



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월01일
(11) 등록번호 10-2308849
(24) 등록일자 2021년09월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
H01L 21/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01L 21/02274 (2013.01)
H01L 21/0228 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7036657(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2017년01월23일
심사청구일자 2020년12월18일
- (85) 번역문제출일자 2020년12월18일
- (65) 공개번호 10-2020-0143533
- (43) 공개일자 2020년12월23일
- (62) 원출원 특허 10-2019-7001795
원출원일자(국제) 2017년01월23일
심사청구일자 2019년01월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/014617
- (87) 국제공개번호 WO 2017/222601
국제공개일자 2017년12월28일
- (30) 우선권주장
15/191,269 2016년06월23일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020090013645 A
US20140263272 A1
WO2015013070 A1
JP2008273823 A

- (73) 특허권자
어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애브뉴 3050
- (72) 발명자
선, 제니퍼 와이.
미국 94041 캘리포니아 마운틴 뷰 오크 헤븐 플레 이스 106
- (74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 구본재

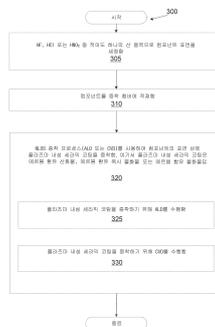
(54) 발명의 명칭 **에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅의 비-가시선 증착**

(57) 요약

본 명세서에서는 원자 층 증착(ALD) 및 화학 기상 증착(CVD)과 같은 비-가시선(NLOS) 증착 프로세스를 사용하여 챔버 컴포넌트의 표면 상에 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 증착하는 방법이 설명된다. 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 에르븀 함유 산화물, 에르븀 함유 옥시-불화물 또는 에르븀 함유 불화물로 구성된다. 에르븀 함유 산화물,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3a



에르븀 함유 옥시-불화물 또는 에르븀 함유 불화물의 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 갖는 챔버 컴포넌트들이 또한 설명된다.

(52) CPC특허분류

H01L 21/205 (2013.01)

H01L 21/56 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

물품(article)으로서,

표면; 및

상기 물품의 상기 표면 상의 플라즈마 내성(plasma resistant) 세라믹 코팅을 포함하고,

상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 0의 공극률(porosity)을 가지고 +/-5% 미만의 두께 편차를 갖는 균일한 두께 균일한 두께를 가지고,

상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅은:

$Y_xEr_yF_z$ 의 에르븀 함유 불화물 - 여기서 x , y 및 z 는 상기 $Y_xEr_yF_z$ 의 에르븀 함유 불화물이 0mol%을 초과하고 100mol% 미만인 YF_3 및 0mol%을 초과하고 100mol% 미만인 ErF_3 를 함유하도록 선택됨 -; 및

$Y_wEr_xO_yF_z$ 의 에르븀 함유 옥시-불화물(oxy-fluoride) - 여기서 w , x , y 및 z 는 상기 $Y_wEr_xO_yF_z$ 의 에르븀 함유 옥시-불화물이 0mol%을 초과하고 100mol% 미만의 Y_2O_3 , Er_2O_3 , YF_3 및 ErF_3 중 2개 이상을 함유하도록 선택됨 -

으로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 그리고

상기 물품은 10:1 내지 200:1 사이의 중형비를 갖는 부분을 포함하고, 상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅으로 코팅된 상기 물품의 상기 표면은 상기 물품의 상기 부분을 포함하는,

물품.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 물품은, 샤워 헤드, 확산기, 노즐, 및 가스 라인으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 챔버 컴포넌트인,

물품.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 물품은 통로(conduit)을 포함하고,

상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅이 그 위에 증착된 상기 물품의 상기 표면은 50:1 내지 200:1 사이의 중형비를 갖는 상기 통로의 내부 표면을 포함하는,

물품.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 2 나노미터 내지 1 마이크로미터의 두께를 가지는,

물품.

청구항 5

챔버 컴포넌트로서,

10:1 내지 200:1 사이의 중형비를 갖는 부분; 및

상기 챔버 컴포넌트의 상기 부분의 표면 상의 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 포함하고,

상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 0의 공극률을 가지고 +/-5% 미만의 두께 편차를 갖는 균일한 두께 균일한 두께를 가지고,

상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 다층 스택을 포함하고, 상기 다층 스택은:

Er_2O_3 또는 ErF_3 로 필수적으로 구성된 제1 층; 및

상기 제1 층과 다른 물질로 구성된 제2 층 - 상기 제2 층은 Er_2O_3 , Al_2O_3 , ErF_3 , Y_2O_3 , YF_3 , 또는 ZrO_2 로 필수적으로 구성된 -을 포함하는,

챔버 컴포넌트.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 챔버 컴포넌트는, 샤워 헤드, 확산기, 노즐, 및 가스 라인으로 구성된 그룹으로부터 선택되는,

챔버 컴포넌트.

청구항 7

제5 항에 있어서,

상기 중형비는 50:1 내지 200:1 사이인,

챔버 컴포넌트.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 중형비를 갖는 부분은 통로인,

챔버 컴포넌트.

청구항 9

제5 항에 있어서,

상기 제1 층은 Er_2O_3 로 필수적으로 구성되고, 상기 제2 층은 YF_3 로 필수적으로 구성되는,

챔버 컴포넌트.

청구항 10

제5 항에 있어서,

상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 하나 이상의 추가 층들을 더 포함하고, 상기 추가 층들 각각은 Er_2O_3 , Al_2O_3 , ErF_3 , Y_2O_3 또는 YF_3 중 하나로 필수적으로 구성되는,

챔버 컴포넌트.

청구항 11

제5 항에 있어서,

상기 제1 층은 Er_2O_3 로 필수적으로 구성되고, 상기 제2 층은 Al_2O_3 로 필수적으로 구성되는,

챔버 컴포넌트.

청구항 12

제5 항에 있어서,
 상기 제1 층은 Er_2O_3 로 필수적으로 구성되고, 상기 제2 층은 Y_2O_3 로 필수적으로 구성되는,
 챔버 컴포넌트.

청구항 13

제5 항에 있어서,
 상기 제1 층은 Er_2O_3 로 필수적으로 구성되고, 상기 제2 층은 ErF_3 로 필수적으로 구성되는,
 챔버 컴포넌트.

청구항 14

제5 항에 있어서,
 상기 제1 층은 ErF_3 로 필수적으로 구성되고, 상기 제2 층은 YF_3 로 필수적으로 구성되는,
 챔버 컴포넌트.

청구항 15

제5 항에 있어서,
 상기 제1 층은 Er_2O_3 로 필수적으로 구성되고, 상기 제2 층은 ZrO_2 로 필수적으로 구성되는,
 챔버 컴포넌트.

청구항 16

제5 항에 있어서,
 상기 제1 층은 Er_2O_3 로 필수적으로 구성되고, 상기 제2 층은 Y_2O_3 로 필수적으로 구성되며,
 상기 다층 스택은 ZrO_2 또는 Al_2O_3 로 필수적으로 구성되는 제3 층을 더 포함하는,
 챔버 컴포넌트.

청구항 17

제5 항에 있어서,
 상기 제1 층 및 상기 제2 층은 각각 0.1 내지 100 나노미터의 두께를 가지는,
 챔버 컴포넌트.

청구항 18

물품으로서,
 표면; 및
 상기 물품의 상기 표면 상의 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 포함하고,
 상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 0의 공극률을 가지고 +/-5% 미만의 두께 편차를 갖는 균일한 두께 균일한 두께를 가지고,
 상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 복수의 교번 층들의 확산된 혼합물이고,
 상기 복수의 교번 층들은:

Er_2O_3 또는 ErF_3 로 필수적으로 구성된 복수의 제1 층들; 및

상기 제1 층과 다른 물질로 구성된 복수의 제2 층들 - 상기 제2 층은 Er_2O_3 , Al_2O_3 , ErF_3 , Y_2O_3 , YF_3 , 또는 ZrO_2 로 필수적으로 구성됨 - 을 포함하고, 그리고

상기 물품은 10:1 내지 200:1 사이의 중형비를 갖는 부분을 포함하고, 상기 플라즈마 내성 세라믹 코팅으로 코팅된 상기 물품의 상기 표면은 상기 물품의 상기 부분을 포함하는,

물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용의 실시예들은 비-가시선(NLOS: non-line of sight) 증착 기술들을 사용하여 에르븀 함유 세라믹 코팅으로 챔버 컴포넌트들을 코팅하는 방법들에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 제조 프로세스들은 반도체 프로세스 챔버 컴포넌트들을 높은 온도들, 고 에너지 플라즈마, 부식성 가스들의 혼합물, 높은 응력, 및 이들의 결합들에 노출시킨다. 이러한 극한 조건들은 챔버 컴포넌트들을 부식 및/또는 침식시켜, 결합들에 대한 챔버 컴포넌트들의 민감도를 증가시킬 수 있다. 이러한 극한 환경들에서 이러한 결합들을 줄이고 컴포넌트들의 부식 및/또는 침식 내성을 향상시키는 것이 바람직하다.

[0003] 보호 코팅들은 통상적으로 용사(thermal spray), 스퍼터링 또는 증발 기술들과 같은 다양한 방법들로 챔버 컴포넌트들 상에 증착된다. 이러한 기술들에서, 코팅 재료 소스에 직접 노출되지 않는(예컨대, 재료 소스의 시야에 있지 않은) 챔버 컴포넌트들의 표면들은 코팅 재료 소스에 직접 노출되는 표면들보다 훨씬 더 얇은 코팅으로 코팅된다. 이는 품질이 떨어지는 막, 저밀도 막 또는 전혀 코팅되지 않는 챔버 컴포넌트의 일부를 야기할 수 있다.

[0004] 일부 재료들은 다른 재료들보다 특정 불리한 환경들로 인한 부식 및/또는 침식에 더 내성이 있다.

발명의 내용

[0005] 본 명세서에서 설명되는 실시예들 중 일부는 비-가시선 증착 방법을 통해 챔버 컴포넌트들 상에 플라즈마 내성 세라믹 코팅(plasma resistant ceramic coating)을 생성하기 위해 에르븀 함유 산화물, 에르븀 함유 옥시-불화물(oxy-fluoride) 또는 에르븀 함유 불화물을 사용하는 방법을 다룬다. 사용될 수 있는 이러한 NLOS 방법들은 실시예들에서 화학 기상 증착(CVD: Chemical Vapor Deposition) 및 원자 층 증착(ALD: Atomic Layer Deposition)이다.

[0006] 일부 실시예에서, 챔버 컴포넌트는 10:1 내지 200:1의 중형비를 갖는 부분을 포함한다. 챔버 컴포넌트는 챔버 컴포넌트의 부분의 표면 상에 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 추가로 포함한다. 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 에르븀 함유 산화물, 에르븀 함유 옥시-불화물 또는 에르븀 함유 불화물로 구성된다. 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 대략 0의 공극률을 가지며 +/-5% 미만의 두께 편차를 갖는 균일한 두께를 갖는다.

[0007] 일부 실시예에서, 챔버 컴포넌트는 10:1 내지 200:1의 중형비를 갖는 부분을 포함한다. 챔버 컴포넌트는 챔버 컴포넌트의 부분의 표면 상에 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 추가로 포함한다. 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 Er_2O_3 로 구성된다. 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 대략 0의 다공성을 가지며 +/-5% 미만의 두께 편차를 갖는 균일한 두께를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0008] 본 개시내용은 유사한 참조들이 유사한 엘리먼트들을 표시하는 첨부 도면들의 도면들에서 한정으로서가 아니라 예로서 예시된다. 본 개시내용에서 "하나의" 또는 "일" 실시예에 대한 서로 다른 참조들이 반드시 동일한 실시예에 대한 것은 아니고, 그러한 참조들은 적어도 하나를 의미한다는 점이 주목되어야 한다.

[0009] 도 1은 처리 챔버의 일 실시예의 단면도를 도시한다.

[0010] 도 2는 실시예들에 따라, 다양한 원자 층 증착 기술들 및 화학 기상 증착 기술들에 따른 증착 프로세스를 도시한다.

[0011] 도 3a는 실시예들에 따라, 원자 층 증착 또는 화학 기상 증착 중 어느 하나를 사용하여 세라믹 코팅을 생성하기 위한 방법을 예시한다.

[0012] 도 3b는 일 실시예에 따라, 원자 층 증착을 사용하여 세라믹 코팅을 생성하기 위한 방법을 예시한다.

[0013] 도 4a - 도 4d는 서로 다른 실시예들에 따른 다성분 코팅 조성의 변형들을 도시한다.

[0014] 도 5a는 일 실시예에 따른 챔버 컴포넌트(샤워 헤드)를 도시한다.

[0015] 도 5b는 일 실시예에 따라, 큰 종횡비를 갖는 가스 도관의 확대도를 도시하여, 여기서 가스 도관의 내부는 코팅된다.

[0016] 도 6은 서로 다른 세라믹들에 대한 시간당 마이크론 단위의 플라즈마 에칭 부식물들을 비교하는 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] [0017] 본 명세서에서 설명되는 실시예들은 비-가시선(NLOS) 증착 프로세스들을 사용하여 챔버 컴포넌트 또는 다른 물품 상에 에르븀계 산화물, 에르븀계 불화물 또는 에르븀계 옥시-불화물을 함유하는 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 증착하기 위한 방법들을 다룬다. NLOS 증착 프로세스는 원자 층 에피택시, 원자 단층 에피택시 및 원자 층 화학 기상 증착으로도 또한 알려진 화학 기상 증착(CVD) 또는 원자 층 증착(ALD)일 수 있다. 플라즈마 내성 코팅은 일부 실시예들에서 다층 스택으로 구성될 수 있다. 다층 스택은 하나의 층으로서 에르븀 함유 산화물 또는 에르븀 함유 불화물을, 다른 층으로서 상이한 산화물 또는 불화물 재료를, 그리고 Er_2O_3 , ErF_3 , Al_2O_3 , YF_3 , Y_2O_3 또는 ZrO_2 의 하나 또는 그보다 많은 추가 층들을 포함할 수 있다. 원하는 두께가 달성될 때까지 일련의 층들이 반복될 수 있다. 이 다층 스택은 제1 층과 제2 층 그리고 임의의 추가 층들 사이에 하나, 또는 하나보다 많은 상호 확산된 고체 상태 상(phase)을 생성하기 위해 어닐링될 수 있다. 상호 확산된 다층 스택은 서로 다른 층들의 구성 재료들을 포함하는 균질 또는 대략적인 균질 코팅일 수 있다.

