



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202325541 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：112103828

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 20 日

(51)Int. Cl.：

B32B18/00 (2006.01)**H01L21/3065(2006.01)****C23C14/08 (2006.01)****C23C16/40 (2006.01)**

(30)優先權：2013/06/20

美國

61/837,595

2014/06/17

美國

14/306,583

(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)；邱 湯姆 CHO, TOM (US)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：1 項 圖式數：11 共 41 頁

(54)名稱

稀土氧化物系抗電漿腐蝕薄膜塗層

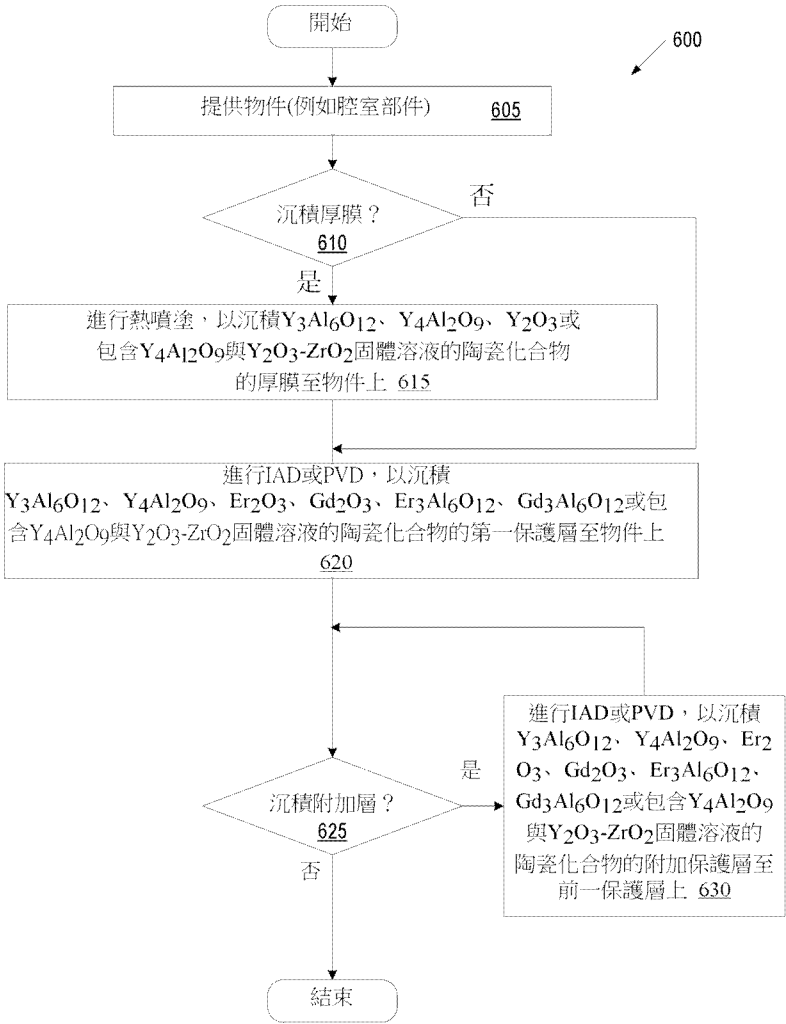
(57)摘要

物件包含主體和至少一保護層，保護層位於主體的至少一表面上。至少一保護層係厚度小於約 20 微米的薄膜，且包含選自由 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和陶瓷化合物所組成群組的陶瓷，陶瓷化合物包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 Y_2O_3 - ZrO_2 固體溶液。

An article comprises a body and at least one protective layer on at least one surface of the body. The at least one protective layer is a thin film having a thickness of less than approximately 20 microns that comprises a ceramic selected from a group consisting of $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_9$, Er_2O_3 , Gd_2O_3 , $Er_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Al_5O_{12}$ and a ceramic compound comprising $Y_4Al_2O_9$ and a solid-solution of Y_2O_3 - ZrO_2 .

指定代表圖：

符號簡單說明：
600:製程
605,610,615,620,625,630:方塊



第6圖

【發明摘要】

【中文發明名稱】 稀土氧化物系抗電漿腐蝕薄膜塗層

【英文發明名稱】 PLASMA EROSION RESISTANT RARE-EARTH OXIDE
BASED THIN FILM COATINGS

【中文】

物件包含主體和至少一保護層，保護層位於主體的至少一表面上。至少一保護層係厚度小於約20微米的薄膜，且包含選自由 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和陶瓷化合物所組成群組的陶瓷，陶瓷化合物包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液。

【英文】

An article comprises a body and at least one protective layer on at least one surface of the body. The at least one protective layer is a thin film having a thickness of less than approximately 20 microns that comprises a ceramic selected from a group consisting of $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_9$, Er_2O_3 , Gd_2O_3 , $Er_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Al_5O_{12}$ and a ceramic compound comprising $Y_4Al_2O_9$ and a solid-solution of $Y_2O_3-ZrO_2$.

【指定代表圖】第（6）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

600：製程

605, 610, 615, 620, 625, 630：方塊

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 稀土氧化物系抗電漿腐蝕薄膜塗層

【英文發明名稱】 PLASMA EROSION RESISTANT RARE-EARTH OXIDE
BASED THIN FILM COATINGS

【技術領域】

【0001】 本專利申請案根據專利法法規主張西元2013年6月20日申請的美國臨時專利申請案第61/837,595號的權益。

【0002】 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部件。

【先前技術】

【0003】 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。

【發明內容】

【0004】 一種物件，包含：主體；及第一保護層，位於主體的至少一表面上，其中第一保護層係厚度小於約20微米的薄膜，第一保護層包含選自由 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和陶瓷化合物所組成群組的第一陶瓷，陶瓷化合物包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液。

【0005】 一種製造物件的方法，包含：提供物件；及進行至少一離子輔助沉積（IAD）或物理氣相沉積（PVD），以沉積第一保護層至物件的至少一表面上，其中第一保護層係厚度小於約20微米的薄膜，第一保護層包含選自由 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和陶瓷化合物所組成群組的第一陶瓷，陶瓷化合物包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液。

【0006】 一種用於處理腔室的腔室部件，腔室部件係由一製程所製備，該製程包含：進行至少一離子輔助沉積（IAD）或物理氣相沉積（PVD），以沉積第一保護層至腔室部件的至少一表面上，其中第一保護層係厚度小於約20微米的薄膜，第一保護層包含選自由 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和陶瓷化合物所組成群組的第一陶瓷，陶瓷化合物包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液；及進行至少一IAD或PVD，以沉積第二保護層至第一保護層上，其中第二保護層的厚度小於約20微米且包含不同於第一陶瓷的第二陶瓷，第二陶瓷選自由 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和陶瓷化合物所組成的群組，陶瓷化合物包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液。

【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 2 A 圖至第 5 圖圖示示例性物件的剖面側視圖，物件的表面具有保護層堆疊。

