

8. 傾斜機能を発現させるための接合手法

Keyword

1	傾斜構造	無段階傾斜	段階的傾斜 (3段以上)	2段階傾斜		
2	傾斜範囲	全体傾斜	部分傾斜	表面傾斜	界面傾斜	
3	傾斜意図	新機能化	高機能化	劣化対策	コスト削減	
4	傾斜対象	組成傾斜	組織傾斜	機能傾斜	構造傾斜	
5	傾斜スケール	マクロ傾斜	ミクロ傾斜	ナノ傾斜	サブナノ傾斜	
6	傾斜材料	金属	セラミックス	半導体	高分子	生体組織

1. はじめに

近年、半導体微細加工および電子実装分野で、nm~ μm スケールの異種材料接続界面の微細構造の積極的な設計の重要性が増している。その背景には、移動体 IoT(internet of things) に基づいた Society 5.0 政策がある。安心安全な自動運転や交通制御の実現のためには、自動車や構造物などが信号中継点としての役割を担い、生体から IoT デバイス群で異種信号を抽出し、移動体の外殻や構造材料を介してクラウドまで、あたかも人体の神経伝達のようにシームレスに信号を相互伝送することが求められる。必然的に、デバイス群はさまざまな形状や材料に対して取り付け可能でなければならないため、従来の半導体チップと可撓性材料を組み合わせ、高集積化する試みがなされている。しかし、接続部の寸法が結晶粒と同等になり、従来 BEOL(back end of line)や Advanced Packaging のように別々に呼称されていた技術分野の境界が曖昧になるにつれ、異相としての界面の物理的・化学的構造がデバイス全体の機能に影響する問題が顕在化してきた。例えば、環境外乱を受けにくいカメラや無線を指向したテラヘルツ波素子では、配線寸法が交流波長の1/10程度以下に微細化されることで、配線表面での表皮効果や接続界面での散乱による高抵抗化¹⁾が顕著になる。また、IoT デバイスで未回収率の高い低温域の廃熱の回収などの目的で開発されている熱電変換素子でも、小型・薄膜化に伴い、異種材料界面での熱膨張不一致で発生する応力の吸収が困難になる。これらの問題の解消には、図1に示すように、配線や異種材料の接続界面に厚い接着層を挟まないで強固な結合を発生させるだけでなく、濃度

勾配の緩やかな傾斜構造を界面に形成する工夫が必要である。さらに、このような傾斜界面層の厚さは、特に配線接続界面で電子やイオンなどの易動度を十分に確保するために、接続部寸法に比して十分に薄い数 nm のオーダーでなければならない。つまり、“ほぼ”直接接合と言える。この“直接接合”は、半導体実装分野から構造材料分野まで横断的に利用可能な、工業的に簡易な手法で得られることが望ましい。これは、例えば自動車製造コストに占める電子部品の割合が高級エンジン車で30%程度、ハイブリッド車で50%程度、電気自動車で70%程度に達していること²⁾を鑑みると、加工スケールや材料の違いをまたいだ接続界面の高機能化と、製造手法の高効率化は、移動体全体の製造コストと環境負荷の低減に直結するからである。また、可撓性材料を

