



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I461572 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：097149445

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl. : C23C4/10 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/21 美國

12/004,907

(71)申請人：應用材料股份有限公司 (美國) APPLIED MATERIALS, INC. (US)
美國(72)發明人：孫語南 SUN, JENNIFER, Y. (US)；徐力 XU, LI (US)；柯林肯尼 S COLLINS,
KENNETH S. (US)；葛瑞夫斯湯瑪斯 GRAVES, THOMAS (US)；段仁官 DUAN,
REN-GUAN (CN)；薩奇山恩 THACH, SENH (US)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

US 2002/110698A1

US 2005/100757A1

審查人員：謝孟儒

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：6 共 42 頁

(54)名稱

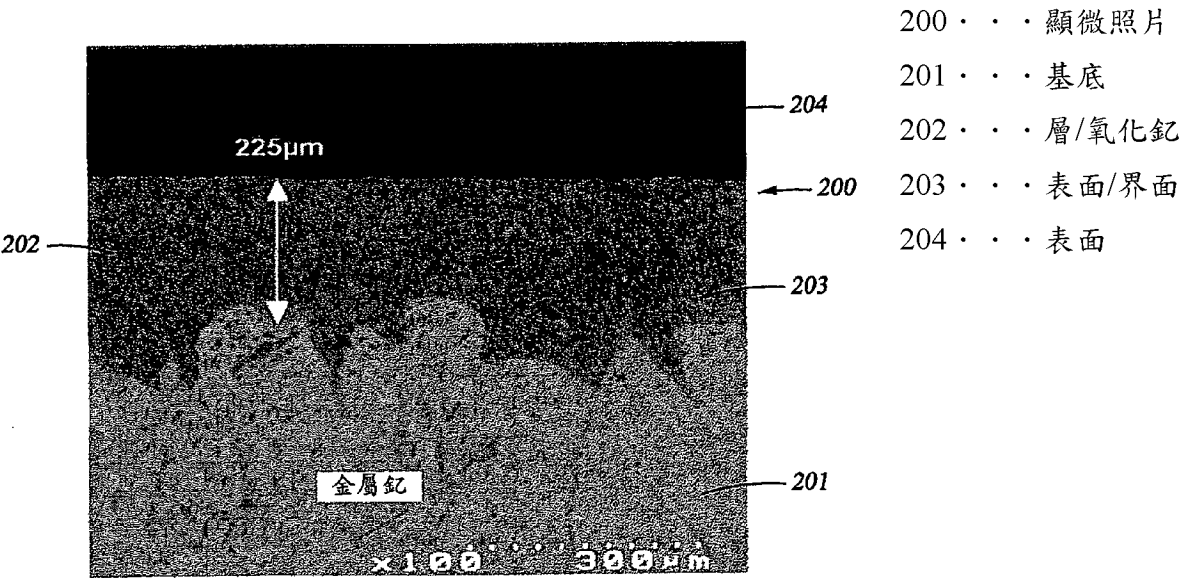
具有氧化塗層之抗腐蝕、含鈮金屬的電漿腔室部件

EROSION RESISTANT YTTRIUM COMPRISING METAL WITH OXIDIZED COATING FOR
PLASMA CHAMBER COMPONENTS

(57)摘要

本發明係描述一種可抵抗由化學活性電漿所導致之侵蝕或腐蝕的物件以及製造該物件的方法。該物件包括一金屬或金屬合金基底，該基底之表面上具有一塗層，且該塗層為該金屬或金屬合金的一氧化物。該氧化物塗層之結構在本質上為柱狀。構成氧化物的結晶之一晶粒尺寸在該氧化物塗層之一暴露表面為較大，而在該氧化物塗層與該金屬或金屬合金基底之間的一界面為較小，以及其中該氧化物塗層在該氧化物塗層與該金屬或金屬合金基底之間的該界面處呈壓迫狀態。一般來說，該金屬係選自由鈮、鈷、鈔、鈔、鈔、鈔、鈔、鈔、鈔、鈔、或其組合所組成之群組。

An article which is resistant to corrosion or erosion by chemically active plasmas and a method of making the article are described. The article is comprised of a metal or metal alloy substrate having on its surface a coating which is an oxide of the metal or metal alloy. The structure of the oxide coating is columnar in nature. The grain size of the crystals which make up the oxide is larger at the surface of the oxide coating than at the interface between the oxide coating and the metal or metal alloy substrate, and wherein the oxide coating is in compression at the interface between the oxide coating and the metal or metal alloy substrate. Typically the metal is selected from the group consisting of yttrium, neodymium, samarium, terbium, dysprosium, erbium, ytterbium, scandium, hafnium, niobium or combinations thereof.



第2圖

六、發明說明：

【相關申請案】

本發明係與下列申請案為相關：目前為待審之 Sun 等人的美國申請序號第 11/796,210 號，申請日為 2007 年 4 月 27 日，專利名稱為「降低暴露於含鹵素電漿之半導體製程設備的腐蝕率之方法 (Method of Reducing The Erosion Rate Of Semiconductor Processing Apparatus Exposed To Halogen-Containing Plasmas)」；目前為待審之 Sun 等人的美國專利申請序號第 11/796,211 號，申請日為 2007 年 4 月 27 日，專利名稱為「降低暴露於含鹵素電漿之表面的腐蝕率之方法及設備 (Method And Apparatus Which Reduce The Erosion Rate Of Surfaces Exposed To Halogen-Containing Plasmas)」；以及目前為待審之 Sun 等人的美國專利申請序號第 11/890,156 號，申請日為 2007 年 8 月 2 日，專利名稱為「具有受控之電阻性的抗電漿陶瓷 (Plasma-resistant Ceramics With Controlled Electrical Resistivity)」。所有上述申請案之標的及申請內容皆併入本說明書中以做為參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明之實施例係涉及抗腐蝕之半導體製程部件，且該部件包括鈹金屬基底 (substrate)。本發明亦描述製造此種部件之一種方法。

【先前技術】

此部分描述與本發明所揭露之實施例相關的背景技術。但並未意味或隱含在此討論的背景係合法構成先前技術。

在存在有腐蝕性環境的條件下，抗侵蝕（包括腐蝕）對於在半導體製程腔室中使用的設備部件及襯墊是一種關鍵的特性。雖然侵蝕性電漿大多數係存在於半導體製程環境（包括電漿輔助化學氣相沉積【PECVD】及物理氣相沉積【PVD】）中，但最具侵蝕性的電漿環境為用於清潔製程設備及用於蝕刻半導體基板的電漿環境。更確實是在當存在有高能電漿，且結合化學反應性以作用環境中的部件表面時。

用於製造電子元件及微機電系統（MEMS）之製程腔室中的製程腔室襯墊及部件設備通常係由鋁及鋁合金構成。製程腔室及部件設備（存在於腔室中）的表面通常經過陽極電鍍（anodized），以提供對於侵蝕性環境之某程度的保護。然而，陽極電鍍層的完整性會被鋁或鋁合金中的雜質所破壞，因此，侵蝕會提早發生，因而降低保護性塗層的使用壽命。相較於部分其他的陶瓷材料，氧化鋁的抗電漿特性並非較佳，因此，各種組成之陶瓷塗層已用於取代上述之氧化鋁層，且在部分實例中，各種組成之陶瓷塗層也已用於陽極電鍍層之表面上，藉以

增進下方之鋁系 (aluminum-based) 材料的保護作用。

氧化鈮為一種陶瓷材料，且已顯示出其可用於保護暴露於半導體元件製造中所使用的含鹵素電漿之鋁與鋁合金表面。已將氧化鈮塗層使用且應用在高純度鋁合金製程腔室表面（或製程部件表面）之陽極電鍍表面上方，以提供絕佳之侵蝕保護（例如上述之 Sun 等人的美國專利第 6,777,873 號）。可以使用例如噴塗、物理氣相沉積 (PVD) 或化學氣相沉積 (CVD) 之方法來施加保護性塗層。

設備部件之腔室壁或襯墊的基底部分 (substrate base) 材料可以為陶瓷材料 (Al_2O_3 、 SiO_2 、 AlN 等)、可以為鋁或不鏽鋼、或可以為其他金屬或金屬合金。而這些材料之任一者可以在基底部分材料上具有一噴灑薄膜。此薄膜係由週期表的 III-B 族元素之化合物製成，例如 Y_2O_3 。而此薄膜可實質包括 Al_2O_3 及 Y_2O_3 。亦已提及鈮鋁石榴石 (YAG) 之噴灑薄膜。噴灑薄膜之實例的厚度係介於 $50\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 。

對於為了提供抗侵蝕及抗腐蝕性而噴塗有包含氧化鈮之薄膜的鋁及鋁合金已出現了問題。當含有氧化鈮薄膜之表面相較於鋁或鋁合金或陽極電鍍鋁之表面而更具抗侵蝕及抗腐蝕性時，則此抗性會大幅地小於固態氧化鈮燒結之部件的抗性。然而，固態燒結之氧化鈮腔室襯墊或部件的導電性在鋁的傳導性為期望範圍之實例中是為不利的。相較於鋁，固態燒結之氧化鈮的機械特性較差，

