

Plasma Resistances of Yttria Deposited by EB-PVD Method

Dae-Min Kim, So-Young Yoon, Kyeong-Beom Kim, Hui-Sik Kim, Yoon-Suk Oh, and Sung-Min Lee[†]

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea
(Received August 26, 2008; Revised November 4, 2008; Accepted November 5, 2008)

EB-PVD법으로 코팅된 Y₂O₃의 내플라즈마 특성

김대민 · 윤소영 · 김경범 · 김희식 · 오윤석 · 이성민[†]

요업(세라믹)기술원 이천분원 구조세라믹부

(2008년 8월 26일 접수 ; 2008년 11월 4일 수정 ; 2008년 11월 5일 승인)

ABSTRACT

Plasma resistant nanocrystalline Y₂O₃ films were deposited on alumina substrates through the electron-beam PVD technique. Increasing substrate temperature to 600°C resulted in the textured microstructures with significantly enhanced adhesion force of the coating to the substrate. During the exposure to fluorine plasma, erosion rate of the coated specimen was higher than that of a sintered yttria specimen, but significantly lower than that of a single crystalline alumina. Considering the adhesion and erosion behaviors observed in the coated specimen prepared at 600°C, the deposition technique appears effective in reducing contamination particles generated from the ceramic parts in the plasma environment.

Key words : Plasma resistance, Yttria coating, EB-PVD

1. 서 론

반도체 공정이 초미세선폭화로 진행됨에 따라 플라즈마 공정중에 챔버에서 발생하는 오염입자의 저감이 매우 중요한 이슈가 되고 있다.¹⁾ 챔버내벽의 표면이 공정 플라즈마에 노출될 때 소재는 화학적으로 매우 활성이 높은 라디칼과의 반응뿐만 아니라 양이온의 충격을 동시에 받게 되며²⁾ 이 과정에서 플라즈마에 의한 식각이 일어나고 다양한 오염입자가 발생할 가능성이 있다. 따라서 내플라즈마성이 우수한 소재가 챔버 내벽소재로 사용되고 있는데 지금까지 사용된 가장 대표적인 소재로는 소결공정에 의하여 제조된 알루미늄(Al₂O₃)을 들 수 있다. 그러나 반도체 공정환경이 고밀도의 플라즈마와 높은 생산성을 요구함에 따라 점차로 알루미늄 소재보다 우수한 내플라즈마 소재의 필요성이 대두되고 있다.³⁾ 이에 따라 최근에는 이트리아(Y₂O₃) 벌크 소결체의 연구뿐만 아니라 이를 코팅으로 적용한 제품의 연구와 생산이 활발히 이루어지고 있다.⁴⁾

지금까지 내플라즈마 특성을 향상시키기 위한 대표적인 이트리아 코팅방법으로는 플라즈마 용사법을 들 수 있다.⁵⁻⁷⁾ 이 방법은 10000 K 이상의 고열의 플라즈마에 수

십 μm 크기로 구형화된 원료를 고속으로 통과 및 용융시키고 이를 기판위에 부착시키는 것이다. 플라즈마 용사법은 100 μm 이상의 두꺼운 후막을 짧은 시간안에 소재의 표면에 성장시킬 수 있고 코팅하는 물체의 형상의 제약이 적으며 코팅비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 플라즈마 용사법은 미용융 입자가 표면에 다수 존재하여 표면층이 거칠고, 층상구조를 가짐에 따라 코팅층의 층간 박리가 쉽게 일어나며, 코팅층의 밀도가 낮고 밀착성이 떨어지는 문제가 있다.⁸⁾

플라즈마 용사법과 비교하여 최근 열차폐 코팅, 내마모 코팅 등의 분야에서 널리 연구되고 있는 electron-beam PVD 법은 용점이 높은 타겟 물질을 전자빔으로 가열하여 용융하고 증발시켜 기판에 코팅층을 형성시키는 방법이다. 이 방법은 상대적으로 후막을 성장시키기가 어렵고 제조비용이 비교적 높은 반면에 코팅층의 균일성, 내구성, 밀착성 등 품질이 뛰어난 장점을 가지고 있다.⁸⁾ 본 연구에서는 이러한 EB-PVD 법의 장점을 살려 내플라즈마 코팅 제조법으로의 적용가능성을 평가하고자 하였다. 고순도 이트리아를 타겟 물질로 기판의 온도와 증착속도를 변수로 하여 상용 알루미늄 기판위에 이트리아를 코팅한 뒤 미세구조와 밀착력을 분석하였다. 또한 코팅층을 불소계 플라즈마에 노출시켜 미세구조의 변화를 살펴보고 내플라즈마 특성을 분석하고자 하였다.

