

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02612

研究課題名（和文）高光透過率で屈折率調整が可能な接合界面を有する完全無機の室温接合技術の開発

研究課題名（英文）Development of inorganic room temperature bonding technique to realize bonding interface having high light transmittance and adjustable refractive index

研究代表者

島津 武仁（Shimatsu, Takehito）

東北大学・学際科学フロンティア研究所・教授

研究者番号：50206182

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,200,000円

研究成果の概要（和文）：サブナノメートルの極薄の金属薄膜を用いてウエハを室温で接合する技術（原子拡散接合法）を用いて、下地酸化膜を形成した光学ウエハを接合し、300℃以下の低温熱処理を施すことで接合界面の極薄金属を完全酸化させる技術を開発した。接合する光学ウエハの屈折率に合わせて下地酸化膜の種類を選択することで屈折率調整も可能である。これにより、完全透明で耐光性の優れた接合界面を有する完全無機の低温接合技術を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子拡散接合法は日本発の室温接合技術であり、一部は量産にも利用され始めている。今回、この接合技術を用いて下地酸化膜を形成した光学ウエハを接合することで、完全透明で耐光性の優れた接合界面を有する完全無機の低温接合技術を実現した。接合する光学ウエハの屈折率に合わせて下地酸化膜の種類を選択することで屈折率調整も可能である。この接合技術を用いることで、レーザー等の高輝度光に用いる新たな光学部品や光学デバイスの形成が可能となる。

研究成果の概要（英文）：By applying atomic diffusion bonding using sub-nanometer thick ultra-thin metal films, optical wafers with an underlying oxide film were bonded at room temperature. Then, by performing post-bonded annealing at a temperature of 300°C or less, we have developed a technique to oxidize the ultra-thin metal films used for bonding. In this technique, it was also possible to adjust the refractive index by selecting the type of underlying oxide film according to the refractive index of the optical wafer to be bonded. As a result, we have realized a inorganic low-temperature bonding technology that has a completely transparent bonding interface with excellent light resistance.

研究分野：室温接合

キーワード：原子拡散接合法 室温接合 光透過率 接合強度 屈折率 耐光性 光学デバイス 光学部品

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

異種ウエハの室温接合技術は、新しい半導体デバイス、光デバイス、電子デバイス等の形成に必要である。室温で接合できることにより、熱に弱い機能性薄膜や電子回路等を形成したウエハの接合、熱膨張係数が異なるウエハの接合が可能となる。本申請者は、真空中で接合する二つのウエハ表面に薄い金属膜を形成し、薄膜を相互に接触させて接合する新しい接合技術(原子拡散接合法)を提案している[1-3]。極薄の金属膜の接触界面で原子再配列を室温で生じさせ、同種・異種のウエハを無加熱・無加圧で接合できる。

この方法では、片側あたり数 nm の非常に薄い Ti 等の薄膜を用いてもウエハを接合できるため、接合界面に光を透過させる光学デバイス等への応用が期待されている。しかし、接合界面に存在する金属により 2~3%の光吸収が生じるため、高輝度・高パワーの光を透過させる高輝度光学デバイスや高出力レーザー形成等に用いるためには、この光吸収を更に低下させることが重要である。また、僅かではあるが接合界面に導電性が残存する。これらを改善するためには、接合に用いた極薄の金属膜を完全酸化させることが必要であるが、そのためには接合サンプルを 500 以上の高い温度で熱処理することが必要であり、低温接合の利点を活かさない問題があった。

2. 研究の目的

このような背景から、極薄の金属薄膜を用いた原子拡散接合法により、下地酸化膜を形成した同種・異種の光学ウエハを室温接合し、300 °C 以下の低温熱処理を施すことで、下地酸化膜から解離した酸素により接合界面の極薄金属を酸化させて光学的吸収を消失させる完全無機の新しい接合プロセス(図1)を実現する。これにより、以下の3つを目標とする。

- (1) 接合に用いる金属膜を適切に選択することで、優れた光透過率を有し、大きな接合強度を有する完全無機の室温接合技術の提案を目指す。接合界面の表面自由エネルギーが 1.5 J/m^2 以上、光吸収率 1%以下の接合界面の実現を目標とする。
- (2) 下地酸化膜の材料を屈折率の観点から選択することで、接合界面の屈折率が同時に調整できることを示す。
- (3) 接合金属膜の選択によりバンドギャップが大きな酸化膜を接合界面に形成することで、耐光性の高い接合界面が形成できることを示す。

