



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201118200 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：099128908

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C23C28/00 (2006.01)

C23C16/01 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

C07B39/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/27

美國

61/237,505

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

美國

(72)發明人：蘇杰 SU, JIE (CN)；華盛頓羅莉 D WASHINGTON, LORI D. (US)；奈哈萬山迪普 NIJHAWAN, SANDEEP (CG)；克瑞勞可歐嘉 KRYLIOUK, OLGA (US)；葛瑞松嘉寇伯 GRAYSON, JACOB (US)；姜聖元 KANG, SANG WON (KR)；李東亨 LEE, DONG HYUNG (KR)；仲華 CHUNG, HUA (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：5 共 47 頁

(54)名稱

在原位腔室清潔後的處理腔室去污方法

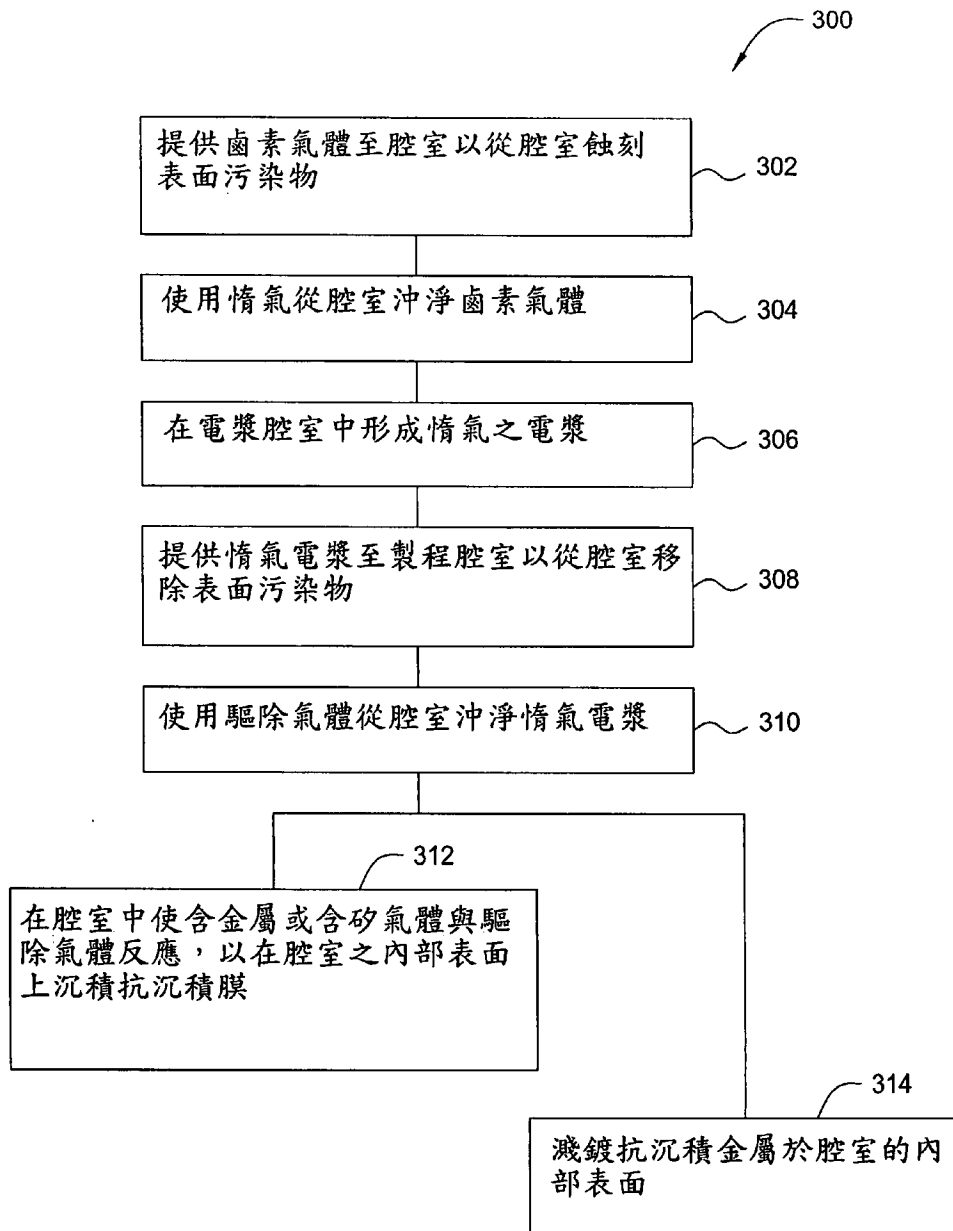
METHOD OF DECONTAMINATION OF PROCESS CHAMBER AFTER IN-SITU CHAMBER CLEAN

(57)摘要

一種方法與設備，用於從處理腔室之內部表面移除沉積產物，以及用於防止或減緩此類沉積產物的生長。提供含鹵素氣體至該腔室以蝕刻移除沉積產物。提供鹵素驅除氣體至腔室以移除任何殘餘的鹵素。藉由將鹵素驅除氣體暴露至電磁能而大體上活化鹵素驅除氣體，其既可在處理腔室內藉由熱能達成，亦可在遠端腔室中藉由電場、UV 或微波達成。為了在腔室之內部表面上形成抗沉積膜，可添加沉積前驅物至鹵素驅除氣體。以額外方式或替代方式，可藉由在 PVD 製程中將抗沉積金屬濺鍍於處理腔室之內部部件上而形成抗沉積膜。

300：方法

302-314：操作





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201118200 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：099128908

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C23C28/00 (2006.01)

C23C16/01 (2006.01)

H01L21/306 (2006.01)

C07B39/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/27

美國

61/237,505

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

美國

(72)發明人：蘇杰 SU, JIE (CN)；華盛頓羅莉 D WASHINGTON, LORI D. (US)；奈哈萬山迪普 NIJHAWAN, SANDEEP (CG)；克瑞勞可歐嘉 KRYLIOUK, OLGA (US)；葛瑞松嘉寇伯 GRAYSON, JACOB (US)；姜聖元 KANG, SANG WON (KR)；李東亨 LEE, DONG HYUNG (KR)；仲華 CHUNG, HUA (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：5 共 47 頁

(54)名稱

在原位腔室清潔後的處理腔室去污方法

METHOD OF DECONTAMINATION OF PROCESS CHAMBER AFTER IN-SITU CHAMBER CLEAN

(57)摘要

一種方法與設備，用於從處理腔室之內部表面移除沉積產物，以及用於防止或減緩此類沉積產物的生長。提供含鹵素氣體至該腔室以蝕刻移除沉積產物。提供鹵素驅除氣體至腔室以移除任何殘餘的鹵素。藉由將鹵素驅除氣體暴露至電磁能而大體上活化鹵素驅除氣體，其既可在處理腔室內藉由熱能達成，亦可在遠端腔室中藉由電場、UV 或微波達成。為了在腔室之內部表面上形成抗沉積膜，可添加沉積前驅物至鹵素驅除氣體。以額外方式或替代方式，可藉由在 PVD 製程中將抗沉積金屬濺鍍於處理腔室之內部部件上而形成抗沉積膜。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

此述之實施例大體上關於諸如發光二極體之元件的製造，以及關於形成用於此類元件的三/五族材料之製程。更詳言之，此述的實施例關於用於防止來自粒子或化學物料殘餘物之污染的設備與方法，該等粒子或化學物料殘餘物是自沉積腔室內部表面所移落(dislodge)。

【先前技術】

在諸如短波長發光二極體(LED)、雷射二極體(LD)以及包括高功率、高頻率、高溫電晶體及積體電路的電子元件之類的各種半導體元件的發展與製造中，三五族薄膜愈來愈具有重要性。舉例而言，短波長（例如藍/綠到紫外線）LED是使用三族氮化物半導體材料氮化鎵(GaN)製造。已觀察到，相較於使用非氮化物半導體材料（諸如二六族材料）製造的短波長LED，使用GaN製造的短波長LED提供大幅增加的效能以及較長的操作壽命。

一種用於沉積三族氮化物（諸如GaN）的方法是金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)。此化學氣相沉積方法大體上是在具有溫度控制的環境的腔室中執行，以確保第一前驅物氣體（其含有至少一種來自三族的元素，諸如鎵(Ga)）的穩定度。諸如氨(NH₃)的第二前驅物氣體提供需要形成三族氮化物的氮。該二前驅物氣體注入腔室

內的處理區，在此處，他們混合並且朝處理區中的受熱的基材移動。載氣可用於協助朝基材運輸前驅物氣體。前驅物於受熱的基材表面反應以在基材表面上形成三族氮化物層，諸如 GaN。膜的品質部份是視沉積均勻度而定，沉積均勻度則是仰賴橫跨基材的前驅物之均勻混合。

為了完成基材上的層之沉積，可將多重基材佈置於基材載具上，且每一基材可具有範圍從 50 mm 至 100 mm 或 100 mm 以上的直徑。為了增加產率與處理量，期望前驅物在較大基材之上及/或更多基材與更大沉積區域之上均勻混合。該等因子相當重要，因為他們直接影響生產電子元件的成本，且因而影響元件製造商在市場上的競爭力。

在結合時反應而形成沉積層的不同氣體大體上透過氣體分配器中的不同路徑提供至反應腔室。當氣體離開氣體分配器時，他們混合並且開始反應。大體而言，氣體分配器維持在遠低於基材溫度的溫度，以避免在前驅物氣體抵達基材之前在前驅物路徑中氣體分解。儘管大多數反應產物在靠近受熱的基材處形成，有些產物是在當前驅物於靠近氣體分配器出口處混合時就開始形成，並且凝固與沉積於氣體分配器上。經過許多沉積循環，沉積物生成，此時存在一無法接受的風險，即由此非所欲的沉積形成的粒子會在沉積期間移落並且污染腔室中正在受處理的基材。因此，需要方法與設備以防止或阻礙生成此類沉積物。

【發明內容】

在此揭露的實施例提供一種在沉積腔室中處理運作期間形成於氣體分配器上的三族氮化物沉積物之清潔方法，該方法包含：在該處理運作前，形成一犧牲塗層於該氣體分配器上；在該處理運作後，暴露該三族氮化物沉積物與該犧牲塗層至一活化的含鹵素氣體；以及蝕刻該犧牲塗層以及該三族氮化物沉積物，其中該犧牲塗層比該三族氮化物沉積物蝕刻得快。

