열교환 부품용 발열체 형성기술 개발

The formation technique of thin film heaters for heat transfer components

조 남 인*, 남 형 진*

*선문대학교 정보통신공학부

Abstract

반도체 집적회로 제조 장치의 부품으로 사용되는 전도성 발열체를 박막형태로 제조하는 기술을 얻기 위하여 반도체와 금속을 혼합한 물질을 스퍼터 증착 기술 및 전자빔 증착기술을 이용하여 제작하고, 전기적, 재료적 특성을 분석하였다. 발열재료로는 몰리부덴과 실리콘 및 크롬 및 실리콘의 합금을 이용하였으며, 기판 물질은 알루미나와 실리콘질화막, 시리콘 산화막을 사용하였다. 발열물질은 온도의 상승과 하강에도 안정된 재료적 성질을 가져야 제품으로써 신뢰도를 유지할 수 있으므로 금속 (몰리부덴 또는 크롬) 실리사이드 (silicide)의 최종 **phase** 를 갖도록 하였는데, 실리사이드는 실리콘과 금속의 합금물질로 안정된 재료로 알려져 있다. 또한 발열재료의 온도저항계수를 최소화하도록 하였으며 온도저항계수 값의 범위가 **20%** 이내인 발열재료의 제조기술을 얻었다. 이러한 온도저항계수 최소화는 열교환 부품의 온도 정밀제어를 가능하게 한다.

1. 서론

본 연구는 300㎜ 용 차세대 반도체 장비에서 필수적으로 요구되는 전도성 열교환 부품의 제조기술에 관한 것이다. 국내의 반도체 산업은 한국경제에 막대한 영향을 미치는 분야로 성장하였다. 그러나 이러한 엄청난 비중에도 불구하고 국내 반도체 산업은 외국의 의존도를 벗어나고 있지 않으며, 특히 원재료와 공정장비 부분의 의존도는 심각한 수준이다. 따라서 이와 관련된 기술 자립도를 높여야만 반도체 분야에서 국제적인 선도적인 역할을 유지할 수 있을 것이다. 반도체 공정의 발전추이는 대면적 웨이퍼로 이동 중이며 현재의 8 인치 라인은 곧 300㎜ 라인으로 변환될 것이다. 이 경우 반도체 제조장비에서 웨이퍼가 놓이는 substrate holder 의 온도 균일도는 웨이퍼 상의 단위 칩의 성능 균일도로 이어지며, 300㎜ 웨이퍼에서 허용온도 오차 범위는 섭씨 500 도 기준으로 3 도 이내를 요구하고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 정밀 열교환 부품기술은 차세대 반도체 제조장비의 필수적인 기술이므로 국내에서 개발이 필수적인 내용이며, 본 연구를 통하여 정밀제어가 가능한 히터 부품으로 박막형 발열체의 제조기술을 개발하였다.

2. 열교환 부품의 구조

발열체를 구성하는 물체는 크게 도체 및 부도체로 나눌 수 있다. 부도체를 사용하는 경우는 정전류 원(constant current source)을 사용하여 전기에너지를 공급하게 되는데 이 때에 에너지는 I^2R (I: electrical current, R: resistance of the component)이 되므로 될수록 저항이 큰 물질을 선택하게 되며 아울러 저항체의 길이를 최대한으로 하기 위하여 복잡한 패턴을 갖게 된다. 이러한 패턴은 기본적으로 온도의 균일성을 보장하기 어려운 구조인 것이다. 반면 도체를 발열체로 사용하는 경우엔 정전압 원 (constant voltage source)을 사용하게 되는데 이 때의 에너지는 V^2/R (V: electrical voltage)이 되어 가급적 저항이 작은 물질을 사용하여야 한다. 이 경우엔 복잡한 구조를 형성할 필요가 없기 때문에 단순한 막의 형태로 구성할 경우 위치에 따른 온도의 균일성이 매우 높게 된다. 한편, 최근에 많이 사용되는 반도체 분야에서의 열처리 공정을 살펴보면 반도체 소자의 크기가 감소함에 따라 RTP (rapid thermal process) 의 사용빈도가 높은 것을 알 수 있다. 따라서 앞에서 언급한 온도 균일도가 높은 히터구조 중에서 RTP 가 가능한 구조를 생각할 때 이러한 두 가지 조건을 모두 만족할 수 있는 구조는 도체를 발열체로 사용한 박막 히터임을 알 수 있다. 박막히터의 경우 ramping 속도가 매우 빨라 수 초 내에 수 백도를 올렸다 내렸다 할 수 있는 특징을 가졌다. 다만 이 경우에는 온도의 균일성을 보장하기 위하여 박막의 두께가 일정하여야 한다.

3. 발열체의 제조방법

몰리부덴을 이용한 박막 발열 재료는 몰리부덴 금속(Mo)과 몰리부덴 실리사이드(Mo-silicide)의 두 가지로 나누어 실험을 진행하였다. Silicide 형성 시에는 silicidation 이 보다 수월하게 이루어질 수 있도록 기판온도를 400℃로 유지하였으며, 증착 후 2 X 10^{-5} torr 의 진공 분위기 아래 900 - 1200℃에서 20 - 60 분 정도 열처리하였다. 이 열처리 조건은 $MoSi_2$ phase 가 형성되기에 충분한 온도로 알려져 있다. 한편, 금속 박막의 경우에는 상온에서 증착이 이루어졌다. 또한 산화되기 쉬운 금속의 증착 시 진공도는 약 2 X 10^{-5} torr 를 유지하였다. 물성 분석은 secondary electron microscopy (SEM), Auger electron spectroscopy (AES) 등을 사용하여 수행하였으며, 히터로서의 특성은 4 point probe 를 사용하여 면저항 또는 비저항을 측정하였고 진공 및 대기 중에서 각각 DC power supply 와 thermometer 및 thermocouple 을 이용하여 전기에너지에 따른 온도변화를 측정하였다. 전극은 silver paste 를 이용하여 형성하였으며 발열체가 절연막으로 덮여 있는 경우는 이들을 식각한 후 전극을 형성하였다. Mo 를 발열체로 사용한 경우 HF 로 절연막을 식각하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 Mo-silicide 시편

Mo-silicide 샘플은 2 가지 구조로 제작되었다. 즉, 금속을 증착한 단순한 구조와 다층박막에 의해 silicide 형성을 더욱 용이하도록 한 구조이다. 후자의 경우 기판과 박막사이에 절연층을 증착하여 앞으로 실제 히터 제조 시 e-chuck 과 같은 wafer 를 고정시키기 위한 기술을 고려한 구조를 형성하였는데 절연막으로 Si_3N_4 를 사용한 구조와 SiO_2 를 사용한 구조 등의 시편을

공정조건과 구조를 달리하며 제작하였다. 4-point probe 에 의한 저항 측정 결과 열처리 후 박막의 면저항 값이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 박막의 열처리 전후의 저항 값은 보고되어 있는 Mo 의 비저항치인 5.3μΩ ·㎝와 Mo-silicide 의 비저항 값 18μΩ ·㎝와는 많은 차이를 보여주었다. 이러한 차이는 막질의 차이와 완전한 silicide 형성을 이루지 못했기 때문으로 판단된다. 또한 열처리 시편에서는 다음과 같은 문제점이 관찰되었다. ① Bare Si 에 Mo 만 증착한 경우 1000℃, 1 시간 열처리 시 박막이 벗겨지고 ② nitride 위 multi-layer 의 경우 1200℃, 1 시간 열처리 시 박막이 벗겨졌다. 한편 heating 효율을 측정하기 위하여 본 실험에서는 열처리 전의 Mo 와 1000℃, 20min 열처리된 시편을 DC Power supply 를 이용하여 전압을 인가하여 히터로써의 가능성을 실험하였다. 그러나 다음과 같은 문제점이 관찰되었다.① Bare Si 위에 Mo 만 증착된 시편의 경우 heating 시 박막이 벗겨지고, ② nitride 및 oxide 상부에 multi-layer 를 형성한 시편의 경우 급격한 전압인가 시 시편 파괴가 발생하였다.

4.2. 몰리부덴 (Mo) 금속박막 시편

몰리부덴 금속박막 시편의 경우는 크게 2 가지 구조로 제작하였다. 이 때 기판 상에는 금속과 실리콘(Si) 기판 간의 반응을 저지하기 위하여 Si nitride (Si_3N_4)를 증착하였다. 2 가지 구조는 우선 Mo 금속을 단순히 증착한 구조("구조 1"라 함)와 금속 위에 금속의 산화를 방지하기 위한 절연 막으로 Si nitride 를 증착한 구조("구조 2"라 함)이다. 표 1 에서 보는 바와 같이 저항측정 결과 Mo 가 증착된 경우 면저항 값이 상부에 nitride 막이 있는 경우와 없는 경우에 커다란 차이를 나타났다. 저항치를 통하여 판단한다면 Mo 박막의 상단에 순수한 금속박막이 아닌 새로운 상이 형성되어 있을 가능성을 배제할 수 없으나 이러한 이유보다는 박막화에 따른 결과로 추정된다. (구조 1)의 시편은 silicide 샘플의 경우에서의 결과와 같이 시편에 전압을 가하면 온도 상승과 함께 시편의 박막이 벗겨지는 현상을 관찰할 수 있었다. (구조 2)의 경우 초기 면저항 값이 높게 나타나고 있음을 확인하였다. 시편에 처음 전압을 인가 시 silicide 샘플의 (구조 1)과 그 결과를 비교한다면 같은 전압을 인가 시 아주 낮은 전류가 흐르는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 시편이 파괴되지 않는 범위에서 전압인가를 반복할 시에 점차 전류치가 크게 나타남을 관찰할 수 있었고 또한 상승온도 점차 증가함을 관찰할 수 있었다. (구조 2)의 시편은 약 25V 이상의 전압이 인가될 때 급격한 온도 상승과 시편의 절연막이 파괴되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 앞에서 언급한 것과 같이 Mo 박막의 상부에 순수한 Mo 가 아닌 다른 상이 존재하여 이 부분에 높은 전압이 인가됨에 따라 어떤 변화를 일으킴으로써 하부의 금속 박막에 순간적 커다란 전압이 걸리게 되어 급격한 온도 상승과 박막의 파괴가 일어나는 것으로 판단할 수 있다. 박막이 파괴된 시편에 다시 전압을 인가 시 전류가 흐르지 않음이 관찰되었다. 즉 상부 절연막 뿐만 아니라 하부의 절연막 또한 파괴가 일어남으로써 금속 박막까지도 손상되었을 것으로 판단된다. 또한, 시편에 급속한 온도 증가에 의하여 시편의 파괴되거나 상부 박막이 갈라지는 현상이 발생하였다. 이때 상부에 갈라진 부분이 최상부의 nitride 부분인지 금속박막 또는 최하부의 nitride 박막까지 파괴되는 것인지를 알아보았다. 그림 1 는 heating 후 박막 파괴가 발생한 시편을 SEM 으로 단면 분석한 사진이다. SEM 분석에 나타난 바와 같이 상하부 절연막 모두가 파괴된 것을 관찰할 수 있다. 금속박막의 경우 부분이 하부 절연막이 기판과 분리된 대부분의 곳에서 하부 절연막으로부터 분리되어 있는 것이 관찰되었으나 상부 절연막과는 많은 부분이 떨어져 있지 않음을 관찰할 수 있다. 실험 결과로부터 Si_3N_4 를 절연막으로 사용 시

히터로써의 사용이 불가능한 것으로 판단되므로 Si_3N_4 를 대체할 절연막 또는 저응력 절연막이 도입되어야 할 것으로 판단된다.

표 1 열처리 조건에 다른 비저항 측정치

	<구조 1>		<구조 2>				
열처리 조건	as-depo.	1000℃, 60min.	as-depo.	900℃, 20min.	1000℃, 20min.	1000℃, 60min.	1200℃, 60min.
4-point probe	39.64 μΩ · cm	·	505 μΩ · cm	88.5 Ω/□	13.4 Ω/□	13.4 Ω/□	□

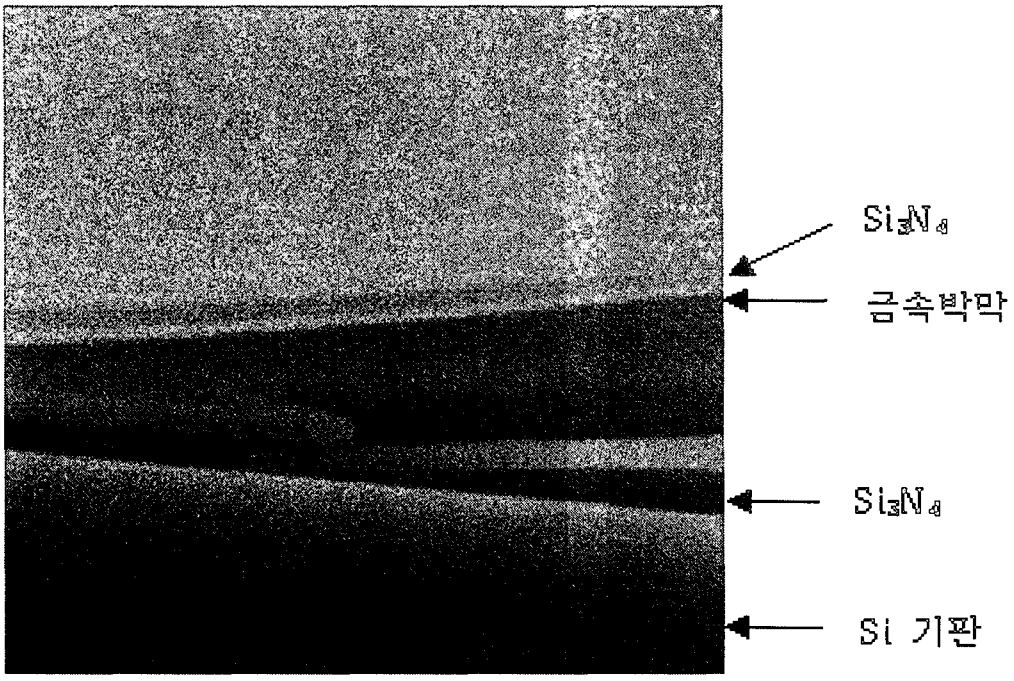

그림 1. 파괴된 샘플의 SEM 단면도

한편, 금속박막 시편에 전압을 인가 시 전류 값과 온도가 어느 지점에서 급격히 상승하는 것을 관찰하였다. 아울러 온도의 급격한 상승 후 인가전압을 내렸다가 다시 올리면 전류가 거의 흐르지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 이런 현상은 금속박막의 표면부에 순수 금속이 아닌 다른 물질이 존재하기 때문으로 예상되므로 이를 분석하기 위하여 AES depth 분석을 실시하였다. 분석결과 표면에 금속산화물이 존재함을 알 수 있었다. 전압인가에 따른 전장의 세기가 어느 정도 증가하면 산화물이 파괴되고 contact 저항이 작아져 급속한 온도상승이 가능하였던 것이다. 높은 온도에서 금속박막은 대기중의 산소와 결합하여 박막 전체가 산화물로 변하게 된다. 따라서 인가전압을 내렸다 다시 올리더라도 산화물의 저항이 너무 큰 관계로 전류가

흐르지 않게 됨을 알 수 있었다.. 그림 2 는 대기 중에서 시편에 DC power 를 인가한 경우의 분석결과를 보여주는 것으로 금속이 산화되었음이 명백하다.

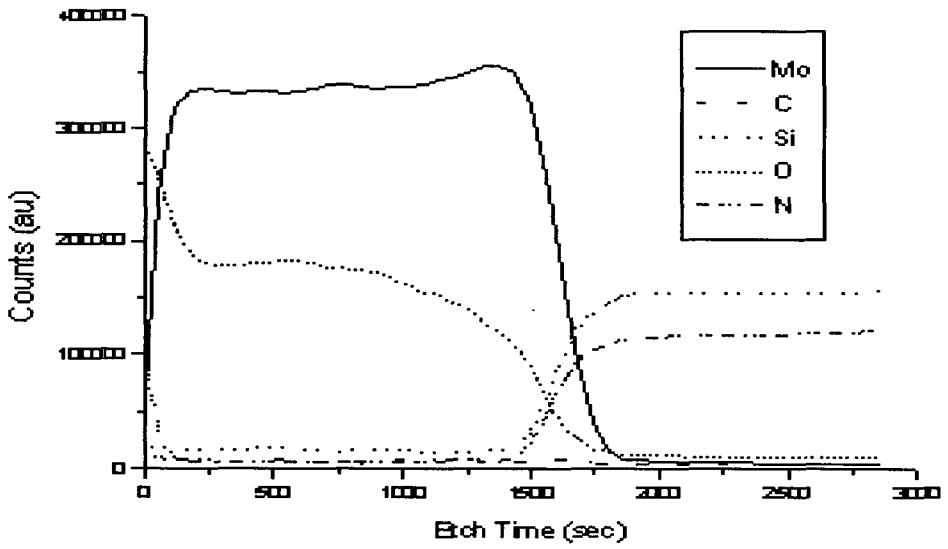

그림 2. 급격한 온도상승 후의 금속박막에 대한 AES 분석결과

4.3. 세라믹 기판 위의 크롬실리사이드 시편

앞에서 서술한 경우 가장 큰 문제점으로는 기판 위에 증착된 절연막이 열 팽창에 의하여 peeling 되는 현상이었다. 따라서 본 연구에서는 절연막의 필요성을 제거하기 위한 수단으로 기판 자체를 절연체로 하여 히터구조를 제작하였다. 한편, 발열체로 사용한 금속들이 온도의 상승에 따라 산화가 됨을 관찰할 수 있었기에 본 실험에서는 산화가 잘 일어나지 않는 도체를 사용하였다. 이러한 이유로 알루미나 (Al_2O_3) 세라믹 기판 상에 크롬 실리사이드 (Cr-silicide)를 스퍼터하여 그 특성을 분석하였다. 스퍼터한 후의 발열체물질의 SEM 단면 사진은 그림 3 과 같다. 크롬실리사이드의 스퍼터 조건과 열처리 조건은 시편 번호 (H1-H7)에 따라 다음과 같다.

<sputtering 조건>

H1- 5mTorr, 30W 80 분 + 40W 5 분 CrSix

H4- 10mTorr, 30W 50 분 CrSi2 target

H6- 10mTorr, 30W, CrSix 30 분 + Cr 10 분+ CrSix 30 분 + Cr 10 분

H7- Si 30mTorr 40W 10 분 + CrSix 10mTorr 35W 20 분 + Si 30mTorr 40W 10 분 + CrSix 10mTorr 40W 20 분

<sputter chamber 열처리>

H1- 450 도 30 분 10mTorr Ar

H4- 400 도 30 분 1mTorr

H6, H7- 400 도 30 분 1mTorr 2 회 + 450 도 30 분 10mTorr Ar

이상의 조건에 의해 준비된 시편 발열층의 두께를 SEM 측정 결과로써 추정하여 보면, 막과 기판이 뚜렷이 구별되지 않음, 알루미나 grains 사이에 공극이 있어 실리사이드가 메워지고 있어 두께가 정확하지 않으나 아래와 같다.

(H4) CrSi - 1μm

(H6) Cr/CrSi/Cr/CrSi - 1μm

(H7) CrSi/Si/CrSi/Si - 0.5μm

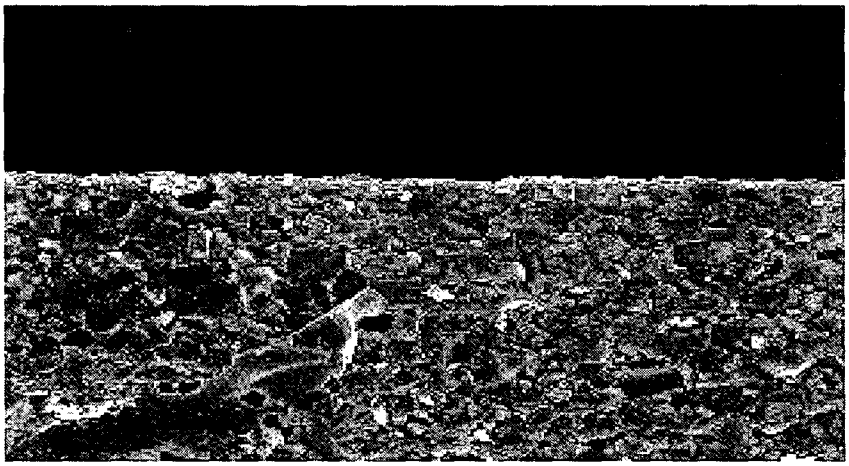

그림 3. 크롬실리사이드 발열체의 단면 SEM

제작된 시편에 전압을 인가하여 온도를 상승시키고, 발열층의 저항을 측정하였으며, 그 결과는 그림 4 와 같다. 그림에서 CrSi2 의 조성을 갖는 시편의 저항의 변화는 500 도 까지 20% 이내에 드는 것을 알 수 있다.

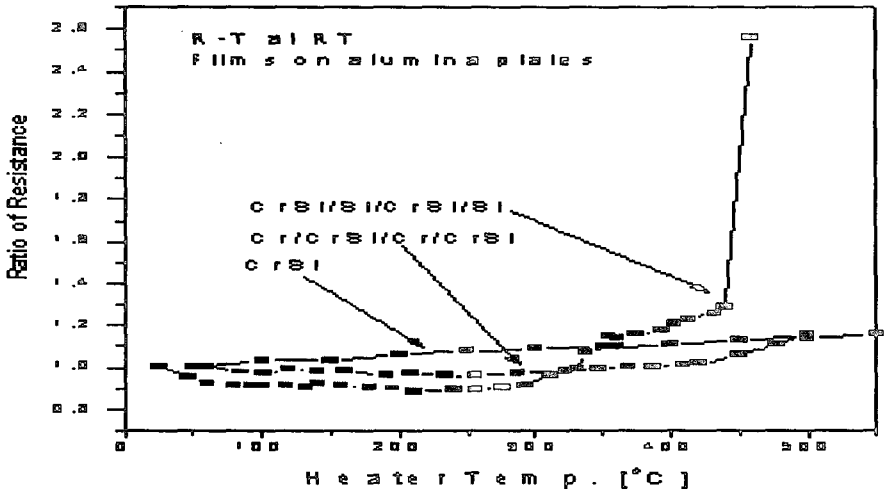

그림 4. 크롬실리사이드 발열체의 온도-저항 특성

여기에 실험결과 및 고찰을 입력하세요(바탕체 10pt, 양쪽혼합 정렬).

5. 결론

정밀 제어가 가능한 열교환 부품용 히터를 개발하기 위하여 새로운 히터 구조를 제안하였다. 이 히터의 발열물질은 금속과 반도체의 혼성물질로 이루어지고, 박막의 형태를 가진 히터이다. 이를 위하여 히터재료의 재료적, 전기적 특성을 분석하였다. 먼저, 히터 기본구조 제안하고 설계하였다. 히터의 구조는 발열장치, 기판, 보호막, 전극으로 구성되며, 각 부분의 열적 특성은 모두 상호간의 간섭을 배제하여야 한다. 구조에서 가장 중요한 발열장치는 박막형으로 되어 있으며, 반도체 제조기술인 스퍼터링 또는 전자빔 증착기술에 의해 제조된다. 다음, 전극은 은을 사용하며, 박막의 양단에 전력을 공급할 수 있도록 제작된다. 가장 중요한 히터의 발열장치는 반도체와 금속을 혼합한 물질로 하고 반도체는 실리콘을, 금속으로는 몰리부덴과 크롬을 선정하여 제작하고, 전기적, 재료적 특성을 분석하였다. 몰리부덴인 경우 기판 물질은 질화실리콘, 크롬인 경우에는 알루미나를 사용하였다. 발열물질은 온도의 상승 또는 하강에도 안정된 재료적 구조를 유지해야 제품으로써 신뢰도를 유지할 수 있으므로 실리사이드의 최종 phase 를 갖도록 하였다. 이 구조는 실리콘과 금속의 합금물질로는 가장 안정된 재료로 알려져 있다. 발열재료의 온도저항계수를 최소화함으로써 온도의 정밀제어가 가능하며, 본 연구를 통하여 계수값이 20% 이내가 되는 재료의 제작기술을 습득하였다.

본 연구는 한국과학재단지정 호서대학교 반도체장비센터의 지원에 의해 이루어졌습니다.

참고문헌

[1] M. Mieno, T. Yoshida Preparation of Cubic Boron Nitride Films by RF Sputtering, *Japanese Journal of Applied Physics,* Vol. **29**, No. 7, p. L1175 - L1177 (1990)

[2] S. J. Oh, W. Chu, and S. Cahill, Thin Film Heater on a Thermally Isolated Microstructure, *Materials Research Society. Symp. Proc.* Vol. **276**, p. 277 - 282 (1992)

[3] Gregory T. A. Kovacs, *Micromachined Transducers Sourcebook,* McGraw-Hill, p. 855 (1997).

[4] M. Usui, Development of New MACH, *Proc. of the 12th International Congress on Advances in Non-Impact Printing,* Printing, p. 50 - 53 (1996).

[5] S. Kamisuki, M. FuJii, T. Takekoshi, C. Tezuka and m. Atobe, A High Resolution, Electrostatically-Driven Commercial Inkjet Head, *Proc. of IEEE, The 13th Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems,* p. 793 - 798 (2000).

[6] F. Tseng, C. J. Kim, and C. Ho, A Novel Microinjector with Virtual Chamber Neck, *Proceedings of IEEE, The 11th Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical System,* p. 57 - 62 (1998).

[7] J. P. Baker, D. A. johnson, V. Joshi, and S. J. Nigro, Design and development of a color themal inkjet print cartrige, *Hewlett-Packard J.* **39(4)**, p. 6-15 (1998).

[8] R. Beeson, Desktop Inkjet-Redefining the Competitive Landscape, *Proc. of the 9th Anuual Ink Jet Printing Conference, Scottsdale* (2000)

[9] M. O'Horo, J. O'Neill, E. Peeters, S. Vandebroek, *Micro Electro Mechanical System Technology for Commercial Thermal Inkjet Document Output Products,* Proceedings Eurosensors X, p. 431 - 435 (1996)

[10] S. Aden, J. BoHo'rquez, D. Collins, D. Crook, A. Garcia, U. Hess, The Third-Generation HP Themal Inkjet Printhead, *Hewlett-Packard Journal.* 45, p. 41 - 45 (1994).

[11] S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications,* Academic Press, Orlando (1983)

[12] 임종성, *반도체 제조장치 입문*, 성안당 (2000)