

## Microstructural Changes of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics during the Exposure to Fluorine Plasma

Dae Min Kim, Sung-Min Lee, Seong Won Kim, Hyung Tae Kim, and Yoon-Suk Oh<sup>†</sup>

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology(Icheon), Gyeonggi-Do 467-843, Korea

(Received May 29, 2008; Accepted July 22, 2008)

### 불소계 플라즈마에 노출된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 미세구조 변화

김대민 · 이성민 · 김성원 · 김형태 · 오윤석<sup>†</sup>

요업(세라믹)기술원 이천분원 구조세라믹부

(2008년 5월 29일 접수; 2008년 7월 22일 승인)

#### ABSTRACT

Ceramics are widely used as plasma resistant materials in semiconductor industries. However, the plasma erosion resistance has not been properly evaluated in terms of microstructural changes during the exposure to plasma. In this study, microstructure developments of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated under the fluorine plasma conditions. In polycrystalline alumina, uniform erosion throughout the specimen as well as spatially distributed local erosion were observed. Local erosion was much more severe in lower purity alumina. In contrast to the polycrystalline alumina, only uniform erosion was observed in single crystalline sapphire. These specimens, however, had practically the same erosion depth, which results in the incorrectly similar plasma resistance. This implies that the plasma erosion resistance of ceramics should be evaluated in terms of the microstructural changes, as well as the conventionally accepted erosion depth.

**Key words :** Plasma resistance, Fluorine plasma, Alumina

#### 1. 서 론

최근 반도체 공정의 초미세 선폭화로 인하여 오염입자의 발생을 제어하는 것이 매우 중요한 이슈가 되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 고밀도 플라즈마를 사용하는 공정이 확산되고 특히 CVD와 같은 증착공정에서도 플라즈마를 이용한 건식 세정이 도입됨에 따라 오염입자의 발생이 오히려 용이해지는 경향을 보이고 있다. 따라서 반도체 제조공정용 장비에는 내플라즈마성이 높은 소재가 요구되고 있으며 그 대표적인 소재로 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 이트리아(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 같은 산화물계 소재가 응용되고 있다.

반도체 공정장비용 소재에서 내플라즈마성이 가장 중요한 물성임에도 불구하고 이를 평가하기 위한 방법의 개발이 매우 미진한 형편이다. 현재까지 흔히 사용되는 방법은 반도체 공정조건과 유사한 플라즈마 조건에서 소재의 식각율을 측정하는 것으로 식각율이 낮은 소재가 내플라즈마성이 높은 것으로 평가되고 있다.<sup>2-6)</sup> 그러나 식각율에 의한 평가법은 오염입자의 발생저감이라는 측면

에서 소재의 진정한 내플라즈마성과는 다른 결과를 보여 줄 가능성이 있다.

본 연구에서는 소재의 내플라즈마성을 평가하기 위한 기초연구로서 세라믹소재가 플라즈마에 노출되었을 때 소재의 순도, 다결정 여부에 따라 어떤 미세구조 변화를 보여주는지 고찰하고자 하였다. 플라즈마에 의한 건식식각에 대한 연구는 Si계 소자의 제작에서 광범위하게 연구되어 왔다.<sup>7,8)</sup> 그러나 내플라즈마 소재로 널리 사용되는 알루미나에서처럼 다결정이고 순도가 상대적으로 낮은 경우에 대한 연구는 거의 보고되어 있지 않다. 또한 반도체 제조공정에 따라 플라즈마 종류 및 사용가스 등이 다르기 때문에 내플라즈마 특성을 일률적으로 평가하기는 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 내플라즈마 소재인 알루미나를 사용하여 순도를 달리한 다결정 시편과 단결정 알루미나를 시험편으로 선택하였고 반도체공정에 대표적으로 많이 사용되는 불소계 플라즈마를 사용하여 플라즈마 노출시간에 따른 식각율, 미세구조, 표면형상의 변화를 고찰하였다.