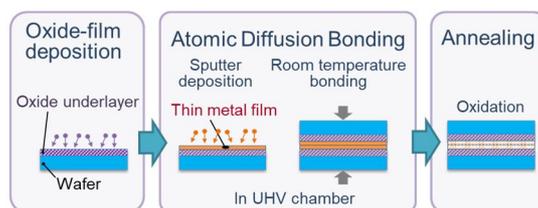


図1 新しい接合プロセスの模式図

3. 研究の方法

接合には次に述べる5種類の金属膜を主に用いた。遷移金属の元素である Ti, Zr, Hf は、室温において酸化物を形成し易いことから、酸化物基板等への付着強度が大きく、下地酸化膜からの解離酸素により酸化物を形成し易いことが期待される。一方、Al とアモルファス Si (a-Si) は、安定な共有結合性を有する酸化物を形成し易い元素である。これらの酸化物である Al_2O_3 、 SiO_2 はバンドギャップ E_g が大きく、レーザーのような高輝度光に対する大きな耐光性が期待される[4,5]。接合に用いたこれらの薄膜の膜厚は、片側あたり 0.2~1 nm の範囲で変化させた。

基礎実験には、下地酸化膜として SiO_2 膜を形成した石英ウエハを用いた。 SiO_2 膜の成膜手法には、適度な酸素解離性を有し、且つ、光学薄膜の形成に広く用いられている IAD 法を選択した。 SiO_2 膜の標準的な膜厚は 5,000 nm で実施した。 SiO_2 膜を形成後、表面層を僅かに研磨し、表面粗さを低下させた。

接合試料への熱処理はホットプレートを用いて大気中で行った。熱処理温度を 50 °C から 400 °C まで 50 °C ずつ増加させながら、各温度で熱処理した。それぞれの温度における熱処理後に、接合強度を示す接合界面自由エネルギーの大きさと、光透過率の大きさを測定した。光透過率は、波長 400 nm~700 nm の範囲の平均値である。

また、 SiO_2 酸化膜を、 SiO_2 と Nb_2O_5 の混合膜に変更することで、下地酸化膜の屈折率調整が行えることを示す基礎実験を実施した。その際の成膜手法は RAS を用いた。

さらに、接合界面に形成された酸化膜のバンドギャップの大きさと接合界面の耐光性の関係を解析では、レーザー耐光試験を実施した。

4. 研究成果

(1) 優れた光透過率と大きな接合強度の実現

光透過率と接合強度の最適化に関する実験は、 SiO_2 下地酸化膜を形成した後に表面を研磨した石英基板を用いた。

図2には、(A)Zr、(B)Hf、(C)Al、および(D)a-Si の各薄膜を用いて接合した接合界面における可視光透過率の熱処理温度依存性を示した[6,7]。片側あたりの膜厚は、いずれも 0.2 nm~1 nm で変化させている。

Zr, Hf を用いた場合の透過率は, 熱処理温度が 200 を超えると急激に向上する. 300 の熱処理後では, $t = 1$ nm においても 99.5%を超える透過率を達成した. このような結果は, Ti, Nb の各薄膜を用いた場合も同様であった. 一方, Al, a-Si を用いた場合の透過率も熱処理温度が 200 を超えると急激に向上し, $t = 0.2 \sim 0.5$ nm では 300 の熱処理後に 99.5%を超える値が得られた. しかし, $t = 1$ nm の透過率は 400 においても 99.5%を超えることができず, この点が, 他の金属膜を用いた場合と大きく異なっていた. なお, 下地酸化膜を形成しない石英ウエハを同様に接合した場合は, 今回の熱処理温度では透過率はほとんど向上しないことが明らかになっており, 透過率の向上には下地酸化膜が関係している.

図3には, これらのサンプルの, 熱処理前および 300 の熱処理後における γ の値を, 膜厚 t に対して示した. いずれの薄膜を用いた場合も, 熱処理により γ は増加している. Zr, Hf を用いた場合には, 0.2~1 nm の全ての膜厚領域において, 2 J/m^2 を超える接合強度を得ることができた. このような結果は, Ti, Nb を用いた場合も同様であった. 一方, Al 膜および a-Si 膜を用いた場合に 2 J/m^2 以上の γ が得られる膜厚は, Al 膜の場合は t が 0.3 nm, および, a-Si 膜の場合は 0.5 nm 以上であり, 膜厚範囲が狭かった.

