



Osaamista  
ja oivallusta  
tulevaisuuden  
tekemiseen

Anna-Mari Haapanen-Saaristo

# Indiumtinaoksidin etsauskemialla ja sen vaikutus reunakarheuksista aiheutuviin defekteihin

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

3.11.2019

|  |   |
|--|---|
| Tekijä<br>Otsikko  | Anna-Mari Haapanen-Saaristo<br>Indiumtinaoksidin etsauskemiam ja sen vaikutus reunakarheuksista aiheutuviin defekteihin |
| Sivumäärä<br>Aika  | 48 sivua + 1 liite<br>3.11.2019   |
| Tutkinto   | insinööri (AMK)   |
| Tutkinto-ohjelma   | Bio- ja kemiantekniikka   |
| Ammatillinen pääaine   | Kemiantekniikka   |
| Ohjaajat   | Yliopettaja Kai Laitinen<br>Equipment Engineer Mika Karhunen  |
| <p>Opinnäytetyö tehtiin Beneq Oy:lle, joka tarjoaa atomikerroskasvatukseen (ALD) pohjautuvia pinnoitusratkaisuja, valmistaa laitteita ALD-prosesseihin sekä soveltaa ALD-tekniikkaa näyttöihin. Opinnäytetyö keskittyi näyttöpuolen tuotannon litografiaprosessin syvempää ymmärtämiseen liittyen etsauskemiam ja sen suhdetta indiumtinaoksidin (ITO) sekä alumiinititaanioksidin (ATO) käyttäytymiseen tässä prosessin vaiheessa. Etsauskemiam optimoinnilla pyrittiin vaikuttamaan reunakarheuden suuruuteen, sillä reunakarheuksien on todettu vaikuttavan tuotteen kestävyteen.</p> <p>Indiumtinaoksidi on mielenkiintoinen metallioksidi, keraami. Se on puolijohtava materiaali, jolla on sekä johtava että eristävä ominaisuus. Indiumtinaoksidi on näkyvän valon aallonpituudella läpinäkyvä. Tämä on hyvin haluttu ominaisuus monissa teknologian sovelluksissa. Laajalti levinneestä käytöstä huolimatta indiumtinaoksidin ominaisuuksia ei täysin tunneta. Prosesseissa on herkästi hajontaa sekä optimien hakeminen on työlästä. Jotta voidaan saavuttaa riittävä läpinäkyvyys ja sähköinen johtavuus on yhdistettävä ymmärrettävä erityisen tarkasti. Kaikkien haluttujen ominaisuuksien valjastaminen vaatii syvää prosessin tuntemusta.</p> <p>Opinnäytetyön tavoite oli löytää merkäkemialliseen prosessiin parannuksia hakemalla etsausreagenssien kautta parempi etsausreunan laatu ja selvittää tämän muutoksen merkitys lopputuotteeseen. Kokeellisessa osuudessa tuotetta kuormitettiin lämpötilalla ja korkealla ajotaajuudella. Paranneltua etsausliuosta verrattiin käytössä olevaan liuokseen ja tuloksissa vertailtiin rakenteellisten muutosten syntymistä ajan suhteen. Näitä defektejä kuvattiin valomikroskoopilla sekä elektronipyyhkäisymikroskoopilla. Testieriä ehdittiin vanhentaa reilu 1000 tuntia. Testit osoittivat, ettei tuotteen laatu ja kestävyys dramaattisesti muutu etsauskemiam myötä, mutta jatkotutkimuksille on syytä varata lisää työtunteja.</p> |   |
| Avainsanat   | ITO, ATO, etsaus, aqua regia, litografia, reunakarheus  |

|  |  |
|--|--|
| Author<br>Title  | Anna-Mari Haapanen-Saaristo<br>Indium Tin Oxide Etching Chemistry and Defects Caused by<br>Line Edge Roughness |
| Number of Pages<br>Date  | 48 pages + 1 appendices<br>3 November 2019   |
| Degree   | Bachelor of Engineering  |
| Degree Programme   | Biotechnology and Chemical Engineering   |
| Professional Major   | Chemical Engineering   |
| Instructors  | Mika Karhunen, Equipment Engineer<br>Kai Laitinen, Principal Lecturer  |
| <p>The thesis was done for Beneq Oy, which offers coating solutions and services based on atomic layer deposition (ALD). The thesis focused on the lithographic process of display production, attempting to gain a deeper understanding of the relation between etching chemistry and the components used, indium tin oxide (ITO) and aluminium titanium oxide (ATO). The optimization of etching chemistry was aimed to decrease line edge roughness (LER) which has been found to affect product durability.</p> <p>Indium tin oxide is an interesting metal oxide, ceramic. It is semiconducting material thus it has both conductive and insulating properties. Indium tin oxide is transparent at the wavelength of visible light. This is a very desired feature in many technology applications. Even though that indium tin oxide is widely used, the properties of indium tin oxide are not fully understood. Processes are sensitive to fragmentation, and finding the optimum is laborious. In order to achieve transparency and electrical conductivity, the compound needs to be studied particularly closely. Harnessing all the desired features requires a deep knowledge of the process.</p> <p>The aim of the thesis was to find improvements in the wet chemical process by searching for a better quality of the ITO edge through etching reagents and to determine the significance of this change in the final product. The improved etching solution was compared to the solution in use, and the results compared the occurrence of structural changes over time. These defects were imaged with a light microscope and an electron scanning microscope. Test batches were exposed to approximately 1000 hours of aging. The test results indicated that there was no major difference between the etching solutions. The quality did not deteriorate dramatically by changing the etching chemistry. Further research is, however, needed.</p> |  |
| Keywords   | ITO, ATO, LER, etching, aqua regia, lithography, roughness   |

## Sisällys

### Lyhenteet

|     |                                     |    |
|-----|-------------------------------------|----|
| 1   | Johdanto                            | 1  |
| 2   | Metallioksidit                      | 2  |
| 2.1 | Indiumtinaoksidi                    | 3  |
| 2.2 | Alumiinititaanioksidi               | 7  |
| 3   | Indiumtinaoksidin etsauskemikaalit  | 8  |
| 3.1 | Aqua regia                          | 9  |
| 3.2 | Indiumtinaoksidi ja aqua regia      | 10 |
| 4   | Etsaus                              | 12 |
| 4.1 | Märkäkemiallinen etsaus             | 13 |
| 4.2 | Reunakarheudet                      | 16 |
| 4.3 | Etsauksen optimointi                | 18 |
| 5   | Kokeellinen osa                     | 19 |
| 5.1 | Kokeellinen menetelmä ja hypoteesit | 20 |
| 5.2 | Koekappaleet                        | 22 |
| 5.3 | Koeajot                             | 24 |
| 5.4 | Kappaleiden tarkastelu              | 28 |
| 6   | Koetulokset                         | 29 |
| 6.1 | Etsauksen vaikutus reunanlaatuun    | 29 |
| 6.2 | Vanhennus                           | 32 |
| 6.3 | Tulosten analysointi                | 35 |
| 6.4 | Johtopäätökset                      | 39 |
| 7   | Yhteenveto                          | 42 |
|     | Lähteet                             | 44 |
|     | Liitteet                            |    |
|     | Liite 1. Alkuaineanalyysi EDS       |    |

## Lyhenteet

|     |  |
|-----|--|
| ALD | Atomic layer deposition, atomikerroskasvatus   |
| ATO | Aluminium titanium oxide, alumiinititaanioksidi  |
| DSD | Dielectric-semiconducting-dielectric, eriste-puolijohde-eriste; valoa emittoiva kerros |
| EDS | Energy Dispersive X-ray Spectrometer, energiadiispersiivinen röntgenspektrometria      |
| EUV | Extreme ultra violet, äärimmäinen ultravioletti  |
| IB  | Ionic barrier, ionieste  |
| IM  | Index matching, taittoa korjaava   |
| ITO | Indium tin oxide, indiumtinaksidi  |
| LWR | Line width roughness, viivaleveyden karheus  |
| LER | Line edge roughness, reunakarheus  |
| SEM | Scanning electron microscope, elektronipyyhkäisymikroskooppi                           |
| TCO | Transparent conducting oxide, läpinäkyvä johtava oksidi                                |
| TOS | Transparent oxide semiconductor, läpinäkyvä oksidipuolijohde                           |

## 1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin Beneq Oy:lle, joka tarjoaa ohutkalvoratkaisuja sekä valmistaa näyttöjä teollisuuden eri aloille. Beneq tuottaa ohutkalvoratkaisut atomikerroskasvatuksella (ALD) ja on kyseisen menetelmän edelläkävijöitä. Lähtökohtana opinnäytetyössä oli saada vietyä loppuun prosessi, jonka oli todettu laadullisesti parantavan yrityksen litografiaprosessia sekä nostaa esiin reunakarheuksien sekä käytettävien yhdisteiden korreloimista lopputuotteissa esiintyviin ilmiöihin.

Opinnäytetyö keskittyi etsauskemiaan ja pyrki osoittamaan sekä havainnollistamaan muutosten taustalla vaikuttavien tekijöiden suhdetta itse prosessiin. Optiseen litografiaan sisältyy monta eri vaihetta, eikä ole mahdollista tai edes järkevää olla huomioimatta osaprosesseja. Opinnäytetyö sivuaa resistointia, valotusta ja kehitystä kevyesti, sillä nämä osiot vaikuttavat merkittävästi myös reunan laatuun ja etsauksen laadullisesti hallittaviin parametreihin sekä tuotteen lopulliseen laatuun ja kestävyYTEEN. Tämän lisäksi opinnäytetyö loi suuntaan indiumtinaoksidin ominaisuuksien, etenkin sähkökemiallisten ominaisuuksien tutkimukselle yrityksen sisällä.

Opinnäytetyön teoreettisessa osassa avattiin käsitteistöä ja selvitettiin parannuksiin johtaneita syitä. Teoriaosuudessa kuvattiin litografian osaprosessit lyhyesti sekä kerrottiin yhdisteistä, joita kyseisissä prosesseissa käytetään.

Nanoteknologiassa, etenkin puolijohdeteollisuudessa, haasteita aiheuttavat reunakarheet. Pyrkimys yhä pienempiin komponentteihin ja kuviointeihin lisää haasteita prosessien hallittavuudessa ja kontrollissa. Luonnollinen kohina saavuttaa kokoluokkia, mihin ei pystytä tämän hetkisillä laitteilla reagoimaan saati kehittämään asteikkoa, jolla laatua pystytään valvomaan. Opinnäytetyössä tarkoitus oli parantaa nykyistä prosessia niin, että etsauksen hallittavuus paranisi viivaleveyksien kaventuessa ja mahdolliset epäkohdat voitaisiin havaita ennen lopputestausta. Tulevaisuudessa myös Beneq pyrkinee trendin mukana yhä pienempiin rakenteisiin, joten reunakarheuden ja etsauskemian välinen suhde on hyvin tärkeä selvittää. Prosessin

kehittäminen ja optimointi on vietävä pisteeseen, jossa saavutetaan kiitettävä lopputulos tämän hetkiselällä linjalla sekä tämän hetkisille tuotteille.

Märkäkemiallisella etsauksella ei voida missään olosuhteissa päästä samoihin tarkkuuksiin kuin plasmaetsauksella johtuen prosessien hallittavuudesta [1]. Termit LWR ja LER tulevat työssä esiin. LWR tarkoittaa viivaleveyden karheutta ja epätasaisuutta (eng. Line Width Roughness), ja LER kuvaa reunaan kohdistuvaa rosoisuutta (eng. Line Edge Roughness). Pelkällä etsauskemian muutoksella näiden karheuksien parannuksia ei voida toteuttaa, sillä reunan karheuden laatuun vaikuttavat voimakkaimmin resistointi sekä valotus.

Käytännön puolen testeissä oli tarkoitus osoittaa reunan laadun merkitys mahdollisiin korroosiotaukoihin haasteisiin. Reunan laatuun pyrittiin vaikuttamaan etsauskemian muutoksella. Tässä kohdin huomio kiinnittyi myös prosessiin osallistuvien aineiden ominaisuuksiin. Mukautettua etsausliuosta optimoitiin sekä täten kartoitettiin mahdollisesti prosessissa myöhemmin litografiaan korreloivat haasteet. Opinnäytetyön kannalta olennaista oli ymmärtää aineiden ominaisuuksista seikat, jotka a) vaikuttavat etsauskemiaalien valintaan, mutta myös b) sähkökemiallisiin, ei-toivottuihin reaktioihin.

## 2 Metallioksidit

Opinnäytetyön kannalta olennaisimmat yhdisteet ovat indiumtinaoksidi, joka toimii tuotteissa johteena, sekä alumiinititaantioksidi, joka on eristeenä valoa tuottavan DSD-kerroksen ja johteen välillä sekä etsauksessa käytettävät hapot (suolahappo ja typpihappo).

Läpinäkyvien metallioksidien (TCO) ominaisuuksiin vaikuttavat niiden atomimittakaavassa esiintyvät rakenteelliset virheet. Nämä virheet saadaan aikaiseksi yhdisteiden prosessoinnissa. Näitä ovat esimerkiksi happi- ja kationivakanssit sekä välisijalliset anionit (happi) ja välisijalliset kationit. Sen lisäksi seostetut epäpuhtaudet vaikuttavat voimakkaasti metallioksidien sähkönjohtavuuden eli varauksen kuljettajien määrään yhdisteessä; ITO:n tapauksessa tinan määrä. [2.]

## 2.1 Indiumtinaoksidi

Viime vuosien aikana, niin Euroopassa kuin muuallakin kehittyneissä maissa, on herätty huomaamaan yhteiskunnan riippuvuus ja haavoittuvuus tiettyjen erityismetallien osalta. Elektroniikkateollisuus sekä informaatio- ja kommunikaatioteknologia ovat riippuvaisia monista puolijohdemetalleista, kuten indiumista, germaniumista tai galliumista [3]. Suurimmat indiumin toimittajat maailmalla ovat Kiina, Etelä-Korea ja Kanada [4]. Määrällisesti indiumia louhitaan vuosittain noin 700 tonnia, ja sen hinta on pudonnut 2010-luvun puolen välin piikin jälkeen noin kolmannekseen. Vuonna 2019 kilo indiumia maksaa noin 300–340 USD. [5.]

Indium alkuaineena on 13. ryhmään eli booriryhmään kuuluva pehmeä, hopeanvalkoinen metalli. Jaksollisessa järjestelmässä indium esiintyy järjestysluvulla 49, kadmiumin ja tinan välissä. Indiumilla on kaksi luonnossa esiintyvää isotooppia,  $^{113}\text{In}$  ja  $^{115}\text{In}$ . Niistä yleisempi  $^{115}\text{In}$  (95,78 %) on heikosti radioaktiivinen ja sen puoliintumisaika on 441 biljoonaa vuotta. Indiumin myrkyllisyys on voimakasta ruiskutettuna ihoon/verenkiertoon, mutta suun kautta altistumien on varsin harmitonta. Oksidina se on lievästi karsinogeeninen. Indiumin elektronirakenne on  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$  eli sillä on uloimmalla elektronikuorellaan kolme elektronia, jotka se luovuttaa helposti. Liuoksissa ja yhdisteissä indium esiintyy useimmiten hapetusasteella +III, mutta joissain yhdisteissä sen hapetusluku voi olla myös +I tai jopa +II. Esimerkiksi klorideista tunnetaan  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InCl}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Cl}_4$  ja  $\text{InCl}$ . [6.]

Metallinen indium on hyvin pehmeää, sitä voi esimerkiksi leikata veitsellä ja naarmuttaa kynnellä. Indium on jopa lyijyä pehmeämpi. Taivutettaessa metallista indiumia sen kiderakenteet muuttavat muotoaan, jolloin metallista kuuluu tunnusomainen kimeä ääni tai uljahdus. Indium alentaa metalliseoksissa seoksen sulamispistettä. Indium sulamispiste on melko alkoinen,  $156,60\text{ }^\circ\text{C}$ , mutta kiehumispiste metalleille tyypillinen eli korkea, yli  $2\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ . Kriittisen lämpötilan ( $-269,74\text{ }^\circ\text{C}$ ) alapuolella indiumin saa suprajohteen ominaisuudet. Useat indiumin metalliseokset tarttuvat moniin ei-metallisiin pintoihin, erityisesti lasiin ja kvartsiin, muodostaen hermeettisen sulun eli ilmatiiviin lukon. Niitä voidaan käyttää esimerkiksi korroosiota kestävien peilien valmistukseen. Indiumin spektri on indigon sininen, ja sen nimi juontuukin tästä ominaisuudesta. [7.]



Indiumtinaoksidi (ITO) ei oikeastaan ole seos, vaikka yhdisteestä usein käytetäänkin termiä seos tai seostettu. Sen sijaan ITO:sta on parempi tieteellisesti käyttää kaavaa



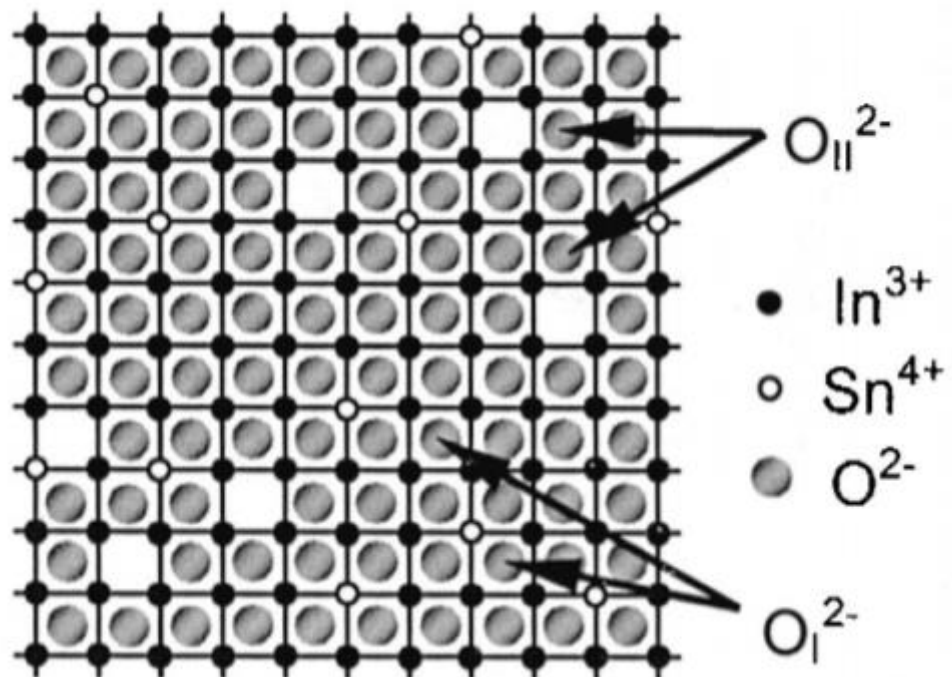
jolloin kyse on tina-doupatusta indiumoksidista [8]. Käytännössä voidaan kuitenkin ajatella, että ITO (indiumtinaoksidi) on indiumoksidin ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) ja tinaoksidin ( $\text{SnO}_2$ ) seos, jossa indiumoksia on noin 90 % ja tinaoksidia noin 10 %. Seossuhde vaihtelee hieman riippuen ITO:n käyttökohteesta. Yhdisteestä merkittävän tekee sen ominaisuudet. Sen läpinäkyys (transmissio noin 90 %) ja alhainen resistiivisyys (suunnilleen  $10^{-5} \Omega/\text{cm}$ ) tekee siitä tällä hetkellä ainoan laatuaan. ITO on n-tyyppin läpinäkyvä johtava metallioksidi (TCO), jota käytetään paljon puolijohdeteollisuudessa, aurinkokennoissa ja erinäisten komponenttien pinnoitteissa [9]. Jotta yhdisteessä saadaan yhdistettyä sekä optiset ominaisuudet ja sähköinen johtavuus, vaaditaan ymmärrystä yhdisteen hienorakenteesta lähtien.

