

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760269

研究課題名(和文) ガラス・ポリマー基板の低温大気圧接合による3次元MEMSパッケージング

研究課題名(英文) Development of Low Temperature Bonding Technology for Glass and Polymer Substrates in Ambient Air for Future Three-Dimensional MEMS Packaging

研究代表者

重藤 暁津 (SHIGETO AKITSU)

独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッド材料センター・主任研究員

研究者番号：70469758

研究成果の概要(和文)：

本研究では、銅薄膜、ポリイミド薄膜、ガラス(熱酸化シリコン、石英基板の両方)基板の150℃・大気圧での一括接合を、各材料の清浄表面に水分子を配位もしくは化合させることで形成される架橋層を適用して実現した。架橋層の化学的構造や厚さは導入する水分子数で一意的に制御可能であり、強固な結合力の他、銅配線間ではバルク抵抗に匹敵する低い抵抗率が達成された。また、応用可能性の検討として、超微細ピッチを有する銅バンプレス基板とポリイミド薄膜の一括接合が実現された。これらの結果は、生体親和性材料を含むMEMSパッケージの高機能化に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：

In this study, a homo/heterogeneous bonding technology for Cu, glass (including both SiO₂ and quartz), and polyimide was realized at 150 °C in ambient air-like condition. In order to create a good bondability to these materials at the same time, a compatible bridging layer was created with the vapor-assisted surface activation method. In this, water vapor was introduced onto the atomically clean surfaces of materials and it helped create the adhesive aqueous compounds. The chemical structure and thickness of the bridging layers are tunable only with the number of water molecules colliding with the surface in unit area and time, which resulted in high binding energy on entire surface and good electric conduction at Cu-Cu interface at the same time. Moreover, a Cu bumpless substrate and a polyimide insulator was bonded to demonstrate high feasibility of this process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子デバイス・電子機器

キーワード：低温大気圧接合、インターコネクト、異種材料、実装、XPS、TEM

1. 研究開始当初の背景

ウェアラブル (wearable) のような概念が表すように、“薄く多機能であること”が求められるMEMSセンサデバイスにとって、RC遅延の少ない銅配線で接続された異種材料基板の3次元積層は不可欠である。特に、可撓性と生体親和性に富むポリマー基板、ならびに透明性と薬品耐性に優れたガラス材料について、このような構造をアセンブリ(接合)で構築することが可能になれば、従来実装技術が搭載対象としてこなかった生体系材料と従来のLSIを高

度に複合化した次世代のMEMSセンサデバイスの実現に貢献すると考えられる(図1)。しかし、薄型・微細ピッチ(高集積化)に対応するためには、絶縁層表面と金属電極表面が同一平面上に存在するバンプレス(bumpless)構造で層間の接続を得る必要があり、その実現のためには結合メカニズムや熱的特性、ならびに試料作製概念の異なる異種材料に一括して良好な接合性を発現させなければならない。そのためにはまず、接合プロセス温度の低下が必須である。ポリマー基板の耐熱性能や、数ミクロンレ

ベルの位置決め精度の確保を考慮すると、一般的に全工程が 150°C程度で実施される必要があると考えられている。この要求に対し、ガラス・シリコン系基板に関しては、従来から親水化接合や酸化物接合が応用されてきた。例えば Zibond DBI™では、ウェットプロセスの酸化物接合で絶縁層間の結合強度を確保することで、10 ミクロン以下の微細ピッチ銅バンプレス構造を接続した。しかしこの手法では、銅電極間の結合力と電気的導通を確保するために 350°Cの拡散促進過程を数時間追加する必要があった。一方、我々は、高真空雰囲気でのアルゴン原子ビームの物理的衝撃を用いて生成した原子論的清浄表面間の引力を利用して、同様の構造を銅配線間の常温直接接合で実現した。しかし、この手法はイオン結合性材料であるガラス基板や有機分子であるポリマー表面への適用性に課題を残した。また、全工程を高真空雰囲気で行う必要があったため、試料ハンドリングが非常に複雑であった。したがって、1) 異種材料に一括して適用可能で、2) 150°C程度かつ大気圧雰囲気（表面清浄化以外のプロセス）で実行でき、かつ 3) easy-to-use な手法、を開発することが求められていた。

