

Solid-state synthesis of yttrium oxyfluoride powders and their application to plasma spray coating

Jung-Il Lee, Young-Ju Kim*, Hui Ra Chae, Yun Jeong Kim, Seong Ju Park, Gyoung Seon Sin, Tae Bin Ha, Ji Hyeon Kim, Gu Hun Jeong and Jeong Ho Ryu[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

*R&D Center, Daechan Technology Co., Ltd., Eumseong 27739, Korea

(Received November 15, 2021)

(Revised November 28, 2021)

(Accepted November 30, 2021)

Abstract In order to manufacture a semiconductor circuit, etching, cleaning, and deposition processes are repeated. During these processes, the inside of the processing chamber is exposed to corrosive plasma. Therefore, the coating of the inner wall of the semiconductor equipment with a plasma-resistant material has been attempted to minimize the etching of the coating and particle contaminant generation. In this study, we synthesized yttrium oxyfluoride (YOF) powder by a solid-state reaction using Y_2O_3 and YF_3 as raw materials. Mixing ratio of the Y_2O_3 and YF_3 was varied from 1.0:1.0 to 1.0:1.6. Effects of the mixing ratio on crystal structure and microstructure of the synthesized YOF powder were investigated using XRD and FE-SEM. The synthesized YOF powder was successfully applied to plasma spray coating process on Al substrate.

Key words Yttrium oxyfluoride, YOF, Solid-state reaction, Plasma spray coating

옥시불화이트륨 분말의 고상합성 및 플라즈마 스프레이 코팅 적용

이정일, 김영주*, 채희라, 김윤정, 박성주, 신경선, 하태빈, 김지현, 정구훈, 류정호[†]

한국교통대학교 에너지소재공학전공, 충주, 27469

*(주)대찬테크 기술연구소, 음성, 27739

(2021년 11월 15일 접수)

(2021년 11월 28일 심사완료)

(2021년 11월 30일 게재확정)

요약 반도체 회로를 제조하기 위해서 에칭, 세척, 증착 등의 공정들이 반복적으로 진행된다. 따라서 이러한 공정이 진행되면 진공장비 내부는 부식성이 높은 가혹한 플라즈마 환경에 노출되게 된다. 따라서 반도체 공정 장비의 내부를 플라즈마 노출에 강한 재료를 사용하여 코팅층의 에칭과 오염 입자의 생성을 최소화하여야 한다. 본 연구에서는 고상합성법에 의해 Y_2O_3 와 YF_3 분말을 원료물질로 옥시불화이트륨(YOF)를 성공적으로 합성하였다. Y_2O_3 와 YF_3 분말의 혼합비율은 1.0:1.0에서 1.0:1.6까지 조절하였으며, 혼합비율이 합성된 YOF 분말의 결정구조와 미세구조에 미치는 영향을 XRD와 FE-SEM으로 조사하였다. 합성된 YOF 분말을 이용하여 알루미늄 기판에 플라즈마 스프레이법으로 성공적으로 코팅하였다.

1. 서론

최근 반도체 산업이 지속적으로 발전함에 따라 제조공정과 관련하여 각종 세라믹 부품이 가혹한 플라즈마 환경에 노출되고 있다[1-3]. 따라서 플라즈마 환경 아래 세라믹 부품의 오염입자 저감과 식각을 줄이는 것이 반도체 공정 장비의 수명에 중요한 주제가 되고 있다. 반도체

공정장비에는 다양한 세라믹 소재가 사용되는데 위치에 따라 오염입자 생성 혹은 물리적 식각의 정도가 다르다[4-6]. 현재 내식성이 뛰어난 내플라즈마 소재로 Y_2O_3 가 널리 사용되고 있으며 주로 물리기상증착(PVD), 상온 진공 분사(aerosol deposition) 그리고 서스펜션 플라즈마 스프레이(suspension plasma spray, SPS)와 같은 코팅 기술이 적용되고 있다.

반도체 또는 디스플레이 제조 공정중 플라즈마 챔버 내부의 부식 방지를 위해 산화이트륨(Y_2O_3)이 코팅된 산화알루미늄(Al_2O_3) 소재가 사용되고 있다[7-9]. 기존의 Y_2O_3

[†]Corresponding author
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

코팅층은 불소계 플라즈마 환경에 오랜 시간 노출될 경우 표면에 다량의 YF_3 입자가 형성되어 오염을 유발하게 된다. 최근에는 더 우수한 플라즈마 저항성을 가지는 yttrium oxyfluoride(YOF) 조성을 이용하여 코팅층을 형성하거나 부품을 제조하여 오염을 저감시키기 위한 연구가 진행되고 있다[10-12].

