



(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 201823487 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：106123559

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C23C14/06 (2006.01)

C23C14/08 (2006.01)

C23C16/34 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

C23C16/455 (2006.01)

(30)優先權：2016/07/15 美國

62/362,936

2017/07/11 美國

15/646,602

(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：芬威克 大衛 FENWICK, DAVID (US)；鄔 笑煒 WU, XIAOWEI (US)；孫 語

南 SUN, JENNIFER Y. (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：6 共 42 頁

(54)名稱

具擴散阻障層及抗侵蝕層的多層塗層

MULTI-LAYER COATING WITH DIFFUSION BARRIER LAYER AND EROSION RESISTANT LAYER

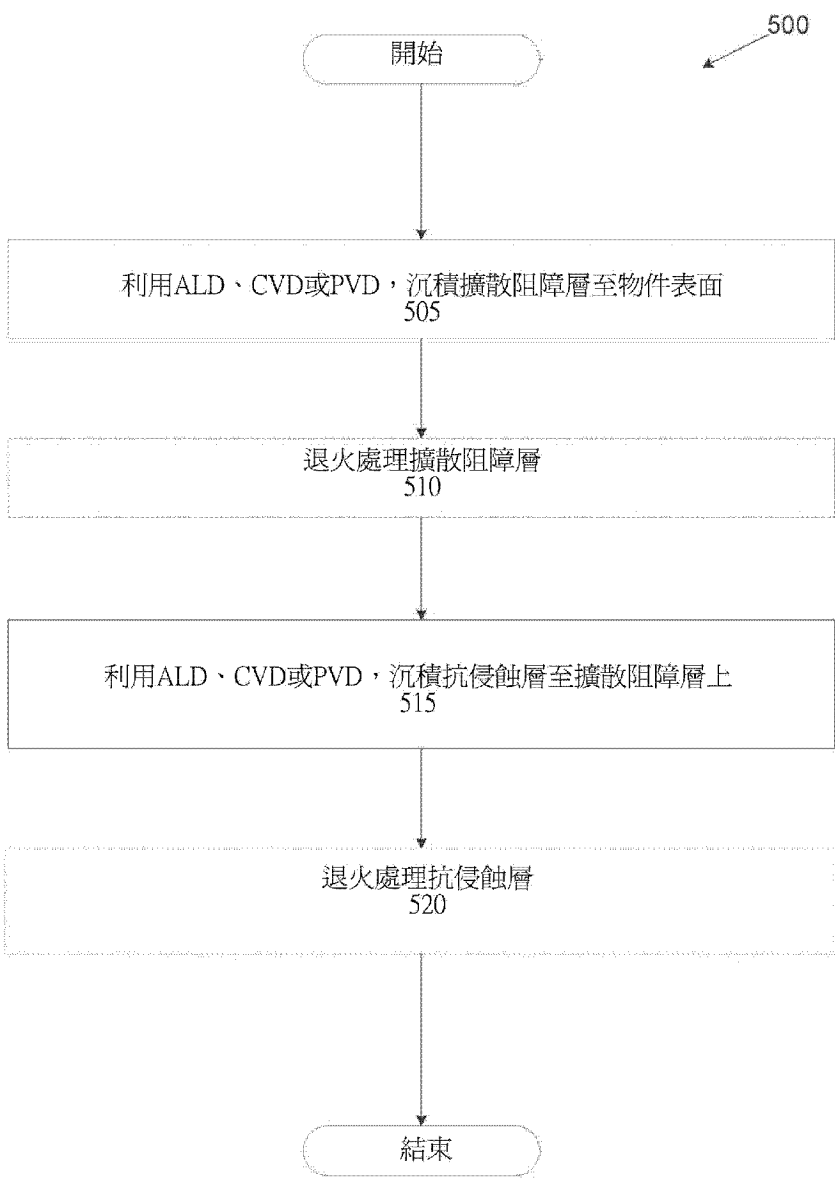
(57)摘要

用於物件表面的多層塗層包含擴散阻障層和抗侵蝕層。擴散阻障層可為氮化物膜，包括、但不限於 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 TiZr_xN_y 。抗侵蝕層可為稀土氧化物膜，包括、但不限於 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ErAl_xO_y 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $\text{YZr}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ 。擴散阻障層和抗侵蝕層可利用薄膜沉積技術沉積於物件表面，包括、但不限於 ALD、PVD 和 CVD。

A multi-layer coating for a surface of an article comprising a diffusion barrier layer and an erosion resistant layer. The diffusion barrier layer may be a nitride film including but not limited to TiN_x , TaN_x , Zr_3N_4 , and TiZr_xN_y . The erosion resistant layer may be a rare oxide film including but not limited to YF_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , ErAl_xO_y , YO_xF_y , YAl_xO_y , YZr_xO_y and $\text{YZr}_x\text{Al}_y\text{O}_z$. The diffusion barrier layer and the erosion resistant layer may be deposited on the article's surface using a thin film deposition technique including but not limited to, ALD, PVD, and CVD.

指定代表圖：

符號簡單說明：
500 . . . 方法
505、510、515、
520 . . . 方塊



第5圖

【發明說明書】

【中文發明名稱】具擴散阻障層及抗侵蝕層的多層塗層

【英文發明名稱】MULTI-LAYER COATING WITH DIFFUSION BARRIER LAYER AND EROSION RESISTANT LAYER

【技術領域】

【0001】 本發明的實施例係關於當作擴散阻障及做為抗侵蝕塗層的多層塗層、形成多層塗層的方法和塗覆多層塗層的處理腔室部件。

【先前技術】

【0002】 各種製造製程會使半導體處理腔室部件接觸高溫、高能電漿、腐蝕性氣體混合物、高應力和上述組合物。該等極端條件可能侵蝕腔室部件、腐蝕腔室部件、導致腔室部件材料擴散到基板，及提高腔室部件對缺陷的易感性。在極端環境中，期望減少缺陷及改善部件的抗侵蝕、腐蝕與擴散性。用保護塗層塗佈半導體處理腔室部件係減少缺陷及延長耐久性的有效方法。

【發明內容】

【0003】 本發明的一些實施例涵蓋多層塗層。多層塗層包含選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成群組的擴散阻障層。多層塗層進一步包含選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成群組的抗侵蝕層。抗侵蝕層覆蓋擴散阻障層。

【0004】 在一些實施例中，揭示形成多層塗層的方法。方法包括沉積擴散阻障層至物件的表面。擴散阻障層可利用第一沉積製程沉積，第一沉積製程選自由原子層沉積、物理氣相沉積和化學氣相沉積所組成的群組。擴散阻障層選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成的群組。方法進一步包括沉積抗侵蝕層至擴散阻障層上。抗侵蝕層可利用第二沉積製程沉積，第二沉積製程選自由原子層沉積、物理氣相沉積和化學氣相沉積所組成的群組。抗侵蝕層選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成的群組。

【0005】 在一些實施例中，本發明涵蓋塗覆處理腔室部件。塗覆處理腔室部件包含具有表面的處理腔室部件及塗覆於表面的多層塗層。在某些實施例中，多層塗層包含選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成群組的擴散阻障層。在某些實施例中，多層塗層進一步包含選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成群組的抗侵蝕層。抗侵蝕層覆蓋擴散阻障層。