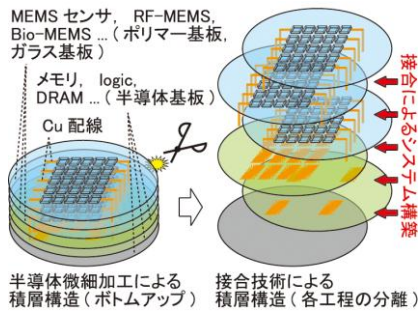


図1: 接合(アセンブリ)により達成される異種材料基板の高機能な3次元積層の概念

大気圧雰囲気では、清浄表面への何らかの分子の吸着が避けられない。つまり、表面間のタッチダウンは、新たに形成された吸着分子層間での接触ということになる。したがって、そのような界面において低温で十分な接合性を得るためには、吸着分子層に架橋能を発現させる必要がある。このような“架橋層”に必要なのが、化学的構造と厚さ（成長挙動）の制御性である。バンプレス基板の代表的な材料として銅、シリコン酸化物、石英、ポリイミドを挙げると、これらの材料に適用可能な架橋物質は多種多様にわたる。しかし、前出の通り、a) シリコン系材料には親水化接合が既に高い接合実績を有していること、b) 原子論的に清浄な銅表面には水分子が配位した水酸化物水和物を形成可能であること、また c) ほとんどのポリイミドの主鎖端に共通なカルボニル基の結合エネルギーと、一般的なビームソースのエネルギーがほぼ等しく、水酸基置換により水分子を結合させ得ると考えられること、から、単純な水分子または低分子量有機溶剤の導入がプロセス効率化の観点からも有効と考えられる。したがって本研究では、それぞれの材料の清浄表面に対する架橋性薄膜成長挙動（接合条件の最適化）と、接合界面の微細構造を明確にし、実働部品への応用可能性を検討する必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、銅薄膜、熱酸化シリコン薄膜、石英ガラス基板、ポリイミド薄膜に対し、一括して適用

可能な架橋性薄膜を“低エネルギー原子ビーム衝撃による表面清浄化ならびに水分子の導入”で創製し、150°C以下・大気圧条件下で接合を達成することを目的とする。そのために、架橋性薄膜の成長挙動を明確にし、接合プロセス条件を最適化する。また、機械的強度や銅電極間の接触抵抗測定などから、基礎的な接合性能を評価する。さらに、超微細ピッチを有する実際の銅バンプレス基板と有機基板を接合し、実デバイスへの応用可能性を検討する（別種の実働デバイスを検討していたが、震災影響のため本試料で代替した：第3項参照）。

3. 研究の方法

(1) 材料表面への気体分子吸着挙動の解析

本接合手法の実現には、材料清浄表面に形成される吸着分子層が架橋性の官能基を有することと、基板材料原子の 150°Cにおける相互拡散距離程度の層厚を保つことが必要である。この検討のために、アルゴン高速ビーム源、X線光電子分光計（以下XPS）、フリップチップボンダ、ならびに霧化装置を組み合わせた接合プロセスを考案した(図2)。接合プロセスは主に、①アルゴン高速原子ビーム衝撃による初期吸着分子層の除去、②蒸気雰囲気（大気圧）への暴露、③接触と加熱、から成る(図3)。②においては、吸着挙動の比較検討のために、高純度酸素、通常大気（酸素+純水蒸気）、純水蒸気（高純度窒素で導入）の3種類を用いた。XPS分析は、①②ステップ後の各試料について行われた。架橋層の厚と構造の変化を定量化し、十分な接合強度と銅薄膜界面における良好な導電性を確保することができる適切な接合条件が抽出された。

