

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-507074
(P2004-507074A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷H01L 21/205
C23C 16/44

F1

H01L 21/205
C23C 16/44

テーマコード(参考)

B

4K030
5FO45

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

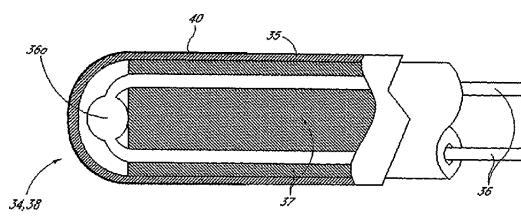
(21) 出願番号	特願2001-575471 (P2001-575471)	(71) 出願人	500019890 エーエスエム アメリカ インコーポレイ テッド アメリカ合衆国 85034-7200 アリゾナ州 フィニックス イースト ユニバーシティ ドライブ 3440
(86) (22) 出願日	平成13年4月6日 (2001.4.6)	(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二
(85) 翻訳文提出日	平成14年10月4日 (2002.10.4)	(74) 代理人	100076510 弁理士 掛樋 悠路
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/011223	(74) 代理人	100086427 弁理士 小原 健志
(87) 國際公開番号	WO2001/078115	(74) 代理人	100090066 弁理士 中川 博司
(87) 國際公開日	平成13年10月18日 (2001.10.18)		
(31) 優先権主張番号	60/195,561		
(32) 優先日	平成12年4月6日 (2000.4.6)		
(33) 優先権主張國	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, F1, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), JP, KR		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガラス質材料用バリアコーティング

(57) 【要約】

化学気相成長装置は、反応チャンバーと、少なくとも部分的に失透バリア層で覆われた外面を有する1つまたはそれ以上のガラス質構成要素とを備える。いくつかの構成において、1つまたはそれ以上のガラス質構成要素は、熱電対を含み得る。好適な構成において、失透バリアコーティングは、化学気相成長法(CVD)を利用してガラス質構成要素上に堆積可能な窒化珪素から形成される。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応チャンバーと、失透バリアコーティングにより少なくとも部分的に覆われる外面を有した1つまたはそれ以上のガラス質構成要素とを備える半導体加工装置。

【請求項 2】

前記1つまたはそれ以上のガラス質構成要素は、石英からなる請求項1に記載の装置。

【請求項 3】

前記失透バリアは、窒化珪素を含む請求項1に記載の装置。

【請求項 4】

前記失透バリアコーティングは、CVD成長を利用して前記1つまたはそれ以上のガラス質構成要素上に堆積された窒化珪素からなる請求項1に記載の装置。 10

【請求項 5】

前記失透バリアコーティングの厚さは、約1オングストロームと約10,000オングストロームとの間である請求項1に記載の装置。

【請求項 6】

前記失透バリアコーティングの厚さは、約50オングストロームと約5,000オングストロームとの間である請求項5に記載の装置。

【請求項 7】

前記失透バリアコーティングの厚さは、約500オングストロームと約3,000オングストロームとの間である請求項6に記載の装置。 20

【請求項 8】

前記失透バリアコーティングの厚さは、約800オングストロームである請求項7に記載の装置。

【請求項 9】

前記失透バリアコーティングは、窒化珪素、ダイアモンド、窒化チタン、炭窒化チタン、及びそれらの組み合わせからなる群から形成される請求項1に記載の装置。

【請求項 10】

前記失透バリアコーティングは、前記1つまたはそれ以上のガラス質構成要素の前記外面全部を覆う請求項1に記載の装置。

【請求項 11】

前記失透バリアコーティングは、最も失透しやすい前記1つまたはそれ以上のガラス質構成要素の一部分のみを覆う請求項1に記載の装置。 30

【請求項 12】

前記失透バリアコーティングは、熱電対の石英シースの少なくとも一部分を覆う請求項1に記載の装置。

【請求項 13】

前記装置は、支持装置上に配置され上方向に延びる突出部をさらに備え、前記突出部及び支持装置は、前記装置内において基板を支持するように構成され、前記突出部は前記失透バリアコーティングにより少なくとも部分的に覆われる請求項1に記載の装置。 40

【請求項 14】

前記反応チャンバーは、化学気相成長反応チャンバーである請求項1に記載の装置。

【請求項 15】

化学気相成長プロセスチャンバー内において用いるように構成された熱電対であって、熱電対ワイヤーと、

前記ワイヤーを囲むガラス質シースと、

前記シースの少なくとも一部分を覆う失透バリアコーティングと、を備えた熱電対。

【請求項 16】

前記ガラス質シースは石英からなる請求項15に記載の熱電対。 50

【請求項 17】

前記失透バリアコーティングは窒化珪素を含む請求項16に記載の熱電対。

【請求項 18】

前記失透バリアコーティングの厚さは、約1オングストロームと約10,000オングストロームとの間である請求項15に記載の熱電対。

【請求項 19】

前記失透バリアコーティングの厚さは、約50オングストロームと約5,000オングストロームとの間である請求項18に記載の熱電対。

【請求項 20】

前記失透バリアコーティングの厚さは、約500オングストロームと約3,000オングストロームとの間である請求項19に記載の熱電対。 10

【請求項 21】

前記失透バリアコーティングは、窒化珪素、ダイアモンド、窒化チタン、炭窒化チタン、及びそれらの組み合わせからなる群から形成される請求項15に記載の装置。

【請求項 22】

前記失透バリアコーティングは、前記熱電対全部を覆う請求項15に記載の熱電対。

【請求項 23】

失透バリアコーティングは、最も失透しやすい前記熱電対の一部分を覆う請求項15に記載の熱電対。

【請求項 24】

失透バリアコーティングは、前記熱電対の先端を覆う請求項15に記載の熱電対。 20

【請求項 25】

化学気相成長プロセスチャンバーの1つまたはそれ以上のガラス質構成要素内における失透を最小限にする方法であって、

前記化学気相成長プロセスチャンバー内において加工ガスから前記1つまたはそれ以上のガラス質構成要素を保護するようにバリア層で前記1つまたはそれ以上のガラス質構成要素の少なくとも一部分をコーティングするステップを含む、ガラス質構成要素内における失透を最小限にする方法。

【請求項 26】

バリア層で前記1つまたはそれ以上のガラス質構成要素の少なくとも一部分をコーティングするステップは、前記バリア層を形成するために化学気相成長法を利用するステップを含む請求項25に記載の方法。 30

【請求項 27】

前記1つまたはそれ以上のガラス質構成要素の少なくとも一部分をコーティングするステップは、窒化珪素から前記バリア層を形成するステップを含む請求項25に記載の方法。

【請求項 28】

窒化珪素から前記バリア層を形成するステップは、前記バリア層を形成するために化学気相成長法を利用するステップを含む請求項27に記載の方法。

【請求項 29】

窒化珪素から前記バリア層を形成するステップは、前記バリア層の厚さが約1オングストロームと10,000オングストロームとの間となるように前記バリア層を形成するステップを含む請求項27に記載の方法。 40

【請求項 30】

窒化珪素から前記バリア層を形成するステップは、前記バリア層の厚さが約500オングストロームと3,000オングストロームとの間となるように前記バリア層を形成するステップを含む請求項29に記載の方法。

【請求項 31】

バリア層で前記1つまたはそれ以上のガラス質構成要素の少なくとも一部分をコーティングするステップは、窒化珪素、ダイアモンド、窒化チタン、炭窒化チタン、及びそれらの組み合わせからなる群から前記バリアコーティングを形成するステップを含む請求項25 50

に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記 1 つまたはそれ以上のガラス質構成要素の少なくとも一部分をコーティングするステップは、熱電対シースの少なくとも一部分をコーティングするステップを含む請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記熱電対の少なくとも一部分をコーティングするステップは、最も失透しやすい前記熱電対シースの少なくとも一部分をコーティングするステップを含む請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記熱電対シースの少なくとも一部分をコーティングするステップは、前記熱電対シースの先端を覆うステップを含む請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 5】

前記熱電対シースの少なくとも一部分をコーティングするステップは、前記化学気相成長プロセスチャンバーのサセプタ近傍の前記熱電対の一部分を覆うステップを含む請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記 1 つまたはそれ以上のガラス質構成要素の少なくとも一部分をコーティングするステップは、熱電対シース全部をコーティングするステップを含む請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

熱電対を備え、該熱電対は、熱電対ワイヤーと、前記ワイヤーを囲むガラス質シースと、前記熱電対内における失透を最小限にする手段とを備える化学気相成長装置。

【請求項 3 8】

前記手段は、窒化珪素コーティングを含む請求項 3 7 に記載の装置。

【請求項 3 9】

化学気相成長チャンバー内においてサセプタを支持するように構成された支持装置であつて、前記支持装置は、複数のアームを含み、前記各アームは、前記サセプタと直接接触しそれを支持するように構成された末端部を有し、前記末端部は、失透バリアコーティングにより少なくとも一部分が覆われた支持装置。

【請求項 4 0】

前記支持装置は、3 本のアームを含む請求項 3 9 に記載の支持装置。

【請求項 4 1】

前記末端部は、上方向に延びる突出部を備える請求項 3 9 に記載の支持装置。

【請求項 4 2】

前記末端部は、石英からなる請求項 3 9 に記載の支持装置。

【請求項 4 3】

前記失透バリアコーティングは、窒化珪素を含む請求項 3 9 に記載の支持装置。

【請求項 4 4】

前記失透バリアコーティングは、窒化珪素、ダイアモンド、窒化チタン、炭窒化チタン、及びそれらの組み合わせからなる前記群から形成される請求項 3 9 に記載の支持装置。

【請求項 4 5】

前記失透バリアコーティングは、前記末端部全体を覆う請求項 3 9 に記載の支持装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

(発明の分野)

本発明は、保護コーティングの分野に関し、特に、腐蝕環境においてガラス質材料への損傷を妨げる保護コーティングの使用に関する。さらに詳細には、本発明は、半導体リニア内において石英構成要素の失透を制限する保護コーティングの使用に関する。

【0 0 0 2】

(発明の背景及び発明の概要)

