

# 陽極接合

## - その原理と、さまざまな材料への応用の可能性

大阪大学 接合科学研究所

高橋 誠

### Anodic Bonding

- Its Principle and Potential for Application to Various Materials .

Makoto TAKAHASHI

Joining and Welding Research Institute , Osaka University

陽極接合とは、ケイ酸ガラスと金属、もしくは半導体を接触させ、金属側を陽極として両者のあいだに数百V程度の直流電圧を加えることで接合を行う方法である。この方法の第一の特長は、ガラスと金属という大きく性質の異なる材料同士を、はんだや接着剤のような介在物を用いることなく接合できることである。また比較的接合温度が低く、ケイ酸ガラスの軟化が生じない温度で接合が可能であり、かつ接合に際して部材同士に外力を加えて密着させる必要がないため精密接合に向くこと、比較的簡易な方法でありながら、得られる継手は接合界面の気密性を有し、引張試験やせん断試験を行うとガラス中で母材破断するほど強固となることも利点として挙げられる<sup>1)</sup>。本稿では、この陽極接合の原理と接合の実際、そしてこの方法で接合できる材料について解説する。

〒567 0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11 1  
 大阪大学 接合科学研究所  
 TEL 06 6879 8681  
 FAX 06 6879 8681  
 E-mail: makotot@jwri.osaka-u.ac.jp

### 1. 陽極接合の原理

陽極接合の原理を図1に示す。

ケイ酸ガラス中のナトリウムはほかの成分元素、酸素やケイ素と比べて移動しやすく、さらに温度を上げることで熱拡散が活性化されてより動きやすくなる(図1a-b)。そのような状態になったガラスに電場を加えると、ガラス中では陽イオンとして存在するナトリウムはクー

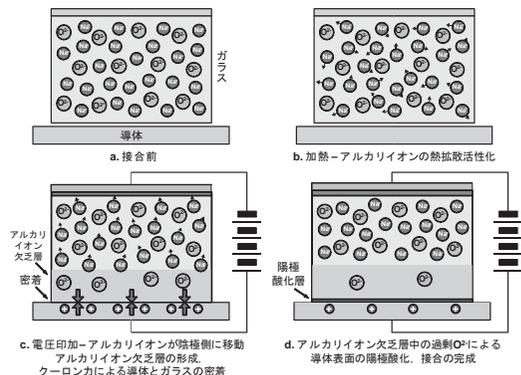


図1 陽極接合の原理

ロン力を受け電場の向きに移動する。陽極接合の基本となる現象はこの、電場によるガラス中の陽イオンの移動である。

接合したい金属もしくは半導体とガラスを接触させ、ガラス中のナトリウムが動きやすくなる温度まで加熱したのち両者の間に導体側を陽極として数百Vの電圧を加えると、ガラス中に生じる電場によってナトリウムは導体側から離れるように移動する(図1c)。その結果、導体/ガラス界面近傍のガラス中にはナトリウムイオンが欠損した領域が生じる。この領域を「アルカリイオン欠乏層」と呼ぶ。ガラス中のアルカリイオンはもともと酸素イオンなどの陰イオンと電荷的に釣り合っていて存在しているが、それらの陰イオンはナトリウムイオンほど容易に移動しないため、アルカリイオン欠乏層の中ではナトリウムイオンの移動に取り残された陰イオンが過剰になり欠乏層は強い負電荷を帯びる。すると導体側の接合面にはこの負電荷に対応した正電荷が出現し、アルカリイオン欠乏層と導体の接合同士はそれらの電荷の間に働くクーロン力によって引きつけあい強く密着する。ガラスと導体の密着はクーロン力によって生じるが、恒久的な接合はガラス側から供給される酸素と導体側の元素の反応によって完成する。この反応は次のようなメカニズムで生じる。アルカリイオン欠乏層は電流のキャリアとなるナトリウムに乏しいので、もともとのガラスと比べて電気抵抗が著しく大きくなる。図2にシリコンと硬質ガラスを陽極接合したときにガラスを流れる電流の電圧印加時間に対する変化を示す。電流は時間とともに大きく減少するが、これはアルカリイオン欠乏層の成長に伴うものである。高抵抗のアルカリイオン欠乏層の中では大きな電圧降下が起きる。形成されるアルカリイオン欠乏層の厚さは、用いるガラスの種類や加える電圧の大きさによって変わるがおおむね1 $\mu\text{m}$ 以下から数 $\mu\text{m}$ の程度である。この厚さのアルカリイオン欠乏層の中で、接合のために加えた電圧の大部分、数百Vに当たる電圧降