[0010] [0018] 본 명세서에서 설명되는 실시예들은 챔버 컴포넌트들 및 다른 물품들의 고 종횡비 피쳐들이 에르븀 함유 산화물들, 에르븀 함유 불화물들 및 에르븀 함유 옥시-불화물들의 플라즈마 내성 세라믹 코팅들로 효과적으로 코팅될 수 있게 한다. 플라즈마 내성 세라믹 코팅들은 등각이며(예컨대, 약 +/-5% 미만의 두께 편차를 가짐) 매우 조밀하다(예컨대, 0% 또는 대략 0%의 공극률을 가짐). 에르븀 함유 산화물들, 에르븀 함유 불화물들 및 에르븀 함유 옥시-불화물들의 플라즈마 내성 세라믹 코팅들은 CCl_4/CHF_3 플라즈마 에칭 화학 물질들과 같은 특정 플라즈마 에칭 화학 물질들로부터의 침식 및 부식에 특히 내성이 있을 수 있다.

[0011] [0019] CVD는 물품 표면 상에 재료의 등각 증착을 가능하게 한다. 휘발성 전구체 또는 전구체들의 혼합물은 일정한 속도로 처리 챔버를 통해 흐른다. 전구체(들)는 물품 표면 상에 원하는 산출물을 증착하는 방식으로 챔버 내에서 반응할 것이다. 증착된 재료의 양은 증착 시간의 함수이다. 증착 시간이 길수록, 결과적인 막이 두껍다. 흔히 화학 반응의 다른 부산물들도 생성될 것이며, 이러한 부산물들은 챔버를 통한 가스 흐름에 의해 제거된다. CVD 프로세스는 대기압에서부터 저압(즉: $\sim 10^{-8}$ Torr)까지의 다양한 압력들에서 이루어질 수 있다.

[0012] [0020] ALD는 물품 표면과의 화학 반응들을 통해 재료의 제어된 자기 제한적 증착을 가능하게 한다. 등각 프로세스인 것 외에도, ALD는 또한 균질 프로세스이다. 물품의 모든 노출면들은 동일한 또는 대략적으로 동일한 양의 재료가 증착되게 할 것이다. ALD 프로세스의 통상적인 반응 사이클은 전구체가 ALD 챔버 챔버로 유입(flood)되는 것으로 시작한다. 그 다음, 제2 전구체가 ALD 챔버 내에 도입되고 그 후에 플러싱(flush)되기 전에 전구체가 ALD 챔버로부터 플러싱된다. 물품 표면과 화학적 전구체들의 반응은 1 원자 층 두께인, 화학적으로 결합된 층을 생성한다. 프로세스에 의해 생성될 수 있는 과잉 재료는 플러싱된다. CVD와 달리, ALD를 사용하여 성장된 재료의 두께는 증착 시간에 의존하지 않는다. ALD의 경우, 재료의 최종 두께는 실행되는 반응 사이클들의 수에 의존하는데, 이는 각각의 반응 사이클이 1 원자 층 두께인 층을 성장시킬 것이기 때문이다.

[0013] [0021] 샤워 헤드들, 노즐들, 확산기들 및 가스 라인들과 같은 프로세스 챔버 컴포넌트들은 혹독한 에칭 환경들에서 이들을 보호하기 위해 이러한 플라즈마 내성 에르븀 함유 세라믹 코팅들을 갖는 것으로부터 이익을 얻을 것이다. 이러한 챔버 컴포넌트들 중 다수는 10:1 내지 200:1에 이르는 종횡비들을 갖는데, 이는 종래의 가시선

증착 방법들을 사용하여 이러한 컴포넌트들을 잘 코팅하는 것을 어렵게 만든다. 본 명세서에서 설명되는 실시예들은 앞서 언급한 프로세스 챔버 컴포넌트들과 같은 고 중형비 물품들이 물품들을 보호하는 플라즈마 내성 세라믹 코팅들로 코팅될 수 있게 한다. 예를 들어, 실시예들은 가스 라인들의 안쪽 면들, 노즐들의 안쪽 면들, 샤워 헤드들 내의 구멍들의 안쪽 면들 등이 에르븀 함유 세라믹 코팅으로 코팅될 수 있게 한다.

[0014] [0022] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따라 에르븀 산화물 기반 코팅, 에르븀 불화물 기반 코팅 또는 에르븀 옥시-불화물 기반 코팅인 플라즈마 내성 세라믹 코팅으로 코팅되는 하나 또는 그보다 많은 챔버 컴포넌트들을 갖는 반도체 처리 챔버(100)의 단면도이다. 처리 챔버(100)는 플라즈마 처리 조건들을 갖는 부식성 플라즈마 환경이 제공되는 프로세스들에 사용될 수 있다. 예를 들어, 처리 챔버(100)는 플라즈마 에칭기 또는 플라즈마 에칭 반응기, 플라즈마 세정기 등을 위한 챔버일 수 있다. 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 포함할 수 있는 챔버 컴포넌트들의 예들은 복잡한 형상들 및 큰 중형비들을 갖는 구멍들을 갖는 챔버 컴포넌트들을 포함한다. 일부 예시적인 챔버 컴포넌트들은 기관 지지 조립체(148), 정전 척(ESC)(150: electrostatic chuck), 링(예컨대, 프로세스 키트 링 또는 단일 링), 챔버 벽, 베이스, 가스 분배 판, 처리 챔버의 샤워 헤드, 가스 라인들, 노즐, 뚜껑, 라이너, 라이너 키트, 차폐물, 플라즈마 스크린, 흐름 등화기, 냉각 베이스, 챔버 뷰포트(viewport), 챔버 뚜껑 등을 포함한다. 아래에서 더 상세히 설명되는 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 ALD 및 CVD와 같은 비-가시선(NLOS) 증착 프로세스들을 사용하여 도포된다. ALD는 복잡한 형상들 및 큰 중형비들을 갖는 구멍들을 갖는 컴포넌트들을 포함하는 모든 타입들의 컴포넌트들에 실질적으로 균일한 두께의 등각 코팅의 도포를 가능하게 한다. 마찬가지로, CVD는 또한 비교적 균일한 두께의 등각 코팅의 도포를 가능하게 한다.

[0015] [0023] 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 ALD 또는 CVD를 사용하여 에르븀 산화물(Er_2O_3), 에르븀 불화물(ErF_3) 및/또는 에르븀 옥시-불화물($Er_xO_yF_z$)을 포함하는 세라믹들과 같은 다양한 에르븀 함유 세라믹들로 성장 또는 증착될 수 있다. 에르븀 함유 세라믹들은 또한 일정량의 지르코늄, 이트륨 및/또는 알루미늄을 포함할 수 있다. 예를 들어, 에르븀 함유 세라믹들은 지르코늄 산화물(ZrO_2), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 이트륨 산화물(Y_2O_3), 지르코늄 불화물(ZrF_4), 알루미늄 불화물(AlF_3) 및/또는 이트륨 불화물(YF_3)을 포함할 수 있다. 에르븀 함유 세라믹은 예를 들어, $Er_xO_yF_z$, $Er_xAl_yO_z$ (예컨대, $Er_3Al_5O_{12}$), $Er_xZr_yO_z$, $Er_zZr_xAl_yO_z$, $Y_xEr_yO_z$, $Y_xEr_yF_z$, $Y_wEr_xO_yF_z$ 또는 $Er_wY_xZr_yO_z$ 일 수 있다.

[0016] [0024] 예시된 바와 같이, 기관 지지 조립체(148)는 일 실시예에 따라 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅(136)을 갖는다. 그러나 샤워 헤드들, 가스 라인들, 정전 척들, 노즐들 등과 같은 다른 챔버 컴포넌트들 중 임의의 컴포넌트가 다성분 코팅으로 또한 코팅될 수 있다고 이해되어야 한다.

[0017] [0025] 일 실시예에서, 처리 챔버(100)는 내부 용적(106)을 둘러싸는 챔버 본체(102) 및 샤워 헤드(130)를 포함한다. 샤워 헤드(130)는 샤워 헤드 베이스 및 샤워 헤드 가스 분배 판을 포함할 수 있다. 대안으로, 샤워 헤드(130)는 일부 실시예들에서 뚜껑 및 노즐로 대체될 수 있다. 챔버 본체(102)는 알루미늄, 스테인리스 스틸 또는 다른 적절한 재료로 제작될 수 있다. 챔버 본체(102)는 일반적으로, 측벽들(108) 및 바닥(110)을 포함한다. 샤워 헤드(130)(또는 뚜껑 및/또는 노즐), 측벽들(108) 및/또는 바닥(110) 중 임의의 것이 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 포함할 수 있다.

[0018] [0026] 외측 라이너(116)가 측벽들(108)에 인접하게 배치되어 챔버 본체(102)를 보호할 수 있다. 외측 라이너(116)가 제작되고 그리고/또는 다성분 코팅으로 코팅될 수 있다. 일 실시예에서, 외측 라이너(116)는 알루미늄 산화물로 제작된다.

[0019] [0027] 배기 포트(126)가 챔버 본체(102)에 형성될 수 있으며, 내부 용적(106)을 펌프 시스템(128)에 결합할 수 있다. 펌프 시스템(128)은 처리 챔버(100)의 내부 용적(106)의 압력을 배출하고 조절하는 데 사용되는 하나 또는 그보다 많은 펌프들 및 스로틀 밸브들을 포함할 수 있다.

[0020] [0028] 샤워 헤드(130)는 챔버 본체(102)의 측벽(108) 상에 지지될 수 있다. 샤워 헤드(130)(또는 뚜껑)는 개방되어 처리 챔버(100)의 내부 용적(106)에 대한 접근을 가능하게 할 수 있으며, 폐쇄되는 동안에는 처리 챔버(100)에 대한 밀폐를 제공할 수 있다. 가스 패널(158)이 처리 챔버(100)에 결합되어 샤워 헤드(130) 또는 뚜껑 및 노즐을 통해 내부 용적(106)에 프로세스 및/또는 세정 가스들을 제공할 수 있다. 샤워 헤드(130)가 유전체 에칭(유전체 재료들의 에칭)에 사용되는 처리 챔버들에 사용될 수 있다. 샤워 헤드(130)는 가스 분배 판(GDP: gas distribution plate)(133)을 포함하는데, 이는 GDP(133) 전체에 걸쳐 다수의 가스 전달 구멍들(132)을 갖는다. 샤워 헤드(130)는 알루미늄 베이스 또는 양극 산화(anodize)된 알루미늄 베이스에 접합된

GDP(133)를 포함할 수 있다. GDP(133)는 Si 또는 SiC로 제조될 수 있거나, Y₂O₃, Al₂O₃, Y₃Al₅O₁₂(YAG) 등과 같은 세라믹일 수 있다. 샤워 헤드(130) 및 전달 구멍들(132)은 도 5a 및 도 5b와 관련하여 아래에서 보다 상세히 설명되는 바와 같이 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅으로 코팅될 수 있다.

[0021] [0029] 전도체 에칭(전도성 재료들의 에칭)에 사용되는 처리 챔버들의 경우, 샤워 헤드가 아니라 뚜껑이 사용될 수 있다. 뚜껑은 뚜껑의 중앙 구멍에 끼워지는 중앙 노즐을 포함할 수 있다. 뚜껑은 세라믹, 이를테면 Al₂O₃, Y₂O₃, YAG, 또는 Y₂O₃-ZrO₂의 고용체 및 Y₄Al₂O₉를 포함하는 세라믹 화합물일 수 있다. 노즐은 또한 세라믹, 이를테면 Y₂O₃, YAG, 또는 Y₂O₃-ZrO₂의 고용체 및 Y₄Al₂O₉를 포함하는 세라믹 화합물일 수 있다. 뚜껑, 샤워 헤드 베이스(104), GDP(133) 및/또는 노즐은 일 실시예에 따라 플라즈마 내성 세라믹 코팅으로 모두 코팅될 수 있다.

[0022] [0030] 처리 챔버(100)에서 기관들을 처리하는 데 사용될 수 있는 처리 가스들의 예들은 무엇보다도, C₂F₆, SF₆, SiCl₄, HBr, NF₃, CF₄, CHF₃, CH₂F₃, F, NF₃, Cl₂, CCl₄, BCl₃ 및 SiF₄와 같은 할로젠 함유 가스들, 및 O₂, 또는 N₂O와 같은 다른 가스들을 포함한다. 캐리어 가스들의 예들은 N₂, He, Ar, 및 프로세스 가스들에 대해 불활성인 다른 가스들(예컨대, 비반응성 가스들)을 포함한다. 기관 지지 조립체(148)는 샤워 헤드(130) 또는 뚜껑 아래의 처리 챔버(100)의 내부 용적(106)에 배치된다. 기관 지지 조립체(148)는 처리 동안 기관(144)을 유지한다. 링(146)(예컨대, 단일 링)은 정전 척(150)의 일부를 덮을 수 있고, 덮인 부분을 처리 중에 플라즈마에 대한 노출로부터 보호할 수 있다. 링(146)은 일 실시예에서 실리콘 또는 석영일 수 있다.

[0023] [0031] 내측 라이너(118)가 기관 지지 조립체(148)의 주변부 상에 코팅될 수 있다. 내측 라이너(118)는 외측 라이너(116)와 관련하여 논의된 것들과 같은 할로젠 함유 가스 내성 재료일 수 있다. 일 실시예에서, 내측 라이너(118)는 외측 라이너(116)와 동일한 재료들로 제작될 수 있다. 추가로, 내측 라이너(118)는 또한, 본 명세서에서 설명되는 것과 같이 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅으로 코팅될 수 있다.

