



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I794228 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：107115367

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 07 日

(51)Int. Cl. : C23C14/08 (2006.01)

C23C14/46 (2006.01)

C23C14/58 (2006.01)

C23C16/44 (2006.01)

H01J37/32 (2006.01)

H01L21/67 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/10 美國

62/504,470

2018/04/27 美國

15/965,810

2018/04/27 美國

15/965,812

2018/04/27 美國

15/965,813

(71)申請人：美商應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)

美國

(72)發明人：鄔笑煒 WU, XIAOWEI (CN)；芬威克 大衛 FENWICK, DAVID (US)；詹 國棟 ZHAN, GUODONG (US)；孫 語南 SUN, JENNIFER Y. (US)；萊斯 麥可 R RICE, MICHAEL R. (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

TW 200946331A

TW 201634665A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：19 共 101 頁

(54)名稱

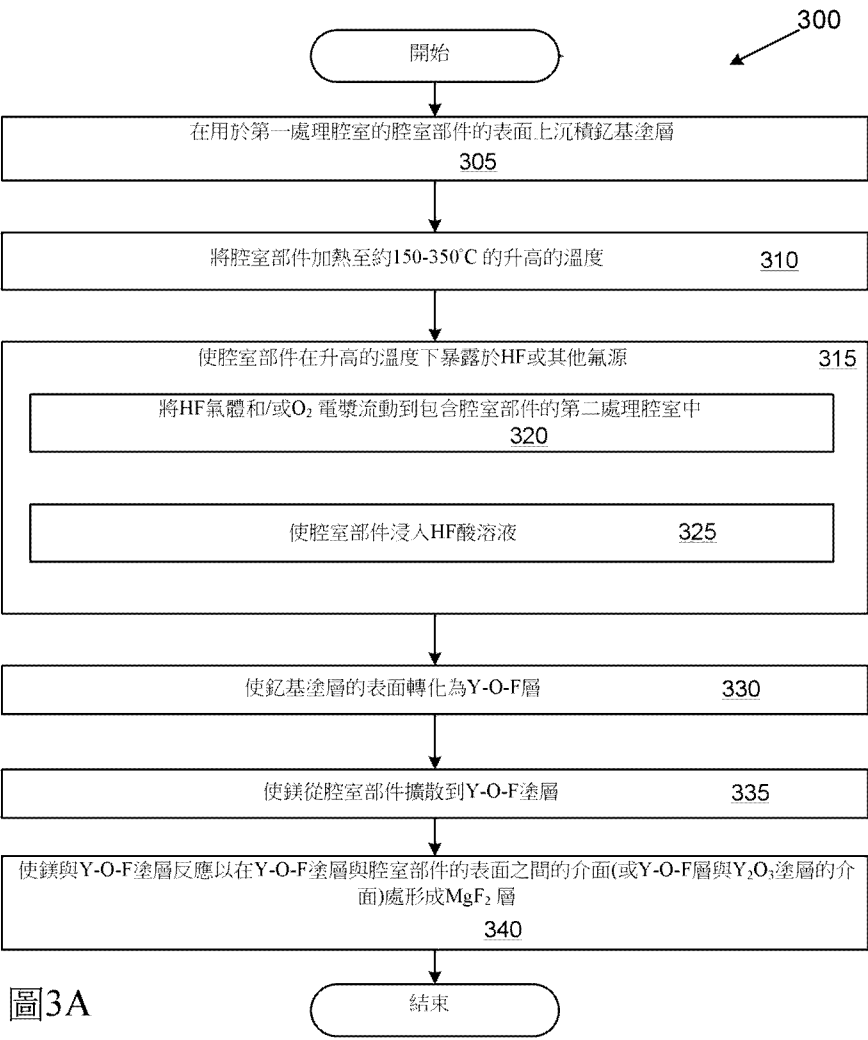
用於腔室構件之金屬氟氧化物薄膜

(57)摘要

一種製品，包括具有塗層的主體。該塗層包括通過在鈮基氧化物塗層上進行氟化製程或者在鈮基氟化物塗層上進行氧化製程產生的 Y-O-F 塗層或其他鈮基氧氟化物塗層。

An article comprises a body having a coating. The coating comprises a Y-O-F coating or other yttrium-based oxy-fluoride coating generated either by performing a fluorination process on a yttrium-based oxide coating or an oxidation process on a yttrium-based fluorine coating.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 300 . . . 製程
- 305 . . . 框
- 310 . . . 框
- 315 . . . 框
- 320 . . . 框
- 325 . . . 框
- 330 . . . 框
- 335 . . . 框
- 340 . . . 框



I794228

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於腔室構件之金屬氟氧化物薄膜

【英文發明名稱】METAL-OXY-FLUORIDE FILMS FOR CHAMBER

COMPONENTS

【中文】

一種製品，包括具有塗層的主體。該塗層包括通過在鈮基氧化物塗層上進行氟化製程或者在鈮基氟化物塗層上進行氧化製程產生的 Y - O - F 塗層或其他鈮基氧氟化物塗層。

【英文】

An article comprises a body having a coating. The coating comprises a Y-O-F coating or other yttrium-based oxy-fluoride coating generated either by performing a fluorination process on a yttrium-based oxide coating or an oxidation process on a yttrium-based fluorine coating.

【指定代表圖】第 (3A) 圖。

【代表圖之符號簡單說明】

3 0 0 製程

3 0 5 框

3 1 0 框

3 1 5 框

3 2 0 框

3 2 5 框

3 3 0 框

3 3 5 框

3 4 0 框

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於腔室構件之金屬氟氧化物薄膜

【英文發明名稱】METAL-OXY-FLUORIDE FILMS FOR CHAMBER

COMPONENTS

【技術領域】

【0001】 本公開的實施例總體上涉及將金屬氟化物和 / 或金屬氧化物塗層轉化為 M - O - F 層和塗層的方法。實施例附加地涉及臨時金屬氟化物和 / 或 M - O - F 層在金屬氧化物表面上的原位形成。

【先前技術】

【0002】 各種製造製程使腔室部件及其塗層材料暴露於高溫、高能電漿、腐蝕性氣體的混合、混成物、高應力、以及它們的組合。稀土氧化物由於它們對來自電漿蝕刻化學物質的腐蝕的抵抗性常用於腔室部件製造。然而，稀土氧化物暴露於氟基電漿可能會導致開裂以及顆粒脫落在晶圓上。

【0003】 此外，諸如 Y_2O_3 之類的氧化物塗層可滲透水並且可能會導致水的吸收。因此，諸如 Y_2O_3 之類的氧化物塗層暴露於空氣通常導致易碎的 $M(OH)$ 層（例如， $Y(OH)_3$ 層）形成在氧化物塗層的表面，其中 M 是金屬。試驗表明在 Y_2O_3 塗層暴露於空氣的表面處存在多個 OH 基團。 $M(OH)$ 層是易碎的並且可能會使顆粒脫落在處理的晶圓上。另外， $M(OH)$ 層導致在金屬氧化物塗層中（例如，在 Y_2O_3 塗層中）的增大的漏電流。

【0004】 在一些實例中， YF_3 已被用作腔室部件的塗層。 YF_3 塗層的使用可以減輕鈮基顆粒在處理的晶圓上的問題。然而，將 YF_3 塗層應用於蝕刻反應器的腔室部件已經表明會導致顯著的蝕刻速率下降（例如，多達60%的蝕刻速率下降）、製程漂移和腔室匹配問題。

【發明內容】

【0005】 在用於形成Y-O-F層或塗層的第一方法的示例實施方式中，含鈮塗層（例如， Y_2O_3 塗層或 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體塗層）被沉積在用於第一處理腔室的腔室部件的表面上。替代地，可以沉積 M_xO_y 塗層，其中M是金屬（諸如，鋁）或稀土金屬。腔室部件經加熱至大約150-1000°C（例如，150-500°C）的升高溫度。腔室部件在升高的溫度下暴露於氟源（諸如HF、 NF_3 、 NF_3 電漿、 F_2 、F自由基等）達一持續時間。因此，至少含鈮氧化物塗層的表面被轉化為Y-O-F層或其他鈮基氧氟化物層或塗層。在一些實例中，整個含鈮氧化物塗層被轉化為Y-O-F或其他含鈮氧氟化物。替代地，至少 M_xO_y 塗層的表面被轉化為M-O-F層。

【0006】 在用於形成Y-O-F層或塗層的第二方法的示例實施方式中，進行原子層沉積（ALD）、化學氣相沉積（CVD）或離子輔助沉積（IAD）以在用於處理腔室的腔室部件的表面上沉積厚度為約10 nm至約10微米的 YF_3 塗層。腔室部件經加熱至約150-1500°C的升高溫

度。腔室部件在升高的溫度下暴露於氧源達約12-24小時的持續時間。因此， YF_3 塗層被轉化為Y-O-F塗層。

【0007】 在用於形成M-O-F層或塗層的協力廠商法的示例實施方式中，基板被裝載到處理腔室中，該處理腔室包括包含金屬氧化物塗層的一個或多個腔室部件。來自遠端電漿源的氟基電漿被引入到處理腔室中。金屬氧化物塗層與氟基電漿反應以在金屬氧化物塗層上形成臨時M-O-F層或金屬氟化物層。然後在基板上進行利用腐蝕性氣體的製程。該製程移除或增加臨時M-O-F層或金屬氟化物層，但是臨時M-O-F層或金屬氟化物層保護金屬氧化物塗層免受腐蝕性氣體影響。

【圖式簡單說明】

【0008】 在附圖中，本公開通過示例方式而不是通過限制方式來闡述，在該附圖中，類同的附圖標記指示類同的要素。應當注意，在本公開中，對「一」或「一個」實施例的不同引用未必是針對相同實施例，且此類引用意味著至少一個。

【0009】 圖1描繪了處理腔室的一個實施例的剖視圖。

【0010】 圖2示出根據本發明的一個實施例的製造系統的示例架構。

【0011】 圖3A示出根據實施例的用於在金屬氧化物塗層的表面處形成M-O-F層的製程。

【0012】 圖3B示出根據實施例的包含 Y_2O_3 塗層和Y-O-F層的腔室部件的截面側視圖。

【0013】 圖4A示出根據實施例的用於將 YF_3 塗層轉化為Y-O-F塗層的製程。

【0014】 圖4B示出根據實施例的包含Y-O-F塗層的腔室部件的截面側視圖。

【0015】 圖5示出根據實施例的在製造製程之前的用於在金屬氧化物塗層或金屬氧化物製品上形成臨時M-O-F層或金屬氟化物層的原位製程。

【0016】 圖6A示出根據實施例的用於通過將至少釔基塗層的一部分轉化為Y-O-F塗層或層來減輕的釔基塗層的應力的製程。

【0017】 圖6B示出根據實施例的在腔室部件的主體上包含Y-O-F/M-O-F塗層的腔室部件的截面側視圖。

【0018】 圖7A示出根據實施例的如通過透射電子顯微鏡(TEM)觀察到的包含 Y_2O_3 塗層的腔室部件的截面側視圖。

【0019】 圖7B示出圖7A的腔室部件的材料成分。

【0020】 圖8A示出根據實施例的如通過TEM觀察到的氟化製程之後的包含Y-O-F塗層的腔室部件的截面側視圖。

【0021】 圖8B示出圖8A的腔室部件的材料成分。

【0022】 圖9A示出根據實施例的如通過TEM觀察到的氟化製程之後的包含Y-O-F層和Al-O-F層的交替堆疊的腔室部件的截面側視圖。

【0023】 圖9B示出圖9A的腔室部件的材料成分。

【0024】 圖10A示出根據實施例的如通過TEM觀察到的氟化製程之後的包含Y-O-F層和Al-O-F層的交替堆疊的腔室部件的截面側視圖。

【0025】 圖10B示出圖10A的腔室部件的材料成分。

【0026】 圖11A示出根據實施例的如通過TEM觀察到的氟化製程之後的包含由 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體構成的固體燒結（塊）陶瓷的腔室部件的截面側視圖。

【0027】 圖11B示出圖11A的腔室部件的材料成分。

【0028】 圖12A示出根據實施例的如通過TEM觀察到的氟化製程之後的包含 Al_2O_3 塗層的腔室部件的截面側視圖。

【0029】 圖12B示出圖12A的腔室部件的材料成分。

【0030】 圖13A示出根據實施例的由 Y_2O_3 塗層的氟化得到的Y-O-F塗層。

【0031】 圖13B示出根據實施例的由 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體塗層的氟化得到的Y-Z-O-F塗層。

【0032】 圖14示出展示 YF_3 塗層的材料成分的能量色散電子譜（EDS）線掃描。

【0033】 圖15示出根據實施例的展示氧化製程之後的圖14的 YF_3 塗層的材料成分的EDS線掃描，其中 YF_3 塗層包括Y-O-F層。

【0034】 圖16A示出根據實施例的如通過TEM觀察到的在HF酸溶液中的氟化製程之後的包含 Y_2O_3 塗層的腔室部件的截面側視圖。

【0035】 圖16B示出圖16A的腔室部件的材料成分。

【0036】 圖17示出展示由ALD沉積的 YF_3 塗層的材料成分的x射線光電子能譜(XPS)表面分析。

【0037】 圖18示出根據實施例的展示由圖17的 YF_3 塗層的氧化所形成的Y-O-F塗層的材料成分的XPS表面分析。

【0038】 圖19示出Y-O-F塗層和Y-Z-O-F塗層的顆粒效能。

【實施方式】

【0039】 發明的實施例針對用於形成Y-O-F層與塗層以及其他M-O-F層與塗層的製程，其中M是金屬，諸如Al、稀土金屬或多種金屬的組合。Y-O-F塗層和層以及其他含鉕氧氟化物塗層和層對於氟基電漿的侵蝕和腐蝕具有高度抵抗性。另外，M-O-F塗層通常對於氟基電漿的氟化有抵抗性。另外，M-O-F塗層可以抵抗 $M(OH)$ （諸如， $Y(OH)_3$ ）的形成。此外，M-O-F塗層不會導致當使用 YF_3 來塗佈腔室部件時觀察到的蝕刻速率減小。鑒於這些特性，如本文中描述的Y-O-F和其他M-O-F塗層和層當被使用在用於處理腔室的腔室部件上時提供顯著的顆粒減少並且還提高蝕刻速率均勻性以及腔室間均勻性。在實施例中，術語「M-O-F」意味著1-99原子%的M、1-99原子%的O以及1-99原子%的F。

【0040】 在一些實施例中，金屬氧化物塗層經由大氣壓電漿噴塗(APPS)、低壓電漿噴塗(LPPS)、懸浮電

漿噴塗 (S P S) 、離子輔助沉積 (I A D) 、化學氣相沉積 (C V D) 、原子層沉積 (A L D) 或另外的沉積技術來形成。金屬氧化物塗層可以表達為 M_xO_y ，其中 M 是金屬，諸如 Al 或稀土金屬，並且 x 和 y 是正數值 (例如，從 1 到 9 的正整數)。在一些示例中，金屬氧化物塗層可以是 Al_2O_3 或稀土氧化物，諸如 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 或 Y_2O_3 。金屬氧化物塗層也可以是更複雜的氧化物，諸如 $Y_3Al_5O_{12}$ (Y A G)、 $Y_4Al_2O_9$ (Y A M)、 Y_2O_3 穩定的 ZrO_2 (Y S Z)、 $Er_3Al_5O_{12}$ (E A G)、 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體，或包含 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體和 $Y_4Al_2O_9$ 的複合陶瓷。通過使金屬氧化物塗層在升高的溫度下暴露於氟源 (諸如 HF、 NF_3 、 F_2 、 NF_3 電漿、F 自由基等) 達一段時間段來將至少金屬氧化物塗層的表面轉化為 M - O - F。在一些實施例中，該時間段可以為約 0.1 - 72 小時 (例如，約 1 - 24 小時)。

【0041】 薄緻密塗層 (諸如，使用 I A D 和 A L D 沉積的塗層) 當被沉積在具有與該薄緻密塗層的熱膨脹係數 (C T E) 不同的 C T E 的製品上時易於開裂。與厚且多孔的電漿噴塗的鈮基塗層不同，薄緻密鈮基塗層不能耐受拉伸應力。拉伸應力通常導致薄緻密鈮基塗層中的貫穿裂縫，這為高度反應性的種提供了直接通路以在處理期間攻擊下層經塗佈表面。例如， Y_2O_3 具有大約 6 - 8 ppm / K (也表達為 $\times 10^{-6} / ^\circ C$ 、ppm / $^\circ C$ 和 $\times 10^{-6} / K$ ，所有這些表達是等同的) 的 C T E， YF_3 具有大約 14 ppm / K

的 CTE，以及鋁具有大約 22 - 25 ppm/K 的 CTE。鋁製品與 Y_2O_3 或 YF_3 塗層之間的 CTE 失配可能會導致鋁上 YF_3 和 Y_2O_3 的緻密塗層在製程溫度（例如約 250 - 350 °C）下由於 CTE 失配引起的拉伸應力而開裂。在一些實例中，可以通過在沉積薄緻密鈮基塗層期間加熱製品來減輕開裂。然而，諸如 ALD 之類的一些沉積製程應該在特定溫度範圍中進行，該特定溫度範圍可能低於製品將要被使用的製程溫度範圍。因此，增加鈮基塗層的沉積溫度可能是不可行的。

【0042】 YF_3 的摩爾體積比 Y_2O_3 的摩爾體積大約 60 %。例如， YF_3 的摩爾體積為 $36.384 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ，而 Y_2O_3 的摩爾體積為約 $22.5359 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。 $Y-O-F$ 的摩爾體積介於 Y_2O_3 和 YF_3 的摩爾體積之間。因此，當 Y_2O_3 轉化為 YF_3 時體積膨脹高達約 60 %，並且當 Y_2O_3 轉化為 $Y-O-F$ 時體積膨脹較小。在實施例中，如上所述，在鈮基氧化物塗層上進行氟化製程以將至少鈮基塗層的一部分轉化為 $Y-O-F$ 塗層或層。由於與 Y_2O_3 相比 $Y-O-F$ 的摩爾體積較大，鈮基氧化物塗層轉化為 $Y-O-F$ 塗層或層在室溫下向塗層引入壓縮應力。在室溫下增加的壓縮應力在製程溫度（例如約 250 - 350 °C）下轉變為較小的拉伸應力。製程溫度下減小的拉伸應力可以減小或減弱薄緻密鈮基塗層的開裂。

【0043】 在一些實施例中，經由離子輔助沉積（IAD）、原子層沉積（ALD）、CVD 或另一種沉積技

術來形成 YF_3 或其他鈮基氟化物(例如,基於鈮的氟化物)塗層。通過將金屬氧化物塗層在升高的溫度下暴露於氧源達一時間段來將 YF_3 塗層或其他鈮基氟化物塗層轉化為 $Y-O-F$ 或 $M-O-F$ 。

【0044】 在一些實施例中, YF_3 塗層或其他鈮基氟化物塗層形成在具有比 YF_3 或其他鈮基氟化物塗層低的 CTE 的製品上。例如, YF_3 或其他鈮基氟化物塗層可以形成在具有約 4 ppm/K 的 CTE 的石墨製品上。將 YF_3 塗層轉化為 $Y-O-F$ 塗層(或其他鈮基氟化物塗層轉化為 $M-O-F$ 塗層,其中 M 是 Y 和另一種金屬的組合)可以導致塗層的摩爾體積減小,這可以降低在室溫和製程溫度下的塗層中的壓縮應力。這可以減少 CTE 失配引起的熱迴圈過程中的開裂。

【0045】 在一些實施例中,在基板上進行製造製程之前,進行原位氟化製程以在一個或多個腔室部件上的金屬氧化物塗層的表面形成薄的 $M-O-F$ 層(例如,薄的 $Y-O-F$ 層或薄的 $Y-Z-O-F$ 層)或薄金屬氟化物層(例如,薄的 YF_3 層)。例如,原位氟化製程可以在電漿蝕刻製程或電漿清潔製程之前進行。氟化製程可以包括將來自遠端電漿源的氟基電漿引入包括一個或多個腔室部件的處理腔室中。可以使用對於形成薄 $M-O-F$ 或金屬氟化物層是最佳的並且與隨後將要進行的製造製程的參數不同的製程參數值來引入氟基電漿。金屬氧化物塗層與氟基電漿反應以在金屬氧化物塗層上形成臨時 $M-O-F$ 層或金屬

氟化物層。然後在基板上進行利用腐蝕性氣體（例如，氟基電漿或還原化學物質，諸如氨基化學物質或氯基化學物質）的製造製程。根據製造製程，製造製程可以去除臨時 M - O - F 層或金屬氟化物層或可以增加臨時 M - O - F 層或金屬氟化物層，但臨時 M - O - F 層或金屬氟化物層保護金屬氧化物塗層免受腐蝕性氣體的影響。

【0046】 在另一個實施例中，原位氟化製程可以包括將處理腔室的一個或多個腔室部件暴露於氟基酸溶液（例如，HF 酸溶液和 / 或 NH_4F 酸溶液）。例如，氟基酸溶液可以用於對非真空腔室（諸如，用於化學機械平坦化（CMP）或濕式清潔台的腔室）進行氟化。可以使用對於形成薄 M - O - F 或金屬氟化物層最佳的製程參數值來引入氟基酸溶液。金屬氧化物塗層與氟基電漿反應以在金屬氧化物塗層上形成臨時 M - O - F 層或金屬氟化物層。然後在基板上進行利用腐蝕性氣體（例如，氟基電漿或還原化學物質，諸如氨基化學物質或氯基化學物質）的製造製程。根據製造製程，製造製程可以去除臨時 M - O - F 層或金屬氟化物層或可以增加臨時 M - O - F 層或金屬氟化物層，但臨時 M - O - F 層或金屬氟化物層保護金屬氧化物塗層免受腐蝕性氣體的影響。

【0047】 在一些實施例中，週期性地進行回刻製程以從金屬氧化物塗層去除臨時 M - O - F 層或金屬氟化物層的至少一部分。回刻可用於確保 M - O - F 層或金屬氟化物層的厚度未達到閾值厚度。超過閾值厚度時，M - O - F 層或金

屬氟化物層可能由於金屬氧化物轉化為 M - O - F 或金屬氟化物所引起的體積膨脹而導致的增加的應力而開始脫落顆粒。然而，低於閾值厚度，可以減輕或防止顆粒增加物。

【0048】 在本文中使用術語「熱處理」意味著對陶瓷製品應用升高的溫度，諸如通過爐。「抗電漿材料」是指對由於暴露於電漿處理條件的侵蝕和腐蝕有抵抗性的材料。電漿處理條件包括由含鹵素氣體（諸如， C_2F_6 、 SF_6 、 $SiCl_4$ 、 HBR 、 NF_3 、 CF_4 、 CHF_3 、 CH_2F_3 、 F 、 NF_3 、 Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 和 SiF_4 等氣體）以及其他氣體（諸如， O_2 或 N_2O ）產生的電漿。在經塗佈部件的操作和對電漿的暴露的整個過程中，材料對電漿的抵抗性通過「蝕刻速率」（ER）來測量，ER 的單位可以是埃/分鐘（ $\text{\AA}/\text{min}$ ）。電漿抵抗性還可通過侵蝕速率來測量，侵蝕速率的單位元可以是奈米/射頻小時（ nm/RFHr ），其中一個 RFHr 代表在電漿處理條件中處理一個小時。可在不同處理時間後進行測量。例如，可在處理之前、在 50 個處理小時之後、在 150 個處理小時之後、在 200 個處理小時之後等進行測量。就抗電漿塗層材料而言，低於約 $100 \text{ nm}/\text{RFHr}$ 的侵蝕速率是典型的。單個抗電漿材料可以具有多個不同的電漿抵抗性或侵蝕速率值。例如，抗電漿材料可具有與第一類型電漿相關聯的第一電漿抵抗性或侵蝕速率和與第二類型電漿相關聯的第二電漿抵抗性和侵蝕速率。

【0049】 當本文使用術語「約」和「大約」時，旨在表示所呈現的標稱值精確在 $\pm 10\%$ 內。本文中參照安裝在用

於半導體製造的電漿蝕刻機中的腔室部件和其他製品來描述一些實施例。然而，應該理解的是，這種電漿蝕刻機也可以用於製造微機電系統（MEMS）裝置。另外，本文描述的製品可以是暴露於電漿或其他腐蝕性環境的其他結構。本文討論的製品可以是用於諸如半導體處理腔室的處理腔室的腔室部件。例如，製品可以是用於電漿蝕刻機、電漿清潔機、電漿推進系統或其他處理腔室的腔室部件。可受益於本發明實施例的腔室部件的示例包括基板支撐元件、靜電卡盤（ESC）、環（例如，製程套件環或單環）、腔室壁、基座、氣體分配板、面板、噴頭、噴嘴、蓋子、襯墊、襯套、防護罩、電漿遮罩件、流量等化器、冷卻基座、腔室視口、腔室蓋等等。

【0050】此外，本文參照M-O-F層和塗層描述實施例，當在電漿富集製程的製程腔室中使用時，該M-O-F層和塗層導致減少的顆粒污染。然而，應該理解的是，本文所討論的MOF層和塗層還可以在用於其他製程的製程腔室（諸如非電漿蝕刻機、非電漿清潔器、化學氣相沉積（CVD）腔室、物理氣相沉積（PVD）腔室、電漿增強化學氣相沉積（PECVD）腔室、電漿增強物理氣相沉積（PEPVD）腔室、電漿增強原子層沉積（PEALD）腔室等等）中時提供減少的顆粒污染。另外，本文討論的關於M-O-F層和塗層的形成的技術也適用於除了處理腔室的腔室部件之外的製品。

【0051】 本文參考將金屬氟化物塗層（例如，鈮基氟化物塗層）和金屬氧化物塗層（或這些塗層的部分）轉化成 Y - O - F 層和其他 M - O - F 層來描述實施例。然而，應該理解的是，實施例也適用於將塊體金屬氧化物的表面轉化成 M - O - F。例如，燒結的 Y_2O_3 陶瓷製品的表面可以通過參照圖 3A 和 5 在下文描述的製程轉化成 Y - O - F。

【0052】 此外，參考鈮基氧化物和 / 或鈮基氟化物討論一些實施例。鉕與鈮完全能混溶。因此，應該理解的是，通過用鉕替換任何量的鈮，這些實施例可以用類似的結果進行修改。因此，在本文討論的關於鈮基氟化物、鈮基氧化物和鈮基氧氟化物的任何實施例中，鈮可以被鉕置換。在實施例中，一些鈮可以被鉕置換，或者全部鈮可以被鉕置換。因此，本文討論的任何實施例可以用鉕替換 0 % 至 100 % 該鈮。在一個示例中，代替地，塗層可以是 1 - 99 摩爾 % Y_2O_3 和 1 - 99 摩爾 % Er_2O_3 的混合、混成物而不是 Y_2O_3 。所得到的金屬氧氟化物可以是 Y - Er - O - F，其中 Y 與 Er 的比率在 1 : 99 至 99 : 1 的範圍內。

【0053】 圖 1 是根據本發明的實施例的具有包含 M - O - F 層或塗層的一個或多個腔室部件的處理腔室 100（例如，半導體處理腔室）的剖視圖。處理腔室 100 可被用於其中提供腐蝕性電漿環境的製程。例如，處理腔室 100 可以用於電漿蝕刻器或電漿蝕刻反應器、電漿清潔器等腔室。可包括 M - O - F 層或塗層的腔室部件的示例包括基板支撐元件 148、靜電卡盤（ESC）、環（例如，

