

세륨염을 첨가한 황산법 양극산화피막의 오염입자 및 열크랙 거동

소종호^{***}·윤주영^{**,**}·신재수^{*†}

^{*†} 대전대학교 신소재공학과, ^{**}한국표준과학연구원 소재에너지융합측정센터,
^{***}과학기술연합대학원대학교 나노·정보융합과

Contamination Particle and Cracking Behavior of the Anodic Oxidation in Sulfuric Acid Containing Cerium Salt

Jongho So^{***}, Ju-Young Yun^{**,**} and Jae-Soo Shin^{*†}

^{*†} Department of Advanced Materials Engineering, Daejeon University

^{**} Center for Materials and Energy Measurement, Korea Research Institute of Standards and Science

^{***} Division of Nano & Information Technology, University of Science and Technology

ABSTRACT

The parts of equipment for semiconductor are protected by anodic aluminum oxide film to prevent corrosion. This study investigated contamination particle and cracking behavior of anodic oxidation in sulfuric acid containing cerium salt. The insulating properties of the sample were evaluated by measuring the breakdown voltage. It was confirmed that the breakdown voltage was about 50% higher when the cerium salt was added, and that the breakdown voltage after the heat treatment was 55% and 35% higher at 300 °C and 400 °C, respectively. After heating at 300 °C and 400 °C, cracks were observed in non cerium and cerium 3mM, and more cracks occur at 400 °C than at 300 °C. The amount of contamination particles generated in the plasma is about 45% less than that of non-cerium specimens.

Key Words : Anodizing, Plasma, Contamination particle, Thermal Shock, Crack

1. 서 론

반도체 디스플레이 공정에서 화학기상증착(CVD)공정은 전구체의 이상적 반응을 위해 기판의 온도가 300-500°C에서 진행되며, 챔버 내부 부품에 증착된 막을 제거하기 위해 불소계 플라즈마를 이용한 건식 세정공정이 진행된다[1-3]. 공정이 진행됨에 따라 챔버 내부를 구성하고 있는 부품은 고온과 플라즈마에 의해서 열화되고, 열화에 의해 발생하는 크랙 및 오염입자는 부품의 수명을 감소시키고 공정 수율을 저하시킨다[4-6]. 이에 따라 챔버 내부 부품은 고온에서 견디는 내열성과 플라즈마에 대한 반응성이

적은 내플라즈마성이 요구된다.

챔버를 보호하는 부품 중 실드/라이너류, 공정용 디퓨저 및 서셉터 등은 양극산화피막법을 적용하고 있다. 양극산화피막법은 황산, 수산, 크롬산 등의 용액 속에 알루미늄 합금을 담귀 전기 화학적 전해방법을 이용하여 다공질 산화막을 성장시키는 방법이다[7-9]. 양극산화피막법에 의해 생성된 산화막은 재현성, 물리적, 화학적 내구성이 뛰어나 산업에서 자주 사용되고 있다.

희토류 원소 중 세륨, 하프늄, 네오디뮴은 양극산화 전처리, 양극산화 공정 후 실링 공정 등에 사용하여 양극산화피막의 내식성을 향상시킨다고 보고되고 있다. 최근에 크롬산을 이용한 양극산화법을 대체하기 위해 황산에 몰리브덴과 세륨을 첨가하여 부식 성능을 향상시키는 양극

[†]E-mail: jsshin@dju.ac.kr

산화피막법이 보고되었다[10]. 하지만 반도체 분야에서 요구되는 절연특성연구는 부족한 실정이며, 플라즈마에 대한 부식특성 연구는 거의 없는 상태이다.

본 연구에서는 화학기상증착 공정용 부품이 요구하는 내열성과 내플라즈마성을 확인하기 위해 황산 전해액에 세륨염을 첨가하여 열충격 실험에 따른 내전압 변화량과 플라즈마에 노출되었을 때 실시간으로 발생하는 오염입자에 대해서 관찰하고자 한다.

2. 실험방법

시편은 알루미늄 6061 합금을 $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 1\text{mm}$ 크기로 준비하였다. 시편 표면에 있는 불순물을 제거하기 위해 에탄올(99.999%)에 30분간 초음파처리를 한 뒤 DI water를 이용하여 세척하였다. 또한 시편 자체가 가지고 있는 표면의 거칠기와 산화피막의 제거를 위하여 과염소산(70%)과 에탄올(99.9%)을 1:4 비율로 혼합한 전해액에 담겨 25 V에서 180초 동안 전해연마를 실시하였다. 전해연마 처리 후 시편은 DI water로 세척한 뒤 질소가스로 표면에 남아 있는 수분을 제거하였다.

