C ES TIM 2021 No.4 (通巻262号) ISSN 0285-2446

特集 無機材料

樹状高分子鋳型を利用した原子クラスターの精密合成と 02 機能開拓

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 助教 塚本 孝政 **東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 教授 山元 公寿**

08 高付加価値デバイスの実現を担う常温接合技術

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 デバイス技術研究部門 集積化MEMS研究グループ 研究グループ長 日暮 栄治

4 GaNの光電気化学エッチング 株式会社サイオクス 事業開拓部 堀切 文正/福原 昇/柴田 真佐知



Constant Chemical CO., INC.

樹状高分子鋳型を利用した原子クラスターの 精密合成と機能開拓

Functionalization of Atomic Clusters Precisely Synthesized by Dendritic Macromolecular Templates

塚本 孝政 Takamasa Tsukamoto

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 助教 / 科学技術振興機構 さきがけ研究者 Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology (Assistant Professor)/ Japan Science and Technology Agency (PRESTO researcher)

山元 公寿 Kimihisa Yamamoto

東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所教授 Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology (Professor)

ーワード ••• アトムハイブリッド、サブナノ粒子、原子化学



材料の大きさをナノスケール(5~100 nm)まで小さくする手 法は、機能性無機材料の開拓において最も有効なアプローチの 一つとして知られている¹⁾。このサイズ領域の物質は、ナノ空間へ の電子の閉じ込め効果や、表面積の増大に伴う金属原子の高活 性化など、通常のバルク材料にはない特異的な性質を示すこと が明らかになっている。こういった性質は、ナノ粒子のサイズや 形状に依存して様々に変調されるため、これまでサイズ、形状、配 列、結晶性などを制御するための様々な合成手法が開拓されて きた。今日ではこのようなナノ粒子の特性を活用し、量子ドットを 初めとした光学材料や、環境浄化触媒に代表される触媒材料の 研究開発が活発に行われるようになっている。

ー方で、ナノ粒子よりもさらに小さなサブナノスケール(約1 nm)まで物質を縮小した、クラスター物質(原子クラスター)と呼 ばれる物質群が近年注目を集めている。クラスターは、わずか数 個~数十個の原子で構成されており、バルクやナノ粒子のような 連続体系ではなく、一個の分子系として見做される電子状態を 持っている。このような分子性の性質に由来して、構成原子数が 一個異なるだけでもクラスターの形状、物理特性、化学反応性が 大きく変化するため、ナノ粒子とは全く異なる方向性の設計に基 づいた、これまでにない新奇な機能性無機材料の発見が期待さ れている。実際に、クラスターの適切な分子設計を行えば、化学 的に不活性な金ですら触媒活性を持つようになることが報告さ れており²¹、次世代機能材料の候補と目される物質の中でも、ク ラスター物質が一際大きなポテンシャルを秘めていることが見 て取れる。

しかしながら、この「無機分子」をターゲットとした研究はこれ までほとんど進展していない。クラスターの性質は、原子数、元 素種、組成比などの様々なパラメータに依存して大きく変化する が、このような原子レベルの精度を要するクラスターの自在合成



図1 「アトムハイブリッド法」の概略図。樹状高分子カプセルの中に金属塩を集積し、これを化学還元することでクラスターを自在に合成する。

がこれまで困難であったためである。従来のクラスターの合成 手法としては、レーザーアブレーションなどを用いる気相合成法 ³⁾や、保護配位子により立体的・電子的安定化を行う液相合成法 ⁴⁾が主流であったが、極端に低い収率や、使用可能元素の大幅な 制限など、数多くの課題が残されていた。このような背景から、ク ラスター物質の研究の主軸は現在も精密合成手法の構築にあ り、物性解明や機能開拓のステージに到達できずにいる。

このクラスター合成における従来課題を克服する手法として、 近年筆者らは、特殊な樹状高分子を鋳型としてクラスターを精密 合成する「アトムハイブリッド法」を開発した^{5,6)}。本手法は、錯体化 学と高分子化学の知見を融合させた新たな分子集合技術を利用 して、所望の原子数・元素種・組成比のクラスターを簡便に合成 する手法で、従来は不可能だった様々なクラスターの系統的物 性検討を可能にした(図1)。本稿では、アトムハイブリッド法によ るクラスターの合成方法と、実際に合成したクラスター物質の物 性解明や機能開拓の検討について紹介する。



2.1. デンドリマー多核錯体を鋳型とする 金属クラスターの精密合成

本手法では、樹木のように中心から枝分かれした構造を持つ、 デンドリマーと呼ばれる特殊な樹状高分子を用いる。デンドリ マーは、一般的な直鎖状高分子とは対照的に、分子構造(分子 量)が一つに定まる上、分子内部のナノサイズの空間を反応場と して利用できるため、クラスターの精密合成に向けた鋳型材料と して極めて好適である。巨大な有機分子であるデンドリマーは、

従来の有機合成的手法により自在に設計・合成することができ、 分子構造内に様々な官能基を導入することが可能である。ここ では、ルイス塩基性の官能基であるイミンユニットを持ち、金属 クラスターの原料となるルイス酸性金属塩を分子内部に多数取 り込むことができるDendritic PhenylAzomethine(DPA)を 用いている^{7.8}(図2A)。DPAは、多数の芳香環とイミンユニットか ら成る剛直な分子鎖を介した分岐型π共役系を有しており、これ により分子中心に向かうほど電子密度が高くなる独特の性質を 発現している。この電子密度の勾配に従ってデンドリマーの内層 に位置するイミンほど強い塩基性を示すことから、酸性金属塩 を添加すると内層のイミンから優先的な錯体形成反応が起こる (図2C下)。この定量的な金属塩の集積挙動を利用した「デンド リマー多核錯体」の精密合成が、後ほど説明する金属クラスター の原子精度合成に必要不可欠な要素となる。一方で、電子密度 の勾配を持たない一般的なデンドリマー(図2B)では、錯体の形 成は完全にランダムに起こるため、原子数の精密制御を目的とし たクラスター合成に適応することは難しい(図2C上)。

このような、デンドリマー内層からの金属塩の段階的錯形成 は、紫外可視吸収スペクトルによる滴定により明瞭に観察するこ とができる。DPAに金属塩を添加していくと、イミンの吸収が減 少すると同時にイミン錯体の吸収が増大するが、この間の等吸 収点の位置変化から段階的な錯形成反応を詳細に追跡すること ができる(図3A)。また、上記の分子内電子密度については、デン ドリマーの中心骨格を非対称な構造にすることで、分子鎖ごとに 異なる勾配を持つように設計することもできる。この性質を利用 すれば、イミンの塩基性をさらに複雑に変調することが可能とな り、文字通り1原子単位での錯形成の制御が実現する。例として、 分子中心にピリジン骨格を非対称に導入したPyDPAを用いる と、イミンの塩基性を9種類に分化させることができる(図3B)。



図2

A:電子密度勾配を持つDPAの分子構造とイミンユニットと金属塩の錯体形成。イミンの塩基性は4種類に分化されている。 B:電子密度勾配を持たない一般的なデンドリマー (PAMAM:Polyamidoamine)の分子構造。 C:デンドリマー多核錯体の構築とクラスターの鋳型合成の概略図。



図3

A:紫外可視吸収スペクトルによるDPAと臭化インジウム(III)の段階的錯形成の反応追跡。4種類のイミンに対応する滴下量に応じて、4つの等吸収点の位置変化が観測されることから、デンドリマーの内側から段階的に錯形成反応が起こっていることが確認できる。 B:複雑な電子密度勾配を持つPyDPAの分子構造と原子レベルの段階的錯形成。

最終的に、所望の原子数の金属塩を内包したデンドリマー多 核錯体に還元剤を加えることで、金属クラスターの合成を行う (図4)。得られたクラスターの表面原子は配位子などで保護さ れていない丸裸の状態にあるため、そのままでは互いに凝集し てより大きなナノ粒子を形成してしまう。そのため、多くの場合は カーボンやシリカなどの担持材を用いて、合成直後にクラスター を吸着させることで安定化させるプロセスが必要になる。実際 に、原子分解能を持つ走査型透過電子顕微鏡による観察を行う と、相当数の金属原子を含むクラスターが多数生成している様 子を見ることができる⁹(図4)。従来のナノ粒子合成法と比較し ても、これらのクラスターの粒度分布は非常に狭く、クラスター の構成原子数が精度良くコントロールできていることが分かる。 このように、原子数制御されたクラスターを既存法よりもはるか に容易かつ量的に合成できる点が本手法の特徴である。本節で は、単一元素から成るクラスターの精密合成について述べたが、 本手法の利点はその適応可能範囲の広さにある。次節ではこの 技術をさらに拡張することで可能となる、より複雑な合金クラス ターの合成について紹介する。

2.2. デンドリマー多元素多核錯体を鋳型とする 多元合金クラスターの精密合成

アトムハイブリッド法のもう一つの特徴は、多種類の元素を統 一的に扱うことができる点にある。従来手法では、それぞれの元 素に特化した合成法が用いられてきたため、複数の元素を混ぜ 合わせたクラスターの合成は特に困難とされていた。本手法で は、シンプルな錯形成反応を経由する方法を採用しているため、 周期表上のほぼ全ての元素を同一の原理に従って使用すること ができる。実際に、様々な金属塩を駆使することで、68種類に上 る元素をデンドリマー内部へ集積し、このうち40種類近い元素 のクラスター合成に成功している。

