The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	フラットパネルディスプレイにおける透明電極の酸化錫形成現象と低温接合に関する研究
Author(s)	米田, 聖人
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52184
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

フラットパネルディスプレイにおける
透明電極の酸化錫形成現象と低温接合に関する研究

米田　聖人

２０１５年１月

大阪大学大学院工学研究科

目次

頁

第 1 章 緒論 1

1.1 液晶ディスプレイの発展と技術トレンド 1

1.2 高騰する ITO に替わる SnO_2 の低抵抗化 2

1.2.1 透明電極 2

1.2.2 In の枯渇危機問題と ITO 透明電極の代替材料 3

1.2.3 SnO_2 系透明電極の課題である低抵抗化 6

1.2.4 SnO_2 系透明電極の低抵抗化に対する現状技術 7

1.3 狭ピッチ接合可能な低温固相接合の実現 11

1.3.1 駆動用 IC の実装のための接続技術 11

1.3.2 ACF 接続に代わる固相接合の可能性 12

1.3.3 低温固相接合に対する現状技術 12

1.4 酸化錫の概要 14

1.4.1 酸化錫の基礎物性 14

1.4.2 酸化錫の光学特性 16

1.4.3 酸化錫の電気特性 19

1.5 本研究の目的 19

1.6 本論文の構成 19

参考文献 21

第 2 章 準安定構造 SnO_2 に及ぼす成膜条件の影響 31

2.1 本章の目的 31

2.2 実験方法 31

2.2.1 成膜方法 31

2.2.2 熱処理 34

2.2.3 特性評価 34

2.2.4 第一原理計算による電子構造評価 35

2.3 EB プラズマ蒸着法で得られる SnO_2 薄膜の特性評価 37

2.3.1 比抵抗測定 37

2.3.2 結晶性評価 37

頁
2.3.3 キャリア濃度測定 41
2.4 マグネトロンスパッタリング法で得られる SnO_2 薄膜の特性評価 43
2.4.1 比抵抗測定 44
2.4.2 結晶性評価 45
2.4.3 ホール測定 50
2.4.4 結晶性と移動度の関係 51
2.4 結論 55
参考文献 56

第 3 章 SnO_2 膜の低抵抗化とその界面微細構造 59
3.1 本章の目的 59
3.2 結晶核生成における界面エネルギーの影響 60
3.3 第一原理計算による基板と生成膜の界面エネルギー計算 63
3.3.1 計算モデル 63
3.3.2 計算結果 65
3.4 シード層を用いた高結晶化・低抵抗化施策 65
3.4.1 実験方法 65
3.4.2 実験結果 66
3.5 結論 72
参考文献 73

第 4 章 表面酸化錫皮膜の微細構造とその形成過程 75
4.1 本章の目的 75
4.2 Sn の表面酸化錫皮膜の形成メカニズムに対する検討実験 75
4.2.1 実験目的 75
4.2.2 実験方法 75
4.2.3 結果及び考察 76
4.3 Sn 表面酸化皮膜形成メカニズムに対する考察 84
4.3.1 大気暴露時間と酸化皮膜厚さの関係 84
4.3.2 酸化皮膜形成が酸化錫構造に及ぼす影響 86

頁
4.4 結論 88
参考文献 89

第 5 章 Sn 系多層薄膜を用いた低温低加圧固相接合 93
5.1 本章の目的 93
5.2 Sn を用いた固相接合 93
5.2.1 Sn 薄膜の表面凹凸による局所応力計算 93
5.2.2 Sn 系薄膜を用いた接合実験 96
5.3 Sn-Ag 系多層薄膜を用いた固相接合 98
5.3.1 Sn-Ag 系多層薄膜を用いた接合部の提案 98
5.3.2 検討実験 99
5.4 結論 102
参考文献 103

第 6 章 総括 105

謝辞 109

本論文に関する公表論文 113
本論文に関する学会発表 113

第１章　緒論

1.1　液晶ディスプレイの発展と技術トレンド

約 40 年前に世界初の応用製品が登場してから、年々その需要を伸ばしてきている液晶ディスプレイは、近年になりノートパソコン、パソコン用モニター、携帯電話、テレビに利用されることによって急速に普及してきた。それに伴い、その市場規模は急拡大し、産業規模が Fig. 1.1 に示すように 10 兆円を超えるようになった [1)]。

このように巨大な市場規模を持つ液晶ディスプレイではあるが、ここ数年、転機を迎えようとしている。Fig. 1.2 は液晶ディスプレイに代表されるフラットパネルディスプレイの地域別予測出荷台数を示した図である [1)]。図の通り、フラットパネルディスプレイの需要は日本、北米、西欧の先進国では成熟期、低成長期へ向かっており、マイナス成長も認められる。この原因としては、ブラウン管テレビの置き換えが一巡したことが影響していると考えられる。しかしながら、新興国は対照的に出荷台数が成長傾向にあり、今後のフラットパネルディスプレイ市場の成長を牽引していくと考えられる。そういった背景の中で、新興国への市場拡大のために、近年では液晶ディスプレイの低価格化が進み、画面サイズ

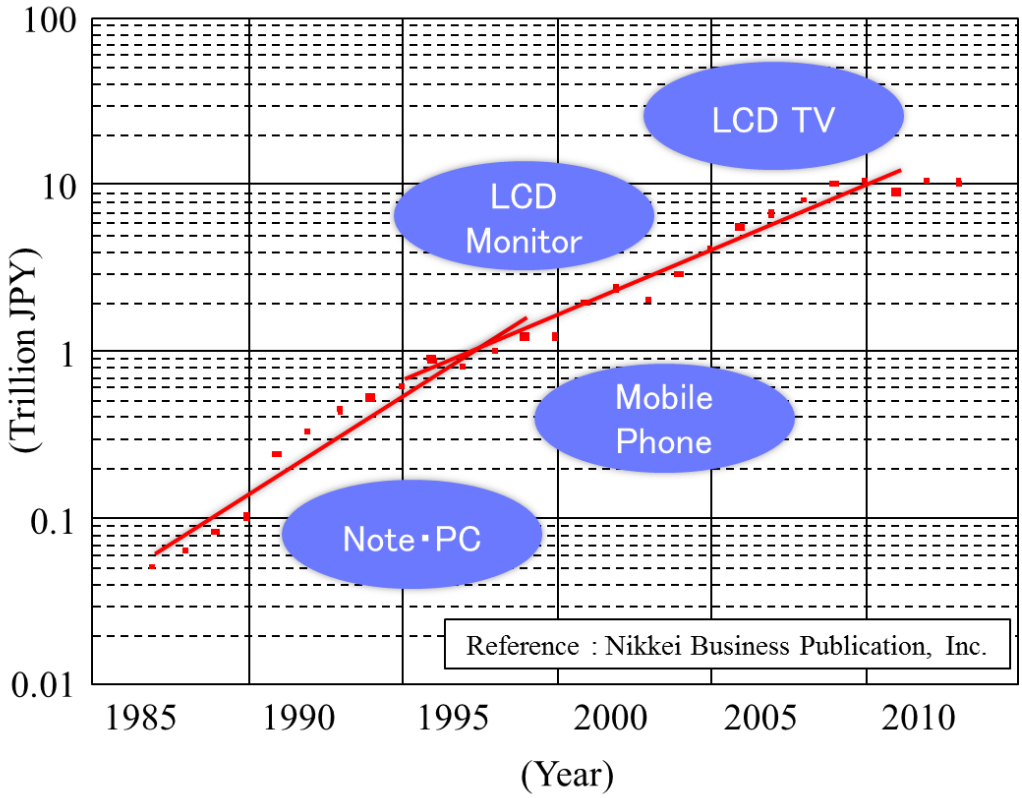


Fig. 1.1 LCD panel market[1)].

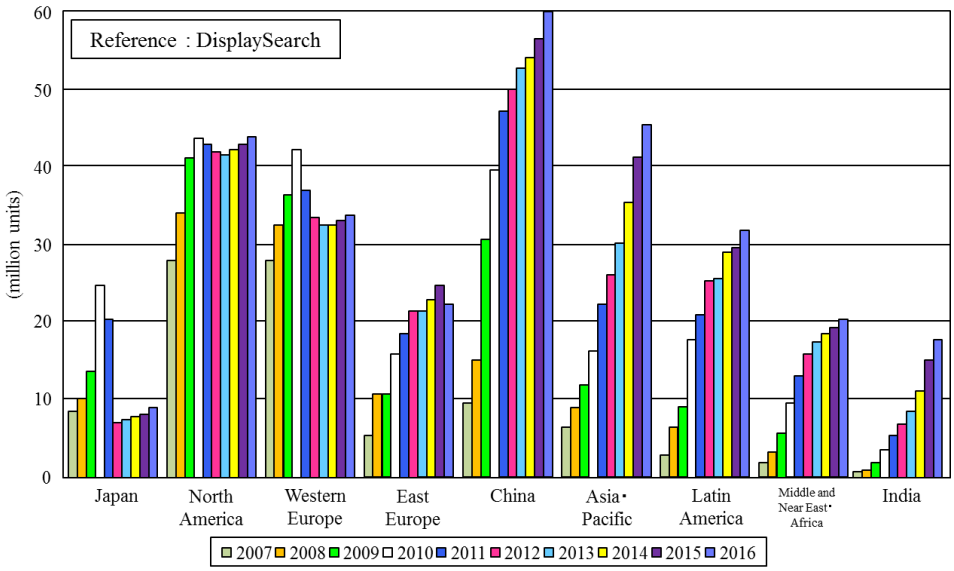


Fig. 1.2 Regional shipments of FPD (prediction)[1].

1 型当たりの単価が 1000 円近くにまでなっている。今後もこの低価格化が邁進すると考えられる。

他方で低成長傾向にある先進国に対しては、付加価値を持った液晶ディスプレイの開発が中心で、量から質を求めた市場へと変貌してきている。特にディスプレイの高精細化の進化はめまぐるしいものがある。Table 1.1 は液晶パネルの各画面サイズに対する解像度の移り変わりを示している [1]。この表が示す通り、ディスプレイの高精細化が進んでおり、特にスマートフォンやタブレットなどの小、中型ディスプレイにおいては 400 PPI（Pixel/Inch）を超え、ピクセルが見えないほどの超高解像度へ技術進歩が進んでいる。

このように、液晶ディスプレイの技術トレンドとしては低価格化と高精細化が挙げられ、今後さらなる発展を追及されていくと考えられる。次節ではこの技術トレンドに対して、その発展を妨げる二つの問題点を述べ、それに対する解決方策、課題を詳述する。

1.2 高騰する ITO に替わる SnO_2 の低抵抗化

1.2.1 透明電極

液晶ディスプレイの表示電極として透明電極と呼ばれる機能材料が用いられている。透明電極の特性としては、名のごとく可視光領域で透明であること（可視光領域 380 ~ 780 nm で透過率が約 80 %以上）、低抵抗であること（比抵抗が約 1.0×10^{-4} Ω・m）、加工性が良いことが要求される。このように透明で導電性があるという特性を生かし、透明電極は

Table 1.1 LCD panel high definition advances[1].

View	Application	<50PPI	50PPI	100PPI	150PPI	200PPI	250PPI	300PPI	>400PPI
30-40cm	Smart Phone				3.5″ 480×320 (165PPI)		3.5″ 800×480 (267PPI)	4″ 1136×640 (326PPI)	4.5″ 1920×1080 (490PPI)
50cm	Tablet PC			7″ 800×480 (133PPI)	7″ 1024×600 (170PPI)	7″ 1280×800 (216PPI)		7″ 1920×1200 (323PPI)	
50cm	Tablet PC			9.7″ 1024×768 (132PPI)			9.7″ 2048×1536 (264PPI)	9.7″ 2560×1920 (330PPI)	
50cm	Tablet PC			10.1″ 1024×600 (118PPI)	10.1″ 1280×800 (149PPI) 1366×768 (155PPI)	10.1″ 1920×1200 (224PPI) 10.6″ FHD (208PPI)		10.1″ 2560×1600 (298PPI)	
50cm	Mini-Note PC			10.1″ 1024×600 (118PPI)	10.1″ 1366×768 (155PPI)				
60cm	Notebook PC/Ultra Book			14.0″ 1366×768 (112PPI) 15.6″ 1366×768 (100PPI)	14.0″ 1600×900 (131PPI) 15.6″ 1920×1080 (141PPI)	13.3″ 2560×1600 (227PPI) 15.6″ 2880×1800 (221PPI)			
80cm	LCD Monitor		18.5″ 1366×768 (85PPI)	21.5″ 1920×1080 (102PPI)	21.5″ 2880×1620 (153PPI)	20.4″ 3840×2160 (216PPI)			
170cm	LCD TV	60″ 1920×1080 (37PPI)	60″ /50″ 3840×2160 (73/88PPI)	40″ 3840×2160 (110PPI)	32″ 3840×2160 (137PPI)				

Reference : Nikkei Business Publication, Inc.

Fig. 1.3 が示すような、ディスプレイの前面板に設置される表示電極として主に用いられている。代表的な透明電極、及び電気伝導性酸化物薄膜としては、In_2O_3[2,3]、SnO_2[4,5]、ZnO[6,7]、CdO[8,9]、$CdIn_2O_4$[10]、Cd_2SnO_4[11,12]、In_2O_3-ZnO[13]系等が報告されている。これらの透明電極はワイドギャップ半導体であり、3 eV 以上のエネルギーバンドギャップを持つため、電子のバンド間遷移による光吸収は 350 nm ~ 400 nm 以上のエネルギーである紫外線領域で生じ、可視光領域では生じ得ない。従ってこれらは可視光領域で透明となる。また、上に挙げた酸化物半導体は、欠陥のない理想的な結晶構造であれば電気伝導性を示さないが、化学量論組成から少し還元気味にずれる構造を持つことにより、酸素空孔などの真性欠陥がドナー準位をバンドギャップ中に形成するため、伝導電子密度（キャリア濃度）が増大する。これにより酸化物半導体は金属のように電気伝導性を有することができるのである。

1.2.2　In の枯渇危機問題と ITO 透明電極の代替材料

Fig. 1.4 に透明電極における技術開発の歴史を示す [14]。透明電極の歴史は 1950 年代の SnO_2 に始まり、その技術開発は主に電極の低抵抗化に注力を注ぎ込まれてきた。このよう

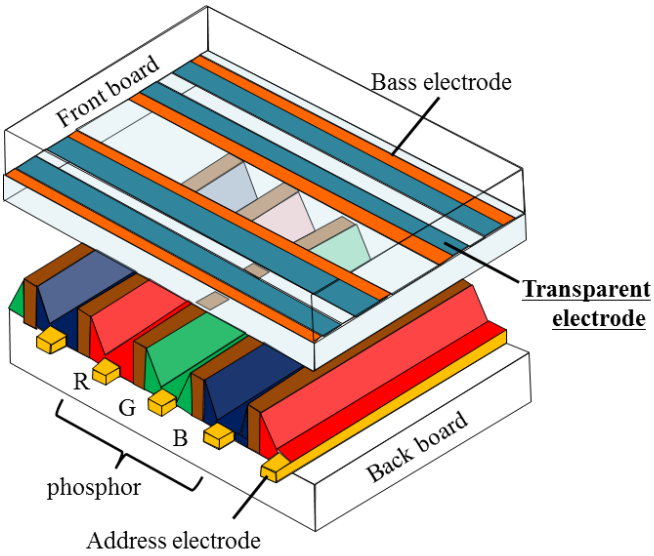


Fig. 1.3 Structure of FPD (Plasma display panel) with transparent electrode.

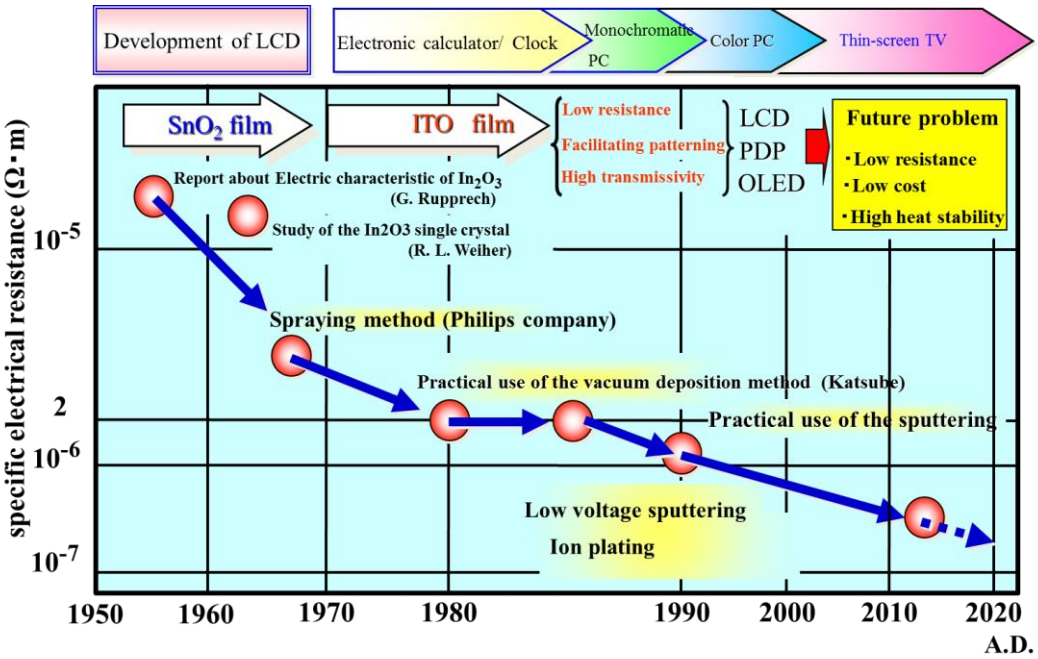


Fig. 1.4 Development history and challenges of the transparent electrode[14].

な歴史の中で、数多くの透明電極材料が開発・研究されてきたにもかかわらず、Fig. 1.4 が示している通り、開発対象の中心は ITO（Indium Tin Oxide）であった。これは上記の透明電極の中でも、ITO が他の材料と比較して高透過率性（80 %以上）と高電気伝導性（10^{-6} Ω・m オーダ）の双方で優れており、またウェットエッチングによって透明電極の微細パターン

の形成が容易であるためである。その優れた透明電極特性で、長年の間、透明電極の中心的な材料として存在し続けた ITO は、液晶ディスプレイを始め、ほとんどのフラットパネルディスプレイの透明電極として今なお用いられている。

しかし、この ITO は近年になり致命的な問題を抱えている。それは製造コストの高騰である。ITO の原材料である In はレアメタルで、枯渇の危機に瀕しているにも関わらず Fig. 1.5[15] のように In の需要が年々増加しているため、Fig. 1.6 のように In の価格の高騰が起こっている [16]。そして、それに伴い ITO 透明電極の製造コストも増加してきている。これは液晶ディスプレイの低価格化というトレンドに対して逆行する問題点であるため、現在では In のリサイクル手法の研究・実用化も多くなされ[17]、In の価格は一時のピークに比べ低くなってきているものの、未だに予断を許さない状況が続いている。そこで、ITO に代わる透明電極材料の開発が急務とされており、その候補として SnO_2 系と ZnO 系が挙げられ、現在多くの研究がなされている。ITO の代替材料に求められる条件としては、比抵抗がある程度低い（5 ~ 200 Ω/□）、可視光領域で透過性を持つ（80 %以上）、加工が容易、資源的に

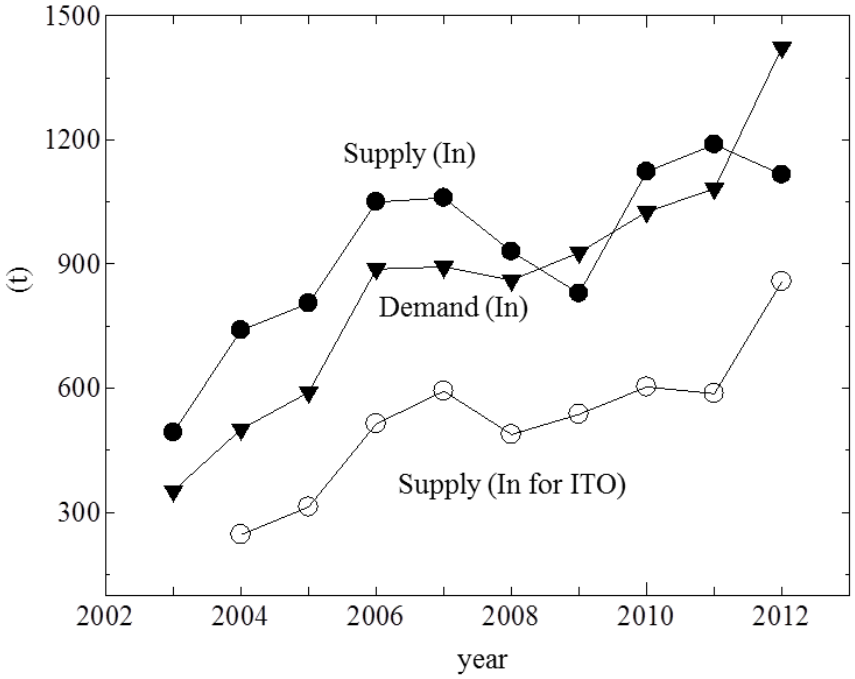


Fig. 1.5 Indium demand in the world[15].

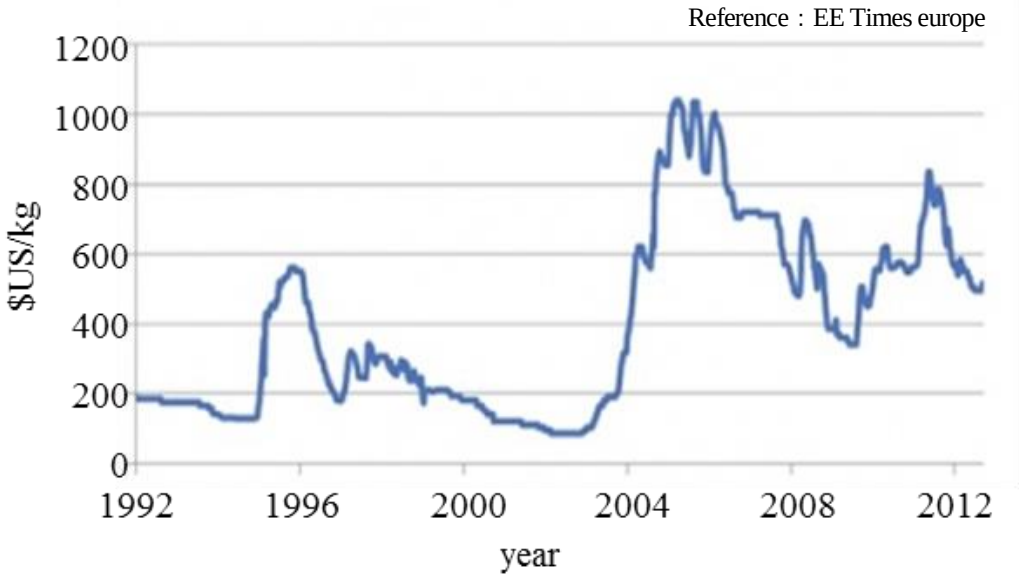


Fig. 1.6 Transition of indium price[16].

豊富で安価、無毒で環境汚染の問題がないこと等が挙げられ、SnO_2 系、ZnO 系はそれらの条件をおおよそ満たしていると考えられる。

ZnO 系は電気特性が ITO にやや劣るものの、Al（アルミニウム）を添加したものでは 10^{-6} Ω·m オーダの低比抵抗が得られている [18]。また還元雰囲気での耐性に優れている、原料が安価で低コストで化が可能である等の利点があり、ITO の代替材料として有望であるため、数多くの研究がなされている。しかしその一方で、耐熱性に乏しく（耐熱温度約 573 K）、高温の熱負荷がかかる製造工程には不向きであるという難点がある。また湿気に弱いため、FPD やタッチパネルなどの 100 nm オーダの膜厚では空気中の水分と反応し、構造が崩れ、透明電極としての性能が劣化してしまう難点もある。その他にも薬品性、誘電体との反応耐性等で問題がある。

これに対して SnO_2 系は熱的に ITO、ZnO 系と比べて安定（耐熱温度約 773 K）で、化学的にも非常に安定である。また天然資材として Sn も豊富に存在するため、そのような点では透明電極として ITO の代替材料としてある程度ふさわしいと思われる。

1.2.3　SnO_2 系透明電極の課題である低抵抗化

ITO の代替材料として期待されている SnO_2 系透明電極ではあるが、そのために乗り越え

なければならない課題がある。ここで SnO_2 の物性と課題をまとめ、Table 1.2 に示す[19]。SnO_2 系透明電極の課題としては、その化学安定性ゆえの難エッチング材料であること、比抵抗が ITO、ZnO 系に比べると高いこと、この二点が挙げられる。前者のパターンニングプロセスに関しては、フォトリソグラフィーエッチングに代わって YAG レーザによる直接加工する方法が臼井らによって提案され[20]、ディスプレイへの適用が期待されている。しかしながら、後者の SnO_2 系の比抵抗に関しては近年研究が進められているものの、ITO のそれに比べるとまだ一桁以上高く、ディスプレイ用透明電極の要求値に辿り着いていないため、現状では適用膜厚が厚い太陽電池や、ガスセンサ等の用途に限られている。従って SnO_2 系透明電極が ITO の代替材料となるためには低抵抗化が重要課題となっている。

1.2.4 SnO_2 系透明電極の低抵抗化に対する現状技術

SnO_2 のみならず、すべての電気伝導性を有する材料には、キャリアと、高速なキャリア移動度が同時に物質中に存在しなければならない。キャリア
とは導体、半導体中における電荷の移動を担う伝導電子と正孔（ホール）を指し、キャリア移動度とは固体中でのキャリアの移動のしやすさの度合いを指す。ここで電気伝導の特性を示す比抵抗ρの定義式を示す。

Table 1.2 Characteristics of the main transparent electrodes and challenges of SnO_2[19].

Transparent electrode film / characteristic	ITO	SnO_2	ZnO
Low resistance	◎(~ 10^{-6} Ωm)	Problem 1;Low resistance ×(10^{-3}～10^{-4} Ω·m)	△
High visible light permeability	◎	◎	◎
Durability(heat resistance, Medicinal solution tolerance, etc.)	○	◎	×
Patterning easiness	◎	(Problem 2; New processing method) ×	△ (weak in acid and alkali)
Deposition easiness	◎	△(Problem 3; High density)	◎
Deposition method	Vacuum deposition (high cost)	CVD（Many defects） Vacuum deposition （Many problems）	Vacuum deposition (high cost)
Resources(Clarke number) [Reference ・Au; 0.0000001% ・Ag; 0.00001%]	In ; 0.00001%	Sn ; 0.004%	Zn ; 0.004%
Material price	×	◎	◎

(Reference;Takagi: The Present and Challenges of Transparent Conductive Film , The Vacuum Society of Japan, SP The 97th regular meeting for the study, 2006.2)

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \tag{1.1}$$

式中 n はキャリア濃度（m^{-3}）、e は電子の電気量（C）、μはキャリアの移動度（m^2/V・s）である。上記で記したように、この式から電気伝導性を示す半導体には、キャリアと移動度が必要となり、またその比抵抗を下げるためにはキャリア濃度、移動度を大きくする必要がある。

キャリア濃度に関しては、SnO_2 は半導体の中でも間接型遷移半導体と呼ばれるものであり、完全結晶では価電子帯にある電子が伝導体へ遷移できず、伝導性を示すためのキャリアは存在しない。しかし伝導体のすぐ下（約 30 meV）に欠陥準位を作ることによって、伝導体に遷移できる電子を生成させ、電気伝導性を有することが出来る。そして、この欠陥準位はイオンの欠損やドープ材イオンの混入といった欠陥によって生成される。SnO_2 において、このように欠陥準位もたらすものとして、酸素空孔、そしてドープ材としては、Sb（アンチモン）[21-25]、F（フッ素）[26-30]、Ta（タンタル）[31]、そして Nb（ニオブ）[32]等が挙げられる。

続いて、キャリアの移動度に関しては、キャリアの移動路を形成する軌道の空間的な広がりの程度と関係している。キャリア移動度μは次の式(1.2)のように示される。

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \tag{1.2}$$

ここで、m^*はキャリアの有効質量（kg）、τは緩和時間（1 回の散乱から次の散乱までの時間：s）である。この式より移動度を決定するのは、有効質量 m^*と緩和時間τであることが分かる。その電子の有効質量 m^*は式(1.3)のように表され、物質の電子構造と密接に関係していることを意味している。

$$\frac{1}{m^*} = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \tag{1.3}$$

ここで h はプランク定数（6.6262×10^{-34} J・s）、k は波数（m^{-1}）、E はエネルギー（J）である。ここで右辺は、波数 k に対するエネルギー曲線の曲率を表しており、この式から曲率が大きくなれば電子の有効質量が小さくなり、移動度が高くなることが考えられる。そしてこのエネルギーの曲率は軌道の重なりに応じて大きくなるので[33]、Fig. 1.7 のように結晶性良く Sn が整然と並ぶことにより、伝導体を構成する Sn 5s 軌道の重なりが大きくなり、その結果移動度が向上すると考えられる。

このように SnO_2 の低抵抗化のためには、酸素空孔・ドープ材の導入、そして結晶性向上が効果的だと考えられる。そういった中で現状 SnO_2 膜は様々な成膜環境で作製され、低抵抗化施策が検討されている。例えば SnO_2 に Sb をドープしたものでは[34]、基板を 673 k に加熱し、真空容器中に Ar/O_2=90/10 の混合ガスを約 1.33×10^{-1} Pa（1×10^{-3} Torr）導入し、成膜速度約 1.67 nm/s でマグネトロンスパッタリング法によって成膜することで、2.0×10^{-5} Ω・m の SnO_2 膜を得られると報告されている。また同様のマグネトロンスパッタリング法においても Ta をドープしたものでは、真空容器中に Ar ガスを 0.5 Pa 導入し、基板温度を 973 K と高温にすることで 1.7×10^{-5} Ω・m という低抵抗な SnO_2 膜を得ることが達成されている[35]。

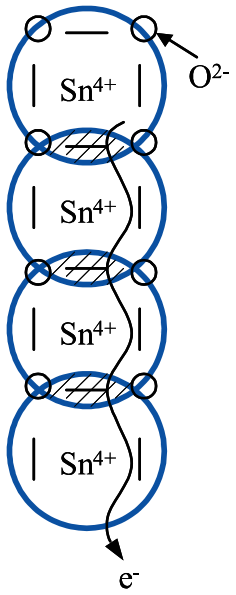


Fig. 1.7 Effect on the career paths of the crystallinity.

また、ITO 膜のプロセスとしては最も初期の段階から実用化されてきた電子線（EB：Electron Beam）蒸着法を用いて成膜した SnO_2 膜に関しては、基板温度 823 K、2.7×10^{-2} Pa の酸素分圧下で成膜することにより 7.5×10^{-6} Ω・m の比抵抗が得られたと報告されている。

また、SnO_2 は揮発性の液体原料が容易に得られることから[33]、スプレー法や CVD（Chemical Vapor Deposition）法で作られることが多い。スプレー法では原料に $SnCl_4$ や $SbCl_3$ 等が用いられている。一例としては、Sb をドープした SnO_2 膜では、$SnCl_4\cdot5H_2O$ と $SbCl_3$ を HCl、H_2O 及び C_2H_6O に混合し、溶液とし、0.8 kg/cm$_2$ の窒素ガスをキャリアガスとし、873 K の基板に噴霧することで、8.6×10^{-6} Ω・m の比抵抗を有する SnO_2 膜が得られると報告されている[36]。一方、CVD 法はスプレー法に比べて量産性に優れており、太陽電池等の透明電極の製造に工業用に用いられている[33]。その CVD 法を用いて Sb をドープした SnO_2 膜を作製した実例としては、873 K に加熱した高温基板上に$(CH_3)_2SnCl_2$ と Sb を原料とした CVD 蒸気を吹き付けることによって、8.0×10^{-6} Ω・m の比抵抗を持つ膜が得られている[37]。

このように、SnO_2 は様々な成膜方法、またキャリア濃度、移動度の観点から低抵抗化施

策が行われている。このような現状の低抵抗化施策においては、ドープ材による差異はあるものの、基本的に膜の特性を挙げるために基板温度またはアニール温度を高くすることが一般的である。ここで基板温度と比抵抗の関係を過去の文献を下にまとめ、Fig. 1.8 に示す[34-41]。この図が示す通り、基板温度が高くなれば比抵抗が向上することが認められる。これは準安定状態の結晶性の乏しい膜質から基板温度を高くすることで結晶性が向上するためである。しかしながら、基板を加熱することによって、適用できる基板が限られてしまうため、このように高温に基板を加熱し成膜することは生産上好ましくはない。特に近年着目されているフレキシブルなディスプレイへの対応を考慮すると、プラスチック基板の難化温度である 573 K 以下の成膜が強いられる。そういった中で液晶ディスプレイの透明電極に求められる比抵抗である $1.5\times10^{-6}\sim6.0\times10^{-5}$ Ω･m を満たす SnO_2 系透明電極はない。その理由としては、この温度領域において、比抵抗の支配因子であるキャリア濃度と移動度の観点で SnO_2 膜の構造や特性を詳細に議論されていないからである。そこで本研究では、573 K 以下の温度領域で形成される SnO_2 膜の低抵抗化にとって問題となる準安定状態の SnO_2 膜の性状や形成メカニズムに着目した。次節では液晶ディスプレイのもう一つの課題について詳述する。

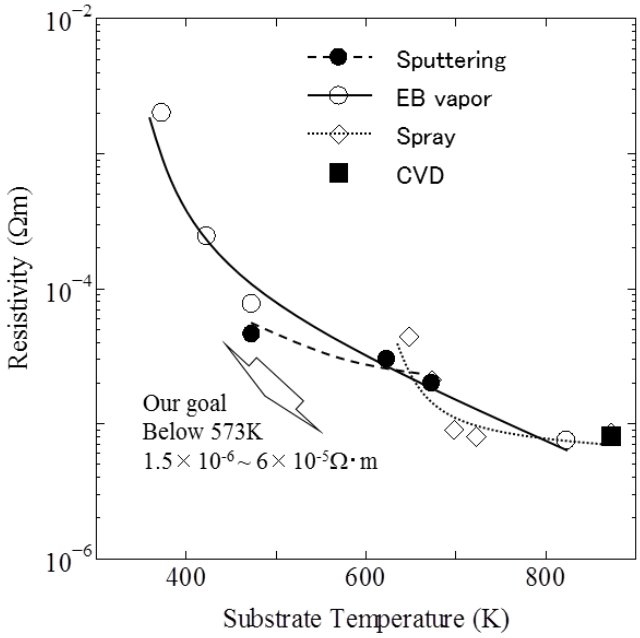


Fig 1.8 SnO_2 film resistivity in conventional study[34-41].

1.3　狭ピッチ接合可能な低温固相接合の実現

1.3.1　駆動用 IC の実装のための接続技術

近年高精細化がめまぐるしい小、中型液晶ディスプレイにおける駆動用 IC の実装方法としては、Fig. 1.9、Fig. 1.10 が示す COG（Chip on Glass）実装が主流である。COG 実装は液晶ディスプレイパネルのガラス基板に、パッケージ化されていない IC チップを実装する方法である。液晶側からの取り出し電極（ITO、アルミ配線、銅配線等）と IC チップの接続電極を対向させ、位置合わせを行った後、電気的に接続することで COG 実装は成立する。その接続は現状 ACF（Anisotropic Conductive Film）と呼ばれる異方性導電膜を、対向した電極の間にはさみ接着、接続する。ACF は厚さ 15 ~ 70 μm の絶縁フィルムの内部にニッ

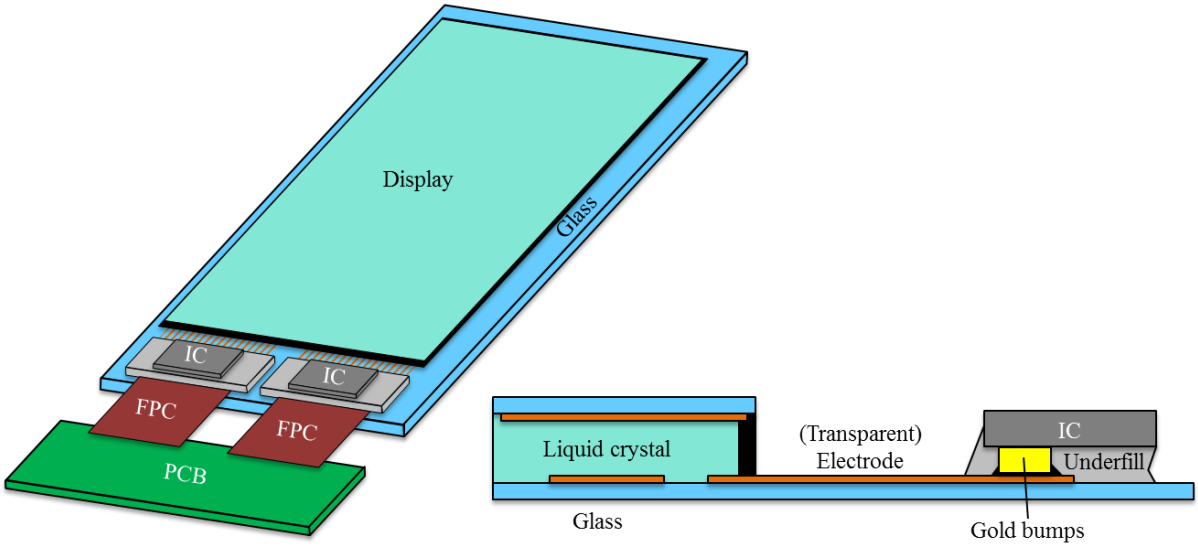


Fig. 1.9 Structure of FPD (Chip on Glass).

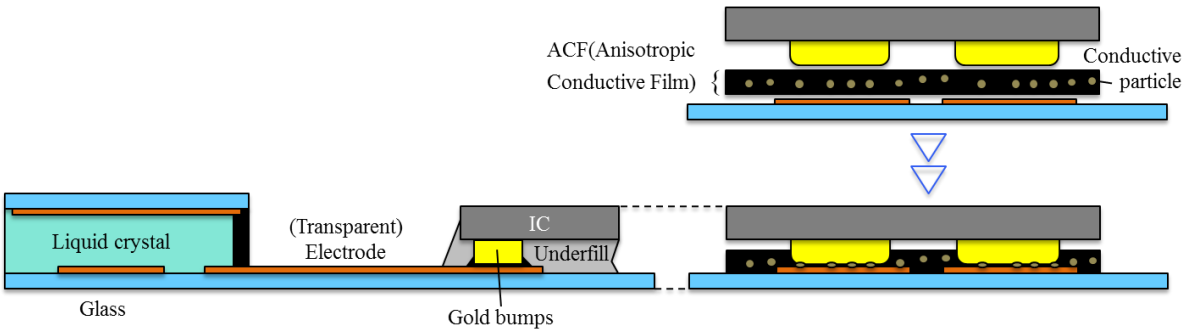


Fig. 1.10 Electrode connection using ACF.

ケルや金などの金属をコーティングした直径 3 ~ 10 μm の導電性微粒子を分散させたもので、これを電極で挟み、加熱加圧することで導電粒子が液晶パネルと IC チップの電極間を導通させることができる（Fig. 1.10）。

1.3.2　ACF 接続に代わる固相接合の可能性

ACF を用いた接合は、これまで液晶ディスプレイの COG 実装を支えて来た接続方式であるが、近年になり、ある問題が懸念されはじめている。

近年、高精細化のトレンドに伴い、駆動用 IC の接続数は年々増加してきており、接合のピッチ間隔が狭くなってきている。このようなトレンドに対して ACF を用いた接続は ACF 内の導電粒子の数を減らし対応してきたのであるが、このような場合、Fig. 1.11 (a) のように未接合部が発生する可能性が懸念される。また狭ピッチ化により Fig. 1.11 (b) のような接合間の電気的なショート現象が起こる可能性も非常に高い。

そこで ACF に替わる新しい接続方式が求められており、その一つとして、狭ピッチ化に対応できる固相接合が挙げられる。固相接合であれば上記のような接続の限界をさらに引き延ばせると考えられる。

1.3.3　低温固相接合に対する現状技術

電子デバイスにおける一般的な接合技術としては、はんだ接合が第一に挙げられるが、狭ピッチの接合においては液相を有するはんだ接合などの接合法は不適である。これに対して固相接合は接合時、液相が発生しないため、狭ピッチの対応ができるのである。しかしながら固相接合においては、接合面の密着性、濡れ性、等の接合過程を支配する重要因子が、表面や界面の性状によって強い影響を受けるため [42-44]、高温高加熱の接合条件が必要とされてきた。これに対して、近年では高温高加圧を必要としない固相接合も現れ、注

(a) poor contact　　(b) current leakage

Fig. 1.11 ACF bad connection in the narrow pitch connection.