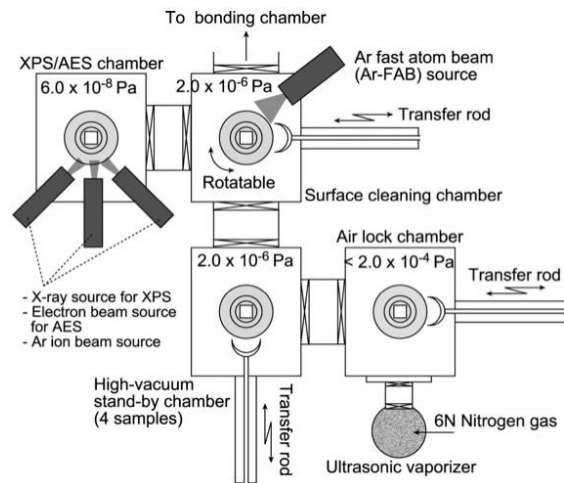


図2: 本研究の遂行のために開発した架橋層形成装置及び表面分析器を有する接合装置の概略

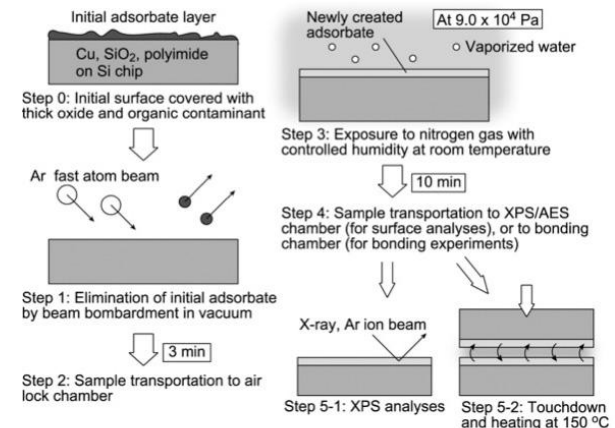


図3: 架橋層形成による接合プロセスならびに表面観察プロセスの概略

(2) 接合界面の微細構造解析

(1)で導出された範囲で接合条件を変化させ、界面の微細構造ならびに接合強度に及ぼす影響を調査した。接合強度はダイシエア試験で、微細構造観察は透過電子顕微鏡（以下 TEM）ならびに電子エネルギー損失分光計（以下 EELS）で行われ、接合達成のメカニズムが推定された。また、接合界面の経時的信頼性を構造面から評価するために、高温保持界面の経時観察も実施された。

(3) 電気的特性評価ならびに応用可能性評価

微細3端子4線銅電極パターンを形成した各種基板を製作し、大気中 150°C1000 時間の高温放置試験を行った。また、超微細ピッチ銅電極とシリコン酸化物系絶縁層を有するバンプレス基板とポリイミド薄膜の一括接続を実施した。なお、本検討は、当初ガラスキャビティチップなどの試料で実施する予定（2011年3月中旬）だったが、震災で試料や装置が破損したため、代替として行った。実働性能検討には至らないものの、異種材料混載の実現可能性は十分に示せる内容と考えられる。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

① 材料表面への気体分子吸着挙動の解析

最初に、各材料について清浄表面を得るために最小限必要なドライエッチング量を実測した。初期吸着分子層を除去するためにビーム衝撃プロセスは不可欠である反面、ビーム照射量の増加に伴い表面粗さが増大し、表面間の接触を妨げることが判明しているからである。アルゴン高速原子ビームによるエッチング量に対するポリイミド最表面の組成変化に例示されるように（図4a）、初期吸着分子層（有機汚染または金属酸化物）に対応する元素の強度が消失し、内部原子層の組成が現れた深さを必要エッチング量とした。結果、必要十分なエッチング量は銅薄膜、ガラス（熱酸化シリコン、石英両方）、ポリイミド薄膜においてそれぞれ15 nm, 5 nm, 1 nmと判明した。特に、ポリイミド清浄表面では、カルボニル基に相当するエネルギーピークが消失していることから（図4b）、当初予測したとおりに、ビーム衝撃によってカルボニル結合が切断されたと推測される。

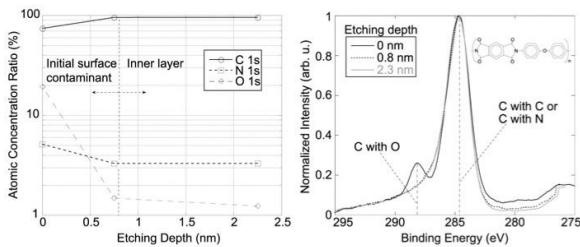


図4: (a) ポリイミド表面におけるビーム衝撃によるエッチング深さと組成の関係。(b) エッチング深さに応じた炭素の化学的結合状態の変化

得られた清浄表面を露出雰囲気中に暴露した実験では、水分子と材料表面の反応により効果的に架橋層が形成されること、その構造が絶対湿度、すなわち表面への入射分子数のみで一意に制御可能であることが示された。通常大気を模した酸素と水蒸気の混合気体を露出雰囲気として用いた場合は、皮膜（酸化物）の成長が単純な酸化理論に従う乾燥酸素雰囲気の場合を除き、分子水の吸着やそれにより誘発される化合物反応が混在するため、皮膜構造の定量化が困難であった。それに対し、高純度窒素を

