

高出力用光学素子実装のための常温接合技術の開発

東北大学 大学院工学系研究科 電子工学専攻

助教 竹内 魁

(2021 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2021233-C2)

キーワード：ガラス、接合、光学デバイス

1. 研究の目的と背景

レーザを用いた切断等の加工において、重要な指標のひとつが加工速度である。加工速度はレーザ光吸収率に依存するが、これは s 偏光と p 偏光で異なることが知られており、金属加工の場合は s 偏光の吸収率が p 偏光と比較し非常に大きい。そのためビーム走査方向が加工特性に影響を与えることを避けるため、一般には円偏光を付与したレーザが用いられる。しかし、円偏光は p 偏光と s 偏光の合成であり、加工効率は高くない。そこで近年では、軸対称偏光ビームを用いたレーザ加工が着目されている。光電場が中心から放射状に形成されるラジアル偏光では、円偏光と比較し 2 倍の光吸収率を持つため、次世代のレーザ加工技術として期待されている。また加工そのものだけでなく、加工に必要な高精度計測等のアプリケーションにおいても、高出力レーザの偏光をコントロールする必要があり、このために高出力用偏光ビームスプリッタが用いられている。偏光ビームスプリッタは、ガラスプリズムを張り合わせた構造を持っており、界面に誘電体多層膜等の薄膜が介在している。

現状、この SiO₂ 同士の接合は、主に接着剤ないしはオプティカルコンタクトを用いて行われている。しかし、高出力用のデバイスでは、部分反射層での発熱等により、接着剤では信頼性の高い実装を維持できない。一般的な石英同士の直接接合では、一般的に親水化接合が用いられ、400°C 程度の加熱により接合を得るが、高温プロセスによる光学特性の低下といった課題が残る。そのため、常温プロセスで、ガラス同士を接合し、その界面で光学特性を損なわない接合技術が望ましい。

このため、エポキシや UV 硬化樹脂を含む接着剤を用いた間接接合は適切でない。接着剤層が光学特性を劣化させ、特に水の浸透に対するシール性能が低下するためである。したがって、信頼性の高い応用を実現するためには直接ガラス接合が強くと求められる。

ガラスの直接接合は長い間研究されてきた。一般的な方法の一つに親水性接合があり、これはガラス表面を OH 基にする処理を行い、その後 600°C 以上でのアニールを行うことでガラス表面間に共有結合を形成する方法である。この方法では、接合面の OH 基と水が分解され、生成された H₂ がガラスのアモルファス構造に拡散する。しかし、高温アニールプロセスは、熱膨張係数の不一致による残留応力で接合界面に損傷をもたらす。さらに、分解された H₂O および OH 基が接合界面に閉じ込められ、界面の空隙を

生じることがある。そのため、常温でのガラス接合プロセスが望ましい。

アニール温度を低減するため、従来の研究ではプラズマや UV を用いた表面活性化により親水性接合が改良されてきた。O₂ や N₂ プラズマを用いた表面活性化は、ガラス表面の OH 基を増加させるために広く研究されてきた。UV 照射による表面活性化では、UV によって生成された O₃ を用いて表面の有機汚染を除去し、同時にガラス表面の親水性を改善する。しかし、親水性接合のメカニズムは OH 基の重合であるため、通常 200°C 以上のアニールが必要である¹⁾。

最近では、無機材料を常温で接合するために表面活性化接合 (SAB) が開発された。活性化された接合面を高真空下で加熱せずに接合する方法である。しかし、標準的な SAB ではガラスを接合できないことがわかっている。この問題を克服するために、Si および Fe 中間層を用いた SAB が開発され、ガラス表面間の接合が達成された。このアプローチでは、Ar イオンビームで活性化された表面が、Ar イオンビームスパッタリングを用いて堆積された薄膜で覆われる。ガラス基板は、10 nm 未満のシリコン中間層および 1 nm 未満の Fe ナノ接着層を介して常温で接合される。しかし、堆積されたシリコン中間層は接合界面の可視光の透明性を劣化させる。そのため、シリコン中間層を用いた SAB は光学デバイスには適していない²⁾。

