

國立交通大學

工學院半導體材料與製程設備學程

碩士論文



電漿化學氣相沉積技術成長

超低應力之紫外光可透性氮化矽薄膜

Extremely low stress UV-transparent Silicon nitride films
deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition

研究生：李世平

指導教授：潘扶民 教授

中華民國九十九年七月

電漿化學氣相沉積技術成長

超低應力之紫外光可透性氮化矽薄膜

Extremely low stress UV-transparent Silicon nitride films
deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition

研究生：李世平

Student：Shih-Ping Lee

指導教授：潘扶民 博士

Advisor：Dr. Fu-Ming Pan



Submitted to Degree Program of Semiconductor Material and Process Equipment
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in

Semiconductor Material and Process Equipment

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

電漿化學氣相沉積技術成長

超低應力之紫外光可透性氮化矽薄膜

研究生：李世平

指導教授：潘扶民 博士

國立交通大學

工學院半導體材料與製程設備學程

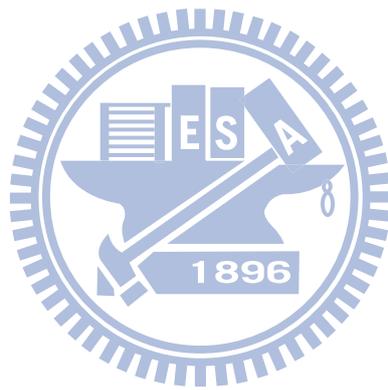
摘要

反應氣體的流量(如 NH_3 與 SiH_4)以及 RF 功率對薄膜特性的影響很大。當 RF 功率充足時，較高的 SiH_4 流量可以獲得較快的薄膜沉積速率，而且因為中和了單位厚度的離子轟擊，因此也擁有較輕微的薄膜壓縮式應力。此外， NH_3 流量的上升可以得到 Si-H 鍵含量更少且紫外光可透性更高的氮化矽薄膜，同時也具有極低的濕蝕刻速率。

PECVD 氮化矽薄膜中的 Si-H 鍵結含量直接反應出薄膜的紫外光穿透率的高低。同時，紫外光可透性氮化矽薄膜(N/Si ratio 較高)，也會呈現出比非紫外光可透性氮化矽薄膜(Si-rich)更低的折射率。當 RF 功率不足時，除了會形成很高的伸張式薄膜內應力外，也將形成鬆散的高蝕刻速率薄膜，而且因為薄膜中的 Si-H 鍵含量較高，所以紫外光可透性也較差。

透過適當的製程參數調整，我們成功的得到了具有極低薄膜內應力

(~17MPa)的高紫外光可透性(>70%@254nm)氮化矽薄膜，而且此薄膜的 BOE 濕蝕刻速率很低(~4.9Å/min)，只有一般 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜蝕刻速率(10.9 Å/min)的一半，是品質很高的 PECVD 氮化矽薄膜。



**Extremely low stress UV-transparent Silicon nitride films
deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition**

Student: Shih-Ping Lee

Advisor: Dr. Fu-Ming Pan

Program of Semiconductor Material and Process Equipment

College of Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Material and physical properties of silicon nitride (Si_3N_4) films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) are significantly affected by the gas flow rate of NH_3 and SiH_4 during the film deposition. When RF power is sufficient, a higher SiH_4 gas flow rate increases the deposition rate, and also relieves compressive stress because the increased deposition rate alleviates the ion bombardment damage per unit volume of the film. On the other hand, the increase in the NH_3 flow rate can reduce the density of the Si-H bonds and decrease the BOE etch rate, resulting in a high UV-transmittance and superior film quality for the nitride film. This is due to that a PECVD Si_3N_4 film with a higher N/Si ratio has a higher UV-transmittance and a lower refractive index. When the RF power is not sufficient enough, PECVD nitride films have a higher content of Si-H bonds and exhibit a large tensile stress, leading to a lower

UV-transmittance.

By properly controlling the process gas flow rate and the RF power during the PECVD process, we can produce highly UV-transparent ($>70\%$ @254nm) Si_3N_4 thin films with an extremely low stress ($\sim -17\text{MPa}$). The nitride film has an etching rate ($\sim 4.9\text{\AA}/\text{min}$) as small as half the etching rate of conventional PECVD silicon nitride films ($10.9\text{\AA}/\text{min}$).



誌謝

非常感謝交通大學材料系 潘扶民教授在這兩年的辛勤指導,讓學生我能夠順利進行論文研究、發表研討會論文以及完成這份碩士論文；還要感謝 吳耀銓教授以及 許鈺宗教授在學生提案時提供了許多寶貴意見以及指導,使本篇論文研究更趨於完整。

另外，我要感謝我的父母親不計辛勞的對我養育以及栽培。感謝從小到大曾經教導我的師長,讓我有健全的人格以及信心來面對許多的挑戰。

感謝邱大益同學在實驗設計法上的啟蒙，並感謝公司同事的支持,以及專班同學的相互鼓勵。最後要感謝我的妻子，讓我能夠無後顧之憂的完成學業。



目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
圖目錄.....	viii
表目錄.....	ix
第一章、緒論.....	1
1-1 電漿化學氣相沉積氮化矽薄膜之優點與應用.....	1
1-2 研究動機.....	2
1-3 論文架構.....	5
第二章、文獻回顧.....	7
2-1 PECVD 原理.....	7
2-2 PECVD 氮化矽薄膜的成長機制與薄膜特性.....	13
2-3 薄膜應力的形成與原理.....	18
2-3-1 氫鍵結對於 PECVD 氮化矽薄膜內應力的影響.....	20
2-3-2 造成 PECVD 氮化矽薄膜伸張與壓縮式應力的因素.....	20
2-4 紫外光對氮化矽薄膜的穿透性.....	21
2-5 氮化矽薄膜密度的影響因素.....	27
2-6 氮化矽薄膜沉積速率的影響因素.....	28
2-7 影響薄膜濕蝕刻速率的因素.....	29
第三章、實驗方法.....	30
3-1 PECVD 實驗機台結構與實驗流程.....	30
3-2 橢圓偏光光譜分析儀原理.....	32
3-3 傅利葉轉換紅外線光譜分析儀原理.....	35
3-4 薄膜應力量測原理.....	36
3-5 實驗設計原理.....	37
第四章、結果與討論.....	41
4-1 引言.....	41
4-2 薄膜沉積速率分析.....	43
4-3 薄膜折射率分析.....	47
4-4 薄膜 Si-H 與 N-H 鍵結分析.....	48
4-5 薄膜總 H 鍵結分析.....	50
4-6 薄膜濕蝕刻速率分析.....	52
4-7 薄膜紫外光穿透率分析.....	53
4-8 薄膜內應力分析.....	55
4-9 薄膜厚度的均勻度分析.....	57
4-10 綜合比較分析.....	59

第五章、結論與未來展望.....	65
5-1 結論.....	65
5-2 未來展望.....	66
參考文獻.....	67
自傳.....	70

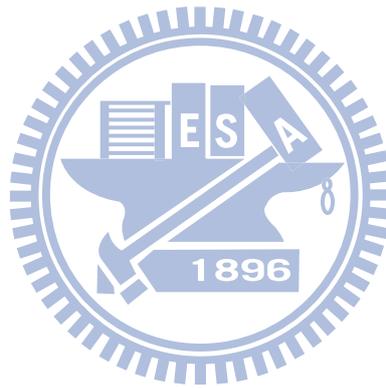


圖目錄

圖 1-1 太高的壓縮式薄膜應力導致 Ag/Li 薄膜剝離.....	4
圖 1-2 太高的伸張式薄膜應力導致 Ag/Li 薄膜破裂.....	4
圖 1-3 以 UV 光抹除 EPROM 懸浮閘極內的電子.....	5
圖 2-1 化學反應活化能障.....	7
圖 2-2 CVD 製程步驟.....	10
圖 2-3 PECVD 反應氣式意圖.....	10
圖 2-4 CVD 沉積速率的區間.....	12
圖 2-5 $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 前驅物的表面凝結反應截面圖.....	16
圖 2-6 PECVD 氮化矽電漿組成及沉積速率對 RF 功率之關係.....	17
圖 2-7 熱膨脹係數的差異對材料產生的熱應力與彈性型變.....	19
圖 2-8 氮化矽薄膜與紫外光穿透率間的關係.....	22
圖 2-9 氮化矽薄膜之光吸收係數與光強度間的關係.....	24
圖 2-10 氮化矽薄膜之光吸收係數與光強度間的關係.....	26
圖 3-1 PECVD 實驗機台結構圖.....	31
圖 3-2 橢圓偏光光譜分析儀的入射，折射與反射光示意圖.....	33
圖 3-3 橢圓偏光光譜分析儀的薄膜特性分析流程圖.....	34
圖 3-4 傅利葉轉換紅外線光譜分析儀結構圖.....	35
圖 3-5 PECVD 氮化矽薄膜的 FTIR 圖譜.....	36
圖 3-6 用雷射對晶圓的反射量測晶圓曲率.....	37
圖 3-7 中央合成設計參數配置圖.....	38
圖 3-8 中央合成設計在 PECVD 氮化矽薄膜的實例.....	40
圖 4-1 薄膜沉積速率對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	43
圖 4-2 薄膜 Si-H 鍵對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	45
圖 4-3 薄膜折射率對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	46
圖 4-4 薄膜濕蝕刻速率對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	46
圖 4-5 薄膜 N-H 鍵對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	49
圖 4-6 薄膜總 H 鍵對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	51
圖 4-7 薄膜紫外光穿透率對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	53
圖 4-8 薄膜消散係數對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	55
圖 4-9 薄膜內應力對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	56
圖 4-10 薄膜厚度非均勻度對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖.....	58
圖 4-11 紫外光可透性與非可透性氮化矽薄膜的 FTIR 吸收圖譜.....	63

表目錄

表 2-1 高溫成長的氮化矽與 PECVD 氮化矽薄膜特性比較表.....	14
表 3-1 中央合成設計(三因子)的實驗設計表.....	39
表 4-1 實驗數據表.....	42
表 4-2 薄膜特性綜合比較表.....	60



第一章、緒論

1-1 電漿化學氣相沉積氮化矽薄膜之優點與應用

早在 1965 年就有報導指出，電漿化學氣相沉積氮化矽薄膜(plasma enhanced chemical vapor deposition silicon nitride film)可以應用在矽積體電路的鈍化保護層(passivation layer)，而 PECVD 氮化矽薄膜具有相當多的優點，包括：

1. 阻擋鹼金屬離子的擴散[1-4]
2. 阻擋水氣的滲透[1-7]
3. 隔絕微塵的汙染[2, 4]
4. 高機械強度及抗刮傷特性[1, 2, 6, 8]
5. 低溫(300~400°C)成長特性[2-9]
6. 薄膜應力可調整性[4, 9]
7. 良好階梯覆蓋性與似型性[4, 6]
8. 低孔洞(pinhole)密度[4]
9. 耐化學性[5]
10. 生物相容性[10]
11. 高溫(750°C 以下)穩定性[11]
12. 矽(Si)與砷化鎵(GaAs)元件運用的良好電性表現[5]

因此，PECVD 氮化矽薄膜的應用很廣，包括：

1. 矽與砷化鎵半導體元件的鈍化保護層[2-4, 7, 9, 12-14]，包括太陽能電池[12]及 EPROM/EEPROM/FLASH 記憶體的鈍化保護層[1, 13]
2. 非揮發性記憶體的電荷儲存層[8]
3. 太陽能電池的抗反射層[11, 15]
4. TFTs 的閘極介電層[8]及金屬間電容(MIM)的介電層[14]
5. 化學機械研磨與蝕刻製程的阻擋層(stop layer)，用於防止銅的擴散 [15, 16]
6. 整形外科及植牙材料[10]
7. 光學連線(optical interconnect)的光導(light waveguide)材料[17]
8. 在先進製程上用來取代高溫反應氮化矽薄膜的許多新應用[9]
9. 微機電材料的多項應用[10]

1-2 研究動機

PECVD氮化矽薄膜的薄膜殘留應力(residual stress)會影響到材料的特性及應用。太大的應力不論是壓縮式應力(compressive stress)與伸張式應力(tensile stress)都有不良的影響。薄膜的皺摺(wrinkling)或剝離(delaminate)會發生在極高的壓縮式薄膜應力產生時，而太高的伸張式薄膜應力會導致薄膜破裂(crack) 而無法形成較厚的薄膜[18]，如圖1-1及1-2所示。此外，一般

的PECVD氮化矽薄膜的薄膜應力會控制在輕微的壓縮式應力狀態，且低於200MPa的壓縮式應力不會造成薄膜破裂[3]。但對於應用在微機電懸臂(cantilever)的鍍膜上時，輕微的伸張式應力(4MPa)可形成無翹曲(bending)現象的懸臂[10]。因此，PECVD氮化矽薄膜的薄膜應力控制是製程上很重要的一環，並且隨著不同的應用需要有不同的應力調整。

另外，紫外光可透性PECVD氮化矽薄膜被廣泛的應用在EPROM / EEPROM / FLASH記憶體的鈍化保護層，如圖1-3所示。另外，因為光的高穿透性，也被選用在光學連線的光導材料上，所以其對於紫外光的透光能力就顯得很重要。在EPROM / EEPROM / FLASH記憶體上，偏低的紫外光穿透率(UV-transmittance)會直接的影響到儲存電子的抹除(erase)效果[1, 13]。另外，在光導材料上，光的吸收會影響到光傳導的損耗(loss)而間接導致光訊號的失真及變形。

因此，研究PECVD氮化矽薄膜的薄膜內應力及紫外光穿透率，並成長出具有超低的薄膜應力及高的紫外光穿透率的PECVD氮化矽薄膜為本篇論文研究的動機。



圖1-1 太高的壓縮式薄膜應力導致Ag/Li薄膜剝離[19]。

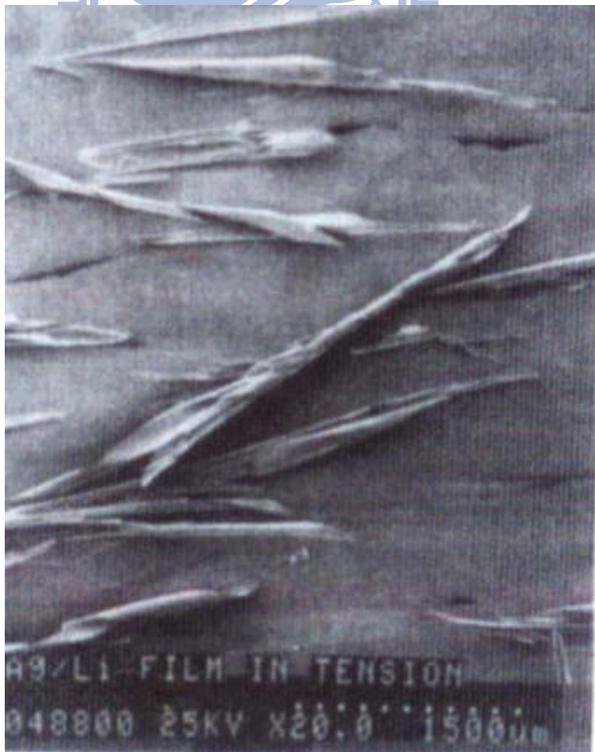


圖1-2 太高的伸張式薄膜應力導致Ag/Li薄膜破裂[19]。

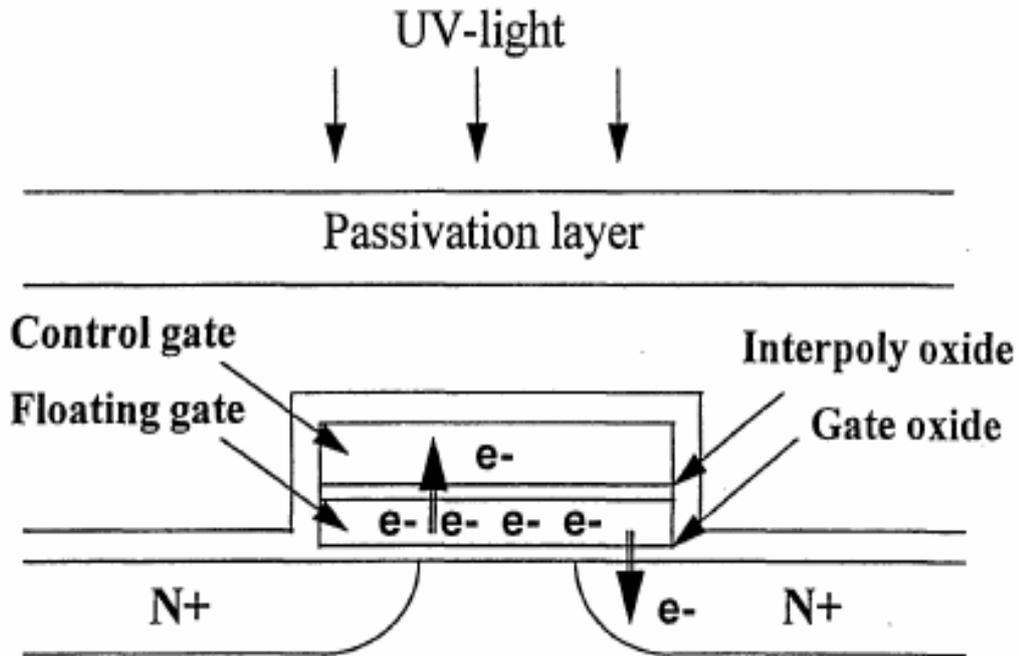


圖 1-3 以 UV 光抹除 EPROM 懸浮閘極內的電子[13]。

1-3 論文架構

首先，本篇論文將討論電漿組成與電漿反應、PECVD 氮化矽薄膜的形成原理與成長機制、以及各種製程參數的變化(包括， NH_3 與 SiH_4 反應氣體流量，以及RF功率等)對於氮化矽薄膜特性的影響。這些薄膜特性，包括了薄膜應力、紫外光穿透率、薄膜沉積速率、薄膜密度及薄膜的濕蝕刻速率等特性。

在實驗方法中，將介紹實驗機台架構與實驗流程,包括量測儀器原理。在量測儀器方面，包括橢圓偏光儀原理的介紹、薄膜應力量測原理介紹、以及介紹如何運用傅利葉轉換紅外線光譜分析儀(FTIR)，來量測薄膜的化學鍵(Si-H及N-H)變化。此外，還將介紹實驗設計(design of experiment，DOE)原

理及流程，包括古典實驗設計與田口實驗設計。

於結果討論中，將藉由實驗數據的回歸分析，所獲得的二階反應曲面方程式，來繪製二階反應曲面圖。並藉由這些二階反應曲面圖，來探討製程參數對於薄膜特性的變化。所探討的薄膜特性，包括薄膜應力及紫外光穿透率、薄膜成長速率、薄膜折射率(reflective index, RI)、薄膜消散係數(extinction coefficient, κ)、薄膜BOE濕蝕刻速率、薄膜化學鍵的變化及薄膜厚度均勻性分析。之後，將列出紫外光可透性氮化矽薄膜與傳統紫外光不可透性氮化矽薄膜的薄膜特性比較表，進以綜合比較紫外光可透性氮化矽薄膜，與傳統紫外光不可透性氮化矽薄膜的薄膜特性差異。

在結論中，我們將總結出製程參數(包括， NH_3 與 SiH_4 反應氣體的流量，以及RF功率)對薄膜特性的影響。在未來展望之中，我們將規劃出未來可以改進的方向，以及此篇論文，對未來可能的應用。

第二章、文獻回顧

2-1 PECVD 原理

化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)為氣態的反應物透過各種的能量源來克服化學反應之反應活化能障而進行反應，並於基板上沉積出薄膜的一種製程。而為了克服化學反應活化能障，如圖 2-1 所示，能量源的提供方法，包括加熱法、照紫外光法以及電漿活化等方法。在很多時候這些方法會被混合使用。其中電漿活化法又稱電漿輔助化學氣相沉積技術(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)，其同時使用加熱法與電漿來提供反應所需的能量。因其具有相對低溫反應的特性，所以大量的被使用在需要相對低溫的製程環境上[20]，如半導體製程中的氧化矽、氮化矽及氮氧化矽薄膜就廣泛的使用 PECVD 製程。