[0024] [0032] 일 실시예에서, 기관 지지 조립체(148)는 받침대(152)를 지지하는 장착 판(162), 및 정전 척(150)을 포함한다. 정전 척(150)은 열 전도성 베이스(164) 및 일 실시예에서 실리콘 결합될 수 있는 결합(138)에 의해 열 전도성 베이스에 결합된 정전 픽(166)을 더 포함한다. 정전 픽(166)의 상부 표면은 예시된 실시예에서 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅(136)으로 덮일 수 있다. 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅(136)은 열 전도성 베이스(164) 및 정전 픽(166)의 외측 및 측면 둘레뿐만 아니라 정전 척에서 큰 중형비들을 갖는 임의의 다른 기하학적으로 복잡한 부품들 또는 구멍들을 포함하는, 정전 척(150)의 전체 노출된 표면 상에 배치될 수 있다. 장착 판(162)은 챔버 본체(102)의 바닥(110)에 결합되고, 유틸리티들(예컨대, 유체들, 전력선들, 센서 리드들 등)을 열 전도성 베이스(164) 및 정전 픽(166)으로 라우팅하기 위한 통로들을 포함한다.

[0025] [0033] 열 전도성 베이스(164) 및/또는 정전 픽(166)은 기관 지지 조립체(148)의 횡방향 온도 프로파일을 제어하기 위해 하나 또는 그보다 많은 선택적인 내장형 발열 엘리먼트들(176), 내장형 열 차단기(thermal isolator)들(174) 및/또는 도관들(168, 170)을 포함할 수 있다. 도관들(168, 170)은 도관들(168, 170)을 통해 온도 조절 유체를 순환시키는 유체 소스(172)에 유체 결합될 수 있다. 내장형 차단기(174)는 일 실시예에서 도관들(168, 170) 사이에 배치될 수 있다. 히터(176)는 히터 전원(178)에 의해 조절된다. 도관들(168, 170) 및 히터(176)는 열 전도성 베이스(164)의 온도를 제어하는 데 이용될 수 있다. 도관들 및 히터는 처리되는 정전 픽(166) 및 기관(예컨대, 웨이퍼)(144)을 가열 및/또는 냉각시킨다. 정전 픽(166) 및 열 전도성 베이스(164)의 온도는 제어기(195)를 사용하여 모니터링될 수 있는 복수의 온도 센서들(190, 192)을 사용하여 모니터링될 수 있다.

[0026] [0034] 정전 픽(166)은 픽(166)의 상부 표면에 형성될 수 있는 홈들, 메사들 및 다른 표면 피쳐들과 같은 다수의 가스 통로들을 더 포함할 수 있다. 이러한 표면 피쳐들은 일 실시예에 따라 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅으로 모두 코팅될 수 있다. 가스 통로들은 정전 픽(166)에 천공된 구멍들을 통해 He와 같은 열 전달(또는 배면) 가스의 소스에 유체 결합될 수 있다. 작동 중에, 배면 가스는 제어된 압력으로 가스 통로들에 제공되어 정전 픽(166)과 기관(144) 사이의 열 전달을 향상시킬 수 있다.

[0027] [0035] 정전 픽(166)은 척킹 전원(182)에 의해 제어되는 적어도 하나의 클램핑 전극(180)을 포함한다. 클램핑 전극(180)(또는 정전 픽(166) 또는 베이스(164)에 배치된 다른 전극)은 처리 챔버(100) 내에 프로세스 및/또는 다른 가스들로부터 형성된 플라즈마를 유지하기 위해 정합 회로(188)를 통해 하나 또는 그보다 많은 RF 전원들(184, 186)에 추가로 결합될 수 있다. RF 전원들(184, 186)은 일반적으로, 약 50kHz 내지 약 3GHz의 주파수 및

최대 약 10,000 와트의 전력을 갖는 RF 신호를 발생시킬 수 있다.

- [0028] [0036] 도 2는 물품 상에 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 성장 또는 증착시키기 위한 다양한 ALD 및 CVD 기술들에 따른 증착 프로세스를 도시한다. 다양한 타입들의 ALD 프로세스들이 존재하며, 특정 타입은 코팅 될 표면, 코팅 재료, 표면과 코팅 재료 사이의 화학적 상호 작용 등과 같은 여러 인자들에 기초하여 선택될 수 있다. 다양한 ALD 프로세스들에 대한 일반 원리는 코팅될 표면을 자기 제한적 방식으로 한 번에 하나씩 표면과 화학적으로 반응하는 가스 상태의 화학적 전구체들의 순차적 교번 펄스들에 반복적으로 노출시킴으로써 박막 층을 성장시키는 것을 포함한다.
- [0029] [0037] 마찬가지로, 다양한 타입들의 CVD 프로세스들이 존재하며, 특정 타입은 코팅될 표면, 코팅 재료, 표면과 코팅 재료 사이의 화학적 상호 작용, 원하는 두께, 원하는 코팅 특성들 등과 같은 여러 인자들에 기초하여 선택될 수 있다. CVD 프로세스들의 일부 예들은 대기 CVD(APCVD: atmospheric CVD), 저압 CVD(LPCVD: low pressures CVD), 플라즈마 강화 CVD(PECVD: plasma enhanced CVD), 기상 에피택시 등을 포함한다. NLOS 프로세스들인 이러한 CVD 프로세스들 중 임의의 CVD 프로세스가 실시예들에서 사용될 수 있다. 다양한 CVD 프로세스들 동안, 물품은 하나 또는 그보다 많은 휘발성 전구체들에 노출되고, 이러한 전구체들은 물품 표면 상에서 반응 및/또는 분해되어 원하는 코팅을 생성한다. 부산물들이 생성될 수 있는데, 이러한 부산물들은 CVD 프로세스가 수행되는 증착 챔버로부터 부산물들을 배출시킴으로써 제거된다.
- [0030] [0038] 도 2는 표면(205)을 갖는 물품(210)을 예시한다. 물품(210)은 기관 지지 조립체, 정전 척(ESC), 링(예컨대, 프로세스 키트 링 또는 단일 링), 챔버 벽, 베이스, 가스 분배 판, 가스 라인들, 샤워 헤드, 노즐, 뚜껑, 라이너, 라이너 키트, 차폐물, 플라즈마 스크린, 흐름 등화기, 냉각 베이스, 챔버 뷰포트, 챔버 뚜껑, 확산기 등을 포함하지만 이에 한정된 것은 아닌 다양한 프로세스 챔버 컴포넌트들(예컨대, 반도체 프로세스 챔버 컴포넌트들)을 나타낼 수 있다. 물품(210)은 또한 배터리 또는 임의의 전도성 물품의 일부일 수 있다. 물품(210) 및 표면(205)은 (알루미늄, 스테인리스 스틸과 같은) 금속, 세라믹, 금속-세라믹 복합물, 중합체, 중합체 세라믹 복합물, 마일라(mylar), 폴리에스테르 또는 다른 적절한 재료들로 제조될 수 있으며, AlN, Si, SiC, Al₂O₃, SiO₂ 등과 같은 재료들을 더 포함할 수 있다.
- [0031] [0039] ALD의 경우, 전구체와 표면 사이의 각각의 개별 화학 반응은 "반쪽 반응(half-reaction)"으로 지칭될 수 있다. 각각의 반쪽 반응 동안, 전구체는 전구체가 표면과 완전히 반응할 수 있게 충분한 기간의 시간 동안 표면 상에 펄스된다. 전구체가 표면 상에서 한정된 수의 이용 가능한 반응성 사이트들과 반응하여 표면 상에 균일한 연속 막 층을 형성할 것이므로, 반응은 자기 제한적이다. 전구체와 이미 반응한 임의의 사이트들은, 반응한 사이트들이 균일한 연속 코팅 상에 새로운 반응성 사이트들을 형성할 처리를 받지 않는 한 그리고/또는 그러한 처리를 받을 때까지 동일한 전구체와의 추가 반응에 이용 불가능하게 될 것이다. 예시적인 처리들은 플라즈마 처리, 균일한 연속 막 층을 라디칼들에 노출시키는 것에 의한 처리, 또는 표면 상에 성장된 가장 최근의 균일한 연속 막 층과 반응할 수 있는 다른 전구체의 도입일 수 있다.
- [0032] [0040] 도 2에서, 표면(205)을 갖는 물품(210)은 ALD 또는 CVD를 사용하여 층(215)이 완전히 성장 또는 증착(본 명세서에서 성장 및 증착이라는 용어들은 상호 교환 가능하게 사용될 수 있음)될 때까지 제1 지속기간 동안 제1 전구체(260)에 도입될 수 있다. 층(215)은 균일하고 연속적이며 등각일 수 있다. 층(215)은 또한 실시예들에서 1% 미만, 그리고 추가 실시예들에서는 0.1% 미만의 매우 낮은 공극률을 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 공극률은 0% 또는 대략 0%이다. 층(215)은 ALD가 층(215)을 형성하는 데 사용되는 일부 실시예들에서 1 원자 또는 몇 개의 원자들(예컨대, 2-3개의 원자들)의 두께를 가질 수 있다. 층(215)은 CVD가 사용된다면 약 1-100nm의 두께를 가질 수 있다.
- [0033] [0041] 층(215)은 실시예들에서 Er₂O₃, ErF₃, Y₂O₃, Al₂O₃, YF₃ 또는 ZrO₂일 수 있다. 일부 실시예들에서, 층(215)은 Er_xO_yF_z, Er_xAl_yO_z(예컨대, Er₃Al₅O₁₂), Er_xZr_yO_z, Er_aZr_xAl_yO_z, Y_xEr_yO_z, Y_xEr_yF_z, Y_wEr_xO_yF_z 또는 Er_aY_xZr_yO_z(예컨대, Y₂O₃, ZrO₂ 및 Er₂O₃의 단상 고용체)의 다성분 재료이다. 층(215)은 또한 AlN, SiC, Y₃Al₅O₁₂(YAG), Y₄Al₂O₉(YAM), TiO₂, Y₂O₃ 안정화 ZrO₂(YSZ), 또는 Y₂O₃-ZrO₂의 고용체 및 Y₄Al₂O₉를 포함하는 세라믹 화합물 중 하나일 수 있다.
- [0034] [0042] 이어서, ALD 또는 CVD를 사용하여 제2 층(220)이 층(215) 위에 완전히 성장되거나 증착될 때까지 표면(205) 및 층(215)을 갖는 물품(210)이 제2 지속기간 동안 제2 전구체(270)에 도입될 수 있다. 제2 층(220)은 균일하고 연속적이며 등각일 수 있다. 제2 층(220)은 또한 실시예들에서 1% 미만, 그리고 추가 실시예들에서 0.1% 미만, 그리고 또 추가 실시예들에서 0% 또는 대략 0%의 매우 낮은 공극률을 가질 수 있다. 제2 층(220)은

ALD가 제2 층(220)을 형성하는 데 사용되는 일부 실시예들에서 1 원자 또는 몇 개의 원자들(예컨대, 2-3개의 원자들)의 두께를 가질 수 있다. 제2 층(220)은 CVD가 사용된다면 약 1-100nm의 두께를 가질 수 있다.

[0035] [0043] 제2 층(220)은 실시예들에서 Er_2O_3 , ErF_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , YF_3 또는 ZrO_2 일 수 있다. 일부 실시예들에서, 제2 층(220)은 $Er_xO_yF_z$, $Er_xAl_yO_z$ (예컨대, $Er_3Al_5O_{12}$), $Er_xZr_yO_z$, $Er_aZr_xAl_yO_z$, $Y_xEr_yO_z$, $Y_xEr_yF_z$, $Y_wEr_xO_yF_z$ 또는 $Er_aY_xZr_yO_z$ (예컨대, Y_2O_3 , ZrO_2 및 Er_2O_3 의 단상 고용체)의 다성분 재료이다. 제2 층(220)은 또한 AlN , SiC , $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Y_4Al_2O_9$ (YAM), TiO_2 , Y_2O_3 안정화 ZrO_2 (YSZ), 또는 Y_2O_3 - ZrO_2 의 고용체 및 $Y_4Al_2O_9$ 를 포함하는 세라믹 화합물 중 하나일 수 있다. 일 실시예에서, 제1 층 또는 제2 층 중 적어도 하나는 에르븀 함유 화합물(예컨대, Er_2O_3 , ErF_3 , $Er_xO_yF_z$, $Er_xAl_yO_z$, $Er_xZr_yO_z$, $Er_aZr_xAl_yO_z$, $Y_xEr_yO_z$, $Y_xEr_yF_z$, $Y_wEr_xO_yF_z$ 또는 $Er_aY_xZr_yO_z$)이다. 이에 따라, 층(215)은 에르븀 함유 층의 증착 이전에 증착되는 중간 층일 수 있다. 대안으로, 제2 층(220)은 에르븀 함유 층 위에 증착되는 캡핑(capping) 층일 수 있다. 일 실시예에서, 제2 층(220)은 층(215)과 동일한 조성을 갖는다.

[0036] [0044] 그 후, 전구체들(260, 270)이 순차적으로 반복해서 도입되어 추가 교번 층들(225, 230, 235, 240, 245, 250)을 성장 또는 증착시킬 수 있다. 다양한 전구체를 순차적으로 도입하는 것은 N회 반복될 수 있으며, 여기서 N은 목표된 코팅 두께 및 특성들에 기초하여 선택된 층들의 한정된 수를 나타낸다. 다양한 층들은 온전한 상태로 남아있을 수 있거나 일부 실시예들에서는 상호 확산될 수 있다.

