

應用於原子層沉積之臨場量測技術

The *in-situ* Measuring Technologies Applied on Atomic Layer Deposition

陳建維、卓文浩、柯志忠

Chien-Wei Chen, Wen-Hao Cho, Chi-Chung Kei

原子層沉積技術是現今半導體 IC 製程中非常受到重視與仰賴之奈米超薄膜 (ultra-thin film) 沉積技術，而隨著 ALD 技術的發展與需求，前驅物材料與製程上的各種臨場 (*in-situ*) 量測技術也愈顯重要。本文將探討 ALD 研究上各種臨場量測的特性，並介紹儀器科技研究中心所開發的 ALD 臨場量測技術的應用。

Atomic layer deposition (ALD) is one of the most important technologies in semiconductor IC foundry processes for deposition of nanoscale ultra-thin films. With the development of ALD technology, the *in-situ* measurements of ALD material and process become more and more important. In this article, we discuss the characterization of ALD *in-situ* measurement, in addition, we also share the *in-situ* technologies applied on ALD experiments which are developed by ITRC ALD research team.

一、前言

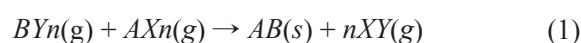
原子層沉積技術 (atomic layer deposition, ALD) 具有優秀的原子級厚度之精準度、大面積的高均勻度，以及薄膜在高深寬比結構上的保形 (conformability) 優勢，目前已然成為半導體鍍膜製程中難以取代的關鍵技術⁽¹⁾。而 ALD 技術的核心在於前驅物特性與製程參數的調控，無論是前驅物之間的反應性分析，亦或是鍍膜製程中膜厚的監控都是影響 ALD 鍍膜的關鍵。一般的薄膜分析多是在樣品反應完成後再進行量測，這樣的做法並無法還原製程過程中的反應環境，有時更會造成量測上的誤差，例如薄膜離開真空環境後發生氧化反應或粉塵污染等影響。而臨場量測技術則可以避免這些環境因素產生的差異，提供最完整的訊息，所以開

發 ALD 相關的臨場量測技術也逐漸成為相當重要的課題。對於製程尺寸已微縮至數個奈米等級的半導體 IC 來說，製程中的各項條件都可能是影響鍍膜好壞的重要因素，也唯有透過以上這些臨場分析與量測技術，才能更精準掌控 ALD 薄膜的品質，進而提升製程的良率與可靠度。

二、實驗方法

1. ALD 反應機制⁽²⁾

ALD 的全反應方程式與 CVD 相同，可以方程式 (1) 表示：



其中 n 代表前驅物的配體 (ligand) 數目。ALD 反應時前驅物氣體是分別且連續地與基板進行交互反應 (exchange reaction)，其反應式 ($n = 2$) 可拆解成如下：



如圖 1(a) 所示， $AX_2(g)$ 會與基板形成單層的中間產物 $AX^*(s)$ ，待表面完全覆蓋 $AX^*(s)$ ，則 $AX_2(g)$ 不再與基板反應 (圖 1(b))，接著以 purge 或 pump 方式把未反應的 $AX_2(g)$ 與副產物 $XY(g)$ 移除，再通入 $BY_2(g)$ 與表面中間產物 $AX^*(s)$ 進行交互反應 (圖 1(c))， $BY^*(s)$ 完全覆蓋表面後則形成單層 (monolayer, ML) 薄膜 (圖 1(d))，重複以上步驟 (即 ABAB...) 即可成長所需薄膜。由於 ALD 製程具自我侷限特性，所以可準確地控制成長厚度。

2. ALD 系統設計⁽³⁾

以大量惰性氣體帶走未反應前驅物與副產物通常稱為流動式 (flow-type) ALD，首見於 Suntola

團隊在 1983 年所提出的專利⁽⁴⁾，為目前最常見的 ALD 系統。ALD 系統又可依氣體流向分為垂直流反應器 (perpendicular-flow reactor) (圖 2(a)) 與交叉流反應器 (cross-flow reactor) (圖 2(b))。在垂直流反應器中，製程氣體與通氣氣體會經由氣體噴嘴均勻地傳載至基板上，因此薄膜均勻性較佳；交叉流反應器可如圖 2(c) 所示設計成批次 (batch) 設計，大幅度提升製程產能 (throughput)。此外，如圖 2(d) 所示垂直流反應器可與感應耦合電漿 (inductively coupled plasma)，提供 O_2 、 N_2 或 H_2 等氣體電漿以分別成長氧化物、氮化物與金屬等薄膜。

3. ALD 製程可進行的 *in-situ* 特性分析⁽⁵⁻⁹⁾

在 ALD 薄膜的製程特性上，主要有三個面向可應用於臨場分析，如圖 3 所示：

- (1) 薄膜成分與光譜特性：可利用光學量測如 X 射線光電子能譜、紅外光譜或是拉曼光譜進行分析。
- (2) 薄膜的電阻值與重量：可利用電性量測與石英震盪器進行分析。
- (3) 反應環境中的氣體或粉塵：可利用四極質譜儀或微粒計數器進行分析。

