전기전자재료학회지 제4권 제4호 1991년 12월

실리콘 카바이드 박막 제조를 위한 증착 반응연구

A Study on Chemical Vapor Deposition Process for the Preparation of Thin SiC Films

고 준 호*·우 성 일**
(Joon Ho Ko, Seong Ihl Woo)

요 약

무정형 SiC 박막을 수평형 CVD반응기로부터 SiH_4 및 H_2를 반응기체로 하여 실리콘 웨이퍼위에 증착시켜 제조하였다. 박막 성장 속도는 상압에서 650℃와 850℃범위에서 측정되었다. 반응기체의 유량은 1000sccm으로 고정하였으며, SiH_4와 CH_4의 유량을 변화시켰다. 증착 반응속도식으로 표면 반응이 율속단계인 Eley-Rideal 모델과 SiH_4와 CH_4의 농도에 m차로 비례하는 두가지 속도식을 가정하였다. 증착시간에 따른 SiC 박막두께의 측정으로부터 얻은 증착 반응 속도로부터 회귀 분석법에 의하여 두가지 반응속도식의 반응속도 상수를 구하였다. 얻어진 반응속도식에 의해서 계산된 값과 실험치를 비교한 결과 0.15차의 반응속도식이 Eley-Rideal반응기구보다 약간 더 잘 맞음을 알 수 있으나 두 모델 다 약간씩 실험결과와 차이가 나고 있다. 이것은 본 실험의 증착 조건의 율속단계가 확산 단계와 표면 반응 단계의 전이영역 즉 본 실험의 증착조건에서 확산속도와 표면 반응속도가 비슷하기 때문으로 생각된다. 또한 Eley-Rideal 반응기구에서 부터 얻어진 SiH_4 및 CH_4의 흡착평형상수 K_S와 K_C값을 비교하면 1000K이하에서는 K_S가 K_C보다 큰 값을 가지는데 이것은 Gibbs 자유에너지 최소화 방법에서 구한 결과와 일치하였다.

실리콘 카바이드 박막 제조를 위한 증착 반응연구

ABASTRACT

SiC thin film on silicon wafer was prepared by the CVD process with SiH_4, CH_4 and H_2 in a horizontal chemical vapor deposition reactor. Growth rates were obtained at one atmosphere in the range of temperatures between 650℃ and 850℃. The total flow rate of reactant gases was 1000 sccm. The ratio of molar flow rate of SiH_4 to CH_4 was also varied. Eley-Rideal reaction mechanism and m-th order empirical overall reaction rate expressions were postulated. The kinetic parameters in these rate expressions were obtained by regression analysis of experimental deposition rates. M-th order overall reaction rate expression fits the experimental data slightly better than Eley-Rideal model, although deposition rates calculated by both rate expressions slightly deviate from experimental results. This suggests that the deposition in our experimental conditions occurred in the transition region between the diffusion-controlled and surface-reaction-controlled mechanisms. However, the values of K_S and K_C, adsorption equilibrium constants of silane and methane, obtained from the Eley-Rideal model are reasonable, when compared with the results obtained from the minimization of Gibbs free energy change in the CVD system.

---

* 한국과학기술원 화학공학과

1. 서 론

박막(thin film)의 제조는 반도체, solar cell, 자기 기록 매체, 기타 신소재 개발에 관련된 공정에서 필수적으로 거쳐야 하는 단위 공정이다. 지금까지 알려져 있는 박막 제조기술은 화학증착(chemical vapor deposition : CVD), Sputtering, MBE(molecular beam epitaxy) 등이 있다[1]. 이 중에서 화학증착 방법은 우선 장치가 다른 것에 비해 간단하며, 대량생산이 가능하고, 다양한 종류의 물질이 사용될 수 있으며, 생성되는 박막의 특성 및 크기를 쉽게 조절할 수 있는 등의 장점이 있기 때문에 가장 많이 응용이 되고 있다. 이 방법의 단점은 고온을 필요로 하거나 매우 낮은 압력 상태가 반응조건인 경우의 설비 및 비용문제와 기상반응이나 기타 다른 변수들에 의해 박막 균일도가 낮아질 요인이 많다는 점이다. 그러나 최근에는 화학증착 방법이 가지는 고유한 장점들을 살리면서 위의 문제들을 어느정도 해결해 줄 수 있는 새로운 반응기의 개발을 위한 실험 및 이론적 연구 결과들이 많이 나오고 있다[2,3].

