



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0020574
(43) 공개일자 2025년02월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/30 (2006.01) C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 16/30 (2013.01)
C23C 16/0272 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-0012521(분할)
- (22) 출원일자 2025년01월31일
심사청구일자 없음
- (62) 원출원 특허 10-2019-0087188
원출원일자 2019년07월18일
심사청구일자 2022년07월01일
- (30) 우선권주장
62/700,063 2018년07월18일 미국(US)
16/204,655 2018년11월29일 미국(US)
- (71) 출원인
어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애브뉴 3050
- (72) 발명자
우, 시아오웨이
미국 95134 캘리포니아 새너제이 베이포인트 파크웨이 175 아파트먼트 402
선, 제니퍼 와이.
미국 94041 캘리포니아 마운틴 뷰 오크 헤이븐 플레이스 106
라이스, 마이클 알.
미국 94566 캘리포니아 플레젠트 비아 디 살레르노 1025
- (74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹

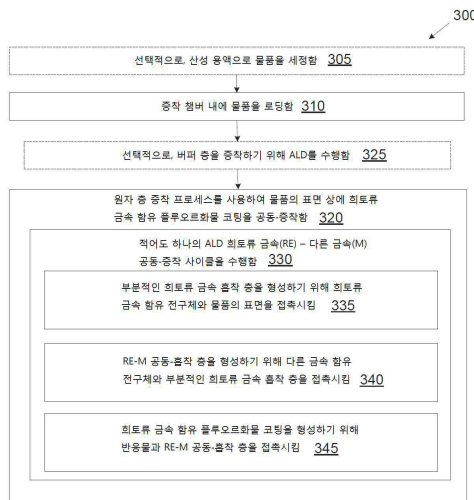
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 원자 층 증착에 의해 증착되는 내부식성 금속 플루오르화물 코팅들

(57) 요약

본 개시내용의 실시예들은 물품들, 코팅된 물품들, 및 그러한 물품들을 플루오르화물 코팅을 포함하는 희토류 금속으로 코팅하는 방법들에 관한 것이다. 코팅은 물품의 표면 상에 공동-증착된, 적어도 제1 금속(예컨대, 희토류 금속, 탄탈럼, 지르코늄 등) 및 제2 금속을 포함할 수 있다. 코팅은 제1 금속과 제2 금속의 균질 혼합물을 포함할 수 있고, 코팅에서 층들 사이에 기계적 분리를 포함하지 않는다.

대표도 - 도3a



(52) CPC특허분류

C23C 16/4404 (2013.01)

C23C 16/45527 (2013.01)

C23C 16/45553 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

바디(body); 및

상기 바디의 표면 상의 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅

을 포함하며,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제2 금속을 포함하고,

상기 제1 금속 및 상기 제2 금속은, 희토류 금속, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 및 탄탈럼으로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

상기 제1 금속은 상기 제2 금속과 상이하하며,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 상기 제1 금속과 상기 제2 금속의 균질 혼합물(homogenous mixture)을 포함하는,

물품.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 5 nm 내지 약 10 μm의 두께를 갖거나, 또는

상기 물품은, 챔버 벽, 샤워헤드, 노즐, 플라즈마 생성 유닛, 무선주파수 전극, 전극 하우징, 확산기, 및 가스 라인으로 구성된 그룹으로부터 선택되는, 프로세싱 챔버의 컴포넌트이거나, 또는

상기 바디는, 알루미늄, 강철, 실리콘, 구리, 및 마그네슘으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 재료를 포함하거나, 또는

상기 제1 금속은, 이트륨, 에르븀, 란타넘, 루테튬, 스칸듐, 가돌리늄, 사마륨, 및 디스프로슘으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 희토류 금속을 포함하거나, 또는

상기 제1 금속은 이트륨을 포함하고, 상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 농도로 지르코늄을 포함하거나, 또는

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은, $Y_xZr_yF_z$, $Y_xZr_yF_z$, $Er_xZr_yF_z$, $Y_wZr_xHf_yF_z$, $Er_wZr_xHf_yF_z$, $Y_vEr_wZr_xHf_yF_z$, $Y_xHf_yF_z$, $Er_xHf_yF_z$, $Y_xTa_yF_z$, $Er_xTa_yF_z$, $Y_wTa_xHf_yF_z$, $Er_wTa_xHf_yF_z$, 및 $Y_vEr_wTa_xHf_yF_z$ 로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성을 포함하는,

물품.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 바디의 표면 상의 버퍼 층을 더 포함하며,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 상기 버퍼 층을 덮고,

상기 버퍼 층은, 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, 및 알루미늄 질화물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 재료를 포함하는,

물품.

청구항 4

원자 층 증착을 사용하여, 물품의 표면 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착(co-deposit)하는 단계를 포함하며,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계는,

제1 금속(M1) 또는 제2 금속(M2)을 포함하는 부분적인 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제1 지속기간 동안, 제1 금속 함유 전구체 또는 제2 금속 함유 전구체와 상기 표면을 접촉시키는 단계 - 상기 제1 금속 함유 전구체 또는 상기 제2 금속 함유 전구체는, 희토류 금속 함유 전구체, 지르코늄 함유 전구체, 하프늄 함유 전구체, 알루미늄 함유 전구체, 및 탄탈럼 함유 전구체로 구성된 그룹으로부터 선택됨 -;

상기 제1 금속(M1)과 상기 제2 금속(M2)을 포함하는 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 제2 지속기간 동안, 상기 제2 금속 함유 전구체 또는 상기 제1 금속 함유 전구체와 상기 부분적인 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계 - 상기 제1 금속은 상기 제2 금속과 상이함 -; 및

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 반응물과 상기 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계를 포함하고,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 상기 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 상기 제2 금속을 포함하고,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 상기 제1 금속과 상기 제2 금속의 균질 혼합물을 포함하는, 방법.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계는,

적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클을 수행하는 단계를 포함하며,

상기 적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클을 수행하는 단계는,

상기 부분적인 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 상기 제1 금속 함유 전구체와 상기 표면을 접촉시키는 단계;

후속하여, M1-M2 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 상기 제2 금속 함유 전구체와 상기 부분적인 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및

상기 반응물과 상기 M1-M2 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계

를 포함하고,

상기 적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클은, 제1 퍼센트의 상기 제1 금속과 제2 퍼센트의 상기 제2 금속을 포함하는 층을 발생시키는,

방법.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계는,

적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클을 수행하는 단계를 더 포함하며,

상기 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클을 수행하는 단계는,

제2 부분적인 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 상기 제2 금속 함유 전구체와 상기 표면을 접촉시키는 단계;

후속하여, M2-M1 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 상기 제1 금속 함유 전구체와 상기 제2 부분적인 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및

상기 반응물과 상기 M2-M1 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계
를 포함하고,

상기 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클은, 제3 퍼센트의 상기 제1 금속과 제4 퍼센트의 상기 제2 금속을 포함하는 부가적인 층을 발생시키고,

상기 제3 퍼센트는 상기 제1 퍼센트보다 더 낮고, 상기 제4 퍼센트는 상기 제2 퍼센트보다 더 높은,
방법.

청구항 7

제6 항에 있어서,

목표 제1 mol%의 상기 제1 금속 및 목표 제2 mol%의 상기 제2 금속을 발생시키는, 제1 횟수의 M1-M2 공동-증착 사이클들과 제2 횟수의 M2-M1 공동-증착 사이클들의 비율을 선택하는 단계; 및

복수의 증착 수퍼-사이클(deposition super-cycle)들을 수행하는 단계
를 더 포함하며,

각각의 증착 수퍼-사이클은 상기 제1 횟수의 M1-M2 공동-증착 사이클들을 수행하는 것, 및 상기 제2 횟수의 M2-M1 공동-증착 사이클들을 수행하는 것을 포함하는,

방법.

청구항 8

제6 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클을 수행하는 단계는,

약 50 밀리초 내지 약 60 초 동안, 상기 제1 금속 함유 전구체와 상기 표면을 접촉시키는 단계;

약 50 밀리초 내지 약 60 초 동안, 상기 제2 금속 함유 전구체와 상기 부분적인 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및

약 50 밀리초 내지 약 60 초 동안, 상기 반응물과 상기 M1-M2 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계
를 포함하며,

상기 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클을 수행하는 단계는,

약 50 밀리초 내지 약 60 초 동안, 상기 제2 금속 함유 전구체와 상기 표면을 접촉시키는 단계;

약 50 밀리초 내지 약 60 초 동안, 상기 제1 금속 함유 전구체와 상기 제2 부분적인 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및

약 50 밀리초 내지 약 60 초 동안, 상기 반응물과 상기 M2-M1 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계
를 포함하는,

방법.

청구항 9

제4 항에 있어서,

상기 제1 금속 함유 전구체 및 상기 제2 금속 함유 전구체는, 시클로펜타디에닐-계 전구체, 트리스(메틸시클로펜타디에닐)이트륨($(\text{CH}_3\text{Cp})_3\text{Y}$), 트리스(부틸시클로펜타디에닐)이트륨, 트리스(시클로펜타디에닐)이트륨, 트리스(에틸시클로펜타디에닐)이트륨, 트리스-메틸시클로펜타디에닐 에르븀(III)($\text{Er}(\text{MeCp})_3$), 트리스(부틸시클로펜타디에닐) 에르븀(III), 아미디네이트-계 전구체, 트리스(N,N'-디-*i*-프로필포름아미디네이트)이트륨, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-헵탄-3,5-디오네이트)이트륨, 트리스(비스(트리메틸실릴)아미도)란타넘, 아미드-계 전구체, 에르븀 보란아미드($\text{Er}(\text{BA})_3$), 베타디케토네이트-계 전구체, 에르븀(III), 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-

3,5-헵탄디오네이트), 트리스(디메틸아미노)(시클로펜타디에닐)지르코늄, 테트라키스(디메틸아미도)지르코늄, 테트라키스(디에틸아미도)지르코늄, 테트라키스(N,N'-디메틸-포름아미디네이트)지르코늄, 테트라(에틸메틸아미도)하프늄, 및 펜타키스(디메틸아미도)탄탈럼으로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택되는,

방법.

청구항 10

제4 항에 있어서,

상기 반응물과 상기 공동-흡착 층을 접촉시키기 전에, 제3 금속을 흡착시키기 위해, 제3 전구체와 상기 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계를 더 포함하며,

상기 제3 전구체는, 이트륨 전구체, 에르븀 전구체, 지르코늄 전구체, 하프늄 전구체, 실리콘 전구체, 탄탈럼 전구체, 란타넘 전구체, 루테튬 전구체, 스칸듐 전구체, 가돌리늄 전구체, 사마륨 전구체, 및 디스프로슘 전구체로 구성된 그룹으로부터 선택되는,

방법.

청구항 11

제4 항에 있어서,

원자 층 증착을 통해 상기 물품의 표면 상에 버퍼 층을 증착하고, 상기 버퍼 층 상에 상기 희토류 금속 함유 코팅을 공동-증착하는 단계를 더 포함하며,

상기 버퍼 층은, 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, 또는 알루미늄 질화물 중 적어도 하나를 포함하는,

방법.

청구항 12

제4 항에 있어서,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은, $Y_xZr_yF_z$, $Y_xEr_yF_z$, $Er_xZr_yF_z$, $La_xZr_yF_z$, $Lu_xZr_yF_z$, $Sc_xZr_yF_z$, $Gd_xZr_yF_z$, $Sm_xZr_yF_z$, $Dy_xZr_yF_z$, $Y_xHf_yF_z$, $Er_xHf_yF_z$, $La_xHf_yF_z$, $Lu_xHf_yF_z$, $Sc_xHf_yF_z$, $Gd_xHf_yF_z$, $Sm_xHf_yF_z$, $Dy_xHf_yF_z$, 및 이들의 조합들로 구성된 그룹으로부터 선택되는 조성을 포함하는,

방법.

청구항 13

원자 층 증착을 사용하여, 물품의 표면 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계를 포함하며,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계는,

적어도 하나의 공동-도징(co-dosing) 사이클을 수행하는 단계를 포함하며,

상기 적어도 하나의 공동-도징 사이클을 수행하는 단계는,

공동-흡착 층을 형성하기 위해, 제1 지속기간 동안, 제1 전구체와 제2 전구체의 혼합물과 상기 표면을 접촉시키는 단계 - 상기 제1 전구체 및 상기 제2 전구체는, 희토류 금속 함유 전구체, 지르코늄 함유 전구체, 하프늄 함유 전구체, 알루미늄 함유 전구체, 및 탄탈럼 함유 전구체로 구성된 그룹으로부터 각각 선택됨 -; 및

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 불소 함유 반응물과 상기 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계

를 포함하고,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제2 금속을 포함하고,

상기 제1 금속 및 상기 제2 금속은, 희토류 금속, 지르코늄, 하프늄, 알루미늄, 및 탄탈럼으로 구성된 그룹으로

부터 독립적으로 선택되고,

상기 제1 금속은 상기 제2 금속과 상이하하며,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 상기 제1 금속과 상기 제2 금속의 균질 혼합물을 포함하는, 방법.

청구항 14

제13 항에 있어서,

상기 혼합물은, 상기 제1 전구체의 제1 금속 및 상기 제2 전구체의 제2 금속과 상이한 금속을 포함하는 제3 전구체를 더 포함하며,

상기 제3 전구체 내의 금속은, 이트륨, 에르븀, 란타넘, 루테튬, 스칸듐, 가돌리늄, 사마륨, 디스프로슘, 지르코늄, 하프늄, 및 탄탈럼으로 구성된 그룹으로부터 선택되고,

상기 균질 혼합물은 상기 제3 전구체의 금속을 더 포함하는,

방법.

청구항 15

원자 층 증착을 사용하여, 물품의 표면 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 증착하는 단계를 포함하며, 상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 증착하는 단계는,

제1 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제1 지속기간 동안, 제1 전구체와 상기 표면을 접촉시키는 단계;

제1 금속 플루오르화물 층을 형성하기 위해, 불소 함유 반응물과 상기 제1 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계;

제2 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제2 지속기간 동안, 제2 전구체와 상기 제1 금속 층을 접촉시키는 단계;

제2 금속 플루오르화물 층을 형성하기 위해, 상기 불소 함유 반응물 또는 대안적인 불소 함유 반응물과 상기 제2 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및

상기 제1 금속 플루오르화물 층 및 상기 제2 금속 플루오르화물 층으로부터 상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제2 금속을 포함하고,

상기 제1 금속 및 상기 제2 금속은, 희토류 금속, 하프늄, 및 탄탈럼으로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택되고,

상기 제1 금속은 상기 제2 금속과 상이한,

방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용의 실시예들은 내부식성 금속 플루오르화물 코팅들, 코팅된 물품들, 및 원자 층 증착을 사용하여 그러한 코팅들을 형성하는 방법들에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 업계에서, 점점 감소되는 사이즈의 구조들을 생성하는 다수의 제조 프로세스들에 의해 디바이스들이 제작된다. 일부 제조 프로세스들, 이를테면 플라즈마 에칭 및 플라즈마 세정 프로세스들은 기판을 에칭 또는 세정하기 위해 플라즈마의 고속 스트림에 기판을 노출시킨다. 플라즈마는 고도로 침식성(corrosive)일 수 있고, 그리고 프로세싱 챔버들, 및 플라즈마에 노출되는 다른 표면들 및 컴포넌트들을 침식시킬 수 있다. 이러

한 침식은 입자들을 생성할 수 있으며, 그 입자들은 프로세싱되고 있는 기판을 빈번하게 오염시킴으로써 디바이스 결함들에 기여한다. 플루오르화물 이온들 및 라디칼들을 포함할 수 있는 불소 함유 플라즈마들은 특히 가혹(harsh)할 수 있고, 그에 따라, 프로세싱 챔버 내의 재료들과 플라즈마의 상호작용으로부터 입자들이 생성되게 할 수 있다. 플라즈마들은 챔버 컴포넌트들의 보호 코팅들 및 아래 놓인 재료들을 손상시킬 수 있으며; 플라즈마들은 보호 코팅들의 표면 악화(surface deterioration)를 야기할 수 있고, 박리 및 크래킹(cracking)의 리스크를 증가시킬 수 있다. 챔버 표면의 느린 플루오르화물로부터 기인하는 라디칼 재결합 레이트 드리프트가 또한, 웨이퍼 프로세스 드리프트를 야기할 수 있다.

[0003] 디바이스 기하형상들이 축소됨에 따라, 결함들에 대한 취약성(susceptibility)이 증가되고, 입자 오염물 요건들(즉, 온-웨이퍼(on-wafer) 성능)이 더 엄격하게 된다. 플라즈마 에칭 및/또는 플라즈마 세정 프로세스들에 의해 도입되는 입자 오염을 최소화하기 위해, 플라즈마들에 내성이 있는 챔버 재료들이 개발되었다. 그러한 플라즈마 내성 재료들의 예들은, Al_2O_3 , AlN, SiC, Y_2O_3 , 석영, 및 ZrO_2 로 구성된 세라믹들을 포함한다. 상이한 세라믹들은 상이한 재료 특성들, 이를테면 플라즈마 내성, 강성, 휨 강도, 열 충격 내성(thermal shock resistance) 등을 제공한다. 또한, 상이한 세라믹들은 상이한 재료 비용들을 갖는다. 따라서, 일부 세라믹들은 우수한 플라즈마 내성을 갖고, 다른 세라믹들은 더 낮은 비용들을 가지며, 또 다른 세라믹들은 우수한 휨 강도 및/또는 열 충격 내성을 갖는다.

