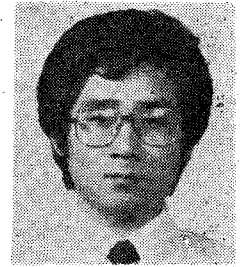


尖端技術 어디까지 왔나

化學氣相成長法(CVD)篇 ()



金慶浩

〈産業研究院 研究員〉

■ 차 례 ■

- I. 머리말
- 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. 맺는 말

〈고딕은 이번號, 명조는 지난號〉

V. CVD法の 應用

CVD法の 應用分野에는 技能別로 크게 나누어 半導體디바이스製造, 耐酸化材料, 光學材料 및 透明導電材料, 原子力材料, 常溫耐蝕材料, 超導電材料, 複合材料用 高強度纖維, 裝飾品, 單結晶 및 위스커 등이 있다. <表 6>과 <表 7>은 CVD·PVD被膜의 特性과 應用, 各種 化合物의 色과 性質을 각각 要約한 것이다.

〈表 6〉VD被膜의 特性과 應用

特 性	蒸着物質/基體	用 途 例
耐 熱 性	SiC/C, Si ₃ N ₄ /C, TaC/C, Al ₂ O ₃ /TiC	터빈날개, 엔진, 原子爐材料
耐 摩 耗 性	TiC/超硬合金, TiC _x N _y /銅	切削工具, 軸受, 피스톤
高 硬 度	B ₂ C/C, TiC/銅, TiB ₂ /銅, B/C, Cr/銅	研摩器, 機械部品, 金型, 超硬工具
耐 食 性	Ta/銅, Mo/銅, W/銅, Ti/銅, TiC, Al ₂ O ₃ /C	化學裝置, 航空機, 電極材
裝 飾 性	Au/銅, TiN/銅.	時計, 裝身具
潤 滑 性	MoS ₂ /C, WS ₂ /C	潤滑膜
熱電子放射性	ZrC/C, ZrB ₂ /Mo	이미터, 電極材

超 電 導 性	Nb ₃ Sn/C, Nb ₃ Ge/Cu, NbN·NbC/C	超電導코일
透 明 導 電 性	SnO ₂ /Si, In ₂ O ₃ /Al	太陽電池, MOS센서 透明電極
高 溫 電 氣 特 性	TaN, BN, AlN, Ta ₂ O ₅ , SiO ₂ , Fe _x Ni _y Si _z /金屬, 半導體, 글래스	高精度抵抗, 高濕絕緣膜, 誘電體膜, 磁性體膜

〈表 7〉各種化合物의 色과 性質의 一例

族	化 合 物 名	色	融 點 (°C)	微 小 硬 度	耐酸化限界 (°C)
炭 化 物	TiC	밝은灰色	3,250	3,200	1,100~1,200
	ZrC	灰 色	3,535	2,560	1,100~1,200
	NbC	밝은褐色	2,490	2,400	1,000~1,100
	WC	灰 色	2,865	2,100	500~800
窒 化 物	TiN	黃 金 色	2,950	1,700	1,100~1,400
	ZrN	밝은黃色	2,980	1,520	1,100~1,400
	TaN	灰 色	3,090	1,400	500~800
硼 化 物	TiB ₂	暗 灰	3,000	3,480	1,300~1,500
	ZrB ₂	—	3,038	2,200	1,350~1,500
	NbB ₂	—	3,000	1,700	—
酸 化 物	TiO ₂	白 色	1,640	800	—
	ZrO ₂	白 色	2,760	1,000	—
	Al ₂ O ₃	白 色	2,060	2,380	—

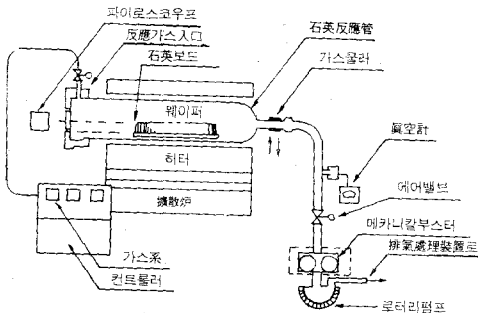
(註) 微小硬도는 處理條件에 따라 變動이 크고 耐酸化限界도 長時間일수록 낮아진다.