화학증착은 흐르는 기체반응물이 고체표면에서 반응하는 기·고계 반응으로 많은 비균일 촉매 반응과 반응기구가 매우 유사하다. 특히 표면 반응에 대한 속도론적 연구는 증착 반응기구 연구와 CVD 반응기의 simulation, 설계 및 제어에 필수적이므로 연구되어야 하나 많은 연구가 진행되고 있지 못하다.

Silicon carbide는 높은 열 전도도와 높은 용융온도를 가지며 기계적 강도가 좋고 전기저항이 큰 특성을 갖는다고 알려져 있다. 이러한 성질을 이용하여 고온, 고출력, 고주파 특성이 필요한 전자부품에 많이 사용이 된다. Campbell과 Chu[4]는 CCl_4와 $SiCl_4$의 고온 환원법에 의한 epitaxial silicon carbide 증착실험을 통해 1700℃에서 약 0.5μ/min의 증착 속도를 얻었다. Harris[5] 등은 SiH_4와 C_3H_8로 부터 1600℃에서 α형태(hexagonal)의 단결정 SiC 박막을 얻었으며, 이 온도에서 반응이 확산속도가 율속으로 진행된다고 하였다. 또한 1600℃이상에서는 수소의 thermal etching으로 박막성장속도가 감소된다고 하였으며, 이는 열역학적 평형 계산으로부터 1650℃이상에서 기상반응물에 H_2를 제외하면 CH_4와 H radical이 가장 많이 존재한다는 결과와 일치하고 있다. Liaw와 Davis는 1600℃보다 낮은 온도에서 β형태(cubic)의 단결정 SiC를 형성한다고 보고하였다[6].

증착 반응을 수학적으로 해석할 때 가장 중요한 것은 반응 속도식인데, 이것은 아직까지 이론보다는 실험식에 의존하고 있다. 지금까지 주로 silicon 증착에 대해서 Claassen과 Bloem, Farrow가 반응속도식과 속도상수들을 구한것이 널리 이용되고 있으나[7,8], 실리콘 카바이드 증착반응에 대해서는 속도론적 연구결과가 없는 실정이다. 본

연구에서는 수평형 cold-wall APCVD (상압 증착 반응기) 반응기에서 반응 압력, 반응온도, 반응기체의 조성, 반응기체의 유속등이 SiC 증착 속도에 어떠한 영향을 주는가를 살펴 보았으며, 이 실험 결과를 이용하여 증착 반응속도식과 속도 상수를 구하였다.

2. 실 험

2.1 실험 장치

APCVD 반응기의 전체 구성과 반응기의 내부구조를 Fig. 1과 2에 각각 나타내었다. 반응기체의 유속은 needle valve와 mass flow meter로 조절되었으며, 질소 purge와 공기중의 산소를 반응기 line중에서 제거하기 위하여 펌프를 부착시켰고, 펌프에 기상 분해반응 또는 carrier gas중에 불순물에 들어 있는 물이나 산소와 반응해서 생기는 SiO_2 미립자를 제거하기 위하여 입자포집기을 설치하였다. SiC CVD 반응기로는 수평형 cold-wall type의 수정 반응기를 사용하였으며 5 kW R.F. 유도로에서 발생하는 자장에 의해 흑연 susceptor가 600−900℃ 사이에서 변할 수 있도록 하였으며 온도조절을 위해서 susceptor 하단에 열전쌍이 부착되어서 온도 조절계로 온도를 ±1℃내에서 조절하였다. 반응기 내의 온도는 상온으로 유지되었다. 반응기 내부의 웨이퍼 지지대를 상부의 경계면(boundary layer)의 두께를 균일하도록 하기 위해서 약 21° 의 각도를 가지도록 설계되었다.

