



〈연구논문〉

## 세정공정에 따른 $Y_2O_3$ 코팅부품의 내플라즈마성 영향

김민중<sup>a,b</sup>, 신재수<sup>c</sup>, 윤주영<sup>b,d,\*</sup>

<sup>a</sup>한양대학교 전기공학과, <sup>b</sup>한국표준과학연구원 진공소재측정팀  
<sup>c</sup>대전대학교 에너지신소재공학과, <sup>d</sup>과학기술연합대학원대학교 NT-IT 융합

## Influence of Plasma Corrosion Resistance of $Y_2O_3$ Coated Parts by Cleaning Process

Minjoong Kim<sup>a,b</sup>, Jae-Soo Shin<sup>c</sup>, Ju-Young Yun<sup>b,d,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Electrical Engineering, Hanyang University, Seoul, 04763, Republic of Korea

<sup>b</sup>Vacuum Materials Measurement Team, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon, 34113, Republic of Korea

<sup>c</sup>Department of Energy&Advanced Materials Engineering, Daejeon University, Daejeon, 34520, Republic of Korea

<sup>d</sup>Division of Nano&Information Technology, University of Science and Technology, Seoul, 34113, Republic of Korea

(Received 15 December, 2021 ; revised 23 December, 2021 ; accepted 30 December, 2021)

### Abstract

In this research, we proceeded with research on plasma resistance of the cleaning process of APS(Atmospheric Plasma Spray)- $Y_2O_3$  coated parts used for semiconductor and display plasma process equipment.  $CF_4$ ,  $O_2$ , and Ar mixed gas were used for the plasma environment, and respective alconox, surfactant, and piranha solution was used for the cleaning process. After APS- $Y_2O_3$  was exposed to  $CF_4$  plasma, the surface changed from  $Y_2O_3$  to  $YF_3$  and a large amount of carbon was deposited. For this reason, the plasma corrosion resistance was lowered and contamination particles were generated. We performed a cleaning process to remove the defect-inducing surface  $YF_3$  layer and carbon layer. Among three cleaning solutions, the piranha cleaning process had the highest detergency and the alconox cleaning process had the lowest detergency. Such results could be confirmed through the etching amount, morphology, composition, and accumulated contamination particle analysis results. Piranha cleaning process showed the highest detergency, but due to the very large thickness reduction, the base metal was exposed and a large number of contaminated particles were generated. In contrast, the surfactant cleaning process exhibit excellent properties in terms of surface detergency, etching amount, and accumulated contamination particle analysis.

*Keywords* : Plasma corrosion resistance, Spray coating, Cleaning, Contamination particle

## 1. 서 론

반도체/디스플레이 산업은 초고도화 기술로 진입하고

\*Corresponding Author: Ju-Young Yun  
Vacuum Materials Measurement Team, Korea  
Research Institute of Standards and Science  
Tel: +82-42-9639-6555 ; FAX: +82-42-868-5285  
E-mail: jyun@kriss.re.kr

있으며, 이를 위한 소재·부품·장비 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 그 중 플라즈마가 사용되는 공정 장비에서 발생하는 오염에 의한 수율 감소가 큰 이슈가 되고 있다. 플라즈마는 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), PEALD(Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition), Etching 등 많은 공정에서 사용하고

있으며, 공정 챔버 내부를 구성하는 부품들이 플라즈마에 부식되어 오염입자 발생 및 수명 저하 문제를 야기하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 부품 표면에 내플라즈마성이 우수한 피막을 성장시키는 다양한 코팅방법이 사용되고 있다. 가장 널리 사용되는 방법으로 양극산화 코팅이 사용되었으나[1-4], 최근 고밀도, 고부식성 플라즈마 공정 스텝의 증가로 이트륨(Y) 기반의 파우더를 사용하는 코팅방법이 널리 사용되고 있다. 용사 코팅 방법으로는 APS(Atmospheric Plasma Spray), SPS(Suspension Plasma Spray), AD(Aerosol Deposition) 등이 있으며, 연구 개발이 활발하게 이루어 지고 있다[5-14]. 특히, APS 코팅 방법은 대기압에서 대기플라즈마를 이용하여 용사 코팅하는 방법으로 shield, liner, shutter 등의 핵심 부품에 적용되어 양산 공정에서 가장 많이 사용되고 있다[8].