10

20

30

40

50

典型的にはリアクタと呼ばれる高温の炉を使用して、例えば半導体ウェハまたは他の基板上に集積回路のような非常に精密な寸法の構造体を作成することができる。例えばシリコンウェハのような1つまたはそれ以上の基板を、リアクタの反応チャンバー内のウェハ支持部上に配置する。反応チャンバー内において、ウェハと(サセプタとも呼ばれる)支持部とを所望の温度に加熱する。典型的なウェハ処理ステップにおいて、反応ガスが、被加熱ウェハ上を通過して、それにより、ウェハ上に反応物質からなる薄層が、化学気相成長(CVD)する。堆積した層は、下にあるシリコンウェハと同じ結晶構造を有する場合エピタキシャル層と呼ばれる。この層は、唯一の結晶構造を有するので単結晶層と呼ばれることがある。

【0003】

10

「コールドウォール」型反応チャンバーは、望ましくはチャンバーを加熱するために利用される放射エネルギーに対して実質的に透明な石英(融解石英)または他の類似の材料からなる反応チャンバーの一タイプである。石英はまた、非常に高い温度に耐え得、比較的不活性である(すなわち、半導体プロセスにおいて利用される種々の加工ガスと反応しない)ことから望ましい。石英はまた、典型的には、サセプタを支持するために使用するスパイダー及び、サセプタの周縁部の周りにおいて温度補正リングを支持するために使用するスタンドを含めて、いくつかの他のリアクタ構成要素を形成するために用いられる。材料の特性によって、石英構成要素はまた、放射加熱システムを利用していない他のタイプのリアクタに有利である。

【0004】

20

ウェハ上に形成する層の品質の高さを保証するためには、種々のプロセスパラメータを注意深く制御しなければならない。このような1つの重要なパラメータが、プロセスの各処理ステップ中におけるリアクタ及びウェハの温度である。例えば、化学気相成長中において、成膜ガスは、特定の温度で反応し、ウェハ上に堆積する。シリコン堆積については、例えば、成膜温度は、形成する層の結晶構造に影響し、低温では非晶質の、中間の温度では多結晶の、高温ではエピタキシャル(単結晶)の層が形成され得る。ウェハの表面上において温度が異なる場合、ウェハ上の場所によって成膜速度が異なり、厚さが均等でなくなり得る。従って、ウェハの温度は、処理の開始前において及び堆積中において所望の温度で安定かつ均一であることが重要である。同様に、他の熱処理中にウェハ上において温度が均一でないかまたは安定しないことが影響して、生じる構造体が不均一となりかねない。温度制御が重要となり得る他のプロセスには、酸化、窒化、ドーパント拡散、スパッタ堆積、フォトリソグラフィ、ドライエッティング、プラズマプロセス、及び高温アニールが含まれる。

30

【0005】

40

典型的には、半導体リアクタは、比較的高温で作動する。リアクタは、これらの比較的高温から比較的低温までにおいて上昇及び下降を周期的に繰り返し得る。リアクタ内の温度をモニターするために、熱電対がよく使用される。しかしながら、リアクタ内に腐蝕環境が存在するために、熱電対は、保護シースにより囲まれることが典型的である。例えば、熱電対は、熱電対の熱感知連結部が保護シースの底部に隣接して配置されるように保護シース内に同軸に挿入される。よって、熱電対は、保護シースを通じてリアクタの温度を感知する。このようなシースは、高温及び熱サイクルと腐蝕プロセス環境とに耐える材料から形成するべきである。さらに、シース材料は、良好な熱伝導率を有しているべきであり、これにより、シースに覆われた熱電対は、温度の変動に急速に反応する。半導体プロセスの適用について、保護シースは、加工中におけるウェハの汚染を避けるために、化学的に不活性でかつ、適切な化学的純度であることが望ましい。

【0006】

50

CVDリアクタ内の温度を測定するために用いる温度熱電対は、石英シースで保護されることが典型的である。本発明者は、これらの石英シースはウェハ加工中において熱電対を保護する際に有用であるが、腐蝕環境において、1000を超える温度に石英シースを頻繁に繰り返し熱することによって、石英シースの失透が起こり得ることを発見した。非

腐蝕環境においてさえ、約1250℃を超える温度に石英シースを頻繁に繰り返し熱することによって、失透が起こり得る。エピタキシーのようなあるプロセスは、1150℃かそれ以上の温度で行われることが典型的である。失透は、クリストバライトへの非晶質石英の第2の相転移である。失透は、非晶質石英内において自然に起こる核生成から始まる。このように相が転移することによって、クリストバライト内に応力が生じる結果となる20パーセントの密度の変化が生じる。結晶転移温度範囲である約275℃かそれ未満に石英シースが冷却されると、クリストバライトは分解する。最終的にこのように分解することによって、シースの保護機能は失われ、続いて熱電対が破損し、交換が必要となる。

【0007】

10

熱電対や失透しやすい種々の他のチャンバー構成要素を交換する必要があることによって、リアクタの休止時間が生じ交換用構成要素のコストがかなりかかるることは、当然の結果である。さらには、成膜されるウェハ上に所望の膜特性を生じるために必要な作動状態にリアクタを戻す際に、時間と費用とがかなりかかる。熱電対及び他の構成要素を交換するには、望ましくない粒子が生成する結果となり得るチャンバー内への立ち入りが必要である。クリストバライトの転移、及びその結果生じる分解は、高温のサセプタと接触またはそれに接近して隣接する熱電対のシース先端において非常に頻繁に起こる。しかしながら、熱電対シースに加えて、他の石英リアクタ構成要素において、失透について同様の問題が生じる可能性がある。石英が失透してクリストバライトになるという問題は、本明細書において上に述べてきたが、非晶質ガラスの種々の群は、望ましくない失透を受けやすい。

【0008】

20

高温と組み合わせて、石英を酸化環境にさらすことによって、失透が進む。クリストバライトは非酸化環境で1150℃かそれ以上の温度で形成するが、酸化環境におけるクリストバライトの形成速度は、さらはずっと急速である。例えば、エッチングのような多くのCVDプロセスは、酸化環境で行われる。リアクタ洗浄処理もまた、チャンバー内に酸を導入する。一般に、CVDリアクタ内において、反応材料は、所望のように基板上に堆積するばかりでなく、ある材料は、リアクタ内においてリアクタの壁及び他の構成要素の上にも堆積する。繰り返し可能なプロセスを維持するためには、周期的にリアクタを洗浄しなければならない。リアクタの洗浄は、典型的には、ウェハ支持部、リアクタの壁及び他のリアクタ構成要素を適切な高温に加熱し例えばHClのようなハロゲン含有ガス流を流入可能とすることにより行われる。他の典型的な洗浄ガスには、Cl₂、NF₃、ClF₃、またはそれらの混合物が含まれる。

30

【0009】

40

熱電対のシースとして及びCVDチャンバー内の他の構成要素用に使用される石英及び他のガラス質材料の寿命をかなり延ばす必要がある。熱電対を保護する周知の方法は、非常に高価であり、製造上の制約から複雑な構成要素を保護するために使用することはできず、汚染物質の源となるかまたはCVDリアクタ内において提供される高温及び酸化状態に不適合である。従って、これらの材料の有益な特性に悪影響を与えることなく、経済的な方法で石英及び他のガラス質材料を保護する必要がある。

【0010】

この必要性を満たす際に、本発明の好適な実施形態は、ガラス質材料からなるある内部リアクタ構成要素を本目的のために選択したバリア材料層でコーティングすることによりその寿命が長くなる、半導体基板のプロセス用の化学気相成長リアクタを提供する。

【0011】

50

本発明の一構成において、反応チャンバーは、前方仕切プレートと、温度補正またはスリップリングに囲まれたサセプタと、後方仕切プレートとにより上方領域と下方領域とに仕切られた水平方向を向いた石英管の形態である。サセプタに隣接して装着されているのは、ガラス質材料自体よりも耐久性の高いバリア材料層でコーティングされ、ガラス質材料からなるシースをそれぞれ有した1つまたはそれ以上の熱電対である。バリア材料層でコ

ーティングされると、熱電対シースは、高温サイクルにおいて失透せず、従って、熱電対シースの寿命は、これまで使用されてきた非コーティングシースを上回って大幅に延びる。バリア材料層は、酸化環境において特に有用である。

【0012】

別の構成によれば、保護バリア層は、石英リアクタ構成要素を失透から保護するようにチャンバーの種々の部分の上に備えられる。保護バリアは、熱電対を覆う石英シース上に備えられ、それにより、加工ガスから石英を保護する。保護バリア層はまた、サセプタを支持する石英スパイダーまたはスリップリングを支持する石英スタンドのような他の石英構成要素を覆うために、部分的または全体的に用いることができる。シースで覆われた石英熱電対及び石英構成要素をバリアコーティングで保護することによって、それらの寿命が著しく延びることになることが期待される。

【0013】

本発明の別の態様によれば、ガラス質材料の上にバリア材料層を形成する方法が提供される。有利な点として、本方法は、バリア層が薄く下のガラス質材料に対する良好な接着性を有しその結果として適切な熱伝導率の層を得られるように、この目的のために選択したバリア材料を堆積させることを含む。

【0014】

これらの実施形態のすべては、ここに開示した本発明の範囲内であると解釈される。本発明のこれら及び他の実施形態は、添付の図面の参照を伴った好適な実施形態についての以下の詳細な説明から当業者に容易に理解され、本発明は、開示の種々の特定の好適な実施形態に限定されない。

【0015】

(好ましい実施形態)