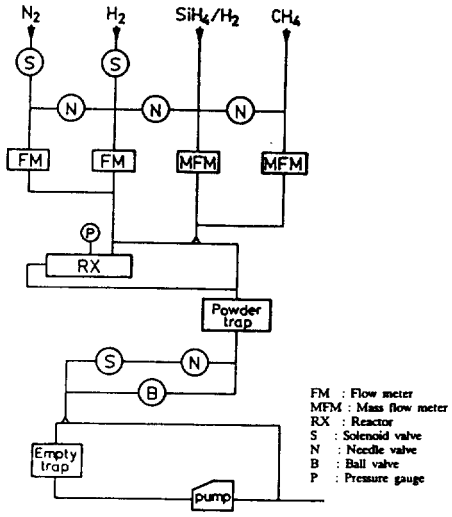

그림 1. 상압 SiC 화학증착 반응 장치

Fig. 1. Atmospheric silicon carbide chemical vapor deposition system.

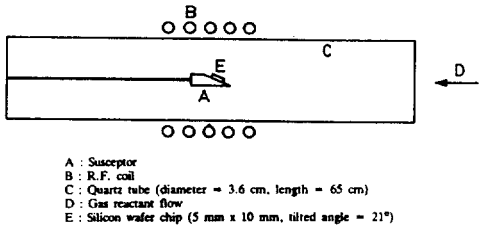

그림 2. SiC 화학 증착 반응기

Fig. 2. Silicon carbide CVD reactor.

2.2 실험방법

반응에 사용되는 기판으로는 직경 4inch의 원형 silicon 웨이퍼를 직사각형 모형(10mm×5mm)으로 절단하여서 반응기 내부의 지지대에 장착한 후 질소 purge와 진공처리를 반복하여서 반응기 내부의 물과 산소를 완전히 제거한 후 SiH_4의 유량을 6 sccm에 고정시킨 후 CH_4의 유량을 바꾸어 가면서 증착 반응을 수행하였다. 수소를 carrier gas로 사용하였으며, 전체의 유속은 1000sccm이 되도록 수소의 유량을 조

절하였으며, 증착 시간을 증착속도에 따라 10분내지 30분으로 하였다. 증착속도는 SEM(JEOL, Japan)을 사용하여서 두께를 측정하므로써 알아내었다. 두께의 측정은 3개의 실험치를 가지고 평균하여서 사용하였으며 재현성은 ±5%안에 들었다. 이 조건에서 Reynolds No.를 비롯한 무차원 변수들의 범위를 Table 1에 나타내었다.

표 1. SiC 화학증착반응기의 무차원 변수의 크기

Table 1. Order of dimensionless variables in SiC CVD reactor system.

Dimensionless variable	Order of magnitude
Re	0.1 −10
Pr	0.65−0.75
Sc	1.5 −1.8
Pe	0.5 −1.0
Gr	100 −1000

a. H_2 was balanced to have a total flow rate of 1000 sccm.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착조건에 따른 증착속도의 변화

증착온도를 650℃, 750℃, 800℃, 850℃로 바꾸면서, SiH_4의 유량을 6sccm을 유지하면서 CH_4의 유량을 바꾸었을때 측정된 증착 속도를 Table 2에 나타내었다. 증착속도는 SEM사진에 의해서 구분되는 상부의 SiC 박막의 두께로 부터 측정되었다(Fig. 3).

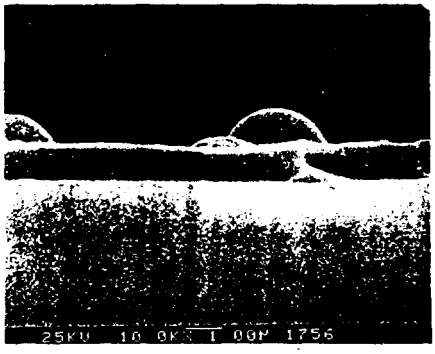

그림 3. 비정형 SiC 박막의 SEM 사진 (증착조건; 온도 = 750°C, 전체유속 = 1,000 sccm, CH_4 유속 = 6 sccm, SiH_4 = 6 sccm).

Fig. 3. SEM picture of amorphous SiC thin film (Deposition conditions ; T = 750°C, Total flow rate = 1,000 sccm, Flow rate of SiH_4 = 6 sccm, Flow rate of CH_4 = 6 sccm).

표 2. 다른 증착 조건하에서 SEM에 의해서 측정된 SiC박막 성장속도

Table 2. SiC film growth rate measured with SEM under various deposition conditions.

