

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年8月18日(18.08.2022)



(10) 国際公開番号
WO 2022/172349 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 20/00 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/004913
- (22) 国際出願日: 2021年2月10日(10.02.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: キヤノンアネルバ株式会社(CANON ANELVA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木2-5-1 Kanagawa (JP). 国立大学法人東北大学(TOHO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 孝之 (SAITOH Takayuki); 〒2158550 神奈川県川崎市麻生区栗木2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP). 森脇 崇行(MORIWAKI Takayuki); 〒2158550

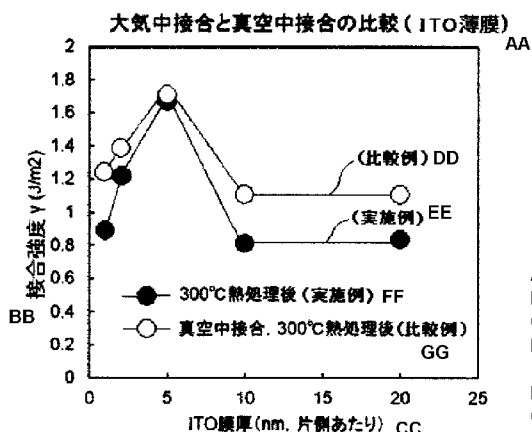
神奈川県川崎市麻生区栗木2-5-1 キヤノンアネルバ株式会社内 Kanagawa (JP). 島津 武仁(SHIMATSU Takehito); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 魚本 幸(UOMOTO Miyuki); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人小倉特許事務所(OGURA & CO.); 〒1050004 東京都港区新橋5丁目13番4号 YMG新橋ビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

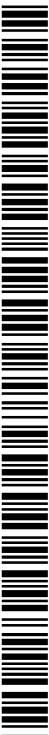
(54) Title: CHEMICAL BONDING METHOD AND PACKAGED ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 化学結合法及びパッケージ型電子部品



- AA Comparison of in-air joining and in-vacuum joining (ITO thin film)
- BB Joining strength
- CC ITO thin film (nm, per side)
- DD Comparative example
- EE Example
- FF After 300°C heat treatment (example)
- GG After in-vacuum joining and 300°C heat treatment (comparative example)

(57) Abstract: In the present invention, substrates that are articles being joined are joined in air via joining films that are composed of an oxide and that are formed on joining surfaces of the substrates. The joining films, which are thin metal or semiconductor films that are formed from vacuum-formed films and that are oxidized at least on the surfaces thereof, are formed on smooth surfaces serving as the joining surfaces, the smooth surfaces being respectively provided to two substrates. The joining films are exposed to a moisture-including space to hydrophilize the surfaces of the joining films, and the two substrates are superposed in air such that the surfaces of the joining films come into contact with each other. Chemical bonding is thereby induced at a joining interface and the two substrates are joined in air. The joining strength γ of the joined substrates can be improved by, as one example, heating the substrates at a temperature of 400 ° C or lower as necessary.



WO 2022/172349 A1

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：接合対象物である基体を、該基体の接合面に形成した酸化物から成る接合膜を介して大気中で接合する。真空成膜によって形成された薄膜であって、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の薄膜である接合膜を、接合面となる平滑面を有する2つの基体それぞれの前記平滑面に形成し、該接合膜を、水分を有する空間に暴露して、該接合膜の表面を親水化させると共に、該接合膜の表面同士が接触するように2つの前記基体を大気中で重ね合わせる。これにより接合界面に化学結合を生じさせて2つの基体を大気中で接合する。接合された基体は、必要に応じて一例として400℃以下の温度で加熱することにより、接合強度 γ を向上させることができる。

明 細 書

発明の名称：化学結合法及びパッケージ型電子部品

技術分野

[0001] 本発明は化学結合法及び、前記化学結合法で封止されたパッケージを備えたパッケージ型電子部品に関し、より詳細には、基板やパッケージ等の接合対象とする部材（本明細書において「基体」という）の接合面間を、真空成膜により形成した薄膜を介して接合する、「原子拡散接合法」として知られる接合方法の改良に関する化学結合法と、前記化学結合法により封止されたパッケージを備えたパッケージ型電子部品に関する。

背景技術

[0002] 2つ以上の被接合材を貼り合わせる接合技術が各種の分野において利用されており、例えば電子部品の分野において、ウエハのボンディング、パッケージの封止等においてこのような接合技術が利用されている。

[0003] 一例として、前述のウエハボンディング技術を例にとり説明すれば、従来一般的なウエハボンディング技術では、重ね合わせたウエハ間に高圧、高熱を加えて接合する方法が一般的である。

[0004] しかし、この方法による接合では、熱や圧力に弱い電子デバイス等が設けられているウエハの接合や集積化を行うことができず、そのため、熱や圧力等の物理的なダメージを与えることなく接合対象とする基体相互を接合する技術が要望されている。

[0005] このような接合技術の一つとして、「原子拡散接合」と呼ばれる接合法が提案されている。

[0006] 〔原子拡散接合〕

この原子拡散接合は、接合対象とするウエハやチップ、基板やパッケージ、その他各種の被接合材（以下、「基体」という。）のうちの一方の平滑面に、スパッタリングやイオンプレーティング等の真空成膜方法によりナノオーダーの厚さで、大きな表面エネルギーを有する金属や半導体の微結晶薄膜

を接合膜として形成し、この接合膜を、同様の方法で他方の基体の平滑面に形成された接合膜や、微結晶構造を有する基体の平滑面に対し、前記接合膜を形成したと同一真空中、あるいは大気圧中で重ね合わせることで接合を可能とするものである（特許文献1、特許文献2参照）。

[0007] この原子拡散接合では、真空中で前述の接合膜を形成することができるものであれば被接合材の材質を問わずに接合することが可能で、半導体やセラミックスのウエハだけでなく、金属やセラミックスのブロック、ポリマー等、各種材質の基体を接合対象とすることができると共に、同種材料の基体同士の接合の他、異種材料同士の基体の接合も加熱することなく、好ましくは室温（あるいは低温）で接合することができる。

[0008] このような原子拡散接合のうち、接合面に形成する接合膜として、数オングストローム（接合膜同士を接合させる場合には片側数オングストローム）程度の薄い金属薄膜を用いた真空中での接合では、透明で導電性もほとんど無い接合界面が得られることから、光学部品や新機能デバイスの接合への利用も検討されている。

[0009] しかし、接合界面に存在する接合膜が、片側数オングストローム程度の薄い金属薄膜であったとしても、この薄膜が金属に近い特性を有していることで、接合界面で1～2%程度の光が吸収され、且つ、僅かな電気導電性も残存し、このように僅かに残存する光吸収性や導電性は、高輝度デバイスや電子デバイスの形成では問題になる場合がある。

[0010] このような問題を解消するために、原子拡散接合による接合を行った後に、接合界面に存在する金属製の接合膜を酸化させることによって導電性を失わせることで、高周波信号が金属製の接合膜に漏れることによる特性劣化の防止を図った弾性波デバイスの製造方法が提案されている（特許文献3）。

[0011] 具体的には、特許文献3には、圧電体の薄膜と支持基板を張り合わせて行う弾性波デバイスの製造方法において、まず、双方の接合面にそれぞれ酸化物の下地層を形成し、その上に、金属製の接合膜をそれぞれ形成し、接合膜同士を重ね合わせて原子拡散接合を行った後、熱処理を行い、この熱処理の

際に酸化下地層から乖離する酸素によって接合膜を酸化させて酸化金属の膜とすることで、接合界面に金属製の接合膜が存在することにより生じる弾性波デバイスの特性劣化等を解消している（特許文献3の段落 [0012] ~ [0018] , [0028] 参照）。

[0012] また、上記の特許文献3に記載の接合方法では、数Å程度の非常に薄い金属製の接合膜を成膜するための膜厚管理が必要なだけでなく、酸化下地膜を形成する工程を新たに設ける必要があると共に、原子拡散接合を行った後の、酸化のための熱処理、該熱処理において酸化下地膜からの乖離酸素量を安定して接合膜に供給するための制御等が必要となり、量産する上で管理すべきパラメータが多くなり、これらが生産性を高める際の障害となる。

[0013] そこで、このような問題を解消するために、前述した接合膜をアモルファス酸化膜によって形成し、この接合膜同士を真空中にて重ね合わせることににより接合できるようにした接合方法も提案されている（特許文献4）。

[0014] この接合方法は、原子レベルの表面欠陥が多く原子移動度が高いアモルファス酸化膜を接合膜として用い、且つ、接合膜の表面粗さを酸化物の格子定数と同等以下に抑えることで、真空中で重ね合わせた二つの接合膜の接触界面において、アモルファス酸化物を構成する金属等の元素と酸素の結合を生じさせることで接合を可能としたものであり、従来不可能であると考えられていた酸化物薄膜を用いた室温における原子拡散接合を可能としている。

[0015] なお、前述した原子拡散接合のような接合膜を介した接合に関する技術ではないが、酸化物同士を大気中で接合する技術としては「オプティカルコンタクト」、「フュージョンボンディング」、及び、「プラズマ活性化接合」がある。

[0016] [オプティカルコンタクト]

酸化物、たとえばガラスやサファイアなどの基板や基体は、表面を平滑に研磨して接触させると、空気中の水分が表面へ吸着し、それにより形成されたOH基間で水素結合が生じ、これによって接合が行えることは「オプティカルコンタクト」として知られている。

[0017] この方法では、水の吸着は接合界面における原子レベルの隙間を埋めながら水素結合を誘導するため容易に接合できるが、水素結合による接合であるため接合強度は比較的弱いものとなる。

[0018] [フュージョンボンディング]

このようなオプティカルコンタクトの欠点を補い、より強固な接合を得るためのウエハボンディング技術として、フュージョンボンディングがある。

[0019] この接合方法では、ウエハ表面を親水化处理し、表面に形成されたOH基の水素結合により室温でウエハを接合したのちに、600℃以上に加熱する。

[0020] それにより、水を脱離あるいはOH基が分解し、乖離した水あるいは水素は接合界面で拡散すると共に、接合界面では表面拡散によりウエハ材料の固相拡散が生じ、基体が完全に一体化する。

[0021] この手法をSiウエハの接合に用いた場合、シリコンの直接接合等と言われ、通常は800℃以上に加熱する。

[0022] [プラズマ活性化接合]

前掲のフュージョンボンディングは高温での加熱が必要なため、熱に弱い電子デバイス等が設けられているウエハの接合や集積化を行うことができない。

[0023] これに対応するために、酸素や窒素のプラズマを照射することによって接合の低温化が提案されており、この手法はプラズマ活性化接合と呼ばれている。

[0024] このプラズマ活性化接合では、プラズマ照射により基体表面のコンタミの除去、表面改質、酸化が行われ、親水性を増加させる（特許文献5、6）。

[0025] この親水性の増加により水の吸着が効率的に行われるため接合温度は400℃程度まで低温化することが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0026] 特許文献1：日本国特許第5401661号公報

特許文献2：日本国特許第5569964号公報

特許文献3：日本国特開2015-222970号公報

特許文献4：日本国特願2020-98031号の明細書

特許文献5：日本国特開2014-138136号公報

特許文献6：日本国特開2020-65090号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0027] 前掲の特許文献4として紹介した、アモルファス酸化膜を接合膜として使用した接合方法では、アモルファス酸化膜を形成可能な基体であれば、その材質に関係なく接合することができると共に、同種材質の基体同士だけでなく、異種材質の基体同士の接合についても行うことができるというメリットがある。

[0028] また、前述したアモルファス酸化膜を接合膜とした真空中での接合では、接合膜として使用するアモルファス酸化膜の電気陰性度が大きくなると（即ち、共有結合性が増すと）、接合強度は低下する傾向にあるものの、比較的大きな接合強度で基体同士の接合を行うことができ、電気陰性度の小さな物質で接合膜を形成すれば、剥離できない（無理に剥離すれば基体側が破断する）程の強固な接合を得ることも可能である。

[0029] しかし、この方法では、接合膜であるアモルファス酸化膜の基体に対する形成から、基体同士の重ね合わせによる接合までのプロセスを、全て真空中で継続的に実行する必要があるため、接合プロセスが複雑で高価な接合装置が必要となるなど、接合に要するコストが高くなる。

