

엔지니어링 세라믹 소재의 내플라즈마성 및 식각기구

글 _ 이성민, 오윤석, 김대민
한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

1. 서론

반도체 제조공정에서 제품의 수율을 향상시키는 것은 오랜 시간 동안 반도체 산업의 주요 관심사가 되어 왔다¹⁾. 특히 플라즈마 공정이 진행되는 챔버에서 오염입자의 발생을 줄이는 것이 매우 중요한 주제가 되고 있다. 반도체 공정에서 사용되는 플라즈마는 일반적으로 탄소와 불소의 화합물로 구성되어 있으며 플라즈마 방전에 의하여 분해되고 활성화 되어 반응성이 높은 라디칼과 양이온을 생성하여 세라믹 소재와의 화학적반응을 유도하게 된다. 동시에 전하를 가지고 있는 양이온은 인가된 전압에 의하여 가속되어 운동에너지를 가진 상태로 장비의 부품과 충돌하게 되고 물리적 식각을 동반하게 된다²⁾. 반도체 공정장비 내부에는 다양한 세라믹 소재의 부품이 사용되고 있다. 부품의 위치에 따라 플라즈마에 인가되는 sheath 전압이 달라지고 따라서 화학적 혹은 물리적 식각의 정도가 크게 달라진다. 대표적으로 높은 음의 전압이 가해지는 정전척 주변의 세라믹 부품은 화학적 식각보다 상대적으로 물리적 식각의 역할이 중요할 것으로 추정할 수 있으며, 챔버 벽면의 경우 인가전압이 낮은 이유로 화학적 식각 현상이 중요할 것으로 예상할 수 있다³⁾. 따라서 세라믹과 플라즈마의 반응을 고려할 때 그 세라믹이 어떤 조건에서 사용되는 지를 먼저 면밀히 살펴보는 것이 중요할 수 있다.

세라믹소재의 내플라즈마성은 두 가지 관점에서 이해될 수 있다⁴⁻⁸⁾. 가장 일반적인 관점은 주어진 플라즈마 조

건에서 낮은 식각율을 가지는 세라믹이 높은 내플라즈마성을 가지는 것으로 판단하는 것이다. 즉 내플라즈마성이 높은 세라믹은 낮은 식각율을 가지고 있으며 더 오랜 시간 동안 부품으로서의 역할을 수행할 수 있다고 보는 것이다. 또 한 가지 관점은 오염입자를 적게 만들어 내는 소재가 내플라즈마성이 높다고 판단하는 것이다. 동일한 정도의 식각율을 가지고 있는 소재라고 하더라도 챔버내에서 오염입자를 만들어내는 정도가 다를 가능성이 있다. 이 때 적은 오염입자를 만들어 내는 소재를 내플라즈마성이 높은 소재라고 할 수 있다. 이러한 두 가지 관점은 완전히 독립적이라고 볼 수는 없다. 일반적으로 식각율이 낮은 소재가 즉 식각율의 관점에서 내플라즈마성이 높은 소재가 챔버내부로 방출하는 식각부산물의 양이 적고 오염입자의 발생도 적을 가능성이 높기 때문이다. 그러나 동일한 식각율을 가지는 두 소재가 오염입자의 발생 정도는 매우 다른 경우도 있어 오염입자의 발생과 관련된 결론을 일반화하는 것은 주의를 필요로 한다.

내플라즈마 세라믹 소재로는 일반적으로 산화물 소재가 널리 사용되고 있다. 알루미나(Al_2O_3)는 기존의 대표적인 내플라즈마 소재이며 최근에는 이트리아(Y_2O_3)를 포함한 소재가 널리 사용되고 있다^{4,9)}. 이외에도 열전도도가 필요한 경우 질화알루미늄, 전기전도도가 필요한 경우 탄화규소 등 기능성을 필요로 하는 경우 그에 따른 특정한 세라믹소재가 사용된다. 한편 내플라즈마 소재는 소결품 혹은 코팅품의 형태로 사용된다⁹⁻¹¹⁾. 가장 일반적인 형태인 소결품의 경우, 전통적인 세라믹 부품 제조법

과 동일하게 원료분말을 성형하고 소결하여 나온 제품을 적절한 가공을 통하여 제조하게 된다. 이와 비교하여 코팅품의 경우 원료 사용량이 소결제품과 비교하여 현저히 적으며, 아노다이징된 알루미늄 혹은 소결 알루미늄 등 다양한 기재위에 수백 μm 이내의 두께로 코팅하여 제품을 만든다. 따라서 내플라즈마 제품은 제조 방법에 따라 제조비용, 적용성, 성능 등에서 서로 다른 장단점을 가지게 된다.