【圖式簡單說明】

【0006】 本發明實施例以舉例方式說明，並無限定意圖，其中各附圖以相同的元件符號代表相仿的元件。應注意本文提及的「一」或「一個」實施例不必然指稱同一實施例，而是指至少一個。

【0007】 第1圖圖示處理腔室實施例的截面圖。

【0008】 第2圖圖示根據本發明實施例，可應用到各種原子層沉積（ALD）技術的沉積機制。

【0009】 第3圖圖示根據本發明實施例，可應用到各種化學氣相沉積（CVD）技術的沉積機制。

【0010】 第4圖圖示根據本發明實施例，可應用到各種物理氣相沉積（PVD）技術的沉積機制。

【0011】 第5圖圖示根據實施例，用於形成多層塗層至物件上的方法。

【0012】 第6A圖圖示根據本發明實施例的塗覆腔室部件，具有具完整組分層的擴散阻障層和具完整組分層的抗侵蝕層。

【0013】 第6B圖圖示根據本發明實施例的塗覆腔室部件，具有具完整組分層的擴散阻障層和交互擴散的抗侵蝕層。

【0014】 第6C圖圖示根據本發明實施例的塗覆腔室部件，具有交互擴散的擴散阻障層和具完整組分層的抗侵蝕層。

【0015】 第6D圖圖示根據本發明實施例的塗覆腔室部件，具有交互擴散的擴散阻障層和交互擴散的抗侵蝕層。

【實施方式】

【0016】 所述實施例係關於多層塗層，多層塗層包括當作擴散阻障層的氮化物層和當作抗腐蝕及/或侵蝕層的稀土氧化物或氟化物層。層可利用薄膜沉積技術沉積，例如

ALD、CVD和PVD。氮化物層可由諸如TiN、TaN和 Zr_3N_4 等成分形成。擴散阻障層可防止腔室部件內的元素在基板處理期間擴散到基板表面。在一些實施例中，擴散阻障層可防止腔室部件內的金屬（例如銅）在基板處理期間擴散到基板表面。擴散阻障層有助於防止腔室部件的化學成分污染基板。抗侵蝕或腐蝕層可為由諸如 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 YF_3 和 Er_2O_3 等成分形成的多組分層。抗腐蝕及/或侵蝕層可沉積至擴散阻障層上，以防止擴散阻障層和底下腔室部件在存於處理腔室的腐蝕性氣體或電漿環境中遭侵蝕或腐蝕。薄膜沉積技術有助於在簡單與複雜幾何形狀（具有孔和高深寬比）的腔室部件獲得實質均勻厚度的共形塗層。具底薄膜擴散阻障層與頂薄膜抗侵蝕或腐蝕層的多層堆疊可減少處理晶圓的擴散基污染及處理晶圓的脫落粒子基污染。擴散阻障層可密封底下物件，物件經塗佈而免於污染擴散（例如金屬污染，例如銅），抗侵蝕或腐蝕層則可防止物件與擴散層遭處理氣體及/或電漿環境侵蝕及/或腐蝕。

【0017】 第1圖係半導體處理腔室100的截面圖，具有一或更多腔室部件，根據本發明實施例，腔室部件塗覆多層塗層。處理腔室100可用於製程，其中提供具電漿處理條件的腐蝕性電漿環境。例如，處理腔室100可為用於電漿蝕刻器或電漿蝕刻反應器、電漿清洗器等的腔室。可包括多層塗層的腔室部件實例包括具複雜形狀與高深寬比孔的腔室部件。一些示例性腔室部件包括基板支撐組件

148、靜電卡盤(ESC)150、環(例如處理套環或單環)、腔壁、基底、氣體分配盤、噴淋頭、氣體管線、噴嘴、蓋、襯墊、襯墊套組、防護板、電漿屏幕、流量均衡器、冷卻基底、腔室觀察孔、腔室蓋等。多層塗層可利用ALD製程、CVD製程、PVD製程或上述組合物施用，此將詳述於後。ALD、CVD和PVD容許厚度相當均勻的共形薄膜塗層施用於所有部件類型，包括具複雜形狀與高深寬比孔的部件，此將參照第2圖至第4圖進一步詳述於後。

【0018】如圖所示，根據實施例，基板支撐組件148具有多層塗層136。然應理解任何其他腔室部件亦可塗覆多層塗層，例如噴淋頭、氣體管線、靜電卡盤、噴嘴等。

【0019】在一實施例中，處理腔室100包括腔室主體102和噴淋頭130，用以圍住內部容積106。噴淋頭130可包括噴淋頭基底和噴淋頭氣體分配盤。或者，在一些實施例中，噴淋頭130可以蓋與噴嘴取代。腔室主體102可由鋁、不鏽鋼或其他適合材料製成。腔室主體102通常包括側壁108和底部110。任一噴淋頭130（或蓋及/或噴嘴）、側壁108及/或底部110可包括多層塗層。

【0020】外襯墊116可設置鄰接側壁108，以保護腔室主體102。外襯墊116可塗覆及/或由多層塗層製成。

【0021】排氣口126可定義於腔室主體102中，及耦接內部容積106與泵系統128。泵系統128可包括一或更多泵和節流閥，用以排空及調節處理腔室100的內部容積106內的壓力。

【0022】噴淋頭130可支撐在腔室主體102的側壁108上。噴淋頭130（或蓋）可打開供進出處理腔室100的內部容積106，並於關閉時密封處理腔室100。氣體面板158可耦接至處理腔室100，以經由噴淋頭130或蓋與噴嘴提供處理及/或清洗氣體至內部容積106。噴淋頭130可用於介電質蝕刻（介電材料蝕刻）用處理腔室。噴淋頭130包括氣體分配盤（GDP）133並具有多個氣體輸送孔132遍及GDP 133。噴淋頭130可包括GDP 133接合至鋁基底或陽極化鋁基底。GDP 133可由Si（矽）或SiC（碳化矽）製成，或可為陶瓷，例如 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、YAG等。

【0023】至於用於導體蝕刻（導電材料蝕刻）的處理腔室，係使用蓋、而非噴淋頭。蓋可包括中心噴嘴，中心噴嘴契合蓋的中心孔。蓋可為陶瓷（例如 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、YAG）或包含 $Y_4Al_2O_9$ 的陶瓷化合物和 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體。噴嘴亦可為陶瓷（例如 Y_2O_3 、YAG）或包含 $Y_4Al_2O_9$ 的陶瓷化合物和 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體。根據實施例，蓋、噴淋頭基底104、GDP 133及/或噴嘴皆可塗覆多層塗層。

【0024】可用於在處理腔室100中處理基板的處理氣體實例包括含鹵素氣體，例如 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 與 SiF_4 等和其他氣體，例如 O_2 或 N_2O 。載氣實例包括 N_2 （氮）、 He （氦）、 Ar （氬）和不與處理氣體作

用的其他氣體（例如不反應氣體）。基板支撐組件148設在處理腔室100的內部容積106中的噴淋頭130或蓋下方。處理期間，基板支撐組件148支托基板144。環146（例如單環）可覆蓋部分靜電卡盤150，及在處理期間保護覆蓋部分免於接觸電漿。在一實施例中，環146為矽或石英。