其他實施例提供從製程腔室中的氣體分配器移除三族氮化物沉積物的方法，其包含：將該氣體分配器暴露至一含鹵素氣體；使該含鹵素氣體與該三族氮化物沉積物反應以形成揮發物料；以及將該氣體分配器暴露至一活性含氮氣體。

其他實施例提供操作具有氣體分配器之沉積腔室的方法，氣體分配器具有暴露至處理環境的表面，該方法包含：形成一犧牲塗層於該氣體分配器之該表面上；藉由提供三族金屬前驅物以及一含氮前驅物至該沉積腔室，沉積三族氮化物材料於該沉積腔室中的一基材上以及該氣體分配器的塗佈表面上；使用該含氮前驅物從該沉積腔室沖淨該三族金屬前驅物；提供一含鹵素氣體至該沉積腔室；藉由將該含鹵素氣體加熱至約 600°C 之上的溫度而活化該含鹵素氣體；在介於約 100 Torr 與約 200 Torr

之間的一壓力下，使該活性含鹵素氣體與該犧牲層以及在該犧牲塗層上的該三族氮化物沉積物反應，以移除該犧牲塗層並且將該三族氮化物沉積物轉化成三族鹵化物沉積物：藉由將該溫度增加到至少約 1000°C 以及將該壓力減少到少於約 50 Torr 而移除該三族鹵化物沉積物；以及，在一惰性大氣下於約 1000°C 之上的一溫度熱浸透該氣體分配器。

【實施方式】

在此揭露的實施例大體上提供用於防止在沉積腔室的部件上生成沉積物的方法與設備。一些實施例提供週期性清潔腔室部件的方法，而其他實施例提供減少或防止沉積物的方法。在一些實施例中，原位施加塗層至氣體分配器，以減少沉積物形成在氣流通口附近的氣體分配器上。在其他實施例中，使用活性試劑（諸如自由基）清潔氣體分配器。此類清潔製程可跟隨鹵素清潔製程，且可先於塗佈製程。

MOCVD 或 HVPE 沉積製程期間，舉例而言，由於腔室中所產生的反應產物之低蒸氣壓之故，三族材料可能沉積在氣體分配器上。在氣體分配器上及/或其他腔室部件（諸如腔室壁）上生成的沉積產物可造成非所欲之粒子從該等部件剝落並且沉積在配置於腔室中的基材上。後文所述的一些實施例提供用於形成金屬氮化物層於基材

上的設備，其包含包圍基材支撐件的腔室，以及面向基材支撐件、具有抗沉積塗層的氣體分配器。抗沉積塗層大體上會減少氣體分配器上的沉積，此減少需要清潔的頻率。塗層可為抗鎵沉積塗層，諸如鎢、鉻、鈾或另一抗於其上沉積的塗層，諸如碳化矽、氮化矽、氮化鎵或氮化鋁。在一些實施例中，為了進一步抑制三族材料沉積於暴露表面上，使用抗沉積塗層結合一種或多種腔室部件冷卻裝置是有用的。在一範例中，該一個或多個腔室部件冷卻裝置包括熱控制通道 422 以及熱交換系統 424，其用於控制氣體分配器 400 的溫度，這些裝置將於後文中進一步描述。

在一實施例中，可藉由使用物理氣相沉積製程在氣體分配器的外表面上沉積諸如鎢、鉻或鈾之金屬塗層，或藉由使用化學氣相沉積在在氣體分配器的外表面上沉積諸如鎢、鉻、鈾、碳化矽、氮化矽、氮化鎵或氮化鋁之金屬或陶瓷塗層，而形成製程腔室中抗沉積的氣體分配器。在一些實施例中，可藉由提供諸如 TMG、TMA、矽烷、TMS、氮及/或甲烷之類的 CVD 前驅物至具有待塗佈之氣體分配器的腔室，以原位形成塗層。在一些實施例中，塗層形成陳化層 (seasoning layer) 於氣體分配器上。從此類前驅物形成的示範性 CVD 塗層包括氮化鎵、氮化鋁、氮化矽以及碳化矽。

在沉積期間生成的沉積物可由一個或多個清潔製程移除。在一實施例中，透過具有待移除之沉積物的氣體分

配器將含鹵素氣體提供至腔室。該鹵素氣體與沉積物（其大體上含有富含金屬的三五族沉積產物，諸如鎵、銦、鋁、氮化鎵、氮化銦、氮化鋁及其組合）反應，產生鹵化物固體以及從腔室移除的含氮氣體，該鹵化物固體是藉由在高溫揮發而從腔室移除。在另一實施例中，鹵素清潔製程所留下的鹵化物殘餘物是藉由提供活性物料至腔室而移除。在一些實例中，藉由施加電能（例如，產生 RF 電漿）、光能、或熱能至氣體或氣相物料而形成活性物料。活性物料驅除任何殘餘的沉積物，包括鹵化物沉積物。在一些實施例中，該二清潔製程在二階段清潔製程中結合，同時，在其他製程中，該二清潔步驟可在不同時間執行。此外，清潔製程在某些實施例中可與塗佈製程結合。

清潔方法

第 1 圖是流程圖，其總結根據一實施例之清潔方法 100。在 102，提供諸如含鹵素氣體之清潔氣體至具有在腔室內部部件（諸如氣體分配器）上的沉積產物塗層之腔室，該等沉積產物是諸如富含金屬的三族氮化物或其他三五族反應產物，諸如三族金屬。一些可由清潔方法 100 移除的示範性三族沉積產物包括 Ga、In、Al、GaN、InN、AlN、氮化鋁鎵（AlGaN）及氮化銦鎵（InGaN）等。該塗層可為連續或不連續，且可僅為形成於氣體分配器之氣流通口上來自沉積製程的沉積物。含鹵素氣體可為

元素形式的鹵素氣體，諸如氯、氟、溴或碘氣，或任何其混合物。在一些範例中，該清潔氣體包含氯氣 (Cl_2)、氟氣 (F_2)、碘化氫 (HI) 氣體、氯化碘 (ICl) 氣體、 HCl 氣體、 HBr 氣體、 HF 氣體、 BCl_3 氣體、 CH_3Cl 氣體、 CCl_4 氣體及/或 NF_3 氣體。

在一實施例中，如前文所述，欲清潔於其上具有沉積物的氣體分配器，提供氯氣 (Cl_2) 至含有該氣體分配器的腔室，且視情況可與非反應性的載氣（諸如氫氣、氮氣、或氬氣）一併提供。藉由加熱腔室的內部表面（諸如配置在腔室中面向氣體分配器的基材支撐件），將氯氣加熱至至少約 600°C 的溫度（諸如介於約 650°C 至 750°C 之間）。所得的氣體混合物以總氣體體積計，在載氣中含約 5%-100% 的氯氣，諸如在載氣中含介於約 50% 至約 80% 之間的氯氣。於將氣體分配器表面暴露至氯氣期間，腔室壓力維持在約 100 Torr 至約 200 Torr 之間。氯氣將氣體分配器表面上的三族氮化物轉化成三族鹵化物固體。

在 104，沉積產物的塗層從腔室內部蝕刻移去。含鹵素氣體與沉積物反應，以形成會從腔室移除的揮發性金屬鹵化物。在特徵為氯氣的實施例中，氯與富含金屬的沉積物反應而形成氯化鎵 (GaCl_3)、氯化銦 (InCl_3) 以及氯化鋁 (AlCl_3)，皆在低壓具揮發性。在特徵為以氯氣當作反應物的實施例中，可以介於約 1 slm 至約 20 slm 之間的流率提供氯氣，而載氣流率為約 0 slm 至約 20

slm，壓力為介於約 0.01 Torr 至 1000 Torr 之間（諸如介於約 100 Torr 至約 200 Torr 之間），而溫度為約 20°C 至約 1200°C 之間（諸如為 600°C 以上），例如介於約 650°C 至約 750°C 之間。

鹵素氣體將三族氮化物沉積物轉化成三族鹵化物固體。在三族氮化物轉化成三族鹵化物固體之後，三族鹵化物固體藉由汽化或昇華移除。腔室溫度增加到至少約 100°C，諸如介於約 1050°C 至約 1200°C 之間，例如約 1100°C。腔室壓力降低到約 50 Torr 以下。可在移除操作的第一階段使鹵素氣流持續，而隨後在移除操作的第二階段中斷鹵素氣流並且使載氣氣流持續。在此第二階段，腔室溫度可進一步增加到至少約 1100°C。在前文所述的實施例中，將三族氮化物沉積物轉化成三族鹵化物鹽類視塗層厚度而定耗時約 5 至 60 分鐘，而移除三族鹵化物鹽類耗時至少約 10 分鐘（諸如約 10 分鐘至約 20 分鐘）完成。

在一些實施例中，轉化和移除可以數個循環完成。在一實施例中，在一個循環中，轉化可進行約 1 分鐘而移除為約 10 秒至約 20 秒之間。該循環隨後重複直到三族氮化物沉積物移除，其可花費 50 至 100 個循環。在另一實施例中，轉化可進行約 5 分鐘而移除為約 1 分鐘，該循環重複約 10 次。在每一循環中，腔室的溫度與壓力在前文所述的轉化與移除條件之間移動。循環的重複以及每一循環中轉化和移除的次數是視腔室表面上三族氮化

物沉積物的厚度而定。較厚的沉積物花更多時間與重複才得以移除。

鹵素處理可能留下含鹵素的殘餘物於腔室表面上，因此，第二視情況任選的清潔製程可在 106 及 108 執行。在 106，提供含氮氣體至腔室，而在 107，活化該含氮氣體。在 108，該活性含氮氣體得以與腔室中的殘餘的鹵素物料反應以從腔室沖淨鹵素物料。在一些實施例中，含氮氣體可為氨 (NH_3)、氮氣 (N_2)、聯氨 (H_2N_2) 或其他簡單的含氮化合物，該含氮氣體可受活化而形成離子或自由基。在一實施例中，藉由加熱基材支撐件而將氮加熱至至少約 500°C 的溫度。該加熱步驟活化含氮氣體，引發氣體中的化合物解離、熱解、離子化或形成自由基。在其他實施例中，可遠端加熱含氮氣體並且將之提供至氣體分配器做為熱氣體。氣體分配器大體上是在沉積製程期間冷卻，以避免分配器內及接近分配器處非所欲的反應。在一些清潔製程期間，可中斷冷卻氣體分配器以助熱活化清潔化合物。加熱基材支撐件可藉由習知手法完成，諸如藉由在接近基材支撐件處配置加熱燈。在一實施例中，加熱燈排列在基材支撐件下方。其他實施例之特色可為由內部手法加熱的基材支撐件，諸如以電阻式或熱流體加熱。

