



(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 208791750 U

(45)授权公告日 2019.04.26

(21)申请号 201820695755.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2018.05.10

G23C 16/40(2006.01)

(30)优先权数据

G23C 16/455(2006.01)

62/504,470 2017.05.10 US

G23C 16/56(2006.01)

15/965,810 2018.04.27 US

G23C 4/134(2016.01)

15/965,812 2018.04.27 US

G23C 4/11(2016.01)

15/965,813 2018.04.27 US

G23C 4/18(2006.01)

(73)专利权人 应用材料公司

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 邬笑炜 D·芬威克 詹国栋

J·Y·孙 M·R·赖斯

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 汪骏飞 侯颖嫒

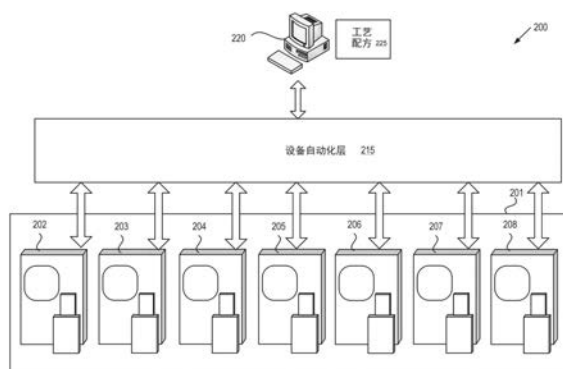
权利要求书1页 说明书27页 附图21页

(54)实用新型名称

用于处理腔室的腔室部件

(57)摘要

公开了一种用于处理腔室的腔室部件。腔室部件包括：由金属或陶瓷中的至少一种构成的制品；以及在所述制品的至少一个表面上的钇基氧氟化物层，所述钇基氧氟化物层具有10nm至300 μm 的厚度，并且其中所述钇基氧氟化物层具有选自由以下构成的组的成分：Y-O-F；Y-Al-O-F；Y-Zr-O-F；以及包含第一相Y-Al-O-F和第二相Y-Zr-O-F的复合陶瓷。



1. 一种用于处理腔室的腔室部件,包括:
由金属或陶瓷中的至少一种构成的制品;以及
在所述制品的至少一个表面上的钇基氧氟化物层,所述钇基氧氟化物层具有10nm至300 μ m的厚度,并且其中所述钇基氧氟化物层具有选自由以下构成的组的成分:
Y-O-F;
Y-Al-O-F;
Y-Zr-O-F;以及
包含第一相Y-Al-O-F和第二相Y-Zr-O-F的复合陶瓷。
2. 如权利要求1所述的腔室部件,其中所述钇基氧氟化物层具有10nm至300 μ m的厚度。
3. 如权利要求1所述的腔室部件,其中所述制品是烧结陶瓷制品,所述烧结陶瓷制品选自由以下构成的组:Y₂O₃、Y₄Al₂O₉、Y₃Al₅O₁₂、Y₂O₃-ZrO₂固溶体以及包括第一相Y₄Al₂O₉和第二相Y₂O₃-ZrO₂固溶体的第二复合陶瓷,并且其中以下中的至少一者:
所述烧结陶瓷制品是Y₂O₃并且所述钇基氧氟化物层是Y-O-F;
所述烧结陶瓷制品是Y₄Al₂O₉或Y₃Al₅O₁₂并且所述钇基氧氟化物层是Y-Al-O-F;
所述烧结陶瓷制品是Y₂O₃-ZrO₂固溶体并且所述钇基氧氟化物层是Y-Zr-O-F;或
所述烧结陶瓷制品是包括所述第一相Y₄Al₂O₉和所述第二相Y₂O₃-ZrO₂固溶体的所述第二复合陶瓷,并且所述钇基氧氟化物层是包括第一相Y-Al-O-F和第二相Y-Zr-O-F的复合陶瓷。
4. 如权利要求1所述的腔室部件,进一步包括:
所述制品的所述至少一个表面上的钇基涂层,所述钇基涂层包括:
所述钇基氧氟化物层;以及
介于所述钇基氧氟化物层与所述制品的所述至少一个表面之间的钇基氧化物层,其中所述钇基氧化物层选自由以下构成的组:Y₂O₃、Y₄Al₂O₉、Y₃Al₅O₁₂、Y₂O₃-ZrO₂固溶体以及包括第一相Y₄Al₂O₉和第二相Y₂O₃-ZrO₂固溶体的第二复合陶瓷,其中以下中的至少一者:
所述钇基氧化物层是Y₂O₃并且所述钇基氧氟化物层是Y-O-F;
所述钇基氧化物层是Y₄Al₂O₉或Y₃Al₅O₁₂且所述钇基氧氟化物层是Y-Al-O-F;
所述钇基氧化物层是所述Y₂O₃-ZrO₂固溶体并且所述钇基氧氟化物层是Y-Zr-O-F;或
所述钇基氧化物层是包括所述第一相Y₄Al₂O₉和所述第二相Y₂O₃-ZrO₂固溶体的所述第二复合陶瓷,并且所述钇基氧氟化物层是包括第一相Y-Al-O-F和第二相Y-Zr-O-F的复合陶瓷。
5. 如权利要求1所述的腔室部件,其中所述钇基氧氟化物涂层包括具有第一厚度的第一层与具有所述第一厚度的1/10至1/5的第二厚度的第二层的交替堆叠,其中所述第一层包括Y-O-F并且所述第二层包括Al-O-F。
6. 如权利要求5所述的腔室部件,其中所述第一厚度为5-100埃并且所述第二厚度为1-20埃。

用于处理腔室的腔室部件

技术领域

[0001] 本公开的实施例总体上涉及将金属氟化物和/或金属氧化物涂层转化为 M-O-F 层和涂层的方法。实施例附加地涉及临时金属氟化物和/或 M-O-F 层在金属氧化物表面上的原位形成。

背景技术

[0002] 各种制造工艺使腔室部件及其涂层材料暴露于高温、高能等离子体、腐蚀性气体的混合物、高应力、以及它们的组合。稀土氧化物由于它们对来自等离子体蚀刻化学物质的腐蚀的抵抗性常用于腔室部件制造。然而，稀土氧化物暴露于氟基等离子体可能会导致开裂以及颗粒脱落在晶片上。

[0003] 此外，诸如 Y_2O_3 之类的氧化物涂层可渗透水并且可能会导致水的吸收。因此，诸如 Y_2O_3 之类的氧化物涂层暴露于空气通常导致易碎的 M(OH) 层（例如， $Y(OH)_3$ 层）形成在氧化物涂层的表面，其中 M 是金属。试验表明在 Y_2O_3 涂层暴露于空气的表面处存在多个 OH 基团。M(OH) 层是易碎的并且可能会使颗粒脱落在处理的晶片上。另外，M(OH) 层导致在金属氧化物涂层中（例如，在 Y_2O_3 涂层中）的增大的漏电流。

[0004] 在一些实例中， YF_3 已被用作腔室部件的涂层。 YF_3 涂层的使用可以减轻钇基颗粒在处理的晶片上的问题。然而，将 YF_3 涂层应用于蚀刻反应器的腔室部件已经表明会导致显著的蚀刻速率下降（例如，多达 60% 的蚀刻速率下降）、工艺漂移和腔室匹配问题。

实用新型内容

[0005] 在用于形成 Y-O-F 层或涂层的第一方法的示例实施方式中，含钇涂层（例如， Y_2O_3 涂层或 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体涂层）被沉积在用于第一处理腔室的腔室部件的表面上。替代地，可以沉积 M_xO_y 涂层，其中 M 是金属（诸如，铝）或稀土金属。腔室部件经加热至大约 150-1000°C（例如，150-500°C）的升高温度。腔室部件在升高的温度下暴露于氟源（诸如 HF 、 NF_3 、 NF_3 等离子体、 F_2 、F 自由基等）达一持续时间。因此，至少含钇氧化物涂层的表面被转化为 Y-O-F 层或其他钇基氧氟化物层或涂层。在一些实例中，整个含钇氧化物涂层被转化为 Y-O-F 或其他含钇氧氟化物。替代地，至少 M_xO_y 涂层的表面被转化为 M-O-F 层。

[0006] 在用于形成 Y-O-F 层或涂层的第二方法的示例实施方式中，进行原子层沉积（ALD）、化学气相沉积（CVD）或离子辅助沉积（IAD）以在用于处理腔室的腔室部件的表面上沉积厚度为约 10nm 至约 10 微米的 YF_3 涂层。腔室部件经加热至约 150-1500°C 的升高温度。腔室部件在升高的温度下暴露于氧源达约 12-24 小时的持续时间。因此， YF_3 涂层被转化为 Y-O-F 涂层。

[0007] 在用于形成 M-O-F 层或涂层的第三方法的示例实施方式中，基板被装载到处理腔室中，该处理腔室包括包含金属氧化物涂层的一个或多个腔室部件。来自远程等离子体源的氟基等离子体被引入到处理腔室中。金属氧化物涂层与氟基等离子体反应以在金属氧化物涂层上形成临时 M-O-F 层或金属氟化物层。然后在基板上进行利用腐蚀性气体的工艺。该

工艺移除或增加临时M-O-F层或金属氟化物层,但是临时M-O-F层或金属氟化物层保护金属氧化物涂层免受腐蚀性气体影响。

附图说明

[0008] 在附图中,本公开通过示例方式而不是通过限制方式来阐述,在所述附图中,类同的附图标记指示类同的要素。应当注意,在本公开中,对“一”或“一个”实施例的不同引用未必是针对相同实施例,且此类引用意味着至少一个。

[0009] 图1描绘了处理腔室的一个实施例的剖视图。

[0010] 图2示出根据本实用新型的一个实施例的制造系统的示例架构。

[0011] 图3A示出根据实施例的用于在金属氧化物涂层的表面处形成M-O-F层的工艺。

[0012] 图3B示出根据实施例的包含 Y_2O_3 涂层和Y-O-F层的腔室部件的截面侧视图。

[0013] 图4A示出根据实施例的用于将 YF_3 涂层转化为Y-O-F涂层的工艺。

[0014] 图4B示出根据实施例的包含Y-O-F涂层的腔室部件的截面侧视图。

[0015] 图5示出根据实施例的在制造工艺之前的用于在金属氧化物涂层或金属氧化物制品上形成临时M-O-F层或金属氟化物层的原位工艺。

[0016] 图6A示出根据实施例的用于通过将至少钇基涂层的一部分转化为Y-O-F 涂层或层来减轻的钇基涂层的应力的工艺。

[0017] 图6B示出根据实施例的在腔室部件的主体上包含Y-O-F/M-O-F涂层的腔室部件的截面侧视图。

[0018] 图7A示出根据实施例的如通过透射电子显微镜 (TEM) 观察到的包含 Y_2O_3 涂层的腔室部件的截面侧视图。

[0019] 图7B示出图7A的腔室部件的材料成分。

[0020] 图8A示出根据实施例的如通过TEM观察到的氟化工艺之后的包含Y-O-F 涂层的腔室部件的截面侧视图。

[0021] 图8B示出图8A的腔室部件的材料成分。

[0022] 图9A示出根据实施例的如通过TEM观察到的氟化工艺之后的包含Y-O-F 层和Al-O-F层的交替堆叠的腔室部件的截面侧视图。

[0023] 图9B示出图9A的腔室部件的材料成分。

[0024] 图10A示出根据实施例的如通过TEM观察到的氟化工艺之后的包含 Y-O-F层和Al-O-F层的交替堆叠的腔室部件的截面侧视图。

[0025] 图10B示出图10A的腔室部件的材料成分。

[0026] 图11A示出根据实施例的如通过TEM观察到的氟化工艺之后的包含由 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶体构成的固体烧结(块)陶瓷的腔室部件的截面侧视图。

[0027] 图11B示出图11A的腔室部件的材料成分。

[0028] 图12A示出根据实施例的如通过TEM观察到的氟化工艺之后的包含 Al_2O_3 涂层的腔室部件的截面侧视图。

[0029] 图12B示出图12A的腔室部件的材料成分。

[0030] 图13A示出根据实施例的由 Y_2O_3 涂层的氟化得到的Y-O-F涂层。

[0031] 图13B示出根据实施例的由 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶体涂层的氟化得到的Y-Z-O-F 涂层。

[0032] 图14示出展示YF₃涂层的材料成分的能量色散电子谱 (EDS) 线扫描。

[0033] 图15示出根据实施例的展示氧化工艺之后的图14的YF₃涂层的材料成分的EDS线扫描,其中YF₃涂层包括Y-O-F层。

[0034] 图16A示出根据实施例的如通过TEM观察到的在HF酸溶液中的氟化工艺之后的包含Y₂O₃涂层的腔室部件的截面侧视图。

[0035] 图16B示出图16A的腔室部件的材料成分。

[0036] 图17示出展示由ALD沉积的YF₃涂层的材料成分的x射线光电子能谱 (XPS) 表面分析。

[0037] 图18示出根据实施例的展示由图17的YF₃涂层的氧化所形成的Y-O-F的材料成分的XPS表面分析。

[0038] 图19示出Y-O-F涂层和Y-Z-O-F涂层的颗粒性能。

具体实施方式

[0039] 实用新型的实施例针对用于形成Y-O-F层与涂层以及其他M-O-F层与涂层的工艺,其中M是金属,诸如Al、稀土金属或多种金属的组合。Y-O-F涂层和层以及其他含钇氧氟化物涂层和层对于氟基等离子体的侵蚀和腐蚀具有高度抵抗性。另外,M-O-F涂层通常对于氟基等离子体的氟化有抵抗性。另外,M-O-F涂层可以抵抗M(OH) (诸如,Y(OH)₃) 的形成。此外,M-O-F涂层不会导致当使用YF₃来涂布腔室部件时观察到的蚀刻速率减小。鉴于这些特性,如本文中描述的Y-O-F和其他M-O-F涂层和层当被使用在用于处理腔室的腔室部件上时提供显著的颗粒减少并且还提高蚀刻速率均匀性以及腔室间均匀性。在实施例中,术语“M-O-F”意味着1-99原子%的M、1-99原子%的O以及 1-99原子%的F。

[0040] 在一些实施例中,金属氧化物涂层经由大气压等离子体喷涂 (APPS)、低压等离子体喷涂 (LPPS)、悬浮等离子体喷涂 (SPS)、离子辅助沉积 (IAD)、化学气相沉积 (CVD)、原子层沉积 (ALD) 或另外的沉积技术来形成。金属氧化物涂层可以表达为M_xO_y,其中M是金属,诸如Al或稀土金属,并且x和y 是正数值 (例如,从1到9的正整数)。在一些示例中,金属氧化物涂层可以是Al₂O₃或稀土氧化物,诸如Gd₂O₃、Yb₂O₃、Er₂O₃或Y₂O₃。金属氧化物涂层也可以是更复杂的氧化物,诸如Y₃Al₅O₁₂ (YAG)、Y₄Al₂O₉ (YAM)、Y₂O₃稳定的ZrO₂ (YSZ)、Er₃Al₅O₁₂ (EAG)、Y₂O₃-ZrO₂固溶体,或包含Y₂O₃-ZrO₂固溶体和Y₄Al₂O₉的复合陶瓷。通过使金属氧化物涂层在升高的温度下暴露于氟源 (诸如HF、NF₃、F₂、NF₃等离子体、F自由基等) 达一时间段来将至少金属氧化物涂层的表面转化为M-O-F。在一些实施例中,该时间段可以为约0.1-72小时 (例如,约1-24小时)。

[0041] 薄致密涂层 (诸如,使用IAD和ALD沉积的涂层) 当被沉积在具有与该薄致密涂层的热膨胀系数 (CTE) 不同的CTE的制品上时易于开裂。与厚且多孔的等离子体喷涂的钇基涂层不同,薄致密钇基涂层不能耐受拉伸应力。拉伸应力通常导致薄致密钇基涂层中的贯穿裂缝,这为高度反应性的种提供了直接通路以在处理期间攻击下层经涂布表面。例如,Y₂O₃具有大约6-8ppm/K (也表达为 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 和 $\times 10^{-6}/\text{K}$,所有这些表达是等同的) 的CTE,YF₃具有大约14ppm/K的CTE,以及铝具有大约22-25ppm/K的CTE。铝制品与 Y₂O₃或YF₃涂层之间的CTE失配可能会导致铝上YF₃和Y₂O₃的致密涂层在工艺温度 (例如约250-350 $^{\circ}\text{C}$) 下由于CTE失配引起的拉伸应力而开裂。在一些实例中,可以通过在沉积薄致密钇基涂层期间加热制

品来减轻开裂。然而,诸如ALD之类的一些沉积工艺应该在特定温度范围中进行,该特定温度范围可能低于制品将要被使用的工艺温度范围。因此,增加钇基涂层的沉积温度可能是不可行的。

[0042] YF_3 的摩尔体积比 Y_2O_3 的摩尔体积大约60%。例如, YF_3 的摩尔体积为 $36.384\text{cm}^3/\text{mol}$,而 Y_2O_3 的摩尔体积为约 $22.5359\text{cm}^3/\text{mol}$ 。 Y-O-F 的摩尔体积介于 Y_2O_3 和 YF_3 的摩尔体积之间。因此,当 Y_2O_3 转化为 YF_3 时体积膨胀高达约60%,并且当 Y_2O_3 转化为 Y-O-F 时体积膨胀较小。在实施例中,如上所述,在钇基氧化物涂层上进行氟化工艺以将至少钇基涂层的一部分转化为 Y-O-F 涂层或层。由于与 Y_2O_3 相比 Y-O-F 的摩尔体积较大,钇基氧化物涂层转化为 Y-O-F 涂层或层在室温下向涂层引入压缩应力。在室温下增加的压缩应力在工艺温度(例如约 $250-350^\circ\text{C}$)下转变为较小的拉伸应力。工艺温度下减小的拉伸应力可以减小或消除薄致密钇基涂层的开裂。

[0043] 在一些实施例中,经由离子辅助沉积(IAD)、原子层沉积(ALD)、CVD 或另一种沉积技术来形成 YF_3 或其他钇基氟化物(例如,基于钇的氟化物)涂层。通过将金属氧化物涂层在升高的温度下暴露于氧源达一时间段来将 YF_3 涂层或其他钇基氟化物涂层转化为 Y-O-F 或 M-O-F 。

[0044] 在一些实施例中, YF_3 涂层或其他钇基氟化物涂层形成在具有比 YF_3 或其他钇基氟化物涂层低的CTE的制品上。例如, YF_3 或其他钇基氟化物涂层可以形成在具有约 4ppm/K 的CTE的石墨制品上。将 YF_3 涂层转化为 Y-O-F 涂层(或其他钇基氟化物涂层转化为 M-O-F 涂层,其中M是Y和另一种金属的组合) 可以导致涂层的摩尔体积减小,这可以降低在室温和工艺温度下的涂层中的压缩应力。这可以减少CTE失配引起的热循环过程中的开裂。

[0045] 在一些实施例中,在基板上进行制造工艺之前,进行原位氟化工艺以在一个或多个腔室部件上的金属氧化物涂层的表面形成薄的 M-O-F 层(例如,薄的 Y-O-F 层或薄的 Y-Z-O-F 层)或薄金属氟化物层(例如,薄的 YF_3 层)。例如,原位氟化工艺可以在等离子体蚀刻工艺或等离子体清洁工艺之前进行。氟化工艺可以包括将来自远程等离子体源的氟基等离子体引入包括一个或多个腔室部件的处理腔室中。可以使用对于形成薄 M-O-F 或金属氟化物层是最佳的并且与随后将要进行的制造工艺的参数不同的工艺参数值来引入氟基等离子体。金属氧化物涂层与氟基等离子体反应以在金属氧化物涂层上形成临时 M-O-F 层或金属氟化物层。然后在基板上进行利用腐蚀性气体(例如,氟基等离子体或还原化学物质,诸如氨基化学物质或氯基化学物质)的制造工艺。根据制造工艺,制造工艺可以去除临时 M-O-F 层或金属氟化物层或可以增加临时 M-O-F 层或金属氟化物层,但临时 M-O-F 层或金属氟化物层保护金属氧化物涂层免受腐蚀性气体的影响。

[0046] 在另一个实施例中,原位氟化工艺可以包括将处理腔室的一个或多个腔室部件暴露于氟基酸溶液(例如, HF 酸溶液和/或 NH_4F 酸溶液)。例如,氟基酸溶液可以用于对非真空腔室(诸如,用于化学机械平坦化(CMP)或湿式清洁台的腔室)进行氟化。可以使用对于形成薄 M-O-F 或金属氟化物层最佳的工艺参数值来引入氟基酸溶液。金属氧化物涂层与氟基等离子体反应以在金属氧化物涂层上形成临时 M-O-F 层或金属氟化物层。然后在基板上进行利用腐蚀性气体(例如,氟基等离子体或还原化学物质,诸如氨基化学物质或氯基化学物质)的制造工艺。根据制造工艺,制造工艺可以去除临时 M-O-F 层或金属氟化物层或可以增加临时 M-O-F 层或金属氟化物层,但临时 M-O-F 层或金属氟化物层保护金属氧化物涂层免受

腐蚀性气体的影响。

[0047] 在一些实施例中,周期性地对回刻工艺以从金属氧化物涂层去除临时 M-O-F层或金属氟化物层的至少一部分。回刻可用于确保M-O-F层或金属氟化物层的厚度未达到阈值厚度。超过阈值厚度时,M-O-F层或金属氟化物层可能由于金属氧化物转化为M-O-F或金属氟化物所引起的体积膨胀而导致的增加的应力而开始脱落颗粒。然而,低于阈值厚度,可以减轻或防止颗粒增加物。

[0048] 在本文中使用的术语“热处理”意味着对陶瓷制品应用升高的温度,诸如通过炉。“抗等离子体材料”是指对由于暴露于等离子体处理条件的侵蚀和腐蚀有抵抗性的材料。等离子体处理条件包括由含卤素气体(诸如,C₂F₆、SF₆、SiCl₄、HBR、NF₃、CF₄、CHF₃、CH₂F₃、F、NF₃、Cl₂、CCl₄、BCl₃和SiF₄等气体)以及其他气体(诸如,O₂或N₂O)产生的等离子体。在经涂布部件的操作和对等离子体的暴露的整个过程中,材料对等离子体的抵抗性通过“蚀刻速率”(ER)来测量,ER的单位可以是埃/分钟(Å/min)。等离子体抵抗性还可通过侵蚀速率来测量,侵蚀速率的单位可以是纳米/射频小时(nm/RFHr),其中一个RFHr代表在等离子体处理条件中处理一个小时。可在不同处理时间后进行测量。例如,可在处理之前、在50个处理小时之后、在150个处理小时之后、在200个处理小时之后等进行测量。就抗等离子体涂层材料而言,低于约100nm/RFHr的侵蚀速率是典型的。单个抗等离子体材料可以具有多个不同的等离子体抵抗性或侵蚀速率值。例如,抗等离子体材料可具有与第一类型等离子体相关联的第一等离子体抵抗性或侵蚀速率和与第二类型等离子体相关联的第二等离子体抵抗性和侵蚀速率。

[0049] 当本文使用术语“约”和“大约”时,旨在表示所呈现的标称值精确在±10%内。本文中参照安装在用于半导体制造的等离子体蚀刻机中的腔室部件和其他制品来描述一些实施例。然而,应该理解的是,这种等离子体蚀刻机也可以用于制造微机电系统(MEMS)装置。另外,本文描述的制品可以是暴露于等离子体或其他腐蚀性环境的其他结构。本文讨论的制品可以是用于诸如半导体处理腔室的腔室部件。例如,制品可以是用于等离子体蚀刻机、等离子体清洗机、等离子体推进系统或其他处理腔室的腔室部件。可受益于本实施例的腔室部件的示例包括基板支撑组件、静电卡盘(ESC)、环(例如,工艺套件环或单环)、腔室壁、基座、气体分配板、面板、喷头、喷嘴、盖子、衬垫、衬套、防护罩、等离子体屏蔽件、流量均衡器、冷却基座、腔室视口、腔室盖等等。