Indiumoksidi on haastava yhdiste ja huomattavasti herkempi reagoimaan kuin muut metallioksidit, joilla on korkea energiavyön arvo, kuten sinkki- tai galliumoksidi [10], joita käytetään eristeinä. Vaikka yhdiste on paljon käytetty mitä erinäisimmissä kohteissa, on silti vielä paljon epäselvyyttä esimerkiksi ITO:n sähkökemiallisesta luonteesta [11]. Myös uunituksen tai lämpökäsittelyn rooli on merkittävä ITO:n ominaisuuksien kannalta. Edullinen tapa työstää ITO:a on suorittaa prosessit matalissa lämpötiloissa, tämä tosin jättää ITO:n osittain amorfiseen muotoon eikä huippuominaisuuksien potentiaali tule täysin hyödynnetyksi. Polykristallinen eli monikiteinen rakenne parantaa indiumtinaoksidin johtavuutta ja valon transmissiota. Tämä on tyypillinen ominaisuus useille läpinäkyville johtaville oksideille [12]. Sähköiset ominaisuudet liittyvät lähes poikkeuksetta ohutkalvon hienorakenteeseen, toisin sanoen atomien suhteisiin ja järjestykseen rakenteessa [13]. *Fujitan* ja *Morikawan* tutkimuksessa on esitetty uunituksen ja lämpökäsittelyn vaikutukset selkeästi. Amorfisen ja kiderakenteisen ITO:n resistiivisyyksissä on huomattavia eroja ja eroja on myös, kuinka uunitus on indiumtinaoksidille tehty: ilmassa vai tyhjiössä. Tyhjiössä tehty uunitus aiheutti kyseisessä tutkimuksessa nopean kiteytymisen, joka laski resistiivisyyttä huomattavasti. Indiumoksidin kohdalla tyhjiössä tai ilmassa tehtyjen uunitusten tuloksissa ei ollut

merkittävää eroa. Resistiivisyys menetelmästä riippumatta laski samassa suhteessa, noin 450 °C:ssa [13].

Indiumtinaoksidin kiteinen rakenne, kidekoko, uunituksen vaikutus yhdisteen käyttäytymiseen, mahdolliset sähkökemialliset korroosioparit ja tätä kautta passivoinnin merkitys ovat olleet useiden tutkimusten kohteena pitkään. Indiumtinaoksidin ominaisuuksille ei löydy varteenotettavaa kilpailijaa, tosin mahdollisesti esimerkiksi hiilinanokuituputkien tai grafeenin avulla voidaan päästä vastaaviin ominaisuuksien valjastamiseen [14].

Indiumtinaoksidin rakenteessa tina on lisätty toimimaan kationina indiumoksidin hilana ja sitomaan välisijoissa olevaa happea indiumin sijasta. Tätä on havainnollistettu kuvassa 1.



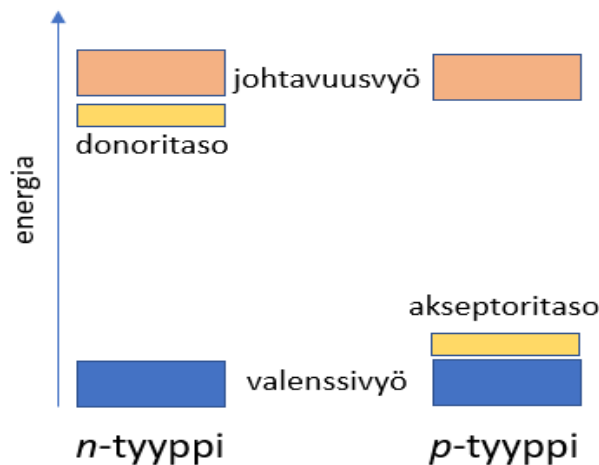
Kuva 1. Kuvassa on esitetty ITO:n rakenne ja kahden eriarvoisen happiatomin rooli siinä. Happi, joka on sidosenergialtaan suurempi asettuu rakenteessa edullisempaan asemaan [9].

Pistemäistä hilavirhettä, eli poikkeamaa täydellisessä kiderakenteessa esiintyy kahta tyyppiä: jokin atomi puuttuu (vakanssi atomi) tai vastaavasti sijaitsee paikassa, jossa

kuuluisi olla tyhjää (välisija-atomi) [15]. Tina-atomi miehittää välisijallisen tahkon ja luovuttaa elektronin, muodostaen indiumoksidin kanssa ITO-yhdisteen. Tinaoksidin lisääminen nostaa varauksenkuljettajien eli vapaiden elektronien määrää rakenteessa tarkoittaen, että myös elektronien liikkuvuus rakenteessa kasvaa. Kyseisen ominaisuuden on todettu liittyvän ionien valenssieroihin. Näin ollen tinan lisääminen rakenteeseen laskee huomattavasti myös resistiivisyyttä. [16.]

Puolijohteissa, kuten indiumtinaoksidissa, yhdistyy sekä johteen että eristeen ominaisuudet. Kyse on elektronien liikkeestä energiatilojen välillä. Puolijohteen ylintä miehitettyä ja täyttä kerrosta kutsutaan valenssivyöksi (vrt. valenssikuori) ja tämän yläpuolella olevaa tyhjää tai osittain miehitettyä vyötä johtavuusvyöksi. Valenssi- ja johtavuusvyön välillä on alue, kerros, jonka energia-arvot eivät ole sallittuja. Tätä aluetta nimetään joko energiavyöksi tai kielletyksi vyöksi. Englanniksi käytetään termiä *band gap*, joka on myös usein käytössä suomen kielessä. Eristeiden johtavuusvyö on tyhjä, kun taas johteilla johtavuusvyöllä on vapaasti liikkua elektroneja, jotka voivat helposti osallistua sähkönkuljetukseen. Puolijohteilla johtavuusvyö on tyhjä, mutta ero valenssivyöhön on usein hyvin pieni. Tämä tarkoittaa, että energiavyön arvot, energiaerot ovat usein matalia, alle/noin 1 eV. Indiumtinaoksidin energiavyön arvo on tosin varsin korkea (3,5-4,5 eV) [7], joka tarkoittaa sitä, että elektronien pääsy valenssivyöltä johtavuusvyölle vaatii esimerkiksi piihin (1,1 eV) nähden 3–4 -kertaisen määrän energiaa, mutta vapautuvan energian määrä elektronien liikkeestä on myös varsin korkea. [17, s. 373.]

Indiumtinaoksidi on n-tyyppin puolijohde, mikä tarkoittaa, että sen kiteisiin, juuri johtavuusvyön alle, on luotu uusi energiatila. Tältä energiatilalta, jota kutsutaan donoritilaksi, on elektronien helppo siirtyä johtavuusvyölle. P-tyyppin puolijohteille on seostettu epäpuhtausatomeja niin, että uusi energiatila saadaan luotua juuri valenssivyön yläpuolelle, ja tätä kutsutaan akseptoritilaksi. Valenssivyöltä siirtyy elektroneja akseptoritilaan jättäen valenssiin aukon. Tämä elektroniaukko voi sitten liikkua vapaasti valenssivyössä. Johtavuusvyön elektroni voi asettua tähän tyhjään aukkoon ja kun näin käy, vapautuu energiavyön suuruinen energia kvanttina, kun johtavuusvyön elektroni pääsee alemmalle energiatasolle. [17, s. 374.] Puolijohteen energiatasot on havainnollistettu kuvassa 2.



Kuva 2. N- ja p-tyypin puolijohteiden energiatasot [17, s. 374].

Indium(tina)oksidin bixbyite-kuutiollinen kiderakenne on varsin monitahoinen verrattuna tyypillisiin pinta- tai tilakeskeisiin kuutiollisiin malleihin. Tämä yksissään luo haasteita aineen käyttäytymisen hallinnalle, mutta samalla tämä rakenne myös mahdollistaa hilavirheistä johtuvat ominaisuudet. N-tyypin rakenne on vastuussa ITO:n johtavuudesta. Johtavuus, mikä saadaan aikaiseksi joko tinan korvautumisella indiumoksidin bixyite-rakenteen kationihilaan tai yksinkertaisesti happivajeesta yhdisteessä, eli kun stoikiometrisessä kaavassa happi saa ”negatiivisen” arvon  $O_{3-\delta}$  [7].

## 2.2 Alumiinititaanioksidi

Alumiinioksidi on yleisesti käytössä oleva eriste monissa pinnoitteissa. Alumiini alkuaineena tai ionina taas on hyvin reaktiivinen, mutta oksidina passiivinen ja stabiili. Alumiinioksidi amorfisena on hyvin inertti, läpinäkyvä sekä sen energiavyön arvo on suuri, melkein 9 eV [18].

Titaanioksidia käytetään ohutkalvona sen korroosiokestävyyden sekä adheesion ansiosta. Tosin titaanioksidin kohdalla ongelmana on sen vaikea työstettävyys matalalämpöprosesseissa ja näin ollen yhdiste usein kiteytyy amorfisuuden sijasta. Kiderakenne aiheuttaa, kuten indiumtinaoksidilla sen, että pinta pysyy käsittelyistä

huolimatta hyvin reaktiivisena. Tämän lisäksi kiderakenne mahdollistaa ulkoisten molekyylien pääsyn rakenteeseen (happi, kosteus) ja altistaa pinnan korroosiolle, vaikka bulkkimateriaali olisikin stabiili. Raerajojen ansiosta korroosio pääsee syvemmälle rakenteeseen. Kiderakenteen pinnan korroosio/heikkeneminen altistaa titaanioksidin tiheyden alenemiseen, mekaaniseen lujuuden heikkenemiseen sekä yleisesti rakenteen kestävyden laskuun. [18.]

Nitriittejä, amorfisia oksideja ja ferrosähköisiä materiaaleja käytetään useimmiten eristeinä. Oksideilla on alhainen permittiivisyys, mutta ne kestävät silti hyvin voimakkaita sähkökenttiä. Jotta saadaan sekä korkea permittivisyys että voimakkaan sähkökentän sieto, ts. dielektrinen lujuus, on kehitetty kahden komponentin yhdisteitä. Nämä yhdisteet rakennetaan nanolaminaateiksi, kuten ATO, tai monikerrosrakennemuotoon. Kiderakenteisen titaanioksidin ominaisuudet rajataan amorfisilla alumiinioksidikerroksilla, ja näin saadaan synnytettyä todella hyvä eriste, mutta myös materiaali, jonka permittiivisyyden arvo ei nosta kapasitiivisuutta ja täten aiheuta ottotehon nousua [19].

### 3 Indiumtinaoksidin etsauskemikaalit

Indiumtinaoksidin etsauskemialla on tutkittu paljon. Yksistään oksidien etsaus on haastavaa, osittain johtuen eroista pinnan ja bulkkimateriaalin välillä. Pinnan kemia saattaa poiketa huomattavasti, sillä hapen määrä voi olla merkittävästi korkeampi rajapinnalla. ITO:a on mahdollista etsata niin kuiva- kuin märkäkemiallisesti. Märkäkemiassa on hyviä puolia, kuten "yksinkertaisuus", edullinen hinta ja nopeus. Kuivamenetelmillä päästään tarkempiin kuviointeihin ja prosessin hallittavuuteen, mutta menetelmät ovat hitaampia sekä huomattavasti kalliimpia [20]. Näistä syistä märkäetsaus on säilyttänyt asemansa etsausprosessina.

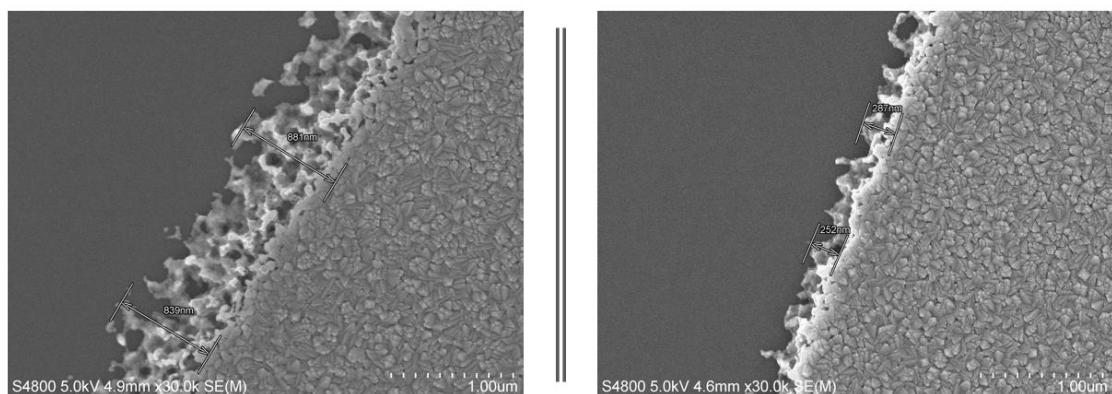
ITO:n etsauksessa käytetään usein vahvoja happoja ja niiden yhdisteitä, useimmiten vetyhalideja, kuten HCl tai HI. Näiden yhdisteiden käyttö on haastavaa, sillä ITO:n rakenne saattaa vaihdella hyvin paljon johtuen valmistusprosessista tai käsittelystä ennen litografiaa. Täten etsausnopeutta tulee tarkkailla. Näiden happojen käytöstä usein

jää jäämiä, kuten ei-toivottuja ioneita, jotka aiheuttavat taas ei-toivottuja ilmiöitä tuotteissa. [20]

Erinäisten orgaanisten happojen ja -liottimien käyttöä on tuotu ITO:n etsauskemiaan, parantamaan etsausnopeutta tai vastaavasti stabiloimaan ITO:n pintakemiaa ja yleisesti etsausprosessia. Paljon on tutkittu myös fosforihappojen (PA) ja fosforihappoyhdisteiden käyttöä ITO:n etsauksessa [21].

### 3.1 Aqua regia

Aqua regia (suomeksi kuningasvesi) on ainoa yhdiste, joka pystyy etsaamaan jalompia metalleja kuten kultaa. Aqua regia koostuu suolahapon ja typpihapon 1:3- tai 1:4-seoksesta. Useisiin artikkeleihin vedoten, aqua regia vaikutti pystyvän ITO:n hyvälaatuisen syövyttämiseen ja tätä kokeiltiin syksyllä 2018 [22; 23; 29]. Tulokset olivat selkeitä, ja kuvassa 3 näkyy merkittävä ero reunankarheudessa etsausliuosten välillä.



Kuva 3. Kuvaparissa on esitetty suolahappo-etsillä etsattu 350 nm ITO-johtimen reuna (vas) ja vastaava ITO-johdin etsattuna aqua regialla [22].

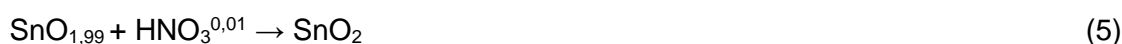
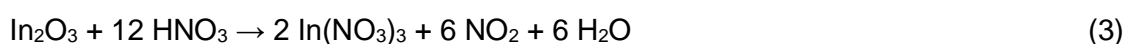
Aqua regiaa ei tulisi varastoida tai käyttää pitkiä aikoja sekoittamisen jälkeen sen voimakkaan reaktiivisuuden takia. Liuoksen komponentit muodostavat haihtuvia yhdisteitä kuten nitrosyylikloridia ja klooria, jotka laskevat liuoksen redox-potentiaalia. [23; 24.]

Suolahapon ja typpihapon muodostamat yhdisteet ovat terveydelle haitallisia huujuja. Aqua regia on tuoreena liuksena väritön, mutta muuttuu nopeasti kellertäväksi. Liuoksen happamuus säilyy, vaikka potentiaali laskee. Lisäksi on muistettava, että aqua regia on voimakas hapetin [25]. Liuoksen käyttöaika on tärkeä todeta, toisin sanoen määrittää aikakehys käytölle, jolloin etsausliuoksen ominaisuudet ovat säilyneet optiminina, ja etsausjälki pystytään pitämään laadullisesti tasaisena. Korkean reaktiivisuuden mukaan varastointi ja säilytys ei aqua regia -liuoksen kohdalla ole suotavaa, mutta toisaalta teollisuuden mittakaavassa liuosta voidaan säilöä oikeissa olosuhteissa ja säiliöissä jopa kuukausi [26].