図1及び図2は、本発明の好適な実施形態を説明する環境を提供する典型的なCVDリアクタチャンバー10を示す。図示したCVD反応チャンバーは、石英からなり細長く概ね平坦で長方形のチャンバー10を備える。このようなチャンバーの詳細が、「LONG LIFE HIGH TEMPERATURE PROCESS CHAMBER」と題した、1998年11月2日付け出願のWengert他による係属中の米国特許出願第09/184,490号明細書に開示されている。この出願の開示は、参照により本明細書に組み込まれたものとする。水平方向流、枚葉式、コールドウォール型反応チャンバーを用いて本発明を説明するが、本発明が失透しやすいガラス質構成要素を収容した種々の反応チャンバー、例えばドーム型チャンバー、縦型リアクタ、バッチ式リアクタ、ホットウォール型リアクタなどに適用可能であることを理解すべきである。石英チャンバーは、平坦な上壁10aと、一対の短い垂直側壁10cにより連結された平坦な下壁10bとを含む。厚くなつた石英入口フランジ部12が、チャンバー壁に取り付けられチャンバーガス入口端部を横切って延びている。同様の石英ガス出口フランジ部14が、チャンバー壁10aから10cに取り付けられてチャンバーアンダーフロウ端部に図示されている。

【0016】

図示したチャンバーは、上壁10a及び下壁10bに概ね平行でありチャンバー側壁10cの間を延びる石英の平坦な前方または上流仕切プレート16と後方の石英下流プレート18とによって、上部15と下部17とに仕切られている。仕切プレート16及び18は、側壁10c上に形成された支持部19(図2を参照)により、または、チャンバーの底壁から上方に延びる支持部(図示せず)により支持される。このような支持部は石英から製造されることが典型的である。後方チャンバー仕切プレート18は、前方プレート16とほぼ同じ平面にある。チャンバー10は、概ね平坦で円形のサセプタ20と、結晶のすべりを妨げ時に温度補正リングまたはスリップリングと呼ばれることがある周囲のリング22(図1を参照)とによりさらに仕切られる。図4を参照して以下にさらに詳細にスリップリング22を説明する。

【0017】

図示した構成において、サセプタ20は、中央ハブから径方向外側に延びる3本のアーム

10

20

30

40

50

を有しつつ、サセプタと係合するアーム端部上において上方に延びる突出部 25 を有したスパイダー 24 により支持される。スパイダー 24 は、管状シャフト 26 上に装着され、チャンバー下壁 10b の中を延び、チャンバー下壁 10b に取り付けられそれから垂下する石英管 27 の中を延びる。スパイダー 24 及びシャフト 26 は、石英から製造されることが好ましい。シャフト 26 は、シャフト 26、スパイダー 24 及びサセプタ 20 を回転させるドライブ(図示せず)に連結されるように適合される。ドライブ機構を伴ったこのような構成の詳細が、米国特許第 4,821,674 号明細書において提供され、それは、参照により本明細書に組み込まれたものとする。

【0018】

図示した構成のリング 22 は、下方チャンバー壁 10b 上に載っている石英スタンド 23 により支持される。代替構成において、リング 22 は、チャンバー側壁 10c から内側方向に延びる石英レッジ上において、または仕切プレート 16、18 から延びる石英レッジ上において支持され得る。

【0019】

チャンバー 10 は、チャンバー 10 内において支持を必要とするいくつかの他の構成要素を含み得る。例えば、図示した構成において、サセプタ 20 及びリング 22 の下流に配置されるゲッタープレート 30 がある。図示したゲッタープレート 30 は、後方チャンバー仕切プレート 18 から上方に延びる複数のピン 31 上で支持される。代替構成において、1 つを超えるゲッタープレート 30 を使用可能である。図示した構成において、シールドまたは熱吸収器 32 もまた、サセプタ 20 の下流に配置され、好ましくはゲッタープレート 30 の各側にかつ隣接した側壁 10c の下流部分上に配置される。さらに、シールドまたは熱吸収器 33 はまた、側壁 10c の中央部分に隣接したチャンバー中央領域の各側において使用可能である。これらのエレメント 32 及び 33 は、種々の適宜の手段により所定位に配置可能である。例えば、エレメント 32 は、ピン 31 により適切な位置に配置され、チャンバー側壁 10c から若干間隔を置いて配置可能である。このような構成において、ピン 31 は、石英から製造可能である。望ましい場合には、側壁 10c から若干間隔を置いてエレメント 32 を配置するように、石英突出部をチャンバー側壁 10c 上及び下流のプレート 18 上に装着することができる。同様に、エレメント 33 の上端面が側壁 10c から若干間隔を置いて配置されるように、チャンバー側壁 10c と、側壁 10c 上に装着される適切な支持部によって適切な位置に配置された石英スタンド 23 との間ににおいて、チャンバー下壁 10b 上の石英支持部上にエレメント 33 を載置可能である。

【0020】

図示した構成において、図 4 でもっともよく分かるように、2 つの熱電対 34 は、リング 22 の管状部 22a によりリングの真下に支持される。好適な実施形態において、管状部 22a は、リング 22 の外側周縁部周りにおいて湾曲するように構成される。さらに詳細には、管状部 22a は、好ましくは、リング 22 の一方の側に沿い延び、次にリング 22 の前方縁に沿い延び、それからリング 22 の他方の側へ延びる。好ましくは、熱電対 34 の 1 つまたは両方は、リング 22 の中央においてサセプタ 20 の前縁の近傍(すなわち入口側)に熱電対 34 の先端を配置できるような装着が管状部内で行われるように構成される。湾曲した熱電対 34 の取り付け及び取り外しを容易にするために、管状部 22a は、2 つの半体部分により形成され、それらは、相互に取り外し可能に結合されることが好ましい。上に説明した構成と同様だが部分的に変更した配置が、米国特許第 4,821,674 号明細書に説明されており、それは、上に参照することにより本明細書に組み込まれたものとする。熱電対の先端はまた、サセプタの一方の側にかつ/またはサセプタの後縁に配置可能であることを理解すべきである。エラーまたはオフセットを示す最高温度によるが、熱電対は、リングに極めて接近して配置することもできる。リアクタ 10 は、チャンバー内の他の場所に、望ましい場合には、追加の熱電対を含み得ることを理解すべきである。例えば、熱電対は、サセプタ 20 の後縁に備えることができる。

【0021】

図示したチャンバー 10 はまた、図 1、図 2、図 4 及び図 5 に示した中央熱電対 38 を含

10

20

30

40

50

むことが好ましい。中央熱電対 3 8 は、管状シャフト 2 6 及びスパイダー 2 4 の中を上方に延び、その先端はサセプタ 2 0 の中央に接近して配置されることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

ここで図 3 を参照すると、各熱電対 3 4 は、好ましくはセラミック材料からなる支持部 3 7 を囲んだシース 3 5 を含むことが好ましい。一対の熱電対ワイヤー 3 6 が、支持部 3 7 の中を延び、連結部 3 6 a を形成し、該連結部 3 6 a は、好ましくは、連結部 3 6 a がリング 2 2 の前方または上流近傍に位置するように熱電対 3 4 の前方端部に配置される。変形した構成において、熱電対 3 4 は、シース 3 5 内において追加の一対のワイヤー同士の間に追加の熱電対連結部を含み得る。このような構成において、追加の連結部は、リング 2 2 の後方または下流の角に隣接してかつ／または上流の角と下流の角との間に配置可能である。

【 0 0 2 3 】

典型的には反応チャンバー 1 0 内において見いだされる高温及び酸化環境から熱電対 3 4 を保護するために、シース 3 5 は、石英または他のガラス質材料からなることが典型的である。上に詳細に述べたように、このような石英シースは、ウェハ加工中に熱電対 3 4 を保護する際に有用である。しかしながら、頻繁に石英シースを 1 0 0 0 を超える温度に繰り返し熱することによって、石英シースが失透する可能性がある。

【 0 0 2 4 】

このような失透を防ぐために、熱電対 3 4 は、好ましくはシース 3 5 上に形成されるバリアコーティング 4 0 を含む。バリアコーティング 4 0 は、チャンバー 1 0 内においてガラス質シース 3 5 と酸化環境との間に障壁を形成する。好ましくは、バリアコーティング 4 0 は、非常に薄く、極めて質量が低く、適度な熱伝導率を有し、シース 3 5 の表面放射率をあまり変化させない。バリアコーティング 4 0 は、好ましくは、下にあるシース 3 5 の材料より酸、高温、及び熱サイクルに対する抵抗力が高い材料を含む。バリアコーティング 4 0 用の材料を選択する際に、以下の特性が望ましい。分子堆積力、下のシースの材料への接着力、破碎または剥離に対する抵抗力、非断熱性（すなわち、いくらかの熱伝導性）、化学的な安定性、加工及び洗浄において用いられる環境及び材料との適合性があること、及び、金属または他の汚染物質の源とならないこと。

【 0 0 2 5 】

バリアコーティング 4 0 の厚さは、好ましくは約 1 オングストロームと約 1 0 , 0 0 0 オングストロームとの間であり、さらに好ましくは約 5 0 オングストロームと約 5 , 0 0 0 オングストロームとの間であり、最も好ましくは約 5 0 0 オングストロームと約 3 , 0 0 0 オングストロームとの間である。好適な一実施形態において、バリアコーティング 4 0 は、約 8 0 0 オングストロームの厚さの窒化珪素 (SiN_x 、化学式通りでは Si_3N_4) の層を含む。バリアコーティング 4 0 は、好ましくは、対応のガラス質構成要素上において C V D による堆積により形成される。C V D による堆積は、薄くかつ、下にある構成要素に対する良好な接着性があるバリア層を形成し、その層の熱伝導率を改善するという点で有利である。しかしながら、C V D に加えて、スパッターまたは他の既知の材料堆積方法を利用可能である。窒化珪素に加えて、バリアコーティング 4 0 は、例えば、ダイアモンド、窒化チタン、または炭窒化チタンを含めた、同様の材料特性を有した種々の耐高温酸化コーティングを含み得る。

【 0 0 2 6 】

バリアコーティング 4 0 は、ガラス質構成要素全体を覆うことが好ましい。しかしながら、いくつかの構成において、バリア層は、構成要素の、失透がより起こりやすい選択領域を覆うことができる。例えば、図示した構成において、高温のサセプタ 2 0 に接触するかまたは極めて接近する熱電対シース 3 5 の先端において失透が非常に頻繁に起こるので、バリア層は、熱電対 3 4 の先端のみを覆って堆積させる（図 3 を参照）。当然だが、変形した構成では、バリアコーティング 4 0 は、熱電対 3 4 全体、熱電対 3 4 のより狭いかまたは広い部分或いは異なる部分を覆うことができる。