[0050] 此外,本文参照M-O-F层和涂层描述实施例,当在等离子体富集工艺的工艺腔室中使用,所述M-O-F层和涂层导致减少的颗粒污染。然而,应该理解的是,本文所讨论的MOF层和涂层还可以在用于其他工艺的工艺腔室(诸如非等离子体蚀刻机、非等离子体清洁器、化学气相沉积(CVD)腔室、物理气相沉积(PVD)腔室、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)腔室、等离子体增强物理气相沉积(PEPVD)腔室、等离子体增强原子层沉积(PEALD)腔室等等)中时提供减少的颗粒污染。另外,本文讨论的关于M-O-F层和涂层的形成的技术也适用于除了处理腔室的腔室部件之外的制品。

[0051] 本文参考将金属氟化物涂层(例如,钇基氟化物涂层)和金属氧化物涂层(或这些涂层的部分)转化成Y-O-F层和其他M-O-F层来描述实施例。然而,应该理解的是,实施例也适用于将块体金属氧化物的表面转化成M-O-F。例如,烧结的Y₂O₃陶瓷制品的表面可以通过参照图3A和5在下文描述的工艺转化成Y-O-F。

[0052] 此外,参考钇基氧化物和/或钇基氟化物讨论一些实施例。铪与钇完全能混溶。因此,应该理解的是,通过用铪替换任何量的钇,这些实施例可以用类似的结果进行修改。因此,在本文讨论的关于钇基氟化物、钇基氧化物和钇基氧氟化物的任何实施例中,钇可以被铪置换。在实施例中,一些钇可以被铪置换,或者全部钇可以被铪置换。因此,本文讨论的任何实施例可以用铪替换0%至 100%所述钇。在一个示例中,代替地,涂层可以是1-99摩尔%Y₂O₃和1-99摩尔%Er₂O₃的混合物而不是Y₂O₃。所得到的金属氧氟化物可以是Y-Er-O-F,其中Y与Er的比率在1:99至99:1的范围内。

[0053] 图1是根据本实用新型的实施例的具有包含M-O-F层或涂层的一个或多个腔室部件的处理腔室100(例如,半导体处理腔室)的剖视图。处理腔室100 可被用于其中提供腐蚀性等离子体环境的工艺。例如,处理腔室100可以是用于等离子体蚀刻器或等离子体蚀刻反应器、等离子体清洁器等腔室。可包括 M-O-F层或涂层的腔室部件的示例包括基板支撑组件148、静电卡盘(ESC)、环(例如,工艺套件环或单环)、腔室壁、基座、喷头130、气体分配板、衬垫、衬套、防护罩、等离子体屏蔽件、流量均衡器、冷却基座、腔室视口、腔室盖、喷嘴、工艺套件环等等。

[0054] 在一个实施例中,处理腔室100包括围封内部容积106的腔室主体102和喷头130。喷头130可以或可以不包括气体分配板。例如,喷头可以是包括喷头基座和接合到喷头基座的喷头气体分配板的多件式喷头。替代地,在一些实施例中,喷头130可以由盖子和喷嘴替换,或者在其他实施例中,由多个饼形喷头隔室和等离子体生成单元来替换。腔室主体102可由铝、不锈钢或其他合适的材料制成。腔室主体102通常包括侧壁108和底部110。

[0055] 外衬垫116可邻近侧壁108设置以保护腔室主体102。外衬垫116可以是含卤素气体抵抗材料,诸如Al₂O₃或Y₂O₃。

[0056] 排放口126可被限定在腔室主体102中,且可将内部容积106耦接到泵系统128。泵系统128可包括一个或多个泵和节流阀,用于排空和调节处理腔室 100的内部容积106的压力。

[0057] 喷头130可以支撑在腔室主体102的侧壁108上和/或腔室主体的顶部上。喷头130(或盖)可被打开以允许对处理腔室100的内部容积106的接取,并且在被关闭时可作为处理腔室100提供密封。气体面板158可被耦接到处理腔室 100以通过喷头130或者盖和喷嘴向内部容积106提供工艺气体和/或清洁气体。喷头130可针对用于电介质蚀刻(对介电材料的蚀刻)的处理腔室而使用。喷头130包括遍及喷头130的多个气体输送孔132。喷头130可以由铝、阳极化铝、铝合金(例如Al 6061)或阳极化铝合金构成。在一些实施例中,喷头包括接合到喷头的气体分配板(GDP)。例如,GDP可以是Si或SiC。GDP可以附加地包括与喷头中的孔对齐的多个孔。

[0058] 可用于在处理腔室100中处理基板的工艺气体的示例包括诸如C₂F₆、SF₆、SiCl₄、HBr、NF₃、CF₄、CHF₃、CH₂F₃、F、Cl₂、BCl₃和SiF₄等含卤素气体,以及诸如O₂或N₂O的其他气体。载气的示例包括N₂、He、Ar,以及对工艺气体惰性的其他气体(例如,非反应性气体)。

[0059] 基板支撑组件148被设置在处理腔室100的内部容积106中、在喷头130 下方。基板支撑组件148在处理期间固持基板144(例如,晶片)。基板支撑组件148可以包括在处理期间固定基板144的静电卡盘、接合到静电卡盘的金属冷却板和/或一个或多个附加部件。内衬垫(未示出)可覆盖在基板支撑组件 148的外围上。内衬垫可以是含卤素气体抵抗材料,诸

如 Al_2O_3 或 Y_2O_3 。

[0060] 根据实施例,喷头130(或盖和/或喷嘴)、侧壁108、底部110、基板支撑组件148、外衬垫116、内衬垫(未示出)或其它腔室部件中的任何一个可包括M-O-F涂层或在金属氧化物涂层上具有M-O-F层的金属氧化物涂层。例如,如图所示,喷头130包括M-O-F涂层152。在一些实施例中,在对基板144进行另一工艺之前,使用原位氟化工艺暂时形成M-O-F层。在一些实施例中,M-O-F涂层152是Y-O-F涂层。Y-O-F涂层可具有单一的Y-O-F相或多个不同的Y-O-F相。Y-O-F涂层可能具有的一些可能的Y-O-F相是 YOF_{ht} 、 YOF_{rt} 、 YOF_{tet} 、 Y_2F_4 (例如 $\text{Y}_2\text{O}_4\text{ht-hp}$)、 $\text{Y}_3\text{O}_2\text{F}_5$ (例如 $\text{Y}_3\text{O}_2\text{F}_5\text{ht-hp}$)、 $\text{YO}_{0.4}\text{F}_{22}$ (例如 $\text{YO}_{0.4}\text{F}_{22}\text{ht-hp}$)、 $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 、 $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 、 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ 和 $\text{Y}_{17}\text{O}_{14}\text{F}_{23}$ 。在一些实施例中,M-O-F涂层是Y-Zr-O-F涂层。

[0061] 图2示出根据本实用新型的实施例的制造系统200的示例架构。制造系统200可以是陶瓷制造系统。在一个实施例中,制造系统200包括连接到设备自动化层215的处理设备201。处理设备201可以包括炉202、湿式清洁器203、等离子喷涂系统204、原子层沉积(ALD)系统205、IAD系统206、等离子体蚀刻反应器207、珠击器(未示出)、CVD系统(未示出)、等离子体清洁器208和/或使用氟基等离子体的另一处理腔室。制造系统200还可以包括连接到设备自动化层215的一个或多个计算装置220。在替代实施例中,制造系统200可以包括更多或更少的部件。例如,制造系统200可以包括不具有设备自动化层215或计算设备220的手动操作(例如离线)处理设备201。

[0062] 炉202是设计成加热诸如陶瓷制品的制品的机器。炉202包括能够对插入其中的制品(例如陶瓷制品)施加受控温度的隔热腔室或烘箱。在一个实施例中,腔室被气密地密封。炉202可以包括泵以将空气泵送出腔室,并因此在腔室内产生真空。炉202可以附加地或替换地包括气体入口以将气体(例如,诸如Ar或 N_2 的惰性气体和/或诸如氟化氢(HF)的反应性气体)泵送到腔室中。在实施例中,炉202可以用于执行HF热处理工艺。

[0063] 湿式清洁器203是包括浴和加热元件的设备。湿式清洁器203可以使用湿式清洁工艺来清洁制品(例如,腔室部件)。湿式清洁器203包括填充有HF酸溶液或其它氟基酸溶液(例如,诸如含有氟锑酸、氟化铵(和/或 NH_4F)和/或氟磺酸的酸溶液)的湿浴。具有金属氧化物涂层的腔室部件可以在约0-100 °C(或约室温至约100°C)的温度下浸入HF酸溶液(或其它氟基酸溶液)中以将金属氧化物的至少一部分转化为M-O-F。在一些实施例中,HF酸溶液(或其它氟基酸溶液)可从制品移除表面污染物和/或可从金属氧化物涂层的表面移除M(OH)层氧化物。在一个实施例中,使用含有约0.05-50体积%HF和50-95体积%水的酸溶液。在一个实施例中,使用含有约0.05-1.0(或0.05-0.1)体积%HF、99.5-99.95体积%和一定量的氟化铵作为缓冲剂的酸溶液。

[0064] 等离子喷涂系统204是配置成将陶瓷涂层等离子喷涂到制品表面的机器。等离子喷涂系统204可以是低压等离子喷涂(LPPS)系统或大气压等离子喷涂(APPS)系统。LPPS系统和APPS系统均可用于沉积多孔、低密度抗等离子体层(例如用于多层抗等离子体涂层的第二抗等离子体层)。LPPS系统包括可以抽真空到减低的压力(例如,达到1mbar、10mbar、35mbar等的真空)的真空腔室,而APPS系统不包括任何真空腔室,并且可以代替地包括开放的腔室或室。

[0065] 在等离子喷涂系统204中,在气体流过的两个电极之间形成电弧。当气体被电弧加热时,气体膨胀并通过等离子炬的成形喷嘴加速,从而产生高速等离子体射流。由粉末输送

系统将由陶瓷和/或金属材料组成的粉末注入等离子体射流中。等离子体射流的强烈温度熔化粉末并将熔化的陶瓷和/或金属材料推向制品。在与制品碰撞时,熔化的粉末变平,迅速固化,并形成陶瓷涂层的粘附在制品上的层。影响等离子喷涂层的厚度、密度和粗糙度的参数包括粉末的类型、粉末尺寸分布、粉末供给速率、等离子体气体成分、气体流量、能量输入、压力和炬偏移距离。替代地,可以进行悬浮等离子体喷射 (SPS),并且可以在将粉末注入到等离子体射流中之前将粉末分散在液体悬浮液中。在实施例,等离子喷涂层可具有约2-5%的孔隙率。孔隙率是材料中空隙(例如,空的空间)的量度,并且是总体积或材料上的空隙体积的部分。

[0066] ALD系统205是进行原子层沉积以在制品上形成薄致密保形层的系统。ALD允许通过与制品表面的化学反应来控制材料的自限性沉积。除了是保形工艺之外,ALD还是均匀的工艺。制品的所有暴露侧(包括高纵横比特征(例如,约10:1至约300:1))将具有相同或近似相同量的材料沉积。ALD工艺的典型反应循环始于前体(即,单一化学品A)涌入到ALD腔室中并在第一半反应中吸附到制品的表面上。然后在将反应物(即,单一化学品R)引入到ALD腔室中以进行第二半反应并随后冲洗掉之前,将过量的前体从ALD室冲洗掉。在一些实施例中,可重复该工艺以建立具有高达约1微米的厚度的ALD层。

[0067] 与通常用于在制品上沉积涂层的其他技术(诸如等离子喷涂和离子辅助沉积)不同,ALD技术可以在高纵横比特征内(即特征的表面上)沉积材料层。此外,ALD技术产生无孔隙(即无针孔)的较薄(即1 μm 或更小,或在一些情况下10 μm 或更小)的涂层。如本文所用,术语“无孔隙”意指由透射电子显微镜(TEM)测量的沿着涂层的整个深度没有任何孔、针孔或空隙。

[0068] 由ALD系统205用于形成抗等离子体层的前体取决于所形成的抗等离子体层。在一些实施例中,抗等离子体层是 Al_2O_3 并且由铝前体形成,铝前体诸如二乙基乙醇铝、三(乙基甲基酰胺基)铝、仲丁醇铝、三溴化铝、三氯化铝、三乙基铝、三异丁基铝、三甲基铝、或三(二乙基酰胺基)铝。在一些实施例中,抗等离子体层是 Y_2O_3 或 YF_3 ,并且由钇前体形成,钇前体诸如三(N,N-双(三甲基甲硅烷基)酰胺)钇(III)、三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)钇(III)或钇(III)丁醇盐。在一些实施例中,抗等离子体层是 Er_2O_3 ,并由铒前体形成,铒前体诸如三甲基环戊二烯基铒(III)($\text{Er}(\text{MeCp})_3$),硼化铒($\text{Er}(\text{BA})_3$), $\text{Er}(\text{TMHD})_3$,三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮酸)铒(III)和三(丁基环戊二烯基)铒(III)。

[0069] 如果沉积的抗等离子体层是氧化物,则由ALD系统205用于形成抗等离子体层的反应物可以是氧气、水蒸气、臭氧、纯氧、氧自由基或另一氧源。如果要形成 YF_3 抗等离子体层,则反应物可以是氟化物(例如, TiF_4)。

[0070] CVD系统进行化学气相沉积(CVD)。CVD是化学过程,其中制品暴露于一种或多种挥发性前体,这些前体与制品反应和/或分解到制品上以形成层(例如形成 YF_3 层或 Y_2O_3 层)。

[0071] EB-IAD系统206是进行电子束离子辅助沉积的系统。替代地,其他类型的IAD系统可用于实施例中,诸如活化的反应性蒸发离子辅助沉积(ARE-IAD)或离子束溅射离子辅助沉积(IFS-IAD)。EB-IAD可以通过蒸发进行。IFS-IAD可以通过溅射固体靶材料(例如,固体金属靶材)来执行。任何IAD方法都可以在反应气体种如 O_2 、 N_2 、卤素等存在下进行。

[0072] 对于各种类型的IAD,通过在诸如离子的高能粒子存在下沉积材料的积聚来形成薄膜抗等离子体层。沉积材料包括原子、离子、自由基或它们的混合物。高能粒子可以在薄

膜抗等离子体层形成时冲击并使其致密。

[0073] 对于IAD,材料源提供沉积材料通量,而高能粒子源提供高能粒子通量,两者均在整个IAD工艺中冲击到制品上。高能粒子源可以是氧气或其他离子源。高能粒子源还可以提供来自粒子生成源(例如,来自等离子体、反应气体或来自提供沉积材料的材料源)的其他类型的高能粒子,例如自由基、原子、离子和纳米尺寸粒子。用于提供沉积材料的材料源(例如,靶主体)可以是对应于组成抗等离子体层的相同陶瓷的块状烧结陶瓷。

[0074] IAD可以利用一个或多个等离子体或束来提供材料和高能离子源。反应性种也可以在抗等离子涂层的沉积过程中提供。对于IAD过程,高能粒子可以由独立于其他沉积参数的高能离子(或其他粒子)来控制。高能离子通量的能量(例如速度)、密度和入射角可以被选择以实现抗等离子体层的目标成分、结构、晶体取向和晶粒尺寸。可以调整的附加参数是沉积期间制品的温度以及沉积的持续时间。EB-IAD和IBS-IAD沉积在广泛的表面条件下是可行的。然而,在抛光表面上进行的IAD可实现增加的击穿电压。

[0075] 等离子体蚀刻反应器207是使用等离子体进行蚀刻工艺的处理腔室。等离子体清洁剂208是使用等离子体进行清洁工艺的处理腔室。在实施例1中,等离子体蚀刻反应器207和/或等离子体蚀刻清洁剂208可以对应于图1的处理腔室100。

[0076] 设备自动化层215可以将一些或全部制造机器201与计算设备220、其他制造机器、计量工具和/或其他设备互连。设备自动化层215可以包括网络(例如,本地局域网络(LAN))、路由器、网关、服务器、数据存储器等。制造机器201可以经由SEMI设备通信标准/通用设备模型(SECS/GEM)接口、经由以太网接口和/或经由其他接口连接到设备自动化层215。在一个实施例中,设备自动化层215使得工艺数据(例如,在工艺运行期间由制造机器201收集的数据)能够被存储在数据存储器(未示出)中。在替代实施例中,计算设备220直接连接到一个或多个制造机器201。

[0077] 在一个实施例中,一些或全部制造机器201包括可加载、存储和执行工艺配方的可编程控制器。可编程控制器可以控制制造机器201的温度设置、气体和/或真空设置、时间设置等。可编程控制器可以包括主存储器(例如,只读存储器(ROM)、闪存、动态随机存取存储器(DRAM)、静态随机存取存储器(SRAM)等)和/或辅助存储器(例如,诸如磁盘驱动器的数据存储设备)。主存储器和/或辅助存储器可以存储用于执行本文描述的热处理工艺的指令。

[0078] 可编程控制器还可以包括耦合到主存储器和/或辅助存储器(例如,经由总线)以执行指令的处理设备。处理设备可以是诸如微处理器、中央处理单元等的通用处理设备。处理设备也可以是诸如专用集成电路(ASIC)、现场可编程门阵列(FPGA)、数字信号处理器(DSP)、网络处理器等的专用处理设备。在一个实施例中,可编程控制器是可编程逻辑控制器(PLC)。

[0079] 在一个实施例中,制造机器201被编程为执行配方,该配方将使制造机器对制品进行热处理、涂布制品等。在一个实施例中,制造机器201被编程为执行工艺配方225,进行用于制造制品或涂层的多步骤工艺的操作,如参考图3A、4A和6A所述。在一个实施例中,制造机器201中的一个或多个被编程为执行用于原位氟化工艺的工艺配方,以在进行使用氟基等离子体来处理基板的工艺配方之前保护腔室部件,如参考图5所述。根据本实用新型的实施例,计算设备220可存储一个或多个工艺配方225,其可被下载到制造机器201以使制造机器201制造制品。

[0080] 图3A示出根据实施例的用于至少将 Y_2O_3 涂层或其他钇基氧化物涂层的表面转化成Y-O-F层或其他金属氧氟化物层或涂层的工艺300。替代地,可以进行工艺300以在 Y_2O_3 或另一种金属氧化物的烧结陶瓷制品的表面上形成Y-O-F层或其它金属氧氟化物层。注意,工艺300也可以修改成应用于由其他金属氧化物涂层来形成M-O-F层。在实施例中可以使用的其他金属氧化物的一些示例包括 Al_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)、 $Er_3Al_5O_{12}$ (EAG)、 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体,以及包含 $Y_4Al_2O_9$ 和 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体的复合陶瓷。在一个实施例中,钇基氧化物涂层包括 Y_2O_3 和另一种氧化物(诸如 ZrO_2 和/或 Al_2O_3)的交替层的堆叠。在一些实施例中, Y_2O_3 层可以比 Al_2O_3 层实质上更厚(例如,比 Al_2O_3 层厚5-10倍)。例如,如果使用ALD形成 Y_2O_3 层和其他氧化物层,则可以通过施加8-10个ALD沉积循环来形成 Y_2O_3 层,并且可以通过施加1-2个ALD沉积循环来形成附加的氧化物层,其中每个ALD沉积循环产生大约1个单层。

[0081] 在一个实施例中,金属氧化物涂层是包含氧化钇和氧化锆(Y_2O_3 - ZrO_2)的固溶体或由该固溶体组成的涂层。在一个实施例中, Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶体可以包含20-80摩尔% Y_2O_3 和20-80摩尔% ZrO_2 。在另一个实施例中, Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶体包含30-70摩尔% Y_2O_3 和30-70摩尔% ZrO_2 。在进一步的实施例中, Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶体包含40-60摩尔% Y_2O_3 和40-60摩尔% ZrO_2 。在进一步的实施例中, Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶体包含50-80摩尔% Y_2O_3 和20-50摩尔% ZrO_2 。在进一步的实施例中, Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶体包含60-70摩尔% Y_2O_3 和30-40摩尔% ZrO_2 。在其他示例中, Y_2O_3 - ZrO_2 的固溶体可以包括45-85摩尔% Y_2O_3 和15-60摩尔% ZrO_2 、55-75摩尔% Y_2O_3 和25-45摩尔% ZrO_2 、58-62摩尔% Y_2O_3 和38-42摩尔% ZrO_2 ,以及68-72摩尔% Y_2O_3 和28-32摩尔% ZrO_2 。

[0082] 任何上述金属氧化物涂层可以含有一种或多种掺杂剂,掺杂剂组合构成高达约2摩尔%的涂层。这种掺杂剂可以是来自镧系的稀土氧化物,诸如Er(铒)、Ce(铈)、Gd(钆)、Yb(镱)、Lu(镥)等。这种掺杂剂可以附加地或替代地包括Al(铝)和/或Si(硅)。

[0083] 所形成的M-O-F层将取决于所使用的特定金属氧化物涂层。参考钇基氧化物涂层(例如, Y_2O_3)和Y-O-F来描述工艺300。然而,应该理解的是,工艺300可以同样适用于在其他金属氧化物涂层上形成其他M-O-F层。

[0084] 在工艺300的框305处,将 Y_2O_3 涂层或其他钇基氧化物涂层沉积在用于第一处理腔室的腔室部件的表面上。钇基氧化物涂层可以使用本文所述的任何沉积技术沉积,诸如等离子喷涂、ALD、IAD等。如果进行APPS,则钇基氧化物涂层可具有约100-300微米的厚度并具有约2-5%的孔隙率。如果进行SPS,则钇基氧化物涂层可具有约50-100微米的厚度并具有约1-3%的孔隙率。如果进行IAD,那么钇基氧化物涂层可以具有约1-20微米的厚度并具有小于约0.1%(例如有效地为0%)的孔隙率。如果进行ALD,则钇基氧化物涂层可具有约10nm至约10微米(例如约1微米)的厚度并具有约0%的孔隙率。如果进行ALD或IAD,则钇基氧化物涂层是保形涂层。如本文所用,对于层所应用的术语“保形”意指以基本上均匀厚度覆盖制品的特征的层。在一个实施例中,本文讨论的保形层具有以均匀厚度涂布的下层表面(包括涂布的表面特征)的保形覆盖,具有小于约+/-20%的厚度变化、+/-10%的厚度变化,+/-5%的厚度变化,或者更小的厚度变化。

[0085] 替代地,在一些实施例中,不沉积钇基氧化物涂层或其他金属氧化物涂层。反而腔室部件主体可由金属氧化物(诸如, Al_2O_3 或 Y_2O_3)构成。

[0086] 在框310处,腔室部件可以放置在第二处理腔室中并且可以被加热到约50-500℃

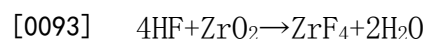
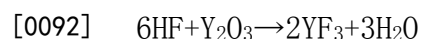
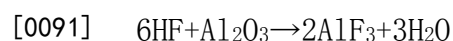
的升高温度。在一个实施例中，腔室部件被加热到大约150-350℃。例如，第二处理腔室可以是炉，或者可以是包括HF酸浴(或含有另一种氟基酸溶液的酸浴，诸如NH₄F或HF和NH₄F的混合物)的湿式清洁器。在框315处，腔室部件在升高的温度下暴露于HF。或者，腔室部件可暴露于另一氟源，诸如NF₃气体、NF₃等离子体、CF₄等离子体(例如CF₄/Ar等离子体)、F₂和/或F自由基。如果使用HF酸溶液(或其他氟基酸溶液)，则HF酸溶液(或其他氟基酸溶液)可以保持在约0-100℃(或约室温至约100℃)的温度下。在这样的实施例中，第二处理腔室可以或可以不被加热。暴露于升高的温度和HF的组合可以被称为HF热处理工艺。

[0087] 在一个实施例中，在框320处，将HF气体(例如无水氟化氢气体)流引入包含腔室部件的第二处理腔室中。HF气体的流量可以是大约100-1000SCCM。在一个实施例中，O₂等离子体也流入第二处理腔室。针对O₂等离子体可以使用大约100-1000瓦的功率。在实施例中，O₂等离子体可以由远程等离子体源产生。在一个实施例中，升高的温度为150-200℃。