製程套件環或單環)、腔室壁、基座、噴頭130、氣體分配板、襯墊、襯套、防護罩、電漿遮罩件、流量等化器、冷卻基座、腔室視口、腔室蓋、噴嘴、製程套件環等等。

【0054】 在一個實施例中，處理腔室100包括圍封內部容積106的腔室主體102和噴頭130。噴頭130可以或可以不包括氣體分配板。例如，噴頭可以是包括噴頭基座和接合到噴頭基座的噴頭氣體分配板的多件式噴頭。替代地，在一些實施例中，噴頭130可以由蓋子和噴嘴替換，或者在其他實施例中，由多個餅形噴頭隔室和電漿生成單元來替換。腔室主體102可由鋁、不銹鋼或其他合適的材料製成。腔室主體102通常包括側壁108和底部110。

【0055】 外襯墊116可鄰近側壁108設置以保護腔室主體102。外襯墊116可以是含鹵素氣體抵抗材料，諸如 Al_2O_3 或 Y_2O_3 。

【0056】 排放口126可被限定在腔室主體102中，且可將內部容積106耦接到泵系統128。泵系統128可包括一個或多個泵和節流閥，用於排空和調節處理腔室100的內部容積106的壓力。

【0057】 噴頭130可以支撐在腔室主體102的側壁108上和/或腔室主體的頂部上。噴頭130（或蓋）可被打開以允許對處理腔室100的內部容積106的接取，並且在被關閉時可為處理腔室100提供密封。氣體面板158可被耦接到處理腔室100以通過噴頭130或者蓋和噴嘴向內部容積106提供製程氣體和/或清潔氣體。噴頭130可

針對用於介電質蝕刻（對介電材料的蝕刻）的處理腔室而使用。噴頭 130 包括遍及噴頭 130 的多個氣體輸送孔 132。噴頭 130 可以由鋁、陽極化鋁、鋁合金（例如 Al 6061）或陽極化鋁合金構成。在一些實施例中，噴頭包括接合到噴頭的氣體分配板（GDP）。例如，GDP 可以是 Si 或 SiC。GDP 可以附加地包括與噴頭中的孔對齊的多個孔。

【0058】 可用於在處理腔室 100 中處理基板的製程氣體的示例包括諸如 C_2F_6 、 SF_6 、 $SiCl_4$ 、 HBr 、 NF_3 、 CF_4 、 CHF_3 、 CH_2F_3 、 F 、 Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 和 SiF_4 等含鹵素氣體，以及諸如 O_2 或 N_2O 的其他氣體。載氣的示例包括 N_2 、 He 、 Ar ，以及對製程氣體惰性的其他氣體（例如，非反應性氣體）。

【0059】 基板支撐元件 148 被設置在處理腔室 100 的內部容積 106 中、在噴頭 130 下方。基板支撐元件 148 在處理期間固持基板 144（例如，晶圓）。基板支撐元件 148 可以包括在處理期間固定基板 144 的靜電卡盤、接合到靜電卡盤的金屬冷卻板和 / 或一個或多個附加部件。內襯墊（未示出）可覆蓋在基板支撐元件 148 的周邊上。內襯墊可以是含鹵素氣體抵抗材料，諸如 Al_2O_3 或 Y_2O_3 。

【0060】 根據實施例，噴頭 130（或蓋和 / 或噴嘴）、側壁 108、底部 110、基板支撐組件 148、外襯墊 116、內襯墊（未示出）或其它腔室部件中的任何一個可包括 M-O-F 塗層或在金屬氧化物塗層上具有 M-O-F 層的金

屬氧化物塗層。例如，如圖所示，噴頭 130 包括 M-O-F 塗層 152。在一些實施例中，在對基板 144 進行另一製程之前，使用原位氟化製程暫時形成 M-O-F 層。在一些實施例中，M-O-F 塗層 152 是 Y-O-F 塗層。Y-O-F 塗層可具有單一的 Y-O-F 相或多個不同的 Y-O-F 相。Y-O-F 塗層可能具有的一些可能的 Y-O-F 相是 YOF_{ht} 、 YOF_{rt} 、 YOF_{tet} 、 Y_2FO_4 （例如 $Y_2O_4_{ht-hp}$ ）、 $Y_3O_2F_5$ （例如 $Y_3O_2F_5_{ht-hp}$ ）、 $YO_{0.4}F_{2.2}$ （例如 $YO_{0.4}F_{2.2_{ht-hp}}$ ）、 $Y_5O_4F_7$ 、 $Y_6O_5F_8$ 、 $Y_7O_6F_9$ 和 $Y_{17}O_{14}F_{23}$ 。在一些實施例中，M-O-F 塗層是 Y-Zr-O-F 塗層。

【0061】圖 2 示出根據本發明的實施例的製造系統 200 的示例架構。製造系統 200 可以是陶瓷製造系統。在一個實施例中，製造系統 200 包括連接到設備自動化層 215 的處理設備 201。處理設備 201 可以包括爐 202、濕式清潔器 203、電漿噴塗系統 204、原子層沉積（ALD）系統 205、IAD 系統 206、電漿蝕刻反應器 207、珠擊器（未示出）、CVD 系統（未示出）、電漿清潔器 208 和 / 或使用氟基電漿的另一處理腔室。製造系統 200 還可以包括連接到設備自動化層 215 的一個或多個計算裝置 220。在替代實施例中，製造系統 200 可以包括更多或更少的部件。例如，製造系統 200 可以包括不具有設備自動化層 215 或計算設備 220 的手動操作（例如離線）處理設備 201。

【0062】 爐202是設計成加熱諸如陶瓷製品的製品的機器。爐202包括能夠對插入其中的製品(例如陶瓷製品)施加受控溫度的隔熱腔室或烘箱。在一個實施例中，腔室被氣密地密封。爐202可以包括泵以將空氣泵送出腔室，並因此在腔室內產生真空。爐202可以附加地或替換地包括氣體入口以將氣體(例如，諸如Ar或N₂的惰性氣體和/或諸如氟化氫(HF)的反應性氣體)泵送到腔室中。在實施例中，爐202可以用於執行HF熱處理製程。

【0063】 濕式清潔器203是包括浴和加熱元件的設備。濕式清潔器203可以使用濕式清潔製程來清潔製品(例如，腔室部件)。濕式清潔器203包括填充有HF酸溶液或其它氟基酸溶液(例如，諸如含有氟銻酸、氟化銨(和/或NH₄F)和/或氟磺酸的酸溶液)的濕浴。具有金屬氧化物塗層的腔室部件可以在約0-100℃(或約室溫至約100℃)的溫度下浸入HF酸溶液(或其它氟基酸溶液)中以將金屬氧化物的至少一部分轉化為M-O-F。在一些實施例中，HF酸溶液(或其它氟基酸溶液)可從製品移除表面污染物和/或可從金屬氧化物塗層的表面移除M(OH)層氧化物。在一個實施例中，使用含有約0.05-50體積% HF和50-95體積% 水的酸溶液。在一個實施例中，使用含有約0.05-1.0(或0.05-0.1)體積% HF、99.5-99.95體積% 和一定量的氟化銨作為緩衝劑的酸溶液。

【0064】電漿噴塗系統204是配置成將陶瓷塗層電漿噴塗到製品表面的機器。電漿噴塗系統204可以是低壓電漿噴塗（LPPS）系統或大氣壓電漿噴塗（APPS）系統。LPPS系統和APPS系統均可用於沉積多孔、低密度抗電漿層（例如用於多層抗電漿塗層的第二抗電漿層）。LPPS系統包括可以抽真空到減低的壓力（例如，達到1 Mbar、10 Mbar、35 Mbar等的真空）的真空腔室，而APPS系統不包括任何真空腔室，並且可以代替地包括開放的腔室或室。

【0065】在電漿噴塗系統204中，在氣體流過的兩個電極之間形成電弧。當氣體被電弧加熱時，氣體膨脹並通過電漿炬的成形噴嘴加速，從而產生高速電漿射流。由粉末輸送系統將由陶瓷和/或金屬材料組成的粉末佈植電漿射流中。電漿射流的強烈溫度熔化粉末並將熔化的陶瓷和/或金屬材料推向製品。在與製品碰撞時，熔化的粉末變平，迅速固化，並形成陶瓷塗層的黏附在製品上的層。影響電漿噴塗層的厚度、密度和粗糙度的參數包括粉末的類型、粉末尺寸分佈、粉末供給速率、電漿氣體成分、氣體流量、能量輸入、壓力和炬偏移距離。替代地，可以進行懸浮電漿噴射（SPS），並且可以在將粉末佈植到電漿射流中之前將粉末分散在液體懸浮液中。在實施例中，電漿噴塗層可具有約2-5%的孔隙率。孔隙率是材料中孔隙/孔洞（例如，空的空間）的量度，並且是總體積或材料上的孔隙/孔洞體積的部分。

【0066】ALD系統205是進行原子層沉積以在製品上形成薄緻密保形層的系統。ALD允許通過與製品表面的化學反應來控制材料的自限性沉積。除了是保形製程之外，ALD還是均勻的製程。製品的所有暴露側（包括高縱橫比特徵（例如，約10：1至約300：1））將具有相同或近似相同量的材料沉積。ALD製程的典型反應迴圈始於前驅物（即，單一化學品A）湧入到ALD腔室中並在第一半反應中吸附到製品的表面上。然後在將反應物（即，單一化學品R）引入到ALD腔室中以進行第二半反應並隨後沖洗掉之前，將過量的前驅物從ALD室沖洗掉。在一些實施例中，可重複該製程以建立具有高達約1微米的厚度的ALD層。

【0067】與通常用於在製品上沉積塗層的其他技術（諸如電漿噴塗和離子輔助沉積）不同，ALD技術可以在高縱橫比特徵內（即特徵的表面上）沉積材料層。此外，ALD技術產生無孔隙（即無針孔）的較薄（即1 μm 或更小，或在一些情況下10 μm 或更小）的塗層。如本文所用，術語「無孔隙」意指由透射電子顯微鏡（TEM）測量的沿著塗層的整個深度沒有任何孔、針孔或孔隙/孔洞。

【0068】由ALD系統205用於形成抗電漿層的前驅物取決於所形成的抗電漿層。在一些實施例中，抗電漿層是 Al_2O_3 並且由鋁前驅物形成，鋁前驅物諸如二乙基乙醇鋁、三（乙基甲基醯胺基）鋁、仲丁醇鋁、三溴化鋁、三氯化鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三甲基鋁、或三（二乙基

醯胺基)鋁。在一些實施例中，抗電漿層是 Y_2O_3 或 YF_3 ，並且由釔前驅物形成，釔前驅物諸如三(N,N-雙(三甲基甲矽烷基)醯胺)釔(III)、三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)釔(III)或釔(III)丁醇鹽。在一些實施例中，抗電漿層是 Er_2O_3 ，並由鉺前驅物形成，鉺前驅物諸如三甲基環戊二烯基鉺(III) ($Er(MeCp)_3$)，硼化鉺 ($Er(BA)_3$)， $Er(TMHD)_3$ ，三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)鉺(III)和三(丁基環戊二烯基)鉺(III)。

【0069】 如果沉積的抗電漿層是氧化物，則由ALD系統205用於形成抗電漿層的反應物可以是氧氣、水蒸氣、臭氧、純氧、氧自由基或另一氧源。如果要形成 YF_3 抗電漿層，則反應物可以是氟化物(例如， TiF_4)。

【0070】 CVD系統進行化學氣相沉積(CVD)。CVD是化學過程，其中製品暴露於一種或多種揮發性前驅物，這些前驅物與製品反應和/或分解到製品上以形成層(例如形成 YF_3 層或 Y_2O_3 層)。

【0071】 EB-IAD系統206是進行電子束離子輔助沉積的系統。替代地，其他類型的IAD系統可用於實施例中，諸如活化的反應性蒸發離子輔助沉積(ARE-IAD)或離子束濺射離子輔助沉積(IBS-IAD)。EB-IAD可以通過蒸發進行。IBS-IAD可以通過濺射固體靶材料(例如，固體金屬靶材)來執行。任何IAD方法都可以在反應氣體種如 O_2 、 N_2 、鹵素等存在下進行。

【0072】對於各種類型的IAD，通過在諸如離子的高能粒子存在下沉積材料的積聚來形成薄膜抗電漿層。沉積材料包括原子、離子、自由基或它們的混合、混成物。高能粒子可以在薄膜抗電漿層形成時衝擊並使其緻密。

【0073】對於IAD，材料源提供沉積材料通量，而高能粒子源提供高能粒子通量，兩者均在整個IAD製程中衝擊到製品上。高能粒子源可以是氧氣或其他離子源。高能粒子源還可以提供來自粒子生成源（例如，來自電漿、反應氣體或來自提供沉積材料的材料源）的其他類型的高能粒子，例如自由基、原子、離子和奈米尺寸粒子。用於提供沉積材料的材料源（例如，靶主體）可以是對應於組成抗電漿層的相同陶瓷的塊狀燒結陶瓷。

【0074】IAD可以利用一個或多個電漿或束來提供材料和高能離子源。反應性種也可以在抗電漿塗層的沉積過程中提供。對於IAD過程，高能粒子可以由獨立於其他沉積參數的高能離子（或其他粒子）來控制。高能離子通量的能量（例如速度）、密度和入射角可以被選擇以實現抗電漿層的目標成分、結構、晶體取向和晶粒尺寸。可以調整的附加參數是沉積期間製品的溫度以及沉積的持續時間。EB-IAD和IBS-IAD沉積在廣泛的表面條件下是可行的。然而，在拋光表面上進行的IAD可實現增加的擊穿電壓。

【0075】電漿蝕刻反應器207是使用電漿進行蝕刻製程的處理腔室。電漿清潔器208是使用電漿進行清潔製

程的處理腔室。在實施例中，電漿蝕刻反應器 207 和 / 或電漿蝕刻清潔器 208 可以對應於圖 1 的處理腔室 100。

【0076】設備自動化層 215 可以將一些或全部製造機器 201 與計算設備 220、其他製造機器、計量工具和 / 或其他設備互連。設備自動化層 215 可以包括網路（例如，本端區域網路（LAN））、路由器、閘道、伺服器、資料記憶體等。製造機器 201 可以經由 SEMI 設備通信標準 / 通用設備模型（SECS / GEM）介面、經由乙太網介面和 / 或經由其他介面連接到設備自動化層 215。在一個實施例中，設備自動化層 215 使得製程資料（例如，在製程運行期間由製造機器 201 收集的資料）能夠被存儲在資料記憶體（未示出）中。在替代實施例中，計算設備 220 直接連接到一個或多個製造機器 201。

【0077】在一個實施例中，一些或全部製造機器 201 包括可載入、存儲和執行製程配方的可程式設計控制器。可程式設計控制器可以控制製造機器 201 的溫度設置、氣體和 / 或真空設置、時間設置等。可程式設計控制器可以包括主記憶體（例如，唯讀記憶體（ROM）、快閃記憶體、動態隨機存取記憶體（DRAM）、靜態隨機存取記憶體（SRAM）等）和 / 或次要存放裝置（例如，諸如磁碟機的資料存放裝置）。主記憶體和 / 或次要存放裝置可以存儲用於執行本文描述的熱處理製程的指令。

【0078】可程式設計控制器還可以包括耦合到主記憶體和 / 或次要存放裝置（例如，經由匯流排）以執行指令

的處理設備。處理設備可以是諸如微處理器、中央處理單元等的通用處理設備。處理設備也可以是諸如特殊應用積體電路(ASIC)、現場可程式設計閘陣列(FPGA)、數位訊號處理器(DSP)、網路處理器等的專用處理設備。在一個實施例中，可程式設計控制器是可程式設計邏輯控制器(PLC)。

【0079】 在一個實施例中，製造機器201被程式設計為執行配方，該配方將使製造機器對製品進行熱處理、塗佈製品等。在一個實施例中，製造機器201被程式設計為執行製程配方225，進行用於製造製品或塗層的多步驟製程的操作，如參考圖3A、4A和6A該。在一個實施例中，製造機器201中的一個或多個被程式設計為執行用於原位氟化製程的製程配方，以在進行使用氟基電漿來處理基板的製程配方之前保護腔室部件，如參考圖5該。根據本發明的實施例，計算設備220可存儲一個或多個製程配方225，其可被下載到製造機器201以使製造機器201製造製品。

【0080】 圖3A示出根據實施例的用於至少將 Y_2O_3 塗層或其他鈮基氧化物塗層的表面轉化成Y-O-F層或其他金屬氧氟化物層或塗層的製程300。替代地，可以進行製程300以在 Y_2O_3 或另一種金屬氧化物的燒結陶瓷製品的表面上形成Y-O-F層或其它金屬氧氟化物層。注意，製程300也可以修改成應用於由其他金屬氧化物塗層來形成M-O-F層。在實施例中可以使用的其他金屬氧化物的

一些示例包括 Al_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 穩定的 ZrO_2 (YSZ)、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (EAG)、 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體，以及包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體的複合陶瓷。在一個實施例中，釔基氧化物塗層包括 Y_2O_3 和另一種氧化物（諸如 ZrO_2 和 / 或 Al_2O_3 ）的交替層的堆疊。在一些實施例中， Y_2O_3 層可以比 Al_2O_3 層實質上更厚（例如，比 Al_2O_3 層厚 5 - 10 倍）。例如，如果使用 ALD 形成 Y_2O_3 層和其他氧化物層，則可以通過施加 8 - 10 個 ALD 沉積迴圈來形成 Y_2O_3 層，並且可以通過施加 1 - 2 個 ALD 沉積迴圈來形成附加的氧化物層，其中每個 ALD 沉積迴圈產生大約 1 個單層。

【0081】 在一個實施例中，金屬氧化物塗層是包含氧化釔和氧化鋯（ Y_2O_3 - ZrO_2 ）的固溶體或由該固溶體組成的塗層。在一個實施例中， Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶體可以包含 20 - 80 摩爾 % Y_2O_3 和 20 - 80 摩爾 % ZrO_2 。在另一個實施例中， Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶體包含 30 - 70 摩爾 % Y_2O_3 和 30 - 70 摩爾 % ZrO_2 。在進一步的實施例中， Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶體包含 40 - 60 摩爾 % Y_2O_3 和 40 - 60 摩爾 % ZrO_2 。在進一步的實施例中， Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶體包含 50 - 80 摩爾 % Y_2O_3 和 20 - 50 摩爾 % ZrO_2 。在進一步的實施例中， Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶體包含 60 - 70 摩爾 % Y_2O_3 和 30 - 40 摩爾 % ZrO_2 。在其他示例中， Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶體可以包括 45 - 85 摩爾 % Y_2O_3 和 15 - 60 摩爾 % ZrO_2 、55 - 75 摩爾 % Y_2O_3 和 25 - 45 摩爾

% ZrO_2 、58-62 摩爾 % Y_2O_3 和 38-42 摩爾 % ZrO_2 ，以及 68-72 摩爾 % Y_2O_3 和 28-32 摩爾 % ZrO_2 。

【0082】任何上述金屬氧化物塗層可以含有一種或多種摻雜劑，摻雜劑組合構成高達約 2 摩爾 % 的塗層。這種摻雜劑可以是來自鑷系的稀土氧化物，諸如 Er（鉕）、Ce（鈰）、Gd（釔）、Yb（鐳）、Lu（鑪）等。這種摻雜劑可以附加地或替代地包括 Al（鋁）和 / 或 Si（矽）。

【0083】所形成的 M-O-F 層將取決於所使用的特定金屬氧化物塗層。參考鈮基氧化物塗層（例如， Y_2O_3 ）和 Y-O-F 來描述製程 300。然而，應該理解的是，製程 300 可以同樣適用於在其他金屬氧化物塗層上形成其他 M-O-F 層。

【0084】在製程 300 的框 305 處，將 Y_2O_3 塗層或其他鈮基氧化物塗層沉積在用於第一處理腔室的腔室部件的表面上。鈮基氧化物塗層可以使用本文所述的任何沉積技術沉積，諸如電漿噴塗、ALD、IAD 等。如果進行 APPS，則鈮基氧化物塗層可具有約 100-300 微米的厚度並具有約 2-5 % 的孔隙率。如果進行 SPS，則鈮基氧化物塗層可具有約 50-100 微米的厚度並具有約 1-3 % 的孔隙率。如果進行 IAD，那麼鈮基氧化物塗層可以具有約 1-20 微米的厚度並具有小於約 0.1 %（例如有效地為 0 %）的孔隙率。如果進行 ALD，則鈮基氧化物塗層可具有約 10 nm 至約 10 微米（例如約 1 微米）的厚度並具有約 0 % 的孔隙率。如果進行 ALD 或 IAD，則鈮基氧化物塗層是保形塗

層。如本文所用，對於層所應用的術語「保形」意指以基本上均勻厚度覆蓋製品的特徵的層。在一個實施例中，本文討論的保形層具有以均勻厚度塗佈的下層表面（包括塗佈的表面特徵）的保形覆蓋，具有小於約 $\pm 20\%$ 的厚度變化、 $\pm 10\%$ 的厚度變化， $\pm 5\%$ 的厚度變化，或者更小的厚度變化。

【0085】 替代地，在一些實施例中，不沉積釔基氧化物塗層或其他金屬氧化物塗層。反而腔室部件主體可由金屬氧化物（諸如， Al_2O_3 或 Y_2O_3 ）構成。

【0086】 在框310處，腔室部件可以放置在第二處理腔室中並且可以被加熱到約 $50-500^\circ\text{C}$ 的升高溫度。在一個實施例中，腔室部件被加熱到大約 $150-350^\circ\text{C}$ 。例如，第二處理腔室可以是爐，或者可以是包括HF酸浴（或含有另一種氟基酸溶液的酸浴，諸如 NH_4F 或HF和 NH_4F 的混合、混成物）的濕式清潔器。在框315處，腔室部件在升高的溫度下暴露於HF。或者，腔室部件可暴露於另一氟源，諸如 NF_3 氣體、 NF_3 電漿、 CF_4 電漿（例如 CF_4/Ar 電漿）、 F_2 和/或F自由基。如果使用HF酸溶液（或其他氟基酸溶液），則HF酸溶液（或其他氟基酸溶液）可以保持在約 $0-100^\circ\text{C}$ （或約室溫至約 100°C ）的溫度下。在這樣的實施例中，第二處理腔室可以或可以不被加熱。暴露於升高的溫度和HF的組合可以被稱為HF熱處理製程。

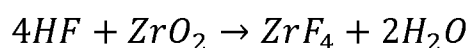
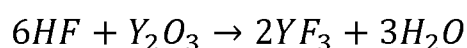
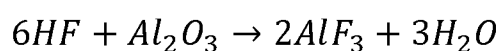
【0087】 在一個實施例中，在框320處，將HF氣體（例如無水氟化氫氣體）流引入包含腔室部件的第二處理腔室中。HF氣體的流量可以是大約100-1000SCCM。在一個實施例中，O₂電漿也流入第二處理腔室。針對O₂電漿可以使用大約100-1000瓦的功率。在實施例中，O₂電漿可以由遠端電漿源產生。在一個實施例中，升高的溫度為150-200℃。

【0088】 在一個實施例中，在框325處，將腔室部件浸入HF酸浴溶液（或其它氟基酸溶液）中。HF酸浴溶液可含有約50-99.5體積%的水和0.5-50體積%的HF酸。在一個實施例中，HF酸浴溶液含有約0.5-1.0體積%的HF酸和約99-99.95體積%的水。在一個實施例中，HF酸浴溶液是前述HF酸浴溶液中的任一種，並且另外包含氟化銨（NH₄F）緩衝劑。在一個實施例中，HF酸浴溶液含有0.5摩爾%的NH₄F緩衝劑。在一個實施例中，溫度為0-100℃。或者，溫度可以是250-350℃。

【0089】 在一個實施例中，在框328處，使NF₃電漿或CF₄電漿（例如CF₄/Ar電漿）流入第二腔室。電漿可以是電感耦合電漿（ICP）或電容耦合電漿（CCP）。電漿的功率可以是例如150-500瓦。

【0090】 在HF氣體或HF酸溶液（或其他氟源）的存在下的處理在金屬氧化物塗層（或金屬氧化物陶瓷製品）的表面處引起化學反應，該化學反應將與氧的鍵合替換為與氟的鍵合。在HF酸溶液的情況下，如上所述，溶液可以

不被加熱。作為 HF 處理的結果， Y_2O_3 在 Y_2O_3 塗層的表面處開始變成 Y - O - F。下面展示了一些示例反應：



由反應產生的水可在處理溫度下蒸發和 / 或可成為 HF 酸溶液的一部分，從而留下氟化物。相應地，進行化學反應，在製品或塗層的表面處用氟分子代替氧化鈮（或其它金屬氧化物）塗層中的部分氧分子。反應深度是時間和溫度的函數。在一些實施例中，該反應可以滲入製品或塗層的表面達到從約 10 nm 的深度至多達約 5 μ m 的深度（例如，達到約 200 nm）。在一些實施例中，整個鈮基氧化物塗層（或其他金屬氧化物塗層）被轉化成 Y - O - F 塗層（或其他 M - O - F 塗層）。

【0091】 M - O - F 層中的氟濃度以及轉化成 M - O - F 層的金屬氧化物的深度或厚度取決於被氟化的金屬氧化物的成分、氟基電漿（或 HF 酸溶液）中的氟濃度、氟化處理的溫度和持續時間。實驗表明，相對低溫的氟化處理（例如在低於約 100 $^{\circ}C$ ）達 1 - 5 小時導致 Y_2O_3 塗層或 Y_2O_3 塊狀燒結製品的頂層的大約 50 - 70 nm 被氟化。對於厚度為約 50 nm 至約 5 μ m（例如約 200 nm）的塗層，高溫氟化（例如在約 400 $^{\circ}C$ 以上）導致整個 Y_2O_3 塗層的氟化。氟化處理條件和所得到的金屬氧氟化物層的示例在下圖 7B - 12B 中提供。

【0092】金屬氧化物暴露於空氣中通常會導致在金屬氧化物的表面上形成-OH基團的層（例如形成 $M(OH)$ 層）。如上所述， $M(OH)$ 層具有多種不期望的影響。在該溫度下將 $M(OH)$ 層（例如 $Y(OH)_3$ 層）暴露於HF使得 $M(OH)$ 層以與金屬氧化物塗層或製品類似的方式轉化成 $M-O-F$ 層。因此，可以通過HF熱處理去除 $M(OH)$ 層。此外， $M-O-F$ 層或塗層不易在其表面上進一步形成-OH基團。

【0093】如果鈮基氧化物塗層是如上所述的 Y_2O_3 層和附加的氧化物層的交替堆疊，那麼在實施例中， Y_2O_3 層可以轉化成 $Y-O-F$ 層並且附加的氧化物層可以轉化成附加的 $M-O-F$ 層。

【0094】在一些實施例中，腔室部件含有鎂（例如，是含有鎂的鋁合金）。在一個實施例中，在框335，來自腔室部件的鎂向腔室部件的表面以及 $Y-O-F$ 塗層或其他 $M-O-F$ 塗層擴散。擴散可能會由於HF處理而發生。在框340處，鎂與 $M-O-F$ 塗層反應以在 $M-O-F$ 塗層的介面處形成 MgF_2 層。如果所有的鈮基氧化物塗層被轉化為 $M-O-F$ ，則 $M-O-F$ 塗層的介面可以是 $M-O-F$ 塗層和腔室部件之間的介面。替代地，如果並非所有的鈮基氧化物塗層被轉化為 $M-O-F$ ，則 $M-O-F$ 塗層的介面可以是 $M-O-F$ 塗層和鈮基氧化物塗層之間的介面。 MgF_2 層充當鎂的阻擋層，並防止鎂擴散經過 MgF_2 層。類似地，其

