



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89103425.0

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C23C 16 / 48

[45]授权公告日 1995年10月11日

[24]颁证日 95.7.15

[21]申请号 89103425.0

[22]申请日 89.5.25

[30]优先权

[32]88.5.25 [33]JP[31]125794 / 88

[73]专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 川上 纮一郎 金井正博 新井孝至

村上勉

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 王以平

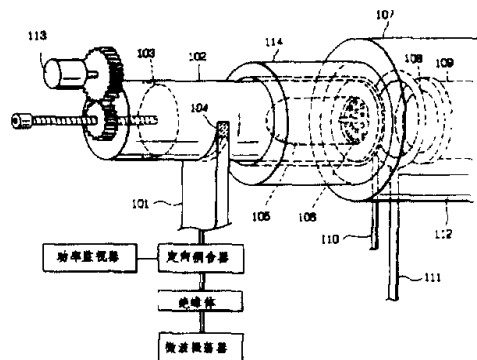
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 微波等离子体处理装置

[57]摘要

一种微波等离子体处理装置包括真空容器，靠微波传输电路把微波导入该容器的装置，向容器内供给原料气体的装置，将容器抽空的装置和样品支架，微波传输电路中设置有与两个匹配电路成一体的空腔谐振器，谐振器外侧设有磁场产生器。该装置的主要特点是：用调节谐振器长度的塞子和圆筒形滑动隔膜、E-H 或三短截线式调谐器使匹配容易进行；谐振器内设一钟罩以激励 TM 模式；在谐振器外安装磁场产生器以提供高磁通密度区域。



## 权利要求书

1.一种用于在一基底上形成淀积膜的微波等离子体 CVD 装置,包括:

一个基本密封的真空容器,该真空容器具有膜形成器和由部分微波传输电路构成的空腔谐振器,所述膜形成器具有一基底支架以及向其内导入成膜原料气体的装置;

一个其内产生等离子体的微波传输钟罩,它与所述空腔谐振器互连,并与所述膜形成器相连,具有把产生原料气体的等离子体导入其中的装置;

将所述真空容器抽成真空的抽真空装置,以及通过所述微波传输电路把微波导入所述空腔谐振器以在所述微波传输钟罩内产生等离子体的微波导入装置,其特征在于:

所述空腔谐振器与两个匹配电路成为一体,其中之一包括改变所述空腔谐振器长度的柱塞,而另一个包括一对滑动式隔膜,且将一在所述微波传输钟罩内产生磁场的磁场发生器设置在所述空腔谐振器的外面。

2.如权利要求 1 所述的微波等离子体 CVD 装置,其特征在于:所述空腔谐振器为圆筒形空腔谐振器,所述滑动式隔膜包括一对圆筒形滑动式隔膜。

3.如权利要求 1 所述的微波等离子体 CVD 装置,其特征在于:所述空腔谐振器为矩形空腔谐振器,所述滑动式隔膜包括一对平面滑动式隔膜。

4.如权利要求 1 所述的微波等离子体 CVD 装置,其特征在于:将 E-H 调谐器或三短柱式调谐器靠着空腔谐振器放置来代替所述滑动式隔膜。

5.如权利要求 1 所述的微波等离子体 CVD 装置,其特征在于包括:

一个设置在所述微波传输电路中的功率监视装置,以及

一个反馈控制机构,它通过改变空腔谐振器腔长的柱塞进行粗略控制,而通过两个匹配电路进行精细控制,从而根据来自功率监视装置的信号减少反射功率与入射功率的比值。

6.如权利要求 1 所述的微波等离子体 CVD 装置的反馈控制系统,其特征在于:所述微波传输电路中设置有一功率监视装置,所述反馈控制系统通过改变空腔谐振器腔长的柱塞进行粗略控制,而通

过两个匹配电路进行精细控制,从而根据来自功率监视装置的信号减少反射功率与入射功率的比值。

本发明涉及微波等离子体处理装置及其控制系统。更具体地说,本发明涉及一种改进的、适用于形成沉积膜和刻蚀物体的微波等离子体处理装置。

现已知道有多种等离子体化学气相沉积方法(以下称“等离子体 CVD 法”)和多种实施这些等离子体 CVD 法的装置(以下称“等离子 CVD 装置”)。

等离子体 CVD 法有这样一些优点,如:1)能在 200~400℃ 的低温下形成沉积膜;2)其所用基底不需要有热阻等。鉴于这一点,它们已被应用于形成二氧化硅薄膜或氮化硅薄膜(这些薄膜能在半导体装置中作为绝缘膜使用)、非晶硅( $\alpha$ -Si)薄膜(它们能在太阳能电池、紧密接触型图象传感器或光敏磁鼓中使用)和金刚石薄膜等。作为等离子体 CVD 装置,目前主要使用的是一种射频(RF)等离子体 CVD 装置,在这种装置中 RF 被导入两个互相平行相对的平板型电极之间,在这里形成等离子体。对于这种 RF 等离子体 CVD 装置来说,它的优点是结构简单,可以容易地对它的尺寸进行改变。

然而,这种常规的 RF 等离子体 CVD 法包括下述缺点。即,离子层往往形成在基底的一侧,从而产生一个负的自偏压,等离子体中的离子在此偏压的作用下被拉向阴极,结果使离子对其上放有基底的阳极的入射冲击减慢。而离子仍然被加到该基底的表面上并混合进入沉积膜中,从而引起内应力或增加了缺陷密度,使得不能获得高质量的沉积膜。此外,由于电子密度是象  $10^8 \sim 10^{10}$  那么低,所以原料气体的分解率不那么高,沉积速率也是低的。而且,由于电子温度低到  $-4\text{eV}$ ,因而具有高结合能的原料气体,如硅的卤化物,就不太可能分解。

为了改进 RF 等离子体 CVD 法的上述缺点,近年来已提出了几种等离子体处理方法和这些方法所用的装置,它们用 2.45MHz 的微波,这种微波可有效地形成高密度的等离子体,同时能加热待处理的物体。还对沉积诸如二氧化硅、氮化硅、 $\alpha$ -Si、金刚石等薄膜的方法以及刻蚀硅薄膜的方法

进行了研究。

常规的微波等离子体处理装置大致分为两种。

一种是在日本专利公布 No.58—49295 和 59—43991 和日本实用新型公布 No.62—36240 中公开的装置，在该装置中，输气管被插入穿过一个矩形或同轴波导管或被放置与矩形或同轴波导管接触，以形成等离子体，以下称此为“1 型 MW 等离子体处理装置”。

另一种是在日本专利公开 No.57—133636 中公开的装置，在该装置中的空腔谐振器内建立了电子回旋共振 (ECR)，并借助于一个发散的磁场将等离子体引出，此下称此种装置为“2 型 MW 等离子体处理装置”。

图 3 示出了一种典型的 1 型 MW 等离子体处理装置 (参见日本实用新型公布 No.62—36240)。

如图 3 所示，1 型 MW 等离子体处理装置包括一真空系统、一个排气系统和一个微波导入系统。

参见图 3，真空系统包括反应室 307 和一根内径约为 40mm、由一气体导入管 307a 连受的微波传送管或窗口 (例如，由石英管构成)。该石英管 (或窗口) 与第一气体导入管相接，并垂直正交地放到微波波导管中。第二气体导入管连接到反应室 307 内，而所供气体 (硅烷) 通过一排气系统 (307b 和 308) 排出。在该装置中，通过第一气体导入管导入的气体 ( $O_2$  或  $N_2$  气体) 由微波放电转换成等离子体。在由微波能所引起的微波放电期间，微波输入阻抗可以通过移动一个滑动的短路板 (即波导管短路器 305) 来匹配。由此产生的等离子体基团与经第二气体导入管供入的硅烷气体反应，在基底 309 的表面上形成二氧化硅膜或氮化硅膜。