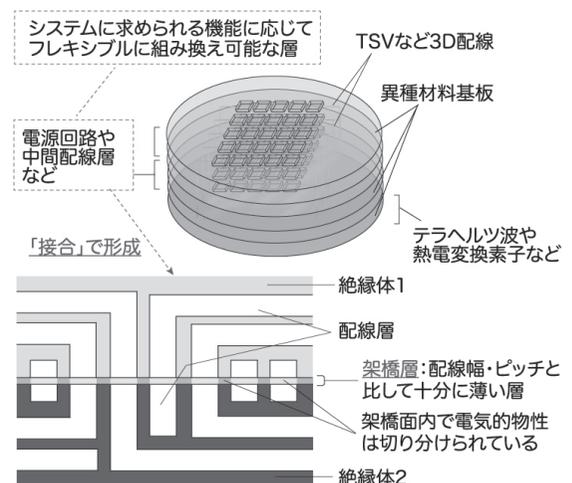


図1 今後の高性能・高信頼性移動体 IoT デバイス構築に必要な異種材料接合界面の概念

利用する観点から、接合プロセス温度は熱可塑性有機材料のガラス転移温度以下に低減する必要もある。本稿では、移動体 IoT デバイスへの適用を指向した機能性傾斜界面を創製するための低温表面改質(接合)技術について述べる。母材融点の半分程度以上の加熱を必要とする従来の拡散接合や摩擦撈拌接合、接着剤を用いた接合などの手法については別稿に譲る。

2. 界面の種類と接手法

2.1 傾斜構造の種類

半導体微細加工技術による多層基板や電子実装技術における配線における異種材料接続界面での傾斜は、多少の例外はあるが図 2 のように大別される。前項で述べたように、いずれも傾斜層の厚さは数 nm レベルとする。図 2(a) は物理的な接触界面を内包する組成もしくは結晶構造の連続的変化層である。特に組成変化層の場合は、母材の拡散能の違いで一方の拡散挙動が支配的になることがある。図 2

(b)-1 は母材に近い構造を有する薄層を界面に挟んだ場合で、例えば母材の低分子化合物や、多孔質や非晶質層で形成された極薄架橋などが該当する。この場合は、架橋層は母材内部とは異なる化学構造を有する表皮層の上に形成されるものの、接合達成後早期の段階で母材に比して疎な構造を有する架橋層内に双方の母材原子が拡散し、接触界面のごく近傍は経時的に図 2(a) と同様の構造に変化して安定化する。図 2(b)-2 は母材と構造や物性が異なる物質や母材の高分子化合物などを極薄架橋層として界面に挟んだ場合で、界面の異相を組成や構造の勾配の頂点とした傾斜構造が形成される。異相が界面に残存するかどうかはその物質の導入濃度による。図 2(a) および(b)-1 に示した傾斜界面は、主に異種材料間の接合強度の確保や、熱や電流の伝導性の向上の目的で形成され、図 2(b)-2 に示した構造は、接合強度や伝導性に加え、光透過性や耐食性など、接合と同時に界面に何らかの機能を担持させたい場合に形成される傾向がある。