[0004] Al_2O_3 , AlN, SiC, Y_2O_3 , 석영, 및 ZrO_2 로 형성된 플라즈마 스프레이 코팅들이 챔버 컴포넌트들로부터의 입자 생성을 감소시킬 수 있지만, 그러한 플라즈마 스프레이 코팅들은 고 종횡비 피쳐(feature)들, 이를테면 샤워헤드의 홀들 내로 침투하여 그 고 종횡비 피쳐들을 코팅하는 것이 가능하지 않다. 일부 증착 기법들이 고 종횡비 피쳐들을 코팅할 수 있지만, 결과적인 코팅들은 특정 플라즈마 환경들, 예컨대 불소 함유 플라즈마들에서 부식될 수 있고 입자들을 형성할 수 있거나, 또는 코팅들 내의 불충분한 상호-확산으로 인해 재료들의 층들의 기계적 분리(mechanical segregation)를 겪을 수 있다.

발명의 내용

[0005] 본원에서 설명되는 실시예들은 물품에 관한 것이며, 그 물품은, 바디; 및 바디의 표면 상의 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 포함하며, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제2 금속을 포함하고, 여기서, 제1 금속 및 제2 금속은, 희토류 금속, 지르코늄, hafnium, 알루미늄, 및 탄탈럼으로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, 제1 금속은 제2 금속과 상이하하며, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 제1 금속과 제2 금속의 균질 혼합물을 포함한다.

[0006] 추가적인 실시예들은 방법에 관한 것이며, 그 방법은, 원자 층 증착을 사용하여, 물품의 표면 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착(co-deposit)하는 단계를 포함하며, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계는, 제1 금속(M1)을 포함하는 부분적인 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제1 지속기간 동안, 제1 전구체와 표면을 접촉시키는 단계 - 제1 전구체는, 희토류 금속 함유 전구체, 지르코늄 함유 전구체, hafnium 함유 전구체, 알루미늄 함유 전구체, 및 탄탈럼 함유 전구체로 구성된 그룹으로부터 선택됨 -; 제1 금속(M1)과 제2 금속(M2)을 포함하는 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 제2 지속기간 동안, 제1 전구체와 상이한 제2 전구체와 부분적인 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계 - 제2 금속 전구체는, 희토류 금속 함유 전구체, 지르코늄 함유 전구체, hafnium 함유 전구체, 알루미늄 함유 전구체, 및 탄탈럼 함유 전구체로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 제1 금속은 제2 금속과 상이하 -; 및 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 반응물과 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제2 금속을 포함하고, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 제1 금속과 제2 금속의 균질 혼합물을 포함한다.

[0007] 실시예들에 따르면, 방법이 또한 설명되며, 그 방법은, 원자 층 증착을 사용하여, 물품의 표면 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계를 포함하며, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물-코팅을 공동-증착하는 단계는, 적어도 하나의 공동-도징(co-dosing) 사이클을 수행하는 단계를 포함하며, 적어도 하나의 공동-도징 사이클을 수행하는 단계는, 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 제1 지속기간 동안, 제1 전구체와 제2 전구체의 혼합물과 표면을 접촉시키는 단계 - 제1 전구체 및 제2 전구체는, 희토류 금속 함유 전구체, 지르코늄 함유 전구체, hafnium 함유 전구체, 알루미늄 함유 전구체, 및 탄탈럼 함유 전구체로 구성된 그룹으로부터 각각 선택됨 -; 및 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 불소 함유 반응물과

공동-흡착 층을 접촉시키는 단계를 포함하고, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제2 금속을 포함하고, 여기서, 제1 금속 및 제2 금속은, 희토류 금속, 지르코늄, hafnium, 알루미늄, 및 탄탈럼으로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, 제1 금속은 제2 금속과 상이하며, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 제1 금속과 제2 금속의 균질 혼합물을 포함한다.

[0008] 실시예들에 따르면, 방법이 또한 본원에서 설명되며, 그 방법은, 원자 층 증착을 사용하여, 물품의 표면에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 증착하는 단계를 포함하며, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 증착하는 단계는, 제1 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제1 지속기간 동안, 제1 전구체와 표면을 접촉시키는 단계; 제1 금속 플루오르화물 층을 형성하기 위해, 불소 함유 반응물과 제1 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 제2 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제2 지속기간 동안, 제2 전구체와 제1 금속 플루오르화물 층을 접촉시키는 단계; 제2 금속 플루오르화물 층을 형성하기 위해, 불소 함유 반응물 또는 추가적인 불소 함유 반응물과 제2 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및 제1 금속 플루오르화물 층 및 제2 금속 플루오르화물 층으로부터 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제2 금속을 포함하고, 여기서, 제1 금속 및 제2 금속은, 희토류 금속, 지르코늄, hafnium, 및 탄탈럼으로 구성된 그룹으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, 제1 금속은 제2 금속과 상이하다.

도면의 간단한 설명

[0009] 본 개시내용은, 유사한 참조부호들이 유사한 엘리먼트들을 표시하는 첨부 도면들의 도들에서 제한적인 것이 아니라 예로서 예시된다. 본 개시내용에서 "실시예" 또는 "일 실시예"에 대한 상이한 참조들은 반드시 동일한 실시예를 참조하는 것은 아니며, 그러한 참조들은 적어도 하나를 의미한다는 것이 유의되어야 한다.

- [0010] 도 1은 프로세싱 챔버의 단면도를 도시한다.
- [0011] 도 2a는 본원에서 설명되는 바와 같은 원자 층 증착 기법에 따른 공동-증착 프로세스의 일 실시예를 도시한다.
- [0012] 도 2b는 본원에서 설명되는 바와 같은 원자 층 증착 기법에 따른 공동-증착 프로세스의 다른 실시예를 도시한다.
- [0013] 도 2c는 본원에서 설명되는 바와 같은 원자 층 증착 기법에 따른 공동-증착 프로세스의 다른 실시예를 도시한다.
- [0014] 도 2d는 본원에서 설명되는 바와 같은 원자 층 증착 기법에 따른 공동-증착 프로세스의 다른 실시예를 도시한다.
- [0015] 도 3a는 본원에서 설명되는 바와 같은 원자 층 증착을 사용하여 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위한 방법을 예시한다.
- [0016] 도 3b는 본원에서 설명되는 바와 같은 원자 층 증착을 사용하여 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위한 방법을 예시한다.
- [0017] 도 3c는 본원에서 설명되는 바와 같은 원자 층 증착을 사용하여 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위한 방법을 예시한다.
- [0018] 도 3d는 본원에서 설명되는 바와 같은 원자 층 증착을 사용하여 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위한 방법을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본원에서 설명되는 실시예들은 다수의 금속들의 혼합물을 포함하는 복합 금속 함유 플루오르화물 코팅들에 관한 것이다. 실시예들은 또한, 코팅된 물품들, 및 원자 층 증착을 사용하여 그러한 복합 금속 함유 플루오르화물 코팅들을 형성하는 방법들에 관한 것이다. 복합 금속 함유 플루오르화물 코팅들은 제1 금속(M1) 및 제2 금속(M2)을 포함할 수 있으며, 여기서, 제1 금속 및 제2 금속은 희토류 금속(RE), 지르코늄, 탄탈럼, hafnium, 및 알루미늄으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서, 제1 금속은 제2 금속과 상이하다. 특정 실시예들에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 2개 초과 금속들, 예컨대 M1, M2, M3, M4 등을 포함할 수 있으며, 그 금

속들 각각은 희토류 금속, 지르코늄, 탄탈럼, 하프늄, 및 알루미늄으로부터 독립적으로 선택된다. 예컨대, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅들은 $M_1xM_2yF_z$ (예컨대, $Y_xZr_yF_z$, $Y_xEr_yF_z$, $Y_xTa_yF_z$ 등), $M_1wM_2xM_3yF_z$ (예컨대, $Y_wEr_xF_z$, $Y_wZr_xHf_yF_z$ 등), $M_1vM_2wM_3xM_4yF_z$ (예컨대, $Y_vEr_wZr_xHf_yF_z$), 및/또는 더 많은 수의 혼합된 금속들을 갖는 더 복잡한 금속 플루오르화물 코팅들의 형태로 이루어질 수 있다. 아래에서 더 상세히 설명될 바와 같이, 다수의 상이한 금속들(예컨대, 제1 금속, 제2 금속 등)은 비-가시선(non-line of sight) 기법, 이를테면 원자 층 증착(ALD)을 사용하여 물품 상에 공동-증착될 수 있다. 대안적으로, 다수의 상이한 금속 플루오르화물들이 순차적으로 증착된 후에 상호확산되어, 복합 금속 플루오르화물 코팅을 형성할 수 있다. 코팅들은 반도체 프로세싱에 대해 사용되는 플라즈마 케미스트리(chemistry)들, 예컨대, 브롬 라디칼들 및 브롬 이온들을 갖는 브롬 함유 플라즈마들에 내성이 있다. 임의의 특정 이론에 의해 구속되는 것은 아니지만, 코팅 내에 제2 금속(M2), 또는 제3 금속, 또는 제4 금속 등(즉, M3, M4 등)을 혼입하는 것은 재료에서 공극들을 감소시키고, 이에 의해, 코팅 내로의 (예컨대, CF_4 플라즈마로부터의) 불소의 확산이 감소되는 것으로 여겨진다.

[0011] [0020] 본원에서 설명되는 실시예들에 따르면, 코팅들은 단일 흡착 층으로 공동-증착되는 다수의 금속들(예컨대, $RE_wM_yF_z$, $Y_xZr_yF_z$, 또는 $RE_wY_xZr_yF_z$)로 형성될 수 있다. 일부 실시예들에서, 금속들 중 적어도 하나는 희토류 금속이다. 적어도 하나의 희토류 금속은 이트륨, 에르븀, 란타넘, 루테튬, 스칸듐, 가돌리늄, 사마륨, 또는 디스프로슘으로부터 선택될 수 있다. 특정 실시예들에서, 코팅들은 탄탈럼 및 적어도 하나의 부가적인 금속으로 형성될 수 있다. 실시예들에서, 적어도 하나의 부가적인 금속은 희토류 금속(RE), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 및 하프늄(Hf)으로부터 선택될 수 있다. 실시예들에 따르면, 복합 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%, 또는 약 5 mol% 내지 약 30 mol%, 또는 약 10 mol% 내지 약 20 mol%의 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%, 또는 약 5 mol% 내지 약 30 mol%, 또는 약 10 mol% 내지 약 20 mol%의 제2 금속을 함유할 수 있다.

[0012] [0021] 특정 실시예들에서, 코팅들은 단일 흡착 층으로 공동-증착되는 적어도 하나의 희토류 금속(예컨대, 제1 금속과 같음), 및 적어도 하나의 부가적인(예컨대, 제2) 금속(예컨대, $RE_wM_yF_z$, $Y_xZr_yF_z$, 또는 $RE_wY_xZr_yF_z$)으로 형성될 수 있다. 적어도 하나의 희토류 금속은 이트륨, 에르븀, 란타넘, 루테튬, 스칸듐, 가돌리늄, 사마륨, 또는 디스프로슘으로부터 선택될 수 있다. 대안적으로, 코팅들은 탄탈럼 및 적어도 하나의 부가적인 금속으로 형성될 수 있다. 실시예들에서, 적어도 하나의 부가적인 금속은 희토류 금속(RE), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 하프늄(Hf), 및 실리콘(Si)으로부터 선택될 수 있다. 실시예들에 따르면, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 5 mol% 내지 약 30 mol%, 또는 약 10 mol% 내지 약 25 mol%, 또는 약 15 mol% 내지 약 20 mol%의 적어도 하나의 희토류 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%, 또는 약 5 mol% 내지 약 30 mol%, 또는 약 10 mol% 내지 약 20 mol%의 적어도 하나의 부가적인 금속을 함유할 수 있다.

[0013] [0022] 코팅들은 반도체 프로세싱 및 챔버 세정에 대해 사용되는 플라즈마들(예컨대, 불소 함유 플라즈마들)에 의한 부식에 대한 내성을 제공한다. 따라서, 코팅들은 그러한 프로세싱 및 세정 절차들 동안 양호한 입자 성능 및 프로세스 안정성 성능을 제공한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "내부식성 코팅" 또는 "플라즈마 내성 코팅"이라는 용어들은, 특정 플라즈마들, 케미스트리, 및 라디칼들(예컨대, 불소-계 플라즈마, 케미스트리, 및/또는 라디칼들, 염소-계 플라즈마, 케미스트리, 및/또는 라디칼들 등)에 노출될 때 특히 낮은 부식 레이트를 갖는 코팅을 지칭한다. 공동-증착 스킴(scheme)은 웨이퍼 프로세스 드리프트를 초래할 수 있는 표면 플루오르화물 제거하는 코팅을 발생시키고, 용스트림 스케일로 훨씬 더 균일한 코팅을 달성하며, 상 제어(예컨대, 코팅에 YF_3 및 다른 금속 상들을 남기는 상호-확산을 없게 하는 것)를 개선한다. 실시예들에 따르면, 공동-증착 스킴은 금속들의 균질 혼합물을 갖는 코팅을 발생시키며, 임의의 특정 이론에 구속되는 것은 아니지만, 공동-증착 스킴은 (산화물 코팅과 비교하여) 공동-증착되는 코팅 내의 공극들을 제거함으로써 불소가 코팅 내로 확산되는 것을 방지할 수 있는 것으로 여겨진다. 예컨대, 순차적인 증착 기법을 사용하여 ALD에 의해 증착되거나 또는 ALD 이외의 증착 기법에 의해 증착되는 Y_2O_3 와 ZrO_2 의 혼합물을 포함하는 코팅은 일부 위치들에서 하나 이상의 분리된 상들을 포함할 수 있다. 이는 Y_2O_3 상에 대해 일부 공극들을 초래할 수 있으며, 이는 플루오르화에 대한 취약성을 증가시킬 수 있다. 대조적으로, 공동-증착 기법 및/또는 공동-도징 기법을 사용한 $Y_xZr_yF_z$ (예컨대, YF-ZrF 고용체)의 ALD 증착은 상 분리를 감소 또는 제거할 수 있고, Y와 Zr의 균질 혼합물을 발생시킬 수 있다. 공동-증착 스킴은 또한, 예컨대, 펄스들의 수 및/또는 펄스 시간, 온도, 압력 등을 조정함으로써, 증착되는 금속들의 비율을 조정하는 유연성을 제공한다. 이러한 유연성은 2개 이상의 금속들의 특정 몰 비율들을 갖는 코팅들의 형성을 가능하게 한다.