다양한 형태의 세라믹이 플라즈마 환경에서 사용됨에도 불구하고 세라믹 소재가 플라즈마와 반응하는 기구에 대한 연구는 지금까지 충분히 이루어지지 않고 있다^{4,8)}. 실리콘, 산화실리콘, 질화규소의 경우 반도체 소자제조에 필요한 이유로 광범위한 연구가 이루어져 왔지만, 상대적으로 소자 제조와 직접적인 상관 관계가 부족한 알루미늄, 이트리아 등의 산화물에 대한 플라즈마와의 반응 기구는 거의 알려진 것이 없는 상황이다. 또한 내플라즈마 소재로 사용되는 세라믹은 순도와 기공률 등 미세구조에서 다양한 변화를 가지고 있고 이러한 특성이 내플라즈마성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 진행되지 않고 있다. 본 연구에서는 알루미늄과 이트리아 같은 산화물 세라믹스가 불소를 포함한 플라즈마에 노출되었을 때 세라믹과 플라즈마사이의 반응기구를 먼저 고찰하고 이어 순도와 미세구조가 내플라즈마성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

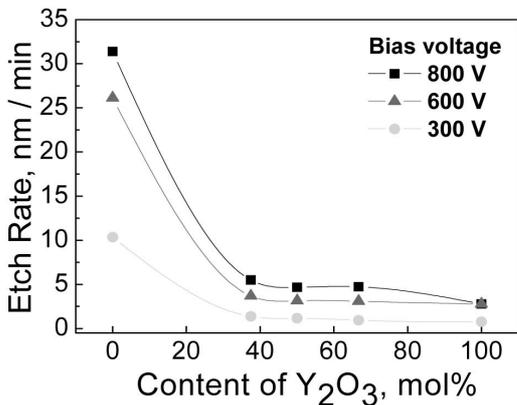


Fig. 1. 이트리아 함량에 따른 Al-Y 산화물의 식각속도⁸⁾.

2. 알루미늄, 이트리아 산화물 세라믹스의 플라즈마에 의한 식각기구

먼저 대표적인 내플라즈마 소재인 알루미늄, 이트리아의 조성에 따른 불소계 플라즈마에서의 식각속도를 측정하였다. 알루미늄과 이트리아사이에는 모두 3가지의 화합물이 존재한다. 각각의 화합물을 분말공정으로 성형하고 소결하여 시험편을 제조한후 CF₄, O₂, Ar을 식각기체로 이용하여 ICP(inductively coupled plasma) 장비에서 식각시험을 진행하였다. 식각시험시 바이어스 전력을 인가하여 시험편에 가해지는 인가전압이 300~800V로 변화하도록 하였다. Fig. 1은 이트리아의 함량에 따른 식각속도를 보여주고 있다. 알루미늄에 이트리아가 포함될수록 급격히 식각속도가 감소하며 이후의 이트리아의 증가에

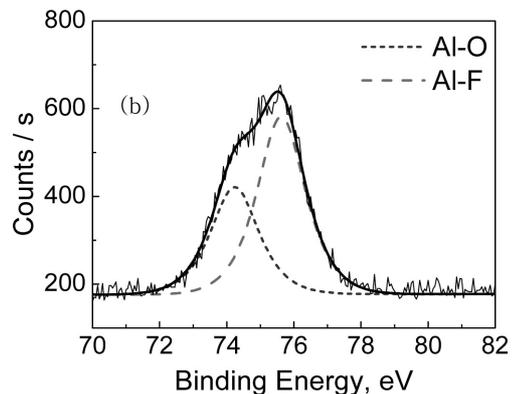
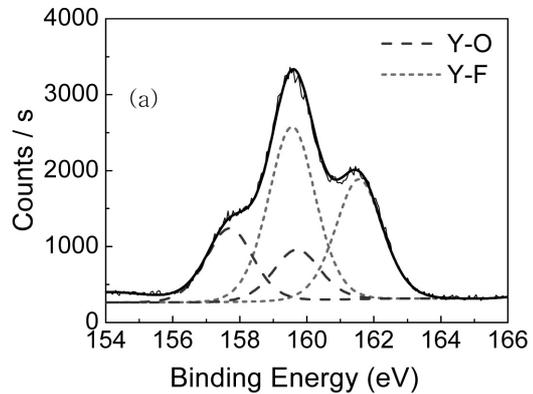


Fig. 2. 불소계 플라즈마에 노출된 단결정 YAlO₃의 XPS 스펙트럼: (a)Y, (b)Al⁸⁾.

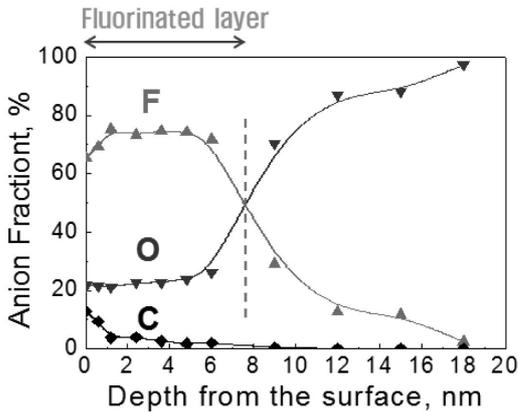


Fig. 3. 불소계 플라즈마에 노출된 YAlO₃의 표면으로부터 깊이 따른 성분분석⁶⁾.