二種類以上の元素を含む合金クラスターの合成を行う上で は、前節の原子数の制御に加えて、元素組成をも厳密に規定した 「デンドリマー多元素多核錯体」の精密合成が必要不可欠とな る。しかしながら、デンドリマーに取り込まれる金属塩の配置は、 複数の塩を単純に混合するだけではランダムに決定されてしま う。そのため、強酸は強塩基と、弱酸は弱塩基と優先的に反応す る性質に着目し、複数の金属塩の間にルイス酸性度の差を設け ることで、デンドリマー内部での配置(組成)のコントロールを行



図4 デンドリマーを鋳型とした金属クラスターの合成スキームとカーボン上に担持したルテニウムクラスター(Ru12とRu28)の走査型透過電子顕微鏡像⁹。

う方法を新たに開発した(図5)。金属塩のルイス酸性度は、金属 の酸化数・対アニオン・配位子などを適切に選択することで誘導 される、立体的・電子的効果を利用して容易に制御することがで きる^{5,10}。例として、ルイス酸性度が異なる二つの金属塩として臭 化インジウム(III)と塩化スズ(II)を用いると(酸性度差: In^{II}Br₃ > Sn^ICl₂)、インジウムがデンドリマーの内層に、スズが外層に優先 的に集積される挙動が観測される。

加えて、デンドリマー側のイミンの塩基性度の制御を組み合わせると、1原子精度でのより複雑な組成制御が可能である。例として、PyDPAに対して5種類の金属塩(酸性度差: Ga^{III}Cl₃ > In^{III}Br₃ > Au^{III}Cl₃ > Bi^{III}Cl₃ > Sn^{II}Cl₂)を集積させると、デンドリマーの内側のイミンから順にそれぞれ1個、1個、3個、2個、6個と規則的に錯形成を起こす⁵⁾(図6)。このように、ホスト・ゲスト双方の分子構造に工夫を施すことで、これまで最大で10元素を含む多元素多核錯体の構築に成功しており、かつ200種類を超える集積パターンを実証した。

この多元素多核錯体を鋳型として用いることで、従来は困難と されていた多元合金クラスターを容易に合成することができる。 上記の錯体を例に取れば、これを還元することで5種類の金属 が混合した13原子の合金クラスター(Ga,In,Au,Bi,Sn,)が得ら れ、実際にEDX・XPS等による元素分析により、これらの金属元素 がクラスター内部に混合されていることが確認できる(図6)。近 年、多元合金は大きな注目を浴び、バルクやナノ粒子に関する合 成手法の開発が精力的に行われているが^{11,12}、原子レベルの精 度を要する多元合金クラスターの合成についてはこれまで報告 されていなかった。このように、本手法は、1 nmの極小の空間内 で原子を自在に操作する新たな技術を提供し、所望の原子数・元 素種・組成比を持ったクラスターを精度良く簡便に合成できる強 カなツールとして機能する。そのため、これまで未解明であった クラスター化学の開拓を目指す上で有効な手段の一つになると 考えられ、今後はクラスター物質特有の新たな現象の発見や学 理の解明が期待される。次節では、アトムハイブリッド法により合 成したクラスターを用いて、実際にクラスター物性解明や機能開 拓を目指した最新の検討について紹介する。

😫 クラスターの物性検討と機能開拓

3.1. クラスターの物性検討

本節では、アトムハイブリッド法を応用することで明らかとなっ た、クラスターの物理特性や化学反応性に関する最新の知見に ついて紹介する。クラスター物質においては、ほとんどの原子が 物質表面に露出して配位不飽和の状態になっており、このような ユニークな状態に由来した分子構造の変化や特異的な反応性 の発現が期待されている。実際に、筆者らの検討で、クラスター 構造中の原子間結合長や金属酸化数などの様々なパラメータ が、バルクやナノ粒子とは異なる値をとることが明らかになって きている。例えば、酸化スズクラスター(Sn_aO_x)や酸化銅クラス $9-(Cu_nO_x)(n = 12,28,60)などの一部の金属酸化物クラス$ ターの場合、金属-酸素間の結合長が粒子サイズの減少に伴っ て増加することが、XPS、赤外分光法、ラマン分光法などにより発 見された13,14)。これは、クラスターの大きさが非常に小さいため に表面構造の歪みが増加し、金属-酸素間結合のイオン性の増加 や、表面酸素原子のプロトン化が起こることによるものと考えら れている。



図5 デンドリマー多元素多核錯体の構築と合金クラスターの鋳型合成の概略図。



図6 デンドリマーを鋳型とした多元合金クラスターの合成スキームとカーボン上に担持した5元合金クラスター (Ga,In,Au,Bi₂Sn₆)の走査型透過電子顕微鏡像およびEDSマッピングによる元素分析⁵⁾。

また、酸化物クラスターの物性の一つとして、クラスター中の 金属元素が通常よりも低い酸化状態をとる現象が観測されてい る。例として、酸化スズクラスターは粒子サイズの減少に伴い、 安定した+IV状態よりも比較的不安定な+II状態をとるスズ原子 が増加していくことが、XPS等の電子状態測定から明らかになっ ている15,さらに、近年では、2種類以上の金属を混ぜ合わせた 合金クラスターにおいて、この効果がさらに増幅されることが新 たに見出された。アトムハイブリッド法により、インジウム-スズの 合金酸化物クラスター(In_oSn_{(28-n})O_x)の組成を連続的に変化さ せる検討(n = 0、4、8、12、16、20、24、28)を行なうと、混合比 がちょうど1:1に近い組成においてインジウム・スズ双方の低酸 化数成分(それぞれ+|状態と+||状態)が顕著に増大する現象が 発見された¹⁰(図7)。これは、2種類の元素が等量に近い比率で 混合すると両元素にとって好ましい安定構造を取ることが難しく なり、結果として配位不飽和状態の原子が増加したことが要因と 考えられる。実際に、上記のような低酸化成分を含む酸化物クラ スターにおいては、多くの酸化物イオン(O2-)が水酸化物イオン (OH)に置き換わった構造を持つことがXAFS測定やラマン分 光から確認されており、配位不飽和状態に由来する化学状態の 変化が示唆されている。

このようなOH 種を多く含むクラスターや低酸化数金属を含むクラスターは、しばしば電荷移動遷移や原子軌道内の電子遷移に基づく特有の発色や発光を呈することが確認されている。 例えば、酸化銅クラスターは赤銅色のバルクとは異なり、むしろ水酸化物に近い淡い水色に着色する。また、上記の希少なインジ ウム+I種を含むクラスターは、5s²-5s¹5p¹遷移に由来すると思われる緑色のフォトルミネセンスを示す(図7)。このように、適切な原子数や元素組成を有するクラスターを設計すれば、本来は不安定な化学種を容易に生成することができ、その特殊な電子状態を利用した機能開拓が可能であることが示唆されている。

3.2. クラスターの触媒機能

近年筆者らは、前節で明らかになったようなクラスターの物理 特性を活かし、クラスターの反応性を様々に変調することによっ て新たな触媒機能の開発を目指している。これまでに、様々な基 質の触媒的酸化反応をモデルとした検討を行ない、主に白金や パラジウムを初めとした貴金属クラスターが、粒子サイズの減少 とともにより高い触媒能力を示す傾向があることを見出してい る。白金クラスター触媒をトルエンの酸化反応に適用した場合、 Pt₁₂ > Pt₂₈ > Pt₆₀のように、構成原子数が少なくなるほど触媒 回転頻度 (TOF)が増大する⁹⁾。また、酸化スズクラスター触媒を CO酸化反応に用いた例では、粒子サイズが小さいほどCOの生 成量が多くなることも明らかになっている¹⁵⁾。

しかし、このクラスターの反応性を原子レベルの精度で詳しく 調査すると、粒子サイズに応じた単純な傾向を示すのではなく、 原子数に依存して不連続かつ複雑に変化していることが見出さ れる。例えば、白金クラスターを電気化学触媒として用いた酸素 還元反応においては、クラスターが粒子サイズではなく原子数 に応じた固有の反応性を持つことが明らかになった¹⁶(図8)。

この反応性の傾向は一般的なナノ粒子とは対照的なもので、



図7 アトムハイブリッド法によるインジウム-スズの合金酸化物クラスターの連続的組成制御(上)とXPSによる各クラスター中の2元素の電子状態分析およびIn12Sn16酸化物クラスターのフォトルミネセンス¹⁰。



図8 電気化学的酸素還元反応における白金クラスターの触媒活性の原子数依存性¹⁰。原子数10~20個の領域で、活性が大きく上下する様子が観測される(赤線)。一方で、原子数の精密制御を達成できないPAMAMデンドリマーでは大きな差が見られず、原子数依存性を見積もることは困難であることが分かる(青線)。

原子数ごとに構造や電子状態が異なるクラスター物質特有のも のである。したがって、Pt16Sn12のように触媒元素と他の元素を合 金化させる操作も、クラスターの反応性や触媒活性に大きな影 響を与える17。ここでは合金化による触媒活性向上の代表的な 例として、金-銀-銅三元合金クラスター(Au₄Ag₈Cu₁₆)触媒をオレ フィンの酸化反応に適用した系18)を紹介する。この反応では主に 銅原子が触媒として働くものの、それでも通常は、高圧、高温、強 力な酸化剤、および反応開始剤を必要とするなど、過酷な条件が 求められる反応として知られていた。しかしながら、この三元合金 クラスターは、従来よりも低温かつ低圧の穏やかな条件下で、温 和な分子状酸素のみを使って反応を触媒する、非常に高い触媒 活性を示すことが明らかになっている(図9)。さらに、一般的な生 成物であるオレフィンの酸化体(C=O)や水酸化体(C-OH)では なく、ヒドロペルオキシド体(C-OOH)を選択的に生成する興味 深い特性も有している。このような触媒能力の増強は、異なる電 気陰性度や吸着特性を有する金属同士の界面にて生じる「配位 子効果」や「協奏効果」などの相乗的相互作用に起因しているこ とが、量子化学計算により示唆されている。このように、合金クラ スターにおいては元素ごとの個性を最大限に活かした反応性制 御が可能であることが示されており、今後はこのような特性を積 極的に導入することで、既存の無機材料とはまた異なる新たな 方向性を持った機能デザインが期待される。



