

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7366234号
(P7366234)

(45)発行日 令和5年10月20日(2023.10.20)

(24)登録日 令和5年10月12日(2023.10.12)

(51)国際特許分類

F I

C 2 3 C 16/34 (2006.01)

C 2 3 C 16/40 (2006.01)

H 0 1 L 21/3065(2006.01)

H 0 1 L 21/205(2006.01)

H 0 1 L 21/31 (2006.01)

C 2 3 C 16/34

C 2 3 C 16/40

H 0 1 L 21/302 1 0 1 H

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/31 C

請求項の数 18 (全15頁)

(21)出願番号	特願2022-507807(P2022-507807)	(73)特許権者	390040660
(86)(22)出願日	令和2年6月22日(2020.6.22)		アプライド マテリアルズ インコーポレ
(65)公表番号	特表2022-543862(P2022-543862		イテッド
	A)		APPLIED MATERIALS ,
(43)公表日	令和4年10月14日(2022.10.14)		INCORPORATED
(86)国際出願番号	PCT/US2020/038873		アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 0
(87)国際公開番号	WO2021/029970		5 4 , サンタ クララ , パウアーズ ア
(87)国際公開日	令和3年2月18日(2021.2.18)		ヴェニユー 3 0 5 0
審査請求日	令和4年4月1日(2022.4.1)		3 0 5 0 Bowers Avenue
(31)優先権主張番号	201941032296		Santa Clara CA 9 5 0 5 4
(32)優先日	令和1年8月9日(2019.8.9)		U . S . A .
(33)優先権主張国・地域又は機関	インド(IN)	(74)代理人	110002077
			園田・小林弁理士法人
		(72)発明者	バジャージ , ギーティカ
			インド国 ムンバイ 4 0 0 0 0 7 6 ,
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 処理チャンバ部品のための保護用多層コーティング

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラズマ処理チャンバに用いられるチャンバ部品であって、
金属合金またはセラミックを含む表面を有するチャンバ部品と、
前記チャンバ部品の前記表面上に堆積された保護用コーティングと
を含み、前記保護用コーティングは、
約 1 0 n m と約 2 0 0 n m との間の厚さを有する金属窒化物層と、
前記金属窒化物層上に堆積され、約 1 n m と約 1 μ m との間の厚さを有する酸化物層
と、
約 0 . 5 n m と約 1 0 n m との間の厚さを有する酸素窒化物中間層と

10

を含み、

前記金属窒化物層および前記酸化物層は、A L D プロセスによって前記チャンバ部品の
前記表面上に堆積された、チャンバ部品。

【請求項 2】

約 1 n m と約 1 0 0 n m との間の厚さを有するオキシフッ化物層を更に含む、請求項 1
に記載のチャンバ部品。

【請求項 3】

前記金属窒化物層が、窒化アルミニウム、窒化チタン、および、窒化タンタルのうちの
1 つまたは複数を含む、請求項 1 に記載のチャンバ部品。

【請求項 4】

20

前記酸化物層が、酸化アルミニウム、酸化ランタン、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、または、酸化チタンのうちの1つまたは複数を含む、請求項1に記載のチャンバ部品。

【請求項5】

前記保護用コーティングは、約1nmと約1500nmとの間の厚さを有する、請求項1に記載のチャンバ部品。

【請求項6】

処理チャンバ部品上に金属窒化物層、酸化物層および酸素窒化物中間層を含むコーティングを形成する方法であって、

約10nmと約200nmとの間の厚さを有する金属窒化物層を、前記処理チャンバ部品の表面上にALDによって堆積させることと、

約1nmと約1μmとの間の厚さを有する酸化物層を前記金属窒化物層上にALDによって堆積させることと、

約275 から約375 の範囲内の温度に前記金属窒化物層および前記酸化物層をアニーリングして前記金属窒化物層および前記酸化物層の間に酸素窒化物中間層を形成することと

を含む、方法。

【請求項7】

前記金属窒化物層および前記酸化物層を堆積させる前に、前記処理チャンバ部品の前記表面を、約200 と約300 との間の温度まで加熱することを更に含む、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記金属窒化物層を堆積させることは、

金属含有種を含み約40 と約80 との間の温度まで加熱された第1の前駆体を、約150msと約800msとの間の長さの時間の間、前記処理チャンバ内へ流し込むことと、

窒素含有種を含み約20 と約25 との間の温度まで加熱された第2の前駆体を、約2sと約25sとの間の長さの時間の間、前記処理チャンバ内へ流し込むことと

を更に含む、請求項6に記載の方法。

【請求項9】

前記第1の前駆体が、TBDET、TDEAT、TDMAT、TEMAT、TMA、および、PDMA Tを含むグループから選択される、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記第2の前駆体が、NH₃、N₂H₄、CH₃(NH)(NH₂)、C₂H₈N₂、C₄H₁₂N₂、C₆H₈N₂、C₄H₈N₂、および、CH₃N₃を含むグループから選択される、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

前記処理チャンバ内へ前記第1の前駆体を流し込んだ後に、そして、前記処理チャンバ内へ前記第2の前駆体を流し込んだ後に、前記処理チャンバをバージすることを更に含む、請求項8に記載の方法。

【請求項12】

前記酸化物層を堆積させることは、

約40 と約80 との間の温度まで加熱された第3の前駆体を、約150msと約800msとの間の長さの時間の間、前記処理チャンバ内へ流し込むことと、

酸素含有種を含み約20 と約25 との間の温度まで加熱された第4の前駆体を、約2sと約25sとの間の長さの時間の間、前記処理チャンバ内へ流し込むことと

を更に含む、請求項6に記載の方法。

【請求項13】

前記第3の前駆体が、TMA、TDEAT、TDMAT、TDMAH、TDMAZ、[Ce(thd)₄]、[Ce(thd)₃phen]、[Ce(Cp)₃]、[Ce(C

10

20

30

40

50

pMe)₃]、および、[Ce(iprCp)₃]を含むグループから選択される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記第4の前駆体が、N₂O、O₂、O₃、H₂O、CO、および、CO₂を含むグループから選択される、請求項12に記載の方法。

