

Chemical Vapor Deposition

※ 화학증착법; 일반적으로 가열된 기판 표면부근에 또는 그 위에서 발생한 화학적 반응에 의한 증기로부터 고체물질이 증착되어지는 공정.- 박막, 분말, 단결정 형태로 얻어질 수 있다.

※ 장점

- ① 피복력이 우수하고 균일하며 복잡한 기판에도 코팅이 가능하다.
- ② 일정한 형태를 지닌 기판위에 국부적, 선택적 증착이 가능 (표면의 반응성에 따라)
- ③ 입자구조와 우선방위 제어가 가능 (표면반응속도 vs 화학반응속도)
- ④ 미립자의 코팅에도 적용 가능 (기판의 형태에 관계X)

※ 단점

- ① 기판의 융점온도 이하에서만 코팅이 가능
- ② 기판이 반응가스들에 화학적으로 안정한 상태에서 반응물들 간의 적당한 화학반응이 있어야 한다.
- ③ 공정 중에 가열에 의하여 증착된 박막의 물성저하가 없어야 한다.
- ④ 기판과 코팅 층간의 열팽창 계수가 유사해야 한다.

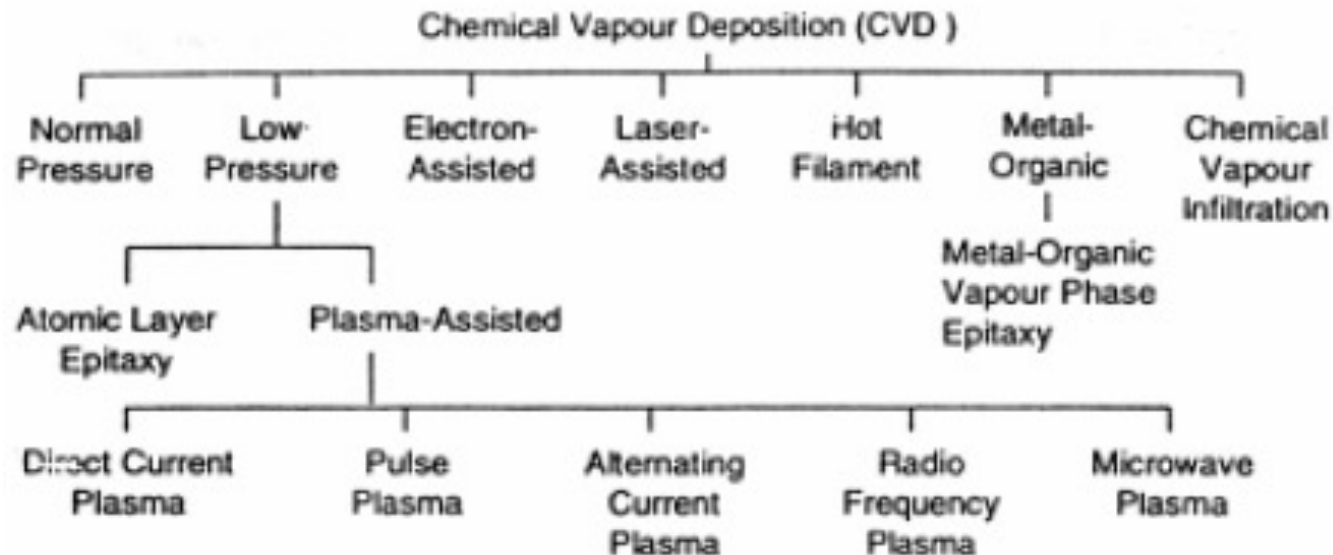


※ 응용분야

- ① 전자산업; 유전체, 전도체, 부동태층, 산화방지막, 에피택시층
- ② 내마모 및 내식코팅
- ③ 광섬유 생산
- ④ 고온재료(텅스텐, 세라믹 등)의 제조
- ⑤ 태양전지, 고온 섬유복합체, 크기가 잘 조절된 입자의 생산

※ CVD 공정의 종류

- ① Thermally activated CVD (단순,안정적, 고품질 but 고온으로 기판 제한)
- ② Low pressure CVD (LPCVD) (고품질 but 고온)
- ③ Plasma enhanced CVD (PECVD) (저온공정 but 플라즈마 복잡, 손상가능)
- ④ Optical CVD (초저온 but 제한적)
- ⑤ Metal-organic CVD (MOCVD) (화합물 가능 but, 가격, 독성, 정밀제어필요)



CVD 반응의 이론적 고찰

I) CVD 공정의 개요

- ① 반응가스의 유입
- ② 가열된 기판 표면 또는 그 근처에서의 화학반응-열역학에 의해 지배
- ③ 반응물들의 기판으로 이동, 기체생성물의 기상으로 이동- 확산에 의해 지배

