



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I503860 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：102104214

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 04 日

(51)Int. Cl. : **H01J37/317 (2006.01)**

(30)優先權：2012/02/03 美國 61/594,542

(71)申請人：希捷科技有限公司 (美國) SEAGATE TECHNOLOGY LLC (US)
美國

(72)發明人：彼奇爾 菲利浦 PITCHER, PHILIP GEORGE (GB)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200539253A

EP 0499357B1

US 6861642B2

US 2004/0146685A1

WO 99/23685A1

Pochon, "Ion Beam Deposition", Oxford Instruments Plasma Technology, May 2010。

Yu Zengliang, "Introduction to Ion Beam Biotechnology", 2006。

審查人員：皮欣霖

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 36 頁

(54)名稱

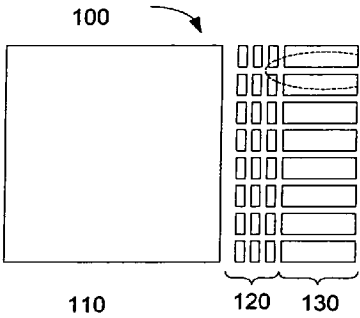
形成層的方法

METHODS OF FORMING LAYERS

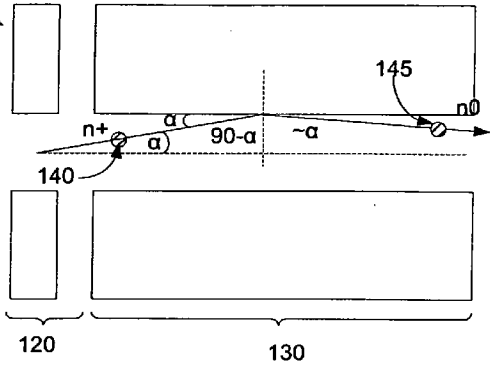
(57)摘要

本發明關於一種形成層的方法，該方法包括提供基板，其具有至少一個適於沉積的表面；提供前驅物離子束，該前驅物離子束包括離子；中和該前驅物離子束的至少一部分離子以形成中性粒子束，該中性粒子束包括中性粒子；及將該中性粒子束導向該基板表面，其中該離子和該中性粒子均具有不高於 100 eV 的植入物能量，且該粒子束的中性粒子形成一層於該基板上。

A method of forming a layer, the method including providing a substrate having at least one surface adapted for deposition thereon; providing a precursor ion beam, the precursor ion beam including ions; neutralizing at least a portion of the ions of the precursor ion beam to form a neutral particle beam, the neutral particle beam including neutral particles; and directing the neutral particle beam towards the surface of the substrate, wherein both the ions and the neutral particles have implant energies of not greater than 100 eV, and the neutral particles of the particle beam form a layer on the substrate.



第 1A 圖



第 1B 圖

- α . . . 束發散度
- $90-\alpha$. . . 側壁掠射角
- 100 . . . 寬束離子源系統
- 110 . . . 離子源
- 120 . . . 離子光柵
- 130 . . . 高深寬比柵極
- 140 . . . 帶電(n^+)粒子
- 145 . . . 中性(n_0)粒子

發明摘要

※申請案號：102104214

※申請日：102 年 02 月 04 日

※IPC 分類：

H01J 37/31 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

形成層的方法

Methods of forming layers

【中文】

本發明關於一種形成層的方法，該方法包括提供基板，其具有至少一個適於沉積的表面；提供前驅物離子束，該前驅物離子束包括離子；中和該前驅物離子束的至少一部分離子以形成中性粒子束，該中性粒子束包括中性粒子；及將該中性粒子束導向該基板表面，其中該離子和該中性粒子均具有不高於 100 eV 的植入物能量，且該粒子束的中性粒子形成一層於該基板上。

【英文】

A method of forming a layer, the method including providing a substrate having at least one surface adapted for deposition thereon; providing a precursor ion beam, the precursor ion beam including ions; neutralizing at least a portion of the ions of the precursor ion beam to form a neutral particle beam, the neutral particle beam including neutral particles; and directing the neutral particle beam towards the surface of the substrate, wherein both the ions and the neutral particles have implant energies of not greater than 100 eV, and the neutral particles of the particle beam form a layer on the substrate.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1A、1B)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

α ：束發散度

$90-\alpha$ ：側壁掠射角

100：寬束離子源系統

110：離子源

120：離子光柵

130：高深寬比柵極

140：帶電 (n^+) 粒子

145：中性 ($n0$) 粒子

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

形成層的方法

Methods of forming layers

〔相關申請案之相互參照〕

本案請求 2012 年 2 月 3 日申請，代理人編號 STL17112.01，發明名稱“NANOPROCESING AND THIN FILM PROCEESING WITH NEUTRAL PARTICLES”的美國臨時申請案第 61/594,542 號之優先權。

【技術領域】

本發明關於一種形成層的方法。

【先前技術】

在許多薄膜應用中，能形成層的表面可包括幾種不同材料，有些電絕緣性且有些導電性；及／或幾種不同形貌。這樣的表面會影響表面的充電效應並藉以造成與含帶電粒子的入射粒子束之不同且可能未知的交互作用。現在利用的程序僅藉由合併電子束與該離子束補償構成該束的帶電粒子，藉以尋求淨電荷為零。

【發明內容】

一種形成層之方法，該方法包括提供基板，該基板具有至少一個適於沉積的表面；提供前驅物離子束，該前驅物離子束包括離子；中和該前驅物離子束的至少一部分離子以形成中性粒子束，該中性粒子束包括中性粒子；及將該中性粒子束導向該基板表面，其中該中性粒子具有不高於 100 eV 的植入物能量（implant energies），且該粒子束的中性粒子形成一層於該基板上。

一種形成層之方法，該方法包括提供基板，該基板具有至少一個適於沉積的表面；提供前驅物離子束，該前驅物離子束包括離子；藉由將該前驅物離子束導向離子光柵中和該前驅物離子束的至少一部分離子以形成改良前驅物粒子束；及將該改良前驅物粒子束導向高深寬比柵極（grid）以形成中性粒子束；及將該中性粒子束導向該基板表面，其中該中性粒子具有不高於 100 eV 的植入物能量，且該粒子束的中性粒子形成一層於該基板上。

一種形成層之方法，該方法包括提供基板，該基板具有至少一個適於沉積的表面；提供前驅物離子束，該前驅物離子束包括離子；將該前驅物離子束導向質量選擇技術以形成改良前驅物粒子束；及將該改良前驅物粒子束導向高深寬比柵極以形成中性粒子束；及將該中性粒子束導向該基板表面，其中該中性粒子具有不高於 100 eV 的植入物能量，且該粒子束的中性粒子形成一層於該基板上。

以上本揭示內容的彙總無意描述本揭示內容的各個揭示的具體實施例或一切實施方式。以下的描述將更詳細說

明例示性具體實施例。在本案各處的數處，透過實例，該等實例可用於各種不同組合，的列舉達到教導的目的。在各例子中，所列舉的說明僅當代表組用且理應不得解釋為排他性的說明。

【圖式簡單說明】

第 1A 圖顯示示範系統的示意圖；且第 1B 圖顯示第 1A 圖所示的系統之一部分的較近視圖。

第 2 圖是指定示範系統中的束發散度 ($^{\circ}$) 對比於離子光柵的第三個柵極偏壓之圖形。

第 3 圖顯示示範揭示系統的示意圖。

第 4 圖例示表面植入如何能透過引入及移位效應調變表面密度。

第 5 圖顯示示範分子離子的擴束。

這些圖式不一定按照比例。圖式中使用的同樣編號表示同樣的組件。然而，咸了解使用編號表示特定圖式中的組件並非試圖限制在另一個圖式中標記為相同編號的組件。

【實施方式】

在以下說明中，引用後附的整套圖式，該等圖式構成此說明的一部分且藉由例示方式顯示數個指定具體實施例。要了解其他具體實施例也能預期並可完成而不會悖離此揭示內容的範圍或精神。因此，以下的詳細說明不得視

