



成大核心設施中心
Core Facility Center, NCKU

儀器設備技術手冊與 訓練教材

原子層沉積系統

撰寫人：涂琇真

2022年8月20日

目錄

1、前言簡介.....	4
1-1、機台基本規格.....	4
2、背景知識與原理.....	5
2-1、反應機制.....	6
2-2、影響反應的因子.....	8
2-3、前驅物.....	10
2-4、ALD 的製程類型.....	13
2-5、ALD 反應腔體類型.....	15
3、機台介紹.....	17
3-1、PI CHART.....	20
3-2、RECIPE.....	21
3-3、DEPOSIT.....	24
3-4、ACTIONS.....	25
3-5、MANUAL.....	27
4、機台操作.....	28
5、其他事項.....	37
5-1、ALD 之實際鍍膜案例.....	37
6、附件資料.....	40
6-1、各材料對應溫度之鍍率、均勻性及折射率.....	40
6-2、ALD 元素週期表.....	40
參考文獻.....	41

圖目錄

圖 2-1. Surface control 與 Flux control 鍍膜方式於均勻性及似形性之差異.....	5
圖 2-2. ALD 反應示意圖.....	6
圖 2-3. 反應時間對應不同前驅物通入順序示意圖.....	7
圖 2-4. (a)Pulsing time 與(b)Purge time 對表面覆蓋率之影響.....	8
圖 2-5. (a)位阻效應與(b)表面反應性對 ALD 反應的影響.....	9
圖 2-6. ALD 成長率對溫度關係圖.....	9
圖 2-7. 理想前驅物與非理想前驅物之熱重分析圖.....	10
圖 2-8. 電漿型 ALD 反應示意圖.....	14
圖 2-9. (a)電感耦合式電漿產生器，與(b)電容耦合式電漿產生器示意圖.....	14
圖 2-10. ALD 反應腔體類型.....	16

1. 前言簡介

本中心的原子層沉積系統(型號 R200)為芬蘭 Picosuno Oy 公司之研發技術，其中包含電漿系統及 Ozone 系統，為全台灣最先進的原子層鍍膜設備之一。本機台單次製程可容納單片 8 吋晶圓大小的樣品，破片同樣可進行製程，只要可放入 8 吋圓面積內，僅需一次製程即可完成所有破片，有利於降低研究成本。

本中心之原子層沉積系統主要是用於沉積氧化物，目前可鍍製的材料有 Al_2O_3 、 HfO_2 、 SiO_2 、及 TiO_2 ，可應用於半導體元件、光電元件、光學元件，以及生醫感測器等。

ALD 的基本原理是利用前驅物與基板表面產生自我侷限，當反應氣體在基板表面形成單層化學吸附之後，反應氣體便不再與表面反應，之後再通入另一種前驅物，以此方式交互通入前驅物來成長薄膜，這種成長方式可以讓薄膜厚度精確度控制在原子等級，而且均勻性極佳，即使是非平面的樣品也可以進行鍍膜。

本中心之原子層沉積系統還包含有電漿及臭氧產生器，可以在較低溫度進行製程，因此也非常適用於一些不耐高溫的基板。

1-1. 機台基本規格

型號：Picosun R-200 Advanced

試片尺寸：破片~8 吋圓、厚度小於 1.5 公分

成長溫度： 100°C ~ 300°C

可鍍製材料： Al_2O_3 、 HfO_2 、 SiO_2 、 TiO_2

氧原子來源： H_2O 、 O_3 、 O_2 plasma

樣品限制：不可具有粉末及高揮發性材料

2. 背景知識與原理

薄膜製程為製作元件時普遍使用的製程之一，隨著元件尺寸日益縮小，以及對於薄膜品質的要求日益提高，過去常使用的 PVD (Physical vapor deposition, PVD) 以及 CVD (Chemical vapor deposition, CVD) 製程已無法滿足目前對於膜厚精準度、均勻性、階梯覆蓋性，以及低溫製程上的需求。而原子層沉積系統 (Atomic layer deposition, ALD) 由於製程原理不同，而可提供高品質、高均勻性、高結構似型性 (Conformality) 之薄膜，且膜厚控制非常精準，因此越來越受到關注。

ALD 是一種利用化學氣相反應的鍍膜方式，在過程中藉由交互通入前驅物，利用前驅物於表面形成自我侷限 (Self-limiting) 的 Surface-controlled 方式成長薄膜，相較於 PVD 及 CVD 為 Flux-controlled 的鍍膜方式，ALD 可得均勻及高似形性之膜層，如下圖 2-1^[1]。

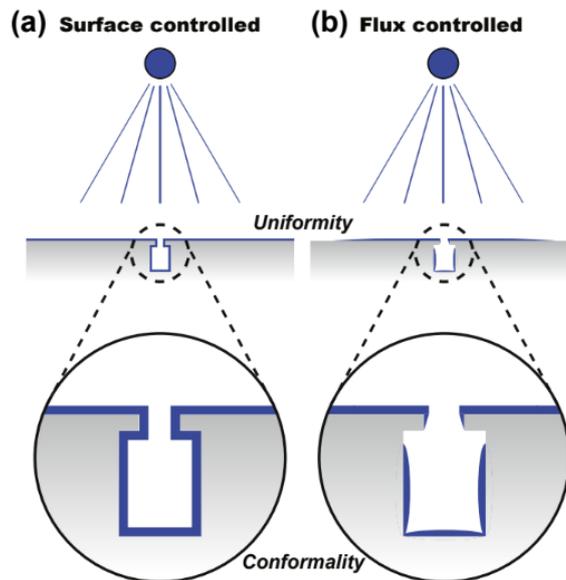
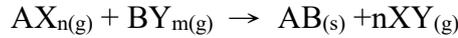


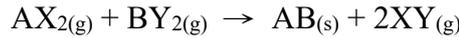
圖 2-1 Surface control 與 Flux control 鍍膜方式於均勻性及似形性之差異^[1]

2-1. 反應機制

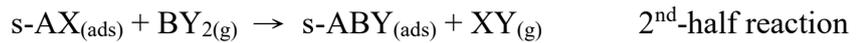
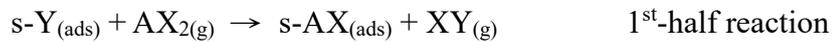
一般來說 ALD 的全反應式可以表示為：



其中 n 及 m 表示為前驅物的配體數，若假設 n 及 m 皆為 2，則上述反應式為：



而 ALD 之反應為利用兩種前驅物交互反應來成膜，因此上述的全反應式可以由兩個半反應式所組成：



如下圖 2-2(a)至圖 2-2(d)所示，當前驅物 $AX_{2(g)}$ 通入時會與基板表面反應形成中間物 $s-AX_{(ads)}$ 以及副產物 $XY_{(g)}$ ，當基板表面已完全反應為 $s-AX_{(ads)}$ 時， $AX_{2(g)}$ 將不再與基板反應(形成自我侷限)，此時，藉由 purge 方式將多餘的 $AX_{2(g)}$ 及副產物 $XY_{(g)}$ 由腔體中移除後，再通入另一種前驅物 $BY_{2(g)}$ 與表面的中間物 $s-AX_{(ads)}$ 反應，待表面的 $s-AX_{(ads)}$ 完全反應成為 $s-ABY_{(ads)}$ 後(再次形成自我侷限)，藉由 purge 移除多餘的 $BY_{2(g)}$ 以及副產物 $XY_{(g)}$ ，此時表面形成單層的薄膜(Monolayer, ML)，以此方式重複上述步驟即可成長所需的薄膜(ABABABA……)^[1-5]。

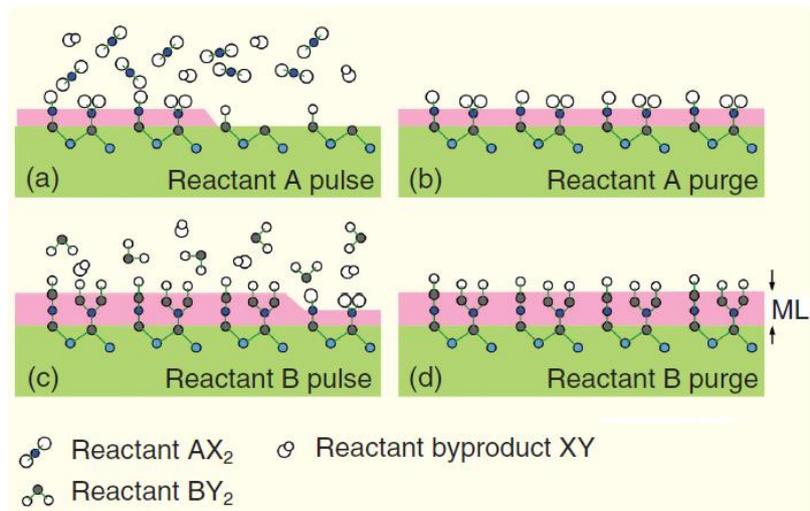


圖 2-2 ALD 反應示意圖^[2]

上述反應對時間作圖如下圖 2-3(a)所示，每一個循環時間稱為一個 cycle time，適當的 cycle time 為調變製程的重要參數，合適的 cycle time 將可得高品質薄膜以及高產能。ALD 除了可成長一般的二元化合物或金屬外，也可以成長多元或摻雜型薄膜，在通入前驅物的順序可以如下圖 2-3(b)及圖 2-3(c)所示，藉由通入不同種類的前驅物及順序的調配，即可得所需成分的膜層^[1-2]。

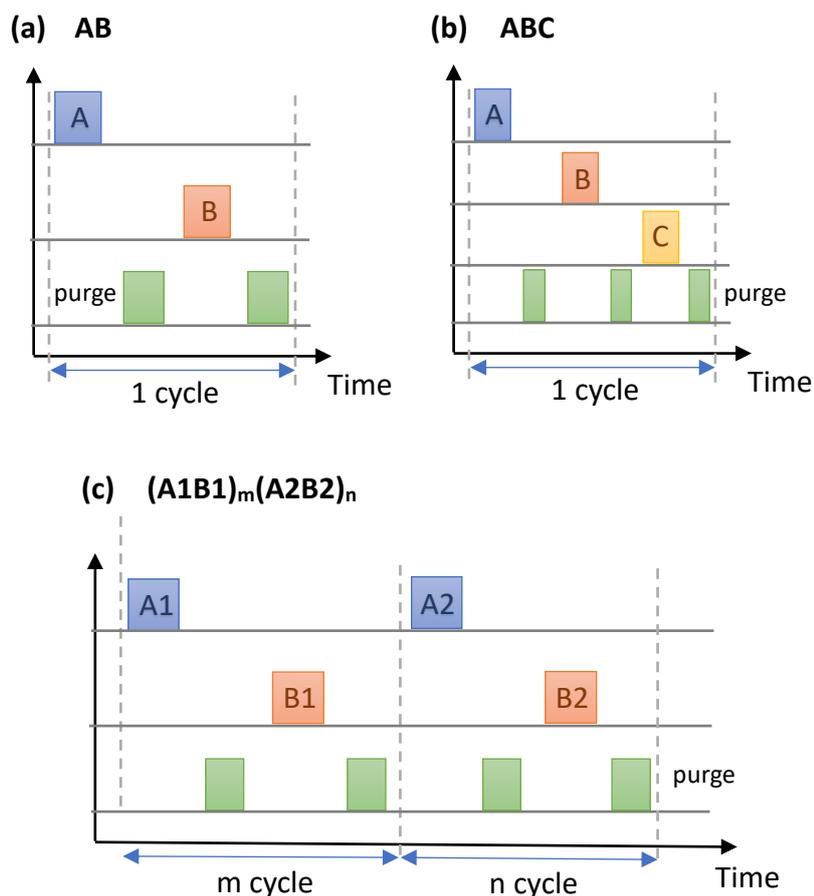


圖 2-3 反應時間對應不同前驅物通入順序示意圖^[1]

2-2. 影響反應的因子

ALD 的反應原理雖然非常的簡單，但影響其製程的因素很多，除了考慮化學反應上的影響外，前驅物的物理性質也不可略，以下列出影響製程的主要因素：

1. Pulsing time 及 Purge time

如圖 2-4，以前驅物於反應表面的覆蓋率對時間作圖，在前驅物的 pulsing time 不足時，腔體中前驅物的飽和度不足，導致部分可反應位置未反應，GPC(Growth per cycle, GPC)降低；而在 purge 步驟移除多餘反應物及副產物時，若 purge time 過短則會導致多餘的反應物或副產物移除不完全，則腔體中會出現如 CVD 之反應，影響鍍膜的品質^[1]。

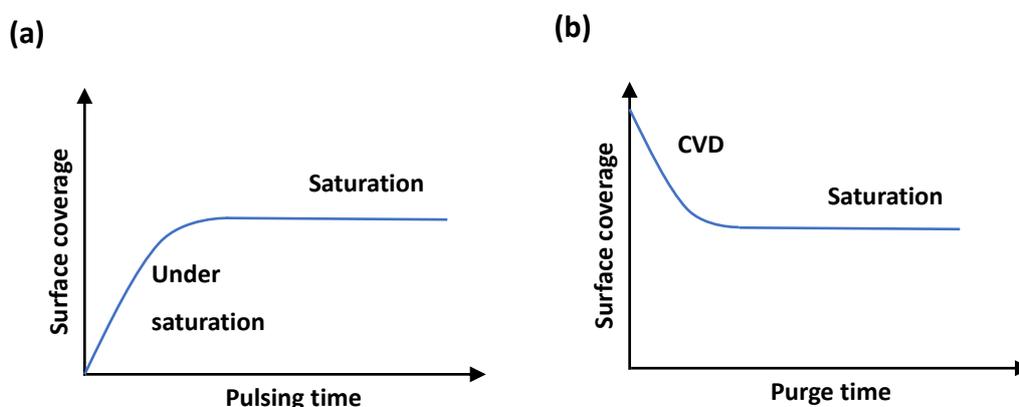


圖 2-4 (a)Pulsing time 與(b)Purge time 對表面覆蓋率之影響^[1]

2. 位阻效應及表面反應性

在通入前驅物與基板表面反應時，理想狀況下基板表面的每一個可反應位置都會與前驅物反應形成中間物，然而某些前驅物的分子過大，導致形成的中間物遮蔽了周圍的反應位置，這些被遮蔽的反應位置將無法與前驅物反應(圖 2-5(a)所示)，使得一個 cycle 的成長小於一個 ML(monolayer, ML)^[2]。

此外，某些基板的表面反應性較差(即表面可反應位置較少，如圖 2-5(b))，同樣也會造成一個 cycle 的成長小於一個 ML，例如以 TMA^{註1} 反應成長 Al₂O₃ 時，若基板表面的-OH 基不足時，將使反應的飽和度變差進而使 GPC 下降^[1]，同樣的現象也發生在使用 TEMAH^{註2} 成長 HfO₂ 時，若基板表面充滿 -H 鍵，則反應所需之活化能較表面為 -OH 基來得大，使得反應不易進行^[6]。

註 1：Trimethyl aluminum, TMA, 三甲基鋁，成長 Al₂O₃ 時使用之前驅物

註 2：Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium, TEMAH, 四乙基甲基氫鈣，成長 HfO₂ 時使用之前驅物

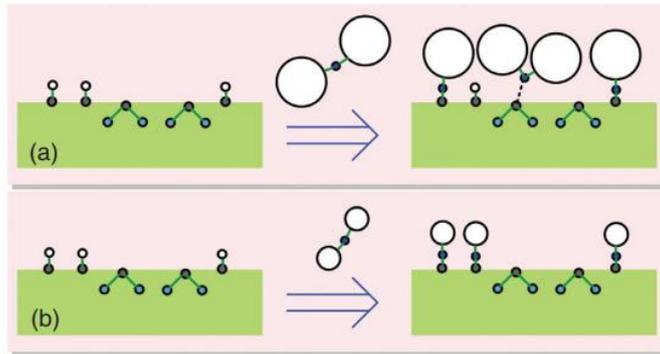


圖 2-5 (a)位阻效應與(b)表面反應性對 ALD 反應的影響 [2]

