

(19)日本国特許庁(JP)

**(12)特許公報(B2)**

(11)特許番号  
**特許第7033919号**  
**(P7033919)**

(45)発行日 令和4年3月11日(2022.3.11)

(24)登録日 令和4年3月3日(2022.3.3)

(51)国際特許分類

C 2 3 C	4/11 (2016.01)	F I	C 2 3 C	4/11
H 0 1 L	21/3065(2006.01)		H 0 1 L	21/302 1 0 1 H
C 2 3 C	4/134(2016.01)		C 2 3 C	4/134

請求項の数 9 (全15頁)

(21)出願番号 特願2017-512875(P2017-512875)  
 (86)(22)出願日 平成27年5月15日(2015.5.15)  
 (65)公表番号 特表2017-515985(P2017-515985  
 A)  
 (43)公表日 平成29年6月15日(2017.6.15)  
 (86)国際出願番号 PCT/US2015/031172  
 (87)国際公開番号 WO2015/175987  
 (87)国際公開日 平成27年11月19日(2015.11.19)  
 審査請求日 平成30年4月13日(2018.4.13)  
 (31)優先権主張番号 61/994,648  
 (32)優先日 平成26年5月16日(2014.5.16)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 米国(US)  
 (31)優先権主張番号 14/712,054  
 (32)優先日 平成27年5月14日(2015.5.14)  
 最終頁に続く

(73)特許権者 390040660  
 アプライド マテリアルズ インコーポレ  
 イテッド  
 A P P L I E D M A T E R I A L S ,  
 I N C O R P O R A T E D  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 5 0  
 5 4 , サンタ クララ , パワーアーズ ア  
 ヴェニュー 3 0 5 0  
 100101502  
 弁理士 安齋 嘉章  
 (74)代理人 サン ジェニファー ワイ  
 アメリカ合衆国 カルifornia州 9 4  
 0 4 1 マウンテン ビュー オーク ヘブ  
 ン プレイス 1 0 6  
 (72)発明者 チエン イーカイ  
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 相及び応力制御を使用したプラズマ溶射コーティング設計

**(57)【特許請求の範囲】****【請求項1】**

プラズマ溶射システム用にプラズマ電流を 9 0 A ~ 1 1 0 0 A の値に設定する工程と、  
 5 4 m m ~ 2 7 5 m m の間の本体からのトーチスタンドオフ距離にプラズマ溶射システム  
 のトーチを位置決めする工程と、

2 7 L / 分 ~ 4 4 0 L / 分の間の速度でプラズマ溶射システムを通して第1ガスを流す工  
 程と、

内部圧縮応力及びアモルファス相を有するセラミックスコーティングを本体上に形成する  
 ためにプラズマ溶射コーティングを実行する工程を含み、

セラミックスコーティングは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びZrO<sub>2</sub>の化合物を含み、  
 セラミックスコーティングの複数のスプラットは、厚さよりも大きい直径を有する円形、  
 楕円形又は長椭円形の形状を指し、  
 複数のスプラットには亀裂がない方法。

**【請求項2】**

セラミックスコーティングは、

4 0 ~ 1 0 0 モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0 ~ 6 0 モル%のZrO<sub>2</sub>、及び0 ~ 1 0 モル%のAl  
 2 O<sub>3</sub>；

4 0 ~ 6 0 モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、3 0 ~ 5 0 モル%のZrO<sub>2</sub>、及び1 0 ~ 2 0 モル%のA  
 l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；

4 0 ~ 5 0 モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2 0 ~ 4 0 モル%のZrO<sub>2</sub>、及び2 0 ~ 4 0 モル%のA

1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;  
 60 ~ 80 モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0 ~ 10 モル%のZrO<sub>2</sub>、及び20 ~ 40 モル%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;  
 40 ~ 60 モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0 ~ 20 モル%のZrO<sub>2</sub>、及び30 ~ 40 モル%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;  
 30 ~ 60 モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0 ~ 20 モル%のZrO<sub>2</sub>、及び30 ~ 60 モル%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 及び  
 20 ~ 40 モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20 ~ 80 モル%のZrO<sub>2</sub>、及び0 ~ 60 モル%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなるリストから選択される組成を有する、請求項1記載の方法。

**【請求項3】**

10

セラミックスコーティングは、47.7 ~ 58.3 モル%のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、9 ~ 11 モル%のZrO<sub>2</sub>と、33.3 ~ 40.7 モル%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを含む、請求項2記載の方法。

**【請求項4】**

プラズマ電流は、405 A ~ 880 A の間の範囲内にあり、プラズマ溶射システムのトーチスタンドオフ距離は、54 mm ~ 220 mm の間にある、請求項1記載の方法。

**【請求項5】**

第1ガスは、一次ガス及び二次ガスを含むガス混合物のうちの一次ガスであり、ガス混合物は、アルゴンと水素の混合物、アルゴンとヘリウムの混合物、窒素と水素の混合物、窒素とヘリウムの混合物、及びアルゴンと酸素の混合物からなるリストから選択される、請求項1記載の方法。

20

**【請求項6】**

二次ガスは、2.7 L / 分 ~ 110 L / 分の間の速度でプラズマ溶射システムを通って流れれる、請求項5記載の方法。

**【請求項7】**

スプラットは、相変化を受けずにアモルファス相内で固化する、請求項1記載の方法。

**【請求項8】**

プラズマ溶射コーティングを実行するプラズマ溶射システムは、5.4 ~ 6.6 mm のノズル直径を有する、請求項1記載の方法。

**【請求項9】**

粉末混合物を18から22 g / mの速度で供給することをさらに含む、請求項1記載の方法。

30

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示の実施形態は、概して、セラミックスコーティングされた物品に関し、及びコンポーネントへセラミックスコーティングを施すための方法に関する。

**【背景】****【0002】**

半導体産業では、ますます減少するサイズの構造を作る多くの製造プロセスによって、デバイスは製造される。いくつかの製造プロセス（例えば、プラズマエッチングプロセスやプラズマ洗浄プロセス）は、基板をエッチング又は洗浄するためにプラズマの高速流に基板を曝露させる。プラズマは非常に腐食性があり、プラズマに曝露される（例えば、プラズマ環境に曝露される）処理チャンバ及び他の表面を腐食する可能性がある。この腐食は、処理されている基板（例えば、半導体ウェハ）をしばしば汚染する粒子を生成する場合がある。これらのウェハ上の粒子は、デバイス欠陥に寄与する可能性がある。