可與載氣一起提供含氮氣體。在一範例中，以氮氣作為載體一起提供氮氣。此氣體混合物以氮氣之體積計為含 10% 的氮氣至約 80% 的氮氣。

操作 107 的活化可透過不同方法進行。在一實施例中，氣體分配器暴露至熱氮氣（加熱至至少約 1000°C ），以形成高度反應性的自由基物料，其從腔室驅除殘餘的鹵素。此加熱可藉由加熱基材支撐件或氣體分配器完成，或者藉由遠端加熱氮氣並且將被加熱的氣體提供至腔室而完成。在另一實施例中，含氮氣體在遠端腔室中藉由施加電磁能（諸如電場）、熱、UV 或微波輻射而活化。隨後提供含有自由基物料的活化的氮氣至腔室以移除鹵素殘餘物。活化的氮物料將剩餘的鹵素殘餘物轉化回金屬氮化物，以防止鹵素物料結合至後續形成於腔室中的元件。氮化物污染此類元件的風險減低了，因為多數的氮化物沉積物被移除，而留下幾乎非常薄的塗層或者殘餘物，其非常不可能從氣體分配器或其他腔室部件分離。在其他實施例中，氣體可原位暴露至電場、熱、UV 或微波輻射。

可以下列條件提供含氮氣體：流率為約 1 slm 至約 50 slm，腔室壓力介於約 0.01 Torr 至約 1000 Torr 之間。含氮氣體可藉由加熱至介於約 500°C 至約 1100°C 之間（諸如介於約 900°C 至約 1200°C 之間）的溫度而活化，藉由使氣體接觸與氣體分配器間隔開來的被加熱的基材支撐件而活化，或者藉由加熱腔室外側而活化。在此類溫度下，熱能活化含氮氣體。倘若 UV、微波或電能用於活化含氮氣體，腔室溫度可介於約 20°C 至約 600°C 之間，諸如介於約 100°C 至約 300°C 之間。

在第 1 圖的鹵素氣體暴露前，可先沖淨腔室以移除不相容於鹵素氣體的氣體或物質。在饋送鹵素氣體之前，特別要移除諸如 TMG、TMA 及 TMI 之類的金屬前驅物物料，以避免消耗鹵素氣體及進一步生成沉積物的非所欲之反應。可使用諸如氮氣或氬氣之類的情氣沖淨腔室，或者，可使用諸如氨之類的非金屬試劑沖淨腔室。在金屬氮化物由金屬前驅物與氮形成的沉積製程中，可中斷金屬前驅物流並且使用氮氣沖淨腔室。或者，可用諸如氮氣、氬氣或氫氣之類的情氣置換氮氣，以沖淨腔室。在腔室沖淨期間，腔室壓力可循環以增強移除附著在腔室表面上的易變物料。介於腔室與真空泵之間的節流閥可反覆開啟與關閉，以用一期望數目的次數（例如 3 至 5 次）循環升降腔室壓力。

在第 1 圖的鹵素氣體暴露前，腔室可經受烘烤操作，以從腔室表面（諸如基材支撐件及腔室襯墊）移除金屬氮化物沉積物（若有任何該沉積物存在）。腔室溫度增加至至少約 1050°C 達 5 至 10 分鐘或 10 分鐘以上。可提供氬氣以強化移除沉積物。烘烤操作亦強化從氣體分配器移除沉積物。

在第 1 圖的鹵素氣體清潔以及殘餘的鹵素移除操作之後，腔室可經受烘烤操作以強化從腔室表面移除鹵素物料。將腔室溫度設至至少約 1050°C。倘若氮氣與氬氣的混合物用於移除殘餘鹵素，則在後清潔烘烤操作期間可中斷氮氣流，而維持氬氣流。為助於移除易變鹵素物料，

可藉由開啟與關閉真空節流閥而在約 200 Torr 至約 1 Torr 之間循環腔室壓力。後清潔烘烤操作可進行約 5 至 10 分鐘或 10 分鐘以上的歷程。在一實施例中，氮氣流可在烘烤操作期間置換成氫氣流，以助驅除殘餘的鹵素物料。

塗佈方法

第 2 圖是流程圖，其總結根據另一實施例之用於形成抗鎂或鎂化合物的沉積之層於腔室之內部表面上的方法 200。諸如方法 200 的方法用於處理腔室部件以防止或減緩富含鎂的化合物沉積於處理腔室的部件上。在此方法中，於 202，提供一個以上的前驅物氣體至處理腔室。該等氣體大體上經選擇以助於在腔室內部部件上沉積一層。若需要，可透過不同路徑提供該等氣體以在氣體抵達腔室內之前防止反應發生。舉例而言，倘若使用兩個氣體，則可透過第一路徑提供第一氣體至腔室，及透過第二路徑提供第二氣體。本說明書以連結第 5A 圖與第 5B 圖的方式進一步描述具有多重路徑的氣體分配器。

應注意到方法 200 可在具有待塗佈之內部表面的腔室中執行，或者，腔室部件可放置在待塗佈的另一處理腔室中。舉例而言，倘若執行 PVD 製程，則腔室部件可配置在 PVD 腔室中，而提供至腔室的製程氣體可為 PVD 製程氣體，諸如氫或氬。

在 204，沉積一層於腔室的內部表面上。在一實施例

中，透過 CVD 製程，兩個以上的氣體反應以沉積一層，其可在具有待塗佈之內部表面的腔室中執行，或者在具有配置於其中、待塗佈之部件的個別腔室中執行。在一實施例中，該層藉由 PVD 製程沉積，在該製程中，抗鎳或鎳化合物（或其他三族化合物）的材料被濺鍍至腔室部件上。在另一實施例，沉積一層是藉由以下步驟完成：提供活化的物料至具有待塗佈之表面的腔室，並且使活化的物料反應以形成該層。

該層可具有介於約 $10\text{\AA}$ （大約為晶格的兩單位單元之尺寸）至約 1 mm 的厚度。具有至少為約兩個單位單元層之厚度（諸如約 $10\text{\AA}$ ）的一層或一塗層，在多數情況中將會干擾氣體分配器上氣體沉積物的生長。該塗層可為任何高達約 1 mm 的厚度，但大體上可用避免封塞氣體分配器配送製程氣體之開口的方式施加。在一實施例中，將諸如鎢、鉻、鈿或其組合或合金之金屬，或者其他耐火性金屬濺鍍至氣體分配器上達到介於約 $1\text{\AA}$ 至約 1 mm 之間的厚度，諸如約 $10\text{\AA}$ 至約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 之間的厚度，例如介於約 $10\text{\AA}$ 至約 1000 nm 之間。在另一實施例中，提供 TMG 以及氮至含有待塗佈之氣體分配器之腔室，藉此沉積氮化鎢於氣體分配器上。在另一實施例中，提供 TMA 與氮至腔室以沉積氮化鋁於氣體分配器上。在另一實施例中，提供矽烷與甲烷至腔室以沉積碳化矽於氣體分配器上。在另一實施例中，提供矽烷及/或 TMS 與氮以沉積氮化矽於氣體分配器上。由 CVD 製程形成的塗層

可具有約 100 nm 至約 200 nm 的塗層，因為流過氣體分配器中的開口之氣體減少開口中及開口周圍膜的生成。

在其他實施例中，根據此技術領域中已知的製程（諸如 CVD、PVD、電漿噴塗、電鍍及/或無電電鍍）將耐火性金屬濺鍍或電鍍至不鏽鋼氣體分配器上，該等耐火性金屬諸如鎢、鉻、鈾、鈦、鋳、鉛、鈇、鈳、鈹、鈳、鈳、鐵、銻、鈳及鈳，或其陶瓷（氧化物）、其之其他衍生物、其組合或其合金。亦可藉由 CVD 或 PVD 施加各種含鋁材料，包括鋁本身、氧化鋁、氮化鋁以及鋁與其他上列金屬、矽或碳之合金。其他可用於塗佈的介電材料包括氮化硼與碳化矽。任何與不鏽鋼形成緊密冶金結合的材料（諸如鍍鋁鋼，aluminized steel）適合用於塗佈 MOCVD 腔室中的不鏽鋼氣體分配器，以阻礙或避免生成沉積產物。

可藉助於活化一個以上的化學前驅物而形成塗層。前驅物大體上是用電磁能的方法活化，例如：藉由暴露至電場（例如 RF 場）以離子化一部分的前驅物，藉由暴露至熱能以解離、裂解或離子化前驅物，或者藉由暴露至輻射（諸如 UV 或微波輻射）。在一些實施例中，藉由 UV 或微波輻射照射一個以上的前驅物，或者在活化腔室中將一個以上的前驅物暴露至 RF 場，而將活性前驅物提供至含有待塗佈之氣體分配器的腔室。在一實施例中，將基材支撐件加熱至約 600°C 至約 1000°C 的溫度以活化一個以上的前驅物並且引發反應以在氣體分配器上沉積

塗層。在一實施例中，以介於約 10 sccm 與約 1000 sccm 之間的流率（諸如約 50 sccm）提供第一前驅物至腔室，以介於約 10 slm 與約 300 slm 之間的流率（諸如約 50 slm）提供第二前驅物。可與第一或第二前驅物一起提供諸如氮氣、氫或氦之載氣。如前文所述，第一前驅物可為矽烷、TMS、TMG 或 TMA，或者另一親電性金屬或準金屬化合物，或其混合物。第二前驅物大體上為氮或甲烷，或者另一親核劑。

在一實施例中，提供沉積前驅物與自由基前驅物至處理腔室以在用於 MOCVD 或 HVPE 反應器的氣體分配器上沉積一塗層。沉積前驅物可含有十三族過渡金屬或準金屬，而自由基前驅物可含有包含氮、氫、碳或其任何混合物的自由基。自由基可在處理腔室中產生，其是藉由將該自由基前驅物暴露至諸如電場（例如電容式 RF 場）、磁場（例如誘導性 RF 場）或電磁輻射的電磁能而產生。電磁輻射可為熱能，其藉由加熱氣體分配器而傳遞，或者可為由發射器傳遞的 UV 或微波。在其他實施例中，可在個別活化腔室中執行對電磁能的暴露，而可隨後將含有自由基的自由基前驅物提供至含有待塗佈之氣體分配器的腔室。在自由基前驅物於個別處理腔室活化的實施例中，於氣體分配器上沉積塗層是在至少約 200 °C 的溫度下執行。

