

Effect of AlF_3 addition to the plasma resistance behavior of YOF coating deposited by plasma-spraying method

Young-Ju Kim, Je Hong Park*, Si Beom Yu*, Seungwon Jeong*, Kang Min Kim**† and Jeong Ho Ryu*†

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

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

**Korea Institute of Industrial Technology, Gangneung 25440, Korea

(Received August 3, 2023)

(Revised August 17, 2023)

(Accepted August 17, 2023)

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 mixed AlF_3 powder with the solid-state reacted yttrium oxyfluoride (YOF) in order to increase plasma-etching resistance of the plasma spray coated YOF layer. Effects of the mixing ratio of AlF_3 with YOF powder on crystal structure, microstructure and chemical composition were investigated using XRD and FE-SEM. The plasma-etching ratios of the plasma-spray coated layers were calculated and correlation with AlF_3 mixing ratio was analyzed.

Key words YOF, AlF_3 , Plasma-spray coating, Plasma-etching ratio

플라즈마-스프레이법에 의해 코팅한 옥시불화이트륨(YOF) 증착층의 플라즈마 내식성에 미치는 불화알루미늄(AlF_3) 첨가 효과

김영주, 박제홍*, 유시범*, 정승원*, 김강민**†, 유정호*†

(주)대찬테크 기술연구소, 음성, 27739

*한국교통대학교 에너지소재공학전공, 충주, 27469

**한국생산기술연구원 강원본부, 강릉, 16227

(2023년 8월 3일 접수)

(2023년 8월 17일 심사완료)

(2023년 8월 17일 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 합성된 옥시불화이트륨 (YOF)를 이용한 증착층의 플라즈마 식각 특성을 향상시키기 위하여 YOF 분말에 AlF_3 분말을 혼합하여 플라즈마 스프레이 공정으로 Al 금속위에 증착시키고 그 특성을 분석하였다. AlF_3 혼합비율의 증가에 따른 증착층의 결정구조, 미세구조 및 화학조성 변화를 조사하고 증착된 코팅층의 플라즈마 식각율을 측정하여 AlF_3 혼합비율과의 상관관계를 분석하였다.

1. 서론

반도체 및 디스플레이 웨이퍼는 부품화하는 가공을 위해 화학기상증착, 스퍼터링, 포토리소그래피, 에칭, 이온

주입 등의 공정이 반복적으로 수행되며, 이 때 웨이퍼의 안정적인 고정과 이송은 제품 수율 및 품질 향상에 직결된다. 정전기력에 의해 웨이퍼를 고정 및 이송시켜주는 정전척(electrostatic chuck, ESC)은 진공 또는 대기환경에 영향이 없고 우수한 흡착력을 바탕으로 증착 공정 및 식각공정 등 웨이퍼 가공 전반에 사용 가능한 핵심 장비이다[1,2].

†Corresponding author

E-mail: kmkim@kitech.re.kr, jhryu@ut.ac.kr

정전척은 정전기력 제어를 위해 하나의 전극을 사용하는 모노플라 타입과 두 개의 전극을 사용해 양전압과 음전압을 인가하는 바이플라 타입으로 구분되며, 특히 바이플라 정전척의 경우 강한 플라즈마 환경의 식각공정에서 사용되기 때문에 OLED 대면적 패널 제작 및 반도체 산업에서 필수적으로 사용되고 있다[3,4].

현재 국내 정전척 제품의 경우 95% 이상이 플라즈마 용사코팅 공정으로 제작되고 있으며, 이는 모재위에 고융점의 세라믹 절연층 형성 및 전극을 원하는 형상으로 빠르고 두껍게 코팅할 수 있기 때문이다. 플라즈마 용사코팅 공정을 이용한 바이플라 정전척 제작은 금속 모재(Al, Ti) 표면에 전극 및 절연층을 증착하는 공정으로 이루어진다. 따라서, 최근 반도체 산업에서 사용되는 가혹한 플라즈마 환경에서 오염입자 저감과 식각특성이 우수한 세라믹 소재의 개발이 절실한 상황이다[5-7].

현재 반도체 또는 디스플레이 제조 공정중 플라즈마 챔버 내부의 부식 방지를 위해 산화이트륨(Y_2O_3)이 코팅된 산화알루미늄(Al_2O_3) 소재가 사용되고 있다. 기존의 Y_2O_3 코팅층은 불소계 플라즈마 환경에 오랜 시간 노출될 경우, 표면에 다량의 YF_3 입자가 형성되어 오염을 유발하게 된다. 최근에는 더 우수한 플라즈마 저항성을 가지는 옥시플루오리드(yttrium oxyfluoride, YOF) 조성을 이용하여 코팅층을 형성하거나 부품을 제조하여 오염을 저감시키기 위한 연구가 진행되고 있다[8-10].