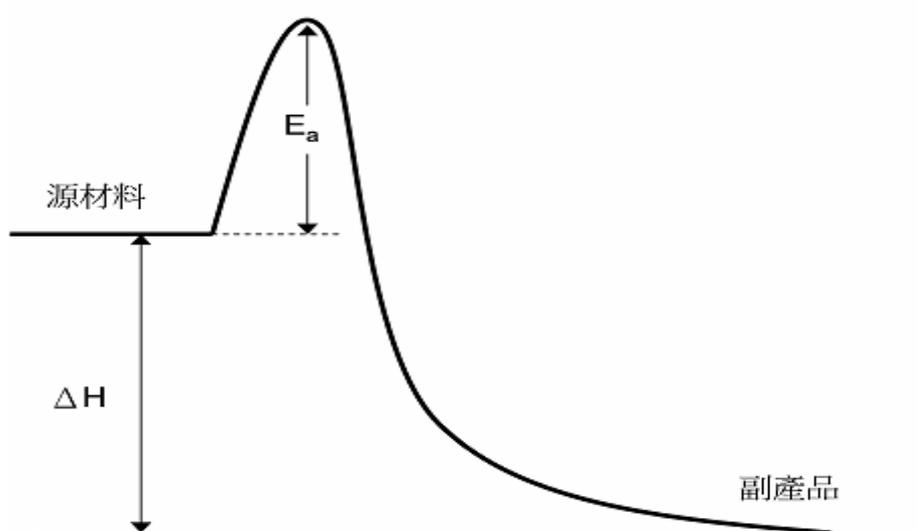


圖 2-1 化學反應活化能障[21]。

所謂的電漿(plasma)乃是部分離子化的氣體，其包括了中性氣體原子、分子以及接近等量的電子與正離子。而一般 PECVD 電漿的產生方式是使用一接地的射頻電漿源(radio frequency power source) 通入上下兩電極間的反應室內，電子因為質量較輕，所以能吸收交流變化的射頻能量而於上下兩電極間高速來回運動。而相對於較重的正離子，則反應不如電子快速。高速運動的電子將會與氣體分子產生所謂的彈性與非彈性碰撞，其中非彈性碰撞將產生電子能量的轉移而分別形成解離(ionization)、激化與回復(excitation and relaxation)及分解(dissociation)等複雜的電漿化學反應。其中解離的過程可以使電子以類似雪崩般的產生，並藉以維持電漿的持續形成，如下反應式：



激化與回復的過程將產生具特定波長的輻射光，藉由波長的變化可得知電漿反應的進行狀況，對於反應室內的清潔終點(clean end point)之判定很有幫助，如下反應式：



分解的過程可以產生具高反應性的自由基(free radical)。Haiping[6]指出，解離所需能量大於分解所需能量，而且正離子會與反應器壁內的電子結合，因此，一般而言反應室內被分解的自由基數目會比離子數目多，所以中性自由基為主導 PECVD 沉積反應的因子，並提供了化學反應所需的活化能(activation energy)。分解的反應式如下：



PECVD 的成長機制與一般 CVD 製程相似，如圖 2-2 及圖 2-3 所示。源材料氣體透過分散頭(showerhead)均勻的被導入反應器內，反應氣體藉由電漿活化而形成許多高反應性的碎片，包括大量的自由基分子。高反應性的自由基藉由擴散進入邊界層(boundary layer)底部並吸附在加熱基板表面。藉由基板表面的高溫而反應沉積在基板上，同時釋放出具揮發性的副產物，此副產物穿過邊界層後，再隨著氣流被真空幫浦帶走。

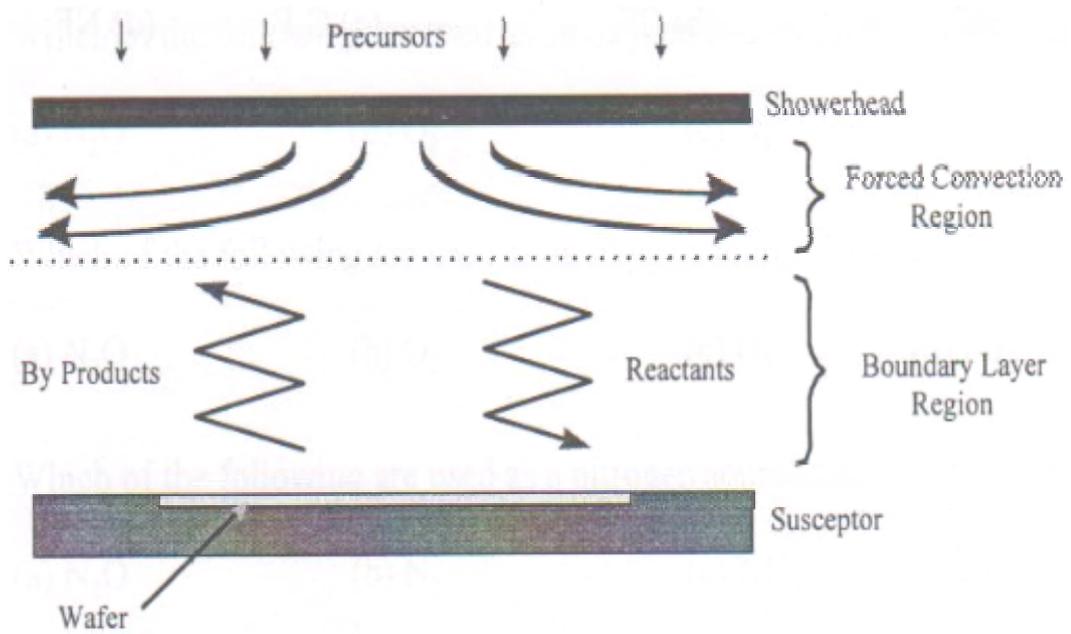


圖 2-2 CVD 製程步驟[22]。

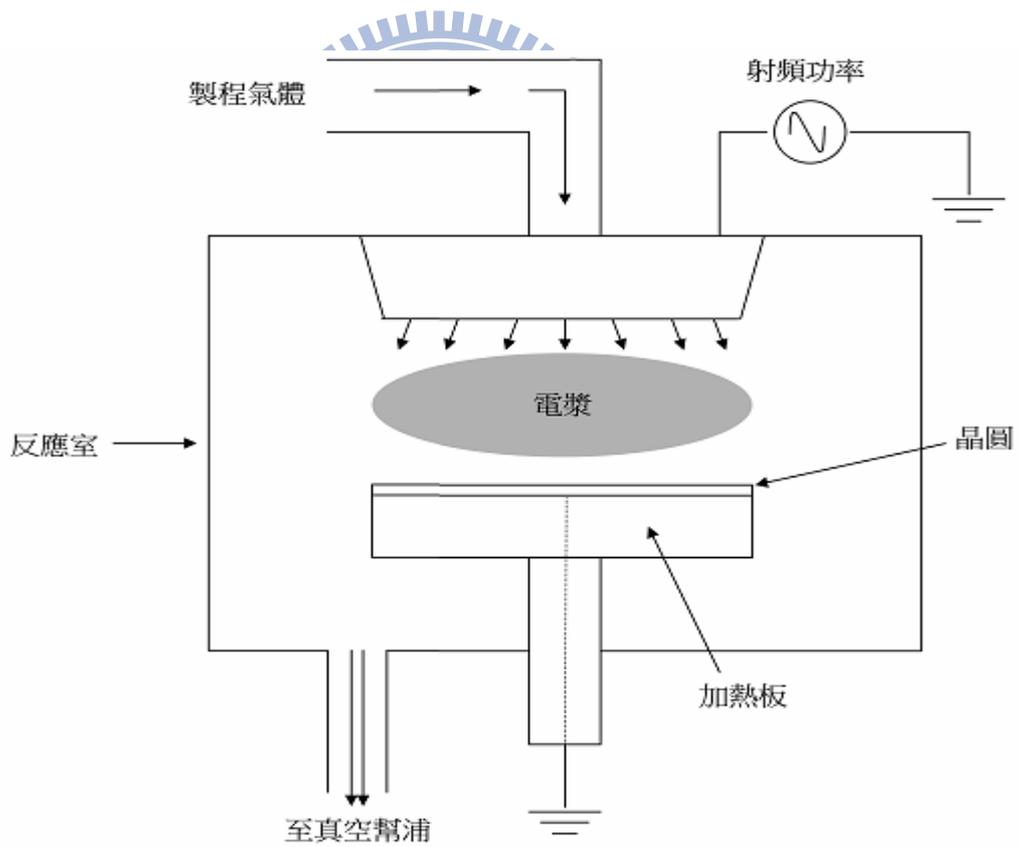


圖 2-3 PECVD 反應氣式意圖[21]。

Haiping 並指出，一般 CVD 製程重視反應氣流分佈及基板溫度，但 PECVD 需額外注意電漿電子溫度($\sim 10^5\text{K}$)。電漿電子溫度會直接影響自由基

產生速率及薄膜組成。而電漿電子溫度受射頻功率、射頻頻率、電極間距、氣體碰撞平均自由徑等因素而影響。增加 RF power 或降低反應室內壓力都可達到增加電漿電子溫度的效果[6]。Bohn[5]指出，PECVD 中各種反應路徑都可能發生，熱動力學上認為最具反應性的物質，在 PECVD 中往往不是主導沉積反應的因子。因此，PECVD 製程參數控制遠比一般 CVD 製程複雜且難以預測，製程參數彼此之間也經常存在著交互作用。

CVD 製程會隨著反應溫度上升而由表面反應控制區間進入到質傳控制區間，同時薄膜沉積速率也會一起上升。而當溫度再上升則會進入容易生成微粒污染的氣相成核區間，如圖 2-4 所示。在 PECVD 中，藉由射頻功率的導入，可使電漿溫度上升，其效果如同增加反應溫度，而使反應可以在相對低溫的情況下進入質傳控制區間，在此區間的沉積速率主要是藉由控制反應氣體流量來達成，一般使用質量流量控制器(mass flow controller, MFC)來精準的控制氣體流量。在以 N_2 、 NH_3 或 N_2O 為氧化劑的 SiH_4 製程中，當反應器內的壓力過大或 RF 功率過強時，容易使得反應進入到氣相反應區，除了易生成微粒污染外，薄膜沉積速率也會下降[20]。

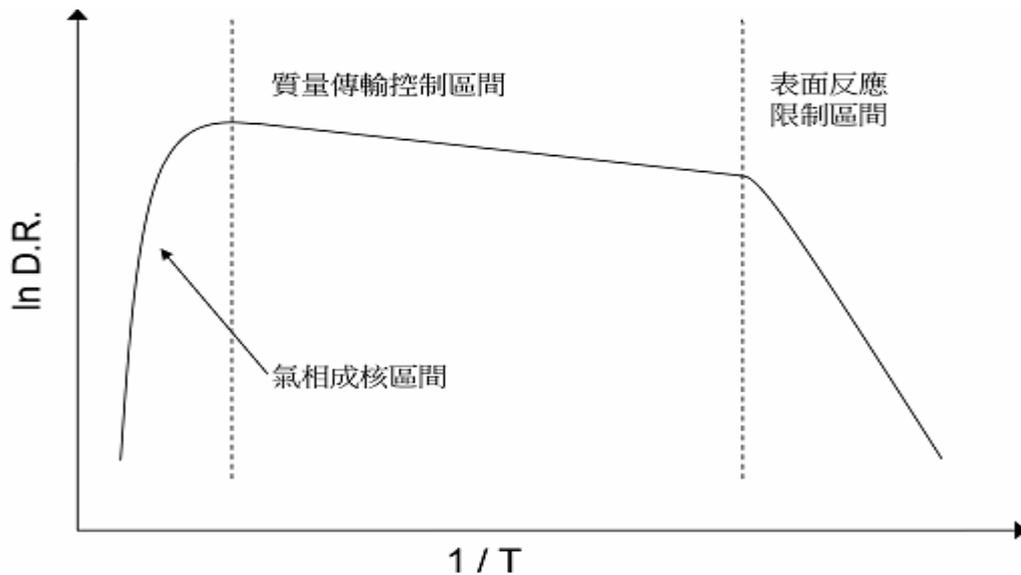


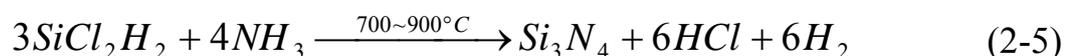
圖 2-4 CVD 沉積速率的區間[21]。

離子轟擊(ion bombardment)為 PECVD 的另一項重要特性，其為電漿內的正離子朝向相對低電位的基材碰撞的現象。低頻時，正離子的加速現象顯著，所以相對於高頻時的離子轟擊更為強烈。此外，增加 RF 功率也會提升離子轟擊現象。適當的離子轟擊可以改善薄膜沉積現象，包括增加薄膜密度，提升階梯覆蓋率[6]及改變薄膜應力。

薄膜沉積時，還有一項很重要的考慮因素，即氣體反應物的黏滯係數(sticking coefficient)。黏滯係數為一個原子或分子在與基板產生第一次的碰撞過程中，能被吸附在基板表面並形成化學鍵的機率。因此，黏滯係數低的粒子具有較高的表面遷移率(surface mobility)、較佳的階梯覆蓋與似型性[21]。另外，較高的基板溫度下，粒子在其表面的活動力較高，因此，降低其黏滯係數[23]。而黏滯係數高的反應粒子會形成較高的沉積速率，但是同時其薄膜結構也較為鬆散[20]。

2-2 PECVD 氮化矽薄膜的成長機制與薄膜特性

PECVD 氮化矽薄膜與一般高溫成長的氮化矽薄膜有許多不同，如表 2-1 所示。高溫(700~900°C)成長的氮化矽通常使用矽烷(silane, SiH₄)或二氯矽烷(dichlorosilane, SiCl₂H₂)與氨氣(ammonia, NH₃)一起反應而形成接近化學計量(stoichiometry)的氮化矽(Si₃N₄)，其化學反應式[3, 4]可簡單表示為：

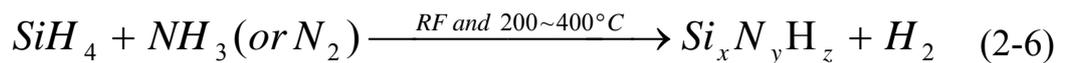


高溫成長的氮化矽薄膜含有較少量的 H 原子，其含量可達~8at.%。在半導體製程的熱預算(thermal budget)考量上，高溫成長為其缺點。此外，其幾乎無法調整的高伸張式薄膜應力(~1000MPa)限制了薄膜成長的厚度及應用。當厚度大於 2000Å 即會發生薄膜破裂的現象。但相較於 PECVD 氮化矽薄膜，高溫成長的氮化矽薄膜有更好的薄膜密度、耐化學性、高電阻值及高介電係數等特點。

表 2-1 高溫成長的氮化矽與 PECVD 氮化矽薄膜特性比較表[19]。

Property	Si ₃ N ₄ 1 atm CVD (900°C)	Si ₃ N ₄ (H) LPCVD (750°C)	SiNH PECVD (300°C)
Density (g/cm ³)	2.8–3.1	2.9–3.1	2.5–2.8
Refractive index	2.0–2.1	2.01	2.0–2.1
Dielectric constant	6–7	6–7	6–9
Dielectric breakdown field (V/cm)	10 ⁷	10 ⁷	6 × 10 ⁶
Bulk resistivity (Ω-cm)	10 ¹⁵ –10 ¹⁷	10 ¹⁶	10 ¹⁵
Stress at 23°C (GPa)	0.7–1.2(T)	0.6(T)	0.3–1.1(C)
Color transmitted	None		Yellow
H ₂ O permeability	Zero		Low–none
Thermal stability	Excellent		Variable >400°C
Si/N ratio	0.75	0.75	0.8–1.0
Etch rate, 49% HF (23°C)	80 Å/min		1500–3000 Å/min
Na ⁺ penetration	<100 Å		<100 Å
Step coverage	Fair		Conformal

PECVD 氮化矽薄膜通常使用 SiH₄、NH₃ 及 N₂ 氣體一起反應。單獨的 (SiH₄+NH₃) 或 (SiH₄+N₂) 也可以形成氮化矽薄膜，其具有截然不同的薄膜反應機構及薄膜特性[20, 24, 25]。此外，Ar、H₂ 或 He 有時也會被加入製程中來改變薄膜性質，其中 He 因為分子較小，具有較佳的熱傳導特性。因此，可以改善 PECVD 氮化矽薄膜的均勻度[7]，且可降低電漿對矽化鎵元件的損傷[14]。而 H₂ 的加入反而可使得薄膜的 H 含量變少，且使製程控制變得更容易[17]。PECVD 氮化矽的化學反應式[4] 可簡單表示為：



PECVD 氮化矽薄膜的 H 含量可由製程參數調整而產生極大的變化 (7~30at.%) [23]。因此，其化學式被表示為 SiNH[19]、SiN_xH_y[20] 或

α -SiN_x:H[8]，其皆泛指非晶系的含氫氮化矽結構。此外，藉由製程參數之調整，氮化矽薄膜的組成可做連續性且大範圍的變化[8, 20](N/Si ratio = 0~1.7)。此外，應用 RF 功率來調整離子轟擊，可對氮化矽薄膜的應力做大範圍的調整[3, 23](+500MPa 的伸張式薄膜應力到-500MPa 的壓縮式薄膜應力)，這為 PECVD 氮化矽薄膜與高溫成長的氮化矽薄膜間的極大差異。因此，PECVD 氮化矽薄膜可以被調整成為較輕微的薄膜應力，而成長出較厚的薄膜。在元件的鈍化保護上，達到有效的阻擋鹼金屬離子，刮傷及水氣滲透。

H 鍵在 PECVD 氮化矽薄膜通常與 N 及 Si 分別形成 N-H 及 Si-H 鍵結，因此經常直接以 N-H 鍵與 Si-H 鍵的總和來代表薄膜中的總 H 鍵含量[1, 2, 6, 7, 22, 25]，而當 N/Si ratio 上升時，除了 Si-Si 鍵結會變少[8]之外，Si-H 鍵會轉變為 N-H 鍵[20]且總 H 含量會下降[7, 13]。而 H 鍵在 PECVD 氮化矽薄膜中扮演了很重要的角色，包括薄膜應力的調節及改變能隙(energy band gap)等作用，將在稍後討論之。

Smith[20, 24, 25]發現 PECVD 氮化矽薄膜的成長反應機構中，SiH₄ 會被 plasma 分解為 SiH_n 自由基(free radical)，而 NH₃ 與 N₂ 扮演著氧化劑的角色，分別被 plasma 分解為 NH_n 及 N_n 自由基，並對 SiH_n 自由基產生氧化作用，而形成 Si-N 的結構。當 NH₃ 或 N₂ 流量不足、SiH₄ 流量過大或 RF 功率不足時(因為 NH₃ 與 N₂ 都比 SiH₄ 難被分解)，會產生過量的未氧化之 SiH_n 自由

基，其具有較高的黏滯係數，會快速的沉積成為鬆散且富含 Si-H 鍵的低 N/Si ratio 的氮化矽薄膜，且總 H 含量會上升[2, 5]。相反的，在 RF 及 NH₃ 與 N₂ 充足的情況下會形成較低黏滯係數的 Si(NH₂)₃ 前驅物(precursor)之大分子，此前驅物會在基板表面吸附及移動，並與表面產生凝結反應(condensation reaction)而釋放出 NH₃ 氣體，同時形成具有極低 Si-H 鍵結且高 N/Si ratio 的 SiN_xH_y 結構，且氮化矽薄膜總 H 含量會下降[3, 7]。如圖 2-5 及 2-6 所示，此 SiN_xH_y 結構由凝結反應而形成具拉伸力的 Si-N 鍵結，故薄膜具有伸張式的殘留應力。