이러한 핵심 부품은 공정 중 불소 기반 플라즈마에 노출되면, 표면 부식이 발생하고 공정 shift가 발생하게 된다. 이때, PM(Preventive Maintenance)을 진행하는데 코팅 부품을 세정하거나 재코팅하는 공정을 거치게 된다. 세정은 물리 화학적 표면처리를 진행하며, 세정 완료 후 다시 양산에 투입된다. 이때, 초기 부품과 세정 부품의 내플라즈마 특성 및 오염입자 발생량 차이에 의한 공정 shift가 이슈가 되고 있다.

하지만, 이전의 연구는 대부분 APS 코팅 피막에 대한 염수(NaCl)에서의 전기화학적 부식과 물리적 충격을 통한 접합력, 경도, 내마모성 등 기계적 물성에 관한 연구가 대부분이다[9-12]. 또한, 최근 anodizing, APS, AD 코팅 등에 대한 플라즈마 부식 특성에 관한 연구가 보고되고 있지만, 세정에 관한 연구는 미비하다.

따라서, 본 논문에서는 APS 코팅 방법을 이용하여  $Y_2O_3$  피막을 성장시켜 플라즈마에 노출시킨 후, 다양한 세정방법을 통해 세정을 진행하여 표면 및 오염입자 변화에 관한 연구를 진행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 대기 플라즈마 용사 코팅

모재는 Al-Mg-Si 계열인 Al6061-T6 알루미늄 합금을 사용하였다. Table 1과 같이 Al에 Mg, Si이 주요 첨가물로 구성된 합금이다.

Table. 1. Chemical composition of Al6061-T6 (wt. %)

Mg	Si	Fe	Cu	Cr	Zn	Al
0.873	0.698	0.450	0.342	0.199	0.193	Bal.

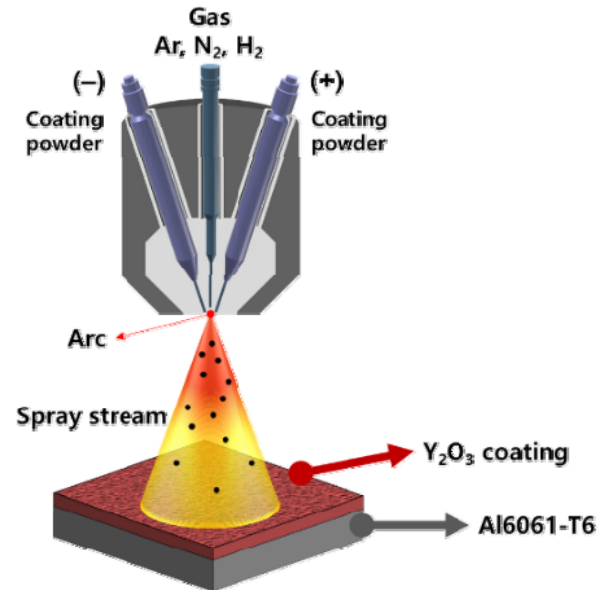


Fig. 1. Schematic of atmospheric plasma spray coating process

APS 코팅은 Northwest Mettech社의 Axial III 를 이용하였다(그림 1, Table 2). 분사가스는 Ar,  $N_2$ , 그리고  $H_2$ 를 각각 81 L/min, 81 L/min, 그리고 18 L/min로 분사하였으며, 파워는 180 A로 설정하였다. APS 공정 파우더는 30  $\mu m$ 의 분말 크기를 갖는 Shietsu사의  $Y_2O_3$ 소재를 사용하였다.

Table. 2. Details of APS coating process

Equipment	Northwest Mettech社, Axial III	
Gas	Ar (45 %)	81 L/min
	$N_2$ (45 %)	81 L/min
	$H_2$ (10 %)	18 L/min
Arc current	180 A	