他金屬可以向 M - O - F 層擴散並且與 M - O - F 層反應以形成其他金屬氟化物阻擋層。

【0095】 在一些實施例中，可以在 HF 處理之前和 / 或 HF 處理之後對鈮基氧化物塗層進行化學處理。這些化學處理可以改善 M - O - F 層的品質（例如穩定性）。

【0096】 圖 3 B 示出根據實施例的腔室部件 350 的截面側視圖，該腔室部件 350 包括在腔室部件 350 的主體 355 上的 Y_2O_3 塗層 360 和在 Y_2O_3 塗層 360 上的 Y - O - F 層 365。腔室部件 350 可以具有金屬主體（例如鋁或鋁合金，諸如 Al 6061）或陶瓷主體（例如 Al_2O_3 、AlN、SiC 等）。

【0097】 圖 4 A 示出根據實施例的用於將 YF_3 塗層或其他稀土氟化物塗層轉化成 Y - O - F 塗層或其他 M - O - F 塗層的製程 400。還可以進行製程 400 以將其他鈮基氟化物塗層轉化成 Y - O - F 塗層或其他鈮基氧氟化物。其它鈮基氟化物塗層的示例包括 $Y_xF_yZr_z$ （其中 x、y 和 z 是正整數或分數值）、 ErF_3 、 $Y_xEr_zF_z$ （其中 x、y 和 z 是正整數或分數值）等等。例如，鈮基氟化物可以包括 20 - 80 摩爾 % YF_3 和 20 - 80 摩爾 % ZrF_4 的混合、混成物。其它示例可以包括 45 - 85 摩爾 % YF_3 和 15 - 60 摩爾 % ZrF_4 、55 - 75 摩爾 % YF_3 和 25 - 45 摩爾 % ZrF_4 、58 - 62 摩爾 % YF_3 和 38 - 42 摩爾 % ZrF_4 以及 68 - 72 摩爾 % 的 YF_3 和 28 - 32 摩爾 % 的 ZrF_4 。在另一個示例中，鈮基氟化物可以包括 50 - 90 摩爾 % YF_3 和 10 - 50 摩爾 % ErF_3 、10 - 90

摩爾 % YF_3 和 10 - 90 摩爾 % ErF_3 、30 - 70 摩爾 % YF_3 和 30 - 70 摩爾 % ErF_3 、60 - 80 摩爾 % YF_3 和 20 - 40 摩爾 % ErF_3 等。參考將 YF_3 轉化成 $Y-O-F$ 來討論製程 400。然而，應該理解，還可以執行製程 400 以將其他釔基氟化物轉化為釔基氧氟化物。因此，下面的討論中的 YF_3 可以用任何其他釔基氟化物替換，並且在下面的討論中 $Y-O-F$ 可以用任何其他釔基氟氧化物替換。

【0098】在示例中，釔基氟化物可以是 YF_3-ZrF_4 固溶體、 YF_3 層和 AlF_3 層或其它金屬氟化物層的交替堆疊，或包含第一相 $Y-Al-F$ 和第二相 $Y-Zr-F$ 的複合陶瓷。 YF_3-ZrF_4 固溶體可以包含約 50 - 75 摩爾 % YF_3 和約 25 - 50 摩爾 % ZrF_4 ，並且可以轉化成 Y 與 Zr 的比例約為 1 : 1 至 3 : 1 的 $Y-Zr-O-F$ 。在實施例中， YF_3-ZrF_4 固溶體可以包含 55 - 65 摩爾 % YF_3 和約 35 - 45 摩爾 % ZrF_4 。在實施例中， YF_3-ZrF_4 固溶體可以包含 65 - 75 摩爾 % YF_3 和約 25 - 55 摩爾 % ZrF_4 。對於 YF_3 層和 AlF_3 層（或其他金屬氟化物層）的交替堆疊， YF_3 層可以具有大約為 AlF_3 層或其他金屬氟化物層的厚度的 5 - 10 倍的厚度。例如， YF_3 層可以具有約 5 - 100 埃的厚度，並且 AlF_3 層可以具有約 1 - 20 埃的厚度。 YF_3 層可以被轉化成大約具有原始 YF_3 層的厚度的 $Y-O-F$ 層，並且 AlF_3 層可以被轉化成具有大約原始 AlF_3 層的厚度的 $Al-O-F$ 層。對於複合陶瓷，第一相 $Y-Al-F$ 可以轉化為 $Y-Al-O-F$ ，第二相可以轉化為 $Y-Zr-O-F$ 。

【0099】 在製程400 ALD的框405處，進行CVD或IAD以將 YF_3 或其它稀土氟化物塗層沉積到用於處理腔室的腔室部件上。如果進行ALD，則 YF_3 塗層（或其他鈮基氟化物塗層）具有約10 nm至10微米的厚度。如果進行EB-IAD，則 YF_3 塗層（或其他鈮基氟化物塗層）具有約0.5-10微米的厚度。如果進行CVD，則 YF_3 塗層（或其他鈮基氟化物塗層）具有約100 nm至約-10微米的厚度。在一個實施例中，IAD沉積的 YF_3 塗層（或其他鈮基氟化物塗層）具有5微米的厚度。ALD塗層和IAD塗層均為具有約0%的非常低孔隙率（例如，沒有孔隙率）的保形塗層。如通過X射線粉末衍射（XRD）相研究所決定的， YF_3 塗層（或其它鈮基氟化物塗層）在實施例中可以是無定形塗層。

【0100】 在框410處，腔室部件可以放置在處理腔室（例如，爐的處理腔室）中並且可以被加熱到約100-1500℃的升高的溫度。腔室部件可以被加熱到的一些示例溫度包括200℃、250℃、300℃、400℃、500℃、600℃、650℃、750℃和800℃。在框415處，腔室部件在升高的溫度下暴露於氧源達一時間段。氧源可以是空氣、 O_2 氣體、水蒸氣、 O_3 氣體、 O_2 電漿和/或其他氧基電漿或氧基自由基。其他氧源包括使用 O_2 離子和/或自由基對 YF_3 塗層（或其他鈮基氟化物塗層）的離子轟擊。暴露於升高的溫度和氧源的組合可以被稱為氧熱處理製程。在實施例中，該時間段可以是12-24小時。在其他

實施例中，時間段可以是 0.1 - 72 小時。在一些實施例中，處理腔室是或含有金屬，並且升高的溫度是 150 - 650 °C。在一些實施例中，升高的溫度是 300 - 400 °C。在一些實施例中，處理腔室是陶瓷的並且具有與 YF_3 塗層（或其他鈮基氟化物塗層）的 CTE 緊密匹配的熱膨脹係數（CTE）。在這樣的實施例中，升高的溫度可以高達 1500 °C。

【0101】 在一個實施例中，在框 420 處，將 YF_3 塗層（或其他鈮基氟化物塗層）轉化為 Y-O-F 塗層（或其他 M-O-F 塗層）。在一個實施例中， YF_3 塗層（或其他鈮基氟化物塗層）的一部分被轉化為 Y-O-F 層或其他 M-O-F 層（例如， YF_3 塗層的表面被轉化）。在一個實施例中，整個 YF_3 塗層（或其他鈮基氟化物塗層）被轉化為 Y-O-F 塗層或其他 M-O-F 塗層。如 XRD 相研究所示，Y-O-F 塗層可以是沒有任何裂紋的結晶塗層。當從 YF_3 轉變為 Y-O-F 時，已顯示 10 微米及以上的膜厚度經歷垂直開裂。因此，在實施例中使用小於 10 微米的 YF_3 膜。

【0102】 在氧源存在下的熱處理引起塗層表面處的化學反應，這將與氟鍵合的一部分替換為與氧鍵合。因此，進行化學反應，這在製品或塗層的表面處用氧分子替換 YF_3 塗層中的一部分氟分子。反應深度是時間和溫度的函數。

【0103】 在一些實施例中，腔室部件含有鎂（例如，是含有鎂的鋁合金）。在一個實施例中，在框 335，來自腔

室部件的鎂向腔室部件的表面和 Y - O - F 塗層擴散。擴散可能會由於 HF 處理而發生。在框 340 處，鎂與 Y - O - F 塗層反應以在 Y - O - F 塗層的介面處形成 MgF_2 層。如果所有的 YF_3 塗層被轉化為 Y - O - F，則 Y - O - F 塗層的介面可以是 Y - O - F 塗層和腔室部件之間的介面。

【0104】 在一個示例中，將 1 微米厚的無定形 YF_3 塗層在 $350^\circ C$ 下暴露於空氣中達 12 小時。結果是大部分 YF_3 塗層被轉化為結晶 Y - O - F 塗層而沒有開裂。特別地，在氧熱處理之後，塗層包含 83.7 重量 % 的 Y - O - F 和 13.7 重量 % 的 YF_3 。在示例測試中，腔室部件是 Al 6061 並含有鎂。鎂擴散到 Y - O - F 塗層並形成 MgF_2 。因此，XRD 相研究顯示在塗層和基板之間的介面處 2.6 重量 % MgF_2 的次生相。剛沉積好的 YF_3 的發射率為 0.351，Y - O - F 層的發射率為 0.149。

【0105】 Y - O - F 具有比 YF_3 更低的摩爾體積。因此，當 YF_3 塗層被轉化為 Y - O - F 塗層時， YF_3 塗層的壓縮應力可能會降低。因此，可以進行轉化以調整塗層的「零應力狀態」。術語「零應力狀態」是指塗層不處於任何拉伸或壓縮應力（例如，不具有任何內部壓縮應力或拉伸應力）的狀態。零應力狀態通常發生在沉積溫度下。

【0106】 圖 4B 示出了根據實施例的腔室部件 450 的橫截面側視圖，該腔室部件 450 包括位於腔室部件 350 的主體 355 上的 Y - O - F 塗層 360。腔室部件 350 可以具有金屬主體（例如鋁或鋁合金，諸如 Al 6061）或陶瓷主體（例

如 Al_2O_3 、 AlN 、 SiC 等)。Y-O-F 塗層 360 最初可以是 YF_3 塗層，並且可能已經完成轉化為 Y-O-F 塗層 460。可以通過將其他鈮基氟化物轉化成鈮基氧氟化物來實現類似的結果。

【0107】 圖 5 示出了根據實施例的用於在製造製程之前在金屬氧化物塗層上形成臨時 Y-O-F 層、鈮基氧氟化物層或其他 M-O-F 層的原位製程 500，本文中稱為原位氟化製程。替代地，可以進行製程 500 以在沒有金屬氧化物塗層的燒結金屬氧化物腔室部件上形成 M-O-F（例如，Y-O-F 或鈮基氧氟化物）層。此外，還可以進行製程 500 以在金屬氧化物塗層或製品的表面形成臨時 YF_3 層或其它金屬氟化物層，而不是形成 M-O-F 層。

【0108】 在製程 500 的框 505 處，基板被載入到處理室中。處理腔室包括具有金屬氧化物塗層的一個或多個腔室部件。金屬氧化物（或燒結金屬氧化物製品）可以是 Al_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Y_2O_3 穩定的 ZrO_2 （YSZ）、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （EAG）、 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體，或包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體的複合陶瓷，僅舉幾例。金屬氧化物塗層可以是厚度為 10 nm 至 1 微米的 ALD 塗層、厚度為 1 - 10 微米的 IAD 塗層、厚度為 100 - 300 微米的電漿噴塗塗層、厚度為 50 - 100 微米的 SPS 塗層、化學氣相沉積（CVD）塗層或其他類型的塗層（例如，通過陽極化形成的 Al_2O_3 塗層）。替代地，腔室部件可以是沒有金屬氧化物塗層的金屬氧化物的塊狀燒結陶瓷製品。

【0109】 在框510處，將來自遠端電漿源的氟基電漿引入其中安裝有一個或多個腔室部件的處理腔室中。替代地，可以使用不同的氟化源，諸如HF氣體。在一個實施例中，使用氟基酸溶液（例如，HF酸溶液）作為氟化源。

【0110】 在框515處，金屬氧化物塗層（或金屬氧化物製品）與氟基電漿或其他氟源反應以在金屬氧化物塗層（或金屬氧化物製品）上形成臨時M-O-F層或金屬氟化物層。臨時的M-O-F層或金屬氟化物層可以是非常薄的層，這不旨在持續多於單個製程或幾個製程。在實施例中，臨時M-O-F層可以具有1-50nm（例如1-5nm）的厚度。

【0111】 在實施例中，當氟基電漿可以在腔室處於約室溫至約1000℃的溫度下被引入處理腔室。在進一步的實施例中，腔室可以具有約室溫至約400℃的溫度。在實施例中，氟基電漿可以被引入處理腔室持續約0.5-10分鐘。氟基電漿可以是任何前述的氟基電漿。在一個實施例中，使用氧電漿和HF氣體而不是氟基電漿。

【0112】 在一個替代實施例中，可以在室溫至約100℃下將氟基酸溶液引入處理腔室。在實施例中，酸溶液本身可以被加熱和/或腔室可以被加熱。在一個實施例中，氟基酸溶液是包含50-95體積%水和5-50體積%HF酸的HF酸溶液。氟基酸溶液可以流入腔室中以完全或部分填充腔室。替代地，可以將氟基酸溶液噴塗到待氟化的一個或多個腔室部件上。一個或多個腔室部件對氟基酸溶

液的暴露時間可以是約0.5 - 1.0分鐘（例如0.8分鐘、1.0分鐘、1.2分鐘、1.5分鐘等）。在一些實例中，曝光時間可能較低（例如，約0.2 - 0.4分鐘）。一旦曝光時間完成，可以沖洗腔室部件（例如用DI水）。

【0113】 在一些實施例中，在框515的操作之後且在框520的操作之前進行框505的操作。

【0114】 在框520處，進行製造製程。製造製程可以是例如電漿蝕刻製程或電漿清潔製程，並且可以蝕刻或清潔固定在處理腔室內的基板（例如，其上形成有半導體電路的晶圓）。製造製程可以包括使用腐蝕性氣體（例如，將實現電漿蝕刻製程或電漿清潔製程的氟基電漿、氯基化學物質、氮基化學物質等）。由於在金屬氧化物塗層（或金屬氧化物製品）上存在M-O-F層或金屬氟化物層，腐蝕性氣體可能不會侵蝕、腐蝕或以其他方式破壞金屬氧化物塗層。在一些實施例中，在製造製程結束時，腐蝕性氣體可以去除整個M-O-F層或金屬氟化物層，諸如在使用氯基化學物質或氮基化學物質的實施例中。替代地，腐蝕性氣體可以僅去除M-O-F層或金屬氟化物層的一部分（例如，如果使用氯基化學物質或氮基化學物質）。在一些實施例中，製造製程包括在引起M-O-F層或金屬氟化物層生長的條件下的氟基電漿。在這些實例的每一個中，M-O-F層或金屬氟化物層可以在整個製造製程中保護下面的金屬氧化物塗層和/或金屬氧化物製品。

【0115】 原位氟化製程可以在每個製造製程之前進行，這會使處理腔室暴露於腐蝕性氣體。當暴露於還原化學物質（諸如氯化學物質、氟化學物質和氨化學物質）時，M-O-F層或金屬氟化物層可具有比金屬氧化物塗層低得多侵蝕速率。因此，用於處理腔室的腔室部件的使用壽命可以大大延長，製程漂移可以減輕，並且可以減少來自腐蝕性氣體與金屬氧化物塗層的化學反應的晶圓上顆粒。另外，M-O-F層或金屬氟化物層可以用作擴散阻擋層以在製造製程期間阻止金屬擴散並且可以減少處理後的基板上的金屬污染。

【0116】 在製造製程是氟基製程（例如，使用氟氣或氟電漿）的一些實例中，製造製程本身可能導致金屬氧化物塗層的一些部分轉化為金屬氟化物或金屬氧氟化物。然而，其他製造製程（例如使用氯或氨的那些）不會導致這樣的金屬氟化物或金屬氧氟化物轉化。而且，在許多情況下，具有金屬氧化物塗層的腔室部件具有大表面。在金屬氧化物塗層上建立足夠的金屬氧氟化物或金屬氟化物層以保護金屬氧化物塗層之前，可能需要許多重複的製造製程。在此期間，由於腔室條件的變化，可能會發生製程漂移。原位氟化製程可作為原位陳化（seasoning）過程，快速形成金屬氧氟化物層或金屬氟化物層，並立即保護金屬氧化物塗層並減輕製程漂移。此外，通過使用原位氟化製程，可以控制氟化條件以實現具有受控應力的目標

M - O - F 層或金屬氟化物厚度。受控的氟化條件可以防止從 M - O - F 層或金屬氟化物層產生顆粒。

【0117】 通過實驗已經決定臨時 M - O - F 或金屬氟化物層中存在第一閾值層厚度，超過該閾值，就產生顆粒。因此，在一些實施例中，通過週期性地進行回刻製程來進一步控制 M - O - F 層或金屬氟化物層的厚度。例如，可以在每個製造製程開始時進行原位氟化製程，並且可以在製造製程已經進行了閾值次數（例如，5 次、10 次、24 次、30 次等）之後進行回刻製程。回刻製程也可以作為原位製程來進行，可以在製造製程結束時或在氟化製程之前的製造製程開始時週期性地進行。

【0118】 因此，在一個實施例中，在框 525 處，作出是否進行回刻製程的判定。該判定可以基於 M - O - F 或金屬氟化物層的厚度或其他回刻標準來作出。在一個實施例中，一旦 M - O - F 層或金屬氟化物層達到小於發生顆粒產生的第二閾值厚度的第一閾值厚度，則是時候進行回刻製程。在一個實施例中，基於自上次進行回刻製程以來已進行的製造製程的重複次數的計數來作出判定。例如，可以通過測試在原位氟化製程加上製造製程的每次重複之後向 M - O - F 層或金屬氟化物層增加多少厚度來知道。該資訊可用於決定 M - O - F 層或金屬氟化物層何時達到第一閾值厚度並滿足回刻標準。

【0119】 另外或替代地，顆粒計數測試可以在處理之後在基板上進行。如果針對含鉍顆粒的顆粒計數增加閾值量

(例如，含鈹顆粒的數量達到閾值)，則滿足回刻標準並且可以決定應該進行回刻製程。

【0120】 如果不進行回刻製程(例如，M-O-F層或金屬氟化物層尚未達到第一閾值厚度或尚未達到閾值顆粒計數)，則該方法返回至框505並且另一個基板被裝載到處理腔室中進行處理。如果要進行回刻製程，則該方法繼續到框530。

【0121】 在框530處，進行回刻製程。在一個實施例中，在從處理腔室移除基板之後進行回刻製程。這可以防止回刻製程影響基板。替代地，在一些實施例中，回刻製程可以在製造製程之後或在另一基板上的後續製造製程之前作為原位製程來進行。

【0122】 回刻製程用於控制M-O-F層或金屬氟化物層的淨厚度。回刻製程使用可蝕刻金屬氟化物或金屬氧氟化物的腐蝕性化學物質進行。在一個實施例中，使用四氯化矽(SiCl_4)氣體或 SiCl_4 電漿進行回刻製程。 SiCl_4 與金屬氟化物或M-O-F層反應以形成 SiF_x ， SiF_x 具有高揮發性和高蒸氣壓(x 可以是任何正值)。然後 SiF_x 可以與M-O-F或金屬氟化物層反應以形成 MF_z ，然後 MF_z 可以從處理腔室中泵送出(z 可以是任何正值)。在一個實施例中，使用 SiCl_4 氣體或電漿與 Cl_2 氣體或電漿的組合來進行回刻製程。 Cl_2 加入到 SiCl_4 會增加M-O-F層或金屬氟化物層的回刻速率。在一個實施例中，將約1-5 SCCM的 SiCl_4 和任選的1-5 SCCM的 Cl_2 流入處理腔室持續

1 - 5 秒的持續時間。在一個實施例中，將約 1 - 2 SCCM 的 SiCl_4 和任選的 1 - 2 SCCM 的 Cl_2 流入處理腔室持續 1 - 3 秒的持續時間。

【0123】 在一個實施例中，處理腔室配備有光發射光譜學（OES）設備。在回刻製程期間，產生電漿，其中至少一部分電漿來自正被蝕刻的 M - O - F 層或金屬氟化物層。OES 設備可以測量電漿輸出的各種波長的光的強度水準。基於偵測各種波長的光的強度水準，OES 設備可以偵測由 SiCl_4 蝕刻 M - O - F 或金屬氧化物形成的 SiF_x 的光學特徵。另外地或替代地，可以使用 OES 偵測 YCl_x 的光學特徵（x 可以是任何正值）。一旦 M - O - F 層或金屬氟化物層被完全去除，將不再生成 SiF_x 和 / 或 YCl ，並且偵測到的波長強度將改變。因此，OES 設備可以偵測何時 M - O - F 層或金屬氟化物層已被去除。此時可以終止回刻製程，並且可以將氣體 / 電漿泵送出處理腔室。此外，M - O - F 層或金屬氟化物層中的氟的比率可隨著深度而降低，使得在與金屬氧化物塗層的介面附近存在較少量的氟。OES 設備可以偵測氟量的這種變化，並且可以在偵測到某個光學特徵時觸發回刻製程的終止。某些光學特徵可以是包括一定量的 SiF_x 和 / 或 YCl 的光學特徵。因此，OES 設備可以用於執行部分回刻，這確保在回刻製程結束時仍保留一部分 M - O - F 層或金屬氟化物層。

【0124】 方法 300、400 和 500 中的每一個可以使金屬氟化物或金屬氧化物塗層和 / 或製品至少部分地轉化為金

屬氧氟化物 ($M-O-F$) 層或塗層。在測試中，鈮氧氟化物層或塗層以及其他金屬氧氟化物層或塗層顯示出對於電漿侵蝕和與氟基化學物質的反應具有高穩定性和高度抵抗性。另外， $Y-O-F$ 塗層和其他鈮基氧氟化物塗層對氫氧化物的攻擊 (OH 攻擊) 是惰性的。因此，當 $Y-O-F$ 塗層或層暴露於空氣時，不會形成氫氧化鈮 ($Y(OH)$)。當在腔室部件上使用 $Y-O-F$ 塗層時，測試顯示降低的顆粒水準。此外，即使在 Cl^* 、 Br^* 、 F^* 和 H^* 的種存在的情況下，與 YF_3 塗層相比， $Y-O-F$ 塗層的蝕刻速率非常穩定和低。

【0125】圖 6A 示出了根據實施例的通過將至少一部分鈮基塗層轉化成 $Y-O-F$ 塗層或層 (或其它鈮基氧氟化物塗層或層) 來減輕鈮基塗層的應力的製程 600。首先參考將鈮基氧化物塗層轉化為鈮基氧氟化物塗層來描述製程 600。然而，也可以進行方法 600 以將鈮基氟化物塗層轉化為鈮基氧氟化物塗層。在實施例中，腔室部件可以是金屬腔室部件，諸如鋁部件 (例如，由純鋁或諸如 $Al6061$ 的鋁合金製成) 或不銹鋼部件。鋁具有約 $22-25\text{ ppm/K}$ 的 CTE ，並且不銹鋼具有約 13 ppm/K 的 CTE 。然而，鈮基塗層具有顯著較低的 CTE (例如對於 Y_2O_3 約為 $6-8\text{ ppm/K}$)。其他氧化物通常也具有低 CTE 。例如， Al_2O_3 具有 8 ppm/K 的 CTE 。鈮基塗層與腔室部件之間的 CTE 差異會導致鈮基塗層在熱迴圈期間開裂。諸如

由 I A D、P V D、C V D 和 A L D 生產的緻密塗層在金屬製品上形成時在熱迴圈期間特別容易開裂。

【0126】 在製程 600 的框 605 處，將鈮基塗層沉積在用於第一處理腔室的腔室部件的表面上。鈮基氧化物塗層可以是 Y_2O_3 塗層、由 $Y_2O_3 - Er_2O_3$ 固溶體組成的塗層、由 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體組成的塗層或本文討論的任何其他鈮基塗層。在一些實施例中，鈮基塗層包括較厚 Y_2O_3 層和另一金屬氧化物（例如 ZrO_2 或 Al_2O_3 ）的較薄層交替堆疊。較薄的金屬氧化物層可以防止在 Y_2O_3 層中形成晶體或者可以限制在 Y_2O_3 層中形成的晶體的尺寸。

【0127】 在實施例中，鈮基塗層可以是使用 I A D 沉積製程、物理氣相沉積（P V D）沉積製程、化學氣相沉積（C V D）沉積製程或 A L D 沉積製程沉積的薄緻密氧化物塗層。在一些實施例中，可以使用大約 $100 - 300^\circ C$ 的沉積溫度來沉積鈮基塗層。例如，腔室部件在沉積過程中可能會被加熱到 $100 - 200^\circ C$ 的溫度。因此，鈮基塗層可以在約 $100 - 300^\circ C$ 的沉積溫度下具有「零應力狀態」，在室溫下具有低壓縮應力，並且在處理溫度（操作溫度）下具有高拉伸應力。沉積溫度可以通過進行的沉積製程和/或通過腔室部件的特性來管理。當腔室部件處於室溫時，由於當腔室部件冷卻到沉積溫度以下時，腔室部件比鈮基塗層收縮更多，所以鈮基塗層可以被置於輕微的壓縮應力下。然而，在大於沉積溫度的處理溫度下，由於腔室部件比鈮基塗層更多地膨脹，鈮基塗層被置於拉伸應力下。拉

伸應力會導致鈇基塗層開裂。在實施例中，腔室部件稍後可以在約 250 - 350 °C 的升高的製程溫度下使用。因此，由於含鈇塗層和腔室部件之間的 CTE 差異，鈇基塗層將在未來處理期間將置於拉伸應力下。

【0128】 在實施例中，鈇基塗層可以具有小於 1 % 的非常低的孔隙率，並且在進一步的實施例中具有小於 0.1 % 的孔隙率，在實施例中具有約 0 % 的孔隙率或者在又進一步的實施例中無孔隙率。如果進行 ALD 以形成鈇基塗層，則在單個完整 ALD 沉積迴圈之後，鈇基塗層可具有小於一個原子到幾個原子（例如 2 - 3 個原子）的厚度。可以實施多個 ALD 沉積迴圈來沉積較厚的鈇基塗層，每個沉積迴圈使厚度增加附加的分數個原子到幾個原子。在實施例中，鈇基塗層可具有約 10 nm 至約 1.5 μ m 的厚度。在進一步的實施例中，鈇基塗層可以具有約 300 nm 至約 500 nm 的厚度。

【0129】 在一些實施例中，鈇基塗層包括 Y_2O_3 和附加的含金屬氧化物的交替層的序列。例如，鈇基塗層可以是 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的一系列交替層、 Y_2O_3 和 ZrO_2 的一系列交替層，等等。使用 ALD，腔室部件可以被引入一種或多種前驅物達一持續時間，直到腔室部件的表面充分吸附有一種或多種前驅物以形成吸附層。隨後，腔室部件可被引入到反應物以與吸附層反應以生長 Y_2O_3 層。該製程可以重複進行大約 5 - 10 個迴圈以生長 Y_2O_3 層。

【0130】 可以將具有 Y_2O_3 層的腔室部件引入到一種或多種前驅物達一持續時間，直到 Y_2O_3 層的表面充分吸附有一種或多種前驅物以形成吸附層。隨後，腔室部件可被引入到反應物以與吸附層反應以生長附加的固體金屬氧化物層。因此，使用 ALD 將附加的金屬氧化物層充分地生長或沉積在 Y_2O_3 層上。在示例中，前驅物可以是在第一個半迴圈中使用的含鋁前驅物，並且反應物可以是在第二個半迴圈中使用的 H_2O 。金屬氧化物層可以是 ZrO_2 、 Al_2O_3 或另一種氧化物。該製程可以進行一次以生長非常薄的金屬氧化物層，其可以具有小於單個原子層的厚度至幾個原子層的厚度。例如，由 TMA 和 H_2O 生長的 Al_2O_3 單層通常具有約 0.9 - 1.3 Å / 迴圈的生長速率，而 Al_2O_3 晶格常數為 $a = 4.7$ Å 和 $c = 13$ Å (對於三角結構)。