40

**【0003】**

デバイスの幾何学形状が縮小するにつれて、欠陥への感受性は増加し、粒子汚染物質の要件はより厳しくなる。したがって、デバイスの幾何学形状が縮小するにつれて、粒子汚染の許容レベルは低下する可能性がある。プラズマエッチングプロセス及び/又はプラズマ洗浄プロセスによって導入される粒子汚染を最小限にするために、プラズマに耐性のある

50

チャンバ材料が開発されている。異なる材料は、異なる材料特性（例えば、耐プラズマ性、剛性、曲げ強度、耐熱衝撃性など）を提供する。また、異なる材料は、異なる材料コストを有する。したがって、いくつかの材料は、優れた耐プラズマ性を有し、他の材料は、より低いコストを有し、更に他の材料は、優れた曲げ強度及び／又は耐熱衝撃性を有する。

#### 【概要】

#### 【0004】

一実施形態では、物品は、Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、YSZ、又はSiCのうちの少なくとも1つを含む本体を含む。物品は、本体の少なくとも1つの表面上のプラズマ溶射セラミックスコーティングであって、セラミックスコーティングは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びZrO<sub>2</sub>を含む化合物を含むセラミックスコーティングを更に含む。セラミックスコーティングは、重なったパンケーキ形状のスプラットを更に含み、アモルファス相を有する。

10

#### 【0005】

一実施形態では、物品をコーティングする方法は、プラズマ溶射システムのプラズマ電流を約100A～約1000Aの値に設定する工程を含む。本方法は、約60mm～約250mmの間の本体からの距離にプラズマ溶射システムのトーチスタンドオフを位置決めする工程を更に含む。本方法は、約30L／分～約400L／分の間の速度でプラズマ溶射システムを通して第1ガスを流す工程を更に含む。本方法は、内部圧縮応力及びアモルファス相を有するセラミックスコーティングを本体上に形成するためにプラズマ溶射コーティングを実行する工程を含み、セラミックスコーティングは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びZrO<sub>2</sub>の化合物を含み、コーティングのスプラットは、パンケーキ形状を有する。

20

#### 【0006】

一実施形態では、物品は、Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、YSZ、又はSiCのうちの少なくとも1つを含む本体をプラズマ溶射システム内に配置する（例えば、プラズマ溶射システムのノズル又は銃の前に物品を配置する）工程と、Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>と、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>の固溶体とを含む化合物からなるセラミックスコーティングで本体の少なくとも1つの表面をコーティングするために、プラズマ溶射システムによってプラズマ溶射プロセスを実行する工程によって製造される。プラズマ溶射システムは、パンケーキ形状のスプラットの重複で構成されるセラミックスコーティングを堆積させる。また、セラミックスコーティングは、相変化を受けることなく、直接アモルファス相に形成される。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0007】

本発明は、添付図面の図の中で、限定としてではなく、例として示され、同様の参照符号は同様の要素を示す。この開示における「一」又は「1つの」実施形態への異なる参照は、必ずしも同じ実施形態への参照ではなく、そのような参照は、少なくとも1つを意味することに留意すべきである。

【図1】一実施形態に係る、ライナーキットの断面図を示す。

【図2】一実施形態に係る、製造システムの例示的なアーキテクチャを示す。

【図3】一実施形態に係る、プラズマ溶射システムの断面図を示す。

【図4】一実施形態に係る、物品にコーティングを塗布する方法を示す。

40

【図5】実施形態に係る、スプラット面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。

【図6】実施形態に係る、経時的なコーティングの曲率を示す。

#### 【詳細な説明】

#### 【0008】

本発明の実施形態は、半導体処理チャンバ内でプラズマ化学に曝露される物品（例えば、プラズマスクリーン、ライナーキット、シャワーヘッド、蓋、静電チャック、又は他のチャンバコンポーネント）及び物品上のセラミックスコーティングを対象としている。セラミックスコーティングで物品をコーティングする方法は、約100A～約1000Aの間の範囲内のプラズマ電流を有するプラズマ溶射システムを提供する工程と、約50mm～約250mmの間の物品からの距離にプラズマ溶射システムのトーチスタンドオフを位置

50

決めする工程を含む。本方法はまた、約 30 L / 分 ~ 約 400 L / 分の間の速度でプラズマ溶射システムを通してプラズマガス（プラズマを生成するために使用されるガス）を流す工程と、セラミックスコーティングで物品をプラズマ溶射コーティングする工程を含む。セラミックスコーティングは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びZrO<sub>2</sub>の化合物を含み、物品上のコーティングのスプラットは、パンケーキ形状を有する。一実施形態では、化合物は、Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>と、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>の固溶体とを含むセラミックス化合物である。提供されたセラミックス及び提供されたプラズマ溶射設定を使用して、プラズマ溶射プロセスを実行することによって、パンケーキ形状のスプラットが作成される。これらのパンケーキ形状のスプラットは、内蔵された（内部）圧縮応力を有する緻密で滑らかな表面をコーティングに持たせる。セラミックスコーティングは、約 2 ミル ~ 約 15 ミルの範囲内の厚さを有することができる。

10

#### 【0009】

一実施形態では、セラミックスコーティングは、約 53 モル% の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と、約 10 モル% の ZrO<sub>2</sub> と、約 37 モル% の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む。プラズマ電流は、約 540 A ~ 約 560 A の間の範囲とすることができます。プラズマ溶射システムのトーチスタンドオフは、約 90 mm ~ 約 110 mm の間の本体からの距離に位置決めすることができます。一実施形態では、プラズマ電流は約 550 A であり、本体からの距離は約 100 mm である。プラズマガスは、30 L / 分 ~ 約 400 L / 分の速度でプラズマ溶射システムを通じて流れることができます。実施形態では、トーチのノズルは、約 6 mm の直径を有する開口部を有することができ、トーチは、約 700 m / 秒のラスター速度を有することができ、粉末の供給速度は、約 20 g / m とすることができます。

20

#### 【0010】

半導体チャンバコンポーネント（例えば、蓋、ライナー、及び処理キット）は、耐食性プラズマ溶射コーティングでコーティングすることができる。プラズマ溶射コーティングは、高い（例えば、約 3 % を超える）空孔率及びウェハ上の粒子の許容できないほどの高い数を引き起こす表面亀裂につながる内蔵された引張応力を有する可能性がある。更に、コーティング内の固有の多孔性に起因して、湿式洗浄中の化学攻撃が、コーティングの損傷及び / 又は剥離をもたらす可能性がある。