- [0014] [0023] 실시예들에서, 복합 금속 플루오르화물 코팅은 2개의 금속 조성($M_1xM_2yF_z$), 3개의 금속 조성($M_1wM_2xM_3yF_z$), 4개의 금속 조성($M_1vM_2wM_3xM_4yF_z$), 5개의 금속 조성($M_1uM_2vM_3wM_4xM_5yF_z$), 6개의 금속 조성($M_1tM_2uM_3vM_4wM_5xM_6yF_z$) 등을 포함할 수 있다. 복합 금속 플루오르화물 코팅들 각각에서, 변수들(t, u, v, w, x, y, z)은 양의 정수들 또는 십진수 값들일 수 있다. t, u, v, w, x, y, z 의 일부 예시적인 값들은 약 0.1 내지 약 10의 범위일 수 있다. 일부 실시예들에서, 복합 금속 플루오르화물 코팅은 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅이다. 실시예들에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 $Y_xZr_yF_z, Er_xZr_yF_z, Y_wEr_xZr_yF_z, Y_wEr_xHf_yF_z, Y_wZr_xHf_yF_z, Er_wZr_xHf_yF_z, Y_vEr_wZr_xHf_yF_z, Y_xHf_yF_z, Er_xHf_yF_z, Y_xTa_yF_z, Er_xTa_yF_z, Y_wEr_xTa_yF_z, Y_wTa_xZr_yF_z, Y_wTa_xHf_yF_z, Er_wTa_xZr_yF_z, Er_wTa_xHf_yF_z$, 및 $Y_vEr_wTa_xHf_yF_z$ 로부터 선택된다. 일 실시예에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 3의 이트륨 대 지르코늄의 원자 비율을 갖는 $YZrF$ 를 포함한다. 다른 실시예에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 $YZrOF$ 를 포함하고, 약 4.6의 이트륨 대 지르코늄의 원자 비율을 갖는다. 추가적인 실시예들에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은, $La_wY_xZr_yF_z, Lu_wY_xZr_yF_z, Sc_wY_xZr_yF_z, Gd_wY_xZr_yF_z, Sm_wY_xZr_yF_z, Dy_wY_xZr_yF_z, La_wY_xZr_yF_z, Lu_wY_xTa_yF_z, Sc_wY_xTa_yF_z, Gd_wY_xTa_yF_z, Sm_wY_xTa_yF_z, Dy_wY_xTa_yF_z, Er_wY_xHf_yF_z, La_wY_xHf_yF_z, Lu_wY_xHf_yF_z, Sc_wY_xHf_yF_z, Gd_wY_xHf_yF_z, Sm_wY_xHf_yF_z, Dy_wY_xHf_yF_z$ 로부터 선택되는 조성을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에서, 코팅들은 $RE_wZr_xAl_yF_z$, 예컨대 $Y_wZr_xAl_yF_z$ 를 함유할 수 있다. 다른 복합 플루오르화물들이 또한 사용될 수 있다.
- [0015] [0024] 플라즈마 내성 코팅을 형성할 수 있는 이트륨-함유 플루오르화물 화합물들의 예들은 $YF, Y_xAl_yF_z, Y_xZr_yF_z, Y_xHf_yF_z, Y_aZr_xAl_yF_z, Y_aZr_xHf_yF_z, Y_aHf_xAl_yF_z, Y_vZr_wHf_xAl_yF_z$, 또는 $Y_xEr_yF_z$ 를 포함한다. 코팅 내의 이트륨 함유량은 약 0.1 mol% 내지 대략 100 mol%의 범위일 수 있다. 이트륨-함유 플루오르화물들의 경우, 이트륨 함유량은 약 0.1 mol% 내지 대략 100 mol%의 범위일 수 있으며, 불소 함유량은 약 0.1 mol% 내지 대략 100 mol%의 범위일 수 있다.
- [0016] [0025] 플라즈마 내성 코팅을 형성할 수 있는 에르븀-함유 플루오르화물 화합물들의 예들은 $Er_2O_3, Er_xAl_yF_z$ (예컨대, $Er_3Al_5F_{12}$), $Er_xZr_yF_z, Er_xHf_yF_z, Er_aZr_xAl_yF_z, Er_aZr_xHf_yF_z, Er_aHf_xAl_yF_z, Y_xEr_yF_z$, 및 $Er_aY_xZr_yF_z$ (예컨대, Y_2O_3, ZrO_2 , 및 Er_2O_3 의 단일 상 고용체)를 포함한다. 플라즈마 내성 코팅 내의 에르븀 함유량은 약 0.1 mol% 내지 대략 100 mol%의 범위일 수 있다. 에르븀-함유 플루오르화물들의 경우, 에르븀 함유량은 약 0.1 mol% 내지 대략 100 mol%의 범위일 수 있으며, 불소 함유량은 약 0.1 mol% 내지 대략 100 mol%의 범위일 수 있다.
- [0017] [0026] 유리하게, Y_2O_3 와 Er_2O_3 는 혼화성이다. Y_2O_3 와 Er_2O_3 의 임의의 조합에 대해 단일 상 고용체가 형성될 수 있다. 예컨대, 0 mol% 바로 위의 Er_2O_3 와 100 mol% 바로 아래의 Y_2O_3 의 혼합물이 조합되고 공동-증착되어, 단일 상 고용체인 플라즈마 내성 코팅을 형성할 수 있다. 부가적으로, 0 mol% 바로 위의 Er_2O_3 와 100 mol% 바로 아래의 Y_2O_3 의 혼합물이 조합되어, 단일 상 고용체인 플라즈마 내성 코팅을 형성할 수 있다. $Y_xEr_yF_z$ 의 플라즈마 내성 코팅들은 0 mol% 초과 내지 100 mol% 미만의 YF_3 , 및 0 mol% 초과 내지 100 mol% 미만의 ErF_3 를 함유할 수 있다. 일부 주목할 만한 예들은, 90-99 mol% YF_3 와 1-10 mol% ErF_3 , 80-89 mol% YF_3 와 11-20 mol% Er_2O_3 , 70-79 mol% YF_3 와 21-30 mol% ErF_3 , 60-69 mol% YF_3 와 31-40 mol% ErF_3 , 50-59 mol% YF_3 와 41-50 mol% ErF_3 , 40-49 mol% YF_3 와 51-60 mol% ErF_3 , 30-39 mol% YF_3 와 61-70 mol% ErF_3 , 20-29 mol% YF_3 와 71-80 mol% ErF_3 , 10-19 mol% Y_2O_3 와 81-90 mol% ErF_3 , 및 1-10 mol% YF_3 와 90-99 mol% ErF_3 를 포함한다. $Y_xEr_yF_z$ 의 단일 상 고용체는 약 2330 °C 미만의 온도들에서 단사정계 입방 상태를 가질 수 있다.
- [0018] [0027] 유리하게, ZrO_2 가 YF_3 및 ErF_3 와 조합되어, 지르코늄과 YF_3 와 ErF_3 의 혼합물(예컨대, $Er_aY_xZr_yF_z$)을 함유하는 단일 상 고용체를 형성할 수 있다. $Y_aEr_xZr_yF_z$ 의 고용체는 입방, 육방, 정방, 및/또는 입방 형식(cubic fluorite) 구조를 가질 수 있다. $Y_aEr_xZr_yF_z$ 의 고용체는 0 mol% 초과 내지 60 mol% Zr, 0 mol% 초과 내지 99 mol% ErF_3 , 및 0 mol% 초과 내지 99 mol% YF_3 를 함유할 수 있다. 사용될 수 있는 ZrO_2 의 일부 주목할 만한 양들은 2 mol%, 5 mol%, 10 mol%, 15 mol%, 20 mol%, 30 mol%, 50 mol%, 및 60 mol%를 포함한다. 사용될 수 있는 ErF_3 및/또는 YF_3 의 일부 주목할 만한 양들은 10 mol%, 20 mol%, 30 mol%, 40 mol%, 50 mol%, 60 mol%, 70

mol%, 80 mol%, 및 90 mol%를 포함한다.

[0019] [0028] $Y_aZr_xAl_yF_z$ 의 플라즈마 내성 코팅들은 0% 초과 내지 60 mol% Zr, 0 mol% 초과 내지 99 mol% YF_3 , 및 0 mol% 초과 내지 60 mol% Al을 함유할 수 있다. 사용될 수 있는 ZrO_2 의 일부 주목할 만한 양들은 2 mol%, 5 mol%, 10 mol%, 15 mol%, 20 mol%, 30 mol%, 50 mol% 및 60 mol%를 포함한다. 사용될 수 있는 YF_3 의 일부 주목할 만한 양들은 10 mol%, 20 mol%, 30 mol%, 40 mol%, 50 mol%, 60 mol%, 70 mol%, 80 mol%, 및 90 mol%를 포함한다. 사용될 수 있는 Al_2O_3 의 일부 주목할 만한 양들은 2 mol%, 5 mol%, 10 mol%, 20 mol%, 30 mol%, 40 mol%, 50 mol%, 및 60 mol%를 포함한다. 일 예에서, $Y_aZr_xAl_yF_z$ 의 플라즈마 내성 코팅은 42 mol% YF_3 , 40 mol% Zr, 및 18 mol% Al을 함유하고, 층상 구조(lamellar structure)를 갖는다. 다른 예에서, $Y_aZr_xAl_yF_z$ 의 플라즈마 내성 코팅은 63 mol% YF_3 , 10 mol% Zr, 및 27 mol% ErF_3 를 함유하고, 층상 구조를 갖는다.

[0020] [0029] 실시예들에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제1 금속(예컨대, 희토류 금속, 이트레면 Y, Er 등, 또는 탄탈럼), 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제2 금속(예컨대, 희토류 금속, Zr, Hf, Ta, Al, Si)을 함유한다. 추가적인 실시예들에서, 복합 금속 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%, 또는 약 5 mol% 내지 약 30 mol%의 Ta, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%, 또는 약 1 mol% 내지 약 20 mol%의 제2 금속(예컨대, RE, Zr, Hf, Al, Si)을 함유한다. 실시예들에서, 복합 금속 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%, 또는 약 5 mol% 내지 약 30 mol% 이트륨과 약 1 mol% 내지 약 40 mol%, 또는 약 1 mol% 내지 약 20 mol% 지르코늄, hafnium 또는 탄탈럼, 또는 약 10 mol% 내지 약 25 mol% 이트륨과 약 5 mol% 내지 약 17 mol% Zr, Hf 또는 Ta, 또는 약 15 mol% 내지 약 21.5 mol% 이트륨과 약 10 mol% 내지 약 14.5 mol% Zr, Hf 또는 Ta를 함유한다. 실시예들에서, 코팅은 Y와 Er의 혼합물을 함유하며, 여기서, Y와 Er의 조합된 mol%는 약 5 mol% 내지 약 30 mol%이다(예컨대, 1-29 mol% Y 및 1-29 mol% Er을 함유할 수 있음). 코팅은 부가적으로, 약 1 mol% 내지 약 20 mol% 지르코늄, hafnium, 또는 탄탈럼을 함유할 수 있다.

[0021] [0030] 실시예들에서, 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅의 두께는 약 5 nm 내지 약 10 μ m, 또는 약 5 nm 내지 약 5 μ m, 또는 약 25 nm 내지 약 5 μ m, 또는 약 50 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 75 nm 내지 약 200 nm일 수 있다. 일부 실시예들에서, 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅의 두께는 약 50 nm, 또는 약 75 nm, 또는 약 100 nm, 또는 약 125 nm, 또는 약 150 nm일 수 있다. 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 실질적으로 균일한 두께로 (고 종횡비 피처들, 이트레면 가스 홀들을 포함하는) 물품의 바디의 하나 이상의 표면들을 등각적으로 덮을 수 있다. 일 실시예에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은, 약 +/- 20% 미만의 두께 편차, +/- 10%의 두께 편차, +/- 5%의 두께 편차, 또는 더 낮은 두께 편차를 갖는 균일한 두께로 코팅된 아래 놓인 표면(코팅된 표면 피처들을 포함함)의 등각적 커버리지를 갖는다.

[0022] [0031] 추가적인 실시예들에서, 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은, 제1 금속의 플루오르화물 및 제2 금속(또는 제3 금속, 제4 금속 등)의 플루오르화물을 함유하는 별개의 층들을 포함하지 않는다. 특히, 특정 실시예들에서, 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 다수의 금속들의 순차적인 원자 층 증착 사이클들에 의해 형성되지 않을 수 있다. 그보다는, 실시예들에서, 제1 금속 및 제2 금속은, 예컨대, 물품의 바디 또는 물품 상에 공동-증착될 수 있다. 결과적으로, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅에는, 제1 금속을 함유하는 층과 제2 부가적인 금속을 함유하는 층 사이에 기계적 분리가 없을 수 있다. 공동-증착 프로세스의 추가적인 결과로서, 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은, 어닐링을 수행하지 않고도, 제1 금속(예컨대, 희토류 금속)과 제2 금속의 균질 혼합물을 함유할 수 있으며, 또한, 코팅 내의 재료들의 불완전한 상호-확산으로부터 기인하는, 제1 금속 또는 제2 금속의 농도 기울기를 포함하지 않을 수 있다.

[0023] [0032] 대안적인 실시예들에서, 순차적인 원자 층 증착(ALD) 프로세스가 수행된다. 순차적인 ALD 프로세스의 경우, 제1 금속 전구체가 표면 상에 흡착될 수 있고, 그 흡착된 제1 금속(예컨대, 희토류 금속, 탄탈럼 등)과 불소-계 반응물이 반응하여, 제1 금속 플루오르화물 층을 형성할 수 있다. 후속하여, 제2 금속 전구체가 제1 금속 플루오르화물 층 상에 흡착될 수 있고, 그 흡착된 제2 금속과 불소-계 반응물이 반응하여, 제2 금속(예컨대, 지르코늄, 알루미늄, hafnium, 탄탈럼, 실리콘 등) 플루오르화물 층을 형성할 수 있다. 이어서, 제1 및 제2 금속 플루오르화물 층들로부터의 금속들이 서로 내에 상호확산될 수 있다. 제1 금속과 제2 금속의 순차적인 증착 사이클들을 사용하여 코팅이 증착되는 경우, 층들 사이의 상호-확산에 영향을 미치도록 어닐링이 수행될 수 있다. 그러한 어닐링은 표면으로부터 아래 놓인 물품을 향하는 금속들(예컨대, YZrF에 대한 YF_3 및 ZrO_2)의 상

들의 농도 기울기를 발생시킬 수 있으며, 그러한 코팅은 전체에 걸쳐 균질성을 갖지는 않는다. 공동-증착에 의한 본원에서 설명되는 코팅들은 제1 금속과 제2 금속의 균질 혼합물들을 형성한다. 일반적으로, 상호-확산을 구현하기 위한 어닐링은 수행되지 않는다.

- [0024] [0033] 실시예들에 따르면, 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 재료의 교번 층들을 갖는 다층 스택(stack)으로 형성될 수 있다. 일 실시예에서, 물품의 바디 또는 물품의 표면 상에 버퍼 층이 증착될 수 있고, 버퍼 층 상에 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅이 증착될 수 있다. 버퍼 층은 알루미늄 산화물(예컨대, Al_2O_3), 실리콘 산화물(예컨대, SiO_2), 알루미늄 질화물, 또는 이들의 조합들을 포함할 수 있다(그러나 이에 제한되지는 않음). 다른 실시예들에서, 제1 공동-증착 층을 형성하기 위해, ALD를 사용하여, 제1 금속(예컨대, 이트륨, 에르븀, 탄탈럼 등) 및 제2 금속(예컨대, 희토류 금속, 지르코늄, 알루미늄, hafnium, 탄탈럼 등)이 물품 상에(또는 버퍼 층 상에(사용되는 경우)) 공동-증착될 수 있다. 제2 재료 층(예컨대, 금속 플루오르화물, 희토류 금속 플루오르화물, 공동-증착된 희토류 금속 지르코늄 산화물 등)이 제1 공동-증착 층 상에 증착 또는 공동-증착될 수 있다. 각각의 증착 또는 공동-증착 사이클은 최종 다층 코팅의 목표 조성 및/또는 두께를 달성하기 위해 요구되는 횟수만큼 반복될 수 있다.
- [0025] [0034] 다층 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅 내의 각각의 층의 두께는 약 10 nm 내지 약 1.5 μm 일 수 있다. 실시예들에서, 버퍼 층(예컨대, 비정질 Al_2O_3)은 약 1.0 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 희토류 금속 함유 플루오르화물 층은 약 50 nm의 두께를 가질 수 있다. 복합 금속 플루오르화물 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 층 두께 대 버퍼 층 두께의 비율은 200:1 내지 1:200, 또는 약 100:1 내지 1:100, 또는 약 50:1 내지 약 1:50일 수 있다. 두께 비율은 특정 챔버 애플리케이션들에 따라 선택될 수 있다.
- [0026] [0035] 복합 금속 플루오르화물 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은, 탄탈럼 및/또는 적어도 하나의 희토류 금속(예컨대, 이트륨, 에르븀 등)을 함유하는 제1 금속 함유 플루오르화물 층과 제2 금속(예컨대, RE, Zr, Ta, Hf, Al, Si)의 공동-증착을 위한 전구체들로, ALD를 사용하여 성장 또는 공동-증착될 수 있다. 일 실시예에서, 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 층은 다결정질 구조를 갖는다.
- [0027] [0036] 버퍼 층은 비정질 알루미늄 산화물 또는 유사한 재료를 포함할 수 있다. 버퍼 층은 견고한 기계적 특성들을 제공하며, 그리고 유전체 강도를 향상시킬 수 있고, (예컨대, Al6061, Al6063, 또는 세라믹으로 형성된) 컴포넌트에 대한 복합 금속 플루오르화물 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅의 더 양호한 접착을 제공할 수 있으며, 최대 약 350 $^{\circ}C$, 또는 최대 약 300 $^{\circ}C$, 또는 최대 약 250 $^{\circ}C$, 또는 최대 약 200 $^{\circ}C$, 또는 약 200 $^{\circ}C$ 내지 약 350 $^{\circ}C$, 또는 약 250 $^{\circ}C$ 내지 약 300 $^{\circ}C$ 의 온도들에서 복합 금속 플루오르화물 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅의 크래킹을 방지할 수 있다. 그러한 금속 물품들은, 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅의 열 팽창 계수보다 상당히 더 높을 수 있는 열 팽창 계수를 갖는다. 버퍼 층(209)을 먼저 적용함으로써, 물품과 복합 금속 함유 플루오르화물 코팅 사이의 열 팽창 계수들의 불일치의 유해한 영향이 관리될 수 있다. 증착을 위해 ALD가 사용되기 때문에, 고 중형비 피쳐들, 이를테면 가스 전달 라인 또는 샤워헤드 내의 가스 전달 홀들의 내부 표면들이 코팅될 수 있고, 그에 따라, 부식성 환경에 대한 노출로부터 컴포넌트 전체가 보호될 수 있다. 일부 실시예들에서, 버퍼 층은 물품의 열 팽창 계수의 값과 복합 금속 함유 플루오르화물 코팅 열 팽창 계수의 값 사이의 열 팽창 계수를 갖는 재료를 포함할 수 있다. 부가적으로, 버퍼 층은 컴포넌트 또는 물품으로부터 복합 금속 함유 플루오르화물 코팅 내로의 금속 오염물들(예컨대, Mg, Cu 등, 미량 금속들)의 이동을 방지하는 배리어로서 작용할 수 있다. 복합 금속 플루오르화물 코팅 아래에 있는 버퍼 층으로서의 비정질 Al_2O_3 층의 부가는, 복합 금속 플루오르화물/Al6061 계면의 일부 영역들에 집중된 상충 응력을 완화시킴으로써, 전체적으로 복합 금속 플루오르화물 코팅의 열 내성을 증가시킬 수 있다.
- [0028] [0037] 위에서 설명된 바와 같은 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 갖는 물품들이 본원에서 또한 설명된다. 실시예들에서, 물품은, 정전 척, 가스 전달 플레이트, 챔버 벽, 챔버 라이너, 도어, 링, 샤워헤드, 노즐, 플라즈마 생성 유닛, 무선주파수 전극, 전극 하우징, 확산기, 및 가스 라인을 포함하는(그러나 이에 제한되지는 않음), 반도체 프로세싱 챔버에서 사용하기 위한 임의의 타입의 컴포넌트일 수 있다. 물품은, 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 구리(Cu), 및 마그네슘(Mg)을 포함하는(그러나 이에 제한되지는 않음) 재료를 함유할 수 있다. 실시예들에서, 물품은, 알루미늄 산화물(Al_xO_y), 실리콘 산화물(Si_xO_y), 알루미늄 질화물(AlN), 또는 실리콘 탄화물(SiC) 재료를 포함하는(그러나 이에 제한되지는 않음) 세라믹 재료를 함유할 수 있다. 일부 실시예들에서, 물품, 또는 물품의 바디는 알루미늄 Al 6061, Al 6063 재료일 수 있다. 일부 실시예들에서, 물품의 표면 또는 물품의 바디는 약 120 μin 내지 약 180 μin , 또는 약 130 μin 내지 약 170

μin , 또는 약 $140\ \mu\text{in}$ 내지 약 $160\ \mu\text{in}$ 의 표면 거칠기를 갖는다.