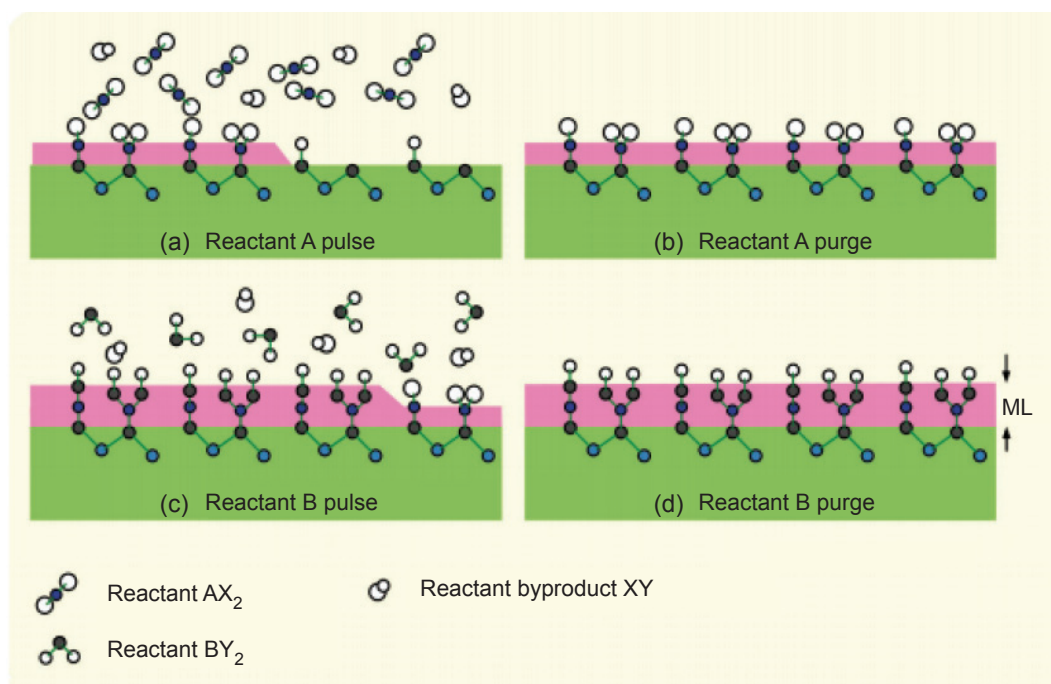


圖 1. ALD 製程原理。

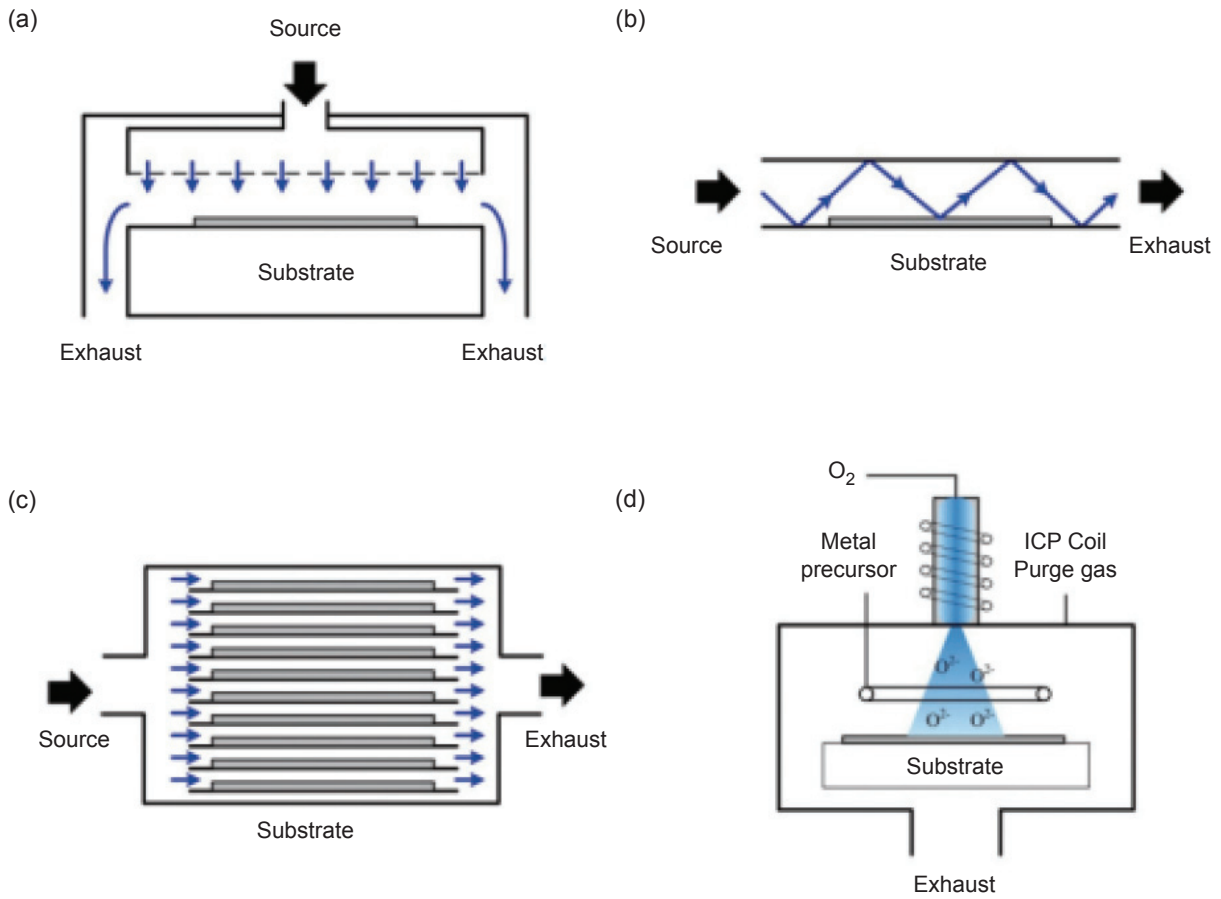


圖 2. (a) 垂直流、(b) 交叉流、(c) 批次與 (d) 電漿輔助 ALD 系統反應器示意圖。

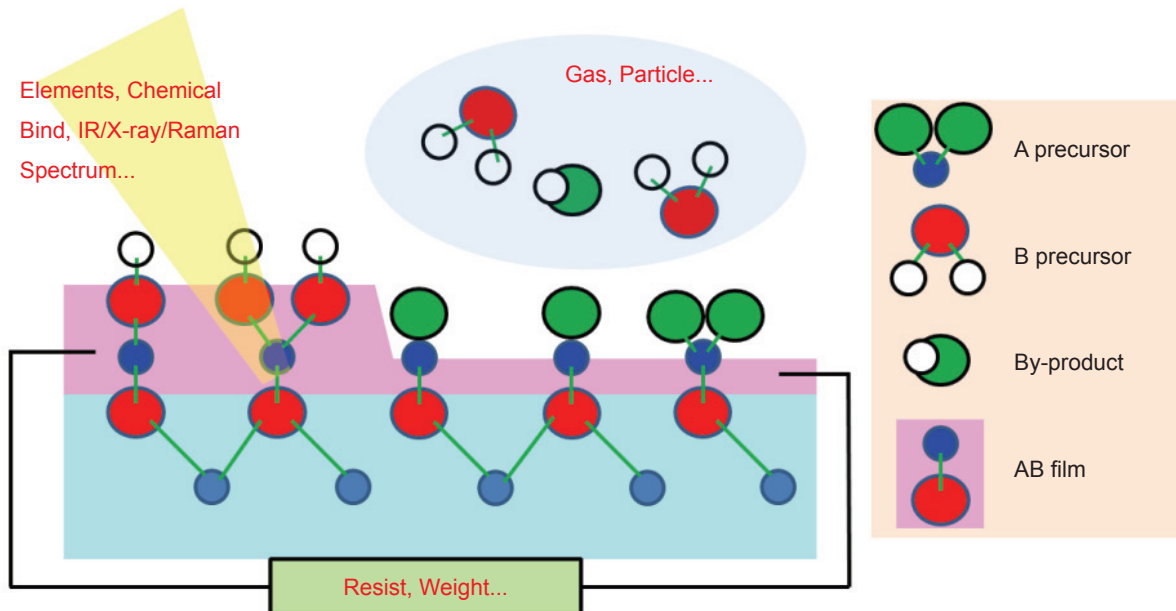


圖 3. ALD 製程 *in-situ* 特性分析示意圖。

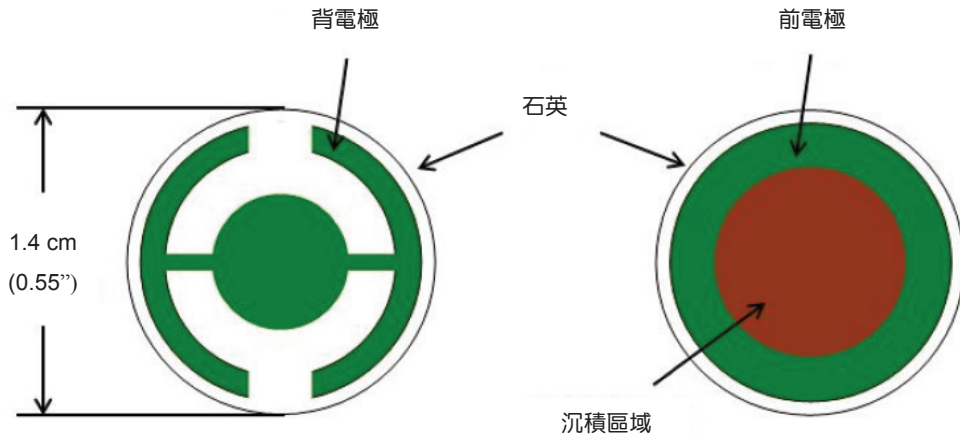


圖 4. 石英振盪片結構圖。

三、應用於 ALD 之臨場量測技術

1. *in-situ* 石英震盪器 (quartz crystal microbalance, QCM)⁽¹⁰⁾

當材料的結構或尺寸小於 100 nm 的範疇，其比表面積會比傳統材料大很多，所以表面的吸附反應會大幅地影響奈米材料的特性，藉由精密的微量天平可以用以判斷分析奈米材料的表面吸附特性。石英震盪器常用於真空薄膜蒸鍍製程，作為監控薄膜厚度變化及停鍍時間點設定之用，由於質量增加對石英振盪頻率變化的影響非常明顯，所以也逐漸被應用在奈米材料表面吸附分析。

目前市面上販賣的石英片其結構如圖 4 所示，在晶體上下表面製鍍電極，電極材料隨著製程需要

可選擇不同金屬，最常見的是金電極，若製程的熱負載大 (如電漿製程) 則會選擇銀作為電極，如果製程材料容易產生薄膜應力，則建議選擇合金電極。當然再鍍覆金屬電極前必須先上一層附著層，以增加電極與石英表面的附著力，常見的附著層材料為鉻。石英振盪片操作頻率以 5 MHz 與 6 MHz 最常見。由於部分鍍膜製程會產生大量的熱，造成石英片溫度升高，為了將避免溫度造成震盪頻率飄移，石英片載座必須以冷卻水降溫，並且利用襯墊擋住熱輻射。

AT-cut 石英振盪片的操作溫度在 0 至 50 °C 之間，若要進行高溫鍍膜監控，則必須改用其他晶片，例如 Y-cut 磷酸鈣晶片 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 可在 970 °C 下操作。石英振盪頻率解析度可達 0.03 Hz (初始頻率