#### 【0011】

実施形態に係るコーティングは、内蔵された（内部）圧縮応力を有する緻密で滑らかな表面を提供することができ、これはコーティング内の固有の多孔性及び亀裂を減少させ、ウェハ上の欠陥性能を向上させることができます。更に、実施形態に係るコーティングの耐食性は、標準的なコーティングよりも優れている可能性があり、これはコーティングを有するコンポーネントの有効寿命を増加させることができます。例えば、実施形態に係るコーティングを有するセラミックス基板で形成された蓋は、低減された空孔率及び亀裂を有することができ、強化されたウェハ上の性能につながる。別の一例では、実施形態に係るコーティングを有する金属基板から形成されたライナーは、堅牢な湿式洗浄中に化学的攻撃に起因する損傷に対してより耐性をもつことができる。更に別の一例では、実施形態に係る、処理中にウェハを取り囲み、一般的に高い腐食速度を有する処理キットリングは、ウェハ上の粒子性能を向上させる、より少ない又は全く亀裂の無い滑らかなコーティングを有することができる。

30

#### 【0012】

実施形態によれば、コーティングは、プラズマ溶射によって形成され、溶射中のコーティング相及び応力を制御することにより、滑らかで緻密とすることができます。プラズマ溶射用粉末はまた、結晶相ではなく、アモルファス相となるように、溶射中に圧縮応力を有するように配合することができる。粉末材料は、コーティング堆積中に容易に完全に溶融するように配合することができる。粉末のスプラットは、コーティングプロセス条件に加えて粉末配合を制御することによって、亀裂の無い又はほとんど亀裂の無いパンケーキ形状に最適化することができる。本明細書で使用されるとき、パンケーキ形状という用語は、厚さよりも数桁大きい直径（又は長さ及び幅）を有する、概して円形、橢円形又は長橢円

40

50

形を指す。

#### 【 0 0 1 3 】

一実施形態では、コーティングは、主にアモルファス相とすることができ、溶射中に圧縮発展性応力を生じさせる可能性がある。コーティング堆積中、完全に溶融した粒子は、相変化せずにアモルファス相に固化することができる。固化時の相変化を回避することは、コーティングの体積変化に起因する亀裂の形成の発生率を減少させることができる。コーティングのスプラット内の亀裂は、ウェハ上の粒子の数の増加を含む悪いコーティング性能につながる可能性がある。

#### 【 0 0 1 4 】

実施形態によれば、基板材料は、金属、金属酸化物、窒化物、炭化物、及びこれらの合金(例えば、Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、イットリア安定化ジルコニア(YSZ))などを含むことができる。

10

#### 【 0 0 1 5 】

導体エッティングプロセスは、ガス混合物による導電性基板(例えば、Siウェハ)のプラズマ支援エッティングを含むことができる。図1に示されるように、導体エッティングにおいて、オンウェハレベルの粒子性能は、チャンバコンポーネント(例えば、ライナーキット100)に主に相關している。ライナーキット100は、前面120、裏面122、及び外径124を有し、これはチャンバ本体111、上部ライナー101、スリットバルブドア103、プラズマスクリーン(すなわち、ウェハの周りのグリル状の構造)、下部ライナー107、及びカソードライナー109を含むことができる。上部ライナー101、スリットバルブドア103、及び下部ライナー107は、チャンバ本体111により近く、一方、プラズマスクリーン105は、ウェハの周囲に位置し(図示されないが、動作中に位置130に位置する)、カソードライナー109は、ウェハの下にある。

20

#### 【 0 0 1 6 】

標準的なライナーキットは、約100~270 μmの表面粗さを有する8~12ミルのプラズマ溶射Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(イットリア)又は他のセラミックスでコーティングされたAl基板で構成することができる。最も典型的な半導体用途に対して、ウェハ上の粒子の仕様は、90 nm以上の粒子サイズで約30の付加物(例えば、ウェハ上に位置する30の浮遊粒子)の最大値である。標準的なY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ライナーキットは、このウェハ上の粒子仕様を満たしている。

30

#### 【 0 0 1 7 】

28 nmのデバイスノードでの特定の高度なアプリケーションに対しては、ウェハ上の粒子仕様は、45 nm以上のサイズで1.3以下の付加物とはるかに厳しい。更に、これらのアプリケーションは、多くの場合、ウェハ上の粒子汚染を増大させる還元化学(H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、等)を使用する可能性がある。還元化学下での従来のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティングされたライナーキットを用いたチャンバ試験は、高いウェハ上の粒子(例えば、45 nm以上の粒子サイズで、約50~100以上の付加物)を示す。いくつかの例では、かなりのチャンバの慣らし運転(シーズニング)(例えば、100~150高周波RF時間の処理)は、生産する前に、生産仕様に適合する45 nm以上の粒子サイズで約0~10の付加物まで粒子欠陥レベルを低減させることができる。しかしながら、長いチャンバの慣らし運転時間は、生産性を低減させる可能性がある。試験では、エネルギー分散型X線分光法は、従来のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のウェハ上の粒子がライナーキットに由来することを認めている。更に、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティングは、還元化学(例えば、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、等)下ではあまり安定ではなく、かなりのY-OHを形成する。Y-OHの転換は、ウェハ上の脱落粒子をもたらす体積変化を引き起こす。

40

#### 【 0 0 1 8 】

本発明の実施形態は、半導体産業用途でのチャンバコンポーネントのためのウェハ上の粒子性能を向上させるために、複合セラミックスコーティング材料を含む。例えば、ライナーキットの用途では、複合セラミックスコーティング(例えば、イットリア系複合セラミックスコーティング)は、プラズマ溶射技術を用いて、ライナーキットのプラズマ対向面

50

に塗布することができる。他の実施形態では、複合セラミックスコーティングは、エアロゾルデポジション、スラリー・プラズマ、又は他の適切な技術（例えば、他の溶射技術）を介して塗布することができる。一例では、アルミニウムライナーキット上のコーティング厚さは、最大 15 ミルとすることができる。別の一例では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 又は他の金属酸化物基板は、コーティングの熱膨張係数 (CTE) を基板の CTE により良好に一致させる場合、より厚いコーティングを有することができる。

#### 【0019】

一実施形態では、複合セラミックスコーティングは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びZrO<sub>2</sub> の化合物で構成される。例えば、一実施形態では、複合セラミックスコーティングは、約 53 モル% の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と、約 10 モル% の ZrO<sub>2</sub> と、約 37 モル% の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とを含む。別の一実施形態では、複合セラミックスコーティングは、20 ~ 90 モル% の範囲内の Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と、0 ~ 80 モル% の範囲内の ZrO<sub>2</sub> と、10 ~ 70 モル% の範囲内の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とを含むことができる。他の実施形態では、他の配分もまた、複合セラミックスコーティングのために使用することができる。一実施形態では、複合セラミックスは、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CeO<sub>2</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、又はこれらの組み合わせのうちの 1 以上と混合することができる酸化イットリウム含有固溶体である。一実施形態では、化合物は、Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> と、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> の固溶体とを含むセラミックス化合物である。