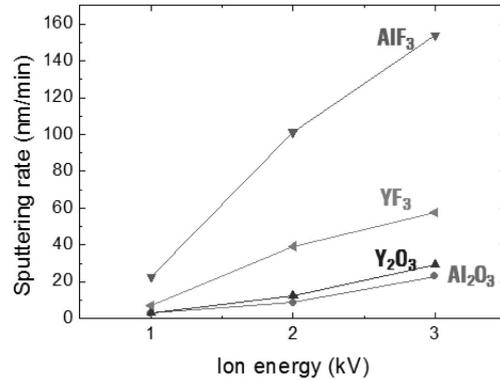


Fig. 4. 각 조성별 Ar 이온에 의한 스퍼터링 속도.

따라 식각속도는 매우 천천히 감소함을 볼 수 있다. 이트리아 100% 인 경우가 가장 식각속도가 낮았는데, 식각속도가 낮을수록 내플라즈마성이 높다고 한다면 이트리아가 가장 내플라즈마성이 높고 상대적으로 알루미늄이 가장 내플라즈마성이 낮다고 할 수 있다.

알루미늄과 이트리아 등의 산화물 소재의 식각기구를 고찰하기 위하여 단결정 YAlO₃를 동일한 조건에서 식각하고 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 표면의 반응을 고찰하였다. 단결정을 이용한 것은 다결정의 경우 방향에 따라 식각속도의 차이가 있고 이에 따른 표면에서의 높낮이 차이가 표면반응 고찰에 영향을 줄 수 있기 때문이다. 플라즈마에 의하여 식각된 단결정 YAlO₃의 Al과 Y의 XPS 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. Al과 Y에 기인한 광전자 스펙트럼이 두 종류의 피크로 구성되어 있음을 알 수 있다. 일반적으로 양이온이 전기음성도가 높은 음이온과 결합할수록 양이온의 전자가 음이온 쪽으로 이동하고 따라서 양이온이 상대적으로 양성을 띄게 된다. 이러한 이유로 전기음성도가 높은 음이온과 결합한 양이온의 광전자 피크는 높은 결합에너지에서 관찰되게 된다. Al과 Y의 광전자 피크에서 낮은 결합에너지의 피크는 Al-O 혹은 Y-O 결합에 기인한 것이고, 높은 결합에너지의 피크는 Al-F, Y-F 피크에 기인한 것이라고 할 수 있다. 따라서 식각이 이루어진 산화물의 표면은 불소와의 결합이 산소와의 결합보다 더 높은 것으로 보아 불소화가 진행된 것으로 볼 수 있다.

산화물이 불소계 플라즈마에서 식각될 때 불소화가 진행된 현상을 표면으로부터 깊이 따라 고찰하였다. Fig. 3은 식각된 YAlO₃의 표면을 Ar 이온으로 스퍼터링하면서 음이온의 성분을 조사한 것이다. 표면층은 카본을 포함한 층이 있고 내부에 수 nm 두께의 불소함량이 높은 층이 존재하고 더 깊이 들어갈수록 산소의 양이 증가하여 원래 산화물 세라믹의 형태로 되돌아감을 알 수 있다. 즉 플라즈마 식각과정중에 Fig. 2에서 보인 결과와 동일하게 세라믹 표면은 불소화가 진행되는 것을 알 수 있다. 그런데 산화물의 표면이 불소화가 진행될 경우 불소화가 진행된 부분은 실리콘에서와 달리 휘발성이 매우 낮다. 이는 AlF₃ 혹은 YF₃가 상온에서 안정된 고체로 존재하며, 녹는점이 모두 1000°C가 넘는 것으로부터 알 수 있다. 따라서 산화물의 불소화 층은 상당히 안정적이어서 물리적 과정을 통하여서만 제거가 진행된다고 할 수 있다. 즉 산화물 세라믹스의 식각기구는 2단계 과정으로 먼저 불소와의 반응에 의한 표면 불소화단계와 이후 불소화층의 물리적 제거단계로 구성되어 있음을 의미한다.

실제 가상의 불소화 층을 제조하고 스퍼터링하여 물리적 제거 속도를 정량적으로 측정하였다. Fig. 4는 Al₂O₃, Y₂O₃, AlF₃, YF₃을 인위적으로 실리콘 기판위에 증착하고 Ar 이온의 에너지에 따른 스퍼터링 속도를 정량적으로 측정된 것이다. 산화물의 형태일 경우 Al₂O₃와 Y₂O₃의 실질적인 스퍼터링 속도는 낮고 그 차이도 크지 않았다.