- [0029] [0038] 복합 금속 코팅은, 약 0%의 다공도로 밀도가 매우 높을 수 있다(예컨대, 실시예들에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 비-다공성일 수 있음). 복합 금속 플루오르화물 코팅들은 플라즈마 에칭 케미스트리들, 이를테면 $\text{CCl}_4/\text{CHF}_3$ 플라즈마 에칭 케미스트리들, HCl_3Si 에칭 케미스트리들, NF_3 함유 에칭 케미스트리들로부터의 침식 및 부식에 내성이 있을 수 있다. 부가적으로, 버퍼 층을 갖는, 본원에서 설명되는 복합 금속 플루오르화물 코팅들은 최대 약 $350\ ^\circ\text{C}$ 의 온도들에서 크래킹 및 박리에 내성이 있을 수 있다. 예컨대, 본원에서 설명되는, 버퍼 층 및 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 갖는 챔버 컴포넌트는 약 $200\ ^\circ\text{C}$ 의 온도들까지 가열하는 것을 포함하는 프로세스들에서 사용될 수 있다. 챔버 컴포넌트는, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅에 어떠한 크랙들 또는 박리도 도입하지 않으면서, 실온 내지 약 $200\ ^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열적으로 사이클링될 수 있다.
- [0030] [0039] 일부 실시예들에서, 물품, 또는 물품의 바디는 적어도 하나의 피처(예컨대, 가스 홀)를 포함할 수 있으며, 여기서, 피처는, 약 5:1 내지 약 300:1, 또는 약 10:1 내지 약 200:1, 또는 약 20:1 내지 약 100:1, 또는 약 5:1 내지 약 50:1, 또는 약 7:1 내지 약 25:1, 또는 약 10:1 내지 약 20:1의 길이 대 직경(L:D)의 중형비를 갖는다. 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 물품의 바디 및 피처의 표면을 등각적으로 덮을 수 있다. 일부 실시예들에서, 물품, 또는 물품의 바디는, 약 5:1 내지 약 300:1, 또는 약 10:1 내지 약 200:1, 또는 약 20:1 내지 약 100:1, 또는 약 5:1 내지 약 50:1, 또는 약 7:1 내지 약 25:1, 또는 약 10:1 내지 약 20:1의 깊이 대 폭(D:W)의 중형비를 갖는 피처(예컨대, 채널)를 포함할 수 있다. 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 물품의 바디 및 피처의 표면을 등각적으로 덮을 수 있다.
- [0031] [0040] 다양한 실시예들에서, (위에서 설명된 바와 같은) 물품들의 고 중형비 피처들은 본원에서 설명되는 복합 금속 플루오르화물 코팅들 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅들로 효과적으로 코팅될 수 있다. 복합 금속 플루오르화물 코팅들은 단일 상, 2개의 상들, 또는 2개 초과 상들을 가질 수 있다. 복합 금속 플루오르화물 코팅들 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅들은, 위에서 설명된 바와 같이, 실질적으로 균일한 두께로, 고 중형비 피처들 내에서 등각적이다.
- [0032] [0041] 도 1은 본원에서 설명되는 실시예들에 따른, 복합 금속 플루오르화물 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅으로 코팅된 하나 이상의 챔버 컴포넌트들을 갖는 반도체 프로세싱 챔버(100)의 단면도이다. 챔버의 적어도 일부 컴포넌트들의 베이스 재료들은, Al, 예컨대 Al_xO_y , AlN, Al 6061 또는 Al 6063, Si, 예컨대 Si_xO_y , SiO_2 또는 SiC, 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 및 스테인리스 강(SST) 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 프로세싱 챔버(100)는 플라즈마 프로세싱 조건들을 갖는 침식성 플라즈마 환경(예컨대, 불소 함유 플라즈마)이 제공되는 프로세스들을 위해 사용될 수 있다. 예컨대, 프로세싱 챔버(100)는, 플라즈마 에칭기 또는 플라즈마 에칭 반응기, 플라즈마 세정기, 플라즈마 강화 CVD 또는 ALD 반응기들 등을 위한 챔버일 수 있다. 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 포함할 수 있는 챔버 컴포넌트들의 예들은, 위에서 설명된 바와 같은 고 중형비들을 갖는 복잡한 형상들 및 피처들을 갖는 챔버 컴포넌트들을 포함한다. 일부 예시적인 챔버 컴포넌트들은, 기관 지지 조립체, 정전 척, 링(예컨대, 프로세스 키트 링 또는 단일 링), 챔버 벽, 베이스, 가스 분배 플레이트, 샤워헤드, 가스 라인들, 노즐, 덮개, 라이너, 라이너 키트, 차폐부, 플라즈마 스크린, 유동 등화기, 냉각 베이스, 챔버 뷰포트, 챔버 덮개 등을 포함한다.
- [0033] [0042] 일 실시예에서, 프로세싱 챔버(100)는 챔버 바디(102) 및 샤워헤드(130)를 포함하며, 그 챔버 바디(102)와 샤워헤드(130)는 내부 볼륨(106)을 밀폐한다. 샤워헤드(130)는 샤워헤드 베이스 및 샤워헤드 가스 분배 플레이트를 포함할 수 있다. 대안적으로, 샤워헤드(130)는, 일부 실시예들에서, 덮개와 노즐로 대체될 수 있거나, 또는 다른 실시예들에서, 다수의 파이 형상 샤워헤드 컴파트먼트(compartment)들과 플라즈마 생성 유닛들로 대체될 수 있다. 챔버 바디(102)는 알루미늄, 스테인리스 강, 또는 다른 적합한 재료로 제작될 수 있다. 챔버 바디(102)는 일반적으로, 측벽들(108) 및 바닥(110)을 포함한다. 외측 라이너(116)가 챔버 바디(102)를 보호하기 위해 측벽들(108)에 인접하게 배치될 수 있다. 샤워헤드(130)(또는 덮개 및/또는 노즐, 측벽들(108), 및/또는 바닥(110) 중 임의의 것은 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 포함할 수 있다.
- [0034] [0043] 배기 포트(126)가 챔버 바디(102)에 정의될 수 있고, 펌프 시스템(128)에 내부 볼륨(106)을 커플링시킬 수 있다. 펌프 시스템(128)은 하나 이상의 펌프들 및 스로틀 밸브들을 포함할 수 있으며, 그 하나 이상의 펌프들 및 스로틀 밸브들은 프로세싱 챔버(100)의 내부 볼륨(106)을 진공배기시키기 위해 그리고 그 내부 볼륨(10

6)의 압력을 조절하기 위해 활용된다.

- [0035] [0044] 샤워헤드(130)는 챔버 바디(102)의 측벽(108) 상에 지지될 수 있다. 샤워헤드(130)(또는 덮개)는 프로세싱 챔버(100)의 내부 볼륨(106)으로의 접근을 가능하게 하기 위해 개방될 수 있으며, 폐쇄된 동안 프로세싱 챔버(100)에 대해 밀봉을 제공할 수 있다. 가스 패널(158)이 샤워헤드(130) 또는 덮개와 노즐을 통해 내부 볼륨(106)에 프로세스 및/또는 세정 가스들을 제공하기 위해 프로세싱 챔버(100)에 커플링될 수 있다. 샤워헤드(130)는 유전체 에칭(유전체 재료들의 에칭)을 위해 사용되는 프로세싱 챔버들을 위해 사용될 수 있다. 샤워헤드(130)는 가스 분배 플레이트(GDP)를 포함할 수 있으며, 그 가스 분배 플레이트(GDP)는 GDP 전체에 걸쳐 다수의 가스 전달 홀들(132)을 갖는다. 샤워헤드(130)는, 알루미늄 베이스 또는 양극산화 알루미늄 베이스에 접합된 GDP를 포함할 수 있다. GDP는 Si 또는 SiC로 제조될 수 있거나, 또는 세라믹, 이클테면 Y_2O_3 , Al_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 동일 수 있다.
- [0036] [0045] 전도체 에칭(전도성 재료들의 에칭)을 위해 사용되는 프로세싱 챔버들의 경우, 샤워헤드보다는 덮개가 사용될 수 있다. 덮개는 덮개의 중앙 홀 내에 피팅되는 중앙 노즐을 포함할 수 있다. 덮개는 세라믹, 이클테면 Al_2O_3 , Y_2O_3 , YAG, 또는 Y_2O_3 - ZrO_2 의 고용체 및 $Y_4Al_2O_9$ 을 포함하는 세라믹 화합물일 수 있다. 노즐이 또한, 세라믹, 이클테면 Y_2O_3 , YAG, 또는 Y_2O_3 - ZrO_2 의 고용체 및 $Y_4Al_2O_9$ 을 포함하는 세라믹 화합물일 수 있다.
- [0037] [0046] 프로세싱 챔버(100)에서 기관들을 프로세싱하기 위해 사용될 수 있는 프로세싱 가스들의 예들은, 할로겐-함유 가스들, 이클테면, 특히 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 및 SiF_4 , 및 다른 가스들, 이클테면 O_2 또는 N_2O 를 포함한다. 캐리어 및 퍼지 가스들의 예들은, N_2 , He , Ar , 및 프로세스 가스들에 대해 비활성적인 다른 가스들(예컨대, 비-반응성 가스들)을 포함한다.
- [0038] [0047] 기관 지지 조립체(148)가 프로세싱 챔버(100)의 내부 볼륨(106)에서 샤워헤드(130) 또는 덮개 아래에 배치된다. 기관 지지 조립체(148)는 프로세싱 동안 기관(144)을 홀딩하는 지지부(136)를 포함한다. 지지부(136)는 플랜지(164)를 통해 챔버 바디(102)에 커플링된 샤프트(미도시)의 단부에 부착된다. 기관 지지 조립체(148)는, 예컨대, 가열기, 정전 척, 서셉터, 진공 척, 또는 다른 기관 지지 조립체 컴포넌트를 포함할 수 있다.
- [0039] [0048] 도 2a는 물품 상에 제1 금속-풍부 플루오르화물 코팅을 성장 또는 증착하기 위한, ALD 기법에 따른 공동-증착 프로세스(200)의 실시예를 도시한다. 도 2b는 물품 상에 제2 금속-풍부 희토류 금속 플루오르화물 코팅을 성장 또는 증착하기 위해 본원에서 설명되는 바와 같은 ALD 기법에 따른 공동-증착 프로세스의 다른 실시예를 도시한다. 도 2c는 본원에서 설명되는 바와 같은 ALD 기법에 따른 공동-증착 프로세스의 다른 실시예를 도시한다. 도 2d는 본원에서 설명되는 바와 같은 ALD 기법에 따른, 희토류 금속 및 다른 금속의 공동-도장을 활용하는 공동-증착 프로세스의 다른 실시예를 도시한다.
- [0040] [0049] ALD 공동-증착 프로세스들에 있어서, 표면 상으로의 적어도 2개의 전구체들의 흡착, 또는 흡착된 전구체들과 반응물의 반응은 "반-반응"이라고 지칭될 수 있다. 제1 반-반응 동안, 제1 전구체(또는 전구체들의 혼합물)가 물품(205)의 표면 상으로, 표면 상에 전구체가 부분적으로(또는 완전히) 흡착될 수 있게 하기에 충분한 시간 기간 동안, 펼친다. 전구체가 표면 상의 다수의 이용가능 부위들 상에 흡착되어, 표면 상에 제1 금속의 부분적인 흡착 층을 형성하게 될 것이므로, 흡착은 자기-제한적이다. 전구체의 제1 금속이 이미 흡착된 임의의 부위들은 후속 전구체가 추가적으로 흡착되는 데 이용가능하지 않게 될 것이다. 대안적으로, 제1 전구체의 제1 금속이 흡착된 일부 부위들은 그 부위에 흡착되는 제2 전구체의 제2 금속으로 치환(displace)될 수 있다. 제1 반-반응을 완료하기 위해, 제2 전구체가 물품(205)의 표면 상으로, 표면 상의 이용가능 부위들 상에 제2 전구체의 제2 금속이 (부분적으로 또는 완전히) 흡착될 수 있게 하기에(그리고 가능하게는, 제1 전구체의 제1 금속을 치환할 수 있게 하기에) 충분한 시간 기간 동안, 펼칠 수 있고, 그에 따라, 표면 상에 공동-증착 흡착 층이 형성될 수 있다.
- [0041] [0050] ALD 프로세스의 공동-증착 사이클은, 제1 전구체(즉, 화학물(A) 또는 화학물들(A 및 B)의 혼합물)가 ALD 챔버 내에 플러딩(flood)되어 물품의 표면들(물품들 내의 홀들 및 피처들의 표면들을 포함함) 상에 부분적으로(또는 완전히) 흡착되는 것으로 시작된다. 제2 전구체(즉, 화학물(B))가 ALD 챔버 내에 플러딩되어 물품의 남아 있는 노출된 표면들 상에 흡착될 수 있다. 이어서, 반응물(즉, 화학물(R))이 ALD 챔버 내에 도입된 후에 밖으로 플러싱(flush)되기 전에, 과도한 전구체가 ALD 챔버 밖으로 플러싱/퍼징(즉, 비활성 가스를 이용함)될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 챔버는 제1 반-반응 동안 제1 전구체와 제2 전구체의 증착 사이에 퍼징될 수 있다. ALD의 경우, 재료의 최종 두께는 실행되는 반응 사이클들의 횟수에 따라 좌우되는데, 이는 각각의 반

응 사이클이, 하나의 원자 층 또는 원자 층의 프랙션(fraction)일 수 있는 특정 두께의 층을 성장시킬 것이기 때문이다.

[0042] [0051] 등각적 프로세스인 것 이외에도, ALD는 또한 균일한 프로세스이고, 예컨대 약 3 nm 이상의 두께를 갖는 매우 얇은 막들을 형성할 수 있다. 물품의 모든 노출된 표면들에는 동일한 또는 대략 동일한 양의 재료가 증착될 것이다. ALD 기법은 비교적 낮은 온도(예컨대, 약 25 °C 내지 약 350 °C)로 재료의 얇은 층을 증착할 수 있고, 그에 따라, ALD 기법은 컴포넌트의 어떠한 재료들도 손상 또는 변형시키지 않는다. 부가적으로, ALD 기법은 또한, 컴포넌트의 복잡한 피처들(예컨대, 고 종횡비 피처들) 내에 재료의 층을 증착할 수 있다. 게다가, ALD 기법은 일반적으로, 비-다공성(즉, 핀-홀이 없음)인 비교적 얇은(즉, 1 μm 이하) 코팅들을 생성하며, 이는 증착 동안의 크랙 형성을 제거할 수 있다.

[0043] [0052] 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은, 제1 금속 함유 전구체(예컨대, 희토류 금속 함유 전구체, 탄탈럼 함유 전구체 등), 제2 금속 함유 전구체, 및 불소를 함유하는 반응물, 예컨대 수소 플루오르화물 또는 다른 불소-함유 재료로 ALD를 사용하여, 성장 또는 증착될 수 있다. 일부 실시예들에서, 제1 금속 함유 전구체는 이트륨, 에르븀, 란타넘, 루테튬, 스칸듐, 가돌리늄, 사마륨, 디스프로슘, 또는 탄탈럼을 함유할 수 있다.