10

#### 【0020】

複合セラミックスコーティングは、前述した特性を有するスプラットを生成する粉末混合物及びプラズマ溶射パラメータを使用して作成することができる。これらのスプラットは、複合セラミックスコーティングは、内蔵圧縮応力を持たせる。内蔵圧縮応力は、堆積プロセス中にセラミックスコーティングに一体化された内部圧縮応力である。

20

#### 【0021】

図 2 は、製造システム 200 の例示的なアーキテクチャを示す。製造システム 200 は、( 例えれば、物品 ( 例えれば、ライナーキット ) に複合セラミックスコーティングを施すための ) コーティング製造システムであってもよい。一実施形態では、製造システム 200 は、機器自動化レイヤー 215 に接続された処理機器 201 を含む。処理機器 201 は、ビーズブラスター 202、1 以上の湿式洗浄装置 203、プラズマ溶射銃システム 204 及び / 又は他の機器を含むことができる。製造システム 200 は、機器自動化レイヤー 215 に接続された 1 以上のコンピューティングデバイス 220 を更に含むことができる。代替の実施形態では、製造システム 200 は、より多くの又はより少ないコンポーネントを含むことができる。例えれば、製造システム 200 は、機器自動化レイヤー 215 又はコンピューティングデバイス 220 なしで、手動操作 ( 例えれば、オフライン ) の処理機器 201 を含んでもよい。

30

#### 【0022】

ビーズブラスター 202 は、物品 ( 例えれば、ライナーキット ) の表面を粗面化又は平滑化するように構成された機械である。ビーズブラスター 202 は、ビーズブラストキャビネット、ハンドヘルドビーズブラスター、又は他のタイプのビーズブラスターであってもよい。ビーズブラスター 202 は、ビーズ又は粒子を基板に衝突させることによって、基板を粗面化することができる。一実施形態では、ビーズブラスター 202 は、基板にセラミックスビーズ又は粒子を発射する。ビーズブラスター 202 によって達成された粗さは、ビーズを発射するために使用される力、ビーズ材料、ビーズサイズ、基板からのビーズブラスターの距離、処理時間などに基づく可能性がある。一実施形態では、ビーズブラスターは、セラミックス物品を粗面化するために、ある範囲のビーズサイズを使用する。

40

#### 【0023】

代替の実施形態では、ビーズブラスター 202 ではなく他のタイプの表面粗面化装置が使用されてもよい。例えれば、電動砥粒 ( 研磨 ) パッドを用いて、セラミックス基板の表面を粗面化してもよい。サンダーは、砥粒パッドを物品の表面に押し付けながら砥粒パッドを回転または振動させることができる。砥粒パッドにより達成される粗さは、印加された圧

50

力、振動又は回転速度、及び／又は砥粒パッドの粗さに依存する可能性がある。

#### 【 0 0 2 4 】

湿式洗浄装置 203 は、湿式洗浄プロセスを使用して物品（例えば、ライナキット）を洗浄する洗浄装置である。湿式洗浄装置 203 は、基板を洗浄するために基板を浸漬させる液体で満たされた湿式浴を含む。湿式洗浄装置 203 は、洗浄効果を向上させるために、洗浄中に超音波を用いて湿式浴を攪拌することができる。本明細書では、これを湿式浴の超音波処理と呼ぶ。他の実施形態では、代替のタイプの洗浄装置（例えば、乾式洗浄装置）を用いて物品を洗浄してもよい。乾式洗浄装置は、熱を印加する、気体を印加する、又はプラズマを印加するなどによって物品を洗浄することができる。

#### 【 0 0 2 5 】

セラミックスコーティング装置 204 は、基板の表面にセラミックスコーティングを施すように構成された機械である。一実施形態では、セラミックスコーティング装置 204 は、基板（例えば、ライナキット）上にコーティング（例えば、複合セラミックスコーティング）をプラズマ溶射するプラズマ溶射装置（又はプラズマ溶射システム）である。代替の実施形態では、セラミックスコーティング装置 204 は、他の熱溶射技術を適用することができる（例えば、デトネーション溶射、ワイヤアーク溶射、高速酸素燃料（HVOF）溶射、フレーム溶射、ウォームスプレー及びコールドスプレーを使用することができる）。

#### 【 0 0 2 6 】

機器自動化レイヤー 215 は、製造機械 201 の一部又は全部をコンピューティングデバイス 220 と、他の製造機械と、計測ツール及び／又は他のデバイスと相互接続することができる。機器自動化レイヤー 215 は、ネットワーク（例えば、位置エリアネットワーク（LAN））、ルータ、ゲートウェイ、サーバ、データストアなどを含むことができる。製造機械 201 は、SEMI Equipment Communications Standard / Generic Equipment Model (SECS/GEM) インターフェースを介して、イーサネット（登録商標）インターフェースを介して、及び／又は他のインターフェースを介して、機器自動化レイヤー 215 に接続することができる。一実施形態では、機器自動化レイヤー 215 は、プロセスデータ（例えば、プロセス実行中に製造機械 201 によって収集されたデータ）をデータストア（図示せず）に保存可能にする。代替の一実施形態では、コンピューティングデバイス 220 は、1 以上の製造機械 201 に直接接続する。

#### 【 0 0 2 7 】

一実施形態では、一部又は全部の製造機械 201 は、プロセスレシピをロード、ストア、及び実行することができるプログラマブルコントローラを含む。プログラマブルコントローラは、製造機械 201 の温度設定、ガス及び／又は真空の設定、時間の設定等を制御することができる。プログラマブルコントローラは、メインメモリ（例えば、リードオンリーメモリ（ROM）、フラッシュメモリ、ダイナミックランダムアクセスメモリ（DRAM）、スタティックランダムアクセスメモリ（SRAM）など）、及び／又は二次メモリ（例えば、データ記憶装置（例えば、ディスクドライブ））を含むことができる。メインメモリ及び／又は二次メモリは、本明細書に記載の熱処理プロセスを実行するための命令を記憶することができる。

#### 【 0 0 2 8 】

プログラマブルコントローラはまた、メインメモリ及び／又は二次メモリに（例えば、バスを介して）結合された処理デバイスを含み、これによって命令を実行することができる。処理デバイスは、汎用処理デバイス（例えば、マイクロプロセッサ、中央処理装置等）であってもよい。処理デバイスはまた、専用処理デバイス（例えば、特定用途向け集積回路（ASIC）、フィールドプログラマブルゲートアレイ（FPGA）、デジタル信号プロセッサ（DSP）、ネットワークプロセッサ等）であってもよい。一実施形態では、プログラマブルコントローラは、プログラマブルロジックコントローラ（PLC）である。