3. 製程溫度

如圖 2-6 所示，在理想的製程溫度下，ALD 的 GPC 將不隨反應溫度而改變（或僅微幅的改變），此溫度區間稱為 Temperature window。在 Temperature window 外，即較低或較高的製程溫度時，反應將伴隨的不樂見的物理或化學現象，影響薄膜的成長。

在較低製程溫度時，反應所需的熱能不足，使得前驅物與表面反應形成中間物的數量變少，表面反應飽和度不足使 GPC 下降；若溫度低於前驅物的凝結溫度時，則會導致前驅物以物理吸附（即凝結）方式吸附於基板表面使反應失去自我侷限的效果，成膜速度上升；而在過高的製程溫度時，則可能使前驅物進入腔體後即自我分解，而有類似 CVD 的反應發生使 GPC 上升，或是使已成膜分子因過高溫度而脫附於腔體中使 GPC 下降，亦或是使表面已形成鍵結的基團再次脫附於腔體中，造成表面反應的飽和度不足，而出現 GPC 下降及膜厚不均的現象^[1-2]。

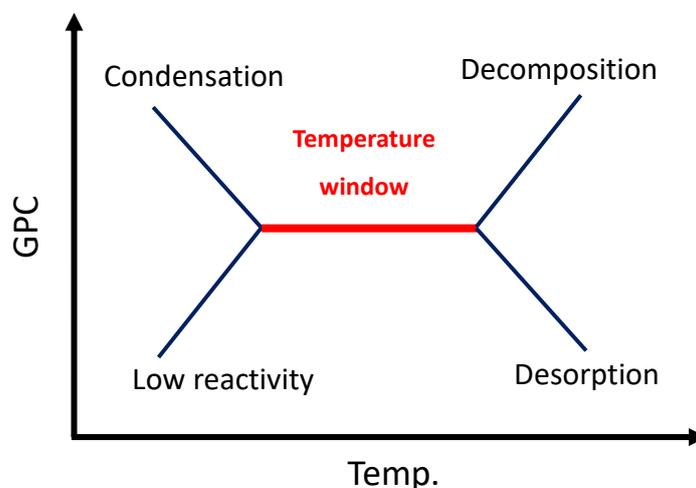


圖 2-6 ALD 成長率對溫度關係圖

2-3. 前驅物

前驅物的物理及化學特性及搭配是 ALD 製程中必須考量的重要因素，通常來說前驅物為配位基環繞金屬元素的分子，而前驅物的特性通常由配位基所決定。由於 ALD 的反應會深受前驅物所影響，故前驅物必須有以下特性^[1,5]：

1. 具有易揮發性，且凝結溫度與裂解溫度差距越大越好，因 ALD 反應為氣相反應，前驅物進入腔體時須為氣態，反應才可順利進行。通常前驅物為液態且有適當的蒸氣壓較佳，若為低蒸氣壓的液體，則可將盛裝前驅物的鋼瓶適當加溫以得合適的蒸氣壓。理想的前驅物於不同溫度下的質量損失應如圖 2-7 所示，相較於不合適的前驅物，理想的前驅物於較低溫度時即有高揮發性，且高溫時具有熱穩定性不易產生裂解。

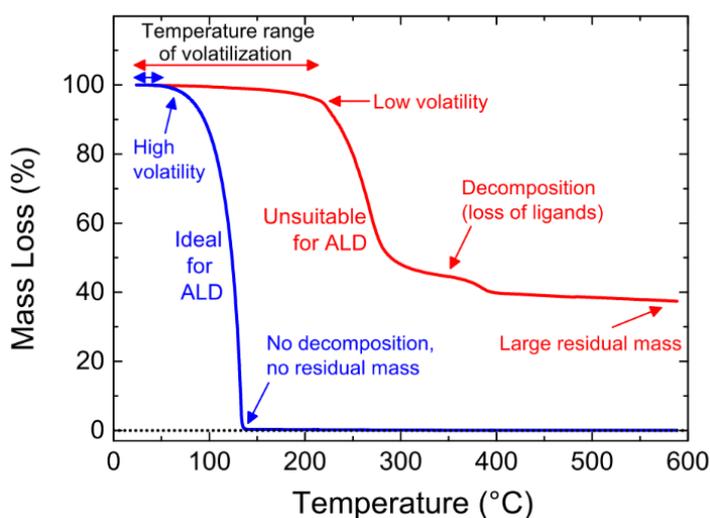


圖 2-7 理想前驅物與非理想前驅物之熱重分析圖^[1]

2. 對基板表面具有反應性，且反應後留下可再經第二種前驅物反應的基團。若對表面的反應性不佳，則表面反應的飽和度不佳，無法順利成膜或者 GPC 極低；若無留下可再與第二種前驅物反應的基團，則同樣無法再次經化學反應成膜。
3. 不會與自己或自己與表面鍵結後的基團再次反應，即前驅物不會蝕刻已成長的薄膜。
4. 反應後的副產物具有揮發性，若副產物會吸附於表面無法順利藉由 purge 步驟移除，則會破壞自我侷限，而可能發生類似 CVD 的成長。
5. 反應後的副產物不會與表面已鍵結的基團反應(即副產物不會蝕刻表面已成長的膜)，例如某些含 Cl 的前驅物於反應後會出現 HCl，造成表面的膜層被 HCl 蝕刻，導致 GPC 下降、膜厚不均等狀況出現。

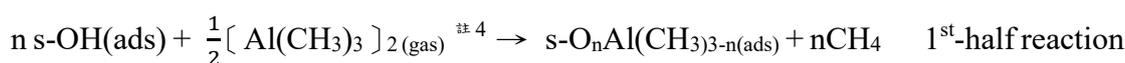
依前述前驅物的特性通常與配位基有關，在 ALD 中常用的金屬前驅物大致可分為金屬鹵化物(Halide-based precursor)、有機金屬化合物，例如：烷基金屬化合物(Metal alkyls)、羰基金屬化合物(Metal carbonyls)，及含有烷基醯胺基(Alkyl-amides)的金屬化合物等種類繁多。

Halide-based 的前驅物，例如：HfCl₄、TiCl₄……等，此種前驅化合物具有穩定、高反應性及價格較低廉的特性，然而反應後的基團(Halide ligand)卻於低溫時不易移除而污染薄膜，甚至反應的副產物具有腐蝕性，對表面已成長的薄膜及反應腔體造成腐蝕。烷基及羰基金屬化合物(例如 TMA、DEZ^{註3})相較於金屬鹵化物因無 halide ligand，因此不會有污染及腐蝕性的問題，且具有高揮發性及高反應性等特性，但由於金屬與碳基間的鍵結能較弱，因此熱穩定性較差，在使用及儲存需多加注意。其他含有較大有機基團的金屬化合物也常用作於前驅物，例如烷氧化物(Alkoxide)、烷基醯胺基(Alkyl-amides)化物等，在使用上同樣也需考量揮發性、熱穩定性，及反應性等問題。

在 ALD 反應用的前驅物除了前述的金屬化合物外，一般會依欲成長的薄膜來搭配第二種反應物，如欲成長氧化物膜時，通常會使用 H₂O、O₃ 或 O₂ plasma 做為氧原子的來源，欲成長氮化物膜層時，則會使用 NH₃、H₂/N₂ plasma 作為氮原子的來源，而欲成長純金屬膜層時，則會使用 H₂ 甚至 O₂ 作為第二種反應前驅物。

使用 O₃ 或 plasma 的製程又稱為 energy-enhanced ALD，為一種利用高活性的反應物來成長薄膜的方式，其細節於後續 ALD 製程類型中再加以說明。

目前本機台成長的薄膜皆為氧化膜，總共有四種材料：Al₂O₃、HfO₂、TiO₂ 及 SiO₂，其中 Al₂O₃ 是用途最廣泛的材料，且其成膜反應算是 ALD 中最典型的製程。成長 Al₂O₃ 的前驅物通常是使用三甲基鋁(Trimethyl aluminum, TMA)，TMA 在常溫下為液態且具有高揮發性，可搭配 H₂O、O₃ 或是 O₂ plasma 進行成長，本機台同樣也使用 TMA 作為 Al₂O₃ 的前驅物，與 H₂O 反應的半反應式^[1]為：



除了使用 H₂O 成長 Al₂O₃ 薄膜外，也可以利用 O₃ 或是 O₂ plasma 進行成長。使用 O₃ 成長的薄膜相較於用 H₂O 成長的薄膜，在相同的製程溫度下會有較低的薄膜密度以及較高的表面粗糙度。而使用 O₂ plasma 成長的薄膜，因其反應物活性較高，所以相較於使用 H₂O 或 O₃ 的成長會有較高的 GPC 以及較低的 C、H 及多餘 O 殘留。而不論是使用 H₂O、O₃ 或是 O₂ plasma，當製程的溫度過高時，GPC 都會下降，這是由於高溫時表面的-OH 減少所導致^[1,7-8]。

註 3：Diethylzinc, DEZ, 二乙基鋅，成長 ZnO 時使用之前驅物

註 4：TMA 經常以 dimeric form 出現，故表示為 [Al(CH₃)₃]_{2(gas)}

HfO₂ 為半導體元件中常用的 high k 材料，常用的前驅物有 HfCl₄、四乙基甲基銨鈦(Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium, TEMAHf)等，可搭配 H₂O、O₃ 或是 O₂ plasma 成長 HfO₂ 薄膜，本機台使用 TEMAHf 作為前驅物，TEMAHf 在常溫下蒸氣壓不足，所以在使用時須於鋼瓶及管路端加溫，以獲得較高的蒸氣壓。

SiO₂ 為常見的薄膜材料，可應用於半導體及光學元件中，使用 ALD 成長時以 dichlorosilane (SiH₂Cl₂)，或 Bis(Diethylamino) silane (BDEAS, SAM24)、di(sec-butylamino)silane (DSBAS)等烷基醯胺基化合物作為前驅物，並搭配 O₃ 或是 O₂ plasma 成長，於本機台中使用 SAM24 作為前驅物，SAM24 在使用時會於鋼瓶及管路端加溫以獲得適當的蒸氣壓進行製程，在使用 O₃ 成長時須於高溫(250°C~300°C)下進行，若需較低的製程溫度，可改用高反應性的 O₂ plasma 來成膜^[9-10]。

TiO₂ 同樣為 ALD 常見的鍍膜材料，除了可應用在半導體、光學元件中外，也常用於生醫領域中。成長 TiO₂ 使用的前驅物包含 TiCl₄、TTIP(Titanium isopropoxide)等，本機台使用 TiCl₄ 搭配 H₂O 或是 O₂ plasma 成膜，製程溫度為 70°C~150°C。由於 TiCl₄ 本身的特性，在較低溫成長時會有較高 Cl 殘留，而反應後產生的 HCl 具有腐蝕性且會影響後續 TiCl₄ 和 H₂O 與表面的反應，使得製程溫度越高，膜厚均勻性越差，因此在 purge 階段時可延長時間以將 HCl 盡量移除，並於適當的溫度下進行製程即可得高品質的 TiO₂ 薄膜^[11-12]。

2-4. ALD 的製程類型

ALD 的製程可以簡單區分為兩大類型：thermal-type ALD 及 energy-enhanced ALD，thermal-type ALD 為前述藉由反應腔體內的熱能使前驅物與基板表面的自發性化學反應來進行製程；energy-enhanced ALD 則是將第二種反應前驅物於到達反應表面前轉變為高反應性的氣體，例如前述的 O_3 、 O_2 plasma、 H_2/N_2 plasma 等來進行反應。有些分類則是將 ALD 區分為 thermal-type ALD 及 plasma-enhanced ALD，其中不屬於 plasma-enhanced ALD 的則歸類於 thermal-type ALD 中(例如：使用 O_3 的製程歸類於 thermal-type ALD)，無論是哪一種製程類型都應遵守自我侷限反應，以達到均勻且高似形性的薄膜 [1,3,12-14]。

使用 O_3 作為反應物的 energy-enhanced ALD 中， O_3 是由乾燥空氣或是純氧經外部的臭氧生成機作用而來，產生的 O_3 會經由管路進入腔體後參與反應，使用時須注意 O_3 會再次結合為氧氣而失去高活性的功能，故在管路設計上需注意產生器不可離腔體太遠，此外，生成的 O_3 濃度也不可過低，否則將無法達到表面飽和反應。

電漿型(plasma-enhanced type)製程是利用高反應性的電漿做前驅物以進行製程，常見的電漿氣體包含氧氣、氫氣、氮氣、氨氣等，或前述氣體之混合物，以電漿型 ALD 成長氧化物為例之簡圖如圖 2-8 所示，2nd -half reaction 時通入的氣體不同於 thermal-type ALD 為 H_2O ，而是具有高反應性的 O_2 plasma，因此電漿型 ALD 可以較不受溫度限制，即使在低溫的環境下也可以進行成長，對於一些不耐高溫的基材可以電漿型 ALD 來成膜。電漿型 ALD 雖然可以在低溫下進行成膜，但缺點在於當電漿氣體在進入複雜基材結構(例如高深寬比結構)時，由於氣體與結構側壁的碰撞機率增大，使得電漿中的自由基再度結合成為原氣體分子而失去反應性，因此在此種結構中，利用電漿型 ALD 成膜的似形性及階梯覆蓋率將成為製程中須考量的因素^[3-4]。

電漿型 ALD 可依使用的電漿產生器之不同，分為以電感耦合式(Inductively-coupled plasma, ICP)產生器產生電漿的遠程電漿(Remote-mode plasma) ALD，及以電容耦合式(Capacitively-coupled plasma, CCP)產生器產生電漿的直接電漿(Direct-mode plasma) ALD，如下圖所示，圖 2-9(a)為 remote-mode plasma ALD，圖 2-9(b)則為 direct-mode plasma ALD^[4]。

本中心的 ALD 除了可進行 thermal-type 製程外，亦可進行具有 O_3 及電漿的 energy-enhanced 製程，而在 plasma-enhanced type 製程中使用的電漿為 remote-mode plasma，其相較於 direct-mode plasma ALD，可以產生較均勻之電漿，且可避免電漿離子直接轟擊基板表面造成破壞^[3-4]。

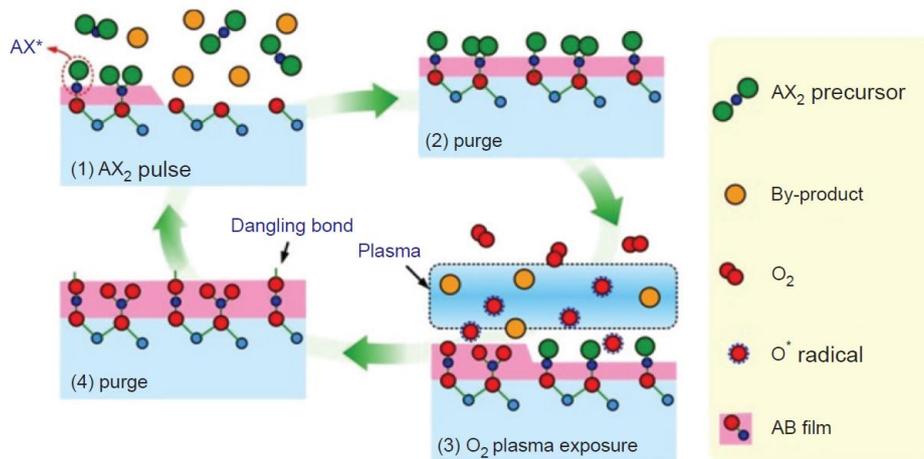


圖 2-8 電漿型 ALD 反應示意圖^[3]