【 0 0 2 7 】

10

20

40

50

図5を参照すると、別のガラス質構成要素、中央熱電対38に対するバリアコーティングが図示されている。図示した中央熱電対38は、石英シース52により囲まれた熱電対ワイヤー50を含む。上述のように熱電対の先端上に堆積しやすい加工ガスから熱電対38を保護しかつ石英シース52の失透を防ぐために、バリアコーティング54を石英シース52上に備えることが好ましい。上述の熱電対34による場合のように、バリアコーティング54は、中央熱電対38の一部分を覆う。特に、図示した構成において、バリアコーティング54は、熱電対の上部を覆う。

【0028】

チャンバー10内の他のガラス質構成要素はまた、上述のバリアコーティングで全体または部分的に覆われ得る。例えば、図示したチャンバー10内において、スパイダー24、石英管27、及びスタンド23は、石英を用いて製造されることが好ましい。高温のサセプタ20と接触しそれを支持するスパイダー24の上方向に延びる突出部は、本明細書において説明するように、特にバリアコーティングによる利点を得られる。従って、バリア層が実質的にチャンバーの作動に干渉しない限り、チャンバー内のどこに石英があるとバリアコーティング40を備え得ることを理解すべきである。石英を含み従って保護バリア層の利点を得られる他のリアクタ構成要素には、典型的にはチャンバー内にあり他のリアクタ構成要素を支持するために用いる支持部品、ピン、レッジ、突出部などが含まれる。石英に加えて、失透しやすい種々の非晶質材料は、バリア層で保護可能である。

【0029】

前出の技術の結果、バリア層で保護された場合のガラス質構成要素の寿命が、著しく伸び得る。バリア層は、失透しやすい種々のガラス群を含めた種々のガラス質材料における失透を妨げる際に役立つ。特に、バリア層で保護した石英熱電対シースの寿命は、約300パーセント長くなった。石英シースの失透を妨げることによって、熱電対の較正のずれが低減する。さらに、ガラス質構成要素の寿命が延びることによって、消耗品のコストが低減する結果となるのは明らかである。同様に、予防上のリアクタのメンテナンスの間隔が延びることによって、休止時間が少なくなり、リアクタの調整も少なくて済む。リアクタの調整が少なくなることによって、モニター用ウェハを使用することも少なくなる。従って、石英または他のガラス質材料を含んだ構成要素を保護するためにリアクタ内においてバリアコーティングを用いることによって、非常に大きな利点が得られることは分かり得る。

【0030】

特定のタイプの反応チャンバー10に関して本発明を説明してきたが、本発明は、他のタイプの反応チャンバーにも適用可能であることに留意する。

【0031】

本発明及び先行技術を超えて達成される利点を説明するという目的で、本発明のいくつかの目的及び利点を上に説明してきたことにも留意すべきである。当然だが、本発明の種々の特定の実施形態によって必ずしもすべてのこののような目的または利点を達成可能ではないことを理解されよう。よって、例えば、当業者は、本明細書に教示または示唆可能な他の目的または利点を必ずしも達成せずに、ここに教示した1つの利点または利点群を達成するかまたは最適化するように本発明を実施または実行可能であることを理解するだろう。

【0032】

さらに、いくつかの好適な実施形態及び例をあげて本発明を開示してきたが、本発明が、特に開示した実施形態を超えて、他の代替実施形態、及び/または、本発明とその明白な変形及び均等物との利用に及ぶことは、当業者には理解されよう。さらに、本発明のいくつかの変形を示し詳細に説明してきたが、当業者は、本開示に基づいて本発明の範囲内である他の変更を容易に理解するだろう。例えば、本発明の範囲内において本実施形態の特定の特徴及び態様を種々に組み合わせるかまたはさらに細かく組み合わせることが可能であることが理解される。従って、開示した実施形態の種々の特徴及び態様は、開示した発明の種々の形態を形成するために別のものと組み合わせるか取り替えることができるこ

10

20

30

40

50

を理解すべきである。よって、ここに開示した本発明の範囲は、上に説明した特定の実施形態により限定されるべきではないが、以下に続く請求項を公正に読むことによってのみ判断されるべきであると解釈されるものとする。

【図面の簡単な説明】

【図1】バリア層で保護可能な構成要素を含んだ典型的なチャンバーの拡大斜視図である。

【図2】図1のチャンバーの断面図である。

【図3】本発明の好適な実施形態により構成した熱電対の拡大断面図である。

【図4】基板支持部に隣接した複数の熱電対を有する基板を示した断面図である。

【図5】ガラス質シース上にバリアコーティングを伴った中央熱電対の断面図である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
18 October 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/78115 A2

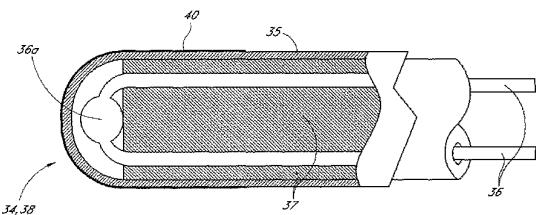
- (51) International Patent Classification: H01L 21/00 (74) Agent: ALTMAN, Daniel, E.; Knobbe, Martens, Olson, and Bear LLP, 620 Newport Center Drive, 16 th Floor, Newport Beach, CA 92660 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/11223
- (22) International Filing Date: 6 April 2001 (06.04.2001) (81) Designated States (national): JP, KR.
- (25) Filing Language: English (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/195,561 6 April 2000 (06.04.2000) US Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report
- (71) Applicant: ASM AMERICA, INC. (US/US); 3440 East University Drive, Phoenix, AZ 85034 (US).
- (72) Inventor: HALPIN, Michael, W.; 3435 E. Desert Trumped Rd., Phoenix, AZ 85044 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



(54) Title: BARRIER COATING FOR VITREOUS MATERIALS

WO 01/78115 A2



(57) Abstract: A chemical vapor deposition apparatus comprises a reaction chamber and one or more vitreous components having an outer surface that is covered at least in part by a devitrification barrier layer. In some arrangements, the one or more vitreous components can include a thermocouple. In a preferred arrangement, the devitrification barrier coating is formed from silicon nitride, which can be deposited on the vitreous component using chemical vapor deposition (CVD).

BARRIER COATING FOR VITREOUS MATERIALS

Field of the Invention

This invention relates to the field of protective coatings, specifically the use of protective coatings to prevent damage to vitreous materials in corrosive environments. More particularly, this invention relates to the use of protective coatings to limit the devitrification of quartz components in a semiconductor reactor.

Background and Summary of the Invention

High-temperature ovens, which are typically called reactors, can be used to create structures of very fine dimensions, such as, for example, integrated circuits on semiconductor wafers or other substrates. The one or more substrates, such as, for example silicon wafers, are placed on a wafer support inside a reaction chamber of the reactor. Inside the reaction chamber, both the wafer and the support (also called a susceptor) are heated to a desired temperature. In a typical wafer treatment step, reactant gases are passed over the heated wafer, causing the chemical vapor deposition (CVD) of a thin layer of the reactant material on the wafer. If the deposited layer has the same crystallographic structure as the underlying silicon wafer, it is called an epitaxial layer. This layer is also sometimes called a monocrystalline layer because it has only one crystal structure.

"Cold wall" reaction chambers are a type of reaction chamber that are desirably made of quartz (vitreous silica) or other similar materials which are substantially transparent to the radiant energy used for heating the chamber. Quartz is also desirable because it can withstand very high temperatures, and because it is relatively inert (i.e., it does not react with various processing gases typically used in semiconductor processing). Quartz is also typically used to build a number of other reactor components, comprising spiders, which are used to support the susceptors, and stands, which are used to support temperature compensation rings around the periphery of the susceptors. Due to its material characteristics, quartz components are also advantageous for other types of reactors that do not use radiant heating systems.

To ensure the high quality of the resulting layers on the wafers, various process parameters must be carefully controlled. One such critical parameter is the temperature of the reactor and the wafer during each treatment step of the processing. During CVD, for example, the deposition gases react at particular temperatures and deposit on the wafer. For silicon deposition, for example, deposition temperatures can affect the crystal structure of the resultant layers, from amorphous at low temperatures to polycrystalline at intermediate temperatures, to epitaxial (single crystal) at high temperatures. If the temperature varies across the surface of the wafer, uneven deposition rates can result at different points across the wafer, leading to non-uniform thicknesses. Accordingly, it is important that the wafer temperature be stable and uniform at the desired temperature both before the treatment begins and during deposition. Similarly, non-uniformity or instability of temperatures across a wafer during other thermal treatments can affect the uniformity of resulting structures. Other processes for which temperature control can be critical include oxidation, nitridation, dopant diffusion, sputter depositions, photolithography, dry etching, plasma processes, and high temperature anneals.

Typically, semiconductor reactors are operated at relatively high temperatures. The reactor can be frequently cycled up and down from these relatively high temperatures to relatively cold temperatures. Thermocouples are often

WO 01/78115

PCT/US01/11223

used to monitor temperatures within the reactor. However, because of the corrosive environments present in the reactor, the thermocouple is typically surrounded by a protective sheath. For example, the thermocouple is coaxially inserted into the protective sheath such that the heat-sensing junction of the thermocouple is placed adjacent to the bottom of the protective sheath. Accordingly, the thermocouple senses the temperature of the reactor through the protective sheath. Such sheaths should be made of a material that withstands high temperatures and thermal cycling as well as the corrosive processing environment. Further, the sheath material should have good thermal conductivity, whereby the sheathed thermocouple will rapidly react to temperature fluctuations. For semiconductor processing applications, the protective sheath is desirably chemically inert and of a suitable chemical purity to avoid contaminating the wafer during processing.