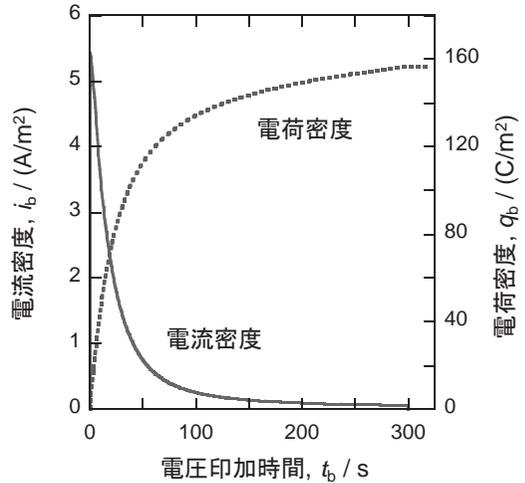


図2 シリコン/硬質ガラス陽極接合において、電圧印加中にガラスを流れた電流と、電流が運んだ総電荷量の時間変化  
(接合温度: 563 K, 印加電圧: 500 V)

下が生じるので、そこで働く電場は極めて強くなる。欠乏層の中では、この電場から力を受けて動きにくい酸素イオンも密着したガラスと導体の界面に向かって移動する。この酸素イオンが導体側の元素を酸化して接合を完成させる(図1d)。この反応で生じる酸化物の量はわずかであるが、接合する材料によってはガラスを通して肉眼で観察される接合界面の色の変化から生成を知ることができるし、あるいは透過型電子顕微鏡などの手段を用いて直接観察することもできる。図3はコパール合金とホウケイ酸ガラスの陽極接合継手の接合界面を透明なガラスを通して観察したところである。コパール合金の接合面は接合前は銀白色だったが、酸化物の生成で暗い色に変わっている。

陽極接合においてこのようなメカニズムが働いていることは、ガラスと導体を接触させて導体側を陰極として電圧を加えた場合、あるいは加熱のみで電圧を加えない場合全く接合がなされないことから明らかである。ちなみに導体側を陰極とした場合、ガラス中のナトリウムイオンが陰極側に向かって移動してくることになるが、陰極側表面に達したナトリウムイオンは

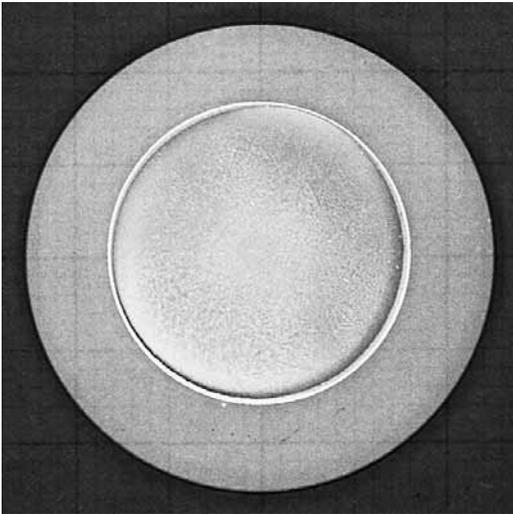


図3 コバルト合金 / ホウケイ酸ガラス陽極接合継手の接合界面の外観

電子を受け取ってガラス外に析出するので陰極近傍のガラス中に電荷が蓄積されることはなく、陰極側ではクーロン力によるガラスと導体の密着も生じない。

陽極接合の接合温度はガラス中での陽イオンの熱拡散が十分活発になる温度で決まる。組成の異なるガラスでは適切な接合温度も異なるが、通常おおよそ 600 K から 700 K の程度でありほとんどのガラスの歪点より低い。そのうえ陽極接合では接合するガラスと導体がクーロン力によって密着するので外から力を加える必要がなく、ガラスをほとんど変形させない接合が可能になる。

