスダメージなどの点で他の方法と比べて優位となり、3D 集積化技術においてキー技術になると考えられる。

他に化学的な処理を利用した方法も検討されている¹⁴⁾。Cu 表面をギ酸により還元し酸化膜を除去するなどの方法と組み合わせた接合方法も検討されている¹⁵⁾。

表 1.3 各種接合方法⁹⁾

項目	プラズマ接合	樹脂接合	拡散接合	常温接合
接合温度	～ 300°C	< 200°C	Cu : 300～400°C	室温
界面相		固相	固相・液相	固相
剥離項目	平坦度・表面粗さ・ パーティクル	温度・時間	温度・時間	平坦度・表面粗さ・ パーティクル
アライメント精度	高温では低い	粘性のため低い	高温や液相のため低い	高い
接続性	機械的接続	機械的接続	機械的+電氣的接続	機械的+電氣的接続

1.1.4 表面活性化法を用いた常温接合技術

常温接合の原理としては、図 1.7 に示すように高真空下、接合表面に存在する自然酸化膜や有機的なコンタミ層などをスパッタリングなどにより物理的に除去して活性化状態とした表面同士を接触させることにより原子間の結合がおこり、母材強度並みの接合が達成される^{16,17)}。この接合プロセスにおいては、熱処理を必要としないことから次のような特徴があげられる。

- 熱起因による歪・応力の発生無
- デバイスへのダメージが低い
- 加熱・冷却時間が不要
- 高精度位置合わせ接合が可能
- 適用可能材料が広範囲

活性化処理には、Ar などの不活性ガスをイオン化しビーム状態にするイオンガン、もしくは Ar 原子としてビーム化する高速原子ビーム (Fast Atom Beam : FAB) の 2 種類のビーム源が用いられる。そのビームエネルギーはおよそ 100~1keV である。本研究にて検討する主な接合材料の結合エネルギーを表 1.4¹⁸⁾ に示すとおりであり、使用している表面活性化ソースは十分なエネルギーを持っていることになる。

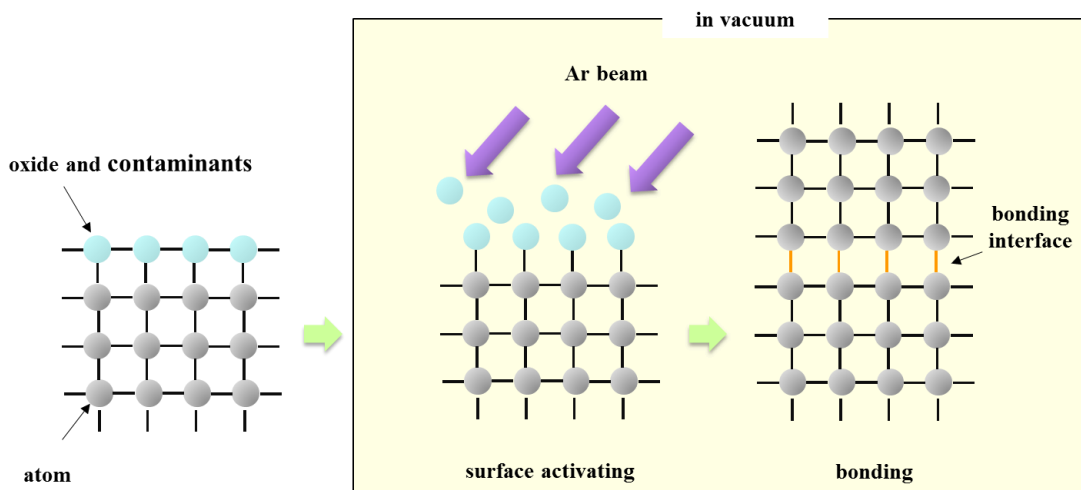


図 1.7 常温接合の原理

表 1.4 主な接合材料における結合エネルギー¹⁸⁾

材料	結合エネルギー (eV)
Si-Si	2~3
Si-O	5~7
Cu-Cu	3.5
Cu-O	3.5

図 1.8 にこれまで実績のある接合材料の組み合わせを示す。Si や化合物半導体系、酸化物単結晶、金属類は材料的に接合可能であり、良好な接合特性が得られる。しかしながら、SiO₂に代表される非晶質酸化物系などは難接合材となっている。明確な原因はまだ解明されていないが、これら材料の場合、表面活性化の保持時間、つまり活性化寿命が短く、活性化直後に安定化してしまうと考えられている¹⁹⁾。SiO₂や SiN はハイブリッド接合において主な絶縁材料であるため、常温接合法をハイブリッド接合技術に適用するには、これら難接合材である SiO₂や SiN の接合方法を確立することが必要不可欠となる。

	半導体材料 (Si, GaN, GaAs, SiC)	酸化物単結晶 (サファイア, LiNbO ₃)	金属類 (Au, Al, Cu)	非晶質系 (SiO ₂ , SiN, 石英, ガラス)
半導体材料 (Si, GaN, GaAs, SiC)	◎	○	○	×
酸化物単結晶 (サファイア, LiNbO ₃)		○	○	×
		金属類 (Au, Al, Cu)	◎	△
			非晶質系 (SiO ₂ , SiN, 石英, ガラス)	×

図 1.8 常温接合法による接合適用材料

1.2 研究目的

本研究の最終的な目標は、未だ実用レベルで適用可能なハイブリッド接合技術の確立・整備されていない現況下、実用性の高いハイブリッド接合技術の実現にあるが、その実現化に向けて必要要素技術に関する取り組みとして、今回の研究目的を以下とする。

- 常温接合法を用いたハイブリッド接合技術の実現に向けた新規プロセスの提案
- 接合界面における状態・挙動解明

ハイブリッド接合技術には金属電極表面とその周囲に存在する絶縁層表面が同一面に混在した面同士を同時に接合するプロセスが必要となる。常温接合法は、熱処理不要という特徴を有するが故に他の接合方法と比べ多くの面で優位な接合方法と言える。しかしながら、常温接合法では、金属材料同士の接合では接合必要条件を満足すれば良好な接合特性が達成可能であるが、 SiO_2 や SiN などに代表とされる絶縁材料を直接接合することは原理上困難となっている¹⁹⁾。常温接合法では易材料である Si/Si 接合において、その接合界面は非晶質化されていることが知られており²⁰⁾、高エネルギービーム照射による Si 表面における結晶構造への損傷に関する検討もされている²¹⁾。 Si 自体は半導体であり不純物量で電気抵抗を調整することが可能であるが、非晶質 Si は結晶 Si に比べて電気抵抗は高くなる。そこで、本研究ではこの非晶質 Si に着目し、常温接合法では直接接合が困難な $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合へ非晶質 Si を接合中間材として適用することにより絶縁性を確保した $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合を実現することを目標とする。また、その非晶質 Si 層の厚さを nm オーダの極薄層とすることより金属電極間における電気特性に影響の無い接合の実現も目標とする。

本研究にて検討する接合プロセスを適用した場合のハイブリッド接合は、図 1.6 とは異なり図 1.9 に示すような界面構造となる。そのため、接合界面の状態や挙動などの界面特性を十分に把握することがハイブリッド接合技術へ適用する上で重要となるが、これまで本接合界面構造における詳細分析に関する検討事例はないため、本界面構造における状態・挙動解明も目標とする。

また、常温接合法を用いた金属間接合において、接合時の荷重は接合特性に大きく影

響し、接合後の熱処理により接合特性の向上が期待できる。しかしながら、それらの接合特性への影響に関する詳細検討例はない。そこで本研究では、金属間接合における特性向上に向けて接合表面状態に対するそれらの接合特性への影響を明らかにする。

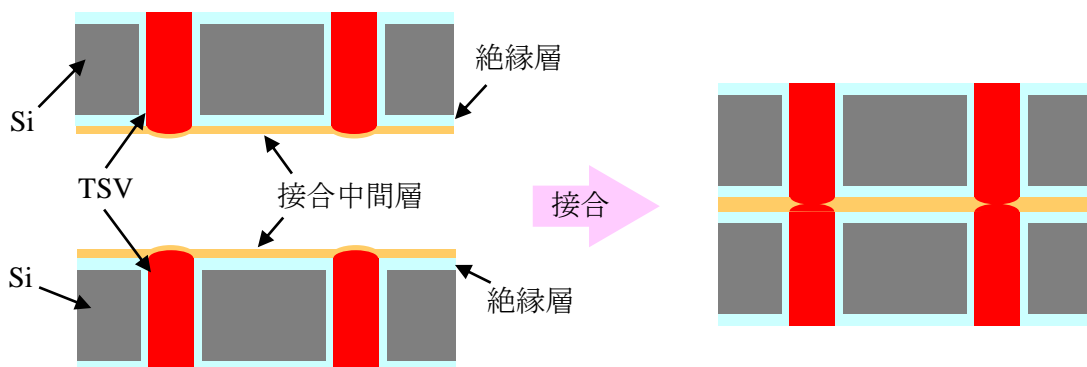


図 1.9 本研究にて検討するハイブリッド接合における界面構造

1.3 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

第 1 章では、研究背景及び研究目的を述べ、ハイブリッド接合技術への適用に対して他接合手法と比較して常温接合法の優位性を述べる。

第 2 章では、常温接合法による Si/Si 接合に関して、表面状態と接合特性の関係に関して詳細に記述してある。また、Si のような弾性材料における密着達成条件を表面形態に適用した独自のモデルによる理論検討を行い、実験値と比較した議論を行う。

また、ハイブリッド接合において必須だが、常温接合法では直接接合が困難な絶縁材料に対して非晶質 Si 層を接合中間材として用いた接合を検討する。そのため、透過型電子顕微鏡による Si/Si 接合界面における構造的な観察に加えて、エネルギー分散型 X 線分光法による元素分析を行い、Si/Si 接合界面に関する微細組織分析を検討する。

第3章では、配線材料として主流となっているCu材料に関して、常温接合法を用いた場合のCu表面粗さと接合荷重による接合特性への影響を検討する。さらに、これまで検討事例の無い常温接合法と熱処理を組み合わせた場合の接合特性への影響についても検討する。また、Cu/Cu接合界面における透過型電子顕微鏡観察により微細組織解析を検討する。そして、Cu/Cu接合界面においてエネルギー分散型X線分光法及び電子エネルギー損失分光法を用いて状態分析を行い、これまで報告例の無い常温接合法による金属間接合界面における酸化状態を明らかにする。また、Cu/Cu接合間の電気特性に関する評価も検討する。

第4章では、常温接合法では直接接合が困難なSiO₂間接合に対して今回独自に開発した接合中間材として極薄非晶質Si層を用いた接合プロセスの適用性を検討する。また、ハイブリッド接合では、同一接合面に絶縁層と金属配線部が混在し、それら同種材料同士を同時に接合する必要があるため、Cu/Cu接合においても同様の接合プロセスの適用性を検討する。それぞれの接合界面に関して透過型電子顕微鏡による微細組織解析を行い、電子エネルギー損失分光法分析により界面近傍を含む化学的な状態を把握する。また、本接合プロセスをハイブリッド接合へ適用する上で絶対条件となる機械的及び電気的な特性について検証する。最後に、これらの結果に基づき、本研究にて提唱する常温接合法を用いたハイブリッド接合技術における実用性に関して議論する。

第5章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の検討課題に関して述べる。

参考文献

- 1) <http://www.intel.com>
- 2) 「ムーアの法則はあと7年で終わる？ 微細化の限界は7nmか5nm」, EE Times Japan (2013)
- 3) 山田廉一：“「ポスト・ムーアの法則」時代におけるエレクトロニクス産業の将来動向”, 日立総研 2010年5月号 (No.5-1)
- 4) ITRS 2009 Edition (JEITA 訳) 13頁, 図4
- 5) 星健吉；「ムーアの法則」を超えた半導体の明日”, 日経新聞 (2010)
- 6) H. Ikeda, “TSV/3D Technology Development by ASET Japan – Results and challenges –“, 2013
- 7) J. Q. Lu, et al., “Dielectric Glue Wafer Bonding and Bonded Wafer Thinning for Wafer-Level 3-D Integration”, in *Semiconductor Wafer Bonding VII : Science, Technology, and Applications*, p.76 (2003)
- 8) P. Enquist, et al., : 3D Architectures for Semiconductor Integration and Packaging Conf. SF, Oct. 31-Nov. 2 (2006)
- 9) 須賀唯知：“3次元集積化とCu直接接合”, *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol. 10, No. 5, pp. 408-414 (2007)
- 10) 古川和由, 新保優：“Siウェハラの直接接着技術”, *応用物理*, Vol. 60, No. 8, pp. 790-793 (1991)
- 11) Q. Y. Tong, and U. Goosele, “Semiconductor WB Science and Technology”, Edition J. Wiley and Sons (1999)
- 12) M. Gabriel, V. Cetin, S. Hansen, M. Reiche, I. Radu, and M. Eichler, “Semiconductor wafer Bonding VIII: Science and Technology, and Applications”, *The Electrochemical Society Proceeding Series*, pp. 50 (2005)
- 13) K. Hagiwara, “Hybrid Bonding Characteristics of Au/SiO₂ Substrates for 3D Integrated Image Sensors”, *WaferBond '13*, pp. 125-126 (2013)
- 14) P. Gueguen, L. D. Cioccio, P. Gergaund, M. Rivoire, D. Scevola, M. Zussy, A. M. Charvet, L. Bally, D. Lafond, and L. Clavelier, “Copper direct-bonding characterization and its interests

- for 3D integration”, J. Electrochem. Soc., vol. 156, pp. H772-H776 (2009)
- 15) 萩原尚基, 小山真司: “ギ酸を用いた金属塩生成接合法による Cu/Cu 固相接合”, 溶接学会全国大会講演概要 91, pp. 106-107 (2012)
 - 16) 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, No. 16, pp. 2222-2224 (1996)
 - 17) 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”, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol. 3, pp. 1589-1594 (1999)
 - 18) http://www.asahi-net.or.jp/~up5s-andu/SUISHO/06_henkei.htm: “SiO₂ の構造変形とガラス構造”, ds.cc.yamaguchi-u.ac.jp/.../down.../chap%204%20kinzoku.ppt など
 - 19) 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”, 機械技術研究所報告 第 189 号, (2000)
 - 20) T. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda, and T. Suga, “Transmission Electron Microscope Observation of Si/Si Interface Bonded at Room Temperature by Ar Beam Surface Activation”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 1589-1594 (1999)
 - 21) 石井昌彦・広瀬美治・佐藤敏一・大脇健史・多賀康訓: 「イオン照射により形成される Si 非晶質層の XPS その場観察」, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol. 32, No. 3, pp. 53-60 (1997)

第 2 章 常温接合による Si/Si 接合

2.1 概要

本研究の主目的は、常温接合法を用いたハイブリッド接合技術の確立を目指したプロセス開発にある。ハイブリッド接合には、常温接合法では直接接合が困難な絶縁材料間の接合達成が必須となる。そこで本研究では、接合中間材として極薄非晶質 Si を用いた絶縁材料間の接合技術を検討する。そのため、常温接合法による Si/Si 接合における接合特性を把握し、十分に理解する必要がある。そこで、ここでは常温接合法を用いた Si/Si 接合において、表面状態による接合特性への影響及び接合界面における特性に関して検討した。

一般的に固相面同士を接合する方法では、接合表面の状態によりその接合特性は大きく影響を受け、良好な接合特性を得るには接合面の十分な平滑性が必要となる。常温接合法においても、原理上接合を達成するには接合面同士を原子レベルで近接させる必要があるため、接合面の平滑性、表面粗さが接合特性を決める主要因の一つとなる。そのため、表面状態と接合特性との関係を整備・把握することは重要課題となる。前述のとおり常温接合法による Si/Si 接合において、高木らにより表面粗さによる接合特性への影響に関して詳細な検討がなされている⁶⁾。ここでは、実際のデバイス製造プロセスに沿った加工手段により表面粗さを調整した面に対して接合特性への影響に関する検討を行った。また、接合表面に異物等があるとそれらを中心に接合不良となるため、表面粗さで定義される以上の範囲となるマクロ的な表面形状などの表面状態による影響を把握することも重要と考えられる。しかしながら、熱処理による接合方法などでは検討されているが⁵⁾、常温接合法を用いた場合の検討事例はない。そこで、今回人工的に微細凹凸形状を形成した面に対する接合特性への影響も検討した。さらに、Si/Si 接合界面の微細構造を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) を用いて観察し、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS) による元素分析を検討した。

2.2 接合特性における表面粗さの影響

2.2.1 表面粗さによる影響に関するこれまでの検討

さまざまな接合方法において、接合面の表面状態、特に表面粗さは接合特性に大きく影響を与えるため、それらの関係に関してこれまでに多くの検討がなされている^{1)~5)}。常温接合法では、原理上、物理的なスパッタリング等により活性化された表面同士を近接させることにより接合を達成するため、原子レベルでの平坦性が必要となる。Ar 高速原子ビーム (Ar Fast Atom Beam : FAB) 用いてスパッタリングすることにより活性化させた Si ウェハ同士の接合において、高木らにより表面粗さと接合強度との関係が詳細に検討されている⁶⁾。ビーム照射により試料接合面の表面粗さは増大することが知られているが^{7)~9)}、ビーム照射時間に対する引張強度に関して検討し、図 2.1 に示すような結果が得られている。照射時間 300sec.程度、2 乗平均粗さ R_{rms} ~0.6nm 程度までは十分な接合強度が得られているが、照射時間 600sec.程度、 R_{rms} ~1nm 程度になると強度は最大値の半分以下まで低下している。この結果から、良好な接合特性を得るには R_{rms} <約 0.6nm が必要であることがわかる。

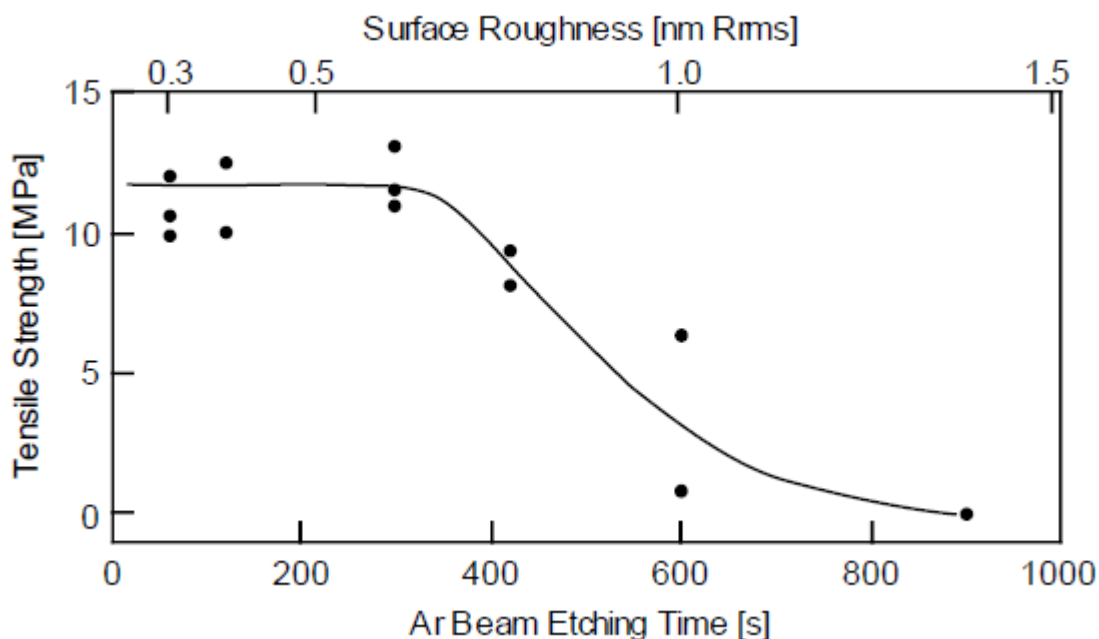


図 2.1 Ar 高速原子ビーム照射時間に対する引張強度⁶⁾

2.1.2. ドライエッチングプロセスによる表面粗さ制御

2.1.2.1 Ar イオンビーム照射による表面粗さ変化

図 2.1 に示す検討結果は Ar-FAB を用いているが、ここでは Ar イオンビームを用いた試場合の表面粗さ変化を検討した。Ar イオンビームと Ar-FAB におけるそれぞれのビームエネルギーを表 2.1 に示す。イオンビームは FAB と比較して 2 桁程度エネルギーが低い。使用したイオンガンを用いた表面活性化による常温接合装置（三菱重工社製 MWB-04-E）を図 2.2 に示す。また、装置構成概略を図 2.3 に示す。ウェハは接合面を対向させて上下に配置し、横方向から 1 台のイオンガン（Veeco 社製 Mark II）により Ar イオンビームを上下ウェハ表面に同時照射し活性化する。Ar イオンソースの主な動作条件を表 2.2 に示す。表面粗さは原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope : AFM、Digital Instruments 社製 Nanoscope D3100S-1）を用いて測定した。照射時間に対する算術平均粗さ Ra の測定結果を図 2.4 に示す。 Ra 表記と $Rrms$ 表記には式 (2.1) で示す関係となる。

$$Rrms = 1.25Ra \quad (2.1)$$

図 2.4 に示す結果から、照射時間 600sec.における表面粗さは未処理面におけるそれとほとんど変わらず、1800sec.の照射時間でも 2 倍程度にとどまっている。Si 間接合の場合における照射時間は 3min.としているため、ビーム照射により生じる表面粗さが接合特性へ及ぼす影響はほとんどないと思われる。

表 2.1 ビームエネルギー

表面活性化ソース種	ビームエネルギー (eV)
Ar イオンビーム	60~80
Ar 高速原子ビーム (FAB)	1000~1200

表 2.2 Ar イオンソース動作条件

ビーム電圧 (V)	100
ビーム電流 (A)	3.0

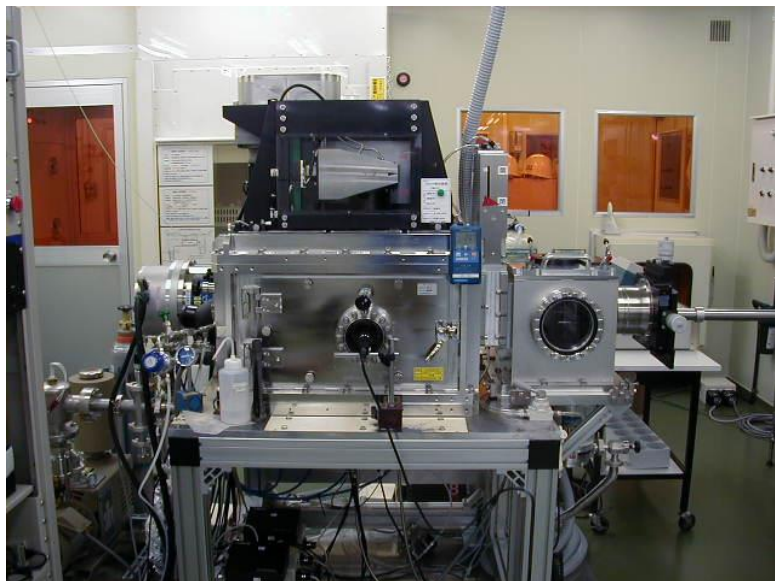


図 2.2 イオンガンを用いた常温接合装置 (MWB-04-E)

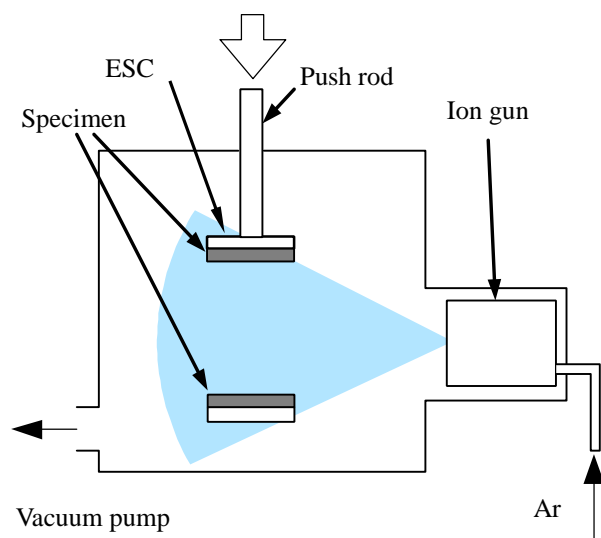


図 2.3 イオンガンによる表面活性化常温接合装置概略

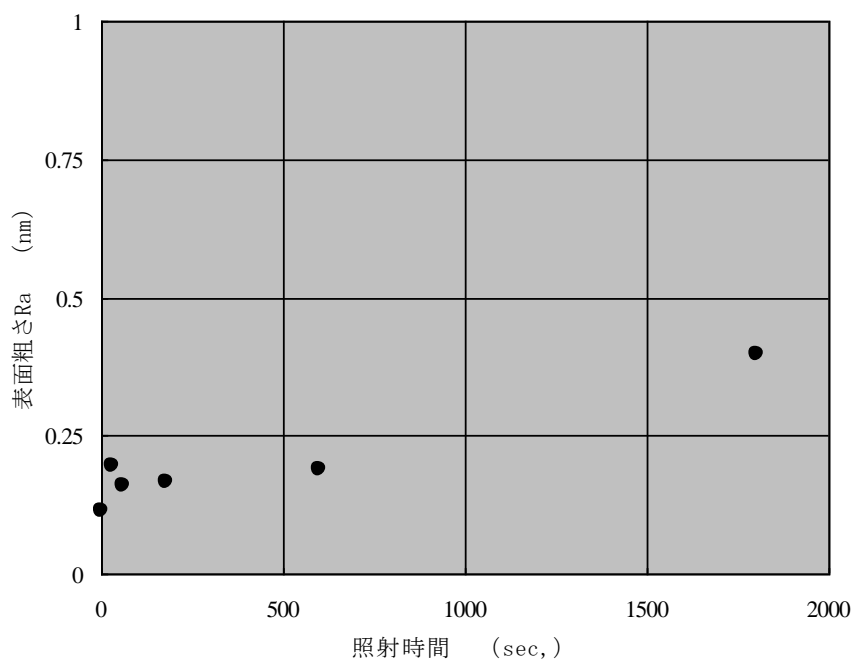
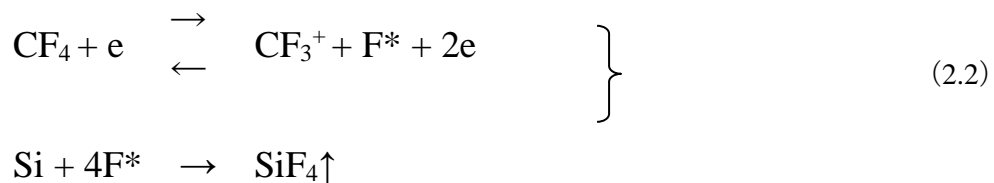


図 2.4 Ar イオンビーム照射時間に対する表面粗さ

2.1.2.2 ドライエッチングプロセスによる表面粗さの制御

接合表面の状態、表面粗さによる接合特性への影響を検討するためには任意の表面粗さを持つ試料を用いる必要がある。前述の Ar イオンビーム照射時間による表面粗さの変化に関する検討結果から、照射時間による調整では表面粗さにおいて大きな変化量は望めない。また、ビーム照射時間により表面状態を制御する場合、両接合試料表面とも同程度の表面状態しか得られないことになるが、実プロセスにおいては、デバイス側ウエハでは様々な前工程を経てきている一方、その接合相手方となるウエハでは軽度なプロセス処理の場合が多く、両接合面が同様の表面粗さ状態であることは少ないと考えられる。そこで、今回ドライエッチングプロセスにより表面粗さを制御する方法を検討した。

ドライエッチングプロセスは図 2.5 に示す反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching : RIE) 装置 (Oxford 社製 Plasmalab 80 plus) を用いて行った。RIE 装置は、プラズマ中で活性化したエッチングガスによりサンプルをエッチングする。Si のエッチングにはエッチングガスとして CF_4 等を用いるが、このとき以下のような反応¹⁰⁾ が起き、 SiF_4 は揮発性のため、Si がエッチングされる。



今回用いた主なエッチング条件を表 2.3 に示す。

エッチング時間に対する表面粗さの関係を図 2.6 に示す。この結果から、エッチング時間とともに表面粗さが増大することがわかる。また、各エッチング時間における試料表面を光顕及び AFM により観察した結果を表 2.4 に示す。これらの結果からもエッチング時間とともに表面粗さが増大する様子を確認することができる。

表 2.3 RIE によるエッチング条件

エッチングガス種及び流量	CF ₄ : O ₂ = 20 : 5SCCM
RF パワー	100W
真空度	0.15torr



図 2.5 RIE 装置

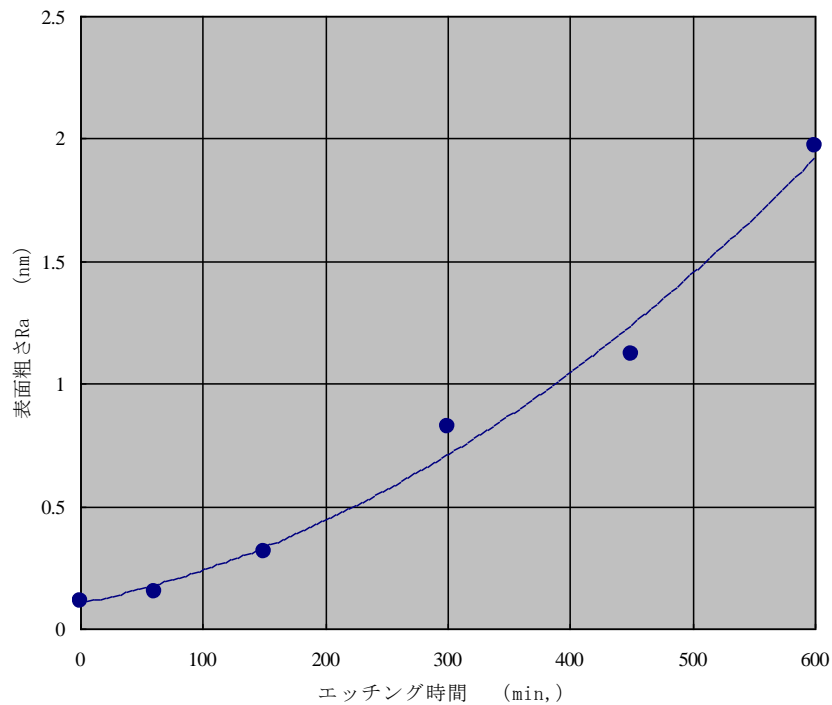
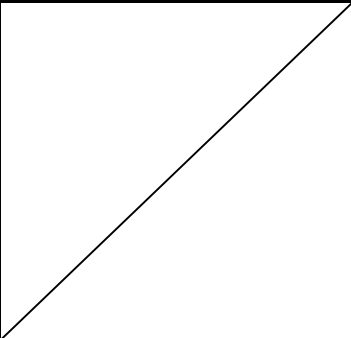
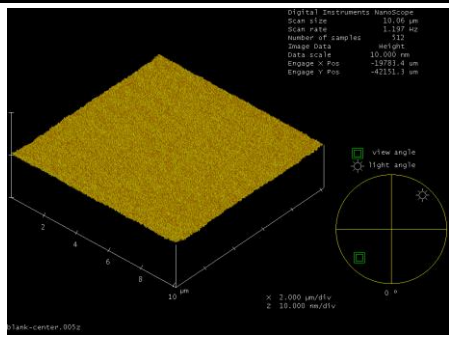
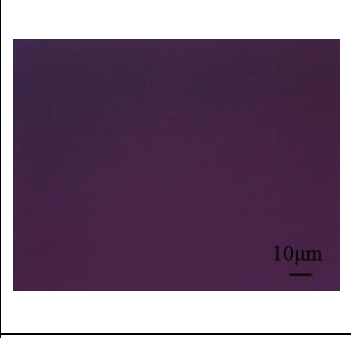
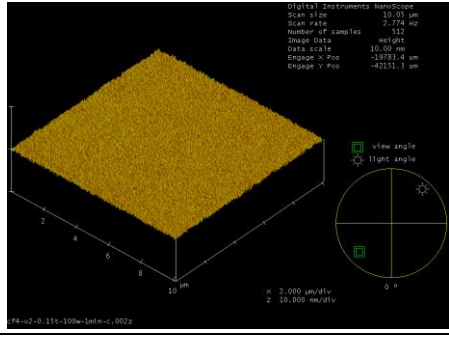
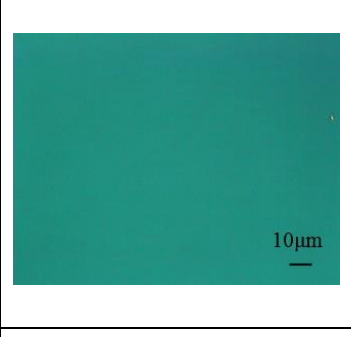

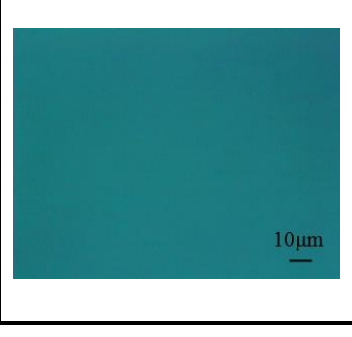
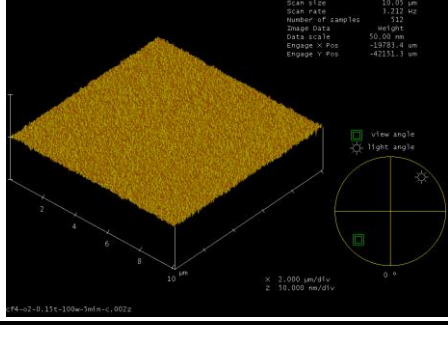


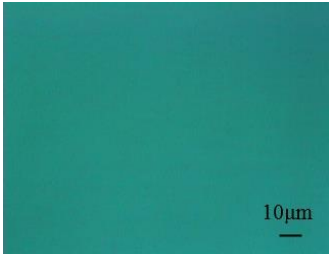
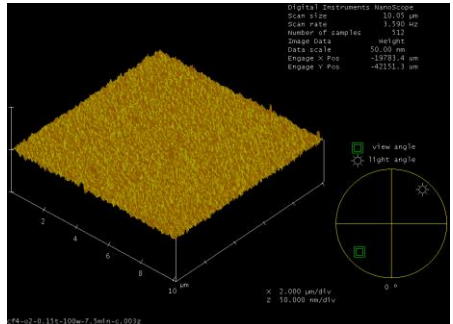
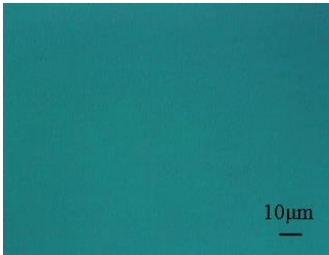
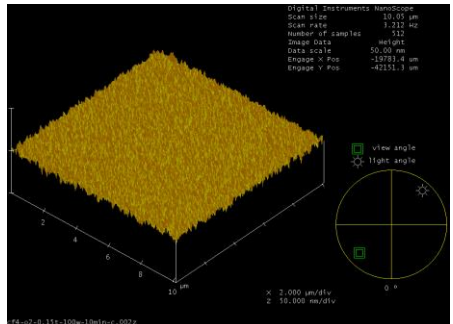
図 2.6 エッチング時間に対する表面粗さ

Si のドライエッチングにおいては、式 (2.2) で示すような反応によりエッチングが進行する。ここでは、表 2.3 に示すようにエッチングガスとして O_2 を少量添加することにより、エッチングプロセス中に一部表面の Si が酸化され、局所的に SiO_2 化しているものと考えられる。Si と SiO_2 とではエッチング速度に差が生じるため、結果として微小な凹凸が形成され、表 2.4 に示すようなエッチング時間とともにその凹凸量が増大するような表面状態が得られると思われる。

以上より、RIE 処理を用いたエッチング時間による表面粗さを制御する方法は十分可能であることが確認でき、これにより顧客実サンプル表面に近い状態での接合特性への影響の検討が可能になったと考えられる。

表 2.4 エッチング時間に対する試料表面観察結果

エッチング時間 (sec.)	光顕観察結果	AFM 観察結果	
		AFM 像	表面粗さ Ra (nm)
0			0.12
60			0.15
150			0.32
300			0.83

450			1.12
600			1.97

2.2.3 接合試験

2.2.2.2 で検討した方法により表面粗さ状態を変化させた Si ウェハを用いて接合試験を行い、その接合強度を評価した。

接合試験は、一方の Si ウェハを RIE により処理し他方の Si ウェハは未処理状態のままである組み合わせと両 Si ウェハ表面とも同条件により RIE 処理して同程度の表面粗さ状態となる組み合わせの 2 通りを行った。接合試験は図 2.2 に示す装置を用いて行った。接合条件は表 2.6 に示すとおりである。

接合手順は次のとおりである。まず上側ウェハをその接合面を下向きにした状態で接合チャンバへ搬送し、静電チャック (Electrostatic chuck : ESC) に固定する。次に下側ウェハは接合面を上向きにして搬送する。両ウェハを所定の間隔に配置し、設定真空度に到達した後 Ar イオンビームを照射し、両ウェハ表面を同時に活性化する。その後、上側ウェハを降下させ、下側ウェハと密着させて接合し回収する。表 2.6 に示す条件下での Si におけるエッチング速度は約 1.5nm/min.程度である。通常 Si 表面における自然酸化膜厚さは 1nm 程度であるため、照射時間 3min.とすることによりその自然酸化膜を十分に除去できていると思われる。

表 2.5 使用した Si ウェハ仕様

diameter	$\phi 4''$
thickness	525 μm
polished	One side

表 2.6 接合条件

source gas	Ar
beam voltage	100V
beam current	3A
irradiation time	3min.
bonding pressure	100kgf
background vacuum pressure	$8 \times 10^{-6}\text{Pa}$

2.2.4 試験結果

RIE 処理により表面粗さを調整した Si ウェハを用いて接合試験を行い、その接合強度を評価した。通常、接合強度は、引張試験⁶⁾もしくはダイシエア試験¹⁷⁾などの破壊試験により評価される。接合したウェハをサイズ $10 \times 10\text{mm}^2$ のチップ形状にダイシングし、接合強度は引張試験により評価した。チップは、図 2.7 に示すように金属製治具にエポキシ系接着剤（ニチバン社製アラルダイト）を用いて固定し、引張試験機に装着した。

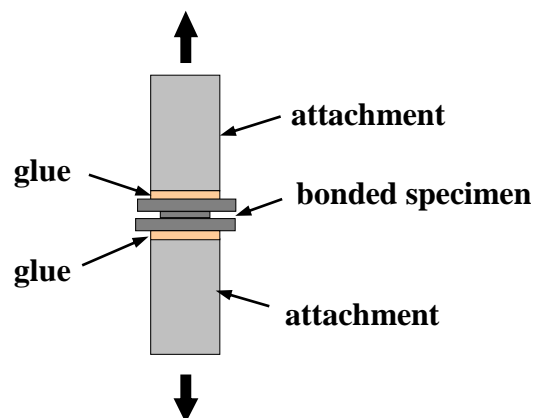


図 2.7 引張試験時における試料セッティング

片側ウェハのみ RIE 処理した場合及び両ウェハとも処理した場合の各エッチング時間に対する接合試験結果をそれぞれ表 2.7 及び表 2.8 に示す。また、それぞれの場合における表面粗さ値に対する接合強度を図 2.8 に示す。今回用いた条件による RIE 処理ではウェハ中央部より周辺部の方がより荒れが大きい状態となるような分布が生じるが、図 2.6 に示す表面粗さの評価はウェハ中央部に関して行っている。そのため、接合強度は、接合したそれぞれのウェハ中央部のチップで評価した。

片面のみエッチング処理した場合には、表 2.7 に示すように IR 透過像からエッチング時間に伴いオリフラ部及び周辺部において接合不良部が拡大しているのがわかる。これは前述のとおりウェハ周辺部の方が中央部よりも表面荒れが大きいためである。一方、中央部は接合不良部もなく一様に密着している。しかしながら、引張試験の結果、エッチング時間 300sec.までは接合強度 20MPa 前後と十分な強度が得られているが、450sec.の場合では接合界面から剥離し、強度も 2MPa 程度と大きく低減した。また、それ以上のエッチング時間では、ダイシング時に剥離し接合強度の評価に至らなかった。

両面エッチング処理した場合には、表 2.8 に示すとおり片面処理の場合と同様にエッチング時間 300sec.までは十分な接合強度が得られているが、それ以上の時間の場合ではダイシング時に剥離し接合強度を評価することができなかった。

これらの結果から、図 2.8 に示すように表面粗さ $Ra=0.8\sim 1nm$ を境に接合特性が大きく変化しているのがわかり、図 2.1 に示す検討結果⁶⁾と同様の傾向となることが確認できた。また、片面のみ処理した場合と両面処理した場合とでは、表面粗さ $Ra<0.8nm$ 程度の範囲では接合特性において差は見られない。しかしながら、接合強度が十分に得られない表面粗さ状態においては、両面処理した場合の方が表面粗さに対する接合強度の変化量は大きく、表面粗さの境界値に対してより急峻な傾向になると思われる。これは、両者における接合面間での接触面積の差に起因しているものと考えられる。

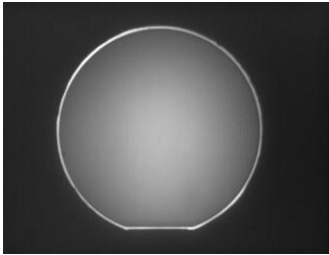

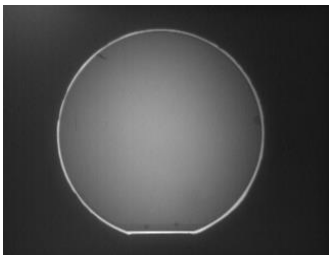
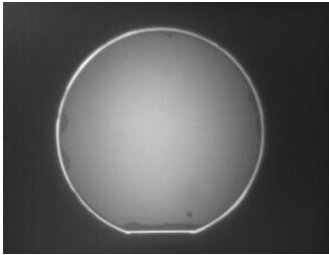
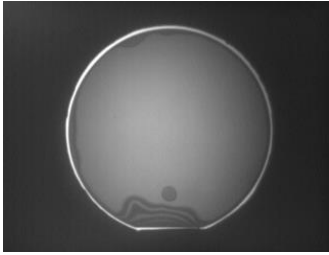
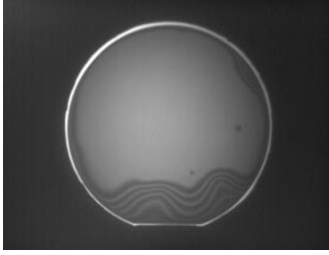
Tong らは、図 2.9 に示すようなモデルを用いて接合を達成するための条件を求めている⁵⁾。表面に凹凸があるような状態では、接合を達成するには凹凸面が弾性変形し表面同士が密着する必要がある、その密着を維持し続けるには接合による結合エネルギーがその表面凹凸を変形させるのに必要な弾性エネルギーよりも大きくなければならない。そこで、Tong らは結合エネルギーと弾性エネルギーとの比較から式 (2.3)、(2.4) に示すような接合条件を導出した。ここで、 E はヤング率、 γ は表面エネルギー、 d は試料厚