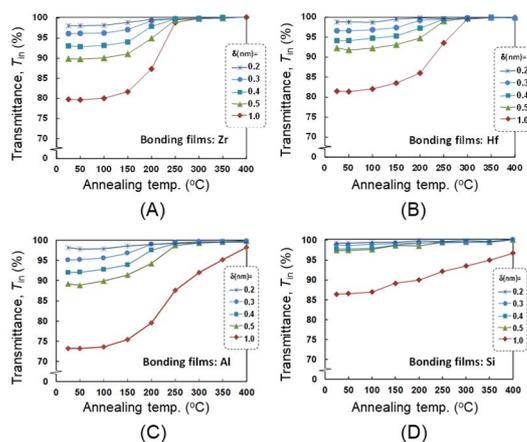


図2 接合界面の可視光透過率の熱処理温度依存性

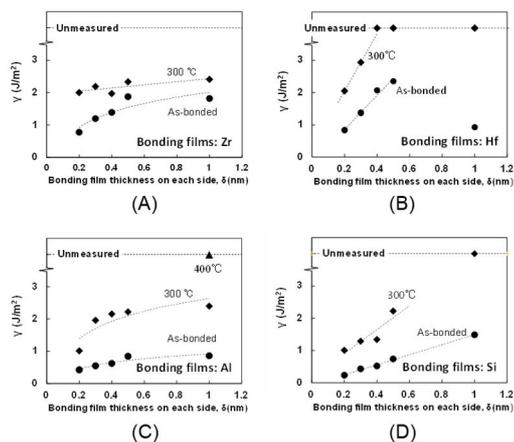


図3 接合界面の γ の膜厚依存性

このような熱処理による透過率の増加が, 下地酸化膜から放出される酸素等によるものを明らかにするため, 昇温脱離ガス分析を実施した. 図4には, Si 基板の上に SiO_2 下地膜を形成した場合と, SiO_2 膜が無い場合 (Si 基板のみ) を昇温した際に放出される, (A) H_2O ガスおよび (B) O_2 ガスの量を, 測定温度に対して示した. H_2O ガスには 2 つの放出ピークが観察され, 低温側は吸着水及び水素結合によるもの, 高温側は OH 基等の熱分解によるものと推定される. 一方, O_2 ガスの脱離量は 200 以上で増大しており, 透過率の向上の挙動と一致している. また, このような H_2O ガスおよび O_2 ガスの放出は, SiO_2 下地膜が無い基板からはほとんど生じていない. このことから, 200 以上の熱処理により透過率が急激に増加し γ が増大する理由は, SiO_2 下地膜から放出される酸素等のガスにより, 接合に用いた薄い金属膜が酸化するためであると考えられる.

(2) 接合界面の構造

次に, 接合に用いた薄い金属膜が熱処理により酸化していることを構造解析により確認した. 図5は, 一例として, $t = 1$ nm の Hf 膜で接合後, 400 で熱処理した接合界面の断面を観察した結果を示す [7].

(A) に示すように, TEM 観察の結果, 二次元性に優れた厚み 4.4 nm の接合界面層が形成され, この厚みは Hf 接合膜の総厚さの約 2.2 倍であった. この接合界面層と SiO_2 下地膜との境界は明瞭である. 同図 (B) は ADF-STEM 像である. 同図には, 同図 (C) に示した EELS 元素マッピングを行った領域と, 同図 (D) に一例として示したスペクトラムの測定ライン a~e のラインを示した. (C-1) ~ (C-3) は Hf, O, Si の各元素の EELS マッピング

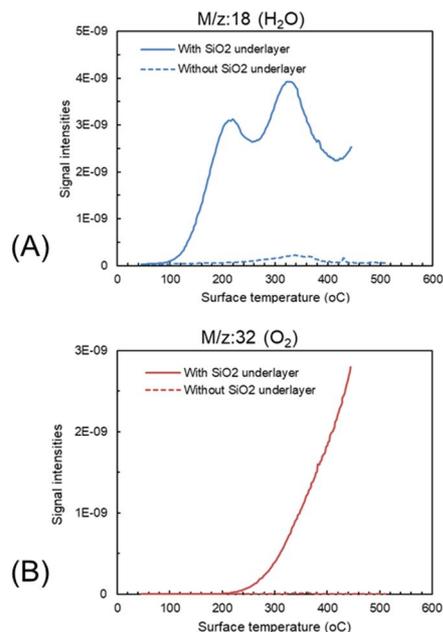


図4 昇温脱離ガス分析の結果

グ像, (D)は図(B)a~eのラインに対応する EELS スペクトラムを示している.

