ヨウ化水素による ITO のエッチング

貞 本 満*

*三井化学(株) マテリアルサイエンス研究所 (〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32)

Etching of ITO Films Using HI

Mitsuru SADAMOTO*

*Material Science Laboratory, Mitsui Chemicals, Inc. (580-32, Nagaura, Sodegaura-shi, Chiba 299-0265)

Key Words: Hydorogen Iodide, ITO, Dry Etching

1. はじめに

液晶パネルの表示電極として用いられている ITO(インジウムスズ酸化物)薄膜のパターニング加工の主流は現在のところ、ウェットエッチング方式である。しかし、ウェットエッチングでは高精細のパターニングは困難であることその他に、環境に対する影響が大きいことも事実である。ITO パターニングのためのウェットエッチングプロセスには、王水系(塩酸・硝酸混液)が用いられ、使用後のエッチング液処理の問題などもあり、環境に与える負荷は極めて大きい。そのため、ITO 薄膜のパターニングでは、従来のウェットエッチングからドライエッチングへの転換要求が高まっている。

ITO 薄膜のドライエッチングがこれまで進んで来なかったのは、ITO 薄膜のドライエッチング加工に優れた材料ガスが見出せなかったためである。しかし過去、臭化水素ガスやメタンガス、塩素ガスなどが ITO のエッチングに試みられてきたが、実際の生産に用いられているのはヨウ化水素ガスのみである。このヨウ化水素ガスがプラズマ中で極めて揮発性の高いエッチング生成物を形成し、速いエッチング速度と極めて異方性の高い状態からテーパ形状に至る自由なエッチング形状を与えることを実現しているのである。

本報告では、ヨウ化水素ガスの性状について述べるとともに、ヨウ化水素を用いた ITO のドライエッチングを行った結果について述べる。

2. ヨウ化水素ガス

ヨウ化水素ガスは、塩化水素や臭化水素と同様なハロゲン化水素ガスであり、無色気体であり、また刺激臭をともなうことなど共通している。ヨウ化水素の大きな特徴は、分子量が 127.91 と極めて重いヨウ素の水素化ガスであり、ヨウ素としての性質が現れている¹⁾。ガス比重は 25°C の空気ガスと比較して、4.46 と重い。また水分と反応しやすく、空気との接触により極めて短時間に酸化されてしまうという性質を有している。そのため、ガスのハンドリングには他のハロゲン化水素ガスと同様に十分な注意を払う必要があるが、塩化水素ガスあるいは塩素ガスのように急激に空気中で拡散する恐れが小さい。

現在、生産に用いられている方法は、テトラリンに代表される芳香族系炭化水素を用いた還元反応を利用したものであり、製造方法自体に水分を含まない完全無水プロセスによって生産されている。したがって、高純度ガスに比べると欠かせない精製工程が簡素で済み、大量生産にともなう価格の

(a) HIによるエッチング

(b) HBrによるエッチング

図1 RIEによるITOのエッチング実施後のSEM像

(a) エッチング前の形状

(c) Cl_2 によるエッチング

(b) HIによるエッチング

図2 ICPによるITOのエッチング実施後のSEM像

低減効果が大きい製造方法となっていることが特徴である。

3. ドライエッチング試験

ITO 薄膜におけるヨウ化水素ガスのエッチング優位性を確認するために、2つのプラズマ方式でのエッチング試験を試みた。一つは、RIE(リアクティブ・イオン・エッチング)法という、平行平板型の2枚の電極を用いた方法であり、広く一般に用いられているエッチング方式である。そしてもう一つは、ICP(誘導結合型プラズマ)を用いたエッチング方法であり、近年、半導体産業において主流となっているプラズマ方式であり、液晶産業においても今後、広まりつつある方式である。