【0131】 Y_2O_3 層和附加的金屬氧化物層的沉積可以重複 n 次以形成交替層的堆疊，其中 n 是大於 2 的整數值。 N 可以表示基於目標厚度和性質來選擇的有限數量的層。交替層的堆疊可以被認為是包含多個交替子層的鈮基塗層。

【0132】 在實施例中，上述交替層可具有 Y_2O_3 層厚度相對於附加的金屬氧化物層厚度的約 5 : 1 至 10 : 1 的比率。因此，附加的金屬氧化物層可以具有 Y_2O_3 層厚度的 1 / 10 至 1 / 5 的厚度。在一個實施例中，針對每個 Y_2O_3 層進行 8 個 ALD 沉積迴圈，並且針對每個附加的金屬氧化物層進行單個 ALD 沉積迴圈。因此， Y_2O_3 層可以是無

定形的。在另一個實施例中，針對每個 Y_2O_3 層進行 10 個 ALD 迴圈，並且針對每個附加的金屬氧化物層進行單個 ALD 沉積迴圈。因此， Y_2O_3 層可以是晶體尺寸為一奈米或幾奈米數量級的奈米晶體。替代地，可以對 Y_2O_3 層和 / 或附加的金屬氧化物層進行更多或更少的 ALD 沉積迴圈。

【0133】 如上所述，在腔室部件上形成 Y_2O_3 層，隨後形成附加的金屬氧化物層，隨後形成另一 Y_2O_3 層等。然而，在其他實施例中，第一層可以是附加的金屬氧化物層，並且下一層可以是 Y_2O_3 層，接著是另一附加的金屬氧化物層等等。

【0134】 在一個實施例中，在沉積鉍基塗層之前沉積應力減弱層（例如，無定形 Al_2O_3 或另一種無定形陶瓷）。應力減弱層可以使用與鉍基塗層相同的沉積技術或者與鉍基塗層不同的沉積技術來沉積。在應力減弱層為氧化鋁（ Al_2O_3 ）應力減弱層的示例中，可進行 ALD 並且可將腔室部件在第一持續時間內引入到第一前驅物（例如三甲基鋁（TMA）），直到在腔室部件的表面的所有反應性位點被消耗，並且在第一個半反應中形成含有 Al 的吸附層。將剩餘的第一前驅物沖洗掉，然後將第一反應物 H_2O 佈植包含室部件的反應器中以開始第二個半迴圈。 H_2O 分子與第一個半反應產生的含鋁吸附層反應後形成 Al_2O_3 應力減弱層。

【0135】應力減弱層可以是均勻的、連續的和保形的。在實施例中，應力減弱層可以是無孔隙的（例如，具有0孔隙率）或具有大約0的孔隙率（例如，孔隙率為0%至0.01%）。可以實施多次完整的ALD沉積迴圈來沉積較厚的應力減弱層，其中每個完整迴圈（例如，包括引入前驅物、沖洗、引入反應物和再次沖洗）使厚度增加附加的分數個原子至幾個原子。在實施例中，應力減弱層可具有約10 nm至約1.5 μ m的厚度。

【0136】在框610處，腔室部件被加熱到約250-500 °C（例如，約250-350 °C）的升高的溫度。在框615處，腔室部件在升高的溫度下暴露於氟源達一時間段。在實施例中，該時間段可以是約0.1小時至約72小時。在進一步的實施例中，該時間段可以是約12-24小時或約1-12小時。如框620所述，氟源可以是HF氣體、NF₃氣體、NF₃電漿、F₂氣體、氣體中的F自由基或其他氟源。

【0137】在框625處，將鈮基塗層轉化為M-O-F塗層或層。F原子擴散到鈮基塗層中，與塗層中的Y₂O₃反應，並形成Y-O-F和可能的其他氟化相。例如，可以通過諸如處理時間、溫度、含F氣體的類型、氣體壓力和腔室壓力等參數來控制轉化的深度和百分比。待轉化為M-O-F的鈮基氧化物塗層的目標深度和百分比可以取決於沉積溫度與操作溫度或處理溫度之間的差異，以調節塗層的「零應力狀態」。例如，如果鈮基塗層是Y₂O₃塗層，則整個Y₂O₃塗層可以轉化為Y-O-F。如果鈮基塗層是

Y_2O_3 層和附加的金屬氧化物層的交替堆疊，則 Y_2O_3 層可以被轉化成 $Y-O-F$ 層，並且附加的金屬氧化物層可以被轉化成 $M-O-F$ 層。在一些情況下，附加的金屬氧化物層可以非常薄以至於它們的材料組成不因氟化製程而改變。因此， Y_2O_3 層可以轉變成 $Y-O-F$ 層，並且附加的金屬氧化物層可以不改變。

【0138】 與 Y_2O_3 相比， YO_xF_y 具有更大的摩爾體積（ x 和 y 可以是正值）。取決於 x 和 y 的值， YO_xF_y 摩爾體積在 $36.384 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 的 YF_3 摩爾體積和 $22.5359 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 的 $\frac{1}{2} Y_2O_3$ 形式摩爾體積之間。鈮基塗層到 $Y-O-F$ 塗層或層（例如 YO_xF_y ）的轉化引起體積膨脹並且在低於沉積溫度的溫度下引入額外的內部壓縮應力，該額外的內部壓縮應力比鈮基塗層在低於沉積溫度的溫度下的內部壓縮應力要大。因此金屬腔室部件或其他製品上的塗層的零應力狀態轉移到較高的溫度。因此，當腔室部件被加熱到高於沉積溫度的升高的處理溫度時， $M-O-F$ 塗層或層（例如 $Y-O-F$ 塗層或層）具有降低的內部拉伸應力，該降低的內部拉伸應力低於鈮基塗層在高於沉積溫度的溫度下的內部拉伸應力。體積膨脹是因為 YF_3 的摩爾體積比 Y_2O_3 的摩爾體積大大約 60%。 $Y-O-F$ 的摩爾體積在 YF_3 的摩爾體積和 Y_2O_3 的摩爾體積之間。降低的拉伸應力可以減少或減弱 $Y-O-F$ 塗層的開裂。 $Y-O-F$ 是抗電漿塗層，可抵抗氟基電漿的侵蝕和腐蝕。

【0139】 已經描述了製程600以增加具有比鈮基塗層的CTE更高的CTE的腔室部件上的鈮基塗層的壓縮應力。然而，也可以進行類似的製程以降低具有比鈮基塗層的CTE低的CTE的腔室部件上的鈮基塗層的壓縮應力。例如，腔室部件可以是石墨（具有約4 ppm / K的CTE）、AlN（具有約4.6 ppm / K的CTE）、SiC（具有約3.7 ppm / K的CTE）或SiN（具有大約2.8 ppm / K的CTE）。在這種情況下，可能需要降低鈮基塗層中的壓縮應力。這可以例如通過在框605處開始沉積 YF_3 或其他鈮基氟化物塗層來實現。然後在框615處，腔室部件可以暴露於氧源（例如，本文所述的任何氧源）以將鈮基氟化物塗層轉化成Y-O-F塗層或層或其他鈮基氧氟化物塗層或層。在實施例中，可以在200-300℃的溫度下暴露於氧源（例如， O_2 電漿和/或 O_2 自由基）。 YF_3 向Y-O-F（或另一種鈮基氟化物向鈮基氧氟化物）的轉化可引起體積收縮（例如，由於摩爾體積的減小），這可能引起拉伸應力和/或減小在室溫下和/或在升高的處理溫度下的壓縮應力。因此，可進行製程600以調節鈮基氧化物塗層或鈮基氟化物塗層中的應力。以上參照圖4A提供了可以轉化為鈮基氧氟化物塗層的鈮基氟化物塗層的示例。

【0140】 圖6B示出根據實施例的在腔室部件650的主體655上包括Y-O-F/M-O-F塗層670的腔室部件650的截面側視圖。腔室部件650可以具有金屬主體（例如鋁或鋁合金（諸如Al 6061或Al 6063）、不銹鋼（諸如

SST316L)等)或陶瓷主體(例如 Al_2O_3 、 AlN 、 SiC 等)。Y-O-F/M-O-F塗層670可包括較厚的Y-O-F層660和較薄的M-O-F層665的交替堆疊。替代地,較薄的層可以是M層。

【0141】圖7A示出根據實施例的如通過透射電子顯微鏡(TEM)觀察到的包括 Y_2O_3 塗層705的腔室部件710的截面側視圖。為了產生TEM圖像,在 Y_2O_3 塗層705上放置覆蓋層715。表面A1表示 Y_2O_3 塗層705的頂部,表面B1表示腔室部件710和 Y_2O_3 塗層705之間的介面。

【0142】圖7B示出圖7A的腔室部件的材料成分。如圖所示,覆蓋層715由Ir構成。 Y_2O_3 塗層705由鈮725和氧720構成。腔室部件710由Si 735構成。

【0143】圖8A示出根據實施例的如通過透射電子顯微鏡(TEM)觀察到的氟化製程之後的包含Y-O-F塗層805的腔室部件810的截面側視圖。氟化製程在 500°C 下使用功率為200 W的 NF_3 電漿進行約12小時的持續時間。為了產生TEM圖像,在Y-O-F塗層805上放置覆蓋層815。表面A2表示Y-O-F塗層805的頂部,表面B2表示腔室部件810和Y-O-F塗層805之間的介面。通過X射線衍射(XRD)進行的應變測量示出在室溫下約 $1.34 \pm 0.13\%$ 的增加應變以及 $11.4 \pm 1.5\text{ nm}$ 的微晶尺寸,這相當於室溫下的增加的壓縮應力。相比之下,沒有氟化製程的氧化鈮塗層在室溫下具有 $0.22 \pm 0.14\%$ 的應變和 $6.1 \pm 0.5\text{ nm}$ 的微晶尺寸。Y-O-F

塗層在室溫下的較高壓縮應力導致該塗層在操作溫度（例如約 100°C 或更高）下的較低的膜應力。

【0144】 圖8B示出圖8A的腔室部件的材料成分。如圖所示，覆蓋層815由Ir構成。Y-O-F塗層805由釔825、氧820和氟840構成。腔室部件810由Si 835構成。如圖所示，Y-O-F塗層805包括約30-50原子%的F、約20-30原子%的O和約30-40原子%的Y，這取決於塗層的深度。氟化製程在整個 Y_2O_3 塗層705中已經用F分子替換了O分子。

【0145】 圖9A示出根據實施例的如通過透射電子顯微鏡（TEM）觀察到的氟化製程之後的包含由Y-O-F層和Al-O-F層的交替堆疊組成的釔基氧氟化物塗層905的腔室部件910的截面側視圖。釔基氧氟化物塗層通過對包括 Y_2O_3 層和 Al_2O_3 層的交替堆疊的釔基氧化物塗層進行氟化來生產。氟化製程可以在 250°C 下進行。為了產生TEM圖像，已將覆蓋層915放置在釔基氧化物塗層905上。表面A3表示釔基氧化物塗層905的頂部，表面B3表示釔基氧化物塗層905和氧化鋁應力減弱層912之間的介面，並且表面C3表示氧化鋁應力減弱層912和腔室部件910之間的介面。

【0146】 圖9B示出圖9A的腔室部件的材料成分。如圖所示，覆蓋層915由Ir構成。釔基氧化物塗層905由釔925、氧920、氟940和鋁935構成。應力減弱層由氧920

和鋁935構成。腔室部件810由不同比例的鋁935和氧920構成。

【0147】 在氟化之前，釔基氧氟化物塗層905是包含 Y_2O_3 層和 Al_2O_3 層的交替堆疊的釔基氧化物塗層。在一些實施例中， Y_2O_3 層可以比 Al_2O_3 層厚約2-12倍。稀土氧化物子層與附加的金屬氧化物子層的一些示例厚度比包括2:1、3:1、4:1、5:1、8:1、10:1和12:1。在一些實施例中，使用約5-12個迴圈的ALD製程形成 Y_2O_3 層，其中每個迴圈形成含稀土金屬氧化物的奈米層（或比奈米層略微更少或更多）。每層 Al_2O_3 可以由單個ALD迴圈（或幾個ALD迴圈）形成，並且可以具有小於一個原子到幾個原子的厚度。在實施例中， Y_2O_3 層可以各自具有約5-100埃的厚度，並且 Al_2O_3 的層各自可以具有約1-20埃的厚度。在所示實施例中， Y_2O_3 層與 Al_2O_3 層的厚度比為約10:1。在實施例中， Al_2O_3 層可以防止 Y_2O_3 層變成結晶。由於附加的 Al_2O_3 層， Y_2O_3 層保持多晶態。

【0148】 作為氟化的結果，將 Y_2O_3 層轉化成Y-O-F層，並將 Al_2O_3 層轉化為Al-O-F層。替代地，部分或全部的 Al_2O_3 層可以不被轉化成Al-O-F層。如圖所示，氟的原子%從約2原子%變化到約25原子%。F的濃度在塗層表面附近較大，在塗層底部附近較小。

【0149】 圖10A示出根據實施例的如通過透射電子顯微鏡（TEM）觀察到的氟化製程之後的包括包含Y-O-F層和Al-O-F層的交替堆疊的釔基氧氟化物塗層1005的

另一腔室部件的截面側視圖。塗層是通過對包含 Y_2O_3 層和 Al_2O_3 層的交替堆疊的 ALD 塗層進行氟化而形成的。塗層 1005 具有約 500 nm 的厚度。為了產生 TEM 圖像，在鈮基氧氟化物塗層 1005 上放置覆蓋層 1015。表面 A4 表示鈮基氧氟化物塗層 1005 的頂部，表面 B4 表示鈮基氧氟化物塗層 1005 和氧化鋁應力減弱層 1012 之間的介面，並且表面 C4 表示氧化鋁應力減弱層 1012 和腔室部件 1010 之間的介面。

【0150】 圖 10B 示出圖 10A 的腔室部件的材料成分。如圖所示，覆蓋層 1015 由 Ir 構成。鈮基氧氟化物塗層 1005 由鈮 1025、氧 1020、氟 1040 和鋁 1035 構成。應力減弱層由氧 1020 和鋁 1035 構成。腔室部件 1010 由不同比例的鋁 1035 和氧 1020 構成。用於產生鈮基氧氟化物塗層 1005 的氟化製程是使用 NF_3 電漿在 450 °C 下的遠端電感耦合電漿 (ICP) 製程。如圖所示，整個鈮基氧化物塗層被轉化為鈮基氧氟化物塗層 1005。塗層 1005 中的氟濃度從約 35 原子 % 變化到約 60 原子 %，並且隨深度而變化。值得注意的是，在這些製程條件下，在塗層 1005 的中部和底部附近的氟濃度大於在塗層 1005 的頂部的氟濃度。衍射分析表明塗層 1005 的 Y-O-F 層在氟化製程之後保持多晶態。

【0151】 圖 11A 示出根據實施例的如通過透射電子顯微鏡 (TEM) 觀察到的氟化製程之後的包含由 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體構成的固體燒結 (塊) 陶瓷 1105 的

腔室部件的截面側視圖。為了產生TEM圖像，在固體燒結陶瓷1105上放置覆蓋層1015。表面A5代表固體燒結陶瓷1105的頂部。

【0152】 圖11B示出了顯示圖11A的腔室部件的材料成分的EDS線掃描。如圖所示，固體燒結陶瓷1105的頂部大約70nm從 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體轉變成Y-Zr-O。EDS線掃描顯示氧1120、氟1140、鉕1125和鋁1150的濃度。 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體最初含有約60摩爾% Y_2O_3 和約40摩爾% ZrO_2 ，這導致能量色散電子譜(EDS)線掃描(如圖11A所示)顯示約23原子%Y、約65原子%O和約12原子%Zr。在氟化之後，氟濃度在固體燒結陶瓷1105的頂部100nm中從約5原子%變化到約30原子%。用於氟化的處理條件包括在200W電漿功率以及450°C下的 NF_3 電漿的直接電容耦合電漿(CCP)處理達2小時。Zr佔據Y晶格中的空位使得 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體的氟化減慢。氟濃度和氟化深度可以通過增加處理時間和/或電漿中氟自由基的密度來增加。

【0153】 還使用在200W電漿功率和450°C下的 NF_3 電漿的直接CCP處理達2小時的類似測試條件對其它塊狀燒結陶瓷製品和塗層進行氟化。在這些條件下使用第一Y前驅物製備的100nm Y_2O_3 ALD塗層的氟化導致整個塗層轉化為具有從約25原子%變化到約55原子%的氟濃度的Y-O-F塗層。發現氧在塗層表面幾乎耗盡，導致在表面處幾乎為 YF_3 層。氟濃度隨著深度逐漸減小。在這些

條件下，使用第二 Y 前驅物製備的另一個 100 nm Y_2O_3 ALD 塗層的氟化導致整個塗層轉化為具有從約 20 原子% 變化到約 30 原子% 的氟濃度的 Y-O-F 塗層。在塗層的下半部分發現氟濃度比塗層的上半部分略高。發現使用第一 Y 前驅物產生的 Y_2O_3 ALD 塗層與使用第二 Y 前驅物產生的 Y_2O_3 ALD 塗層之間存在微小的微觀結構差異，這導致氟化意想不到的差異。

【0154】 在 200 W 電漿功率和 450 °C 下的 NF_3 電漿的直接 CCP 處理達 2 小時的條件下，在 100 nm Al_2O_3 ALD 塗層上進行氟化。這種氟化導致塗層的頂部約 20 nm 的氟化。塗層的頂部 20 nm 處的氟濃度約為 5 - 7 原子% F。因此，頂部 20 nm 轉化為 Al-O-F 塗層，具有約 35 原子% 的 Al、5 - 7 原子% 的 F 和 58 - 60 原子% 的 O。

【0155】 在 200 W 電漿功率和 450 °C 下的 NF_3 電漿的直接 CCP 處理達 2 小時的條件下，在塊狀燒結 Y_2O_3 製品上進行氟化。這種氟化導致製品的頂部約 150 nm 的氟化。氟濃度在頂部 50 nm 處為約 30 - 40 原子% 並且逐漸降低至 150 nm 深度附近的約 5 原子%。

【0156】 圖 12A 示出根據實施例的如通過透射電子顯微鏡 (TEM) 觀察到的氟化製程之後的包含 SiO_2 基板 1265 上的 Al_2O_3 塗層 1205 的腔室部件 1265 的截面側視圖。為了產生 TEM 圖像，在塗層 1205 上放置覆蓋層 1215。表面 A6 表示塗層 1205 的頂部。表面 B6 表示塗層 1205 的底部以及腔室部件 1265 的頂部。

【0157】 圖 12 B 示出了顯示圖 12 A 的腔室部件的材料成分的 EDS 線掃描。如圖所示，塗層 1205 的頂部約 50 nm 從 Al_2O_3 轉化成 Al-O-F 。 Al_2O_3 最初含有約 63 - 67 原子 % Al 和約 33 - 37 原子 % O，導致如圖 12 B 所示的 EDS 線掃描。EDS 線掃描顯示鋁 1220、氧 1260 和氟 1240 的濃度。氟化後，氟濃度從表面 A6 處的約 15 原子 % 變化到 50 nm 深度處的約 5 原子 % 或更低。氟化的加工條件包括 450 W 電漿功率下的 CF_3/Ar 電漿的直接 CCP 處理達 5 小時。值得注意的是， Al_2O_3 的氟化明顯慢於 Y_2O_3 的氟化。氟濃度和氟化深度可以通過增加處理時間和 / 或電漿中氟自由基的密度來增加。

【0158】 還使用在 450 W 電漿功率下的 CF_3/Ar 電漿的直接 CCP 處理達 1 - 5 小時的類似測試條件對其它塊狀燒結陶瓷製品和塗層進行氟化。在這些條件下，100 nm Al_2O_3 ALD 塗層處理 5 小時的氟化導致塗層的頂部 10 - 15 nm 轉化為氟濃度為 3 - 30 原子 % 的 Al-O-F ，其中氟濃度在約 3 - 5 nm 的深度處約為 30 原子 %。100 nm Y_2O_3 ALD 塗層在這些條件下持續 5 小時的氟化導致塗層的頂部約 70 nm 的氟化。將 Y_2O_3 塗層轉化成氟濃度為約 3 - 25 原子 % 的 Y-O-F 塗層，其中氟濃度在約為 4 - 5 nm 的深度處約為 25 原子 %，且在約 10 - 70 nm 的深度處的氟濃度約為 5 - 10 原子 %。5 μm Y_2O_3 ALD 塗層在這些條件下持續 5 小時的氟化導致塗層的頂部約 70 nm 的氟化。 Y_2O_3 塗層轉化為氟濃度為約 5 - 20 原子 % 的 Y-O-F 塗

層，其中氟濃度在約 8 - 10 nm 的深度處為約 20 原子 % 並且隨著深度增加而逐漸降低。

【0159】 在利用 450 W 電漿功率下的 CF_3/Ar 電漿的直接 CCP 電漿處理達 5 小時的條件下，在由包含第一相 $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ 和第二相 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體的複合陶瓷構成的塊狀燒結製品上進行氟化。這種氟化導致製品的頂部約 20 nm 的氟化。最初具有第一相 $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ 的薄層通過氟化製程轉化為 Y - Al - O - F，而最初具有第二相 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體的薄層通過氟化製程轉化為 Y - Zr - O - F。最初具有第二相的薄層中氟的濃度約為 4 - 18 原子 %。

【0160】 圖 13A 示出了由 Y_2O_3 塗層的氟化產生的 Y - O - F 層 1300。使用遠端氟電漿源進行氟化。Y - O - F 層 1300 具有 138 - 182 nm 的厚度。如圖所示，Y - O - F 層包括裂紋 1305、1310 和分層 1315。這種裂紋 1305、1310 和分層 1315 可以通過減慢氟化製程來減輕。

【0161】 圖 13B 示出了由 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體塗層的氟化產生的 Y - Z - O - F 層 1320。圖示的 Y - Z - O - F 層 1320 基於包含 60 摩爾 % Y_2O_3 和 40 摩爾 % ZrO_2 的 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 的氟化。然而，使用 70 摩爾 % 的 Y_2O_3 和 30 摩爾 % 的 ZrO_2 獲得了類似的結果。Y - Z - O - F 層具有約 32 - 60 nm 的厚度。如圖所示，Y - Z - O - F 層 1320 不包含任何裂紋或分層。發現與 Y_2O_3 相比， $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體與氟源以更慢的速率反應。此外，氟化 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體塗層（例如 Y - Z - O - F 層 1320）的微觀結構完整性已

顯示具有優異的顯微結構完整性，沒有裂紋和分層。因此，Y-Z-O-F層1320提供了改進的顆粒效能（處理過的基板上鈮基顆粒的數量減少）和更長的使用壽命。

【0162】圖14示出展示 YF_3 塗層1405的材料成分的能量色散電子譜（EDS）線掃描。如圖所示， YF_3 塗層1405包括大約25-30原子% Y 1425和約60-70原子% F 1440。 YF_3 塗層另外包含約3-6原子% F 1420和約2-10原子% C 1422。 YF_3 塗層通過IAD來沉積並且具有約5 μm 的厚度。

【0163】圖15示出根據實施例的展示氧化製程之後的圖14的 YF_3 塗層1405的材料成分的EDS線掃描，其中 YF_3 塗層1405包括Y-O-F層。在50W的電漿功率下並且在約350℃下的微波O電漿的處理條件下進行氧化製程。O電漿以1：1的比例與Ar流動。如圖所示，氧化製程將 YF_3 的頂部約500nm轉化為Y-O-F層。Y-O-F層中O 1520的濃度約為10-30原子%，並且F 1540的濃度約為30-50摩爾%，在 YF_3 塗層1405表面處的O濃度較高。C 1522的濃度幾乎沒有變化。

【0164】圖16A示出根據實施例的如通過TEM觀察到的在HF酸溶液中的氟化製程之後的包含 Y_2O_3 塗層1610的腔室部件1605的截面側視圖。 Y_2O_3 塗層1610具有約600 nm的厚度並且通過ALD來沉積。使用包含約49% HF的酸溶液利用超音波攪拌進行氟化製程達約1分鐘的製程時間。

【0165】 圖16B示出圖16A的腔室部件的材料成分。如圖所示， Y_2O_3 塗層1610在 Y_2O_3 塗層1610的頂部包括厚度為約50nm的Y-O-F層。Y-O-F層中的F 1640的濃度為約3-15原子%，在表面附近具有較高的F濃度。 Y_2O_3 塗層1610另外包括約60-70原子%的O 1620和約19-24原子%的Y 1625。另外， Y_2O_3 塗層1610包括一些C 1680。

【0166】 使用包含約49% HF的酸溶液利用超音波攪拌在多個不同的鈮基塗層上進行氟化製程達約1分鐘的製程時間。在包含 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的交替層的1微米厚塗層（具有10:1的 Y_2O_3 與 Al_2O_3 的厚度比）上進行此氟化製程，該塗層是利用區域控制通過ALD來沉積的。結果，塗層的頂部50nm轉化成具有約5原子%的氟濃度的Y-O-F。在沒有區域控制的情況下通過ALD沉積的600nm厚的 Y_2O_3 塗層上也測試了具有這些條件的氟化製程。結果，塗層的頂部500nm轉化成具有約18原子%的氟濃度的Y-O-F。還在由 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體組成的50nm塗層上測試了具有這些條件的氟化製程。結果，塗層的頂部25nm轉化成具有約5原子%的氟濃度的Y-Zr-O-F。

【0167】 在另一個實施例中，使用包含約0.5體積% HF、0.5摩爾 NH_4F 、10體積% H_2O_3 和剩餘水的酸溶液同時超聲處理該酸溶液來在不同的鈮基塗層上進行氟化製程達1分鐘的持續時間。在包含 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的交替

層的1微米厚塗層（具有10:1的 Y_2O_3 與 Al_2O_3 的厚度比）上進行具有這些條件的氟化製程，該塗層是利用區域控制通過ALD來沉積的。結果，塗層的頂部50nm轉化成具有約1原子%的氟濃度的Y-O-F。在沒有區域控制的情況下通過ALD沉積的600nm厚的 Y_2O_3 塗層上也測試了具有這些條件的氟化製程。結果，塗層的頂部25nm轉化成具有約2.5原子%的氟濃度的Y-O-F。還在由 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體組成的50nm塗層上測試了具有這些條件的氟化製程。結果，塗層的頂部25nm轉化成具有約1原子%的氟濃度的Y-Zr-O-F。

【0168】 進行氟化製程 將 Y_2O_3 塗層暴露於含有氟基酸溶液。此基於酸的氟化方案用來測試1微米厚 Y_2O_3 塗層。

【0169】 圖17示出展示由ALD沉積的 YF_3 塗層的材料成分的x射線光電子能譜（XPS）表面分析。如圖所示， YF_3 塗層包括F 1740和Y 1725並且具有160nm的深度。

【0170】 圖18示出根據實施例的展示由圖17的 YF_3 塗層的氧化所形成的Y-O-F塗層的材料成分的XPS表面分析。在50W的電漿功率下並且在約350℃下的微波O電漿的處理條件下進行氧化製程。O電漿以1:1的比例與Ar流動。如圖所示，氧化製程將整個 YF_3 塗層轉化成具有約35-60原子%的氧濃度的Y-O-F塗層。