也就是鋁較不易碎。舉例來說，鋁提供較佳之拉伸強度、降伏強度 (yield strength) 以及抗撓強度 (flexural strength)。

因此半導體工業需要一種提供高度抗侵蝕及抗腐蝕表面的改良式材料，且其可提供相較於鋁而具有競爭性之電學及機械特性。

【發明內容】

本發明揭露一種可抵抗由化學活性電漿所導致之侵蝕或腐蝕的物件，該物件包括：一金屬或金屬合金基底，具有一表面；以及一氧化物塗層，包括存在於該表面上之該金屬或金屬合金的一氧化物，其中該氧化物塗層之一結構在本質上為柱狀 (columnar)，其中在該氧化物塗層中的結晶之一晶粒尺寸在該氧化物塗層之一暴露表面為較大，而在該氧化物塗層與該金屬或金屬合金基底之間的一界面為較小，以及其中該氧化物塗層在該氧化物塗層與該金屬或金屬合金基底之間的該界面處呈壓迫狀態 (in compression)。

本發明又揭露一種製造一物件的方法，該物件具有一金屬或金屬合金基底，該方法包括：在該金屬或金屬合金基底的一表面上形成一氧化物塗層，其中該形成該氧化物塗層之步驟包括利用一熱氧化製程，該熱氧化製程包括：將該金屬或金屬合金基底暴露於包括氧之一周圍

環境 (ambient atmosphere)；以及使用一時間溫度分佈 (time temperature profile) 以形成該氧化物塗層，且該時間溫度分佈為由一初始快速加熱速率至一逐漸降低的加熱速率。

【實施方式】

本發明之實施例係關於特殊之鈮金屬及鈮金屬合金基底，該基底具有利用熱氧化製程而形成在金屬表面上的包含氧化鈮之塗層。此種材料可以用於半導體及 MEMS 元件之生產所使用的製程環境中。在一實施態樣中，由熱氧化製程所產生之金屬鈮及氧化鈮相較於基底金屬而具有相似的熱膨脹係數，而此可提供塗層與下方基底之間較佳的界面。藉此，金屬鈮與氧化鈮塗層之間產生較少的應力，且增加了部件的使用壽命。在一實施態樣中，由熱氧化所產生的金屬鈮及氧化鈮亦存在有相似的導熱性，而此會增進在半導體及 MEMS 製程操作過程中之整個部件的溫度均一性。

由實驗證實，當基底在熱氧化製程之後冷卻時，則根據本發明之熱氧化製程所產生的氧化鈮塗層與下方金屬基底係成壓迫狀態。由於此壓迫，隨著塗層表面朝向下方基底的距離增加，則氧化物塗層的多孔性降低。此結合了強界面，其傾向於不會產生例如當氧化鈮塗層噴塗在鋁基底表面上時所出現的破裂或產生空隙的現象。

藉由熱氧化產生氧化鈮塗層的驚人優點在於相較於例如陽極電鍍製程而能獲得較厚的塗層之能力。取決於鈮金屬的摻雜物，可以在 750°C 且 15 分鐘的短時間藉由鈮金屬基底的熱氧化獲得例如約 $225\text{ }\mu\text{m}$ 或更大的塗層厚度。相較之下，陽極電鍍之塗層的最大厚度為約 $8\text{ }\mu\text{m}\sim 9\text{ }\mu\text{m}$ 。

本發明之實施例相較於習知技藝而能獲得較厚的塗層。舉例來說，取決於在熱氧化製程中的溫度分佈，塗層的厚度例如為約 $1\text{ }\mu\text{m}\sim$ 約 $500\text{ }\mu\text{m}$ ，且一般係介於約 $10\text{ }\mu\text{m}\sim$ 約 $400\text{ }\mu\text{m}$ 。在一實施例中，有利的溫度分佈為在初始時鈮金屬（包括金屬合金）快速加熱至期望最高溫度、將基底維持在最高溫度一段時間、並接著基底溫度逐漸下降直到氧化鈮的形成速率實質停止為止。

此溫度分佈係基於發明人的發現，在所形成之氧化鈮塗層的頂表面具有大晶粒尺寸的氧化鈮結晶，而此允許氧可較易移動進入鈮金屬基底。再者，在與鈮金屬基底之界面，具有小晶粒尺寸之氧化鈮結晶是有利的，藉以提供界面處之穩定性。在本發明之一實施例中，在熱氧化製程過程中的溫度分佈係經設定，以在所形成之氧化鈮塗層的頂表面具有大晶粒尺寸的氧化鈮結晶。在另一實施例中，熱氧化製程過程中的溫度分佈係經設定，以在與鈮金屬基底之界面提供小晶粒尺寸的氧化鈮結晶。

在一實施例中，鈮金屬基底係快速加熱（例如但不限於以約 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速率）至介於約 $700^{\circ}\text{C}\sim$ 約 1050°C 的

最高溫度。待製造之部件部分係保持在最高溫度之下一段時間，而在此段時間內，大晶粒之結晶生長。而此段時間為較小晶粒之氧化鈮結晶生長的時間長度之約 1% ~ 約 5%。由於結晶形成之機制之故，較小的結晶生長在較大結晶的下方，此將於下再討論。在溫度降低期間形成之較小晶粒尺寸的氧化鈮會隨著製程溫度下降而逐漸地變小，直到溫度到達約 400°C。在較低溫度下，氧化鈮結晶生長相當地緩慢。

形成例如平均厚度高達約 225 μm 或更大之厚氧化鈮塗層之驚人能力可以歸因於所形成之氧化鈮結晶的特殊晶界結構，而此提供氧化製程持續進行時氧穿透的通道。氧由表面擴散至氧化物與金屬之界面的方式有兩種，一種是晶界擴散，另一種則是晶粒擴散（晶格/空隙）。藉由將微量元素摻雜至鈮金屬，或是藉由控制在熱氧化製程環境中的氧分壓，則可控制優先的擴散方式。舉例來說，藉由摻雜微量元素至高純度的鈮金屬中，可調整晶界擴散至較快的氧擴散路徑，則可在鈮金屬基底上獲得既定且期望的氧化鈮（yttria）層厚度，而厚度係基本地取決於熱氧化時間。與晶界擴散相比，晶粒擴散（晶格/空隙）氧化鈮之生長速率慢。然而，可以藉由使得熱氧化環境中之氧分壓最佳化而可改善晶粒擴散的速率（空隙擴散），而此會導致在氧化鈮層中形成更多的氧空間。

一般來說，添加至鈮金屬基底或是鈮金屬合金基底之

摻質 (dopant) 量係小於約 0.1 (重量) %。當將摻質 (微量元素) 添加入鈇金屬或鈇金屬合金基底，則氧化周圍環境 (ambient environment) 中之氧含量為約 5 (體積) % ~ 25 (體積) %。氧化周圍環境在含有 10 (體積) % 的氧時作用特別良好。當並未添加摻質至鈇金屬或鈇金屬合金基底時，則氧化周圍環境中之氧含量為約 5 (體積) % ~ 100 (體積) %。含有約 21 (體積) % 的氧之空氣作用良好。此乃因為當周圍環境中的氧之分壓較低時，氧會傾向以較快速度注入鈇金屬或鈇金屬合金中，然而，氧化物的形成速率緩慢。當氧的分壓較高時，則氧注入較緩慢，但有較多的氧可用，故氧化物的形成速率較快。藉由添加摻質，及在周圍環境中使用較低的氧分壓，則可能在氧化物與基底的界面獲得期望之較小的晶粒尺寸的結晶，且仍具有用於製造之可接受的氧化物形成速率。

在較低的氧化溫度下，氧與金屬作用以形成氧化物之反應速率下降。再者，一旦氧化製程結束，則部件返回室溫，或當部件處於周圍半導體或 MEMS 製程條件 (溫度一般低於約 400°C) 下時，氧化鈇則受到下方鈇金屬基底的壓迫。在與鈇金屬之界面區域的氧化鈇晶粒尺寸可經調整，藉此壓迫量係足以實質減少 (實質預防) 半導體製程的反應性物種在氧化鈇結晶中往下移動至鈇金屬基底的表面。同時，壓迫量不會過大而造成氧化鈇與鈇金屬基底的表面分離或破裂。

作為詳細說明的序言，應注意的是，在說明書及所附申請專利範圍中所使用的單數形式「一」及「該」包括複數的指示對象，除非說明書另有清楚指示。

當使用「約」一詞時，意指標稱值 (nominal value) 的 $\pm 10\%$ 。

為協助了解，盡可能的話，使用相同的元件符號來代表在圖式中共同的相同元件。可預測一實施例中的元件及特徵可有益地併入其他實施例中而不再贅述之。應注意的是，所附圖式僅繪示本發明之一示範實施例，以利於了解該實施例，但並非所有的實施例皆須圖式來助於了解，因此並未將圖式用來限定本發明之範疇，而本發明可承認等效之實施例。