[0037] [0045] 표면 반응들(예컨대, 반쪽 반응들)은 순차적으로 행해지며, 실시예들에서는 다양한 전구체들이 접촉되지 않는다. 새로운 전구체의 도입 전에, ALD 또는 CVD 프로세스가 일어나는 챔버는 반응되지 않은 임의의 전구체 및/또는 표면-전구체 반응 부산물들을 제거하기 위해 불활성 캐리어 가스(예컨대, 질소 또는 공기)로 퍼지될 수 있다. 어떤 ALD 또는 CVD 프로세스가 사용되는지에 따라, 전구체들은 서로 다르거나 동일할 수 있다. 일부 실시예들에서는, 적어도 하나의 전구체가 사용된다. 다른 실시예들에서는, 적어도 2개의 전구체들이 사용된다. 일부 실시예들에서는, 동일한 조성을 갖는 막 층들을 성장 또는 증착시키기 위해(예컨대, 서로의 위에 다수의 Er_2O_3 층들을 성장시키기 위해) 서로 다른 전구체들이 사용될 수 있다. 다른 실시예들에서는, 서로 다른 조성들을 갖는 서로 다른 막 층들을 성장시키는 데 서로 다른 전구체들이 사용될 수 있다.

[0038] [0046] ALD 또는 CVD 프로세스들은 ALD 또는 CVD 프로세스의 타입에 따라 다양한 온도들에서 수행될 수 있다. 특정 ALD 프로세스에 대한 최적 온도 범위는 "ALD 온도 윈도우(temperature window)"로 지칭된다. ALD 온도 윈도우 미만의 온도들은 열악한 성장 속도들 및 비-ALD 타입 증착을 야기할 수 있다. ALD 온도 윈도우 초과 온도들은 물품의 열분해 또는 전구체의 급속한 탈착(desorption)을 야기할 수 있다. ALD 온도 윈도우는 약 200 °C 내지 약 400 °C 범위일 수 있다. 일부 실시예들에서, ALD 온도 윈도우는 약 200 내지 350 °C이다.

[0039] [0047] ALD 프로세스 및 CVD 프로세스는 복잡한 기하학적 형상들, 큰 중형비들을 갖는 구멍들 및 3차원 구조들을 갖는 물품들 및 표면들 상에 균일한 두께를 갖는 등각 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 가능하게 한다. 표면에 대한 전구체의 충분한 노출 시간은 전구체가 분산되어, 전구체의 모든 3차원의 복잡한 피쳐들을 포함하여 표면과 전체적으로 완전히 반응할 수 있게 한다. 고 중형비 구조들에서 등각 ALD를 얻는 데 이용되는 노출 시간은 중형비의 제공에 비례하며 모델링 기술들을 사용하여 예측될 수 있다. 추가로, ALD 기술은 (분말 공급 원료(feedstock) 및 소결된 타겟들과 같은) 소스 재료들의 길고 어려운 제조에 대한 필요성 없이, 인-시츄(in-situ)로, 요구시 특정 조성 또는 제형의 재료 합성을 가능하게 하기 때문에 이러한 ALD 기술이 일반적으로 사용되는 다른 코팅 기술들보다 유리하다. ALD는 고 중형비들을 갖는 물품들을 코팅하는 것을 CVD보다 더 잘하게 할 수 있다. 이에 따라, 일부 실시예들에서, ALD는 약 50:1의 그리고 그보다 높은(예컨대, 200:1) 중형비들을 갖는 물품들을 코팅하는 데 사용된다.

[0040] [0048] ALD 기술을 사용하면, $Er_xO_yF_z$, $Er_xAl_yO_z$ (예컨대, $Er_3Al_5O_{12}$), $Er_xZr_yO_z$ 및 $Er_aZr_xAl_yO_z$, $Y_xEr_yO_z$, $Y_xEr_yF_z$, $Y_wEr_xO_yF_z$ 및 $Er_aY_xZr_yO_z$ (예컨대, Y_2O_3 , ZrO_2 및 Er_2O_3 의 단상 고용체)와 같은 다성분 막들이 예를 들어, 아래 예들에서 보다 상세히 예시되는 바와 같이, Er_2O_3 , ErF_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , YF_3 및 ZrO_2 를 성장시키는 데 사용되는 전구체들의 적절한 순서화에 의해 성장 또는 증착될 수 있다.

[0041] [0049] 도 3a는 실시예들에 따라 프로세스 챔버 컴포넌트와 같은 물품 상에 에르븀을 포함하는 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 형성하기 위한 방법(300)을 예시한다. 방법(300)은 약 10:1 내지 약 200:1의 중형비들(예컨대, 20:1, 50:1, 100:1, 150:1 등의 중형비들)을 갖는 물품들을 코팅하는 데 사용될 수 있다. 이 방법은 선택적으

로 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 위한 조성을 선택함으로써 시작될 수 있다. 조성 선택 및 형성 방법은 동일한 엔티티에 의해 또는 다수의 엔티티들에 의해 수행될 수 있다.

[0042] [0050] 이 방법은 선택적으로 블록(305)에서, 산 용액으로 물품을 세정하는 단계를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 물품은 산 용액의 용액기(bath)에서 세척된다. 산 용액은 실시예들에서 불화수소산(HF) 용액, 염산(HCl) 용액, 질산(HNO₃) 용액, 또는 이들의 결합일 수 있다. 산 용액은 물품으로부터 표면 오염물들을 제거할 수 있고 그리고/또는 물품의 표면으로부터 산화물을 제거할 수 있다. 산 용액으로 물품을 세정하는 것은 ALD를 사용하여 증착된 코팅의 품질을 향상시킬 수 있다. 일 실시예에서, 대략 0.1-5.0vol%의 HF를 함유하는 산 용액이 석영으로 만들어진 챔버 컴포넌트들을 세정하는 데 사용된다. 일 실시예에서, 대략 0.1-20 vol%의 HCl을 함유하는 산 용액이 Al₂O₃로 만들어진 물품들을 세정하는 데 사용된다. 일 실시예에서, 대략 5-15vol%의 HNO₃를 함유하는 산 용액이 알루미늄 및 다른 금속들로 만들어진 물품들을 세정하는 데 사용된다.

[0043] [0051] 블록(310)에서, 물품이 증착 챔버에 적재된다. ALD가 수행되어야 한다면, 물품은 ALD 증착 챔버에 적재된다. CVD가 수행되어야 한다면, 물품은 CVD 증착 챔버에 적재된다.

[0044] [0052] 블록(320)에 따르면, 이 방법은 ALD 또는 CVD 중 어느 하나를 사용하여 물품의 표면 상에 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 증착하는 단계를 포함한다. 일 실시예에서는, 블록(325)에서, 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 증착하기 위해 ALD가 수행된다. 일 실시예에서는, 블록(330)에서, 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 증착하기 위해 CVD가 수행된다. ALD 및 CVD는 실시예들에서 수행되는 것과 같은 바로 그 등각 프로세스들인데, 이는 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅의 표면 거칠기를 코팅되는 물품의 하부 표면의 표면 거칠기와 일치시키게 한다. 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 일부 실시예들에서 단층 두께인 두께(예컨대, 약 0.1-2nm) 내지 약 100nm의 두께를 가질 수 있다. 다른 실시예들에서, 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 약 100nm 내지 약 1 마이크로미터의 두께를 가질 수 있다. 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 0%(또는 대략 0%)의 공극률 및 약 +/-5% 또는 그 미만의 두께 편차를 가질 수 있다.

[0045] [0053] 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 에르븀 함유 산화물, 에르븀 함유 불화물 또는 에르븀 함유 옥시-불화물이다. 에르븀계 산화물들, 불화물들 및 옥시-불화물들은 일반적으로 높은 안정성, 높은 경도 및 우수한 내식성들을 갖기 때문에 실시예들에서 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 형성하기 위해 에르븀계 재료들이 사용된다. 예를 들어, Er₂O₃는 298K에서 -1808.70kJ/mol의 깁스(Gibbs) 형성 자유 에너지를 갖고 있는데, 이는 Er₂O₃가 매우 안정적이며 처리 중 산소와의 낮은 반응 속도들을 가짐을 나타낸다. 추가로, Er₂O₃는 약 2300°C 미만의 온도들에서 단사정계(monoclinic) 입방 구조를 갖는데, 이는 Er₂O₃에 대한 9.75 +/- 3.38GPa의 높은 경도 및 약 2.2-4.0 $MPa \cdot m^{\frac{1}{2}}$ 의 파괴 인성(파단(fracturing)을 견디는 능력)에 기여한다. 본 명세서의 실시예들에 따라 증착된 Er₂O₃ 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 또한, 많은 플라즈마 및 화학 물질 환경들에 대한 낮은 부식률, 이를테면 2000 와트의 바이어스에서 CCl₄/CHF₃ 플라즈마 화학 물질에 노출될 때 약 0.0187 μ m/hr의 부식률을 가질 수 있다.

[0046] [0054] 플라즈마 내성 세라믹 코팅이 형성될 수 있는 에르븀 함유 화합물들의 예들은 Er₂O₃, ErF₃, Er_xO_yF_z, Er_xAl_yO_z(예컨대, Er₃Al₅O₁₂), Er_xZr_yO_z, Er_xZr_yAl_zO_z, Y_xEr_yO_z, Y_xEr_yF_z, Y_wEr_xO_yF_z 및 Er_aY_xZr_yO_z(예컨대, Y₂O₃, ZrO₂ 및 Er₂O₃의 단상 고용체)를 포함한다. 플라즈마 내성 세라믹 코팅 내의 에르븀 함유량의 범위는 약 0.1at.%에서부터 100at.%에 가까이까지 이를 수 있다. 에르븀 함유 산화물들의 경우, 에르븀 함유량의 범위는 약 0.1at.%에서부터 100at.%에 가까이까지 이를 수 있고, 산소 함유량의 범위는 약 0.1at.%에서부터 100at.%에 가까이까지 이를 수 있다. 에르븀 함유 불화물들의 경우, 에르븀 함유량의 범위는 약 0.1at.%에서부터 100at.%에 가까이까지 이를 수 있고, 불소 함유량의 범위는 약 0.1at.%에서부터 100at.%에 가까이까지 이를 수 있다. 에르븀 함유 옥시-불화물들의 경우, 에르븀 함유량의 범위는 약 0.1at.%에서부터 100at.%에 가까이까지 이를 수 있고, 산소 함유량의 범위는 약 0.1at.%에서부터 100at.%에 가까이까지 이를 수 있으며, 불소 함유량의 범위는 약 0.1at.%에서부터 100at.%에 가까이까지 이를 수 있다.

[0047] [0055] 유리하게는, Y₂O₃와 Er₂O₃는 혼합 가능하다. 단상 고용체는 Y₂O₃와 Er₂O₃의 임의의 결합을 위해 형성될 수 있다. 예를 들어, 0mol%를 약간 초과하는 Y₂O₃와 100mol% 약간 미만인 Er₂O₃의 혼합물이 결합되어, 단상 고용체인 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 형성할 수 있다. 추가로, 0mol%를 약간 초과하는 Er₂O₃와 100mol% 약간 미

만인 Y_2O_3 의 혼합물이 결합되어, 단상 고용체인 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 형성할 수 있다. $Y_xEr_yO_z$ 의 플라즈마 내성 세라믹 코팅들은 0mol%를 초과하고 100mol% 미만인 Y_2O_3 그리고 0mol%를 초과하고 100mol% 미만인 Er_2O_3 를 함유할 수 있다. 주목할 만한 일부 예들은 1-10mol% Y_2O_3 와 90-99mol% Er_2O_3 , 11-20mol% Y_2O_3 와 80-89mol% Er_2O_3 , 21-30mol% Y_2O_3 와 70-79mol% Er_2O_3 , 31-40mol% Y_2O_3 와 60-69mol% Er_2O_3 , 41-50mol% Y_2O_3 와 50-59mol% Er_2O_3 , 51-60mol% Y_2O_3 와 40-49mol% Er_2O_3 , 61-70mol% Y_2O_3 와 30-39mol% Er_2O_3 , 71-80mol% Y_2O_3 와 20-29mol% Er_2O_3 , 81-90mol% Y_2O_3 와 10-19mol% Er_2O_3 , 그리고 1-10mol% Er_2O_3 와 90-99mol% Y_2O_3 를 포함한다. $Y_xEr_yO_z$ 의 단상 고용체는 약 2330°C 미만의 온도들에서 단사정계 입방 상태를 가질 수 있다.

[0048] [0056] 유리하게는, ZrO_2 는 Y_2O_3 및 Er_2O_3 와 결합되어, ZrO_2 , Y_2O_3 및 Er_2O_3 의 혼합물(예컨대, $Er_aY_xZr_yO_z$)을 함유하는 단상 고용체를 형성할 수 있다. $Er_aY_xZr_yO_z$ 의 고용체는 입방형, 육각형, 4각형 및/또는 입방 형식(cubic fluorite) 구조를 가질 수 있다. $Er_aY_xZr_yO_z$ 의 고용체는 0mol% 초과 내지 60mol%의 ZrO_2 , 0mol% 초과 내지 99mol%의 Er_2O_3 , 그리고 0mol% 초과 내지 99mol%의 Y_2O_3 를 함유할 수 있다. 사용될 수 있는 ZrO_2 의 일부 주목할 만한 양들은 2mol%, 5mol%, 10mol%, 15mol%, 20mol%, 30mol%, 50mol% 및 60mol%를 포함한다. 사용될 수 있는 Er_2O_3 및/또는 Y_2O_3 의 일부 주목할 만한 양들은 10mol%, 20mol%, 30mol%, 40mol%, 50mol%, 60mol%, 70mol%, 80mol% 및 90mol%를 포함한다.