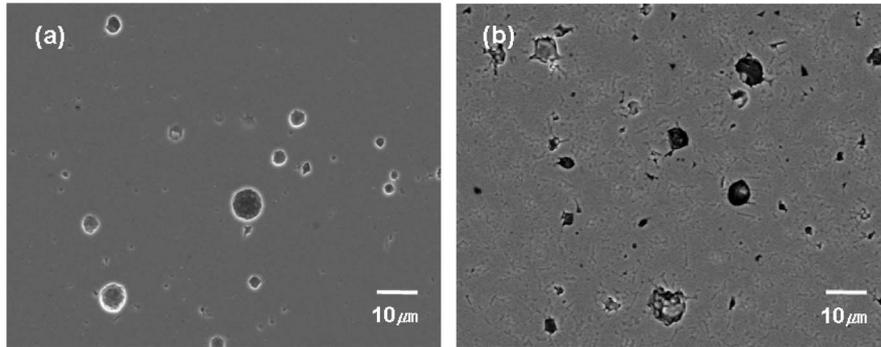


Fig. 5. 인위적 기공이 첨가된 알루미나 시험편: (a)고순도, (b)저순도⁵⁾.

그러나 불화물인 AlF_3 와 YF_3 의 경우 산화물과 비교하여 스퍼터링의 속도가 크게 높아 졌을 뿐만 아니라, AlF_3 가 YF_3 보다 월등히 높은 스퍼터링 속도를 보여주고 있다. Al_2O_3 가 Y_2O_3 보다 높은 식각속도를 보여주고 있다는 Fig. 1의 결과를 감안하면, 이러한 결과는 산화물의 식각이 표면 불소화에 의하여 촉진되며, 식각속도가 표면 불소화 층의 물리적 제거 속도에 의존한다는 것을 잘 보여 주고 있다.

표면의 불소화와 불소화층의 물리적 제거 속도가 식각속도를 좌우한다는 결론은 세라믹소재의 내플라즈마성, 특히 식각속도의 관점에서 본 내플라즈마성에 대한 일반적인 추론을 가능하게 한다. 소재의 평균적인 식각속도를 측정하여 구하는 내플라즈마성은 소재의 화학적 조성 과 밀도에 크게 의존하고 미세구조와 미량의 불순물에는 큰 영향을 받지 않는다는 점이다. 식각이 수 nm의 불소화층을 형성하고 그 층의 제거속도가 식각속도를 제어하는 경우 그 보다 큰 스케일의 미세구조는 소재의 평균적인 식각속도에 영향을 주기 어려울 것이라고 보기 때문이다. 화학조성과 밀도가 좌우하는 평균적인 식각속도에 따른 내플라즈마성과 마이크로 스케일에서의 구조 변화에 따른 오염입자 발생관점의 내플라즈마성은 다른 관점에서 이해되어야 함을 시사한다.

3. 알루미나 모델계에서의 인위적 기공과 순도의 영향

대표적인 내플라즈마 소재인 알루미나를 사용하여 인위적으로 기공을 형성시키거나, 조성을 변화시켰을 때

미세구조의 변화를 관찰하였다. Fig. 5는 인위적인 기공을 포함하고 있는 고순도, 저순도 알루미나의 미세구조를 보여주고 있다. 고순도의 경우 약 99.99% 원료를 사용하였고 저순도의 경우 95% 순도에 SiO_2 와 CaO 가 불순물로 들어 있는 경우이다.

Fig. 6은 플라즈마에 노출된 시험편의 미세구조를 보여주고 있다. 플라즈마에 의한 식각이 오래 진행됨에 따라 기공형상이 순도에 따라 크게 변화하였다. 고순도 시험편에서는 기공이 식각에 따라 수평방향으로 팽창하는 것이 관찰되고 에치핏의 크기도 커지며 기공내에 새로운 에치핏이 발생하는 것이 관찰되었다. 즉 전체적으로 평균적인 식각이 진행되지만 국부적으로는 기공에 의하여 식각이 촉진되는 영역이 발생하는 것을 볼 수 있다. 이와 비교하여 저순도 알루미나에서는 식각에 따른 기공의 팽

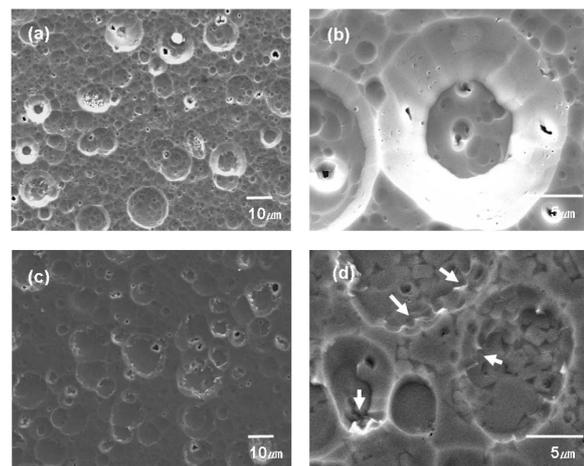


Fig. 6. 플라즈마에 60분간 노출된 알루미나 시험편의 미세구조 : (a) (b) 고순도, (c) (d) 저순도⁵⁾.