#### 2. 실험 방법

내플라즈마성을 평가하기 위한 시험편으로 고순도, 저

<sup>†</sup>Corresponding author : Yoon-Suk Oh

E-mail : ysok30@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1442 Fax : +82-31-645-1492

**Table 1.** Plasma Etching Conditions

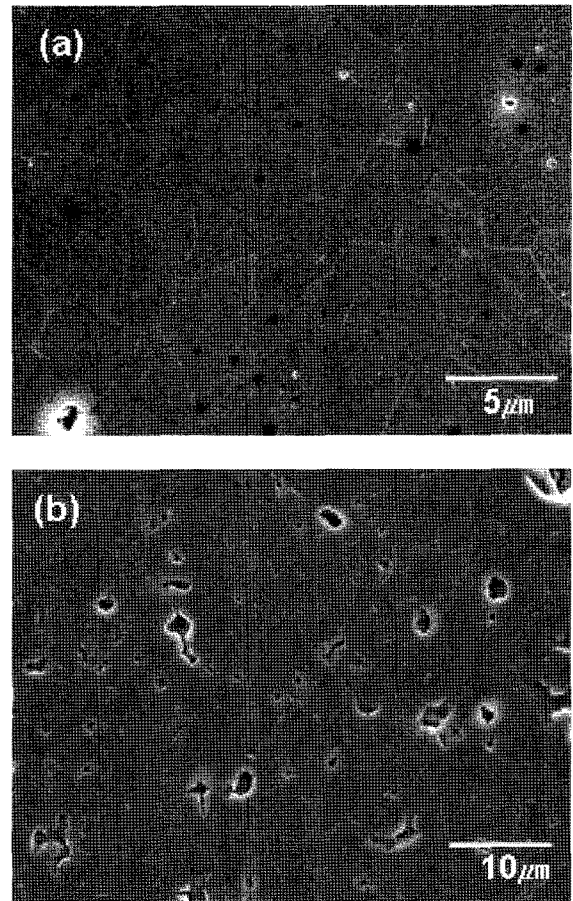
Parameter	Condition
RF power (upper)	1600 W
RF power (lower)	900 W
Ar	230 SCCM
CF <sub>4</sub>	60 SCCM
CHF <sub>3</sub>	25 SCCM

순도 다결정체 알루미늄과 단결정 알루미늄을 사용하였다. 고순도 알루미늄을 제조하기 위하여 고순도 알루미늄 원료(AKP-30, 99.99% Sumitomo Chemical Co., Japan)를 사용하였고, 저순도 알루미늄을 제조하기 위하여 고순도 알루미늄에 CaCO<sub>3</sub>(99.99%, Kojundo Chemical Lab. Co., Japan)와 SiO<sub>2</sub>(99.9%, Kojundo Chemical Lab. Co., Japan)를 CaO, SiO<sub>2</sub>가 각각 1, 4 wt%가 되도록 첨가한 후에 탄올을 용매로 ZrO<sub>2</sub>분을 사용하여 24시간 동안 밀링을 진행하였다. 혼합이 완료된 슬러리를 90°C의 오븐에서 12시간 동안 완전 건조시킨 후 유발을 이용하여 분쇄한 뒤 체가름하여 저순도 알루미늄(95%) 분말을 준비하였다. 준비된 고순도와 저순도 분말을 지름 15 mm의 금속몰드에 충전시키고 1차 성형한 후 냉간정수압성형기(Cold Isostatic Press)를 사용하여 200 MPa의 압력으로 가압하여 두께 2 mm의 성형체를 얻었다. 성형된 시험편을 대기 분위기 하에서 10°C/min로 1600°C까지 승온한 후 2시간 소결하고 냉각하여 소결체를 제조하였다. 소결이 끝난 시험편을 1 µm 다이아몬드 페이스트를 사용하여 경면 연마하였으며 표면을 아세톤으로 세척하였다. 제조한 시험편과 비교할 시험편으로 (0001)면의 단결정 사파이어(광학연마급, 사파이어 테크놀러지, 한국)와 (100)면의 Si웨이퍼를 사용하였다.