图 4 示出了典型的 2 型 MW 等离子体处理装置 (参照日本专利公开 No.57—133636)。这种装置的系统 and 结构与前面所述的 1 型等离子体处理装置相同，只是其放电空间用的是电磁铁 407。即，真空系统包括一个圆筒形等离子体产生器 401 和与其相连的反应室 402，一个微波导入窗口 403 气密地与等离子体产生器 401 相连接。第一气体导入管 406 和微波波导管 404 连接到等离子体产生器 401。等离子体产生器 401 靠设置在其外部周围的水冷管 405 进行水冷。图 4 所示的装置具有与等

离子体产生器 401 同轴放置的电磁铁 407。它产生的磁力线的方向与微波的传播方向相同。通过磁场和由微波形成的电场相互垂直地组合，使电子随磁控管的移动而运动。所以，把等离子体产生器 401 设计成  $TE_{11n}$  模式 ( $t$  为自然数) 空腔共振器。第二气体导入管和排气系统连接到反应室 402，淀积容器中的气体由排气系统排空。

当使用图 4 所示的 2 型 MW 等离子体处理装置作为淀积装置时，通过第一气体导入管 406 导入的气体 (氢气) 借助于微波能产生的放电现象形成等离子体。当该磁场的磁通密度为 875 高斯时，微波能的反射波几乎为零。在这个装置中，具有塞子形状的空腔共振器的端板 411 按气体的种类、气体的压力和所加的微波功率在真空下移动，以使空腔共振器满足所需的条件。等离子体中的基团在电子回旋加速器运动下按磁力线的方向传输，并与通过第二气体导入管导入的气体 (硅烷气体) 反应，结果在基底 408 的表面上形成了一层  $\alpha$ -Si 薄膜。

不过，1 型和 2 型 MW 等离子体处理装置还有下列问题需要解决。

也就是说，1 型 MW 等离子体处理装置有下列缺点：1) 在放电期间，需要把压力控制在 0.05 托或再高一些的数量级，或者需要一种具有易于导致放电的大的致电离横截面积，以获得稳定的放电；2) 在将该装置用于进行薄膜淀积的情况下，当增加充电微波功率以增加薄膜淀积速率时，就将电场集中在石英管和波导管之间的连接处，从而引起对石英管的溅射，这样就使溅射形成的杂质混入淀积薄膜中，从而不能获得性能令人满意的淀积薄膜。

另一方面，1 型 MW 等离子体处理装置没有上面提到的溅射问题，甚至在  $10^{-4}$  托的低压区域也能放电。但是，要是用氢气和硅烷气体 ( $SiH_4$ ) 形成  $\alpha$ -Si 薄膜的话，就会存在下列问题：3) 随着淀积反应的进行，在微波导入窗口上沉积上了一层  $\alpha$ -Si 膜，这使放电的阻抗匹配和维持变得困难了；4) 由于微波导入窗口 403 和波导管 404 是固定的，因此不得不把端板 411 放到真空中以改变空腔共振器的轴向长度，从而使操作发生困难；以及 5) 该装置重量很大，价格昂贵，因为它是使用线圈在 ECR 条件下产生电场的。

本发明的主要目的是消除常规微波等离子体处理装置中的前述种种问题,并提供改进了的具有令人满意的可操作性和生产率的微波等离子体处理装置,该装置能有效地产生所希望的半导体薄膜,如 $\alpha$ -Si薄膜。

本发明的另一个目的是克服常规微波等离子体处理装置中的前述种种问题,并提供能对待处理的物体以良好的可操作性和生产率进行干刻蚀的等离子体处理装置。

本发明的再一个目的是提供一种在低的压力区域下能以低电功率进行稳定的放电,同时抑制反射功率,而不用象 ECR 系统中的大的电磁铁,也不用考虑具有小的致离化横截面的气体种类的装置。

能达到上述目的的本发明的微波等离子体处理装置具有下述结构,即,该处理装置包括一真空容器、靠微波传输电路把微波导入真空容器的装置、向真空容器内供应原料气体的装置、将真空容器内部抽空的装置和把样品基底保持在真空容器内的样品支架,其中,微波传输电路中设置有与两个匹配电路构成整体的空腔谐振器,磁场产生器设置在该空腔谐振器的外侧。

本发明的装置的主要特征在于下列各点:

a) 用一个调节空腔谐振器的轴向长度的塞子和匹配电路使匹配容易达到,匹配电路由设置在传输微波的空腔谐振器处的圆筒形滑动隔膜、E-H 调谐器或 3 短截线式调谐器构成。

b) 把一钟罩插入空腔谐振器以激励 TM 模式。

c) 在空腔谐振器外部放置磁场产生器以在空腔谐振器内部的放电空间内形成一个高磁通密度的区域。

本发明解决了常规微波等离子体处理装置的各种问题,并能有效地利用微波功率来进行稳定放电,而不受气体的致离化横截面积和压力的影响。

此外,本发明的装置能按希望用于有效地形成具有所希望功能的淀积薄膜或用于刻蚀一个物体,这使我们能够形成具有高质量的半导体膜或绝缘膜,或生产各种刻蚀后的材料,该装置具有高的生产率并降低了成本。

下面结合附图来说明本发明。

图 1 是本发明微波等离子体处理装置的典型实

施例的透视示意图。

图 2 (A) 至图 2 (H) 分别是本发明装置中磁场产生装置的结构示意图。

图 3 和图 4 分别为常规等离子体处理装置的结构示意图。

图 5 为总体说明本发明装置放电试验结果的图表。

下面将描述具有上述结构的本发明微波等离子体处理装置,主要结合上述特征 a)、b) 和 c)。

通过提供两个能根据微波的相位和幅度适当调节的匹配电路可以得到与特征 a) 有关的设备结构,因为驻波的能量在匹配电路和空腔谐振器之间聚集,所以有可能把匹配电路和空腔谐振器之间的距离减小到最可能小的程度,最好把这两个匹配电路和空腔谐振器做成整体,并至少用一个匹配电路作为塞子来改变空腔的长度。

此外,反射波的相位和幅度基本取决于等离子体密度和微波馈入电路的结构。

也就是说,等离子体密度随气体的种类、气体压力或导入的微波功率而改变,而且复合折射率  $n-ik$  ( $0 < n < 1$ ;  $k$  为吸收系统) 也相应改变,因此,为了始终保持空腔谐振器的功能,必须使  $n$  和  $k$  的影响等于零。

通过改变空腔的内径来使  $n$  的影响等于零是困难的,因此,可以使空腔谐振器的空腔长度 ( $L$ ) 按等于空腔内径的减少值,增加至原长度的  $n$  倍 ( $0 < n < 1$ )。

当谐振频率  $f$  (2.45GHz)、谐振  $rst$  模式 ( $TM_{m0}$ ) 和空腔的内径  $nD$  已知时,新的空腔的空气当量 ( $L'$ ) 可由下式决定:

$$(2L')^2 = t^2 / (f/C)^2 - (Y_n/nD)^2 \dots \dots (1)$$

其中,  $Y_n$  为贝塞耳函数的根:  $J_n(Y) = 0$ ,  $C$  为光速。

由式 (1) 可见,通过改变随  $n$  变化的空腔谐振器的长度 ( $L$ ) 即可将  $n$  的影响降为零。

$k$  的影响,即反射波的幅度和相位滞后  $\delta$  的影响能通过调节两个匹配电路来降为零。

实际上,  $n$  和  $k$  互相依存,所以可以对一组  $n$  和  $k$  调整空腔谐振器的长度 ( $L$ ) 和滑动匹配隔膜的位置。

另一方面,利用两个匹配电路能够有效地使取决于微波馈入电路的结构的反射波得到匹配。

与上面所述的特征 b) 有关的结构可以通过把

矩形波导管和圆筒形空腔谐振器按轴线互相交叉成直角(如图1所示)进行连接来达到。当波导管和空腔谐振器这样连接时,波导管就不妨碍改变空腔谐振器长度的操作了。在圆筒形空腔谐振器中,微波按 $TM_{0,1n}$ ( $n$ 为自然数)驱动,而空腔谐振器的长度即使在大气气氛中也能改变,从而提高了工作效率。