為有限制的意思。

除非另行指明，否則本說明書和申請專利範圍中使用的所有表示特徵大小、數量和物性的數字均應解釋為在所有例子中藉由措辭“約”加以修飾。因此，除非有指明相反的情況，否則前述說明書和附屬的申請專利範圍中說明的數值參數均為近似，其能依據熟於此藝之士利用文中揭示的教導尋獲的性質而變化。

以端點列舉的數值範圍包括該範圍內包括的所有數字（例如 1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 及 5）及該範圍內的任何範圍。

用於本說明書和後附申請專利範圍時，除非內文清楚指定，否則單數形式“一”及“該”包含具有複數指稱的具體實施例。用於本說明書和後附申請專利範圍時，除非內文清楚指定，否則該措辭“或”一般依其包括“及／或”的意思運用。

“包括”或類似措辭意指包含但不限於，也就是說，包括且不排除。應該要注意“頂部”和“底部”（或其他措辭像是“上方”和“下方”）係嚴格地利用於相關描述且不暗示所述元件座落的物件的任何整體取向。

文中利用的“層”能表示於基板表面上的材料、於該基板界面處的材料（即部分植入表面但是又像是暴露於表面上的材料）、於該基板內的材料（即植入該基板且沒暴露於該基板表面的材料）或其任何組合。層的形成因此能包括把該材料植入該基板主體（通常僅到該表面下方數奈米

或更小的深度)；把該材料植於該基板表面(例如部分埋於該基板)；把該材料沉積於該基板表面(或已經藉由經揭示的方法形成的材料上)；或其組合。也應該要注意當形成層時，使該表面持續遠離該基板向上移動。用於本文時“膜”能表示存在於該基板表面上的材料。層因此可僅包括膜或膜和於該基板內的材料。本文揭示的方法可用以形成層。利用已揭示的方法形成層能包括表面改質、材料合成、組成改質或其組合。本文揭示的層的形成能包括可侷制於表面層原子或從表面數個鍵長的製程互相影響。利用已揭示的方法形成層也能稱作表面次植入(SSP)。

文中揭示的是擴充並改良表面奈米工程技術的方法、程序及系統。所揭示的方法提供例如使用各種不同方法及技術並包括中性粒子束的表面次植入(surface sub-plantation; SSP)及界面工程。在已揭示的方法及系統中，於離表面介於次單層至數鍵長的深度尺度處進行處理。應用包括從表面延伸數個奈米的深度尺度之表面改質、材料合成和組成改質、蝕刻及界面工程。文中明確討論到碳層和加氫的碳層二者，但是揭示的方法及考慮之處均適於其他材料，包括介穩定表面組成或表面層。熟於此技藝者，閱讀此說明書之後，將明白所揭示的方法適於碳和加氫的碳以外之材料。

在許多重要的薄膜應用中，例如資料儲存的滑動換能器技術(slider transducer technology)、微電子學或生醫應用，表面可包括幾種不同材料，在介於低於次微米至公

分的尺度有些電絕緣性、有些半導體性、有些導電性（例如其可接地於電性浮動結構（electrically floating structure））。也可能有位於邊緣附近的膜形貌及／或結構。所有這些因素，以及其他，均可能影響充電效應。絕緣及／或導電表面的充電或差動充電（differential charging）會影響入射帶電粒子通量、能量及到達角分佈，其任何或全部均可能不利於表面奈米工程程序。

再者，許多離子束及電漿為基礎的程序涉及電漿-表面交互作用。當任何表面與電漿接觸時，在表面上形成被覆，該被覆會影響越過該被覆邊緣的帶電粒子通量、能量及入射角分佈。在平坦均勻的單向無限基板表面上的均勻入射帶電粒子通量中該被覆厚度均勻且其電漿線正交於該基板表面，即該被覆的本質是一維的，因為該帶電粒子將會流過該被覆。該被覆場的分佈會附帶影響於該材料界面入射的粒子之通量、能量及角分佈。數種因素會產生被覆分佈。實例可包括絕緣和導電材料之間的界面。即使是平面幾何形狀，被覆厚度的差異也可能由界面任一側上發展出來的被覆電位（sheath potential）差異引起（絕緣體達到特定電漿特性的浮動電位，導體電位可能變化例如透過偏壓等等）。由此越過該界面的電位差會使電場從表面法線方向局部扭曲並進而使越過該界面的離子流局部扭曲。形貌特徵及基板／晶圓邊緣也會扭曲該電漿被覆。扭曲程度取決於被覆厚度對該形貌特徵的長度尺度之相對大小，且當該被覆寬度與該特徵尺寸相當或比其小並伴隨入

射帶電粒子通量、能量及角分佈的扭曲時變得顯著。

由於以上的結果，該表面和電漿表面交互作用的充電效應，本揭示內容利用中性粒子束與該表面交互作用。使用中性束免除與電漿被覆的交互作用（或甚至使該電漿被覆的形成最小化）並可將基板表面及形成的層上產生的電壓或電荷最小化或甚至防止其產生。因為這樣的電漿對於特定應用可能會有問題所以這樣做可能有益。例如，穿隧磁阻（TMR）磁頭會受到製造期間形成的電荷的不利影響。再者，若在形成該層時沒形成電荷，就能更可靠地控制形成該層的粒子。這能製造具有更均勻性質的層。

習用的沉積、蝕刻和植入程序利用與帶電製程粒子的靜電及／或電磁交互作用控制粒子特徵及粒子運輸。於基板處中和表面電荷的方法包括藉由電子束照射產生束脈動及泛流。前者仰賴脈衝之間的電荷表面擴散性散逸（diffusive dissipation）且後者藉由在重組時達成表面電荷平衡。試圖降低該基板處的電荷效應之更常見可實際的先前技藝方法是透過電子束源或例如透過電漿橋引式中和器（plasma bridge neutralizer）將電子（例如正性離子束）“耦合”於離子束。然而，離子和電子的重組在束運輸時發生且此情況是“均衡”達於該基板的相反電荷（粒子）的數量的一種情況。所以，先前利用的離子束處理與利用電漿束（以上討論的）的處理有類似之處。因此，先前利用的程序和系統可能無法完全消除電荷效應。

所揭示的方法及系統另一方面利用高度控制的低能中

性粒子束，該低能中性粒子束後來以真實中性粒子的方式與基板交互作用。這樣子可消除或最起碼降低以上討論的不利交互作用。一般，所揭示的方法嘗試創造粒子具有所欲性質的帶電粒子束並接著中和該粒子而不會不利地改變該粒子的性質。

所揭示的方法一般可包括以下步驟：提供基板；提供前驅物離子束；形成中性粒子束；及將該中性粒子束導向該基板表面以形成層。

提供基板

提供基板可由放置，建構，或者將基板設置於系統內完成，例如。該層形成在上面的基板可為任何類型的材料或結構。在一些具體實施例中，示範基板可具有至少一個層形成會在上面發生的表面。此表面可稱為“適合層形成”，其可包括簡單置於加工艙中使層能形成於至少所欲的表面上。在一些具體實施例中，該基板可包括形成在其上面或其中的結構或裝置。在特定具體實施例中，文中揭示的方法可用以於各種不同結構上形成被覆層；且在這樣具體實施例中，上面形成該被覆層的裝置可把該基板考慮在內。