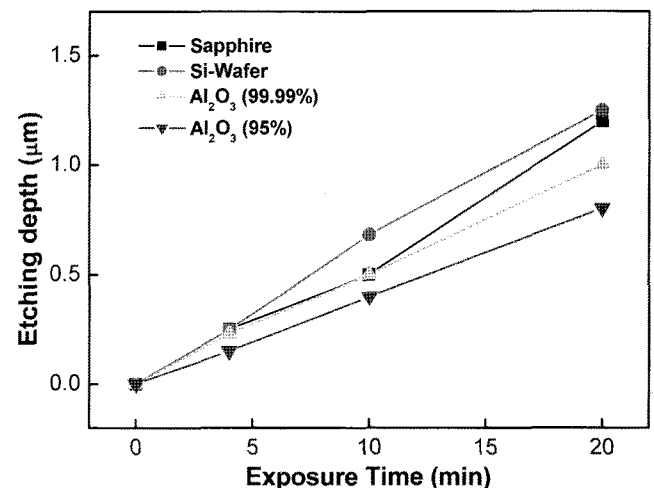
연마한 시험편 표면의 중간 영역을 폭 1 mm만 노출되도록 캡톤 테이프를 사용하여 마스킹하였다. 내플라즈마성을 평가할 식각장치로는 CCP (Capacitively Coupled Plasma)형의 식각장치(Rainbow5428, Lam Research, USA)를 사용하였다. 식각시간은 4, 10, 20분이었으며 자세한 식각 조건을 Table 1에 나타내었다. 플라즈마 노출에 따른 표면의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 시험편을 백금으로 코팅한 후 FE-SEM (JSM-6701F, Jeol, Japan)을 이용하여 분석하였다. 시험편의 식각깊이 및 조도변화를 surface profiler(surfcorder ET3000, Kosaka Lab., Japan)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 시험편으로 사용한 고순도, 저순도 알루미늄을 1400°C에서 10분간 열부식(thermal etching)한 미세구조이다. 고순도(99.99%) 알루미늄은 약 4 µm의 평균 입자크기를 가지고 있는데 비하여, 저순도(95%) 알루미늄은 3~10 µm

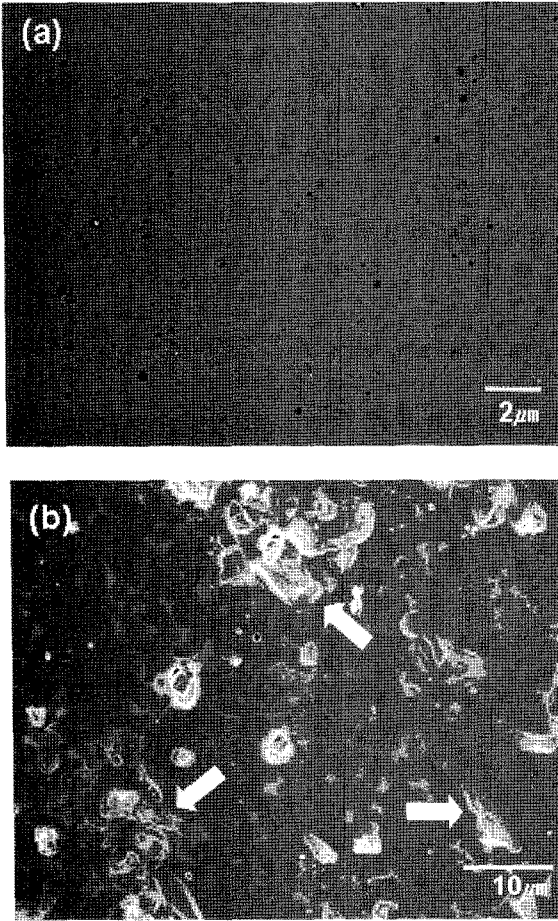


**Fig. 1.** Microstructures of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimens before plasma exposure : (a) high purity (99.99%) and (b) low purity (95%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