### 2.2 내플라즈마 특성 및 오염입자 발생량 측정시스템

플라즈마 노출에 의한 APS- $Y_2O_3$  코팅 피막의 내플라즈마 특성 및 오염입자 발생량 측정은 Fig. 2와 같은 시스템

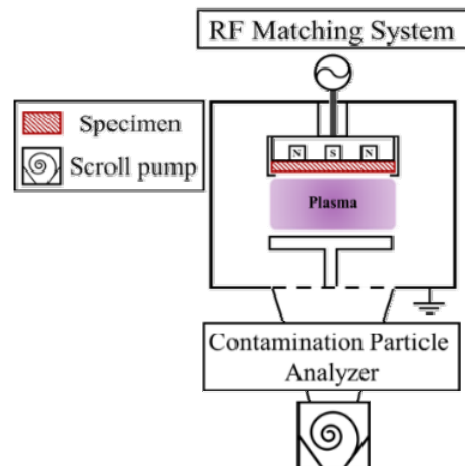


Fig. 2. Schematic of plasma corrosion evaluation system

을 사용하였다. CCP-RIE(Capacitively Coupled Plasma - Reactive Ion Etching) 타입이며, 공정 가스는 CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, 그리고 Ar(가스 유량은 각각 30 sccm, 25 sccm, 그리고 5 sccm)를 사용하였다(Table 3). 100 W의 전력을 인가한 후 60분 동안 측정을 진행하였으며, 플라즈마 노출 면적은 32.2 cm<sup>2</sup> (지름 63.5 mm 원형)이다.

Table 3. Details of Plasma corrosion evaluation condition

Gas	CF <sub>4</sub> : O <sub>2</sub> : Ar 30 : 25 : 5		sccm
Power (RF)	100		RF
Exposure time	60		min
Pressure	Base	10 ~ 11	mTorr
	Working	338 ~ 341	

### 2.3 세정

초기 APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅을 CF<sub>4</sub> 가스 기반 플라즈마에 60분 동안 노출시킨 후 표면 잔유물을 제거하기 위해 piranha, surfactant, 그리고alconox용액을 사용하여 세정하였으며, 각각의 특징을 Table 4에 자세하게 나타내었다.

Table 4. Details of cleaning solution

	Solution	Ratio	pH
Piranha	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 : 4	≤ 4
Surfactant	Surfactant : D.I. water	1 : 50	6 ~ 8
Alconox	Alconox : D.I. water	1 : 100	9 ~ 10

Piranha 세정은 용액에 코팅 표면을 5분 동안 침지시킨 후, scourer로 1분간 세정하였다. 이후, 흐르는 물에 5분동안 표면을 충분히 씻어내고, 100 °C의 오븐(oven)에서 360분동안 베이킹하였다. Surfactant와alconox 세정의 경우 침지하지 않고 수세미(scourer)로 1분간 세정하였다. 이후, 동일하게 흐르는 물에 표면을 씻어내고, 열처리 공정을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 표면 변화

본 연구에서는 초기 APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편, 플라즈마 노출 후 시편, 세정 후 시편에서 표면 형상 및 성분 변화를 관찰했다. 그 요인으로는 플라즈마에 의한 식각과 세정에 의한 식각이 있으며, 표면 형상

변화는 photography image 와 SEM image분석을 통해 3.1.1에 자세하게 기술하였다. 또한, 표면 성분 변화는 EDS분석을 통해 3.1.2에 자세하게 기술하였다.

#### 3.1.1 형상 변화

Fig. 3 의 photography image를 보면 초기 코팅 피막과 플라즈마 노출 후의 표면 변화가 뚜렷하게 나타났다. Fig. 3a 대비 Fig. 3b에서 코팅 피막 표면에 검은색으로 변하고, 특정 패턴이 발현하였다. 패턴의 발생은 이온에 의한 표면 식각과, CF<sub>4</sub> 가스의 플라즈마 방전에 의해 발생한 탄소(C, carbon)가 코팅 피막 표면에 증착된 것으로 보이며, 이러한 이유로 오염입자가 발생한 것으로 추측된다[8].

Fig. 3 의 (c), (d), 그리고 (e)는 세정 후의 표면을 나타낸 것이며, 각각alconox, surfactant, 그리고piranha세정이다. Piranha 세정이 초기 APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면과 가장 유사하게 나타나 가장 우수한 세정력을 보였으며, surfactant,alconox 순으로 낮은 세정력을 보였다. 하지만, piranha 세정(Fig. 3e)의 경우 표면 박리가 관찰되었으며,alconox 세정(Fig. 3c)의 경우 중앙부를 제외한 표면이 완전히 세정되지 않아 많은 잔유물이 관찰되었다. Surfactant 세정(Fig. 3d)의 경우alconox 대비 우수한 세정력을 보였지만, 가장자리 쪽에서 약간의 잔유물이 관찰되었다.