Run #	Input flow rate[a] of SiH_4(sccm)	Input flow rate of CH_4(sccm)	Temperature (℃)	Growth rate (μm/min)
1	6	4	650	0.028
2	6	6	650	0.032
3	6	12	650	0.038
4	6	24	650	0.044
5	6	4	750	0.065
6	6	6	750	0.081
7	6	12	750	0.086
8	6	48	750	0.117
9	6	4	800	0.092
10	6	6	800	0.110
11	6	12	800	0.127
12	6	24	800	0.142
13	6	4	850	0.135
14	6	6	850	0.153
15	6	12	850	0.167
16	6	24	850	0.182
17	6	48	850	0.200

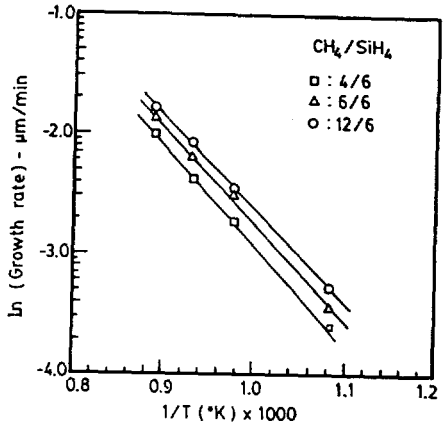

그림 4. 주입 CH_4/SiH_4 비에 따른 증착 속도 (전체 유속 = 1,000 sccm).

Fig. 4. SiC deposition rates as a function of deposition temperature at different input mole ratios. (total flow rate = 1,000 sccm)

Fig. 4에 CH_4/SiH_4의 농도 비에 따른 증착속도의 온도 의존성을 나타내었다. CH_4/SiH_4의 비에 상관없이 증착반응의 활성화 에너지는 15Kcal/mole정도 되었다. 이것으로부터 CH_4의 부분압이 변화함에 따라 증착반응의 율속 반응 단계가 변화하지 않음을 알 수 있고 증착조건의 율속단계가 확산단계가 아님을 알 수 있다.

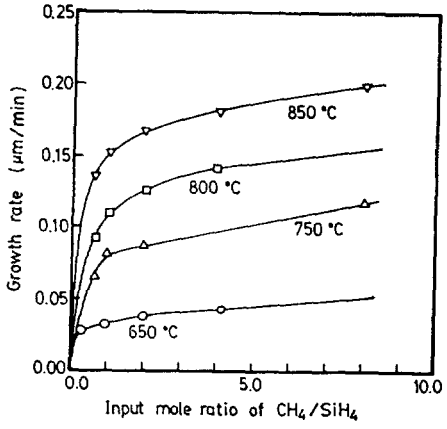

Fig. 5에 각각의 증착 온도에서 CH_4/SiH_4의 농도비에 따른 증착속도의 변화를 나타내었다. 여기서도 CH_4의 부분압이 증가함에 따라 증착속도가 CH_4/SiH_4의 비가 1보다 큰 경우는 CH_4의 농도에 선형적으로 증가함을 알 수 있으며, 증착온도에 상관없이 CH_4에 약 0.15차에 비례함을 알 수 있다. CH_4/SiH_4의 비가 1보다 작을 경우 증착 속도가 CH_4의 부분압에 대해서 급격하게 증가하는 것은 SiH_4가 같은 온도에서 CH_4보다 훨씬 더 분해되기가 쉽기 때문에 대부분의 표면 화합물이 Si(s)이기 때문이다. 그러나 CH_4가 SiH_4보다 과량으로 존재하면 평형에 의해서 C(s)가 Si 웨이퍼 표면에 더 많이 존재하게 되어 Si(s)와 경쟁적으로 증착 반응에 참여하게 된다[9]. 이러한 결과로부터 증착속도는 SiH_4와 CH_4의 농도에 어떠한 차수를 가지고 비례함을 알 수 있다.

