



(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 I773579 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：110141496

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 18 日

(51)Int. Cl. : C23C14/00 (2006.01)

C23C14/08 (2006.01)

H01J37/32 (2006.01)

(30)優先權：2013/07/20 美國

61/856,696

2013/09/23 美國

14/034,315

(71)申請人：美商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) ; 卡農哥 比拉賈 P KANUNGO, BIRAJA P.

(US) ; 菲路茲朵爾 維希德 FIROUZDOR, VAHID (IR) ; 詹 英 ZHANG, YING

(US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

US 6323076B1

US 2006/0037536A1

審查人員：何立瑋

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：12 共 66 頁

(54)名稱

用於腔室蓋與噴嘴上之稀土氧化物系塗層的離子輔助沉積

(57)摘要

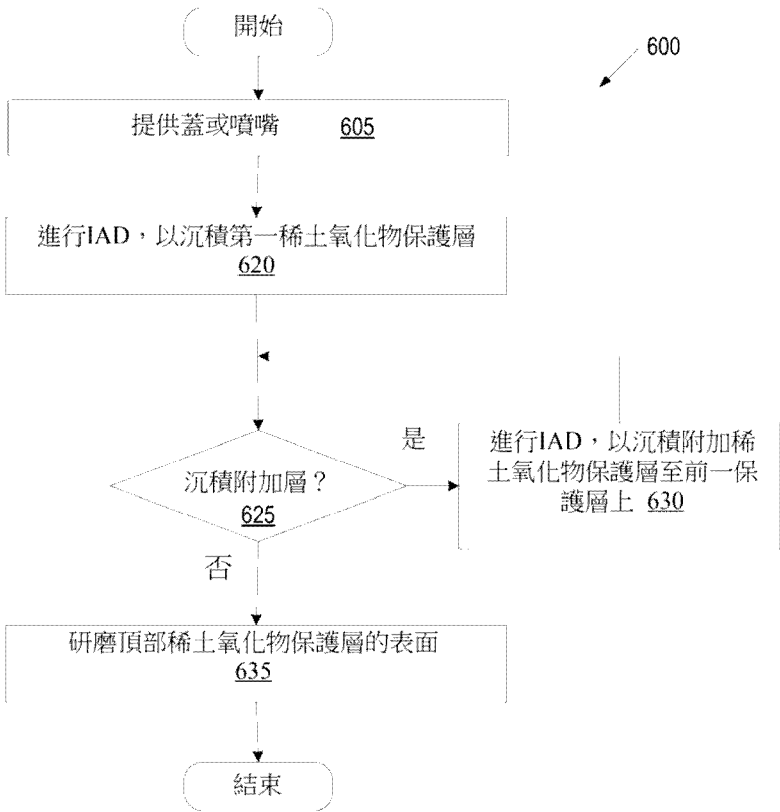
製造物件的方法包含提供用於蝕刻反應器的蓋或噴嘴。接著進行離子輔助沉積 (IAD)，以沉積保護層至蓋或噴嘴的至少一表面上，其中保護層係厚度小於 300 微米、平均表面粗糙度為 10 微吋或以下的抗電漿稀土氧化物膜。

A method of manufacturing an article comprises providing a lid or nozzle for an etch reactor. Ion assisted deposition (IAD) is then performed to deposit a protective layer on at least one surface of the lid or nozzle, wherein the protective layer is a plasma resistant rare earth oxide film having a thickness of less than 300 μm and an average surface roughness of 10 micro-inches or less.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 600:製程
- 605、620、625、630、635:方塊



第6圖



I773579

【發明摘要】

【中文發明名稱】用於腔室蓋與噴嘴上之稀土氧化物系塗層的離子輔助沉積

【英文發明名稱】ION ASSISTED DEPOSITION FOR RARE-EARTH OXIDE
BASED COATINGS ON LIDS AND NOZZLES

【中文】

製造物件的方法包含提供用於蝕刻反應器的蓋或噴嘴。接著進行離子輔助沉積（IAD），以沉積保護層至蓋或噴嘴的至少一表面上，其中保護層係厚度小於300微米、平均表面粗糙度為10微吋或以下的抗電漿稀土氧化物膜。

【英文】

A method of manufacturing an article comprises providing a lid or nozzle for an etch reactor. Ion assisted deposition (IAD) is then performed to deposit a protective layer on at least one surface of the lid or nozzle, wherein the protective layer is a plasma resistant rare earth oxide film having a thickness of less than 300 μm and an average surface roughness of 10 micro-inches or less.

【指定代表圖】第（6）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

600 製程

605、620、625、630、635 方塊

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】用於腔室蓋與噴嘴上之稀土氧化物系塗層的離子輔助沉積

【英文發明名稱】ION ASSISTED DEPOSITION FOR RARE-EARTH OXIDE
BASED COATINGS ON LIDS AND NOZZLES

【技術領域】

【0001】 本發明的實施例大體係關於具有抗電漿薄膜保護層的腔室蓋和腔室噴嘴。

【先前技術】

【0002】 在半導體產業中，裝置由一些製造製程製造，以製造尺寸持續縮小的結構。諸如電漿蝕刻和電漿清洗製程等一些製造製程係使基板接觸高速電漿流，藉以蝕刻或清洗基板。電漿具高腐蝕性，並可能腐蝕處理腔室和其他接觸電漿的表面。

【0003】 蓋和噴嘴係導體與介電質蝕刻中的兩個重要蝕刻腔室部件。通常，蓋和噴嘴由大塊陶瓷製成。然隨著裝置節點持續縮小，缺陷要求益發嚴苛。一些新應用採用高操作溫度（例如約300℃或以上）。用於高溫應用時，許多大塊陶瓷可能因熱衝擊而破裂。又，抗電漿大塊陶瓷通常很貴。

【0004】 因 Al_2O_3 具高熱導率和 Al_2O_3 的抗彎強度，故可用於蓋和噴嘴。然受氟化學品作用時，露出的 Al_2O_3 會在處理晶圓上形成 AlF 微粒和

鋁（A1）金屬污染物。近來已嘗試用厚保護塗層塗佈蓋和噴嘴的面對電漿側。厚膜塗層（例如電漿噴塗塗層）據察可減少晶圓上金屬污染。然電漿噴塗塗層的真空密封令人擔憂，因為在一些情況下，電漿噴塗塗層因固有孔隙與裂痕而無法維持真空。此外，電漿噴塗塗層有很長的前置時間，且通常會先施行特殊表面準備，導致最終增加成本。又，由於表面準備和成本所致，再磨光塗層亦為一大挑戰。

【0005】 稱作物理氣相沉積（PVD）的薄膜塗佈技術已考慮用於塗佈蓋和噴嘴。然PVD塗佈製程非常慢（影響最終塗佈成本），因此無法產生夠厚的塗層來符合部件壽命要求（特別係用於非消耗性零件時，例如蓋和噴嘴）。此外，PVD塗層通常具有高殘餘應力，在一些情況下，塗層將破裂及剝離，以致縮短部件壽命。

【發明內容】

【0006】 用於蝕刻反應器的腔室部件包含：包含陶瓷主體的蓋或噴嘴；及保護層，位於陶瓷主體的至少一表面上，其中保護層係厚度小於300微米（ μm ）且平均表面粗糙度小於10微吋的抗電漿稀土氧化物膜。製造物件的方法包含：提供用於蝕刻反應器的蓋或噴嘴；進行離子輔助沉積，以沉積保護層至蓋或噴嘴的至少一表面上，其中保護層係厚

度小於300微米的抗電漿稀土氧化物膜；及研磨保護層，使平均表面粗糙度小於10微吋。用於蝕刻反應器的抗電漿蓋或噴嘴包含陶瓷主體和保護層，保護層位於陶瓷主體的至少一表面上，蓋或噴嘴係由一製程製造，該製程包含：提供蓋或噴嘴；及進行電子束離子輔助沉積，以沉積保護層至蓋或噴嘴的至少一表面上，其中保護層係厚度小於50微米的抗電漿稀土氧化物膜。

【圖式簡單說明】

【0007】 本發明以舉例方式說明，並無限定意圖，其中各附圖以相同的元件符號代表相仿的元件。應注意本文提及的「一」或「一個」實施例不必然指稱同一實施例，而是指至少一個。

【0008】 第1圖圖示一處理腔室實施例的截面。

【0009】 第2A圖圖示沉積機制，此沉積機制可應用到各種採用高能粒子的沉積技術，例如離子輔助沉積（IAD）。

【0010】 第2B圖圖示IAD沉積設備的示意圖。

【0011】 第3圖至第4圖圖示物件（例如蓋及/或噴嘴）的剖面側視圖，物件被一或更多薄膜保護層覆蓋。

【0012】 第5A圖圖示根據一實施例的腔室蓋透視圖，腔室蓋具有稀土氧化物抗電漿層。

【0013】 第5B圖圖示根據一實施例的腔室蓋剖面側視圖，腔室蓋具有稀土氧化物抗電漿層。

【0014】 第5C圖圖示根據一實施例的腔室噴嘴透視圖，腔室噴嘴具有稀土氧化物抗電漿層。

【0015】 第6圖圖示一製程實施例，用以形成一或更多保護層於蓋或噴嘴上。

【0016】 第7圖圖示各種材料接觸介電質蝕刻 CF_4 化學品的腐蝕速率，包括根據所述實施例產生的多個不同IAD塗層的腐蝕速率。

【0017】 第8圖及第9圖圖示根據本發明實施例形成的薄膜保護層分別受 $\text{CH}_4 - \text{Cl}_2$ 與 $\text{CHF}_3 - \text{NF}_3 - \text{Cl}_2$ 化學品作用的腐蝕速率。

【0018】 第10圖及第11圖圖示根據本發明實施例形成的薄膜保護層分別受 $\text{CH}_4 - \text{Cl}_2$ 與 $\text{CHF}_3 - \text{NF}_3 - \text{Cl}_2$ 化學品作用的粗糙度輪廓。

【0019】 第12圖圖示各種材料在低偏壓下接觸 $\text{CF}_4 - \text{CHF}_3$ 溝槽化學品的腐蝕速率。

【實施方式】

【0020】 本發明的實施例提供物件，例如用於蝕刻反應器的蓋及/或噴嘴，物件的一或更多面對電漿表面具有薄膜保護層。保護層的厚度可高達約

300 微米且提供抗電漿腐蝕性，以保護物件。保護層可利用離子輔助沉積（IAD）（例如利用電子束 IAD（EB-IAD））形成於物件上。薄膜保護層可為 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 、包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體的陶瓷化合物或另一稀土氧化物。薄膜保護層可提供較佳抗腐蝕性，從而改善物件的使用壽命，同時降低維護及製造成本。此外，IAD 塗層可施用得夠厚而提供蓋及 / 或噴嘴更長壽命，並具有良好氣密性，以維持真空。IAD 塗層亦可以低成本施用及後來再磨光。

【0021】 第1圖為半導體處理腔室100的截面圖，處理腔室具有一或更多腔室部件，腔室部件塗覆上根據本發明實施例的薄膜保護層。處理腔室100可用於提供腐蝕電漿環境的製程。例如，處理腔室100可為電漿蝕刻反應器（亦稱作電漿蝕刻器）、電漿清洗器等用腔室。可包括薄膜保護層的腔室部件實例包括基板支撐組件148、靜電夾盤（ESC）150、環（例如處理套環或單環）、腔壁、基底、氣體分配板、噴淋頭、襯層、襯層套組、屏蔽、電漿屏、流量均衡器、冷卻基底、腔室觀察孔、腔室蓋104、噴嘴等。在一特定實施例中，保護層施用於腔室蓋104及 / 或腔室噴嘴132上。

【0022】 薄膜保護層為離子輔助沉積 (I A D) 所沉積的稀土氧化物層，此將詳述於後。薄膜保護層包括 Y_2O_3 與 Y_2O_3 系陶瓷、 $Y_3Al_5O_{12}$ (Y A G)、 $Y_4Al_2O_9$ (Y A M)、 Er_2O_3 與 Er_2O_3 系陶瓷、 Gd_2O_3 與 Gd_2O_3 系陶瓷、 $Er_3Al_5O_{12}$ (E A G)、 $Gd_3Al_5O_{12}$ (G A G)、 Nd_2O_3 與 Nd_2O_3 系陶瓷、 $YAlO_3$ (Y A P)、 $Er_4Al_2O_9$ (E A M)、 $ErAlO_3$ (E A P)、 $Gd_4Al_2O_9$ (G d A M)、 $GdAlO_3$ (G d A P)、 $Nd_3Al_5O_{12}$ (N d A G)、 $Nd_4Al_2O_9$ (N d A M)、 $NdAlO_3$ (N d A P) 及 / 或包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體的陶瓷化合物。薄膜保護層亦可包括 YF_3 、 $Er - Y$ 組成 (例如 Er 80 重量 % 與 Y 20 重量 %)、 $Er - Al - Y$ 組成 (例如 Er 70 重量 %、 Al 10 重量 % 與 Y 20 重量 %)、 $Er - Y - Zr$ 組成 (例如 Er 70 重量 %、 Y 20 重量 % 與 Zr 10 重量 %) 或 $Er - Al$ 組成 (例如 Er 80 重量 % 與 Al 20 重量 %)。

【0023】 薄膜保護層亦可以由上述任何陶瓷形成的固溶體為基料。參照包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體的陶瓷化合物，在一實施例中，陶瓷化合物包括 62.93 莫耳比率 (莫耳 %) 的 Y_2O_3 、23.23 莫耳 % 的 ZrO_2 和 13.94 莫耳 % 的 Al_2O_3 。在另一實施例中，陶瓷化合物包括 50 - 75 莫耳 % 的 Y_2O_3 、10 - 30 莫耳 % 的 ZrO_2 和 10 - 30

莫耳 % 的 Al_2O_3 。在又一實施例中，陶瓷化合物包括 40 - 100 莫耳 % 的 Y_2O_3 、0 - 60 莫耳 % 的 ZrO_2 和 0 - 10 莫耳 % 的 Al_2O_3 。在再一實施例中，陶瓷化合物包括 40 - 60 莫耳 % 的 Y_2O_3 、30 - 50 莫耳 % 的 ZrO_2 和 10 - 20 莫耳 % 的 Al_2O_3 。在另一實施例中，陶瓷化合物包括 40 - 50 莫耳 % 的 Y_2O_3 、20 - 40 莫耳 % 的 ZrO_2 和 20 - 40 莫耳 % 的 Al_2O_3 。在又一實施例中，陶瓷化合物包括 70 - 90 莫耳 % 的 Y_2O_3 、0 - 20 莫耳 % 的 ZrO_2 和 10 - 20 莫耳 % 的 Al_2O_3 。在再一實施例中，陶瓷化合物包括 60 - 80 莫耳 % 的 Y_2O_3 、0 - 10 莫耳 % 的 ZrO_2 和 20 - 40 莫耳 % 的 Al_2O_3 。在另一實施例中，陶瓷化合物包括 40 - 60 莫耳 % 的 Y_2O_3 、0 - 20 莫耳 % 的 ZrO_2 和 30 - 40 莫耳 % 的 Al_2O_3 。在其他實施例中，其他分布亦可用於陶瓷化合物。