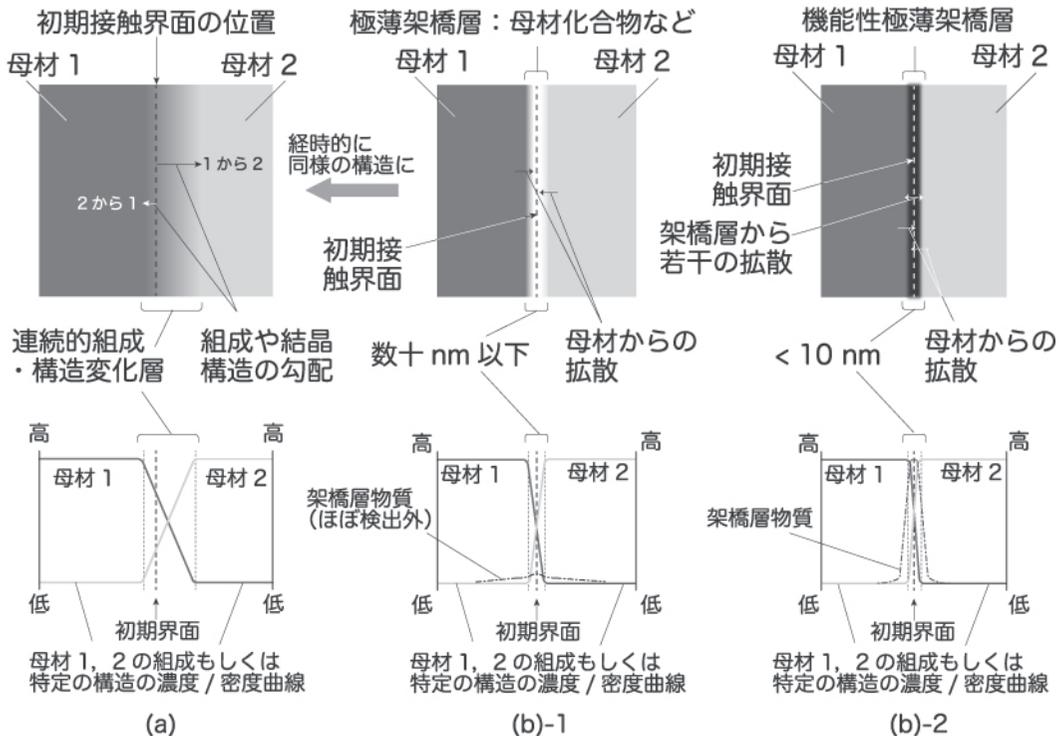


図 2 半導体微細加工で形成した多層配線や電子実装分野で利用される異種材料間傾斜界面の種類

(a) 高真空雰囲気中で得られる清浄な表面間の直接接合界面, (b) 非真空雰囲気中で形成される極薄架橋層を用いた接合界面

2.2 接合手法の種類

2.2.1 連続的組成/構造傾斜界面を形成する手法

図2(a)に示した界面の形成には、材料最表面の化学結合状態を原子レベルで制御する必要がある。そのため、表面改質ならびに接合プロセスは工程の多くに高真空雰囲気を要することが多い。まず、原子論的に清浄な表面間に作用する引力を利用した理想的な直接接手法として、表面活性化常温接合法 (Surface Activated Bonding ; SAB) を挙げる。この手法は既に電子実装分野で広く用いられており、さまざまな先行研究文献が公開されているため詳細は割愛するが、図3(a)³⁾にあるように、 10^{-6} Pa レベル以上の高真空雰囲気中、高い運動エネルギーもしくは化学反応性を有する粒子ビームを材料表面に照射し、材料最表面を被覆する化学的に安定な表皮膜 (自然酸化膜など) を除去して得られる活性表面間の安定化のための結合を利用するものである。この接合達成機構に加熱は不要で、理論上は2つの表面を原子間距離に匹敵する近さまで接近(接触)させることができれば加圧も必要ない。これらの特長により、熱膨張が大きく異なる材料間で強固な共有結合や金属結合がウエハレベルの大面积で得られる。

SAB法では、ビーム衝撃直後に表面から10 nm程度の深さまで非晶質のダメージ層が形成されることが多く、この層を介して、図3(b)⁴⁾⁶⁾に例示するように、異種材料を接合した場合は主に組織傾斜が、同種の材料、特に結晶構造が明確な材料を接合した場合は、格子間不整合を緩和するための転位が導入された構造傾斜が観察されることが多い。SAB法の産業適用例は数多くあるが、例えばSiウエハどうしの常温直接接合は半導体チップモジュール全体の小型薄型化に貢献し、今の実装技術の礎の1つとなっているし、1990～2000年代初頭のAl配線から低抵抗のCu配線への転換期には、超平坦化Cu薄膜電極間の常温直接接合の達成により3次元配線の超高密度化・低抵抗化⁵⁾・高放熱化が進み、現在のスマートフォンなどの小型携帯機器の普及につながっている。高エネルギービーム衝撃を利用する手法は他にも、低温拡散法⁶⁾や超音波接合法⁷⁾、塑性変形を積極的に引き起こす形状に製作した金属材料間の加圧加熱接合法⁸⁾などが挙げられる。これらはいずれも、母材表面を被覆する厚さや化学的構造が不随意的な酸化膜などの皮膜を除去、もしくは積極的に厚さを制御することで、比較的小さな面積で新生面(活性表面)どうしの接触や、150℃程度の低温で