さ、 h はギャップ高さ、 R は空隙サイズである。凹凸周期の長さにより、長周期の場合は式 (2.3)、短周期の場合は式 (2.4) を適用することとなる。

今、簡略化のため、一方の表面は完全な平坦面であり、他方の表面に凹凸がある場合を考え、その凹凸周期は短周期成分のみとする。そのため、図 2.10 に示すように隣り合う凸部間においてのみ式 (2.4) により接合可否を判断するものとする。RIE 処理により粗さを調整した Si ウェハ表面の断面プロファイルの一例を図 2.11 に示す。この断面プロファイルにおいて、隣り合う各凸部間の区間ごとに接合可否の判断を行い、接合に寄与している区間の長さを足し合わせる。理想的な平坦面同士の接合の場合は観察した断面プロファイル長と同じ長さ (図 2.11 の場合は $10\mu\text{m}$) になるとし、この場合の接合強度を図 2.8 に示すように無処理表面の場合の接合強度と同等 (引張強度約 20MPa) とする。表 2.5 に示す各表面粗さにおける場合の断面プロファイルに関して、同様の処理を行い、接合に寄与する長さ (接合長 L_b) を求め、理想平坦面間の場合を 1 と比較することにより各粗さにおける接合強度を評価する。このようにして求めた各表面粗さに対する接合強度を図 2.12 に示す。

図 2.10 に示すように接合長 L_b より求めた接合強度も実験値と同様に表面粗さ $Ra=1\text{nm}$ を境として変化することが確認できた。実験値の場合と比較すると、その変化はゆるやかであるが、これは一方は理想平坦面とし、他方のみ凹凸面が存在しその凹凸周期を短周期成分のみとしていること、考慮している接合長は接合面全面ではなく一断面プロファイルのみの部分であることなどが影響しているためと考えられる。

表 2.7 片面エッチング処理サンプルにおける接合試験結果

エッチング時間 (sec.)	表面粗さ Ra (nm)	IR 透過像	引張試験結果		
			破断状況	破断面	引張強度 (MPa)
0	0.12			接着面	19.6
60	0.15				20.1
150	0.32				17.6
300	0.83				20.1
450	1.12				2.5

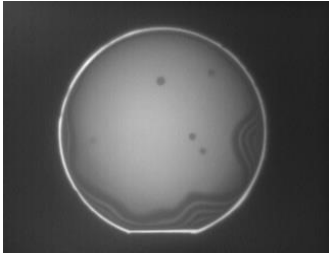



600	1.97		ダイシング時剥離	0
-----	------	-----------------------------------------------------------------------------------	----------	---

表 2.8 両面エッチング処理サンプルにおける接合試験結果

エッチング時間 (sec.)	表面粗さ Ra (nm)	引張試験結果		
		破断状況	破断面	引張強度 (MPa)
0	0.12		接着面	19.6
60	0.15			18.8
150	0.32			28.4
300	0.83			19.1
450	1.12	ダイシング時剥離		0.0
600	1.97			0.0

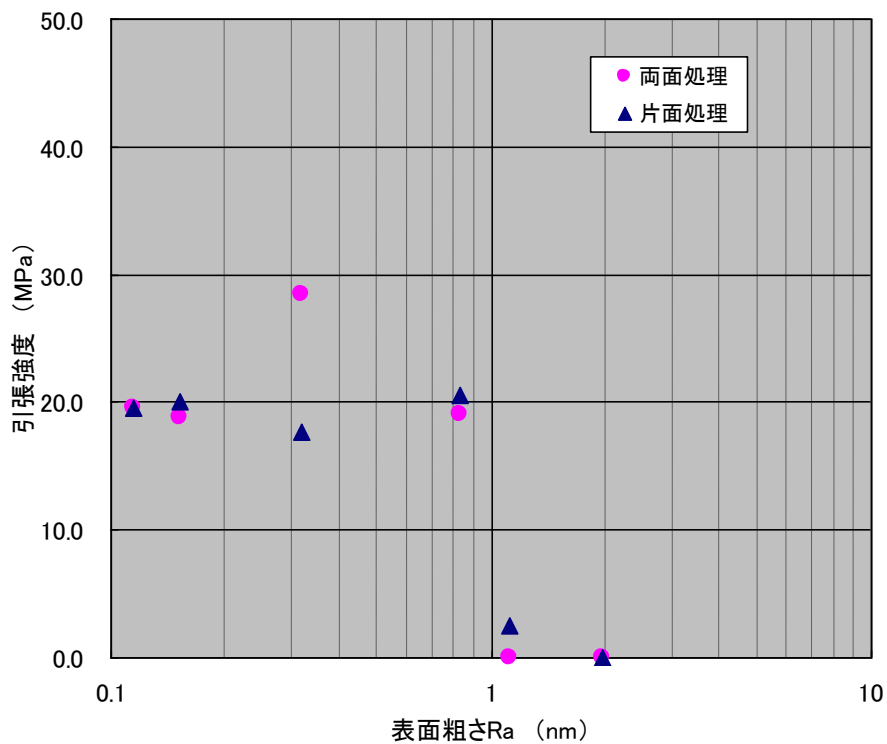
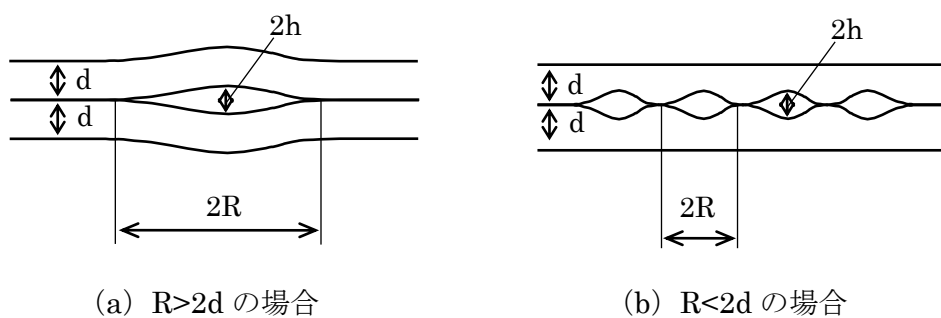


図 2.8 表面粗さに対する接合強度



(a) $R > 2d$ の場合

(b) $R < 2d$ の場合

図 2.9 周期的な凹凸形状を有する表面間の接合モデル

$$R > 2d \text{ のとき } : h < R^2 \sqrt{\frac{\gamma}{1.2Ed^3}} \quad (2.3)$$

$$R < 2d \text{ のとき } : h < 2.6 \sqrt{\frac{R\gamma}{E}} \quad (2.4)$$

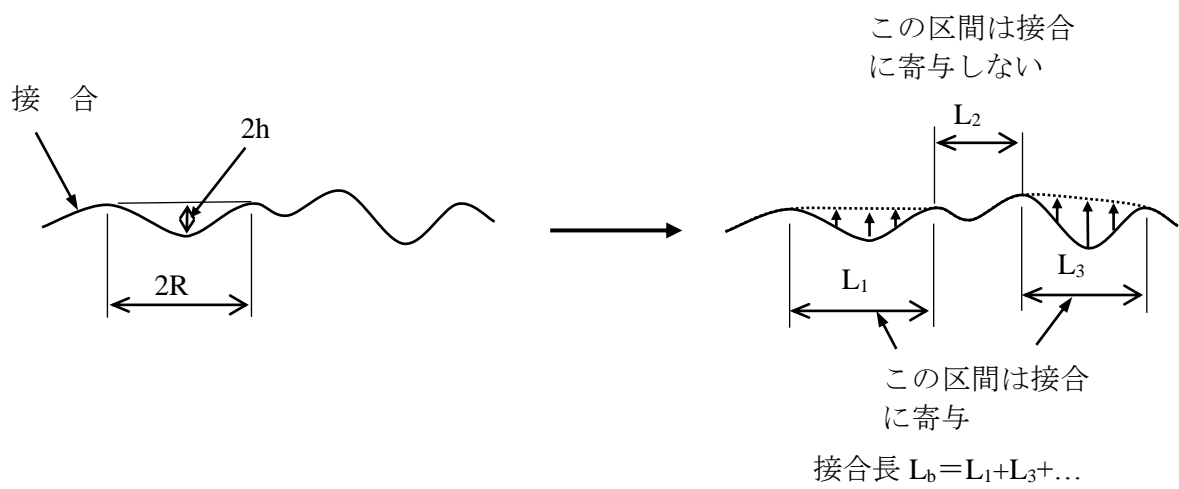


図 2.10 凹凸面における接合

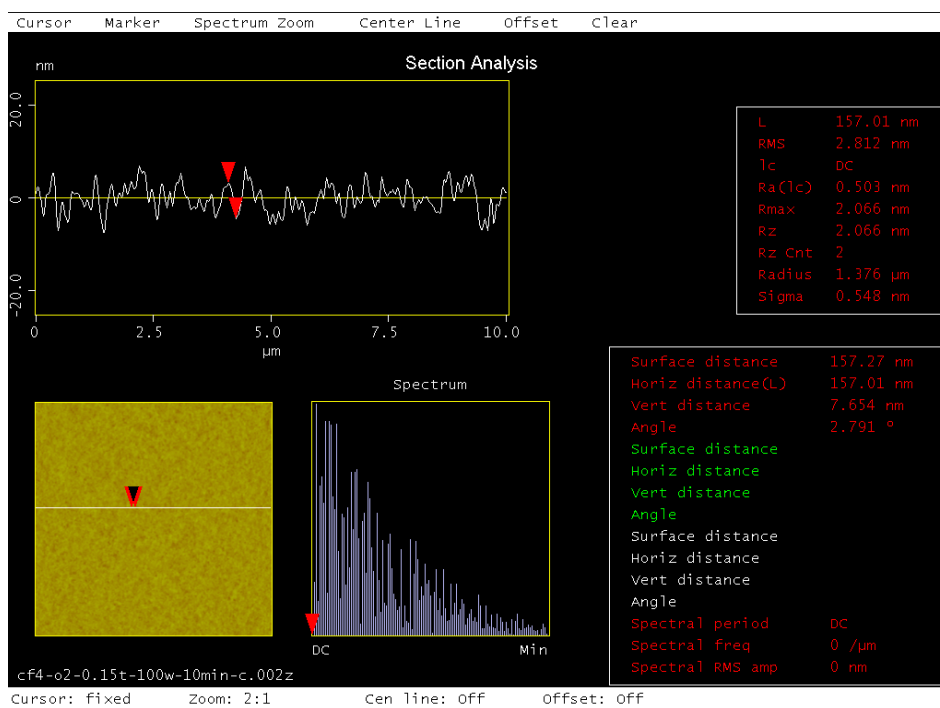


図 2.11 AFM による断面プロファイル測定結果

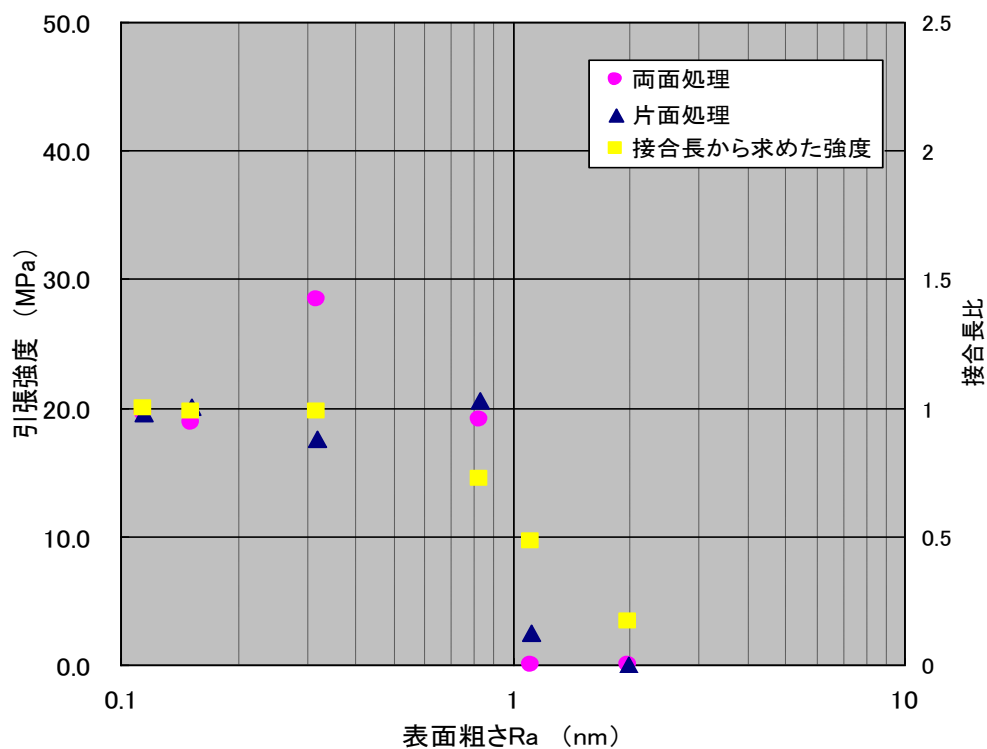


図 2.12 接合長から求めた接合強度

2.3 表面形状による接合状態への影響

2.3.1 表面凹凸高さによる影響

前節では表面粗さによる接合強度への影響を検討したが、ゴミなどのパーティクル様の異物が接合面に付着している場合、その異物を中心としてボイドが形成され接合不良部が発生する。また、実際のデバイス表面においては、構造体や電極パターンによる段差が存在している場合もあり、その段差部においても接合不良が同様に発生するものと思われる。Tong らは、表面に人工的な段差を作製し、その段差周期及び高さを変えた試料を用いて接合実験を行った結果、式 (2.3) と良く一致することを確認している⁵⁾。ここで、異物等の付着物や電極等の表面に形成されたパターンによる段差など、接合面が一様でなく接合に障害となるものが存在する場合においても、それらによる接合特性への影響が式 (2.3) 及び (2.4) を用いて評価できるものとするれば、異物の大きさ又はパターン段差 $2h$ に対する接合不良域となる未接合幅 R は図 2.13 のように示される。この図から、異物（段差）がある場合、その高さに対して約 1000 倍程度の未接合領域が発生すると見積ることができる。

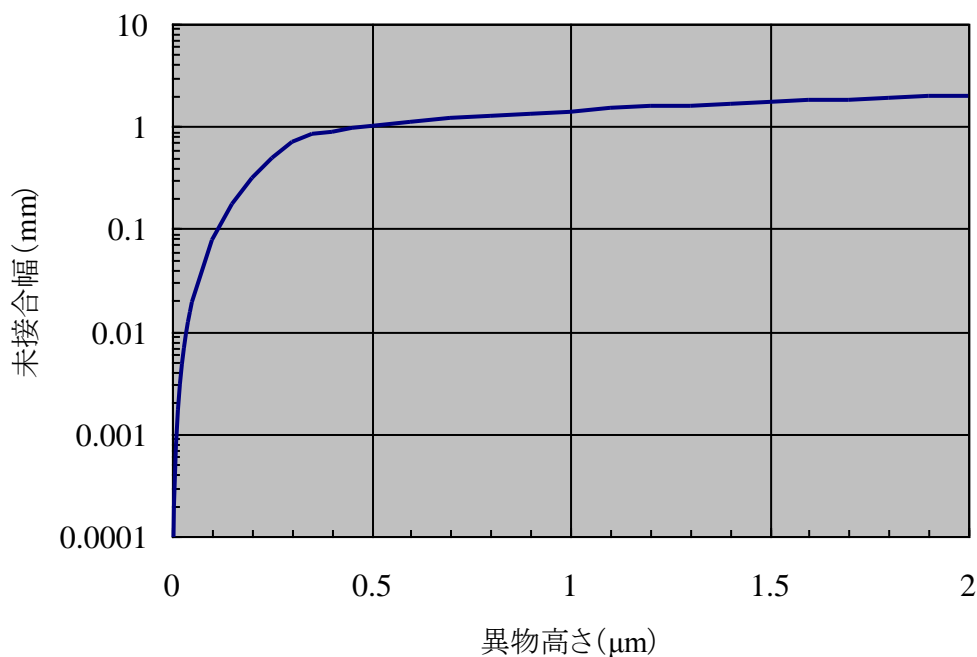


図 2.13 異物高さに対する未接合幅

ここでは、接合表面における凹凸形状が接合特性へ及ぼす影響を検討するため、微細加工技術を用いて Si ウェハ表面に人工的な微細凹凸形状を形成した試料を作製して、接合試験を行った。

2.3.2 試料作製

試料は、Si ウェハ表面にウェットエッチングにより図 2.14 (1) に示すような $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ パターンを凸加工し、その凸パターンを一定間隔で配列したものを作製した。100 μm 間隔で配列した例を図 2.14 (2) に示す。表 2.9 に示す各間隔で凸パターンを配列したものを同一ウェハ表面に形成した。

凸パターンは、表 2.9 に示す各間隔で $8 \times 8 \text{mm}^2$ 内に配列し、その各間隔で配列した $8 \times 8 \text{mm}^2$ 領域を図 2.15 に示すような配置で同一ウェハ表面上に形成した。図中、四角枠が $8 \times 8 \text{mm}^2$ 領域を表し、その中の数字は凸パターン間隔（単位は μm ）を示している。また、接合面において 1 次元的な境界となる段差形状による接合特性への影響も検討するため、 $8 \times 8 \text{mm}^2$ の凸パターンも同一表面に形成している。なお、破断線は $\phi 3''$ ウェハ外周を表している。

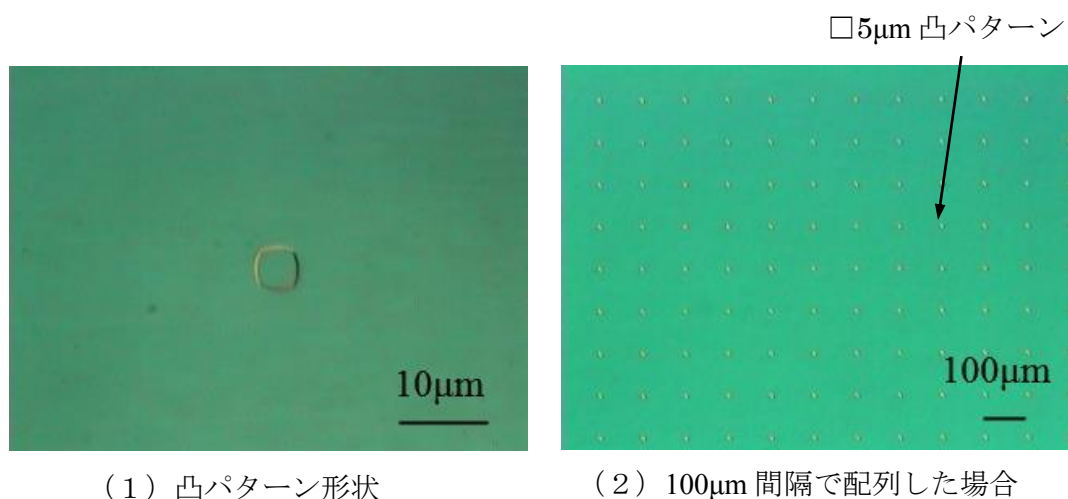
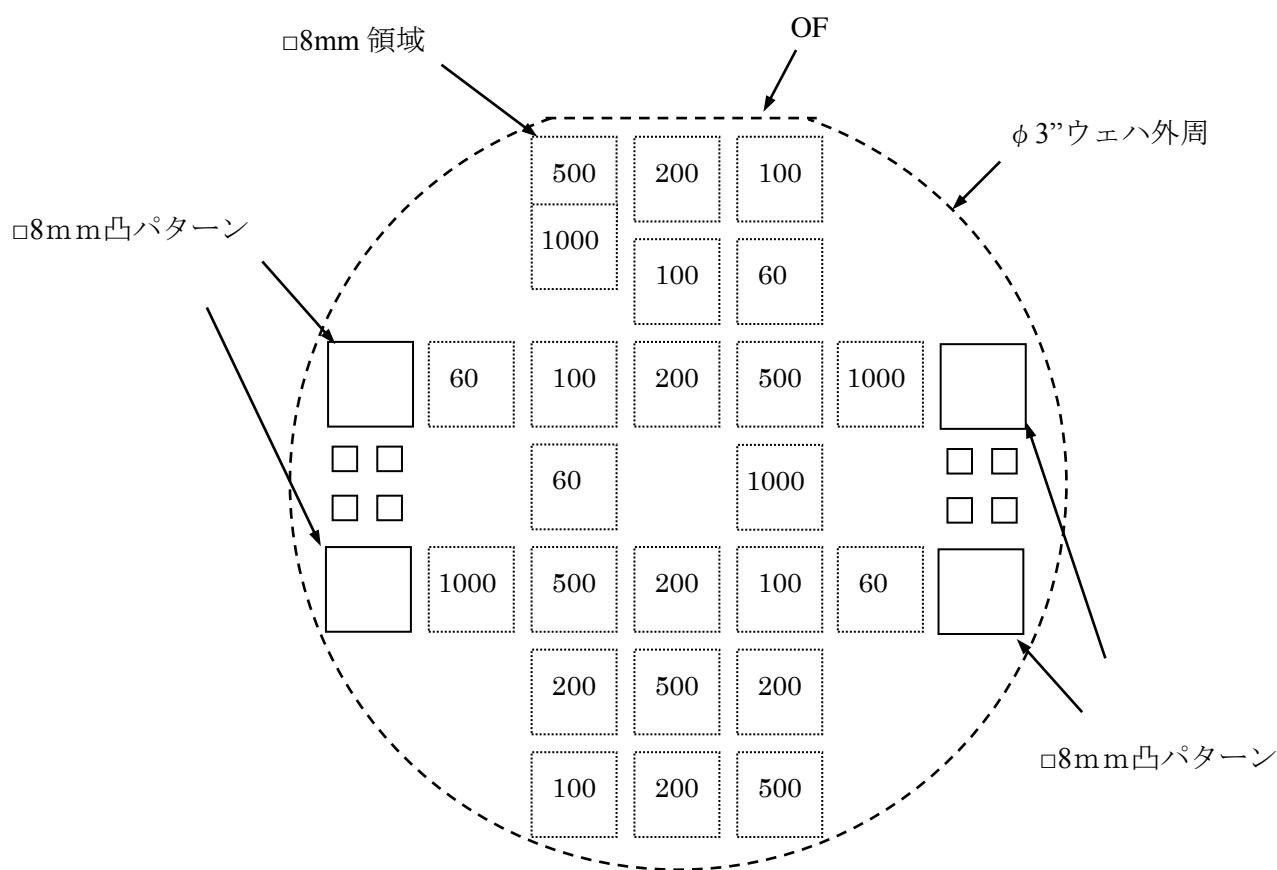


図 2.14 凸パターン形成表

表 2.9 作製したドットパターン間隔

Separation between dots (μm)	60, 100, 200, 500, 1000
-------------------------------------------	-------------------------

使用したウェハ仕様を表 2.10 に示す。ウェハサイズは露光装置の仕様の関係上 $\phi 3''$ を用い、エッチング時のマスク用としてあらかじめ熱酸化処理されたウェハを使用した。凸パターン作製プロセスを表 2.11 に示す。まず、酸化膜付 Si ウェハにレジストを塗布し、凸パターン部のレジストが残るようなマスクを用いて露光する。その後、レジストがない余分な部分の酸化膜を BHF (Buffered フッ酸) を用いて除去することにより、エッチング時のマスクとなる酸化膜凸パターンが形成される。次に TMAH (Tetra Methyl Ammonium Hydroxide) を用いて Si を異方性エッチングし凸パターンを形成した後、エッチングマスクを BHF により除去することにより接合面を全て Si 面にする。



- ・ 四角枠は 8mm 領域を表し、枠内数字はパターン間隔 (単位 μm) を表す。

図 2.15 凸パターン配列

表 2.10 熱酸化膜付 Si ウェハ仕様

diameter	φ 3"
thickness of substrate	400μm
thickness of thermal oxide layer	about 100nm
polishing	both surfaces

表 2.11 凸パターン形状作製プロセス

	工 程	内 容	備 考
1	熱酸化		
2	レジスト塗布		東京応化社製 OFPR800
3	露光		
4	現像		
5	酸化膜除去		BHF
6	異方性エッチング		TMAH
7	酸化膜除去		BHF

2.3.3 接合試験

前記したように $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 凸パターンの高さ及び間隔を変えた試料を用いて接合試験を行い、その接合特性を評価した。

接合試験は、表 2.12 に示すとおりパターン加工したウェハとベア Si ウェハとの組み合わせにより行った。使用した常温接合装置及び接合条件は、それぞれ図 2.2 及び表 2.6 に示すとおりである。

表 2.12 接合試験に用いたウェハ仕様

	1st wafer	2nd wafer
substrate	Si	Si
diameter	$\phi 3''$	
thickness of substrate	400 μm	
thickness of thermal oxide layer	約 100nm	none
polishing	both surfaces	
patterning	done	none

2.3.4 試験結果

エッチング時間の調整により $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 凸パターン高さを変えたウェハとベア Si ウェハを接合し、その接合状態を IR 透過観察した。その結果を表 2.13 に示す。凸パターン高さ 45nm まではいずれの間隔領域においても一様な像であり、IR 透過像からは接合不良部は確認できない。高さ 45nm 時に数カ所見られるボイドはエッチングプロセス時などで発生したパーティクルによるものと思われる。高さ 100nm の場合になると、パターン間隔 60 μm の領域において透過率が低下し暗部状態となり、接合不良が生じているのがわかる。その間隔 60 μm 部の IR 顕微鏡写真を図 2.16 に示す。凸パターン間及び最外周部パターンの外側も含めて領域全体が暗部となり、接合不良状態となっている。高さ 400nm になると間隔 100 μm の領域も接合不良となり、その後高さが増大するにつれて接合不良域が拡大し、高さ 1 μm では間隔 200 μm の領域まで接合不良が認められた。

ステップ状段差形状による接合特性への影響を評価するために用意した 8 \times 8mm² 凸

パターン部における接合状態の一例を図 2.16 に示す。図 2.17 は段差高さ 100nm の場合のステップ部の IR 透過像であり、エッジ部より低側に暗部が広がり、この部分が未接合領域となっている。この段差におけるその未接合領域幅は、図 2.17 からエッジ部より約 100 μm 程度であることがわかる。このように IR 透過像を用いて各段差高さに関してステップエッジからの未接合領域幅を測定した結果を図 2.18 に示す。実線は図 2.13 で示した計算値であり、測定結果と良く一致することが確認できた。しかしながら、今回の IR 透過像を用いた評価方法では段差高さ 45nm 以下の場合において未接合領域を認識することが難しく、正確な評価を行うには切り出した断面を SEM (Scanning Electron Microscope) 等で観察・測定する必要があると思われる。

一方、5 \times 5 μm^2 凸パターンに関しては、表 2.13 に示すように凸パターン高さ 100nm 時でパターン間隔 60 μm 領域において、高さ 400nm では間隔 100 μm 領域まで、また高さ 600nm の場合では間隔 200 μm 領域までにおいて接合不良が発生している。これらの結果は、図 2.13 に示すギャップ高さに対して約 1000 倍程度の未接合域が発生する計算結果から離れた結果となっている。周囲に他のパターンがない独立した 5 \times 5 μm^2 凸パターン部の IR 透過像を図 2.19 に示す。このときのパターン高さは 600nm である。このパターンにより発生している未接合領域のサイズをこの像から正確に評価することは難しいが、およそ 50~100 μm 程度と思われる。

接合面にステップ段差形状のような 1 次元的な境界がある場合と 5 \times 5 μm^2 凸パターンのような点状と見なせる 2 次元的な境界がある場合とでは、それぞれの形状による接合特性への影響のし方は当然のことながら異なる。実際のゴミなどのパーティクル様の異物により発生するボイドに対する取り扱いとは後者となる。

そこで、ここでは周囲が拘束された円板におけるたわみに関する取り扱いを適用して考えてみる。図 2.20 に示すように周囲が拘束されている円板の中心のみに荷重が働いている場合のたわみ w は式 (2.5) で表される。

今、たわみを凸パターン高さとし、円板中心に働いている荷重を Si の降伏応力約 7GPa として固定した場合における円板径を凸パターンにより発生するボイド径とする。このとき、凸パターン高さに対するボイド半径 (円板半径) は式 (2.5) を用いると図 2.21 のようになる。破断線及び丸点は図 2.17 で示したようにステップ状段差高さに対する未接合幅を表している。この図から、凸パターン高さ 100nm の時のボイド半径は 20~

30 μm 、高さ 400nm 及び 600nm の時のそれはそれぞれ 40~50 μm 及び 50~60 μm となる。また、凸パターン高さ 1 μm の場合では約 70 μm となっている。そのため、各高さにおいて求めたボイド半径の倍の距離となる位置に同じ高さの別凸パターンが存在していた場合、その両者間において接合は達成しないことになる。これらの計算結果は、表 2.13 に示すように凸パターン高さ 100nm 時はパターン間隔 60 μm 領域において、高さ 400nm では間隔 100 μm 領域まで、また 600nm の場合では間隔 200 μm 領域までにおいて接合不良が発生している結果と比較的良好一致を見る。接合したウェハの凸パターン部においては Si 自体の破壊は確認できていないため、実際には凸パターンを中心としたボイド径は図 2.21 に示す計算結果よりも大きいはずである。そのため、図 2.21 に示す計算結果はあくまで最小ボイド径として見なすことができると思われるが、あらかじめ異物の高さがわかっているならば、それが原因により発生するボイドの大きさは式 (2.5) 以上と見積ることもできると考えられる。

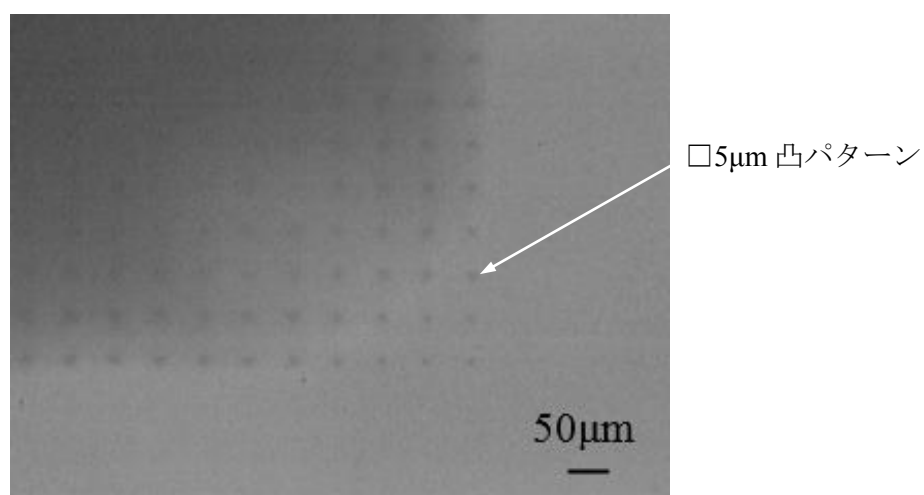
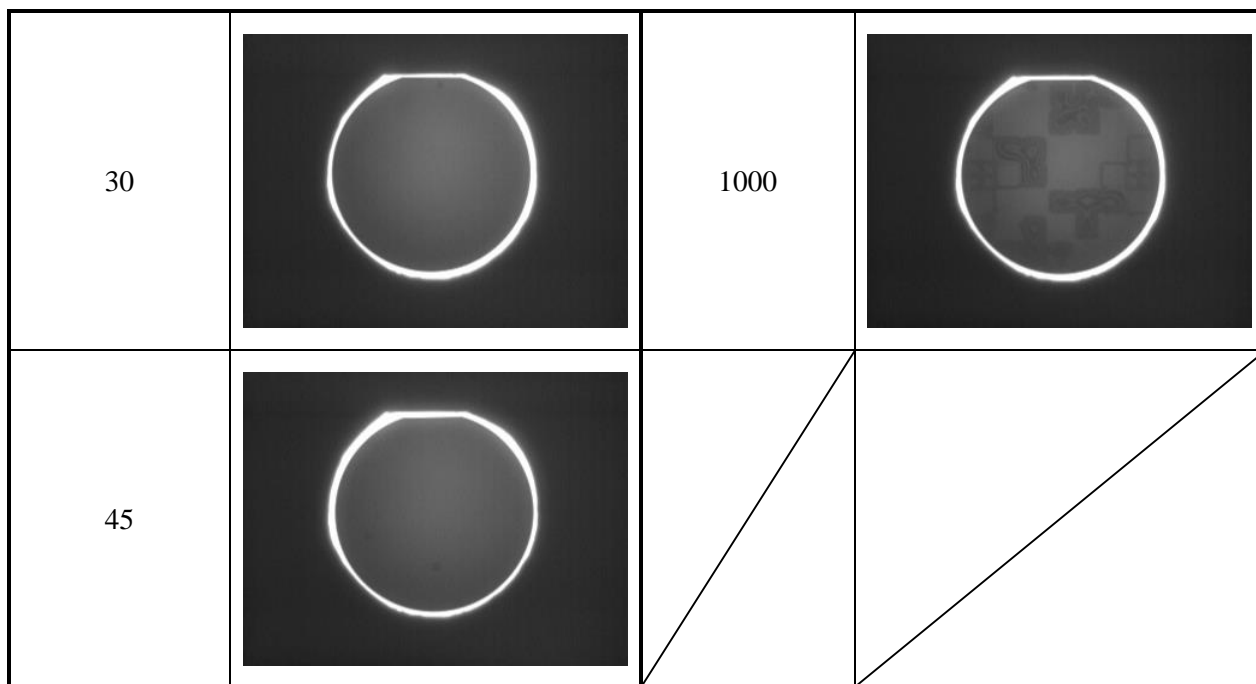


図 2.16 凸パターン高さ 100nm, 間隔 60 μm における接合状態

表 2.13 接合試験結果

凸パターン間隔配置			
凸高さ (nm)	IR 透過像	凸高さ (nm)	IR 透過像
3		100	
10		400	
20		600	



高い側 低い側

←—————|————→

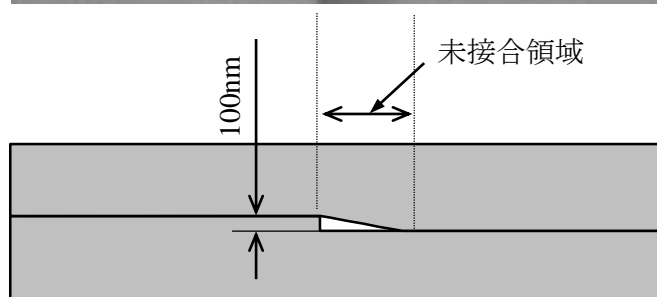
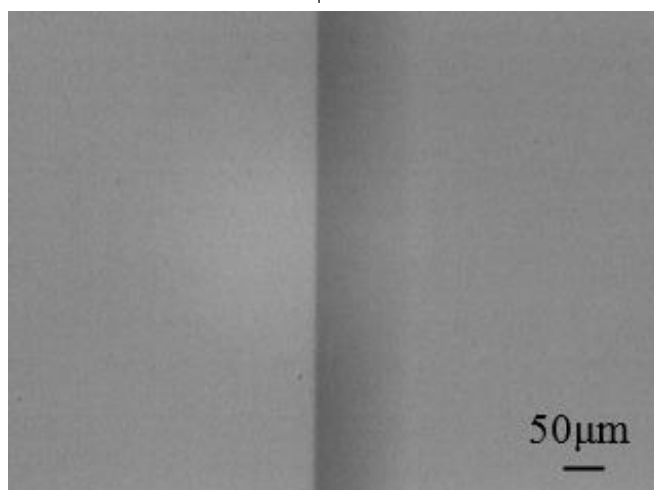


図 2.17 段差 100nm ステップ形状における接合状態

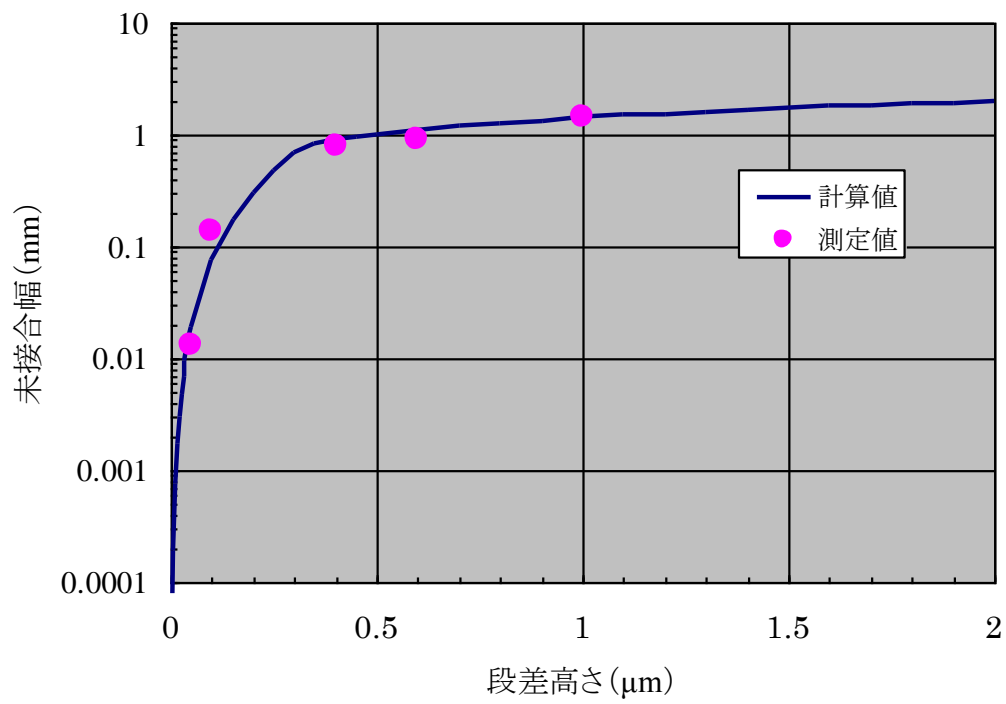


図 2.18 ステップ状段差における未接合幅

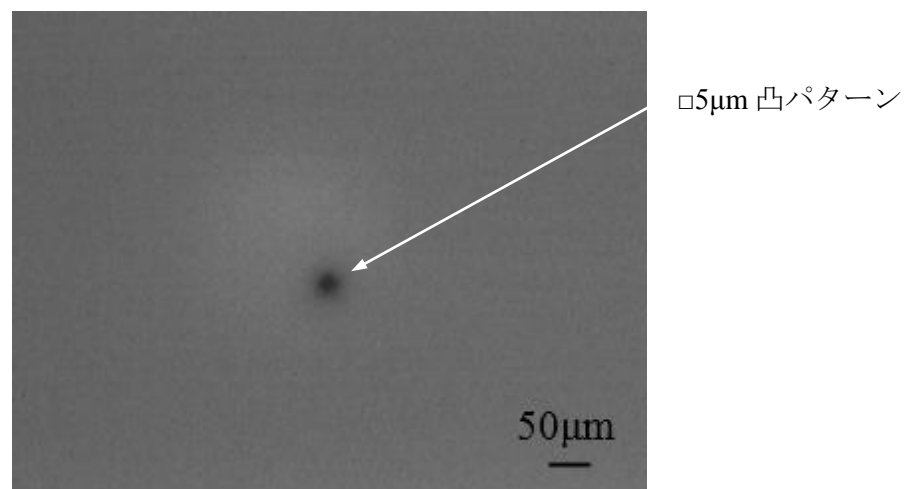


図 2.19 独立した凸パターン部接合状態

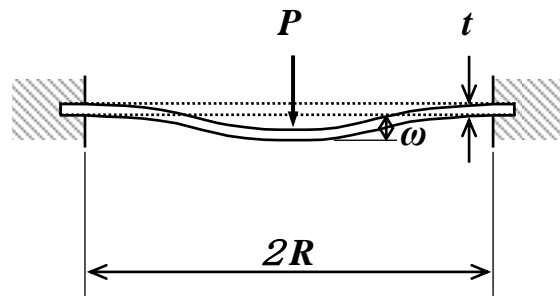


図 2.20 周囲を拘束された円板における中心集中荷重時のたわみ

$$\omega = \frac{R^2 P}{16\pi D} \quad \left(D = \frac{Et^3}{12(1-\nu^2)} \right) \quad (2.5)$$

t : 板厚

E : 縦弾性係数

ν : ポアソン比

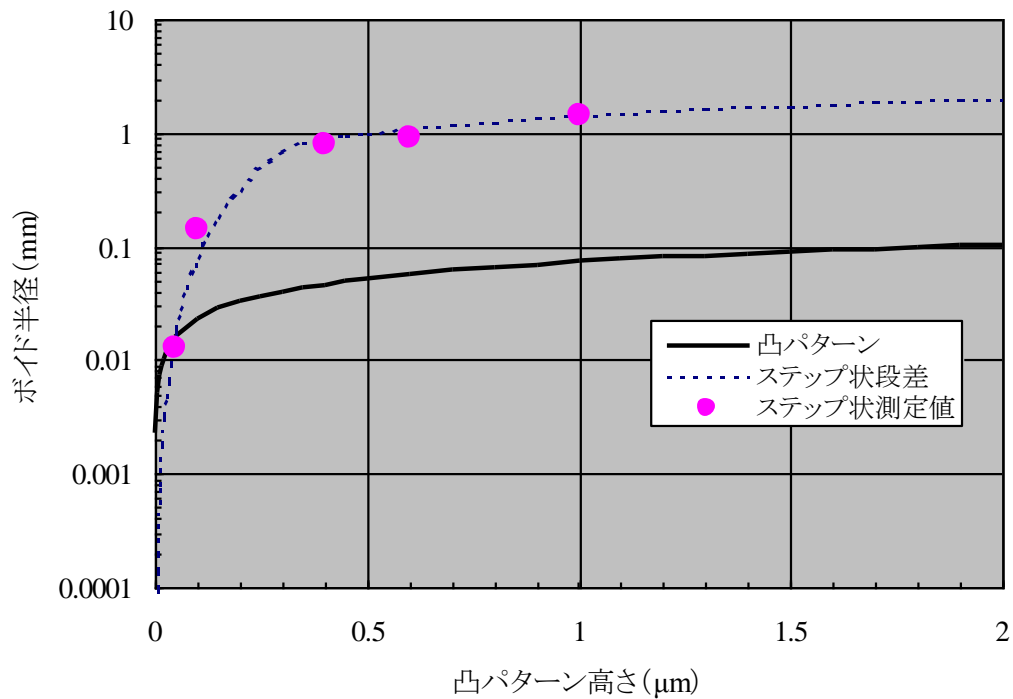


図 2.21 凸パターン高さに対するボイド半径

2.4 Si/Si 接合界面の特性評価

ここまで常温接合法を用いた Si/Si 接合において、表面状態による接合特性への影響を検討してきた。本研究では、常温接合法を用いたハイブリッド接合技術の確立に向けた接合プロセスの開発を目的としている。ハイブリッド接合では、金属配線と絶縁層が同一接合面上に混在した面同士を同時に接合可能となる技術が必要となる。しかしながら、常温接合法では、金属材料同士では良好な接合特性が得られるが、SiO₂や SiN などに代表される絶縁材料を直接接合することは原理上困難である。そのため、常温接合法を用いてこれら絶縁材料同士を接合するには、間接的な接合になるが、何らかの接合用中間材が必要となる。これまで、常温接合法を用いた Si/Si 接合界面に関して透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) による微細組織観察が検討され、接合界面には表面活性化用ビーム照射により構造的な損傷と考えられる Si 非晶質層の存在が確認されている¹⁵⁾。非晶質 Si 層はスパッタ成膜法などにより容易に形成可能なため、接合用中間材の 1 つとしての可能性が考えられる。そこで、本研究では接合中間材として極薄非晶質 Si を用いたそれら絶縁材料間の接合を検討する。そのため、常温接合法を用いた Si/Si 接合界面に関する微細な知見を得ることは重要と考えられる。前記の Si/Si 接合における TEM 観察による検討では、構造的な解析に留まっている¹⁵⁾。ここでは透過型電子顕微鏡による Si/Si 接合界面における構造的な観察に加えて、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS) による元素分析を行った。