[0088] 在一个实施例中，在框325处，将腔室部件浸入HF酸浴溶液(或其它氟基酸溶液)中。HF酸浴溶液可含有约50-99.5体积%的水和0.5-50体积%的HF酸。在一个实施例中，HF酸浴溶液含有约0.5-1.0体积%的HF酸和约99-99.95体积%的水。在一个实施例中，HF酸浴溶液是前述HF酸浴溶液中的任一种，并且另外包含氟化铵(NH₄F)缓冲剂。在一个实施例中，HF酸浴溶液含有0.5摩尔%的NH₄F缓冲剂。在一个实施例中，温度为0-100℃。或者，温度可以是250-350℃。

[0089] 在一个实施例中，在框328处，使NF₃等离子体或CF₄等离子体(例如CF₄/Ar等离子体)流入第二腔室。等离子体可以是电感耦合等离子体(ICP)或电容耦合等离子体(CCP)。等离子体的功率可以是例如150-500瓦。

[0090] 在HF气体或HF酸溶液(或其他氟源)的存在下的处理在金属氧化物涂层(或金属氧化物陶瓷制品)的表面处引起化学反应，该化学反应将与氧的键合替换为与氟的键合。在HF酸溶液的情况下，如上所述，溶液可以不被加热。作为HF处理的结果，Y₂O₃在Y₂O₃涂层的表面处开始变成Y-O-F。下面展示了一些示例反应：



[0094] 由反应产生的水可在处理温度下蒸发和/或可成为HF酸溶液的一部分，从而留下氟化物。相应地，进行化学反应，在制品或涂层的表面处用氟分子代替氧化钇(或其它金属氧化物)涂层中的部分氧分子。反应深度是时间和温度的函数。在一些实施例中，该反应可以渗入制品或涂层的表面达到从约10nm的深度至多达约5μm的深度(例如，达到约200nm)。在一些实施例中，整个钇基氧化物涂层(或其他金属氧化物涂层)被转化成Y-O-F涂层(或其它M-O-F涂层)。

[0095] M-O-F层中的氟浓度以及转化成M-O-F层的金属氧化物的深度或厚度取决于被氟化的金属氧化物的成分、氟基等离子体(或HF酸溶液)中的氟浓度、氟化处理的温度和持续时间。实验表明，相对低温的氟化处理(例如在低于约100℃)达1-5小时导致Y₂O₃涂层或Y₂O₃块状烧结制品的顶层的大约50-70nm被氟化。对于厚度为约50nm至约5μm(例如约200nm)的涂层，高温氟化(例如在约400℃以上)导致整个Y₂O₃涂层的氟化。氟化处理条件和所得到的金属氧氟化物层的示例在下图7B-12B中提供。

[0096] 金属氧化物暴露于空气中通常会导致在金属氧化物的表面上形成-OH基团的层(例如形成M(OH)层)。如上所述,M(OH)层具有多种不期望的影响。在该温度下将M(OH)层(例如Y(OH)₃层)暴露于HF使得M(OH)层以与金属氧化物涂层或制品类似的方式转化成M-O-F层。因此,可以通过HF热处理去除M(OH)层。此外,M-O-F层或涂层不易在其表面上进一步形成-OH基团。

[0097] 如果钇基氧化物涂层是如上所述的Y₂O₃层和附加的氧化物层的交替堆叠,那么在实施例中,Y₂O₃层可以转化成Y-O-F层并且附加的氧化物层可以转化成附加的M-O-F层。

[0098] 在一些实施例中,腔室部件含有镁(例如,是含有镁的铝合金)。在一个实施例中,在框335,来自腔室部件的镁向腔室部件的表面以及Y-O-F涂层或其他M-O-F涂层扩散。扩散可能会由于HF处理而发生。在框340处,镁与M-O-F涂层反应以在M-O-F涂层的界面处形成MgF₂层。如果所有的钇基氧化物涂层被转化为M-O-F,则M-O-F涂层的界面可以是M-O-F涂层和腔室部件之间的界面。替代地,如果并非所有的钇基氧化物涂层被转化为M-O-F,则M-O-F涂层的界面可以是M-O-F涂层和钇基氧化物涂层之间的界面。MgF₂层充当镁的阻挡层,并防止镁扩散经过MgF₂层。类似地,其他金属可以向M-O-F层扩散并且与M-O-F层反应以形成其他金属氟化物阻挡层。

[0099] 在一些实施例中,可以在HF处理之前和/或HF处理之后对钇基氧化物涂层进行化学处理。这些化学处理可以改善M-O-F层的质量(例如稳定性)。

[0100] 图3B示出根据实施例的腔室部件350的截面侧视图,该腔室部件350包括在腔室部件350的主体355上的Y₂O₃涂层360和在Y₂O₃涂层360上的Y-O-F层365。腔室部件350可以具有金属主体(例如铝或铝合金,诸如Al 6061)或陶瓷主体(例如Al₂O₃、AlN、SiC等)。

[0101] 图4A示出根据实施例的用于将YF₃涂层或其他稀土氟化物涂层转化成Y-O-F涂层或其他M-O-F涂层的工艺400。还可以进行工艺400以将其他钇基氟化物涂层转化成Y-O-F涂层或其他钇基氧氟化物。其它钇基氟化物涂层的示例包括Y_xF_yZr_z(其中x、y和z是正整数或分数值)、ErF₃、Y_xEr_zF_z(其中x、y和z是正整数或分数值)等等。例如,钇基氟化物可以包括20-80摩尔%YF₃和20-80摩尔%ZrF₄的混合物。其它示例可以包括45-85摩尔%YF₃和15-60摩尔%ZrF₄、55-75摩尔%YF₃和25-45摩尔%ZrF₄、58-62摩尔%YF₃和38-42摩尔%ZrF₄以及68-72摩尔%的YF₃和28-32摩尔%的ZrF₄。在另一个示例中,钇基氟化物可以包括50-90摩尔%YF₃和10-50摩尔%ErF₃、10-90摩尔%YF₃和10-90摩尔%ErF₃、30-70摩尔%YF₃和30-70摩尔%ErF₃、60-80摩尔%YF₃和20-40摩尔%ErF₃等。参考将YF₃转化成Y-O-F来讨论工艺400。然而,应该理解,还可以执行工艺400以将其他钇基氟化物转化为钇基氧氟化物。因此,下面的讨论中的YF₃可以用任何其他钇基氟化物替换,并且在下面的讨论中Y-O-F可以用任何其他钇基氧氟化物替换。

[0102] 在示例中,钇基氟化物可以是YF₃-ZrF₄固溶体、YF₃层和AlF₃层或其它金属氟化物层的交替堆叠,或包含第一相Y-Al-F和第二相Y-Zr-F的复合陶瓷。YF₃-ZrF₄固溶体可以包含约50-75摩尔%YF₃和约25-50摩尔%ZrF₄,并且可以转化成Y与Zr的比例约为1:1至3:1的Y-Zr-O-F。在实施例中,YF₃-ZrF₄固溶体可以包含55-65摩尔%YF₃和约35-45摩尔%ZrF₄。在实施例中,YF₃-ZrF₄固溶体可以包含65-75摩尔%YF₃和约25-55摩尔%ZrF₄。对于YF₃层和AlF₃层(或其他金属氟化物层)的交替堆叠,YF₃层可以具有大约为AlF₃层或其他金属氟化物层的厚度的5-10倍的厚度。例如,YF₃层可以具有约5-100埃的厚度,并且AlF₃层可以具有约

1-20埃的厚度。 YF_3 层可以被转化成大约具有原始 YF_3 层的厚度的Y-O-F层,并且 AlF_3 层可以被转化成具有大约原始 AlF_3 层的厚度的Al-O-F层。对于复合陶瓷,第一相Y-Al-F可以转化为Y-Al-O-F,第二相可以转化为Y-Zr-O-F。

[0103] 在工艺400ALD的框405处,进行CVD或IAD以将 YF_3 或其它稀土氟化物涂层沉积到用于处理腔室的腔室部件上。如果进行ALD,则 YF_3 涂层(或其他钇基氟化物涂层)具有约10nm至10微米的厚度。如果进行EB-IAD,则 YF_3 涂层(或其他钇基氟化物涂层)具有约0.5-10微米的厚度。如果进行CVD,则 YF_3 涂层(或其他钇基氟化物涂层)具有约100nm至约10微米的厚度。在一个实施例中,IAD沉积的 YF_3 涂层(或其他钇基氟化物涂层)具有5微米的厚度。ALD涂层和IAD涂层均为具有约0%的非常低孔隙率(例如,没有孔隙率)的保形涂层。如通过X射线粉末衍射(XRD)相研究所确定的, YF_3 涂层(或其它钇基氟化物涂层)在实施例中可以是无定形涂层。

[0104] 在框410处,腔室部件可以放置在处理腔室(例如,炉的处理腔室)中并且可以被加热到约100-1500℃的升高的温度。腔室部件可以被加热到的一些示例温度包括200℃、250℃、300℃、400℃、500℃、600℃、650℃、750℃和 800℃。在框415处,腔室部件在升高的温度下暴露于氧源达一时间段。氧源可以是空气、 O_2 气体、水蒸气、 O_3 气体、 O_2 等离子体和/或其他氧基等离子体或氧基自由基。其他氧源包括使用 O_2 离子和/或自由基对 YF_3 涂层(或其他钇基氟化物涂层)的离子轰击。暴露于升高的温度和氧源的组合可以被称为氧热处理工艺。在实施例中,该时间段可以是12-24小时。在其他实施例中,时间段可以是0.1-72小时。在一些实施例中,处理腔室是或含有金属,并且升高的温度是150-650℃。在一些实施例中,升高的温度是300-400℃。在一些实施例中,处理腔室是陶瓷的并且具有与 YF_3 涂层(或其他钇基氟化物涂层)的CTE 紧密匹配的热膨胀系数(CTE)。在这样的实施例中,升高的温度可以高达1500℃。

[0105] 在一个实施例中,在框420处,将 YF_3 涂层(或其他钇基氟化物涂层)转化为Y-O-F涂层(或其他M-O-F涂层)。在一个实施例中, YF_3 涂层(或其他钇基氟化物涂层)的一部分被转化为Y-O-F层或其他M-O-F层(例如, YF_3 涂层的表面被转化)。在一个实施例中,整个 YF_3 涂层(或其他钇基氟化物涂层)被转化为Y-O-F涂层或其他M-O-F涂层。如XRD相研究所示,Y-O-F涂层可以是没有任何裂纹的结晶涂层。当从 YF_3 转变为Y-O-F时,已显示10微米及以上的膜厚度经历垂直开裂。因此,在实施例中使用小于10微米的 YF_3 膜。

[0106] 在氧源存在下的热处理引起涂层表面处的化学反应,这将与氟键合的一部分替换为与氧键合。因此,进行化学反应,这在制品或涂层的表面处用氧分子替换 YF_3 涂层中的一部分氟分子。反应深度是时间和温度的函数。

[0107] 在一些实施例中,腔室部件含有镁(例如,是含有镁的铝合金)。在一个实施例中,在框335,来自腔室部件的镁向腔室部件的表面和Y-O-F涂层扩散。扩散可能会由于HF处理而发生。在框340处,镁与Y-O-F涂层反应以在Y-O-F涂层的界面处形成 MgF_2 层。如果所有的 YF_3 涂层被转化为Y-O-F,则Y-O-F涂层的界面可以是Y-O-F涂层和腔室部件之间的界面。

[0108] 在一个示例中,将1微米厚的无定形 YF_3 涂层在350℃下暴露于空气中达12小时。结果是大部分 YF_3 涂层被转化为结晶Y-O-F涂层而没有开裂。特别地,在氧热处理之后,涂层包含83.7重量%的Y-O-F和13.7重量%的 YF_3 。在示例测试中,腔室部件是Al 6061并含有镁。镁扩散到Y-O-F涂层并形成 MgF_2 。因此,XRD相研究显示在涂层和基板之间的界面处2.6

重量% MgF_2 的次生相。刚沉积好的 YF_3 的发射率为0.351, Y-O-F 层的发射率为0.149。

[0109] Y-O-F 具有比 YF_3 更低的摩尔体积。因此,当 YF_3 涂层被转化为 Y-O-F 涂层时, YF_3 涂层的压缩应力可能会降低。因此,可以进行转化以调整涂层的“零应力状态”。术语“零应力状态”是指涂层不处于任何拉伸或压缩应力(例如,不具有任何内部压缩应力或拉伸应力)的状态。零应力状态通常发生在沉积温度下。

[0110] 图4B示出了根据实施例的腔室部件450的横截面侧视图,该腔室部件450包括位于腔室部件350的主体355上的 Y-O-F 涂层360。腔室部件350可以具有金属主体(例如铝或铝合金,诸如Al 6061)或陶瓷主体(例如 Al_2O_3 、AlN、SiC等)。 Y-O-F 涂层360最初可以是 YF_3 涂层,并且可能已经完成转化为 Y-O-F 涂层460。可以通过将其他钇基氟化物转化成钇基氧氟化物来实现类似的结果。

[0111] 图5示出了根据实施例的用于在制造工艺之前在金属氧化物涂层上形成临时 Y-O-F 层、钇基氧氟化物层或其他 M-O-F 层的原位工艺500,本文中称为原位氟化工艺。替代地,可以进行工艺500以在没有金属氧化物涂层的烧结金属氧化物腔室部件上形成 M-O-F (例如, Y-O-F 或钇基氧氟化物)层。此外,还可以进行工艺500以在金属氧化物涂层或制品的表面形成临时 YF_3 层或其它金属氟化物层,而不是形成 M-O-F 层。

[0112] 在工艺500的框505处,基板被加载到处理室中。处理腔室包括具有金属氧化物涂层的一个或多个腔室部件。金属氧化物(或烧结金属氧化物制品)可以是 Al_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (EAG)、 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体,或包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体的复合陶瓷,仅举几例。金属氧化物涂层可以是厚度为10nm至1微米的ALD涂层、厚度为1-10微米的IAD涂层、厚度为100-300微米的等离子体喷涂涂层、厚度为50-100微米的SPS涂层、化学气相沉积(CVD)涂层或其他类型的涂层(例如,通过阳极化形成的 Al_2O_3 涂层)。替代地,腔室部件可以是没有金属氧化物涂层的金属氧化物的块状烧结陶瓷制品。

[0113] 在框510处,将来自远程等离子体源的氟基等离子体引入其中安装有一个或多个腔室部件的处理腔室中。替代地,可以使用不同的氟化源,诸如HF气体。在一个实施例中,使用氟基酸溶液(例如,HF酸溶液)作为氟化源。

[0114] 在框515处,金属氧化物涂层(或金属氧化物制品)与氟基等离子体或其他氟源反应以在金属氧化物涂层(或金属氧化物制品)上形成临时 M-O-F 层或金属氟化物层。临时的 M-O-F 层或金属氟化物层可以是非常薄的层,这不旨在持续多于单个工艺或几个工艺。在实施例中,临时 M-O-F 层可以具有1-50nm(例如1-5nm)的厚度。

[0115] 在实施例中,当氟基等离子体可以在腔室处于约室温至约1000℃的温度下被引入处理腔室。在进一步的实施例中,腔室可以具有约室温至约400℃的温度。在实施例中,氟基等离子体可以被引入处理腔室持续约0.5-10分钟。氟基等离子体可以是任何前述的氟基等离子体。在一个实施例中,使用氧等离子体和HF气体而不是氟基等离子体。

[0116] 在一个替代实施例中,可以在室温至约100℃下将氟基酸溶液引入处理腔室。在实施例中,酸溶液本身可以被加热和/或腔室可以被加热。在一个实施例中,氟基酸溶液是包含50-95体积%水和5-50体积%HF酸的HF酸溶液。氟基酸溶液可以流入腔室中以完全或部分填充腔室。替代地,可以将氟基酸溶液喷涂到待氟化的一个或多个腔室部件上。一个或多个腔室部件对氟基酸溶液的暴露时间可以是约0.5-10分钟(例如0.8分钟、1.0分钟、1.2分钟、1.5分钟等)。在一些实例中,曝光时间可能较低(例如,约0.2-0.4分钟)。一旦曝光时间

完成,可以冲洗腔室部件(例如用DI水)。

[0117] 在一些实施例中,在框515的操作之后且在框520的操作之前进行框505 的操作。

[0118] 在框520处,进行制造工艺。制造工艺可以是例如等离子体蚀刻工艺或等离子体清洁工艺,并且可以蚀刻或清洁固定在处理腔室内的基板(例如,其上形成有半导体电路的晶片)。制造工艺可以包括使用腐蚀性气体(例如,将实现等离子体蚀刻工艺或等离子体清洁工艺的氟基等离子体、氯基化学物质、氨基化学物质等)。由于在金属氧化物涂层(或金属氧化物制品)上存在M-O-F 层或金属氟化物层,腐蚀性气体可能不会侵蚀、腐蚀或以其他方式破坏金属氧化物涂层。在一些实施例中,在制造工艺结束时,腐蚀性气体可以去除整个 M-O-F层或金属氟化物层,诸如在使用氯基化学物质或氨基化学物质的实施例中。替代地,腐蚀性气体可以仅去除M-O-F层或金属氟化物层的一部分(例如,如果使用氯基化学物质或氨基化学物质)。在一些实施例中,制造工艺包括在引起M-O-F层或金属氟化物层生长的条件下的氟基等离子体。在这些实例的每一个中,M-O-F层或金属氟化物层可以在整个制造工艺中保护下面的金属氧化物涂层和/或金属氧化物制品。

[0119] 原位氟化工艺可以在每个制造工艺之前进行,这会使处理腔室暴露于腐蚀性气体。当暴露于还原化学物质(诸如氯化学物质、氟化学物质和氨化学物质) 时,M-O-F层或金属氟化物层可具有比金属氧化物涂层低得多的侵蚀速率。因此,用于处理腔室的腔室部件的使用寿命可以大大延长,工艺漂移可以减轻,并且可以减少来自腐蚀性气体与金属氧化物涂层的化学反应的晶片上颗粒。另外,M-O-F层或金属氟化物层可以用作扩散阻挡层以在制造工艺期间阻止金属扩散并且可以减少处理后的基板上的金属污染。

[0120] 在制造工艺是氟基工艺(例如,使用氟气或氟等离子体)的一些实例中,制造工艺本身可能导致金属氧化物涂层的一些部分转化为金属氟化物或金属氧氟化物。然而,其他制造工艺(例如使用氯或氨的那些)不会导致这样的金属氟化物或金属氧氟化物转化。而且,在许多情况下,具有金属氧化物涂层的腔室部件具有大表面。在金属氧化物涂层上建立足够的金属氧氟化物或金属氟化物层以保护金属氧化物涂层之前,可能需要许多重复的制造工艺。在此期间,由于腔室条件的变化,可能会发生工艺漂移。原位氟化工艺可作为原位陈化(seasoning)过程,快速形成金属氧氟化物层或金属氟化物层,并立即保护金属氧化物涂层并减轻工艺漂移。此外,通过使用原位氟化工艺,可以控制氟化条件以实现具有受控应力的目标M-O-F层或金属氟化物厚度。受控的氟化条件可以防止从M-O-F层或金属氟化物层产生颗粒。

[0121] 通过实验已经确定临时M-O-F或金属氟化物层中存在第一阈值层厚度,超过该阈值,就产生颗粒。因此,在一些实施例中,通过周期性地回刻工艺来进一步控制M-O-F层或金属氟化物层的厚度。例如,可以在每个制造工艺开始时进行原位氟化工艺,并且可以在制造工艺已经进行了阈值次数(例如,5 次、10次、24次、30次等)之后进行回刻工艺。回刻工艺也可以作为原位工艺来进行,可以在制造工艺结束时或在氟化工艺之前的制造工艺开始时周期性地回刻工艺。

[0122] 因此,在一个实施例中,在框525处,作出是否进行回刻工艺的判定。该判定可以基于M-O-F或金属氟化物层的厚度或其他回刻标准来作出。在一个实施例中,一旦M-O-F层或金属氟化物层达到小于发生颗粒产生的第二阈值厚度的第一阈值厚度,则是时候进行回刻工艺。在一个实施例中,基于自上次进行回刻工艺以来已进行的制造工艺的重复次数的计

数来作出判定。例如,可以通过测试在原位氟化工艺加上制造工艺的每次重复之后向M-O-F层或金属氟化物层增加多少厚度来知道。该信息可用于确定M-O-F层或金属氟化物层何时达到第一阈值厚度并满足回刻标准。

[0123] 另外或替代地,颗粒计数测试可以在处理之后在基板上进行。如果针对含钇颗粒的颗粒计数增加阈值量(例如,含钇颗粒的数量达到阈值),则满足回刻标准并且可以确定应该进行回刻工艺。

[0124] 如果不进行回刻工艺(例如,M-O-F层或金属氟化物层尚未达到第一阈值厚度或尚未达到阈值颗粒计数),则该方法返回至框505并且另一个基板被装载到处理腔室中进行处理。如果要进行回刻工艺,则该方法继续到框530。

[0125] 在框530处,进行回刻工艺。在一个实施例中,在从处理腔室移除基板之后进行回刻工艺。这可以防止回刻工艺影响基板。替代地,在一些实例中,回刻工艺可以在制造工艺之后或在另一基板上的后续制造工艺之前作为原位工艺来进行。

[0126] 回刻工艺用于控制M-O-F层或金属氟化物层的净厚度。回刻工艺使用可蚀刻金属氟化物或金属氧氟化物的腐蚀性化学物质进行。在一个实施例中,使用四氯化硅(SiCl_4)气体或 SiCl_4 等离子体进行回刻工艺。 SiCl_4 与金属氟化物或M-O-F层反应以形成 SiF_x , SiF_x 具有高挥发性和高蒸气压(x 可以是任何正值)。然后 SiF_x 可以与M-O-F或金属氟化物层反应以形成 MF_z ,然后 MF_z 可以从处理腔室中泵送出(z 可以是任何正值)。在一个实施例中,使用 SiCl_4 气体或等离子体与 Cl_2 气体或等离子体的组合来进行回刻工艺。 Cl_2 加入到 SiCl_4 会增加M-O-F层或金属氟化物层的回刻速率。在一个实施例中,将约1-5SCCM的 SiCl_4 和任选的1-5SCCM的 Cl_2 流入处理腔室持续1-5秒的持续时间。在一个实施例中,将约1-2SCCM的 SiCl_4 和任选的1-2SCCM的 Cl_2 流入处理腔室持续1-3秒的持续时间。

[0127] 在一个实施例中,处理腔室配备有光发射光谱学(OES)设备。在回刻工艺期间,产生等离子体,其中至少一部分等离子体来自正被蚀刻的M-O-F层或金属氟化物层。OES设备可以测量等离子体输出的各种波长的光的强度水平。基于检测各种波长的光的强度水平,OES设备可以检测由 SiCl_4 蚀刻M-O-F或金属氧化物形成的 SiF_x 的光学特征。另外地或替代地,可以使用OES检测 YCl_x 的光学特征(x 可以是任何正值)。一旦M-O-F层或金属氟化物层被完全去除,将不再生成 SiF_x 和/或 YCl_x ,并且检测到的波长强度将改变。因此,OES设备可以检测何时M-O-F层或金属氟化物层已被去除。此时可以终止回刻工艺,并且可以将气体/等离子体泵送出处理腔室。此外,M-O-F层或金属氟化物层中的氟的比率可随着深度而降低,使得在与金属氧化物涂层的界面附近存在较少量的氟。OES设备可以检测氟量的这种变化,并且可以在检测到某个光学特征时触发回刻工艺的终止。某些光学特征可以是包括一定量的 SiF_x 和/或 YCl_x 的光学特征。因此,OES设备可以用于执行部分回刻,这确保在回刻工艺结束时仍保留一部分M-O-F层或金属氟化物层。

[0128] 方法300、400和500中的每一个可以使金属氟化物或金属氧化物涂层和/或制品至少部分地转化为金属氧氟化物(M-O-F)层或涂层。在测试中,钇氧氟化物层或涂层以及其他金属氧氟化物层或涂层显示出对于等离子体侵蚀和与氟基化学物质的反应具有高稳定性和高度抵抗性。另外,Y-O-F涂层和其他钇基氧氟化物涂层对氢氧化物的攻击(OH攻击)是惰性的。因此,当Y-O-F涂层或层暴露于空气时,不会形成氢氧化钇(Y(OH))。当在腔室部件上使用Y-O-F涂层时,测试显示降低的颗粒水平。此外,即使在 Cl^* 、 Br^* 、 F^* 和 H^* 的种存在的情