[0049] [0057] $Er_aZr_xAl_yO_z$ 의 플라즈마 내성 세라믹 코팅들은 0mol% 초과 내지 60mol%의 ZrO_2 , 0mol% 초과 내지 99mol%의 Er_2O_3 , 그리고 0mol% 초과 내지 60mol%의 Al_2O_3 를 함유할 수 있다. 사용될 수 있는 ZrO_2 의 일부 주목할 만한 양들은 2mol%, 5mol%, 10mol%, 15mol%, 20mol%, 30mol%, 50mol% 및 60mol%를 포함한다. 사용될 수 있는 Er_2O_3 의 일부 주목할 만한 양들은 10mol%, 20mol%, 30mol%, 40mol%, 50mol%, 60mol%, 70mol%, 80mol% 및 90mol%를 포함한다. 사용될 수 있는 일부 주목할 만한 양들의 Al_2O_3 는 2mol%, 5mol%, 10mol%, 20mol%, 30mol%, 40mol%, 50mol% 및 60mol%를 포함한다. 일례로, $Er_aZr_xAl_yO_z$ 의 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 42mol%의 Y_2O_3 , 40mol%의 ZrO_2 및 18mol%의 Er_2O_3 를 함유하고 층상 조직(lamellar structure)을 갖는다. 다른 예에서, $Er_aZr_xAl_yO_z$ 의 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 63mol%의 Y_2O_3 , 10mol% ZrO_2 의 및 27mol%의 Er_2O_3 를 함유하며 층상 조직을 갖는다.

[0050] [0058] $Y_xEr_yF_z$ 의 플라즈마 내성 세라믹 코팅들은 0mol%를 약간 초과하는 YF_3 와 100mol% 약간 미만인 ErF_3 의 혼합물을 함유할 수 있다. 추가로, 0mol%를 약간 초과하는 ErF_3 와 100mol% 약간 미만인 YF_3 의 혼합물이 결합되어 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 형성할 수 있다. $Y_xEr_yF_z$ 의 플라즈마 내성 세라믹 코팅들은 0mol% 초과 내지 100mol% 미만인 YF_3 그리고 0mol% 초과 내지 100mol% 미만인 ErF_3 를 함유할 수 있다. 주목할 만한 일부 예들은 1-10mol% YF_3 와 90-99mol% ErF_3 , 11-20mol% YF_3 와 80-89mol% ErF_3 , 21-30mol% YF_3 와 70-79mol% ErF_3 , 31-40mol% YF_3 와 60-69mol% ErF_3 , 41-50mol% YF_3 와 50-59mol% ErF_3 , 51-60mol% YF_3 와 40-49mol% ErF_3 , 61-70mol% YF_3 와 30-39mol% ErF_3 , 71-80mol% YF_3 와 20-29mol% ErF_3 , 81-90mol% YF_3 와 10-19mol% ErF_3 , 그리고 1-10mol% ErF_3 와 90-99mol% YF_3 를 포함한다.

[0052] *[0059] Y_2O_3 , Er_2O_3 , YF_3 및 ErF_3 중 3개 이상이 결합되어 $Y_wEr_xO_yF_z$ 의 고용체를 형성할 수 있다. $Y_wEr_xO_yF_z$ 의 고용체는 0mol% 초과 내지 100mol% 미만의 Y_2O_3 , 0mol% 초과 내지 100mol% 미만의 Er_2O_3 , 0mol% 초과 내지 100mol% 미만의 YF_3 그리고/또는 0mol% 초과 내지 100mol% 미만의 ErF_3 를 함유할 수 있다. 사용될 수 있는 Er_2O_3 , Y_2O_3 , YF_3 및/또는 ErF_3 의 일부 주목할 만한 양들은 10mol%, 20mol%, 30mol%, 40mol%, 50mol%, 60mol%, 70mol%, 80mol% 및 90mol%를 포함한다.

[0053] [0060] 실시예들에서, Er_2O_3 , ErF_3 , $Er_xO_yF_z$, $Er_xAl_yO_z$ (예컨대, $Er_3Al_5O_{12}$), $Er_xZr_yO_z$, $Er_aZr_xAl_yO_z$, $Y_xEr_yO_z$, $Y_xEr_yF_z$, $Y_wEr_xO_yF_z$ 또는 $Er_aY_xZr_yO_z$ 의 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 낮은 탈기율(outgassing rate), 약 200V/ μm 정도의 유전체 항복 전압, 및 약 10^{-9} Torr 미만의 기밀성(Hermeticity)(누설률)을 갖는다.

[0054] [0061] 도 3b는 일 실시예에 따라 프로세스 챔버 컴포넌트와 같은 물품 상에 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹

코팅을 형성하기 위한 방법(350)을 예시한다. 이 방법은 선택적으로 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 위한 조성을 선택함으로써 시작될 수 있다. 조성 선택 및 형성 방법은 동일한 엔티티에 의해 또는 다수의 엔티티들에 의해 수행될 수 있다.

- [0055] [0062] 방법(350)의 블록(352)에서, 산 용액을 사용하여 물품의(예컨대, 프로세스 챔버 컴포넌트의) 표면이 세정된다. 산 용액은 방법(300)의 블록(305)을 참조하여 위에서 설명된 산 용액들 중 임의의 산 용액일 수 있다. 그 다음, 물품은 ALD 증착 챔버에 적재될 수 있다.
- [0056] [0063] 블록(355)에 따르면, 이 방법은 ALD를 통해 물품의 표면 상에 Er_2O_3 , Al_2O_3 , ErF_3 , YF_3 , Y_2O_3 또는 ZrO_2 의 제1 층을 증착하는 단계를 포함한다. 블록(360)에 따르면, 이 방법은 ALD를 통해 물품의 표면 상에 제2 산화물 또는 제2 불화물의 추가 층을 증착하는 단계를 더 포함한다. 제2 산화물 또는 불화물은 Er_2O_3 , Al_2O_3 , ErF_3 , Y_2O_3 또는 ZrO_2 중 하나이다. 일 실시예에서, 추가 층은 제1 층과는 다른 재료이다.
- [0057] [0064] 일부 실시예들에서, 블록(370)에 따르면, 이 방법은 추가 층들이 추가되어야 하는지 여부를 결정하는 단계를 더 포함할 수 있다. 추가 층들이 추가되어야 하는지 여부 그리고/또는 얼마나 많은 층들이 추가되어야 하는지를 결정하는 것은 인-시츄로 또는 (예컨대, 선택적인 다성분 조성 선택 프로세스에서) 증착들을 개시하기 전에 이루어질 수 있다. 추가 층들이 추가되어야 한다면, 블록(360)의 동작들이 반복될 수 있고, ALD에 의해 Er_2O_3 , Al_2O_3 , ErF_3 , YF_3 , Y_2O_3 또는 ZrO_2 의 추가 층이 증착될 수 있다. 추가 층은 제1 층 또는 하나 또는 그보다 많은 이전 추가 층들과 동일한 재료일 수 있다. 대안으로, 추가 층은 제1 층 및 이전 추가 층들과는 다른 재료일 수 있다. 더 이상의 추가 층들이 추가되지 않아야 한다면, 방법은 블록(375)으로 진행할 수 있다.
- [0058] [0065] 일부 실시예들에서, 제1 층 또는 추가 층들 중 임의의 층이 이트륨 산화물을 포함하는 경우, 적어도 하나의 이트륨 산화물 전구체는 ALD를 위해 트리스(N,N-비스(트리메틸실틸)아미드)이트륨 (III) 또는 이트륨 (III)부톡시드로부터 선택될 수 있다. 일부 실시예들에서, 제1 층 또는 추가 층들 중 임의의 층이 이트륨 불화물을 포함하는 경우, 적어도 하나의 이트륨 불화물 전구체는 ALD를 위해 $Y(thd)_3$ 와 TiF_4 , TaF_5 , 또는 NH_4F 의 결합으로부터 선택될 수 있는데, 여기서 $thd = 2,2,6,6$ -테트라메틸-3,5-헵탄디오나톱이다.
- [0059] [0066] 일부 실시예들에서, 제1 층 또는 추가 층들 중 임의의 층이 알루미늄 산화물을 포함하는 경우, 적어도 하나의 알루미늄 산화물 전구체는 ALD를 위해 디에틸알루미늄 에톡시드, 트리스(에틸메틸아미도)알루미늄, 알루미늄 세크-부톡시드, 알루미늄 3브롬화물, 알루미늄 3염화물, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리메틸알루미늄 또는 트리스(디에틸아미도)알루미늄으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시예들에서, 제1 층 또는 추가 층들 중 임의의 층이 지르코늄 산화물을 포함하는 경우, 적어도 하나의 지르코늄 산화물 전구체는 ALD를 위해 지르코늄(IV) 브롬화물, 지르코늄(IV) 염화물, 지르코늄(IV) 3차-부톡시드, 테트라키스(디에틸아미도)지르코늄(IV), 테트라키스(디메틸아미도)지르코늄(IV) 또는 테트라키스(에틸메틸아미도)지르코늄(IV)으로부터 선택될 수 있다.
- [0060] [0067] 일부 실시예들에서, 제1 층 또는 추가 층들 중 임의의 층이 에르븀 산화물을 포함하는 경우, 적어도 하나의 에르븀 산화물 전구체는 ALD를 위해 트리스-메틸시클로펜타디엔일 에르븀(III)($Er(MeCp)_3$), 에르븀 보란아미드($Er(BA)_3$), $Er(TMHD)_3$, 에르븀(III) 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트) 또는 트리스(부틸시클로펜타디엔일)에르븀(III)으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시예들에서, 제1 층 또는 추가 층들 중 임의의 층이 에르븀 산화물을 포함하는 경우, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오나토) 에르븀($Er(thd)_3$) 및 오존이 전구체들로서 사용되어 Er_2O_3 를 형성한다. 일부 실시예들에서, 제1 층 또는 추가 층들 중 임의의 층이 에르븀 산화물을 포함하는 경우, $Er(CpMe)_3$ 및 물이 전구체들로서 사용되어 Er_2O_3 를 형성한다. 일부 실시예들에서, 제1 층 또는 추가 층들 중 임의의 층이 에르븀 산화물을 포함하는 경우, $Er(thd)_3$ 및 0-라디칼들이 전구체들로서 사용되어 Er_2O_3 를 형성한다. 일부 실시예들에서, 제1 층 또는 추가 층들 중 임의의 층이 에르븀 산화물을 포함하는 경우, $Er(PrCp)_3$, $Er(CpMe)_2$ 및/또는 $Er(BuCp)_3$ 가 오존 또는 물과 함께 전구체들로서 사용되어 Er_2O_3 를 형성한다.
- [0061] [0068] ALD를 사용하여 Er_2O_3 , Al_2O_3 , ErF_3 , Y_2O_3 , YF_3 또는 ZrO_2 층이 성장될 때마다, 이 층이 제1 막 층인지, 제2 막 층인지, 아니면 제N 막 층인지와 관계없이, 나열된 전구체들 또는 임의의 다른 적절한 전구체들 중 적어도 하나가 사용될 수 있으며, 여기서 제N 막 층은 물품의 표면 상에 성장되고 목표된 보호 코팅 두께 및 특성들

에 기초하여 선택된 한정된 수의 막 층들을 나타낼 것이다.