これらの金属やシリコン中間層に対して、アルミナ (AlO) は接合の中間材料として注目されている。AlO はその高い機械的強度、高い耐水性、および 400–1000 nm の波長に対する低吸収率と屈折率の均一性などの優れた光学特性により、光学デバイスで広く利用されている。接合の中間層として、AlO 層は 200°C 以上の原子層堆積 (ALD) プロセスを用いて堆積される。ALD AlO 表面は水蒸気や酸素プラズマで処理され、親水性表面が得られた後、200–330°C でアニールすることにより Si、SiO₂、および III-V フォト半導体の接合が達成される。ALD AlO 中間層を介した親水性接合は透明な接合界面を達成するが、接合後のアニールおよび ALD プロセスには加熱が必要である。

薄い AlO 層を堆積するためには、Al ターゲットと Ar および O₂ 混合ガスのイオンビームを使用したイオンビームスパッタリングも信頼性の高い技術である。この方法では、Al 原子が Ar イオンビームの運動エネルギーによってスパッタリングされる一方で、O イオンビームが酸化を

促進し、ターゲット表面に AlO 分子を生成する。この技術は、完全に常温プロセスで Al と O の比率が 2 対 3 の優れた AlO 層を実現することが報告されている。この方法の利点は、ALD Al₂O₃ プロセスに比べてスパッタリングプロセスが基本的に加熱を必要としない点である。

本研究では、SiO₂ の常温プロセスによる透明接合技術を開発目標とする。その手法として、表面活性化に基づく接合プロセスを対象とする。表面活性化接合は、接合表面の有機吸着層や酸化物をイオンビーム等で除去し、活性化された表面を接触させることで接合を得る。これにより、金属や半導体の常温接合を達成しているが、SiO₂ に対しては有効性が低いことが知られている。一方で、イオンビームによる表面活性化だけでなく、10 nm 以下の Si 薄膜を介在させることで、活性な Si 原子を介した接合が提案された。これにより、SiO₂ 同士の常温接合が報告されているが、成膜した Si により接合界面の透過性が低下することが知られている。

これに対し、本研究では、Si 中間層ではなく Al₂O₃ を接合界面に用いる表面活性化接合を調査する。Al₂O₃ は、優れた光学特性を持つため光学素子への応用に有用であり、実際に Al₂O₃ を介した光学アプリケーション用の高温での接合が報告されている。また、表面活性化接合による Al₂O₃(サファイア)の常温接合も報告されている³⁾。そのため、SiO₂ についても、Al₂O₃ を表面に成膜することで、表面活性化に基づく Al₂O₃ を介した SiO₂ の常温接合が期待される。本研究課題では、この Al₂O₃ を介した SiO₂ の常温接合達成と、その接合メカニズムの解明を目標とする。

これらの技術的背景に基づき、本研究では、AlO 中間層を用いた常温でのガラス直接接合のための改良型 SAB 法を開発する。Si 堆積の代わりに、イオンビームスパッタリングを用いて AlO 層を堆積し、Ar イオンビーム照射によって接合面を活性化する。接合は接合強度と光学特性の観点から評価される。さらに、比較のために Si 中間層を用いた接合も実施する。

2. 実験方法

2・1 材料

直径 4 インチでアルカリフリーのアルミノシリケートガラスウエハ (厚さ 500 μm) を日本電気硝子株式会社から入手した。

2・2 接合プロセス

AlO 層を使用した接合は以下の通りで行われた。ガラス基板のペアを 5×10^{-5} Pa の真空チャンバーに導入した。まず、ガラス表面に加速電圧 1.3 kV、電流 200 mA の Ar イオンビームを照射した。次に、Ar と O₂ のイオンビームスパッタリングを用いて Al ターゲットからガラス表面に約 5 nm の AlO 層を堆積させた。その後、最初の表面活性化と同じ条件で AlO 表面に再度 Ar イオンビームを照射した。AlO の堆積および二回目の表面活性化は、最初

の表面活性化と同じイオンビーム条件下で行われた。その後、接合面を接触させ、637 kPa の荷重を 5 分間加えた。全てのプロセスは真空中かつ室温で行われた。

Si 中間層を用いた SAB と比較するために、ガラス基板を Si 中間層を用いて接合した。Si 中間層を用いた接合プロセスは、AlO 層を使用した接合と中間層の堆積を除いて完全に同じであった。Si 層は Ar イオンビームスパッタリングで Si ターゲットから堆積され、その後、堆積された Si 中間層が Ar イオンビームで活性化され、同じ真空チャンバーで接合された。真空レベル、イオンビーム、および接合条件は、AlO 中間層を用いた接合と同じであった。