### 3.2 Indiumtinaoksidi ja aqua regia

Oksidien etsausta on yleisesti pidetty hyvin haasteellisena. Metallioksideja käytetään paljon optisessa elektroniikassa kuten LED-valoissa tai laserdiodeissa, jolloin metallioksidien optiset ominaisuudet ovat yhtä merkittäviä kuin sähköiset. Tärkeä on säilyttää yhdisteen stoikiometria samana niin pinnalla kuin itse bulkkimateriaalissa. Pinnan stoikiometriset muutokset voivat helposti johtaa yhdisteen optisten tai sähköisten ominaisuuksien muutoksiin [27]. Metallioksidien käyttö eristeenä on suositua, sillä ne toimivat hyvin kosteuden estäjinä sekä estävät useiden kaasumolekyylien liikkeen bulkkirakenteessaan. Kun ohutkalvoja kasvatetaan, etenkin kalvojen pinnan läheisyydessä on mahdollista syntyä mikros- sekä makroskooppisia vikoja, hilavirheitä, jotka mahdollistavat mm. hapen tai kosteuden kulun kiderakenteessa. Metallioksien ainutlaatuiset ominaisuudet johtuvat hilavirheistä, niin vakansseista kuin välisijallisista atomeista, mutta hilavirheillä on myös negatiivinen vaikutus rakenteeseen. Monikerroksiset rakenteet mahdollistavat myös eri diffuusiomekanismein toimivien yhdisteiden, etenkin kaasun, tunkeutumisen rakenteisiin virheiden kautta. Tällainen virhejohtoinen läpäisy on syy esimerkiksi polaarisen veden ja ei-polaarisen hapen aiheuttamiin haasteisiin metallioksidien rakenteissa [8]. Voimakkaimmin reagoi pinta, mutta raerajat päästävät epäpuhtaudet kauttaaltaan rakenteeseen. Metallioksien kiderakenne, jossa esiintyy raerajoja sekä hilavirheitä, mahdollistaa ei-toivottujen aineiden liikkuvuuden materiaalissa pintaa syvemmällä. Jo tämän takia metallioksidien etsaus on haastavaa. [28.]

Indiumoksidin ja tinadioksidin väliset osareaktiot etsattaessa aqua regiaalla osoittavat, että todennäköisesti kyseessä voi olla happivajeisia oksideja. Tämä ennen kaikkea reaktioyhtälössä 5. Reaktioissa 1 ja 2 on kaksi eri reaktiota indiumoksidin ja suolahapon välillä. Ensimmäisessä reaktiossa on esitetty indiumin pelkistyminen suolahapon läsnä ollessa. Tämä vaikuttaa epätyypilliseltä reaktiolta, mutta tietyissä määrin myös mahdolliselta, jos prosessissa on läsnä muitakin yhdisteitä. Kokeellisesti liuotettiin indiumtinaoksidipinnoitteinen näyttekappale väkevään suolahappoon, ja reaktio tapahtui nopeasti ja pinnalla tapahtui voimakasta syöpymistä. Tämä viittaa indiumoksidin hapettumiseen. [29.]



Reaktiossa 6 on esitetty happojen välillä syntyvä reaktio, jossa tuotteena syntyy nitrilikloridia, joka on hyvin haitallinen yhdiste. Lisäksi kloorikaasu on terveydelle haitallista. Tämä vaatii puhdistilalta hyvän ilmaston ja kaasujen ohjaamisen pois työskentelyalueelta.



On todettu, että etsausnopeuden kasvu korreloi lämpötilaan. Lämpötilan nostaminen kiihdyttää reaktioita kloorin, indiumin ja tinan välillä. Aqua regiaassa happojen suhteet parantavat etsausta, koska typpihappo osaltaan stabiloit, mutta lisäksi hapettaa sekä muodostaa yhdisteitä kloori-ionien kanssa [30]. Etsin typpihappopitoisuuden on todettu myös vaikuttavan viitouslykulmaan. Näin ollen varioimalla typpihapon määrää pystytään vaikuttamaan siihen, kuinka voimakkaasti etsi vaikuttaa etsattavan kalvon ja resistin rajapintaan [31]. Aqua regian on todettu myös parantavan ITO:n pinnan hydrofobisuutta,

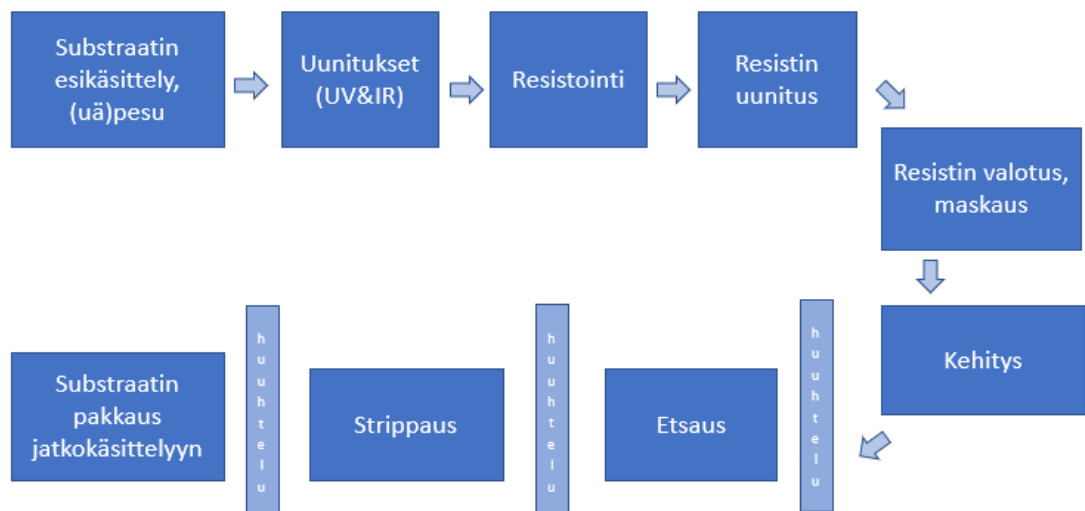


vähentävän polaarisuutta ja näin ollen parantavan adheesiota ei-polaaristen yhdisteiden kanssa kuitenkin vaikuttamatta negatiivisesti ITO-pinnan muihin ominaisuuksiin [32].

Myöhemmin on olennaista havainnollistaa ja tutkia indiumoksidin ja tinaoksidin irrallisia reaktioita happojen kanssa, jotta niiden etsaantumisen luonne voidaan todeta kokeellisesti. Tämä vaatii analyyttisiä kokeita opinnäytetyön ulkopuolella.

## 4 Etsaus

Etsaus eli syövytys on osa litografiaprosessia. Optiseen litografiaan kuuluu substraatin esikäsitteily pesujen ja uunituksien avulla. Substraatti kuvioidaan resistoinnin jälkeen eli valotetaan fotesistiin haluttu maskikuvio, jonka jälkeen kuviointi kehitetään, etsataan ja lopulta strippataan suojaresisti pois. Kuvassa 4 on esitty yksinkertaisella lohkokaaaviolla tyypillinen litografiaprosessi.



Kuva 4. Kaaviokuva litografiaprosessista. [22]

Litografiassa on tärkeää käsitellä substraatti ennen resistointia pesuilla ja uunituksilla epäpuhtauksien ja kosteuden poistamiseksi. Tämä on resistin adheesioon kannalta merkittävää. Resistoinnin onnistuminen johtaa myös valotuksen parempaan

lopputulokseen. Resistointi voidaan tehdä monella eri menetelmällä, joista spinnaus ja suihkutukset ovat yleisimmät. Fotoresistit, eli valotettavat kemikaalit ovat kaupallisia polymeeriyhdisteitä, ja voivat olla joko negatiivisia tai positiivisia. Nämä polymeerit pilkkoutuvat valotuksessa yhdisteelle ominaisella tavalla. Valotus tehdään usein ultraviolettivalolla. Lähteenä käytetään valoa, jolla on mahdollisimman pieni sironta. Valoa ohjataan ja sirontaa minimoidaan peilien avulla. Mitä energisempi valonlähde on, sitä tarkempi kuviointi saadaan. Siksi yhä useammin litografioissa on siirrytty EUV (extreme ultra violet) -valotukseen, tällöin viivaleveyksissä voidaan liikkua mikrometrien sijasta jopa nanometreissä. Kuvion kehitys tarkoittaa, että valotukselle altistettu resisti liuotetaan pois prosessiin soveltuvalla yhdisteellä, usein esimerkiksi natrium- tai kaliumhydroksidilla. Kehityksen jälkeen jäänyt suojaresisti suojaa halutut kohdat etsauksen aikana, kun taas kehityksessä poistettujen resistien kohdat syövytetään. Lopulta suojaresisti poistetaan strippauksessa prosessiin soveltuvalla yhdisteellä. [1; 33; 34.]

Etsaus jaetaan kahteen pääkategoriaan: märkä- ja kuivaetsaukseen (plasmaetsaus). Märkäetsauksesta puhutaan, kun syövytettävä aine on liuos. Märkäetsaus on jaettavissa vielä kahteen alatyypin, kemialliseen ja sähkökemialliseen märkäetsaukseen. Kemiallisessa märkäetsauksessa etsaantuminen perustuu kemiallisiin reaktioihin, kun taas sähkökemiallisessa tapahtumassa liuos tapahtuu anodisen sähkövirran avulla. Kuivaetsauksessa etsaus tapahtuu kaasufaasissa, kuten plasmaetsauksessa tai RI-etsauksessa (reaktiivi-ionietsaus). [33.]

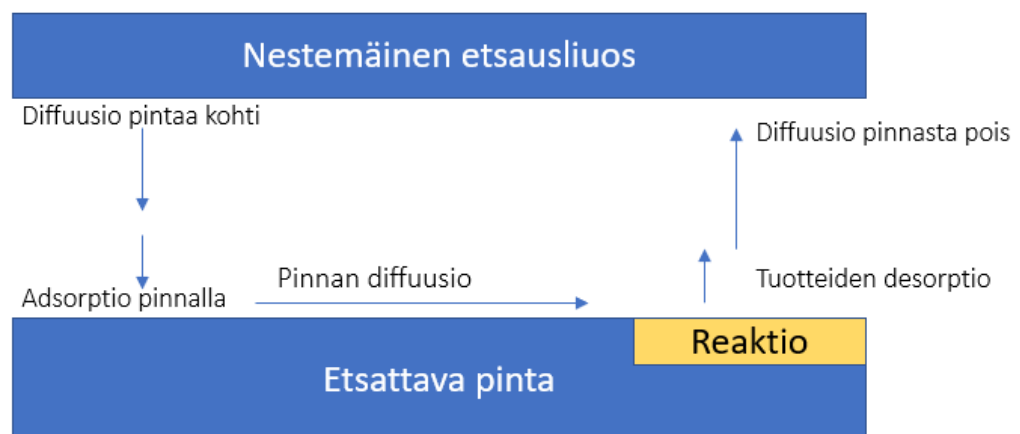
Litografiassa on monia menetelmiä ja teknologia kehittyy ja tarjoaa yhä parempia ja tarkempia menetelmiä prosessin läpiviemiseen.

#### 4.1 Märkäkemiallinen etsaus

Etsaus jaetaan faaseissa tapahtuvien reaktioiden lisäksi myös isotrooppiseen ja anisotrooppiseen etsaukseen. Isotrooppisessa etsauksessa, joita useimpien monikiteisten metallioksidien etsaus on, etsausnopeus on joka suuntaan yhtä suurta. Anisotrooppisessa etsauksessa etsausnopeus on eri pysty- ja vaakasuunnassa. Monikiteisten oksidien ja metallien märkäetsaus on useimmiten luonteeltaan isotrooppinen prosessi, jolloin materiaalin etsausnopeus on joka suuntaan sama. Tämä

aiheuttaa resistin alle-etsaantumista. Etsaustekijäksi kutsutaan etsaussyvyyyden ja alle-etsaantumisen suhdetta [33]. Laskennallisesti etsaustekijän arvo on isotrooppisessa etsauksessa 1, kun se on anisotrooppisessa 0. Tämä tekijä on hyvä huomioida varsinkin isotrooppisessa etsauksessa viistouskulmaa ajatellen. Alle-etsaantuminen voi aiheuttaa suuria haasteita, kun etsattavan kuvioinnin viivanleveydet ovat alle 5  $\mu\text{m}$ . Tätä kapeampia kuvioiteja on haastavaa tai lähes mahdotonta etsata märkäkemiallisesti. On myös muistettava, että prosessiin kuuluu useampi litografia, tällöin haastavuus lisääntyy kutistumien ja kohdistusten myötä, jolloin minimi viivanleveys märkäkemiallisesti on lähempänä 10:tä  $\mu\text{m}$  [19]. Kutistumat aiheutuvat lasin käyttäytymisestä lämpötilojen suhteen. Jos prosessi sisältää useamman litografian, substraatti käy läpi useamman uunituksen (esim. ITO-uunitus) ja tällöin maskin suunnittelussa pyritään huomioimaan muutokset kutistumakertoimin.

Märkäkemiallisessa etsauksessa on useimmiten kolme tekijää: hapetteva tekijä, oksideja liuottava tekijä sekä liuotin, kuten vesi. Lisäksi etsauksen voi jakaa karkeasti kolmeen vaiheeseen. Ensimmäiseksi etsauskemikaalit halutaan saada kontaktiin käsiteltävän pinnan kanssa – tässä kohtaa etsausreagenssi diffundoituu kohti pintaa ja adsorboituu pinnan aktiivisen puoleen. Tämän jälkeen itse etsausreaktio tapahtuu resistoimattomalla pinnalla. Reaktion päättyessä reaktiotuotteet desorboituu pinnalta diffuusion tai virtauksen avulla [34]. Tämä on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Märkäkemiallinen etsausreaktio yksinkertaistetusti esitettynä [34].

Etsausreaktiossa, kuten reaktioissa ylipäänsä, on rajoittavia tekijöitä, ja nämä tulee huomioida, kun suunnittelee prosessia. Edellä esitetyt ns. etsauksen osaprosessit voivat kukin olla reaktiota rajoittavana tekijänä prosessissa. Kaksi yleisintä rajoittavaa tekijää ovat:

- diffuusiorajoitteinen
- aktivaatorajoitteinen

Jos reaktiota rajoittaa diffuusionopeus, puhutaan diffuusiorajoitteisesta reaktiosta. Jos taas rajoittavana tekijänä on pintareaktio, prosessi on aktivaatorajoitteinen. Liuoksissa, joissa on suhteessa paljon oksideja liuottavaa ainetta ja vähän hapettavaa, tapahtuu usein diffuusiorajoitteista etsausta. Diffuusiorajoitteista etsausta kontrolloidaan joko reagoivan aineen tai syntyvän tuotteen avulla [35]. Metallien etsauksessa rajoittava vaihe on pääsääntöisesti reaktiotuotteiden diffundoituminen pinnan läheisyydestä liuokseen, ja tämä on etsauksessa yleisin rajoittava tekijä [32]. Aktivaatorajoitteinen, reaktorajoitteinen, etsaus on seurausta, jos diffuusion rajakerros on pieni. Tällöin etsausprosessi määräytyy kemiallisen pintareaktion vaiheella ja on näin ollen aktivaatorajoitteinen [33].

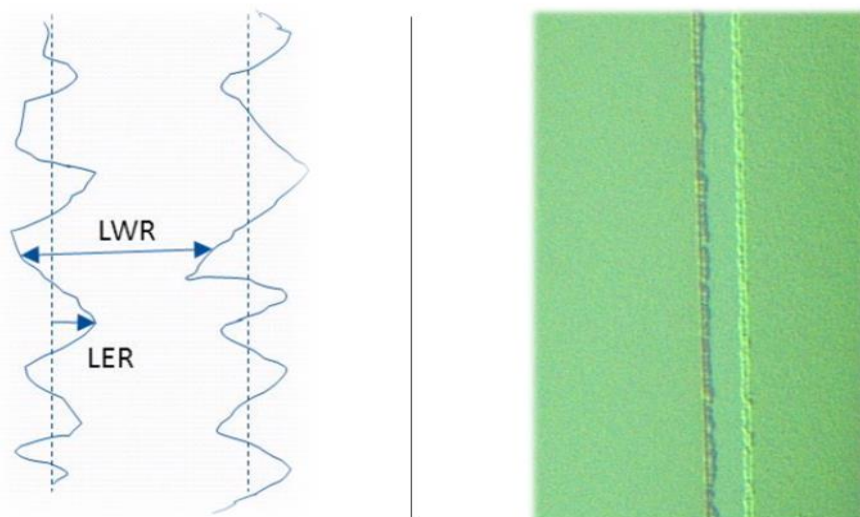
Märkäetsauksen merkittävimmät haasteet ovat eri parametrien optimointi, ja näihin lukeutuu mm. lämpötila, etsausnopeus sekä etsausliuoksen molaarisuus, vahvuus. Myös etsattava materiaali tuo omat haasteensa. Usein löydetään happoyhdiste, liuotin tai vastaava kemiallinen yhdiste, jolla etsaus onnistuu, mutta ongelmia saattaa esiintyä myöhemmin. On hyvin tärkeä löytää kemiallisesti sopiva etsi. [36, s. 1340.]

Yli- ja alle-etsaantuminen ovat prosessin kannalta haitallisimmat ilmentymät. Siksi on tärkeää löytää prosessiin sopivimmat reagenssit ja tuntea aineiden käyttäytyminen. Näin ollen määrittää oikea etsausaika, ns. nollaetsausaika. Nämä ovat optimoinnin kannalta olennaisia parametreja. Usein nollaetsausaikaan lisätään noin 5-10 %, jolloin varmistetaan, että etsaus on riittävä [36, s. 1334, 1340].

## 4.2 Reunakarheudet

Märkäkemiallisen etsauksen haasteet usein liittyvät prosessin hallittavuuteen. Ilmiönä tutuimmat ovat yli- ja alle-etsaantuminen. Reunakarheudet eivät ole yli- eikä alle-etsaantumista, vaan osa litografiaprosessin osien “heikkouksien” seurausta tai laitteiston kapasiteetin rajoittuvuutta. Reunakarheuteen ilmiönä liittyy niin resistointi, valotus, kehitys kuin etsauskin, mutta ennen kaikkea resistoinnista ja valotuksesta aiheutuneet virheet korostuvat. Reunakarheudet ovat kriittisimmät parametrit määrittämään prosessin kykyä. Aiemmin kuvioinnit ovat olleet riittävän suuria, joten hajonta ja karheus ei ole korostunut saati aiheuttanut näennällisiä vikoja [37].