따라서 불소를 포함하는 YOF 코팅이 적용되면 불소계 플라즈마에서 향상된 내플라즈마 특성, 즉 오염입자의 저감 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 특히 AlN 히터와 같이 400~700°C에서 화학증착(CVD) 공정에 사용되는 세라믹 부품은 표면에 많은 불소계 입자를 생성하는 것으로 확인되고 있다. 이때 YOF 코팅공정을 적용할 수 있다면 AlN 히터에서 발생하는 불소계 오염입자를 억제할 수 있을 것으로 기대된다[13]. 그러나 YOF 코팅공정에 적용하기 위한 원료개발에 관한 연구는 아직 미진한 상황이다.

본 연구에서는 출발원료인 Y_2O_3 와 YF_3 분말을 이용하여 고상반응 공정으로 YOF 분말을 합성하고자 하였다. 일반적으로 불화물 원료분말을 플라즈마 스프레이 공정으로 코팅할 때, 고온의 플라즈마 환경에서 불소(fluorine, F) 원소가 휘발되면서 원료분말의 조성이 변하게 된다. 따라서, Y_2O_3 와 YF_3 분말의 혼합 비율을 1.0:1.0에서 1.0:1.6까지 변화시키면서 합성분말의 조성 및 미세구조 변화를 합성온도에 따라 고찰하였다. 또한, 합성된 YOF 분말을 이용하여 알루미늄(Al) 기판에 플라즈마 스프레이 방법으로 코팅하고 코팅층 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

YOF의 고상합성을 위하여 Y_2O_3 (> 99.99%, Kojundo Chemical, Japan)와 YF_3 (> 99.99%, Kojundo Chemical, Japan)를 사용하였다. YOF 원료를 고상으로 합성하기

위하여 Y_2O_3 와 YF_3 를 몰비로 1.0:1.0, 1.0:1.2, 1.0:1.4 및 1.0:1.6이 되도록 각각 칭량하고 지르코니아 볼을 사용하고 알코올 용매를 사용하여 4시간 동안 150 rpm으로 볼밀 하였다. 볼밀링이 끝난 혼합 원료를 80°C 오븐에서 12시간 이상 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 담아 승온 속도 5°C/min로 400, 500, 600, 800 및 1000°C에서 4시간 공기분위기에서 열처리하였다. 열처리 끝난 분말을 XRD 및 FE-SEM을 이용하여 결정구조와 미세구조를 분석하였다. 또한 XRF 분석을 통하여 열처리 온도에 따른 합성샘플의 원소비를 변화를 확인하였다.

플라즈마 스프레이(Plasma spray) 코팅 공정을 위하여 axial 공급 방식을 사용하여 플라즈마 건으로 YOF 원료 분말을 플라즈마 건의 중심부에서 플라즈마 제트에 공급하였다. 직경 10 mm의 알루미늄 디스크를 기판으로 사용하였고 플라즈마 건의 궤적을 가로 및 세로 길이가 각각 50 cm 및 10 cm 영역에서 건의 이동 간격이 5 mm가 되도록 조정하였다. 이때 플라즈마 건의 속도를 1.0 m/sec로 하여 상기 면적을 모두 통과하는 과정을 반복하여 코팅을 진행하였으며, 코팅공정이 완료된 후 표면과 단면의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율이 1.0:1.0인 화학양론 조성 및 1.0:1.2인 YF_3 조성의 경우에 열처리 온도에 따른 XRD 결과를 보여주고 있다. 1.0:1.0인 화학양론 조성의 경우, 열처리 온도가 500°C인 경우에도 YOF의 결정 peak들이 확인되었으며 열처리 온도가 증가하면서 결정성이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 미반응된 YF_3 의 잔존 peak는 확인되지 않았다. 그러나 Fig. 1의 화살표로 표시된 부분에서와 같이 미반응된 Y_2O_3 의 잔존 peak들이 1000°C까지 확인되었다. 이러한 경향은 열

