尖端技術의 現住所

尖端技術 어디까지 왔나

化學氣相成長法(CVD)篇 (中)

金 慶 浩
〈產業硏究院 硏究員〉

차 례

Ⅰ. 머 리 말
Ⅱ. CVD法의 槪要와 特徵
Ⅲ. CVD法에서의 重要한 因子
Ⅳ. CVD法의 方法과 裝置
Ⅴ. CVD法의 應用
Ⅵ. 關聯特許事例
Ⅶ. 맺 는 말
〈고딕은 이번號, 명조는 지난 및 다음號〉

(6) 코팅層의 多樣性

거의 모든 金屬(多元金屬 포함)의 코팅이 가능하며, 또한 高硬度의 金屬間化合物(炭化物·窒化物 등)의 코팅·炭素·硅素 등의 非金屬코팅도 가능하다.

(7) 기 타

公害對策이 容易하며, 處理時間과 溫度를 制御함으로써 厚膜層을 短時間에 얻을 수 있다. 또 코팅層은 핀홀(Pinhole)등의 缺陷이 적고 構造가 均質하며 密着性이 양호하다.

한편 CVD法의 缺點으로 지적되는 것은 다음과 같다.

·揮發性인 有害한 化合物을 取扱한다.

·일반적으로 反應溫度가 PVD보다 높기 때문에 基材의 治金組織이 變化하며 析出物에 따라서는 基材와 反應해 악영향을 미치는 경우도 있다.

·熱膨脹係數의 差異가 큰 材料의 被覆시는 冷却時에 龜裂이 發生하기 쉽다. 현재 이러한 缺點의 改善策으로 플라즈마 CVD法, 低溫 CVD法 등에 의한 處理溫度의 低下, 析出速度 및 收率의 向上, 低壓 CVD法에 의한 收率 및 均一性의 向上, 레이저 CVD法에 의한 局部加熱處理 등이 開發되고 있다.

Ⅲ. CVD法에서의 重要한 因子

1. 氣相成長의 律速過程

氣相成長의 速度를 決定하는 過程은 物質輸送·化學反應·結晶成長의 3段階로 크게 나뉜다. 典型的인 氣相成長에서는 우선 原料가스가 反應室中으로 運搬되어 基板에 接近한다.

여기서 反應이 進行되어 成長物質이 解離하여 基板表面에 附着한다. 表面에 析出한 原料分子(또는 原子)는 基板表面上을 擴散에 의해 移動·徘徊하다가 安定한 場所(結晶)에 位置한다.

成長溫度(反應溫度)를 높이면 反應速度와 析出速度가 增加해 全體의 成長速度는 物質輸送過程에 의해 律速되며 이를 擴散律速이라 한다.

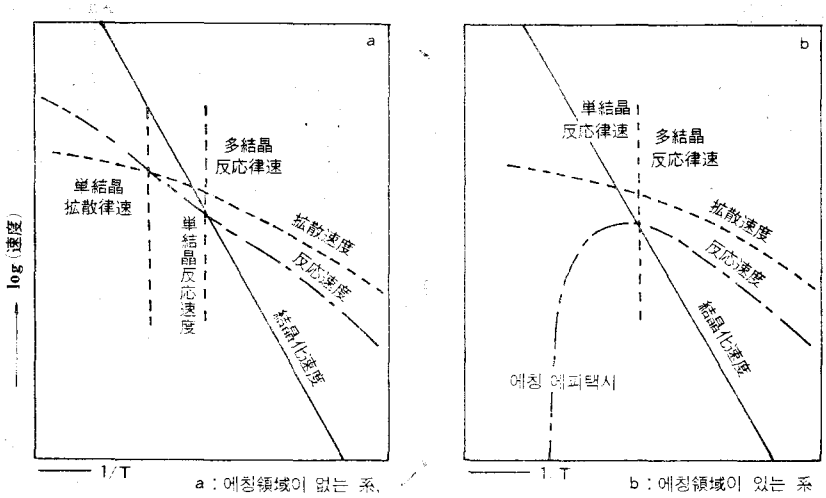
한편 低溫域에서는 反應速度가 늦기 때문에 析出速度가 늦어지는 경우가 있는데 이 狀況을 反應律速이라 한다.