2.4.1 Si/Si 接合界面評価用試料

界面観察に用いた Si/Si 接合試料は、図 2.2 に示すイオンガンによる表面活性化常温接合装置及びイオンガンよりビームエネルギーの高い FAB ガンによる表面活性化常温接合装置 (三菱重工社製 MWB-08-AX) の 2 種類を用いて作製した。FAB ガンによる表面活性化常温接合装置及び装置構成概略をそれぞれ図 2.22¹⁸⁾及び図 2.23 に示す。

イオンガンに比べて FAB ガンのビーム広がり小さいため、図 2.23 に示すようにそれぞれの接合試料に応じて独立した FAB を配置した構成となる。本装置は、ウェハサイズ 8 インチ仕様のため、接合は φ8 インチ Si ウェハ同士で行った。使用した Si ウェ

ハ仕様及び主な接合条件をそれぞれ表 2.14 及び表 2.15 に示す。この条件下における Si のエッチング速度は約 2nm/min.程度ある。

イオンガン機による接合条件は表 2.6 に示すとおりである。

表 2.14 FAB 接合時使用 Si ウェハ仕様

diameter	φ 8"
thickness	725μm
polishing	one side

表 2.15 FAB 装置による主な接合条件

gas	Ar
beam voltage	1.5kV
beam current	100mA
irradiation time	2.5min.
bonding load	1000N
background vacuum pressure	2.5×10^{-6} Pa



図 2.22 FAB ガンを用いた常温接合装置 (MWB-08-AX) ¹⁸⁾

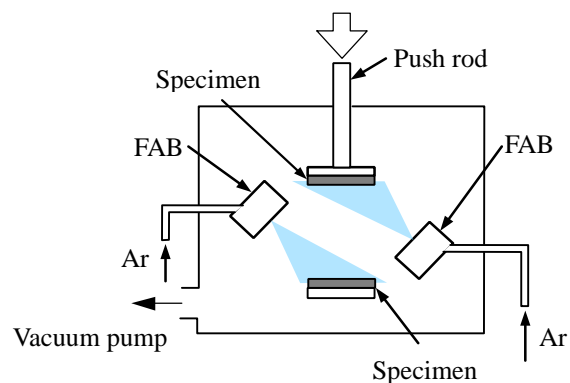
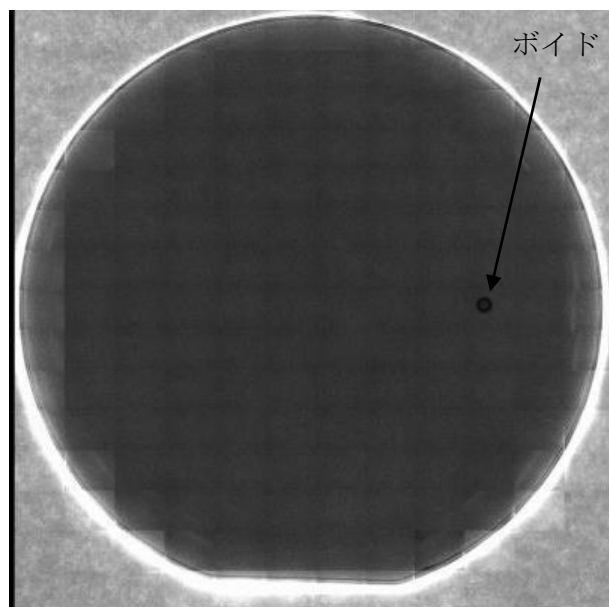


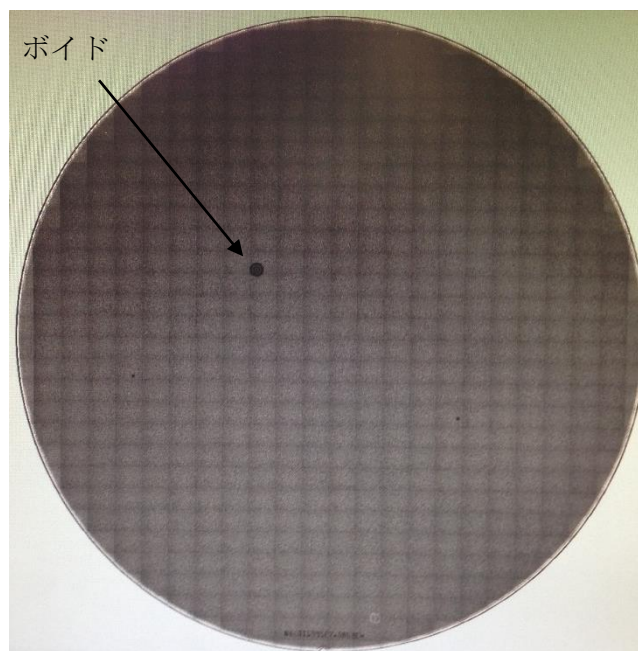
図 2.23 FAB ガンによる表面活性化常温接合装置概略

Si は赤外域で透過するため、Si/Si 接合の場合、接合後の状態を赤外線透過観察により評価することができる。イオンガン及び FAB ガンにより表面活性化し接合した Si/Si 接合試料の赤外透過像を図 2.24 に示す。両試料ともボイドが発生しているが、概ね良好な接合状態が得られている。



(1) イオンガンによる表面活性化による Si/Si 接合

図 2.24 Si/Si 接合における赤外透過像



(2) FAB ガンによる表面活性化による Si/Si 接合

図 2.24 Si/Si 接合における赤外透過像

2.4.2 透過型電子顕微鏡による接合界面観察

接合した試料は $10 \times 10 \text{mm}^2$ 程度にダイシング加工しチップ化した後、集束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) を用いてチップ端面より試験片を切り出して観察用試料を作製した。イオンガン機及び FAB ガン機を用いて接合した試料の接合界面を TEM により観察した結果をそれぞれ図 2.25 及び図 2.26 に示す。図中左右の矢印は接合界面と思われる位置を示している。

両試料とも低倍 TEM 観察像及び高分解能 TEM 像においてもボイドのない良好な密着状態で接合しているが、それぞれ母材とは構造が異なる非晶質的な中間層が形成されている。イオンガンにより表面活性化した接合界面においては、厚さ約 2nm 程度の非晶質化した層が観察された。その非晶質層のほぼ中央部に周辺部と異なるライン状のコントラスト差がある部分が見られ、おそらくこの面が接合界面と思われる。一方、FAB により表面活性化した接合界面においては、厚さ約 5nm 程度の非晶質化した層が観察された。この非晶質層においてもその付近に接合によると思われるライン状のコントラスト差がみられ、この面が接合界面と考えられる。これら非晶質層は、運動エネルギーを持った Ar 粒子により活性化、つまり物理的なエッチングをしているため、それら粒

子による結晶的な損傷によるものと考えられる。そのため、イオンガンの場合と FAB の場合における非晶質層厚さの差は、Ar 粒子の持つ運動エネルギー差によると推定される。一般的に、固体表面に入射する粒子のエネルギーが数 eV～数 10eV の低いエネルギー領域では入射粒子は固体表面の 1 原子層もしくは数原子層程度内に存在する極浅い層の原子としか相互作用せず、固体表面に堆積し薄膜を形成する過程が支配的となる。入射エネルギーが数 10eV～数 10keV と中程度の領域では、入射粒子により固定表面から原子が飛び出すスパッタリング現象が発生する。さらに、エネルギーが高い 10keV～数 MeV の領域になると入射粒子が固体内深くに侵入する現象が起こり、半導体プロセスにおける不純物イオン注入などに利用されている。

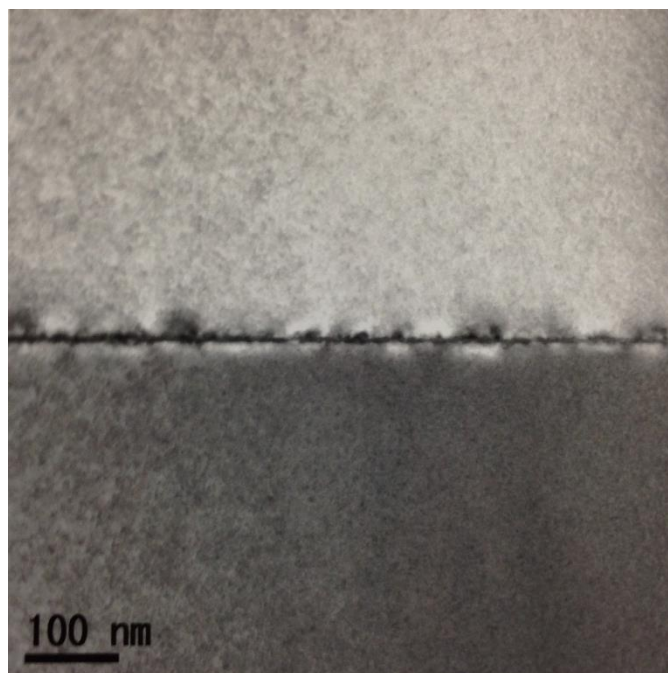
Ar 粒子による活性化で形成された非晶質層の厚さは、Ar 粒子が Si 表面から侵入する深さ（投影飛程）に関係すると考えられる⁹⁾。

入射粒子エネルギー E の場合における投影飛程 $R_p(E)$ は、経路長 $R(E)$ とすると (2.6) ～ (2.10) 式を用いて表わされる¹³⁾。ここで、 M_1 、 M_2 及び Z_1 、 Z_2 はそれぞれ入射粒子、固体表面原子の質量数及び原子番号であり、ここでは原子 1 が Ar、原子 2 が Si となる。 a_0 はボーア半径で 0.529 \AA 、 e は素電荷で $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$ である。 m 及び λ_m は、入射原子 1 のエネルギーに対して表 9 に示すような $m=0 \sim 1$ の間に対する値をとる¹³⁾。低エネルギー域の場合 (10～1000eV) は $m \cong 1/3$ であり、中エネルギー域 (10～100keV) では $m \cong 1/2$ 、それよりも高いエネルギーの場合は $m=1$ となる。

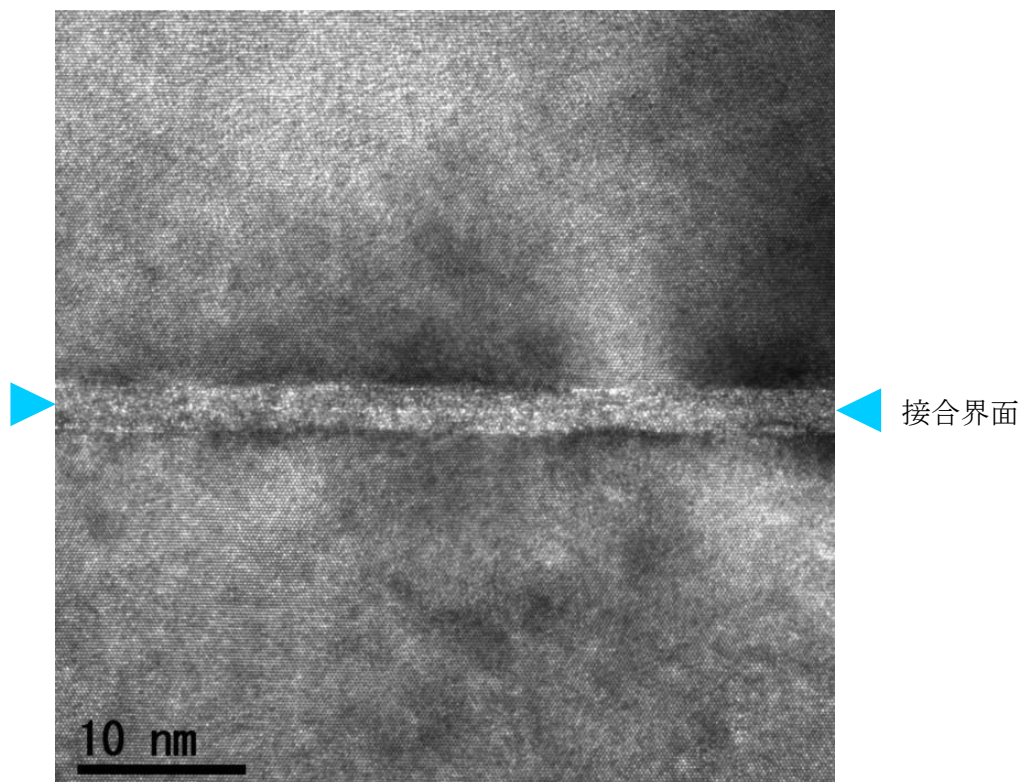
(2.6) ～ (2.10) 式を用いて、入射 Ar 粒子のエネルギーに対する Si 中への投影飛程を計算した結果を図 2.27 に示す。

イオンガンにおける Ar イオンのエネルギーは約 60～80eV であり、そのエネルギーに対する Ar イオンの投影飛程は約 0.5～0.6nm 程度となっている。また、FAB のエネルギーである 1～1.3keV に対しては計算結果では 3nm 前後となる。図 2.25 及び 2.26 における接合界面は非晶質層のほぼ中間と考えられる。これらの計算結果は、その非晶質層厚さの半分と比べて若干差がある結果であるが、ほぼ同程度の結果となっている。

また、各種希ガスイオンを Si ウェハ表面に照射時にした場合に形成される Si 非晶質層厚さに関して、図 2.28 に示すとおり定量的な評価が報告されており¹⁴⁾、Ar イオンの場合における結果とほぼ同様の結果となっている。

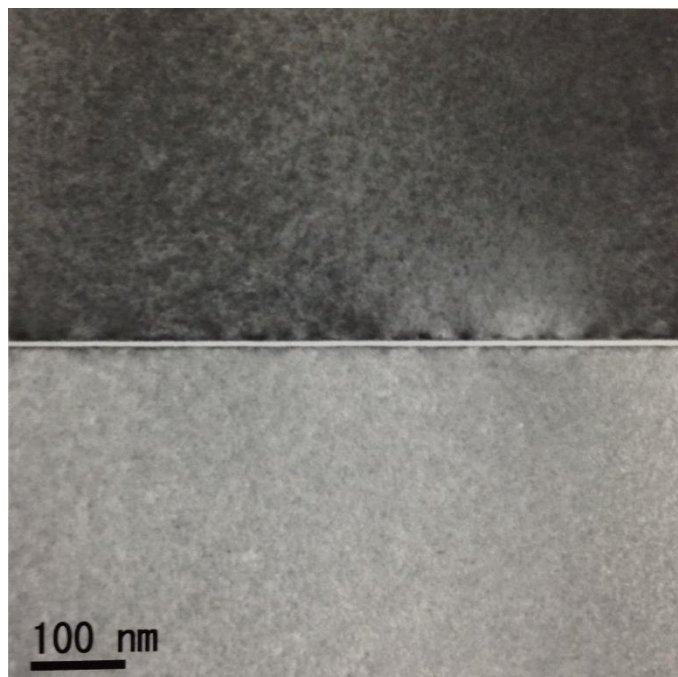


(1) 低倍 TEM 像

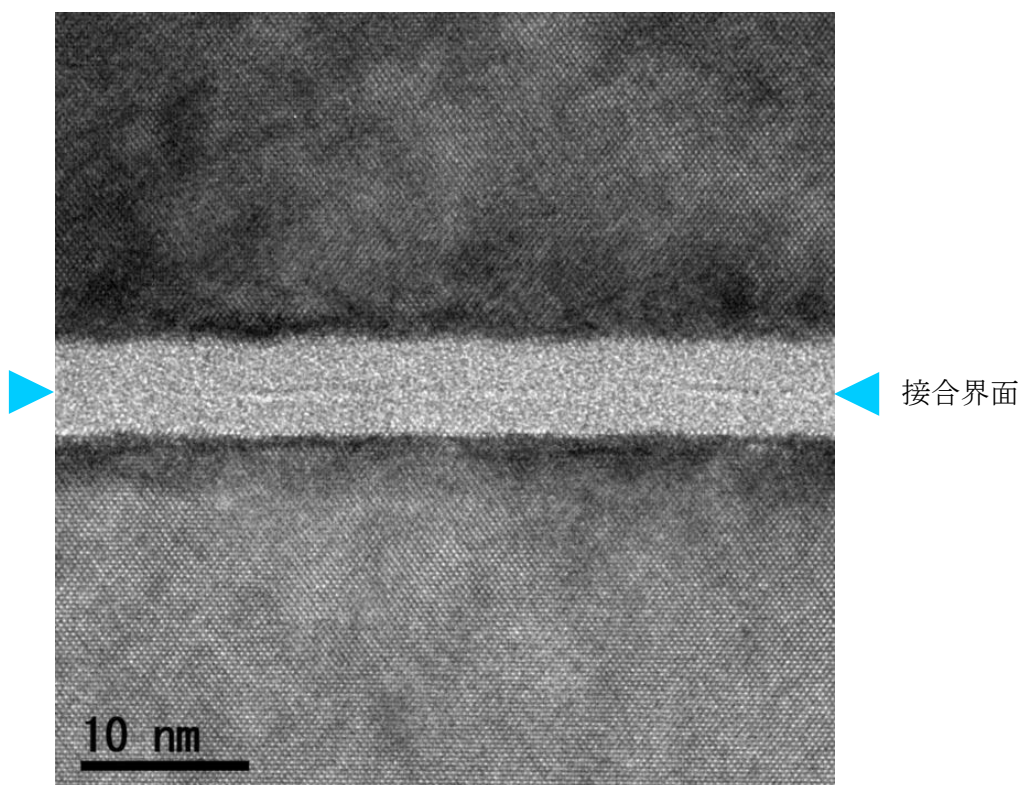


(2) 高分解能 TEM 像

図 2.25 イオンガン機により接合した Si/Si 接合界面における TEM 観察



(1) 低倍 TEM 像



(2) 高分解能 TEM 像

図 2.26 FAB ガン機により接合した Si/Si 接合界面における TEM 観察像

$$R_p(E) = \left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)^{-1} R(E) \quad (2.6)$$

$$R(E) \cong \frac{1-m}{2m} \gamma^{m-1} \frac{E^{2m}}{NC_m} \quad (2.7)$$

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2.8)$$

$$C_m = \frac{\pi}{2} \lambda_m a^2 \left(\frac{M_1}{M_2}\right) \left(\frac{2Z_1Z_2e^2}{a}\right)^{2m} \quad (2.9)$$

$$a \cong 0.885a_0 \left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

表 2.16 m と λ_m の関係¹³⁾

m	1.000	0.500	0.333	0.191	0.055	0.000
λ_m	0.500	0.327	1.309	2.92	15	24

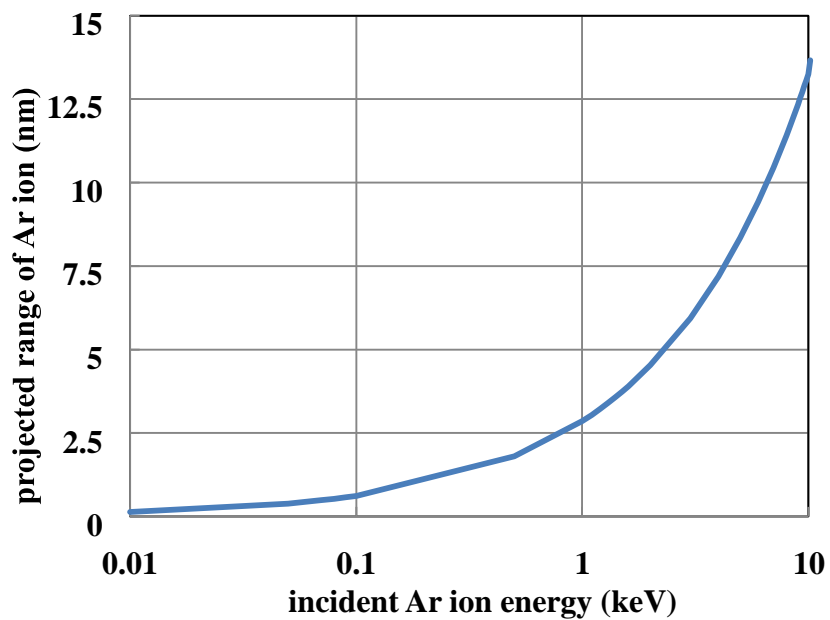


図 2.27 Ar イオン照射時の入射エネルギーに対する投影飛程

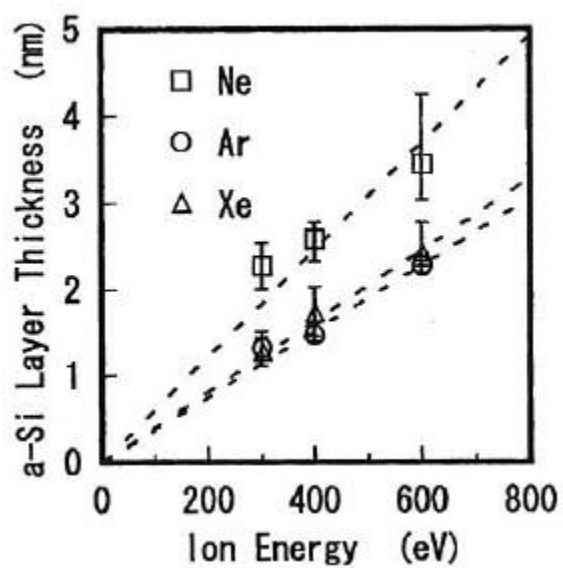


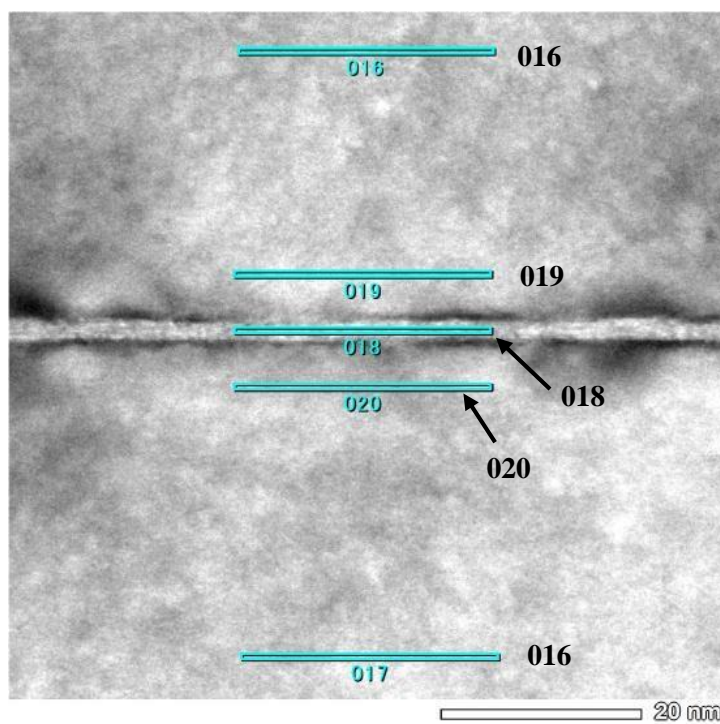
図 2.28 各種希ガスイオン照射時の入射エネルギーに対する非晶質 Si 層厚さ ¹⁴⁾

2.4.3 エネルギー分散型 X 線分析法による Si/Si 接合界面分析

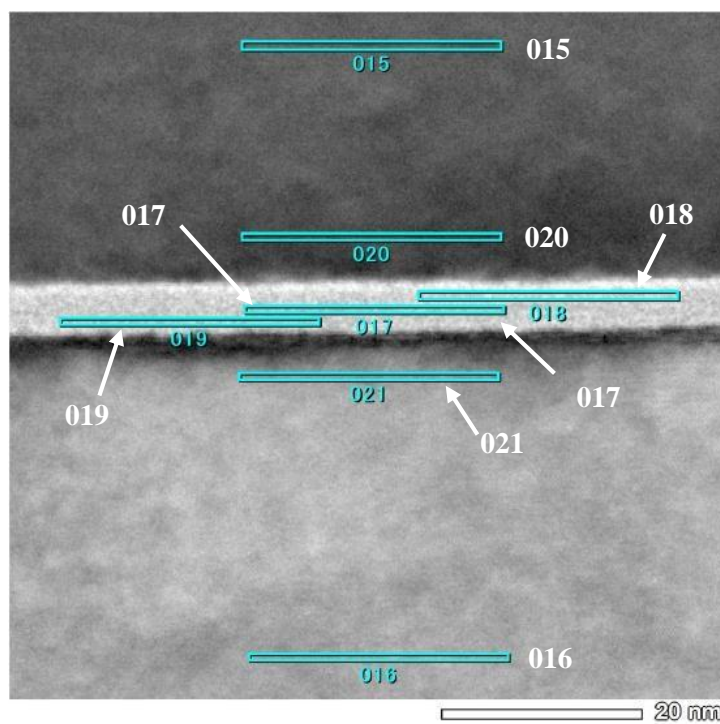
TEM による Si/Si 接合界面観察と併せてエネルギー分散型 X 線分析法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS) を用いて界面近傍の元素分析を行った。それぞれの接合試料における接合界面部の分析位置及び各位置における元素分析結果をそれぞれ図 2.29 及び表 2.17 に示す。イオンガンによる活性化接合では、接合界面を含む非晶質層 (分析位置 : 018) において Fe を始めとする SUS 成分や Al などの金属類が検出されている。イオンガンから照射されるビームは、イオン状態の粒子同士が反発し合う空間電荷効果が作用するためその広がりは大い。図 2.30 に示すように、ここで使用しているイオンガンのビーム広がり角はおよそ 120° 程度となる¹⁵⁾。そのため、活性化すべきウェハ面外にもビームが照射されるため、装置構成材が飛散源となる。また、イオンガンの金属電極自体もビーム動作時スパッタされ飛散源となる。ビーム照射処理のみ行ったウェハ表面を全反射蛍光 X 線分析法 (Total Reflection X-ray Fluorescence : TXRF) を用いて評価した結果からもここで検出された金属類の存在を確認している。

同層内において O も若干検出されているが、接合チャンバ内の在留ガス成分である H₂O 又は O₂ が層中に取り込まれたものと思われる。

一方、FAB ガン により接合した界面では、非晶質層内において金属類はほとんど検出されていない。FAB ガンはイオンガンと比べてビーム広がり小さく、FAB ガン構成材が飛散源となることもない。Fe が基板側でも若干検出されているが、これは EDS 検出装置由来である。また、Au も若干検出されているが、FAB 接合装置において実施した他の試験を起因とするクロスコンタミである。FAB 活性化により形成された非晶質層内においても O が検出され、イオンガンの場合と同様にチャンバ内の残留ガスによるものと考えられ、図 2.26(2)で見られる接合界面位置でのライン状のコントラスト差は、これら残留ガス成分が吸着している可能性が考えられる。また、同層内及び一部基板側においても Ar が検出されており、Ar の入射エネルギーが高いがため、より多くの量を取り込まれている可能性が考えられる。



(1) イオンガンによる Si/Si 接合界面における測定位置



(2) FAB ガンによる Si/Si 接合界面における測定位置

図 2.29 EDS による Si/Si 接合界面における測定位置

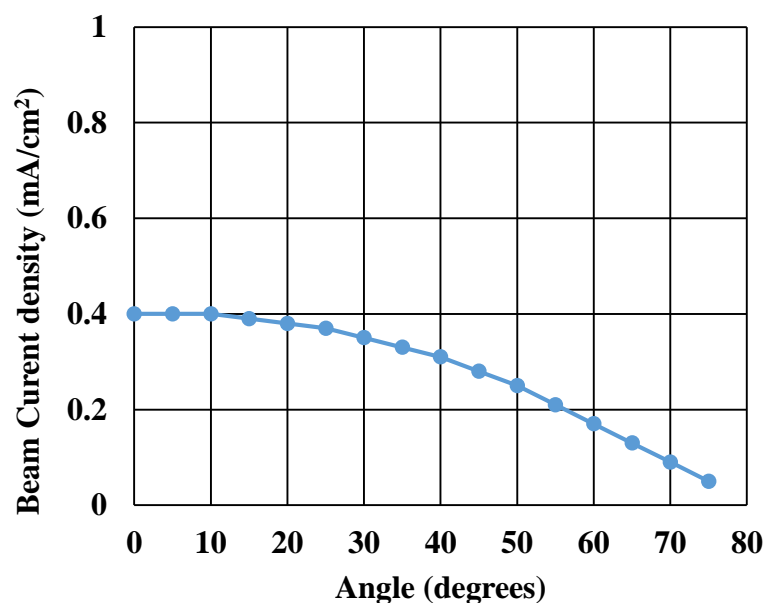


図 2.30 イオンガンビームプロファイル¹⁵⁾

表 2.17 EDS による各測定位置における元素分析結果 (atom%)

活性化	Position No.	C	O	Al	Si	Ar	Cr	Fe	Ni	Au	total
イオンガン	016	0.5	0.8	0.0	98.5	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	100.0
	017	0.6	1.0	0.0	98.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	100.0
	018	1.1	4.9	3.7	63.7	0.1	5.1	20.0	1.4	0.0	100.0
	019	0.5	1.1	0.0	98.1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	100.0
	020	0.3	1.3	0.0	98.1	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	100.0
FAB	015	0.5	0.7	0.0	98.6	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	100.0
	016	0.6	0.7	0.0	98.5	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	100.0
	017	0.7	1.5	0.0	95.5	2.0	0.0	0.1	0.0	0.2	100.0
	018	0.4	1.2	0.0	95.8	2.0	0.0	0.1	0.0	0.1	100.0
	019	0.9	1.4	0.0	95.8	2.3	0.0	0.1	0.0	0.1	100.0
	020	0.5	0.8	0.0	98.4	1.6	0.1	0.2	0.0	0.0	100.0
	021	0.3	0.5	0.1	98.8	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	100.0

2.4.4 ハイブリッド接合のための基礎検討

前節では、イオンガン及び FAB ガンを用いて表面活性化接合した各 Si/Si 接合界面の微細構造に関して解析し、EDS 分析により界面近傍の元素分析を合わせて行った。その結果、両方法とも接合界面には活性化ビームエネルギーに応じて数 nm 程度の厚さを持つ Si 非晶質層が形成されていることが確認できた。接合界面における非晶質 Si 層の存在は、この構造の利用、つまり非晶質 Si 層を接合中間層とした接合の可能性を示唆している。そこで、ここではこの非晶質 Si 層に着目し、ハイブリッド接合技術に必要な絶縁材料間接合における接合中間層としての適用性を検討する。前節の EDS 分析結果からイオンガンを用いた表面活性化接合では接合界面に装置起因となる金属成分の存在が認められ、FAB ガンを用いた場合では金属成分の存在は認められなかった。絶縁層は文字通り配線間を電氣的に絶縁する役目となるため、金属成分が存在することになるイオンガンを用いた接合プロセスをハイブリッド接合に適用することは不向きとなる。そのため、FAB を用いて接合中間材となる非晶質 Si 層を介した Si/Si 接合を試みた。

2.4.4.1 接合中間材の形成プロセス

通常の接合プロセスでは、図 2.23 に示すように上下に配置したウェハ表面を同時に活性化する。非晶質 Si 層を接合中間材として利用した接合を検討するため、図 2.31 に示すプロセスを試みた。上下に配置した Si ウェハのうち下ウェハ表面のみビーム照射し活性化する。このとき、下ウェハはスパッタ源としての役割も果たし、活性化によりエッチングされた下ウェハ材が上ウェハ表面に付着して Si 薄膜が成膜されることになる。この結果、下ウェハ表面はビーム照射により活性化され、上ウェハ表面には活性化状態の膜が形成され、通常の表面活性化プロセスで得られる同等の表面状態となる。その後、通常の接合プロセスと同様に両ウェハ表面を接触させることにより接合が達成される。

使用した接合装置、ウェハは、それぞれ図 2.22 及び表 2.14 に示すとおりである。また表 2.15 に示す条件により下側ウェハ表面のみを活性化し接合した。まず、ビーム照射時間に対する上下ウェハ表面の粗さ変化を AFM を用いて評価した。その測定結果を図 2.32 に示す。ビーム照射時間 30min.程度に対して上下ウェハとも表面粗さの大きな劣化

は見られず、2.2 で得られた良好な接合特性を達成するための粗さ条件 $Ra < 1\text{nm}$ を十分に満たしていることを確認できた。このときの下側ウェハにおけるエッチング速度は前述と同様に約 $2\text{nm}/\text{min.}$ であり、上側ウェハにおける成膜速度は約 $0.7\text{nm}/\text{min.}$ である。

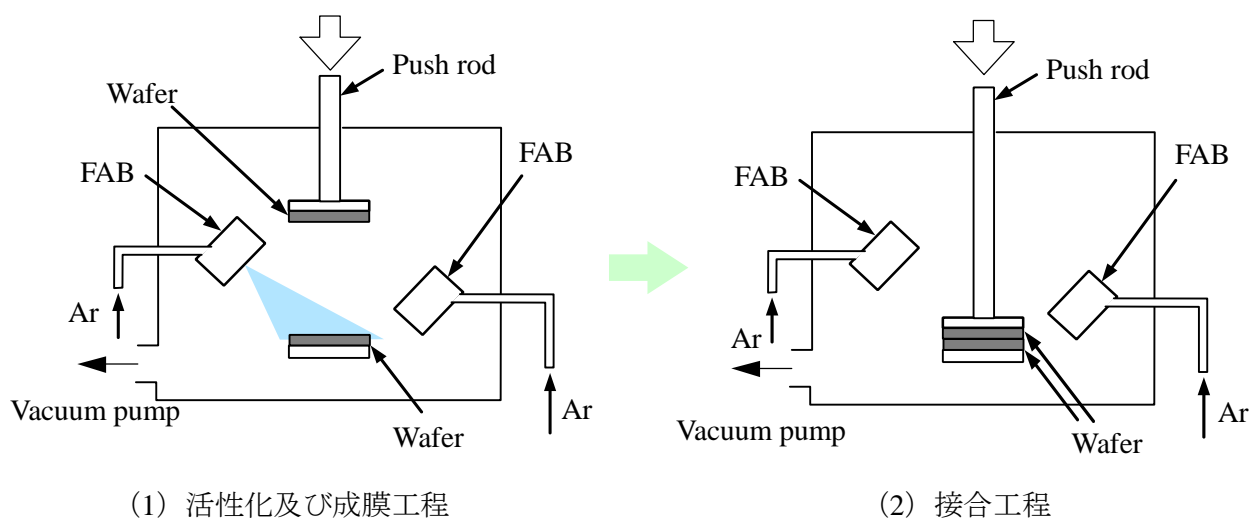


図 2.31 非晶質 Si 層を利用した接合プロセス

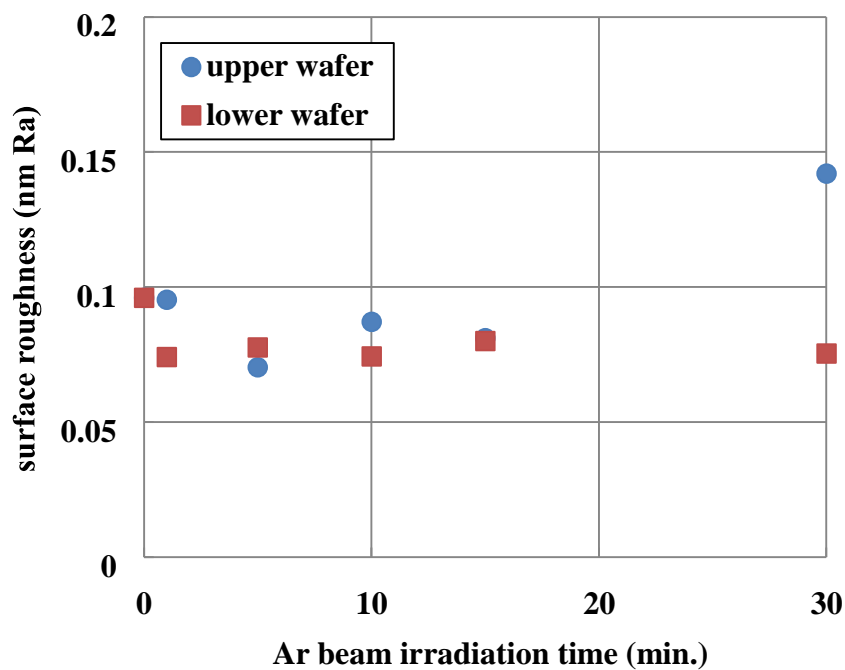


図 2.32 非晶質 Si 層形成における表面粗さ変化

2.4.4.2 接合試験及び結果

図 2.31 に示す下側ウェハのみ活性化により Si/Si 接合を行った。照射時間 2.5min. 時の接合試料における赤外透過像を図 2.34 に示す。一部ボイド発生が確認されているが、8 インチ全面において良好な接合状態が得られている。接合強度はブレード法¹¹⁾を用いて評価した。ブレード法は、図 2.33⁶⁾に示すように接合界面にブレードを挿入した時のブレード歯先から剥離長から接合部の強度を表面エネルギーとして評価する方法である。表面エネルギー γ は、剥離長 L を用いて次式で表わされる⁶⁾。ここで、 E はウェハのヤング率、 t はウェハ厚さ、 y はブレード厚さ/2 である。

$$\gamma = \frac{3}{8} \cdot \frac{Et^3y^2}{L^4} \quad (2.10)$$

Ar ビーム照射時間に対する表面エネルギーの測定結果を図 2.35 に示す。バルク Si の表面エネルギー値は、2~2.5J/m² 程度¹²⁾とされている。標準条件(表 2.15)により上下ウェハを同時に活性化し接合した試料においては、表面エネルギー値 2~2.5J/m² 程度と母材と同等の強度が得られている。今回得られた結果はそれには及ばないが、いずれの処理時間においても 1.5J/m² 程度と良好な接合強度が得られており、図 2.31 に示す接合プロセスの有効性を確認できた。