* 막의 생성속도를 지배하는 요인 : 기판 표면에서의 반응가스의 질량이송속도와 기판 표면에서의 반응가스의 표면반응속도

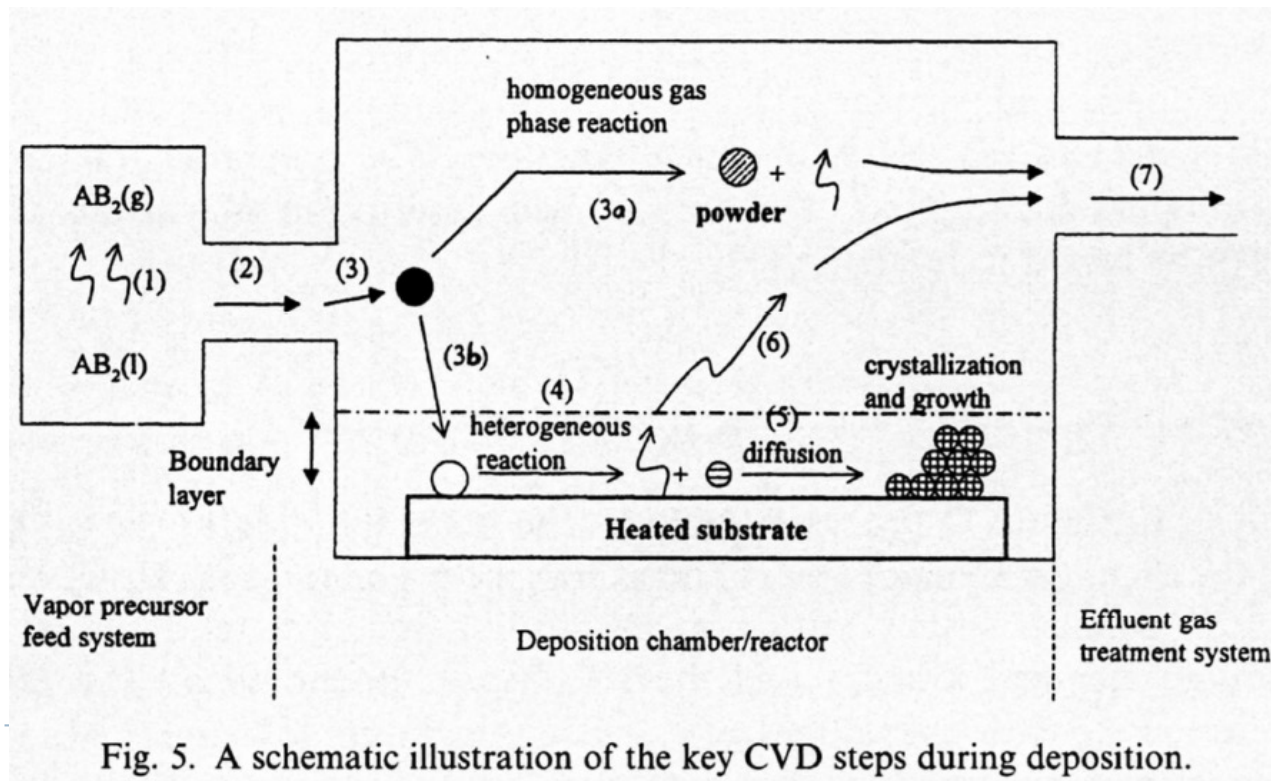
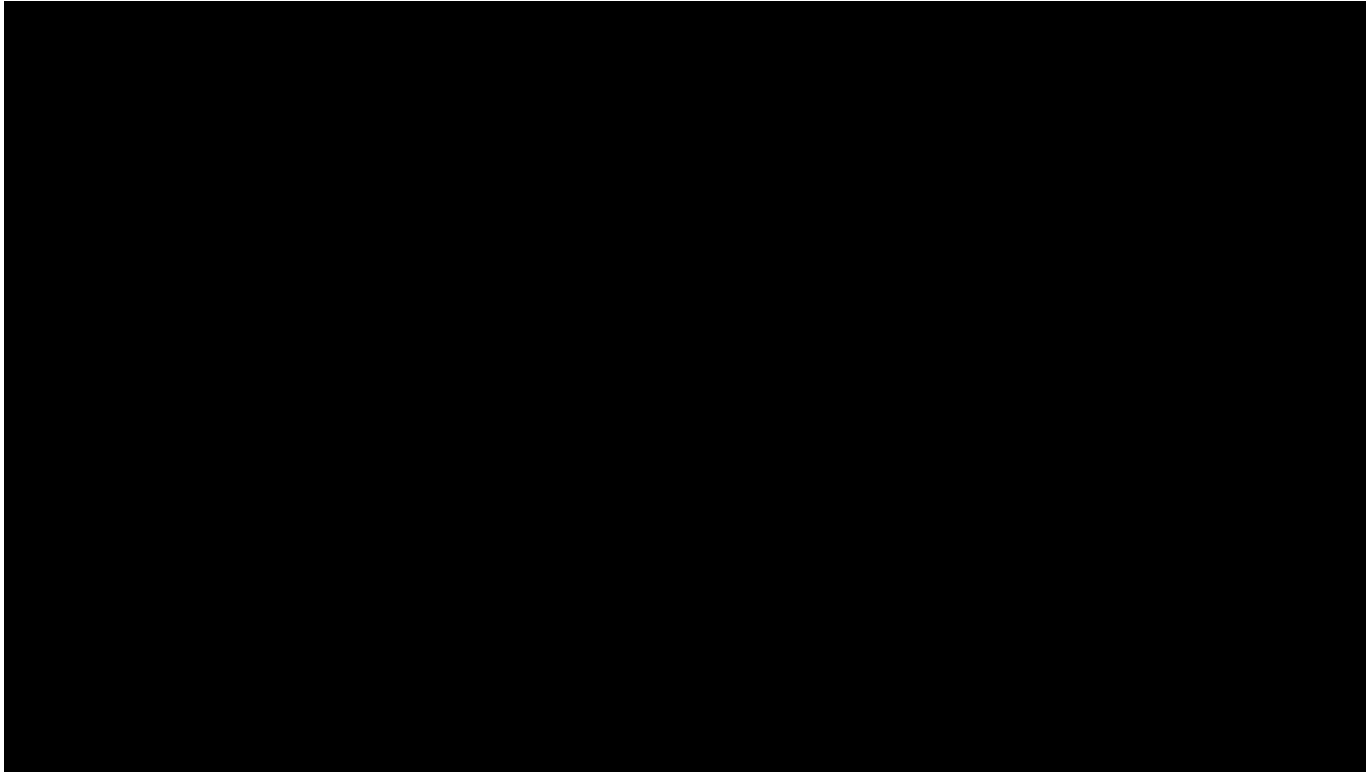


Fig. 5. A schematic illustration of the key CVD steps during deposition.