表面을 徘徊하는 原子가 安定한 場所에 位置하는 速度를 結晶化速度라 할때, 析出速度가 이보다 늦으면 單結晶(에피택시 포함)으로 되고, 역으로 析出速度가 이보다 빠르면 잇달아 結晶核이 發生해서 多結晶組織으로 된다.

〈圖 4〉는 이들의 關係를 나타낸 것으로 a)는 炭化티탄 CVD에서처럼 高溫에서도 形成된 被膜에 에칭反應이 일어나지 않는 경우이고, b)는 硅素의 CVD 反應에서처럼 高溫에서 에칭이 일어나는 경우이다. 에칭溫度以上에서는 析出의 逆反應이 일어난다.

半導體工業에서는 에피택셜成長이 많이 이용되지만, 一般材料의 CVD에서는 等方的인 力學的 性質을 갖는 微粒多結晶構造가 바람직하기 때문에 비교적 低溫에서 CVD를 행하고 있다.

〈圖 4〉 律速過程과 析出物의 結晶性



2. 析出層의 均一性

均一性에는 크게 나누어 3種類가 있다. 基質全面積에 걸쳐 ① 두께의 均一性 ② 組成·成分의 均一性 ③ 結晶組織의 均一性이 그 것이다. CVD에서는 가스流의 原料濃度가 上流에서 下流로 갈수록 稀薄하기 때문에 析出두께, 組成·成分, 結晶構造는 上·下流에 있어서 각각 다르다. 또 基質이 對稱性이 좋지 않은 複雜한 形狀일 때는 加熱斑(Hot spot)이 생겨 3가지의 均一性이 소실된다. 이들을 완전히 해소하는 方法은 없지만 일반적으로 사용하는 것은 ① 減壓해서 가스流의 線速度를 높여 析出效率을 희생하더라도 均一性을 向上시키는 方法 ② 가스流의 送入노즐의 數를 늘여 中·下流部에도 신선한 原料가스를 送入함과 아울러 노즐을 回轉시켜 가스流를 攪拌하는 方法 ③ 析出容器에 가스充塡, 析出, 減壓排氣의 펄스式 反復操作을 행하는 方法이 있다. ③의 方法은 꽤 理想에 가까운 위의 3가지 均一性을 부여하지만 析出層의 斷面에는 經驗한 펄스數 만큼 두께方向의 均一性을 잃게 된다.

3. 密着性

CVD의 경우 密着性의 第一 阻害要因은 被覆材와 基質의 熱膨脹 係數가 다름으로 해서 析出溫度에서 室溫으로 冷却하는 過程에서 剝離 및 龜裂이 생긴다. 密着性의 改善을 위해서는,

① 基質과 被覆材의 熱膨脹係數가 類似하도로 組合한다.

② 析出層의 두께를 필요의 범위내에서 最低限으로 한다.

③ 中間層으로서 적당한 第3物質을 삽입한다. 鋼의 基材에 炭化티탄被覆을 행할 때 中間에 코발트層을 입혀 두면 密着性이 현저히 向上하는 例가 있으며, 黑鉛上에 熱分解黑鉛을 析出시켜 그 위에 차례로 炭化지르코늄을 많이 含有하는 層을 입히고 最上層에 純炭化지르코늄을 被覆하는 例 등이 있다.