Fotoresistit ovat materiaaleja, joiden liukoisuus muuttuu UV-säteilyn vaikutuksesta. Resistin tehtävänä on suojata kuviointiprosessin aikana niitä pinnan osia, joihin etsin ei haluta vaikuttavan. Teknologian kehittyessä pienempien komponenttien litografiaan käytetään EUV-valotusta, jolloin reunakarheuksien aiheuttamat haasteet kasvavat. Reunakarheutta on kahta päätyyppiä, viivaleveyden karheus (line width roughness, LWR) ja reunakarheus (line edge roughness, LER). Karheudella itsessään usein tarkoitetaan poikkeavuuksia pinnan rakenteessa, pintakarheus, kun taas LER ja LWR ovat seurausta prosessista eivätkä niinkään materiaalista ja sen luonteesta [38]. Karheuksien eroa on havainnollistettu kuvassa 6.



Kuva 6. LWR:n ja LER:n ero. Kuva johteesta ylhäältä, jossa korostettu virheitä sekä viivaleveyden että reunan suhteen verrokkina oikealla valomikroskooppikuva reunakarheuksista. [38]

Kun tuotteen valmistuksessa lähestytään viivaleveyden minimiarvoa ( $W_{min}$ ), valotuksesta vapautuvien fotonien tilastollinen hajonta on merkitsevää. Karheuksien hajontaa vaikuttaa myös fotoresistin absorptioaste, kemiallinen reaktiivisuus sekä yhdisteen molekyylikoostumus. LER:in ei myöskään ole todettu pienenevän samassa suhteessa kuin minimi viivanleveyden. Tämä tarkoittaa tällöin sitä, että minimi viivanleveyden pienenessä reunakarheuden voi sanoa pysyvän vakiona, jolloin karheuden merkitys kasvaa entisestään ja reunakarheuden kontrolli koskee koko litografia-prosessin aiheuttamaa virhettä kriittisessä arvossa (CD, critical dimension) [37]. Reunakarheuksien vaikutukset kohdistuvat sähköisen vuotovirran lisääntymiseen sekä hajontaan kynnsjännitteessä. Rayleigh'n yhtälöllä voidaan määrittää litografialinjan rajoituksia, kuten viivaleveyden minimi ( $W_{min}$ ) tai resoluution kriittinen arvo (CD, *critical dimension*):

$$W_{min} = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (7)$$

Yhtälössä 7  $k$  on dimensioton parametri,  $\lambda$  on valotuksen aallonpituus ja  $NA$  tarkoittaa numeerista aukkoa projektio-optiikassa. Reunakarheuksien aiheuttamat haasteet korostuvat ennen kaikkea optisissa sovelluksissa, mutta myös mikäli johdinkuvio on hyvin tiheä tai suojauksessa on aukkoja, johdinten väliset vuotovirrat kasvavat helposti liian suuriksi [38].

Lukuisat tutkimuksen viime vuosina ovat pyrkineet selvittämään syitä reunakarheuksien synnylle sekä niiden eliminoimiseen. Näihin tutkimuksiin on sisällynyt maskin sisältämän karheuden merkitsevyys, joka voi siirtyä valotuksen/kehityksen myötä substraattiin, ilmakuvan aiheuttama kontrasti, shot noisen eli kohinan aiheuttama satunnaisvaikutus, resistin polymeerien keräytymä, happojen diffuusion laajuus, resistissä olevan emäksen rajoittajan määrä, resistin ja kehitteen välinen vuorovaikutus. [39.]

Reunakarheuksien vaikutukset rakenteessa voi karkeasti jakaa neljään ryhmään [40]:

- ”sisäinen” karheus, joka vaikuttaa sähköiseen ja fyysiseen suorituskykyyn

- vaihtelua kriittisessä arvossa (CD), pyrkimys paikallisesti kriittisen arvon yhdenmukaisuuteen (LCDU, local critical dimension uniformity)
- kohdistusvirhe
- harvinaisemmat tapaukset, joista voi syntyä merkittäviä vaurioita (riippuen lopputuotteen käyttökohteesta).

#### 4.3 Etsauksen optimointi

Etsaukseen ja etsauksen laatuun vaikuttavat oikeiden kemiallisten yhdisteiden löytäminen ja niiden ominaisuuksien kartoittaminen esimerkiksi reaktioita rajoittavien tekijöiden hahmottaminen, mutta yhtä lailla perussuureet, kuten lämpötila ja konsentraatio, tulee optimoida parhaan mahdollisen tuloksen saavuttamiseksi. Samoin etsausliuoksen komponenttien moolisuhteet tulee hakea ideaaleiksi, näiden roolia ja rajoittavuutta ajatellen. [41.]

Lämpötilan ja komponenttien aktivaatioenergioiden tai etsausliuoksen konsentraation avulla voidaan tehdä arvioita etsaus(reaktio)nopeuksista ja näin ollen laskea etsausaikoja prosessiin sopivaksi. Arrheniuksen yhtälöllä tämä onnistuu melko vaivattomasti:

$$r = r_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

jossa  $r$  on etsausnopeus (nm/s),

$r_0$  etsausnopeuden alkuvakio (nm/s),

$E_a$  aktivointienergia (J/mol),

$R$  kaasuvakio ja

$T$  lämpötila (K).

Aqua regia -liuokselle (80 %) on laskettu aktivointienergian arvoksi 19,03 kJ/mol, HCl-liuokselle (37 %) vastaava arvo 24,04 kJ/mol [39]. Mikäli aktivointienergia on suuri (yli 20

$\text{kJ/mol}$ ) , etsaus on reaktiorajoitteista ja aktivaatioenergian ollessa pienempi on kyseessä diffuusiorajoitteinen etsaus [34]. Etsauksessa käytettävien happoliuosten aktivointienergia tulee laskea tietysti tapauskohtaisesti riittävällä otannalla. Näin ollen voidaan laskea teoreettinen nollaetsausaika ja määrittää optimi etsausnopeus käytettävälle etsausliuokselle. [33.]

Etsattava materiaali tulee saattaa helposti etsattavaan muotoon. Hapetus-pelkistysreaktioilla tämä onnistuu, kun etsausliuoksen hapetin (esim  $\text{HNO}_3$ ) saa etsattavan materiaalin liukenevaan muotoon. On myös joitakin materiaaleja, joiden etsaus perustuu vaihtoreaktioon. Liukeneminen tapahtuu ilman kemiallista reaktiota. Tällöin ei tapahdu hapetus-pelkistysreaktiota eikä reaktiossa näin ollen tapahdu hapetuslukujen muutosta. Märkäkemiallisessa etsauksessa reaktio tapahtuu usein spontaanisti. [33.]

Laatua voidaan valvoa useilla eri menetelmillä. Nanomittakaavassa on kuitenkin haastavaa löytää riittävän tarkkoja laitteita, joilla valvonta olisi nopeaa ja helppoa. Tuotannon kannalta jokaista yksittäistä tuotetta ei voida kuvantaa tarkoilla mikroskoopeilla saati käyttää profilometriä tasaisuuden määrittämiseen. Laatua voidaan kuitenkin valvoa helposti pitämällä tarkkaa seuranta osaprosessien reagensseista, suureista ja siisteydestä sekä aika ajoin ottaa testaukseen satunnaisia substraatteja. [1; 41.]

## 5 Kokeellinen osa

Koesuunnitelma pohjaa syksyllä 2018 opiskelijatyönä tehtyyn ITO-etsauskemian optimointiin, jossa saatiin merkittäviä tuloksia etsausreunan laatuun liittyen [22]. Silloinen koesuunnitelma toteutettiin mahdollisimman pienin muutoksin: lähinnä muuttamalla happojen moolisuhteita ja säätämällä lämpötiloja sekä hakemalla etsausnopeutta. Opinnäytetyössä tavoitteena oli pystyä todentamaan tämän aiemman optimoinnin laatu myös prosessin myöhemmissä vaiheissa ja selvittää, onko etsauskemian muutoksella negatiivisia vaikutuksia tuotteen laatuun tai kestävyYTEEN.



Etsaus suoritettiin nykyisin parametrein käytössä olevalla etsausliuoksella ja vertailu tehtiin aqua regia liuoksella, jossa etsausnopeuden määrittäminen pohjasi aiemman testisarjan ns. nollaetsausaikaan. Opinnäytetyön koesubstraatteja ei siis optimoitu etsausajan suhteen, vaan kaikki koesarjan aqua regia -substraatit etsattiin samalla nopeudella.

Koesuunnitelmassa pyrittiin osoittamaan uuden etsin toimivuus kokonaisvaltaisesti. Koesubstraattina toimi rakenteeltaan tyypillinen tuote, jossa oli havaittu mahdollisesti reunan laadusta johtuvia korroosio-ongelmia. Korroosion taustalla oleva ilmiö on kuitenkin yhä epäselvä, joten tavoite oli hypoteesein osoittaa, että etsauksesta johtuvalla reunan karheudella on joko vaikutusta tuotteen laadullisiin ominaisuuksiin tai sitten sillä ei ole. Vastaavasti hypoteesiksi voidaan ajatella, että etsin muutoksella on vaikutus tuotteen kestävyteen – korostamatta tuotteissa esiintyvää korroosioilmiötä.

Tuotteen ominaisuuksia on pyritty parantamaan eristekerroksin. Tällöin sähkökemialliset ei-toivotut reaktiot ja esimerkiksi substraatista irtoavat epäpuhtaudet ja niiden aiheuttamat viat voidaan hyvin eliminoida, mutta tämä seikka ei avaa juurisyytä laadullisille ongelmille. Monesta erinäisestä kokeilusta huolimatta on jouduttu toteamaan, että tuotteen laatua pystytään yhä parantamaan ja kestävyyttä lisäämään optimoimalla ja säätämällä prosessin eri vaiheita. Jo pelkästään litografian kohdalla on monta eri osaprosessia, joiden optimoinnilla voidaan saavuttaa merkittäviä parannuksia.

## 5.1 Kokeellinen menetelmä ja hypoteesit

Koesuunnitelman haasteeksi osoittautui tilastollisen datan puuttuminen sekä prosessin laajuus. Tilastollisen koesuunnitelman ideaalinen rakenne vaatisi paljon kokeita, joita ei valitettavasti pysty järjestämään lyhyessä ajanjaksossa. Sen lisäksi oli vaikea löytää numeerinen data visuaaliselle tulkinnalle, joten koesuunnitelman rakenne oli kasattava havaintojen pohjalta ja ajateltava optimointina. Tilastollisuus jäi toisarvoiseksi.

Koesuunnitelman tavoite on useimmiten pyrkiä selittämään ilmiöt, ymmärtää ilmiöiden tausta ja luoda keinoja ennustamaan niiden synty. Onnistuessaan koesuunnitelma tarjoaa laadun ylläpitämiseksi keinon, jolla kontrolloida ja hallita ilmiöitä. Etsauskemian

näkökulmasta ja prosessien optimoinnin ja hallinnan parantamiseksi, kokeellinen järjestely tuo näkökulmaa suureiden suhteista, toisin sanoen hallinta- ja lähtösuureiden suhteiden kausaalisuudesta. [43.]

Koesuunnitelman pohja luodaan hypoteeseilla, joiden tarkoitus on asettaa testisarjoille ennakko-oletukset. Opinnäytetyön kannalta olennaisimmat hypoteesit olivat seuraavat:

- Etsauskemian optimointi vaikuttaa reunanlaatuun ja vähentää ITO:n reunan karheutta.
- Uudella etsillä ei ole negatiivista vaikutus tuotteen kestävyteen/laatuun.

Hypoteesin tulee olla yksiselitteinen: kyllä tai ei.

Hypoteesien todentaminen on avain paranneltuun laatuun ja luo pohjaa jatkokehitykselle, jolla toivotaan saavutettavan vieläkin parempaa laatua. Lisäksi testien jatkumo tuo lisää tuntemusta prosessin hallintaan sekä kehityssuuntaa päivitetyle standardisoinnille. Kokonaisprosessina tuotteen valmistus on aikojen saatossa muotoutunut lähinnä kokeellisuuden kautta, ja tekemällä on löydetty prosessille toimivimmat parametrit. Tuotekehitys tuo mukanaan uusien materiaalien ja rakenteiden kirjon, ja näihin haasteisiin on kyettävä vastaamaan. Tämä toteutuu parhaiten, kun prosessi on haastavuudestaan huolimatta hallittu ja käytössä on työkalut, joilla on helppo käsitellä saatua dataa. Prosessien standardisointi auttaa parametrien kartoittamisessa.

Koesuunnitelma teollisuuden prosesseissa on usein optimointia ja prosessien säädöissä on lukuisia muuttujia. Näin ollen yhden muuttujan menetelmä ei palvele alkuunkaan tavoitetta saada luotettavaa informaatiota prosessiin liittyvistä muutoksista. Monimuuttujakokeet ovat huomattavasti tehokkaampia ja vaativat vähemmän kokeita, mutta tämänkin menetelmän taustalle pitää saada riittävä luotettavuus. [44.]

Vanhennustestit tehtiin osoittamaan tuotteen kestävyys. Esiintyykö rakenteellisia muutoksia tai heikkeneekö kestävyys uuden etsauskemian myötä. Vanhennuksessa eli käyttötestissä käytetään kahta olennaista muuttujaa: taajuus ja lämpötila. Tuotetta niin sanotusti kuormitetaan joko lämpötilalla tai taajuudella. Normaaliolosuhteissa elektroluminesenssinäytöt kestävät parhaiten noin muutaman sadan hertzin taajuutta.

Vanhenuksessa käytetään yleisesti 500:aa Hz, mutta tällöin käytössä on voimakas jäähdytys. Tästä johtuen korotettua lämpötilaa testataan alemmalla taajuudella. Lämpötilan on todettu jo aiemmin luovan haasteita segmenttinäyttöjen kestävyYTEEN.

Oletettavat hypoteesit:

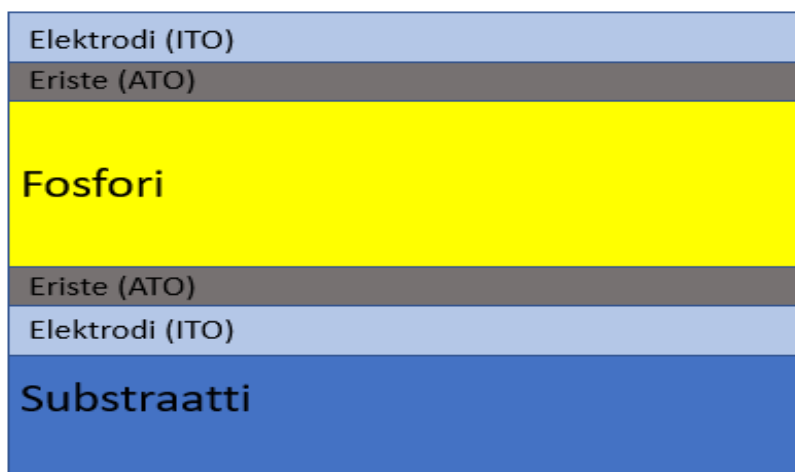
- Lämpötilan nostaminen heikentää tuotteen kestävyYTEEN.
- Taajuuden nostaminen heikentää tuotteen kestävyYTEEN.

Testauksen päällimmäinen tavoite oli kuitenkin pyrkiä näyttämään toteen, ettei muunnellulla etsauskemiolla ole negatiivista vaikutusta tuotteen laatuun tai kestävyYTEEN.

## 5.2 Koekappaleet

Tuote on elektroluminenssinäyttö. Näytön rakenteessa (kuva 7.) pyritään luomaan kapasitiivinen rakenne, eli johteiden väliin luodaan eristävä kerros. Eristeiden tulee kestää sähkökenttä, joka on suuruudeltaan  $2 \times 10^8$  V/m, jotta ne selviävät elektroluminenssin emissiosta. Näin suuressa kentässä pienikin virhe voi aiheuttaa massiivisen oikosulun, etenkin jos loistetta tuottava fosforikerros olisi suoraa kiinni johteessa [45, s. 7]. Kokeissa käytettiin tyypillistä, läpinäkyvää tuotetta, jonka rakenteessa molemmat johteet ovat indiumtinaoksidia. Tuote käy läpi kaksi ITO:n litografiaa. Substraattiin kasvatetaan ensin IB-kerros, joka on alumiinioksidia ja estää substraatista irtoavien ionien ja epäpuhtauksien pääsyn kalvorakenteeseen, ja tämän päälle kuvioidaan ensimmäinen ITO, ITO1. Sen jälkeen kasvatetaan fosforikerros eli valoa tuottava DSD ja lopuksi tämän päälle kuvioidaan ITO2. Koejärjestelyssä keskityttiin jälkimmäisen litografian ITO2-etsaukseen, vaikka ideaaleimmassa tilanteessa molemmat litografiat olisi suoritettu samalla etsausliuoksella. Ensimmäisen ITO1-litografian etsaus on molemmissa erissä tehty HCl-liuoksella. Rakenteeltaan testattava tuote on segmenttituote, jolloin kuviointi on huomattavasti haastavampaa kuin

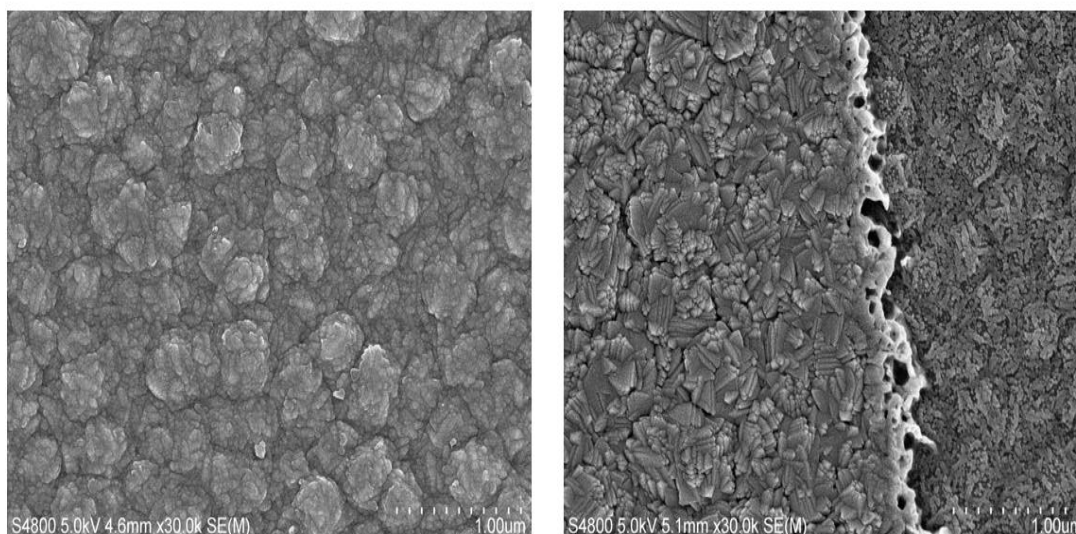
matriisituotteilla. Segmenttinäyttö kuvioidaan maskien avulla, kun taas matriiseissa näyttö rakentuu yksinkertaisesti rivien ja sarakkeiden avulla, ja tällöin esimerkiksi kohdistusvirheet eivät korostu.



