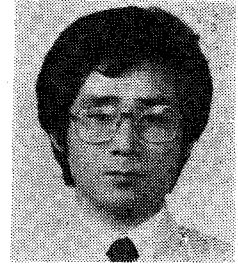


尖端技術 어디까지 왔나

化學氣相成長法(CVD)篇 (上)



金 慶 浩
〈産業研究院 研究員〉

차 례

- I. 머리 말
 - II. CVD法の 概要와 特徵
 - III. CVD法에서의 重要な 因子
 - IV. CVD法の 方法과 裝置
 - V. CVD法の 應用
 - VI. 關聯特許事例
 - VII. 맺 는 말
- 〈고딕은 이번號, 명조는 다음號〉

I. 머리 말

최근 電氣鍍金·化學鍍金 등의 濕式코팅法에 대체되는 乾式코팅法으로서 현대의 航空·電子等 尖端産業分野에서 필수불가결한 技術인 CVD法(Chemical Vapor Deposition·化學蒸着法·化學氣相成長法)은 PVD法(Physical Vapor Deposition·物理蒸着法)과 함께 基材의 表面에 特別한 技能을 갖는 表面被覆層(Functional surface coating)을 부여하는 方法으로서 큰 주목을 받고 있다. 이들 方法은 종래의 코팅法과는 달리 重金屬 등 有害한 廢液을 排出하지 않을뿐 아니라 비교적 값싼 코팅材料를 사용해 美麗한 外觀·高硬度·耐磨耗性·耐熱性·耐蝕性을 갖는 表面被覆을 행할 수 있는데 큰 매력은 갖고 있다. 또 複雜한 形狀의 基體에도 蒸着이 가능하고, 裝置의 改造에 의해 應用範圍가 넓으며, 設備費도 비교적 저렴하다는 장점이 있다.

CVD法이 工業적으로 實用화된 것은 1950년대이지만 본격적인 이용은 半導體分野에서는 1963년 이후, 一般材料分野에서는 1969년 이후의 일이다. CVD는 基材의 表面에 炭化物·窒化物·酸化物 등의 耐磨耗性·非浸透性 表面層을 蒸着시키는 것이다. 生成被膜으로는

薄膜과 厚膜이 있는데, 薄膜은 光學·電子·플라스틱工業에, 厚膜은 精密機械工業·原動機의 部品 등에 應用된다. 특히 半導體技術에 있어서 CVD는 대단히 중요한 技術로서 半導體原料의 精製·高品質半導體單結晶薄膜(Si·GaAs 등의 에피택셜成長膜)의 成長·多結晶 및 非晶質膜의 成長·單結晶 또는 非晶質絶緣膜(SiO₂·Si₃N₄ 絶緣膜)의 形成과 集積回路 등 電子디바이스의 製作에 대규모로 利用된다. 근래의 研究動向에 있어 新規化合物의 開發보다는 速度論·析出膜의 微細組織·平衡度 등에 대한 基礎研究과 새로운 蒸着方法(플라즈마 CVD·MOCVD·펄스CVD·炭素纖維 織布에의 CVD)등의 開發에 많은 성과가 이루어지고 있다.

本稿에서는 CVD法の 概要·方法·應用 등에 대해 서술하고 최근의 關聯特許事例를 몇가지 소개하기로 한다.

II. CVD法の 概要와 特徵

1. 基本概念

各種의 코팅法은 <表 1>과 같으며 電氣鍍金에서는 電極上에서 電氣에너지의 供給을 받아 固體層을 析出

〈表 1〉 各種의 코팅方法

		電場*1	眞空度*2	
濕式코팅	電氣鍍金	○	—×	
	化學鍍金	×	—×	
乾式코팅	化學蒸着(CVD)	開管式	×△	
		閉管式	×△	
	플라즈마溶射	×	×△	
	物理蒸着(PVD)	眞空蒸着	×	—○
		스퍼트링	○	○△
	이온플레이팅	○	○△	
活性化反應蒸着	○	○△		