2・2 接合の評価

接合強度は、ブレード挿入試験により一方の剥離面の表面エネルギーとして測定され、これは接合ウエハ間のクラック進展中のエネルギー放出率の半分に相当する。接合強度の計算は Maszara の方法に基づいた。

XPS 分析は、JEOL JPS-9200 を使用し、Mg X 線源および静電半球分析器で行われた。サンプルには加速電圧 10 kV、放出電流 10 mA、入射角 45° で X 線が照射された。収集されたデータは C1s ピーク 284.6 eV を使用してキャリブレーションされ、Gaussian タイプの関数を用いて Igor Pro8 マルチピークフィット (ヒューリンクス株式会社) を使用してカーブフィッティングを行った。

STEM-EDX 観察には、FEI Helios 660 デュアルビームシステムを用いてフォーカストイオンビームでラメラサンプルを作製した。サンプルは JED-2300 DualX (JEOL) STEM システムで加速電圧 80 kV、ビームスポットサイズ 0.2 nm で撮像され、JED-2300T (JEOL) の EDX を用いて分析された。

光学特性は、UV-vis-NIR 分光光度計 UH4150 自動測定システム (日立ハイテクノロジー) を使用して測定した。透過率の測定では入射角 90°、反射率の測定では入射角 8° であった。サンプリングレートは各測定で 1 nm であった。

3. 結果

ガラス基板の接合強度はブレード挿入試験を用いて測定した。図 1 は、Si 中間層と AlO 中間層を用いた SAB による接合強度を示している。Si 中間層を使用したすべての接合ガラス基板は、ブレード挿入中に基板の破壊を示した。接合強度は偏差なしで 2.0 J m^{-2} 以上と評価され (n=3)、これは先行する報告の結果と一致する。

一方、AlO 中間層を使用した接合ガラス基板は、 1.32 J m^{-2} の接合強度を示し、標準偏差は 0.21 (n=5) であった。一般に、接合強度は後工程、特にダイシングプロセスに耐えるためには 1.0 J m^{-2} 以上である必要があるとされている。したがって、提案された AlO 中間層を用いた接合方法により、十分な接合強度が達成されている。

XPS 分析は、AlO 中間層を介して接合されたガラス基板のペアの、元のガラス表面と脱離後の表面に対して実施

された。図に示すように、脱離後のガラス表面は A および B とマークされている。図 2 は Si2p のピークを示している。元のガラスの組成には酸化アルミニウムと酸化シリコンが含まれているため、元のガラス表面の Si2p ピークは SiO₂ に帰属される。元のガラス表面では Si2p のピークが明確に検出されるが、脱離後の表面では弱く検出される。したがって、脱離後のガラス表面が AlO 層で覆われていることが示唆される。残留 AlO 層の厚さが XPS 分析深度以下であるため、脱離後の表面でも Si2p のピークが検出される。

図 3 は、三種類の表面の Al2p ピークを示している。元のガラス表面 (図 4 a) の Al2p ピークは脱離後のガラス表面 (図 3 b,c) よりもはるかに弱い。これは、脱離後の表面に残留している AlO 層によるものである。

表面状態をさらに詳しく調べるために、Al2p ピークのカーブフィッティングを行った。元のガラスの Al2p ピークは、アルミニウム亜酸化物 (AlO_x) またはアルミノシリケートに対応する 74.7 eV と、化学量論的 Al₂O₃ に対応する 75.6 eV の二つのピークに分解できることが示された (図 3 a)。AlO_x/アルミノシリケートと Al₂O₃ のピーク面積比は 0.70 対 0.30 である。