目されている。ここで Table 1.3 に固相接合の従来技術の一部を示す。この中で、Thermo Compression Bonding は、金属同士を高温、高加圧下で付き合わせて接合する手法で、固相接合ではごく一般的な手法である。しかしながら、拡散を誘起させるために接合温度が 573 ~ 673 K、加圧力が 40×10^6 Pa[45,46]と、精密な電子デバイスにとっては非常に厳しい接合条件が強いられる。そこで、近年注目されている接合技術が Surface Activate Bonding が代表する、表面活性化技術を利用した接合である。この接合では、接合体表面に存在し接合阻害因子となる金属表面酸化膜を何らかの方法（ビーム、有機酸、等）で破壊、除去することによって金属の新生面を露出させ、その新生面同士を突き合わせ、接着させることにより接合を達成させる手法である。この技術を用いることで、超高真空中であれば Cu と Cu の直接接合が室温でも実現可能となる [48]。しかしながら、これらの接合技術は生産性の観点では、酸化被膜除去プロセス、（超）高真空接合プロセス等のプロセスが追加され、そ

Table 1.3 Low energy bonding list

Bonding Technique	Characteristic	Ref.
Thermo Compression Bonding	High productivity	(45)-(47)
Surface Activate Bonding by Ar or N_2 Beam	R.T. and non-pressure bonding	(48)-(54)
Surface Activate Bonding by Organic acid	Low temperature, low load and low vacuum bonding	(55)-(59)
Hybrid Bonding with BCB	Allowance for liquid phase process	(56),(60),(61)
Halogenations Treatments Bonding	Low temperature bonding	(42)
Direct Bond Interconnect (DBI™)	Low cost, scalability and heterogeneous integration.	(62)
Transit Liquid Phase Bonding	Relatively low temperature bonding	(63),(64)
Eutectic bonding	High productivity	(65)
VUV bonding	Processing at R. T.	(56)
Elastic Bonding	Relatively low temperature bonding	(66)
Water molecules Bonding	Oxides bonding possible	(67),(68)
Ultrasonic Bonding	Low temperature and short time	(69)

れにより接合プロセスの複雑化や、ハンドリングの難化が懸念される。理想的には接合材に表面処理を施さず、ただ付き合せるだけで接合が達成するシンプルな接合が望ましい。本研究では、そのようなシンプルな接合プロセスで低温固相接合（目標：ACF 接続温度である約 573 K 以下）を実現するために、低融点の Sn を用いた固相接合に着目した。しかしながら、Sn は非常に酸化しやすい金属であるため、大気に晒すと瞬時に表面が酸化錫に覆われてしまい、さらにそのようにして形成される酸化皮膜は化学量論組成であると仮定すると SnO_2（融点 2173 K）、または SnO（融点 1353 K）と、非常に安定な酸化物であるため、低温での分解、破壊は難しいと考えられる。このように接合阻害因子として酸化錫が表面に存在する Sn の固相接合を考えた場合、その酸化錫の性状や構造が非常に重要であると考えられる。本研究では Sn 系低温固相接合の実現を目指し、接合阻害因子である表面酸化皮膜の形成メカニズム及び特性を明らかにすることに第二の着眼点を置いた。

1.4　酸化錫の概要

前述のとおり、液晶ディスプレイの課題である「低抵抗 SnO_2 系透明電極」、「Sn 系低温固相接合」の実現に対する共通する物質として酸化錫が挙げられる。本研究ではこの酸化錫に着目し、研究を展開する。そこで本節ではまず、安定構造の化学量論組成を有する酸化錫について詳述する。

1.4.1　酸化錫の基礎物性

Fig. 1.12 に Sn と酸素の平衡状態図を示す[70]。Sn の酸化物は通常、Sn^{2+}を有する SnO（stannous tin oxide）と、Sn^{4+}を有する SnO_2（stannic tin oxide）の二種類の酸化物が安定化合物として存在する[71]。室温近傍では、酸素濃度が低いと SnO、そして酸素濃度が高いと SnO_2 が主に安定化合物として存在し得る。結晶構造に関しては、SnO は Fig. 1.13 (a)が示すように正方晶の結晶構造を持ち、Sn^{2+}イオンは単位格子の($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{3}{4}$)と(0 $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$)に位置す

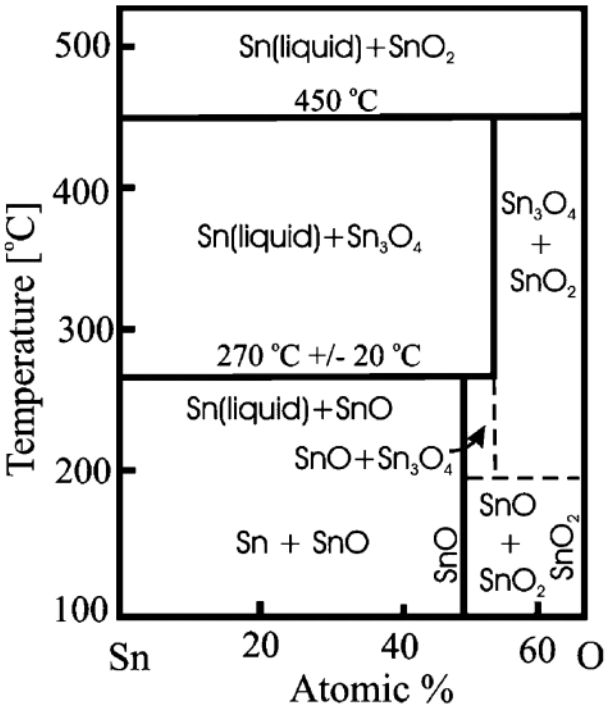
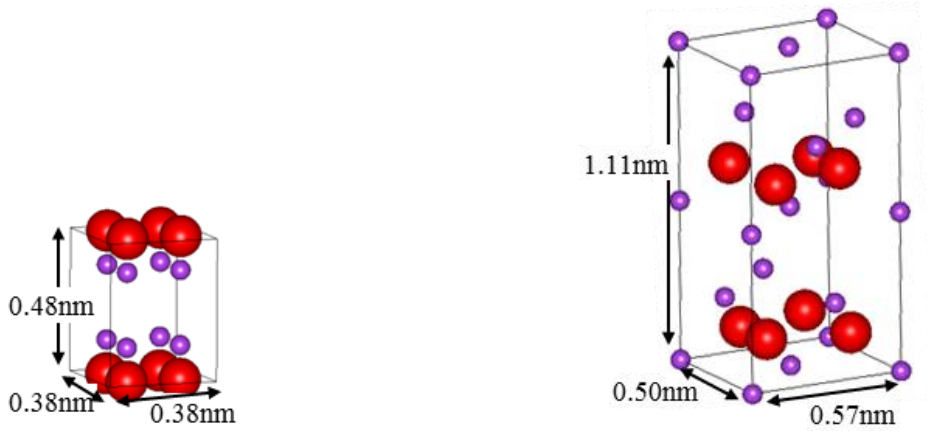


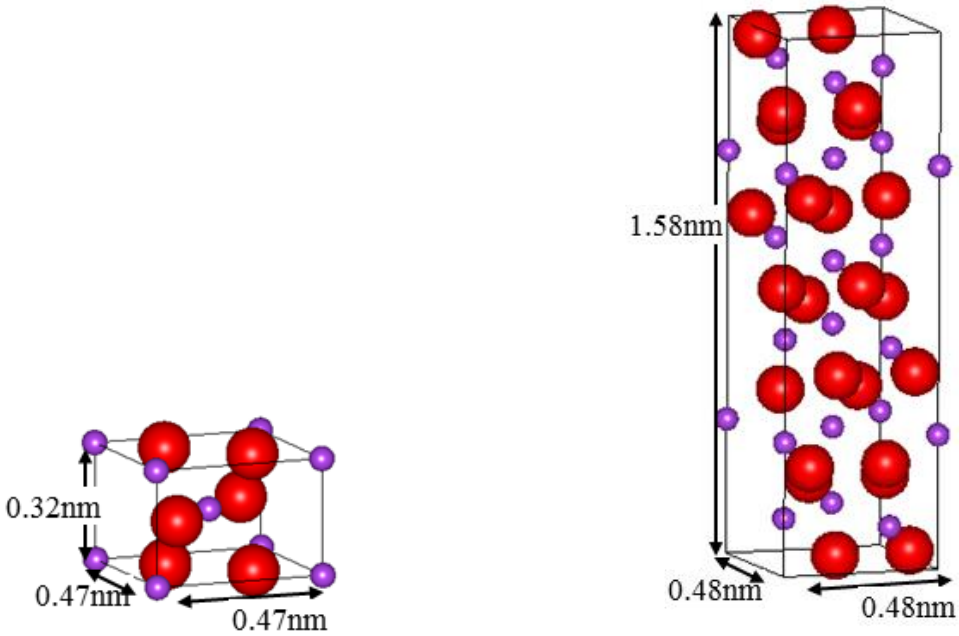
Fig. 1.12 Sn-O phase diagram[70].

る[72]。また成膜状況によってはFig. 1.13 (b)が示すような斜方晶を持ち得る場合もある研究では報告されている[73,74]。一方SnO_2はFig. 1.14 (a)が示すように、正方晶のルチル構造を持ち、Sn^{4+}イオンを中心に八面体を作るように酸素原子が配置している[75-80]。ここでFig. 1.15にSn酸化物のエリンガム図を示す[81,82]。SnO_2の298.15 Kにおける標準生成自由エネルギーは、-515.74 kJ/molとSnOの-251.82 kJ/molに比べるとかなり低く、Snの酸化物の中ではSnO_2は最もエネルギー的に安定である[83-85]。この二つの安定相SnO、SnO_2の他にも、その中間



(a) tetragonal crystal (b) orthorhombic crystal

Fig. 1.13 Unit cell of SnO.



(a) tetragonal crystal (b) orthorhombic crystal

Fig. 1.14 Unit cell of SnO_2.

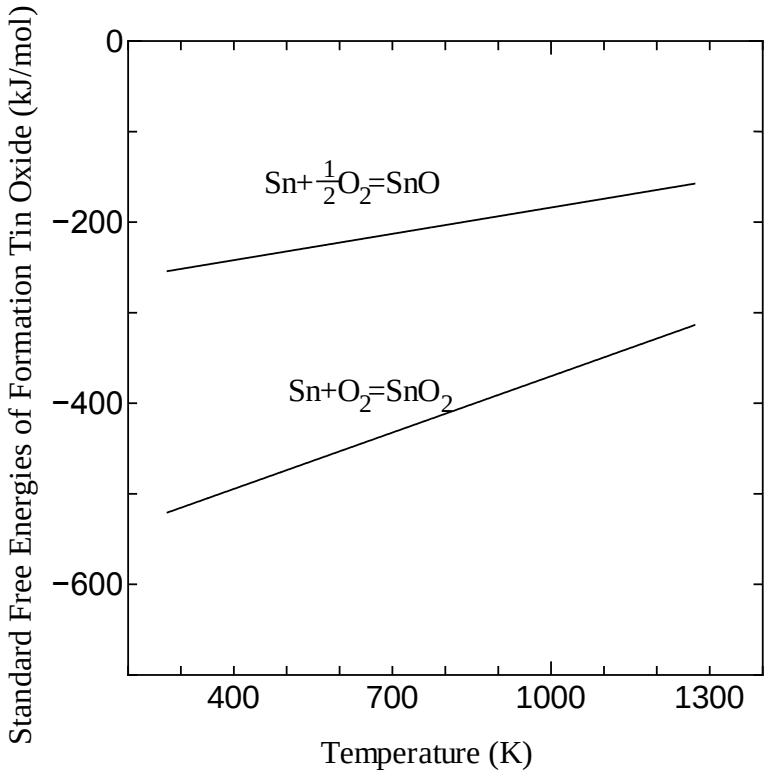


Fig. 1.15 Ellingham diagram of Tin Oxide.

相として Sn^{2+}と Sn^{4+}の混合結晶である Sn_3O_4 も存在する [86-88]。しかしながら Sn_3O_4 の構造や安定性については未だ不明確な部分もあり、平衡状態図に記述されていない場合もある [89]。

1.4.2　酸化錫の光学特性

酸化錫の中でも最も安定に存在する SnO_2 は、エネルギーバンドのワイドギャップ特性を有しており、光学的に透明である。SnO_2 の様な酸化物半導体の透過性は、Fig. 1.16 のように価電子帯と伝導帯のバンドギャップの幅、そしてキャリア濃度に依存すると知られている [33]。可視光透過窓の短波長側の閾値は物質特有のエネルギーギャップによって定められ、長波長側の閾値はキャリア濃度の関数であるプラズマ周波数によって決まる。これについて以下に説明する。

エネルギーギャップの幅が大きいと、そのエネルギーギャップより小さいエネルギーの光照射による電子のバンド間遷移が起こらず、光を吸収しない。可視域では光の波長は 380 ~ 760 nm、エネルギーに換算すると 1.6 ~ 3.3eV であり、この領域に光吸収および散乱の原因を有しなければ透明であると言える。ここで SnO_2 の軌道間の相互作用として第一近接の Sn-O と第二近接の O-O 間の相互作用までを考慮した強結合近似バンド計算の

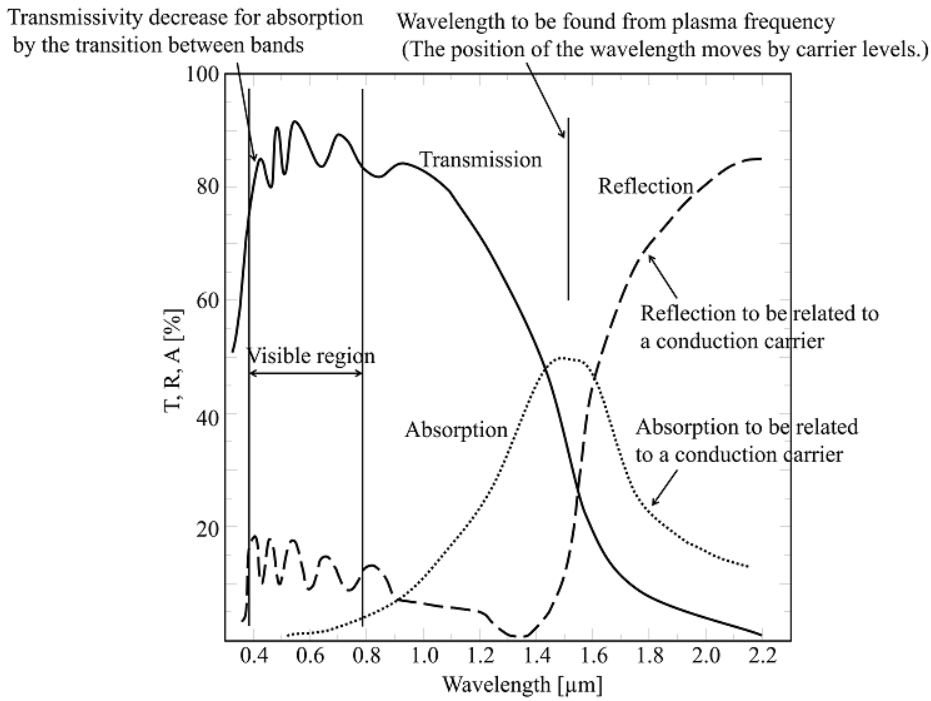


Fig. 1.16 Light transmission, reflection and absorption spectrum of transparent semiconductor[33].

結果を Fig. 1.17 に示す [90]。なお、Fig. 1.17 の横軸は SnO_2 ルチル構造のブリルアンゾーンの対称性のよい点や軸を指す。価電子帯と伝導帯とのエネルギーバンドギャップは計算方法によりばらつきが見られるが、Fig. 1.17 より、Γ点で最小の 3.8 ~ 4.0 eV である。つまり可視光から得られるエネルギー（1.6 ~ 3.3 eV）ではバンド間遷移ができないため、SnO_2 による光の吸収は起こりえないのである。

次に、長波長側の閾値について説明する。長波長側ではプラズマとみなせるキャリアによる光反射が見られる。反射される光の波長にはプラズマ周波数（プラズマ振動の周波数）で決められる閾値があり、そのエネルギーより低エネルギーの光は反射される。プラズマ周波数ω_p（s^{-1}）は次式で定義され、キャリア濃度 n（m^{-3}）の関数になっている。

$$\omega_p{}^2 = \frac{nq^2}{\varepsilon m^*} \tag{1.4}$$

ここで q はキャリアの電荷（C）、εは誘電率（F/m）、m^*（kg）は有効質量である。この式で表されるプラズマ周波数ω_p より低いエネルギーを持つ可視光はすべて反射されてしまう。Fig. 1.18 は酸化物半導体において、キャリア濃度と反射率の関係を表したものであるが [91]、この図のように，キャリア濃度がおよそ 2×10^{21} cm^{-3} 付近で反射率が瞬く間に増加していることが認められる。これは上記の式で説明されるように、キャリア濃度が増

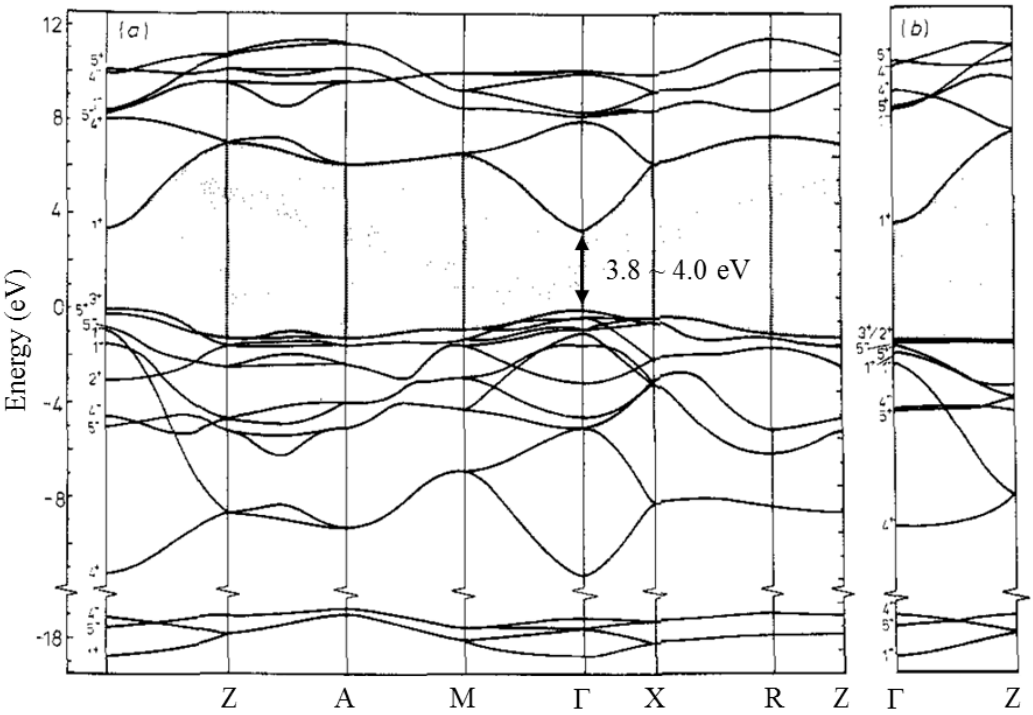


Fig. 1.17 Band structure of SnO_2[90].

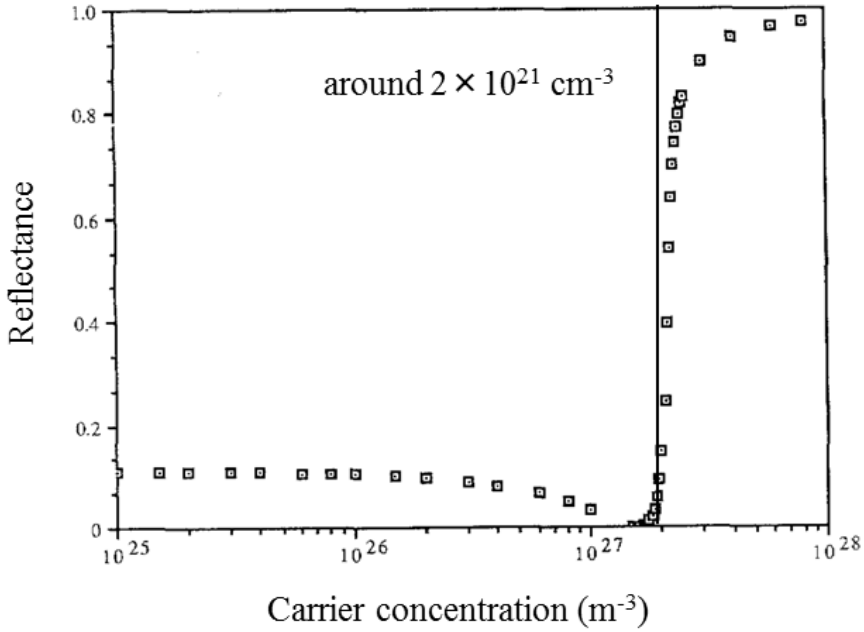


Fig. 1.18 Reflection caused by increasing of carrier[91].

加することによってプラズマ周波数が増加し、可視光が反射してしまうからである。しかしながら SnO_2 の平均キャリア濃度の大きさ（10^{20} cm^{-3} オーダ）から判断すると、SnO_2 に

おいて、プラズマ振動による可視光の反射は支配的には起こりえないと考えられる。

このように SnO_2 は広いバンドギャップ、そして金属ほどは多くはないキャリア濃度により、可視光では吸収も反射も起こらない、すなわち透明である材料と言える。

1.4.3　酸化錫の電気特性

先に述べたように、SnO_2 は 3.8 ~ 4.0 eV のワイドギャップ半導体であるため、室温における電子の価電子帯から伝導体への遷移は起こらないため、伝導性は示さない。しかしながら、SnO_2 中に酸素欠陥やドープ材を導入することによって、Fig. 1.19 が示すような欠陥（ドナー）準位が伝導体の底から 15 ~ 150 meV 下のところに形成され [32]、さらにキャリアが多くなると伝導帯の底にフェルミ準位が入って縮退する [92]。そして伝導帯のキャリアは Fig. 1.20 のように Sn の 5s 軌道の重なった部分を介して物質中を移動することで、酸化物でありながら金属の様に導電性を示すことが出来るのである。

1.5　本研究の目的

酸化錫は熱的安定性、化学安定性に加え、上記のように優れた光学特性、電気特性を有している。しかしながら本研究で着目している液晶ディスプレイの課題である「低抵抗 SnO_2 系透明電極」、「Sn 系低温固相接合」における酸化錫は薄膜として存在するため、必ずしも上のような構造、特性を有するわけではない。そしてこのような安定状態からかけ離れた酸化錫の性状、形成メカニズムについて詳細に議論されている研究事例はまだまだ少ない。

そこで本研究では、液晶ディスプレイの課題である「低抵抗 SnO_2 系透明電極」、「Sn 系低温固相接合」の実現にとって問題となる、酸化錫の形成メカニズムとその特性を明らかにし、上記の課題に対する解決方策の実現可能性を示すことを目的とした。

1.6　本論文の構成

本論文は 6 章で構成されている。本研究のフローチャートを Fig. 1.21 に示す。本章の緒論で始まり、第 2 章では 573 K 以下の基板上で形成される SnO_2 膜の低抵抗化を目指し、汎用性・生産性の高い EB プラズマ蒸着法、マグネトロンスパッタリング法で成膜される SnO_2 の性状、構造を明らかにし、比抵抗の支配因子であるキャリア濃度、移動度に及ぼす影響を明らかにする。そして第 3 章では SnO_2 の結晶性向上のために、新たなシード基板を提

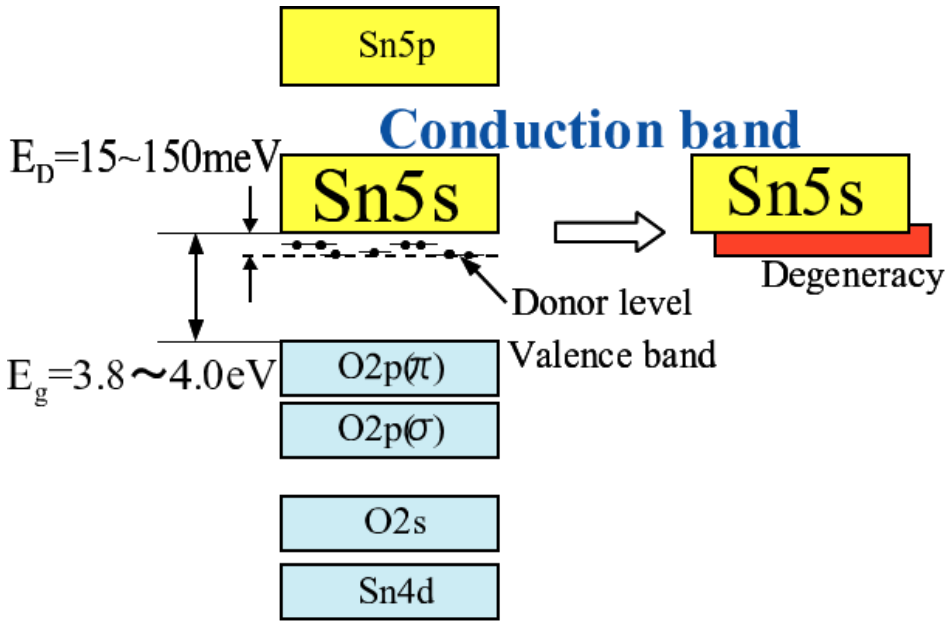


Fig. 1.19 Electron subsystem of SnO_2[32].

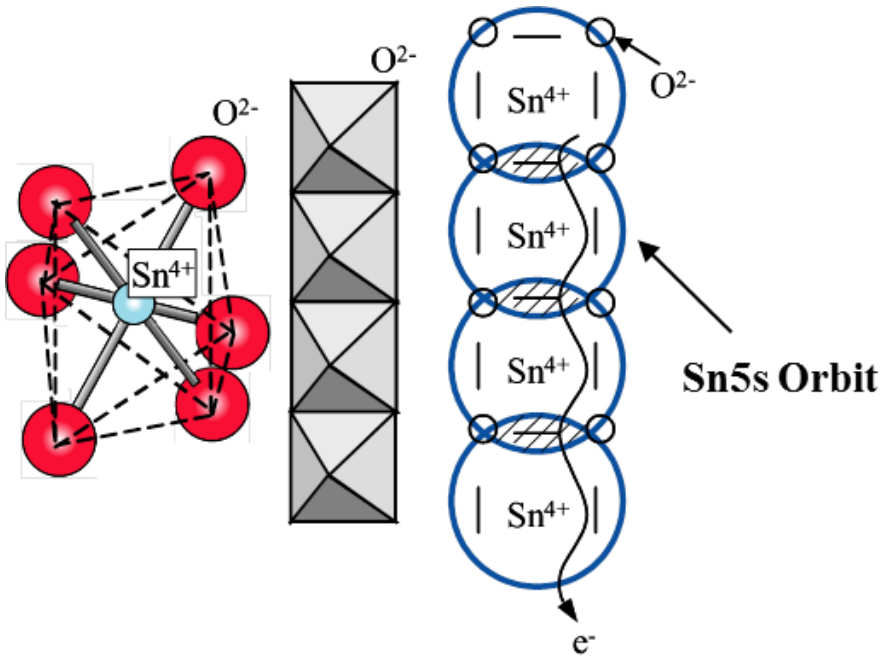


Fig. 1.20 Moving path of career of SnO_2.

案し、その効果を明らかにする。

次に、第 4 章では、Sn 系低温固相接合の実現にとって不可避な問題である、Sn の表面酸化皮膜に着目し、その形成メカニズムを明らかにする。そして第 5 章では、第 4 章で明らかにした Sn 表面の酸化皮膜を考慮した接合として Sn-Ag 系多層薄膜を用いた固相接合を提案し、その実現可能性を示す。

最後に 6 章で結論として本研究をまとめ、総括を述べる。

参考文献

1) 林哲也, ディスプレイ技術年鑑 2013 有機 EL の挑戦、新タッチ・パネルの衝撃. 日経 BP 社, 2012.

2) M. Mizuhashi, “Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films”, Thin Solid Films, vol. 70, no. 1, pp. 91–100, Jul. 1980.

3) C. A. Pan and T. P. Ma, “High-quality transparent conductive indium oxide films prepared by thermal evaporation”, Appl. Phys. Lett., vol. 37, no. 2, p. 163, 1980.

4) N. Srinivasa Murty, G. K. Bhagavat, and S. R. Jawalekar, “Physical properties of tin oxide films deposited by oxidation of $SnCl_2$”, Thin Solid Films, vol. 92, no. 4, pp. 347–354, Jun. 1982.

5) R. Banerjee and D. Das, “Properties of tin oxide films prepared by reactive electron beam evaporation”, Thin Solid Films, vol. 149, no. 3, pp. 291–301, Jun. 1987.

6) T. Minami, “Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field”, Appl. Phys. Lett., vol. 41, no. 10, p. 958, 1982.

7) 南内嗣, “ZnO 系透明導電膜”, 応用物理, vol. 61, no. 12, p. 1225, 1992.

8) K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, and C. Balasubramanian, “Structural, optical, and electrical properties of cadmium oxide films deposited by spray pyrolysis”, Phys. Status Solidi, vol. 143, no. 1, pp. 85–91, May 1994.

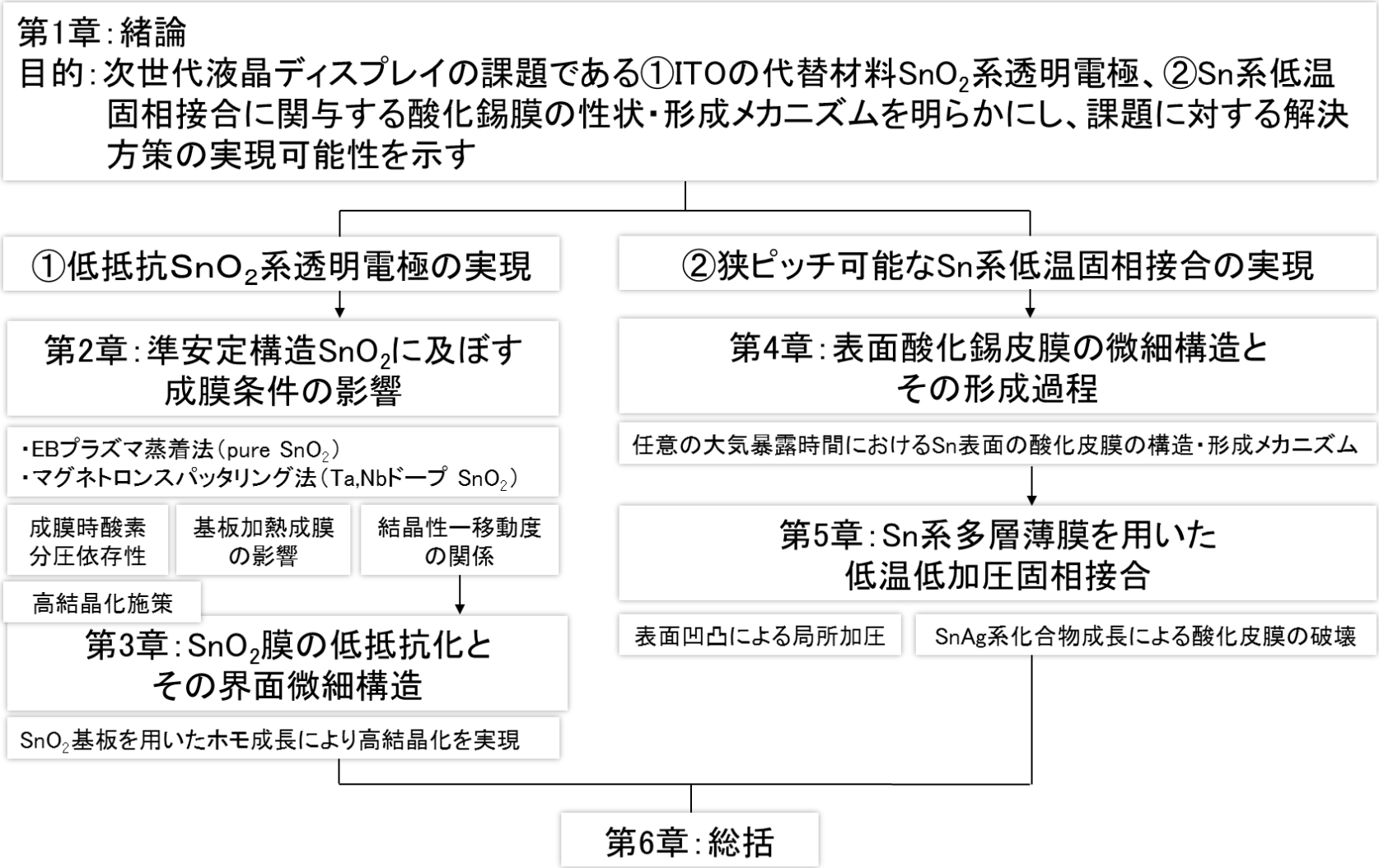


Fig. 1.21 Flow chart of this study.

9) K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, and S. K. Narayandass, “Structural characterization of cadmium oxide thin films deposited by spray pyrolysis”, J. Cryst. Growth, vol. 147, no. 3–4, pp. 355–360, Feb. 1995.

10) M. Labeau, V. Reboux, D. Dhahri, and J. C. Joubert, “New mixed oxides as thin film transparent electrodes: Spinel phase $CdIn_2O_4$”, Thin Solid Films, vol. 136, no. 2, pp. 257–262, Feb. 1986.

11) N. Miyata, K. Miyake, and S. Nao, “Physical properties of cadmium-tin oxide films deposited by d.c. reactive sputtering”, Thin Solid Films, vol. 58, no. 2, pp. 385–389, Apr. 1979.

12) N. Miyata, “Transparent Conducting Cadmium-Tin Oxide Films Deposited by RF Sputtering from a CdO-SnO_2 Target”, J. Electrochem. Soc., vol. 127, no. 4, p. 918, 1980.

13) K. Makise, K. Mitsuishi, N. Kokubo, T. Yamaguchi, B. Shinozaki, K. Yano, K. Inoue, and H. Nakamura, “Transport properties and microstructures of polycrystalline In_2O_3–ZnO thin films”, J. Appl. Phys., vol. 108, no. 2, p. 023704, 2010.

14) 高木悟, “透明電極の現状と課題”, 日本真空協会 SP 第 97 回定例研究会, 2006.

15) 石油天然ガス・金属鉱物資源機構独立行政法人, “鉱物資源マテリアルフロー2013 インジウム（In）”, 金属資源情報, no. 12, pp. 139–145, 2014.

16) K. Ghaffarzadeh, “Do commodity prices drive innovation in printed electronics?”, Europe, EE Times, 2013. [Online]. Available: http://www.electronics-eetimes.com/en/do-commodity-prices-drive-innovation-in-printed-electronics-63.html?cmp_id=7&news_id=222916005.

17) K. ENDO, M. YAMASHITA, Y. TOBA, H. NAKAJO, H. SHIBA, S. OKUMURA, Y. MIYAHARA, and K. TAKEDA, “Material Flow Analysis and Resources Problem of Indium”, J. MMIJ, vol. 123, no. 3, pp. 123–129, 2007.

18) M. Zubkins, R. Kalendarev, K. Vilnis, A. Azens, and J. Purans, “Structural, electrical and optical characteristics of Al-doped zinc oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering”, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., vol. 49, p. 012057, Dec. 2013.

19) 高木悟, “透明導電膜の現状と今後の課題”, 真空, vol. 50, no. 2, pp. 105–110, Feb. 2007.

20) R. Usui, K. Nakagawa, R. Satoh, Y. Iwata, E. Morinaga, and S. Takaki, “Research on direct laser patterning of thin films for flat panel display”, 24th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, ICALEO 2005 - Congress Proceedings, 2005, no.

24th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, ICALEO 2005 - Congress Proceedings, pp. 13–19.

21) X. Hao, J. Ma, D. Zhang, Y. Yang, X. Xu, F. Chen, and H. Ma, "Electrical and optical properties of SnO_2:Sb films prepared on polyimide substrate by r.f. bias sputtering", Appl. Surf. Sci., vol. 189, no. 1–2, pp. 157–161, Apr. 2002.

22) J. Boltz, D. Koehl, and M. Wuttig, "Low temperature sputter deposition of SnO_x:Sb films for transparent conducting oxide applications", Surf. Coatings Technol., vol. 205, no. 7, pp. 2455–2460, Dec. 2010.

23) H. Iida, T. Mishuku, A. Ito, K. Kato, M. Yamanaka, and Y. Hayashi, "Sb-Doped SnO_2 films deposited by the CMD (chemical mist deposition) method", Sol. Energy Mater., vol. 17, no. 6, pp. 407–423, Oct. 1988.

24) J. Ma, X. Hao, H. Ma, X. Xu, Y. Yang, S. Huang, D. Zhang, and C. Cheng, "RF magnetron sputtering SnO_2: Sb films deposited on organic substrates", Solid State Commun., vol. 121, no. 6–7, pp. 345–349, Feb. 2002.

25) B. VLSWANATHAN and S. CHOKKALINGAM, "SOME REFLECTIONS ON MIXED TIN AND ANTIMONY OXIDE CATALYSTS", Surf. Technol., vol. 23, pp. 231–244, 1984.

26) A. Iribarren, A. Martel, and J. L. Pena, "Chemical and phase composition of SnO_x : F films grown by DC reactive sputtering", Surf. Coatings Technol., vol. 148, pp. 103–109, 2001.

27) H. Kim and H.-H. Park, "A study on the electrical properties of fluorine doped direct-patternable SnO_2 thin films", Ceram. Int., vol. 38, pp. S609–S612, Jan. 2012.

28) M. DIGIULIO, D. MANNO, G. MICOCCI, R. RELLA, P. SICILIANO, and A. TEPORE, "Growth and characterization of tin oxide thin films prepared by reactive sputtering", Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 31, no. 2, pp. 235–242, Nov. 1993.

29) Y.-S. Choe, J.-H. Chung, D.-S. Kim, G.-H. Kim, and H. K. Baik, "Phase transformation and morphological evolution of ion-beam sputtered tin oxide films on silicon substrate", Mater. Res. Bull., vol. 34, no. 9, pp. 1473–1479, Jul. 1999.

30) V. De La Garza-Guadarrama, A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, and A. Ortiz, "Growth and characterization of SnO_x : F thin films prepared by pyrolysis of $SnCl_2$", J. Mater. Sci. Lett., vol. 20, no. 3, p. 219, Feb. 2001.

31) M. Weidner, J. Brötz, and A. Klein, “Sputter-deposited polycrystalline tantalum-doped SnO_2 layers”, Thin Solid Films, vol. 555, pp. 173–178, Mar. 2014.

32) R. G. Egdell, Science of Ceramic Interfaces II, vol. 81. Elsevier, 1995, pp. 527–569.

33) 日本学術振興会透明酸化物光電子材料第166委員会, Ed., 透明導電膜の技術. オーム社, 1999.

34) K. Suzuki and M. Mizuhashi, “Structural, electrical and optical properties of r.f.-magnetron-sputtered SnO_2:Sb film”, Thin Solid Films, vol. 97, no. 2, pp. 119–127, Nov. 1982.

35) M. Weidner, J. Brötz, and A. Klein, “Sputter-deposited polycrystalline tantalum-doped SnO_2 layers”, Thin Solid Films, vol. 555, pp. 173–178, Mar. 2014.

36) H. Kaneko, “Physical properties of antimony-doped tin oxide thick films”, J. Appl. Phys., vol. 53, no. 5, p. 3629, 1982.

37) 武藤隆二郎, 古内重正, “化学蒸着法による SnO_2 薄膜の電気的性質”, 応用物理, vol. 41, no. 2, pp. 134–142, 1972.

38) M. A. Sánchez-García, “Characteristics of SnO_2:F Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effect of Water Content in Solution and Substrate Temperature”, Mater. Sci. Appl., vol. 03, no. 10, pp. 690–696, 2012.

39) K. S. Shamala, L. C. S. Murthy, and K. Narasimha Rao, “Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods”, Bull. Mater. Sci., vol. 27, no. 3, pp. 295–301, Jun. 2004.

40) H. W. Lehmann and R. Widmer, “Preparation and properties of reactively co-sputtered transparent conducting films”, Thin Solid Films, vol. 27, no. 2, pp. 359–368, Jun. 1975.

41) Y. Muto, S. Nakatomi, N. Oka, Y. Iwabuchi, H. Kotsubo, and Y. Shigesato, “High-rate deposition of Ta-doped SnO_2 films by reactive magnetron sputtering using a Sn–Ta metal-sintered target”, Thin Solid Films, vol. 520, no. 10, pp. 3746–3750, Mar. 2012.

42) 小山真司, 池内建二, 高橋誠, “錫の固相拡散接合界面の酸化皮膜に対するハロゲン化処理の効果”, 日本金属学会誌, vol. 70, no. 5, pp. 402–411, 2006.

43) R. F. Tylecote, The solid phase welding of metals. Edward Arnold, 1968, p. 203.

44) 橋本達哉, 岡本郁男, 固相溶接・ろう付け. 産報出版, 1979, pp. 96–97.

45) A. Fan, A. Rahman, and R. Reif, “Copper Wafer Bonding”, Electrochem. Solid-State Lett., vol. 2, no. 10, pp. 534–536, 1999.

46) B. Swinnen, W. Ruythooren, P. De Moor, L. Bogaerts, L. Carbonell, K. De Munck, B. Eyckens, S. Stoukatch, D. S. Tezcan, Z. T, J. Vaes, J. Van Aelst, and E. Beyne, “3D integration by Cu-Cu thermo-compression bonding of extremely thinned bulk-Si die containing 10 µm pitch through-Si vias”, Electron Devices Meet. 2006. IEDM ’06. Int., no. Ic 1, pp. 1–4, 2006.

47) J. Fan and C. S. Tan, “Low Temperature Wafer-Level Metal Thermo-Compression Bonding Technology for 3D Integration”, Metallurgy, Advances in Materials and Processes, pp. 71–94, 2012.

48) T. H. Kim, M. M. R. Howlader, T. Itoh, and T. Suga, “Room temperature Cu–Cu direct bonding using surface activated bonding method”, J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 21, no. 2, pp. 449–453, 2003.

49) C.-T. Ko and K.-N. Chen, “Low temperature bonding technology for 3D integration”, Microelectron. Reliab., vol. 52, no. 2, pp. 302–311, Feb. 2012.

50) A. Shigetou, T. Itoh, K. Sawada, and T. Suga, “Bumpless interconnect of 6-µm pitch Cu electrodes at room temperature”, in Electronic Components and Technology Conference, 2008, pp. 1405–1409.

51) 須賀唯知, “実装が拓く新しいもの作りの世界”, Panasonic Tech. J., vol. 57, no. 2, pp. 4–8, 2011.

52) 須賀唯知, “表面活性化による低エネルギー接合”, まてりあ, vol. 35, no. 5, 1996.