在 206，可視情況熱處理沉積層。在熱處理期間，大體上中斷反應氣體流，而具有新沉積層的部件被加熱至

至少約 500°C 之溫度，以固化或硬化該沉積層。加熱至高溫亦會造成一些諸如金屬之沉積層平滑化。高溫處理亦可有助於驅離可能留在沉基層中的易變反應物料。

於 208，可從腔室沖淨前驅物氣體，以準備後續處理。在抗沉積層原位沉積的實施例中，前驅物氣體從腔室被驅除以引領易變反應物料離開沉積層，並且驅除任何吸附至腔室內部之表面上的反應物料。

清潔與陳化

第 3 圖是流程圖，其根據另一實施例繪示方法 300。在 302，將諸如鹵素氣體之清潔氣體提供至腔室以蝕刻移除表面污染物。污染物大體上為先前所述之非期望的沉積產物。在一範例中，鹵素氣體可為元素鹵素，諸如氯氣 (Cl_2) 或氟氣 (F_2)，或者鹵化氫氣體，諸如 HCl 或 HF 。鹵素物料與大體上為金屬或金屬氮化物的表面污染物反應，以產生揮發性金屬鹵化物。腔室維持在真空下，以將腔室表面上的鹵素殘餘物減至最少。因為一些金屬鹵化物在相對低的溫度下分解，腔室溫度可維持在約 200°C 以下，諸如介於約 20°C 至約 200°C 之間，例如約 100°C。對鹵化物物料的暴露持續約 5 分鐘至約 10 分鐘之間。

在 304，使用諸如氬 (Ar)、氦 (He) 或氮 (N_2) 之類的情氣將鹵素氣體從腔室沖淨。在 306，由情氣形成電漿。將情氣提供至電漿腔室並且使用任何適當形式的電

磁能（諸如 DC 或 RF 電場）或電磁輻射（諸如熱、UV 或微波輻射）賦能。

在 308 將惰氣電漿提供至製程腔室。製程腔室可具有來自鹵素清潔階段 302 之殘餘的鹵化物物料。惰氣電漿包含反應性物料，諸如離子與自由基，其會與污染物反應並且軟化以及蝕刻移除污染物。在一些實施例中，電漿預處理可增加後續陳化製程的效能。在一實施例中，氫、氮或氬，或任何其組合在電漿腔室中活化，其是藉由以約 1 slm 至約 40 slm 之流率將包含一個以上該等成份的氣體混物流過電漿腔室並且對腔室中的氣體施加電磁能而活化。電磁能可採取 RF 或 DC 電場之形式施加介於約 200 W 至約 5000 W 之功率予以氣體，或者可在類似的功率層級採取熱、UV 或微波能之形式。

在 310，使用驅除任何腔室表面之殘餘鹵素的氣體從腔室沖淨惰氣電漿。從腔室沖淨及從腔室表面驅除殘餘的鹵素，以避免鹵素物料結合至後續的沉積製程。可從腔室表面驅除殘餘鹵素的氣體範例為含氮氣體以及含氫氣體，含氮氣體為諸如氨（ NH_3 ）、氮氣（ N_2 ）或聯氨（ H_2N_2 ），含氫氣體為諸如簡單碳氫化合物甲烷（ CH_4 ）、乙烷（ C_2H_6 ）、乙烯（ C_2H_4 ）以及乙炔（ C_2H_2 ）或其他氫化物，例如矽烷（ SiH_4 ）或鎵烷（ GeH_4 ）。

驅除氣體可經活化而增加反應性。氮或氫之自由基可由諸如該等之化合物形成，其是透過使用諸如電場（例如 RF 場）之電磁能，或諸如熱、UV 或微波輻射之電磁

輻射將之活化。可透過將腔室維持在約 600°C 以上之溫度（諸如介於約 900°C 至約 1100°C 之間，例如約 1000°C）而提供熱能。UV 或微波輻射可耦合至相對正清潔中的腔室為遠端的活化腔室中之氣體。大體上以驅除氣體維持沖淨約 5 分鐘至約 10 分鐘。在導入驅除氣體之前，可中斷使用惰氣之電漿生成，並且持續將惰氣流通入達約 10 秒至約 30 秒之歷程，以從腔室沖淨大多數活性物料與清潔副產物。

在 312 或 314 可施加抗沉積膜至腔室部件。在 312，可添加含金屬或矽氣體（諸如 TMG、TMA、TMI 或 TMS）至 310 的驅除氣體以在腔室之內表面上沉積一膜。可透過併入諸如硼（源於硼烷或二硼烷）或磷（源於磷）之摻質而為 p 型摻雜或 n 型摻雜的碳化矽（SiC）、氮化矽（SiN）、氮化鎵（GaN）、氮化鋁（AlN）之類的膜，或由超過一個此類成份構成的膜可比乾淨的腔室表面本身更能夠抗 MOCVD 或 HVPE 製程中的沉積物。抗沉積膜的 formed 可透過維持驅除氣體的活化而強化，如此，來自活化的驅除氣體之自由基物料與含金屬或矽之氣體反應。將腔室溫度維持在高得足以活化驅除氣體但低得足以促進沉積反應產物於腔室表面上（該溫度為諸如介於約 600°C 與約 800°C 之間）亦強化抗沉積膜形成。在一些實施例中，腔室溫度可透過加熱基材支撐件而維持。

可替代地，於 314，可使用 PVD 製程沉積抗沉積膜。待以抗沉積膜塗佈的腔室部件配置於 PVD 腔室中，而塗

層材料濺鍍至該等部件上。諸如上文所述者之類的材料可濺鍍至腔室部件上。或者，可濺鍍諸如鎢、鉻、鉬或其組合或其合金之類的抗沉積材料。

熱處理操作可在第 2 圖及第 3 圖之製程的任何階段有利地執行。熱處理製程可包含將腔室之內部溫度設定在約 800°C 至約 1200°C 之間，將壓力設定在約 5 Torr 至約 300 Torr 之間，而時間歷程為約 30 秒至 10 分鐘，諸如約 60 秒至 5 分鐘的時間歷程。當於不同階段執行熱處理時，其可具有不同效應，但熱處理大體上是用於緻密化及/或硬化塗層以及陳化層，並且使表面附著的物料揮發。

在一些實施例中，在執行沉積製程前，在不執行清潔操作的情況下，以穩定層預塗佈腔室內表面（包括氣體分配器）是有利的。以穩定層塗佈可較全然清潔操作快速，且可使處理得以繼續而無需執行整個清潔操作。穩定層可具有類似於沉積在腔室之基材上之層的組成，以將受外來材料污染此類基材的可能性減至最低。根據上文所述之製程條件，可藉由將金屬有機前驅物（諸如 TMS、TMA、TMG 及/或 TMI）與還原劑（諸如 NH_3 及/或 H_2 ）流進腔室並且活化該氣體混合物而形成穩定層。碳化矽穩定層亦可由矽烷與甲烷的混合物形成。具有厚度介於約 0.2 μm 與 2.0 μm 之間的穩定層可穩定任何可能會由先前製程留在腔室表面上的沉積物。

清潔、塗佈、陳化、烘烤以及穩定化等製程可針對沉

積製程以有利的結合方式執行。在一實施例中，於每一沉積製程後，在下一沉積製程前執行清潔、塗佈、陳化與穩定化。在另一實施例中，在每一沉積製程後執行烘烤及穩定化（或只有穩定化），而在多個沉積製程後執行清潔、塗佈與陳化。在另一實施例中，在穩定化操作之間執行 N 個沉積製程，而在清潔與陳化操作之間執行 M 個穩定化循環，其中 N 為 1 至 20 個沉積製程，而 M 為 0 至 5 個穩定化循環。穩定層的厚度可基於穩定化操作之間的沉積循環數目而調整。舉例而言，在大量的後續沉積製程後可形成較厚的穩定層。

在一些實施例中，藉由將腔室浸透在包含於後續沉積製程所用的金屬有機化合物之大氣中完成穩定。舉例而言，在沉積含鎵層之前，可提供包含 TMG 之氣體（其視情況可與諸如氮或氫之載氣一併提供）至腔室達約 30 秒至約 30 分鐘（例如約 10 分鐘）的浸透歷程。大體而言，在介於約 10 Torr 至約 300 Torr 之腔室壓力下、於範圍在約 20°C 至約 1000°C 之溫度下執行浸透。隨後，藉由添加諸如氮的沉積前驅物至腔室中的氣體混合物而開始沉積。類似的穩定化可在沉積鋁、矽及銦層之前透過個別浸透於 TMA、TMS 與 TMI 中執行。在二環戊二烯基鎂（ Cp_2Mg ）用作多重量子井層的 p 型摻質之沉積循環之前，腔室可有利地浸透在 Cp_2Mg 中以完成穩定。除了形成穩定層（或不形成穩定層），可執行具浸透製程之穩定化。

在一些實施例中，可施加超過一個膜至腔室部件，以在沉積製程期間阻礙腔室內部表面上形成沉積物。舉例而言，在 PVD 腔室中，腔室部件可以如前文所述之抗沉積之金屬濺鍍，而隨後以矽或金屬化合物以 CVD 法塗佈。可使用在本說明書中別處所述之製程剝去形成於此類膜上的沉積物，留下金屬膜（且或許留下 CVD 膜的一部份），而如上文所述，在剝去製程後可置換 CVD 膜。在其他實施例中，勻相膜包含兩個以上抗沉積材料，例如以鎢、鉻、鉬或其任何組合摻雜的氮化鎢、氮化矽、碳化矽或氮化鋁；該勻相膜亦可透過將包含任何彼等金屬之一個以上的前驅物添加至 CVD 膜形成製程而形成。

設備

第 4 圖是可用於 MOCVD 或 HVPE 沉積腔室且可用於操作此述之實施例的氣體分配器 400 之概略剖面視圖。該氣體分配器 400 顯示為接近腔室壁 402 以及基材支撐件 404。在操作中，基材大體上配置於基材支撐件 404 上，而氣體被提供至由基材支撐件 404、腔室壁 402 以及氣體分配器 400 所界定的處理區域 406。