[†]Corresponding author : Sung-Min Lee

E-mail : smlee@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1441 Fax : +82-31-645-1492

2. 실험 방법

이트리아를 EB-PVD법으로 증착하기 위한 출발물질로 고순도 이트리아 그래놀(1~2.5 mm, 99.99%, Taewon Scientific Co., Korea)을 사용하였고 증착을 위한 기판으로는 #2000 다이아몬드 페이스트로 연마된 알루미늄(순도 97%)를 사용하였다. 기판과 근접하게 위치한 크리스탈 두께 측정기(MDC-360C, Maxtec Inc., USA)로 증착속도가 10 Å/sec인 조건에서 기판의 온도를 80, 300, 600°C로 달리하며 이트리아를 30분간 증착하였다. 증착과정중의 전자빔의 출력은 약 2.8 kW였고 챔버내의 압력은 0.1 mtorr, 산소 투입량은 1 sccm이었다. 증착과정중에 기판은 5 rpm의 속도로 회전하였으며 그래놀에 담긴 구리 도가니와 기판사이의 거리는 약 48 cm이었다. 기판온도를 80°C로 일정하게 유지하며 증착속도가 5, 15 Å/sec으로 다른 시험편도 준비하였다.

코팅 시험편과 비교할 시험편으로 (0001)면의 알루미늄 단결정(광학연마급, 사파이어 테크놀로지, 한국)과 소결된 벌크 이트리아를 사용하였다. 소결된 이트리아 시험편을 제조하기 위하여 먼저 고순도 이트리아 원료(C-grade, 99.9%, H. C. Starck, Germany)분말을 200 MPa의 압력으로 냉간정수압성형하여 두께 2 mm의 성형체를 얻었다. 성형체를 대기 분위기 1600°C에서 2시간 소결하고 노냉하여 벌크 시험편을 제조한 후 1 µm 다이아몬드 페이스트를 사용하여 경면 연마하였으며 표면을 알코올 용액에서 초음파 세척기를 이용하여 10분간 세척하였다.

내플라즈마성을 측정하기 위하여 먼저 시험편 표면의 중간 영역을 폭 1 mm만 노출되도록 캡톤 테이프를 사용하여 마스크하였다. 내플라즈마성을 평가할 식각장치로는 ICP (Inductively Coupled Plasma)형의 식각장치(Versiline, UNAXIS Co., USA)를 사용하였다. 식각시간은 10, 20, 30 분이었으며 불소계 플라즈마 조건에서 식각시험을 진행하였고 자세한 식각 조건을 Table 1에 나타내었다. 시험편의 식각깊이를 surface profiler(surfcorder ET3000, Kosaka Lab., Japan)를 이용하여 측정하였다. 연마한 이트리아 시험편의 경우 표면이 곡률을 가지고 있으므로 시험편의 식각면과 마스크한 면을 2차 다항식으로 curve fitting하고 단차를 측정하여 식각깊이를 구하였다.

코팅층과 기판의 밀착력을 평가하기 위하여 scratch tester (JLSC022, J&L Tech, Korea)를 이용하여 구형 다이아몬드 압자를 0.1 mm/sec의 이동속도로 하중을 60 N까지 점진적으로 증가시키며 미세구조를 관찰하였고 음향방출을 측정하여 코팅층의 박리하중을 측정하였다. 코팅시험편의 표면과 플라즈마 노출후의 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 시험편을 백금으로 코팅한 후 FE-SEM (JSM-6701F, Jeol, Japan)을 이용하여 분석하였고, EDX를 이용하여 국부적인 성분분석을 실시하였다. 또한 코팅된 시험

