

Microstructure and plasma resistance of Y_2O_3 ceramics

Hyun-Kyu Lee, Seokshin Lee*, Bi-Ryong Kim, Tae-Eon Park** and Young-Hoon Yun***†

Dept., of New Material Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*Dept., of Mechanical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

**Ecotechkorea Co., Ltd., Jeonnam Advanced Ceramics Center, Mokpo 530-370, Korea

***Dept., of Hydrogen & Fuel Cell Tech., Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received October 23, 2014)

(Revised December 1, 2014)

(Accepted December 5, 2014)

Abstract Y_2O_3 ceramic specimens were fabricated from the granular powder, obtained by spray drying process from the slurry. The slurry was prepared by mixing PVA binder, NaOH for pH control, PEG and Y_2O_3 powder. The Y_2O_3 specimen was shaped in size of $\varnothing 14$ mm and then sintered at $1650^\circ C$. The characteristics, microstructure, densities and plasma resistance of the Y_2O_3 specimens were investigated with the function of forming pressure and sintering time. Y_2O_3 specimens were exposed under the $CHF_3/O_2/Ar$ plasma, the dry etching treatment of specimens was carried out by the physical reaction etching of Ar^+ ion beam and the chemical reaction etching of F^- ion decomposed from CHF_3 . With increasing sintering time, Y_2O_3 specimens showed relatively high density and strong resistance in plasma etching test.

Key words Ytria (Y_2O_3), Granular powder, Plasma resistance, Microstructure

Y_2O_3 세라믹스의 미세구조 및 플라즈마 저항성

이현규, 이석신*, 김비룡, 박태언**, 윤영훈***†

조선대학교 신소재공학과, 광주, 501-759

*조선대학교, 기계공학과, 광주 501-759

** (주)에코텍코리아, 세라믹종합지원센터, 목포, 530-370

***동신대학교 수소에너지학과, 나주, 520-714

(2014년 10월 23일 접수)

(2014년 12월 1일 심사완료)

(2014년 12월 5일 게재확정)

요약 Y_2O_3 세라믹 소결체를 제작하기 위해, Y_2O_3 분말을 분산한 상태에서 슬러리에 pH 조절제인 NaOH를 첨가하였으며 결합제로는 PVA, 가소제로는 PEG를 첨가하여 열분무 건조 공정을 거쳐 Y_2O_3 과립형 분말을 제조하였다. $\varnothing 14$ mm 크기의 Y_2O_3 세라믹 성형체를 성형하고, $1650^\circ C$ 의 온도에서 소결하여 Y_2O_3 세라믹 소결체를 제작하였다. Y_2O_3 소결체의 미세구조, 밀도 및 내플라즈마 특성이 성형압력 및 소결시간에 따라 분석되었다. Y_2O_3 소결체는 $CHF_3/O_2/Ar$ 플라즈마에 노출시켜, Ar^+ 이온빔에 의한 물리적반응 식각과 CHF_3 로부터 분해된, F^- 이온에 의한 화학적반응 식각에 의한 건식 식각 처리가 이루어졌다. 본 연구에서 Y_2O_3 소결체 소결시간의 증가에 따라, 비교적 높은 밀도를 나타내었으며, 내플라즈마 특성이 향상되는 것으로 나타났다.

1. 서론

최근 반도체 및 LED 산업의 급성장으로 인하여 디바이스를 제조하는 장비에 사용되는 세라믹 제품의 수요가

증가하면서 중요성이 더욱 부각되고 있다. 반도체 공정이 미세선평화로 진행됨에 따라 플라즈마 공정 중에 챔버에서 발생하는 오염입자의 저감이 매우 중요한 이슈가 되고 있다[1]. 반도체 공정에서 핵심 기술은 선평의 미세화와 고집적이며, 이를 위해 플라즈마 에칭기술, CVD 코팅 기술 등 반도체 제조 공정의 장비를 활용하게 된다[2]. 반도체 제조용 공정장비(CVD, Etch)는 다양한 플라즈마를 활용하므로, 이들 장비에 사용되는 부품들은 내

†Corresponding author
Tel: +82-61-330-3234
Fax: +82-61-330-2909
E-mail: yunh2@dso.ac.kr