10 The thermocouples used to measure temperature in CVD reactors are typically protected with quartz sheaths. The inventors have found that, while these quartz sheaths are useful in protecting the thermocouple during wafer processing, in corrosive environments frequent thermal cycling of the quartz sheath to temperatures in excess of 1000°C can cause devitrification of the quartz sheath. Even in non-corrosive environments, frequent thermal cycling of the quartz sheath to temperatures in excess of approximately 1250°C can cause devitrification. Some processes, like epitaxy, typically occur at temperatures of 1150°C or higher. Devitrification is a second order phase transition of amorphous quartz into cristobalite. Devitrification begins at naturally occurring nucleation sites in the amorphous quartz. This phase transition results in a twenty percent density change causing stresses to build up in the cristobalite. When the quartz sheath is allowed to cool down to approximately 275°C or below, the crystallographic inversion temperature range, the cristobalite cracks. This cracking ultimately causes the sheath to lose its protective function, leading to subsequent failure of the thermocouple, necessitating its replacement.

15 The need to replace thermocouples, and various other chamber components subject to devitrification, naturally results in downtime for the reactor and significant costs for replacement components. In addition, there is significant time and expense in returning the reactor to the operating conditions necessary to produce the desired film properties on the wafers being coated. Replacing thermocouples and other components requires an intrusion into the chamber which can result in undesirable particle generation. The cristobalite transition, and resultant cracking, occurs most frequently at the tip of the thermocouple sheath where it contacts, or is in close proximity to, the hot susceptor. However, in addition to thermocouple sheaths, other quartz reactor components are potentially subject to the same problems of devitrification. Although the problem of devitrification of quartz into cristobalite has been described herein above, any family of amorphous glass is subject to undesirable devitrification.

20 Exposing quartz to acidic environments, in combination with high temperatures, exacerbates its devitrification. Although cristobalite can form at temperatures at or above 1150°C in the absence of an acidic environment, the rate of cristobalite formation in an acidic environment is much more rapid. Many CVD processes, e.g., etching, are performed in acidic environment. Reactor cleaning procedures also introduce acid into the chamber. Generally, in CVD reactors, the reactant material not only deposits on the substrate, as is desired, but some material is

WO 01/78115

PCT/US01/11223

also deposited on the reactor walls and other components within the reactor. Periodically, in order to maintain a repeatable process, the reactor has to be cleaned. Reactor cleaning typically occurs by heating the wafer support, reactor walls and other reactor components to a suitably high temperature and admitting a flow of a halogen containing gas, for example HCl. Other typical cleaning gases include Cl₂, NF₃, ClF₃, or mixtures thereof.

5 There is a need to significantly extend the life of quartz and other vitreous materials used as thermocouple sheaths and for other components within a CVD chamber. Known methods of protecting thermocouples are prohibitively expensive, cannot be used to protect complex components because of fabrication constraints, are a source of contaminants, or are otherwise incompatible with the high temperatures and acidic conditions found in CVD reactors. Therefore, there exists a need to protect quartz and other vitreous materials in an economical manner and without 10 negatively affecting the beneficial properties of these materials.

In satisfaction of this need, the preferred embodiments of the invention provide for a chemical vapor deposition reactor for the processing of semiconductor substrates, wherein the lifetimes of some internal reactor components made of vitreous materials are extended by coating them with a barrier material layer selected for this purpose.

15 In one arrangement of the invention, a reaction chamber is in the form of a horizontally oriented quartz tube divided into an upper region and a lower region by a front divider plate, a susceptor surrounded by a temperature compensation or slip ring, and a rear divider plate. Mounted adjacent to the susceptor are one or more thermocouples each having a sheath made of a vitreous material which is coated with a barrier material layer which is more durable than vitreous material itself. When coated with the barrier material layer, the thermocouple sheath does not devitrify upon high 20 temperature cycling and, thus, the life of the thermocouple sheath is greatly extended over that of previously used uncoated sheaths. The barrier material layer is especially useful in acidic environments.

25 In accordance with another arrangement, protective barrier layers are provided on various parts of the chamber to protect quartz reactor components from devitrification. A protective barrier is provided over a quartz sheath covering a thermocouple, thereby protecting the quartz from the processing gases. Protective barrier layers may also be used to cover, either partially or fully, other quartz components, such as the quartz spider supporting the susceptor or the quartz stand supporting the slip ring. It is expected that protecting quartz sheathed thermocouples and quartz components with barrier coatings will significantly increase their lifetime.

30 In accordance with another aspect of the invention, a method is provided for forming barrier material layers on vitreous materials. Advantageously, the method includes depositing a barrier material selected for this purpose in such a manner that the barrier layer is thin and has good adherence to the underlying vitreous material, resulting in a layer with reasonable thermal conductivity.

All of these embodiments are intended to be within the scope of the invention herein disclosed. These and other embodiments of the present invention will become readily apparent to those skilled in the art from the following detailed description of the preferred embodiments having reference to the attached figures, the invention not being limited to any particular preferred embodiment(s) disclosed.

WO 01/78115

PCT/US01/11223

Brief Description of the Drawings

Figure 1 is an exploded perspective view of an exemplary chamber containing components that may be protected with a barrier layer.

5 Figure 2 is a cross-sectional view of the chamber of Figure 1.

Figure 3 is an enlarged cross-sectional view of a thermocouple, constructed in accordance with a preferred embodiment of the invention.

10 Figure 4 is a cross-sectional view showing a substrate having a plurality of thermocouples proximate a substrate support.

Figure 5 is a cross-sectional view of a central thermocouple with a barrier coating over a vitreous sheath.

Detailed Description of the Preferred Embodiments

15 Figures to 1 and 2 illustrate an exemplary CVD reactor chamber 10, which provides an environment in which the preferred embodiments of the invention will be described. The illustrated CVD reaction chamber comprises an elongated generally flat rectangular chamber 10 made of quartz. Details of such a chamber are disclosed in pending U.S. Patent Application No. 09/184,490 of Wengert et al., filed November 2, 1998 and entitled "LONG LIFE HIGH TEMPERATURE PROCESS CHAMBER". The disclosure of this application is herein incorporated by reference. Although a horizontal-flow, single-wafer, cold wall reaction chamber is used to describe the invention, it should be appreciated that the invention is applicable to any reaction chamber containing vitreous components subject to devitrification, e.g., dome chambers, vertical reactors, batch reactors, hot wall reactors, etc. The quartz chamber includes a flat upper wall 10a, a flat lower wall 10b joined by a pair of short vertical side walls 10c. A thickened quartz inlet flange 12 extends across the gas inlet 20 end of the chamber attached to the chamber walls. A similar quartz gas outlet flange 14 is shown on the downstream end of the chamber attached to the chamber walls 10a-c.

25 The illustrated chamber is divided into an upper section 15 and a lower section 17 by a quartz flat front or upstream divider plate 16 and a rear, quartz downstream plate 18 extending between the chamber side walls 10c, generally parallel to the upper and lower walls 10a, 10b. The divider plates 16 and 18 are supported by supports 19 (see Figure 2) formed on the side walls 10c, or by supports (not shown) extending upwardly from the chamber bottom wall. Such supports are typically fabricated of quartz. The rear chamber divider plate 18 is in approximately the same plane as the front plate 16. The chamber 10 is further divided by a generally flat circular susceptor 20 and a surrounding ring 22 (see Figure 1), sometimes referred to as a temperature compensation ring or a slip ring, which prevents crystallographic slip. The slip ring 22 will be described in more detail below with respect to Figure 4.

30 In the illustrated arrangement, the susceptor 20 is supported by a spider 24 has three arms extending radially outwardly from a central hub and has upwardly extending projections 25 on the ends of the arms engaging the susceptor. The spider 24 is mounted on a tubular shaft 26, which extends through the chamber lower wall 10b and also extends through a quartz tube 27 that is attached to and depends from the lower chamber wall 10b. The spider 24 and shaft 26 are preferably fabricated of quartz. The shaft 26 is adapted to be connected to a drive (not shown) for rotating the shaft

WO 01/78115

PCT/US01/11223

26, the spider 24 and the susceptor 20. Details such an arrangement together with a drive mechanism can be found in U.S. Patent No. 4,821,674, which is incorporated herein by reference.

The ring 22 of the illustrated arrangement is supported by a quartz stand 23 resting on the lower chamber wall 10b. In alternative arrangements, the ring 22 can be supported on quartz ledges extending inwardly from the chamber side walls 10c or on quartz ledges extending from the divider plates 16, 18.

5 The chamber 10 may contain a number of other components which require support within the chamber 10. For example, in the illustrated arrangement, there is a getter plate 30, positioned downstream from the susceptor 20 and the ring 22. The illustrated getter plate 30 is supported on a plurality of pins 31 extending upwardly from the rear chamber divider plate 18. In alternative arrangements, more than one getter plate 30 can be used. In the illustrated arrangement, shields or heat absorbers 32 are also positioned downstream from the susceptor 20 and are preferably positioned on each 10 side of the getter plate 30 and adjacent downstream portions of the side walls 10c. In addition, shields or heat absorbers 33 can also be employed on each side of the central area of the chamber adjacent the central portions of the side walls 10c. These elements 32 and 33 may be held in position by any suitable means. For example, the elements 32 might be positioned by the pins 31, and spaced slightly from the chamber side walls 10c. In such an arrangement, the pins 31 can 15 be fabricated of quartz. If desired, quartz projections can be mounted on the chamber side walls 10c and on the downstream plate 18 to position the elements 32 slightly spaced from the side walls 10c. Similarly, the elements 33 can rest on quartz supports on the chamber lower wall 10b between the chamber side walls 10c and the quartz stand 23 positioned by suitable supports mounted on the side walls 10c to space the upper end of the element 33 slightly from the side walls 10c.