藉由化學物質傳遞模組 408 經由數個路徑提供氣體穿過氣體分配器 400。第一路徑 410 以及第二路徑 412 與化學物質傳遞模組 408 連通。第一路徑 410 傳遞第一前驅物或氣體混合物經由第一導管 414 以及第一複數出口 416 至處理區域 406。第二路徑 412 傳遞第二前驅物或氣

體混合物經由第二導管 418 以及第二複數出口 420 至處理區域 406。熱控制通道 422 透過熱控制路徑 426 耦接至熱交換系統 424。熱控制流體從熱交換系統 424 流過熱控制路徑 426、通過熱控制通道 422 然後透過排出通口 428 排出，若需要，熱控制流體可從排出通口 428 回到熱交換系統 424。製程氣體大體上穿過排氣通道 436 離開腔室，該排氣通道與一個以上的排氣端口 438 連通，該等排氣端口與真空系統（圖中未示）連通。

在一些實施例中，中心路徑 432 設置成穿過氣體分配器 400 以供與遠端電漿源 430 使用。遠端電漿源 430 接收來自化學物質傳遞模組 408 的前驅物、藉由在遠端電漿源 430 中形成電漿而活化該等前驅物並且透過中心路徑 432 提供該被活化的物料至處理區域 406。在一些實施例中，亦可使用中心路徑 432 以提供尚未被活化至處理區域 406 的氣體。在一些實施例中，可透過例如中心路徑 432 直接提供清潔氣體或前驅物至處理區域 406。

第 4 圖的氣體分配器 400 具有旁通路徑 434，該旁通路徑配置於穿過氣體分配器 400 的周邊區域，以供給製程氣體給處理區域 406 而不使用前驅物路徑 414 與 418。此類旁通路徑可用於清潔、陳化、調節或其他製程。

第 5A 圖是用於可受益於此述之一個以上的製程之沉積腔室的氣體分配器 500 的剖面視圖。該氣體分配器 500 包含複數個第一開口 502 以及複數個第二開口 504，該等第二開口之每一者環繞該複數個第一開口 502 之一，

以致每一開口 502 與開口 504 是以同心圓方式對準。複數個第一開口 502 與第一氣體路徑 506 及第一氣體入口 508 連通，該第一氣體路徑包含充氣部 518 以及擋板 520，該擋板具有複數個穿過其中而形成的通口 522。複數個第二開口 504 與第二氣體路徑 510 及第二氣體入口 512 連通。複數個第一及第二開口 502、504 形成於氣體分配器 500 的表面 514 中，該表面面向鄰近於表面 514 的處理空間 516。第一及第二氣體路徑 506、510 助於提供製程氣體至處理空間 516 而無需先混合。

表面 514 中的中心開口 524 與第三路徑 526 及第三氣體入口 528 連通。若需要，第三路徑 526 提供一種方式，使製程氣體流進處理空間 516 的中心部份，同時繞過複數個第一及第二開口 502、504。氣體分配器 500 的蓋部份 534 與側壁 530 及可具有一個以上的開口 532，該等開口形成為穿過（複數個）第四氣體入口 536 並且與該第四氣體入口連通，以使製程氣體流進處理空間 516 同時共同繞過氣體分配器。

第 5B 圖是第 5A 圖中氣體分配器 500 的部份之特寫視圖。塗層 538 設於覆蓋氣體分配器 500 之表面 514 上。第 5A 圖的塗層 538 是 CVD 塗層，如本說明書中他處所述。塗層 538 覆蓋表面 514 面向處理區 516 的部份，但不會滲入開口 502、504 與 524。

第 5C 圖是氣體分配器 500 之開口 504 周圍的區域之詳細視圖。開口 504 具有尺寸「d」，其是由介於開口 504

之相對壁間的距離所界定。塗層具有厚度「 t 」，其大體上介於約 100 nm 至約 200 nm 之間。由於沉積期間排出開口 504 的氣體流動與混合之故，環繞開口 504 的排除區「 e 」不會被塗佈。藉由使用實質上相似於在沉積一層於基材上時所用的氣體流率而形成塗層，氣體分配器被塗佈的面積實質上匹配處理基材時接收沉積物的面積，因此排除區「 e 」經調整尺寸以致金屬氮化物沉積物不會形成在排除區「 e 」中。在一實施例中，排除區「 e 」的尺寸少於約 50% 的開口尺寸「 d 」。塗層 538 在逼近排除區「 e 」時的厚度漸縮。塗層 538 漸縮的距離一般是介於開口 504 的尺寸「 d 」的約 10% 至約 20% 之間，以致平均漸縮角 α 介於約 0° 至約 5° 之間，其視厚度「 t 」而定。

在一實施例中，塗層可包含超過一個沉積層。舉例而言，鎢膜可首先沉積在氣體分配器 504 上，隨後上文所述之種類的 CVD 膜（即，氮化矽、碳化矽、氮化鎳、氮化鋁）再沉積。在另一實施例中，鎢摻雜 CVD 膜可形成於氣體分配器 504 上以改善膜的抗沉積產物性質。在欲形成上列之一種化合物之膜的 CVD 製程中，可提供鎢前驅物至具有其他前驅物的腔室以添加鎢至該沉積的膜。在另一實施例中，鎢摻雜 CVD 膜可形成於此技術領域中已知的 CVD 或 PVD 製程所沉積的鎢膜上。在每一該等實施例中，鉻或鈾可用來取代鎢，或者，除了鎢之外還可使用鉻或鈾。

膜 505 可受熱處理以改善其硬度、平滑度或對沉積的

惰性。此外，雙層或多層膜可受熱處理以一起改善各層的附著。諸如前文所述之熱處理大體上足以硬化膜以適製程條件。

在操作中，透過第一氣體路徑 506 提供第一前驅物至處理空間 516，透過第二氣體路徑 510 提供第二前驅物至處理空間 516。第一前驅物可包含三族材料，諸如鎵、鋁或銦。三族材料可為金屬有機前驅物，諸如三甲基鎵（TMG）、三甲基鋁（TMA）或三甲基銦（TMI），或其他金屬有機化合物。第二前驅物一般為含氮前驅物，諸如氨。第一及第二前驅物一離開氣體分配器即混合，並且反應以形成三族氮化物層於基材（其大體上配置於經佈置以面向氣體分配器的基材支撐件上，如第 4 圖之基材支撐件 404）上。可與第一或第二前驅物提供諸如氮、氫、氫或氮之載氣，而第一及第二前驅物可為多重成份的混合物。舉例而言，第一前驅物可為 TMG、TMA 及/或 TMI 之混合物，而第二前驅物可為氮及其他氮化合物（諸如聯氨或較低級的胺）之混合物。

犧牲塗層

一實施例中，施加至第 5A 至 5B 圖的氣體分配器之塗層可為包含矽及/或鋁的犧牲層。包含矽之氮化物及/或鋁之氮化物之層可形成於氣體分配器面向處理環境的表面上。在上文所述移除犧牲層上形成的金屬氮化物沉積物的清潔操作期間，活性鹵素氣體蝕刻犧牲層比沉積物轉

化或移除快，因而移除沉積物層後的犧牲層，並且暴露更多沉積物層的表面積至鹵素氣體，增加與鹵素氣體反應的速率。在一些實施例中，犧牲層可為氮化鋁層、氮化矽層、或其混合。在一些實施例中，犧牲層可為例如矽及氮化矽或鋁及氮化鋁之雙層。在一些實施例中，執行移除先前沉積的犧牲層與其他腔室沉積物的清潔製程（例如第 1 圖，於 302）之後，在元件形成層（例如，一個或多個三族層）沉積於處理腔室中一個以上之基材上之前，新的犧牲層沉積於腔室部件之表面上。

犧牲層可在 CVD 製程中形成，其是藉由提供諸如 TMS、矽烷或 TMA 之類的矽前驅物及/或鋁前驅物至腔室以形成犧牲層於腔室部件上而達成。在一實施例中，提供矽前驅物或鋁前驅物以及含氮氣體（諸如上文所述之彼等之任一者）至處理腔室的處理區域。在一實施例中，使用氮作為含氮氣體。可與前驅物氣體混合物及含氮氣體二者一起提供諸如氫或氬之載氣。在形成犧牲層期間，腔室溫度大體上維持在 1000°C 以上，例如介於約 1100°C 至約 1200°C 之間，而腔室壓力維持在約 100 Torr 及約 200 Torr 之間。

在一實施例中，氮與氬的混合物以約 60 slm 流進腔室。氮氣流率可介於約 5 slm 與約 30 slm 之間，例如約 25 slm。氮/氬混合物流可藉由啟動氮氣流隨後將氮氣流入氬載氣而建立。如上文所述建立腔室溫度與壓力，並且啟動包含 TMA 與氬之前驅物混合物流。前驅物混合物

之流率大體上接近氮/氫混合物之流率，大約為 60 slm，而 TMA 流率介於約 0 slm 至約 20 slm 之間，例如約 15 slm。蒸氣混合並且反應，沉積一層氮化鋁於氣體分配器上。維持反應達約 10 分鐘至約 30 分鐘之間將會沉積具有厚度介於約 100 nm 至約 200 nm 的一層於氣體分配器上。

另一實施例中，犧牲層可包括金屬氮化物層，例如氮化鎵。當反應持續時，矽前驅物流或鋁前驅物流大體上以金屬前驅物置換，而矽或鋁的沉積轉變成金屬沉積。在一實施例中，於相同流率下，TMA 流由 TMG 流置換以在氮化鋁層上沉積氮化鎵薄層。在另一實施例中，犧牲層可包含三層，例如鋁層、氮化鋁層以及氮化鎵層。

在上文所述的條件下，摻雜或未摻雜的氮化鎵或其他金屬氮化物（銦等）的塗層為低品質的層，富含金屬且具有包含金屬基質與金屬氮化物區塊（domain）之型態。金屬氮化物區塊一般亦具有氮的空缺。該層的結構減少沉積金屬氮化物於該層上的親合力。

在所有前文所述的沉積與清潔之實施例中，應注意到視製程氣體與氣體分配器之交互作用而定的操作可藉由使一個以上的製程氣體流經繞過氣體分配器的氣體入口而強化。舉例而言，在第 5A 圖的實施例中，形成為穿過氣體分配器 500 之側壁 530 的通口 532 可有利地用於發送鹵素氣體以供清潔操作，發送沖淨氣體以供沖淨操作，或者發送含氮氣體以供驅除或沉積操作。使一個或