불소를 포함하는 YOF 코팅이 적용되면 불소계 플라즈마에서 향상된 내플라즈마 특성, 즉 오염입자의 저감 효과 및 내플라즈마 특성을 기대할 수 있을 것으로 판단된다. 본 저자들은 이미 Y_2O_3 와 YF_3 분말을 이용한 고상반응 공정으로 YOF 분말을 성공적으로 합성하였고, 합성된 YOF 분말을 이용하여 알루미늄(Al) 기판에 세라믹 절연층을 제작하여 그 특성을 분석한 바 있다[11].

일반적으로 플라즈마 용사코팅 공정은 순간적으로 매우 높은 온도에서 진행되기 때문에 YOF 분말의 불소(fluorine, F) 성분이 분해되어 Y_2O_3 와 같은 이차상이 증착되고, 결과적으로 플라즈마 내식각 특성이 저하될 우려가 발생한다[12,13]. 이러한 불소 성분의 휘발에 의한 감소를 보충하기 위해서 불소를 함유한 원료분말을 YOF 원료분말에 혼합하여 용사코팅 과정중의 불소함량 감소를 최소화할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 비교적 가격이 저렴한 AlF_3 분말을 YOF 원료분말과 여러 가지 비율로 혼합하여 용사코팅 후 내플라즈마 특성의 변화를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

YOF의 고상합성을 위하여 Y_2O_3 (> 99.99%, Kojundo

Table 1
Mixing ratios of YOF with AlF_3 addition for 5 batches

Batches	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
YOF (g)	300	285	270	255	240
AlF_3 (g)	0	15	30	45	60

Chemical, Japan)와 YF_3 (> 99.99%, Kojundo Chemical, Japan)를 사용하였다. YOF 원료를 고상으로 합성하기 위하여 Y_2O_3 와 YF_3 를 1.0:1.4 몰비로 칭량하고 지르코니아 불을 사용하고 알코올 용매를 사용하여 4시간 동안 150 rpm으로 불밀 하였다. 불밀링이 끝난 혼합 원료를 80°C 오븐에서 12시간 이상 건조시킨 후 알루미늄 도가니에 담아 1000°C에서 4시간 공기분위기에서 열처리하였다[11]. 합성된 YOF 분말과 AlF_3 (> 99.99%, Kojundo Chemical, Japan) 분말을 Table 1의 질량비로 5개 조성비의 혼합분말을 건식으로 4시간 동안 100 rpm으로 균질하게 혼합하였다.

플라즈마 스프레이(Plasma-spray) 코팅 공정을 위하여 axial 공급 방식을 사용하여 플라즈마 건으로 혼합된 원료분말을 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 진행하였다. 코팅공정이 완료된 후 표면의 결정상을 XRD로 분석하고, 단면의 미세구조와 화학조성을 FE-SEM 및 EDS 측정으로 분석하였다.

증착된 코팅층의 플라즈마 내식성은 다음과 같이 평가하였다. 증착된 시편을 세척하고 완전건조 후 전자저울을 이용하여 측정하였으며, CF_4 , Ar, O_2 가스를 이용하여 60분 동안 플라즈마 식각과정을 진행하고, 식각 전후의 무게차이를 계산하여 식각율을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 플라즈마 스프레이 코팅법은 분말상태의 재료를 부품 표면에 분사해 코팅하는 기술이다. 이 과정에서 정밀하게 코팅하기 위해서는 원료분말의 크기가 균일하고 유동성이 우수해야 한다. 특히, 원료분말의 크기가 작아질수록 분사 과정에서 서로 뭉쳐 균일하게 코팅하기 어렵다는 문제가 있다. Figure 1은 batch(E)의 혼합분말을 관찰한 결과이다. 합성된 YOF는 구형의 균일한 분말 특성을 나타내고 있으며, 첨가된 AlF_3 분말은 YOF에 비해 입도가 크고 비교적 불균일한 입형을 보여주고 있다. Figure 1에서 확인할 수 있듯이, YOF와 AlF_3 분말