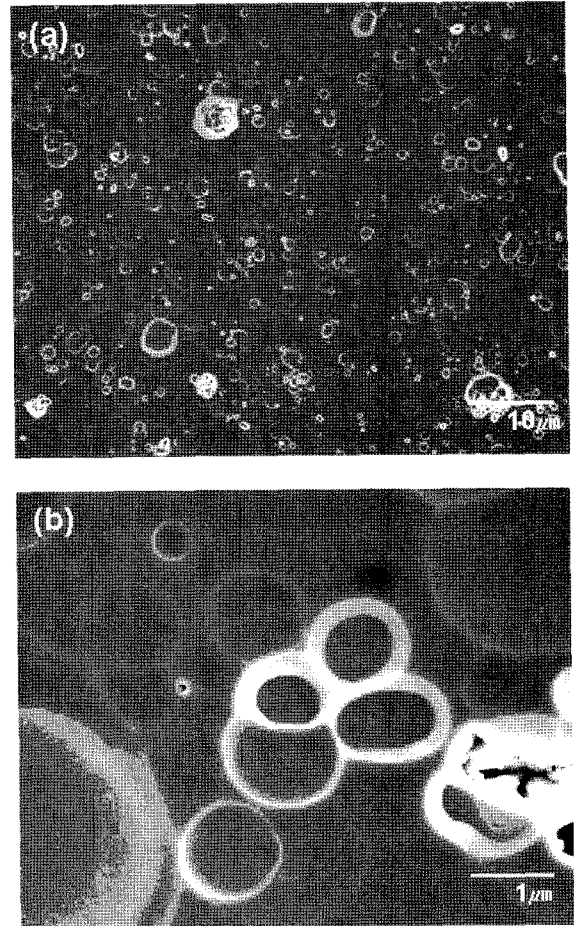


**Fig. 2.** Etching depth of the specimens after plasma exposure.

크기의 불균일한 입자크기분포를 보이며 1~2 µm 크기의 기공들이 소수 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 미세구조를 관찰하기 위하여 열처리를 한 이유로 저순도 알루



**Fig. 3.** Surface microstructures of the  $Al_2O_3$  specimens after plasma exposure for 4 min : (a) high purity (99.99%) and (b) low purity (95%)  $Al_2O_3$ .



**Fig. 4.** Surface microstructures of the high purity  $Al_2O_3$  (99.99%) after plasma exposure for 20 min : (a)  $\times 2,000$  and (b)  $\times 20,000$ .

미나의 유리질 입계상들이 결정화 되어  $1 \mu m$  전후의 이차상으로 입계에 존재하고 있었다.

알루미나 단결정, 고순도(99.99%), 저순도(95%) 알루미나의 시간에 따른 식각깊이를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 다결정과 순도에 크게 관계없이 시간에 따라 식각깊이가 비교적 선형적으로 증가하는 양상을 보이고 있다. 다만 가장 긴 시간인 20분간 식각한 경우 알루미나 단결정의 식각깊이가 비교적 높게 나타났다. 이는 일부 고온염에서의 알루미나의 부식속도가 (0001)면이 가장 빠르게 나타나는 결과와 관련이 있을 수 있다.<sup>9-11)</sup> 그러나 일반적으로 본 실험의 플라즈마 식각조건 같이 입사 이온의 에너지가 높은 경우 식각깊이의 이방성이 감소하는 것을 고려하면 그 원인을 단정하기는 어려운 점이 있다. 본 실험의 범위내에서 단순히 식각깊이만을 기준으로 소재의 내플라즈마성을 판단한다면 초기에는 세 가지 시험편이 유사하다가 식각시간이 길어질수록 저순도 알루미나의 내플라즈마성이 높은 것으로 평가될 수 있다.