図1²⁾は、ヨウ化水素ガスと臭化水素ガスを用いてRIEを用いてITOのドライエッチングを行った薄膜の断面構造をSEMにより観察したものである。ヨウ化水素ガスを用いた場合には、極めて異方性の高いITO薄膜の断面形状が得られている。これに対して、臭化水素ガスを用いてドライエッチング加工を行った場合には、ゴツゴツとした形状がテープ形状にエッチングされたITO薄膜に残っており、不均質性の高い加工形状であると言わざるを得ない状況になっている。

図2³⁾には、IPCを用いて行ったITO薄膜のエッチングした結果の断面SEM像を示す。比較のため、塩素ガスを用いてエッチングした結果と比べている。夫々のガスはArガスにて希釈されている。エッチング前のレジストパターンニングされたITO薄膜のエッチング形状を、図2(a)に示す。

SEMで観察した結果、用いた形状のレジストの高さは約1 μm 、ITO薄膜の厚みは、100nm強である。図2(b)はAr希釈のヨウ化水素ガスによりエッチングを実施したものであり、さらにその右にITO薄膜のエッチング部分を拡大した図を示している。これらの写真より、ITO薄膜に垂直なエッチング加工が施されており、極めて異方性の高いエッチングが行なわれていることが確認できる。またレジストに対するダメージも小さくレジストとの間に高い選択性を有していることが認められる。

たとえば、塩素ガスを用いた系でこのような異方性の高いエッチングを行なわせることは、少なくともHIと同じ条件で実施しても不可能である。実際に塩素ガスを用いて実験した場合について比較検討を行ったものが、図2(c)である。レジストは大きなダメージを受けた上に、ITO薄膜とレジストとはその境界面がはっきりとしない状況になっている。また、図には示していないが、臭化水素を用いた場合にも同様の傾向となっており、ヨウ化水素が塩素ガスと比較して極めて優れたエッチング特性を有していることが確認できた。

このようなITOに対する優れたエッチング特性を示すのは、ヨウ化水素ガス自身が有する化学的性質にあるものと考えられる。図3¹⁾は、ITOの構成元素であるInおよびSnと、ハロゲン化合物との蒸気圧を示したものである。示したものは、 InI_3 、 InBr_3 、 InCl_2 および SnIn_4 である。各温度に対して最も高い蒸気圧を示すものは SnIn_4 であり、続いて InI_3 である。この両方の化合物は、臭素との化合物である InBr_3 、塩素との化合物である InCl_3 に比較して、極め

図3 ITO のエッチングにより発生するエッチング生成物の蒸気圧

て高い蒸気圧を有していることが認められる。さらに、ITO 薄膜のエッチング時の表面温度は、高くてもせいぜい 200°C 程度であった。このことを考えると、100°C 程度で既に 10⁴ [Pa] 程度の蒸気圧を有する InI₃ および 10⁵ [Pa] 程度の蒸気圧を有する SnI₄ は、主たる ITO のエッチング生成物であると考えることができる。

また、レジストに対する選択性が高いことも、高い異方性を与えることができる要因の一つであろうと考えられる。

4. おわりに

以上のように、ITO 薄膜のエッチングにヨウ化水素ガスを用いることにより、異方性の高い優れた加工形状を得られることが確認できた。このような結果が得られるのは、In や Sn との反応により形成されるヨウ素化合物の高い蒸気圧特性によるものと考えられる。ヨウ素には、エッチング対象とする相手により、極めて良好な効果を与える可能性がある。これは、微細化とともに高速化が要求されるナノテクノロジーにおいても、大きな役割を果たす可能性があることを示唆していると思われる。

(2002-9-3 受理)

文 献

- 1) 海宝龍夫, 貞本 満, 笹子春男; ファインケミカル 2000 年 11 月 15 日号 29, (20), 60 (2000)
- 2) 貞本 満, 柳川紀行, 笹子春男, 海宝龍夫; ヨウ素(第 3 回ヨウ素利用研究シンポジウム特集号) 会報, No. 3, 117 (2000)
- 3) 柳川紀行, 小田川健二, 貞本 満; ヨウ素(第 4 回ヨウ素利用研究シンポジウム特集号) 会報, No. 4, 113 (2001)