在一實施例中，具有藉由熱氧化製程而形成在金屬表面上之包含氧化鈮的塗層之特殊的鈮金屬及鈮金屬合金基底係用於在半導體及 MEMS 元件之生產的製程環境中。金屬鈮以及藉由熱氧化製程所產生的氧化鈮具有相似的熱膨脹係數，而此會提供塗層與下方基底之間改良的界面。金屬鈮與由熱氧化所產生的氧化鈮具有相似的導熱性，而此會增進在半導體及 MEMS 製程操作中整個部件的溫度均一性。藉此，金屬鈮與氧化鈮塗層之間產生較少的應力，而部件的壽命增加。

下方之「表 1」顯示金屬鈮與其他用於製造半導體製程設備部件之其他金屬材料的特性比較。熟悉該技術領域之人士可藉由此表而了解相對於其他表列金屬而使用

$\times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})$						
導熱性 (300°K) (W/mK)	17.2	237.0	180.0	9.8	7.2	16.3 (373°K)
線膨脹係數 (K^{-1}) $\times 10^{-6}$ (20 - 100 °C)	10.6	23.1	23.4	11.2	8.6	15.9
楊氏模數 (GPa)	66.3 (聚;Poly)	70	70-80	205	114	193
體積彈性模數 (GPa)	37.3 (聚;Poly)	76	NA	NA	NA	NA
波森比 (Poisson's Ratio)	0.24	0.35	0.33	NA	NA	NA
勃氏硬度 (Brinell Hardness) (MPa)	30-60 (軟) 100-140 (硬)	245	NA	80-200	NA	217
維氏硬度 (Vickers Hardness) (MPa)	NA	167	NA	NA	NA	NA
莫氏硬度 (Mohs Hardness)	NA	2.75	NA	NA	NA	NA

金屬鈮與氧化鈮的特性比較

特性	鈮金屬	氧化鈮
線膨脹係數(K^{-1}) $\times 10^{-6}$ (20 - 100 °C)	10.6	7.2
導熱性 (300°K) (W/m°K)	17.2	13.7
電阻性 (298 °K) ($\Omega \cdot cm$)	57.0×10^{-6}	$> 10^{14}$
密度 (g/cm^3)	4.47 - 4.48	4.92
熔點 (°K)	1522 - 1795	2690
沸點 (°K)	3338 - 3611	4300
強度		
拉伸強度(MPa)	130 軟 455 硬	NA
降伏強度(MPa)	57 軟 375 硬	NA
抗撓強度(MPa)	NA	100
硬度		
勃氏硬度(MPa)	30-60 軟 100-140 硬	NA
維氏硬度(MPa)	NA	5.7
楊氏模數(GPa)	66.3	150

NA = 無法獲得

行進通過晶界，因而由結構的頂端開始恆定地生長。此不同於陽極電鍍製程，舉例來說，陽極電鍍製程為擴散限制，且需要化學反應劑往下擴散通過結晶結構，以與先形成之反應材料的基底反應。在陽極電鍍之實例中，陽極電鍍層的典型最大厚度為約 $8\text{ }\mu\text{m}$ 。

實例 1 中所使用的基底為摻雜有微量元素的鈮金屬，其中微量元素為小於 0.1 重量%（一般來說，添加入鈮金屬或鈮金屬合金之摻質量係小於約 0.1 重量%）。特別的是，將 20 ppm 的鎂、100 ppm 的鋁、200 ppm 的銅及 500 ppm 的鈣加入純鈮金屬以產生基底。透過此摻雜動作，所形成之氧化鈮層的晶界結構係調整為氧擴散路徑，提供氧由氧化物的表面朝向氧化物與下方金屬基底之間的界面之高擴散速率。氧化層厚度與熱製程時間之間的關係為線性關係。一般來說，該些摻質之有利的濃度範圍為：10 ppm~30 ppm（重量計）的鎂、10 ppm~110 ppm（重量計）的鋁、50 ppm~300 ppm（重量計）的銅及 10 ppm~800 ppm（重量計）的鈣。

樣品係置於購自加州聖克拉拉之應用材料公司（Applied Materials, Inc.）的型號 5503112 之熱氧化爐中。爐中的周圍環境為空氣。亦可使用氧含量小於或大於空氣體積 21% 的其他氣體組成。如前所討論，氧含量可介於約 5（體積）%~100（體積）%。當使用摻質時，氧注入較快，且氧含量介於約 5（體積）%~15（體積）%。

「第 1 圖」之時間-溫度分佈為目前已知最佳的分佈，此係針對具有上方之氧化鈮保護層的純鈮金屬基底之部件，此時間溫度分佈係基於實驗。在較高溫度（例如 750 °C）下，氧化鈮結晶生長為快速，然而，此結晶生長使得平均晶粒尺寸較大，係介於約 5 μm ~ 約 50 μm 。立方晶之氧化鈮結晶的較小晶粒尺寸係較佳在六方晶之鈮金屬基底與上方之立方晶的氧化鈮保護層之間的界面處，以降低在此界面的應變。

如前所討論，氧化鈮之結晶生長係傾向於藉由氧原子在氧化鈮結構中往下而朝向金屬結晶界面傳送。藉此，立方晶氧化鈮結晶的生長係恆定地在鈮金屬結晶結構的表面處發生。因此，若反應的初始溫度高並接著降低，則將會在鈮金屬與氧化鈮的界面表面處出現較小的立方晶氧化鈮結晶，以降低立方晶金屬鈮基底與上方之六方晶氧化鈮層之間的應變。「第 1 圖」顯示用於在下方之鈮金屬基底上產生氧化鈮保護層的熱氧化製程之圖 100。在軸 104 上所示之製程溫度為 °C，在軸 102 上所示之製程時間為分。一開始，鈮金屬基底係以約 25 °C / 分的快速率加熱約 29 分，以使鈮金屬基底之溫度由室溫增加至約 750 °C，如圖 100 之線 106 所示。溫度接著保持在約 750 °C 約 15 分，以提供大晶粒之氧化鈮結晶的快速初始生長，如圖 100 之線 108 所示。接著，溫度較緩慢地以約 5 °C / 分的速率降低，如圖 100 之線 110 所示，進行約 70 分以下降至約 400 °C。在 400 °C 下，氧化鈮之結晶生長非

常緩慢，並實際且實質的停止。接著，具有上方之氧化鈮保護層的基底鈮金屬以約 $25^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速率由 400°C 快速冷卻至室溫（約 25°C ）超過約 15 分，如圖 100 之線 112 所示。

一般來說，金屬或金屬合金基底以介於約 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ～ 約 $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的快速速率加熱，以使基底的溫度由室溫加熱至保持溫度，且該保持溫度係介於約 700°C ～ 約 1050°C 。基底溫度可保持在熱氧化之保持溫度下約 5 分～約 5 小時，以提供較大晶粒之氧化物結晶的快速初始生長。接著，基底的溫度可以較緩慢地下降，以約 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ～ 約 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速率下降至約 400°C 或更低，以允許較小晶粒之氧化物結晶生長。一旦基底的溫度介於約 400°C 或更低，基底可以約 $25^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ～ 約 $35^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的冷卻速率而更快地將基底冷卻至周圍溫度。

在過去，使用電解製程以產生氧化鈮層時，可以在鈮金屬表面上獲得氧化鈮的最大厚度，例如介於約 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ ～ 約 $8\text{ }\mu\text{m}$ ，此乃因為當氧化物厚度增加時，反應會實質減緩。本發明之方法並未受限於此，且以上述（及示於「第 1 圖」）方法處理之鈮金屬基底在暴露於處理的鈮金屬側提供約 $200\text{ }\mu\text{m}$ ～ 約 $240\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化鈮塗層厚度。在氧化製程之過程中，部分的基底會消耗，且結晶結構封裝會調整。藉此，在具有如「第 1 圖」所示之分佈的熱氧化製程之後，基底的厚度增加約 $32\text{ }\mu\text{m}$ 。

「第 2 圖」為顯微照片 200，其顯示具有上方之氧化

出氧化鈮塗層的整體紋理。顯微照片上的標度代表 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。「第 5C 圖」顯示較「第 5A 圖」更近距離（較大放大倍數）之氧化鈮塗層 504 之一區域的側視剖面圖的顯微照片 520，以較佳顯示出氧化鈮塗層結晶的柱狀結構 522。顯微照片上的標度代表 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 。如前所討論，此柱狀結構允許氧化鈮之較厚薄膜的生長，且控制塗層的頂表面之柱狀結構中的結晶晶粒的尺寸為較大，且在鈮金屬基底的界面為較小。

惟本發明雖以較佳實施例說明如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技術人員，在不脫離本發明的精神和範圍內所作的更動與潤飾，仍應屬本發明的技術範疇。

【圖式簡單說明】

為讓本發明之上述說明顯易懂，可配合參考實施例說明，其部分乃繪圖式。須注意的是，雖然所附圖式揭露本發明特定實施例，但其並非用以限定本發明之精神與範圍，任何熟習此技藝者，當可作各種之更動與潤飾而得等效實施例。