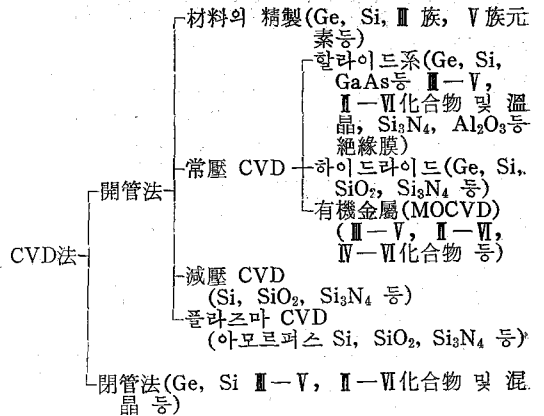
(註) *1: ○電場있음, ×電場없음,
*2: ○眞空下, △減壓下, ×常壓下

하는 濕式코팅法이나, CVD는 金屬·半導體·絶緣體上에 化學에너지를 잃고 固體層을 析出하는 일종의 乾式코팅法이다. 즉 CVD는 熱·플라즈마·紫外線 등의 에너지源을 단독 또는 결합사용해서 加熱된 高溫의 基質表面위에서 돌 또는 그 이상의 氣體成分이 化學反應(熱分解·還元·酸化 등)에 의해 氣相으로부터 蒸氣壓이 낮은 物質을 生成하여 薄膜으로 凝縮(析出)시키는 方法이다.

일반적인 CVD 工程은 첫째 揮發性 캐리어 化合物의 發生, 둘째 揮發性 化合物의 蒸着面에로의 輸送, 세째 固體生成物을 形成하기 위한 化學反應의 3段階에 의해 수행된다. 그러나 가스狀態의 原料를 손쉽게 구할 수 있는 경우는 첫째 段階가 생략되며, Al·Cr·Ti의 코팅工程에서와 같이 이들 段階가 명확히 구별되지 않는 것도 있다.

〈圖 1〉은 CVD法의 分類를 나타낸 것으로 開管法(Open tube·開放式)은 原料를 反應系의 外部로부터 連續供給하여 反應이 끝난 gas는 系外로 排出되는 構造로서 현재 半導體工業에서 이용되는 CVD는 거의 이 方法이다. 한편 閉管法(Closed tube·密閉式)은 眞空密閉한 石英管內에서 反應物質과 輸送材를 넣어 化學反應에 의해 物質을 成長시키는 것이다.

〈圖 1〉 CVD法의 分類



CVD의 基質(Substrate·基體·基材)로서는 化學反應에 필요한 熱的條件을 견딜 수 있는 高性能性(機械的·化學的·電磁氣的·光學的 特性)을 갖는 것이면 金屬性이든 非金屬性 化合物이든 다 좋으며, 原料가스는 單體든 化合物이든 적당한 蒸氣壓을 갖고 高溫에서 反應할 수 있으면 가능하다. 反應溫度는 基質과 코팅材料에 따라 다르지만 보통 800~1,200°C의 溫度를 요한다. 이러한 高溫反應은 가끔 基材에 심각한 熱應