53) 須賀唯知, “常温接合の可能性”, 溶接学会誌, vol. 61, no. 2, pp. 98–106, 1992.

54) W. Lin, L. Shi, Y. Yao, A. Madan, T. Pinto, N. Zavolas, R. Murphy, S. Skordas, and S. Iyer, “Low-Temperature Oxide Wafer Bonding for 3-D Integration: Chemistry of Bulk Oxide Matters”, IEEE Trans. Semicond. Manuf., vol. 27, no. 3, pp. 426–430, Aug. 2014.

55) E. F. Schulte, K. A. Cooper, M. Phillips, and S. L. Shinde, “Characterization of a novel fluxless surface preparation process for die interconnect bonding”, in Electronic Components and Technology Conference, 2012, pp. 26–30.

56) J. Mizuno, K. Sakuma, N. Unami, M. Nimura, S. Shoji, and C. Stack, “New Chip Joint Method for Silicon Die Bonding”, スマートプロセス学会誌, vol. 1, no. 3, pp. 120–125, 2012.

57) 荘司郁夫, 小山真司, “表面改質法を用いた 非鉄金属材料の低温接合技術”.

58) S. Koyama, Y. Aoki, and I. Shohji, “Effect of Formic Acid Surface Modification on Bond Strength of Solid-State Bonded Interface of Tin and Copper”, Mater. Trans., vol. 51, no. 10, pp. 1759–1763, 2010.

59) S. Koyama, “Influence of surface treatment on interfacial microstructure and bond strength of diffusion-bonded tin”, Solid State Ionics, vol. 172, no. 1–4, pp. 397–401, Aug. 2004.

60) C. Ko, Z. Hsiao, Y. Chang, P. Chen, Y. Hwang, H. Fu, J. Huang, C. Chiang, S. Sheu, Y. Chen, W. Lo, K. Chen, and S. Member, “A Wafer-Level Three-Dimensional Integration Scheme With Cu TSVs Based on Microbump / Adhesive Hybrid Bonding for Three-Dimensional Memory Application”, IEEE Trans. Device Matterials Reliab., vol. 12, no. 2, pp. 209–216, 2012.

61) J. J. McMahon, J.-Q. Lu, and R. J. Gutmann, “Wafer bonding of damascene-patterned metal/adhesive redistribution layers for via-first three-dimensional (3D) interconnect”, Proceedings Electronic Components and Technology, 2005. ECTC ’05., 2005, vol. 2, pp. 331–336.

62) P. Enquist, “Scalability and Low Cost of Ownership Advantages of Direct Bond Interconnect (DBI®) as Drivers for Volume Commercialization of 3-D Integration Architectures and Applications”, MRS Fall Meeting, 2009, vol. C.

63) R. Agarwal, W. Zhang, P. Limaye, R. Labie, B. Dimcic, A. Phommahaxay, and P. Soussan, “Cu / Sn Microbumps Interconnect for 3D TSV Chip Stacking”, Electronic Components and Technology Conference, 2010, vol. 1555, no. ii, pp. 858–863.

64) P. Ramm, “Shrinking 3D ICs – Capabilities and Frontiers of Through Silicon Via Technologies Global Activities in 3D Integration Technology”.

65) H. Gradin, S. Bushra, S. Braun, G. Stemme, and W. van der Wijngaart, “Wafer-level integration of NiTi shape memory alloy on silicon using Au–Si eutectic bonding”, J. Micromechanics Microengineering, vol. 23, no. 1, p. 015008, Jan. 2013.

66) C. Okoro, R. Agarwal, P. Limaye, B. Vandevelde, D. Vandepitte, and E. Beyne, “Insertion bonding: A novel Cu-Cu bonding approach for 3D integration”, Electronic Components and Technology Conference, 2010, pp. 1370–1375.

67) A. Shigetou and T. Suga, “Modified diffusion bonding for both Cu and SiO_2 at 150 °C in ambient air,” Electronic Components and Technology Conference, 2010, pp. 872–877.

68) A. Shigetou and T. Suga, “Modified Diffusion Bonding of Chemical Mechanical Polishing Cu at 150 °C at Ambient Pressure”, Applied Physics Express, vol. 2, p. 056501, 17-Apr-2009.

69) 田中陽, 藤原伸一, 小椋智, 佐野智一, 廣瀬明夫, “Cu/Ni の超音波接合とその熱的信頼性評価,” 溶接学会論文集, vol. 31, no. 1, pp. 66–74, 2013.

70) L. Luxmann and R. Dobner, “Metall”, p. 821, 1980.

71) W. K. Choi, H. Sung, K. H. Kim, J. S. Cho, S. C. Choi, H. Jung, and S. K. Koh, “Oxidation process from SnO to SnO_2”, Jounal Mater. Sci. Lett., vol. 16, pp. 1551–1554, 1997.

72) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, no. 第 1 巻. Wiley, 1963.

73) J. Geurts, S. Rau, W. Richter, and F. J. Schmitte, “SnO films and their oxidation to SnO_2: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies”, Thin Solid Films, vol. 121, no. 3, pp. 217–225, Nov. 1984.

74) M. R. Soares, P. H. Dionísio, I. J. R. Baumvol, and W. H. Schreiner, “Influence of sputtering parameters on the composition and crystallinity of tin oxide”, Thin Solid Films, vol. 214, no. 1, pp. 6–16, Jun. 1992.

75) O. Lupan, L. Chow, G. Chai, A. Schulte, S. Park, and H. Heinrich, “A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO_2 nanowires”, Mater. Sci. Eng. B, vol. 157, pp. 101–104, Feb. 2009.

76) J.-M. Wu, M. Antonietti, S. Gross, M. Bauer, and B. M. Smarsly, “Ordered mesoporous thin films of rutile TiO_2 nanocrystals mixed with amorphous Ta_2O_5”, Chemphyschem, vol. 9, no. 5, pp. 748–757, Apr. 2008.

77) R. S. KATIYAR, “Dynamics of the rutile structure I . Space group representations and the normal mode analysis”, J. Phys. C Solid State Phys., vol. 3, pp. 1087–1096, 1970.

78) H. I. Zhang, “Symmetry Properties in Rutile Structure”, Jounal Korean Phys. Soc., vol. 5, no. 2, pp. 51–56, 1972.

79) M. MIKAMI, S. NAKAMURA, O. KITAO, H. ARAKAWA, and X. GONZE, “First-Principles Study of Titanium Dioxide : Rutile and Anatase”, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 39, no. 8, pp. 847–850, 2000.

80) Z. Nabi, A. Kellou, S. Méçabih, A. Khalfi, and N. Benosman, “Opto-electronic properties of rutile SnO_2 and orthorhombic SnS and SnSe compounds”, Mater. Sci. Eng. B, vol. 98, pp. 104–115, Mar. 2003.

81) J.-E. Lee, K.-S. Kim, K. Suganuma, M. Inoue, and G. Izuta, “Thermal Properties and Phase Stability of Zn-Sn and Zn-In Alloys as High Temperature Lead-Free Solder”, Mater. Trans., vol. 48, no. 3, pp. 584–593, 2007.

82) L. V. Gurvich, I. V. Veyts, and C. B. Alcock, Thermodynamic properties of individual substances 4th ed Volume 2. Hemisphere, 1991.

83) S. Cho, J. Yu, S. K. Kang, and D.-Y. Shih, “Oxidation study of pure tin and its alloys via electrochemical reduction analysis”, J. Electron. Mater., vol. 34, no. 5, pp. 635–642, May 2005.

84) L.V. Gurvich, I.V. Veyts, and C.B. Alcock, Thermodynamic Properties of Individual Substances : O, H(D,T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, P and Their Compounds. CRC, 1992.

85) S. Cho, J. Yu, S. K. Kang, and D. Shih, “The oxidation of lead-free Sn alloys by electrochemical reduction analysis”, JOM, vol. 57, no. 6, pp. 50–52, Jun. 2005.

86) 鍋田佑也, 澤田滋, 斎藤寧, 清水敦, 服部康弘, 玉井輝雄, “錫（Sn）めっきコネクタの接触面に大気中高温下で成長する酸化皮膜のへ物理的特徴とその接触抵抗の影響”, 電子情報通信学会技報, pp. 43–48, 2010.

87) G. Principi, A. Maddalena, and A. Gupta, “Oxidation state of surface tin in an industrially produced float glass”, Nucl. Instruments Methods Phys. Res., vol. B76, pp. 215–217, 1993.

88) F. Lawson, “Tin Oxide-Sn_3O_4”, Nature, vol. 25, pp. 955–956, 1967.

89) A. Seko, A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, “Structure and Stability of a Homologous Series of Tin Oxides”, Phys. Rev. Lett., vol. 100, no. 4, p. 045702, Jan. 2008.

90) J. Robertson, “Electronic structure of SnO_2 , GeO_2 , PbO_2 , TeO_2 and MgF_2”, J. Phys. C Solid State Phys., vol. 12, no. 22, pp. 4767–4776, Nov. 1979.

91) J. R. Bellingham, W. A. Phillips, and C. J. Adkins, “Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides”, J. Mater. Sci. Lett., vol. 11, no. 5, pp. 263–265, 1992.

92) 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森淳, 白鳥紀一, 電気伝導性酸化物. 裳華房, 1987, p. 197.

第 2 章　準安定構造 SnO_2 に及ぼす成膜条件の影響

2.1　本章の目的

SnO_2 の低抵抗化に対して、これまでに CVD（Chemical Vapor Deposition）による高温成膜[1-4]や、ALD（Atomic Layer Deposition）によるエピタキシャル成長[5,6]等も検討されているが、CVD の高温で排ガス処理が必要なプロセスでは材料や製造に制約がかかってしまい、また ALD の超低速な成膜では生産上、現実的ではないという問題が懸念されるため、これらの成膜法はできるだけ避けたい。このような問題を打破できる成膜法として、安価で、汎用性があり、大面積・高速成膜ができる EB 蒸着法やスパッタリング法が挙げられる[7-14]。これらのような物理蒸着法において、SnO_2 膜の成膜に際しては先に述べたように基板温度が結晶性に大きく影響を及ぼしているとされており、Kim らの研究によれば[15]、673 K（400 ℃）以上で成膜した場合に SnO_2 膜は結晶性を持つとされている。しかしながら、近年注目されているフレキシブルなプラスチック基板に対しては、573 K の基板温度が限界であり、そのような基板温度域では SnO_2 は本来の膜特性を発揮できないと考えられるものの、現状、この温度域で成膜された準安定状態の SnO_2 膜特性について詳細な研究は少ない。そこで本章では、573 K 以下の基板上に EB 蒸着法、及びスパッタリング法で形成される SnO_2 膜の性状、特性を明らかにすることを目的とする。特に、種々の成膜条件が、膜の構造、比抵抗、そしてその支配因子であるキャリア濃度、移動度に及ぼす影響に着目した。

2.2　実験方法

2.2.1　成膜方法

本実験における SnO_2 薄膜の成膜には EB プラズマ蒸着法、及びマグネトロンスパッタリング法の二種類の成膜法を用いた。以下に、それぞれの成膜原理と、本実験における成膜手順、条件について述べる。

(a)　EB プラズマ蒸着法

本実験における EB プラズマ蒸着成膜は ULVAC 社製の金属・無機ナノ多層薄膜形成装置（EBX2000S）を使用した。装置の概略図を Fig. 2.1 に示す。この EB プラズマ蒸着法では、電子ビームを試料ターゲットに照射し、溶融・蒸発した原子に RF（Radio Frequency、13.56 MHz）を印加することで、それらをプラズマ状態にし、基板ホルダ間のバイアス電

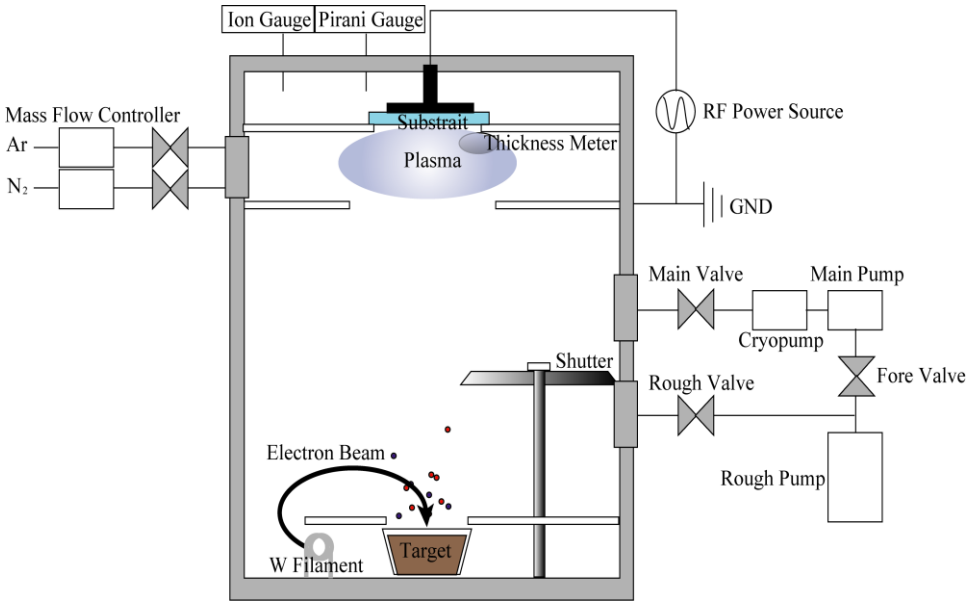


Fig. 2.1 Schematic diagram of electron beam deposition device.

Table 2.1 EB plasma vapor deposition conditions.

Sample No.	P_{O2}(Pa)	RF Power(W)	Substrate Temp.(K)	Rate(nm/s)
1	0	500	R.T.	0.21
2	1.30×10^{-3}			0.22
3	2.50×10^{-3}			0.21
4	3.20×10^{-3}			0.23
5	3.90×10^{-3}			0.23
6	5.10×10^{-3}			0.24
7	6.50×10^{-3}			0.26

圧により加速させて高エネルギーイオンを基板に衝突させて成膜する方法である。

本実験における SnO_2 成膜条件の詳細を Table. 2.1 に示す。成膜時の酸素分圧をパラメータとして選択した理由は、他の製法において SnO_2 の比抵抗が酸素分圧に対して大きく変化することが報告されているためである [11,16]。SnO_2 の成膜に際して、蒸着源の材料には、SnO_2（純度 99.99%、形状 Grains 2 ~ 5 mm）を用いた。ホウ珪酸系ガラス基板（AGC 製 PD200、40 mm 角×2.8 mm 厚）は成膜前処理として、超音波洗浄装置（エスエヌディー社製、US-2）を用いて純水中で 5 分間（300 s）、エタノール中で 5 分間（300 s）超音波洗浄を行い、さらに O_2 プラズマ中で 10 分間（600 s）以上表面アッシングを行った。そして、成膜装置内の真空度が 5.0×10^{-4} Pa 以下に到達するまで待機した。このように準備されたガラス基板上に上記の Table. 2.1 で示した条件の下、室温で成膜した。また酸素分圧が 0 の時には、プ

ラズマを発生させるため、アルゴンガスを導入した。

(b)　　マグネトロンスパッタリング法

本実験におけるマグネトロンスパッタリング成膜はキャノンアネルバ社製の平行平板スパッタ装置を使用した。装置の概略図を Fig. 2.2 に示す。スパッタリング法は真空中で放電することによりプラズマを発生させ、そのプラズマ中の陽イオンが負電極のターゲットに加速されてその表面に衝突し、その衝突によってターゲット原子が飛び出すことを利用するもので、飛び出したターゲット原子を基板上に堆積させて薄膜を形成するものである。多くのスパッタリング法の中で、マグネトロンスパッタリング法はターゲット表面に磁界を印加して Ar ガスとのイオン化衝突の頻度を増大させ、ターゲット付近に高密度プラズマを生成させることで、成膜速度の高速化を可能にしたものである。

本実験における SnO_2 成膜条件を Table. 2.2 に示す。EB プラズマ蒸着法とは異なり、この成膜法ではアルゴンスパッタリングを利用して成膜を行わなければならないので、常にアルゴンガスを導入し成膜を行った。本実験においては、三井金属鉱業株式会社製のスパッタターゲット（焼結密度 95 %）を用い、SnO_2 に Ta_2O_5 を 3 wt%、Nb_2O_3 を 1 wt%添加したものを用いた。成膜については EB プラズマ蒸着と同様、ガラス基板を純水とエタノールを用いて超音波洗浄し、成膜装置に基板とターゲットをセットした後、チャンバー内の真空度が 8×10^{-5} Pa 以下に到達するまで待機し、その後 10 分間（600 s）、アルゴン及び O_2

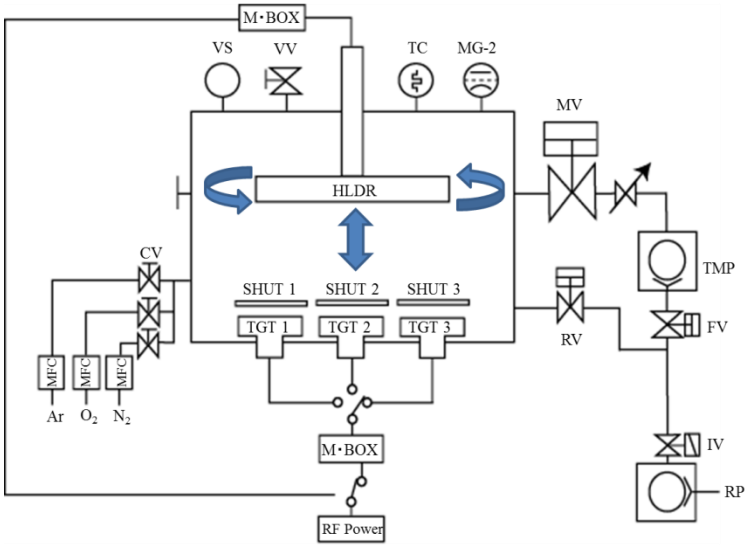


Fig. 2.2 Schematic diagram of magnetron sputtering deposition device.

Table 2.2 Sputtering deposition conditions.

Sample No.	P_{O2}(Pa)	RF Power(W)	Substrate Temp.(K)	Rate(nm/s)
8	0.00	50	R.T.	0.11
9	1.4×10^{-3}			0.11
10	2.6×10^{-3}			0.11
11	4.1×10^{-3}			0.11
12	6.6×10^{-3}			0.11
13	1.30×10^{-2}			0.11
14	1.94×10^{-2}			0.11
15	3.20×10^{-2}			0.11
16	6.19×10^{-2}			0.11
17	0.00		573 K	0.11
18	1.4×10^{-3}			0.11
19	2.6×10^{-3}			0.11
20	4.1×10^{-3}			0.11
21	6.6×10^{-3}			0.11

プラズマ中でアッシングしガラス表面を洗浄した。アッシング後、Table 2.2 に示す条件の下、ターゲットー基板間距離 65 mm、RF パワー50 W で成膜を行った。

2.2.2　熱処理

本実験では、熱処理による結晶性変化が比抵抗、キャリア濃度、移動度に及ぼす影響を調べるために、成膜後、ADVANTEC 社製の高温乾燥機（DRD360DA）を用いて 873 K（600 ℃）で 30 分間（1800 s）、大気雰囲気中で加熱処理を行った。

2.2.3　特性評価

薄膜の抵抗測定は四探針法による抵抗率計（三菱化学社製、ハイレスターIP MCP-HT260）を用いて行い、薄膜のキャリア濃度、キャリア移動度はホール測定を用いて評価した。ホール測定とは、Fig. 2.3 が示すように、電流の流れているものに対し、電流に垂直な磁場をかけると、電流と磁場の両方に直行する方向に起電力が現れるというホール効果を利用した測定法である。物質に外部磁場をかけて生じる起電力 V を測定することで

式(2.1)のようにホール係数 R_H を求め、その値でキャリア濃度 n、移動度μを決定する。

$$R_H = \frac{E}{JB} = -\frac{1}{ne} = \rho\mu \tag{2.1}$$

ここで R_H：ホール係数、J：電流密度、B：外部磁場、E：発生した起電力を与える電場、n：キャリア濃度、e：電子素量、ρ：比抵抗、μ：移動度である。

また、薄膜の結晶性はリガク社製の X 線回折（XRD）装置（RINT2200）、及び島津製作所製の複合表面分析装置（AXIS-165$_X$）を使用した X 線光電子分光（XPS）分析を用いて評価を行った。また、膜の断面及び表面観察は走査型電子顕微鏡（FE-SEM、日立高分解能電解放出方走査電子顕微鏡 S-4800）を用いた。

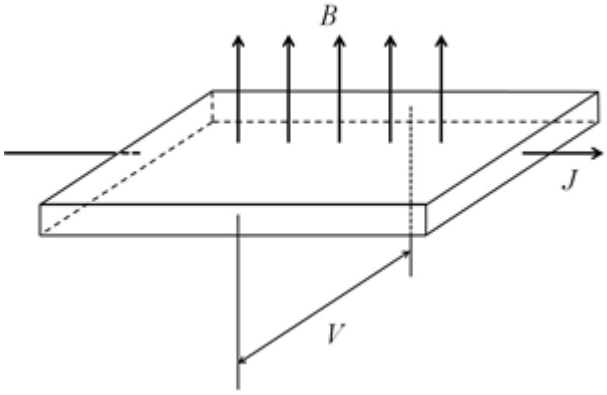


Fig. 2.3 Hall effect.

2.2.4　第一原理計算による電子構造評価

本研究では、量子力学に基づく第一原理計算を用いて SnO_2 における電子状態解析を行った。第一原理計算はアドバンスソフト㈱製の、密度汎関数法と擬ポテンシャルを用いた平面波基底による第一原理計算ソフト「Advance/PHASE」を使用した [17]。Fig. 2.4 に本計算におけるフローチャートを示す。この計算では、スーパーセル中の原子配置 Q_{inp}、試行関数としてある電荷密度ρ_{inp}、 および基底波動関数Ψ_{inp}を設定し、Fig. 2.4 中の波動関数の更新の過程で、Kohn-Sham 方程式 [18]、

$$\left(H_{ks}(\rho_{inp}) - \epsilon_i\right)\Psi_i = 0 \tag{2.2}$$

を解く。そしてある試行の波動関数が与えられ、

$$\Delta_i = \left(H_{ks}(\rho_{inp}) - \epsilon_i\right)\Psi_i \tag{2.3}$$

の演算を繰り返し行うことにより、式(2.2)の解を得るものである。その際、Δ_i はエネルギー ϵ_i の波動関数Ψ_iに対する勾配と解釈することができるので、この勾配が 0 に近づくように波動関数を更新する。Fig. 2.4 中の電荷密度の作成の過程では、更新した波動関数から新しい電荷密度ρ_{inp}が次の式(2.4)で与えられる。

$$\rho_{inp} = 2\sum|\Psi_i|^2 \tag{2.4}$$

また本計算ではフローチャート中のループで、前のρ_{inp}と新しいρ_{inp}が一致するまで計算が行われる SFC（自己無動着場）計算を行った。

本計算で用いた SnO_2 のスーパーセルを Fig. 2.5 に示す。このモデル内での原子の数は Sn が 54 個、O が 108 個、計 162 個の原子であり、このモデルを用いて第一原理計算を行い、

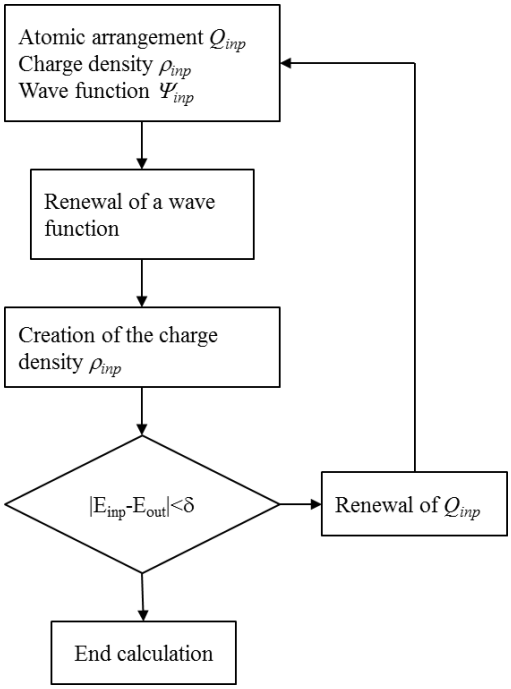


Fig. 2.4 Flow chart of this calculation.

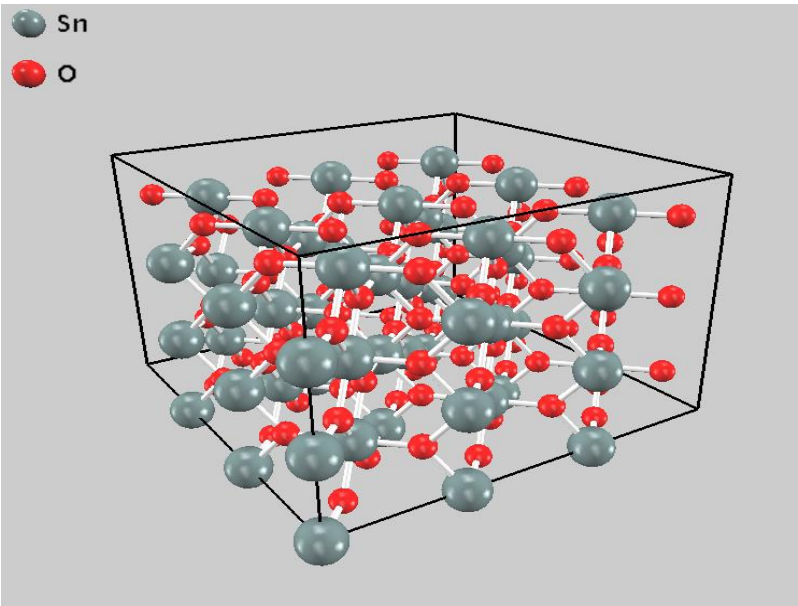


Fig. 2.5 Super cell model of SnO_2 for calculation.

求められる電荷密度を任意のエネルギー準位に着目し、可視化することによって、電気伝導に携わる電荷の通り道を明示しようとした。

2.3　EB プラズマ蒸着法で得られる SnO_2 薄膜の特性評価

2.3.1　比抵抗測定

まずEBプラズマ蒸着法により成膜したSnO_2膜の比抵抗測定を行った。その結果をFig. 2.6に示す。Fig. 2.6より、薄膜の比抵抗は熱処理（annealing）の有無に関係なく、酸素分圧によって大きく変化し、ある酸素分圧で極小値を示す傾向が見られる。熱処理をしない場合（図中●）では、比抵抗は酸素分圧0において絶縁性を示すが、わずかな酸素導入によってその比抵抗は急激に下がり、3×10^{-3} Pa 前後で極小値を示す。そこからさらに酸素分圧を増加させると比抵抗はわずかに上昇する。これと比較して、成膜後873 K（600 ℃）で熱処理した場合（図中○）では、熱処理前酸素分圧0において絶縁性を示していた比抵抗が熱処理により導電性を示し、そこから酸素導入を行うと3×10^{-3} Pa前後で極小値を示し、その後酸素分圧の増加に対して急激に上昇するという傾向を示すことが明らかになった。これらの結果は、酸素欠陥によるキャリア濃度の変化や、熱処理の有無による結晶性の変化等、複雑な要因が関係していると考えられる。そこでXRD等による結晶性評価を行い、この結果の支配因子が膜の結晶構造にあるか確認した。

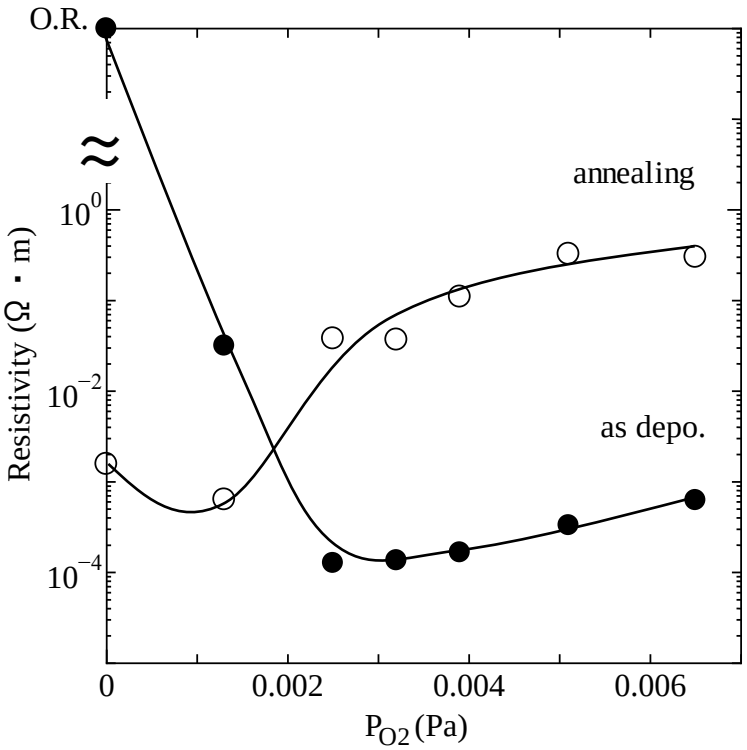


Fig. 2.6 The effect of oxygen partial pressure and annealing on resistivity.

2.3.2　結晶性評価

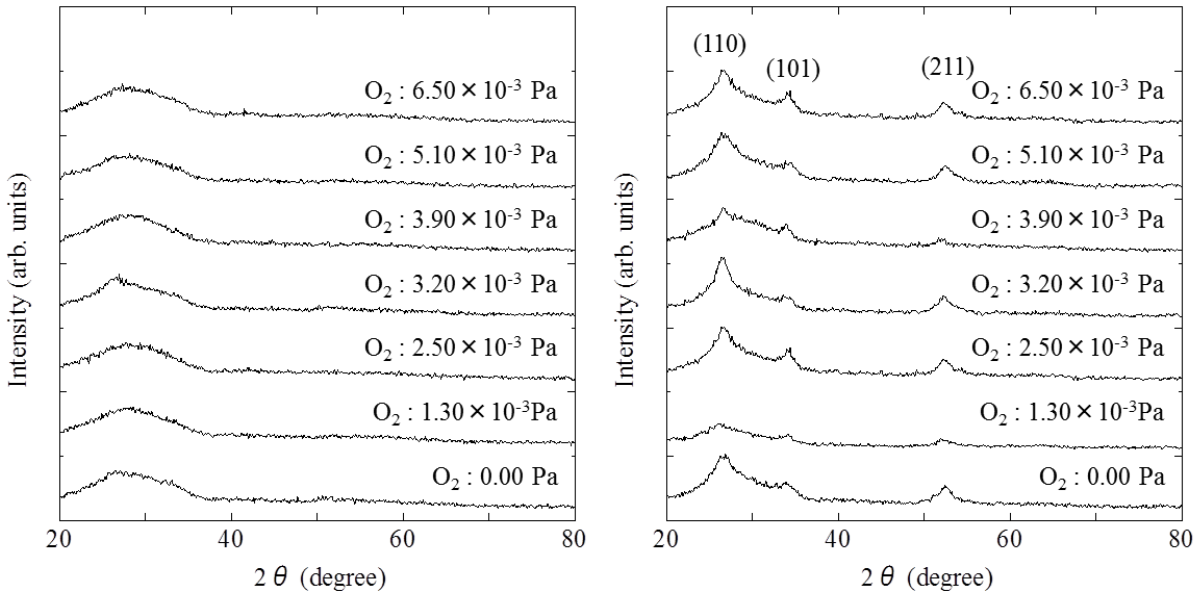
比抵抗にとって結晶性は非常に重要な支配因子である。そこで上記の比抵抗測定を受け、成膜時の酸素分圧の変化、及び熱処理の有無が比抵抗に及ぼす影響を結晶性の観点で

議論するために XRD、FE-SEM、及び XPS を用いて結晶性評価を行った。まず XRD により結晶性評価を行った結果を Fig. 2.7 に示す。

一般的に SnO_2 は安定な正方晶ルチル型構造をとり、XRD においては（110）、（101）、（211）が結晶面のピークとして現れるとされている[19]。Fig. 2.7 (a) より、成膜直後の薄膜はいずれの酸素分圧においても明瞭なピークを示さず、スペクトルとしてはブロード形状を示しており、その構造がアモルファス状態であることを示している。一方、Fig. 2.7 (b) より、熱処理を施したサンプルはアニーリング効果により膜の結晶性が向上し、（110）、（101）、（211）面でピークを示している。

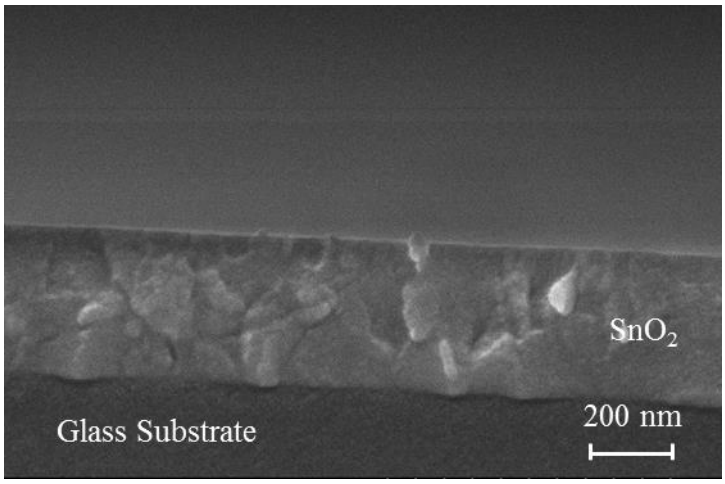
次に、成膜後及び熱処理後の薄膜の破断面形態の観察を FE-SEM を用いて行った結果を Fig. 2.8 に示す。Fig. 2.8 は成膜後、無加熱処理で最も抵抗値が低かった薄膜（酸素分圧 = 2.50×10^{-3} Pa）の成膜直後のサンプルと熱処理後のサンプルである。断面写真より成膜直後の薄膜（Fig. 2.8 (a)）は、はっきりとした構造が見て取れず、非晶質である。一方、熱処理後の薄膜（Fig. 2.8 (b)）は柱状構造として結晶成長していることが認められる。これは先の XRD の結果を考慮すると、成膜直後ランダムに配向していた結晶核が、加熱処理により SnO_2 の優先方向に結晶成長している結晶粒のみが卓越して成長していることによるものだと推定できる。

続いて、これらのサンプルについて XPS により薄膜の Sn 5s 軌道の結合エネルギー状態

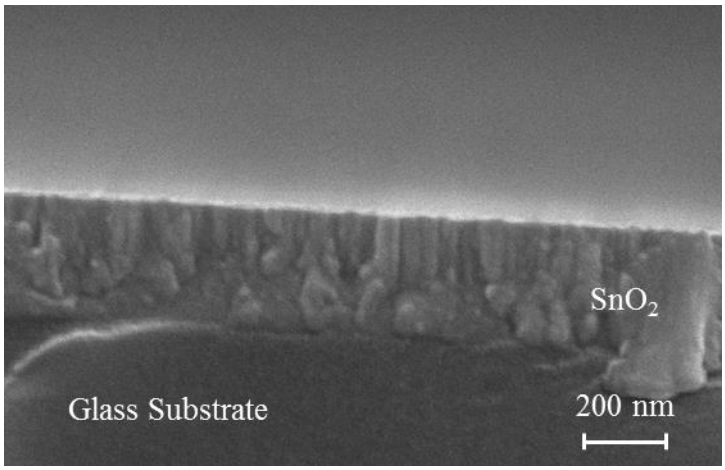


(a) as deposition　　(b) after annealing

Fig. 2.7 XRD spectra films deposited by EB.



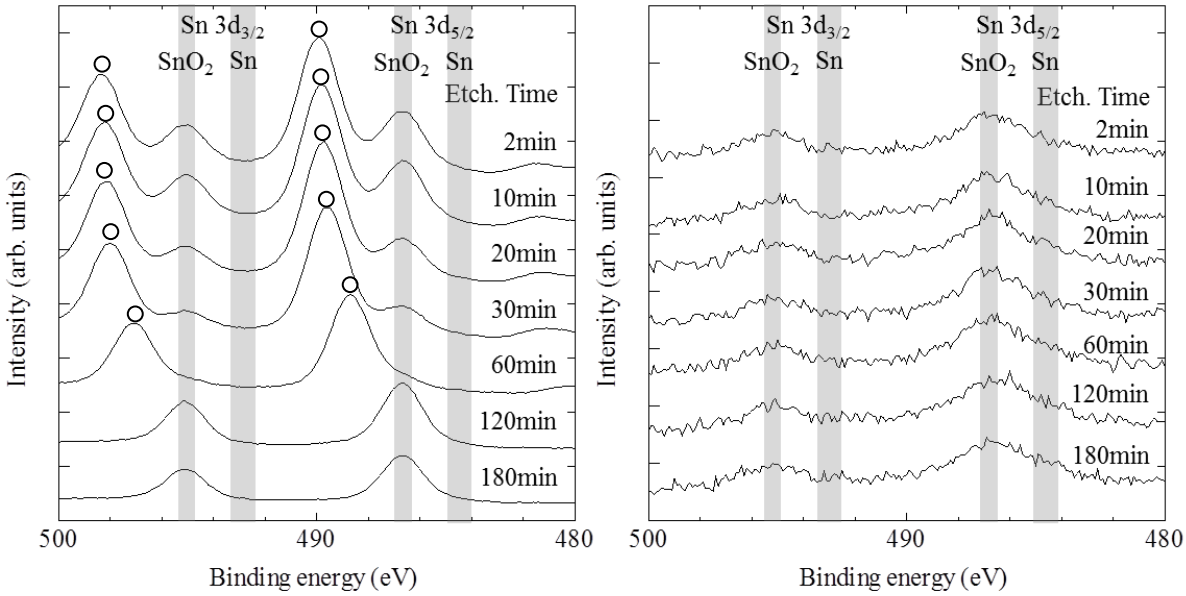
(a) as deposition



(b) after annealing

Fig. 2.8 Cross-section morphology photograph of the SnO_2 by FE-SEM.

を分析することで、その結晶性を評価することを試みた。解析に際して、表面に近い層だけでなく内部の層の結合状態も調べるため、アルゴンイオンビーム（加速電圧 2.5 kV、エミッション電流 15 mA）を用いてエッチングを行いながら、深さ方向に対する分析も行った。その結果を Fig. 2.9 に示す。一般的に Sn は酸化すると Sn 3d の結合エネルギーが高エネルギー側に化学シフトすることが知られている [20-24]。それを踏まえた上で、XPS による分析結果を見ると（Fig. 2.9）、成膜直後、加熱処理後、両サンプルとも Sn $3d_{3/2}$ と Sn $3d_{5/2}$ の両軌道において Sn 3d の標準結合エネルギーよりも高エネルギー側にそれぞれ別のピークが検出されていることが認められる。この高エネルギー側のピークは上記の通り、Sn の酸化による化学ピークシフトに起因するものである。しかしながら成膜直後と加熱処理後のスペクトルでは大きな違いがある。Fig. 2.9 (b) より、熱処理後の薄膜は深さ方向に対し



(a) as deposition (b) after annealing

Fig. 2.9 XPS spectra of Sn 3d orbits.

てほぼ一様であり、標準 SnO_2 の $3d_{3/2}$ と $3d_{5/2}$ 軌道の結合エネルギーにおいてピークを示し、XRD と同様、膜全体が SnO_2 として結晶化していることを示している。ところが、Fig. 2.9 (a) より、成膜直後の薄膜は、SnO_2 標準組成の結合エネルギーにピークはあるものの、表面になるに従って、さらに高エネルギー側にピークが発生しており（図中○）、SnO_2 組成からずれた相が形成されていると推定できる。一般的に XPS スペクトルの化学シフトは高エネルギー側になればなるほど酸化数が大きくなることが知られている。

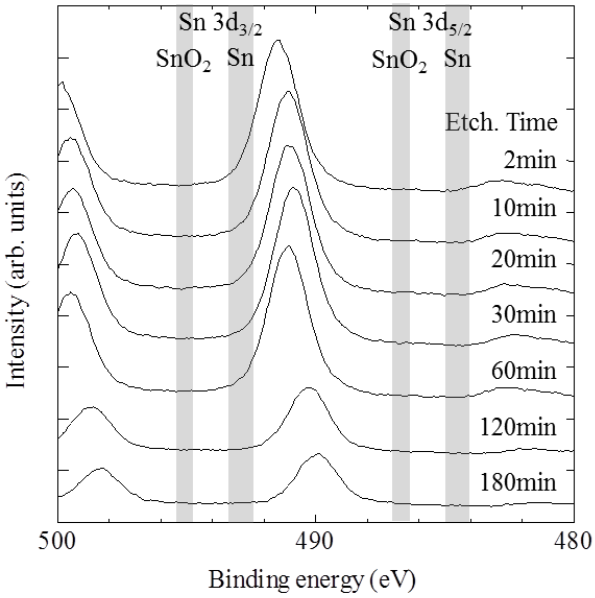


Fig. 2.10 XPS spectra for P_{O2}=6.50×10^{-3} Pa, as depo.