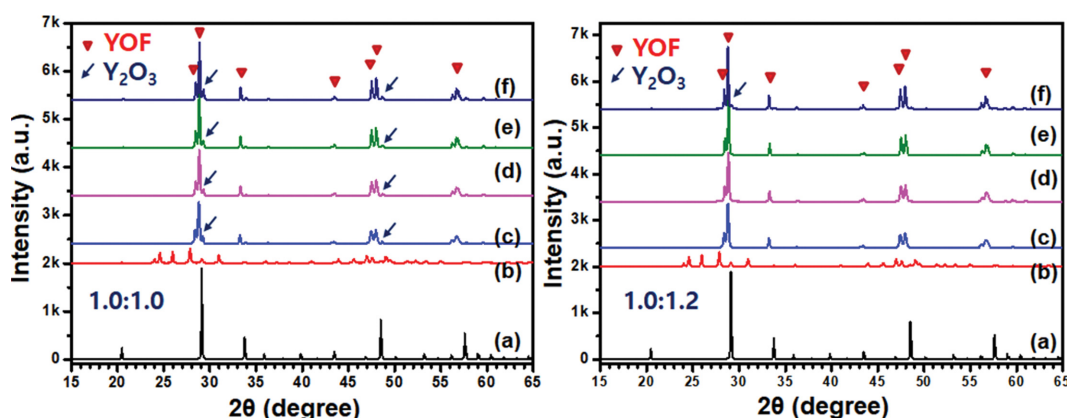


Fig. 1. XRD patterns of the heat-treated samples heated at (c) 500, (d) 600, (e) 800 and (f) 1000°C. XRD patterns of (a) Y_2O_3 and (b) YF_3 raw powder are shown for comparison. The mixing ratio of Y_2O_3 and YF_3 raw powder are 1.0:1.0 and 1.0:1.2, respectively.

처리 온도의 증가에 따른 불소(fluorine) 성분의 휘발 현상으로 여분의 Y_2O_3 가 미반응된 형태로 잔존하는 것으로 예상할 수 있다.

1.0:1.0인 화학양론 조성에서 발견되는 Y_2O_3 잔여물을 제거하기 위하여 Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율에서 YF_3 함량을 증가시킨 1.0:1.2 혼합 조성을 열처리한 결과를 Fig. 1의 오른쪽에 나타내었다. 1.0:1.0인 화학양론 조성과의 비교했을 때 Y_2O_3 잔존현상이 500, 600 및 800°C에서는 발견되지 않았고 1000°C에서 다시 발견되었다. 이러한 현상은 앞에서 설명한 바와 같이 열처리에 의한 불소 성분의 휘발현상이 YF_3 혼합량 증가에 의해 완화된 것에 기인한다고 판단되며, 1000°C에서는 불소 성분의 휘발이 낮은 온도에 비해 상대적으로 크게 나타난 결과로 판단된다.

상기 현상은 Y_2O_3 와 YF_3 의 상평형도에서 확인할 수 있다. Figure 2는 대기압에서 Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합 조성에 따른 합성된 결정상들의 상평형 경향을 보여주고 있다. Figure 2에서 확인할 수 있듯이 YF_3 의 혼합비가 Y_2O_3 에 비해 1.0:1.0보다 작으면 합성된 YOF와 미반응된 Y_2O_3 가 혼합된 상태로 존재함을 보여주고 있으며, 이것은 Fig. 1의 XRD 분석 결과에서 확인된 내용과 일치한다. 따라서 열처리 온도에 따른 불소(fluorine) 성분의 휘발을 고려하여 YF_3 의 혼합비를 늘려가면서 결정상들의 변화를 관찰하는 것이 필요하다고 판단되었다.

Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율에서 YF_3 의 비율을 상승시키면서 합성된 분말의 결정구조와 입자특성을 조사하고자 하였다. Figure 3은 Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율이 1.0:1.4 및 1.0:1.6인 조성의 경우에 열처리 온도에 따른 XRD 결과를 보여주고 있다. Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율이 1.0:1.4인 경우, 열처리 온도가 400°C인 경우에도 YOF의 결정 peak들이 확인되었으며 열처리 온도가 증가하면서 결정성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 미반응된 YF_3 의