与上述结构c)有关的结构通过设置一个管状圆筒形磁场产生器在空腔谐振器的外侧即可得到,这样能在空腔谐振器内的放电空间中形成一个高磁通密度的区域。磁场产生器一般分为永磁铁和电磁铁。具体地说,有图2(A)至2(D)所示的按同轴方式设置的永磁铁、图2(E)和(F)所示的环状永磁铁和图2(G)和(H)所示的包括空芯螺旋管线圈的电磁铁。在图2的各图中,上图均为侧视图,而下图均为顶视平面图,其中N和S表示磁极。那些具有高的矫顽力和剩磁通密度的材料均适合于作为永磁铁,其中,稀土系列或铁涂氧系列磁铁最好。那些中心磁通密度大于50高斯,最好是大于100高斯的材料作电磁铁是所希望的。图2(G)中的一组和图2(H)中的两组组合成电磁铁。具体地说,图2(H)所示的实施例中,改变两组电磁铁的电流极性即可改变磁铁的极性,从而获得镜面型或尖点型磁场。

并不总是要求本发明微波等离子体处理装置所用的磁场产生器的放电空间中的磁通密度是能得到与微波频率有关的电子回旋共振的磁通密度。在使用电磁铁时,需要增加线圈的匝数以增加所产生的最大磁通密度,同时通过控制供给的电流能获得所需要的磁通密度。鉴于上述情况,若重要的是要得到致密度和降低价格,那么最好用永磁铁的组合,而当重要的是想获得对微波等离子体处理装置的磁场产生器的磁通密度的控制时,最好用电磁铁。

在本发明中,使用上面所描述的磁场产生器,微波等离子体处理装置的性能得到了显著的改进,从而能在放电期间降低压力、降低反射功率并节省用以维持放电的电功率。

下面更具体地描述本发明微波等离子体处理装置的说明性实施例,但本发明并不局限于此。为简单起见,尽管仅对使用圆筒形空腔谐振器的情况进行描述,本发明不会仅限于此。

本发明装置的一个实施例的透视示意图示于图

1.

在图1中,分别示出了矩形波导管101、圆筒形空腔谐振器102、改变空腔谐振器长度的塞子103、圆筒形滑动匹配隔膜104、微波传输钟罩105、微波反射器106、反应室(或膜形成室)107、基底108、基底支架109、气体导入管110、111、排气口112、驱动塞子103以改变轴向长度的驱动装置113,它与功率监测器的反馈控制电路相连,以及磁场产生器114。

图1所示的装置基本上是根据本发明的空腔谐振器型微波等离子体处理装置,它包括一个微波振荡器(未示出)、一个微波传输电路(未示出)、一个空腔谐振器和一个反应室,该反应室备有限定等离子体产生腔的钟罩、气体导入管(110、111)和排气口112。

图1中,圆筒形空腔谐振器102最好由具有低电阻率的材料制成,以便降低因表面微波电流引起的欧姆损耗。此外,由于改变空腔长度的塞子与空腔谐振器紧配合地移动,所以该塞子必须有抗磨性。因此,空腔谐振器希望由铜、黄铜和镀银、镀铜或镀金不锈钢材料制成。其中,镀银不锈钢最适用。

圆筒形空腔谐振器102和矩形波导管101轴线互相垂直交叉地联结在一起,把矩形波导管101的 $H_{10}$ ( $TE_{10}$ )模式转换成圆形波导管的 $E_{01}$ ( $TM_{10}$ )模式。空腔谐振器102备有两个匹配电路,与之成一整体,即,改变空腔谐振器102长度的塞子103和圆筒形滑动匹配隔膜104。

改变空腔谐振器102长度的塞子103可以沿空腔谐振器102的轴线移动。该塞子103可以由,例如,马达113驱动。为了防止空腔谐振器102和塞子103之间的不正常放电,使用了由磷青铜制成的弹簧构件以便能得到稳定的接触。

一对左、右圆筒形滑动匹配隔膜104分别设置在矩形波导管101和空腔谐振器102的连接处。如图中箭头指示出的,隔膜沿矩形波导管的长度方向移动,而且两个隔膜均可单独地沿空腔谐振器102的圆筒表面滑动。隔膜和空腔谐振器102的接触方式与塞子和空腔谐振器的接触方式类似。从图2(A)至(H)中所示的实施例中选出的磁场产生器114设置在空腔谐振器102的外部,以在钟罩的放电空间内形成磁场。

微波传输钟罩 105 设置在空腔谐振器 102 内,例如,内径中的 120mm 处。钟罩 105 与反应室 107 相接。在钟罩 105 的突缘表面上备有真空密封用的 O 型环或金属密封构件以及微波反射器 106。微波由微波反射器 106 反射,而气体能在钟罩 105 的内部和膜形成室 107 的内部之间流过。

钟罩 105 由石英 ( $\text{SiO}_2$ )、刚玉 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氮化硼 (BN) 或氮化硅 ( $\text{SiN}$ ) 这样的材料制成。

微波反射器 106 是多孔的镀银、铜或金的金属板(镀银金属板特别适用),如具有多个圆孔的铝板,板厚为 0.8mm,孔径为 6mm,孔与面积的比为 60%,也就是所谓的穿孔板。把多孔板用螺钉拧紧在反应容器 107 上抑制异常放电。微波反射器也可以用多孔金属网制成,来代替多孔板。

放在反应室 107 内的是基底 108、基底支架 109 和两个气体导入管 110 和 111。气体导入管 110 的端部穿过微波反射器 106,并通入钟罩 105 的内部。另一个气体导入管 111 有一个备有多个喷气用喷嘴孔的环状端部。管子 111 放置在钟罩 105 和基底支架 109 之间。

反应室 107 连接到真空泵(未示出)以将反应室抽空。

根据本发明构成的微波等离子体处理装置在开始工作前,调节空腔谐振器的长度到一个稍短于  $m/2 \times \lambda$  的值 ( $m$  为自然数),以使初始放电容易启动。具体地说,通过用网络分析器(由 Heulet Packard 公司制造)预先测量该网络决定空腔谐振器的长度以使空腔谐振器与放在其中的钟罩 105 一起起作用。

例如,当钟罩壁厚为 3mm、直径为 70mm、高为 100mm 时,把空腔谐振器的长度缩短 3mm,使其长度为 192mm,当钟罩壁厚为 3mm、直径为 100mm、高为 100mm 时,空腔谐振器的长度缩短 4mm,使该空腔谐振器 22 的长度为 290mm。

用本发明的微波等离子体处理装置能获得下述效果。即,在压力小于  $10^{-2}$  托的低压区域,未用具有象 ECR 条件下的高磁通密度的磁场时,1) 只有一种致密化横截面积相当小的气体即可获得稳定的放电,例如用  $\text{H}_2$  或 H; 2) 能降低维持放电的电功率; 以及 3) 能减少反射功率。