多個氣體流過旁通路徑會使製程氣體更緊密地接觸氣體分配器之表面。

前述的說明書內容描述清潔腔室內表面的實施例，而視情況藉由透過腔室的氣體分配組件饋送 CVD 前驅物而沉積一個以上的膜於處理腔室的內部表面上。應注意到，替代性實施例可透過腔室側壁中一個以上的通口饋送前驅物，或者透過腔室底部一個以上的通口，或透過氣體分配器、腔室側壁及腔室底部等任意組合而饋送。透過腔室側壁及底部饋送前驅物及/或清潔氣體可藉由調整通過腔室的氣體流態而強化腔室內表面對前驅物反應成份的暴露。

前述者是針對本發明之實施例，而進一步的本發明之實施例可在不背離本發明之基本範疇的情況下設計。

【圖式簡單說明】

參考具有某些繪製在附圖的實施例，可得到前文簡要總結的本發明之更特別描述，如此，可詳細瞭解之前陳述的本發明的特色。然而應注意，附圖只繪示本發明的典型實施例，因本發明允許其他同等有效的實施例，故不將該等圖式視為其範圍之限制。

第 1 圖是流程圖，其總結根據一實施例之用於清潔腔室的方法。

第 2 圖是流程圖，其總結根據另一實施例之用於形成

抗沉積層於腔室之內部表面上的方法。

第 3 圖是流程圖，其總結根據另一方法用於從腔室之內部表面移除非所欲之沉積物以及在腔室之內部表面設置抗沉積層的方法。

第 4 圖是用於操作本發明之實施例之氣體分配器的概略剖面視圖。

第 5A 圖是根據一實施例之氣體分配器的剖面視圖。

第 5B 及 5C 圖是第 5A 圖的氣體分配器之部份特寫視圖。

為助於瞭解，如可能，則使用同一元件符號指定各圖中共通的同一元件。應認知到在一實施例中揭露的元件可有利地結合其他實施例中而無須進一步記敘。

【主要元件符號說明】

α 角度	302-314 操作
d 尺寸	400 氣體分配器
e 排除區	402 腔室壁
t 厚度	404 基材支撐件
100 清潔方法	406 處理區域
102-108 操作	408 化學物質傳遞系
200 方法	統
202-208 操作	410、412 路徑
300 方法	414、418 導管

416、420 出口	508、512、528、536 氣體入口
422 熱控制通道	514 表面
424 熱交換系統	516 處理空間
426 熱控制路徑	518 充氣部
428 排出通口	520 擋板
430 遠端電漿源	522 通口
432 中心路徑	524 中心開口
434 旁通路徑	526 第三路徑
436 排氣通道	530 側壁
438 排氣端口	532 開口
500 氣體分配器	534 蓋部份
502、504 開口	538 塗層
506、510 氣體路徑	

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※申請案號：99128908

※申請日期：2010年8月27日

※IPC分類：
 C23C 28/00 (2006.01)
 C23C 16/01 (2006.01)
 H01C 21/36 (2006.01)
 C07B 39/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

在原位腔室清潔後的處理腔室去污方法

METHOD OF DECONTAMINATION OF PROCESS CHAMBER

AFTER IN-SITU CHAMBER CLEAN

二、中文發明摘要：

一種方法與設備，用於從處理腔室之內部表面移除沉積產物，以及用於防止或減緩此類沉積產物的生長。提供含鹵素氣體至該腔室以蝕刻移除沉積產物。提供鹵素驅除氣體至腔室以移除任何殘餘的鹵素。藉由將鹵素驅除氣體暴露至電磁能而大體上活化鹵素驅除氣體，其既可在處理腔室內藉由熱能達成，亦可在遠端腔室中藉由電場、UV或微波達成。為了在腔室之內部表面上形成抗沉積膜，可添加沉積前驅物至鹵素驅除氣體。以額外方式或替代方式，可藉由在PVD製程中將抗沉積金屬濺鍍於處理腔室之內部部件上而形成抗沉積膜。

三、英文發明摘要：

A method and apparatus for removing deposition products from internal surfaces of a processing chamber, and for preventing or slowing growth of such deposition products. A halogen containing gas is provided to the chamber to etch away deposition products. A halogen scavenging gas is

provided to the chamber to remove any residual halogen. The halogen scavenging gas is generally activated by exposure to electromagnetic energy, either inside the processing chamber by thermal energy, or in a remote chamber by electric field, UV, or microwave. A deposition precursor may be added to the halogen scavenging gas to form a deposition resistant film on the internal surfaces of the chamber. Additionally, or alternately, a deposition resistant film may be formed by sputtering a deposition resistant metal onto internal components of the processing chamber in a PVD process.

七、申請專利範圍：

1. 一種在一沉積腔室中於一處理運作期間形成於一氣體分配器上的三族氮化物沉積物之清潔方法，該方法包含以下步驟：

在該處理運作前，形成一犧牲塗層於該氣體分配器上；

在該處理運作後，暴露該三族氮化物沉積物以及該犧牲塗層至一活化的含鹵素氣體；以及

蝕刻該犧牲塗層以及該三族氮化物沉積物，其中該犧牲塗層比該三族氮化物沉積物蝕刻得快。

2. 如請求項第 1 項所述之方法，其中該犧牲塗層包含鋁、矽或二者。

3. 如請求項第 1 項所述之方法，其中蝕刻該三族氮化物沉積物之步驟包含以下步驟：

將該三族氮化物沉積物轉化成三族鹵化物固體；以及

移除該三族鹵化物固體。

4. 如請求項第 1 項所述之方法，其中該鹵素氣體是透過加熱至 600°C 以上的溫度而活化。

5. 如請求項第 1 項所述之方法，其中該犧牲塗層包含氮，以及矽和鋁中至少一者。

6. 如請求項第 1 項所述之方法，其中提供一犧牲塗層於該氣體分配器上之步驟包含以下步驟：

使一有機鋁化合物、一有機矽化合物或其混合物與一含氮化合物反應，以沉積包含氮及矽和鋁中至少一者的一層於該氣體分配器上。

7. 如請求項第 6 項所述之方法，其中透過一第一路徑提供該有機鋁化合物與該有機矽化合物至該沉積腔室，且透過一第二路徑提供該含氮化合物至該沉積腔室。

8. 如請求項第 7 項所述之方法，其中該第一路徑與該第二路徑之一者繞過該氣體分配器。

9. 如請求項第 6 項所述之方法，其中該氣體分配器包含一第一氣體路徑以及一第二氣體路徑，該有機矽化合物或該有機鋁化合物以一第一體積流率流過該第一氣體路徑，一惰氣以一第二體積流率流過該第二氣體路徑，而該第一及第二體積流率實質上相等。

10.如請求項第 9 項所述之方法，其中該含氮化合物流經繞過該氣體分配器的一第三氣體路徑。

11.如請求項第 3 項所述之方法，其中將該三族氮化物沉積物轉化成三族鹵化物固體之步驟包含以下步驟：

使該活化的含鹵素氣體與該三族氮化物沉積物及該犧牲塗層於約 600°C 以上之溫度下反應。

12.如請求項第 3 項所述之方法，其中移除該三族鹵化物固體之步驟包含以下步驟：

將該三族鹵化物固體在低於約 50 Torr 的壓力下加熱至約 1000°C 以上的溫度。

13.如請求項第 3 項所述之方法，其中，重複該轉化與該移除步驟。

14.一種由一製程腔室中的一氣體分配器移除三族氮化物沉積物的方法，其包含以下步驟：

將該氣體分配器暴露至一含鹵素氣體；

使該含鹵素氣體與該三族氮化物沉積物反應，以形成揮發物料；以及

將該氣體分配器暴露至一活性含氮氣體。

15.如請求項第 14 項所述之方法，其中該含鹵素氣體是

氮氣與一載氣之一混合物。

16.如請求項第 14 項所述之方法，其中該活性含氮氣體包含被加熱至至少約 500°C 的氮、聯氮、氮氣，或任何其混合物。

17.如請求項第 16 項所述之方法，其中該活性含氮氣體包含被加熱至至少約 1000°C 的氮。

18.如請求項第 14 項所述之方法，其進一步包含以下步驟：

將該氣體分配器暴露至由一惰氣形成的一電漿，並且將該氣體分配器暴露至一活化的驅除氣體。

19.一種操作具有一氣體分配器之一沉積腔室的方法，該氣體分配器具有暴露至處理環境之一表面，該方法包含以下步驟：

形成一犧牲塗層於該氣體分配器之該表面上；

藉由提供三族金屬前驅物以及一含氮前驅物至該沉積腔室，沉積三族氮化物材料於該沉積腔室中的一基材上以及該氣體分配器的塗佈表面上；

使用該含氮前驅物從該沉積腔室沖淨該三族金屬前驅物；

提供一含鹵素氣體至該沉積腔室；

藉由將該含鹵素氣體加熱至約 600°C 以上之溫度而活化該含鹵素氣體；

在介於約 100 Torr 與約 200 Torr 之間的一壓力下，使該活性含鹵素氣體與該犧牲層以及在該犧牲塗層上的該三族氮化物沉積物反應，以移除該犧牲塗層並且將該三族氮化物沉積物轉化成三族鹵化物沉積物；