前驅物離子束

所揭示的方法也可包括提供，創造或製得前驅物離子束的步驟。前驅物離子束包括可具有預期性質的離子或帶

電粒子。一旦該離子束被中和，該中性粒子，之前的帶電粒子或離子，仍舊具有預期性質。該預期性質能包括，例如，能量、速度、角發散分佈及其組合。在一些具體實施例中，於前驅物離子束中的離子可具有一或更多預選的性質使其中和物具有預期性質。該帶電粒子可任意帶正電或帶負電。熟於此技之士，閱讀此說明書之後，能修改經更明確討論的概念，該概念可能關聯帶正電的離子明確地討論，以供運用帶負電的離子。

提供前驅物離子束可藉由利用商業上可取得的設備完成。例如，寬束離子源或窄束離子源均可利用。前驅物離子束來源的類型之實例可包括，例如，誘導耦合射頻離子源及直流電（DC）寬束離子源。

中和該前驅物離子束

等該前驅物離子束形成之後，接著中和該前驅物離子束。此步驟（其可以或可以不以多步驟方式進行）使該前驅物離子束的離子改變成中性粒子束的中性粒子。該片語“中和該前驅物離子束的離子”（及／或類似片語）一般暗示至少有些離子已經被中和。因此，用於本文時，該片語經中和的粒子束表示至少有些前驅物離子束的離子已經被中和的粒子束。所以，經中和的粒子束包括經部分中和的粒子束及完全中和的粒子束。在一些具體實施例中，實質上所有離子均已經被中和。在一些具體實施例中，至少約 5% 的離子已經被中和。在一些具體實施例中，至少約

20%的離子已經被中和。在一些具體實施例中，至少約50%的離子已經被中和。在一些具體實施例中，至少約75%的離子已經被中和。在一些具體實施例中，至少約95%的離子已經被中和。在一些具體實施例中，約100%的離子已經被中和。

在一些具體實施例中，前驅物離子束能利用表面中和技術中和。這樣的表面中和技術能經設定以主要維持入射離子束的高能及定向特性（“預期性質”），讓經預調節的前驅物離子束能產生經高度控制的中性粒子束。

例如，中和該離子之一方式可能涉及將帶電粒子束導引於表面，例如金屬表面。接近表面的離子可藉由，例如，共振或歐傑（Auger）效應中和。若離子於掠入射（grazing incidence）緊臨表面，散射過程的運動學將造成低角度（近鏡面）前散射及非常低的動能損失，產生能量及定向性（即，“預期性質”）接近入射離子束的中性粒子。利用這樣的掠入碰撞中和前驅物離子束可能由於多個因素例如表面粗糙度及表面污染物存在而變得更困難或更不實用。

也可以，中性粒子可藉由直接離子注入高深寬比柵極從電漿邊界離子擷取（ion extraction）由前驅物離子束產生。在此案例中，當離子行經接地的柵極之高深寬比洞孔時透過側壁交互作用發生中和。先前的方法曾嘗試這樣的控制，但是由於該電漿彎月形邊界與柵極孔口之欠缺控制的交互作用使經過產生掠入的中和碰撞之後顯示有限的控

制，該交互作用決定形狀，從而從該彎月表面射出的離子之定向性。再者，來源氣體壓力可能造成快離子和慢中性粒子之間的電荷交換碰撞，該碰撞能調節該束的品質（例如透過其加寬的能量分佈）並縮減中和粒子含量。

在一些具體實施例中，所揭示的系統及方法因此利用離子光學元件控制掠射側壁碰撞並從而改良透過離子控制中和轉化程序。在一些具體實施例中，可利用四柵極系統。例如，利用寬束離子源，高深寬比柵極可形成對所揭示的方法及系統中典型利用的三柵極系統追加的第四柵極。

第 1A 圖中可見到示範系統的示意圖。第 1A 圖中舉例的系統是寬束離子源系統的實例。第 1A 圖中見到的系統 100 包括離子源 110（以提供該前驅物離子束）。該離子源 110 能包括，例如，寬束離子源或窄束離子源。離子源的指定實例是誘導耦合射頻離子源。該系統也能包括中和該離子的組件，例如離子光柵 120 及高深寬比柵極 130。離子光柵 120 能包括例如共用的離子光學系統。離子光柵 120 一般包括三組的柵極、第一個柵極、第二個柵極及第三個柵極，且該第一個柵極是最接近該離子源者且第三個柵極是離該離子源最遠者。在所揭示的方法或系統利用的離子光柵 120 中，使第三個柵極電偏置，像其於先前技藝系統中一樣沒接地。該系統 100 也能包括高深寬比中和柵極 130。該高深寬比中和柵極可能被接地或偏置。第三個柵極的偏置電位能控制離子進入該高深寬比中和柵

極的注射角。

第 2 圖顯示特定組合的來源、束和柵極幾何形狀及偏置參數的具體例示實例，其顯示離子光學參數（例如，第三個柵極偏置電位的）怎樣變化能用以顯著影響離子進入該高深寬比中和柵極 130 的注射角。應該要注意許多因素決定該束的最終發散度範圍。在此特定例示實例中，能見到關於具有接地的第三個柵極光學元件之三柵極系統，該第三個柵極光學元件經操作以產生發散度為 20 度左右的發散束，可利用第三個柵極偏置的大片視窗降低束發散度。第三個柵極偏置的較窄視窗能產生低束發散度（小於約 5 度）以在該高深寬比柵極中產生直接對應的掠入角側壁入射而製造中性粒子束。

該離子光柵的偏置第三個柵極能發揮提供更少許多的粒子發散束以供進入該高深寬比柵極 130 的功能。透過其靜電場作用於該帶電束粒子做到這件事。伴隨地，該粒子以較低入射角撞擊該高深寬比柵極板，因此當該粒子形成或改變時保持不變（即，維持其“預期性質”）。這可能有益是因為其製造出具有預期性質的更能控制的粒子束。

一旦該前驅物離子束行經該離子光柵便能將其稱為改良前驅物離子束。改良前驅物離子束接著能被引導通過該高深寬比柵極。應該要注意前驅物離子束及／或改良前驅物離子束能通過其他組件引導及／或在通過離子光柵之前及／或之後於該組件上進行其他步驟。也應該要注意在一些具體實施例中系統能包括多於一個離子光柵或不同離子

光學組件。

第 1B 圖顯示該離子光柵 120 的第三個柵極及該高深寬比中和柵極 130。從那裡見到關於法線的束發散度 (α) 及側壁掠射角 ($90-\alpha$)。第 1B 圖也例示撞擊該高深寬比中和柵極 130 的側壁之前及撞擊側壁之後的帶電 (n^+) 粒子 140，藉以變成中性 ($n0$) 粒子 145。

關於具有指定發散度及直徑的束，該柵極的深寬比之幾何形狀考量可被調設以影響預期的束粒子與壁之掠射交互作用程度（從撞擊該壁的束粒子分率及在粒子運輸通過該壁時與該壁交互作用的次數之觀點來看）且因此當該束排出該高深寬比中和柵極 130 時該束的中和（或離子化）程度。

將中性粒子束導引於基板

等到該前驅物離子束被中和形成該中性粒子束之後，接著將該中性粒子束導引於該基板。一般，組件例如離子源、離子光柵、高深寬比柵極及任意基板固持器（或僅該基板）可被建構於系統內使該離子，及最終該中性粒子與該基板交互作用。熟於此藝之士，閱讀本說明書之後，將明白此系統應該如何建構。應該要注意關於經部分中和的束，若在儀器設計時沒把離該基板平台的“投擲”距離與在加工範圍中的沉積速率之適度控制一起適度考慮該束可能會顯示束發散度（伴隨程序控制的可能損失）。