【0025】 內襯墊118可塗佈於基板支撐組件148的周邊。內襯墊118可為耐含鹵素氣體的材料，例如參照外襯墊116所述材料。在一實施例中，內襯層118由和外襯墊116一樣的材料製成。此外，內襯墊118亦可塗覆多層塗層。

【0026】 在一實施例中，基板支撐組件148包括支撐基座152的裝設板162和靜電卡盤150。靜電卡盤150進一步包括導熱基底164和靜電圓盤166，靜電圓盤由黏著劑（bond）138接合至導熱基底，在一實施例中，黏著劑為矽酮黏著劑。在所示實施例中，靜電圓盤166的上表面被多層塗層136覆蓋。多層塗層136可置於靜電卡盤150的整個露出表面，包括導熱基底164與靜電圓盤166的外圍和側緣，及任何其他複雜幾何形狀零件或靜電卡盤的高深寬比孔。裝設板162耦接至腔室主體102的底部110，且包括通道供設施（例如流體、電線、感測器引線等）通往導熱基底164和靜電圓盤166。

【0027】 導熱基底164及/或靜電圓盤166可包括一或更多選擇性埋置加熱元件176、埋置隔熱器174及/或導

管 168、170，以控制基板支撐組件 148 的側向溫度輪廓。導管 168、170 可流體耦接至流體源 172，使溫度調節流體循環通過導管 168、170。在一實施例中，埋置隔熱器 174 設在導管 168、170 之間。加熱器 176 可由加熱器電源 178 調節。導管 168、170 和加熱器 176 可用於控制導熱基底 164 的溫度。導管和加熱器加熱及 / 或冷卻靜電圓盤 166 和待處理基板（例如晶圓）144。靜電圓盤 166 和導熱基底 164 的溫度可利用複數個溫度感測器 190、192 監測，溫度感測器由控制器 195 監控。

【0028】 靜電圓盤 166 可進一步包括多個氣體通道，例如溝槽、臺面和其他表面特徵結構，氣體通道可形成於圓盤 166 的上表面。根據實施例，表面特徵結構皆可塗覆多層塗層。氣體通道可經由上圓盤 166 中的鑽孔流體耦接至熱傳（或背側）氣源，例如 He（氦）。操作時，可以控制壓力提供背側氣體至氣體通道，以加強靜電圓盤 166 與基板 144 間的熱傳。

【0029】 靜電圓盤 166 包括至少一夾持電極 180，夾持電極受控於夾持電源 182。電極 180（或設在圓盤 166 或基底 164 的其他電極）可經由匹配電路 188 進一步耦接至一或更多射頻（RF）電源 184、186，以維持在處理腔室 100 內由處理及 / 或其他氣體形成電漿。源 184、186 通常能產生頻率約 50 千赫至約 3 京赫、功率高達約 10000 瓦的 RF 訊號。

【0030】 第2圖圖示根據各種ALD技術的沉積製程。ALD製程有很多種，可依據諸如待塗佈表面、塗層材料，表面與塗層材料間的化學交互作用等數個因子來選擇特定類型。一般ALD製程原理包含反覆使待塗佈表面接觸相繼交替的氣態化學前驅物脈衝，藉以生長或沉積薄膜層，此係以自限方式一次一個與表面產生化學反應。

【0031】 第2圖圖示具有表面205的物件210。前驅物與表面間的每一個別化學反應稱作「半反應」。在各半反應期間，前驅物脈衝送到表面，計足以使前驅物與表面完全反應的時間。反應係自限的，因為前驅物將與表面有限數量的可用反應位點反應，以於表面形成均勻連續吸附層。任何已與前驅物反應的位點將不可再與相同前驅物反應，除非及/或直到反應位點經處理而在均勻連續塗層上形成新反應位點。示例性處理可為電漿處理、使均勻連續吸附層接觸自由基處理，或引入能與吸附於表面的最近均勻連續膜層反應的不同前驅物。

【0032】 在第2圖中，將具有表面205的物件210引至第一前驅物260，計第一時間，直到第一前驅物260與表面205的第一半反應形成吸附層214而部分形成膜層215。隨後，將物件210引至第二前驅物265（亦稱作反應物），前驅物265與吸附層214反應，以完全形成層215。第一前驅物260例如為鈮或另一金屬的前驅物。若層215為氧化物，則第二前驅物265為氧前驅物，若層215為氟化物，則為氟前驅物，若層為氮化物，則為氮前

驅物。物件 210 可交替接觸第一前驅物 260 和第二前驅物 265 多達 n 次，使層 215 達目標厚度。 n 例如為 1 至 100 的整數。膜層 215 可為均勻、連續且共形。在實施例中，膜層 215 亦可具有小於 1% 的極低孔隙度，在一些實施例中為小於 0.1%，或在進一步實施例中為約 0%。隨後，將具有表面 205 和膜層 215 的物件 210 引至第三前驅物 270，前驅物 270 與層 215 反應形成第二吸附層 218 而部分形成第二膜層 220。隨後，將物件 210 引至另一前驅物 275（亦稱作反應物），前驅物 275 與吸附層 218 反應導致第二半反應，以完全形成層 220。物件 210 可交替接觸第三前驅物 270 和第四前驅物 275 多達 m 次，使層 220 達目標厚度。 m 例如為 1 至 100 的整數。第二膜層 220 可為均勻、連續且共形。在一些實施例中，第二膜層 220 亦可具有小於 1% 的極低孔隙度，在一些實施例中為小於 0.1%，或在進一步實施例中為約 0%。然後，重複將物件 210 引至前驅物 260、265 n 次、接著引至前驅物 270、275 m 次的程序，並進行 x 次。 x 例如為 1 至 100 的整數。此程序結果可生長附加層 225、230、235、245。不同層的數量和厚度可依據目標塗層厚度和性質個別選擇。各層可保持完整（即分離），或在一些實施例中為交互擴散。

【0033】 表面反應（例如半反應）相繼完成。在引入新的前驅物前，可用惰性載氣（例如氮或空氣）淨化進行 ALD 製程的腔室，以移除任何未反應前驅物及 / 或表面前驅物反應副產物。使用至少二前驅物。在一些實施例中，

使用超過兩種前驅物來生長具相同組成的膜層（例如於彼此頂部生長多層 Y_2O_3 ）。在其他實施例中，使用不同前驅物來生長具不同組成的不同膜層。

【0034】ALD製程可在不同溫度下施行。特定ALD製程的最佳溫度範圍稱作「ALD溫度視窗」。低於ALD溫度視窗的溫度將造成較差生長速率和非ALD型沉積。高於ALD溫度視窗的溫度會導致物件熱分解或前驅物快速吸附。ALD溫度視窗可為約 $200^{\circ}C$ 至約 $400^{\circ}C$ 。在一些實施例中，ALD溫度視窗為約 $150^{\circ}C$ 至約 $350^{\circ}C$ 。