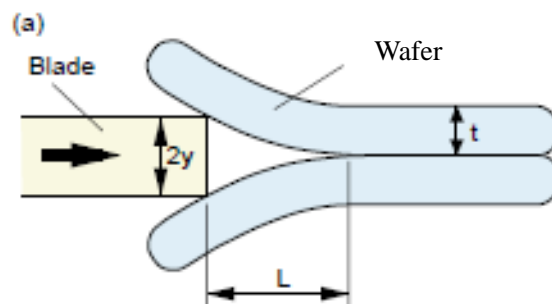


図 2.33 ブレード法による接合強度評価⁶⁾

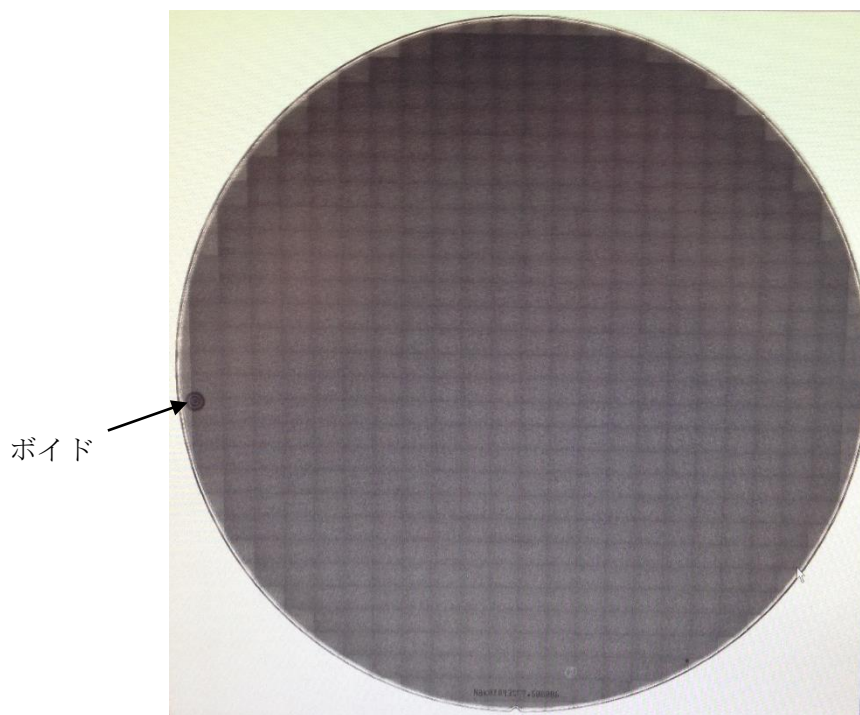


図 2.34 接合中間層を用いた Si/Si 接合における赤外透過像

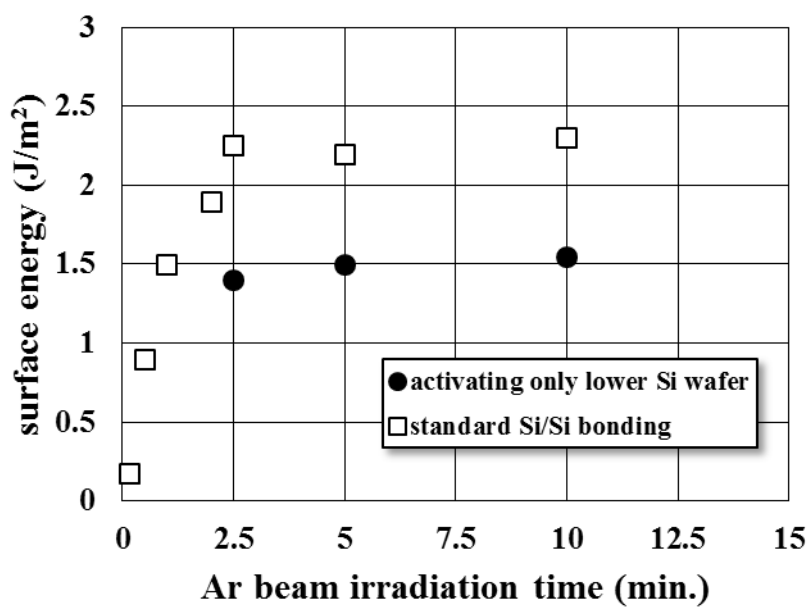


図 2.35 下方照射時間に対する表面エネルギー

2.4.4.3 TEMによる接合界面観察及びEDSによる元素分析結果

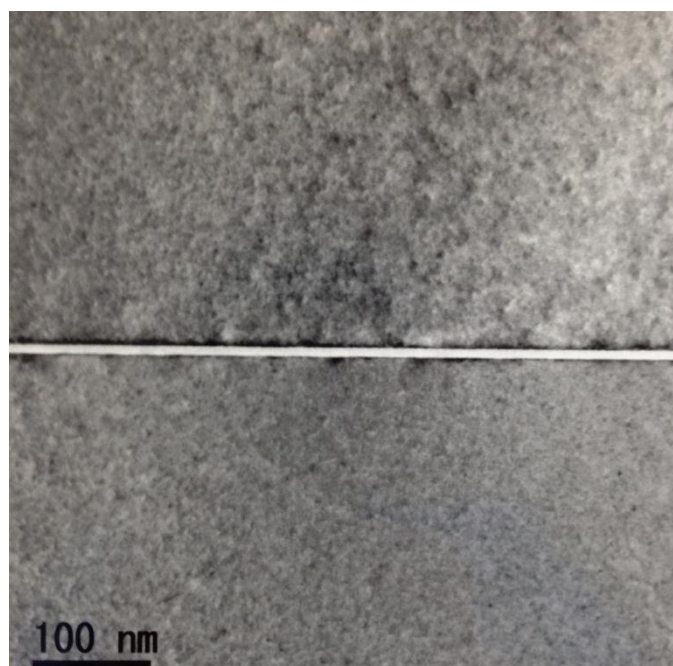
図 2.34 に示す照射時間 2.5min. で接合した試料をダイシング加工によりチップ化し、2.4.2, 2. 4.3 と同様に TEM による界面観察及び EDS による界面近傍の元素分析を行った。

TEM による観察結果を図 2.36 に示す。接合界面には非晶質層が確認され、低倍像及び高分解能像においてもボイドのない良好な接合状態と思われる。標準プロセスで接合した図 2.26 (2) と比べると非晶質層の厚さは増加しており、その非晶質層中心より下方位置に図 2.26 (2) の場合と同様に接合起因と思われるライン状のコントラスト差が確認でき、この面が接合界面と思われる。この接合界面より下層の非晶質層厚さは約 2.5~3nm 程度であり、図 2.26 (2) で確認できる非晶質層厚さの半分と一致する。また、接合界面より上層部分の厚みは約 3.5~4nm である。下側ウェハへのビーム照射時間は 2.5min. であり、上側ウェハ表面上に成膜される Si 膜の成膜速度は約 0.7nm/min. であるため、形成される膜厚は 3.5nm 程度となりほぼ一致する。そのため、接合界面により下側の非晶質層は表面活性化時に形成され、上側部分は成膜により形成された非晶質層と考えられる。

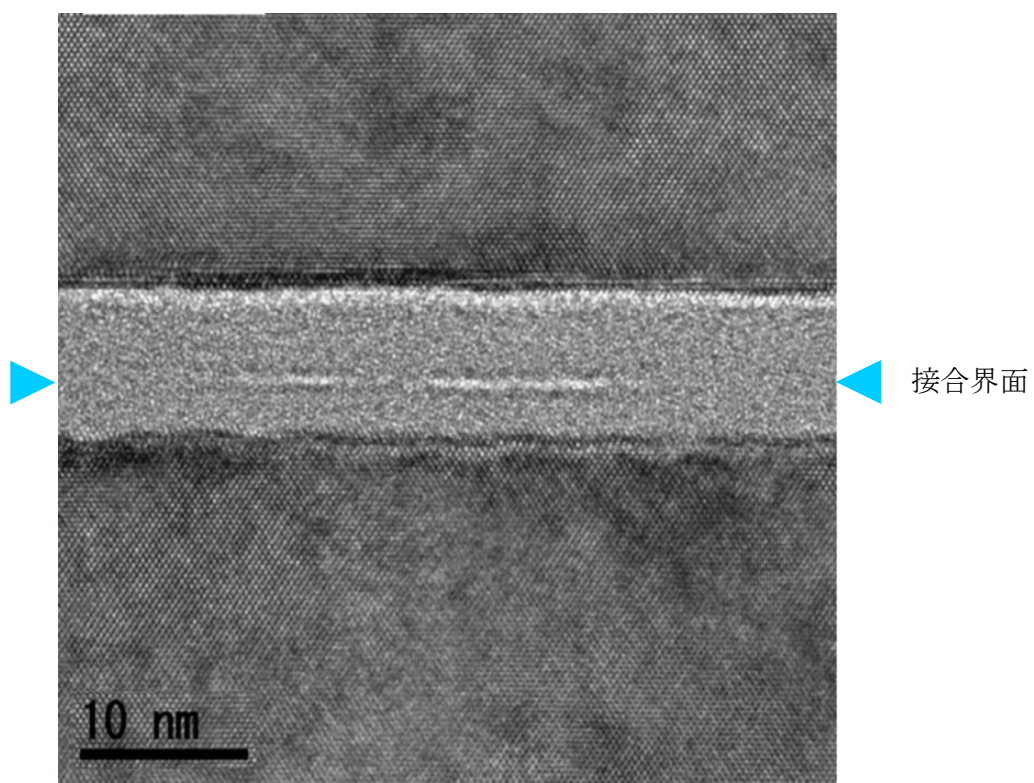
図 2.37 に示す各測定位置における EDS 分析結果を表 2.18 に示す。この界面非晶質層においてもほとんど金属成分の存在は確認されなかった。接合界面と考えられるライン状部（分析位置：013）において O が検出されており、図 2.26 (2) に示す試料の接合仮面における O 量よりも多い。この試料における接合強度は $1.5\text{J}/\text{m}^2$ 程度と良好な結果が得られているが、標準条件における強度と比べると低い。図 2.36 (2) で見られる接合界面の状態差は接合前に付着した残留ガス量の差に起因している可能性があり、おそらくこの接合界面状態差が接合特性に影響していると考えられる。また、非晶質層と Si 結晶状態の上側境界において明るい薄層が確認できる。分析位置 014 における O 量が多く検出されており、上側ウェハ表面は初期状態のまま接合されるため、この明るい層は自然酸化膜と思われる。この結果は、接合面が SiO_2 面であってもこの非晶質 Si 層を接合中間材として用いることで接合が可能であることを示唆するものである。

以上より、極薄 Si 層を接合中間材として用いた Si/Si 接合によりその可能性を検討した結果、標準プロセス時と比べて低いものの表面エネルギー値 $1.5\text{J}/\text{m}^2$ 程度と良好な接

合特性が得られた。そのため、この極薄 Si 層を接合中間材として用いる接合プロセスはハイブリッド接合技術に必要となる絶縁材料間の接合に十分に適用可能と考えられる。



(1) 低倍 TEM 像



(2) 高分解能 TEM 像

図 2.36 下方照射により接合した Si/Si 接合界面における TEM 観察像

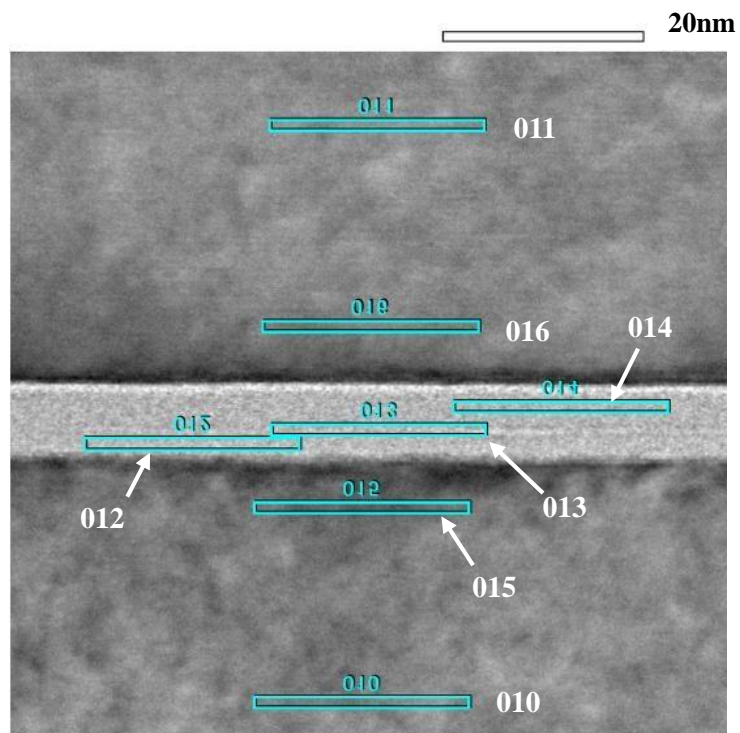


図 2.37 EDS による分析位置

表 2.18 EDS による各測定位置における元素分析結果

(atom%)

	Position No.	C	O	Al	Si	Ar	Cr	Fe	Ni	Au	total
下側ウェハのみ活性化 接合	010	0.1	0.6	0.1	99.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	100.0
	011	0.3	0.6	0.0	98.8	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	100.0
	012	0.4	2.2	0.0	95.5	1.5	0.0	0.1	0.0	0.2	100.0
	013	1.0	4.3	0.1	93.2	0.8	0.0	0.1	0.0	0.3	100.0
	014	0.9	15.9	0.1	81.8	0.8	0.1	0.1	0.0	0.3	100.0
	015	0.3	0.6	0.0	98.8	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	100.0
	016	0.1	0.5	0.0	99.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	100.0

2.5 まとめ

以上、ここで得られた結果をまとめる。

- (1) 接合表面の粗さによる接合特性への影響を検討するため、ドライエッチングプロセスにより Si ウェハ表面の粗さを制御した試料を作製し、常温接合を行った。その接合試料における接合強度を引張強度により評価した結果、表面粗さ $Ra=0.8 \sim 1\text{nm}$ を境に接合特性が大きく変化することを確認した。
- (2) パーティクルなどの異物による接合特性への影響を検討するため、Si ウェハ表面に微細な凸パターンを高さ及び間隔を変えて微細加工技術を用いて加工し、常温接合を行った。接合状態を IR 顕微鏡により観察した結果、凸パターン高さ 100nm でパターン間隔 60 μm の場合接合不良となり、高さ 400nm では間隔 100 μm までが、また 600nm では 200 μm までのパターン間隔において接合不良が発生することがわかった。
- (3) また、同一表面にステップ状の段差形状も加工し、その接合状態を同様に IR 顕微鏡観察した結果、ステップエッジ部から低側に向かって未接合領域が発生し、その幅は段差高さに対して 1000 倍程度となることが確認できた。
- (4) 結合エネルギー論に基づく接合達成条件に表面プロファイルを適用する独自モデルを用いて表面状態に対する接合特性への影響に関して理論検討の結果、実験値と比較的良く一致することが確認でき、およその特性予測が可能であることを示せた。
- (5) イオンガン及び FAB ガンを用いて表面活性化により接合した各 Si/Si₂O₃ 接合界面に関して透過型電子顕微鏡を用いて微細構造解析を行った。その結果、両方法ともそれぞれのビームエネルギーに応じた厚みを持つ Si 非晶質層の存在が確認できた。

- (6) エネルギー分散型 X 線分析法により各接合界面近傍における元素分析を行った結果、イオンガンによる表面活性化の場合で非晶質層内に金属成分の存在が認められたが、FAB ガンの場合は金属成分の存在は認められなかった。
- (7) この Si 非晶質層を接合中間材として用いる接合プロセスを検討した結果、表面エネルギー値 1.5J/m^2 と良好な接合特性が得られ、絶縁材料間接合への適用可能性を確認できた。

参考文献

- 1) T. Abe, and J. H. Matlock, "Wafer bonding technique for silicon-on-insulator technology", *Solid State Technol.*, (Nov, 1990) 39.
- 2) V. H. C. Watt, M. Moinpour, R. W. Bower, and R. Sundararaman, "Atomic force microscopy: A key to direct bonding technology", *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 14, pp. 96-98 (1995)
- 3) K. Ljungberg, Y. Bucklund, A. Sooderberg, M. Bergh, M. O. Andersson, and S. Bengtsson, "The effects of HF cleaning prior to silicon wafer bonding", *J. Electrochem. Sci.*, Vol. 142, pp. 1297-1303 (1995)
- 4) 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. Sci.*) 126.
- 5) Q.-Y. Tong, E. Schmidt, and U. Gosele, "Semiconductor wafer bonding: recent developments", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 37, pp. 101-127 (1994)
- 6) 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", *機械技術研究所報告*第 189 号, (2000)
- 7) R. M. Feenstra, and G. S. Oehrlein, "Surface morphology of oxidized and ion-etched silicon by scanning tunneling microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 47, pp. 97-99 (1985)
- 8) T. D. Bestwick, M. E. Wetland, and R. B. Leane, "Scanning tunneling microscopy of ion etched silicon", *Vacuum*, Vol. 38, pp. 823-826 (1988)
- 9) 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.*, Vol. 78, pp. 3559-3565 (1995)
- 10) 菅野卓雄編著, "半導体プラズマプロセス技術", (昭和 60 年, 産業図書)
- 11) W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J. B. McKitterick, "Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator", *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, No. 15, pp. 4943-4950 (1988)
- 12) D. Conrad, K. Scheerschmidt, and U. Gösele, "Molecular dynamic simulations of silicon wafer bonding", *Appl. Phys.*, A 62, pp. 7-12 (1996).

- 13) 電気学会 電気学会大学講座：「電子・イオンビーム工学」, pp. 185-225, オーム社 (1995)
- 14) 石井昌彦・広瀬美治・佐藤敏一・大脇健史・多賀康訓：「イオン照射により形成される Si 非晶質層の XPS その場観察」, 豊田中央研究所 R&D レビュー, Vol. 32, No. 3, pp. 53-60 (1997)
- 15) Veeco 社グリッドレスイオンソース Mark II カタログ
- 16) T. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda, and T. Suga, “Transmission Electron Microscope Observation of Si/Si Interface Bonded at Room Temperature by Ar Beam Surface Activation”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 1589-1594 (1999)
- 17) S. Lang, J. Utsumi, T. Ludewig, and C. Drabe, “Room temperature bonding for vacuum applications: climatic and long time tests”, Microsystem Technologies, Vol. 19, Issue 5, pp. 681-687 (2013)
- 18) 三菱重工業株式会社「常温ウェーハ接合装置 BOND MEISTER」カタログ

第3章 常温接合法による Cu/Cu 接合

3.1 概要

本研究の主目的は、常温接合法を用いたハイブリッド接合技術の確立を目指したプロセス開発にある。前章では、ハイブリッド接合技術には必須要素技術ではあるが、常温接合法では直接接合が困難な絶縁材料間接合に向けて極薄 Si 層の接合中間材としての適用性に関する検討を行い、その可能性を確認した。

ハイブリッド接合には、配線材料となる金属間の接合がもう 1 つの必要要素となる。常温接合法を用いた金属材料の接合に関しては、これまでに Au, Al や Cu などが検討されている^{1~3)}。前章では Si 接合における表面状態による影響を検討した。当然のことながら、金属材料においても表面状態が接合特性に大きく影響する。バルク Al とサファイアの接合において Al の表面状態と接合特性の関係が検討されており⁴⁾、Cu 膜を用いた接合も行われている^{2,3)}。さらに、CMP (chemical mechanical polishing) により平坦化した Cu 膜において接合荷重と接合面積との関係が議論されている^{4~6)}。実際の配線パターン表面は接合に適した状態が確保されていることは難しく、良好な接合状態を得る上で平坦化加工は有効な技術となる。しかしながら、金属材料の場合、接合荷重により表面の微小凹凸が塑性変形し接触面積の増大効果も期待できる⁷⁾。そのため、接合特性の向上には、表面粗さに対する接合荷重の影響を把握することは重要と考えられる。また、金属材料間の接合においては通常熱処理を用いた拡散接合法が用いられるが、その処理温度は接合母材融点 T_m に対して $0.5 \sim 0.8T_m$ が必要となる。現在配線材料として主流となっている Cu の融点 $T_m \sim 1080^\circ\text{C}$ であるため、この拡散接合では高温プロセスとなりデバイスへのダメージが問題となると考えられる。島津らは真空中でスパッタ成膜した Ti 膜や Pt 膜に関して室温で接合の検討を行っている⁸⁾。常温接合法では、高真空下接合表面に存在する自然酸化膜などの接合阻害要因を除去する。そのため、常温接合法と熱処理を組み合わせることで接合特性のさらなる向上が期待できるが、これまで報告事例は無い。

ここでは、高導電性、高耐エレクトロマイグレーション性のため配線材料として主流となっている Cu 材料に関して、常温接合法を用いた場合の Cu 表面粗さと接合荷重に

よる接合特性への影響を検討する。さらに、これまで検討事例の無い常温接合法と熱処理を組み合わせた場合の接合特性への影響に関しても検討する。

また、ここで検討する金属間接合は配線材料への適用を目的としている。そのため、接合による電気特性への影響を検討する必要があり、接合界面の状態を十分に把握することが重要となる。そこで、接合界面の微細組織構造及び化学的な状態などの検討が重要課題となる。これまで、常温接合法を用いたバルク Al 同士、Cu 同士及び Cu 膜同士の接合において透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)による接合界面の観察が行われている^{2,3,9)}。また、それら金属の酸化状態などの分析も行われているが、活性化前後における表面に関する状態分析にとどまってお^り^{2,12)}、接合界面における酸化状態などは明らかにされていない。そこで、ここでは常温接合法を用いて接合した Cu 膜間の接合界面に関して TEM による観察を行い、エネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS)、電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS)を用いて界面近傍における元素及び状態分析及び X 線吸収微細構造解析(X-ray Absorption Fine Structure : XAFS)による表面活性化前後の Cu 電子状態分析を検討する。また、Cu/Cu 接合間の電気特性に関する評価も検討する。

3.2 Cu 表面粗さと接合荷重による接合特性への影響

ここでは、Si ウェハ上に表面粗さを調整して Cu 膜を成膜した試料を用いて表面粗さ接合荷重による接合強度への影響を検討した。

3.2.1 試料の作製

接合試験に用いた一方の試料は、熱酸化膜付 $\phi 4$ インチ Si ウェハ上に表 2.11 に示すプロセスと同様の手順により図 3.1 に示すようなメサ形状 ($7 \times 7 \text{mm}^2$, 高さ約 $20 \mu\text{m}$) を異方性エッチングにより形成した。その後、再度熱酸化したウェハ表面上に電子ビーム蒸着装置に用いて Ti を成膜後、Cu を連続成膜し、メサパターン部を中心に $10 \times 10 \text{mm}^2$ 程度のチップに切り出した。使用した EB 蒸着装置を図 3.2 に示す。他方の試料は同様の膜を成膜した熱酸化膜付 $\phi 4$ インチ Si ウェハを用いた。膜構造は図 3.3 に示すとおりであり、Ti 膜はコンタクトメタル層、熱酸化膜はバリヤー層となる。熱酸化膜及び Ti 膜の膜厚はそれぞれ 300nm 及び 15nm である。

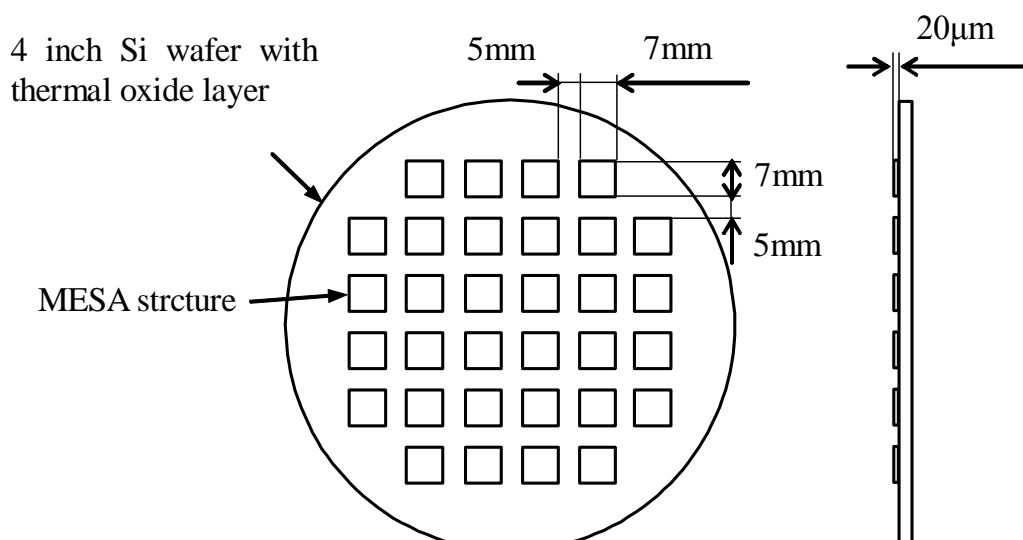


図 3.1 メサ構造付 Si ウェハ



図 3.2 EB 蒸着装置

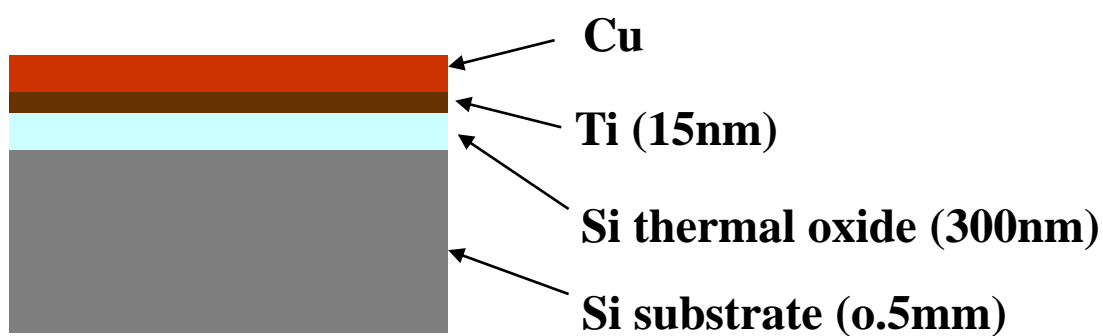


図3.3 試料断面構造

3.2.2 Cu 膜厚による表面粗さの調整

ここで接合試験に使用した常温接合装置は、前章と同様に図 2.2 に示すイオンガンを用いた接合装置である。主な仕様を表 3.1 に示す。まず、Ar イオンビームエッチングによる Cu 膜表面粗さの変化を評価した。イオンガン動作条件であるビーム電圧及びビーム電流はそれぞれ 100V 及び 3.0A であり、この条件下での Cu のエッチング速度は 0.5nm/min.程度である。表面粗さは原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM、

Digital Instruments 社製 D3100S) を用いて評価した。エッチング時間に対する表面粗さの変化を図 3.4 に示す。5min.照射時若干粗さが小さくなり、照射時間が比較的短い範囲では粗さの劣化が見られなかった³⁾。その後、時間と共に粗さは大きくなるが、その変化量は小さく照射時間による調整では接合特性への影響を評価する上で十分な変化量は得るのは難しい。そこで、今回 Cu 膜の膜厚による表面の粗さの調整を試みた。同成膜条件下、成膜時間のみを変化させて膜厚を制御した。各膜厚に対する表面粗さの測定結果を図 3.5 に示す。また、主な測定結果における AFM 像を表 3.2 に示す。図 3.5 及び表 3.2 より膜厚の増加とともに表面粗さの劣化が確認でき、膜厚を 1 μ m 程度まで変化させることにより表面粗さを数 nm Ra 程度の範囲まで調整可能となる。今回得られた膜厚による表面粗さが変化する結果に関しては、既成膜と蒸着原子の吸着や蒸着原子同士の凝集などの現象理解が必要になると考えられる。多くの蒸着膜は、蒸着源から発した蒸着原子が基板に到達して安定核を形成し成長を続け、その後核同士の合体により連続膜となる様式に属すると言われている¹¹⁾。スパッタ法に関しては成膜時間に従い表面粗さが増大する報告¹²⁾が見られるが、蒸着法とスパッタ法では膜成長過程における核密度の違いなどがあるため¹²⁾、今回の成膜法による膜に関して、その膜構造・膜質などの分析により膜厚と表面状態との関係把握を検討する必要がある。また、厚さによる膜の機械的な特性への影響が考えられるが、金属薄膜における力学的特性に関して検討されており、Ag や Al 膜において数十 nm 程度の膜厚まではバルクと同じヤング率を持つことが報告されている^{13,14)}。ここでは、膜厚 100nm 以上の Cu 膜に関して検討しているため、膜種は異なるが、各表面粗さの膜における機械的特性はバルクと同等とみなすことができると思われる。

表 3.1 イオンガンを用いた常温接合装置仕様

Set wafer	1 set
Wafer diameter	100 mm
Operation	Full -manual
Alignment accuracy	$\pm 2 \mu\text{m}$
Surface activation	Ion gun
Press unit	Max. Press force 20 kN
Alignment	By IR transparent Image
Degree of vacuum	$< 1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$

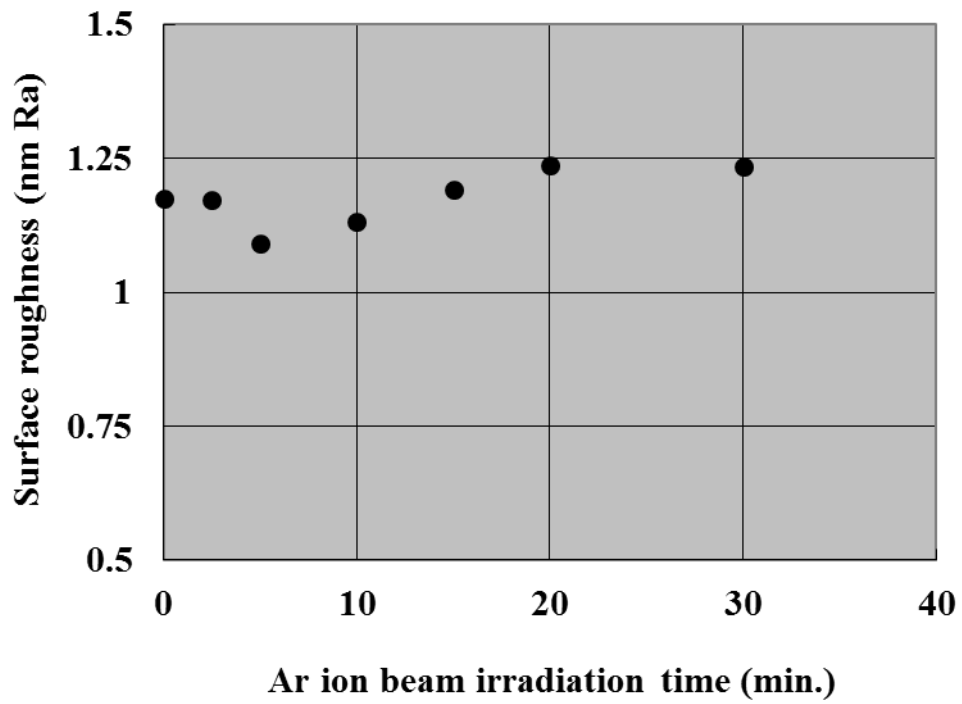


図 3.4 Ar イオンビーム照射時間に対する表面粗さ

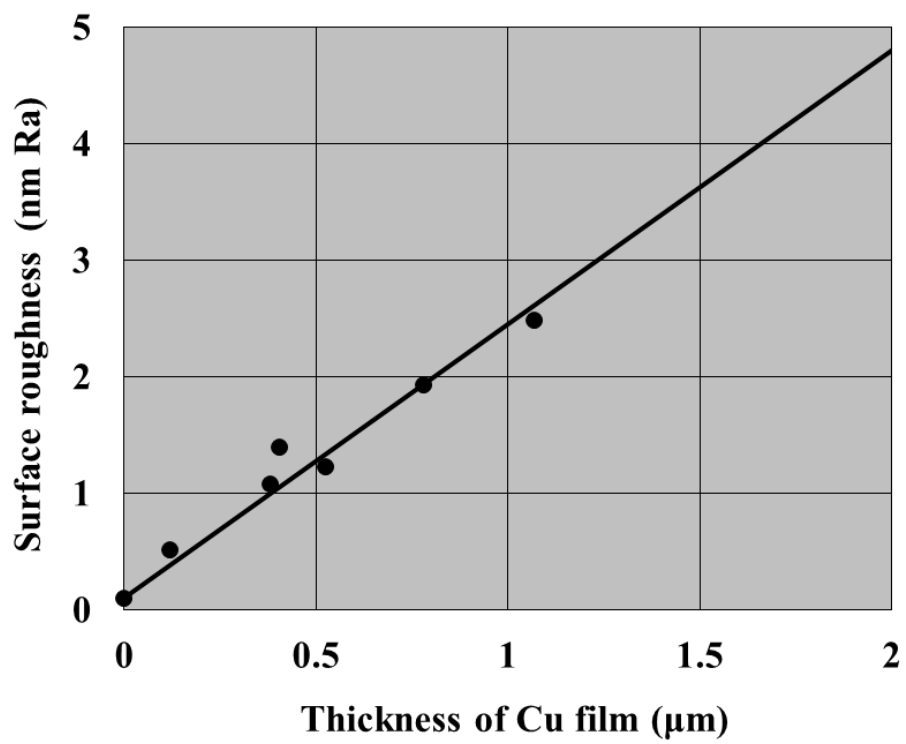


図3.5 Cu膜厚に対する表面粗さ

表 3.2 膜厚に対する表面粗さ評価結果

Thickness of Cu film (μm)	AFM image	Surface roughness (nm Ra)
0.12		0.517
0.38		1.078
0.53		1.228
1.07		2.49

3.2.3 X線光電子分光法による自然酸化膜厚さの評価

化学的に不活性な Au を除いて、通常金属材料の表面は自然酸化膜で覆われている。常温接合法では、この表面自然酸化膜を除去することにより活性化するため、強固な接合を得るには自然酸化膜を十分に除去する必要がある。そこで、活性化に必要なエッチング量を決定するため、成膜した Cu 膜表面の自然酸化膜厚さを X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) を用いて測定した。その結果を図 3.6 に示す。深さ約 6nm で O1s は存在率が数%になり、それ以上の深さでは Cu2p の存在率が 98%以上となっていることが確認できた。

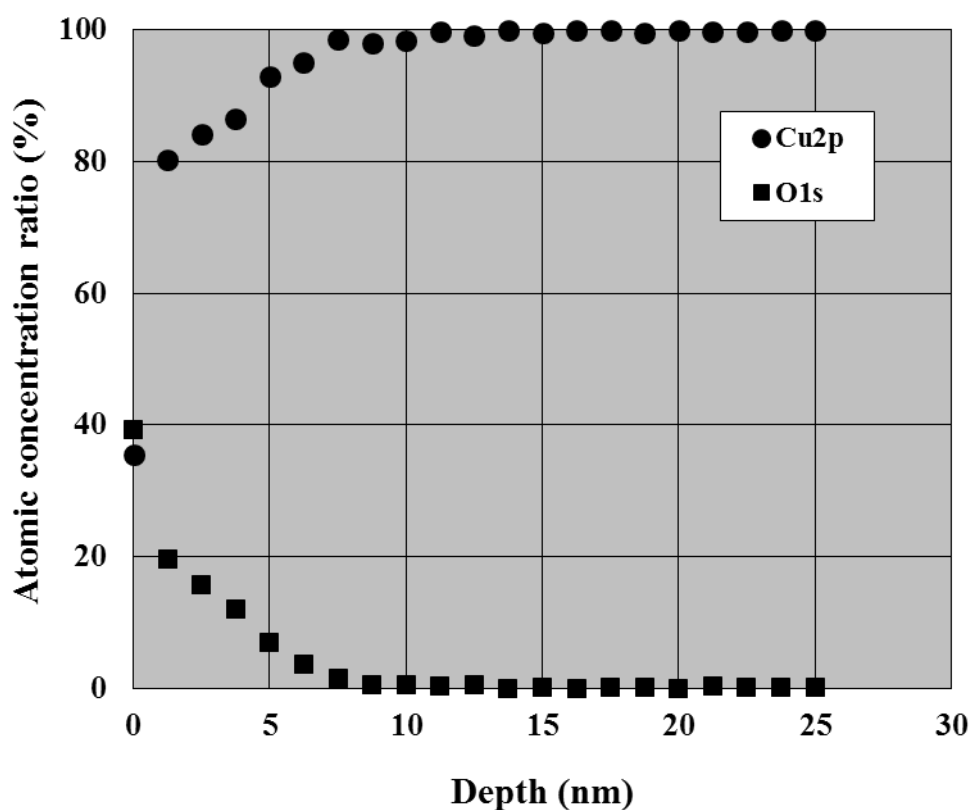


図3.6 XPSによるCu膜自然酸化膜厚評価結果

3.2.4 接合試験

図 3.6 に示す XPS による Cu 自然酸化膜厚さ評価結果から表面活性化に必要なエッチング量は 6nm 以上と考えられる。前述の Cu エッチング速度に基づき、また図 3.4 に示すビーム照射による表面粗さの劣化を考慮して、ビーム照射時間は 15min. とした。

接合試料は、図 3.1 に示す Cu 膜付メサパターン外枠を $10 \times 10 \text{mm}^2$ 程度に切り出したチップ 4 個を所定の間隔で配置して、同膜厚で成膜した $\phi 4$ インチウェハ 1 枚に一括接合した。そのため、4 チップ合計の全接合面積は 196mm^2 となり、装置の最大印加荷重が 20kN であるため、最大荷重時の圧力は約 100MPa となる。接合荷重に関しては、全接合面に対する圧力値で 100MPa 以上となる場合、試料破壊や装置にダメージが発生する可能性があるため、10、50 及び 100MPa の 3 条件とした。主な接合条件を表 3.3 に示す。接合試験に用いた Cu 膜厚は表 3.4 に示す 3 種類である。

接合した試料は、それぞれのチップに沿ってウェハ側を $15 \times 15 \text{mm}^2$ 程度に分割した後、図 2.7 に示す引張試験用治具である金属製ブロックに接着剤を用いて固定し、引張試験により接合強度を評価した。

表 3.3 主な接合条件

Ion beam	Ar
background vacuum pressure	about 8×10^{-6} Pa
anode voltage	100 V
anode current	3.0 A
irradiation time	15min.
load at bonding	10, 50, 100MPa

表 3.4 接合試料の Cu 膜厚及び表面粗さ

thickness of Cu film (μm)	surface roughness (nm Ra)
0.13	0.406
0.52	1.322
1.18	2.874

3.2.5 試験結果










各試料における接合強度の試験結果を表 3.5 に示す。また、接合荷重をパラメータとしたときの表面粗さに対する引張強度を図 3.7 に示す。

表面粗さが 0.4nm Ra の試料では最低接合荷重 10MPa でも接合強度 15MPa が得られたが、表面粗さ 1.3nm Ra 及び 2.9nm Ra の両試料では接合荷重 10MPa 時ほとんど接合を確認できなかった。しかしながら、接合荷重 50MPa においては両試料とも接合強度 15MPa 以上が得られ、強度向上が確認できた。これは、両試料表面状態の場合、最低荷重では十分な接触面積が得られなかった可能性が考えられる。さらに、接合荷重を上げて 100MPa とした場合、3 試料とも 50MPa 時と比べて強度が低下する傾向が確認された。この結果は引張試験後の各試料の破断状況で説明される。主な試料における引張試験後の破断状態を図 3.8 に示す。表面粗さ 0.4nm Ra の試料では、接合荷重 10MPa 及び 50MPa において接合強度 15MPa 程度が得られているが、接合界面で剝離し圧接痕や接合痕は確認できていない。しかしながら圧接荷重 100MPa では、メサエッジ部付近に沿ってウェハ側チップの一部が破断している。また、表面粗さ 1.3nm Ra の試料において荷重 100MPa 時、ウェハ側チップ表面にメサエッジ状の圧接痕が確認できている。表面粗さ 2.8nm Ra の試料においても荷重 50MPa 時では接合痕等は見られないが、荷重 100MPa 時同様に圧接痕が確認されている。これらから接合荷重 100MPa 時においては、荷重印加により試料が変形してメサエッジ部において応力集中したため、エッジ部分を中心とした接触やエッジ近傍での応力が母材である Si の破壊強度に達してクラックが発生、などの可能性が考えられ、そのため接合強度が低下したと推測される。

今回のような表面凹凸を有する金属材料に関して荷重印加時の塑性変形による接触面積への影響を検討してみる。図 3.9 に示すような二次元表面形状のモデルにおいて、峰同士が接触して密着が始まると仮定した場合、その初期密着率 S_0 は次式で表わされる⁷⁾。

$$S_0 = \frac{P}{(1 + \beta_0)\sigma_Y} \quad (3.1)$$

表 3.5 接合試験結果

Surface roughness (nm Ra)	Bonding pressure (MPa)	Tensile strength (MPa)	Fracture mode	
0.406	10	15.00		Bonding interface
	50	14.70		
	100	8.43		
1.322	10	0.50		Bonding interface
	50	22.00		Bulk
	100	17.00		Bonding interface
2.874	10	0.50		Bonding interface
	50	17.00		
	100	12.00		

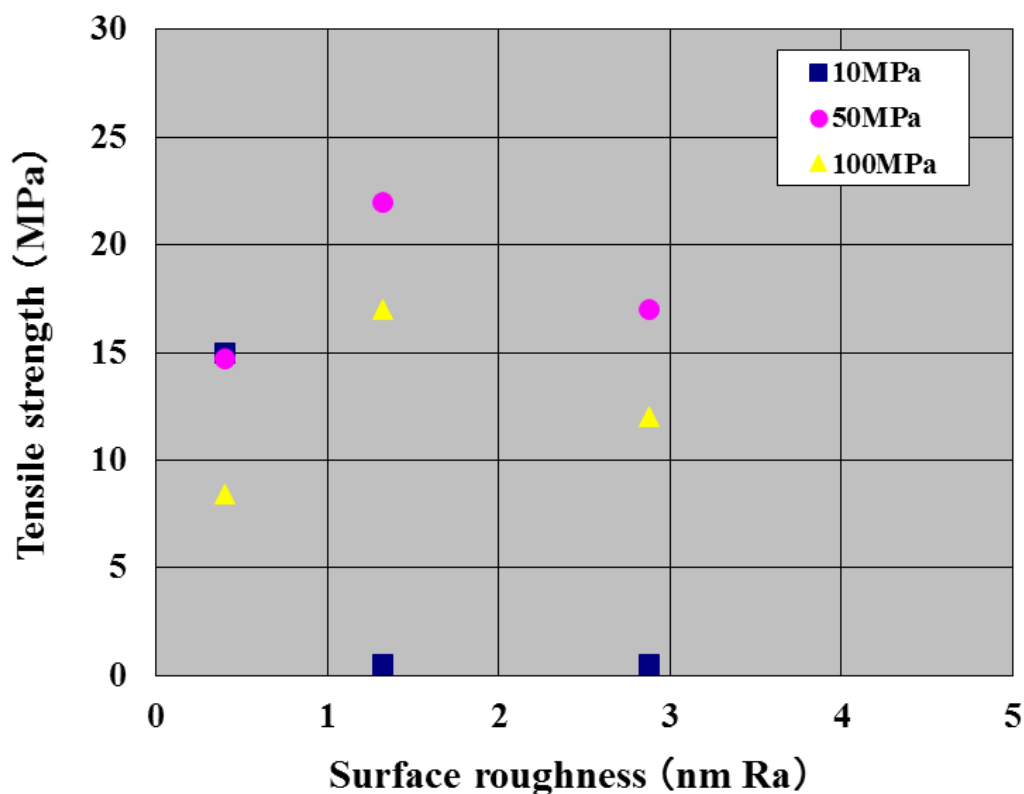


図3.7 表面粗さに対する接合強度

ここで、 P は接合圧力、 σ_y は降伏応力であり、 β_0 は図 3.9 に示すとおりである。図 3.9 において、 $2L_{00}$ 及び h_{00} はそれぞれ初期空隙間距離及び初期凹凸高さである。接合試験に用いた試料と同程度の表面粗さにおける表面プロファイルから凹凸の主波長及び平均振幅を求め、(3.1) 式を用いて算出した初期密着率を図 3.10 に示す。密着率は荷重増加に従い増加しているが、各表面粗さにおける主波長/平均振幅比に大差がないため、粗さにかかわらずほぼ同じ結果となっている。しかしながら、この結果より低荷重時は塑性変形による接触領域の拡大は望めないが、荷重の増加により密着率が上昇し接触面積が増大することで接合特性の向上が期待できると考えられる。ただし、接合界面で剝離し接合痕等を確認できない試料においても接合強度 10MPa 程度得られていることを考慮すると、単に塑性変形による密着機構の検討だけでなく、接合界面における微視的な評価が必要と思われる。また、今回膜厚による力学的特性は同等としたが、膜構造や膜質による変形機構への影響についても検討する必要があると考えられる。