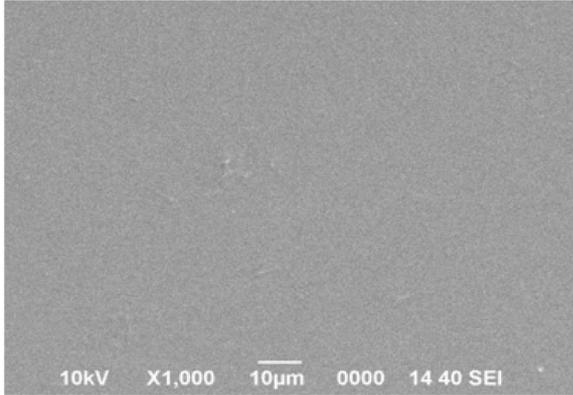


Fig. 7. 사파이어 단결정의 식각 후 표면 미세구조.

창뿐만 아니라 기공표면에서 마치 입자의 탈락이 일어난 것과 같은 뾰족한 형태의 cusp이 관찰되었다. 이러한 형상의 차이는 입계에 존재하는 식각속도가 빠른 SiO₂계 성분을 포함한 유리질이 선택적으로 식각됨에 따라 입자 탈락현상이 쉽게 관찰가능하게 되기 때문으로 추정된다.

기공의 유무와 순도에 크게 관련 없이 두 알루미늄 소결체는 유사한 평균식각속도를 보여주었다. 그러나 미시적으로 보면 소결체내의 기공과 같은 결함 혹은 저순도의 유리상은 플라즈마 식각이 선택적으로 집중될 수 있는 지점이 되었다. 식각이 진행됨에 따라 순도가 높은 시험편의 경우 오염입자의 발생 가능성이 적는데 비하여 저순도 시험편의 경우 기공주위에서 불규칙한 식각이 일

어나고 오염입자의 발생이 높을 가능성이 있다. 이러한 결과는 동일한 조건에서 식각한 사파이어 단결정과 비교하여 보면 더욱 명확하다. 사파이어 단결정의 경우 순도가 99.999% 이상이며, 결정립계가 없고, 표면의 가공상태 또한 뛰어나다. 이럴 경우 평균적인 식각속도는 알루미늄 소결체와 유사하지만 표면이 식각되는 양상이 Fig. 7 처럼 매우 평탄하게 진행되는 것을 볼 수 있다.

4. 미세구조에 따른 식각후 오염입자 발생가능성 변화

평균적인 식각속도는 동일하다 할지라도 구조의 차이에 따른 오염입자의 발생이 다를 수 있을 가능성을 검토하고자 하였다. 대표적으로 널리 사용되는 이트리아 소결체와 플라즈마 용사코팅된 이트리아를 비교하였다. 두 소재 모두 99.7% 이상의 순도를 가지고 있고 밀도의 경우 소결체가 높으나 평균적인 식각속도는 측정오차의 범위내에서 유사하였다. 식각속도가 낮은 소재를 내플라즈마성이 높은 소재라고 한다면 소결체와 용사코팅된 이트리아는 유사한 내플라즈마성을 가지고 있다고 할 수 있다. 그러나 오염입자에 의한 불량 발생율의 관점에서 보면 용사코팅된 이트리아를 사용하는 경우가 소결체를 사용하는 경우와 비교하여 오염입자가 높게 나타난다는 것이 대체적인 반도체생산현장 현장엔지니어의 의견이다.

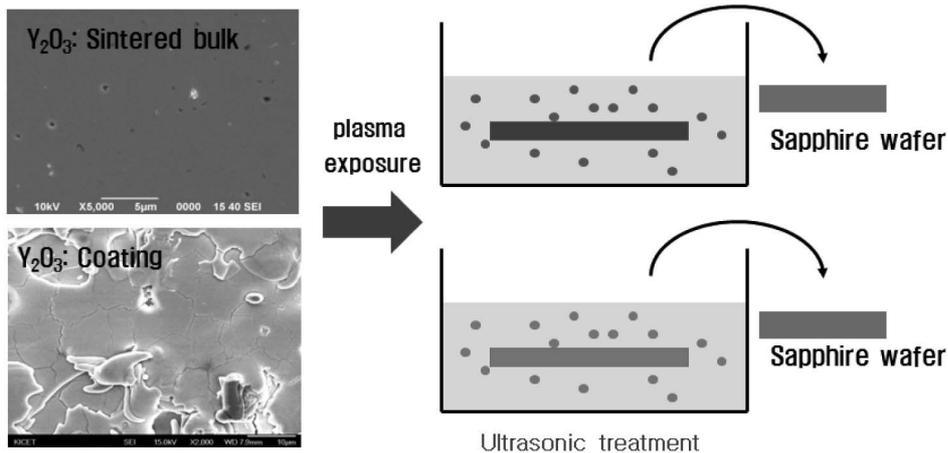


Fig. 8. 식각후 시험편의 초음파 처리를 이용한 오염 입자 개수 측정 실험 모식도.