図9 金-銀-銅三元合金クラスターを触媒としたオレフィンのヒドロペル オキシ化反応(上)。クラスターのサイズを小さくするほど、また他の元 素と合金化するほど活性が向上していくことが分かる(下)¹⁰。



以上のように、本稿ではクラスターの精密合成に向けた新し い手法開発と、クラスターの物性検討や機能開拓について紹介 してきた。アトムハイブリッド法は、錯体化学の基礎的な原理を ベースとして構築されているため、従来法に比べて非常に汎用 性の高い手法であることが特徴で、これまで手の届かなかった自 在なクラスター合成を可能にした。実際に、クラスターの原子数 や元素組成の制御が実現したことで初めて系統的な実験検討が 可能になり、これまで知られていなかったクラスターが持つ様々 な性質・現象の発見に繋がった。中でも、本稿で紹介した二種類 以上の元素を含む合金クラスターはほとんど報告例がない未開 拓の物質群であり、今後、クラスター化学における学理構築に向 けた新たな足掛かりが得られると期待される。また、これまでの クラスター化学ではその実験検討の難しさから、クラスター構造 や物性に関する理論予測が先行して報告されるケースも多く見 られていた^{36,19,20}。このような理論予測されたクラスターについ て本手法が実験実証の一端を担うことができれば、現状のクラ スター研究をさらに加速することができると期待している。

参考文献

- K. Hosokawa, M. Naito, K. Nogi, T. Yokoyama, in *Nanoparticle Technology Handbook 2nd ed.* (Elsevier, Amsterdam, 2012).
- M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 16, 405–408 (1987).
- A. C. Reber, S. N. Khanna, A. W. Castleman, in *Chapter 9 Superatoms:* from motifs to materials, Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems, P. Jena, A. W. Castleman Eds. (Elsevier, 2010) vol. 1, pp365–381.
- 4) J. Nishigaki, K. Koyasu, T. Tsukuda, Chem. Rec. 14, 897-909 (2014).
- T. Tsukamoto, T. Kambe, A. Nakao, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Nat. Commun.* 9, 3873 (2018).
- T. Tsukamoto, T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Nat. Rev. Chem.* 5, 338–347 (2021).
- K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature* 415, 509–511 (2002).
- N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, K. Yamamoto, Nat. Nanotechnol. 3, 106–111 (2008).
- M. Huda, K. Minamisawa, T. Tsukamoto, M. Tanabe, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 1002 – 1006 (2018).
- 10) T. Tsukamoto, A. Kuzume, M. Nagasaka, T. Kambe, K. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 142, 19078–19084 (2020).
- 11) P.-C. Chen, M. Liu, J. S. Du, B. Meckes, S. Wang, H. Lin, V. P. Dravid, C. Wolverton, C. A. Mirkin, *Science* **363**, 959–964 (2019).
- 12) Y. Yao, Z. Huang, P. Xie, S. D. Lacey, R. J. Jacob, H. Xie, F. Chen, A. Nie, T. Pu, M. Rehwoldt, D. Yu, M. R. Zachariah, C. Wang, R. Shahbazian-Yassar, J. Li, L. Hu, *Science* **359**, 1489 – 1494 (2018).
- 13) A. Kuzume, M. Ozawa, Y. Tang, Y. Yamada, N. Haruta, K. Yamamoto, *Sci. Adv.* 5, eaax6455 (2019).
- 14) K. Sonobe, M. Tanabe, K. Yamamoto, ACS Nano 14, 1804-1810 (2020).
- 15) Y. Inomata, K. Albrecht, K. Yamamoto, ACS. Catal. 8, 451-456 (2018).
- 16) T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, K. Yamamoto, Angew. Chem. Int. Ed. 54, 9810–9815 (2015).
- 17) K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, *Nat. Chem.*, 1, 397–402 (2009).
- 18) T. Moriai, T. Tsukamoto, M. Tanabe, T. Kambe, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 23051–23055 (2020).
- 19) T. Tsukamoto, N. Haruta, T. Kambe, A. Kuzume, K. Yamamoto, *Nat. Commun.* **10**, 3727 (2019).
- 20) N. Haruta, T. Tsukamoto, A. Kuzume, T. Kambe, K. Yamamoto, *Nat. Commun.* 9, 3758 (2018).

高付加価値デバイスの実現を担う常温接合技術

Room-temperature bonding technologies that will lead the realization of high value-added devices

日暮 栄治 Eiji Higurashi

国立研究開発法人産業技術総合研究所研究グループ長 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Leader, Group)

キーワード ••• 常温接合、低温接合、ヘテロジニアス集積



半導体デバイスは、微細化の追究により、高速化、省電力化、 低コスト化の要求を同時に満たすことが可能なため、これま でコンピュータをはじめさまざまな分野の発展に寄与してき た。一方、シリコンCMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)トランジスタ動作原理の微細化限界が近づ き、これまでのスケーリング則(Mooreの法則)にのっとった微細 化の追求(More Moore)に加えて、従来のCMOSデバイスが持 ち得なかった、アナログ/RF、受動素子、高電圧パワーデバイス、 センサ/アクチュエータ、バイオチップなどの新機能を付加し、 デバイスの多機能化、異機能融合の方向に進化する新たな開発 軸(More than Moore)を追求するようになってきた。将来の半 導体デバイスは、「More Moore」と「More than Moore」を車 の両輪のように組み合わせて実現する高付加価値システムへと 向かっており、まさに異種材料・異種機能を集積するヘテロジニ アス集積(Heterogeneous Integration)技術^{1, 2)}が、将来の継 続的な半導体産業成長の鍵として注目を集めている。

本稿では、ヘテロジニアス集積を実現する重要な要素技術で ある常温・低温接合技術に焦点を当て、これらの技術によりどの ような機能や特性が実現できるのか、具体的なデバイスを例に 述べる。

半導体デバイス製造に用いられる接合技術

半導体デバイスの製造に用いられる代表的な接合技術につい て述べる(表1)³⁾。これらの接合技術はそれぞれ一長一短がある が、デバイスの熱損傷や実装時の熱応力を低減するという観点 から共通して取り組まれてきた技術課題の一つが接合温度の低 温化である。 表1 半導体デバイスの製造に用いられる接合技術

分類	接合手法	接合温度 (°C)			
直接接合 半導体	陽極接合 フュージョンボンディング プラズマ活性化接合 表面活性化接合	300~500 600~1200 150~400 室温~150			
	金属中間層				
中間層を介した 接合	はんだ/共晶接合 TLP(Transient Liquid Phase)接合 ナノ粒子焼結 熱圧着接合 超音波接合 原子拡散接合 表面活性化接合	180~450 180~300 250~300 300~500 室温~250 室温~150 室温~150			
	絶縁中間層				
	有機接着剤 フリットガラス接合	室温~300 400~500			

陽極接合技術は、シリコンと熱膨張係数の近いホウケイ酸ガラ スとシリコンを接合する技術であり、400℃程度の温度でガラス 側に数百Vの負電圧を印加して、静電引力により接合する。一般 的にアルカリイオンの移動度が高くなる300℃以上で接合が行 なわれ、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems)のパッ ケージング技術として広く利用されている。

フュージョンボンディング(親水化接合とも呼ばれる)は、1986 年にLasky⁴⁾が酸化膜を形成したSi基板どうし、Shimboら⁵⁾がSi 基板どうしの直接接合技術として検討し、主としてSOI(Silicon on Insulator)ウェハの作製を目的に開発が進められてきた。 この接合は以下のように行われる。始めにウェハの洗浄、親水化 処理を行い、ウェハ表面に水酸基(OH基)を形成し、常温での貼 り合わせの後に高温(~1200 ℃程度)での熱処理を行う。化合 物半導体基板へのフュージョンボンディング技術の適用に関し ては、1990年にInP基板とGaAs基板の直接接合(650 ℃)⁶⁾が 報告されて以降、GaAs基板上へ直接接合した1.55 µm帯InP/ InGaAs系レーザ⁷¹、Si基板上のレーザ素子⁸¹、発光波長に対して 透明な基板に置き換えたAlGaInP/GaP LED(Light Emitting Diode)⁹¹、GaAs基板上のAlAs/GaAsミラーを利用した長波長 面発光レーザ¹⁰¹、Siをなだれ増倍層として用いたInGaAs/Siアバ ランシェ・フォトダイオード¹¹¹など、多くの研究者によって様々な デバイスが提案された。しかしながら、従来主に用いられてきた フュージョンボンディングは、強固な接合を実現するには高温(> 600 ℃)を必要とするため、接合強度とデバイス特性はトレード オフの関係となり、デバイス特性の劣化、熱膨張係数の違いから ウェハのそりや破壊が起こり、低温直接接合法が強く望まれてい た。そのため、接合プロセス自体を低温化する試みも活発に研究 が行われた。

近年活発な研究開発が行われ普及したのが、ウェハ表面を酸素や窒素プラズマ等^{12,13}により前処理し低温で接合するプラズマ活性化接合法である。処理したウェハは強い親水性を示し、大気中で接合することにより、SiやSi酸化膜では150~400℃程度の熱処理で大きな接合強度が得られる。