[0030] その一方で、酸化物薄膜を接合膜とした接合の応用分野の中には、前述の真空中での接合を行う場合に得られる程の高い接合強度を必要としないものもある。

[0031] そのため、このような応用分野では、接合強度を多少犠牲にしても、真空装置より基体を取り出して行う、大気中での接合に対する強い要望が存在しており、このような接合が可能となれば、ウエハ等の基体の位置合わせを含

む接合プロセスを真空容器外で比較的簡便に行うことが可能となり、接合を安価で容易に、かつ、精度よく行うことができるようになる。

[0032] しかし、真空成膜によって接合膜として形成した酸化物薄膜は、これを大気中に取り出すと、大気中の水分子が直ちに吸着し、酸化膜表面の金属等の元素や酸素と結び付いて表面の化学状態を安定化させてしまう。

[0033] そのため、酸化物薄膜から成る接合膜が形成された二つの基体を真空容器から取り出して大気中で重ね合わせても、基体同士の接合を行うことはできず、酸化物薄膜を接合膜とした接合は、成膜から基体同士の重ね合わせまでを全て真空中で行う必要があるというのが、本発明の発明者らを含む、当業者の認識であった。

[0034] 一方、電子デバイスの接合技術としては、前述したようにプラズマ活性化接合等の大気中での接合が可能なものも存在する。

[0035] しかし、特許文献5に記載されているプラズマ活性化接合では、大気中での接合が可能であるものの、接合面となるウエハの表面をプラズマ処理によって改質して、その後にウエハの表面を親水化する表面改質を行っており、この表面改質工程でウエハ表面を酸化させるためにウエハは酸化可能な材料である必要があり、ウエハの材質によっては酸化の程度が異なるため、接合できるウエハの材質が限られてしまう。

[0036] また、親水化のための表面改質では、純水や薬液などを使用したウェットプロセスが行われるため、乾燥工程や排水設備が必要となり、この方法での接合には多大なコストがかかる。

[0037] また、特許文献6に記載されているプラズマ活性化接合では、ウエハの洗浄を行い、ウエハの表面層に原料を貯留する貯留部を形成し、仮接合を行ったのちに貯留部の原料を反応させて接合を行っている。

[0038] そのため、特許文献6に記載のプラズマ活性化接合においてもウエハの洗浄にはウェットプロセスが必要となるため、乾燥工程や排水設備が必要となり、この方法による接合には多大なコストがかかる。

[0039] また貯留部はウエハの表層部のプラズマ活性化によって形成され、そして

その貯蔵部に貯留された原料とウエハ材料を反応させることにより接合強度を増大させていることから、この接合方法でもウエハ材料と原料を反応させる必要があるため、接合できるウエハ材質が限られてしまう。

[0040] 〔酸化物薄膜を使用した大気中での接合の着想〕

前述したように、真空中で成膜した酸化物薄膜は、これを大気中に取り出すと、大気中の水分子が吸着し、酸化物薄膜表面の金属等の元素や酸素と結びついて表面の化学状態を安定化させてしまうことで、前述の原子拡散接合による接合は行うことができなくなると考えられてきた。

[0041] しかし、前述したプラズマ活性化接合に見られるように、酸化物基材の表面を改質して親水化することで基材同士の接合ができるのであるから、酸化物薄膜についても表面を親水化することができれば、真空中で接合した場合の接合強度には及ばないまでも、大気中における酸化物薄膜同士の接合ができるはずである。

[0042] そして、真空成膜後、大気中に取り出した酸化物被膜の表面には、前述したように大気中の水分が吸着されるのであるから、前述したプラズマ活性化接合のような表面改質を行わなくとも親水性となっており、時間の経過によって有機分子による表面汚染等が進行して表面の化学状態が安定化して疎水性へと変化する前の状態、すなわち親水化された状態にあるうちに重ね合わせを行えば、酸化物薄膜同士の接合を行うことができるのではないかと考えた。

[0043] このような接合が可能であれば、前掲の特許文献4に記載されている真空成膜で形成した酸化物薄膜を接合膜とした接合との比較では、真空容器内での重ね合わせという制約を受けることがなくなり、真空容器より取り出して大気中で基体同士の重ね合わせを行うことができるようになる。

[0044] また、真空容器から取り出して大気に暴露するだけで接合膜表面の親水化が行われるのであれば、前述のプラズマ活性化接合との比較では、洗浄や親水化のためのウェットプロセス、ウエハ表面改質のためのプラズマ処理を行う必要がなくなり、接合に要するコストを大幅に低減することができる。

[0045] しかも、前述したプラズマ活性化接合では、基体自体の表面を直接親水化するものであるため、接合できる基体の材質に制約があるが、真空成膜による酸化物薄膜の形成とこの接合膜表面の親水化によって接合が可能となるのであれば、酸化物薄膜を形成可能な基体であればその材質を問わずに接合することが可能となり、接合対象が大幅に拡大するという、極めて大きな利点を有する。

[0046] 上記着眼点のもと、本発明の発明者らによる繰り返しの実験の結果、真空成膜によって成膜した酸化物薄膜を接合膜とすることで、大気中であっても基材の接合を行い得ることを見出した。

[0047] また、上記実験の結果、接合膜は完全な酸化物薄膜である必要はなく、少なくともその表面が酸化されたものであれば大気中での接合を行い得ることを見出した。

[0048] 本発明は、発明者らによる上記着眼点と、これに基づく実験の結果なされたものであり、少なくとも表面が酸化した酸化物の薄膜を接合膜とした基体間の接合を、大気中での重ね合わせによっても行うことができる接合方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0049] 上記目的を達成するために、本発明の化学結合法は、
真空成膜によって形成された薄膜であって、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の薄膜である接合膜を、平滑面を有する2つの基体それぞれの前記平滑面に形成する工程と、
2つの前記基体に形成された前記接合膜の表面を、水分を有する空間に暴露して、該接合膜の表面を親水化させる工程と、
親水化された状態の前記接合膜の表面同士が接触するように2つの前記基体を重ね合わせるにより結合させる工程を含むことを特徴とする（請求項1）。

[0050] また、本発明の化学結合法は、
真空成膜によって形成された薄膜であって、少なくとも表面が酸化された

金属又は半導体の薄膜である接合膜を、平滑面を有する2つの基体の一方の前記平滑面に形成する工程と、

前記接合膜の表面を、水分を有する空間に暴露して、該接合膜の表面を親水化する工程と、

親水化された状態の前記接合膜の表面と、他方の前記基体の平滑面に形成された金属又は半導体の酸化物薄膜が接触するように2つの前記基体を重ね合わせるにより結合させる工程を含むことを特徴とする（請求項2）。

[0051] 更に、本発明の別の化学結合法は、

真空成膜によって形成された薄膜であって、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の薄膜である接合膜を、平滑面を有する2つの基体の一方の前記平滑面に形成する工程と、

前記接合膜の表面を、水分を有する空間に暴露して、該接合膜の表面を親水化する工程と、

親水化された状態の前記接合膜の表面と、親水化処理又は活性化処理された金属又は半導体、又はこれらの酸化物から成る他方の前記基体の平滑面が接触するように2つの前記基体を重ね合わせるにより結合させる工程を含むことを特徴とする（請求項3）。

[0052] 上記いずれの方法においても、前記結合後の前記基体を、更に加熱する工程を含むものとしても良い（請求項4）。

[0053] この場合、前記加熱を、400℃以下の温度で行うことが好ましい（請求項5）。

[0054] 2つの前記基体の前記重ね合わせは、これを、大気中で行うものとしても良い（請求項6）。

[0055] 前述の接合膜は、例えば酸化物ターゲットを使用したスパッタリングや、酸素を反応性ガスとした反応性スパッタリングなどの真空成膜により形成された酸化物被膜とすることができる（請求項7）。

[0056] また、前記接合膜は、スパッタリングなどの真空成膜によって形成された金属又は半導体の薄膜の少なくとも表面を、例えば真空容器内に対する酸素

の導入や、前記基体の大気中への取り出しによって酸化させることにより形成するものとしても良い（請求項8）。

[0057] 更に、前記接合膜は、例えばスパッタリング等の基体の平滑面上における原料原子の急冷を伴った方法により形成することで、欠陥の多い膜として形成することが望ましい（請求項9）。

[0058] 前記接合膜表面の前記親水化は、前記接合膜が形成された前記基体を真空容器から大気中に取り出すことによって行うものとしても良く（請求項10）、又は、前記真空成膜を行った真空容器内に水分を導入することにより行うものとしても良い（請求項11）。

[0059] なお、前記接合膜は、算術平均高さ S_a (ISO 4287) 0.5 nm以下の表面粗さに形成することが望ましい（請求項12）。

[0060] また、本発明のパッケージ型電子部品は、前述した化学結合法によりパッケージの封止が行われたもので、

パッケージ本体と蓋体を接合して形成された中空パッケージ内に電子部品を封止したパッケージ型電子部品において、

前記パッケージ本体と前記蓋体との接合部が、

前記パッケージ本体の平滑面に形成された、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の第1薄膜と、前記蓋体の平滑面に形成された、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の第2薄膜により構成された中間層を備え、

前記中間層の前記第1薄膜と前記第2薄膜の界面が、化学結合によって接合されていると共に、

前記パッケージの中空空間内に大気圧の気体が封入されていることを特徴とする（請求項13）。

[0061] なお、本発明における「大気圧」には、例えば前述のパッケージを陰圧型、又は、陽圧型のクリーンルーム内で封止した際の封入圧力のように、大気圧に対しわずかに低い、又は高い圧力であっても、大気圧と同視し得るものは含み得る。

- [0062] また、本発明の別のパッケージ型電子部品は、
パッケージ本体と蓋体とを接合して形成された中空パッケージ内に電子部品を封止したパッケージ型電子部品において、
前記パッケージ本体と前記蓋体との接合部が、
前記パッケージ本体、又は前記蓋体のいずれか一方の平滑面に形成された、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の薄膜から成る中間層を備え、
前記パッケージ本体、又は前記蓋体の他方の、金属、半導体、又はこれらの酸化物から成る平滑面と前記中間層の界面が、化学結合によって接合されていると共に、
前記パッケージ内の中空空間内に大気圧の気体が封入されていることを特徴とする（請求項14）。

- [0063] 上記いずれの構成のパッケージ型電子部品共に、前記大気圧の気体として不活性ガスを封入することができる（請求項15）。

発明の効果

- [0064] 以上で説明した本発明の構成により、本発明の接合方法によれば、以下の顕著な効果を得ることができた。
- [0065] 接合対象とする2つの基体の少なくとも一方の平滑面に、真空成膜によって形成された薄膜であって、酸化物を出発物質とした成膜により、又は、成膜中や成膜後の酸化により、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体から成る接合膜を形成することで、この接合膜の表面を大気等の水分を含んだ空間に暴露することで親水化させることができた。
- [0066] この親水化により、接合膜が親水化された状態にある間、すなわち、有機分子による表面汚染による安定化等によって疎水化する前に、接合膜同士、又は接合膜と他方の基体の平滑面に形成された酸化物薄膜、又は、金属、半導体、又はこれらの酸化物から成る他方の基体の親水化処理又は活性化処理された平滑面を重ね合わせることで、大気中においても結合を生じさせることができ、真空容器内での基体の重ね合わせという複雑な接合プロセスを経

る必要なしに基体同士の接合を行うことができた。

- [0067] また、真空中で接合する必要がなくなることから、電子部品用の中空パッケージのパッケージ本体と蓋体を、前述した一方及び他方の基体として本発明の化学結合法によって接合することで、パッケージ内に電子部品と共に大気圧の気体、例えば大気圧の不活性ガスを封入したパッケージ型電子部品を得ることもできる。
- [0068] しかも、前述したプラズマ活性化接合とは異なり、接合膜の表面改質を行うためのプラズマ照射や、親水化のためのウエット処理を行うことなく接合が可能である。
- [0069] また、接合対象とする基体自体の表面改質によって接合を得ているプラズマ活性化接合とは異なり、本発明の接合方法では、接合膜の形成が可能な基体であれば、その材質を問わず、また、異種材質間の組合せにおいても接合を行うことが可能である。
- [0070] 基体同士の重ね合わせによる結合後に、更に基体を加熱する工程を含む構成では、基体同士の接合強度を更に高めることが可能である。
- [0071] 従って、接合強度を必要とする用途では、基体同士の重ね合わせによる接合によって仮接合しておき、その後の加熱によって本接合を行うようにすることも可能である。
- [0072] この加熱温度としては、400℃以下の範囲、一例として300℃程度の加熱を行うことで、接合強度の大幅な向上が得られる一方、400℃以下の加熱であれば、基体に電子デバイス等が実装されている場合であっても、この電子デバイス等に対しほとんどダメージを与えることなく接合強度を高めることが可能である。
- [0073] 基体の平滑面に形成する接合膜を、例えばスパッタリング等の基体の平滑面上における原料原子の急冷を伴った方法により形成することで欠陥の多い膜として形成することで、水分子のOH基との結合が原子レベルで効率的に高まり、結合性能を高めることができる。
- [0074] なお、基体の平滑面に形成する接合膜は、その表面粗さが大きくなると接

