



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8302504

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze en inrichting voor het verkrijgen van een ruimtelijk uniforme, uitwendig geëxciteerde, niet thermische chemische reacties.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: B01J 19/00, C30B 25/00, C30B 29/06, C30B 29/38, C30B 29/18.
- ⑦1 Aanvrager: Advanced Semiconductor Materials America, Inc. te Phoenix, Arizona, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.  
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU  
Joh. de Wittlaan 15  
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8302504.
- ②2 Ingediend 13 juli 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 14 juli 1982.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 398066 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 1 februari 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze en inrichting voor het verkrijgen van een ruimtelijk uniforme, uitwendig geëxciteerde, niet thermische chemische reacties.

De uitvinding heeft in het algemeen betrekking op een verbeterde uniformiteit bij uitwendig geëxciteerde, niet thermische chemische reactiesystemen, en meer in het bijzonder op zulke systemen waarbij het reagens over werkstukken stroomt die met betrekking tot de stroom van  
5 het reagens in serie zijn opgesteld.

Het Amerikaanse octrooischrift 4.233.048, op 16 september 1980 verleend aan George Engle, wordt geacht hier te zijn ingelast en een voorbeeld te geven van het type systeem waarop de onderhavige uitvinding kan worden toegepast. Dit octrooischrift is ook een illustratie  
10 van de huidige stand van de techniek betreffende plasmareactors waarin het reagerende gas of de reagerende gassen over een aantal in serie opgestelde werkstukken stromen. Alhoewel het systeem dat is beschreven in het geciteerde octrooischrift een aanzienlijke verbetering verschaft met betrekking tot de werkstukcapaciteit, treden ongewenste onvolkomen-  
15 heden van de uniformiteit op tengevolge van uitputting van het reagens als dit door de buis stroomt over de in serie opgestelde werkstukken. Zo kunnen bijvoorbeeld bij bepaalde neerslagprocessen de dikte van de neerslag op de werkstukken of de eigenschappen van de film tussen het ene einde en het andere einde van de lading meer variëren dan de gewen-  
20 ste +5%. Men heeft verschillende pogingen gedaan voor het compenseren van deze variatie, zoals door het variëren van de gassen, de stroomsnelheden en de druk, maar deze pogingen waren onvoldoende voor het in ruime mate verbeteren van de uniformiteit. Er bestaat derhalve behoefte aan het verbeteren van de uniformiteit van bepaalde uitwendig geëxciteerde, niet thermische chemische neerslag- of etsprocessen die verlo-  
25 pen over een lading van werkstukken die met betrekking tot de stroom van het reagens in serie zijn opgesteld.

Volgens een uitvoering van de uitvinding is een doel het verschaffen van een inrichting en een werkwijze voor een verbeterde uniformiteit bij uitwendig geëxciteerde, niet thermische, chemische reactieprocessen.  
30

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een inrichting en een werkwijze voor een verbeterde uniformiteit bij uitwendig geëxciteerde, niet thermische, chemische reactieprocessen waarbij  
35 het reagens of de reagentia stromen over of om in serie opgestelde werkstukken.

Weer een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een

8302504

inrichting en een werkwijze voor een verbeterde uniformiteit bij uitwendig geëxciteerde, niet thermische, chemische neerslagprocessen.

Weer een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een inrichting en een werkwijze voor een verbeterde uniformiteit van de  
5 etssnelheid, het etsprofiel en de selectiviteit bij uitwendig geëxciteerde, niet thermische, chemische etsprocessen.

Weer een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van een inrichting en een werkwijze voor een verbeterde uniformiteit bij een  
10 uitwendig geëxciteerd, niet thermisch, chemisch reactiesysteem met een groot aantal werkstukken.

Volgens een voorkeursuitvoering van de uitvinding worden een inrichting en een werkwijze aan de hand gedaan voor het verbeteren van de uniformiteit bij niet thermisch geactiveerde reactiesystemen door het  
15 regelen van de excitatiegolfvorm, zodat deze wordt ingesteld om periodiek in of uitgeschakeld te worden gedurende perioden die worden bepaald door de tijd die het reagens nodig heeft voor het stromen over de werkstukken en de uitputtingstijd van het reagens.

De hierboven genoemde en andere doeleinden, kenmerken en voordelen van de uitvinding zullen duidelijk worden uit de hierna volgende, meer  
20 specifieke beschrijving van de voorkeursuitvoering van de uitvinding, zoals weergegeven in de bijgevoegde tekening.