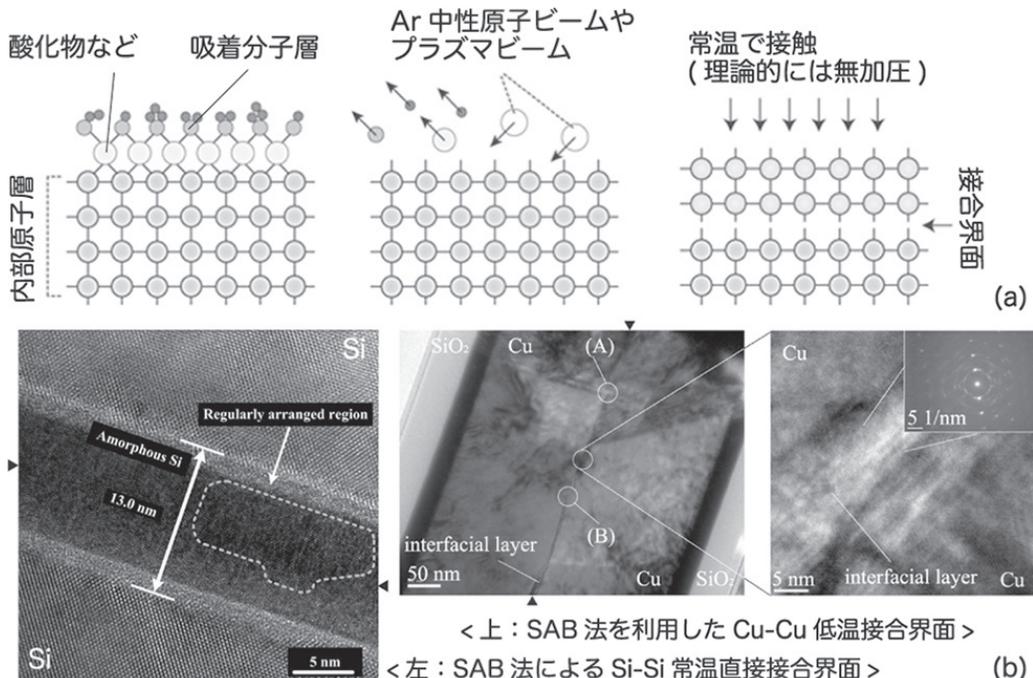


図3 (a)SAB法の原理概略図, (b)SAB法もしくはSAB法の部分適用により得られた直接接合界面の事例

も母材原子の表皮層を貫通した十分な相互拡散を確保することを企図したものである。これらの手法は、大面積での原子レベルでの界面構造制御性については SAB 法に一步譲り、振動や母材表面の大変形を伴うため微細化への適用に限界があるものの、表面活性化以外の工程は高真空雰囲気を要さない場合が多く、必然的に装置が簡易でランニングコストが低くなる特長を有する。

2.2.2 母材に近い構造の極薄架橋層を介した界面を形成する手法

図 2(b)-1 に示した界面は、“ほぼ”直接接合による高信頼性・機能性接合を、半導体微細加工や電子実装だけではなく、電子デバイスやモジュールの担持体である構造材料にまで拡張するために、**ほぼすべての工程を非真空雰囲気で行うことができるよう設計されたプロセス**で形成される。前出の SAB 手法は理想的な連続的組成/構造変化層としての直接界面を形成できる一方で、金属結合ならびに共有結合以外の物質については、表面活性化直後の最表面の電子密度分布ならびに極性の問題で、十分な接合能を発揮できないことが多い。つまり、イオン結合体であるガラスなどの絶縁体や、高分子材料などは接合され難い。また、プロセスのほとんどを高真空雰囲気で行う必要があり、大面積で製作単価が比較的安価かつ工業的に成熟している構造材料や構造部品の製造ラインに適用することが困難である。つまり、初期表面の清浄化と、表皮層を含めた母材表面の化学結合状態の高度な制御を、材料の種類を問わず非真空雰囲気で行うことができるようにすることが重要である。すでに工業的手法として成熟しているものには大気圧プラズマ衝撃⁹⁾やレーザー加熱¹⁰⁾などがあり、真空排気系統が不要なため装置が小型安価で、手軽に一定の材料表面の清浄化ができる長所を持つ。これらの手法はシランカップリング剤などの極薄接着層¹¹⁾やメッキ薄膜の母材への吸着力の向上などに幅広く利用されているほか、活性化エネルギーが比較的低い有機材料どうしの接合にも用いられている。一方で、材料表面の温度上昇や、材料表面の比較的深い領域(～100 nm 程度)まで達する結晶構造のダメージ、ならびに吸着要因が多い非真空中でダメージ層厚や構造の制御が困難という課題もある。可撓性を持つ小型高集積素子の形成には、表面改質により不可避で形成される変成相の厚さを