【0024】 在一實施例中，包括 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 與 SiO_2 組合物的替代陶瓷化合物用作保護層。在一實施例中，替代陶瓷化合物包括 40 - 45 莫耳 % 的 Y_2O_3 、0 - 10 莫耳 % 的 ZrO_2 、35 - 40 莫耳 % 的 Er_2O_3 、5 - 10 莫耳 % 的 Gd_2O_3 和 5 - 15 莫耳 % 的 SiO_2 。在第一實例中，替代陶瓷化合物包括 40 莫耳 % 的 Y_2O_3 、5 莫耳 % 的 ZrO_2 、35 莫耳 % 的 Er_2O_3 、5 莫耳 % 的 Gd_2O_3 和 15 莫耳 % 的 SiO_2 。在第二實例中，替代陶瓷化合物包括

45 莫耳 % 的 Y_2O_3 、5 莫耳 % 的 ZrO_2 、35 莫耳 % 的 Er_2O_3 、10 莫耳 % 的 Gd_2O_3 和 5 莫耳 % 的 SiO_2 。在第三實例中，替代陶瓷化合物包括 40 莫耳 % 的 Y_2O_3 、5 莫耳 % 的 ZrO_2 、40 莫耳 % 的 Er_2O_3 、7 莫耳 % 的 Gd_2O_3 和 8 莫耳 % 的 SiO_2 。

【0025】 上述任一薄膜保護層可包括微量的其他材料，例如 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、 Sm_2O_3 、 Yb_2O_3 或其他氧化物。

【0026】 薄膜保護層可為施用於不同陶瓷上面的 IAD 塗層，包括氧化物系陶瓷、氮化物系陶瓷和碳化物系陶瓷。氧化物系陶瓷實例包括 SiO_2 （石英）、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 等。碳化物系陶瓷實例包括 SiC 、 $Si-SiC$ 等。氮化物系陶瓷實例包括 AlN 、 SiN 等。IAD 塗層靶材可為煅燒粉末、預形團塊（例如由生坯沖壓、熱壓等形成）、燒結體（例如密度為 50% - 100%）、機器加工體（例如為陶瓷、金屬或金屬合金）。

【0027】 如所述，根據一實施例，蓋 130 和噴嘴 132 各自具有薄膜保護層 133、134。然應理解諸如上列的任何其他腔室部件亦可包括薄膜保護層。

【0028】 在一實施例中，處理腔室 100 包括腔室主體 102 和蓋 130，用以圍住內部體積 106。蓋

130 的中心具有孔洞，噴嘴 132 可插入孔洞內。腔室主體 102 可由鋁、不鏽鋼或其他適合材料製成。腔室主體 102 通常包括側壁 108 和底部 110。任一蓋 130、噴嘴 132、側壁 108 及 / 或底部 110 可包括薄膜保護層。

【0029】 外部襯層 116 可設置鄰接側壁 108，以保護腔室主體 102。外部襯層 116 可製有及 / 或塗覆上薄膜保護層。在一實施例中，外部襯層 116 由氧化鋁製成。

【0030】 可於腔室主體 102 中定義排氣口 126，排氣口耦接內部體積 106 與泵系統 128。泵系統 128 可包括一或更多泵和節流閥，用以排空及調節處理腔室 100 的內部體積 106 內的壓力。

【0031】 蓋 130 可支撐在腔室主體 102 的側壁 108 上。蓋 130 可打開供進入處理腔室 100 的內部體積 106，並於關閉時密封處理腔室 100。氣體面板 158 可耦接至處理腔室 100，以經由噴嘴 132 提供處理及 / 或清洗氣體至內部體積 106。蓋 130 可為陶瓷，例如 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、YAG、 SiO_2 、AlN、SiN、SiC、Si-SiC、或包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體的陶瓷化合物。噴嘴 132 亦可為陶瓷，例如所述任何蓋用陶瓷。蓋 130 及 / 或噴嘴 132 可分別塗覆上薄膜保護層 133、134。

【0032】 可用於在處理腔室100中處理基板的處理氣體實例包括含鹵素氣體，例如 C_2F_6 、 SF_6 、 $SiCl_4$ 、 HBr 、 NF_3 、 CF_4 、 CHF_3 、 CH_2F_3 、 F 、 NF_3 、 Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 與 SiF_4 等和其他氣體，例如 O_2 或 N_2O 。載氣的實例包括 N_2 、 He 、 Ar 和不與處理氣體作用的其他氣體（例如不反應氣體）。基板支撐組件148設在處理腔室100的內部體積106中的蓋130下方。處理期間，基板支撐組件148托住基板144。環146（例如單環）可覆蓋一部分的靜電夾盤150，及避免覆蓋部分在處理期間接觸電漿。在一實施例中，環146可為矽或石英。

【0033】 內部襯層118可塗覆於基板支撐組件148周圍。內部襯層118可為耐含鹵素氣體的材料，例如參照外部襯層116所述者。在一實施例中，內部襯層118由和外部襯層116一樣的材料製成。此外，內部襯層118可塗覆上薄膜保護層。

【0034】 在一實施例中，基板支撐組件148包括支撐基座152的裝設板162和靜電夾盤150。靜電夾盤150進一步包括導熱基底164和靜電定位盤166，黏著劑138接合靜電定位盤與導熱基底，在一實施例中，黏著劑為矽酮黏著劑。裝設板162耦接至腔室主體102的底部110，且包括通道供設施（例如流體、電源線、感測器引線等）通往導熱基底164和靜電定位盤166。

【0035】 導熱基底164及/或靜電定位盤166可包括一或更多選擇性埋置加熱元件176、埋置隔熱器174及/或導管168、170，以控制基板支撐組件148的側向溫度輪廓。導管168、170可流體耦接至流體源172，使溫度調節流體循環通過導管168、170。在一實施例中，埋置隔熱器174設在導管168、170之間。加熱器176由加熱器電源178調節。導管168、170和加熱器176可用於控制導熱基底164的溫度，進而加熱及/或冷卻靜電定位盤166和待處理基板（例如晶圓）144。可利用複數個溫度感測器190、192，監測靜電定位盤166和導熱基底164的溫度，溫度感測器由控制器195監控。

【0036】 靜電定位盤166可進一步包括多個氣體通道，例如溝槽、臺面和其他表面特徵結構，氣體通道可形成於定位盤166的上表面。氣體通道可經由定位盤166中的鑽孔流體耦接至熱傳（或背側）氣源，例如氦（He）。操作時，可以控制壓力提供背側氣體至氣體通道，以加強靜電定位盤166與基板144間的熱傳。

【0037】 靜電定位盤166包括至少一夾持電極180，夾持電極受控於夾持電源182。電極180（或設於定位盤166或基底164的其他電極）可經由匹配電路188進一步耦接至一或更多射頻（RF）電

源 1 8 4 、 1 8 6 ， 以 維 持 處 理 腔 室 1 0 0 內 由 處 理 及 / 或 其 他 氣 體 形 成 的 電 漿 。 電 源 1 8 4 、 1 8 6 通 常 能 產 生 頻 率 約 5 0 千 赫 至 約 3 千 兆 赫 、 功 率 高 達 約 1 0 0 0 0 瓦 的 R F 訊 號 。

【 0 0 3 8 】 第 2 A 圖 圖 示 沉 積 機 制 ， 此 沉 積 機 制 可 應 用 到 各 種 採 用 高 能 粒 子 的 沉 積 技 術 ， 例 如 離 子 輔 助 沉 積 (I A D) 。 示 例 性 I A D 方 法 包 括 併 入 離 子 轟 擊 的 沉 積 製 程 ， 例 如 蒸 鍍 (例 如 活 化 反 應 蒸 鍍 (A R E)) ， 及 在 存 有 離 子 轟 擊 的 情 況 下 濺 射 ， 以 形 成 所 述 抗 電 漿 塗 層 。 在 實 施 例 中 進 行 的 一 特 定 I A D 類 型 為 電 子 束 I A D (E B - I A D) 。 任 何 I A D 方 法 可 在 存 有 反 應 氣 體 物 種 的 情 況 下 進 行 ， 例 如 O_2 、 N_2 、 鹵 素 等 。 反 應 物 種 可 於 沉 積 之 前 及 / 或 期 間 燒 掉 表 面 有 機 污 染 物 。 此 外 ， 在 實 施 例 中 ， 用 於 陶 瓷 靶 材 沉 積 對 金 屬 靶 材 沉 積 的 I A D 沉 積 製 程 可 由 O_2 離 子 的 分 壓 控 制 。 例 如 ， Y_2O_3 塗 層 可 藉 由 蒸 鍍 Y 金 屬 及 使 氧 離 子 泌 出 ， 以 於 部 件 表 面 形 成 氧 化 鈮 材 料 而 製 得 。 或 者 ， 陶 瓷 靶 材 可 配 合 無 氧 或 減 氧 使 用 。

【 0 0 3 9 】 如 所 示 ， 在 存 有 高 能 粒 子 2 0 3 (例 如 離 子) 的 情 況 下 堆 積 沉 積 材 料 2 0 2 ， 以 形 成 薄 膜 保 護 層 2 1 5 至 物 件 2 1 0 或 多 個 物 件 2 1 0 A 、 2 1 0 B 上 。 沉 積 材 料 2 0 2 可 包 括 原 子 、 離 子 、 自 由 基 等 。

形成時，高能粒子 203 會撞擊及壓實薄膜保護層 215。

【0040】 在一實施例中，EB IAD 用於形成薄膜保護層 215。第 2B 圖圖示 IAD 沉積設備的示意圖。如所示，材料源 250 提供流動沉積材料 202，高能粒子源 255 提供流動高能粒子 203，在整個 IAD 製程過程中，二者均撞擊物件 210、210A、210B。高能粒子源 255 可為氧或其他離子源。高能粒子源 255 亦可提供其他類型的高能粒子，例如惰性自由基、中子原子和奈米級微粒，奈米級微粒出自微粒產生源（例如出自電漿、反應氣體或出自提供沉積材料的材料源）。

【0041】 用於提供沉積材料 202 的材料源（例如靶材主體）250 可為大塊燒結陶瓷，此對應和組成薄膜保護層 215 一樣的陶瓷。例如，材料源可為大塊燒結陶瓷化合物主體或大塊燒結 YAG、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 或 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 或其他提及陶瓷。亦可採用其他靶材材料，例如粉末、煅燒粉末、預形材料（例如由生坯沖壓或熱壓形成）或機器加工體（例如融合材料）。沉積期間，所有不同類型的材料源 250 將熔化成熔融材料源。然不同類型的起始材料需要不同的時間熔化。融合材料及 / 或機器加工體最快熔化。預形材料熔

化得比融合材料慢，煅燒粉末熔化得比預形材料慢，標準粉末熔化得比煅燒粉末更慢。

【0042】 IAD可採用一或更多電漿或射束（例如電子束），以提供材料和高能離子源。沉積抗電漿塗層期間，亦可提供反應物種。在一實施例中，高能粒子203包括至少一不反應物種（例如Ar）或反應物種（例如O）。在進一步實施例中，亦可於形成抗電漿塗層期間引入諸如CO與鹵素（Cl、F、Br等）的反應物種，以進一步提高選擇性移除最微弱接合薄膜保護層215的沉積材料的傾向。

【0043】 利用IAD製程，可獨立於其他沉積參數，由高能離子（或其他粒子）源255個別控制高能粒子203。根據能量（例如速度）、密度和高能離子通量的人射角，可操縱薄膜保護層的組成、結構、結晶定向和晶粒大小。

【0044】 可調整的附加參數為沉積時的物件溫度和沉積時間。在一實施例中，IAD沉積腔室（和腔室蓋或內含噴嘴）於沉積前經加熱達160℃的起始溫度或更高。在一實施例中，起始溫度為160℃至500℃。在一實施例中，起始溫度為200℃至270℃。接著在沉積期間，使腔室和蓋或噴嘴的溫度維持在起始溫度。在一實施例中，IAD腔室包括加熱燈，用以進行加熱。在一替代實施例中，不加熱IAD腔室和蓋或噴嘴。若不加熱腔室，則IAD

製程自然會使溫度升高至約 160°C 。沉積時為高溫可增加保護層的密度，但也會提高保護層的機械應力。主動冷卻可增設至腔室，使塗佈期間維持低溫。在一實施例中，低溫維持在 160°C 或以下、低至 0°C 的任何溫度。

【0045】可調整的附加參數為工作距離 270 和入射角 272。工作距離 270 係材料源 250 與物件 210 A、210 B 間的距離。在一實施例中，工作距離為 0.2 至 2.0 公尺，在一特定實施例中，工作距離為 1.0 公尺。縮短工作距離可提高沉積速率，及增加離子能的功效。然工作距離縮短到特定點以下會降低保護層的均勻度。入射角係沉積材料 202 著擊物件 210 A、210 B 的角度。在一實施例中，入射角為 $10-90$ 度，在一特定實施例中，入射角為 30 度。

【0046】IAD 塗層可在粗糙度約 0.5 微吋至約 180 微吋的大範圍表面條件下施用。然平滑表面有助於均勻塗佈覆蓋。塗層厚度可高達約 300 微米。製造時，可故意在塗層堆疊底部添加稀土氧化物系著色劑，例如 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 等，以估定部件上的塗層厚度。亦可使用橢圓儀準確測量厚度。

【0047】視用於形成塗層的稀土氧化物複合物而定，IAD 塗層可為無定形或結晶。例如，EAG

和 Y A G 係無定形塗層， Er_2O_3 和包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體的陶瓷化合物通常為結晶。無定形塗層的共形性較佳且可減少磊晶裂痕引起的晶格失配，而結晶塗層的抗腐蝕性較佳。

【0048】塗層構造可為雙層或多層結構。在雙層構造中，無定形層可沉積做為緩衝層，以最小化磊晶裂痕，然後頂部為結晶層，結晶層可抗腐蝕。在多層設計中，層材料可用於從基板到頂層產生平穩的熱梯度。

【0049】利用多個電子束（e-射束）槍來共沉積多個靶材可達到形成厚塗層與層狀構造的目的。例如，可同時使用兩個具相同材料類型的靶材。每個靶材可由不同電子束槍撞擊。此可增加沉積速率和保護層厚度。又例如，二靶材可為不同的陶瓷材料。第一電子束槍撞擊第一靶材，以沉積第一保護層，第二電子束槍隨後撞擊第二靶材，以形成材料組成不同於第一保護層的第二保護層。

【0050】後塗佈熱處理可用於改善塗層性質。例如，可用於將無定形塗層轉化成抗腐蝕性更佳的結晶塗層。另一實例為藉由形成反應區或過渡層而改善塗層與基板接合強度。

【0051】在一實施例中，在 I A D 腔室中，平行處理多個蓋及 / 或噴嘴。例如，在一實施例中，可平行處理多達五個蓋及 / 或噴嘴。各蓋或噴嘴可由

不同的固定件支撐。或者，單一固定件可配置以支托多個蓋及 / 或噴嘴。固定件可於沉積期間移動支撐蓋及 / 或噴嘴。

【0052】 在一實施例中，支托蓋及 / 或噴嘴的固定件可設計由金屬組分（例如冷軋鋼）或陶瓷（例如 Al_2O_3 、 Y_2O_3 等）製成。固定件可用於把蓋或噴嘴支撐在材料源與電子束槍上方或下方。固定件可具夾持能力，以更安全、容易搬運及在塗佈期間夾持蓋及 / 或噴嘴。又，固定件可具特徵結構來定向或對準蓋和噴嘴。在一實施例中，固定件可重定位及 / 或繞著一或更多軸旋轉，以改變支撐蓋或噴嘴朝源材料的定向。固定件亦可在沉積之前及 / 或期間重定位，以改變工作距離及 / 或入射角。固定件可具有冷卻或加熱流道，以控制塗佈期間的蓋和噴嘴溫度。重定位及轉動蓋或噴嘴的能力可最大化塗佈覆蓋 3D 表面的範圍，例如孔洞，此係因為 IAD 係視線過程。