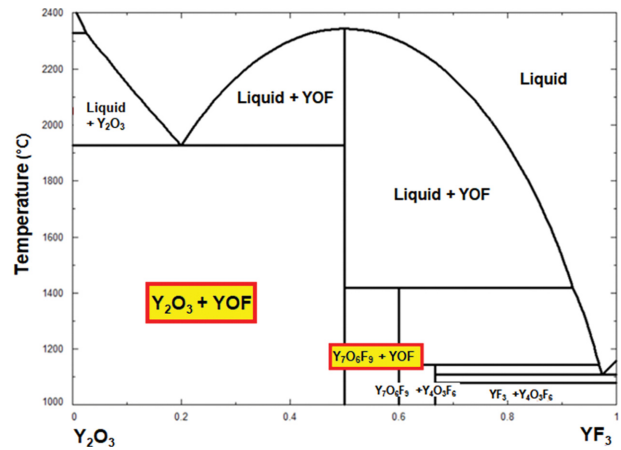


Fig. 2. Phase diagram for YOF with molar ratio of Y_2O_3 and YF_3 [14].

잔존 peak는 확인되지 않았으나, 400°C에서 열처리한 샘플에서 화살표로 표시된 부분에서 미반응된 Y_2O_3 의 잔존 peak들이 확인되었다. 또한 이 조성에서는 Fig. 2의 상평형도에 확인할 수 있듯이 YF_3 함량이 50% 이상인 영역에서 합성될 수 있는 $Y_7O_6F_9$ 결정이 400°C부터 800°C 샘플에서 형성되었으며, 1000°C 샘플에는 Y_2O_3 와 $Y_7O_6F_9$ 결정과 같은 이차상이 YOF 단일 결정상이 형성되었음을 확인하였다. 이러한 경향은 과량의 YF_3 가 혼합된 조성에서 열처리 온도의 증가에 따른 불소 성분의 휘발에 의해 합성된 결정상들의 비율이 변화된 것으로 예상할 수 있다. Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율이 1.0:1.6인 조성의 경우, 전반적으로 YF_3 의 혼합비율이 1.0:1.4인 조성의 합성결과와 유사한 결과를 보여주고 있으나, 1000°C 샘플에서도 $Y_7O_6F_9$ 결정 peak들이 발견되었다. 따라서 Fig. 3의 결과를 종합적으로 검토했을 때 이차상이 존재하지 않는 YOF 단일 결정상으로부터 이루어진 샘플을 합성하기 위한 최적 조건은 Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율이

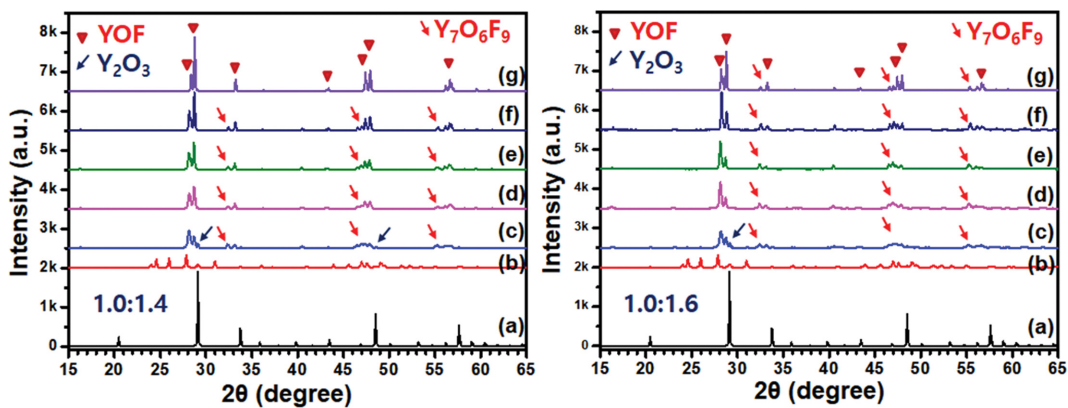


Fig. 3. XRD patterns of the heat-treated samples heated at (c) 400, (d) 500, (e) 600, (f) 800, and (g) 1000°C. XRD patterns of (a) Y_2O_3 and (b) YF_3 raw powder are shown for comparison. The mixing ratio of Y_2O_3 and YF_3 raw powder are 1.0:1.4 and 1.0:1.6, respectively.

