



應用奈米科技股份有限公司
APPLIED NANO TECHNOLOGY SCIENCE, INC.

RTP & DLI Deposition

二維材料及 ANNEALSYS & KEMSTREAM 相關技術簡介

介紹二維材料的基本資料及製程，並說明不同前趨物輸入
機構及相關設備的作動原理、優缺點，以作為二維材料沉
積時的選擇參考



TRUTH

GOODNESS

BEAUTY

發行版本：V1.00

版權所有 © 2021 All Rights Reserved.

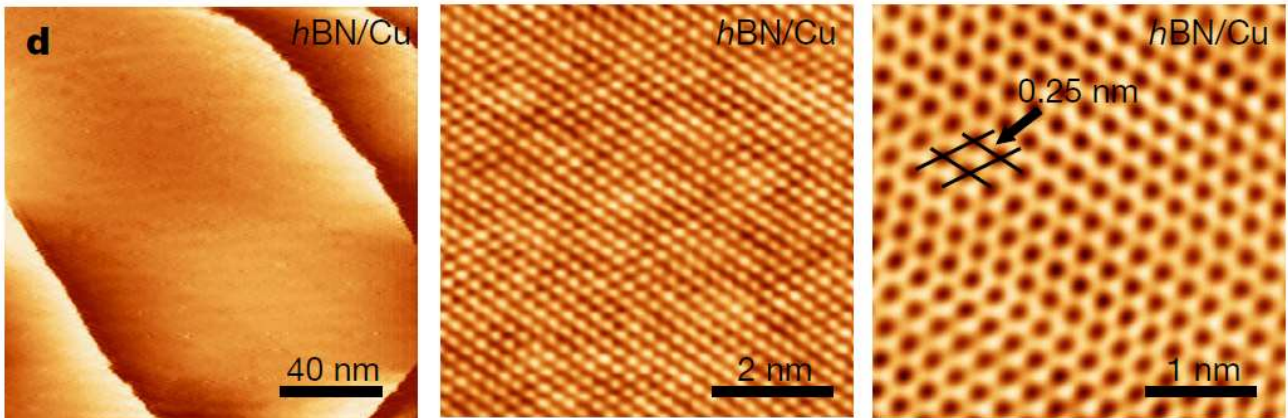
二維材料簡介

莫爾定律(Moore's Law)自 1965 年[1]發展至今，已成為過去半導體業界的黃金法則，但隨著材料及曝光(Photolithography)方法逼近物理極限，學者、業界皆全力找尋延續莫爾定律的方法，除了以 2.5D 封裝、3D 封裝的 More than Moore[2]方法外，也有許多專家、學者朝著改變半導體材料的方向前進，而二維材料[3]則是這些材料內的重要候選人。

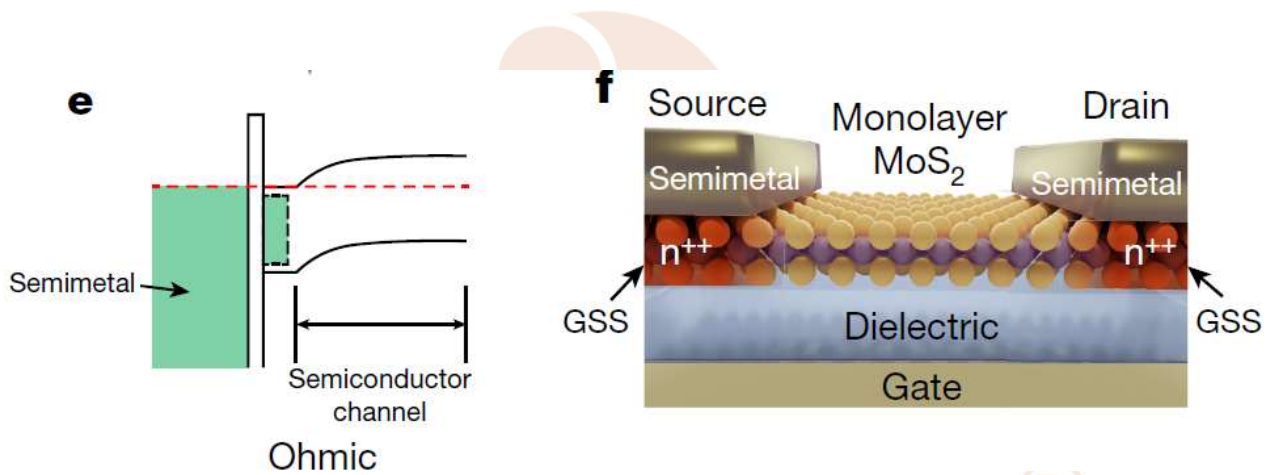
二維材料可透過物理或化學方法分離出單層原子級厚度平面層，其單層組成有單一元素形態或是混合元素交錯形態。單一元素形態的有：石墨烯(graphene)、矽烯(silicene)、鍺烯(germanene)、錫烯(stannene)、磷烯(phosphorene)、硼烯(borophene)等，屬於同素異形體材料；而混合元素形態組成的有：六方氮化硼(h-BN)、過渡金屬硫屬化合物(TMDs)、過渡金屬碳(氮)化合物(MXenes)等層狀結構材料，或是過渡金屬氧化物(TM oxides)、氫氧化物(hydroxides)等由立體塊材材料分離後形成單層的二維材料。