合強度が低下するが、接合膜を算術平均高さで $S a 0.5 \text{ nm}$ 以下の表面粗さで形成することで、接合強度の確保が可能である。

図面の簡単な説明

- [0075] [図1] Y_2O_3 薄膜を接合膜として接合した Si 基板の断面電子顕微鏡写真 (TEM)。
- [図2] TiO_2 薄膜を接合膜とした石英基板の接合試験結果を示した、膜厚 (2 nm, 5 nm) 毎における熱処理温度と接合強度 γ の相関図。
- [図3] ITO 薄膜を接合膜とした石英基板の接合試験結果を示した、加熱温度 (未加熱, 100°C , 200°C , 300°C) 毎における膜厚と接合強度 γ の相関図。
- [図4] ITO 薄膜を接合膜として大気中で接合後、 300°C で加熱した石英基板 (実施例) と、真空容器内で接合後、 300°C で加熱した石英基板 (比較例) それぞれの膜厚と接合強度 γ の相関図。
- [図5] SiO_2 薄膜を接合膜とした石英基板の接合試験結果を示した、膜厚 (1 nm, 2 nm, 5 nm) 毎における熱処理温度と接合強度 γ の相関図。
- [図6] WO_3 薄膜を接合膜とした石英基板の接合試験結果を示した、加熱温度 (未加熱, 100°C , 200°C , 300°C) 毎における膜厚と接合強度 γ の相関図。
- [図7] ITO 薄膜を接合膜とした石英基板の接合試験結果を示した、大気中の待機時間と接合強度 γ の相関図。
- [図8] 接合強度 (接合界面の自由エネルギー) γ (J/m^2) の測定に用いた「ブレード法」の説明図。

発明を実施するための形態

[0076] 以下に、本発明の化学結合法による基体の接合について説明する。

[0077] [接合方法概略]

本発明の化学結合法による基体の接合は、スパッタリングやイオンプレーティング等の真空成膜により形成した薄膜であって、少なくとも表面が酸化した金属や半導体の薄膜を接合膜として使用して接合を行うものであり、

i) 接合対象とする2つの基体それぞれの平滑面上に形成された前述の接合膜の双方を、水分を含む空間に暴露することにより親水化させて重ね合わせることにより、又は、

ii) 接合対象とする一方の基体の平滑面上に形成された前述の接合膜を、水分を含む空間に暴露することにより親水化させて、他方の基体の平滑面に形成された金属又は半導体の酸化物薄膜と大気中で重ね合わせることにより、更には、

iii) 接合対象とする一方の基体の平滑面上に形成された前述の接合膜を、水分を含む空間に暴露することにより親水化させて、親水化処理、又は活性化処理された金属、半導体、又はこれらの酸化物から成る他方の基体の平滑面と大気中で重ね合わせることにより、

接合界面において化学結合を生じさせて、両基体の接合を行うものである。

。

[0078] [基体（被接合材）]

(1) 材質

本発明の化学結合法による接合対象とする基体としては、スパッタリングやイオンプレーティング等、一例として到達真空度が $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-8}$ Pa、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-8}$ Paの高真空度である真空容器を用いた高真空度雰囲気における真空成膜により、後に詳述する接合膜を形成可能な材質であれば如何なるものも対象とすることができ、各種の純金属、合金の他、Siウエハ、SiO₂基板等の半導体、ガラス、セラミックス、樹脂、酸化物等であって前記方法による真空成膜が可能なものであれば本発明における基体（被接合材）とすることができる。

[0079] なお、2つの基体は、同一材質間の組合せのみならず、金属とセラミックス等のように、異種材質間の組合せであっても良く、このような異種材質間の組み合わせにおいても本発明の接合方法によれば好適に接合を行うことが可能である。

[0080] (2) 接合面の状態等

基体の形状は特に限定されず、例えば平板状のものから各種の複雑な立体形状のもの迄、その用途、目的に応じて各種の形状のものを対象とすることができるが、他方の基体との接合が行われる部分（接合面）については所定の精度で平滑に形成された平滑面を備えていることが必要である。

[0081] なお、他の基体との接合が行われるこの平滑面は、1つの基体に複数設けることにより、1つの基体に対して複数の基体を接合するものとしても良い。

[0082] この平滑面の表面粗さは、この平滑面に後述する接合膜や酸化物薄膜を形成する場合には、形成された接合膜や酸化物薄膜の表面粗さを算術平均高さ S_a (ISO 4287) で0.5 nm以下とすることができる平滑面に形成し、また、親水化処理や表面活性化処理して前述の接合膜と直接重ね合わせる場合には、基体の平滑面自体を、算術平均高さ S_a で0.5 nm以下に形成する。

[0083] なお、基体は、単結晶、多結晶、アモルファス、ガラス状態等、その構造は特に限定されず各種構造のものを接合対象とすることが可能であるが、2つの基体の一方に対してのみ後述する接合膜を形成し、他方の基体に対して接合膜の形成を行うことなく両者の接合を行う場合には、この接合膜の形成を行わない他方の基体の接合面には、化学結合が生じ易くするために、酸化物薄膜を形成しておくか、表面を親水化処理し、又は、基体表面の酸化層や汚染層をドライエッチングにより除去することで活性化させる必要がある。

[0084] [接合膜]

(1) 材質一般

接合に用いる接合膜は、少なくともその表面が酸化されている必要があり、一例として内部に至るまで全域が酸化された酸化物薄膜として形成することができる。

[0085] この接合膜の材質は、真空中及び大気中で安定に存在する酸化物を形成するものであれば、その材質に限定はなく、各種の金属や半導体、及びその酸化物を接合膜の材質として使用することができる。

[0086] (2) 接合膜の表面粗さ

接合強度を向上させるためには、接合膜同士、接合膜と酸化物薄膜、又は、接合膜と他方の基体の平滑面の接合界面が、より広い範囲で接合されている必要がある。

[0087] しかし、接合膜の表面に凹凸が生じていると、凸部同士の接触部分のみが点接触状態で接合されることとなるため、接合範囲が狭く、接合できても接合強度が低くなる。

[0088] そのため、接合膜の表面は、接合強度の向上が得られるように、接合時に原子レベルで膜表面を全域に亘って接触させることができるようにすることが好ましい。

[0089] このような原子レベルでの接触は、接合膜の表面粗さ（算術平均高さ S_a ）を、該接合膜の少なくとも表面に形成された酸化物が結晶質である場合の単位胞と同程度の大きさとするにより実現することができる。

[0090] 下記の表 1 に、代表的な酸化物の結晶構造と格子定数を示す。

[0091] 表 1 より明らかなように、以下に示した代表的な酸化物の格子定数は 0.3 ~ 0.5 nm であり、接合膜の表面粗さを、接合膜の少なくとも表面を構成する酸化物の単位胞と同程度の大きさとするには、算術平均高さ（ S_a ）を、上記格子定数の数値範囲の上限である 0.5 nm 以下、好ましくは、0.5 nm よりも十分に小さなものとし、更に好ましくは上記格子定数の数値範囲の下限である 0.3 nm 以下とすることで、吸着した水分子の OH 基との結合を介して、接合界面を原子レベルで接触させることが可能となる。

[0092] [表1]

代表的な酸化物の結晶構造と格子定数

組成	TiO ₂	ZrO ₂	ZnO	MgO
結晶構造	正方晶 (R ₃ H ₂ 系)	正方晶	六方晶 (6mm)	正方晶
格子定数 (nm)	a=0.459 c=0.296	a=0.515	a=(b)=0.325 c=0.521	a=0.421

[0093] (3) 成膜方法

接合膜の成膜方法としては、真空中で基体の平滑面に金属や半導体、これ

らの酸化物の薄膜を形成することができる真空成膜法であれば特に限定されず、既知の各種の方法で成膜可能である。

[0094] このような真空成膜法で成膜された接合膜は、成膜の際に高温の気相や液相原子が基体の平滑面上に到達して急速に冷却（クエンチ）されることで膜内部に多くの構造欠陥を有することで水分子のOH基との結合が生じ易く、従って、接合界面において化学結合を生じ易いものとなっている。

[0095] 特に、酸素欠損や過飽和酸素を多く取り込むことが可能であり、これらを制御し易いスパッタリング法や、酸素プラズマ（酸素ラジカル）を併用した蒸着法等が、本発明における接合膜の成膜に好適に利用可能である。

[0096] 接合膜としては、少なくともその表面部分が酸化した、金属や半導体の薄膜であれば接合を行うことが可能であるが、例えば接合部に透明性や絶縁性が要求される用途では、その全体が酸化された酸化物薄膜として形成する。

[0097] このような酸化物薄膜としての接合膜をスパッタリング法や、酸素プラズマ（酸素ラジカル）を併用した蒸着法等によって形成する場合には、酸化物ターゲットをスパッタし、又は、酸化物の固体を蒸発させて蒸着させる等、成膜用の出発原料自体を酸化物とするものとしても良く、あるいは、真空容器内で酸化物形成元素と酸素を反応させることで生成した酸化物を基体の平滑面上に堆積させて行う反応性スパッタ法等の方法で成膜して形成するものとしても良い。

[0098] この場合、接合性能を高めるために、酸素欠損や過飽和酸素を制御することで膜内部の欠損を増やして水分子のOH基との結合密度と、膜表面における原子移動度を増やすことにより接合性能を高めるものとしても良く、接合膜の表層の数原子層だけをこのような欠陥の多い状態となるような条件で成膜するものとしても良い。

[0099] さらに、スパッタリング法や、蒸着法等によって金属や半導体の薄膜を形成した後、真空容器中に酸素を導入することにより、又は、金属や半導体の薄膜が形成された基体を大気中に取り出すことにより該薄膜を酸化させる等、真空成膜によって形成した金属や半導体の薄膜を事後的に酸化させること

により酸化物薄膜を形成し、これを前述の接合膜としても良い。

[0100] このように形成した酸化物薄膜の表面は、酸化物としての欠損を多く形成できる。

[0101] なお、接合膜に透明性や絶縁性などの性質が要求されない用途では、接合膜は少なくともその表面が酸化されていれば良く、前述したように真空成膜で形成した金属や半導体の薄膜を、その表面部分のみが酸化されるような条件で酸素を含む空間に暴露させて前述の接合膜を得るものとしても良い。

[0102] 真空成膜によって形成される薄膜は、一般に、膜厚を増やすと表面粗さが増大することから、比較的厚い接合膜を形成する必要がある場合には、前述した表面粗さ（算術平均高さ S_a で 0.5 nm 以下）の接合膜を得ることができるよう、スパッタリングによる成膜とイオンエッチングを同時に行うエネルギー・トリートメント・スパッタ法（ETS法）を用いて成膜を行うものとしても良く、また、基板にバイアスを印加しながらスパッタリングを行うバイアススパッタ法を用いて成膜を行うものとしても良い。

[0103] このETS法、及びバイアススパッタ法では、表面粗さが小さな状態を維持しながら厚い接合膜の形成が可能である。

[0104] また、このETS法やバイアススパッタ法を用いた場合には、基体の表面粗さが比較的大きなものである場合であっても、表面粗さが小さな厚い酸化物薄膜を形成することができ、基体の表面を高精度に研磨する必要がなくなる等、工業的な利点も大きい。

[0105] (4) 真空度

真空容器内に残存する酸素や水、炭素などの不純物ガスは、形成する接合膜の内部に取り込まれ、接合膜の物性を劣化させる。

[0106] また、形成された接合膜の表面に、真空容器内の酸素や炭素などの不純物ガスが吸着されると、表面の化学状態を安定化させてしまい、接合界面における接合膜の化学結合が阻害される。

[0107] そのため、真空容器の到達真空度は、残留気体の平均自由行程が真空容器の大きさと同程度となる 10^{-1} Pa よりも百分の1以下の大きさである 10^{-3} Pa