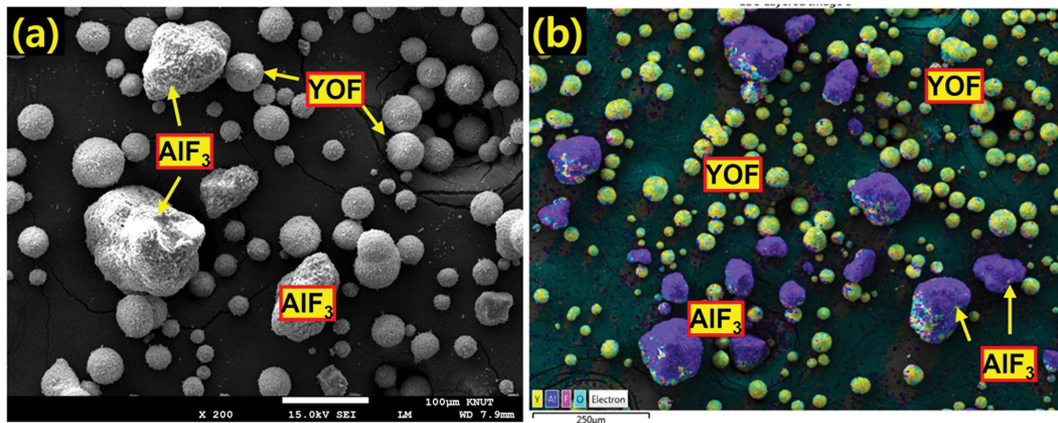


Fig. 1. (a) Powder morphology and (b) EDS mapping results for batch (E).

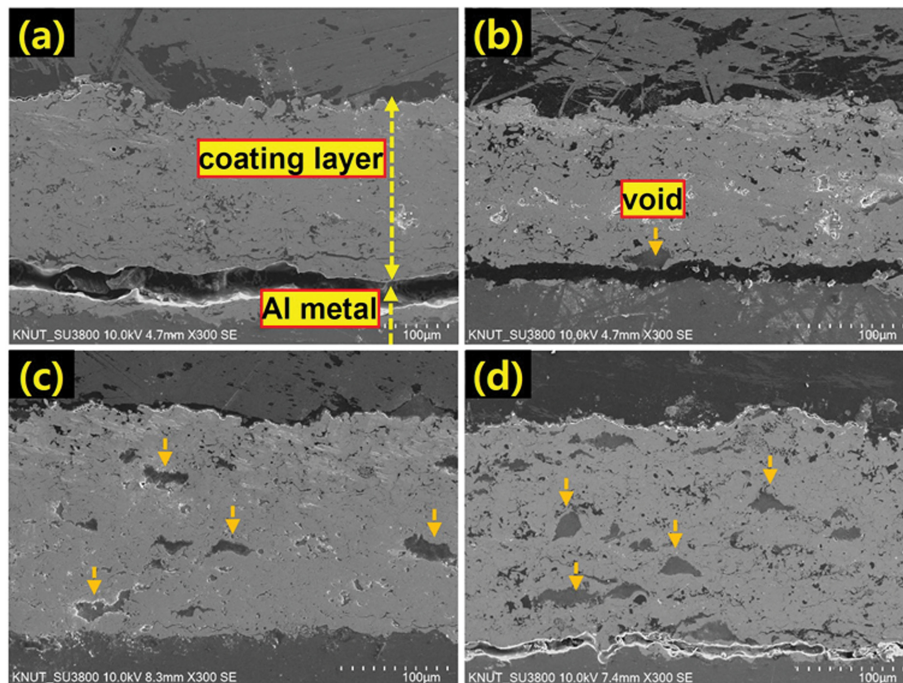


Fig. 2. Cross-sectional FE-SEM images of the plasma spray coated layer using mixed powder with YOF and AlF_3 . The (a), (b), (c) and (d) are for the batch (A), (B), (C) and (E) in Table 1, respectively. The image for the batch (D) of Table 1 is similar to the image of (d) for the batch of (E).

은 균일하게 혼합되어 있으며, 플라즈마 코팅 공정시에 원활한 흐름성을 보여줄 수 있음을 예상할 수 있다.