1. 半導體디바이스의 製造

減壓 CVD技術이 量産技術로서 주목을 받기 시작한 것은 VLSI의 開發이 시작된 1975년경 부터이다. 減壓 CVD裝置는 抵抗加熱爐(擴散爐)를 이용한 Hot-wall 方

식이 주류를 이루고 있으며 裝置의 基本構造圖은 <圖 12>와 같다. 減壓 CVD는 減壓中(10~1000pa)에서 행하기 때문에 氣의 擴散係數(平均自由行程)가 크게 되어 常壓 CVD에 비해 膜厚分布 및 도공濃度分布의 均一性이 비약적으로 向上한다. 또 웨이퍼를 수직으로 많이 세울 수 있어 높은 生産性을 기대할 수 있다. <表 8>은 半導體製造에 應用되는 CVD技術을 나타낸 것이다.

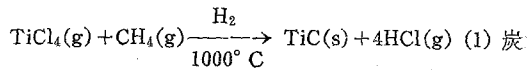
<圖 12> 減壓方式 CVD裝置 構造圖



2. 超硬材料

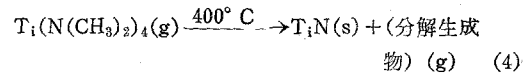
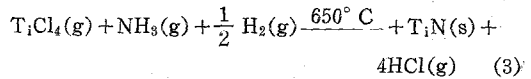
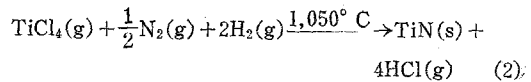
切削工具用的 基質로서는 WC-Co系 超硬合金 및 高速度鋼 등이 使用되며 表面에 析出시키는 化合物은

炭化티탄이 가장 많고 反應式(1)에 의해 行해된다. (g)는 氣, (s)는 固體狀態임을 나타낸다.

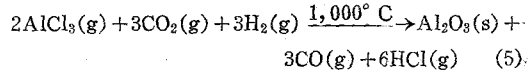


炭化티탄層의 두께는 보통 5~8μm이며 이 정도의 薄膜으로 壽命이 5배 정도 연장된다. 炭化티탄코팅은 切削工具以外에도 板金加工, 冷間鍛造, 粉末冶金, 플라스틱 成形 등의 部品 및 耐磨耗機械部品에 널리 利用된다.

또 다른 超硬材料로서 窒化티탄 및 炭化窒化티탄 (TiC_xN_y)이 많이 사용되며 窒化티탄의 反應式은 아래와 같다.



TiC, TiN 表面層의 酸化를 방지하기 위해 式(5)에 의해 알루미늄나를 被覆하는 일도 많다.

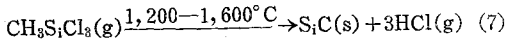
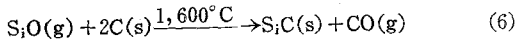


<表 8> CVD膜 生成技術

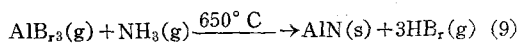
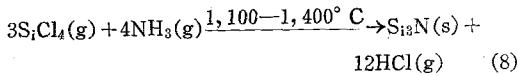
	生成膜의 種類	生成法 反應式	生成溫度	비 例
실리콘	Si 單結晶	$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$	1,150~1,200°C	바이폴러 IC SOS-MOS IC
		$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$	"	
		$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{HCl}$	950~1,100°C	
		$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$	"	
絶緣膜	SiO ₂	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$	450~500°C	Al 配線保護膜
		$\text{SiH}_4 + \text{PH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	350~400°C	表面保護膜
		$\text{SiH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	350~400°C	表面安定化膜(Na트랩)
		$2\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO} + 5\text{H}_2\text{O}$	800~950°C	擴散마스크(Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ 用)
		$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	700~800°C	擴散源
(非晶體)	Si ₃ N ₄	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$	700~950°C	酸化擴散마스크(LOCOS) 表面保護膜
		$3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$	"	IC메모리(MNOS) 필러드
晶體	Al ₂ O ₃	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 6\text{HCl}$	800~950°C	IC메모리(MAOS)
		$2\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + 9\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	350~500°C	表面保護膜(MOS IC)
		Al(C ₂ H ₅) ₃ , Al(i-C ₄ H ₉) ₃ 도 同様の 反應		多層配線用絶緣膜
		Al(i-OC ₂ H ₅) ₃ → Al ₂ O ₃ + xCrHm + yH ₂ O	350~450°C	表面保護膜(工具用)
		Al(OC ₂ H ₅) ₃ , Al(CO ₄ H ₉) ₃ 도 同様の 反應		擴散마스크用(GaAsP)

3. 耐酸化材料

黑鉛에 炭化硅素를 CVD被覆한 材料는 半導體工業에 서 실리콘웨이퍼의 서셉터로서 需要가 크며 反應式은 아래와 같다.