4. 加熱方式

많이 使用되는 것으로, 內熱型(冷壁型)과 外熱型(熱壁型)이 있다. 內熱型은 基質이 導電性이면 그대로, 絶緣體이면 導電性 받침대(Susceptor)上에 두고 外部에 감은 高周波코일에 의해 誘導加熱한다. 容器에 絶緣體를 使用하는 것은 말할 것도 없다. 이 方式에서는 容器壁의 溫度가 基質의 그 것보다 낮기 때문에 冷壁型이라고도 한다. 冷壁型의 特徵은 急熱急冷이 가능하고, 原料의 析出效率이 높다는 것이지만, 缺點으로서는 基質에 溫度斑點이 생기기 쉽고, 基質의 크기와 形狀에 제약이 많으며, 發振器가 高價라는 점이다. 한편 熱壁型의 特徵은 基質의 크기·形狀의 제약이 적으며, 均一한 溫度分布를 얻기 쉽고, 裝置가 저렴한 것이며, 缺點은 析出效率이 낮고 加熱·冷却이 완만하다는 것이다. 특별한 要求가 없다면 一般材의 CVD는 熱壁型쪽이 經濟性이 있는 것으로 생각된다.

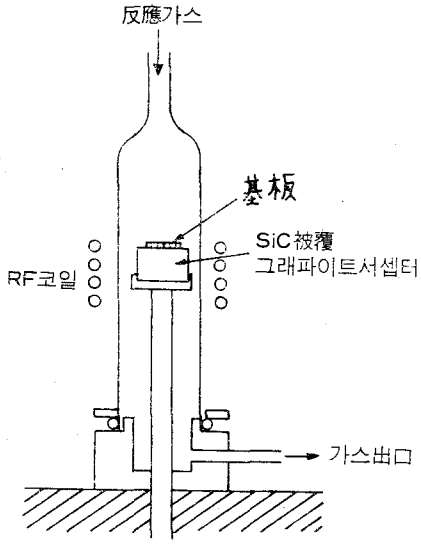
Ⅳ. CVD法의 方法과 裝置

1. 開管氣相成長法

〈圖 5〉는 單一溫度領域의 縱型氣相成長爐를 나타낸

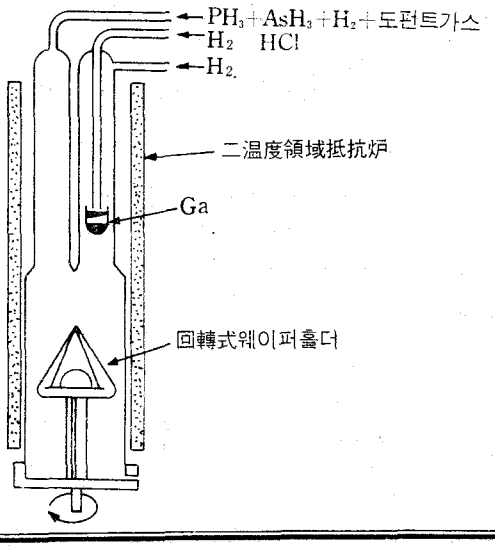
것으로 高周波加熱을 이용하는 것이 일반적이다.

〈圖 5〉 單一溫度領域의 縱型氣相成長爐



基板을 加熱하기 위해 SiC被覆의 그래파이트서셉터를 使用하며 여기에 外部로 부터 高周波電力을 가한다. 單一溫度領域爐를 使用함에는 모든 原料가 氣體形態로 供給되지 않으면 안된다. 즉 常溫에서 蒸氣壓이 큰 原料를 使用하게 되는데, 여기에는 $GeCl_4$를 使用한 Ge의 氣相成長, SiH_4, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ 등을 이용한 Si의 氣相成長, $Ga(CH_3)_3$, $Ga(C_2H_5)_3$ 등 有機金屬을 使用한 GaAs의 氣相成長 등이 있다. 原料가스는 反應管의 上部로부터 導入되어 基板上 또는 그 부근에서 分解 또는 還元反應에 의해 에피택셜成長이 진행된다. Ⅲ族의 할로겐化物을 이용한 Ⅲ－Ⅴ族化合物의 氣相成長은 二溫度領域의 成長爐에서 행해진다. 第1의 溫度領域에서는 Ⅲ族元素의 氣體化合物이 만들어지고, 第2의 溫度領域에서는 氣相成長이 행해진다.