본 실험에서 양극산화법은 정전압 방식에 의해 진행하였다. 양극산화 전해액은 황산 1.5 M에 세륨 염을 3 mM를 첨가하여 제조하였다. 냉각판(Cooling stage)을 이용하여 전해액온도를 15°C 유지하면서 20 V에서 1시간 동안 양극산화반응을 진행하였다.

샘플의 절연특성은 KIKUSUI 사의 TOS-920을 사용하였고, 15 V/s 로 승압할 때 4 mA의 전류가 통전되는 전압으로 측정하였다. 온도에 따른 양극산화피막의 내열특성을 확인하기 위해 시편을 전기로(FPX-14, DAIHAN-brand®)를 사용하여 열처리를 진행하였다. 열처리 조건은 300°C , 400°C 두 가지 조건에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온 속도(heating rate)로 해당 온도를 1시간 유지하였고, 이후 노냉(furnace cooling)을 하여 온도를 낮추었다. 실험은 열충격을 주기 위해 위 과정을 3회 반복하였다. 열처리에 따른 표면 변화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(S-4800, HITACHI)을 사용하여 분석하였다.

일반적으로 반도체 장비부품은 플라즈마에 장시간 노출되면 표면에서 오염입자가 발생하게 된다. 플라즈마에 노출 시 발생하는 실시간 오염입자는 용량성 결합 플라즈마(CCP) 장치에 in-situ particle monitor(ISPM, Inficon)를 장착하여 측정하였고 장비에 대한 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 플라즈마의 이온화율을 높이기 위해 전극 부근에 1000 gauss의 영구자석을 배치하였고, 실험은 NF_3 , Ar, O_2 를 각각 40, 30, 10 sccm의 유동률로 챔버에 주입되었으며, 상부 전극에는 RF 정합회로를 통하여 13.56 MHz전력을 200 W 인가하고 1시간동안 진행하였다.

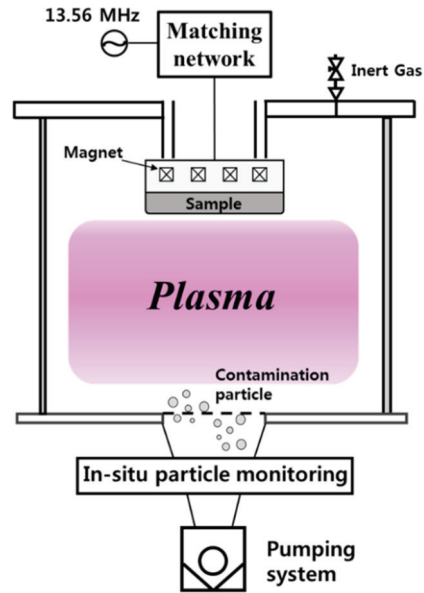


Fig. 1. Schematic diagram of capacitive coupled plasma (CCP) etching system.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 초기 양극산화피막의 표면 형상을 나타낸 것으로 다공 층(porous layer)의 피막을 형성하고 있다. 일반적으로 양극산화법으로 성장한 산화막은 기존의 표면이 부식되면서 다공 층 구조를 가지는 피막이 성장된다[11]. Fig. 2를 살펴보면 non cerium과 cerium 3mM시편 모두 큰 결함 없이 성장한 것을 볼 수 있다.

반도체 공정에서 플라즈마의 고밀도화가 진행됨에 따라 인가되는 전력이 증가하고 있다. 이때 고전력 인가시 발생하는 고전압에 의해 피막의 절연파괴가 일어나기 때문에 양극산화피막의 절연특성이 중요하다. Fig. 3은 열처리에 따른 시편의 내전압 결과를 나타낸다. 초기 내전압은 cerium 3 mM(1.07 kV)시편이 non cerium(0.71 kV)시편보다 약 50% 정도 높은 것을 볼 수 있다. 산화력이 높은 세륨 염을 첨가하게 되면 양극산화공정의 전류밀도가 증가하게 된다[10]. 전류밀도가 증가하게 되면 양극산화피막의 두께성장률이 증가하게 되고, 일반적으로 두께가 증가할수록 내전압이 증가하기 때문에 초기 내전압이 증가됨을 볼 수 있다. 또한 열처리가 진행됨에 따라 변화된 내전압은 cerium 3 mM시편이 non cerium 시편보다 300°C , 400°C 에서 각각 55%, 35% 높은 것을 확인할 수 있다. 열처리에 따라서 내전압이 감소하게 되는데 이는 표면에 발생하는 크랙때문으로 보인다. 산화막에 전압을 인가하게 되면 표면