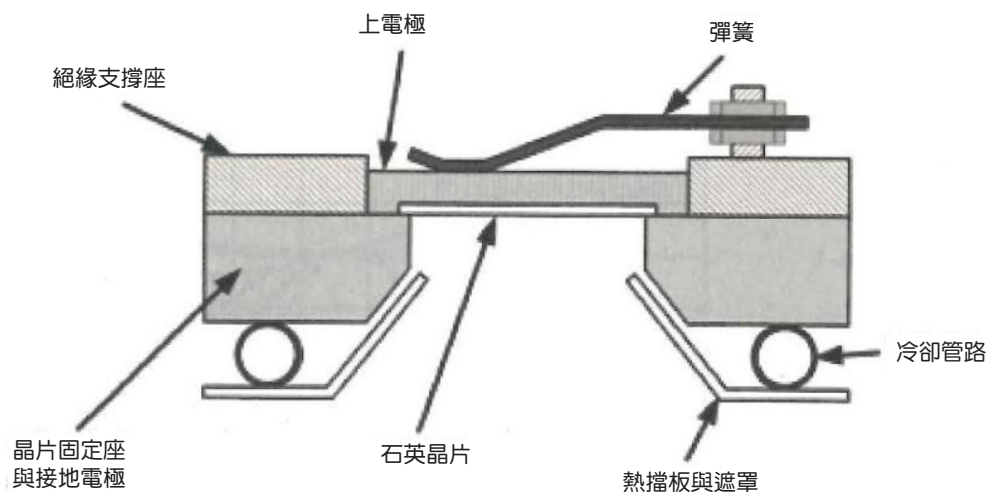


圖 5. 石英片載座示意圖。

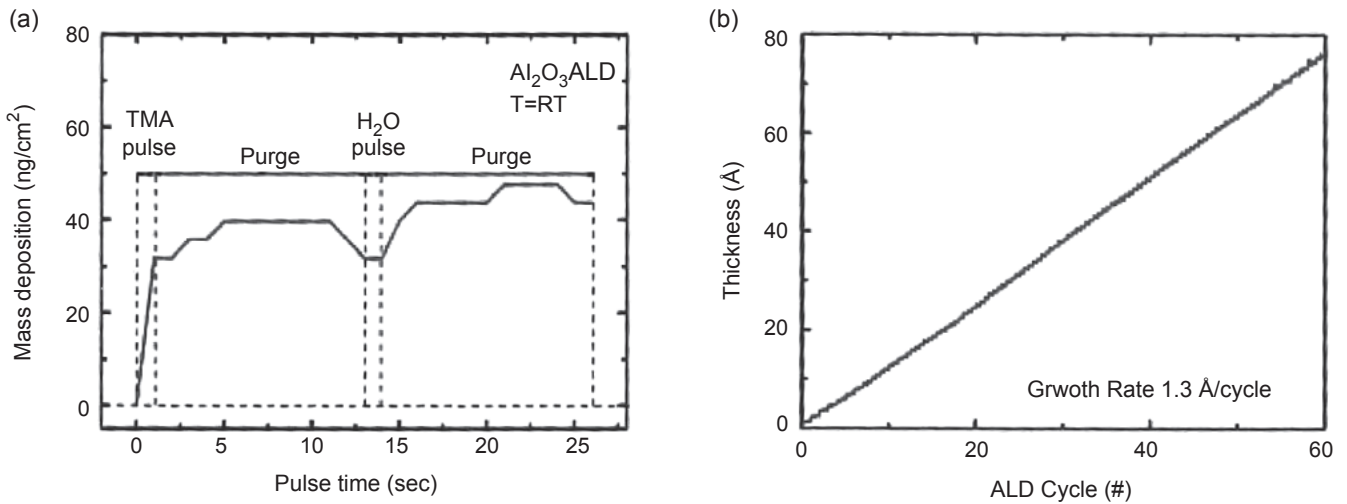


圖 6. 室溫下成長 Al_2O_3 的 (a) 薄膜質量增加與 (b) 60 次循環後厚度變化。成長溫度為室溫，進氣時間 (TMA/purge/ H_2O /purge) 為 1/10/1/10 秒。

f_0 為 6 MHz)，相當於 3.75×10^{-10} g/cm 重量解析度，換算厚度相當於 0.014 Å 厚的鋁膜，所以石英晶體可偵測到極微量的物質增加，因此可應用在奈米材料或製程中的微小重量變化。

由於石英晶體的振盪頻率對於質量的變化非常靈敏，所以非常廣泛地應用在奈米薄膜的厚度與質量變化監測，而鍍膜技術中以原子層沉積製程對厚度的要求最高。例如在氧化鋁 ALD 反應中，當三甲基鋁通入反應腔體，圖 6(a) 所示石英振盪片會偵測到重量增加，但當反應達到飽和時則重量不再增加，接著當水氣通入反應腔體時，也會偵測到類似的薄膜重量變化，藉由反覆地通入三甲基鋁與水氣，薄膜厚度因而呈現線性增加的趨勢，如圖 6(b) 所示。

2. 即時電阻量測系統⁽¹¹⁾

金屬薄膜成長過程中成核、成島以至形成連續膜的機制，可利用即時電阻量測方式來研究觀察。儀科中心建構即時電阻量測系統以四線式電阻量測方法進行量測，其架構如圖 7。金屬電極 (metal pad) 為 200 nm 鋁薄膜，以 Tektronix DMM4050 Digital Multimeter 同時量測兩端電壓與電流。

我們利用此系統進行 Pt ALD 薄膜成長過程中之電阻量測，取樣頻率為每秒一次。薄膜表面形貌與成膜情形以 JEOL JSM-6700F 掃描式電子顯微

鏡 (SEM) 進行量測。Pt ALD 薄膜電阻隨 ALD 循環數增加之變化如圖 8 所示。實驗結果發現 Pt 薄膜電阻於 80 個 ALD 循環數前皆維持在 10^7 歐姆數量級，且電阻有略為上升趨勢，將此部份電阻變化放大觀察，如圖 9 以 30–36 ALD 循環數為例，發現 MeCpPtMe_3 與 O_2 注入時有不同的電阻變化， MeCpPtMe_3 注入後電阻逐漸上升，而在 O_2 注入後，電阻快速上升，經過約 3/5 的 purge 時間後，電阻又迅速下降至低於 O_2 注入時的電阻，但整體