Table 1. Plasma Etching Conditions

Parameter	Condition
RF power, W	700
RF power (bias), W (bias voltage, V)	200 (334)
CF ₄ , SCCM	30
O ₂ , SCCM	5
Ar, SCCM	10
Pressure, mTorr	10

편의 결정상을 고출력 X선 회절기(D/max-2500, Rigaku, Japan)를 이용하여 20 kV, 30 mA의 조건에서 10°/min의 스캔속도로 분석하였다. X선회절 결과를 바탕으로 이트리아의 (222), (400)면의 피크로부터 Scherer 식을 이용하여 입자의 크기를 계산하였다.⁹⁾

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착온도에 따른 이트리아 코팅 시험편의 미세구조를 보여주고 있다. 저온(80°C, 300°C)에서 10 Å/sec의 속도로 코팅한 경우 표면층은 수십 nm 크기의 입자들이 임의의 방법으로 적층된 듯한 미세구조를 보이는 반면에 고온(600°C)에서 코팅한 시험편은 피라미드 형태의 표면구조를 보여주고 있다. 또한 저온에서 코팅된 시험편과 달리 고온에서 코팅된 시험편의 파단면에서 방향성 성장에 의하여 생성된 것으로 추정되는 columnar 형태의 입자모양을 관찰할 수 있었다. Columnar 형태의 입자성장은 EB-PVD에서 흔히 관찰되는 것으로 ZrO₂계에서도 관찰된바 있다.^{10,11)} 80°C에서 증착한 경우 기판과 코팅층 경계면에서 균열이 관찰되었고, 코팅층 내부의 수직방향 균열 또한 80, 300°C에서 증착된 시험편에서 쉽게 관찰되었다. 이 같이 저온에서 코팅된 시험편의 표면에는 다수의 균열이 존재하였고 정량화하기는 어렵지만, 균열로 인하여 발생한 틈의 간격이 증착속도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였다(Fig. 2). 이와 비교하여 600°C에서 코팅된 시험편은 뚜렷한 경계면 균열이나, 표면균열을 관찰할 수 없었다.

증착이 이루어진 시험편의 표면을 X선 회절 분석한 결과 주결정상은 기판으로 사용한 알루미늄과 증착된 이트리아였고 이트리아 회절피크 강도비가 증착온도에 따라 다르게 나타났다. 80°C에서 증착한 시험편의 경우 JCPDS card(#86-1107)의 면간 회절강도비와 동일하게 (222) 면의 회절강도가 가장 높게 나타났으나, 증착온도가 증가할수록 (004) 면의 회절강도가 가장 높게 나타났다. 이는 증착온도가 높을수록 이트리아의 성장방향이 [001] 방향으로 빠르게 일어난다는 것을 의미하며 Fig. 1에서 보인 600°C 증착시험편의 피라미드면이 (111) 면임을 추정할