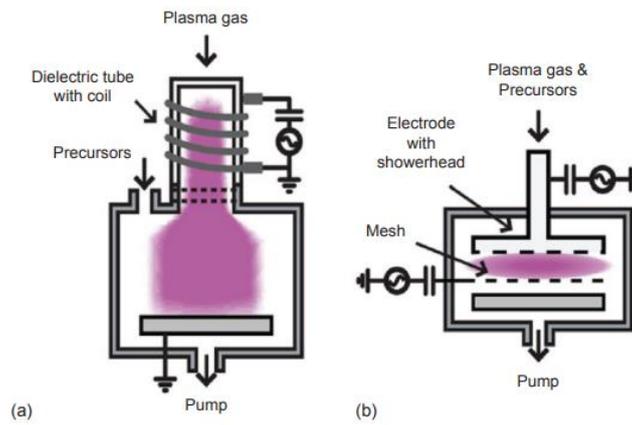


圖 2-9 (a)電感耦合式電漿產生器，與(b)電容耦合式電漿產生器示意圖^[4]

2-5. ALD 反應腔體類型

在 ALD 的製程中，基板將先於反應腔體中加熱至需求溫度後，再交互通入前驅物至腔體中以進行反應，在整體製程中以惰性氣體來帶走未反應的前驅物及反應副產物的腔體類型稱為 flow-type ALD^[1-2]。由於腔體的大小以及管路的設計將影響通入氣體的濃度以及反應副產物離開腔體的效率，因此在腔體大小設計上應符合基板尺寸需求，避免不適當的腔體尺寸而需增加前驅物的通入時間及通入量，在管路的設計上則應盡量縮短路徑以較有效率地移除副產物。於良好的腔體及管路設計的前提下，並搭配適當的 pulsing time 及 purge time 將可有效地利用前驅物避免浪費，及縮短整體製程的循環時間 (cycle time) 提升產能。

根據通入氣流與基板的相對關係，flow-type ALD 又可再分為氣流通入方向與基板平行的 cross-flow reactor，以及氣流通入方向與基板垂直的 perpendicular-flow reactor，兩者相較下 perpendicular-flow reactor 可得較均勻的膜厚^[2]。而在某些較低溫的製程中氣流的擴散效率變差，為改善此現象造成的膜厚不均，可藉由增加多孔結構的擴散板來增加氣流的擴散效率以得到均勻的膜厚分佈。圖 2-10 的上半部為基本以加熱方式進行製程以產出單片 wafer 的 ALD 腔體類型，下半部則為相較於上半部，以量產、energy-enhanced，或以空間做為製程區隔的 ALD 腔體類型^[1]。

- Batch-type ALD 可一次生產多片基板，腔體的空間較大、pulsing time 及 purge time 都需要較長時間，而為得較高的膜厚均勻性以及縮小每片基板間膜厚差異性，在流場設計上需特別注意。
- Energy-enhanced ALD 是以較高反應性的氣體來參與反應，如前述的電漿或 O₃ 作為前驅物成長薄膜，在此種 ALD 的設計上需考慮電漿產生器或臭氧生成器不可距離反應腔體過遠，以避免生成的高活性氣體未達反應腔即失去活性。
- Spatial ALD 相較於一般 ALD 是以時間區隔反應前驅物的通入，spatial ALD 是以空間區別前驅物通入的設計，前驅物在反應區域內通入，且各反應區域以氣簾 (Gas bearing) 加以區隔，避免各前驅物間形成 CVD 反應，藉由基板在不同反應區域間移動以成長膜層。

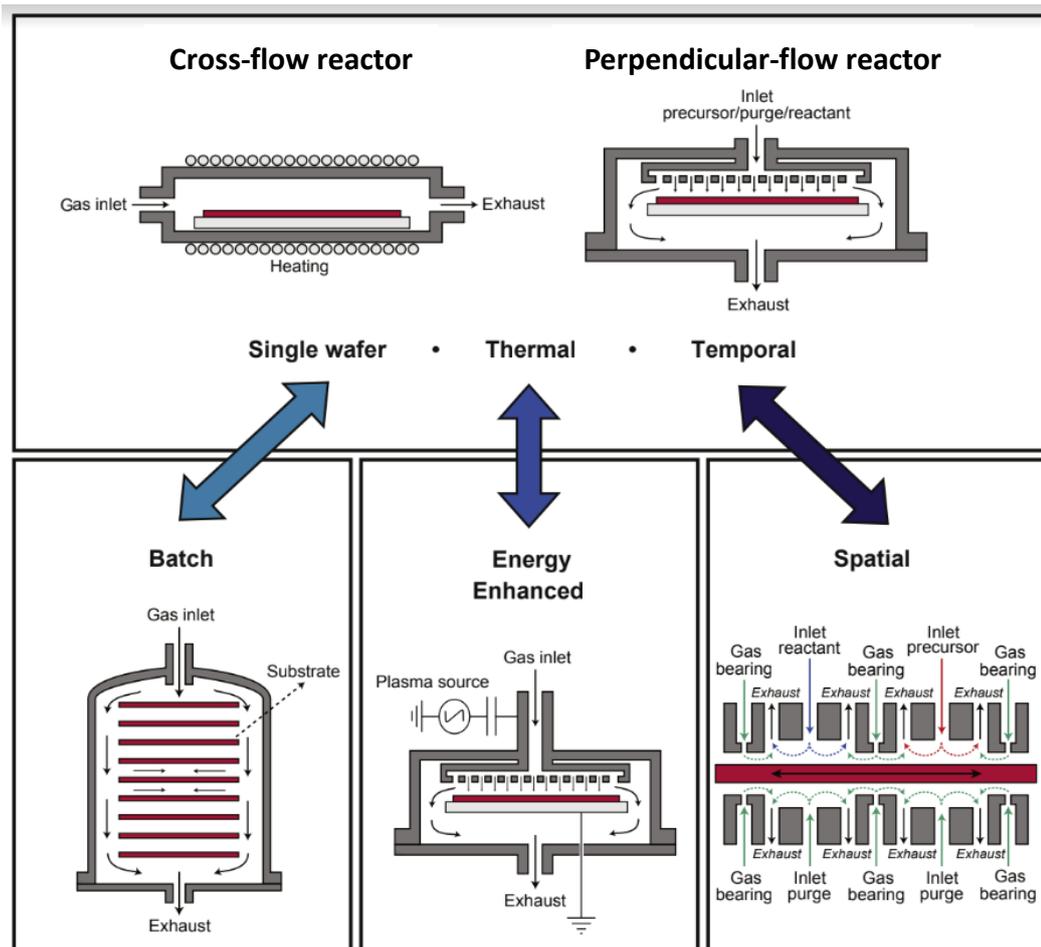


圖 2-10 ALD 反應腔體類型^[1]

3. 機台介紹

本系統主要可區分為七大部分，包含人機介面、控制器、反應腔體、臭氧生成器、電漿系統、冰水系統，以及真空幫浦。

真空幫浦提供機台正常運作的真空環境，ALD 製程雖非高真空製程，但製程中過多的前驅物以及反應副產物仍須靠真空幫浦有效地將其帶離反應腔體。

冰水系統用於冷卻作用中的臭氧生成器以及電漿系統，以防止上述臭氧生成器以及電漿系統運用時溫度過高而損毀。

電漿系統為電感耦合式電漿產生器，可將 O_2 及 H_2/N_2 氣體將轉化為電漿態後，再通入反應腔體中。

臭氧生成器將通入的氧氣作用後生成 O_3 ，當臭氧生成器運作時，其上將顯示目前生成的 O_3 濃度。

人機介面可清楚地顯示機台的溫度、壓力值、閥件等狀態，並提供操作者確認目前機台是否已可進行製程，操作者需在人機介面上設定製程所需的條件及參數等，人機介面將依操作者的設定發送訊號給控制器。

控制器主要負責接收操作者於人機介面發出的需求，並依需求發送電訊號給各閥件、加熱器等等，使操作者設定的反應可以正常地於腔體中進行。

反應腔體可再區分為反應腔以及傳輸腔，傳輸腔方便操作者在不影響反應腔溫度下快速進行 load/unload 試片，有助於製程輸出率，反應腔則為加熱基板及反應進行的空間，可容納單片 8 吋晶圓尺寸內且厚度小於 1.5 公分的樣品進行製程。

本 ALD 系統除了前述的七大部分外，還附屬有傳輸腔幫浦及傳輸桿，傳輸腔幫浦用以抽氣使傳輸腔的壓力值下降至與反應腔接近，避免兩者間閘門開啟時，過大的壓力差造成試片飄移，或是傳輸腔中的粉塵進入反應腔中。傳輸桿則用於將試片推入或拉出反應腔中。

真空幫浦



冰水系統



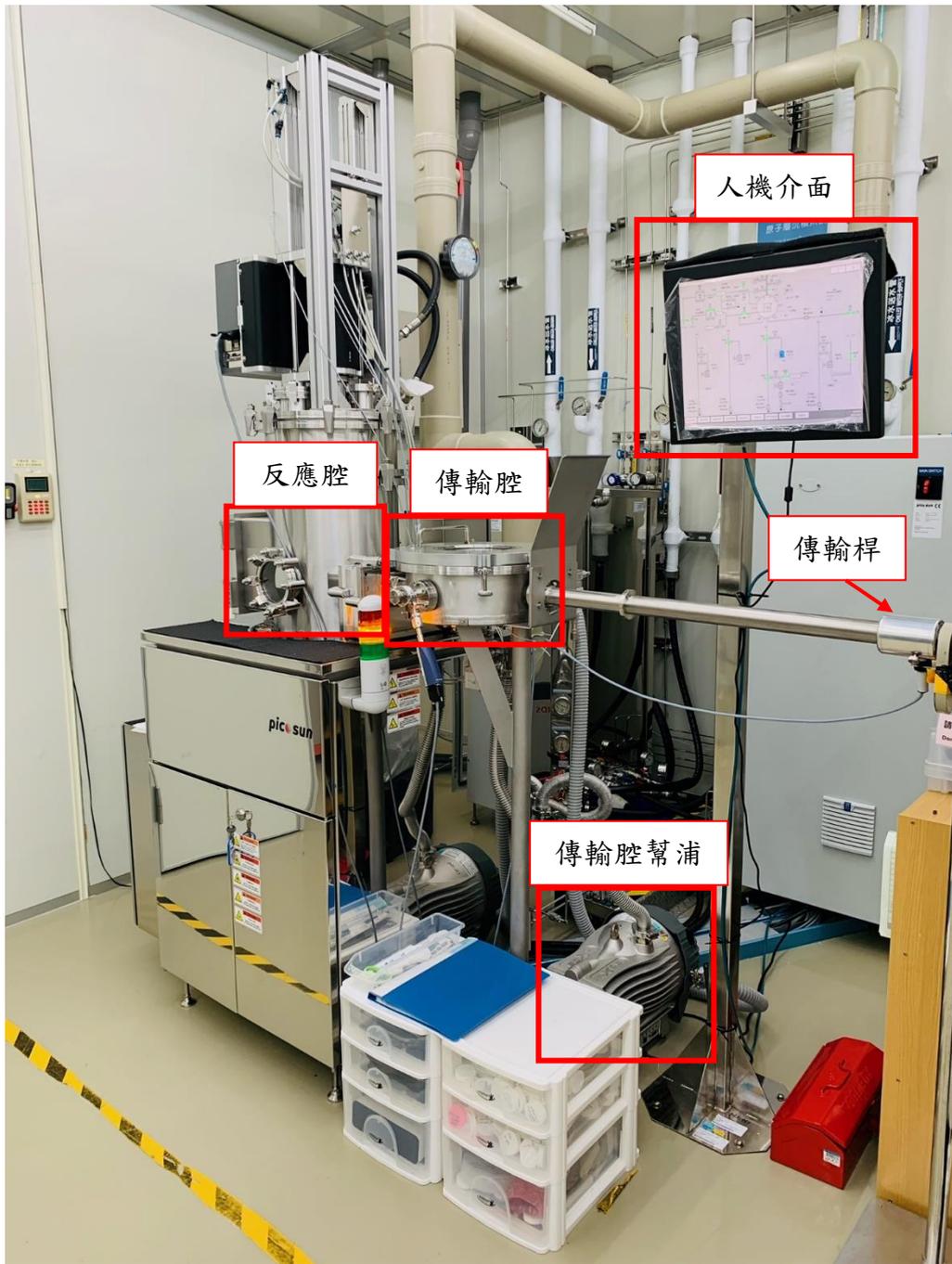
電漿系統



控制器



臭氣生成器



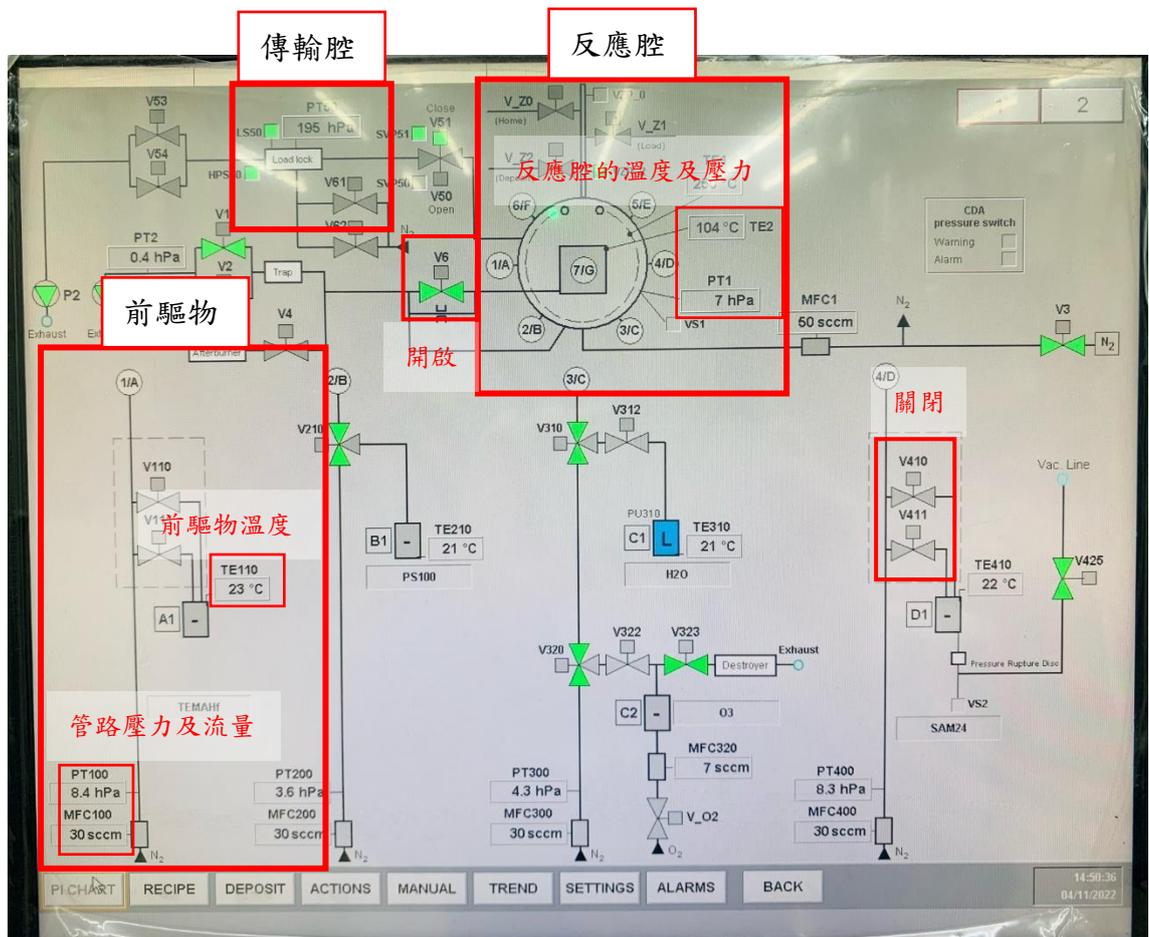
以下將對人機介面的各功能頁面詳細介紹:

3-1. PI CHART

顯示反應腔、傳輸腔、各前驅物的溫度、各管路的壓力值及流量，以及各個閥門的開關狀態。

欲確認腔體的溫度及壓力值，可參考下圖中反應腔紅框位置所示，在製程開始前須先確認腔體溫度是否已到達設定溫度，以及壓力是否為 6-8hPa 間。

前驅物紅框中則可確認前驅物目前的溫度，管路壓力及流量，如欲使用較低蒸氣壓的前驅物(例如 TEMAHf 及 SAM24)，則需確認該前驅物是否有達操作溫度。本頁面中閥門若為綠色，則表示該閥門目前為開啟狀態，例如下圖中 V6 閥為反應腔抽真空的閥門，由於反應腔無時無刻都在抽氣，故該 V6 閥恆為綠色。反之，若閥門顯示為灰色則表示該閥門為關閉狀態。



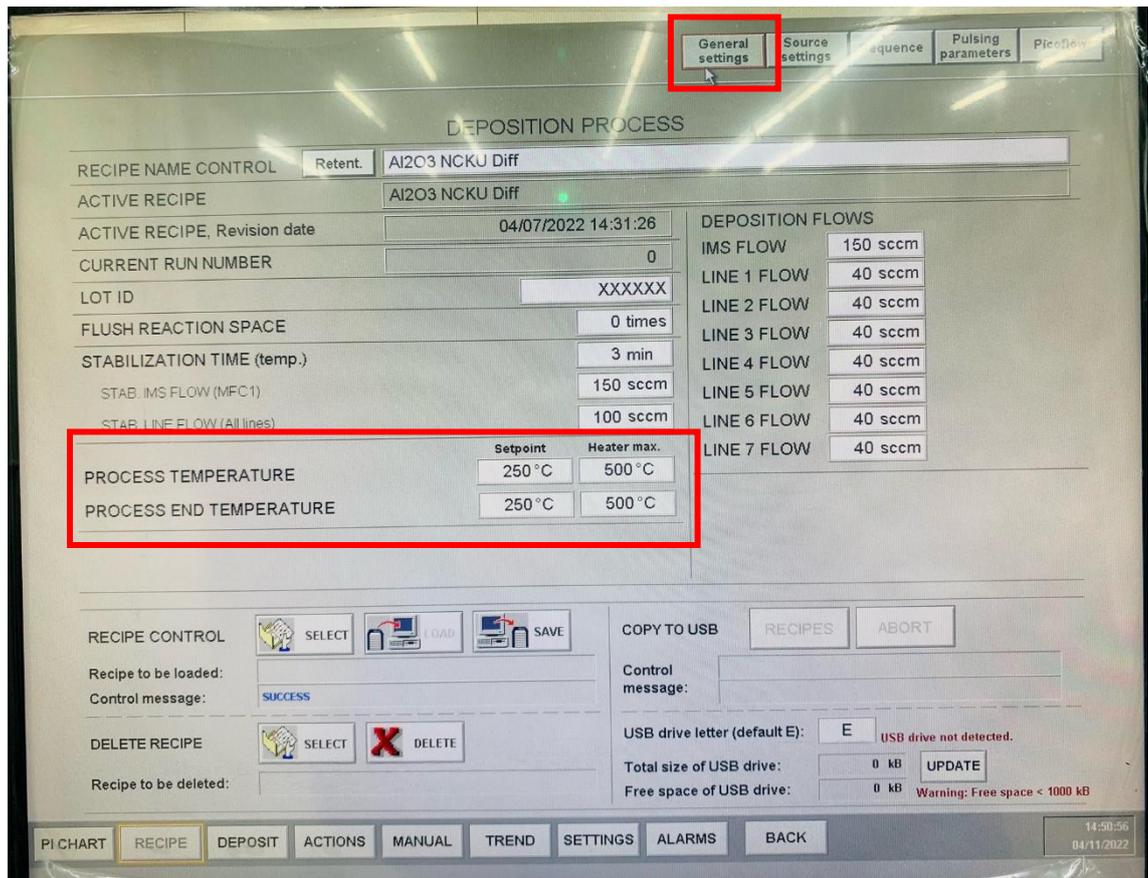
3-2. RECIPE

使用者可在此頁面選擇及變更製程參數

➤ General settings

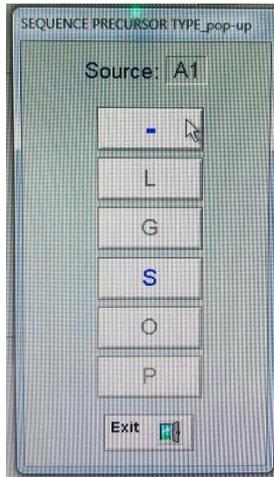
使用者在此頁面中選擇要進行的鍍膜參數名稱，並確認製程的起始溫度及製程末溫，一般起始溫度和末溫度會設定為相同值，Setpoint 代表反應腔的溫度，Heater max.則代表加熱器的最高溫度，在設定溫度時務必注意 Heater max. 設定值一定要高於 setpoint 設定值，否則反應腔無法到達需求溫度，以下溫度可作為設定時參考：

製程溫度	Setpoint	Heater max.
100°C	100°C	300°C
150°C	150°C	350°C
250°C	250°C	500°C
300°C	300°C	550°C

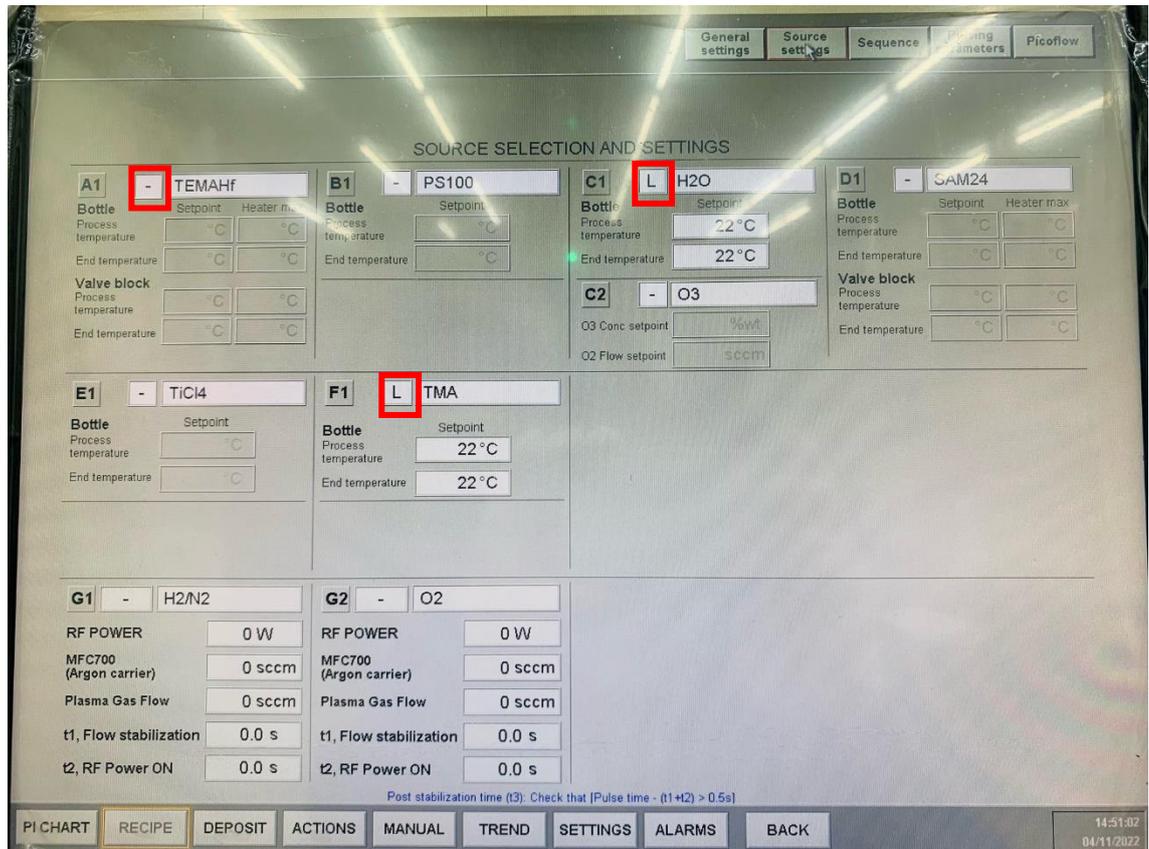


➤ Source setting

各前驅物的設定溫度以及開關狀態，務必要開啟製程中會使用到的前驅物，以 Al_2O_3 為例，鍍膜中會使用 TMA(管 F1)及 H_2O (管 C1)，則 C1 及 F1 前驅物名稱前的紅框顯示 L 表示此前驅物已開啟(L 意指該前驅物為液態，如為 S 則為固態或低蒸氣壓，P 則為電漿)，如為關閉狀態則如 A1 管顯示為「-」。開啟前驅物時務必注意該前驅物的對應符號，下表為對應之前驅物開啟符號。

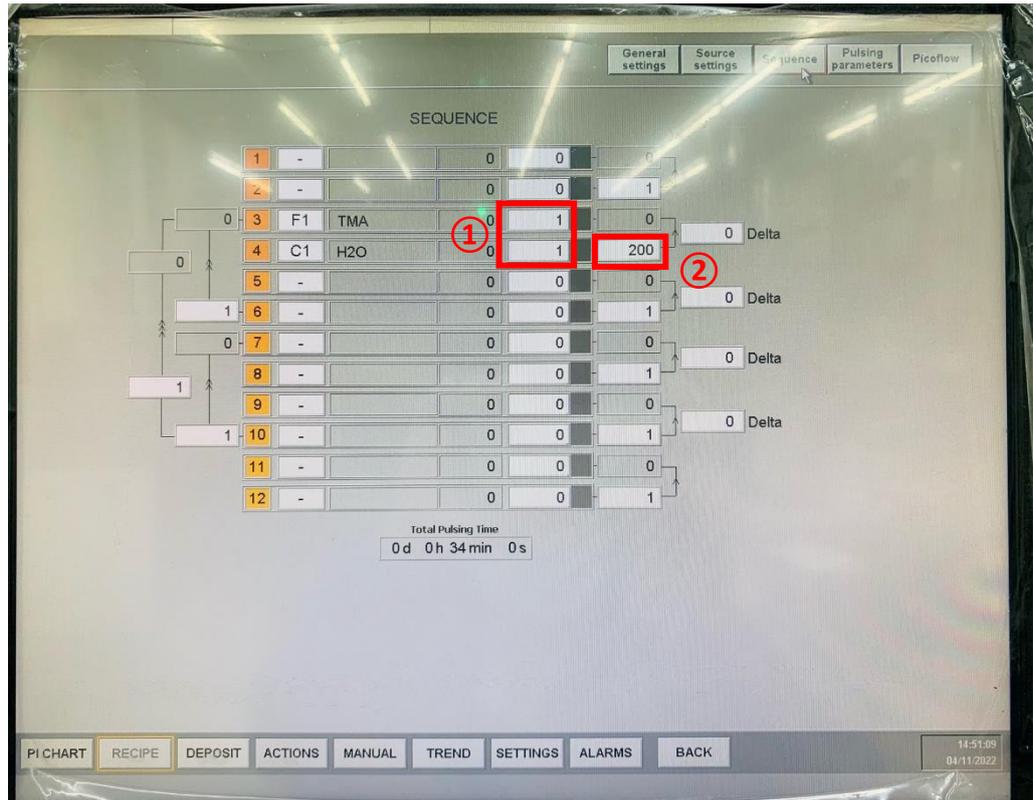


(A1) TMAHf	(C1) H_2O
S	L
(C2) O_3	(D1) SAM24
O	S
(E1) TiCl_4	(F1) TMA
L	L
(G1) H_2/N_2	(G2) O_2
P	P



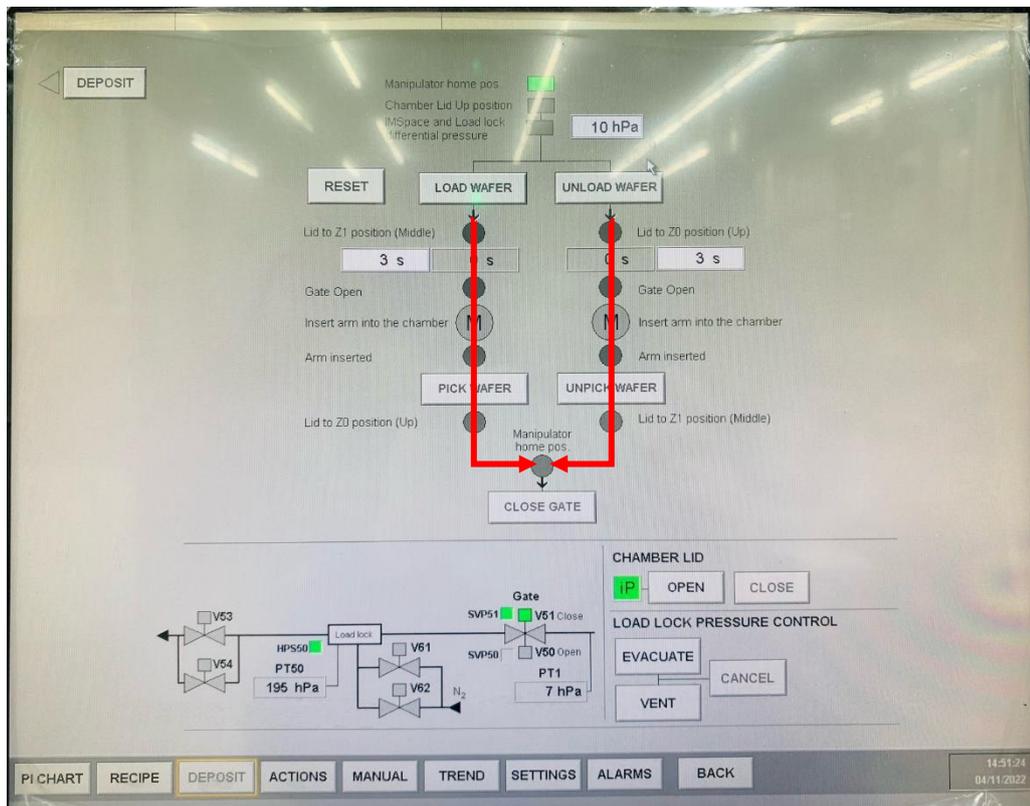
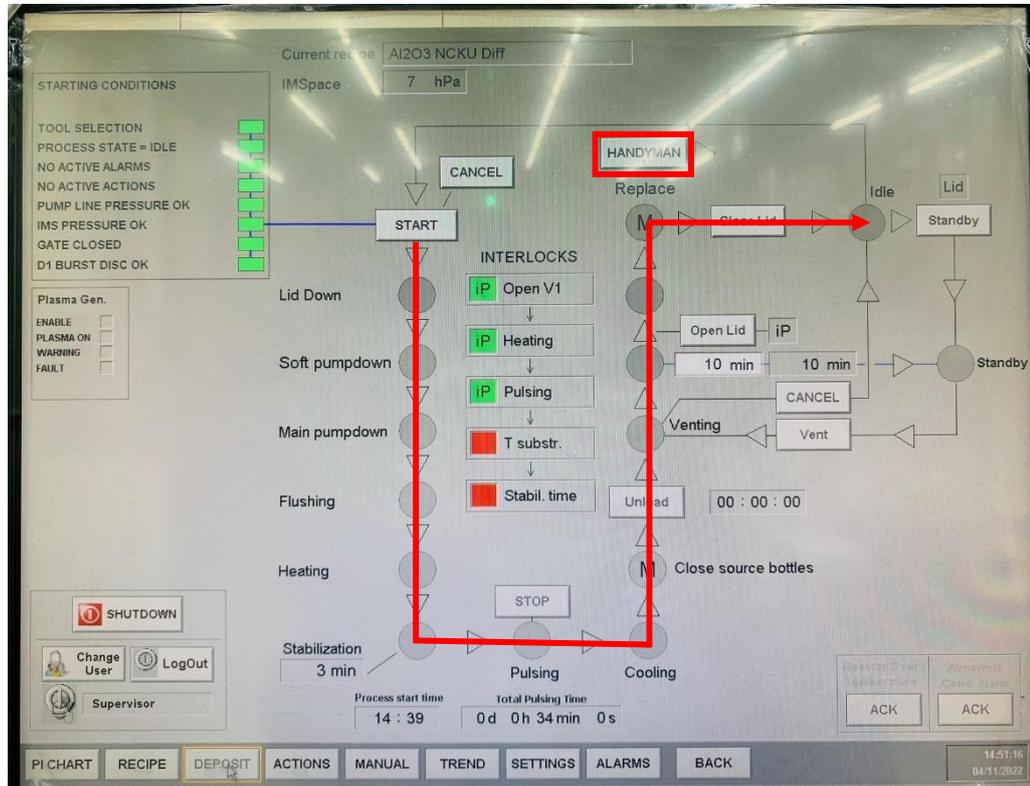
➤ Sequence