[0044] [0053] 실시예들에서, 제1 금속 함유 전구체 및 제2 금속 함유 전구체(그리고 복합 금속 코팅들의 경우, 제3 금속 함유 전구체 및 제4 금속 함유 전구체 등)는, 이트륨 함유 전구체, 예컨대, 트리스(N,N-비스(트리메틸실릴)아미드)이트륨(III), 이트륨(III)부톡시드, 또는 이트륨 시클로펜타디에닐 화합물(예컨대, 이를테면, 트리스(시클로펜타디에닐)이트륨(Cp₃Y), 트리스(메틸시클로펜타디에닐)이트륨((CpMe)₃Y), 트리스(부틸시클로펜타디에닐)이트륨, 트리스(시클로펜타디에닐)이트륨, 또는 트리스(에틸시클로펜타디에닐)이트륨)로부터 독립적으로 선택된다. 사용될 수 있는 다른 이트륨 함유 전구체들은 이트륨 함유 아미드-계 화합물들(예컨대, 트리스(N,N'-디-i-프로필포름아미디네이트)이트륨, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-헵탄-3,5-디오네이트)이트륨, 또는 트리스(비스(트리메틸실릴)아미도)란타넘) 및 이트륨 함유 베타-디케토네이트-계 화합물들을 포함한다. 일부 실시예들에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 전구체는 에르븀을 포함할 수 있다. 에르븀 함유 전구체들은 에르븀 함유 시클로펜타디에닐 화합물들, 에르븀 함유 아미드-계 화합물들, 및 에르븀 함유 베타-디케토네이트-계 화합물들을 포함한다(그러나 이에 제한되지는 않음). 예시적인 에르븀 함유 전구체들은, ALD에 대해, 트리스-메틸시클로펜타디에닐 에르븀(III)(Er(MeCp)₃), 에르븀 보란아미드(Er(BA)₃), Er(TMHD)₃, 에르븀(III)트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트), 및 트리스(부틸시클로펜타디에닐)에르븀(III)을 포함한다. 지르코늄 함유 전구체들은 지르코늄 함유 시클로펜타디에닐 화합물들, 지르코늄 함유 아미드-계 화합물들, 및 지르코늄 함유 베타-디케토네이트-계 화합물들을 포함할 수 있다(그러나 이에 제한되지는 않음). 예시적인 지르코늄 함유 전구체들은, ALD에 대해, 지르코늄(IV) 브로마이드, 지르코늄(IV) 클로라이드, 지르코늄(IV) 삼차-부톡시드, 테트라키스(디에틸아미도)지르코늄(IV), 테트라키스(디메틸아미도)지르코늄(IV), 테트라키스(에틸메틸아미도)지르코늄(IV), 또는 지르코늄 시클로펜타디에닐 화합물을 포함한다. 일부 예시적인 지르코늄 함유 전구체들은 테트라키스(디메틸아미도)지르코늄, 테트라키스(디에틸아미도)지르코늄, 테트라키스(N,N'-디메틸-포름아미디네이트)지르코늄, 테트라(에틸메틸아미도)하프늄, 펜타키스(디메틸아미도)탄탈럼, 및 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-헵탄-3,5-디오네이트)에르븀을 포함한다.

[0045] [0054] 일부 실시예들에서, 제1 금속 함유 전구체 및 제2 금속 함유 전구체들은, 시클로펜타디에닐-계 전구체, 트리스(메틸시클로펜타디에닐)이트륨((CH₃Cp)₃Y), 트리스(부틸시클로펜타디에닐)이트륨, 트리스(시클로펜타디에닐)이트륨, 트리스(에틸시클로펜타디에닐)이트륨, 아미디네이트-계 전구체, 트리스(N,N'-디-i-프로필포름아미디네이트)이트륨, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-헵탄-3,5-디오네이트)이트륨, 트리스(비스(트리메틸실릴)아미도)란타넘, 아미드-계 전구체, 및 베타디케토네이트-계 전구체로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

[0046] [0055] 일부 실시예들에서, 2개의 전구체들의 혼합물이 함께 도입(즉, 공동-도징)되며, 여기서, 혼합물은 제1 퍼센트의 제1 금속 함유 전구체 및 제2 퍼센트의 제2 금속 함유 전구체를 포함한다. 예컨대, 전구체들의 혼합물은, 약 1 wt% 내지 약 90 wt%, 또는 약 5 wt% 내지 약 80 wt%, 또는 약 20 wt% 내지 약 60 wt%의 제1 금속 함유 전구체, 및 약 1 wt% 내지 약 90 wt%, 또는 약 5 wt% 내지 약 80 wt%, 또는 약 20 wt% 내지 약 60 wt%의 제2 금속 함유 전구체를 포함할 수 있다. 혼합물은, 목표 타입의 플루오르화물 재료를 형성하는 데 적합한, 제1 금속(예컨대, 이트륨, 탄탈럼 등) 함유 전구체 대 제2 금속 함유 전구체의 비율을 포함할 수 있다. 제1 금속(예컨대, 이트륨, 탄탈럼 등) 함유 전구체 대 제2 금속 함유 전구체의 원자 비율은, 약 200:1 내지 약 1:200, 또는 약 100:1 내지 약 1:100, 또는 약 50:1 내지 약 1:50, 또는 약 25:1 내지 약 1:25, 또는 약 10:1 내지 약

1:10, 또는 약 5:1 내지 약 1:5일 수 있다.

[0047]

[0056] 일 실시예에서, 원자 층 증착을 사용하여, 복합 금속 플루오르화물 코팅 또는 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅이 물품의 표면 상에 공동-증착된다. 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 것은, 부분적인 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제1 지속기간 동안, 제1 금속 함유 전구체(예컨대, 희토류 금속 함유 전구체)와 표면을 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 제1 금속 함유 전구체는, 희토류 금속 함유 전구체, 지르코늄 함유 전구체, 탄탈럼 함유 전구체, hafnium 함유 전구체, 또는 알루미늄 함유 전구체 중 하나일 수 있다. 후속하여, 제1 금속 및 제2 금속을 함유하는 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 제2 지속기간 동안, 제1 금속 함유 전구체와 상이한 제2 금속 함유 전구체와 부분적인 금속 흡착 층이 접촉된다. 제2 금속 함유 전구체는, 희토류 금속 함유 전구체, 지르코늄 함유 전구체, hafnium 함유 전구체, 탄탈럼 함유 전구체, 또는 알루미늄 함유 전구체 중 적어도 하나일 수 있다. 그 후에, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 불소 소스 반응물과 공동-흡착 층이 접촉된다. 특정 실시예들에서, 코팅은, 약 1 mol% 내지 약 40 mol%, 또는 약 5 mol% 내지 약 30 mol%의 희토류 금속 또는 탄탈럼, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%, 또는 약 1 mol% 내지 약 20 mol%의 제2 금속을 함유할 수 있다. 부가적으로, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 제1 금속과 제2 금속의 균질 혼합물을 함유할 수 있다.

[0048]

[0057] 도 2a를 참조하면, 물품(205) 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 증착하기 위한 제1 금속(M1)-제2 금속(M2) 공동-증착 스킴(200)이 설명된다. 물품(205)은, 제1 금속 함유 전구체(210)(예컨대, 희토류 금속 함유 전구체)가 물품(205)의 표면에 부분적으로 흡착되어, 부분적인 금속 흡착 층(215)이 형성될 때까지, 일정 지속기간 동안, 제1 금속 함유 전구체(210)에 도입될 수 있다. 후속하여, 물품(205)은, 제2 금속 함유 전구체(220)가 물품의 남아 있는 노출된 표면들에 흡착되어, 제1 금속과 제2 금속을 함유하는 공동-흡착 층(225)이 형성될 때까지, 일정 지속기간 동안, 제2 금속 함유 전구체(220)에 도입될 수 있다. 코팅되지 않은 표면(즉, 모든 흡착 부위들이 이용가능한 표면)에 노출되는 제1 금속 함유 전구체는 부분적으로 흡착된 표면에 노출되는 제2 금속 함유 전구체보다 더 효율적으로 표면 상에 흡착될 수 있다. 따라서, 공동-흡착 층(225)은 제1 금속이 풍부할 수 있고, 즉, 제2 금속보다 더 높은 원자 농도의 제1 금속을 함유할 수 있다. 다음으로, 본원에서 설명되는 실시예들에 따른, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅(235)의 고체 플루오르화물 층(예컨대, $Y_xZr_yF_z$ 또는 YF_3 -Zr 고용체)을 성장시키기 위해, 공동-흡착 층(225)과 반응하도록, 일정 지속기간 동안, 반응물(230)에 물품(205)이 도입될 수 있다. 전구체들은 위에서 제시된 바와 같은 전구체들 중 임의의 것일 수 있다. 반응물의 도입과 함께 제1 금속과 제2 금속의 공동-증착은 M1-M2 공동-증착 사이클이라고 지칭된다. M1-M2 공동-증착 사이클은, 원하는 두께의 코팅이 달성될 때까지, m회 반복될 수 있다.

[0049]

[0058] 도 2b를 참조하면, 물품(205) 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 증착하기 위한 M2-M1 공동-증착 스킴(202)이 설명된다. 물품(205)은, 제2 금속 함유 전구체(220)가 물품(205)의 표면에 부분적으로 흡착되어, 부분적인 제2 금속 흡착 층(216)이 형성될 때까지, 일정 지속기간 동안, 제2 금속 함유 전구체(220)에 도입될 수 있다. 후속하여, 물품(205)은, 제1 금속 함유 전구체(220)가 물품의 남아 있는 노출된 표면들에 흡착되어, 공동-흡착 층(226)이 형성될 때까지, 일정 지속기간 동안, 제1 금속 함유 전구체(210)에 도입될 수 있다. 공동-흡착 층(226)은 제2 금속이 풍부할 수 있다. 다음으로, 본원에서 설명되는 실시예들에 따른, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅(236)의 고체 층(예컨대, $YZrF$)을 성장시키기 위해, 공동-흡착 층(225)과 반응하도록, 제1 반응물(230)에 물품(205)이 도입될 수 있다. 전구체들은 위에서 제시된 바와 같은 전구체들 중 임의의 것일 수 있다. 반응물의 도입과 함께 제2 금속과 제1 금속의 공동-증착은 M2-M1 공동-증착 사이클이라고 지칭된다. M2-M1 공동-증착 사이클은, 원하는 두께의 코팅이 달성될 때까지, n회 반복될 수 있다.

[0050]

[0059] 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅(235, 236)의 각각의 층은 균일하고, 연속적이고, 등각적일 수 있다. 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅들(235, 236)은 비-다공성일 수 있거나(예컨대, 0의 다공도를 가질 수 있음), 또는 실시예들에서 대략 0의 다공도(예컨대, 0% 내지 0.01%의 다공도)를 가질 수 있다. 일부 실시예들에서, 단일 ALD 증착 사이클 후에, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅(235, 236)의 각각의 층은 하나의 원자 층 미만의 두께 내지 수 개의 원자들의 두께를 가질 수 있다. 일부 유기금속 전구체 분자들은 크다. 반응물과의 반응 후에, 큰 유기 리간드들은 없어지고, 훨씬 더 작은 금속 원자들이 남게 될 수 있다. 하나의 완전 ALD 사이클(예컨대, 전구체들의 도입에 이은 반응물의 도입을 포함함)은 단일 원자 층 미만을 발생시킬 수 있다. 공동-증착 스킴(200)은 코팅(235)에 대한 목표 두께에 도달하기 위해 공동-증착 사이클을 m회 반복하는 것을 포함할 수 있다. 유사하게, 공동-증착 스킴(202)은 코팅(236)에 대한 목표 두께에 도달하기 위해 공동-증착 사이클을 n회 반복하는 것을 포함할 수 있다. M 및 N은 양의 정수 값들일 수 있다.

- [0051] [0060] 제1 금속(예컨대, 희토류 금속, Ta 등)과 제2 금속의 상대 농도들은, 사용되는 전구체들의 타입, 물품의 표면 상으로의 전구체들의 흡착 동안의 ALD 챔버의 온도, 특정 전구체들이 ALD 챔버에 남아 있는 시간량, 및 전구체들의 부분 압력들에 의해 제어될 수 있다. 예컨대, 트리스(N,N-비스(트리메틸실릴)아미드)이트륨(III) 전구체의 사용은 이트륨 시클로펜타디에닐 전구체의 사용보다 더 낮은 원자%의 이트리아를 발생시킬 수 있다.
- [0052] [0061] 일부 실시예들에서, 단일 공동-증착 사이클에서, 2개 초과와 타입들의 금속 전구체들이 물품(205)의 표면 상에 흡착된다. 예컨대, 공동-증착 사이클은 표면 상으로의 이트륨 전구체의 흡착에 이은, 표면 상으로의 지르코늄 전구체의 흡착에 이은, 표면 상으로의 하프늄 전구체의 흡착을 포함할 수 있다. 각각의 후속 전구체는 더 적은 양의 연관된 금속을 표면 상에 흡착시킬 수 있다. 따라서, 공동-흡착 층을 생성하기 위해 각각의 전구체들이 표면 상에 흡착되는 순서는 2개 이상의 상이한 금속들의 목표 비율을 달성하도록 선택될 수 있다. 수행될 수 있는 예시적인 추가적인 공동-증착 스킴은 M1-M2-M3 공동-증착 스킴을 포함하며, 그 M1-M2-M3 공동-증착 스킴에서, 제1 금속(M1)이 표면 상에 흡착된 후에, 제2 금속(M2)이 표면 상에 흡착된 후에, 제3 금속(M3)이 표면 상에 흡착된 후에, 불소 소스 반응물의 도입이 이어진다. 수행될 수 있는 다른 예시적인 공동-증착 스킴은 M2-M1-M3 공동-증착 스킴을 포함하며, 그 M2-M1-M3 공동-증착 스킴에서, 제2 금속(M2)이 표면 상에 흡착된 후에, 제1 금속(M1)이 표면 상에 흡착된 후에, 제3 금속(M3)이 표면 상에 흡착된 후에, 불소 소스 반응물의 도입이 이어진다. 수행될 수 있는 다른 예시적인 공동-증착 스킴은 M3-M1-M2 공동-증착 스킴을 포함하며, 그 M3-M1-M2 공동-증착 스킴에서, 제3 금속(M3)이 표면 상에 흡착된 후에, 제1 금속(M1)이 표면 상에 흡착된 후에, 제2 금속(M2)이 표면 상에 흡착된 후에, 불소 소스 반응물의 도입이 이어진다. 더 복잡한 금속 플루오르화물들을 생성하기 위해, 더 많은 수의 전구체들이 또한 표면 상에 흡착될 수 있다. 더 많은 수의 금속들이 사용될수록, 더 많은 수의 가능한 치환들이 가능하게 된다.
- [0053] [0062] 도 2c를 참조하면, 일부 실시예들에서, 공동-증착 ALD 프로세스(203)를 사용하여, 다층 스택이 물품(205) 상에 증착될 수 있다. 위에서 설명된 바와 같은 선택적인 버퍼 층(209)이 물품(205) 상에 증착될 수 있다. 버퍼 층(209)이 알루미늄(Al_2O_3)인 예에서, 제1 반-반응에서, 물품(205)(예컨대, A16061 기관)은, 표면 상의 모든 반응성 부위들이 소모될 때까지, 일정 지속기간 동안, 알루미늄 함유 전구체(예컨대, 트리메틸 알루미늄(TMA))(미도시)에 도입될 수 있다. 남은 알루미늄 함유 전구체는 반응 챔버 밖으로 플라싱될 수 있고, 이어서, 제2 반 사이클을 시작하기 위해, H_2O 또는 다른 산소 소스의 반응물(미도시)이 반응기 내에 주입될 수 있다. 제1 반-반응에 의해 생성된 Al 함유 흡착 층과 H_2O 분자들이 반응한 후에, Al_2O_3 의 버퍼 층(209)이 형성될 수 있다.
- [0054] [0063] 버퍼 층(209)은 균일할 수 있고, 연속적일 수 있고, 등각적일 수 있다. 실시예들에서, 버퍼 층(209)은 비-다공성일 수 있거나(예컨대, 0의 다공도를 가질 수 있음), 또는 대략 0의 다공도(예컨대, 0% 내지 0.01%의 다공도)를 가질 수 있다. 목표 두께를 갖는 버퍼 층(209)을 증착하기 위해, 다수의 완전 ALD 증착 사이클들이 구현될 수 있으며, 각각의 완전 사이클(예컨대, 알루미늄 함유 전구체의 도입, 플라싱, H_2O 반응물의 도입, 및 다시 플라싱을 포함함)은 일 원자 내지 수 개의 원자들의 추가적인 프랙션을 두께에 추가한다. 실시예들에서, 버퍼 층(209)은, 약 10 nm 내지 약 1.5 μm , 또는 약 10 nm 내지 약 15 nm, 또는 약 0.8 μm 내지 약 1.2 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0055] [0064] 후속하여, 도 2a에 관한 위의 설명에 따른 M1-M2 공동-증착 사이클, 또는 도 2b에 관한 설명에 따른 M2-M1 공동-증착 사이클이, 선택적인 버퍼 층(209)을 갖는 물품(205)에 대해 수행될 수 있다. 부분적인 흡착 층(215)을 형성하기 위해, 물품의 표면 또는 물품의 바디가 아니라, 버퍼 층(209)에 제1 금속 함유 전구체(210) 또는 제2 전구체(220)가 부분적으로 흡착될 것이다. 그 후에, 전구체들은 비활성 가스(예컨대, 질소)를 사용하여 ALD 챔버로부터 플라싱될 수 있고, 이어서, 도 2b에 관한 위의 설명에 따른 M1-M2 공동-증착 사이클, 또는 도 2a에 관한 위의 설명에 따른 M2-M1 공동-증착 사이클이, M1-M2 코팅 층(235) 및 선택적인 버퍼 층(209)을 갖는 물품(205)에 대해 수행될 수 있다.
- [0056] [0065] M1-M2 공동-증착 사이클로부터 기인하는 희토류 금속 함유 플루오르화물 층은 제1 퍼센트의 제1 금속 및 제2 퍼센트의 제2 금속을 함유할 수 있다. M2-M1 공동-증착 사이클은 제3 퍼센트의 제1 금속 및 제4 퍼센트의 제2 금속을 함유하는 추가적인 층을 발생시킨다. 실시예들에서, 제3 퍼센트는 제1 퍼센트보다 더 낮을 수 있고, 제4 퍼센트는 제3 퍼센트보다 더 높을 수 있다. 따라서, 2개의 공동-증착 사이클들을 사용하여, 버퍼 층

(209), M1-M2 층(235), 및 M2-M1 층(236)을 갖는 다층 코팅이 형성될 수 있다. 이전과 같이, 공동-증착 사이클들 중 어느 하나 또는 둘 모두가 m 또는 n회 반복될 수 있으며, 여기서, m 및 n은 각각 제로(zero) 초과와 정수들이고, 공동-증착 사이클들의 횟수를 표현한다. 일부 실시예들에서, m 대 n의 비율은 1:50 내지 약 50:1, 또는 약 1:25 내지 약 25:1, 또는 약 1:10 내지 약 10:1, 또는 약 1:2 내지 약 2:1, 또는 1:1일 수 있다. 공동-증착 사이클들은 코팅을 형성하기 위해 연속적으로 그리고/또는 교번 방식으로 수행될 수 있다. 도 2c에 대하여 설명되는 교번 층들(235 및 236)은 1:1 방식으로 공동-증착 사이클들에 의해 형성되었으며, 여기서, M2-M1 코팅 층의 각각의 단일 층에 대해 M1-M2 코팅 층의 단일 층이 존재한다. 그러나, 다른 실시예들에서, 다른 패턴들이 있을 수 있다. 예컨대, 2회의 M1-M2 공동-증착 사이클들 후에, 1회의 M2-M1 공동-증착 사이클이 이어질 수 있으며(2:1), 이어서, 이 시퀀스가 다시 반복될 수 있다.