20 In the illustrated arrangement, two thermocouples 34 are supported beneath the ring by a tubular portion 22a of the ring 22, as best seen in Figure 4. In the preferred embodiment, the tubular portion 22a is configured such that it curves around the outer periphery of the ring 22. More specifically, the tubular portion 22a preferably extends along one side of the ring 22 and then extends along the front edge of the ring 22 and then to the other side of the ring 22. Preferably, one or both of the thermocouples 34 are configured to fit within the tubular portions so a tip end of thermocouples 34 can be 25 located near the leading edge (i.e., inlet side) of the susceptor 20 at the center of the ring 22. In order to facilitate installation and removal of the curved thermocouples 34, the tubular portion 22a preferably is formed by two half sections, which are removably attached to each other. A modified arrangement that is similar to the arrangement described above is described in U.S. Patent No. 4,821,674, which was incorporated herein by reference above. It should be appreciated that the tip end of the thermocouples may also be positioned at one side of the susceptor and/or at the trailing edge of the 30 susceptor. The thermocouples may also be positioned in close proximity to the ring, depending on the allowable temperature reading error or offset. It should be appreciated that the reactor 10 can include additional thermocouples, as desired, in other locations within the chamber. For example, a thermocouple can be provided at the trailing edge of the susceptor 20.

WO 01/78115

PCT/US01/11223

The illustrated chamber 10 preferably also includes a central thermocouple 38, shown in Figures 1, 2, 4 and 5. The central thermocouple 38 extends upwardly through the tubular shaft 26 and spider 24, with its tip preferably located close to the center of the susceptor 20.

With reference now to Figure 3, each of the thermocouples 34 preferably includes a sheath 35 that surrounds a support 37, which is preferably made from a ceramic material. A pair of thermocouple wires 36 extend through the support 37 and form a junction 36a, which is preferably located at the forward end of the thermocouple 34 such that the junction 36a lies near the forward or upstream corners of the ring 22. In modified arrangements, the thermocouple 34 can include additional thermocouple junctions between additional pairs of wires within the sheath 35. In such an arrangement, an additional junction can be located adjacent the rear or downstream corners of the ring 22 and/or between the upstream and downstream corners.

To protect the thermocouple 34 from the high temperatures and acidic environment that is typically found in the reaction chamber 10, the sheath 35 is typically made of quartz or other vitreous materials. As described in detail above, such quartz sheaths are useful in protecting the thermocouple 34 during wafer processing. However, frequent thermal cycling of the quartz sheath to temperatures in excess of 1000°C can cause devitrification of the quartz sheath.

To prevent such devitrification, the thermocouple 34 includes a barrier coating 40 that is preferably formed over the sheath 35. The barrier coating 40 creates a barrier between the vitreous sheath 35 and the acidic environment within the chamber 10. Preferably, the barrier coating 40 is very thin, extremely low in mass, has a reasonable thermal conductivity, and does not appreciably change the surface emissivity of the sheath 35. The barrier coating 40 preferably comprises a material that is more resistant to acids, high temperatures, and thermal cycling than the material of the underlying sheath 35. In choosing a material for the barrier coating 40, the following properties are desirable: capability of molecular deposition, ability to adhere to the material of the underlying sheath, resistance to spalling or flaking, non-insulating (i.e., somewhat thermally conductive), chemically stable and compatible with the environments and materials used in processing and cleaning, and not a source of metals or other contaminants.

The barrier coating 40 is preferably between about 1 and 10,000 angstroms thick, more preferably between about 50 and 5000 angstroms thick, and most preferably between about 500 and 3000 angstroms thick. In one preferred embodiment, the barrier coating 40 comprises an approximately 800 angstrom thick layer of silicon nitride (SiN_x), which in its stoichiometric form is Si₃N₄. The barrier coating 40 is preferably formed by CVD deposition over the corresponding vitreous component. CVD deposition is advantageous in that it produces a barrier layer that is both thin and that has good adhesion to the underlying component; improving the thermal conductivity of the layer. However, in addition to CVD, sputter or other known methods of material deposition may be used. In addition to silicon nitride, the barrier coating 40 may comprise any high temperature acid resistant coating with similar material properties, including, for example, diamond, titanium nitride, or titanium carbon nitride.

The barrier coating 40 preferably covers the entire vitreous component. However, in some arrangements the barrier layer can cover selected areas of the component that are more susceptible to devitrification. For example, in

WO 01/78115

PCT/US01/11223

the illustrated arrangement, the barrier layer is deposited only over the tip of the thermocouple 34 (see Figure 3) because devitrification occurs most frequently at the tip of the thermocouple sheath 35 where it contacts, or is in close proximity to, the hot susceptor 20. Of course, in a modified arrangement, the barrier coating 40 can cover the entire thermocouple 34, a smaller/larger or different portion of the thermocouple 34.

5 With reference to Figure 5, the barrier coating is shown with reference to another vitreous component, the central thermocouple 38. The illustrated central thermocouple 38 comprises thermocouple wires 50 surrounded by a quartz sheath 52. A barrier coating 54 is preferably provided over the quartz sheath 52 to protect the thermocouple 38 from processing gases that tend to deposit on the tip of thermocouple, and to prevent devitrification of the quartz sheath 52 as described above. As with the thermocouple 34 described above, the barrier coating 54 covers a portion of the central thermocouple 38. Specifically, in the illustrated arrangement, the barrier coating 54 covers a top portion of the thermocouple.

10 Other vitreous components in the chamber 10 can also be wholly or partially covered with the barrier coating described above. For example, in the illustrated chamber 10, the spider 24, the quartz tube 27, and the stand 23 are preferably manufactured using quartz. The upwardly extending projections of the spider 24, which contact and support the hot susceptor 20 can particularly benefit from a barrier coating, as described herein. As such, these vitreous components can be covered wholly or partially with the barrier coating 40 so as to protect these components as described above. As such, it should be appreciated that a barrier coating 40 can be provided wherever quartz is found in the chamber, so long as the barrier layer does not substantially interfere with the operation of the chamber. Other reactor components that may comprise quartz, and which may therefore benefit from a protective barrier layer, include support pieces, pins, ledges, projections, etc. typically found within a chamber and used to support other reactor components. In addition to quartz, any amorphous material that is subject to devitrification may be protected with a barrier layer.

15 As a result of the foregoing techniques, the lifetime of vitreous components, when protected with barrier layers, may be significantly extended. Barrier layers are helpful in preventing devitrification in any vitreous material, including any family of glass subject to devitrification. Specifically, the life of quartz thermocouple sheaths, protected with a barrier later, have been increased by approximately 300 percent. Preventing devitrification of the quartz sheath decreases calibration drift of the thermocouple. Moreover, increasing the lifetime of vitreous components obviously results in lower consumable costs. Likewise, extending the intervals between reactor preventive maintenance result in less down time and less reactor tuning. Less reactor tuning also results in lower use of monitor wafers. Thus, it can be seen that the use of barrier coatings to protect components comprising quartz, or other vitreous materials, in the reactor can provide very significant benefits.

20 It be noted that while the invention has been described in connection with a particular type reaction chamber 10, the invention can also be applied to other types of reactions chambers.

25 It should also be noted that certain objects and advantages of the invention have been described above for the purpose of describing the invention and the advantages achieved over the prior art. Of course, it is to be understood that

WO 01/78115

PCT/US01/11223

not necessarily all such objects or advantages may be achieved in accordance with any particular embodiment of the invention. Thus, for example, those skilled in the art will recognize that the invention may be embodied or carried out in a manner that achieves or optimizes one advantage or group of advantages as taught herein without necessarily achieving other objects or advantages as may be taught or suggested herein.

5 Moreover, although this invention has been disclosed in the context of certain preferred embodiments and examples, it will be understood by those skilled in the art that the present invention extends beyond the specifically disclosed embodiments to other alternative embodiments and/or uses of the invention and obvious modifications and equivalents thereof. In addition, while a number of variations of the invention have been shown and described in detail, other modifications, which are within the scope of this invention, will be readily apparent to those of skill in the art based
10 upon this disclosure. For example, it is contemplated that various combination or subcombinations of the specific features and aspects of the embodiments may be made and still fall within the scope of the invention. Accordingly, it should be understood that various features and aspects of the disclosed embodiments can be combined with or substituted for one another in order to form varying modes of the disclosed invention. Thus, it is intended that the scope of the present invention herein disclosed should not be limited by the particular disclosed embodiments described above, but should be
15 determined only by a fair reading of the claims that follow.

WO 01/78115

PCT/US01/11223

CLAIM:

1. A semiconductor processing apparatus comprising a reaction chamber and one or more vitreous components having an outer surface that is covered at least in part by a devitrification barrier coating.
2. The apparatus of Claim 1, wherein said one or more vitreous components are formed from quartz.
3. The apparatus of Claim 1, wherein said devitrification barrier comprises silicon nitride.
4. The apparatus of Claim 1, wherein said devitrification barrier coating is formed from silicon nitride that has been deposited on said one or more vitreous components using CVD deposition.
5. The apparatus of Claim 1, where said devitrification barrier coating has a thickness between about 1 and 10,000 angstroms.
10. 6. The apparatus of Claim 5, where said devitrification barrier coating has a thickness between about 50 and 5000 angstroms thick.
7. The apparatus of Claim 6, where said devitrification barrier coating has a thickness between about 500 and 3,000 angstroms thick.
8. The apparatus of Claim 7, where said devitrification barrier coating has a thickness of about 800 angstroms thick.
15. 9. The apparatus of Claim 1, where said devitrification barrier coating is formed from the group consisting of silicon nitride, diamond, titanium nitride, titanium carbon nitride, and combinations thereof.
10. The apparatus of Claim 1, wherein said devitrification barrier coating covers an entire portion of said outer surface of said one or more vitreous components.
20. 11. The apparatus of Claim 1, wherein said devitrification barrier coating only covers a portion of said one or more vitreous components that is most susceptible to devitrification.
12. The apparatus of Claim 1, wherein said wherein said devitrification barrier coating covers at least a portion of a quartz sheath of a thermocouple.
25. 13. The apparatus of Claim 1, wherein said apparatus further comprises an upwardly extending projection positioned on a support device, said projection and support device configured to support a substrate within said apparatus, said projection being covered at least in part by said devitrification barrier coating.
14. The apparatus of Claim 1, wherein said reaction chamber is a chemical vapor deposition reaction chamber.
30. 15. A thermocouple configured for use in a chemical vapor deposition process chamber, said thermocouple comprising:
 - thermocouple wires;
 - a vitreous sheath surrounding the wires; and
 - a devitrification barrier coating covering at least a portion of said sheath.
16. The thermocouple of Claim 15, wherein said vitreous sheath is formed from quartz.