上で説明した原理からわかるように、陽極接合にはガラス中で移動できる陽イオンが必要であるがこれは必ずしもナトリウムである必要はない。より低い温度での接合を可能にするため、ナトリウムの代わりにさらにガラス中で移動しやすいリチウムを用いた陽極接合用ガラスも開発されている。また銀や銅もガラス中で移動しやすいイオンになる。私どもは、陽極接合で作成した継手に接合時と逆方向の電圧を加えた際に、ナトリウムが接合界面に移動・集積することで生じる接合界面の剥離やガラスの亀裂

等の欠陥の発生を抑制するため、接合表面近くのナトリウムイオンを銀や銅のイオンで置換したガラスの陽極接合を試み、銀を用いたガラスの陽極接合性はイオンの置換を行っていないもとのガラスと同等であることを見出している。

## 2. 陽極接合の実際

導体側の材料が、大気中で著しい酸化の進行を示さないシリコン、アルミニウム等であれば、陽極接合は大気中でも可能であり、簡単にはホットプレート上でガラスと導体を加熱し、適当な直流高圧電源を用いて電圧を加えるだけでも実験できる。しかしシリコンについては接合前に表面の酸化層を除去したのち還元性の雰囲気下で接合することでより強固な継手が得られるという報告があり、雰囲気を制御して接合することがより望ましい。また実用の陽極接合では、気密性の高い継手が得られることを生かしてシリコンチップ上に作り込んだ構造を真空あるいは特定の雰囲気下で封止することが多いが、その場合は当然接合雰囲気の制御が必要になる。

高品質の陽極接合継手を得るためには、そのほかに次のような条件が満たされなくてはならない。

- ・ 接合面の密着が十分確保されていること

陽極接合では継手部材の変形がほとんど生じず、また部材同士の仲立ちとなる介在物も用いられない。そのため接合前に部材の接合面同士にすき間があるとそれが接合後にそのまま未接合部として残ることになる。従って陽極接合は部材の接合面の仕上げに極めて敏感である。また部材間にほこりなどが挟まれているとそのまわりが未接合のまま残るので、接合面は十分に清浄に保たれなくてはならない。

- ・ 部材の加熱，ケイ酸ガラスへの電圧印加が均一に行われること

ケイ酸ガラス中のアルカリイオンの移動度は温度とともに急激に増加する。従って加熱にむらがあれば、温度が低い部分ではアルカリイオンの移動が十分に生じないため接合の進行が遅れる。またガラスと導体の部材間で温度のむらがあれば、接合後の冷却中に余分な熱応力が生じる。

ガラス全体が陰極に均一に接していないと、陰極から遠い部分ではガラス中に生じる電場が弱くなるのでアルカリイオンの流れが弱くなり、接合が遅れることになる。導体側部材はガラスと比べて通常はるかに電気抵抗が小さいので、導体への陽極の接続方法はほとんど問題にならない。

### 3. 陽極接合が可能な材料

#### 3.1 ケイ酸ガラス

陽極接合に用いるガラスは電圧印加によって移動しうる陽イオンを含まねばならない。多くのガラスはナトリウムを含んでいるためこの条件を満たすが、アルカリ金属、特にナトリウムを嫌う半導体関係の用途で用いられることのあるアルカリフリーガラスや熔融石英ガラスは陽極接合には使えない。また、接合後の冷却中に生じる熱応力による継手の破損を防ぐため、接合する導体とガラスの線膨張率をなるべく近づける必要がある。