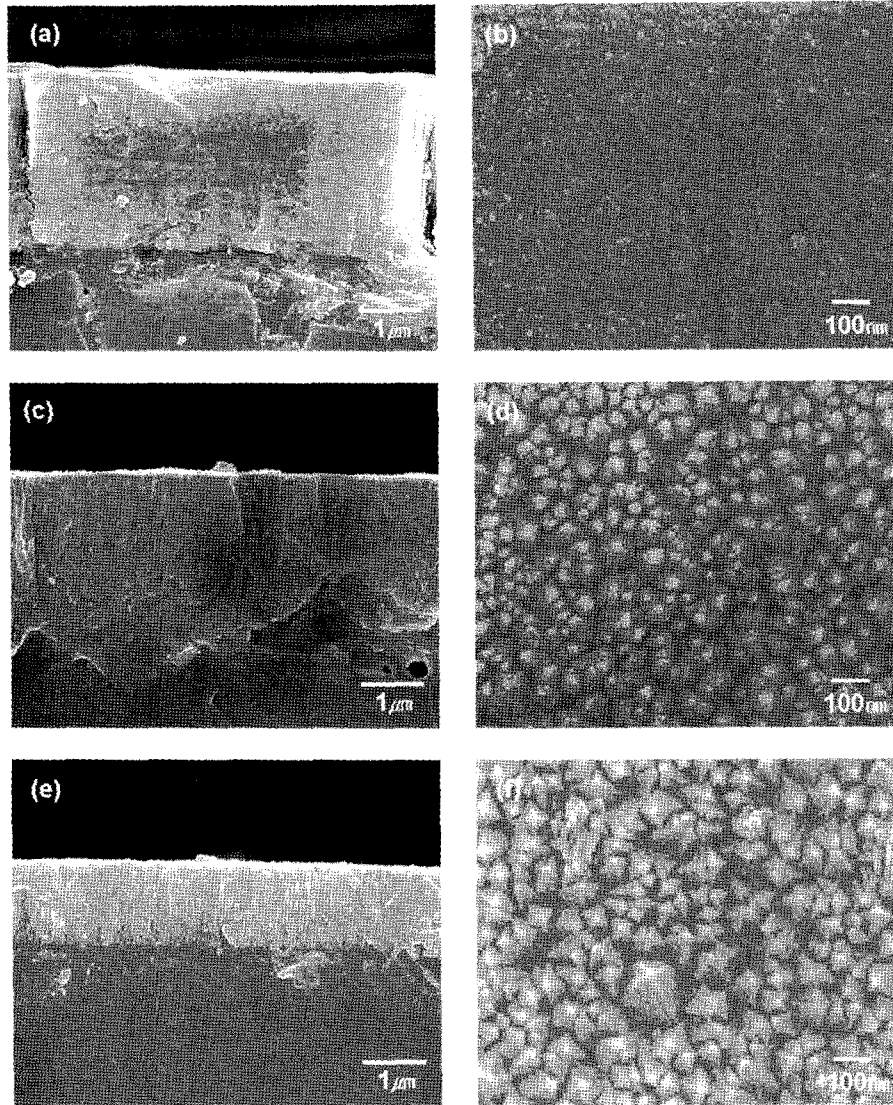


Fig. 1. Cross-section and surface microstructures of Y_2O_3 coatings deposited at (a) and (b) 80°C, (c) and (d) 300°C, and (e) and (f) 600°C with a deposition rate of 10 Å/sec.

수 있다. 강도가 충분히 큰 회절피크, 예를 들어 80°C 증착시험편의 경우 (222)면, 600°C 증착시험편의 경우 (004)면을 Schewer식을 이용하여 입자의 크기를 구하면 각각 14.8, 23.4 nm의 값을 나타낸다. 이 값은 Fig. 1의 표면미세구조에서 보이는 primary 입자의 크기와 유사하다는 것을 알 수 있다. 특히 600°C 증착한 시험편의 경우 피라미드형태의 입자내에 다양한 primary 입자가 관찰되고 이것의 크기와 X선회절에서 측정된 입자크기와 유사하다. 그러나 코팅층의 구체적인 나노구조에 대한 연구는 충분히 이루어지지 않았으며 향후 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 4(a)는 코팅시험편의 박리하중을 나타낸다. 저온(80, 300°C)에서 증착한 경우 박리가 일어나는 하중이 수 N 이하로 매우 낮는데 비하여 증착온도가 600°C로 증가하면 35.4 N으로 급격히 증가한다. 80°C에서 증착한 시험편

을 최고하중 10 N으로 연속 굽힘 시험하였을 때 일어나는 박리현상을 Fig. 4(b)에 나타내었다. 압입자에 의해 굽힌 부위의 경계에서 박리가 심하게 일어남을 관찰 할 수 있다.

코팅층에 열응력이 존재하는 경우 코팅층의 밀착력 부족이 Figs. 1, 2에서 관찰된 경계면의 균열 또는 표면균열의 원인이 될 수 있다. 문헌^{12,13}에 따르면 알루미늄의 경우 20~100°C, 20~500°C 구간의 평균 열팽창계수가 각각 4.6×10^{-6} , $7.1 \times 10^{-6}/K$ 으로 고온으로 갈수록 열팽창계수가 증가하다가 일정하게 유지되는 데 비하여, 이트리아의 열팽창계수는 200~800°C 온도구간에서 약 $7.0 \sim 8.0 \times 10^{-6}/K$ 로서 비교적 큰 변화를 보이고 있지 않는다. 따라서 저온에서 증착된 시험편은 증착온도와 냉각후의 온도차이는 크지 않지만 평균 열팽창계수의 차이가 큰 경우이며, 고