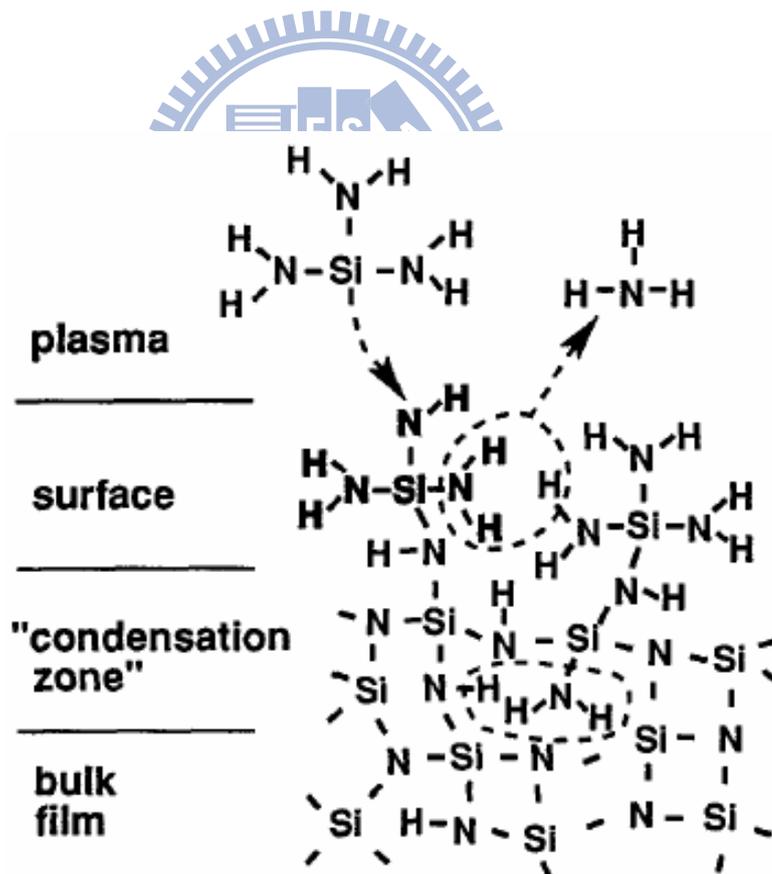


圖 2-5 Si(NH₂)₃ 前驅物的表面凝結反應截面圖[25]。

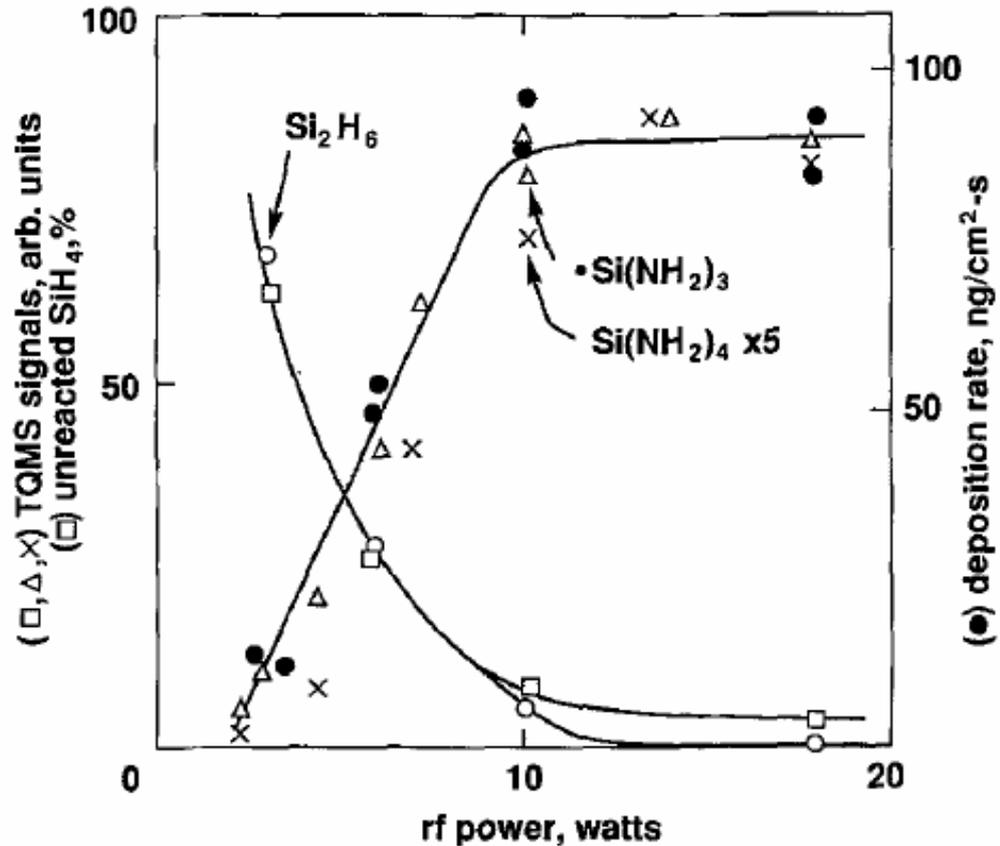


圖 2-6 PECVD 氮化矽電漿組成及沉積速率對 RF 功率之關係[25]。

影響 PECVD 氮化矽薄膜特性的製程參數非常多，包括反應氣體流量及比例、RF 功率與頻率、反應器壓力、基材溫度、上下電極間距(spacing)、反應器結構等因素。雖然有些參數的變化可預測其對薄膜的特性改變(如 RF 功率的上升及反應氣體分壓上升皆可增進反應沉積速率)，但製程參數之間經常存在著交互作用的影響，因此使得薄膜特性的預測及解釋困難[3]。反應的再現性會因為條件的變動而產生明顯的變化[5]。應用統計方法為背景的實驗設計在 PECVD 氮化矽薄膜製程分析及製程調整上發揮很大的效用，其可分析出參數間的複雜交互作用，且可藉以解釋一般使用單一因子變動的實驗結果。在許多文獻上都有此應用[1, 5, 14]。

增加 N₂ 流量比例可提升薄膜的 N/Si ratio 且使得薄膜 H 含量下降[16]。NH₃/SiH₄ ratio 及 RF 功率為影響薄膜組成的主因[20]。高 RF 功率可促進分解 SiH₄、NH₃ 及 N₂ 氣體使得薄膜沉積速率增加，且增進薄膜均勻性[10]。藉由增加 RF 功率或降低反應器壓力有助於提升電漿電子溫度，增加 N₂ 及 NH₃ 自由基對 SiH₄ 自由基的比例，因此薄膜的 N/Si ratio 會上升[6]。

2-3 薄膜應力的形成與原理

即使無外力(即外應力，external stress)的作用下，成長在基材表面的薄膜也會存在著應力，即薄膜殘留應力(residual stress)或稱為內應力(internal stress)。而薄膜所承受的內應力與基材所承受的內應力是相對應的。當薄膜承受著壓縮式應力，則基材會相對承受著伸張式的應力，反之亦同。若基材與薄膜皆屬於彈性，則兩者會形成彎曲(elastically bending)以達到淨力的力平衡。當然，若兩者所受的內應力過大時，會於界面處或缺陷處產生局部破裂或皺摺及脫落，來達到應力的釋放。

薄膜所承受的內應力(σ_f)為外質應力(extrinsic stress， $\sigma(T)$)與本質應力(intrinsic stress， σ_i)兩者之總和[19, 21]，如下式所示：

$$\sigma_f = \sigma(T) + \sigma_i \quad (2-7)$$

其中外質應力即熱應力(thermal stress)，為材料與基材兩者間的熱膨脹係數(coefficient of thermal expansion, CTE)不同而造成。薄膜沉積經常使用高溫環境，所以當材料與基材回復到室溫時，其所產生的熱應力是不可以忽視的。熱膨脹係數大的一方(如 $\text{Si}=2.5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$)在降溫過程中會收縮的多，因此壓縮著另一方(如 $\text{SiO}_2=0.5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$)，而本身承受著伸張式應力，如圖 2-7 所示。

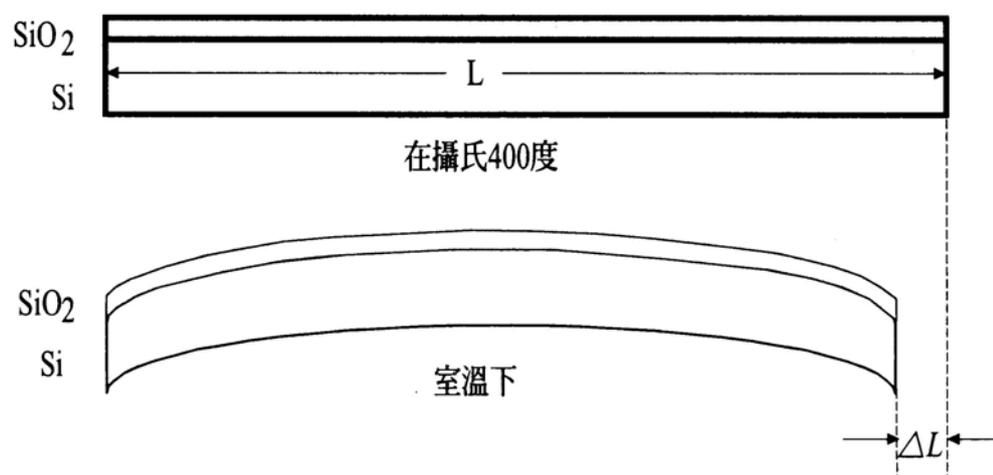


圖 2-7 熱膨脹係數的差異對材料產生的熱應力與彈性形變[21]。

另外，本質應力為材料與基材間的結構不匹配以及薄膜成長過程的效應所形成的。所以，調整製程參數可以對本質應力做調整[26]，例如對於 PECVD 製程而言，利用調整 RF 功率來對薄膜進行離子轟擊，達到調整薄膜的本質應力及薄膜密度[21]。

2-3-1 氫鍵結對於 PECVD 氮化矽薄膜內應力的影響

由於 Si 的配位數為 4，而 N 的配位數為 3，所以兩者所形成的非晶系氮化矽薄膜為非常壓迫(overconstrained)的結構。因此，PECVD 氮化矽薄膜中的大量氫原子，會與 Si 及 N 形成具有末端鍵結(termination bonding)功能的 Si-H 與 N-H 鍵，來減輕氮化矽結構的 overconstrain[2, 19, 20]。此外，Maeda[8]指出，PECVD 氮化矽薄膜中的 Si-H 與 N-H 鍵扮演著減輕 Si-N 與 Si-Si 間的鍵長差異，以及 Si-Si-Si 與 Si-N-Si 間的鍵角差異所導致的結構應力。

2-3-2 造成 PECVD 氮化矽薄膜伸張與壓縮式應力的因素

RF 功率的大小及型式對於薄膜內應力的影響相當的明顯。較高的 RF 功率會導致較強烈的離子轟擊，因此產生較緻密且具壓縮式應力的氮化矽薄膜[1, 6, 13]。同理，較低頻率的 RF 電漿源會形成較強烈的正離子加速作用，導致更強烈的離子轟擊，並且形成具有壓縮式應力的氮化矽薄膜[4, 14, 18, 23]。van de Ven[27]特別指出，低頻率的 RF 電漿源提供低能量的離子植入效果，因此改變了氮化矽薄膜的本質應力，增加薄膜的壓縮式應力及密度，乃至於減緩薄膜的濕蝕刻速率。

PECVD 氮化矽薄膜的反應機構中， $\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ 前驅物的凝結反應 (condensation reaction) 會釋放出 NH_3 氣體並拉攏鄰近的 Si 與 N 原子形成具

有拉伸力的 Si-N 鍵結，所以薄膜呈現拉伸式應力，特別指(SiH₄+NH₃)電漿系統[20, 25]。Smith 還透過熱膨脹係數估算，指出(SiH₄+NH₃)電漿系統的拉伸式應力，與(SiH₄+N₂)電漿系統的壓縮式應力皆非膨脹係數不同所造成，而是薄膜在沉積過程的本質應力變化所主導。可見本質應力在 PECVD 氮化矽薄膜中扮演著極為重要的角色。換言之，透過製程參數的調整可以有效的控制薄膜的內應力，達到俱超低薄膜應力的目的。

另外，在高 RF 功率時，增加 NH₃ 流量會使電漿中的 Si 自由基比例被稀釋，所以薄膜沉積速率會下降，並且因為 Si(NH₂)₃ 前驅物凝結反應 (condensation reaction) 的效果增加，而導致薄膜的拉伸式應力加強[10]。此外，SiH₄ 流量上升時，薄膜沉積速率會跟著上升，並導致單位薄膜厚度所承受的離子轟擊變少，因此薄膜的壓縮式應力會減輕[21]。

2-4 紫外光對氮化矽薄膜的穿透性

透過圖 2-8 可以一目了然的表達出 PECVD 氮化矽薄膜與紫外光穿透率 (UV-transmittance) 間的關係。

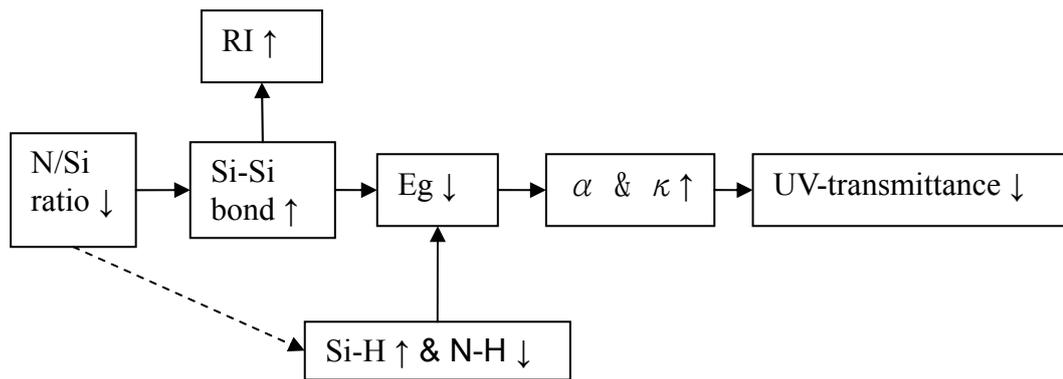


圖 2-8 氮化矽薄膜與紫外光穿透率間的關係(↑為上升，↓為下降)。

薄膜的 N/Si ratio 受很多製程因素的影響，包括增加 NH_3/SiH_4 流量比例及增加製程壓力都可以使得 N/Si ratio 上升[5, 12]。N/Si ratio 的下降會導致氮化矽薄膜內的 Si-Si 鍵結含量上升[8]，而造成氮化矽薄膜的能帶寬度 (energy band gap) 縮小[11, 28]。Bierner[29]指出，N/Si ratio 低的氮化矽薄膜之所以會吸收紫外光，其原因在於 Si-Si 鍵的鍵能較弱(1.83eV)，處在紫外光可吸收的區間所致。此外，Maeda[8]認為氮化矽薄膜中的 N 原子具有相對較高的陰電性(electronegative)，此因強化了周遭原子的鍵結強度(包括 Si-H 及 Si-Si 鍵)，使得材料的能帶變寬。

物質對於光的吸收為光與物質間交互作用的表現，並且以電子極化以及電子轉移兩種方式最為重要[30]。其中電子極化會造成光線的行進方向產生偏折，即光的折射現象(refraction)，並同時使得光在界質中的行進速度變慢。電子轉移發生在當光線的能量($h\nu$)大於介質的能帶寬時，原處於基態的價帶電子會吸收光子能量，而越過能帶間隙進入導帶中形成受激發態電

子，之後再釋放出能量回到原本的基態。因此，氮化矽薄膜的能帶寬度越寬，代表著其對具高能量的紫外光吸收越少，紫外光穿透率越高。

光的穿透可寫成如下的關係式[30]：

$$I_T = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2-8)$$

其中 I_T 為穿透光之強度， I_0 為初始進入介質的光強度(不包括反射光)， d 為介質厚度， α 為光吸收係數(absorption coefficient)。因此，光吸收係數越高的材料代表著其吸光能力越強，而光吸收係數可由消散係數(extinction coefficient， κ)表達為[28, 31]：

$$\alpha = 4\pi\kappa / \lambda_{vac} \quad (2-9)$$

其中 λ_{vac} 為該入射光在真空中的波長。因此，材料的光吸收係數與消散係數皆代表著材料的吸收光能力，並且皆為光波長的函數。Schmidt[12]藉由量測 α 值發現，PECVD氮化矽薄膜的光吸收係數隨N/Si ratio下降而上升，且光能量越強時(短波長處)其光吸收係數越高，此趨勢與Herbert[28]所得結果相同，如圖2-9所示。

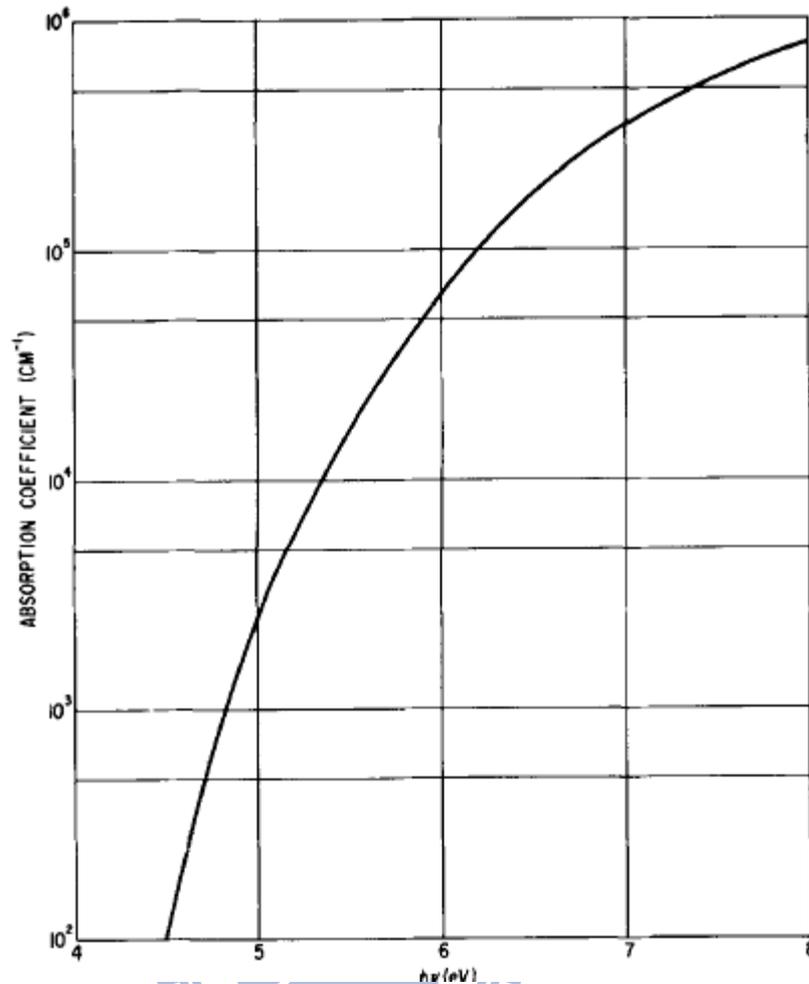


圖 2-9 氮化矽薄膜之光吸收係數與光強度間的關係[28]。

藉由實驗分析結果，Lee[32]發現構成 PECVD 氮化矽薄膜折射率 (refractive index, RI@633nm) 改變的因素為薄膜中的化學鍵結，並且以 Si-Si 為造成高折射率的主要因素，如下式所示：

$$Si - Si(RI = 4.51) > Si - H(RI = 2.12) > Si - N(RI = 1.87) > N - H(RI = 1.31) \quad (2-10)$$

因此，氮化矽薄膜的 RI 較高者代表其薄膜中的 Si 含量較高，即 N/Si ratio 較低。在很多文獻中也都指出，RI 較高時，Si 含量會較高[3-5, 33]。正因為

如此，高紫外線穿透率的氮化矽薄膜具有較高的 N/Si ratio，因此也具有較低的薄膜折射率[5, 12, 29]。

影響氮化矽薄膜紫外光穿透率的因素，除了 N/Si ratio 之外，薄膜中的 Si-H 及 N-H 含量也占有很大的因素。由 Maeda[8]的研究上發現，PECVD 氮化矽薄膜在 N/Si ratio 為 1.33 時，其能帶寬為 3.3eV，遠小於 N/Si ratio 同樣為 1.33 的 β -Si₃N₄ 的能帶寬(5.3Eg)，可見決定氮化矽薄膜能帶寬的因素不只有 N/Si ratio。

如前所述，N/Si ratio 上升時，薄膜中的 Si-H 鍵會降低，而 N-H 鍵會上升[6, 20, 32]，由圖 2-10 可清楚的看見三者間的變化。尤其在 N/Si ratio 很高時，N-H 鍵的含量會大於 Si-H 鍵的含量。而 Si-H 鍵屬於弱鍵，鍵能只有 3.0eV，比 N-H(4.0eV)及 Si-N(3.5eV)都來的低[8]。Lee[2]甚至認為 Si-H 鍵的相對能帶寬只有 1.8eV。因此，氮化矽薄膜中的 Si-H 鍵含量越高者其紫外光穿透率越低，在許多文獻中都有類似的描素[6, 21, 27]。