SEM image에서는 초기 대비 플라즈마 식각으로 인한 표면의 분화구 형상(crater)이 다수 관찰되며, 몇몇 pore도 동시에 관찰된다. 이는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 피막이 CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Ar 플라즈마에 노출되면 불소(F, fluorine)에 의해 표면이 휘발성이 높은 YF<sub>3</sub>로 변화하면서 발생하는 현상으로 보인다. IUPAC에 의하면 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>의 melting point는 각각 2513 K와 1660 K로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

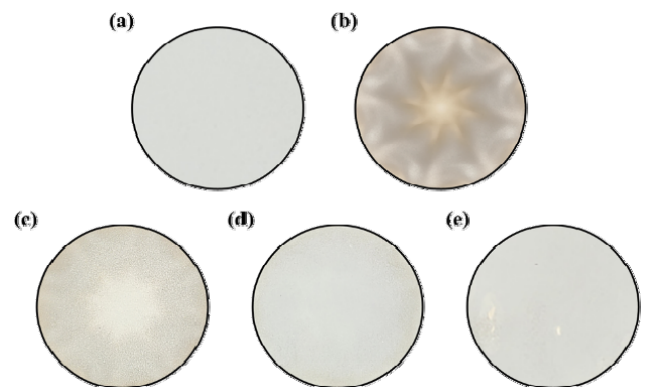


Fig. 3. Photography images of (a) pristine, (b) after plasma exposure, (c)alconox cleaning, (d) surfactant cleaning, and (e) piranha cleaning specimen surface

대비 YF<sub>3</sub>가 낮으며, 승화 엔탈피 또한 YF<sub>3</sub>가 낮은 것을 알 수 있다[6,8]. 따라서, 이러한 물리 화학적 안정성 차이로 인한 내식성 감소가 주요 원인인 것으로 보인다.

Fig. 4c, 4d, 4e는 세정 후의 표면을 나타낸 것이다. 세정 공정으로 인해 Fig. 4b의 표면층이 제거되면서 내부층이 드러났으며, 표면 거칠기가 증가하였다. Fig. 4c, 4d의 경우 내부층과 표면층이 혼재하는 것을 볼 수 있으며, 특히, Fig. 4e는 강산인 piranha 세정액에 의한 화학적 반응으로 인해 표면층이 완전히 제거되면서 가장 큰 표면 변화를 보였다.

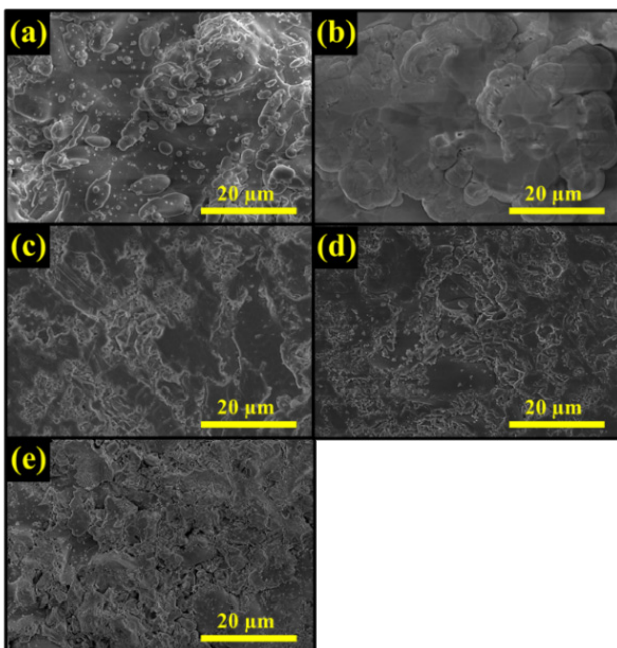


Fig. 4. FE-SEM images of (a) pristine, (b) after plasma exposure, (c) alconox cleaning, (d) surfactant cleaning, and (e) piranha cleaning specimen surface

### 3.1.2 성분 변화

Fig. 5 및 Table 5은 공정에 따른 시편의 성분 변화를 나타낸 것이다. 주요 성분은 탄소와 불소이며, CF<sub>4</sub> 가스의 플라즈마 방전에 의해 발생한 탄소와 불소에 의해 생성된다. 세정공정의 주요 목적은 이러한 탄소와 불소에 의한 부산물 또는 변형층을 제거하는 것이며, 초기 시편 대비 플라즈마 노출 후의 시편 표면에서

