



Title	Plasma Etching Characteristics of Metal/Metal Oxides for Modern Semiconductor Devices
Author(s)	李, 虎
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59621">https://hdl.handle.net/11094/59621</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name ( 李 虎 LI HU )	
Title	Plasma Etching Characteristics of Metal/Metal Oxides for Modern Semiconductor Devices (先端半導体デバイスのための金属・金属酸化物プラズマエッチング特性)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Tin-doped indium oxide (ITO) and Zinc oxide (ZnO) are some of the most promising transparent conducting oxides (TCOs) for optoelectronic devices such as displays and solar panels. With the demand of high-resolution optoelectronic devices increasing in the market, more efficient fabrication technologies for sub-micron- or nano-scale patterning of TCOs are required. Reactive ion etching (RIE) is a key technology for such fine patterning of materials, which has been widely used in the fabrication of semiconductor devices. RIE processes for TCOs have been developed with non-corrosive gases such as <math>\text{CH}_4</math> and <math>\text{CH}_3\text{OH}</math>. However, etching reactions and mechanisms of such processes have not yet been quantitatively described because individual reactive species cannot be controlled independently in plasma environments. The goal of this study is therefore to clarify the role of individual reactive species on plasma-surface interactions of hydrocarbon-based plasmas with TCOs, using highly controlled ion and radical beams, and fully understand the mechanism of the etching processes to assist further development of RIE technologies for high-resolution patterning of TCOs.</p> <p>In RIE of TCOs by hydrocarbon based plasmas, the dominant ion-surface interactions are considered to be carried out by small hydrocarbon ions such as <math>\text{CH}^+</math> and <math>\text{CH}_3^+</math>. In this study, etching characteristics of ITO and ZnO as well as mask materials, i.e., <math>\text{SiO}_2</math>, <math>\text{SiN}</math> and Ta, by reactive species, i.e., <math>\text{CH}^+</math>, <math>\text{CH}_3^+</math>, H (radical and ion), have been obtained experimentally with a use of a mass-selected ion beam system and <i>in-situ</i> X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The mass-selected ion beam system allows only desired ions with specific incident energy to be incident upon the sample substrate set in an ultra-high vacuum (UHV) chamber. In the plasma etching process for TCOs, different etching behaviors can be explained by different modifications of the plasma-exposed surfaces. In this study, it has been observed that the etching mechanisms of ZnO and ITO by hydrocarbon and hydrogen ions differ significantly.</p> <p>For ITO etching, it has been found that etching of ITO is chemically enhanced by energetic hydrocarbon (<math>\text{CH}_x^+</math>) ions. Both <math>\text{CH}^+</math> and <math>\text{CH}_3^+</math> ions reduce the oxide from ITO surface to yield an "In-In/Sn-Sn" dominating metallic surface, and the sputtering yields become higher in respect to purely physical sputtering. For ZnO etching, the sputtering yield of ZnO depends strongly on the amount of hydrogen supplied by incident hydrocarbon ions. We found that etching of ZnO by <math>\text{CH}_3^+</math> ions is chemically enhanced, exhibiting a sputtering yield much higher than the corresponding purely physical sputtering yield. However, with fewer hydrogen atoms in the incident ions, carbon deposition tends to occur on the ZnO surface. Effects of hydrogen on chemically enhanced etching of TCOs were investigated through both experimental and theoretical study in this work. It has been found that low energy <math>\text{H}^+</math> radicals tend to impede carbon deposition and physical sputtering occur dominantly after the suppression of carbon deposition. On the other hand, when ZnO surface is exposed to energetic <math>\text{H}^+</math> ions, hydrogen penetrates into ZnO to form a ZnO/ZnOH layer which is less resistant to pure physical sputtering. The density functional theory-based (DFT) calculations have shown that when a hydrogen atom is introduced to the surface or bulk of ZnO, it forms a hydroxyl group and weakens the Zn-O bond, converting ZnO to ZnOH. The result indicates that, in terms of energy levels, ZnOH has a higher sputtering yield than ZnO. For mask materials, carbon deposition always takes place on both <math>\text{SiO}_2</math> and <math>\text{SiN}</math> surfaces, indicating that infinite etching selectivity can be achieved if <math>\text{SiO}_2</math> and/or <math>\text{SiN}</math> was used as a hard mask in the RIE etching processes of ITO and ZnO with hydrocarbon plasmas. The results presented here offer a better understanding of elementary surface reactions observed in reactive ion etching processes of TCOs by hydrocarbon plasmas.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 李 虎 )			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	浜口 智志
	副 査	教授	森川 良忠
	副 査	准教授	DIÑO WILSON
	副 査	准教授	吉村 智

**論文審査の結果の要旨**

酸化インジウムスズ (ITO) や酸化亜鉛 (ZnO) は、透明電導酸化物 (TCO) であり、とくに、ITO 膜は、各種電子素子の透明電極等として、幅広く使われている。近年、ヘッドマウント用ディスプレイや、画像センサ等の微細化が進み、透明電導膜に対しても、微細パターンを形成するためのドライプロセス (プラズマプロセス) の開発が産業界で活発に進められている。TCO の微細パターン形成には、炭化水素系のプラズマによるプラズマエッチングが広く用いられている。この方法は、マスクと TCO の選択性がとりやすいこと、プロセス後に TCO の腐食が起らないことなど、様々な利点がある。ただし、炭化水素プラズマによる ITO や ZnO のエッチング機構については、本研究以前には、詳細が知られていなかった。本研究では、入射イオンやラジカルを高精度に制御できるマルチビーム装置を用いて、TCO や、その微細化プロセスで用いられるマスク材料のエッチング機構について解明することを目的に行われた。通常プラズマ環境中では、多種多様なイオンやラジカルが、物質表面に同時照射されるため、表面反応の素過程を解析するのは極めて困難であるが、本研究では、入射イオンやラジカルフラックスやエネルギーを高精度に制御できるマルチビームシステムを用いることにより、ITO と ZnO の、各種炭化水素イオン、水素イオン、水素ラジカル等の入射によるエッチング特性の違いを定量的に明らかにした。また、得られた実験結果の解析を行うため、密度汎関数法に基づく第一原理シミュレーションを行い、ZnO に照射された水素イオンの挙動を明らかにした。更に、こうした結果を用いて、ITO と ZnO の、炭化水素プラズマによるエッチング機構を解明した。一方、TCO の微細化プロセスにマスクとして用いられる SiO<sub>2</sub>、SiN、および Ta のエッチング機構についても、明らかにした。こうして得られた知見は、その学術的な価値のほか、今後産業界で必要とされる、より微細なパターンニングを行うための新規プロセス開発に対して、貴重な指針を与える。

以上のように、本論文は、プラズマプロセスにおける各種プラズマ表面相互作用に関して、実験・理論の両面から深く考察し、これまで未知であった表面化学反応機構を解明したという点で、学術的に新規で奥が深い。また、本研究は、最先端の半導体超微細加工技術開発への新たな指針を与えたという観点から、産業応用としての価値も極めて高い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。