况下,与YF₃涂层相比,Y-O-F涂层的蚀刻速率非常稳定和低。

[0129] 图6A示出了根据实施例的通过将至少一部分钇基涂层转化成Y-O-F涂层或层(或其它钇基氧氟化物涂层或层)来减轻钇基涂层的应力的工艺600。首先参考将钇基氧化物涂层转化为钇基氧氟化物涂层来描述工艺600。然而,也可以进行方法600以将钇基氟化物涂层转化为钇基氧氟化物涂层。在实施例中,腔室部件可以是金属腔室部件,诸如铝部件(例如,由纯铝或诸如Al 6061的铝合金制成)或不锈钢部件。铝具有约22-25ppm/K的CTE,并且不锈钢具有约13ppm/K的CTE。然而,钇基涂层具有显著较低的CTE(例如对于Y₂O₃约为6-8ppm/K)。其他氧化物通常也具有低CTE。例如,Al₂O₃具有8ppm/K的CTE。钇基涂层与腔室部件之间的CTE差异会导致钇基涂层在热循环期间开裂。诸如由IAD、PVD、CVD和ALD生产的致密涂层在金属制品上形成时在热循环期间特别容易开裂。

[0130] 在工艺600的框605处,将钇基涂层沉积在用于第一处理腔室的腔室部件的表面上。钇基氧化物涂层可以是Y₂O₃涂层、由Y₂O₃-Er₂O₃固溶体组成的涂层、由Y₂O₃-ZrO₂固溶体组成的涂层或本文讨论的任何其他钇基涂层。在一些实施例中,钇基涂层包括较厚Y₂O₃层和另一金属氧化物(例如ZrO₂或Al₂O₃)的较薄层的交替堆叠。较薄的金属氧化物层可以防止在Y₂O₃层中形成晶体或者可以限制在Y₂O₃层中形成的晶体的尺寸。

[0131] 在实施例中,钇基涂层可以是使用IAD沉积工艺、物理气相沉积(PVD)沉积工艺、化学气相沉积(CVD)沉积工艺或ALD沉积工艺沉积的薄致密氧化物涂层。在一些实施例中,可以使用大约100-300℃的沉积温度来沉积钇基涂层。例如,腔室部件在沉积过程中可能会被加热到100-200℃的温度。因此,钇基涂层可以在约100-300℃的沉积温度下具有“零应力状态”,在室温下具有低压缩应力,并且在处理温度(操作温度)下具有高拉伸应力。沉积温度可以通过进行的沉积工艺和/或通过腔室部件的特性来管理。当腔室部件处于室温时,由于当腔室部件冷却到沉积温度以下时,腔室部件比钇基涂层收缩更多,所以钇基涂层可以被置于轻微的压缩应力下。然而,在大于沉积温度的处理温度下,由于腔室部件比钇基涂层更多地膨胀,钇基涂层被置于拉伸应力下。拉伸应力会导致钇基涂层开裂。在实施例中,腔室部件稍后可以在约250-350℃的升高的工艺温度下使用。因此,由于含钇涂层和腔室部件之间的CTE差异,钇基涂层将在未来处理期间将置于拉伸应力下。

[0132] 在实施例中,钇基涂层可以具有小于1%的非常低的孔隙率,并且在进一步的实施例中具有小于0.1%的孔隙率,在实施例中具有约0%的孔隙率或者在又进一步的实施例中无孔隙率。如果进行ALD以形成钇基涂层,则在单个完整ALD沉积循环之后,钇基涂层可具有小于一个原子到几个原子(例如2-3个原子)的厚度。可以实施多个ALD沉积循环来沉积较厚的钇基涂层,每个沉积循环使厚度增加附加的分数个原子到几个原子。在实施例中,钇基涂层可具有约10nm至约1.5μm的厚度。在进一步的实施例中,钇基涂层可以具有约300nm至约500nm的厚度。

[0133] 在一些实施例中,钇基涂层包括Y₂O₃和附加的含金属氧化物的交替层的序列。例如,钇基涂层可以是Y₂O₃和Al₂O₃的一系列交替层、Y₂O₃和ZrO₂的一系列交替层,等等。使用ALD,腔室部件可以被引入一种或多种前体达一持续时间,直到腔室部件的表面充分吸附有一种或多种前体以形成吸附层。随后,腔室部件可被引入到反应物以与吸附层反应以生长Y₂O₃层。该工艺可以重复进行大约5-10个循环以生长Y₂O₃层。

[0134] 可以将具有Y₂O₃层的腔室部件引入到一种或多种前体达一持续时间,直到Y₂O₃层

的表面充分吸附有一种或多种前体以形成吸附层。随后,腔室部件可被引入到反应物以与吸附层反应以生长附加的固体金属氧化物层。因此,使用ALD将附加的金属氧化物层充分地生长或沉积在 Y_2O_3 层上。在示例中,前体可以是在第一个半循环中使用的含铝前体,并且反应物可以是在第二个半循环中使用的 H_2O 。金属氧化物层可以是 ZrO_2 、 Al_2O_3 或另一种氧化物。该工艺可以进行一次以生长非常薄的金属氧化物层,其可以具有小于单个原子层的厚度至几个原子层的厚度。例如,由TMA和 H_2O 生长的 Al_2O_3 单层通常具有约 0.9-1.3Å/循环的生长速率,而 Al_2O_3 晶格常数为 $a=4.7\text{\AA}$ 和 $c=13\text{\AA}$ (对于三角结构)。

[0135] Y_2O_3 层和附加的金属氧化物层的沉积可以重复 n 次以形成交替层的堆叠,其中 n 是大于2的整数值。 N 可以表示基于目标厚度和性质来选择的有限数量的层。交替层的堆叠可以被认为是包含多个交替子层的钇基涂层。

[0136] 在实施例中,上述交替层可具有 Y_2O_3 层厚度相对于附加的金属氧化物层厚度的约5:1至10:1的比率。因此,附加的金属氧化物层可以具有 Y_2O_3 层厚度的1/10至1/5的厚度。在一个实施例中,针对每个 Y_2O_3 层进行8个ALD沉积循环,并且针对每个附加的金属氧化物层进行单个ALD沉积循环。因此, Y_2O_3 层可以是无定形的。在另一个实施例中,针对每个 Y_2O_3 层进行10个ALD循环,并且针对每个附加的金属氧化物层进行单个ALD沉积循环。因此, Y_2O_3 层可以是晶体尺寸为一纳米或几纳米数量级的纳米晶体。替代地,可以对 Y_2O_3 层和/或附加的金属氧化物层进行更多或更少的ALD沉积循环。

[0137] 如上所述,在腔室部件上形成 Y_2O_3 层,随后形成附加的金属氧化物层,随后形成另一 Y_2O_3 层等。然而,在其他实施例中,第一层可以是附加的金属氧化物层,并且下一层可以是 Y_2O_3 层,接着是另一附加的金属氧化物层等等。

[0138] 在一个实施例中,在沉积钇基涂层之前沉积应力消除层(例如,无定形 Al_2O_3 或另一种无定形陶瓷)。应力消除层可以使用与钇基涂层相同的沉积技术或者与钇基涂层不同的沉积技术来沉积。在应力消除层为氧化铝(Al_2O_3)应力消除层的示例中,可进行ALD并且可将腔室部件在第一持续时间内引入到第一前体(例如三甲基铝(TMA)),直到在腔室部件的表面上的所有反应性位点被消耗,并且在第一个半反应中形成含有Al的吸附层。将剩余的第一前体冲洗掉,然后将第一反应物 H_2O 注入包含室部件的反应器中以开始第二个半循环。 H_2O 分子与第一个半反应产生的含铝吸附层反应后形成 Al_2O_3 应力消除层。

[0139] 应力消除层可以是均匀的、连续的和保形的。在实施例中,应力消除层可以是无孔隙的(例如,具有0孔隙率)或具有大约0的孔隙率(例如,孔隙率为0%至0.01%)。可以实施多次完整的ALD沉积循环来沉积较厚的应力消除层,其中每个完整循环(例如,包括引入前体、冲洗、引入反应物和再次冲洗)使厚度增加附加的分数个原子至几个原子。在实施例中,应力消除层可具有约10nm至约1.5 μm 的厚度。

[0140] 在框610处,腔室部件被加热到约250-500 $^{\circ}\text{C}$ (例如,约250-350 $^{\circ}\text{C}$)的升高的温度。在框615处,腔室部件在升高的温度下暴露于氟源达一时间段。在实施例中,该时间段可以是约0.1小时至约72小时。在进一步的实施例中,该时间段可以是约12-24小时或约1-12小时。如框620所述,氟源可以是 HF 气体、 NF_3 气体、 NF_3 等离子体、 F_2 气体、气体中的F自由基或其他氟源。

[0141] 在框625处,将钇基涂层转化为M-O-F涂层或层。F原子扩散到钇基涂层中,与涂层中的 Y_2O_3 反应,并形成Y-O-F和可能的其他氟化相。例如,可以通过诸如处理时间、温度、含F

气体的类型、气体压力和腔室压力等参数来控制转化的深度和百分比。待转化为M-O-F的钇基氧化物涂层的目标深度和百分比可以取决于沉积温度与操作温度或处理温度之间的差异,以调节涂层的“零应力状态”。例如,如果钇基涂层是 Y_2O_3 涂层,则整个 Y_2O_3 涂层可以转化为Y-O-F。如果钇基涂层是 Y_2O_3 层和附加的金属氧化物层的交替堆叠,则 Y_2O_3 层可以被转化成Y-O-F层,并且附加的金属氧化物层可以被转化成M-O-F层。在一些情况下,附加的金属氧化物层可以非常薄以至于它们的材料组成不因氟化工艺而改变。因此, Y_2O_3 层可以转变成Y-O-F层,并且附加的金属氧化物层可以不改变。

[0142] 与 Y_2O_3 相比, YO_xF_y 具有更大的摩尔体积(x 和 y 可以是正值)。取决于 x 和 y 的值, YO_xF_y 摩尔体积在 $36.384\text{cm}^3/\text{mol}$ 的 YF_3 摩尔体积和 $22.5359\text{cm}^3/\text{mol}$ 的 $1/2Y_2O_3$ 形式摩尔体积之间。钇基涂层到Y-O-F涂层或层(例如 YO_xF_y)的转化引起体积膨胀并且在低于沉积温度的温度下引入额外的内部压缩应力,该额外的内部压缩应力比钇基涂层在低于沉积温度的温度下的内部压缩应力要大。因此金属腔室部件或其他制品上的涂层的零应力状态转移到较高的温度。因此,当腔室部件被加热到高于沉积温度的升高的处理温度时,M-O-F涂层或层(例如Y-O-F涂层或层)具有降低的内部拉伸应力,该降低的内部拉伸应力低于钇基涂层在高于沉积温度的温度下的内部拉伸应力。体积膨胀是因为 YF_3 的摩尔体积比 Y_2O_3 的摩尔体积大约60%。Y-O-F的摩尔体积在 YF_3 的摩尔体积和 Y_2O_3 的摩尔体积之间。降低的拉伸应力可以减少或消除Y-O-F涂层的开裂。Y-O-F是抗等离子涂层,可抵抗氟基等离子体的侵蚀和腐蚀。

[0143] 已经描述了工艺600以增加具有比钇基涂层的CTE更高的CTE的腔室部件上的钇基涂层的压缩应力。然而,也可以进行类似的工艺以降低具有比钇基涂层的CTE低的CTE的腔室部件上的钇基涂层的压缩应力。例如,腔室部件可以是石墨(具有约4ppm/K的CTE),AlN(具有约4.6ppm/K的CTE),SiC(具有约3.7ppm/K的CTE)或SiN(具有大约2.8ppm/K的CTE)。在这种情况下,可能需要降低钇基涂层中的压缩应力。这可以例如通过在框605处开始沉积 YF_3 或其他钇基氟化物涂层来实现。然后在框615处,腔室部件可以暴露于氧源(例如,本文所述的任何氧源)以将钇基氟化物涂层转化成Y-O-F涂层或层或其他钇基氧氟化物涂层或层。在实施例,可以在 $200\text{--}300^\circ\text{C}$ 的温度下暴露于氧源(例如, O_2 等离子体和/或 O_2 自由基)。 YF_3 向Y-O-F(或另一种钇基氟化物向钇基氧氟化物)的转化可引起体积收缩(例如,由于摩尔体积的减小),这可能引起拉伸应力和/或减小在室温下和/或在升高的处理温度下的压缩应力。因此,可进行工艺600以调节钇基氧化物涂层或钇基氟化物涂层中的应力。以上参照图4A提供了可以转化为钇基氧氟化物涂层的钇基氟化物涂层的示例。

[0144] 图6B示出根据实施例的在腔室部件650的主体655上包括Y-O-F/M-O-F涂层670的腔室部件650的截面侧视图。腔室部件650可以具有金属主体(例如铝或铝合金(诸如Al 6061或Al 6063)、不锈钢(诸如SST316L)等)或陶瓷主体(例如 Al_2O_3 、AlN、SiC等)。Y-O-F/M-O-F涂层670可包括较厚的Y-O-F层660和较薄的M-O-F层665的交替堆叠。替代地,较薄的层可以是M层。

[0145] 图7A示出根据实施例的如通过透射电子显微镜(TEM)观察到的包括 Y_2O_3 涂层705的腔室部件710的截面侧视图。为了产生TEM图像,在 Y_2O_3 涂层705上放置覆盖层715。表面A1表示 Y_2O_3 涂层705的顶部,表面B1表示腔室部件710和 Y_2O_3 涂层705之间的界面。

[0146] 图7B示出图7A的腔室部件的材料成分。如图所示,覆盖层715由Ir构成。 Y_2O_3 涂层

705由钇725和氧720构成。腔室部件710由Si 735构成。

[0147] 图8A示出根据实施例的如通过透射电子显微镜(TEM)观察到的氟化工艺之后的包含Y-O-F涂层805的腔室部件810的截面侧视图。氟化工艺在500℃下使用功率为200W的NF₃等离子体进行约12小时的持续时间。为了产生TEM图像,在Y-O-F涂层805上放置覆盖层815。表面A2表示Y-O-F涂层805的顶部,表面B2表示腔室部件810和Y-O-F涂层805之间的界面。通过X射线衍射(XRD)进行的应变测量示出在室温下约1.34+/-0.13%的增加应变以及11.4 +/-1.5nm的微晶尺寸,这相当于室温下的增加的压缩应力。相比之下,没有氟化工艺的氧化钇涂层在室温下具有0.22+/-0.14%的应变和6.1+/-0.5nm的微晶尺寸。Y-O-F涂层在室温下的较高压缩应力导致该涂层在操作温度(例如约100℃或更高)下的较低的膜应力。

[0148] 图8B示出图8A的腔室部件的材料成分。如图所示,覆盖层815由Ir构成。Y-O-F涂层805由钇825、氧820和氟840构成。腔室部件810由Si 835 构成。如图所示,Y-O-F涂层805包括约30-50原子%的F、约20-30原子%的O和约30-40原子%的Y,这取决于涂层的深度。氟化工艺在整个Y₂O₃涂层705中已经用F分子替换了O分子。

[0149] 图9A示出根据实施例的如通过透射电子显微镜(TEM)观察到的氟化工艺之后的包含由Y-O-F层和Al-O-F层的交替堆叠组成的钇基氧氟化物涂层905的腔室部件910的截面侧视图。钇基氟氧化物涂层通过对包括Y₂O₃层和Al₂O₃层的交替堆叠的钇基氧化物涂层进行氟化来生产。氟化工艺可以在250℃下进行。为了产生TEM图像,已将覆盖层915放置在钇基氧化物涂层905上。表面A3表示钇基氧化物涂层905的顶部,表面B3表示钇基氧化物涂层905和氧化铝应力消除层912之间的界面,并且表面C3表示氧化铝应力消除层912和腔室部件910之间的界面。

[0150] 图9B示出图9A的腔室部件的材料成分。如图所示,覆盖层915由Ir构成。钇基氧化物涂层905由钇925、氧920、氟940和铝935构成。应力消除层由氧920和铝935构成。腔室部件810由不同比例的铝935和氧920构成。

[0151] 在氟化之前,钇基氧氟化物涂层905是包含Y₂O₃层和Al₂O₃层的交替堆叠的钇基氧化物涂层。在一些实施例中,Y₂O₃层可以比Al₂O₃层厚约2-12倍。稀土氧化物子层与附加的金属氧化物子层的一些示例厚度比包括2:1、3:1、4:1、5:1、8:1、10:1和12:1。在一些实施例中,使用约5-12个循环的ALD工艺形成Y₂O₃层,其中每个循环形成含稀土金属氧化物的纳米层(或比纳米层略微更少或更多)。每层Al₂O₃可以由单个ALD循环(或几个ALD循环)形成,并且可以具有小于一个原子到几个原子的厚度。在实施例中,Y₂O₃层可以各自具有约5-100埃的厚度,并且Al₂O₃的层各自可以具有约1-20埃的厚度。在所示实施例中,Y₂O₃层与Al₂O₃层的厚度比为约10:1。在实施例中,Al₂O₃层可以防止Y₂O₃层变成结晶。由于附加的Al₂O₃层,Y₂O₃层保持多晶态。

[0152] 作为氟化的结果,将Y₂O₃层转化成Y-O-F层,并将Al₂O₃层转化为Al-O-F层。替代地,部分或全部的Al₂O₃层可以不被转化成Al-O-F层。如图所示,氟的原子%从约2原子%变化到约25原子%。F的浓度在涂层表面附近较大,在涂层底部附近较小。

[0153] 图10A示出根据实施例的如通过透射电子显微镜(TEM)观察到的氟化工艺之后的包括包含Y-O-F层和Al-O-F层的交替堆叠的钇基氧氟化物涂层1005的另一腔室部件的截面侧视图。涂层是通过对包含Y₂O₃层和Al₂O₃层的交替堆叠的ALD涂层进行氟化而形成的。涂

层1005具有约500nm的厚度。为了产生TEM图像,在钇基氧氟化物涂层1005上放置覆盖层1015。表面A4表示钇基氧氟化物涂层1005的顶部,表面B4表示钇基氧氟化物涂层1005和氧化铝应力消除层1012之间的界面,并且表面C4表示氧化铝应力消除层1012和腔室部件1010之间的界面。

[0154] 图10B示出图10A的腔室部件的材料成分。如图所示,覆盖层1015由Ir 构成。钇基氧氟化物涂层1005由钇1025、氧1020、氟1040和铝1035构成。应力消除层由氧1020和铝1035构成。腔室部件1010由不同比例的铝1035和氧1020构成。用于产生钇基氧氟化物涂层1005的氟化工艺是使用 NF_3 等离子体在450℃下的远程电感耦合等离子体(ICP)工艺。如图所示,整个钇基氧化物涂层被转化为钇基氧氟化物涂层1005。涂层1005中的氟浓度从约35原子%变化到约60原子%,并且随深度而变化。值得注意的是,在这些工艺条件下,在涂层1005的中部和底部附近的氟浓度大于在涂层1005的顶部的氟浓度。衍射分析表明涂层1005的Y-O-F层在氟化工艺之后保持多晶态。

[0155] 图11A示出根据实施例的如通过透射电子显微镜(TEM)观察到的氟化工艺之后的包含由 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体构成的固体烧结(块)陶瓷1105的腔室部件的截面侧视图。为了产生TEM图像,在固体烧结陶瓷1105上放置覆盖层1015。表面A5代表固体烧结陶瓷1105的顶部。

[0156] 图11B示出了显示图11A的腔室部件的材料成分的EDS线扫描。如图所示,固体烧结陶瓷1105的顶部大约70nm从 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体转变成Y-Zr-O。EDS线扫描显示氧1120、氟1140、钇1125和锆1150的浓度。 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体最初含有约60摩尔% Y_2O_3 和约40摩尔% ZrO_2 ,这导致能量色散电子谱(EDS)线扫描(如图11A所示)显示约23原子%Y、约65原子%O和约12原子% Zr。在氟化之后,氟浓度在固体烧结陶瓷1105的顶部100nm中从约5原子%变化到约30原子%。用于氟化的处理条件包括在200W等离子体功率以及 450℃下的 NF_3 等离子体的直接电容耦合等离子体(CCP)处理达2小时。Zr 占据Y晶格中的空位使得 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶体的氟化减慢。氟浓度和氟化深度可以通过增加处理时间和/或等离子体中氟自由基的密度来增加。

[0157] 还使用在200W等离子体功率和450℃下的 NF_3 等离子体的直接CCP处理达2小时的类似测试条件对其它块状烧结陶瓷制品和涂层进行氟化。在这些条件下使用第一Y前体制备的100nm Y_2O_3 ALD涂层的氟化导致整个涂层转化为具有从约25原子%变化到约55原子%的氟浓度的Y-O-F涂层。发现氧在涂层表面几乎耗尽,导致在表面处几乎为 YF_3 层。氟浓度随着深度逐渐减小。在这些条件下,使用第二Y前体制备的另一个100nm Y_2O_3 ALD涂层的氟化导致整个涂层转化为具有从约20原子%变化到约30原子%的氟浓度的Y-O-F涂层。在涂层的下半部分发现氟浓度比涂层的上半部分略高。发现使用第一Y前体产生的 Y_2O_3 ALD涂层与使用第二Y前体产生的 Y_2O_3 ALD涂层之间存在微小的微观结构差异,这导致氟化意想不到的差异。

[0158] 在200W等离子体功率和450℃下的 NF_3 等离子体的直接CCP处理达2小时的条件下,在100nm Al_2O_3 ALD涂层上进行氟化。这种氟化导致涂层的顶部约20nm的氟化。涂层的顶部20nm处的氟浓度约为5-7原子%F。因此,顶部20nm转化为Al-O-F涂层,具有约35原子%的Al、5-7原子%的F和58-60 原子%的O。

[0159] 在200W等离子体功率和450℃下的 NF_3 等离子体的直接CCP处理达2小时的条件下,在块状烧结 Y_2O_3 制品上进行氟化。这种氟化导致制品的顶部约 150nm的氟化。氟浓度在顶部

50nm处为约30-40原子%并且逐渐降低至150nm 深度附近的约5原子%。

[0160] 图12A示出根据实施例的如通过透射电子显微镜(TEM)观察到的氟化工艺之后的包含SiO₂基板1265上的Al₂O₃涂层1205的腔室部件1265的截面侧视图。为了产生TEM图像,在涂层1205上放置覆盖层1215。表面A6表示涂层1205的顶部。表面B6表示涂层1205的底部以及腔室部件1265的顶部。

[0161] 图12B示出了显示图12A的腔室部件的材料成分的EDS线扫描。如图所示,涂层1205的顶部约50nm从Al₂O₃转化成Al-O-F。Al₂O₃最初含有约63-67 原子%Al和约33-37原子%O,导致如图12B所示的EDS线扫描。EDS线扫描显示铝1220、氧1260和氟1240的浓度。氟化后,氟浓度从表面A6处的约15 原子%变化到50nm深度处的约5原子%或更低。氟化的加工条件包括450W 等离子体功率下的CF₃/Ar等离子体的直接CCP处理达5小时。值得注意的是, Al₂O₃的氟化明显慢于Y₂O₃的氟化。氟浓度和氟化深度可以通过增加处理时间和/或等离子体中氟自由基的密度来增加。

[0162] 还使用在450W等离子体功率下的CF₃/Ar等离子体的直接CCP处理达1-5 小时的类似测试条件对其它块状烧结陶瓷制品和涂层进行氟化。在这些条件下, 100nm Al₂O₃ALD涂层处理5小时的氟化导致涂层的顶部10-15nm转化为氟浓度为3-30原子%的Al-O-F,其中氟浓度在约3-5nm的深度处约为30原子%。100nm Y₂O₃ALD涂层在这些条件下持续5小时的氟化导致涂层的顶部约70nm 的氟化。将Y₂O₃涂层转化成氟浓度为约3-25原子%的Y-O-F涂层,其中氟浓度在约为4-5nm的深度处约为25原子%,且在约10-70nm的深度处的氟浓度约为5-10原子%。5μm Y₂O₃ALD涂层在这些条件下持续5小时的氟化导致涂层的顶部约70nm的氟化。Y₂O₃涂层转化为氟浓度为约5-20原子%的Y-O-F 涂层,其中氟浓度在约8-10nm的深度处为约20原子%并且随着深度增加而逐渐降低。