形成層

揭示的方法可用以形成任何材料的層；或陳述使引入表面層的中性粒子能具有任何本質的另一種方式。在一些具體實施例中，揭示的方法可用以形成包括碳的層。在一些具體實施例中，揭示的方法可用以形成以烴的方式包括碳（例如，加氫的碳）的層。然而應該要了解碳及烴類僅為實例且揭示的方法不限於形成碳及／或烴的層或膜。

如以上討論的，文中利用的“層”能表示於基板表面上的材料、於該基板界面處的材料（即部分植入表面但是又像是暴露於表面上的材料）、於該基板內的材料（即植入該基板且沒暴露於該基板表面的材料）或其任何組合。層的形成因此能包括把該材料植入該基板主體（通常僅到該表面下方數奈米或更小的深度）；把該材料植於該基板表面（例如部分埋於該基板）；把該材料沉積於該基板表面（或已經藉由經揭示的方法形成的材料上）；或其組合。也應該要注意當形成層時，使該表面持續遠離該基板向上移動。用於本文時“膜”能表示存在於該基板表面上的材料。層因此可僅包括膜或膜和於該基板內的材料。本文揭示的方法可用以形成層。利用已揭示的方法形成層能包括表面改質、材料合成、組成改質或其組合。本文揭示的層的形成能包括可侷制於表面層原子或從表面數個鍵長內的製程互相影響。利用已揭示的方法形成層也能稱作 SSP。

該組成中性粒子束的材料將會是所形成的層之材料的組分。在一些具體實施例中，來自該粒子束的材料將會被引入基板，在該案例中會形成來自該中性粒子束的材料及

該基板材料的混合物。在一些具體實施例中，形成含碳（例如）的層。在一些其他具體實施例中，形成含有加氫的碳（碳和氫二者）之層。形成的層可具有多種不同厚度。層的厚度，如文中利用的說法，表示厚度的大小。例如，厚度的大小可提供平均厚度，或可提供可能與該層的厚度或平均厚度有關的性質。例如，層可為約亞單層（小於材料的單層）至約 30 Å 厚。在一些具體實施例中層可為約 15 Å 至約 25 Å 厚；且在一些具體實施例中，層可為約 15 Å 至約 20 Å 厚。

所揭示的方法可用以設計層的組成。例如，所揭示的方法可用以設計含碳層（注意含碳層僅當示範利用且組成工程能利用任何類型的材料進行）。也注意到組成工程可用以形成含碳層及／或含加氫的碳之層。所揭示的程序或方法應用於含碳層的沉積讓該層的 sp^3/sp^2 比率得以被設計出來。“ sp^3 ”及“ sp^2 ”表示可能含有碳原子（例如）的混成軌域之類型。 sp^3 碳原子鍵結於四個其他原子（例如四個其他碳原子），因為該 sp^3 碳原子含有四個 sp^3 軌域， sp^3 軌域形成連至例如另一個碳原子之非常強的 σ 鍵。 sp^2 碳原子鍵結於三個其他原子（例如三個其他碳原子），因為該 sp^2 碳原子含有三個 sp^2 軌域， sp^2 軌域形成比 σ 鍵弱的 π 鍵。在許多應用中，包括用於磁性記錄頭及媒體的碳防護層，所以 sp^3 比 sp^2 鍵多的碳可能經常想得到，因為碳更穩定（即，其含有更強的鍵）。在一些具體實施例中，所揭示的程序或方法讓更穩定的含碳層

（即， sp^3 鍵比 sp^2 鍵更多）能形成。這樣的碳層可具有較高的熱回彈性、較好的機械性質、較好的化學特性或其組合。

如以上討論的，層能表示於基板表面上的材料、於該基板界面處的材料（即部分植入表面但是又像是暴露於表面上的材料）、於該基板內的材料（即植入該基板且沒暴露於該基板表面的材料）或其任何組合。在幾個具體實施例中，文中揭示的方法無法以成核生長機構為基礎形成層。成核生長機構根本上限制連續膜的最小厚度。

一些揭示的方法包括處理或沉積低能粒子以使不欲的植入效應最小化。於此可利用以下的構造以說明粒子的能量。在接地的束粒子源之示範案例中，加總束電壓（或簾柵極偏壓）， V_b ，和電漿電位， V_p ，得到就在粒子與沒偏置的不帶電荷基板表面交互作用之前粒子的入射能（ V_{inc} ），其假設該入射粒子是單原子的單電荷離子。在此例子中，植入物能量（ V_{imp} ）與所述的入射能（ V_{inc} ）相同。關於帶單電荷的分子離子或團簇，假設藉由與該基板表面處的原子的交互作用，分子軌域重疊造成分子（或團簇）完全斷裂成其組成原子物種。入射動能（ $V_b + V_p$ ）減去分子或團簇解離能接著根據各原子“斷片”於原始入射分子或團簇質量中的質量分率（ $\frac{\text{質量}_{\text{原子組分}}}{\text{質量}_{\text{全部分子或團簇}}}$ ）將各原子“斷片”分類以得到各斷片的 V_{imp} 。

粒子的植入物能量可經選定（選擇最大值）以將進入該表面的離子投射範圍限於小於數個鍵長度的最大值。粒

子的植入物能量也可經選定（選擇最小值）為至少足以穿透表面能障壁以讓粒子能併入該表面。由於選定的最小能量（足以讓粒子穿入該基板），使該層的生長不是經由典型成核生長機構完成。植入粒子能的選定範圍使對於標的原子的動能轉移不足以產生移位或，平均而言，一般僅產生一或兩個移位反應或足以引入該表面或離該表面數個鍵長度內的距離。

該等粒子一旦與該基板表面接觸可能分裂成較小的粒子。在這樣的例子中，粒子本身、此入射粒子的斷片或其一些組合均可能具有能量，即，不高於 100 eV 的植入物能量。當文中討論的是植入物能量時，應該了解這樣的能量可表示入射粒子、此入射粒子與表面交互作用產生的斷片或其任何組合。在一些具體實施例中，揭示的方法包括利用植入物能量為數十（10s）電子伏特（eV）的粒子。在一些具體實施例中，方法包括利用植入物能量低於約 100 eV 的粒子。在一些具體實施例中，方法包括利用植入物能量不高於約 80 eV 的粒子。在一些具體實施例中，方法包括利用植入物能量不高於約 60 eV 的粒子。在一些具體實施例中，方法包括利用植入物能量不高於約 40 eV 的粒子。在一些具體實施例中，方法包括利用植入物能量不高於約 20 eV 的粒子。在一些具體實施例中，方法包括利用植入物能量約 20 eV 至約 100 eV 的粒子。在一些具體實施例中，方法包括利用植入物能量約 20 eV 至約 80 eV 的粒子。在一些具體實施例中，方法包括利用植入物能量

約 20 eV 至約 60 eV 的粒子。在一些具體實施例中，方法包括利用植入物能量約 20 eV 至約 40 eV 的粒子。

所揭示的方法會從成核開始改變根本生長機構，其仰賴表面移動率效應。以成核為基礎的方法在利用低於約 20 eV（例如，典型的濺射沉積方法係約 7 至約 15 eV；且蒸鍍方法係低於約 1 eV）的入射能之程序具有代表性。所揭示的方法藉由植入至近表面區而抑制移動率。保有淺的植入區以產生超薄變質表面區（*altered surface region*）。為了完成這件事，利用了低能入射粒子，其實際上難以於不穩定束通量產生。習用的低能植入仍舊利用具有 KeV 能量的粒子以達成商業上可實施的束電流。利用的粒子是較大的分子或團簇以致於該斷片具有低能量；例如矽摻雜。關於奈米級膜的機能工程，此分裂程序無法充分控制。因此所揭示的方法利用非常低的入射能並將小分子分類以達成可控制且非常低植入物能量的粒子。