nm レベルに保ち、そこに材料汎用的に結合力を有する架橋能を発現させるプロセスが必要であった。また、その接合プロセスは工業的に簡易で、かつ環境負荷の低い常在物質を用いて行われることが求められた。そこで当初、最も簡素な架橋性物質として水分子が着目された。従来半導体分野では、ウエハやガラス等の表面に高真空雰囲気で酸素プラズマを照射し、表面清浄化と酸素ラジカルのドーピングをした後に水洗浄することで、水素結合を形成可能な親水性官能基と、その上に静電的に弱く結合された分子水膜を形成し、それらの水素結合で初期的な結合を得たあと、**数百度**のアニーリングで脱水縮合させて酸素を共有した強固な結合を得る親水化接合¹²⁾が広く用いられてきた。これについて、界面構造の制御性をより高め、より低温で十分な接合能を発揮する手法として開発されたものの1つが、微量の水蒸気を含有した窒素雰囲気中での真空紫外光照射による表面改質法(water vapor assisted vacuum ultraviolet, W-VUV 手法)である。**概要を図 4(a)¹³⁾に示す。**エキシマ光源や低圧水銀灯を用いて有機材料の表面清浄化や接合を行う事例は数多く存在するが、異種材料の低温大気圧直接接合の達成の重要な鍵は、無機材料の表面改質である。半導体基板や金属表面に必然的に形成される皮膜、例えば酸化物や平坦化研磨後の表面保護のために形成された有機保護膜は高い結合エネルギーを持ち、一般的な UV 光源で得られる波長ではその分解が困難な場合がある。そのため、水分子が VUV に分解されて生じる H, OH ラジカル種を利用し、酸化膜還元効果と、露出した無機材陽イオンサイトへの水和物架橋形成効果を単一プロセスの中で獲得できるようにしたものである。水和物架橋を形成した表面どうしを常温で接触させて水素結合を発生させ、その後 150℃程度以下の低温加熱で脱水縮合させて強固な結合を創製する。図 4(b)¹³⁾に挙げるように、金属表面に対しては自然酸化皮膜の最表面約 1 nm 程度の深さのみ架橋層が形成され、前出の高真空雰囲気のビームプロセスと比して、有機材料表面の主鎖断片化(表面の変質の主要因)も抑制されている。水和物架橋層厚は、架橋層を形成する物質原子と母材原子の相互拡散が十分に進行して最終的に SAB 手法に類似した傾斜界面を形成し、導体界面では良好な導電性が確保される値に制限される必要がある。これは、層厚が界面長に比して十分に小さい薄膜拡散源の拡