[0163] 在利用450W等离子体功率下的CF₃/Ar等离子体的直接CCP等离子体处理达5小时的条件下,在由包含第一相Y₂Al₄O₉和第二相Y₂O₃-ZrO₂固溶体的复合陶瓷构成的块状烧结制品上进行氟化。这种氟化导致制品的顶部约20nm 的氟化。最初具有第一相Y₂Al₄O₉的薄层通过氟化工艺转化为Y-Al-O-F,而最初具有第二相Y₂O₃-ZrO₂固溶体的薄层通过氟化工艺转化为Y-Zr-O-F。最初具有第二相的薄层中氟的浓度约为4-18原子%。

[0164] 图13A示出了由Y₂O₃涂层的氟化产生的Y-O-F层1300。使用远程氟等离子体源进行氟化。Y-O-F层1300具有138-182nm的厚度。如图所示,Y-O-F 层包括裂纹1305、1310和分层1315。这种裂纹1305、1310和分层1315可以通过减慢氟化工艺来减轻。

[0165] 图13B示出了由Y₂O₃-ZrO₂固溶体涂层的氟化产生的Y-Z-O-F层1320。图示的Y-Z-O-F层1320基于包含60摩尔%Y₂O₃和40摩尔%ZrO₂的Y₂O₃-ZrO₂的氟化。然而,使用70摩尔%的Y₂O₃和30摩尔%的ZrO₂获得了类似的结果。Y-Z-O-F层具有约32-60nm的厚度。如图所示,Y-Z-O-F层1320不包含任何裂纹或分层。发现与Y₂O₃相比,Y₂O₃-ZrO₂固溶体与氟源以更慢的速率反应。此外,氟化Y₂O₃-ZrO₂固溶体涂层(例如Y-Z-O-F层1320)的微观结构完整性已显示具有优异的显微结构完整性,没有裂纹和分层。因此,Y-Z-O-F层1320 提供了改进的颗粒性能(处理过的基板上钇基颗粒的数量减少)和更长的使用寿命。

[0166] 图14示出展示YF₃涂层1405的材料成分的能量色散电子谱(EDS)线扫描。如图所示,YF₃涂层1405包括大约25-30原子%Y 1425和约60-70原子%F 1440。YF₃涂层另外包含约3-6原子%F 1420和约2-10原子%C 1422。YF₃涂层通过IAD来沉积并且具有约5μm的厚度。

[0167] 图15示出根据实施例的展示氧化工艺之后的图14的YF₃涂层1405的材料成分的EDS线扫描,其中YF₃涂层1405包括Y-O-F层。在50W的等离子体功率下并且在约350℃下的微波O等离子体的处理条件下进行氧化工艺。O等离子体以1:1的比例与Ar流动。如图所示,氧化工艺将YF₃的顶部约500nm 转化为Y-O-F层。Y-O-F层中O 1520的浓度约为10-30原子%,并且F 1540 的浓度约为30-50摩尔%,在YF₃涂层1405表面处的O浓度较高。C 1522的浓度几乎没有变化。

[0168] 图16A示出根据实施例的如通过TEM观察到的在HF酸溶液中的氟化工艺之后的包含Y₂O₃涂层1610的腔室部件1605的截面侧视图。Y₂O₃涂层1610 具有约600nm的厚度并且通过ALD来沉积。使用包含约49%HF的酸溶液利用超声波搅拌进行氟化工艺达约1分钟的工艺时间。

[0169] 图16B示出图16A的腔室部件的材料成分。如图所示,Y₂O₃涂层1610在 Y₂O₃涂层1610的顶部包括厚度为约50nm的Y-O-F层。Y-O-F层中的F 1640 的浓度为约3-15原子%,在表面附近具有较高的F浓度。Y₂O₃涂层1610另外包括约60-70原子%的O 1620和约19-24原子%的Y 1625。另外,Y₂O₃涂层 1610包括一些C 1680。

[0170] 使用包含约49%HF的酸溶液利用超声波搅拌在多个不同的钇基涂层上进行氟化工艺达约1分钟的工艺时间。在包含Y₂O₃和Al₂O₃的交替层的1微米厚涂层(具有10:1的Y₂O₃与Al₂O₃的厚度比)上进行此氟化工艺,该涂层是利用区域控制通过ALD来沉积的。结果,涂层的顶部50nm转化成具有约5原子%的氟浓度的Y-O-F。在没有区域控制的情况下通过ALD沉积的600nm厚的 Y₂O₃涂层上也测试了具有这些条件的氟化工艺。结果,涂层的顶部500nm转化成具有约18原子%的氟浓度的Y-O-F。还在由Y₂O₃-ZrO₂固溶体组成的50nm 涂层上测试了具有这些条件的氟化工艺。结果,涂层的顶部25nm转化成具有约5原子%的氟浓度的Y-Zr-O-F。

[0171] 在另一个实施例中,使用包含约0.5体积%HF、0.5摩尔NH₄F、10体积% H₂O₃和剩余水的酸溶液同时超声处理该酸溶液来在不同的钇基涂层上进行氟化工艺达1分钟的持续时间。在包含Y₂O₃和Al₂O₃的交替层的1微米厚涂层(具有10:1的Y₂O₃与Al₂O₃的厚度比)上进行具有这些条件的氟化工艺,该涂层是利用区域控制通过ALD来沉积的。结果,涂层的顶部50nm转化成具有约1 原子%的氟浓度的Y-O-F。在没有区域控制的情况下通过ALD沉积的600nm厚的Y₂O₃涂层上也测试了具有这些条件的氟化工艺。结果,涂层的顶部25nm 转化成具有约2.5原子%的氟浓度的Y-O-F。还在由Y₂O₃-ZrO₂固溶体组成的 50nm涂层上测试了具有这些条件的氟化工艺。结果,涂层的顶部25nm转化成具有约1原子%的氟浓度的Y-Zr-O-F。

[0172] 进行氟化工艺将Y₂O₃涂层暴露于含有氟基酸溶液。此基于酸的氟化方案用来测试1微米厚Y₂O₃涂层。

[0173] 图17示出展示由ALD沉积的YF₃涂层的材料成分的x射线光电子能谱(XPS)表面分析。如图所示,YF₃涂层包括F 1740和Y 1725并且具有160nm 的深度。

[0174] 图18示出根据实施例的展示由图17的YF₃涂层的氧化所形成的Y-O-F涂层的材料成分的XPS表面分析。在50W的等离子体功率下并且在约350℃下的微波O等离子体的处理条件下进行氧化工艺。O等离子体以1:1的比例与 Ar流动。如图所示,氧化工艺将整个YF₃涂层转化成具有约35-60原子%的氧浓度的Y-O-F涂层。

[0175] 图19是示出在y轴上在处理后的基板上检测到的Y₂O₃颗粒以及在x轴上的射频小时

数(RFH)的图表。RFH是指在处理条件下处理的小时数。图19示出了第一处理腔室的第一颗粒表现1910,该第一处理腔室包括具有Y-O-F的衬垫、包含第一相 $Y_4Al_2O_9$ (YAM)和第二相 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶体的复合陶瓷的盖以及石英喷嘴。还示出了第二处理腔室的第二颗粒表现1915,该第二处理腔室在衬垫、盖和喷嘴上包括Y-Z-O-F涂层。如图所示,制造商的规格1905指定应该有少于5个尺寸为35nm或更大的 Y_2O_3 颗粒被增加到在处理腔室中处理的基板中。第一处理腔室的第一颗粒表现1910在大约80-100射频小时处超过5个增加物的规格1905。如图所示,第二处理腔室的第二颗粒表现1915比第一颗粒表现1910好得多,并且在约60和70射频小时处仅限于1-2个增加物。已经证明Y-Z-O-F涂层即使在250个射频小时后也能在处理过的基板上产生显著低的颗粒数量。此外,在盖、喷嘴和衬垫上使用Y-Z-O-F涂层的情况下未检测到锆基颗粒(例如 ZrO_2 颗粒)。

[0176] 下面阐述一些示例实施方式。在第一实施方式中,一种方法包括将基板加载到处理腔室中,处理腔室包括一个或多个包含金属氧化物涂层的腔室部件,并且执行原位氟化工艺。原位工艺包括将来自远程等离子体源的氟基等离子体在室温至800℃的温度下引入到处理腔室中达0.5-10分钟的时间段,并使金属氧化物涂层与氟基等离子体反应以在所述金属氧化物涂层上形成临时M-O-F层,其中所述临时M-O-F层具有1-50nm的厚度。该方法进一步包括在基板上进行包括腐蚀性气体的制造工艺,其中制造工艺调整临时M-O-F层的厚度,并且其中临时M-O-F层保护金属氧化物涂层免受腐蚀性气体的影响。第二示例实施方式可以扩展第一示例实施方式。在第二示例实施方式中,金属氧化物涂层选自由以下各项构成的组: Al_2O_3 、 Er_2O_3 、 Y_2O_3 、 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)、 $Er_3Al_5O_{12}$ (EAG)、 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶体,以及包含 $Y_4Al_2O_9$ 和 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶体的复合陶瓷。第三示例实施方式可以扩展第一示例实施方式和/或第二示例实施方式。在第三示例实施方式中,金属氧化物涂层选自由以下各项构成的组:通过等离子喷涂沉积的金属氧化物涂层,所述金属氧化物涂层具有约2-5%的孔隙率和约100-300 μm 的厚度;通过原子层沉积(ALD)沉积的金属氧化物涂层,所述金属氧化物涂层具有约0%的孔隙率和约10nm至约10 μm 的厚度;通过电子束离子辅助沉积(EB-IAD)沉积的金属氧化物涂层,所述金属氧化物涂层具有约0%的孔隙率和约1-10 μm 的厚度;以及通过悬浮等离子体喷涂工艺沉积的金属氧化物涂层,所述金属氧化物涂层具有约1-3%的孔隙率和约50-300 μm 的厚度。

[0177] 第四示例实施方式可以扩展第一至第三示例实施方式中的任何一个。在第四示例实施方式中,包含腐蚀性气体的工艺去除M-O-F层的至少一部分而不损坏金属氧化物涂层。第五示例实施方式可以扩展第一至第四示例实施方式中的任何一个。在第五示例实施方式中,该方法包括:针对多个附加基板重复原位氟化工艺和制造工艺;确定满足回刻标准;以及进行回刻工艺以去除临时M-O-F层的至少一部分。在第六示例实施方式中,通过使 $SiCl_4$ 气体或 $SiCl_4$ 等离子体中的至少一种流入处理腔室来进行第五示例实施方式的回刻工艺。在第七示例实施方式中,第六示例实施方式的回刻工艺通过将 Cl_2 气体额外地流入处理腔室来进行。在第八示例实施方式中,通过将1-5SCCM的 $SiCl_4$ 气体或 $SiCl_4$ 等离子体中的至少一种流入处理腔室达1-5秒的持续时间来进行第六示例实施方式的回刻工艺。

[0178] 第九示例实施方式可以扩展第一至第八示例实施方式中的任何一个。在第九示例实施方式中,该方法还包括进行光发射光谱学以确定M-O-F层是否已经达到目标厚度;以及响应于确定M-O-F层已经达到目标厚度而停止回刻工艺。第十示例实施方式可以扩展第一

至第九示例实施方式中的任何一个。在第十示例实施方式中,确定已满足回刻标准包括以下中的至少一者:a)确定已经处理了阈值数量的基板,或者b)在处理基板上检测到阈值量的颗粒。

[0179] 第十一示例实施方式包括一种方法,该方法包括:在包括一个或多个包含稀土氧化物的腔室部件的处理腔室中进行氟化工艺。氟化工艺包括将来自远程等离子体源的氟基等离子体在约室温至约800℃的温度下引入到处理腔室中达 0.5-10分钟的时间段;以及使稀土氧化物涂层与氟基等离子体反应以在所述稀土氧化物涂层上形成临时稀土氧氟化物层,其中所述临时稀土氧氟化物层具有 1-5nm的厚度。该方法进一步包括进行包括腐蚀性气体的制造工艺,其中制造工艺调整临时稀土氧氟化物层的厚度,并且其中临时稀土氧氟化物层保护稀土氧化物涂层免受腐蚀性气体的影响。在第十二示例实施方式中,第十一示例实施方式的稀土氧化物涂层选自由以下各项构成的组:Er₂O₃、Y₂O₃、Y₂O₃稳定的ZrO₂(YSZ)、Er₃Al₅O₁₂(EAG)、Y₂O₃-ZrO₂固溶体,以及包含Y₄Al₂O₉和 Y₂O₃-ZrO₂固溶体的复合陶瓷。第十三示例实施方式可以扩展第十一至第十二示例实施方式中的任何一个。在第十三示例实施方式中,稀土氧化物涂层选自由以下各项构成的组:通过等离子喷涂沉积的稀土氧化物涂层,所述稀土氧化物涂层具有约2-5%的孔隙率和约100-300μm的厚度;通过原子层沉积(ALD)沉积的稀土氧化物涂层,所述稀土氧化物涂层具有约0%的孔隙率和约10nm至约1μm的厚度;通过离子辅助沉积(IAD)沉积的稀土氧化物涂层,所述稀土氧化物涂层具有约0%的孔隙率和约1nm至约10μm的厚度;以及通过悬浮等离子体喷涂工艺沉积的稀土氧化物涂层,所述稀土氧化物涂层具有约1-3%的孔隙率和约50-100μm的厚度。

[0180] 第14示例实施方式可以扩展第11至第13示例实施方式中的任何一个。在第14示例实施方式中,包含腐蚀性气体的工艺去除稀土氧氟化物层的至少一部分而不损坏金属氧化物涂层。第15示例实施方式可以扩展第11至第14 示例实施方式中的任何一个。在第15示例实施方式中,该方法包括:重复原位氟化工艺和制造工艺多次;确定满足回刻标准;以及进行回刻工艺以去除临时稀土氧氟化物层的至少一部分。第16示例实施方式可以扩展第15示例实施方式。在第16示例实施方式中,通过使SiCl₄气体或SiCl₄等离子体中的至少一种流入处理腔室来进行回刻工艺。第17示例实施方式可以扩展第16示例实施方式。在第17示例实施方式中,回刻工艺进一步通过使Cl₂气体流入处理腔室来进行。第18示例实施方式可以扩展第15至第17示例实施方式。在第18 示例实施方式中,确定已满足回刻标准包括以下中的至少一者:a)确定已经处理了阈值数量的基板,或者b)在处理基板上检测到阈值量的颗粒。

[0181] 在第19示例实施方式中,一种方法包括:在包括一个或多个包含稀土氧化物的腔室部件的处理腔室中进行氟化工艺。氟化工艺包括在约室温至约100℃的温度下使处理腔室中的一个或多个腔室部件暴露于氟基酸溶液达0.5-10分钟的时间段;以及使稀土氧化物涂层与氟基酸溶液反应以在所述稀土氧化物涂层上形成临时稀土氧氟化物层,其中所述临时稀土氧氟化物层具有1-50nm的厚度。该方法进一步包括进行包括腐蚀性气体的制造工艺,其中制造工艺调整临时稀土氧氟化物层的厚度,并且其中临时稀土氧氟化物层保护稀土氧化物涂层免受腐蚀性气体的影响。在扩展第19示例的第20示例中,氟基酸溶液是包含50-95体积%水和0.1-50体积%HF酸的HF酸溶液。

[0182] 第21示例实施方式是一种方法,该方法包括进行原子层沉积(ALD)、化学气相沉积(CVD)或电子束离子辅助沉积(EB-IAD)以在用于处理腔室的腔室部件的表面上沉积厚度为

约10nm至约10微米的钇基氟化物涂层;将腔室部件加热至约150–1500°C的升高的温度;在升高的温度下将腔室部件暴露于包含氧基等离子体或自由基的氧源达约0.1–72小时的持续时间;以及将钇基氟化物涂层转化成钇基氧氟化物涂层。在第22示例实施方式中,第21示例实施方式进一步包括以下中的至少一个:进行ALD以沉积钇基氟化物涂层,该钇基氟化物涂层具有约10nm至约10 μ m的厚度;进行EB-IAD或沉积钇基氟化物涂层,该钇基氟化物涂层具有约1–10 μ m的厚度;或者进行CVD或沉积钇基氟化物涂层,该钇基氟化物涂层具有大约100nm–10 μ m的厚度。

[0183] 第23示例实施方式可以扩展第21至第22示例实施方式中的任何一个。在第23示例实施方式中,腔室部件包含金属并且升高的温度约为150–650°C。第24示例实施方式可以扩展第21至第23示例实施方式中的任何一个。在第24示例实施方式中,将腔室部件暴露于氧源包括进行使O₂等离子体流动或使O₂自由基流动中的至少一个。第25示例实施方式可以扩展第21至第24示例实施方式中的任何一个。在第25示例实施方式中,腔室部件包括具有低于钇基氟化物涂层的第二CTE的第一热膨胀系数(CTE)的材料;钇基氟化物涂层的沉积在大约200–300°C的沉积温度下进行,其中钇基氟化物涂层在低于沉积温度的温度下具有内部拉伸应力并且在高于沉积温度的温度下具有内部压缩应力;以及将钇基氟化物涂层转化为钇基氧氟化物涂层导致体积收缩并引入a) 在低于沉积温度的温度下的降低的内部拉伸应力,该降低的内部拉伸应力低于钇基氟化物涂层在低于沉积温度的温度下的内部拉伸应力,和b) 在高于沉积温度的温度下的增加的内部压缩应力,该增加的内部压缩应力高于钇基氟化物涂层在高于沉积温度的温度下的内部压缩应力。

[0184] 第26示例实施方式可以扩展第21至第25示例实施方式中的任何一个。在第26示例实施方式中,钇基氟化物涂层是YF₃并且钇基氧氟化物涂层是Y–O–F。第27示例实施方式可以扩展第21至第25示例实施方式中的任何一个。在第27示例实施方式中,钇基氟化物涂层是YF₃–ZrF₄固溶体并且钇基氧氟化物涂层是Y–Zr–O–F。第28示例实施方式可以扩展第21至第25示例实施方式中的任何一个。在第28示例实施方式中,钇基氟化物涂层包括具有第一厚度的YF₃层和具有第一厚度的大约1/10至1/5的第二厚度的AlF₃层的交替堆叠,并且其中,所述钇基氧氟化物层包括大约具有所述第一厚度的Y–O–F层和大约具有所述第二厚度的Al–O–F层的交替堆叠。第29示例实施方式可以扩展第21至第25示例实施方式中的任何一个。在第29示例实施方式中,钇基氧氟化物涂层包含复合陶瓷,该复合陶瓷包含第一相Y–Al–O–F和第二相Y–Zr–O–F。

[0185] 在第30示例实施方式中,处理腔室包括由金属或陶瓷中的至少一种构成的制品和该制品的至少一个表面上的钇基氧氟化物层,该钇基氧氟化物层具有10nm至10 μ m的厚度,其中所述钇基氧氟化物层具有选自Y–O–F、Y–Al–O–F、Y–Zr–O–F以及复合陶瓷组成的组中的成分,所述复合陶瓷包含第一相Y–Al–O–F 和第二相Y–Zr–O–F。钇基氧氟化物可以通过进行如第21至第29示例实施方式中任一项所述的方法来生产。

[0186] 在第31示例实施方式中,用于处理腔室的腔室部件包括:由金属或陶瓷中的至少一种构成的制品;所述制品上的钇基氟化物涂层,所述钇基氟化物涂层具有10nm至10 μ m的厚度;和在所述钇基氟化物涂层上的Y–O–F层,所述Y–O–F层具有10–500nm的厚度,其中所述Y–O–F层中的氧浓度为10–60原子%。在第32示例实施方式中,第31示例实施方式的钇基氟化物涂层是YF₃涂层。

[0187] 前面的描述阐述了许多具体细节,诸如具体系统、部件、方法等的示例,以便提供对本实用新型的若干实施例的良好理解。然而,对本领域技术人员而言,将显而易见的是,本实用新型的至少一些实施例可在没有这些具体细节的情况下实践。另一方面,公知的部件或方法没有被详细描述或者以简单的框图形式呈现以免不必要地模糊本实用新型。因此,所阐述的这些具体细节仅仅是示例性的。特定实现可从这些示例性细节变化而来并且仍被视为在本实用新型的范围内。

[0188] 纵观本说明书,对“一个实施例”或“一实施例”的引用意味着联系该实施例而描述的特定特征、结构、或特性被包括在至少一个实施例中。因此,纵观本说明书,短语“在一个实施例中”或“在一实施例中”在多个位置的出现不一定全部指同一实施例。另外,术语“或”旨在表示包含性“或”而非排除性“或”。当本文使用术语“约”或“大约”时,旨在表示所呈现的标称值精确在 $\pm 10\%$ 内。

[0189] 虽然本文以特定顺序示出和描述方法的操作,但每种方法的操作的顺序可被改变使得某些操作可以以相反的顺序执行或者使得某个操作可与其他操作至少部分同时地执行。在另一实施例中,不同操作的指令或子操作可以按照间歇和/或交替的方式。

[0190] 要理解的是,上面的描述旨在是说明性的,而非限制性的。对本领域技术人员而言,在阅读和理解上面的描述后,许多其他实施例将是显而易见的。本实用新型的范围应当参考所附权利要求书、连同这样的权利要求书有权获得的等效物的全部范围来确定。