[0057] [0066] 다양한 실시예들에 따르면, M1-M2 공동 증착 사이클은 $m*(M1+M2+F)$ 로서 표현될 수 있으며, 여기서, m은 제로 초과와 정수이고, M1-M2 공동-증착 사이클들의 횟수를 표현하고, M1은 증착되는 제1 금속(예컨대, 이트륨)의 양(mol% 단위)을 표현하고, M2는 증착되는 제2 금속의 양(mol%)을 표현하고, F는 증착되는 불소의 양(mol%)을 표현한다. M2-M1 공동-증착 사이클은 $n*(M2+M1+F)$ 로서 표현될 수 있으며, 여기서, n은 제로 초과와 정수이고, M2-M1 공동-증착 사이클들의 횟수를 표현하고, M2는 증착되는 제2 금속의 양(mol%)을 표현하고, M1은 증착되는 제1 금속(예컨대, 이트륨)의 양(mol%)을 표현하고, F는 증착되는 불소의 양(mol%)을 표현한다.

[0058] [0067] 도 2c에 도시된 바와 같이, 다음의 공식: $K*[m*(M1+M2+O) + n*(M2+M1+O)]$ 은 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅의 목표 조성을 달성하기 위해 사용될 수 있으며, 여기서, K는 제로 초과와 정수이고, 그리고 목표 두께를 달성하기 위해 수행되는 슈퍼-사이클(super-cycle)들의 횟수를 표현한다. K, m, 및 n을 조정함으로써, 전구체의 화학적 특성들과 무관하게, 코팅의 원하는 조성(예컨대, 제1 금속 대 제2 금속의 원하는 비율)이 달성될 수 있다.

[0059] [0068] 도 2c는 2개의 상이한 금속들을 사용하는 공동-증착을 예시한다. 그러나, 추가적인 실시예들에서, 위에서 설명된 바와 같이, 공동-증착은 2개 초과와 금속들로 수행될 수 있다. 2개 초과와 상이한 금속들이 사용되는 경우, 2개 초과와 상이한 공동-증착 시퀀스들이 수행될 수 있다. 예컨대, 3개 금속 공동-증착의 경우, 목표 조성을 갖는 코팅을 달성하기 위해, 다음의 공동-증착 스킴들: $M1+M2+M3+F$, $M1+M3+M2+F$, $M2+M1+M3+F$, $M2+M3+M1+F$, $M3+M1+M2+F$, $M3+M2+M1+F$ 가 상호혼합될 수 있다. 따라서, 목표 조성을 달성하기 위해, 다음의 공식: $K*[a*(M1+M2+M3+F) + b*(M1+M3+M2+F) + c*(M2+M1+M3+F) + d*(M2+M3+M1+F) + e*(M3+M1+M2+F) + f*(M3+M2+M1+F)]$ 가 사용될 수 있으며, a, b, c, d, e, 및 f는 음이 아닌 정수들이다. 각각의 공동-증착 스킴에 대한 M1, M2, 및 M3 각각의 mol%는 실험을 통해 결정될 수 있다. 유사하게, 4개 금속 공동-증착의 경우, 목표 조성을 갖는 코팅을 달성하기 위해, 다음의 공동-증착 스킴들: $M1+M2+M3+M4+F$, $M1+M3+M4+M2+F$, $M1+M4+M2+M3+F$, $M1+M3+M2+M4+F$, $M1+M4+M3+M2+F$, $M1+M2+M4+M3+F$, $M2+M1+M3+M4+F$, $M2+M3+M4+M1+F$, $M2+M4+M1+M3+F$, $M2+M1+M4+M3+F$, $M2+M3+M1+M4+F$, $M2+M4+M3+M1+F$, $M3+M1+M2+M4+F$, $M3+M2+M4+M1+F$, $M3+M4+M1+M2+F$, $M3+M1+M4+M2+F$, $M3+M2+M1+M4+F$, $M3+M4+M2+M1+F$, $M4+M1+M2+M3+F$, $M4+M2+M3+M1+F$, $M4+M3+M1+M2+F$, $M4+M1+M3+M2+F$, $M4+M2+M1+M3+F$, $M4+M3+M3+M1+F$ 가 상호혼합될 수 있다. 따라서, 목표 조성을 달성하기 위해, 다음의 공식: $K*[a*(M1+M2+M3+M4+F)+b*(M1+M3+M4+M2+F)+c*(M1+M4+M2+M3+F)+d*(M1+M3+M2+M4+F)+e*(M1+M4+M3+M2+F)+f*(M1+M2+M4+M3+F)+g*(M2+M1+M3+M4+F)+h*(M2+M3+M4+M1+F)+i*(M2+M4+M1+M3+F)+j*(M2+M1+M4+M3+F)+k*(M2+M3+M1+M4+F)+l*(M2+M4+M3+M1+F)+m*(M3+M1+M2+M4+F)+n*(M3+M2+M4+M1+F)+o*(M3+M4+M1+M2+F)+p*(M3+M1+M4+M2+F)+q*(M3+M2+M1+M4+F)+r*(M3+M4+M2+M1+F)+s*(M4+M1+M2+M3+F)+t*(M4+M2+M3+M1+F)+u*(M4+M3+M1+M2+F)+v*(M4+M1+M3+M2+F)+w*(M4+M2+M1+M3+F)+x*(M4+M3+M3+M1+F)]$ 가 사용될 수 있으며, 여기서, a 내지 x는 음이 아닌 정수들이다.

[0060] [0069] 도즈 시간 비율은 제1 금속(예컨대, 이트륨) 전구체 노출 시간 대 제2 금속 전구체 노출 시간의 비율로서 표현될 수 있다. 전구체 재료들의 비율 및 도즈 시간은 제어가능한 반면에, 표면에 대한 전구체들의 점착, 점착 계수(sticking coefficient), 및 화학적 상호작용은 제어가능하지 않을 수 있음이 유의되어야 한다. ALD 챔버의 압력 및 온도는 또한, 표면 상으로의 전구체들의 흡착에 영향을 미친다. 예컨대, Zr의 반응도는 Y보다 약간 더 높고, 그에 따라, 지르코늄과 이트륨의 혼합물을 갖는 결과적인 코팅은 지르코늄이 풍부할 수 있다. 챔버 내의 평형 조건들 하에서, 도즈 시간들은 원하는 조성을 달성하기 위해 조정될 수 있다. 평형에서, 조성은 재료들의 점착 계수 및 전구체들의 화학적 반응도에 의해 제한된다. 일부 실시예들에서, 제1 금속 함유 전구체와 제2 금속 함유 전구체의 도입 사이에 퍼지가 존재하지 않는데, 이는 퍼지가 물품 상으로의 재료들의 흡착에 영향을 미칠 수 있기 때문이다.

[0061] [0070] 실시예들에서, 목표 제1 mol%의 제1 금속 및 목표 제2 mol%의 제2 금속을 발생시키기 위해, 제1 횟수의

M1-M2 공동-증착 사이클들과 제2 횡수의 M2-M1 공동-증착 사이클들의 비율이 선택될 수 있다. 게다가, 복수의 증착 수퍼-사이클들이 수행될 수 있으며, 여기서, 각각의 증착 수퍼-사이클은 제1 횡수의 M1-M2 공동-증착 사이클들을 수행하는 것, 및 제2 횡수의 M2-M1 증착 사이클들을 수행하는 것을 포함한다.

[0062] [0071] 제1 금속 함유 플루오르화물 층 두께 대 버퍼 층 두께의 비율은, 200:1 내지 1:200, 또는 약 100:1 내지 1:100, 또는 약 50:1 내지 약 1:50일 수 있다. 제1 금속 함유 플루오르화물 층 두께 대 버퍼 층 두께의 더 높은 비율(예컨대, 200:1, 100:1, 50:1, 20:1, 10:1, 5:1, 2:1 등)은 더 양호한 침식 및 부식 내성을 제공할 수 있는 한편, 제1 금속-함유 플루오르화물 층 두께 대 버퍼 층 두께의 더 낮은 비율(예컨대, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100, 1:200)은 더 양호한 열 내성(예컨대, 열 사이클링에 의해 야기되는 박리 및/또는 크래킹에 대한 개선된 내성)을 제공할 수 있다. 두께 비율은 특정 챔버 애플리케이션들에 따라 선택될 수 있다. 예에서, 높은 스퍼터 레이트를 갖는 용량성 커플링 플라즈마 환경의 경우, 50 nm 버퍼 Al_2O_3 층 상에 1 μm 의 상단 층이 증착될 수 있다. 에너제틱(energetic) 이온 충격이 없는 고온 화학물 또는 라디칼 환경의 경우, 500 nm의 바닥 층과 100 nm의 상단 층이 최적일 수 있다.

[0063] [0072] 도 2d를 참조하면, 물품(205)이 ALD 챔버 내에 삽입될 수 있다. 이 실시예에서, 공동-증착 프로세스는 물품의 표면 상에 적어도 2개의 전구체들을 동시에 공동-도징하는 것을 수반한다. 물품(205)은, 물품의 표면 또는 물품의 바닥에 전구체들(210, 220)의 혼합물이 완전히 흡착되어 공동-흡착 층(227)이 형성될 때까지, 일정 지속기간 동안, 전구체들(210, 220)의 혼합물에 도입될 수 있다. 2개의 전구체들(A 및 B), 이트륨-함유 전구체와 다른 희토류 금속 플루오르화물 전구체의 혼합물이 임의의 수의 비율들, 예컨대 A90+B10, A70+B30, A50+B50, A30+B70, A10+A90 등으로 챔버 내에 공동-주입되고(A_xB_y), 물품의 표면 상에 흡착된다. 이들 예들에서, x 및 y는 A_xB_y 에 대한 원자 비율(mol%)들로 표현된다. 예컨대, A90+B10은 90 mol%의 A 및 10 mol%의 B이다. 일부 실시예들에서, 적어도 2개의 전구체들이 사용되고, 다른 실시예들에서는, 적어도 3개의 전구체들이 사용되며, 더 추가적인 실시예들에서는, 적어도 4개의 전구체들이 사용된다. 후속하여, 고체 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅(235)을 성장시키기 위해, 공동-흡착 층(227)과 반응하도록, 반응물(230)에 공동-흡착 층(227)을 갖는 물품(205)이 도입될 수 있다. 도시된 바와 같이, 희토류 금속 함유 코팅(235)의 공동-도징에 의한 공동-증착은 원하는 코팅 두께를 달성하기 위해 m회 반복될 수 있으며, 여기서, m은 1 초과인 정수 값이다.

[0064] [0073] ALD 프로세스들은 프로세스의 타입에 따라 다양한 온도들로 실시될 수 있다. 특정 ALD 프로세스에 대한 최적의 온도 범위는 "ALD 온도 윈도우(ALD temperature window)"라고 지칭된다. ALD 온도 윈도우 미만의 온도들은 불량한 성장 레이트들 및 비-ALD 타입 증착을 초래할 수 있다. ALD 온도 윈도우를 초과하는 온도들은 화학 기상 증착(CVD) 메커니즘을 통해 반응들이 이루어지게 할 수 있다. ALD 온도 윈도우는 약 100 °C 내지 약 650 °C의 범위일 수 있다. 일부 실시예들에서, ALD 온도 윈도우는 약 20 °C 내지 약 200 °C, 또는 약 25 °C 내지 약 150 °C, 또는 약 100 °C 내지 약 120 °C, 또는 약 20 °C 내지 125 °C이다.

[0065] [0074] ALD 프로세스는, 복잡한 기하학적 형상들, 고 종횡비들을 갖는 홀들(예컨대, 세공들), 및 3-차원 구조들을 갖는 표면들 및 물품들 상에 균일한 두께를 갖는 등각 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 가능하게 한다. 표면에 대한 각각의 전구체의 충분한 노출 시간은, 전구체가 분산될 수 있게 하여, 표면의 모든 3-차원의 복잡한 피쳐들을 포함하는 표면 전체와 완전히 반응할 수 있게 한다. 고 종횡비 구조들 내의 등각 ALD를 획득하기 위해 활용되는 노출 시간은 종횡비의 제공에 비례하고, 모델링 기법들을 사용하여 예측될 수 있다. 부가적으로, ALD 기법은 다른 일반적으로 사용되는 코팅 기법들에 비해 유리한데, 이는 ALD 기법이, 소스 재료들(이트륨, 분말 공급원료(feedstock) 및 소결된 타겟(target)들)의 오래 걸리고 어려운 제작을 필요로 하지 않으면서, 특정 조성 또는 제제의 인-시튜 온 디맨드(in-situ on demand) 재료 합성을 가능하게 하기 때문이다.

[0066] [0075] 다른 가능한 ALD 증착 기법은 다수의 상이한 금속 플루오르화물 층들의 순차적인 증착에 이은 그 층들 사이의 상호확산을 수반한다. 이는 제1 금속에 대한 제1 전구체를 도입한 후에 제1 반응물을 도입하여 제1 금속 플루오르화물 층을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 후속하여, 제2 금속에 대한 제2 전구체가 도입된 후에 제1 반응물 또는 제2 반응물이 도입되어 제2 금속 플루오르화물 층이 형성될 수 있다. 이어서, 일부 실시예들에서, 어닐링 동작이 수행될 수 있다.

[0067] [0076] 일부 실시예들에서, 균질 금속 플루오르화물 코팅을 생성하기 위해, 위에서 설명된 ALD 증착 기법들 중 2개 이상이 조합될 수 있다. 예컨대, 공동-증착과 공동-도징이 조합될 수 있고, 공동-증착과 순차적인 증착이 조합될 수 있고, 그리고/또는 공동-도징과 순차적인 증착이 조합될 수 있다. 예에서, 물품의 표면 상에 이트륨 및 에르븀을 흡착시키기 위해, 이트륨 전구체와 에르븀 전구체의 혼합물이 ALD 챔버 내에 주입될 수 있다. 후

속하여, 추가로 표면 상에 지르코늄 및 하프늄을 흡착시키기 위해, 지르코늄 전구체와 하프늄 전구체의 혼합물이 ALD 챔버 내에 주입될 수 있다. 후속하여, $Y_xEr_wZr_xHf_yF_z$ 코팅을 형성하기 위해, 불소 소스 반응물이 ALD 챔버 내에 주입될 수 있다.