【0010】 第 6 圖圖示一製程實施例，用以形成一或更多保護層於物件上。

【0011】 第 7 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)。

【0012】 第 7 B 圖圖示 I A D 沉積設備的示意圖。

【0013】 第 8 圖至第 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。

【0014】 第 10 圖至第 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。

【實施方式】

【0015】 本發明的實施例提供物件，例如用於處理腔室的腔室部件，物件的一或更多表面具有薄膜保護層。保護層的厚度小於約 20 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 (I A D) 或物理氣相沉積 (P V D) 形成於物件上。薄膜保護層可用作厚膜保護層上的頂塗層，厚膜保護層已由如電漿噴塗技術形成。在一些實施例中，包含二或更多薄膜保護層的薄膜保護層堆疊形成於物件上。在此實施例中，各薄膜保護層可由 I A D 或 P V D 形成，且厚度可為約 20 微米或以下。薄膜保護層

可為 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 或包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液的陶瓷化合物。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。

【0016】 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可為電漿蝕刻器、電漿蝕刻反應器、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、腔室蓋等。薄膜保護層可包括 $Y_3Al_5O_{12}$ （YAG）、 $Y_4Al_2O_9$ （YAM）、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ （EAG）、 $Gd_3Al_5O_{12}$ （GAG）及/或包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液的陶瓷化合物，此將詳述於後。薄膜保護層亦可包括 Y_2O_3 與 Y_2O_3 系陶瓷、 Er_2O_3 系陶瓷、 Gd_2O_3 系陶瓷和其他稀土氧化物。

【0017】 薄膜保護層可為施用於不同陶瓷上面的 IAD 或 PVD 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 或 PVD 塗佈靶材可為煅燒粉末、預形塊（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）或預熔體（密度為 100%）。基板亦可為金屬基板，例如鋁（Al）、鈦（Ti）、不鏽鋼或陽極處理鋁。

【0018】 如所述，根據一實施例，基板支撐組件 148 具有薄膜保護層 136。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。

【0019】 在一實施例中，處理腔室 100 包括腔室主體 102 和噴淋頭 130，用以圍住內部體積 106。噴淋頭包括噴淋頭基底和噴淋頭氣體分配板。或者，在一些實施例中，噴淋頭 130 可以蓋子與噴嘴取代。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。任一噴淋頭 130（或蓋子及/或噴嘴）、側壁 108 及/或底部 110 可包括薄膜保護層。

【0020】 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。

【0021】 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。

【0022】 噴淋頭 130 可支撐在腔室主體 102 的側壁 108 上。噴淋頭 130（或蓋子）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，以經由噴淋頭 130 或蓋子與噴嘴提供處理及 / 或清洗氣體至內部體積 106。噴淋頭 130 用於介電質蝕刻用處理腔室（蝕刻介電材料）。噴淋頭 130 包括氣體分配板（GDP）133，GDP 133 具有多個氣體輸送孔 132 遍及 GDP 133。噴淋頭 130 可包括接合鋁基底或陽極處理鋁基底的 GDP 133。GDP 133 可由矽（Si）或碳化矽（SiC）製成，或可為陶瓷，例如 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、YAG 等。

【0023】 就導體蝕刻用處理腔室（蝕刻導電材料）而言，可使用蓋子、而非噴淋頭。蓋子可包括適配蓋中心孔的中心噴嘴。蓋子可為陶瓷，例如 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、YAG 或包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固體溶液的陶瓷化合物。噴嘴亦可為陶瓷，例如 Y_2O_3 、YAG 或包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固體溶液的陶瓷化合物。蓋子、噴淋頭基底 104、GDP 133 及 / 或噴嘴可塗覆上薄膜保護層。

【0024】 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中的噴淋頭130或蓋子下方。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。

【0025】 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，例如上述外部襯層116所述。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。

【0026】 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。在所示實施例中，靜電定位盤166的上表面覆蓋薄膜保護層136。在一實施例中，薄膜保護層136置於靜電定位盤166的上表面。在另一實施例中，薄膜保護層136置於靜電夾盤150的整個露出表面，包括導熱基底164和靜電定位盤166的外側和側緣。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。

【0027】 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。

【0028】 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的上表面及/或薄膜保護層136。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。

【0029】 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184、186，以維持處理腔室100內由處理及/或其他氣體形成的電漿。電源184、186通常能產生頻率約50千赫至約3千兆赫、功率高達約10000瓦的RF訊號。

【0030】 第2A圖至第5圖圖示物件（例如腔室部件）的剖面側視圖，物件被一或更多薄膜保護層覆蓋。參照第2A圖，物件200的至少部分基底或主體205塗覆薄膜保護層208。物件200可為腔室部件，例如基板支撐組件、靜電

夾盤（ESC）、環（例如處理套環或單環）、腔壁、基底、氣體分配板或噴淋頭、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、腔室蓋等。物件200的主體205可為金屬、陶瓷、金屬-陶瓷複合物、聚合物或聚合物-陶瓷複合物。

【0031】 各種腔室部件可由不同材料組成。例如，靜電夾盤可由陶瓷組成，例如 Al_2O_3 （氧化鋁）、 AlN （氮化鋁）、 TiO （氧化鈦）、 TiN （氮化鈦）或接合至陽極處理鋁基底的 SiC （碳化矽）。 Al_2O_3 、 AlN 和陽極處理鋁的抗電漿腐蝕性很差。當接觸具氟化學品及/或還原化學品的電漿環境時，靜電夾盤的靜電定位盤將展現較差的晶圓夾持力，導致在處理約50射頻小時（RFHr）後，增加He洩漏率、晶圓前側與背側微粒產生及晶圓上金屬污染。一射頻小時係處理一小時。

【0032】 導體蝕刻製程用電漿蝕刻器的蓋子可為燒結陶瓷，例如 Al_2O_3 ，因為 Al_2O_3 具有高抗彎強度和高熱導率。然接觸氟化學品的 Al_2O_3 會在晶圓上形成 AlF 微粒和鋁金屬污染。一些腔室蓋在面對電漿側具有厚膜保護層，以減少微粒產生和金屬污染，及延長蓋子壽命。然厚膜塗佈技術大多有很長的前置時間。此外，就大部分的厚膜塗佈技術而言，需進行特殊表面準備，以將待塗佈物件（例如蓋子）備好接收塗層。長前置時間和塗佈準備步驟會提高成本及降低生產力及妨礙整修。此外，厚膜塗層大多具有內在裂縫和孔隙，以致降低晶圓上缺陷性能。

【0033】 處理套環和單環用於密封及 / 或保護其他腔室部件，且通常由石英或矽製成。該等環可設在支撐基板（例如晶圓）周圍，以確保均勻的電漿密度（及均勻地蝕刻）。然石英和矽在各種蝕刻化學品（例如電漿蝕刻化學品）作用下有很高的腐蝕速率。此外，接觸電漿化學品時，環會造成微粒污染。處理套環和單環亦可由燒結陶瓷（例如 Y A G）及 / 或包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3 - ZrO_2$ 固體溶液的陶瓷化合物組成。

【0034】 進行介電質蝕刻製程用蝕刻器的噴淋頭通常由接合至 SiC 面板的陽極處理鋁製成。當噴淋頭接觸包括氟的電漿化學品時，因電漿與陽極處理鋁基底相互作用而形成 AlF。此外，陽極處理鋁基底的高腐蝕速率將引起發弧，最後將縮短清洗噴淋頭的平均時間。