粒子能量、束電流、束發散度、電荷狀態及離子質量的程序控制在習用工藝技術中通常是靜態的。然而無論有或沒有樣品測角運動（*goniometric motion*）選定束參數的變化均可用以例如訂做界面、組成或損壞中心濃度分佈。合在一起，不定摻雜的多層奈米結構或選擇深度或表面摻雜可藉由適當變更膜生長時或膜生長後的質量過濾參數達成，例如在潤滑油工程應用中。

任意步驟

所揭示的方法也能包括其他任意步驟。這樣的任意步驟能利用各種不同技術改良低能加工技術。這樣的任意步驟也能用以提供具有以上討論的“預期性質”的離子。在這樣的任意步驟用以得到離子／中性粒子預期性質的一些具體實施例中，其一般在離子通過該高深寬比柵極引導之前進行。一旦該離子被中和，控制及因而性質變更即使非不可能，也會有困難。

任意步驟之一實例是離子的加速及／或減速，在此可將其稱作“離子加速-減速”途徑。此任意方法及／或步驟能在該粒子束被中和之前進行。此離子加速-減速途徑可利用質量選擇、束調節及成形聯合角運動學處理（使粒子束參數的即時變化與標的加工表面（關於束軸）的測角（角度）沉積協調）完成以控制能提供加工現象控制的因素，例如蝕刻、界面奈米工程、奈米摻雜、奈米材料及介穩定表面材料的表面奈米工程。離子加速-減速途徑能避開低能離子束輸送效應及於低能時的差的離子源效能特性（例如不適用的低束電流）以改善程序控制。離子能於高能加速並調節並接著減速以正好在與基板碰撞之前強烈影響能量。然而，低能程序的存在限制可能極為狹窄且極易有訛誤。

在另一具體實施例中，該束可任意形成某形狀。該束的成形可能例如於離子源處或例如於質量選擇之後發生。在一些具體實施例中，狹長矩形或線形束可能是有益的形狀。另一有益的方面是該中性粒子束本身是靜態的且該基

板可關於該束機械地掃描。成形、靜態入射及獨立基板掃描均為動測角（kinogoniometric）中性粒子處理的重要方面。

示範系統

方法及系統均揭示於此。一般，揭示的系統可藉由獲得進行一或多個所揭示的方法步驟而建構。在一些具體實施例中，揭示的系統可包括離子源、離子光柵及高深寬比柵極。在一些具體實施例中，系統也能包括任意基板夾持器。同樣地，一些揭示的系統能任意包括影響離子加速-減速、質量選擇、束成形、束掃描述、束脈動或其各種不同組合的組件。

第 3 圖中可見到包括示範基本元件，但是並非能用以進行所揭示的方法之示範系統或揭示系統的細部組件，的示意圖。第 3 圖中見到的示範系統 300 包括離子源 310，其可能是例如氣體及／或固體離子源並可偏置（+ve）達離子衝擊電位（浮動）；兩個離子光學組件 320a 及 320b，其於此案例中係以離子光學透鏡的方式舉例；及高深寬比柵極 330。此示範系統也包括任意組件：高壓（HV）離子擷取透鏡 315、質量過濾器 325、束減速及成形器離子光學裝配件 327 及基板夾持器 340。該偏置束射線 345 能用以讓離子能通過此系統進行適當束運輸。

在此揭示的系統中，為了克服空間-電荷膨脹引起的束運輸困難，從離子源（310）擷取（經由 315）低能離

子並將其加速，該從離子源（310）係於預期的標的（基板）衝擊電位偏置並透過偏置束射線 345 裝配件運輸以控制束運輸時的空間-電荷膨脹效應。等質量過濾（經由 325）之後將該離子減速（經由 327）回到該衝擊電位並將該經控制的低發散角束射入高深寬比中和裝置（330）中。接著將有效維持該前驅物離子束的能量及定向性的所得中性粒子束（原子、分子或奈米團簇）引導於該基板（340）。也可在該高深寬比中和裝置之後及該基板裝配件之前設置任意離子偏轉板組合。此離子偏轉板可例如經靜電充電以偏轉來自該束途徑的任何離子化粒子。

優點／效應

當生長進行時，所揭示的方法努力將加工效應連續限於該層頂部數個鍵長。這會將植入粒子與基板原子的非線性原子交互作用之效應最小化或消除（僅改變入射角時該交互作用可能仍然還在）。第 4 圖例示表面植入怎樣能透過引入及移位效應調變表面密度。在正在形成包括碳的膜之一些具體實施例中，這也能調變 sp^3 鍵混成作用。

如第 4 圖所見，表面植入會受到幾種機制而複雜化，包括濺射蝕刻、表面能障壁層的穿入及離子反射。加工能量範圍可由這些效應的估算推估。關於碳植入碳或烴基板表面的案例，尺寸效應有效限定穿入的最小能量；這由碰撞截面推估為約 20 至 25 eV。這接近典型原子移位能，其相當於離子束沉積（IBD）濺射沉積技術的高能尾隨脈波

(high energy tail) 。從可行的表面原子發射機構的研究，能估算得到最大的到達能，例如從法線入射，以免生長中的膜之過度濺射並與基於濺射係數的能量依存度之預測做比較。濺射，某種程度上界定為該表面次植入 (SSP) 技術的能量上限 (在某些具體實施例中) 。兩種模型均預測低於約 40 至 42 eV 的最小原子噴出。實際上，從該濺射產量的能量依存度預測指出於約 60 eV 僅約 10% 表面濺射損失，在一些具體實施例中規定製程上限為有效的“零”濺射損失估算。在其他具體實施例中，可容忍或甚至想要更大的濺射損失，例如，在此例中於 80 eV 的植入物能量大約 30 至 40% 。應該要注意以上討論的特定值適用於碳的案例；然而這些考量點適用於任何材料的植入。

所揭示的方法及系統能有益地提供經低能控制，質量過濾，電荷比控制的準直束粒子源，該粒子源具有供以下角運動學加工技術用的適當束電流，例如 2012 年 4 月 5 日申請的美國專利申請案第 13/440,068 號，發明名稱“METHODS OF FORMING LAYERS”；及 2012 年 4 月 5 日申請的第 13/440,073 號，發明名稱“METHODS OF FORMING LAYERS”中所揭示者，在此以引用的方式將其揭示內容併入本文。再者，文中揭示的方法及系統可能有益於，例如，驅使表面碰撞程序能做到經控制的表面、界面及近表面區奈米工程。用途可包括例如摻雜、缺陷形成、蝕刻、應力控制、sp³/sp² 比率設計及界面工程。

角運動學程序可利用與標的加工表面（關於束軸）的測角沉積協調的粒子束參數即時變化。此方法能例如幫助選擇性控制入射粒子是否詢問表面或表面下原子並藉以通過表面原子間電位或內部"主體"原子間電位或二者與標的原子或原子"鏈"交互作用。這接著可測定是否達成預期的表面碰撞或表面碰撞序列，是否克服表面反應的電位障壁，或是否達成表面下穿入。例如，與選定值或範圍的衝擊角有關之特定入射粒子能量分佈可用以控制植入原子的深度分佈，例如在摻雜濃度分佈中或例如在 sp^3/sp^2 深度分佈中或用以控制表面蝕刻程序。在角運動學處理時，程序控制變數可根據程序控制演算法而變化以控制，例如粒子束參數（例如能量、束粒子密度等等）相對於具有粒子束軸的該基板的幾何形狀配置（例如，傾斜或極化角等）之變量或反之亦然。