そこで、この傾向が本検討の他の薄膜でも表れているのか確認するために、このサンプルよりも成膜時の酸素分圧が高い条件（酸素分圧 = 6.50×10^{-3} Pa）で作成した薄膜の成膜直後の XPS 解析結果を Fig. 2.10 に示す。この図より、酸素分圧 2.50×10^{-3} Pa の薄膜と比べてピークシフト量がさらに高エネルギー側に大きくなり、そして深さ方向に対しても一様に

なっていることが認められる。このように酸素分圧の増加に伴い、シフト量が大きくなっていることから、EB プラズマ蒸着法においては SnO_2 が薄膜として基板上に蒸着する際に格子間原子として酸素が侵入し、膜中の酸素濃度が過剰状態であることが予想される。そのような状態から熱処理を施すことによって格子間の酸素が膜外に排出され、Fig. 2.9 (b) のように標準 SnO_2 組成に近い状態になり、膜の結晶性も良好になると考えられる。

2.3.3　キャリア濃度測定

熱処理の有無と比抵抗の関係に関して本検討で得られた結果は、事前に予想していたものとは違う結果となった。すなわち、比抵抗を低くするためには薄膜の結晶性を向上させることが効果的で、熱処理により比抵抗は改善傾向にあると予想していたものの、実際の結果では酸素分圧の条件によっては成膜直後のアモルファスの状態の薄膜の方が、熱処理を施した結晶性薄膜よりも比抵抗が低くなる事が明らかになった。先のとおり、結晶性は熱処理により改善傾向が認められたため、比抵抗の支配因子である移動度もこれに伴い改善していると推定できる。つまり、先の比抵抗測定結果で熱処理により比抵抗が悪化した原因はキャリア濃度の減少と考えられる。そこで、熱処理前後のキャリア濃度の変化を確認するために、ホール測定を行ったところ、Fig. 2.11 のように熱処理によりキャリア濃度の減少が認められた。これは、Fig. 2.12 のように、熱処理により SnO_2 膜中のキャリア生成のための酸素空孔が大気中の酸素を取り込むことにより埋められてしまい、それによりキャリア濃度が減少したことが原因だと考えられる。

そこでこの仮説を確認するために、以下の検討実験を行った。すなわち、Fig. 2.13 のように SnO_2 膜の成膜後酸素空孔の減少を抑制するために、SiO_2 保護膜を SnO_2 膜の上に EB 蒸着法で 100 nm 成膜し、上記と同様の熱処理を行った。

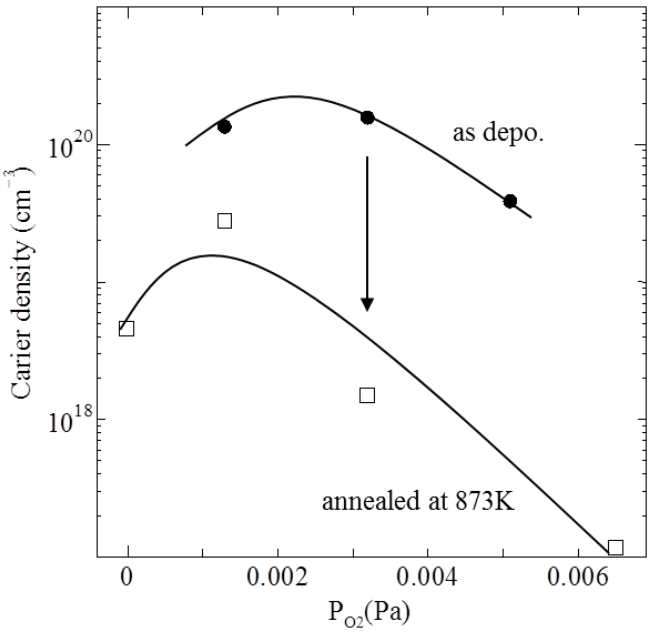


Fig. 2.11 Difference of Carrier Density of before and after annealing.

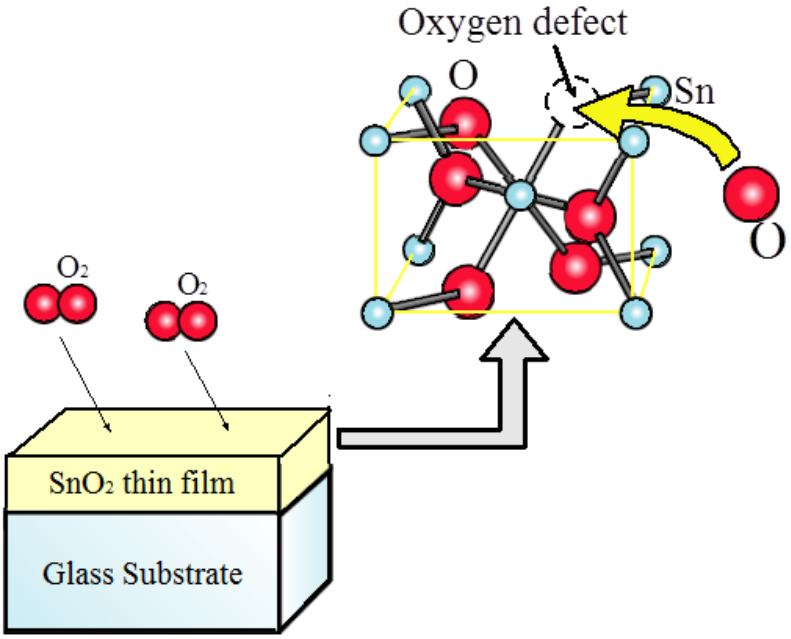
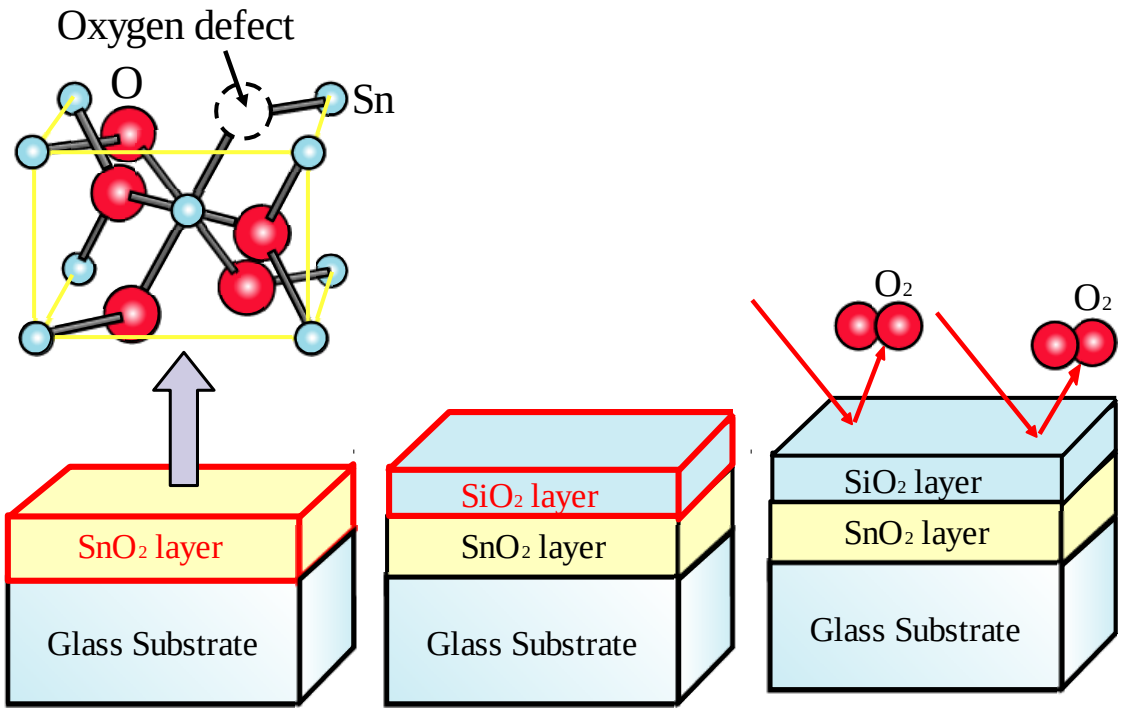


Fig. 2.12 Reduction of the oxygen defect by annealing.



(a) as deposition (b) SiO_2 film forming (c) annealing

Fig. 2.13 Production process of SnO_2-SiO_2 two-layer films.

熱処理後の比抵抗測定の結果をFig. 2.14に示す。この結果より、SnO_2単層の成膜直後のサンプルと比べると比抵抗は改善傾向が認められ、仮説を実証することができた。

これらの結果より、酸素空孔がキャリア濃度生成に対して支配的に寄与する SnO_2 膜では、結晶化向上のための熱処理がキャリア濃度減少に寄与してしまい、結果、比抵抗を悪化させる要因となることが結論付けられた。次節では、この電気特性悪化の影響が少ないドープ材を添加した SnO_2 膜の特性を評価するために、安定的にドープ材を導入できるスパッタリング法を用いてSnO_2膜を成膜し、特性評価を行う。

2.4 マグネトロンスパッタリング法で得られるSnO_2薄膜の特性評価

次に、マグネトロンスパッタリング法（以下、スパッタ法）で得られる薄膜の特性について検証する。EB プラズマ蒸着法では、形成される薄膜は酸素が過剰に含まれると推定される膜であったが、スパッタ法で得られる薄膜は、Fig. 2.15 が示す XPS 分析結果から認められるように、標準のSnO_2組成に近い結合エネルギー状態を有しており、EB プラズマ蒸着法と比べて正規の SnO_2 に近い特性が期待できる。本節では成膜時の基板の加熱の有無の影響も調べた。以下にその結果を詳述する。

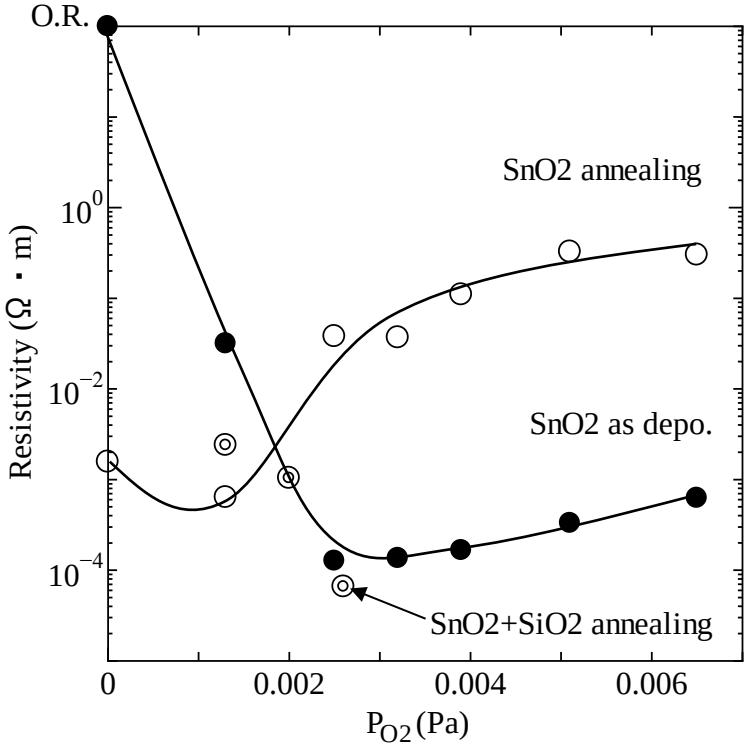
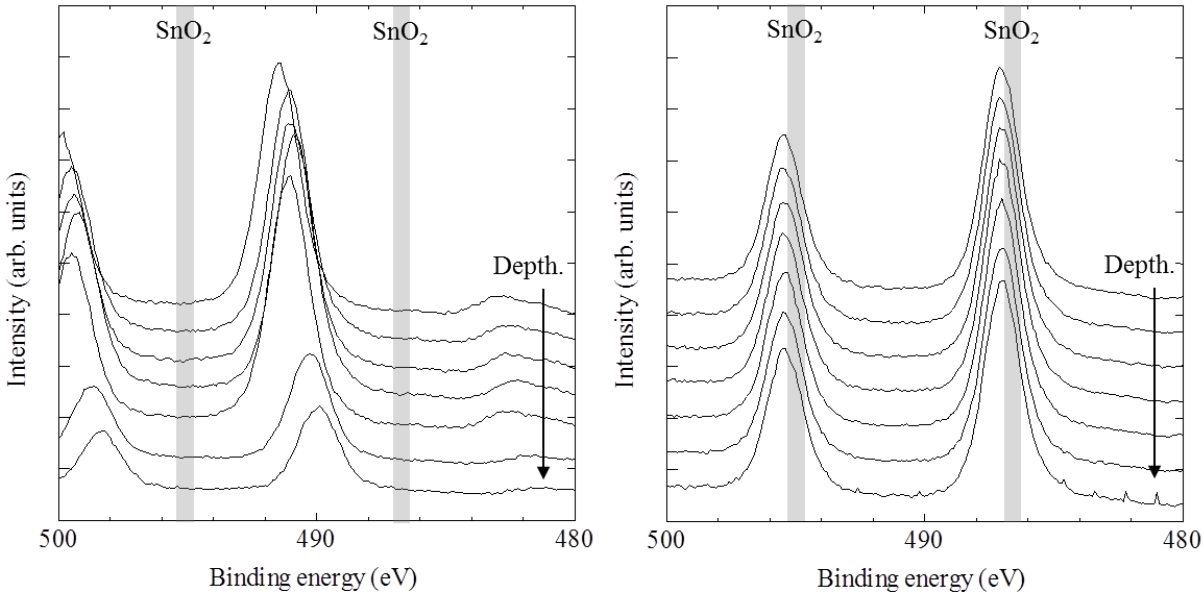


Fig. 2.14 Resistivity of SnO_2-SiO_2 two-layer films.



(a) EB plasma vapor deposition (b)Sputtering deposition

Fig. 2.15 Comparison of XPS spectra of EB and sputtering film.

2.4.1 比抵抗測定

まず、室温成膜で得られた SnO_2 膜に対して、比抵抗測定を行った結果を Fig. 2.16 に示す。この図より、比抵抗は成膜直後、熱処理直後ともに酸素分圧増加に伴って減少傾向にある。また熱処理による比抵抗改善傾向も認められる。この図より、EB プラズマ蒸着成膜と同様の酸素分圧範囲では極小値が認められなかった。そこで、成膜時の酸素分圧を増加させ、同様にスパッタ成膜を行い、比抵抗測定をした結果を、Fig. 2.17 に示す。この図から、EB プラズマ蒸着成膜と同様、ある酸素分圧において比抵抗が極小値をとることが明らかになった。これも先ほどの EB プラズマ蒸着法と同様に、酸素分圧が低すぎても、高すぎても SnO_2 化学量論組成から組成が離れてしまい、有効な伝導パスが得られないことが影響している。

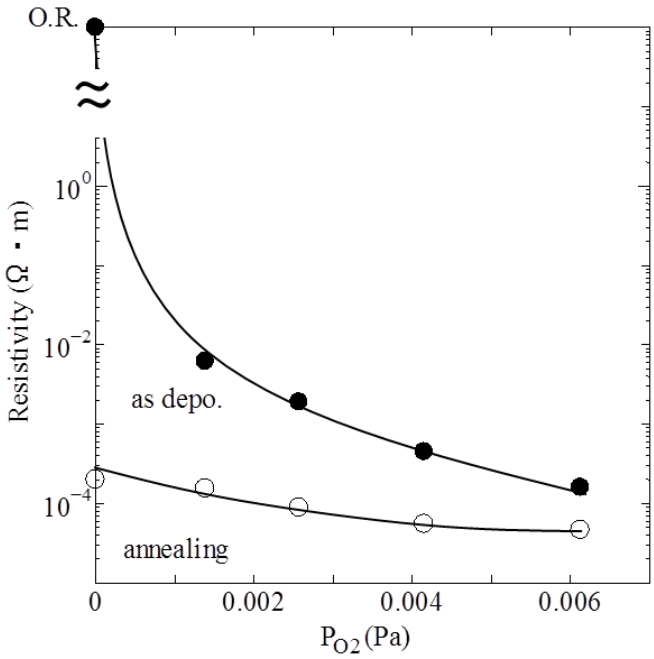


Fig. 2.16 Effect of oxygen partial pressure and annealing on resistivity(P_{O2} : 0.00 ~ 0.007 Pa, R.T. depo.).

ここまでの結果より、EB プラズマ蒸着、スパッタ成膜、それぞれの成膜において、独自の適正酸素分圧が存在するが明らかとなった。

次に、基板の温度を 573 K（300 ℃）に加熱し、同じ条件で成膜した薄膜の比抵抗測定の結果を Fig. 2.18 に示す。図より、この酸素分圧領域では酸素分圧増加に伴って比抵抗が減少するという、室温成膜と同等の傾向を示すことが明らかになった。また室温成膜と比較すると、成膜直後、熱処理後ともに比抵抗改善の傾向が認められる。これは加熱基板上に成膜することによって、被スパッタ粒子が基板から熱としてエネルギーを受け取ることができ、これにより結晶化することで、移動度が向上したことが影響している。しかしながら、成膜後熱処理したサンプルに関しては、アニールによる結晶化の寄与が大きいため、成膜直後に比べると加熱基板による効果は少ないことが認められる。

2.4.2　結晶性評価

室温で成膜した薄膜、及びその後熱処理を施した薄膜について XRD 分析を行った結果を Fig. 2.19 に示す。Fig. 2.19 (a) より、室温成膜直後では、すべての酸素分圧で XRD スペクトル結果がブロード状になっており、アモルファス構造を有していることが認められる。

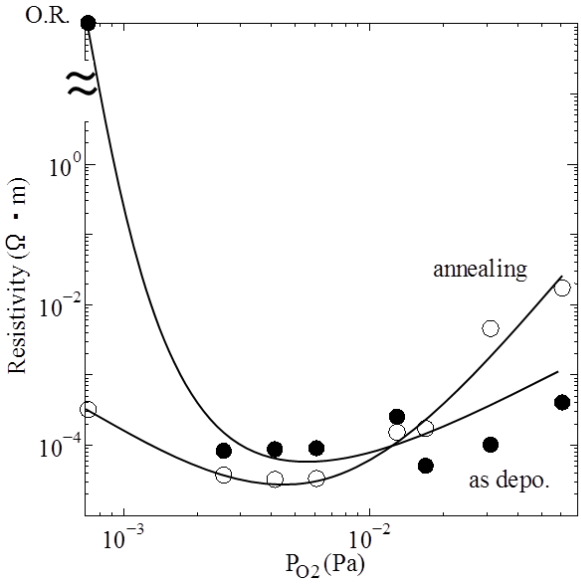


Fig. 2.17 Effect of oxygen partial pressure and annealing on resistivity(P_{O2} : 0.00 ~ 0.07 Pa, R.T. depo.).

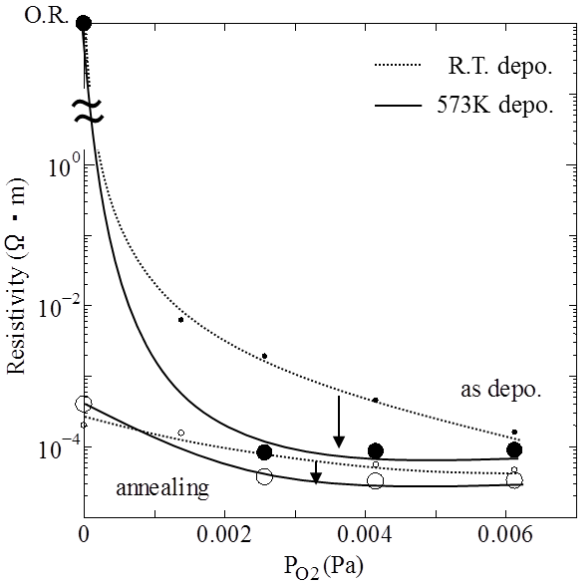
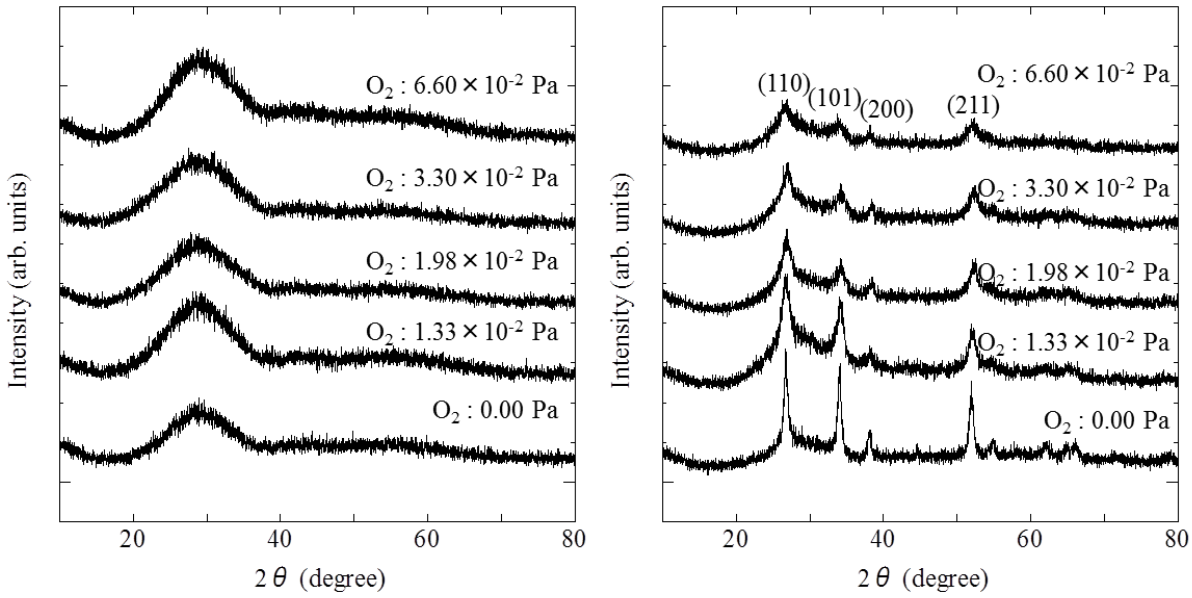


Fig. 2.18 Effect of oxygen partial pressure and annealing on resistivity(P_{O2} : 0.00 ~ 0.007 Pa, on 573K substrate).



(a) as depo. (b) after annealing

Fig. 2.19 XRD spectra of R. T. deposition.

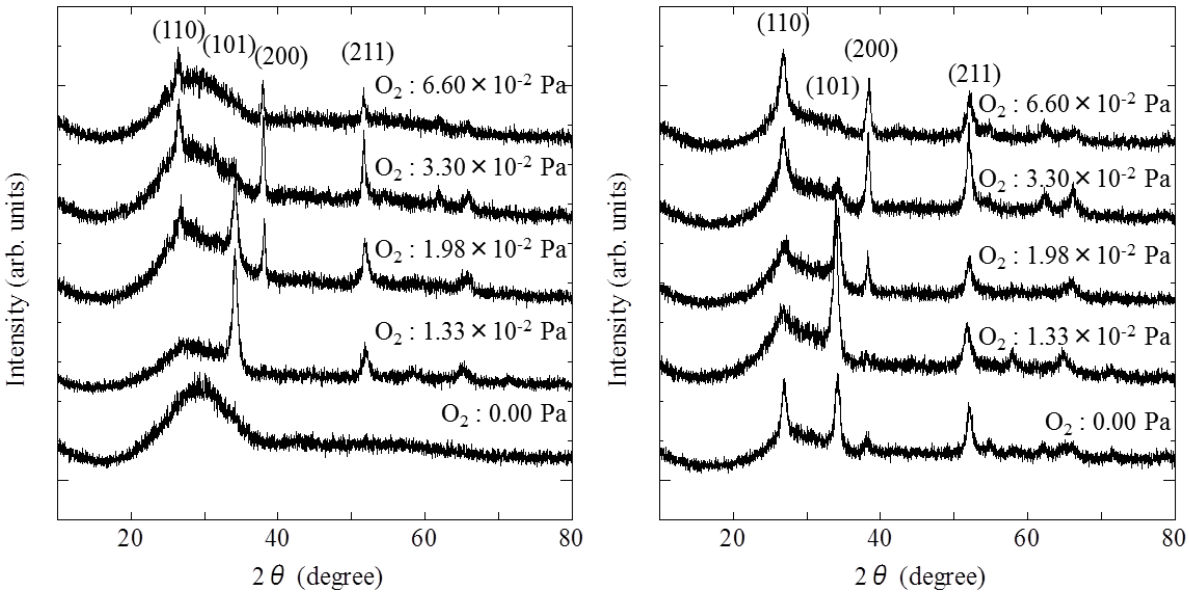
これに対して、熱処理後では（Fig. 2.19 (b)）、すべての条件でピークを示しており、成膜直後に比べて結晶化していることが認められる。これは EB プラズマ蒸着と同様の傾向である。

ここで、Fig. 2.19 (a) のように成膜直後にアモルファス構造をとる理由としては以下のことが挙げられる。本検討ではチャンバー内のガス圧は約 1 Pa であり（酸素、Ar ガス）、ここから算出される被スパッタリング物質の平均自由行程λ（$\lambda \fallingdotseq 10^{-2}/p$ ： p はスパッタチャンバ内の圧力（Torr）[25]）は約 6.7 mm である。これは本成膜におけるターゲット－基板間距離の 65.0 mm に対して十分に小さいため、被スパッタリング物質が基板に衝突するまでに、数回ガス分子に衝突をしてしまい、基板に衝突・吸着時にはエネルギーを失ってしまってしまう。Motohiro らが平均自由行程λとターゲット基板距離 D をパラメータとして、基板に到達する被スパッタ粒子のエネルギーをモンテカルロシミュレーションで解析したところ、$D/\lambda = 0.1$ の場合では被スパッタ粒子は初期のエネルギーを失わずに基板に到達するが、$D/\lambda = 1 \sim 2$ の場合では初期のエネルギーの 1/10 以下の低エネルギー粒子の数が増加していき、そして $D/\lambda = 5\sim10$ になると、被スパッタ粒子の大部分が初期のエネルギーの 1/10 以下の低エネルギー粒子になると報告されている[26]。先に示した本研究における平均自由行程 6.7 mm とターゲット－基板間距離の 65.0 mm から $D/\lambda \fallingdotseq 9.7$ となり、大部分の粒子がエネルギーを失っている状態であると推定される。このようにガス分子との衝突

でエネルギーを失いつつも基板に辿り着いた粒子は、基板に吸着後、形成膜の系が最も安定となる構造になるべく、表面拡散、再構成を行うのであるが、室温成膜であるため、被スパッタ物質が急冷し、運動エネルギーを失うため、結晶構造を取れぬまま、粒子の運動が停止してしまう。このような理由でアモルファスな構造をとるのである。

しかし、そのような状態で成膜された膜であっても、873 K の熱処理を施すことによって、SnO_2 の再配列が起き、Fig. 2.19 (b) のように結晶化が進むことが出来る。この時、同じ熱処理でも低酸素分圧領域の方が熱処理により結晶化が進んでいることが認められる。これは低酸素で成膜される SnO_{2-x} の融点が SnO_2 よりも低いため、同じ熱処理温度でもより活発に再配列が行われたということ、さらに SnO_{2-x} 内が低酸素密度であるため熱処理時に大気中の酸素が活発に侵入、拡散でき、SnO_2 結晶の正しいサイトに配置できたことが考えられる。

次に、基板を 573 K（300 ℃）に加熱し、成膜した SnO_2 膜の成膜直後、及び熱処理後の XRD 分析結果を Fig. 2.20 に示す。この図より、室温成膜とは異なり、熱処理を施さずともピークが鋭く検出され結晶化していることが認められた。これは次に述べる Thornton model で説明できる。Thornton model とは、スパッタ膜の柱上構造と表面状態を決定する要素は、融点 T_m で規格化された薄膜形成時の基板温度 T_{subst} / T_m で整理できるという考え方である。Fig. 2.21 に Thornton model を示す[27]。この図によれば、アルゴン分圧が低く、基板温度が高け



(a) as depo. (b) after annealing

Fig. 2.20 XRD spectra of deposition on 573 K substrate.

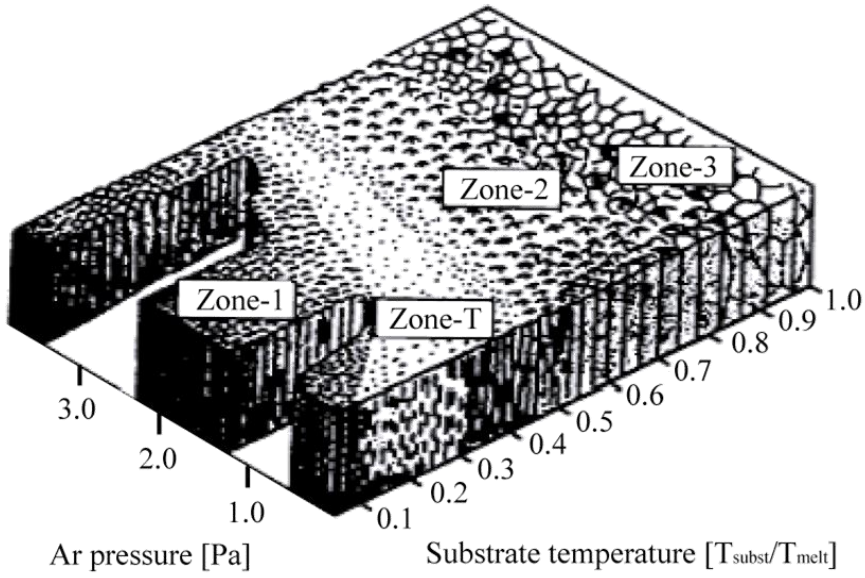


Fig. 2.21 Film morphology (Thornton model)[27].

れば高いほど結晶性が良好になる。本実験の室温成膜の場合、Thornton model では Zone-1 と Zone-T の境目に位置し（Ar 分圧：1 Pa、T_{subst} / T_{melt} = 0.2）、Thornton の言葉を借りると、この領域で形成される膜は結晶サイズが小さく、結晶粒界に空壁を生じる領域となっている。それに対して、基板を 573 K に加熱する場合では、Zone-T と Zone-2 の境目に位置し（Ar 分圧：1 Pa、T_{subst} / T_{melt} = 0.4）、結晶粒が成長した緻密な柱状構造を有する領域となっている。これは基板温度を高くすることで、基板表面を拡散する SnO_2 クラスタが十分に核成長出来るエネルギーを得ることが出来るためだと考えられる。しかしながら、Fig. 2.20 (a)の XRD 結果が示すように、同じ加熱成膜であっても、酸素分圧 0（最低酸素分圧）、 6.60×10^{-2} Pa（最高酸素分圧）で成膜した薄膜はブロードスペクトルとして検出され、アモルファス構造有していることが認められる。これは、膜中の Sn と O の比が化学量論組成比からかけ離れたものになり、本来の結晶構造を構成できないことが原因である。

続いて注目すべきは、Fig. 2.20 (a) 中の酸素分圧 1.33×10^{-2} Pa ~ 3.30×10^{-2} Pa において、低酸素分圧側では（101）面のピークが高く、高酸素分圧側では（110）面のピークが高く検出されていることである。これは次に述べる結晶面の表面エネルギーの観点で上手く説明できる。Fig. 2.22 は Batzill ら [28]が第一原理計算密度汎関数法を用いて、SnO_2 の（110）面、及び（101）面の表面エネルギーを化学量論組成と還元組成について計算した結果である [29]。この図より、酸素リッチな表面（図中右側）では化学量論組成の（110）面が最もエネルギー

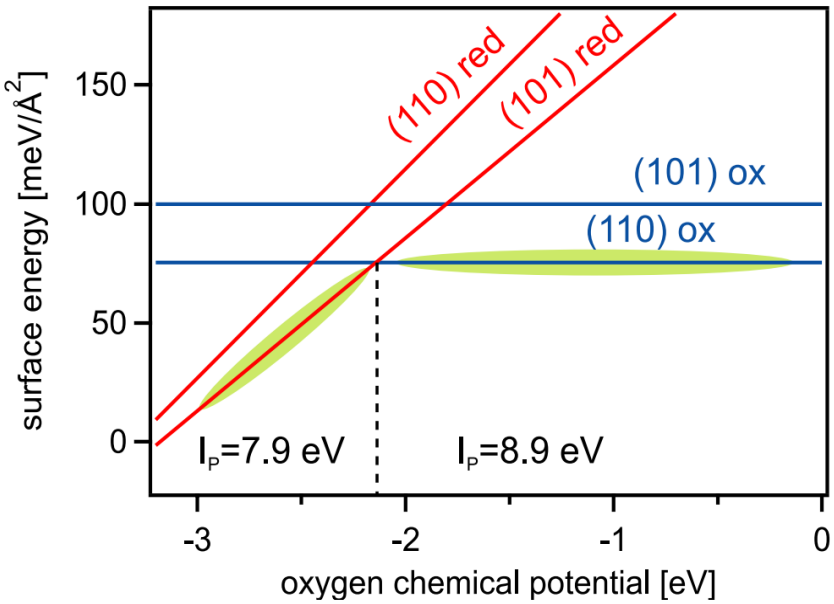
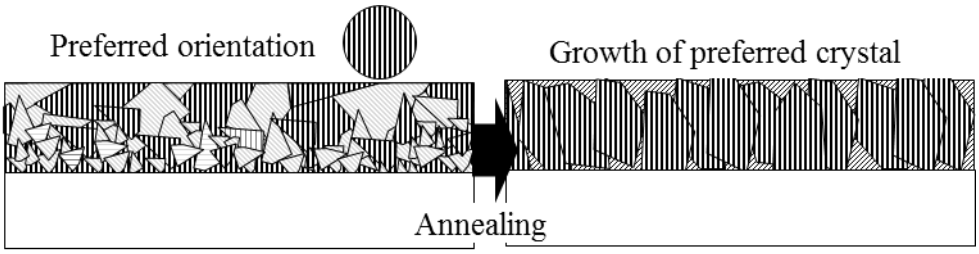


Fig. 2.22 Surface energies of the oxidized and reduced terminations of SnO_2 (110) and (101) [29].

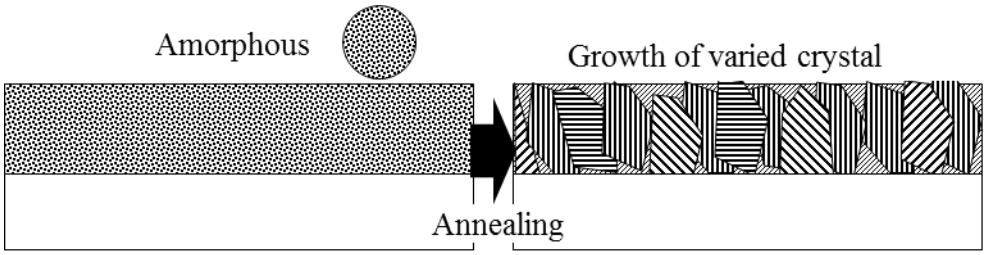
が低く、安定であるが、酸素が少ない表面（図中左側）では非化学両論組成である還元組成の (101) 面が最もエネルギーが低くなっている。薄膜は通常、形成段階で表面エネルギーを下げようとするので、その系対してエネルギーが最も低い面が支配的に成長する。これは、本実験において、低酸素分圧の成膜では（101）面のピークが高く検出され、高酸素分圧での成膜では（110）面ピークが高く検出された結果をよく説明する。

次に、この加熱基板成膜で得られた薄膜に対して熱処理を施した後のサンプルの XRD スペクトルを Fig. 2.20 (b)に示す。酸素分圧 0 を除くすべての薄膜で、熱処理前（Fig. 2.20 (a)）の結晶方位を反映した結晶成長をしていることが認められる。つまり熱処理前に優先結晶面であった結晶が熱処理によりエネルギーを得て結晶成長していくと言える。しかし、熱処理前に明瞭なピークを示さなかったアモルファスな膜に関しては（酸素分圧 0 Pa の薄膜）、熱処理により際立った優先方位面成長は認められず、（110）、（101）面がほぼ同等に成長することが認められる。これは室温成膜で得られたアモルファス膜（Fig. 2.19 (a)→Fig. 2.19 (b)）にも同様な傾向が認められる。

以上の結果から、本検討では二種類の SnO_2 薄膜成長メカニズムが確認できた。これらを Fig. 2.23 に沿って説明する。まず一つ目は、基板加熱により被スパッタリング粒子が成膜過程で十分に核形成できる場合（Fig. 2.23 (a)）においては、表面エネルギーを最小にするような面が優先的に成長する。そしてその後の熱処理にて、その優先結晶面が支配的に成長する。二つ目の成長メカニズムとしては、室温成膜等において、安定な結晶核が成膜



(a) case 1 (deposition on heated substrate)



(b) case 2 (R.T. deposition)

Fig. 2.23 Crystal growth mechanism by annealing.

過程で形成出来ず、アモルファス薄膜として形成されてしまった場合（Fig. 2.23 (b)）では、その後の熱処理により、どの面も同等に核が成長することが明らかになった。この時、SnO_2 膜成膜中の酸素分圧に結晶度は依存し、酸素分圧が低いほどアニールによる結晶化は効果的に現れることも明らかとなった。

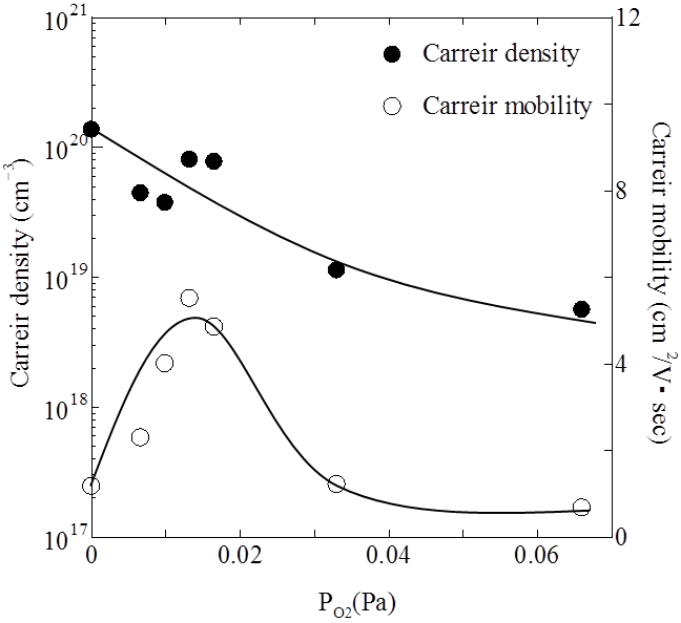


Fig. 2.24 Carrier concentration and mobility SnO_2 deposited on heat substrate.

2.4.3　ホール測定

加熱成膜した薄膜に関して、ホール測定によるキャリア濃度、キャリア移動度の解析を行った。その結果を Fig. 2.24 に示す。キャリア濃度に関しては、酸素濃度が増加するにつれてキャリア濃度は低下していることが認められた。これは酸素分圧を増加させることに

よって、酸素空孔密度が減少したことが原因である。

次に、移動度については、酸素分圧 1.3×10^{-2} Pa 付近で極大値を示している。これは酸素分圧が適正酸素分圧からかけ離れてしまうと、化学量論組成の結晶構造が取れず、有効な伝導パスが得られなかったことが原因である。この結果は Fig. 2.20 (a)で示した XRD 分析の結果と同様の傾向を示しており、結晶性と移動度の相関関係を示唆している。

2.4.4　結晶性と移動度の関係

ここまでの結果から、形成される SnO_2 膜は多結晶質であるが、成膜時の酸素分圧によって膜の優先結晶面が変化することが明らかになった。言い換えれば、形成される膜の結晶面をコントロールできるということになる。従って、SnO_2 における電気伝導が有利な結晶面を明らかにすることで、それを加味した結晶膜を作成できると期待できる。そこで、本項では第一原理計算を用いて、SnO_2 における電気伝導異方性を評価した。本計算では、Fig. 2.5 で示されるスーパーセルを用いてバンド計算を行い、その結果から算出される SnO_2 の伝導体底部のエネルギーを持つ電荷を可視化することで、電気伝導異方性を評価した。ここで本計算より算出されるエネルギーバンド図を Fig. 2.25 に示す。図より価電子帯すぐ上、バンドギャップ中にフェルミ準位が位置しているため半導体のバンド構造を示している。SnO_2 においては伝

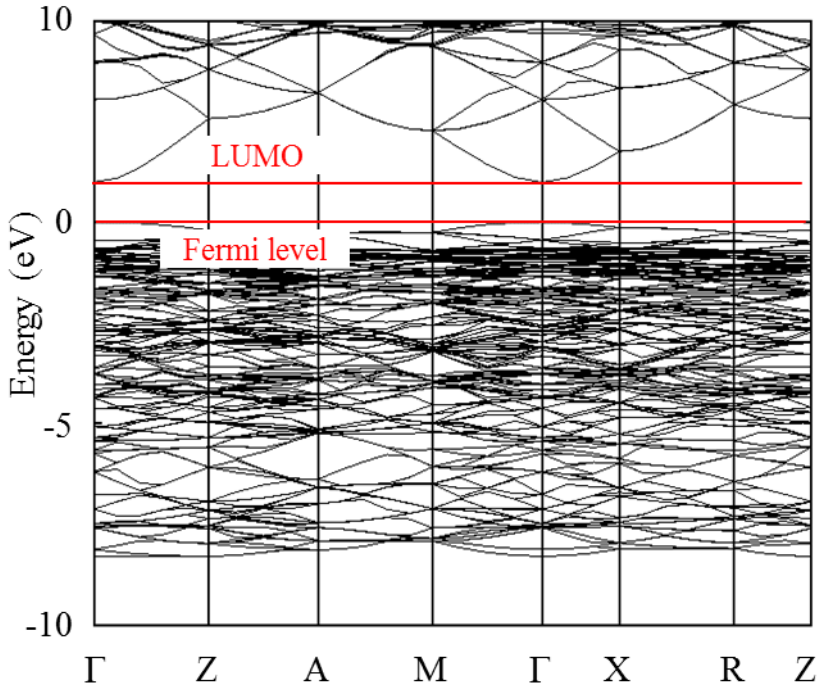


Fig. 2.25 Band structure of pure SnO_2.