【請求項15】

前記酸化物層をフッ素含有ガスに曝し、前記酸化物層上にオキシフッ化物層を形成することを更に含む、請求項6に記載の方法。

【請求項16】

処理チャンバ内で使用するためのチャンバ部品上に金属窒化物層、酸化物層および酸素窒化物中間層を含むコーティングを形成する方法であって、

10

第1のALDプロセスによって処理チャンバ部品の表面上に金属窒化物層を堆積させることと、

第2のALDプロセスによって前記金属窒化物層上に酸化物層を堆積させることと、約275 から約375 の範囲内の温度に前記金属窒化物層および前記酸化物層をアニーリングして前記金属窒化物層および前記酸化物層の間に酸素窒化物中間層を形成することと

を含み、

前記第1のALDプロセスは、

前記処理チャンバ部品の前記表面を約200 と約300 との間の温度まで加熱することと、

20

金属含有種を含み約40 と約80 との間の温度まで加熱された第1の前駆体を、約150msと約800msとの間の長さの時間の間、前記処理チャンバ内へ流し込むことと、

窒素含有種を含み約20 と約25 との間の温度まで加熱された第2の前駆体を、約2sと約25sとの間の長さの時間の間、前記処理チャンバ内へ流し込むことと

を含み、

前記第2のALDプロセスは、

約40 と約80 との間の温度まで加熱された第3の前駆体を、約150msと約800sとの間の長さの時間の間、前記処理チャンバ内へ流し込むことと、

30

前記第2の前駆体は酸素含有種を含み、約20 と約25 との間の温度まで加熱された第4の前駆体を、約2sと約25sとの間の長さの時間の間、前記処理チャンバ内へ流し込むことと

を含む、方法。

【請求項17】

前記第1の前駆体が、TBDET、TDEAT、TDMAT、TEMAT、TMA、および、PDMATを含むグループから選択され、前記第2の前駆体が、NH₃、N₂H₄、CH₃(NH)(NH₂)、C₂H₈N₂、C₄H₁₂N₂、C₆H₈N₂、C₄H₈N₂、および、CH₃N₃を含むグループから選択される、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

40

前記第3の前駆体が、TMA、TDEAT、TDMAT、TDMAH、TDMAZ、[Ce(thd)₄]、[Ce(thd)₃phen]、[Ce(Cp)₃]、[Ce(CpMe)₃]、および、[Ce(iprCp)₃]を含むグループから選択され、前記第4の前駆体が、N₂O、O₂、O₃、H₂O、CO、および、CO₂を含むグループから選択される、請求項16に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示の実施形態は、一般に、保護用コーティングに関する。特に、本開示の実施形態は、半導体装置製造の分野で用いられる処理チャンバおよびチャンバ部品のための保護用

50

多層スタックを形成するための方法および装置に関する。

【背景技術】

【0002】

しばしば、半導体装置の処理設備およびその部品（例えば、処理チャンバ本体および処理チャンバ部品）は、金属合金またはセラミック材料によって形成される。そのような設備および部品のための材料は、望ましい機械的および化学的性質（すなわち、引張強さ、密度、延性、成形性、加工性、および、耐食性）を提供するように選択される。アルミニウム、炭素、鉄、シリコン、および、イットリウムの主要元素に加えて、とりわけ、処理チャンバ部品において利用される材料は、典型的には、コバルト、銅、クロム、マグネシウム、マンガン、ニッケル、スズ、タングステン、亜鉛、および、それらの組み合わせのような添加元素を含む。これらの添加元素は、結果として得られる設備または部品の機械的および/または化学的性質を望まれるように改善するように選ばれる。

10

【0003】

残念なことに、半導体基板処理（例えば、シリコンウエハ処理）の間、添加元素は、処理チャンバまたは処理チャンバ部品の表面から他の表面に望ましくなく移動する可能性がある。例えば、微量金属が処理チャンバ内で処理されている基板の表面に移動し、結果として基板表面上の微量金属汚染となる。微量金属汚染は、基板の上に形成される電子デバイス（例えば、半導体装置）に有害であり、しばしば装置を機能しなくし、装置性能の低下の一因となり、かつ/または、その使用可能な寿命を短縮する。

【0004】

20

処理チャンバおよび処理チャンバ部品の表面からの元素の移動または浸出を防止する従来の方法は、それらの表面をバリア層でコーティングすることを含む。しばしば、そのような表面上に形成されるバリア層は、基板処理の間に処理チャンバ内に存在する環境の反応性または腐食性のために、処理チャンバまたは処理チャンバ部品の有効寿命が終わるかなり前に腐食する傾向がある。バリア層の腐食は、処理チャンバ内で望ましくない粒子を形成して、バリア層の下に設備または部品の表面を望ましくなく露出させる。上述の微量金属のように、上記の粒子は、基板表面に移動する可能性があり、基板上に形成される装置を、それらの装置の意図された目的に適合しなくする場合がある。

【0005】

したがって、処理チャンバ表面および処理チャンバ部品のための改善された保護用コーティング、および、その保護用コーティングを形成する方法が当該技術分野において必要である。

30

【発明の概要】

【0006】

本開示は、一般に、処理チャンバ表面および処理チャンバ部品のための保護用コーティング、および、その保護用コーティングを形成する方法に関する。

【0007】

1つの実施形態においては、プラズマ処理チャンバに用いられるチャンバ部品が提供される。チャンバ部品は、金属合金またはセラミックによって形成される表面、および、その表面上に堆積されたコーティングを含む。更に、コーティングは、金属窒化物層、および、この金属窒化物層上に堆積された酸化物層を含む。

40

【0008】

1つの実施形態においては、処理部品が設けられている。この処理部品は、金属合金またはセラミックにより形成される基材、基材に堆積された金属窒化物層、金属窒化物層上に堆積されている酸素窒化物層、および、この酸素窒化物中間層上に堆積されている酸化物層を含む。

【0009】

1つの実施形態においては、チャンバ部品上にコーティングを形成する方法が提供される。この方法は、チャンバ部品の表面上に金属窒化物層を堆積させること、および、酸化物層を金属窒化物層上に堆積させることを含む。