- [0062] [0069] 블록(375)에서, 물품(예컨대, 챔버 컴포넌트) 및 챔버 컴포넌트 상의 플라즈마 내성 세라믹 코팅의 모든 층들이 어닐링된다. 일부 실시예들에서, 어닐링은 물품의 표면 상에 증착된 일부 또는 모든 막 층들의 상호 확산된 고체 상태 상을 포함하는 다성분 조성을 야기할 수 있다. 어닐링은 약 300°C 내지 약 1800°C, 약 300°C 내지 약 1500°C, 약 300°C 내지 약 1000°C, 또는 약 300°C 내지 약 500°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 어닐링 온도는 물품, 표면 및 막 층들의 구성 재료를 기초로 선택되어, 이들의 무결성을 유지하고 이러한 컴포넌트들 중 임의의 또는 모든 컴포넌트들을 변형, 분해 또는 용융시키는 것을 막을 수 있다.
- [0063] [0070] 도 4a - 도 4d는 서로 다른 실시예들에 따른 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅의 변형들을 도시한다. 도 4a는 일 실시예에 따라, 물품(410)의 표면(405)에 대해 다성분 조성을 갖는 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 예시한다. 표면(405)은 다양한 물품들(410)의 표면일 수 있다. 예를 들어, 물품들(410)은 기판 지지 조립체, 정전 척(ESC), 링(예컨대, 프로세스 키트 링 또는 단일 링), 챔버 벽, 베이스, 가스 분배 관, 가스 라인들, 샤워 헤드, 노즐, 뚜껑, 라이너, 라이너 키트, 차폐물, 플라즈마 스크린, 흐름 등화기, 냉각 베이스, 챔버 뷰포트, 챔버 뚜껑 등을 포함하지만 이에 한정된 것은 아닌 다양한 반도체 프로세스 챔버 컴포넌트들을 포함할 수 있다. 반도체 프로세스 챔버 컴포넌트는 (알루미늄, 스테인리스 스틸과 같은) 금속, 세라믹, 금속-세라믹 복합물, 중합체, 중합체 세라믹 복합물 또는 다른 적절한 재료들로 제조될 수 있으며, AlN, Si, SiC, Al₂O₃, SiO₂ 등과 같은 재료들을 더 포함할 수 있다.
- [0064] [0071] 도 4a에서, 다성분 코팅 조성은 ALD 또는 CVD 프로세스를 사용하여 물품(410)의 표면(405) 상에 코팅된 에르븀 산화물 또는 에르븀 불화물의 적어도 하나의 제1 막 층(415), 및 ALD 프로세스를 사용하여 물품(410)의 표면(405) 상에 코팅된 추가 산화물 또는 추가 불화물의 적어도 하나의 제2 막 층(425)을 포함한다.
- [0065] [0072] 도 4a는 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅이 제1 층(415)과 제2 층(425)의 교번 층들의 스택을 포함하는 실시예를 예시하는데, 여기서 이 층들은 온전하고 상호 확산되지 않으며, 층들 각각은 동일한 수로 존재하고(4개의 415 층들 및 4개의 425 층들), 모든 층들은 동일한 균일 두께이다. 일부 실시예들에서, 제1 막 층은 제2 막 층의 증착 이전에 증착되고, 제2 막 층은 제1 막 층 위에 증착된다. 일부 실시예들에서, 순서는 역전될 수 있다. 대안으로, 층들은 서로 다른 두께들을 가질 수 있다.
- [0066] [0073] 도 4b는 에르븀계 플라즈마 세라믹 코팅이 다성분 코팅 조성을 갖는 실시예를 예시한다. 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 물품(410)의 표면(405)(예컨대, 앞서 설명한 바와 같은 반도체 프로세스 챔버 컴포넌트) 상에 증착되고, 제1 층(415), 제2 층(425) 및 적어도 하나의 추가 층(435)의 교번 층들의 스택을 포함한다. 이 층들은 온전하고 미리 결정된 순서로 균일한 동일 두께로 증착 및/또는 성장된다. 그러나 층들의 수는 동일하지 않을 수 있고, 특정 층들은 다른 층들보다 더 많이 보급될 수 있다(예컨대, 3개의 415 층들, 3개의 425 층들, 2개의 435 층들).
- [0067] [0074] 일부 실시예들에서, 층들 중 하나 또는 그보다 많은 층들은 약 0.1 나노미터 내지 약 100 나노미터 범위의 균일한 두께를 갖는 단층 또는 박층이다. 층들 중 하나 또는 그보다 많은 층들은 약 100 나노미터 내지 약 1 마이크로미터 범위의 균일한 두께를 갖는 두꺼운 층들일 수 있다.
- [0068] [0075] 도 4c는 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅이 다성분 코팅인 실시예를 예시한다. 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 물품(410)의 표면(405) 상에 증착되고, 고정된 순서 또는 고정된 두께 없이 온전한 균일한 막 층들의 스택을 포함한다. 다성분 코팅은 제1 두께를 갖는 제1 두꺼운 층(420), 제1 두께와는 다른 제2 두께를 갖는 제2 두꺼운 층(430), 및 제1 및 제2 두께와는 다른 제3 두께를 갖는 적어도 하나의 추가 두꺼운 층(440)을 포함한다. 특정 층들은 다성분 코팅에 대한 (부식/침식 내성과 같은) 특정 특성들을 달성하도록 다른 층들보다 더 많이 보급될 수 있다(2개의 420 층들, 하나의 430 층, 하나의 440 층).
- [0069] [0076] 일부 실시예들에서, 도 4a 내지 도 4c에 예시된 다양한 막 층들은 동일한 조성을 가질 수 있다. 다른 실시예들에서, 층들의 조성들은 서로 다를 수 있다. 일부 실시예들에서, 다양한 막 층들은 두께, 공극률, 플라즈마 내성, CTE와 같은 유사한 특성들을 가질 수 있다. 다른 실시예들에서, 각각의 막 층은 서로 다른 특성들을 가질 수 있다. 도 4a - 도 4c는 일정 수의 막 층들을 도시하고 있지만, 도면들은 제한하는 것으로 의도되는 것이 아니며, 특정 실시예들에서 더 많은 또는 더 적은 막 층들이 표면 상에 증착될 수 있다고 이해되어야 한다. 일부 실시예들에서, 물품의 전체 표면이 코팅될 수 있다. 다른 실시예들에서는, 물품의 표면의 적어도 일부가 코팅될 수 있다.
- [0070] [0077] 도 4d는 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅이 다성분 코팅 조성(450)을 갖는 실시예를 예시한다.

에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 물품(410)의 표면(405) 상에 증착되고 다수의 층들의 상호 확산된 고체 상태 상을 포함한다. 일부 실시예들에서, 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은, 온전한 층들을 포함하든 아니면 상호 확산된 고체 상태 상을 포함하든, Er_2O_3 , ErF_3 , $Er_xO_yF_z$, $Er_xAl_yO_z$ (예컨대, $Er_3Al_5O_{12}$), $Er_xZr_yO_z$, $Er_aZr_bAl_cO_d$, $Y_xEr_yO_z$, $Y_xEr_yF_z$, $Y_wEr_xO_yF_z$ 및 $Er_aY_xZr_yO_z$ (예컨대, Y_2O_3 , ZrO_2 및 Er_2O_3 의 단상 고용체)로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 이러한 다양한 다성분 코팅 조성들을 생성하기 위한 일부 예시적인 프로세스들이 아래 예들에서 예시된다.

[0071] [0078] 도 5a는 샤워 헤드(500)의 저면도를 예시한다. 아래에 제공되는 샤워 헤드의 예는 본 명세서의 실시예들에서 제시된 바와 같이 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅의 사용에 의해 성능이 개선될 수 있는 예시적인 챔버 컴포넌트일 뿐이다. 다른 챔버 컴포넌트들의 성능은 또한, 본 명세서에 개시된 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅으로 코팅될 때 개선될 수 있다고 이해되어야 한다. 여기에 도시된 바와 같이, 샤워 헤드(500)는 큰 중형비들을 갖는 구멍들 및 복잡한 기하학적 구조를 갖는 표면을 갖는 반도체 프로세스 챔버 컴포넌트의 예시로서 선택되었다.

[0072] [0079] 또한, 하부 표면(505)의 복잡한 기하학적 구조는 본 명세서의 실시예들에 따른 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅을 수용할 수 있다. 샤워 헤드(500)의 하부 표면(505)은 고르게 분포된 동심 링들로 배열된 가스 도관들(510)을 형성한다. 다른 실시예들에서, 가스 도관들(510)은 다른 기하학적 구성들로 구성될 수 있으며, 이용되는 반응기 및/또는 프로세스의 타입에 따라 필요한 만큼 많은 또는 적은 가스 도관들을 가질 수 있다. 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 복잡한 기하학적 구조 및 구멍들의 큰 중형비에도 불구하고, 표면 상 뿐만 아니라 가스 도관 구멍들 내에 비교적 균일한 두께의 등각 코팅을 가능하게 하는 ALD 기술 또는 CVD 기술을 사용하여, 표면(505) 상에 그리고 가스 도관 구멍들(510) 내에 성장 또는 증착된다.

[0073] [0080] 샤워 헤드(500)는 불소와 같은 부식성 화학 물질들에 노출될 수 있으며, 샤워 헤드와의 플라즈마 상호 작용으로 인해 부식될 수 있다. 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 이러한 플라즈마 상호 작용들을 감소시키고 샤워 헤드의 내구성을 향상시킬 수 있다. ALD 또는 CVD로 증착된 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 샤워 헤드의 기능을 저해하지 않도록 하부 표면(505)의 그리고 가스 도관들(510)의 상대적인 형상 및 기하학적 구성을 유지한다. 마찬가지로, 다른 챔버 컴포넌트들에 도포될 때, 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 컴포넌트의 기능을 저해하지 않도록 코팅이 의도된 표면의 형상 및 기하학적 구성을 유지하고, 플라즈마 내성을 제공하며, 전체 표면에 걸쳐 부식 및/또는 침식 내성을 향상시킬 수 있다.

[0074] [0081] 플라즈마에 대한 코팅 재료의 내성은 코팅된 컴포넌트들의 플라즈마에 대한 노출 및 동작 지속기간 전반에 걸쳐 마이크론/시간($\mu\text{m}/\text{hr}$) 단위를 가질 수 있는 "에칭률"(ER: etch rate)을 통해 측정된다. 서로 다른 처리 시간들 후에 측정들이 수행될 수 있다. 예를 들어, 측정들은 처리 전, 50 처리 시간 후, 150 처리 시간 후, 200 처리 시간 후 등에 수행될 수 있다. 샤워 헤드 상에 또는 임의의 다른 프로세스 챔버 컴포넌트 상에 성장 또는 증착된 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅의 조성의 변화들은 다수의 서로 다른 플라즈마 내성들 또는 부식률 값들을 야기할 수 있다. 추가로, 다양한 플라즈마들에 노출된 단일 조성을 갖는 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 다수의 서로 다른 플라즈마 내성들 또는 부식률 값들을 가질 수 있다. 예를 들어, 플라즈마 내성 재료는 제1 타입의 플라즈마와 연관된 제1 플라즈마 내성 또는 부식률 및 제2 타입의 플라즈마와 연관된 제2 플라즈마 내성 또는 부식률을 가질 수 있다.

[0075] [0082] 도 5b는 일 실시예에 따라 코팅된 큰 중형비를 갖는 가스 도관(510)의 확대도를 도시한다. 가스 도관(510)은 길이(L) 및 직경(D)을 가질 수 있다. 가스 도관(510)은 L:D로 정의된 큰 중형비를 가질 수 있으며, 여기서 중형비는 약 50:1 내지 약 100:1에 이를 수 있다. 일부 실시예들에서, 중형비는 50:1 미만이거나 100:1을 (예컨대, 200:1까지) 초과할 수 있다.

[0076] [0083] 가스 도관(510)은 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅으로 코팅될 수 있는 내부 표면(555)을 가질 수 있다. 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 적어도 하나의 제1 층(560)을 포함할 수 있으며, 제2 층(565) 및 선택적으로 (도시되지 않은) 하나 또는 그보다 많은 추가 층을 선택적으로 포함할 수 있다. 제1 층(560)은 에르븀계 산화물, 에르븀계 불화물 또는 에르븀계 옥시-불화물을 포함할 수 있다. 제1 층(560)은 본 명세서에서 앞서 설명한 에르븀계 재료 조성들 중 임의의 조성을 가질 수 있다. 제2 층(565) 및/또는 하나 또는 그보다 많은 추가 층들은 각각 추가 산화물 또는 추가 불화물(예컨대, 이트륨 산화물, 이트륨 불화물, 지르코늄 산화물, 알루미늄 산화물 등)을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 제2 층(565)은 다른 에르븀계 재료이며, 본 명세서에서 앞서 설명한 에르븀계 재료 조성들 중 임의의 조성을 가질 수 있다. 모든 층들은 ALD 프로세스 또는 CVD 프로세스를 사용하여 코팅될 수 있다. ALD 프로세스 및 CVD 프로세스는 큰 중형비에도 불구하고 가스 도관

(510)의 내부 표면 전체에 걸쳐 균일한 두께의 등각 코팅 층들을 성장시킬 수 있는 동시에, 최종 다성분 코팅이 또한 샤워 헤드에서 가스 도관들을 막지 않도록 충분히 얇을 수 있음을 보장할 수 있다.

[0077] [0084] 일부 실시예들에서, 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 적어도 하나의 제1 층, 적어도 하나의 제2 층, 및 선택적으로 적어도 하나의 추가 층의 온전한 층들을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 제1 층, 제2 층 및 임의의 선택적인 추가 층들이 미리 결정된 순서로 교번할 수 있다. 다른 실시예에서는, 제1 층, 제2 층 및 임의의 선택적인 추가 층들이 임의의 순서로 존재할 수 있다. 일부 실시예들에서, 제1 층, 제2 층 및 임의의 선택적인 추가 층의 각각의 층은 동일한 수가 존재할 수 있다. 다른 실시예들에서, 플라즈마 내성 세라믹 코팅에 대한 특정 특성들을 달성하도록 층들 중 일부는 다른 층들보다 더 많이 보급될 수 있다. 특정 특성들은 코팅된 반도체 프로세스 챔버 컴포넌트의 내구성을 향상시킬 플라즈마 내성 및 부식/침식 내성일 수 있다.

[0078] [0085] 일부 실시예들에서, 온전한 층들은 균일한 두께의 단층들 또는 박층들을 포함할 수 있다. 각각의 단층 또는 박층은 약 0.1 나노미터 내지 약 100 나노미터 범위의 두께를 가질 수 있다. 다른 실시예들에서, 온전한 층들은 균일한 두께의 두꺼운 층을 포함할 수 있다. 각각의 두꺼운 층은 약 100 나노미터 내지 약 1 마이크로미터 범위의 두께를 가질 수 있다. 또 다른 실시예들에서, 온전한 층들은 단층들, 박층들 및/또는 두꺼운 층들의 결합을 포함할 수 있다.

[0079] [0086] 다른 실시예들에서, 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 적어도 하나의 제1 층, 적어도 하나의 제2 층 및 선택적으로 적어도 하나의 추가 층의 상호 확산된 고체 상태 상을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 다양한 층들의 상호 확산된 고체 상태 상은 어닐링을 통해 얻어질 수 있다. 층들의 조성, 층들의 수, 각각의 층의 빈도 및 층들의 두께는 모두 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅의 최종 특성들에 기여할 것이다.

[0080] [0087] 다음 예들은 본 명세서에서 설명한 실시예들의 이해를 돕기 위해 제시되며, 본 명세서에서 설명되고 청구된 실시예들을 구체적으로 한정하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 현재 공지된 또는 이후에 개발되는 모든 등가물들의 치환을 포함하여, 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자들의 권한 내에 있을 이러한 변형들, 그리고 공식화의 변경들 또는 실험 설계의 사소한 변경들은 본 명세서에 통합된 실시예들의 범위 내에 속하는 것으로 간주되어야 한다. 이러한 예들은 앞서 설명한 방법(300) 또는 방법(350)을 수행함으로써 달성될 수 있다.

[0081] **예 1 - 에르븀 산화물 및 에르븀 불화물 층들로부터의 $Er_xO_yF_z$ 코팅 형성**

[0082] [0088] 제1 층은 이전에 언급된 에르븀 산화물 전구체들 중 임의의 전구체로부터 선택된 전구체 또는 한 쌍의 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 에르븀 산화물 단층일 수 있다. 제2 층은 에르븀 불화물 전구체로부터 ALD를 사용하여 성장된 에르븀 불화물 단층일 수 있다. 에르븀 산화물 및/또는 에르븀 불화물의 하나 또는 그보다 많은 추가 층들이 성장될 수 있다. 결과적인 코팅은 어닐링 이후 $Er_xO_yF_z$ 를 포함할 수 있는데, 여기서 X, Y 및 Z는 에르븀 산화물 층들 대 에르븀 불화물 층들의 비에 의존한다.