Figuur 1 is een schematische lengtedoorsnede, gedeeltelijk in de vorm van een blokdiagram, door een met plasma versterkt reactiesysteem dat kenmerken van de onderhavige uitvinding vertoont.

25 Figuur 2 is een voorbeeld van de golfvormen die worden gebruikt tezamen met bekende, uitwendig geëxciteerde, niet thermische, chemische reactiesystemen.

Figuur 3 is een voorbeeld van een aan-uit-cyclus die geschikt is om met de onderhavige uitvinding te worden gebruikt.

30 In figuur 1 is weergegeven een inrichting 11 voor een met plasma versterkt chemisch proces in de dampfase, van een type dat, met uitzondering van de generatormodulator 100 en de werking daarvan, volledig is beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.233.048 op 16 september 1980 verleend aan Georde Engle, en dit proces is slechts een van een  
35 groot aantal met continu of pulserend radiofrequentieplasma versterkte, door een laser of door licht of op een andere uitwendige wijze geëxciteerde, niet thermische, chemische processen waarbij de periodieke modulator 100 volgens de uitvinding kan worden toegepast.

Onder gebruikmaking van figuur 1 als een voorbeeld is een algemene  
40 beschrijving van de werking van zulk een systeem als volgt:

8302504

Een reagens of een aantal reagentia 61, geregeld door stroomregelaars 63, stroomt door de buizen 64, 65 en de inlaten 66, 67 en 68 in een kamer 11 die verschillende structurele en afdichtende elementen 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22 bevat. In het voorbeeld van figuur 1 komt de radiofrequentie excitatie in de kamer via de isolatoren 42. Bij met een laser of door licht geëxciteerde reactors kan de excitatie binnenkomen door een venster of via andere middelen.

De (niet in de tekening weergegeven) werkstukken zijn aangebracht tussen twee stellen elektrodeplaten 25. In de configuratie van figuur 1 zijn de elektroden en derhalve ook de werkstukken lineair opgesteld in de lengterichting van de buis 12; maar cirkelvormige elektroden en een radiale gasstroom en andere configuraties kunnen ook worden toegepast. Bij elke configuratie is de gasstroom zodanig dat het gas volgens een bepaalde volgorde over of langs de werkstukken stroomt en derhalve volgens de bekende stand van de techniek onderhevig is aan uitputting van de concentratie, waardoor een niet uniformiteit van de chemische werking optreedt afhankelijk van de plaats van elk werkstuk in de gasstroom.

Nadat de gassen over de werkstukken zijn gestroomd verlaten zij de kamer door de uitlaat 49, de buis 51 en het filter 52 en worden afgevoerd door de afsluiter 54, een ventilator 47 en een vacuumpomp 48. Het weergegeven systeem werkt bij verlaagde druk en het vacuüm wordt bewaakt door een manometer 53; de periodieke modulator 100 volgens de uitvinding kan echter worden gebruikt bij de excitatiegenerator 41 zowel in bij overdruk als bij onderdruk werkende systemen.

Figuur 2 geeft een voorbeeld van de amplitude omhullende van radiofrequentie excitatie die wordt aangelegd aan de elektroden van een inrichting voor een met plasma versterkt, chemisch proces in de dampfase, zoals de inrichting van figuur 1 (met uitzondering van de generatormodulator 100 en de werking ervan). Alhoewel de amplitude omhullende gemakkelijk kan worden opgewekt vanuit het 60 Hz elektriciteitsnet en breed is gemoduleerd, zoals is aangegeven door het gearceerde gebied van figuur 2, voor het regelen van de effectieve hoeveelheid energie die naar de plasma elektroden 25, 81 wordt geleid, is zulk een brede modulatie veel sneller dan de onderbrekingen die tot stand worden gebracht door de periodieke modulator volgens de uitvinding. Andere excitatiesystemen kunnen een brede modulatie hebben of andere golfvormen die verschillen van die weergegeven in figuur 1, of kunnen continue excitatiemiddelen zijn waarvan de intensiteit of de amplitude wordt gevarieerd met andere middelen dan brede modulatie.

8302504

De periodieke modulator volgens de uitvinding onderbreekt de gehele excitatie, of deze nu een brede modulatie is zoals aangegeven in figuur 3, continu of een andere golfvorm. De tijdstippen van deze onderbrekingen worden vastgesteld met een periode die hoofdzakelijk gelijk is aan de doorstroomtijd die het stromende reagens nodig heeft voor het stromen van het eerste stroomopwaarts gelegen werkstuk tot voorbij het laatste stroomafwaarts gelegen werkstuk. Zulk een onderbreking maakt een aanvulling van de concentratie of de activiteit van het reagens tot een uniforme waarde mogelijk, zodat de stroomafwaarts gelegen werkstukken niet te lijden hebben van een uitgeputte concentratie of activiteit van het reagens, die bij de bekende stand van de techniek het gevolg was van een reactie met de bovenstrooms gelegen werkstukken.