50

【 0 0 1 0 】

本開示の前述の特徴が詳細に理解され得るように、（上に簡潔に要約された）本開示のより詳細な説明が複数の実施形態を参照して為され得る。実施形態の幾つかは添付の図面に図示される。しかしながら、添付の図面は代表的な実施形態のみを例示する。したがって、添付の図面は本開示の技術範囲の限定であるとみなされるべきではなく、本開示は他の等しく有効な実施形態にも通じ得るものであることに留意されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】本明細書において記述されている 1 つの実施形態による、代表的な処理チャンバの概略断面図である。

10

【図 2 A】本明細書において記述されている 1 つの実施形態による、保護用多層コーティングの概略断面図である。

【図 2 B】本明細書において記述されている 1 つの実施形態による、保護用多層コーティングの概略断面図である。

【図 3】本明細書において記述されている 1 つの実施形態による、保護用多層コーティングを基材上に堆積させる方法のフローダイアグラムである。

【図 4】本明細書において記述されている 1 つの実施形態による、保護用多層コーティングを基材上に堆積させる方法のフローダイアグラムである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

20

理解を容易にするべく、複数の図面に共通である同じ要素を示すために、可能な所では、同じ参照符号が使われている。1 つの実施形態の要素および特徴は、更なる記述無しで他の実施形態に有益に組み入れられ得ると考えられる。

【 0 0 1 3 】

本開示は、処理チャンバおよび処理チャンバ部品のための保護用多層コーティングに関する。1 つの実施形態においては、多層保護用コーティングは、金属窒化物層、および、金属窒化物層の上に堆積された酸化物層を含む。1 つの実施形態においては、多層保護用コーティングは、酸素窒化物中間層および/またはオキシフッ化物層を更に含む。多層保護用コーティングは、例えば、電子デバイス製造（例えば、半導体装置製造）の分野で用いられる処理チャンバまたは処理チャンバ部品のような、金属合金またはセラミックの基材上に形成され得る。1 つの実施形態においては、金属窒化物層および酸化物層は、原子層堆積によって基材上に堆積される。

30

【 0 0 1 4 】

図 1 は、1 つの実施形態による、代表的な処理チャンバ、および、処理チャンバと共に利用され得る処理部品の例の概略断面図である。図 1 は、例えば、プラズマエンハンスド堆積チャンバ（plasma enhanced deposition chamber）およびプラズマエンハンスドエッチングチャンバ（plasma enhanced etch chamber）のような、高温処理チャンバによって利用される様々の処理部品を有する処理チャンバ 100 を示す。しかしながら、本明細書において記述されている保護用多層コーティングが、熱抵抗の増加および拡散の減少が要求される、任意の処理チャンバ、処理部品、または、基材表面のために利用され得ることも更に考えられる。

40

【 0 0 1 5 】

処理チャンバ 100 は、少なくとも部分的に処理容積 110 を定める、チャンバリッド 104、1 つまたは複数の側壁 106、および、チャンバ底部 108 を有するチャンバ本体 102 を含む。1 つの実施形態においては、チャンバリッド 104 を通して配置された 1 つまたは複数の入口 112 を通して、あるいは、1 つまたは複数の側壁 106 を貫通して配置された 1 つまたは複数のガス注入ポート 114 を通して、あるいは、それら両方を通して、処理ガスが処理容積 110 に放出される。幾つかの実施形態においては、チャンバリッド 104 はシャワーヘッド 116 に結合される。処理ガスを処理容積 110 内に一様に分散させるために、シャワーヘッド 116 は、シャワーヘッド 116 を貫通して配置

50

された複数の開口 1 1 8 を有する。

【 0 0 1 6 】

図 1 にて図示するように、処理チャンバ 1 0 0 は、チャンバリッド 1 0 4 に近接して配置された誘導結合プラズマ (I C P) コイルアセンブリ 1 2 0 を含む。 I C P コイルアセンブリ 1 2 0 は、 R F 出力ジェネレータ 1 2 4 によって駆動される 1 つまたは複数の誘導コイルアンテナ 1 2 2 を含む。 I C P コイルアセンブリ 1 2 0 は、誘導コイルアンテナ 1 2 2 によって発生された電磁場を用いて、処理容積 1 1 0 に流れ込んだ処理ガスからプラズマ 1 2 6 を発生させ、維持させるために使用される。他の実施形態においては、処理チャンバ 1 0 0 は、容量結合プラズマ (C C P) アセンブリまたはマイクロ波プラズマジェネレータを含む。例えば、処理容積 1 1 0 内で容量結合プラズマを生成するために、 R F 出力ジェネレータ 1 2 4 はシャワーヘッド 1 1 6 に直接連結され得る。更に別の実施形態においては、処理容積 1 1 0 に放出される前に処理容積 1 1 0 から遠隔でプラズマを生成するために、処理チャンバ 1 0 0 は遠隔プラズマ源 (図示せず) を含む。

10

【 0 0 1 7 】

1 つの実施形態においては、処理容積 1 1 0 は、排気口 1 2 8 を通して真空源 1 6 2 (例えば、真空ポンプ) に連結される。真空源 1 6 2 は、処理容積 1 1 0 から (他のガスと共に) 処理ガスを排出し、処理容積 1 1 0 を大気圧より低い圧力状態に維持するように設定される。基板支持体 1 3 0 は、処理容積 1 1 0 内に可動に配置され、更にチャンバ底部 1 0 8 の開口 1 3 4 を密封貫通して延長される支持シャフト 1 3 2 に連結される。1 つの実施形態においては、支持シャフト 1 3 2 は、チャンバ底部 1 0 8 の下の領域においてベローズ (図示せず) によって囲まれている。更に、支持シャフト 1 3 2 は、処理容積 1 1 0 を通して支持シャフト 1 3 2 を、したがって、基板支持体 1 3 0 を駆動させるために、リフトサーボ 1 3 6 に連結される。1 つの実施形態においては、1 つまたは複数の側壁 1 0 6 のスリットバルブ 1 3 8 を通しての基板支持体 1 3 0 への / からの基板 W の移動を容易にするために、基板支持体 1 3 0 は、処理容積 1 1 0 内において第 1 の位置から第 2 の位置まで移動可能である。