【0035】ALD製程容許均勻膜厚的共形膜層形成於複雜幾何形狀物件與表面、高深寬比孔和三維結構上。足夠的前驅物與表面接觸時間能讓前驅物分散及與全體表面充分反應，包括所有三維複雜特徵結構。用於在高深寬比結構中獲得共形ALD的接觸時間與深寬比平方成比例關係，且可利用模擬技術預測。此外，ALD技術優於其他常用塗佈技術，因為ALD技術可按需求原位材料合成特定組成或配方，無需長時間困難地製造源材料（例如粉末原料和燒結靶材）。第一組層215、220、225、230一起構成擴散阻障層，在一些實施例中，各層選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成的群組。擴散阻障層可由一對ALD前驅物或交替ALD前驅物對沉積，以形成如 TiN 膜、 TaN 膜和 Zr_3N_4 膜。在一些實施例中，交替前驅物形成膜保持為完整層。在其他實施例中，交替前驅物形成膜經退火處理而形成交互擴散的擴散阻障層。在一些實

施例中，各層 215、220、225、230 係相同材料奈米層（例如 TiN_x 、 TaN_x 或 Zr_3N_4 ）並一起構成單一厚擴散阻障層。

【0036】 在一些實施例中，第二組層 235、245 一起構成抗侵蝕層，各層選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成的群組。抗侵蝕層可由一對 ALD 前驅物或交替 ALD 前驅物對沉積，以形成如 Al_2O_3 膜、 Y_2O_3 膜、 ZrO_2 膜、 YF_3 膜及 / 或 Er_2O_3 膜。在一些實施例中，交替前驅物形成膜保持為完整層。在其他實施例中，交替前驅物形成膜經退火處理而形成交互擴散的抗侵蝕層。在一些實施例中，各層 235、245 係相同材料奈米層（例如 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 YF_3 或 Er_2O_3 ）並一起構成單一厚抗侵蝕層。

【0037】 在一些實施例中，多層塗層透過 CVD 沉積於物件表面。示例性 CVD 系統繪示於第 3 圖。系統包含化學蒸汽前驅物供應系統 305 和 CVD 反應器 310。蒸汽前驅物供應系統 305 係用於由起始材料 315 產生蒸汽前驅物 320，起始材料 315 可為固體、液體或氣體形式。蒸汽接著輸送到 CVD 反應器 310 並沉積至物件 330 上成薄膜 325，物件 330 置於物件支架 335 上。

【0038】 CVD 反應器 310 利用加熱器 340 加熱物件 330 達沉積溫度。在一些實施例中，加熱器加熱 CVD 反應器壁（亦稱作「熱壁反應器」），反應器壁將熱傳送到

物件。在其他實施例中，只加熱物件，同時使CVD反應器壁維持冷卻（亦稱作「冷壁反應器」）。應理解CVD系統構造不應限於此。各種裝備可用於CVD系統，且裝備乃選擇以獲得最佳處理條件，從而產生具均勻厚度、表面形態、結構和組成的塗層。

【0039】 各種CVD製程包含下列過程：(1)由起始材料產生活性氣態反應物物種（亦稱作「前驅物」）；(2)將前驅物輸送到反應腔室（亦稱作「反應器」）；(3)使前驅物吸附於加熱物件；(4)在氣固界面從事前驅物與物件間的化學反應，以形成沉積物和氣態副產物；及(5)自反應腔室移除氣態副產物和未反應的氣態前驅物。

【0040】 適合的CVD前驅物在室溫下呈穩定、具有低汽化溫度、可產生低溫穩定蒸汽、具有適當沉積速率（薄膜塗層為低沉積速率，厚膜塗層為高沉積速率）、較低毒性、具成本效益且較純。就一些CVD反應而言，例如熱分解反應（亦稱作「熱解」）或不勻化反應，僅化學前驅物就足以完成沉積。至於其他CVD反應，除化學前驅物外，還可使用其他試劑（下表1所列）來完成沉積。

表 1：用於各種CVD反應的化學前驅物和附加試劑

CVD 反應	化學前驅物	附加試劑
熱分解（熱解）	鹵化物 氫化物 金屬羰基 金屬有機物	N/A
還原	鹵化物	還原劑

氧化	鹵化物 氮化物 金屬有機物	氧化劑
水解	鹵化物	水解劑
氮化	鹵化物 氮化物 金屬有機物	氮化劑
不勻化	鹵化物	N/A

【0041】 CVD有許多優點，包括能沉積高密度純塗層，及能以適度高沉積速率製造具良好再現性與附著性的均勻膜。在實施例中，利用CVD沉積層的孔隙度小於1%、孔隙度小於0.1%（約0%）。因此，可用於均勻塗佈複雜形狀部件及沉積具良好共形覆蓋性的共形膜（例如具實質均勻厚度）。CVD亦可用於沉積由複數個組分組成的膜，例如依預定比率供給複數個化學前驅物至混合腔室，接著供應混合物至CVD反應系統。

【0042】 在實施例中，CVD反應器310可用於形成擴散阻障層及/或能耐電漿環境侵蝕及/或腐蝕的抗侵蝕層。在實施例中，層325可形成選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成群組的擴散阻障層。在一些實施例中，覆蓋擴散阻障層325的層345可為選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成群組的抗侵蝕層。

【0043】 在一些實施例中，多層塗層透過PVD沉積於物件表面。PVD製程可用於沉積厚度數奈米至數微米的薄膜。各種PVD製程共享三個基本共同特徵：(1)藉助高溫或氣態電漿，從固體源汽化材料；(2)在真空中將汽化材料輸送到物件表面；及(3)使汽化材料冷凝於物件上，以產生薄膜層。示例性PVD反應器繪示於第4圖，並進一步詳述於後。

【0044】 第4圖圖示可應用到各種PVD技術與反應器的沉積機制。PVD反應腔室400包含鄰接物件420的極板410和鄰接靶材430的極板415。可自反應腔室400移除空氣，以產生真空。接著，將氬氣引入反應腔室，施加電壓至極板，及產生包含電子與正氬離子440的電漿。正氬離子440被吸引到負極板415，在此撞擊靶材430及自靶材釋出原子435。釋出原子435經輸送及沉積至物件420上成薄膜425。

【0045】 在實施例中，PVD反應腔室400可用於形成擴散阻障層及/或抗侵蝕層。在實施例中，層425可形成選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成群組的擴散阻障層。在一些實施例中，覆蓋擴散阻障層425的層445可為選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成群組的抗侵蝕層。

【0046】 第2圖的物件210、第3圖的物件330和第4圖的物件420可代表各種半導體處理腔室部件，包括、但不

限於基板支撐組件、靜電卡盤（ESC）、環（例如處理套環或單環）、腔壁、基底、氣體分配盤、氣體管線、噴淋頭、噴嘴、蓋、襯墊、襯墊套組、防護板、電漿屏幕、流量均衡器、冷卻基底、腔室觀察孔、腔室蓋等。物件和物件表面可由金屬（例如鋁、不銹鋼）、陶瓷、金屬陶瓷複合物、聚合物、聚合物陶瓷複合物或其他適合材料製成，且可進一步包含諸如 AlN 、 Si 、 SiC 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等材料。