De tijd gedurende welke de excitatie "uit" is, is gelijk aan of langer dan de doorstroomtijd van het reagens voor het stromen van het eerste naar het laatste werkstuk; de "aan" periode van de excitatie is gelijk aan of korter dan de tijd die het reagens nodig heeft voor het stromen over een werkstuk. In de praktijk, waar de uitputting van het reagens niet opmerkelijk is voordat het reagens verschillende werkstukken is gepasseerd, kan een betrekkelijk langere "aan"-tijd worden toegepast. Experimentele resultaten hebben ook aangetoond dat nog aanzienlijke verbeteringen van de uniformiteit van de reactie kunnen nog worden verkregen met "uit"-tijden die iets korter zijn dan de tijd die het reagens normaliter nodig heeft voor het stromen van het eerste naar het laatste werkstuk; zulke kortere "uit"-tijden besparen reagens, terwijl "uit"-tijden die langer zijn dan noodzakelijk is voor een complete doorstroming een verspilling van reagens met zich meebrengen.

Voor het illustreren van de doeltreffendheid van de werkwijze en de inrichting volgens de uitvinding kan worden medegedeeld dat met de werkwijze uitgevoerd met de met plasma versterkte configuratie van figuur 1 en de onderbroken golfvormen van figuur 3 een variatie van de neerslagsnelheid werd verkregen van slechts  $\pm 2\%$ , vergeleken met variaties groter dan een gewenst maximum van  $\pm 5\%$  met hetzelfde systeem zonder de periodieke modulator volgens de uitvinding.

De parameters bij het voorbeeld waren de volgende:

Een kamer 12 met een werkzone tussen de elektroden van 90 cm bevatte een lading werkstukken bestaande uit 160 halfgeleiderschijfjes van 7,5 cm opgesteld in 10 rijen van ieder 16 stuks.

Bij het neerslagproces volgens dit voorbeeld werd  $\text{SiO}_2$  neergeslagen uit de reagentia  $\text{SiH}_4$  (75 sccm) en  $\text{N}_2\text{O}$  (3700 sccm) bij een druk van 0,185 kPa en een temperatuur van  $380^\circ\text{C}$ , en een plasmavermogen

8302504

van ongeveer 50 watt gebaseerd op een hoofdzakelijk continue excitatie bij een 16% werkcyclus per 60 halve-golfcycli zoals weergegeven in figuur 2. De gemiddelde neerslagsnelheid van 31 nm/minuut vertoonde een afwijking groter dan  $\pm 5\%$  over de lading werkstukken die 160 schijfjes van 7,5 cm omvatte, waarbij de dikste neerslag optrad bij het stroomafwaarts gelegen uiteinde (gasuitlaat). De activeringszone was ongeveer 90 cm lang en de excitatiefrequentie bedroeg 410 kHz. Zoals aangegeven in figuur 3 werd de radiofrequentie excitatie in stand gehouden gedurende 83 msec (10 pieken aan) en daarna onderbroken gedurende 267 msec (32 pieken uit) teneinde een aanvulling van de reactiegassen mogelijk te maken. In het voorgaande voorbeeld betreffende het neerslaan van  $\text{SiO}_2$  werd het momentane vermogen vergroot door de werkcyclus te vergroten tot 40% per 60 halve-golfcycli. De omstandigheden betreffende de gasstroom, het vacuüm en de temperatuur werden praktisch niet veranderd en de gemiddelde neerslagsnelheid van het  $\text{SiO}_2$  bedroeg 25 nm per minuut, waarbij de uniformiteit van de dikte over de genoemde lading werkstukken verbeterde tot  $\pm 2\%$ . De uniformiteit van de samenstelling was ook aanzienlijk verbeterd. De 267 msec uit-tijd is voldoende om de reagerende gassen over gemiddeld 95 cm te laten bewegen en derhalve de uitgeputte gassen uit de reactiezone van 90 cm te verwijderen.