20

【 0 0 1 8 】

処理チャンバ 1 0 0 は、チャンバ本体 1 0 2 の 1 つまたは複数の内表面 1 4 2 に沿って動径方向内側に配置された 1 つまたは複数の着脱可能なライナ 1 4 0 を含む。幾つかの実施形態においては、処理チャンバ 1 0 0 は更に、1 つまたは複数のシールド (例えば、第 1 のシールド 1 4 4 および第 2 のシールド 1 4 6) を含む。図 1 に示されるように、第 1 のシールド 1 4 4 は、基板支持体 1 3 0 および支持シャフト 1 3 2 を取り囲み、第 2 のシールド 1 4 6 は、第 1 のシールド 1 4 4 の上方に、1 つまたは複数の側壁 1 0 6 の動径方向内側に配置される。シールド 1 4 4、1 4 6 は、プラズマ 1 2 6 を処理容積 1 1 0 の所望領域に限定するために、または、処理容積 1 1 0 内の処理ガスのためのフロー経路を定めるために、または、それらの組み合わせのために利用され得る。幾つかの実施形態においては、上述の 1 つまたは複数の部品 (例えば、チャンバ本体 1 0 2、および、チャンバ本体 1 0 2 内に配置された、または、チャンバ本体 1 0 2 と共に利用される処理部品) は、金属合金またはセラミックにより形成され、(例えば、図 2 A および図 2 B を参照して記述されるような) 保護用多層コーティングを含む。

30

40

【 0 0 1 9 】

図 2 A は、1 つの実施形態により基材 2 0 2 の上に形成された保護用多層コーティング 2 0 0 を例示する。保護用多層コーティング 2 0 0 は、処理チャンバ (例えば、処理チャンバ 1 0 0) 内に定期的に発生する反応性または腐食性の環境による攻撃に対する抵抗性を高めると共に、基材 2 0 2 からの微量金属の浸出を防ぐ。したがって、コーティングの下にある設備または部品の劣化、および、その設備または部品からの微量金属の浸出は、減らされ得るか、または、回避され得る。典型的に、基材 2 0 2 またはその表面は、セラミックまたは金属合金から形成される。例えば、基材 2 0 2 は、シリコン (S i)、炭化ケイ素 (S i C)、アルミナ (A l ₂ O ₃)、パイロリティックボロンナイトライド (P B N)、イットリア (Y ₂ O ₃) 等を含むことができる。他の例では、基材 2 0 2 は、ア

50

ルミニウム (Al)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、マグネシウム (Mg)、マンガン (Mn)、スズ (Sn)、および、亜鉛 (Zn) を含むことができる。基材 202 は、任意のタイプの処理チャンバ設備またはその部品であり得る。基材 202 は、(リフトピン、ヒータ、静電チャック、エッジリング、ドーム、または、他の処理チャンバ部品と同様に) 図 1 に記載されているものを含むが、これらに限定されるものではない。

【0020】

図 2A に示されるように、保護用多層コーティング 200 は、基材 202 上に堆積された金属窒化物層 210、および、金属窒化物層 210 を覆って堆積された酸化物層 230 を含む。幾つかの実施形態においては、金属窒化物層 210 は、窒化アルミニウム (AlN)、窒化チタン (TiN)、窒化タンタル (Ta₂N₃) 等のうちの 1 つまたは複数を含む。幾つかの実施形態においては、酸化物層 230 は、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、酸化ランタン (La₂O₃)、酸化ハフニウム (HfO₂)、酸化イットリウム (Y₂O₃)、酸化ジルコニウム (ZrO₂)、酸化セリウム (CeO₂)、酸化チタン (TiO₂) 等のうちの 1 つまたは複数を含む。更なる実施形態においては、保護用多層コーティング 200 は、金属窒化物層 210 と酸化物層 230 との間に形成される酸素窒化物中間層 220 を含む。酸素窒化物中間層 220 は、酸化物層 230 の形成の後に保護用多層コーティング 200 をアニーリングすることによって形成され得、したがって、酸化物層 230 と金属窒化物層 210 との間に界面層を作る。

【0021】

保護用多層コーティング 200 の個々の層は、一般に、約 1 nm と約 1500 nm との間の厚さを有する。例えば、金属窒化物層 210 は、約 250 nm より小さい (例えば、約 1 nm と約 225 nm との間の) 第 1 の厚さ T(1) を有する。幾つかの実施形態においては、金属窒化物層 210 の厚さ T(1) は、約 10 nm と約 200 nm との間にある。例えば、約 25 nm と約 175 nm との間、約 40 nm と約 160 nm との間、約 50 nm と約 150 nm との間、約 75 nm と約 125 nm との間、または、約 90 nm と約 110 nm との間にある。例えば、金属窒化物層 210 の厚さ T(1) は約 100 nm である。1 つの例においては、酸化物層 230 は、約 1 nm と約 1250 nm との間 (例えば、約 10 nm と約 1000 nm との間) の第 2 の厚さ T(2) を有する。幾つかの実施形態においては、酸化物層 230 の厚さ T(2) は約 20 nm と約 900 nm との間にある。例えば、約 50 nm と約 800 nm との間、約 100 nm と約 700 nm との間、約 200 nm と約 600 nm との間、または、約 300 nm と約 500 nm との間にある。例えば、酸化物層 230 の厚さ T(2) は約 400 nm である。更なる 1 つの実施形態においては、酸素窒化物中間層 220 は、約 0.5 nm と約 10 nm との間 (例えば、約 1 nm と約 8 nm との間) の第 3 の厚さ T(3) を有する。例えば、酸素窒化物中間層 220 は、約 2 nm と約 6 nm との間 (例えば、約 4 nm) の第 3 の厚さ T(3) を有する。