【0053】 第3圖至第4圖圖示物件（例如蓋及 / 或噴嘴）的剖面側視圖，物件被一或更多薄膜保護層覆蓋。用於導體蝕刻製程的電漿蝕刻器用蓋可為燒結陶瓷，例如 Al_2O_3 ，因為 Al_2O_3 具有高抗彎強度和高熱導率。然 Al_2O_3 接觸氟化學品時會在晶圓上形成 AlF 微粒和鋁金屬污染。其他材料亦可用於蓋及 / 或噴嘴。

【0054】 參照第3圖，物件300的主體305包括薄膜堆疊306，薄膜堆疊具有第一薄膜保護層308和第二薄膜保護層310。或者，物件300的主體305上可只包括單一薄膜保護層308。在一實施例中，薄膜保護層308、310的厚度高達約300微米。在進一步實施例中，薄膜保護層的厚度小於約20微米，在一特定實施例中，厚度為約0.5微米至約7微米。在一實施例中，薄膜保護層堆疊的總厚度為300微米或以下。

【0055】 薄膜保護層308、310係沉積陶瓷層，此可利用電子束離子輔助沉積（EB-IAD）製程來形成於物件300的主體305上。EB-IAD沉積的薄膜保護層308、310具有較小的膜應力（例如相較於電漿噴塗或濺射引起的膜應力）。較小膜應力可使主體305的下表面非常平坦，就直徑12吋的主體而言，整個主體的曲率小於約50微米。此外，IAD沉積的薄膜保護層308、310可具有小於1%的孔隙度，且在一些實施例中為小於約0.1%。處理時，低孔隙度可使蓋提供有效的真空密封。因此，IAD沉積的保護層為緻密結構，此在應用到腔室蓋或噴嘴方面具有性能優勢。此外，IAD沉積的保護層可具低破裂密度且與主體305間有高附著性。此外，IAD沉積的保護層308、310可在不先

粗糙化主體 3 0 5 上表面或進行其他耗時表面準備步驟的情況下沉積。

【 0 0 5 6 】 可用於形成薄膜保護層 3 0 8 、 3 1 0 的陶瓷實例包括 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 或包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體（ $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體 ）的陶瓷化合物、或前述任何其他陶瓷材料。其他 Er 系及 / 或 Gd 系抗電漿稀土氧化物亦可用於形成薄膜保護層 3 0 8 、 3 1 0 。在一實施例中，二相鄰薄膜保護層不使用相同的陶瓷材料。然在另一實施例中，相鄰層由相同的陶瓷組成。

【 0 0 5 7 】 具有 I A D 薄膜保護層的蓋和噴嘴可用於施加大溫度範圍的應用。例如，具有 I A D 薄膜保護層的蓋和噴嘴可用於溫度為 0 °C 至 1 0 0 0 °C 的製程。蓋和噴嘴可在高溫（例如 3 0 0 °C 或以上）下使用，且無熱衝擊造成的破裂。

性質	92% Al ₂ O ₃	陶瓷化 合物	YAG	Er ₂ O ₃	EAG	Y ₂ O ₃	YZ20	YF ₃
晶體結構	C	A	A	C	A	C	C	A
崩潰電壓 (V)	363	427	1223	527 (5 μm)	900 (5 μm)	1032 (5 μm)	423	522
體積電阻率 (Ω·cm)	> 0.01E16	4.1E16	11.3E16	-	-	-	-	-
介電常數	9.2	9.83 +/- 0.04	9.76 +/- 0.01	9.67	9.54	-	-	-
損失正切	5E-4	4E-4	4E-4	4E-4	4E-4	-	-	-
熱導率 (W/m-K)	18	19.9	20.1	19.4	19.2	-	-	-
粗糙度（微 吋）	8-16	一樣	一樣	一樣	一樣	一樣	一樣	一樣

92% Al ₂ O ₃ 上的附著力 (MPa)	N/A	> 28	> 32	-	-	-	-	-
厄米性(洩漏率) (cm ³ /s)	< 1E-6	1.2E-9	4.4E-10	5.5E-9	9.5E-10	-	1.6E-7	2.6E-9
硬度 (GPa)	12.14	7.825	8.5	5.009	9.057	-	5.98	3.411
磨耗率 (nm/RFhr)	0.2	0.14	0.28	0.113	0.176	-	-	-

表 1：IAD 沉積 YAG、Er₂O₃、EAG 和包含 Y₄Al₂O₉ 與 Y₂O₃-ZrO₂ 固溶體的陶瓷化合物的材料性質

【0058】 表 1 顯示 92% Al₂O₃ (氧化鋁) 基板和各種塗覆 92% Al₂O₃ 基板的 IAD 膜保護層的材料性質。在表中，「C」代表結晶結構，「A」代表無定形結構。如所示，氧化鋁基板的崩潰電壓為 363 伏特 / 密耳 (V / mil)。反之，5 微米 (μm)、包含 Y₄Al₂O₉ 與 Y₂O₃-ZrO₂ 固溶體的 IAD 沉積陶瓷化合物塗層的崩潰電壓為 427 V (遠高於氧化鋁的正規化值：363 伏特 / 密耳)。5 微米的 IAD 沉積 YAG 塗層的崩潰電壓為 1223 V。5 微米的 IAD 沉積 Er₂O₃ 塗層的崩潰電壓為 527 V。5 微米的 IAD 沉積 EAG 塗層的崩潰電壓為 900 V。5 微米的 IAD 沉積 Y₂O₃ 塗層的崩潰電壓為 1032 V。5 微米的 IAD 沉積 YZ20 塗層的崩潰電壓為 423 V。5 微米的 IAD 沉積 YF₃ 塗層的崩潰電壓為 522 V。

【0059】 氧化鋁在室溫下的體積電阻率為約 0.01 × 10¹⁶ (0.01E16) 歐姆·公分 (Ω·cm)。陶瓷化合物薄膜保護層在室溫下的體積電阻率為

約 $4.1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ ，YAG 薄膜保護層在室溫下的體積電阻率為約 $11.3 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

【0060】 氧化鋁的介電常數為約 9.2，陶瓷化合物薄膜的介電常數為約 9.83，YAG 薄膜的介電常數為約 9.76， Er_2O_3 薄膜的介電常數為約 9.67，EAG 薄膜的介電常數為約 9.54。氧化鋁的損失正切為約 5×10^{-4} ，陶瓷化合物薄膜的損失正切為約 4×10^{-4} ，YAG 薄膜的損失正切為約 4×10^{-4} ， Er_2O_3 薄膜的損失正切為約 4×10^{-4} ，EAG 薄膜的損失正切為約 4×10^{-4} 。氧化鋁的熱導率為約 18 W/m-K ，陶瓷化合物薄膜的熱導率為約 19.9 W/m-K ，YAG 薄膜的熱導率為約 20.1 W/m-K ， Er_2O_3 薄膜的熱導率為約 19.4 W/m-K ，EAG 薄膜的熱導率為約 19.2 W/m-K 。

【0061】 在一實施例中，氧化鋁基板的起始粗糙度為約 8 - 16 微吋，所有薄膜保護層的起始粗糙度可大致不變。可在沉積後，研磨保護層，使表面粗糙度降至 8 微吋或以下。在一實施例中，保護層經研磨使表面粗糙度達 6 - 8 微吋。

【0062】 就陶瓷化合物薄膜而言，薄膜保護層附著氧化鋁基板的強度為大於 28 兆帕 (MPa)，就 YAG 薄膜而言為大於 32 MPa。藉由測量用以分離薄膜保護層與基板的力量，可測定附著強度。厄米性測量使用薄膜保護層所達成的密封能力。如

所示，使用氧化鋁所達成的 H e 洩漏率為約 $1 \text{ E} - 6$ 立方公尺 / 秒 (cm^3 / s) ，使用陶瓷化合物所達成的 H e 洩漏率為約 $1.2 \text{ E} - 9$ ，使用 Y A G 所達成的 H e 洩漏率為約 $4.4 \text{ E} - 10$ ，使用 Er_2O_3 所達成的 H e 洩漏率為約 $5.5 \text{ E} - 9$ ，使用 YF_3 所達成的 H e 洩漏率為約 $2.6 \text{ E} - 9$ ，使用 Y Z 2 0 所達成的 H e 洩漏率為約 $1.6 \text{ E} - 7$ ，使用 E A G 所達成的 H e 洩漏率為約 $9.5 \text{ E} - 10$ 。低 H e 洩漏率表示密封改善。各示例性薄膜保護層的 H e 洩漏率比典型的 Al_2O_3 低。

【 0 0 6 3 】 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體的陶瓷化合物各具高硬度，故於電漿處理期間可耐磨耗。如所示，氧化鋁的維氏硬度 (5 公斤) 為約 12.14 千兆帕 (GPa) ，陶瓷化合物的硬度為約 7.825 GPa ，Y A G 的硬度為約 8.5 GPa ， Er_2O_3 的硬度為約 5.009 GPa ， Y Z 2 0 的硬度為約 5.98 GPa ， YF_3 的硬度為約 3.411 GPa ， E A G 的硬度為約 9.057 GPa 。氧化鋁的測量磨耗率為約 0.2 奈米 / 射頻小時 ($\text{nm} / \text{RF hr}$) ，陶瓷化合物的磨耗率為約 0.14 $\text{nm} / \text{RF hr}$ ， Er_2O_3 的磨耗率為約 0.113 $\text{nm} / \text{RF hr}$ ， E A G 的磨耗率為約 0.176 $\text{nm} / \text{RF hr}$ 。

【0064】 注意在一些實施例中， $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和陶瓷化合物可改質使上述材料性質和特性變化高達30%。故所述該等材料性質的數值應視為示例性達成數值，所述陶瓷薄膜保護層不應解釋成限定於提供數值。

【0065】 第4圖圖示根據另一實施例，具有薄膜保護層堆疊406的物件400的剖面側視圖，薄膜保護層堆疊沉積在物件400的主體405上。物件400類似物件300，除了薄膜保護層堆疊406具有四個薄膜保護層408、410、415、418。

【0066】 薄膜保護層堆疊（例如所述者）可具有任何數量的薄膜保護層。堆疊中的薄膜保護層可全具相同厚度，或可具不同厚度。在一些實施例中，各薄膜保護層的厚度可小於約20微米。在一實例中，第一層408的厚度為10微米，第二層410的厚度為10微米。在另一實例中，第一層408為5微米厚的YAG層，第二層410為5微米厚的化合物陶瓷層，第三層415為5微米厚的YAG層，第四層418為5微米厚的化合物陶瓷層。

【0067】 使用陶瓷層的數量和陶瓷層的組成可依據預定應用及/或待塗佈物件類型選擇。IAD形成的EAG和YAG薄膜保護層通常具有無定形結構。反之，IAD沉積的化合物陶瓷和 Er_2O_3 層通

常具有結晶或奈米結晶結構。結晶與奈米結晶陶瓷層通常比無定形陶瓷層更抗腐蝕。然在一些情況下，具結晶結構或奈米結晶結構的薄膜陶瓷層會遭受偶發的垂直裂痕（大致朝膜厚方向且大致垂直塗佈表面行進）。垂直裂痕可能因晶格失配而起，並可能成為電漿化學品的攻擊點。每次加熱及冷卻物件，薄膜保護層與塗佈基板的熱膨脹係數失配將在薄膜保護層上造成應力。應力會集中在垂直裂痕，最終導致薄膜保護層自塗佈基板剝離。反之，若無垂直裂痕，則應力大致均勻分散於薄膜各處。故在一實施例中，薄膜保護層堆疊 406 中的第一層 408 係無定形陶瓷，例如 YAG 或 EAG，薄膜保護層堆疊 406 中的第二層 410 係結晶或奈米結晶陶瓷，例如陶瓷化合物或 Er_2O_3 。在此實施例中，第二層 410 比第一層 408 更抗電漿。藉由使第二層 410 形成在第一層 408 上、而非直接在主體 405 上，第一層 408 可做為緩衝，以最小化後續層的晶格失配。如此可增加第二層 410 的壽命。

【0068】 在另一實例中，主體、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （YAG）、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與 Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體的陶瓷化合物各具不同的熱膨脹係數。二鄰接材料的熱膨脹係數失配越大，該等材料之一最終越可能破裂、剝離或失去其與其他

材料的鍵結。可以最小化鄰接層（或層與主體 3 0 5、4 0 5）的熱膨脹係數失配的方式形成保護層堆疊 3 0 6、4 0 6。例如，主體 4 0 5 可為氧化鋁，E A G 的熱膨脹係數為最接近氧化鋁的熱膨脹係數，其次為 Y A G 的熱膨脹係數，然後為化合物陶瓷的熱膨脹係數。故在一實施例中，第一層 4 0 8 可為 E A G，第二層 4 1 0 可為 Y A G，第三層 4 1 5 可為化合物陶瓷。

【0 0 6 9】 在又一實施例中，保護層堆疊 4 0 6 中的層可為兩種不同陶瓷交替層。例如，第一層 4 0 8 和第三層 4 1 5 可為 Y A G，第二層 4 1 0 和第四層 4 1 8 可為化合物陶瓷。若用於交替層的其一材料係無定形，用於交替層的另一材料係結晶或奈米結晶，則交替層可提供類似上述優點。

【0 0 7 0】 在一些實施例中，薄膜保護層堆疊 3 0 6、4 0 6 中的一或更多層係利用熱處理形成的過渡層。若主體 3 0 5、4 0 5 係陶瓷主體，則可進行高溫熱處理，以促進薄膜保護層與主體間交互擴散。此外，可進行熱處理，以促進相鄰薄膜保護層間或厚保護層與薄膜保護層間交互擴散。注意過渡層可為非多孔層。過渡層可當作二陶瓷間的擴散接合，及改善相鄰陶瓷間的附著性。此有助於防止保護層在電漿處理期間破裂、剝離或剝落。

【0071】 熱處理可以高達約 1400°C - 1600°C 熱處理多達約 24 小時（例如在一實施例中為 3 - 6 小時）。此可在第一薄膜保護層與一或更多鄰接陶瓷主體或第二薄膜保護層間形成交互擴散層。若陶瓷主體係 Al_2O_3 且保護層由化合物陶瓷 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ （YAM）與固溶體 $\text{Y}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ （ Y_2O_3 - ZrO_2 固溶體）組成，則將形成 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （YAG）介面層。同樣地，熱處理可在 Er_2O_3 與 Al_2O_3 間形成 EAG 過渡層。熱處理亦可在 Y_2O_3 與 Al_2O_3 間形成 YAG 過渡層。熱處理亦可在 Gd_2O_3 與 Al_2O_3 間形成 GAG。熱處理 Al_2O_3 上的氧化釔穩定氧化鋯（YSZ）可形成化合物陶瓷 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ （YAM）與固溶體 $\text{Y}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ 的過渡層。其他過渡層可形成在其他鄰接陶瓷之間。