在此頁面中設定鍍膜前驅物的通入順序以及所需的製程 cycle 數，以下圖成長 Al_2O_3 薄膜為例，TMA 及 H_2O 於製程中會交互噴入反應腔中，因此於①的設定 TMA 及水的通入次數皆為 1，而②處的數字則為以上 TMA+ H_2O 總共會重複的循環數，假設目前 Al_2O_3 的鍍率為 $1 \text{ \AA}/\text{cycle}$ ，若需成長 30nm 的 Al_2O_3 則需要 300 cycle，因此①處設定皆為 1，而②處應設定為 300。若為摻雜型薄膜也需在此頁面設定摻雜的成分以及比例(須事先與工程師討論，並由工程師協助設定較不會出錯)。



3-3. DEPOSIT

檢視、控制製程流程，以及 load/unload 試片之頁面。當使用者於 RECIPE 頁面中設定所需的製程條件後，即可在此頁開始製程，畫面會依紅色箭頭方向依序亮起綠燈，完成所需的製程。而點選 HANDYMAN 後則會進入 load/unload wafer 的頁面，使用者須依照畫面中的指示操作，使綠燈依箭號方向依序亮起。



3-4. ACTIONS

進入此頁面後，選擇右上方 Plotter 的分頁，可以檢視製程中各個前驅物是否有正常通入腔體中，例如成長 TiO_2 會使用前驅物 H_2O (管 C1 對應 PT300)以及 TiCl_4 (管 E1 對應 PT500)，則於製程開始後務必於此頁面中選擇 PT300 及 PT500，並確認壓力值是否正常，如對應的壓力值並無 PEAK 出現，則表示該前驅物已耗盡，務必通知工程師處理。



3-5. MANUAL

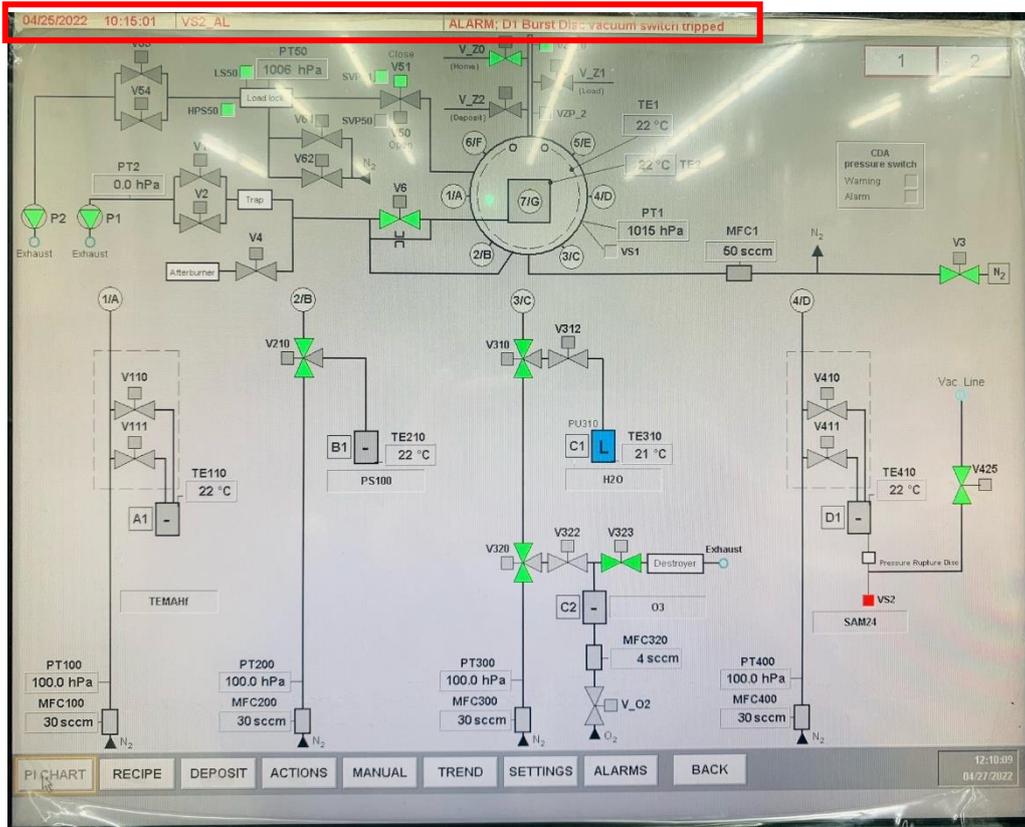
在此頁面中點選右上方 Setpoints 分頁，可手動設定反應腔溫度，以及確認前驅物溫度。TE1 代表加熱器溫度，TE2 代表所需的反應腔溫度，溫度設定值可參考前述 RECIPE 中的設定。如欲成長 HfO₂ 或 SAM24，則務必確認使用的前驅物是否已正常升溫(務必於 RECIPE 頁面中先開啟該前驅物，在此頁面中才會顯示該前驅物的升溫溫度)，於此頁面中僅可對 TE1 及 TE2 進行修改，其他部分請勿修改！



4. 機台操作

- 請務必依步驟操作，如有疑問應先洽負責工程師，若因個人操作失誤導致機台損壞需照價賠償!!
- 嚴禁使用粉末、具有高揮發性材料的試片，違者停權!!

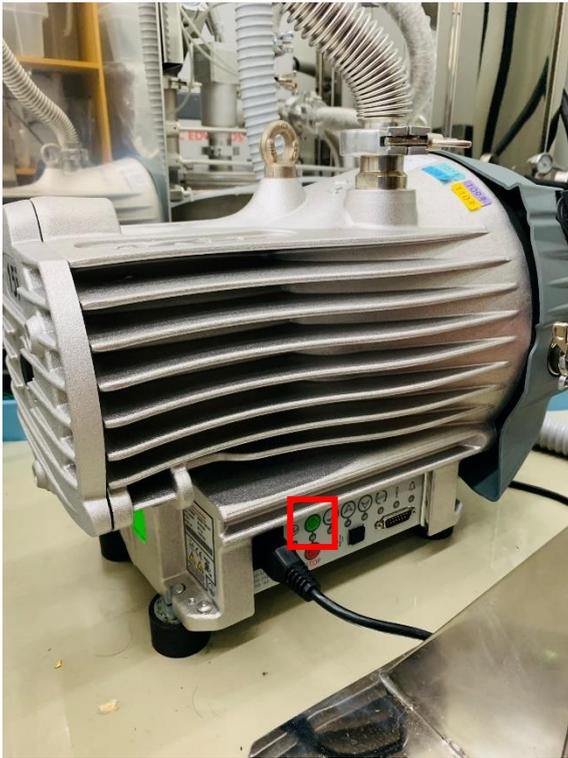
1. 請於預約使用機台前 1 週告知負責工程師欲鍍材料及製程溫度，工程師將預先設定所需要的製程溫度。
2. 檢查人機介面上是否有 alarm 訊號出現(如下圖位置)，若有，請通知工程師處理，若無，則可刷開卡機使用。



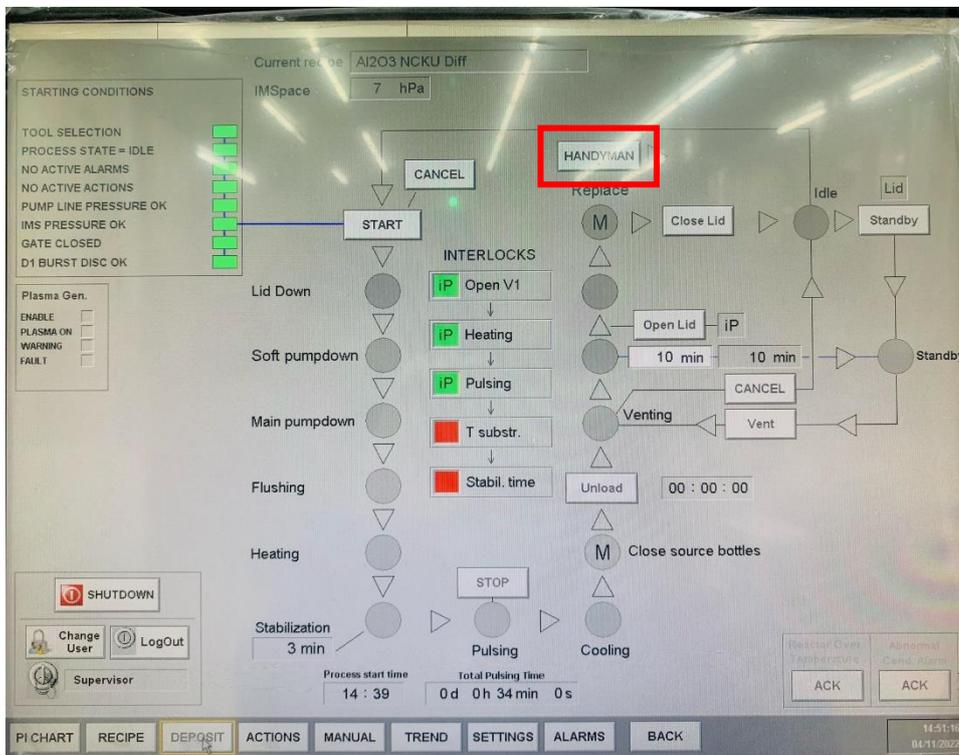
3. 開啟機台後方之氣閥(IH600 N₂ 及 Plasma Ar)。



4. 開啟 load-lock chamber pump。

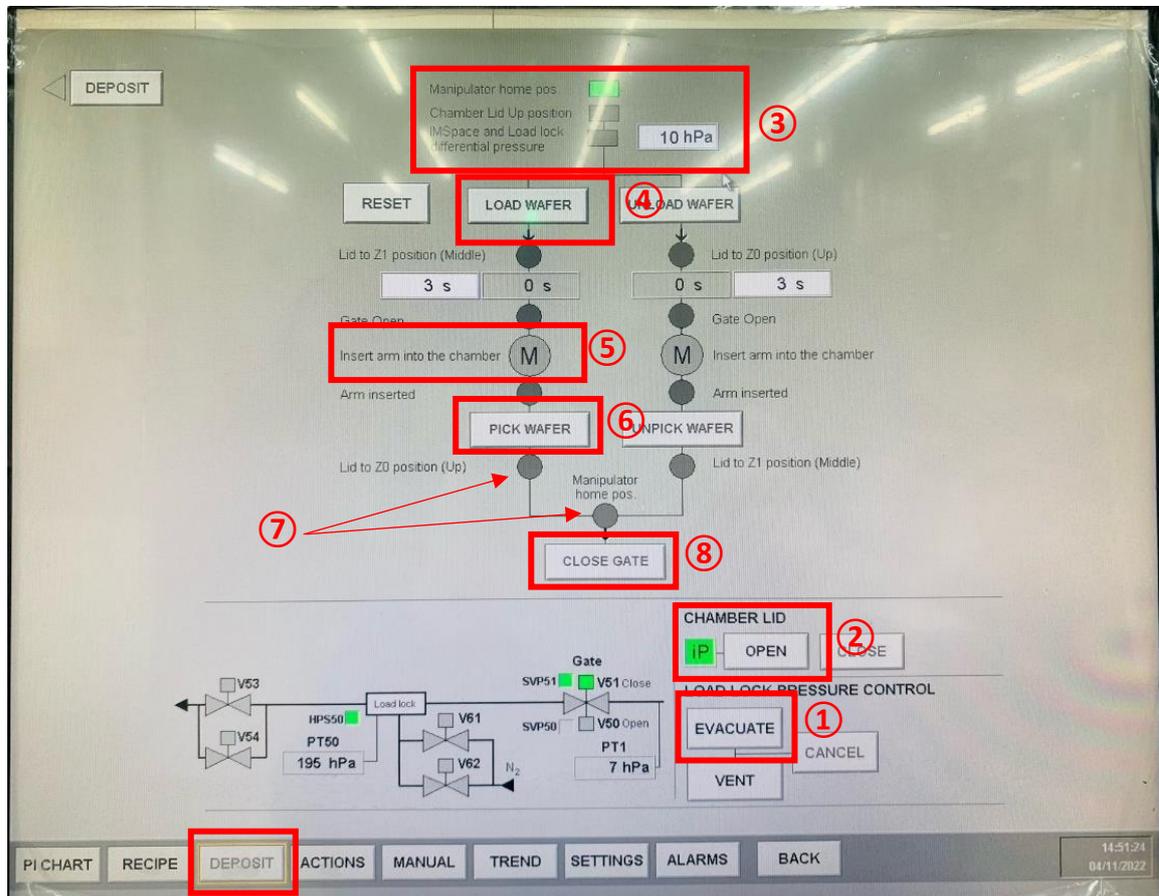


5. 將試片固定於載台(小於 2cm*2cm 之試片須使用耐熱膠帶固定於載台上)，並確認試片表面乾淨後放入 load-lock chamber 中，並將蓋子蓋上。
6. 至 DEPOSIT 頁面點選 HANDYMAN。