<https://www.youtube.com/watch?v=hkYb35e5JGo>



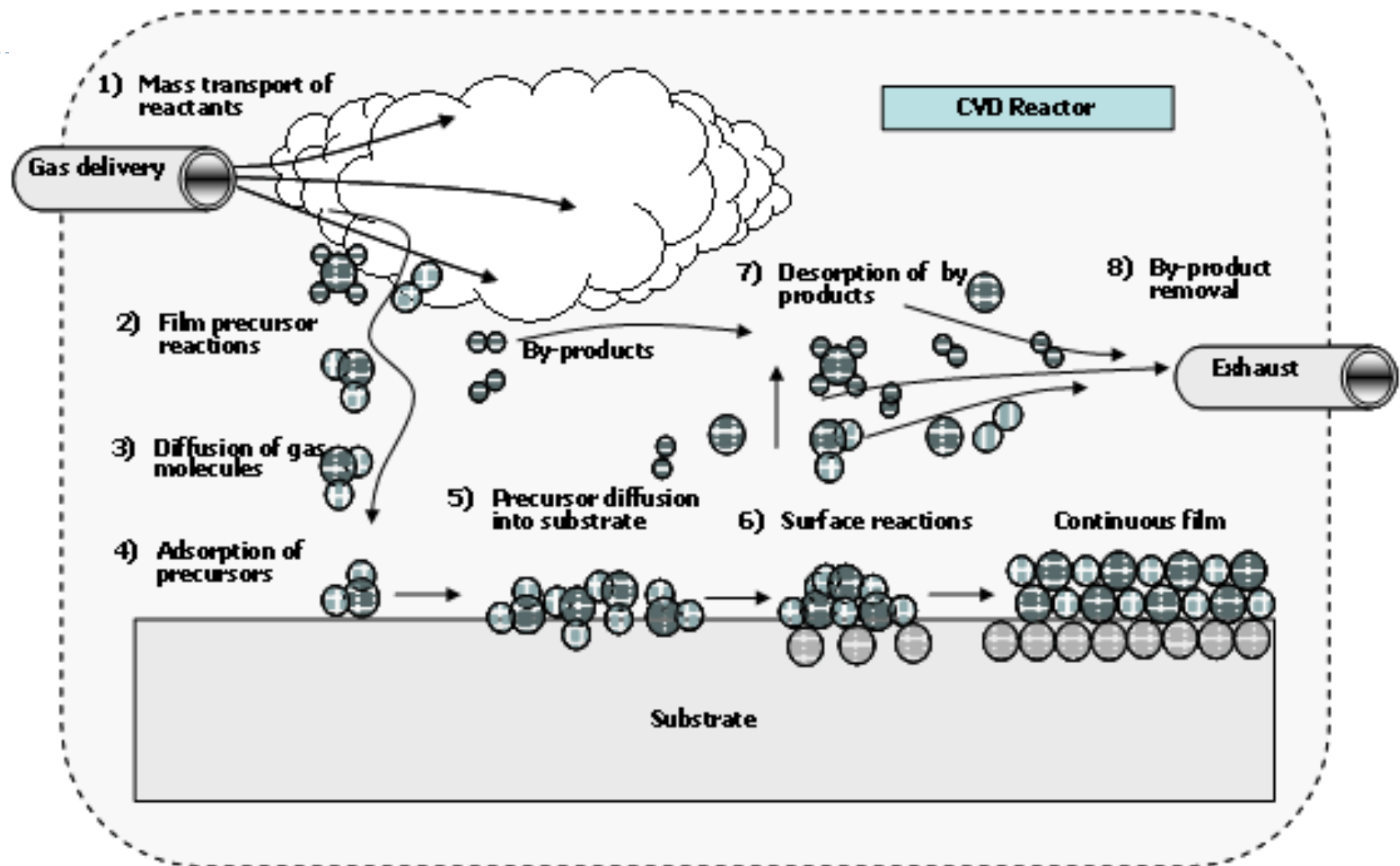
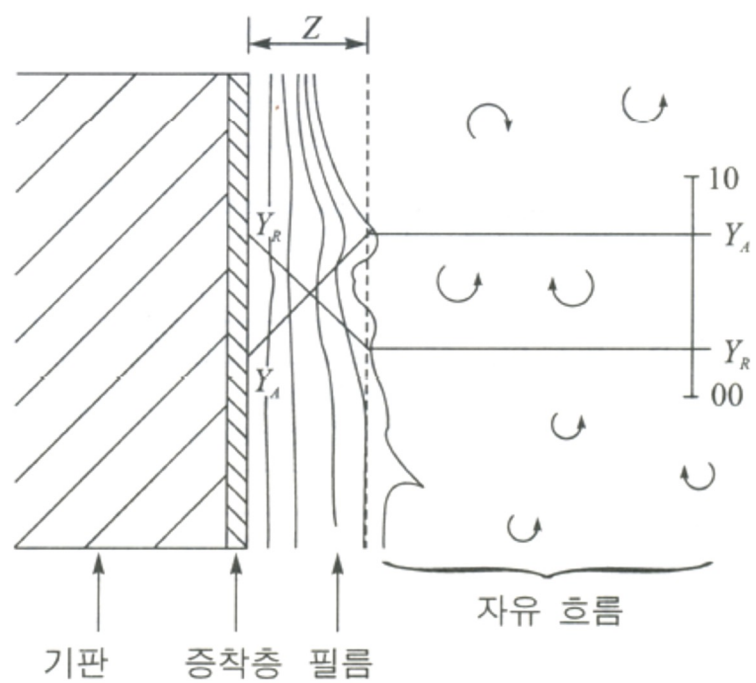


그림 12·4

증착에 대한 단순 확산모델



CVD 반응의 종류

CVD 공정에서 사용되는 기본적인 다섯 종류의 화학반응은 다음과 같다.

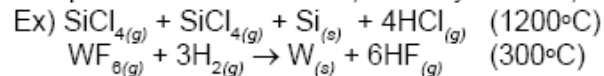
- (1) 열분해: 열분해는 보통 산소 없이, 열을 이용하여 혼합물을 분해
- (2) 산화(Oxidation) & 환원(Reduction) : 산화/환원 반응은 2개의 새로운 화합물의 형태와 함께 3,4개의 반응들의 조합
- (3) 광분해: 광분해는 결속을 깨뜨리는 에너지로 복사에너지를 이용하여 혼합물을 분해
- (4) 환원법: 분자와 수소를 반응시킴으로써 발생하는 화학적 반응
- (5) 산화작용: 산화작용은 원자 또는 분자를 산소와 반응시키는 화학반응

1. Pyrolysis

Pyrolysis involve the thermal decomposition of such as hydrides, carbonyls, and organometallic compounds on hot substrates. Ex) $\text{SiH}_{4(g)} \rightarrow \text{Si}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$ (650°C)

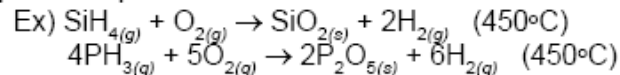
2. Reduction

Reduction reactions commonly employ hydrogen gas as the reducing agent to effect the reduction of such as gaseous species such as halides, carbonyl halides, oxyhalides, or other oxygen containing compounds.



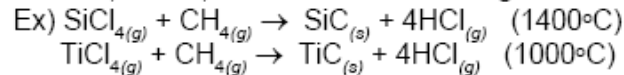
3. Oxidation

Two examples of important oxidation reactions are



4. Compound Formation

A variety of carbide, nitride, boride films and coatings can be readily produced by CVD process.