【0072】 在一實施例中，可在沉積第一保護層 308、408 期間，添加著色劑。故當第二保護層 310、410 磨損時，操作員可目視並適時再磨光或更換蓋或噴嘴。

【0073】 第 5A 圖圖示根據一實施例，具有稀土氧化物抗電漿層 510 的腔室蓋 505 的透視圖。第 5B 圖圖示根據一實施例，具有稀土氧化物抗電漿層 510 的腔室蓋 505 的剖面側視圖。腔室蓋 505 包括孔洞 520，孔洞位於蓋中心或蓋上其他位置。蓋 505 亦可具有唇緣 515，當蓋闔上時，唇緣將接觸

腔壁。在一實施例中，保護層 510 不覆蓋唇緣 515。為確保保護層不會覆蓋唇緣 515，可於沉積時，使用硬或軟遮罩覆蓋唇緣 515。接著可在沉積後移除遮罩。或者，保護層 510 可塗佈整個蓋表面。故處理期間，保護層 510 可安置於腔室側壁。此外，在一些實施例中，蓋 505 的外壁亦可塗覆上抗電漿層 555。

【0074】如第 5B 圖所示，保護層 510 具有側壁部分 530，以塗佈孔洞 520 的內部。保護層 510 的側壁部分 530 在蓋 505 的表面附近較厚，並且往孔洞 520 深處逐漸變薄。在此實施例中，側壁部分 530 不塗佈孔洞 520 的全部側壁。

【0075】第 5C 圖圖示根據一實施例，具有稀土氧化物抗電漿層 555 的腔室噴嘴 550 的透視圖。如所示，稀土氧化物抗電漿層 555 塗佈腔室噴嘴 550 的末端和側壁。腔室噴嘴 550 可插入蓋 505 中。在一實施例中，噴嘴 550 包括唇緣 565，唇緣安置於蓋 505 上。唇緣 565 可不塗覆上抗電漿層 555。或者，唇緣 565 可塗覆上抗電漿層 555。

【0076】第 6 圖圖示製程 600 的實施例，用以形成薄膜保護層於腔室蓋或腔室噴嘴的主體上。在製程 600 的方塊 605 中，提供腔室蓋或噴嘴。蓋或噴嘴可具有大塊燒結陶瓷坯體。大塊燒結陶瓷坯體

可為 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiO_2 或包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體的陶瓷化合物。

【0077】 在方塊620中，進行離子輔助沉積（IAD）製程，以沉積稀土氧化物保護層至蓋或噴嘴的至少一表面上。在一實施例中，進行電子束離子輔助沉積（EB-IAD）製程。IAD製程的進行為使待沉積材料熔化及用離子轟擊材料。

【0078】 薄膜保護層可為 $\text{Y}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $\text{Er}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}$ 、或 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體的陶瓷化合物或所述其他稀土氧化物。在一實施例中，薄膜保護層的沉積速率可為約 $0.02 - 20$ 埃/秒（ $\text{\AA}/\text{s}$ ），並可藉由調整沉積參數而改變。在一實施例中，最初採用 $0.25 - 1$ $\text{\AA}/\text{s}$ 的沉積速率，於基板上形成共形且附著良好的塗層。接著以 $2 - 10$ $\text{\AA}/\text{s}$ 的沉積速率沉積其餘薄膜保護層，以於短時間內達成厚塗層。薄膜保護層可非常順應共形且厚度均勻，及對待沉積於上的主體/基板有良好的附著力。

【0079】 在一實施例中，材料包括著色劑，使得沉積的保護層具有特殊顏色。可用的著色劑實例包括 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 和 Er_2O_3 。亦可使用其他著色劑。

【0080】 在方塊625中，決定是否沉積任何附加薄膜保護層。若欲沉積附加薄膜保護層，則製程繼續進行方塊630。在方塊630中，另一薄膜保護層形成在第一薄膜保護層上。其他薄膜保護層可由不同於第一薄膜保護層陶瓷的陶瓷組成。或者，其他薄膜保護層可由相同陶瓷或用於形成第一保護層的陶瓷組成。

【0081】 在一實施例中，其他薄膜保護層不包括任何著色劑。故即使由幾乎相同的陶瓷材料組成，後續保護層也有不同於底部保護層的顏色。當保護層堆疊遭腐蝕至底部保護層時，此將使蓋或噴嘴改變顏色。顏色改變可示意操作員適時更換處理腔室的蓋或噴嘴。

【0082】 沉積後續保護層後，方法返回方塊625。若在方塊625中不施加附加薄膜保護層，則製程繼續進行方塊635。在方塊635中，研磨保護層的表面。可利用化學機械研磨（CMP）或其他研磨程序，研磨表面。在一實施例中，研磨頂部保護層的表面，使表面粗糙度小於8微吋。在另一實施例中，研磨頂部保護層的表面，使表面粗糙度小於6微吋。

【0083】 製程600可進行來處理新的蓋和噴嘴或用過的蓋和噴嘴，以再磨光用過的蓋和噴嘴。在一實施例中，在進行製程600前，研磨用過的蓋和

噴嘴。例如，可在進行製程 600 前，研磨移除先前的保護層。

【0084】 利用 IAD 製程，可獨立於其他沉積參數，由高能離子（或其他粒子）源個別控制高能粒子。根據能量（例如速度）、密度和高能離子通量的人射角，可操縱薄膜保護層的組成、結構、結晶定向和晶粒大小。可調整的附加參數為沉積時的物件溫度和沉積時間。離子能可粗略分成低能離子輔助和高能離子輔助。低能離子輔助可包括約 230 伏特（V）的電壓和約 5 安培（A）的電流。高能離子輔助可包括約 270 V 的電壓和約 7 A 的電流。離子輔助的低與高能量不限於所述數值。高與低階設計另取決於使用離子類型及 / 或用於進行 IAD 製程的腔室幾何形狀。比起低能離子輔助，高能離子輔助可以較高速度投射離子。沉積時的基板（物件）溫度可粗略分成低溫（在一實施例中為約 120 °C - 150 °C，此通常為室溫）和高溫（在一實施例中為約 270 °C）。就高溫 IAD 沉積製程而言，可在沉積之前和期間，加熱蓋或噴嘴。

材料	厚度 (μm)	沉積速率 (A/s)	離子輔助	溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	XRD	真空 (cm^3/s)	硬度 (GPa)
第一化合物陶瓷 (燒結插塞)	5	2	230V 、5A	270	C	N/A	4.11
第二化合物陶瓷 (燒結插塞)	6	2 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	230V 、5A	270	C + A	5.0E-6	
第三化合物陶瓷 (燒結插塞)	5	1	230V 、5A	270	C + A	6.3E-6	
第四化合物陶瓷 (燒結插塞)	5	1 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	270V 、7A	270	A	1.2E-9	7.825
第五化合物陶瓷	5	1 μm 為 1 ;	270V	120-1	A	1.2E-9	

(燒結插塞)		4 μm 為 2	、7A	50			
第六化合物陶瓷 (燒結插塞)	5	1 μm 為 1 ; 4 μm 為 4	270V 、7A	120-1 50	A	1.2 E-9	7.812

表 2 A：利用 I A D 形成的示例性薄膜保護層

材料	厚度 (μm)	沉積速率 (A/s)	離子輔助	溫度 (°C)	XRD	真空 (cm ³ /s)	硬度 (GPa)
第一 YAG (融合團塊)	5	2.5	230V 、5A	270	A	3.7E-7	5.7
第二 YAG (融合團塊)	5	1 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	270V 、7A	270	A	4.4E-10	8.5
化合物陶瓷/YAG	5	2	230V 、5A	270	C + A	3.7E-7	
第一 Er ₂ O ₃ (燒結團塊)	5	2	230V 、5A	270	C	3E-6	
第二 Er ₂ O ₃ (燒結團塊)	5	1 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	270V 、7A	270	C	5.5E-9	5.009
第一 EAG (煅燒粉末)	7.5	1 μm 為 1 ; 接下來為 2	270V 、7A	270	A	9.5E-10	8.485
第二 EAG (煅燒粉末)	7.5	1 μm 為 1 ; 接下來為 2	270V 、7A	120-1 50	A	2.5E-9	9.057
第三 EAG (煅燒粉末)	5	1 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	270V 、7A		A		
Y ₂ O ₃ (融合團塊)	5	1 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	270V 、7A	270	C		
YZ20 (粉末)	5	1 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	270V 、7A	120-1 50	C	1.6E-7	5.98
YF ₃	5	1 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	270V 、7A	120-1 50	A	2.6E-9	3.411

表 2 B：利用 I A D 形成的示例性薄膜保護層

【 0 0 8 5 】 表 2 A 至表 2 B 顯示利用 I A D 與各種沉積參數形成的多個示例性薄膜保護層。實驗結果依據實驗的複因子設計來改變離子輔助能量、沉積速率和溫度，從而確認最佳化塗佈製程，以獲得共形、緻密的微結構。塗層將從材料性質（微結構及 / 或晶相）和機械性質（硬度與附著力）及裂痕密度與真空密封能力等項描繪特徵。I A D 塗佈製程最佳化可產生具高密度薄膜（厚度高達約 3 0 0 微米）

與低殘留應力的 I A D 塗層。最佳化參數可用於大多數的稀土氧化物系塗佈材料。

【0086】 表列出由 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體的陶瓷化合物形成的六個不同薄膜保護層實例。第一示例性化合物陶瓷薄膜保護層的厚度為 5 微米，並利用具低能離子輔助與燒結插塞靶材的 I A D 形成，沉積溫度為 $270^\circ C$ ，沉積速率為 2 埃 / 秒 ($\text{\AA} / s$)。X 光繞射顯示第一示例性化合物陶瓷薄膜保護層具有結晶結構。第一示例性化合物陶瓷薄膜保護層亦具有 4.11 GPa 的硬度，目視檢查顯示順應底下基板的良好共形性和一些垂直裂痕與一些尖頭。

【0087】 第二示例性化合物陶瓷薄膜保護層的厚度為 6 微米，並利用具低能離子輔助與燒結插塞靶材的 I A D 形成，沉積溫度為 $270^\circ C$ ，最初 2 微米的沉積速率為 1 $\text{\AA} / s$ ，其後 4 微米的沉積速率為 2 $\text{\AA} / s$ 。X 光繞射顯示第二示例性化合物陶瓷薄膜保護層具有奈米結晶結構（其中部分為結晶，部分為無定形）。用作密封時，第二示例性化合物陶瓷薄膜保護層能維持低至 $5 E - 6$ 立方公分 / 秒 (cm^3 / s) 的真空度。目視檢查第二示例性化合物陶瓷薄膜保護層顯示良好的共形性和比第一示例性化合物陶瓷薄膜保護層少的垂直裂痕。

【0088】 第三示例性化合物陶瓷薄膜保護層的厚度為5微米，並利用具低能離子輔助與燒結插塞靶材的IAD形成，沉積溫度為270℃，沉積速率為1 A/s。X光繞射顯示第三示例性化合物陶瓷薄膜保護層具有奈米結晶結構。用作密封時，第三示例性化合物陶瓷薄膜保護層能維持低至 6.3×10^{-6} cm³/s的真空度。目視檢查第三示例性化合物陶瓷薄膜保護層顯示良好的共形性和比第一示例性化合物陶瓷薄膜保護層少的垂直裂痕。

【0089】 第四示例性化合物陶瓷薄膜保護層的厚度為5微米，並利用具高能離子輔助與燒結插塞靶材的IAD形成，沉積溫度為270℃，最初1微米的沉積速率為1 A/s，其後4微米為2 A/s。X光繞射顯示第四示例性化合物陶瓷薄膜保護層具有近乎無定形結構。用作密封時，第四示例性化合物陶瓷薄膜保護層能維持低至 1.2×10^{-9} cm³/s的真空度。目視檢查第四示例性化合物陶瓷薄膜保護層顯示良好的共形性、平滑表面和很少的垂直裂痕。此外，第四示例性化合物陶瓷薄膜保護層的硬度為7.825 GPa。

【0090】 第五示例性化合物薄膜保護層係以和第四示例性化合物薄膜保護層一樣的參數形成，但沉積溫度為室溫（約120℃-150℃）並使用煅燒

粉末靶材。第五示例性化合物薄膜保護層的性质類似第四示例性化合物薄膜保護層。

【0091】 第六示例性化合物陶瓷薄膜保護層的厚度為5微米，並利用具高能離子輔助與煅燒粉末靶材的IAD形成，沉積溫度為270℃，最初1微米的沉積速率為1 A/s，其後4微米為4 A/s。X光繞射顯示第六示例性化合物陶瓷薄膜保護層具有近乎無定形結構。用作密封時，第六示例性化合物陶瓷薄膜保護層能維持低至 1.2×10^{-9} cm³/s的真空度。第六示例性化合物陶瓷薄膜保護層的硬度為7.812 GPa。

【0092】 第一示例性YAG薄膜保護層的厚度為5微米，並利用具低能離子輔助與融合團塊靶材的IAD形成，沉積溫度為270℃，沉積速率為2.5 A/s。X光繞射顯示第一YAG陶瓷薄膜保護層具有無定形結構。第一YAG薄膜保護層亦具有5.7 GPa的硬度，目視檢查顯示良好的共形性、最少裂痕與平滑表面。

【0093】 第二示例性YAG薄膜保護層的厚度為5微米，並利用具高能離子輔助與融合團塊靶材的IAD形成，沉積溫度為270℃，最初1微米的沉積速率為1 A/s，其後4微米為2 A/s。X光繞射顯示第二YAG薄膜保護層具有無定形結構。第二YAG薄膜保護層亦具有8.5 GPa的硬度，目視檢

查顯示良好的共形性、較第一 Y A G 薄膜少的破裂與平滑表面。

【0094】具化合物陶瓷與 Y A G 層交替的示例性薄膜保護層堆疊的厚度為 5 微米，並以低能離子輔助的 I A D 形成，沉積溫度為 270 °C，沉積速率為 2 A / s。X 光繞射顯示交替層呈無定形（就 Y A G 層而言）和結晶或奈米結晶（就化合物陶瓷層而言）。目視檢查顯示化合物陶瓷層有較少的垂直裂痕。

【0095】第一示例性 E r ₂ O ₃ 薄膜保護層的厚度為 5 微米，並利用具低能離子輔助與燒結團塊靶材的 I A D 形成，沉積溫度為 270 °C，沉積速率為 2 A / s。X 光繞射顯示第一 E r ₂ O ₃ 陶瓷薄膜保護層具有結晶結構。目視檢查顯示良好的共形性和垂直裂痕。

【0096】第二示例性 E r ₂ O ₃ 薄膜保護層的厚度為 5 微米，並利用具高能離子輔助與燒結團塊靶材的 I A D 形成，沉積溫度為 270 °C，最初 1 微米的沉積速率為 1 A / s，其後 4 微米的沉積速率為 2 A / s。X 光繞射顯示第二 E r ₂ O ₃ 陶瓷薄膜保護層具有結晶結構。目視檢查顯示良好的共形性和比第一 E r ₂ O ₃ 陶瓷薄膜保護層少的垂直裂痕。