【0171】 圖19是示出在y軸上在處理後的基板上偵測到的 Y_2O_3 顆粒以及在x軸上的射頻小時數（RFH）的圖表。RFH是指在處理條件下處理的小時數。圖19示出了第一處理腔室的第一顆粒表現1910，該第一處理腔室包括具有Y-O-F的襯墊、包含第一相 $Y_4Al_2O_9$ （YAM）和第二相 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體的複合陶瓷的蓋以及石英噴嘴。還示出了第二處理腔室的第二顆粒表現1915，該第二處理腔室在襯墊、蓋和噴嘴上包括Y-Z-O-F塗層。如圖所示，製造商的規格1905指定應該有少於5個尺寸為35nm或更大的 Y_2O_3 顆粒被增加到在處理腔室中處理的基板中。第一處理腔室的第一顆粒表現1910在大約80-100射頻小時處超過5個增加物的規格1905。如圖所示，第二處理腔室的第二顆粒表現1915比第一顆粒表現1910好得多，並且在約60和70射頻小時處僅限於1-2個增加物。已經證明Y-Z-O-F塗層即使在250個射頻小時後也能在處理過的基板上產生顯著低的顆粒數量。此外，在蓋、噴嘴和襯墊上使用Y-Z-O-F塗層的情況下未偵測到鋇基顆粒（例如 ZrO_2 顆粒）。

【0172】 下面闡述一些示例實施方式。在第一實施方式中，一種方法包括將基板載入到處理腔室中，處理腔室包括一個或多個包含金屬氧化物塗層的腔室部件，並且執行原位氟化製程。原位製程包括將來自遠端電漿源的氟基電漿在室溫至800℃的溫度下引入到處理腔室中達0.5-10分鐘的時間段，並使金屬氧化物塗層與氟基電漿反應以在

該金屬氧化物塗層上形成臨時 M - O - F 層，其中該臨時 M - O - F 層具有 1 - 50 nm 的厚度。該方法進一步包括在基板上進行包括腐蝕性氣體的製造製程，其中製造製程調整臨時 M - O - F 層的厚度，並且其中臨時 M - O - F 層保護金屬氧化物塗層免受腐蝕性氣體的影響。第二示例實施方式可以擴展第一示例實施方式。在第二示例實施方式中，金屬氧化物塗層選自由以下各項構成的組： Al_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Y_2O_3 穩定的 ZrO_2 (YSZ)、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (EAG)、 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體，以及包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體的複合陶瓷。第三示例實施方式可以擴展第一示例實施方式和 / 或第二示例實施方式。在第三示例實施方式中，金屬氧化物塗層選自由以下各項構成的組：通過電漿噴塗沉積的金屬氧化物塗層，該金屬氧化物塗層具有約 2 - 5 % 的孔隙率和約 100 - 300 μm 的厚度；通過原子層沉積 (ALD) 沉積的金屬氧化物塗層，該金屬氧化物塗層具有約 0 % 的孔隙率和約 10 nm 至約 10 μm 的厚度；通過電子束離子輔助沉積 (EB - IAD) 沉積的金屬氧化物塗層，該金屬氧化物塗層具有約 0 % 的孔隙率和約 1 - 10 μm 的厚度；以及通過懸浮電漿噴塗製程沉積的金屬氧化物塗層，該金屬氧化物塗層具有約 1 - 3 % 的孔隙率和約 50 - 300 μm 的厚度。

【0173】 第四示例實施方式可以擴展第一至第三示例實施方式中的任何一個。在第四示例實施方式中，包含腐蝕性氣體的製程去除 M - O - F 層的至少一部分而不損壞金

屬氧化物塗層。第五示例實施方式可以擴展第一至第四示例實施方式中的任何一個。在第五示例實施方式中，該方法包括：針對多個附加基板重複原位氟化製程和製造製程；決定滿足回刻標準；以及進行回刻製程以去除臨時M-O-F層的至少一部分。在第六示例實施方式中，通過使SiCl₄氣體或SiCl₄電漿中的至少一種流入處理腔室來進行第五示例實施方式的回刻製程。在第七示例實施方式中，第六示例實施方式的回刻製程通過將Cl₂氣體額外地流入處理腔室來進行。在第八示例實施方式中，通過將1-5 SCCM的SiCl₄氣體或SiCl₄電漿中的至少一種流入處理腔室達1-5秒的持續時間來進行第六示例實施方式的回刻製程。

【0174】 第九示例實施方式可以擴展第一至第八示例實施方式中的任何一個。在第九示例實施方式中，該方法還包括進行光發射光譜學以決定M-O-F層是否已經達到目標厚度；以及回應於決定M-O-F層已經達到目標厚度而停止回刻製程。第十示例實施方式可以擴展第一至第九示例實施方式中的任何一個。在第十示例實施方式中，決定已滿足回刻標準包括以下中的至少一者：a) 決定已經處理了閾值數量的基板，或者b) 在處理基板上偵測到閾值量的顆粒。

【0175】 第十一示例實施方式包括一種方法，該方法包括：在包括一個或多個包含稀土氧化物的腔室部件的處理腔室中進行氟化製程。氟化製程包括將來自遠端電漿源的

氟基電漿在約室溫至約 800°C 的溫度下引入到處理腔室中達 $0.5 - 10$ 分鐘的時間段；以及使稀土氧化物塗層與氟基電漿反應以在該稀土氧化物塗層上形成臨時稀土氧氟化物層，其中該臨時稀土氧氟化物層具有 $1 - 5\text{ nm}$ 的厚度。該方法進一步包括進行包括腐蝕性氣體的製造製程，其中製造製程調整臨時稀土氧氟化物層的厚度，並且其中臨時稀土氧氟化物層保護稀土氧化物塗層免受腐蝕性氣體的影響。在第十二示例實施方式中，第十一示例實施方式的稀土氧化物塗層選自由以下各項構成的組： Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Y_2O_3 穩定的 ZrO_2 （YSZ）、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （EAG）、 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體，以及包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體的複合陶瓷。第十三示例實施方式可以擴展第十一至第十二示例實施方式中的任何一個。在第十三示例實施方式中，稀土氧化物塗層選自由以下各項構成的組：通過電漿噴塗沉積的稀土氧化物塗層，該稀土氧化物塗層具有約 $2 - 5\%$ 的孔隙率和約 $100 - 300\text{ }\mu\text{ m}$ 的厚度；通過原子層沉積（ALD）沉積的稀土氧化物塗層，該稀土氧化物塗層具有約 0% 的孔隙率和約 10 nm 至約 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 的厚度；通過離子輔助沉積（IAD）沉積的稀土氧化物塗層，該稀土氧化物塗層具有約 0% 的孔隙率和約 $1 - 10\text{ }\mu\text{ m}$ 的厚度；以及通過懸浮電漿噴塗製程沉積的稀土氧化物塗層，該稀土氧化物塗層具有約 $1 - 3\%$ 的孔隙率和約 $50 - 100\text{ }\mu\text{ m}$ 的厚度。

【0176】 第14示例實施方式可以擴展第11至第13示例實施方式中的任何一個。在第14示例實施方式中，包含腐蝕性氣體的製程去除稀土氧氟化物層的至少一部分而不損壞金屬氧化物塗層。第15示例實施方式可以擴展第11至第14示例實施方式中的任何一個。在第15示例實施方式中，該方法包括：重複原位氟化製程和製造製程多次；決定滿足回刻標準；以及進行回刻製程以去除臨時稀土氧氟化物層的至少一部分。第16示例實施方式可以擴展第15示例實施方式。在第16示例實施方式中，通過使 SiCl_4 氣體或 SiCl_4 電漿中的至少一種流入處理腔室來進行回刻製程。第17示例實施方式可以擴展第16示例實施方式。在第17示例實施方式中，回刻製程進一步通過使 Cl_2 氣體流入處理腔室來進行。第18示例實施方式可以擴展第15至第17示例實施方式。在第18示例實施方式中，決定已滿足回刻標準包括以下中的至少一者：a) 決定已經處理了閾值數量的基板，或者b) 在處理基板上偵測到閾值量的顆粒。

【0177】 在第19示例實施方式中，一種方法包括：在包括一個或多個包含稀土氧化物的腔室部件的處理腔室中進行氟化製程。氟化製程包括在約室溫至約 100°C 的溫度下使處理腔室中的一個或多個腔室部件暴露於氟基酸溶液達0.5 - 10分鐘的時間段；以及使稀土氧化物塗層與氟基酸溶液反應以在該稀土氧化物塗層上形成臨時稀土氧氟化物層，其中該臨時稀土氧氟化物層具有1 - 50 nm的

厚度。該方法進一步包括進行包括腐蝕性氣體的製造製程，其中製造製程調整臨時稀土氧氟化物層的厚度，並且其中臨時稀土氧氟化物層保護稀土氧化物塗層免受腐蝕性氣體的影響。在擴展第19示例的第20示例中，氟基酸溶液是包含50-95體積%水和0.1-50體積%HF酸的HF酸溶液。

【0178】 第21示例實施方式是一種方法，該方法包括進行原子層沉積（ALD）、化學氣相沉積（CVD）或電子束離子輔助沉積（EB-IAD）以在用於處理腔室的腔室部件的表面上沉積厚度為約10nm至約10微米的鈮基氟化物塗層；將腔室部件加熱至約150-1500℃的升高的溫度；在升高的溫度下將腔室部件暴露於包含氧基電漿或自由基的氧源達約0.1-72小時的持續時間；以及將鈮基氟化物塗層轉化成鈮基氧氟化物塗層。在第22示例實施方式中，第21示例實施方式進一步包括以下中的至少一個：進行ALD以沉積鈮基氟化物塗層，該鈮基氟化物塗層具有約10nm至約10μm的厚度；進行EB-IAD或沉積鈮基氟化物塗層，該鈮基氟化物塗層具有約1-10μm的厚度；或者進行CVD或沉積鈮基氟化物塗層，該鈮基氟化物塗層具有大約100nm-10μm的厚度。

【0179】 第23示例實施方式可以擴展第21至第22示例實施方式中的任何一個。在第23示例實施方式中，腔室部件包含金屬並且升高的溫度約為150-650℃。第24示例實施方式可以擴展第21至第23示例實施方式中的任

何一個。在第24示例實施方式中，將腔室部件暴露於氧源包括進行使 O_2 電漿流動或使 O_2 自由基流動中的至少一個。第25示例實施方式可以擴展第21至第24示例實施方式中的任何一個。在第25示例實施方式中，腔室部件包括具有低於鈮基氟化物塗層的第二CTE的第一熱膨脹係數（CTE）的材料；鈮基氟化物塗層的沉積在大約 $200-300^\circ C$ 的沉積溫度下進行，其中鈮基氟化物塗層在低於沉積溫度的溫度下具有內部拉伸應力並且在高於沉積溫度的溫度下具有內部壓縮應力；以及將鈮基氟化物塗層轉化為鈮基氧氟化物塗層導致體積收縮並引入a）在低於沉積溫度的溫度下的降低的內部拉伸應力，該降低的內部拉伸應力低於鈮基氟化物塗層在低於沉積溫度的溫度下的內部拉伸應力，和b）在高於沉積溫度的溫度下的增加的內部壓縮應力，該增加的內部壓縮應力高於鈮基氟化物塗層在高於沉積溫度的溫度下的內部壓縮應力。

【0180】第26示例實施方式可以擴展第21至第25示例實施方式中的任何一個。在第26示例實施方式中，鈮基氟化物塗層是 YF_3 並且鈮基氧氟化物塗層是 $Y-O-F$ 。第27示例實施方式可以擴展第21至第25示例實施方式中的任何一個。在第27示例實施方式中，鈮基氟化物塗層是 YF_3-ZrF_4 固溶體並且鈮基氧氟化物塗層是 $Y-Zr-O-F$ 。第28示例實施方式可以擴展第21至第25示例實施方式中的任何一個。在第28示例實施方式中，鈮基氟化物塗層包括具有第一厚度的 YF_3 層和具有第一厚

度的大約 $1/10$ 至 $1/5$ 的第二厚度的 AlF_3 層的交替堆疊，並且其中，該鈮基氧氟化物層包括大約具有該第一厚度的 $Y-O-F$ 層和大約具有該第二厚度的 $Al-O-F$ 層的交替堆疊。第 29 示例實施方式可以擴展第 21 至第 25 示例實施方式中的任何一個。在第 29 示例實施方式中，鈮基氧氟化物塗層包含複合陶瓷，該複合陶瓷包含第一相 $Y-Al-O-F$ 和第二相 $Y-Zr-O-F$ 。

【0181】 在第 30 示例實施方式中，處理腔室包括由金屬或陶瓷中的至少一種構成的製品和該製品的至少一個表面上的鈮基氧氟化物層，該鈮基氧氟化物層具有 10 nm 至 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 的厚度，其中該鈮基氧氟化物層具有選自由 $Y-O-F$ 、 $Y-Al-O-F$ 、 $Y-Zr-O-F$ 以及複合陶瓷組成的組中的成分，該複合陶瓷包含第一相 $Y-Al-O-F$ 和第二相 $Y-Zr-O-F$ 。鈮基氧氟化物可以通過進行如第 21 至第 29 示例實施方式中任一項所述的方法來生產。

【0182】 在第 31 示例實施方式中，用於處理腔室的腔室部件包括：由金屬或陶瓷中的至少一種構成的製品；該製品上的鈮基氟化物塗層，該鈮基氟化物塗層具有 10 nm 至 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 的厚度；和在該鈮基氟化物塗層上的 $Y-O-F$ 層，該 $Y-O-F$ 層具有 $10-500\text{ nm}$ 的厚度，其中該 $Y-O-F$ 層中的氧濃度為 $10-60$ 原子%。在第 32 示例實施方式中，第 31 示例實施方式的鈮基氟化物塗層是 YF_3 塗層。

【0183】 前面的描述闡述了許多具體細節，諸如具體系統、部件、方法等的示例，以便提供對本發明的若干實施

例的良好理解。然而，對本領域技術人員而言，將顯而易見的是，本發明的至少一些實施例可在沒有這些具體細節的情況下實踐。另一方面，公知的部件或方法沒有被詳細描述或者以簡單的框圖形式呈現以免不必要地模糊本發明。因此，所闡述的這些具體細節僅僅是示例性的。特定實現可從這些示例性細節變化而來並且仍被視為在本發明的範圍內。

【0184】 縱觀本說明書，對「一個實施例」或「一實施例」的引用意味著聯繫該實施例而描述的特定特徵、結構、或特性被包括在至少一個實施例中。因此，縱觀本說明書，短語「在一個實施例中」或「在一實施例中」在多個位置的出現不一定全部指同一實施例。另外，術語「或」旨在表示包含性「或」而非排除性「或」。當本文使用術語「約」或「大約」時，旨在表示所呈現的標稱值精確在 $\pm 10\%$ 內。

【0185】 雖然本文以特定順序示出和描述方法的操作，但每種方法的操作的順序可被改變使得某些操作可以以相反的循序執行或者使得某個操作可與其他操作至少部分同時地執行。在另一實施例中，不同操作的指令或子操作可以按照間歇和/或交替的方式。

【0186】 要理解的是，上面的描述旨在是說明性的，而非限制性的。對本領域技術人員而言，在閱讀和理解上面的描述後，許多其他實施例將是顯而易見的。本發明的範

圍應當參考所附申請專利範圍、連同這樣的申請專利範圍有權獲得的等效物的全部範圍來決定。

【符號說明】

【 0 1 8 7 】

1 0 0 處 理 腔 室

1 0 2 腔 室 主 體

1 0 6 內 部 容 積

1 0 8 側 壁

1 1 0 底 部

1 1 6 外 襯 墊

1 2 6 排 放 口

1 2 8 泵 系 統

1 3 0 噴 頭

1 3 2 氣 體 輸 送 孔

1 4 4 基 板

1 4 8 基 板 支 撐 元 件

1 5 2 M - O - F 塗 層

1 5 8 氣 體 面 板

2 0 0 製 造 系 統

2 0 1 處 理 設 備

2 0 2 爐

2 0 3 濕 式 清 潔 器

2 0 4 電 漿 噴 塗 系 統

2 0 5 原 子 層 沉 積 (A L D) 系 統

2 0 6 I A D 系 統

2 0 7 電 漿 蝕 刻 反 應 器

2 0 8 電 漿 清 潔 器

2 1 5 設 備 自 動 化 層

2 2 0 計 算 裝 置

3 0 0 製 程

3 0 5 框

3 1 0 框

3 1 5 框

3 2 0 框

3 2 5 框

3 3 0 框

3 3 5 框

3 4 0 框

3 5 0 腔 室 部 件

3 5 5 主 體

3 6 0 Y_2O_3 塗 層

3 6 5 Y - O - F 層

4 0 0 製 程

4 0 5 框

4 1 0 框

4 1 5 框

4 2 0 框

4 2 5 框

- 4 3 0 框
- 4 5 0 腔室部件
- 4 6 0 Y - O - F 塗層
- 5 0 0 製程
- 5 0 5 框
- 5 1 0 框
- 5 1 5 框
- 5 2 0 框
- 5 2 5 框
- 5 3 0 框
- 6 0 0 製程
- 6 0 5 框
- 6 1 0 框
- 6 1 5 框
- 6 2 0 框
- 6 2 5 框
- 6 3 0 框
- 6 5 0 腔室部件
- 6 5 5 主體
- 6 6 0 Y - O - F 層
- 6 6 5 M - O - F 層
- 6 7 0 Y - O - F / M - O - F 塗層
- 7 0 5 Y_2O_3 塗層
- 7 1 0 腔室部件

7 1 5 覆 蓋 層

7 2 0 氧

7 2 5 鉕

7 3 5 S i

8 0 5 Y - O - F 塗 層

8 1 0 腔 室 部 件

8 1 5 覆 蓋 層

8 2 0 氧

8 2 5 鉕

8 3 5 S i

8 4 0 氟

9 0 5 鉕 基 氧 氟 化 物 塗 層

9 1 0 腔 室 部 件

9 1 2 氧 化 鋁 應 力 減 弱 層

9 1 5 覆 蓋 層

9 2 0 氧

9 2 5 鉕

9 3 5 鋁

9 4 0 氟

1 0 0 5 鉕 基 氧 氟 化 物 塗 層

1 0 1 0 腔 室 部 件

1 0 1 2 氧 化 鋁 應 力 減 弱 層

1 0 1 5 覆 蓋 層

1 0 2 0 氧

1 0 2 5 鈮
 1 0 3 5 鋁
 1 0 4 0 氟
 1 1 0 5 固 體 燒 結 (塊) 陶 瓷
 1 1 2 0 氧
 1 1 2 5 鈮
 1 1 4 0 氟
 1 1 5 0 銦
 1 2 0 5 Al_2O_3 塗 層
 1 2 1 5 覆 蓋 層
 1 2 2 0 鋁
 1 2 4 0 氟
 1 2 6 0 氧
 1 2 6 5 腔 室 部 件
 1 4 0 5 YF_3 塗 層
 1 4 2 0 F
 1 4 2 2 C
 1 4 2 5 Y
 1 4 4 0 F
 1 5 2 0 O
 1 5 2 2 C
 1 5 4 0 F
 1 6 0 5 腔 室 部 件
 1 6 1 0 Y_2O_3 塗 層

1 6 2 0 O

1 6 2 5 Y

1 6 4 0 F

1 6 8 0 C

1 7 2 5 Y

1 7 4 0 F

【生物材料寄存】

【 0 1 8 8 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 8 9 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註

記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種處理一腔室部件的方法，包括以下步驟：

在用於一第一處理腔室的一腔室部件的一表面上沉積一鈮基氧化物塗層；

將該腔室部件加熱至約 $150 - 1000^{\circ}\text{C}$ 的一升高的溫度；

在該升高的溫度下使該腔室部件暴露於 CF_4 、 HF 、 F_2 、 F 自由基或 NF_3 中的至少一者達 $0.1 - 72$ 小時的一持續時間；以及

將至少該鈮基氧化物塗層的一表面轉化為一鈮基氧氟化物層，

其中：

該腔室部件包括具有一第一熱膨脹係數（ CTE ）的一金屬，該第一 CTE 高於該鈮基氧化物塗層的第二 CTE ；

沉積該鈮基氧化物塗層之步驟包括以下步驟：在約 $100 - 300^{\circ}\text{C}$ 的一沉積溫度下進行原子層沉積（ ALD ）或離子輔助沉積（ IAD ）以沉積該鈮基氧化物塗層，其中該鈮基氧化物塗層在低於該沉積溫度的溫度下具有一內部壓縮應力並且在高於該沉積溫度的溫度下具有一內部拉伸應力；且

將該鈮基氧化物塗層轉化為該鈮基氧氟化物塗層

導致一體積膨脹，並引入 a) 在低於該沉積溫度的溫度下的附加的內部壓縮應力，該附加的內部壓縮應力大於該鈮基氧化物塗層在低於該沉積溫度的溫度下的內部壓縮應力、和 b) 在高於該沉積溫度的溫度下的降低的內部拉伸應力，該降低的內部拉伸應力低於該鈮基氧化物塗層在高於該沉積溫度的溫度下的內部拉伸應力。

【第2項】如請求項 1 所述的方法，其中使該腔室部件暴露於 NF_3 之步驟包括以下步驟：將 NF_3 電漿引入包含該腔室部件的一第二處理腔室中。

【第3項】如請求項 1 所述的方法，其中使該腔室部件暴露於 CF_4 之步驟包括以下步驟：將一 CF_4 電漿和 Ar 電漿引入包含該腔室部件的一第二處理腔室中。

【第4項】如請求項 1 所述的方法，其中該鈮基氧氟化物層的一厚度為約 10 nm 至約 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 。

【第5項】如請求項 1 所述的方法，其中該鈮基氧化物塗層包括在該鈮基氧化物塗層的表面處的一 $\text{Y}(\text{OH})$ 層，並且其中在該升高的溫度下使該腔室部件暴露於該 HF 導致該 $\text{Y}(\text{OH})$ 層轉化為該鈮基氧氟化物層。

【第6項】如請求項 1 所述的方法，其中該鈮基氧化物塗層是一 Y_2O_3 塗層，並且其中沉積該 Y_2O_3 塗層包括進行以下之一：

進行一電漿噴塗製程以沉積該 Y_2O_3 塗層，該 Y_2O_3 塗層具有約 $100-300\mu m$ 的一厚度；

進行原子層沉積（ALD）以沉積該 Y_2O_3 塗層，該 Y_2O_3 塗層具有約 $10nm$ 至約 $10\mu m$ 的一厚度；

進行電子束離子輔助沉積（EB-ICD）以沉積該 Y_2O_3 塗層，該 Y_2O_3 塗層具有約 $1-10\mu m$ 的一厚度；
或

進行一懸浮電漿噴塗製程以沉積該 Y_2O_3 塗層，該 Y_2O_3 塗層具有約 $50-100\mu m$ 的一厚度。

【第7項】如請求項1所述的方法，其中該鈮基氧化物塗層的一整體轉化為該鈮基氧氟化物層，並且其中該鈮基氧氟化物層在 $250-350^\circ C$ 的溫度下對開裂有抵抗性。

【第8項】如請求項1所述的方法，其中該鈮基氧化物塗層包括具有一第一厚度的 Y_2O_3 層和具有該第一厚度的大約 $1/10$ 至 $1/5$ 的一第二厚度的 Al_2O_3 層的一交替堆疊，並且其中該鈮基氧氟化物層包括具有該第一厚度的 Y-O-F 層和具有該第二厚度的 Al-O-F 層的一交替堆疊。

【第9項】如請求項1所述的方法，其中該鈮基氧化物塗層包含一 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體，並且其中該鈮基氧氟化物層包含一 Y-Z-O-F 層。

【第10項】 一種用於一處理腔室的腔室部件，包括：

一製品，該製品包含一金屬；以及

一鈮基氧氟化物層，該鈮基氧氟化物層在該製品的至少一個表面上，該鈮基氧氟化物層具有 10 nm 至 $300\text{ }\mu\text{m}$ 的一厚度，並且其中該鈮基氧氟化物層具有選自由以下構成的一組的一成分：

Y-O-F ；

Y-Al-O-F ；

Y-Zr-O-F ；以及

一複合陶瓷，該複合陶瓷包含一第一相 Y-Al-O-F 和一第二相 Y-Zr-O-F ，其中：

該金屬具有一第一熱膨脹係數（CTE），該第一CTE高於該鈮基氧氟化物塗層的一第二CTE；

該鈮基氧氟化物塗層係在約 $100-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的一沉積溫度下藉由原子層沉積（ALD）或離子輔助沉積（IAD）所沉積，其中該鈮基氧氟化物塗層在低於該沉積溫度的溫度下具有一內部壓縮應力並且在高於該沉積溫度的溫度下具有一內部拉伸應力；且

鈮基氧化物塗層在高於該沉積溫度的溫度下具有降低的內部拉伸應力，該降低的內部拉伸應力低於該鈮基氧氟化物塗層在高於該沉積溫度的溫度下的內部拉伸應力。

【第11項】 如請求項10所述的腔室部件，其中該鈮基氧氟化物層具有10 nm至300 μm的一厚度。

【第12項】 如請求項10所述的腔室部件，其中該製品是一燒結陶瓷製品，該燒結陶瓷製品選自由以下構成的組： Y_2O_3 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、一 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體以及包括一第一相 $Y_4Al_2O_9$ 和一第二相 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體的一第二複合陶瓷，並且其中以下中的至少一者：

該燒結陶瓷製品是 Y_2O_3 並且該鈮基氧氟化物層是Y-O-F；

該燒結陶瓷製品是 $Y_4Al_2O_9$ 或 $Y_3Al_5O_{12}$ 並且該鈮基氧氟化物層是Y-Al-O-F；

該燒結陶瓷製品是 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體並且該鈮基氧氟化物層是Y-Zr-O-F；或

該燒結陶瓷製品是包括該第一相 $Y_4Al_2O_9$ 和該第二相 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體的該第二複合陶瓷，並且該鈮基氧氟化物層是包括第一相Y-Al-O-F和第二相Y-Zr-O-F的複合陶瓷。

【第13項】 如請求項10所述的腔室部件，進一步包括：

該製品的該至少一個表面上的一鈮基塗層，該鈮基塗層包括：

該鈮基氧氟化物層；以及

介於該鈮基氧氟化物層與該製品的該至少一個表面之間的一鈮基氧化物層，其中該鈮基氧化物層選自由以下構成的一組： Y_2O_3 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、一 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體以及包括一第一相 $Y_4Al_2O_9$ 和一第二相 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體的一第二複合陶瓷，其中以下中的至少一者：

該鈮基氧化物層是 Y_2O_3 並且該鈮基氧氟化物層是 $Y-O-F$ ；

該鈮基氧化物層是 $Y_4Al_2O_9$ 或 $Y_3Al_5O_{12}$ 且該鈮基氧氟化物層是 $Y-Al-O-F$ ；

該鈮基氧化物層是該 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體並且該鈮基氧氟化物層是 $Y-Zr-O-F$ ；或

該鈮基氧化物層是包括該第一相 $Y_4Al_2O_9$ 和該第二相一 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體的該第二複合陶瓷，並且該鈮基氧氟化物層是包括第一相 $Y-Al-O-F$ 和第二相 $Y-Zr-O-F$ 的複合陶瓷。

【第14項】 如請求項 10 所述的腔室部件，其中該鈮基氧氟化物塗層包括具有一第一厚度的第一層與具有該第一厚度的大約 $1/10$ 至 $1/5$ 的一第二厚度的第二層的一交替堆疊，其中該第一層包括 $Y-O-F$ 並且該第二層包括 $Al-O-F$ 。