導体底部（Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO）すぐ下に形成される欠陥準位に存在するキャリアが伝導体に遷移することで電気伝導性を示すとされる。この LUMO のエネルギーを持つ電荷に着目し、可視化した結果を Fig. 2.26 に示す。図中黄色で示された部分は LUMO のエネルギー電荷密度である。すなわち黄色で示された部分が電気伝導に寄与している電荷の通り道である。Fig. 2.26 の結果から電荷は SnO_2 （110）、（200）面に平行につながっていることが認められる。ここで、この計算結果を SnO_2 結晶の各優先方位面に対して電荷密度の分布を示した結果を Fig. 2.27 に示す。ここでは SnO_2 の主な優先方位面である、（110）、（101）、（200）、（211）面に着目している。図中の色は、各場所における電荷のエネルギーを示し、色が赤に近いほど LUMO のエネルギーに近い電荷が存在することを意味し、緑に近いほどそのエネルギーから低エネルギー側に離れている電荷が存在していることを意味する。上述のように、LUMO のエネルギー準位をもつ電荷は SnO_2 中において電気伝導に寄与することから、色の赤い部分が電気伝導に寄与している電荷が集中していると考えられる。Fig. 2.27 より、四つの面方位を比べると、圧倒的に（110）面に伝導帯付近の電荷が集中していることが明らかになった。特に垂直方向、水平方向に電気伝導に寄与する電荷がつながっており、（110）面で効果的に電気伝導が行われることが確認できる。先の結果より、（200）面も電気伝導方向に平行であったものの、伝導方向は z 軸方向のみで、その影響は（110）面程ではないと推定できる。これらの結果より、（110）面の結晶性が良好であればキャリアの移動路が確保でき、その移動度が向上すると考えられる。

そこで、先の実験で得られた SnO_2 膜の XRD 分析における（110）面のピーク強度と移

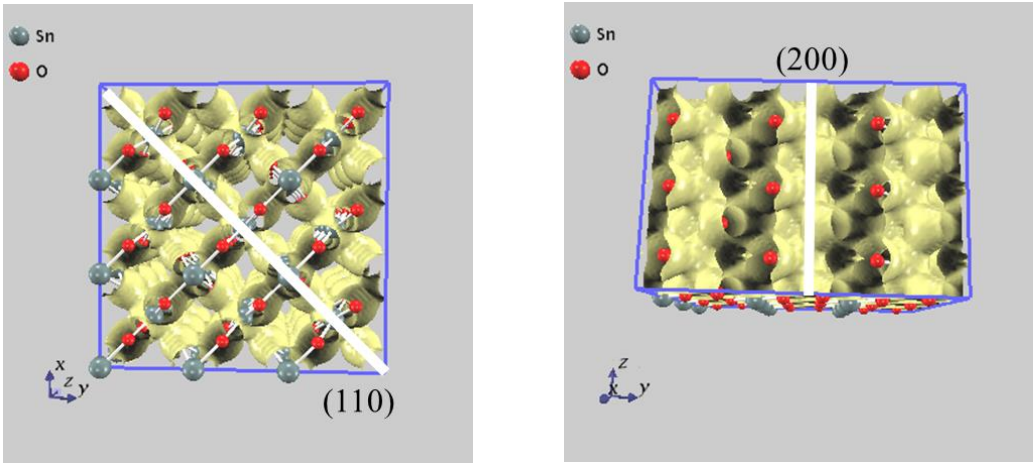
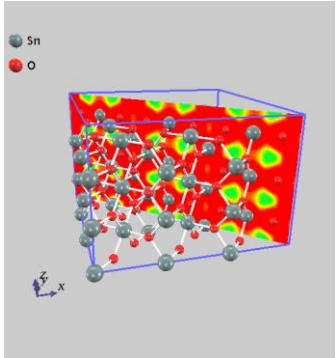
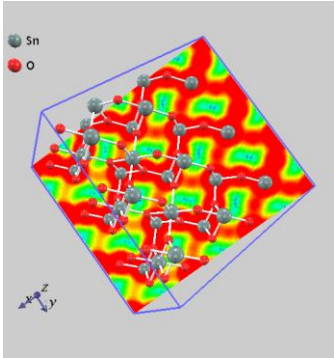


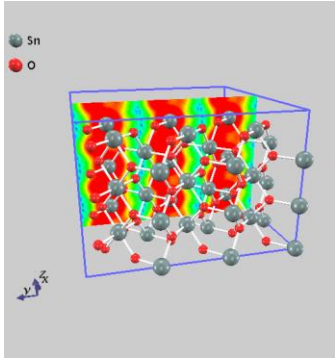
Fig. 2.26 Charge density of pure SnO_2.



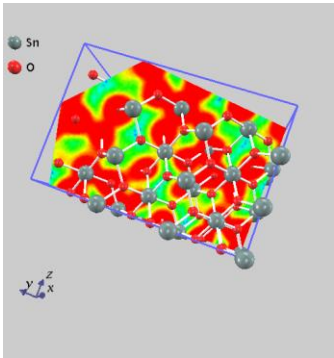
(a) (110)



(b) (101)



(c) (200)



(d) (211)

Fig. 2.27 Partial charge density to each plane direction.

動度の関係を Fig. 2.28 に示し、その妥当性を確認すると、（110）面の強度が高いほど、電気伝導を担うキャリアの移動度が向上する傾向となった。これらのような結果は SnO_2 の伝導帯を構成する Sn 5s 軌道の重なりが関係している。すなわち、等方的に広がっている Sn 5s 軌道は、Fig. 2.29 のように SnO_2 八面体が稜共有をする部分で軌道同士が最も重なり合い、分散の大きな伝導帯バンドが形成され、良好な移動度を示すとされており [30]、その共有している稜が SnO_2（110） 面内に存在しているため、本実験の結果のように移動度との直接的な関係があったと推定できる。

この結果から、SnO_2（110）面の結晶性を向上させれば移動度が改善され、ひいては低抵抗化が達成できると推定できる。そこで、先ほどのように酸素分圧を変化させることで（110）面の結晶性を向上させ、移動度を改善させたいところではあるが、この場合、（110）面の結晶性はもとより、キャリア濃度も酸素分圧により大きく変化してしまうため、必ずしも（110）面の結晶性が良ければ比抵抗も良いということにはならない。またエピタキシャル成長を用いた（110）面を優先的に成長させる施策も考えられるが、これは低速・高温成

膜が強いられるため本検討の本意ではない。やはり、スパッタ法などの高速成膜法で得られる SnO_2 膜の低抵抗化に対しては、特定の面方位のみを結晶成長させることは考えず、根本的に膜の結晶性を向上させる施策を提案しなければならない。そこで第 3 章では、SnO_2 膜の高結晶化を図るために、基板に着目し、基板が変化した際の結晶性への影響を明らかにする。

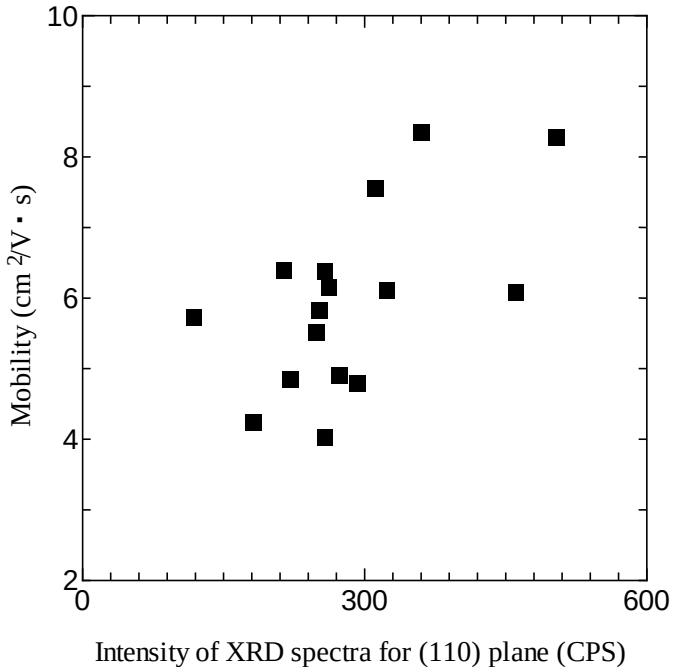


Fig. 2.28 Carrier mobility dependency by Intensity of (110).

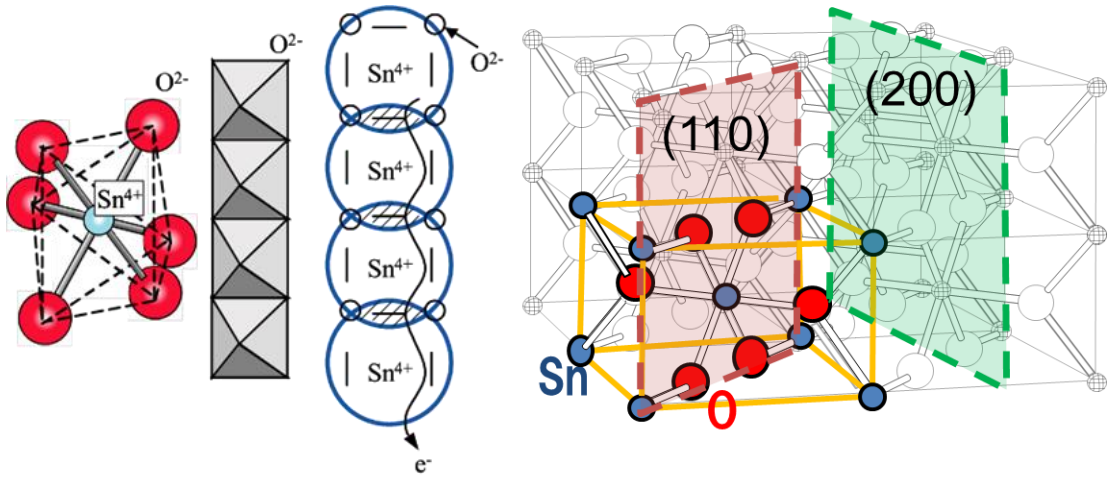


Fig. 2.29 Moving path of Sn 5s overlap in SnO_2.

2.4　結論

高速成膜可能な EB プラズマ蒸着法、及びマグネトロンスパッタリング法を用いて得られる SnO_2 薄膜の低抵抗化を目指し、SnO_2 の成膜条件が SnO_2 薄膜特性に及ぼす影響を明らかにしようとした結果、次のようなことが明らかになった。

(1) EB プラズマ蒸着法で得られる SnO_2 の比抵抗は酸素分圧で大きく変化することがわかり、特に酸素分圧 3×10^{-3} Pa 前後で極小値を示すことが明らかになった。

(2) 加熱処理により比抵抗が悪化する原因として、酸素欠陥の消失による伝導キャリアの減少が支配していることを明らかにした。

(3) EB プラズマ蒸着法で得られる SnO_2 膜は酸素が過飽和に含まれており、標準の SnO_2 組成からかけ離れていることが認められた。

(4) これに対してスパッタ法で得られた SnO_2 膜は標準に近い組成であることが認められた。

(5) スパッタ法により成膜した SnO_2 膜も EB プラズマ蒸着法同様、酸素分圧にその比抵抗は影響し、適正酸素分圧が存在することが明らかになった。

(6) 基板加熱成膜による結晶性向上により比抵抗改善の傾向が認められた。

(7) また基板加熱成膜においては、表面エネルギーの観点で低酸素分圧領域では（101）面、高酸素分圧領域では（110）面が優先的に成長することが明らかになった。

(8) スパッタ膜を加熱処理する際に二つの結晶成長メカニズムが認められた。すなわち、室温成膜等によって得られたアモルファス膜は均一核成長の傾向が認められ、加熱成膜で得られた結晶膜は優先方位面が結晶成長する不均一核成長が認められた。

(9) 電荷密度を第一原理計算により計算し、可視化した結果、SnO_2 （110）面に電気伝導に寄与する電荷が集中することが分かり、電気伝導を担うと言われている 5s 軌道の重なりが大きいことを明らかにした。この結果は実験による低抵抗化とほぼ対応している。

これらの結果より、ドープ材が安定的に導入できるスパッタ法による SnO_2 膜の方が EB 蒸着法に比べて低抵抗な膜が得られた（EB 蒸着法：1.27×10^{-4} Ω・m、スパッタ法：7.28×10^{-5} Ω・m）。これは、基板加熱成膜、成膜後の熱処理は行わない場合である。

参考文献

1) T. Innovations, “BENEQ nAEORO TM”, 2009.

2) T. Okuno, T. Oshima, S.-D. Lee, and S. Fujita, “Growth of SnO_2 crystalline thin films by mist chemical vapour deposition method”, Phys. Status Solidi, vol. 8, no. 2, pp. 540–542, Feb. 2011.

3) B. Stjerna and C. G. Granqvist, “Electrical conductivity and optical transmityance”, Sol. Energy Mater., vol. 20, no. 3, pp. 225–233, Mar. 1990.

4) H. Iida, T. Mishuku, A. Ito, K. Kato, M. Yamanaka, and Y. Hayashi, “Sb-Doped SnO_2 films deposited by the CMD (chemical mist deposition) method”, Sol. Energy Mater., vol. 17, no. 6, pp. 407–423, Oct. 1988.

5) A. Rosental, A. Tarre, A. Gerst, A. Kasikov, J. Lu, M. Ottosson, and T. Uustare, “Epitaxial Single and Double Nanolayers of SnO_2 and TiO_2 for Resistive Gas Sensors”, IEEE Sens. J., vol. 13, no. 5, pp. 1648–1655, 2013.

6) D. H. Kim, J.-H. Kwon, M. Kim, and S.-H. Hong, “Structural characteristics of epitaxial SnO_2 films deposited on a- and m-cut sapphire by ALD”, J. Cryst. Growth, vol. 322, no. 1, pp. 33–37, May 2011.

7) W. D. Münz, J. Heimbach, and S. R. Reineck, “Reactive high rate sputtering of oxides”, Thin Solid Films, vol. 86, no. 2–3, pp. 175–182, Dec. 1981.

8) G. Beensh-Marchwicka, L. Kròl-Stępniewska, and A. Misiuk, “Influence of annealing on the phase composition, transmission and resistivity of SnO_x thin films”, Thin Solid Films, vol. 113, no. 3, pp. 215–224, Mar. 1984.

9) F. Demichelis, A. Tagliaferro, and E. Tresso, “Optical analysis of amorphous solar cells”, Sol. Cells, vol. 11, no. 4, pp. 375–388, May 1984.

10) M. Scherer and P. Wirz, “Reactive high rate d.c. sputtering of oxides”, Thin Solid Films, vol. 119, no. 2, pp. 203–209, Sep. 1984.

11) R. G. Goodchild, J. B. Webb, and D. F. Williams, “Electrical properties of highly conducting and transparent thin films of magnetron sputtered SnO_2”, J. Appl. Phys., vol. 57, no. 6, p. 2308, 1985.

12) J. Tafto, G. Rajeswaran, and P. E. Vanier, “The local structure of amorphous SnO_2 by electron microscope techniques”, J. Appl. Phys., vol. 60, no. 2, p. 602, 1986.

13) T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, “HIGHLY CONDUCTING AND TRANSPARENT SnO_2 THIN FILMS PREPARED BY RF MAGNETRON SPUTTERING ON LOW-TEMPERATURE SUBSTRATES.”, Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett., vol. 27, no. 3, pp. 287–289, Mar. 1988.

14) F. C. Stedile, B. A. S. De Barros, C. V. B. Leite, F. L. Freire, I. J. R. Baumvol, and W. H. Schreiner, “Characterization of tin oxide thin films deposited by reactive sputtering”, Thin Solid Films, vol. 170, no. 2, pp. 285–291, Mar. 1989.

15) K. H. Kim and J. S. Chun, “X-ray studies of SnO_2 prepared by chemical vapour deposition”, Thin Solid Films, vol. 141, no. 2, pp. 287–295, Aug. 1986.

16) R. Banerjee and D. Das, “Properties of tin oxide films prepared by reactive electron beam evaporation”, Thin Solid Films, vol. 149, no. 3, pp. 291–301, Jun. 1987.

17) “The ‘PHASE’ computer program was created by the members of the national project ‘Frontier Simulation Software for Industrial Science (FSIS)’, and Advancesoft Co., Ltd., has developed and released this software as ‘Advance/PHASE.’” .

18) W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev., vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.

19) Y. Wang, C. Ma, X. Sun, and H. Li, “Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles with a surfactant-mediated method”, Nanotechnology, vol. 13, no. 5, pp. 565–569, Oct. 2002.

20) D. A. Asbury and G. B. Hoflund, “A surface study of the oxidation of polycrystalline tin”, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., vol. 5, p. 1132, Jul. 1987.

21) S. Cho, J. Yu, S. K. Kang, and D. Shih, “The oxidation of lead-free Sn alloys by electrochemical reduction analysis”, JOM, vol. 57, no. 6, pp. 50–52, Jun. 2005.

22) T. Farrell, “SURFACE OXIDES ON Al, Cu, Sn, Pb, AND SOME OF THEIR ALLOYS-AN ESCA STUDY”, Met Sci, vol. 10, no. 3, pp. 87–93, 1976.

23) J. Mizuno, K. Sakuma, N. Unami, M. Nimura, S. Shoji, and C. Stack, “New Chip Joint Method for Silicon Die Bonding”, スマートプロセス学会誌, vol. 1, no. 3, pp. 120–125, 2012.

24) M. Sinner-Hettenbach, M. Gothelid, J. Weissenrieder, H. von Schenck, T. Weiβ, N. Barsan, and U. Weimar, “Oxygen-deficient SnO2(1 1 0): a STM, LEED and XPS study”, Surf. Sci., vol. 477, pp. 50–58, 2001.

25) 金原粲, スパッタリング現象. 東京大学出版, 1984.

26) M. T and T. Y, “Monte Carlo Simulation of Themalization Process of Sputtered Particle”, Surf. Sci., vol. 134, no. 1, pp. L494–499, 1983.

27) J. A. Thornton, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings”, J. Vac. Sci. Technol., vol. 11, no. 4, pp. 666–670, Jul. 1974.

28) M. Batzill and U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide”, Prog. Surf. Sci., vol. 79, pp. 47–154, 2005.

29) C. Körber, J. Suffner, and A. Klein, “Surface energy controlled preferential orientation of thin films”, J. Phys. D. Appl. Phys., vol. 43, no. 5, p. 055301, Feb. 2010.

30) R. G. Egdell, Science of Ceramic Interfaces II, vol. 81. Elsevier, 1995, pp. 527–569.

第 3 章　SnO_2 膜の低抵抗化とその界面微細構造

3.1　本章の目的

第 2 章では EB プラズマ蒸着法、及びスパッタ法の種々の条件で得られる SnO_2 膜の特性を比抵抗の支配因子であるキャリア濃度と移動度の観点で明らかにし、低抵抗な SnO_2 膜を得ようと試みた。その結果、本検討で形成される SnO_2 において低抵抗を実現できる成膜条件を見出した。しかしながら、本検討において得られる SnO_2 膜は、基板加熱成膜、アニーリング処理を行い、結晶化させたとしても、Fig. 3.1 のようにバルク（粉末）SnO_2 に比べるとまだまだ結晶性は悪く、更なる低抵抗化を実現できる可能性は秘めている。

現状の SnO_2 の結晶化施策としては、加熱した単結晶基板に対して低成膜レートで成膜することで、基板に飛来してきた粒子に基板上を十分に拡散することのできるエネルギー、遷移時間を与え、下地基板の結晶格子に対してエピタキシャルに成長させることが行われている。J. E. Dominguez らは、973 K に加熱した（$\bar{1}012$）サファイア基板に対してフェムト秒パルスレーザー（100 fs）法を用いて pure SnO_2（99.99 %）を酸素分圧～0.1×10^{-3} Torr の圧力下で成膜することによって、高結晶な SnO_2（101）面がエピタキシャル成長すると報告している [1)]。また D. H. Kim らの研究では、573 K に加熱した（110）及び（100）に配向したサファイア基板上に PEALD（Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition）法を用いて 1200 サイクル（1 サイクル 30 s）かけて約 130 nm の SnO_2 を成膜し、その後 873 K で加熱処理を行えば、（101）及び（001）面に配向した SnO_2 が成長すると報告されている [2)]。また、本研究で採用しているマグネトロンスパッタリング法による結晶化施策としては、J. Kwon らが 623 K に加熱したサファイア基板上に、Pd を 0.5 wt%ドープした SnO_2 を約 0.05 ~ 0.1 nm/s で成膜し、873 K で熱処理をすることで、サファイア基板に対するエピタキシャル成長を達成している [3)]。これらの現状技術から、エピタキシャル成長を利用した SnO_2 膜の結晶化には、サファイアの単結晶の基板に対して、高温成膜（基板加熱・熱処理 873 K 以上）、または低速成膜（約

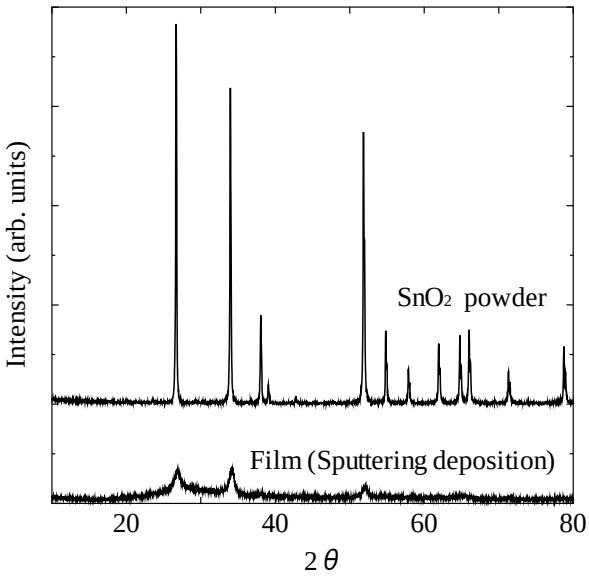


Fig. 3.1 Crystalline decrease by deposition.

3.6×10^{-3} nm/s）が強いられると考えられる。しかしながら、本研究では、低温（573 K）、高速（0.1 nm/s）成膜で高結晶化、ひいては低抵抗化の実現を目標としている。

そこで、本研究では、成膜現象の基本となる基板と成長膜との界面現象に着目し、低温高速成膜でのシード基板を用いた SnO_2 膜の低抵抗化施策を試みた。まず次節では、成膜初期に起こる結晶核生成について議論し、低抵抗化施策の指針を決定する。

3.2　結晶核生成における界面エネルギーの影響

Carel らによれば、結晶成長は成長膜の表面エネルギー（界面エネルギー）と歪エネルギーの和が最小となるように成長するとされている[4)]。つまり、表面エネルギーと歪エネルギーの両エネルギーが支配的な成膜初期段階に膜の性状を決定づける因子があると推定できる。そこでまず、成膜初期において核形成、核成長に影響を与える因子を確認する。

PVD（Physical Vapor Deposition：物理気相成長）における核形成過程を Fig. 3.2 に示す。（1）薄膜形成過程は、まず蒸発源から出た原子（粒子）が基板と衝突することから始まる。衝突した原子は、一部は反射し、一部は吸着する。（2）基板に吸着した原子は表面を拡散し、原子同士の二次元衝突を起こし、多量体を形成するか、またはある一定期間基板に滞在した後、再蒸発する。（3）多量体は表面拡散原子との衝突、合体を繰り返し、原子数がある臨界値を超えると安定核となる。（4）安定核は表面拡散原子や入射原子の直接衝突により、徐々に成長していき、（5）隣接する安定核と接触し、やがて連続膜となる[5)]。ここで、この過程における（4）と（5）の間の段階において形成される安定核の性状は熱力学的平衡論で次のように考えることが出来る。すなわち、基板の表面エネルギーをγ_{ss}、形成される薄膜の表面エネルギーをγ_{fs}、基板と薄膜の界面エネルギーをγ_iとすると、薄膜と基板の接触角θは、

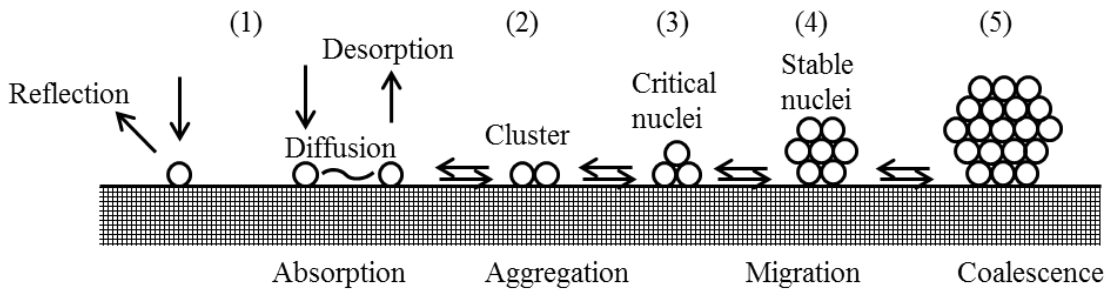


Fig. 3.2 Process of nucleation in PVD[5)].

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{ss}-\gamma_i)}{\gamma_{fs}} \tag{3.1}$$

で表すことが出来る[6]。この関係式は Fig. 3.3 のように表現することが出来る。図より接触角θが 0 °に近いほど薄膜は 2 次元的に成長し、180 °に近いほど核は球状に成長し、薄膜は 3 次元的に成長する。このような薄膜の形状を、

$$\beta = \gamma_{ss}+\gamma_{fs}-\gamma_i \tag{3.2}$$

で与えられるβにより、Fig. 3.4 に示すように整理できる。$\beta = 0$の場合では、成長する核の形状は球状になる。これは基板と薄膜（薄膜物質）の界面エネルギーが非常に高い場合に起き、系のエネルギーを最小にするために界面をなるべく作らないようにした結果である。次に、$0 < \beta \leq \gamma_{fs}$の場合では、形成される核の体積は自由空間での球の体積の半分以上であり、ぬれの悪い状態と対応する。これが$\gamma_{fs} < \beta < 2\gamma_{fs}$となれば、形成する核は自由空間の体積の半分以下となり、濡れの良い状態と対応することになる。最後に$\beta = 2\gamma_{fs}$の場合においては、非常にぬれが良好で、核は基板上で 2 次元的な成長をし、均一な膜として存在することが出来る。この状態は基板と薄膜の界面エネルギーが非常に小さい場合において起こる現象である。

このように Fig. 3.2 中の（4）から（5）の過程でスパッタリング原子が安定核を形成する際には、安定角の性状は基板と薄膜物質の界面、表面エネルギーから強く影響を受け、

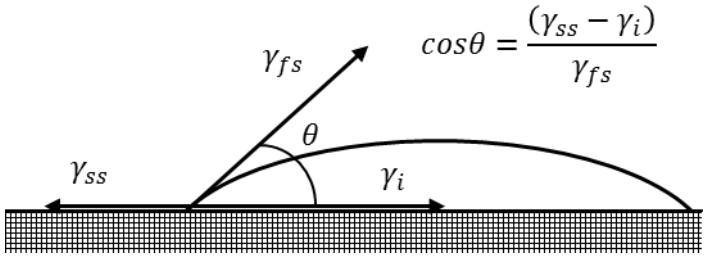


Fig. 3.3 Young’s formula[6].

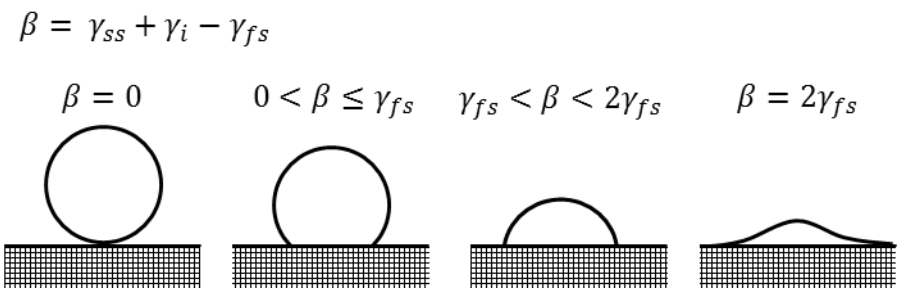


Fig. 3.4 Relationship between shape of nuclei and value β.

それにより核の形状が変化する。そこで次に、Fig. 3.4 で示した様々な安定核の形状が、安定核の成長にとってどのような影響を及ぼすのかを考える。

通常、安定した核を形成する際、均一核生成で説明される臨界半径以上の核を形成するために、Fig. 3.5 で示した、

$$G^* = \frac{16\pi}{3}\frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2} \tag{3.3}$$

のエネルギー障壁を越えなければならない。ここでγは表面エネルギー、ΔG_vは体積エネルギー変化である。しかし、今回のような基板の上に核が生成される場合、核生成のエネルギー障壁は上記の式(3.3)とは少し違った形となる。Fig. 3.3 中において、薄膜物質の表面積をΣ_{fs}、及び薄膜と基板の界面面積をΣ_iとすると、それぞれ、

$$\Sigma_{fs} = 2\pi r^2(1\text{-}\cos\theta) \tag{3.4}$$

$$\Sigma_i = \pi r^2 \sin^2\theta \tag{3.5}$$

と表すことができる。ここで r は核半径である。またこれらを用いて、基板を優先サイトとして生成する不均一核の表面エネルギーΦを表すことができ、

$$\begin{aligned}\Phi &= \Sigma_{fs}\gamma_{fs} + \Sigma_i(\gamma_i - \gamma_{ss}) \\ &= 2\pi r^2(1-\cos\theta)\gamma_{fs} + \pi r^2\sin^2\theta(\gamma_i - \gamma_{ss})\end{aligned} \tag{3.6}$$

となる。さらに Fig. 3.3 より不均一核の体積は、

$$V_n = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{4} \tag{3.7}$$

と書くことが出来る。ここで基板を優先サイトとする 1 つの不均一核が形成されることに

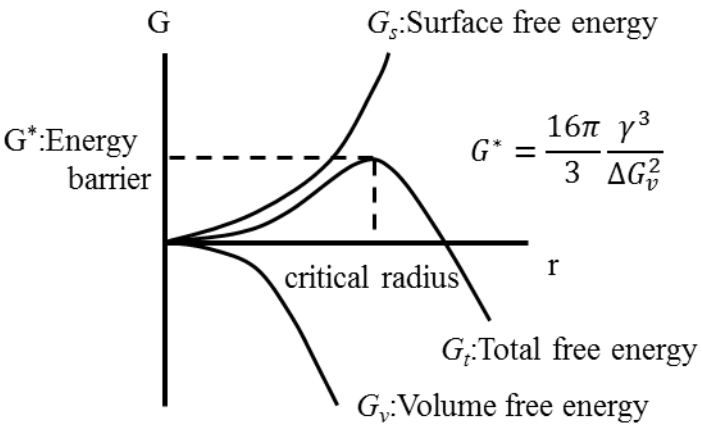


Fig. 3.5 Free energy change and the generation of spherical nuclei.

よる系の自由エネルギー変化ΔG_v^nは上のΦ、V_nを用いると、

$$\Delta G_v^n = \Delta G_v V_n + \Phi \tag{3.8}$$

と表すことが出来る。上記の式(3.6)、(3.7)、(3.8)を、式(3.3)で示される均一核生成の際の障壁エネルギーに代入すると、Fig. 3.3 で示される安定核が形成する際に越えなければならないエネルギー障壁、

$$G^* = \left(\frac{16\pi}{3}\frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}\right)\cdot\frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \tag{3.9}$$

が得ることができる。この式より、接触角θが小さくなればなるほど、エネルギー障壁も小さくなることがわかる。薄膜を形成する際、限られたエネルギーで安定した結晶を成長させるためには、2 次元的な核成長、つまり、ぬれが良好な状態が必要であると言える。そしてそのぬれは上述の通り、基板と薄膜の界面エネルギーが小さければ小さいほど良好になる。つまり本検討で目指している、結晶性の高い SnO_2 薄膜を得るためには、SnO_2 との界面エネルギーが極力小さい基板選びをすれば良いと推定できる。

そこで、本章ではまず、第一原理計算によって SnO_2 と任意の基板との、定性的な界面エネルギーの評価を行うことで、界面エネルギーが小さくなる基板を選択する。そして実際に計算により選択した基板に、マグネトロンスパッタリング法により SnO_2 を成膜することで結晶性、及び比抵抗にどのような影響を及ぼすか確認をする。

3.3 第一原理計算による基板と生成膜の界面エネルギー計算

3.3.1 計算モデル

成膜初期の薄膜物質と基板との界面エネルギーを実験的に求めることは非常に難しいとされているため、本検討では量子力学に基づく第一原理計算を用いて界面エネルギーを評価した。第一原理計算は第 2 章と同様にアドバンスソフト㈱製の第一原理計算ソフト「Advance/PHASE」を使用した[7)]。本検討では密度勾配近似（GGA）密度汎関数法を用いて、二種類の物質（薄膜物質、基板物質）で構成されるスーパーセルの全エネルギーを、両物質が接着する前後で計算し、接着前後で全エネルギーがどのように変化するのか評価した。基板物質としては、（1）ガラス基板である SiO_2、（2）SnO_2 と結合種、格子定数が似ているため、SnO_2 のエピタキシャル成長においてシード層として一般的に用いられるサファイア（Al_2O_3）[1,2,8)]、そして（3）本検討で新しく提案する、基板としての SnO_2 を用いてスーパーセルを作成した。SiO_2 やサファイアのような形成される SnO_2 と異種の基板で

はヘテロ界面を有しており、またその一方で SnO_2 基板は形成膜の SnO_2 膜と同物質なためホモ界面を有している。本検討ではホモ界面、ヘテロ界面が界面エネルギーにどのような影響を及ぼすか確認するため、これらの基板を検討した。Fig. 3.6 に本計算の一例として SnO_2 基板の上に SnO_2 を接着させることを想定した計算モデルをを示す。この図で示したように、薄膜物質である SnO_2 を基板に接着させる前後のモデルを作成し、ぞれぞれの系の全エネルギーを算出することによって、基板と SnO_2 のそれぞれの表面が一つの界面となる際のエネルギー変化を評価することが出来る。つまり、接着後の全エネルギーから接着前の全エネルギーを引いた値が小さければ小さいほど、接触により界面が安定化していることになり、この時、界面エネルギーが低い状態に対応する。反対に、接着前後の差が大きければ大きいほど、接着によりエネルギー的に界面が不安定になることを指し、界面

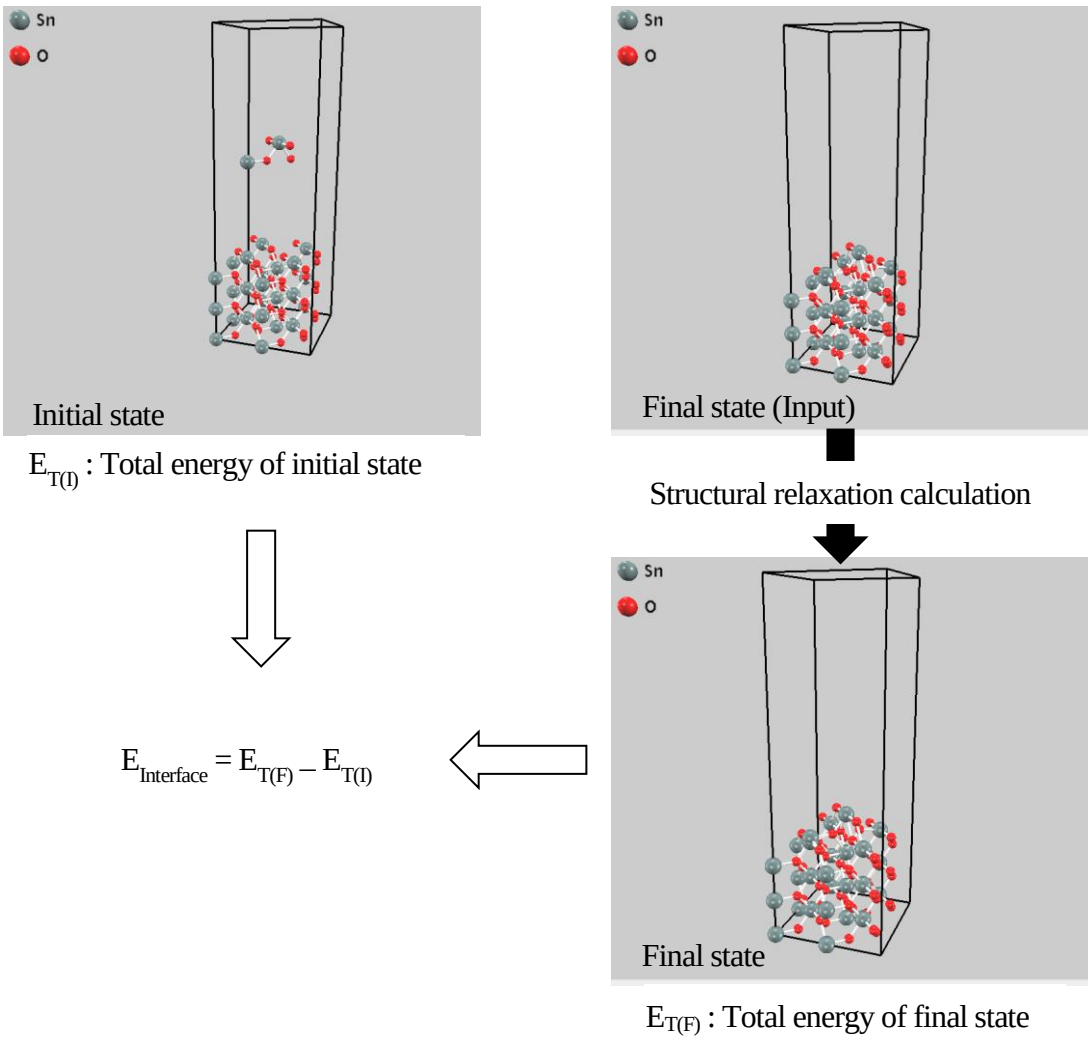


Fig. 3.6 Calculation model of interface energy.

エネルギーが高いことに対応する。なお本検討における全エネルギー計算は、Fig. 3.6 のように、スーパーセル内の全原子にかかる力が 2.0×10^{-2} Hartree/bohr（a.u.）以下になるまで構造最適化し、その最適化モデルに対して全エネルギー計算を行った。

3.3.2　計算結果

第一原理計算により算出した SnO_2 と各基板の接着前の全エネルギーと接着後の全エネルギーの差を Table 3.1 に示す。この結果より、SnO_2 と SnO_2 の組み合わせが最も安定に接着していることが認められる。これはホモ界面とヘテロ界面の違いが影響していると容易に推定できる。ヘテロ界面を有する成長では、無視できない歪エネルギー、結合形態の違いによる不安定化が伴ってしまい、それによって界面エネルギーも増大し、接着により不安定化してしまう。しかし、ホモ界面を有する SnO_2 同士の接着はそのような界面エネルギー増大は理想状態では 0 である（本検討では計算の都合上、膜と粒子を接着させたので、歪エネルギーが余分に加わったと考えられる）。つまり、SnO_2 基板上に SnO_2 薄膜を形成しようとすると、界面エネルギーの影響が他の基板に比べると小さくなり、上述のメカニズムから安定核が発生、成長しやすい状況になると考えられる。

3.4　シード層を用いた高結晶化・低抵抗化施策

3.4.1　実験方法

上記の計算の妥当性、及びシード層による結晶性、比抵抗への効果を確認するために、ガラス（SiO_2）、サファイア（Al_2O_3）、そして SnO_2 基板の上に第 2 章と同様の方法で SnO_2 をスパッタ成膜した。なお、ここで用いる SnO_2 基板とは、ガラス基板上に Beneq 社の常圧エアゾール式ガラスコーティング装置 nAERO を用いて高温成膜した CVD 膜 700 nm で、Fig. 3.7 が示すように、通常のスパッタ膜に比べて非常に結晶性が良好な SnO_2 膜である。この CVD 成膜は基板温度が 823 K ~ 883 K の高温成膜であるためアプリケーションは限られるが、今回は SnO_2 のシード基板特性を確認するために、この高結晶 CVD 膜を採用した。

Table 3.1 Interface energy of SnO_2 on each substrates.

	SiO_2 - SnO_2	Al_2O_3 - SnO_2	SnO_2 – SnO_2
Interface energy (eV/m^2)	427.9	199.9	26.9

成膜後の結晶性は上述の XRD、及び XPS を用いて評価し、界面付近の微細構造の観察は FE-SEM 及び TEM（Transmission Electron Microscope : 透過型電子顕微鏡）を用いて行った。なお TEM 観察用のサンプルの作製は、保護膜として白金を成膜し、その後、FIB（Focused Ion Beam：集束イオンビーム）を用いて加工した。

3.4.2　実験結果

新たに提案した SnO_2 基板上にスパッタ法により加熱成膜した薄膜を XRD 分析した結果を Fig. 3.8 に示す。比較としてガラス基板、及びサファイア基板上に SnO_2 を成膜した薄膜の分析結果も示す。この図より、SnO_2 基板を用いた時に最も結晶性が良好であることが認められる。そしてそのピーク強度は他の二つの基板のものと比べて、極めて高く、シャープに検出されている。

次に、それぞれの基板の上に成膜した SnO_2 膜の表面を FE-SEM により観察した結果を Fig. 3.9 に示す。Fig. 3.9 (a) の SnO_2 基板上に成膜した膜表面は非常に大きな結晶粒が認められる。対象的に他の二つの基板（Fig. 3.9 (b)、(c)）は非常に緻密な結晶粒で構成されている表面であることが認められる。この結果より、SnO_2 基板に成膜することによって結晶粒の大きさにも影響を与えていることが明らかになった。

このように基板を SnO_2 とすることで結晶性向上が認められた。そこで、この結晶性向

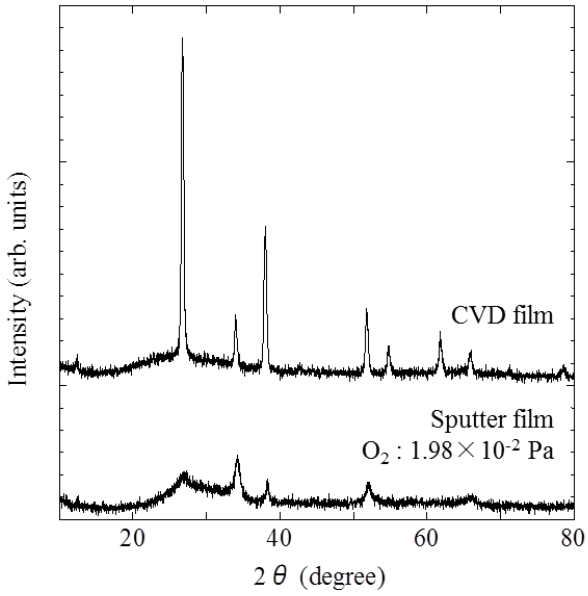


Fig. 3.7 High crystalline of CVD film.