Enige veranderingen van de impulsomstandigheden kunnen worden toegelaten zonder dat de resultaten in belangrijke mate worden beïnvloed. De excitatie kan bijvoorbeeld worden gehouden in het gebied van 2-14 pieken zonder dat de uniformiteit opmerkelijk wordt aangetast, alhoewel de neerslagsnelheid drastisch afneemt als de excitatie gedurende minder dan 5 pieken wordt toegediend. Op dezelfde wijze kan de excitatie achterwege worden gelaten gedurende 20-40 pieken, waarbij 28-36 pieken het voorkeurstraject is voor een reactiezone van 90 cm en de genoemde stromen van reactiegassen. Een op dezelfde wijze verbeterde uniformiteit kan worden verkregen bij grotere of kleinere snelheden van de gasstroom als de excitatie aan/uit tijden op geschikte wijze worden aangepast, bijvoorbeeld kortere tijden voor grotere stroomsnelheden.

Soortgelijke verbeteringen van de uniformiteit treden op bij het neerslaan van siliciumnitride, mono- en polykristallijn silicium en ook bij het etsen van verschillende dunne films, als gebruik wordt gemaakt van de inrichting en de werkwijze volgens de hierboven gegeven beschrijving. Voor systemen waarin de reactiegassen optisch worden geëxciteerd kan de fotoëxcitatie op dezelfde wijze worden toegediend gedurende een tijd die kort is vergeleken met de doorstroomtijd van de reactiegassen, en worden onderbroken gedurende een tijd die ongeveer ge-

8302504

lijk is aan de doorstroomtijd.

Alhoewel de uitvinding speciaal is beschreven aan de hand van voorkeursuitvoeringen, zal de vakman begrijpen dat in het voorgaande andere wijzigingen wat betreft de vorm en details kunnen worden aange-  
5 bracht zonder buiten de omvang van de uitvinding te geraken.

8302504

C O N C L U S I E S .

1. Inrichting voor het uitvoeren van een uitwendig geëxciteerde, niet thermische, chemische reactie, omvattende omsluitende middelen, met inbegrip van een actief gebied, waarin een chemische reactie kan  
5 plaats vinden, middelen voor het opwekken van een niet thermische, uitwendige excitatie van de chemische reactie in het actieve gebied van de omsluitende middelen, gekenmerkt door regelorganen voor het hoofdzakelijk onderbreken van de excitatie van de chemische reactie gedurende een tijd die hoofdzakelijk gelijk is aan de doorstroomtijd van het re-  
10 agens door het actieve gebied van de inrichting.

2. Inrichting volgens conclusie 1, gekenmerkt door middelen voor het opwekken van excitatie gedurende een tijd die korter is dan de tijd gedurende welke een aanzienlijke uitputting van het reagens natuurlijkerwijze in het actieve gebied zou plaats vinden.

15 3. Inrichting volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de inrichting middelen bevat voor het neerslaan van een film uit het reagens.

4. Inrichting volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de inrichting middelen bevat voor etsen onder gebruikmaking van het reagens als een etsmiddel.  
20

5. Werkwijze voor het uitvoeren van een uitwendige excitatie van een niet thermische, chemische reactie volgens conclusie 1, waarbij de reactie wordt uitgevoerd in een vat met een actief gebied en met tenminste een reagens dat zich in het vat bevindt, waarbij een niet thermische, chemische reactie in het actieve gebied van het vat uitwendig  
25 wordt geëxciteerd, met het kenmerk, dat de uitwendige excitatie van de chemische reactie hoofdzakelijk wordt onderbroken gedurende een tijd die hoofdzakelijk gelijk is aan de doorstroomtijd van het reagens door het actieve gebied van het vat.

30 6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het exciteren van de niet thermische, chemische reactie plaats vindt gedurende een tijd die korter is dan de tijd waarin een opmerkelijke uitputting van het reagens natuurlijkerwijze zou optreden.

7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, gekenmerkt door tenminste  
35 een radiofrequentie-, laser-, optische of andere excitatie van de niet thermische, chemische reactie.

8. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat een film uit het reagens wordt neergeslagen.

9. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat wordt  
40 geëtsd onder gebruikmaking van het reagens als etsmiddel.