表面活性化接合^{14.15}は、物質の表面を覆っている酸化膜や有 機物などの不活性な層を真空中で中性原子ビーム等の照射で取 り除いて、表面エネルギーの高い活性な清浄表面をそのまま真 空中で接触させることで、原子間の凝着力を利用して常温また は低温で接合する方法である(図1)。常温でも大きな接合強度 が得られ、熱膨張係数差の大きい組み合わせでもウェハスケー ル接合が可能であり残留応力の極めて少ないプロセスが実現で きる。これまで、Si¹⁶, Ge¹⁷, GaAs¹⁸, InP, GaN¹⁹などの半導体 ウェハ接合が行われてきた。ガラスなどの酸化物の接合では、強 度が弱いが、Feなどの数nm 以下の金属薄膜を介して接合する ナノ密着層による常温接合が提案されている²⁰。

電気的な接続が可能となる金属中間層を介した接合には、 Sn-Ag(Sn-3.5Ag:221℃)やSn-Ag-Cu(Sn-3.0Ag-0.5Cu:約 217℃)などのはんだ接合、Au-Sn(Au-80Sn:280℃)やAu-Si (Au-6Si:370℃)などの共晶接合、Cu-Sn(Sn:232℃)やAu-In (In:156℃)などの組み合わせで一時的に低融点材料を溶融し て金属間化合物を形成するTLP(Transient Liquid Phase)接 合などがある。はんだ接合では、表面酸化膜を除去するために各 種のフラックスが使用される場合が多い。光応用では素子に付 着したフラックスが、レーザの進路を妨げ、素子性能を劣化させ るため、フラックスフリーの接合が求められている。TLP接合は一 度合金化すると融点が高くなるので、後工程で溶融しない耐熱 性が求められる積層プロセスに適している。これら固液反応を利 用する接合法は、実装精度は固相接合に劣るが、ある程度凹凸が あっても接合することができ、表面粗さ許容性が高い。また、金 属どうしの固相接合として、Au-AuやCu-Cuなどの熱圧着接合、 ワイヤボンディングなどで使われている超音波接合などがある。 超音波接合は、加熱、加圧に加えて超音波エネルギーを印加する ことで、金属接合を形成させる方法である。低温かつ短時間での 接合が可能であるが、大面積には適用できない。また熱圧着によ る方法でも300~500 ℃の長時間(数十分以上)の加熱処理が 必要である。近年、低温・低荷重プロセスの観点から、金属サブミ クロン粒子21)やナノ粒子を用いた低温プロセスの研究開発やナ ノポーラス・スポンジAuバンプ²²⁾の開発が進められている。金属 どうしの固層接合に、上記の表面活性化接合技術を用いること で、常温・低温での接合が可能となり、後工程でも溶融しない耐 熱性のある金属接合界面を実現できる。Auのような酸化しにく い材料(酸化物生成自由エネルギーが正の値をとる)を用いた表 面活性化接合では、大気中での接合も可能である²³⁾。

絶縁中間層を介した接合には、エポキシ、UVエポキシ(SU8)、 ポリイミド、ベンゾシクロブテン(BCB)などの有機接着剤を用い た接合がある。表面粗さ許容性が高く、低温接合が可能である。 一方、厚みの高精度な制御や接着剤から出るガスの放出などを 考慮する必要がある。また、接着剤の耐熱性がその後のプロセス 温度を制限するため、プロセスの整合性も考慮する必要がある。

以下では、常温・低温接合技術である"表面活性化接合技術"に よるデバイス応用について述べる。

03 高付加価値デバイスの創製

3.1 真空封止

現在、多く用いられている圧力センサは、検出に半導体ピエジ 抵抗方式を用いている。半導体ピエジ抵抗方式は、Si単結晶基 板に不純物を導入した拡散抵抗とSiダイアフラム(Diaphragm) 構造を形成し、上下の圧力差(差圧)によりダイアフラムが変形 した際の拡散層抵抗の変化を計測する。ダイアフラム構造を形 成したSi基板とガラス基板を前述した陽極接合を用いて貼り合 せて真空の空洞を形成した場合、空洞部の圧力との差を計測す



図1 表面活性化接合の模式図

ることができるため、絶対圧を計測することができる。接合材料 間の熱膨張係数差により基板に歪が導入されるため、できるだ け熱膨張係数を調整したガラス材料の開発や接合温度の低温 化が図られる。ガラス材料ではなく、Siを用いて常温接合技術を 用いることにより、熱ひずみの無い真空封止を実現することが できる。図2は、オムロン株式会社で実用化された絶対圧センサ チップの構造である²⁴⁾。8インチSOIウェハを用いて、MEMSと ASIC (Application Specific Integrated Circuit)がモノリシッ ク形成されている。SOIウェハ裏面から深掘りドライエッチング (Deep Reactive Ion Etching:DRIE)によりエッチング加工を 行い、数µm厚のダイアフラム構造を形成した後、Siウェハを常温 接合により貼り合わせることで真空の空洞が形成される。相対圧 力精度±6 Pa(高さ換算では、±50 cmに相当する)の絶対圧セ ンサが商品化された24,その後、デジタルフィルター内蔵などの 低ノイズ化により、高低差±5 cmに相当する±0.6 Paの気圧変 化を高精度に測定する絶対圧センサが実現されている。



3.2 高放熱構造

半導体デバイスの高出力化に伴い、温度上昇による素子性 能劣化を抑制するため、高放熱基板と一体化する接合技術が 関心を集めている。表2に各種材料の物性値(格子定数,線熱 膨張係数,熱伝導率)の比較を示す^{25,26)}。光半導体と高熱伝導 基板が一体となった高放熱構造光デバイスを実現するために、 直接遷移型化合物半導体のGaAsと、Cuよりも大きな熱伝導率 (490 W/mK)を有するSiCを表面活性化接合により直接常温 で貼り合わせた高放熱構造が提案されている²⁷⁾。図3は、常温接 合したGaAs/SiC界面付近の透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:TEM)による断面像である。接合界面に ボイドなどは観察されず、原子レベルでの接合が実現されてい る。接合界面には厚さ2.5 nm程度のアモルファス中間層が確認 表2各種材料の物性値(格子定数,線熱膨張係数,熱伝導率)の比較 25.26)

材料	格子定数(Å)	線熱膨張係数 (×10⁻⁰/K)	熱伝導率 (W/m·K)					
GaAs	5.65	5.73	55					
GaN	3.189 (a) 5.186 (c)	5.59 (a) 3.17 (c)	130					
InP	5.87	4.6	68					
Si	5.43	2.6	130					
6H SiC	3.07(a) 15.12(c)	4.3 (a) 4.7 (c)	490					
Diamond	3.567	0.8	600-2000					
Cu		16.4	398					
Au		14.4	317					
AuSn		16	57					
AgSn		30	33					



図3 GaAs/SiCウェハ接合界面の断面TEM像

できる。また、SiCは、InPよりも約7倍熱伝導率が高く、Au薄膜を 介した表面活性化接合により、SiC基板と一体化した大容量光通 信用InP系ダブルヘテロ接合バイポーラトランジスタ(Double Heterojunction Bipolar Transistor:DHBT)の開発が行われ ている²⁸⁾。図4にプロセスフローを示す。(a)予めInP基板上にエ ピタキシャル成長したDHBT結晶層を準備し、Au薄膜を用いた 表面活性化接合によりSiC基板と接合する。(b)不要となったInP 基板を除去することでSiC基板上にDHBT結晶層を転写し、その 後DHBTを作製する。InP基板上のDHBTと比較して62%の熱



図4 SiC基板と一体化したInP系ダブルヘテロ接合バイポーラトランジスタ(DHBT) のプロセスフロー²⁶⁾

抵抗の低減効果が得られている²⁸⁾。また、高周波電力増幅器として用いられるGaNをベースとした高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor:HEMT)と固体物質中 で最高の熱伝導率を有するダイヤモンド基板との接合では、Siナ ノ密着層を用いた表面活性化接合が適用され、92 MW/m²Kの 界面熱コンダクタンスの実現²⁹⁾や、Si基板上デバイスと比較して 局所温度上昇を大幅に抑制できることが示されている³⁰⁾。また、 接合界面熱特性の基礎的な解明も進めていく必要がある。サー モリフレクタンス法による界面熱コンダクタンス測定により、表 面活性化接合界面に形成されたナノメートルオーダーのアモル ファス層における熱輸送の評価の研究が進められている³¹⁾。

3.3 急峻な不純物濃度勾配

遠赤外線およびテラヘルツ帯(50~300 μm帯)の光検出器 として、Ge系Blocked Impurity Band(BIB)型検出器が期待さ れている。BIB型検出器は、ガリウム(Ga)などの不純物を高濃度 にドープした吸収層と、そこで発生する暗電流を遮断する為の高 純度ブロック層の二層構造からなる。従来のエピタキシャル成長 では、高温による不純物の拡散が生じるため、急峻な不純物濃度 勾配を有する二層構造Geウェハを実現するためにGe/Ge表面 活性化常温接合が試みられている17.320。図5に示すように、表面 活性化接合法とプラズマ活性化接合法でGe/Ge接合試料を作 製し、I-V特性を比較した¹⁷⁾。表面活性化接合法は、アルゴン高速 原子ビームによる表面活性化から接合まですべてのプロセスが 真空中で行われる常温プロセスであるのに対して、プラズマ活 性化接合法は、酸素プラズマによりウェハ表面を親水化処理し、 大気中で水素結合により貼り合わせた後、比較的低温でアニー ル処理することにより強固な接合を得る直接接合法である。図5 (c)に同じ比抵抗(0.1~0.5 Ωcm)を有するp型Geウェハどう