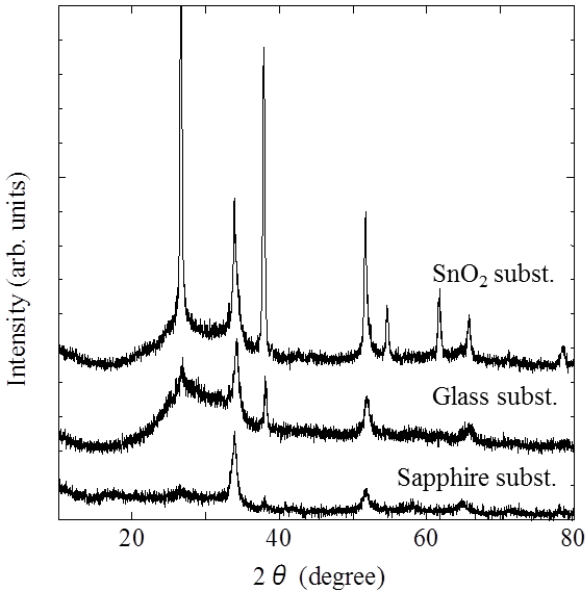
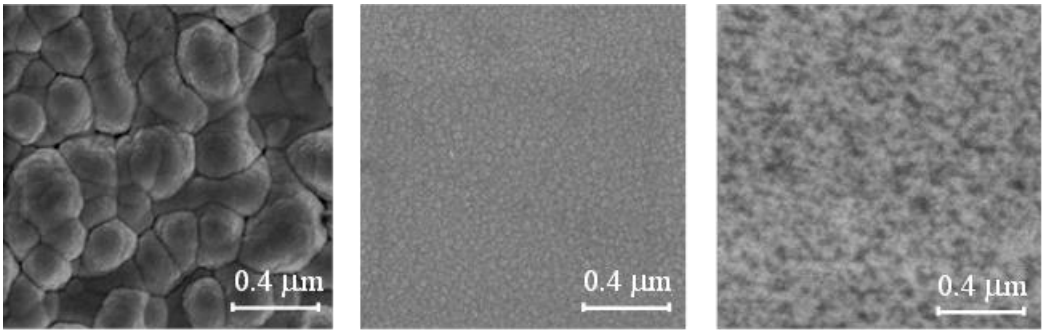


Fig. 3.8 Comparison SnO_2 films on each substrate (SnO_2, Glass and Sapphire).



(a)SnO_2 subst. (b)Glass subst. (c) Sapphire subst.

Fig. 3.9 Morphology photograph of SnO2 film surface on each substrate.

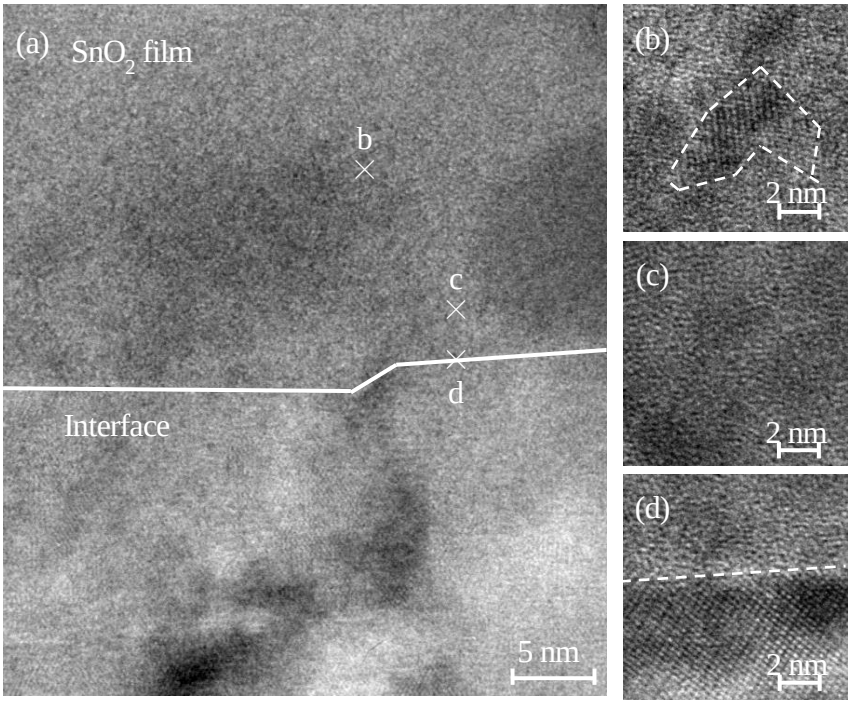


Fig. 3.10 Cross sectional TEM image of interface of Sapphire substrate and SnO_2 film.
(a) Sapphire substrate and amorphous SnO_2 film. (b) Crystal phase in the amorphous phase. (c) Amorphous phase. (d) Interface of amorphous phase and Sapphire substrate.

上の原因を調べるために、サファイア、及び SnO_2 基板上に成膜したサンプルについて、それぞれの界面付近を TEM により観察した。その結果を Fig. 3.10、Fig. 3.11 に示す。Fig. 3.10 (a)-(d) より、サファイア基板上に成膜した場合はアモルファス状の SnO_2 膜が大部分に広がっており、部分的に認められる結晶部は大きさ約 6 nm 径に留まっている。これは本検討の成膜条件が上述のエピタキシャル成長条件に対して基板温度が低温で、成膜レートも

高速なため、被スパッタ粒子が基板上を拡散するための遷移エネルギー、遷移時間が不十分であることが影響していると考えられる。

続いて、SnO_2 基板上に成膜したサンプルでは（Fig. 3.11）、SnO_2 基板直上には先のサファイア基板上でも認められたアモルファス相が確認できるが、基板から約 20nm 上の部分から SnO_2 の結晶構造が広がっていることが確認できる。そこで二つの結晶相に挟まれたアモルファス相の結晶構造を確認するために、Fig. 3.12 にこの SnO_2 基板上に成膜された薄膜と基板との界面に存在する上記の結晶相、及びアモルファス相の回折像を示す。この図より、まず結晶相である SnO_2 基板、及び結晶性成長膜の回折像（図中 点 1、3）は SnO_2（tetragonal）結晶構造を表している。しかしながらアモルファス相の回折像（図中 点 2）はアモルファスを示すハローパターンを示しているものの、部分的に結晶構造を有していることが認められた。この図から算出した d 値より、このアモルファス相の中には SnO_2（orthorhombic）結晶構造を含んでいることが明らかになった。そしてこの回折像より決定づけられるそれぞれの結晶方位を考慮したところ、Fig. 3.13 のように三つの相の結晶面が

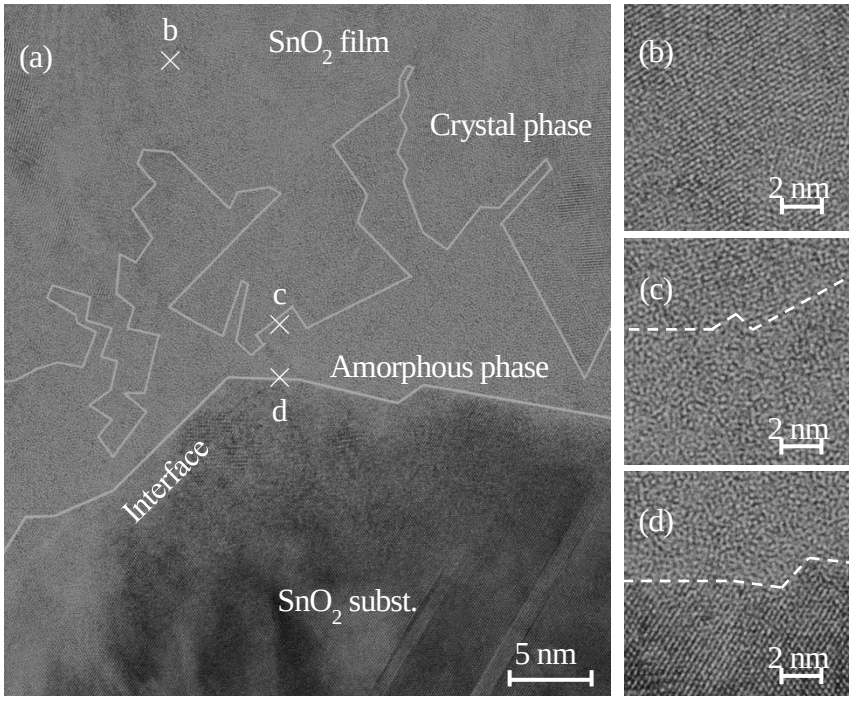


Fig. 3.11 Cross sectional TEM image of interface of SnO_2 substrate and SnO_2 film.

(a) SnO_2 substrate, Amorphous phase film and Crystal phase of SnO_2.

(b) Crystal phase of film. (c) Interface of crystal phase and amorphous phase.

(d) Interface of amorphous phase and SnO_2 substrate (crystal).

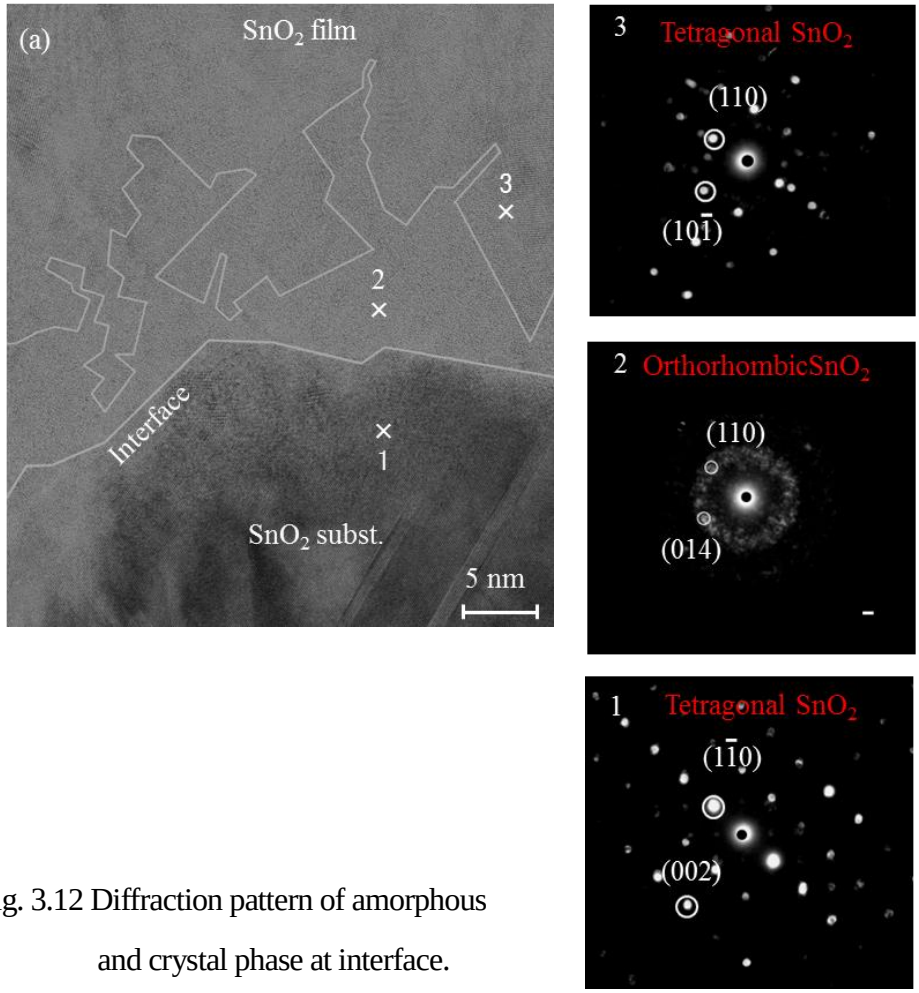


Fig. 3.12 Diffraction pattern of amorphous and crystal phase at interface.

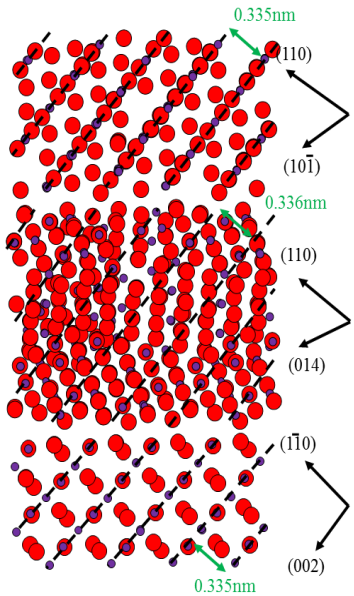


Fig. 3.13 Misfit relaxation phase of SnO_2.

それぞれ作り出す界面のミスフィット率は約 0.2 %と非常に小さく、アモルファス相がスパッタによる急冷構造をとりながらも緩和構造を保っていることが明らかになった。一見アモルファス構造のように見える相であっても、弱い結晶方位を持っており、ある程度膜厚が厚くなり、膜の歪や界面エネルギーが緩和された時点で、その規則構造が種結晶となり結晶が成長していったと考えられる。

ここで、本検討で認められた SnO_2 基板上に成膜することによる結晶性向上メカニズムを推定する。3.2 節で詳述したように、基板上における核生成に伴う自由エネルギー変化ΔGは、基板と生成膜との界面エネルギーにより変化し、

$$\Delta G = \left(\frac{4\pi}{3}\frac{r^3}{\Delta G_v} + 4\pi r^2\gamma\right)\cdot\frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \tag{3.10}$$

と表すことが出来る。この式を界面エネルギーの変化に対して図示すると、Fig. 3.14 のようになる。この図より 3.2 節で述べたように、界面エネルギーが増加すると、結晶化に対する活性化エネルギーが増加することが認められる。この活性化エネルギーG^*を超え、結晶化する遷移速度 v は一般的にアレニウス型の温度依存性を持って、

$$v = A\exp\left(-\frac{G^*}{RT}\right) \tag{3.11}$$

で表される。ここで A は定数、R は気体定数、T は基板温度である。この式より、結晶化する遷移速度は、活性化エネルギーが小さければ小さいほど、そして基板温度が高ければ高いほど速度は速くなる。本検討でガラス基板、サファイア基板に対して成膜した SnO_2 膜が結晶化せずアモルファス化した要因は、①基板との界面エネルギーが高く、結晶化に対する活性化エネルギーが高くなったこと、②基板温度が低いこと、そして③①②によって決まる遷移速度に対して成膜速度が速く、十分な遷移時間が与えられないことが挙げられる。現状技術として先に述べたサファイア基板に対するエピタキシャル成

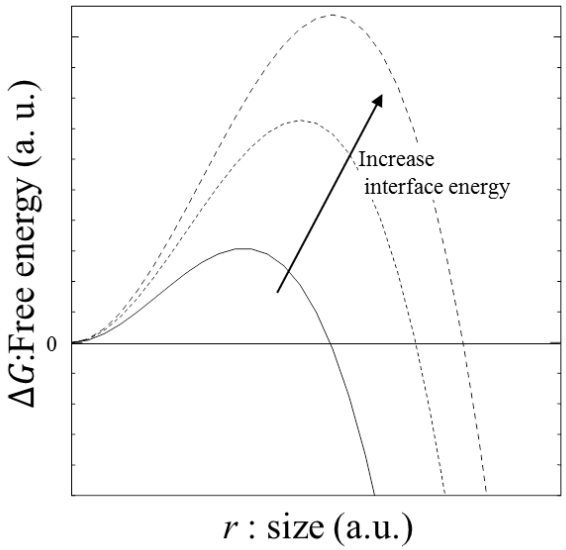


Fig. 3.14 Free energy change due to the interfacial energy increase.

長では[1-3]、界面エネルギーは高いものの、基板温度がその分高いため遷移速度が速くなり、そしてそれに見合う成膜速度で成膜したため、結晶化したと推定できる。

同様にして、SnO_2 基板を用いた際の生成膜を考察すると、基板と生成膜との界面エネルギーが減少し、活性化エネルギーが低下することで遷移速度が速くなり、スパッタ成膜でも十分に高結晶化したと推定できる。その際、成膜初期では SnO_2 基板上に存在するコンタミや不安定なダングリングボンドを減らすために生じる表面安定構造が存在しているため、界面エネルギーが僅かに増加してしまい、本検討で認められた、結晶構造を僅かに有するアモルファス相が形成されたと考えられる。そして、この影響が無視できる膜厚になることで、アモルファス中の結晶の種が大きく成長し、高結晶性を示したと考えられる。

そのようにして高結晶化した薄膜の比抵抗を測定したところ、Table 3.2 のように、SnO_2 シード基板を用いた薄膜が最も低抵抗であった。そしてこの抵抗値は第 2 章で検討してきたスパッタ膜に比べても低抵抗な値であり、Fig. 3.15 が示すように、シード層の効果を示すことが出来た。

Table 3.2 Resistivity of SnO_2 film on each substrate.

	Glass	Sapphire subst.	SnO_2 subst.
Resistivity (Ω・m)	3.08×10^{-4}	9.50×10^{-4}	1.70×10^{-5}

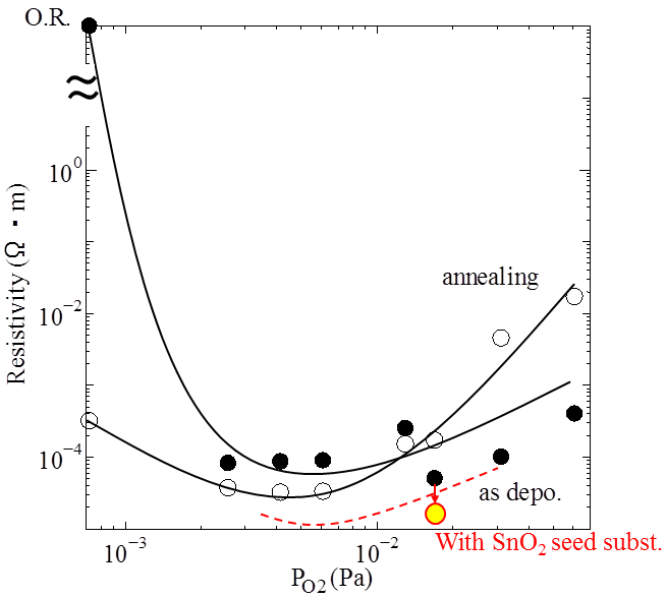


Fig. 3.15 Effect of SnO_2 substrate for resistivity.

以上の結果より、SnO_2 シード基板を用いることで非常に結晶性の良好な膜、ひいては低抵抗な膜が得られることが明らかになった。これは ALD（Atomic Layer Deposition）等を用いた低速エピタキシャル成長のように基板の方位を反映させていく成長形態とは異なり、界面付近でアモルファス構造があるにも関わらず、その中に下地の結晶構造を保持する、メモリ効果を持った自己形成型のバッファ相を有することで、高速成膜であっても結晶性が良い膜が得られた成長形態と言える。これにより、ITO の比抵抗（10^{-6} Ω・m）には及ばないものの、Table 3.3 が示すように、スパッタ膜としては世界最高レベルの低抵抗 SnO_2 薄膜を得ることが出来、スパッタ法でも液晶用 SnO_2 系透明電極が実現できることを示すことができた。

3.5 結論

高速成膜可能なスパッタリング法を用いて低抵抗 SnO_2 薄膜を得ることを目的とし、シード層を利用した高結晶化施策を試みた結果、次のようなことが明らかになった。

(1) 真空スパッタ成膜により強制的に形成した酸化錫薄膜は、基板表面の結晶整合性に拘わらず、高速成膜、強制冷却を緩和する構造を維持したアモルファス構造を取ることを見出した。特に、エピタキシャル成長が期待されていた、結晶性の高いサファフィア（Al_2O_3 単結晶）の表面に対して、結晶整合性（1 %以内）が高いにも拘わらず、アモルファス緩和構造しか形成されなかった。また当然のことながら、アモルファスの

Table 3.3 Comparison of resistivity with other research.

year	Deposition	Resistivity(Ω・m)	Substrate Temp.(K)	Reference
1982	Sputter	2.0×10^{-5}	673	9)
1984	Reactive Sputter	1.0×10^{-4}	473	10)
2012	Sputter	8.0×10^{-5}	423	11)
2012	Sputter	6.4×10^{-5}	473	12)
2014	Sputter	1.7×10^{-2}	573	13)
2014	Sputter	1.7×10^{-5}	973	13)
This work	Sputter	1.7×10^{-5}	573	

SiO_2系ガラス基板表面に対しても、アモルファス緩和構造しか形成されないことが明らかになった。

(2) しかしながら、結晶性の高いSnO_2基板表面に対しては、膜成長とともに、界面に20 nm 前後のアモルファス緩和構造を形成したのち、結晶性の高い SnO_2 が形成されることを見出した。

(3) これは、強制的に形成した酸化錫膜は、強制冷却緩和構造しかとり得ないのではなく、下地の条件によっては、一旦強制冷却緩和構造を取るものの、部分的に規則構造を有しており、ある程度歪み・界面エネルギーが緩和された後は、その規則構造を結晶の種として結晶性の高い膜が成長したことと推定できる。

(4) 上記のようにSnO_2基板の上にスパッタで成膜した薄膜の比抵抗は$1.7\times10^{-5}\Omega\cdot m$と、スパッタリング膜では世界トップレベルの$SnO_2$薄膜を得ることができた。これにより ITO 膜に変わる高生産性、低価格、高品質なSnO_2膜の実現可能性を示すことができた。

参考文献

1) J. E. Dominguez, X. Q. Pan, L. Fu, P. A. Van Rompay, Z. Zhang, J. A. Nees, and P. P. Pronko, “Epitaxial SnO_2 thin films grown on ($\bar{1}012$) sapphire by femtosecond pulsed laser deposition”, J. Appl. Phys., vol. 91, no. 3, pp. 1060–1065, 2002.

2) D. H. Kim, J.-H. Kwon, M. Kim, and S.-H. Hong, “Structural characteristics of epitaxial SnO_2 films deposited on a- and m-cut sapphire by ALD”, J. Cryst. Growth, vol. 322, no. 1, pp. 33–37, May 2011.

3) J.-H. Kwon, Y.-H. Choi, D. H. Kim, M. Yang, J. Jang, T. W. Kim, S.-H. Hong, and M. Kim, “Orientation relationship of polycrystalline Pd-doped SnO_2 thin film deposits on sapphire substrates”, Thin Solid Films, vol. 517, no. 2, pp. 550–553, Nov. 2008.

4) R. Carel, C. V. Thompson, and H. J. Frost, “Computer simulation of strain energy effects vs surface and interface energy effects on grain growth in thin films”, Acta Mater., vol. 44, no. 6, pp. 2479–2494, Jun. 1996.

5) 辻佳子, “スパッタ法による結晶薄膜の自己組織的構造形成とその応用”, 2006.

6) T. Young, Trans. Faraday Soc.（London）, vol. 96A, no. 65.

7) "The 'PHASE' computer program was created by the members of the national project 'Frontier Simulation Software for Industrial Science (FSIS)', and Advancesoft Co., Ltd., has developed and released this software as 'Advance/PHASE.'" .

8) Z. Zhu, J. Ma, C. Luan, W. Mi, and Y. Lv, "Twin structures of epitaxial SnO_2 films grown on a-cut sapphire by metalorganic chemical vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film., vol. 30, no. 2, p. 021503, 2012.

9) K. Suzuki and M. Mizuhashi, "Structural, electrical and optical properties of r.f.-magnetron-sputtered SnO_2:Sb film", Thin Solid Films, vol. 97, no. 2, pp. 119–127, Nov. 1982.

10) G. Beensh-Marchwicka, L. Kròl-Stępniewska, and A. Misiuk, "Influence of annealing on the phase composition, transmission and resistivity of SnO_x thin films", Thin Solid Films, vol. 113, no. 3, pp. 215–224, Mar. 1984.

11) B. S. Tosun, R. K. Feist, A. Gunawan, K. A. Mkhoyan, S. A. Campbell, and E. S. Aydil, "Sputter deposition of semicrystalline tin dioxide films", Thin Solid Films, vol. 520, no. 7, pp. 2554–2561, Jan. 2012.

12) Y. Muto, S. Nakatomi, N. Oka, Y. Iwabuchi, H. Kotsubo, and Y. Shigesato, "High-rate deposition of Ta-doped SnO_2 films by reactive magnetron sputtering using a Sn–Ta metal-sintered target", Thin Solid Films, vol. 520, no. 10, pp. 3746–3750, Mar. 2012.

13) M. Weidner, J. Brötz, and A. Klein, "Sputter-deposited polycrystalline tantalum-doped SnO_2 layers", Thin Solid Films, vol. 555, pp. 173–178, Mar. 2014.

第 4 章　表面酸化錫皮膜の微細構造とその形成過程

4.1　本章の目的

ここまでに、SnO_2 系透明電極の低抵抗化を目指し、スパッタ法等の高速成膜により形成される酸化錫系薄膜の特性、形成メカニズムを着目したところ、平衡状態で形成される安定酸化錫では説明できない特異な性状、構造を有している事が明らかになった。本章ではここまでに得た強制的に形成される酸化錫形成メカニズムとは対極にある、Sn の表面に自然形成する酸化錫の形成メカニズムについて議論する。

Sn は低融点であるため、573 K の低温であってもガラス転位温度 [1,2]に達し、活性な状態となり、固相接合に至ると期待できる。しかしながら、接合プロセスに至るまでに自然的に形成される Sn の表面酸化皮膜が、その接合現象に悪影響を及ぼすことは当然予想され、接合においてはこの酸化皮膜を破壊して Sn の新生面同士の接着しなければならない。このように、Sn の酸化皮膜が伴う接合が不可避な場合、酸化皮膜の性状や構造が接合性に大きく影響すると考えられるものの、現状、その Sn の酸化皮膜形成メカニズムについて明確になっていない。そこで、本章では、大気雰囲気中に暴露された Sn 表面に形成する酸化皮膜構造を時間的遷移に注目し、その形成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

4.2　Sn 表面酸化皮膜の形成メカニズムに対する検討実験

4.2.1　実験目的

この節では、金属 Sn の表面に自然形成される酸化錫膜の構造、及びその形成過程を明らかにするために、任意の時間、Sn を大気暴露し、それにより形成される酸化錫膜の TEM 観察、及び XPS 分析を行った。

4.2.2　実験方法

本実験では基板上に EB プラズマ蒸着法により、Si 基板に Sn を 1 μm 成膜した。成膜後、基板が冷えるまで十分に待機した後、大気解放を行い、任意時間、大気雰囲気中に暴露した。本実験では真空チャンバーの大気解放を行い、サンプルを真空チャンバーから取り出した時点からの経過時間を大気暴露時間とする。また任意時間経過後、それ以上の酸化を防ぐため、市販のマジックペン（品番：MO-120-MC-BK）で観察部分を直ちに保護し、その後、Pt 保護膜の成膜し、FIB 加工を行った。また、XPS 分析については深さ方向の構造変化を評価するため、Ar イオンビームを用いてエッチングしながら分析を行った。なお、

観察条件、及び分析条件は前述したとおりである。

4.2.3　結果及び考察

まず、大気に暴露した直後のサンプル（暴露時間 0 s）、そして大気に暴露し 6 min 経過したサンプルの断面 TEM 像をそれぞれ Fig. 4.1、Fig. 4.2 に示す。暴露後すぐのサンプル（Fig. 4.1）では Sn（orthorhombic）の結晶構造が全域にわたり確認され、その表面には、存在するはずの酸化錫の結晶構造を持つ相は確認することが出来なかった。このような結果は、大気暴露 6 min のサンプル（Fig. 4.2）でも認められた。ここで Fig. 4.3 に、この大気暴露 6 min のサンプルについて XPS 表面分析を行った結果を示す。この図から、Sn 3d 軌道の酸化による高エネルギー側へのピークシフトが確認できる。すなわち、このサンプルの表面には酸化錫が存在していることが認められる。従って、上述の Fig. 4.1 や Fig. 4.2 で明確な酸化錫の結晶構造が見られなかったのは、サンプル表面の酸化錫が下地の Sn 結晶格子に合わしてコヒーレントに形成しているためだと考えられる。

次に、1 h 大気暴露したサンプルの TEM 観察結果を Fig. 4.4 に示す。この図より、先ほ

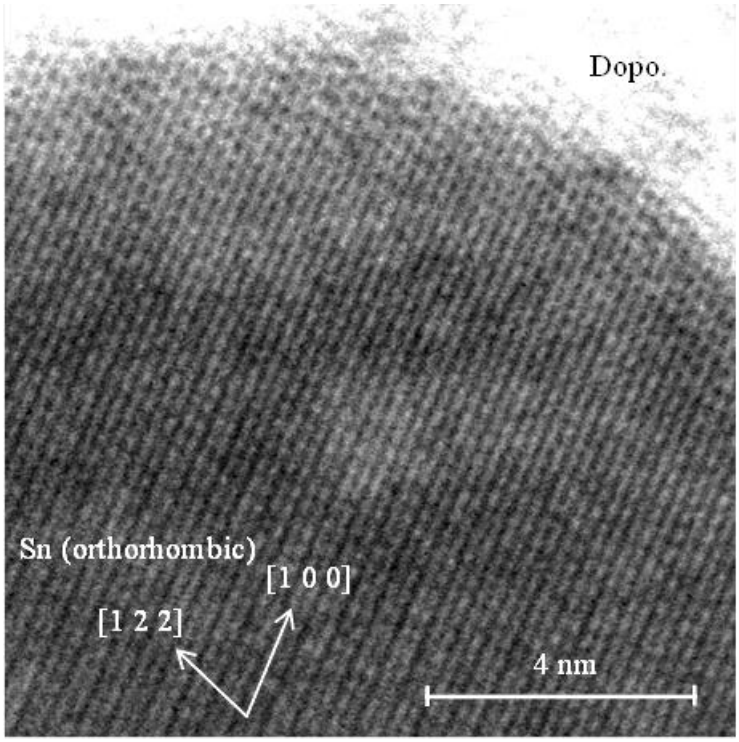


Fig. 4.1 Cross sectional TEM image of tin film after 0 s.

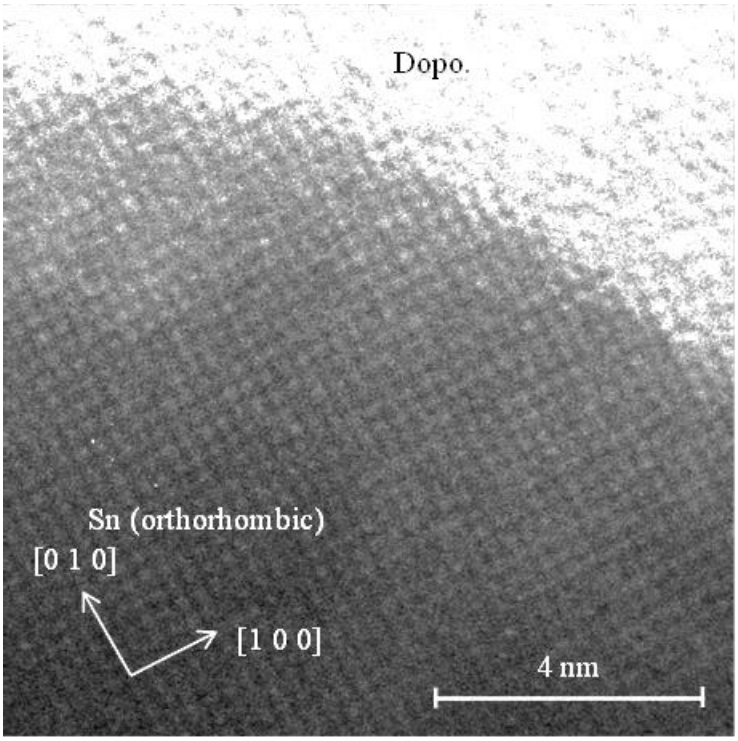


Fig. 4.2 Cross sectional TEM image of tin film after 6 min.

どの様にコヒーレントに形成した現象とは少し状況が変わっていることが見受けられる。すなわち、大部分では上の 2 サンプルと同様、Sn（orthorhombic）の構造が確認されるものの、極最表面部分では上の 2 サンプルでは認められなかった SnO（orthorhombic）の結晶構造が新たに確認された。さらに、点線で囲まれた部分では構造欠陥が確認された。つまり、先ほどのようにコヒーレントに形成することで Sn と SnO のミスフィット（約 2 %）による大きな歪エ

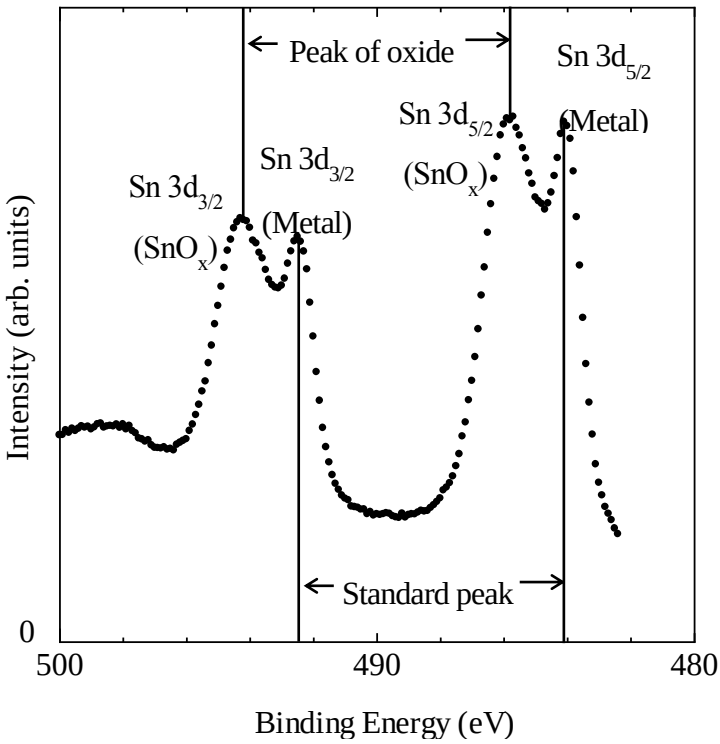


Fig. 4.3 XPS survey spectra of tin film after 6 min exposure to the atmosphere.

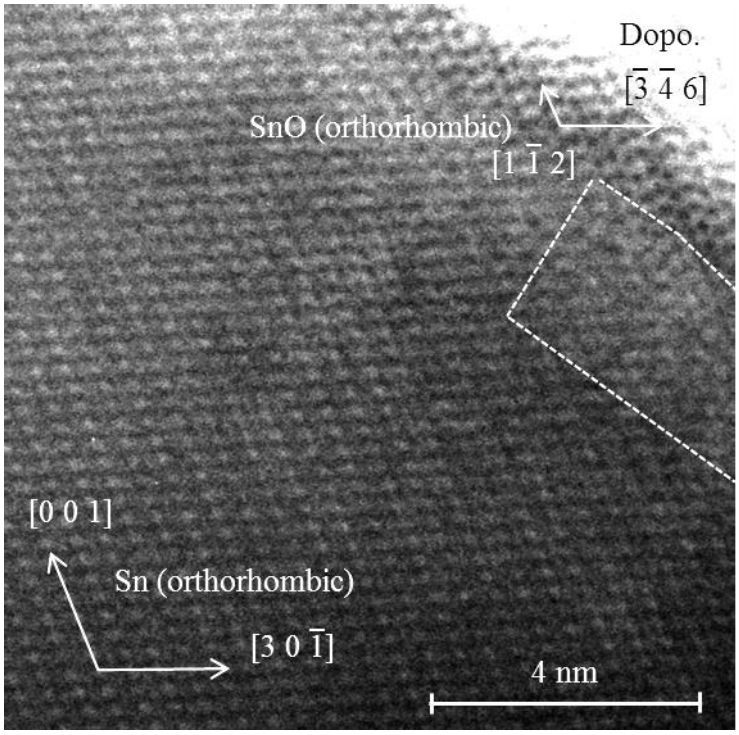


Fig. 4.4 Cross sectional TEM image of tin film after 1 h.

ネルギーを生み出してしまい、耐え切れず構造欠陥を作ったものと考えられる。これに関しての考察は、後述する。

最後に、Fig. 4.5 に示した大気暴露 199 h のサンプルについては、全体図（Fig. 4.5 (a)）より、表面に黒、白、黒とコントラストを持つ相が縞状に存在していることが見受けられる。TEM 観察において、一般的に黒のコントラストを持つ部分はブラッグの条件を満たす結晶構造を有している可能性が高く、また白いコントラストを持つ部分はアモルファス構造を持つ可能性があるとされている。そこで、この像をさらに詳細に観察すると、Fig. 4.5 (b) が示すように、黒のコントラストの領域では結晶縞が確認でき、白のコントラストの領域では、結晶性がほとんどないアモルファスに近い構造を有していることが確認できる。この図より、結晶部分の面間隔を計測したところ、最表面の結晶部分では SnO（orthorhombic）の結晶構造が確認でき、基板側の結晶部分では Sn（orthorhombic）の結晶構造が確認できた。つまり、上述の大気暴露時間 0 s、6 min とは違い、199 h 暴露したサンプル表面は、結晶構造を持つ酸化錫 SnO と金属 Sn、そしてその中間にアモルファス構造の相を有していることが明らかになった。このアモルファス相は 1 h 暴露の時に見られた構造欠陥と効果は同じで、歪緩和効果を有していると考えられる。

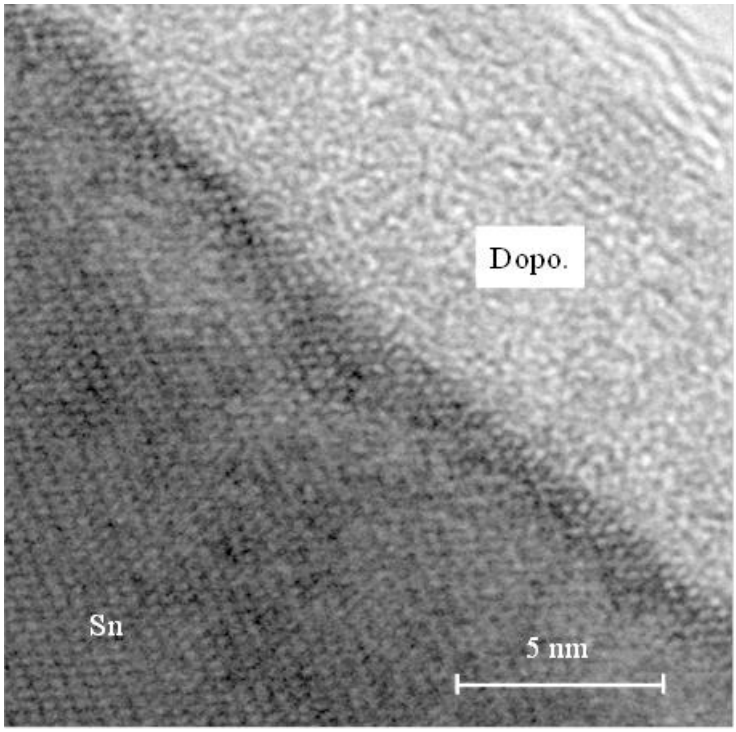


Fig. 4.5 (a) Cross sectional TEM image of tin film after 199 h

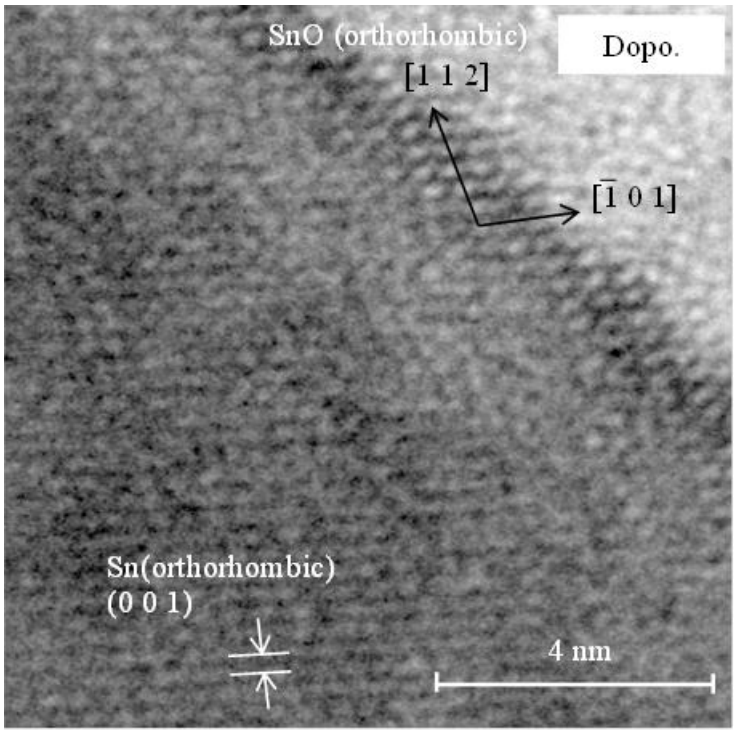


Fig. 4.5 (b) Extended image Fig. 2.10 (a)

次にこの 199 h 大気暴露したサンプルについて、その結晶状態を評価するために、XPS を用いて深さ方向に対する Sn 3d 軌道の結合エネルギー状態の分析を行った。その結果を Fig. 4.6 に示す。この図より、最表面の分析スペクトル（●）では Sn $3d_{3/2}$、Sn $3d_{5/2}$ 両軌道において酸化錫によるピークシフト（高エネルギー側）、及び金属 Sn 由来の結合エネルギーピーク（低エネルギー側）が確認できる。そして、ここから深い部分の分析スペクトルになるほど、酸化錫のピーク（高エネルギー側）は減少していき、その代わりに金属 Sn のピーク（低エネルギー側）が高くなってくることがわかる。これより、表面酸化錫皮膜が有限の厚さを持っていることを意味していることは容易に理解できる。このサンプルの分析結果によれば、酸化錫のピークがエッチング時間 100 s で消失していることから、エッチング時間 0 s（●）~ 100 s（■）の範囲に酸化錫相が存在していることが推測される。

そこで、この間の厚みを推定するために、この XPS 分析の結果を用いて次のような計算を行った。酸化錫膜の厚みの推定には、最表面の XPS 分析における金属 Sn ピークと、酸化により高エネルギー側に化学シフトした酸化物ピークの強度比を用いる。算出モデルとしては Fig. 4.7 のように金属表面に酸化層のある膜構造を考える。酸化皮膜は均一に金属

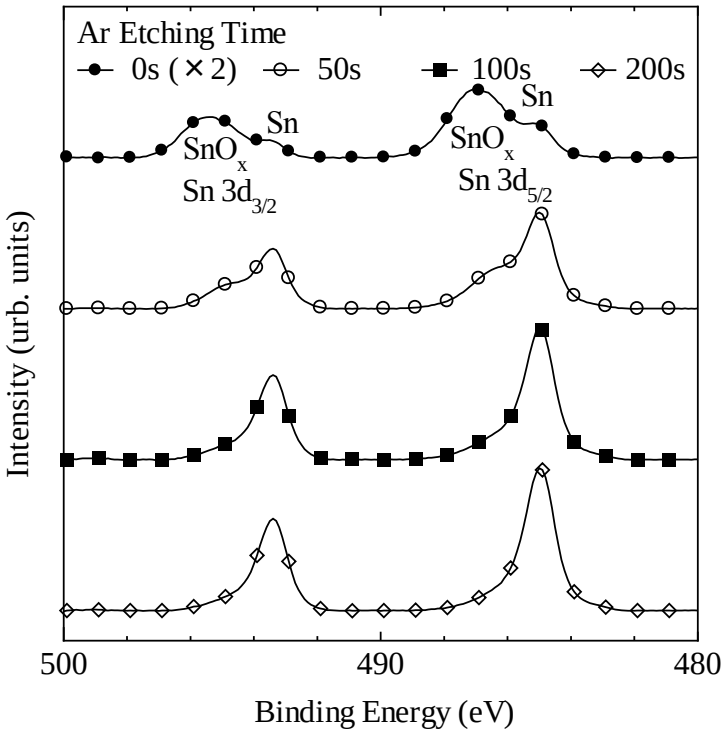


Fig. 4.6 Comparison of depth direction survey spectra of tin film after 199h exposure to the atmosphere.