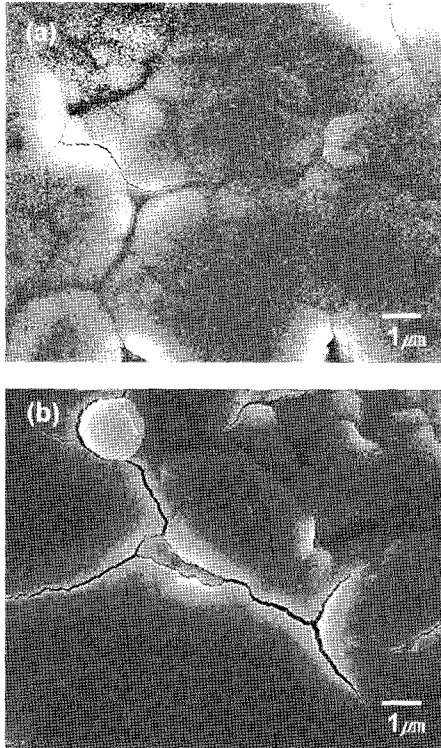


Fig. 2. Surface microstructures of the Y_2O_3 coatings deposited at $80^\circ C$ with different deposition rates of (a) $5 \text{ \AA}/\text{sec}$ and (b) $15 \text{ \AA}/\text{sec}$.

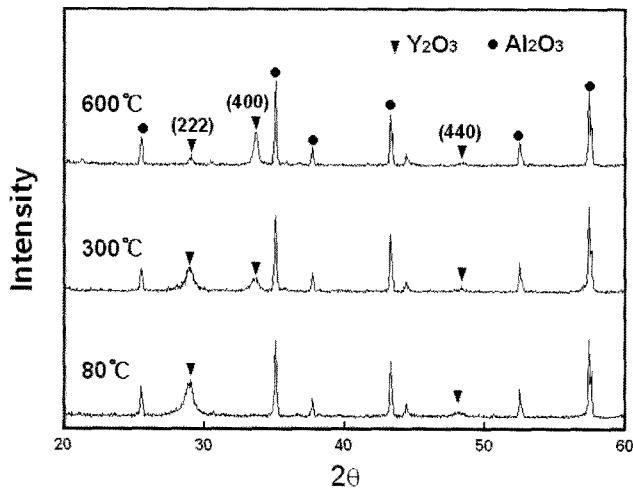


Fig. 3. XRD patterns of the Y_2O_3 deposited at different temperatures.

온에서 증착된 시험편은 온도차이는 크지만 평균 열팽창 계수의 차이는 크지 않은 경우이다. 그러므로 저온이나 고온 증착시편 모두 냉각 후 상당한 열응력이 존재할 가능성이 있다. 그러나 코팅층의 밀착력은 Fig. 4에서 보듯이 증착온도가 낮아짐에 따라 크게 낮아짐으로써 저온 증착 시험편에서 균열이 더욱 쉽게 발생한 것으로 추정

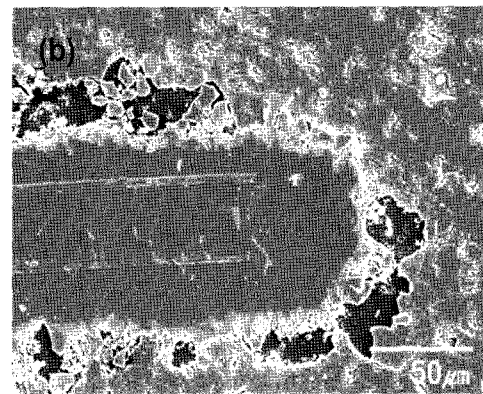
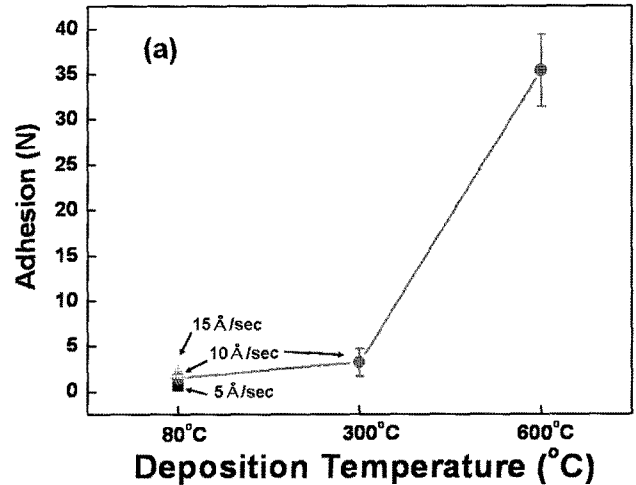