陽極接合の従来の用途はほとんどがシリコンとガラスの接合で、シリコンを微細加工して作られたセンサー等の素子をガラス基板で封止するというものであり、文献によっては陽極接合のことを「ガラスとシリコンを接合する手法」と紹介しているほどである。従来シリコンとの接合に多く用いられてきたのは、Corning 7740等の、いわゆる硬質ガラスと呼ばれるホウケイ酸ガラスである。シリコンの常温近傍(303 K ~ 573 K)での平均線膨張率は  $3.2 \times 10^{-6}/K$ 、同じ範囲での Corning 7740 の線膨張率は  $3.25 \times 10^{-6}/K$  でかなり近い値となっている。硬質ガラスは骨材として  $SiO_2$ 、 $B_2O_3$  と  $Al_2O_3$ 、それに

数%の  $Na_2O$  を含んでおり、 $Na_2O$  のナトリウムが可動な陽イオンとして働いて実験室環境では 600 K 以下の温度から陽極接合できる。

コバール合金等の線膨張率の低い Fe-Ni-Co 合金は、金属とケイ酸ガラスあるいはセラミックスの接合にしばしば用いられる。これらの合金とガラスを陽極接合する場合、ガラス側には線膨張率の近いホウケイ酸ガラスが選択される。そのようなガラスには例えば Corning 7056 や松浪硝子工業の #700 などがある。これらのガラスは、シリコンと接合する Corning 7740 等と比較すると同じホウケイ酸ガラスでもナトリウムの含有量が少なく、また、ナトリウム以外にカリウムを多く含むために、同じガラスの中に複数種のアルカリイオンが含まれると、それぞれのアルカリイオンが単独で含まれる場合と比べて移動度が小さくなるいわゆる「混合アルカリ効果」が生じる。そのため同じ温度・印加電圧で生じるナトリウムイオンの流れが Corning 7740 と比べて小さく、接合温度をより高くしなくては陽極接合できない。カリウムは同じアルカリイオンではあってもナトリウムと比べてガラス中で移動しにくく、陽極接合において主要な役割を果たすことはない。一方、リチウムのケイ酸ガラス中での移動度はナトリウムと比べてさらに大きく、例えば成分中の主なアルカリイオンをリチウムとしたガラスで常温でもイオン伝導性を示すものは pH 計のセンサーなどに利用されている。リチウムを用いてより低い温度での陽極接合を可能にしたガラスも、AGC の SW-YY 等が作られている。

前述のようにシリコンと硬質ガラスの線膨張率はかなり似通っており、陽極接合しても熱応力による継手の破損が生じることはないが、それでも存在する小さな差によって生じる歪みが、継手の精度が特に厳しく求められたり、大面積を一度に接合したりする場合には問題になる。そのような用途に合わせて、アルミノケイ酸系の組成を用いてさらに線膨張率の温度依存性までもシリコンに近づけたガラスが、AGC

のSW-YやHOYAのSD-2など製品化されている。

## 2.2 導体

陽極接合の進行を主に支配しているのはケイ酸ガラスの組成であるが、導体側の材料によっても接合しやすいもの、あるいは逆に接合しづらい、もしくはできないものがある。

陽極接合しやすい材料の代表はシリコンである。他にも半導体であればGaAsなど、接合の実績のあるものは多い<sup>3)</sup>。アルミニウムも極めて陽極接合性が高いが、線膨張率が大きいためマッチングできるガラスがなく、バルクのアルミニウムとガラスを接合すると冷却中に熱応力でガラスが破損する。しかしながらその高い接合性を利用して、シリコンの接合面にアルミニウムをメタライズしてより低温での陽極接合を試みた例や、ナトリウムを含む釉薬を施した陶板にアルミ箔の陽極接合を試みた例がある<sup>4,5)</sup>。私どもはほかにも鉄、ニッケル、コバルト、およびそれらの合金(コバル合金, SUS 430, 炭素鋼)の陽極接合を行っており、チタン、モリブデンも陽極接合が可能とする報告がある<sup>6,7)</sup>。これらの金属でも、バルク材の接合では線膨張率の近いケイ酸ガラスを選ばないと接合後に継手が破損するが、上に書いたアルミニウムと同様の応用や、あるいはこれらの金属をケイ酸ガラス表面に真空蒸着等で成膜した後、金属膜とガラスの間に電圧を印加して金属膜の剥離強度を向上させるような応用が考えられる。私どもの鉄、ニッケル、コバルトの陽極接合性の検討も、それらの金属の層をRFスパッタでコバル合金の表面に作成してその表面とガラスとを陽極接合することで行った。