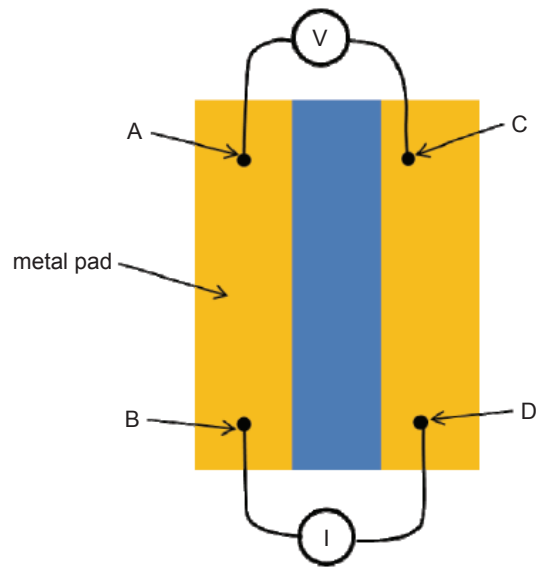


圖 7. 即時電阻量測系統架構示意圖。

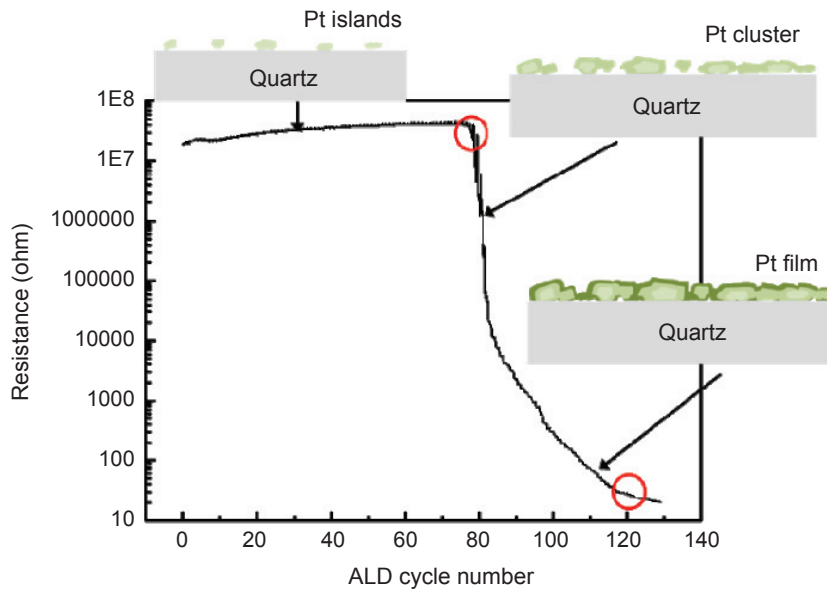


圖 8. Pt ALD 成長即時電阻曲線圖。

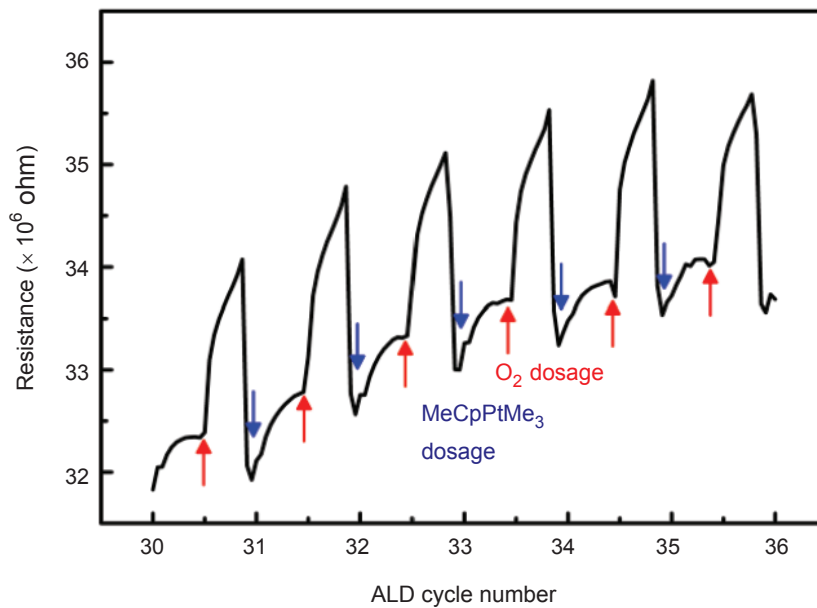


圖 9. 30-36 Pt-ALD 循環數之即時電阻變化。

而言電阻呈現緩慢上升。此部分原因尚待釐清，在此推測可能為 O_2 注入時與基板表面形成化學吸附，產生同時產生些微 O^{2-} 離子附著於基板的關係。而 80 ALD 循環數之後島狀 Pt 間開始互相接觸，薄膜電阻開始急遽下降，僅再經過 10 個循環數便降至 3000 歐姆，經過第 90 ALD 循環數時，電阻變化速率開始趨緩，顯示連續性 Pt 薄膜已逐

漸產生，每循環數增加之電子傳輸路徑對電阻率下降的影響趨緩，到 100 ALD 循環數時，電阻已降至 251 歐姆。將此階段薄膜電阻變化過程放大觀察，如圖 10 所示，以 90-94 ALD 循環數為例，發現其電阻呈階梯狀下降，在 $MeCpPtMe_3$ 注入後 10 秒 purge 時間內電阻變化不大僅些微下降，隨著 O_2 的注入，表面還原成導電的 Pt 使得島狀 Pt 尺寸

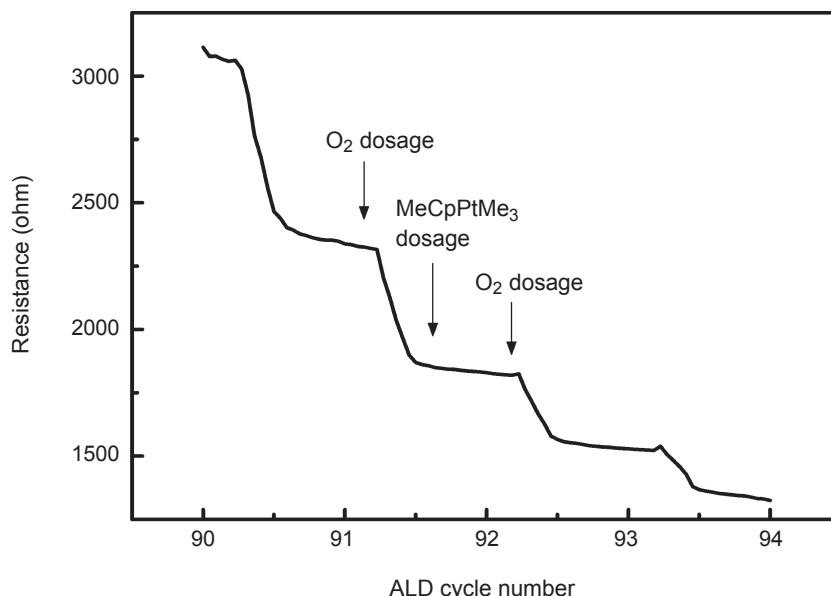


圖10. 90–94 Pt-ALD 循環數之即時電阻變化。

增大，顆粒間接觸點變多，電子傳輸路徑變多以至於電阻急遽下降，其電子傳輸路徑隨薄膜成長變化示意圖可參考圖 11。

以 SEM 觀測 80 與 120 ALD 循環數之 Pt 薄膜表面形貌可發現，Pt ALD 薄膜成長 80 個循環數後，Pt 為緊密靠近之島狀，有少部分島狀 Pt 已開始與相鄰之 Pt 接觸，島狀直徑約為 20–30 nm，如圖 12(a) 所示。Pt 成長增加至 120 個循環數後薄膜表面大部分已呈現連續膜，如圖 12(b)，僅剩少許未連結完成之縫隙，此時電阻亦降至 27 歐姆。