비교적 식각의 초기 단계라고 할 수 있는 플라즈마에

4분간 노출된 시험편의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 고순도 알루미나에서는 균일하게 식각이 일어난 표면에 원형의 수백 nm 크기를 갖는 국부적인 침식이 산발적으로 발생한 것을 관찰할 수 있다. 이와 비교하여 저순도 알루미나에서는 입자와 유리질 입계상이 뚜렷이 구분되어 관찰되는 것으로 보아 입자와 유리상의 차별적인 식각이 일어났음을 알 수 있었다. 또한 화살표에 표시된 것과 같이 구조를 파괴할 정도의 강한 국부적인 식각현상이 관찰되었다. 이는 저순도 알루미나가 플라즈마에 취약한 유리상을 많이 포함할 뿐만 아니라 국부침식의 기점이 될 수 있는 기공을 다수 포함하고 있기 때문으로 판단되었다.

Fig. 4는 플라즈마에 장시간 노출된 경우로 20분간 식각된 고순도 알루미나의 미세구조를 보여주고 있다. 플라즈마 식각 초기와 비교해 보면 국부적인 침식의 크기가 커지고 빈도가 증가한 것을 알 수 있다. 동시에 원형의 식각영역들이 Fig 4(b)에 보이듯이 서로 연결되기 시작하면서 전체적으로 표면의 거칠기가 크게 증가됨을 알 수

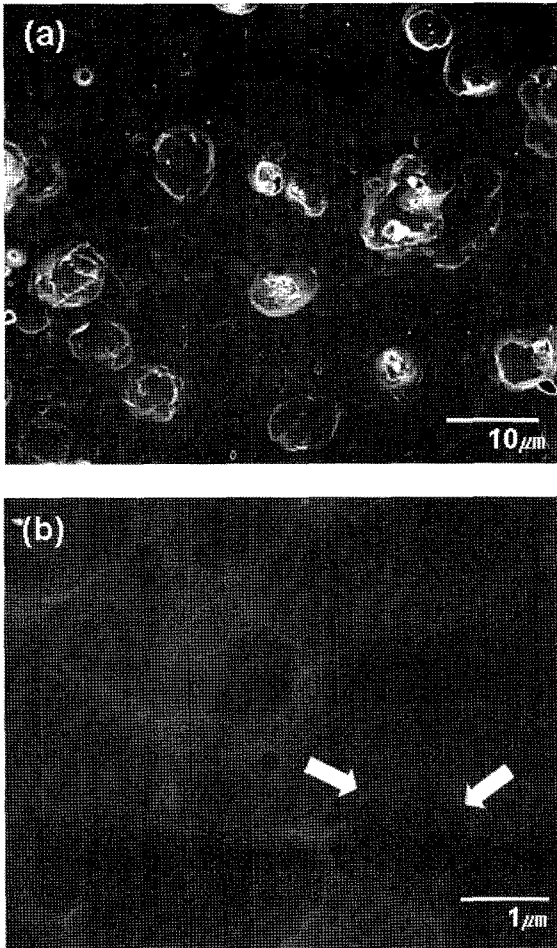


Fig. 5. Surface microstructures of the low purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (95%) after plasma exposure for 20 min : (a) ×2,000 and (b) ×20,000.