Fig. 4. (a) Adhesion forces measured using a scratch tester for various Y_2O_3 coatings and (b) surface microstructure after testing under a load of 10 N for the specimen deposited at $80^\circ C$ with a deposition rate of $10 \text{ \AA}/\text{sec}$.

된다. 한편 밀착력이 낮고 균열발생이 심한 저온 증착 시험편의 경우 초기 플라즈마 공정에서의 사용뿐만 아니라 세정 후 재사용 과정에서 박리로 인한 오염 문제를 쉽게 일으킬 수 있을 것으로 보인다.

코팅시험편을 CF_4/O_2 불소계 플라즈마에 노출하였을 때 표면 미세구조의 변화를 시간의 변화에 따라 관찰하였다 (Fig 5). 표면에 균열이 존재하였던 저온 코팅 시험편의 경우 초기 균열을 따라 침식이 각진 형태로 진행된 것을 관찰할 수 있었다. 이와 비교하여 고온에서 코팅한 시험편의 경우 초기 기판의 조도가 나쁜 지역을 제외하면 균일하게 침식이 일어났고 플라즈마 노출 전 표면에 존재하였던 피라미드 형태의 입자모양을 가지는 미세구조의 특징이 사라졌다. 저온에서 코팅된 시험편의 30분간 식각 후 미세구조를 살펴보면 균열이 존재하는 부분에 약 100 nm 크기의 미세한 입자들이 형성되어 있는 것이 관찰된다. 이를 EDX 성분분석을 하게 되면 Fig. 6에서와 같이 불소 성분이 상당량 검출 되는 것으로 보아 100 nm 크

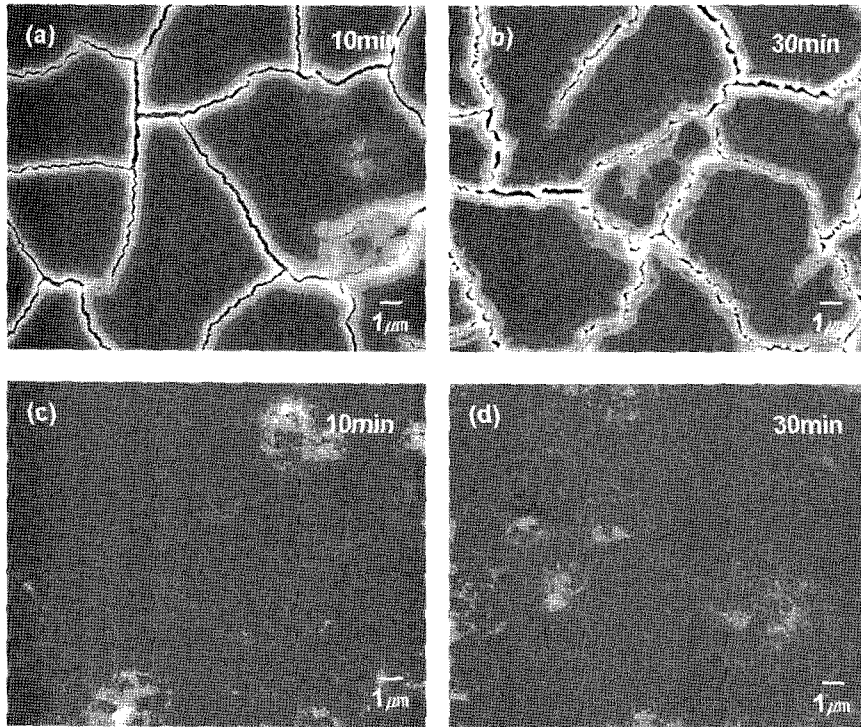


Fig. 5. Surface microstructures of the specimens deposited at (a) and (b) 80°C, and at (c) and (d) 600°C for two different exposure times, 10 min and 30 min, in fluorine plasma.