WO 01/78115

PCT/US01/11223

17. The thermocouple of Claim 16, wherein said devitrification barrier coating comprises silicon nitride.
18. The thermocouple of Claim 15, where said devitrification barrier coating has a thickness between about 1 and 10,000 angstroms.
- 5 19. The thermocouple of Claim 18, where said devitrification barrier coating has a thickness between about 50 and 5000 angstroms thick.
20. The thermocouple of Claim 19, where said devitrification barrier coating has a thickness between about 500 and 3,000 angstroms thick.
- 10 21. The thermocouple of Claim 15, where said devitrification barrier coating is formed from the group consisting silicon nitride, diamond, titanium nitride, titanium carbon nitride and combinations thereof.
22. The thermocouple of Claim 15, wherein said devitrification barrier coating covers an entire portion of said thermocouple.
- 15 23. The thermocouple of Claim 15, wherein devitrification barrier coating covers a portion of the thermocouple that is most susceptible to devitrification.
24. The thermocouple of Claim 15, wherein devitrification barrier coating covers a tip of said thermocouple.
- 15 25. A method of minimizing devitrification in one or more vitreous components of a chemical vapor deposition process chamber, said method comprising the step of coating at least a portion of said one or more vitreous components with a barrier layer to protect said one or more vitreous components from processing gases in the chemical vapor deposition process chamber.
- 20 26. The method of Claim 25, wherein coating at least a portion of said one or more vitreous components with a barrier layer includes using chemical vapor deposition to form said barrier layer.
27. The method of Claim 25, wherein coating at least a portion of said one or more vitreous components includes forming the barrier layer from silicon nitride.
- 25 28. The method of Claim 27, wherein said step of forming the barrier layer out of silicon nitride includes using chemical vapor deposition to form said barrier layer.
29. The method of Claim 27, wherein said step of forming the barrier layer out of silicon nitride includes forming said barrier layer such that said barrier layer has a thickness between about 1 and 10,000 angstroms.
- 30 30. The method of Claim 29, wherein said step of forming the barrier layer out of silicon nitride includes forming said barrier layer such that said barrier layer has a thickness between about 500 and 3,000 angstroms thick.
31. The method of Claim 25, wherein coating at least a portion of said one or more vitreous components with a barrier layer includes forming the barrier layer from the group consisting of silicon nitride, diamond, titanium nitride, titanium carbon nitride, and combinations thereof.

WO 01/78115

PCT/US01/11223

32. The method of Claim 25, wherein coating at least a portion of said one or more vitreous components includes coating at least a portion of a thermocouple sheath.
33. The method of Claim 32, wherein coating at least a portion of said thermocouple includes coating a portion of the thermocouple sheath that is most susceptible to devitrification.
- 5 34. The method of Claim 32, wherein coating at least a portion of said thermocouple sheath includes covering a tip of said thermocouple sheath.
35. The method of Claim 32, wherein coating at least a portion of said thermocouple includes covering a portion of the thermocouple that is near a susceptor of said chemical vapor deposition process chamber.
- 10 36. The method of Claim 25, wherein coating at least a portion of said one or more vitreous components includes coating an entire portion of a thermocouple sheath.
37. A chemical vapor deposition apparatus comprising a thermocouple, said thermocouple comprising thermocouple wires; a vitreous sheath surrounding the wires; and means for minimizing devitrification in said thermocouple.
- 15 38. The apparatus of Claim 37, wherein said means comprises a silicon nitride coating.
39. A support device configured to support a susceptor in a chemical vapor deposition chamber, said support device including a plurality of arms, each of said arms having a distal end configured to directly contact and support said susceptor, said distal end being covered at least in part by a devitrification barrier coating.
40. The support device of Claim 39, wherein said support device includes three arms.
- 20 41. The support device of Claim 39, wherein said distal end comprises an upwardly extending projection.
42. The support device of Claim 39, wherein said distal end is formed from quartz.
43. The support device of Claim 39, wherein said devitrification barrier coating comprises silicon nitride.
- 25 44. The support device of Claim 39, where said devitrification barrier coating is formed from the group consisting silicon nitride, diamond, titanium nitride, titanium carbon nitride and combinations thereof.
45. The support device of Claim 39, wherein said devitrification barrier coating covers an entire portion of said distal end.

30

WO 01/78115

PCT/US01/11223

1 / 4

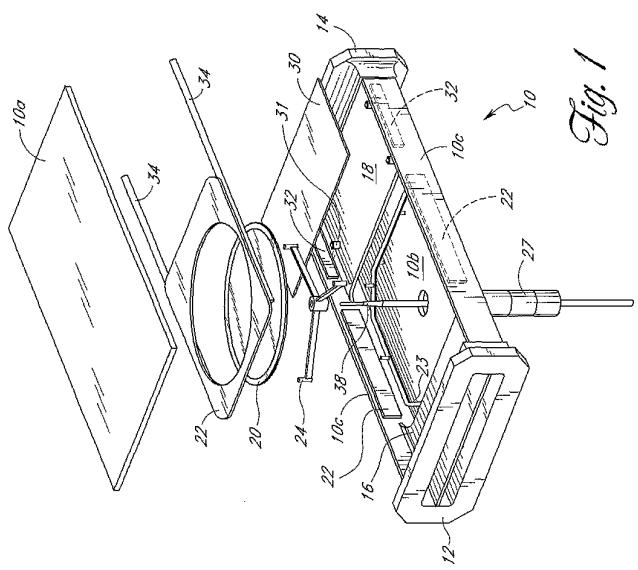


Fig. 1

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/78115

PCT/US01/11223

2/4

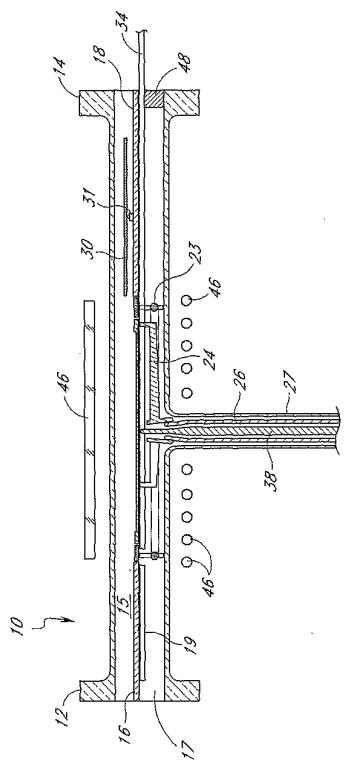


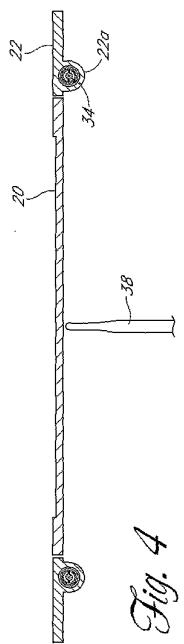
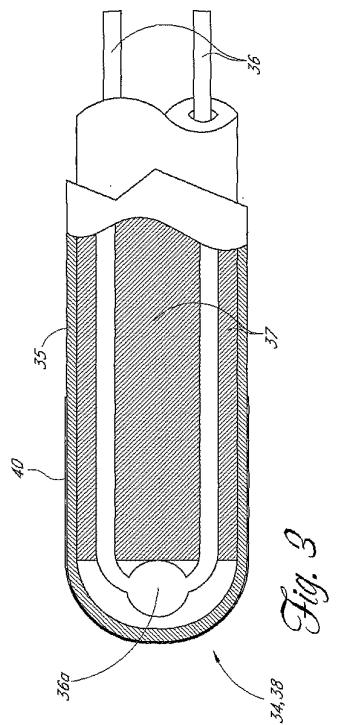
Fig. 2

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/78115

PCT/US01/11223

3/4

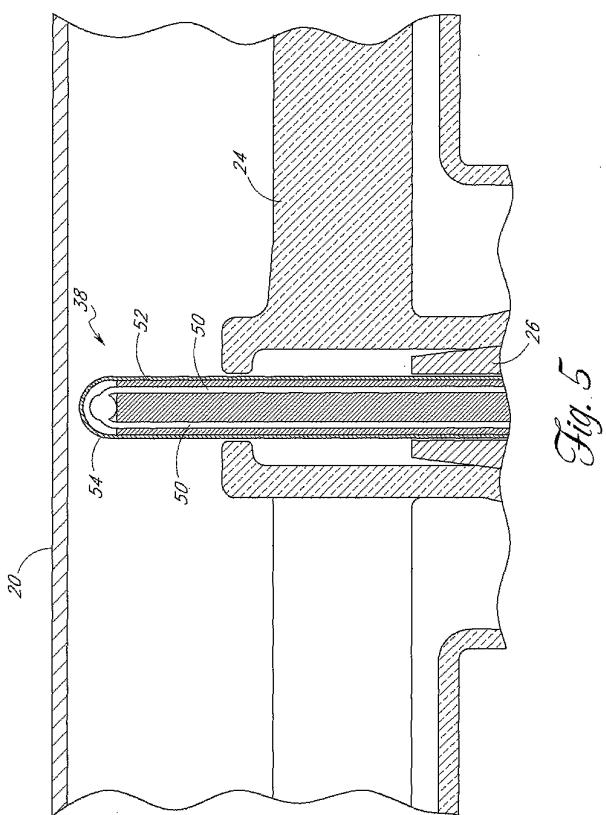


SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

WO 01/78115

PCT/US01/11223

4/4



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
18 October 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/078115 A3(51) International Patent Classification⁵: C23C 16/44, 16/458, G01K 1/08

(74) Agent: ALTMAN, Daniel, E., Krohbe, Martens, Olson, and Bear LLP, 620 Newport Center Drive, 16th Floor, Newport Beach, CA 92660 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/11223

(81) Designated States (national): JP, KR.