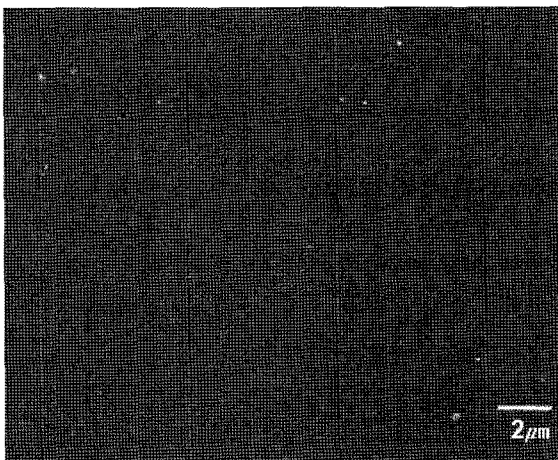


Fig. 6. A surface microstructure of the Sapphire specimens after plasma exposure for 20 min.

있다. 이와 비교하여 저순도 알루미나는 강한 국부적인 침식이 일어난 부분의 개수가 늘어났음에도 침식간의 연

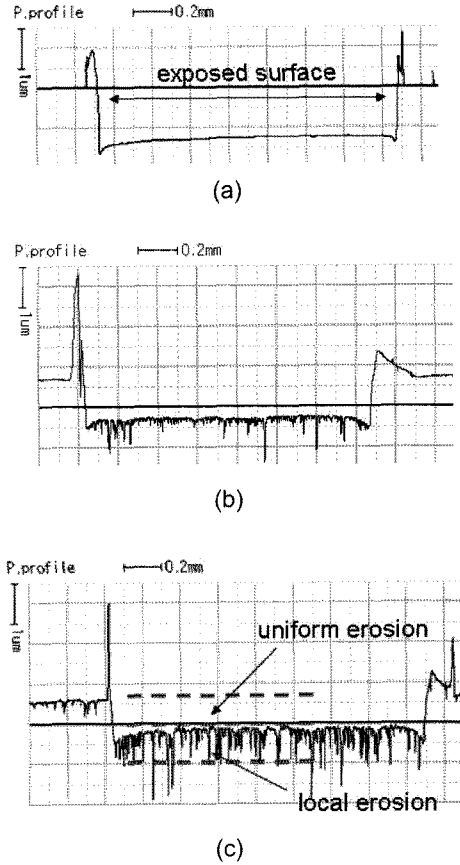


Fig. 7. Surface profiles after plasma exposure for 20 min : (a) Sapphire, (b) high purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), and (C) low purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (95%).

결성은 뚜렷하지 않았다(Fig. 5). 국부적으로 강한 침식이 일어난 영역사이의 미세구조를 살펴보면 유리상의 식각 정도가 알루미나 입자보다 빠르게 일어난 점이 뚜렷하고 동시에 큰 알루미나 단일 입자 내에도 위치에 따라 식각율이 달라 다수의 원형 식각영역이 중첩되어 나타남을 알 수 있다(Fig. 5(b)의 화살표 부분). 일반적으로 유리상내에서 용해 재석출된 입자는 결정결함이 비교적 적을 것으로 믿어진다. 왜냐하면 초기 분말에 존재하는 다수의 점결함, 전위들이 입자성장 과정중에 액상에 녹고 재석출하는 과정에서 사라질 것으로 믿어지기 때문이다. 이러한 추론을 근거로 하면 위치별로 약간의 식각 차이가 있다는 점은 의외의 결과라고 할 수 있다. 입자의 결정방향에 따라 식각 속도가 미세하게 달라지는 것 또한 원인이 될 수 있으며, 냉각과정중에 유발된 응력에 따른 영향일 수도 있다.