下面对图 1 所示的微波等离子体处理装置的操作方法进行描述。该图示出了本发明的一个实施例。

首先,用图中未示出的真空泵把钟罩 105 和膜形成腔室的内部抽空至低于一预定的压力,然后,把用于形成等离子体的气体由气体导入管 110 或 111 引入到钟罩 105 中,与此同时用等离子体形成装置 114 (图 2 (A) 至 (H)) 施加磁场,并借助于波导管 101 把由未示出的微波产生器施加的微波功率导入空腔谐振器 102 的内部。继而用反射功率反馈控制机构控制空腔谐振器的轴向长度改变塞和圆筒形隔膜,以限制微波功率监视器的反射功率,并形成稳定的放电(可用 E-H 调谐器和三短载线式 (three stub) 调谐器来代替圆筒形隔膜)。在这种状态下运行一定时间后,中止提供微波功率,运行结束。

本发明的微波等离子体处理装置适合用作为薄膜淀积装置或干刻蚀装置。

在用本发明的装置对一待处理的物体进行干刻蚀时,用上述操作方法刻蚀气体由气体导入管 110 导入以进行刻蚀。作为刻蚀气体,使用  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$  (八氟环丁烷)、 $\text{C}_3\text{F}_{12}$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CBrF}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CClF}_3$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、或上述刻蚀气体与  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$  或  $\text{Xe}$  的混合气体,这取决于待刻蚀的材料。例如,一般用  $\text{CF}_3 + \text{O}_2$  刻蚀 Si, 用  $\text{CF}_4$  刻蚀  $\text{SiO}_2$ 。干刻蚀时用的内部压力最好为  $10^{-4} \sim 10^{-1}$  托。

在用本发明的装置进行薄膜淀积时,在上述操作方法中有 (a) 和 (b) 两种方法,即 a)、从气体导入管 110 导入成膜原料气体来形成淀积膜;

b)、从气体导入管 110 把形成等离子体的原料气体导入反应室(膜形成室) 107,并从气体导入管 111 把成膜原料气体导入膜形成室 107,以形成淀积膜。形成淀积膜的方法要根据所希望的淀积膜或所用的原料气体来进行适当地选择。

在用本发明的微波处理装置淀积薄膜时,可以形成质量令人满意的各种薄膜,如非晶硅、单晶硅、非晶硅锗、氮化硅、氧化硅、非晶碳化硅、金刚石和各种有机高分子化合物。

上述各情况下使用的气体能根据下面所示的淀积膜的种类来选择。

也就是说,可以用那些含有硅原子的气体作为

淀积非晶硅或单晶硅薄膜的原料气体, 例如,  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiHF}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SiH}_3\text{F}$ 、 $\text{Si}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiH}_3\text{Cl}$ 、象  $\text{SiCl}_4$  这样的液态材料要用惰性气体通过液体鼓泡气体后再使用。可以用作形成等离子体的气体除上面叙述的原料气体外还有, 例如,  $\text{H}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$  或  $\text{Xe}$ 。

在淀积非晶硅锆薄膜时, 用上面提到的淀积非晶硅用的含硅原子的原料气体和含锆原子的气体(如  $\text{GeH}_4$  或  $\text{GeF}_4$ ) 的气体混合物作为原料气体。形成等离子体用的气体除含硅原子气体和含锆原子气体的气体混合物外可以提到的还有  $\text{H}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$  或  $\text{Xe}$ 。

淀积氮化硅薄膜用的原料气体可以是上述淀积非晶硅用的含硅原子气体或至少一种含氮原子的气体(例如,  $\text{N}_2$ 、 $\text{HN}_3$ 、 $\text{HF}_3$ ) 和含硅原子的气体的气体混合物。形成等离子体所用的气体除上面所述的原料气体外还可包括  $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HF}_3$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$  或  $\text{Xe}$ 。当要形成氮化硅时, 有必要使原料气体或产生等离子体的气体至少包含含氮气体和含硅气体。

淀积氧化硅薄膜的原料气体可以用上述淀积非晶硅用的含硅原子的气体或含氧  $\text{O}_2$  和硅原子的气体。用来形成等离子体的气体除上述原料气体外可包括  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$  或  $\text{Xe}$ 。形成氧化硅时, 原料气体或等离子体形成气体必须至少包含  $\text{O}_2$  和含硅原子气体。在淀积非晶碳化硅薄膜时, 可以用上述淀积非晶硅用的含硅原子气体、含  $\text{Si}$  和  $\text{C}$  原子的气体(如  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ )、或从  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  或  $\text{C}_2\text{H}_6$  中选出的至少一种含碳原子气体与上述含硅原子气体的气体混合物作为原料气体。除了上述原料气体外, 形成等离子体用的气体还可包括含碳气体、 $\text{H}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$  或  $\text{Xe}$ 。在形成非晶碳化硅时, 原料气体或等离子体形成气体必须包括至少一种含碳原子的气体和一种含硅原子的气体。

淀积金刚石薄膜用的原料气体可以用  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  或  $\text{CH}_3\text{OH}$ 。它们是在通过惰性气体鼓泡气化后再使用的。除了上述含碳原子的气体外, 还可以用  $\text{H}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{He}$ 、

$\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$  或  $\text{Xe}$  作为形成等离子体的气体。

形成上面所描述的膜所用的原料气体也可以被用作产生等离子体的气体。此外, 成膜原料气体还可以用惰性气体  $\text{He}$  或  $\text{Ar}$  等稀释。要在淀积膜中加入杂质时, 就把  $\text{PH}_3$ 、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BBr}_3$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{SbH}_3$  或  $\text{SbF}_5$  混入成膜原料气体或等离子体形成气体。形成非晶硅、单晶硅、非晶硅锆、氮化硅、氧化硅或非晶碳化硅薄膜的反应中所用的压力最好是从  $10^{-5}$  至  $10^{-1}$  托。

形成金刚石薄膜所用的反应压力最好从  $10^{-3}$  至  $10^2$  托。

此外, 在用本发明的微波等离子体处理装置进行刻蚀和形成淀积膜时, 可将热能或光能加到基底表面上以促进反应。

#### 放电试验

用图 1 所示的本发明的微波等离子体处理装置进行了放电试验。其间, 改变气体的种类和压力范围, 钟罩 105 的直径  $\phi$  为 100mm, 试验时注意保持放电、反射功率和入射功率。为了进行比较, 还进行了拆除掉磁场产生器的放电试验和拆除了图 4 所示微波等离子体装置中的电磁铁的 TE 模式放电试验。用  $\text{H}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  作为气体并通过气体导入管 110 导入。使用了图 2 (B) 所示类型的磁场产生器, 其中心磁通密度为 150 高斯。放电试验的结果集中示于表 1。

此外, 使用图 1 所示的微波等离子体处理装置(其钟罩 105 的直径为 70mm, 中心磁通密度为 100 高斯) 进行  $\text{H}_2$  和  $\text{Ar}$  放电, 以确定压力和保持放电时的电功率之间的关系, 其如果如图 5 所示。

从表 1 和图 5 的结果可以看到, 用本发明设置有磁场产生器的微波等离子体处理装置, 可以限制反射功率并能在低压区域和用低的电功率产生放电。

在用图 2 (B) 所示类型之外的磁场发生器进行与上述相同的放电试验时, 得到了与用图 2 (B) 所示类型的磁场发生器进行试验得到的类似结果。

#### 淀积膜形成例 1

用图 1 所示的进行放电试验的装置和图 2 (G) 所示类型的磁场产生器, 研究非晶硅

( $\alpha$ -Si) 膜的形成。

首先, 把清洗过的 7059 玻璃基底 (由 Corning Glass Works 制造) 和高阻单晶硅基底粘在样品支架 109 上, 将容器内部抽空至  $1 \times 10^{-6}$  托的高真空, 用图 1 中未示出的基底加热器把基底温度控制在  $250^\circ\text{C}$ 。然后经气体导入管 110 导入 5SCCM 的  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  和 50SCCM 的  $\text{H}_2$ , 反应室 107 内的压力控制在 0.05 托, 控制磁场产生器的电流使钟罩 105 中放电空间的中心磁通密度为 200 高斯。此后, 以 250W 的功率加频率为 2.45GHz 的微波进行 1 小时的反应, 结果得到了膜厚为  $1.2\mu\text{m}$  的  $\alpha$ -Si 膜 (在反应期间用功率反馈机构把反射功率控制到最小)。