由於材料維度侷限於二維平面上，厚度被限制在幾奈米的尺度內，或甚至只有單一原子大小(如石墨烯、六方氮化硼等)，使得其表面的性質與塊材(bulk)性質產生極大的差異。因此，單層二維材料的實現，使材料具有特殊的韌性、柔軟度、透明性、光學特性、熱導、機械、以及高載子遷移率，且輕量低耗能與可使元件微小化等優勢，使其在電子學、光學、光電子學、電子自旋、電池材料、量子資訊和生物醫學上的應用，具有很大的潛力，並可能為未來的科技發展與產業帶來革命性的創新與遊戲規則的改變。

二維材料的創新更將推動晶片技術向前邁進，如前述六方氮化硼(hexagonal boron nitride, hBN)等，已經接近實現量產，台積電(tsmc)董事長劉德音說明，該公司已經與台灣學界團隊合作，成功以大面積晶圓尺寸生長單晶氮化硼，如圖一所示，其成果並獲刊於 2020 年 3 月的國際學術期刊《Nature》[4]，隔年 3 月，則由台積電、台大(NTU)與麻省理工學院(MIT)再次發表於《Nature》期刊[5]，說明使用二維材料 MoS_2 作為半導體層的 FET 結構，搭配半金屬的鉍(Bi)作為接觸電極，可與 MoS_2 形成優良的歐姆接觸(Ohmic contact)，如圖二所示，進而降低電阻，提高電流，突破矽材料的 5 奈米、3 奈米限制，而達到 1 奈米節點的要求。



圖一、沉積於 Cu(111)/sapphire 基板上的單層 hBN 之 STM 影像[4]



圖二、利用半金屬 Bi 與 MoS₂ 形成歐姆接觸(Ohmic contact)[5]

二維材料的製備

為了讓二維材料能進入實戰應用範圍，大面積的沈積，而非隨機地從 3M 膠帶撕取所得的不同層數的混合體，就顯得非常重要。在 2009 年，美國德州大學奧斯丁分校(University of Texas at Austin)的研究團隊，率先發表於銅(Cu)表面合成公分尺寸，均勻且覆蓋率達 95% 的 Graphene 之熱壁式化學氣相沉積方法 (Hot-wall Chemical Vapor Deposition, HW-CVD)[6]，此方法使用的高溫爐管，雖可製作出大面積的 Graphene，但若要真正進入半導體製程，則需考量良率及產能；同時，在銅表面合成後，需再透過移轉的步驟，才能將二維材料放置於製作元件的基板或半成品基板上，額外的步驟，皆容易致使生產的良率下降，並造成成本上升。

因此可以快速完成基板放入、取出的冷壁式化學氣相沉積(Cold-wall Chemical Vapor Deposition)，便有機會往前邁進，若能再搭配表面改質，或二維材料間的層與層之間的搭配，讓二維材料直接成長於基板或半成品基板的表面，則可真正整合為半導體製程內的一個步驟，以提升元件效率或性能，讓莫爾定律繼續推進。