図4は本文ではモノクロとなりませんが、口絵にてカラーで展開いたします

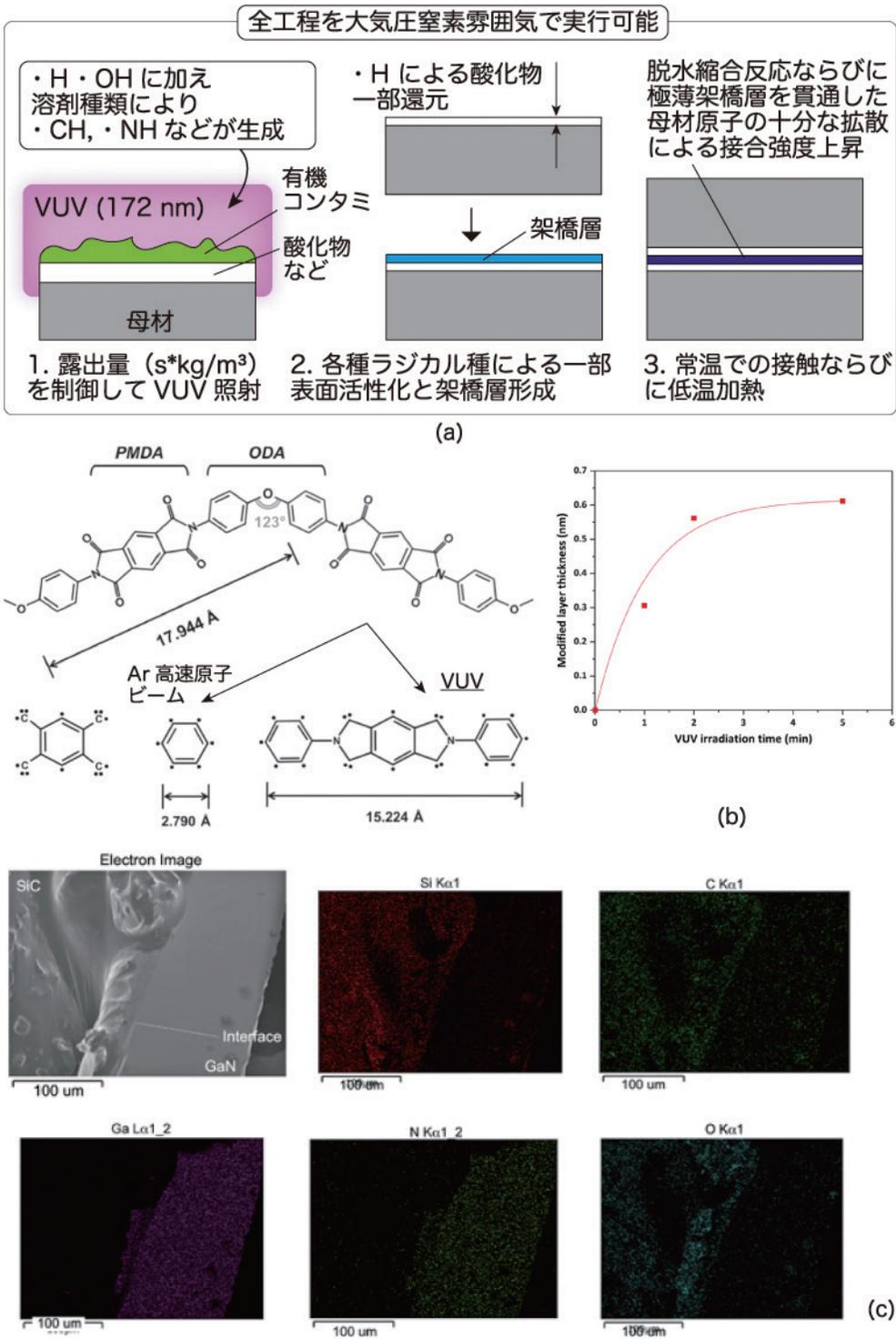


図4 (a)W-VUV手法の原理概略図, (b)VUV照射によるポリイミド表面の変成構造ならびに変成相の厚さ, (c)W-VUV手法で大気圧・150℃以下で直接接合されたGa₂O₃とSiCの例

散距離の等価問題に単純化して見積もることができるので、簡易な実験で定数項を求められる Fick の第 2 法則式を解けばよい。また、nm レベルの厚さの架橋形成挙動は母材最表面の結合サイトへの吸着平衡に支配されることが多いので、等温吸着モデルで解釈できる物理量、例えば水分子の密度 (kg/m^3) と VUV 照射時間 (s) の積、すなわち入射分子数に比例する露出量 ($\text{s} \cdot \text{kg}/\text{m}^3$) をプロセスパラメータに用いることができる。図 4(c)¹³⁾¹⁴⁾ に例示するように、W-VUV 手法を用いて今までにさまざまな組み合わせの低温大気圧接合が実現され、その界面では接合達成初期は明確な非晶質の水和物架橋が観察されるが、経時的にはほぼ母材の組成連続変化傾斜界面に変化し、粒界状の明確な界面が消失することでクラック進展経路がなくなり、接合強度が上昇することが確認されている。