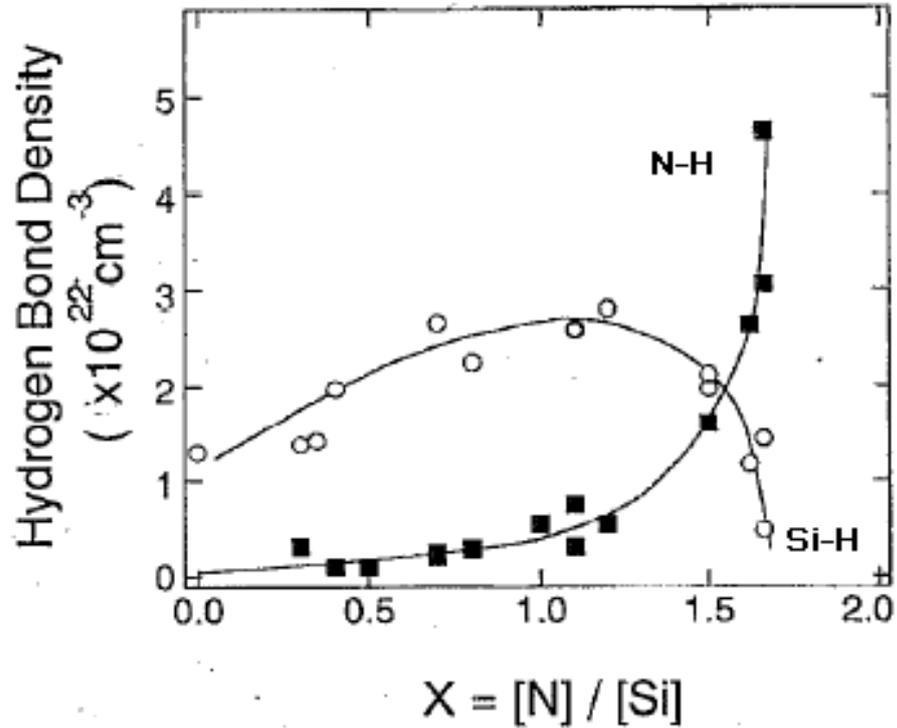


圖 2-10 氮化矽薄膜之光吸收係數與光強度間的關係[8]。

因此，N/Si ratio 與 Si-H 及 N-H 鍵含量同時影響著薄膜的紫外光穿透率，恰巧 N/Si ratio 高的氮化矽薄膜，其 Si-H/N-H ratio 也較低，兩者反應出一致的趨勢。總而言之，利用製程參數的調整(如減低 SiH₄/NH₃ flow ratio[2, 3, 5] 及加強 RF 功率[5, 6]等方法)，使得薄膜的 N/Si ratio 提高，RI 下降，Si-H/N-H 鍵結比例降低，即可獲得高紫外光穿透率的氮化矽薄膜，類似的製程趨勢在許多參考文獻當中都可看到[1, 11, 13, 24, 29]。

2-5 影響薄膜密度的因素

薄膜密度也是薄膜的一項重要特性。氮化矽薄膜因為具有較高的薄膜密度，所以在鈍化層的應用上，能有效防止刮傷。在製程條件上，較高的 RF 功率可以形成較緻密的氮化矽薄膜[1]。除了 RF 功率的調整之外，降低製程壓力也可以得到較緻密而抗機械刮傷的 PECVD 氮化矽薄膜[7]。但是薄膜的密度量測不容易，因此在許多文獻上改用其他薄膜特性來間接比較薄膜的密度及薄膜品質，最常見的是折射率與濕蝕刻速率[27]。

在以折射率做為薄膜密度的比較方面，多孔性的薄膜具有較低的薄膜折射率[6, 34]。另外，藉由高溫回火製程(anneal)來對 PECVD 氮化矽薄膜進行改質時發現，在薄膜 N/Si ratio 不變的情況之下，薄膜厚度縮小了 5~10% 且 RI 也跟著上升，這代表著，隨著升溫過程，N-H 及 Si-H 共同釋放出 H₂ 氣體同時使得薄膜密度增加，而 RI 的上升正好直接的反應出此一現象[11]。Van Erven[35]對 PECVD 氮化矽薄膜的高溫回火實驗也完全應證了相同的現象。

在以濕蝕刻速率做為薄膜密度的比較方面，當以較高的 RF 功率成長 PECVD 氮化矽薄膜時，較低的濕蝕刻速率表現了薄膜具有較好的品質，即較高的薄膜密度[1]。在加入不同製程氣體(N₂、H₂ 以及 Ar)以比較其薄膜沉積速率、濕蝕刻速率及薄膜密度的實驗上[33]，發現沉積速率快者，其形成的薄膜較為鬆散，而且濕蝕刻速率也較高。因此，藉由 PECVD 氮化矽薄膜

的濕蝕刻速率量測，可以間接的指出薄膜的緻密程度，在其他文獻中也有相同的應用[14]。

2-6 氮化矽薄膜沉積速率的影響因素

影響薄膜沉積速率的因素很多，Bohn[5]透過實驗設計方法，發現複雜的高階交互作用存在於製程參數之間，而影響著薄膜的沉積速率。雖然如此，還是有一些簡單的規則直接影響著薄膜沉積速率。

當 SiH_4 流量增加時，薄膜的沉積速率會上升[8, 13]。Zheng[1]與 Iliescu[10]皆認為這是因為電漿中形成了更多的 Si 自由基所致，Si 自由基的存在多寡，直接影響著氮化矽薄膜的形成。

RF 功率的上升或降低反應器壓力皆會使得電漿內的電子溫度上升，促進反應氣體更充分的被分解，因此薄膜沉積速率會上升[5, 10]。當 RF 功率充足時，增加反應器壓力反而可使得反應氣體停留的時間更久，因此使得沉積速率增快。同理在 RF 功率充足時，增加 NH_3 或 N_2 氣體流量，會相對使得反應氣體(如 Si 自由基)停留的比較短暫，因此薄膜沉積速率反而會下降[10, 24]。

2-7 影響薄膜濕蝕刻速率的因素

氫氟酸的濕蝕刻速率為最常用來鑑別薄膜品質優劣的方法。濕蝕刻速率越低的薄膜，其品質越好[21]。Wright[11]指出，薄膜密度與薄膜化學組成都會影響 PECVD 氮化矽薄膜的濕蝕刻速率。Knotter[36]在 PECVD 氮化矽薄膜的濕蝕刻速率分析中發現 N/Si ratio 高者與低者有截然不同的蝕刻反應機制。當 N/Si ratio 高時(N-rich film)，蝕刻由表面的-SiH₂開始進行，並進行單氟化物(F⁻)的取代反應而達到蝕刻效果。在此種反應下，薄膜的總 H 含量越高者，其濕蝕刻速率越高。Schuegraf [7]也認為總 H 含量越高者，其濕蝕刻速率越高。

當 N/Si ratio 低時(Si-rich film)，蝕刻反應需先氧化薄膜表面的 Si-H 鍵，使其形成-SiOH，在藉由雙氟化物(HF⁻²或 H₂F₂)進行類似 SiO₂的濕蝕刻反應。Wright[11]引用 Knotter 的實驗結果，認為 RI 較高的 Si-rich PECVD 氮化矽薄膜因為需經過氧化成為-SiOH 的程序，所以具有相對較低的濕蝕刻速率。

第三章、實驗方法

3-1 PECVD 實驗機台結構與實驗流程

使用十二吋的電容耦合式 PECVD 機台來沉積氮化矽薄膜，如圖 3-1 所示。12” p-type <100> 的矽晶圓(wafer)藉由常壓機器手臂(ATM robot)從 load port 傳進 load lock 內，再關閉 load lock 的閘門(slits valve door)進行減壓。在小空間的 load lock 內可以快速的完成減壓，以節省傳送時間並隔絕外部的汙染。減壓完成後，再藉由真空手臂(vacuum robot)傳入反應室內。反應室的上方有氣體供應箱(gas box)，內含氣體源(如 SiH_4 、 NH_3 與 N_2)以及質量流量控制器(mass flow controller, MFC)，用以精確的控制反應氣體流量。反應氣體流量分別控制在 SiH_4 (30~60sccm)， NH_3 (0~60sccm)及 N_2 (3700~4700sccm)。另外，使用遠端電漿源清潔系統(remote plasma source, RPS)分解 NF_3 氣體，並通入反應室內進行清潔，以維持沉積反應後的反應室乾淨。反應室下方連接真空幫浦(vacuum pump)，並藉由真空管路中的節流閥(throttle valve)來自動控制反應室內壓力，維持反應室壓力在 3920mtorr。反應室內承載晶圓的加熱基板控制在 400°C ，同時反應器壁也以熱壁(hot wall)的方式維持在 130°C ，以防止微塵汙染(particle)的形成。以氣體噴頭為上電極，加熱基板為下電極，在兩電極之間通入 13.56MHz 的射頻電流，其功率控制在 600~820 瓦之間。固定薄膜沉積厚度在 1000\AA ，並以橢圓偏光光譜分析儀(spectro-ellipsometer)來分析薄膜厚度、折射率、消散係

數及紫外光穿透率。使用傅利葉轉換紅外光光譜分析儀(FTIR)來對薄膜進行化學鍵的分析。使用 X-ray 反射儀來量測薄膜應力。並用 BOE (buffered oxide etch, 49%HF:NH₄F=1:500)配合薄膜厚度量測來獲得濕蝕刻速率。實驗設計方面，使用中央合成設計(Central Composite Design, CCD)，來獲得薄膜特性反應曲面圖，以分析薄膜特性與製程參數間的變化。稍後將進一步的介紹使用的儀器原理與實驗設計原理。

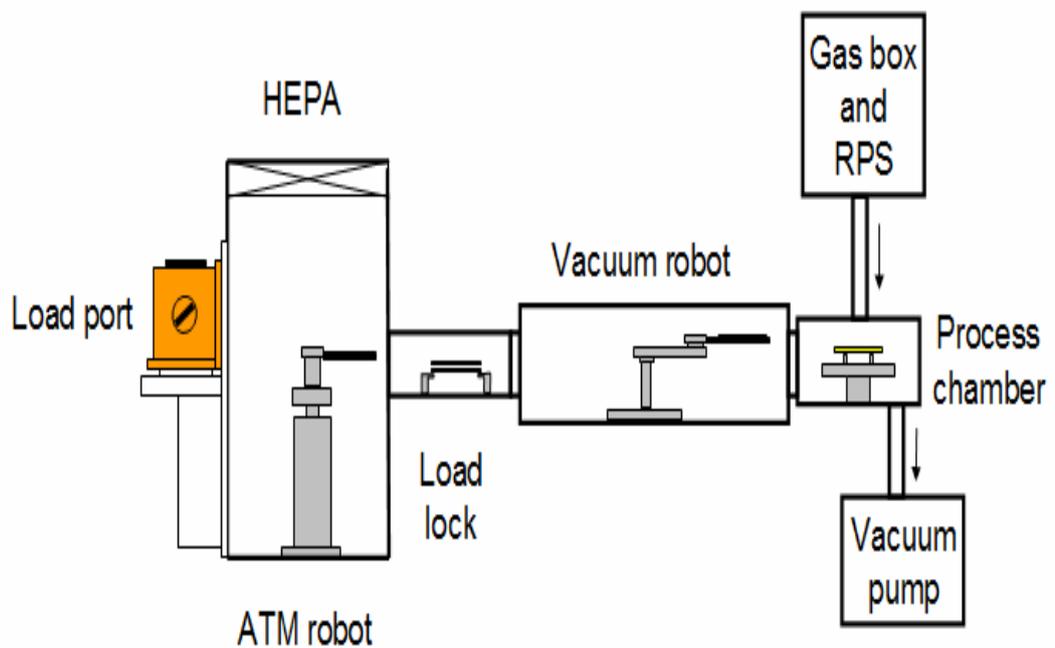


圖 3-1 PECVD 實驗機台結構圖。

3-2 橢圓偏光光譜分析儀原理

橢圓偏光光譜分析儀被廣泛的應用在薄膜厚度、折射率與消散係數的分析上，並且為非接觸式且非破壞性分析技術。其可以快速精準的透過單一入射角度的多波長光源(通常為 Xe lamp，248~826nm)，同時分析多層薄膜的厚度及光學特性，如圖 3-2 所示。光源(light Source)所放射出之電磁波(electromagnetic radiation)經過偏光鏡(polarizer)後，極化為線性偏振光，此線性偏振的入射光可分為 p 與 s 兩個電場分量(光之電場振盪平行入射平面的分量為 p 波，電場振盪垂直入射平面的分量為 s 波)。當光進入介質中而反射出來時，會因為折射率不同以及行進的路徑差而產生 p 波與 s 波的相位角變化以及振幅變化，因此反射出來的光即成為橢圓偏振光。其會符合橢圓光方程式[18, 37]，如下所示：

$$r^P / r^S = \tan \Psi \times e^{(i\Delta)} \quad (3-1)$$

其中 r^P 與 r^S 分別為 p 波與 s 波的 Fresnel 反射係數(Fresnel reflection coefficient)，為反射光對入射光做正規化(normalize)後的無單位係數(與薄膜光學特性相關，包括 n 與 κ 值)， $\tan \Psi$ 為反射後 p 與 s 波的振幅比值， Δ 為反射前後 p 與 s 波的相位角之差異。 Ψ 與 Δ 皆為橢圓偏光光譜分析儀可以量測到的資訊。藉由如圖 3-3 所示的薄膜特性分析流程，建構參數模型並

比對(fitting)出最佳的 Ψ 與 Δ 相對於各種波長的圖譜，以獲得薄膜厚度，及各個波長的折射率與消散係數等光學特性。

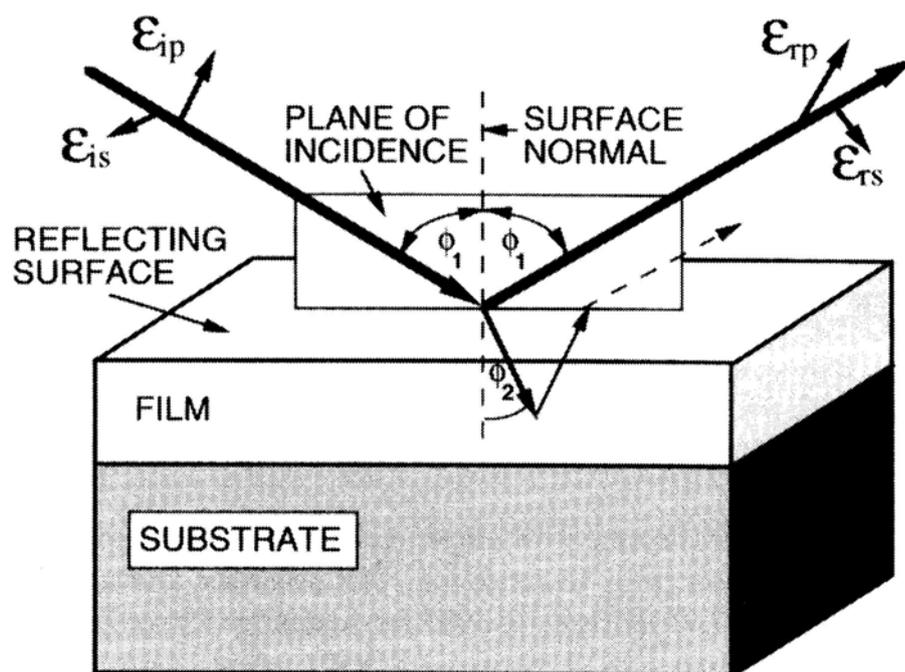


圖 3-2 橢圓偏光光譜分析儀的入射，折射與反射光示意圖[19]。

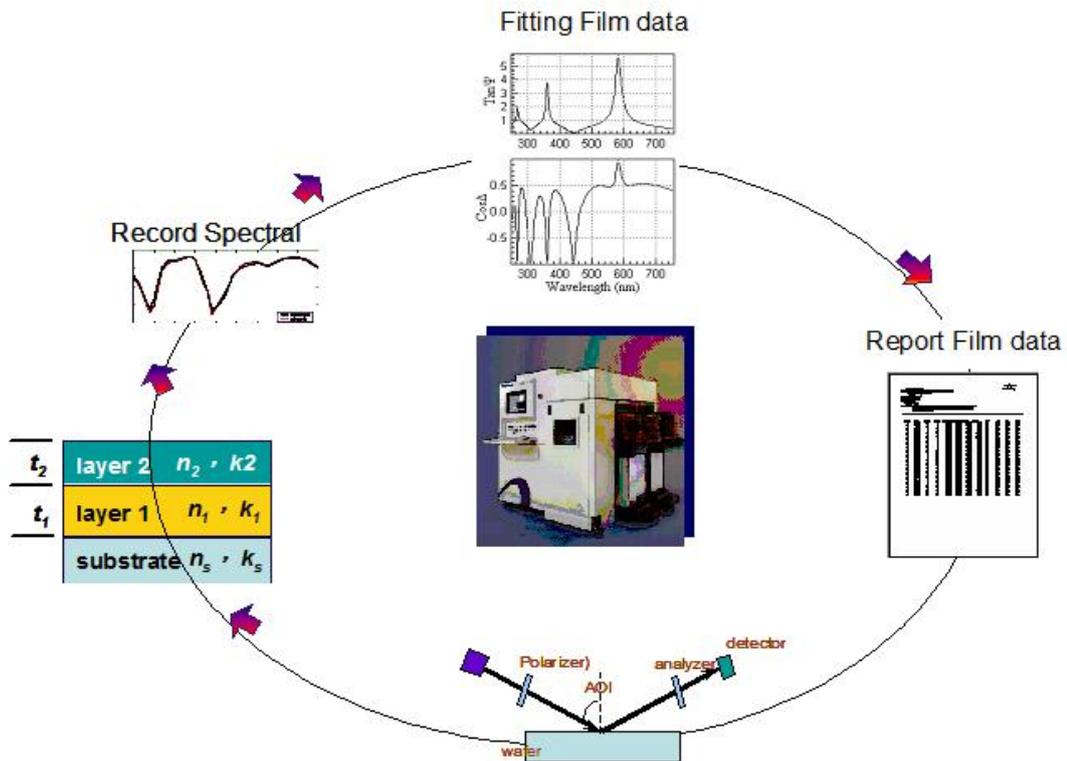


圖 3-3 橢圓偏光光譜分析儀的薄膜特性分析流程圖。

應用橢圓偏光光譜分析儀所得到的薄膜厚度、折射率與消散係數等光學特性，可以換算出薄膜對紫外光(254nm)的穿透率。這個方法廣泛的應用在半導體工業的紫外光可透式薄膜的生產線(in-line)監控上。其所獲得的紫外光穿透率，與透過光學穿透玻璃基板的量測法非常接近，並且更為直接與快速[5, 6]。其所應用的計算公式如下所示：

$$T = \frac{(1-R^2) \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \left(1 - \frac{\kappa^2}{n^2}\right) \quad (3-2)$$

其中，T 為光穿透率，R 為光反射率， α 為光吸收係數，d 為薄膜厚度， κ 為消散係數，n 為薄膜折射率。

3-3 傅利葉轉換紅外線光譜分析儀原理

傅利葉轉換紅外線光譜分析儀(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)被廣泛的應用在半導體工業上，其可快速的量測矽晶圓上薄膜的化學組成，包括硼磷矽玻璃(borophosphosilicate glass, BPSG)中的硼與磷含量，以及氮化矽薄膜中的 Si-H 與 N-H 鍵的含量[18]。如圖 3-4 所示，紅外線透過分光器(beam splitter)，在固定式與移動式反射鏡上反射後，再結合形成干涉光，此干涉光經過試片後，藉由偵測器偵測其穿透或反射光，經過傅利葉轉換運算後，可獲得各個波長下的化學鍵吸收強度圖譜，同時做到定性與定量分析。PECVD 氮化矽薄膜在 Si-H(stretch, 2180 cm^{-1})與 N-H(stretch, 3340 cm^{-1})鍵的 FTIR 圖譜[13]如圖 3-5 所示。