탄화 (Carburization): $2\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{SiC} + 6\text{H}_2$

질화 (Nitridation): $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ (700~800 degree)

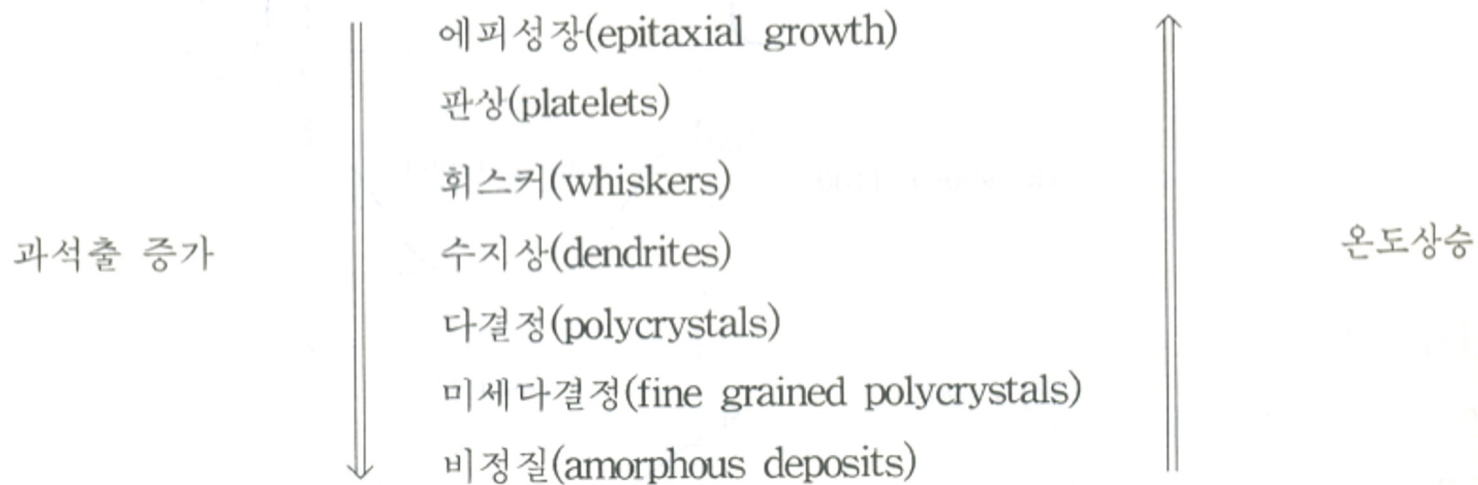
합성 반응 (Synthesis reaction): $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} + \text{AsH}_3 \rightarrow \text{GaAs} + 3\text{CH}_4$ (700 degree)

CVD 박막 구조

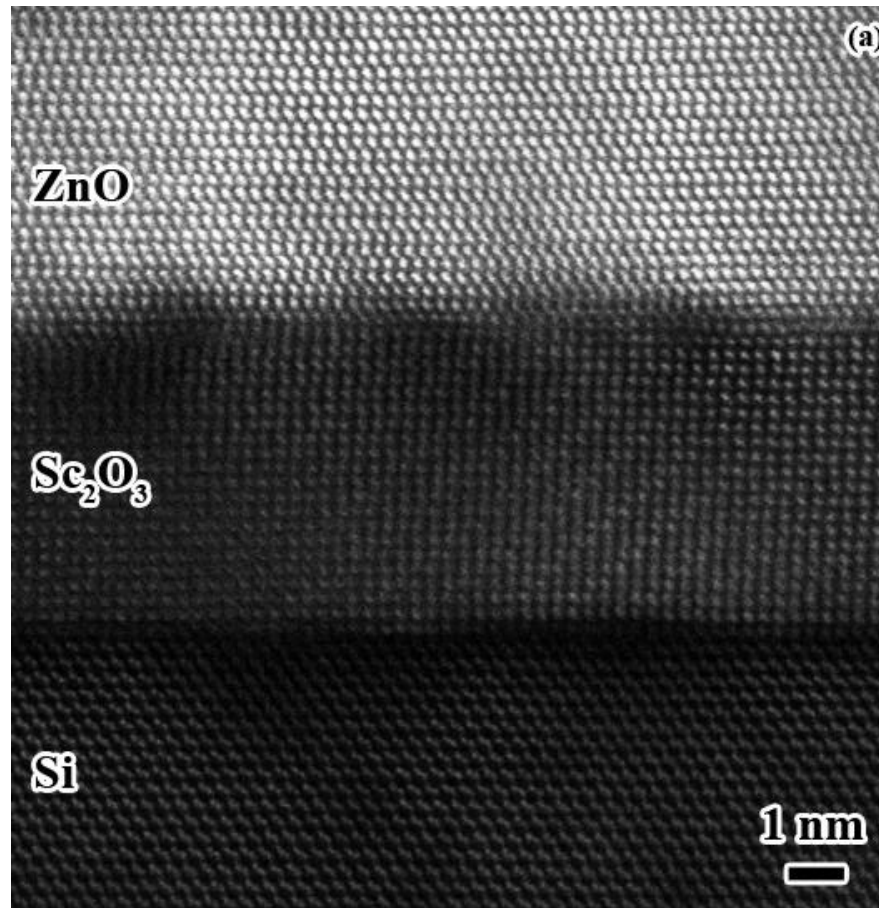
- * 박막의 구조는 과포화 농도와 온도에 의존
 - 온도가 낮으면 표면에서의 이동도 저하
 - 과포화가 증가되면 이동 전에 빠른 속도로 증착