(C-1)~(C-3)から, 接合界面層は Hf と酸素により形成されていること, また, (D)の EELS スペクトラムから, 接合界面層の内部では, HfO_2 が均質に形成されていることが明らかとなった. これらの結果から, 下地酸化膜から脱離した酸素が Hf 膜に拡散し, HfO_2 が均質に形成されていることが明らかとなった.

Ti (≈ 1 nm)膜および Zr (≈ 1 nm)膜を用いた 300 °C 熱処理後のサンプルにおいても, 接合界面に同様に酸化物が形成されていることが確認された. なお, これらの接合サンプルにおける接合界面の厚みは, 接合に用いた金属薄膜が下地酸化膜から脱離した酸素によって酸化化合物を形成する場合の体積変化を想定した計算値とよく一致している.

図6には, Al 膜を用いた場合に大きな透過率と接合強度が両立できる膜厚である ≈ 0.5 nm の接合サンプル (400 °C 熱処理後) の断面構造を示した[7]. (A)に示すように, BF-STEM 観察の結果, 非晶質で二次元性の高い厚み 2.0 nm の接合界面層が形成されており, この厚みは接合 Al 膜が Al_2O_3 に変化した場合の厚みの計算値とほぼ一致している. 同図(B-1)~(B-4)には, ADF-STEM 像と, Al, Si, O の各元素の EELS マッピング像, (C)には EELS スペクトラムを示している. 接合界面層のスペクトルはリファレンスの Al_2O_3 とほぼ一致しており, Al 膜を用いた場合でも, 接合界面に Al 酸化物が形成されていることが確認された. ただし, 400 °C 熱処理後においても高い透過率が得られなかった ≈ 1.0 nm の接合条件では, 接合界面は Al の微粒子から形成された島状構造となっていた. これは, 酸化が Al の粒界から進行し, 粒子表面に形成された Al_2O_3 がバリア層となり結晶粒内部への酸化の進行を防いでしまっているためであると考えられる. このような挙動は, Al_2O_3 が共有結合性が高いため安定であることに起因すると推定される.

ここで, 同様に共有結合性の高い SiO_2 が接合界面に形成される a-Si 膜を用いた場合, 大きな透過率と接合強度が両立できる ≈ 0.5 nm の接合サンプル (400 °C 熱処理後) では接合界面が判別できず, 接合界面層と SiO_2 下地層が一体化されていた[7]. ただし, 400 °C 熱処理後においても高い透過率が得られなかった ≈ 1.0 nm では a-Si 層が接合界面に残存しており, この場合も, a-Si 層と SiO_2 下地層の界面に形成された SiO_2 がバリア層となり a-Si 層内部への酸化の進行を防いでしまっているものと考えられる.

(3) 接合界面の屈折率調整

接合金属膜の酸化により接合界面に形成される酸化物層は厚みが数ナノメートル程度であり, 可視光の波長に比べて非常に小さいため, 透明な光学基板を接合した際の接合界面の屈折率は, 酸化下地層により調整する. そこで, 石英基板と異なる屈折率を有する基板に対して, SiO_2 と Nb_2O_5 の混合比により屈折率を調整した SiO_2 - Nb_2O_5 混合下地膜[8]を形成し, 同下地酸化膜を用いて接合金属膜を酸化させ, 接合層の透明化を図る基礎実験を実施した.

実験には, ガラスウエハ(屈折率 $n_0=1.52$)上に, 同じ屈折率となるように組成を調整した SiO_2 - Nb_2O_5 下地層を形成し, その表面を研磨したウエハを用いた. 実験の結果, SiO_2 - Nb_2O_5 下地層を有するガラスウエハの接合界面における光透過率は, 熱処理温度 300 °C において 99.5%以上に達した. この結果は, SiO_2 下地層を形成した石英ウエハの結果とほぼ同じであり, SiO_2 - Nb_2O_5 下地層を用いた場合にも, 同下地層から解離した酸素により Ti 膜を酸化させて透明化できることが明らかとなった. また, 光透過率が 99.5%を超えていることから, SiO_2 - Nb_2O_5 下地層を使用することで, ガラスウエハとの間で良好な屈折率整合が行われていることを示している.