Kuva 7. Koesarjoissa käytettyjen näytteiden rakenne. Läpinäkyvien tuotteiden kohdalla käytetään ITO-ITO rakennetta, jolloin molemmat johteet ovat indiumtinaoksidia. Päälimmäinen kerros voi olla myös muuta johtavaa metallia, usein alumiinia. [19]

Koejärjestelyissä käytettyjen substraattien rakenne ei poikkea normaalituotteesta. Päälimmäisen ITO:n päälle kasvatetaan ohut alumiinioksidikerros korjaamaan taittoa (IM-kerros, index matching layer) [36, s.1227]. Valtaosaan näytteistä kasvatettiin IM-kerros, mutta muutama kappale otettiin linjalta pois heti jälkimmäisen litografian jälkeen. Kapseloinnissa eli taustalasin kiinnityksessä liimana käytettiin yhdistettä, jonka ominaisuudet eivät ole valmiille tuotteelle sopivat johtuen liiman ominaisuuksista. Tämä on todettu useiden testien pohjalta. Tähän päädyttiin, jotta mahdolliset rakenneviat tai muut saataisiin esiin suhteellisen nopeasti.

Eristekerroksena toimivaan alumiinititaanioksidiin kiinnitettiin huomiota SEM-kuvausten yhteydessä. Alumiinititaanioksidi (ATO) yhdisteenä on vahva, mutta alumiini on kaikesta huolimatta herkkä reagoimaan mm. natriumin johdannaisiin. ATO:n pinta näytti hyvin röpelöiseltä, jossain määrin kidemäiseltä. Tällainen ilmiö, voimakas raerakojen ilmeneminen vittaa selkeään syöpymiseen. Nämä raerajat näkyvät hyvin kuvassa 8.



Kuva 8. Kuvassa oikealla näkyy aqua regialla etsattu ITO-reuna. ITO-kiteissä näkyy voimakkaita rakoja. ATO:n pinta, kuvan oikeassa laidassa, näyttää hyvin epätasaiselta ja karhealta. Vasemman puoleisessa kuvassa on terve ATO, joka ei ole altistunut etsauskemikaaleille. Kuvattu osana opinnäytetyötä Helsingin yliopiston kemian laitoksella.

ATO:n pinnankarheus on huomattavaa, kun se on altistunut etsauskemikaaleille. Terveen ATO:n (kuvassa 8, vasemmalla) kuhmuruus johtuu alla olevasta DSD-kerroksen suurikiteisestä sinkkisulfidista. ATO-kerros on kasvatettu ALD-menetelmällä, joten se myötäilee tarkasti pintaa, johon kasvatus tehdään.

### 5.3 Koeajot

Koesubstraatteja valmistettiin kaksi erää eli yhteensä 82 substraattia. Näistä tehtiin 4 pienempää sarjaa, joissa testattiin muuttujien merkitystä lopputulokseen (taulukko 1 ja 2). Vanhennuksessa kuormitettiin yhteensä 32:ta substraattia.

Koesarjojen litografiat ajettiin saman päivän aikana. Etsausliuokset valmistettiin ennen ajoa, joten molemmat etsausliuokset olivat tuoreita tarkoittaen, että niiden suorituskyky ja potentiaali oli etsauksen kannalta paras mahdollinen. Tämän voi olettaa vaikuttavan positiivisesti reunan laatuun.

Taulukko 1. Etsauksen koesuunnitelma. Muuttujina ainoastaan etsausliuoksien konsentraatiot ja etsausajat.

| Etching     | DSD | T_etsaus (°C) | Etch    | c (mol/l) | Etch rate (s) |
|-------------|-----|---------------|---------|-----------|---------------|
| Sample_1_1  | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |
| Sample_1_2  | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |
| Sample_1_3  | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |
| Sample_1_4  | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |
| Sample_1_5  | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |
| Sample_1_6  | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |
| Sample_1_7  | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |
| Sample_1_8  | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |
| Sample_1_9  | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |
| Sample_1_10 | 4.5 | 45            | current | 7,1       | 300           |

|             |     |    |         |     |     |
|-------------|-----|----|---------|-----|-----|
| Sample_2_1  | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |
| Sample_2_2  | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |
| Sample_2_3  | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |
| Sample_2_4  | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |
| Sample_2_5  | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |
| Sample_2_6  | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |
| Sample_2_7  | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |
| Sample_2_8  | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |
| Sample_2_9  | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |
| Sample_2_10 | 4.5 | 45 | current | 7,1 | 300 |

|             |     |    |            |     |     |
|-------------|-----|----|------------|-----|-----|
| Sample_3_1  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_3_2  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_3_3  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_3_4  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_3_5  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_3_6  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_3_7  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_3_8  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_3_9  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_3_10 | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |

|             |     |    |            |     |     |
|-------------|-----|----|------------|-----|-----|
| Sample_4_1  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_4_2  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_4_3  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_4_4  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_4_5  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_4_6  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_4_7  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_4_8  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_4_9  | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |
| Sample_4_10 | 4.5 | 45 | aqua_regia | 6,8 | 240 |

NO encapsulation, cut for samples

Suolahappoliuos (current) sekoitettiin valmiiksi vesilaitoksella, ja pumpattiin etsausaltaaseen. Aqua regia sekoitettiin litografialinjalla. Ensimmäisenä ajettiin aqua regia -testit, koe-erät Sample\_3 ja Sample\_4. Tämän jälkeen etsausliuos vaihdettiin tuotannon käytössä olevaan suolahappoetsiin ja ajettiin erät Sample\_1 ja Sample\_2. Tuotanto jatkoi koesarjojen jälkeen suolahappoetsillä. Liuosten konsentraatiot testattiin ennen ajon aloittamisessa titraamalla. Linjanopeus pidettiin opinnanäytetyön testeissä vakiona, eli 80 cm/min.

Taulukko 2. Vanhennuksen koesuunnitelma, jonka avulla testattiin etsauskemian kautta reunan laatuun vaikuttaneen rakenteen kestävyyttä.

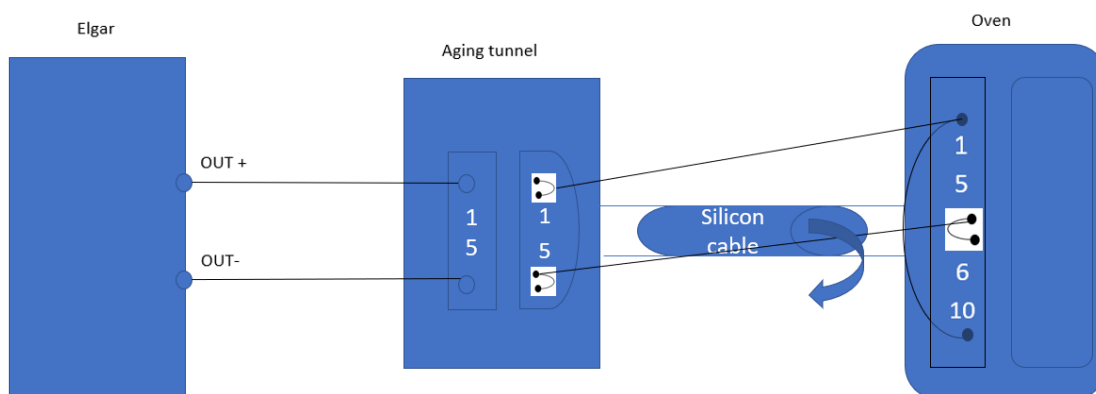
| AGING      | T_aging (°C) | Frequency (Hz) | Amplitude (V) | Execution time (min) |
|------------|--------------|----------------|---------------|----------------------|
| Sample_1_1 | room temp.   | 500            | 138           | 1380                 |
| Sample_1_2 | room temp.   | 500            | 138           | 1380                 |
| Sample_1_3 | room temp.   | 500            | 138           | 1380                 |
| Sample_1_4 | room temp.   | 500            | 138           | 1380                 |
| Sample_1_5 | 60           | 150            | 138           | 1380                 |
| Sample_1_6 | 60           | 150            | 138           | 1380                 |
| Sample_1_7 | 60           | 150            | 138           | 1380                 |
| Sample_1_8 | 60           | 150            | 138           | 1380                 |

|            |            |     |     |      |
|------------|------------|-----|-----|------|
| Sample_2_1 | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| Sample_2_2 | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| Sample_2_3 | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| Sample_2_4 | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| Sample_2_5 | 60         | 150 | 138 | 1380 |
| Sample_2_6 | 60         | 150 | 138 | 1380 |
| Sample_2_7 | 60         | 150 | 138 | 1380 |
| Sample_2_8 | 60         | 150 | 138 | 1380 |

|            |            |     |     |      |
|------------|------------|-----|-----|------|
| Sample_3_1 | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| Sample_3_2 | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| Sample_3_3 | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| Sample_3_4 | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| Sample_3_5 | 60         | 150 | 138 | 1380 |
| Sample_3_6 | 60         | 150 | 138 | 1380 |
| Sample_3_7 | 60         | 150 | 138 | 1380 |
| Sample_3_8 | 60         | 150 | 138 | 1380 |

|                   |            |     |     |      |
|-------------------|------------|-----|-----|------|
| <b>Sample_4_1</b> | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| <b>Sample_4_2</b> | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| <b>Sample_4_3</b> | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| <b>Sample_4_4</b> | room temp. | 500 | 138 | 1380 |
| <b>Sample_4_5</b> | 60         | 150 | 138 | 1380 |
| <b>Sample_4_6</b> | 60         | 150 | 138 | 1380 |
| <b>Sample_4_7</b> | 60         | 150 | 138 | 1380 |
| <b>Sample_4_8</b> | 60         | 150 | 138 | 1380 |

Vanhennuksen virtalähteenä toimi Elgar Model SW 5250. Virtalähde ohjelmoitiin asettamalla taajuudet, jännitteet, kierron kesto, ylösajoajat ja lepoaika. Kytkenä suoritettiin valvotusti. Kuvassa 9 on karkea esitys kytkennästä testausuunin ja virtalähteen välillä.



Kuva 9. Esitetty yksinkertaisesti tehty kytkentä virtalähteen (Elgar) ja kapselointiuunin välille.

Kompensointikela aiheutti ohjelmoinnissa ja kytkennässä haasteita, ja näin ollen ajotaajutta ei saatu koesuunnitelman alkuperäiseen arvoon. Tämä ei tosin vaikuttanut radikaalisti testaukseen, sillä 150 Hz on kuitenkin selvästi normaaliohjelman taajuutta alhaisempi. Näin lämpötilan merkitys vikaantumisessa saatiin esiin. Uunin ja substraattien lämpötilan ero tarkastettiin lämpökameralla, ja uuni säädettiin niin, että substraattien lämpötila ei kohonnot liian korkeaksi.

Lämpökäsittelyyn lisättiin muutama kapseloimaton substraatti, jotta mahdollisten syntyvien rakennemuutosten kuvaaminen onnistuisi myös nanoskaalassa elektronipyyhkäisymikroskoopilla.



#### 5.4 Kappaleiden tarkastelu

Kapseloidut, viralliset testisubstraatit kuvattiin Zeiss AXIO Imager.A1m -valomikroskoopilla, jolla rakenneviat pystyttiin havaitsemaan melko nopeasti ja varhaisessa vaiheessa. Valomikroskoopi tarkastukset suoritettiin 1-2 kertaa viikossa jokaiselle vanhenuksessa olleelle näytteelle. Substraatteja ei tarvinnut käsitellä ennen tarkastusta, ne ainoastaan sytytettiin virtalähteellä visuaalisen yleisilmeen kartoittamiseksi.

SEM-kuvattavien, kapseloimattomien näytteiden preparointi oli yksinkertaista. Näyte leikattiin lasiveitsellä ja katkaistiin lasipuolelta. Katkaisu tehtiin mahdollisimman nopeasti, yhdellä liikkeellä, jotta kalvoihin ei kohdistu liiaksi jännitteitä. Hidas katkaisu saattaa irrottaa kalvorakenteita. Kuvattavat näytteet olivat kapseloimattomia, muutoin valmiita tuotteita. Kapseloituja tuotteita ei pystytä kuvantamaan riskeeraamatta kalvorakenteiden rikkoontumista.

Ensimmäinen vaihe oli visuaalisesti kuvantaa reunan laatu. Tämä toimenpide tehtiin Helsingin yliopiston kemianlaitoksella elektronipyyhkäysmikroskoopilla (scanning electron microscope, SEM). Käytössä oleva mikroskoopi oli Hitachi S-4800 kenttäemissio SEM, josta käytetään lyhennettä FESEM (field emission scanning electron microscope). Leikatut näytteet käsiteltiin ennen kuvantamista Cressington 208 HR high resolution -sputterilla ja pinnoitusmateriaalina oli Au-Pd-lejeerinki, metalliseos. Pinnoite oli ylhäältä kuvattavissa näytteissä 2 nm ja profiilikuvissa pinnoite on hivenen paksumpi, noin 5 nm. Alkuaineanalyysi tehtiin mikroskooppiin liitetyllä energiadiispersiivisellä Oxford INCA 350 -röntgenspektrometrillä (energy dispersive x-ray spectrometer, EDS). Alkuaineanalyysillä yritettiin saada selville, vaikuttaako reunan laatu ei-toivottujen yhdisteiden muodostumiseen substraatissa, ja tätä kautta aiheuttaisi mahdollisia laatua heikentäviä ilmiöitä. Lisäksi tällä tavoin voitiin selvittää, mikäli substraateissa oli jäämiä ja mitä nämä jäämät ovat: kontaminaatiota vai selkeästi prosessikemian residuaaleja.

## 6 Koetulokset

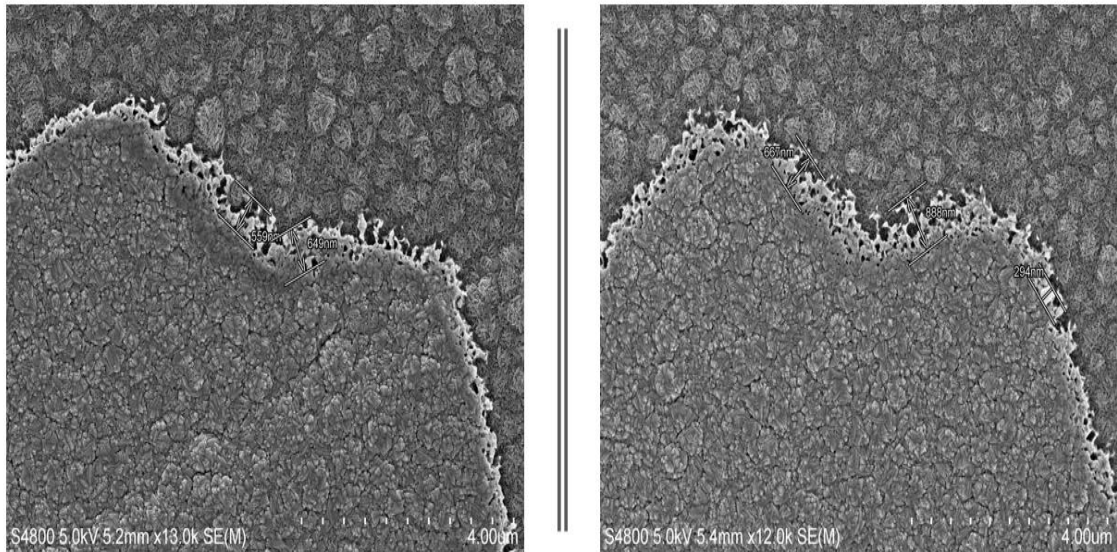
Koetulokset esitetään kahtena osiona: visuaalinen, reunakarheuksien arviointi ja märkäkemiallisen etsauksen laatu sekä käyttökestävyyden testaus eli vanhennuksessa syntyneet havainnot ja defektit.

### 6.1 Etsauksen vaikutus reunanlaatuun

Indiumtinaoksidin etsauskemiaan kiinnitettiin huomiota loppukesästä 2018. Tällöin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla havaittiin varsin aggressiivisesti etsaantunut, pitsimäinen ITO:n reuna. Reunan röpelöinen osuus oli pahimmillaan jopa 1,5 µm. Indiumtinaoksidin etsaukseen oli kätetty noin 7 mol/l suolahappoliuosta, johon oli lisätty hieman typpihappoa. Huomio keskittyi pian etsauskemikaaleihin ja itse prosessiin.