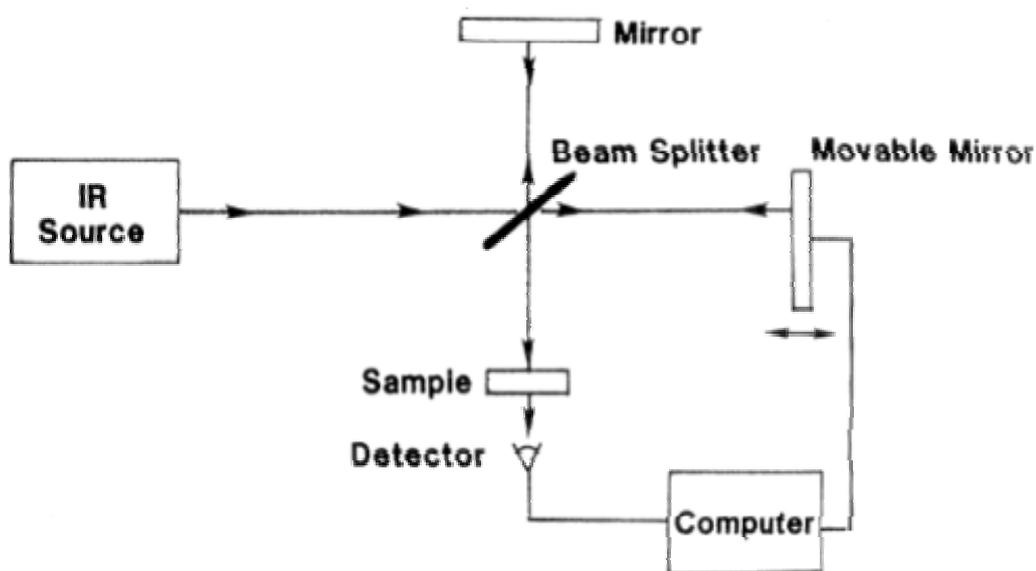


圖 3-4 傅利葉轉換紅外線光譜分析儀結構圖[18]。

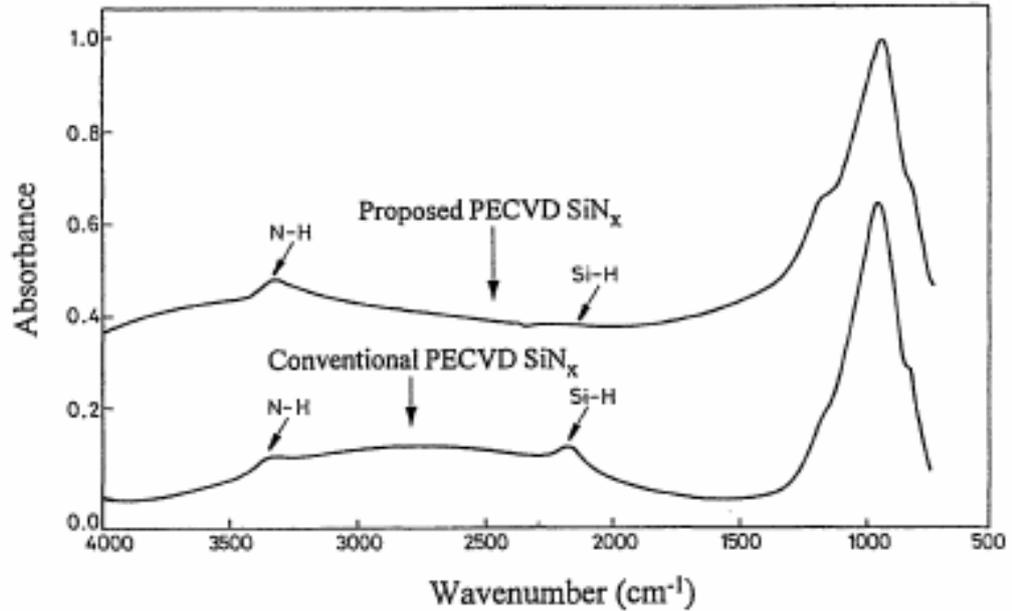


圖 3-5 PECVD 氮化矽薄膜的 FTIR 圖譜[13]。

3-4 薄膜應力量測原理

薄膜的內應力為本質與外質應力的總和。當淨力平衡時，同為彈性體的基材與薄膜會形成碗狀(bowing)或球面狀(dome)。藉由 Stoney equation[21, 26]量測晶圓沉積薄膜前後的曲率變化，則可求得薄膜的內應力，如下式所示：

$$\sigma_f = \frac{E}{1-\nu} \frac{h^2}{6t} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (3-3)$$

其中 σ_f 為薄膜內應力， E 為基材的 Young's modulus， ν 為基材的 Poisson ratio， h 為基材厚度， t 為薄膜厚度， R_1 與 R_2 分別為薄膜沉基前後的晶圓曲率半徑。如圖 3-6 所示，利用雷射對晶圓的反射量測晶圓曲率，可以快速且

精確的算出薄膜內應力，在半體工業被廣泛的使用，作為生產線上薄膜應力之監控。

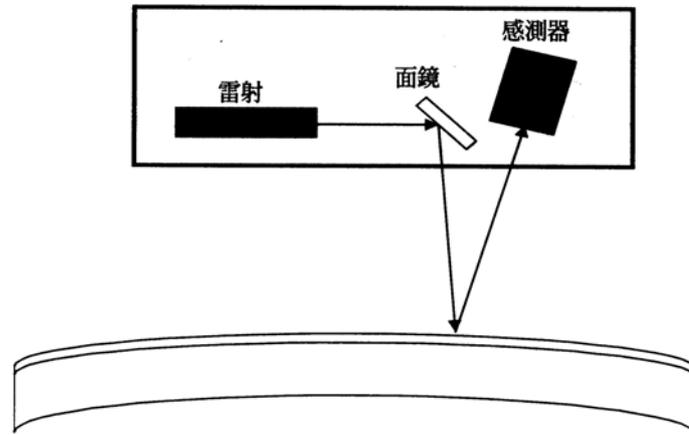


圖 3-6 用雷射對晶圓的反射量測晶圓曲率[21]。

3-5 實驗設計原理

實驗設計法的起源很早，在 20 世紀初由英國統計大師 Fisher 的田間試驗發展出變異數分析(Analysis of Variance)開始，稱之為古典實驗設計，其著重在以統計學為基礎，配合實驗設計表的配置及回歸分析法，分析出影響系統的顯著因子及交互作用因子，並獲得其回歸方程式，藉由此回歸方程式可進一步的分析得到最佳的實驗條件之組合。實驗設計的另一學派為 1970 年代由日本田口玄一博士提出的田口品質設計法(Taguchi method)，此法最大的特點為不需用到複雜的統計運算，利用田口試驗的直交配置表，配合訊噪比的簡單運算以及效果分析圖表，即可獲知影響系統的顯著因子，組合出最佳條件的製程參數。古典實驗設計法與田口品質設計法都廣泛的被應用在工業界，當然以不需複雜統計運算知識的田口方法在工業界

最受歡迎。但對於具有複雜交互作用的系統，還是以古典實驗設計法較為理想。

因為 PECVD 氮化矽薄膜的製程參數之間廣泛的存在著複雜的交互作用，所以本實驗是以古典實驗設計法為基礎，配合實驗設計分析軟體 (Minitab) 的快速運算，來進行實驗。在初期實驗中，藉由部份因子實驗設計法 (fractional design)，獲知會影響系統的顯著因子及影響方向，並捨棄部份的非顯著因子，反覆進行實驗設計以求出適當的因子變化區間。最後，以能夠充分反應出參數之間的變化以及交互作用的二階反應曲面分析法中的中央合成設計 (central composite design, CCD) [38, 39] 進行實驗，如圖 3-7 所示：

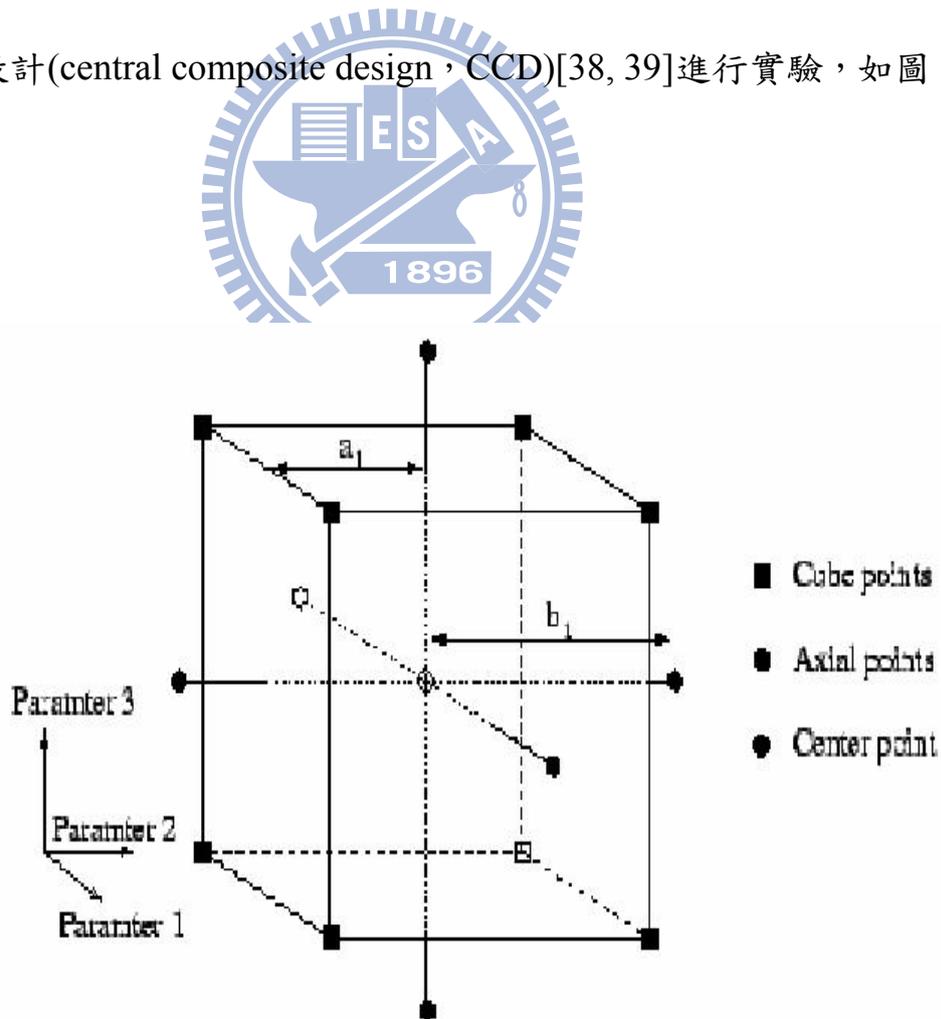


圖 3-7 中央合成設計參數配置圖[38]。

在 x, y 及 z 三軸上分別配置 A, B 及 C 三種製程變數於角點(使能分析出交互作用), 軸點(使能分析出二階曲率)以及共同的中心點, 如下表所示:

表 3-1 中央合成設計(三因子)的實驗設計表。

Run number	A	B	C	y	說明
1	-1	-1	-1	y1	角點實驗
2	1	-1	-1	y2	角點實驗
3	-1	1	-1	y3	角點實驗
4	1	1	-1	y4	角點實驗
5	-1	-1	1	y5	角點實驗
6	1	-1	1	y6	角點實驗
7	-1	1	1	y7	角點實驗
8	1	1	1	y8	角點實驗
9	0	0	0	y9	中心點實驗
10	0	0	0	y10	中心點實驗
11	0	0	0	y11	中心點實驗
12	0	0	0	y12	中心點實驗
13	-1.68	0	0	y13	軸點實驗
14	1.68	0	0	y14	軸點實驗
15	0	-1.68	0	y15	軸點實驗
16	0	1.68	0	y16	軸點實驗
17	0	0	-1.68	y17	軸點實驗
18	0	0	1.68	y18	軸點實驗

當進行實驗時, 要對實驗順序進行隨機排序, 以減少可能的誤差發生。

此空間上等距的平衡設計, 可藉由回歸分析法得到二階反應曲面方程式,

如下式所示:

$$y = aA + bB + cC + dA^2 + eB^2 + fC^2 + gAB + hBC + iAC \quad (3-4)$$

其中 y 為薄膜特性(如薄膜沉積速率, 紫外光穿透率等), A、B 及 C 為

製程變數(如 SiH_4 ， NH_3 及 N_2 反應氣體流量)，AB、BC 及 AC 為交互作用項。a、b、c 等為各因子及交互作用項的係數。再藉由繪圖軟體(固定其中一項變數)劃出此二階反應曲面方程式的曲面圖，即可一目瞭然的看出製程變數對薄膜特性在三度空間上的變化。如圖 3-8 即為應用實驗設計法獲得 PECVD 氮化矽薄膜特性的反應曲面圖的實例[5]。

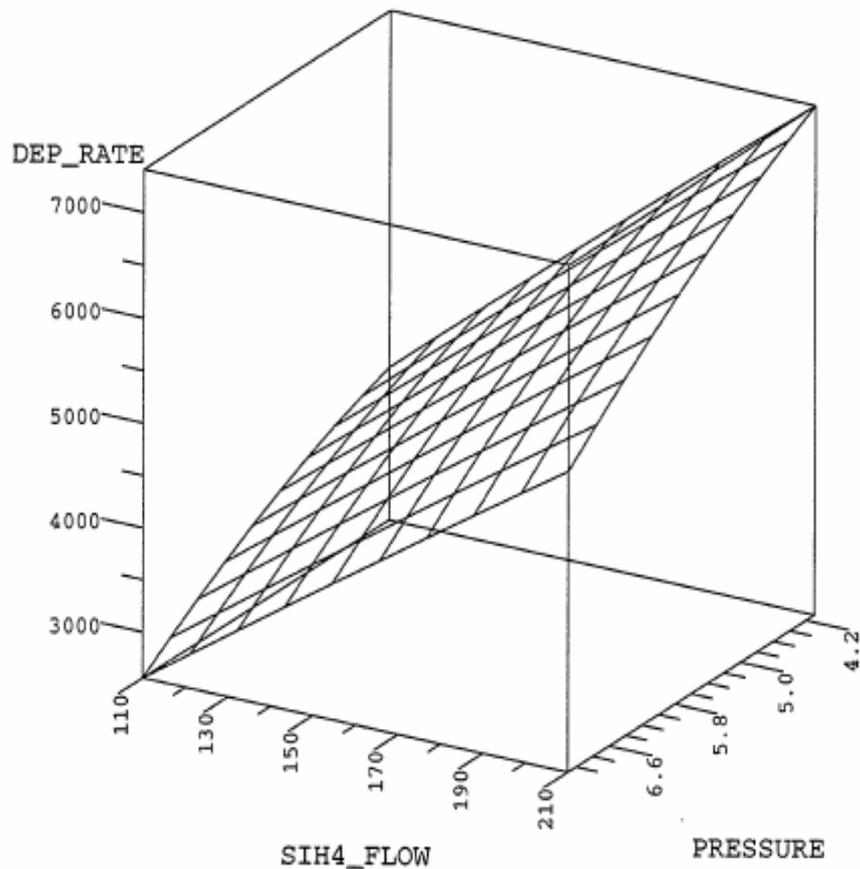


圖 3-8 中央合成設計在 PECVD 氮化矽薄膜的實例[5]。

第四章、結果與討論

4-1 引言

經由中央合成設計所得的實驗數據如表 4-1 所示，其中 DOE01~08 為角點實驗，DOE09~12 為中心點實驗，而 DOE13~18 為軸點實驗。此外，我們於表 4-1 的最後列出兩組傳統非紫外光可透性的 PECVD 氮化矽薄膜，作為薄膜特性的比較。

我們將影響系統變化較小的 N_2 流量設定在 4200sccm，並由實驗設計分析軟體(Minitab)繪製得 SiH_4 及 NH_3 流量對薄膜特性變化的三度空間圖形，如圖 4-1~4-10 所示。須要特別指出的是，當 NH_3 流量高於 30sccm 時，我們將 RF 功率由原本的高功率(820watt)調降到低功率(600watt)，藉此可以看出當 RF 功率不足時對薄膜特性的影響。

我們將利用這些圖表針對薄膜沉積速率、薄膜折射率、Si-H 與 N-H 化學鍵結、BOE 濕蝕刻速率、紫外光穿透率、薄膜內應力以及薄膜厚度的均勻性進行分析與討論。最後，我們將針對成功沉積得到的超低薄膜應力紫外光可透性氮化矽薄膜與傳統非紫外光可透性的 PECVD 氮化矽薄膜進行薄膜特性的綜合比較分析與討論。

表 4-1 實驗數據表。

DOE	SiH ₄ flow (sccm)	NH ₃ flow (sccm)	N ₂ flow (sccm)	Chamber pressure (mtorr)	deposition Rate (Å/sec)	RI @633nm	Si-H bond (atms/cm ²)	N-H bond (atms/cm ²)	total H bond (atms/cm ²)	BOE etch rate (Å/min)	Transmittance @254nm	k @254nm	film stress (MPa)	thickness non-uniformity (U%)
DOE01	36	10	3900	3920	15.8	1.915	4.3E+20	1.1E+22	1.2E+22	6.3	66.8%	0.005	-204	2.38
DOE02	54	10	3900	3920	18.9	1.953	6.2E+20	8.9E+21	9.5E+21	3.7	69.7%	0.011	-18	1.42
DOE03	36	50	3900	3920	25.2	1.919	4.5E+21	1.2E+22	1.7E+22	22.5	53.9%	0.060	547	1.25
DOE04	54	50	3900	3920	33.2	1.935	6.5E+21	9.8E+21	1.6E+22	12.2	60.2%	0.055	20	1.17
DOE05	36	10	4500	3920	15.7	1.913	2.8E+20	1.1E+22	1.1E+22	6.5	67.9%	0.001	-186	1.96
DOE06	54	10	4500	3920	18.6	1.950	7.4E+20	8.3E+21	9.0E+21	3.9	69.7%	0.015	47	1.35
DOE07	36	50	4500	3920	24.8	1.919	5.4E+21	1.1E+22	1.7E+22	22.0	55.6%	0.055	619	1.54
DOE08	54	50	4500	3920	30.9	1.944	6.4E+21	9.7E+21	1.6E+22	14.6	52.1%	0.074	545	0.99
DOE09	45	30	4200	3920	17.1	1.925	4.2E+20	1.0E+22	1.1E+22	5.2	68.9%	0.006	-102	1.77
DOE10	45	30	4200	3920	17.0	1.933	5.0E+20	9.7E+21	1.0E+22	4.7	68.4%	0.006	-17	1.62
DOE11	45	30	4200	3920	17.4	1.929	8.7E+20	9.9E+21	1.1E+22	5.1	72.1%	0.005	-55	1.76
DOE12	45	30	4200	3920	17.2	1.933	8.1E+20	9.9E+21	1.1E+22	4.9	70.4%	0.004	-30	1.69
DOE13	60	30	4200	3920	20.1	1.957	1.5E+21	8.2E+21	9.7E+21	3.7	71.2%	0.011	-26	1.38
DOE14	30	30	4200	3920	14.4	1.908	7.0E+20	1.2E+22	1.2E+22	7.0	69.5%	0.003	-224	2.29
DOE15	45	60	4200	3920	27.9	1.924	6.9E+21	1.1E+22	1.8E+22	22.6	51.5%	0.070	553	1.78
DOE16	45	0	4200	3920	17.0	1.932	7.8E+20	9.4E+21	1.0E+22	4.8	70.2%	0.007	7	1.56
DOE17	45	30	4700	3920	17.2	1.924	9.2E+20	1.0E+22	1.1E+22	5.4	68.6%	0.006	-44	1.68
DOE18	45	30	3700	3920	17.0	1.933	1.0E+21	1.0E+22	1.1E+22	4.6	68.1%	0.011	-56	1.55
UV-opaque silicon nitride#1	462	1800	1600	3751	105.1	2.095	1.8E+22	6.0E+21	2.4E+22	10.9	10.6%	0.367	-69	0.99
UV-opaque silicon nitride#2	462	1800	1600	3751	104.5	2.097	1.8E+22	5.6E+21	2.4E+22	10.9	10.5%	0.370	-70	1.02

4-2 薄膜沉積速率分析

在 PECVD 氮化矽薄膜的沉積反應中，相對大量的氧化劑(包括 N_2 及 NH_3 反應氣體)在電漿中會被分解為具有高氧化性的自由基粒子(以 N_n 與 NH_m 表示)，這些高氧化性的自由基粒子，將與藉由電漿分解 SiH_4 而得到的 SiH_n 自由基粒子進行氧化反應，而形成具有 Si-N 結構的氮化矽薄膜沉積反應。因為如此，反應氣體中唯一的 Si 成份來源為 SiH_4 流量， SiH_4 流量將呈正相關的影響著 PECVD 氮化矽薄膜的成長速率。換句話說，PECVD 氮化矽薄膜的沉積系統中，薄膜的沉積速率會隨著 SiH_4 流量的上升而增加[8, 13]。這個趨勢，完全與本實驗所得的結果一致，如圖 4-1 所示。