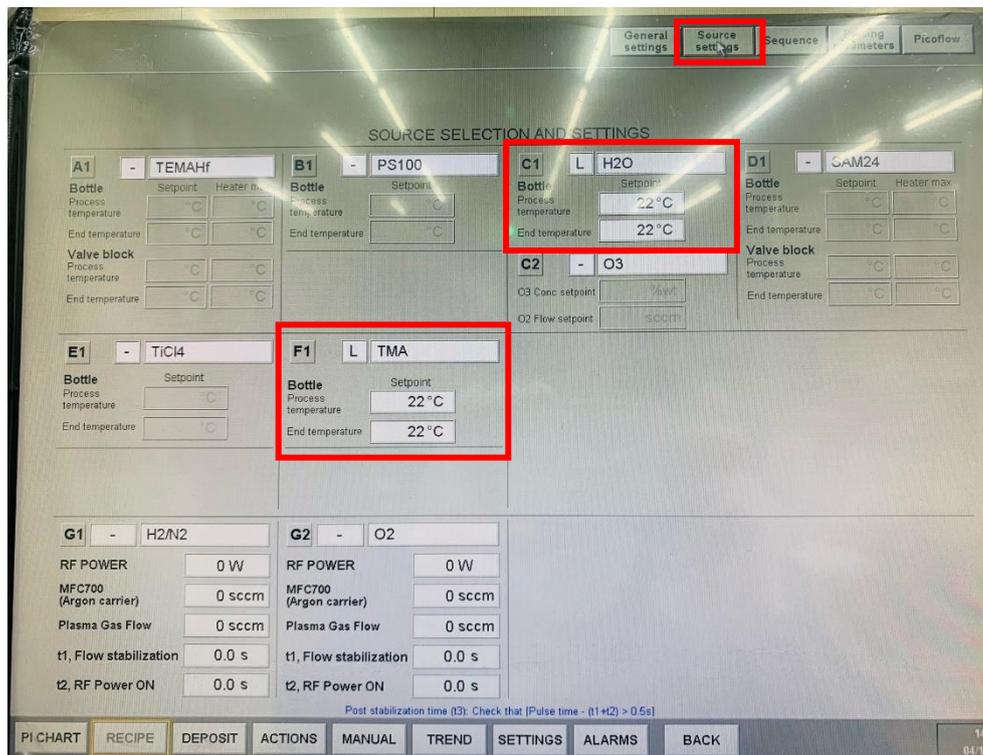
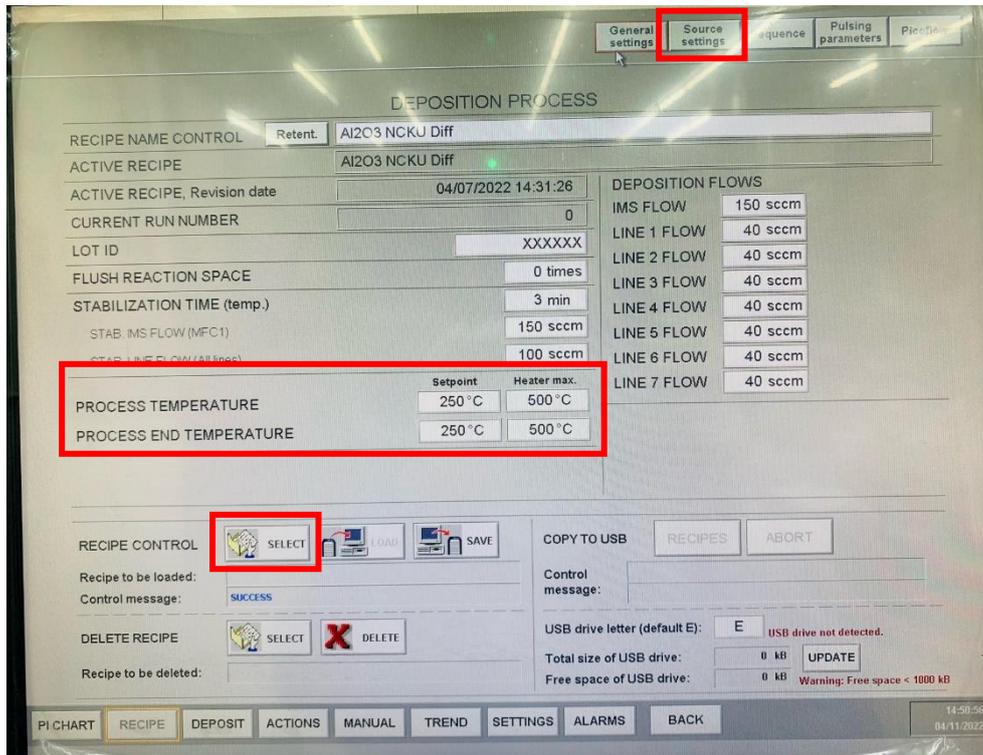


7. 將試片傳送入反應腔

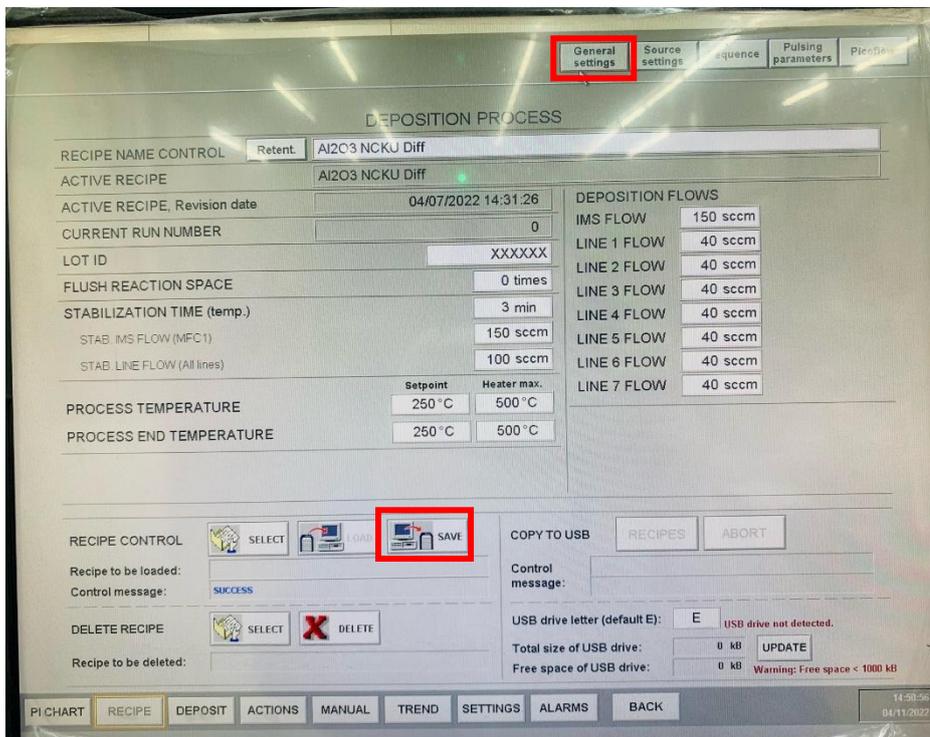
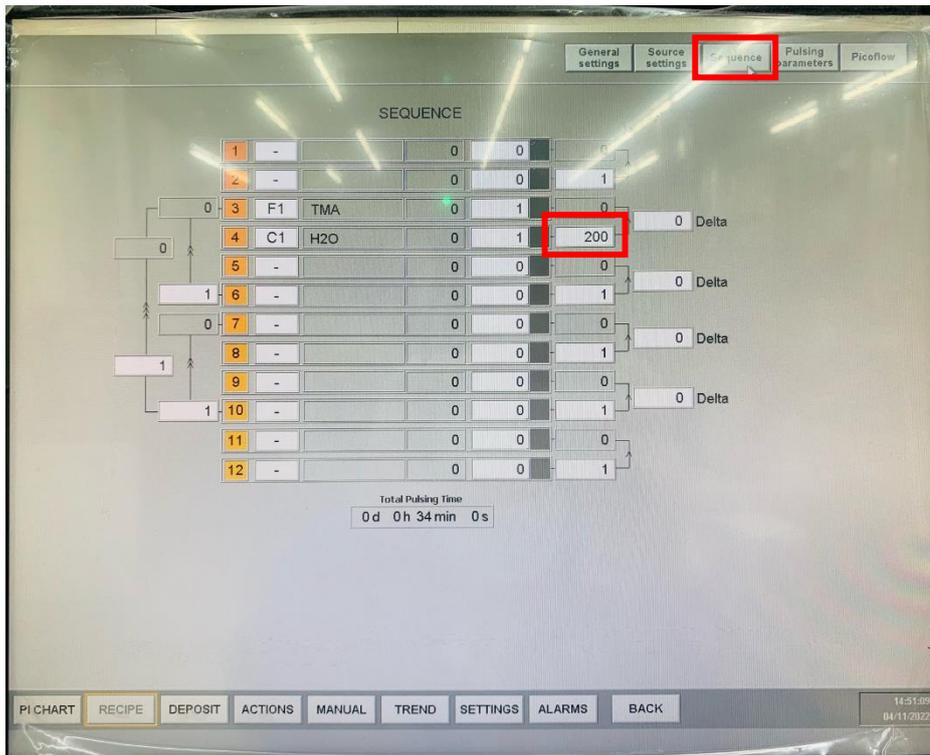
- ①點選 EVACUATE 將 load-lock chamber 抽真空
- ②在 CHAMBER LID 處點選 OPEN 開啟反應腔蓋
- ③確認三個燈號皆亮起綠燈，如未全亮請檢查前兩步驟是否有確實完成。
- ④點選 LOAD WAFER
- ⑤當 Insert arm into the chamber 處的 M 字閃爍後，將傳輸桿緩慢並完全推入反應腔中，推入後需確認試片位於半月片上方
- ⑥點選 PICK WAFER
- ⑦待 Lid to Z0 position(UP)亮綠燈後，將傳輸桿拉出反應腔至 Manipulator home pos. 亮綠燈
- ⑧點選 CLOSE GATE 關閉反應腔與 Load-lock chamber 閘門
- ⑨於 CHAMBER LID 處點選 CLOSE 關閉反應腔蓋



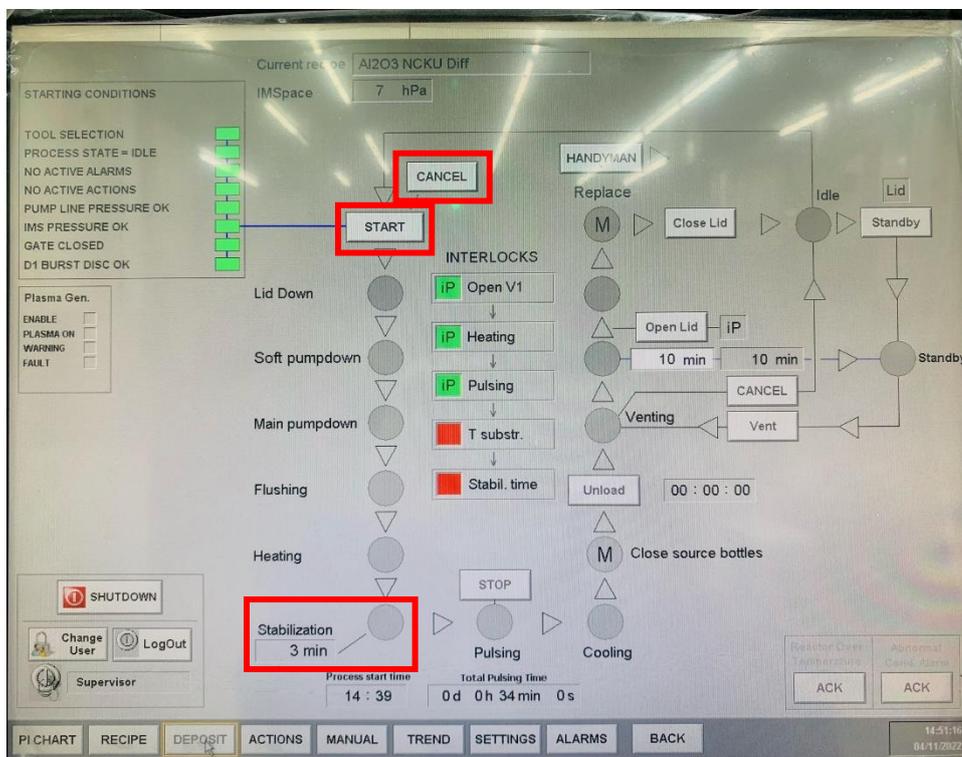
8. 至 RECIPE 頁面點選 SELECT 選擇所需的製程參數後點選 LOAD，並設定所需的製程溫度，確認完畢後點選右上角 Source settings 確認所需的前驅物是否都已開啟。



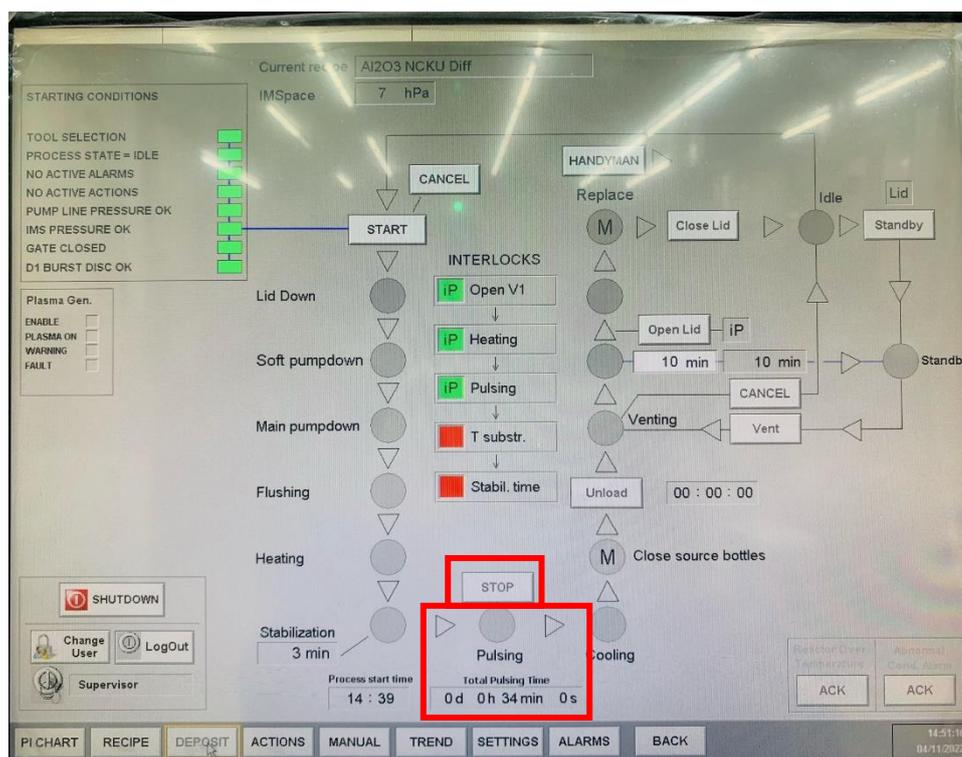
9. 點選右上方 Sequence 設定鍍膜 cycle 數，設定完畢後至 General settings 頁面，點選 SAVE 儲存參數。