Figure 2는 YOF와 AlF_3 의 혼합분말을 이용하여 플라즈마 스프레이 공정으로 증착한 샘플들의 단면 미세구조를 보여주고 있다. Fig. 2(a), (b), (c) 및 (d)는 Table 1의 (A), (B), (C) 및 (E) 조성 분말을 코팅한 결과를 보여준다. Table 1의 (D) 조성의 코팅층의 양상은 (E) 조성에 Fig. 2(d)와 유사한 경향을 보여주었다. 순수한 YOF 분말을 이용하여 증착한 코팅층의 경우 대체로 $150\ \mu\text{m}$ 정도의 균일하고 치밀한 특성을 보여주고 있다. YOF에 대한 AlF_3 의 혼합비율이 증가할수록 순수한 YOF를 이용하여 증착한 코팅층에 비해 코팅층의 두께는 커지고 내부

의 기공(void)의 비율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, AlF_3 의 혼합비는 플라즈마 내식성 특성을 확인하여 최적의 혼합비를 결정하여야 할 것으로 판단된다.

Figure 3은 YOF와 AlF_3 의 혼합분말을 이용하여 플라즈마 스프레이 공정으로 증착한 샘플들의 XRD 측정결과를 보여주고 있다. Figure 3에서 확인할 수 있듯이, 모든 혼합분말 조성의 경우에 플라즈마 스프레이 공정 중의 고온의 영향으로 YOF 분말의 불소가 휘발되고 Y_2O_3 결정이 이차상의 형태로 발견되는 것을 확인할 수 있다. 또한 AlF_3 의 혼합비율이 높은 batch들의 경우 AlF_3 에서 분해된 Al 성분과 YOF에서 분해된 Y 성분이 결합한 Al_3Y 결정이 미량 확인되었으며(Fig. 3(d)), 분해

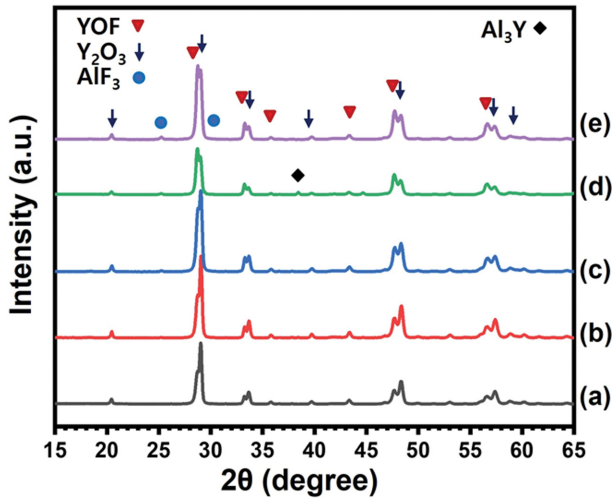


Fig. 3. XRD patterns of the plasma spray coated layer using mixed powder with YOF and AlF_3 powder. The mixing ratios of YOF with AlF_3 powder are the same with Table 1.

되지 않고 잔존한 AlF_3 의 결정상들이 AlF_3 의 혼합비율에 비례하여 발견되었다. 따라서, AlF_3 의 혼합비율이 증가하면서 증착된 코팅층의 불소(F) 함량이 증가하고, 이에 따라 플라즈마 식각에 대한 저항 특성이 향상될 것으로 예상할 수 있다.

플라즈마 스프레이 공정에 의해 증착된 코팅층의 화학 조성 분석을 위하여 EDS 분석을 이용하였다. Figure 4(a)는 batch (D) 분말을 이용하여 코팅한 샘플의 단면을 나타내고 있으며, Fig. 4(a) 정사각형 부분에 EDX spectrum과 이를 이용하여 계산한 화학양론비를 Fig. 4(b)에 나타내었다. Figure 4(b)의 결과에서 확인할 수 있듯이, 첨가된 AlF_3 에 의해 휘발되지 않고 남아 있는 Al 원소를 확인할 수 있었으며, F의 비율은 YOF 분말의 화학양론비에 비해 낮게 측정되었다. 이는 플라즈마 스프레이 공정 중의 고온환경에서 YOF 분말의 불소(F) 원소들이 휘발되었음을 예상할 수 있다.