(22) International Filing Date: 6 April 2001 (06.04.2001)

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CII, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Filing Language: English

Published:
with international search report

(26) Publication Language: English

(88) Date of publication of the international search report: 13 March 2003

(30) Priority Data: 60/195,561 6 April 2000 (06.04.2000) US

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

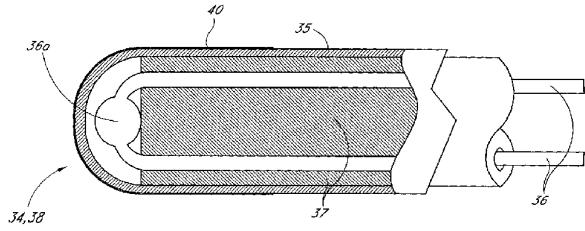
(71) Applicant: ASM AMERICA, INC. [US/US]; 3440 East University Drive, Phoenix, AZ 85034 (US).

(72) Inventor: HALPIN, Michael, W; 3435 E. Desert Trumped Rd., Phoenix, AZ 85044 (US).



(54) Title: BARRIER COATING FOR VITREOUS MATERIALS

WO 01/078115 A3



(57) Abstract: A chemical vapor deposition apparatus comprises a reaction chamber and one or more vitreous components having an outer surface that is covered at least in part by a devitrification barrier layer. In some arrangements, the one or more vitreous components can include a thermocouple. In a preferred arrangement, the devitrification barrier coating is formed from silicon nitride, which can be deposited on the vitreous component using chemical vapor deposition (CVD).

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
18 October 2001 (18.10.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/078115 A3

(51) International Patent Classification? C23C 16/44, 16/458, G01K 1/08 (74) Agent: ALTMAN, Daniel, E.; Knobbe, Martens, Olson, and Bear LLP, 620 Newport Center Drive, 16th Floor, Newport Beach, CA 92660 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/11223

(81) Designated States (national): JP, KR.

(22) International Filing Date: 6 April 2001 (06.04.2001)

(25) Filing Language: English

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) Publication Language: English

Published:
--- with international search report

(30) Priority Data: 60/195,561 6 April 2000 (06.04.2000) US

(88) Date of publication of the international search report: 13 March 2003

(71) Applicant: ASM AMERICA, INC. (US/US); 3440 East University Drive, Phoenix, AZ 85034 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

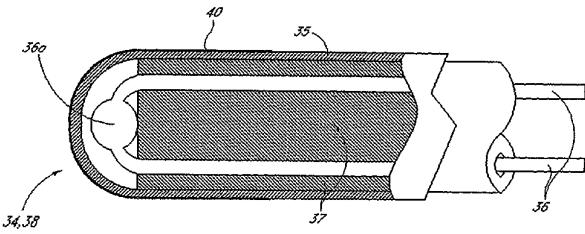
(72) Inventor: HALPIN, Michael, W.; 3435 E. Desert Trumped Rd., Phoenix, AZ 85044 (US).



(1) 60300761876



(54) Title: BARRIER COATING FOR VITREOUS MATERIALS



WO 01/078115 A3

(57) Abstract: A chemical vapor deposition apparatus comprises a reaction chamber and one or more vitreous components having an outer surface that is covered at least in part by a devitrification barrier layer. In some arrangements, the one or more vitreous components can include a thermocouple. In a preferred arrangement, the devitrification barrier coating is formed from silicon nitride, which can be deposited on the vitreous component using chemical vapor deposition (CVD).

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/US 01/11223
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C23C16/44 C23C16/458 G01K1/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23C G01K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 154 695 A (EHRHARDT WLFRIED;FLEISCHACK MANFRED; HERKLLOTZ HANS; RICHTER EDGAR; B) 14 April 1982 (1982-04-14) page 1, paragraph 1; claims; example 1 ---	1,2,10, 14,25
X	EP 0 229 488 A (ANICON INC) 22 July 1987 (1987-07-22) column 6, line 5 - line 17; claims; example 1 ---	1-5,9, 10,14, 25-29,31
X	US 5 562 774 A (BREIDENBACH ET AL.) 8 October 1996 (1996-10-08) column 4, line 7 - line 18; claims ---	1-3,10, 14,25,26 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *C* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but which is considered to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step if the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *K* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 November 2002	Date of mailing of the International search report 28/11/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Patterson, A	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/US 01/11223
C(continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 23276 A (ASM INC) 14 May 1999 (1999-05-14)	1,2,12, 15,16, 22,23, 25,32, 33,36 39-45
A	page 6, line 19 -page 7, line 15; claims ---	1,2,12, 15,16, 22,23, 25,32, 33,36
Y	US 4 692 556 A (BOLLEN THEO P C ET AL) 8 September 1987 (1987-09-08)	
	abstract; claim 1 -----	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		national application No. PCT/US 01/11223
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)		
<p>This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: 2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically: 3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a). 		
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)		
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:</p> <p style="text-align: center;">see additional sheet</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims. 2. <input checked="" type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 		
<p>Remark on Protest</p> <p style="text-align: center;"><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.</p>		

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1998)

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-12 14-38

Vitreous components in general provided with a barrier coating which prevents devitrification (not novel), in particular a coated thermocouple sheath.

2. Claims: 13 39-45

Portion of a vitreous substrate support member provided with a coating which prevents devitrification.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Int'l Application No PCT/US 01/11223
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DD 154695	A 14-04-1982	DD 154695 A1	14-04-1982	
EP 0229488	A 22-07-1987	AU 6610286 A EP 0229488 A1 JP 62134936 A	11-06-1987 22-07-1987 18-06-1987	
US 5562774	A 08-10-1996	DE 4429825 C1 EP 0698584 A2 JP 2883028 B2 JP 8083835 A KR 162545 B1	09-11-1995 28-02-1996 19-04-1999 26-03-1996 16-11-1998	
WO 9923276	A 14-05-1999	EP 1029109 A1 JP 2001522138 T WO 9923276 A1 US 6325858 B1	23-08-2000 13-11-2001 14-05-1999 04-12-2001	
US 4692556	A 08-09-1987	DE 3541326 A1 US 4645865 A CA 1286124 A1 BE 902769 A2 DE 3522433 A1 FR 2566904 A1	27-05-1987 24-02-1987 16-07-1991 30-12-1985 02-01-1986 03-01-1986	

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

(L)60300760986



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/US 01/11223
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C23C16/44 C23C16/458 601K1/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C23C 601K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 154 695 A (EHRHARDT WILFRIED;FLEISCHHACK MANFRED; HERKLÖTZ HANS; RICHTER EDGAR; B) 14 April 1982 (1982-04-14) page 1, paragraph 1; claims; example 1	1,2,10, 14,25
X	EP 0 229 488 A (ANICON INC) 22 July 1987 (1987-07-22) column 6, line 5 - line 17; claims; example 1	1-5,9, 10,14, 25-29,31
X	US 5 562 774 A (BREIDENBACH ET AL.) 8 October 1996 (1996-10-08) column 4, line 7 - line 18; claims --- -/-	1-3,10, 15,5,12 14,25,26
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document not published on or after the International filing date *U* document in which may have doubts on priority, claim(s) or novelty as cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
15 November 2002	28/11/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5010 Patenttaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Patterson, A	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1995)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No. PCT/US 01/11223
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 23276 A (AGM INC) 14 May 1999 (1999-05-14)	1,2,12, 15,16, 22,23, 25,32, 33,36 39-45
A	page 6, line 19 -page 7, line 15; claims	
Y	US 4 692 556 A (BOLLEN THEO P C ET AL) 8 September 1987 (1987-09-08)	1,2,12, 15,16, 22,23, 25,32, 33,36
	abstract; claim 1	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 01/11223				
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)						
<p>This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: 2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically: 3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a). 						
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)						
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:</p> <p style="text-align: center;">see additional sheet</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims. 2. <input checked="" type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 						
<p>Remark on Protest</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; text-align: left; vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> </td> <td style="width: 70%; text-align: left; vertical-align: top;">The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.</td> </tr> <tr> <td style="text-align: left; vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> </td> <td style="text-align: left; vertical-align: top;">No protest accompanied the payment of additional search fees.</td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.
<input type="checkbox"/>	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.					
<input type="checkbox"/>	No protest accompanied the payment of additional search fees.					

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1998)

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-12 14-38

Vitreous components in general provided with a barrier coating which prevents devitrification (not novel), in particular a coated thermocouple sheath.

2. Claims: 13 39-45

Portion of a vitreous substrate support member provided with a coating which prevents devitrification.

51

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Int'l Application No PCT/US 01/11223
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DD 154695	A 14-04-1982	DD 154695 A1	14-04-1982	
EP 0229488	A 22-07-1987	AU 6610286 A EP 0229488 A1 JP 62134936 A	11-06-1987 22-07-1987 18-06-1987	
US 5562774	A 08-10-1996	DE 4429825 C1 EP 0698584 A2 JP 2883028 B2 JP 8083835 A KR 162545 B1	09-11-1995 28-02-1996 19-04-1999 26-03-1996 16-11-1998	
WO 9923276	A 14-05-1999	EP 1029109 A1 JP 2001522138 T WO 9923276 A1 US 6325858 B1	23-08-2000 13-11-2001 14-05-1999 04-12-2001	
US 4692556	A 08-09-1987	DE 3541326 A1 US 4645865 A CA 1286124 A1 BE 902769 A2 DE 3522433 A1 FR 2566904 A1	27-05-1987 24-02-1987 16-07-1991 30-12-1985 02-01-1986 03-01-1986	

Form PCT/US02/0210 (patent family search) (July 1992)

フロントページの続き

(74)代理人 100094101

弁理士 館 泰光

(74)代理人 100099988

弁理士 斎藤 健治

(74)代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

(74)代理人 100099911

弁理士 關 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 瞳子

(72)発明者 ハルピン マイケル ダブリュー.

アメリカ合衆国 85044 アリゾナ フェニックス 3435 イー. デザート トランペ
ット ロード

F ターム(参考) 4K030 BA18 BA28 BA38 BA40 BA41 CA06 JA01 JA10 KA09 KA39

KA47 LA01

5F045 AA03 BB08 DP01 DQ10 EB03 EC05