다결정 알루미나 소결체와 달리 알루미나 단결정은 식각 후에도 매우 균일한 미세구조를 가지고 있었다. Fig. 6에서 보이듯이 전자현미경으로 미세구조를 관찰할 수 없을 정도로 단결정의 표면이 균일하였으며 Fig. 5(b)의 단일 알루미나 입자에서 관찰되었던 약간의 식각 불균일까

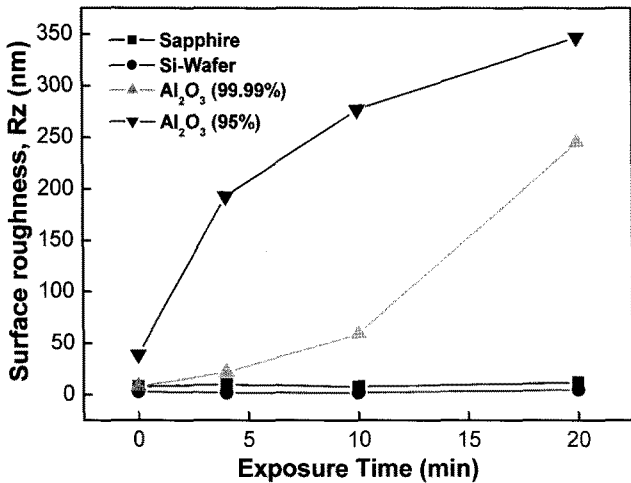


Fig. 8. Surface roughness of the specimens after plasma exposure.

지 전혀 관찰할 수 없었다. 이는 단결정이 단일 입자와 유사한 결정 상태라 하더라도 순도가 높고 단일 입자의 주위 환경과 달리 매우 균일한 환경을 가지고 있기 때문으로 추정된다.

본 연구에서는 또한 알루미늄 소재의 순도와 다결정 여부에 따른 미세구조의 변화를 시험편의 표면형상과 연계하여 분석하고자 하였다. Fig. 7에서 보이듯이 단결정 알루미늄은 미세구조의 관찰에서와 유사하게 매우 균일한 표면을 보여주는데 비하여 저순도 알루미늄은 균일하게 식각이 일어난 영역과 국부적인 식각이 일어난 영역이 확연히 구분되어 나타났다. 고순도 알루미늄의 경우에는 국부적인 침식정도가 저순도 알루미늄과 단결정 알루미늄과의 중간정도로 판단되었다. 이러한 결과로부터 플라즈마에 노출된 알루미늄 세라믹스의 침식은 균일침식과 국부침식으로 대변되며 소재의 특성에 따라 두 부분이 혼재하고 있다는 것을 알 수 있었다. 표면 형상의 변화의 차이는 표면조도의 변화에도 나타났다(Fig. 8). 저순도 알루미늄의 경우 식각의 초기부터 조도가 급격히 증가하는데 비하여 고순도 알루미늄은 식각의 초기에는 조도변화가 크지 않다가 후기에 들어 크게 증가하였다. 이러한 고순도 알루미늄의 조도변화는 국부적인 침식영역 사이의 상호연결이 주요한 원인일 수 있다. 다결정 알루미늄과 달리 단결정 알루미늄은 식각에 따라 표면조도의 변화가 거의 무시할 수 있는 수준이었다.

본 연구로부터 세라믹 소재, 대표적으로 알루미늄 소재의 내플라즈마성을 평가하는 경우 단순히 식각율을 고려하기보다 미세구조, 표면조도의 변화를 종합적으로 고려하여야 한다는 점을 알 수 있다. 이는 내플라즈마성이 식각율의 차이가 아니라 세라믹스에 기인하는 오염입자의 발생이라는 측면에서 판단되어야 하기 때문이다. Fig. 5

의 저순도 알루미늄과 같이 과도한 국부적인 침식이 활발히 일어난 경우, 웨이퍼 탈착과 같이 외부적인 기계적 충격이 가하여지면 입자탈락으로 인한 오염 입자의 발생 확률이 높아질 수 있을 것으로 보인다. 상대적으로 국부 침식이 적거나 거의 없는 고순도 알루미늄, 단결정 알루미늄은 이러한 입자탈락에 기인한 오염입자의 발생이 저감될 수 있다. 따라서 반도체 공정에서의 오염입자의 감소라는 측면의 실질적인 내플라즈마성은 단결정 알루미늄과 고순도 다결정 알루미늄보다 저순도 다결정 알루미늄보다 높을 수밖에 없다. 그러나 식각깊이만을 기준으로 판단한 알루미늄의 내플라즈마성은 이와는 다른 결과를 보여주고 있다. 따라서 세라믹 소재의 내플라즈마성을 평가하는 용도로 식각깊이만을 사용하는 것보다는 표면조도의 변화, 미세구조의 관찰을 통하여 오염입자의 발생을 일으킬 수 있는 심각한 국부침식에 대한 정량적 평가가 더욱 유용함을 추정할 수 있다.