第 1 圖，顯示在金屬鈮基底之上方部分轉變為氧化鈮 (Y_2O_3) 之製程時間及溫度的圖 100。

第 2 圖，顯示具有上方氧化鈮保護層 202 之鈮金屬基底 201 的顯微照片 200。

第 3A 及 3B 圖，顯示出使用習知之電漿噴灑製程所產生之氧化鈮塗層的粗糙表面（第 3A 圖）與由本發明之熱氧化方法所生長之氧化鈮塗層的平滑表面（第 3B 圖）之間的差異。

第 4A～4E 圖，顯示在經過機械加工以形成穿過金屬鈮基底之開口的區域中，於金屬鈮基底的表面上方生長出保護性氧化鈮塗層的各種實施態樣。

第 4A 圖，顯示具有機械加工穿過測試片之二開口之鈮金屬測試片的上表面之顯微圖像。第一開口 402 係經鑽設以提供約 2 mm 的直徑，第二開口係經鑽設以提供約 1 mm 的直徑。

第 4B 圖，顯示出第 4A 圖之測試片的上表面之光顯微圖像，但是是在對鈮金屬之表面進行熱氧化以產生氧化物保護塗層之後。

第 4C 圖，係顯示在熱氧化製程之後（示於第 4B 圖），1 mm 直徑開口 402 的放大照片。

第 4D 圖，顯示第 4C 圖中所示之埋頭鑽設開口 402 的顯微照片之剖面側視圖，以繪示出連續且均一的氧化鈮塗層 412，而該塗層 412 係由埋頭之上開口區域 436、並往下經過開口 402 的下方部分 432 而產生。

第 4E 圖，顯示如同第 2 圖所示之氧化鈮塗層 202 與鈮金屬基底 201 的界面 203 之相同照片，並且經過標示以示出鈮金屬的粗糙表面 426 以及氧化鈮塗層的平滑表面 424。

第 5A 圖，顯示出鈇金屬基底 502 之一區域的側視剖面圖的顯微照片 500，其與氧化鈇塗層 504 有一界面 501。

第 5B 圖，顯示由較第 5A 圖更遠距離之氧化鈇塗層 504 之一區域的側視剖面圖的顯微照片 510，以較佳顯示出氧化鈇塗層的整體紋理。

第 5C 圖，顯示由較第 5A 圖更近距離之氧化鈇塗層 504 之一區域的側視剖面圖的顯微照片 520，以較佳顯示出氧化鈇塗層結晶的柱狀結構 522。

第 6 圖，顯示鈇鋁合金的相圖 600，以及在約 525°C 之熱氧化溫度而由該些合金形成之氧化物組成。

【主要元件符號說明】

100	圖	102	軸
104	軸	106,108,110,112	線
200	顯微照片	201	基底
202	層/氧化鈇	203	表面/界面
204	表面	300	顯微照片
302	表面	310	顯微照片
400,410	顯微圖像	401,411	上表面
402,404	開口	412,414	塗層
420	放大照片	421	開口
422	鈇金屬/基底	424	塗層/表面
426	周邊/表面	430	顯微照片

432	下方部分	436	區域
500,510,520	顯微照片	501	界面
502	基底	504	塗層
522	柱狀結構	600	相圖
601	YAl_3	602	$Al_5Y_3O_{12}$
603	YAl_2	604	$AlYO_3$
606	$Al_2Y_4O_9$	608	Y_2O_3

公告本**發明專利說明書**

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

※申請案號：97149445

※申請日期：2008年12月18日

※IPC分類：

C23C 4/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有氧化塗層之抗腐蝕、含鈮金屬的電漿腔室部件

EROSION RESISTANT YTTRIUM COMPRISING METAL WITH
OXIDIZED COATING FOR PLASMA CHAMBER COMPONENTS

二、中文發明摘要：

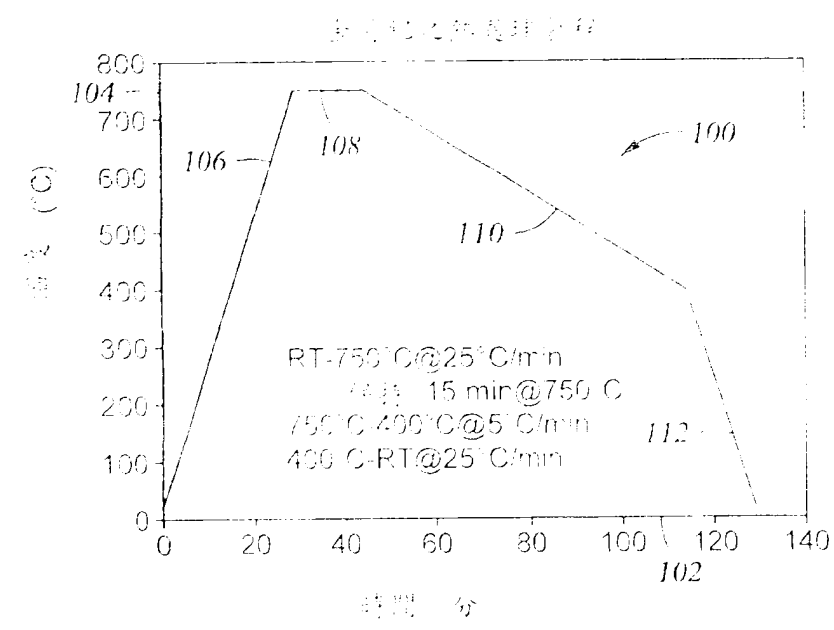
本發明係描述一種可抵抗由化學活性電漿所導致之侵蝕或腐蝕的物件以及製造該物件的方法。該物件包括一金屬或金屬合金基底，該基底之表面上具有一塗層，且該塗層為該金屬或金屬合金的一氧化物。該氧化物塗層之結構在本質上為柱狀。構成氧化物的結晶之一晶粒尺寸在該氧化物塗層之一暴露表面為較大，而在該氧化物塗層與該金屬或金屬合金基底之間的一界面為較小，以及其中該氧化物塗層在該氧化物塗層與該金屬或金屬合金基底之間的該界面處呈壓迫狀態。一般來說，該金屬係選自由鈮、鉍、鈔、鈦、鎢、鉬、鉭、鉛、鋇、或其組合所組成之群組。

三、英文發明摘要：

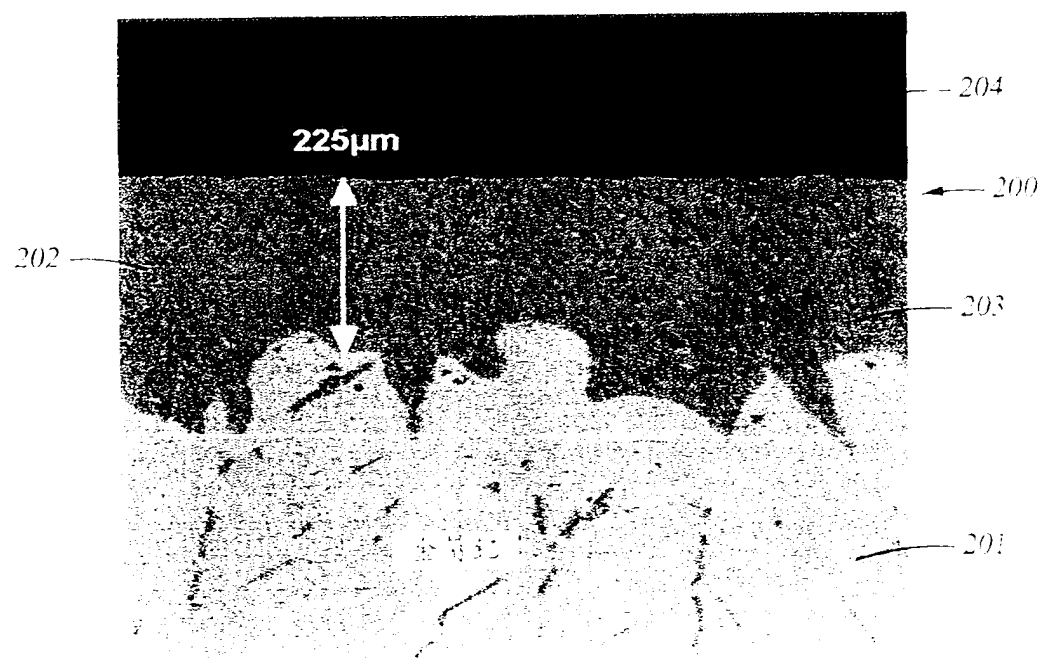
An article which is resistant to corrosion or erosion by chemically active plasmas and a method of making the article are described. The article is comprised of a metal or metal alloy substrate having on its surface a coating which is an oxide of the metal or metal alloy. The structure of the oxide coating is columnar in nature. The

grain size of the crystals which make up the oxide is larger at the surface of the oxide coating than at the interface between the oxide coating and the metal or metal alloy substrate, and wherein the oxide coating is in compression at the interface between the oxide coating and the metal or metal alloy substrate. Typically the metal is selected from the group consisting of yttrium, neodymium, samarium, terbium, dysprosium, erbium, ytterbium, scandium, hafnium, niobium or combinations thereof.