キャリアガスとして純水蒸気を導入した場合は、皮膜成長が基板内部原子の拡散に依存するモードに変化する約 600 秒までの間は、吸着分子水を含む架橋層厚が絶対湿度に対して線形的に増加することが判明した（図5）。過去の実験結果から、150°Cで銅原子が界面の化合物層を貫通して相互拡散できる距離が約 15 nm と見積もられているので、銅電極間の導通を考慮すると、“安全な”架橋層形成条件は、いずれの材料においても層厚の合計がこの値を超えない約 8g/m³ であると考えられる。

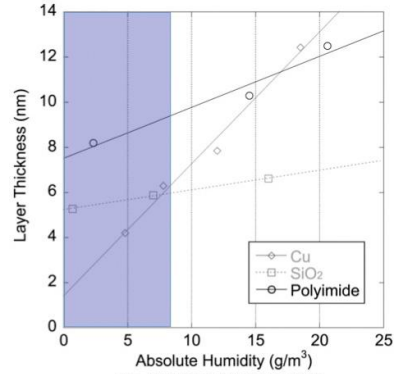


図5: 架橋層厚と絶対湿度の関係

② 接合界面の微細構造解析

(1)で導出された露出条件を用いて架橋層を形成した試料を接触させ、150°C・600sの加熱条件で同種・異種を問わず全ての組み合わせの試料が接合されることを確認した（図6a-c）。150°C以下・大気圧かつ単一プロセスでこれらの材料の一括接合を実現したのは世界で他に例はなく、生体親和性材料を含むMEMSパッケージングの高機能な3次元混載の可能性が広がるものと期待される。接合界面はアモルファス状の架橋層を介して全面的に密着しており、ダイシエア試験では接合界面での有意な剥離は観察されなかった。乾燥酸素の場合も多結晶酸化物中間層の厚さを制御することで同様の強固な接合が得られた（図6-d）。この界面構造の違いは、配位水分子が核のカチオンとの電気的作用が小さく、易動性を有することに起因すると考えられる。架橋層内部の化学的結合状態を検討するために銅・ポリイミド界面に実施したEELS解析では（図7）、架橋層内部に存在する酸素の損失エネルギーがポリイミドバルク内部の酸素のそれより低く、バルク内部の構造よりも軽元素と結合していること（C-O-H）が示唆していることも、この結果の傍証となった。また、いずれの場合にせよ、架橋層厚さ

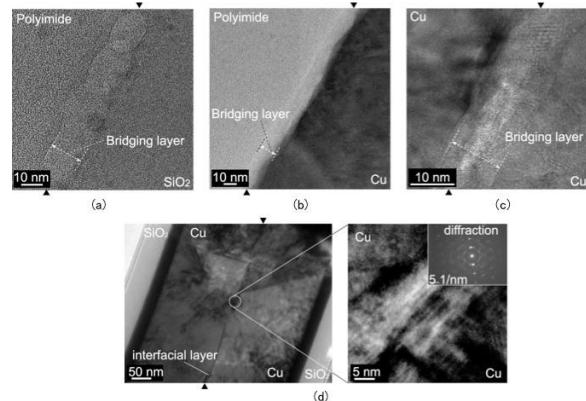


図6: 架橋層を介した同種/異種接合界面のTEM像。(a) ポリイミド・熱酸化シリコン。(b) ポリイミド・銅薄膜。(c) 銅・銅。(d) 乾燥酸素雰囲気中で接合された銅・銅。