【0047】 利用ALD、CVD和PVD技術，可形成擴散阻障膜（例如 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 與 TiZr_xN_y ）和抗侵蝕膜（例如 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ErAl_xO_y 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 與 $\text{YZr}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ ）。在一些實施例中，擴散阻障層和抗侵蝕層均利用相同技術沉積，即均透過ALD沉積、均透過CVD沉積或均透過PVD沉積。在其他實施例中，擴散阻障層係由其一技術沉積，抗侵蝕層則由另一技術沉積。若二層均透過如ALD沉積，則擴散阻障層可藉由適當安排用於吸附及沉積 TiN 、 TaN 和 Zr_3N_4 的前驅物順序而吸附及沉積，抗侵蝕膜可藉由適當安排用於吸附及沉積 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 和 Er_2O_3 的前驅物順序而吸附及沉積，此將進一步詳述於後。

【0048】 第5圖圖示根據實施例，用於形成多層塗層至物件上的方法500。方法選擇性始於選擇多層塗層的組成（第5圖未圖示）。組成選擇及形成方法可由同一實體或

多個實體進行。依照方塊505，方法包含利用選自由ALD、CVD和PVD所組成群組的第一沉積製程，沉積擴散阻障層至物件表面。擴散阻障層可包含複數個完整層。複數個完整層可由複數個前驅物組成而形成擴散阻障層。擴散阻障層的厚度可為約10奈米（nm）至約100 nm，且可選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成的群組。

【0049】 依照方塊510，方法選擇性進一步包含退火處理擴散阻障層。在一些實施例中，退火可產生擴散阻障層並包含複數個組分的交互擴散固態相存於複數個完整層。退火可在約800℃至約1800℃、約800℃至約1500℃或約800℃至約1000℃的溫度下進行。退火溫度可依據物件構成材料、表面和膜層選擇，以維持完整性及抑制任何或所有組分變形、分解或熔化。

【0050】 依照方塊515，方法進一步包含利用選自由ALD、CVD和PVD所組成群組的第二沉積製程，沉積抗侵蝕層至擴散阻障層上。抗侵蝕層可包含複數個完整層。複數個完整層可由複數個前驅物組成而形成抗侵蝕層。抗侵蝕層的厚度為至多約1微米，例如約20 nm至約1微米，且可選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成的群組。

【0051】 在一些實施例中，依照方塊520，方法選擇性進一步包含退火處理抗侵蝕層。在一些實施例中，退火可

產生抗侵蝕層並包含複數個組分的交互擴散固態相存於複數個完整層。退火溫度類似上述擴散阻障層的退火溫度。

【0052】 在一些實施例中，阻障層和抗侵蝕層均經退火處理且交互擴散（第6D圖）。在一些實施例中，在沉積抗侵蝕層後，進行單一退火製程，以退火處理及使擴散阻障層的奈米層與抗侵蝕層的奈米層交互擴散。在一些實施例中，阻障層和抗侵蝕層之一經退火處理且交互擴散，另一層則未退火（參見第6B圖及第6C圖）。在其他實施例中，阻障層和抗侵蝕層皆未退火或交互擴散（第6A圖）。不同實施例繪示於第6A圖至第6D圖，此將進一步詳述於後。

【0053】 在一些實施例中，擴散阻障層的第一沉積製程和抗侵蝕層的第二沉積製程一樣，例如製程均為ALD，製程均為CVD或製程均為PVD。在其他實施例中，擴散阻障層的第一沉積製程和抗侵蝕層的第二沉積製程不同。無論沉積方法，最終多層塗層都能耐受約20℃至約450℃的溫度循環，又不會破裂。

【0054】 當第一或第二沉積製程為ALD或CVD時，一適當前驅物或複數個前驅物可選擇以最終形成擴散阻障層、抗侵蝕層和多層塗層。

【0055】 例如， TiN_x 擴散阻障層可透過ALD或CVD由至少一含Ti(鈦)前驅物沉積，含Ti前驅物選自由雙(二乙基氨基)雙(二甲基氨基)鈦(IV)、肆(二乙基氨基)鈦

(IV)、肆(二甲基氨基)鈦(IV)、肆(乙基甲基氨基)鈦(IV)、溴化鈦(IV)、氯化鈦(IV)和叔丁醇鈦(IV)所組成的群組。

【0056】 TaN_x 擴散阻障層可透過ALD或CVD由至少一Ta(鉭)前驅物沉積，Ta前驅物選自由五(二甲基氨基)鉭(V)、氯化鉭(V)、乙醇鉭(V)和三(二乙基氨基)(叔丁基亞胺基)鉭(V)所組成的群組。

【0057】 $TiZr_xN_y$ 擴散阻障層可透過ALD或CVD由至少一Ti前驅物和至少一Zr(鋯)前驅物沉積。Ti前驅物可選自由雙(二乙基氨基)雙(二甲基氨基)鈦(IV)、肆(二乙基氨基)鈦(IV)、肆(二甲基氨基)鈦(IV)、肆(乙基甲基氨基)鈦(IV)、溴化鈦(IV)、氯化鈦(IV)和叔丁醇鈦(IV)所組成的群組。Zr前驅物可選自由溴化鋯(IV)、氯化鋯(IV)、叔丁醇鋯(IV)、肆(二乙基氨基)鋯(IV)、肆(二甲基氨基)鋯(IV)和肆(乙基甲基氨基)鋯(IV)所組成的群組。在一些實施例中，不同組分的化學計量比形成 $Ti_{0.2}Zr_{0.2}N_{0.6}$ 擴散阻障層。

【0058】 Zr_3N_4 擴散阻障層可透過ALD或CVD由至少一Zr前驅物沉積，Zr前驅物選自由溴化鋯(IV)、氯化鋯(IV)、叔丁醇鋯(IV)、肆(二乙基氨基)鋯(IV)、肆(二甲基氨基)鋯(IV)和肆(乙基甲基氨基)鋯(IV)所組成的群組。

【0059】 $ErAl_xO_y$ 抗侵蝕層可透過ALD或CVD由至少一Er(鉕)前驅物和至少一Al(鋁)前驅物沉積。Er

前驅物可選自由參(甲基環戊二烯基)鉬(III) ($\text{Er}(\text{MeCp})_3$)、硼烷鹽胺鉬($\text{Er}(\text{BA})_3$)、 $\text{Er}(\text{TMD})_3$ 、參(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)鉬(III)和參(丁基環戊二烯基)鉬(III)所組成的群組。Al前驅物可選自由二乙基乙醇鋁、參(乙基甲基鹽胺基)鋁、仲丁醇鋁、三溴化鋁、三氯化鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三甲基鋁和三(二乙基氨基)鋁所組成的群組。

【0060】 YAl_xO_y 抗侵蝕層可透過ALD或CVD由至少一Y(釔)前驅物和至少一Al前驅物沉積。Y前驅物可選自由參(N,N-雙(三甲基矽基)鹽胺)釔(III)、丁醇釔(III)、參(環戊二烯基)釔(III)和 $\text{Y}(\text{thd})_3$ (thd=2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根)所組成的群組。