接合荷重 100MPa 時パターンエッジ部における応力集中が確認されたが、このことは、実際の配線パターン等へ本接合法を適用する場合、凸形状となるようなパターンに関してはその表面プロファイルも考慮したパターン形成の検討が必要になることを示唆していると思われる。

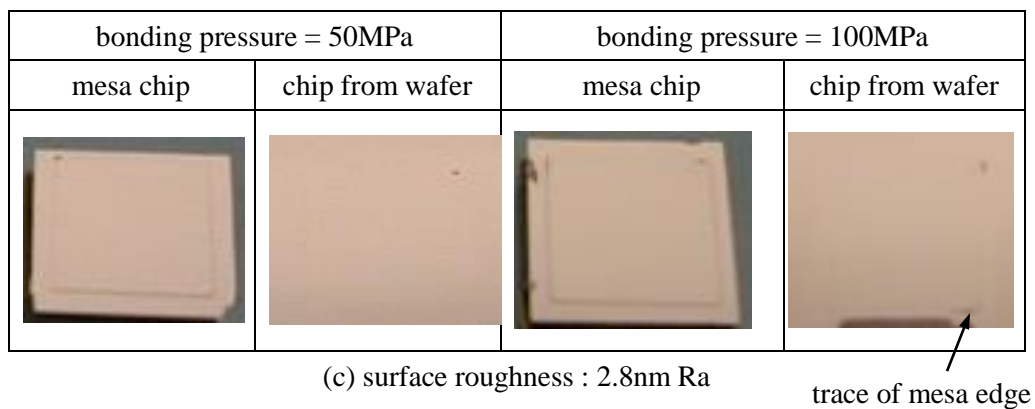
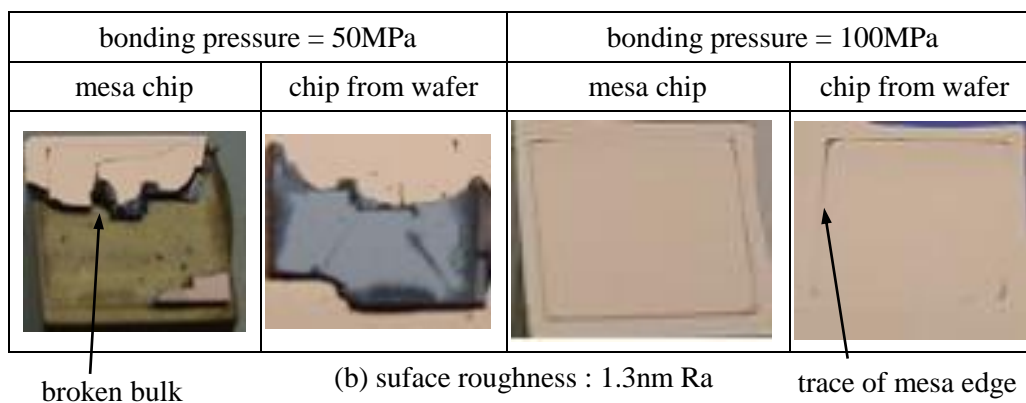
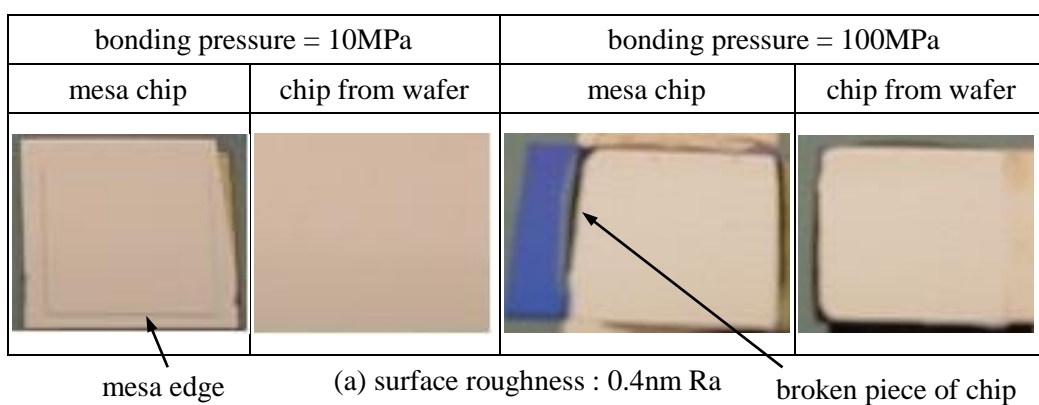


図3.8 各試料における破断状態

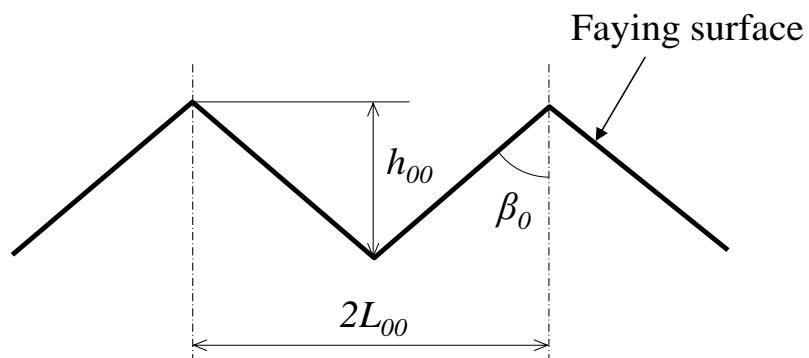


図3.9 表面凹凸形計算モデル

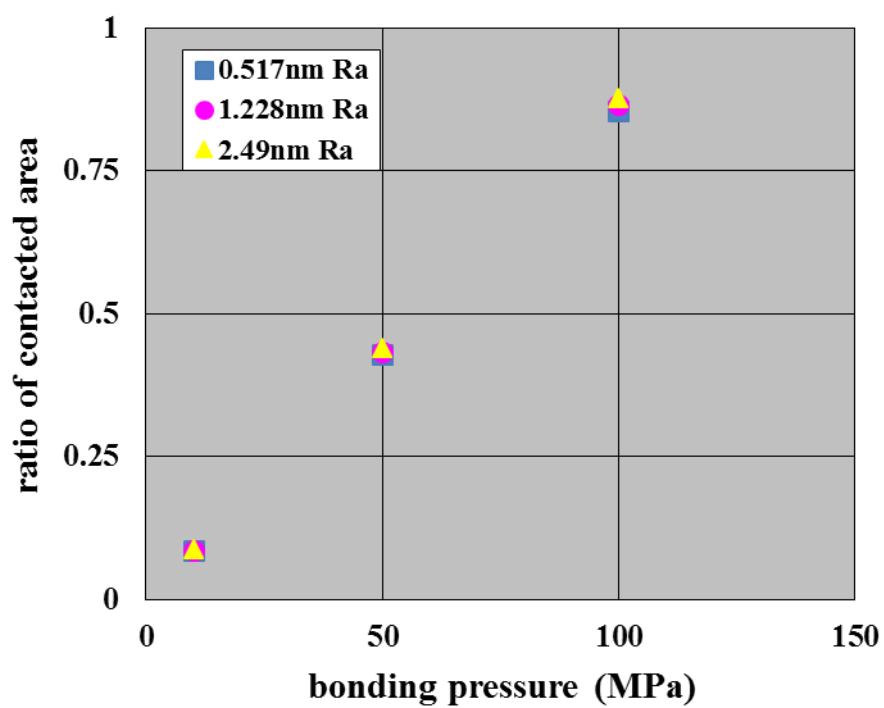


図3.10 接合荷重に対する密着率計算結果

3.3 Cu/Cu 接合における熱処理による接合特性への影響

金属材料同士の直接接合に一般的に用いられる拡散接合では、 $0.5\sim 0.8T_m$ (T_m : 接合母材融点) の処理温度が必要になると言われている。これまで拡散接合における表面形状による影響¹⁵⁾ や Ar イオンビーム照射による前処理の効果¹⁶⁾などが検討されている。それらの検討ではバルク材を対象としており、その表面凹凸の大きさも数 10nm から μm オーダとここで検討している表面形状より大きく処理温度も高い。ここでは、これまで報告例のない常温接合法と熱処理を組み合わせた場合における接合特性への影響に関して検討する。前節にて検討した表面粗さの異なる Cu/Cu 接合試料において熱処理による接合特性の影響に関して検討した。表 3.6 に示すように各デバイスの耐熱性を考慮して、処理温度は 200°C 以下としている。

表 3.6 各デバイスにおける耐熱温度

device	Resistant temperature ($^\circ\text{C}$)
Image sensor	~ 200
CMOS	~ 350

3.3.1 ポストアニール処理

前節にて Cu/Cu 接合において 3 種類の表面粗さによる接合特性への影響に関して検討した。前節にて各表面粗さ及び圧接荷重により接合したチップを大気下においてそれぞれ温度 50、100 及び 200°C 、保持 3 時間で熱処理し、その後の接合強度を引張試験により評価した。熱処理に用いた電気炉を図 3.11 に示す。

3.3.2 接合強度評価

引張試験は、熱処理した接合試料をこれまでと同様に図 2.7 に示す治具に固定して行った。各処理温度における接合強度測定結果を表 3.7 に示す。また、表面粗さをパラメータとした各接合荷重における処理温度に対する接合強度を図 3.12 に示す。

表面粗さ $Ra=0.406\text{nm}$ の試料に関しては、いずれの圧接荷重でも熱処理前の接合強度は 10MPa 前後と十分な強度が得られている。処理温度 50°C では、特に大きな変化は見



図 3.11 アニール処理に用いた電気炉

られない。しかしながら、圧接荷重 10MPa 時十分な強度が得られなかった表面粗さ $Ra=1.322$ 及び 2.874nm の試料においては、 50°C の熱処理でも接合強度が $5\sim 10\text{MPa}$ 程度と大きく改善されている。これは処理温度 50°C の低い温度でも接合界面において Cu 間において拡散が生じたためと考えられるが、この温度で熱拡散が発生することは考えづらい。しかしながら、島津らが真空中で成膜直後の金属膜同士における室温無加圧接合に関して検討⁸⁾しており、その接合界面において金属原子間の拡散を確認している。島津らによれば、結晶粒界における拡散定数は固体中に比べて $10\sim 20$ 桁大きく、粒径 nm オーダの微結晶粒間では室温でも原子レベルでの拡散が進行することにより接合が達成されているとしている¹⁷⁾。常温接合法においても自然酸化膜等の接合阻害要因を除去しているため、清浄化された面同士の接触となり、接合界面における拡散が同様に生じている可能性が考えられる。

処理温度が 100°C になると、 $Ra=0.406$ 及び 1.322nm において界面剥離でなく母材破壊や金属膜界面での剥離が発生する場合があります、処理温度 50°C の場合と様相が変わってきている。しかしこれらの場合も低荷重の接合では界面剥離していることを考ええると、接合時の界面における密着性が影響している可能性が考えられる。母材破壊や金属膜界

面で剥離している試料の接合界面においては、Cu 間の拡散が十分進行していると思われるが、表面粗さが最も大きい $Ra=2.874\text{nm}$ の試料に関してはその粗さにより密着度が低く熱拡散が不十分のため強度向上が確認できなかったと考えられる。

さらに処理温度 200°C になると、 $Ra=0.406\text{nm}$ 試料において、未処理時と比較して大きく強度の向上は見られないが、いずれの圧接荷重の場合も母材破壊が発生しており、熱拡散がさらに進行し界面間におけるボイドの消失など接合状態の改善が進んでいるものと思われる。他の2種類のより大きい粗さを持つ試料に関しては、低圧接荷重時では界面剥離となっているが高荷重時は母材破壊が発生している。これは高荷重印加により表面の凸部が変形し密着性が向上したことでCu 間の熱拡散が進み易くなったためと思われるが、逆に言えば密着性が高い状態でないと 200°C 以下の低温域での熱拡散は期待できないことになる。

以上、各表面粗さに対するアニール効果に関する検討結果を表 3.8 にまとめる。


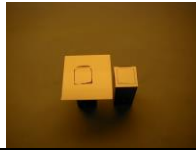



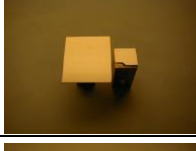

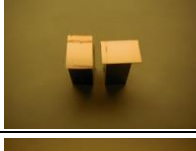
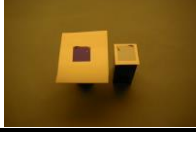
さて、通常、拡散接合により Cu 同士を接合する場合、 500°C 前後の処理温度が必要となる。その接合過程は図 3.13 に示すとおりである¹⁸⁾。接合初期段階では接合面の酸化被膜が凝集し、空隙内面及び密着部に介在物を形成する。接合の進行に伴いさらに凝集が進むとともに Cu 内部への酸素の拡散により介在物量は減少し、酸化被膜が消失し Cu 同士の接合が達成される。温度 500°C における Cu の自己拡散係数は、振動数項 $D_0=0.78\text{cm}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー $Q=211\text{kJ}/\text{mol}$ ²¹⁾ を用いて、アレニウスの式 (3.2) より $4.3\times 10^{-15}\text{cm}^2/\text{s}$ となり、 200°C におけるその 10^9 倍と非常に大きい。








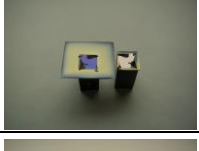

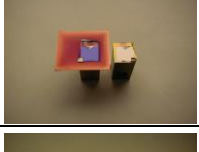

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.2)$$

そのため、今回のような 200°C 以下の低温による熱処理では十分な拡散が進行しないため、良好な接合特性を得るのは難しいと考えられる。しかしながら、前述のとおり接合界面や結晶粒界における拡散係数は固体中のそれと比べて $10\sim 20$ 桁大きくなると言わ

れている¹⁷⁾。そのため、酸化膜やコンタミ層などの拡散を妨げる要因がない状態であれば、低温でも十分な拡散効果が得られる可能性が考えられる。また、Wang らによる拡散接合における表面凹凸形状による検討結果から凹凸の高さ/周期比が小さいほど低温処理時の接合強度が増大することが報告されている¹⁵⁾。表 3.9 に今回検討した各表面粗さにおける凹凸の平均高さ及び主周期を示す。このことから表面粗さが小さい表面がより拡散効果が得られることになる。

表 3.7 アニール処理による接合強度測定結果

表面粗さ Ra (nm)	アニール処理		荷重 (MPa)	引張強度 (MPa)	破断状態		
	温度 (°C)	時間 (h)					
0.406	50	3	10	12.25		界面	
			50	13.00		一部母材破壊	
			100	11.50		一部母材破壊	
1.322		3	10	5.00		界面	
			50	15.68		界面	
			100	14.00		界面	
2.874		3	50	7.00		界面	
0.406			100	3	10	12.15	
		50			16.50		コンタクト層剥離

			100	20.00		一部母材破壊
1.322		3	10	5.80		界面
			50	19.90		母材破壊
			100	16.60		コンタクト層剥離
2.874		3	10	9.07		界面
			50	8.00		界面
			100	14.70		界面
0.406	200	3	10	23.00		母材破壊
			50	16.00		母材破壊
			100	14.00		母材破壊
1.322		3	10	6.50		界面


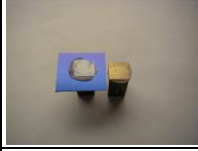


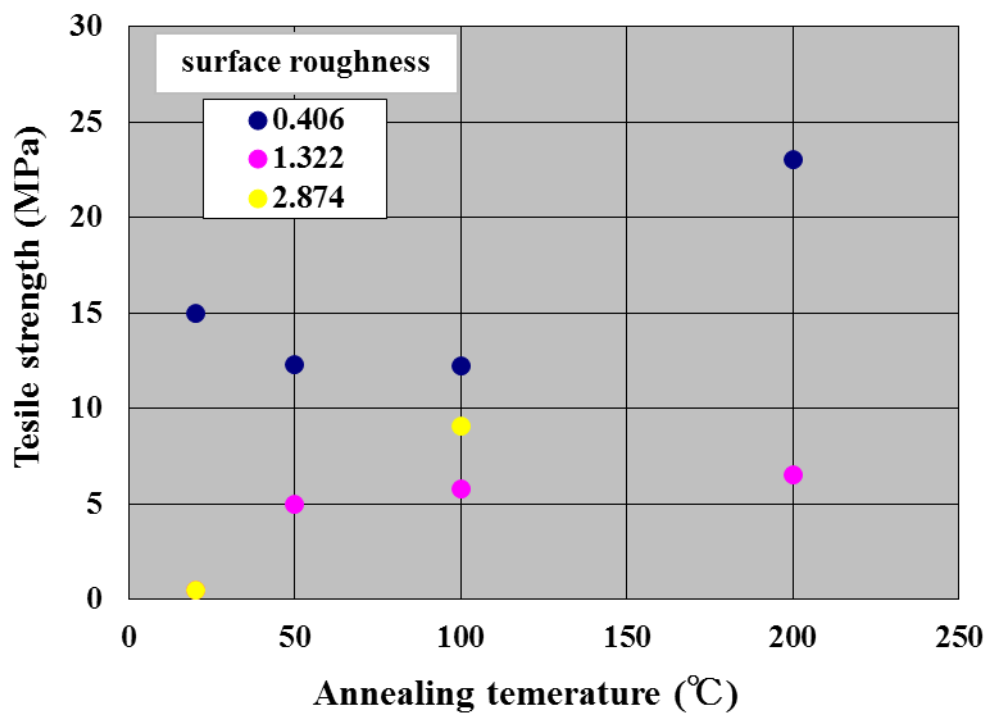
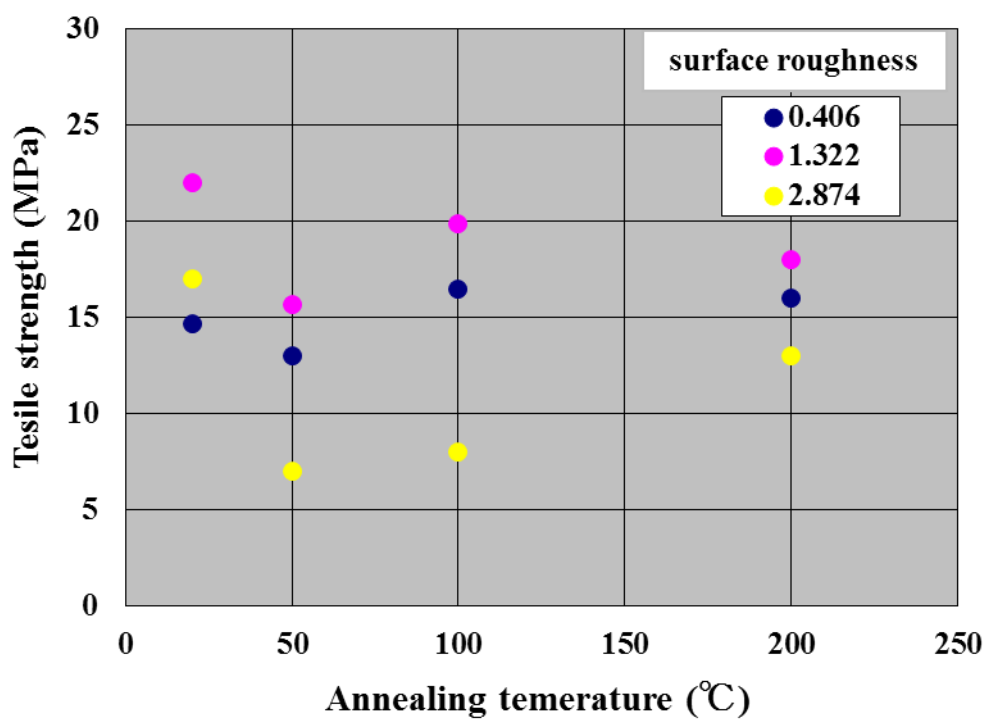
2.874		3	50	18.00		母材破壊
			100	19.60		接着面剥離
		3	50	13.00		界面
			100	17.00		母材破壊

表 3.8 アニール処理による検討結果

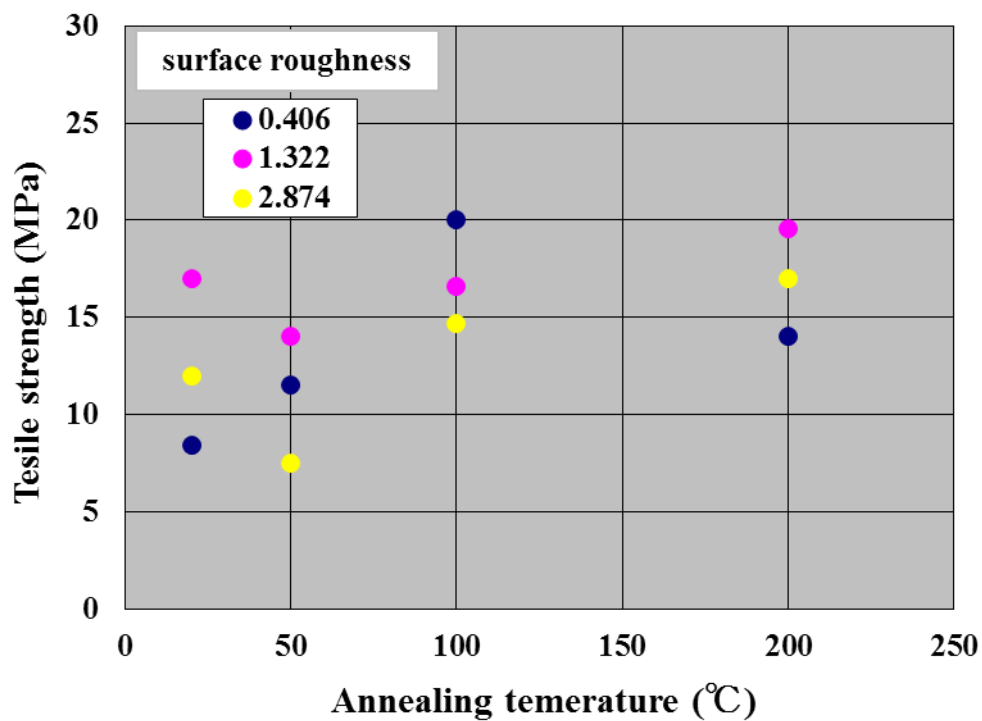
表面粗さ Ra (nm)	必要荷重	必要処理温度	検討結果
0.406	小	中	熱処理無でも十分な接合強度が得られるため、熱処理により大幅な強度向上は確認できなかったが、拡散効果による接合状態の改善は見られた。
1.322	中	中	十分な強度が得られなかった低圧接荷重時の試料に関して、低温処理でも強度向上が確認できた。しかしながら、十分な強度を得るには高い荷重が必要であり、また熱処理による効果は高荷重印加品に関して有効であった。
2.874	高	高	十分な強度を得るためには高い圧接荷重が必要となり、熱処理による効果は低温では見られず、高荷重印可後の高温処理時のみであった。



(1) 压接荷重 10MPa



(2) 压接荷重 50MPa



(3) 圧接荷重 100MPa

図 3.12 アニール処理による接合強度

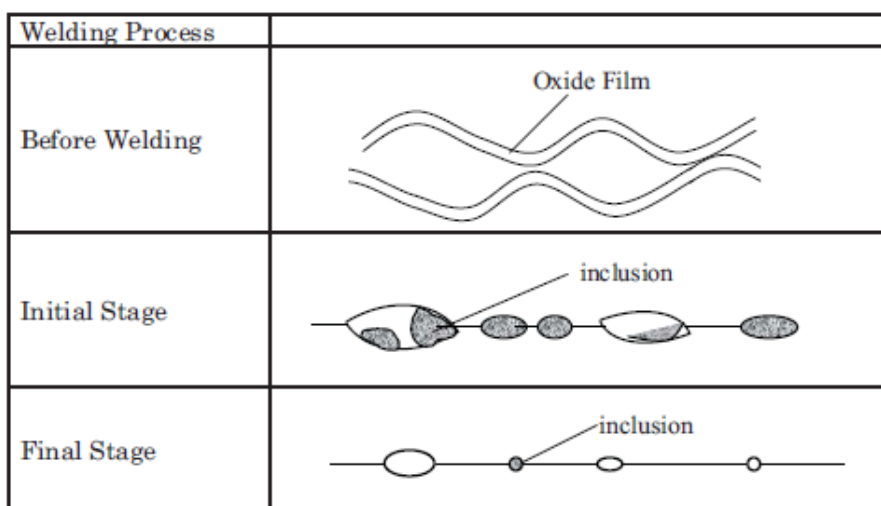


図 3.13 拡散接合における接合過程¹⁸⁾

表 3.9 各表面粗さにおける凹凸平均高さ及び主周期

Surface roughness (nm Ra)	Average height (nm)	Main wavelength (nm)
0.517	1.11	70
1.228	2.17	70
2.49	4.84	100

3.4 Cu/Cu 接合界面の特性評価

SAB 法は、高真空下、Ar 高速原子ビームなどにより表面に存在する自然酸化膜やコンタミを物理的に除去し活性化した表面同士を接触させることにより接合を達成する。そのため、良好な接合特性を得るにはこれら自然酸化膜などを十分に除去することが必要であり、金属配線同士の接続では残留酸化層は電気特性に影響する可能性が考えられる。これまで、SAB 法を用いたバルク Al 同士、Cu 同士及び Cu 膜同士の接合において透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)による接合界面の観察が行われている^{2,3,9)}。また、それら金属の酸化状態などの分析も行われているが、活性化前後における表面に関する状態分析となっている^{2,10)}。そこで、本研究では、SAB 法を用いて接合した Cu 膜間の接合界面に関して TEM による観察を行い、エネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS) 及び電子エネルギー損失分光法(Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) を用いて界面近傍における元素及び状態分析を検討する。また、引張試験による接合強度及び Cu/Cu 接合間の電気特性に関する評価も検討する。

3.4.1 接合試験

3.4.1.1 接合試料

接合に使用した一方の試料は、φ8 インチ Si ウェハ表面に異方性エッチングによりメサ構造(7×7mm²、高さ約 20μm)を計 48 個形成し熱酸化した後、スパッタ法により Ti

及び Cu を連続成膜して作製した。膜構造は図 3.3 と同構造である。Cu 膜、Ti 膜及び酸化膜の厚さは、それぞれ 300nm、50nm 及び 300nm である。他方はブランクの $\phi 8$ インチ熱酸化膜付き Si ウェハ表面に同様の膜を成膜した。成膜後、Cu 表面は CMP(Chemical mechanical polish)により研磨処理した。処理前後の表面粗さを AFM により評価した。測定結果を図 3.14 に示す。走査エリアは $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ である。CMP 処理前後の表面における算術平均粗さ(Ra)値は、それぞれ約 1.18nm 及び 0.77nm であった。また、Cu 膜表面を十分な活性化状態にするには、膜表面に存在する自然酸化膜などの不活性な皮膜を除去する必要がある。そこで、ここでも 3.2 と同様に活性化条件を決定するために必要な Cu 表面の自然酸化膜厚さを XPS による深さ分析を行い測定した。その結果を図 3.15 に示す。深さ約 10nm で O1s は存在率が数%になり、それ以上の深さでは Cu2p の存在率が 98%以上となっていることが確認できた。そのため、表面活性化には Cu 膜表面を 10nm 以上エッチングすることが必要となると考えられる。

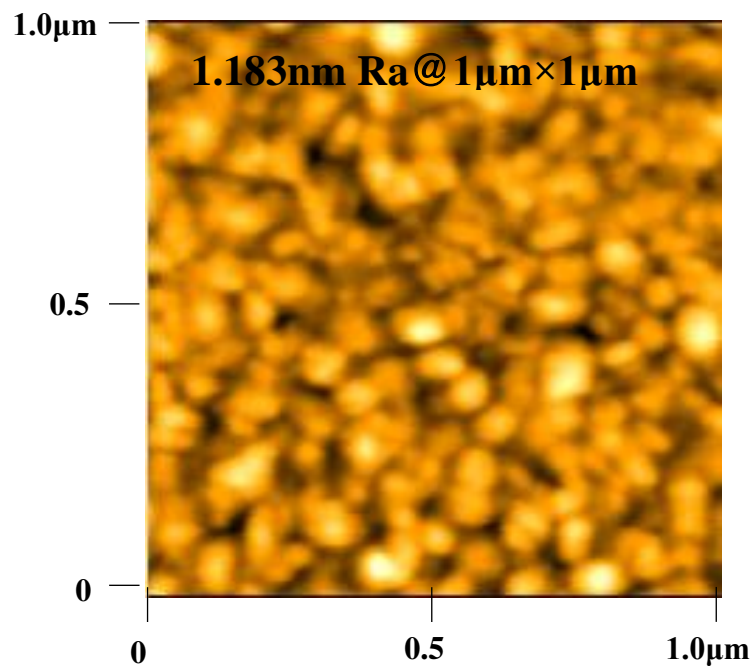
3.4.1.2 接合試験

ここで使用した接合装置は、図 2.22 に示す FAB ガンを用いたタイプである。FAB ガンタイプを用いたのは、2.4 で検討したように表面活性化時の金属付着による影響を避けるためである。主な接合条件を表 3.10 に示す。接合荷重は装置仕様最大の 100kN を印加した。このときの全接合面積に対する圧接荷重は約 40MPa 程度となる。表 3.10 に示す条件下での Cu エッチング速度は約 1.7nm/min.である。そこで、XPS による測定から得られた自然酸化膜を十分に除去するため、照射時間は 7min.とした。

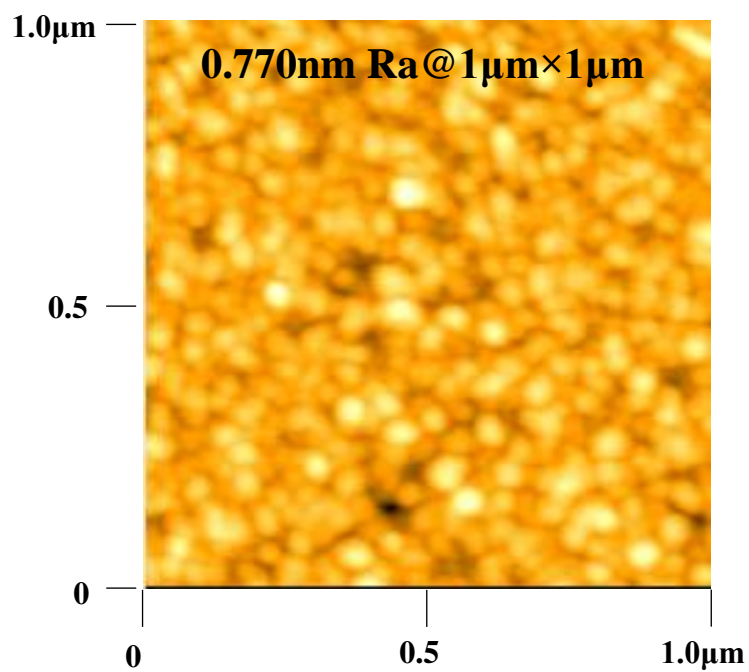
3.4.2 透過型電子顕微鏡による Cu/Cu 接合界面観察

接合した試料の接合部であるメサ構造部を切断して接合断面を露出した後、TEM により接合界面の観察を行った。界面の TEM 観察像を図 3.16 (1) に示す。接合界面の境界が認められるが、ボイドもなく均一に接合しているのがわかる。また、中間層も見られず Cu 表面同士は直接接合していると思われる。さらに、図 3.16 (2) に示すように接合界面における高分解能 TEM 観察像においてもマイクロボイドもなく、中間層の存在も認められなかった。図 3.14 (2) に示す AFM による表面粗さ評価結果を考慮すると、接合界面においてマイクロボイドなどが発生する可能性があるが、図 3.16 (2) に示す

とおり十分な密着状態が得られている。これは、接合荷重印加時の塑性変形による密着率の向上による可能性が考えられる⁷⁾。



(1) CMP 処理前



(2) CMP 処理後

図 3.14 CMP 処理前後における表面粗さ

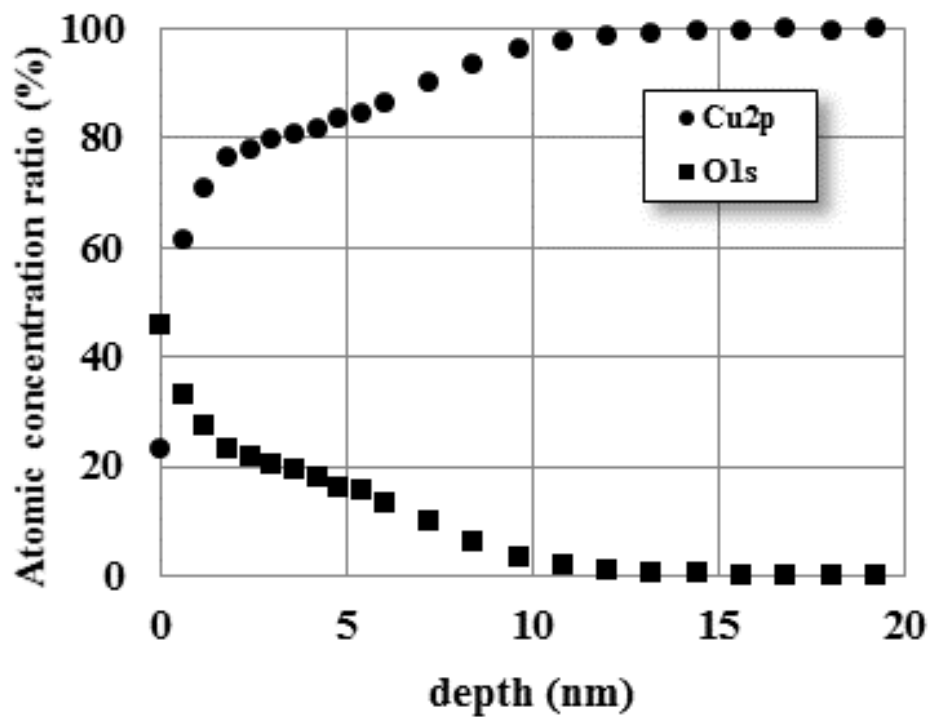


図 3.15 XPS による深さ分析

表 3.10 主な接合条件

source gas	Ar
background vacuum pressure	about 2×10^{-6} Pa
beam voltage	1.5 kV
beam current	100mA
irradiation time	7min.
load at bonding	10,000kgf

また、微結晶粒界における拡散係数は、結晶内のそれより桁違いに大きいため、接合がダイナミックに進行することが報告されている^{8,20)}。そのため、室温でも拡散による効果が期待でき、今回の接合界面間でも拡散現象が作用した可能性が考えられる。

さらに、この高分解能像では接合界面を横断するように連続した格子構造が確認されている。そのため、接合界面では Cu 原子同士が結合し合い金属結合が形成されていると考えられる。

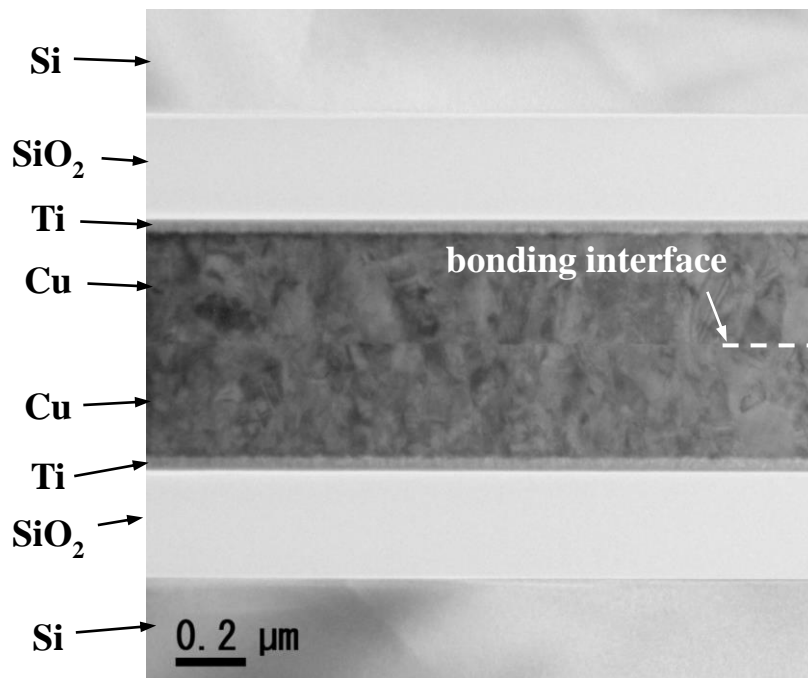
3.4.3 エネルギー分散型 X 線分析法による Cu/Cu 接合界面分析

EDS を用いて図 3.17 に示す接合界面近傍における測定位置における元素分析を行った。EDS は、電子線照射により発生した特性 X 線のエネルギーを分光測定する。特性 X 線エネルギーは、各元素固有のため全元素の分析が可能となる。各測定位置における分析結果を表 3.11 に示す。各測定位置における酸素量はわずかであり、表面活性化により Cu 膜表面の自然酸化膜を十分に除去できていることが確認できた。また、活性化用ガスとして用いている Ar も接合界面近傍においてほとんど存在していないことがわかる。

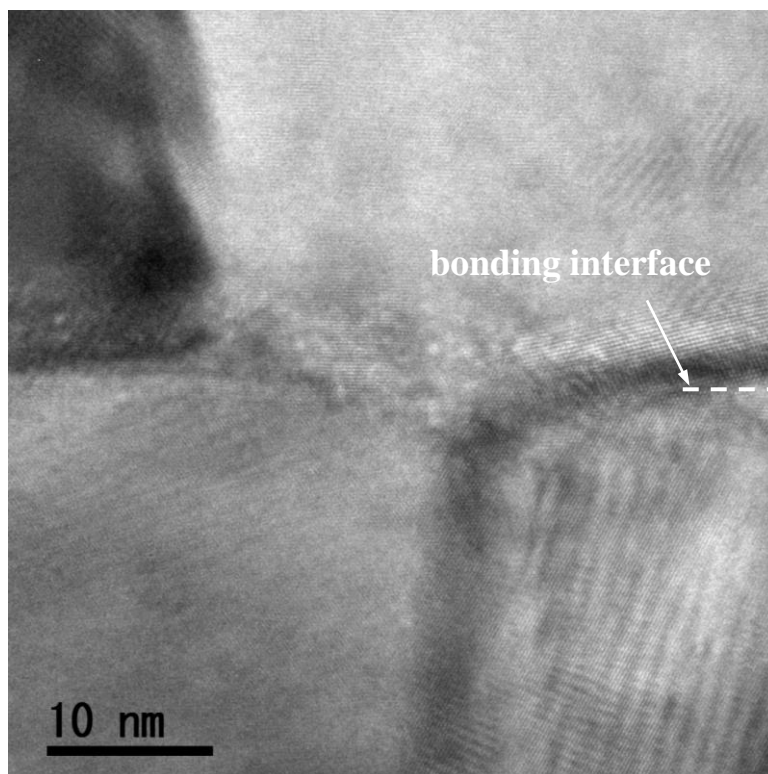
3.4.4 電子エネルギー損失分光法による Cu/Cu 接合界面分析

接合界面における Cu の酸化状態に関して電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いて測定した。EELS は、電子が薄片試料を通過する際に原子との相互作用により失うエネルギーを測定することにより元素分析・化学結合状態の分析が可能となる。測定は、図 3.18 に示すように接合界面およびその近傍の計 3 ヶ所で行った。各測定位置におけるエネルギー450~650eV 範囲の EELS スペクトルを図 3.19 に示す。CuO 及び Cu₂O における O-K 吸収端によるスペクトルではエネルギー値 530、531、532 及び 538eV 付近におけるピーク²²⁾が存在する。各位置において得られたスペクトルはバックグラウンドのみであり、それらのピークは確認されなかった。また、各測定位置における Cu-L 吸収端近傍の EELS スペクトルを図 3.20 に示す。各位置で得られたスペクトルは同様の形状であり、破線で示すバルク Cu のスペクトル²¹⁾とほぼ同等であることがわかる。また、CuO 及び Cu₂O では 930 及び 950eV 付近にピークを持つことが報告されているが²¹⁾、各測定位置で得られたスペクトルにはそれらのピークは見られなかった。

以上より、これら EELS による分析結果からも接合界面における Cu は、酸化状態ではなく、ピュアな Cu になっているものと思われる。



(1) Cu/Cu 接合界面における TEM 観察像



(2) Cu/Cu 接合界面における高分解能 TEM 観察像

図 3.16 TEM による Cu/Cu 接合界面観察結果

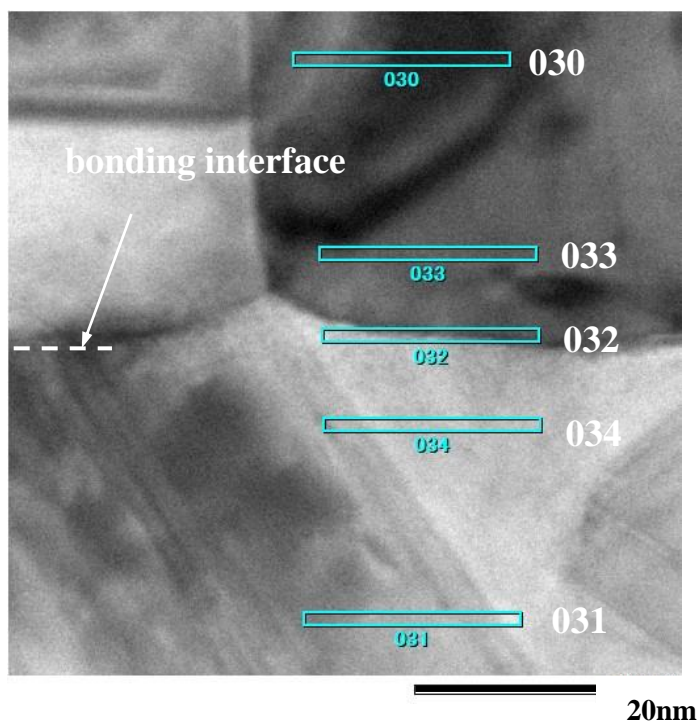


図 3.17 EDS における測定位置

表 3.11 EDS による接合界面分析結果

(atom%)