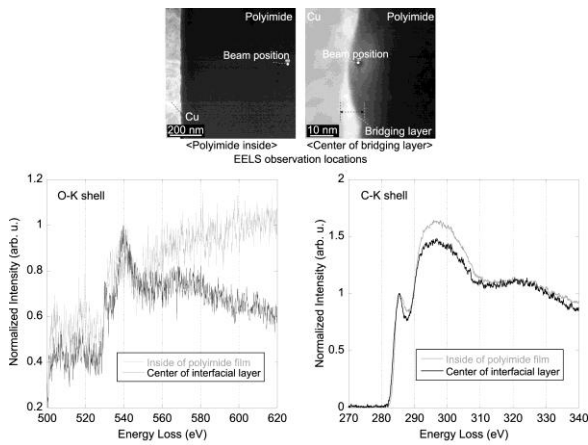


図7: ポリイミド-銅薄膜界面の架橋層内部およびポリイミド内部における炭素・酸素の結合状態の違いを示すEELSスペクトル

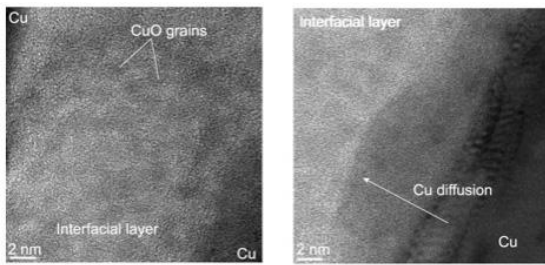


図8: 架橋層を介して接合された銅薄膜界面の経時変化: (左) 脱水縮退反応により形成された酸化銅微結晶, (右) 銅薄膜内部からの銅イオン拡散の痕跡

は、ガス暴露過程で設定した 15 nm 以下の値が保たれており、良好な制御性を示した。さらに、銅-銅接合界面のアモルファス架橋層内では、水和物の脱水縮退が進行することで酸化物の再結晶が発生し、同時に銅バレル層内から銅イオンが供給されることで、経時的に界面は安定かつ単純な酸化物薄膜に変化することが確認された (図 8)。

③ 電気的特性評価ならびに応用可能性評価

銅薄膜に微細加工を施して 10 ミクロン角・厚さ 2 ミクロンの電極から成る 3 端子 4 線抵抗測定パッドを作成し、架橋層を介した銅電極の接合界面の導電性を検討した。測定は 150°C・1000 時間・大気中の高温保持試験にて行われた。その結果、測定パッドや配線の酸化による初期抵抗増加を除くと、1000 時間経過後も界面における抵抗率は実用上問題のない $4 \times 10^8 \Omega \text{m}$ の低さを保った (図 9)。また、応用可能性の検討として行った実際の銅バンプレス基板の接合においては、②で最適化されたプロセス条件の下で、銅電極、ガラス系絶縁層表面、ポリイミド薄膜が全面的に一括で接続されることが確認された。さらに、通常、バンプレス試料のような平坦構造を製作するときに用いられる CMP プロセ

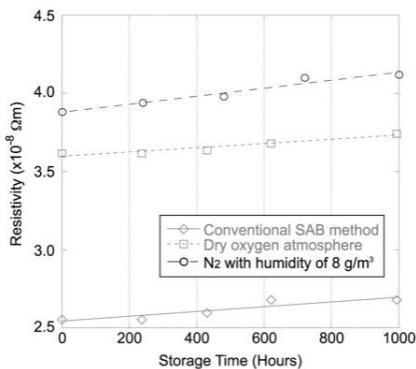


図9: 銅薄膜界面における接触抵抗率の変化

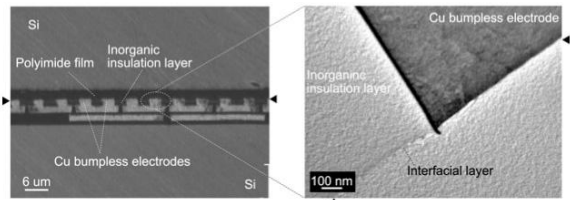


図10: (左)ポリイミド薄膜と接合された銅バンプレス基板の拡大像。(右)銅電極、絶縁層、ポリイミド表面が一括接続され、銅表面のディッシングが充填されていることを示すTEM像

スでは、銅表面のディッシングによる多少のギャップ形成が避けられないことが多いが、分子水を含む易動性の高い架橋層を用いることで、このギャップが接合と同時に封止される効果があることも見出した (図 10)。

(2) 国内外における位置づけとインパクト

本研究で用いた各材料は、バイオMEMSなどに用いられる基板と、従来のLSIを複合化するために必要なものであるが、結合メカニズムや熱的特性、製作概念が著しく異なる。これらを 150°C以下・大気圧で一括接合した例は世界初である。新規性の客観的な評価としては、以下のことが挙げられる。1) 当該内容を電子デバイス関連の国際会議で発表した内容が、Semiconductor International誌(ウェブ版)で紹介され、“次世代の高機能混載を実現するために必要な要素技術が明確になった”と評価された(2009)。2) 架橋層を介した接合界面の微細構造や電気特性を実装技術関連の会議で発表した内容が、研究奨励賞を受賞した(2010)。また、これらの対外発表以降、Fraunhofer(ドイツ)やCEA-LETI(フランス)などの研究所でも架橋層の形成による接合プロセスの開発が始まったことから、本研究が先駆的な位置づけにあると考えられる。この傍証として、関連した内容の依頼講演が、IEEE CMOS ET meeting(2011, カナダ)やSEMATECH(2011, アメリカ)などの、電子デバイス実装技術で実績のある団体からなされている。