上に存在し、金属と酸化皮膜の界面は原子レベルで十分に平坦であるとした。酸化膜厚 d は XPS 分析の結果を用い、以下の式で与えられる [3,4]。

$$d = L_{ox}\cos(90-\theta)\ln\left(\frac{n_{me}\cdot I_{ox}\cdot L_{me}}{n_{ox}\cdot I_{me}\cdot L_{ox}}+1\right) \tag{4.1}$$

ここで L_{ox}、L_{me} は酸化物中、及び基板（Sn）中の電子の脱出深さを表し、θは試料面と検出器がなす角、I_{ox}、I_{me} はそれぞれ酸化物 SnO_x、金属 Sn の XPS 分析のスペクトル強度を表し、n_{ox}、n_{me} はそれぞれ酸化膜中の Sn の原子濃度、基板（Sn）中の Sn 原子の濃度を表す。L_{ox}、L_{me} については、電子のエネルギーが 50 eV 以上であると脱出深さは物質にほとんど影響しないとされているので（本検討：1253.6 eV）、本検討では L_{ox}、L_{me} ともに L_{me} の値を適用する。L_{me} の値は IMFP（Inelastic Mean Free Path：非弾性散乱自由工程）として文献 [5]中の TPP-2M、

$$L = \frac{E}{\{E_p^2\beta\ln(\gamma E)\}} \tag{4.2}$$

から算出することができる。式中の E は電子のエネルギー、E_p は自由電子のプラズモンエネルギーで、βとγは物質に依存する変数である [5]。E_p については、

$$E_p = 28.8\left(\frac{N_v\rho}{M}\right) \tag{4.3}$$

で与えられ、N_v は 1 原子または 1 分子中の価電子の数、M は原子または分子の重さを表している。式(4.2)、(4.3)を用いて L_{me} を算出すると、本検討の場合、L_{me}=2.74 nm となる。このように求めた全ての変数を、酸化膜厚を求める式(4.1)に代入して酸化膜厚さ d を算出した結果、d=5.75 となった。つまり、Sn 薄膜を大気中で 199 h 暴露した際の表面酸化被膜の厚さは約 5.75 nm であると推定することができた。

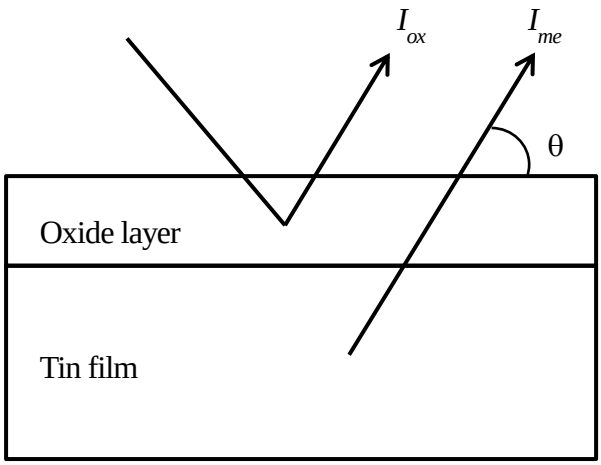


Fig. 4.7 Specimen model for calculation of tin oxide thickness.

続いて、今算出した、表面酸化皮膜が存在すると推定される、表面から 5.75 nm の間の酸化錫の構造変化

を評価するために、Fig. 4.6 中のエッチング時間 0 s、及び 50 s に測定された XPS スペクトルを酸化物由来のピーク、金属由来のピークに分解した。Fig. 4.8 にスペクトル分解を行った結果を示す。この図より、最表面のスペクトル（エッチング時間 0 s）では、Sn $3d_{3/2}$、Sn $3d_{5/2}$ の両軌道とも酸化物由来のピークと金属 Sn 由来のピークが 1 つずつ、計 4 つのピークが検出されているが、エッチング時間 50 s の段階のスペクトル（上述の計算により表面から約 4.06 nm の部分と推定）では計 7 つのピークに分解することが出来た。これはすなわち、最表面と深さ 4.06 nm の部分では酸化物の構造及びその多様性が異なっていることを示唆している。

そこで、表面から 5.75 nm の間で酸化物構造がどのような構造を持ち、どのように変化していくか評価するために、本分析のエッチング時間 0 s から 100 s までのスペクトルを、Sn とその酸化物の Sn $3d_{5/2}$ 軌道の標準結合エネルギー値（Table 4.1）を用いて比較した。その結果を Fig. 4.9 に示す。図より、表面付近（エッチング時間 0 s ~ 70 s）では酸化物由来のピークが検出されているものの、そのスペクトルはブロードな形となっているため、SnO の結合エネルギーに起因するピークなのか、SnO_2 の結合エネルギーに起因するピーク

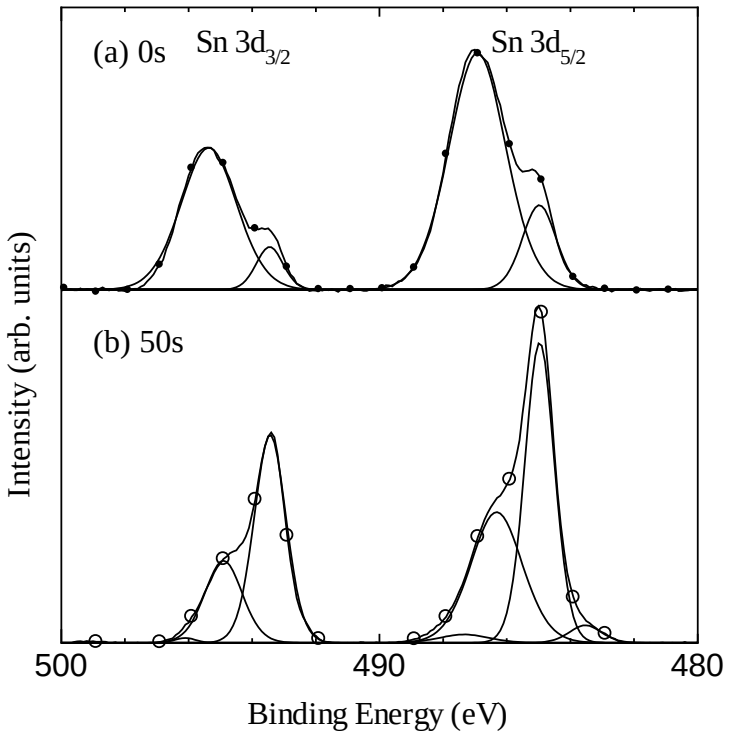


Fig. 4.8 XPS spectra of 199 h exposure to the atmosphere at (a) 0 s and (b) 50 s argon ion etching..

Table 4.1 Binding energies of tin $3d_{5/2}$ from tin and its oxides tin.

Ref. No.	Tin metal (eV)	SnO (eV)	SnO_2 (eV)
(6)	484.2	485.9	486.7
(7),(8)	484.0	485.7~486.1	486.6~487.0
(9)	485.0	-	-
(10)	-	-	486.7
(11)(12)	-		486.8
(11)(13)	-	-	487.0
(11)(14)	-	-	486.8
(15)	-	485.8	486.3
(16)(17)	485.0	485.9	476.6
(18)	484.4	-	486.8~486.9
Summary	484.0~485.0	485.7~486.1	486.3~487.0

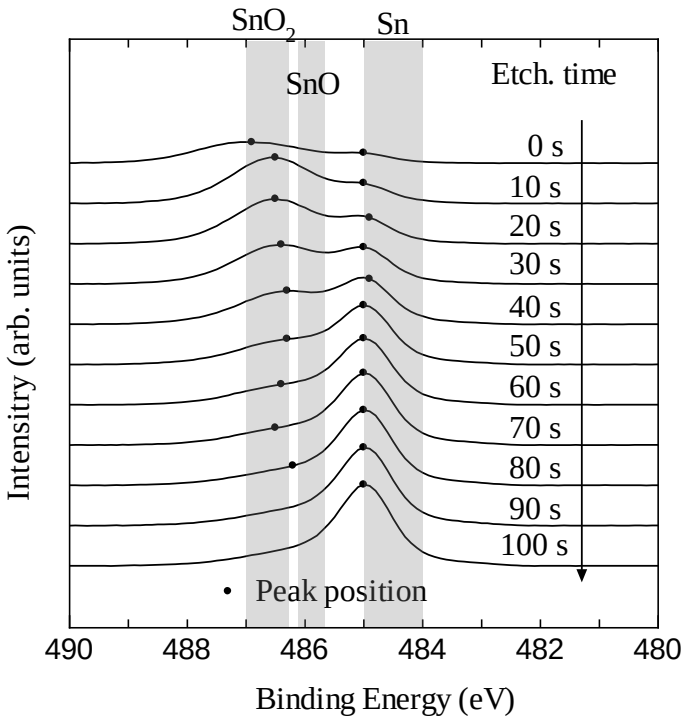


Fig. 4.9 XPS spectra of 199 h exposure to the atmosphere at 0 s ~ 100 s argon ion etching.

であるのか判断はできない。このようにブロードな形をしたスペクトルは一般的に、その中に様々な結合種に起因するピークが重畳していると考えられる。つまり、今回のこの結果は、本検討の表面酸化物においては、ある一定の結合形態を持たず、多くの非化学量論

組成の酸化物が存在していることを示唆している。

そこで、深さ方向に対してスペクトルの半値幅を分析することで、その深さにおける結合形態の多様性を評価した。Fig. 4.10 にエッチング時間（表面からの深さ）と、その際検出されるスペクトルの半値幅の関係を示す。図より、SnO_x 由来のスペクトルは表面よりも少し深い分析で（~ 60 s 程度）半値幅が広がっていき、その後、半値幅は狭まっていく。つまり、表面付近よりも少し深い部分の方が多くの結合種を有しており、それに伴い、非結晶な相が広がっているということを示唆している。一方、Sn のスペクトルの半値幅は深さ方向に対して小さくなっているため、深い部分の方が結晶性を示していることが見受けられる。この結果は、Fig. 4.5 の TEM 像で認められた、表面から順に、結晶性酸化錫、その少し深い部分ではアモルファス相、そしてそのさらに深い部分で結晶性 Sn 相が、連続的に存在していたこととよく一致する。これらを踏まえ、次節では Sn 表面に自然形成される酸化錫の構造、及びその形成メカニズムについて議論する。

4.3　Sn 表面酸化皮膜形成メカニズムに対する考察

4.3.1　大気暴露時間と酸化皮膜厚さの関係

Fig. 4.11 に本実験で検討した Sn 薄膜の大気暴露時間と酸化皮膜厚さの関係を示す。参考

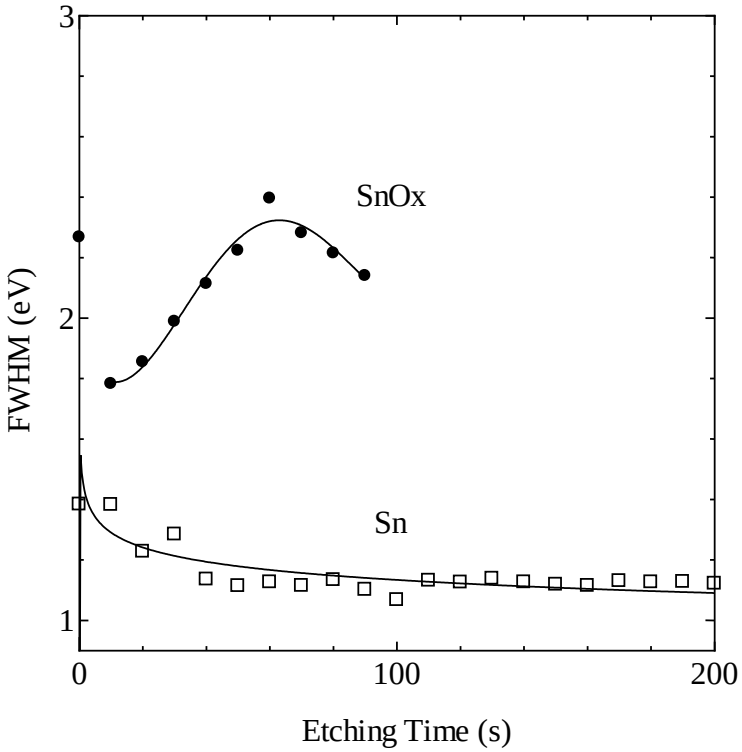


Fig. 4.10 Relationship of FWHM (Full Width at Half Maximum) and etching time.

として、鍋田らが 1 μm の Sn めっき膜に形成される酸化皮膜厚さをエリプソメトリで計測した結果[19-22]と、伊藤が報告した 3 μm の Sn めっき膜上に形成される酸化皮膜厚さを交流インピーダンス測定した計測結果[23]も同時に示す。図より、本検討の大気暴露時間と酸化皮膜厚さの関係は、彼らの研究とおおよそ一致することがわかる。またこの関係は図中で示したように、Massoud らが提案した[24]金属の酸化時間と膜厚の関係を表した経験則、

$$\frac{dx}{dt} = \frac{B}{(2x+A)} + C\exp\left(-\frac{x}{D}\right) \tag{4.4}$$

とよく一致することが明らかになった。ここで x は酸化膜厚、t は酸化時間、A、B はそれぞれ、

$$A \equiv 2D_o\left(\frac{1}{k}+\frac{1}{h}\right) \tag{4.5}$$

$$B \equiv 2D_o\frac{C^*}{N} \tag{4.6}$$

で表せられる定数、C、D は材料固有のパラメータである。また式(4.5)、(4.6)において D_o は酸化膜中の酸素の拡散係数、k は母材と酸化物の界面で起こる酸化反応の反応速度定数、h は酸化物表面における酸素の物質移動係数、C^*は酸化物中の酸素の飽和濃度、x_0 は初期酸化膜厚である。

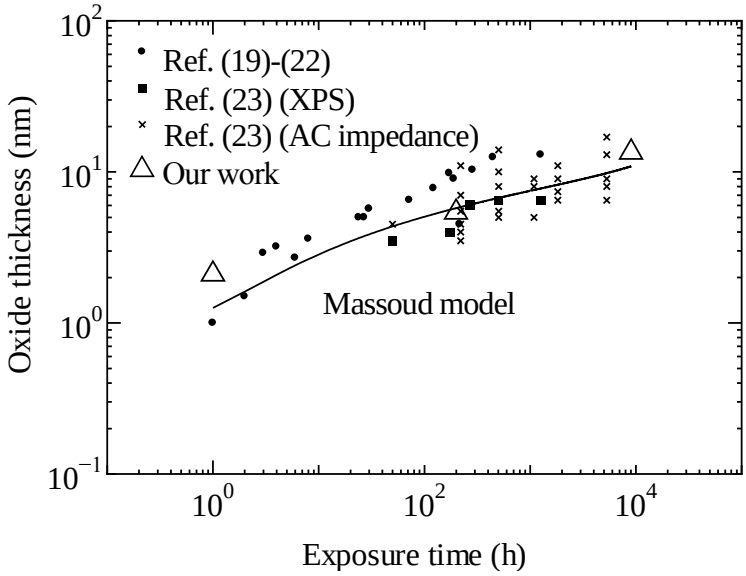


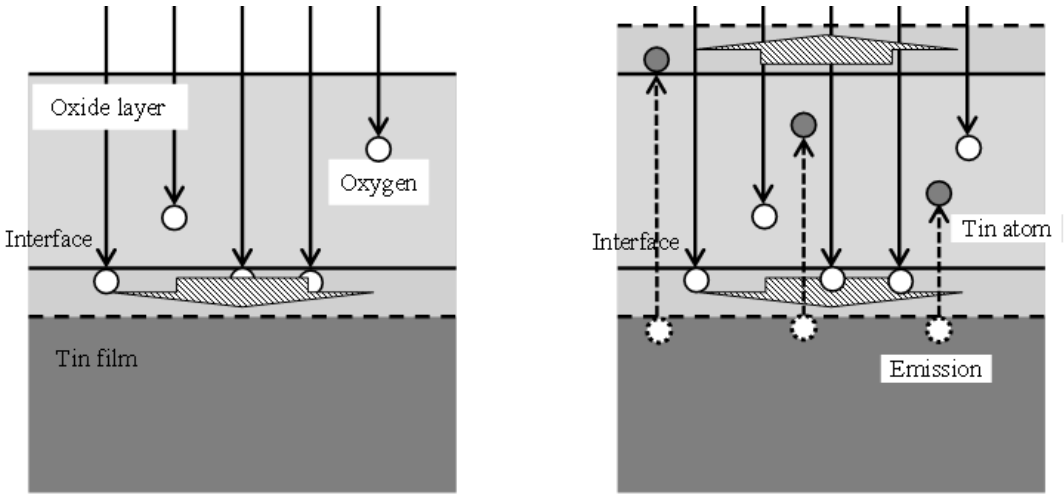
Fig. 4.11 Relationship of exposure time to the atmosphere and oxide thickness in an indoor environment at 25 ℃ (298 K).

一般的に、金属や半導体等の上に形成される酸化皮膜は、Fig. 4.12 (a)のように、酸素が酸化皮膜中を突き抜けて、母材の表面まで到達し、そこで化学反応を起こすことで形成していくとされているが、影島ら[25-30]によると、Fig. 4.12 (b)が示すように、界面で酸化物が形成された際に金属原子が酸化物側へ離脱し、その離脱原子が酸化膜中を移動し、新たな酸素と酸化物を形成すると述べており、これを加味すれば Massoud の経験則(4.4)がうまく説明ができると述べている。このような現象は酸化皮膜形成初期のみに起こり、この現象により酸化皮膜形成速度が速くなる現象を「初期増速酸化現象」と呼ぶ。本研究の Sn 表面酸化においても、この「初期増速酸化現象」が起きていると考えられるため、大気暴露時間 10 時間前後までは 2 分の 1 則で急形成していき、その後は 4 分の 1 則で形成していると考えられる。

4.3.2　酸化皮膜形成が酸化錫構造に及ぼす影響

この項では、4.2 節で示された、酸化錫膜の形成により酸化錫構造が変化していくメカニズムを考察する。まず、4.2 節より、次のようなことが明らかになった。

（1）Sn 薄膜の大気への暴露時間が短い場合（~ 6 min）、酸化していると考えられる表面には SnO_x の結晶構造は観察されず、Sn の結晶構造のみ認められた。



(a) Oxidation governed by only oxygen diffusion

(b) Oxidation governed by not only oxygen but also emission tin

Fig. 4.12 Diagram of two type models for oxidation.

（2）大気暴露時間 1 h のサンプルでは、表面に SnO 結晶相が形成されており、さらに表面から深さ 2 nm あたりで部分的に構造欠陥が認められた。

（3）大気暴露時間が 199 h のサンプルでは、表面から順に、SnO 結晶構造、アモルファス構造、Sn 結晶構造と、異なる構造を持つ相が連続的に形成していることが認められた。

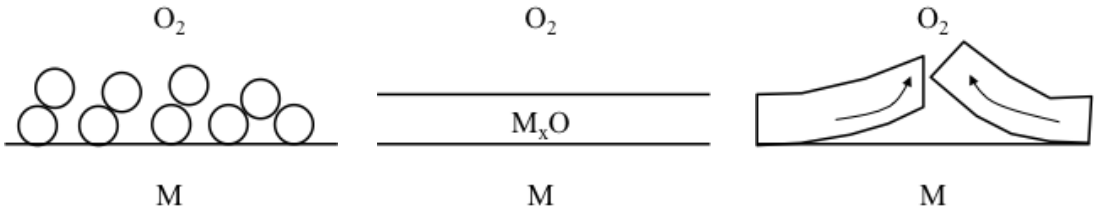
（4）大気暴露時間 199 h のサンプルについて XPS 分析を行ったところ、表面から深さ 5.4 nm 付近まではブロードな SnO_x の結合エネルギースペクトルが検出された。またそのスペクトルの半値幅が深くなるにつれ増大したことから、表面付近よりも少し深いところでは、より多くの結合種が重畳している状態であることが示された。一方、Sn の結合エネルギーが深くなるにつれ結晶性が向上することがわかった。

（1）~（4）の結果より、次のような現象が起こっていると推定できる。すなわち、酸化皮膜が薄い場合には、下地である Sn の結晶構造を保ったまま酸化錫 SnO がコヒーレント形成していくが、酸化皮膜が厚くなると、Sn と酸化錫の格子ミスフィット（Sn と SnO の場合で約 2 %）によって歪エネルギーが増大していき、界面付近では系の安定性を保つために酸化皮膜と Sn の界面に構造欠陥を作らざるを得なくなる。その後、さらに酸化錫が形成していくことで、最終的に Sn と酸化錫の間にアモルファス構造を形成され、界面におけるミスフィットを解消していると考えられる。

金属が酸化して酸化物になる際に、その酸化物の性状を評価する指標の一つとして PB（Pilling-Bedworth）比[31]が挙げられる。PB 比 R_{PB} は、

$$R_{PB} = \frac{V_{ox}}{V_{me}} = \frac{M_{ox} \cdot \rho_{me}}{n \cdot M_{me} \cdot \rho_{ox}} \tag{4.7}$$

で与えられる値で、R_{PB} が 1 より小さいと Fig. 4.13 (a)のように、酸化物が金属表面を覆うことが出来ず、金属表面が雰囲気の酸素にさらされ続けることになる。R_{PB} が 1 付近であると生成する酸化物が金属を覆い尽くす（Fig. 4.13 (b)）ことが考えられるが、大きくなりすぎると酸化皮膜に成長応力（圧縮応力）が発生し、Fig. 4.13 (c)のように酸化皮膜に亀裂が生じたり、剥離したりすることになる。Sn の場合、R_{PB} は SnO の場合で約 1.29、SnO_2 の場合では、約 1.36 と 1 以上の値をとるため、酸化皮膜に対しては圧縮応力、Sn の極表面に対しては引張応力が加わることになる。この応力による歪は酸化皮膜の厚さに影響を受けるとされており、一般に薄膜中に蓄えられる歪エネルギーは弾性近似において応力と歪の積で表現できるとされている。People と Bean によれば[32]、薄膜の歪エネルギーE_s は、



(a) R_{PB}<1 (b) R_{PB}=1 (c) R_{PB}>1

Fig. 4.13 Characteristic of oxidation growth for PB rate.

次のような式で与えられる。

$$E_s = 2\mu \frac{1+\nu}{1-\nu} \varepsilon_s^2 \tag{4.8}$$

ここでμは剛性率、νはポアソン比、ε_s は面内歪、h は薄膜の厚さである。つまり、歪エネルギーは歪の二次、膜厚の一次の関数であることがわかる。この式に従い、酸化錫の膜厚が大きくなることで歪によるエネルギーが蓄えられ、界面近傍の自由エネルギーは増加していく。この過剰な自由エネルギーを緩和するために界面付近に欠陥を導入していき、ひいてはアモルファス構造を形成していったと考えられる。

以上より、Sn の表面は室温であっても、瞬時に酸化皮膜 SnO によって覆われ、さらに膜厚が厚くなると塑性変形を起こしにくいアモルファス構造を有するため、Sn 表面は非常に安定しているものと考えられる。第 3 章で明らかとなった自己形成型のバッファ相が本章でも確認できたものの、形成メカニズムが異なることを示すことが出来た。

次章では本章で得られた表面酸化皮膜の特性を考慮し、低温固相接合が実現できる Sn 系薄膜接合の提案を行う。

4.4 結論

電子デバイスの高密度化、微細化において、キーテクノロジーとなる固相接合の発展に寄与することを目指し、接合問題の本質である Sn の表面酸化皮膜の構造、及びその挙動について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) Sn を大気暴露して得られる酸化錫皮膜は、形成初期の段階（酸化時間 ~6 min）では Sn 結晶格子に対してコヒーレント形成するが、酸化時間 1 h になると Sn と酸化錫 SnO の界面に構造欠陥を形成する。さらに酸化時間が進むと（199 h ~）、界面にアモル

ファス構造を有する相が形成していることが初めて明らかになった。

（2）大気暴露時間と酸化皮膜厚の関係を調べたところ、酸化皮膜形成初期には Sn から離脱した Sn イオンの拡散が支配していると言われる初期増速酸化現象が認められ、金属 Sn の表面は瞬時に安定な酸化錫に覆われることが明らかになった。

（3）界面に認められたアモルファス酸化錫相は、Fig. 4.14 が示すように、Sn と酸化錫の界面におけるミスフィットを緩和する自己形成型のバッファ相であると推定できる。

参考文献

1) P. G. Forschungslaboratorien and L. Road, Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Vol.5, vol. 5. 2007.

2) 宮崎州正, “ガラス転移とモード結合理論： 最近の発展と課題”, 物性研究, vol. 88, no. 5, pp. 621–720, Aug. 2007.

3) “薄膜の評価技術−膜厚と組成の評価方法を中心として”, 株式会社 コベルコ科研 技術ノート「こべるにくす」, vol. 6, no. 12, pp. 9–12, 1997.

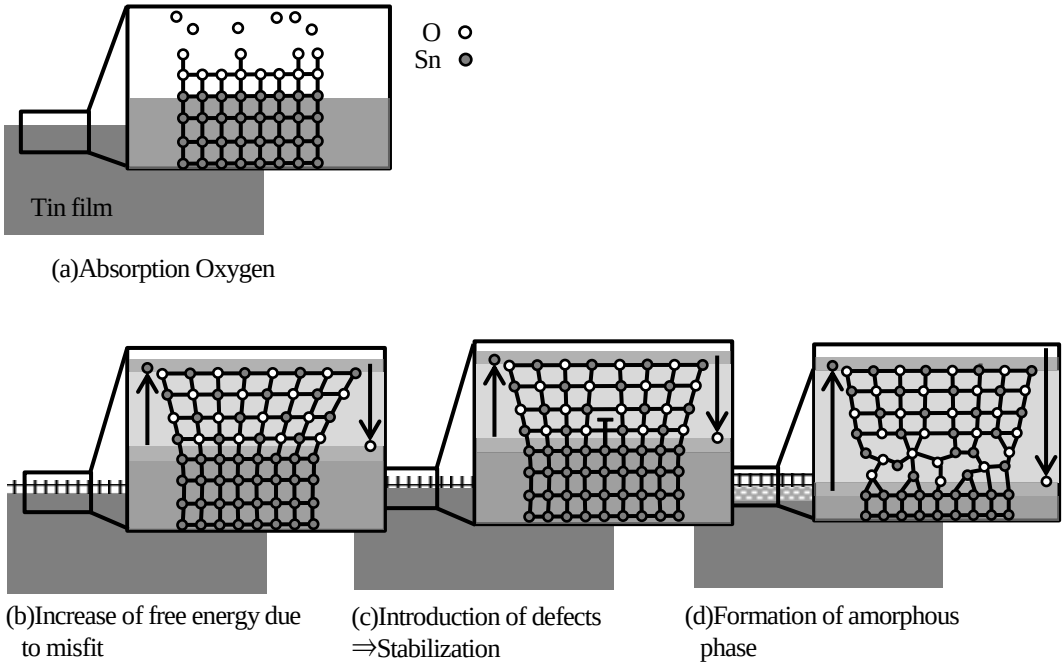


Fig. 4.14 Tin oxide growth mechanism for forming naturally at tin surface.

4) 柳内克昭, “3 年目の多結晶シリコン表面自然酸化層膜厚測定”, J. Surf. Anal., vol. 7, no. 2, pp. 218–227, 2000.

5) S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electorn inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range”, Surf. Interface Anal., vol. 17, no. 13, pp. 911–926, Dec. 1991.

6) T. Farrell, “SURFACE OXIDES ON Al, Cu, Sn, Pb, AND SOME OF THEIR ALLOYS-AN ESCA STUDY”, Met Sci, vol. 10, no. 3, pp. 87–93, 1976.

7) S. Cho, J. Yu, S. K. Kang, and D.-Y. Shih, “Oxidation study of pure tin and its alloys via electrochemical reduction analysis”, J. Electron. Mater., vol. 34, no. 5, pp. 635–642, May 2005.

8) S. Cho, J. Yu, S. K. Kang, and D. Shih, “The oxidation of lead-free Sn alloys by electrochemical reduction analysis”, JOM, vol. 57, no. 6, pp. 50–52, Jun. 2005.

9) J. Mizuno, K. Sakuma, N. Unami, M. Nimura, S. Shoji, and C. Stack, “New Chip Joint Method for Silicon Die Bonding”, スマートプロセス学会誌, vol. 1, no. 3, pp. 120–125, 2012.

10) R. Ayouchi, F. Martin, J. R. Ramos Barrado, M. Martos, J. Morales, and L. Sánchez, “Use of amorphous tin-oxide films obtained by spray pyrolysis as electrodes in lithium batteries”, J. Power Sources, vol. 87, no. 1–2, pp. 106–111, Apr. 2000.

11) E. P. Domashevskaya, O. A. Chuvenkova, S. V Ryabtsev, Y. A. Yurakov, V. M. Kashkarov, A. V Shchukarev, and S. Y. Turishchev, “Electronic structure of undoped and doped SnO_x nanolayers”, Thin Solid Films, vol. 537, pp. 137–144, 2013.

12) S.-K. Song, J.-S. Cho, W.-K. Choi, H.-J. Jung, D. Choi, J.-Y. Lee, H.-K. Baik, and S.-K. Koh, “Structure and gas-sensing characteristics of undoped tin oxide thin films fabricated by ion-assisted deposition”, Sensors Actuators B Chem., vol. 46, no. 1, pp. 42–49, Jan. 1998.

13) S. Tsunekawa, J. Kang, K. Asami, Y. Kawazoe, and A. Kasuya, “Size and time dependences of the valence states of Sn ions in amphoteric tin oxide nanoparticles”, Appl. Surf. Sci., vol. 201, no. 1–4, pp. 69–74, Nov. 2002.

14) D. Barreca, “SnO_2 Nanocrystalline Thin Films by XPS”, Surf. Sci. Spectra, vol. 7, no. 2, p. 81, Apr. 2000.

15) R. O. Ansell, T. Dickinson, A. F. Povey, and P. M. A. Sherwood, “Quantitative use of the angular variation technique in studies of tin by X-ray photoelectron spectroscopy”, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena, vol. 11, no. 3, pp. 301–313, Jan. 1977.

16) F. A. Akgul, C. Gumus, A. O. Er, A. H. Farha, G. Akgul, Y. Ufuktepe, and Z. Liu, “Structural and electronic properties of SnO_2”, J. Alloys Compd., vol. 579, pp. 50–56, Dec. 2013.

17) M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, and J. Szuber, “XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO_2 thin films after oxidation”, Thin Solid Films, vol. 490, no. 1, pp. 36–42, Oct. 2005.

18) H. Willemen, D. F. Van De Vondel, and G. P. Van Der Kelen, “An ESCA study of tin compounds”, Inorganica Chim. Acta, vol. 34, pp. 175–180, Jan. 1979.

19) 鍋田佑也, 玉井輝雄, 斎藤寧, 澤田滋, 飯田和生, 服部康弘, “錫（Sn）めっき表面の酸化皮膜の成長と接触抵抗特性ーエリプソメトリによる研究ー”, 電子情報通信学会技報, pp. 49–52, 2009.

20) 鍋田佑也, 齋藤寧, 澤田滋, 服部康弘, 玉井輝雄, “錫(Sn)めっき表面の酸化皮膜の成長と接触抵抗特性～ エリプソメトリによる研究 ～”, 信学技報, vol. 108, no. 434, EMD2008-121, 2009.

21) 鍋田佑也, 澤田滋, 斎藤寧, 清水敦, 服部康弘, 玉井輝雄, “錫（Sn）めっきコネクタの接触面に大気中高温下で成長する酸化皮膜のへ物理的特徴とその接触抵抗の影響”, 電子情報通信学会技報, pp. 43–48, 2010.

22) Y. Nabeta, Y. Saitoh, S. Sawada, Y. Hattori, and T. Tamai, “Growth Law of the Oxide Film Formed on the Tin Plated Contact Surface and Its Contact Resistance Characteristic”, in Electrical Contacts, 2009 Proceedings of the 55th IEEE, 2009, pp. 174–179.

23) 伊藤大和, “交流インピーダンス測定による錫酸化皮膜の電気特性の評価”, 2013.

24) H. Z. Massoud, “Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime”, J. Electrochem. Soc., vol. 132, no. 11, p. 2693, 1985.

25) H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama, and K. Shiraishi, “Mechanism of oxide deformation during silicon thermal oxidation”, Phys. B Condens. Matter, vol. 376–377, pp. 407–410, Apr. 2006.

26) H. Kageshima, M. Uematsu, K. Akagi, S. Tsuneyuki, T. Akiyama, and K. Shiraishi, “Theoretical Study on Atomic Structures of Thermally Grown Silicon Oxide/Silicon Interfaces”, e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol., vol. 4, no. August, pp. 584–587, 2006.

27) M. Uematsu, H. Kageshima, and K. Shiraishi, “Microscopic mechanism of thermal silicon oxide growth”, Comput. Mater. Sci., vol. 24, no. 1–2, pp. 229–234, May 2002.

28) H. KAGESHIMA, K. SHIRAISHI, and M. UEMATSU, “Universal Theory of Si Oxidation Rate and Importance of Interfacial Si Emission Universal Theory of Si Oxidation Rate and Importance of Interfacial Si Emission”, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 38, pp. 971–974, 1999.

29) H. Kageshima, M. Uematsu, and K. Shiraishi, “Theory of thermal Si oxide growth rate taking into account interfacial Si emission effects”, Microelectron. Eng., vol. 59, no. 1–4, pp. 301–309, Nov. 2001.

30) H. Kageshima and K. Shiraishi, “First-Principles Study of Oxide Growth on Si(100) Surfaces and at SiO_2/Si(100) Interfaces”, Phys. Rev. Lett., vol. 81, no. 26, pp. 5936–5939, Dec. 1998.

31) N. B. Pilling and R. E. Bedworth, “The Oxidation of Metals at High Temperatures”, J. Inst. Met., vol. 29, pp. 529–591, 1923.

32) R. People and J. C. Bean, “Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for GexSi1−x/Si strained-layer heterostructures”, Appl. Phys. Lett., vol. 47, no. 3, p. 322, 1985.

第 5 章　Sn 系多層薄膜を用いた低温低加圧固相接合

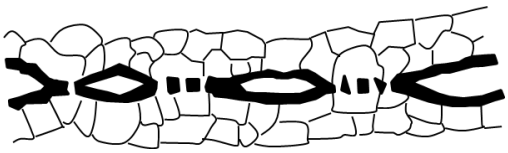
5.1　本章の目的

第 4 章で、Sn の表面はエネルギー的に安定な結晶性 SnO、そして長時間大気に暴露すると、結晶性 SnO の下層には弾性力のあるアモルファス酸化錫で構成されていることが明らかになった。従って、一般的に言われているとおり、Sn を用いた固相接合は、表面酸化錫が接合阻害因子となり、達成が難しいと考えられる。しかしながら、第 4 章より、Sn 表面の酸化錫は形成初期ではその厚さは 2 nm 程と薄く、また、本来の安定な酸化錫の結晶構造を取れていないため、不安定な状態で存在していると推定できる。このような場合、表面に酸化錫が存在していても、接合時の加圧による Sn のすべり変形に伴って容易に塑性破壊が起き、露出した Sn の新生面同士が接着し、接合に至る可能性はあると考えられる。本章ではまず、この仮説の実現可能性を示し、その結果を下に、低温で固相接合可能な接合部提案に展開する。

5.2　Sn を用いた固相接合

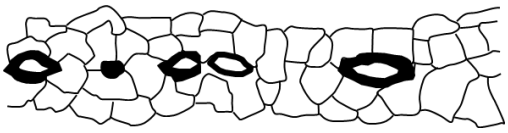
5.2.1　Sn 薄膜の表面凹凸による局所応力計算

一般的に、ガラス転位温度以上の温度域では Fig. 5.1 のような固相拡散接合が生じる [1)]。すなわち、接合過程初期においては、比較的低面圧で接合が行われるため、（a）のように最初は表面凸部同士の塑性接触により、酸化皮膜の微視的破壊が生じる。そして加圧時間に伴い、(b) のように塑性接触部では、クリープ変形により接触面積が増加するとともに、

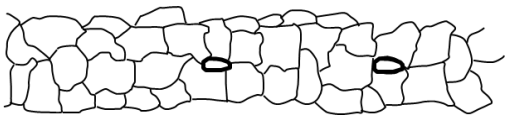


(a) Local contact and microscopic bond between the protrusions.

(b) Increase in contact area due to creep deformation.



(c) Grain growth and recrystallization across the interface.



(d) Diffusion of the oxide film.

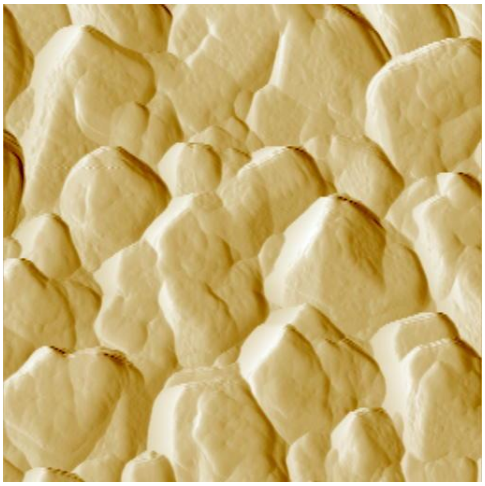
Fig. 5.1 Bonding mechanism in diffusion bonding.

接触面を横切って相互の原子拡散により金属間結合が進行する。さらに（c）のように接触面を横切って結晶粒の成長や、再結晶が生じるとともに、酸化皮膜は母相中に固溶または分散し、（d）のように界面が消滅することにより完全な接合が達成することになる[2)]。この接合メカニズムにおいては、初期の接触による酸化皮膜の破壊が起こらなければ、接合は達成できない。そこで本研究で着目している Sn 同士の接合において上記の破壊が起こり得るか、表面凹凸による局所応力を算出し、その実現可能性を確認する。

Fig. 5.2 に 3 mm×3 mm のシリコン基板上に EB 蒸着法により Cr（50 nm : Si 基板と Sn の接着性向上のため成膜）、Sn（500 nm）を成膜した薄膜の表面凹凸を AFM（Atomic Foce Microscope : 原子間力顕微鏡、KEYENCE 製、VN-8000）により観察した結果を示す。なお成膜時の基板加熱は行わず、成膜速度は Cr が 0.5 nm/s、Sn が 1.5 nm/s である。Fig. 5.2 のように、実際の Sn 表面には凹凸が認められ、これによる局所的な高加圧は無視できないと考えられる。AFM の結果より、Sn 薄膜の平均高さは R_c=6.87×10^{-7} m、凸と凸との平均長さ（間隔）は R_{Sm} =3.31×10^{-6} m であり、この値を用いて Fig. 5.3 のようなモデルを作成した。このモデルでは先の AFM の結果を考慮して、単位面積当たり（mm^{-2}）91273 個の山が存在すると仮定し、その 2 枚の膜を突き合わせた時、それぞれの凸同士が接触する場合を考える。ここで接触部の応力については Hertz 理論に基づき、次のように導くことが出来る[3)]。今半径が R_1 と R_2 の球が力 F によって加圧されている場合の 2 つの球の接触面の半径 r_0 は、

$$r_0 = \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}\right)^{1/3} \left(\frac{3F(1-\nu^2)}{4E}\right)^{1/3} \tag{5.1}$$

で表すことが出来る。この式において、



Mean height of the roughness profile elements (Rc)	687 nm
Mean Spacing of Profile Irregularities (Sm)	3.31 μm

Fig. 5.2 Surface roughness of tin film deposited by EB.