淀积速率为  $3.3\text{A}/\text{sec}$ , AMI ( $100\text{mw}/\text{cm}^2$ ) 的光照射下的光电导率 ( $\delta p$ ) 和无照射导电率 ( $\delta d$ ) 之比  $\delta p/\delta d$  为  $1.1 \times 10^5$ 。

在用与上述实验方法一样的方法去掉磁场产生器淀积  $\alpha$ -Si 膜时, 淀积速率降低到原来的  $1/3$ , 即  $1.5\text{A}/\text{sec}$ , 比率  $\delta p/\delta d$  为  $1.4 \times 10^3$ , 根据在单晶硅上形成的  $\alpha$ -Si 膜的 IR 吸收光谱, 在  $1100\text{cm}^{-1}$  附近观察到了宽的吸收峰。

我们认为在不用磁场产生器时, 由于作为原料气体的  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  没有完全分解和反应, Cl 原子残留在淀积膜中, 当暴露于空气中时它即水解, 从而形成 Si-O 键。

#### 淀积膜形成例 2

用图 1 所示的装置, 使用图 2 (H) 所示的镜型磁场产生器研究多晶硅 (poly-Si) 膜的形成情况, 其中, 第一和第二螺线管形成完全一样的磁极。按与淀积膜形成例 1 同样的方法, 把 7059 玻璃基底和单晶硅基底贴到样品支架 109 上。把容器内部抽成  $1 \times 10^{-6}$  托的高真空, 基底温度控制在  $300^\circ\text{C}$ , 反应室 107 内的压力保持在 0.005 托, 控制磁场产生器的电流以在钟罩 105 的放电空间中心得到 200 高斯的磁通密度。然后, 经气体导入管 110 导入 100SCCM 的  $\text{H}_2$ , 经气体导入管 111 导入 10SCCM 加热到  $700^\circ\text{C}$  的  $\text{Si}_2\text{F}_6$ , 以 300W 功率加 2.45GHz 的微波, 并进行 1 小时的反应, 按 RHEED (高速电子反射率衍射计量法) 对结晶度的测定结果是, 所得到的硅膜厚度为  $6000\text{A}^\circ$ 。我们发现在 (110) 单晶硅基底上生成的是外延膜, 而在 7050 玻璃基底上生成的是

(110) 取向的多晶膜。

#### 淀积膜形成例 3

使用带有图 2 (A) 所示类型的磁场产生器的图 1 所示的装置, 研究氮化硅膜的淀积, 其中, 磁场产生器的中心磁通密度为 1000 高斯。

首先, 把清洗后的单晶硅基底粘在样品支架 109 上, 将容器内抽真空达  $1 \times 10^{-6}$  托。基底温度控制在  $250^\circ\text{C}$ , 由气体导入管 110 导入 100SCCM 的  $\text{N}_2$  和 10SCCM 的  $\text{NH}_3$ , 同时经气体导入管 111 导入 5SCCM 的  $\text{SiH}_4$ , 反应室 107 中的压力控制在 0.02 托, 以 250W 的功率施加 2.45GHz 的微波。在反应 30 分钟后, 得到的氮化硅膜的厚度为  $6800\text{A}^\circ$ 。用含氟酸的缓冲溶液 (50% HF : 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  = 15 : 85) 得到的刻蚀速率为  $92\text{A}^\circ/\text{min}$ , 氮化硅膜的质量基本在于用热 CVD 法得到的膜的质量。

#### 刻蚀例 1

使用与放电试验所用的同样的装置, 研究对氮化硅膜的干刻蚀。

把光刻胶涂敷在单晶硅晶片上形成的氮化硅膜上, 通过光刻形成抗蚀图形。把用抗蚀图形作掩膜的氮化硅基底放到样品支架 109 上, 将容器抽真空到  $1 \times 10^{-5}$  托, 经气体导入管 110 导入 50SCCM 的  $\text{CF}_4$ , 反应室 107 内的压力控制在 0.005 托, 以 3000W 的功率加 0.45GHz 的微波。进行 5 分钟的刻蚀反应, 取出氮化硅基底, 除去光刻胶之后, 测量氮化硅膜上的蚀迹, 计算出刻蚀速率为  $1100\text{A}^\circ/\text{min}$ 。

以和上面同样的步骤进行刻蚀反应, 只是除去了磁场产生器, 结果是: 刻蚀速率为  $470\text{A}^\circ/\text{min}$ , 由此可以看出加上磁场产生器的效果。

在淀积膜形成例 1、2 和 3 中, 分别给出了形成非晶硅、多晶硅和氮化硅的例子, 并在刻蚀例 1 中示出了刻蚀氮化硅的例子。不过, 本发明并不仅限于这些例子, 对于形成氧化硅、非晶碳化硅和金刚石等或对金属的各种刻蚀均有效。

(表 1 见文后)

表 1

样品号	所用气体 / 流速(SCCM)	内部压力 (Torr)	TE 模式		
			入射功率(W)	放 电	反射功率
			反射功率(W)	(○) (×)	1— 入射功率
1	Ar / 50	0.005	182 / 90	○	0.51
		0.002	————	×	————
2	H <sub>2</sub> / 50	0.020	————	×	————
		0.005	————	×	————
3	He / 50	0.070			
		0.020			
4	H <sub>2</sub> / 50	0.020			
	He / 40	0.010			
	Ar / 10				
5	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / 10	0.020			
	H <sub>2</sub> / 50	0.005			

表 1(续)

样品号	所用气体 / 流速(SCCM)	内部压力 (Torr)	有磁场产生器(本发明)		
			入射功率(W)	放 电	反射功率(W)
			反射功率(W)	(○) (×)	1— 入射功率(W)
1	Ar / 50	0.005	172 / 26	○	0.85
		0.002	183 / 18	○	0.90
2	H <sub>2</sub> / 50	0.020	450 / 30	○	0.93
		0.005	340 / 160	○	0.53
3	He / 50	0.070	320 / 40	○	0.88
		0.020	330 / 175	○	0.47
4	H <sub>2</sub> / 50	0.020	280 / 85	○	0.70
	He / 40	0.010	145 / 35	○	0.76
	Ar / 10				
5	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / 10	0.020	370 / 55	○	0.85
	H <sub>2</sub> / 50	0.005	280 / 115	○	0.59

表 1(续)

样品号	所用气体 / 流速(SCCM)	内部压力 (Torr)	没有磁场产生器		
			入射功率(W)	放 电	反射功率
			反射功率(W)	(○) (×)	1—— 入射功率
1	Ar / 50	0.005	178 / 33	○	0.81
		0.002	190 / 22	○	0.88
2	H <sub>2</sub> / 50	0.020	430 / 150	○	0.65
		0.005	——	×	——
3	He / 50	0.070	335 / 75	○	0.78
		0.020	——	×	——
4	H <sub>2</sub> / 50	0.020	320 / 150	○	0.54
	He / 40 Ar / 10	0.010	325 / 200	不稳定放电	0.38
5	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / 10	0.020	380 / 100	○	0.74
	H <sub>2</sub> / 50	0.005	——	×	——