在二維材料的合成上，以過渡金屬硫族化合物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)材料最為複雜，因為 TMD 的前趨物，都是蒸氣壓極低的液體，甚或是固體，如 MoO_3 等，因此不容易以一般的汽化方式，取得穩定的前趨物流量及可控的濃度。但 TMD 卻是實實在在的半導體，較 Graphene 等無能隙(Bandgap)的半金屬，更有半導體電路設計上的應用價值，因此如何取得穩定的前趨物來源，也是維持製程穩定的重要考量。

二維的半導體材料二硫化鉬(MoS_2)可以在藍寶石(sapphire)基板上長成，前趨物則為純硫(99.5%)及 MoO_3 (99%)[7]，硫以 140°C 加熱置於反應室上游， MoO_3 則置於熱壁反應腔內的石英坩堝上，該反應室區段則會加熱至 740°C ，反應時，全程維持在 Ar 90 sccm 流量及 30 torr 壓力下進行[4]，長成的單層 MoS_2 則透過搭配 PMMA 等材料的移轉製程，移載至目標基板上。另有團隊則使用 98% Molybdenum hexacarbonyl (六羰基鉬 $\text{Mo}(\text{CO})_6$)[8]及 98% Diethyl Sulfide($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$)[9]，作為鉬及硫的前趨物[5]，在以 Ar 作為載氣的 MOCVD 腔體內，以 320°C 在 300nm 的 SiO_2/Si 基板上，進行 15 小時的沉積，其中前趨物的輸入是以該團隊自製的汽化器(Bubbler)來完成的。

至於絕緣層，目前較著重於 hBN 的開發[4]，利用 c-plane 的藍寶石基板，以濺鍍方式長成約 500 nm 的多晶銅膜，再透過退火製程，使銅膜結晶為(111)晶格方向的單晶結構，其中要注意的是，若退火溫度不夠高，則容易因成長動力學傾向，產生雙晶格(twin-grain)結構，因此高於 1050°C 的退火溫度，才能確保單晶銅膜的產生。後續 hBN 的生長，則是由固態的硼烷氨(Ammonia Borane)[10]利用昇華、載氣帶動等方式，產生前趨物氣體後，流過置於熱壁式 CVD 內的(111) Cu/c-plane sapphire 的基板上，因單晶銅膜的最上層銅原子邊緣結構，在二個銅原子走向的交界處可以作為成核的起點，因而確保了最穩定態的硼與氮原子($N_1B_{11}(60^\circ)$)，可開始在銅膜上穩定且單一地成長，最終完成單層單晶 hBN 的製備。

由以上的二維材料製作流程得知，可適當地汽化前趨物，平穩地輸送至反應室，並維持一定反應製程壓力及溫度的 CVD 或 MOCVD 設備是不可或缺的，而其中真空快速退火功能也是讓二維材料能穩定成長的重要推手。若能再由熱壁反應室改進為冷壁反應室，則更能符合目前半導體生產流程的需求。

ANTS®

前趨物的載入方法介紹

依前趨物(Precursor)的物理、化學特性，有多種方法可以進行前趨物的汽化，包含氣體帶動(Vapor Draw)、汽化器(Bubbler)及直接液體噴射(Direct Liquid Injection, DLI)等方法，Vapor draw 常用於 ALD 製程使用的前趨物，如 H_2O 、TMA、DEZ、TDMAT 等揮發性較高的物質，打開前趨物儲筒的閥門，即可直接讓前趨物氣體被吸入低壓的製程腔體內；Bubbler 則常用於 MOCVD 製程使用的前趨物，如 TMG、TMA、TMI 等液態物質，透過載氣進入液態前趨物儲筒底部，在載氣氣泡上升的過程中，直接帶出前趨物後，進入製程腔體。這二個常用的方法較不便之處在於，為維持前趨物的氣體狀態，通常需加熱至特定溫度，因此載氣、所經管路等，皆需加熱至該溫度以避免前趨物凝結，也因而衍生出維修保養上的議題。