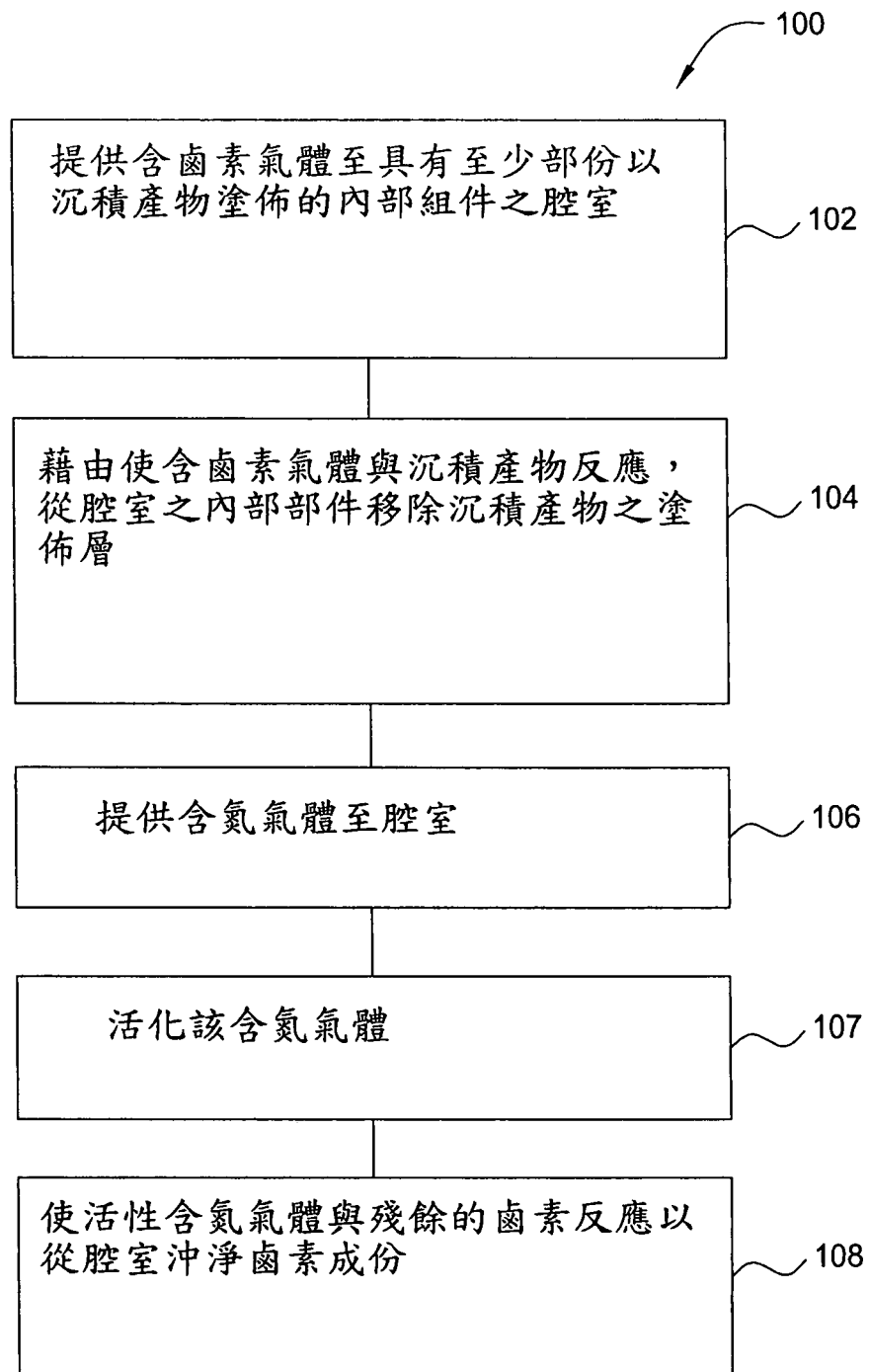
藉由將該溫度增加到至少約 1000°C 以及將該壓力減少到少於約 50 Torr 而移除該三族鹵化物沉積物；以及

在一惰性大氣下於約 1000°C 以上的一溫度熱浸透該氣體分配器。

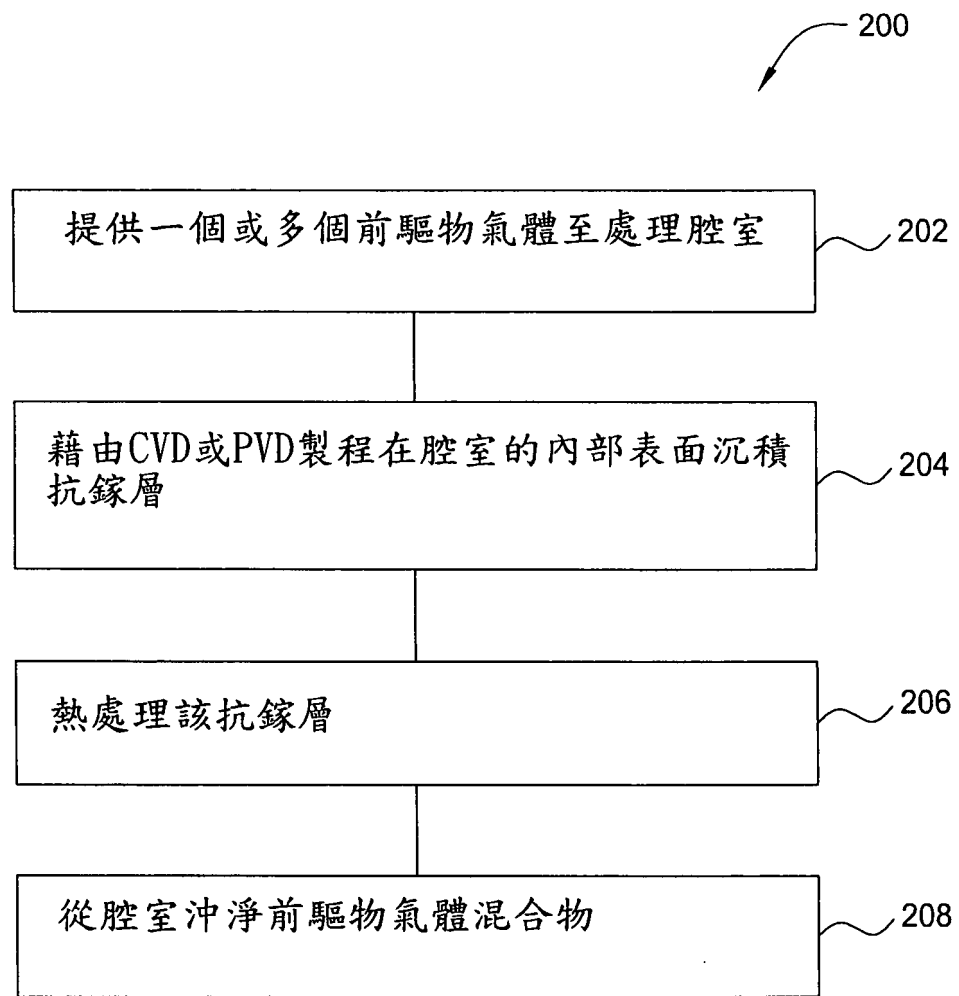
20. 如請求項第 19 項所述之方法，其中重複使該活性含鹵素氣體與該犧牲層及該三族氮化物沉積物反應並且移除該三族鹵化物沉積物之步驟。

21. 如請求項第 20 項所述之方法，其中重複沉積三族氮化物材料於一基材上之步驟。

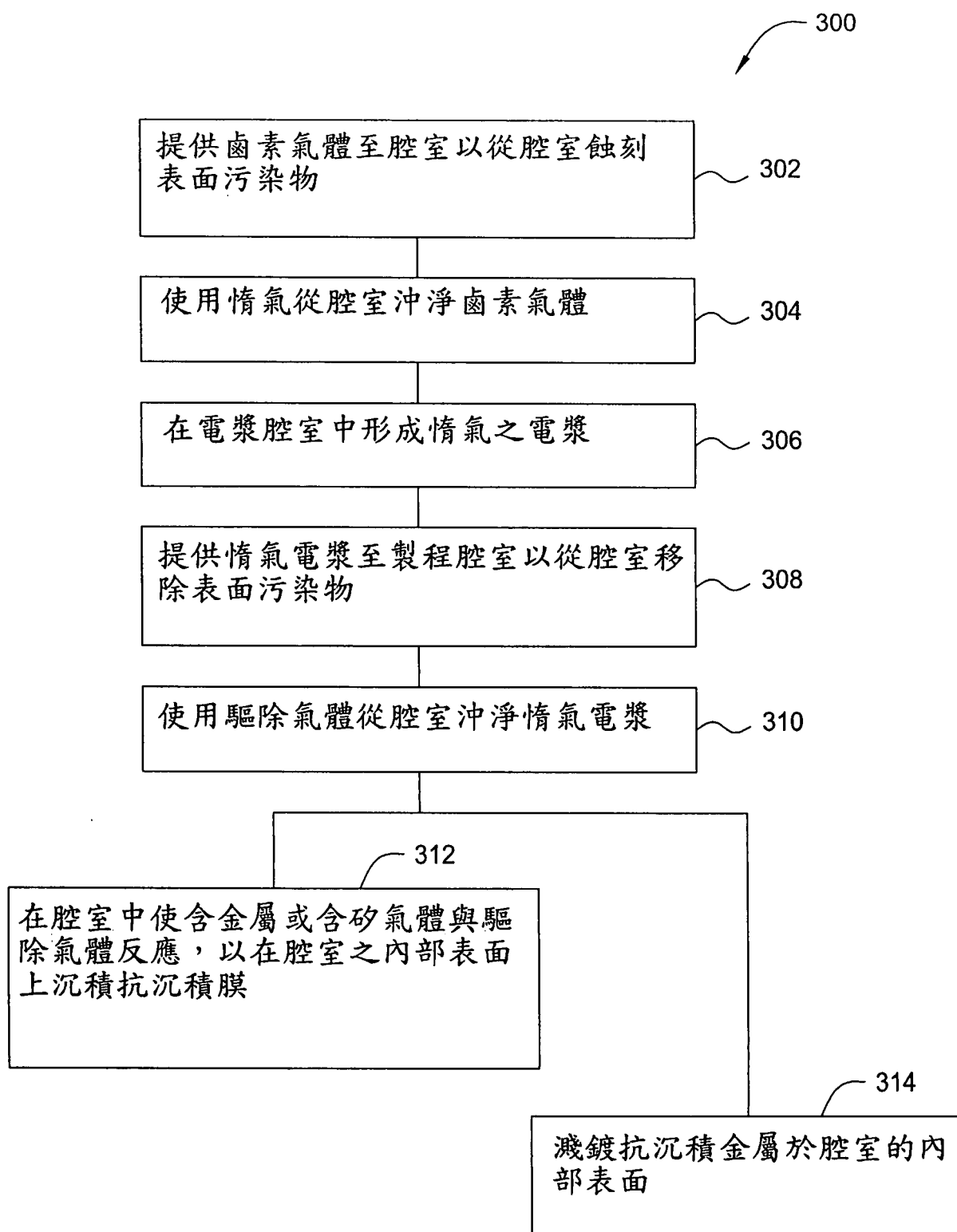
22. 如請求項第 21 項所述之方法，其中從該沉積腔室沖淨該三族金屬前驅物之步驟包含循環該腔室壓力。