窄離子束通常在基板表面上面以靜電掃描以製造均勻的離子劑量。這會導致具有標的原子的進入離子之位置可變的角度配準且因此碰撞運動學的變化，即使是固定基板位置及原子平滑面亦同。再者，束掃描即使是對於該離子源的固定值束能量及束離子流在靜止的基板上也能產生位置入射能、運動能交換變化及位置可變的束電流密度。這些效應有許多也適用於經掃描的中性粒子束。機械掃描技術聯合束成形方法改善數個掃描點粒子束產生的潛在角運動學程序變動效應。實例包括被形成為均勻強度的薄"縫"狀分佈之粒子束，及相對於束軸以垂直或水平軸掃描以達

成在基板區上面整體均勻照明之基板。有些掃描系統可使用成形的靜態束分佈聯合該基板的高速方位角旋轉加上較慢的側面或縱向掃描移動以達成於該基板區上面的均勻場粒子照射。這樣的技術能在該基板領域上面進行恆定入射區粒子密度處理，這與束掃描技術大不相同，即使是使該基板傾斜亦同。在低能奈米工程離子束處理時，空間-電荷效應特別劇烈。第 5 圖顯示關於特定的無場束漂移長度和束電流，為分子離子產生的擴束之實例。束掃描產生的無場漂移路徑（FFDP）長度之變動不僅改變粒子入射角，還可能造成入射束發散度相當大的改變（透過可變路徑長度及空氣-電荷效應）而影響重要的角運動製程變數，橫越材料加工面的角運動製程變數也不一致。這會由於位置可變的面粒子密度（於恆常束電流）而更加嚴重。這些效應能藉由靜態成形的粒子束利用預定讓該基板於恆常 FFDP 和入射粒子面密度進行測角可變處理的基板移動改善到某個程度。然而，低可行性的不切實際的低束電流密度及短 FFDP 引起的幾何限制可能限制低能離子束處理的商業應用。所揭示的方法及系統能提供沒遭受這些空間-電荷引起的限制之低能中性束粒子處理，且可能是於可實施的束粒子（通量）密度可實施的低能粒子處理之答案。

所揭示的方法及程序也可使層形成於從表面開始最初少數原子層的“不欲效應”減到最少或受到限制。本文揭示的方法及程序可說是將製程粒子（被植入者、被沉積者或

二者)與下方次表面的交互作用限於從表面僅數個鍵長。當生長進行時該“數個鍵長”不斷移動(向表面)。本文揭示的方法及程序之特徵也能描述為控制從製程粒子(被沉積者)進入表面或近表面區的能量交換或連結以便不會不利地影響下方材料。

本文揭示的方法及程序之特徵也能描述為使入射物種能從表面引入原子表面層達到 30 Å 以內。在一些具體實施例中,所揭示的方法及程序可使入射物種能從表面引入原子表面層達到 20 Å 以內。在一些具體實施例中,所揭示的方法及程序可使入射物種能從表面引入原子表面層達到 15 Å 以內。在一些具體實施例中,所揭示的方法及程序可使入射物種能從表面引入原子表面層達到 10 Å 以內。該片語“從表面開始最初少數原子層”或從表面開始的特定尺寸(例如“從表面開始 30 Å 以內”)表示近表面層的頂部原子層,那些是最近沉積/植入表面者。

能利用所揭示的方法及系統避免或減至最少的不欲效應可包括例如損壞中心或更明確地說移位的原子;缺陷產生及重組;空位及反跳(recoil);規模對於沉積層與次表面層的界面而言顯著的反跳混合;來自沉積離子的動能之熱散逸,其能從該層回排預期性質(例如含碳膜中的 sp^3 中心);濺射;入射粒子反射;熱產生;及植入引起的缺陷(及固有的),該缺陷能藉由缺陷中心遷移增進局部引起的應變之熱鬆弛,該熱鬆弛能從該層回排預期性質(例如含碳膜中的 sp^3 中心);及其任何組合。所揭示的

程序及方法能避免這樣的缺陷或使其減至最少，能將該缺陷限於從表面開始最初少數原子層，或二者。

入射的超高溫粒子能透過引入排出原子之間的位置及／或透過藉由非重組性反跳原子的產生引起原子密度局部提高以移走排出原子而穿過表面電位障壁。局部原子重新配置及 sp^3 鍵混成能適應不平衡超高溫且移位的粒子及結果引起的局部扭曲／應變之存在。所揭示的方法能以含有該表面數個鍵長以內的極薄層達成這件事。此外，能調整能量學以嘗試使會分別使 sp^3 中心無效或回排的瞬間重組及熱能產生減至最少。

粒子的植入物能量能經挑選（選擇最大值）以將進入該表面的粒子投射範圍限於小於數個鍵長的最大值。該粒子的植入物能量也能選（選擇最小值）為至少足以穿過表面能量障壁以讓粒子能併入該表面。由於選了最小能量（足以讓該粒子穿入該基板），使該層的生長不得經由典型成核生長機構完成。使運動能轉移給標的原子的植入粒子能量選定範圍並不足以產生移位或，平均而言，一般僅產生一或兩個移位反應，或足以引入該表面或到從該表面數個鍵長以內的距離。

由此，揭示了形成層的方法之具體實施例。上述實施方式及其他實施方式均在以下申請專利範圍以內。熟於此藝之士將明白本揭示內容可以已揭示者以外的具體實施例實現。揭示的具體實施例係為了達到例示且非限制的目的而提供。

【符號說明】

α ：束發散度

$90-\alpha$ ：側壁掠射角

100：寬束離子源系統

110：離子源

120：離子光柵

130：高深寬比柵極

140：帶電 (n^+) 粒子

145：中性 (n^0) 粒子

300：示範系統

310：離子源

320a：離子光學組件

320b：離子光學組件

330：高深寬比柵極

315：高壓離子擷取透鏡

325：質量過濾器

327：束減速及成形器離子光學裝配件

340：基板夾持器

345：偏置束射線

申請專利範圍

1.一種形成層之方法，該方法包含：

提供基板，其具有至少一個適於沉積的表面；

提供前驅物離子束，該前驅物離子束包括離子；

藉由將該前驅物離子束導向離子光柵（ion optic grid）中和該前驅物離子束的至少一部分離子以形成改良前驅物粒子束；及

將該改良前驅物粒子束導向高深寬比柵極以形成中性粒子束；及

將該中性粒子束導向該基板表面，

其中該中性粒子具有不高於 100 eV 的植入物能量，且該粒子束的中性粒子形成一層於該基板上。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使該高深寬比柵極電偏置。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該粒子包含碳。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其另包含在該前驅物離子束導向該高深寬比柵極之前將該前驅物離子束導向加速-減速模組（accel-decel module）及/或束成形模組（beam shaping module）。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該前驅物粒子束的至少約 95%離子係被中和以形成該中性粒子束。

6.一種形成層之方法，該方法包含：

提供基板，其具有至少一個適於沉積的表面；

提供前驅物離子束，該前驅物離子束包括離子；

將該前驅物離子束導向質量選擇技術以形成改良前驅物粒子束；及

將該改良前驅物粒子束導向高深寬比柵極以形成中性粒子束；及

將該中性粒子束導向該基板表面，

其中該中性粒子具有不高於 100 eV 的植入物能量，且該粒子束的中性粒子形成一層於該基板上。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中離子源係為窄束離子源。

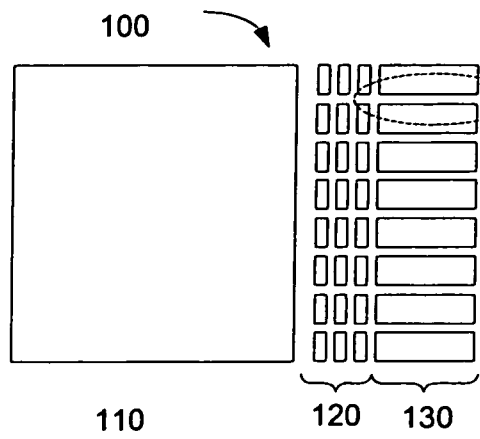
8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中使該高深寬比柵極電偏置。