#### 【 0 0 2 9 】

一実施形態では、製造機械 201 は、製造機械に基板を粗面化させる、基板及び／又は物

10

20

30

40

50

品を洗浄させる、物品をコーティングさせる、及び／又は物品を加工（例えば、研削又は研磨）させるレシピを実行するようにプログラミングされている。一実施形態では、製造機械 201 は、以下の図を参照して説明されるように、セラミックスコーティングされた物品を製造するための複数工程のプロセスの操作を実行するレシピを実行するようにプログラミングされている。コンピューティングデバイス 220 は、製造機械 201 にダウンロードすることができる 1 以上のセラミックスコーティングのレシピ 225 を格納し、これによって製造機械 201 に本開示の実施形態に係るセラミックスコーティングされた物品を製造させることができる。

#### 【0030】

図 3 は、誘電体エッティングコンポーネント、又は腐食性のシステム内で使用される他の物品（例えば、ライナキット）上にコーティングをプラズマ溶射するためのシステム 300 の断面図を示す。システム 300 は、熱溶射システムのタイプである。プラズマ溶射システム 300 では、アーク 302 が、2 つの電極、陽極 304 と陰極 316 の間に形成され、これらを通してプラズマガス 318 がガス送出チューブ 302 を介して流れる。プラズマガス 318 は、2 以上のガスの混合物とすることができます。プラズマ溶射システム 300 内で使用するのに適したガス混合物の例としては、アルゴン／水素、アルゴン／ヘリウム、窒素／水素、窒素／ヘリウム、又はアルゴン／酸素を含むが、これらに限定されない。第 1 ガス（スラッシュの前のガス）が一次ガスを表し、第 2 ガス（スラッシュの後のガス）が二次ガスを表す。一次ガスのガス流量は、二次ガスのガス流量と異なっていてもよい。一実施形態では、一次ガスのガス流量は、約 30 L / 分と約 400 L / 分の間である。一実施形態では、二次ガスのガス流量は、約 3 L / 分～約 100 L / 分の間である。

10

#### 【0031】

プラズマガスは、アーク 306 によってイオン化及び加熱されるので、ガスは膨張し、成形ノズル 320 を通って加速され、高速プラズマ流を生成する。

#### 【0032】

粉末 308 は、激しい温度が粉末を融解し、物品 310 へと向かう溶融粒子 314 の流れとして材料を推進させるプラズマスプレー又はトーチ内に（例えば、粉末推進ガスによって）注入される。物品 310 に衝突するとすぐに、溶融した粉末は平らになり、急速に固化し、物品 310 に固着するコーティング 312 を形成する。コーティング 312 の厚さ、密度、及び粗さに影響を与えるパラメータは、粉末の種類、粉末の粒度分布、粉末供給速度、プラズマガス組成、プラズマガス流量、エネルギー入力、トーチオフセット距離、及び基板冷却などを含む。図 4 を参照して説明したように。これらのパラメータは、実施形態に従って、内蔵した圧縮応力を有する高密度プラズマ溶射コーティングを形成するために最適化される。

30

#### 【0033】

図 4 は、一実施形態に係る、コーティングされた物品を製造するためのプロセス 400 を示すフローチャートである。プロセス 400 の操作は、様々な製造機械によって実行することができる。プロセス 400 の操作は、反応性イオンエッティング又はプラズマエッティングシステム内で使用することができる上記のような任意の物品を参照して説明される。

40

#### 【0034】

ブロック 402 では、コーティングをプラズマ溶射するための粉末が、最適化される。これは、複合セラミックスコーティング用の粉末の組成、粉末の形状及び粉末の粒度分布の最適化を含んでもよい。一実施形態では、コーティングの最適化は、粉末の種類（例えば、化学組成）、平均粉末サイズ、及び粉末供給速度を決定することを含むが、これらに限定されない。粉末の種類は、前述のようなコーティングを生成するように選択することができる。特定の組成、純度、及び粒子サイズを有する原料セラミックス粉末を選択することができる。セラミックス粉末は、 $Y_2O_3$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 $Y_3Al_5O_12$  ( $YAG$ )、又は他のイットリア含有セラミックスで形成することができる。また、セラミックス粉末は、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $HfO_2$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $CeO_2$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、又は他の酸化物及び／又はガラス粉末のう

50

ちの 1 以上と組み合わせることができる。原料セラミックス粉末は、その後混合される。一実施形態では、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{ZrO}_2$ の原料セラミックス粉末が、複合セラミックスコーティング用に共に混合される。一実施形態では、粉末の配合は、およそ 53 モル%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と 37 モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ と 10 モル%の $\text{ZrO}_2$ である。これらの原料セラミックス粉末は、一実施形態では、99.9%以上の純度を有することができる。原料セラミックス粉末は、例えば、ボールミルを用いて混合することができる。セラミックス粉末は、混合された後、特定の焼成時間及び温度で焼成することができる。

#### 【 0 0 3 5 】

一実施形態では、セラミックス化合物は、62.93 モル比(モル%)の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、23.23 モル%の $\text{ZrO}_2$ と、13.94 モル%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む。別の実施形態では、セラミックス化合物は、50~75 モル%の範囲内の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、10~30 モル%の範囲内の $\text{ZrO}_2$ と、10~30 モル%の範囲内の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことができる。別の実施形態では、セラミックス化合物は、40~100 モル%の範囲内の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、0~60 モル%の範囲内の $\text{ZrO}_2$ と、0~10 モル%の範囲内の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことができる。別の実施形態では、セラミックス化合物は、40~60 モル%の範囲内の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、30~50 モル%の範囲内の $\text{ZrO}_2$ と、10~20 モル%の範囲内の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことができる。別の実施形態では、セラミックス化合物は、40~50 モル%の範囲内の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、20~40 モル%の範囲内の $\text{ZrO}_2$ と、20~40 モル%の範囲内の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことができる。別の実施形態では、セラミックス化合物は、70~90 モル%の範囲内の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、0~20 モル%の範囲内の $\text{ZrO}_2$ と、10~20 モル%の範囲内の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことができる。別の実施形態では、セラミックス化合物は、60~80 モル%の範囲内の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、0~10 モル%の範囲内の $\text{ZrO}_2$ と、20~40 モル%の範囲内の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことができる。別の実施形態では、セラミックス化合物は、40~60 モル%の範囲内の $\text{Y}_2\text{O}_3$ と、0~20 モル%の範囲内の $\text{ZrO}_2$ と、30~40 モル%の範囲内の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことができる。他の実施形態では、他の配分もまた、セラミックス化合物のために使用することができる。