[0083] **예 2 - 에르븀 산화물 및 알루미늄 산화물 층들로부터의 $Er_xAl_yO_z$ 코팅 형성**

[0084] [0089] 제1 층은 이전에 언급된 에르븀 산화물 전구체들 또는 다른 에르븀 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 에르븀 산화물 단층일 수 있다. 제2 층은 이전에 언급된 알루미늄 산화물 전구체들 또는 다른 알루미늄 산화물 전구체들 중 임의의 전구체로부터 ALD를 사용하여 성장된 알루미늄 산화물 단층일 수 있다. 하나 또는 그보다 많은 추가 에르븀 산화물 층들 및/또는 알루미늄 산화물 층들이 성장될 수 있다. 결과적인 코팅은 어닐링 이후 $Er_xAl_yO_z$ 를 포함할 수 있는데, 여기서 X, Y 및 Z는 에르븀 산화물 층들 대 알루미늄 산화물 층들의 비에 의존한다.

[0085] **예 3 - 에르븀 산화물 및 지르코늄 산화물 층들로부터의 $Er_xZr_yO_z$ 코팅 형성**

[0086] [0090] 제1 층은 이전에 언급된 에르븀 산화물 전구체들 또는 다른 에르븀 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 에르븀 산화물 단층일 수 있다. 제2 층은 이전에 언급된 지르코늄 산화물 전구체들 또는 다른 지르코늄 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 지르코늄 산화물 단층일 수 있다. 하나 또는 그보다 많은 추가 에르븀 산화물 층들 및/또는 지르코늄 산화물 층들이 성장될 수 있다. 결과적인 코팅은 어닐링 이후 $Er_xZr_yO_z$ 를 포함할 수 있는데, 여기서 X, Y 및 Z는 에르븀 산화물 층들 대 지르코늄 산화물 층들의 비에 의존한다.

[0087] **예 4 - 이트륨 산화물, 지르코늄 산화물 및 알루미늄 산화물 층들로부터의 $Er_xZr_xAl_yO_z$ 코팅 형성**

[0091] 제1 층은 이전에 언급된 에르븀 산화물 전구체들 또는 다른 에르븀 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 에르븀 산화물 단층일 수 있다. 제2 층은 이전에 언급된 지르코늄 산화물 전구체들 또는 다른 지르코늄 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 지르코늄 산화물 단층일 수 있다. 제3 층은 이전에 언급된 알루미늄 산화물 전구체들 또는 다른 알루미늄 산화물 전구체들 중 임의의 전구체로부터 ALD를 사용하여 성장된 알루미늄 산화물 단층일 수 있다. 에르븀 산화물, 지르코늄 산화물 및/또는 알루미늄 산화물의 하나 또는 그보다 많은 추가 층들이 성장될 수 있다. 결과적인 코팅은 어닐링 이후 $Er_xZr_xAl_yO_z$ 를 포함할 수 있는데, 여기서 A, X, Y 및 Z는 에르븀 산화물 층들, 알루미늄 산화물 층들 및 지르코늄 산화물 층들의 수와 비에 의존한다.

[0089] **예 5 - 이트륨 산화물 및 에르븀 산화물 층들로부터의 $Y_xEr_yO_z$ 코팅 형성**

[0092] 제1 층은 이전에 언급된 에르븀 산화물 전구체들 또는 다른 에르븀 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 에르븀 산화물 단층일 수 있다. 제2 층은 이전에 언급된 이트륨 산화물 전구체들 또는 다른 이트륨 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 이트륨 산화물 단층일 수 있다. 에르븀 산화물 및/또는 이트륨 산화물의 하나 또는 그보다 많은 추가 층들이 성장될 수 있다. 결과적인 코팅은 어닐링 이후 $Y_xEr_yO_z$ 를 포함할 수 있는데, 여기서 X, Y 및 Z는 에르븀 산화물 층들 대 이트륨 산화물 층들의 비에 의존한다.

[0091] **예 6 - 이트륨 산화물, 에르븀 산화물 및 지르코늄 산화물 층들로부터의 $Er_xY_xZr_yO_z$ 코팅 형성**

[0093] 제1 층은 이전에 언급된 에르븀 산화물 전구체들 또는 다른 에르븀 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 에르븀 산화물 단층일 수 있다. 제2 층은 이전에 언급된 이트륨 산화물 전구체들 또는 다른 이트륨 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 이트륨 산화물 단층일 수 있다. 제3 층은 이전에 언급된 지르코늄 산화물 전구체들 또는 다른 지르코늄 산화물 전구체들 중 하나 또는 그보다 많은 전구체들로부터 ALD를 사용하여 성장된 지르코늄 산화물 단층일 수 있다. 에르븀 산화물, 이트륨 산화물 및/또는 지르코늄 산화물의 하나 또는 그보다 많은 추가 층들이 성장될 수 있다. 결과적인 코팅은 어닐링 이후 $Er_xY_xZr_yO_z$ 를 포함할 수 있는데, 여기서 A, X, Y 및 Z는 에르븀 산화물 층들, 이트륨 산화물 층들 및 지르코늄 산화물 층들의 수와 비에 의존한다. 따라서 결과적인 에르븀계 플라즈마 내성 세라믹 코팅은 Y_2O_3 , ZrO_2 및 Er_2O_3 의 혼합물을 함유하는 단상 고용체일 수 있다.

[0094] 도 6은 서로 다른 세라믹들에 대한 시간당 마이크론 단위의 플라즈마 에칭 부식률들을 비교하는 도표이다. 도시된 바와 같이, 2000 와트의 바이어스에서 CCl_4/CHF_3 의 플라즈마 에칭 화학 물질에 노출되는 경우, 벌크 Er_2O_3 의 부식률은 $0.02\mu m/hr$ 미만이다. 벌크 Er_2O_3 의 에칭률은 도시된 바와 같이 Y_2O_3 및 YF_3 의 에칭률들보다 낮다. ALD 및 CVD 증착 Er_2O_3 는 벌크 Er_2O_3 보다 더 조밀하고(예컨대, 더 낮은 공극률을 갖고), 또한 벌크 Er_2O_3 보다 더 낮은 에칭률을 갖는다.

[0095] 전술한 설명은 본 발명의 여러 실시예들의 양호한 이해를 제공하기 위해, 특정 시스템들, 컴포넌트들, 방법들 등의 예들과 같은 다수의 특정 세부사항들을 제시한다. 그러나 본 발명의 적어도 일부 실시예들은 이러한 특정 세부사항들 없이 실시될 수도 있음이 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다. 다른 경우들에는, 본 발명을 불필요하게 불명료하게 하는 것을 피하기 위해, 잘 알려진 컴포넌트들 또는 방법들은 상세히 설명되지 않거나 단순한 블록도 형식으로 제시된다. 따라서 제시된 특정 세부사항들은 단지 예시일 뿐이다. 특정 구현들은 이러한 예시적인 세부사항들과 다를 수 있으며, 여전히 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 고려될 수 있다.

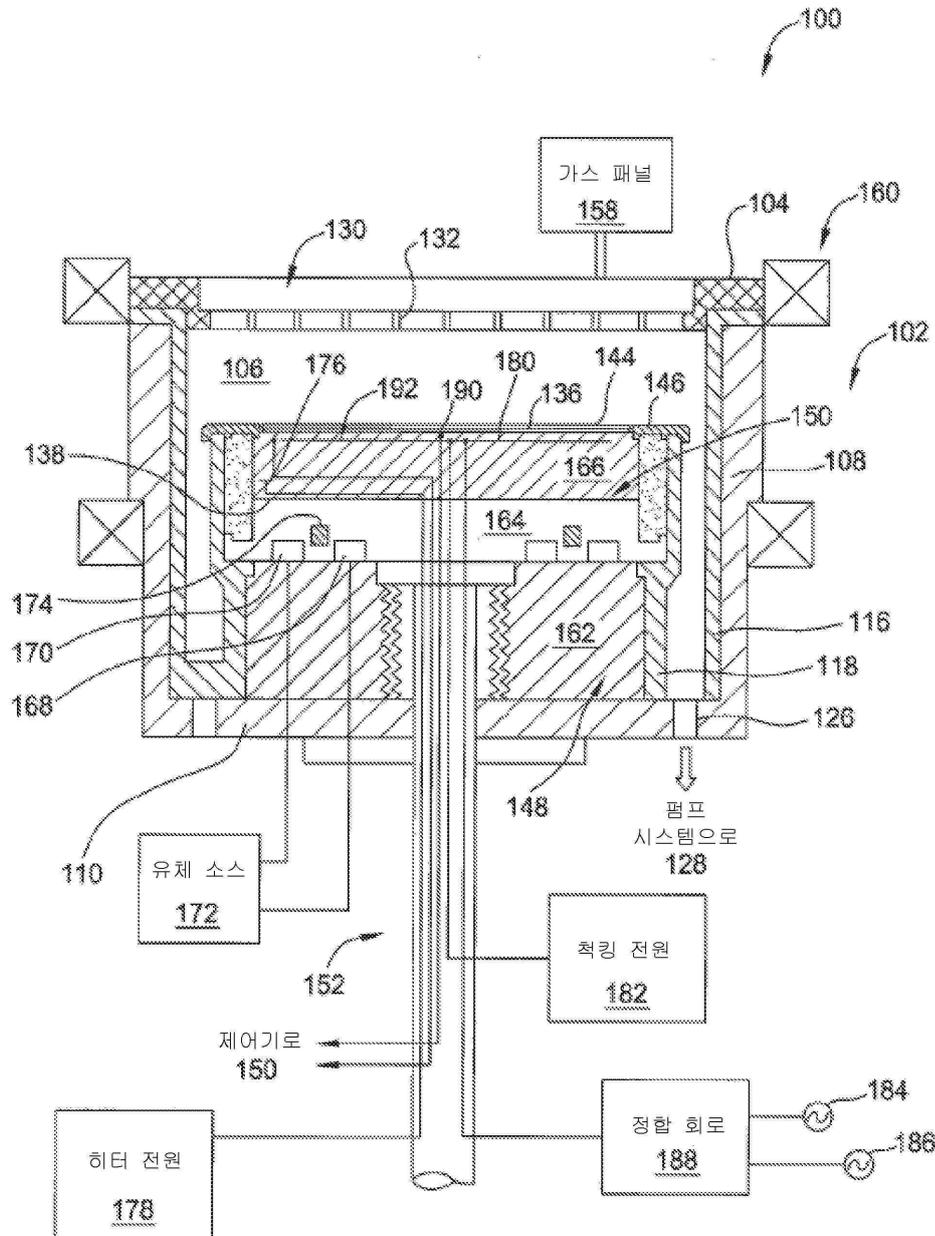
[0096] 본 명세서 전반에 걸쳐 "일 실시예" 또는 "한 실시예"에 대한 언급은 실시예와 관련하여 설명된 특정한 특징, 구조 또는 특성이 적어도 하나의 실시예에 포함되는 것을 의미한다. 따라서 본 명세서 전반에 걸쳐 다양한 위치들에서 "일 실시예에서" 또는 "한 실시예에서"라는 문구의 출현들이 모두 반드시 동일한 실시예를 의미하는 것은 아니다. 추가로, "또는"이라는 용어는 배타적 "또는"보다는 포괄적 "또는"을 의미하는 것으로 의도된다. 본 명세서에서 "약" 또는 "대략"이라는 용어가 사용되는 경우, 이는 제시된 공칭 값이 $\pm 0\%$ 이내로 정밀하다는 것을 의미하는 것으로 의도된다.

[0096] [0097] 본 명세서의 방법들의 동작들이 특정 순서로 도시되고 기술되었지만, 각각의 방법의 동작들의 순서는 변경될 수 있어, 특정 동작들이 역순으로 수행될 수 있거나 특정 동작이 적어도 부분적으로는 다른 동작들과 동시에 수행될 수 있다. 다른 실시예에서는, 별개의 동작들의 명령들 또는 하위 동작들이 간헐적인 그리고/또는 교대하는 방식으로 이루어질 수 있다.

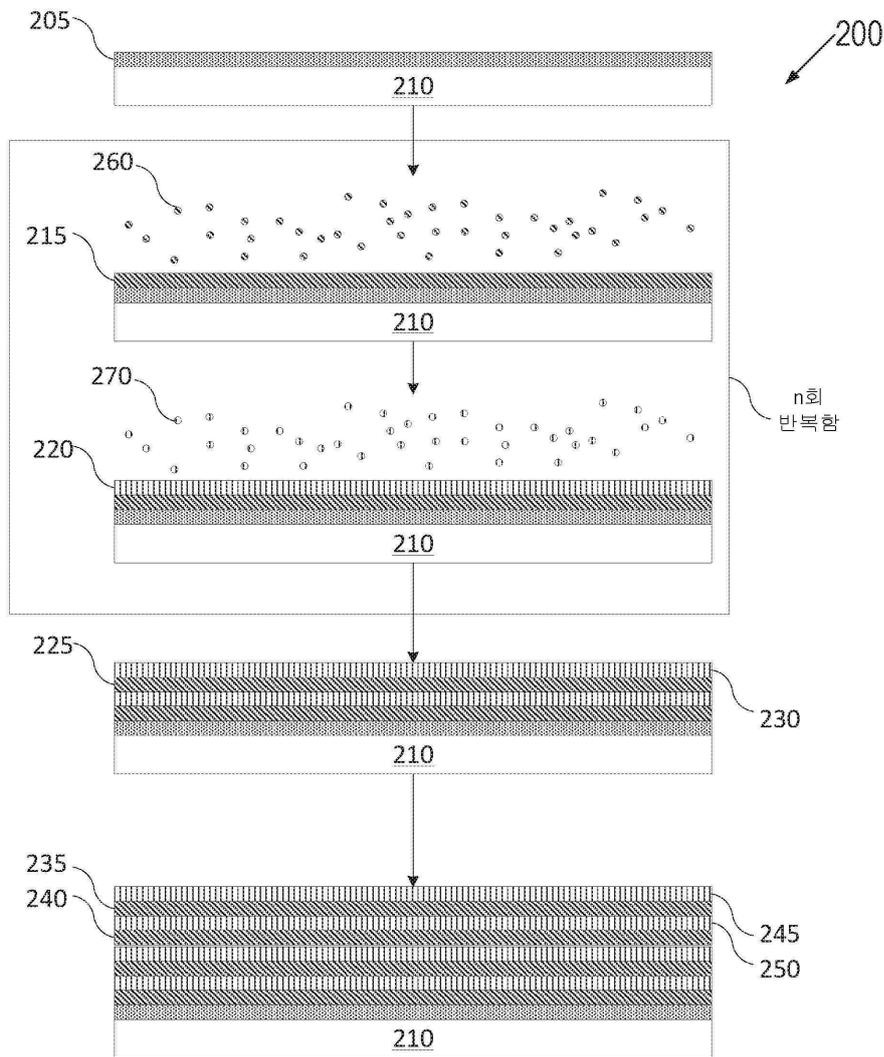
[0097] [0098] 위의 설명은 한정이 아닌 예시인 것으로 의도된다고 이해되어야 한다. 상기 설명을 읽고 이해하면, 많은 다른 실시예들이 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자들에게 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구항들을 참조로, 이러한 청구항들에 권리가 부여되는 등가물들의 전체 범위와 함께 결정되어야 한다.