3.2 증착 반응속도식의 모사화

본 연구에서는 다음과 같이 bimolecular reaction에 의해 SiC 박막을 형성하는 증착계에 대해 kinetic model을 세웠다.

$$SiH_4(g) + CH_4 \rightarrow SiC(s) + 4H_2(g)$$

표면흡착, 반응, 탈착에 대해 이론적으로 가장 많이 응용되는 Langmuir-Hinshelwood 반응기구 혹은 Hougen-Watson 반응기구는 두개의 vacant site에 흡착되는 반응기체가 표면 반응에 의해 생성물을 형성한다는 반응속도식으로서 표면반응이 율속단계인 것을 가정한 이론이다. 본 연구에서는 SiC증착 반응에 대해 Langmuir-Hinshelwood

반응기구의 일종인 Rideal-Eley 반응기구를 가정하였는데, 이것은 Langmuir-Hinshelwood 반응기구의 경우는 CH_4의 부분압이 증가함에 따라서 반응속도가 CH_4의 부분압에 반비례하여 감소하여야 하는데 반하여 Fig. 5에 나타나듯이 반응속도가 증가하기 때문이다.

Step 1. Vacant site에서의 흡착

$$SiH_4(g) + * \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SiH_4^* \quad (K_S = k_1/k_{-1})$$

$$CH_4(g) + * \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} CH_4^* \quad (K_C = k_2/k_{-2})$$

Step 2. 표면반응

$$SiH_4^* + CH_4(g) \longrightarrow SiC(s) + 4H_2(g)$$

$$CH_4^* + SiH_4(g) \longrightarrow SiC(s) + 4H_2(g)$$

Vacant site의 분율 θ_V와 흡착된 SiH_4 및 CH_4의 분율 θ_S, θ_C 그리고 반응물의 분압 및 흡착평형 상수 K를 사용하여 step 1에 대해서 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$K_S\theta_V P_S = \theta_S \quad \text{where } P_S = P_{SiH_4}$$
$$K_C\theta_V P_C = \theta_C \quad \text{where } P_C = P_{CH_4}$$
$$\theta_V + \theta_S + \theta_C = 1.0$$

Step 2가 율속단계이면 다음과 같은 증착속도식이 얻어진다.

$$-r_S = kP_C\theta_S = \frac{kK_SP_SP_C}{1+K_SP_S+K_CP_C}$$

$$-r_C = kP_S\theta_C = \frac{kK_CP_SP_C}{1+K_SP_S+K_CP_C}$$

증착반응 속도=

$$(-r_S)+(-r_C) = \frac{k_1P_SP_C}{1+K_SP_S+K_CP_C} \qquad (1)$$

$$(k_1 = k(K_S+K_C))$$

한편 또다른 형태의 반응속도식으로는 반응물의 부분압에 대해 m차인 반응속도식을 세울 수 있다.

$$-r_A = k(P_SP_C)^m \qquad (2)$$

이 식은 흡착, 탈착등의 반응기구를 고려하지 않고 overall reaction rate를 온도와 분압의 함수로만 나타낸 것이다.

Table 2의 증착속도(실험 data)를 nonlinear parameter estimation 방법으로 회귀분석하여 식(1)과 (2)의 반응속도상수들을 구하였다. 사용한 방법은 nonlinear least square method인 Marguardt algorithm[10]이며, 다음의 objective function을 최소화하는 parameter를 찾는 것이다.

$$F(\underline{\xi}, \underline{B}) = \sum_{i=1}^{N} (g_{exp} - cr_A)^2$$

g_{exp}는 실험 결과인 증착속도이며, c는 반응 속도식으로부터 박막의 두께를

계산할 때 필요한 상수이고, r_A는 반응 속도로서 실험 조건들(ξ)과 반응속도 상수(B)의 함수이다.

반응속도식(r_A)의 모델을 식(1)과 (2)의 두가지 형태로 가정하였을 때 각 식에서 사용되는 parameter(rate constant)들을 실험결과로부터 회귀분석하여 얻은 결과는 Table 3 및 Table 4와 같다. 800°K 이하에서는 K_S가 K_C보다 매우 크다 (참고 Table 5). 따라서 낮은 온도에서는 SiH_4의 흡착량이 CH_4보다 클 것으로 생각되며, 열역학적 계산으로부터 예상했던 두 반응물간의 반응성의 차이에 대한 경향과 일치한다[9].

표 3. Rideal-Eley 반응속도식에서의 속도론적 상수

Table 3. Kinetic parameters in Rideal-Eley rate equation.