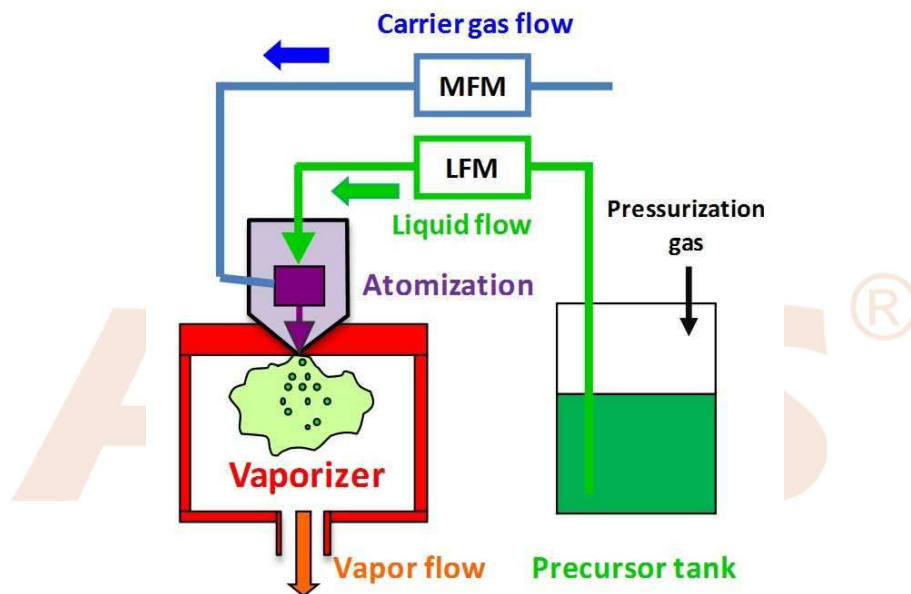
表一、不同前趨物載入方法的特性比較

Features	Vapor draw	Bubbler /Sublimator	DLI
常用於 ALD 製程	O	O	X
常用於 MOVCD 製程	X	O	X
前趨物儲筒本身就是汽化器	O	O [®]	X
儲筒本身通常需要加熱	O	O	X
儲筒內的前趨物未被加熱	Δ	Δ	O
沒有載氣(carrier gas)流過儲筒	O	X	X
汽化機構簡單	O	O	Δ
汽化機構成本低	O	Δ	Δ
儲筒可快速充填、更換	Δ	X	O
可精準控制汽化後產生的氣體濃度	X	X	O
可快速開/關汽化產生的氣體	X	X	O
適用於液態前趨物	O	O	O
適用於固態前趨物	O	X	O
適用於低蒸氣壓前趨物	X	X	O
適用於熱敏感液體或固體前趨物	X	X	O
適用於需要穩定氣體濃度的製程	X	X	O



因未直接加熱前趨物而有較低的安全考量	Δ	Δ	○
--------------------	---	---	---

直接液體噴射(Direct Liquid Injection, DLI)方法，如圖三所示，則讓前趨物儲筒(Precursor tank)維持於室溫，透過儲筒上方氣體加壓，將液體前趨物，或溶於有機溶劑的固體前趨物，以常溫液態運送至噴射頭內的液體噴嘴，再透過如引擎汽油噴嘴的構造，將前趨物液體伴隨載氣(Carrier gas)噴射至汽化腔(Vaporizer)內，液態前趨物被噴射後形成 $10\mu\text{m}$ 大小的微珠，巨大的表面積在汽化腔內受熱後即瞬間汽化(Flash vaporization)，再完全導入製程腔體。因前趨物在常溫液態儲存、傳送，前趨物不會持續受熱而裂解；亦不需特別的加溫處理，也能維持前趨物輸送管道的暢通；同時，液態的計量比氣態計量更加穩定，因而可以精準控制最終送至製程反應腔室的前趨物濃度。