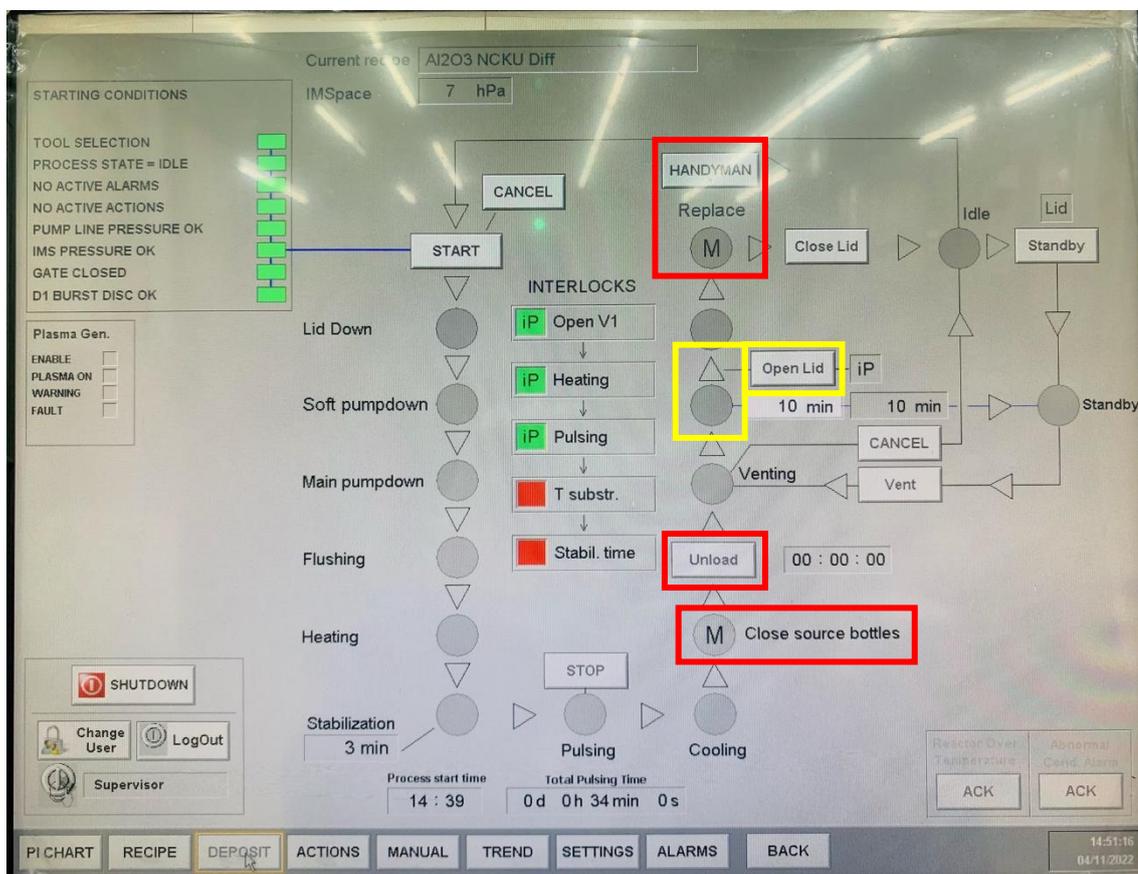
10. 回到 DEPOSIT 頁面，等待試片與腔體溫度平衡(約需 5 分鐘，若製程中需要用到 O₃ 則需先至 ACTION 中的 Ozone generator 頁中預先開啟臭氧製造機並等待 O₃ 穩定)，待試片與腔體達溫度平衡後，點選 START 開始製程，此時 Stabilization 處會亮綠燈，等待氣流穩定 3 分鐘(此時若要取消製程，可按 CANCEL)。



11. 3 分鐘後，Pulsing 亮綠燈，前驅物開始通入 chamber 中，燈號下方會顯示總製程所需時間，在此階段若要終止製程可點選 STOP。

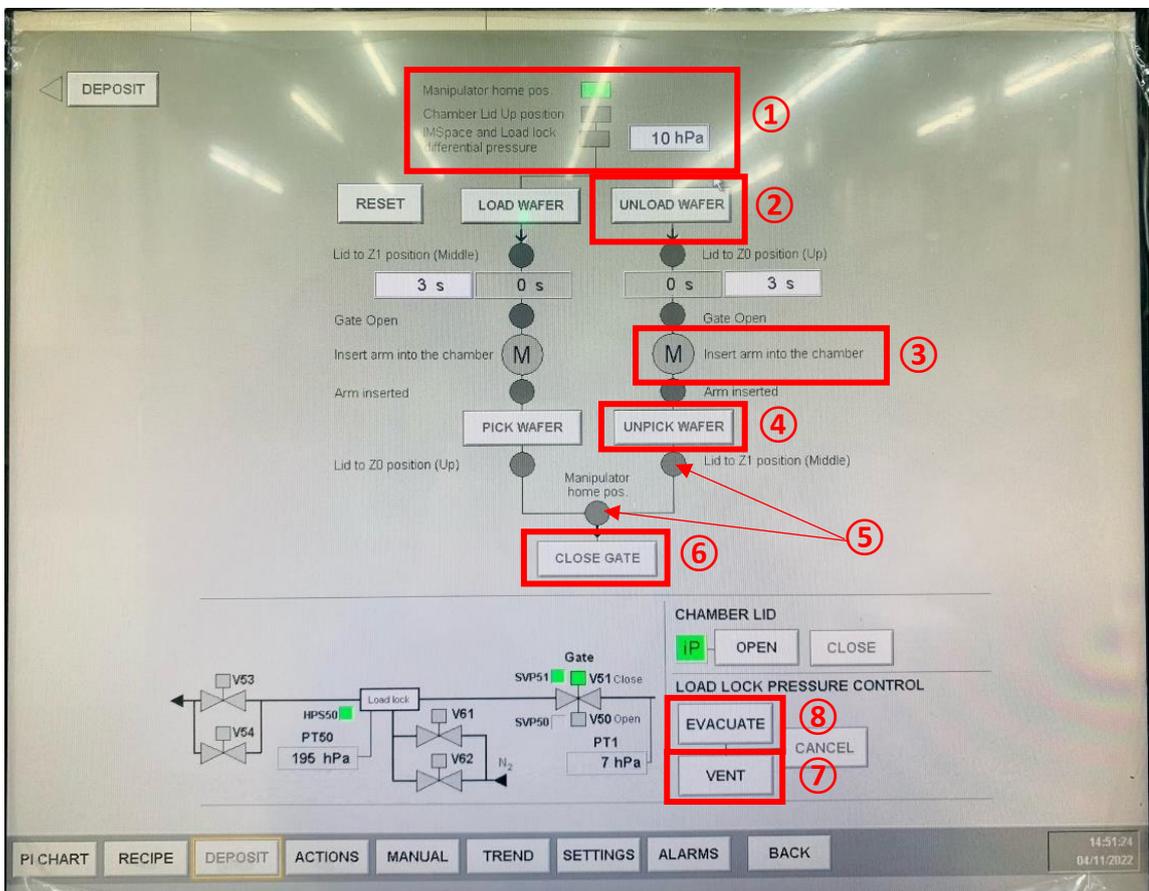


12. 製程完成後，Close source bottles 的 M 字體會開始閃爍，按下 Unload 鍵，待黃框處亮起綠燈，按下 Open Lid 並等待反應腔上蓋完全開啟後，Replace 的 M 字體會開始閃爍，點選 HANDYMAN。

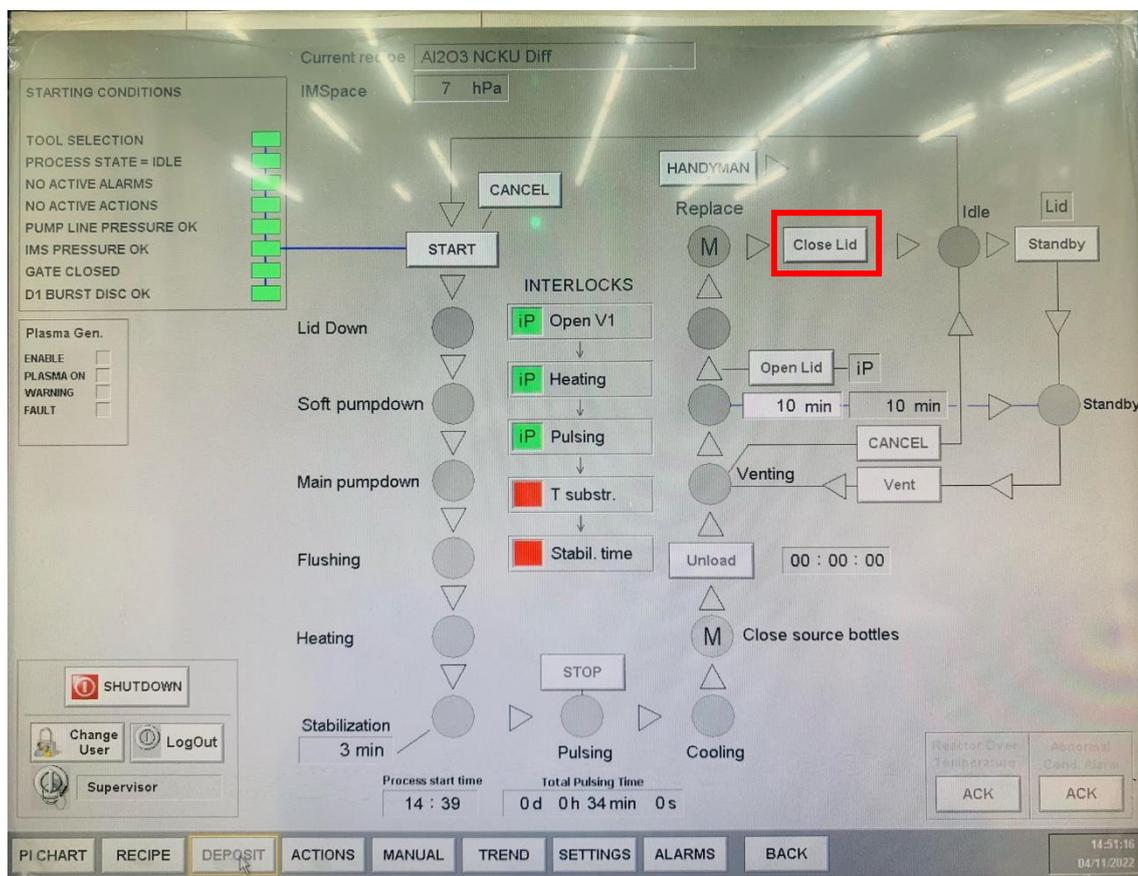


13. 在 HANDYMAN 中進行 unload wafer 程序。

- ① 確認三個燈號皆亮綠燈，如未全亮請確認步驟 12 中是否有確實點選 Open Lid
- ② 點選 UNLOAD WAFER
- ③ 等待 Insert arm into the chamber 處的 M 字體閃爍後，將傳輸桿緩慢並完全推入反應腔中
- ④ 確認試片位於半月板上後，點選 UNPICK WAFER
- ⑤ 待試片完全落於半月板上，且 Lid to Z1 position(Middle)的綠燈亮起後，將傳輸桿拉出反應腔至 Manipulator home pos.亮綠燈
- ⑥ 點選 CLOSE GATE 關閉 load-lock chamber 閘門
- ⑦ 點選 VENT 待 load-lock chamber 破真空後，取出完成的試片
- ⑧ 確認 load-lock chamber 上蓋蓋妥後，點 EVACUATE 將 load-lock chamber 回到真空狀態(若要進行下個製程，在此步驟放入新的試片後再蓋上 load-lock chamber 上蓋)



14. 點選左上方 DEPOSIT 回到前一頁，點選 Close Lid 將反應腔體蓋上，等待 Idle 處亮綠燈。



15. 將螢幕回到 PI CHART 頁面並確認壓力、溫度值是否正常，填寫使用紀錄簿，務必確實登錄使用的前驅物及 cycle 數。
16. 關閉 IH600 N₂、plasma Ar，以及 load-lock chamber pump。
17. 務必再次上述事項是否已確實完成，如未完成就離開將依中心規定進行懲處，檢查完畢後才可將卡機刷退離開。

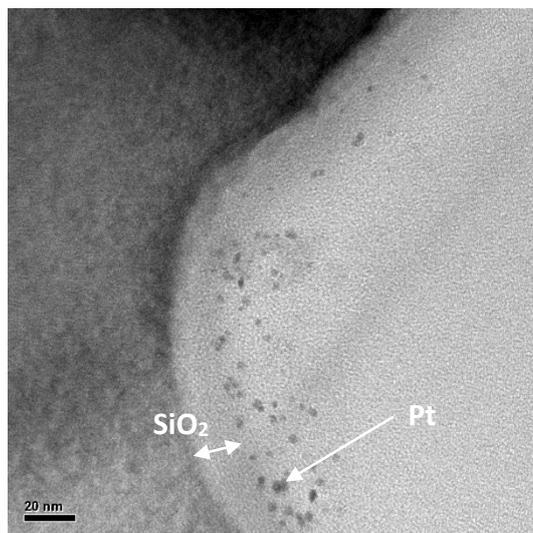
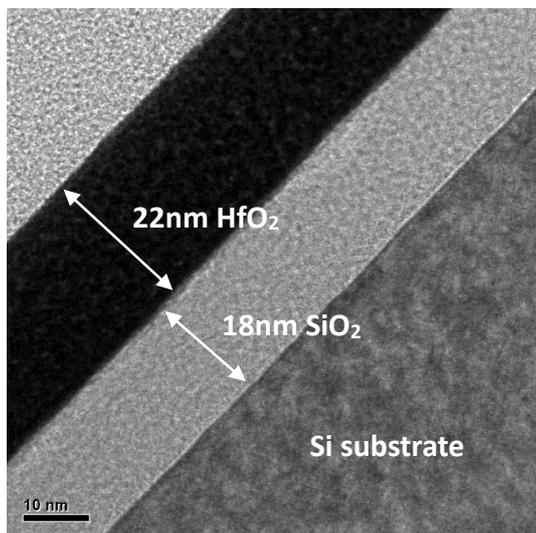
5. 其他事項

5-1. ALD 之實際鍍膜案例

1. HfO₂ and SiO₂ on Si wafer

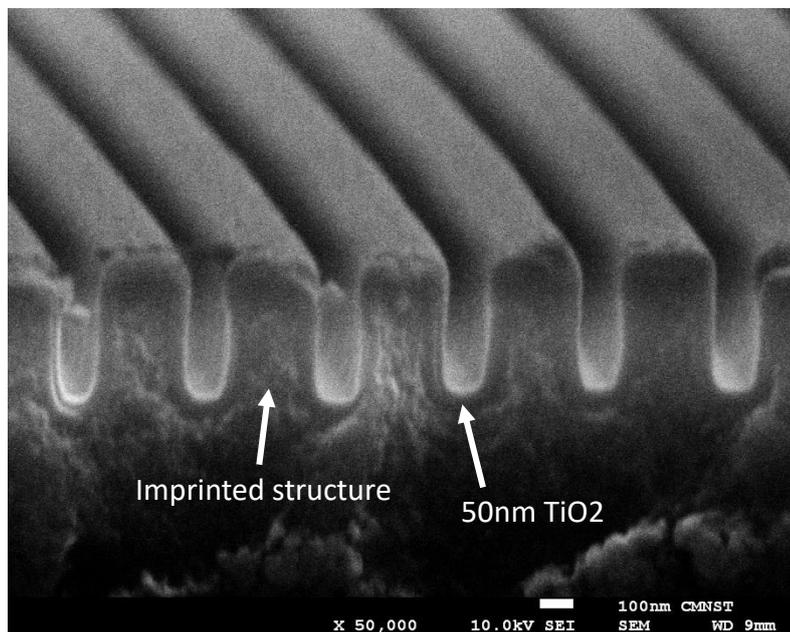
左圖為於 Si wafer 上鍍製約 18nm 之 SiO₂，由 TEM 觀察可得知 ALD 所鍍製的膜層非常平坦且均勻性極佳。

此外，相較一般於 TEM 觀測時會在試片上鍍 Pt(如右圖)，較無法清楚辨別出 SiO₂ 的界面，於欲觀察的試片表面以 ALD 鍍上 HfO₂，如左圖於 SiO₂ 上再鍍一層 HfO₂，將有助於清楚地辨別出 SiO₂ 的界面，因此在欲觀測表面膜層的 TEM 樣品的備製上，也可嘗試在其上鍍 HfO₂ 來增加辨別度。