【0061】 YO_xF_y 抗侵蝕層可透過ALD或CVD由至少一Y前驅物沉積，Y前驅物選自由參(N,N-雙(三甲基矽基)鹽胺)釔(III)、丁醇釔(III)、參(環戊二烯基)釔(III)和 $\text{Y}(\text{thd})_3$ (thd=2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根)所組成的群組。

【0062】 YZr_xO_y 抗侵蝕層可透過ALD或CVD由至少一Y前驅物和至少一Zr前驅物沉積。Zr前驅物可選自由溴化鋯(IV)、氯化鋯(IV)、叔丁醇鋯(IV)、肆(二乙基氨基)鋯(IV)、肆(二甲基氨基)鋯(IV)和肆(乙基甲基氨基)鋯(IV)所組成的群組。

【0063】 $Y Z r_x A l_y O_z$ 抗侵蝕層可透過 A L D 或 C V D 由至少一 Y 前驅物、至少一 Z r 前驅物和至少一 A l 前驅物沉積。

【0064】 $E r_2 O_3$ 抗侵蝕層可透過 A L D 或 C V D 由至少一 E r 前驅物沉積，E r 前驅物選自由參(甲基環戊二烯基)鉕(III) ($E r(M e C p)_3$)、硼烷鹽胺鉕 ($E r(B A)_3$)、 $E r(T M H D)_3$ 、參(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)鉕(III)和參(丁基環戊二烯基)鉕(III)所組成的群組。

【0065】 $A l_2 O_3$ 抗侵蝕層可透過 A L D 或 C V D 由至少一 A l 前驅物沉積，A l 前驅物選自由二乙基乙醇鋁、參(乙基甲基鹽胺基)鋁、仲丁醇鋁、三溴化鋁、三氯化鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三甲基鋁和三(二乙基氨基)鋁所組成的群組。

【0066】 $Y_2 O_3$ 抗侵蝕層可透過 A L D 或 C V D 由至少一 Y 前驅物沉積，Y 前驅物選自由參(N,N-雙(三甲基矽基)鹽胺)鉕(III)、丁醇鉕(III)、參(環戊二烯基)鉕(III)和 $Y(t h d)_3$ ($t h d = 2, 2, 6, 6$ -四甲基-3,5-庚二酮酸根)所組成的群組。

【0067】 $Y F_3$ 抗侵蝕層可透過 A L D 或 C V D 由至少一 Y 前驅物沉積。

【0068】 $Z r O_2$ 抗侵蝕層可透過 A L D 或 C V D 由至少一 Z r 前驅物沉積，Z r 前驅物選自由溴化鋇(IV)、氯化鋇(IV)、叔丁醇鋇(IV)、肆(二乙基氨基)鋇(IV)、肆(二

甲基氨基)銻(IV)和肆(乙基甲基氨基)銻(IV)所組成的群組。

【0069】 在一些實施例中，提供氧源的前驅氣體（例如臭氧、水蒸汽和出自電漿的氧自由基）可結合上述任何前驅物使用。在一些實施例中，提供氮源的前驅氣體（例如氨、氮和出自氮電漿的自由基）可結合上述任何前驅物使用。在一些實施例中，提供氟源的前驅氣體（例如氟、HF（氟化氫）和出自氟電漿的氟自由基可結合上述任何前驅物使用。應理解上述前驅物僅為舉例說明，而不應解釋成限定。

【0070】 第6A圖至第6D圖圖示根據不同實施例的多層塗層變型。第6A圖圖示用於物件610的多層塗層，物件具有表面605。例如，物件610可包括各種半導體處理腔室部件，包括、但不限於基板支撐組件、靜電卡盤（ESC）、環（例如處理套環或單環）、腔壁、基底、氣體分配盤、氣體管線、噴淋頭、噴嘴、蓋、襯墊、襯墊套組、防護板、電漿屏幕、流量均衡器、冷卻基底、腔室觀察孔、腔室蓋等。半導體處理腔室部件可由金屬（例如鋁、不銹鋼）、陶瓷、金屬陶瓷複合物、聚合物、聚合物陶瓷複合物或其他適合材料製成，且可進一步包含諸如AlN、Si、SiC、Al₂O₃、SiO₂等材料。

【0071】 在第6A圖至第6D圖中，沉積於表面605的多層塗層包含選自由TiN_x、TaN_x、Zr₃N₄和TiZr_xN_y所組成群組的擴散阻障層615或645與選自由YF₃、

Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成群組的抗侵蝕層625或635。抗侵蝕層覆蓋擴散阻障層。

【0072】 在第6A圖中，擴散阻障層615和抗侵蝕層625分別包含複數個完整層650、630。在第6B圖中，擴散阻障層615包含複數個完整層650，抗侵蝕層635為複數個組分交互擴散固態相而組成抗侵蝕層。在第6C圖中，擴散阻障層645為複數個組分交互擴散固態相而組成擴散阻障層，抗侵蝕層625包含複數個完整層。在第6D圖中，擴散阻障層645和抗侵蝕層635為複數個組分交互擴散固態相而組成各層。或者，擴散阻障層645的組分可交互擴散而形成多個不同相，及/或抗侵蝕層635的組分可交互擴散而形成多個不同相。

【0073】 雖然第6A圖至第6D圖所示擴散阻障層和抗侵蝕層看來具有類似厚度，但圖式不應解釋成限定。在一些實施例中，擴散阻障層的厚度小於抗侵蝕層。在一些實施例中，擴散阻障層的厚度大於抗侵蝕層。在一些實施例中，擴散阻障層和抗侵蝕層的厚度一樣。擴散阻障層的厚度可為約10 nm至約100 nm。抗侵蝕層的厚度為至多約1微米，例如約20 nm至約1微米。

【0074】 多層塗層的表面粗糙度可類似半導體處理腔室部件的粗糙度。在一些實施例中，多層塗層的表面粗糙度為約20至約45微吋。

【0075】ALD沉積氧化鋁抗侵蝕層具有下列性質：厚度約1微米時的崩潰電壓為約360伏特，依據10微米鑽石筆尖刮擦附著力測試，厚度約1微米時的刮擦附著失效力為約140毫牛頓（mN），維氏硬度為約12.9-13.5吉帕（GPa），依據氣泡試驗，1微米厚膜的失效時間為約1-28小時。ALD沉積氧化鈮抗侵蝕層具有下列性質：厚度約1微米時的崩潰電壓為約475伏特，依據10微米鑽石筆尖刮擦附著力測試，厚度約100 nm時的刮擦附著失效力為約34 mN，維氏硬度為約11.5吉帕至約12.9吉帕，依據氣泡試驗，1微米厚膜的失效時間為約14分鐘。

【0076】以上說明提及眾多特定細節，例如特定系統、部件、方法等實例，以對本發明的數個實施例有更徹底的理解。然熟諳此技術者將明白本發明的至少一些實施例可不按該等特定細節實踐。在其他情況下，不詳述已知部件或方法，或是以簡易方塊圖表示，以免讓本發明變得晦澀難懂。故提及的特定細節僅為舉例而已。特定實施方式可能偏離示例性細節，但仍涵蓋在本發明的範圍內。