그림 12·9

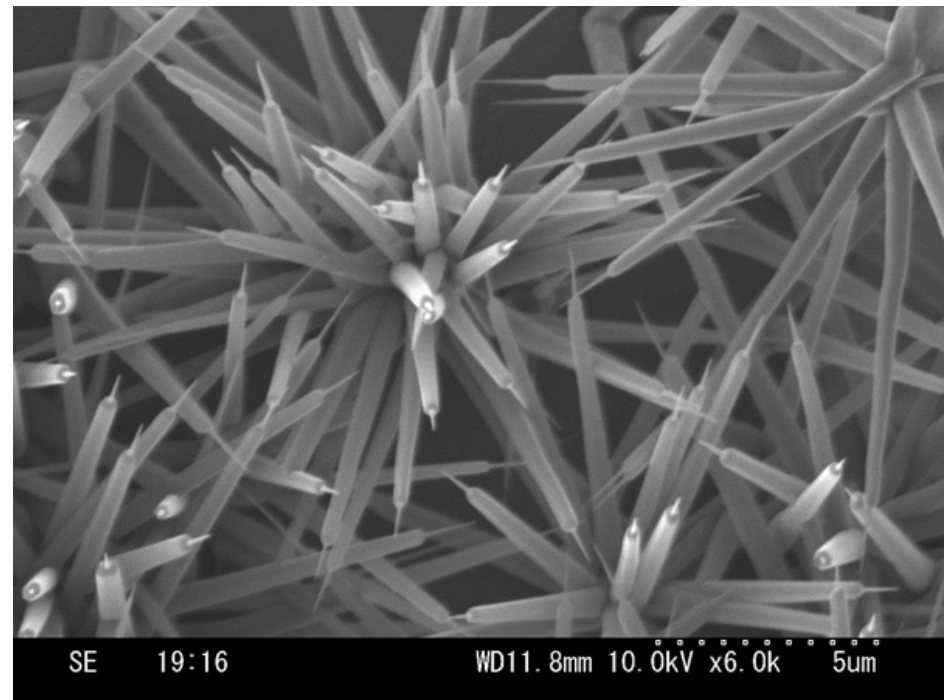
증착층의 구조에 미치는 온도와 과석출에 의한 영향



Epitaxial growth



Whiskers (Zinc oxide nanorod)



CVD의 종류

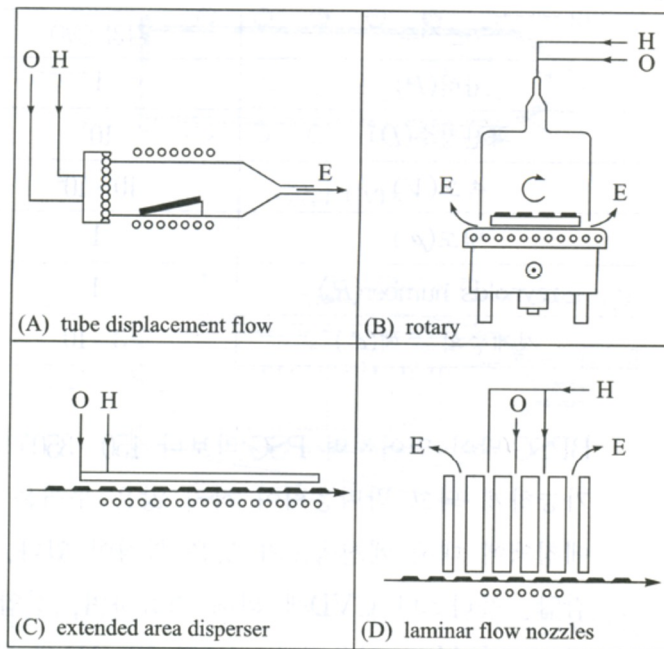
I) 열 (thermal) CVD

① 상압 CVD

- 상압 CVD의 경우 질량이송속도와 표면반응속도가 거의 같다
→ 기상중의 반응을 제어하기 위한 기판가열방식과 가스 유동방향의 길이를 짧게 하기 위한 다량의 케리어 가스가 필요
- 균일한 반응가스농도의 영역을 넓히는 것에 한계가 있고, 기판의 온도를 균일화하는 등의 어려움이 있다.

그림 12 • 10

상압 CVD 반응로의 구조



② 저압 CVD

(https://www.displaybank.com/_kor/research/markettrack_view.html?id=4222&&startPage=16)

LPCVD (low pressure CVD) 는 낮은 가격, 높은 생산 처리량, 우수한 막 특성 때문에 APCVD (Atmospheric pressure CVD) 보다 일반적으로 많이 쓰인다.

LPCVD는 중간 진공상태(약 0.1~5 torr)에서 작동하고, 200°C~900°C사이의 온도에서 사용된다. 일반적으로 산화 작용 형태의 반응로와 다중 공정실 집적기술은 LPCVD 공정에 사용 된다.

기체의 mass transfer는 입자간의 충돌에 영향을 많이 받으며, 입자의 평균 충돌 거리는 평균 자유행로(Mean free path)로 나타내며, 압력에 반비례한다. 또, 기체 상수의 확산 계수는 진공도가 클수록 커져서 확산이 진공도가 클수록 크게 일어난다.

확산 계수가 크기 때문에 에피층 성장 공정에서 기판의 불순물 농도의 영향에 의한 auto-doping 과 pattern shift가 거의 일어나지 않기 때문에 고집적 회로 소자를 제조하기 위한 thin 에피층 성장에 필수적인 공정이다.

반도체 공정에서는 주로 다음과 같은 공정에 사용되고 있다.