よりも優れていることが必要である。

[0108] また、接合膜の表面へのガス吸着を抑制するためには、1 ラングミアに相当する 10^{-4} Paよりも優れている方が更に良い。

[0109] また、 10^{-6} Pa以下の超高真空環境において、酸素などの添加ガスの純度を維持しながら薄膜形成と接合を行う方が、更に良く、理想的である。

[0110] (5) 形成する接合膜の膜厚

接合膜としての物性を有するためには、最低でも形成する接合膜を構成する酸化物が結晶質であるときの格子定数（前掲の表1より0.3~0.5 nm）と同等以上の膜厚であることが必要で、その下限値は0.3 nm、好ましくは0.5 nmである。

[0111] 一方、接合膜に絶縁性を求める場合等では、破壊電圧の観点等から厚い薄膜が要求される場合もある。また、接合膜に光学特性を求める場合では、波長との観点から一定以上の厚みの薄膜が要求される場合もある。

[0112] しかし、一般の成膜手法では膜厚を増加させると表面粗さが増大し、接合性能を劣化させてしまう。

[0113] この点に関し、前述のETS法やバイアスパッタ法によれば、厚さを増大しつつ、表面粗さが小さな接合膜を形成することも可能であるが、5 μ m以上の接合膜を堆積させるためには非常に長い成膜時間が必要となり、工業的には形成することが難しくなることから、接合膜の厚みの上限は5 μ m、このましくは1 μ mである。

[0114] 従って、接合膜の膜厚は、好ましくは0.3 nm~5 μ m、より好ましくは0.5 nm~1 μ mの範囲である。

[0115] [親水化処理]

以上のようにして基体の平滑面に形成された接合膜は、基体の重ね合わせを行う前に水分を含んだ空間に暴露されて表面に水分を吸着させることにより、その表面を親水化させる。

[0116] このような親水化は、真空成膜によって接合膜が形成された基体を真空容器から大気中に取り出すことにより行うものとしても良く、これにより大気

中の水分を接合膜の表面に吸着させることにより親水化が行われる。

[0117] また、接合膜の親水化は、接合膜の成膜を行った真空容器内に水分を導入し、又は、水分を含んだ空気を導入する等して、真空容器内において行うものとしても良い。

[0118] なお、前述したように、真空成膜によって金属や半導体の薄膜（未酸化）を成膜しておき、この金属や半導体の薄膜を成膜後に酸素を含んだ空間に暴露して事後的に酸化させる構成では、真空成膜によって形成された金属や半導体の薄膜が形成された基体を大気中に取り出すことで、酸化と親水化を同時に行うようにしても良い。

[0119] 〔基体の重ね合わせ〕

二つの基体の重ね合わせは、親水化された状態の接合膜の表面同士が接触するように重ね合わせることにより、接合膜の界面に化学結合を生じさせることにより接合させる。

[0120] この基体の重ね合わせは、「親水化された状態の接合膜」が接触するように行う必要がある。

[0121] ここで、大気中に取り出すことにより接合膜の親水化を行う場合、接合膜の表面は時間の経過と共に有機分子の表面汚染が進行して化学的に安定化することでやがて疎水性となるが、接合は、このような疎水性となる前の、親水化された状態にあるときに行う必要がある。

[0122] このような親水性が維持される時間は、形成する接合膜の材質等によって異なるものの、大気中への取り出しによって親水化を行う場合、親水化は比較的長時間にわたって維持される（従って、比較的長時間にわたり接合が可能である）。

[0123] 一例として、二枚の石英基板のそれぞれに、接合膜として5 nmのITO薄膜を形成して行った接合試験において、大気中への取り出し後、2時間以内では殆ど接合強度は変化せず、取り出し後に2時間を超えると徐々に接合強度が低下するが、24時間を経過しても接合強度は、取り出し直後の接合強度に対し未加熱で約7割、300℃加熱後で約9割の値に維持され、更に、

165時間（1週間）後においても未加熱で約4割、300℃加熱後で約7割の値が維持された。

[0124] このように、暴露時間が長くなると、時間の経過と共に有機分子の表面汚染が進行して化学的に安定化し、疎水性となるため接合強度は低下するものの、大気中への取り出しによる親水化は比較的長時間にわたって維持され、従って、比較的長時間にわたり接合できることから、必要となる接合強度に応じて、取り出しから接合までの時間を管理すれば良い。

[0125] なお、本発明の化学結合法は、接合膜の親水化や基体の重ね合わせを、いずれも大気中において行うものとしても良いが、前述したように接合膜の親水化を、真空容器内への水分の導入によって行う場合、接合膜の親水化が行われた基体を真空容器より取り出して不活性ガス雰囲気中で重ね合わせることにより結合させるものとしても良い。

[0126] このように構成することで、一例として電子デバイスのパッケージを接合対象として本発明の方法で接合（封止）する場合、パッケージ内に電子デバイスと共に不活性ガスを封止して、電子デバイスを酸化等による劣化より保護できるようにしても良い。

[0127] 〔他方の基体の親水化／活性化〕（接合膜を片側にのみ形成する場合）

なお、本発明の化学結合法では、接合する一方の基体の平滑面にのみ接合膜を形成し、他方の基体の平滑面には、既知の方法で酸化物薄膜を形成するか、又は、表面を既知の方法で親水化、又は活性化することにより化学結合し易い状態とし、これに接合膜が形成された一方の基体の平滑面を重ね合わせることもよっても接合することができる。

[0128] なお、他方の基体に形成する前述の酸化物薄膜は、一方の基体の平滑面に形成する接合膜と同一の材質である必要はなく、異種材質のものであっても良い。

[0129] このような接合方法において、他方の基体の平滑面の活性化は、接合膜を形成するのと同じ真空中で、他方の基体の平滑面に生じている酸化層や汚染層をドライエッチング等で除去することにより行うものであっても良い。

[0130] また、親水化や活性化により表面が化学結合し易い状態にできる基体であれば、他方の基体の材質は、金属であってもSi等の半導体であっても、更にはこれらの酸化物であっても良く、その材質は限定されない。

[0131] このように、一方の基体の平滑面にのみ接合膜を形成する接合方法を用いることで、酸化物薄膜によって形成した接合膜を、接合する基体間の電氣的絶縁や、基体間の光学的な特性の調整のために使用することもできる。

[0132] [接合後の加熱]

以上のようにして接合された基体は、接合後、更に、既知の方法で加熱することにより接合強度 γ を向上させるものとしても良い。

[0133] 加熱温度は特に限定されないが、電子デバイス等を搭載した基板を接合対象とする場合、電子デバイス等に対するダメージの発生を防止すべく、好ましくは400℃以下で行い、一例として300℃程度の加熱を行うことで、未加熱時に対し大幅に接合強度を向上させることができる。

[0134] なお、加熱は、目標温度まで段階的に加熱温度を上昇させても、目標温度まで一気に加熱温度を上昇させても、いずれの場合においても接合強度の向上を得ることができる。

[0135] もっとも、加熱温度を300℃とした後掲の実験例(Y₂O₃接合膜)では、加熱温度を100℃ずつ段階的に上昇させて300℃まで加熱した場合に比較して、一気に300℃まで加熱した場合の方が、30%以上大きな接合強度 γ の上昇が見られたことから、接合後の加熱は、目標温度まで一気に昇温させることが接合強度 γ を向上させる上で好ましい。

実施例

[0136] 以下に、本発明の化学結合法による接合試験結果について説明する。

[0137] [実験例1]

酸化物ターゲットを使用したスパッタ法で成膜した酸化物薄膜を接合膜とした接合例

(1) 実験方法

酸化物ターゲットを用いたスパッタ法により基体の平滑面に各種の酸化物

薄膜を形成し、この酸化物薄膜を接合膜として接合を行った。

[0138] 成膜は、下記の表2に示す条件のRFマグネトロンスパッタ法又はバイアススパッタ法で行った。

[0139] なお、試験結果中に特に記載のないものは、RFマグネトロンスパッタ法により成膜した接合膜による接合結果である。

[0140] [表2]

スパッタリング条件

条件	RF マグネトロンスパッタ	バイアススパッタ
到達真空度	1×10^{-6} Pa 以下 (10^{-7} Pa 台)	1×10^{-5} Pa 以下 (10^{-6} Pa 台)
スパッタガス	純 Ar (酸素添加なし)	純 Ar 及び純 Ar+酸素

[0141] 石英基板〔直径2インチ、表面粗さ $S_a=0.12\sim 0.14$ nm (但し、バイアススパッタで用いた石英基板のみ直径4インチ、表面粗さ $S_a=0.13$ nm)〕、Si基板 (直径2インチ、表面粗さ $S_a=0.15$ nm) を接合対象 (基体) とし、これらの基板上に上記スパッタ法により酸化物薄膜を形成して接合膜とした。

[0142] いずれの方法で成膜した接合膜共に、スパッタ装置のロードロック室で窒素ガスによるベントを行ってから、湿度50% (室温20℃) の大気中に取り出して親水化させると共に、2枚の基板を接合膜同士が接触するように、加圧することなく重ね合わせて接合した。

[0143] なお、接合は大気中への取り出し後、直ちに行った。

[0144] 接合後、未加熱のもの、100℃、200℃、300℃ (一部の試験例では更に400℃) の各温度で5分間の加熱を行ったものについて、それぞれブレード法により接合界面の自由エネルギー γ (J/m²) を接合強度として測定した。

[0145] なお、ブレード法とは、図8に示すように、2枚の基体の接合界面にブレードを挿入したときのブレードの先端からの剥離長 L に基づいて接合強度 (接合界面の表面自由エネルギー) γ を評価するもので、接合強度 γ は、次式で表される [M.P. Maszara, G. Goetz, A. Cavigila and J. B. McKitterick

: J. Appl. Phys. 64 (1988) 4943]。

$$\gamma = 3 / 8 \times E t^3 y^2 / L^4$$

ここで、Eはウエハのヤング率、tはウエハの厚さ、yはブレードの厚さの1/2である。

[0146] (2) 実験結果

(2-1) Y₂O₃薄膜を接合膜とした接合

2枚の石英基板のそれぞれに膜厚2~10nmのY₂O₃薄膜を接合膜として形成して接合した際の接合強度を測定した結果を表3に示す。

[0147] [表3]

Y₂O₃薄膜を接合膜としたウエハの接合強度

接合膜の膜厚 (nm/片側)	接合強度 γ (J/m ²)			
	未加熱	100℃	200℃	300℃
2	0.15	0.44	0.62	0.82
5	0.13	0.56	0.73	0.89
10	0.12	0.52	0.72	0.90

[0148] 2~10nmの膜厚の全範囲において、Y₂O₃薄膜表面の算術平均高さS_aは約0.14nm以下であり、石英基板表面の算術平均高さS_aと略同程度であった。

[0149] また、上記の結果から、未加熱での接合強度 γ (J/m²)は0.12~0.15 J/m²と小さい値であったが、未加熱でも大気中で接合できることが確認できた。

[0150] なお、この接合強度は、加圧によっても上昇は認められなかった。

[0151] これに対し、接合後の基板の加熱温度を100℃ずつ上昇させながら接合強度 γ の変化を測定した結果、加熱温度の上昇に伴い接合強度は向上し、300℃の加熱により0.82~0.90 J/m²まで上昇した。

[0152] なお、前掲の表3に示した試験結果では、加熱温度を100℃ずつ段階的に上昇させたものであるのに対し、接合後の基板を一気に300℃まで温度

上昇させて加熱した場合の接合強度 γ を下記の表 4 に示す。

[0153] [表4]

加熱温度の制御条件の相違に基づく接合強度 γ の相違 (Y_2O_3 膜)

加熱温度の制御条件	接合強度 γ (J/m^2) 膜厚 5nm/片側
300°Cまで 100°C毎に段階的に昇温	0.89 (石英基板)
300°Cまで一気に昇温	1.23 (石英基板)
	1.78 (S i 基板)

[0154] 上記の結果から、100°Cずつ段階的に加熱温度を上昇させる場合に比較して、300°Cまで一気に加熱した場合の方がより接合強度の上昇が得られることが確認された。

[0155] なお、いずれのサンプルにおいても、熱処理による接合界面での気泡の発生は観察されず、本発明の化学結合法による接合は、接合部に透明性が要求される部品の接合や、接合状態の均質性が要求される電子部品の（絶縁部の）接合等への使用にも耐え得るものであった。

[0156] 図 1 は、 Y_2O_3 薄膜（5 nm）を接合膜として接合した後、300°Cまで一気に加熱した S i 基板の接合サンプル（ $\gamma = 1.78 J/m^2$ ）の断面 TEM 像である。