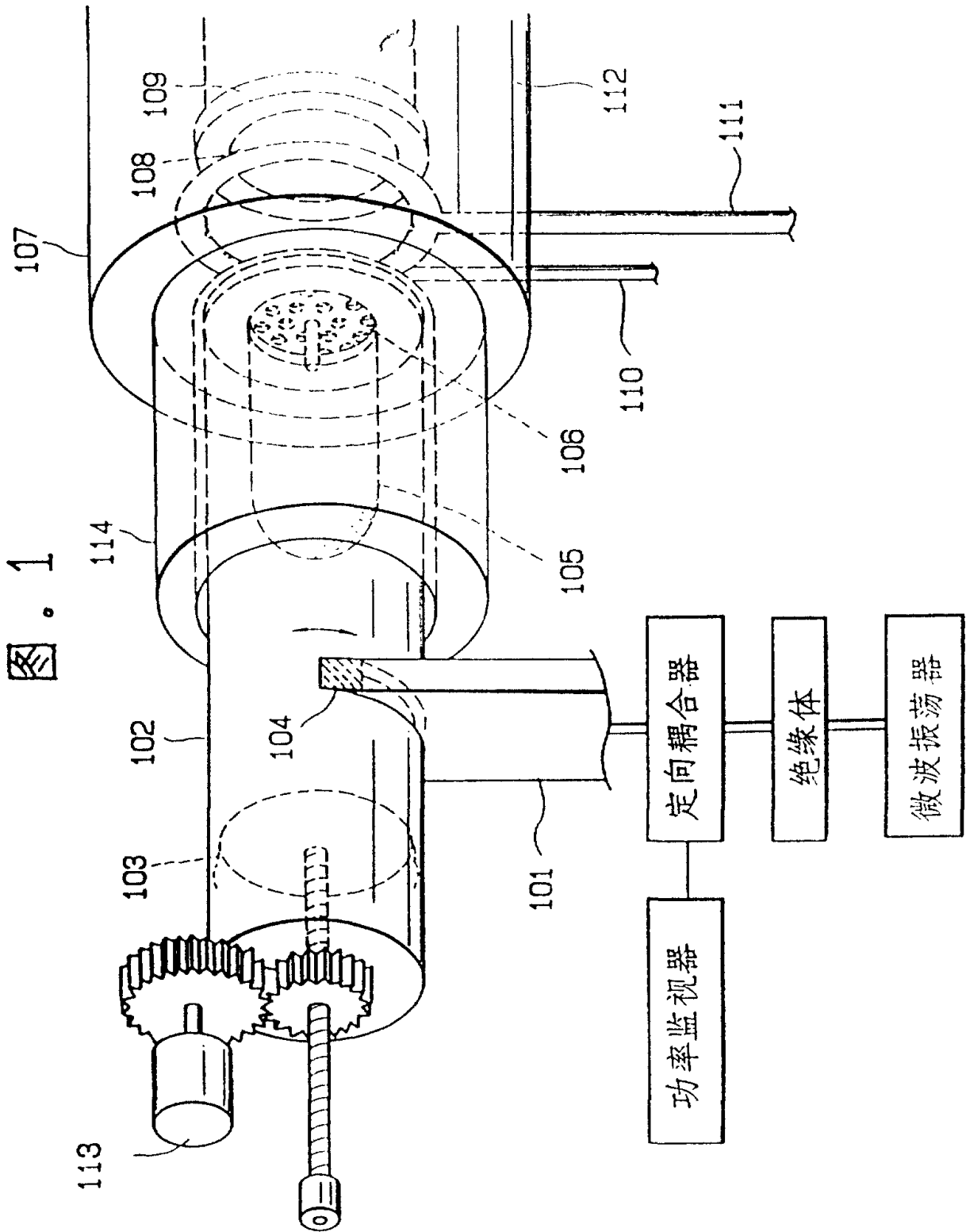


图 2(A)

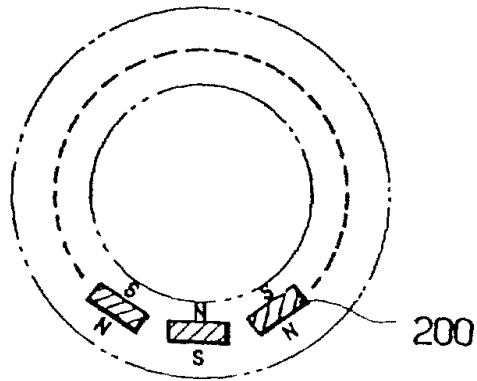
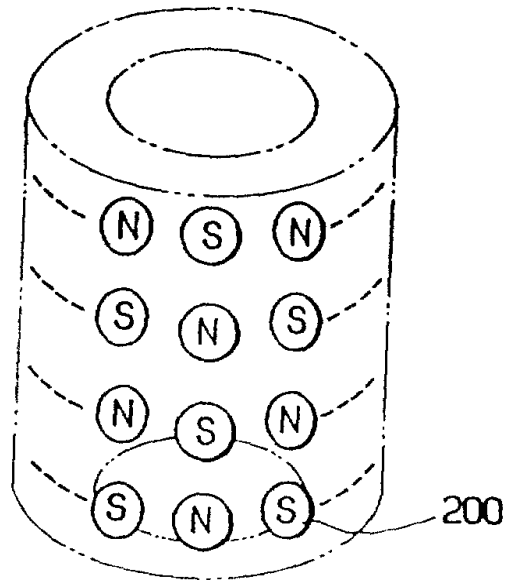


图. 2(B)

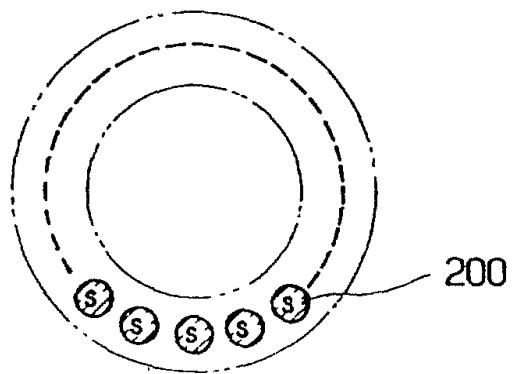
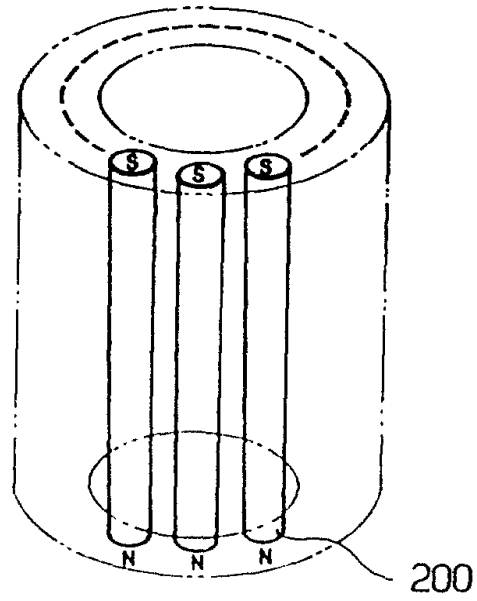


图. 2(C)