Parametar	Value
k_{10}	7.06×10^{-8}gmole/m²sec.Pa²
E_1	6481.5 cal/gmole
K_{S0}	0.82×10^{-10}Pa⁻¹
E_S	−35766.0 cal/gmole
K_{C0}	7.3×10^{-4} Pa⁻¹
E_C	−4985.0 cal/gmole

$$\text{reaction rate} = \frac{k_1 P_{SiH4} P_{CH4}}{1+K_S P_{SiH4}+K_C P_{CH4}} \quad (\text{gmole/m}^2\text{sec})$$

$k_1 = k_{10}\exp(-E_1/RT)$

$K_S = K_{S0}\exp(-E_S/RT)$

$K_C = K_{C0}\exp(-E_C/RT)$

k_{10}, E_1, K_{C0}, E_C : from regression

K_{S0}, E_S : from Wilke's results[11].

표 4. m차 반응속도식에서의 속도론적 상수

Table 4. Kinetic parameters in m-th order rate equation.

Parameter	Value
k_0	2.02×10^{-2}gmole/m²sec.Pa^{2m}
E	14800.0 cal/gmole
m	0.152

reaction rate $= k(P_{SiH4}P_{CH4})^m$(gmole/m²sec)

$k = k_0\exp(-E/RT)$

표 5. 여러 증착 온도하에서의 K_S와 K_C

Table 5. K_S and K_C at different temperatures.

	400° K	800° K	1200° K
K_S	2.9×10^{0}	4.8×10^{-1}	2.7×10^{-4}
K_C	3.9×10^{-1}	1.7×10^{-2}	5.9×10^{-3}

회귀분석하여 얻은 반응 속도식으로부터 계산한 증착 속도와 실험결과와의 비교를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 0.15차의 총괄 반응 속도식이 Rideal-Eley 반응속도식보다 실험치와 더 잘 맞음을 알 수 있다. Rideal-Eley의 반응기구는 표면 반응이 율속 단계라고 가정한 것으로서 만일 이 가정이 맞지 않는다면 모델에 의해 구한 결과가 실제와는 차이를 보이는 것이 당연하다. Fig. 4에서 증착 반응속도로 부터 구한 활성화 에너지가 약 15kcal/mole임을 알 수 있는데 비균일계 반응계에서 표면 반응이 율속단계인 경우의 값보다는 약간 낮고, 흡착속도의 활성화 에너지보다는 훨씬 큰편이다. 따라서 SiC의 증착 반응속도가 1000° K 이하에서는 완전히 표면 반응에 의해서 지배되지는 않는다고 보아지며, 그렇다면 전이(transition) 영역에서 반응이 진행되리라 생각된다. silane의 흡착 평형상수 K_S가 메탄의 흡착 평형상수 K_C보다

훨씬 크기 때문에 silicon wafer 표면에서 silane이 주로 존재하게 된다. 흡착된 silane과 CH_4가 반응하여 SiC를 형성하기 때문에 silane입장에서 보면 SiC로 반응되는 속도가 흡착되는 속도보다 느려서 표면에 silane이 존재하게 된다. CH_4는 흡착된 양이 적으므로 곧 SiC로 반응을 하여서 표면에 거의 존재하지 않는다. 따라서 CH_4를 기준으로 하면 증착반응이 확산속도가 율속단계가 되고 silane을 기준으로 하면 표면 반응이 율속단계가 된다. 이러한 것을 전이영역이라고 볼 수 있다. Table 3에서 구한 silane의 흡착상수 K_{sc}와 E_s는 silane이 증착되는 반응에서의 문헌치로 부터 얻어서 사용하였기 때문에 SiH_4와 CH_4가 함께 반응에 참가하는 경우와는 차이가 있을 것으로 생각된다.