【第15項】 如請求項14所述的腔室部件，其中該第一厚度為約5-100埃並且該第二厚度為約1-20埃。

【第16項】 一種處理用於一處理腔室的腔室部件的方法，包括以下步驟：

在該腔室部件的一表面上沉積一鈮基氧化物塗層；

將包含該鈮基氧化物的腔室部件浸入一氟基酸溶液中；以及

使用該氟基酸溶液將至少該鈮基氧化物塗層的一表面轉化為一鈮基氧氟化物層，

其中：

該腔室部件包括具有一第一熱膨脹係數（CTE）的一金屬，該第一CTE高於該鈮基氧化物塗層的第二CTE；

沉積該鈮基氧化物塗層之步驟包括以下步驟：在約100-300℃的一沉積溫度下進行原子層沉積（ALD）或離子輔助沉積（IAD）以沉積該鈮基氧化物塗層，其中該鈮基氧化物塗層在低於該沉積溫度的溫度下具有一內部壓縮應力並且在高於該沉積溫度的溫度下具有一內部拉伸應力；且

將該鈮基氧化物塗層轉化為該鈮基氧氟化物層導致一體積膨脹，並引入a)在低於該沉積溫度的溫度下的附加的內部壓縮應力，該附加的內部壓縮應力

大於該鈮基氧化物塗層在低於該沉積溫度的溫度下的內部壓縮應力、和 b) 在高於該沉積溫度的溫度下的降低的內部拉伸應力，該降低的內部拉伸應力低於該鈮基氧化物塗層在高於該沉積溫度的溫度下的內部拉伸應力。

【第17項】 如請求項16所述的方法，其中該氟基酸溶液是包含50-95體積%水和0.1-50體積%HF酸的一HF酸溶液。

【第18項】 如請求項16所述的方法，其中該氟基酸溶液具有0-100 °C的一溫度。

【發明圖式】

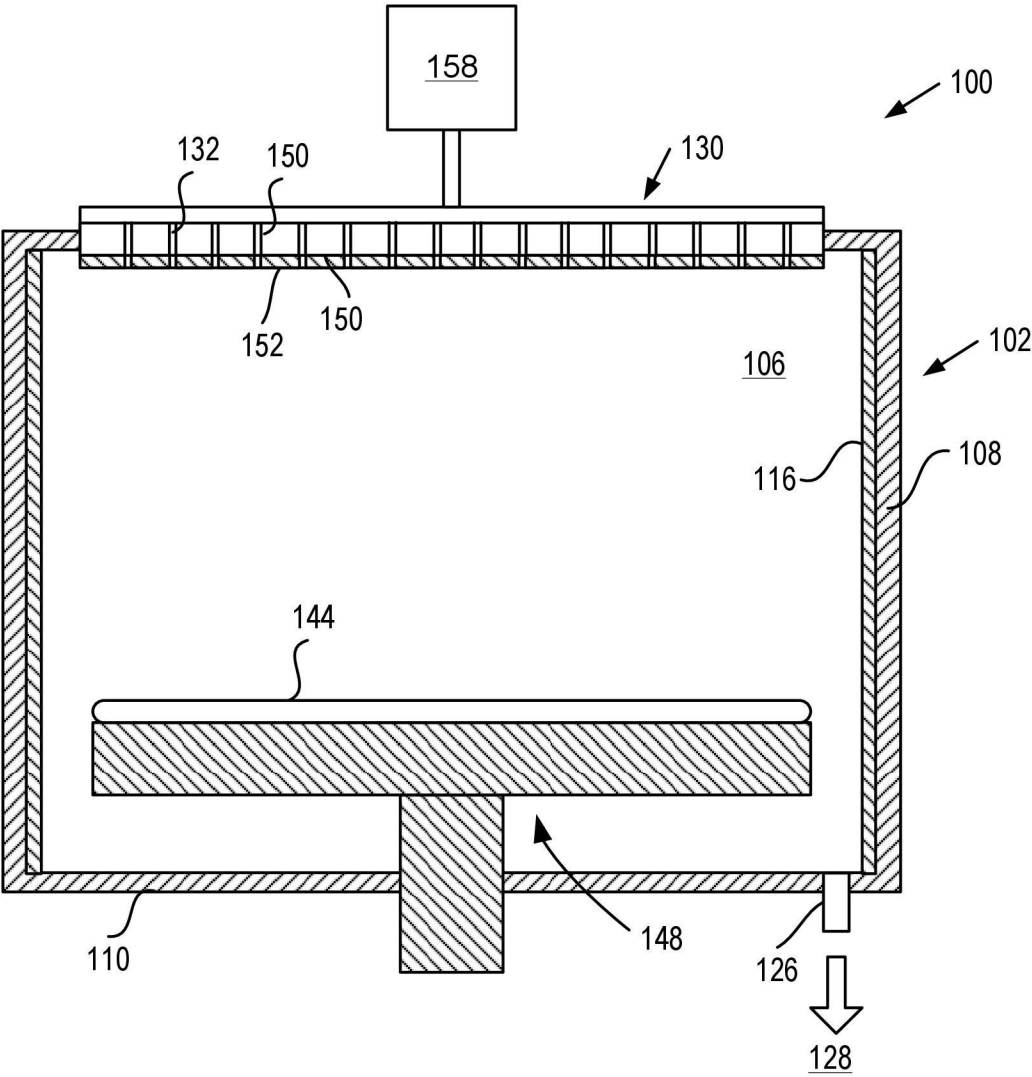


圖1

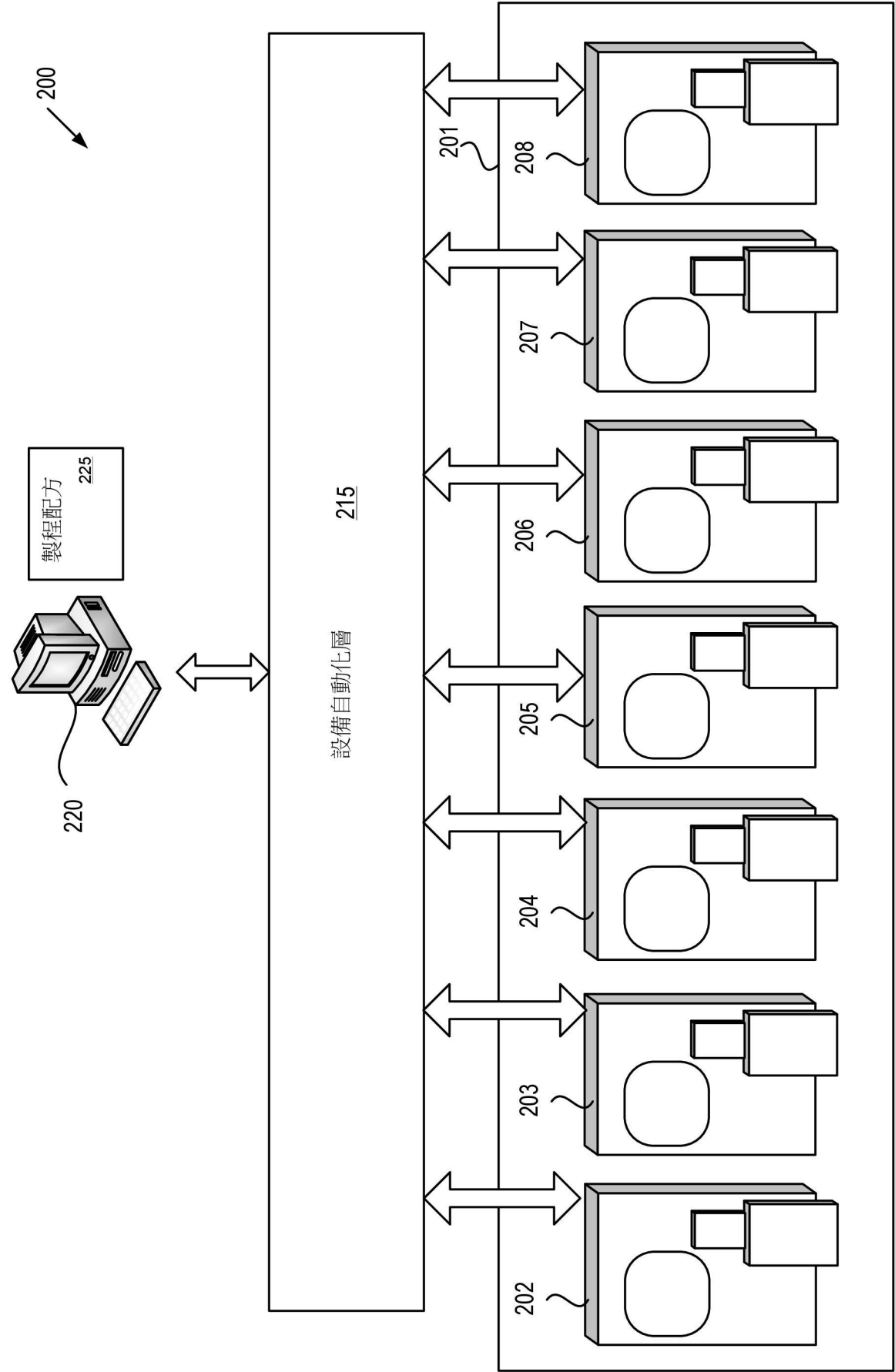
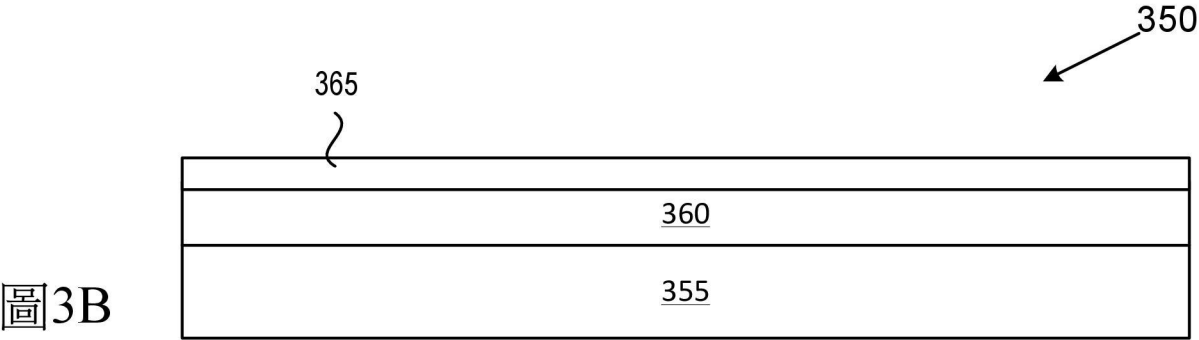
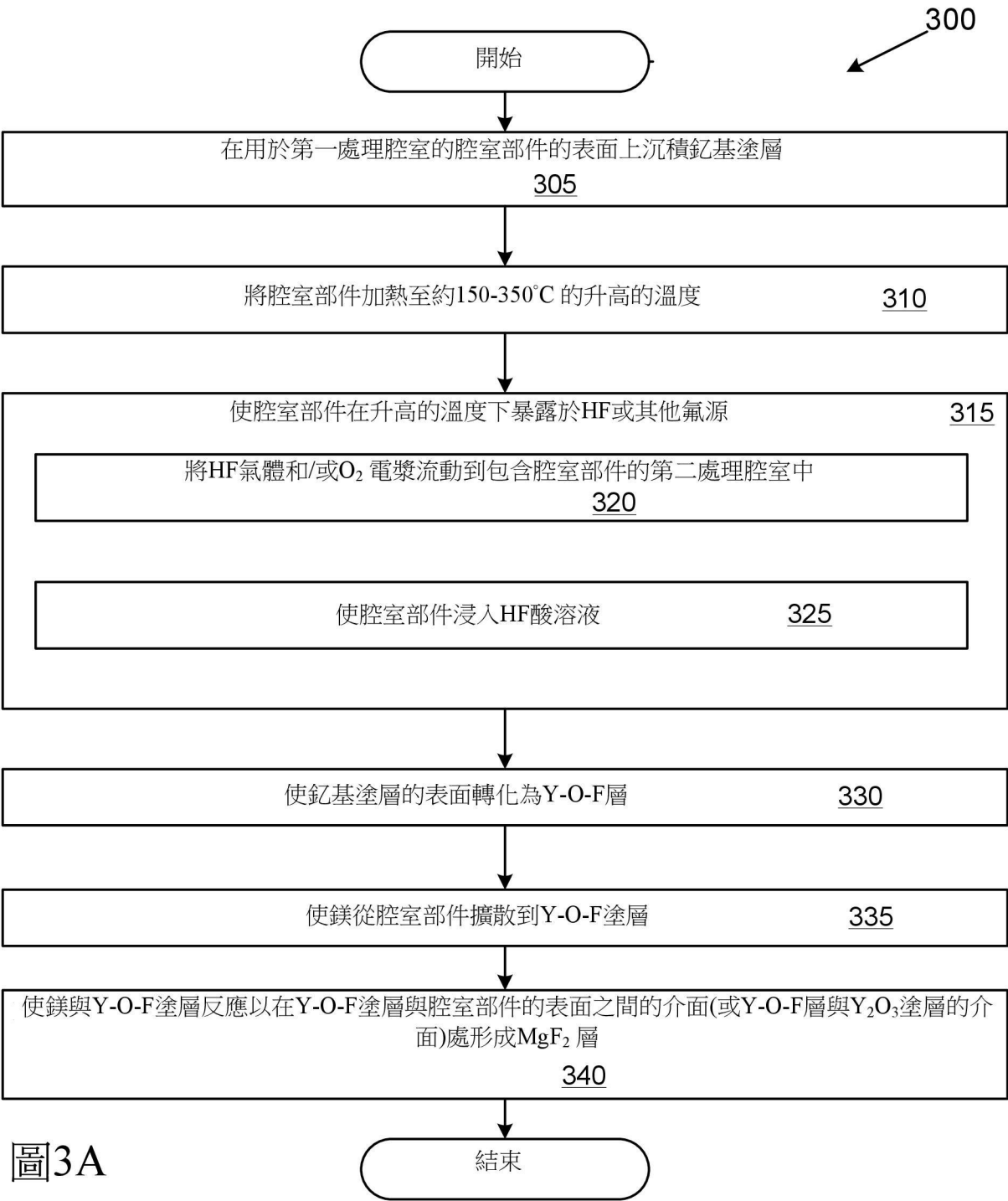


圖2



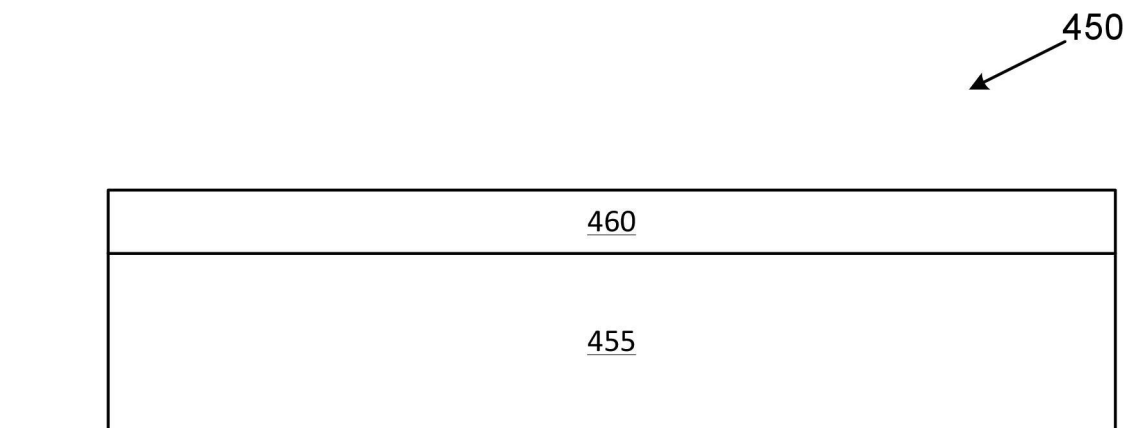
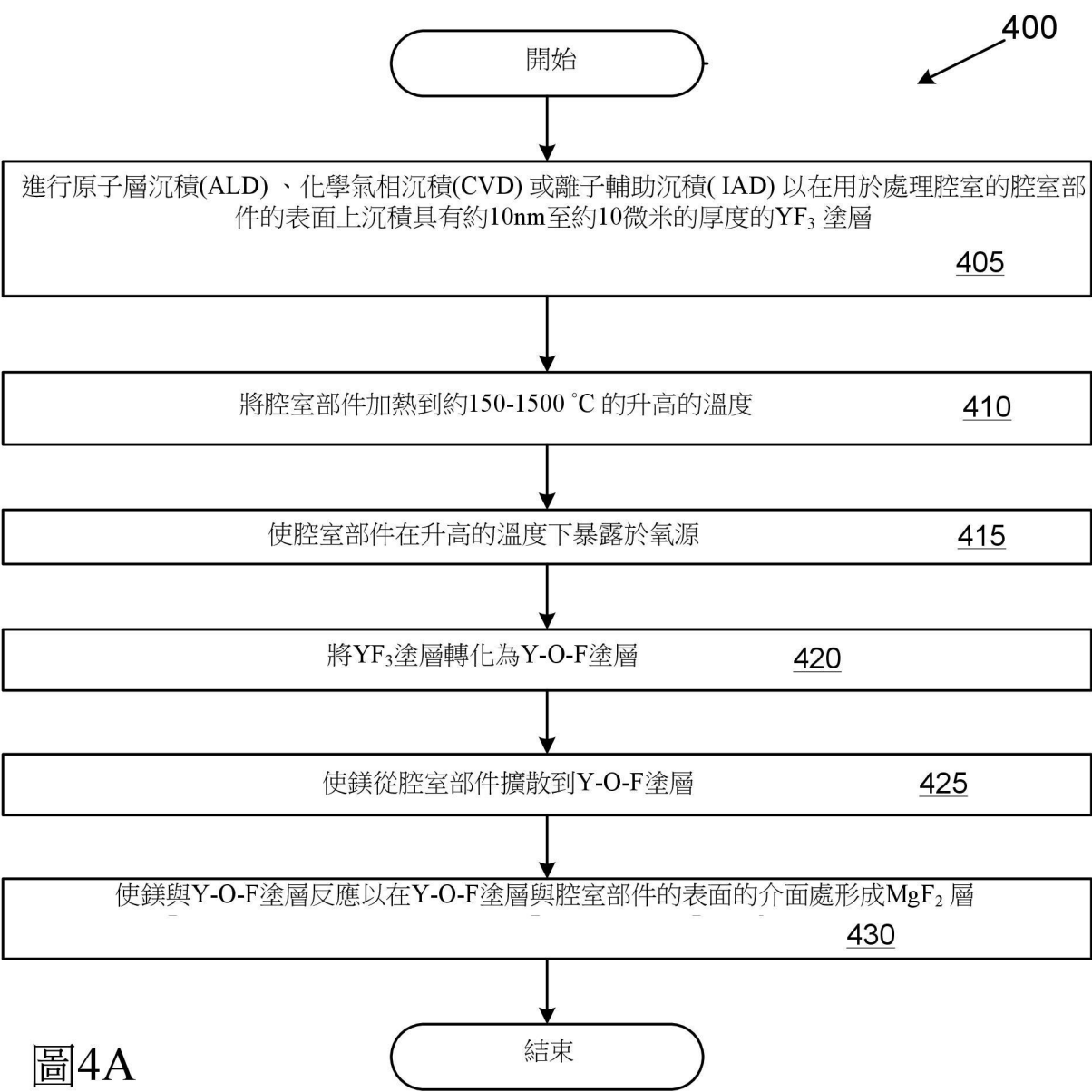


圖4B

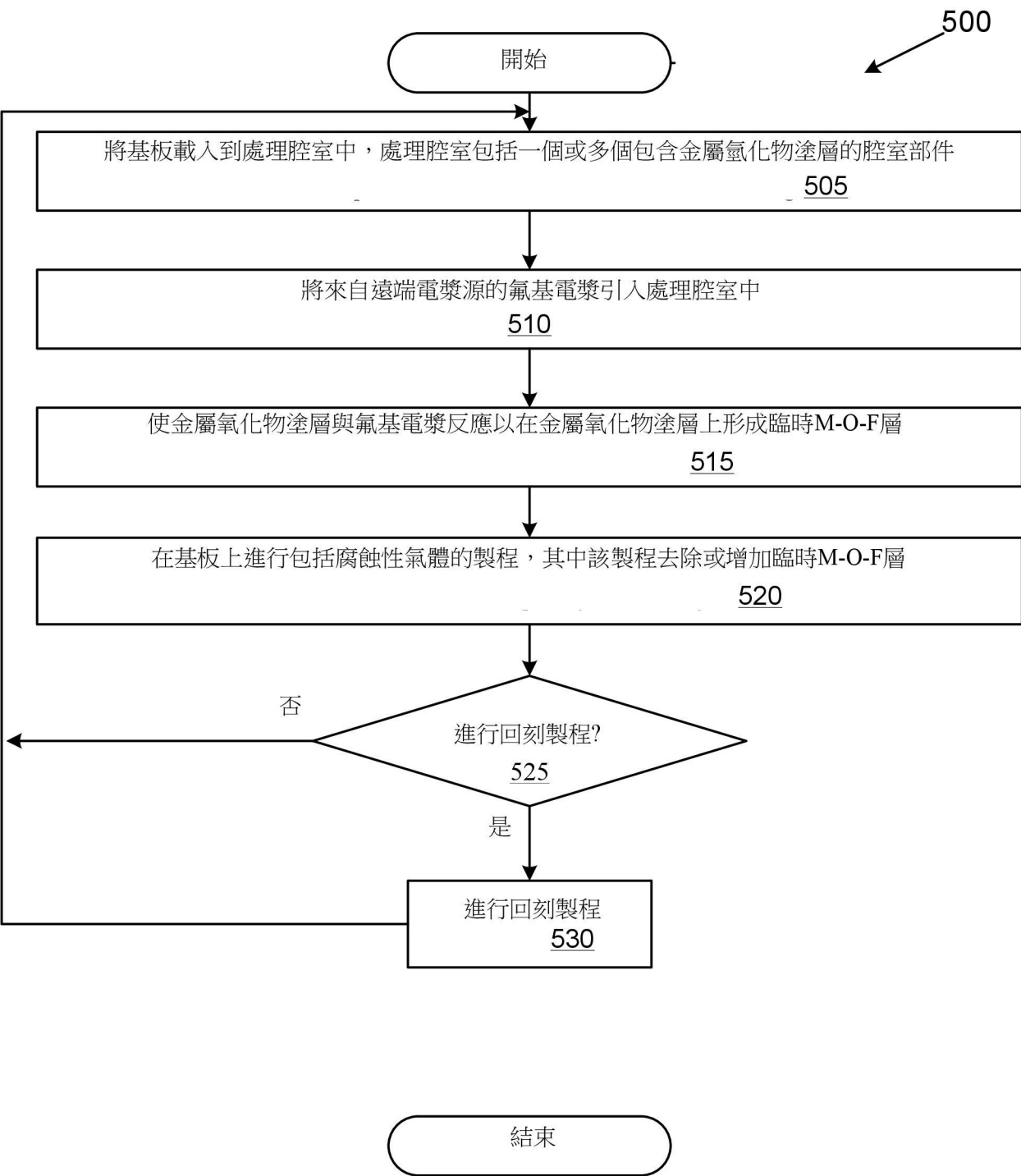


圖5

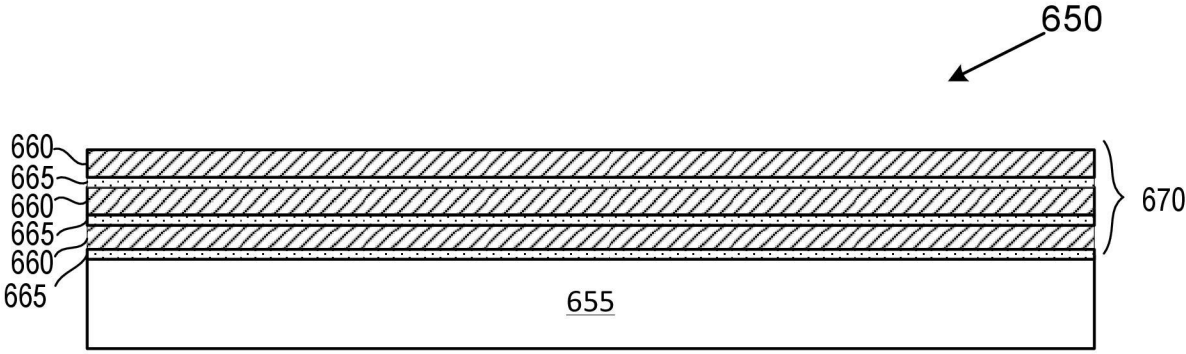
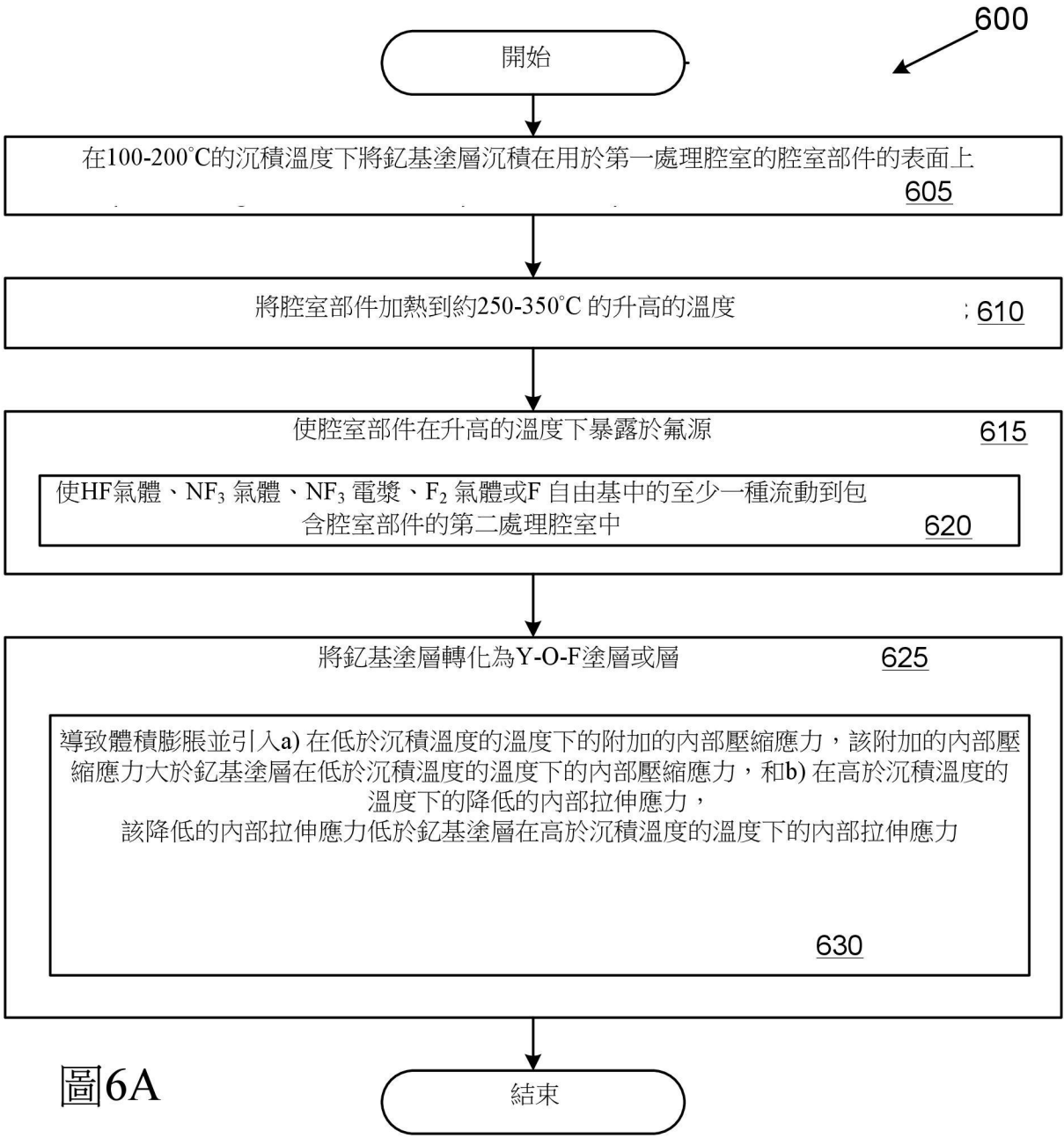