플라즈마 특성이 우수한 재료를 사용해야 한다[3-5]. 현재까지는 내플라즈마성 소재로서 Al_2O_3 가 주로 사용되고 있으나 오염입자의 저감 및 관리가 엄격한 공정에서는 일부 Y_2O_3 및 AlN 소재로 교체되는 부품이 점점 늘어나는 추세이다. 최근 Quartz, Al_2O_3 , ZrO_2 , BN 또는 SiC보다 우수한 Y_2O_3 의 내플라즈마성이 관심의 대상이 되고 있다. 그러나 Y_2O_3 자체는 난소결성이며 소결과정에서 입자의 이상성장이 나타나는 것으로 알려져 있다.

300 mm 웨이퍼공정 및 450 mm 웨이퍼공정에서는 제품의 수율향상을 위해서 고밀도 플라즈마의 활용이 증가하면서 장비 부품으로부터 발생하는 오염입자를 최소화할 수 있거나, 내플라즈마성이 우수하고, 오염입자의 포집력이 있는 소재의 사용이 요구된다[6].

반도체 공정에서는 내플라즈마성이 우수한 소재가 챔버 내벽소재로 사용되고 있는데 지금까지 사용된 가장 대표적인 소재로는 소결공정에 의하여 제조된 알루미늄(Al_2O_3)을 들 수 있다. 반도체 공정환경이 고밀도의 플라즈마와 높은 생산성을 요구함에 따라 점차로 알루미늄 소재보다 우수한 내플라즈마 소재의 필요성이 대두되고 있다. 특히 반도체 기술의 발달과 함께 내플라즈마 특성이 우수한 Y_2O_3 소재에 대한 관심은 더욱 높아졌으며 향후 핵심 소재로 부각될 것으로 기대된다. 코팅제품은 모재와 Y_2O_3 의 열팽창계수 차에 의한 코팅막의 박리 등으로 수명이 짧아 재코팅해서 사용해야 하는 문제점과, 코팅시 재료의 부착율은 15~20%로 낮고 소재에도 기공이 다량 존재하여 Y_2O_3 소재의 성능 향상에 한계가 있다[7]. 따라서, Y_2O_3 소재 개선을 위해 다양한 연구들이 진행되어 왔다. Y_2O_3 의 소결 조제로써 Zr, Si, Ce, Al 중 한 가지 이상을 첨가하여 Y_2O_3 복합체를 제조하는 연구가 있었으나 이는 플라즈마 저항성이 저하되는 요인이 되고, 이는 유전손실을 일으킨다.

순수 Y_2O_3 의 소결특성에 관한 연구는 비교적 많지 않으며, 상압소결방법으로 입자의 이상성장이 억제된 치밀한 소결체의 연구 등 Y_2O_3 세라믹스의 우수한 특성을 유지하고, 입성장에 의한 기계적 물성 저하를 방지하기 위해 저온소결 및 다양한 소결공정 연구들이 보고되었다[8-13].

본 연구에서는 Y_2O_3 granular powder의 성형압력, 소결 시간을 변수로 하여, 소결체를 제작하고, 미세구조 및 밀도, 건식 식각을 통한 플라즈마 저항성 등을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. Y_2O_3 소결체 제작

본 연구에서는 Y_2O_3 원료 분말(CZC-ZL China, 순도

99.99%, 입도 3~10 μm)을 DI water에 분산한 후 볼밀(ball mill)을 통해 1차 분쇄 후 필터링한 슬러리에 바인더, 가스제, 소포제, pH 조절제 등 첨가제를 넣은 후 attrition milling(ZrO_2 ball)을 통해 혼합하여 분무과립용 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 열분무 건조기(FOC-20, Disc type, Ohkawara)를 이용하여 입구온도 180°C, 출구온도 110°C, RPM 4,000, feeding rate 10 L/hr의 조건에서 열분무 건조를 행하여 과립화된 분말을 얻었다. Y_2O_3 성형체는 $\varnothing 14$ mm인 원형몰드를 사용하여 과립화된 분말을 건식 압축가압 성형에 의해 500~1,500 kgf/cm² 압력 하에 제작하였고, 1,650°C의 소결온도에서, 10~30 hrs을 유지하는 조건으로 소결하였다.