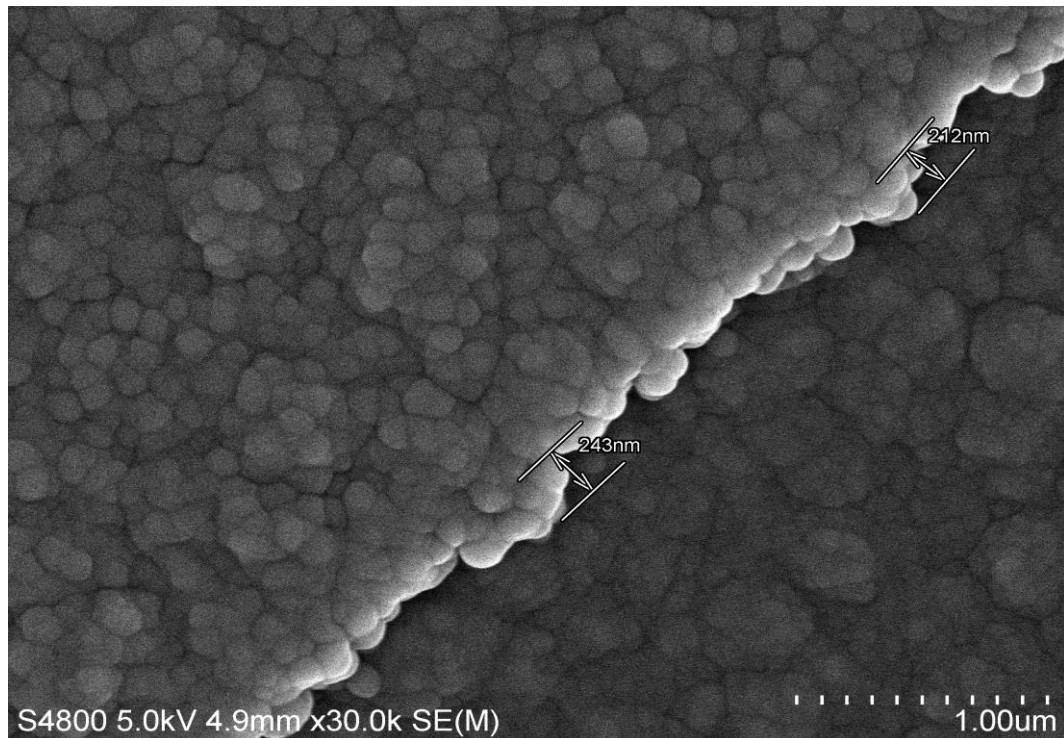
Aiempien vuosien vastaanvanlaisia ITO:n etsaukseen liittyviä haasteita on korjattu muuttamalla etsauksen parametreja ja lisäämällä tai poistamalla aineita. Tuntemattomasta syystä eräänlainen aqua regia -liuos otettiin pois käytöstä 2000-luvun taitteessa, jonka jälkeen etsaus on tapahtunut liuoksella, joka pääsääntöisesti on suolahapon ja veden seos. Todennäköisin syy etsausliuoksen muutokselle oli ITO:n rakenteessa havaitut ongelmat: viivakorroosio sekä reunan laatu. [46.]

Näytteitä kuvattiin pääasiassa kohdista, joissa on havaittu ongelmia – kuten hyvin terävät kulmat, joihin etsaus saattaa keskittyä, patoutua ja syövyttää enemmän kuin on haluttu. Näissä terävissä kulmissa myös johdinväli on hyvin kapea. Kuvassa 10 on esitetty terävä kulma kapseloimattomasta näytteestä. Kulman kuviointi ei ole täydellinen, johtuen pienestä mittakaavasta, ja ennen kaikkea maskikuvionnin onnistuminen vaatii todella tehokkaan valottimen (mahdollisimman vähän sirontaa) sekä onnistuneen kohdistuksen. Kulmia on pyritty maskisuunnittelussa pyöristämään, jotta esimerkiksi etsauksessa ei syntyisi kohtaa, johon liuos kerääntyisi ja aiheuttaisi voimakasta alle- tai ylietsausta. Myös mahdolliset resistitaskut syntyvät voimakkaasti kulmiin, jolloin taskuun saattaa jäädä ei-toivottuja jäämiä, mm. Cl<sup>-</sup> ioneja, jotka siirtyvät eteenpäin linjalla.



Kuva 10. Kuvassa on esitty etsauksen jälkeinen reunan laatu. Näytteet on otettu prosessista litografia-osuuden jälkeen, jolloin päälinnäinen kerros on indiumtinaoksidia. Reunan röpelöisyys haastavassa kohdassa on HCl-liuoksella noin 750 nm (vasen kuva), kun taas aqua regialla etsattu haastavan kohdan röpelöisyys on hieman vähäisempi, noin 600 nm.

Kuvan 10 etsausreunoissa ei ole yhtä merkittävää eroa kuin havaittiin aiemmissa syksyllä 2018 tehdyissä kokeissa [22], todennäköisesti osittain johtuen tuoreesta etsausliuoksessa molempien koesarjojen kohdalla. Tällöin liuosten potentiaali on ollut niin sanotusti yhtä suorituskykyinen. Kaikkien kuvattujen näytteiden etsausreunojen keskiarvoksi aqua regia -liuoksella (satunnainen kuvantaminen) tuli noin 480 nm. Vastaava luku suolahappoetsillä oli likimain 600 nm. Hajonta reunan karheuksissa oli suurta, sillä kuvantaminen tehtiin satunnaisesti subtraattien eri kohdista.



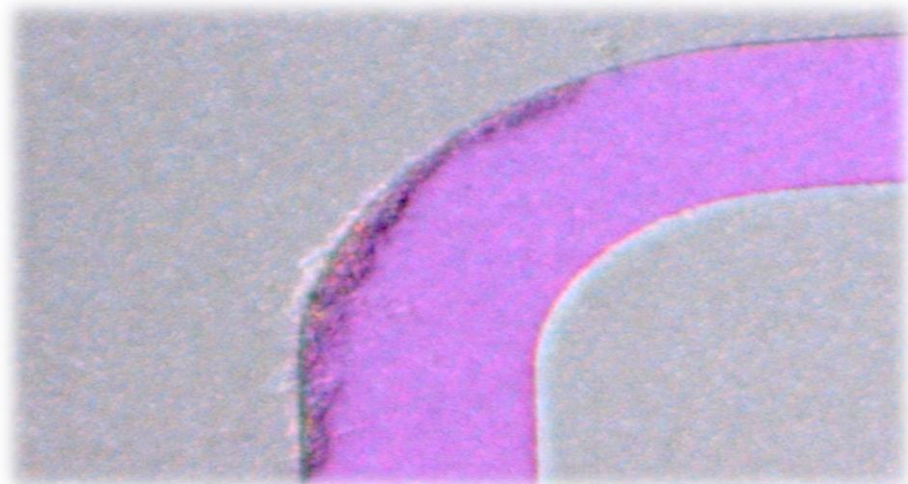
Kuva 11. Segmentin reuna aqua regia etsauksen jälkeen, ns. valmis tuote. Päälimmäinen kerros on alumiinioksidia (index matching layer, IM), joka kasvatetaan ALD-menetelmällä. Tämä kyseinen päällyste tehdään sovittamaan taite-eroja. Reunan pitsisyys on poissa ja rosoisuus on alle 300 nm.

Reunan ulkonäkö oli valmiissa tuotteessa tasainen (kuva 11). Tämä ei kuitenkaan tarkoita, että reunan laatu olisi jollain tapaa muuttunut, nyt vain alumiinioksidikerros oli saanut pahimman rosoisuuden piloon. IM-kerros kasvatetaan ALD-metelmällä, jolloin ohutkalvokerros mukautuu täysin pinnan muotoihin, johon kasvatusta tehdään. Kuvan perusteella voitiin todeta, että reunan laatu oli hyvä, noin 250 nm. Märkäkemiallisesti laatu oli jopa loistava. Sitä jääkö reunaan IM-kerroksen alle koloja, ei pystytä ylhäältä päin kuvattaessa todentamaan. Reunan karheus oli kuitenkin hyvin merkittävä ennen IM-kerroksen kasvatusta ja reunassa oli havaittavissa kohtia, joiden ”kapein” kohta saattoi jättää reunan rakenteeseen onteloita. Ohutkalvokerroksen sivuttainen profiilikuvauus voi mahdollisesti antaa enemmän informaatiota. Profiilikuvattavat näytteet ovat huomattavasti hankalampia preparoida, sillä katkaisu aiheuttaa lähes poikkeuksetta ohutkalvojen irtoiluja.

## 6.2 Vanhennus

Vanhennuksella tarkoitetaan tuotteen kuormittamista lämpötilalla tai ajotajuudella. Kuormituksella testataan kestävyyttä ja tuotteen luotettavuutta. Käytetyt parametrit, lämpötila ja taajuus osoittivat varsin odotettuja tuloksia. Tuoterakenteen viat ilmestyivät hyvin nopeasti. Kuvassa 12 on esitetty rakenteellisen vian muodostumista noin 50 ajotunnin kohdalla. Muutamaan substraattiin vikoja syntyi vain lyhyen vanhennuksen jälkeen, josta voitiin päätellä, etteivät erät olleet tasalaatuisia vaan merkittävää hajontaa oli jopa erien sisällä. Moni prosessin työvaihe sisältää manuaalista eli käsityötä, jolloin inhimilliset ja yksilölliset toimintatavat korostuvat ja näkyvät prosessin kohinana aiheuttaen hajontaa tuote-erien välillä, ja tämä voi selittää osittain vikaantumisen nopeuden hajonnan.

ALD-prosessit ovat todella herkkiä pienillekin parametrien muutoksille ja kontaminaatioille. Samoin merkitystä on litografioiden lukumäärällä, joita usein on jopa kolme. Koesubstraatit kävivät läpi kaksi ITO-litografiaa sekä IM-ajoon liittyvän litografian. Litografioiden aikana riski kontaminaatioille on suurin, sillä työvaiheita on useita. Nämä kontaminaatiot tai parametrien vaihtelut vaikuttavat lopputuotteen laatuun ja kestävyYTEEN.

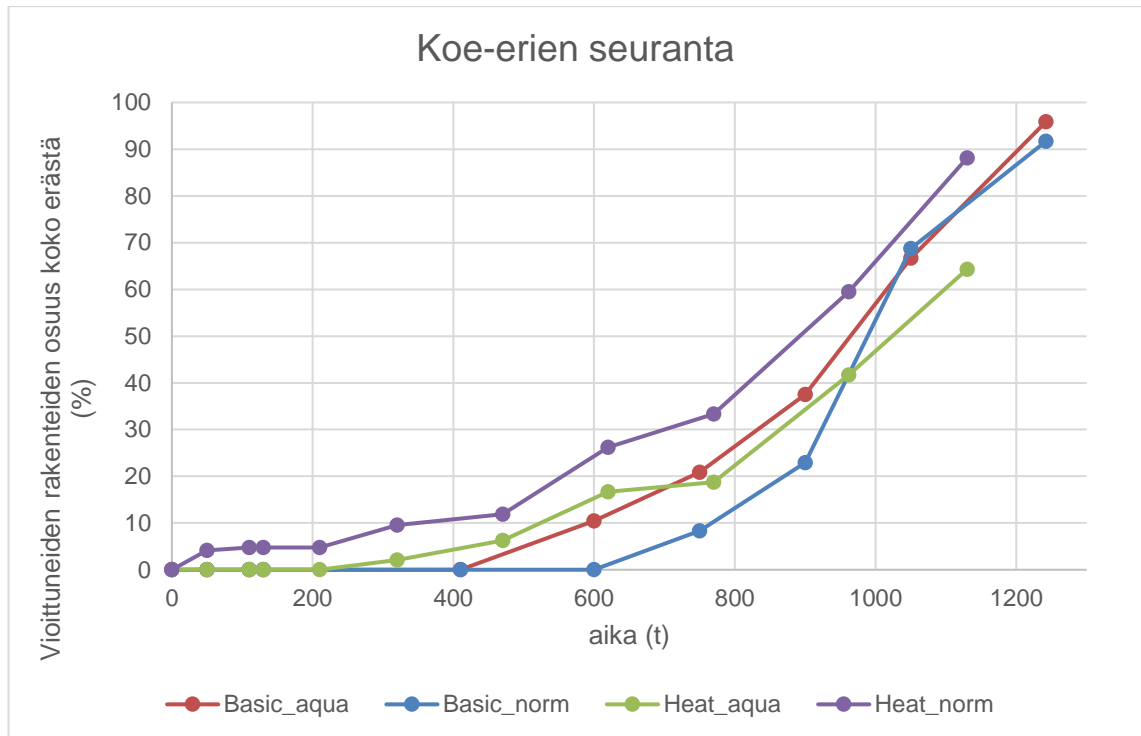


Kuva 12. Segmentin korroosio. Kuvassa on nähtävissä, että korroosio näkyy voimakkaimmin alumiinititaantioksidissa (vaaleanpunainen). ITO on vähemmän korrodoitunut. Tämä rakenteeseen liittyvä vika ilmestyi vain muutaman päivän vanhennuksen jälkeen. Näyte kuvattu Zeiss-valomikroskoopilla 50-kertaisella suurennoksella.

Vanhennusta jatkettiin noin 1200 tuntiin, jolloin koe-erät, joita kuormitettiin ajotaajuudella, osoittivat selkeää vikaantumista. Parhaiten selvisi aqua regialla etsattu erä lämpökäsittelyssä ajotaajuuden ollessa maltillinen. Kaikkiin testieriin syntyi vikoja. Testauksen alussa läpilyöntien määrässä ei havaittu eroa etsausliuosten välillä, vaan voidaan sanoa, että läpilyöntien määrä oli koesarjoissa normaali. Tuote-erissä esiintyy poikkeuksetta muutamia läpilyöntejä usein liittyen mekaanisiin vikoihin tai partikkeleihin.

Vanhennus 500 Hz:n taajuudella on tuotteelle todella kuormittava. Karkeasti voidaan arvioida, että 1 000 tuntia vanhennusta tunnelissa vastaa noin 10 000:ta tuntia normaalikäytössä. Korkeasta taajuudesta johtuu myös rakenteen sisälämpötilan nousu. Tämä voi aiheuttaa merkittäviä muutoksia kalvorakenteissa sekä edesauttaa mahdollisten (sähkö)kemiallisten reaktioiden syntyä.

Lämpökäsittelyssä oli yhteensä 16 substraattia, 8 aqua regialla ja 8 normaalilla etsillä käsiteltyä näytettä. Vanhennustunnelissa vastaavat määrät substraatteja, 8 aqua regialla ja 8 normaalilla etsillä etsattua näytettyä. Vanhennuksen tulokset on esitty kuvassa 13. Kuvaajassa on ajansuhteen merkitty vikaantuneiden paneelien määrä testierän kokonaismäärästä prosentuaalisesti. Yhdessä substraatissa on kuusi paneelia, eli paneelien kokonaismäärä per testierä on 48.



Kuva 13. Kuvaajassa on esitetty paneeleissa esiintyvien vikojen prosentuaalinen osuus kokonaismäärästä. Koe-erien aktiivinen seuranta lopetettiin noin 1000 ja 1200 tunnin kohdalla. Tällöin jokainen seurattava substraatti sisälsi rakennevikaisen paneelin.

Vanhennuskokeet lopetettiin noin 1 200 tunnin kohdalla, jolloin perus vanhennuksessa olleet substraatit olivat lähes 100-prosenttisesti voittuneet. Selkeää vikaantumista oli myös lämpökäsittelysubstraateilla, mutta vikojen ilmeneminen oli maltillisempaa sekä viat olivat valtaosin mikroskooppisia vielä tässä vaiheessa. Läpilyöntien määrä oli alussa alhainen, noin 2 %. Poikkeuksena yksi substraatti lämpökäsittelyssä, joka vikaantui nopeasti ja rikkoontui mekaanisesti johtuen voimakkaista läpilyönneistä.

Vikaantumisen edetessä myös läpilyöntien määrä kasvoi. Kun perusvanhennuksessa vikaantuneiden paneelien määrä oli noin 90 %, lisääntyivät HCl-etsiliuoksella etsatuiden paneelien läpilyönnit merkittävästi. Yli 60 % paneeleista oli lyönyt läpi. Vastaava luku aqua regia etsatuilla oli 40 %. Lämpökäsittelysubstraattien läpilyönnit olivat vähäisempiä, vain noin kolmannes, molemmilla etsausliuoksilla.

### 6.3 Tulosten analysointi

Tulokset loivat selkeää suuntaa jatkotutkimukselle ja tuotekehitykselle. Merkittävintä oli havaita, ettei etsausliuoksen muutoksella ole voimakasta merkitystä lopputuotteissa. Karkeasti havaintoihin pohjaten voidaan kuitenkin todeta, että aqua regialla etsatut kestivät hieman paremmin. Lämpilyöntien suhde etsausliuosten välillä puoltaa aqua regiaa. On muistettava, että tämä oli yksittäinen koesarja eikä tulosten toistettavuutta voitu osoittaa.

Aqua regialla saadaan vähennettyä hieman reunan karheutta. Näiden kokeiden pohjalta ei voida sanoa aqua regian vaikuttavan negatiivisesti tuotteen kestävyys. Sen lisäksi aqua regialla etsaus on nopeampaa. Etsausaikaa voidaan optimoida tarvittaessa vielä lisää. Jo minuutin leikkaus etsausajassa on merkittävä parannus, jos ajatellaan asiaa tuotannon kannalta. Aqua regiassa on kuitenkin huomioitava niin typpihapon kuin suolahapon rooli seoksessa, komponenttien haihtuvuus ja potentiaalinen säilyvyys ajan suhteen: kuinka seurata ja hallita etsausliuoksen laatua. Kokeellisesti on mahdollista määrittää potentiaalisen säilyvyys seoksessa ajan suhteen tai vastaavasti on mahdollista tehdä karkea arvio lasien läpimenomäärän suhteen ottamalla huomioon reaktionopeudet ja reaktiota rajoittavan tekijän riittävyys sekä visuaalisesti todentaa riittävä laatu. Tämä menetelmä on tosin hyvin karkea arvio eikä osoita taas etsausreagenssin laadullista puolta eikä takaa tuotteiden tasalaatuisuutta. Tällainen etsausreagenssin laadullinen valvonta tosin koskee myös HCl-liuosta, sillä ajan suhteen myös se heikkenee.

Etsauskemialla vaikuttaa suoraan ja välillisesti reunakarheuksiin. Tämä voitiin jo todeta tehdyillä kokeilla, ja aqua regialla saatiin reunakarheutta (LER) kavennettua satoja nanometrejä. Reunakarheudella ja viivaleveyden karheudella sekä pinnan karheudella on kaikilla varsin merkittäviä seurauksia tuotteen kestävyys. Se, kuinka paljon tuotteiden mittakaavassa 100-200 nm parannus reunakarheudessa vaikuttaa kestävyys, on syytä selvittää toistokekeilla. Opinnäytetyön aikana syntyneiden havaintojen ja reunakarheuden korrelaatio on hyvä esittää tulosten analysoinnin yhteydessä. Defekteistä merkitsevimmät ovat korroosio ja delaminaatio sekä läpilyönit.

Kokeiden aikana esiin nousset havainnot loivat kehystä rakenteen laadulliseen kestävyys sekä materiaalien tuntemuksen merkitsevyyteen. Tulevaisuudessa



tuotekehityksen ja laitehankintojen kannalta on hyvin tärkeää tuntea prosessissa käytettävät kemikaalit ja niiden vaikutukset pitkällä aikavälillä. Tuotevikojen tai käytettävyyden haasteet eivät aina synny nopeasti ja riippuvuussuhteet eivät useinkaan ole yksiselitteisiä johtuen monivaiheisesta tuotantoprosessista.