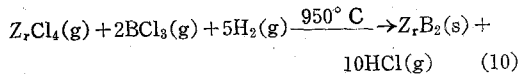


窒化硅素 및 窒化알루미늄도 耐酸化被覆에 適當한 材料이며 反應式은 다음과 같다.



4. 光學材料 및 透明導電 材料

光파이버의 이용에서 그 파이버의 芯部에 실리카 및 게르마늄 CVD에 의해 芯部の 屈折率을 높여 通信에 이용함으로써 傳送損失을 현저히 줄일 수 있다. 太陽光熱發電用 集光보일러의 表面材料에는 高光吸收率, 低反射係數, 高熱傳導率, 600°C 정도까지의 耐酸化性 등이 요구되는데, 二硼化지르코늄이 이에 適當하며 다음의 CVD反應으로 蒸着된다.



5. 原子力 材料

原子力材料의 利用에 있어서는 우선 2,000°C 이상의 融解알칼리金屬의 熱交換파이프에 텅스텐 CVD가 있고, 그 외 燃料포트의 黑鉛파이프의 부식을 방지하는 炭化지르코늄 CVD 등이 있다.

6. 기 타

기타 CVD의 利用으로는, 常溫耐蝕材料에 탄탈륨(Ta), 超電導材料에 Nb₃G₆ 및 Nb₃S_n, 複合材料用 高强度纖維에 T_aC 및 B, 裝飾品에 TiN 등의 CVD가 많이 사용된다.

VI. 關聯特許事例

CVD에 關聯된 特許는 현재까지 세계적으로 상당히 많으며 앞으로도 이 分野에 대한 特許는 계속 增加되리라 생각된다. 여기서는 CVD와 關聯한 최근의 特許 8편을 간략히 소개하고자 한다.

1. 美國特許 4,619,038

이 特許는 半導體디바이스製造時에 CVD에 의해 高

溫·低壓에서 TiSi₂層의 선택적 形成에 관한 것이다. 700~1,000°C, 0.5~1.5 torr에서 TiSi₂는 突出된 실리콘 또는 多結晶실리콘 表面에만 蒸着한다. 본 工程에 의해 半導體 IC에 있어 高信賴度의 交絡을 유지하는 실리카金屬層을 얻을 수 있다.

2. 英國特許 2,175,011

本 特許는 CVD裝置에 관한 것으로 특히 反應室內에 놓여 있는 基材에 反應性 氣體를 分給하는 冷却된 매니폴드에 관한 것이다. 즉 하나 또는 그 이상의 冷却 튜브가 매니폴드를 둘러싸 적어도 反應溫度以下로 유지함으로써 氣體가 미리 매니폴드에서 反應하지 않도록 하기 위함이다. 따라서 충분한 量의 未反應氣體가 基材에 供給되어 만족스러운 코팅을 행할 수 있다.

3. 日本公告特許 86-49,390

本 發明은 六弗化텅스텐, 水素, 시클로프로판가스를 反應가스로 하고, 캐리어가스인 不活性가스와 함께 反應室內로 供給하여 被蒸着物의 表面에 緻密하고 平滑한 炭化텅스텐被膜을 形成하기 위한 化學蒸着法에 관한 것이다. 反應條件은 被蒸着物의 溫度 350~600°C, WF₆:H₂=1:3~1:15, (WF₆+H₂)에 대한 C₃H₆의 몰비 0.01~0.30이며 캐리어가스는 Ar을 사용했다.

VII. 맺는말

금후 CVD의 發展중에는 新種의 化合物 및 單體의 開發보다는 部分코팅, 펄스 CVD, 플라즈마 CVD 등의 工程 및 裝置의 發展에 보다 큰 가능성이 기대된다. 특히 部分코팅은 複雜한 形狀의 基質이나 큰 基質에 있어 局所被覆을 위하여서는 필연적으로 요구되고 있다. 또 反應管의 洗淨, 펌프오일의 交換 등 메인テナンス의 문제에 있어 自動化의 촉진과 容易한 作業構造에 대한 研究가 필요할 것이다. <完>

新 刊 案 內

國際工業所有權法

<韓·美·日·英·獨·佛·파리條約·

PCT·EPC 制度 총망라>

■ 辨理士 金 永 吉 編著

■ 4·6倍版: 1,664面(부록포함)

■ 價 格: 74,000원

■ 판 매 처: 韓國發明特許協會 資料販賣센터