2.2. 특성 분석

Y_2O_3 소결체의 밀도는 Gas-pycnometer(G PYC-100-A, PMI, USA)로 측정하였다. 미세구조는 Scanning Electron Microscope(JSM-5900, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 내플라즈마 특성의 분석은 dry etcher장비(Exelan HPT, Lam research, USA)를 활용하여 측정하였으며, 식각된 시편의 단차를 레이저 현미경으로 관찰하였다. 내플라즈마 시험(물리화학적반응 건식식각, reactive ion etching, RIE)은 압력(20 mtorr), RF power (800 W), plasma etching 시간(10 hr), etching gas ($CHF_3/O_2/Ar$)의 조건 하에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Y_2O_3 소결체의 밀도와 미세구조

본 실험에서는 Y_2O_3 raw powder는 입자크기가 대략 3~10 μm 범위를 나타냈으며, 이를 분쇄 없이 사용할 경우 높은 소결온도가 요구된다. 따라서, 분무 건조에 적합한 pH 조절 후 분쇄하는 방법과 Zeta-potential이 높은 값을 나타내는 Well-dispersed의 슬러리 상태에서 분쇄 후 분무 건조에 적합한 pH를 나중에 조절하는 방법으로 분말을 전처리하여, 미세구조를 관찰하였다(Fig. 1).

Fig. 1에 분쇄된 분말의 미세구조를 나타내었으며, pH 조절 후 분쇄하는 방법보다 pH 조절 없이 분산된 상태에서 분쇄하였을 경우보다 효과적인 분쇄가 가능하였고, 분쇄 후 입자 크기는 3 μm 이하의 분말이 얻어졌다. 본 실험에서는, Y_2O_3 원료를 분쇄 후 pH를 조절하여 슬러리를 제조하였다. Y_2O_3 분말의 성형성을 증진하기 위해 원료분말의 과립화가 필요하며, 과립화된 분말을 성형 및 소결 시 압력, 소결온도 조건에 따른 소결체의 특성을 분석하였다.