기의 미세한 입자는 이트리아가 불소계 플라즈마에 노출되는 과정에서 불소가스와 반응하여 생성된 화합물로 추정된다. 이러한 부산물이 외부의 충격에 의하여 외부로

탈락하는 경우 오염입자의 발생원인이 될 것으로 추정된다.

비교시험편인 이트리아 소결체, 알루미늄 산화물과 함께 코팅시험편의 시간에 따른 평균 식각깊이를 측정하였다. 어느 시험편이나 모두 시간에 따른 식각깊이가 선형적으로 증가하였다. 600°C에서 증착한 코팅시험편의 식각깊이가 이트리아 소결체와 비교하면 약 2배정도 높지만 알루미늄 산화물과 비교하면 약 40%에 불과하였다. 또한 고온에서 증착된 시험편의 경우 Fig. 5(c)(d)에서 보였듯

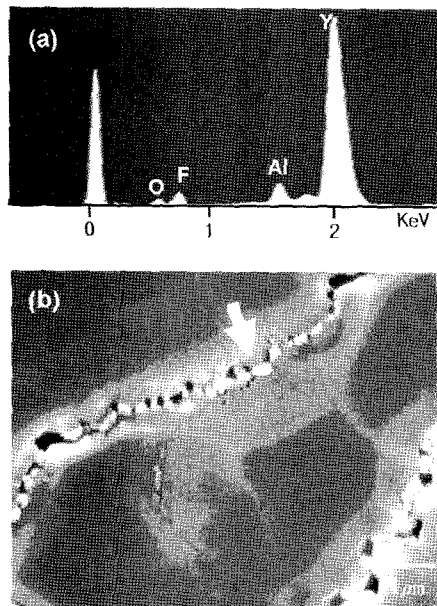


Fig. 6. (a) EDX spectrum for the white particles indicated by an arrow shown in (b) surface microstructure of coated Y₂O₃ after the exposure to fluorine plasma for 30 min.

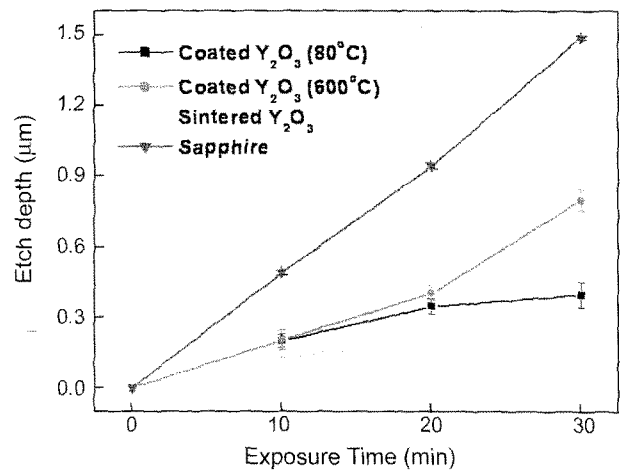


Fig. 7. Etch depths of the specimens for the various plasma exposure time.

이 균일한 침식이 일어나는 것으로 보아 식각과정중에 오염입자의 발생 가능성도 높지 않았다. 따라서 본 연구에서 제조된 코팅 시험편이 이트리아 소결체의 내플라즈마성에는 미치지 못하지만 가장 고품질의 알루미늄나 단결정과 비교하여도 뛰어난 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

코팅시험편의 식각량이 이트리아 소결체와 비교하여 높은 원인은 분명하지 않지만 입계의 역할을 추정하여 볼 수 있다. 우선 이트리아 소결체의 입자크기는 수 μm 이지만 코팅시험편의 입자크기는 수십 nm 에 불과하다. 따라서 이트리아 소결체보다 나노크기의 입자로 구성된 코팅시험편에서 입계의 역할이 중요할 것으로 보인다. 왜냐하면 원자간의 결합력이 약한 입계가 라디칼이나 이온에 의하여 침식될 가능성이 높을 것으로 추정되기 때문이다. 한편 저온 증착 시험편의 경우 식각시간 30분이 되면 식각깊이가 낮게 측정되나 실제로는 균열과 박리, 시험편 표면에서의 불소 화합물의 존재 등 오염입자의 발생측면에서 내플라즈마성이 매우 취약할 것으로 보인다. 이것은 소재의 내플라즈마성을 평가하고자 할 때 단순히 식각깊이의 비교뿐만 아니라 오염입자발생의 측면에서 미세구조의 관찰이 중요하다는 이전의 연구와 유사한 이유 때문이다.¹⁴⁾