- [0068] [0077] 도 3a는 공동-증착 ALD 프로세스에 의해 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위한 방법(300)을 예시한다. 방법(300)은 본원에서 설명되는 임의의 물품들을 코팅하기 위해 사용될 수 있다. 방법(300)은 선택적으로, 코팅을 형성하기 위한 전구체들을 선택하는 것에 의해 시작될 수 있다. 조성 선택 및 형성 방법은 동일한 엔티티(entity) 또는 다수의 엔티티들에 의해 수행될 수 있다.
- [0069] [0078] 방법(300)은 선택적으로, 블록(305)에서, 산성 용액으로 물품을 세정하는 단계를 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 물품은 산성 용액의 배스(bath)에 배정된다. 실시예들에서, 산성 용액은 플루오르화 수소산(HF) 용액, 염화 수소산(HCl) 용액, 질산(HNO₃) 용액, 또는 이들의 조합일 수 있다. 산성 용액은 물품으로부터 표면 오염물들을 제거할 수 있고, 그리고/또는 물품의 표면으로부터 산화물을 제거할 수 있다. 산성 용액으로 물품을 세정하는 것은 ALD를 사용하여 증착되는 코팅의 품질을 개선할 수 있다. 일 실시예에서, 석영으로 제조된 챔버 컴포넌트들을 세정하기 위해, 대략 0.1 내지 5.0 vol% HF를 함유하는 산성 용액이 사용된다. 일 실시예에서, Al₂O₃로 제조된 물품들을 세정하기 위해, 대략 0.1 내지 20 vol% HCl을 함유하는 산성 용액이 사용된다. 일 실시예에서, 알루미늄 및 부가적인 금속들로 제조된 물품들을 세정하기 위해, 대략 5 내지 15 vol% HNO₃를 함유하는 산성 용액이 사용된다.
- [0070] [0079] 블록(310)에서, ALD 증착 챔버 내에 물품이 로딩된다. 블록(325)에서, 방법(300)은 선택적으로, ALD를 사용하여 물품의 바디 또는 물품의 표면 상에 버퍼 층을 증착하는 단계를 포함한다. 블록(320)에서, 물품 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하기 위해 ALD가 수행된다. 적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클(330)이 수행된다. M1-M2 공동-증착 사이클은, 블록(335)에서, 물품(버퍼 층을 갖거나 또는 갖지 않음)을 포함하는 ALD 챔버 내에 제1 금속 함유 전구체를 도입하는 것을 포함한다. 제1 금속 함유 전구체는, 부분적인 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 물품의 바디 또는 물품의 표면과 접촉한다. 블록(340)에서, 부분적인 금속 흡착 층을 갖는 물품을 포함하는 ALD 챔버 내에 제2 금속 함유 전구체가 도입된다. 제2 금속 함유 전구체는, M1-M2 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 물품의 남아 있는 노출된 표면들 또는 물품의 바디와 접촉한다. 블록(345)에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 반응물이 ALD 챔버 내에 도입되고, M1-M2 공동-흡착 층과 반응한다.
- [0071] [0080] 도 3b는 공동-증착 ALD 프로세스에 의해 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하는 방법(302)을 예시한다. 방법(302)은 본원에서 설명되는 임의의 물품들을 코팅하기 위해 사용될 수 있다. 방법(302)은 선택적으로, 코팅을 형성하기 위한 전구체들을 선택하는 것에 의해 시작될 수 있다. 조성 선택 및 형성 방법은 동일한 엔티티 또는 다수의 엔티티들에 의해 수행될 수 있다.
- [0072] [0081] 방법(302)은 선택적으로, 블록(305)에서, 산성 용액으로 물품을 세정하는 단계를 포함할 수 있다. 블록(310)에서, ALD 증착 챔버 내에 물품이 로딩된다. 블록(325)에서, 방법(302)은 선택적으로, ALD를 사용하여 물품의 바디 또는 물품의 표면 상에 버퍼 층을 증착하는 단계를 포함한다. 블록(321)에서, 물품 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하기 위해 ALD가 수행된다. 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클(331)이 수행된다. M2-M1 공동-증착 사이클은, 블록(336)에서, 물품(버퍼 층을 갖거나 또는 갖지 않음)을 포함하는 ALD 챔버 내에 제2 금속 함유 전구체를 도입하는 것을 포함한다. 제2 금속 함유 전구체는, 부분적인 금속 함유 흡착 층을 형성하기 위해, 물품의 바디 또는 물품의 표면과 접촉한다. 블록(341)에서, 제2 금속 흡착 층을 갖는 물품을 포함하는 ALD 챔버 내에 제1 금속 함유 전구체가 도입된다. 제1 금속 함유 전구체는, M2-M1 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 물품의 남아 있는 노출된 표면들 또는 물품의 바디와 접촉한다. 블록(346)에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 반응물이 ALD 챔버 내에 도입되고, M2-M1 공동-흡착 층과 반응한다.
- [0073] [0082] 도 3c는 블록(330)에서 적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클을 수행하는 단계를 포함하는, 본원에서 설명되는 바와 같은 다층 코팅을 형성하는 조합된 방법(303)을 예시한다. 후속하여, 블록(332)에서, ALD 챔버가 비활성 가스로 퍼징된다. 블록(350)에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클이 수행된다. 위에서 논의된 바와 같이, 공동-증착 사이클들은, 희토류 금속 함유 코팅의 원하는 조성을 달성하기 위해, 임의의 횟수 및 임의의 순서로 반복될 수 있다. 도시되지 않았지만, 일부 실시예들에서, 증착된 코팅은 어닐링될 수 있다. 제2 금속이 알루미늄인 코팅들에 대해 최대 약 500 °C의

어닐링 온도가 사용될 수 있다.

- [0074] [0083] 도 3d는 본원에서 설명되는 실시예들에 따른, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-도징함으로써 공동-증착하는 방법(304)을 예시한다. 방법(304)은 선택적으로, 블록(305)에서, 산성 용액으로 물품을 세정하는 단계를 포함할 수 있다. 블록(310)에서, ALD 증착 챔버 내에 물품이 로딩된다. 블록(325)에서, 방법(302)은 선택적으로, ALD를 사용하여 물품의 바디 또는 물품의 표면 상에 버퍼 층을 증착하는 단계를 포함한다.
- [0075] [0084] 블록(322)에서, 물품(205) 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-도징함으로써 공동-증착하기 위해 ALD가 수행된다. 적어도 하나의 공동-증착 사이클이 수행된다(332). 공동-증착 사이클은, 블록(355)에서, 물품(버퍼 층을 갖거나 또는 갖지 않음)을 포함하는 ALD 챔버 내에 제1 금속 함유 전구체와 제2 금속 함유 전구체의 혼합물을 도입하는 것을 포함한다. 제1 금속 함유 전구체 및 제2 금속 함유 전구체는 독립적으로, 희토류 금속, 지르코늄, 알루미늄, hafnium, 및 탄탈럼으로부터 선택되는 금속을 포함할 수 있다. 전구체들의 혼합물은, 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 물품의 바디 또는 물품의 표면과 접촉한다. 블록(360)에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 반응물이 ALD 챔버 내에 도입되고, 공동-흡착 층과 반응한다. 공동-증착 사이클은 원하는 두께의 코팅을 달성하는 데 필요한 횟수만큼 반복될 수 있다.
- [0076] [0085] 실시예들에 따르면, 방법들은, 원자 층 증착을 사용하여, 물품의 표면 상에 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계를 포함할 수 있다. 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계는, 부분적인 제1 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제1 지속기간 동안, 제1 전구체와 표면을 접촉시키는 단계 - 제1 전구체는 희토류 금속 함유 전구체, 지르코늄 함유 전구체, hafnium 함유 전구체, 탄탈럼 함유 전구체, 또는 알루미늄 함유 전구체로부터 선택됨 -; 제1 금속과 제2 금속을 포함하는 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 제2 지속기간 동안, 제1 전구체와 상이한 제2 전구체와 부분적인 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계 - 제2 전구체는 희토류 금속 함유 전구체, 지르코늄 함유 전구체, hafnium 함유 전구체, 탄탈럼 함유 전구체, 또는 알루미늄 함유 전구체로부터 선택됨 -; 및 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 형성하기 위해, 반응물과 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 특정 실시예들에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제1 금속, 및 약 1 mol% 내지 약 40 mol%의 제2 금속을 포함하며, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅은 제1 금속과 제2 금속의 균질 혼합물일 수 있다.
- [0077] [0086] 실시예들에 따르면, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계는 적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클을 수행하는 단계를 포함하며, 그 적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클을 수행하는 단계는, 부분적인 제1 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제1 금속 함유 전구체와 표면을 접촉시키는 단계; 후속하여, M1-M2 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 제2 금속 함유 전구체와 부분적인 제1 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및 반응물과 M1-M2 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계를 포함한다. 적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클은, 제1 퍼센트의 제1 금속 및 제2 퍼센트의 제2 금속을 함유하는 층을 발생시킬 수 있다.
- [0078] [0087] 실시예들에서, 희토류 금속 함유 플루오르화물 코팅을 공동-증착하는 단계는 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클을 수행하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 그 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클을 수행하는 단계는, 부분적인 제2 금속 흡착 층을 형성하기 위해, 제2 금속 함유 전구체와 표면을 접촉시키는 단계; 후속하여, M2-M1 공동-흡착 층을 형성하기 위해, 희토류 금속 함유 전구체와 부분적인 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및 반응물과 M2-M1 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계를 포함한다. 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클은, 제3 퍼센트의 제1 금속과 제4 퍼센트의 제2 금속을 포함하는 부가적인 층을 발생시킬 수 있으며, 여기서, 제3 퍼센트는 제1 퍼센트보다 더 낮고, 제4 퍼센트는 제2 퍼센트보다 더 높다.
- [0079] [0088] 본원에서 설명되는 실시예들에 따른 방법들은, 목표 제1 mol%의 제1 금속 및 목표 제2 mol%의 제2 금속을 발생시키는, 제1 횟수의 M1-M2 공동-증착 사이클들과 제2 횟수의 M2-M1 공동-증착 사이클들의 비율을 선택하는 단계; 및 복수의 증착 수퍼-사이클들을 수행하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 여기서, 각각의 증착 수퍼-사이클은 제1 횟수의 M1-M2 공동-증착 사이클들을 수행하는 것, 및 제2 횟수의 M2-M1 증착 사이클들을 수행하는 것을 포함한다. 실시예들에 따르면, 적어도 하나의 M1-M2 공동-증착 사이클을 수행하는 단계는, 약 50 밀리초 내지 약 60 초, 또는 약 1 초 내지 약 60 초, 또는 약 5 초 내지 약 60 초, 또는 약 10 초 내지 약 60 초 동안, 희토류 금속 함유 전구체와 표면을 접촉시키는 단계; 약 50 밀리초 내지 약 60 초, 또는 약 1 초 내지 약 60 초, 또는 약 5 초 내지 약 60 초, 또는 약 10 초 내지 약 60 초 동안, 제2 금속 함유 전구체와 부분적인 제1 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및 약 50 밀리초 내지 약 60 초, 또는 약 1 초 내지 약 60 초, 또는 약 5 초 내지 약 60 초, 또는 약 10 초 내지 약 60 초 동안, 반응물과 M1-M2 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계; 및 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클을 수행하는 단계를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 M2-M1 공동-증착 사이클을

수행하는 단계는, 약 50 밀리초 내지 약 60 초, 또는 약 1 초 내지 약 60 초, 또는 약 5 초 내지 약 60 초, 또는 약 10 초 내지 약 60 초 동안, 제2 금속 함유 전구체와 표면을 접촉시키는 단계; 약 50 밀리초 내지 약 60 초, 또는 약 1 초 내지 약 60 초, 또는 약 5 초 내지 약 60 초, 또는 약 10 초 내지 약 60 초 동안, 희토류 금속 함유 전구체와 부분적인 금속 흡착 층을 접촉시키는 단계; 및 약 50 밀리초 내지 약 60 초, 또는 약 1 초 내지 약 60 초, 또는 약 5 초 내지 약 60 초, 또는 약 10 초 내지 약 60 초 동안, 반응물과 M2-M1 공동-흡착 층을 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0080] [0089] 다음의 예들은 본원에서 설명되는 실시예들의 이해를 돕기 위해 설명되며, 본원에서 설명 및 청구되는 실시예들을 구체적으로 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 당업자의 이해 범위 내에 있을, 알려져 있지 않거나 또는 향후 개발되는 모든 등가물들의 치환, 및 형식의 변화들 또는 실험 설계의 사소한 변화들을 포함하는 그러한 변형들은, 본원에 포함된 실시예들의 범위 내에 속하는 것으로 고려될 것이다. 이들 예들은 본원에서 설명되는 방법들을 수행함으로써 달성될 수 있다.

[0082] **예 1 - Y_2O_3 코팅에 대한 불소의 영향**

[0090] 원자 층 증착을 사용하여 챔버 컴포넌트 상에 이트륨 산화물 코팅이 증착되었다. 코팅된 기판은, 450 °C의 온도로, 화학 기상 증착 챔버에서, 3,000 사이클의 질소 삼플루오르화물(NF_3) 플라즈마를 거쳤다. 기판 상의 Y_2O_3 코팅의 측면면 시점 TEM(transmission electron microscopy) 이미지가 획득되었다. Y_2O_3 코팅의 TEM/EDS(transmission electron microscopy energy-dispersive x-ray spectroscopy) 라인 스캔이 또한 획득되었다. Y_2O_3 기판의 NF_3 프로세싱 동안, Y_2O_3 내로의 비제어 불소(F) 확산/반응이 코팅 및 아래 놓인 기판을 손상시켰다. 불소는, (1) 코팅의 표면 악화를 야기하였고; (2) 부식 및 그에 따른 입자 생성을 야기하였고; (3) 코팅을 통해 확산되었고; 그리고 (4) 코팅의 박리 및 크랙킹의 리스크를 증가시켰다.

[0085] **예 2 - ALD에 의해 제조된 Al_2O_3 , Y_2O_3 , 및 YF_3 코팅들의 비교**

[0091] ALD 증착 스킴을 사용하여, Al_2O_3 , Y_2O_3 , 또는 YF_3 코팅을 갖는 샘플 쿠폰(coupon)들이 제조되었다. Al_2O_3 코팅은 500 nm의 두께를 가졌고, Y_2O_3 코팅은 100 nm의 두께를 가졌고, YF_3 코팅은 100 nm의 두께를 가졌다. 각각의 샘플은, 300 W의 RF 소스 전력 및 75 °C의 온도로, 34 RF-시간 동안, CF_4 유도성 커플링 플라즈마에 노출되었다.

[0087] [0092] CF_4 플라즈마에 대한 노출 후에, YF_3 및 Y_2O_3 코팅들 둘 모두 두께의 감소를 갖지 않았지만(예컨대, 대략 0의 에칭 레이트), YF_3 코팅이 미세구조 열화(microstructure degradation)를 또한 갖지 않은 반면에, Y_2O_3 코팅은 상당한 미세구조 열화를 겪었다. Y_2O_3 코팅은 고밀도 나노-크랙들 및 박리를 가진 반면에, YF_3 코팅은 이들 피쳐들을 갖지 않았다. 임의의 특정 이론에 의해 구속되는 것은 아니지만, Y_2O_3 코팅들이 불소 플라즈마에 노출될 때, 불소가 코팅 내로 확산되어 산소 분자들을 치환하여, Y_2O_3 코팅의 부피 팽창을 야기함으로써, 코팅의 박리 및 나노-크랙들을 발생시키는 것으로 여겨진다. 나노-크랙들이 발생하기 전에, Y_2O_3 코팅 및 YF_3 코팅은 확산 배리어로서 작용하고, 그리고 코팅된 물품 내의 금속들이 코팅을 통해 확산하여, 프로세싱되는 기판들을 오염시키는 것을 방지한다. 그러나, Y_2O_3 코팅 내의 나노-크랙들은 Y_2O_3 코팅이 더 이상 확산 배리어로서 작용하지 않게 하는데, 이는 나노-크랙들로 인하여 금속들이 코팅을 통해 확산될 수 있게 되기 때문이다. 부가적으로, 나노-크랙들은 Y_2O_3 코팅이 박편화되어 떨어져서, 프로세싱되는 기판들 상에 입자 오염을 생성하게 한다. 대조적으로, YF_3 코팅에는 나노-크랙들이 생성되지 않기 때문에, YF_3 코팅은 양호한 확산 배리어로 유지되고, 그리고 불소-풍부 플라즈마에 대한 반복된 노출 후에도 입자 오염을 야기하지 않는다. 산소 대신 불소가 코팅에 사용되는 경우, 불소가 YF_3 코팅 내로 확산될 수 있지만, YF_3 코팅은 부피 팽창되지 않고, 그에 따라, 나노-크랙들을 형성하지 않고 박리되지 않는다. Al_2O_3 코팅은 상당한 에칭을 거쳤고, 그에 따라, 두께가 500 nm로부터 약 225 nm로 감소되었다(즉, 약 275 nm가 에칭되어 제거되었음).

[0088] [0093] YF_3 및 Y_2O_3 에 대하여 위에서 나타난 상황들과 유사한 상황들이 또한, 다른 희토류 산화물과 희토류 플루

오르화물 비교들에 대해 입증되었다. 예컨대, CF_4 플라즈마에 노출된, $Y_xZr_yO_z$ 코팅과 $Y_xZr_yF_z$ 코팅의 비교는, $Y_xZr_yO_z$ 코팅이 나노-크래킹을 겪는 한편(그에 따라, 더 이상 확산 배리어로서 기능하지 않고 입자 오염을 야기하는 한편), $Y_xZr_yF_z$ 코팅은 나노-크래킹을 겪지 않는 것(그에 따라, 확산 배리어로서 기능하고 입자 오염을 야기하지 않는 것)을 나타낸다. 다른 단일 금속 및 다-금속 희토류 산화물들과 단일 금속 및 다-금속 희토류 플루오르화물들의 비교들에 대해, 동일한 결과들이 또한 발생된다.