由以上即時電阻量測系統應用於 ALD 鍍膜製程實驗結果，我們可以了解不同前驅物或不同製程參數下前驅物與基板的反應性，並進一步提供我們觀測 ALD 製程中前驅物與基板產生化學反應之方法。

3. *in-situ* 傅立葉轉換紅外光譜 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

紅外線光譜是用來研究材料如分子、離子、或自由基等，其紅外線吸收或發射光譜所產生的轉動、振動的能量變化。藉助紅外線光譜的分析可以判定分子的結構，分子振動鍵的性質，同時也可以進行材料成分分析，應用範圍甚廣。臨場紅外線光譜儀其吸收的光譜屬於分子的振動能階，不同官能基在紅外線光譜儀中有不同的吸收信號峰，因此可應用於官能基表面化學反應分析，連續性的觀測反應光譜分佈或計算反應速率。

我們建置了一套將 FTIR 與 ALD 腔體相結合的前驅物臨場量測分析平台，目的為建立 ALD

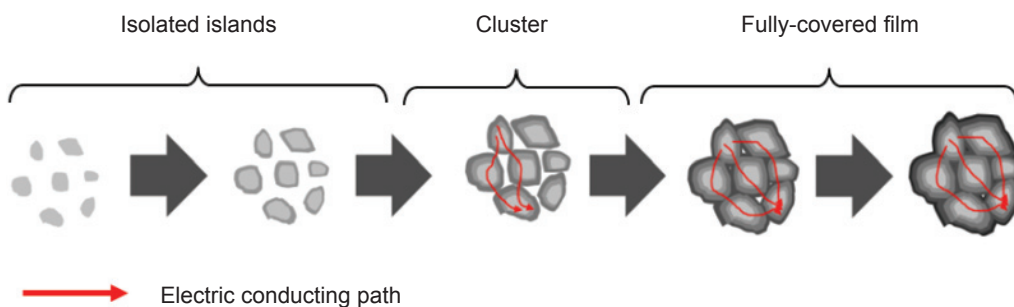


圖 11. 薄膜成長與電子傳輸路徑關係示意圖。

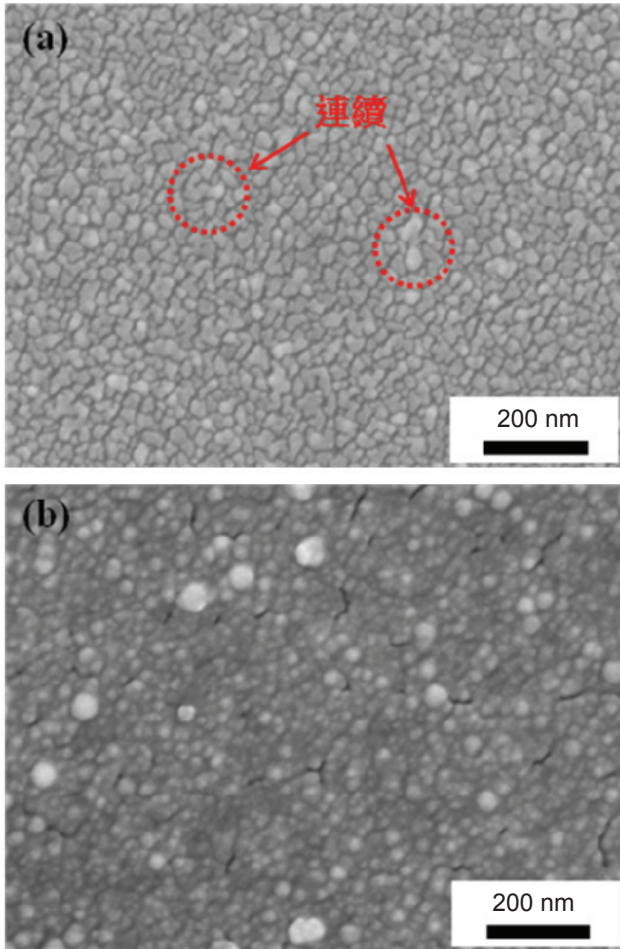


圖 12. (a) 成長 80 個 Pt-ALD 循環數之表面 SEM 觀測圖。(b) 成長 120 個 Pt-ALD 循環數之表面 SEM 觀測圖。

製程反應模式，協助開發新前驅物製程，另外也可監測氣態前驅物熱裂解反應。紅外光譜儀型號為 Bruker Tensor 系列，光源範圍為中紅外光 ($340\text{ cm}^{-1} - 10,000\text{ cm}^{-1}$)，如圖 13(a)。ALD 反應腔體結構如圖 13(b) 所示，設計為可放置於 FTIR 設備內，並可通入兩種前驅物，基板加熱溫度可至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。我們利用此臨場傅立葉轉換紅外光譜平台對 ALD 氧化鋁製程進行單次循環的前驅物反應觀測，在 1 吋矽晶圓基板上通入的前驅物分別為三甲基鋁 (trimethylaluminum, TMA) 與水，TMA 的主要吸收特徵峰落在 1200 cm^{-1} 與 2960 cm^{-1} ，水的主要吸收特徵峰則在 3300 cm^{-1} 附近，實驗結果顯示於圖 14。此分析平台未來可在新穎材料的反應研究上發揮高效率的分析，在數個 ALD 循環數內即可看出前驅物與基板間或是前驅物與前驅物間是否有反應產生，藉此判斷新材料是否具有成為 ALD 前驅物的潛力。

4. *in-situ* X 射線光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)⁽¹²⁾

X 射線光電子能譜是用來量測材料元素組成、化學式和電子態的一種定量分析技術，材料表面約 10 奈米深度可藉由照射 X 射線形成光電效應，激發內層軌域電子以獲得光電子束縛能譜。由於不同元素、不同軌域所產生的光電子束縛能皆不相