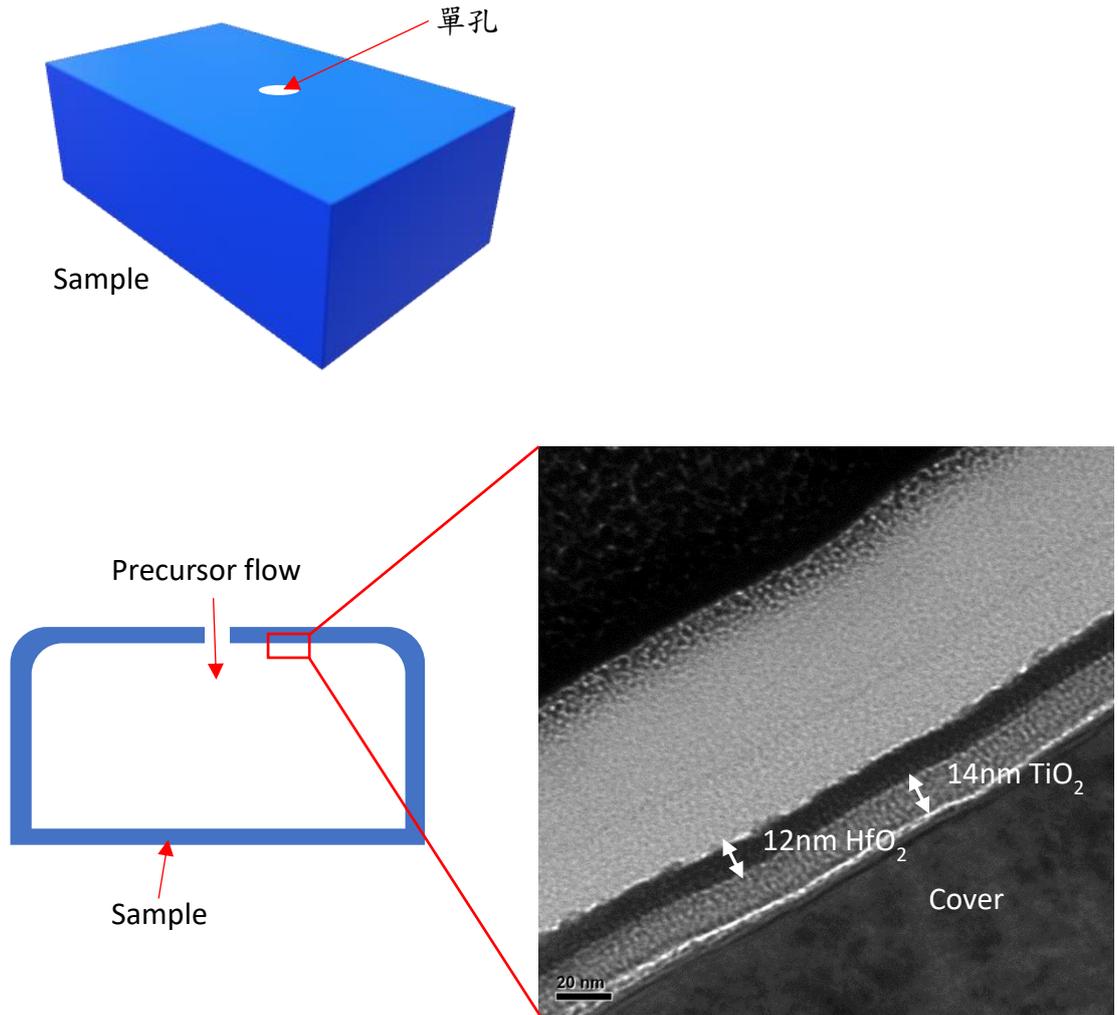
2. 於壓印膠上低溫鍍製 TiO₂

當基板為一些不耐熱的材料，或其上有光阻等有機物結構時，利用 ALD 可於低溫成膜的特性來成長均勻之膜層，如下圖為於壓印膠上鍍製 TiO₂，成長溫度為 90°C，壓印膠之結構依然完整，且成長的 TiO₂ 於結構上的階梯覆蓋性極佳。



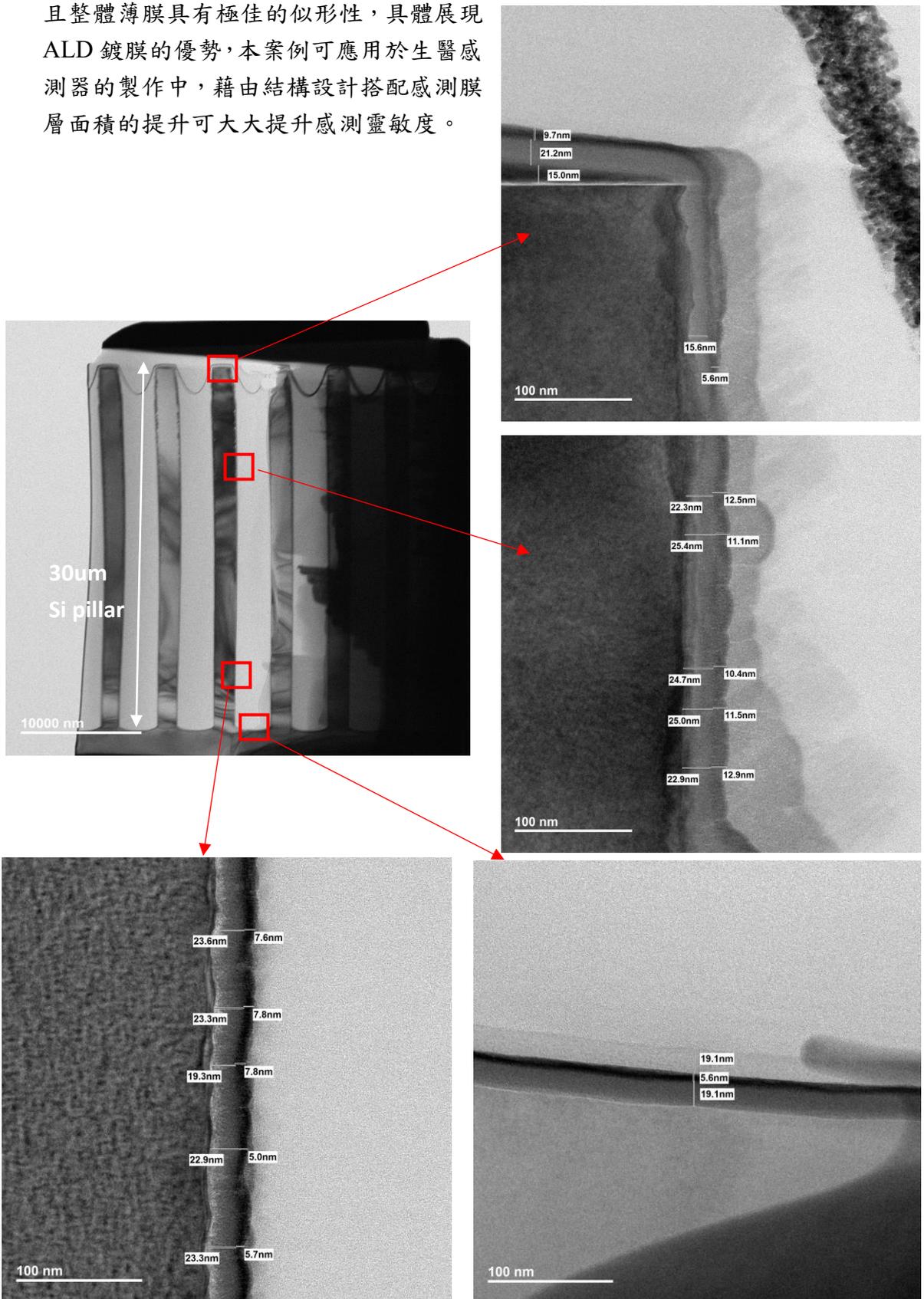
3. 於具有單孔的中空結構中鍍膜

由於 ALD 為以 Surface-controlled 方式成長薄膜，故可得高似形性之膜層。如下圖案例所示，在僅有單一孔洞的樣品上，利用 ALD 本身的鍍膜特性，並搭配本機台特殊的製程設計，僅噴入少量前驅物後以「悶」的方式使前驅物有足夠的時間可進入孔洞內反應，即使在樣品內的上部仍可獲得均勻的膜厚，充分展現 ALD 高似形性的優勢。



4. 於高深寬比之結構中鍍膜

下圖為於直徑 $2\mu\text{m}$ 、高 $30\mu\text{m}$ 之圓柱上以 ALD 鍍製約 20nm TiO_2 薄膜之 TEM 影像，於圓柱的不同觀測位置， TiO_2 膜層即使在圓柱的底部仍可維持良好的均勻性，且整體薄膜具有極佳的似形性，具體展現 ALD 鍍膜的優勢，本案例可應用於生醫感測器的製作中，藉由結構設計搭配感測膜層面積的提升可大大提升感測靈敏度。



6. 附件資料

6-1. 各材料對應溫度之鍍率、均勻性及折射率

Material	O source	Temp. (°C)	GPC(Å)	Non-uniformity ¹ (%)	refractive index ²
Al ₂ O ₃	H ₂ O	100	0.74	0.88	1.67
		250	0.94	0.70	1.71
	O ₃	100	0.77	8.71	1.66
		250	0.78	3.13	1.71
TiO ₂	H ₂ O	100	0.63	1.70	2.32
		150	0.54	4.84	2.36
	O ₂ Plasma	150	0.3	1.93	2.33
HfO ₂	H ₂ O	100	1.52	2.44	1.95
		250	1	1.38	2.04
	O ₃	100	1.3	3.65	1.78
		250	1	3.32	1.95
SiO ₂	O ₃	300	0.35	2.60	1.58
	O ₂ Plasma	300	0.88	3.15	1.51

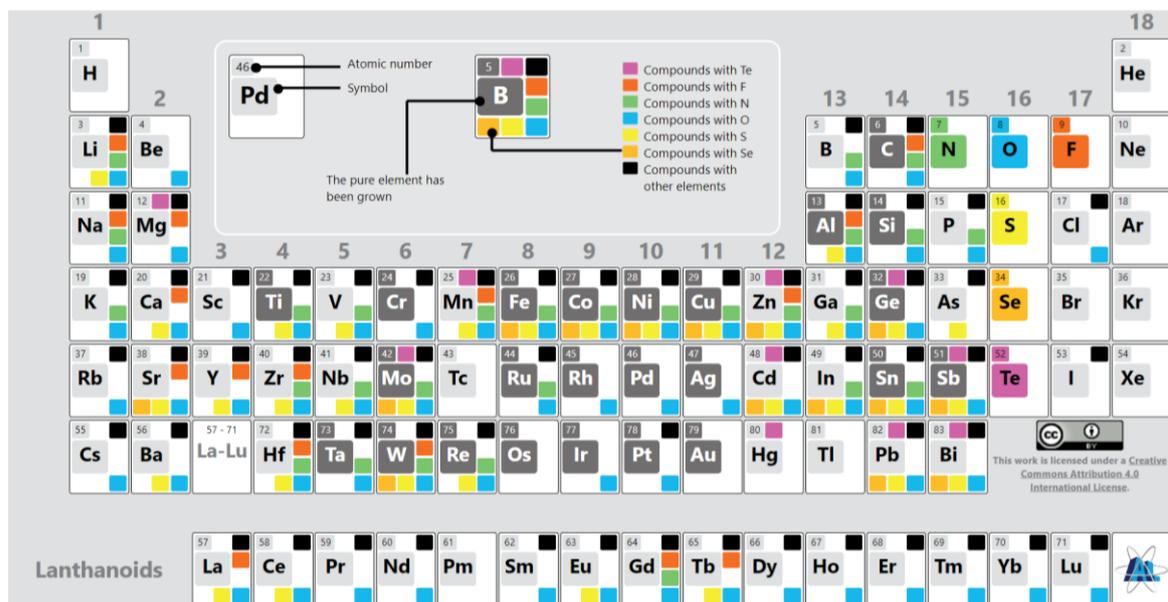
1. in 4" wafer

2. about 15nm-20nm at wavelength 632nm

6-2. ALD 元素週期表

以下網站詳列出目前可用 ALD 成長的元素及化合物，根據元素周圍不同顏色的方塊，即知目前已有哪些元素或化合物可使用 ALD 成長，例如 Al 底色為深灰色，且周圍有綠色、藍色等方格，表示可用 ALD 成長元素鋁、氧化鋁及氮化鋁等。

<https://www.atomiclimits.com/alddatabase/>



參考文獻

1. H.C.M. Knoop, S.E. Potts, A.A. Bol, W.M.M. Kessels, HANDBOOK OF CRYSTAL GROWTH
2. 科儀新知第二十九卷第一期, 96.8
3. 科儀新知第三十五卷第二期, 102.10
4. 科儀新知 198 期, 103.3
5. Atomic Layer Deposition for Semiconductors, DOI 10.1007/978-1-4614-8054-9
6. Xinye Liu, Sasangan Ramanathan, Ana Longdergan, Anuranjan Srivastava, Eddie Lee, Thomas E. Seidel, Jeffrey T. Barton, Dawen Pang, and Roy G. Gordonb, ALD of Hafnium Oxide Thin Films from Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium and Ozone, Journal of The Electrochemical Society, 2005, Vol. 152, G213-G219
7. Martin Rose, Jaakko Niinisto, Ingolf Endler, Johann W. Bartha, Peter Ku"cher, and Mikko Rital, In Situ Reaction Mechanism Studies on Ozone-Based Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ and HfO₂, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2010, 2, 2, 347 – 350
8. S. D. Elliott, G. Scarel, C. Wiemer, and M. Fanciulli G. Pavia, Ozone-Based Atomic Layer Deposition of Alumina from TMA : Growth, Morphology, and Reaction Mechanism, Chem. Mater. , 2006, Vol. 18, 3764-3773
9. Rafaiel A. Ovanesyan, Ekaterina A. Filatova, Simon D. Elliott, et al. , Atomic layer deposition of silicon-based dielectrics for semiconductor manufacturing: Current status and future outlook, Journal of Vacuum Science & Technology , 2019, A 37, 060904
10. Hyeonsu Roh, Hye-Lee Kim, Khabib Khumaini, Heeju Son, Donggeon Shin, WonJun Lee, Effect of deposition temperature and surface reactions in atomic layer deposition of silicon oxide using Bis(diethylamino)silane and ozone, Applied Surface Science, 2022, Vol. 571, 151231
11. Jina Leem, Inhye Park, Yinshi Li, Wenhao Zhou, Zhenyu Jin, Seokhee Shin, and Yo-Sep Min, Role of HCl in Atomic Layer Deposition of TiO₂ Thin Films from Titanium Tetrachloride and Water, Bull. Korean Chem. Soc. , 2014, Vol. 35, No. 4 1195
12. J. Aarik, A. Aidla, H. Ma"endar, T. Uustare, Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl₄ and H₂O: investigation of growth mechanism, Applied Surface Science, 2001, Vol. 172, 14-158
13. S.E. Potts, W.M.M. Kessels, Energy-enhanced atomic layer deposition for more process and precursor versatility, Coordination Chemistry Reviews, 2013, Vol. 257 ,3254 – 3270
14. Hyungjun Kim, Characteristics and applications of plasma enhanced-atomic layer deposition, Thin Solid Films, 2011, Vol. 519, 6639 – 6644
15. Riikka Puurunen, Aalto University, Lecture: Catalyst preparation by ALD (Part 1 of 2) <https://www.youtube.com/watch?v=EndHvDagUtg&t=2345s>
16. PICOSUN 原廠機台資訊 <https://www.picosun.com/products/research/picosun-r200-advanced/>