8302504

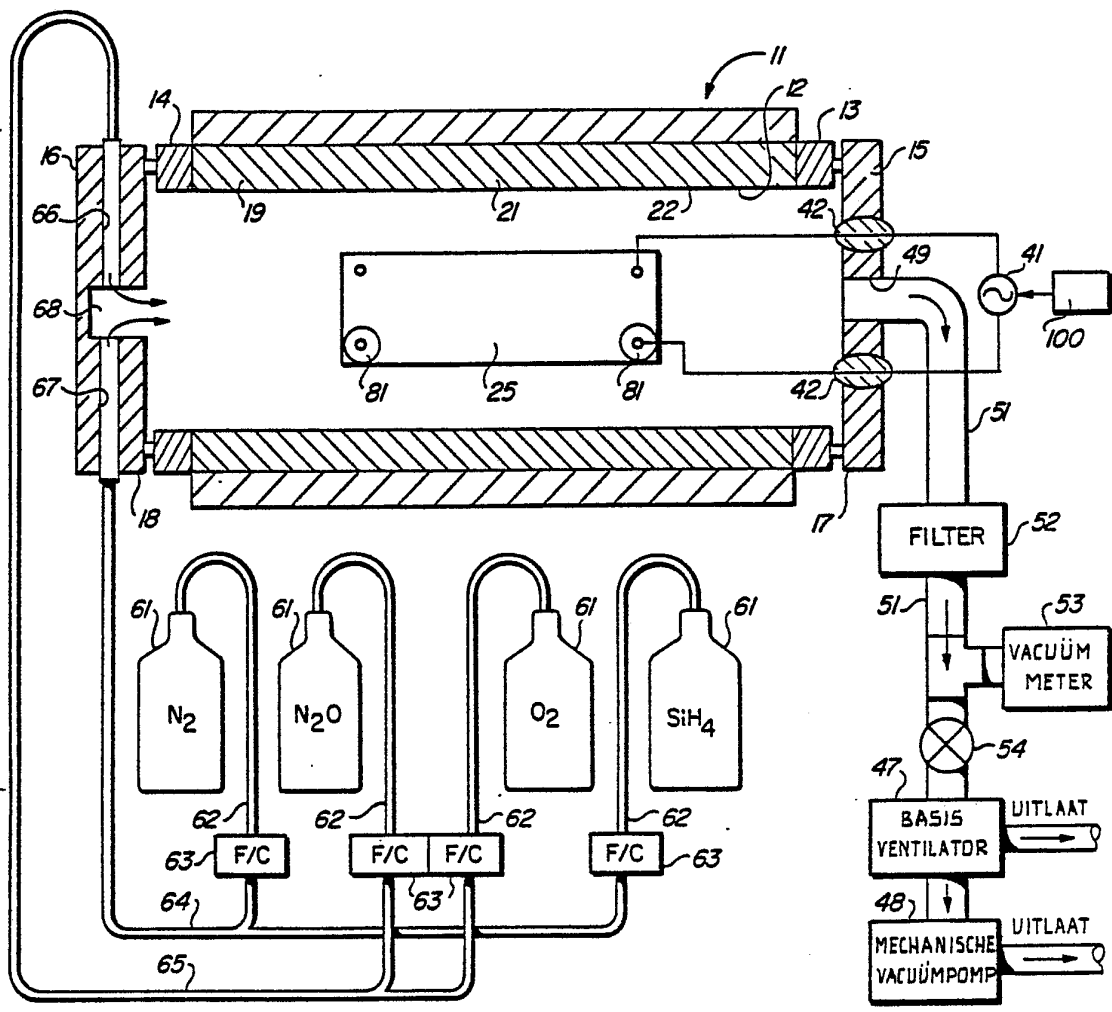


FIG. 1

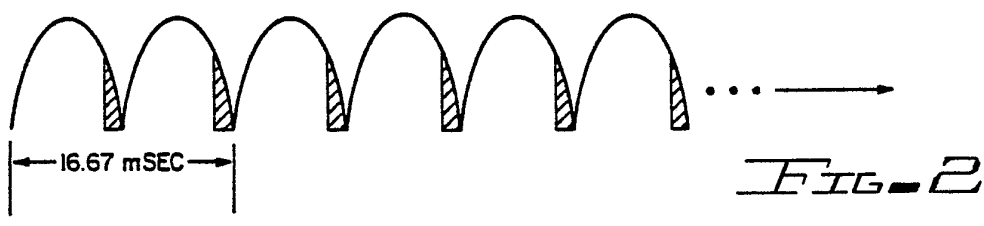


FIG. 2

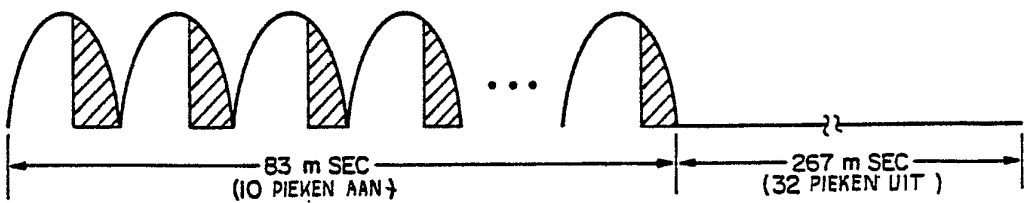


FIG. 3