2.2.3 界面近傍に勾配頂点を持つ傾斜界面を形成する手法

図 2(b)-2 に示した界面を形成する手法の 1 つとして、まず Atomic Layer Deposition (ALD)¹⁵⁾ 法を挙げる。ALD 法は SAB 手法により形成された平坦清浄表面に、単原子～数原子層の超極薄膜を均一に形成する成膜法で、多層配線基板の最も微細な部分、例えば最近では Gate All Around MOSFET (GAAFET) のゲート電極や絶縁層形成への応用が期待されている。また、多様な物質の原子層を成膜できるため、SAB 手法では直接接合が困難であったイオン結合体や高分子材料に金属や半導体 ALD を施し、接着層として適用する例も報告されている¹⁶⁾。いずれの場合でも ALD 物質は超極薄膜もしくは界面の異相として明確に残存し、異種材料間の急峻なバンドギャップの確保などの“機能”を発現させている。この用途上、ウエハレベルの面積での原子層厚や化学結合状態の高度な制御 (10^{-10} – 10^{-9} m) が必要なため、ALD 法は超高真空雰囲気を実行することが多い。ALD 法ほどの層厚・構造制御性は持たない (10^{-9} – 10^{-8} m) が、大気圧雰囲気で行うことが可能で、かつ界面に機能を担持させる方法の例として、多座配位カルボン酸塩を有するアルキル鎖架橋形成手法¹⁷⁾¹⁸⁾ を挙げる。これは、先述の W-VUV 手法により有機材料を含む異種材料接合が低温大気圧で達成されたからこそ明らかになった“耐食性”の問題に対応するために開発された手法である。W-

VUV 手法や従来の半導体ウエハ親水化接合手法など、非真空雰囲気で行う可能な接合手法の多くは最表面に形成された親水性官能基を利用する。この場合、脱水縮合直後の界面は母材陽イオンが酸素を共有した構造を作るが、これが加水分解を受けると、特に無機材料側で酸化反応が優先して進行し、界面が再結合せず離断したままになる。このような微小欠陥群には材料の変形時に応力が集中し、クラックの起点となり得る。可撓性電子デバイスに有機材料基板の使用が不可欠であることから考えると、吸湿などによりある程度の水分子が経時的に界面に到達することは避けられないので、図 5(a) にあるように、加水分解と再結合を可逆的にする構造を架橋層に持たせることが必要だった。そのため、加水分解と再結合を可逆的にして界面の分離を動的平衡状態に保つことができ、かつプロセス負荷や生体毒性が低い構造の 1 つとして、無機母材の多座配位カルボン酸塩を選択した。図中に示すように、架橋層は無機材料の表面に多座配位カルボン酸塩を形成し、対向材料側の末端のみに親水性官能基を配置したアルキル鎖で、“基部の結合が 1 つ切れている間に他が再生し、結果としてアルキル鎖は対向材料と結合を保つ”状態を作り出せる。方法は W-VUV 手法とほぼ同じで、導入する溶剤を変更するのみである。図 5(b)¹⁷⁾ に示すように、溶剤がアルコール類の場合は末端にカルボキシ基を、無機材側基部にカルボン酸塩を有するアルキル鎖が形成される。アミン溶液の場合は末端に水酸基やアミノ基を持つ架橋構造が形成される。事例として、Al とポリイミド、ならびに親水性の高いゴム材料と化学的に安定な構造を持ち薬品に反応性が低いポリマーの組み合わせを図 5(c)¹⁷⁾、図 5(d)¹⁸⁾ に挙げる。前者はエタノール蒸気を用いたもので、左側が接合直後、右側が 85°C・純水蒸気湿度 85% の高温保持試験 6 カ月後の界面である。高温高湿試験後の界面の拡大像は、一見すると W-VUV のような傾斜界面に見えるが、結合状態を電子エネルギー損失分光法で分析すると、アルキル鎖架橋に由来する σ 結合が残存しており、架橋物質の勾配頂点が界面近傍にあることが確認されている。後者については、界面の耐水性だけではなく、架橋を形成した表面全体の疎水性と、窒化物に対する接合性の向上を担保する要求があったケースで、メチルグリシン溶液蒸気を用いている。これにより架橋末端に C-H よりも水素供給能