圖6B

圖7B

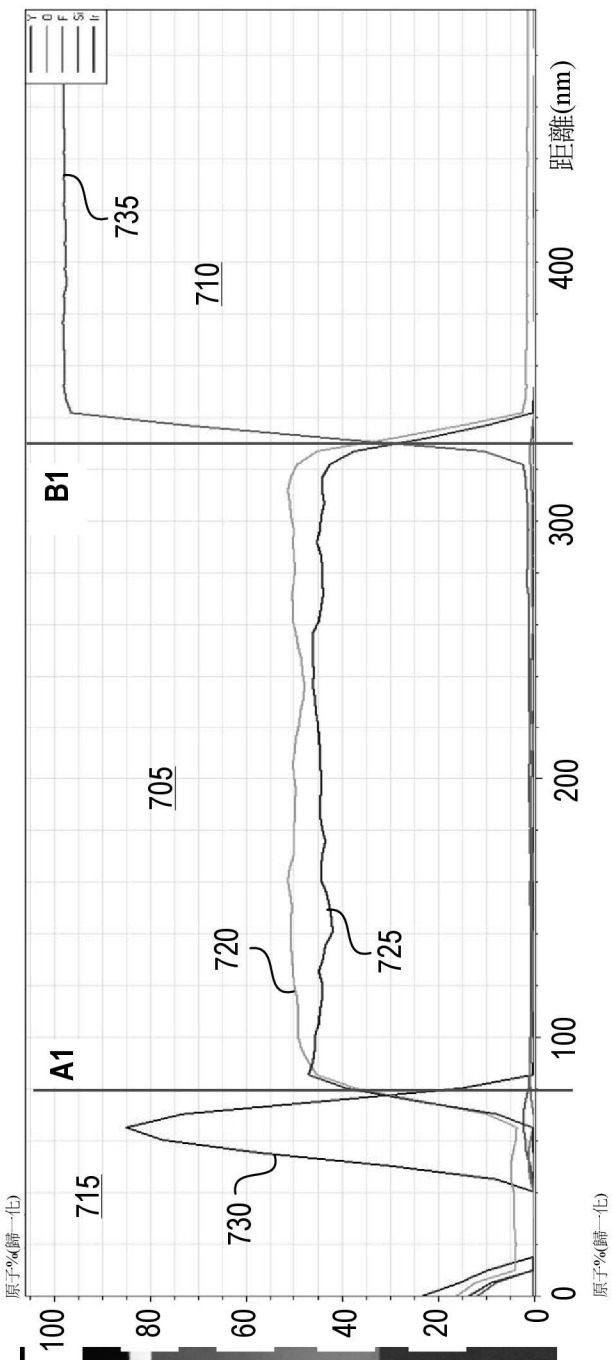
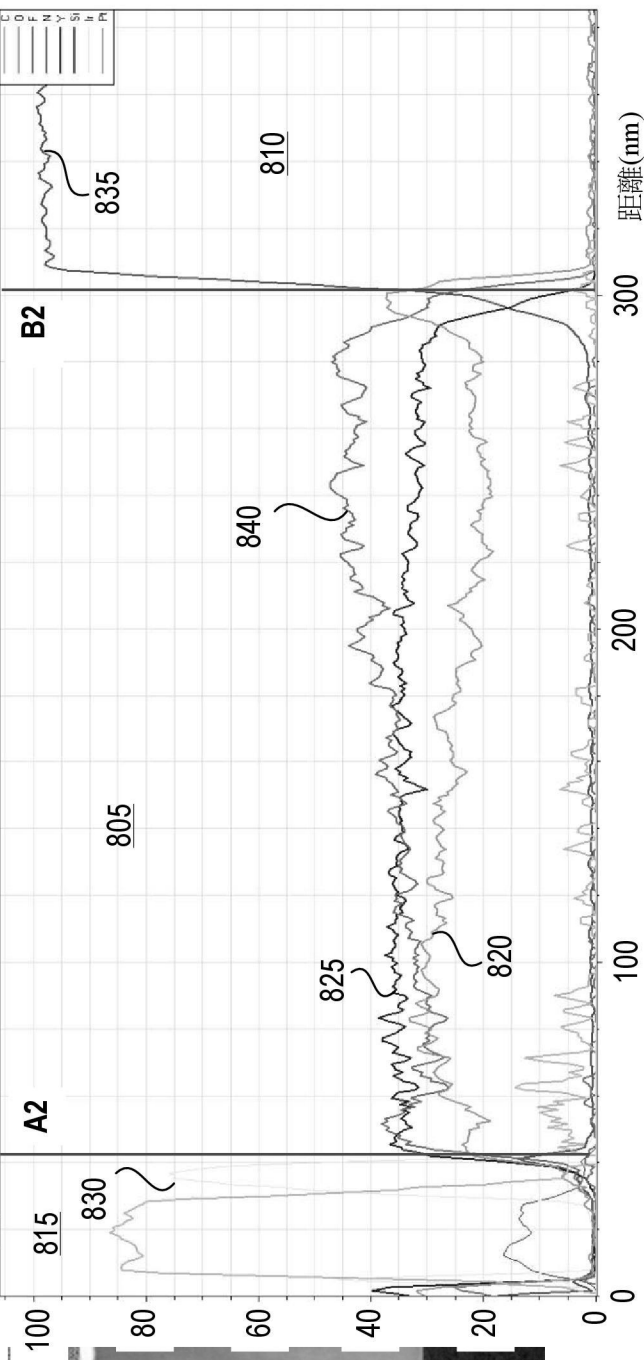


圖8B



預處理

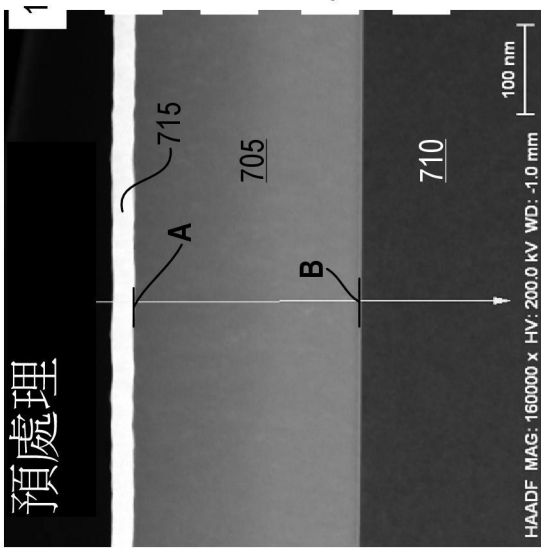


圖7A

後處理

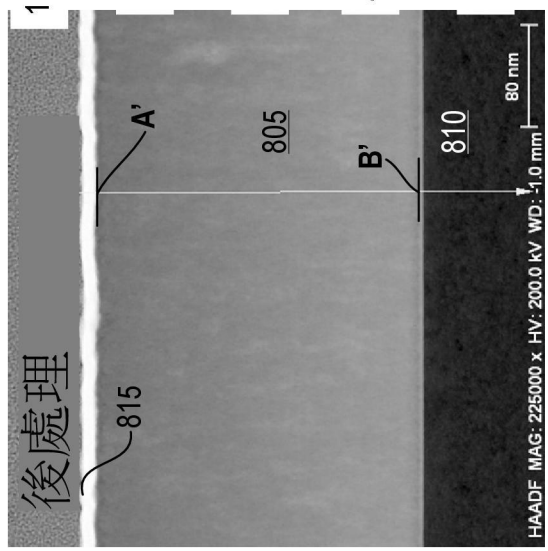


圖8A

圖9A

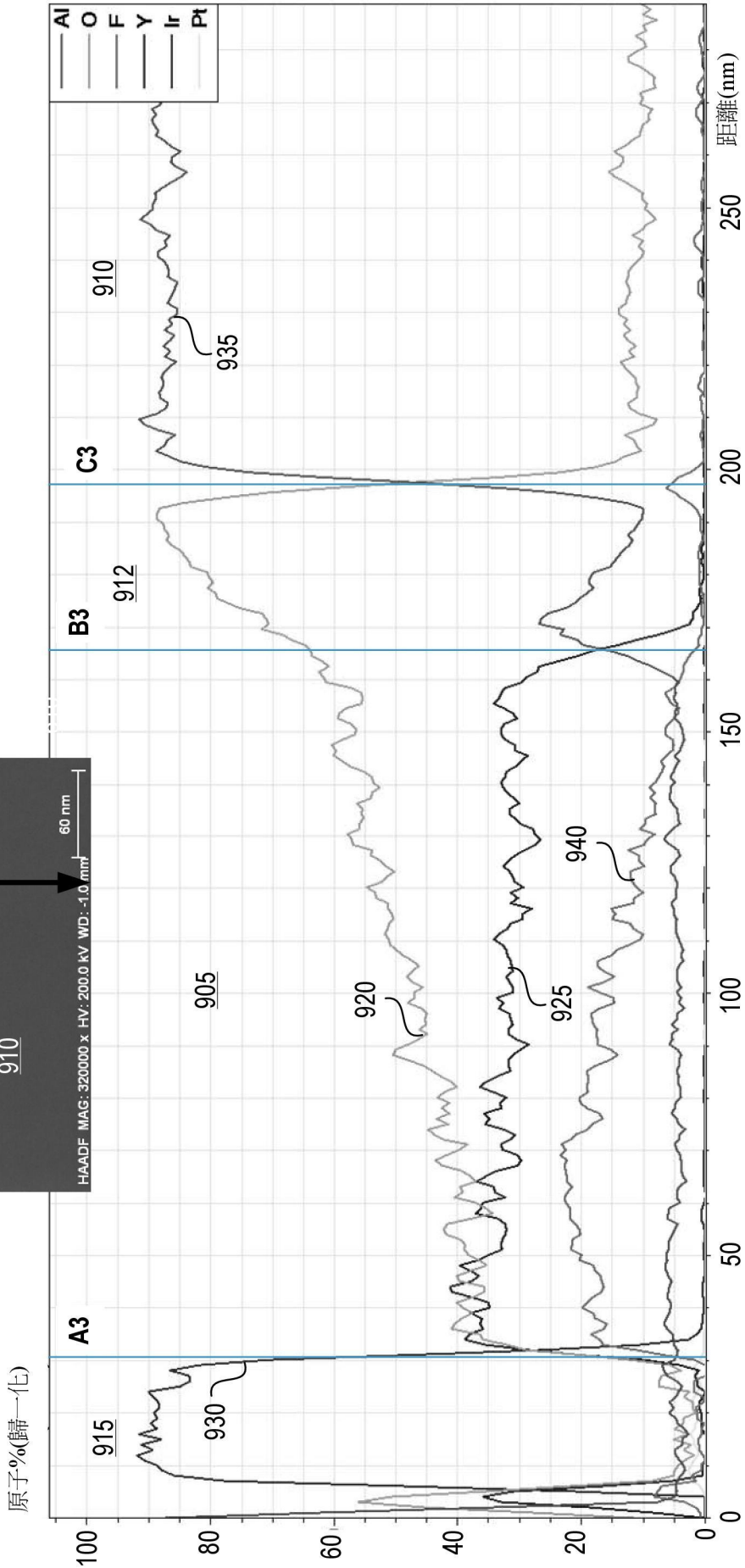
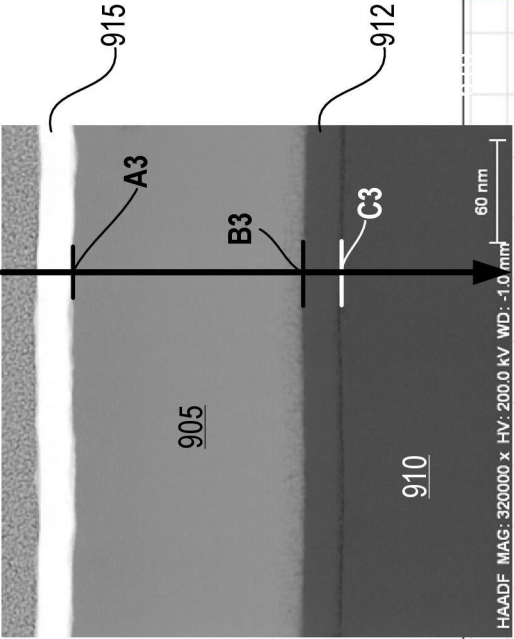


圖9B

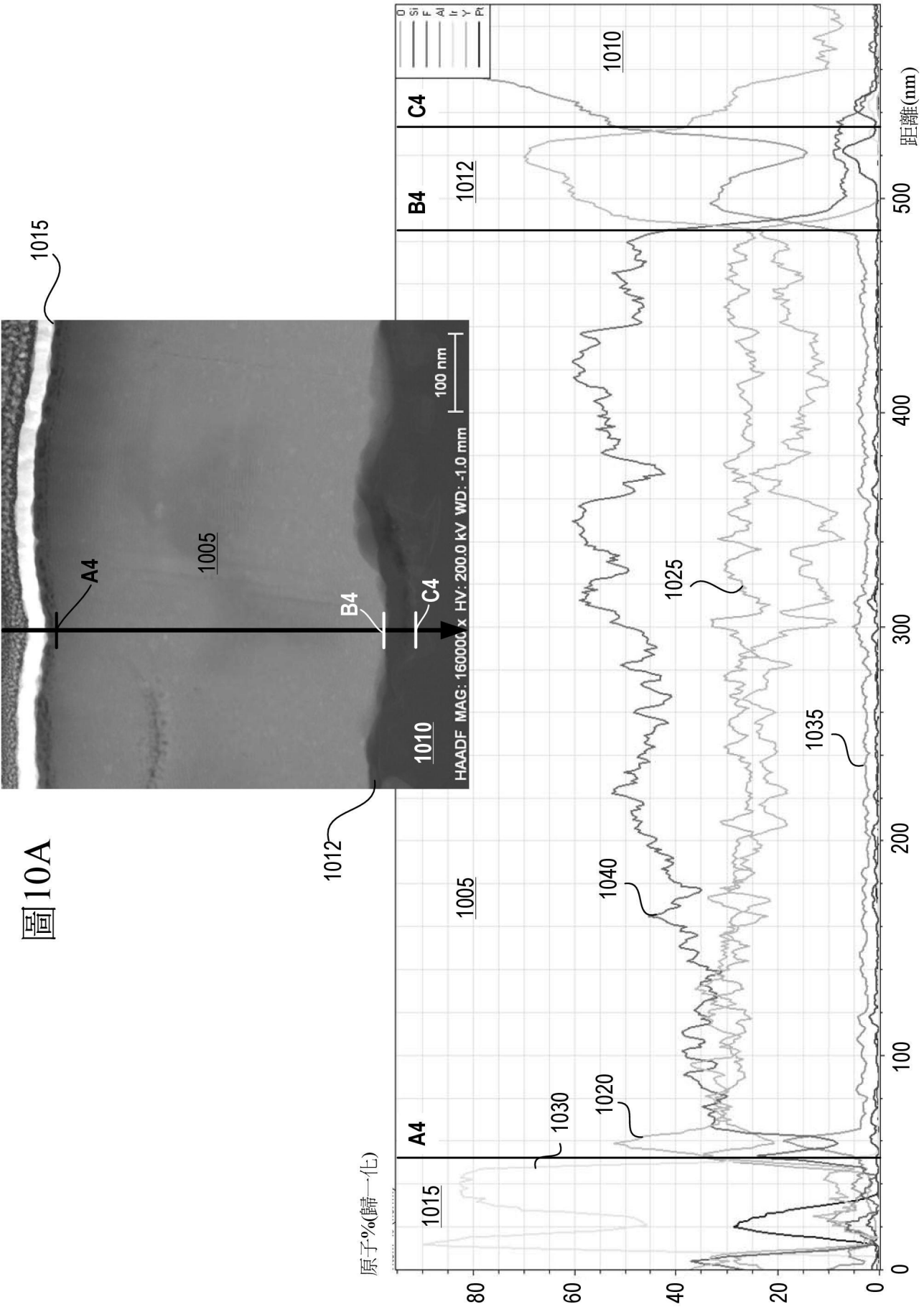


圖10A

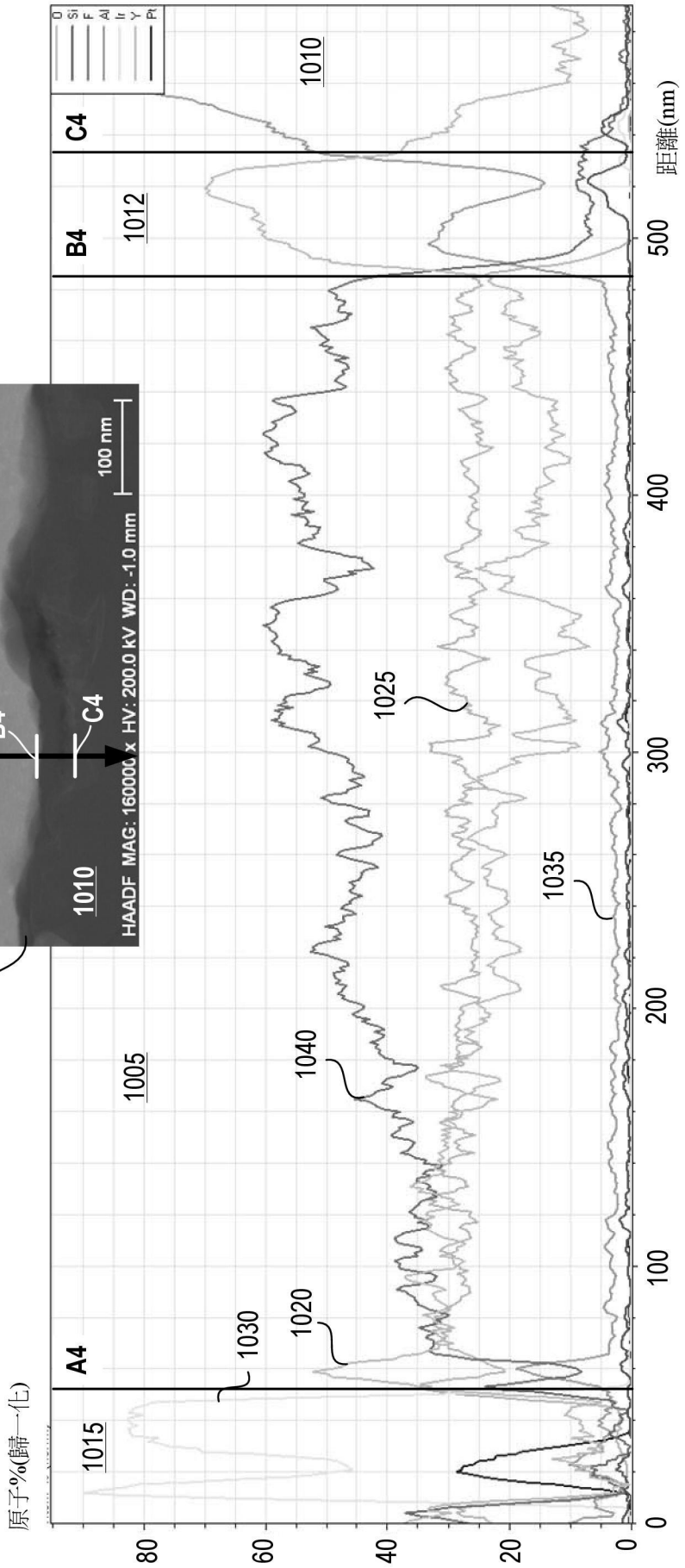


圖10B

圖11A

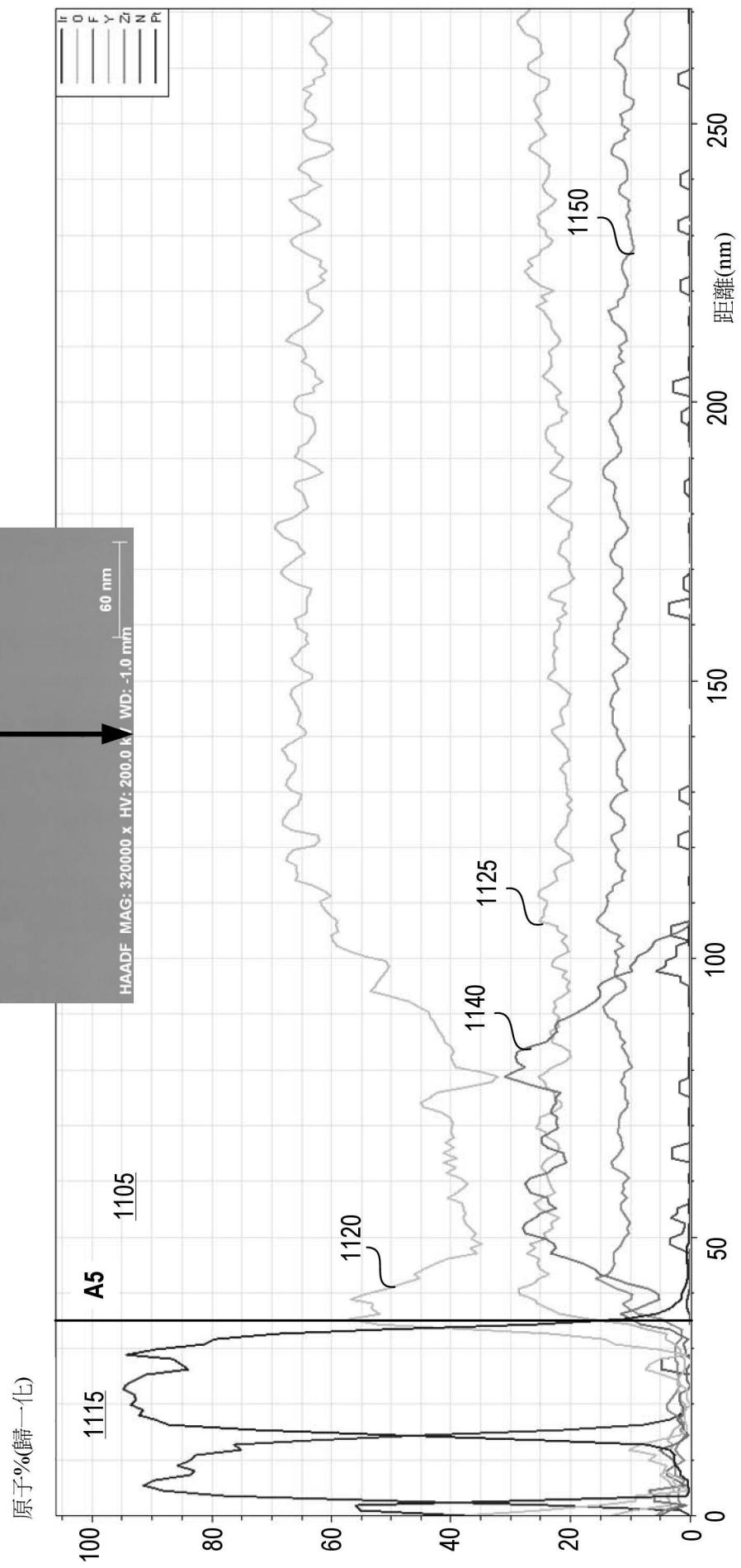
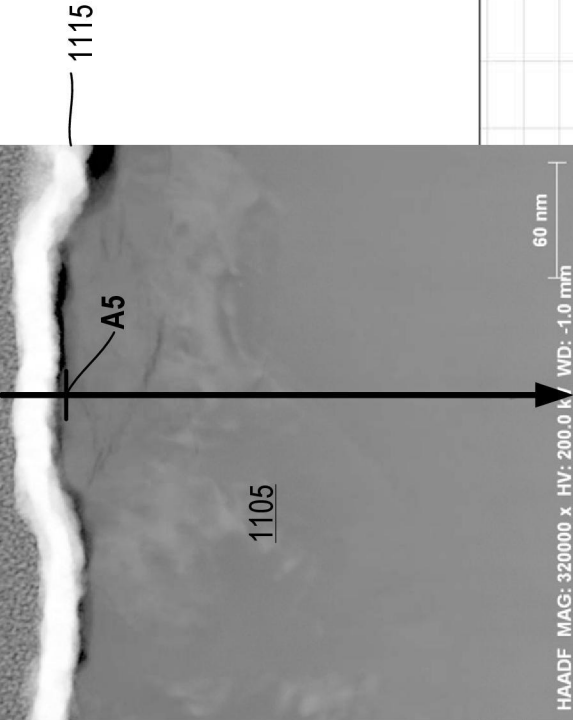
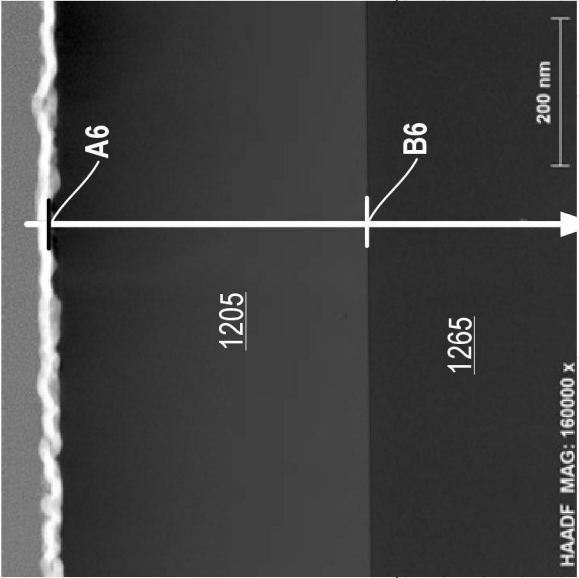


圖11B

圖12A



原子%(歸一化)