4. 결 론

EB-PVD법으로 증착온도를 달리하여 알루미늄(Al_2O_3) 기판위에 이트리아(Y_2O_3)를 코팅하였다. 증착온도가 600°C 로 높아짐에 따라 나노 이트리아 입자로 구성된 코팅층이 배향성을 가지고 성장하게 되며 기판과의 밀착력이 높아지는 것이 관찰되었다. CF_4/O_2 로 구성된 불소계 플라즈마에 시험편을 노출시켰을 때 고온에서 코팅된 시험편의 경우, 식각량이 이트리아 소결체보다는 약 2배 높았으나 단결정 알루미늄과 비교하면 약 40% 수준에 불과하였다. 또한 플라즈마에 의한 식각이 표면에서 균일하게 일어나는 것으로 보아 오염입자발생 가능성도 높지 않아 코팅시험편의 내플라즈마성이 단결정 알루미늄보다 높을 것으로 추정되었다. 본 연구를 통하여 플라즈마에 의한 식각량뿐만 아니라 오염입자의 발생관점에서 코팅층과 기판사이의 밀착력, 침식이후의 미세구조의 변화 등을 종합적으로 고려할 때 EB-PVD 법에 의한 이트리아 코팅이 세라믹 소재의 내플라즈마성을 향상시킬 수 있는 방법이라고 판단되었다.

Acknowledgment

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비

지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. G. S. May and C. J. Spanos, "Fundamentals of Semiconductor Manufacturing and Process Control," pp. 98-102, IEEE, New Jersey, 2006.
2. A. J. V. Roosmalen, J. A. G. Baggerman, and S. J. H. Brader, "Dry Etching for VLSI," pp. 39-69, Plenum Press, New York and London, 1991.
3. Y. Kobayashi, "Current Status and Needs in the Future of Ceramics Used for Semiconductor Production Equipment," pp. 1-7 Proceeding of the 37th seminar on the high temperature ceramics, Ceramic Society of Japan, 2005.
4. J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara, and K. Uematsu, "Plasma Resistant Dense Yttrium Oxide Film Prepared by Aerosol Deposition Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** [8] 2327-32 (2007).
5. K. Morita, H. Ueno, and H. Murayama, "Plasma Resistant Articles and Production Method Thereof," US patent 6933254 (2005).
6. Y. Kobayashi, M. Ichishima, and Y. Yokoyama, "Plasma Resistant Member," US patent 7090932 (2003).
7. K. Takahashi, M. Okamoto, and M. Abe, "Quartz Glass Parts, Ceramic Parts and Process of Producing Those," US patent 6902814 (2005).
8. J. Singh and D. E. Wolfe, "Nano and Macro-Structured Component Fabrication by Electron Beam-Physical Vapor Deposition (EB-PVD)," *J. Mater. Sci.*, **40** 1-26 (2005).
9. L. V. Azaroff, Elements of X-Ray Crystallography; pp. 551-52 McGraw-Hill, New York, 1968.
10. D. R. Clarke and C. G. Levi, "Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** 383-417 (2003).
11. U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mevrel, and M. Caliez, "Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barrier Coatings," *Aerospace Science and Technology*, **7** 73-80 (2003).
12. T. H. Nielsen and M. H. Leipold, "Thermal Expansion of Yttrium Oxide and of Magnesium Oxide with Yttrium Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [5] 256 (1964).
13. R. G. Munro, "Evaluated Material Properties for a Sintered Alpha- Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [8] 1919-28 (1997).
14. D. M. Kim, S. M. Lee, S. W. Kim, H. T. Kim, and Y. S. Oh, "Microstructural Changes of the Al_2O_3 Ceramics during the Exposure to Fluorine Plasma (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [7] 405-10 (2008).