図 3 b および c に示すように、脱離後の表面 A の AlO_x/アルミノシリケートと Al₂O₃ のピーク面積比は 0.19 対

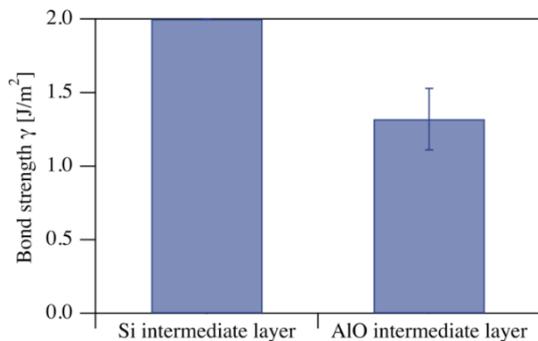


図 1 Si および AlO 中間層を使用した接合したガラス基板の接合強度。

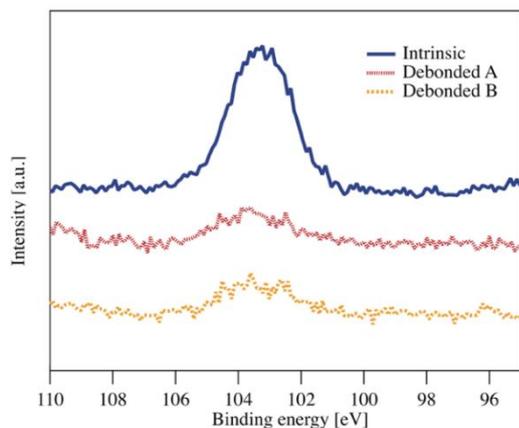


図 2 未処理のガラス基板の表面および AlO 中間層を使用して接合後の剥離されたガラス基板の各接合表面の Si2p の XPS スペクトル。

0.81 であり、脱離後の表面 B では 0.47 対 0.53 である。これは、堆積された AlO 層が主に Al₂O₃ で構成されていることを示している。脱離後の表面 A と B のピーク面積比の違いは、各 AlO 層の厚さや AlO 層内の化学結合の局所的な分布によるものと考えられる。

さらに、接合界面の破壊は堆積された AlO 層とガラス表面の間ではなく、AlO 中間層内で発生していることが示唆される。破壊は構造の最も弱い点で発生するため、接合後の AlO 中間層の機械的強度が接合強度を決定する。

また、脱離後の表面 A および B からの AlO_x/アルミノシリケートのピークは元のガラス表面よりもはるかに高いことから、堆積された AlO 層には Al₂O₃ の他に AlO_x も含まれていることが示される。考えられる理由の一つは、Ar/O₂ 混合ガスイオンビームスパッタリング中にスパッタリングされた Al 原子が部分的にしか酸化されないことである。もう一つの可能性は、Ar イオンビーム活性化による Al の還元である。前の研究では、 α -Al₂O₃ (サファイア) 表面が Ar イオンで爆撃されると、Al₂O₃ 中の酸素が優先的にスパッタリングされ、酸素欠乏表面が形成されることが報告されている。

表面処理前のガラス表面の組成と構造を評価するために、STEM と EDX を使用して元のガラス表面を調査した。図 4 は、高角度環状暗視野 (HAADF) STEM 観察と

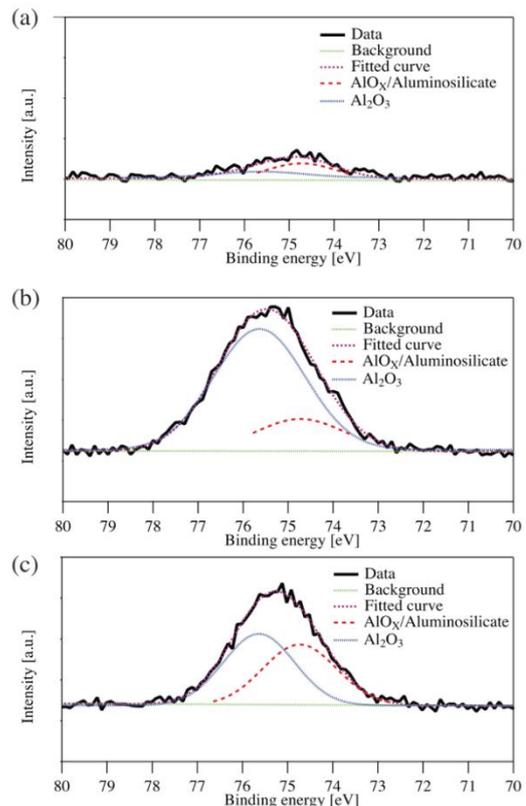


図 3 Al2p の XPS スペクトルとカーブフィッティングの結果。a)未処理のガラスウエハの表面。b)AlO 中間層を使用して接合後の剥離されたガラスウエハの表面。c)AlO 中間層を使用して接合後の剥離されたガラス表面の別の側面。