[0157] 図 1 に示すように、接合界面には密度の低い層が存在するが、所々接合界面が消失していることが確認された。

[0158] Y_2O_3 薄膜は微結晶を内部に含んでおり、接合界面が消失しているところでは熱処理により原子再配列部分が生じていた。

[0159] (2-2) ZrO_3 薄膜を接合膜とした接合

2 枚の石英基板のそれぞれに膜厚 2 ~ 10 nm の ZrO_3 薄膜を接合膜として形成して接合した際の接合強度を測定した結果を表 5 に示す。

[0160]

[表5]

ZrO₃ 薄膜を接合膜とした基板の接合強度

接合膜の膜厚 (nm/片側)	接合強度 γ (J/m ²)			
	未加熱	100°C	200°C	300°C
2	0.14	0.16	0.22	0.37
5	0.15	0.16	0.20	0.57
10	0.17	0.18	0.18	0.40
20	0.10	0.10	0.10	0.10

[0161] 膜厚2～10nmでは、接合強度 γ は未加熱では0.14～0.17J/m²で、加熱温度を100°Cずつ上昇しながら接合強度 γ の変化を測定した結果、接合強度 γ は加熱温度の上昇に伴い上昇する傾向を示し、加熱温度を300°Cまで上昇させたときの接合強度は0.37～0.57J/m²にまで上昇した。

[0162] 一方、膜厚20nm（片側）では、未加熱の接合強度 γ は0.10J/m²と、膜厚2～10nmの場合に比較して大幅な低下が見られた

[0163] また、膜厚20nm（片側）では、加熱温度を上昇させていっても接合強度 γ の上昇は観察されなかった。

[0164] このような結果は、膜厚2～10nmの範囲では、接合膜表面の算術平均高さ S_a がいずれも0.15nm以下であるのに対し、膜厚20nmでは接合膜表面の算術平均高さ S_a が0.22nmまで増大したためであると推測される。

[0165] もっとも、接合強度 γ は低くなっているものの、膜厚20nmのZrO₂薄膜を接合膜とした接合においても、基板の接合自体は行うことができることが確認されている。

[0166] なお、いずれのサンプルにおいても、熱処理による接合界面での気泡の発生は観察されず、本発明の化学結合法による接合は、接合部に透明性が要求される部品の接合や、接合状態の均質性が要求される電子部品の（絶縁部の）接合等への使用にも耐え得るものであった。

[0167] (2-3) TiO₂薄膜を接合膜とした接合

2枚の石英基板のそれぞれに膜厚2 nm又は5 nmのTiO₂膜を接合膜として形成して接合した際の接合強度を測定した結果を図2に示す。

[0168] 膜厚2 nm, 5 nmのいずれ共に, 接合強度 γ は未加熱では0.1 J/m²であるが, 200℃の加熱で1 J/m²に達し, それ以上の加熱(最大400℃まで加熱)によっては, 接合強度 γ の大きな変化は見られず頭打ちとなった。

[0169] もっとも, いずれの条件においても基板の接合を行うことができることが確認されると共に, 接合強度 γ の向上に, 接合後の熱処理が有効であることが確認された。

[0170] また, いずれのサンプル共に, 熱処理による接合界面での気泡の発生は確認されておらず, 本発明の化学結合法による接合は, 接合部に透明性が要求される部品の接合や, 接合状態の均質性が要求される電子部品の(絶縁部の)接合等への使用にも耐え得るものであった。

[0171] (2-4) ITO薄膜を接合膜とした接合

2枚の石英基板のそれぞれに, 膜厚2 nm, 5 nm, 10 nm, 又は20 nmのITO薄膜を接合膜として形成して接合した際の接合強度を測定した結果を図3に示す。

[0172] 膜厚2~20 nmの全範囲において, ITO薄膜表面の算術平均高さ S_a は約0.15 nm以下であり, いずれ共に石英基板表面の算術平均高さ S_a と同程度であった。

[0173] 接合強度 γ は未加熱では0.2 J/m²であるが, 加熱温度の上昇に伴いいずれの膜厚においても接合強度 γ の上昇が確認された。

[0174] 300℃の加熱では, 膜厚5 nmでは接合強度 γ は1.8 J/m²にまで達し, また, それ以外の膜厚でも0.8~1.2 J/m²という比較的高い接合強度が得られた。

[0175] なお, 図4に, 本発明の方法により膜厚5 nmのITO薄膜を接合膜として大気中で接合したサンプル(実施例)の接合強度と, 同じく膜厚5 nmのITO薄膜を形成した石英基板を, 真空容器より取り出すことなく, 真空中で接合したサンプル(比較例)の比較結果を示す。

- [0176] 図4より明らかなように、膜厚5 nmのITO薄膜を接合膜とした例において、大気中での接合後300℃の加熱で得られる1.7 J/m²という実施例の接合強度 γ は、真空中で接合したサンプルを300℃で加熱した場合に得られる比較例の接合強度 γ と同程度であり、条件により大気中の接合によっても真空中での接合と同程度の強固な接合が行い得ることが判る。
- [0177] なお、いずれのサンプル共に、熱処理による接合界面での気泡の発生は確認されておらず、本発明の化学結合法による接合は、接合部に透明性が要求される部品の接合や、接合状態の均質性が要求される電子部品の（絶縁部の）接合等への使用にも耐え得るものであった。
- [0178] (2-5) SiO₂薄膜を接合膜とした接合
- 2枚の石英基板のそれぞれに、膜厚1 nm, 2 nm, 又は5 nmのSiO₂膜を接合膜として形成して接合した際の接合強度 γ を測定した結果を図5に示す。
- [0179] 膜厚1 nm及び2 nmの接合強度 γ は、未加熱では0.17 J/m²であるが、加熱温度の増加と共に増大したが、200℃以上の加熱でほぼ飽和し、300℃の加熱後の接合強度 γ は0.87 J/m²（膜厚2 nm）であった。
- [0180] SiO₂薄膜では、膜厚の増大に伴い表面の算術平均高さS_aは急激に増加し、膜厚1 nm, 2 nmの場合に比較して、膜厚5 nmのSiO₂薄膜での接合では接合強度 γ は小さくなっている。
- [0181] もっとも、いずれの膜厚のSiO₂薄膜を接合膜として使用した例においても、接合を行えることが確認できた。
- [0182] SiO₂薄膜を使用した接合では、SiO₂薄膜を形成した基板を真空容器から取り出すことなく真空中で接合する場合に比較して、大気中に取り出して接合する本発明の接合方法の方が高い接合強度 γ を発揮することが確認されている。
- [0183] 結晶質のSiO₂はダイヤモンド型の非常に安定な共有結合構造を有することから、アモルファスのSiO₂も同様に安定な共有結合構造を有していることが推定されている。そのため、真空中の接合ではSiO₂薄膜の間を強固に直接接合することが難しいものと考えられる。

[0184] これに対し、大気中の接合では、大気中に取り出した際に SiO_2 膜の表面に吸着した水分によりOH基間の水素結合が生じ、その状態から熱処理することで、 SiO_2 薄膜の間に Si-Si や Si-O-Si の結合が形成されやすくなり、接合強度 γ の増大に寄与したものと考えられる。

[0185] なお、 SiO_2 薄膜による接合においても、いずれのサンプル共に熱処理による接合界面での気泡の形成などは観察されなかった。

[0186] (2-6) WO_3 薄膜を接合膜とした接合

2枚の石英基板のそれぞれに、膜厚2nm, 5nm, 10nm, 20nm, 又は50nmの WO_3 薄膜を接合膜として形成して接合した際の接合強度を測定した結果を図6に示す。

[0187] 膜厚2~50nmの全範囲において、 WO_3 薄膜表面の算術平均高さ S_a は0.12nm程度で一定であり、石英基板表面の算術平均高さ S_a と同程度に維持されていた。

[0188] 接合強度 γ は、いずれの膜厚共に未加熱では0.2J/m²程度、300℃の加熱後で最大0.9J/m²程度(膜厚5, 10nm)であり、接合強度 γ の膜厚依存性は比較的小さい。

[0189] これは、前述したように WO_3 薄膜では膜厚の増加によっても表面の算術平均高さ S_a が略一定値を保っているためであると考えられる。

[0190] なお、図6中「Si基板(5nm/300℃)」として表示したプロットは、膜厚5nmの WO_3 膜を形成したSi基板を大気中で接合後、300℃まで一気に加熱したサンプルの接合強度 γ を表示したものであり、この例では接合強度 γ が1.36J/m²まで増加していた。

[0191] この結果から、石英基板の接合よりも、Si基板を接合して300℃まで一気に加熱した場合の方が高い接合強度 γ が得られることが確認された。

[0192] また、 WO_3 薄膜を接合膜とした接合でも、いずれのサンプル共に熱処理による接合界面での気泡の発生などは観察されなかった。

[0193] (2-7) 各種接合膜間における接合強度の比較

先に挙げた、 Y_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , ITO, SiO_2 , WO_3 の各薄膜を

接合膜として石英基板を接合した際の接合強度 γ の比較結果を下記の表6に示す。

[0194] 表6では、上記各接合膜を使用した接合試験の結果のうち、表面の算術平均高さ S_a が0.16nm以下で略共通している膜厚2nm、5nmの測定結果のみを示したものである（但し、膜厚5nmの SiO_2 膜のみ算術平均高さ S_a が0.22nmとやや大きい）。

[0195] また、300℃の熱処理後の接合強度 γ は、100℃ずつ段階的に加熱した際の300℃加熱時の接合強度 γ を示し、一部、300℃まで一気に加熱した場合の接合強度 γ を（ ）内に併記した。

[0196] [表6]

各種接合膜間における接合強度 γ の比較

接合膜	膜厚	接合強度 γ (J/m ²)	
		未加熱	300℃熱処理後 〔（ ）内は一気加熱〕
Y ₂ O ₃	2nm	0.15	0.82
	5nm	0.13	0.89 (1.23)
ZrO ₂	2nm	0.14	0.37
	5nm	0.15	0.57
TiO ₂	2nm	0.12	1.31
	5nm	0.12	0.83
ITO	2nm	0.16	1.22
	5nm	0.16	1.82
SiO ₂	2nm	0.17	0.87
	5nm	0.03	0.40
WO ₃	2nm	0.26	0.67
	5nm	0.28	0.89

[0197] 上記の結果から、接合膜の構成元素の相違により接合強度に違いは見られ

るものの、いずれの接合膜によっても接合を行うことができることが確認された。

[0198] また、いずれの接合膜においても、接合後の加熱によって接合強度 γ の上昇が確認されており、接合強度 γ の向上に、接合後の加熱が有効であることが確認されている。

[0199] また、全ての接合膜において、300℃の加熱により未加熱の場合に比較して大幅な接合強度 γ の向上が見られると共に、多くの接合膜において接合強度 γ が1 J/m²を越える高い接合強度 γ を示した。

[0200] 更に、Y₂O₃薄膜（5 nm）の接合強度の測定結果より、他の接合膜においても加熱条件を目標温度まで一気に加熱するように変更することで、より一層の接合強度 γ の向上が得られるものと推測される。

[0201] なお、TiO₂薄膜、SiO₂薄膜を接合膜とした接合例について、加熱温度を更に400℃まで上昇させて接合強度 γ の変化を測定したが、更なる接合強度 γ の向上は見られず、接合後の加熱を行う場合、電子デバイス等に対しダメージを与え難い400℃以下、例えば300℃程度の加熱であっても接合強度 γ の向上を得る上で有効であることが確認されている。

[0202] (2-8) 接合膜の有無及び膜厚の変化と接合強度 γ

算術平均高さ S_a が0.12 nmとなるまで研磨した2枚の石英（SiO₂）基板を大気中で接合（オプティカルコンタクト）したときの接合強度 γ 、算術平均高さ S_a が0.12 nmのSiO₂膜（膜厚2 nm）がそれぞれ形成された2枚の石英基板を大気中で接合したときの接合強度 γ 、及び、バイアススパッタリングで膜厚200 nmのSiO₂膜がそれぞれ形成された2枚の石英基板を大気中で接合したときの接合強度 γ をそれぞれ下記の表7に示す。

[0203] なお、300℃熱処理後の測定結果は、接合後、100℃ずつ段階的に加熱温度を上昇させて300℃に達した時の接合強度 γ を測定したものである。

[0204]

[表7]