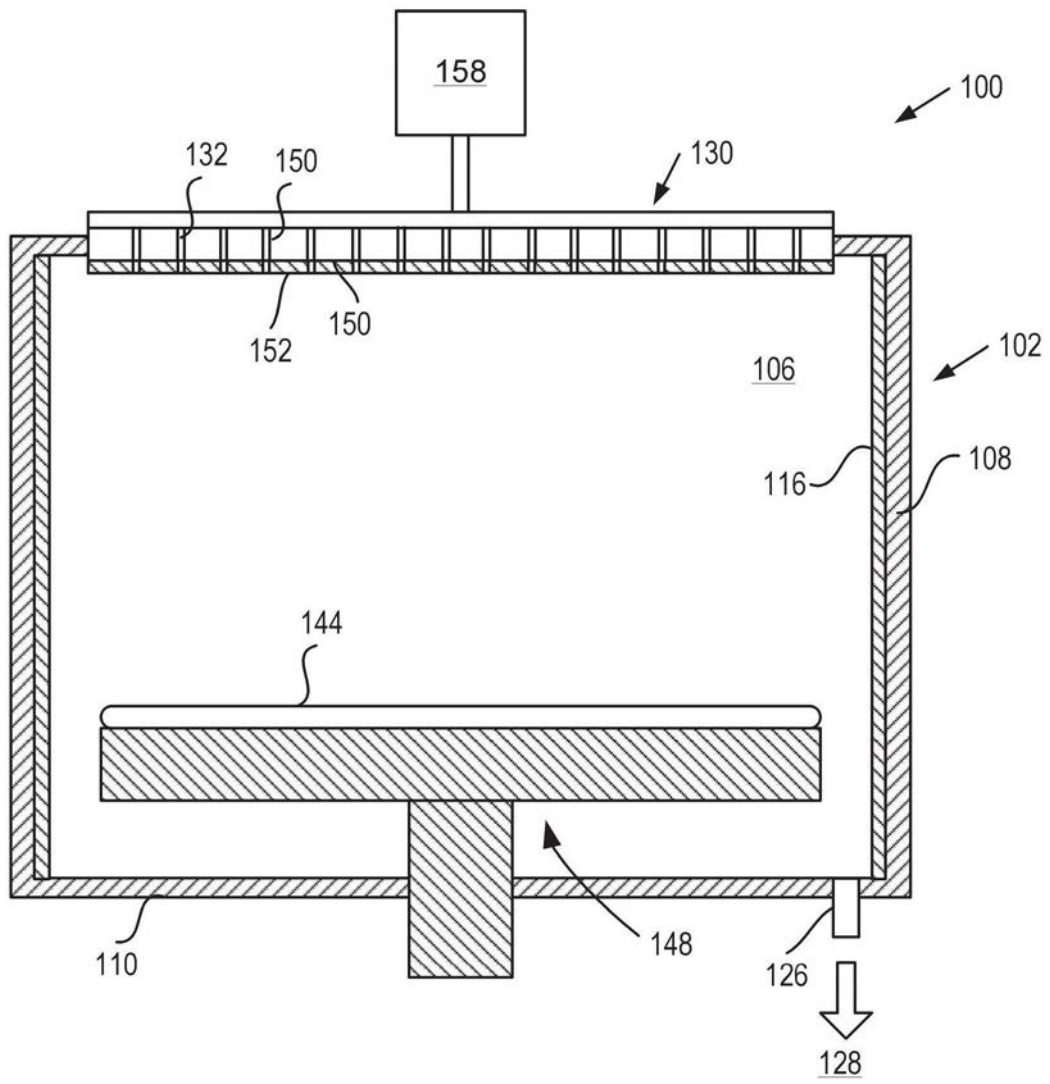


图1

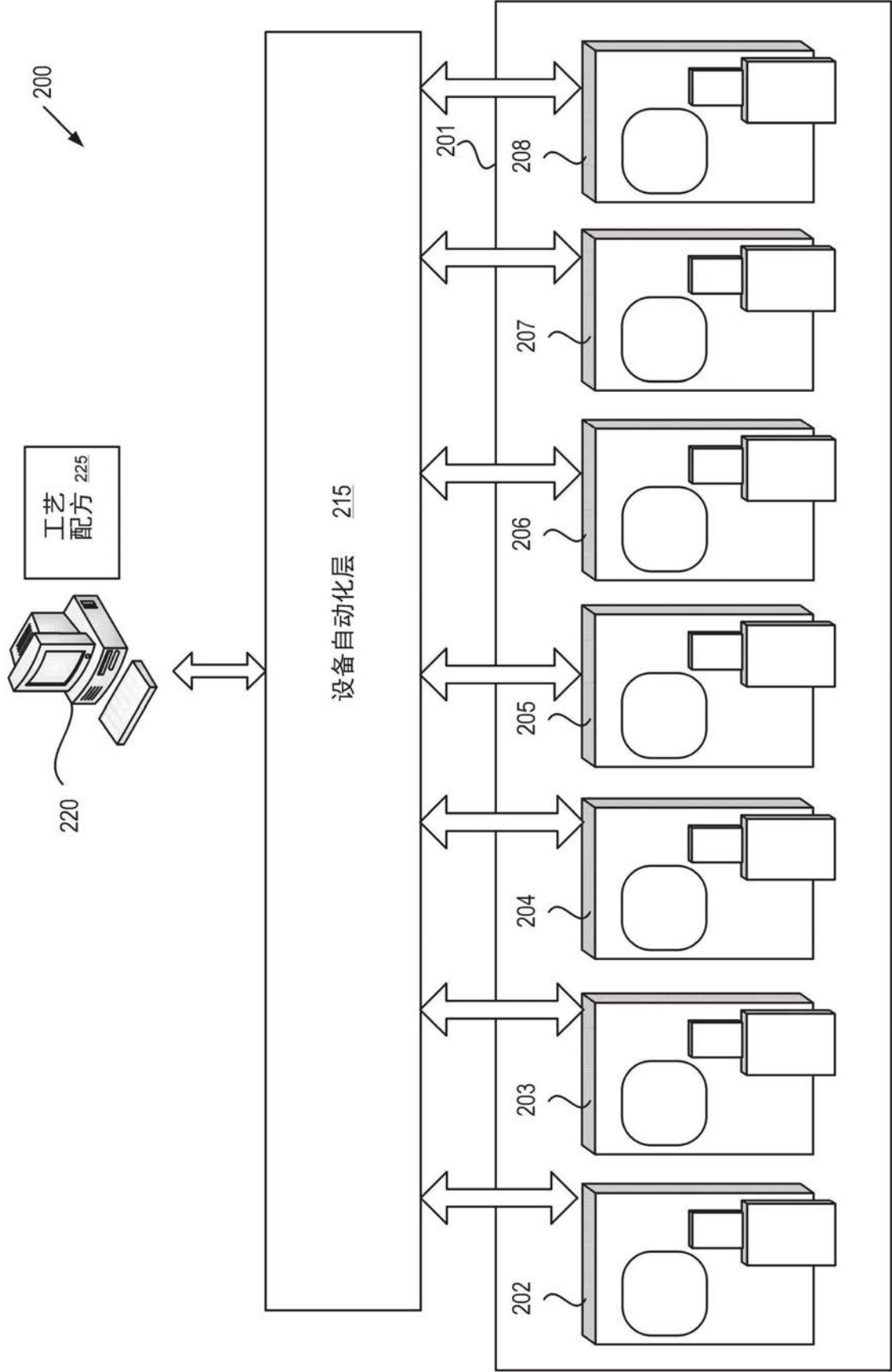


图2

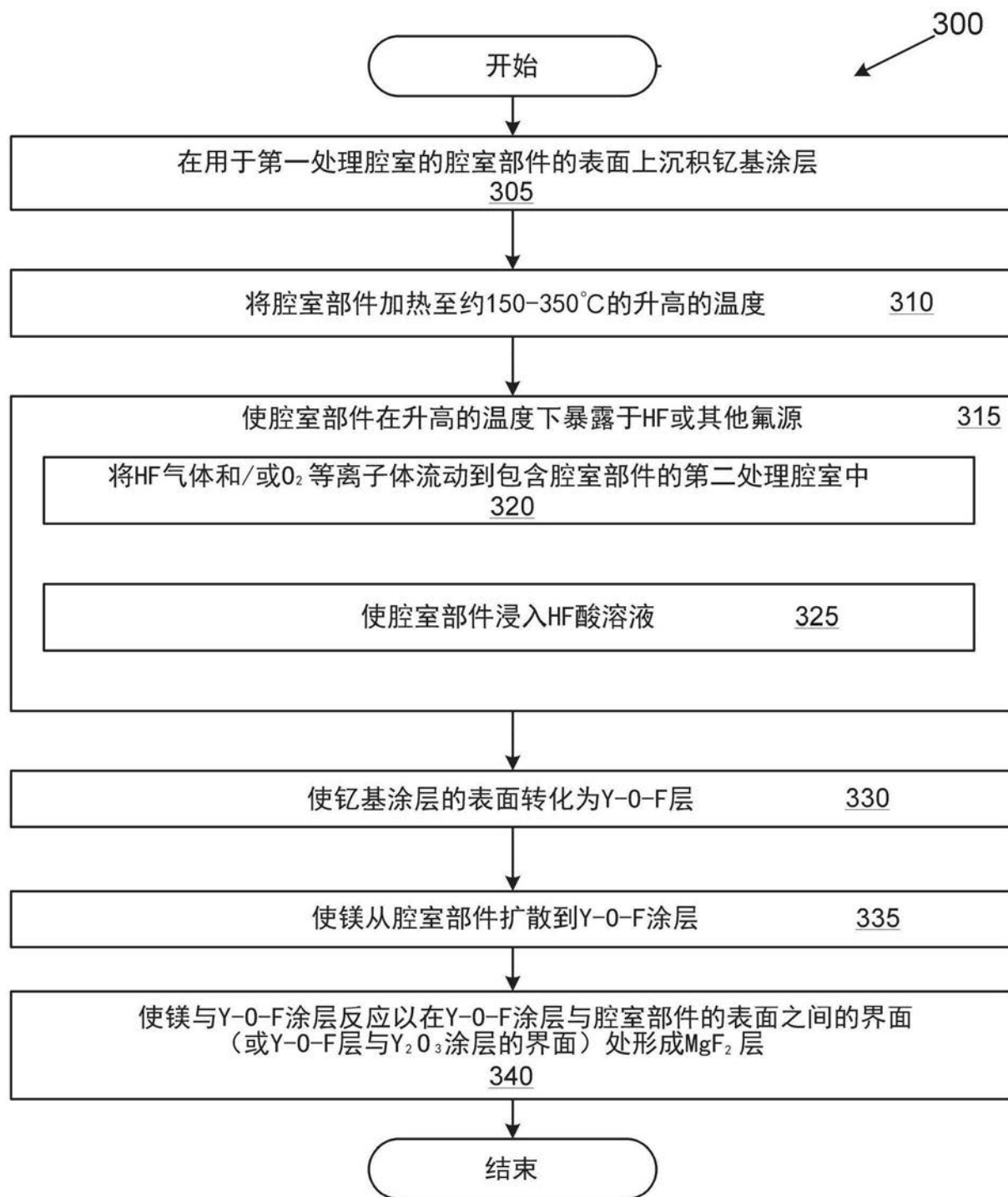


图3A

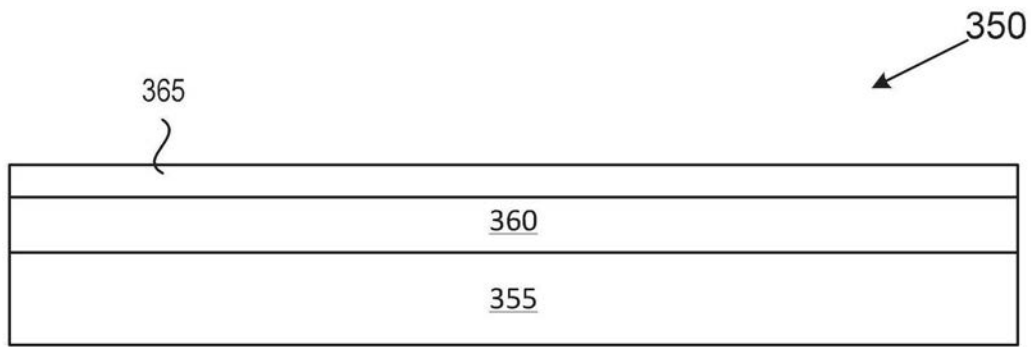


图3B

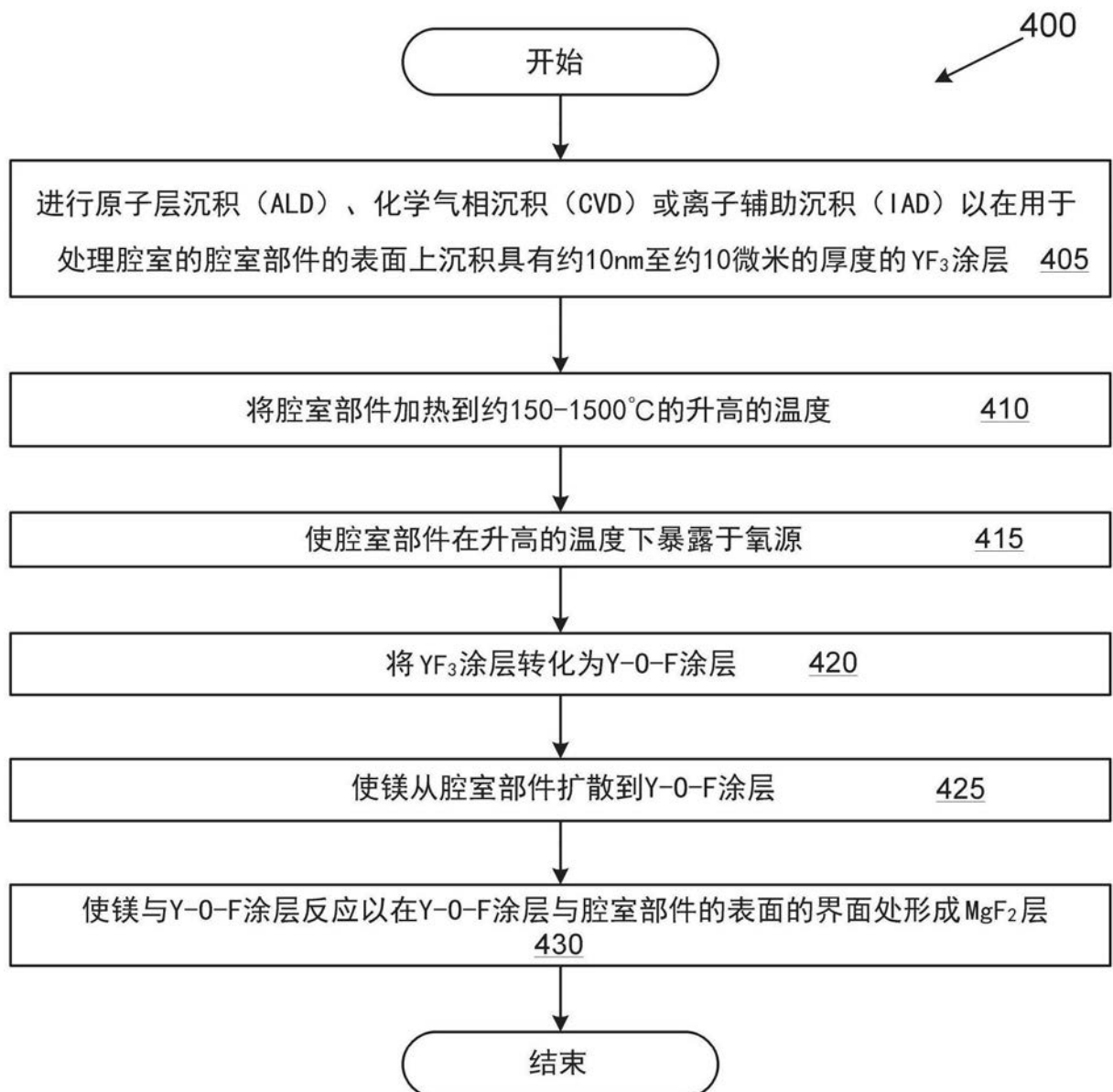


图4A

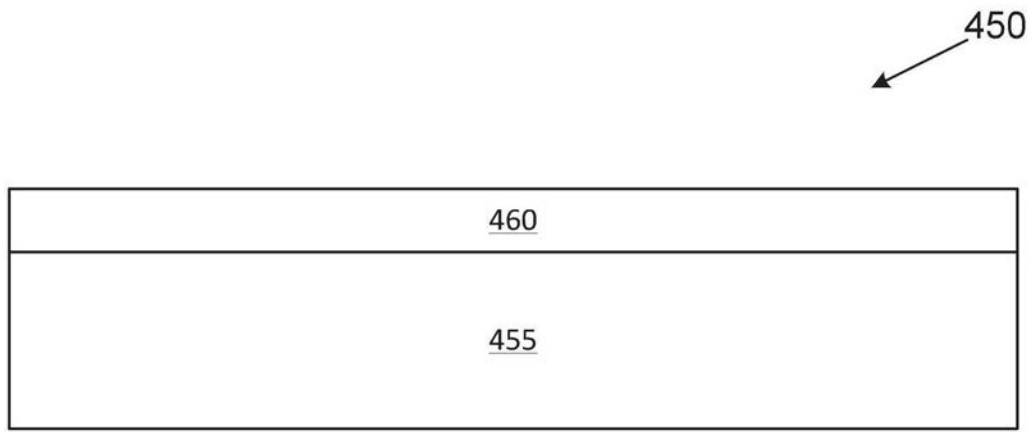


图4B

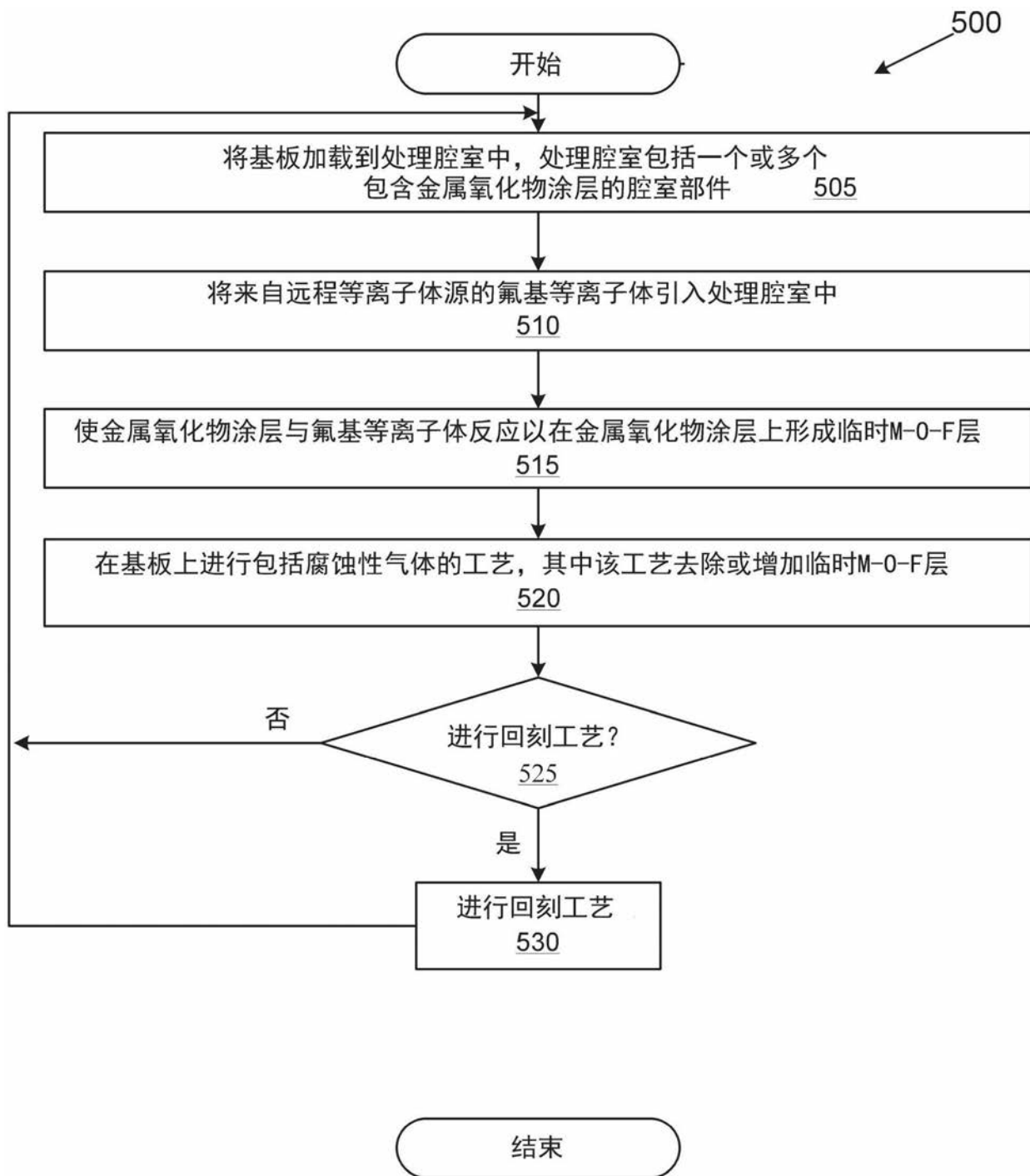


图5

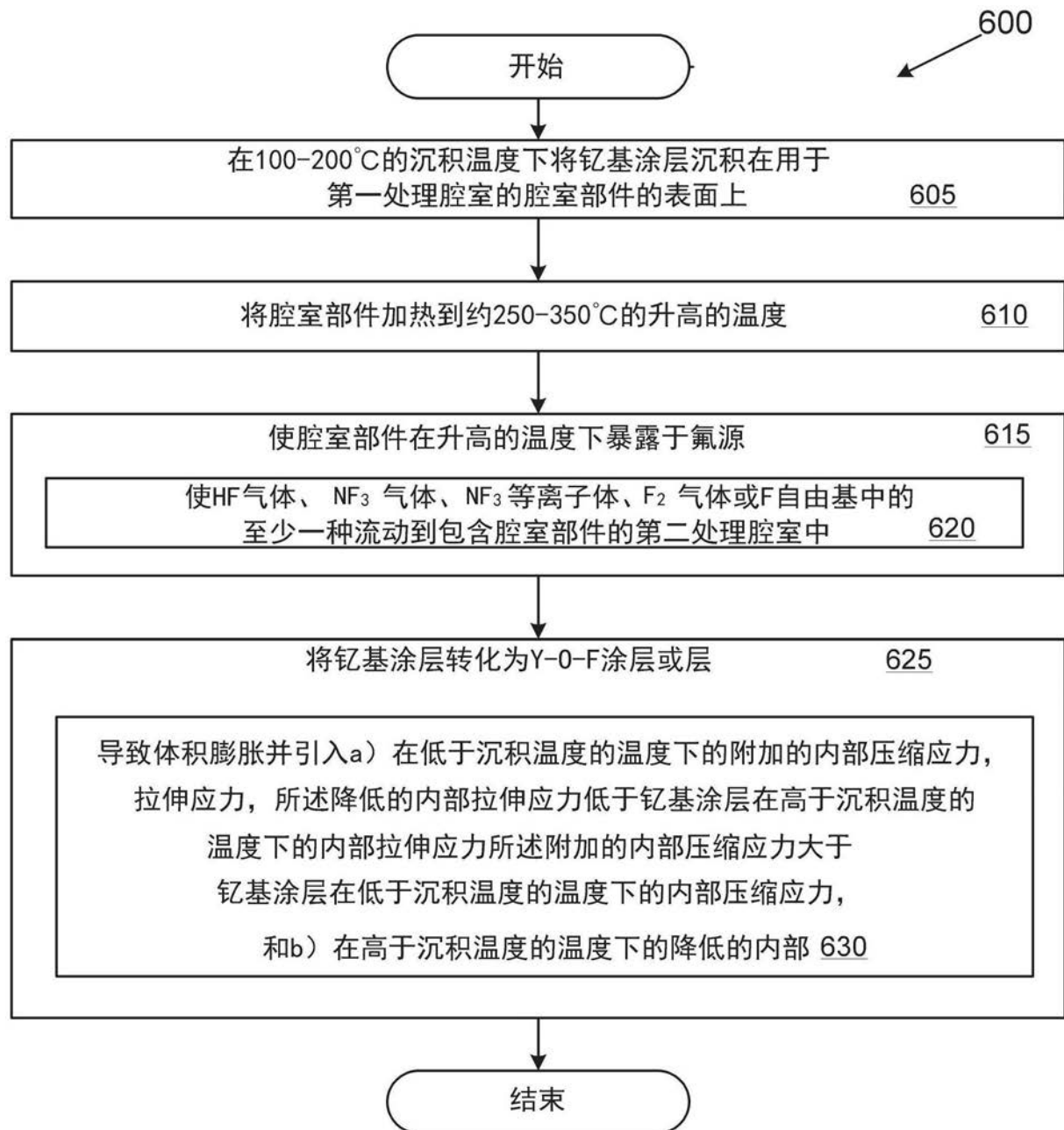