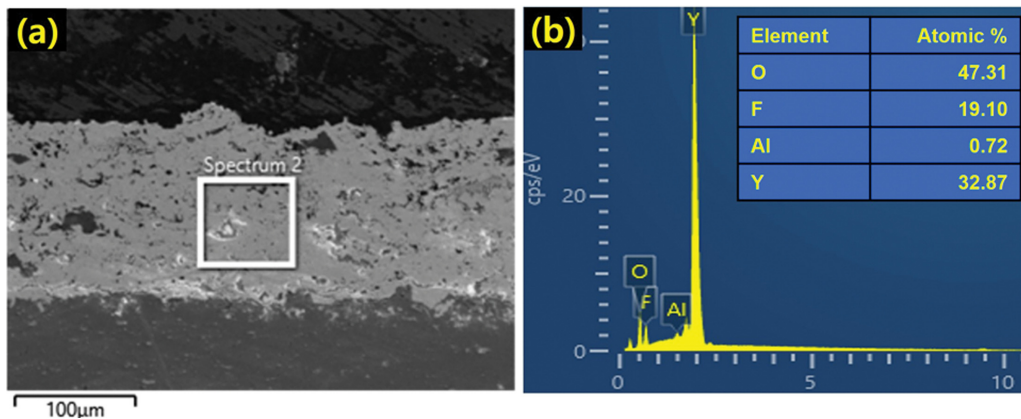


Fig. 4. (a) Cross-sectional FE-SEM image of the plasma spray coated layer for mixed powder with YOF and AlF_3 , the batch (d) of Table 1. (b) EDX spectrum and calculated atomic concentration for the rectangular region of Fig. 4(a).

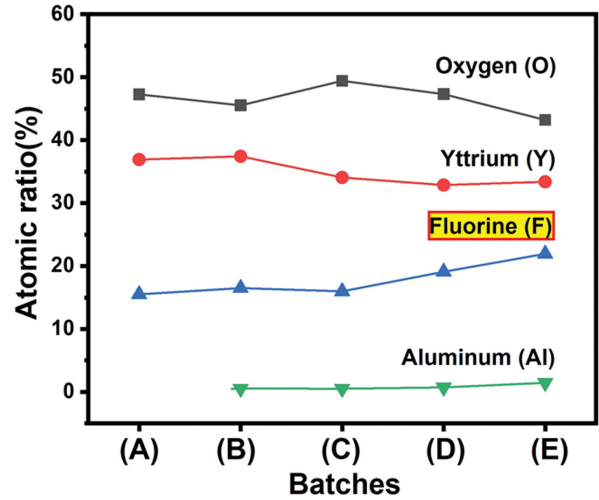


Fig. 5. Calculated atomic concentration of the plasma spray coated layer for the batches of Table 1 by using EDS.

EDS 분석을 통하여 측정된 각각의 batch들에 대한 O, Y, F 및 Al 원소에 대한 화학양론비 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 산소(O)와 이트륨(Y)의 농도는 AlF_3 의 혼합비율에 크게 좌우되지 않았다. 그러나, AlF_3 의 혼합비율이 증가할수록 알루미늄(Al)의 농도는 미세하게 증가하였으며, 특히 플라즈마 식각에 큰 영향을 미칠 것으로 판단되는[12,13] 불소(F)의 농도는 급격히 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 원소함량의 비율 변화는 YOF에 첨가한 AlF_3 분말의 불소(F) 원소가 플라즈마 스프레이 공정의 순간적인 고온환경에서 심하게 휘발되지 않고 증착되었음을 확인할 수 있었다.

Table 2에는 증착된 시편의 플라즈마 식각율을 측정된 결과를 보여주고 있다. Table 2에서 확인할 수 있듯이, AlF_3 를 혼합하지 않은 YOF 분말의 경우 증착층의 플라즈마 식각율이 4.51%를 나타내었다. YOF 분말에 AlF_3 분말을 혼합하여 플라즈마 스프레이 증착한 코팅층의 경우 식각률이 1.03%까지 급격히 낮아짐을 확인할 수 있

Table 2
Calculated plasma etching ratio for the batch (A), (C), (D) and (E)

Samples	Weight (before)	Weight (after)	Difference of weight	Plasma Etching ratio (%)
(A)	0.37325	0.35641	0.0168	4.51
(C)	0.22229	0.21969	0.0026	1.17
(D)	0.24165	0.23925	0.0024	0.99
(E)	0.25168	0.24908	0.0026	1.03

었다. 이러한 내플라즈마 식각 특성의 향상은 YOF 원료 분말에 AlF₃ 분말의 혼합으로 인해 코팅과정 중에 발생할 수 있는 불소(F) 성분의 휘발을 억제하여, 플라즈마 식각에 대한 저항성을 상승시킨 것으로 판단된다[14]. 이러한 현상은 Fig. 3의 XRD 결과 및 Fig. 5의 EDS 분석 결과와 일치한다.