9.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該前驅物離子束的離子及該中性粒子束的中性粒子均具有不高於約 100 eV 的植入物能量。

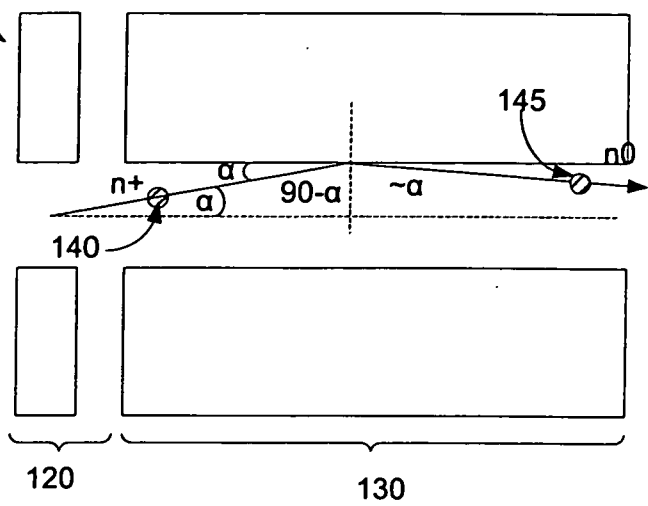
10.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該前驅物粒子束的至少約 95%離子係被中和以形成該中性粒子束。