【0097】第一示例性 E A G 薄膜保護層的厚度為 7.5 微米，並利用具高能離子輔助與煅燒粉末靶

材的 I A D 形成，沉積溫度為 270°C ，最初 1 微米的沉積速率為 1 A/s ，其後的沉積速率為 2 A/s 。X 光繞射顯示第一 E A G 陶瓷薄膜保護層具有無定形結構，層的硬度為 8.485 GPa 。目視檢查顯示良好的共形性與最少裂痕。

【0098】 第二示例性 E A G 薄膜保護層的厚度為 7.5 微米，並利用具高能離子輔助與煅燒粉末靶材的 I A D 形成，沉積溫度為 $120^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}\text{C}$ ，最初 1 微米的沉積速率為 1 A/s ，其後的沉積速率為 2 A/s 。X 光繞射顯示第二 E A G 陶瓷薄膜保護層具有無定形結構，層的硬度為 9.057 GPa 。目視檢查顯示良好的共形性和比第一 E A G 陶瓷薄膜保護層少的裂痕。

【0099】 第三示例性 E A G 薄膜保護層的厚度為 5 微米，並利用具高能離子輔助與煅燒粉末靶材的 I A D 形成，最初 1 微米的沉積速率為 1 A/s ，其後的沉積速率為 2 A/s 。X 光繞射顯示第三 E A G 陶瓷薄膜保護層具有無定形結構。

【0100】 示例性 Y_2O_3 薄膜保護層的厚度為 5 微米，並利用具高能離子輔助與融合團塊靶材的 I A D 形成，沉積溫度為 270°C ，最初 1 微米的沉積速率為 1 A/s ，其後的沉積速率為 2 A/s 。X 光繞射顯示 Y_2O_3 陶瓷薄膜保護層具有結晶結構。

【 0 1 0 1 】 示例性 Y Z 2 0 薄膜保護層的厚度為 5 微米，並利用具高能離子輔助與粉末靶材的 I A D 形成，沉積溫度為 1 2 0 °C - 1 5 0 °C，最初 1 微米的沉積速率為 1 A / s，其後的沉積速率為 2 A / s。X 光繞射顯示 Y Z 2 0 陶瓷薄膜保護層具有結晶結構。用作密封時，Y Z 2 0 陶瓷薄膜保護層能維持低至 1 . 6 E - 7 c m ³ / s 的真空度。Y Z 2 0 陶瓷薄膜保護層的硬度為 5 . 9 8 G P a。

【 0 1 0 2 】 示例性 Y F ₃ 薄膜保護層的厚度為 5 微米，並以高能離子輔助的 I A D 形成，溫度為 1 2 0 °C - 1 5 0 °C，最初 1 微米的沉積速率為 1 A / s，其後的沉積速率為 2 A / s。X 光繞射顯示 Y F ₃ 陶瓷薄膜保護層具有無定形結構。用作密封時，Y F ₃ 陶瓷薄膜保護層能維持低至 2 . 6 E - 9 c m ³ / s 的真空度。Y F ₃ 陶瓷薄膜保護層的硬度為 3 . 4 1 1 G P a。

參數	影響	最佳化	範圍
電壓（V）	密度與共形性	188	150-270
電流（A）	密度與共形性	7	5-7
溫度（°C）	膜應力、結晶度	150	100-270
沉積速率（A/s）	共形性	1	0.01-20
入射角（度）	塗佈 3D 幾何形狀的能力	30	0-90
工作距離（吋）	塗層厚度、沉積速率	50	10-300

表 3：I A D 蓋與噴嘴最佳化塗佈製程參數

【 0 1 0 3 】 表 3 列出根據一實施例，用於塗佈腔室蓋或噴嘴的最佳化 I A D 處理參數。表 3 另列出在一些實施例中，用於沉積薄膜保護層的處理參數範

圍。在其他實施例中，可使用一些更寬的處理數值。在一實施例中，IAD製程進行係採用150-270伏特（V）的電壓、5-7安培（A）的電流、100℃-270℃的溫度、0.01-20埃/秒（Å/s）的沉積速率、0-90度的入射角和10-300吋（in.）的工作距離。在另一實施例中，IAD製程進行係採用50-500 V的電壓、1-50 A的電流、20℃-500℃的溫度、0.01-20 Å/s的沉積速率、10-300吋的工作距離和10-90度的入射角。

【0104】藉由調整電子束施加的熱量，可控制塗層沉積速率。離子輔助能量可用於密化塗層，及加速材料沉積至蓋或噴嘴的表面。藉由調整離子源的電壓及/或電流，可修改離子輔助能量。可調整電流和電壓，以達成高與低塗層密度、操縱塗層應力，及影響塗層的結晶度。離子輔助能量可為50-500 V和1-50 A。沉積速率可為0.01-20 Å/s。

【0105】在一實施例中，偕同包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體的陶瓷化合物使用高離子輔助能量會形成無定形保護層，偕同包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體的陶瓷化合物使用低離子輔助能量會形成結晶保護層。離子輔助能量亦可用於改變保護層的化學計量比。例如，可使用金屬靶材，沉積期間，金屬材料將因在蓋或噴嘴

表面併入氧離子而轉化成金屬氧化物。又，使用氧氣槍可改變任何金屬氧化物塗層的位準，及最佳化而達成預定塗層性質。例如，在真空腔室內，稀土氧化物大多會失去氧。藉由在腔室內泌出更多氧，可補充氧化物塗層材料短缺的氧。

【0106】 可利用加熱器（例如加熱燈）及控制沉積速率來控制塗佈溫度。沉積速率快通常會導致蓋或噴嘴的溫度升高。可改變沉積溫度，以控制膜應力、結晶度等。溫度可為 20°C 至 500°C 。

【0107】 可調整工作距離，以修改均勻度、密度和沉積速率。工作距離可為10-300吋。可由電子束槍或電子束爐的位置、或改變蓋或噴嘴相對電子束槍或電子束爐的位置來改變沉積角度。藉由最佳化沉積角度，可得到三維幾何形狀均勻的塗層。沉積角度可為 $0-90^{\circ}$ 度，在一實施例中為 $10-90^{\circ}$ 度。

【0108】 在一實施例中，IAD製程進行係採用約188 V的電壓並結合具任何相關處理參數範圍的其他處理參數。在一實施例中，IAD製程進行係採用約7 A的電流並結合具任何相關處理參數範圍的其他處理參數。在一實施例中，IAD製程進行係採用約 150°C 的溫度並結合具任何相關處理參數範圍的其他處理參數。在一實施例中，IAD製程進行係採用約1 A/s的沉積速率並結合具任何相關處理參數範圍的其他處理參數。在進一步實施例中，

採用 2 A/s 的沉積速率，直到沉積薄膜厚度達 1 微米 為止，然後採用 1 A/s 的沉積速率。在另一實施例中，最初採用 $0.25 - 1 \text{ A/s}$ 的沉積速率，於基板上形成共形且附著良好的塗層。接著以 $2 - 10 \text{ A/s}$ 的沉積速率沉積其餘薄膜保護層，以於短時間內達成厚塗層。

【0109】 在一實施例中，IAD 製程進行係採用約 30° 度的人射角並結合具任何相關處理參數範圍的其他處理參數。在一實施例中，IAD 製程進行係採用約 50° 的工作距離並結合具任何相關處理參數範圍的其他處理參數。

【0110】 第7圖圖示各種材料接觸介電質蝕刻 CF_4 化學品的腐蝕速率，包括根據所述實施例產生的多個不同 IAD 塗層的腐蝕速率。如所示， 92% 氧化鋁的腐蝕速率為約 1.38 微米/射頻小時 ($\mu\text{m/Rfhr}$)， 99.8% 氧化鋁的腐蝕速率為約 1.21 微米/射頻小時 ，IAD 沉積 YAG 的腐蝕速率為約 0.28 微米/射頻小時 ，IAD 沉積 EAG 的腐蝕速率為約 0.24 微米/射頻小時 ，IAD 沉積 Y_2O_3 的腐蝕速率為約 0.18 微米/射頻小時 ，IAD 沉積 Er_2O_3 的腐蝕速率為約 0.18 微米/射頻小時 ，IAD 沉積化合物陶瓷的腐蝕速率為約 0.18 微米/射頻小時 。一射頻小時係處理一小時。

【0111】 第8圖及第9圖圖示根據本發明實施例形成的薄膜保護層的腐蝕速率。第8圖圖示薄膜保護層接觸 CH_4/Cl_2 電漿化學品時的腐蝕速率。如所示，相較於 Al_2O_3 ，IAD沉積薄膜保護層的抗腐蝕性改善很多。例如，純度92%的氧化鋁的腐蝕速率為約18奈米/射頻小時（ nm/RFHr ），純度99.8%的氧化鋁的腐蝕速率為約56 nm/RFHr 。反之，IAD沉積化合物陶瓷薄膜保護層的腐蝕速率為約3 nm/RFHr ，IAD沉積YAG薄膜保護層的腐蝕速率為約1 nm/RFHr 。

【0112】 第9圖圖示薄膜保護層接觸 H_2/NF_3 電漿化學品時的腐蝕速率。如所示，相較於 Al_2O_3 ，IAD沉積薄膜保護層的抗腐蝕性改善很多。例如，純度92%的氧化鋁的腐蝕速率為約190 nm/RFHr ，純度99.8%的氧化鋁的腐蝕速率為約165 nm/RFHr 。反之，IAD沉積YAG薄膜保護層的腐蝕速率為約52 nm/RFHr 。同樣地，利用具低能離子的IAD沉積的化合物陶瓷薄膜保護層的腐蝕速率為約45 nm/RFHr ，利用具高能離子的IAD沉積的化合物陶瓷薄膜保護層的腐蝕速率為約35 nm/RFHr 。利用具高沉積溫度（例如約270℃）的IAD沉積的EAG薄膜保護層的腐蝕速率為約95 nm/RFHr ，利用具低沉積溫度（例如約120℃ - 150℃）的IAD沉積的EAG薄膜保護層

的腐蝕速率為約 70 nm / RFHr 。利用具高能離子的 IAD 沉積的 Er_2O_3 薄膜保護層的腐蝕速率為約 35 nm / RFHr 。

【0113】 第10圖及第11圖圖示根據本發明實施例形成的薄膜保護層的粗糙度輪廓。第10圖圖示第8圖薄膜保護層在接觸 $\text{CH}_4 / \text{C}_12$ 電漿化學品 100 RFHrs 前後的表面粗糙度輪廓。如所示，IAD 沉積的薄膜保護層顯示在接觸 $\text{CH}_4 / \text{C}_12$ 電漿化學品 100 RFHrs 後，表面粗糙度呈最小變化。

【0114】 第11圖圖示第9圖薄膜保護層在接觸 H_2 / NF_3 電漿化學品 35 RFHrs 前後的表面粗糙度輪廓。如所示，IAD 沉積的薄膜保護層顯示在接觸 H_2 / NF_3 電漿化學品 35 RFHrs 後，表面粗糙度呈最小變化。

【0115】 第12圖圖示各種材料在低偏壓下接觸 $\text{CF}_4 - \text{CHF}_3$ 溝槽化學品的腐蝕速率，包括根據所述實施例產生的多個不同 IAD 塗層的腐蝕速率。如所示，92% 氧化鋁的腐蝕速率為約 0.26 微米 / 射頻小時 (m / Rfhr)，IAD 沉積 EAG 的腐蝕速率為約 0.18 m / Rfhr ，IAD 沉積 YAG 的腐蝕速率為約 0.15 m / Rfhr ，電漿噴塗沉積化合物陶瓷的腐蝕速率為約 0.09 m / Rfhr ，IAD 沉積 Y_2O_3 的腐蝕速率為約 0.08 m / Rfhr ，IAD 沉積陶瓷化合物的腐蝕速率為約 0.07 m / Rfhr ，大塊 Y_2O_3

的腐蝕速率為約 0.07 m / R f h r ，大塊陶瓷化合物的腐蝕速率為約 0.065 m / R f h r ，I A D 沉積 E r 2 O 3 的腐蝕速率為約 0.05 m / R f h r 。在高偏壓下以 C F 4 - C H F 3 溝槽化學品蝕刻該等材料也有類似的蝕刻結果。例如，在高偏壓下，92% 氧化鋁的蝕刻速率為約 1.38 m / R f h r ，I A D 沉積 E A G 的腐蝕速率為約 0.27 m / R f h r ，I A D 沉積 Y A G 的腐蝕速率為約 0.27 m / R f h r ，電漿噴塗沉積化合物陶瓷的腐蝕速率為約 0.35 m / R f h r ，I A D 沉積 Y 2 O 3 的腐蝕速率為約 0.18 m / R f h r ，大塊陶瓷化合物的腐蝕速率為約 0.19 m / R f h r ，大塊 Y 2 O 3 的腐蝕速率為約 0.4 m / R f h r ，大塊陶瓷化合物的腐蝕速率為約 0.4 m / R f h r ，I A D 沉積 E r 2 O 3 的腐蝕速率為約 0.18 m / R f h r 。

元素	偵測極限(個原子/cm ²)	規格(個原子/cm ²)	試驗 1 (個原子/cm ²)	試驗 2 (個原子/cm ²)
Al	0.1	<100	3.2	98
Y	0.01	<100	0.02	46
Ni	0.03	<10	0.22	0.042
Fe	0.05	<10	0.47	2.5
Cr	0.03	<10	0.17	1.0
Cu	0.01	<10	<0.01	0.31
Ti	0.03	<10	<0.03	0.13
Ca	0.10	<10	<0.1	4.2

表 4：金屬污染結果

【0116】如表 4 所示，塗覆上根據本發明實施例形成的 I A D 沉積薄膜保護層的蓋和噴嘴遭受的金屬污染結果符合所列規格。表列出金屬污染元素、偵測極限、規格限制、第一試驗結果和第二試

驗結果。偵測極限係最低的污染偵測程度。規格限制係在試驗處理基板（例如晶圓）上每平方公分所發現的原子數（個原子/ cm^2 ）。如所示，在兩個不同的金屬污染試驗中，鋁和鈮的污染量級少於100個原子/ cm^2 ，鎳、鐵、鉻、銅、鈦和鈣的污染量級少於10個原子/ cm^2 。就各試驗而言，試驗製程期間使用的蓋和噴嘴包括包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體的陶瓷化合物薄膜保護層。在每一試驗製程後，測量金屬污染量級。使用根據所述實施例形成的其他IAD沉積薄膜保護層也可得到類似的污染結果。

【0117】 以具有包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 固溶體的陶瓷化合物薄膜保護層的蓋和噴嘴處理100 RFhr後，300毫米（mm）的已處理晶圓上的整體微粒污染經檢驗為約50個尺寸大於65奈米（nm）的微粒、約40個尺寸大於90 nm的微粒和約20個尺寸大於165 nm的微粒。測得微粒污染係300 mm晶圓上大於特定尺寸的微粒總數。處理50 RFhr後，整體微粒污染經檢驗為約40個尺寸大於65 nm的微粒、約30個尺寸大於90 nm的微粒和約18個尺寸大於165 nm的微粒。