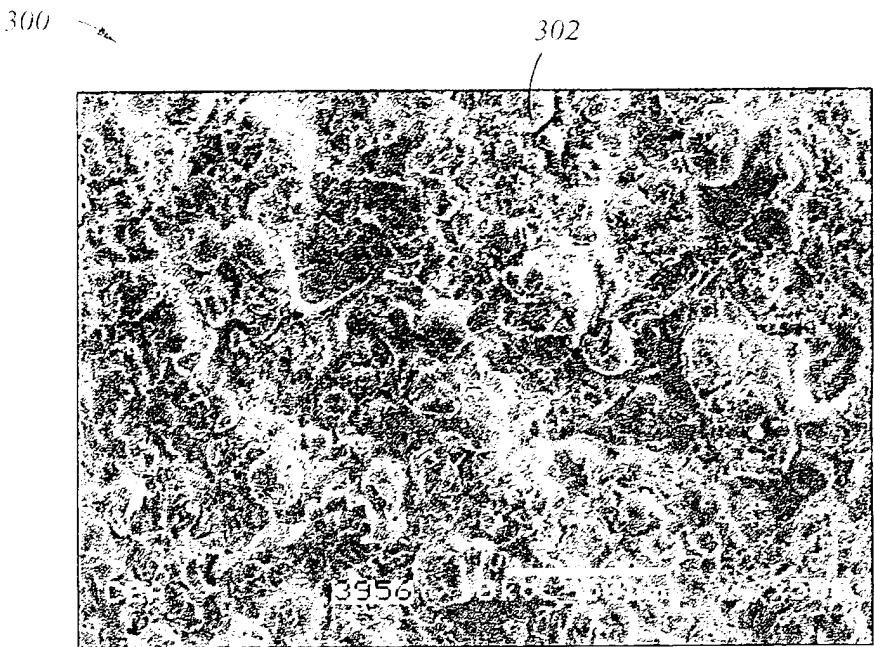
六、圖式：



第1圖

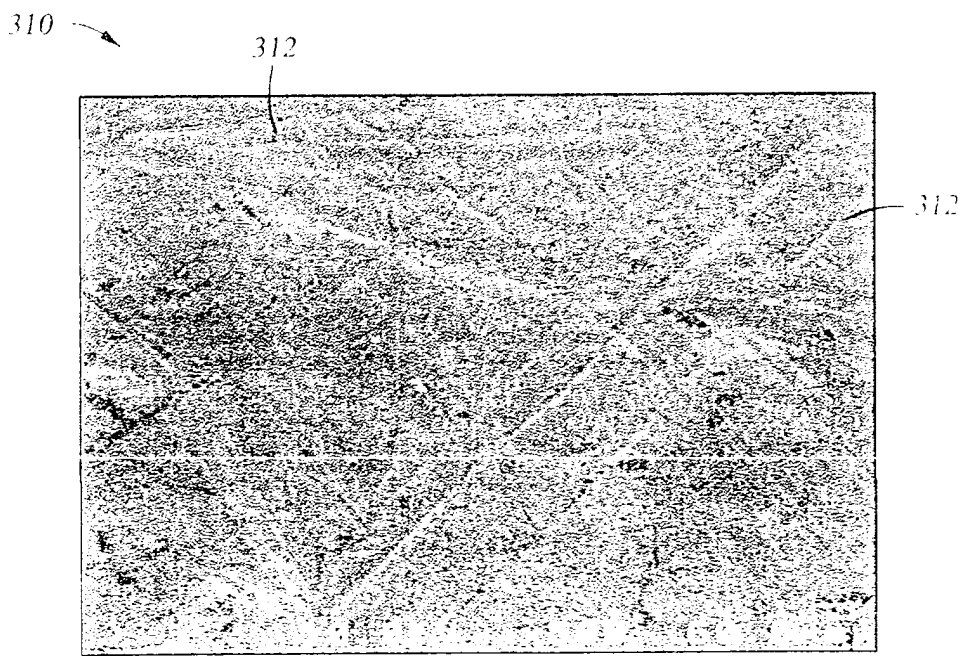


第2圖



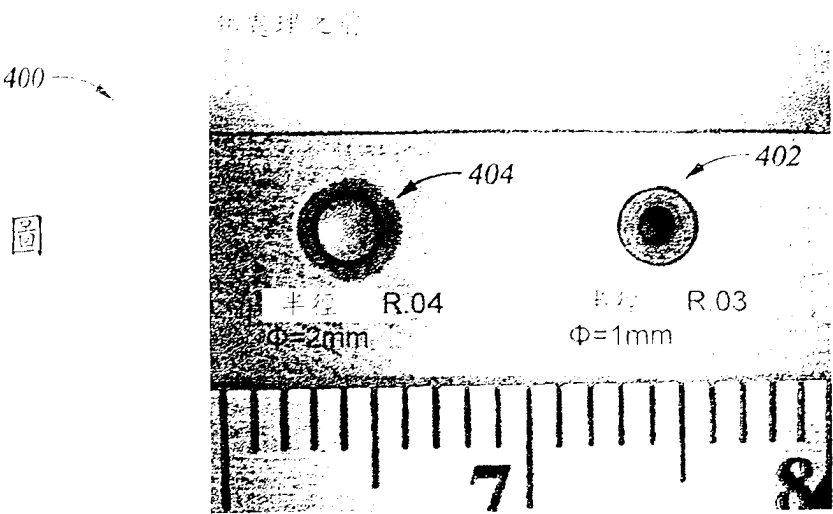
第3A圖

(習知技藝)