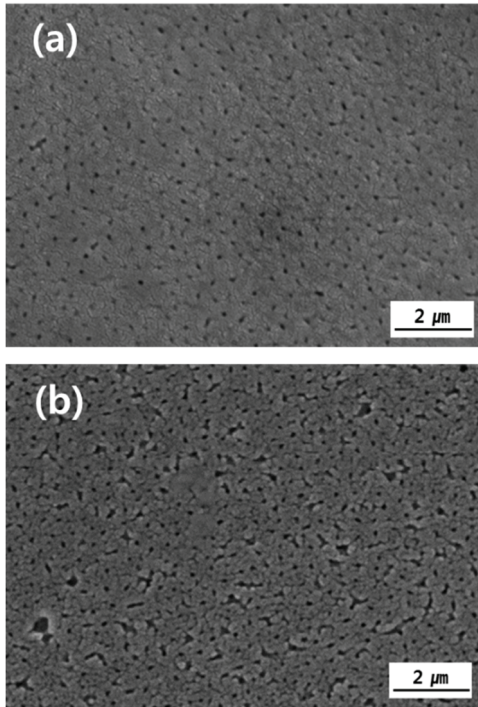


Fig. 2. FE-SEM images of aluminum oxide film surface. a) non cerium, b) cerium 3 mM.

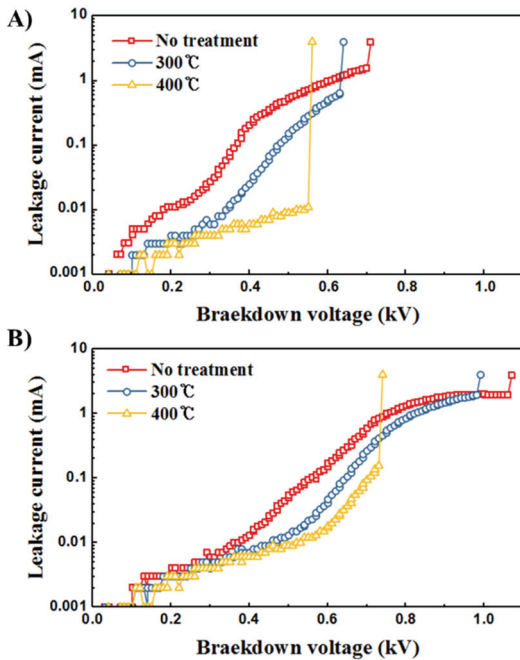


Fig. 3. Change of breakdown voltage after heating at 300°C, 400°C. A) non cerium, B) cerium 3 mM.

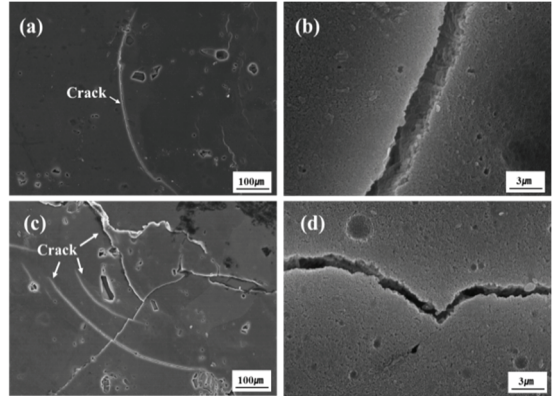


Fig. 4. FE-SEM images of aluminum oxide film surface with addition of 3 mM cerium salt after heating at 300°C, 400°C. a) 300°C × 1.5K, b) 300°C × 50.0K, c) 400°C × 1.5K, d) 400°C × 50.0K.

에 누설 전류가 흐르게 되는데 이때 표면에 존재하는 크랙으로 인하여 누설 전류가 크랙쪽으로 흐르게 되고 더 빠른 시간에 4mA 전류가 통전되는 것으로 보인다.