【0118】 以上說明提及眾多特定細節，例如特定系統、部件、方法等實例，以對本發明的數個實施例有更徹底的理解。然熟諳此技術者將明白本發

明的至少一些實施例可不按該等特定細節實踐。在其他情況下，不詳述已知部件或方法，或是以簡易方塊圖表示，以免讓本發明變得晦澀難懂。故提及的特定細節僅為舉例而已。特定實施方式可由該等示例性細節修改而得，且仍視為落在本發明的範圍內。

【0119】 整份說明書提及的「一實施例」或「一個實施例」意指該實施例描述的特定特徵、結構或特性係包括在至少一實施例內。故說明書各處出現的「在一實施例中」或「在一個實施例中」等用語不必然指稱同一實施例。此外，「或」一詞擬指包容性「或」、而非排除性「或」。本文所用「約」或「約莫」一詞擬指所示標稱值的精確度在 $\pm 30\%$ 以內。

【0120】 雖然本文所示及所述方法操作係呈特定順序，但各方法操作順序可改變成讓某些操作按相反順序進行，或使某些操作至少部分與其他操作同時進行。在另一實施例中，可以間歇及/或交替方式進行不同操作的指令或子操作。

【0121】 應理解以上敘述僅為舉例說明，而無限定意圖。熟諳此技術者在閱讀及理解本文後將能明白許多其他實施例。因此，本發明的保護範圍應視後附申請專利範圍和申請專利範圍主張的全部均等物範圍所界定者為準。

【符號說明】

【 0 1 2 2 】

1 0 0 處 理 腔 室

1 0 2 腔 室 主 體

1 0 4 噴 淋 頭 基 底

1 0 6 內 部 體 積

1 0 8 側 壁

1 1 0 底 部

1 1 6 、 1 1 8 襯 層

1 2 6 排 氣 口

1 2 8 泵 系 統

1 3 0 蓋

1 3 2 噴 嘴

1 3 3 、 1 3 4 保 護 層

1 3 8 黏 著 劑

1 4 4 基 板

1 4 6 環

1 4 8 支 撐 組 件

1 5 0 E S C

1 5 2 基 座

1 5 8 氣 體 面 板

1 6 2 裝 設 板

1 6 4 基 底

1 6 6 靜 電 定 位 盤
 1 6 8 、 1 7 0 導 管
 1 7 2 流 體 源
 1 7 4 隔 熱 器
 1 7 6 加 熱 元 件 / 加 熱 器
 1 7 8 、 1 8 2 、 1 8 4 、 1 8 6 電 源
 1 8 0 電 極
 1 8 8 匹 配 電 路
 1 9 0 、 1 9 2 溫 度 感 測 器
 1 9 5 控 制 器
 2 0 2 沉 積 材 料
 2 0 3 高 能 粒 子
 2 1 0 、 2 1 0 A - B 物 件
 2 1 5 保 護 層
 2 5 0 材 料 源
 2 5 5 高 能 粒 子 源
 2 7 0 工 作 距 離
 2 7 2 入 射 角
 3 0 0 物 件
 3 0 5 主 體
 3 0 6 薄 膜 堆 疊
 3 0 8 、 3 1 0 保 護 層
 4 0 0 物 件
 4 0 5 主 體

4 0 6 保 護 層 堆 疊

3 0 8 、 3 1 0 、 4 1 5 、 4 1 8 保 護 層

5 0 5 蓋

5 1 0 抗 電 漿 層 / 保 護 層

5 1 5 、 5 6 5 唇 緣

5 2 0 孔 洞

5 3 0 側 壁 部 分

5 5 0 噴 嘴

5 5 5 抗 電 漿 層

6 0 0 製 程

6 0 5 、 6 2 0 、 6 2 5 、 6 3 0 、 6 3 5 方 塊

【生物材料寄存】

【 0 1 2 3 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 2 4 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種用於半導體處理腔室的腔室部件，包含：

一陶瓷主體，該陶瓷主體具有至少一表面，該至少一表面具有一第一平均表面粗糙度；及

一共形保護層，該共形保護層位於該陶瓷主體的該至少一表面上，其中該共形保護層係一抗電漿稀土氧化物膜，該抗電漿稀土氧化物膜在該至少一表面上具有小於 300 微米的一實質均勻厚度，並且具有一第二平均表面粗糙度，其中該第二平均表面粗糙度小於該第一平均表面粗糙度，其中該共形保護層具有一側壁部分，該側壁部分塗佈由該陶瓷本體所包含的一孔洞之內部的一部分，且該共形保護層之該側壁部分係在該陶瓷本體之至少一表面附近較厚而往該孔洞深處逐漸變薄。

【請求項 2】如請求項 1 所述之腔室部件，其中該第一平均表面粗糙度係約 8 至 16 微吋。

【請求項 3】如請求項 1 所述之腔室部件，其中該第二平均表面粗糙度係小於 10 微吋。

【請求項 4】如請求項 1 所述之腔室部件，其中該共形保護層包含 $Y_3Al_5O_{12}$ 。

【請求項5】如請求項1所述之腔室部件，其中該共形保護層包含 $Y_4Al_2O_9$ 。

【請求項6】如請求項1所述之腔室部件，其中該共形保護層包含 Er_2O_3 。

【請求項7】如請求項1所述之腔室部件，其中該共形保護層包含 $Er_3Al_5O_{12}$ 。

【請求項8】如請求項1所述之腔室部件，其中該共形保護層包含 YF_3 。

【請求項9】如請求項1所述之腔室部件，其中該共形保護層包含 $ErAlO_3$ 。

【請求項10】如請求項1所述之腔室部件，其中該共形保護層包含一陶瓷化合物，該陶瓷化合物包含 $Y_4Al_2O_9$ 與一 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體。

【請求項11】如請求項1所述之腔室部件，其中該共形保護層具有一約0.5微米至約30微米之厚度。

【請求項12】如請求項1所述之腔室部件，其中該處理腔室係一蝕刻腔室，且其中該部件係一用於該蝕刻腔室之蓋或噴嘴。

【請求項13】如請求項1所述之腔室部件，其中該腔室部件係一蓋，該蓋進一步包含：
一唇緣，該唇緣位於該蓋的一外緣之該至少一表

面上，當該蓋闔上時該唇緣接觸一腔室的諸側壁，其中該共形保護層不覆蓋該唇緣。

【請求項14】 一種用於半導體處理腔室之腔室部件，包含：

一陶瓷主體，該陶瓷主體具有至少一表面，該至少一表面具有一第一平均表面粗糙度；及

一共形保護層，該共形保護層位於該陶瓷主體的該至少一表面上，其中該共形保護層係一抗電漿稀土氧化物膜，該抗電漿稀土氧化物膜在該至少一表面上具有小於300微米的一實質均勻厚度，並且具有一第二平均表面粗糙度，其中該第二平均表面粗糙度小於該第一平均表面粗糙度，其中該抗電漿稀土氧化物膜具有一組成分40莫耳%至100莫耳%的 Y_2O_3 、大於0至60莫耳%的 ZrO_2 和0至10莫耳%的 Al_2O_3 。

【請求項15】 一種用於半導體處理腔室之腔室部件，包含：

一陶瓷主體，該陶瓷主體具有至少一表面，該至少一表面具有一第一平均表面粗糙度；及

一共形保護層，該共形保護層位於該陶瓷主體的該至少一表面上，其中該共形保護層係一抗電漿稀土氧化物膜，該抗電漿稀土氧化物膜在該至少

一表面上具有小於 300 微米的一實質均勻厚度，並且具有一第二平均表面粗糙度，其中該第二平均表面粗糙度小於該第一平均表面粗糙度，其中該共形保護層包含一陶瓷化合物，其包含 $Y_4Al_2O_9$ 及一 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體，及其中該陶瓷化合物具有一組成分 40 莫耳%至 60 莫耳%的 Y_2O_3 、30 莫耳%至 50 莫耳%的 ZrO_2 和 10 莫耳%至 20 莫耳%的 Al_2O_3 。

【請求項 16】 一種用於半導體處理腔室之腔室部件，包含：

一陶瓷主體，該陶瓷主體具有至少一表面，該至少一表面具有一第一平均表面粗糙度；及
一共形保護層，該共形保護層位於該陶瓷主體的該至少一表面上，其中該共形保護層係一抗電漿稀土氧化物膜，該抗電漿稀土氧化物膜在該至少一表面上具有小於 300 微米的一實質均勻厚度，並且具有一第二平均表面粗糙度，其中該第二平均表面粗糙度小於該第一平均表面粗糙度，其中該共形保護層包含一陶瓷化合物，其包含 $Y_4Al_2O_9$ 及一 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體，及其中該陶瓷化合物具有一組成分 40 莫耳%至 50 莫耳%的 Y_2O_3 、20 莫耳%至 40 莫耳%的 ZrO_2

和 20 莫耳 % 至 40 莫耳 % 的 Al_2O_3 。

【請求項 17】 一種用於半導體處理腔室之腔室部件，包含：

一陶瓷主體，該陶瓷主體具有至少一表面，該至少一表面具有一第一平均表面粗糙度；及
一共形保護層，該共形保護層位於該陶瓷主體的該至少一表面上，其中該共形保護層係一抗電漿稀土氧化物膜，該抗電漿稀土氧化物膜在該至少一表面上具有小於 300 微米的一實質均勻厚度，並且具有一第二平均表面粗糙度，其中該第二平均表面粗糙度小於該第一平均表面粗糙度，其中該共形保護層包含一陶瓷化合物，其包含 $Y_4Al_2O_9$ 及一 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體，及其中該陶瓷化合物具有一組成分 70 莫耳 % 至 90 莫耳 % 的 Y_2O_3 、大於 0 至 20 莫耳 % 的 ZrO_2 和 10 莫耳 % 至 20 莫耳 % 的 Al_2O_3 。

【請求項 18】 一種用於半導體處理腔室之腔室部件，包含：

一陶瓷主體，該陶瓷主體具有至少一表面，該至少一表面具有一第一平均表面粗糙度；及
一共形保護層，該共形保護層位於該陶瓷主體的該至少一表面上，其中該共形保護層係一抗電漿

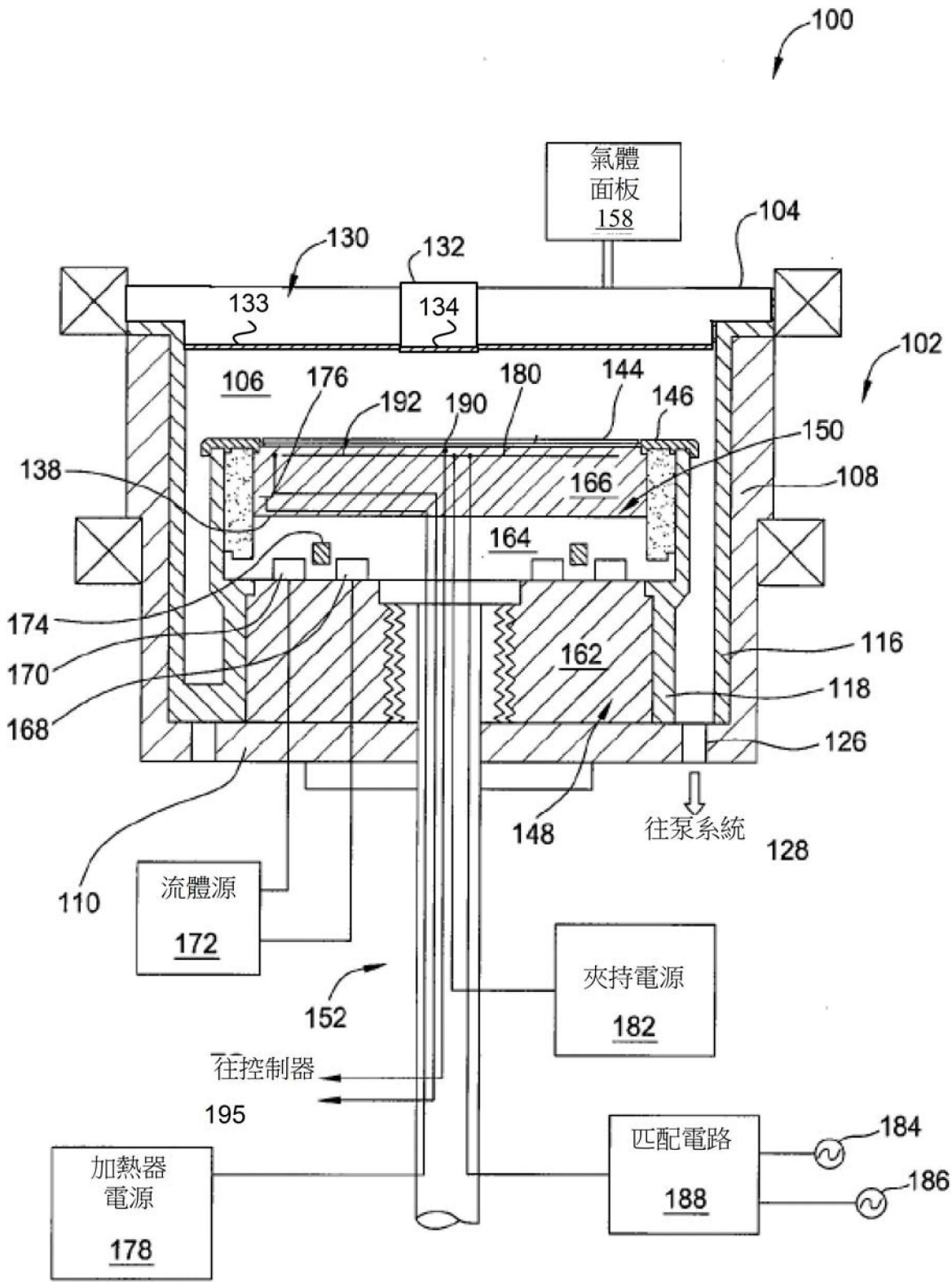
稀土氧化物膜，該抗電漿稀土氧化物膜在該至少一表面上具有小於 300 微米的一實質均勻厚度，並且具有一第二平均表面粗糙度，其中該第二平均表面粗糙度小於該第一平均表面粗糙度，其中該共形保護層包含一陶瓷化合物，其包含 $Y_4Al_2O_9$ 及一 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體，及其中該陶瓷化合物具有一組成分 60 莫耳%至 80 莫耳%的 Y_2O_3 、大於 0 至 10 莫耳%的 ZrO_2 和 20 莫耳%至 40 莫耳%的 Al_2O_3 。