ガラス表面の EDX ラインプロファイルを示している。図 4b は、図 4a の矢印に沿った各元素の強度を同じスケールで示している。アルミノシリケートガラスの組成として、O (酸素)、Al (アルミニウム)、Si (シリコン)、Ca (カルシウム) が検出された。EDX プロファイルに示されるように、ガラス表面には 3 つの層が見られる。層 1 はガラスの最表面にあり、Al と Ca が豊富であることが図 5b に示されている。層 2 は層 1 の下にあり、Al と Ca が欠乏している層である。層 3 は層 2 の下にあり、Al と Ca が豊富で、これはバルク組成と考えられる。この結果は、Ca のようなネットワーク修飾剤や Al のような中間物が浸出し、Al と Ca が豊富な最表面層が Al と Ca が欠乏している層の上に形成されることを示している。

図 5a および b は、Si 中間層を使用した SAB プロセス後のガラスの断面接合界面の明視野 (BF) および HAADF STEM 画像を示している。STEM 画像は、ガラス基板間の接合界面が 11 nm 厚のアモルファス中間層で構成されており、二つの中程度のコントラスト層が強いコントラスト層を挟んでいることを示している。また、堆積された Si 層の下のガラス表面は、図 5 に示される元のガラス表面と似た構造を持っていることが観察された。

接合界面の組成を分析するために、Si 中間層を用いた SAB によって接合されたガラス基板の接合界面の EDX 解析結果を図 5c に示す。接合界面で検出された元素は、ガラスの構成元素である O (酸素)、Al (アルミニウム)、Si (シリコン)、Ca (カルシウム) と、イオンビームに含まれる Ar (アルゴン) およびイオンビーム源の内壁からスパッタリングされた Fe (鉄) である。

EDX プロファイルの結果に基づいて、接合界面は図 5b および c に示すように、対称的な 5 つの層に分けること

ができる。層 1 は他の層に比べて Fe の強度が高く、図 5a および b の接合界面の中心で最も強いコントラストに対応している。Ar イオンビーム照射により、イオンビーム源のステンレス内壁のスパッタリングによって活性化された表面にわずかな Fe が堆積する。この Fe 層は、堆積された Si 層との間の接着を強化するナノ接着層として報告されている。EDX ラインプロファイルの結果は、以前の報告と一致している。

層 1 の下にある層 2 は、層 1 に比べて Si の強度が低く、第二の表面活性化プロセスによって Ar の強度が高くなっている。したがって、堆積された Si 中間層は層 1 と層 2 で構成されている。層 3、層 4、層 5 はガラス表面に対応し、その組成は元のガラス表面とほぼ同じである。層 3 は図 5 の元のガラスの層 1 に対応し、浸出した Al と Ca で構成されている。図 6b の層 4 は元のガラスの層 2 に対応し、Al と Ca が欠乏した組成を示している。層 5 は元のガラス表面の層 3 に対応し、アルミノシリケートガラスのバルク部分である。

図 6a、b は、AIO 中間層を用いた SAB によって接合されたガラス基板の断面接合界面の BF および HAADF STEM 画像を示す。ガラス基板はアモルファス状の AIO 中間層を介して接合されている。AIO 層のアモルファス構造は、イオンビームスパッタリングによる AIO の堆積によるものである。堆積された AIO 層の厚さは約 9nm である。図 5 に示す Si 中間層を用いた SAB による接合界面と比較して、堆積された AIO 層は均一なコントラストを示す。Si 中間層を用いた接合界面で見られる界面層の強いコントラストは観察されない。