#### 【 0 0 3 6 】

一実施形態では、粉末は、プラズマ溶射中にアモルファス相を維持するために最適化される。一例では、アモルファス相は、粉末配合を制御することによって制御することができる。特殊配合した粉末は、相変化せずにアモルファス相に直接固化することができる。

#### 【 0 0 3 7 】

ブロック 404 では、プラズマ溶射パラメータが最適化され、これによって粉末の溶融を最大化し、表面小塊の数を減らし、スプラット面を増加させ、粗さを低減させ、空孔率を減少させる。また、プラズマ溶射パラメータは最適化され、これによって粉末粒子を完全に溶融させ、これらの完全に溶融した粒子を、相変化を受けることなく、アモルファス相に固化させる。実施形態では、プラズマ溶射パラメータは最適化され、これによってプラズマ溶射中の材料のパンケーキ形状のスプラットを生成する。パンケーキ形状のスプラットは、互いの上に堆積し、セラミックスコーティングを形成するパンケーキ形状のスプラットの多くの層を構築する。一実施形態では、プラズマ溶射パラメータを最適化することは、プラズマ銃電力及び溶射キャリアガスの組成を決定することを含むが、これらに限定されない。プラズマ溶射パラメータを最適化することはまた、基板(例えば、プラズマスクリーン)上にコーティング(例えば、複合セラミックスコーティング)を塗布するための特定の溶射コーティングシーケンス及びプロセス条件を決定することを含むことができる。

#### 【 0 0 3 8 】

例えば、表 A は、プラズマ溶射中にパンケーキ形状のスプラットを達成するための実施例のコーティングプロセスパラメータを示す。

10

20

30

40

50

【表 A】

パラメータ	レベル1
トーチ	F4
一次ガス流量(L/分)	45 Ar
二次ガス流量(%)	8 H <sub>2</sub>
プラズマ電流(A)	550
トーチスタンドオフ距離(mm)	100
粉末注入装置(g/ml)	20
ラスター速度(mm/s)	700
ノズル直径(mm)	6

表A: パンケーキ形状のスプラットを生成するためのコーティングプロセスパラメータ

## 【0039】

一実施形態では、パラメータは最適化され、これによって融解を最大化させ、（粉末の融解の増加を示すことができる）小塊の数を減少させ、（粉末の融解の増加を示すことができる）スプラット面を増加させ、表面粗さを減少させ、コーティングの空孔率を減少させ、これらは、粒子が追い出される可能性が低いため、ウェハ上の粒子数を減少させる。また、パラメータは最適化され、これによって相変化を受けることなく、溶融した粒子をアモルファス相に固化させる。

## 【0040】

例えば、最適化されたプラズマ電流は、約400A～約1000Aの間の範囲内とすることができます。更なる最適化されたプラズマ電流は、約500A～約800Aの間の範囲内とすることができます。別の一例では、プラズマ溶射システムのトーチスタンドオフの最適化された位置決めは、約50mm～約250mmの間の物品（例えば、ライナーキット又はプラズマスクリーン）からの距離とすることができます。トーチスタンドオフの更なる最適化された位置決めは、約70mm～約200mmの間の物品からの距離とすることができます。更に別の一例では、プラズマ溶射システムを通る最適化されたガス流は、約40L/min～約400L/minの間の速度とすることができます。プラズマ溶射システムを通る更なる最適化されたガス流は、約50L/min～約300L/minの間の速度とすることができます。

## 【0041】

ロック406では、物品は、選択されたパラメータに従ってコーティングされる。熱溶射技術及びプラズマ溶射技術は、材料（例えば、セラミックス粉末）を溶融し、選択したパラメータを使用して物品上に溶融した材料を噴霧することができます。セラミックス粉末は、堆積中に完全に溶融することができ、ターゲット本体によって衝撃を与えることができ、これによってターゲット本体上に比較的大きなパンケーキ形状のスプラットを形成する。熱溶射又はプラズマ溶射セラミックスコーティングは、多くの重なったパンケーキ形状のスプラットの積み重ねで構成することができる。概念的には、セラミックスコーティングは、單一コーティングを形成するパンケーキ形状のスプラットを重ね合わせた多くの層で構成される。熱溶射又はプラズマ溶射セラミックスコーティングは、約2～15ミルの厚さを有することができる。厚さは、一例では、物品がプラズマ環境への曝露の少なくとも約500高周波時間（RF時間）の寿命を有することを確実にするために、複合セラミックスコーティングの浸食速度に応じて選択され、ここでRF時間は、コンポーネントが処理に使用される時間数の尺度である。換言すれば、複合セラミックスコーティングの浸食速度が約0.005ミル/時間ならば、約2500RF時間の有用な寿命のために、約12.5ミルの厚さを有するセラミックスコーティングを形成することができる。

## 【0042】

10

20

30

40

50

プラズマ溶射プロセスは、複数の溶射バスで実行することができる。各バスに対して、プラズマ溶射ノズルの角度は、溶射されている面に対してある相対角度を維持するように変えることができる。例えば、プラズマ溶射ノズルは、溶射される物品の表面と約45度～約90度の角度を維持するように回転させることができる。

#### 【0043】

一実施形態では、プラズマ溶射シーケンスは最適化され、これによって改善されたコーティング（例えば、より少ない空孔率、減少した表面小塊、大きなパンケーキ形状のスプラット、及び減少した表面粗さ）を達成し、並びにコーティング表面上への（ほとんどの場合、物品の裏面コーティング由来の）浮遊粒子の再付着を低減させることができる。

#### 【0044】

ロック408では、プラズマコーティングの特徴付けを実行することができる。これは、など、表面形態の決定、粗さ、空孔率、表面小塊の識別などを含むことができる。

#### 【0045】

図5は、スプラット面の例示的走査型電子顕微鏡（SEM）図を示す。図501は、20ミクロンスケールを有する3000倍の拡大写真（例えば、1インチのサンプルの3000倍の走査型電子顕微鏡写真（SEM））上のコーティングのスプラットを示す。図502は、50ミクロンスケールを有する1000倍の拡大写真（例えば、1インチのサンプルの1000倍の走査型電子顕微鏡写真（SEM））上のコーティングのスプラットを示す。図503は、コーティングのために亀裂の無いパンケーキ形状のスプラットを形成するために粉末配合及びプラズマ溶射が最適化された一実施形態に係る、100ミクロンスケールを有する500倍の拡大写真（例えば、1インチのサンプルの500倍の走査型電子顕微鏡写真（SEM））上のコーティングのスプラットを示す。図504は、20ミクロンスケールを有する3000倍の拡大写真（例えば、1インチのサンプルの3000倍の走査型電子顕微鏡写真（SEM））上のコーティングのスプラットを示す。図505は、50ミクロンスケールを有する1000倍の拡大写真（例えば、1インチのサンプルの1000倍の走査型電子顕微鏡写真（SEM））上のコーティングのスプラットを示す。図506は、100ミクロンスケールを有する500倍の拡大写真（例えば、1インチのサンプルの500倍の走査型電子顕微鏡写真（SEM））上のコーティングのスプラットを示し、ここでコーティングのために亀裂の無いパンケーキ形状のスプラットを形成するために粉末配合及びプラズマ溶射が最適化されていない。