[0089] [0094] 이전의 설명은 본 발명의 여러 실시예들의 양호한 이해를 제공하기 위해, 다수의 특정 세부사항들, 이를테면, 특정 시스템들, 컴포넌트들, 방법들 등의 예들을 제시한다. 그러나, 본 발명의 적어도 일부 실시예들이 이들 특정 세부사항들 없이도 실시될 수 있다는 것이 당업자에게 자명할 것이다. 다른 경우들에서, 본 발명을 불필요하게 불명료히 하는 것을 방지하기 위해, 잘-알려져 있는 컴포넌트들 또는 방법들은 상세히 설명되지 않거나, 또는 간단한 블록도 형식으로 제공된다. 따라서, 제시된 특정 세부사항들은 단지 예시적인 것일 뿐이다. 특정 구현들은 이들 예시적인 세부사항들로부터 변화될 수 있고, 여전히, 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 고려될 수 있다.

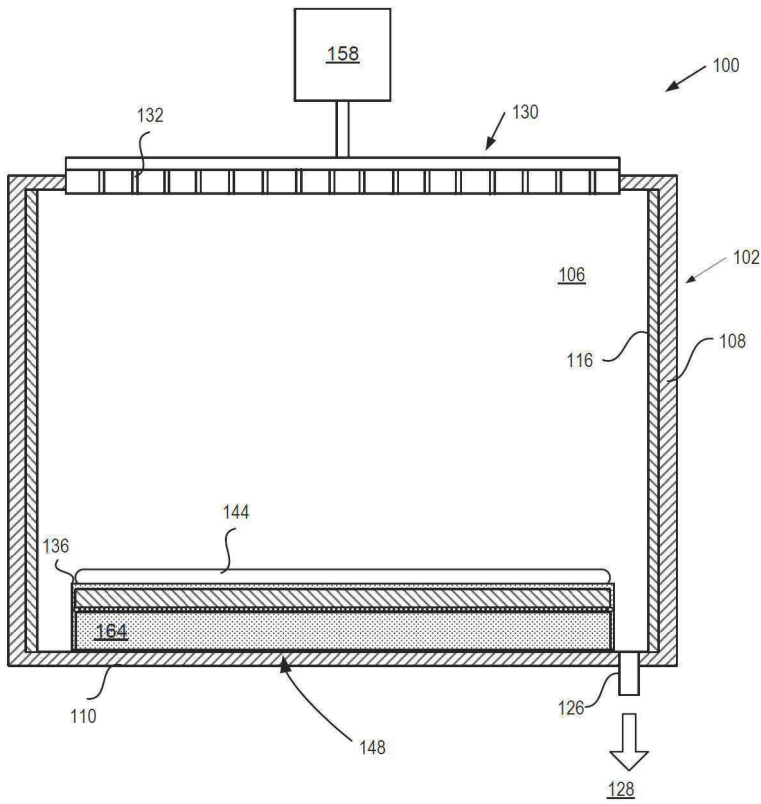
[0090] [0095] "일 실시예" 또는 "실시예"에 대한 본 명세서 전체에 걸친 참조는, 실시예에 관하여 설명되는 특정 특징, 구조, 또는 특성이 적어도 하나의 실시예에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸친 다양한 위치들에서의 "일 실시예에서" 또는 "실시예에서"와 같은 문구의 출현들이 모두, 반드시 동일한 실시예를 참조하는 것은 아니다. 부가하여, "또는"이라는 용어는 배타적 "또는"보다는 포괄적 "또는"을 의미하는 것으로 의도된다. "약" 또는 "대략"이라는 용어가 본원에서 사용되는 경우, 이는 제공된 공칭 값이 $\pm 10\%$ 내에서 정확하다는 것을 의미하는 것으로 의도된다.

[0091] [0096] 본원의 방법들의 동작들이 특정 순서로 도시 및 설명되지만, 특정 동작들이 역순으로 수행될 수 있거나 또는 특정 동작이 다른 동작들과 적어도 부분적으로 동시에 수행될 수 있도록, 각각의 방법의 동작들의 순서가 변경될 수 있다. 다른 실시예에서, 별개의 동작들의 서브-동작들 또는 명령들은 간헐적 및/또는 교번적 방식으로 이루어질 수 있다.

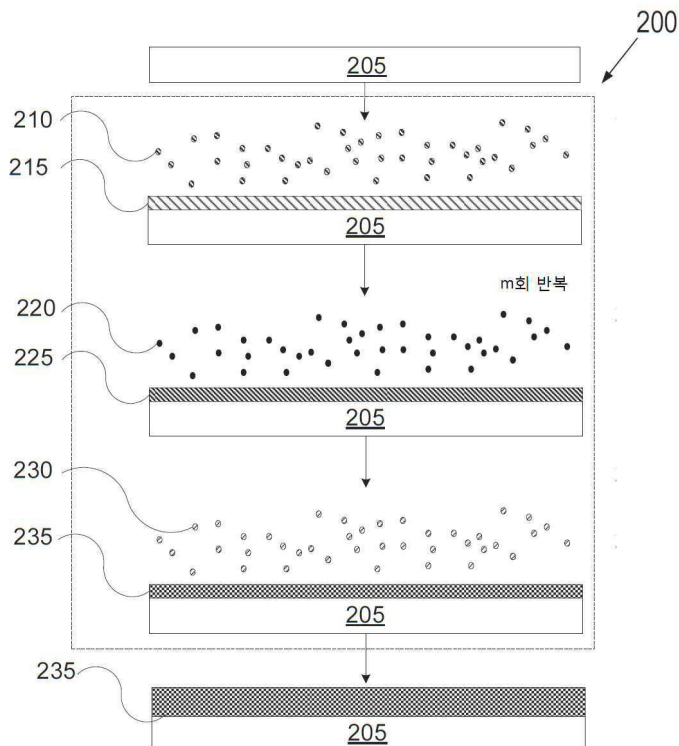
[0092] [0097] 위의 설명은 예시적인 것으로 의도되고, 제한적인 것으로 의도되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 다수의 다른 실시예들은 위의 설명을 읽고 이해할 시에 당업자에게 자명하게 될 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는, 첨부된 청구항들에 의해 권리가 부여되는 균등물들의 전체 범위와 함께, 첨부된 청구항들에 관하여 결정되어야 한다.

도면

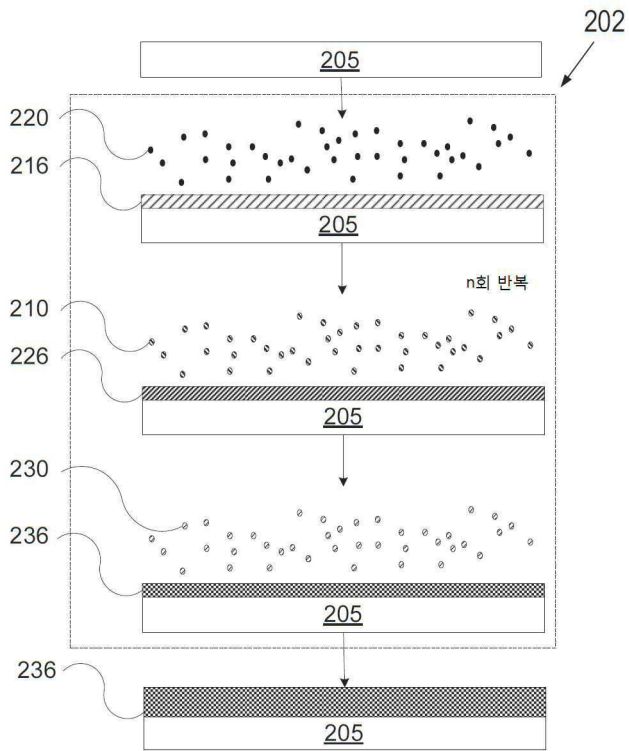
도면1



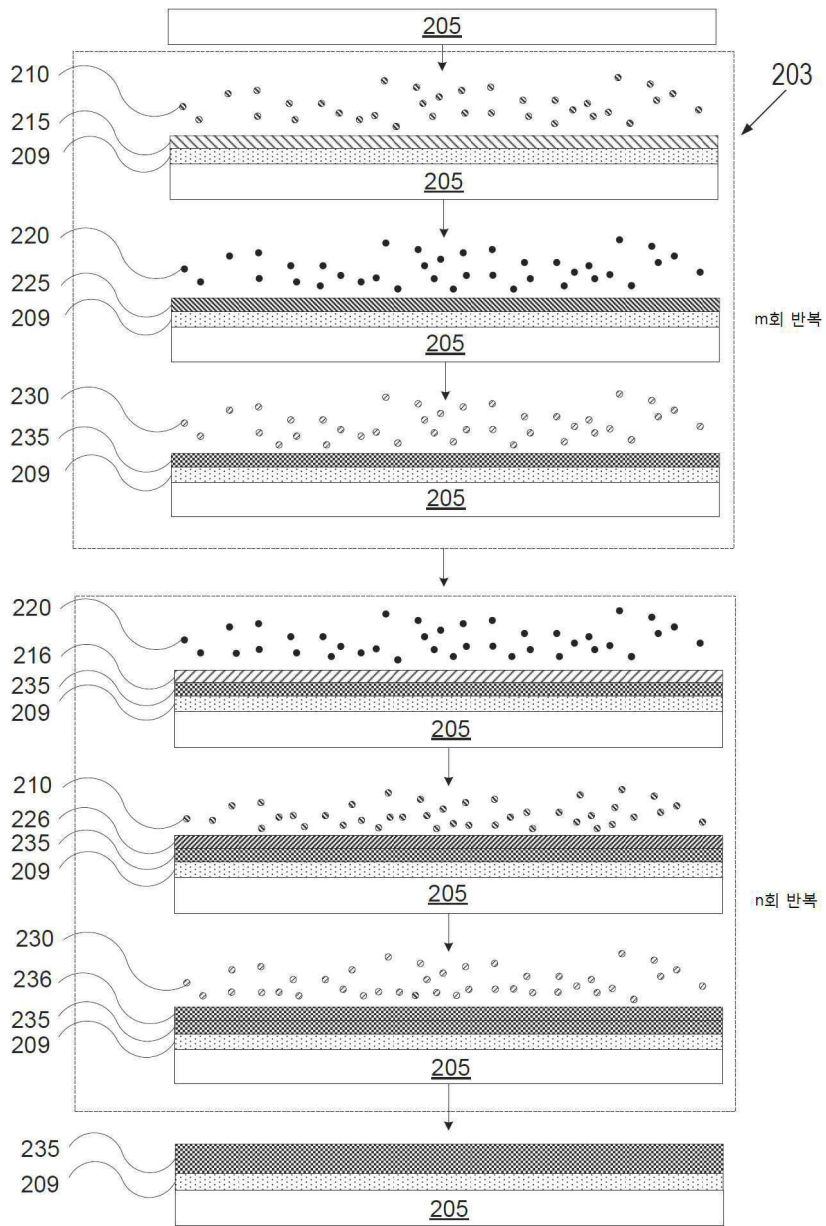
도면2a



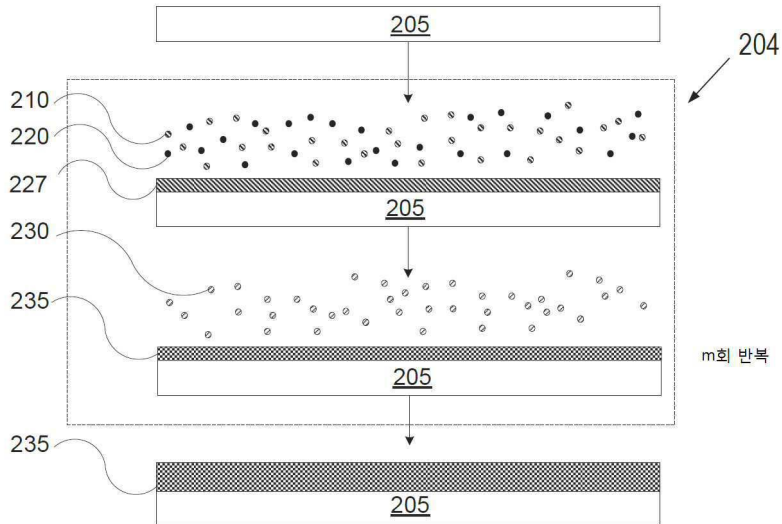
도면 2b



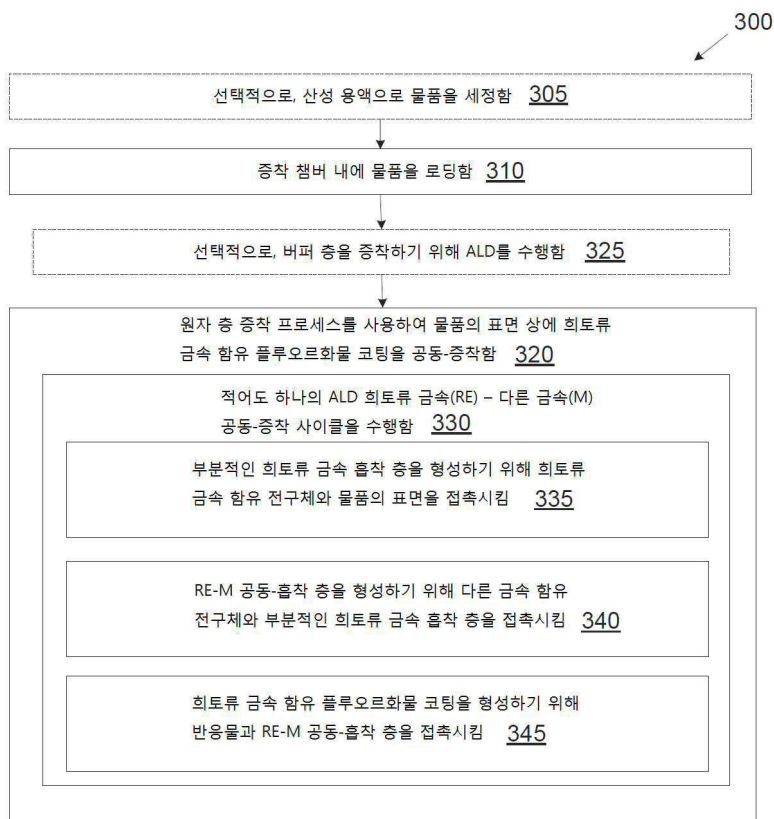
도면2c



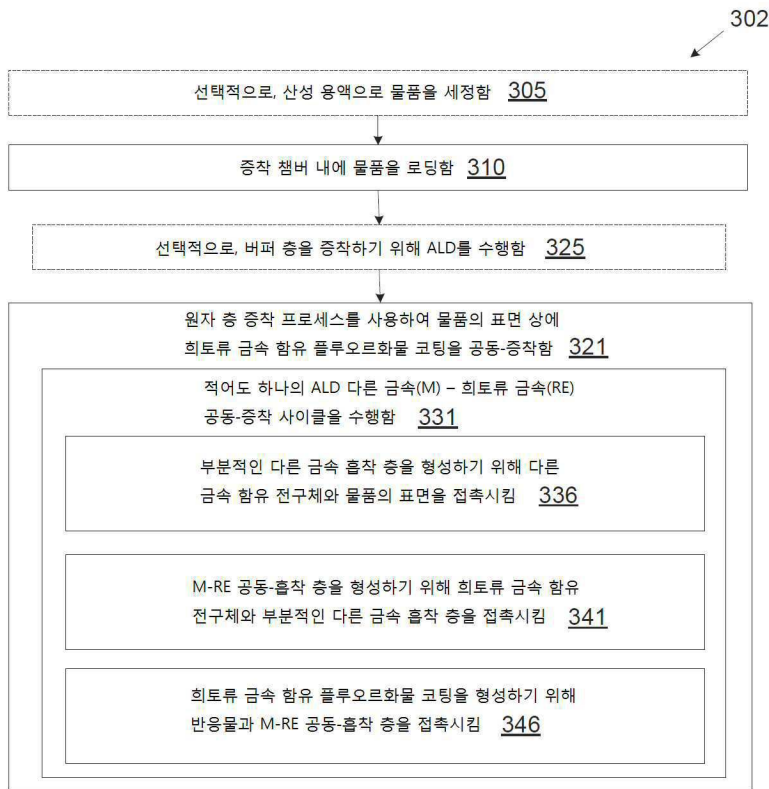
도면2d



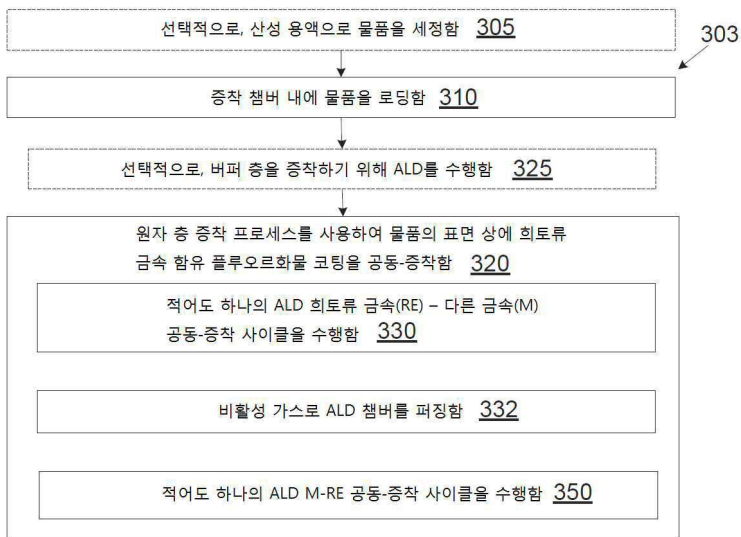
도면3a



도면3b



도면3c



도면3d