〈表 2〉 各種의 CVD 프로세스

名 稱	原 理	特 徵
低 溫 CVD	600°C 以下の 低溫域에서도 進行하는 反應物質을 原料로 한다.	有機金屬化合物의 熱分解 또는 基體의 觸媒效果를 利用하는 것이 많다.
低 壓 CVD	數 mmTorr의 減壓下의 反應器內에 反應가스를 送어한다.	치밀한 被膜을 比較的 高析出速度 얻기 쉽다.
多 成 分 CVD	多成分의 反應가스를 導入해, 多成分系의 化合物·固溶相·混合相을 合成한다.	複酸化合物, 複炭化合物과 같은 多成分系의 物質을 合成할 수 있다. 不純物效果를 利用할 수 있다.
間 歇 CVD	蒸着條件을 間歇的으로 變動시켜 行하는 펄스 CVD라고도 한다.	多層構造의 被膜을 얻을 수 있다. 反應速度가 높게 되는 경우도 있다.
스 프 레 이 CVD	反應物質을 溶媒 또는 캐리어가스로 노즐로부터 噴射해서 行하는 CVD.	不揮發性的 反應物質을 原料로 할 수 있다. 또는 反應가스의 利用率을 높일 수 있다.
流 動 床 CVD	流動化가스中에 固體粒자를 浮遊시켜, 거기에 反應가스를 보내 蒸着한다.	粉體의 코팅에 적합하다.
放 電 CVD	常壓 또는 減壓下의 放電雰圍氣中에서 行하는 CVD. 플라즈마 CVD라고도 부르며 PVD와의 複合型이다.	PVD의 特徵과 類似하다.
超 音 波 CVD	基體에 超音波를 照射하는 CVD.	基體와의 密着性이 풍부한 被膜이 얻어진다.
레이저 CVD	基本의 加熱源으로서 레이저光을 利用하는 CVD.	基體의 局部加熱, 局部析出이 可能하다.

力(Thermal stress)을 야기해 機械的 性質(Mechanical properties)을 손상하기도 한다. 이를 위해 지난 수년간 연구되어온 플라즈마 CVD법은 플라즈마에 의해 反應가스를 라디칼(Radical)로 分解하므로 熱力學的 條件보다 훨씬 낮은 溫度에서 反應을 行할 수 있다.

이 方法에 의하면 350~550°C에서의 超硬被覆蒸着이 가능하며, 基質材料를 보호할 수 있고, 또 基質과 被覆層 사이의 擴散을 방지할 수 있다.

CVD法에 있어서 析出反應의 驅動力은 反應化學種의 過飽和度이기 때문에 析出過程에 대해 平衡論的 側面外에 反應器內의 溫度·가스의 壓力·組成·流速이 큰 影響을 미친다. 析出物의 凝集形態는 이들의 要因에 의해 變化하며, 非晶質膜·微粒多結晶膜·柱狀構造膜·에피택셜膜이 일어난다. 또 蒸着條件에 따라 被膜의 構造에 影響을 미치는 바, 膜두께·密着性·均一性도 크게 變化한다. 이러한 膜構造가 被膜의 技能特性에 직접 影響을 미치는 경우가 많다. <表 2>는 현재 개발되고 있는 各種의 CVD 工程의 原理와 特徵을 要約한 것이다.

2. 原理와 化學反應

CVD法은 비교적 低溫에서 氣化하는 揮發性의 金屬化合物을 高溫狀態로 유지한 基材와 接觸시켜 목적한 金屬 또는 金屬化合物을 基材表面에 析出し켜 코팅하는 方法이므로 그 化學反應은 基材와 氣相의 界面에서 觸媒的 接觸反應을 통해 일어난다는 것이 有效하며, 氣相中의 反應으로 生成하는 것은 일반적으로 微粒末이며 析出物로 되지 않는다. 또 基材表面에서의 析出過程은 氣相으로부터의 固體結晶의 成長프로세스이기 때문에 氣相과 基材사이에 存在하는 溫度와 析出成分의

濃度差가 結晶成長의 驅動力이 된다. 이러한 의미에서 境界層理論(Boundary Layer Theory, BLT)은 CVD 工程을 이해하는데 대단히 중요한 열쇠이다. BLT에 의하면 粘性流體가 層流의 形態로 管이나 基材上을 흘러갈때 表面에서의 流體의 速度는 0이 되고 表面에서 멀어지면 平均速度로 增加한다. <圖 2>는 水平反應管內에서의 原料가스分子濃度·流速·溫度의 分布를 模式的으로 나타낸 것이다.

境界層에서의 流體의 擴散速度(D)와 境界層두께(δ)를 지배하는 變數는 溫度(T)·壓力(P)·固體表面을 따라 流體의 흐름方向으로 移動해간 거리(X)이며 그 關係는 <表 3>과 같다.