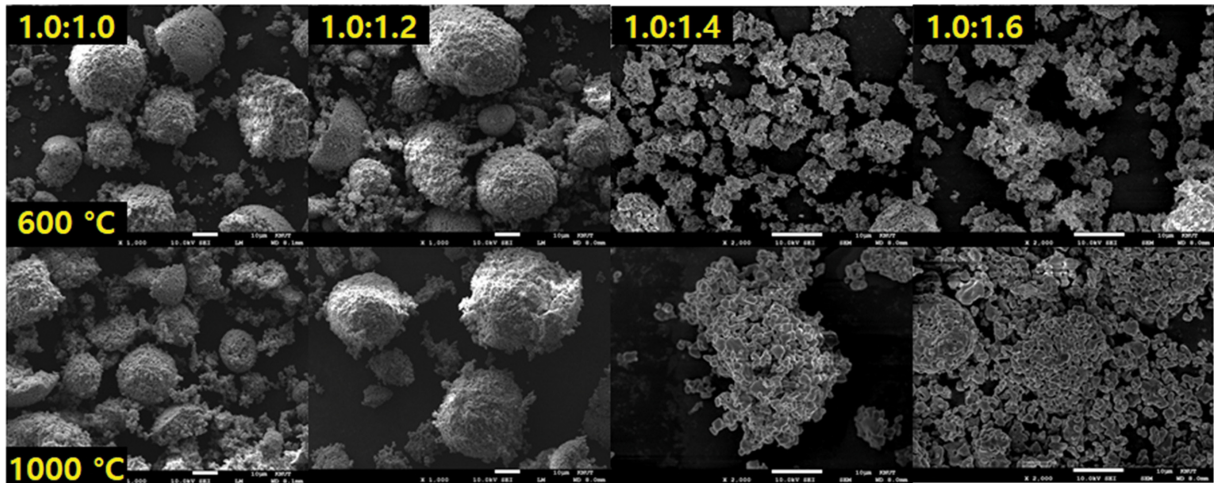


Fig. 4. FE-SEM images of the synthesized YOF samples heat-treated at 600 and 1000°C. Mixing ratio of Y_2O_3 and YF_3 powder are 1.0:1.0, 1.0:1.2, 1.0:1.4, 1.0:1.6, respectively.

1.0:1.4인 분말을 1000°C에서 4시간 동안 열처리하는 것임을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율 1.0:1.0, 1.0:1.2, 1.0:1.4, 및 1.0:1.6 조성에서 600 및 1000°C에서 합성된 YOF 분말의 미세구조를 보여주고 있다. Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율이 1.0:1.0 및 1.0:1.2인 경우에는 구형의 입형에 큰 변화 없이 10~20 μm 내외의 균일한 입경을 나타내었다. 또한 500 및 800°C에서 합성된 YOF 분말도 Fig. 3과 유사한 입자특성을 보여주었다. 이러한 결과는 YOF 분말의 고상합성이 초기 입자의 조건을 유지한 채 진행된다는 것을 의미하며 초기 원료분말의 입도 분포를 제어하면 합성 후 입자의 분포 또한 제어할 수 있음을 시사한다. Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율 1.0:1.4 및 1.0:1.6 조성에서 600 및 1000°C에서 합성된 YOF 분말의 경우, 혼합비율이 1.0:1.0 및 1.0:1.2인 경우의 입자특성과 비교했을 때 YF_3 의 혼합비율이 증가하면 구형에서 불규칙적인 입형으로 변화되는 것을 확인하였으며, 합성온도가 1000°C 샘플의 경우에는 입도가 작은 입자들의 응집현상이 뚜렷이 진행되는 것을 확인할 수 있었다.

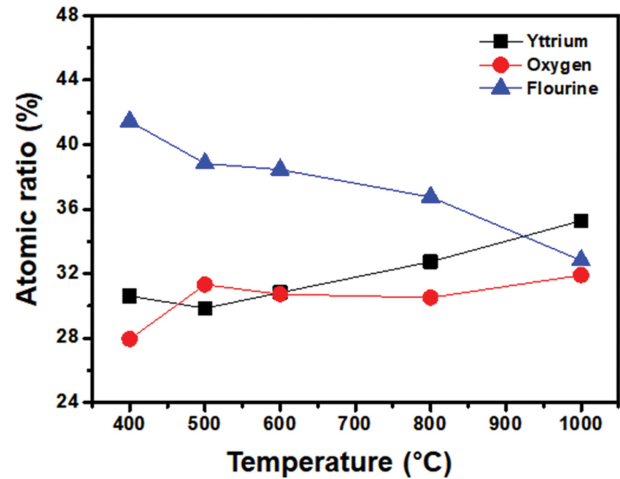


Fig. 5. Atomic ratio variations analyzed by XRF for mixing ratio of 1.0:1.6 as heat-treatment temperature.