【0077】整份說明書提及的「一個實施例」或「一實施例」意指該實施例描述的特定特徵、結構或特性係包括在至少一實施例內。故說明書各處出現的如「在一個實施例中」或「在一實施例中」等用語不必然指稱同一實施例。此外，「或」一詞擬指包容性「或」、而非排除性「或」。本文所用「約」或「近乎」一詞擬指所示標稱值的精確度在 $\pm 10\%$ 以內。

【0078】 本文所用「孔隙度」一詞擬描述塗層內的空白空間量。例如，5%孔隙度意指塗層總體積的5%實際上為空白空間。

【0079】 本文所用「表面粗糙度」一詞擬描述使用輪廓儀（指針拖過表面）測量表面粗糙度。

【0080】 本文所用「崩潰電壓」或「BDV」一詞係指利用電壓評估塗層。BDV值係塗層破壞性消弧時達到的電壓。

【0081】 本文所用「附著力」一詞係指塗層附著底下物件或底下塗層的強度。

【0082】 本文所用「硬度」一詞係指膜可耐受而不損壞的壓縮量。

【0083】 本文所用「氣泡試驗」一詞係指測試，其中塗覆物件放入氫氯酸溶液，並測量直到在液體中形成氣泡的時間。氣泡形成表示物件本身已反應及塗層已滲透。

【0084】 耐受溫度循環能力意指多層塗層可經由溫度循環處理，而不會破裂。

【0085】 雖然本文所示及所述方法操作係呈特定順序，但各方法操作順序可改變成讓某些操作按相反順序進行，或使某些操作至少部分與其他操作同時進行。在另一實施例中，可以間歇及/或交替方式進行不同操作的指令或次操作。

【0086】 應理解以上敘述僅為舉例說明，而無限定意圖。熟諳此技術者在閱讀及理解本文後將能明白許多其他

實施例。因此，本發明的保護範圍應視後附申請專利範圍和申請專利範圍主張的全部均等物範圍所界定者為準。

【符號說明】

【 0 0 8 7 】

1 0 0 處 理 腔 室

1 0 2 腔 室 主 體

1 0 4 噴 淋 頭 基 底

1 0 6 內 部 容 積

1 0 8 側 壁

1 1 0 底 部

1 1 6 、 1 1 8 襯 墊

1 2 6 排 氣 口

1 2 8 泵 系 統

1 3 0 噴 淋 頭

1 3 2 氣 體 輸 送 孔

1 3 3 G D P

1 3 6 多 層 塗 層

1 3 8 黏 著 劑

1 4 8 基 板 支 撐 組 件

1 5 0 E S C

1 5 2 基 座

1 5 8 氣 體 面 板

1 6 2 裝 設 板

1 6 4 導 熱 基 底

1 6 6 靜 電 圓 盤
1 6 8 、 1 7 0 導 管
1 7 2 流 體 源
1 7 4 隔 熱 器
1 7 6 加 熱 器
1 7 8 加 熱 器 電 源
1 8 0 夾 持 電 極
1 8 2 夾 持 電 源
1 8 4 、 1 8 6 R F 電 源
1 8 8 匹 配 電 路
1 9 0 、 1 9 2 溫 度 感 測 器
1 9 5 控 制 器
2 0 5 表 面
2 1 0 物 件
2 1 4 、 2 1 8 吸 附 層
2 1 5 、 2 2 0 膜 層
2 2 5 、 2 3 0 、 2 3 5 、 2 4 0 層
2 6 0 、 2 6 5 、 2 7 0 、 2 7 5 前 驅 物
3 0 5 前 驅 物 供 應 系 統
3 1 0 C V D 反 應 器
3 1 5 起 始 材 料
3 2 0 前 驅 物
3 2 5 薄 膜 / 層
3 3 0 物 件

3 3 5 支 架

3 4 0 加 熱 器

3 4 5 層

4 0 0 P V D 反 應 器 / 腔 室

4 1 0 、 4 1 5 極 板

4 2 0 物 件

4 2 5 薄 膜 / 層

4 3 0 靶 材

4 3 5 原 子

4 4 0 正 氫 離 子

4 4 5 層

5 0 0 方 法

5 0 5 、 5 1 0 、 5 1 5 、 5 2 0 方 塊

6 0 5 表 面

6 1 0 物 件

6 1 5 、 6 4 5 擴 散 阻 障 層

6 2 5 、 6 3 5 抗 侵 蝕 層

6 3 0 、 6 5 0 完 整 層

【生物材料寄存】

【 0 0 8 8 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 0 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



201823487

申請日:

IPC分類:

【發明摘要】

【中文發明名稱】具擴散阻障層及抗侵蝕層的多層塗層

【英文發明名稱】MULTI-LAYER COATING WITH DIFFUSION BARRIER

LAYER AND EROSION RESISTANT LAYER

【中文】

用於物件表面的多層塗層包含擴散阻障層和抗侵蝕層。擴散阻障層可為氮化物膜，包括、但不限於 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 。抗侵蝕層可為稀土氧化物膜，包括、但不限於 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 。擴散阻障層和抗侵蝕層可利用薄膜沉積技術沉積於物件表面，包括、但不限於 ALD、PVD 和 CVD。

【英文】

A multi-layer coating for a surface of an article comprising a diffusion barrier layer and an erosion resistant layer. The diffusion barrier layer may be a nitride film including but not limited to TiN_x , TaN_x , Zr_3N_4 , and $TiZr_xN_y$. The erosion resistant layer may be a rare oxide film including but not limited to YF_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $ErAl_xO_y$, YO_xF_y , YAl_xO_y , YZr_xO_y and $YZr_xAl_yO_z$. The diffusion barrier layer and the erosion resistant layer may be deposited on the article's surface using a thin film deposition technique including but not limited to, ALD, PVD, and CVD.

【指定代表圖】第(5)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

500 方法

505、510、515、520 方塊

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種多層塗層，包含：

一擴散阻障層，選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成的一群組；及

一抗侵蝕層，選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成的一群組，其中該抗侵蝕層覆蓋該擴散阻障層。

【第2項】 如請求項 1 所述之多層塗層，其中該擴散阻障層具有約 10 nm 至約 100 nm 的一厚度，其中該抗侵蝕層具有至多約 1 微米的一厚度。

【第3項】 如請求項 1 所述之多層塗層，其中該多層塗層能耐受約 20 °C 至約 450 °C 的溫度循環，又不會破裂。

【第4項】 一種形成多層塗層的方法，包含：

沉積一擴散阻障層至一物件的一表面，其中該擴散阻障層係利用一第一沉積製程沉積，該第一沉積製程選自由原子層沉積（ALD）、物理氣相沉積（PVD）和化學氣相沉積（CVD）所組成的一群組，其中該擴散阻障層選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成的一群組；及

沉積一抗侵蝕層至該擴散阻障層上，其中該抗侵蝕

層係利用一第二沉積製程沉積，該第二沉積製程選自由 A L D、P V D 和 C V D 所組成的一群組，其中該抗侵蝕層選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成的一群組。