図 6c は、AIO 中間層を用いた SAB によって接合されたガラスウエハの断面接合界面の EDX ラインプロファイ

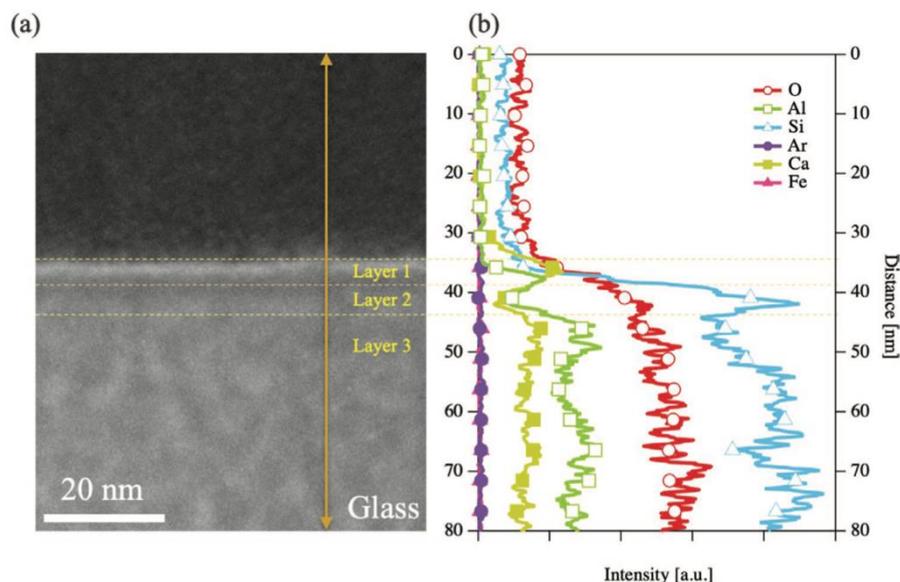


図 4 a) 表面活性化されていないガラス表面の HAADF-STEM 画像 b) (a)内の矢印に沿った EDX ラインプロファイル。

ルの結果を示す。層 1 は堆積された AIO 層に対応しており、Si 中間層を用いた接合界面と同様に Ar の分布が見られる。しかし、中間層間の界面に Fe の高い強度は見られません。これは、Ar イオンビーム活性化によって誘導された Fe 原子が AIO 中間層全体に均一に分布していることを意味する。

一方、層 2、3、および 4 は、元のガラス表面および Si 中間層を用いた接合ガラス表面とほぼ同じ元素の分布を示す。層 2 は元のガラスの層 1 (図 4) に対応し、層 3 は元のガラスの層 2 に対応し、層 4 は元のガラスの層 3 に対応する。したがって、表面活性化プロセスによって元のガラス表面の組成が影響を受けていないと考えられる。

AIO 中間層を用いた接合メカニズムを議論するために、以前の研究で報告されたサファイアの SAB に注目する必

要がある。サファイア基板は、Ar 高速原子爆撃照射によって表面が活性化される標準的な SAB プロセスによって成功裏に接合されたと報告されている。これらの報告は、サファイア基板がアモルファス状の中間層を介して接合されたことを示しています。これらの報告は、活性化され不安定なアモルファス AIO 層がウェハ全面で十分な接合を形成できることを示す。

さらに、上述したように、Ar イオン爆撃によって α -Al₂O₃ 表面から O が優先的にスパッタリングされることが報告されており、これは SAB プロセスでも同様に起こると考えられる。本研究の XPS 分析は、Ar イオン爆撃によって活性化された O 欠乏の接合界面を持つ AIO 中間層を用いたガラス接合を示唆する。サファイアの SAB とガラスの AIO 中間層を用いた SAB の類似した特性に基づ