Position No.	C	O	Al	Si	Ar	Cr	Fe	Ni	Cu	total
030	4.1	0.7	0.0	1.3	0.0	0.1	0.6	0.1	93.0	100.0
031	4.0	0.5	0.0	1.4	0.0	0.1	0.6	0.0	93.3	100.0
032	4.1	1.3	0.0	1.5	0.5	0.1	0.6	0.1	91.7	100.0
033	3.9	0.8	0.1	1.5	0.1	0.1	0.7	0.1	92.9	100.0
034	3.6	1.1	0.0	1.5	0.1	0.0	0.6	0.4	93.1	100.0

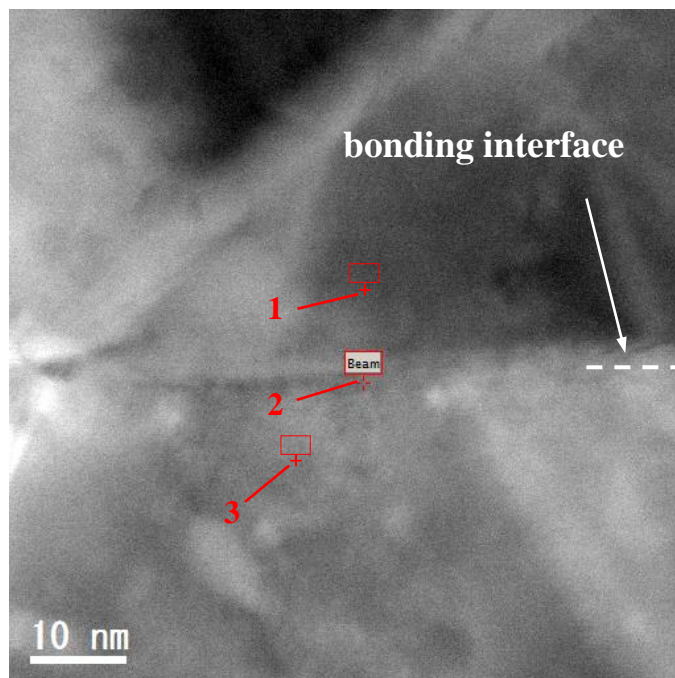


図 3.18 EELS における測定位置

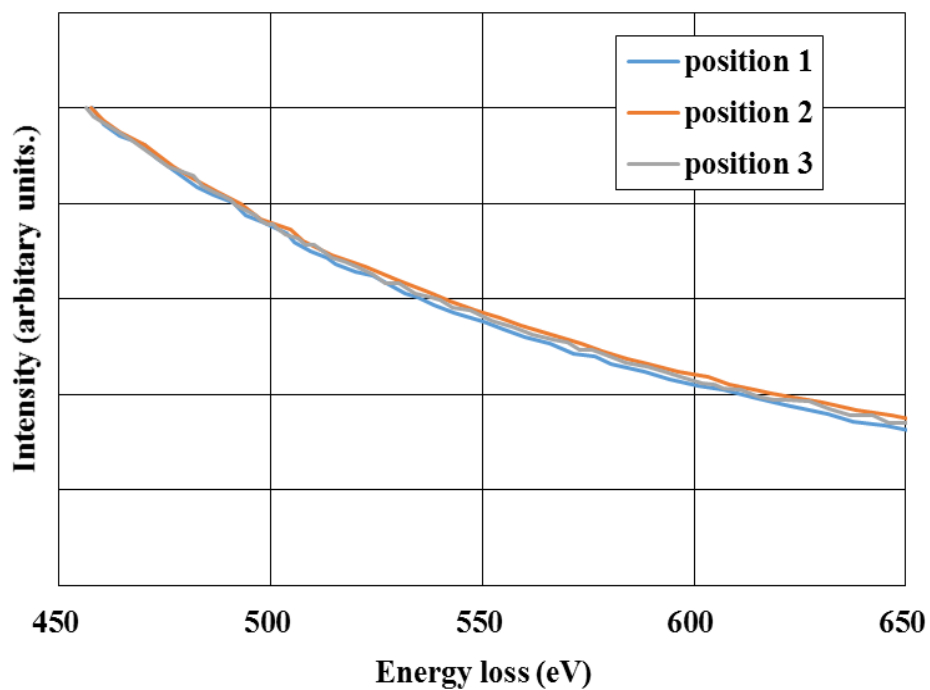


図 3.19 各測定位置におけるエネルギー450~650eV 間の EELS スペクトル

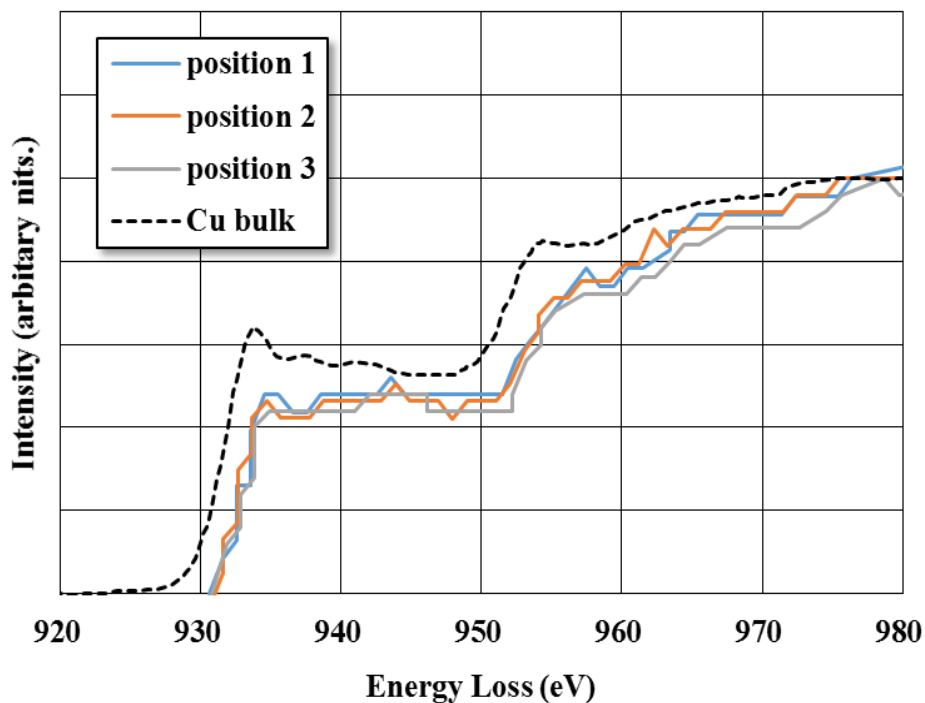


図 3.20 各測定位置におけるエネルギー920～980eV 間の EELS スペクトル

3.4.5 X線吸収微細構造解析による Cu 表面分析

XAFS を用いて表面活性化処理前後における Cu 電子状態の分析を行った。XAFS は、内殻による原子固有の X 線吸収スペクトルから電子状態などの情報が得られる。測定は、接合試験で用いた試料と同仕様の試料を Ar ビーム照射処理のみ行ったものと未処理品の 2 種類に関して行った。表面活性化処理条件は、表 3.10 に示すとおりである。各試料における Cu-K 吸収端における XAFS スペクトルを図 3.21 に示す。参照としてバルク Cu、CuO 及び Cu₂O のスペクトルも同図に示す。各試料におけるスペクトルには差は見られずバルク Cu のそれに近く、活性化処理の有無にかかわらずバルク Cu 状態と考えられる。

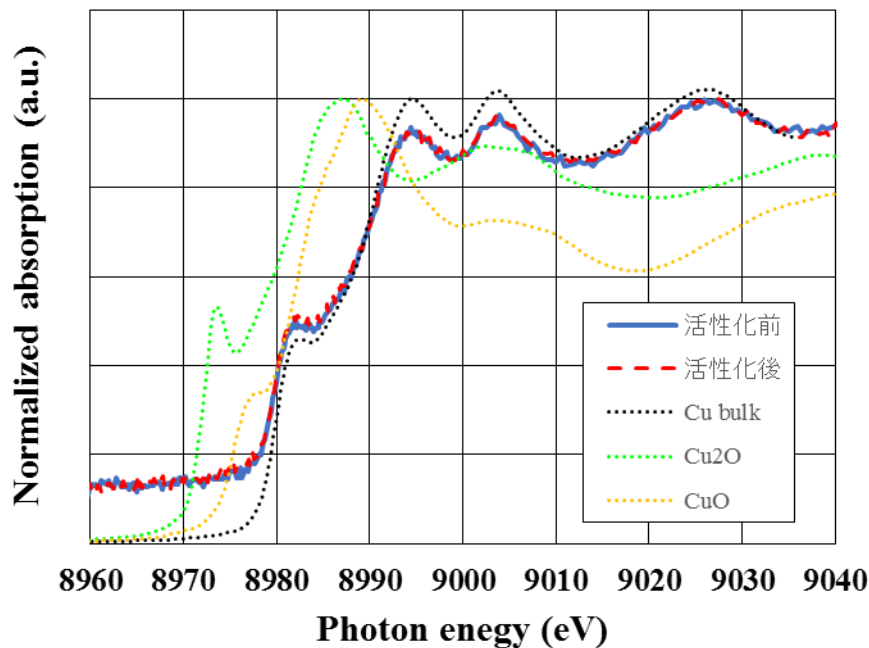


図 3.21 表面活性化有無による Cu-K 吸収端における XAFS スペクトル

3.4.6 接合強度及び接合界面における電気特性

接合強度は引張試験により評価した。測定に用いた試料は、図 3.22 に示すように $7 \times 7 \text{ mm}^2$ メサ形状部を中心として $23 \times 23 \text{ mm}^2$ 形状のチップとして接合したウェハから切り出し、図 2.7 に示すように引張試験治具にエポキシ系接着剤を用いて固定した。引張試験を行った結果を図 3.23 に示す。破断は、Cu/Cu 接合界面ではなく、熱酸化膜と Ti 膜の界面で発生しているのが確認できた。また、このときの引張強度は 8 MPa 以上が得られた。この結果から Cu/Cu 接合界面における接合強度は少なくとも 8 MPa 以上であると考えられる。

また、接合した試料における電気特性を評価した。図 3.23 に示す右側の試験片は、メサ構造側の熱酸化膜と Ti 膜の間で剥離しており、その膜構造は図 3.24 のようになっている。そこで、Cu 膜が転写された試験片を利用して Cu/Cu 接合間における電気伝導性を評価した。測定プローブを Ti 膜表面と Cu 膜表面にコンタクトさせ、Cu/Cu 間に対して縦方向となる IV 特性を測定した。測定は 4 端子法 (Keithley 社製 2400) を用いて行

った。測定結果を図 3.25 に示す。その結果、電流-電圧の間には直線的な関係が得られ、Cu/Cu 接合界面における電気特性は $20\text{m}\Omega$ 以下と低抵抗であることが確認できた。

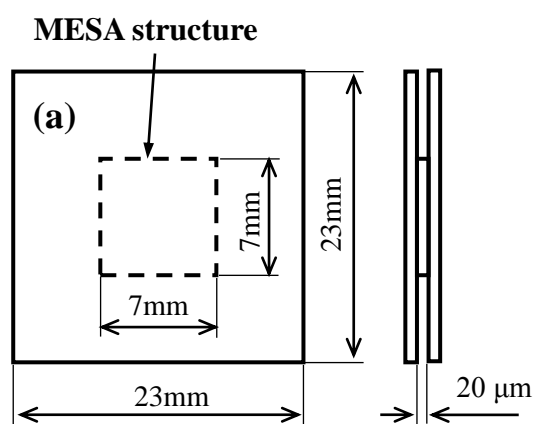


図 3.22 接合強度評価用試料

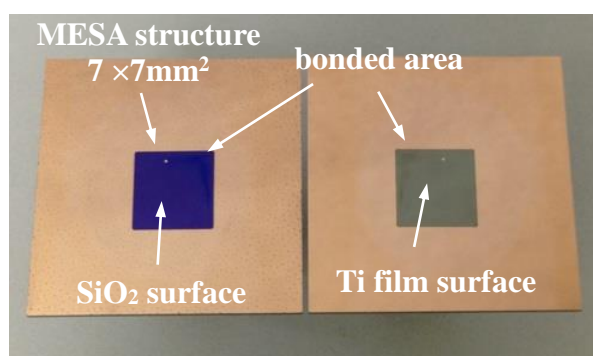


図 3.23 接合強度試験結果

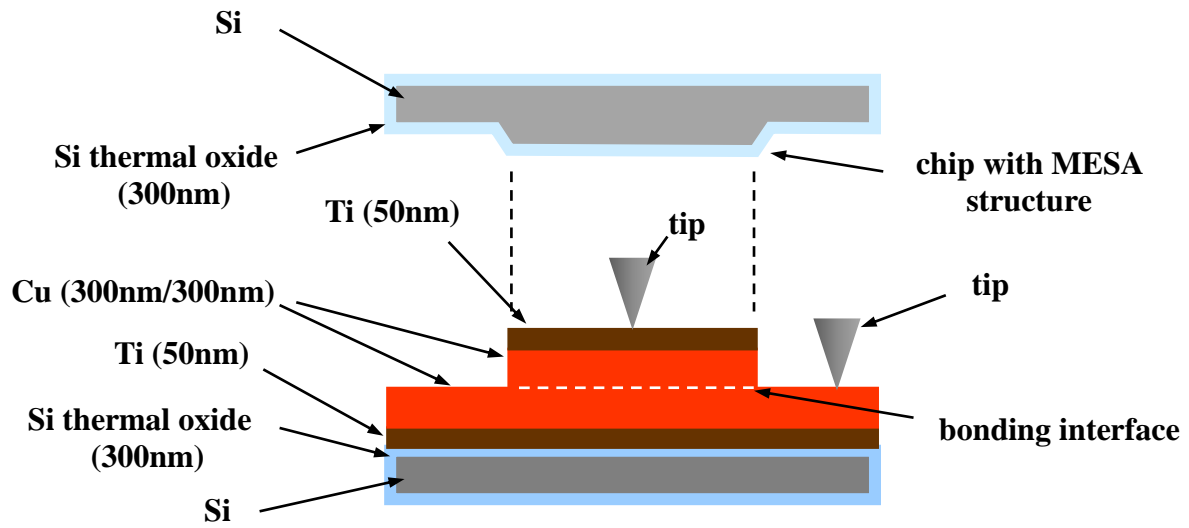


図 3.24 Cu/Cu 接合界面における電気特性評価

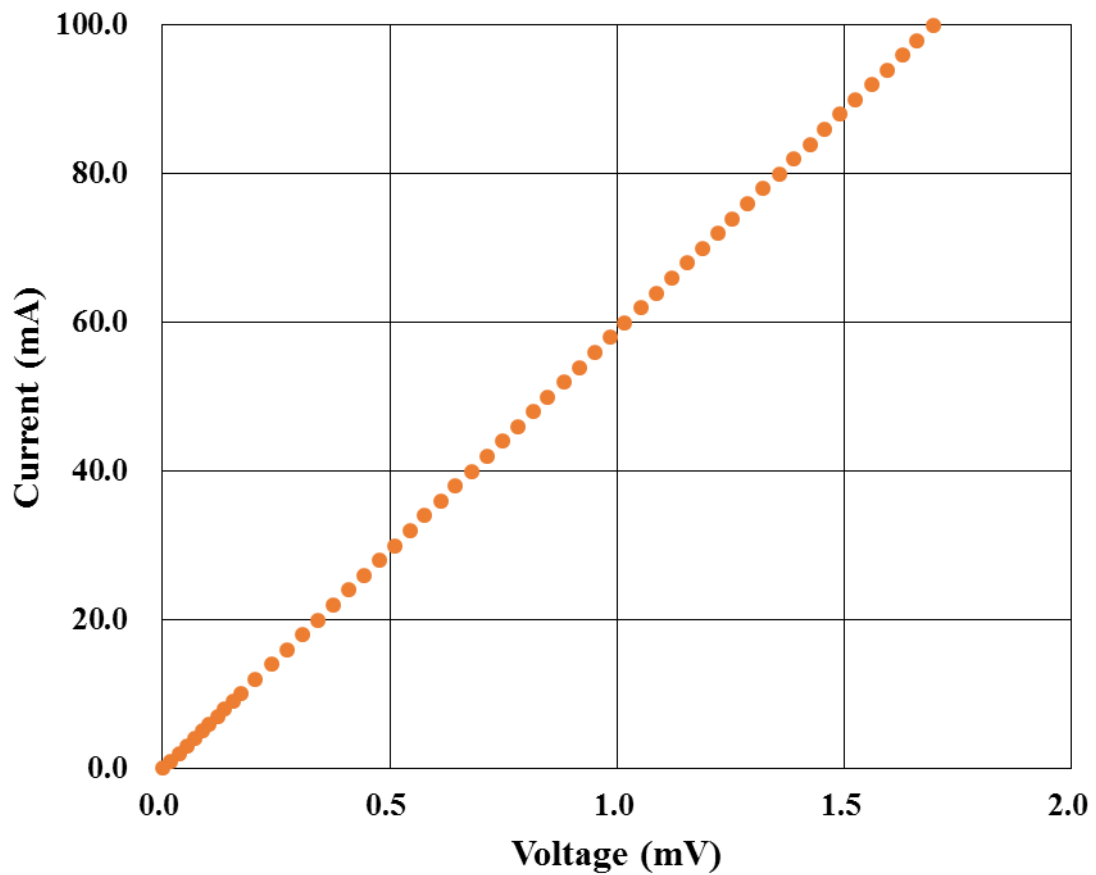


図 3.25 IV 特性測定結果

3.5 まとめ

以上、ここで得られた結果をまとめる。

- (1) 表面粗さを調整して Si ウェハ上に成膜した Cu 膜同士を接合した結果、表面粗さ $Ra < 1\text{nm}$ の場合圧接荷重 10MPa 時接合強度 10MPa 程度と十分な強度が得られた。しかしながら、 $Ra > 1\text{nm}$ の場合には、50MPa 以上の圧接荷重が必要であることを確認した。
- (2) $Ra < 1\text{nm}$ の場合では、熱処理前でも十分な強度が得られているため、処理後の接合強度は大きく変化しなかったが、Cu 間の拡散が進行し接合状態の改善は認められた。 $Ra > 1\text{nm}$ の場合においては、十分な強度が得られなかった低圧接荷重時の試料に関する低温処理後強度の向上が確認できた。この結果、常温接合法と熱処理を組み合わせることにより、拡散接合法における必要温度を低温化することが可能であることが確認でき、熱ダメージが問題となる適用先への展開が期待できる。
- (3) FAB を用いた表面活性化により常温接合した Cu/Cu 接合界面を高分解能透過型電子顕微鏡により観察した。その結果、ボイドや中間層の存在もなく、接合界面を横断するように連続した格子構造を観察することができ、金属結合が形成されている可能性が考えられる。
- (4) また、その界面近傍をエネルギー分散型 X 線分光法及び電子エネルギー損失分光法を用いて元素及び Cu 酸化状態分析を分析した。その結果、界面における酸素存在量はごくわずかであり、Cu 酸化物の存在も確認できなかった。これらの結果からも接合界面における Cu はピュアな Cu として存在していると考えられる。
- (5) X 線吸収微細構造解析による表面活性化処理前後の Cu 電子状態を分析した。その結果、処理有及び無ともに Cu はバルク Cu 状態であることが確認できた。

- (6) また、引張試験による接合強度評価においては、基板下地とコンタクトメタル層界面で剥離し、そのときの接合強度は約 8MPa であった。このことから、Cu/Cu 接合界面における実際の接合強度は 8MPa 以上であることが確認できた。
- (7) Cu/Cu 接合間における電気特性評価から直線的な IV 関係が得られ、Cu/Cu 接合界面における電気抵抗は 20mΩ 以下であることが確認できた。

以上より、表面活性化法による Cu/Cu 接合においては、3次元積層に必要な機械的・電气的特性を満足する接合状態を期待できることを示せた。

参考文献

- 1) 細田奈麻絵・須賀唯知：「固体間凝着現象から常温接合技術へ ―接合強度への表面粗さの影響―」, 溶接学会誌, Vol. 69, No. 2, pp. 54-57 (2000)
- 2) T. H. Kim, M. N. R. Howlader, T. Ito and T. Suga, “Room temperature Cu-Cu direct bonding using surface activated bonding method”, J. Vac. Sci. Technol., A21 (2), pp. 449-453 (2003)
- 3) T. H. Kim, M. M. R. Howlader, T. Itoh and T. Suga, “Low temperature direct Cu-Cu bonding with low energy ion activation method”, Proc., Int. Symp. on Electronic Materials and Packaging, 3rd IEEE, pp. 193-195 (2001)
- 4) A. Shigetou, T. Itoh, T. Suga, “Direct Bonding of CMP-Cu films by Surface Activated Bonding (SAB) Method”, J. Material Science, Vol. 40, pp. 3149-3154 (2005)
- 5) 伊藤寿浩・須賀唯知：「平坦化 CMP による Cu 表面の常温接合と次世代実装技術」, トライポロジ, Vol. 167, No. 1, pp. 24-26 (2001)
- 6) 重藤曉津・伊藤寿浩・須賀唯知：「CMP-Cu 薄膜の表面活性化常温直接接合における真空露出量の影響の評価」, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 9, No. 4, pp. 278 - 281 (2006)
- 7) 高橋康夫・青野真也・上谷力・井上勝敬・西口公之：「接合中の空隙間隔分布推定手法と密着過程予測モデルの試作 ―固相拡散接合予測支援システムに関する研究（第1報）―」, 溶接学会論文集, Vol. 14, No. 4, pp. 666-673 (1996)
- 8) 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(4), pp. 2125-2134 (1998)
- 9) T. Suga, K. Miyazawa, and H. Takagi, “TEM observation of the Al and Cu interfaces bonded at room temperature by means of the surface activation method”, J. Japan Inst. Metals, vol. 54, pp. 713-719, 1990.
- 10) A. Shigetou, T. Itoh, and T. Suga, “Effect of exposure to vacuum condition in room-temperature direct bonding of CMP-Cu thin films by surface activated bonding(SAB) method”, J. JIEP, Vol. 9, No. 4, pp. 278-281 (2006)
- 11) 日本学術振興会 薄膜第 131 委員会編：「薄膜ハンドブック」, pp. 64-85 オーム社 (2008)

- 12) 岩田伸・佐藤壽芳・谷泰弘・仙波卓弥・高橋満雄・奥野昇：「スパッタリングによる薄膜面生成過程の特性と加振による平坦化」, Dynamics and Design Conference 2001, 日本機械学会 (2001)
- 13) H. Mizubayashi, J. Matsuno and H. Tanimoto, "Young's Modulus of Silver Films", *Scripta Materialia*, Vol. 41, pp. 443-448 (1999)
- 14) 水林博・谷本久典：「電子材料としての金属超薄膜の力学的特性評価」, 平成9年度～11年度科学研究費補助金（基礎研究（B）（2））研究課題報告書, pp. 17-28 (2000)
- 15) A. Wang, O. Ohashi, and K. Ueno, "Effect of Surface Asperity on Diffusion Bonding", *Materials Transactions*, Vol. 47, No. 1, pp. 179-184 (2006)
- 16) O. Ohashi, and S. Meguro, "Effect of Argon Ion bombardment on Strength of Diffusion Bonded Joints of Cu and Ti", *Materials Transactions, JIM*, Vol. 38, No. 9, pp. 801-805 (1997)
- 17) 島津武仁, 魚本幸：“金属薄膜を用いた原子拡散接合の開発”, まてりあ, 第48巻, 第11号, pp. 521-527 (2010)
- 18) J. Utsumi, and Y. Ichiyangi, "Cu-Cu direct bonding achieved by surface method at room temperature", *AIP Conf. Proc.* 1585, pp. 102-107 (2014)
- 19) C. J. Smithells, and E. A. Brandes, *Metals Reference Book*, 5th ed. pp. 867-869 (Butterworths, London, 1976)
- 20) T. Shimatsu, and M. Uomoto, "Atomic diffusion bonding of wafers with thin nanocrystalline metal films", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. B 28, pp. 706-714 (2010)
- 21) R. D. Leapman, L. A. Grunes, and P. L. Fejes, "Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory", *Phys. Rev. B.*, vol. 26, pp. 614-635 (1982)
- 22) L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker, R. Hoffmann, and A. B. Kunz, "Oxygen *K* near-edge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d Transition-metal oxides", *Phys. Rev. B.*, vol. 25, pp. 7157-7173 (1982)

第4章 常温接合法を用いたハイブリッド接合技術

4.1 概要

3次元積層化の実現にはハイブリッド接合技術の確立が必須となるが、現状決め手となる接合手段は未だ整備されていない状況にある。常温接合法は熱処理を必要としない接合方法のため、積層化の際に問題となるデバイスダメージ、高精度位置合わせ、スループットなどにおける課題解決が可能であり、ハイブリッド接合には最有力な接合方法と考えられる¹⁻³⁾。しかしながら、常温接合法ではSiO₂やSiNなどに代表される絶縁材料を直接接合することは困難である⁴⁾。そこで、本研究では極薄非晶質Si層を接合中間層として用いた常温接合法によるハイブリッド接合技術の確立を目的とする。そのため、第2章では極薄非晶質Si層を用いたSi/Si接合を検討し、その有効性を確認できた。

また、第3章では常温接合法によるCu/Cu接合界面近傍の微視的な状態分析を検討し、これまでに報告例のないCuの酸化状態を明らかにし、接合界面の電気特性を検証した。

本章では、常温接合法では直接接合が困難なSiO₂間接合に対して今回独自に開発した接合中間材を用いた接合プロセスの適用性を検討する。ここでは接合中間材として前記極薄非晶質Si層を利用する。また、ハイブリッド接合では、同一接合面に絶縁層と金属配線部が混在し、それら同種材料同士を同時に接合する必要があるため、Cu/Cu接合においても同様の接合プロセスの適用性を検討する。

まず、それぞれの接合界面に関してこれまでのようにTEM等による微細組織解析を行い、EELS分析により界面近傍を含む化学的な状態を把握する。また、本接合プロセスをハイブリッド接合へ適用する上で絶対条件となる機械的及び電気的な特性について検証する。

4.2 常温接合法を用いた SiO₂/SiO₂ 接合プロセスの検討

2.4.4 において極薄非晶質 Si 層を用いた Si/Si 接合を検討し、良好な接合特性が確認できている。その接合界面の TEM による観察結果から、一方の Si ウェハ表面は Ar ビーム照射による活性化により最表面は非晶質化され、そのビーム照射面においてスパッタされた Si が他方の Si ウェハ表面に付着し非晶質 Si 膜が形成されたと考えられる。非晶質 Si 膜が形成された表面には元々自然酸化膜である SiO₂ 層が存在している。この事実は、この非晶質 Si 膜を接合中間材として用いることにより常温接合法を適用した SiO₂ 間接合が可能となることを示している。島津らは、微結晶における高い自己拡散性を利用して、成膜した微結晶金属膜同士を同一真空中で接合する方法を検討しているが⁵⁾、実用レベルには至っていない。また、接合中間材はあらかじめ接合表面に形成するプロセスが考えられるが、標準デバイスプロセスに対して付加となるプロセスはコストアップにつながるなどの問題となるため適切ではない。そのため、ここでは実用性の高いハイブリッド接合技術の確立に向けた接合プロセスを提案する。

4.2.1 極薄非晶質 Si 層を用いた SiO₂/Si 接合

2.4.4 で検討した極薄非晶質 S 層を用いた接合方法を SiO₂ 接合へ適用するため、まず SiO₂/Si 間における接合性を検証した。図 2.31 に示す配置構成において、上側ウェハを熱酸化膜付 Si ウェハとして下側ウェハをベア Si ウェハとし、その Si ウェハのみに Ar ビームを照射する同様の手順により SiO₂/Si 接合を行い、その接合強度を図 2.33 に示すブレード法⁶⁾により評価した。

使用した熱酸化膜付 Si ウェハの主な仕様を表 4.1 に示す。また、ビーム照射時間に対する接合強度を図 4.1 に示す。

表 4.1 熱酸化膜付 Si ウェハ仕様

diameter	8 inch
thickness of substrate	0.725 mm
thickness of thermal oxide layer	about 300nm

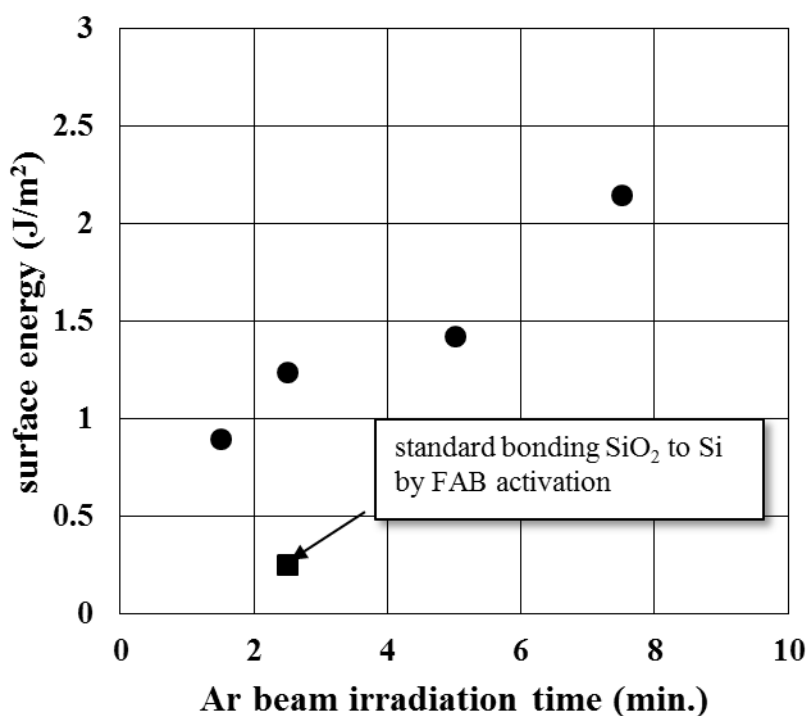


図 4.1 下方照射 SiO₂/Si 接合における照射時間に対する表面エネルギー

照射時間と共に表面エネルギー値が増加し、図 2.35 とほぼ同等の接合強度が得られた。因みに、SiO₂ と Si を同時にビーム照射する標準的な接合シーケンスによる表面エネルギー値は 0.2J/m² 程度であり十分な接合強度は得られていない。以上より、2.4.4 で検討した接合方法は SiO₂/Si 接合に対しても適用可能であることが確認できた。このことは、常温接合法では接合が困難な SiO₂ や SiN に対しても接合相手が Si のような接合性の高い材料であれば、材料上は直接接合が可能であることを意味し、常温接合法の適用拡大が期待できる。

4.2.2 極薄非晶質 Si 層を用いた SiO₂/SiO₂ 接合

次に、前記検討と同様に極薄非晶質 Si 層を用いた接合方法の SiO₂/SiO₂ 接合への適用を検討する。2.4.4 における解析結果より、前記で検討した SiO₂/Si 接合では、Ar ビーム照射により活性化された Si ウェハ表面とそのビーム照射によりスパッタされた Si が熱酸化膜表面上で活性化を保持し膜形成した表面との間で接合が達成されている。

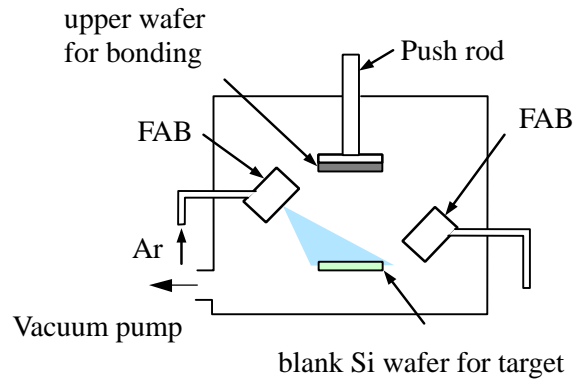
ここでは、 SiO_2 同士の接合となるため、次のような接合プロセスを試みた。

まず、上側に第 1 接合用ウェハとなる熱酸化膜付 Si ウェハを、下側ウェハにはベア Si ウェハを配置する。Si ウェハ側のみに Ar ビームを照射することにより Si ウェハをスパッタリングし、熱酸化膜表面上に Si 膜を成膜する。その後、このスパッタ源として使用した Si ウェハを第 2 接合用ウェハと入れ換えて第 1 接合用ウェハと接触させて接合する。以上の工程を図 4.2 に示す。使用している接合装置では下側ウェハの入れ換えから接合までに要する時間は 5min.程度であり。標準接合プロセスにおいて表面活性化後 15min.経過してから接合を行ったが接合強度の低下はないことを確認している。スパッタ源として用いたベア Si ウェハの主な仕様を表 4.2 に示す。

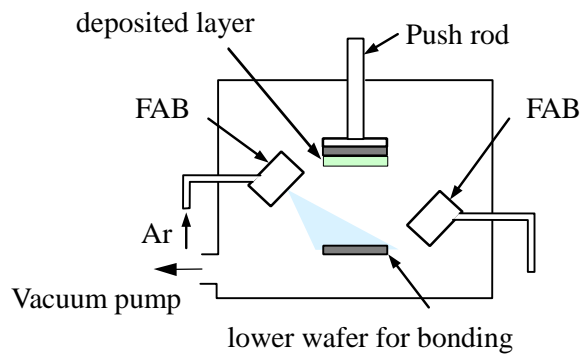
表 4.2 スパッタ源 Si ウェハの主な仕様

diameter	8 inch
thickness	0.725 mm
direction of crystal	$\langle 100 \rangle$
type	P
resistivity	1 – 100 $\Omega \cdot \text{cm}$

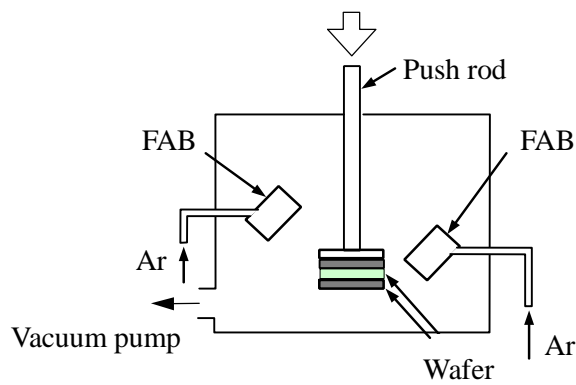
図 4.2 に示す手順により、まずスパッタ源 Si ウェハと新規ベア Si ウェハを入れ換えて接合を行った。スパッタ源 Si ウェハに対する照射条件を表 4.3 に示す。照射時間は 10min. で固定し、前述の上側ウェハにおける成膜速度から上側ウェハ表面には厚さ約 7nm 程度の非晶質 Si 層が形成されているとも見積もれる。入れ換え後、新規 Si ウェハのみに Ar ビーム照射を行い接合することも試みた。照射条件は表 4.3 に示すとおりである。接合強度はブレード法⁹⁾により評価した。新規 Si ウェハにおける照射時間に対する接合強度の評価結果を図 4.3 に示す。照射時間 0min. では接合を確認できなかった。しかしながら、30sec.程度の照射でも表面エネルギー値 $1\text{J}/\text{m}^2$ 程度が得られている。この照射時間による Si エッチング量は 1nm 程度であり、自然酸化膜の厚さを考慮すると Si 表面は多少なりとも活性化されているものと考えられる。そのため、照射時間 0min. 時の接合未達成は、この自然酸化膜などの阻害要因が Si 表面に存在していたためと考えられる。



(1) sputtering and deposition



(2) exchange to lower wafer for bonding (and activating lower wafer)



(3) bonding

図 4.2 極薄非晶質 Si を利用した接合プロセス

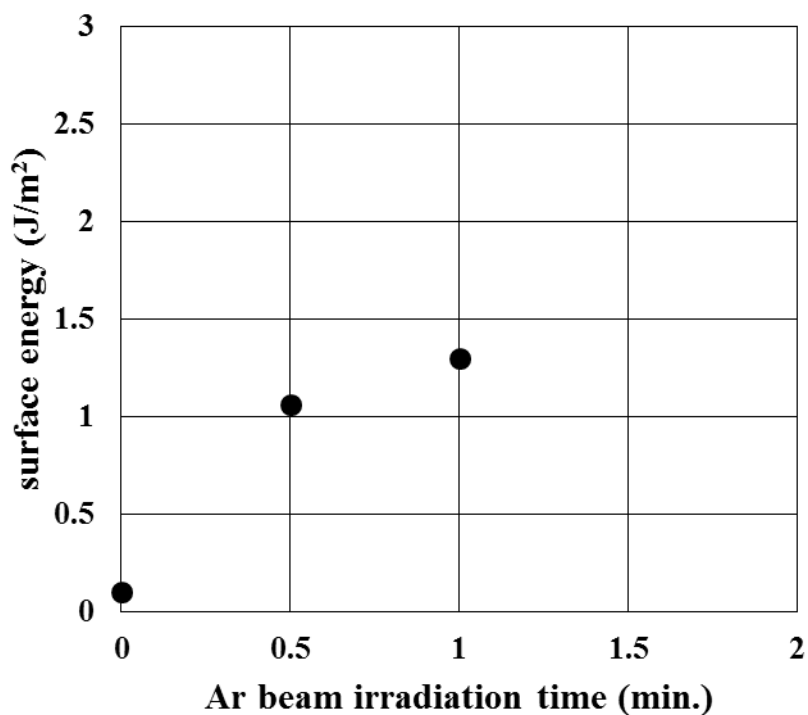


図 4.3 Si ウェハ入れ換え SiO₂/Si 接合における照射時間に対する表面エネルギー

表 4.3 非晶質 Si 層を用いた接合手順における接合条件

Source gas	Ar
Beam voltage	1.5kV
Beam current	100mA
Irradiation time	10min.
Bonding load	1000N
Background vacuum pressure	2.5×10^{-6} Pa

次に、熱酸化膜付 Si ウェハを入れ換えた場合の接合を試みた。スパッタ源 Si ウェハに対する照射条件は同様であり、入れ換え後同様に Ar ビーム照射を行い接合することも試みた。その結果、入れ換え後照射なし及び 1min.照射ともやはり接合を確認することはできなかった。表 4.3 に示す条件下では SiO₂ のエッチング速度は約 1nm/min.程度

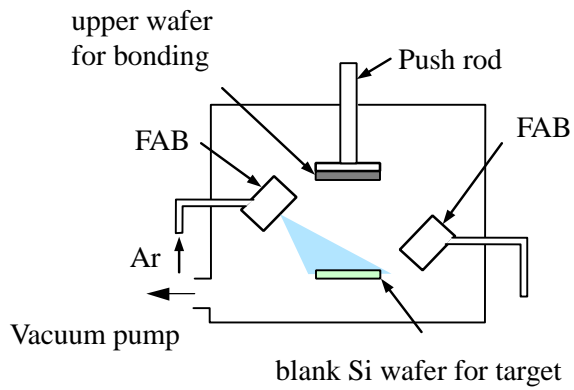
である。図 4.3 において照射時間 30sec.程度の場合でも表面エネルギー 1 J/m^2 が得られ、接合が確認できている。そのため、熱酸化膜付 Si ウェハにおける接合未達成は、表面コンタミなどの阻害要因によるものではなく SiO_2 自体の材料的な要因となる。

FAB ガンを用いた常温接合法による $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合に関しては、 SiO_2 は活性化してもその短時間内に安定化するため、常温接合法では接合が困難と考えられている⁴⁾。 SiO_2 は、Si とは異なり、結合方向の自由度が高いため活性化後表面における原子配列の再構成、ダングリングボンドの再結合が起りやすいと考えられている^{7~11)}。

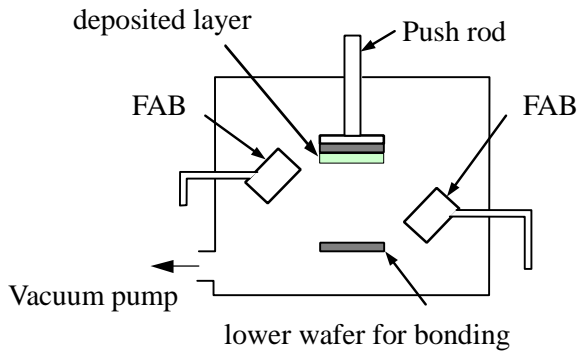
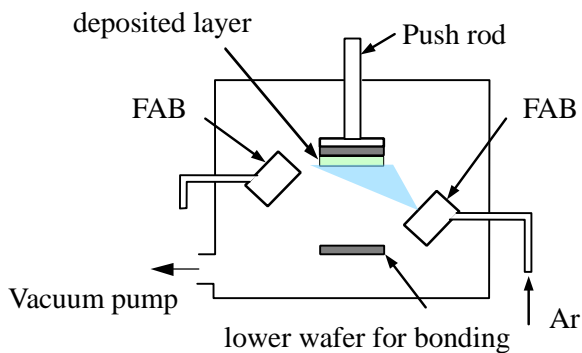
そこで、常温接合法を $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合へ適用するためには接合面となる両 SiO_2 表面に接合中間材を形成する必要がある。そのため、図 4.2 に示すプロセスを発展させ、実プロセスへの適用も可能な接合プロセスを検討した。その接合プロセスを図 4.4 に示す。FAB ガンを用いた接合装置は、図 2.23 に示すとおり各接合ウェハを独立に異なる条件で表面活性化が可能な構成となっている。詳細は後述するが、この装置構成が重要な役割を果たす。今 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合に関して検討しているが、ハイブリッド接合技術にはもう 1 つの重要要素である配線間接合がある。この配線間接合においては界面の状態が電気特性に影響すると考えられ、3.4 では Cu/Cu 接合界面特性に関する詳細検討を行い、その界面において残存酸素や Cu 酸化物のない良好な接合状態を確認している。図 4.4 に示す接合プロセスは、 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合と必要な接合界面状態を得ることが可能な Cu/Cu 接合を両立できる実用性の高い接合プロセスになると考えられる。