Reunakarheudesta aiheutuvat defektit on esitetty seuraavasti:

#### Korrodoituminen ja delaminaatio

Korroosio on sähkökemiallinen ilmiö, jossa kaksi ainetta (metallia) muodostavat parin, joista epäjalompi, alhaisemman potentiaalinen aine syöpyy ja heikkenee. Myös etsauskemiallisesti epäjalomman metalliyhdisteen etsausnopeus kiihtyy ja syntyy alle-etsaantumista. Tämä edesauttaa korroosioparin syntymistä. Korroosio tapahtuu, kun läsnä ovat kaksi eri potentiaalisen ainetta ja suljettu virtapiiri. Tämä ilmiö tapahtuu elektroniikassa usein johtuen vuotovirroista. Korroosio on tyypillistä anodista korroosiota. Delaminaatio on kalvorakenteiden vioittumista ja adheesioheikkenemistä johtuen esimerkiksi vetykaasun muodostumisesta rakenteisiin.

Tuotteessa syntyvä ei-toivottu virtapiiri voi vaikuttaa niin vaakasuuntaisena kuin pystysuuntaisena. Pystysuuntainen vuorovirta aiheutuu, jos johteet sen mahdollistavat, esimerkiksi reunakarheuksien ja geometrian muutoksen vaikutuksesta. Vaakasuuntaisen vuotovirran synnyttää kapselointiin käytettävä liima tai laminointimateriaali toimien elektrolyyttinä. Kapselointiliiman tai laminointimateriaalin adheesioheikkeneminen mahdollistaa epäpuhtauksien pääsyn rakenteisiin. Lähes kaikki liimat johtavat sähköä, mikä korreloi voimakkaasti vuotovirtojen aiheuttamien ilmiöiden suhteen. Liiman adheesioheiketessä rakenteeseen pääsee myös kosteutta (vetyä ja happea) ja etenkin vety hakeutuu metalloituille/metallioksien pinnoille aiheuttaen delaminaatiota kalvorakenteissa ja hydroksidi-ionit saattavat aiheuttaa rakenteissa alkaalisen ympäristön, mikä taas heikentää kapseloinnin ja pinnan välistä sitoutumista [47]. Kosteuden on todettu vahingoittavan kalvorakenteita, niin eristeitä kuin johteita [38]. Kosteuden estäminen onnistuu esimerkiksi aktiivialueen ja ulkoreunan riittävällä etäisyydellä. Tällä on myös vaikutusta vuorovirtoihin [48]. Lisäksi eristeen (ATO) on todettu suojaavan herkkää DSD-kerrosta niin kosteudelta kuin ulkoisilta epäpuhtauksilta [19].

Tiheissä johdinkuvioissa johdinten välinen suuri sähkökentän voimakkuus lisää vuotovirtoja ja edistää kontaminoituneella tai vioittuneella pinnalla korroosiota. Johdinväli on yhä kapeampi, mikäli reunankarheus on merkittävä tai jos viivanleveudessa on muutoin hajontaa. Johdinväleissä tulee olla riittävä etäisyys, jotta johtimet eivät pysty luomaan kontaktia. Näihin johdinvälinten minimileveyksiin pyritään jo kiinnittämään huomiota maskisuunnittelussa. Johdinvälien sähkökentän suuruuden on todettu kasvavan, mitä kapeampi johdinväli on. Samalla ionien vaeltaminen lisääntyy johdinten välillä. Mikäli rakenteissa on positiivisesti varautuneita ioneita (vety, natrium), ne pyrkivät vaeltamaan kohti negatiivista johdinta aiheuttaen muutoksia rakenteessa homogeenisyydessä. Elektrolyysiin eli sähkökemialliseen reaktioon tarvittava jännite johdinten välillä on tavallinen, 2–5 V, eli ilmiö ei vaadi korkeaa jännitettä. Ionien, elektronien, vaeltaminen aiheuttaa atomien liikehdintää rakenteessa aiheuttaen mahdollisesti myös pistemäisiä hilavirheitä ja näin ollen voi aiheuttaa paikallista johtimen ohentumista tai johtimeen voi syntyä atomikasaantumia, joiden sisäinen paine pullistaa metallijohdinta ulospäin ja murtaa samalla eristekerroksen, jolloin rakenne pääsee vioittumaan [37].

Kuormituskoe ajetaan pulssilla, jolloin elektronien kulkusuunta rakenteessa muuttuu. Tuotteissa käytettävä täyttöalue (visuaalisuuden yhtenäistämiseksi) on kytketty nollapotentiaaliin (maadoitettu, ”ground”), joka on siis vuoroin joko negatiivisessa tai positiivisessa suhteessa ITO<sub>2</sub>:een. Täyttöalue on indiumtinaoksidia, mutta samassa nollapotentiaalissa ITO<sub>1</sub>-kerroksen kanssa eikä näin ollen täytön ja ITO<sub>1</sub> välille ei synny jännite-eroa. Ohutkalvojen ja niissä käytettävien läpinäkyvien johtavien metallioksidien korroosion on havaittu tapahtuvan, kun rakenne on negatiivisesti varautunut kohti maadoitettua osaa [47].

Alumiinioksidin on todettu etsaantuvan herkästi NaOH:lla (natriumhydroksidi). Jopa lämpimällä vedellä yhdiste saadaan reagoimaan, jolloin alumiinioksidi muuttuu rakenteeltaan ruohomaiseksi. ITO:n litografiassa etsaus tapahtuu voimakkaalla happoliuksella ja tuotteita ylietsataan ts. lasketaan nollaetsausaika ja etsataan tämän yli. Titaanioksidi, vaikkakin nanolamiinaattina ja suhteellisen amorfisena yhdisteenä alumiinioksidin kanssa, voi pahimmassa tapauksessa saada metallisen titaanin ominaisuudet ja alkaa johtamaan sähköä tai kerätä pinnalleen vetyioneita jo tuotantovaiheessa [48]. ATO:n rooli eristeenä on alentaa maksimisähkövirran kulkua

rakenteen läpi, sillä kapasitiivinen rakenne vuoroin lautautuu ja purkautuu [19]. Tämä kuormittaa eristettä paljon (vrt. ajotaajuus). On mahdotonta tuotekohtaisesti sanoa, kuinka paljon yli- tai alle-etsaantumista tapahtuu ja kuinka voimakkaasti se vaikuttaa eristeeseen, mutta opinnäytetyön havaintona huomattiin ATO:n pinnan karheus (kuva 6). ITO:n etsauksessa ylä-ATO altistuu etsaushapolle ja prosessin edetessä ATO on myös kosketuksissa mm. strippauksessa NaOH-liuokselle. Na<sup>+</sup> ei pelkisty veden läsnäollessa metalliseksi natriumiksi vaan muodostaa esim. hydroksi-ioneita (OH<sup>-</sup>). Nämä negatiivisesti varautuneet ionit pyrkivät asettumaan katodille [47].

On todettu, että reunakarheuksilla on yhteys vuotovirtoihin [33]. Vuotovirtojen aiheuttamat korroosio-ongelmat on luokiteltu yhdeksi varsin merkittäviksi haasteeksi tuotteen luotettavuuteen nähden. Etenkin, jos olosuhteet ovat kosteat ja lämpimät. Korkean sähköisen jännitteen rakenteessa korroosio on usein selitetty positiivisten ionien (mm. Na<sup>+</sup>) liikkeellä, kontaminaatiolla tai kosteuden diffuusiolla rakenteeseen, metallioksidin rajapintaan [44]. Ulkoisia, positiivisia ioneja pääsee rakenteeseen osaprosessien kautta. Etsauksessa läsnä on tunnetusti negatiivisia Cl<sup>-</sup>-ioneja ja näitä kloorijäämiä havaittiin Helsingin yliopistolla tehdyssä alkuaineanalyysissä. Koejärjestelyissä sekä yrityksen omien havaintojen perusteella on voitu todeta kloorin läsnäolo varsin haastavaksi. Kloori-ionit aiheuttavat pelkästään höyrynä viivamaista korroosiota ITO:n rakenteissa, ja tästä voidaan tehdä karkea päätelmä, ettei yksinomaan suolahapolla etsattaessa voida välttyä reaktiossa syntyviltä sivutuotteilta ja kloorijäämiltä [46]. Alkuaineanalyysissä havaittiin myös selkeä kalium -piikki (liite 1). Kalium on kationi, positiivisesti varautunut ioni. Se, kuinka kalium on joutunut näytteeseen, on epäselvää. Kyseessä voi olla satunnainen kontaminaatio tai aineen pääsy substraatista. Litografiassa natrium on läsnä useassa eri vaiheessa, niin kehittäessä, stripperissä kuin laimeana liuksena pesussa. Vuotovirran aiheuttama korroosio on yleensä huomattavasti nopeampaa kuin galvaaninen korroosio, vaikkakin teoriassa kyse on samasta ilmiöstä [50].

### Läpilyönnit

Tuotteeseen kohdistuvan sähkökentän tai pikemminkin rakenteen dielektrisen lujuuden täytyy olla hyvin suuri. Tämä tarkoittaa, että tuotteen on kestävä melko äärimmäisiä olosuhteita. Pienetkin virheet eristeessä saattavat vaikuttaa radikaalisti läpilyönteihin,

vaikka useimmiten läpilyönti syntyykin mekaanisesta viasta, kuten naarmusta tai partikkelista jo ensimmäisessä sähköisessä testauksessa. Myös tuotteen rakenteellinen vika, kuten ohutkalvoissa oleva epäjatkuvuus tai huono kohdistus litografiassa saattaa aiheuttaa voimakkaan vuotovirran ja näin ollen synntää läpilyönnin. Rakenteeseen, ITO-ATO rajapintaan, syntyvä korroosiomainen ilmiö lyö lopulta läpi, kun kuormituksen antaa jatkaa. Korrosio muuttaa pahimmassa tapauksessa tuotteen geometriaa. Sen lisäksi eriste heikkenee ja eristävä ominaisuus katoaa kuormituksen edetessä.

Elektroniikassa korrosio ja ilmastolliset vaikutukset kasvattavat liitosten kontaktiresistansseja ja johdinten välisiä vuotovirtoja sekä rappeuttavat materiaaleja, mikä näkyy erilaisina toiminnallisina vikoina, sähkömagneettisen häiriintymisen lisääntymisenä ja ulkonäöltään rumina pintoina. Vuotovirtojen suuruus johdinväleissä on usein nanoampeereja, mikäli jännite on maltillinen (alle 50 V) [34]. Koesarjojen käyttöjännitteet olivat 138 V eli huomattavasti korkeammat. DSD-kerros näkee huippujännitteen eli 195 V ( $=\sqrt{2} \cdot 138 \text{ VAC rms}$ ). Kosteuden ja epäpuhtauksien läsnäollessa on todettu vuorovirtojen kasvavan jopa 3–7 dekadia suuremmiksi. Kosteudella ja lämpötilalla on havaittu olevan vaikutus sähköiseen dielektrisyysvakioon (suhteellinen permittiivisyys), ja näin esimerkiksi suurien taajuuksien piireissä tämä muutos vaikuttaa hyvyyslukuun ja resonanssitaajuuteen. Vastaavanlaisia muutoksia voi tapahtua sähkövirran kulussa, mikäli korrosio aiheuttaa oikosulkuja ja näin ollen sulkee osittain virtapiirejä. [38.]

#### 6.4 Johtopäätökset

Etsausliuoksen optimoinnilla voidaan päästä parannuksiin reunakarheuksissa, mutta etsauskemialla ei voida poissulkea muita defektejä, jotka johtuvat ei pelkästään kemiallisista vaan myös rakenteellisista ja sähköisistä ominaisuuksista. Näiden piirteiden tutkiminen jatkossa tuo varmasti lisää luotettavuutta tuotteiden rakenteille sekä luo uusia ratkaisuja tuotekehitykseen. Jatkoa ajatellen etsauksen laatua voidaan seurata KLA-Tencor P-17 /P-7 Profiler -profilometrillä. Ennen kaikkea on tärkeä kartoittaa ylietsaantumisesta aiheutuvat vahingot eristekerrokseen.

Etsauskemian muutoksella saatiin pienennettyä reunakarheutta joitakin satoja nanometrejä. Tämä on merkittävä muutos. Siitä huolimatta etsauskemian muutoksen

ylösajo vaatisi lisää toistokokeita, juurikin havaittujen defektien takia. Prosessin eri yhdisteiden ominaisuuksien hallintaan tulee syventyä. Tärkeää on määrittää myös etsausliuoksen potentiaali ajan suhteen eli toisin sanoen laskea liuoksen käyttöikä. Tämä ei ole vaativa projekti, mutta vaatii joitakin työtunteja. Samalla on syytä miettiä ITO:n etsauskemian suhdetta alumiinititaanioksiidiin ja yhdisteen kestävyyttä eristeenä.

Alle on kerätty opinnäytetyön aikana esiinnousseita havaintoja:

- Taajuus on lämpötilaa voimakkaampi rakenteen kuormittaja.
- Läpilyöntien määrä ei radikaalisti muutu etsausliuoksen muutoksen myötä. Läpilyöntien määrä kasvaa ajan suhteen. Tämä viittaa mahdollisiin rakenteellisiin heikkouksiin. Reunakarheus ei yksin synnytä läpilyöntejä.
- ITO:n ja ATO:n sähkökemialliset ominaisuudet on syytä huomioida ja näiden yhdisteiden välinen kontakti selvittää.
- Vuotovirralla ja reunakarheuksilla on todettu olevan yhteys, ja tämä yhteys olisi hyvä kokeellisesti esittää ja vuotovirtojen suuruus mitata.
- Kosteudella (vedyllä sekä hydroksi-ioneilla) ja hapella on negatiivinen vaikutus käytettäviin metallioksideihin, ja näin ollen eristeen rooli kalvopaketissa on hyvin merkittävä.
- Johdinvälin merkitsevyys huomioiden vuotovirrat ja reunakarheus. Mitä kapeampi johdinväli on, sitä suurempi sähkökenttä johdinten välille muodostuu.

Se, kuinka merkittävä rooli reunakarheuksilla on näihin defekteihin, tai kuinka paljon reunakarheudet voimistavat näitä defektejä, vaatii vielä lisää tutkimustyötä sekä testejä. Opinnäytetyön etsauskemian ja reunakarheuden esiin nostamat havainnot luovat hyvää kehystä jatkolle. Läsnaolevien suureiden merkitykset defekteihin on taulukoitu alle (taulukko 3).

Taulukko 3. Suuretaulukko kuvaa suureen vaikutusta tuotteeseen ja mahdollisten defektien syntyyn.

| Suure        | Yksikkö             | Reaktio  | Defekti                  |
|--------------|---------------------|--|--------------------------|
| Lämpötila    | T (°C)              | Liiman/laminointiaineen reaktio lämpötilaan, ahdeesion heikkeneminen. Riittävä ulkoinen lämpötila voimistaa vuotovirtoja [47].   | korroosio / delaminaatio |
| Taajuus      | f (Hz)              | Elektronien migraation lisääntyminen, rakenteen sisäisen lämpötilan nousu sekä käyntilämpötila pahentaa materiaalien hapettumista ja rappeutumista. Tällöin korroosio voi ilmetä eristeiden haurastumisena [37]. | korroosio / läpilyönnit  |
| Kosteus      | Rh (%)              | Kosteuden pääsy rakenteeseen lisää ja edesauttaa vuotovirtoja. OH <sup>-</sup> ja H <sup>+</sup> ionien rooli varauksenkuljettajina sekä rakenteen polarisoituminen [47].  | korroosio / delaminaatio |
| Vuotovirta   | I <sub>s</sub> (nA) | Vuotovirrat mahdollistavat ei-toivottujen korroosioparien syntymisen. Ionit, kuten Na <sup>+</sup> tai Cl <sup>-</sup> toimivat varauksenkuljettajina.   | korroosio / läpilyönnit  |
| Reunakarheus | l (nm)              | Reunakarheus yhdistettynä vuotovirtaan ja korroosioon -> rakenteelliset muutokset. Geometrian muutos.  | korroosio / läpilyönnit  |
| Kapasitanssi | C (nF)              | Kapasitiivinen rakenne synnyttää vuotovirtoja. Eriste johtaa myös heikosti sähköä; ilmiö voimistuu etenkin rakenteen muuttuessa. Kapasitanssien kytkeytyminen rinnan ei-toivotuissa kohdissa.                    | korroosio / läpilyönnit  |

## 7 Yhteenveto

Etsaus on vain pieni osa ohutkalvorakenteisen näytön valmistusta. Tämä opinnäytetyö pyrki osoittamaan mahdollisesti etsauksesta syntyvien haasteiden ilmenemisen lopputuotteen kestävydessä. Testauksessa tarkoitus oli nähdä vaikutusta sekä sähköisessä että fyysisessä kestävydessä. Märkäkemiallinen etsaus on menetelmänä edullinen ja nopea sekä soveltuu hyvin prosesseihin, joissa kuvioinnin viivanleveydet ja johdinvälit antavat riittävästi anteeksi prosessin hallittavuudesta johtuvia haasteita. Samalla työ pyrki osoittamaan laadullista parannusta etsauskemiaalien muutoksella. Myös etsausaikaa uudella etsausreagenssilla saatiin laskettua jopa minuutilla, ja tämä vaikuttaa kokonaisprosessissa positiivisesti. Etsausaikaa toki tulee vielä hieman optimoida. Lisäksi aqua regialla etsaaminen voitaisiin suorittaa alemmassa lämpötilassa. Aqua regia liuoksen nollaetsausaika tulee vielä määrittää tarkemmin, jotta voidaan hakea etsaukseen teoreettisesti validit parametrit niin konsentraation, moolisuhteiden kuin lämpötilankin suhteen. Tätä kautta voidaan myös optimoida liuoksen käyttökestävyys. Tämä vaatii potentiaalın määrittämistä elektrolyysikokeella.

Opinnäytetyön tulokset eivät osoittaneet selkeää eroa tai paremmuutta etsausliuosten välillä. Kuitenkin aqua regialla saadaan etsausaikaa pienennettyä. Lämpilyöntien määrä vanhenuksessa oli vähäisempi sekä SEM-kuvissa reunan karheus oli keskimäärin 200 nm kapeampi. Rakenteellinen vioittuminen ei selkeästi vähentynyt kummassakaan testierässä, tai että vioittuminen olisi jollain tasolla hidastunut tai estynyt. Kaikkiin substraatteihin saatiin aikaan vikaantumista. Tämä oli odotettavissa oleva ilmiö, sillä rakenteisiin ei lisätty eristeitä, koska testeissä haluttiin nähdä viottumiseen kuluva aika.