図5 低温接合技術の模式図と接合界面のI-V特性、(a)表面活性化接合、(b)プラ ズマ活性化接合、(c) p型Ge/p型Ge接合界面のI-V特性(SAB:表面活性化接合、 PAB:プラズマ活性化接合) しを接合した試料のI-V特性を示す。表面活性化接合で作製した 試料の抵抗(0.15 Ω)は、ウェハの比抵抗から推定される抵抗範 囲(0.11~0.55 Ω)に収まっているのに対し、プラズマ活性化接 合(アニール処理:300 ℃、10 h)で作製した試料(5.9 Ω)は一桁 大きな抵抗値である。プラズマ活性化接合で作製したGe/Ge試 料の接合界面には、酸化ゲルマニウムの薄い層が形成されてい ることがTEMおよびエネルギー分散型X線分析により観察され ており、これが高抵抗の原因である。このように目的に応じて適 切な接合手法を選択することが重要である。

3.4 マルチチップ接合

光素子や高周波素子のボンディングに用いられているAuSn はんだ接合には、1)降伏強度が大きいので耐疲労性に優れてい る、2)クリープ変形しにくい材料のため実装した光部品の位置ず れの問題がないなどの利点がある。一方で、1)塑性流動がほと んどないため、応力を緩和しにくく、残留応力や部品に与える負 荷が大きい、2)300℃程度の加熱が必要であり、高温プロセスに より素子の劣化が引き起こされ、集積できる材料にも制限があ る、3)AuSn中のSnは酸化しやすいため、複数回の加熱プロセス が必要な場合、表面酸化のために接合不良が生じる、などの課題 もある。このような点から、低温かつはんだを用いないボンディ ング手法として、Au薄膜やAuマイクロバンプを用いたAu-Au表 面活性化接合による大気中、低温接合(常温~150℃)が開発さ れている²³⁾。

半導体レーザ(Laser diode:LD)やフォトダイオード (Photodiode:PD)などの複数の光素子を高精度に表面実装 した基板をさらに高精度に積層していくことにより作製した3次 元構造の変位・回転角センサ(光マイクロエンコーダ)が実現さ れている33、図6は、光マイクロエンコーダの断面構造と走査電 子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM)写真、全体 写真である。PDチップを実装したガラス基板とLDチップを実装 したSi基板をパッシブアライメントにより積層・接合することに より、3次元構造光マイクロセンサが実現される。光センサの超 小型化(2.8 mm×2.8 mm)、薄型化(1.0 mm)が実現されて いる。Au-Au表面活性化接合技術は、LDやPDチップのダイボ ンディングに加えて、PD用配線の電気的導通と気密封止にも 使われている。一方、このような光素子のAu電極表面は、必ずし も直接接合に求められる二乗平均平方根粗さ1 nm以下でない ことが多い。そのため、テンプレートストリッピング(Template stripping)に基づく転写プロセスにより後工程で平滑な表面を 形成する手法の開発などの試みも進められている34,

3.5 ハイブリッド接合による3D集積化

半導体の高集積化を進める手法として、3次元積層技術がある。機能の異なる層を積層することで、微細化を進めずに回路 規模を増やすことが可能となる。3次元積層技術により高性能 化・高機能化が進められている分野の一つがイメージセンサで ある。図7に表面照射型イメージセンサと裏面照射型イメージ センサの断面構造の比較を示す³⁵⁾。従来のCMOSイメージセ



図6 光マイクロエンコーダの断面構造とSEM像、全体写真



図7 表面照射型イメージセンサと裏面照射型イメージセンサの断面構造35)

ンサは、フォトダイオードアレイ形成後にメタル配線層を形成 するため、フォトダイオードアレイの上側(表側)にメタル多層配 線層ができる。そのため、配線層側(表面側)から入射光が入射 される表面入射型イメージセンサでは、入射光の一部が配線層 により遮光されてしまう。これに対し、裏面照射型(Back-Side Illumination:BSI)イメージセンサでは、配線層とは反対側(裏面 側)から入射光が入射されるため、高感度化が可能である36,こ のようなイメージセンサの作製には、シリコン基板上にフォトダ イオードアレイ、配線層のセンサ部を形成して、酸化膜を堆積す る。酸化膜の上部をCMP(化学的機械研磨)によりフラットにし て別の支持基板を接合し、裏側からシリコン基板を数µm程度に まで薄く研磨するプロセスが行われる。デバイスにダメージを与 えないよう、酸化膜のプラズマ活性化接合など低温接合技術が 使用される。また、支持基板に画像処理などに必要な処理回路 を形成し、センサ部と積層した積層型イメージセンサが開発され た³⁷⁾。センサ部と処理回路が形成された基板を接合後、数µmの センサ部を貫通するシリコン貫通電極(Through Silicon Via: TSV)をフォトダイオードアレイの周辺に設け電気的に導通をと る手法370やセンサ部とロジック回路が形成された基板の接合面 にそれぞれCuパッドを露出させて、Cuパッドおよび絶縁膜どうし

を同時に接合するハイブリッド接合^{36,39)}が開発されている。さらに、完全画素並列処理を目指し、全画素に微細な接合電極を形成し、それぞれの画素の直下に設けられた信号処理回路の電極と接続した3次元構造イメージセンサの開発(図8)が行われている^{40,41)}。図9に示すように3枚の8インチウェハに受光部やカウンタ回路を形成し、Siナノ密着層を用いた常温ハイブリッド接合による3層の画素が実現されている⁴¹⁾。



常温接合技術について述べ、本技術により各種半導体デバイ スにどのような新規機能や優れた特性を実現できるのか、具体 的な適用事例とともに概説した。これらのデバイスの実現には、 従来のヘテロエピタキシャル成長や高温接合プロセスでは実現 困難な常温・低温接合技術がキーテクノロジーとなっている。接 合および実装プロセスの低温下は、異種材料を集積した次世代 高付加価値デバイスの実現に必須であり、省エネルギー・低環境 負荷プロセスの観点からも将来ますます重要になってくる。

THE CHEMICAL TIMES



図8 画素並列信号処理3次元構造イメージセンサの模式図41)



図9 3層積層ウェハの断面SEM像41)

参考文献

- 1) エレクトロニクス実装学会誌 20(6), (2017).
- 2) Eiji Higurashi, Jpn. J. Appl. Phys. 57(4S), 04FA02 (2018).
- 3) 日暮栄治,須賀唯知,電気学会論文誌E(センサ・マイクロマシン部 門誌)134(6),159-165 (2014).
- 4) J. B. Lasky, Appl. Phys. Lett. 48(1), 78-80 (1986).
- M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, K. Tanzawa, J. Appl. Phys. 60(8), 2987-2989 (1986).
- Z. L. Liau, D. E. Mull, Wafer fusion, *Appl. Phys. Lett.* 56(8), 737-739 (1990).
- Y. H. Lo, R. Bhat, D. M. Hwang, M. A. Koza, T. P. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 58(18), 1961-1963 (1991).
- Y. H. Lo, R. Bhat, D. M. Hwang, C. Chua, C.-H. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 62(10), 1038-1040 (1993).
- F. A. Kish, F. M. Steranka, D. C. DeFevere, D. A. Vanderwater, K. G. Park, C. P. Kuo, T. D. Osentowski, M. J. Peanasky, J. G. Yu, R. M. Fletcher, D. A. Steigerwald, M. G. Craford, V. M. Robbins, *Appl. Phys. Lett.* 64(21), 2839-2841 (1994).
- 10) D. I. Babic, K. Streubel, R. P. Mirin, N. M. Margalit, J. E. Bowers, E. L. Hu, D. E. Mars, Long Yang, K. Carey, *IEEE Photon. Tech. Lett.* 7(11), 1225-1227 (1995).
- 11) A. R. Hawkins, T. E. Reynolds, D. R. England, D. I. Babic, M. J. Mondry, K. Streubel, J. E. Bowers, *Appl. Phys. Lett.* **68**(26), 3692-3694 (1996).
- 12) G. Kissinger W. Kissinger, Sensors and Actuators A, 36(2), 149-156 (1993).
- 13) S. N. Farrens, J. R. Dekker, J. K. Smith, B. E. Roberds, J. Electrochem. Soc. 142(11), 3949-3955 (1995).
- 14) T. Suga, Y. Takahashi, H. Takagi, B. Gibbesch, G. Elssner, Acta Metall. Mater. 40, Supplement, S133-S137 (1992).
- 15) 須賀唯知, 応用物理 89(9), 498-508 (2020).
- 16) H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T. R. Chung, T. Suga, *Appl. Phys. Lett.* 68(16), 2222-2224 (1996).
- 17) E. Higurashi, Y. Sasaki, R. Kurayama, T. Suga, Y. Doi, Y. Sawayama, I. Hosako, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54(3), 030213 (2015).
- 18) T. R. Chung, L. Yang, N. Hosoda, H. Takagi, T. Suga, *Applied Surface Science* **117/118**, 808-812 (1997).
- 19) E. Higurashi, Y. Tokuda, M. Akaike, T. Suga, Proc. SPIE 6717, 67170L-1-67170L-8 (2007).
- 20) M. M. R. Howlader, T. Suga, M. J. Kim, *IEEE Trans. Adv. Packag.* 30(4), 598-604 (2007).
- 21)小柏俊典, 澁谷忠弘, 宮入正幸, 藤澤良知, 鶴見和則, 于強, サブミク ロン Au 粒子焼結体を用いた低温接合技術, エレクトロニクス実装学 会誌, 10(7), 560-566 (2007).
- 22) H. Oppermann, L. Dietrich, Nanoporous gold bumps for low temperature bonding, *Microelectronics Reliability* 52(2), 356-360 (2012).