接合膜の有無及び膜厚の変化と接合強度 γ の関係

	石英基板 (膜なし)	SiO ₂ 膜 (膜厚 2nm)	SiO ₂ 膜 (膜厚 200nm)
未加熱	0.07 J/m ²	0.17 J/m ²	純 Ar : 0.10 J/m ² Ar+O ₂ : 0.14 J/m ²
300℃熱処理後	0.25 J/m ²	0.87 J/m ²	純 Ar : 0.42 J/m ² 以上 (気泡発生) Ar+O ₂ : 気泡多く解析できず

[0205] 石英の構成元素はSiO₂であり、接合膜として形成したSiO₂薄膜と共通であるが、上記の結果より算術平均高さSaが同じ場合、石英基板同士の直接接合に比較して、真空成膜によって形成したSiO₂薄膜を接合膜として介在させて接合した場合の方が、未加熱及び300℃加熱後のいずれの結果においても大幅に大きな接合強度 γ が得られることが判る。

[0206] このように、構成元素を共通するにも拘わらず接合強度に大きな差が生じるのは、石英基板に比較して、真空成膜によって形成したSiO₂薄膜では欠陥が多く、この欠陥の存在が接合強度の向上をもたらす一因となっているものと推察される。

[0207] また、上記表7の結果から、バイアスパッタ法のように、表面粗さを増大させることなく厚い薄膜を形成することができる成膜方法で形成された薄膜を使用する場合、200nmという比較的厚い薄膜を形成した場合であっても、石英基板（膜なし）をオプティカルコンタクトによって接合する場合よりも高い接合強度で接合できることが確認できた。

[0208] この結果から、本発明の接合方法によれば、接合に使用する接合膜の表面粗さを所定の範囲に維持できるものであれば、膜厚の増大によっても接合できることが判る。

[0209] (2-9) 酸化膜の大気への暴露時間と接合強度 γ

2枚の石英基板のそれぞれに、膜厚5nmのITO薄膜を接合膜として形成

して、大気に取り出した後で、接合するまでの待機時間を変化させて接合強度を測定した結果を図7に示す。また、表8には、取り出し直後に接合した場合の接合強度（100%）に対する、所定大気時間経過後の接合強度 γ の大きさを（%）で示した。

[0210] 膜厚5nmのITO薄膜表面の算術平均高さ S_a は約0.15nm以下であり、石英基板表面の算術平均高さ S_a と同程度であった。

[0211] 接合強度 γ は、待機時間が2時間以内ではほとんど低下が見られなかった。

[0212] 2時間経過以降、接合強度 γ は徐々に低下するが、24時間後の接合強度 γ においても大気中への取り出し直後に接合した場合の74%（未加熱）から91%（300℃加熱後）の接合強度 γ が得られることが確認された。

[0213] 更に、165時間（1週間）後には、取り出し直後の接合強度に対し未加熱で約4割、300℃加熱後で約7割の値にまで低下するが、接合可能であった。

[0214] このように、大気中に取り出すことにより生じた接合膜の親水化は長時間にわたって維持される（従って、長時間にわたり接合が可能である）。

[0215] 但し、時間の経過と共に有機分子の表面汚染が進行して化学的に安定化し、徐々に疎水性に転じて接合強度が低下することから、必要となる接合強度が得られる範囲内で、取り出しから接合までの時間を管理する必要がある。

[0216] また、いずれのサンプル共に、熱処理による接合界面での気泡の発生は確認されておらず、本発明の化学結合法による接合は、接合部に透明性が要求される部品の接合や、接合状態の均質性が要求される電子部品の（絶縁部の）接合等への使用にも耐え得るものであった。

[0217]

[表8]

取り出し直後に接合した場合に対する接合強度 γ の大きさ (%)

		待機時間 (時間)		
		2	24	165
接合強度の 大きさ (%)	未加熱	99	74	39
	300°C熱処理後	99	91	73

[0218] [実験例 2]

大気中で酸化させた金属薄膜を接合膜とした接合例

(1) 試験の目的

以上で説明した実験例 1 では、いずれも酸化物ターゲットを使用したスパッタリングによって直接、酸化物薄膜を基板の表面に形成し、これを接合膜とした場合の接合例を示した。

[0219] これに対し、本実験例 (実験例 2) では、真空成膜によって基板上に金属の薄膜 (未酸化) を形成し、この金属薄膜が形成された基板を大気中に取り出して事後的に酸化させることにより得た酸化物薄膜 (一部のサンプルは、表面部分のみ酸化させた金属薄膜) を接合膜とし、このような接合膜によっても化学結合が行えることを確認した。

[0220] (2) 実験方法

金属ターゲットを用いた DC マグネトロンスパッタ法 (純 Ar ガスを使用) により基体 (石英基板又は Si 基板) の平滑面に各種の金属薄膜を形成し、この金属薄膜が形成された基体を湿度 50% (室温 20°C) の大気中に取り出して、空気による室温酸化によって前記金属薄膜を酸化させて得た酸化物薄膜を接合膜と成すと共に、同時に空気中の水分により親水化させて接合を行った。

[0221] 接合は、真空容器からの基体の取り出し後、速やか (5 分以内) に行った。

[0222] 成膜には、下記の表 9 に示す 3 種類の成膜装置を使用した。

[0223] [表9]

成膜装置

	到達真空度	ベントガス *1
装置 1	1×10^{-7} Pa 以下 (10^{-8} Pa 台)	N ₂
装置 2	1×10^{-5} Pa 以下 (10^{-6} Pa 台)	N ₂
装置 3	1×10^{-4} Pa 以下 (10^{-5} Pa 台)	空気
*1 成膜後に真空チャンバーを大気圧に戻す際に投入するガス		

[0224] なお、使用した基体（基板）、接合後の熱処理条件、接合強度の測定方法等のその他の条件は、先に試験例 1 として説明した、「酸化物ターゲットを使用したスパッタ法で成膜した酸化物薄膜を接合膜とした接合例」の場合と同様である。

[0225] (3) 実験結果

(3-1) Ti 薄膜を酸化させて接合膜とした接合結果

2 枚の石英基板のそれぞれに、DC マグネトロンスパッタ法により膜厚 0.3 ~ 1.0 nm の Ti 薄膜を形成した後、大気中に取り出し、5 分以内に接合した。

[0226] 接合後の石英基板の接合強度 γ を、未加熱の状態、200℃加熱時、及び 300℃加熱時のそれぞれにおいて測定した。測定結果を表 10 に示す。

[0227] なお、基板の加熱は、ホットプレートを使用して 100℃ ずつ段階的に加熱温度を上げることにより行った。

[0228]

[表10]

T i 薄膜を大気中で酸化させて接合膜とした接合の接合強度 γ

膜厚 (nm)	ベントガス	接合強度 γ (J/m ²)			基板 Sa (nm)	成膜装置
		未加熱	200°C	300°C		
0.3	大気	0.031	0.71	0.94	0.13	装置 3
0.5	大気	0.025	0.86	0.95	0.13	装置 3
0.3	N ₂	0.20	0.58	1.02		装置 2
0.6	N ₂	0.14	1.02	1.25		装置 2
1.0	N ₂	0.16	1.25	破断		装置 2

[0229] 接合前の薄膜の目視観察の結果、膜厚 0.3 nm と膜厚 0.5 nm の T i 薄膜はいずれも透明となっており、大気中に取り出したことで酸化していることが確認できた。

[0230] 膜厚 1 nm の T i 薄膜でも透明化が進んでいたが、依然金属色が残っていることが確認できたことから、膜厚 1 nm の T i 薄膜では、酸化は表面部分においてのみ生じているものと推察される。

[0231] 接合後、未加熱の状態の接合強度 γ は、窒素 (N₂) ガスで真空チャンバーをベントしたもののほうが大きな数値を示したものの、いずれのサンプルにおいても接合が行えることが確認された。

[0232] 接合後、熱処理を行うことにより、いずれのサンプル共に接合強度 γ が増加することが確認された。

[0233] 加熱後の接合強度 γ は、膜厚が大きなものほど大きく、また、300°C の加熱後の接合強度 γ は膜厚 0.3 nm と 0.5 nm のものでも約 1 J/m² と高く、膜厚 1.0 nm のものでは、ブレードの挿入ができず、無理に挿入すると石英基板が破断する程の高い接合強度 γ となっていた。

[0234] (3-2) Z r 薄膜を酸化させた接合膜を使用した接合結果

2 枚の石英基板のそれぞれに、DC マグネトロンスパッタ法により膜厚 0.3 nm、又は膜厚 0.5 nm の Z r 薄膜を形成した後、大気中に取り出して接

合した接合結果を表 1 1 に示す。

[0235] なお、接合は、いずれも大気中への取り出し後、5分以内に行った。

[0236] また、接合後の接合強度 γ の測定は、未加熱の状態、及び 200℃加熱時、300℃加熱時のそれぞれにおいて行い、基板の加熱は、ホットプレートを使用して100℃ずつ段階的に加熱温度を上げることにより行った。

[0237] [表11]

Zr 薄膜を大気中で酸化させて接合膜とした接合の接合強度 γ

膜厚 (nm)	ヘントガス	接合強度 γ (J/m ²)			基板 Sa (nm)	成膜装置
		未加熱	200℃	300℃		
0.3	N ₂	0.024	0.48	0.74	0.13	装置 1
0.5	N ₂	0.028	0.52	0.74	0.13	装置 1

[0238] 接合前の薄膜の目視観察の結果、膜厚 0.3 nm と膜厚 0.5 nm のいずれの Zr 薄膜ともに透明となっており、大気中に取り出したことで酸化していることが確認できた。

[0239] 接合後、未加熱の状態の接合強度 γ は、約 0.02 ~ 0.03 J/m² と比較的小さなものであったが、接合が行えることが確認された。

[0240] 接合後、熱処理を行うことにより、いずれのサンプル共に接合強度 γ が増加することが確認され、300℃の加熱後の接合強度 γ は膜厚 0.3 nm と 0.5 nm のいずれとも 0.74 J/m² と、未加熱の状態に比較して大きく上昇していることが確認できた。

[0241] [実験例 3]

接合面の材質が異なるウエハの接合例

(1) 試験の目的

以上で説明した実験例 1 および実験例 2 では、いずれも接合するウエハの表面に、酸化物薄膜あるいは表面部分のみ酸化させた金属膜を接合膜として形成し、このような接合膜によっても化学結合が行えることを確認した。実験例 3 では、接合面の材質が異なるウエハの接合、ならびに、片方の接合面

にのみ接合膜を形成したウエハの接合においても化学結合が行えることを確認した。

[0242] (2) 実験方法

接合膜となる酸化物薄膜として、膜厚 5 nm の ITO 薄膜を用いた。薄膜の形成方法は実験例 1 と同じである。一部の実験では、DC マグネトロンスパッタ法により膜厚 0.5 nm の Ti 薄膜を形成して大気に取り出して表面を酸化した。薄膜の形成方法は実験例 2 と同じであり、使用した装置は表 9 における装置 1 である。

[0243] なお、使用した基体（基板）、接合後の熱処理条件、接合強度の測定方法等のその他の条件は、先に実験例 1 として説明した、「酸化物ターゲットを使用したスパッタ法で成膜した酸化物薄膜を接合膜とした接合例」の場合と同様である。

[0244] (3) 実験結果

(3-1) ITO 薄膜と Ti 薄膜を酸化させた薄膜の接合結果

表 12 には、片方の基板の上に膜厚 5 nm の ITO 薄膜を、他方の基板の上に膜厚 0.5 nm の Ti 薄膜をそれぞれ接合膜として形成し、ほぼ同時に大気中に取り出し、5 分以内に接合した結果を示した。表中には、膜厚 5 nm の ITO 薄膜同士を接合した結果も比較のため示してあるが、これは実験例 1 に示した結果と同じである。

[0245] ITO 膜と表面酸化した Ti 膜を接合した場合の接合強度 γ は、未加熱でも 0.35 (J/m²) が得られ、ITO 薄膜同士を接合した場合よりも大きな値が得られている。300℃加熱後の接合強度 γ は 1.23 J/m² であり、ITO 薄膜同士を接合した場合よりも小さいものの 1 J/m² を超える大きな接合強度が得られている。

[0246] このことから、酸化膜の種類ならびに形成方法が異なる組み合わせで接合した場合でも、薄膜の形成後に大気に取り出して表面を親水化処理することで大きな接合強度が得られ、さらに、熱処理により接合界面の化学結合を促進させることで、更に大きな接合強度が得られることがわかる。