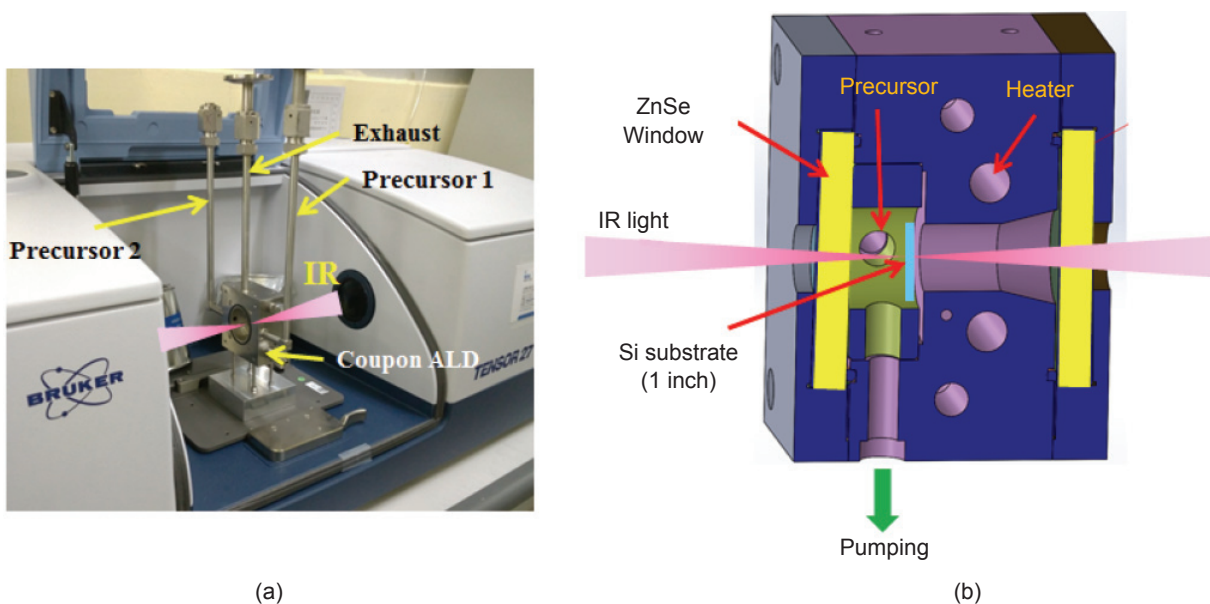
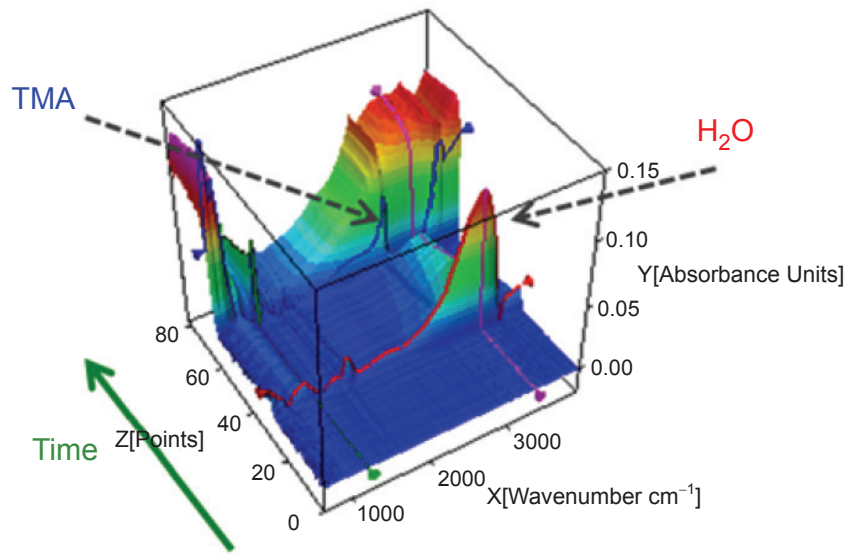
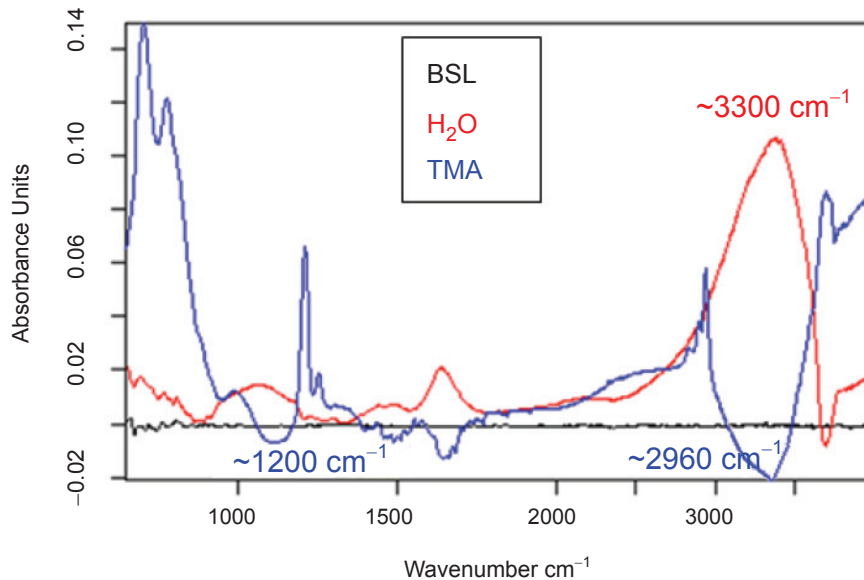


圖 13. (a) ALD 反應腔體整合於 FTIR 量測系統。(b) ALD 反應腔體構造示意圖。



(a)



(b)

圖 14. ALD 氧化鋁製程的兩種前驅物反應 (a) 3D即時光譜 (b) 1st cycle number 光譜。

同，因此可由得到的束縛能推斷元素成分，另外也可藉由束縛能的改變得知元素間的化學鍵結。臨場 X 射線光電子能譜儀常用於 ALD 氧化物薄膜的成膜反應分析，其系統結構如圖 15。Karavaev 團隊利用此設備進行氧化鋁薄膜於每個 ALD 步驟的分析，並建立其 ALD 單循環下的成長機制。