【第5項】如請求項 4 所述之方法，其中該第一沉積製程和該第二沉積製程均為 A L D、均為 P V D 或均為 C V D。

【第6項】如請求項 4 所述之方法，其中該擴散阻障層係 TiN_x ，其中該擴散阻障層係透過 A L D 或 C V D 由至少一 Ti 前驅物沉積，該 Ti 前驅物選自由雙(二乙基氨基)雙(二甲基氨基)鈦(IV)、肆(二乙基氨基)鈦(IV)、肆(二甲基氨基)鈦(IV)、肆(乙基甲基氨基)鈦(IV)、溴化鈦(IV)、氯化鈦(IV)和叔丁醇鈦(IV)所組成的一群組。

【第7項】如請求項 4 所述之方法，其中該擴散阻障層係 TaN_x ，其中該擴散阻障層係透過 A L D 或 C V D 由至少一 Ta 前驅物沉積，該 Ta 前驅物選自由五(二甲基氨基)鉭(V)、氯化鉭(V)、乙醇鉭(V)和三(二乙基氨基)(叔丁基亞胺基)鉭(V)所組成的一群組。

【第8項】如請求項 4 所述之方法，其中該擴散阻障層係 $TiZr_xN_y$ ；

其中該擴散阻障層係透過 A L D 或 C V D 由至少一 T i 前驅物和至少一 Z r 前驅物沉積；

其中該至少一 T i 前驅物選自由雙(二乙基氨基)雙(二甲基氨基)鈦(IV)、肆(二乙基氨基)鈦(IV)、肆(二甲基氨基)鈦(IV)、肆(乙基甲基氨基)鈦(IV)、溴化鈦(IV)、氯化鈦(IV)和叔丁醇鈦(IV)所組成的一群組；及

其中該至少一 Z r 前驅物選自由溴化鋯(IV)、氯化鋯(IV)、叔丁醇鋯(IV)、肆(二乙基氨基)鋯(IV)、肆(二甲基氨基)鋯(IV)和肆(乙基甲基氨基)鋯(IV)所組成的一群組。

【第9項】 如請求項 4 所述之方法，其中該抗侵蝕層係 $E r A l_x O_y$ ；

其中該抗侵蝕層係透過 A L D 或 C V D 由至少一 E r 前驅物和至少一 A l 前驅物沉積；

其中該至少一 E r 前驅物選自由參(甲基環戊二烯基)鉕(III)($E r(M e C p)_3$)、硼烷鹽胺鉕($E r(B A)_3$)、 $E r(T M H D)_3$ 、參(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)鉕(III)和參(丁基環戊二烯基)鉕(III)所組成的一群組；及

其中該至少一 A l 前驅物選自由二乙基乙醇鋁、參(乙基甲基鹽胺基)鋁、仲丁醇鋁、三溴化鋁、三氯化

鋁、三乙基鋁、三異丁基鋁、三甲基鋁和三(二乙基氨基)鋁所組成的一群組。

【第10項】 如請求項4所述之方法，其中該抗侵蝕層係 YAl_xO_y ；

其中該抗侵蝕層係透過ALD或CVD由至少一Y前驅物和至少一Al前驅物沉積；

其中該至少一Y₃前驅物選自由參(N,N-雙(三甲基矽基)醯胺)鉍(III)、丁醇鉍(III)、參(環戊二烯基)鉍(III)和Y(thd)₃(thd=2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根)所組成的一群組；及

其中該至少一Al前驅物選自由二乙基乙醇鋁、參(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、三甲基鋁和三(二乙基氨基)鋁所組成的一群組。

【第11項】 如請求項4所述之方法，其中該抗侵蝕層係 YO_xF_y ；

其中該抗侵蝕層係透過ALD或CVD由至少一Y前驅物沉積，該Y前驅物選自由參(N,N-雙(三甲基矽基)醯胺)鉍(III)、丁醇鉍(III)、參(環戊二烯基)鉍(III)和Y(thd)₃(thd=2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸根)所組成的一群組。

【第12項】 如請求項4所述之方法，其中該抗侵蝕層

係 $Y Zr O_x O_y$ ；

其中該抗侵蝕層係透過 ALD 或 CVD 由至少一 Y 前驅物和至少一 Zr 前驅物沉積；

其中該至少一 Y 前驅物選自由參(N,N-雙(三甲基矽基)醯胺)鉕(III)、丁醇鉕(III)、參(環戊二烯基)鉕(III)和 $Y(thd)_3$ ($thd = 2, 2, 6, 6$ - 四甲基 - 3, 5 - 庚二酮酸根) 所組成的一群組；及

其中該至少一 Zr 前驅物選自由溴化鈳(IV)、氯化鈳(IV)、叔丁醇鈳(IV)、肆(二乙基氨基)鈳(IV)、肆(二甲基氨基)鈳(IV)和肆(乙基甲基氨基)鈳(IV)所組成的一群組。

【第13項】 如請求項 4 所述之方法，其中該抗侵蝕層係 $Y Zr_x Al_y O_z$ ；

其中該抗侵蝕層係透過 ALD 或 CVD 由至少一 Y 前驅物、至少一 Zr 前驅物和至少一 Al 前驅物沉積；

其中該至少一 Y 前驅物選自由參(N,N-雙(三甲基矽基)醯胺)鉕(III)、丁醇鉕(III)、參(環戊二烯基)鉕(III)和 $Y(thd)_3$ ($thd = 2, 2, 6, 6$ - 四甲基 - 3, 5 - 庚二酮酸根) 所組成的一群組；

其中該至少一 Zr 前驅物選自由溴化鈳(IV)、氯化鈳(IV)、叔丁醇鈳(IV)、肆(二乙基氨基)鈳(IV)、肆(二甲基氨基)鈳(IV)和肆(乙基甲基氨基)鈳(IV)

所組成的一群組；及

其中該至少一 A1 前驅物選自由二乙基乙醇鋁、參(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、三甲基鋁和三(二乙基氨基)鋁所組成的一群組。

【第14項】 如請求項4所述之方法，其中該擴散阻障層具有約10 nm至約100 nm的一厚度，其中該抗侵蝕層具有至多約1微米的一厚度。

【第15項】 如請求項4所述之方法，其中該多層塗層能耐受約20℃至約450℃的溫度循環，又不會破裂。

【第16項】 如請求項4所述之方法，其中沉積該擴散阻障層包含使用複數個前驅物來沉積複數個完整層。

【第17項】 如請求項16所述之方法，進一步包含退火處理該複數個完整層，以形成一交互擴散的擴散阻障層。

【第18項】 如請求項4所述之方法，其中沉積該抗侵蝕層包含使用複數個前驅物來沉積複數個完整層。

【第19項】 如請求項18所述之方法，進一步包含退火處理該複數個完整層，以形成一交互擴散的抗侵蝕層。

【第20項】 一種塗覆處理腔室部件，包含：

一處理腔室部件，具有一表面；及

一多層塗層，包含：

一擴散阻障層，選自由 TiN_x 、 TaN_x 、 Zr_3N_4 和 $TiZr_xN_y$ 所組成的一群組；及

一抗侵蝕層，選自由 YF_3 、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $ErAl_xO_y$ 、 YO_xF_y 、 YAl_xO_y 、 YZr_xO_y 和 $YZr_xAl_yO_z$ 所組成的一群組，其中該抗侵蝕層覆蓋該擴散阻障層。