#### 【0046】

図5に示されるように、パンケーキ形状のスプラットを有するように最適化されたコーティングの図501、502、及び503は、コーティングの図504、505、及び506と比較して、より少ない亀裂又は全く亀裂が無いことを示している。例えば、パンケーキ形状のスプラットは、ほぼ丸と平面である円盤状の形状を有することができる。図501、502、及び503のスプラットは、滑らかな、亀裂のない、丸いエッジと、図504、505、及び506のスプラットよりも円盤状の外観を有する。パンケーキ形状のスプラットを形成するために最適化された粉末及び溶射によって形成されたコーティングの評価は、他の形状のスプラットを有するコーティングに比べて改善された形態と空孔率を示した。例えば、実施形態に係るコーティングは、粉末の改良された溶融、減少した粗さ、及び減少した空孔率に起因して、より少ない小塊及びより多くのスプラットを有する傾向があり、これらの全ては、ウェハ上の粒子性能に寄与する。

#### 【0047】

図6は、溶射中のコーティングのインサイチューの曲率変化を示し、ここでグラフ601は、比較コーティングを示し、グラフ602は、一実施形態に係るコーティングを示す。曲率変化は、溶射中のコーティングの応力レベルの指標である。グラフ601は、引張応力を示すことができ、概してより多くの立方晶相でできたコーティングの結果である可能性のある正の曲率変化を示す。グラフ602は、圧縮応力を示すことができ、概してより多くのアモルファス相でできたコーティングの結果である可能性のある負の曲率変化を示す。

10

20

30

40

50

**【 0 0 4 8 】**

前述の説明は、本開示のいくつかの実施形態の良好な理解を提供するために、具体的なシステム、コンポーネント、方法等の例などの多数の具体的な詳細を説明している。しかしながら、本開示の少なくともいくつかの実施形態は、これらの具体的な詳細なしに実施することができることが当業者には明らかであろう。他の例において、周知のコンポーネント又は方法は、本発明を必要に不明瞭にしないために、詳細には説明しないか、単純なブロック図形式で提示されている。したがって、説明された具体的な詳細は、単なる例示である。特定の実装では、これらの例示的な詳細とは異なる場合があるが、依然として本開示の範囲内にあることが理解される。

**【 0 0 4 9 】**

本明細書全体を通して「1つの実施形態」又は「一実施形態」への参照は、その実施形態に関連して記載された特定の構成、構造、又は特性が少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味している。したがって、本明細書を通じて様々な場所における「1つの実施形態では」又は「一実施形態では」という語句の出現は、必ずしも全て同じ実施形態を指すものではない。また、用語「又は」は、排他的な「又は」ではなく包含的な「又は」を意味することを意図している。用語「約」及び「およそ」は、±10%以内の値を指す。

10

**【 0 0 5 0 】**

本明細書内の本方法の操作が、特定の順序で図示され説明されているが、特定の操作を逆の順序で行うように、又は特定の操作を少なくとも部分的に他の操作と同時に実行するように、各方法の操作の順序を変更することができる。別の一実施形態では、異なる操作の命令又は副操作は、断続的及び／又は交互の方法であることができる。

20

**【 0 0 5 1 】**

なお、上記の説明は例示であり、限定的ではないことを意図していることが理解されるべきである。上記の説明を読み理解することにより、多くの他の実施形態が当業者にとって明らかとなるであろう。したがって、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲を、そのような特許請求の範囲が権利を与える均等物の全範囲と共に参照して決定されるべきである。

30

40

50

【図面】  
【図 1】

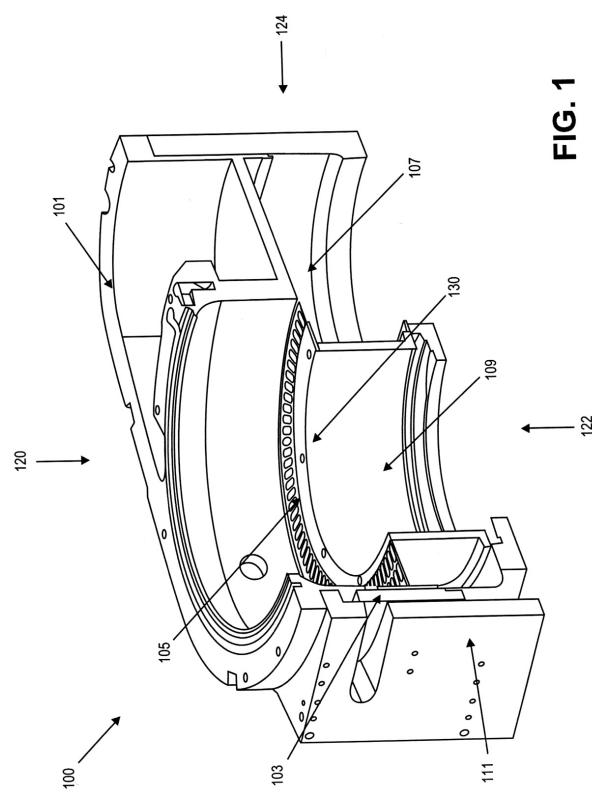
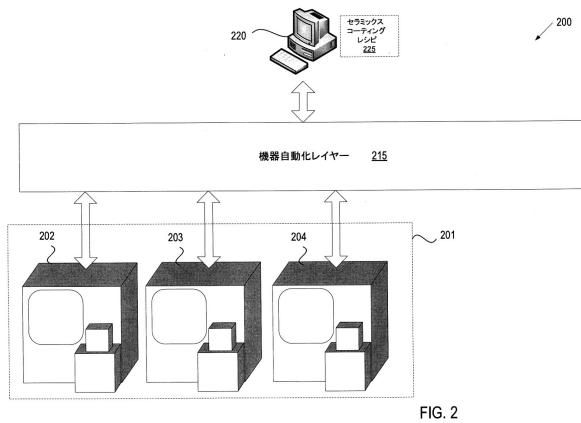