四、結論

目前儀科中心開發的臨場量測技術包含 *in-situ* QCM、resistivity 和 FTIR 平台，可提供 ALD 即時膜厚分析、金屬材料成膜連續性對應到 ALD 循環數的即時監控，以及前驅物的反應性測試，這些技術對於未來 ALD 新材料的特性分析與製程調控都

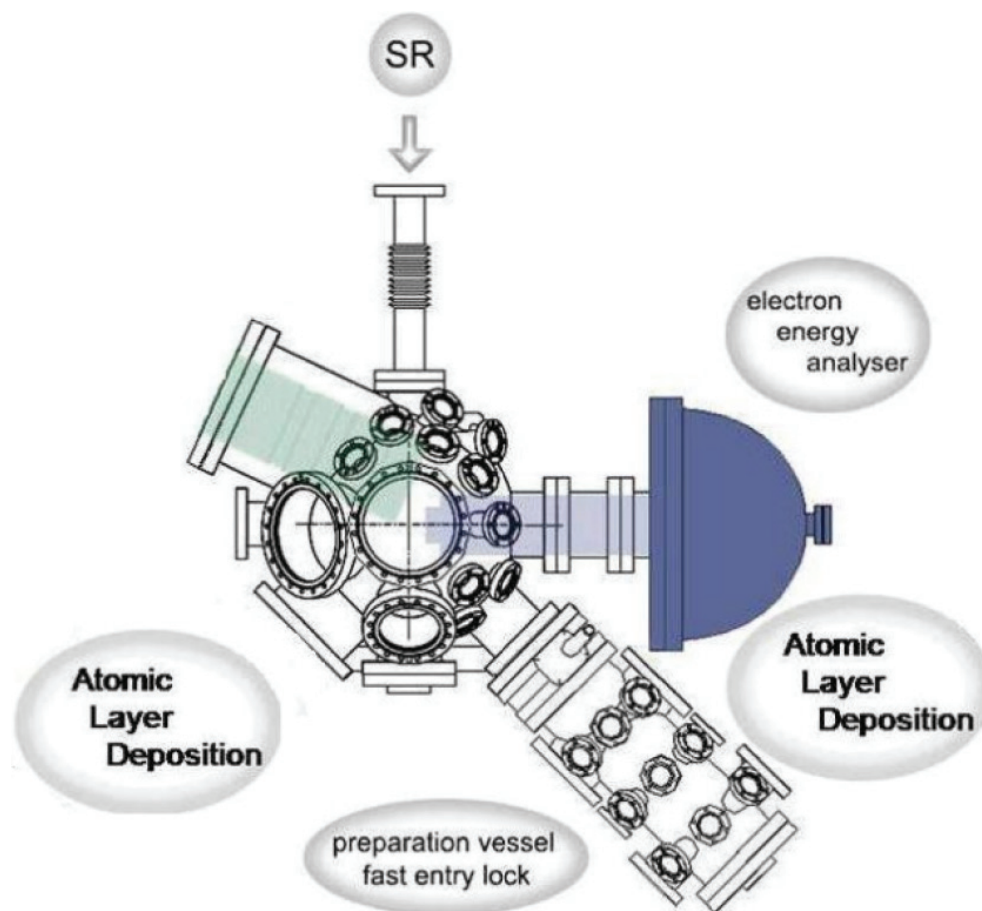


圖 15. 整合 ALD 裝置於 XPS 和 XAS 量測系統。

有相當大的助益，可縮短研發時程。而我們也將持續投入開發更多 ALD 相關技術與設備，以期能趕上製程發展迅速的半導體產業需求，同時拓展 ALD 技術應用至其他產業可能性。

參考文獻

1. 柯忠廷, 陳敏璋, 科儀新知微奈米技術應用專題, **198**, 38 (2014).
2. 柯志忠, 林秀芬, 蕭健男, 科儀新知原子層沉積技術與應用專題, **159**, 14 (2009).
3. 柯志忠, 王致傑, 薛仰志, 彭宗平, 科儀新知先進薄膜技術專題, **185**, 12 (2011).
4. T. Suntola and J. Antson, *U. S. Patent*, No. 4,058,430 (1977).
5. T. Muneshwar and K. Cadien, *Applied Surface Science*, **328**, 344 (2015).
6. A. J. M Mackus, N. Leick, L. Baker, W. M. M. Kessels, *Chem. Mater.*, **24**, 1752 (2012).
7. W. M. M. Kessels, H. C. M. Knoop, S. A. F. Dielissen, A. J. M. Mackus, M. C. M. van de Sanden, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 013114 (2009).
8. M. Dai, J. Kwon, E. Langereis, L. Wielunski, Y. J. Chabal, Z. Li, R. G. Gordon, *ECS Transactions*, **11** (7), 91 (2007).
9. M. Milojevic, A. M. Sonnet, C. L. Hinkle, H. C. Kim, E. M. Vogel, J. Kim, R. M. Wallace, *ECS Transactions*, **25** (4), 115 (2009).
10. 伍秀菁, 汪若文, 奈米檢測技術, 初版, 新竹市: 國研院儀器科技研究中心, 560 (2009).
11. W. H. Cho, C. C. Kei, B. H. Liu, Y. S. Yu, F. Z. Chen, *Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings (I2MTC)*, (2016).
12. K. Karavaev, M. Tallarida, D. Schmeisser, *BTU Cottbus*, 1437 (2007).



柯志忠先生為國立清華大學材料科學與工程博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心 ALD 製程暨設備發展組副組長。

Chi-Chung Kei received his Ph.D. in materials science and engineering from National Tsing

Hua University. He is currently a deputy director of ALD process and equipment development division at Instrument Technology Research Center, National Applied Science Laboratories



卓文浩先生為國立中央大學光電碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Wen-Hao Cho received his M.S. in department of optics and photonics from National Central University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



陳建維先生為國立台灣科技大學材料科學與工程碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心佐理研究員。

Chien-Wei Chen received his M.S. in department of materials science and engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently a research assistant at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.