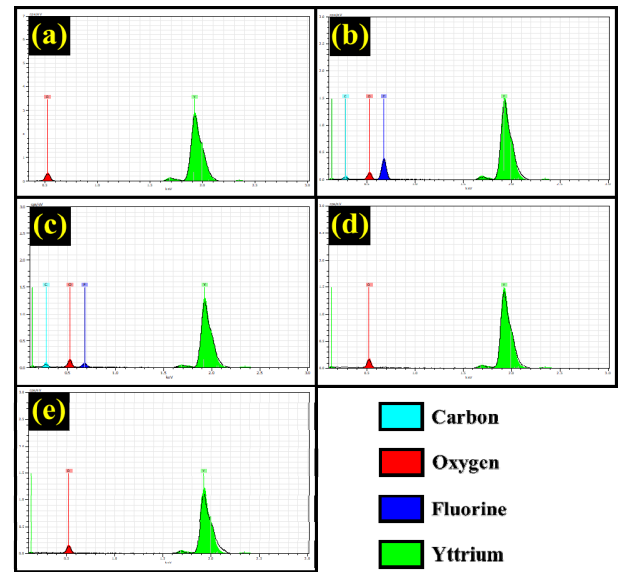


Fig. 5 EDS analysis results of (a) pristine, (b) after plasma exposure, (c) alconox cleaning, (d) surfactant cleaning, and (e) piranha cleaning specimen surface

탄소와 불소가 증가한 것을 알 수 있다. Alconox 세정 후 fluorine은 감소하였지만 잔유물에 의해 탄소는 감소하지 않은 것으로 보인다. Surfactant와 piranha 세정의 경우 탄소와 불소가 검출되지 않았으며, 초기 시편의 성분과 오차범위 내에서 유사한 함량을 보였다. 이는 3.1.1의 결과와 일치하는 것을 알 수 있다.

## 3.2 식각량 및 오염입자 변화

### 3.2.1 식각량

식각량은 초기 코팅 피막이 외부적 요인에 의해 두께가 감소되는 것을 말하며, 크게 플라즈마에 의한 식각과 세정 공정에 의한 식각 두가지로 볼 수 있다.

Fig. 6를 보면, 초기 코팅 피막의 두께는 61.5 μm이며, 플라즈마에 60분 노출된 후 두께는 56.3 μm이다. 이는 앞서 말한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 휘발성이 높은 YF<sub>3</sub>로 변화하면서 식각이 진행된 것이다. 플라즈마에 60분 노출시킨 뒤 초기대비 5.2 μm가 감소하였으며, 87 nm/min의 식각량을 보이는 것으로 나타났다.

세정 공정에 의한 식각량은 Fig. 7에 나타내었다. 세정 공정 후의 두께는 alconox, surfactant, 그리고

Table. 5. EDS analysis results of surface component.

Process	Element (at. %)			
	Yttrium	Oxygen	Fluorine	Carbon
Pristine	29.87	70.13	-	-
Plasma exposure	15.18	15.10	64.45	5.28
Alconox cleaning	17.64	31.24	37.90	13.22
Surfactant cleaning	32.49	67.51	-	-
Piranha cleaning	29.24	70.76	-	-

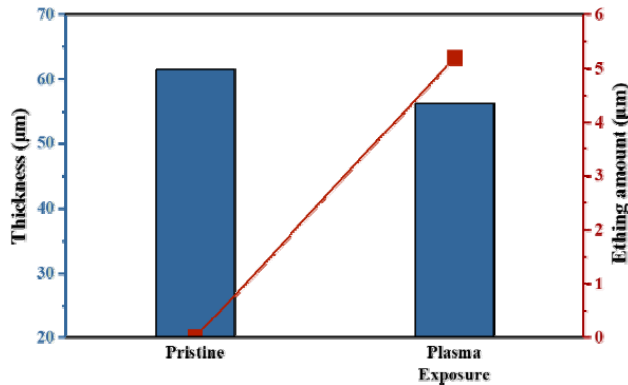


Fig. 6. Changes of thickness and etching amount of pristine and after plasma exposure specimens

piranha 세정 순으로 높게 나타났으며, 각각 44.8 μm, 34.2 μm, 25.9 μm이다. 세정 공정은 플라즈마 노출 후의 공정이므로 초기 두께 기준은 플라즈마 노출 후의 두께인 56.3 μm이다. 식각량은 alconox, surfactant, 그리고 piranha 세정 순으로 낮게 나타났으며, 각각 11.5 μm, 22.1 μm, 30.4 μm이다. 이러한 결과를 통해 세정 용액의 pH가 낮아짐(산성)에 따라 식각량이 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. (Table 4).