상기 XRD와 FE-SEM 결과에서 확인할 수 있듯이 열처리 온도에 따라 불소 성분의 휘발이 발생함을 추정할 수 있다. Figure 5는 Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율 1.0:1.6 조

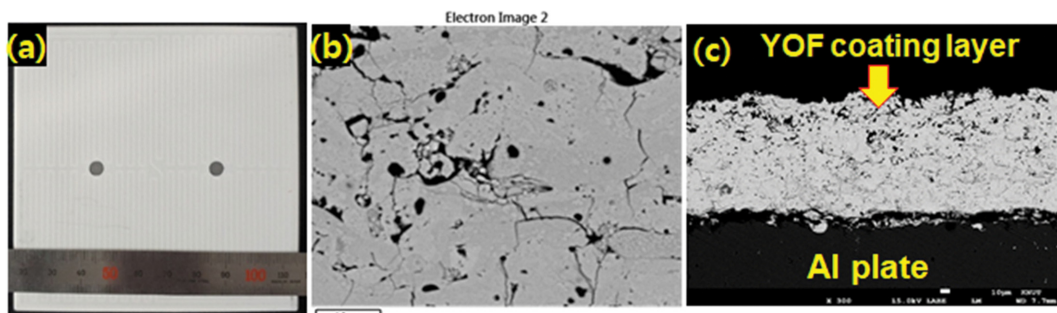


Fig. 6. (a) ESC sample coated with synthesized YOF powder by plasma spray coating on Al substrate. (b) Surface and (c) cross-sectional microstructure of the YOF coating layer.

성 원료분말의 열처리 온도에 따른 합성샘플의 원소함량 비율을 XRF로 측정한 결과이다. Figure 5에서 확인할 수 있듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 산소함량은 거의 불변함에 비해 불소의 비율은 급격히 감소하고 이트륨(Y) 함량은 서서히 증가함을 확인할 수 있다. 이는 YF_3 원료물질에서 불소 성분이 휘발하면서 상대적으로 이트륨 함량이 증가된 것으로 판단된다. 이러한 원소함량 변화는 상기 XRD 결과들에서 보여주고 있는 결정상 분석 결과를 뒷받침하는 결과이며, YOF 단일상으로 이루어진 샘플을 제조하기 위해서는 불소 성분의 휘발을 감안한 혼합분말 제조가 필요할 것으로 판단된다.

Figure 6은 알루미늄(Al) 기판위에 Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율 1.0:1.4 조성 원료분말을 $1000^\circ C$ 에서 합성한 YOF 분말을 이용하여 플라즈마 스프레이(plasma spray[15]) 공정으로 코팅한 ESC(electrostatic chuck) 샘플과 그 표면 및 단면 미세구조를 보여주고 있다. 표면 및 단면 미세구조에서 확인할 수 있듯이 부분적으로 기공이 분포하고 있으나 전반적으로 치밀한 미세구조를 보여주고 있으며 알루미늄 기판과의 접착성도 매우 훌륭한 것으로 판단된다. 따라서 합성된 YOF 분말을 이용하여 알루미늄 기판에 코팅할 때 플라즈마 스프레이 공정이 충분히 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

고상반응법으로 Y_2O_3 와 YF_3 분말을 이용하여 YOF 분말을 성공적으로 합성하였다. Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율이 1.0:1.0인 화학양론 조성에서 YF_3 비율을 증가됨에 따라 합성된 YOF의 결정구조와 미세구조가 변화하였다. 이러한 현상은 열처리 온도가 증가함에 따라 불소 성분의 휘발에 따라 상평형도에서의 Y_2O_3 와 YF_3 의 비율과 다른 결과가 나온 결과로 판단되었다. Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율이 1.0:1.4인 경우, 열처리 온도가 $400^\circ C$ 인 경우에도 YOF의 결정 peak들이 확인되었으며 열처리 온도가 증가하면서 결정성이 향상되는 것을 확인하였다. 이 조성에서는 YF_3 함량이 50% 이상인 영역에서 합성될 수 있는 $Y_7O_6F_9$ 결정이 $400^\circ C$ 에서 $800^\circ C$ 샘플에서 형성되었으며, $1000^\circ C$ 샘플에는 Y_2O_3 와 $Y_7O_6F_9$ 결정과 같은 이차상없이 YOF 단일 결정상이 형성되었음을 확인하였다. Y_2O_3 와 YF_3 의 혼합비율 1.0:1.4 원료 분말을 $1000^\circ C$ 에서 합성한 YOF 분말을 이용하여 플라즈마 스프레이 코팅한 ESC 샘플의 표면과 단면을 관찰했을 때 전반적으로 치밀한 미세구조 및 우수한 접착특성을 확인하였다. 따라서 고상합성법으로 합성한 YOF 분말을 이용하여 알루미늄 기판에 코팅할 때 플라즈마 스프레이 공정이 충분히 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