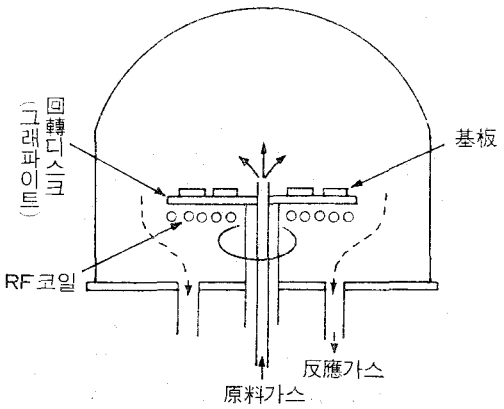
〈圖 6〉 Ga(Asp) 氣相成長爐



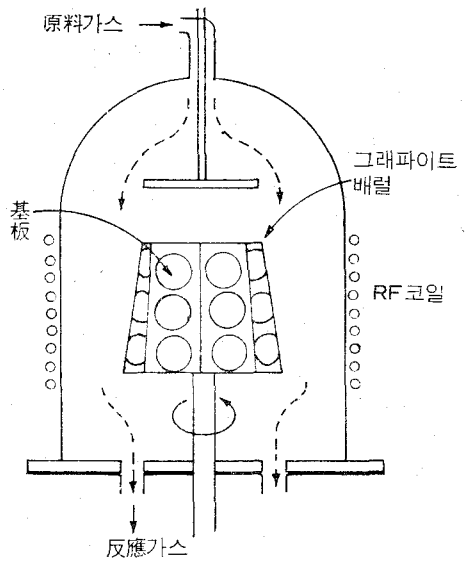
〈圖 6〉은 (GaAs)P의 氣相成長爐의 模式圖를 나타낸 것이다.

〈圖 7〉, 〈圖 8〉은 量産型의 縱型單一溫度爐를 나타낸 것이다. 〈圖 7〉은 回轉圓板型(Rotating disk)이며, 加熱된 円板狀의 基板支持臺가 回轉하는 構造로 되어 있다. 回轉에 의해 가스의 混合을 촉진시키고, 成長膜 두께 및 不純物分布의 均一性을 꾀한다. 〈圖 8〉은 배럴型(Barrel)이며 多數枚의 基板上에 동시에 에피택셜成長이 가능한다. 〈圖 5, 7, 8〉과 같이 高周波加熱을 使用하는 경우 加熱은 基板부근에 한정된다. 이 경우, 특히 高純度의 에피택셜成長이 필요하면 反應管을 水冷으로 하는 것이 바람직하다. 이에 의해 反應管에 溶融한 不純物 또는 反應管壁에 附着한 不純物 등이 反應中 離脫해 成長層에 混入되는 것을 억제할 수 있다.

〈圖 7〉 回轉円板型氣相成長爐

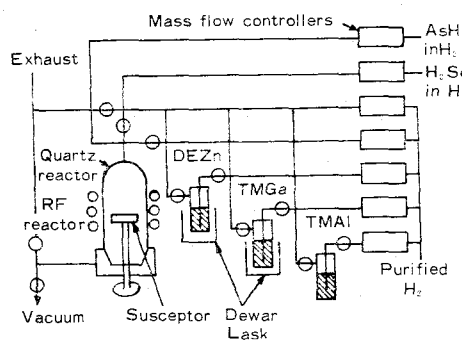


〈圖 8〉 배럴型(Barrel) 氣相成長爐



〈圖 9〉는 有機金屬을 사용한 氣相成長시스템(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)이다. Ⅲ族元素의 有機化合物($Ga(CH_3)_3$, $Al(CH_3)_3$)은 常溫에서 液體이기 때문에 버블링에 의해 氣化하여 反應系에 供給된다. MOCVD의 特徵은 成長時에 에칭反應이 共存하지 않는다는 점이다. 따라서 MOCVD는 急速한 組成變化 및 超格子와 같은 극히 엷은 成長層을 反復形成할 수 있는 우수한 方法이다. 그러나 에칭反應이 없다는 것은 成長이 平衡으로부터 꽤 벗어난 狀態에서 행해지고 있다는 의미로서 缺陷 및 不純物의 導入이 일어나기 쉽다는 점에 유의해야 한다.