### 3.2.2 오염입자

Fig. 8은 실시간 오염입자 발생량을 나타낸 것이다. 초기 시편이 플라즈마에 노출되면서 발생하는 오염입자 발생량과 세정이 진행된 시편이 플라즈마에 노출되면서 발생하는 오염입자 발생량을 비교한 것이다.

오염입자 발생량 측정을 위해 CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Ar 플라즈마에 60분동안 시편을 노출시켰다.

초기 APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편인 pristine의 경우 60분동안 28개의 오염입자가 발생하였다. 이후, 플라즈마에 노출된 시편을 alconox, surfactant, piranha 용액으로 세정한 뒤, 다시 CF<sub>4</sub>, Ar, O<sub>2</sub> 플라즈마에 60분 동안 노출시켰다. 세정 공정 후의 오염입자는 surfactant 세정이 40개

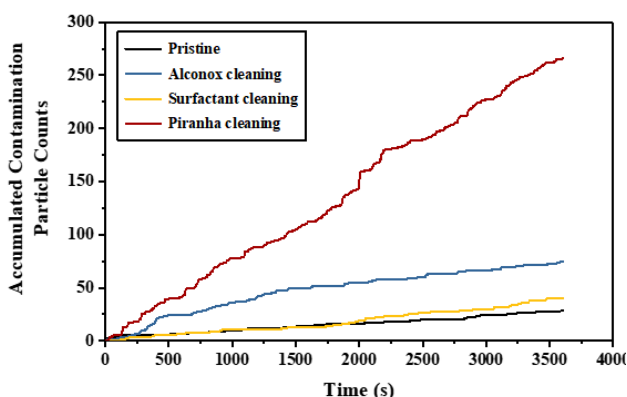


Fig. 8. Generation of contamination particles according to the cleaning process by plasma

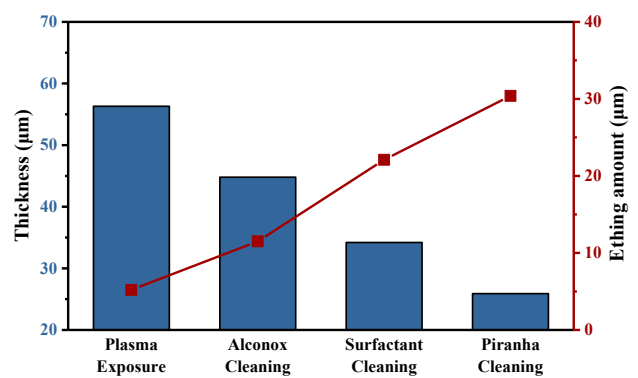


Fig. 7. Changes of thickness and Etching amount of plasma exposure and after cleaning specimens

로 가장 적게 나타났으며 alconox, piranha 세정이 각각 75개, 266개로 나타났다. Alconox의 경우 세정 후 잔유물로 인하여 surfactant 대비 오염입자 발생량이 더 높게 나타난 것으로 보인다. Piranha 세정의 경우 오염입자 발생량이 급격하게 증가하였는데, 이는 세정 공정에서 발생한 표면 박리에 의한 것으로 3.1.1의 형상변화 결과와 일치한다. 오염입자 발생량은 세정 후 표면 결함에 의해 증가하는 것으로 알려져 있으며, 초기 시편과 유사한 발생량을 보인 Surfactant가 가장 우수한 세정 공정인 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

본 논문에서는 반도체/디스플레이용 플라즈마 장비내 부품 코팅에 사용되는 APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 세정 공정 전과 후의 내플라즈마성 및 오염입자 발생량에 관한 연구를 진행하였다.