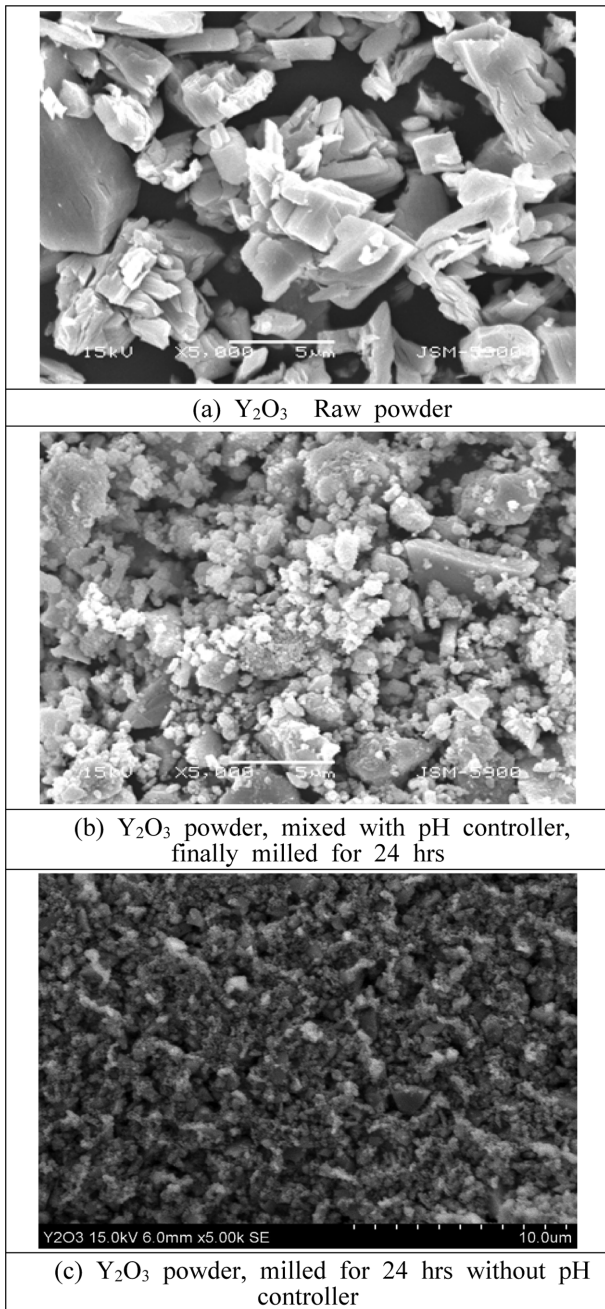


Fig. 1. Morphology of powders treated with milling condition and additive.

Y_2O_3 소결체의 치밀화를 위한 소결조건을 500 kgf/cm²~1,500 kgf/cm² 영역의 압력조건과, 1650°C, 4~30 hrs의 유지시간 조건에 따른 상대밀도 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시편의 성형압력에 따라 소결 밀도가 다소 증가하는 경향을 나타내었으며, 성형압력, 1,500 kgf/cm²과 유지시간, 30 hrs 이상의 조건에서 비교적 높은 상대밀도를 나타내었다.

Fig. 3에서 나타난 소결체의 FE-SEM 미세구조에서 성형압력 변화에 따른 변화는 거의 관찰할 수 없었으며, 소결시간에 따라 기공은 감소하고 grain size는 증가하는

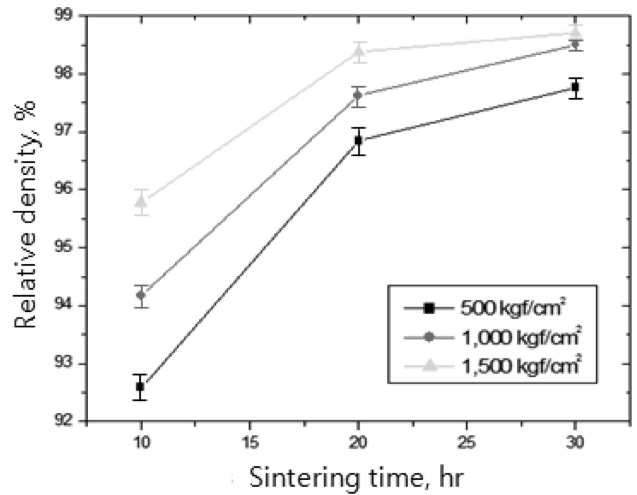


Fig. 2. Relative density of specimen with forming pressure and sintering time.

Table 1
Grain size of Y_2O_3 specimens with forming pressure and sintering condition