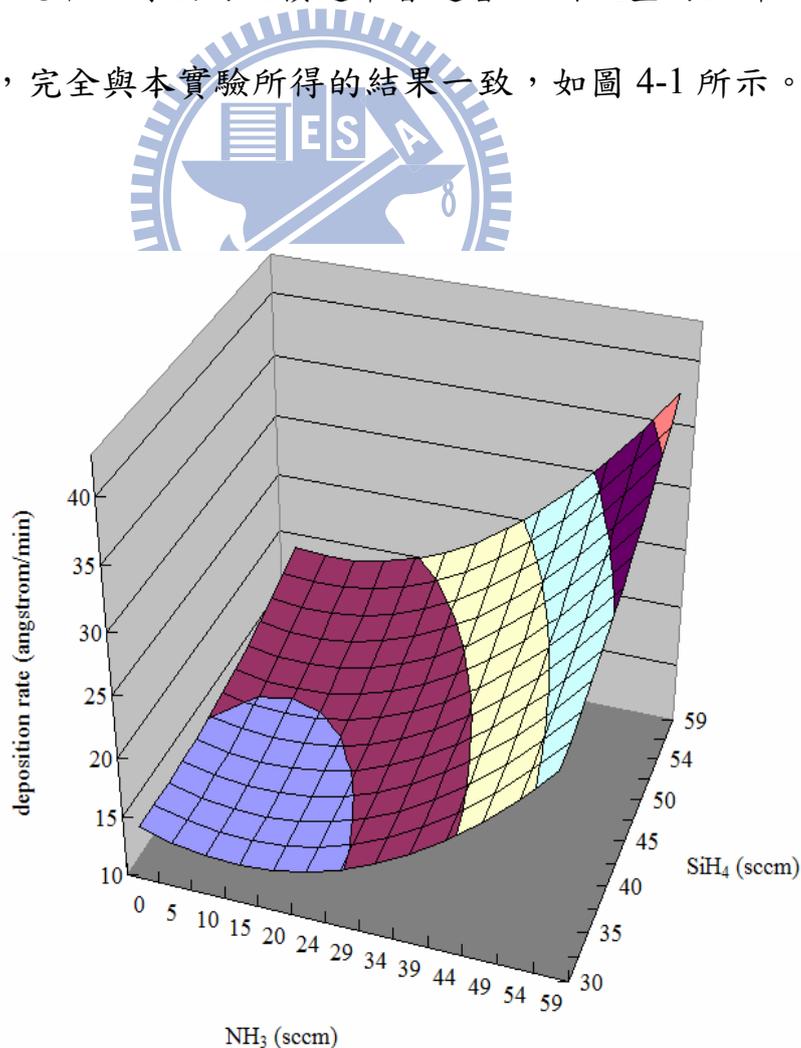


圖 4-1 薄膜沉積速率對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

在 NH_3 流量方面，於 NH_3 流量小於或等於 30 sccm 的區間，RF 功率維持在 820watt 的高功率狀態，因此有充足的氧化劑自由基粒子(包括 N_n 與 NH_m)存在於 PECVD 氮化矽薄膜的沉積系統中。所以，當額外再增加 NH_3 流量時，反而會使得電漿反應中的 SiH_n 自由基分子停留在反應器內的時間 (resident time)縮短，也因此造成反應器內的 SiH_n 自由基氣體分子濃度被稀釋，因此反而造成沉積速率的些微下降[10, 24]。

於 NH_3 流量大於 30sccm 的區間，所施加於 PECVD 氮化矽薄膜沉積系統中的 RF 功率，由原本的 820 watt 降到只有 600watt。但是我們發現薄膜沉積速率卻大幅的上升。這個現象應該是由於，當 RF 功率不足時，氧化性氣體 NH_3 及 N_2 將直接反應出分解率下降的現象，相對較易分解的 SiH_4 氣體則將面臨電漿中缺乏能對 SiH_n 自由基分子進行氧化反應的 N_n 與 NH_n 自由基，如此將造成富含 H 濃度且高黏滯係數的 SiH_n 自由基分子快速的在基板上吸附與反應形成結構鬆散且富含 Si-H 鍵結的氮化矽薄膜。如圖 4-2 所示，此 RF 功率不足的區域內(NH_3 流量大於 30sccm 的區間)含有相對較大量的 Si-H 鍵結濃度。

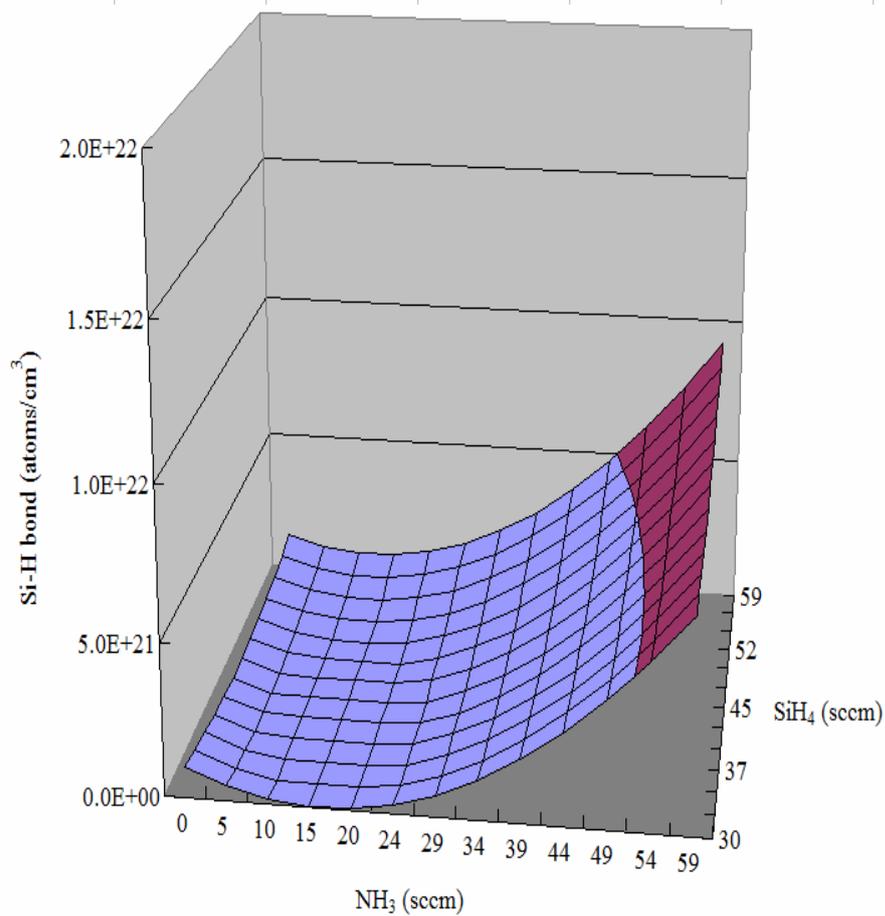


圖 4-2 薄膜 Si-H 鍵對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

另外，藉由此區偏低的薄膜折射率(如圖 4-3 所示)與偏高的 BOE 濕蝕刻速率(如圖 4-4 所示)，更可驗證此區所沉積的氮化矽薄膜相對較為鬆散。雖然具有較高的薄膜沉積速率，但其不良的薄膜特性(包括高濕蝕刻速率與鬆散的薄膜結構等)為其缺點。

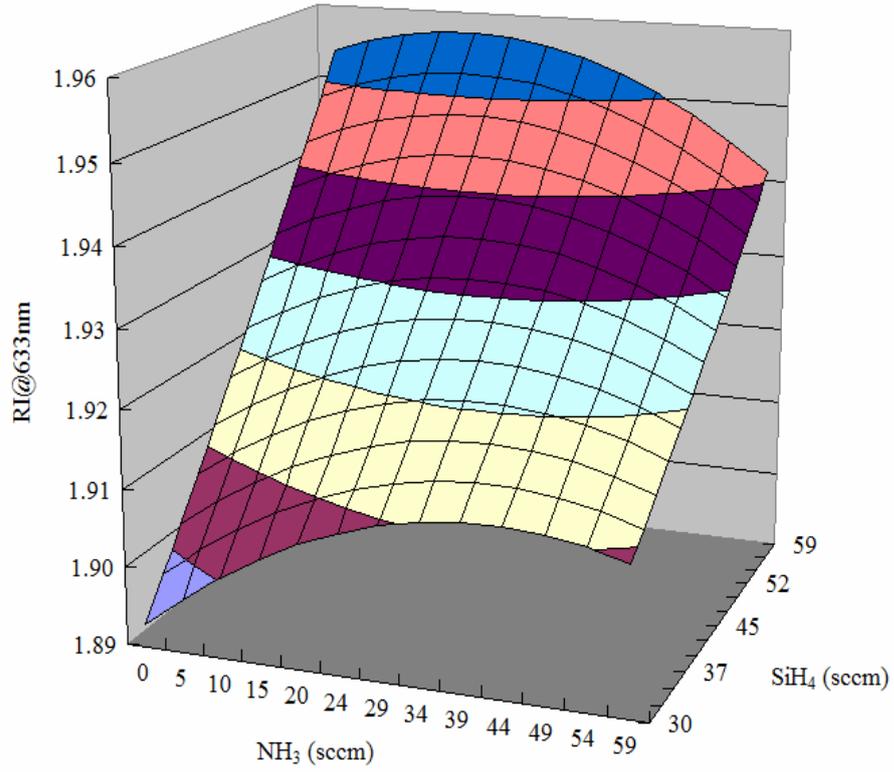


圖 4-3 薄膜折射率對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

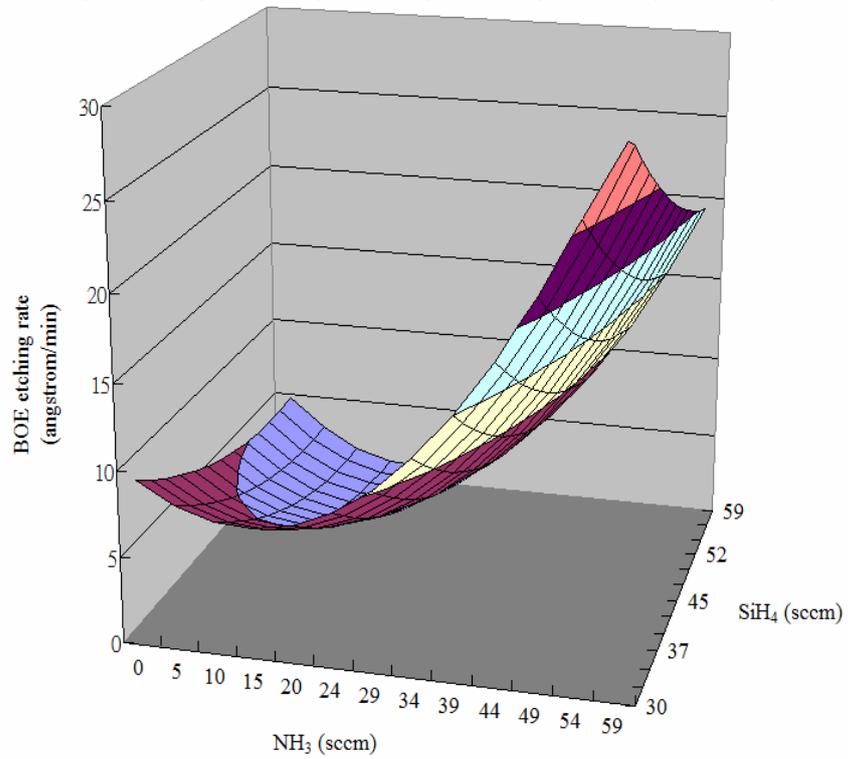


圖 4-4 薄膜濕蝕刻速率對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

4-3 薄膜折射率分析

如前所述，PECVD 氮化矽薄膜的 Si-Si 鍵結的含量，以及氮化矽薄膜的致密程度，兩者同時影響著氮化矽薄膜的折射率。氮化矽薄膜中所含的 Si-Si 鍵結濃度高者，以及較緻密的 PECVD 氮化矽薄膜都會使得薄膜的折射率增加。如圖 4-3 所示，薄膜的折射率明顯隨著 SiH_4 流量的上升而上升，這應該是由於 PECVD 氮化矽薄膜中的 Si-Si 鍵結濃度因為 SiH_4 流量的上升而上升所致。

在 NH_3 流量方面， NH_3 流量對於薄膜折射率的變化較少，只有 0.02 左右的變化量。在 RF 功率充足的區間(NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)， NH_3 反應氣體流量的上升也使得薄膜折射率微幅的上升，由於增加 NH_3 反應氣體並不會增加氮化矽薄膜內的 Si-Si 鍵結含量，因此，薄膜折射率在此區間的上升，應該是薄膜相對較為緻密所致。此外，藉由此區內因為增加 NH_3 反應氣體流量，而導致相對較低的薄膜沉積速率，如圖 4-1 所示，也可以知道其具有較緻密的結構。

當 RF 功率不足時(NH_3 流量大於 30sccm 的區間)，快速上升的薄膜沉積速率，如圖 4-1 所示，證明了此區所形成的 PECVD 氮化矽薄膜相當鬆散，也因此導致此區的薄膜折射率相對較低。

在此，我們藉由薄膜的沉積速率以及光對 PECVD 氮化矽薄膜的折射率分析，來探討氮化矽薄膜的組成以及結構的緻密程度，可明顯見到其彼此

之間相互呼應的關係。

4-4 薄膜 Si-H 與 N-H 鍵結分析

在氮化矽薄膜的化學鍵結方面，如圖 4-2 所示，於 RF 功率充足的區間 (NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)，增加 NH_3 流量會使薄膜中的 Si-H 鍵結含量些微下降，這應該是由於隨著 NH_3 流量的增加，促使更多的氧化性自由基(如 NH_m 自由基)於電漿系統中產生。因此， SiH_n 自由基受到更大量的氧化性自由基進行氧化反應，此結果使得沉積氮化矽薄膜的 Si-H 鍵結含量下降，在很多文獻中都有提到如此的趨勢[25]。

當 RF 功率不足時(NH_3 流量大於 30sccm 的區間)，由於 N_2 與 NH_3 反應氣體相對的比 SiH_4 氣體難以被分解[20, 24, 25]，因此電漿中將缺乏能對 SiH_n 自由基分子進行氧化反應的 N_n 與 NH_m 自由基，而導致過多的 SiH_n 未經過充足氧化而直接且快速的在基板上形成富含 Si-H 鍵結的氮化矽薄膜。

我們可由圖 4-5 發現， SiH_4 反應氣體流量的上升，會明顯的降低氮化矽薄膜中的 N-H 鍵結濃度，在很多文獻中都記載著此現象[3, 5, 6]。

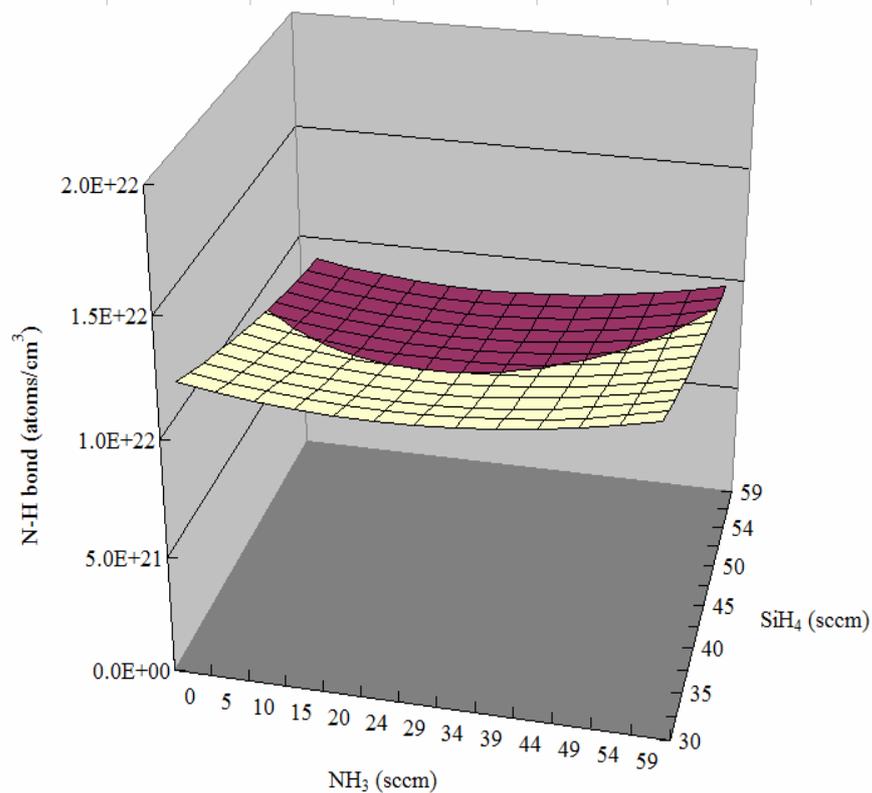


圖 4-5 薄膜 N-H 鍵對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

另外，由圖 4-2 發現， SiH_4 反應氣體流量的上升，對於薄膜中的 Si-H 鍵結濃度影響不大，而 RF 功率的充足與否才是影響薄膜 Si-H 鍵結含量的主因。

此外，我們由圖 4-5 發現， NH_3 氣體流量以及 RF 功率的變化，對於薄膜的 N-H 鍵結濃度的影響不大。

還有一個很重要的一個現象，由圖 4-2 及圖 4-5 我們發現所有區域的 N-H 鍵結濃度皆比 Si-H 鍵結濃度來的高。在 2-4 節中有提到，N/Si ratio 的上升會伴隨 N-H/Si-H 鍵結比例的上升[3, 5]，亦即 N-rich 的氮化矽薄膜具有較高比例的 N-H 鍵結。反之，Si-rich 的氮化矽薄膜具有較高比例的 Si-H

鍵結。當氮化矽薄膜的 N-H 鍵結濃度含量大於 Si-H 鍵結濃度含量時，此氮化矽薄膜為非常 N-rich(N/Si ratio > 1.5)的氮化矽薄膜[8]。因此可以說明，經過初期的實驗設計對於製程參數區間的篩選後，我們的中央合成設計範圍皆落在 N-rich 的氮化矽薄膜區間內。即使是 RF 功率不足(NH₃ 流量大於 30sccm)的區域，也只是造成 PECVD 氮化矽薄膜呈現較為鬆散的結構，並且形成相對較高一些的 Si-H 鍵濃度，但其依然是 N-H 鍵結濃度大於 Si-H 鍵結濃度的 N-rich 的氮化矽薄膜。此種 Si-H 鍵結濃度稍高的 N-rich 的氮化矽薄膜，與真正的 Si-rich 氮化矽薄膜(Si-H 鍵結濃度大於 N-H 鍵結濃度)相比是截然不同的，我們將於後面做更深入的比較與探討。

4-5 薄膜總 H 鍵結分析

在 PECVD 氮化矽薄膜的總 H 鍵分析上，我們將氮化矽薄膜中的總 H 含量以 Si-H 鍵結濃度加上 N-H 鍵結濃度的鍵結總和呈現(total H bonds = Si-H bonds + N-H bonds)[1-3, 6, 7]，如圖 4-6 的反應曲面圖。最低的總 H 含量出現在 RF 功率充足(NH₃ 流量小於或等於 30 sccm 時)且 NH₃ 與 SiH₄ 流量都增加的區間。如前所述，這是由於增加的 NH₃ 會使氮化矽薄膜的 Si-H 鍵結含量下降，以及 SiH₄ 流量增加會使氮化矽薄膜的 N-H 鍵結濃度下降所致。

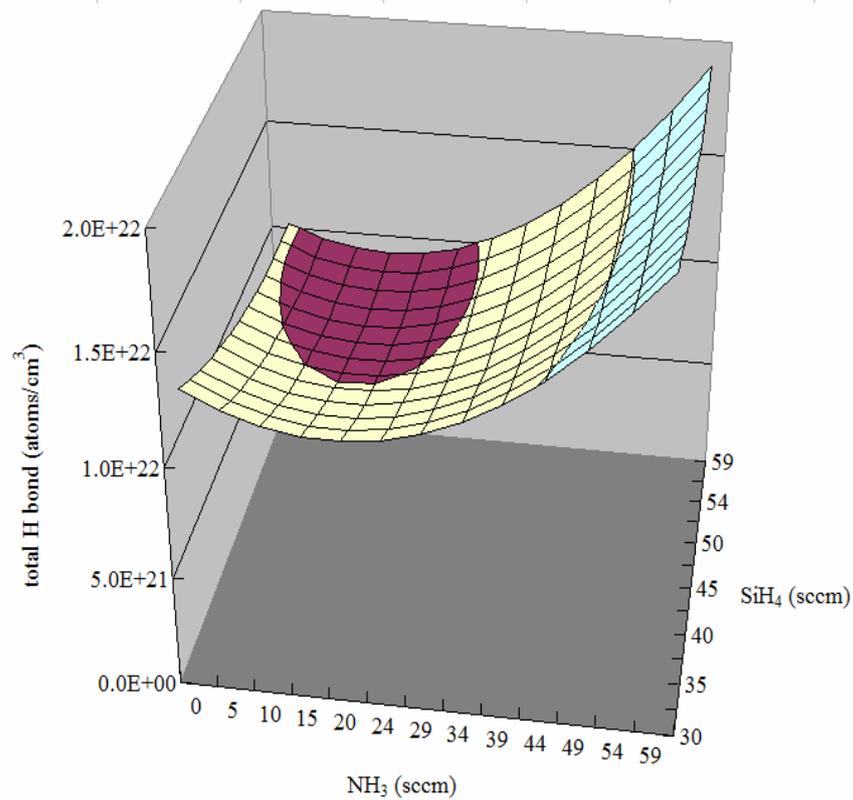


圖 4-6 薄膜總 H 鍵對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

當 RF 功率不足時(NH_3 流量大於 30sccm 的區間), 因為大量氧化不完全的 SiH_n 自由基的直接沉積, 所導致氮化矽薄膜的 Si-H 鍵結濃度明顯上升, 且在薄膜 N-H 鍵結濃度隨 RF 功率的變化不大的情況下, 總 H 鍵結濃度的反應曲面圖(如圖 4-6 所示)呈現與 Si-H 鍵結濃度曲面圖(如圖 4-2 所示)相當一致的同步上揚的趨勢。