(1) TEOS의 분해에 의한 SiO₂ 증착

: 낮은 압력과 650~750°C사이의 온도에서 TEOS 분해

(2) SiH₄에 따른 SiO₂ 증착

: 상대적으로 낮은 450°C에서 SiH₄에 의해 증착

(3) Silicon Nitride 증착

: SiCl₂H₂와 NH₃를 감소된 압력과 700~800°C 에서 반응시켜 질화규소 발생

(4) Poly-Si 증착

: 575~650°C 사이에서 Silane Gas의 열분해에 의해 증착



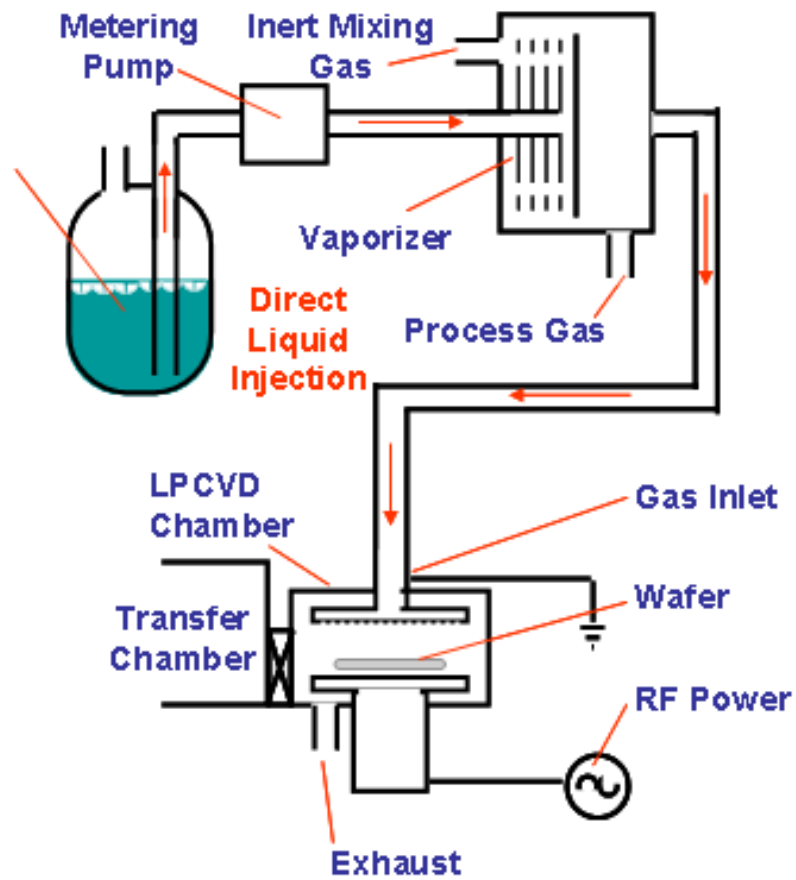
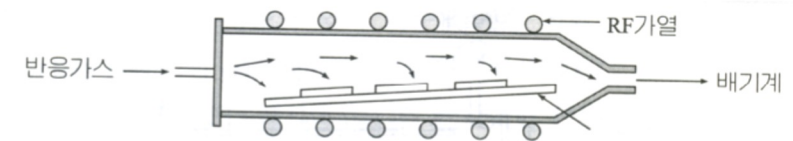
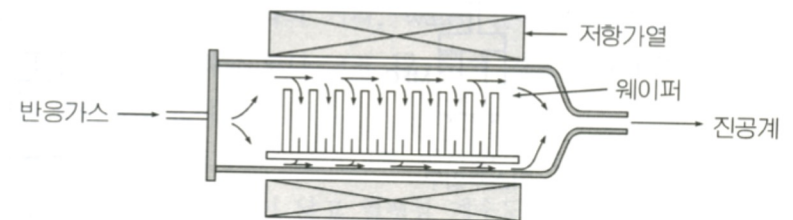


그림 12 • 12

감압 CVD반응로의 구조



<상압 CVD>



<감압 CVD>

2) Plasma CVD

- RF 또는 DC 플라즈마 여기에 의해 에너지가 높은 플라즈마 상태를 만들어 **반응가스의 화학결합을 저온에서 분해하여 활성화**시켜 입자간의 반응에 의해 CVD막을 형성하는 기술
- 플라즈마 반응은 열 CVD에 비하여 **반응이 매우 복잡하고** 생성요인으로는 가스유량, 고주파출력, 압력, 성장온도, 전극구조, 반응로의 구성 등이 있다.

PECVD는 플라즈마를 이용함으로써 **저온에서 박막형성이 가능**하고, 이러한 이유로 SiO₂, SiN_x, a-Silicon, Al 등을 450°C 이하에서 증착이 가능하다. 또한 유전 박막 증착에 있어서는 비교적 큰 증착 속도, 좋은 막질, 저온 증착이 가능한 점에서 장점을 가진다.

PECVD의 단점으로는 **증착 속도가 매우 낮고, 시스템의 반응 과정이 다양하여 모델링 하기가 어려운 점, 불순물 주입의 가능성이 증대되며, 화학 양론적 조성이 불일치 하는 점, Out gassing, peeling 또는 cracking 등의 문제 유발 가능성이 큰 것** 등이다.

반도체 공정에서는 주로 다음과 같은 공정에 사용되고 있다.

(1) SiO₂ PECVD

: 플라즈마 내에서 반응된 Silane과 산소 또는 산화질소, 이산화탄소에 의해 형성
약 350°C에서 이루어지며 산화물은 BSG나 PSG 또는 BPSG 증착을 구성하기 위해서 붕소와 인의 불순물을 첨가

(2) Silicon Nitride PECVD 증착

: STI나 Passivation 층에 적용된다. Silane Gas와 암모니아, 질소를 반응시켜 증착.

(3) Silicon Oxynitride PECVD 증착

: 200~250°C의 온도에서 산화질소와 함께 Si₃N₄를 반응시켜 증착

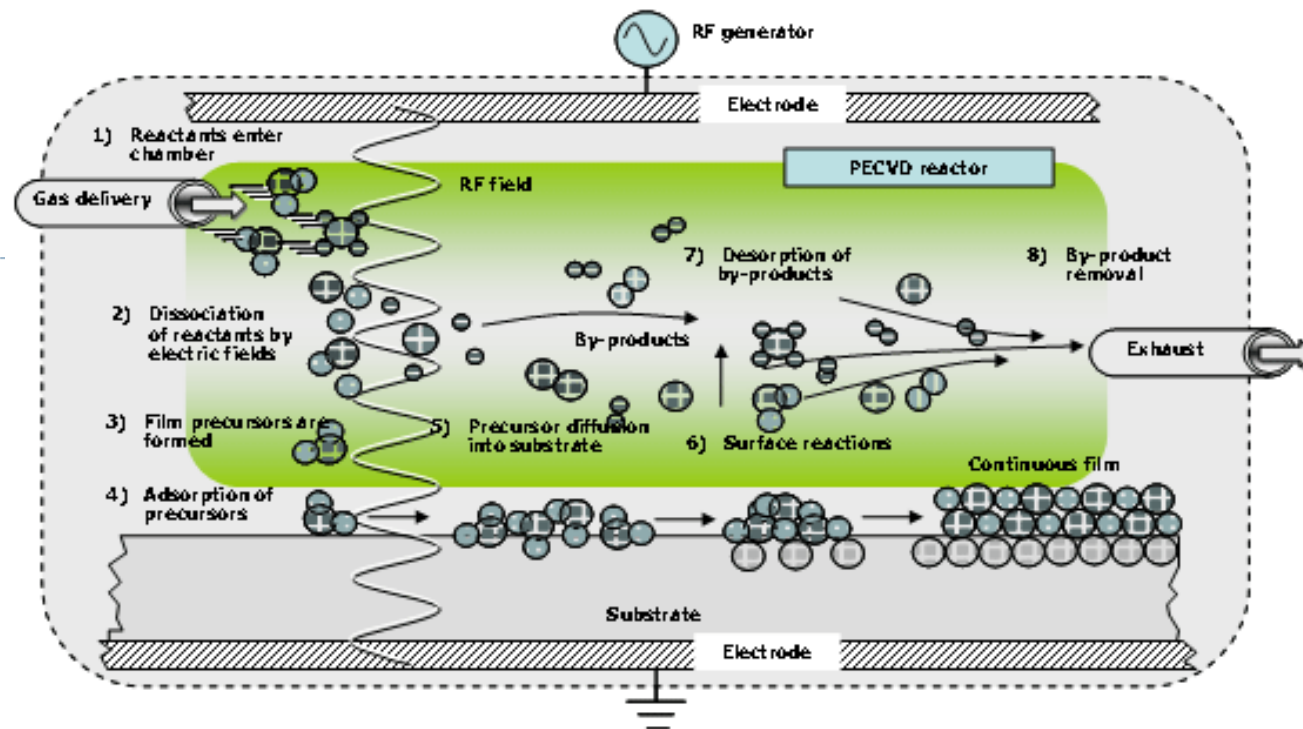
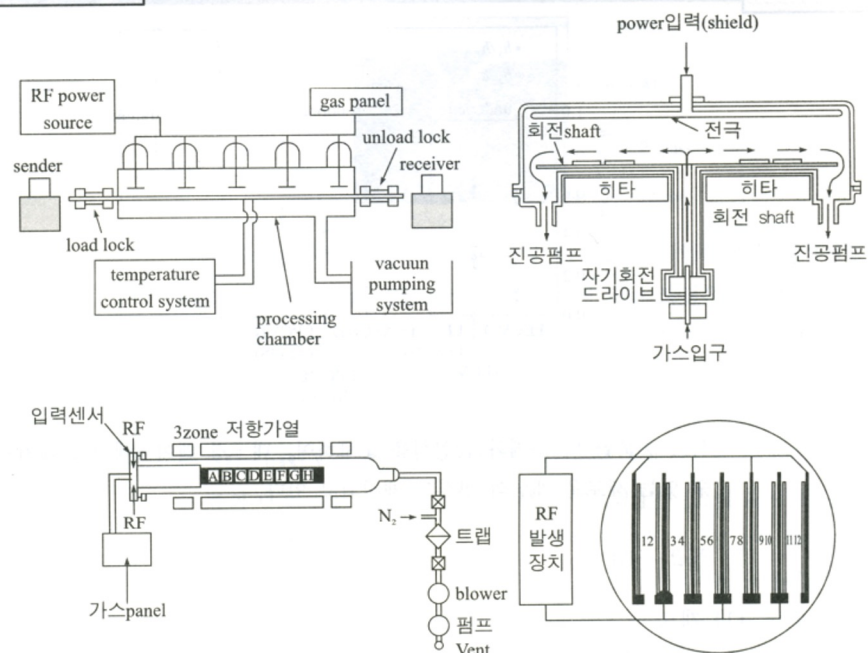