<表 3> 擴散速度(D)와 境界層두께(δ)를

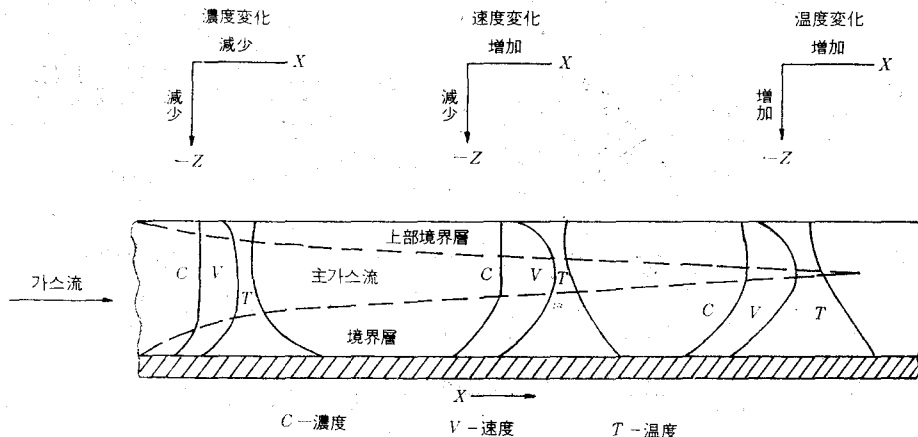
지배하는 變數

Table I—Parameters Controlling Diffusion Rate (D) and Boundary Layer Thickness(δ)

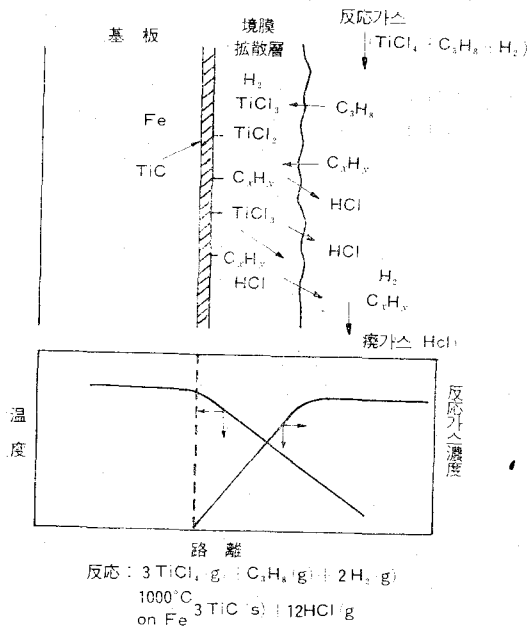
關係	變數
$D_n \propto T^{3/2}$	= 溫度
$1/P_T$	= 全 壓力
P_n	= 主氣流中 가스 n의 分壓
$\delta \propto X^{1/2}$	= 가스流 方向의 거리
V	= 모든 가스의 平均速度

<圖 3>은 $TiCl_4 \cdot C_3H_8 \cdot H_2$ 의 混合가스로부터 TiC가 析出되는 프로세스를 나타낸 것이다. 基材와 混合가스와의 境界에 存在하는 얇은 擴散層에서 熱分解된 低級炭化水素(C_2H_2)와 水素還元된 低級鹽化티탄($TiCl_2$) 등이 基材表面으로 擴散하여 吸着하며 동시에 TiC 結合을 形成한다. 이와 같이 核析出한 TiC는 前記한 驅動力에 의해 차례로 成長하며 基材表面을 완전히 코팅

<圖 2> 水平反應管內의 濃度, 速度, 溫度分布



〈圖 3〉 CVD法에 의한 TiC 코팅機構



〈表 4〉 에피택셜 성장에 의한 單結晶

(高)	板狀單結晶	(低)
↑	針狀單結晶	↑
析出溫度	樹枝狀多結晶	過飽和度
↓	柱狀組織을 갖는 多結晶	↓
	微粒多結晶	
	非晶質	
(低)	均一核生成에 의한 粉末	(高)

하게 되는데, 析出溫도와 析出過程의 過飽和度를 制御함으로써 〈表 4〉와 같이 析出物의 組織構造를 變化할 수 있으며 非晶質析出物도 얻을 수 있다.