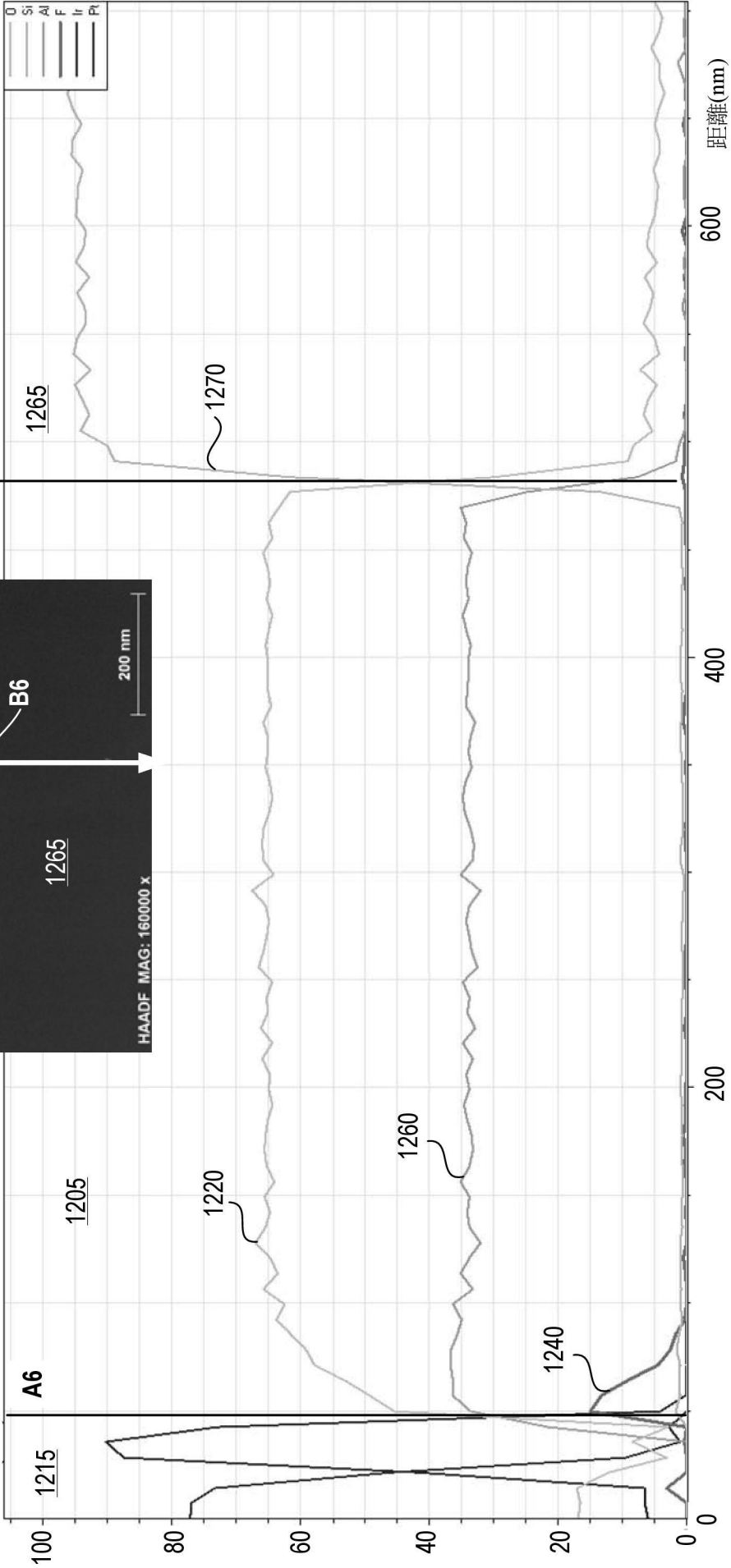


圖12B

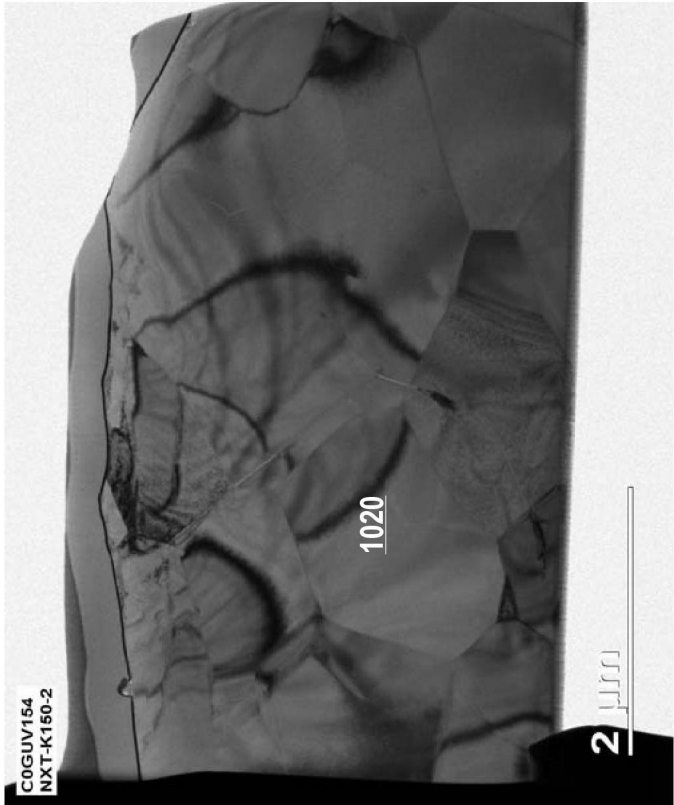


圖 13B

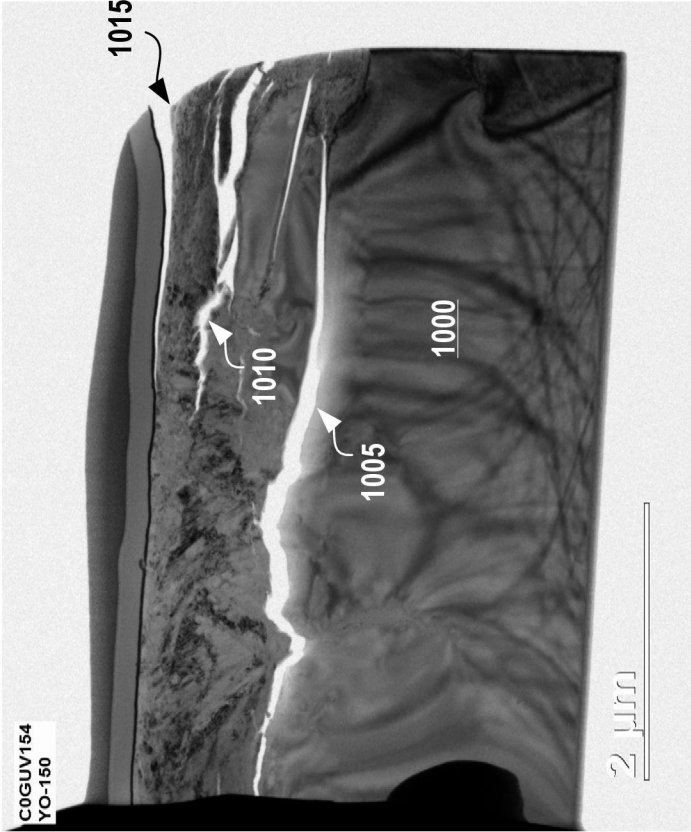
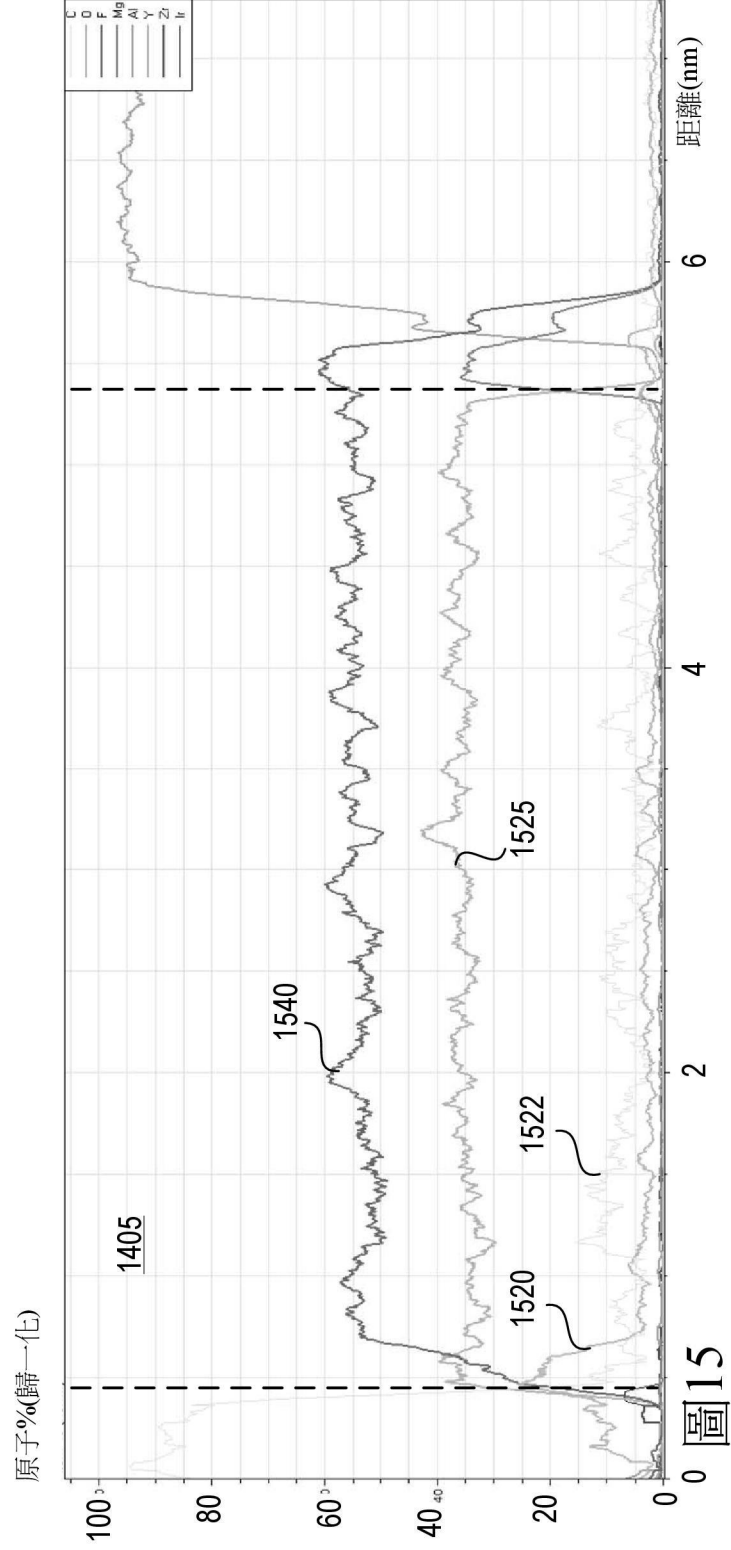
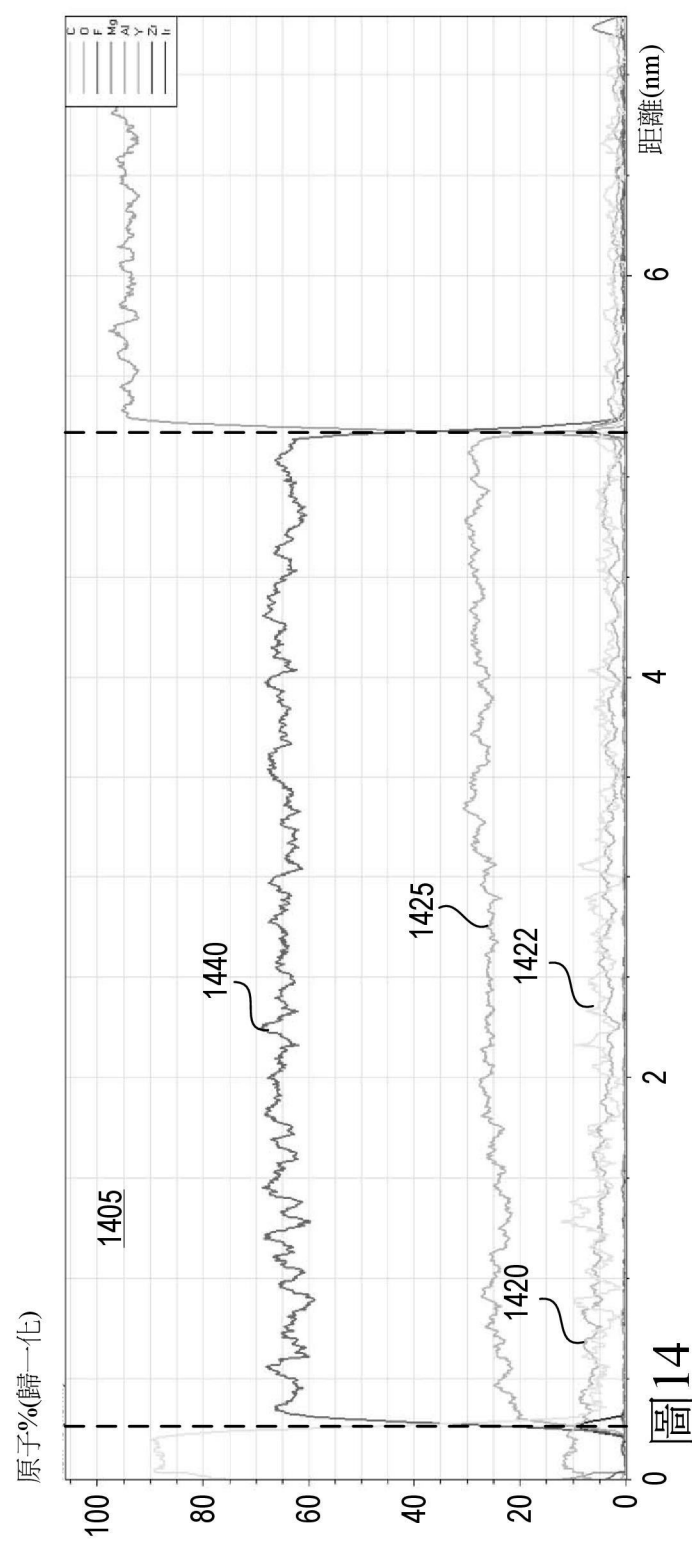


圖 13A



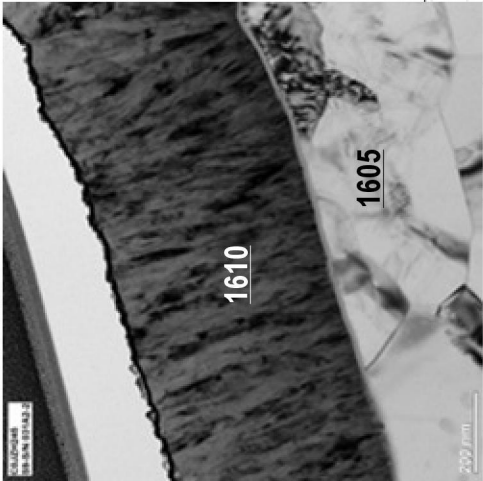


圖 16A

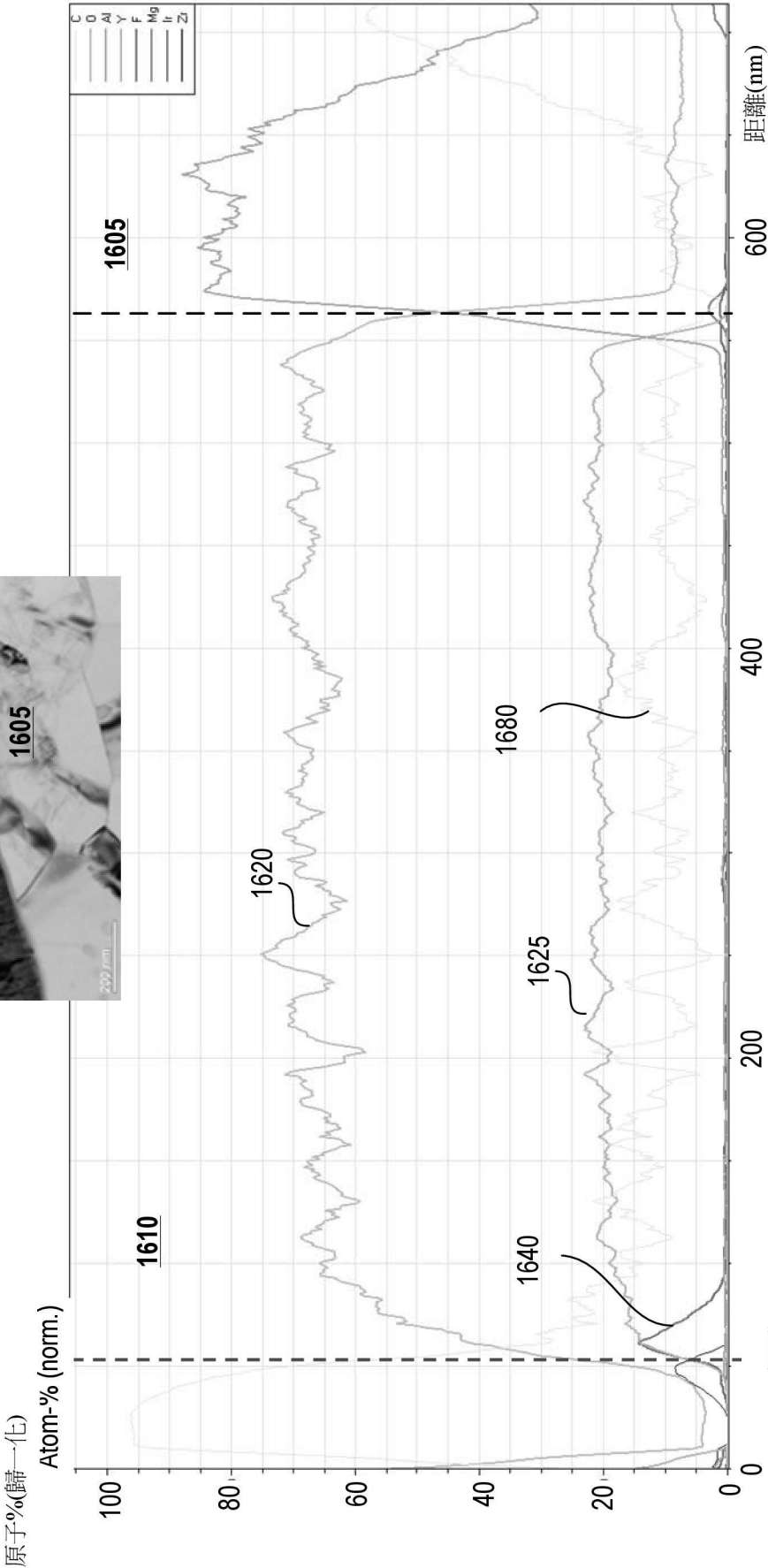


圖 16B

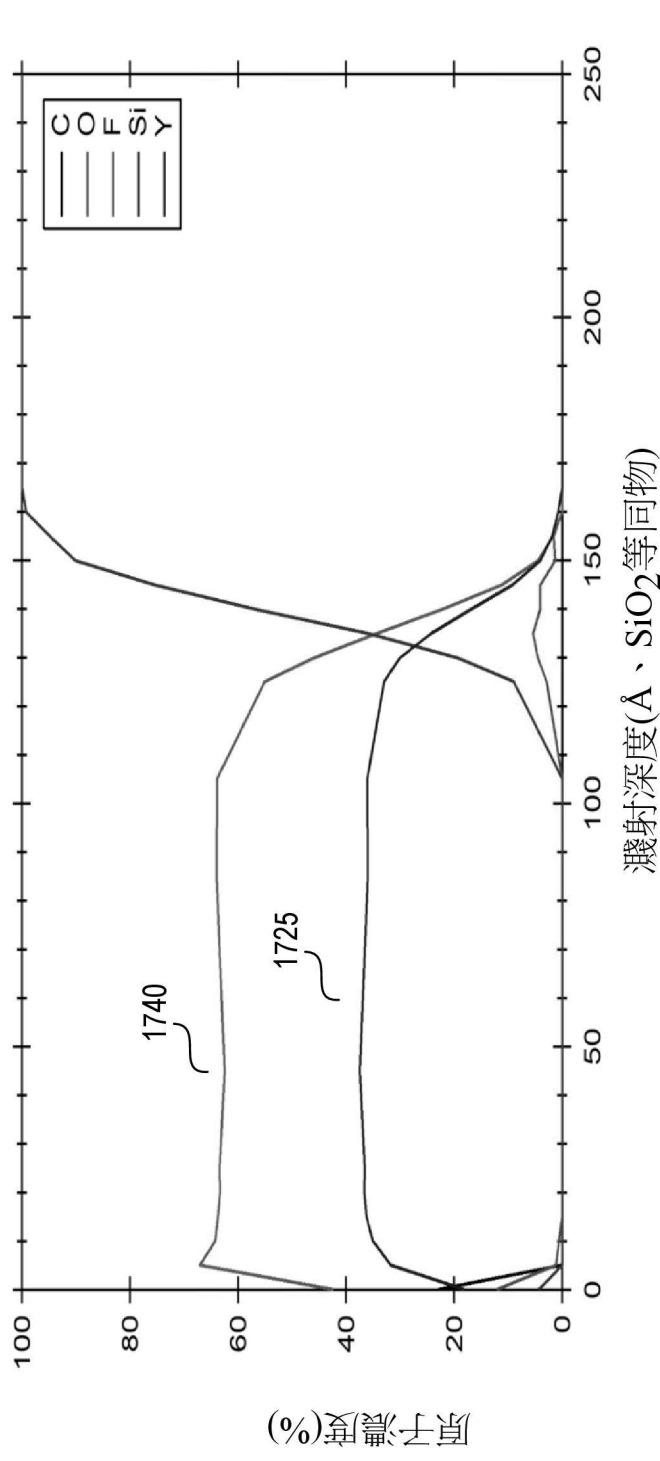


圖17

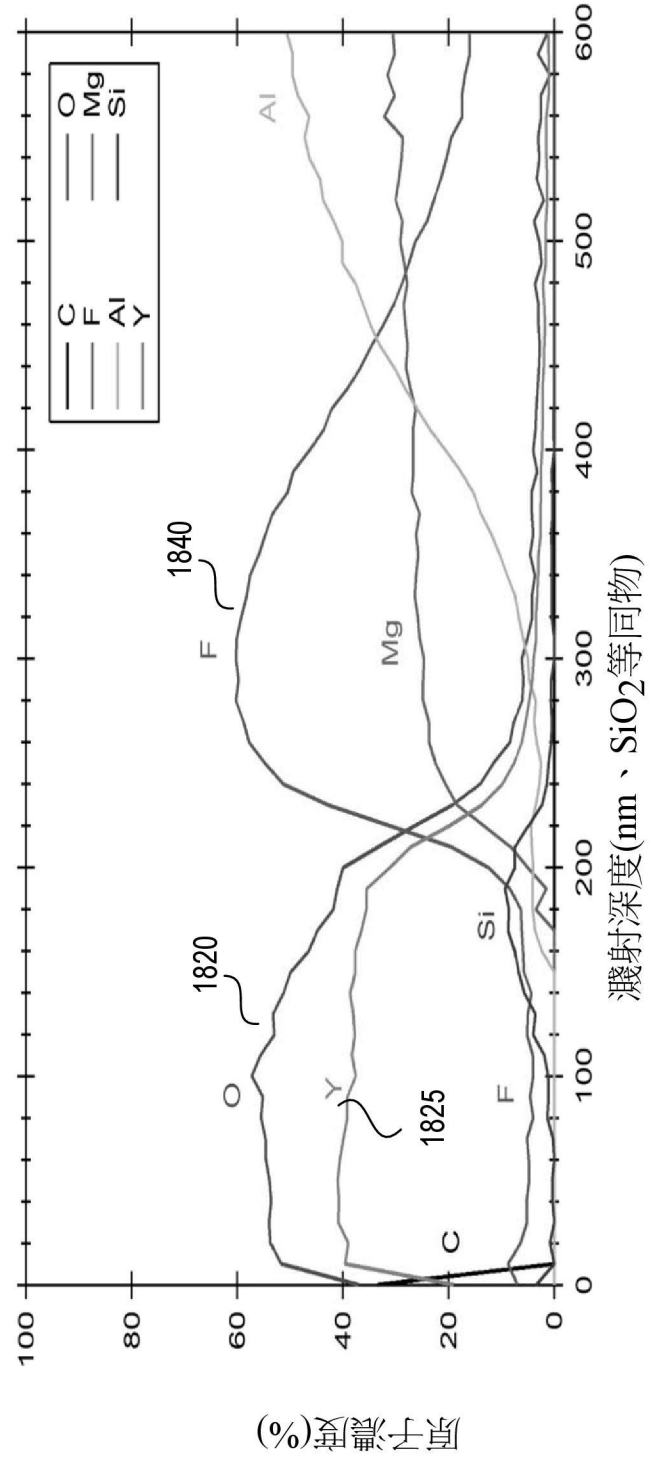


圖18

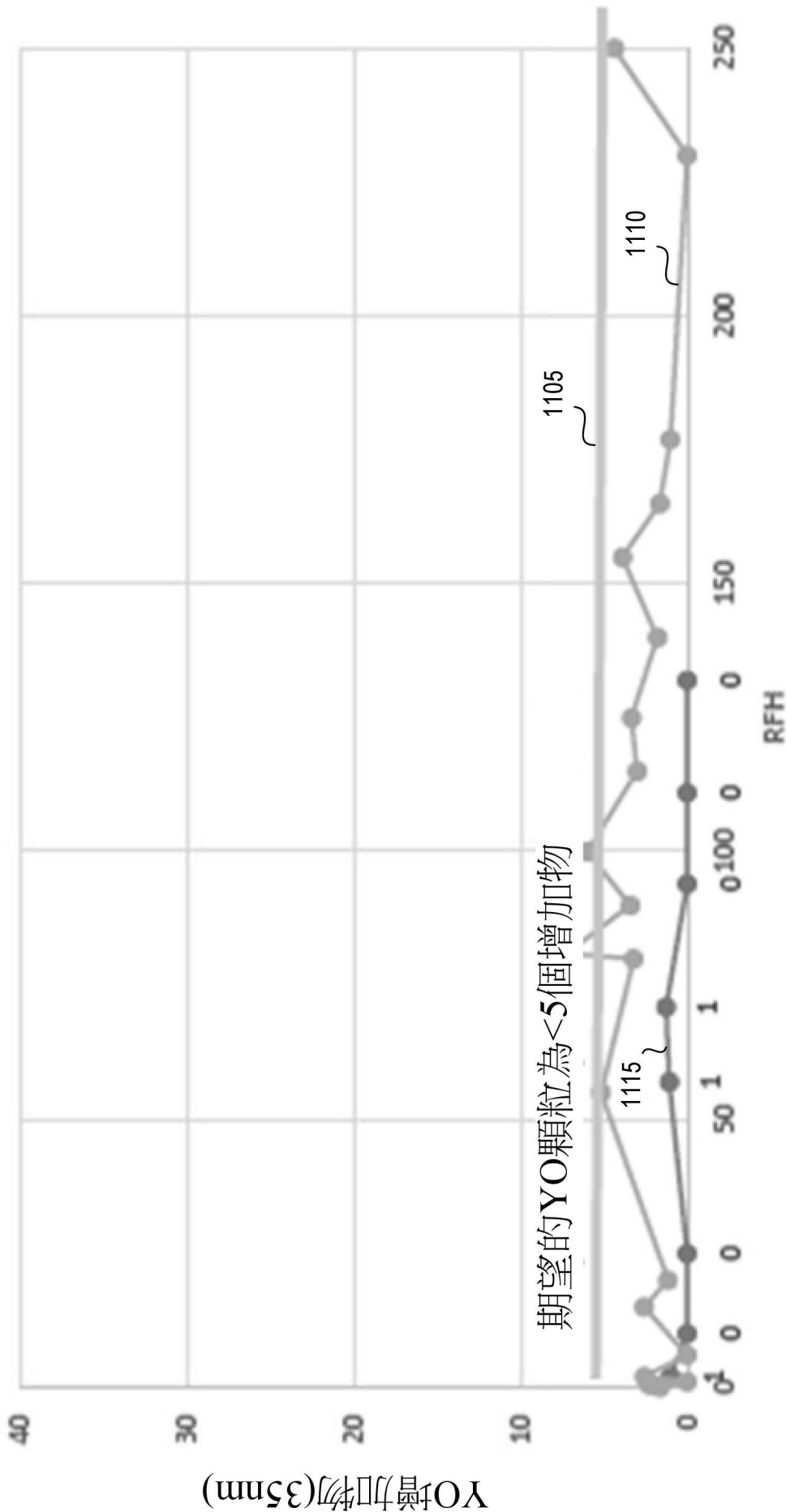


圖19