References

- [1] M. Schaepkens, R. Bosch, T. Standaert, G. Oehrlein and J. Cook, "Influence of reactor wall conditions on etch processes in inductively coupled fluorocarbon plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surf. Films* 16 (1998) 2099.
- [2] H. Fukumoto, I. Fujikake, Y. Takao, K. Eriguchi and K. Ono, "Plasma chemical behaviour of reactants and reaction products during inductively coupled CF_4 plasma etching of SiO_2 ", *Plasma Sour. Sci. Technol.* 18 (2009) 045027.
- [3] L. Tezani, R. Pessoa, H. Maciel and G. Petraconi, "Chemistry studies of SF_6/CF_4 , SF_6/O_2 and CF_4/O_2 gas phase during hollow cathode reactive ion etching plasma", *Vacuum* 106 (2014) 64.
- [4] N. Ito, T. Moriya, F. Uesugi, M. Matsumoto, S. Liu and Y. Kitayama, "Reduction of particle contamination in plasma-etching equipment by dehydration of chamber wall", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 3630.
- [5] M. Blain, G. Tipton, W. Holber, G. Selwyn, P. Westfield and K. Maxwell, "Particle behaviour in an electron cyclotron resonance plasma etch tool", *Plasma Sour. Sci. Technol.* 3 (1994) 325.
- [6] D.-P. Kim, J.-W. Yeo and C.-I. Kim, "Etching properties of Al_2O_3 films in inductively coupled plasma", *Thin Solid Films* 459 (2004) 122.
- [7] T. Tsunoura, K. Yoshida, T. Yano and Y. Kishi, "Fabrication, characterization, and fluorine-plasma exposure behavior of dense yttrium oxyfluoride ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 (2017) 06HC02.
- [8] Y. Shiba, A. Teramoto, T. Goto, Y. Kishi, Y. Shirai and S. Sugawa, "Stable yttrium oxyfluoride used in plasma process chamber", *J. Vac. Sci. Technol. A* 35 (2017) 021405.
- [9] J. Kitamura, Z. Tang, H. Mizuno, K. Sato and A. Burgess, "Structural, mechanical and erosion properties of yttrium oxide coatings by axial suspension plasma spraying for electronics applications", *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 170.
- [10] K. Miwa, N. Takada and K. Sasaki, "Fluorination mechanisms of Al_2O_3 and Y_2O_3 surfaces irradiated by high-density CF_4/O_2 and SF_6/O_2 plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A* 27 (2009) 831.
- [11] Y.-C. Cao, L. Zhao, J. Luo, K. Wang, B.-P. Zhang, H. Yokota, Y. Ito and J.-F. Li, "Plasma etching behavior of Y_2O_3 ceramics: Comparative study with Al_2O_3 ", *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 304.
- [12] D.-M. Kim, M.-R. Jang, Y.-S. Oh, S. Kim, S.-M. Lee and S.-H. Lee, "Relative sputtering rates of oxides and fluorides of aluminum and yttrium", *Surf. Coat. Technol.* 309 (2017) 694.

- [13] D.-M. Kim, Y.-S. Oh, S. Kim, H.-T. Kim, D.-S. Lim and S.-M. Lee, "The erosion behaviors of Y_2O_3 and YF_3 coatings under fluorocarbon plasma", *Thin Solid Films* 519 (2011) 6698.
- [14] A. Mukherjee, A. Awasthi, S. Mishra and N. Krishnamurthy, "Studies on fluorination of Y_2O_3 by NH_4HF_2 ", *Thermochim. Acta* 520 (2011) 145.
- [15] S.-J. Kim, J.-K. Lee, Y.-S. Oh, S. Kim and S.-M. Lee, "Effect of processing parameters and powder size on microstructures and mechanical properties of Y_2O_3 coatings fabricated by suspension plasma spray", *J. Korean Ceram. Soc.* 52 (2015) 395.