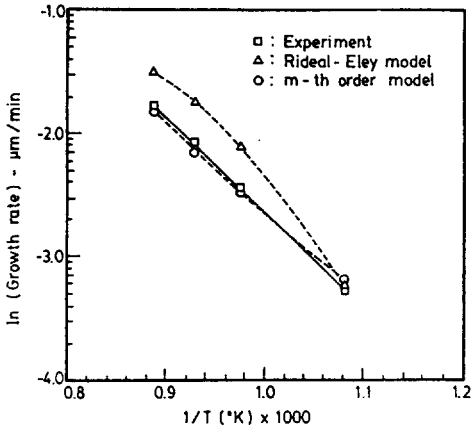

그림 6. 증착온도에 따른 실험 증착속도와 모사화된 증착 속도식에서 계산된 증착속도의 비교
(증착조건 = 1 기압, 전체유속 = 1,000 sccm, SiH_4 유속 = 6 sccm, CH_4 유속 = 12 sccm)

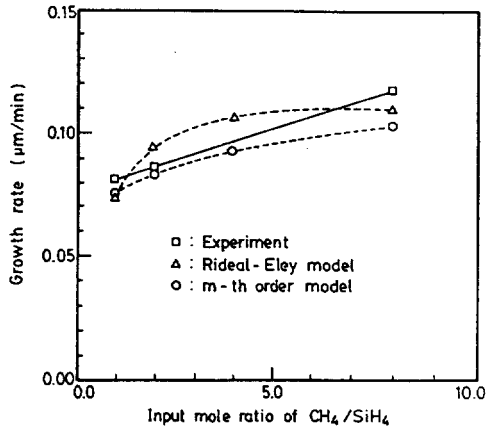

그림 7. 주입 CH_4/SiH_4비에 따른 실험 증착속도와 계산된 증착속도와의 비교
(증착조건 = 1기압, 전체유속 = 1,000 sccm, 온도 = 750 °C, SiH_4 유속 = 6 sccm).

Fig. 7. Comparison of calculated deposition rates with experimental data as a function of input mole ratio.
(1 atm, total flow rate = 1000 sccm, surface temperature = 750°C, SiH_4 flow rate = 6 sccm)

4. 결 론

수평형 화학 증착기를 사용하여 1기압, 650−850℃의 범위에서 SiH_4, CH_4, H_2의 기체 반응물로부터 silicon 웨이퍼 위에 무정형 SiC 박막을 얻을 수 있었다. 온도에 따른 증착 속도의 변화로부터 기체 조성과 상관없이 활성화 에너지는 15kcal/mole로 나타났다. 표면반응이 율속단계임을 가정한 경우의 Eley-Rideal 반응기구에서 부터 구한 반응속도식은 실험 결과와 약간의 차이가 있었으며, SiH_4와 CH_4의 m차에 증착속도가 비례한다고 가정한 반응속도식이 실험 결과를 잘 설명할 수 있었다. 이때 얻어진 반응 차수는 0.15이고 활성화 에너지도 15kcal/mole로 겉보기 활성화 에너지와 일치하였다. Eley-Rideal 반응 기구에서 부터 얻어진 SiH_4 흡착 평형상수 K_S와 CH_4 흡착 평형상수 K_C값으로부터 1000° K이하에서는

K_s가 K_c보다 커서 SiH_4가 주로 흡착됨을 알 수 있고 이 결과는 Gibbs 자유에너지 최소화 방법에 의한 평형상태의 결과와도 일치한다.

참 고 문 헌

1) S.M. Sze : "VLSI Technology", 1st ed., McGraw-Hill, New York, NY (1983).
2) S.Rhee and J. Szekely : J. Electrochem. Soc., 133, 2194(1986).
3) H. Moffat and K.F. Jensen : J. Cryst. Growth, 77, 108 (1986).
4) R.B. Campbell and T.L. Chu : J. Electrochem. Soc., 113, 825(1966).
5) J.M. Harris, H.C. Gatos and A.F. Witt : J. Electrochem. Soc., 118, 335 (1971).
6) P. Liaw and R.F. Davis : J. Electrochem. Soc., 132, 642(1985).
7) W.A.P. Claassen and J. Bloem : J. Cryst. Growth, 51, 443(1981).
8) R.F.C. Farrow : J. Electrochem. Soc., 121, 899(1974).
9) J.H. Ko and S.I. Woo : to be submitted to KJChE(1989).
10) D.W. Marguardt : SIAM J., 11(2), 431 (1963).
11) T.E.Wilke, K.A. Turner and C.G. Takoudis : Chem. Eng. Sci., 41, 643 (1986).

(1991년 4월 7일 접수)