これらの結果から, 下地酸化膜の材料や組成を変更して屈折率調整を行い, その下地酸化膜からの解離酸素により接合金属膜を透明化できることを示した.

(4) 耐光性

接合界面に形成される接合層(酸化物層)の種類と耐光性の関係を解析し, 耐光性の高い接合界面の形成について検討した. 界面耐光性の評価には, レーザ損傷耐性評価(1-on-1 多

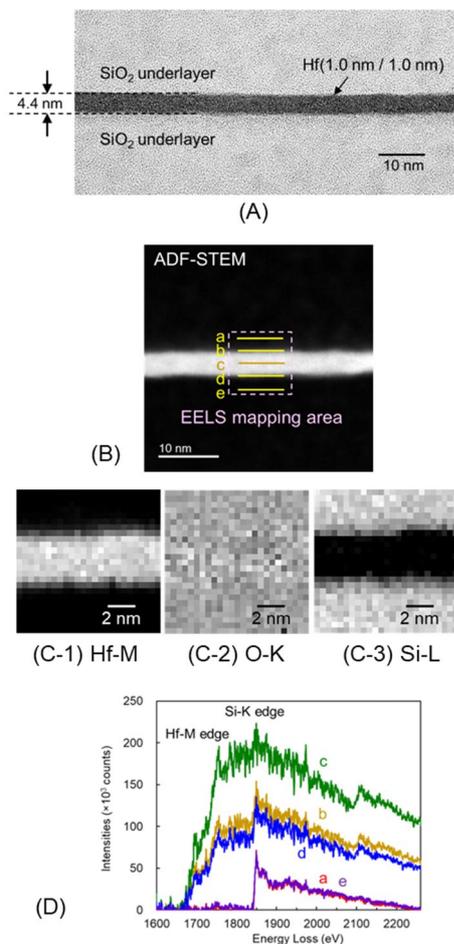


図5 Hf (≈ 1 nm)で接合後 400 °C で熱処理した接合界面の断面構造. (A)TEM 像, (B)ADF-STEM 像, (C)Hf, O, Si の EELS マッピング像, (D)EELS スペクトラム.

点:ISO21254 に準拠)を用いた。これは、1パルス照射ごとに照射場所を変えながら表面損傷が発生するレーザ光エネルギーの最小(閾値)を計測する方法である。実験には、波長 1064 nm, ビーム径 400 μm , パルス幅 0.4 ns のパルスレーザを用いた。

図7には、(A)Zr, (B)Hf, (C)Al, (D)a-Si 膜を接合膜に用いて形成した接合界面における損傷確率をレーザフルエンス(単位面積あたりのレーザエネルギー)に対して示した。(A)~(D)は、いずれも、 SiO_2 下地膜を形成した石英ウエハを ≈ 0.5 nm の膜厚で接合し、400 で熱処理したサンプルである。

損傷が始まる損傷閾値は、接合金属膜材料による依存性はほとんど見られていない。これは、損傷閾値が、 SiO_2 下地酸化膜の欠損により主に生じているためであると推定される。

一方、100%損傷値は、Al と a-Si 膜を用いたサンプルにおいて大きい。これらのサンプルでは、バンドギャップが大きな Al_2O_3 と SiO_2 が接合界面に形成されているためであると考えられる。特に、バンドギャップが最も大きな SiO_2 膜が形成されたサンプルにおいて、100%損傷値が最も大きくなっている。

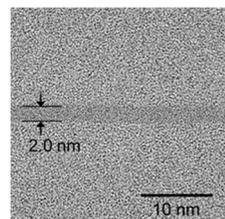
これらの結果から、接合界面に形成される酸化物のバンドギャップが大きい程、接合界面の耐光性が高くなることを確認した。下地酸化膜の欠損を減らし、全体を底上げすれば更に耐光性の良い接合界面が形成可能である。

(5) まとめ

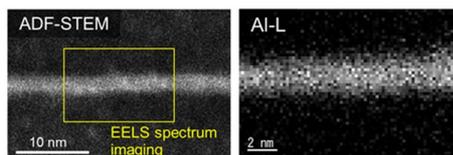
サブナノメータの極薄の金属薄膜(Ti, Zr, Hf, Al, a-Si)を用いてウエハを室温で接合する技術(原子拡散接合法)を用いて、下地酸化膜を形成した光学ウエハを接合し、300 以下の低温熱処理を施すことで接合界面の極薄金属を完全酸化させる技術を開発した。接合する光学ウエハの屈折率に合わせて下地酸化膜の種類を選択することで屈折率調整も可能であることも示した。また、Al 膜、a-Si 膜を用いた接合では優れた耐光性も確認され、これは、バンドギャップが大きな Al_2O_3 と SiO_2 が接合界面に形成されるものと推定される。以上により、完全透明で耐光性の優れた接合界面を有する完全無機の低温接合技術を実現した。