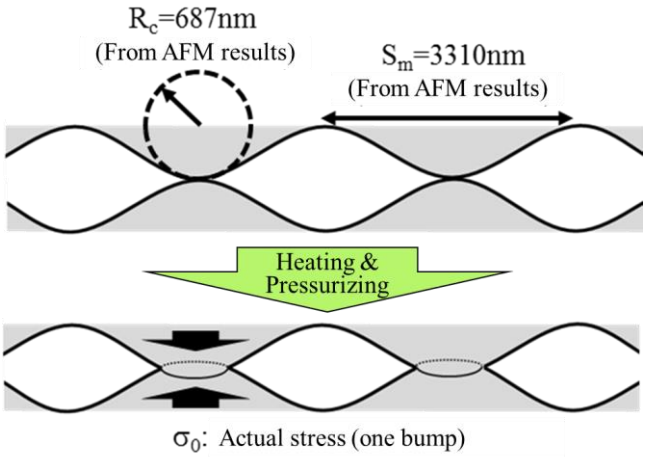


Fig. 5.3 Model for calculation for Actual stress at one bump.

$$\frac{1-\nu^2}{E}=\frac{1-\nu_1{}^2}{E_1}+\frac{1-\nu_2{}^2}{E_2} \tag{5.2}$$

であり、E_1、E_2 はヤング率、ν_1、ν_2 はポアソン比である。これより接触面積$\pi r_0{}^2$ に加わる応力は、

$$\sigma_0=\frac{F}{\pi r_0^2}=\frac{F}{\pi}\left(\frac{R_1R_2}{R_1+R_2}\right)^{-\frac{2}{3}}\left(\frac{3F(1-\nu^2)}{4E}\right)^{-\frac{2}{3}} \tag{5.3}$$

となる。この式に Sn のヤング率、及びポアソン比、AFM の結果を考慮して作成したモデルの一つの山の半径、及び 3 mm×3 mm 基板に対する負荷 F×n（n は基板中の山の数）として 3.33 N（本実験適用荷重）を代入すると、一つの山に約 1.2×10^8 Pa もの圧力がかかっていることが明らかになった。ここで理想結晶における原子間力に由来するすべり変形に対する抵抗応力τ_{max}は、

$$\tau_{max}=\frac{G}{2\pi} \tag{5.4}$$

で近似でき [4)]、Sn、酸化錫の剛性率 G をそれぞれ代入すると（Sn:1.8×10^{10} Pa、酸化錫（SnO_2）:1.11×10^{11} Pa）、Sn で約 2.8×10^9 Pa、酸化錫の場合で 1.6×10^{10} Pa のすべり変形に対する最大抵抗応力が算出される。この値は理想結晶の場合の概算であり、実際は転移等の欠陥が存在するためこの値に比べて 1/100 ~ 1/1000 の低い値を取り得る [5)]。これらを考慮すると、Sn で 2.8×10^6 Pa ~ 2.8×10^7 Pa、酸化錫で 1.6×10^7 Pa ~ 1.6×10^8 Pa 以上の応力が加わればすべり変形は起こると推定できる。すなわち、先に算出した表面凹凸による局所応力（約 1.2×10^8 Pa）によって Sn はすべり変形を起こし得ることが考えられ、また酸化錫も条件によってはす

べり変形を起こすと考えられる。しかし、これはあくまでも平均的なモデルに基づく近似式から算出された結果である。そこで、次節では実際に酸化皮膜形成初期の Sn 同士の接合、そして酸化皮膜が成長し厚くなった Sn 同士の接合実験を行い、仮説の通り成膜初期の場合に接合に至るか、確認実験を行った。

5.2.2　Sn 系薄膜を用いた接合実験

先の計算の通り、局所加圧により低加圧でも局所的に酸化錫が破壊し接合が達成できる可能性がある。そこで実際に EB 蒸着法により 3 mm×3 mm のシリコン基板上に成膜した 500 nm の Sn 薄膜を 2 枚付きあわせて、0.37×10^{-6} Pa 加圧しながら 453 K（180 ℃）まで加熱したサンプルを作成し、接合状況を確認した。この際、接合実験は Sn 薄膜を成膜装置から取出し直ちに接合を行うケース、そして成膜装置から取り出して 199 h 大気暴露した後、接合を行うケースの二通りを検討した。なお加圧時間、成膜時の真空度はそれぞれ 5 min、1 Pa である。

この接合実験の結果、両サンプルとも十分な接合には至らなかった。しかしながら、成膜後直ちに接合実験を行ったサンプルに関しては、Fig. 5.4 が示すように、部分的な接合が認められた。このような部分的な接合は、199 h 大気暴露した Sn 薄膜の接合実験では認められなかった。これは当初の予想の通り、酸化皮膜が薄い場合において皮膜を破壊できることを示唆している。

続いて、Sn 薄膜の最表面における Sn の結合エネルギーを分析することで、酸化皮膜が薄い場合と厚い場合の原子間の結合力を評価した。すべり変形は原子間の結合を断ち切ることで進展するため、原子間の結合エネルギーはすべり変形に大きな影響を与えると考えられる。Fig. 5.5 に Sn 薄膜成膜直後のサンプル、そして大気暴露 199 時間したサンプルに対して、XPS を用いて最表面の結合エネルギー分析を行った結果を示す。この図より、大気暴露時間 199 h の Sn 表面よりも成膜直後の Sn 表面の方が Sn 由来の結合エネルギーが低いことが認められる。すなわち大気暴露時間 199 h で形成した酸化皮膜は共有結合性の酸化錫に近い結合状態を示しており、その一方で大気暴露 6 min で形成した酸化皮膜は金属結合性の金属 Sn に近い結合状態を示している。従って大気暴露 199 h に比べると大気暴露 6 min で形成した酸化皮膜の結合力は弱いと言える。これは第 3 章で認められた最表面の構造変化が影響していると考えられる。このように酸化皮膜が薄い場合の接合では、結合状態の影響も示唆されるが、本検討で部分的な接合が達成できたことが、酸化皮膜の薄さ

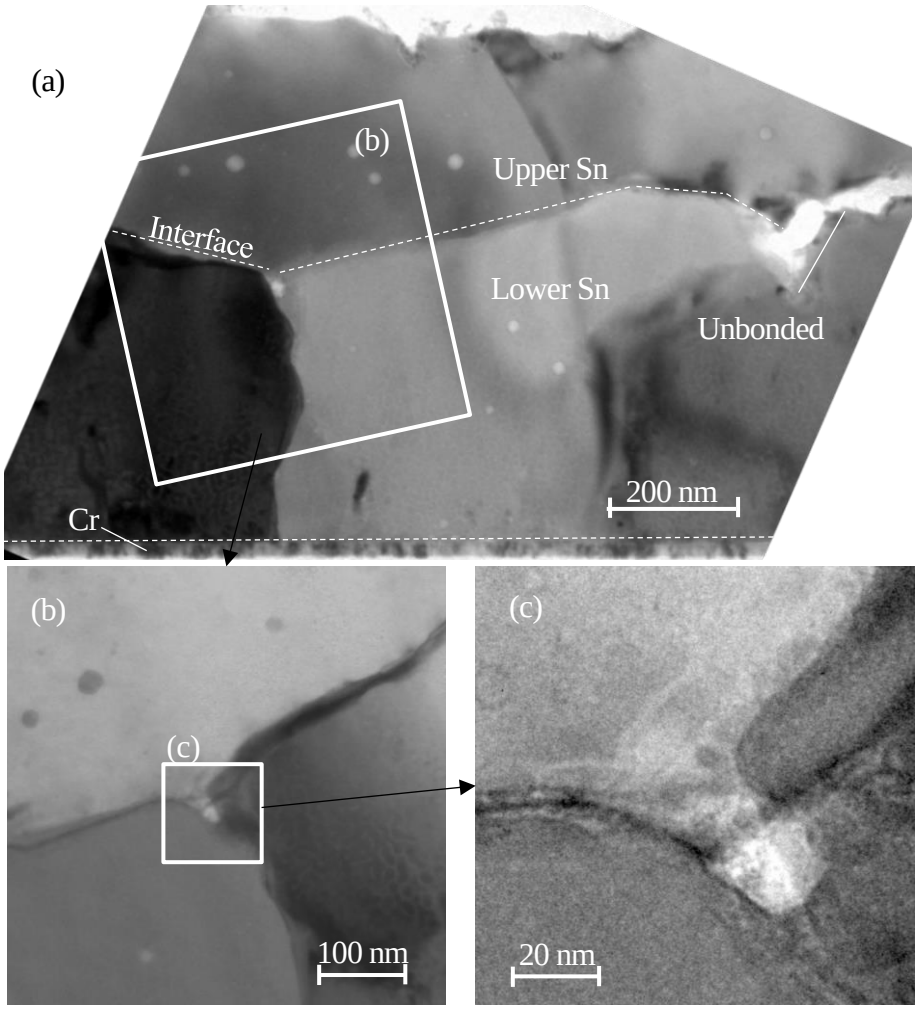


Fig. 5.4 TEM images of Sn-Sn bonding with 0.37×10^{6} Pa pressurization at 453K.

によるものなのか、それとも、構造上の問題であるのかはまだまだ定かではなく、これについては今後の課題である。

このようにして部分的な接合が認められた結果となったが、本検討では上述の Fig. 5.1 (d)のような全面的な接合には至らなかった。これは、Fig. 5.1 (c)で示されるような界面を横切る結晶成長、再結晶が生じなかったからである。すなわち、局所的に接合した部分を介して Sn の自己拡散が起きたとしても、安定な酸化錫を破壊するほどの駆動力を有する Sn の成長が起きなかったと言える。そこで通常成膜で得られる膜の凹凸で得られた部分的な接合領域を全面的に拡大させる施策が必要であると考えられる。

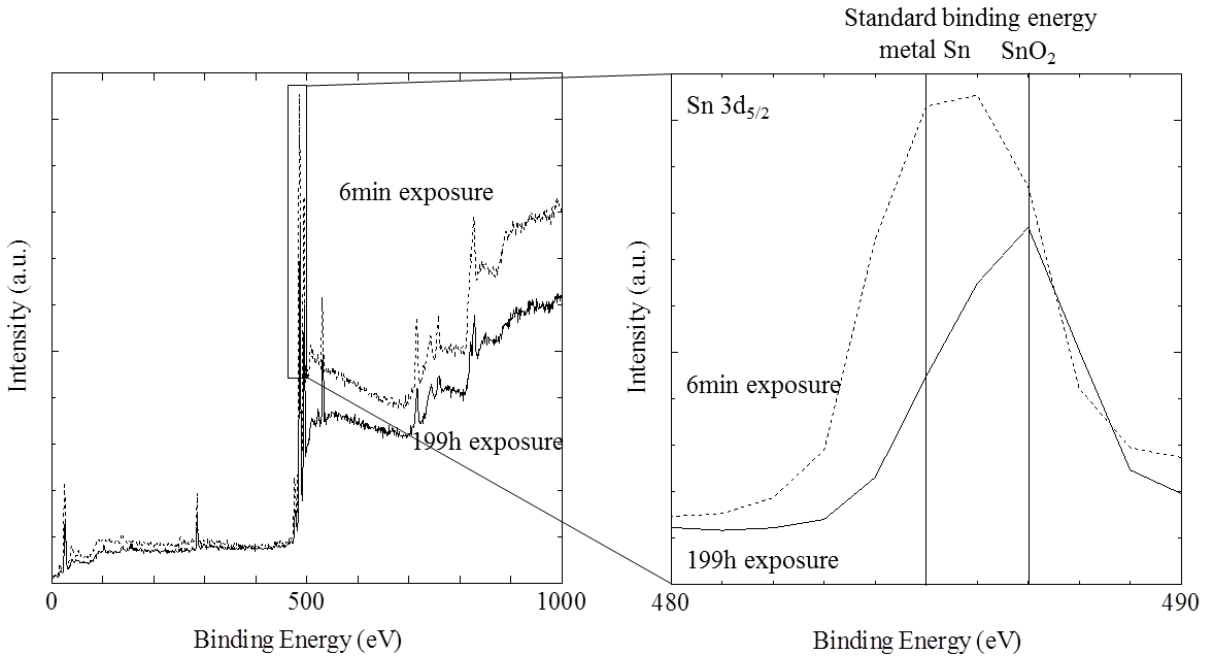


Fig. 5.5 XPS spectra of tin films for exposure time 6 min and 199 h.

5.3 Sn-Ag 系多層薄膜を用いた固相接合

5.3.1 Sn-Ag 系薄膜を用いた接合部の提案

先の通り、Sn を用いた接合を完全に達成させるためには、接合界面に存在する酸化皮膜を破壊するだけの駆動力を持った結晶成長が必要であると考えられる。先の検討実験で用いた Sn 単層をはり合わせた接合では、やわらかい Sn の自己拡散のみで進行する結晶成長が支配的であるため、界面に存在する安定な酸化錫を破壊できなかったと考えられる。そこで本研究では、Sn と他金属を多層薄膜構成することによって、接合過程で Sn 系の金属間化合物を生成させ、その結晶成長、再結晶により全面的な接合に至らせることを着想した。

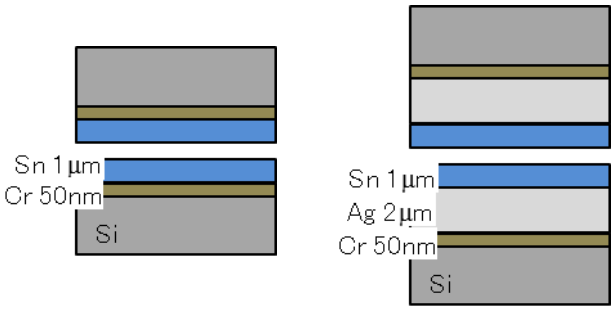
一般的に、電子デバイスにおける接合材（主にはんだ接合）として用いられる Sn 系の金属間化合物としては、Sn-Au 系、Sn-Ag 系、Sn-Cu 系、Sn-Zn 系、Sn-In 系、Sn-Bi 系などが代表的である。Sn-Au 系は貴金属である Au を接合界面に配置することで、酸化皮膜による影響がなくなり、523 K 程の低い接合温度でも接合すると報告されている [6)]。しかし、AuSn、$AuSn_2$、$AuSn_4$ からなる脆い Sn-Au 系金属間化合物が生成されるため、その接合部の強度は低い。Sn-Ag 系は機械特性に優れている、Cu 電極との接着性が良好、耐熱疲労性が良好という点で、有力な接合材として考えられているものの [7)]、そのコストが高いこと

が欠点である。Sn-Cu 系は非常に高融点の金属化合物であるので接合後の高耐熱性が期待され、また Cu 電極間の接合においては電極間に Sn を挿入するだけという非常にシンプルな接合が行えるものの、金属間化合物 Cu_6Sn_5 は半島状に成長していき、また固く脆い性質を有するため、クラックなどの接合破断が生じる原因になりやすいと考えられている [8)]。Sn-Zn 系は低融点化合物であるため、低融点接合においては一般的な接合材であり、また機械的性質も良好で経済的である。しかしながら Cu 電極への接着性が悪いため、接続した際の界面強度が低いという難点がある [7)]。Sn-Bi、Sn-In 系も Sn-Zn 系と同様、低融点化合物であるため、低温接合においては広く用いられているものの、共晶組織が形成されるため、接合後の高耐熱性が低い（SnIn 共晶 融点 391 K、SnBi 共晶 融点 412 K）という難点がある。このように接合分野において様々な Sn 系金属間化合物が存在する中で、本研究では Sn-Ag 系金属間化合物に着目し、低温固相接合に応用する。というのも、先の通り Sn-Ag 系金属間化合物である Ag_3Sn は機械特性に優れ、融点も 753 K と高いため、液晶ディスプレイ以外の電子デバイスの接合に対しても高信頼性を確保できると期待される。また Cu とのねれ性も良いため、Cu 電極間の接合を必要とするデバイスであれば適用でき、汎用性も有していると考えられる。このような理由で、本研究では Sn-Ag 系金属間化合物に着目した。

5.3.2　検討実験

本検討では、部分的な接合に留まった Sn 単層（Fig. 5.6 (a)）の接合に対して Ag を組み合わせることにより、全面的な接合に至るか確認するために、Fig. 5.6 (b) に示される多層薄膜構成で接合実験を行い、その接合性を評価した。Fig. 5.6 に示される薄膜は Si ウエハより切り出した Si 基板（3 mm×3 mm）に接着層である Cr（50 nm）、そして接合材である Ag（2 μm）、Sn （1 μm）を EB 蒸着法を用いて成膜した。Sn と Ag の膜厚に関しては、接合後に形成されると考えられる金属間化合物 Ag_3Sn の組成比を考慮したものである。このように作成された多層薄膜を Fig. 5.6 のように互いに向き合せて、先ほどと同様に、0.37×10^6 Pa 加圧しながら、453 K（180 ℃）で任意時間加熱し、その接合状況を確認した。

各接合時間における接合状況を Table 5.1 に示す。この表より、先に実験を行った Sn 単層同士の接合では認められなかった全体的な接合を多層薄膜構成にすることで達成できることが明らかになった。また全面的な接合に至るためには 80 s 以上の接合時間を設けることが必要であると明らかになった。



(a) Sn-Sn (b) Ag/Sn-Sn/Ag

Fig. 5.6 Multilayer or monolayer for low temperature, low pressure bonding.

Table 5.1 Result of bonding experiments with multilayer.

Bonding Tome (s)	40	60	80	100	120	300	600
Sn-Sn	×	×	×	×	× ×	×	× × ×
Ag/Sn-Sn/Ag	×	× ×	×○	○○	○	○	○

接合性評価(判断基準:○→全面的な接合、× →未接合)

次に Fig. 5.7 に接合時間 600 s で行った接合サンプルの界面を FE-SEM により観察した結果を示す。図の通り、界面は認められるものの、接合が達成されている。また EDX による線分析の結果から、Sn と Ag が相互拡散し、均一に金属間化合物を形成している。そしてその強度比から高融点の金属間化合物 Ag_3Sn と推定される。

続いて、この接合において、Sn と Ag の挙動、そしてそれらが接合性に及ぼす影響を確認する。まず Si 基板上に先ほどと同様の成膜条件で成膜された多層薄膜を任意時間 0.37×10^6 Pa 加圧しながら 453 K まで加熱し、その表面粗さを AFM により分析した結果を Fig. 5.8 に示す。この図より、加熱時間 50 s 程までは表面粗さが小さくなり、その後は粗さが一定になっていることが認められる。これは加熱により Sn が軟らかくなり、塑性変形が起こり表面凹凸の凸の部分がつぶれていき、あるところで塑性変形が停止していることを示している。つまり、先ほどの接合において、Fig. 5.1 (a)、(b)のような塑性変形による接合面積拡大は約 50 s で停止すると考えられる。

次に、多層薄膜を任意時間加熱し、その表面における Ag 原子の濃度を XPS 分析によって調べた結果を Fig. 5.9 に示す。この図より、表面における Ag の濃度は加熱時間に伴って増加していき、200 s 程で一定になっていることが認められる。この結果より下層の Ag が

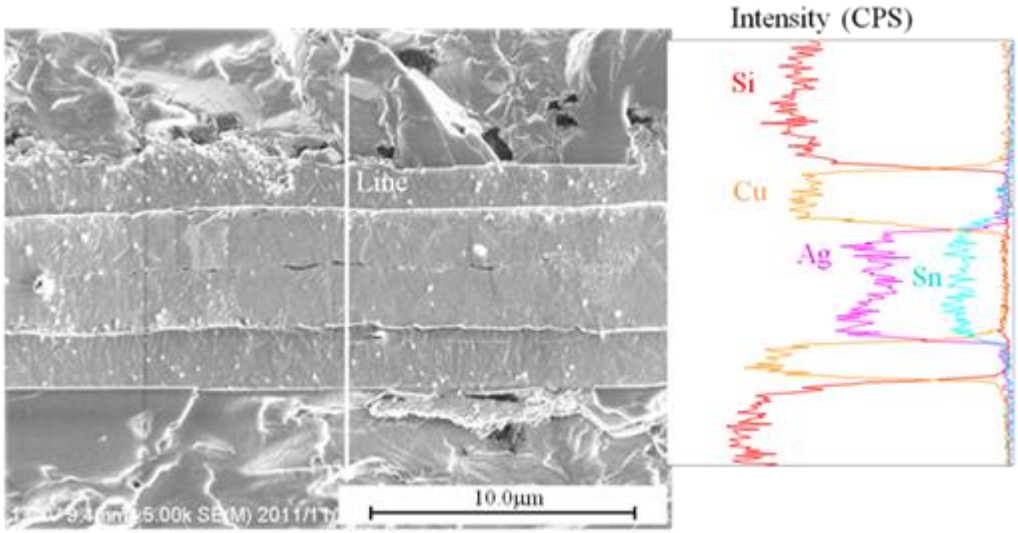


Fig. 5.7 Elements line analysis result at the bonding cross-sectional.

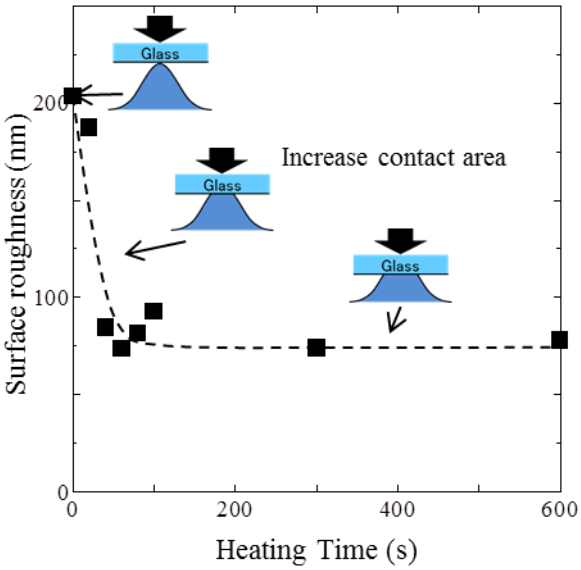


Fig. 5.8 Surface roughness for each heating time.

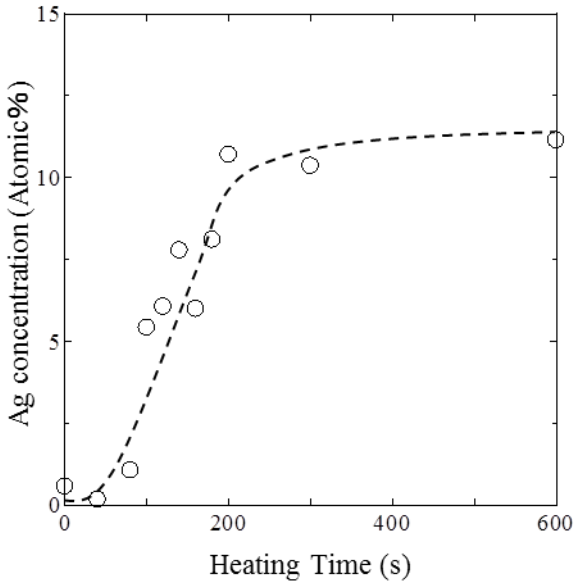


Fig. 5.9 Ag concentration at surface for each heating time.

Sn 中を拡散していき、200 s 程で Sn と Ag の金属間化合物が均一に形成することが推定できる。

最後に、それぞれの加熱時間における接合強度を調べるために、せん断応力試験を行った。その結果を Fig. 5.10 に示す。この図より、時間に伴って接合強度が増加していることが認められる。なお初期の塑性変形が停止する 50 s を超えても接合強度が増加している結

果から、Ag の拡散が接合性に大きく影響を及ぼしていると推定できる。

これらの結果より、今回検討した Sn-Ag 系薄膜を用いた低温固相接合は、二つのフェーズがあるということが明らかとなった。すなわち、接合プロセス初期は Sn 同士の接触おける局所加圧によって、酸化皮膜が破壊され部分的な接合が達成される。その後、Ag と Sn の相互拡散によって金属間化合物が形成、成長していくことで界面に存在する酸化皮膜を破壊していき、全面的な接合に至るということが傍証的に推定できる結果となった。

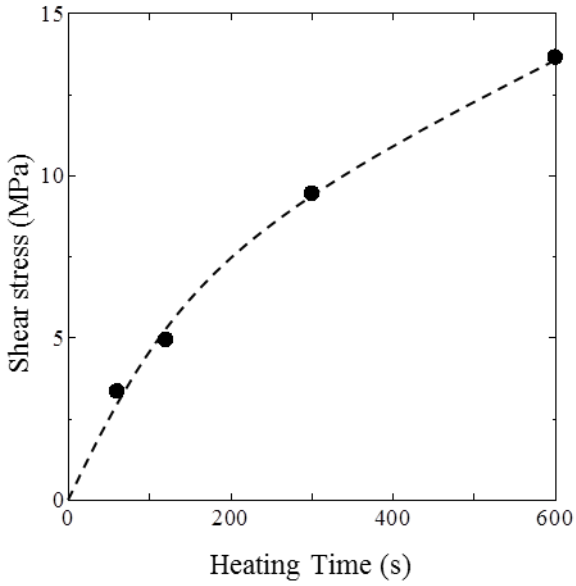


Fig. 5.10 Shear stress for each heating time.

5.4 結論

狭ピッチ化に対応できる Sn 系低温固相接合の実現を目指して、接合材表面の凹凸、そして接合阻害因子である酸化皮膜の破壊を担う Sn 系金属間化合物の形成、成長を加味して、新しく Sn-Ag 系薄膜接合を提案し、接合実験を行った結果、以下の知見を得ることが出来た。

(1) 接合阻害因子である Sn の表面酸化皮膜が存在していても、その厚さが薄い場合（大気暴露時間 6 min 以内）では、Sn 同士の低温固相接合（457 K、0.37MPa、300s）が部分的に達成するということが明らかになった。

(2) 厚さが薄い酸化皮膜の結合状態は金属 Sn の結合状態に近いため、共有結合性の酸化錫結合状態に近い、厚く形成した酸化皮膜よりもすべり変形が生じやすいと推定できる。

(3) (1) で得られた部分的な接合領域を拡大するために Sn の下層に Ag を配置したところ、同上の接合条件（457 K、0.37MPa、300s）で全面的な接合が達成された。これは、Sn-Ag 系金属間化合物の形成、成長により酸化皮膜の破壊が進展し、接合面積が

増大できたことが影響していると推定できる。

以上の結果より、次世代液晶ディスプレイの微細化問題をブレークスルーする低温固相接合の実現可能性を示すことが出来た。この接合は液晶ディスプレイのみならず、さらに狭ピッチが要求される半導体デバイス分野においても適用できる可能性を秘めている。

参考文献

1) W. H. King and W. A. Owczarski, “Diffusion Welding of Commercially Pure Titanium”, Weld. J., vol. 46, pp. 289–297, 1967.

2) 中村保, “圧接接合のメカニズムと接合条件”, 素形材, vol. 52, no. 7, pp. 8–14, 2011.

3) B. N. J. Persson, “Contact mechanics for randomly rough surfaces”, Surf. Sci. Rep., vol. 61, no. 4, pp. 201–227, Jun. 2006.

4) W. F. Hosford, Fundamentals of Engineering Plasticity. Cambridge University Press, 2013, p. 93.

5) 鈴木秀次, 転位入門論. アグネ, 1967.

6) 三浦一真, 芹沢弘二, 中村省三, “LSI パッケージの Au-Sn 共晶接合技術”, 溶接学会論文集, vol. 15, no. 1, pp. 180–186, 1997.

7) 菅沼克昭, “鉛フリーはんだ実装技術の基礎”, 大阪大学産業科学研究所, 2000. [Online]. Available: http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/rci/nano/down/leadfree-basic.pdf.

8) 櫻井均, “金属化合物添加フラックスを用いた Au/Ni-P 電極はんだ接合部の界面組織と接合強度評価”, 大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 博士学位論文, 2013.

第 6 章　総括

次世代液晶ディスプレイの課題に対する解決方策である「低抵抗 SnO_2 系透明電極」、「Sn 系低温固相接合」の実現を目指して、共通する物質である酸化錫膜の性状・形成メカニズムを明らかにし、上記の解決方策の実現可能性を示すことを目的とし、研究を行った結果、以下の知見が得られた。

(1) EB プラズマ蒸着法で得られる SnO_2 の比抵抗は酸素分圧で大きく変化することがわかり、特に酸素分圧 3×10^{-3} Pa 前後で極小値を示すことが明らかになった。

(2) 加熱処理により比抵抗が悪化する原因として、酸素欠陥の消失による伝導キャリアの減少が支配していることを明らかにした。

(3) EB プラズマ蒸着法で得られる SnO_2 膜は酸素が過飽和に含まれており、標準の SnO_2 組成からかけ離れていることが認められた。

(4) これに対して、マグネトロンスパッタリング法で得られた SnO_2 膜は標準に近い組成であることが認められた。

(5) マグネトロンスパッタリング法により成膜した SnO_2 膜も EB プラズマ蒸着法同様、酸素分圧にその比抵抗は影響し、適正酸素分圧が存在することが明らかになった。

(6) マグネトロンスパッタリング法において基板加熱成膜による結晶性向上で比抵抗改善の傾向が認められた。

(7) また、基板加熱成膜においては、表面エネルギーの観点で低酸素分圧領域では（101）面、高酸素分圧領域では（110）面が優先的に成長することが明らかになった。

(8) スパッタ膜を加熱処理する際に二つの結晶成長メカニズムが認められた。すなわち、室温成膜等によって得られたアモルファス膜は均一核成長の傾向が認められ、加熱成膜で得られた結晶膜は優先方位面が結晶成長する不均一核成長が認められた。

(9) 電荷密度を第一原理計算により計算し、可視化した結果、SnO_2 （110）面に電気伝導に寄与する電荷が集中することが分かり、電気伝導を担うと言われている 5s 軌道の重なりが大きいことを明らかにした。この結果は実験による低抵抗化とほぼ対応している。

(10) 真空スパッタ成膜により強制的に形成した酸化錫薄膜は、基板表面の結晶整合性に拘わらず、高速成膜、強制冷却を緩和する構造を維持したアモルファス構造を取ることを見出した。特に、エピタキシャル成長が期待されていた、結晶性の高いサァ

フィア（Al_2O_3 単結晶）の表面に対して、結晶整合性（1 %以内）が高いにも拘わらず、アモルファス緩和構造しか形成されなかった。また当然のことながら、アモルファスの SiO_2 系ガラス基板表面に対しても、アモルファス緩和構造しか形成されないことが明らかになった。

(11) しかしながら、結晶性の高い SnO_2 基板表面に対しては、膜成長とともに、界面に 20 nm 前後のアモルファス緩和構造を形成したのち、結晶性の高い SnO_2 が形成されることを見出した。

(12) これは、強制的に形成した酸化錫膜は、強制冷却緩和構造しかとり得ないのではなく、下地の条件によっては、一旦強制冷却緩和構造を取るものの、部分的に規則構造を有しており、ある程度歪み、界面エネルギーが緩和された後は、その規則構造を結晶の種として結晶性の高い膜が成長したことと推定できる。

(13) 上記のように結晶性 SnO_2 基板の上にスパッタで成膜した薄膜の比抵抗は $1.7\times10^{-5}\Omega\cdot m$ と、スパッタリング膜では世界トップレベルの SnO_2 薄膜を得ることができた。これにより ITO 膜に変わる高生産性、低価格、高品質な SnO_2 膜の実現可能性を示すことができた。

次に、この強制形成酸化錫膜に対し、その対極にある自然形成酸化錫膜形成メカニズムを有する Sn 表面酸化皮膜についてその構造と形成メカニズムを明らかにし、そしてその酸化錫が阻害因子である Sn 系固相接合に展開した結果、以下のことが明らかになった。

(14) Sn を大気暴露して得られる酸化錫皮膜は、形成初期の段階（酸化時間~6 min）では Sn 結晶格子に対してコヒーレント形成するが、酸化時間 1 h になると Sn と酸化錫 SnO の界面に構造欠陥を形成する。さらに酸化時間が進むと（199 h ~）、界面にアモルファス構造を有する相が形成していることが初めて明らかになった。

(15) 大気暴露時間と酸化皮膜厚の関係より、酸化皮膜形成初期には Sn から離脱した Sn イオンの拡散が支配していると言われる初期増速酸化現象が認められ、金属 Sn の表面は瞬時に安定な酸化錫に覆われることが明らかになった。

(16) 界面に認められたアモルファス酸化錫相は、Sn と酸化錫のミスフィットを緩和する自己形成型のバッファ相であると推定できる。

(17) 上記の検討でも確認できた接合阻害因子である Sn の表面酸化皮膜が存在していて

も、その厚さが薄い場合（大気暴露時間 6 min 以内）では、Sn 同士の低温固相接合（457 K、0.37MPa、300s）が部分的に達成するということが明らかになった。

(18) 厚さが薄い酸化皮膜の結合状態は金属 Sn の結合状態に近いため、共有結合性の酸化錫結合状態に近い、厚く形成した酸化皮膜よりもすべり変形が生じやすいと推定できる。

(19) （17）で得られた部分的な接合領域を拡大するために Sn の下層に Ag を配置したところ、同上の接合で全面的な接合が達成された。これは、Sn-Ag 系金属間化合物の形成、成長により酸化皮膜の破壊が進展し、新生面の露出を増大できたことが影響していると推定できる。

(20) この接合は初期の部分的な接触、そして Sn-Ag 系金属化合物形成を考慮した新しい接合であり、これにより液晶ディスプレイの課題である低温固相接合（457 K、0.37MPa、300s）の実現可能性を示すことが出来た。

以上、本研究により、液晶ディスプレイの課題に関与する酸化錫薄膜の形成メカニズムとして、アモルファス酸化錫による自己形成型のバッファ相を初めて見出すことが出来た。しかしこれらの相は、異なる形成メカニズムであり、同様のものではない。またこれらのメカニズムを考慮することで、課題をブレークスルーする解決方策の実現可能性を示すことができた。

謝辞

本研究は、大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻 平田好則教授の懇切丁寧なる御指導の下、遂行し得たものです。他研究室の学生でありながら、本論文の主査を快く引き受けてくださり、そして多くの時間を小生のために割き、御指導してくださったことを心より感謝致します。

本研究を進めるにあたり多大なご教示を賜り、研究者としての姿勢を、時には厳しく、また時には学生目線で指導していただきました、大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻 岩田剛治准教授に深く感謝致します。

大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻 藤本公三教授には副査をお引き受け頂き、本論文の審査および完成に当たり貴重な御意見、御指導を頂きました。またその際、研究者たる姿勢、研究の考え方において御指導、御鞭撻していただきました。心より御礼申し上げます。

大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻 廣瀬明夫教授には副査をお引き受け頂き、丁寧かつ本質的な御指導を賜りました。御時間がない中、瞬時に小生の論文の構成を理解し、直すべき点を簡潔に御教示して頂きました。心より御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり些細なことも丁寧に、また多大な御指導を頂きました大阪大学産学連携本部 渥美幸一郎特任教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり参考文献の御提案、研究発表に関する様々な御助言賜りました大阪大学 志水隆一名誉教授に深く感謝いたします。

大阪大学 ナノサイエンスデザイン教育研究センター 市川聡特任准教授には透過型電子顕微鏡の利用法のみならず、画像分析、資料作成等多くの専門技術について、学生に近い立場から親身になって御指導頂きました。ここに感謝の意を表します。

本研究を進める上で試料作成、分析において多大なご協力を頂いた旭硝子株式会社、三井金属鉱業株式会社、株式会社リガク、株式会社日立ハイテク、株式会社サカモト工機、一般財団法人 MST の関係者の方々に心から御礼申し上げます。

本研究を遂行するために利用した第一原理計算ソフト Advance/PHASE を利用させていただくうえで、鳥羽氏をはじめ、アドバンスソフト（株）の多くの関係者の方々に御協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

My heartfelt appreciation goes to Mr. Paul Aoyagi whose comments and suggestions were of inestimable value for my study.

本研究を安全かつ迅速に遂行するために、大阪大学 産学連携本部 片野公也特任研究員に機器のメンテナンス、機器の操作方法の御指導等多大な御協力承りました。また小生の研究に関わることであれば些細なことでも情報提供して頂きました。ここに深く感謝致します。

研究生活において、円滑に研究が行えるように事務的手続き等、縁の下の力持ちとして小生を支えてくれました大阪大学 産学連携本部 鈴木佐和子秘書に感謝の意を表します。

大阪大学大学院 工学研究科マテリアル生産科学専攻 森永英二助教には、論文を書く上で多大な御指導を受け賜りました。特に論文の構成を考える上で重要な思想に関する御助言は大変参考となりました。心より御礼申し上げます。

日々の研究活動の中でお互い刺激し合い、また助け合い、一緒に研究に精進してきた大阪大学 工学研究科マテリアル生産科学専攻 システムデザイン領域の皆様には多大なる御援助を賜りました。特に宮川春彦氏（現 株式会社東芝）、村田秀則氏、重本拓巳氏、知念俊樹氏には小生の研究を遂行するにあたって、多くの御協力賜りました。ここに感謝の意を表します。

同級生である佐藤幸博氏（現 経済産業省）及び安村孝成氏（現 株式会社キーエンス）とは約三年間ともに過ごし、時には苦しい境遇、時には楽しい時間を共有し、研究者としての生活を豊かにすることが御二人のおかげで出来ました。心より感謝の意を表します。

小生が健康で最後まで本研究を遂行できたことは、決して自分の力ではなく、すべての小生の周りの方々の厚い御支援と御協力の御蔭だと考えております。皆様からの御恩を忘れることなく、社会に奉仕することをもって御礼と代えさせて頂きたいと存じます。

またほとんど家に帰らず、貴重な家族との時間を送れなかったにもかかわらず、常に暖かく小生を応援し、支えてくれた家族に対しては最大限の敬意と謝意を表します。そして、将来家族が周りに誇れるような息子、兄弟となるべく、両親の教えである「誰に対してもやさしく」をモットーに掲げ、全ての事に全力で取り組み、社会に貢献することをここに誓います。

最後に、本研究はもとより小生の研究者としての人格形成は大阪大学 産学連携本部 佐藤了平特任教授の御指導御鞭撻の下、遂行し得たものです。長い人生に比べると非常に短い期間ではありましたが、佐藤特任教授から御指導を受けながら送ってきた小生の学生生活は、小生の人生の本質になると確信しております。先生から学んだ研究者としての思想の下、社会に奉仕することをもって、御礼と代えさせていただきたいと存じます。

本論文に関する公表論文

1. 米田聖人, 佐藤了平, 岩田剛治, 宮川春彦, 礒野貴充, 岡本和也, “第一原理計算による SnO_2 系透明電極の電子状態解析と低抵抗化に関する研究”, 溶接学会論文集, Vol. 30, No. 1, 2012, pp. 86-93.

2. 米田聖人, 佐藤了平, 岩田剛治, 重本拓巳, 渥美幸一郎, 岡本和也, 平田好則, “次世代三次元積層半導体用 Ag/Sn 系多層薄膜電極間接合に関する研究”, 溶接学会論文集, Vol. 32, No. 3, 2014, pp. 201-206.

3. 宮川春彦, 佐藤了平, 岩田剛治, 森永英二, 米田聖人, 加茂真吾, 黒田晃弘, 横田耕一, “光デバイス用 Ag 系高耐熱多層反射膜に関する研究”, 溶接学会論文集, Vol. 30, No. 1, 2012, pp. 94-99.

本論文に関する学会発表

1. 米田聖人, 佐藤了平, 岩田剛治, 磯野貴充, 寺田ルリ子, 宮川春彦, “SnO_2 系透明電極のエピタキシャル成長を利用した低抵抗化に関する研究”, エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術 シンポジウム, 神奈川, 2011 年 2 月.

2. 米田聖人, 佐藤了平, 岩田剛治, 磯野貴充, 宮川春彦, “第一原理計算を用いた SnO_2 系透明電極の電子状態解析に関する研究”, エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術 シンポジウム, 神奈川, 2012 年 2 月.

3. 米田聖人, 佐藤了平, 岩田剛治, 渥美幸一郎, 岡本和也, “次世代 3D-SiP 用低温低加圧 Sn-Ag 系接続方式に関する研究”, スマートプロセス学会　秋季総合学術講演会, 大阪, 2012 年 11 月.

4. 米田聖人, 佐藤了平, 岩田剛治, 渥美幸一郎, 岡本和也, “次世代 3D-SiP 用低温積層接続方式に関する研究”, エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術 シンポジウム, 神奈川, 2013 年 1 月.

5. Kiyoto Yoneta, Ryohei Sato, Yoshiharu Iwata, Koichiro Atsumi, Kazuya Okamoto and Yukihiro Sato, “Study of Low Load and Temperature Solid-Phase Sn-Ag Bonding with Formation of High Heat-Resistant Ag_3Sn Intermetallic Compound Via Nanoscale Thin Film Control for Wafer-Level 3D-Stacking for 3D LSI”, International Conference on Electronics Packaging(ICEP), Osaka, Japan,

April, 2013.

6. Kiyoto Yoneta, Ryohei Sato, Yoshiharu Iwata, Koichiro Atsumi. Kazuya Okamoto and Yukihiro Sato, “Study of Low Load and Temperature, High Heat-Resistant Solid-Phase Sn-Ag Bonding with Formation of Ag_3Sn Intermetallic Compound Via Nanoscale Thin Film Control for Wafer-Level 3D-Stacking for 3D LSI”, Electronic Compornents and Technology Conference(ECTC), Nevada, USA, May, 2013.

7. Kiyoto Yoneta, Ryohei Sato, Yoshiharu Iwata, Koichiro Atsumi. Kazuya Okamoto, Yukihiro Sato and Takumi Shigemoto, “Study of Extreme Low Temperature and Load Solid-Phase Sn-Ag System Bonding Mechanism for 3D ICs”, Electronic Compornents and Technology Conference(ECTC), Florida, USA, May, 2014.