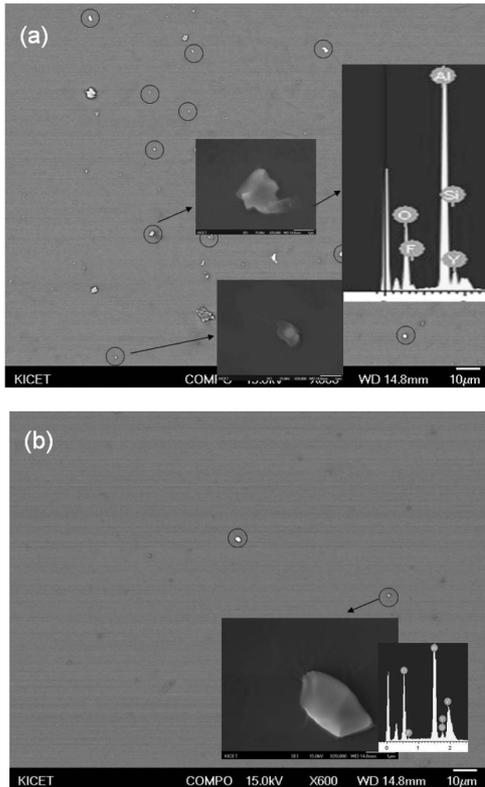


Fig. 9. 플라즈마에 노출된 시편들의 초음파 처리 후 사파이어 표면에 용매를 건조시킨 전자현미경 사진 : (a) 플라즈마 용사 Y_2O_3 코팅, (b) 소결 Y_2O_3 .

오염입자의 원인이 아직까지 명확히 밝혀지지 않았지만 세라믹과 관련이 있다면 이는 단순히 플라즈마 식각속도에 의한 차이와는 다른 것이라고 추정할 수 있다. 일반적으로 소결체 이트리아는 1~2%의 기공을 포함한 등방성 소재인데 비하여 용사코팅된 이트리아는 수평방향의 splat으로 구성된 층상 구조를 가지고 있다. 따라서 평균적인 식각속도가 유사하다 할지라도 세라믹의 구조적인 차이가 오염입자의 발생에 미치는 영향은 다를 수 있다.

Fig. 8은 실험에 사용된 소결체와 용사코팅된 시험편의 표면 구조 및 처리과정의 모식도를 보여주고 있다. 용사코팅된 이트리아는 표면구조가 거칠 뿐만 아니라 표면 균열을 포함하고 있다. 두 시험편 모두 사전에 충분히 초음파 세정을 실시한 후 불소를 포함한 플라즈마에 장시간 노출시켰다. 식각이 진행된 시험편을 알코올 용매속에서 다시 초음파 처리를 하였다. 이때 초음파 처리에 사용된 용매를 회석하고 사파이어 단결정위에 정해진 양을

떨어뜨린 후 건조하고 표면을 EDX가 장착된 전자현미경으로 조사하였다.

Fig. 9 (a)는 식각된 용사코팅시험편을 초음파 처리한 용매를 회석하고 사파이어위에서 건조시킨 표면을 전자현미경으로 관찰한 것이다. 다수의 입자들이 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 모든 입자를 EDX 성분 분석하여 포함된 원소를 확인하고 Y를 포함하지 않은 입자는 제외하고 Y를 포함한 입자만 골라 원으로 표기하였다. Y를 포함하지 않은 경우 시험편을 플라즈마에 노출시켰을 때 식각장비내부의 소재에서 기인한 것이거나, 실험과정 중에 도입된 외부 입자일 가능성이 높고 식각된 시료로부터 발생된 것이라고 보기 어렵다. 현실적으로 쉽게 관찰되는 것은 $1 \mu m$ 전후의 입자인데 성분분석한 결과를 보면 Y와 F를 포함한 것을 볼 수 있다. 따라서 이러한 입자는 플라즈마에 노출된 시험편의 표면이 초음파처리과정 중에 떨어져 나와 발생한 것으로 추정할 수 있다. 여러 영역을 조사한 결과, 시험편 cm^2 당 발생된 입자의 개수로 환산하면 cm^2 당 약 백만개의 입자가 시험편으로부터 발생한 것으로 판단되었다.

동일한 조건에서 측정된 소결체 이트리아의 경우 Fig. 9(b)에서 보이듯이 입자의 빈도가 훨씬 낮은 것을 볼 수 있다. 마찬가지로 개개의 입자를 모두 EDX 성분 분석하여 Y를 포함한 경우를 원으로 표시하였다. Fig. 9 (b)에 표시된 EDX 결과의 한 예를 보면 Fig. 9 (a)에서와 마찬가지로 Y와 F를 포함한 것으로 보아 플라즈마에 노출된 소결체에서 불화된 표면의 일부가 떨어져 나온 것으로 보인다. 시험편의 표면적 cm^2 당 입자의 발생빈도를 보면 약 10만개로 용사코팅된 시험편에서 발생된 입자 빈도의 약 10분의 1 수준이었다.