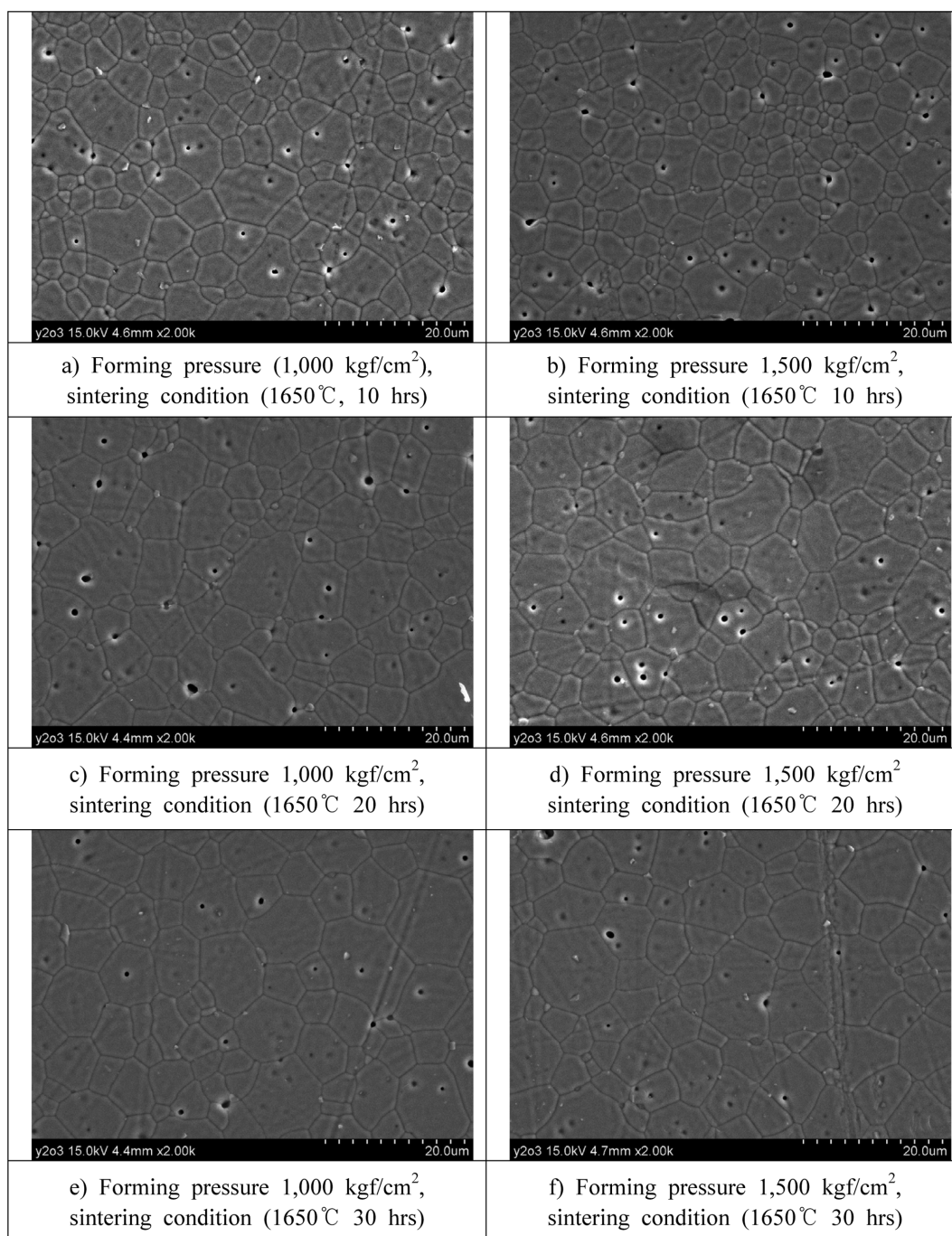
Sintering condition	Forming pressure (1,000 kgf/cm ²)	Forming pressure (1,500 kgf/cm ²)
1650°C, 10 hrs	4.3 μm	3.3 μm
1650°C, 20 hrs	5.5 μm	4.5 μm
1650°C, 30 hrs	6.1 μm	5.5 μm

경향을 나타내었다. 미세구조에서 관찰된 바와 같이 동일한 소결온도 조건에서, 10 hrs, 20 hrs의 조건에서는 다수의 미세기공들이 관찰되었으며, 30 hrs의 조건에서는 미세기공의 존재가 다소 감소되는 경향을 나타냈다. 1650°C에서 10시간 소결 후에도 과립간의 기공의 존재로 인하여, 소결밀도가 낮게 나타났으며, 소결시간 20시간 및 30시간의 경우, 과립간 경계에 존재하는 기공이 소멸되면서, 치밀화가 이루어진 것으로 관찰되었다.

소결체에 대해 직경측정법을 활용하여 미세조직에 대한 선을 그은 후 겹쳐진 grain 갯수를 전체 길이로 나누어 grain size를 측정하였다. 1,000 kgf/cm² 및 1,500 kgf/cm²의 성형압력, 1650°C 소결온도에서 소결시간이 증가함에 따라 전체적으로 grain size가 증가하는 경향을 나타내었다. 성형압력에 따라서는 동일한 소결조건에서는 성형압력이 높을수록 grain size가 작아지는 경향을 나타내었다(Table 1).