CVD法의 化學反應의 代表例와 그 特徵은 〈表 5〉에 나타낸 바와 같으며, 各種의 金屬 및 酸化物 · 窒化物 · 硼素化合物 등이 水素還元反應 · 熱分解反應 · 置換反應 등에 의해 얻어진다.

〈表 5〉 CVD法의 化學反應例

反應式	典型的인 反應例	特 徵
固相擴散法	Ti(s) + 2BCl ₃ (g) + 3H ₂ (g) 1,000°C → TiB ₂ (s) + 6HCl(g)	基材表面을 直接 變質化. 固相中の 非金屬原子의 擴散이 律速段階
熱分解法	CH ₃ SiCl ₃ (g) 1,400°C → SiC(s) + 3HCl(g)	高純度成分의 析出, 프레스스가 比較的 簡單
水素還元法	ZrCl ₄ (g) + 2H ₂ (g) 900~1,000°C → Zr(s) + 4HCl(g)	高純度成分의 析出, 프레스스가 比較的 簡單

反應蒸着法	5TaCl ₅ (s) + N ₂ (g) + 5H ₂ (g) 930°C → 2TaN(s) + 10HCl(g)	侵入型化合物. 세라믹스의 析出에 最適
置換反應法	4Fe(s) + 2TiCl ₄ (g) + N ₂ (g) 1,000°C → 2TiN(s) + 4FeCl ₂ (g)	基材表面의 不均質化를 조래하기 쉽다

3. 特 徵

(1) 豐産性

CVD法에서는 面積이 큰 多數枚의 웨이퍼에 均一한 層을 동시에 成長시킬 수 있다. 이는 다른 有力한 薄膜成長法인 液相에피택셜成長法(Liquid Phase Epitaxy, LPE) 및 分子線에피택셜法(Molecular Beam Epitaxy, MBE)에는 없는 特徵이다.

(2) 低成長 溫度

成長溫度가 그 物質의 融點에 비해 현저히 낮다는 점인데 이는 CVD法만 아니고 다른 薄膜成長法(LPE·MBE)에 대해서도 適用될 수 있다. 低溫成長에서는 成長爐內의 氣相의 反應管壁 또는 거기에 含有된 不純物과의 反應이 어느 정도 일어나기 어려워 高純度의 結晶을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 低溫일수록 平衡에 가까운 條件에서 成長이 되므로 完全結晶을 얻을 수 있다.

(3) 平坦한 成長面

CVD는 LPE 등에 비해 높은 過飽和度에서 成長시키기 때문에 二次元核의 發生이 빈번히 일어나 이것이 成長表面에 Roughening 現象을 가져와 고른成長이 일어나며, 거시적으로는 平坦한 表面을 만든다. 또 CVD에서는 成長에 關여하는 分子(또는 原子)의 平均 自由行程이 LPE나 融液成長의 경우에 비해 훨씬 길기 때문에 分子의 空間分布가 훨씬 고르게 된다. Si를 비롯한 化合物半導體의 CVD에서 鏡面成長이 비교적 용이하게 실현되는 것도 바로 위와 같은 理由에 緣유한다.

(4) 平衡狀態에서의 成長

LPE에 비하면 平衡으로부터 멀지만 할로겐이 첨가된 CVD는 MOCVD에 비해 훨씬 平衡狀態에 가까운 成長을 한다. 平衡狀態의 成長에서는 成長反應과 함께 에칭反應도 동시에 일어나기 때문에 부자연한 位置의 原子(에너지면에서 不安定)는 에칭에 의해 除去되므로 成長層에는 混入되지 않아 비교적 完全結晶을 얻을 수 있다.

(5) 組成制御의 容易性

混晶 등 複雜한 組成의 結晶을 成長시킬 경우, 多種類의 氣相原料의 流量을 調節함으로써 광범위하게 結晶의 組成을 制御할 수 있다. 〈계속〉