FIG. 1

【図 2】



10

20

30

40

【図 3】

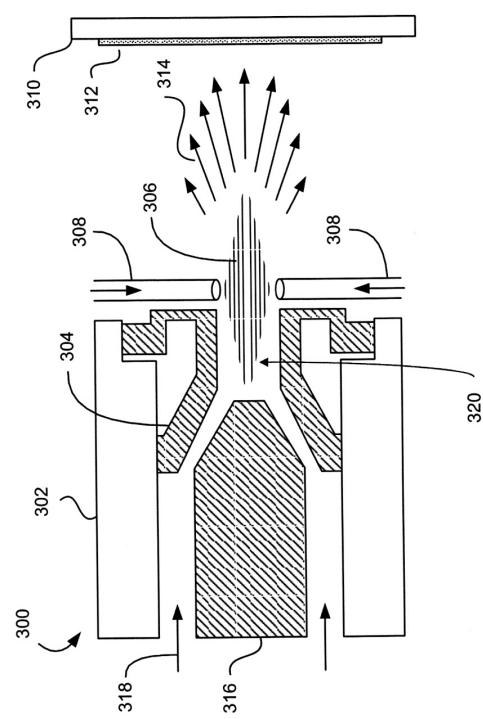


FIG. 3

【図 4】

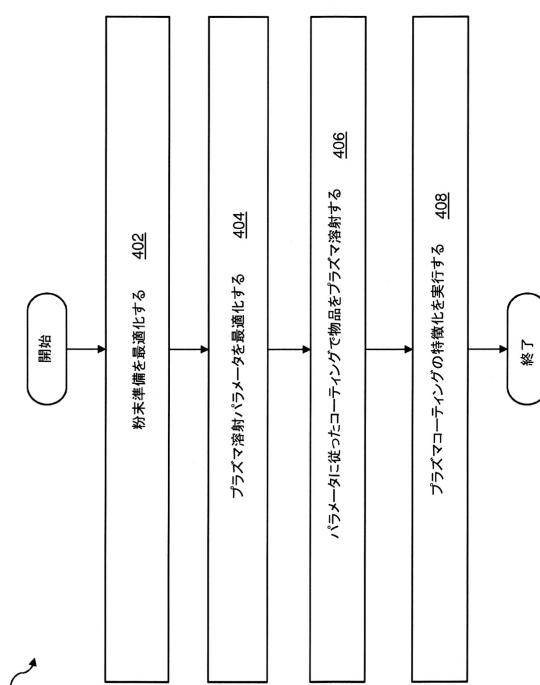
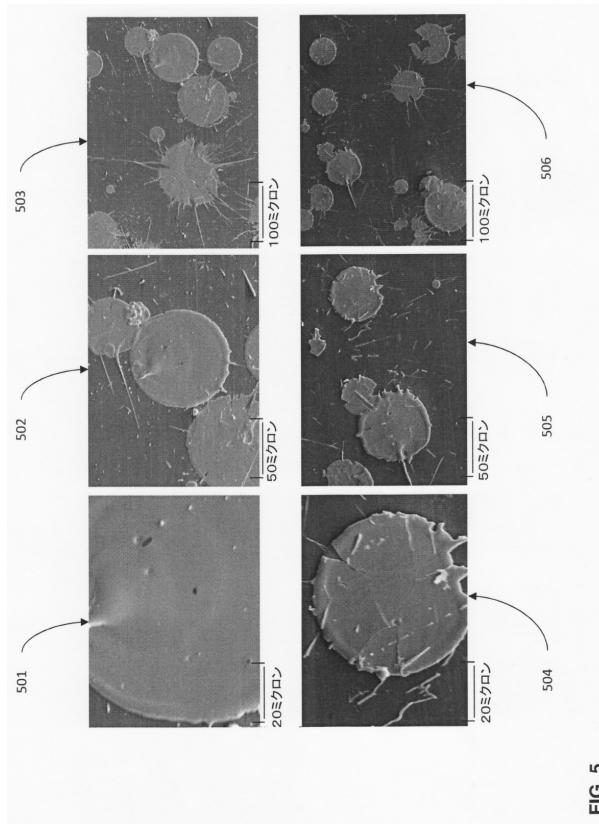


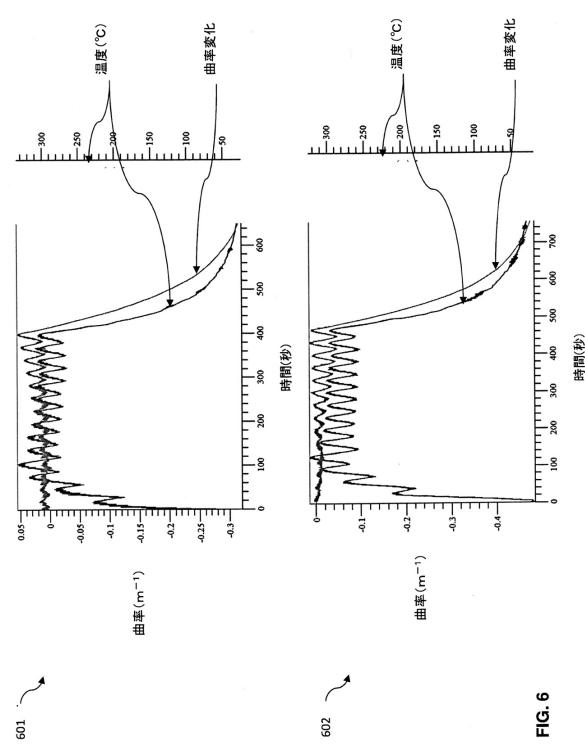
FIG. 4

50

【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

米国(US)

前置審査

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95051 サンタ クララ エーゲイト ドライブ 3585  
アパートメント 308

(72)発明者 カヌンゴ ビラジヤ プラサッド

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95128 サン ノゼ フルートデイル アベニュー 1919  
アパートメント ディー20

審査官 萩原 周治

(56)参考文献 米国特許出願公開第2014/0030486 (US, A1)

特開2008-045211 (JP, A)

特開2011-117012 (JP, A)

米国特許出願公開第2013/0143037 (US, A1)

特開2005-097722 (JP, A)

特表2015-530737 (JP, A)

特表2015-522710 (JP, A)

特開2009-068066 (JP, A)

特開2009-068067 (JP, A)

特表2005-521868 (JP, A)

特開2004-091269 (JP, A)

特表2005-534814 (JP, A)

米国特許出願公開第2003/0185965 (US, A1)

国際公開第2014/018830 (WO, A1)

国際公開第2013/162909 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C23C 4/00-6/00

H01L 21/302

H01L 21/3065