11.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該粒子包含碳。

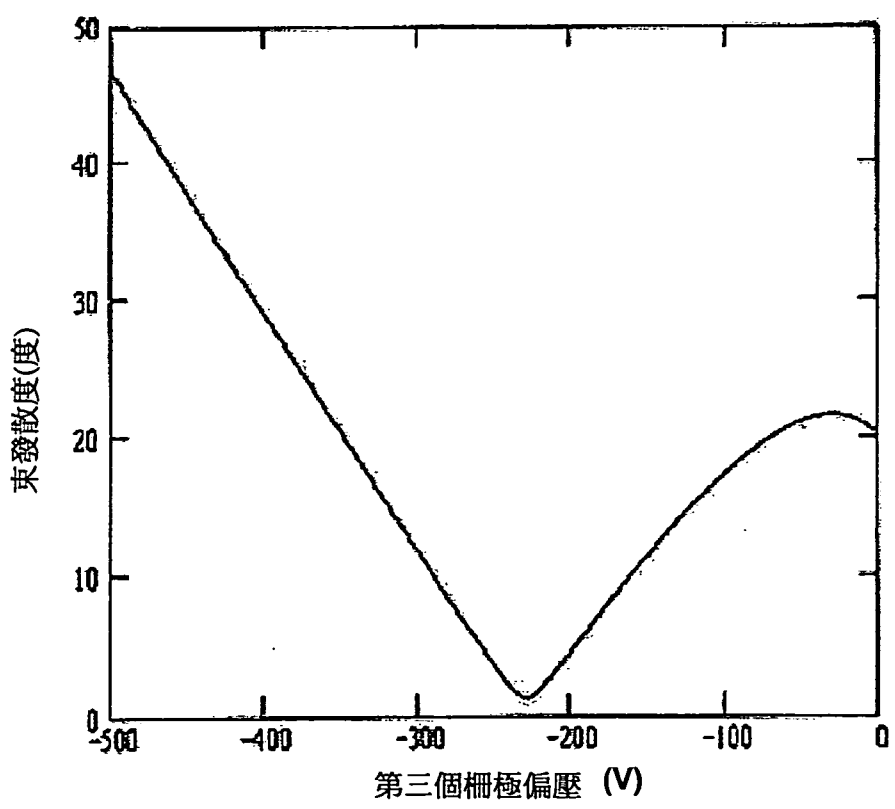
圖式



第 1A 圖

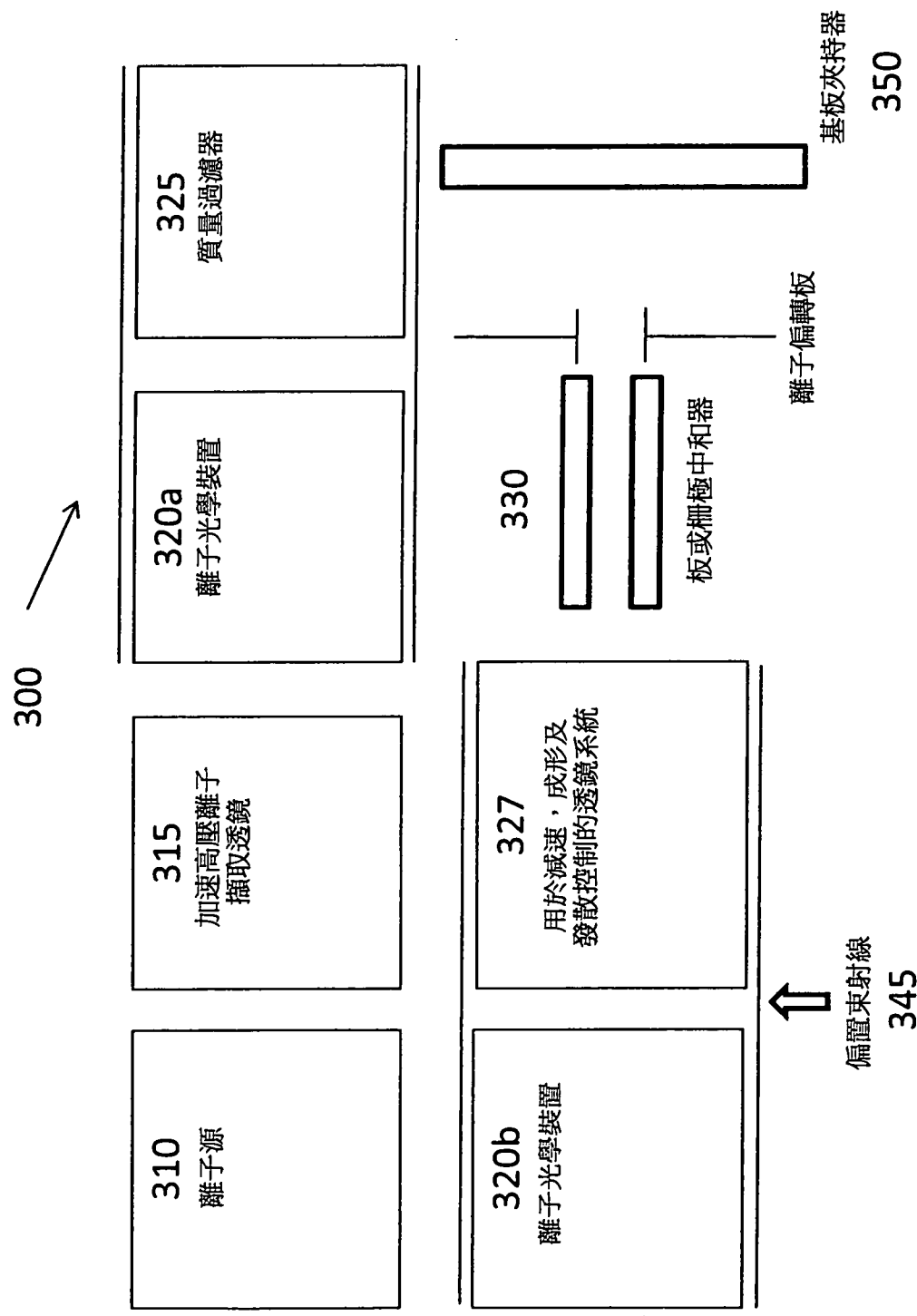


第 1B 圖



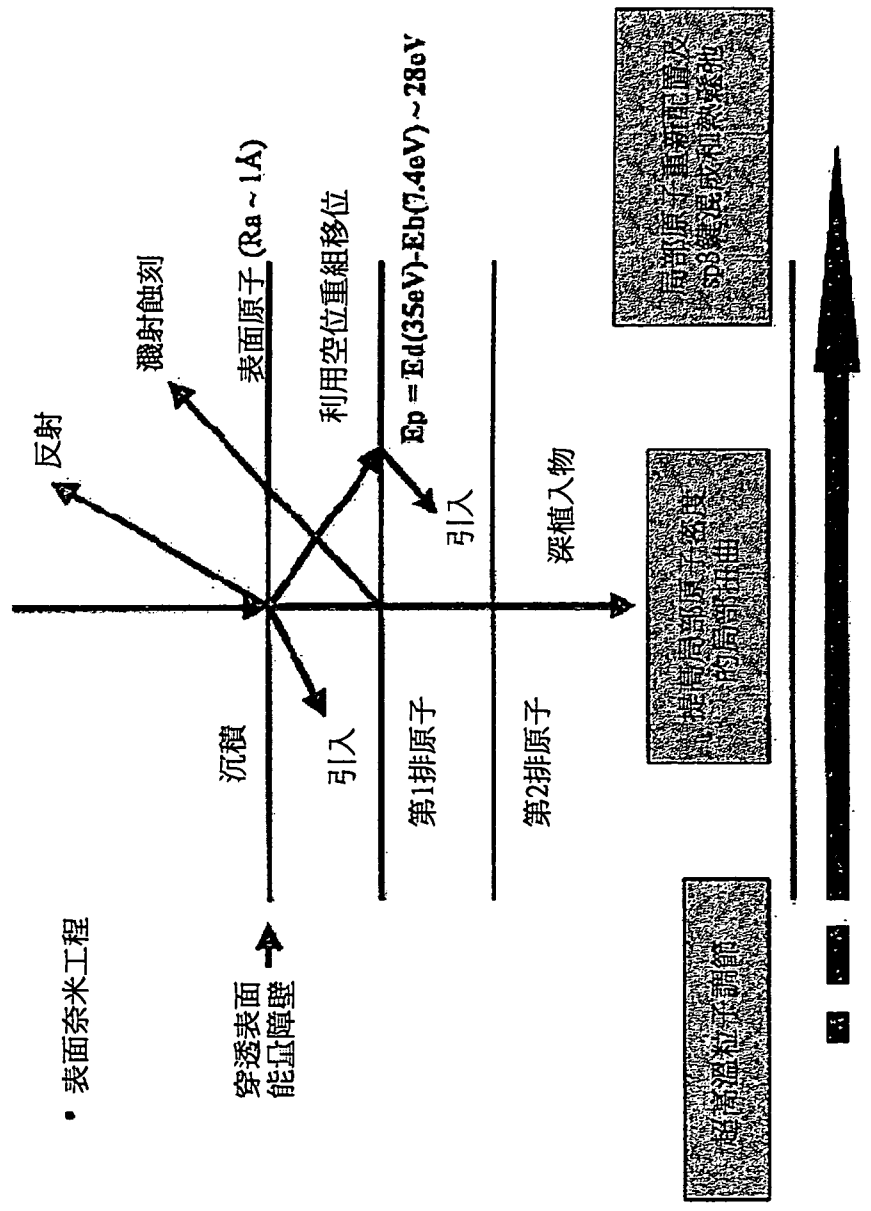
第 2 圖

第3圖

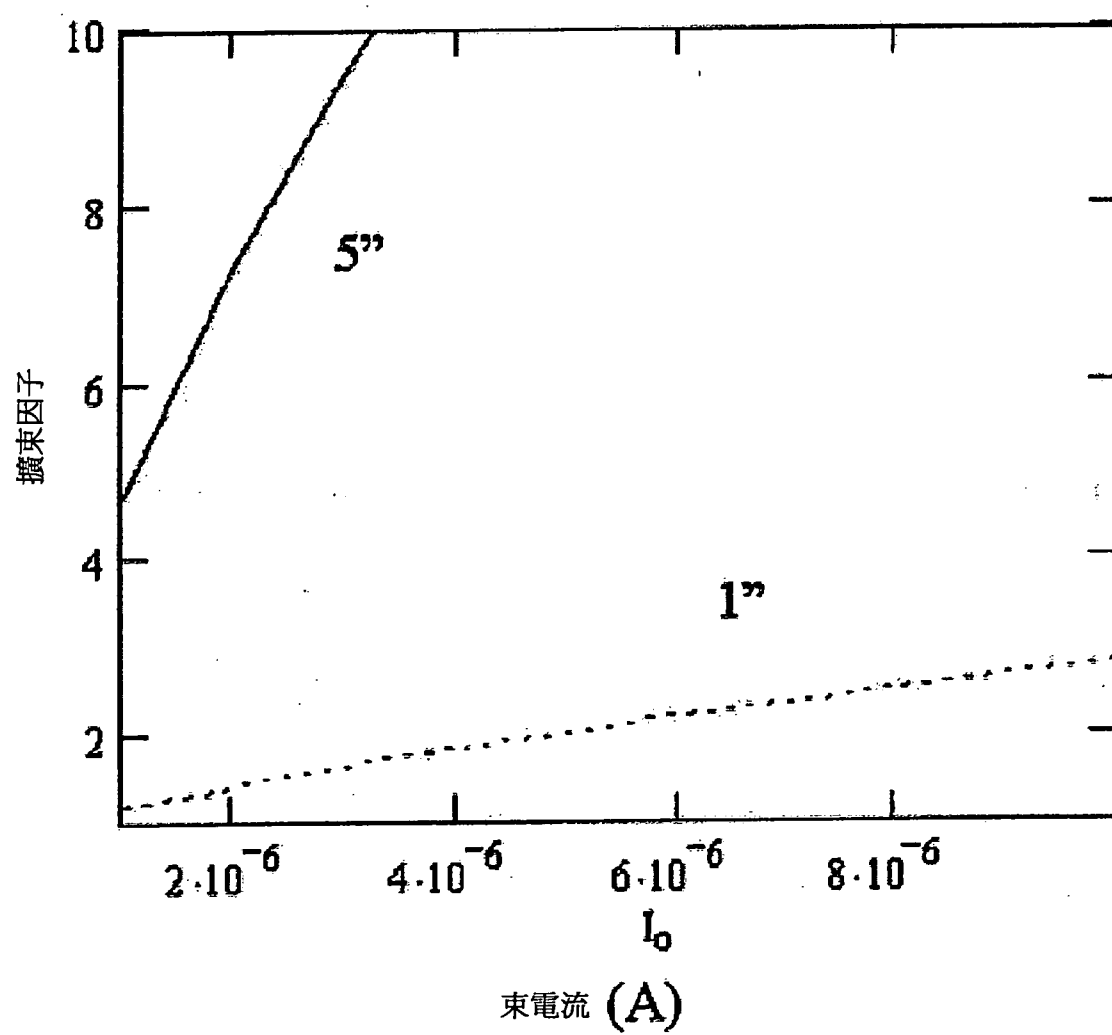


第 4 圖

用於增加sp3的表面次植入機構 在碳中



1"對比於5"漂移, 100eV, CO₂⁺, 5mm 直徑束



第 5 圖