图6A

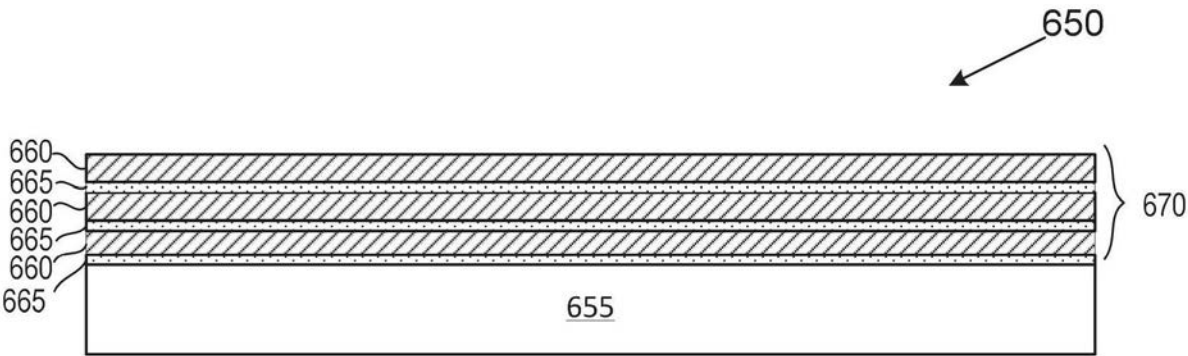
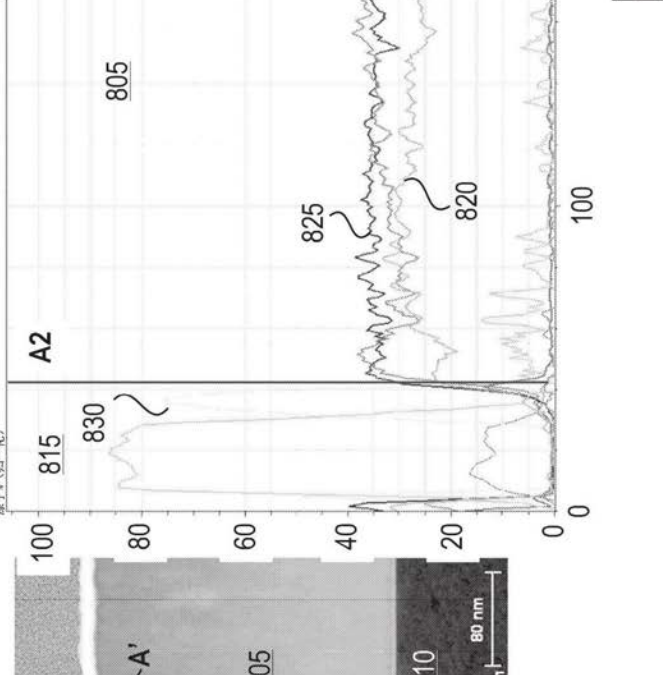
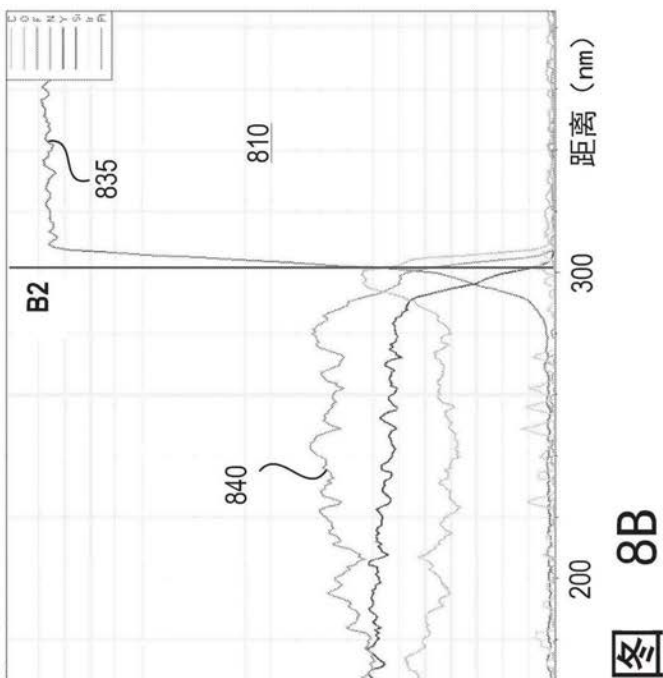
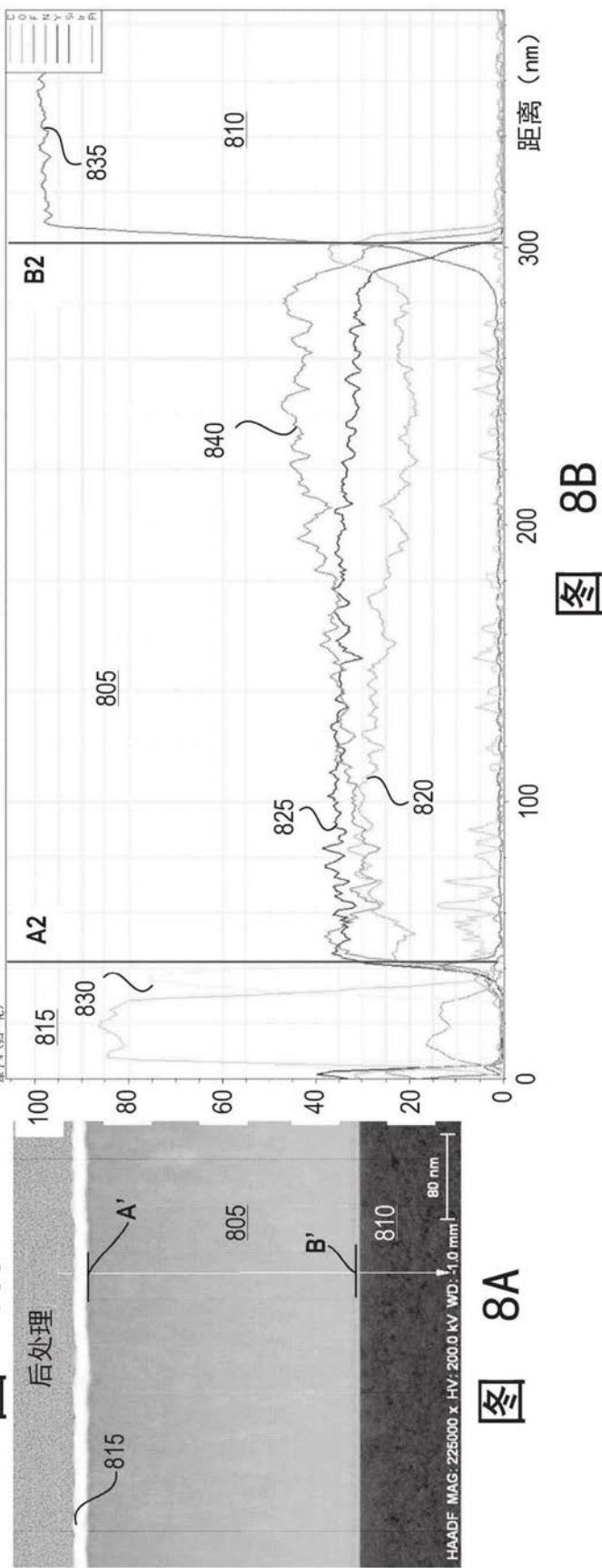
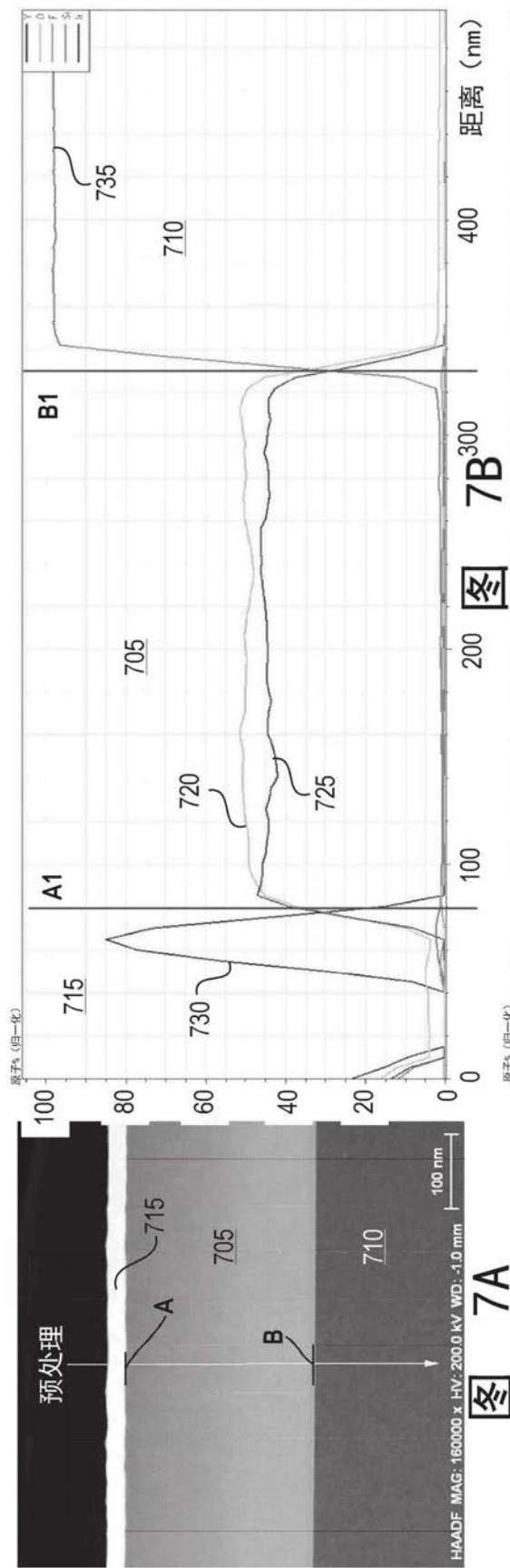


图6B



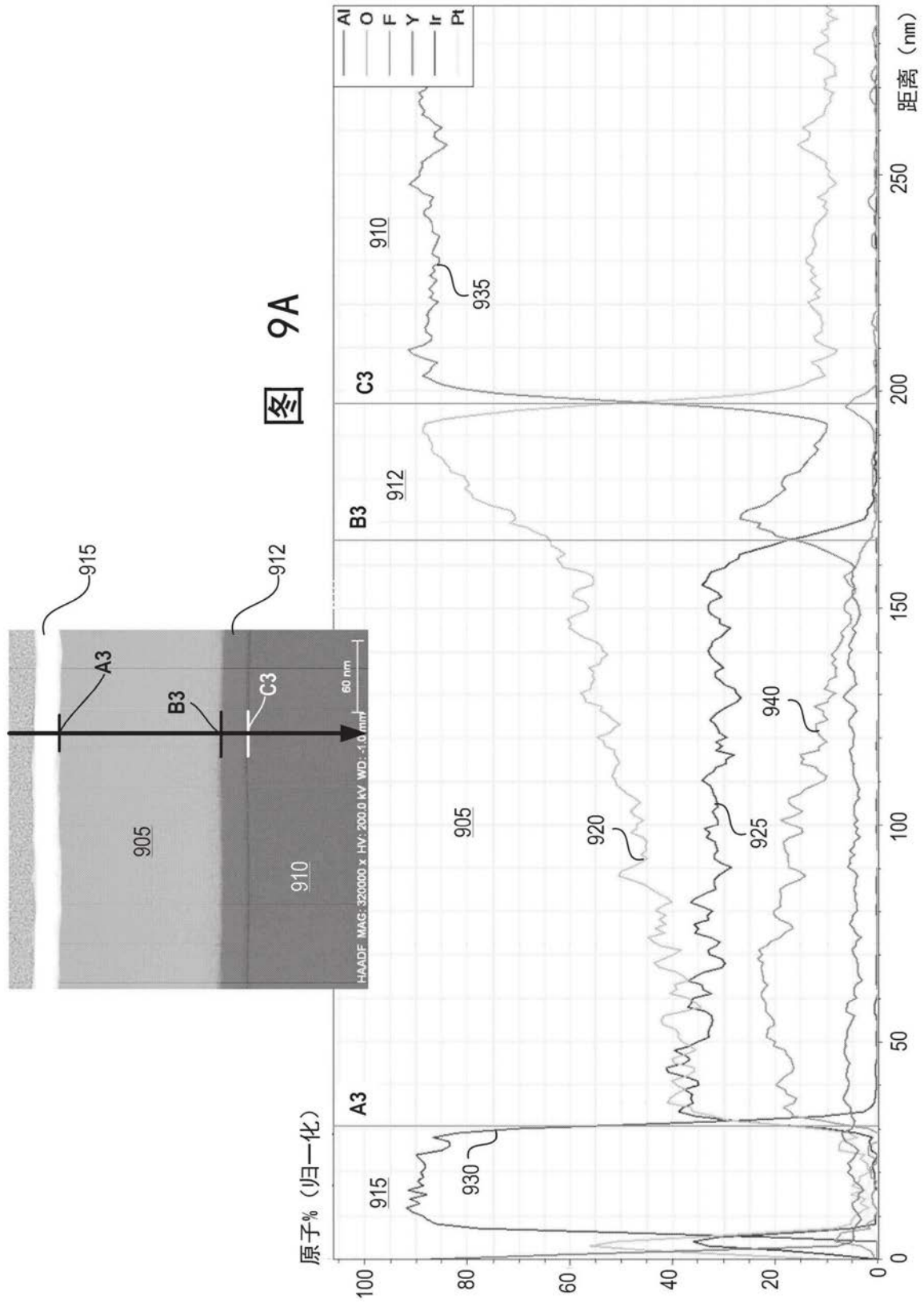
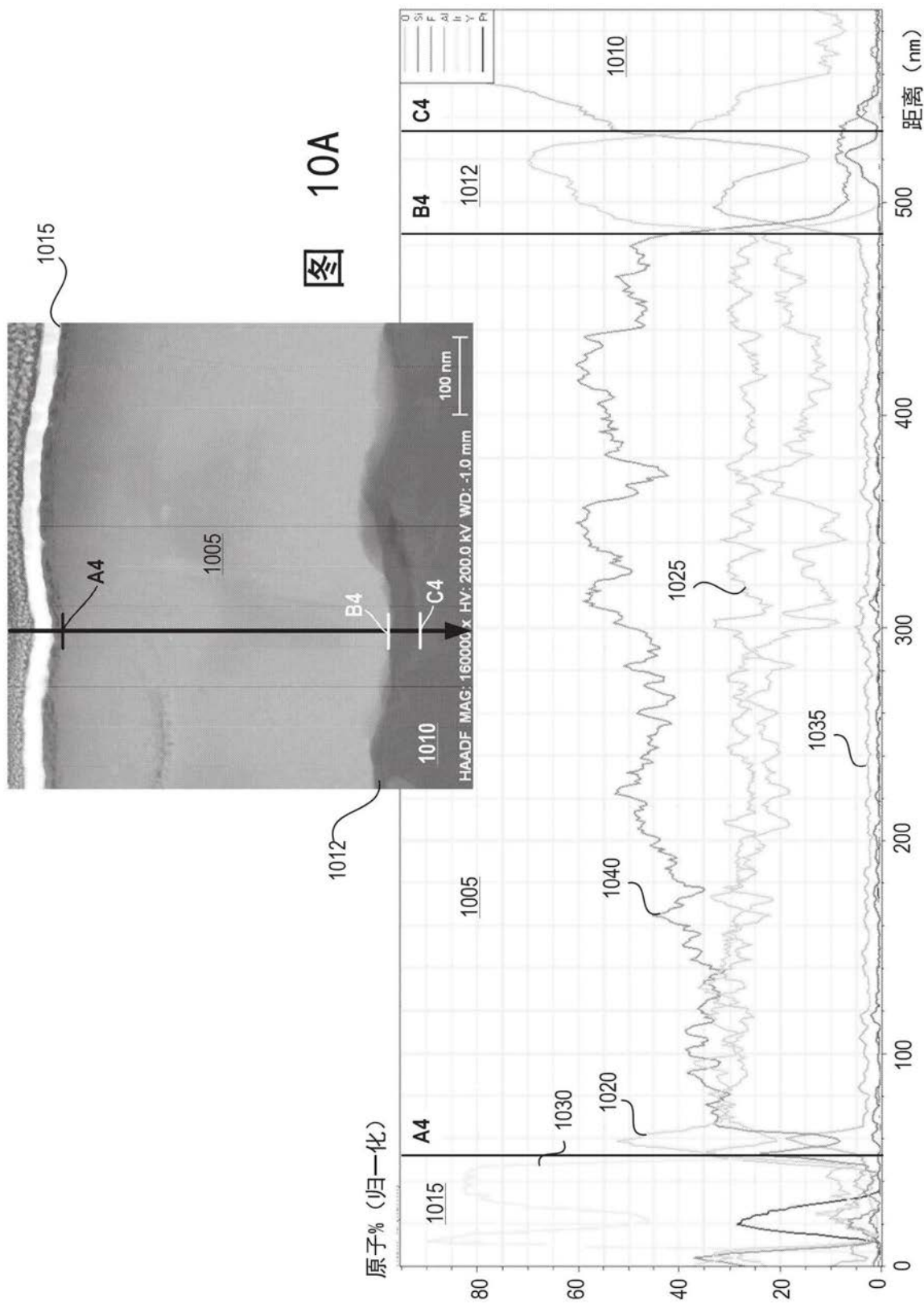
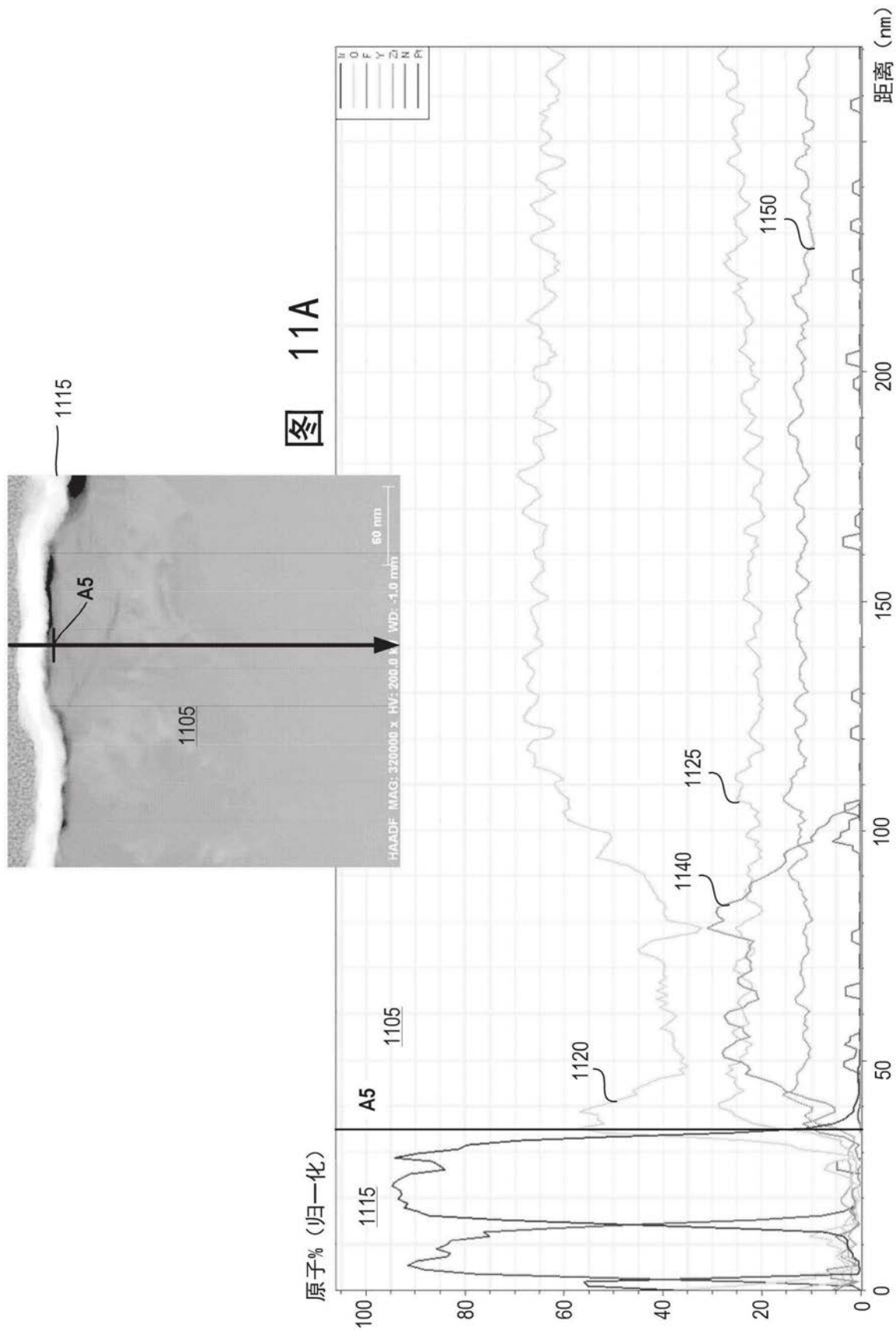