【0022】

図 2B は、基材 202 (例えば、上の図 1 に記載されている処理部品) 上に 1 つの実施形態により形成される保護用多層コーティング 201 を示す。ここで、保護用多層コーティング 201 は、図 2A に記載されている金属窒化物層 210 および酸化物層 230 を含む。保護用多層コーティング 201 は、酸化物層 230 上に堆積されたオプシオンのオキシフッ化物層 240 を更に含み、保護用多層コーティング 201 の耐食性を改善する。オキシフッ化物層 240 は、酸化物層 230 の形成の後で酸化物層 230 をフッ素化させることによって形成される。例えば、オキシフッ化物層 240 は、一定の時間の間、高温で、堆積された酸化物層 230 の表面をフッ素含有ガス (例えば、フッ化水素酸 (HF)、三フッ化窒素 (NF₃)、フッ素 (F₂)、NF₃ プラズマ、F ラジカル等) に曝すことによって形成される。上記一定の時間は、幾つかの実施形態では、約 0.1 から 24 時間でもよい。1 つの例においては、オキシフッ化物層 240 は、約 1 nm と約 100 nm との間 (例えば、約 10 nm と約 80 nm との間) の第 4 の厚さ T(4) を有する。例えば、酸素窒化物中間層 220 は、約 20 nm と約 70 nm との間 (例えば、約 30 nm と約 60 nm との間、例えば、約 40 nm と約 50 nm との間) の第 3 の厚さ T(3) を有する。

【 0 0 2 3 】

図 3 は、1 つの実施形態により処理チャンバ内で保護用多層コーティングを基材上に堆積させる方法 3 0 0 を記載するフローダイアグラムである。方法 3 0 0 は、複数の処理部品（例えば、図 1 に記載されているような、チャンバ本体 1 0 2、および、チャンバ本体 1 0 2 と共に利用される処理部品）のうちの任意の 1 つ、または、任意の組み合わせの上に、図 2 A および図 2 B に記載した保護用多層コーティングのうちの任意の 1 つ、または、任意の組み合わせを形成するために用いられ得る。

【 0 0 2 4 】

オペレーション 3 1 0 において、方法 3 0 0 は、金属窒化物層を基材上に堆積させることを含む。金属窒化物層は金属窒化物層 2 1 0 でもよく、基材は基材 2 0 2 でもよい。1 つの例においては、金属窒化物層は、窒化アルミニウム、窒化チタン、窒化タンタル等のうちの 1 つまたは複数を含むことができる。幾つかの実施形態においては、金属窒化物層 2 1 0 は、高温の蒸着およびスパッタリングを含むコーティングプロセス（原子層堆積（A L D）、プラズマ A L D（P E A L D）、物理的気相堆積（P V D）、プラズマ P V D（P E P V D）、化学気相堆積（C V D）、プラズマ C V D（P E C V D）、ハイブリッド C V D、電子ビーム蒸着、または、処理設備、または、その処理部品上にコーティングを堆積させるための他の適切な方法）を用いて堆積される。

【 0 0 2 5 】

1 つの実施形態においては、金属窒化物層は、上記基材を、第 1 の前駆体および第 2 の前駆体に交互に曝すことを含む A L D プロセスを使用して堆積される。例えば、第 1 の前駆体は金属含有前駆体で、第 2 の前駆体は窒素含有前駆体である。基材が非平面状の表面形状を呈する場合、A L D プロセスの共形性の結果として A L D プロセスは有利に実行され得る。A L D プロセスは、実質的に平面状の表面上の堆積にも適している。

【 0 0 2 6 】

1 つの実施形態においては、第 1 の前駆体は、（例えば、アルミニウム、チタン、タンタル等の）金属の窒化物フィルムを形成するための任意の適切な金属含有前駆体を含む。幾つかの実施形態においては、第 1 の金属含有前駆体は、（t e r t - ブチルイミド）トリス（ジエチルアミド）タンタル（T B T D E T）、テトラキス（ジエチルアミド）チタン（T D E A T）、テトラキス（ジメチルアミノ）チタン（T D M A T）、テトラキス（エチルメチルアミド）チタン（T E M A T）、トリメチルアルミニウム（T M A）、ペンタキス（ジメチルアミノ）タンタル（V）（P D M A T）、および、それらの組み合わせを含むグループから選択される。幾つかの実施形態においては、金属含有前駆体はフッ素を含有しない。適切な第 2 の前駆体の例は、窒素含有前駆体（例えば、アンモニア（N H₃）、ヒドラジン（N₂ H₄）、メチルヒドラジン（C H₃（N H）N H₂）、ジメチルヒドラジン（C₂ H₈ N₂）、T-ブチルヒドラジン（C₄ H₁₂ N₂）、フェニルヒドラジン（C₆ H₈ N₂）、アゾイソブタン（C₄ H₈ N₂）、アジ化エチル（C H₃ N₃）、および、それらの組み合わせ）を含む。

【 0 0 2 7 】

A L D プロセスによって金属窒化物層 2 1 0 が堆積される幾つかの実施形態において、金属窒化物層 2 1 0 の堆積の前に基材 2 0 2 は加熱される。例えば、基材 2 0 2 は、約 1 0 0 から約 4 0 0 までの範囲内（例えば、約 2 0 0 と約 3 0 0 との間）の温度（例えば、約 2 5 0 ）まで加熱される。金属窒化物層 2 1 0 の堆積の間、処理チャンバは、約 2 0 0 から約 3 5 0 までの範囲内（例えば、約 2 2 5 と約 3 2 5 との間）の温度（例えば、約 2 7 5 ）まで加熱される。熱式 A L D プロセスのためには、処理チャンバは、約 3 0 0 と約 3 5 0 との間の温度（例えば、約 3 2 5 ）に維持され得る。プラズマ A L D プロセスのためには、処理チャンバは、約 2 0 0 と約 2 7 5 との間の温度（例えば、約 2 5 0 ）に維持され得る。

【 0 0 2 8 】

金属窒化物層のための第 1 の前駆体は、約 2 0 0 s c c m から約 1 0 0 0 s c c m までの範囲内の流量（例えば、約 4 0 0 s c c m と約 8 0 0 s c c m との間の流量）で処理チ