[0247] また、今回の実験では、片方のITO薄膜、ならびに、他方のTi薄膜をそれぞれ形成し、ほぼ同時に大気中に取り出して5分以内に接合した。しかし、実験例1に示したように、薄膜を大気に取り出してから一定の時間内に接合すれば大きな接合強度が得られることから、形成した薄膜を大気に取り出すタイミングは別々でも良く、大気に取り出してから接合するまでの待機時間が接合する二つの薄膜で異なってもよい。

[0248] なお、いずれのサンプル共に、熱処理による接合界面での気泡の発生は確認されておらず、本発明の化学結合法による接合は、接合部に透明性が要求される部品の接合や、接合状態の均質性が要求される電子部品の（絶縁部の）接合等への使用にも耐え得るものであった。

[0249] [表12]

異種薄膜の接合と接合強度 γ

接合面 1 (基板：石英)	接合面 2 (基板：石英)	接合強度 γ (J/m ²)			
		未加熱	100°C	200°C	300°C
ITO 膜 (5 nm)	Ti (0.5 nm) を形成後、大気に出して表面を酸化	0.35	0.48	0.68	1.23
ITO 膜 (5 nm)	ITO 膜 (5 nm)	0.20	0.40	0.67	1.68

[0250] (3-2) ITO薄膜を片面に形成した接合結果

表13には、片方の基板の上に膜厚5nmのITO薄膜を形成し、他方の基板には薄膜を形成せずに接合した結果を示した。ITO薄膜を真空容器から取り出した後、5分以内に接合した結果を示している。表中には、膜厚5nmのITO薄膜同士を接合した結果、ならびに、薄膜を形成せずに2枚の石英基板を大気中で接合（オプティカルコンタクト）したときの結果もそれぞれ示してあるが、これらは、実験例1に示した結果と同じである。

[0251] 片方の基板の上に膜厚5nmのITO薄膜を形成して接合した接合強度 γ は、未加熱で0.26 (J/m²)、300°C加熱後で0.41 (J/m²) が得られている。石英基板同士の接合（オプティカルコンタクト）に比較して、片方の基板の上にITO薄膜を接合膜として介在させて接合した場合の方が、未加熱及び

300℃加熱後のいずれの結果においても大幅に大きな接合強度 γ が得られる。

[0252] 片方の基板の上に膜厚 5 nm の ITO 薄膜を形成して接合した場合の接合強度 γ は、両方の基板の上に ITO 薄膜を形成した場合に比較して、未加熱の状態では僅かに大きな値が得られている。これは、ITO 薄膜を形成しない石英基板の表面粗さの方が、ITO 膜の表面粗さよりも僅かに小さいため、片方の ITO 膜表面のみが親水化された状態であっても、接触界面で水素結合が生じ易いためであると考えられる。しかし、300℃加熱後の接合強度 γ は、両面に ITO 膜が形成されている方が大きい。これは、ITO 膜の薄膜表面の欠陥が多いため、両側に ITO 膜が形成されている方が、熱処理を行うことにより接触界面における原子の結合が生じ易いためであると考えられる。

[0253] このように、片側のみ ITO 膜を形成し、他方は薄膜を形成しない石英基板と接合した場合でも、石英基板同士の接合（オプティカルコンタクト）よりも大きな接合強度が得られている。また、先述した ITO 薄膜と Ti 薄膜を酸化させた薄膜の接合結果から明らかなように、接合される両方の表面が親水化されていれば、その種類によらず接合できることから、薄膜を形成しない石英基板の表面を活性化させて親水化を促進した場合には、更に大きな接合強度が得られることは明らかである。

[0254] [表13]

片面への接合膜の形成と接合強度 γ

接合面 1 (基板：石英)	接合面 2 (基板：石英)	接合強度 γ (J/m ²)			
		未加熱	100℃	200℃	300℃
ITO 膜 (5 nm)	膜無し (石英基板)	0.26	0.48	0.41	0.41
ITO 膜 (5 nm)	ITO 膜 (5 nm)	0.20	0.40	0.67	1.68
膜無し (石英基板)	膜無し (石英基板)	0.07	0.07	0.18	0.25

請求の範囲

- [請求項1] 真空成膜によって形成された薄膜であって、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の薄膜である接合膜を、平滑面を有する2つの基体それぞれの前記平滑面に形成する工程と、
- 2つの前記基体に形成された前記接合膜の表面を、水分を有する空間に暴露して、該接合膜の表面を親水化させる工程と、
- 親水化された状態の前記接合膜の表面同士が接触するように2つの前記基体を重ね合わせるにより結合させる工程を含むことを特徴とする化学結合法。
- [請求項2] 真空成膜によって形成された薄膜であって、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の薄膜である接合膜を、平滑面を有する2つの基体の一方の前記平滑面に形成する工程と、
- 前記接合膜の表面を、水分を有する空間に暴露して、該接合膜の表面を親水化する工程と、
- 親水化された状態の前記接合膜の表面と、他方の前記基体の平滑面に形成された金属又は半導体の酸化物薄膜が接触するように2つの前記基体を重ね合わせるにより結合させる工程を含むことを特徴とする化学結合法。
- [請求項3] 真空成膜によって形成された薄膜であって、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の薄膜である接合膜を、平滑面を有する2つの基体の一方の前記平滑面に形成する工程と、
- 前記接合膜の表面を、水分を有する空間に暴露して、該接合膜の表面を親水化する工程と、
- 親水化された状態の前記接合膜の表面と、親水化処理又は活性化処理された金属又は半導体、又はこれらの酸化物から成る他方の前記基体の平滑面が接触するように2つの前記基体を重ね合わせるにより結合させる工程を含むことを特徴とする化学結合法。
- [請求項4] 前記結合後の前記基体を、更に加熱する工程を含むことを特徴とす

る請求項1～3いずれか1項記載の化学結合法。

[請求項5] 前記加熱を、400℃以下の温度で行うことを特徴とする請求項4記載の化学結合法。

[請求項6] 2つの前記基体の前記重ね合わせを、大気中で行うことを特徴とする請求項1～5いずれか1項記載の化学結合法。

[請求項7] 前記接合膜が、前記真空成膜により形成された酸化物被膜であることと特徴とする請求項1～6いずれか1項記載の化学結合法。

[請求項8] 前記接合膜を、前記真空成膜によって形成された金属又は半導体の薄膜の少なくとも表面を酸化させることにより形成することを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載の化学結合法。

[請求項9] 前記接合膜を、欠陥の多い膜として形成することを特徴とする請求項1～8いずれか1項記載の化学結合法。

[請求項10] 前記接合膜表面の前記親水化を、前記接合膜が形成された前記基体を真空容器から大気中に取り出すことによって行うことを特徴とする請求項1～9いずれか1項記載の化学結合法。

[請求項11] 前記接合膜の前記親水化を、前記真空成膜を行った真空容器内に水分を導入することにより行うことを特徴とする請求項1～9いずれか1項記載の化学結合法。

[請求項12] 前記接合膜を、算術平均高さSa0.5nm以下の表面粗さに形成することを特徴とする請求項1～11いずれか1項記載の化学結合法。

[請求項13] パッケージ本体と蓋体を接合して形成された中空パッケージ内に電子部品を封止したパッケージ型電子部品において、

前記パッケージ本体と前記蓋体との接合部が、

前記パッケージ本体の平滑面に形成された、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の第1薄膜と、前記蓋体の平滑面に形成された、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の第2薄膜により構成された中間層を備え、

前記中間層の前記第1薄膜と前記第2薄膜の界面が、化学結合によ

って接合されていると共に、

前記パッケージの中空空間内に大気圧の気体が封入されていることを特徴とするパッケージ型電子部品。

[請求項14]

パッケージ本体と蓋体とを接合して形成された中空パッケージ内に電子部品を封止したパッケージ型電子部品において、

前記パッケージ本体と前記蓋体との接合部が、

前記パッケージ本体、又は前記蓋体のいずれか一方の平滑面に形成された、少なくとも表面が酸化された金属又は半導体の薄膜から成る中間層を備え、

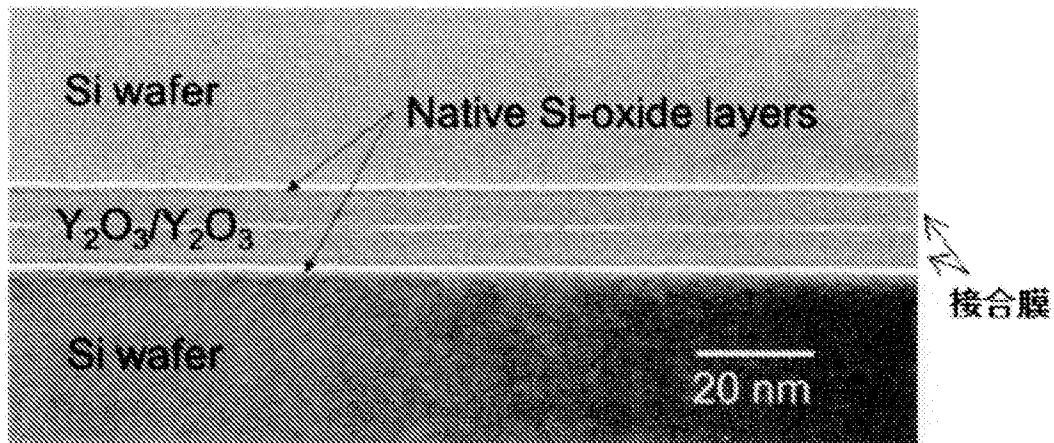
前記パッケージ本体、又は前記蓋体の他方の、金属、半導体、又はこれらの酸化物から成る平滑面と前記中間層の界面が、化学結合によって接合されていると共に、

前記パッケージ内の中空空間内に大気圧の気体が封入されていることを特徴とするパッケージ型電子部品。

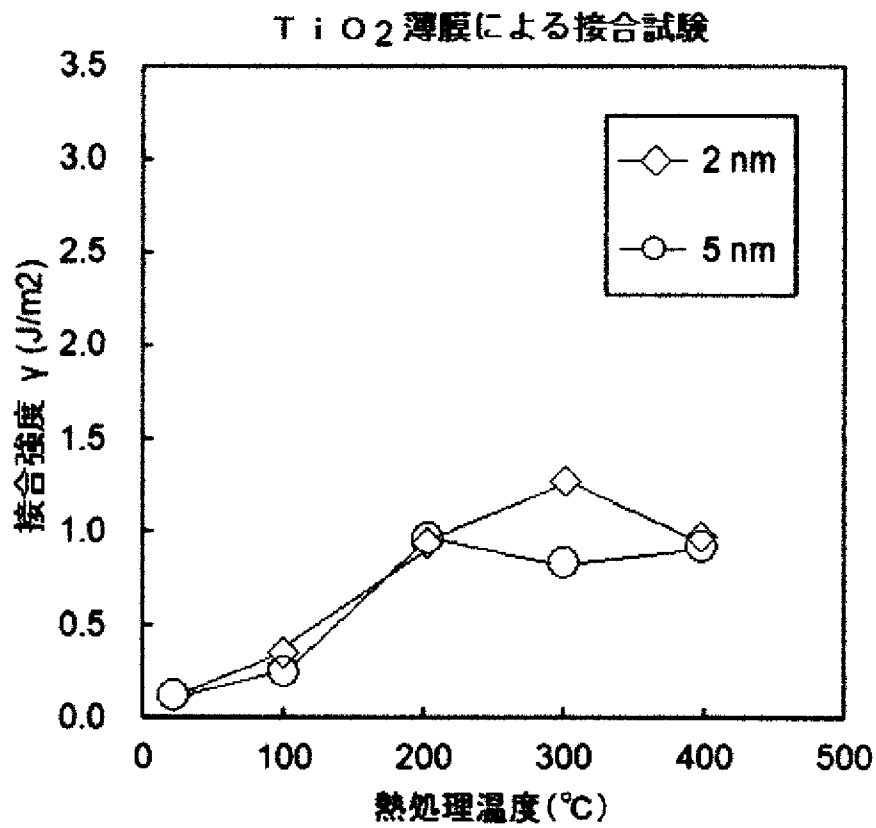
[請求項15]