도면

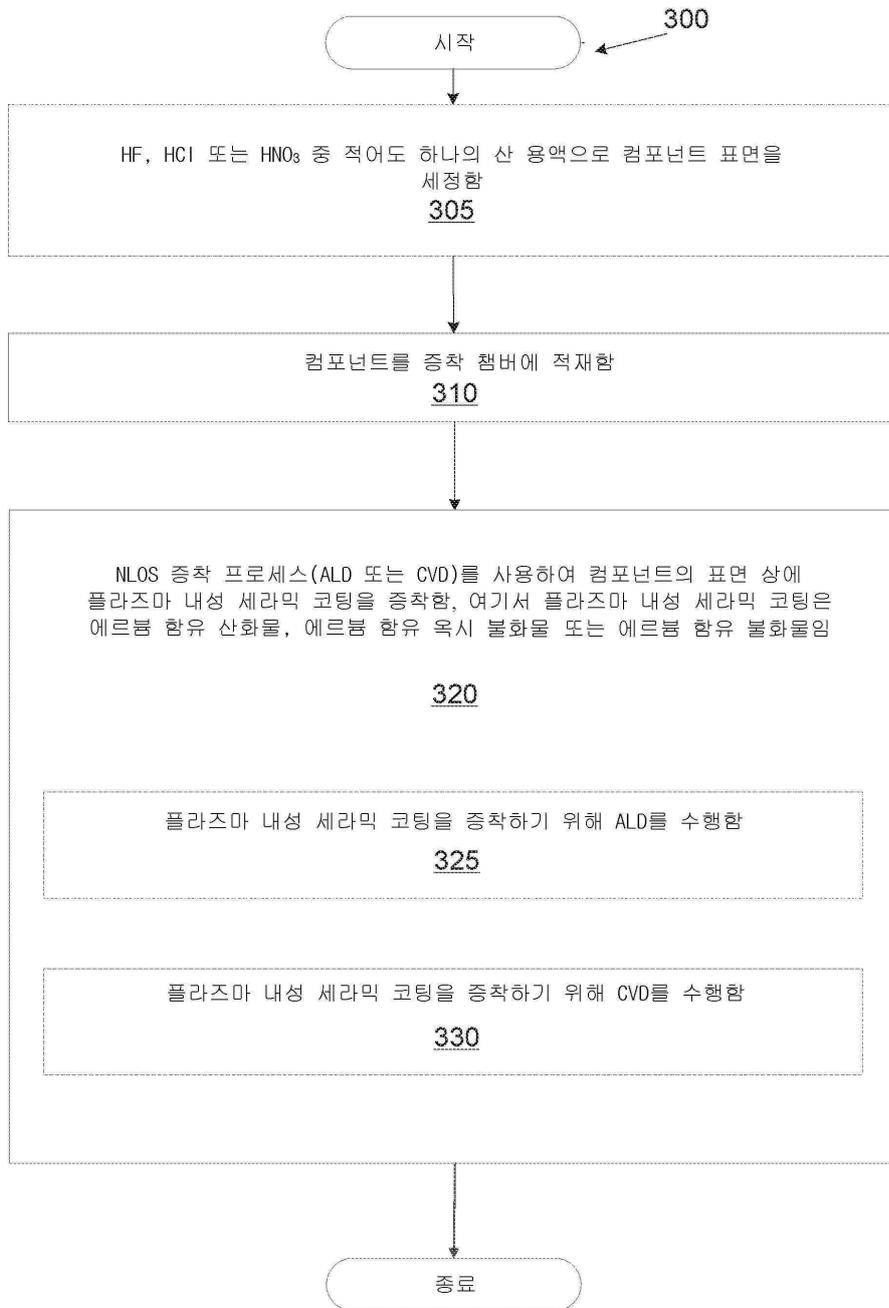
도면1



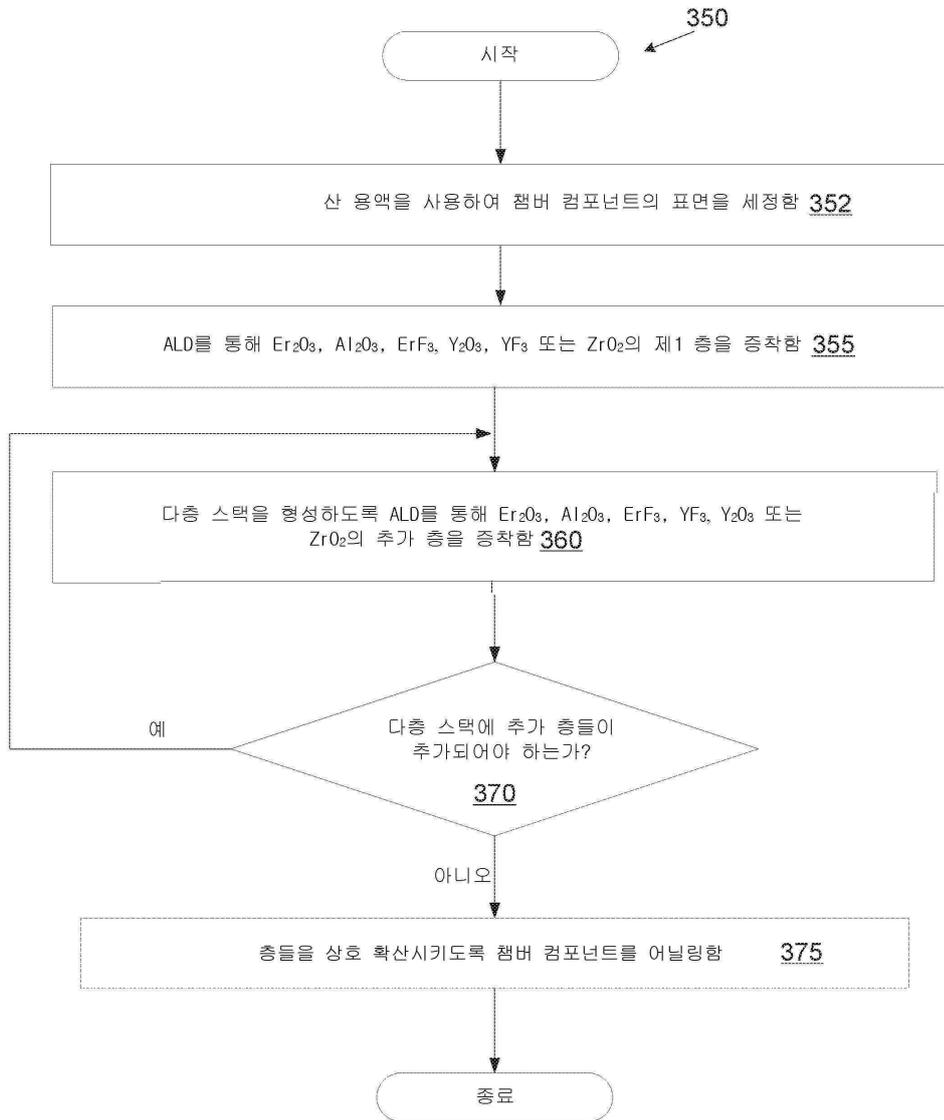
도면2



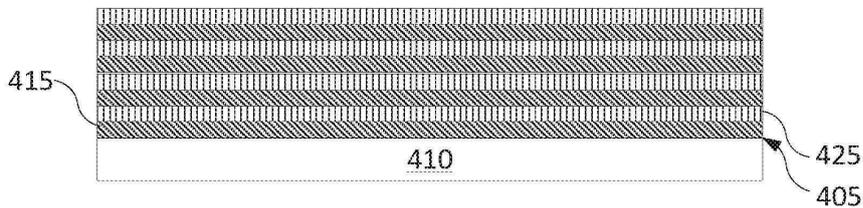
도면3a



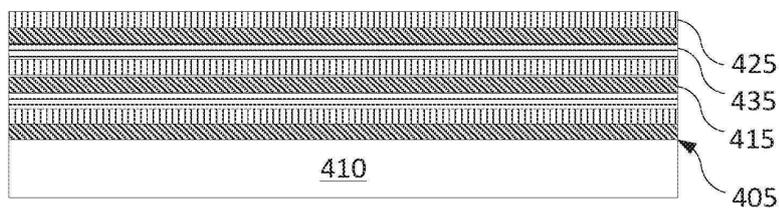
도면3b



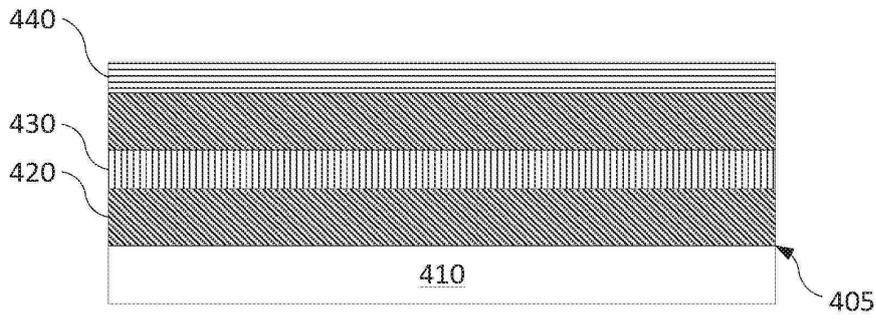
도면4a



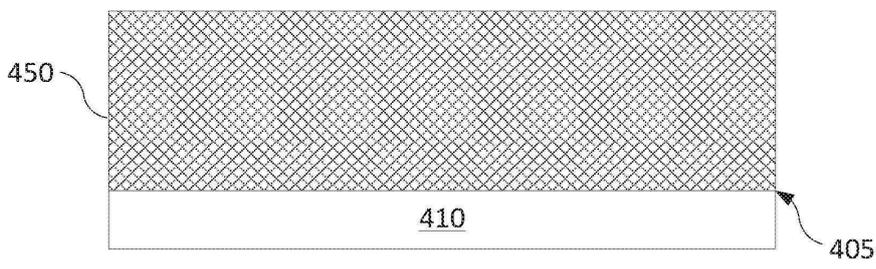
도면4b



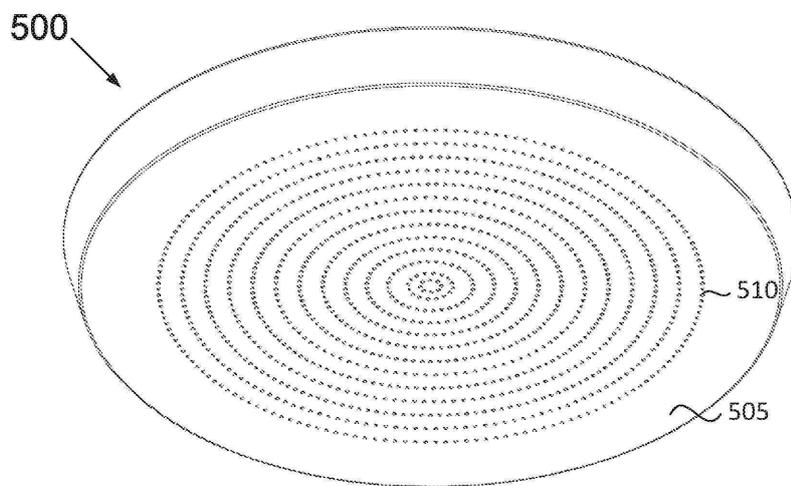
도면4c



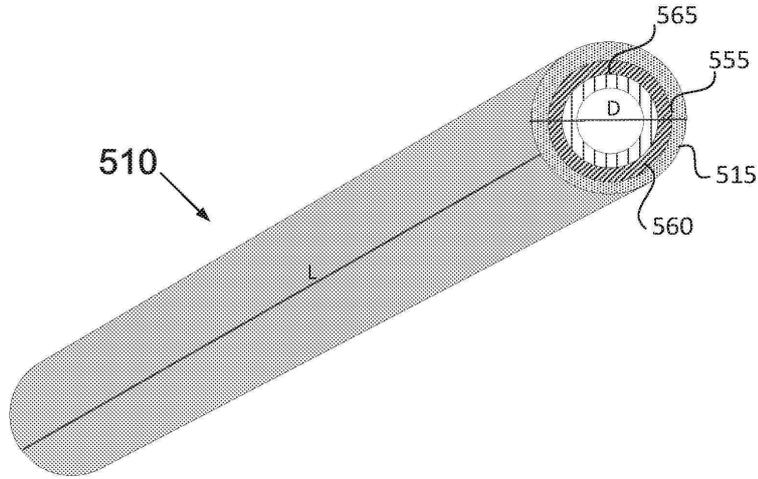
도면4d



도면5a



도면5b



도면6