CVD 장비 부품은 고온에서 공정이 진행되면 피막에 열화가 발생하여 표면에 크랙이 발생하게 된다. 열 처리 후 non cerium과 cerium 3 mM 시편의 크랙 거동은 거의 동일한 것으로 보인다. Fig. 4는 각각 300°C, 400°C에서 열 처리한 후 cerium 3 mM 시편의 표면 형상을 나타낸 것이다. Fig. 4를 살펴보면 300°C, 400°C 조건에서 모두 크랙이 발생한 것을 알 수 있다. 이는 알루미늄의 열팽창계수는 $23.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ 이고[12], Al_2O_3 의 열팽창계수는 $5 \times 10^{-6} K^{-1}$ [13]이기 때문에 알루미늄과 Al_2O_3 산화막의 열팽창계수 차이에 의해 크랙이 발생하는 것으로 생각된다. Fig. 4a와 Fig. 4c를 비교하면 400°C에서 실험한 시편에서 더 많은 크랙이 발생하는 것을 확인 할 수 있고, Fig. 3B 결과를 보면 400°C에서 급격하게 내전압감소가 일어나는 것으로 보아 표면 크랙이 많이 생성될수록 내전압이 감소한다고 할 수 있다.

플라즈마 공정 중 부품부식으로 인해 발생하는 오염입자는 반도체 공정상 많은 문제점을 야기시킨다. Fig. 5는 $NF_3/Ar/O_2$ plasma에 노출 되었을 때 발생하는 실시간 오염입자를 나타낸다. 초기 미량으로 발생하는 오염입자는 시편이 플라즈마에 의해 부식됨에 따라 점차 발생량이 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 6은 오염입자 총 발생량이다. 오염입자 발생량은 Cerium 3 mM($25618 \# / cm^3$)이 non cerium ($45964 \# / cm^3$) 보다 약 45% 정도 감소했다.

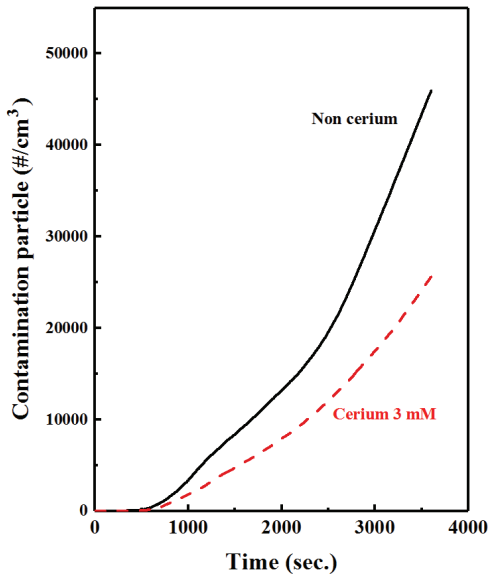


Fig. 5. Real-time detection of contamination particle concentration during the $NF_3/Ar/O_2$ plasma treatment.

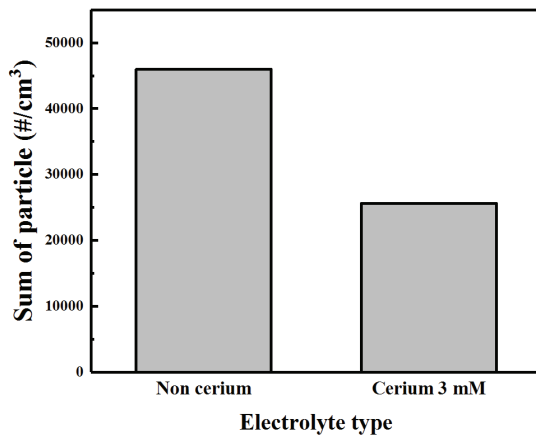


Fig. 6. Sum of particle after $NF_3/Ar/O_2$ plasma treatment.

4. 결 론

본 연구는 황산전해액에 세륨염을 첨가하여 열 처리에 따른 내전압 변화와 NF_3 , Ar, O_2 식각 가스를 이용한 플라즈마 부식특성을 연구했다. 황산전해액에 세륨염 첨가는 내전압과 오염입자 발생량에 영향을 미친다.