前記大気圧の気体が不活性ガスである請求項13又は14記載のパッケージ型電子部品。

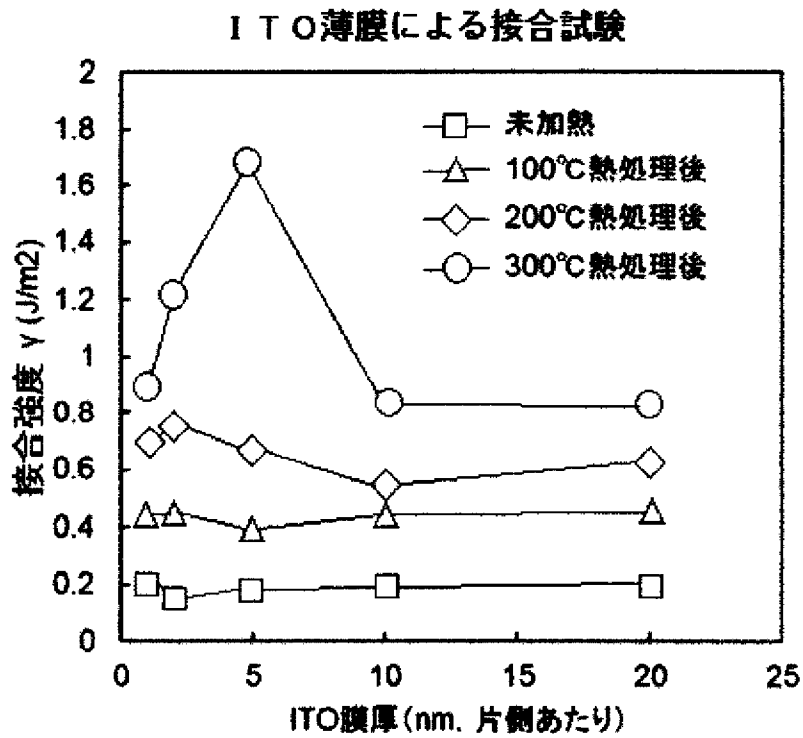
[図1]



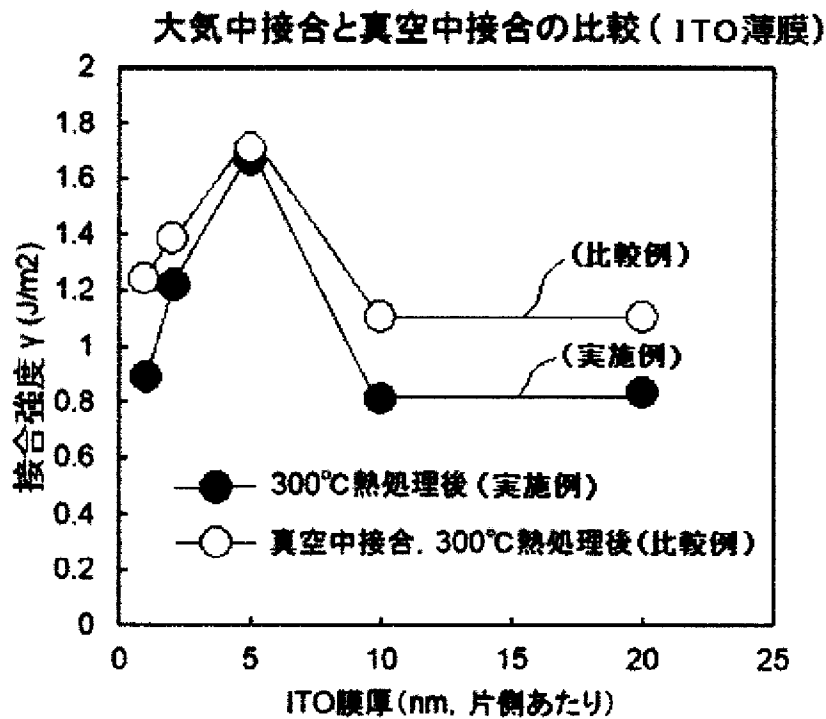
[図2]



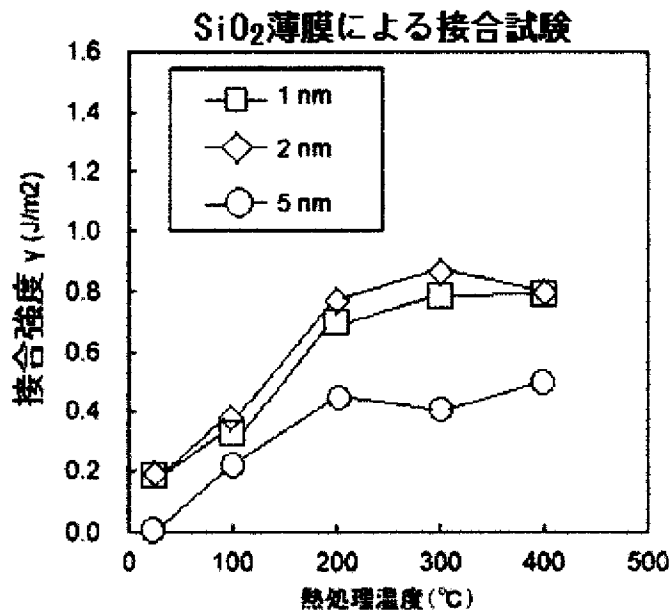
[図3]



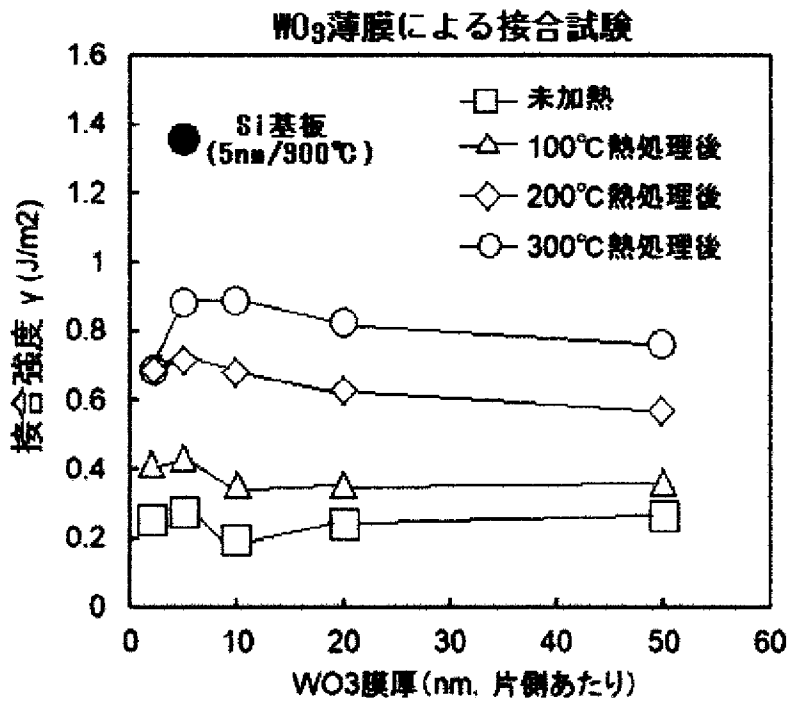
[図4]



[図5]

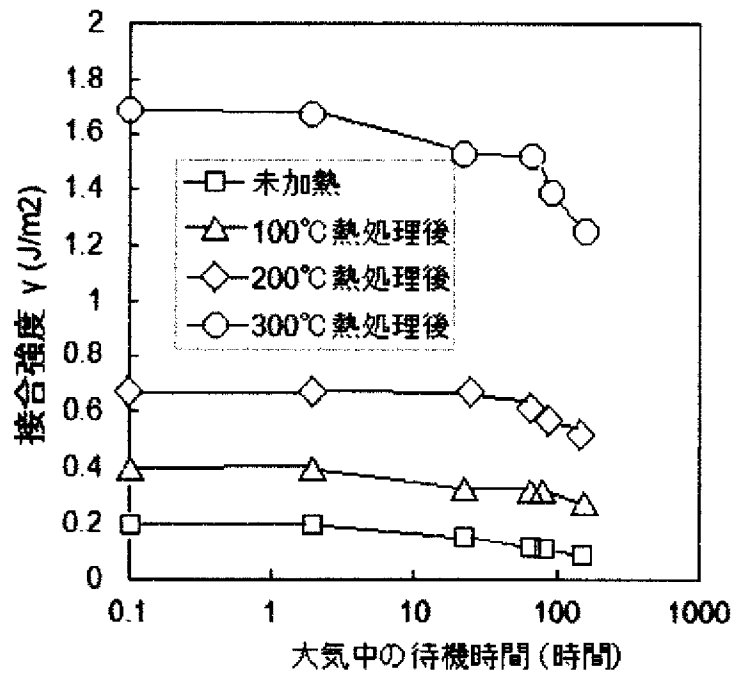


[図6]

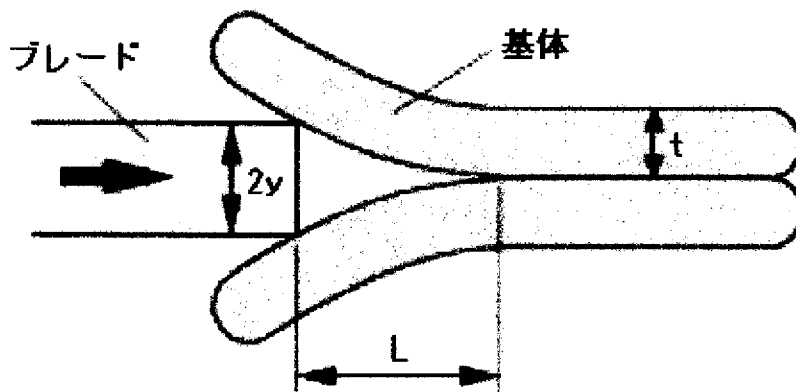


[図7]

ITO薄膜による接合試験 (ITO膜厚: 5 nm)



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/004913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B23K20/00 (2006.01) i, H01L21/02 (2006.01) i
 FI: B23K20/00310A, H01L21/02B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B23K20/00-20/26, H01L21/00-21/16, H01L21/54, 23/00-23/10, 23/16-23/26, H01L27/06-27/07, 27/085-27/092, 27/118, H01L29/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-23326 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 02 February 2012 (2012-02-02), paragraphs [0031]-[0167], fig. 1-55	13-15 1-12
Y	JP 2014-221492 A (MUSASHINO ENG KK) 27 November 2014 (2014-11-27), paragraphs [0057]-[0121], fig. 1-6	13-15
Y	JP 2014-22699 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 03 February 2014 (2014-02-03), paragraphs [0023]-[0056], fig. 1-10	13-15
A	JP 2014-138136 A (TOKYO ELECTRON LTD.) 28 July 2014 (2014-07-28), paragraphs [0025]-[0141], fig. 1-31	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 21 April 2021

Date of mailing of the international search report
 11 May 2021

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/004913

JP 2012-23326 A	02 February 2012	US 2012/0205747 A1 paragraphs [0067]-[0205], fig. 1-55 WO 2011/027871 A1 CN 102498542 A KR 10-2012-0049899 A
JP 2014-221492 A	27 November 2014	(Family: none)
JP 2014-22699 A	03 February 2014	(Family: none)
JP 2014-138136 A	28 July 2014	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B23K 20/00(2006.01)i; H01L 21/02(2006.01)i FI: B23K20/00 310A; H01L21/02 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B23K20/00-20/26; H01L21/00-21/16;H01L21/54, 23/00-23/10, 23/16-23/26;H01L27/06-27/07, 27/085-27/092, 27/118;H01L29/78 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2012-23326 A（住友化学株式会社）02.02.2012（2012-02-02） 段落0031-0167、図1-55	13-15 1-12
Y	JP 2014-221492 A（株式会社ムサシノエンジニアリング）27.11.2014（2014-11-27） 段落0057-0121、図1-6	13-15
Y	JP 2014-22699 A（日本電信電話株式会社）03.02.2014（2014-02-03） 段落0023-0056、図1-10	13-15
A	JP 2014-138136 A（東京エレクトロン株式会社）28.07.2014（2014-07-28） 段落0025-0141、図1-31	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 21.04.2021	国際調査報告の発送日 11.05.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 山下 浩平 3P 5788 電話番号 03-3581-1101 内線 3363	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/004913

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-23326	A	02.02.2012	US 2012/0205747 A1 [0067]-[0205], Figs. 1-55	
				WO 2011/027871 A1	
				CN 102498542 A	
				KR 10-2012-0049899 A	
JP	2014-221492	A	27.11.2014	(ファミリーなし)	
JP	2014-22699	A	03.02.2014	(ファミリーなし)	
JP	2014-138136	A	28.07.2014	(ファミリーなし)	