3.2. Y_2O_3 소결체의 플라즈마 저항성

내플라즈마 특성 평가를 위해 본 연구에서 제작된 Y_2O_3 소결체를 이용하여 etching gas(CHF₃/O₂/Ar) 분위기에서, 물리화학적반응 건식식각을 행한 결과를 Table 2에 나타내었다. Y_2O_3 시편과 플라즈마 에칭 시험결과를

Fig. 3. Microstructure of Y_2O_3 specimens with forming pressure and sintering condition (1650°C).Table 2
Results of dry etching test of Y_2O_3 specimens with forming pressure and sintering time

Specimen	Edge depth-1 (μm)	Edge depth-2 (μm)	Edge depth-3 (μm)	Sintering condition		
				Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Duration	Forming pressure (ton)
Y_2O_3	7.355	6.939	6.803	1650	10hr	1.5
Y_2O_3	6.268	6.518	6.392	1650	20hr	1.5
Y_2O_3	6.046	6.084	6.221	1650	30hr	1.5
* Al_2O_3	25.322	30.912	30.281	1650	3	1.3
*SiC	21.318	20.166	21.010	2100	2	1.3

*Sintered Al_2O_3 , SiC specimen.

비교하기 위해, Al_2O_3 , SiC 소재의 건식 에칭 시험 이후 레이저현미경을 이용하여 측정된 식각량을 조사하였다. CHF_3 분위기에서 Ar^+ 이온빔을 조사시키면, Y_2O_3 시편의 표면과 충돌되어, 식각물질의 결합을 끊게 하여, 입자들의 이탈을 야기하여 식각(물리적반응 식각)이 일어나며, CHF_3 는 Y_2O_3 소결체 표면에 흡착되어, F^- 이온에 의한 화학적 식각거동에 있어서, 반응확률이 증가하며, 첨가가스로서 O_2 (환원가스)를 공급함에 따라, F-based gas(CHF_3)로 부터 F의 분리(etchnant 활성화)되는 조건 하에서 화학적반응 식각이 빠르게 진행된 것으로 판단된다[14, 15].

CHF_3 로부터 해리된 플루오르(F)이온에 의한 식각률을 Y_2O_3 소결체 및 SiC, Al_2O_3 소결체와 비교하였으며, Table 2에서 레이저현미경으로 측정된, 식각깊이(edge depth)는, 본 실험에서 제작된, Y_2O_3 소재의 경우, 본 연구에서 자체적으로 제작된, SiC(소결조건, 2100°C, 2 hrs), Al_2O_3 (소결조건, 1650°C, 3 hrs) 소결체 보다 상대적으로 우수한 내플라즈마 특성을 나타내었으며, $CHF_3/Ar/O_2$ 플라즈마에 Y_2O_3 소결체를 노출한 이후, 소결 조건에 따른 플라즈마에 대한 식각률을 비교하였고, 소결 시간이 짧은 경우에서는 식각현상이 두드러졌으며, 소결 시간이 증가함에 따라, 식각률, 식각 깊이(Edge depth)가 감소하는 경향을 나타내었다. 본 연구에서 제작된 Y_2O_3 소결체는, 타 연구결과에서 보고된, Y_2O_3 코팅에 대한 식각 깊이와는 다소 높은 식각률을 나타내는 것으로 판단된다[16]. 이러한 경향은, Y_2O_3 의 열팽창계수가 약 $7.0\sim 8.0 \times 10^{-6}/K(200\sim 800^\circ C)$ 수준으로, Al_2O_3 등에 비해 상대적으로 큰 편이어서, 입자경계에 존재하는 잔류응력에 의한 미세균열 및 기공의 존재가 식각과정에서 팽창되는 거동이 수반되었을 것으로 추정되며, 소결시간의 증가에 따라, 상대적으로 높은 상대밀도를 나타낸, 시편의 경우, 미세구조 내 기공이 식각률 차이에 영향을 끼친 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는, Y_2O_3 분말을 분쇄하고, 열분무건조를 통해 얻어진, 과립형 분말을 $500 \text{ kgf/cm}^2 \sim 1,500 \text{ kgf/cm}^2$ 의 성형압력 조건에서 성형하고, 1650°C에서 소결되었다. 성형압력과 소결시간을 증가시키에 따라, 4.99 g/cm^3 의 밀도, 99.4%의 비교적 높은 상대밀도를 나타내었다. FE-SEM 미세구조 관찰에서는, 1650°C의 소결조건에서 소결시간이 증가함에 따라, 기공들의 존재는 감소하고 grain size는 다소 증가하였으며, 소결시간, 30 hrs의 조건에서, 과립간 기공의 소멸로 인한, 치밀화가 이루어진 경향을 나타내었다. 내플라즈마 특성 평가를 위한 건식