위의 실험은 정량적인 여러 가지 불확실성을 포함하고 있으나 산화물 세라믹이 플라즈마에 노출된 이후 발생할 수 있는 오염입자의 수가 소재의 종류에 따라 크게 달라질 수 있음을 보여준다. 본 실험의 경우 플라즈마 노출 후 인위적으로 초음파처리를 실시하였고 초음파가 표면에 충격을 주어 입자를 탈락시킨 경우에 해당한다. 실제 반도체 공정챔버 내부에서는 진공배기, 가스도입, 웨이퍼 흡착과 탈착, 장비의 진동 등 세라믹에 가해지는 물리적

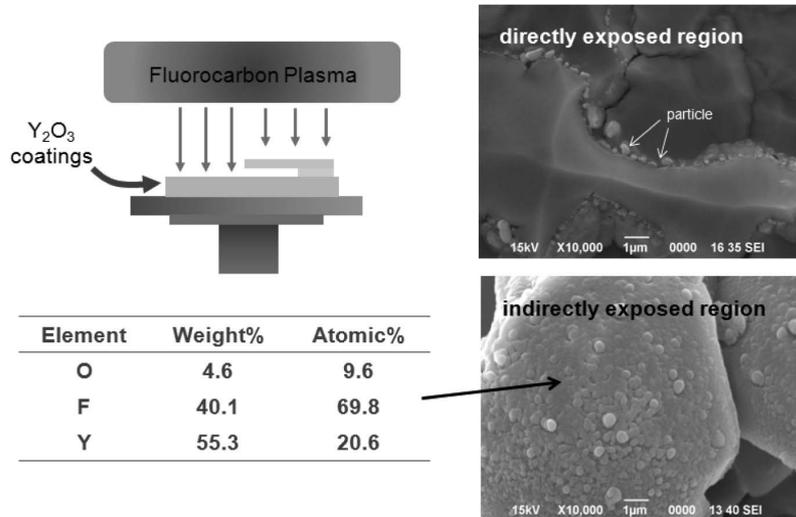


Fig. 10. 용사코팅에서 플라즈마의 직접적 이온충격 효과의 유·무에 따른 표면 반응 입자 발생.

인 충격이 존재하고 그 정도도 다양하다. 따라서 이러한 물리적 충격을 고려하면 초음파 처리에 의한 입자탈락의 정도가 실제 오염입자의 발생을 어느 정도 대변한다고 할 수 있다. 그 결과 동일한 화학조성, 따라서 유사한 평균 식각속도에도 불구하고 표면으로부터 오염입자를 방출하는 정도가 소재에 따라 매우 다름을 알 수 있다. 낮은 식각속도가 높은 내플라즈마성을 가진다는 관점에서 보면 두 소재는 유사한 내플라즈마성을 가졌다고 할 수 있다. 그러나 오염입자의 발생관점에서 보면 두 소재의 내플라즈마성은 크게 다르다고 할 수 있다. 이러한 차이는 두 시험편의 미세구조의 차이에서 기인한 것으로 볼 수 있다. 소결체의 경우 입자와 입자사이의 결합이 강하고 상대적으로 밀도가 높은 반면에 용사코팅의 경우 용융 입자가 급냉하면서 생긴 splat이 적층되어 생성되었으며 입자사이의 결합력도 매우 약한 편에 속한다. 또한 급냉에 의하여 형성된 splat 자체도 화학적 활성이 높을 것으로 추정된다. 예를 들어 용사코팅된 이트리아를 플라즈마에 노출시켰을 때 표면에서 YF_3 계열의 많은 입자생성을 관찰할 수 있다. Fig. 10은 용사시험편을 플라즈마에 노출시킬 때 직접적으로 이온의 충격을 받도록 하는 부분과 직접적인 이온충격을 받지 않도록 부양된 마스크로 가린 경우를 비교하고 있다. 직접적으로 이온충격을 받

은 경우에는 표면에 깊이 굴곡이 진 부분을 따라 다수의 YF_3 계열의 입자가 발생된 것을 확인할 수 있다. 이에 비하여 간접적으로 노출된 경우 용사코팅의 표면이 무수한 YF_3 입자로 덮혀 있는 것을 확인할 수 있다. 이렇듯이 용사코팅된 이트리아 표면의 활발한 불소화에 기인한 용이한 입자발생 또한 Fig. 9(a)와 (b)의 차이를 만든 원인의 하나로 추정된다.

다만 공정중 챔버에는 세라믹으로부터 직접적으로 발생하는 오염입자뿐만 아니라 반응기체의 플라즈마방전과 후속반응에 따라 발생된 폴리머 오염입자 또한 상당히 많을 것으로 추정되고 있다. 또한 다양한 오염입자의 구체적인 생성기구가 세라믹의 식각과 어떤 상호작용을 가지는지에 대한 연구는 전혀 이루어지지 않은 상황이다. 따라서 세라믹의 관점만으로 공정중 발생하는 오염입자의 모든 경향을 설명하기 어려울 수 있다는 점에 주의하여야 한다.