- temperature, Proc. European Hybrid Microelectronics Conf., 9th, pp.314-321 (1993).
- 4) S. Yang et al.: Argon Ion Beam Current Dependence of Si-Si Surface Activated Bonding, *Materials*, **15**(9), 3115-3125 (2022).
 - 5) A. Shigetou et al.: Bumpless interconnect through ultrafine Cu electrodes by means of surface-activated bonding (SAB) method, *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, **29**(2), 218-226 (2006).
 - 6) A. Shigetou and T. Suga: Modified diffusion bonding of chemical mechanical polishing (CMP)-Cu at 150C at ambient pressure, *Applied Physics Express*, **2**(5), 3056501-1-056501-3 (2009).
 - 7) Y. M. Cheung, W. Or and S. Ching: Low temperature gold wire bonding, Proc. 24th IEEE/CPMT Int'l Electronics Manufacturing Technology Symp., 196-202 (1999).
 - 8) N. Watanabe and T. Asano: Room-temperature Cu-Cu bonding in ambient air achieved by using cone bump, *Applied Physics Express*, **4**(1), 016501-1-016501-3 (2011).
 - 9) J. H. Ku, I. H. Jung, K. Y. Rhee and S. J. Park : Atmospheric pressure plasma treatment of polypropylene to improve the bonding strength of polypropylene / aluminum composites, *Composites Part B: Engineering*, **45**, 1282-1287 (2013).
 - 10) Y. S. Eom, K. S. Jang, J. Joo and K. S. Choi : Advanced interconnection technology with laser assisted bonding process for PET substrate, Proc. 22nd European Microelectronics and Packaging Conference & Exhibition, 1-5 (2019).
 - 11) D. Quinones, K. Braun, A. Meixner and T. Chasse : Comparing chemical and plasma modification of stainless steel surfaces – relevance for adsorption of adhesion promoter Vinyltrimethoxysilane, *Applied Surface Science*, **575**, 151674 (2022).
 - 12) U. Gösele et al.: Wafer bonding for microsystems technologies, *Sensors and Actuators A: Physical*, **74**(1-3), 161-168 (1999).
 - 13) H. W. Yang, C. R. Kao and A. Shigetou : Fast Atom Beam- and Vacuum-Ultraviolet-Activated Sites for Low-Temperature Hybrid Integration, *Langmuir*, **33**(34), 8413-8419 (2017).
 - 14) A. Shigetou, J. Mizuno and S. Shoji: Vacuum Ultraviolet (VUV) and Vapor-Combined Surface Modification for Hybrid Bonding of SiC, GaN, and Si Substrates at Low Temperature, Proc. IEEE ECTC, 1498-1501 (2015).
 - 15) Y. C. Lin et al.: The design and assembly of surface-micromachined optical switch for optical add/drop multiplexer application, *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, **26**(3), 261-267 (2003).
 - 16) R. Kondou et al.: Nanoadhesion layer for enhanced Si-Si and Si-SiN wafer bonding, *Microelectronics Reliability*, **52**(2), 342-346 (2012).
 - 17) T. H. Yang, C. R. Kao and A. Shigetou : Organic-Inorganic Solid-State Hybridization with High-Strength and Anti-Hydrolysis Interface, *Scientific Reports*, **9**(504), 1-12 (2019).
 - 18) A. Shigetou and N. Hosoda : Low-Temperature Direct Hybrid Bonding of Polypropylene to Natural Rubber and Cu by Methyl Glycine Vapor-Assisted Vacuum Ultraviolet (MG-VUV) Method Without Vacuum, *Materials Letters*, **323**, 132499 (2022).

<重藤 暁津>