- 23) E. Higurashi, T. Imamura, T. Suga, R. Sawada, *IEEE Photon. Tech. Lett.* 19(24), 1994-1996 (2007).
- 24) 安達佳孝,井上勝之,北川さなえ,清水正男,第32回「センサ・マ イクロマシンと応用システム」シンポジウム論文,(新潟,2015-10-28/30,日本機械学会)28pm1-B-1.
- 25) New Semiconductor Materials, Characteristics and Properties, <u>www.</u> <u>ioffe.ru/SVA/NSM/</u> (参照 2021-8-4).
- 26) MatWeb, <u>www.matweb.com</u> (参照 2021-8-4).
- 27) E. Higurashi, K. Okumura, K. Nakasuji, T. Suga, Jpn. J. Appl. Phys. 54(3), 030207 (2015).
- 28) Y. Shiratori, T. Hoshi, M. Ida, E. Higurashi, H. Matsuzaki, *IEEE Electr. Dev. Lett.* **39**(6), 807-810 (2018).
- 29) Z. Cheng, F. Mu, L. Yates, T. Suga, S. Graham, ACS Appl. Mater. Interfaces 12(7), 8376-8384 (2020).
- 30) 檜座秀一,西村邦彦,柳生栄治,山向幹雄,応用物理 90(3),167-171 (2021).
- 31) M. Sakata, T. Oyake, J. Maire, M. Nomura, E. Higurashi, J. Shiomi, *Appl. Phys. Lett.* **106**(8), 081603 (2015).
- 32) K. Watanabe, K. Wada, H. Kaneda, K. Ide, M. Kato, T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. 50(1R), 015701 (2011).
- 33) E. Higurashi, D. Chino, T. Suga, R. Sawada, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 15(5), 1500-1505 (2009).
- 34) E. Higurashi, M. Yamamoto, R. Nishimura, T. Matsumae, Y. Kurashima, H. Takagi, T. Suga, and T. Itoh, The 2020 IEEE 70th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), (フロリダ, 2020-5-26/29, IEEE), 223-228.
- 35) 井口義則, 萩原 啓, エレクトロニクス実装学会誌 18(7), 458-462 (2015).
- 36) 丸山康,岩淵信,大岸裕子,村松真文,唐澤信浩,平山照峰,映像情報 メディア学会技術報告 30(25), 25-28 (2006).
- 37) S. Sukegawa, T. Umebayashi, T. Nakajima, H. Kawanobe, K. Koseki, I. Hirota, T. Haruta, M. Kasai, K. Fukumoto, T. Wakano, K. Inoue, H. Takahashi, T. Nagano, Y. Nitta, T. Hirayama, N. Fukushima, 2013 IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers, (サンフランシスコ, 2013-2-17/21, IEEE), 484-485.
- 38) Y. Kagawa, N. Fujii, K. Aoyagi, Y. Kobayashi, S. Nishi, N. Todaka, S. Takeshita, J. Taura, H. Takahashi, Y. Nishimura, K. Tatani, M. Kawamura, H. Nakayama, T. Nagano, K. Ohno, H. Iwamoto, S. Kadomura, T. Hirayama, 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), (サンフランシスコ, 2016-12-3/7, IEEE), 8.4.1-8.4.4.
- 39) 水田恭平,津川英信,中邑良一,香川恵永,高橋知宏,榊原雅樹,田谷 圭司,表面と真空,62(11),660-665 (2019).
- 40) M. Goto, K. Hagiwara, Y. Iguchi, H. Ohtake, T. Saraya, E. Higurashi, H. Toshiyoshi, T. Hiramoto, *IEEE Transactions on Electron Devices* 61(8), 2886-2892 (2014).
- 41) M. Goto, N. Nakatani, Y. Honda, T. Watabe, M. Nanba, Y. Iguchi, T. Saraya, M. Kobayashi, E. Higurashi, H. Toshiyoshi, and T. Hiramoto, *ECS Transactions* **98**(4) 167-171 (2020).

GaNの光電気化学エッチング

Photoelectrochemical Etching Technology for Gallium Nitride Crystals

堀切 文正 Fumimasa Horikiri 株式会社サイオクス 事業開拓部 SCIOCS company Ltd., Business Development Department

柴田 真佐知 Masatomo Shibata 株式会社サイオクス事業開拓部 SCIOCS company Ltd., Business Development Department



体式云社リイオンス 事未用扣部 SCIOCS company Ltd., Business Development Department

ーワード 💵 GaN、ウェットエッチング、光電気化学



2014年のノーベル物理学賞受賞で一躍有名になった窒化 ガリウム(GaN)は、現在、青色や白色光源用の発光ダイオード (LED)、プロジェクターの照明用レーザーダイオード(LD)など の発光デバイスに用いられ広く普及している。また、GaNの電子 デバイスは、消費電力が少なくかつ4G~5G通信の要求する性 能を満足するため、携帯基地局などへの適用も進んでいる。さら に、最近ではGaNのパワーデバイスが省エネを実現するツール として注目され、精力的に開発が行われている。これらの半導体 デバイスの作製には、材料のエッチング技術が不可欠である。一 般的な半導体材料のエッチングには、酸やアルカリなどの溶液を 使ったウェットエッチングと、誘導結合プラズマ(ICP:inductively coupled plasma)を利用した反応性イオンエッチング(RIE: Reactive Ion Etching)などのドライエッチングの技術が、その 目的に応じて使い分けられている。しかし、GaNは化学的に非常 に安定で、特にその(0001)Ga面は、酸やアルカリなどの溶液を 使ってエッチングする技術が確立されておらず、デバイス製造プ ロセスにウェットエッチングは用いられていない。このため、現在 はドライエッチングだけでデバイスの製造が行われている。ドラ イエッチングは、化学的に安定な材料でも強力にエッチングでき る反面、エッチング面への表面ダメージが大きく、これがデバイ スの性能劣化を引き起こす可能性があり、よりダメージの少な いエッチング技術が求められている。本稿では、GaNの低ダメー ジエッチング技術として近年注目されている光電気化学(PEC: Photoelectrochemical) エッチングについて紹介する¹⁾。



GaNのPECエッチング

光電気化学エッチングは、電解液中で半導体の表面にバンド ギャップより高いエネルギーの光を照射して電子正孔対を発生 させ、生成した正孔を用いて半導体の表面を陽極酸化し、その酸 化物をエッチングで除去するというウェットエッチング技術の1つ である。GaNのPECエッチング技術は、Minskyらによって1996 年にはじめて報告²¹され、その後、多くの論文が発表された³⁷⁷。図 1に、従来のPECエッチング技術の模式図を示す^{8.9}。従来のPEC エッチングでは、まずエッチングする試料の一部に電極を設け、 それを外部回路につないで電解液の中に入れる。エッチング面 には、GaNのバンドギャップ以上の365 nm未満の波長を有する UV光を照射し、GaN表面の陽極酸化を起こさせる。



Copyright (2018) The Japan Society of Applied Physics.

☑1 Schematics of the photoelectrochemical (PEC) etching.⁹⁾

$$2GaN(s) + 6h^{+} \rightarrow 2Ga^{3+} + N_{2}(g)$$
(1)
$$2Ga^{3+} + 6OH^{-} \rightarrow Ga_{2}O_{3} + 3H_{2}O(l)$$
(2)

光照射で発生した電子正孔対の内、電子は試料に外部回路を 接続して電解液中に別途設けたカソードへ導き、ここで水と反応 させてH2生成反応に消費される。

$$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$$
 (3)

PECエッチングは、GaNを直接溶解させるのではなく、酸化してから酸化物を溶解させるというステップを経ることで、化学的に安定なGaNをウェットでエッチングすることに成功している。 このため、ドライエッチングに比較してエッチングダメージが少なく、また、マスクを適当に選べば光を照射した領域のみを選択的にエッチングすることもできる。さらに、光照射で生じる正孔の寿命が短いため、GaNを垂直に深く掘ることが可能という特長を有している。図2に、PECエッチングを用いてデモンストレーション加工したGaN結晶のSEM写真を示す⁹。



前述した通り、PECエッチングはエッチングダメージが少なく、 図2に示したように微細な加工も十分に可能である一方で、従来 のPECエッチングでは、試料に電極を形成して外部回路へ接続 しなければならないという煩雑さがあり、電子デバイスの試作に 用いられることはあっても、量産プロセスに採用されることはな かった。この煩雑さを解消するため、外部回路への接続を不要と するコンタクトレスPECエッチングが提唱されている^{10.11}。コンタ クトレスPECエッチングにおいては、光照射によって生じた電子 を、外部回路を用いることなく、電解液中の硫酸ラジカルSO4⁻⁻に 消費させることで、式(4)の反応を進行させる。これにより、GaN 試料を電解液中に沈めてUV光を照射するだけで、GaNのウェッ トエッチングを実現することができるようになる。図3に、コンタ クトレスPECエッチング装置の模式図を示す¹²。

$$GaN + photocarriers (3h^++3e^-) + 3SO_4^{-}$$

$$\rightarrow Ga^{3+} + 3SO_4^{2-} + 1/2N_2(g)$$
(4)



Copyright (2018) The Japan Society of Applied Physics.