如同其他文獻[2, 5]所表示, 不足的 RF 功率會導致反應不完全而使氮化矽薄膜整體 H 鍵結含量上升, 兩者是相互呼應的道理。

總 H 含量的多寡會直接影響著 N-rich PECVD 氮化矽薄膜的 HF 濕蝕刻速率, 我們將於之後討論。

4-6 薄膜濕蝕刻速率分析

HF 濕蝕刻速率經常被用來做為鑑別薄膜品質好壞的依據，濕蝕刻速率低者，代表具有較高的耐化學性，以及具有較緻密的結構。在 N-rich 氮化矽薄膜的 HF 濕蝕刻速率反應機構中，薄膜的總 H 含量越高者，其濕蝕刻速率越高[36]。反之，總 H 含量低者其具有較低的濕蝕刻速率。而在我們的中央合成設計範圍內的所有區域皆為 N-rich 氮化矽薄膜(N-H 鍵結濃度大於 Si-H 鍵結濃度)，因此，其 HF 濕蝕刻速率將與薄膜的總 H 含量相互呼應。

如圖 4-4 與 4-6 所示，總 H 含量高的區域(即 RF 功率不足的 NH_3 流量大於 30 sccm 的區間)其濕蝕刻速率明顯較高。反之，總 H 含量較低的區域(即 RF 功率充足，且 SiH_4 流量增加，與 NH_3 流量小於或等於 30 sccm 的區間)其有明顯較低的濕蝕刻速率。此 BOE 濕蝕刻速率與氮化矽薄膜的總 H 含量的反應曲面圖完全吻合的現象，再度證明了本中央合成設計範圍內的所有氮化矽薄膜，皆為 N-rich 的氮化矽薄膜。

此外，當 RF 功率不足時(NH_3 流量大於 30sccm 的區間)，其結構較為鬆散，反應出非常高的濕蝕刻速率，這與 Wright[11]所提到的低密度的薄膜有較高的濕蝕刻速率相互呼應。而這因為 RF 功率不足而形成鬆散的氮化矽薄膜，其所具有的高濕蝕刻速率，已經遠超過一般 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜的濕蝕刻速率，我們將於後面進一步的討論與比較。

4-7 薄膜紫外光穿透率分析

在紫外光穿透率方面，如圖 4-7 所示，我們發現當 SiH_4 流量增加時，薄膜的紫外光穿透率並無顯著變化。而在 RF 功率充足(NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)的區域，增加 NH_3 流量會使得薄膜的紫外線穿透率也上升，而一旦進入 RF 功率不足(NH_3 流量大於 30sccm 的區間)的區間，其薄膜的紫外光穿透率立即快速的下降。

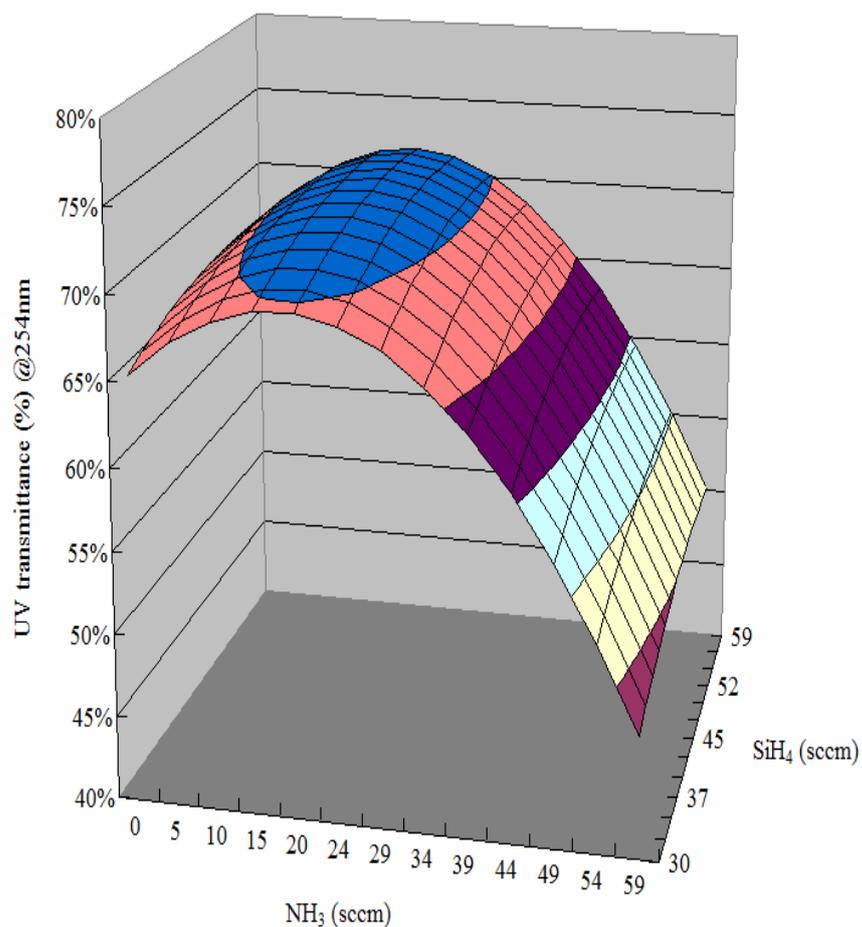


圖 4-7 薄膜紫外光穿透率對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

如前所述，氮化矽薄膜的 N/Si ratio 與薄膜內的 Si-H 鍵結含量，兩者同時影響薄膜的能帶寬，較高的 N/Si ratio 以及較低的薄膜 Si-H 鍵結濃度都可以得到較大的能帶寬，因此也具有較高的紫外光穿透率。並且，N/Si ratio 高的氮化矽薄膜其 Si-H 鍵結含量也相對較低。因此，我們可以由圖 4-2 與 4-7 發現薄膜的 Si-H 鍵結濃度與薄膜的紫外光穿透率，兩者間有明顯相同的趨勢。在 RF 功率充足(NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)的低 Si-H 鍵濃度區域(相對的 N/Si ratio 較高)，其紫外光穿透率較高，而在 RF 功率不足(NH_3 流量大於 30sccm 的區間)的區域，因為有較高濃度的 Si-H 鍵，所以其氮化矽薄膜的紫外光穿透率明顯下降。

儘管如此，因為此中央合成設計的範圍，皆是落在所有 N-H 鍵結濃度比 Si-H 鍵結濃度來的高的 N-rich 氮化矽薄膜區域。因此，大部分的區域皆有大於 50% 的紫外光穿透率，這與一般傳統 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜的超低紫外光穿透率是截然不同的，我們將於後面進一步的討論與比較。

紫外光吸收率高的薄膜，其會有較高的光吸收係數，也因此有較高的消散係數[28, 31]。如同圖 4-7 與 4-8 所示，紫外光穿透率與消散係數的圖形呈現絕對相關的走勢。

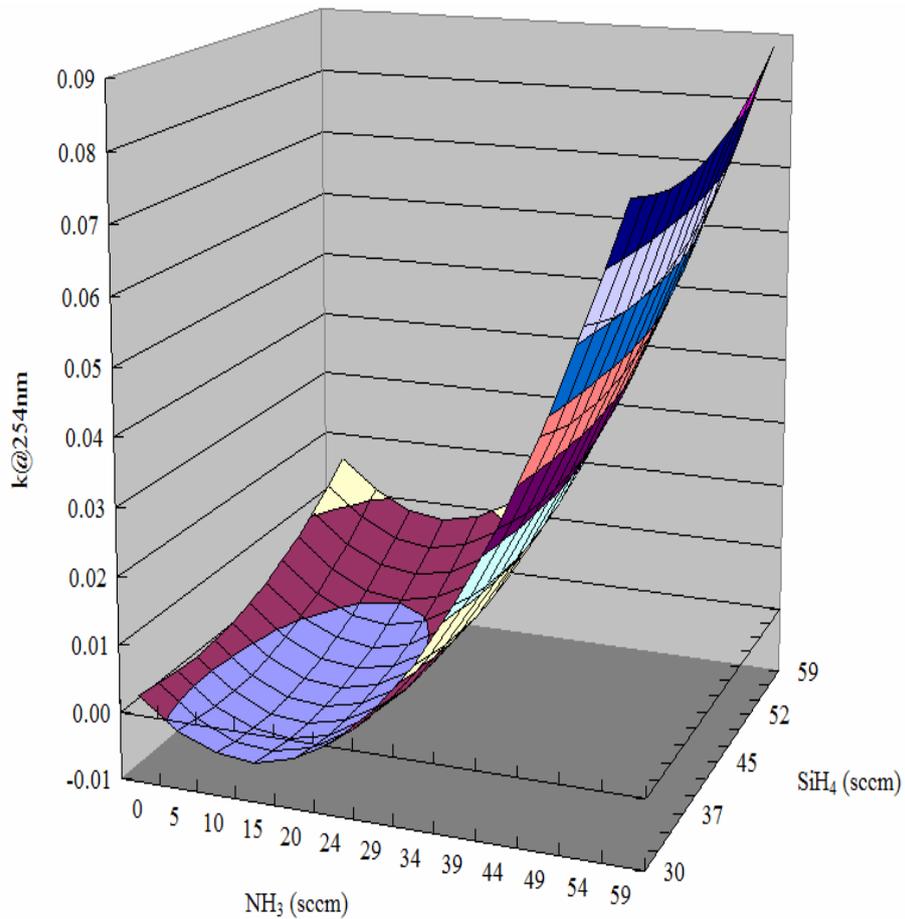


圖 4-8 薄膜消散係數對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

4-8 薄膜內應力分析

在薄膜內應力方面，如圖 4-9 所示，在 RF 功率充足(NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)的區域，增加 SiH_4 流量會使得氮化矽薄膜的壓縮式內應力得到緩解。如 Xiao[21]所述， SiH_4 流量的增加，會使得 PECVD 氮化矽薄膜的沉積速率上升，而促使單位厚度的氮化矽薄膜所承受的離子轟擊減輕，因此形成較輕微的薄膜壓縮式內應力。

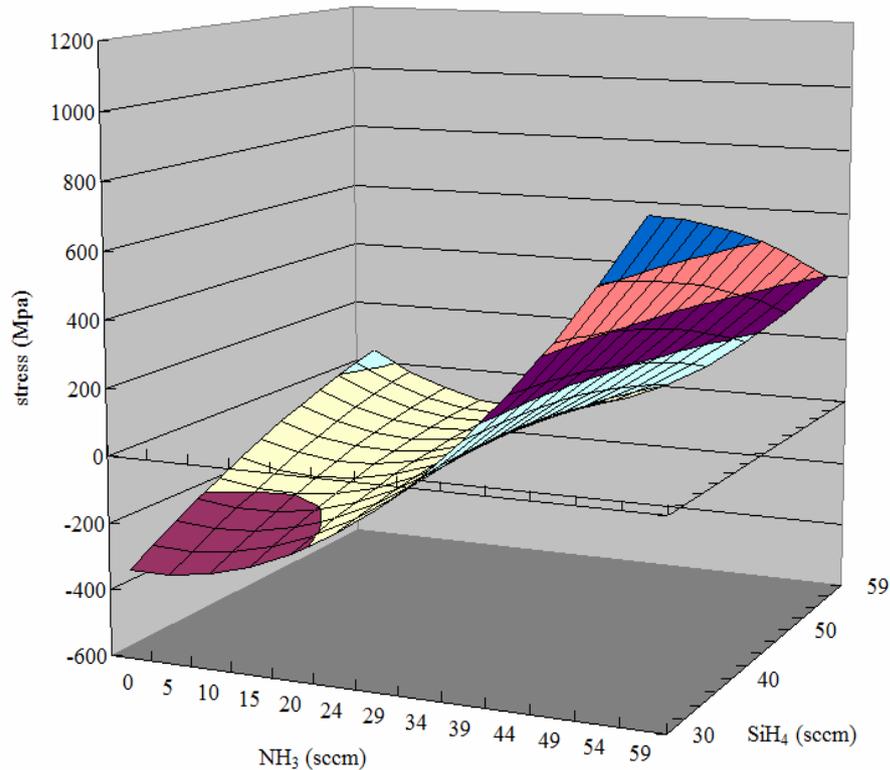


圖 4-9 薄膜內應力對於 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

在 NH_3 流量的變化方面，於 RF 功率充足(NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)的區域內，不同的 SiH_4 流量區間對於 NH_3 流量的變化會產生薄膜內應力截然不同的影響。當位於低 SiH_4 流量時(30sccm)， NH_3 流量的上升會使薄膜的壓縮式應力得到緩解。但是，當位於高 SiH_4 流量時(60sccm)， NH_3 流量的上升反而會使得薄膜的壓縮式應力增加。這不一致的變化方向，顯示薄膜的內應力在 SiH_4 與 NH_3 流量間存在的很強烈的交互作用，因此在對於薄膜內應力的調整上，須特別注意此現象。

另外，RF 功率為影響離子轟擊的主因，而較高的 RF 功率會形成較大離子轟擊，因此造成較高的薄膜壓縮式內應力[3, 5, 12]。由此可知，在 RF 功率充足(NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)的區間，都呈現壓縮式的薄膜內

應力。

當 RF 功率不足時(NH_3 流量大於 30sccm 的區間) , 其離子轟擊的效果明顯的下降, 所以壓縮式薄膜應力明顯不足, 甚至於有許多區域具有很高的伸張式薄膜應力($\sim+500\text{MPa}$)。

由圖 4-9 可知, 適當的控制 PECVD 製程的 RF 功率, 配合反應氣體流量的調整化(包括 SiH_4 即 NH_3 流量) , 可以對薄膜內應力進行調整, 依照使用目的的不同, 用以形成適當的薄膜內應力。

4-9 薄膜厚度的均勻度分析

在薄膜厚度的均勻度分析方面, 我們以薄膜厚度的非均勻度(standard deviation / average thickness, %)來表示, 如圖 4-10 所示。其中, NH_3 反應氣體流量的變化以及所施加於電漿系統中的 RF 功率, 兩者似乎對於本實驗區間的氮化矽薄膜厚度均勻性影響不大。反倒是 SiH_4 流量的增加, 可以改善薄膜厚度的非均勻度。

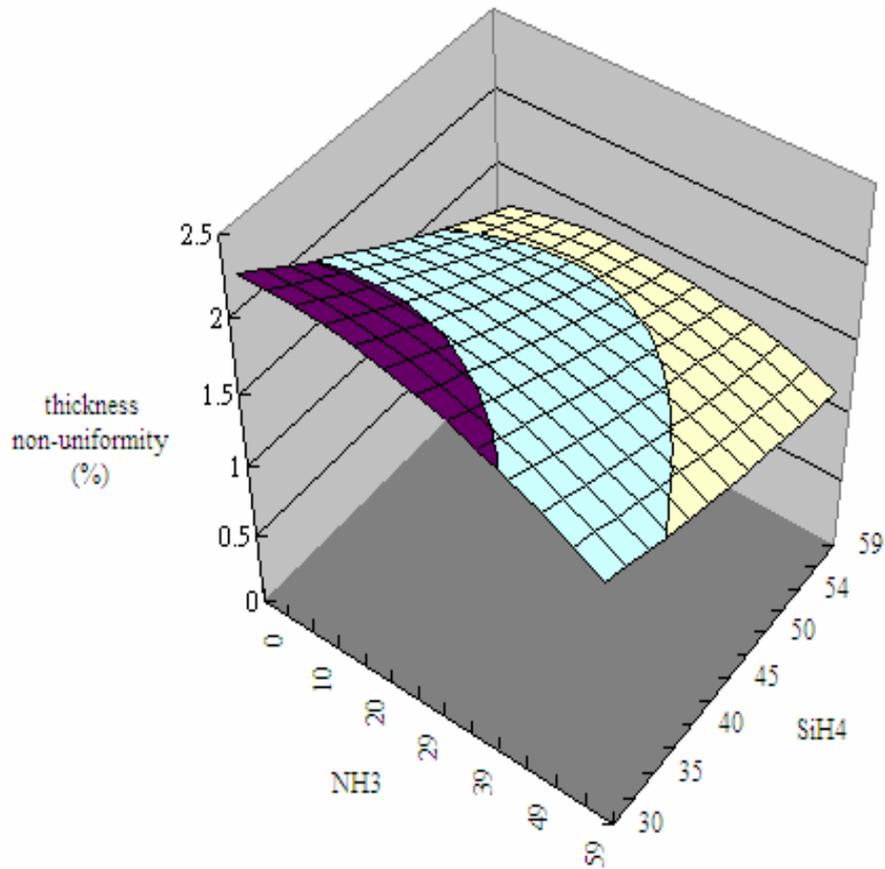


圖 4-10 薄膜厚度非均勻度對 SiH_4 及 NH_3 氣體流量的反應曲面圖。

不均勻的薄膜厚度，會對於後製程造成不良影響，包括乾蝕刻的蝕刻終點判斷異常，以及影響到黃光製程的解析度。而影響薄膜厚度均勻度的因素很多且複雜，製程變數間的交互作用也經常影響著薄膜的厚度均勻性 [10, 14]。一般的 IC 製程皆要求薄膜厚度的非均勻度至少要小於 3%，而在經過早期的實驗設計因子及範圍的篩選之後，我們的中央合成設計範圍內的氮化矽薄膜厚度非均勻度，皆落在 2.5% 以下，尤其在較高的 SiH_4 流量時，可低達 1% 左右的非均勻性。因此顯示出本實驗所生產出的氮化矽薄膜具有可靠且穩定的薄膜厚度均勻性。

4-10 綜合比較分析

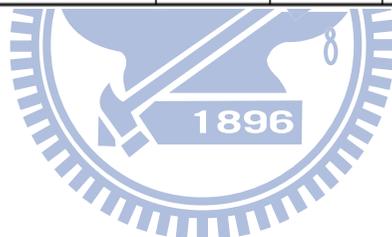
在同時考慮氮化矽薄膜的紫外光穿透率、薄膜內應力、薄膜的濕蝕刻速率以及薄膜沉積速率等特性的情況時，由圖 4-1、4-4、4-7、4-9 及 4-10 可發現，在 RF 功率充足(NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)的情況下，適度的增加 SiH_4 以及 NH_3 流量可以得到高紫外光穿透率、低薄膜內應力及低薄膜濕蝕刻速率的氮化矽薄膜。此外，增加的 SiH_4 流量，還另外具有提升薄膜沉積速率以及改善薄膜厚度均勻度的優點。

表 4-2 為紫外光可透性 PECVD 氮化矽薄膜(RF 功率充足的 DOE12 中心點，以及 RF 功率不足的 DOE15 軸點)對於一般 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜的特性比較表。



表 4-2 薄膜特性綜合比較表。

film type	SiH ₄ flow (sccm)	NH ₃ (sccm)	N ₂ (sccm)	Press. (mtorr)	Transmittance @254nm	dep. Rate (Å/sec)	RI @633nm	k @254nm	stress (MPa)	Si-H bond (atms/cm ³)	N-H bond (atms/cm ³)	total H bond (atms/cm ³)	BOE etch rate (Å/min)
UV-NIT (sufficient RF power)	45	30	4200	3920	70.4%	17.2	1.933	0.004	-30	8.1E+20	9.9E+21	1.1E+22	4.9
UV-NIT (insufficient RF power)	45	60	4200	3920	51.5%	27.9	1.924	0.070	553	6.9E+21	1.1E+22	1.8E+22	22.6
UV-opaque silicon nitride#1	462	1800	1600	3751	10.6%	105.1	2.095	0.367	-69	1.8E+22	6.0E+21	2.4E+22	10.9