图 9B

图 9A





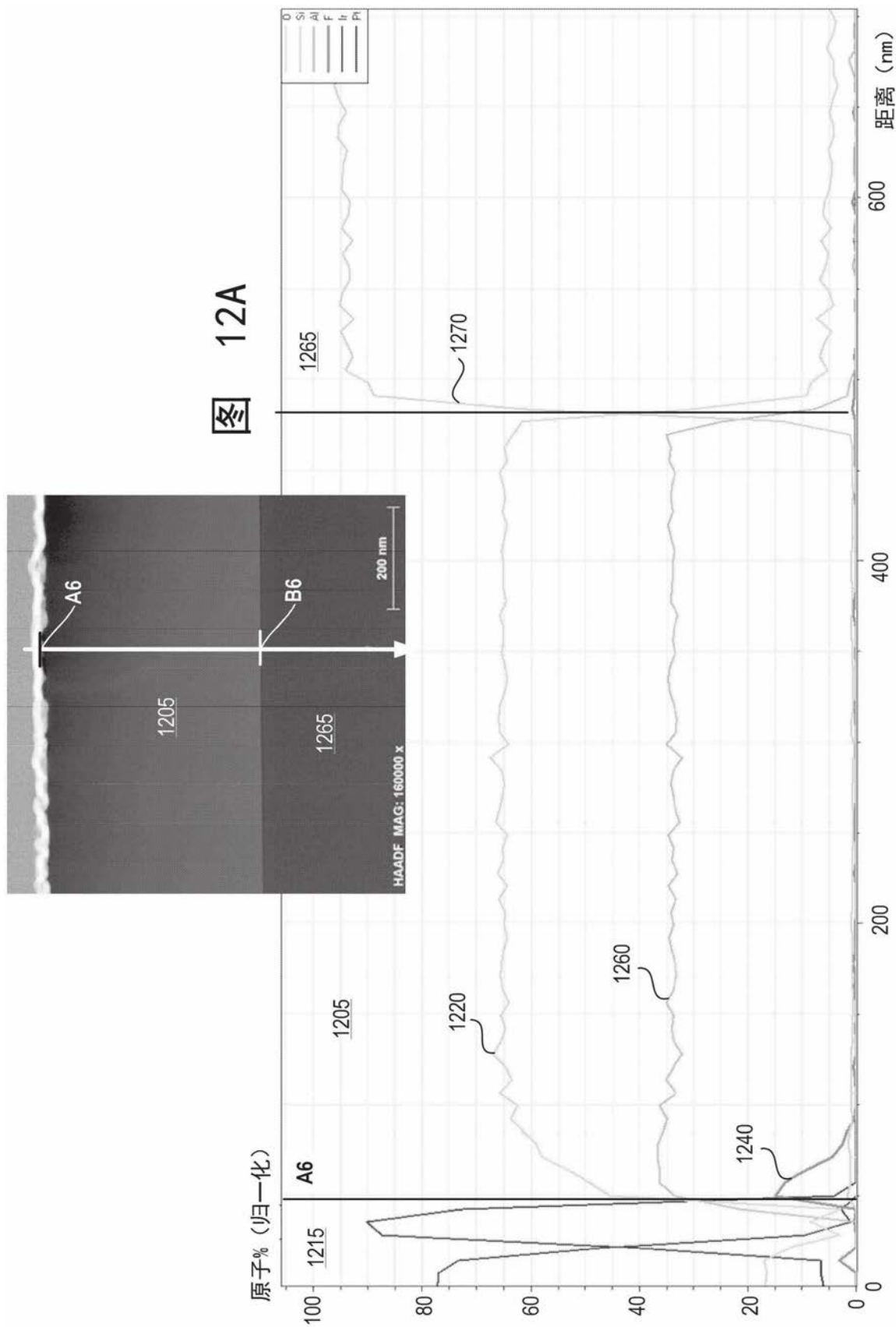


图 12A

图 12B

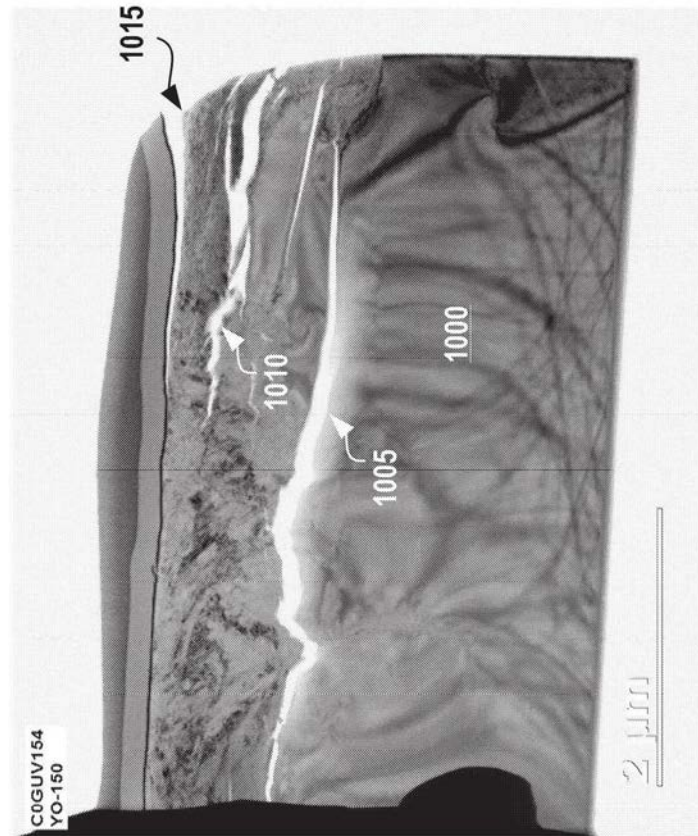


图13A

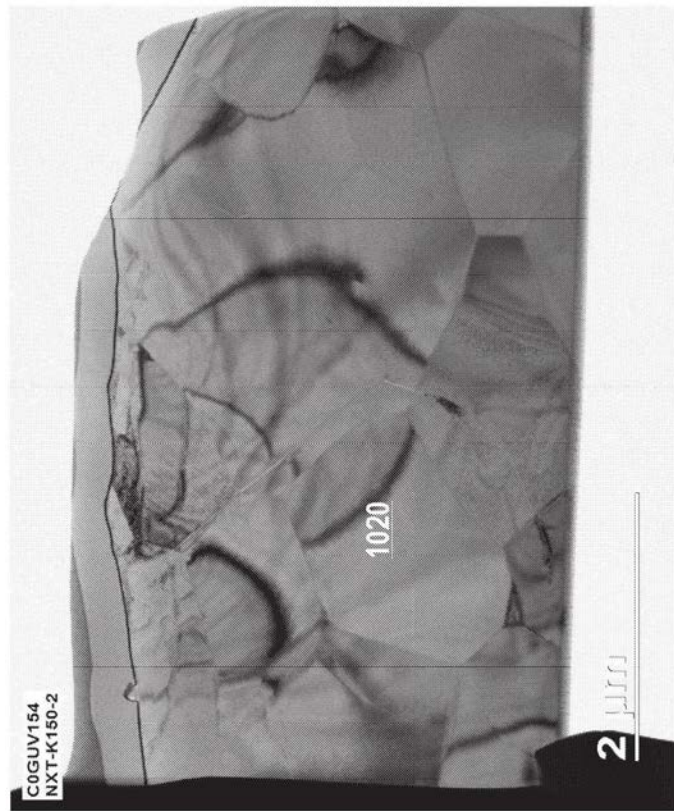


图13B

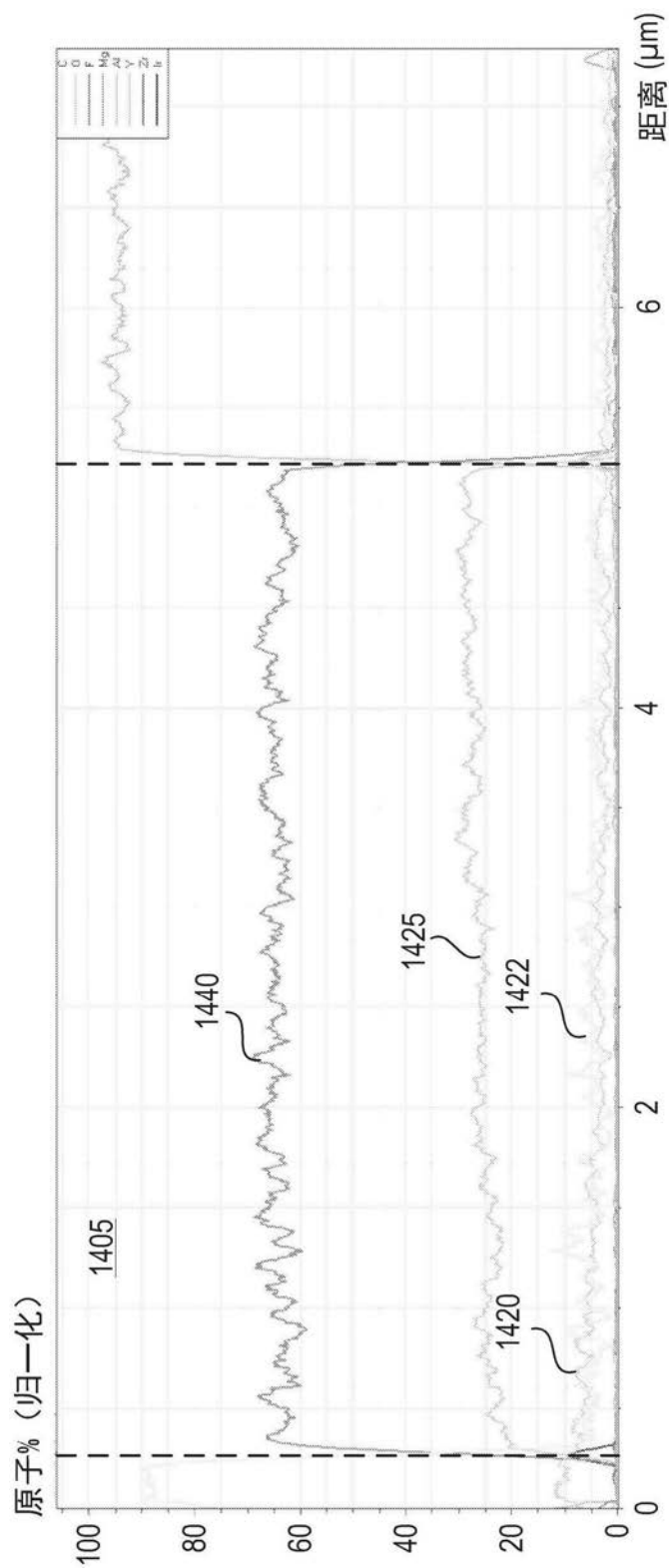


图14

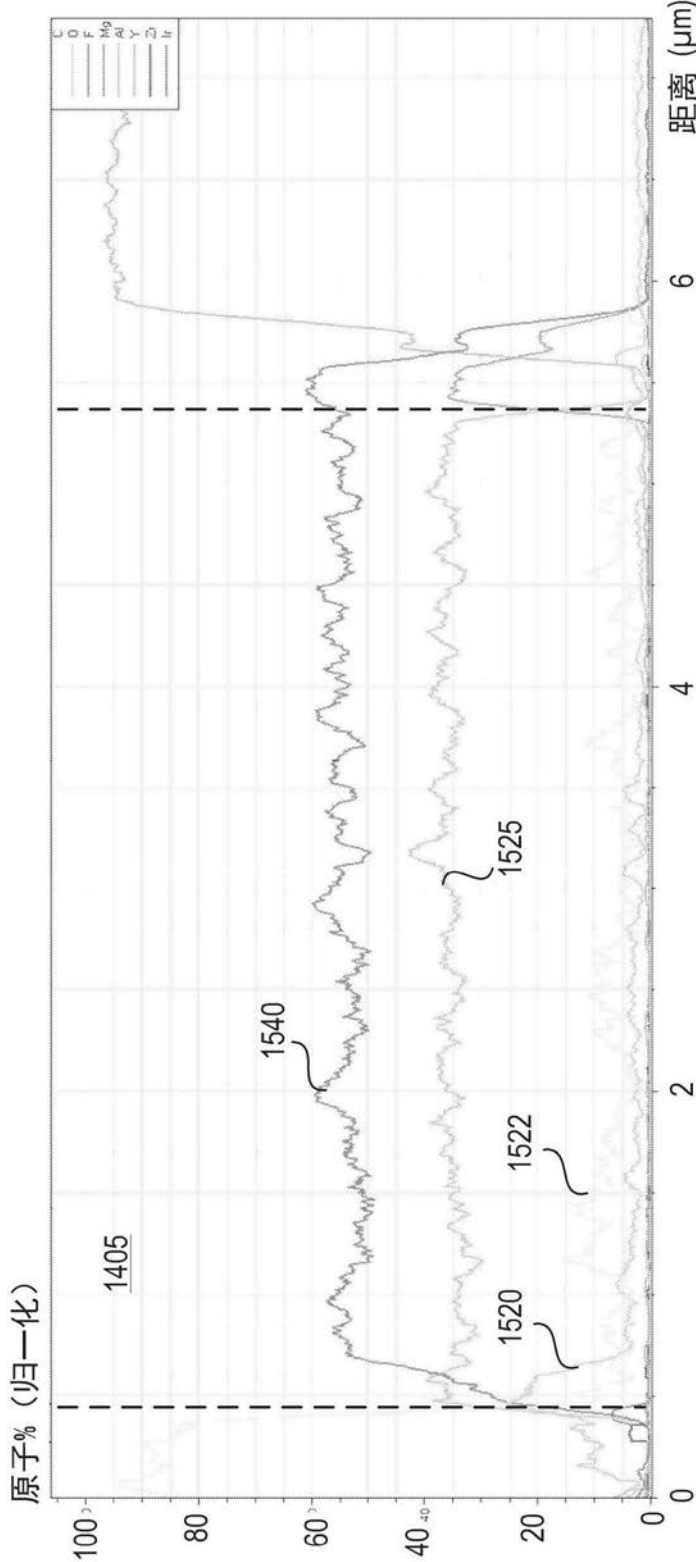


图15

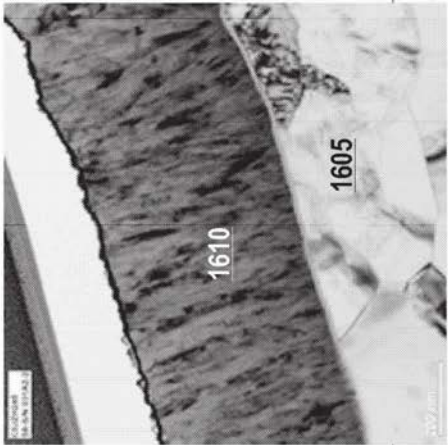


图 16A

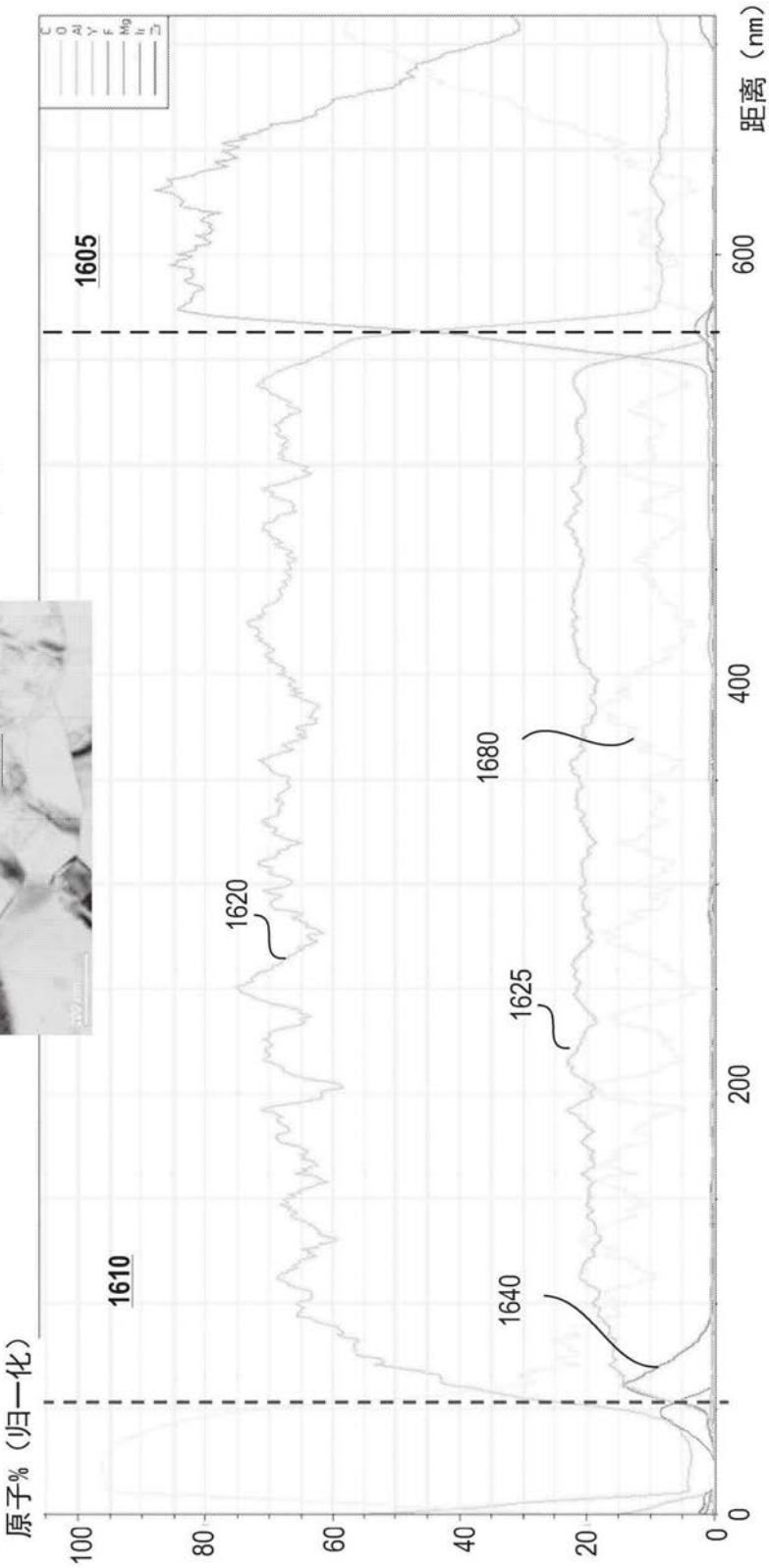


图 16B

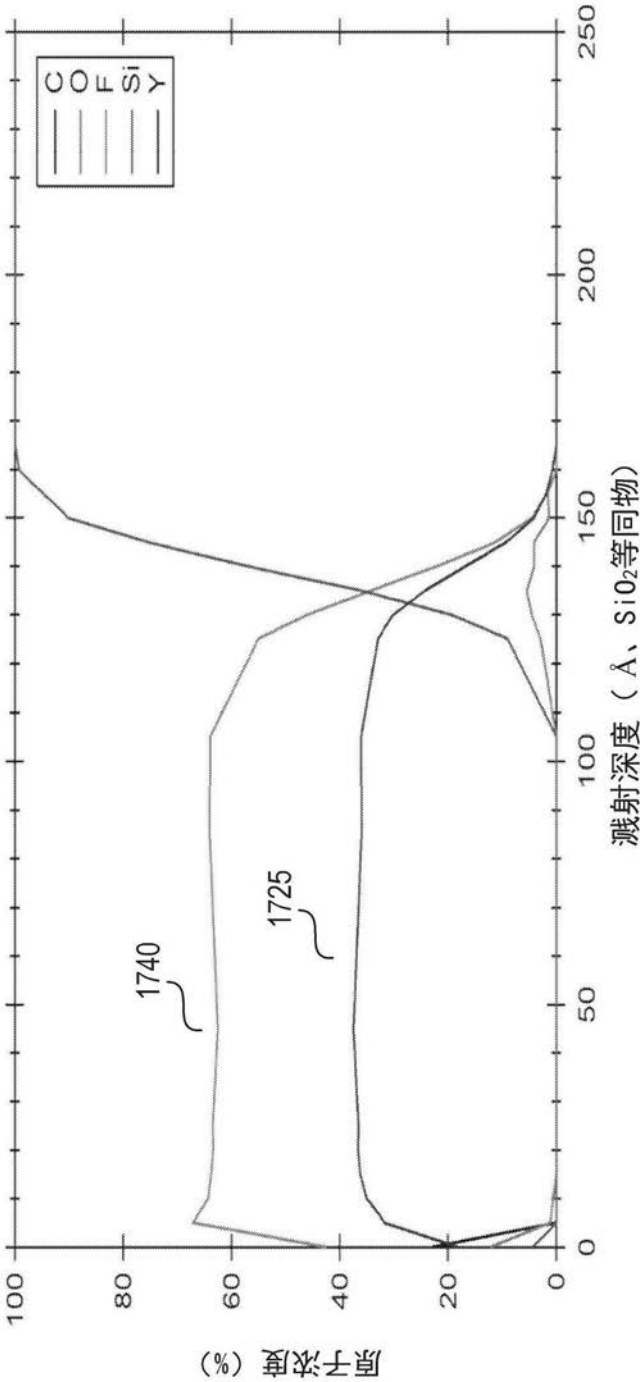


图17

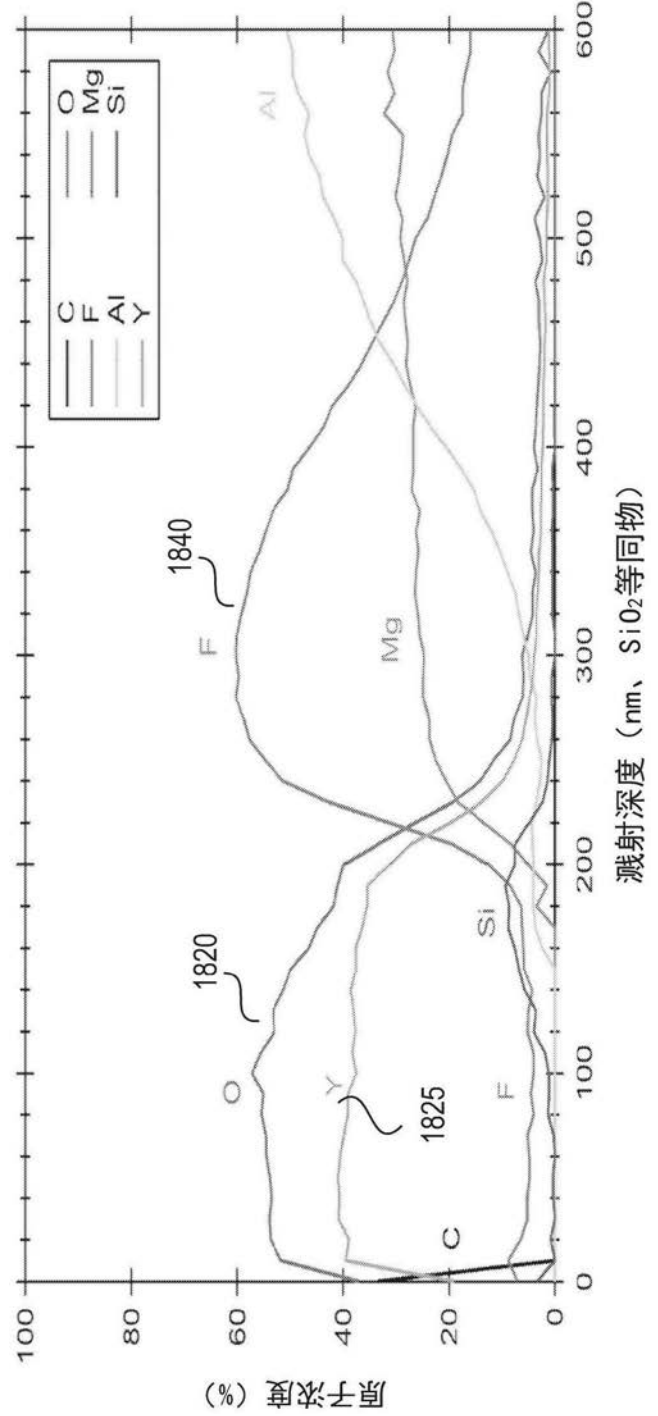


图18

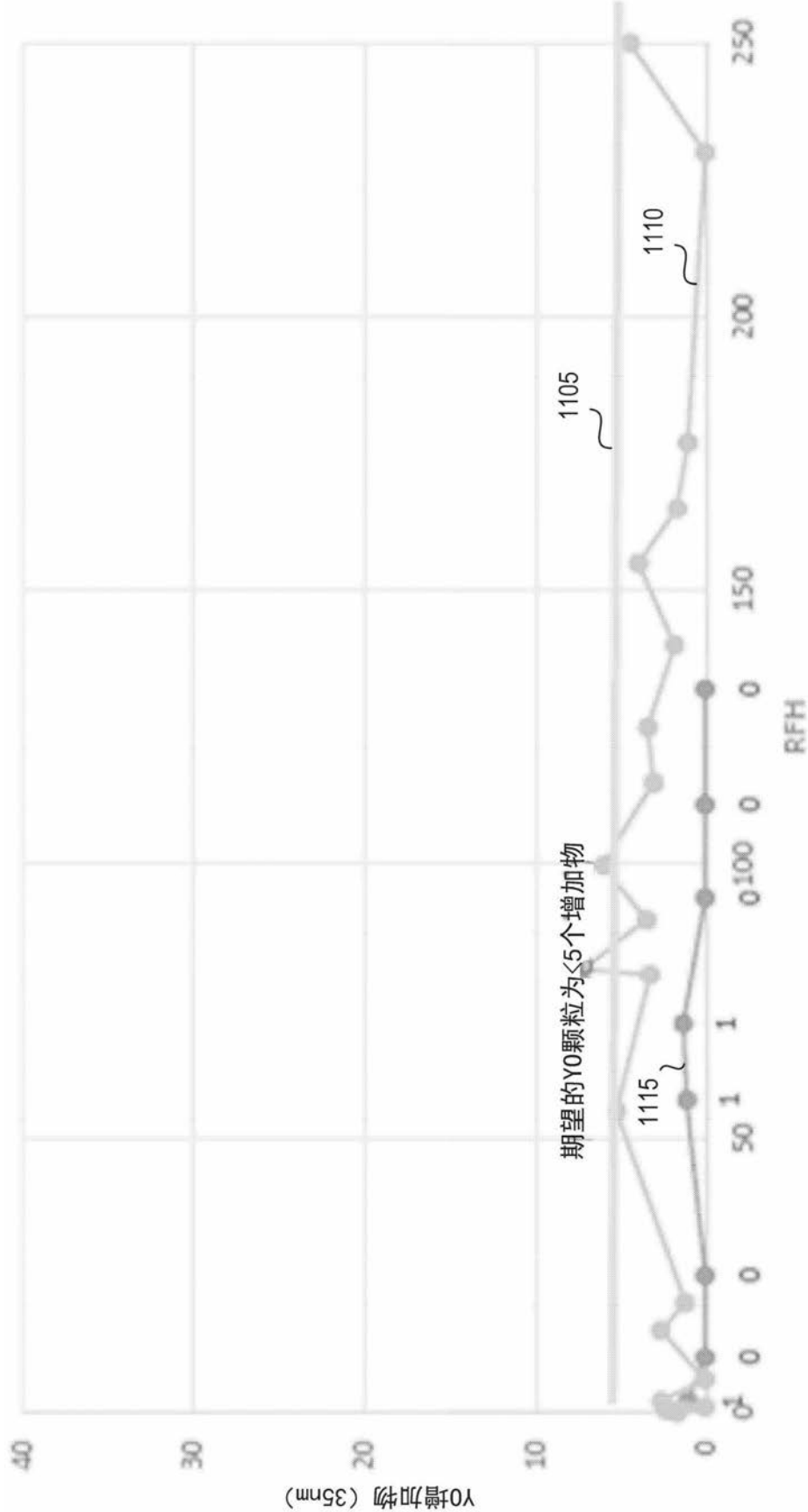


图19