10

20

30

40

50

チャンバ内に流し込まれる。幾つかの実施形態においては、第 1 の前駆体は、キャリアガス（例えば、窒素のような不活性ガス）によって処理チャンバ内へ導入される。更に、第 1 の前駆体は、処理チャンバ内に間欠的に導入され得る。本明細書において用いられる「間欠的」という用語は、断続的に、または、非連続的に処理チャンバの反応ゾーンに導入される特定の化合物の量に関するものであることを意図する。第 1 の前駆体の間欠的導入の結果として、基材上には、第 1 の前駆体の単層が形成され得る。幾つかの実施形態においては、第 1 の前駆体は、約 100 ms から約 10 s までの範囲内（例えば、約 150 ms と約 800 ms との間、例えば、約 200 ms と約 250 ms との間）の持続時間の間、処理チャンバ内に間欠的に導入される。第 1 の前駆体は、処理チャンバ内へ流し込まれる前に、約 25 と約 125 との間の温度まで加熱され得る。例えば、第 1 の前駆体は、約 40 と約 80 との間の温度（例えば、約 65 ）まで加熱され得る。

10

【0029】

処理チャンバ内へ第 1 の前駆体を流し込んだ後に、処理チャンバ内に残留する全ての第 1 の前駆体を除去するために第 1 のパージプロセスが実行され得る。第 1 のパージプロセスは、約 500 ms と約 10 s との間（例えば、約 1 s と約 5 s との間）の持続時間（例えば、約 3 s ）の間に処理チャンバ内へパージガス（例えば、アルゴンまたは窒素ガス）を間欠的に導入することを含むことができる。

【0030】

それから、第 2 の前駆体（例えば、窒素含有前駆体）が、約 150 ms と約 30 s との間（例えば、約 2 s と約 25 s との間）の持続時間（例えば、約 10 s ）の間に処理チャンバ内へ間欠的に導入される。第 2 の前駆体は、約 50 sccm から約 1000 sccm までの範囲内（例えば、約 200 sccm と約 800 sccm との間）の流量で処理チャンバ内へ流し込まれる。第 2 の前駆体は、処理チャンバ内へ流し込まれる前に、略室温まで加熱され得る。例えば、第 2 の前駆体は、約 20 と約 25 との間の温度まで加熱され得る。幾つかの実施形態においては、窒素含有の第 2 の前駆体が処理チャンバ内に流されている間に、処理チャンバ内でプラズマが発生される。プラズマは、プラズマジェネレータ（例えば、図 1 を参照して記載されている ICP コイルアセンブリ 120 または CCP アセンブリ）に RF 電力を印加することによって発生し得る。例えば、NH₃ プラズマ RF ジェネレータは、13.56 MHz との間の周波数で約 100 W から約 300 W までの間（例えば、約 200 W ）の RF 電力を ICP コイルアセンブリまたは CCP アセンブリに印加し得る。

20

30

【0031】

第 2 の前駆体の間欠的導入の後に第 2 のパージプロセスが実行され得る。第 2 のパージプロセスは、処理チャンバ内に残留する全ての第 2 の前駆体を除去するために実行され得る。第 1 のパージプロセスと同様に、第 2 のパージプロセスは、約 500 ms と約 60 s との間（例えば、約 1 s と約 30 s との間）の持続時間（例えば、約 15 s ）の間に処理チャンバ内へパージガス（例えば、アルゴン）を間欠的に導入することを含むことができる。

【0032】

第 1 の前駆体および第 2 の前駆体の処理チャンバ内への間欠的導入は、1 つのサイクルであり得、このサイクルは、処理チャンバ内へ第 1 の前駆体を流し込んだ後に、そして、処理チャンバ内へ第 2 の前駆体を流し込んだ後に、第 1 および第 2 のパージプロセスを含むことができる。上記サイクルは、金属窒化物層を成長させるために繰り返される。サイクルの数は、最終的な金属窒化物層の所望の厚さに基づく。金属窒化物層の成長速度は、1 サイクルにつき約 0.2 Å から約 2 Å の範囲であり得る。例えば、金属窒化物層の成長速度は、利用される前駆体物質により、1 サイクルにつき約 1 Å である場合もある。金属窒化物層の最終厚さは、約 5 nm と約 250 nm との間（例えば、約 10 nm と約 200 nm との間）であり得る。金属窒化物層の最終厚さは、例えば、約 25 nm と約 175 nm との間（例えば、約 50 nm と約 150 nm との間、約 75 nm と約 125 nm との間、約 90 nm と約 110 nm との間）であり、例えば、約 100 nm である。

40

50

【 0 0 3 3 】

オペレーション 3 2 0 において、方法 3 0 0 は、酸化物層を金属窒化物層上に堆積させることを含む。酸化物層は、図 2 A または図 2 B において示される酸化物層 2 3 0 でもよい。1 つの例においては、酸化物層 2 3 0 は、酸化アルミニウム、酸化ランタン、酸化ハフニウム、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム等のうちの 1 つまたは複数を含むことができる。幾つかの実施形態においては、酸化物層 2 3 0 は、高温の蒸着およびスパッタリングを含む金属窒化物層 2 1 0 の方法と同様の方法を利用して堆積させる。例えば、酸化物層 2 3 0 は、A L D、P E A L D、P V D、P E P V D、C V D、P E C V D、ハイブリッド C V D、電子ビーム蒸着、または、処理設備またはその処理部品上にコーティングを堆積させるための他の適切な方法によって堆積され得る。

10

【 0 0 3 4 】

1 つの実施形態においては、酸化物層は、前述のように金属窒化物を形成するために利用される A L D プロセスと同様に、基材を第 3 の前駆体および第 4 の前駆体に交互に曝すことを含む A L D プロセスを使用して堆積される。例えば、第 3 の前駆体は金属またはセラミック含有前駆体であり、第 4 の前駆体は酸素含有前駆体である。第 3 の前駆体は、上記酸化皮膜を形成するための任意の適切な金属前駆体（例えば、T M A、T D E A T、T D M A T、テトラキス（ジメチルアミド）ハフニウム（ $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ ）（T D M A H）、テトラキス（ジメチルアミド）ジルコニウム（ $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ ）（T D M A Z）、 $[\text{Ce}(\text{thd})_4]$ 、 $[\text{Ce}(\text{thd})_3\text{phen}]$ 、 $[\text{Ce}(\text{Cp})_3]$ 、 $[\text{Ce}(\text{CpMe})_3]$ 、 $[\text{Ce}(\text{iprCp})_3]$ 、および、それらの組み合わせ）を含む。適切な第 4 の前駆体の例は、亜酸化窒素（ N_2O ）、酸素（ O_2 ）、オゾン（ O_3 ）、蒸気（ H_2O ）、一酸化炭素（ CO ）、二酸化炭素（ CO_2 ）等のような酸素含有前駆体を含む。