#### 4. 결 론

불소계 플라즈마에 노출된 알루미늄 세라믹스의 미세구조 변화를 살펴보고 세라믹 소재의 내플라즈마성을 평가하기 위한 기초 연구를 진행하였다. 다결정 알루미늄은 시험편 전 표면에 걸쳐 일어나는 균일한 침식과 위치적으로 불균일하게 일어나는 국부침식이 동시에 나타났다. 순도에 따라 국부침식의 정도가 크게 다르게 나타났는데, 고순도 알루미늄에서는 크기가 작은 원형의 국부침식이 시험편 전체에 걸쳐 균일하게 일어나는데 비하여 저순도 알루미늄에서는 여러 입자와 입체유리상이 개입된 강한 국부침식이 다수 발생하였다. 단결정 알루미늄에서는 균일침식 위주로 플라즈마에 의한 식각이 진행되었다. 이러한 미세구조의 변화는 표면조도의 변화에도 유사하게 관찰되었다. 본 결과를 바탕으로 세라믹 소재의 내플라즈마성을 평가하기 위하여는 단순히 플라즈마에 의한 식각을 뿐만 아니라 오염 입자의 발생측면에서 표면조도의 변화, 미세구조의 변화를 종합적으로 고찰하는 것이 필요하다고 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. 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).
3. Toshiba Ceramics, "Plasma Resistant Member(*in Korean*)," *Korean Patent*, 10-0617515 (2006).
  4. J. W. Connell, J. G. Smith Jr, and P. M. Hergenrother, "Oxygen Plasma Resistant Phenylphosphine Oxide Containing Polyimides and Poly(Arylene Ether Heterocycle)s:1," *Polymer*, **36** [1] 5-11 (1995).
  5. P. W. Leech, "Reactive Ion Etching of Quartz and Silica Based Glasses in CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub> Plasmas," *Vacuum*, **55** 191-96 (1999).
  6. W. J. Park, W. S. Yang, H. Y. Lee, and D. H. Yoon, "Surface Morphology and Characteristics of LiNbO<sub>3</sub> Single Crystal by Helicon Wave Plasma Etching(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [9] 886-90 (2003).
  7. A. J. V. Roosmalen, J. A. G. Baggerman, and S. J. H. Brader, "Dry Etching for VLSI," pp. 99-135, Plenum Press, New York and London, 1991.
  8. G. Y. Yeom, "Plasma Etching Technology(*in Korean*)," pp. 307-45, Miraecom, Seoul, 2006.
  9. C. M. Liu, J. C. Chen, Y. C. Huang, and H. L. Hsieh, "The Morphology of Etch Pits on a Sapphire Surface," *J. Phy. Chem. Solids*, **69** 572-75 (2008).
  10. L. A. Litvinov, T. V. Druzenko, V. G. Potapova, and A. B. Blank, "Corrosion Resistance of Sapphire Surface as a Function of Its Crystallographic Characteristics," *Crystallography Repots*, **46** [2] 303-305 (2001).
  11. J. Wang, L. W. Guo, H. Q. Jia, Z. G. Xing, Y. Wang, H. Chen, and J. M. Zhou, "Lateral Epitaxial Overgrowth of GaN Films on Patterned Sapphire Substrates Fabricated by Wet Chemical Etching," *Thin Solid Films*, **515** 1727-30 (2006).