그림 12 • 19 플라즈마 CVD 장치구조의 개략

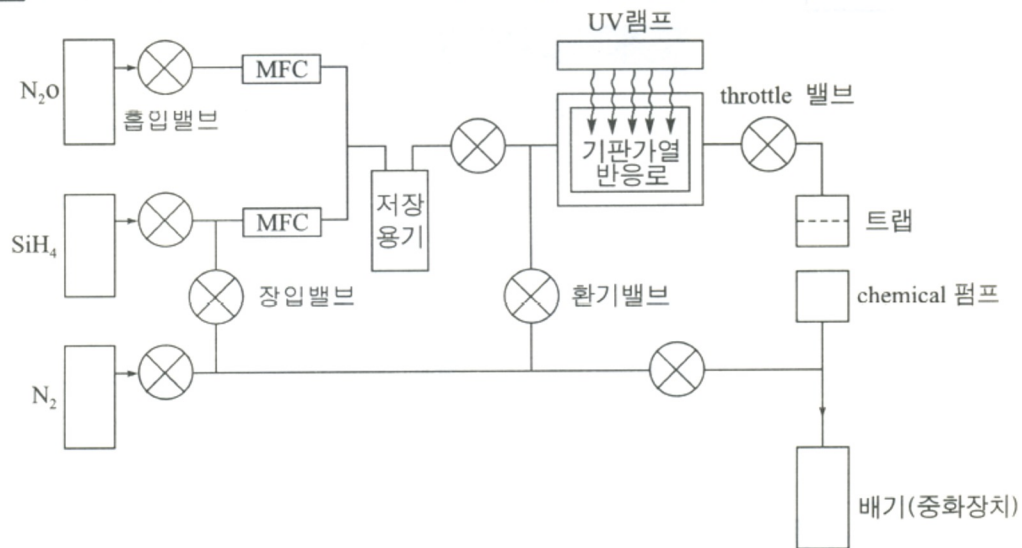


3) 광 CVD

· 열 CVD, Plasma CVD 에 비하여 저온에서 손상이 일어나지 않는 박막생성 가능

그림 12 • 26

광CVD(SiO_2) 장치 시스템



4) MOCVD

·유기금속 열분해법은 실온에서 비교적 높은 증기압을 갖는 유기금속을 이용한 박막 형성법이고, 성장층의 조성, 특성의 정밀제어가 가능

MOCVD는 금속 원자(이온계) 유기물에 리간드를 붙인 MO(Metal Organic) 전구체가 개발됨에 따라 기존의 염화물계 원료 등이 존재하지 않아 CVD 어려웠던 물질의 CVD 공정이 가능하게 되었다. MOCVD는 이에 따라 활발한 연구가 진행되고 있는 CVD 방법으로 매우 휘발성이 큰 유기금속 화합물을 사용한다. 일반적으로 이들 원료의 분해 온도가 낮기 때문에 저온에서의 Epitaxial 성장이 가능하고, 박막의 조성 및 증착 속도를 원료의 온도 및 Carrier Gas에 의해 제어할 수 있으며, 기판 위에서의 안정한 화학 반응에 의해 증착이 이루어지기 때문에 손상이 없는 양질의 박막을 얻을 수 있다. 단, 원료 물질들의 반응 에너지 차이로 인해 기화 및 분해의 정도를 적절히 조화시키기가 어렵다. 염화물계 원료는 증발 온도와 열분해 온도가 높다는 단점이 있기 때문에 현재는 대부분 유기 금속 원료가 사용되고 있다. 유기 금속 원료는 알킬계, 알콕사이드계, β -diketonate, 기타 등으로 분류할 수 있으며, 금속과 결합되어 있는 리간드를 다른 유기물 리간드로 바꿈으로써 원료의 성질을 조절할 수 있다.

반도체에서 사용되는 MOCVD 박막 공정은 다음과 같다.