図 4.4 に示すプロセスによる接合手順は、以下のとおりである。

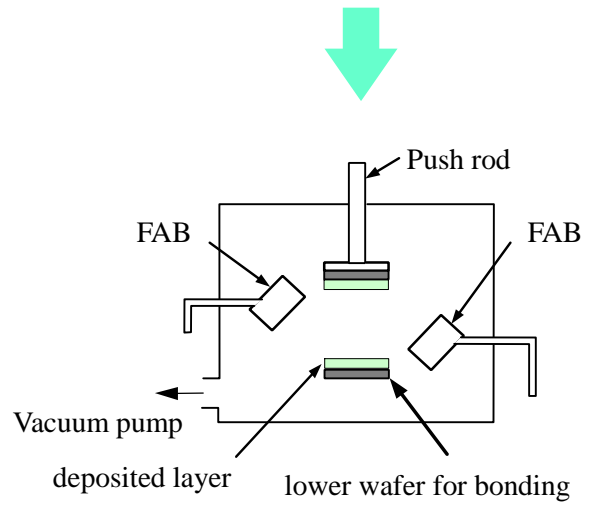
まず、上側に第 1 接合用ウェハとなる熱酸化膜付 Si ウェハを、下側ウェハにはベア Si ウェハを配置する。Si ウェハ側のみに Ar ビームを照射する（第 1 照射）ことにより Si ウェハをスパッタリングし、熱酸化膜表面上に Si 膜を成膜する。その後、このスパッタ源として使用した Si ウェハを第 2 接合用ウェハとなる熱酸化膜付 Si ウェハと入れ換える。ここまでは、図 4.2 に示す手順と同様である。次に、Si 膜が成膜された第 1 接合用ウェハをスパッタ源用ウェハとし、成膜された Si 膜表面に対して Ar ビームを照射する（第 2 照射）。その結果、下側に配置した熱酸化膜付 Si ウェハ表面上に極薄非晶質 Si 層が形成されることになる。そして、両熱酸化膜付 Si ウェハを接触させて接合する。スパッタ源用 Si ウェハに対する照射条件は表 4.3 と同様で照射時間 10min. は固定である。この結果、想定膜厚約 7nm の非晶質 Si 膜が第 1 接合用熱酸化膜付 Si ウェハ表面に



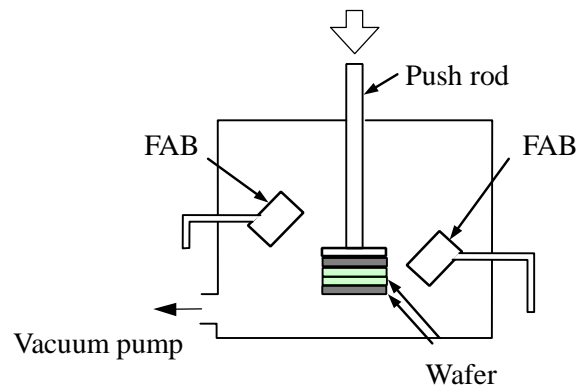
(1) sputtering and deposition on 1st wafer

(2) exchange to lower wafer for bonding
(and activating lower wafer)

(3) sputtering Si layer on 1st wafer



(4) depositing Si layer on 2nd wafer



(5) bonding

図 4.4 極薄非晶質 Si を利用した $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合プロセス

形成されていることなる。極薄非晶質 Si 層が形成された第 1 接合用熱酸化膜付 S ウェハへの照射時間に対する接合強度を図 4.5 に示す。接合強度は、これまでと同様にブレード法に用いた表面エネルギー値である。

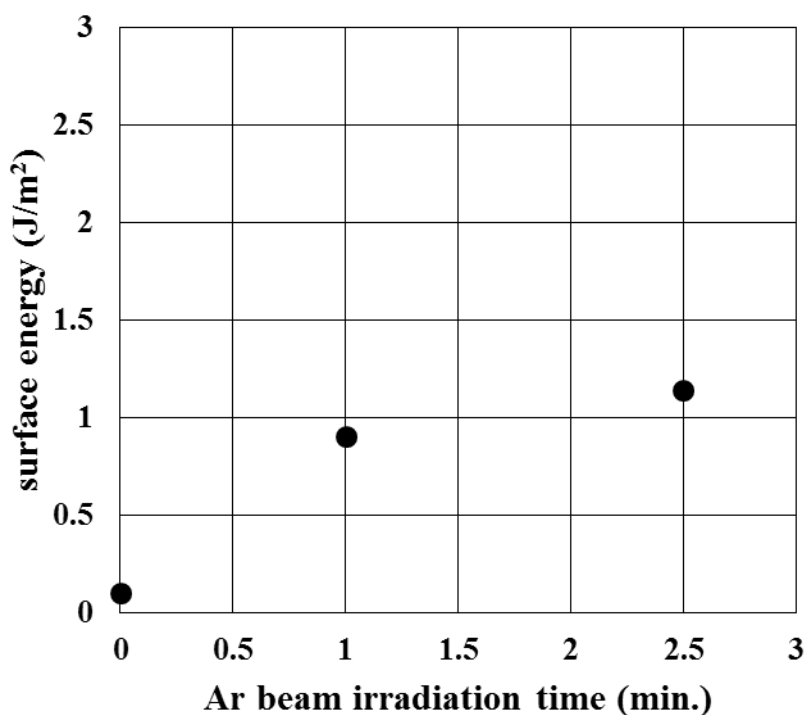


図 4.5 極薄非晶質 Si 層を用いた SiO₂/SiO₂ 接合における照射時間に対する表面エネルギー

図 4.5 に示す結果から照射時間 1min.及び 2.5min.時において表面エネルギー値 1J/m²前後が得られ、このプロセスによる有効性を確認できた。照射時間 2.5min.により接合した試料の赤外線透過像を図 4.6 に示す。ボイドが数カ所発生しているが、ほぼ 8 インチウェハ全面で接合していることがわかる。これらのボイドは装置起因によるパーティクルが原因と考えられ、現在発生量の低減化を検討している。また、図 4.6 はブレード法による強度評価後に撮影したため、ウェハエッジ周辺に見られる接合不良はその影響と思われる。さらに、同条件により接合した試料を 12×12mm²サイズにダイシングし、引張試験による接合強度の評価を行った。試験に際しては、これまでと同様にダイシング

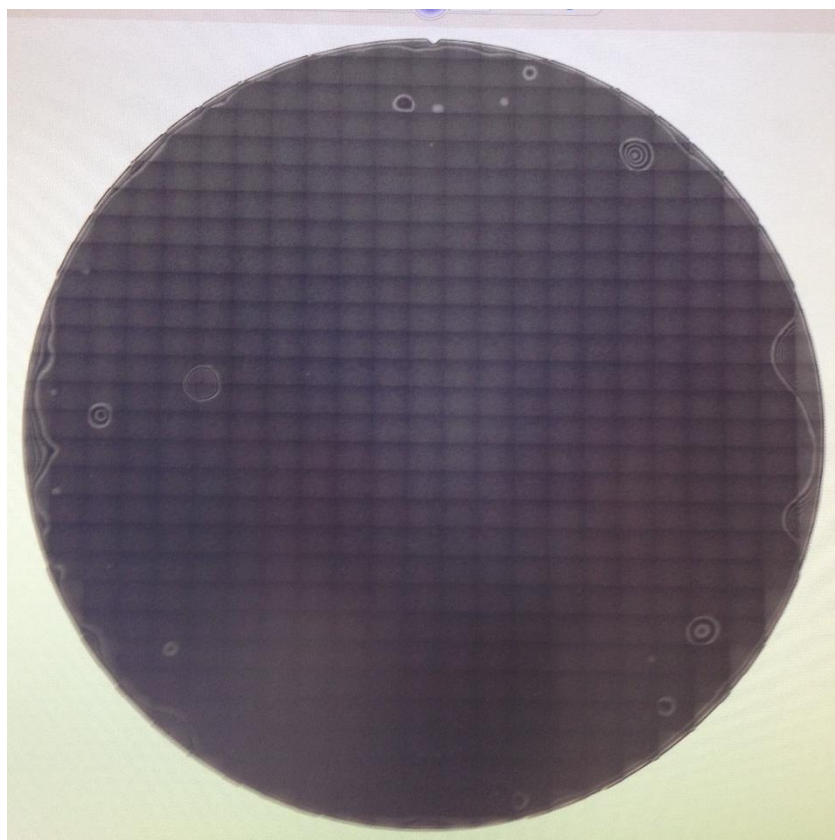


図 4.6 照射時間 2.5min.時の $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合試料における赤外線透過像

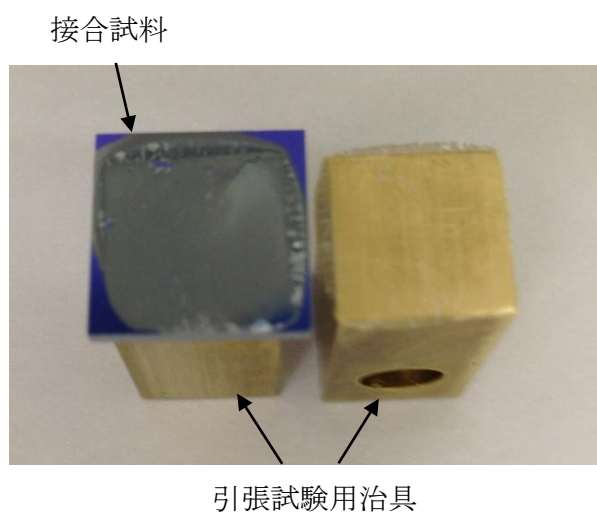


図 4.7 照射時間 2.5min.時の $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合試料における引張試験結果

チップを図 2.7 に示す治具を用いて固定した。引張試験結果を図 4.7 に示す。破断は、接合試料と治具との接着界面で剥離した。このときの引張強度は 25MPa 以上であり、この結果からも十分な接合強度が得られていることを確認できた。

4.3 極薄非晶質 Si 層を用いた Cu/Cu 接合

前節では、図 4.4 に接合プロセスにより極薄非晶質 Si 層を用いた SiO₂/SiO₂ 接合を検討し、良好な接合状態を得ることを確認できた。ここでは、ハイブリッド接合技術においてもう 1 つの必須要素である Cu/Cu 接合に対して同接合プロセスによる適用性の検討を行った。

3D 積層化において、Cu/Cu 接合はデバイス間同士を電氣的に接続する配線間の接合に適用される。そのため、接合後の電気特性が重要となる。常温接合法は接合表面に存在する自然酸化膜などの接合阻害要因を除去することにより接合を達成する。一般に金属材料とその酸化物における電気抵抗を比較すると、酸化物における電気抵抗はるかに大きくなる。Cu と Cu 酸化物における比抵抗を表 4.4 に示す¹²⁾。

表 4.4 Cu 及びその酸化物における抵抗率¹²⁾

Material	Resistivity (Ω m)
Cu	1.7×10^{-8}
CuO	1 - 10
Cu ₂ O	$1 \times 10^6 - 1 \times 10^7$

3.4 では、Cu/Cu 接合界面における Cu の酸化状態などを検討し、表面活性化により Cu 酸化物が十分に除去できていることを確認した。Cu/Cu 接合に対して図 4.4 に示す接合プロセスを適用する際においても、当然のことながら Cu 表面に存在する自然酸化膜を十分に除去する必要がある。そのため、図 4.4 に示すプロセスにこの Cu 表面における自然酸化膜を除去するプロセスを付加する必要がある。その手順をまとめたものを図 4.8 に示す。

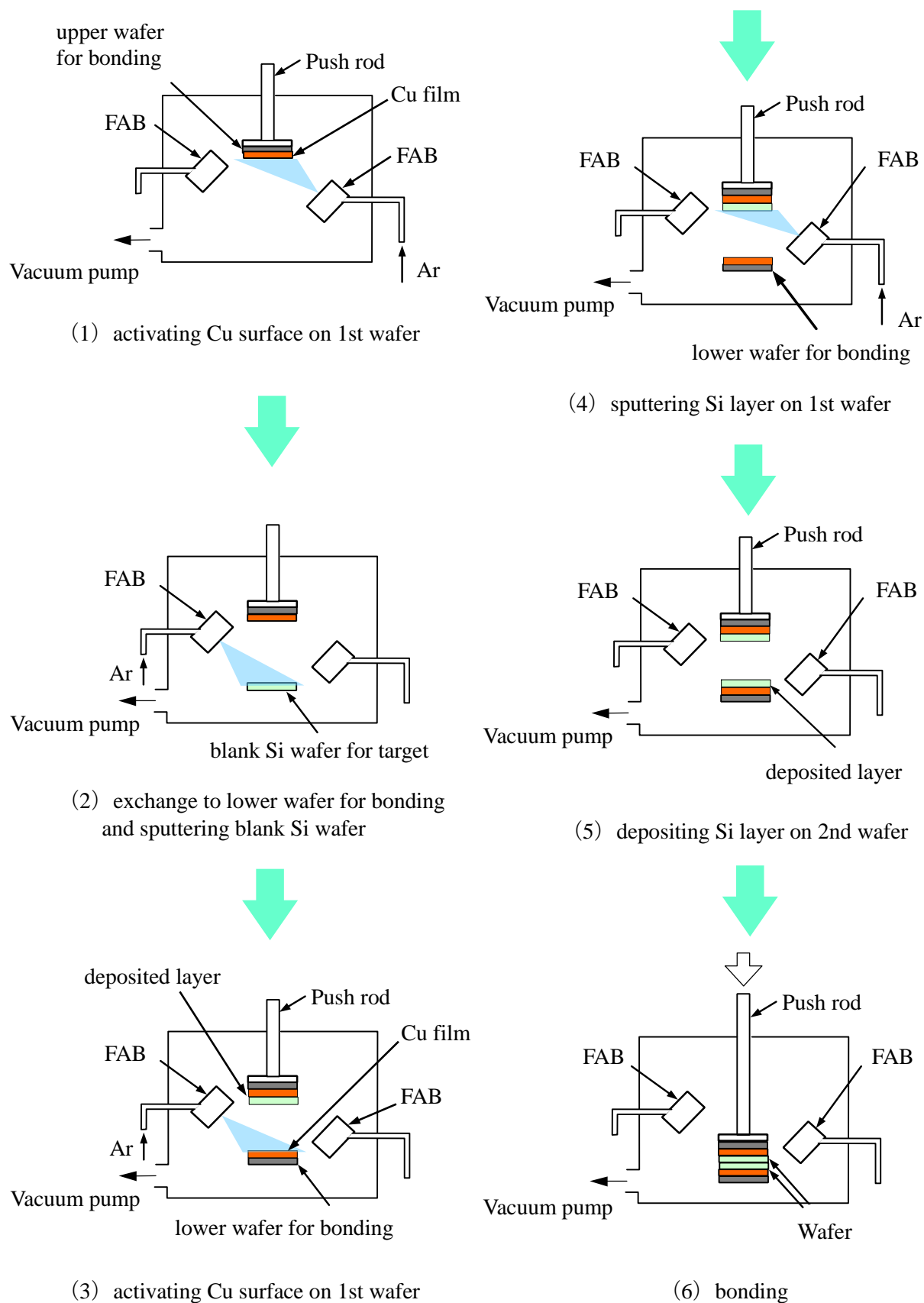


図 4.8 極薄非晶質 Si を利用した Cu/Cu 接合プロセス

接合試験に用いた試料は、3.4において検討した試料と同様である。

まず、上側に第1接合用ウェハとなるCu膜付Siウェハを配置しCu膜表面を活性化する。次に、下側にスパッタ源となるベアSiウェハを搬送しArビームを照射することによりCu膜表面上にSi膜を成膜する（第1照射）。その後、このスパッタ源として使用したSiウェハを第2接合用ウェハとなるCu膜付Siウェハと入れ換え、第2接合用ウェハ表面のみArビームを照射しCu表面を活性化する。図4.8(1),(3)におけるCu膜表面の活性条件は表3.10と同様である。次に、この配置構成により上側ウェハのみにArビームを照射することにより下側に配置したCu膜付Siウェハ表面上に極薄非晶質Si層が形成され（第2照射）、両ウェハを圧接接合する。

接合した試料を3.4.6における検討時と同様に図3.22に示す形状となるようにダイシング加工した後、引張試験により接合強度を評価した。その結果を図4.9に示す。

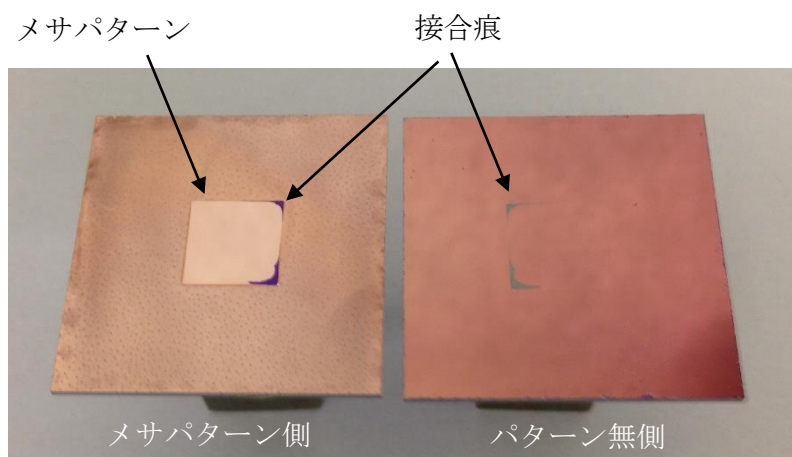


図 4.9 極薄非晶質 Si を利用した Cu/Cu 接合試料における引張試験結果

ほぼ接合界面で剥離し、接合強度は 0.5MPa 前後と非常に低い値であった。メサパターンコーナー部のごく一部において下地の SiO_2 表面が露出した接合痕が認められ、その部分の膜がパターン無表面側に転写しているのが確認できた。パターン無側表面では変色が見られるが、接合に際してはパターン無ウェハを上側に配置しており、表面に形成されている Si 層厚さが下側配置したメサパターン付ウェハ表面の Si 層より厚いためと思われる。3.4において検討した標準プロセスによる Cu/Cu 接合では、 SiO_2 と Ti 膜との界面で剥離したが、Cu/Cu 接合自体を確認することができた。前述したよう

に金属材料の接合では圧接荷重による表面塑性変形が重要となる。ここでは、Cu 膜表面における Si 層の存在が荷重印加時による表面変形の妨げとなり、十分な接触面積が確保できなかった可能性が考えられるが、今後の詳細検討が必要と思われる。ただし、3D 積層化においてデバイス同士を電気接続に必要な配線パターン間の接合面積は、全ウェハ面積に対するフィルファクタとして多くとも数%程度であると言われている。そのため、ハイブリッド接合において接合強度自体はウェハに対してほとんどの面積を占める絶縁部間の接合で確保し、金属配線間は電氣的な接続を確保できれば良いと考えられる。

次に、その電氣的特性を含め、ここでハイブリッド接合への適用を狙って検討した接合プロセスにより接合した $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合及び Cu/Cu 接合それぞれの界面特性を評価する。

4.4 SiO₂/SiO₂ 接合及び Cu/Cu 接合界面における特性評価

ここでは、前節にてハイブリッド接合への適用を狙って検討した接合プロセスによる SiO₂/SiO₂ 接合及び Cu/Cu 接合における界面特性に関して TEM による微細組織構造解析及び EELS による状態分析を行った。また、それぞれの接合界面における電気特性を評価した。

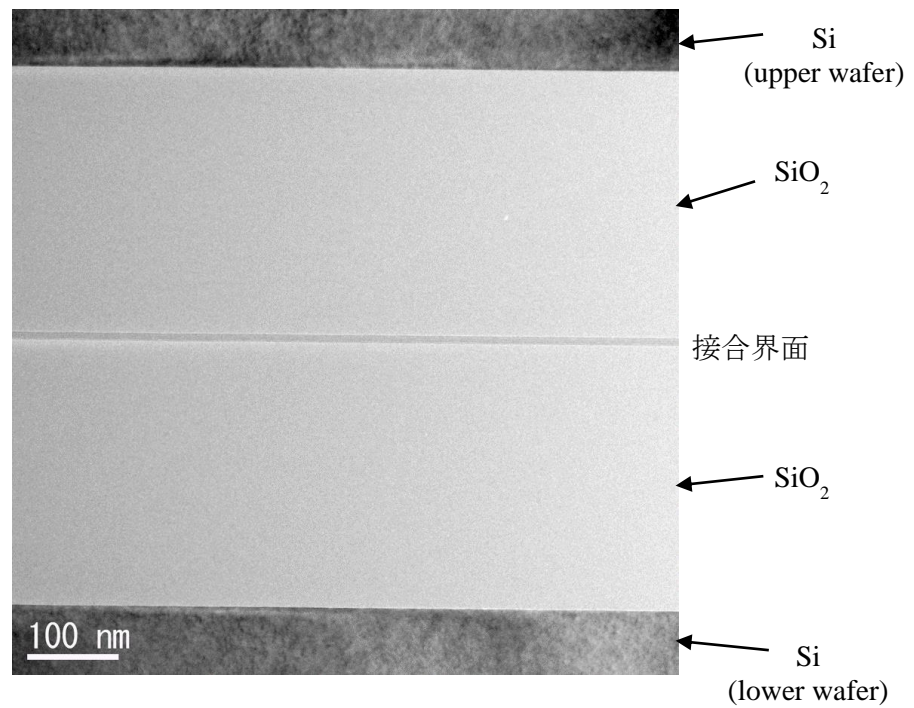
4.4.1 SiO₂/SiO₂ 接合界面の特性評価

4.4.1.1 SiO₂/SiO₂ 接合界面における TEM 観察及び EELS による状態分析

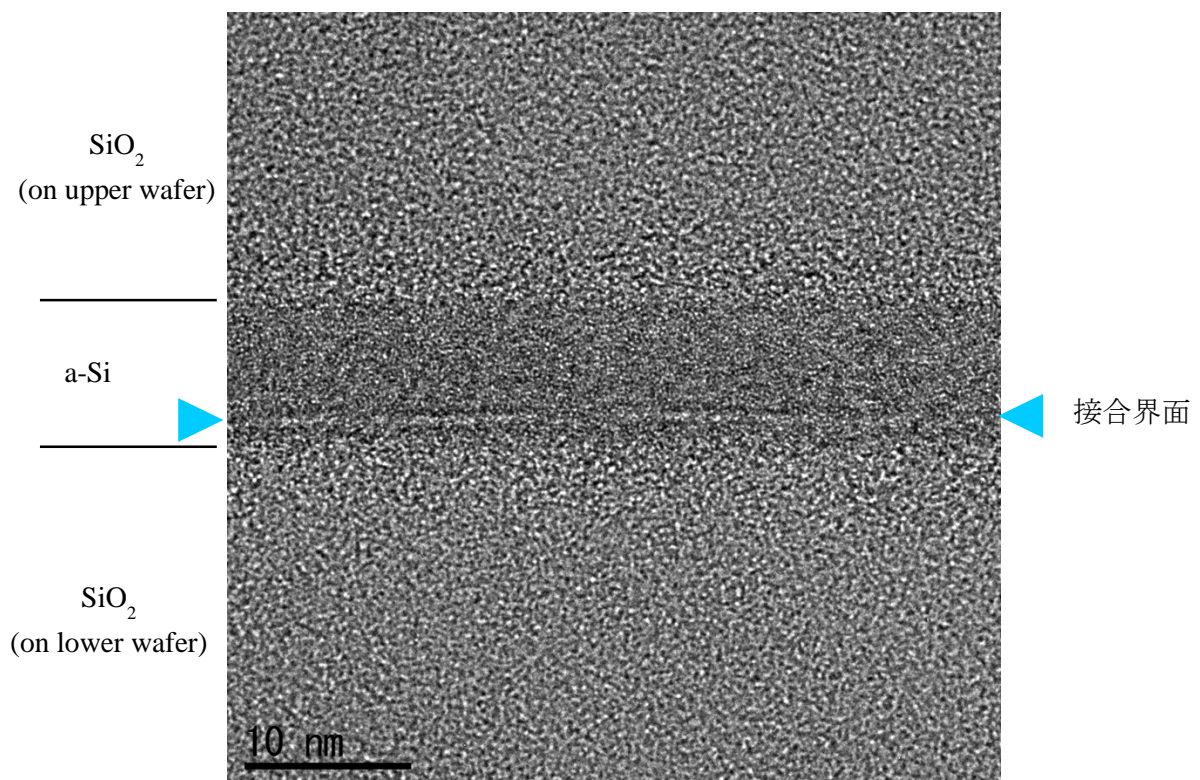
4.2.2 にて検討した極薄非晶質 Si 層を用いた SiO₂/SiO₂ 接合試料をダイシング加工によりチップ化し、その接合界面に関して TEM による観察及び EELS による界面近傍の状態分析を行った。

TEM による観察結果を図 4.10 に示す。低倍像及び高分解能像においてもボイドのない良好な接合状態が確認できた。図 4.10 (2) において中央部に厚さ 7~8nm 程度の SiO₂ 層とは異なる中間層が確認でき、図 4.4 で示す接合プロセスで形成された非晶質 Si と思われる。接合界面は、その非晶質 Si 層下部に見られるコントラストが異なる線状部と考えられる。この線上部から SiO₂ 界面までの厚さは約 1nm であることを考慮すると、第 1 照射により上側ウェハ表面に形成された非晶質 Si 層の想定厚さとほぼ一致する。

次に、この非晶質 Si 層と思われる中間層に関して EELS による状態分析を行った。測定は、図 4.11 に示すように中間層内と SiO₂ 層内の 2 ヶ所に関して行った。各測定位置における Si-L 吸収端及び O-K 吸収端における EELS スペクトルをそれぞれ図 4.12 及び図 4.13 に示す。比較のため、単結晶 Si、アモルファス Si 及び SiO₂ における同エネルギー域のスペクトル¹³⁾を合わせて図 4.12 に示す。図 4.12 に示すように中間層内の測定位置 1 における Si-L 吸収端におけるスペクトルは単結晶 Si もしくはアモルファス Si に近く、SiO₂ における特徴的なピークは見られない。また、図 4.13 に示すよう O-K 吸収端におけるスペクトルからも中間層にはほとんど O の存在は確認されなかった。そのため、この中間層は、少なくとも Si 酸化物ではないことがわかる。結晶化しているか非晶質かの判断は難しいが、図 4.10 (2) に示す高分解能像から非晶質と考えられる。



(1) SiO₂/SiO₂ 接合界面における TEM 観察像



(2) SiO₂/SiO₂ 接合界面における高分解能 TEM 観察像

図 4.10 TEM による SiO₂/SiO₂ 接合界面観察結果

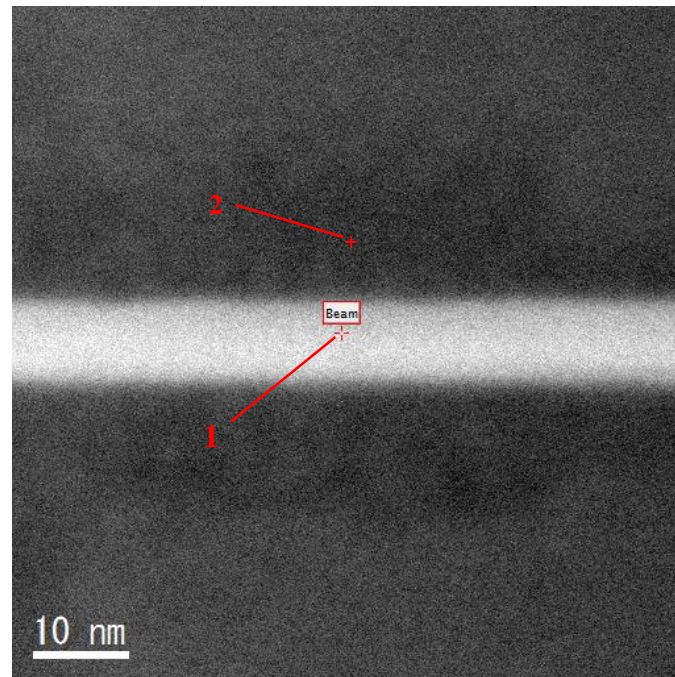


図 4.11 EELS における測定位置

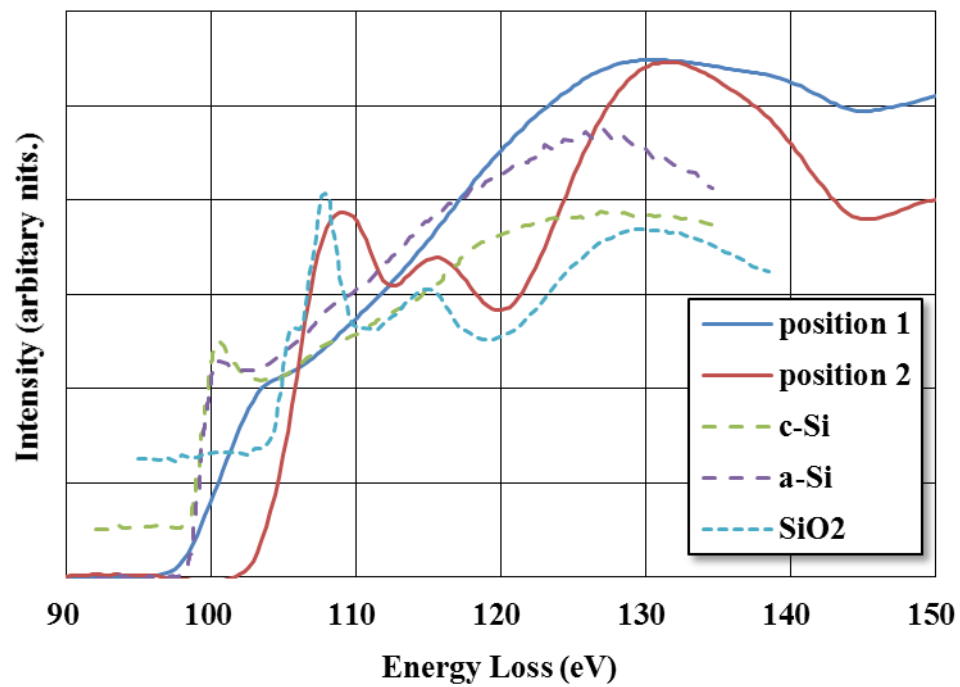


図 4.12 各測定位置における Si-L 吸収端近傍の EELS スペクトル

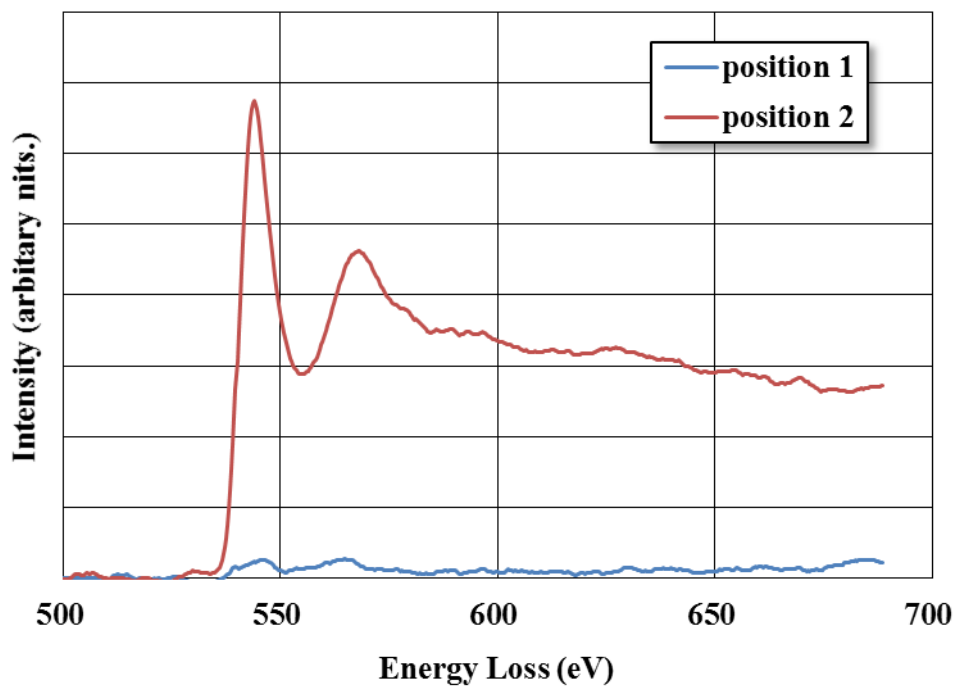


図 4.13 各測定位置における O-K 吸収端近傍の EELS スペクトル

4.4.1.2 SiO₂/SiO₂ 接合界面における電気特性

ハイブリッド接合では近接する配線パターン間の電氣的な絶縁が必要となるため、SiO₂/SiO₂ 接合界面においては横方向の絶縁性が要求される。単結晶 Si と多結晶 Si における比抵抗を表 4.5 に示す¹⁴⁾。

表 4.5 Si における比抵抗¹⁴⁾

structure	Resistivity (Ω m)
c-Si	10^2 - 10^3
poly-Si	10^6

表 4.5 に示す値は、不純物濃度が $10^{12}/\text{cm}^3$ 以下の低濃度の場合となる。

非晶質 Si の場合も単結晶 Si に比べると高抵抗になると思われる。今非晶質 Si の比抵抗

を多結晶 Si と同程度とし、サイズ $5 \times 5 \text{mm}^2$ のチップが非晶質 Si 層厚さ 10nm で接合されているとすると、式(4.1)を用いた粗い計算となるが、界面における横方向の抵抗値 R は $10^{15} \Omega$ オーダと非常に高くなる。

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (4.1)$$

電気特性の評価には、石英ウェハを用いて図 4.4 に示す接合プロセスにより接合した試料を用いた。使用した石英ウェハの主な仕様を表 4.6 に示す。接合条件は表 4.3 に示すとおりであり、第 2 照射時間は 2.5min. とした。

表 4.6 石英ウェハの主な仕様

Diameter	100mm
Thickness	1mm
Surface roughness	< 0.3nm Ra
Resistivity	$1 \times 10^{16} \Omega \text{m}$

接合した試料は、 $12 \times 12 \text{mm}^2$ 程度にダイシング加工後、図 4.14 に示すように 1 チップ内において間隔 10mm の位置で接合界面に到達する以上の深さでハーフカットした。その後これら溝部分に銀ペーストを埋め込み、測定プローブを銀ペースト部に接触させて IV 特性を測定した。測定結果を図 4.15 に示す。測定結果より導通はなく十分な絶縁性が確保されていることが確認できたが、測定系の接触不良の可能性も考えられ、今後更なる検討が必要と考えられる。

ここで得られた結果における妥当性に関してはまだ検討の余地があり、実際に電気特性評価サンプルを用いた評価など更なる検討が必要と考えている。しかしながら、今回検討した接合プロセスによりハイブリッド接合技術の確立につながる基礎的な技術整備

は達成できたと思われる。

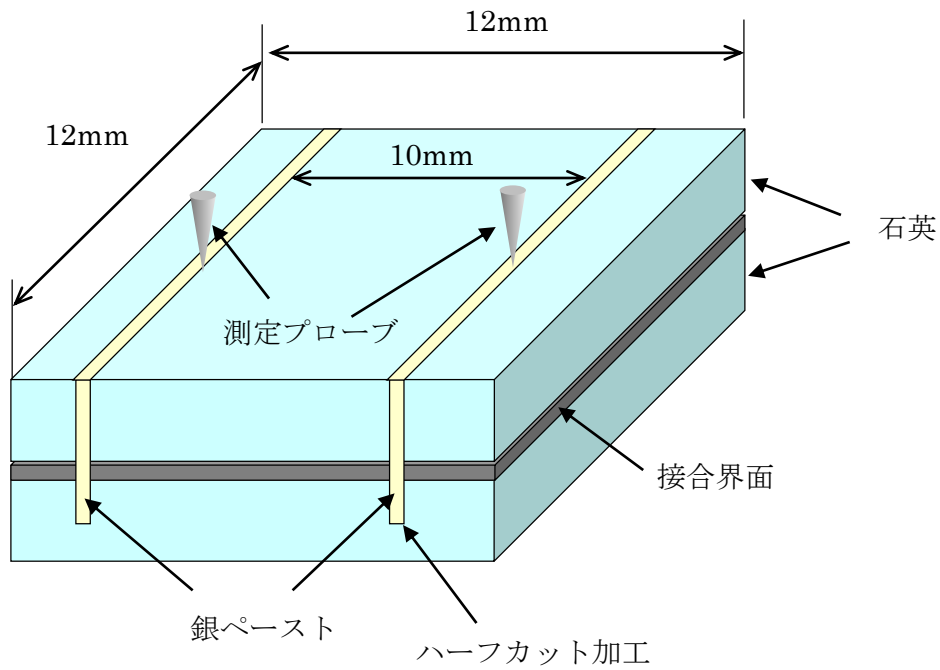


図 4.14 電気特性評価用試料

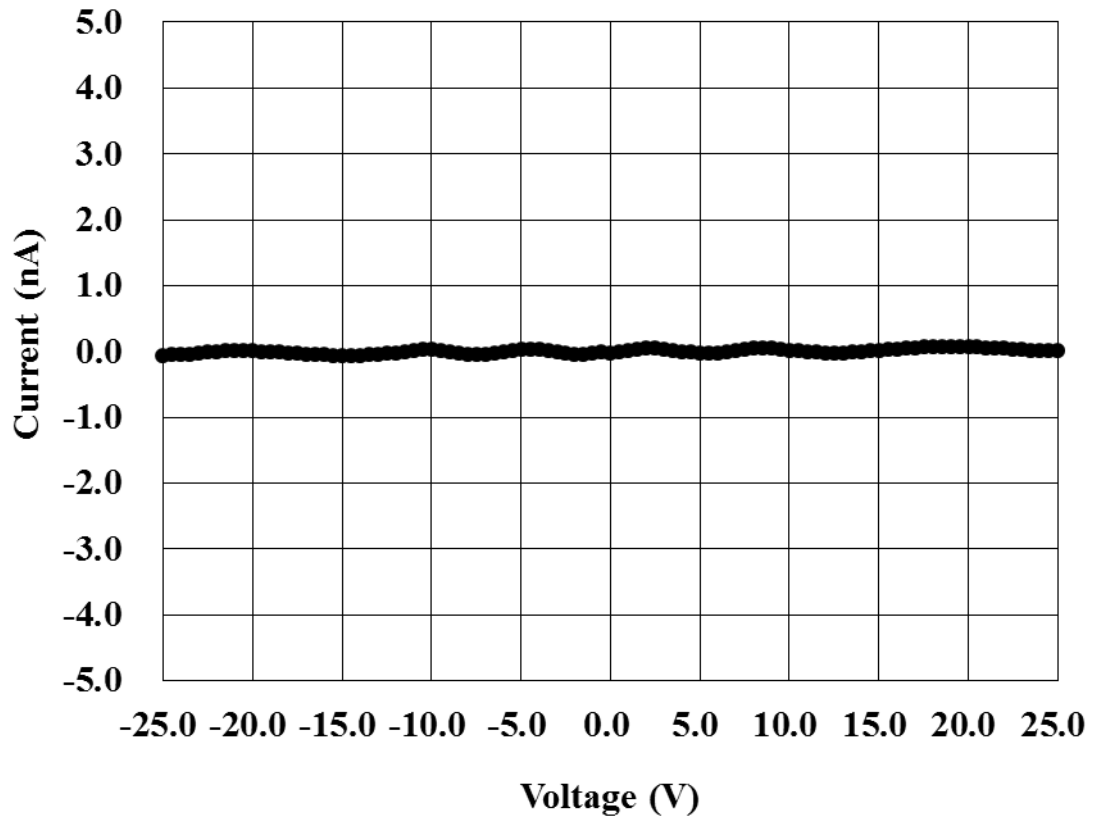


図 4.15 石英/石英接合界面における IV 特性

4.4.2 Cu/Cu 接合界面の特性評価

4.4.2.1 Cu/Cu 接合界面における TEM 観察及び EELS による状態分析

4.3 において検討した極薄非晶質 Si 層を用いた Cu/Cu 接合試料の接合界面の TEM 観察を行った。接合部であるメサ構造部を切断して接合断面を露出した後、TEM により接合界面の観察を行った。界面の TEM 観察像を図 4.16 に示す。低倍像及び高分解能像においてもボイドは見られず十分な密着状態が得られていると思われる。当然のことながら、図 4.16 (2) において接合界面には図 4.10 (2) で見られる同様の中間層が確認された。その厚さは 8~9nm 程度の非晶質層と思われ、図 4.8 (2) 及び (4) で形成された非晶質 Si と考えられる。図 4.10 (2) と様相が異なり、その非晶質層中央より下部域に周囲とコントラストの異なる濃い色の層が認められる。おそらくこれは図 4.8 (3) 時に形成された、つまり第 2 接合用ウェハ上 Cu 膜表面の活性化によりスパッタされた Cu が第 1 接合用ウェハの最表面である非晶質 Si 層表面に付着したためと考えられる。そのため、この濃い層付近が接合界面と推定されるが、この層の幅が 1nm 程度あることを考慮すると、Cu と Si とのある程度の相互拡散が発生した可能性が考えられる。また、上側 Cu/非晶質 Si との界面は緻密で一体化しているように見られるが、下側 Cu/非晶質 Si 界面では異なる状態になっているように思われる。下側 Cu 表面の活性化不足による自然酸化膜の残留物もしくは活性後におけるチャンバ内残留ガスの付着などによる影響が考えられ、4.3 で検討したように Cu/Cu 接合において十分な強度が得られなかった原因の 1 つである可能性が考えられる。

次に、この接合界面近傍において EELS による状態分析を行った。測定位置及びそれらの概略位置のまとめをそれぞれ図 4.17 及び表 4.7 に示す。各測定位置における Si-L 吸収端、O-K 吸収端及び Cu-L 吸収端における EELS スペクトルをそれぞれ図 4.18, 図 4.19 及び図 4.20 に示す。図 4.17 に示される測定位置 1, 3, 5 における Si-L 吸収端スペクトルは同じような形状であり Si が単独で存在していることを示している。しかしながら、測定位置 7 のそれは他と異なり、SiO₂ におけるスペクトル¹⁵⁾に近く一部酸化状態になっている可能性があると思われる。測定位置 9 におけるスペクトルは Cu-M 吸収端による影響と思われ、Si の存在は不明である。