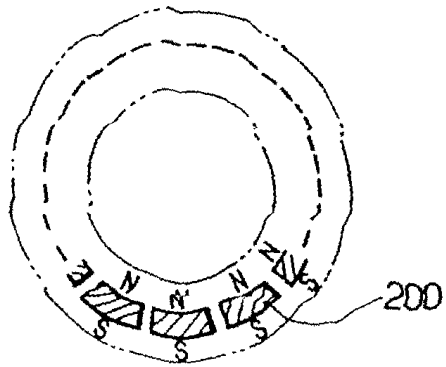
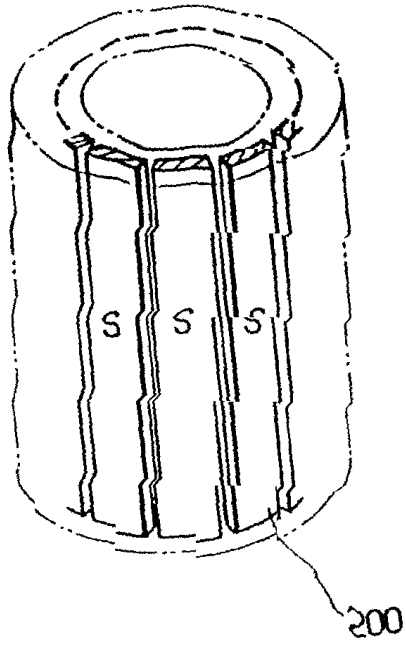


图. 2(D)

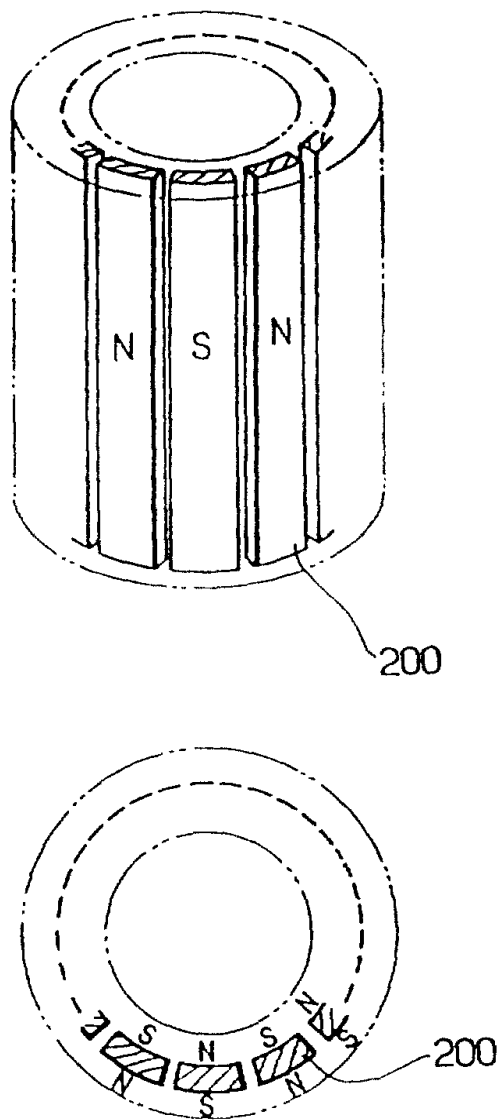


图. 2(E)

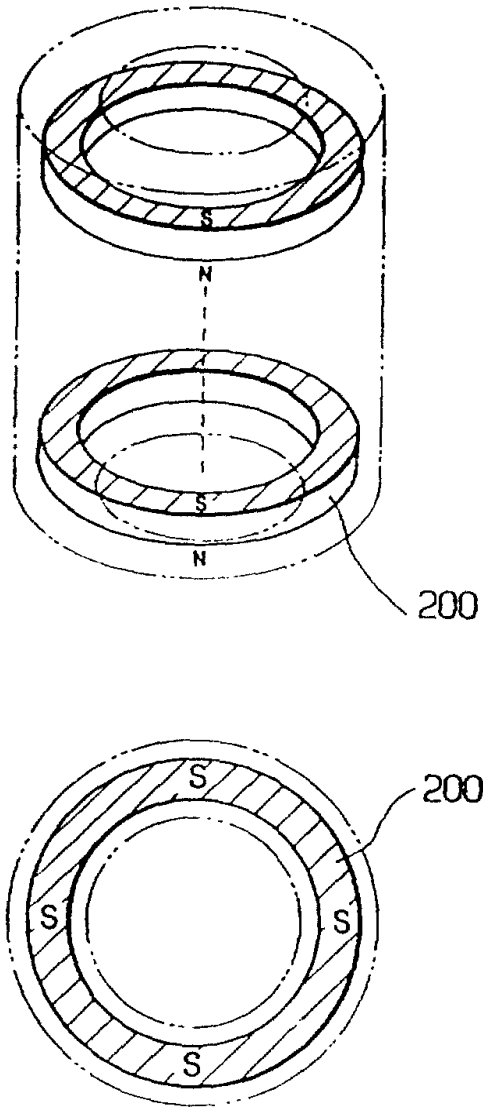


图 2(F)

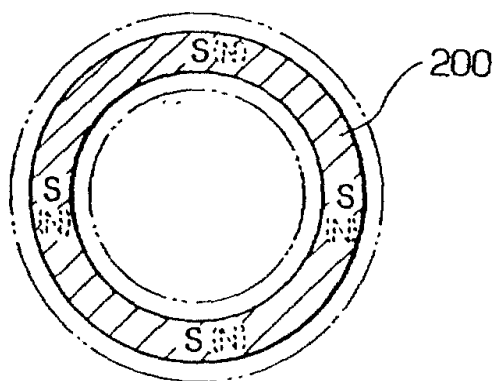
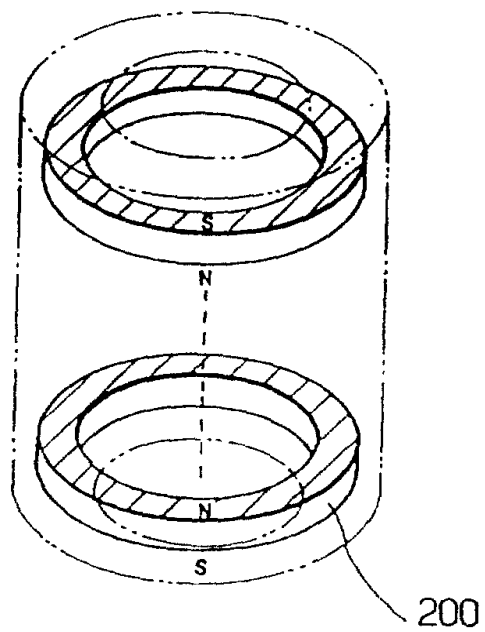


图. 2(G)