(1) 내전압은 세륨염을 첨가하게 되면 약 50%정도 향상됨을 보이며 $300^\circ C$, $400^\circ C$ 열처리 이후에도 각각 55%, 35% 높은 것을 확인할 수 있다. 열 처리를 하게 되면 내전압이

전체적으로 감소하는데 이는 표면에 생성된 크랙때문으로 보여진다. 열 처리에 따른 FE-SEM 이미지를 살펴보면, 열처리 온도가 증가함에 따라 더 많은 크랙이 발생하는 것을 보인다. 이는 알루미늄 모재와 성장된 Al_2O_3 간의 열팽창계수차이에 의한 것으로 보여진다.

(2) 플라즈마에 노출 후 오염입자발생은 초기 미량으로 발생하는 오염입자는 시편이 부식됨에 따라 점차 증가하는 것을 볼 수 있으며 non cerium 시편보다 cerium 3mM시편이 약 45% 적은 것으로 보아 황산에 세륨염을 첨가하게 되면 우수한 내플라즈마 특성을 얻는데 도움을 준다고 볼 수 있다.

결론적으로 세륨염 첨가는 우수한 절연 특성을 가진 피막을 제조하는데 있어서 이점을 가지고 있으며 열 처리 이후에도 높은 내전압을 가지는 것으로 보아 내열성 또한 우수하다고 볼 수 있다. 또한 NF_3 플라즈마 환경에서 오염입자 발생량이 낮기 때문에 반도체 디스플레이 공정용 양극산화부품으로 우수하다고 볼 수 있다.

감사의 글

본 논문은 국가과학기술연구원의 창의융합 연구과제 사업의 일환으로 수행하였음(국가과학기술연구원, No. CAP-16-04-한국표준과학연구원).

참고문헌

1. Ko, D. G., Bae, S. W., Kim, K. S., Im, I. T., "Monitoring of the Carbon Emission and Energy Consumption of CVD and Etcher for Semiconductor Manufacturing," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 12, pp. 19-22, 2013.
2. Miwa, K., Takada, N., & Sasaki, K., "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," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 27, pp. 831-835, 2009.
3. Kim, D. M., Kim, K. B., Yoon, S. Y., Oh, Y. S., Kim, H. T., & Lee, S. M., "Effects of artificial pores and purity on the erosion behaviors of polycrystalline Al_2O_3 ceramics under fluorine plasma," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 117, pp. 863-867, 2009.
4. Ito, N., Moriya, T., Uesugi, F., Matsumoto, M., Liu, S., & Kitayama, Y., "Reduction of particle contamination in plasma-etching equipment by dehydration of chamber wall," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, PP. 3630-3634, 2008.
5. Abe, H., Yoneda, M., & Fujiwara, N., "Developments of plasma etching technology for fabricating

- semiconductor devices,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, pp. 1435-1455, 2008.
6. Donnelly, V. M., & Kornblit, A., “Plasma etching: Yesterday, today, and tomorrow,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 31, pp. 050825-48, 2013.
 7. Thompson, G. E., & Wood, G. C., “Porous anodic film formation on aluminium,” *Nature*, Vol. 290, pp. 230-232, 1981.
 8. Chou, S. M., & Leidheiser Jr, H., “Wear of anodized aluminum under three-body conditions,” *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, Vol. 25, pp. 473-478, 1986.
 9. Paternarakis, G., & Moussoutzanis, K., “Mathematical Models for the Anodization Conditions and Structural Features of Porous Anodic Al₂O₃ Films on Aluminum,” *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, pp. 737-743, 1995.
 10. Moutarlier, V., Gigandet, M. P., Pagetti, J., & Normand, B., “An electrochemical approach to the anodic oxidation of Al 2024 alloy in sulfuric acid containing inhibitors,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 161, pp. 267-274, 2002.
 11. Lee, W., & Park, S. J., “Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures,” *Chemical Reviews*, Vol. 114, pp. 7487-7556, 2014.
 12. Chou, T. W., Kelly, A., & Okura, A., “Fibre-reinforced metal-matrix composites,” *Composites*, Vol. 16, pp. 187-206, 1985.
 13. Wernick, S., & Pinner, R., “The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, including the production of aluminium coatings for protection,” *Other Fields of Physics*, 4th ed, 1972.
-
- 접수일: 2018년 10월 23일, 심사일: 2018년 12월 13일,
 게재확정일: 2018년 12월 18일