【請求項 19】 一種用於半導體處理腔室之腔室部件，包含：

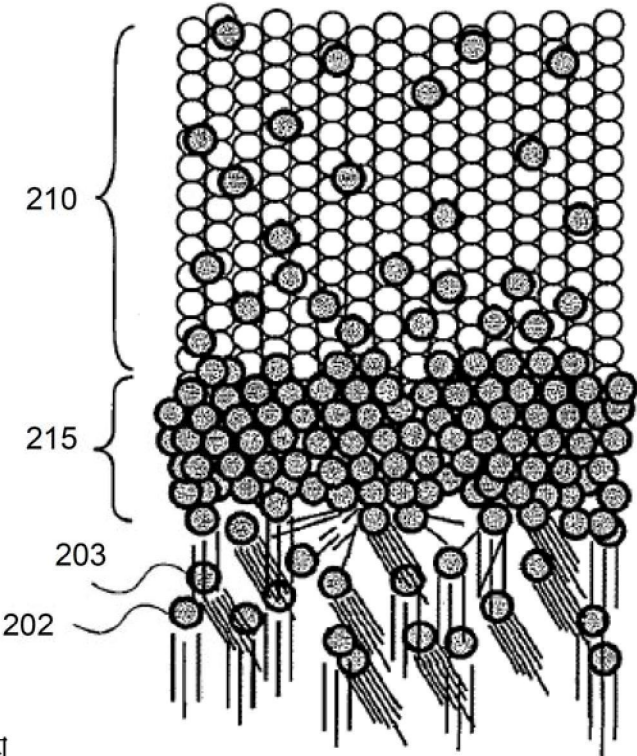
一陶瓷主體，該陶瓷主體具有至少一表面，該至少一表面具有一第一平均表面粗糙度；及
一共形保護層，該共形保護層位於該陶瓷主體的該至少一表面上，其中該共形保護層係一抗電漿稀土氧化物膜，該抗電漿稀土氧化物膜在該至少一表面上具有小於 300 微米的一實質均勻厚度，並且具有一第二平均表面粗糙度，其中該第二平均表面粗糙度小於該第一平均表面粗糙度，其中該共形保護層包含一陶瓷化合物，其包含 $Y_4Al_2O_9$ 及一 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固溶體，及其中該陶瓷化合物具有一組成分 40 莫耳%至 60 莫耳

% 的 Y_2O_3 、大 於 0 至 20 莫 耳 % 的 ZrO_2 和 30
莫 耳 % 至 40 莫 耳 % 的 Al_2O_3 。

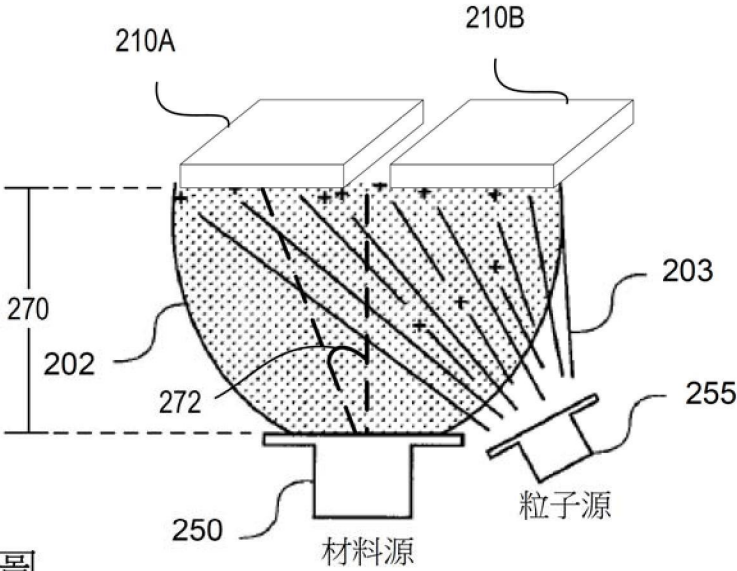
【發明圖式】



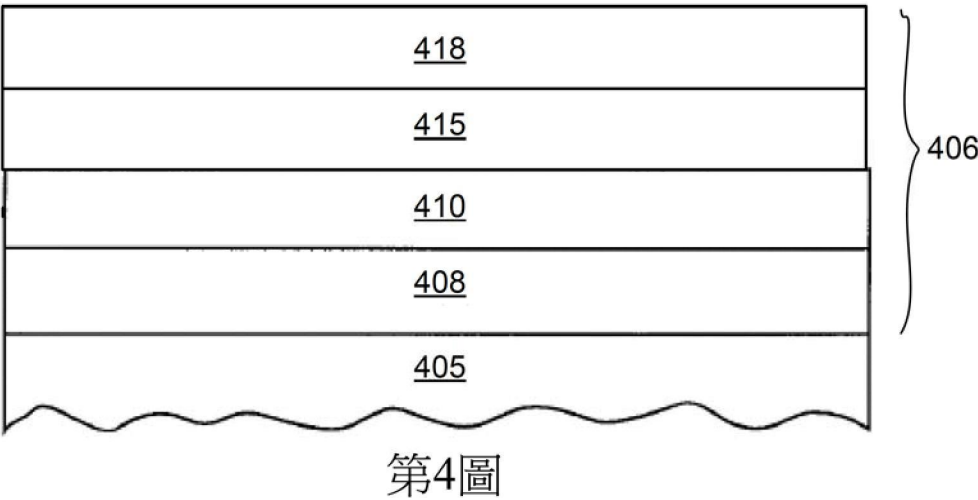
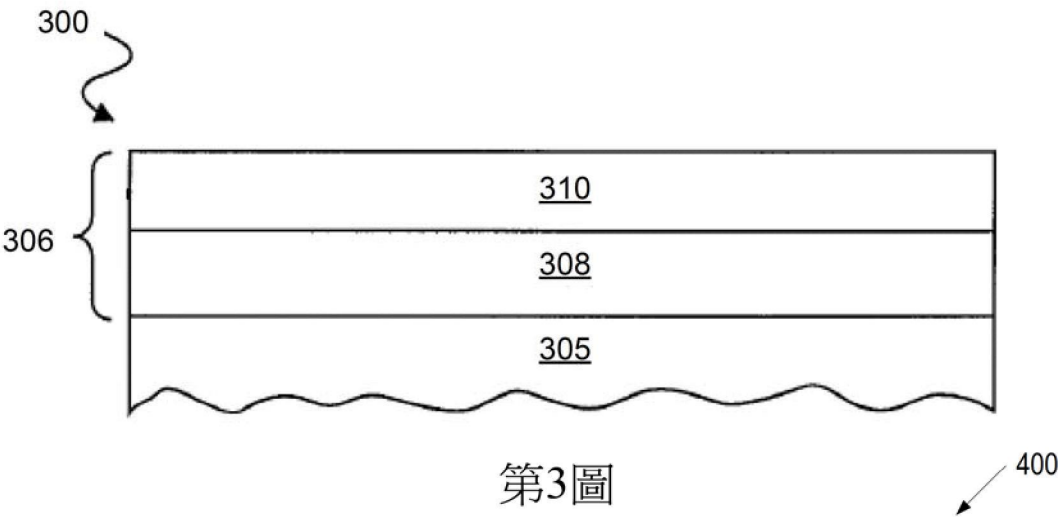
第1圖