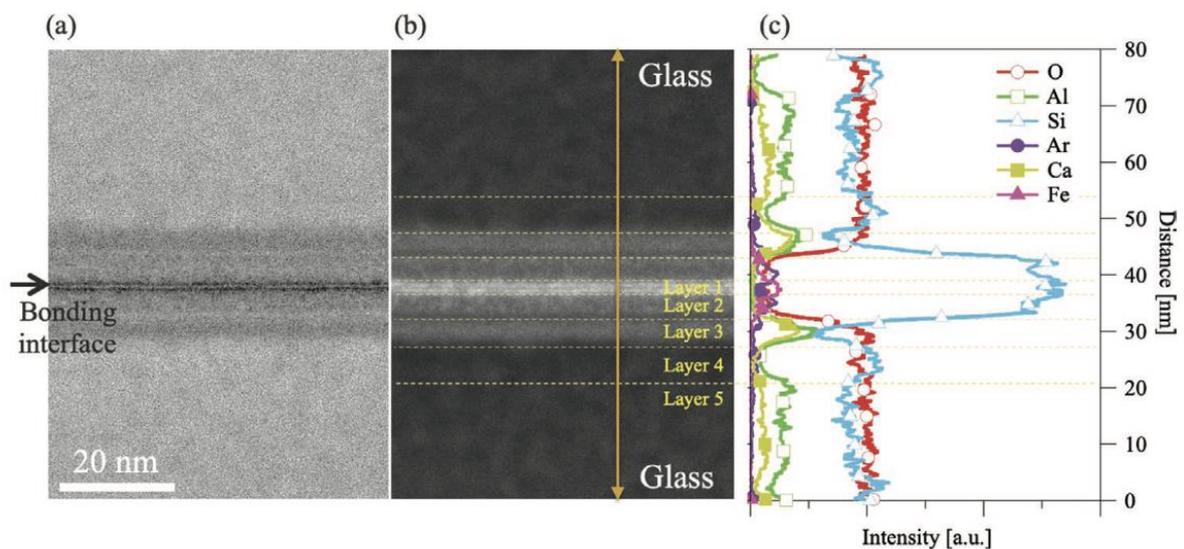


図 5 a) Si 中間層を使用した接合界面の明視野 STEM 画像、および b) 高角度アナヌラダーダークフィールド画像。c) (b)の矢印に沿った EDX ラインプロファイル。

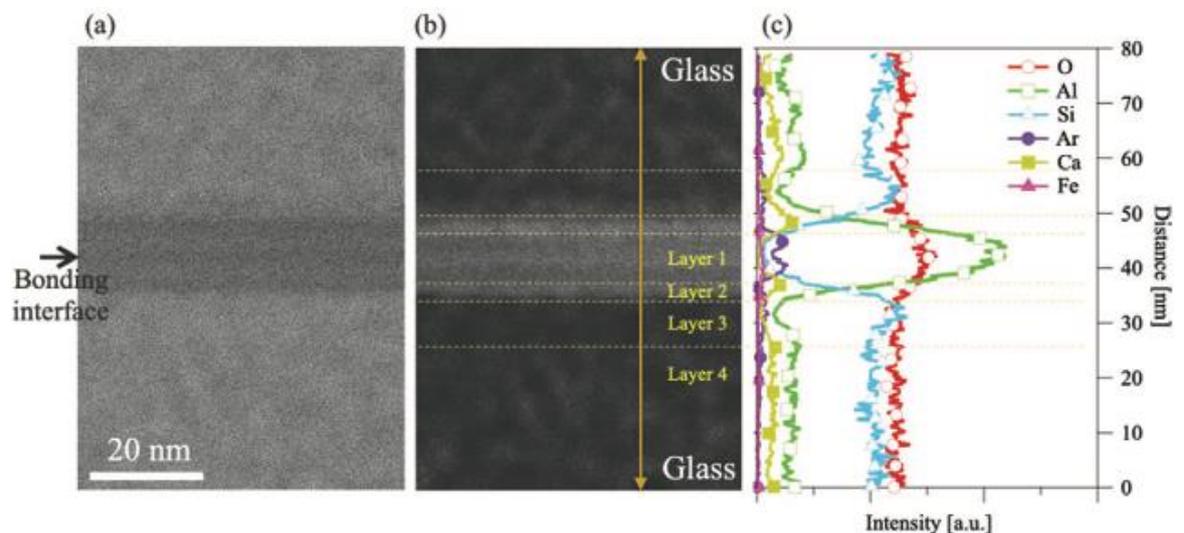


図 6 a) AIO 中間層を使用した接合界面の明視野 STEM 画像、および b) 高角度アナヌラダーダークフィールド画像。c) (b)の矢印に沿った EDX ラインプロファイル。

いて、AlO 中間層を介したガラス接合は、以前のサファイア接合と同様の接合メカニズムを持つと推定される。

Si 中間層を用いたガラスの SAB と比較して、AlO 中間層を用いた SAB の特徴の一つは Fe の分布である。AlO 中間層を用いた接合界面では、中間層間の界面で Fe が局所的に分布していないことが示されている。一方、本研究および以前の研究の両方で、Si 中間層を用いた SAB では接合界面での Fe のわずかな拡散により強い接合が得られている。AlO 層を用いた SAB の場合、Fe 原子の接合強度への影響は明確ではなく、今後の研究でさらに調査する予定である。

