OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Mechanisms of Thermal Atomic Layer Etching (ALE) for Metals
Author(s)	Yassin, Abdulrahman Hikmat Basher
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77486
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name （YASSIN, Abdulrahman Hikmat Basher）	
Title	Mechanisms of Thermal Atomic Layer Etching (ALE) for Metals (金属の熱的原子層エッチング機構の解明)

Atomic layer etching (ALE) is one of the vital manufacturing technologies that is used to contrive nano-scale electronic devices as it can be utilized for precise and damageless etching of substances. Thermal ALE may be used for difficult-to-etch materials such as Ni, Co, NiFe, MgO, and CoFeB, which can be used for magneto-resistive random access memory (MRAM) devices. The goal of this study is to understand the mechanisms of surface chemical reactions during thermal ALE of metal in general with oxidation and exposure to organic molecules. As a model case, we consider a two-step thermal ALE process of nickel (Ni) with an oxidation step and a gas exposure step at an elevated substrate temperature [1]. In the latter step, hexafluoroacetylacetone (hfacH) is used as a reactive gas. In the oxidation step, a thin layer of NiO is formed on the Ni film surface and, in the gas exposure step, only (part of) this NiO layer is removed and thus self-limiting etching of Ni is achieved. Our main question is why NiO is etched but Ni is not etched by hfacH. This mechanism is studied with the first-principle calculations.

First, we examined the interaction of hfacH with NiO and Ni surfaces [2], using the simulation program Gaussian 09 [3], which is based on DFT with Gaussian type orbitals. As a preliminary investigation, we used a monolayer of NiO (100) and Ni (100) to present their surfaces. We found that, as an hfacH molecule approaches a NiO surface, it is deprotonated and formed a hexafluoroacetylacetonate anion ($hfac^-$) tends to bond with a Ni atom of the surface because of the highly ionic nature of NiO, where Ni and O atoms are positively and negatively charged, respectively. However, an hfacH molecule is dissociated with a Ni surface. The stability of hfacH molecules has been evaluated by checking the reaction energies of such interactions from the simulations. Second, we examined the interaction of the hfacH with a NiO surface [4], using the simulation program Turbomole [5], which is also based on DFT with Gaussian type orbitals. To better represent a NiO surface, we used the embedded cluster method (ECM) with Turbomole. It has been found that, as an hfacH molecule approaches a NiO surface, it is likely to deprotonate and the resulting hfac- tends to bond with a Ni atom of the surface because of the highly ionic nature of NiO. In this way, volatile $Ni(hfac)_2$ and H_2O can be formed when hfacH molecules interact with a rough NiO surface. Reaction energies of such interactions have been evaluated from the simulations. Third, we examined the interaction of hfacH with a metallic Ni surface [6], using a simulation code STATE [7], which is based on density functional theory (DFT) but with pseudo-potentials and a plane wave basis set. It has been found in our simulation that, as an hfacH molecule approaches a metallic Ni surface, it will be adsorbed stably. After passing barrier energy, hfacH molecules are more likely to decompose and fragment, rather than to deprotonate. This is consistent with earlier experimental observations [1,8]. The simulation clearly shows an energy threshold for dissociation and deprotonation of hfacH with a metallic Ni surface as well as dissociation sate is more favorable than deprotonation one.

---

[1] T. Ito, et al., AVS 65th International Symposium & Exhibition (2018).
[2] A. H. Basher, et al., J. Vac. Sci. Technol. A **38**, 022610 (2020).
[3] M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT (2010).
[4] A. H. Basher, et al., J. Vac. Sci. Technol. A, (*in press* 2020). https://doi.org/10.1116/6.0000293
[5] TURBOMOLE V7.3.1 2018, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from http://www.turbomole.com.
[6] A. H. Basher, et al., Jpn. J. Appl. Phys., (*in press* 2020). https://doi.org/10.35848/1347- 4065/aba9a7
[7] Y. Morikawa, et al., Phys. Rev. B, **69**, 041403 (2004).
[8] H. L. Nigg and R. I. Masel, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 3477 (1999).

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（YASSIN, Abdulrahman Hikmat Basher ）		
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	教授	小口　多美夫
	副 査	准教授	濱田　幾太郎

論文審査の結果の要旨

本論文は、酸化ニッケル（NiO）が、ヘキサフルオロアセチルアセトン（hfaH）と反応して、揮発性の金属錯体ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナト）ニッケル(II) Ni(hfac)2 と水 H2Oを生成して、エッチングされる反応を活用した金属ニッケルNi 材料の熱原子層エッチング（ＡＬＥ）プロセスの表面反応機構を、第一原理シミュレーションを用いて、世界で初めて定量的に解明した研究に関するものである。本研究は、Niの熱ＡＬＥに関するものであるが、同様なエッチング表面反応機構は、他の金属材料（たとえば、Co やCu等）の熱ＡＬＥプロセスにおいても適用可能あると示唆され、本研究成果の活用範囲は極めて幅広い。

現在、最先端半導体デバイスでは、微細化が極限まで進み、同製造プロセスにおいては、原子の大きさ程度の加工精度が求められている。こうした背景から、近年、原子層、或いは、数原子層ごとに正確にエッチングを行うＡＬＥ技術の開発が各国で積極的に進められているが、その表面反応機構の詳細は、必ずしも、十分に理解されていない。本研究で対象とする金属の熱ＡＬＥは、金属の表面原子層（原子層数層）を酸化し（酸化ステップ）、その酸化物層を、hfacH気体に暴露してエッチングする（脱離ステップ）二つのステップを繰り返すことにより、達成される。脱離ステップを効率的に行うために、基板表面は、通常、300 から400 ℃ 程度に維持される。金属酸化物が除去された後の金属表面がエッチングされないという「自己停止機能」が働くことにより、厳密なエッチング制御が可能となる。本研究は、なぜhfacHはNiO上で揮発性分子を生成してエッチングを進行させ、金属Ni表面上では、エッチングが自己停止するのか、理論的に解明している。

本論文では、第１章と第２章において、研究背景とDFTシミュレーションの理論が述べられた後、第３章において、表面を小規模な「分子」とみなした近似シミュレーションを行い、hfacHのNiOとNi基板上における吸着反応の違いを対比的に示し、その反応機構の仮説を提案している。第４章では、より大規模なNiO表面を用いたDFTシミュレーションにより、hfacH分子と、平坦なNiO表面、及び、粗いNiOの表面上での吸着反応を比較し、後者において、揮発性金属錯体の前駆体が形成されやすいことを示し、その脱離状態とのエネルギー差を定量的に評価している。第５章では、同様に、比較的大規模な金属Ni表面を用いたDFTシミュレーションにより、同表面上におけるhfacHの吸着過程を解析し、金属Ni表面では、hfacHは一般に乖離吸着すること、これが、ALEの自己停止機能の原因であることを定量的に示している。これらの結果は、既知の実験結果と、よく一致することも示されている。

以上のように、本論文は、世界に先駆けて、金属Niの熱ＡＬＥプロセスの機構を定量的かつ包括的に解明した研究成果であり、更に、他の多くの金属の熱ＡＬＥプロセスも同様な機構で説明できることを示唆している。この点で、本研究は、極めて新規性が高く、且つ、半導体プロセス工学分野の研究開発の発展にも大きく貢献する。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。