圖三、直接液體噴射(Direct Liquid Injection, DLI)示意圖

以上三種方法各有特點，也適用於不同的物理及化學特性的前趨物，使用者可參照表一之不同特點比較，選擇最適之汽化方法加以應用。

二維材料前趨物輸送及反應裝置的選擇

二維材料依前趨物的組配而有不同的沉積方法：

例如 Graphene，通常使用 H_2 及 CH_4 來成長，只要精準的氣體控制，即可透過高溫及沉積底材的選擇(通常為銅箔(Cu foil)或銅膜(Cu film))，沉積出 Graphene。

過渡金屬硫屬化合物(TMDs)的合成，則通常使用 Molybdenum hexacarbonyl (六羰基鉬 $Mo(CO)_6$)或 Tungsten hexacarbonyl (六羰基鎢 $W(CO)_6$)等，作為過渡金屬的前趨物；再搭配精準的液體控制，讓 Diethyl sulfide、Diethyl selenide 等，作為硫或硒的前趨物，以合成出 TMD。其中因 Diethyl sulfide、Diethyl selenide 等在常溫下為液態，因此可以 Bubbler 或 DLI 等方式，將此液態前趨物帶至反應腔體；但若因氣味或安全考量，也可以使用硫碳酸鹽類化合物(thiocarbonates)或二硫胺甲酸鹽類化合物(dithiocarbamates)取代，作為硫的前趨物；而 $Mo(CO)_6$ 及 $W(CO)_6$ 等在常溫則為固體，因此可透過昇華，或將此固體溶於溶劑內，如有機芳香烴類化合物或脂類化合物，再透過 Bubbler 或 DLI 方式輸送至反應腔。

hBN 則可透過環硼氮烷(Borazine)等液態前趨物，利用 Bubbler 或 DLI 方式輸送至反應腔；亦可利用如前述的固態硼烷氨(Ammonia Borane)，利用昇華、載氣帶動等方式，產生前趨物氣體後，帶入反應腔。

由上可知，精準的氣體控制、液體控制及溫度控制，是作好前趨物氣體產生及輸送的不二法門。若前趨物透過提升溫度汽化，則需額外注意後續輸送管路的保溫，避免冷凝及塞管等問題；若前趨物的溫度敏感性高，容易遇熱產生裂解，則需思考如何在可控的溫度下，增加其蒸氣壓，或揮發速率，以達到足夠的氣體濃度。在使用 DLI 的情形下，則需注意溶劑的揮發度及溶劑對腔體或生成物可能造成的污染。

氣體及液體控制的精準及操作方便性，取決於氣盤(gas panel)及液盤(liquid panel)的設計，盡量降低死角，並搭配清洗管路(Flush pipe)，在氣體或液體交換時，能 100%清除上一個前趨物的殘留。並在進入反應腔或汽化腔前，能有準確的 MFM (Mass Flow Meter)或 LFM (Liquid Flow Meter)組件，以控制進入反應腔的前趨物的量及濃度。

溫度控制上則需注意溫控軟體的回饋及反應(PID control)，是否能避免 overshoot，並能快速達到所需溫度後，持溫，再準確降溫，因為 temperature profile 的調控，直接影響底層材料、二維材料的結晶性、均一性及薄化的程度。

精準的真空壓力控制亦是維持製程穩定的重要因素，前趨物輸入氣體的濃度及流量，搭配真空抽氣速度，及腔體出口端的壓力及閥門自動控制，即能使不同的前趨物，在反應腔內維持在最佳的反應配比(stoichiometry)，讓二維材料能在不同催化劑等的作用下，穩定、單層地長在底層材料上。



結語

二維材料能幫助半導體工業繼續延伸莫爾定律，但其成長及控制，皆需投注大量心力於化學材料、製程調控及設備設計上，其中包含熱力學、有機化學、氣體反應動力學、合成化學、結晶學及界面化學等不同的領域，是相當值得研究的題材，也需透過機械、電機、自動控制及真空，甚或電漿產生等跨專長的合作，才能將理論化為實際，並從實驗室走向可能的量產規模。