接合界面の光学特性を評価するために、接合したガラス基板の透過率と反射率を測定した。透過率は、接合したガラス基板を通る透過光を検出して測定される。反射率は、接合界面によって反射される光を検出して測定される。Si および AlO 中間層の結果が図 7 に示されている。参考として、接合せずに重ねた 2 枚のガラス基板間の界面の透過率も測定した。

Si 中間層を使用した接合界面では、波長 200-1600 nm で透過率の著しい劣化が観察される。一方、AlO 中間層を使用した接合界面では、接合しないガラス接合界面とほぼ同じ透過率が示さる。AlO 層と接合しないガラス接合界面の場合、表面反射のために透過率が 100% ではない。

さらに、AlO 層を使用した接合の反射率も、接合界面で増加しない。比較として、Si 層を使用した接合では、波長が 400 nm の場合、反射率が最大で約 38% 増加する。これらの結果から、AlO 中間層を使用した新規接合手法は、光学的に透明な接合界面を実現し、一方で Si 中間層はガラス基板の光学特性を劣化させると言える。

4. 結論

本研究では、室温でガラス基板を接合するために AlO 中間層を使用した SAB を開発した。イオンビームによって堆積された AlO 中間層を介して活性化されたガラス基板は、 1.32 J m^{-2} の接合強度で接合された。AlO 層の接合界面は、透過率や反射率などの優れた光学特性を示した。XPS および STEM-EDX 分析により、接合メカニズムがサファイア接合の標準的な SAB と類似しており、接合界面が非晶質および酸素欠損の中間層から成ることが示された。開発した接合手法によりは、室温で透明な接合界面を持つガラス接合が可能となる。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の助成を受け行いました。感謝します。

参考文献

- 1) C Ventosa, F Rieutord, L Libralesso, C Morales, F Fournel, and H Moriceau, "Hydrophilic low-temperature direct wafer bonding", *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, No. 12, pp. 123524, 2008.
- 2) R. Kondou and T. Suga, "Room temperature SiO₂ wafer bonding by adhesion layer method", 2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2165-2170, 2011.
- 3) Hideki Takagi, Yuichi Kurashima, Akifumi Takamizawa, Takeshi Ikegami, and Shinya Yanagimachi, "Surface activated room-temperature bonding in Ar gas ambient for {MEMS} encapsulation", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 57, No. 2S1, pp. 02BA04, 2017

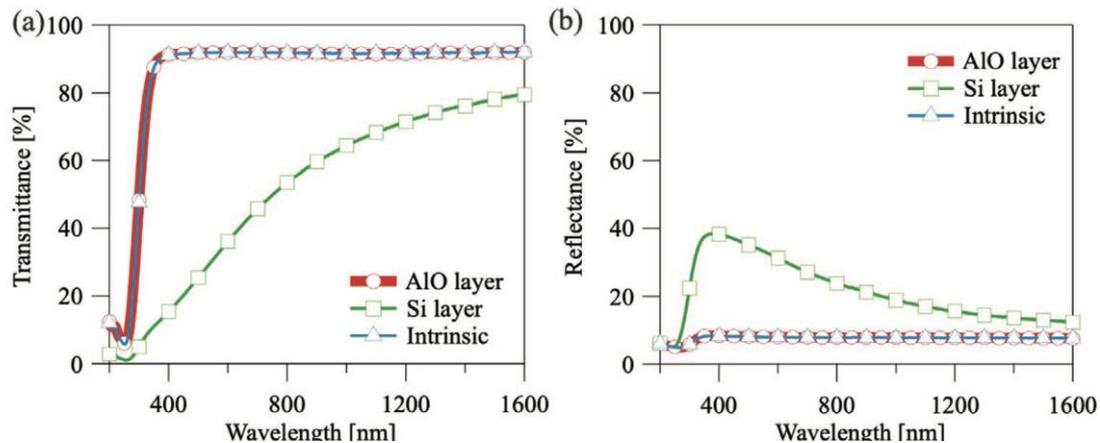


図 7 a) AlO 中間層および Si 中間層を使用して接合した 2 つのガラス基板の間の接合界面の透過率および b) 反射率測定。