図 4.19 では測定位置 5 及び 7 以外の測定位置では O はほとんど検出されなかった。測定位置 7 の O-K 吸収端のスペクトルは、SiO₂ における O-K 吸収端のスペクトル¹⁶⁾とは

異なる。また、CuO, Cu₂O における O-K 吸収端のスペクトル¹⁷⁾とも異なっている。今後さらなる検討が必要と考えられる。

図 4.20 に示す結果からいずれの測定位置においても（測定位置 8 においてはわずかであるが）Cu の存在が認められる。測定位置 10（下部 Cu 層内）での Cu 量で規格した各測定位置における Cu 量と測定位置 10 を原点としたときの各測定位置座標との関係を図 4.21 に示す。接合界面近傍となる測定位置 6 における結果より非晶質中間層下部域に見られる濃色部において Cu の存在が確認でき、前述のとおり第 2 接合用ウェハ上の Cu 膜表面を活性化する際（図 4.8 (3)）に付着したものであると思われる。また、第 1 成膜層内（測定位置 2）においても Cu の存在が認められる。装置内からのクロスコンタミとしては量的多いため、上部 Cu 層からの拡散の可能性が考えられるが、詳細に関しては今後の検討課題となる。さらに、測定位置 10 におけるスペクトルはバルク Cu¹¹⁾と比較的良く一致しているが、他位置のスペクトルはバルクのものとは多少異なっており、今後の検討が必要と考えられる。

4.4.2.2 Cu/Cu 接合界面における電気特性

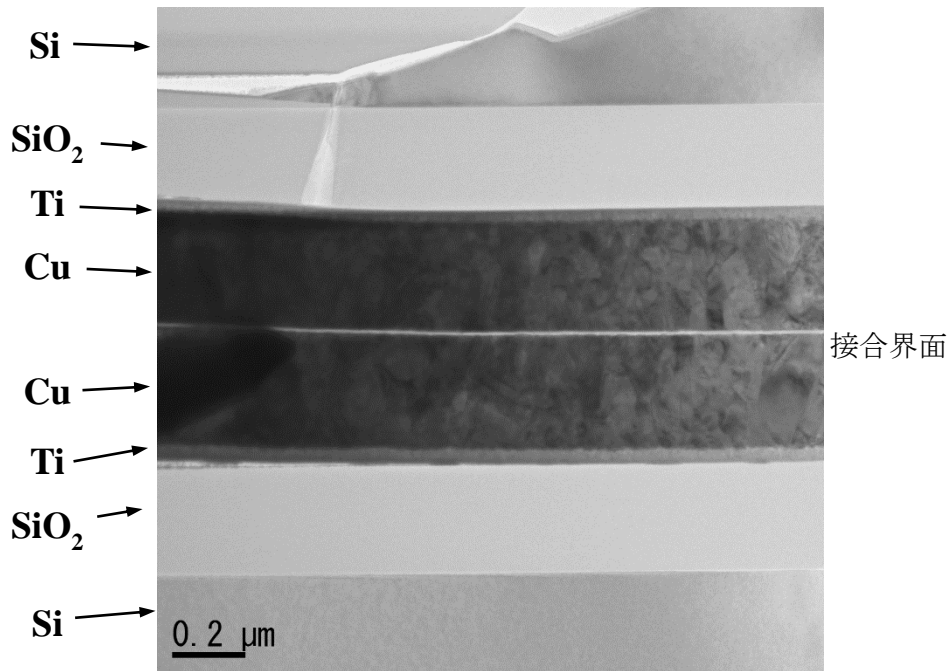
配線パターン間の電氣的な接続形成となる Cu/Cu 接合においては、その界面抵抗が問題となる。今サイズ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の配線パターン同士の接続において、その界面に厚さ 10nm 非晶質 Si 層が存在していたとする。非晶質 Si 層の比抵抗は前述の値を用いて式 (4.1) により単純に計算すると $10^8 \Omega$ オーダと高抵抗となってしまう。

電気特性の測定に際しては、3.4.6 における標準接合プロセスによる Cu/Cu 接合界面の電気特性検討時と同様にメサパターン側 SiO₂/Ti 膜界面で剥離した試料を用い、図 3.24 に示す同様の構成にて接合界面の IV 特性を評価した。測定結果を図 4.22 に示す。

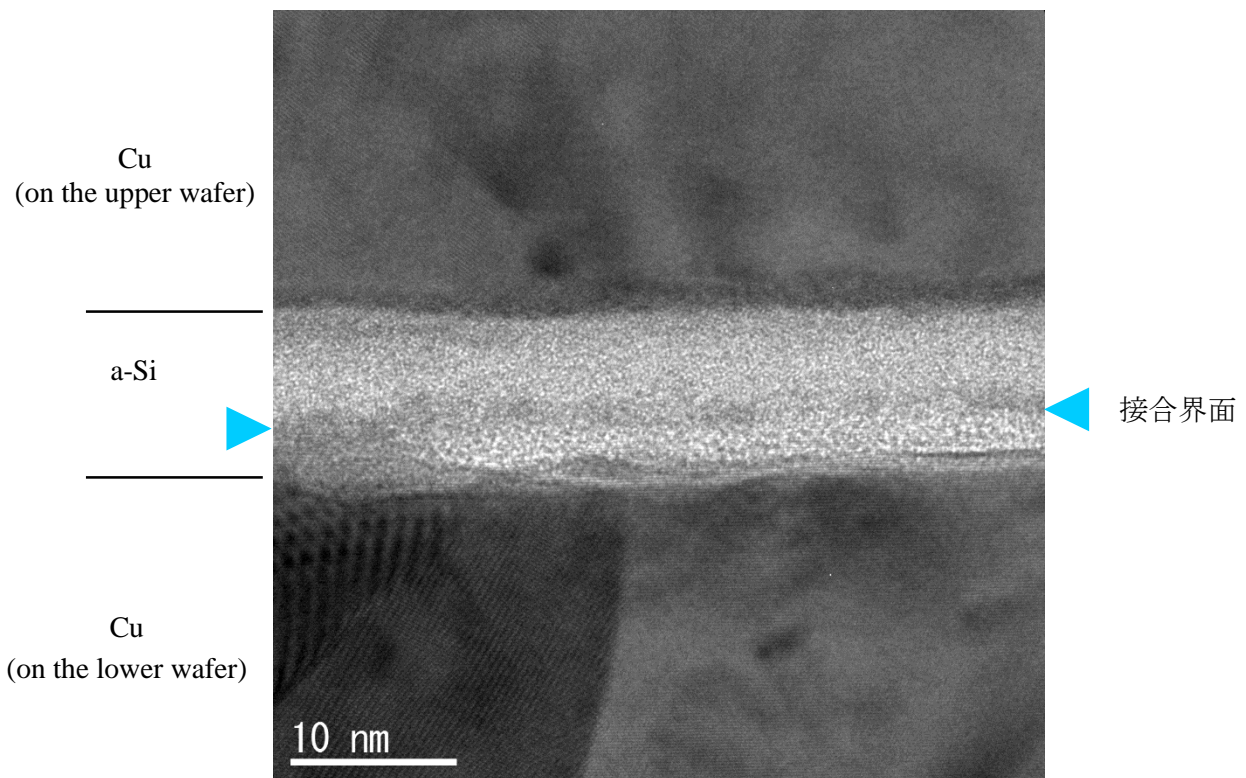
図 4.22 に示す測定結果より、電流-電圧の間には直線的な関係が得られ、Cu/Cu 接合界面においてオーミックな接続が得られていると考えられる。抵抗値としては標準接合プロセス時が $20 \text{m}\Omega$ 以下であったのに対し、 $25 \text{m}\Omega$ 以下とほぼ同程度であり、非晶質 Si 層の影響は見られない。先の SiO₂/SiO₂ 接合界面における電気特性評価結果から非晶質 Si 層自体の抵抗特性の変化は考えづらい。部分的には微量であるが、EELS による状態分析により中間層全域で Cu が存在していること、また図 4.9 に示すような部分的な接合痕が確認されたように何らかの理由により一部の非晶質 Si 層が機械的に破壊され Cu 同

士の直接接触が生じた可能性などの影響が考えられる。このことは、接合中間層として極薄層を用いていることにより、絶縁層間では高い絶縁性を確保可能と同時に、金属電極間では接合時の印加荷重による機械的な作用などで極薄層の機械的破壊が生じ電気的な接続が達成可能なことも示唆していると思われる。今後、特性改善や適用性向上などに向けた詳細な検討が必要と考えられる。

以上より、極薄非晶質 Si 層を用いた Cu/Cu 接合において十分な接合強度は得られなかったが、接合界面における電気特性は直線的な IV 関係が得られ、その特性も標準接合プロセスにより接合した場合と同様であることが確認できた。そのため、今後より詳細な検討が必要となるが、極薄非晶質 Si 層を接合中間層として用いた本接合プロセスは金属電極間接合に対して適用可能であることを示せた。



(1) Cu/Cu 接合界面における TEM 観察像



(2) Cu/Cu 接合界面における高分解能 TEM 観察像

図 4.16 TEM による Cu/Cu 接合界面観察結果

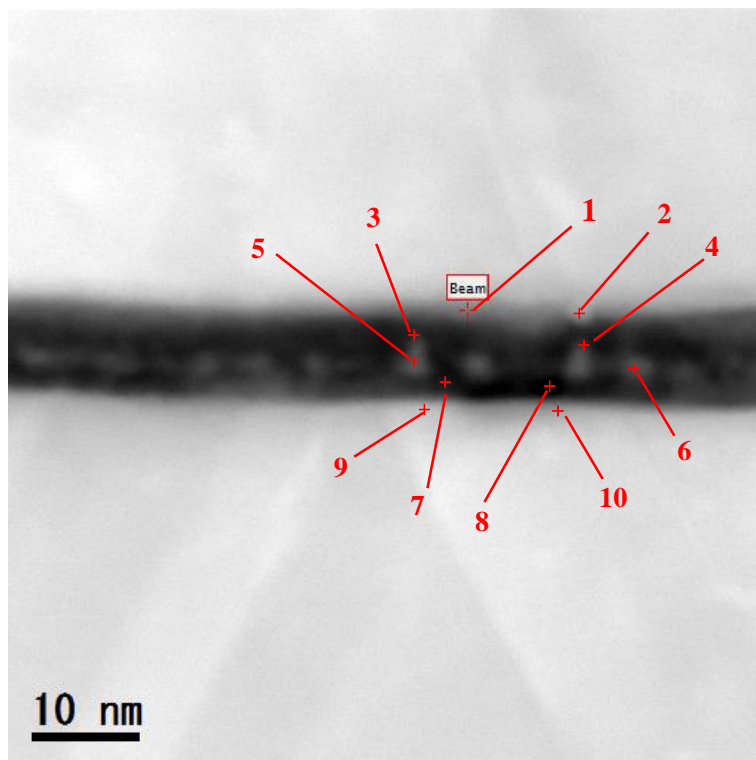


図 4.17 EELS 分析における測定位置

表 4.7 測定位置まとめ

測定位置	概略位置 (@図 4.15 (2))
1, 2	上側 Cu/非晶質 Si 層界面近傍
3, 4	上側 Cu/非晶質 Si 層界面－濃色層間
5, 6	濃色層部
7, 8	濃色層－下側 Cu/非晶質 Si 層界面間
9, 10	下側 Cu/非晶質 Si 層界面近傍

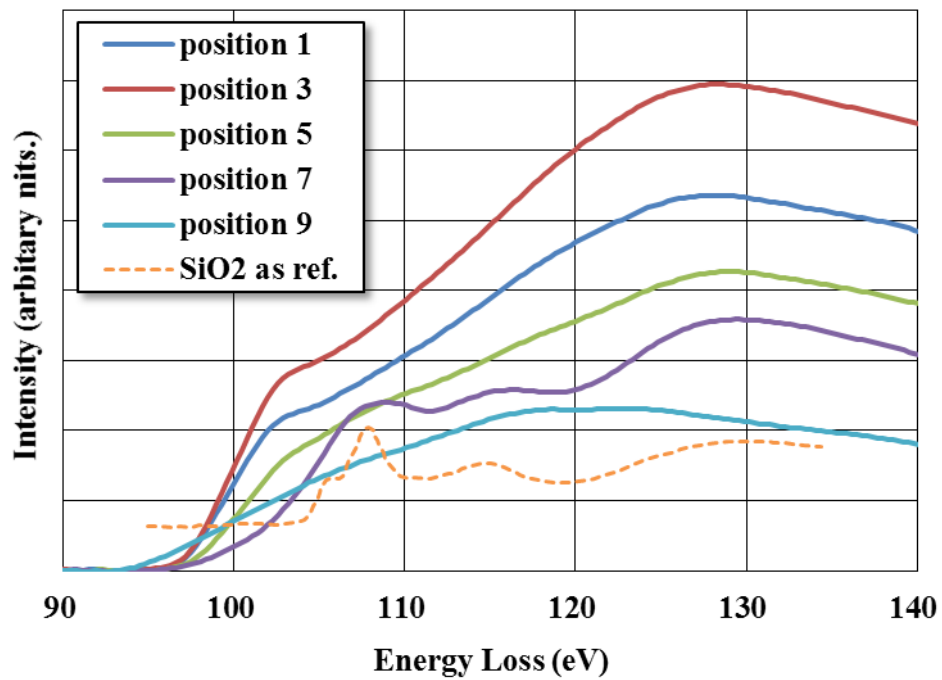


図 4.18 各測定位置における Si-L 吸収端近傍の EELS スペクトル

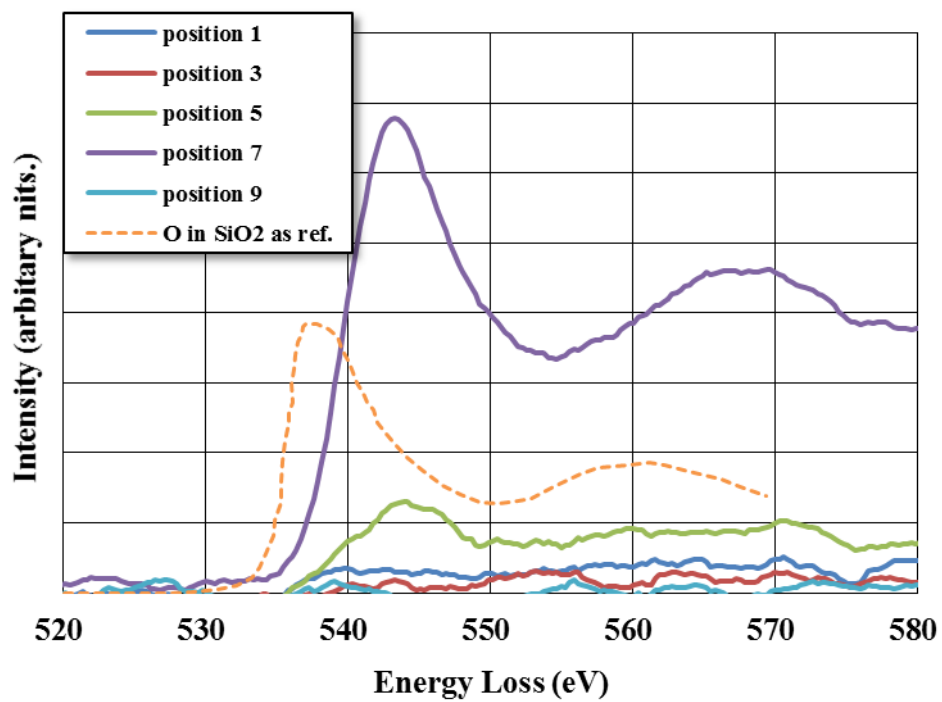


図 4.19 各測定位置における O-K 吸収端近傍の EELS スペクトル

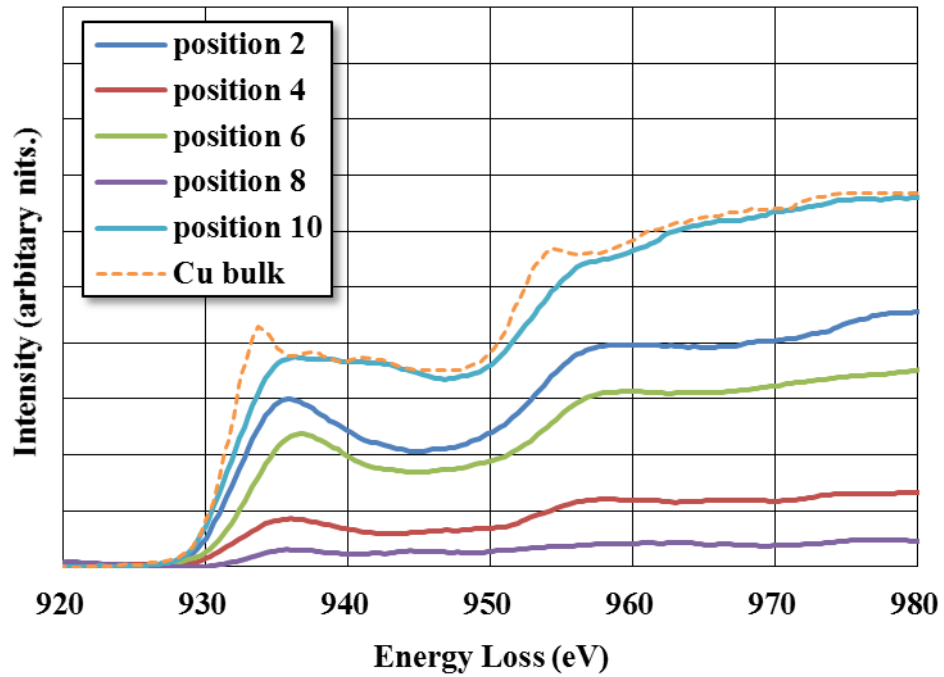


図 4.20 各測定位置における Cu-L 吸収端近傍の EELS スペクトル

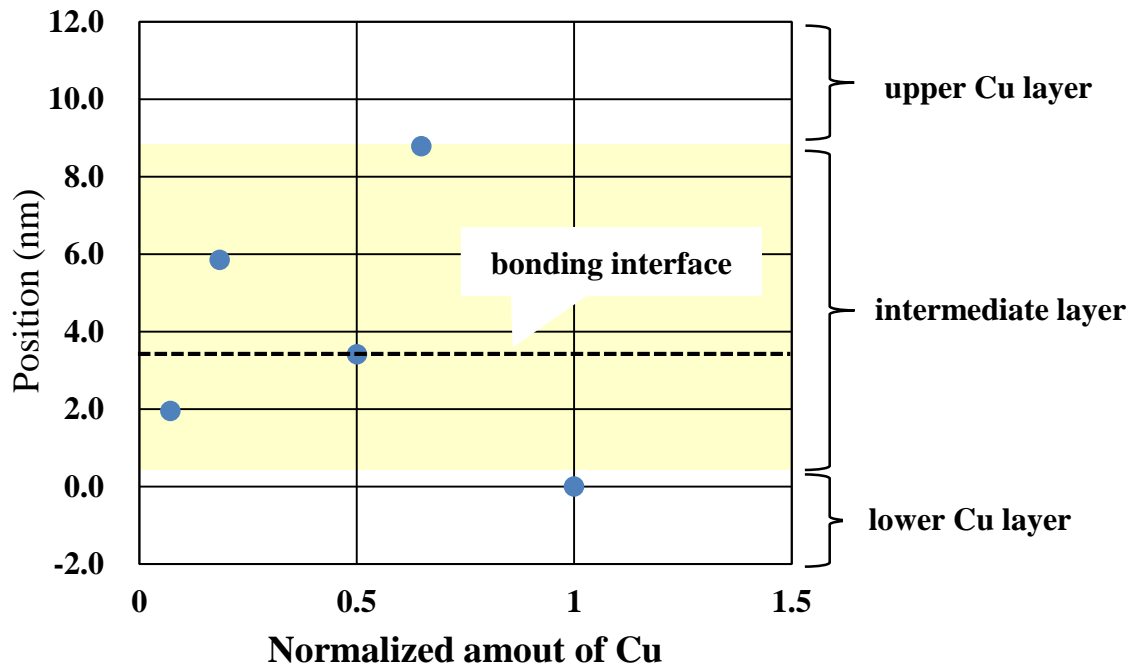


図 4.21 非晶質 Si 層内における Cu 量

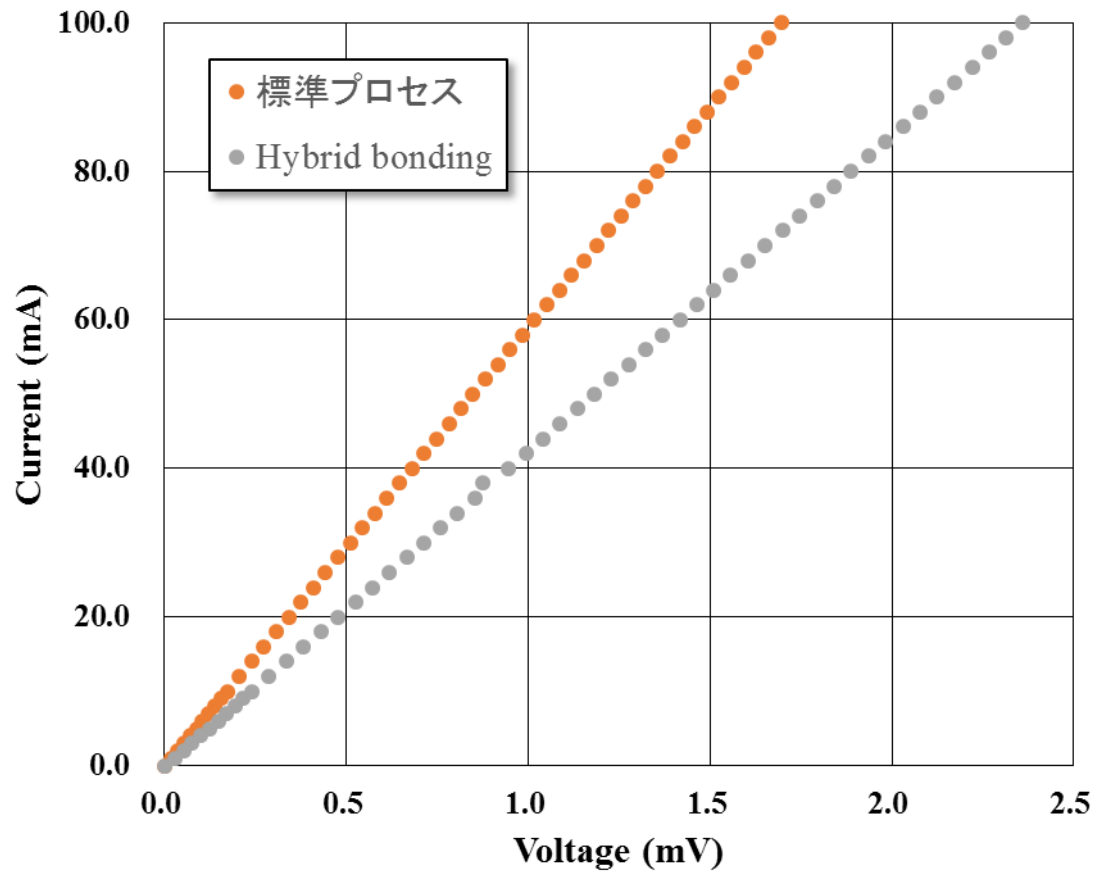


図 4.22 Cu/Cu 接合界面における IV 特性測定結果

4.5 まとめ

以上、ここで得られた結果をまとめる。

本章では、常温接合法をハイブリッド接合技術へ適用するための接合プロセスに関して基礎的な検討を行った。

- (1) 常温接合法では接合が困難な $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合において極薄非晶質 Si 層を用いた接合プロセスを検討した。まず、 SiO_2 表面に厚さ 10nm 以下の非晶質 Si 層を形成した面と Ar ビーム照射した Si 面及び SiO_2 面それぞれとの接合を検討した。その結果、Si 面に対しては接合が確認できたが、 SiO_2 面に対しては接合を達成することはできなかった。
- (2) そこで、第 1 接合用ウェハの SiO_2 面上の非晶質 Si 層をスパッタし、第 2 接合用ウェハの表面に同様の非晶質 Si 層を形成して接合するプロセスを検討した。その結果、接合強度 25MPa 以上の良好な接合状態を得ることができた。透過型電子顕微鏡により同接合界面を観察した結果、非晶質 Si 層間の接合を確認することができた。
- (3) 同接合プロセスを用いて接合した石英/石英接合界面における電気特性を評価した。その結果、非晶質 Si 層における膜方向に対する絶縁性を確認することができた。上記 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 接合における接合強度の評価結果と合わせて、今回検討した接合プロセスによりハイブリッド接合技術の確立につながる基礎的な技術整備は達成できたと思われる。
- (4) 同じ極薄非晶質 Si 層を用いた接合プロセスを用いて Cu/Cu 接合を検討した。その結果、十分な接合強度得ることはできなかった。原因として、プロセス待機中においてチャンバ内残留ガス成分の付着などの影響が考えられるが、今後詳細検討が必要と思われる。しかしながら、通常の 3D 積層化する際の全配線パターン面積はウェハ面積に対してせいぜい数%程度であるため、接合強度は絶縁層間で確

保できれば良く、電極間では電氣的な接続の達成が重要となる。

- (5) この Cu/Cu 接合界面の電気特性を評価した結果、直線的な IV 特性が得られ、 $25\text{m}\Omega$ 以下の低抵抗であること確認した。この結果より、今後詳細検討が必要となるが、極薄非晶質 Si 層を接合中間層として用いた本接合プロセスは金属電極間接合に対して適用可能であることを示せた。

以上より、今回検討した接合プロセスにより、本研究で目指した常温接合法によるハイブリッド接合技術の確立のための基礎技術の整備につなぐことができたと考えられる。

参考文献

- 1) H. Takagi, R. Maeda and T. Suga, “Wafer-scale spontaneous bonding of silicon wafers by argon-beam surface activation at room temperature”, *Sensors and Actuators*, A105, pp. 98-102 (2003)
- 2) A. Shigetou, T. Itoh, M. Matsuo, N. Hayasaka, K. Okumura and T. Suga, “Bumpless interconnect through ultrafine Cu electrodes by means of surface-activated bonding (SAB) method”, *IEEE Trans. Adv. Packag.*, Vol. 29, No. 2, pp. 218–226 (2006)
- 3) A. Shigetou, T. Itoh, M. Matsuo, N. Hayasaka, K. Okumura, and T. Suga, “Bumpless Interconnect of Cu Electrodes in Millions-Pins Level”, *Proc. The 56th Electronic Components and Technology Conference*, IEEE, pp. 1223-1226 (2006)
- 4) 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”，*機械技術研究所報告* 第 189 号, (2000)
- 5) 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(4), pp. 2125-2134 (1998)
- 6) W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J. B. McKitterick, “Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, No. 15, pp. 4943-4950 (1988)
- 7) V. M. Bermudez, and V. H. Ritz, “Investigation of the silica surface via electron-energy-loss spectroscopy”, *Phys. Rev. B***20**, pp. 3446-3455 (1979)
- 8) 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*, Vol. 82, pp. 117-126 (1986)
- 9) 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 tetrahedral”, *Surf. Sci.*, Vol. 210, pp. 406-428 (1989)
- 10) 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*, Vol. 120, pp. 26-33 (1990)
- 11) S. H. Garofalini, “Molecular dynamics computer simulations of silica surface structure and adsorption of water molecules”, *J. Non-Crystalline Solids*, Vol. 120, pp. 1-12 (1990)

- 12) 真砂靖・平浩一, ”端子・コネクタ用電気すずめっき銅合金板条”, 神戸製鋼技報, Vol. 59 No. 1, pp. 133-136, 2009
- 13) http://muller.research.engineering.cornell.edu/sites/WEELS/View/Si_c-Si_a-Si.html
- 14) 日本学術振興会 薄膜第 131 委員会編:「薄膜ハンドブック」, pp.64-85 オーム社 (2008)
- 15) http://muller.research.engineering.cornell.edu/sites/WEELS/View/Si_oxy_SiO2.html
- 16) D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, and G. Timp, “The electronic structure at the atomic scale of ultra-thin gate oxides”, *Nature*, **399**, pp. 758-761 (1999).
- 17) L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker, R. Hoffmann, and A. B. Kunz, “Oxygen K near-edge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d Transition-metal oxides”, *Phys. Rev. B.*, Vol. 25, pp. 7157–7173 (1982)

第 5 章 総括

5.1 本研究のまとめ

本論文の総括を以下に行う。

第 1 章では、半導体分野における今後の流れである「ポスト・ムーアの法則」という新しい時代に向かって必須条件となるハイブリッド接合技術の必要性を述べ、それを実現化するための本研究の目的を示した。

第 2 章では、実プロセスに沿った表面粗さ調整方法で処理した Si 間接合において、表面粗さ $Ra=0.8\sim 1\text{nm}$ を境に接合特性が大きく変化するのを確認した。また、Si のような弾性材料において、結合エネルギーに基づく密着達成条件に対して表面形態を適用した独自のモデルによる理論検討を行い、実験値との良い一致を示した。

常温接合法をハイブリッド接合へ適用する上で必要となる接合中間材として非晶質 Si 層を用いた接合プロセスを構築するため、イオンガン及び FAB ガンを用いて活性化し接合したそれぞれの Si/Si 接合界面に関して透過型電子顕微鏡による微細構造観察及びエネルギー分散型 X 線分光法による元素分析を行った。その結果、イオンガンによる活性化では界面に接合装置起因となる金属材料の存在が確認された。一方、FAB ガンではそれらは確認されなかったことからハイブリッド接合に対しては FAB ガンによる活性化手段が適切であることを確認できた。

一方の Si ウェハ表面に厚さ数 nm オーダの非晶質 Si 層を形成した Si/Si 接合を検討し、表面エネルギー値 1.5J/m^2 が得られ、標準接合プロセスと比較しても遜色のない良好な接合特性が得られた。この結果、この極薄非晶質 Si 層を接合中間材として用いる接合プロセスの有効性を確認でき、絶縁材料への適用可能性を示せた。

第 3 章では、配線材料として主流となっている Cu 材料に関して表面粗さと接合荷重による接合特性への影響を検討し、表面粗さ $Ra<1\text{nm}$ の場合圧接荷重 10MPa 時接合強

度 10MPa 程度と十分な強度が得られたが、 $Ra > 1nm$ の場合では、50MPa 以上の圧接荷重条件が必要であることを示した。さらに、これまで検討事例の無い常温接合法と熱処理を組み合わせた検討を行い、十分な強度が得られなかった表面粗さ $Ra > 1nm$ の場合であっても 100°C 程度の低温処理により強度向上が確認できた。この結果、常温接合法と熱処理を組み合わせることにより、通常の拡散接合法における必要温度を低温化することが可能であり、熱ダメージ問題の抑制が期待できる。

そしてハイブリッド接合においても 1 つの必須要素である Cu/Cu 接合界面の特性はデバイス特性に大きく影響を与えるため、透過型電子顕微鏡観察により微細組織解析と共にエネルギー分散型 X 線分光法及び電子エネルギー損失分光法を用いて状態分析を行った。その結果、これまで報告例の無い金属間接合界面における酸化状態を明らかにした。また、X 線吸収微細構造解析による表面活性化処理前後の Cu 電子状態を分析し、処理有及び無ともに Cu はバルク Cu 状態であることが確認できた。

さらに、Cu/Cu 接合間における電気特性評価から直線的な IV 関係が得られ、Cu/Cu 接合界面における電気特性は、20mΩ 以下の低抵抗であることを確認した。引張試験による接合強度評価においては、Cu/Cu 接合界面で剥離することなく良好な接合状態が得られた。

以上より、表面活性化を用いた常温接合法による Cu/Cu 接合においては、3 次元積層に必要な機械的・電気的特性を満足することを示せた。

第 4 章では、ここでは、常温接合法では直接接合が困難な SiO₂ 間接合に対して接合中間材として極薄非晶質 Si 層を用いた独自開発した接合プロセスの適用性を検討した。その結果、接合強度 25MPa 以上の良好な接合状態を得ることができた。透過型電子顕微鏡により同接合界面を観察した結果、非晶質 Si 層間の接合を確認することができた。また、同接合プロセスを用いて接合した石英/石英接合界面における電気特性を評価した結果、非晶質 Si 層における膜方向に対する絶縁性を確認することができた。

ここで検討した接合プロセスは接合強度・電気特性に関してハイブリッド接合における絶縁層間の接合に関して基礎的な技術整備は達成できたと思われる。

同じ極薄非晶質 Si 層を用いた接合プロセスによる Cu/Cu 接合を検討した。十分な接

合強度得ることはできなかったが、通常の 3D 積層化する際の全配線パターン面積はウェハ面積に対してせいぜい数%程度であるため、機械的な強度は絶縁層間で確保する必要があり、上記 SiO₂/SiO₂ 接合における接合強度が十分であるため問題ないと考えられる。そして、この Cu/Cu 接合界面の電気特性を評価した結果、中間層の影響も無く直線的な IV 特性を確認することができ、その抵抗値は 25mΩ 以下であり標準プロセス時とほぼ同等であった。

この結果より、今後詳細検討が必要となるが、今回検討した接合プロセスはハイブリッド接合における電極間の接続に対して適用可能であることを示せた。

以上より、本研究で目指した常温接合法によるハイブリッド接合技術の確立に対して、本研究で得られた成果は有用かつ有益であり、実用的なハイブリッド接合技術実現への可能性を示すことができたと考えられる。

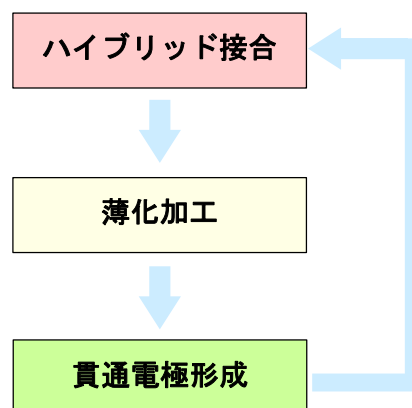
5.2 今後の課題及び展望

本研究により、常温接合法を用いたハイブリッド接合技術の実用化における可能性を実証することができた。しかしながら、その確立にはまだ多くの課題が残っていると考えられる。

- (1) 本研究では、ハイブリッド接合には必須だが常温接合法では直接接合が困難な絶縁材料に対して、極薄非晶質 Si 層を接合中間層として適用した接合プロセスを検討し、絶縁材料間・金属材料間ごとの機械的・電気的特性を満足することが示せた。今後は、実際に両者が混在した接合面による実証が必要となり、近々検討予定としている。
- (2) そのためには、接合中間材の材料面・構造面などの最適化の検討が必要と考えられる。Si は半導体であるが、その膜厚を調整することで十分な絶縁性が得られ、接合性が非常に良いため中間材としては十分な特性を有する。膜形成する膜

厚には限界があるため、膜厚に対する機械的・電気的特性などの諸特性を見極める必要があり、また Si 以外の材料検討も必要となる。

- (3) 本研究では、非晶質 Si 層を接合中間材として用いているが、非晶質 Si 層間の接合メカニズムは厳密には明らかにされていない。通常の Si/Si 接合自体も非晶質層が介在しているため、そのメカニズム解明は共通した検討課題のように思われる。非晶質層間の接合メカニズムは、接合における機械的・電気的諸特性に影響し、結果として材料選定する上でもその解明は重要課題と考えられる。
- (4) 3D 積層化においては、下記の工程を繰り返して積層化する。貫通電極を形成するプロセスにおいては、貫通穴内壁を含めてバリヤー層を成膜する 350~400℃ 程度の熱過程が入る。そのため、接合界面における熱による影響把握が重要となる。



- (5) 本研究では、同装置内で接合中間層形成を一連の接合プロセス中で行ったが、金属配線表面における酸化膜等の電気特性・接合特性に影響する要因を前もって除去すれば、別途の形成でも問題ない。ハイブリッド接合技術の実現化には技術的な課題解決と同時にスループット・装置コスト・大口径化対応などトータルの製造コストを考慮した装置構成化が必要となる。

以上、ハイブリッド接合の実現には上記以外も含めまだ多くの解決すべき検討課題があると考えられる。しかしながら、第 1 章で述べたように「ムーアの法則」の終焉ま

で残された時間はあとわずかと予想されている。半導体技術における進歩の歴史において、これまでも限界論が浮上するたびに材料開発・設計技術・加工技術などあらゆる分野において半導体技術者たちのたゆまぬ努力による技術開発によりブレークスルーしてきた。ポスト・ムーアの法則に向けて「More than Moore」という技術潮流の中でハイブリッド接合技術はまちがいなくその根幹になり、その確立は最重要課題である。残された時間はもう少ない。ハイブリッド接合の実現化が加速するためにも今後の3D積層分野における技術開発において、本研究にて得られた成果が少しでも貢献できれば本研究は意義深いものになると考えている。また、来たるべき新しい時代に向け、本研究の成果をベースとした更なる技術開発を推進し、少しでも早期の実現化へと努力する。

関連業績リスト

査読付き発表論文

A. 本論文を構成する発表論文

- (1) **Jun Utsumi**, and Yuko Ichiyanagi, “Cu-Cu direct bonding achieved by surface method at room temperature”, AIP Conf. Proc. Vol.1585, pp.102-107 (2014)
- (2) **内海淳**, 一柳優子 : “表面活性化法を用いた Cu/Cu 直接接合における接合強度に及ぼす接合荷重の影響”、電気学会論文誌 E, Vol. 134, No.9, pp. 284-289 (2014)
- (3) **Jun Utsumi**, and Yuko Ichiyanagi, “Characterization of Cu/Cu bonding interface prepared by surface activated bonding at room temperature”, J. Basic and Applied Phys., Vol. 3, No. 4, pp. 150-158 (2014)

B. その他の論文

- (1) S. Lang, **J. Utsumi**, T. Ludewig, and C. Drabe, “Room temperature bonding for vacuum applications: climatic and long time tests”, Microsystem Technologies, Vol. 19, Issue 5, pp. 681-687 (2013)

国際学会発表

- (1) **Jun Utsumi**, and Yuko Ichiyanagi, “Effect of Annealing on Cu-Cu Direct Bonding at Room Temperature”, Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-6), 14PN-81 (Funabori, 11-15 Dec. 2011)
- (2) **Jun Utsumi**, and Yuko Ichiyanagi, “Cu-Cu Direct Bonding Achieved by Surface Activated Bonding at Room Temperature”, IRAGO conference 2013, 25P-6 (Tahara, 24-25 Oct. 2013)

国内学会発表

- (1) 内海淳，一柳優子：“表面活性化法による Cu/Cu 直接接合の検討”，第 30 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム，6PM3-PSS-012（仙台，2013 年 11 月 5～7 日）

講演

- (1) 内海淳：“常温接合技術と常温ウェーハ接合装置”，精密工学会主催第 372 回講習会「材料の表面を『超』制御する～浄める・貼る・剥がす技術の最前線～」，（東京，2015 年 2 月 5 日）

特許

- (1) 第 4796120 号：“常温接合装置”，2011.8.5，津野武志，後藤崇之，木ノ内雅人，田原諭，内海淳，井手健介，鈴木毅典
- (2) 第 4801752 号：“ウェーハ接合装置及びウェーハ接合方法”，2011.8.12，内海淳，後藤崇之，井手健介
- (3) 第 4848203 号：“逐次アライメント装置及び逐次アライメント方法”，2011.10.21，石岡昌人，津野武志，内海淳，後藤崇之(三菱重工業)，山田高幸（富士ゼロックス）
- (4) 第 4859895 号：“常温接合装置”，2011.11.11，津野武志，後藤崇之，木ノ内雅人，田原諭，内海淳，津村陽一郎，井手健介，鈴木毅典
- (5) 第 4859896 号：“常温接合装置”，2011.12.2，津野武志，後藤崇之，木ノ内雅人，田原諭，内海淳，津村陽一郎，井手健介，鈴木毅典
- (6) 第 4859897 号：“常温接合装置”，2011.12.2，津野武志，後藤崇之，木ノ内雅人，田原諭，内海淳，津村陽一郎，井手健介，鈴木毅典
- (7) 第 4859898 号：“常温接合装置”，2011.12.2，津野武志，後藤崇之，木ノ内雅人，田原諭，内海淳，津村陽一郎，井手健介，鈴木毅典

特許出願

- (1) 特願 2010-292037 号：“発光素子及び発光素子の製造方法”，2010.12.28，内海淳，後藤崇之，井手健介
- (2) 特願 2010-292037 号：“常温接合装置及び常温接合方法”，2012.9.7，津野武志，後藤崇之，内海淳，木ノ内雅人，井手健介，鈴木毅典
- (3) 特願 2010-292037 号：“常温接合装置及び常温接合方法”，2012.9.30，木ノ内雅人，後藤崇之，内海淳，津野武志，井手健介，鈴木毅典（三菱重工業），高木秀樹，倉島優一（産総研）
- (4) 特願 2014-259115 号：“半導体装置及び製造方法”，2014.12. 22，内海淳，後藤崇之，鈴木毅典，井手健介

謝辞

本論文をまとめるにあたり、横浜国立大学大学院工学府物理情報工学専攻、一柳優子准教授には、終始御指導と御鞭撻を賜り、また激励頂き心から感謝申し上げます。

また、横浜国立大学大学院工学府物理情報工学専攻一柳研究室の学生方々には実験、データ解析、諸事務手続きなど非常にお世話になり、厚く御礼申し上げます。特に大学院生の森一将君、蜂巢将也君には貴重な御自身の実験時間の中、X線吸収微細構造解析によるCu表面分析及びその結果に対する議論に際してご協力頂き、深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、三菱重工業株式会社工作機械事業部技術部、井手健介主幹及び技術本部横浜研究所、後藤崇史主席には、研究機会を与えて頂き、また多くの御指導、御助言を頂き、厚く感謝致します。

また、同横浜研究所、堤圭一郎氏には実験、試料作りなど様々な実務遂行において大変お世話になりました。ここに深く感謝致します。また、同横浜研究所、山崎紀子主任にはX線光電子分光による分析において、津野武志主任には特許出願に関する諸手続きにおいて非常にお世話になり、深く感謝申し上げます。同工作機械事業部技術部、鈴木毅典主任には実験、諸事務手続きなど多くの面でお世話になりました。深く感謝致します。

最後に、産業技術研究所集積マイクロシステム研究センター、高木秀樹研究チーム長には、本研究を進めるにあたり多くの貴重な御指導、御助言を頂きました。この場をお借りして、深く感謝申し上げます。