第1圖



第2圖



第3圖

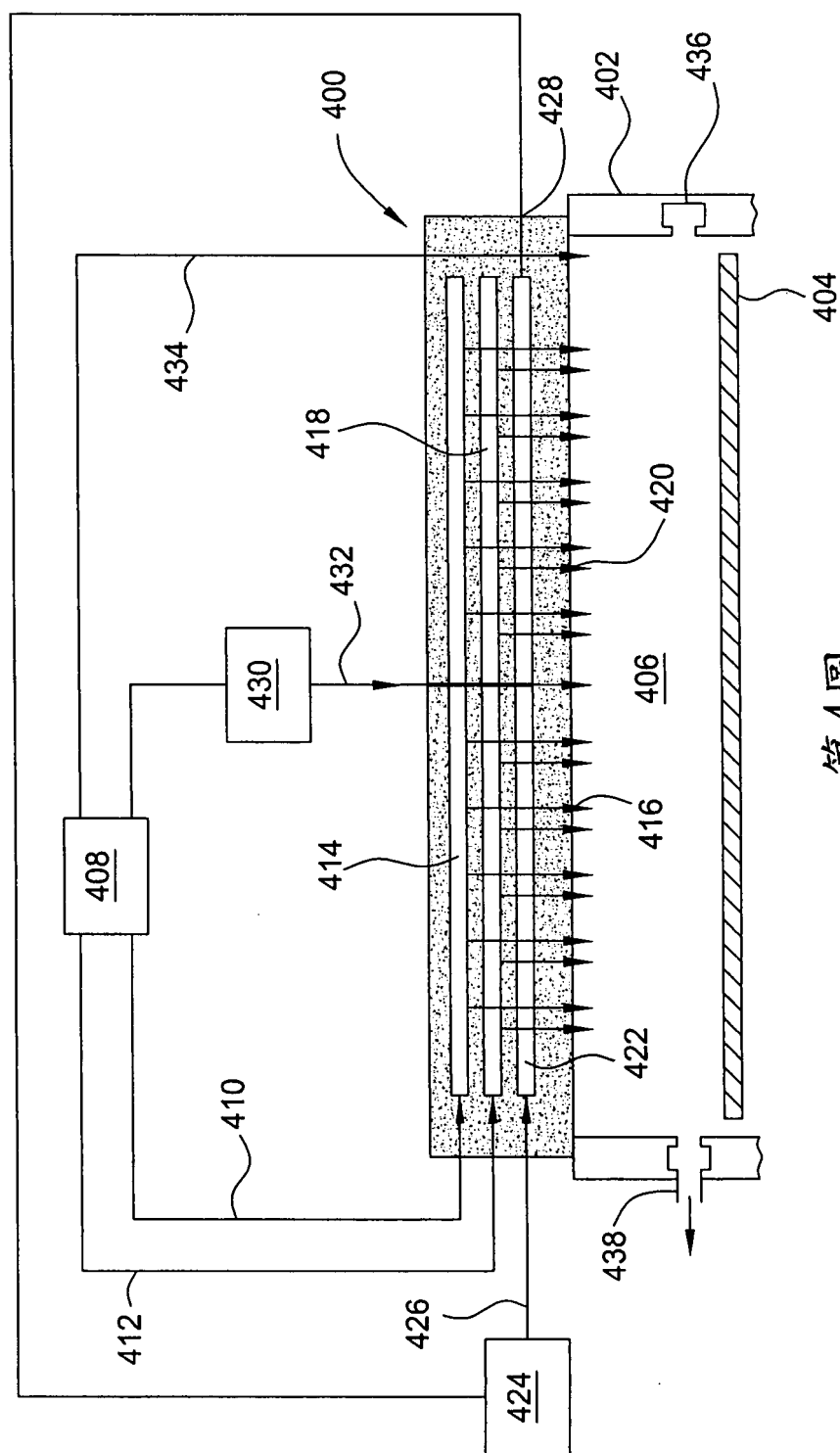
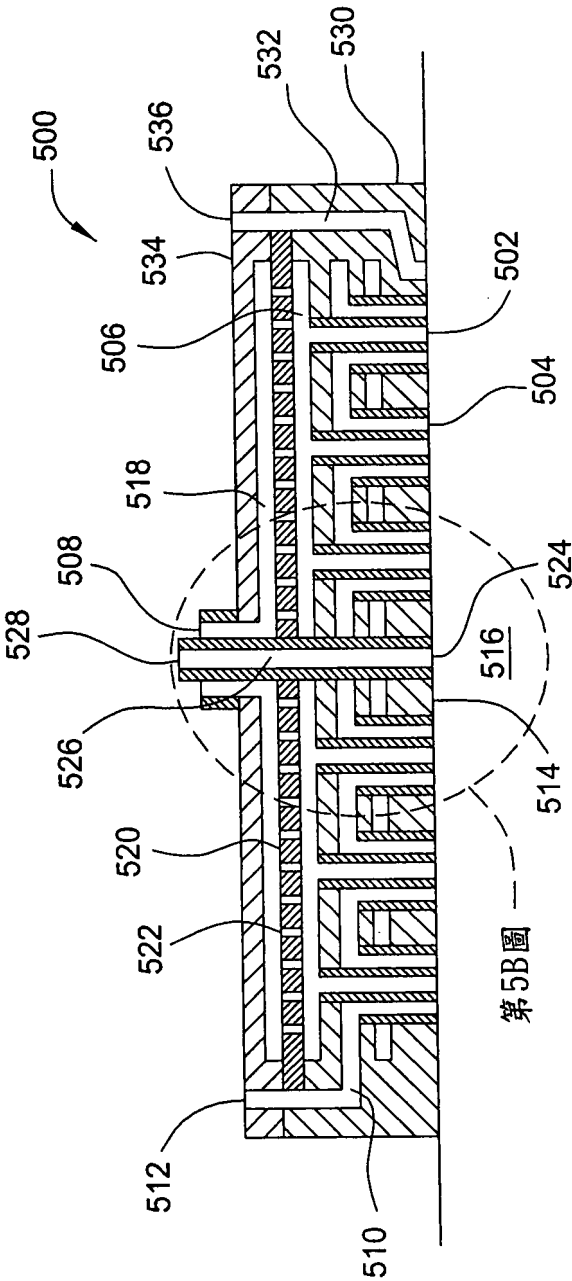
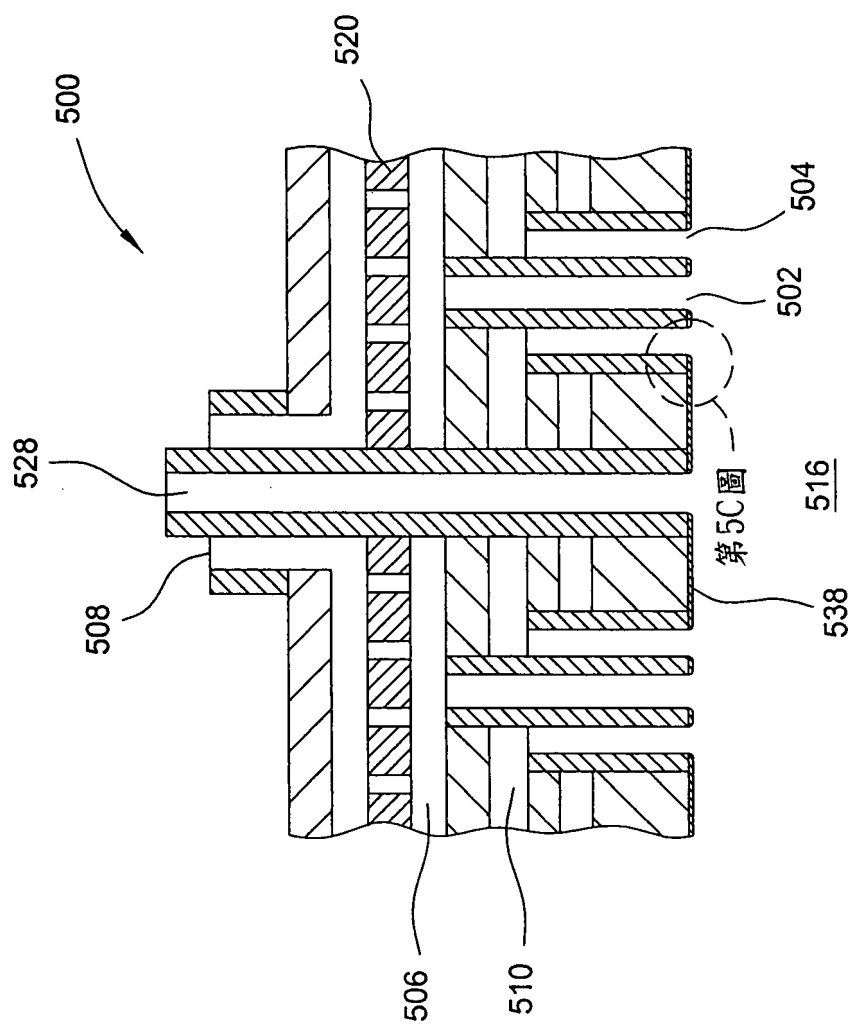


圖 4



第5A圖



第5B圖

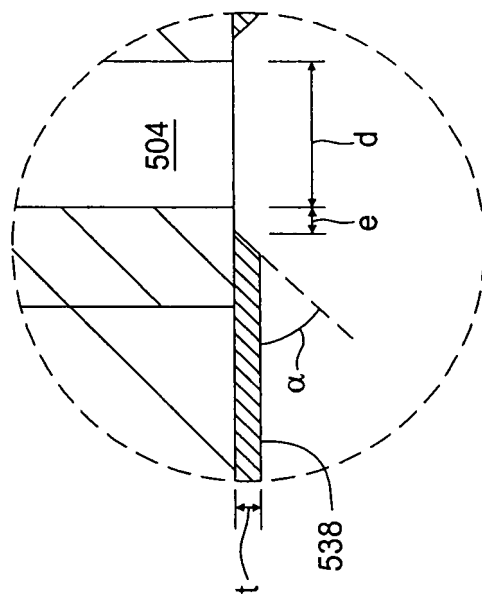


圖 50 第

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 3 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

300 方法

302-314 操作

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無