에칭 시험에서, 소결시간이 증가함에 따라, 식각률, 식각 깊이(Edge depth)가 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은, Y_2O_3 소결체의 소결시간의 증가에 따른, 미세구조의 치밀화에 따라 식각률이 감소되는 것으로 추정되었다. 식각 과정에서, 조사된 Ar^+ 이온빔은, Y_2O_3 시편의 표면과 충돌되어, 식각물질의 결합을 끊게 하여, 입자들의 이탈을 야기하면서 물리적반응 식각을 야기하고, CHF_3 로부터 분해된, F^- 이온에 의한 화학적반응 식각 거동이 함께 이루어진 것으로 추정된다. 한편, Y_2O_3 소결체는 SiC, Al_2O_3 소결체보다 상대적으로 우수한 내플라즈마 특성을 나타내었다.

감사의 글

“이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2013R1A1A2065604)”.

“이 논문은 2010학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음”.

References

- [1] G.S. May and C.J. Spanos, “Fundamentals of semiconductor manufacturing and process control” (IEEE, New Jersey, 2006) 98.
- [2] M. Kodo, K. Soga, H. Yoshida and T. Yamamoto, “Doping effect of divalent cations on sintering of polycrystalline yttria”, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 2741.
- [3] R. Chaima, A. Shlayer and C. Estournes, “Densification of nanocrystalline Y_2O_3 ceramic powder by spark plasma sintering”, J. Eur. Ceram. Soc. 29 (2009) 91.
- [4] L. Ana, A. Ito and T. Goto, “Transparent yttria produced by spark plasma sintering at moderate temperature and pressure profiles”, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 1035.
- [5] Y. Kobayashi, “Current status and needs in the future of ceramics used for semiconductor production equipment”, The 37th Seminar on High Temperature Ceramics, Japan (2005) p. 17.
- [6] H. Di, Z. Yanchun, S. Xudong, L. Xiaodong and L. Shaohong, “Preparation of transparent Y_2O_3 ceramic by slip casting and vacuum sintering”, J. Rare Earth. 30 (2012) 57.
- [7] J. Singh and D.E. Wolfe, “Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD)”, J. Mater. Sci. 40 (2005) 1.
- [8] P. Merkert, H. Hahn and J. Rodel, “Sintering behavior of nanocrystalline Y_2O_3 ”, Nanostructured Mater. 12 (1999) 701.
- [9] X.H. Wang, P.L. Chen and I.W. Chen, “Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y_2O_3 ”, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 431.

- [10] J. Luo, Z. Zhong and J. Xu, "Yttrium oxide transparent ceramics by low-temperature microwave sintering", *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 4283.
- [11] X. Cheng, C. Yuan, N.R. Green and P.A. Withey, "Sintering mechanisms of Ytria with different additives", *Ceram. Int.* 39 (2013) 4791.
- [12] S. Balakrishnana, K. Ananthasivana and K.C.H. Kumar, "Studies on the synthesis and sintering of nanocrystalline yttria", *Ceram. Int.* 40 (2014) 6777.
- [13] H.K. Lee, S.S. Lee, B.R. Kim, T.E. Park and Y.H. Yun, "Microstructure and plasma resistance of Y_2O_3 -BN composites", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 127.
- [14] J.C. Park, B.W. Lee, B.I Kim and H. Cho, "Fluorine-based inductively coupled plasma etching of ZnO film", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 21 (2011) 230.
- [15] J.C. Park, O.G. Jeong, S.Y. Kim, S.J. Park, Y.H. Yun and H. Cho, "Silicon surface texturing for enhanced nanocrystalline diamond seeding efficiency", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 86.
- [16] D.M. Kim, S.Y. Yoon, K.B. Kim, H.S. Kim, Y.S. Oh and S.M. Lee, "Plasma resistances of yttria deposited by EB-PVD method", *J. Kor. Ceram. Soc.* 45 (2018) 707.