【0035】 腔室觀察孔（亦稱作終點窗口）係透明部件，此通常由石英或藍寶石製成。各種光學感測器可受觀察孔保護，且經由觀察孔獲得光學感測器讀值。此外，觀察孔能讓使用者於處理期間目視檢查或觀察晶圓。石英和藍寶石均有很差的抗電漿腐蝕性。當電漿化學品腐蝕及使觀察孔變粗糙時，觀察孔的光學性質將改變。例如，觀察孔可能變混濁及 / 或通過觀察孔的光學訊號可能變歪斜。此會損害光學感測器收集準確讀值的能力。然厚膜保護層不適合用於觀察孔，因為該等塗層會堵塞觀察孔。

【0036】 以上實例只提及幾個腔室部件，腔室部件的性能可利用所述實施例提及的薄膜保護層改善。

【0037】 回溯第2A圖，物件200的主體205可包括一或更多表面特徵結構，例如第2A圖所示臺面。就靜電夾盤而言，表面特徵結構可包括臺面、密封帶、氣體流道、氮氣孔等。就噴淋頭而言，表面特徵結構可包括接合線、數百或數千個氣體分配孔、氣體分配孔周圍的凹部或凸塊等。其他腔室部件可具有其他表面特徵結構。

【0038】 形成於主體205上的薄膜保護層208可共形順應主體205的表面特徵結構。如所示，薄膜保護層208保持相對主體205上表面的形狀（例如浮印臺面形狀）。此外，薄膜塗層宜夠薄，而不致堵塞噴淋頭的孔洞或靜電夾盤的He孔。在一實施例中，薄膜保護層208的厚度小於約20微米。在進一步實施例中，薄膜保護層的厚度為約0.5微米至約7微米。

【0039】 薄膜保護層208係沉積陶瓷層，此可利用離子輔助沉積（IAD）製程或物理氣相沉積（PVD）製程來形成於物件200的主體205上。可進行的IAD製程一例為電子束離子輔助沉積（EB-IAD）。IAD或PVD沉積的薄膜保護層208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205的下表面非常平坦，且就直徑12吋的主體而言，整個主體的曲率小於約50微米。此外，IAD或PVD沉積的薄膜保護層208可具有小於1%的孔隙度，且在一些實施例中為小於約0.1%。因此，IAD或PVD沉積的保護層為緻密結構，此在應用到腔室部件方面具有性能優勢。此外，IAD或PVD

沉積的保護層 208 可在不先粗糙化主體 205 上表面或進行其他耗時表面準備步驟的情況下沉積。由於粗糙化主體會降低主體 205 的崩潰電壓，故能在不先粗糙化主體 205 的情況下塗鋪薄膜保護層 208 有益於一些應用（例如用於靜電夾盤）。

【0040】 可用於形成薄膜保護層 208 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 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液（ $Y_2O_3-ZrO_2$ 固溶體）的陶瓷化合物。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 208。在一實施例中，薄膜保護層係由 35 莫耳 % 的 Y_2O_3 與 65 莫耳 % 的 Al_2O_3 組成的 YAG。在另一實施例中，陶瓷塗層係由 30 - 40 莫耳 % 的 Y_2O_3 與 60 - 70 莫耳 % 的 Al_2O_3 組成的 YAG。在一實施例中，陶瓷化合物包括 62.93 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 。在其他實施例中，其他分布亦可用於陶瓷化合物。上述任一陶瓷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。

性質	塊體	薄膜塗層			
	92% Al_2O_3	陶瓷化合物	YAG	Er_2O_3	EAG
崩潰電壓 (V)	363	2500 (5 μm 塗層)	6800 (5 μm)	527 (5 μm 塗層)	900 (5 μm 塗層)

體積電阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	> 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	未改變	未改變	未改變	未改變
密封帶 臺面高度 (微吋)	8.66 OSB 7.44 ISB	8.5 OSB 7.33 ISB	8.43 OSB 5.69 ISB		
92% Al ₂ O ₃ 上的 附著力 (MPa)	N/A	> 28	> 32		
厄米性 (He 洩 漏率) (cm ³ /s)	< 1E-6	1.2E-9	4.4E-10	5.5E-9	9.5E-10
硬度 (GPa)	12.14	7.825	8.5	5.009	9.057
磨耗率 (nm/RFhr)	0.2	0.14		0.113	0.176

表 1：IAD 沉積 YAG、Er₂O₃、EAG 和包含 Y₄Al₂O₉ 與 Y₂O₃-ZrO₂ 固體溶液的陶瓷化合物的材料性質

【0041】 表 1 顯示 92% Al₂O₃ (氧化鋁) 基板的材料性質和各種塗覆 92% Al₂O₃ 基板的薄膜保護層。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 固體溶液的 IAD 沉積陶瓷化合物塗層的崩潰電壓為 2500 V (遠高於氧化鋁的正規化值：363 V/mil)。5 μm 的 IAD 沉積 YAG 塗層的崩潰電壓為 6800 V。5 μm 的 IAD 沉積 Er₂O₃ 塗層的崩潰電壓為 527 V。5 μm 的 IAD 沉積 EAG 塗層的崩潰電壓為 900 V。

【0042】 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 4.1E16 Ω·cm，YAG

薄膜保護層在室溫下的體積電阻率為約 $11.3 \text{ E } 16 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

【0043】 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 $5 \text{ E } -4$ ，陶瓷化合物薄膜的損失正切為約 $4 \text{ E } -4$ ，YAG 薄膜的損失正切為約 $4 \text{ E } -4$ ， Er_2O_3 薄膜的損失正切為約 $4 \text{ E } -4$ ，EAG 薄膜的損失正切為約 $4 \text{ E } -4$ 。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 。

【0044】 在一實施例中，氧化鋁基板的起始粗糙度為約 8 微吋，所有薄膜保護層的起始粗糙度可大致不變。如所示，沉積任何薄膜保護層後，特徵結構高度亦可大致不變，例如內部密封帶（ISB）臺面高度和外部密封帶（OSB）臺面高度。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 He 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 He 洩漏率為約 $1.2 \text{ E } -9$ ，使用 YAG 所達成的 He 洩漏率為約 $4.4 \text{ E } -10$ ，使用 Er_2O_3 所達成的 He

洩漏率為約 $5.5 \text{ E} - 9$ ，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 Al_2O_3 基板低。

【0045】 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 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 Y_2O_3 - ZrO_2 固體溶液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，YAG 的硬度為約 8.5 GPa， Er_2O_3 的硬度為約 5.009 GPa，EAG 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（nm/RFhr），陶瓷化合物的磨耗率為約 0.14 nm/RFhr， Er_2O_3 的磨耗率為約 0.113 nm/RFhr，EAG 的磨耗率為約 0.176 nm/RFhr。

【0046】 注意在一些實施例中， $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 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。

【0047】 第 2 B 圖圖示根據一實施例，具有主體 255 的物件 250 的剖面側視圖，主體被薄膜保護層 258 覆蓋。如所示，主體 255 可無特徵結構。在一實施例中，在沉積薄膜保護層 258 前，研磨主體 255。特徵結構不在主體 255，而是特徵結構形成於薄膜保護層 258 中。例如，可遮蔽薄