(3) 今後の展望

本研究では、生体親和性材料に対応するMEMSパッケージングなどの高機能化の基礎となる、異種材料の混載接合を低温大気圧で実現した。したがって今後は、高速または多機能なバイオセンサデバイスなどの実働素子への応用を指向し、異なる架橋層の形成可能性の模索や、架橋性物質の新規な供給方法を検討する。後者については、微粒子の高速拡散現象を活用して安定かつ構造制御の容易で、さらに選択吸着性を有する界面を創製することを目的として、H23 科研費の交付を受けている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. R. Kondou, C. Wang, A. Shigetou, and T. Suga, “Room Temperature Wafer Bonding of Si and SiN by Nano-Adhesion Layer Method”, アクセプト済み, Scripta Materialia.
2. A. Shigetou, “Feasibility of hetero integration of including organic materials,” Surface Mount Technology (In Korean), Vol. 11, No. 7, 2010, pp. 52 – 59. (査読有)
3. 重藤暁津, 有機材料も含めた異種材料混載接合の可能性, エレクトロニクス実装学会誌, Vol.13, No. 2, 2010, pp. 107 – 113. (査読有)
4. A. Shigetou and T. Suga, “Modified Diffusion Bonding

of Chemical Mechanical Polishing (CMP)-Cu at 150C at Ambient Pressure,” Applied Physics Express, Vol. 2, No. 5, 2009, pp. 056501-1 - 056501-3. (査読有)

[学会発表] (計 6 件, 内依頼講演 2 件)

①依頼講演

1. A. Shigetou, “Low Temperature Bonding Technology in Ambient Air for 3D Hetero Integration of Mixed Substrates”, 3rd Empa-WUT-NIMS Workshop, 2010/09/10, Switzerland

2. 重藤 暁津 “ビーム照射に基づいた架橋形成による金属・絶縁体の低温大気圧一括接合” 低温接合による 3D 集積化研究会 IEEE CPMT 2010/09/06, 東京

②学会発表 (査読あり, 国際的に評価の高い物)

3. Akitsu Shigetou and Tadatomo Suga, “Modified Diffusion Bonding for Both Cu and SiO₂ at 150C in Ambient Air for Bumpless Interconnect,” Proc. IEEE Electronics System Integration Technology Conferences (ESTC), Germany, 2010, pp. 232 – 235.

4. Akitsu Shigetou and Tadatomo Suga, “Modified Diffusion Bonding for Both Cu and SiO₂ at 150C in Ambient Air,” Proc. IEEE the 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), USA, 2010, pp. 365 – 369.

5. Akitsu Shigetou and T. Suga, “Direct interconnection of chemical mechanical polishing (CMP)-Cu thin films at 150C in ambient air,” Proc. IMAPS European Microelectronics and Packaging Conference 2009 Proceedings (EMPC), Italy, 2009, pp. 1 – 5.

6. Akitsu Shigetou and Tadatomo Suga, “Modified Diffusion Bond Process for Chemical Mechanical Polishing (CMP)-Cu at 150C in Ambient Air,” Proc. IEEE the 59th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), USA, 2009, pp. 365 – 369.

[図書] (計 1 件, オンライン上では既に刊行)

7. Akitsu Shigetou, 3D Integration for VLSI Systems, in Chapter 10 (26 pages), “Surface modification bonding at low temperature for three-dimensional hetero integration, Pan Stanford Publishing, 2011. (ISBN: 978-981-4303-82-8)

[その他]

8. Semiconductor International 誌 Web 版 : 2009 CPMT EMPC の銅低温大気圧接合に関する発表内容が, “3次元接合における問題に対する明確な解のひとつを与えた”として紹介された(下記 URL 参照)
http://www.semiconductor.net/blog/Perspectives_From_the_Leading_Edge/18692-From_the_home_of_Fellini_3D_IC_Integration_Technology.php

9. 2009 年 社団法人 エレクトロニクス実装学会 春季講演大会 研究奨励賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

重藤 暁津 (SHIGETO AKITSU)

独立行政法人物質・材料研究機構・ハイブリッ

ド材料センター・主任研究員

研究者番号 : 70469758

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし