

화학기상증착법(CVD)을 이용한 진공 박막 공정기술

<http://dx.doi.org/10.5757/vacmag.1.3.9>

홍완식

Thin Film Vacuum Process Technology via Chemical Vapor Deposition Methods

Wan-Shick Hong

Vacuum growth of thin films via chemical vapor deposition (CVD) methods has been extensively used in modern semiconductor and flat panel display industries. The CVD processes have a wide range of variation and are categorized according to their working conditions, power sources, precursor materials, and so forth. Basic components and process steps common to all CVD branches are discussed. In addition, characteristics and applications of two major CVD techniques - LPCVD and PECVD - are reviewed briefly.

요즘 우리는, 불과 몇 년 전 공상과학 영화에서 보았던 첨단 기기와 장치들이 어느 새 우리 생활에 깊숙이 들어와 있는 것을 종종 경험하곤 한다. 이러한 현란한 변화의 중심에는 진공 기술을 활용한 박막 공학이 자리하고 있다. 지난 수십 년에 걸친 연구개발의 결과로 수 나노미터에서 수 마이크로미터 수준의 두께를 갖는 다양한 종류의 박막을 자유자재로 증착(deposition)하고 식각(etching)할 수 있게 됨에 따라 집적회로, 평판 디스플레이 등을 비롯한 첨단과학의 제반 분야에서는 나날이 비약적인 발전을 거듭해 왔다.

마이크로프로세서, 메모리, 디스플레이 등의 정보처리 소자를 제조하는 데 있어서는, 빠른 속도로 전기신호를 단속해 주는 수많은 미세 단위의 스위치들을 얼마나 균일하게(uniform) 그리고 믿을 만하게(reliable) 만들어 낼 수 있는지가 그 핵심 요소라고 할 수 있다. 이러한 전기스위치들을 만들기 위해서는 전기적으로 도체, 반도체, 절연체의 특성을 각각 나타내는 여러 층의 얇은 막을 매우 정밀하게 형

성할 수 있어야 한다. 이 글에서 다루고자 하는 화학기상증착법(이하 CVD)은, 금속 박막은 물론이고, 특히 원자들이 리 결합하는 데 비교적 큰 에너지를 필요로 하는 반도체 및 절연체 물질의 미세박막을 형성하는 데 널리 사용되는 기술이다.

박막 증착 기술의 분류

모든 학문적 용어가 다 그렇듯이, CVD도 그 이름을 잘 분석해 보면 원리와 특징을 쉽게 유추할 수 있다. 영어는 우리말과 어순이 반대이므로 끝에서부터 살펴보자. 먼저 deposition이란 말에는 '퇴적'이란 뜻이 있다. 즉, 유체인 강물에 고체성분인 토사 및 부유물들이 쓸려 내려오면서 강바닥에 가라앉아 딱딱한 퇴적층을 이루듯이, CVD는 기본적으로 유체에 의해 분자나 이온들이 운반되어 와서 기판 위에 고체의 박막 층을 형성하는 것이다. 앞에 vapor란 말이 붙었으니 박막을 만드는 데 필요한 원소를 포함하는 유체는 기체상태가 될 것이며, chemical이란 단어는 화학적 반응을 의미하는 것이니 원료 기체 내에 포함되어 있던 원소들이 화학반응을 거쳐 고체로 변하는 것을 의미한다. 즉, 단순히 물리적 변화만을 일으키는 물리기상증착(Physical Vapor Deposition, PVD)와 대비되어, CVD에서는 원료 기체의 조성과 최종 박막이 서로 다른 화학적 조성을 갖게 된다.

화학 반응이 제대로 일어나기 위해서는 여러 가지 공정 조건 및 환경이 정밀하게 제어되어야 하며, 원료 기체가 자발적으로 화학 반응을 일으키도록 활성화시키기 위한 에너

〈저자 약력〉

홍완식 교수는 1995년 미국 U.C.Berkeley에서 재료공학 박사학위를 받았으며, 로렌스버클리연구소, 삼성전자(현 삼성디스플레이), 세종대학교 부교수를 거쳐 현재 서울시립대학교 나노과학기술학과 교수로 재직 중이다. (wshong@uos.ac.kr)

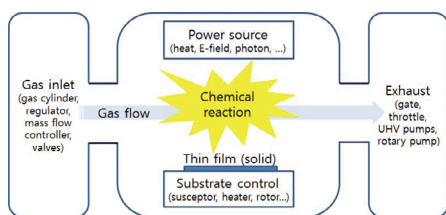


지를 공급해 주어야 한다. 통상 CVD로 통칭되는 박막 증착 기술은 이러한 조건들을 최적화하기 위해 장비를 어떻게 설계하고 구성하느냐에 따라 다시 여러 가지로 세분화되는데, 가장 중요하다고 생각되는 요소를 따서 이름을 짓게 되므로 CVD 앞에 붙은 단어들을 유심히 들여다 보면 각각의 기술에 대한 원리나 특징 등을 가늠할 수 있다. 예를 들어 수 ~ 수백 mTorr의 낮은 압력을 이용하는 기술은 Low Pressure CVD (LPCVD), 플라즈마를 이용하여 원료기체를 활성화하는 기술은 Plasma-Enhanced CVD (PECVD), 금속 원소에 유기물 반응기가 결합된 형태의 기체 분자를 원료로 사용하는 기술은 Metal-Organic CVD (MOCVD) 등으로 일컫는다.

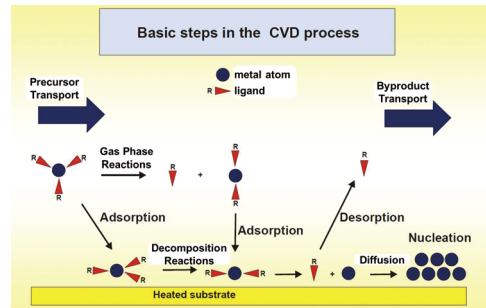
CVD의 구성 및 기본 원리

이상에서 설명한 바와 같이 CVD 공정을 위한 장비는 매우 다양한 형태가 존재하게 되는데, 그 동작 원리나 환경의 차이에도 불구하고 그림 1과 같이 공통적인 구성요소를 갖는다. 실제로 화학반응이 일어나 박막 증착이 이루어지는 반응 chamber를 중심으로 원료 기체를 공급하는 주입부(gas inlet), 반응이 일어난 기체 및 부산물을 외부로 배출하는 배기부(exhaust), 기판을 고정하고 기판의 위치를 제어하는 거치부(substrate holder), 반응에 필요한 에너지를 공급하는 전원부(power source) 등이 연결되어 있다. 주입부는 다시 기체를 저장용기에서 chamber로 밀어내는 압력을 조절하는 regulator, chamber로 주입되는 각각의 기체의 유량을 조절하는 mass flow controller 및 길목마다 흐름을 제어하는 각종 valve 등으로 구성되어 있으며, 배기부는 배기되는 양을 조절하는 exhaust(throttle) valve 및 진공펌프 등으로 구성된다. 기판 거치부는 진공흡입, 클램프, 전자기력 등의 방법으로 기판을 고정하며, 히터가 장착되어 기판의 온도를 조절하기도 하고, 플라즈마를 이용하는 경우 전극 역할을 하기도 한다[1-3].

CVD 장치 내에서 박막이 형성되는 과정을 그림 2에 간



[Fig. 1] Common Components of the CVD system



[Fig. 2] Basic Steps in the CVD Process [1]

략히 나타내었다. 우선 우리가 원료로 사용하고자 하는 기체는 최소한 밀폐된 용기 내에서 일정 기간 동안 보관할 수 있을 정도로 안정해야 한다. 바꿔 말하면, 제한된 조건(온도, 압력, 분위기 등) 하에서만 반응을 해야지 그렇지 않을 경우에는 설비 구석구석에 마치 때가 끼듯이 박막이나 분말로 덮여 버릴 것이다. 반대로 이러한 기체분자들은 코팅하고자 하는 기판 표면에 적절한 조건이 조성되지 않으면 원하는 화학반응을 일으키지 않을 것이고 결국 제대로 된 박막이 형성될 수 없다. 그림에서 보면, 외부로부터 장비 안으로 주입된 원료 기체(source gas 또는 reactant gas)는 저장용기에서 밀어내는 압력과 진공펌프의 배기압력의 조합에 의해 기판 위 공간을 흘러가게 된다. 이 때, 열, 빛, 전기장 등의 형태로 에너지를 공급하여 기체분자를 이온화하거나, 높은 에너지 상태로 여기(excite)시켜서 자발적으로 화학 반응을 일으킬 수 있는 상태로 활성화(activate)하는데 이렇게 된 상태를 반응기(radical)라 한다. 즉, 원래 안정한 중성 분자들이 에너지를 받아 결합의 일부가 끊어지면서 불안정해지니, 다른 것들과 빨리 반응해서 안정한 상태로 돌아가려는 경향을 갖게 되는 것이라고 이해할 수 있다. 개별적 CVD 기술의 원리 및 공정조건에 따라 이 영역에서 radical들끼리 기상반응이 일어나기도 하고, 대류나 확산에 의해 기판 표면으로 radical들이 운반되어 표면 반응이 일어나기도 한다.

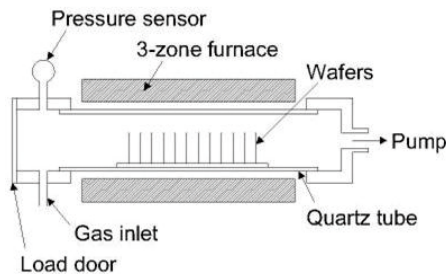
기판 표면으로 운송된 radical들은 물리적으로 흡착되거나 기판 표면의 원자들과 화학결합을 형성하며, 경우에 따라 표면을 따라 이동하여 (surface migration) 최적의 위치를 찾아 안정된 연속적인 그물구조(network)을 형성한다. 이 과정에서 불완전하게 결합된 원자 또는 화학반응의 부산물(by-product)들은 다시 탈착되어 앞서 언급한 기체의 흐름 속으로 들어가고 이는 진공펌프에 의해 외부로 배기된다.

Low-Pressure CVD

1000℃ 이상의 높은 온도에서 견딜 수 있는 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하는 반도체 산업에서는 열에너지에 의해 원료 기체를 분해하는 LPCVD 기술이 널리 사용되는데, transistor의 gate 전극으로 사용되는 다결정 실리콘(polysilicon), 절연체인 silicon dioxide, silicon nitride를 비롯하여, 내화금속에 해당하는 tungsten, molybdenum, tantalum 등의 박막을 증착할 수 있다[4]. 이러한 물질들은 원자들 간의 결합을 형성하는 데 있어서 단순히 원자들끼리 충돌하는 것 이상의 큰 에너지를 필요로 하는데, 통상적으로 이러한 수준의 에너지를 공급하기 위해서는 상당히 높은 온도의 열을 가해 주어야 한다.

일반적인 hot-wall LPCVD 장비는 그림 3에서 보는 바와 같이 3-zone furnace tube로 구성되어 있다[5]. 튜브의 한 쪽 끝에서 주입된 원료 기체는 펌프에 의해 수 십 ~ 수 백 mTorr의 압력을 유지하며 반대편으로 빠져 나간다. 튜브 전체가 600℃ 이상으로 가열되어 열에너지에 의한 원료 기체의 분해(thermal decomposition)가 일어나고 화학반응을 거쳐 기판 위에 박막이 증착된다. 비교적 높은 온도를 이용하므로 치밀한 박막을 얻을 수 있어 전기적 특성이 우수하며, 위치에 따른 균일도가 양호하고, 박막이 복잡한 표면 구조물 위를 고르게 덮을 수 있어 뛰어난 step coverage를 나타낸다. 또한 그림에서 보이는 것처럼 여러 장의 기판을 한꺼번에 투입할 수 있기 때문에 생산성이 매우 높다.

한편, 기판에만 열이 가해지는 cold-wall system과 달리 hot-wall system에서는 튜브(또는 chamber) 내부 어디에서나 온도가 같고 기체의 분포도 같기 때문에 박막이 기판 위에만 증착되는 것이 아니라 튜브 전체에 코팅이 된다. 이러한 코팅층이 누적되면 결국엔 작은 입자로 부스러져서 떨어져 나와 공정 중 박막을 오염시킬 수 있으므로, 튜브를 주기적으로 cleaning 내지는 교체해 주는 작업이 필요하다.



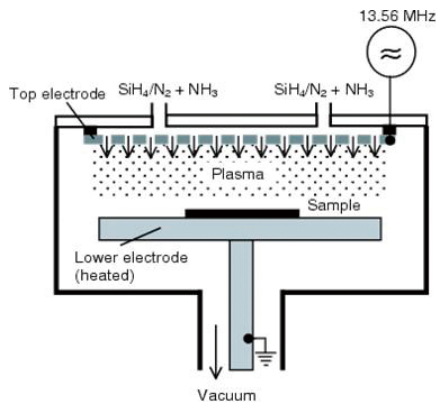
[Fig. 3] Schematic of the LPCVD System [5]

Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

이번 특집의 주제인 디스플레이 산업에서는 박막이 코팅되는 기판재료로서 실리콘 웨이퍼가 아닌 유리가 주로 사용되며, 최근에는 유연한(flexible) 디스플레이 혹은 입을(wearable) 컴퓨터 등의 개발을 위해 플라스틱 소재 위에 박막을 형성하는 기술도 연구되고 있다. 유리 소재는 실리콘 웨이퍼에 비해 훨씬 큰 면적의 기판을 만들 수 있고(11세대 기판의 경우 3000 mm x 3320 mm²) 투명하다는 장점이 있다. 그러나 유리의 전이온도는 600~700℃에 불과하다. 따라서 플라스틱 기판의 경우는 말할 것도 없고, 유리 기판의 경우에도 변형을 막기 위해서는 200~300℃ 수준의 충분히 낮은 온도에서 박막 증착이 이루어져야 한다. 그런데 이 정도로 온도가 내려가면 원료 기체분자를 해리하여 반응을 일으킬 수 있도록 하기 위한 에너지를 주변으로부터 공급받을 수 없기 때문에, 이에 필요한 다른 방법으로 에너지를 공급해 주어야 한다. 또한 실리콘 웨이퍼와는 비교도 안 되는 넓은 면적에 균일하게 박막을 증착하여야 하니 튜브 형태가 아니라 기판의 전면에 고르게 기체가 분사될 수 있는 구조가 필요하다.

Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 기술은 넓은 면적에 비교적 저렴한 비용으로 낮은 온도에서 반도체 및 유전체 박막을 증착할 수 있어 display device, 태양전지 등에 널리 사용되고 있다. PECVD에서는 electric field(전계)에 의해 기체가 이온화되어 활성을 띠게 된다. Plasma는 고체, 액체, 기체에 이온 물질의 4번째 상태로써, 기체가 에너지를 받아 약하게 이온화되어 있는 상태이며, 기체 상태와는 전혀 다른 물성을 나타낸다. 통상적으로 전체 기체 중 이온화되는 정도는 1%도 채 안되므로 투입된 원료 기체 중 극히 일부만이 박막의 형태로 증착된다.

실리콘 질화물 박막 (SiN_x) 증착을 위해 사용되는 parallel-plate (capacitively coupled) 유형의 PECVD 개략도를 그림 4에 나타내었다[6]. Chamber 내에는 평행한 쌍의 aluminum 전극이 수십 mm 간격을 두고 위치하여 그 사이에서 플라즈마를 형성한다. 기판이 위치하는 쪽의 전극은 접지되어 있고 heater가 장착되어 기판의 온도를 일정하게 유지하므로 이를 susceptor라 부르기도 하며, 반대편 전극에는 일정한 간격으로 구멍이 뚫려 있어, 기체가 고르게 분사되도록 하는데 이를 showerhead라 부르기도 한다.



[Fig. 4] Schematic of the Capacitively-Coupled PECVD System [6]

디스플레이 제조 공정에서 PECVD에 의해 제작되는 박막에는 amorphous silicon (a-Si), silicon nitride (SiN_x), silicon oxide (SiO_x) 등이 있다. PECVD의 가장 큰 특징 중 하나는 원료 기체를 해리하는 데 필요한 에너지를 열에너지가 아닌 electric field로부터 얻기 때문에 기판 온도를 400°C 이하로 비교적 낮게 유지할 수 있다. 그런데, 이 정도 온도 범위에서는 기판 위에 도달한 radical들이 규칙적으로 재배열하는 데 필요한 surface mobility를 가지지 못하기 때문에 대개 원자 배열이 불규칙한 비정질 형태로 성장하며, 화합물의 경우에는 정확한 stoichiometric composition (화학양론적 조성)을 갖지 못하므로 조성비를 나타내는 아랫첨자를 숫자 대신 x로 표기한다[7].

실리콘을 기반으로 하여 디스플레이 구동용 박막 트랜지스터를 제조하는 데 있어서는 반도체 층 및 절연체 층에 공통적으로 silane (SiH_4) 이 원료 기체로서 사용된다. SiH_4 에 다른 dopant 원소를 포함하는 기체를 혼합하면 (PH_3 , B_2H_6 등), n-type 또는 p-type으로 doping된 silicon 박막을 얻을 수 있고, H_2 를 다량 혼합하면 부분적으로 결정성을 띠는 microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si}$) 박막을 얻을 수 있다. 실리콘 박막 증착 시 550°C 이상으로 온도를 올려주지 않는 한, 통상적으로 amorphous phase가 형성되는데, 이렇게 형성된 박막에는 수소가 거의 포함되어 있지 않다. 그런데 이렇게 형성된 amorphous silicon은 내부에 dangling bond(끊어진 결합)를 매우 많이 포함하고 있고, 이들이 전자를 임의로 포획, 또는 방출하므로 반도체 전자 소자로 사용하기에는 부적당하다. 따라서 수소를 첨가하여 이러한 dangling bond들과 결합하게 함으로써 전기적으로 작용을 못하게 해야 하며, 이러한 박막을 hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H)라 한다. 증착온도가 400°C



[Fig. 5] A PECVD System Used in the Display Industry [Source: Applied Materials]

이상이 되면 수소 원자들은 자기들끼리 반응하여 H_2 의 형태로 빠져 나가버리니, 박막이 수소를 지니고 있으려면 충분히 낮은 공정 온도가 필요하고 동시에 열 대신 SiH_4 분자를 분해시킬 수 있는 다른 에너지가 필요한데 이 역할을 하는 것이 곧 plasma이다.

그림 5는 8세대 기판용 PECVD system의 사진이다. 가운데 이송 로봇을 중심으로 하여 각각의 목적에 따라 process chamber 들이 방사형으로 배치되어 있다. 기판의 한 변이 2m를 훨씬 넘으므로 전체 system의 크기는 웬만한 2층 건물과 맞먹는다.

PECVD의 구조는 비교적 간단하지만, 양호한 박막을 얻기 위해서는 여러 가지의 공정 인자들을 잘 제어해 주어야 한다. Chamber 내의 압력은 기체 분자들이 서로 충돌하기까지의 mean free path를 결정하므로, 반응이 기판 표면에서 일어나는지 아니면 기체 중에서 일어나는지에 영향을 미친다. Radical들이 기판에 도달하기 전 기체 중에서 반응하게 되면 powder가 형성되어 오염의 원인이 된다. 기체의 flow rate은 기체가 chamber 안에서 머무는 시간(residence time)을 결정한다. RF power는 원료 기체가 얼마만큼 해리되는지를 결정하므로 growth rate에 영향을 준다. 기판의 온도는 박막의 성장 표면에서의 화학적 반응에 영향을 준다.

Hydrogenated amorphous silicon의 defect 중 전기적으로 가장 중요한 dangling bond (실리콘 격자를 이루지 못하고 끊어져 있는 결합)의 density 역시 기판 온도 및 RF power에 따라 변화하며, 무려 세 자리수 이상의 매우 큰 변화폭을 보인다. 전자 소자로 사용할 수 있기 위해서는 dangling bond density가 10^{15} cm^{-3} 이하로 되는 것이 바람직한데, 이러한 박막을 위해서는 기판 온도는 $200 \sim$

300°C 로 유지하고 RF power는 가능한 낮추어야 한다. 순수한 SiH_4 기체만을 원료로 사용했을 때, growth rate는 $1 \sim 10 \text{ \AA/sec}$ 정도로서, RF power가 증가할수록 growth rate는 커진다. 원료 기체의 희석비가 크거나 RF power가 지나치게 높으면 SiH_4 가 반응에 모두 소진되어 버리는 depletion effect가 나타나며, 이때의 박막은 특성이 매우 나빠진다.

이와 마찬가지로 PECVD로 증착한 유전체 박막, 특히 nitride 박막은 10 ~ 35 % 정도의 수소를 함유하고 있다. 전자 소자에 사용되는 nitride 박막의 수소 함유량은 약 20 ~ 25 % 정도이다. 수소는 silicon 및 nitrogen 원자에 각각 Si - H 및 N - H 형태로 결합되어 있으며, PECVD nitride는 산소도 소량(약 6%) 정도 포함하고 있다.