膜保護層 258，接著蝕刻或珠擊移除薄膜保護層 258 的未遮蔽部分。特徵結構亦可藉由遮蔽基板、接著塗鋪薄塗層而形成。形成的特徵結構可包括臺面、流道、密封環、露出接合線（例如噴淋頭的接合線）等。此外，可於薄膜保護層 258 中鑽孔，例如利用雷射鑽孔。若特徵結構形成於薄膜保護層 258，則薄膜保護層的厚度較佳應夠厚，以容納特徵結構。例如，若 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的臺面形成於薄膜保護層，則薄膜保護層 258 的厚度應大於 $12\text{ }\mu\text{m}$ 。在其他實施例中，一些特徵結構可形成於主體 255，其他特徵結構可形成於薄膜保護層 258。

【0048】 第 3 圖圖示根據一實施例，具有厚保護層 330 與薄膜保護層 308 的物件 300 的剖面側視圖。厚保護層可為 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 、 Y_2O_3 或包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 固體溶液的陶瓷化合物。其他抗電漿陶瓷亦可用於厚保護層 330。

【0049】 厚保護層 330 可為厚膜保護層，厚膜保護層已經熱噴塗（例如電漿噴塗）於主體 305 上。可在電漿噴塗厚膜保護層於上前，粗糙化主體 305 的上表面。粗糙化例如可利用珠擊主體 305 而進行。粗糙化主體的上表面可提供定錨點，以於電漿噴塗厚膜保護層與主體 305 間產生機械接合而有更好的附著性。在一些實施例中，厚膜保護層的噴塗厚度可高達約 200 微米或更厚，且可磨成約 50 微米的最終厚度。電漿噴塗厚膜保護層的孔隙度可為約 2% - 4%。

【0050】 或者，厚保護層330可為接合至主體305的大塊燒結陶瓷。厚保護層330例如可提供做為厚度約200微米的薄陶瓷晶圓。

【0051】 可利用IAD或PVD，將薄膜保護層308塗鋪於厚保護層330上。薄膜保護層308可當作頂塗層並做為抗腐蝕阻障層，及密封厚保護層330的露出表面（例如密封厚保護層330的內在表面裂縫和孔隙）。

【0052】 第4圖圖示根據一實施例，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。薄膜保護層堆疊406中的薄膜保護層408、410各自可為 $Y_3Al_5O_{12}$ （YAG）、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液的陶瓷化合物之一。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。

【0053】 第5圖圖示根據另一實施例，具有薄膜保護層堆疊506的物件500的剖面側視圖，薄膜保護層堆疊沉積在物件500的主體505上。物件500類似物件400，除了薄膜保護層堆疊506具有四個薄膜保護層508、510、515、518。

【0054】 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。各薄膜保護層的厚度可小於約20微米，在一些實施例中為小於約10微米。在一實例中，第一層

408 的厚度為 3 微米，第二層 410 的厚度為 3 微米。在另一實例中，第一層 508 為 2 微米厚的 YAG 層，第二層 510 為 1 微米厚的化合物陶瓷層，第三層 515 為 1 微米厚的 YAG 層，第四層 518 為 1 微米厚的化合物陶瓷層。

【0055】 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 和 PVD 形成的 EAG 和 YAG 薄膜保護層通常具有無定形結構。反之，IAD 和 PVD 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縫（大致朝膜厚方向且大致垂直塗佈表面行進）。垂直裂縫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縫，導致薄膜保護層自塗佈基板剝離。反之，若無垂直裂縫，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，以減小後續層的晶格失配。如此可增加第二層 410 的壽命。

【0056】 在另一實例中，主體、 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液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，該等材料之一最後越可能破裂、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 405、505）的熱膨脹係數失配的方式形成保護層堆疊 406、506。例如，主體 505 可為氧化鋁，EAG 的熱膨脹係數為最接近氧化鋁的熱膨脹係數，其次為 YAG 的熱膨脹係數，其次為化合物陶瓷的熱膨脹係數。故在一實施例中，第一層 508 可為 EAG，第二層 510 可為 YAG，第三層 515 可為化合物陶瓷。

【0057】 在又一實例中，保護層堆疊 506 中的層可為兩種不同陶瓷交替層。例如，第一層 508 和第三層 515 可為 YAG，第二層 510 和第四層 518 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。

【0058】 在一些實施例中，薄膜保護層堆疊 406、506 中的一或更多層係利用熱處理形成的過渡層。若主體 405、505 係陶瓷坯體，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結

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。

【0059】 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坯體、厚保護層或第二薄膜保護層間形成交互擴散層。若陶瓷坯體係 Al_2O_3 且保護層由化合物陶瓷 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ （YAM）與固體溶液 $\text{Y}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ （ Y_2O_3 - ZrO_2 固體溶液）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 過渡層。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）與固體溶液 $\text{Y}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ 的過渡層。其他過渡層可形成在其他鄰接陶瓷之間。

【0060】 第 6 圖圖示製程 600 的實施例，用以形成薄膜保護層於物件的主體上，例如腔室部件。在製程 600 的方塊 605 中，提供物件。在方塊 610 中，決定是否沉積厚膜保護層至物件上。若欲形成厚膜保護層，則方法進行方塊 615。否則，方法繼續進行方塊 620。

【0061】 在方塊 615 中，進行熱噴塗製程（例如電漿噴塗製程），以沉積厚膜保護層至物件上。在一些實施例中，進行熱噴塗製程前，粗糙化物件主體。厚膜保護層可為任何抗電漿陶瓷。一些厚膜保護層實例包括 $\text{Y}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}$ 、

$Y_4Al_2O_9$ 、 Y_2O_3 、YSZ 或包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液的陶瓷化合物。就一些應用而言，形成厚膜保護層後，於厚膜保護層表面形成表面特徵結構。例如，若物件為 ESC，則可形成臺面和 He 孔。在替代實施例中，抗電漿陶瓷盤或其他陶瓷結構可接合至物件主體、而不噴塗厚膜保護層。

【0062】 在方塊 620 中，進行 IAD 或 PVD，以沉積薄膜保護層至物件主體上。若在方塊 615 中形成厚膜保護層，則薄膜保護層可形成在厚膜保護層上做為頂塗層。薄膜保護層可為 $Y_3Al_6O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_6O_{12}$ 、 $Gd_3Al_6O_{12}$ 或 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液的陶瓷化合物。薄膜保護層的沉積速率可為約 1-8 埃/秒，並可藉由調整沉積參數而改變。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。

【0063】 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。在一實施例中，其他薄膜保護層為 $Y_3Al_6O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_6O_{12}$ 、 $Gd_3Al_6O_{12}$ 或 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液的陶瓷化合物之一。方法接著返回方塊 625。若在方塊 625 中不

施加附加薄膜保護層，則結束製程。沉積任一薄膜保護層後，可於該薄膜保護層中形成表面特徵結構。

【0064】 第7A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)。示例性IAD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(ARE)），及在存有離子轟擊的情況下濺射，以形成所述抗電漿塗層。任何IAD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。

【0065】 如所示，在存有高能粒子703（例如離子）的情況下堆積沉積材料702，以形成薄膜保護層715。沉積材料702包括原子、離子、自由基或上述物質混合物。形成時，高能粒子703會撞擊及壓實薄膜保護層715。

【0066】 在一實施例中，IAD用於形成前述薄膜保護層715。第7B圖圖示IAD沉積設備的示意圖。如所示，材料源750提供流動沉積材料702，高能粒子源755提供流動高能粒子703，在整個IAD製程過程中，二者均撞擊材料源750。高能粒子源755可為氧或其他離子源。高能粒子源755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）。用於提供沉積材料702的材料源（例如靶材主體）750可為大塊燒結陶瓷，此對應和組成薄膜保護層715一樣的陶瓷。例如，材料源可為大塊燒結陶瓷化合物坯體或大塊燒結YAG、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 或

$Gd_3Al_5O_{12}$ 。IAD可採用一或更多電漿或射束，以提供材料和高能粒子源。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703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715的沉積材料的傾向。

【0067】 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755個別控制高能粒子703。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。可把離子能粗略分成低能離子輔助和高能離子輔助。比起低能離子輔助，高能離子輔助可以較高速度投射離子。通常，採用高能離子輔助可獲得較佳性能。可把沉積時的基板（物件）溫度粗略分成低溫（在一實施例中為約120℃-150℃，此通常為室溫）和高溫（在一實施例中為約270℃）。

材料	厚度 (μm)	沉積速率 ($\text{\AA}/s$)	離子 輔助	溫度 ($^{\circ}C$)	XRD	He 洩漏率 (cm^3/s)	硬度 (GPa)
第一化合物 陶瓷	5	2	低	270	C	N/A	4.11
第二化合物 陶瓷	6	2 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	低	270	C + A	5.0E-6	
第三化合物 陶瓷	5	1	低	270	C + A	6.3E-6	
第四化合物 陶瓷	5	1 μm 為 1 ; 4 μm 為 2	高	270	A	1.2E-9	7.825
第五化合物	5	1 μm 為 1 ;	高	120-150	A	1.2E-9	

陶瓷		4 μm 為 2					
第一 YAG	5	2.5	低	270	A	3.7E-7	5.7
第二 YAG	5	1 μm 為 1 ; 4μm 為 2	高	270	A	4.4E-10	8.5
化合物陶瓷 /YAG	5	2	低	270	C + A	3.7E-7	
第一 Er ₂ O ₃	5	2	低	270	C	3E-6	
第二 Er ₂ O ₃	5	1 μm 為 1 ; 4μm 為 2	高	270	C	5.5E-9	5.009
第一 EAG (在 1700 °C 下煅燒)	7.5	1 μm 為 1 ; 接下來為 2	高	270	A	9.5E-10	8.485
第二 EAG (在 1600 °C 下煅燒)	7.5	1 μm 為 1 ; 接下來為 2	高	120-150	A	2.5E-9	9.057

表 2：利用 I A D 形成的示例性薄膜保護層

【0068】 表 2 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。表列出由 Y₄ A l₂ O₉ 與 Y₂ O₃ - Z r O₂ 固體溶液形成的五個不同薄膜保護層實例。第一示例性化合物陶磁薄膜保護層的厚度為 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 埃 / 秒 (A / s)。X 光繞射顯示第一示例性化合物陶磁薄膜保護層具有結晶結構。第一示例性化合物陶磁薄膜保護層亦具有 4.11 G P a 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縫與一些尖頭。

【0069】 第二示例性化合物陶磁薄膜保護層的厚度為 6 微米，並以低能離子輔助的 I A D 形成，沉積溫度為 270 °C，最初 2 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 光繞射顯示第二示例性化合物陶磁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磁薄膜保護層能維持低至 5 E - 6 c m³ / s 的真空度。目視檢查第二示例性化合物陶

磁薄膜保護層顯示良好的共形性和比第一示例性化合物陶磁薄膜保護層少的垂直裂縫。

【0070】 第三示例性化合物陶磁薄膜保護層的厚度為5微米，並以低能離子輔助的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磁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磁薄膜保護層能維持低至 $6.3 \text{ E} - 6 \text{ cm}^3/\text{s}$ 的真空度。目視檢查第三示例性化合物陶磁薄膜保護層顯示良好的共形性和比第一示例性化合物陶磁薄膜保護層少的垂直裂縫。

【0071】 第四示例性化合物陶磁薄膜保護層的厚度為5微米，並以高能離子輔助的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光繞射顯示第三示例性化合物陶磁薄膜保護層具有近乎無定形結構。用作密封時，第三示例性化合物陶磁薄膜保護層能維持低至 $1.2 \text{ E} - 9 \text{ cm}^3/\text{s}$ 的真空度。目視檢查第四示例性化合物陶磁薄膜保護層顯示良好的共形性、平滑表面和很少的垂直裂縫。此外，第四示例性化合物陶磁薄膜保護層的硬度為7.825 GPa。

【0072】 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℃）。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。

【0073】 第一示例性 Y A G 薄膜保護層的厚度為 5 微米，並以低能離子輔助的 I A D 形成，沉積溫度為 270℃，沉積速率為 2.5 A/s。X 光繞射顯示第一 Y A G 陶瓷薄膜保護層具有無定形結構。第一 Y A G 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、最少裂縫與平滑表面。

【0074】 第二示例性 Y A G 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，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 Y A G 薄膜保護層具有無定形結構。第二 Y A G 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 薄膜少的裂縫與平滑表面。

【0075】 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℃，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縫。

【0076】 第一示例性 E r₂ O₃ 薄膜保護層的厚度為 5 微米，並以低能離子輔助的 I A D 形成，沉積溫度為 270℃，沉積速率為 2 A/s。X 光繞射顯示第一 E r₂ O₃ 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縫。

【0077】 第二示例性 E r₂ O₃ 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，沉積溫度為 270℃，最初

1 微米的沉積速率為 1 A/s ，其後 4 微米的沉積速率為 2 A/s 。X 光繞射顯示第二 Er_2O_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 Er_2O_3 陶瓷薄膜保護層少的垂直裂縫。

【0078】 第一示例性 EAG 薄膜保護層的厚度為 7.5 微米，並以高能離子輔助的 IAD 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 EAG 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縫。

【0079】 第二示例性 EAG 薄膜保護層的厚度為 7.5 微米，並以高能離子輔助的 IAD 形成，沉積溫度為 120°C - 150°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 EAG 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 EAG 陶瓷薄膜保護層少的裂縫。

【0080】 第 8 圖至第 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 。

【0081】 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°C ）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 $120^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ ）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 。

【0082】 第10圖至第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 CH_4/Cl_2 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 CH_4/Cl_2 電漿化學品 100 RFHrs 後，表面粗糙度呈最小變化。

【0083】 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。

【0084】 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。

【0085】 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如「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。

【0086】 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次操作。

【0087】 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】

【0088】

100：處理腔室
102：腔室主體
104：噴淋頭基底
106：內部體積
108：側壁
110：底部
116, 118：襯層
126：排氣口
128：泵系統
130：噴淋頭
132：氣體輸送孔
133：GDP
136：保護層
138：黏著劑
144：基板
146：環
148：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 0 , 2 5 0 : 物 件

2 0 5 , 2 5 5 : 主 體

2 0 8 , 2 5 8 : 保 護 層

3 0 0 : 物 件

3 0 5 : 主 體

3 0 8 , 3 3 0 : 保 護 層

4 0 0 : 物 件

4 0 5 : 主 體

4 0 6 : 保 護 層 堆 疊

4 0 8 , 4 1 0 : 保 護 層

5 0 0 : 物 件

5 0 5 : 主 體

5 0 6 : 保 護 層 堆 疊

5 0 8 , 5 1 0 , 5 1 5 , 5 1 8 : 保 護 層

6 0 0 : 製 程

6 0 5 , 6 1 0 , 6 1 5 , 6 2 0 , 6 2 5 , 6 3 0 : 方 塊

7 0 2 : 沉 積 材 料

7 0 3 : 高 能 粒 子

7 1 5 : 保 護 層

7 5 0 : 材 料 源

7 5 5 : 高 能 粒 子 源

【生物材料寄存】

【0089】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【0090】 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】 一種物件，包含：

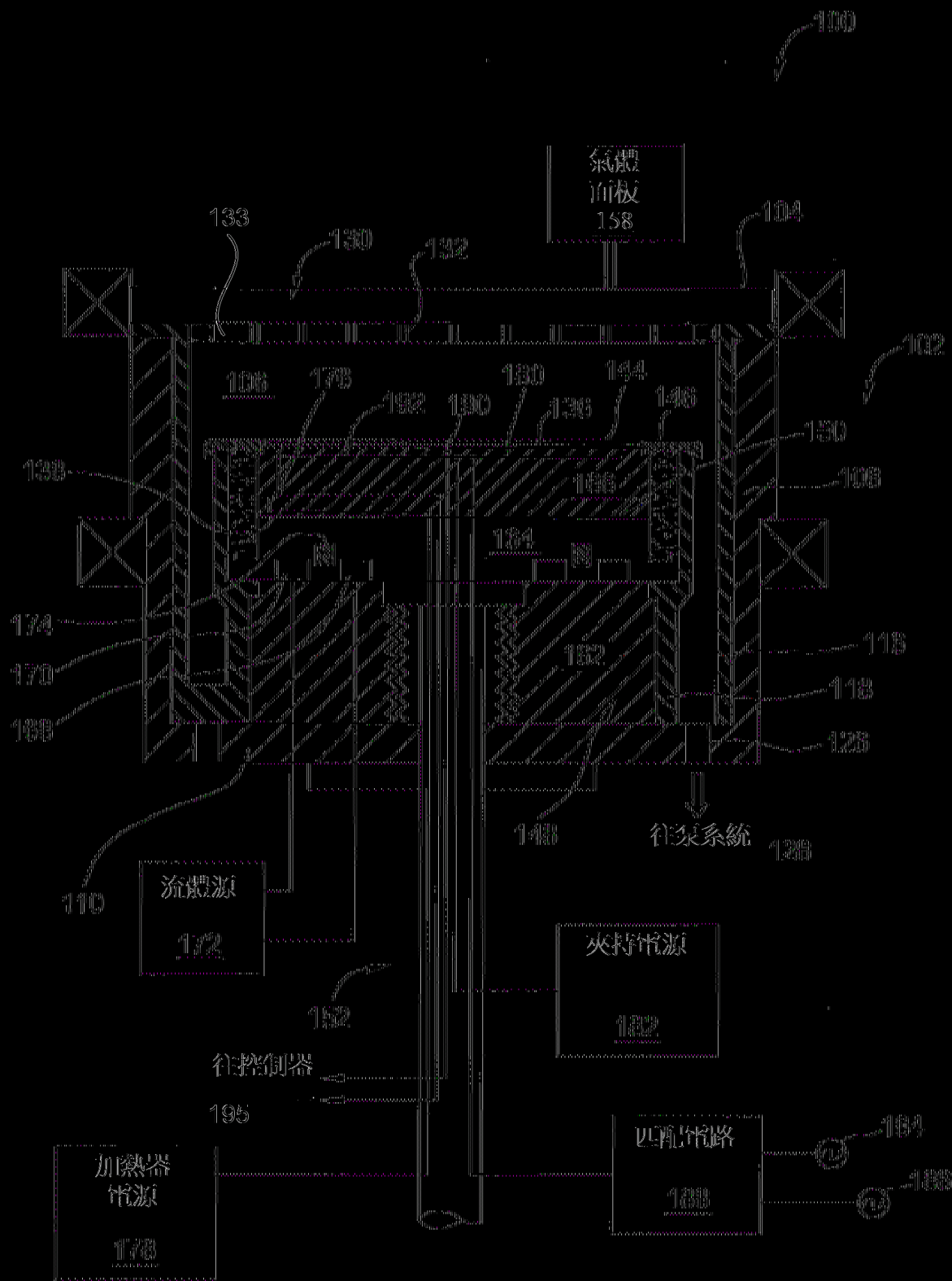
一陶瓷主體，包含 Al_2O_3 ；

一第一保護層，位於該陶瓷主體的至少一表面上，其中該第一保護層選自由 Er_2O_3 與一陶瓷化合物所組成的一群組，該陶瓷化合物包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與一 Y_2O_3 - ZrO_2 固體溶液；以及

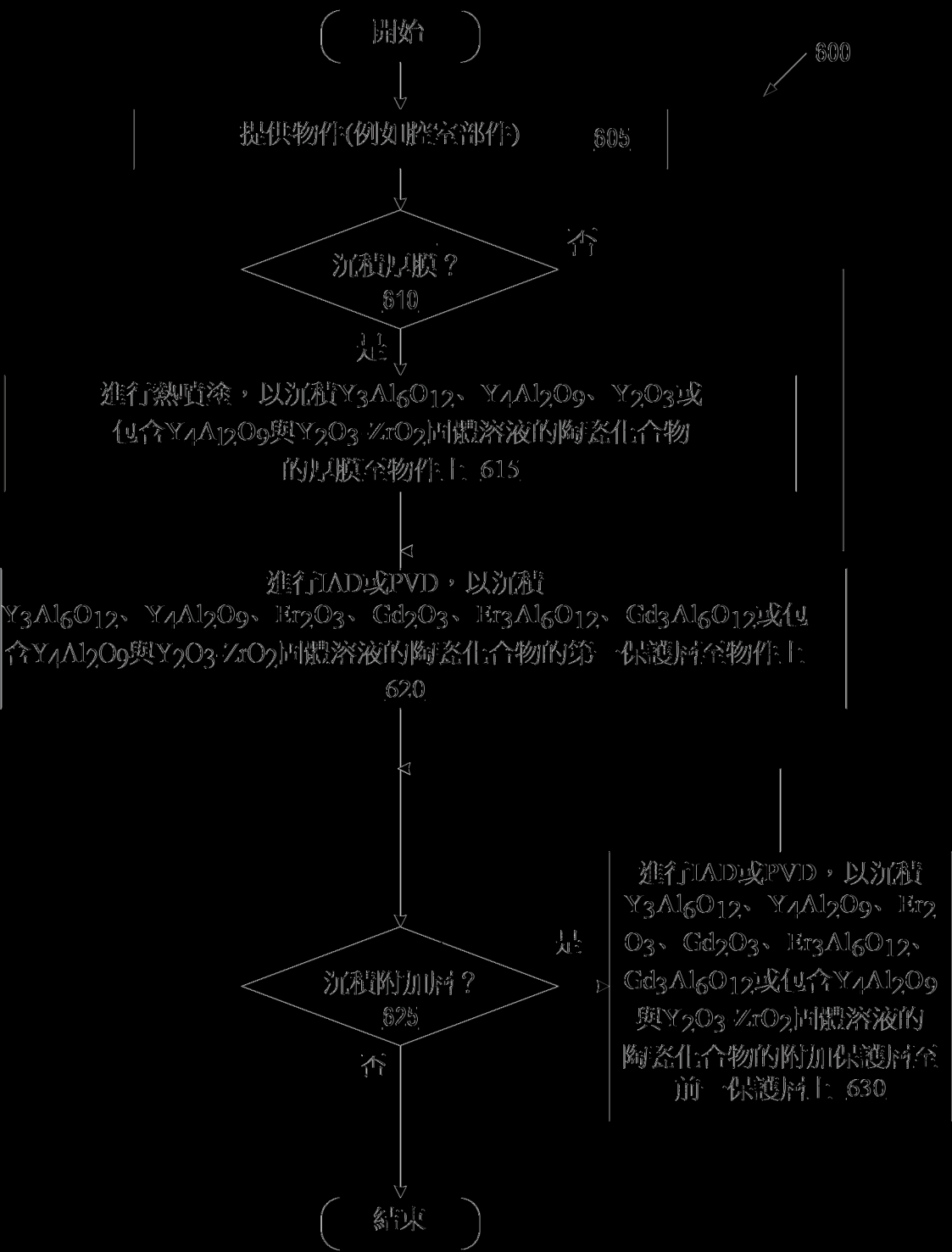
一過渡層，介於該陶瓷主體的該至少一表面與該第一保護層之間，其中該過渡層提供介於該第一保護層與該陶瓷主體的該至少一表面之間的一擴散結合，且其中：

假如該第一保護層為包含 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 與一 Y_2O_3 - ZrO_2 固體溶液的該陶瓷化合物，則該過渡層為 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ，以及

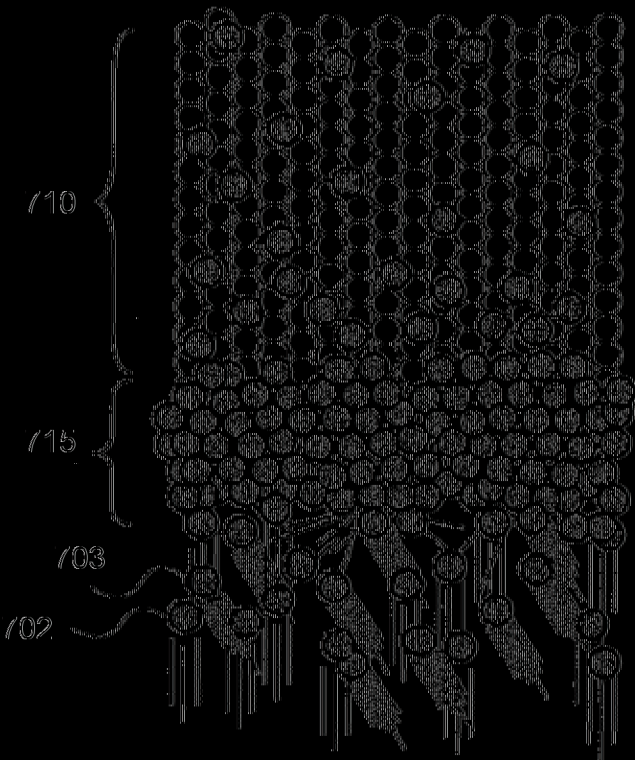
假如該第一保護層為該 Er_2O_3 ，則該過渡層為 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。



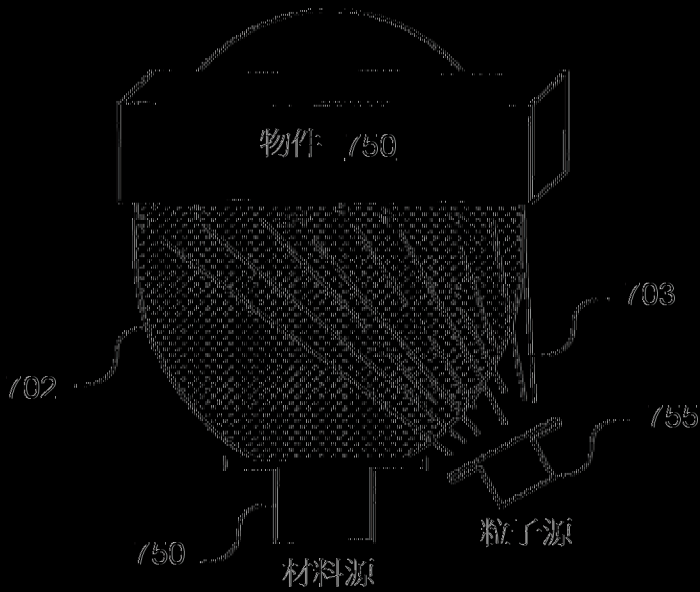
第1圖



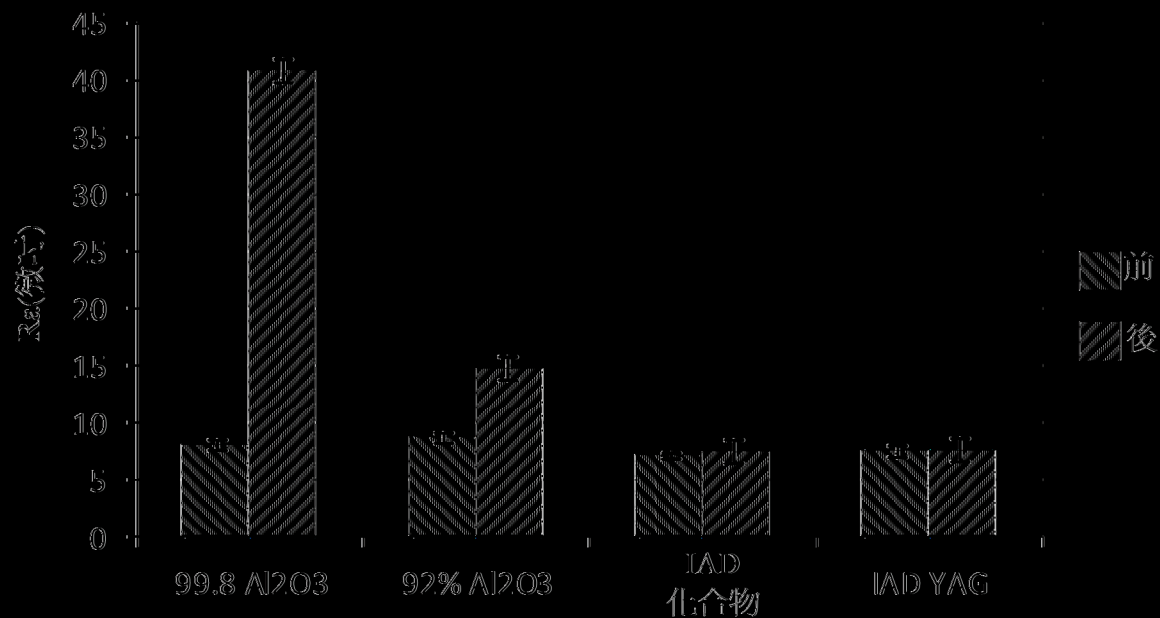
第6圖



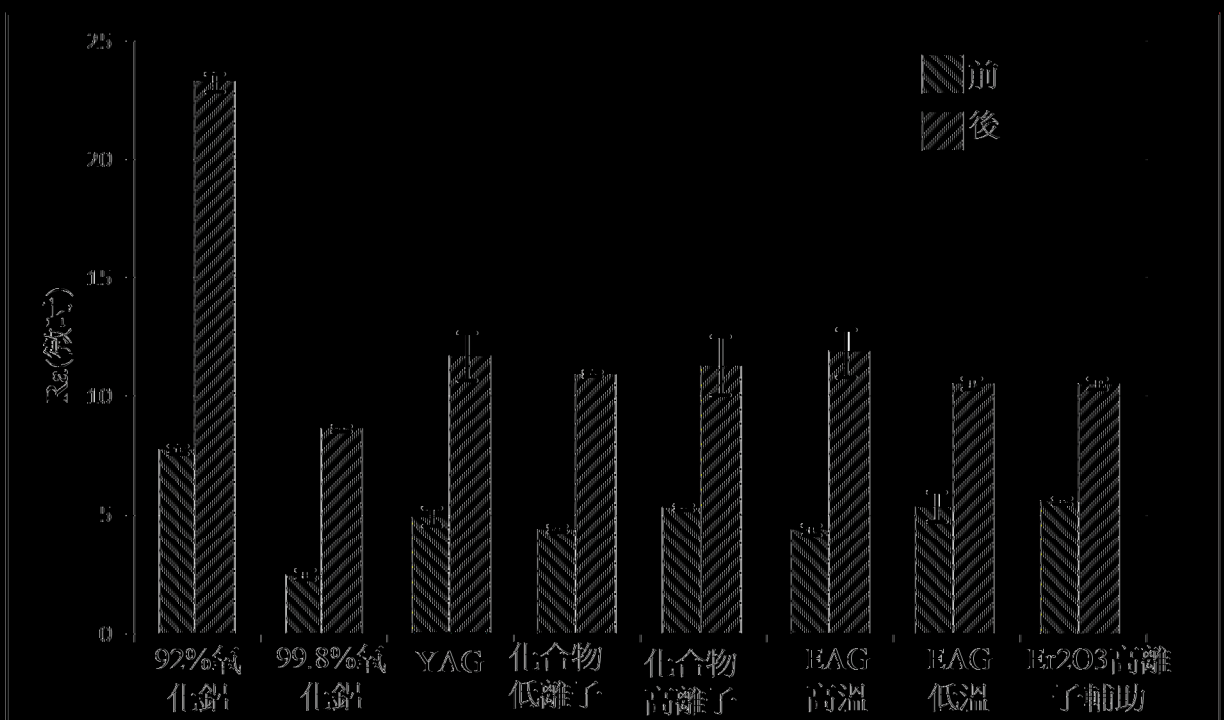
第7A圖



第7B圖



第10圖



第11圖

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種方法，包含：

執行電子束離子輔助沉積以在一處理腔室的一腔室部件的一表面上沉積一抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層，當該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層曝露於一 CH_4/Cl_2 電漿化學品時，具有約 $1\text{ nm/hr} \pm$ 高達 30% 的一腐蝕速率。

【請求項2】 如請求項1所述之方法，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層具有 $8.5\text{ GPa} \pm$ 高達 30% 的一硬度。

【請求項3】 如請求項1所述之方法，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層具有 $11.3\text{ E}16\text{ }\Omega \cdot \text{cm} \pm$ 高達 30% 的一體積電阻率。

【請求項4】 如請求項1所述之方法，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層具有 $9.76 \pm$ 高達 30% 的一介電常數。

【請求項5】 如請求項1所述之方法，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層具有 $20.1\text{ W/m-K} \pm$ 高達 30% 的一熱導率。

【請求項6】 如請求項 1 所述之方法，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層具有小於 1% 的一孔隙度。

【請求項7】 如請求項 1 所述之方法，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層包含 30 至 40 莫耳%的 Y_2O_3 與 60 至 70 莫耳%的 Al_2O_3 。

【請求項8】 如請求項 1 所述之方法，進一步包含：

退火該腔室部件，以使該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層的一部分與該腔室部件的該表面進行擴散並在該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層的一部分與該腔室部件的該表面之間形成一過渡層。

【請求項9】 如請求項 1 所述之方法，其中該腔室部件係選自下列所組成的群組：一腔室蓋、一噴嘴、一噴淋頭基底、一噴淋頭氣體分配板（GDP）、一腔室觀察孔、一處理套環、一屏蔽、一電漿屏、一流量均衡器、一腔壁與一襯層套組。

【請求項10】 如請求項 1 所述之方法，其中該腔室部件的該表面包含下列至少一者： Al_2O_3 、 AlN 、 Al 、陽

極處理鋁、鈦、不鏽鋼、石英、藍寶石、Si 或 SiC。

【請求項11】如請求項1所述之方法，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層是無定形的。

【請求項12】如請求項1所述之方法，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層具有一粗糙度，該粗糙度可大致匹配該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層沉積於其上的該腔室部件的該表面的一粗糙度。

【請求項13】如請求項1所述之方法，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層的一厚度小於約20微米。

【請求項14】如請求項1所述之方法，進一步包含：
在該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層中形成複數個特徵。

【請求項15】如請求項14所述之方法，該複數個特徵藉由在執行該電子束離子輔助沉積之後，遮蔽該腔室部件的該表面並在未遮蔽的該表面的特定區域上沉積該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層的一或多個層來形成，其中該複數個特徵包含下列至少一種：臺面、密封帶、氣體流道、氮氣孔、氣體分配孔、氣體分配孔周圍的

凹部或凸塊或接合線。

【請求項16】如請求項1所述之方法，進一步包含：

在沉積該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層之前，在該腔室部件上形成一第二薄膜塗層，其中該第二薄膜塗層包含一陶瓷，該陶瓷選自下列所組成的群組：
 $Y_4Al_2O_9$ 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、
 $Gd_3Al_5O_{12}$ 和包含 $Y_4Al_2O_9$ 與 $Y_2O_3-ZrO_2$ 固體溶液的一陶瓷化合物。

【請求項17】如請求項16所述之方法，該腔室部件的一主體具有一第一熱膨脹係數值，該第二薄膜塗層具有一第二熱膨脹係數值，以及該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層具有一第三熱膨脹係數值，其中該第二熱膨脹係數值介於該第一熱膨脹係數值與該第三熱膨脹係數值之間。

【請求項18】一種用於一處理腔室的腔室部件，包含：

一主體；以及

一抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層，於該主體的一表面上，當該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層曝露於一 CH_4/Cl_2 電漿化學品時，具有約 $1\text{ nm/hr} \pm$ 高達

30 % 的一腐蝕速率。

【請求項19】如請求項18所述之腔室部件，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層具有下列至少一者：

8.5 GPa +/- 高達30 % 的一硬度；

$1.1 \times 10^{16} \Omega \cdot cm$ +/- 高達30 % 的一體積電阻率；

9.76 +/- 高達30 % 的一介電常數；或

20.1 W/m-K +/- 高達30 % 的一熱導率。

【請求項20】如請求項18所述之腔室部件，其中該抗電漿 $Y_3Al_5O_{12}$ 薄膜塗層具有小於1 % 的一孔隙度且包含30至40莫耳%的 Y_2O_3 與60至70莫耳%的 Al_2O_3 。