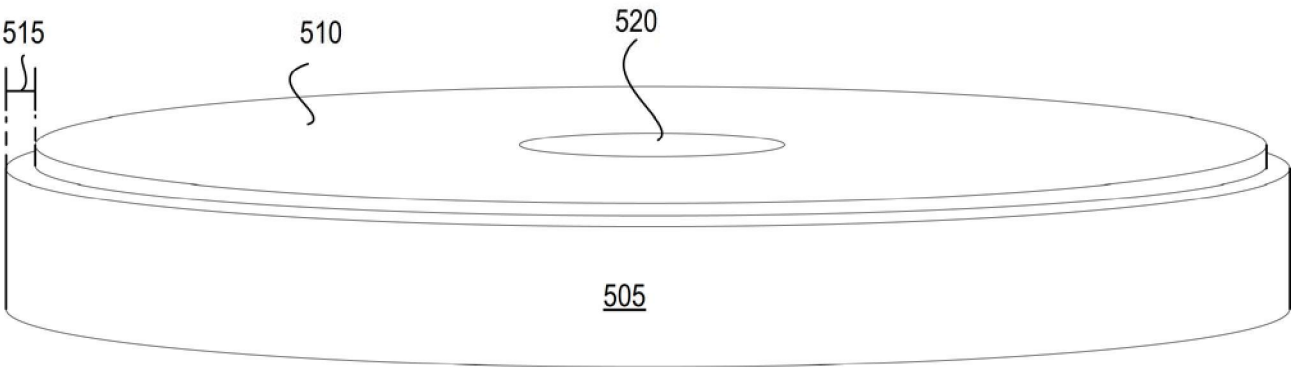


第2A圖

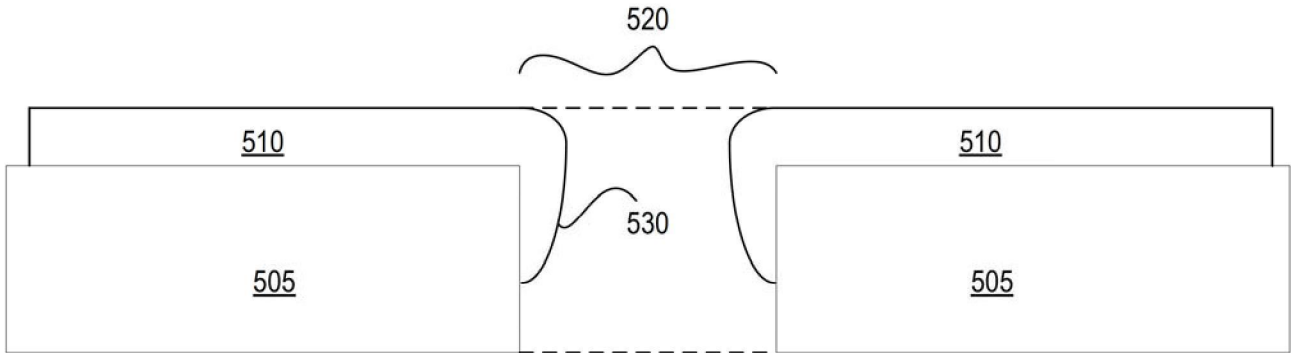


第2B圖

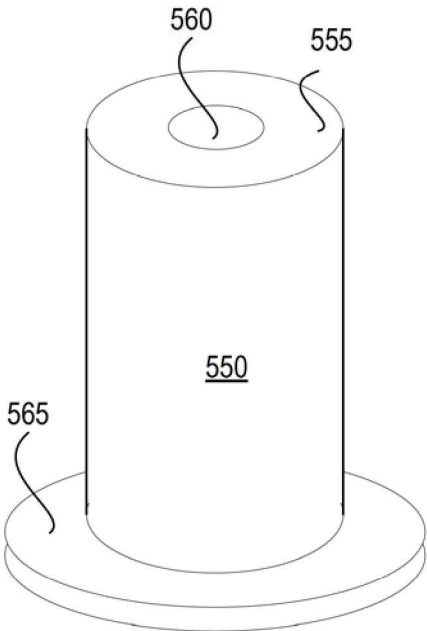




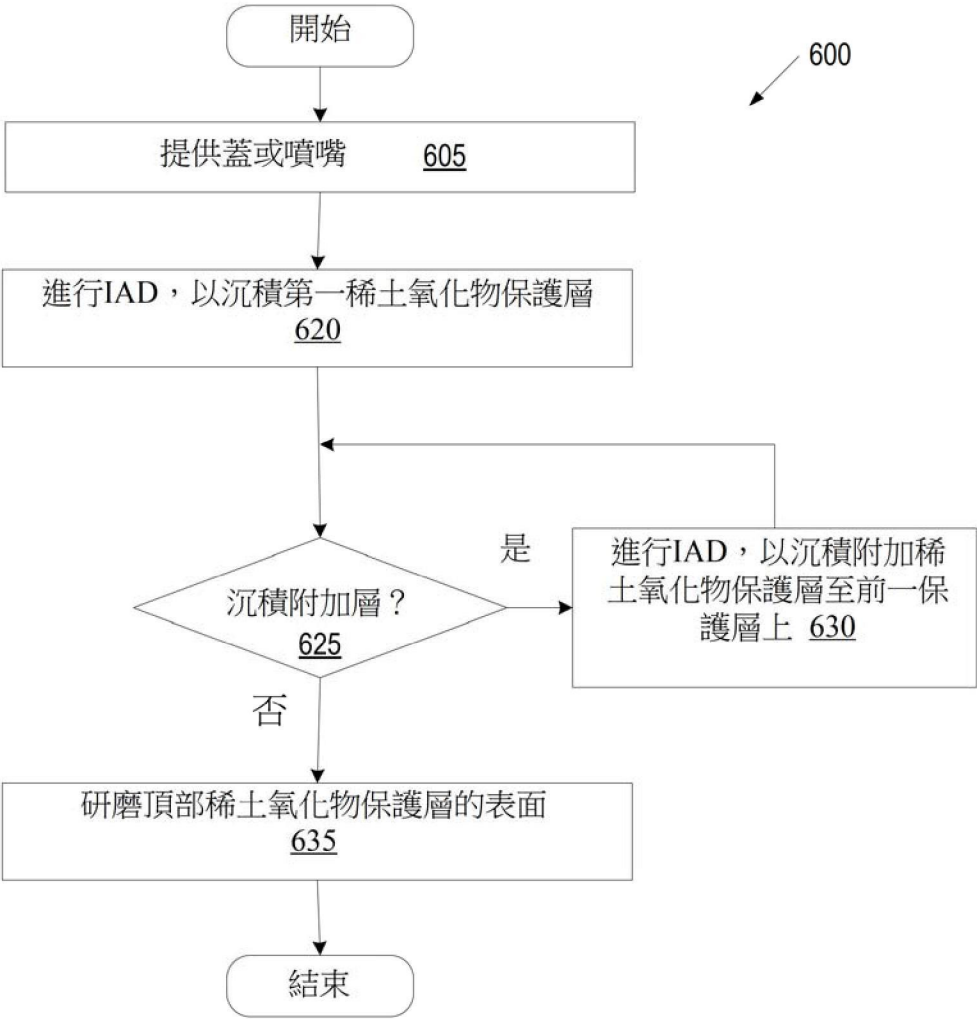
第5A圖



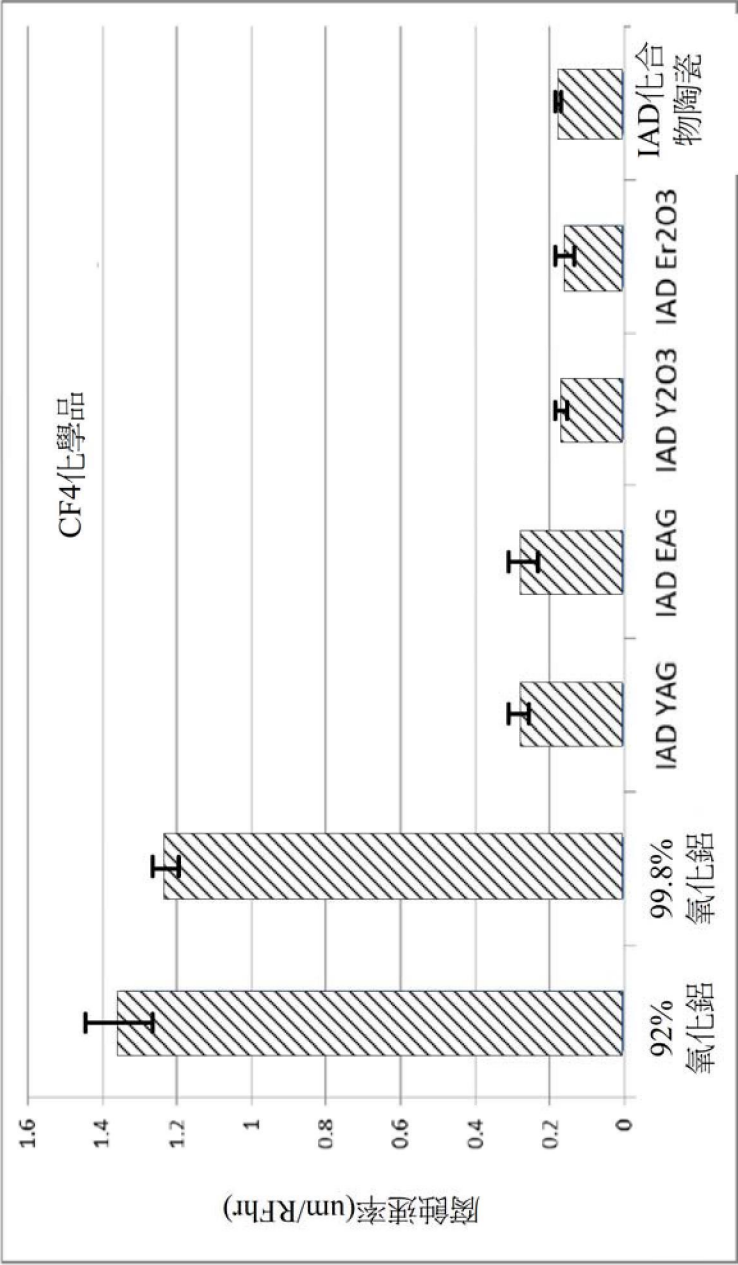
第5B圖



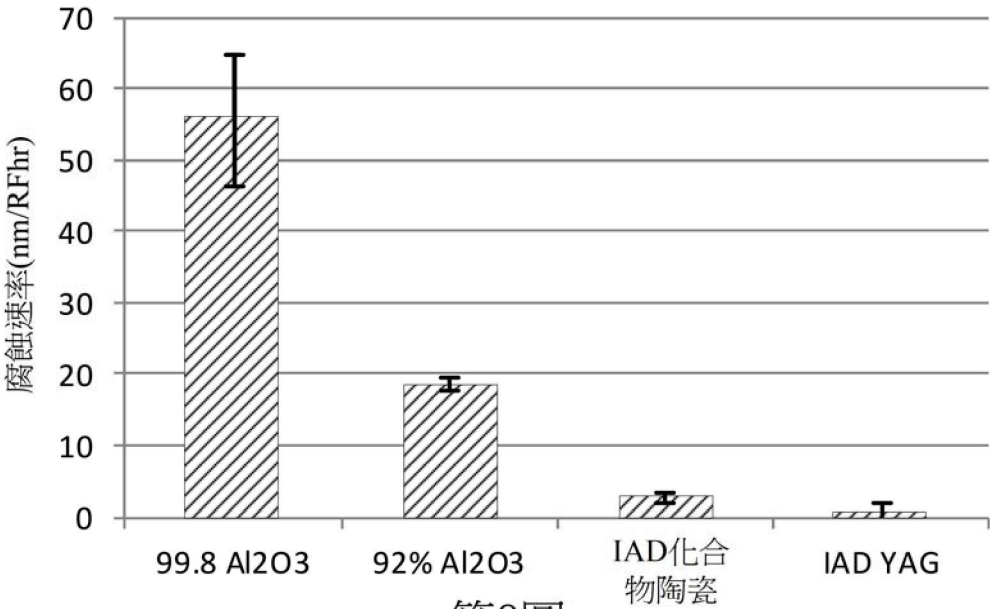
第5C圖



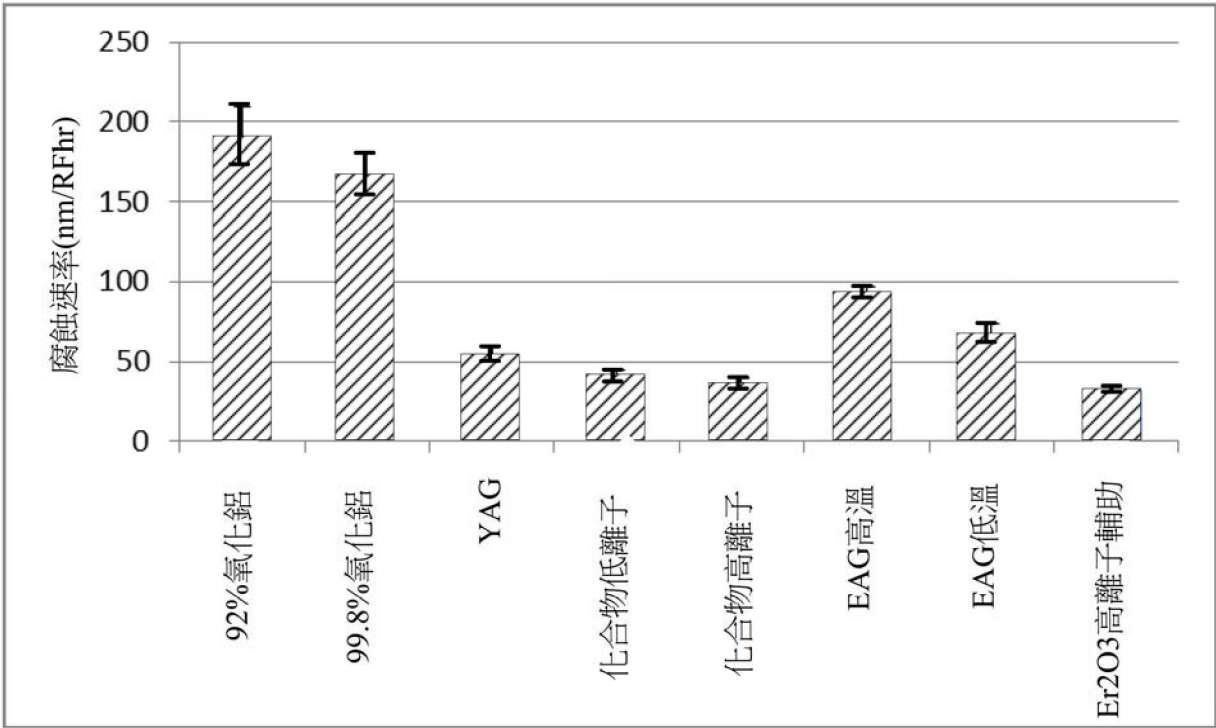
第6圖



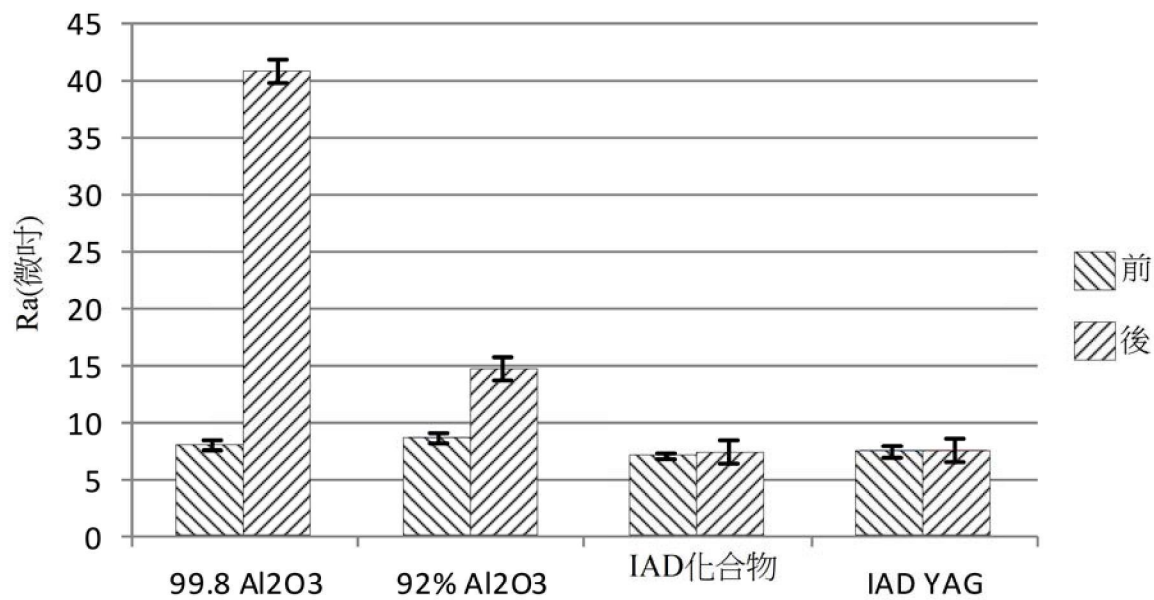
第7圖



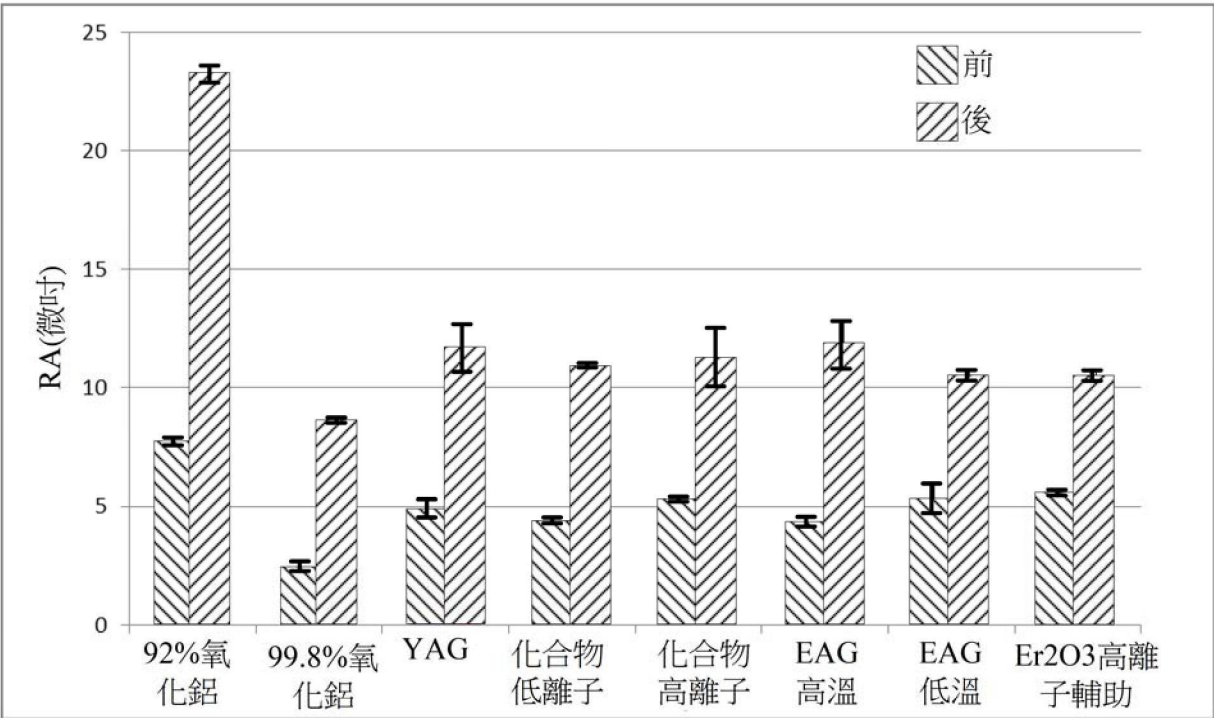
第8圖



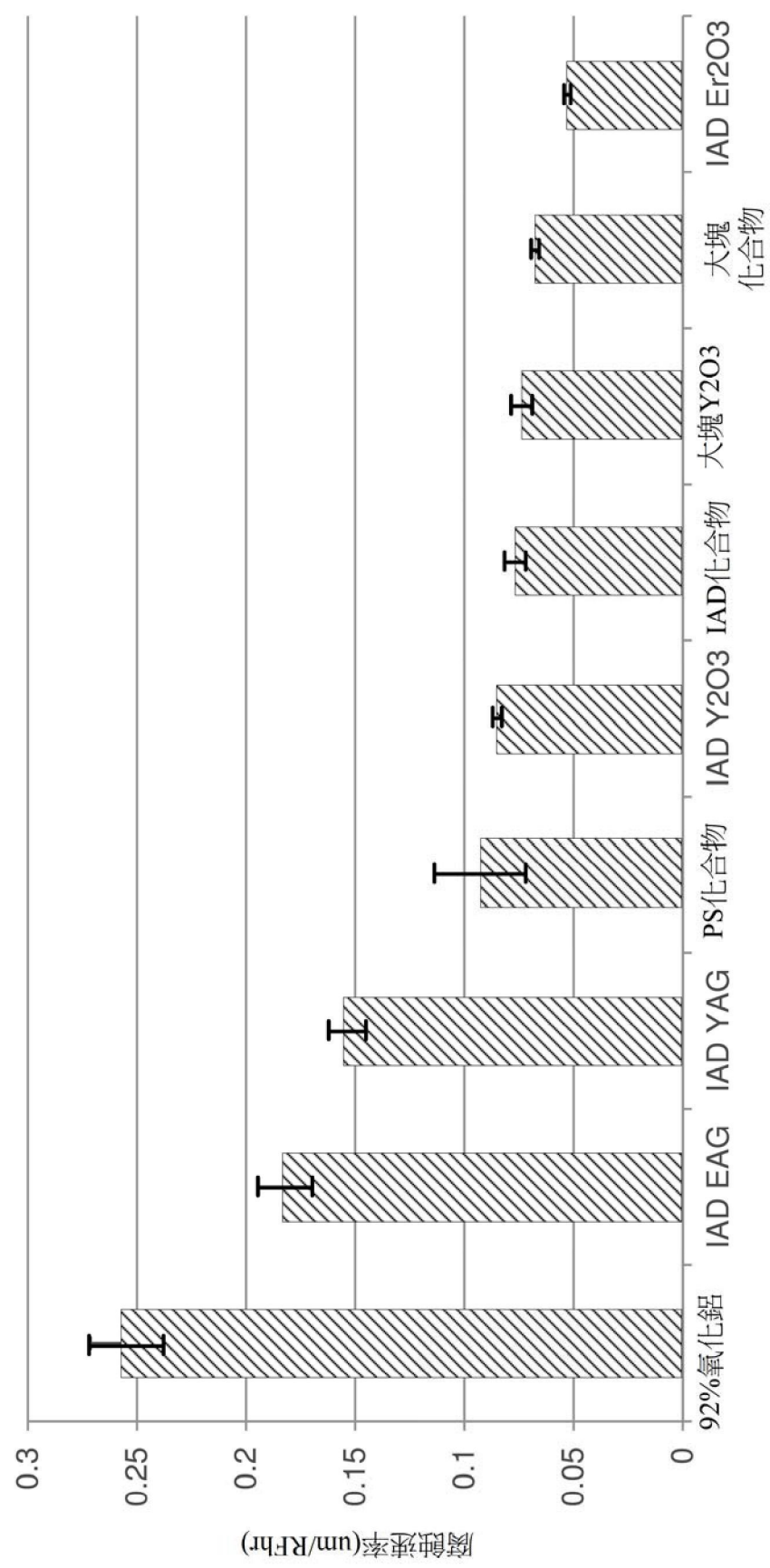
第9圖



第10圖



第11圖



第12圖