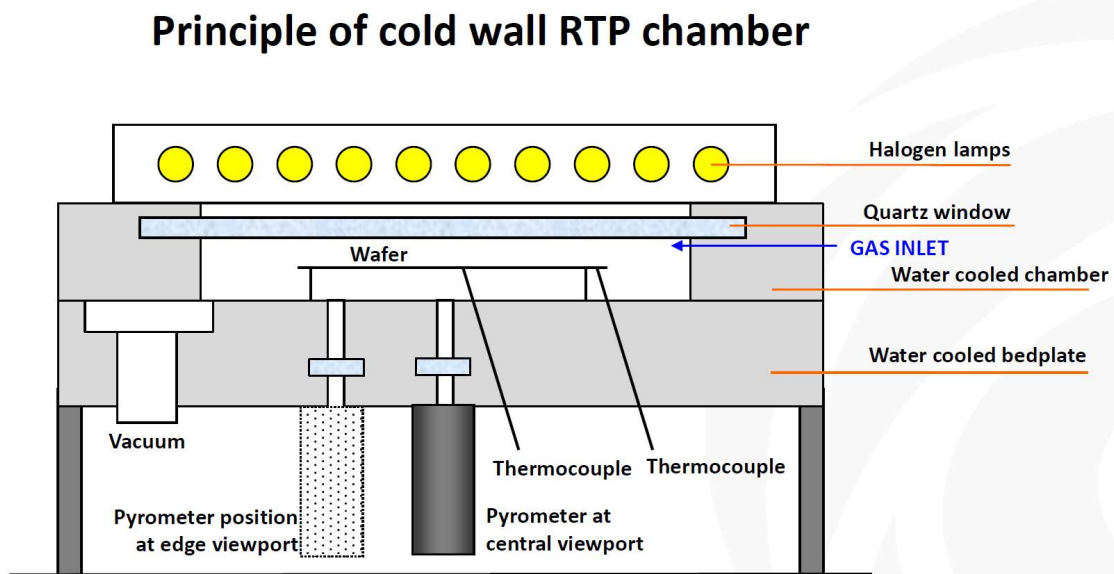


ANTs®

ANNEALSYS 介紹

ANNEALSYS RTP (Rapid Thermal Processing) 快速升溫系統特點：

- 不銹鋼冷壁腔體
- 低溫量測系統
- 快速數位 PID 溫度控制系統
- 多區燈管式升溫爐
- 氣體混合功能
- 真空功能
- 選配的渦輪幫浦
- 選配的真空壓力控制系統