20

【 0 0 3 5 】

その上に堆積された金属窒化物層を既に有する基材は、酸化物層の堆積の前に加熱され得る。例えば、その上に形成された金属窒化物層 2 1 0 を有する基材 2 0 2 は、約 1 0 0 と約 4 0 0 との間（例えば、約 1 5 0 と約 3 5 0 との間、例えば、約 2 0 0 と約 3 0 0 との間）の温度まで加熱される。酸化物層 2 3 0 の堆積の間に、処理チャンバは、約 1 5 0 から約 3 0 0 までの範囲内（例えば、約 1 7 5 と約 2 7 5 との間）の温度（例えば、2 0 0 ）まで加熱される。

30

【 0 0 3 6 】

第 3 の前駆体は、約 2 0 0 s c c m から約 1 0 0 0 s c c m の範囲の流量（例えば、約 4 0 0 s c c m と約 8 0 0 s c c m との間の流量）で処理チャンバ内へ流れ込まれる。幾つかの実施形態においては、第 3 の前駆体は、キャリアガス（例えば、窒素のような不活性ガス）によって処理チャンバ内へ導入される。幾つかの実施形態においては、酸化物層の形成のために利用される第 3 の前駆体は、約 1 0 0 m s から約 1 0 s までの範囲内（例えば、約 1 5 0 m s と約 8 0 0 m s との間、例えば、約 2 0 0 m s と約 2 5 0 m s との間）の持続時間の間、処理チャンバ内に間欠的に導入され得る。第 3 の前駆体は、処理チャンバ内へ流れ込まれる前に、約 2 5 と約 1 2 5 との間の温度まで加熱され得る。例えば、第 3 の前駆体は、約 4 0 と約 8 0 との間の温度（例えば、約 6 5 ）まで加熱され得る。

40

【 0 0 3 7 】

処理チャンバ内へ第 3 の前駆体を流し込んだ後に、処理チャンバ内に残留する全ての第 3 の前駆体を除去するために第 3 のパージプロセスが実行され得る。第 1 および第 2 のパージプロセスと同様に、第 3 のパージプロセスは、約 5 0 0 m s と約 1 0 s との間（例えば、約 1 s と約 5 s との間）の持続時間（例えば、約 3 s ）の間に処理チャンバ内へパージガスを間欠的に導入することを含むことができる。

【 0 0 3 8 】

それから、第 4 の前駆体（例えば、酸素含有前駆体）が、約 1 5 0 m s と約 3 0 s との間（例えば、約 2 s と約 2 5 s との間）の持続時間（例えば、約 1 0 s ）の間に処理チャ

50

ンバ内へ間欠的に導入される。第4の前駆体は、約50 s c c mと約1000 s c c mとの間（例えば、約200 s c c mと約800 s c c mとの間）の流量で処理チャンバ内へ流し込まれる。第2の窒素含有前駆体と同様に、第4の酸素含有前駆体は、処理チャンバ内へ流し込まれる前に、略室温（例えば、約20 と約25 との間）の温度まで加熱され得る。

【0039】

第4の前駆体の間欠的導入の後に、処理チャンバ内に残留する全ての第4の前駆体を除去するために、第4のパージプロセスが実行され得る。先のパージプロセスと同様に、第4のパージプロセスは、約500 m sと約60 sとの間（例えば、約1 sと約30 sとの間）の持続時間（例えば、約15 s）の間に処理チャンバ内へパージガスを間欠的に導入

10

【0040】

第3の前駆体および第4の前駆体の処理チャンバ内への間欠的導入は、1つのサイクルであり得、このサイクルは、処理チャンバ内へ第3の前駆体を流し込んだ後に、そして、処理チャンバ内へ第4の前駆体を流し込んだ後に、第3および第4のパージプロセスを含むことができる。上記サイクルは、酸化物層を成長させるために繰り返される。サイクルの数は、最終的な酸化物層の所望の厚さに基づく。サイクル当たりの成長速度は、第3および第4の前駆体のために用いられる材料により、1サイクルにつき約0.2 Åから約2 Åの範囲であり得る。酸化物層の最終厚さは、約10 nmと約1 μmとの間（例えば、約100 nmと約750 nmとの間）であり得る。金属窒化物層の最終厚さは、例えば、約150 nmと約700 nmとの間（例えば、約200 nmと約600 nmとの間、約300 nmと約500 nmとの間、約350 nmと約450 nmとの間）であり、例えば、約400 nmである。

20

【0041】

オペレーション330において、方法300は、金属窒化物層およびその上に形成された酸化物層を有する基材（例えば、金属窒化物層210およびその上に形成された酸化物層230を有する基材202）をアニーリングすることをオプションとして含む。1つの実施形態においては、基材202は、約200 を超える温度を有する加熱プロセスに曝される。例えば、基材202は、約275 から約375 の範囲内（例えば、約300 と約350 との間）の温度（例えば、約325 ）に加熱される。オペレーション330の基材202のアニーリングは、金属窒化物層と酸化物層との間に酸素窒化物中間層（例えば、酸素窒化物中間層220）を形成する。これにより、保護用多層コーティングの性能および抵抗が更に改善される。

30

【0042】

図4は、1つの実施形態により処理チャンバ内で保護用多層コーティングを基材上に堆積させる方法400を記載するフローダイアグラムである。方法400は、複数の処理部品（例えば、図1に記載されているような、チャンバ本体102、および、チャンバ本体102と共に利用される処理部品）のうちの任意の1つ、または、任意の組み合わせの上に、図2Aおよび図2Bに記載した保護用多層コーティングのうちの任意の1つ、または、任意の組み合わせを形成するために用いられ得る。