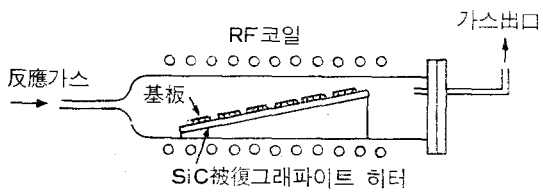
〈圖 9〉 GaAs, (CaAl) As의 MOCVD裝置



또 MOCVD의 다른 特徵은 Ⅲ族元素를 얼마간 含有한 混晶의 成長을 용이하게 제어할 수 있다는 점이며, Al, Ga, In의 有機金屬을 이용해 그 供給比를 變化함으로써 組成을 제어한다.

〈圖 10〉은 橫型氣相成長爐의 例이다. 縱型과 橫型에는 본질적인 差異가 없으나 역사적으로 편의상 單一溫度爐는 縱型이고, 多溫度爐는 橫型으로 構成된 것이 많다. 다만 縱型의 경우 基板加熱臺를 回轉시킬 수 있기 때문에 量産에는 보다 適合한 方法이다. 橫型의 경우는 〈圖 10〉과 같이 基板加熱臺를 기울여 成長層의 均一化를 꾀한다. 이는 成長反應에 의해 原料가스가 消費되어 下流로 감에 따라 成長두께가 減少하는 것을 防止하기 위해서이다.

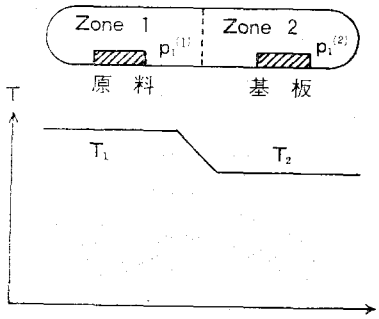
〈圖 10〉 橫型VCD爐의 原理圖



2. 閉管氣相成長法

閉管法은 간단하고 또 有害物質의 成長에도 유리하기 때문에 실험실적으로 새로운 物質의 結晶을 成長시키는데 편리한 方法이다. 〈圖 11〉은 閉管氣相成長의 構成圖를 나타낸 것인데 石英封管에 基板結晶과 原料를 輸送材(Transport agent, 대개의 경우 할로겐)와 함께 眞空封入한다. 다음에 原料와 基板을 〈圖 11〉과 같이 配置하고 2가지의 溫度領域을 갖는 爐에 넣는다. 輸送材는 原料 및 基板領域에서 反應해 각각의 場所에서 平衡에 도달한다. 兩領域은 연결되어 있기 때문에

〈圖 11〉 閉管氣相成長法의 原理



全壓은 같지만 分壓은 서로 다른 準安定狀態를 이룬다. 各分子種의 分壓이 다르면 濃度擴散이 일어나고 相互擴散한 分子는 各領域에서 平衡에 도달하는 反應을 한다. 그 결과, 基板領域에서는 成長反應이, 原料領域에서는 에칭反應이 일어난다. 化學反應은 일반적으로 體積變化를 수반하기 때문에 이를 완화하고 全壓을 어디에서나 一定하게 유지하기 위해 層流가 發生한다. 결국 系內에서는 濃度擴散과 層流에 의해 原料로부터 基板에의 物質輸送이 진행된다. 〈계속〉

新 刊 案 內

발명으로 성공한 사람들

부록 : 누구나 발명인이 될 수 있다

—발명의 발상기법 중심—

가 격 : 3,000원

판매처 : 韓國發明特許協會 資料販賣센터

C I P와 商標戰略

辨理士 金 延 洙 著

가 격 : 8,000원

판매처 : 韓國發明特許協會

資料販賣센터