1. 초기 APS-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 CF<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Ar 플라즈마에 노출시키면 불소와의 반응으로 표면이 YF<sub>3</sub>로 변화하고, 탄소가 증착된다.
2. CF<sub>4</sub> 가스의 플라즈마 방전에 의해 발생한 탄소와 불소에 의한 표면 불화층(YF<sub>3</sub>)과 탄소를 제거하는 세정력 측면에서 가장 우수한 공정은 piranha 세정이다. 하지만, 세정 후의 높은 식각량에 의한 두께감소 및 표면 박리가 발생하였다. 이에 따라 오염입자 발생량이 급격하게 높아지는 것을 확인할 수 있었다.
3. Surfactant 세정은 표면 세정력, 세정 식각량, 오염입자 발생량에서 우수한 특성을 나타내었다. 특히, 오염

입자 발생량에서alconox, piranha 세정 대비 낮은 발생량을 나타내었다. 따라서, 종합적인 세정 특성은 surfactant 세정이 가장 우수함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

This research was supported by the Material parts technology development program of the Ministry of Trade, Industry and Energy Grant of South Korea (20003660) and the Characterization platform for advanced materials funded by Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS-2021-GP2021-0011-10).

## References

- [1] J.B. Song, J.T. Kim, S.S. Lee, S.G. Oh, E. Oh, J.Y. Yun, Reliability assessment of anodic films under plasma etching process, 2016 27th Annu. SEMI Adv. Semicond. Manuf. Conf. ASMC 2016. (2016) 233-236.
- [2] J.B. Song, J.T. Kim, S.G. Oh, J.S. Shin, J.R. Chun, J.Y. Yun, Effect of sealing time of anodic aluminum oxide (AAO) film for preventing plasma damage, *Sci. Adv. Mater.* 7 (2015) 127-132.
- [3] M. Kim, E. Choi, J. So, J.S. Shin, C.W. Chung, S.J. Maeng, J.Y. Yun, Improvement of corrosion properties of plasma in an aluminum alloy 6061-T6 by phytic acid anodization temperature, *J. Mater. Res. Technol.* 11 (2021) 219-226.
- [4] J. So, E. Choi, J.T. Kim, J.S. Shin, J.B. Song, M. Kim, C.W. Chung, J.Y. Yun, Improvement of plasma resistance of anodic aluminum-oxide film in sulfuric acid containing cerium(IV) ion, *Coatings*. 10.2 (2020) 103
- [5] H. Ashizawa, K. Yoshida, Effect of the microstructures of yttria ceramics on their plasma corrosion behavior, *Ceram. Int.* 45 (2019) 21162-21167.
- [6] Y.O. Deposited, Y.F. Coatings, Contamination Particle Behavior of Aerosol, *Coatings*. 9 (2019) 310.
- [7] A. Joulia, G. Bolelli, E. Gualtieri, L. Lusvarghi, S. Valeri, M. Vardelle, S. Rossignol, A. Vardelle, Comparing the deposition mechanisms in suspension plasma spray (SPS) and solution precursor plasma spray (SPPS) deposition of yttria-stabilised zirconia (YSZ), *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3925-3940.
- [8] J.B. Song, J.T. Kim, S.G. Oh, J.Y. Yun, Contamination particles and plasma etching behavior of atmospheric plasma sprayed  $Y_2O_3$  and  $YF_3$  coatings under  $NF_3$  plasma, *Coatings*. 9 (2019) 1-8.
- [9] Y.C. Cao, L. Zhao, J. Luo, K. Wang, B.P. Zhang, H. Yokota, Y. Ito, J.F. Li, Plasma etching behavior of  $Y_2O_3$  ceramics: Comparative study with  $Al_2O_3$ , *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 304-309.
- [10] J.B. Song, E. Choi, S.G. Oh, J. So, S.S. Lee, J.T. Kim, J.Y. Yun, Improved reliability of breakdown voltage measurement of yttrium oxide coatings by plasma spray, *Ceram. Int.* 45 (2019) 22169-22174.
- [11] J.G. Odhiambo, W.G. Li, Y.T. Zhao, C.L. Li, Porosity and its significance in plasma-sprayed coatings, *Coatings*. 9 (2019) 1-19.
- [12] T.K. Lin, D.S. Wu, S.Y. Huang, W.K. Wang, Preparation and characterization of sprayed-yttrium oxyfluoride corrosion protective coating for plasma process chambers, *Coatings*. 8 (2018) 1-8.
- [13] W.K. Wang, Y.X. Lin, Y.J. Xu, Structural and fluorine plasma etching behavior of sputter-deposition yttrium fluoride film, *Nanomaterials*. 8.11 (2018) 936
- [14] Y. Kim, H. Kwon, H. Park, C. Lee, Correlation of Plasma Erosion Resistance and the Microstructure of  $YF_3$  Coatings Prepared by Vacuum Kinetic Spray, *J. Therm. Spray Technol.* 29 (2020) 1016-1026.