銀や銅はケイ酸ガラスの中で高い移動度を持つイオンになるが、これらの金属は陽極接合できない。これらの金属をケイ酸ガラスと陽極接合しようとする、電圧印加によってガラス中のアルカリイオンの移動は生じるものの、それで生じた陽極側のアルカリイオン欠乏層に銀や

銅がイオン化して侵入し、それらのイオンがちょうどアルカリイオンを置換する形になる。その結果、欠乏層中の電荷の蓄積も強電場も生じないので、クーロン力による金属/ガラス界面の密着も界面への酸素イオンの供給も起きず両者は接合されない。イオンが容易にケイ酸ガラスに侵入するため陽極接合できない元素種を「non-blocking anode」と呼ぶ。それに対してSiなどガラスに侵入しない元素種は「blocking anode」、Feなどわずかにガラスへ侵入する元素種は「partial-blocking anode」と呼ばれる。

ケイ酸ガラスの表面に金を真空蒸着し、その層とガラスとの間に電圧を印加すると、陽極接合が可能な金属の場合と同様に時間とともに電流が減少するが、電圧印加後の金の蒸着膜はガラスから容易に剥離する。電流の減少は金がblockingもしくはpartial-blocking anodeであることを示している。にもかかわらず強固な接合ができないのは、金がガラスから供給される酸素と反応しないからだと考えられる。

これまでその応用が半導体とガラスの精密接合のみに限られてきた陽極接合であるが、線膨張率のマッチングさえできれば、比較的簡易でありながらさまざまな種類の金属とケイ酸ガラスを直接接合して高い性能の継手が得られる手法である。私どもは今後も、さまざまな材料や目的に陽極接合の応用範囲を拡げるための研究を進めていく。

## 参考文献

- 1) K Hiller, R. Hahn, C. Kaufmann, S. Kurth, K. Kehr, T. Gessner, W. Doetzel, M. Wiemer and I. Schubert: Low Temperature Approaches for Fabrication of High Frequency Microscanners, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 3878 (1999), pp. 58 - 66
- 2) G. Wallis and D. J. Pomerantz: Field Assisted Glass - Metal Sealing, J. Appl. Phys., 40 (1969), pp. 3946 - 3949
- 3) B. Hök, C. Dubon and C. Övrén: Anodic bonding of gallium arsenide to glass, Appl. Phys. Lett., 43 (1983), pp. 267 - 269
- 4) 山口 典男, 大橋 修, 陶磁器とアルミニウム箔の

- 陽極接合に関する研究 - 釉薬組成の影響 - , 長崎県窯業技術センター研究報告(平成20年度), 56 (2008), pp.50 - 54
- 5) 秦 昌平, Jorg Fromel, Thomas Gessner, 陽極接合の低温化と接合強度の改善, 第19回エレクトロニクス実装学術講演大会, (2005), pp.109 - 110
- 6) 豊田 真彦, 藤谷 泰之, 名山 理介, 山田 正, 陽極接合によるホウ珪酸ガラスと金属の接合, 溶接学会論文集, 11 (1993), pp.208 - 213
- 7) Q.Shu, J.Su, G.Zhao, Y.Wang and J.Chen, Evaluation and characterization of titanium to glass anodic bonding, 2008 Proceedings of the ASME - 2nd International Conference on Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems (2008), pp.597 - 600