40

【0043】

オペレーション410および420は、オペレーション310および320と実質的に同様であり、したがって、更に詳細に記述はしない。しかしながら、オペレーション430においては、方法300とは異なり、方法400は、金属窒化物層およびその上に形成された酸化物層を有する基材（例えば、金属窒化物層210およびその上に形成された酸化物層230を有する基材202）をフッ素化することをオプションとして含む。1つの実施形態においては、オキシフッ化物層（例えば、オキシフッ化物層240）は、酸化物層230をフッ化物処理用ガスまたはプラズマに曝して酸化物層230の上部を変化させることによって形成される。他の実施形態においては、オキシフッ化物層240は、基材202をフッ化物ALDプロセスに曝すことによって形成され、したがって、共形オキシ

50

フッ化物フィルムを酸化物層 2 3 0 上に堆積させる。オペレーション 4 3 0 のオキシフッ化物層 2 4 0 の形成は、保護用多層コーティングのパフォーマンスおよび耐食性を更に改善する。

【 0 0 4 4 】

以上まとめると、本開示の保護用多層コーティングは、微量金属の浸出に抵抗し、かつ、半導体チャンバの処理環境における反応種による攻撃に（化学的にまたは物理的に）抵抗する。これにより、コーティング下の材料の劣化および腐食を減少させる。したがって、本明細書において開示される金属窒化物層および酸化物層は、熱バリアおよび拡散バリアとして機能することによって、処理チャンバ設備およびその部品の保護を改善する。

【 0 0 4 5 】

以上の説明は本開示の実施形態に向けられたものであるが、本開示の他のそして更なる実施形態は、本開示の基本的な技術範囲を逸脱しない範囲で考案されることができ、本開示の技術範囲は以下に続く請求項によって決定される。

10

20

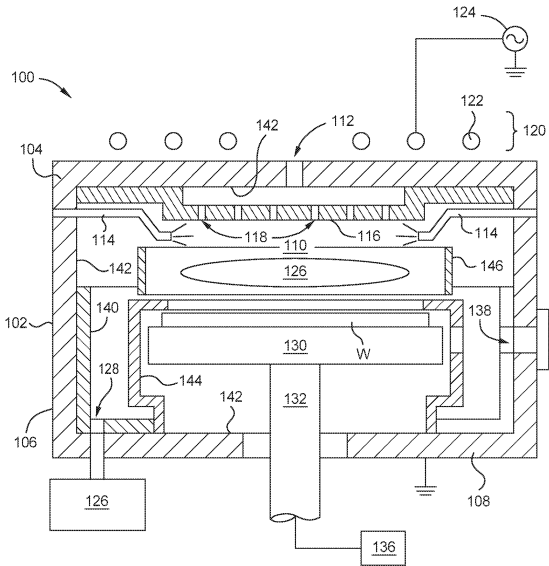
30

40

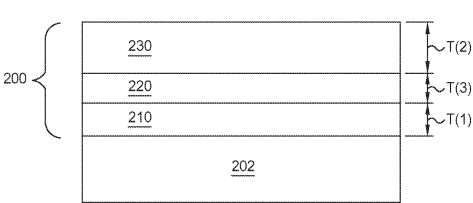
50

【図面】

【図 1】



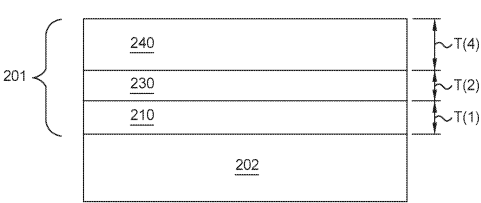
【図 2 A】



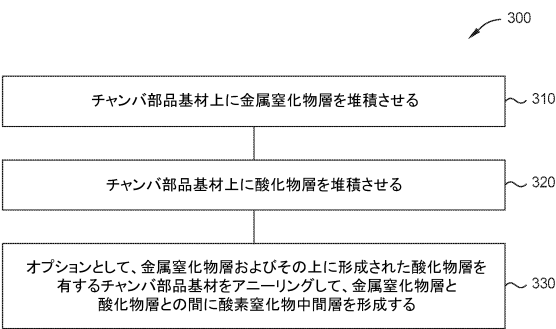
10

20

【図 2 B】



【図 3】

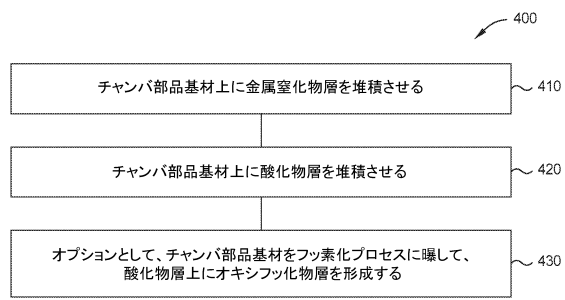


30

40

50

【 図 4 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

ボワイ, アイアイティー バンベイ, ヒル サイド ロード, エクスプロレーション センター,
シー/オー アプライド マテリアルズ インディア プライベート リミテッド

(72)発明者 バリーク, ヨギタ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95054, サンタ クララ, パウアーズ アヴェニュー 30
50, エム/エス 1269, シー/オー アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド,
ロー デパートメント

(72)発明者 タカレ, ダルシャン

インド国 ムンバイ 4000076, ボワイ, アイアイティー バンベイ, ヒル サイド ロー
ド, エクスプロレーション センター, シー/オー アプライド マテリアルズ インディア プラ
イベート リミテッド

(72)発明者 グラディア, プレルナ ソンサリア

インド国 ムンバイ 4000076, ボワイ, アイアイティー バンベイ, ヒル サイド ロー
ド, エクスプロレーション センター, シー/オー アプライド マテリアルズ インディア プラ
イベート リミテッド

(72)発明者 カダム, アンクル

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95054, サンタ クララ, パウアーズ アヴェニュー 30
50, エム/エス 1269, シー/オー アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド,
ロー デパートメント

(72)発明者 パプケ, ケヴィン エー.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 95054, サンタ クララ, パウアーズ アヴェニュー 30
50, エム/エス 1269, シー/オー アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド,
ロー デパートメント

審査官 今井 淳一

(56)参考文献 特表2019-522104(JP,A)

特開2018-190985(JP,A)

特開2009-272355(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C23C 16/34

C23C 16/40

H01L 21/3065

H01L 21/205

H01L 21/31