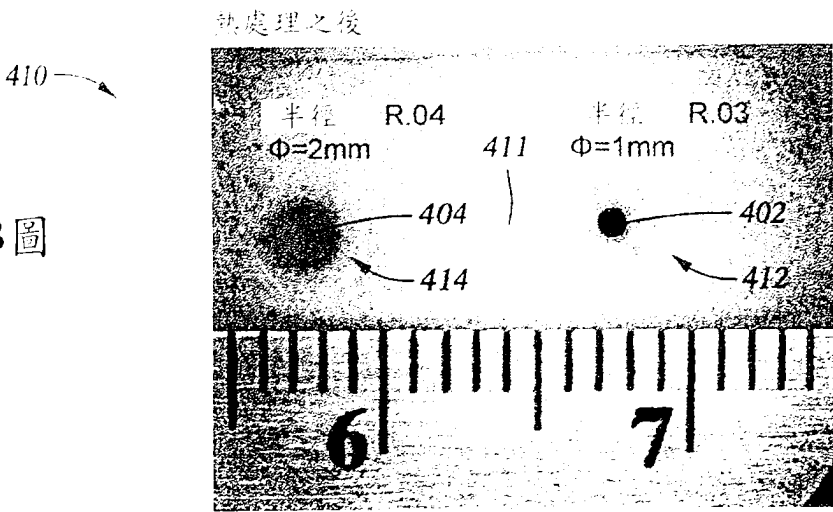


第3B圖

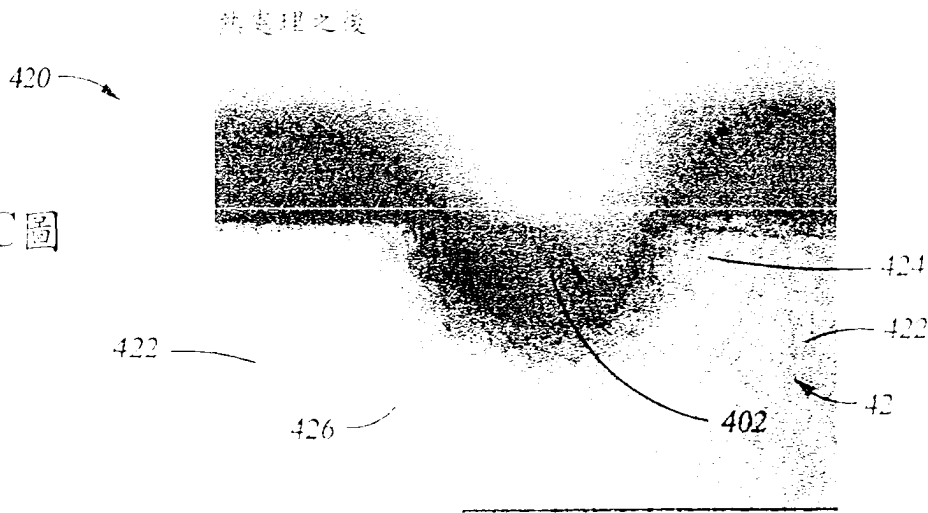
第4A圖

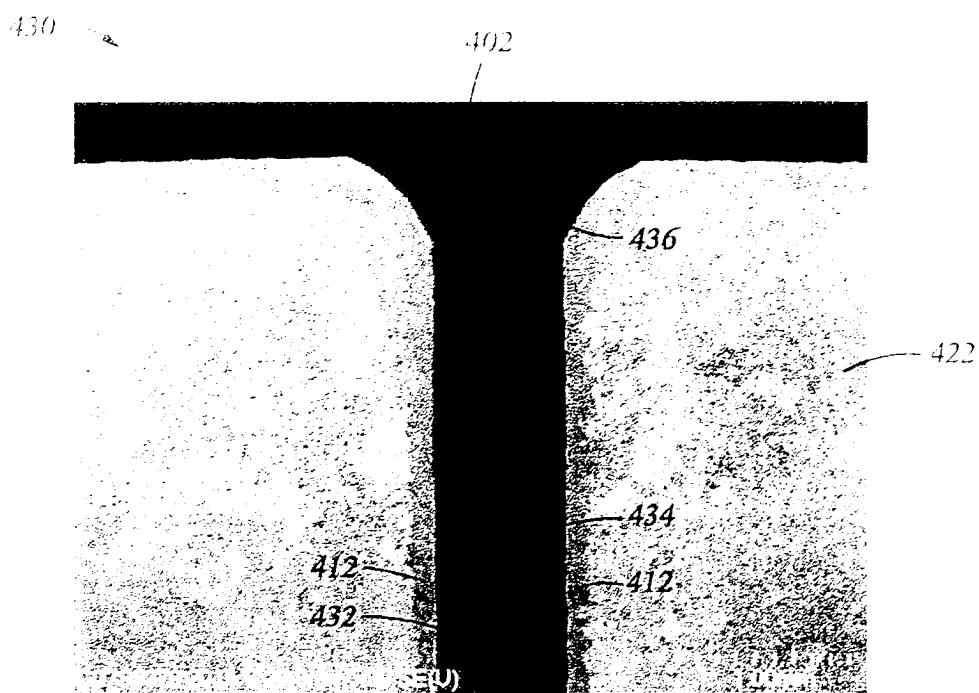


第4B圖

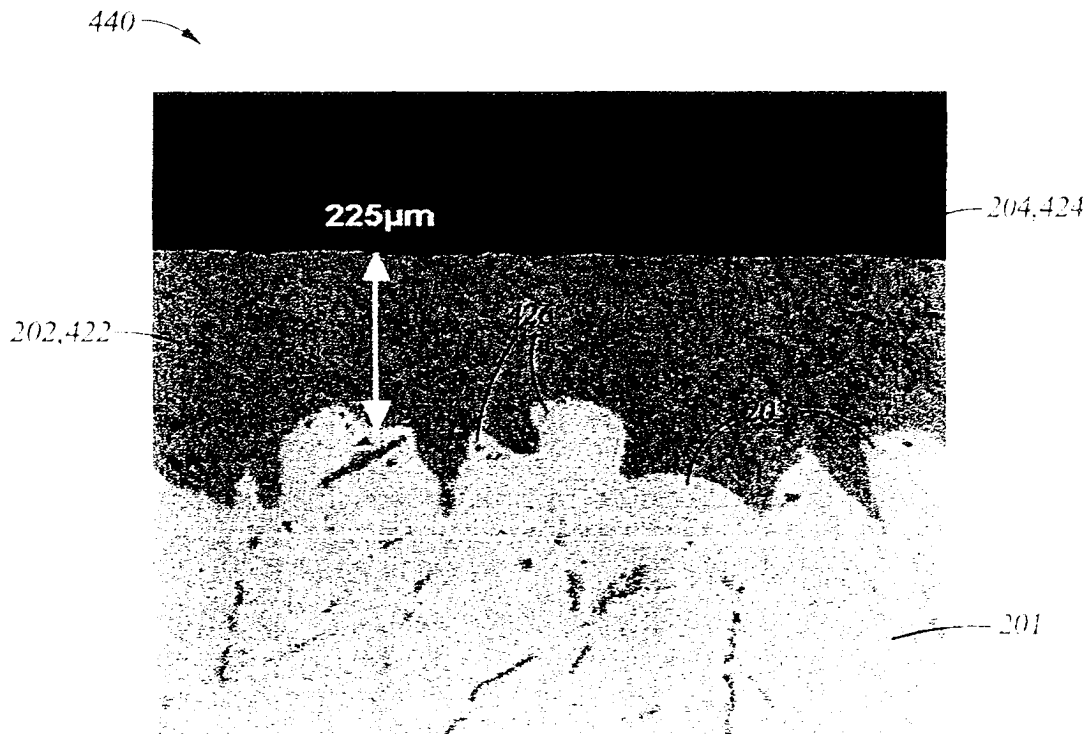


第4C圖



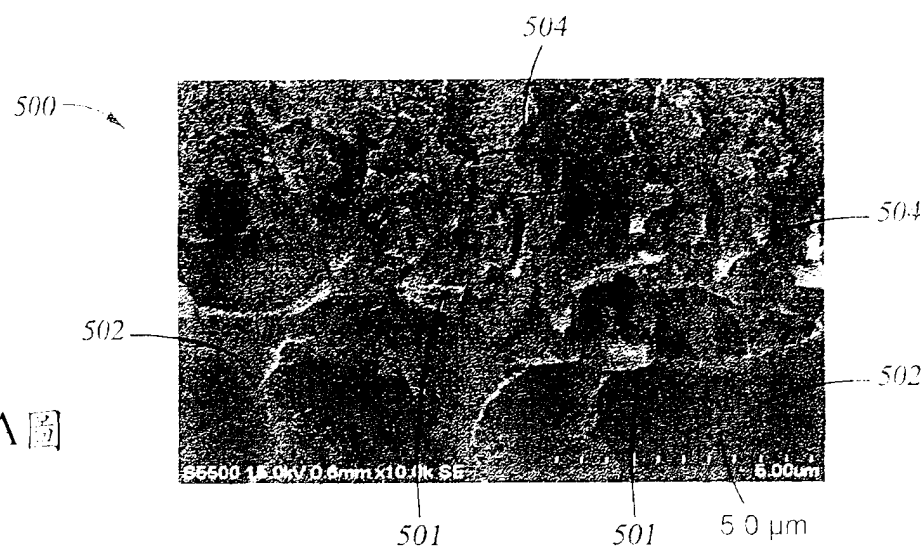


第4D圖



第4E圖

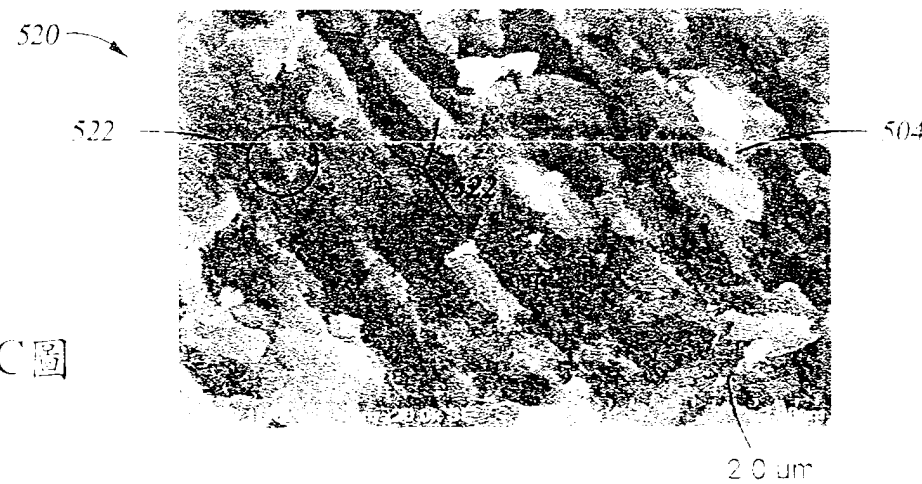
第5A圖

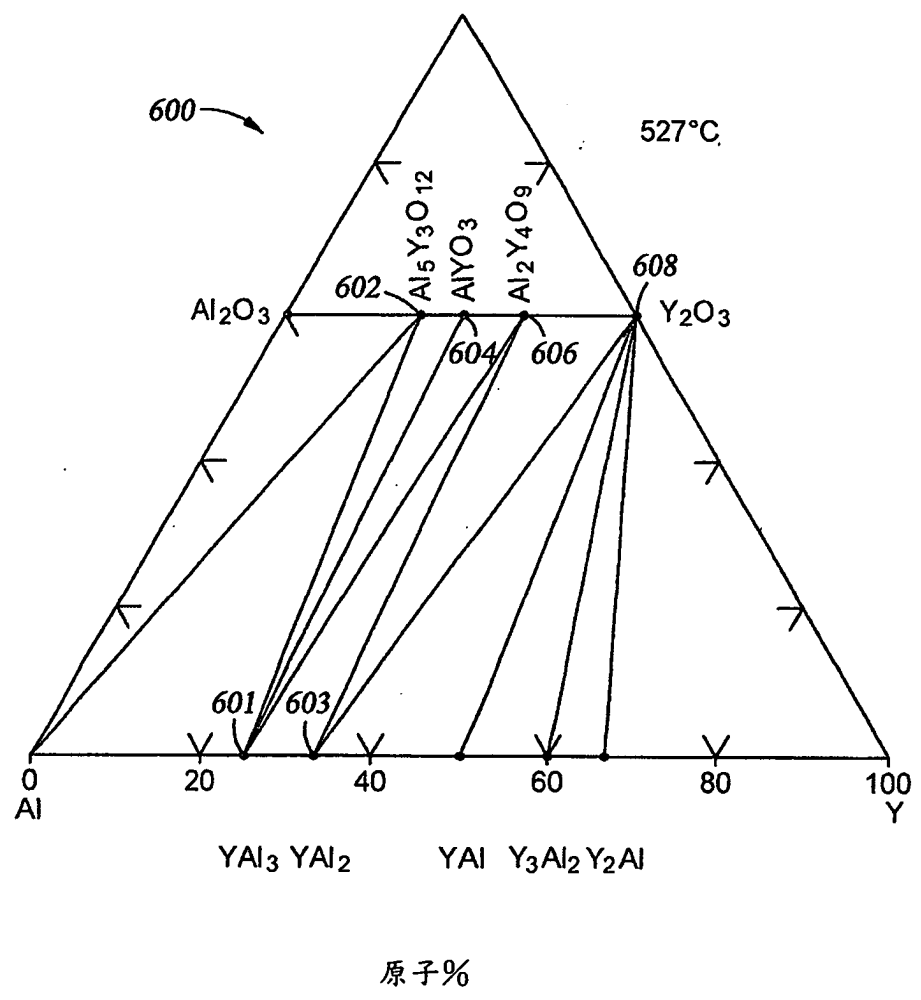


第5B圖



第5C圖





第6圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

200	顯微照片	201	基底
202	層/氧化鈮	203	表面/界面
204	表面		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

硬度(HB500)	NA	NA	30	90HRB	36HRC	95HRB
拉伸強度 (MPa)	130 (軟) 455 (硬)	NA	115	790	897-1000	515
降伏強度 (Yield Strength) (MPa)	57(軟) 375(硬)	NA	48	355	NA	205
剪切強度 (Shear Strength) (MPa)	NA	NA	83	NA	NA	NA
疲乏強度 (Fatigue Strength) (MPa)	NA	NA	62	NA	NA	NA
伸長率(%)	NA	NA	25	61	10-18	40

NA = 無法獲得 (not available)

「表 2」提供金屬鈮與氧化鈮之間的特性比較。明顯可見，兩種材料之間線膨脹係數的差異係足以使氧化鈮層（位於金屬鈮的表面上）呈壓迫狀態。同時，亦證實當氧化鈮層係熱產生在鈮金屬表面上時，此膨脹係數的差異不會導致二材料之間的界面出現問題。

表 2

當透過熱氧化而使金屬鈮轉變為氧化鈮時，兩個鈮金屬晶格 (cell) (各含有 8 個鈮原子，故總共有 16 個鈮原子) 轉化為 1 個氧化鈮晶格 (包括 Y_2O_3 ，且含有總共 16 個鈮原子及 24 個氧原子)。當此係為一體積膨脹製程時，其膨脹百分比係小於由鋁轉化為 Al_2O_3 的膨脹百分比。當透過熱氧化而使 2 莫耳的金屬鈮轉變為 1 莫耳的 Y_2O_3 時，體積增加 5.140 cm^3 。當透過熱氧化而使 2 莫耳的金屬鈮轉變為 1 莫耳的 Y_2O_3 時，重量增加 2.858 g 。下方之「表 3」顯示金屬鈮與氧化鈮之結晶結構的理論計算。

表 3

金屬鈮與氧化鈮之計算結晶結構

	金屬鈮	Y_2O_3
晶格群	P63/mmc (六方晶)	IA-3 (立方晶)
晶格參數	$a=b=3.6471, c=5.7285$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$a=b=c=10.5961$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
理論密度 (g/cm^3)	4.474	5.030
晶格體積 ($\text{\AA}^3$)	65.99	1189.70
莫耳體積 (cm^3/mol)	19.86	44.86
	當 2 莫耳的金屬鈮轉	當 2 莫耳的金屬鈮轉

	化為 1 莫耳的 Y_2O_3 時之體積膨脹	化為 1 莫耳的 Y_2O_3 時 之重量增加
	5.14 cm ³	2.858 g

由上述計算可看出， Y_2O_3 係處於壓縮應力狀態。