首先，我們發現紫外光可透性氮化矽薄膜，其 Si-H 鍵結皆比 N-H 鍵結含量來的低，即使是 RF 功率不足 (NH_3 流量大於 30sccm 的區間)的紫外光可透性氮化矽薄膜也是呈現 N-H 鍵結含量高於 Si-H 鍵結濃度。

而在 RF 功率充足時(NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)，電漿中會形成較充足的 N_n 及 NH_m 自由基來對 SiH_n 自由基進行氧化，因此形成含 Si-H 較少(N/Si ratio 較高)且紫外光穿透率較高(70.4%@254nm)的氮化矽薄膜。

此外，RF 功率不足(NH_3 流量大於 30sccm 的區間)的紫外光可透性氮化矽薄膜，雖然具有比 RF 功率充足的氮化矽薄膜高的薄膜沉積速率，但是，其除了紫外光穿透率較低外(51.5%@254nm)，很高的伸張式薄膜應力(+553MPa)以及很高的濕蝕刻速率(22.6Å/min)為其很大的缺點。

在一般傳統 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜方面，其為紫外光不可透性(UV-opaque)。因為傳統 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜的 SiH_4 流量(462 sccm)比紫外光可透性氮化矽薄膜(45 sccm)高十倍之多，所以傳統 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜具有很快的薄膜沉積速率(105Å/sec)，為紫外光可透性氮化矽薄膜薄膜沉積速率(17~28 Å/sec)的為 4~5 倍之多。但也因為如此，紫外光不可透性的傳統 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜的 Si-H 鍵含量遠大於 N-H 鍵含量(為 Si-rich 薄膜)所以其具有很低的紫外光穿透率(10.6%)。

雖然 N-rich 氮化矽薄膜的 HF 濕蝕刻機制(單氟化物 F 的取代反應，薄膜的總 H 含量越高者，其濕蝕刻速率越高)與 Si-rich 氮化矽薄膜的 HF 濕蝕

刻機制(由雙氟化物 HF^{2-} 或 H_2F_2 進行類似 SiO_2 的濕蝕刻反應)不同[36]，但由表 4-2 可知，適當的控制製程參數可以得到濕蝕刻速率相當低($4.9\text{\AA}/\text{min}$)的紫外光可透性的高品質氮化矽薄膜。而不足的 RF 功率會產生總 H 鍵含量很高且鬆散的氮化矽薄膜，其濕蝕刻速率非常高($22.6\text{\AA}/\text{min}$)，是一般紫外光不可透性的傳統 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜蝕刻速率($10.9\text{\AA}/\text{min}$)的兩倍高。

在光折射率方面，紫外光可透性氮化矽薄膜的折射率($1.933@633\text{nm}$)明顯比紫外光不可透性的傳統 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜的折射率($2.095@633\text{nm}$)低很多，這很明顯是由於，紫外光可透性氮化矽薄膜的 N/Si ratio 較高(Si-Si 鍵結較少)的表現[32]。而 RF 功率不足的紫外光可透性氮化矽薄膜，因為結構鬆散，所以有更低的薄膜折射率($1.924@633\text{nm}$) [6, 34]。因此，單獨只靠降低薄膜的折射率來增加 PECVD 氮化矽薄膜的紫外光穿透率是不夠客觀的，可能因此而得到結構鬆散，而非 N/Si ratio 較高的氮化矽薄膜。

另外，藉由適當的製程參數調整，紫外光可透性與非可透性氮化矽薄膜皆可得到合適的薄膜內應力，而本實驗所得到的紫外光可透性氮化矽薄膜，確實擁有當低的薄膜內應力(-30MPa)。

圖 4-11 為紫外光可透性與非可透性氮化矽薄膜的 FTIR 吸收圖譜。由圖可知，紫外光可透性氮化矽薄膜的 Si-H 鍵(2180cm^{-1})明顯比紫外光非可透

性氮化矽薄膜的 Si-H 鍵來的低很多。另外，具有較高鍵能的 N-H 鍵 (3340cm^{-1})，則是以紫外光可透性氮化矽薄膜具有較高的吸收峰。

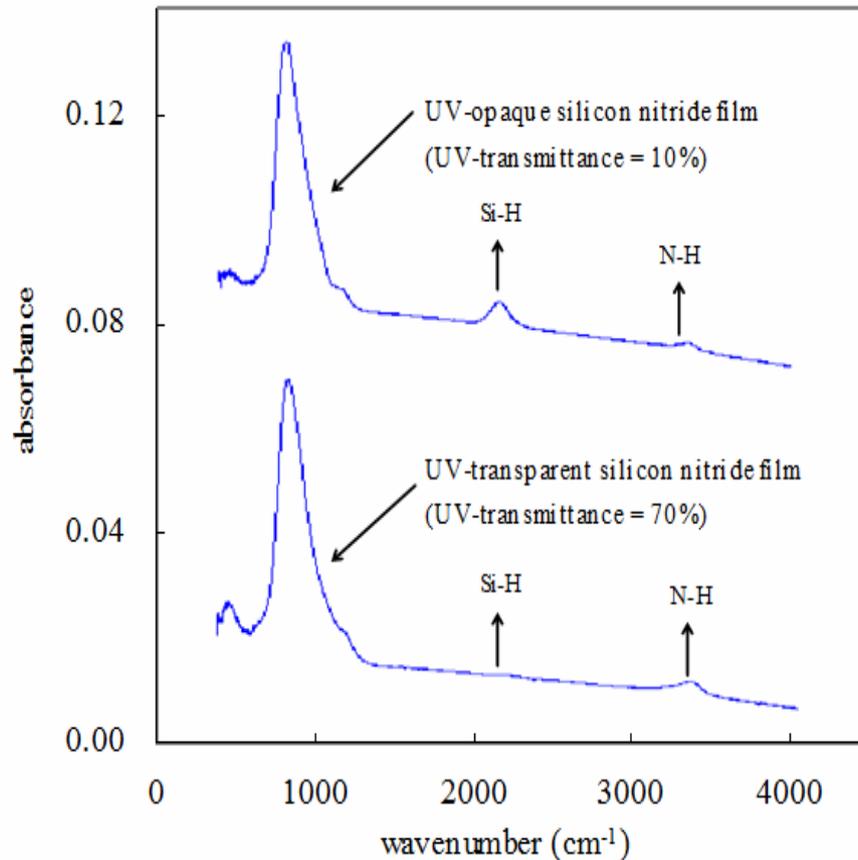


圖 4-11 紫外光可透性與非可透性氮化矽薄膜的 FTIR 吸收圖譜。

藉由章節 4-1 到 4-10 的分析與討論，我們可以做以下總結。在本實驗區間內，PECVD 氮化矽薄膜的特性受到反應氣體(包括 SiH_4 及 NH_3)以及所施加於 PECVD 系統中的 RF 功率大小之影響很大。其中 SiH_4 流量的上升所得到的 PECVD 氮化矽薄膜，具有較高的薄膜沉積速率、較高的薄膜折射率、略為下降的 N-H 鍵結以及總 H 含量、較低的薄膜濕蝕刻速率、較輕微的薄膜壓縮式內應力以及更佳的薄膜厚度均勻度。

在 NH_3 流量方面，於 RF 功率充足時(NH_3 流量小於或等於 30 sccm 時)， NH_3 流量的上升會使得 PECVD 氮化矽薄膜具有些微下降的薄膜沉積速率、微幅上升的薄膜折射率、下降的 Si-H 鍵結以及總 H 含量、較低的薄膜濕蝕刻速率、較高的薄膜紫外光穿透率以及與 SiH_4 流量呈現交互作用變化的薄膜內應力。

RF 功率的影響則更為深遠，在充足的 RF 功率供應下，薄膜的沉積速率較慢、Si-H 鍵結以及總 H 含量較低、濕蝕刻速率較低、薄膜紫外光穿透率較高以及薄膜的內應力較為壓縮等的特點。而不足的 RF 功率下，雖可獲得較快的薄膜沉積速率，但其薄膜特性呈現高 Si-H 及總 H 鍵結、超高的濕蝕刻速率、偏低的薄膜紫外光穿透率以及超高的薄膜伸張式內應力，是品質很差的氮化矽薄膜。

另外，本實驗所得的紫外光可透性超低薄膜應力氮化矽薄膜，比一般紫外光不可透性的傳統 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜具有具有較低的薄膜沉積速率、較低的薄膜折射率、較少的 Si-H 及總 H 鍵結含量以及極低的濕蝕刻速率。

第五章、結論與未來展望

5-1 結論

透過實驗設計法，以漸進的方式篩選出影響薄膜特性的製程參數及範圍，我們發現 NH_3 與 SiH_4 反應氣體的流量，以及 RF 功率對薄膜特性的影響很大。在 RF 功率充足時，較高的 SiH_4 流量可以獲得較快的薄膜沉積速率，且因為中和了單位厚度的離子轟擊，因此也擁有較輕微的薄膜壓縮式應力。此外， NH_3 流量的上升可以得到 Si-H 鍵含量更少且紫外光可透性更高的氮化矽薄膜，同時也具有極低的濕蝕刻速率。

PECVD 氮化矽薄膜中的 Si-H 鍵結含量，直接反應出薄膜的紫外光穿透率的高低。正如同文獻中記載，N/Si ratio 高的氮化矽薄膜，具有較低的 Si-H 鍵含量，而較高的 N/Si ratio 及較低的 Si-H 鍵都會使得薄膜的能帶寬變大，因而使得薄膜的紫外光穿透率上升。同時，N/Si ratio 較高的紫外光可透性氮化矽薄膜，也會呈現出比 Si-rich 的傳統非紫外光可透性氮化矽薄膜更低的折射率。

當 RF 功率不足時，除了會形成很高的伸張式薄膜內應力外，也將形成鬆散且具高 BOE 濕蝕刻速率薄膜，除此之外，其因為薄膜中的 Si-H 鍵含量上升，因此紫外光可透性也較差。

透過適當的製程參數調整，我們成功的得到了具有極低薄膜內應力 (~-17MPa) 的高紫外光可透性 (>70%@254nm) PECVD 氮化矽薄膜，而且此薄

膜的 BOE 濕蝕刻速率很低($\sim 4.9 \text{ \AA}/\text{min}$)，只有一般傳統 PECVD Si-rich 氮化矽薄膜蝕刻速率($10.9 \text{ \AA}/\text{min}$)的一半，是品質很高的 PECVD 氮化矽薄膜。

5-2 未來展望

我們已經對於 PECVD 氮化矽薄膜的製程參數及薄膜特性間的變化有深入的了解。因此，即使是在不同的 PECVD 機台與不同的應用上，我們應該都可以藉由這些知識，配合實驗設法來快速的沉積出合適的氮化矽薄膜，包括沉積出具有極低的薄膜內應力(不論是壓縮式或者是伸張式內應力)的氮化矽薄膜，以利需要較厚的薄膜之應用。另外，也可以成長出具有高紫外光穿透率的氮化矽薄膜，有利於需要高度透光性質薄膜的應用，包括增進紫外光對於 EPROM / EEPROM / FLASH 記憶體的電子抹除效能，以及提高作為光學連線的光導材料應用的可行性。此外，光學應用的微機電材料也具有相當的開發潛能，因為我們可以在相對低溫下成長出具有極低薄膜應力且具高度透光性(包括可見光與紫外光)且耐磨損的高品質氮化矽薄膜。

另外，紫外光可透性氮化矽薄膜的沉積速率偏低為其缺點，但我們觀察到，在 RF 功率及氧化劑(如 N_2 及 NH_3)充足時，增加 SiH_4 流量可以提升薄膜沉積速率，而並不會影響到薄膜的紫外光穿透率。因此，透過實驗設計的重新調整，可望改善沉積速率偏低的缺點。

參考文獻

- [1] J. Z. Zheng, D. Tan, P. Chew, and L. Chan, "Characterization and in-line control of UV-transparent silicon nitride films for passivation of FLASH devices," Place of Publication: Austin, TX, USA Country of Publication: USA, 1996, pp. 63.
- [2] Lee, "Characterization of UV Transparent Films for FLASH devices," DCMIC conference Feb. 25 2002.
- [3] S. M. Sze, VLSI technology: McGraw-Hill New York, 1988.
- [4] S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon Processing for the VLSI Era—vol. 1—Process Technology,c ": Lattice Press, 1986, pp. 191.
- [5] P. W. Bohn and R. C. Manz, "a multiresponse factorial study of reactor parameters in plasma-enhanced CVD growth of amorphous-silicon nitride," Journal of the Electrochemical Society, vol. 132, pp. 1981, 1985.
- [6] D. Haiping, P. Paihung, R. W. Francis, and W. D. Richard, "Mechanisms of Plasma-Enhanced Silicon Nitride Deposition Using SiH₄/N₂ Mixture," Journal of the Electrochemical Society, vol. 128, pp. 1555, 1981.
- [7] K. K. Schuegraf, "Handbook of thin-film deposition processes and techniques; Principles, methods, equipment and applications," 1988.
- [8] K. Maeda and I. Umezu, "Atomic microstructure and electronic properties of a-SiN_x:H deposited by radio frequency glow discharge," Journal of Applied Physics, vol. 70, pp. 2745, 1991.
- [9] E. Sleenckx, M. Schaekers, X. Shi, E. Kunnen, B. Degroote, M. Jurczak, M. de Potter de ten Broeck, and E. Augendre, "Optimization of low temperature silicon nitride processes for improvement of device performance," Microelectronics and Reliability, vol. 45, pp. 865, 2005.
- [10] C. Iliescu, F. E. H. Tay, and J. Wei, "Low stress PECVD-SiN_x layers at high deposition rates using high power and high frequency for MEMS applications," Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 16, pp. 869, 2006.
- [11] D. N. Wright, E. S. Marstein, A. Rognmo, and A. Holt, "Plasma-enhanced chemical vapour-deposited silicon nitride films; The effect of annealing on optical properties and etch rates," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 92, pp. 1091, 2008.
- [12] J. Schmidt and M. Kerr, "Highest-quality surface passivation of low-resistivity p-type silicon using stoichiometric PECVD silicon nitride," 2004.
- [13] W. Chin-Kun, Y. Tser-Liang, W. Chih-Shih, L. Lu-Min, C. Huang-Chung, and L. Mou-Shiung, "Investigation of a high quality and ultraviolet-light transparent plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride film for non-volatile memory application," Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 (Regular Papers & Short Notes), vol. 34, pp. 4736, 1995.

- [14] K. D. Mackenzie, B. Reelfs, M. W. DeVre, R. Westerman, and D. J. Johnson, "Characterization & Optimization of Low Stress PECVD Silicon Nitride for Production GaAs Manufacturing," 2004.
- [15] J. Yota, M. Janani, L. E. Camilletti, A. Kar-Roy, Q. Z. Liu, C. Nguyen, M. D. Woo, J. Hander, P. van Cleemput, W. Chang, W. C. Chiou, L. J. Li, L. C. Chao, S. M. Jang, C. H. Yu, and M. S. Liang, "Comparison between HDP CVD and PECVD silicon nitride for advanced interconnect applications," in Interconnect Technology Conference, 2000. Proceedings of the IEEE 2000 International, 2000, pp. 76.
- [16] K. B. Sundaram, R. E. Sah, H. Baumann, K. Balachandran, and R. M. Todi, "Wet etching studies of silicon nitride thin films deposited by electron cyclotron resonance (ECR) plasma enhanced chemical vapor deposition," *Microelectronic Engineering*, vol. 70, pp. 109, 2003.
- [17] e. a. John Caughman, "Dielectric Properties of Silicon Nitride Deposited by High Density Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," 46th AVS National Symposium, October 25, 1999.
- [18] R. F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications*: William Andrew Inc., 1994.
- [19] M. Ohring, *Materials science of thin films: deposition and structure*: Academic press, 2002.
- [20] D. L. Smith, *Thin-film deposition: principles and practice*: McGraw-Hill Professional, 1995.
- [21] H. Xiao, 羅正忠, and 張鼎張, "半導體製程技術導論," 歐亞書局, 2005.
- [22] *DCVD Process: Concepts & Measurements student guide*, A ed.: Applied Materials Technical Training, 1998.
- [23] 莊達人, "VLSI 製造技術, 高立圖書股份有限公司," 2006.
- [24] D. L. Smith, A. S. Alimonda, and F. J. von Preissig, "Mechanism of SiN_xH_y deposition from N_2 - SiH_4 plasma," *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 8, pp. 551, 1990.
- [25] L. S. Donald, S. A. Andrew, C. Chau-Chen, E. R. Steven, and W. Barbara, "Mechanism of SiN_xH_y Deposition from NH_3 - SiH_4 Plasma," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 137, pp. 614, 1990.
- [26] K. Seshan, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications*: Noyes Pubns, 2002.
- [27] E. P. van de Ven, I. W. Connick, and A. S. Harrus, "Advantages of dual frequency PECVD for deposition of ILD and passivation films," in VLSI Multilevel Interconnection Conference, 1990. Proceedings., Seventh International IEEE, 1990, pp. 194.
- [28] R. P. Herbert, "Optical Properties of Silicon Nitride," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 120, pp. 295, 1973.

- [29] J. Bierner, M. Jacob, and H. Schonherr, "Characterization of step coverage change in ultraviolet-transparent plasma enhanced chemical vapor deposition silicon nitride films," *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)*, vol. 18, pp. 2843, 2000.
- [30] D. William and J. R. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*: John Wiley & Sons, 2000.
- [31] O. Madelung, *Introduction to solid-state theory*: Springer, 1975.
- [32] J. W. Lee, R. Ryoo, M. S. Jhon, and K. I. Cho, "Bond density and physicochemical properties of a hydrogenated silicon nitride film," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 56, pp. 293, 1995.
- [33] W. G. J. N. V. W. A. P. Claassen, F. H. P. M. Habraken, and Y. Tamminga, "Characterization of Plasma Silicon Nitride Layers," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 130, pp. 2419, 1983.
- [34] W. A. Pliskin, "Comparison of properties of dielectric films deposited by various methods," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 14, pp. 1064, 1977.
- [35] A. J. M. Van Erven, R. C. M. Bosch, A. W. Weeber, and M. D. Bijker, "Effects of different firing profiles on layer characteristics and passivation properties of industrial ETP deposited silicon nitride films," 2004, pp. 927.
- [36] D. M. Knotter and T. J. J. Denteneer, "Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, pp. F43, 2001.
- [37] A. A. R. Elshabini-Riad, A. Elshabini, and F. D. Barlow, *Thin film technology handbook*: McGraw-Hill Professional, 1998.
- [38] D. C. Montgomery, "Design and analysis of experiments," Wiley, 2001.
- [39] 葉怡成, *實驗計劃法：製程與產品最佳化*: 五南出版社, 2001.

自傳

從台中縣沙鹿高工，到台北工專，再到台灣技術學院，一共讀了七年的化工科。退伍後，並沒有直接從事化工產業，而是來到新竹科學園區。一開始先從鎳氫電池的專案研發工程師開始做，接著同時從事生產管理兼技術研發的工作。但後來因為工廠外移到大陸，在做完技術轉移的工作之後，我接著進入光纖通訊的產業。在光纖通訊廠的其間，主要是從事光纖預型體的製程工程師的工作，後來專注於特殊光纖預型體的研發工作。在光通訊產業沒落，網路泡沫化的時候，我接著進入半導體領域。剛開始是從事半導體濕式製程的製程工程師工作，兩年後，我自願輪調到介電層薄膜製程的領域，也因此開始接觸薄膜製程這個有趣的領域。

在 2008 年，我考進夢寐以求的交通大學半導體材料與製程設備研究所，心中的喜悅不可言喻。因為嚮往，所以在求學過程總是戰戰兢兢，盡力把握每個學習的機會，念好每一門學科。也因為如此，這期間的所學也較為扎實。回想這兩年以來，真的有許多的成長，雖然過程中有很多辛苦與挫折，但這果實確實是甜美的。

我感覺學習是條永無止境的道路。不論年齡長幼，不分身分貴賤，不論職業高低，學習都應該是持續的。也因為如此想，所以盡量不把學習當作是苦差事，興趣也因此油然而生。在交通大學最大的收穫，除了一般所修的學科之外，碩士論文的研究，讓我同時接觸到許多的領域，包括材料

科學、光學、物理、化學、統計學以及實驗設計等等的學科。而透過長時間的整理歸納與消化，真的成長不少，也越來對這個領域感到喜歡。

再次感謝 潘扶民教授，從我一開始入學時就給予我許多的信心與鼓勵，這淺移默化的力量，真的給予我許多的幫助，讓我對未來的路更有把握。在未來的路上，我希望能以此為榜樣，除了努力向上之外，也要給周圍的人信心與鼓勵，於積極又光明的環境下，造就無限的可能。