☑2 SEM images of PEC-etched GaN with cylinder, cavity, trench, and "SCIOCS" logo patterns.⁹⁾



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

⊠3 Schematic illustration of the experimental setup for electrodeless PEC etching using K₂S₂O₈ containing solution under UVC illumination¹²

ここで重要な役割を果たす硫酸ラジカルSO4⁻⁻は、強力な酸化 剤であり、一般的にペルオキソ二硫酸カリウム(K₂S₂O₈)などのペ ルオキソ二硫酸イオンに310 nm以下のUV光を照射することで 発生させることができる。我々もこのコンタクトレスPECエッチ ング技術に着目して、GaNのウェットエッチングの検討を始めた。 しかし、これまでに報告されている論文等には実験装置の具体的 な構成などが開示されているものはなく、また、エッチングがで きたというだけでその制御性まで議論しているものもなかった。 そこで、PECエッチングの基本原理に立ち返り、基礎データを取 るところから検討を始めた。

コンタクトレスPECエッチング技術の要点は、電解液中の S₂O₂²イオンにUV光を照射して分解しSO₄⁻⁻を発生させることに あるが、一方でGaNの表面を励起して電子正孔対を発生させる 必要もある。S2O82イオンの分解には、310 nm以下のUV光の 照射が必要で、一方、GaNの励起には、365 nm未満のUV光の 照射が必要である。これらは、光源を別けて独立に照射すること もできるが、エッチング装置を簡略化するためには、310 nm以 下のUV光源1つで両者を同時に行うことが望ましい。そのため には、照射したUV光をバランス良くS2O82イオンの分解とGaN の励起に使えるよう、電解液の濃度や深さを調整する必要があ る。そこで、各種濃度のK2S2O8溶液においてUV光透過率の波長 依存性を測定した。図4に、電解液の深さが1 cmの時の透過率 の測定結果を示す。この結果より、K2S2O®溶液が濃くなるほど、 GaNの励起のために長い波長のUV光を照射する必要のあるこ とが分かる。ランベルト・ベールの法則に波長んの依存性を考慮 すると、深さx cmの $K_2S_2O_8$ 溶液を透過させたGaN表面での照 射強度/x(λ)は、次の式で表すことができる。

$$I_{X}(\lambda) = I_{0} \times 10 - \exp\left(-\left(\lambda - \lambda_{i}\right) / b\right) \times \left(x / a\right) \quad (5)$$



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

 \boxtimes 4 Transmittance of K₂S₂O₈ (aq.) at various concentrations: 0 (water), 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.10 M. A 10 mm path-cell length was used. The solid lines correspond to experimental data. The dashed lines correspond to the fitting results, which are based on Eq. (5) with parameters from Table 1.¹²

ここで、/。は、電解液表面における照射強度、aは、図4のデータ 測定時の電解液深さ=1 cmである。フィッティングパラメータの λ,およびbの値を表1に示す。フィッティングの結果は、図4中に点 線で示してある。

表1 Transmittance fitting parameters of the 0.01-0.1 M $K_2S_2O_8$ (aq.). $^{\scriptscriptstyle 12)}$

$K_2S_2O_8$ (aq.) (mol l ⁻¹)							
	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	
$\lambda_{\rm i}$ (nm)	231.1	241.6	251.7	259.1	263.4	267.6	
b (nm)	16.3	17.3	18.5	19.2	19.5	20.0	

 $*I_0 = 92.36\%$. **a = 1 (cm).

Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

本測定結果を受けて、次のような構成でPECエッチング実験を 行った。

 光源:紫光技研製フィルム型深紫外プラズマ発光光源 (SK-BUVC-0860)
 発光波長260 nm (FWHM=55 nm)
 電解液: 0.01 M KOH+0.05 M K₂S₂O₈
 電解液の深さ: 5 mm
 光源から電解液までの距離: 40 mm
 電解液表面の紫外光強度: 4mW/cm² (USHIO製UV照度計 UIT-250にて計測)

この条件で、当社製のn型GaN基板上の一部に、SiO2膜をス ピンオングラス法で330 nm成膜してマスクとし、PECエッチン グ実験を行った。その結果、エッチングレートは約1 nm/minで、 GaNのエッチング深さは時間に応じて線形に変化し、制御性良 くエッチングできることが確認できた。図5に、GaN結晶を98 nmエッチングした試料表面の原子間力顕微鏡(AFM:Atomic Force Microscopy)像を示す。試料表面の粗さはRMS=2.26 nmと非常に平坦なエッチング面が得られている。試料表面に



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

 $\boxtimes 5$ AFM images of electrodeless PEC-etched GaN surface under UVC irradiation conditions for 98 nm etching depth^{12)}

THE CHEMICAL TIMES

は、突起状の未エッチング領域が複数観察された。この突起は、 結晶中の転位の存在する位置に対応して発生しているものと 推測され、UV照射で生成された正孔が、結晶中の貫通転位にト ラップされてPECエッチングに寄与しないために生じると考え ている。実際に突起の密度は、下地基板の貫通転位密度とオー ダー的に良い一致を示す。なお、これらの突起状の未エッチング 領域は、PECエッチング後に85 ℃程度に加熱した水酸化テトラ メチルアンモニウム(TMAH)中で30~60 min処理することで、 ほぼ除去できることがわかっている¹³⁾。



酸系エッチングの取組み

これまで報告されているGaNのPECエッチングは、コンタクト の有無にかかわらず、総て電解液としてKOHやNaOHの水溶液 といったアルカリ系の液を用いている。しかし、特にコンタクトレ スPECエッチングにおいては、K2S2O8が分解して生じるSO42-が 酸性であるため、電解液にアルカリを用いていると、UV光の照 射につれて電解液がアルカリ性から酸性へと変化し、条件によっ てはエッチングレートが安定しないという難点がある。また、通常 のデバイス作製プロセスでは、フォトレジストを用いたフォトリソ グラフィが一般的に使用されているが、フォトレジストは、酸には 耐性があるもののアルカリには弱く、液中で剥離してしまってマ スクとして機能しない。このため、これまではSiO2やTiなどの金 属膜をエピウェハに堆積させたあとで、フォトレジストを用いた フォトリソグラフィを行ってマスクパターンを形成するという手 間が掛かっていた。そこで我々は、アルカリ系の電解液に替えて、 弱酸系のリン酸(H₃PO₄)を電解液に使い、酸系でのPECエッチン グに取り組んだ14)。

実験に用いた試料は、当社製のn型GaN基板上に、MOCVD 法でn型のGaNをホモエピタキシャル成長したもので、エピ層の キャリア濃度、厚さ、転位密度は、それぞれ5×10¹⁶ cm⁻³、3 μ m、 3×10⁶ cm⁻²である。このエピ層の表面に、ポジ型のフォトレジ スト(MegapositTMSPR6810)をスピンコーターで950 nm 塗布し、フォトリソグラフィ技術を用いて幅10 μ mのストライプ パターンを形成したのち、110 °C×10分のポストベークを行っ た。コンタクトレスPECエッチングに用いる電解液は、0.01 M H₃PO₄+0.05 M K₂S₂O₈を用いた。また、比較のため、SiO₂マス クを使って同様のパターンを作成し、0.01 M KOH+0.05 M K₂S₂O₈の電解液を用いた実験も行った。これら以外のエッチン グ装置の構成は、前章で述べたものと同じである。

図6に、H₃PO₄系の電解液とKOH系の電解液にUV光を照射した際の、電解液のpHの経時変化の様子を示す。これより、H₃PO₄系の電解液は、時間の経過に伴うpHの変化が小さく、安定にエッチングが行えることが確認できた。図7に、両電解液を用いてエッチングを行った際の、エッチング時間とエッチング深さの関係を示す。どちらの電解液でもほとんど差のないエッチングレートが得られており、グラフの線形性すなわちエッチング深さ

の制御性も良好である。以上の検討から、コンタクトレスのPEC エッチングにおいて酸系の電解液が利用可能であることが確 認でき、PECエッチングの応用範囲が格段に広がった。例えば、 高電子移動度トランジスタ(HEMT:High Electron Mobility Transistor)のリセス形成にコンタクトレスの酸系PECエッチン グを適用した事例^{15.16)}などが既に報告され始めている。



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

 $\boxtimes 6$ Correlation between pH value of solution and illumination time of UVC light. Dashed lines indicate theoretical curves obtained with the H* ion production rate of 1.54×10⁻⁴ M/min $^{14)}$



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

 $\boxtimes 7$ Etching depth plotted as a function of etching time using $H_3PO_4\text{-}based$ solution and KOH-based solution^{14)}



これまでに述べたコンタクトレスPECエッチングのエッチング レートは、0.5-1.0 nm/minであり、これはHEMTのリセスエッチ ングといった浅いエッチングに対しては十分である。しかし、PEC エッチングを用いて素子の分離溝やビアホールといった深い エッチングを行うためには、更に10-100倍の速いエッチングレー トが望まれる。PECエッチングにおいて、エッチングレートを律速 しているパラメータは、エッチング界面への硫酸ラジカルSO4⁻⁻⁻ の供給と考えられる。即ち、光照射によるS2O8²イオンの分解は、 電解液の表面近傍で生じるため、寿命の短い硫酸ラジカルSO4⁻⁻⁻ が拡散でエッチング界面へ供給される量にはおのずと限りがあ る。そこで、光照射ではなく、電解液を加熱することでS2O8²イオ ンを分解し、硫酸ラジカルSO4⁻⁻⁻を潤沢に発生させてPECエッチ ングに供する技術の検討を行った。



 $\boxtimes 8$ Schematics of the experimental setup for the thermal-assisted contactless photoelectrochemical (CL-PEC) etching. $^{\rm ^{17}}$

図8に加熱PECエッチング装置の模式図を示す¹⁷⁾。種々の濃 度のK₂S₂O₈について、加熱を行いながら電解液のpHの測定を 行い、硫酸ラジカルSO4-を発生させるために必要な加熱条件 の検討を行った。図9は、0.01 M KOHと0.05 M K₂S₂O₈を1:1 で混合した溶液を徐々に加熱した際のpH変化を示す図である。 電解液の温度が約70℃を超えたところで硫酸ラジカルSO4-が 急激に増加し、その結果、H⁺イオンが生成されるので、pHが下 がる様子が観察された。この実験の結果から、加熱PECエッチン グでは、電解液を70℃以上に加熱すれば良いことがわかった。 更に、電解液中に高濃度の硫酸イオンを発生させるため、電解 液にK2S2O。よりも溶解度の高いペルオキソニ硫酸アンモニウム ((NH4),S2O8)を高濃度に溶解させてエッチング実験を行った。 図10に、エッチングレートの加熱温度依存性を調べた結果の一 例を示す。これまでの検討で、電解液を80℃にまで加熱すること で、Siを0.9×10¹⁶ cm⁻³ドープしたGaN基板上のn型GaNエピ膜 に対し、25 nm/minを超えるエッチングレートが観測されてい る。



Copyright (2020) The Japan Society of Applied Physics.