<引用文献>

- [1] T. Shimatsu and M. Uomoto, J. Vac. Sci. Technol. B **28**, 706 (2010).
- [2] T. Shimatsu and M. Uomoto, ECS Trans. **33**(4), 61 (2010).
- [3] T. Shimatsu and M. Uomoto, ECS Trans. **64**(5), 317 (2014).
- [4] Mazur, Eric, and Rafael R Gattass, Nat. Photonics, **2**, 219 (2008).
- [5] L. Gallais, Laser Sources and Applications III, International Society for Optics and Photonics **9893**, 989305 (2016).
- [6] G. Yonezawa, M. Uomoto and T. Shimatsu, Proceedings of 2021 7th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D), 2021, p.52.
- [7] G. Yonezawa, M. Uomoto and T. Shimatsu, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 61, 2022, pp. SF1011(1-8).
- [8] Yousong Jiang, Yizhou Song, Takesi Sakurai, Ming Li, and Haiqian Wang, Journal of Advanced Science **16**, 1 (2004).

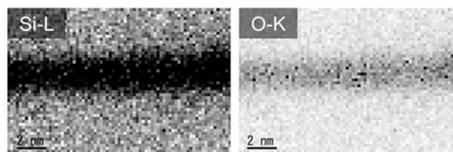


(A) BF-STEM



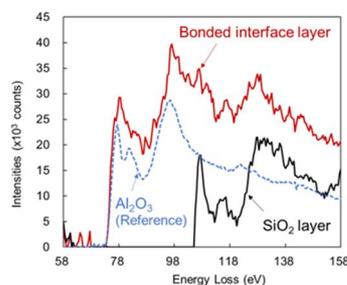
(B-1) ADF-STEM

(B-2) Al-L



(B-3) Si-L

(B-4) O-K



(C)

図6 Al (≈ 0.5 nm)で接合後 400 で熱処理した接合界面の断面構造。(A)BF-STEM 像,(B)ADF-STEM,ならびに,Al, Si, OのEELS マッピング像,(C)EELS スペクトラム。

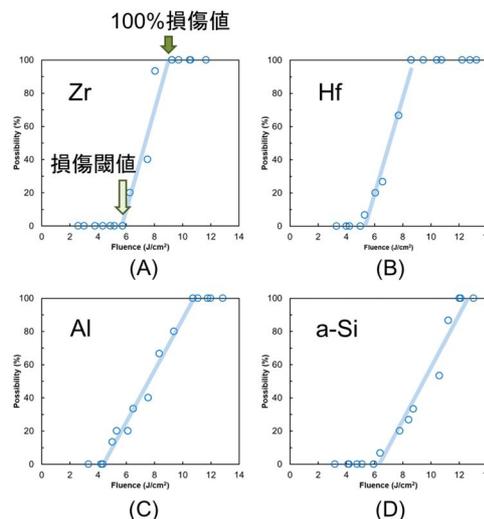


図7 (A)Zr,(B)Hf,(C)Al,(D)a-Si の各薄膜を接合膜に用いて形成した接合界面における損傷確率のレーザフルエンス依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 G. Yonezawa, M. Uomoto and T. Shimatsu	4. 巻 -
2. 論文標題 Atomic Diffusion Bonding of Wafers with Oxide Underlayers using Thin Hf Films for Optical Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 2021 7th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D)	6. 最初と最後の頁 52
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/LTB-3D53950.2021.9598448	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 G. Yonezawa, M. Uomoto and T. Shimatsu	4. 巻 61
2. 論文標題 Atomic diffusion bonding with oxide underlayers using Al and amorphous Si films for high optical density Applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SF1011(1-8)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac5870	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 G. Yonezawa, M. Uomoto and T. Shimatsu
2. 発表標題 Atomic Diffusion Bonding of Wafers with Oxide Underlayers using Thin Hf Films for Optical Applications
3. 学会等名 2021 7th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------