- (1) CVD Al: DMEAA, DMAH
- (2) CVD Cu: DvVTMS, Cuhfac
- (3) CVD Ta₂O₅: Ta(OC₂H₅)₅
- (4) CVD BST: Ba(thd)₂, Sr(thd)₂, TiO(thd)₂
- (5) CVD PZT: Pb(thd)₂, Zr(thd)₄, TiO(thd)₂



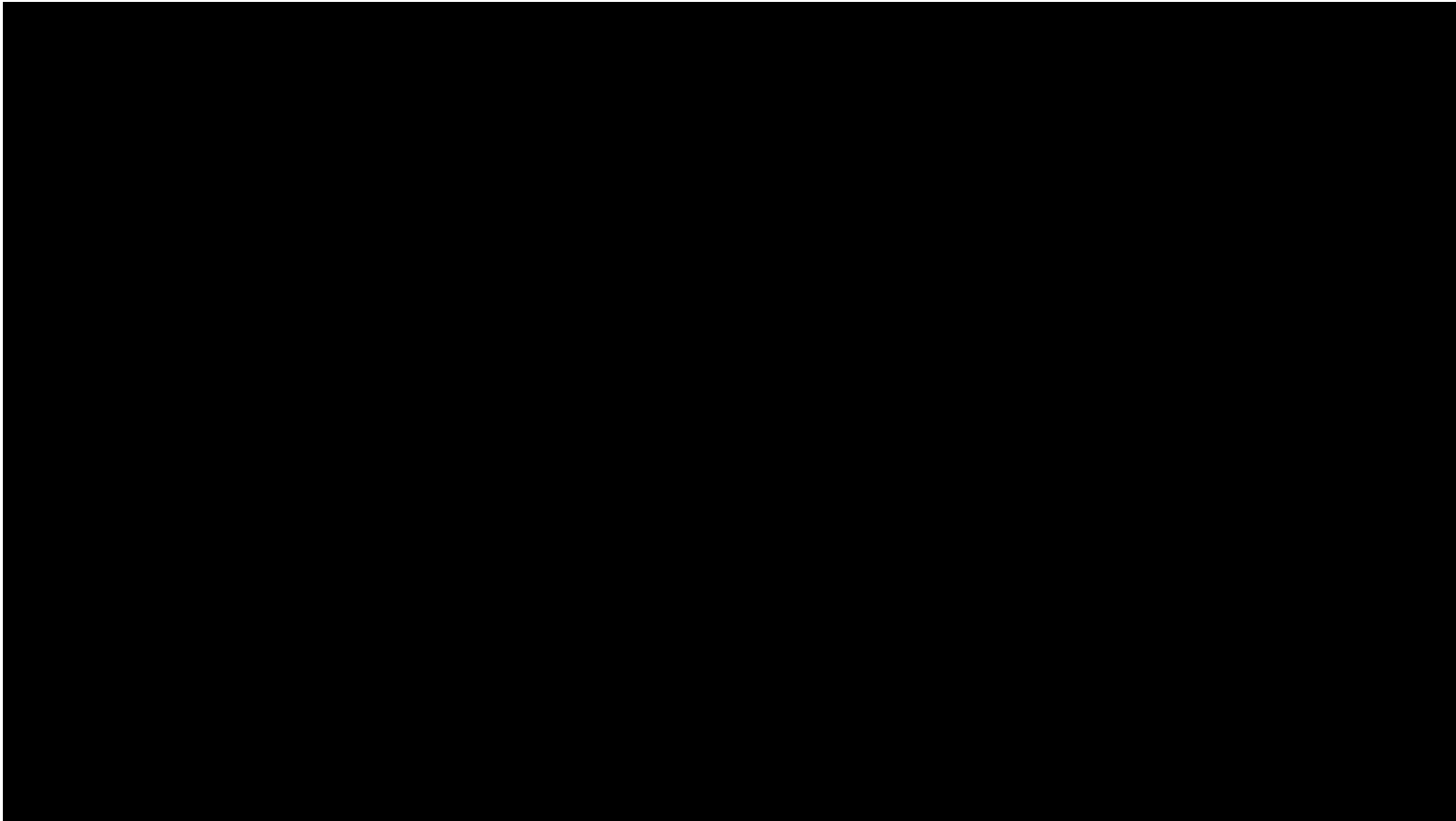
ALD

ALD 기술은 CVD 기술과 달리 반응 원료를 각각 분리하여 공급하는 방식으로 한 Cycle 증착 시에 표면 반응에 의해 Monolayer 이하의 박막이 성장되게 된다. 어떠한 원료 물질을 이용하여 AB라는 화합물을 증착할 경우 CVD와 ALD의 가장 큰 차이점은 반응 원료를 함께 공급하는가 아니면 각각 분리하여 공급하는가 하는 것이다. CVD에서의 반응은 반응 원료를 동시에 공급하면서 이루어지며, 이 때의 반응 원료는 기판 위에 흡착하였을 때 열분해 반응에 의해 리간드가 떨어져 나가 분산물로서 확산하여 외부로 빠져나가게 되고, 기판 위에 흡착된 원자들이 Migration하여 A-B 결합을 이루며 Island를 형성하여 박막이 성장하게 된다. 그래서 CVD에서는 ALD에서와 같은 Cycle의 개념이 없으며, 반응 원료가 공급되는 시간 동안 연속적으로 박막의 증착이 이루어지게 된다.

또한 CVD의 경우 기판에 흡착된 반응 원료의 리간드는 열분해에 반응에 의해 충분히 분해가 잘 이루어져야 하나 ALD의 경우 기판 위에 흡착된 반응 원료의 리간드는 이후에 공급되는 다른 반응 원료와 화학 반응을 통해 제거되며 열분해 반응을 억제하기 위해 CVD보다 낮은 온도에서 증착 과정이 진행된다.

특히, ALD 공정은 최근 Capacitor 절연막(Al_2O_3 , HfO_2 , or lamination structure of Al, Hf)의 형성이거나 Gate 절연막(HfO_2 , HfSiO_x , ZrO_2) 형성에 주로 사용되고 있다.





<https://www.youtube.com/watch?v=CvkF-trrVvA>



	장점	단점
PVD	저온 증착 가능 & 불순물 적음	Bad Step Coverage
	모든 물질 증착 가능 & Adhesion 우수	얇은 두께 Control 및 조성 조절 불가
CVD	Doping/조성 조절 및 두께 Control 유리	반응변수 복잡하고 Toxic Gas 사용에 의한 위험요인
	Step Coverage 우수	장치 복잡
ALD	CVD 대비 저온 공정 가능 & 우수한 Step Coverage	CVD 대비 Throughput 낮음
	CVD 대비 조성 및 두께 Control 우수	장치 복잡