 $\boxtimes 9$ Relationship between the pH and the temperature in the 1:1 mixed solutions of 0.01 M KOH (aq.) and 0.05 M $K_2S_2O_8$ (aq.). The inset represents the elevating temperature curve and the pH against time. 17



Copyright (2020) The Japan Society of Applied Physics.

 \boxtimes 10 Relationship between the etching rate and the electrolyte temperature. The electrolyte concentration of 0.025 M and 0.25 M (NH₄)₂S₂O₈ (aq.), respectively. The broken lines represent the eye guides of the sulfate radicals (SO₄⁻⁻) produced from S₂O₈²⁻ ions by heat or UVC.¹⁷

PECエッチング普及に向けて

GaNのPECエッチングは、既に公知の技術ではあるが、上述の 通りこれまでは試料への電極形成や外部回路接続が必要であっ たため、プロセスエンジニアにとって敷居が高く、これまでまった く普及していなかった。そして、ダメージの少ないウェットエッチ ングが適用できないことが、GaNデバイスの普及を妨げる一因 にもなっていた。そこで、当社の開発したコンタクトレスPECエッ チング技術を普及させ、ひいてはGaNデバイスの市場を拡大す る一助としていただけるように、簡便にコンタクトレスPECエッチ ングの実験ができるような装置の開発にも取り組んだ。

コンタクトレスPECエッチングには、電解液中に試料を保持し、 その表面にUV光を照射する機構を有する装置が必要となる。そ こで、マスクアライナーやナノインプリント装置などを製造販売 している株式会社三明にPECエッチングの技術指導を行い、当 社のPECエッチング関係の特許をライセンスして、装置の開発を 行っていただいた¹⁸⁾。図11に、完成したコンタクトレスPECエッ チング装置の外観及びエッチング中の試料フォルダの様子を示 す。本装置は、フォルダ内に試料をセットすれば、電解液の注入、 UV光照射、電解液の排出、洗浄までの工程を全自動で行わせる ことができる。また、電解液の加熱機構も備えている。本装置は、 2020年に販売を開始したところ、直後から多数のお引き合いを いただき、既に公共研究機関や大学に納入を行っている。GaN のウェットエッチングに興味をお持ちの方は、是非お試しいただ きたい。





Copyright (2020) 株式会社三明ホームページ (精機事業製品「PECプロセス装置」) http://www.sanmei.co.jp/1105-2/

 $\boxtimes 11$ Fully-automated PEC etching apparatus (SANMEI Co., Ltd., PEC-6). $^{\mbox{\tiny 10}}$



まとめ

GaNは、ウェットエッチング技術の開発の遅れから、同じワイド バンドギャップ材料であるSiCと比較して、物性的には優位なポ ジションにありながら、なかなかパワーデバイス分野での普及が 進んでいなかった。本稿で紹介したコンタクトレスでのPECエッ チング技術、レジストマスクの使用を可能にする酸系PECエッチ ング技術、高速エッチングを可能にする加熱PECエッチング技術 は、従来のPECエッチングのあい路を払拭し、使い勝手を飛躍的 に改善するものである。これらの技術がデバイスメーカに普及す ることで、GaNデバイスの市場が大きく広がることを期待してい る。

謝辞

本稿で述べた開発成果の一部は、環境省「未来のあるべき社 会・ライフスタイルを創造する技術イノベーション事業」の委託を 受けてなされたものである。また、北海道大学量子集積エレクト ロニクス研究センター 佐藤威友准教授との共同研究および法 政大学イオンビーム工学研究所 三島友義教授との共同研究の 成果を含んでおり、ここに記して感謝を申し上げます。

参考文献

- 堀切文正、福原 昇、柴田真佐知、技術誌 住友化学「GaN 結晶の PEC(光電気化学)エッチング」, 36-45 (2020).
- M. S. Minsky, M. White, E. L. Hu, Appl. Phys. Lett. 68(11), 1531-1533 (1996).
- C. Youtsey, I. Adesida, G. Bulman, *Appl. Phys. Lett.* **71**(15), 2151-2153 (1997).
- 4) H. Lu, Z. Wu, I. Bhat, J. Electrochem. Soc. 144, L8-L11 (1997).
- H. Cho, K. H. Auh, J. Han, R. J. Shul, S. M. Donovan, C. R. Abernathy, E. S. Lambers, F. Ren, S. J. Pearton, *J. Electron. Mater.* 28(3), 290-294 (1999).
- I. M. Huygens, K. Strubbe, W. P. Gomes, J. Electrochem. Soc. 147(5), 1797-1802 (2000).
- J. Škriniarová, P. Bochem, A. Fox, P. Kordoš, J. Vac. Sci. Technol. B 19(5), 1721-1727 (2001).
- T. Sato, M. Toguchi, Y. Komatsu, K. Uemura, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **32**(4), 483-488 (2019).
- F. Horikiri, H. Ohta, N. Asai, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, *Appl. Phys. Express* 11(9), 091001-1-4(2018).
- 10) G. Parish, P. A. Scali, S. M.R. Spaargaren, B. D. Nener, *Proc. SPIE* **4592**, 104-110 (2001).
- J. A. Bardwell, J. B. Webb, H. Tang, J. Fraser, S. Moisa, J. Appl. Phys. 89(7), 4142-4149 (2001).
- 12) F. Horikiri, N. Fukuhara, H. Ohta, N. Asai, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, M. Toguchi, K. Miwa, and T. Sato, *Appl. Phys. Express* **12**(3), 031003-1-6 (2019).
- 13) F. Horikiri, N. Fukuhara, H. Ohta, N. Asai, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, M. Toguchi, K. Miwa, T. Sato, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 32(4), 489-495 (2019).
- 14) M. Toguchi, K. Miwa, F. Horikiri , N. Fukuhara, Y. Narita, T. Yoshida, T. Sato, Appl. Phys. Express 12(6), 066504-1-4 (2019).
- 15) K. Miwa, Y. Komatsu, M. Toguchi, F. Horikiri, N. Fukuhara, Y. Narita, O. Ichikawa, R. Isono, T. Tanaka, T. Sato, *Appl. Phys. Express* 13(2), 026508-1-4 (2020).
- 16) M. Toguchi, K. Miwa, F. Horikiri, N. Fukuhara, Y. Narita, O. Ichikawa, R. Isono, T. Tanaka, T. Sato, *J. Appl. Phys.* **130**(2), 024501-1-10 (2021).
- 17) F. Horikiri, N. Fukuhara, H. Ohta, N. Asai, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, M. Toguchi, K. Miwa, H. Ogami, T. Sato, *Appl. Phys. Express* 13(4), 046501-1-5 (2020).
- 18) 株式会社三明ホームページ(精機事業製品)、http://www.sanmei. co.jp/1105-2/(参照 2021-03-17).

キーワード解説・・・

📕 アトムハイブリッド

種々の元素を自在に原子精度で精密に配合することをアトムハイブリッドと定義。

▌ 常温接合

従来の接合技術は高温の加熱を伴うため、異種材料の組合せでは熱膨張係数の差から変形や破壊が起こりやすく、デバイス特性にも悪影響があることが問題になっていた。常温接合は材料を加熱せずに室温付近で接合する手法であるため、これらの課題を解消することが可能である。様々な接合手法が開発されているが、 とくに表面活性化接合技術は、物質表面の不活性層を中性原子ビーム等で除去し、活性な清浄表面を真空中で接触させて常温接合する方法で、各種半導体デバイ スの作製に応用されている。

GaN

II族のGaとV族のNから構成される半導体としての性質を持つ化合物で、2種以上の元素からなる化合物半導体の一種。現在主流の半導体であるSiよりもバンド ギャップが大きいワイドギャップ半導体に分類される。発光ダイオードやレーザーダイオードなどの発光デバイスに広く用いられているほか、絶縁破壊電界が高い、 飽和電子速度が大きいといった半導体としての優れた物性を備えており、5G向け高周波通信デバイスへの普及が進んでいる。加えて、将来的には大電力制御デバ イスとしての応用が期待されている。



当社HPでは、ケミカルタイムス最新号、バックナンバーを公開しております。



ケミカルタイムス URL https://www.kanto.co.jp/times.html 関東化学 URL https://www.kanto.co.jp/

QRコードはこちらです♪♪♪

※無断転載および複製を禁じます。

 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 室町東三井ビルディング
 電話(03)6214-1090 FAX(03)3241-1047
 E-mail : chemiti-info@kanto.co.jp 編集責任者:湯浅 隆秀



2021 年 10 月発行