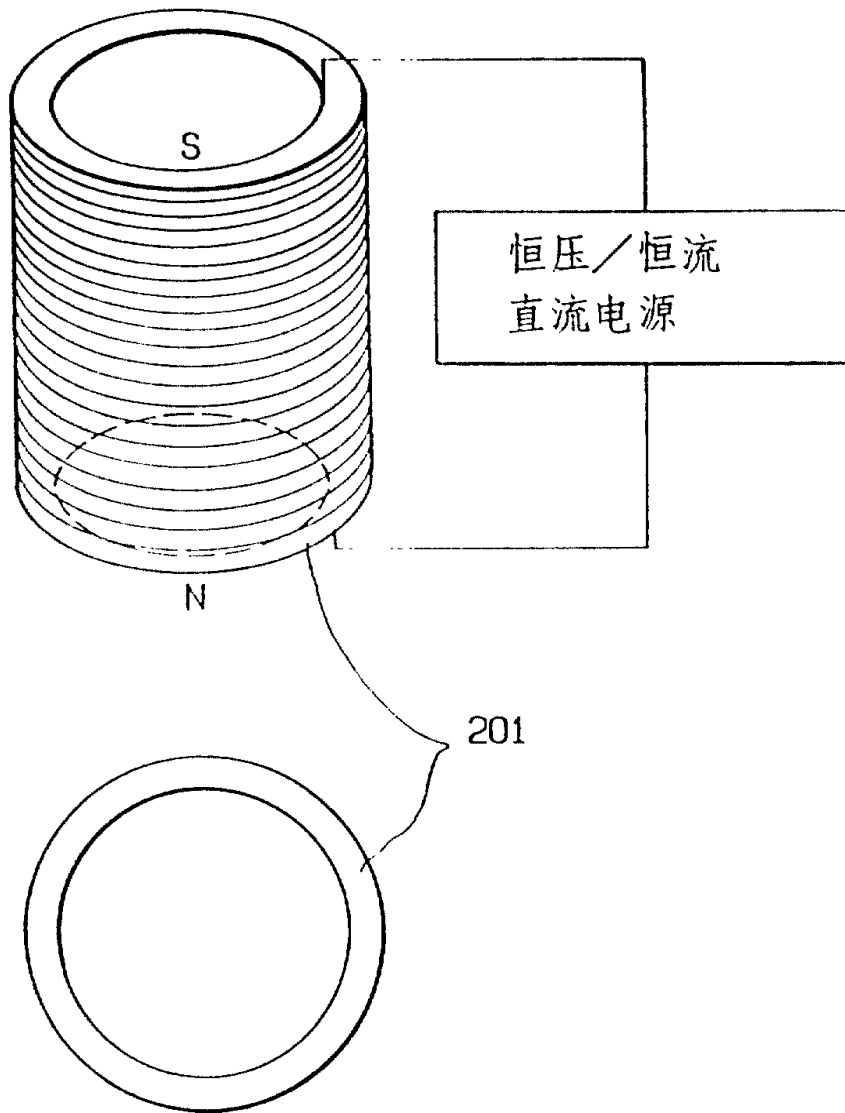


图. 2(H)

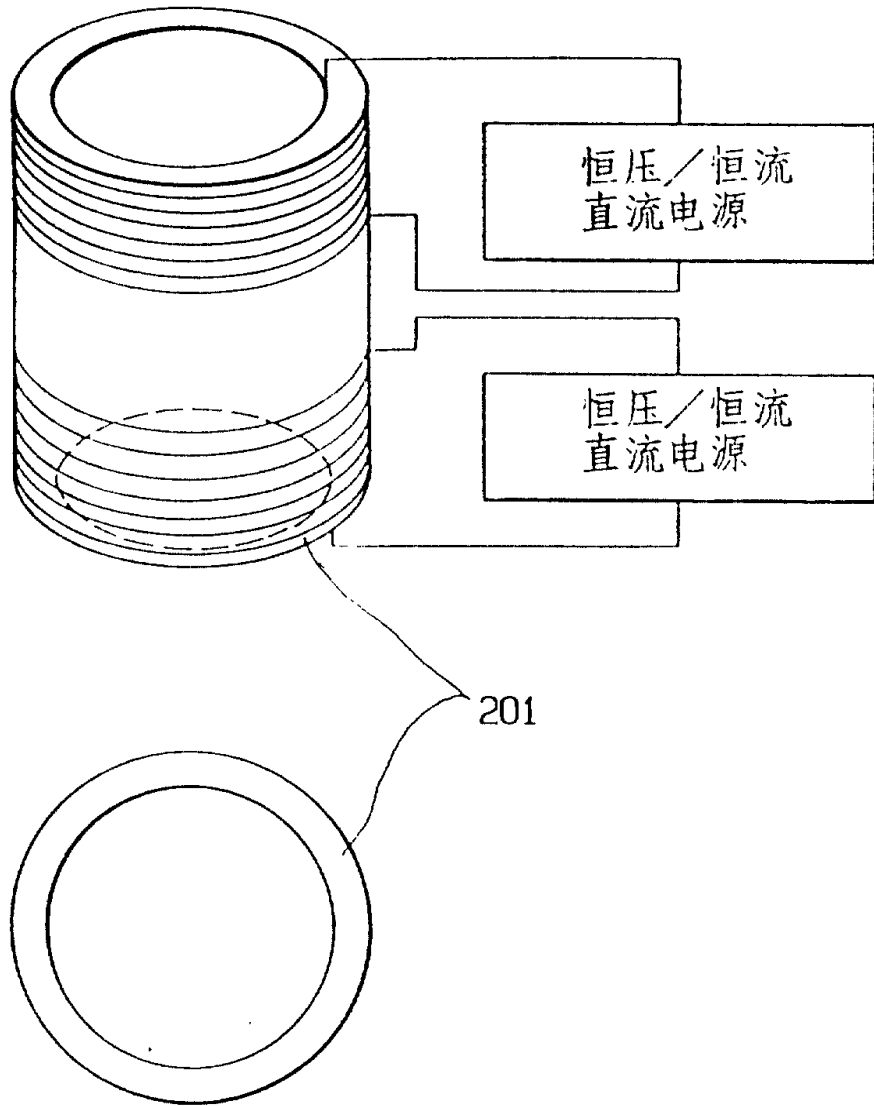


图 . 3

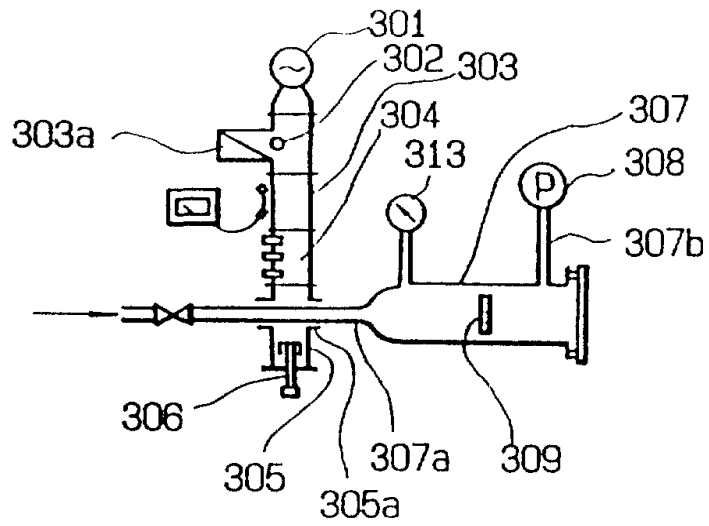


图 . 4

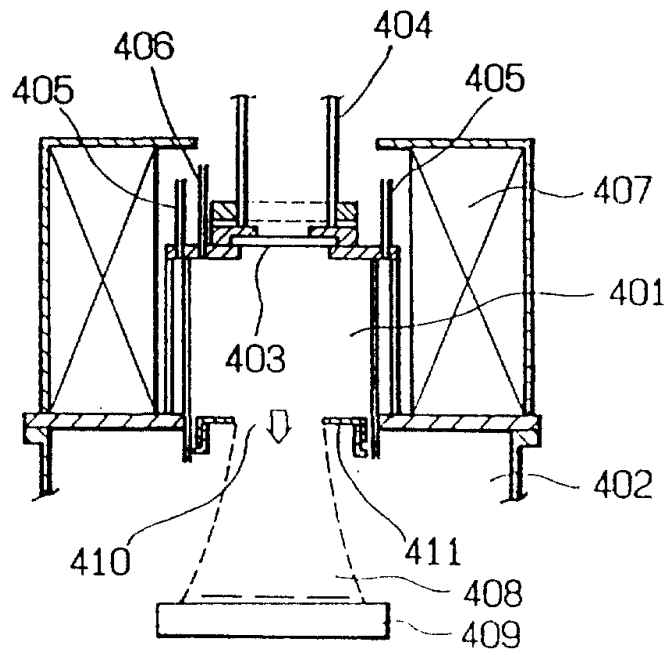


图. 5