Opinnäytetyössä haluttiin nostaa esiin yleisesti prosessikemiaan liittyviä seikkoja. Käytettävien materiaalien ominaisuuksia tunteminen ja käyttäytymismallien hallinta on ratkaisevassa roolissa niin prosessei kuin tuotekehityksessä. Sähköiset ominaisuudet tuovat lisähaasteita, sillä sähkön tuominen kemiallisesti haastavien materiaalien yhteyteen vaatii enenevässä määrin prosessien hallittavuutta ja aineiden käyttäytymisten ymmärrystä. Korroosion ja muiden vikojen olemassa oloa tulee tutkia, jotta tietty luotettavuustaso saavutetaan. Näiden seuranta onnistuu standardoiduin kuormituskokein sekä tietysti prosesseissa seurattavien parametrien ja laatumittausten avulla.

Opinnäytetyön olennaisimpana havaintona ilmeni eristeenä toimivan ATO:n ominaisuuksien heikkenemisen ajan suhteen. ATO:n pinnan ulkonäkö herätti monta mahdollista syytä rakenteen heikkouteen, vaikka vioittumisen juurisyy olisikin kapasitiivisen rakenteen vaakatasossa vaikuttavat vuotovirrat. Korroosion syntyminen ATO / ITO -rajapintaan viittaa selkästi näiden materiaalien vioittumiseen, tässä kohtaa ITO:n ollessa aiheuttaja ja ATO:n ollessa kuormituksen kohteena. Haasteisiin voidaan vastata eristeiden parannuksilla, maskisuunnittelulla sekä laitetekniikan parannuksin, mutta juurisyy selvittäminen vaatii koko prosessin läpikäymistä. Etsauskemialla ja tämän opinnäytetyön pohdinnalla ja kokeellisuudella viitattiin ainoastaan reunakarheuksien ja niistä mahdollisesti aiheutuvien defektien osoittamiseen.



## Lähteet

- 1 Mack, Chris. 2006-2019. Semiconductor Lithography (Photolithography) - The Basic Process. Verkkoaineisto. <<http://www.lithoguru.com/scientist/lithobasics.html>>. Luettu 15.5.2019.
- 2 González, Gabriela B. 2012. Investigating the Defect Structures in Transparent Conducting Oxides Using X-ray and Neutron Scattering Techniques. Julkaisu. Department of Physics, DePaul University, 2219 N. Kenmore Avenue, Chicago, IL 60614, USA.
- 3 Grandell, Leena. 2014. Kriittiset metallit vihreässä teknologiassa. Verkkoaineisto. VTT. Espoo. <<https://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2014/T162.pdf>>. Luettu 9.5.2019
- 4 Indium Statistics and Information. 2019. Verkkoaineisto. <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/indium-statistics-and-information>>. Luettu 15.05.2019.
- 5 Kitco. 2019. Strategic metals. Verkkosivusto. <<https://www.kitco.com/strategic-metals/>>. Viitattu 15.05.2019.
- 6 Lenntech. 2019. Chemical properties of Indium. Verkkosivusto. <<https://www.lenntech.com/periodic/elements/in.htm>>. Viitattu 17.05.2019.
- 7 Huhtanen, Tommi. 2017. Indiumin talteenotto LCD-näytöistä jatkuvatoimisella neste-nesteuutolla. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Lut Pub-tietokanta.
- 8 Christou, V., Etchells, M., Renault, O., Dobson, P. J., Salata, O. V., Beamson, G., & Egdell, R. G. 2000. High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium–tin–oxide thin film surfaces. *Journal of applied physics*, 88(9), s. 5180-5187.
- 9 J.S. Kim a, P.K.H. Ho *et al.* 1999. X-ray photoelectron spectroscopy of surface-treated indium-tin oxide thin films. *Chemical Physics Letters*, 315 (5-6), s. 307-312.
- 10 Nagata, Takahiro. 2019. Indium oxide: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Artikkel. Single Crystals of electronic materials. Growth and Properties Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials 2019, s. 523-546.
- 11 Brumbach, Michael; Veneman, Alex P *et al.* 2007. Surface composition and electrical and electrochemical properties of freshly deposited and acid etched Indium Tin Oxide electrodes. Verkkoartikkeli. *Langmuir*, 23(22), s. 11089-11099.

- 12 Hu, Chih Lin; Wu, Ping-Han *et al.* 2019. Real time monitoring of fs laser annealing on indium tin oxide. *Julkaisu. Optics & Laser Technology*, 111, 380-386.
- 13 Fujita, Miya; Morikawa, Hiroshi. 2000. Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films. *Thin Solid Films*, 359(1), s. 61-67.
- 14 Kauppinen, Esko I; Kuusi Osmo. 2010. Nanohiilten tulevaisuuden mahdollisuudet ja merkitys Suomelle. Verkkoaineisto. <[https://www.eduskunta.fi/FI/tietoaeduskunnasta/julkaisut/Documents/tuvj\\_2+2010.pdf](https://www.eduskunta.fi/FI/tietoaeduskunnasta/julkaisut/Documents/tuvj_2+2010.pdf)>. Luettu 28.06.2019.
- 15 Thirumoorthi M.; Thomas J.; Prakash J. 2016. Structure, optical and electrical properties of indium tin oxide ultra thin films prepared by jet nebulizer spray pyrolysis technique. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(1), s. 124-132.
- 16 Perera, Ishanie R.; Yu, Ze *et.al.* 2016. Indium tin oxide as a semiconductor material in efficient p-type dye-sensitized solar cells. Verkkoaineisto. *NPG Asia Materials* (2016) 8, e305; julkaistu verkossa 09.09.2016. <<https://www.nature.com/articles/am201689>>. Luettu 11.7.2019.
- 17 Peltonen, Hannu; Perkkiö, Juha; Vierinen, Kari. 2004. *Insinöörin fysiikka II*. 6. painos. Lahden Teho-Opetus Oy.
- 18 Diaz Leon, Juan J; Garrett, Matthew P. *et.al.* 2015. Aluminium titanium oxide alloys: Deposition of amorphous, transparent, corrosionresistant films by pulsed DC reactive magnetron sputtering with RF substrate bias. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 36, August 2015, s. 96-102.
- 19 Seppänen, Heli. 2016. Thin film processes with atomic layer deposition for transparent flexible electroluminescent displays. Diplomityö. Aalto Yliopiston tietokanta, Aaltodoc.
- 20 Tzu-Hsuan Tsai; Yung-Fu Wu. 2006. Wet etching mechanisms of ITO films in oxalic acid. *Microelectronic Engineering*, 83(3), s. 536-541.
- 21 Paniagua S. A.; Lib E. L.; Marder S. R. 2014. Adsorption studies of a phosphonic acid on ITO: film coverage, purity, and induced electronic structure changes. *Julkaisu. Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(7), s. 2874.
- 22 Haapanen-Saaristo, A-M; Kopiloff, A.; Nyman, E. 2018. ITO etsausprosessi. Innovaatioprojekti / Metropolia ammattikorkeakoulu. Vantaa.

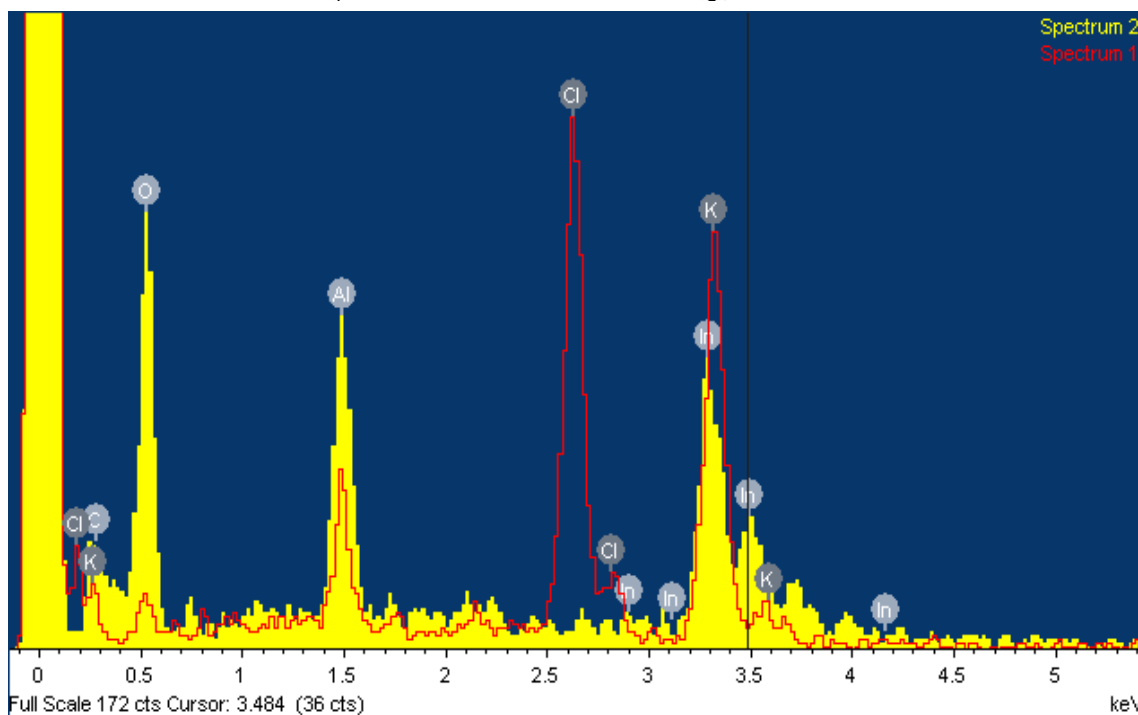
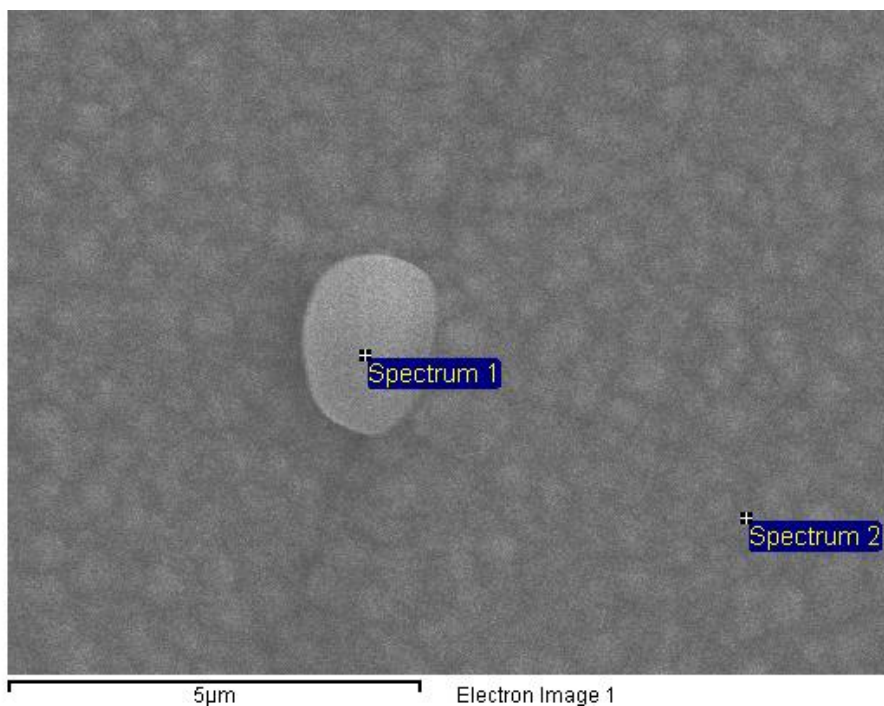
- 23 How is aqua regia stored? 2017. Chemistry Stackexchange. Verkkoaineisto. <<https://chemistry.stackexchange.com/questions/88289/how-is-aqua-regia-stored>>. Luettu 06.06.2019.
- 24 Standard Operation Procedure – Aqua Regia. Safety Data Sheet Aqua Regia. 2019. Verkkoaineisto. <<https://ehs.yale.edu/sites/default/files/files/aqua-regia-sop.pdf>>. Luettu 01.06.2019.
- 25 Bedford, Matt. 2009. Aqua Regia: Overview, chemical inventory and more. Verkkoaineisto. <<https://www.triumvirate.com/environmental-blog/bid/24348/Aqua-Regia-Every-Chemical-has-a-Story>>. Luettu 03.06.2019.
- 26 Large Scale Gold Refining By the Aqua Regia Acid Method. 2018. Verkkoaineisto. <<https://www.ishor.com/large-scale-gold-refining-using-aqua-regia>>. Luettu 03.06.2019.
- 27 26 US5356516A. 1993. Process for etching mixed metal oxides. Ashby, Carol I. H.; Ginley, David S. National Technology and Engineering Solutions of Sandia LLC. USA. US5356516A. 18.10.1994. 6 s.
- 28 Frank, G & Köstlin, H. 1982. Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers. Julkaisu. Applied Physics A Solids and Surfaces, 27(4), s. 197-206.
- 29 van den Meerakken, J.E.A.M.; Baarslag, P.C.; Scholten, M. 1995. On the Mechanism of ITO Etching in Halogen Acids: The Influence of Oxidizing Agents. Julkaisu. J. Electrochem. Soc. 1995, Volume 142, Issue 7, s. 2321-2325.
- 30 Huang, C.J.; Su, Y.K.; Wu, L.W. 2003. The effect of solvent on the etching of ITO electrode. Artikkel. Materials Chemistry and Physics 84 (2004) s. 146–150.
- 31 EP0534240A1. 1993. Method for etching metal thin film consisting essentially of aluminum and for producing thin film transistor. Tsutsu, Hiroshi. Panasonic Corp 31.03.1993.
- 32 19 R.F. Bianchi, A.J.F. Carvalho, M.A. Pereira-da-Silva, D.T. Balogh, R.M. Faria. Characterization of indium-tin-oxide films treated by different procedures: effect of treatment time in aqua regia solution. 2004. Materials Science and Engineering, C: 24(5), s. 595-599.
- 33 Rajavuori, Anu. 1999. Monikerroksisen metalliohutkalvojen märkäetsaus. Diplomityö. Teknillinen Korkeakoulu.
- 34 Wet and dry etching. 2014. Verkkoaineisto. <<http://ww2.che.ufl.edu/unit-ops-lab/experiments/semiconductors/etching/Etching-theory.pdf>>. Luettu 10.06.2019.

- 35 Brenner, T., Melchior, H. 1994. Local Etch-Rate Control of Masked InP/InGaAsP by Diffusion-Limited Etching. Julkaisu. The Electrochemical Society. Volume 141, issue 7, s. 1954-1956.
- 36 Chen, Hua-Chi. 2016. Wet Etching (Handbook of Visual Display Technology). Julkaisu. Springer, Cham. Springer International Publishing Switzerland 2016.
- 37 Bilski, Bartozs; Frenner, Karsten & Osten, Wolfgang. 2011. About the influence of Line Edge Roughness on measured effective-CD. Julkaisu. Optics Express, Vol. 19, Issue 21, s. 19967-19972 (2011).
- 38 Hienonen, Risto & Lahtinen, Reima. 2007. Korroosio ja ilmastolliset vaikutukset elektroniikassa. Tutkimus. VTT, Vuorimiehentie 3, PL 1000, 02044 VTT (2007).
- 39 Goldfarb, D. L., Mahorowala, A. P., Gallatin, G. M., Petrillo, K. E., Temple, K., Angelopoulos, M., ... Kwong, R. W. 2004. Effect of thin-film imaging on line edge roughness transfer to underlayers during etch processes. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanostructures Processing, Measurement and Phenomena. Vol. 22, issue 2. Published Online: 10 March 2004 Accepted: January 2004.
- 40 Mack, Chris; Brunner, Timonhy A.; Chen, Xuemei. 2017. Level crossing methodology applied to line-edge roughness characterization. Verkkajulkaisu. Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXXI (2017). Fractilia, 1605 Watchhill Rd, Austin, TX 78703.
- 41 Brunner, Timonhy A. 2003. Why optical lithography will live forever? Julkaisu. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanostructures Processing, Measurement and Phenomena. Vol. 21, issue 6. Published Online: 04 December 2003 Accepted: August 2003.
- 42 Seyed A. Hosseini; Mohammad A. Khalilzadeh; Ahmad Jamshidi. 2012. Kinetic Study of Spent Nickel Catalyst Dissolution in HCl and Aqua Regia Medium. Julkaisu. Chemical engineering and technology, 35(4), s. 729-734.
- 43 Ruuskanen, Mirja. 2018. Optimaalisen koesuunnittelun perusteita. Kandidaatintyö. Oulun yliopisto, teknillinen tiedekunta.
- 44 Kaunismäki, Mika. 2017. Design of experiments – menetelmä tuotekehitysteustauksen työkaluna. Opinnäytetyö. Savonia Ammattikorkeakoulu.
- 45 Ono, Yoshimasa A. 1995. Electroluminescent Displays. Singapore. World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd.
- 46 Härkönen, Kari. 2019. Johtava tutkija. Beneq Oy. Espoo. Keskustelu. 04.09.2019.

- 47 Jichao, Lia; Yu-Chen, Shena; Peter Hackeb, Michael Kempe. 2018. Electrochemical mechanisms of leakage-current-enhanced delamination and corrosion in Si photovoltaic modules. Julkaisu. Solar Energy Materials and Solar Cells. 188, s. 273-279.
- 48 Ylivaara, Oili M.E.; Kilpi, Lauri; Liu, Xuwen *et al.* 2017. Aluminum oxide/titanium dioxide nanolaminates grown by atomic layer deposition: Growth and mechanical properties. Jyväskylän yliopisto. Jyväskylän yliopiston julkaisuarkisto.
- 49 Benfares, E., Grunow P., Krauter S. & Weber T. 2010. Electroluminescence on the TCO corrosion of thin film modules. Julkaisu. Photovoltaik Institut Berlin AG, Wrangelstr. 100, D-10977 Berlin, Germany.
- 50 Leander, Tommi. 2011. Veneen sähköjärjestelmän suunnittelu. Opinnäytetyö. Tampereen Ammattikorkeakoulu. Theseus-tietokanta.

# Alkuaineanalyysi EDS

## Project 1



Comment: site 1