實例：

實例 1

「第 1 圖」為顯示在測試樣品之表面上的金屬鈮轉變為氧化鈮 (Y_2O_3) 的溫度與製程時間之圖 100，而該測試樣品之尺寸為 1~4 英吋 (2.5 公分×10.1 公分) × 1~4 英吋 (2.4 公分×10.1 公分) × 介於約 0.1 英吋 (0.25 公分) ~ 約 0.25 英吋 (0.6 公分) 之厚度。測試樣品係由大型條料 (bar stock) 的金屬鈮產生，並機械加工成上述尺寸。雖然機械加工之樣品上的平均表面粗糙度為約 0.1 $\mu\text{m Ra}$ ，但已使用高達 1.0 $\mu\text{m Ra}$ 的表面粗糙度而具有良好結果。此為本發明使用熱氧化製程而在鈮金屬基底表面上產生包含鈮之氧化物的方法之驚人優點。如「第 2 圖」所見，鈮金屬基底與在基底表面上由熱氧化產生的氧化鈮塗層之間的界面不具有空隙及破裂，並沿著鈮金屬的表面。

另一驚人結果為氧化物的形成速率為相對線性。以理論論述但不欲用於限制，其顯示出當氧原子係沿著晶界移動，且於結晶結構往下前進。以此方式，氧持續往下

鈮保護層 202 的鈮金屬基底 201 之剖面側視圖，而其係使用「第 1 圖」所示之時間溫度分佈所製備。用於氧化反應之氧係由周圍空氣所供應，而周圍空氣係在鈮金屬的氧化過程中恆定地流經該爐。顯微照片之標度 (scale) 代表 $300\ \mu\text{m}$ ，且放大倍數為原始樣品尺寸的 100X。鈮金屬的表面 203 係相對粗糙及不均一，然而，氧化鈮 202 與鈮金屬基底產生一連續界面，而在該界面不會出現破裂或分離或空隙。由此處所述之方法所產生的金屬氧化物之典型表面粗糙度為約 $0.1\ \mu\text{m Ra}$ ~約 $10\ \mu\text{m Ra}$ 。在此實例中的氧化鈮塗層 202 之平均表面 204 粗糙度為約 $0.81\ \mu\text{m Ra}$ 。此粗糙度係小於市面上所能獲得之氧化鈮表面的表面粗糙度的約 3.6 倍，而此顯示由本發明之發明人所發展的氧化鈮塗層在使用此處所述方法製備之部件暴露於侵蝕性電漿時，粒子產生會大幅地減少。

實例 2

可針對含有鈮金屬之基底的組成而調整上述分佈。舉例來說，基底並非純金屬而含有其他元素，而該金屬係（例如但不限於為）選自由 Nd、Sm、Tb、Dy、Er、Yb、Sc、Hf 及 Nb 或其混合物所組成之群組。含有鈮金屬之基底中存在的其他元素含量為 0（重量）%~約 50（重量）%。再者，其他金屬可以為與上述之種類之一者為合金，以提供改善之機械或電性特性。舉例來說，鋁可以與任何金屬或上述金屬之組合形成合金。

(10年12月13日修正) 頁

「第 6 圖」顯示鈮與鋁之合金的相圖 (phase diagram) 600。所形成之化合物係取決於製成該合金的鈮與鋁的相對含量。在熱氧化所形成的氧化物係取決於被氧化之化合物。舉例來說，當合金中的鈮含量為約 25 原子%時，所形成的化合物為 YAl_3 (601)，而在 527°C 形成的氧化物為 $Al_5Y_3O_{12}$ (602)、 $AlYO_3$ (604) 及 $Al_2Y_4O_9$ (606)。當在合金中的鈮含量為約 33 原子%，所形成的化合物為 YAl_2 (603)，而所形成的氧化物為 $Al_2Y_4O_9$ (606) 及 Y_2O_3 (608)。在鈮濃度為約 50 原子%及更高時，在 527°C 會形成氧化鈮。

針對鈮合金，熱氧化製程之有利的時間溫度分佈之一般形狀係仍然維持相同，如「第 1 圖」所示之圖的 106、108、110、112 部分。然而，所使用之最高溫度及加熱與冷卻速率有稍微不同，以提供最佳化之結果。熟悉此技藝之人士在閱讀本發明之說明之後，可以根據此處所述的觀念而使鈮金屬合金之結晶生長分佈最佳化，而僅需最少量的實驗。