4. 결 론

Y₂O₃와 YF₃를 출발원료로 고상합성한 YOF 분말에 플라즈마 스프레이 공정으로 증착한 코팅층의 플라즈마 식각에 대한 저항 특성을 AlF₃ 분말을 혼합함으로써 크게 향상시키는데 성공하였다. 플라즈마 스프레이 코팅공정에서 YOF에 대한 AlF₃의 혼합비율이 증가할수록 순수한 YOF를 이용하여 증착한 코팅층에 비해 코팅층의 두께는 커지고 내부의 기공(void)의 비율이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 모든 혼합분말 조성의 경우 플라즈마 스프레이 공정 중의 고온의 영향으로 YOF 분말의 불소가 휘발되고 Y₂O₃ 결정이 이차상의 형태로 발견되는 것을 확인할 수 있었다. AlF₃를 혼합하지 않은 YOF 분말의 경우 증착층의 플라즈마 식각율이 4.51%를 나타내었으나, YOF 분말에 AlF₃ 분말을 혼합하여 증착한 코팅층의 경우 식각률이 1.03%까지 급격히 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이는, 플라즈마 식각율에 큰 영향을 미칠 것으로 판단되는 코팅층의 불소(F) 농도가 AlF₃의 혼합비율이 증가할수록 급격히 증가하는 현상에 기인하는 것으로 예상할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임[과제번호 GS3147238].

References

[1] S. Qin and A. McTeer, "Wafer dependence of Johnsen-

Rahbek type electrostatic chuck for semiconductor processes", *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 064901.

- [2] T. Watanabe and T. Kitabayashi, "Effect of additives on the electrostatic force of alumina electrostatic chucks", *J. Ceramic Soc. Jpn.* 100 (1992) 1.
- [3] G.A. Wardly, "Electrostatic wafer chuck for electron beam microfabrication", *Rev. Sci. Instrum.* 44 (1973) 1506.
- [4] T.K. Lim and S.H. Rhi, "Experimental study on nanofluidic heat pipe hot chuck plate in semiconductor wafer baking process", *J. Mech. Sci. Technol.* 24 (2010) 1501.
- [5] J. Li, T. Luo, H. Wen, J. Deng, M. Wu, Y. Li, G. Wang and Y. Pei, "Design and regularity research of MOCVD heating plate based on experiments and simulations", *Vacuum* 174 (2020) 109174.
- [6] H.K. Oh, S.B. Kang, Y.K. Choi and J.S. Lee, "Optimization of rapid thermal processing for uniform temperature distribution on wafer surface", *J. Mech. Sci. Technol.* 23 (2009) 1544.
- [7] T. Watanabe, T. Kitabayashi and C. Nakayama, "Relationship between electrical resistivity and electrostatic force of alumina electrostatic chuck", *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 864.
- [8] L. Pei, Z. Jiapi, Z. Yuankun and H. Jiecai, "Preparation and optical properties of sputtered-deposition yttrium fluoride film", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 307 (2013) 429.
- [9] D.-M. Kim, Y.-S. Oh, S. Kim, H.-T. Kim, D.-S. Lim and S.-M. Lee, "The erosion behaviors of Y₂O₃ and YF₃ coatings under fluorocarbon plasma", *Thin Solid Film* 519 (2011) 6698.
- [10] S. Lee, J. Lee, W. Kim and N.-M. Hwang, "Plasma etching behavior of YOF coating deposited by suspension plasma spraying in induced coupled CHF₃/Ar plasma", *Coatings* 10 (2020) 1023.
- [11] J.-I. Lee, Y.-J. Kim, H.R. Chae, Y.J. Kim, S.J. Park, G.S. Sin, T.B. Ha, J.H. Kim, G.H. Jeong and J.H. Ryu, "Solid-state synthesis of yttrium oxyfluoride powders and their application to plasma spray coating", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 31 (2021) 276.
- [12] K. Miyashita, T. Tsunoura, K. Yoshida, T. Yano and Y. Kishi, "Fluorine and oxygen plasma exposure behavior of yttrium oxyfluoride ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 (2019) SEEC01.
- [13] T. Ma, T. List and V.M. Donnelly, "Comparisons of NF₃ plasma-cleaned Y₂O₃, YOF, and YF₃ chamber coatings during silicon etching in Cl₂ plasmas", *J. Vac. Sci. Technol. A* 36 (2018) 031305.
- [14] A. Mukherjee, A. Awasthi, S. Mishra and N. Krishnamurthy, "Studies on fluorination of Y₂O₃ by NH₄HF₂", *Thermochim. Acta* 520 (2011) 145.