5. 결론

산화물 세라믹이 불소를 포함한 플라즈마에 노출되었을 때 활성이 높은 플라즈마와 화학적, 물리적 반응을 동반하게 된다. 식각된 세라믹의 표면구조를 면밀히 관찰

한 결과 표면층은 매우 얇은 폴리머층이 존재하고 그 아래 수 nm 두께의 불소함량이 높은 불소화 층이 관찰되었다. 알루미늄과 이트리아의 경우 불소를 포함한 표면의 불소화 층이 실리콘의 경우와 달리 매우 안정하기 때문에 불소화 층의 물리적 제거과정이 식각속도를 좌우하는 것으로 나타났다. 물리적 제거과정은 외부 이온의 충격에 의하여 불소화층이 스퍼터링 되는 것을 의미하며 모델 실험에 따르면 표면 불소화가 표면의 스퍼터링 속도를 크게 높이고, 양이온의 종류에 따라 불소화 층의 스퍼터링 속도가 크게 달라지는 것이 관찰되었다. 따라서 플라즈마에 의한 세라믹의 식각은 불소와의 반응에 의하여 촉진되며 불소화층의 물리적 제거속도가 식각속도를 제어한다고 할 수 있다.

이러한 식각기구는 산화물의 평균적인 식각속도가 주로 화학적 조성에 의지한다는 것을 의미한다. 실제 기공과 순도의 변화에 따라 평균 식각속도를 측정하면 크게 변화하지 않는다. 그러나 미시적인 영역에서의 식각과정 중의 구조 변화는 기공과 순도의 영향을 크게 받고 오염입자의 발생에도 영향을 끼칠 것으로 보인다. 대표적으로 동일한 순도를 가지는 이트리아 소결체와 용사코팅품을 비교하였을 때 평균적인 식각속도는 유사하여 식각속도의 관점에서 본 내플라즈마성은 유사하였다. 그러나 플라즈마 노출후의 오염입자 발생가능성의 관점에서는 두 소재가 크게 차이를 확인할 수 있었다.

본 연구 결과는 세라믹의 내플라즈마성이 식각속도와 오염입자의 두 관점 모두에서 고찰될 필요가 있다는 것을 보여준다. 통상의 경우 불소를 포함한 플라즈마에 노출되었을 때 평균 식각속도가 느린 소재의 내플라즈마성이 높다고 할 수 있다. 이 경우 내플라즈마성이 높은 소재로 만든 부품의 수명이 길고, 식각된 부산물의 양이 적기 때문에 오염입자의 발생 또한 적을 것으로 기대할 수 있다. 그러나 평균식각율은 소재의 화학적 조성이 일정하면 유사하기 때문에 동일한 조성을 가지는 소재간의 식각율에 기반한 내플라즈마성을 비교하는 것은 큰 의미가 없을 수 있다. 이 경우에는 오염입자의 발생관점에서 내플라즈마성을 고찰하는 것이 더 타당하다. 오염입자의 발생관점에서 보면 표면의 구조와 조성이 시험편 전체에

걸쳐 균일할수록 표면층의 결합이 적을수록 오염입자의 발생가능성이 낮아지고 따라서 오염입자의 관점에서 본 내플라즈마성이 높을 것으로 추정된다. 그러나 아직까지 오염입자의 관점에서 본 내플라즈마성에 대한 연구는 매우 미진한 형편으로 단정적인 결론을 내기에는 이르다고 할 수 있다.

참고문헌

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. 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** 6698-702 (2011).
4. 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).
5. D. M. Kim, K. B. Kim, S. Y. Yoon, Y. S. Oh, H. T. Kim, and S. M. Lee, "Effect of Artificial Pores and Purity on the Erosion Behaviors of Polycrystalline Al_2O_3 Ceramics under Fluorine Plasma," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117** [8] 863-7 (2009).
6. K. B. Kim, D. M. Kim, J. K. Lee, Y. S. Oh, H. T. Kim, H. S. Kim, and S. M. Lee, "Erosion Behavior of YAG Ceramics under Fluorine Plasma and their XPS Analysis(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [5] 456-61 (2009).
7. 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.*, **A27** [4] 831-5 (2009).
8. D. M. Kim, S. H. Lee, W. B. Alexander, K. B. Kim, Y. S. Oh, and S. M. Lee, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Study on the Interaction of Yttrium-Aluminum Oxide with Fluorine-Based Plasma," *J. Am. Ceram. Soc.*, **94** [10] 3455-9 (2011).
9. Y. Kobayashi, Current Status and Needs in the Future of Ceramics Used for Semiconductor Production Equipment, pp. 17-24, Osaka, Japan, July, 2005, The 37th Seminar on High Temperature Ceramics, 2005.



10. 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).

11. D. M. Kim, S. Y. Yoon, K. B. Kim, H. S. Kim, Y. S. Oh, and S. M. Lee, "Plasma Resistance of Yttria Deposition by EB-PVD Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [11] 707-12 (2008).

●● 이성민



- 1999년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 1999년~2001년 (주)대구텍 선임연구원
- 2001년~현재 한국세라믹기술원 책임연구원

●● 오윤석



- 2000년 고려대학교 재료공학과 박사
- 2001년~2004년 SE plasma 선임연구원
- 2004년~2007년 올리콘발저스코팅코리아 연구소장
- 2007년~현재 한국세라믹기술원 선임연구원

●● 김대민



- 2002년 강릉대학교 학사 졸업
- 2007년 강릉대학교 석사 졸업
- 2009년~현재 고려대학교 박사과정