3차원 amorphous random network에서 최적의 배위수(coordination number)는 $\sqrt{6} = 2.45$ 로 알려져 있다. 즉, 각 원자와 직접 결합하는 원자의 개수가 평균 2.45일 때 기계적, 화학적으로 가장 안정해질 수 있다. 그런데 Si 원자는 최외곽 궤도에 결합을 위한 전자를 4개 갖고 있고 N 원자는 3개 갖고 있으므로, 평균 2.45개보다 많은 개수의 원자와 결합하고자 하는 경향을 갖는다. 따라서 Si와 N으로만 3차원 network가 구성이 되면 원자들끼리 너무 부대끼게 되어 불안해지므로 결합의 상당 부분을 수소와의 결합으로 대체함으로써 strain을 최소화한다. Si - H 및 N - H의 상대적인 농도는 증착 조건에 따라 크게 변화하며, Si/N 비율도 stoichiometric composition 인 0.75가 아니라, 대개는 Si가 상대적으로 더 많아서 약 1.7까지도 증가한다. Si/N 비율이 상대적으로 높을 때는 Si - H 결합이 N - H 보다 많고 Si/N 비율이 감소함에 따라 수소는 Si 보다 N과의 결합을 더 선호하게 된다.

반면에 silicon dioxide의 network에서는 O 원자가 결합을 위한 전자를 2개만 갖고 있으므로 overconstraint 없이 3차원 random network를 구성할 수 있다. 따라서 박막 내 수소의 함유량이 상대적으로 적으며 낮은 온도에서는 OH 형태로 있다가 온도가 올라감에 따라 H_2O 의 형태가 되어 박막 밖으로 빠져 나가며, 남은 O는 다시 Si와 결합하게 된다. 수소는 silicon에는 Si - H의 형태로, 산소에는 Si - OH 및 H_2O 의 형태로 결합되어 있다. 어떤 형태의 결합이 더 dominant한지는 증착 조건에 따라 크게 달라지지만, PECVD oxide 박막에서의 전체 수소 함유량은 약 2 ~ 9% 범위에 있게 된다.

결과적으로 이같은 조성 및 결합 형태의 변화는 박막

의 물성에 큰 영향을 미친다. 구체적인 공정 조건에 따라 PECVD silicon nitride의 refractive index는 1.8 ~ 2.6, 비저항은 $10^5 \sim 10^{21} \text{ } \Omega\text{cm}$, breakdown field는 $10^6 \sim 10^7 \text{ V/cm}$ 범위에서 크게 변화한다.

맺는 말

CVD를 이용한 박막 증착 기술은 현대의 첨단 전자정보기기 산업 발전의 초석을 놓았고 핵심 요소기술로서 중추적 역할을 담당하여 왔다. 특히 현재 우리가 생활 구성구석에서 만날 수 있는, LCD를 비롯한 대면적 고화질의 능동구동형 평판 디스플레이(active matrix flat panel display)는 CVD 기술이 없이는 탄생할 수 없었다고 해도 과언이 아니다. 이러한 CVD 기술의 발전에는 장비와 씨름하며 숱한 밤을 지낸 수많은 연구자들과 현장 엔지니어들의 피땀이 깃들여 있다. 지금도 세계 곳곳에서 묵묵히 연구와 개발에 인생을 던진 숨은 영웅들의 지속적인 노력으로 말미암아 앞으로도 CVD 기술은 그 한계에 끊임없이 도전하고 응용분야를 꾸준히 확장시킬 것이며 계속해서 세상을 놀라게 할 창의적인 기술의 산과 역할을 하는 등 진공기술 분야에 큰 파급 효과를 나타낼 것이다.

References

- [1] H.O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications (Materials Science and Process Technology), 2nd Ed., William Andrew, (1999).
- [2] S. Sivaram, Chemical Vapor Deposition: Thermal and Plasma Deposition of Electronic Materials, Springer, (2013).
- [3] D. Dobkin and M.K. Zuraw, Principles of Chemical Vapor Deposition: What's Going on Inside the Reactor, Springer, (2003).
- [4] A. Sherman, Chemical Vapor Deposition of Microelectronics, Noyes Publications, (1999).
- [5] R.C. Jaeger, Introduction to Microelectronic Fabrication, 2nd Ed., Prentice Hall, (2002).
- [6] Jan Schmidt et al., Semicond. Sci. Technol, 16, 164 (2001)
- [7] 김억수, 문대규, 서중현, 이준협, 전재홍, 최희환, 홍성규, 홍완식 공저, 디스플레이공학개론, 제2판, 텍스트북스, 2014