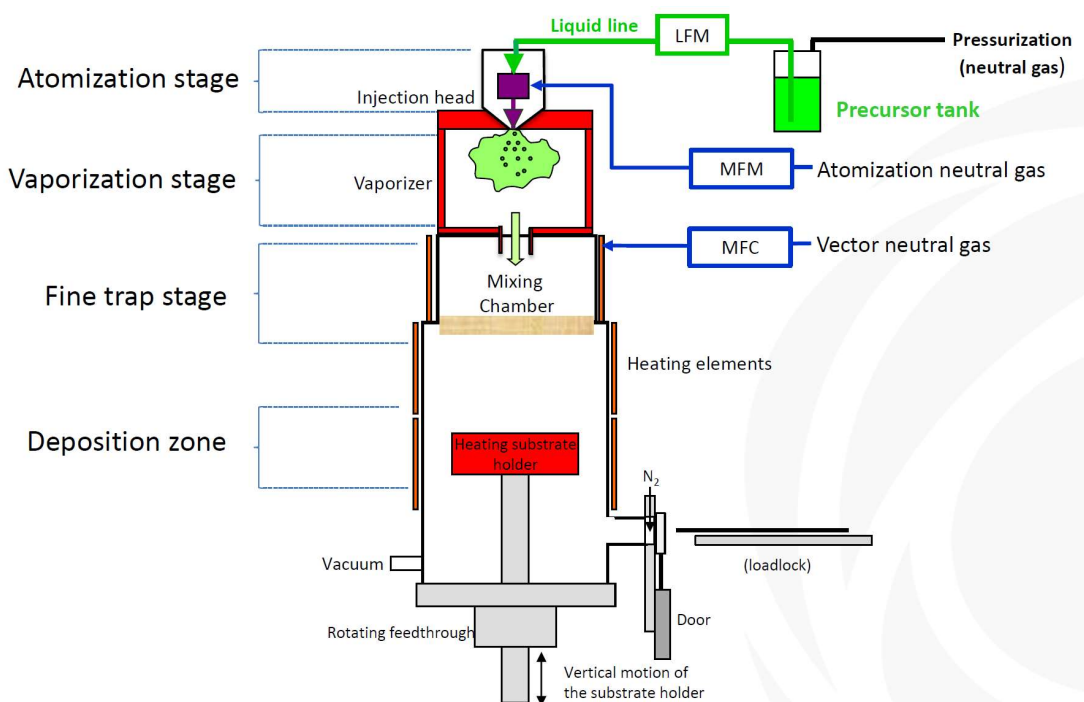


圖四、ANNEALSYS 冷壁 RTP 示意圖

KEMSTREAM DLI 介紹

搭配 KEMSTREAM DLI 輸送裝置的 ANNEALSYS DLI 化學氣相沉積裝置之特點：

- 精準的前趨物流量控制
- 前趨物儲筒保持在室溫
- 適用於熱穩定性不佳的前趨物
- 適用於低蒸氣壓的化學前趨物 (如固體等)
- 適用於稀釋後之化學前趨物 (安全考量)
- 精準的化學計量及摻雜程度控制
- 快速氣體開關切換 (尤其適用於 ALD 製程)
- 科氏力液體流量計(Coriolis liquid flow meters) (免校正)



圖五、使用 KEMSTREAM DLI 裝置的 ANNEALSYS DLI 化學氣相沉積裝置

參考文獻

- [1] <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E6%91%A9%E5%B0%94%E5%AE%9A%E5%BE%8B>
- [2] Chih-Chao Yang, "Beyond Moore's Law – the “More Than Moore” Monolithic 3DIC Technology”, <https://trh.gase.most.ntnu.edu.tw/en/article/content/103>, Taiwan Research Highlight, Apr-22-2020
- [3] 黃松勳 · 二維材料的發展與進程 · 27-Jul-2018 · <https://portal.stpi.narl.org.tw/index/article/10409>
- [4] Chen, TA., Chu, CP., Tseng, CC. et al. Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu (111). Nature 579, 219–223 (2020).
- [5] Shen, PC., Su, C., Lin, Y. et al. Ultralow contact resistance between semimetal and monolayer semiconductors. Nature 593, 211–217 (2021).
- [6] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo and R. S. Ruoff, Science 324, 1312 (2009).
- [7] <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E4%B8%89%E6%B0%A7%E5%8C%96%E9%92%BC>, Molybdenum trioxide · 三氧化鉬
- [8] <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E5%85%AD%E7%BE%B0%E5%9F%BA%E9%92%BC>, Molybdenum hexacarbonyl · Mo(CO)₆ · 六羰基鉬
- [9] https://en.wikipedia.org/wiki/Diethyl_sulfide, Diethyl sulfide, C₄H₁₀S
- [10] <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%A1%BC%E7%83%B7%E6%B0%A8>, Ammonia Borane · 硼烷氨

ANTS[®]



ANTS[®]

應用奈米科技股份有限公司
APPLIED NANO TECHNOLOGY SCIENCE, INC.

Terms of Use

應用奈米科技股份有限公司 (以下簡稱應用奈米科技) 對此文件內所有內容，包含但不限於文字、圖形、表格等資訊，持有最終解釋權力。此文件內容有所更新異動時，應用奈米科技將不會主動告知；請用戶自行確認持有的產品與文件版本之適配性。

應用奈米科技將秉持善良企業人之責任，盡力維護此文件之完整性。若對此文件之內容有任何疑問，可透過以下方式進行聯繫。

地址：30743 新竹縣芎林鄉文華街 306 號

電話：03-5921999

傳真：03-5927599

服務信箱：info@ants-inc.com.tw

應用奈米科技股份有限公司

APPLIED NANO TECHNOLOGY SCIENCE, INC.

No. 306, Wenhua St., Qionglin Township,
Hsinchu County 30743, Taiwan

| 30743 新竹縣芎林鄉文華街306號(台灣)
TEL：03-5921999 FAX：03-5927599

| 0511 江苏省镇江市润洲民营开发区润兴路70号(南京)
TEL：+86 159-5284-8715