實例 3，比較性實例

「第 3A 及 3B 圖」係顯示出使用習知之電漿噴灑製程所製備之氧化鈮塗層的粗糙表面 302 (「第 3A 圖」) 與由本發明之熱氧化方法所生長之氧化鈮塗層的平滑表面 (「第 3B 圖」) 之間的差異。

「第 3A 圖」為顯微照片 300，其顯示出由上述之電漿

100.12.13	修正頁
-----------	-----

噴灑製程所製備的氧化鈮塗層。而此係為在本發明之前，常用於提供氧化鈮塗層之方法之一。顯微照片之標度代表 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。此氧化鈮塗層的平均表面粗糙度為約 $3.11\text{ }\mu\text{m Ra}$ 。「第 3B 圖」為顯微照片 310，其顯示使用此處所述之方法所製備的氧化鈮塗層。顯微照片之標度代表 $60\text{ }\mu\text{m}$ 。此氧化鈮塗層的平均表面粗糙度為約 $0.86\text{ }\mu\text{m Ra}$ 。顯微照片 300 所示之習知的氧化鈮表面的表面構形 (topography) 係顯示出習知的氧化鈮表面容易受到反應性電漿的攻擊，並且當電漿蝕除延伸結點 (node) 下方的連接結構時，會產生微粒物質。示於顯微照片 310 中之本發明所產生的氧化鈮種類之表面構形係繪示出由本發明之方法所產生的氧化鈮之表面較不易受到反應性電漿攻擊，故微粒物質的生成應實質降低 (若未完全避免)。

實例 4

「第 4A~4E 圖」係顯示在經過機械加工以形成穿過金屬鈮基底之開口的區域中，於金屬鈮基底的表面上方生長出保護性氧化鈮塗層的各種實施態樣。

「第 4A 圖」顯示具有機械加工穿過測試片 (test coupon) 之二開口 402、404 之鈮金屬測試片的上表面 401 之顯微圖像 400。第一開口 402 係經鑽設以提供約 2 mm 的直徑 ϕ ，第二開口 404 係經鑽設以提供約 1 mm 的直徑 ϕ 。「第 4B 圖」顯示出「第 4A 圖」之測試片的上表

面 411 之光顯微圖像 410，但是是在使用此處所述之方法而對鈮金屬之表面進行熱氧化之後，以分別產生氧化物保護塗層 412、414。「第 4C 圖」係顯示在熱氧化製程之後（示於「第 4B 圖」）， $\approx 1\text{ mm}$ 直徑 ϕ 開口的放大照片 420。周圍的鈮金屬 422 係與氧化鈮塗層 424 形成良好過渡。塗覆之開口 421 的周邊 426 非常平滑，並顯示出在氧化鈮塗層 424 材料與鈮金屬基底 422 之間並無分離或間隙。

「第 4D 圖」係顯示「第 4C 圖」中所示之鑽設開口 402 的埋頭(counter sunk)之上開口區域 436 的顯微照片 430 之剖面側視圖，以繪示出連續且均一的氧化鈮塗層 412，而該塗層 412 係由埋頭之上開口區域 436、並往下經過開口 402 的下方部分 432 而產生。

「第 4E 圖」顯示如同「第 2 圖」所示之氧化鈮塗層 202 與鈮金屬基底 201 的界面 203 之相同照片，並且經過標示以示出鈮金屬的粗糙表面 426 以及氧化鈮塗層的平滑表面 424。

實例 5

「第 5A 圖」顯示出鈮金屬基底 502 之一區域的側視剖面圖的顯微照片 500，其與氧化鈮塗層 504 有一界面 501。顯微照片上的標度代表 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。「第 5B 圖」顯示較「第 5A 圖」更遠距離（較小放大倍數）之氧化鈮塗層 504 之一區域的側視剖面圖的顯微照片 510，以較佳顯示

七、申請專利範圍：

1. 一種可抵抗由化學活性電漿所導致之侵蝕或腐蝕的物件，該物件包括：

一金屬或金屬合金基底，該金屬或金屬合金基底包括一金屬係選自由鈮、釹、釷、錒、鐳、鉕、鎳、鈷、鈳、與其組合所組成的群組，且具有一塗層，該塗層為存在於該基底之該表面上之該金屬或金屬合金的一熱氧化物，其中該熱氧化物塗層之一結構在本質上為柱狀 (columnar)，其中在該熱氧化物塗層中的結晶之一晶粒尺寸在該熱氧化物塗層之一暴露表面為較大，而在該熱氧化物塗層與該金屬或金屬合金基底之間的一界面為較小，以及其中該熱氧化物塗層在該熱氧化物塗層與該金屬或金屬合金基底之間的該界面處呈壓迫狀態 (in compression)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之物件，其中該金屬或金屬合金係進一步與鋁形成合金。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之物件，其中該金屬或金屬合金包含鈮。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之物件，其中該金屬或金屬合金包括鈮與鋁。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之物件，其中該熱氧化物塗層之一厚度為約 1 μm 至約 500 μm 。

6. 如申請專利範圍第 4 項所述之物件，其中該熱氧化物塗層之該厚度為約 1 μm 至約 500 μm 。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之物件，其中該金屬或金屬合金亦包括一摻質 (dopant)，該摻質係選自由氧化鋇、氧化鈣、氧化銦、氧化鋱、氧化釷、氧化釷、氧化鈾、氧化鈾、氧化鈾及其組合所組成之群組。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之物件，其中該金屬或金屬合金包括一摻質，該摻質係選自由鎂、鋁、銅、鈣及其組合所組成之群組。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之物件，其中該摻質包括鎂、鋁、銅及鈣的一組合，且其中鎂的濃度範圍以重量計係介於約 10 ppm 至約 30 ppm，鋁的濃度範圍以重量計係介於約 10 ppm 至約 110 ppm，銅的濃度範圍以重量計係介於約 50 ppm 至約 300 ppm，以及鈣的濃度範圍以重量計係介於約 10 ppm 至約 800 ppm。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之物件，其中為該金屬或金屬合金之一氧化物的該塗層之一外表面的表面粗糙度係介於約 $0.1\ \mu\text{m Ra}$ 至約 $10\ \mu\text{m Ra}$ 。

11. 如申請專利範圍第 4 項所述之物件，其中為該金屬或金屬合金之一氧化物的該塗層之一外表面的表面粗糙度係介於約 $0.1\ \mu\text{m Ra}$ 至約 $10\ \mu\text{m Ra}$ 。

12. 一種製造一物件的方法，該物件使用於半導體製程環境，在該環境中該物件包括一塗層，該塗層為一金屬或金屬合金的一熱氧化物，該方法包括：

選擇一同質的金屬或金屬合金物件，該金屬或金屬合金物件包括鈮、釹、鈿、鉍、鎢、鉬、鎳、鈳、鉛、銻、或其組合；以及

使用一熱氧化製程在該金屬或金屬合金物件的一表面上形成該熱氧化物塗層，該熱氧化製程包括使用一時間溫度分佈將該金屬或金屬合金物件暴露於包括氧之一周圍環境（ambient atmosphere）一段時間，該時間溫度分佈包括約 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 至約 $100^\circ\text{C}/\text{分}$ 的一初始快速加熱速率，將該金屬或金屬合金物件保持在約 700°C 至約 1050°C 的一最高溫度並歷時一段約 5 分至約 5 小時的時間，接著以約 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 至約 $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ 的一速率自該最高溫度降溫，直到氧化反應實質停止為止，以產生本質上為柱狀（columnar）的該熱氧化物塗層，所產生的熱氧化物

塗層結晶之一晶粒尺寸在該熱氧化物塗層之一暴露表面為較大，而在該熱氧化物塗層與該金屬或金屬合金物件之間的一界面為較小，以及其中該熱氧化物塗層之一厚度為約 10 μm 至約 500 μm 。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之製造一物件的方法，其中該金屬或金屬合金係進一步與鋁形成合金。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之製造一物件的方法，其中該金屬或金屬合金為鈮金屬或鈮金屬之一合金。

15. 如申請專利範圍第 12 項所述之製造一物件的方法，其中該金屬或金屬之組合包括鈮。

16. 如申請專利範圍第 12 項所述之製造一物件的方法，其中該氧化反應實質停止的該溫度為約 400°C 至約 100°C。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述之製造一物件的方法，其中接續於該氧化反應之一終止，該基底係以約 25°C / 分至約 35°C / 分的一冷卻速率而快速地冷卻至周圍溫度。

18. 如申請專利範圍第 12 項所述之製造一物件的方法，其中該金屬或金屬合金包括鈮，且其中係添加一摻質，

該摻質係選自由氧化鋳、氧化鉛、氧化銦、氧化銻、氧化釷、氧化鐳、氧化鉬、氧化鈾、氧化釷、氧化鈾、氧化鈾及其組合所組成之群組。

19. 如申請專利範圍第 12 項所述之製造一物件的方法，其中該金屬或金屬合金包括鈦，且其中係添加一摻質，該摻質係選自由鎂、鋁、銅、鈣及其組合所組成之群組。