

特輯 : 재료의 표면 개질 기술

플라즈마 화학증착법의 발전과 응용

김 선 규

Application and Progress of Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition Process

Sun Kyu Kim



김선규 / 울산대학교/
1950년생 / PACVD코팅,
마그네트론 스퍼터링에
의한 내마모 및 내식코
팅, 도금, 용사

1. 서 론

화학증착법 (Chemical Vapor Deposition)은 고온에서 수소 혹은 불활성 기체에 의해 전달된 반응물들이 화학 반응을 통하여 원하는 고체상태의 증착층을 얻는 방법이다¹⁾. 이러한 화학증착법의 장점은 첫째 고융점 재료를 비교적 저온에서 제조할 수 있고, 둘째로 고순도 및 정확한 화학조성이 요구되는 재료를 용이하게 제조할 수 있으며 셋째로 반응공정변수를 변화시킴으로서 증착층의 조성, 결정 구조 및 미세조직 등을 변화시킬 수 있는 점이다. 그러나 많은 경우 유독하고 부식성이 강한 반응물을 사용해야 하는 단점도 갖고 있다. 이와같은 장단점을 가지고 있는 화학증착법은 고융점의 경질 재료, 고온재료, 고순도와 완벽한 결정성을 필요로 하는 반도체, 초전도체 및 투명전도체 등의 전자재료의 제조와 신소재 개발 등에 이용되고 있다²⁾. 그러나 1000℃부근의 고온에서 증착반응이 이루어짐으로 그 응용범위가 제한되어 있다. 이러한 제한점을 해결하기 위하여 증착온도를 낮추기 위한 방법으로 비교적 저온에서 분해가 가능한

금속유기 화합물을 반응물로 사용하여 증착반응 온도를 낮출 수가 있으며³⁾, 실제로 III-V또는 II-VI 반도체 제조에는 금속유기 화합물에 의한 화학증착법을 이용하고 있으나, 고가의 금속유기 화합물을 사용하여야 하며 금속유기 화합물의 불안정성, 유독성 때문에 사용에 제한을 받고 있다. 최근에는 플라즈마를 부수에너지원으로 공급하여 증으로서 증착반응의 온도를 더욱 낮추는 연구가 진행되고 있다.

2. 본 론

플라즈마 에너지를 부수에너지로 이용하는 플라즈마 화학증착법 (plasma assisted chemical vapor deposition)^{4,5)}은 D. C. discharge, R. F. discharge, Microwave discharge를 이용하여 기체들의 비평형 상태 (non-equilibrium state)를 만들어 열역학적으로는 화학증착반응이 불가능한 온도범위에서도 증착반응을 가능하게하여 얻고자 하는 고체상태의 증착층을 얻는 방법이다. 이와같은 플라즈마 화학증착법은 저온(500℃이하)에서 증착이 가능하

Table 1. 플라즈마화학증착법에 의해 증착가능한 전도체 박막

재료	반응물	온도 (°C)	압력 (mTorr)	주파수 (MHZ)
W	WF ₆ , H ₂	350	200	4.5
WSi ₂	WF ₆ , SiH ₄	230	600	13.56
Mo	MoCl ₅ , H ₂	350	1000	-
TaSi ₂	TaCl ₅ , SiH ₂ Cl ₂	580	1500	3.5
TiSi ₂	TiCl ₄ , SiH ₄	450	750	0.05
Al	Al(CH ₃) ₃	-	200	13.56
TiN	TiCl ₄ , N ₂ , H ₂	400	3000	13.56
	TiCl ₄ , NH ₃	400	1000	12.0

며, 활성화된 이온과 기(radicals)들의 에너지를 조절할 수가 있으나 반응 생성물이 완전히 탈착(desorption)되지 않고 남게 되므로 순수한 물질의 제조에는 어려움이 있다⁶⁾. 플라즈마 화학증착법은 반도체 산업에서 passivation film과 gate insulator층으로 이용되는 Si₃N₄⁷⁾와 SiO₂^{8,9)}를 저온증착하는데 사용되고 있다. 그러나 이외에도 반도체(polysilicon, epi-silicon), 전도체는 물론 유전체 등 많은 재료를 코팅할 수 있으며 전도체는 산업에 응용가능성이 크다. 플라즈마 화학증착법으로 코팅가능한 전도체 피막을 Table 1에 나타내었다.

플라즈마 화학증착법에 증착층의 성장과 물성에 영향을 주는 중요한 공정변수는 반응물의 분압과 유량, 전력, 모재온도와 모재바이어스(bias)등이다. 이와같은 변수는 증착속도와 같은 공정변수에도 영향을 주고 전자밀도, 전자에너지, 전자분포수 등과 같은 플라즈마 변수에도 영향을 미친다. 예를 들면 반응물 개스의 분압과 전력은 반응물개스의 분해 속도를 결정하기 때문에 결국 증착속도를 결정하게 된다. 또한 이 공정변수들은 전자에너지, 전자밀도도 결정하게 된다. 나아가서 모재 가까이 존재하는 포텐셜은 평균전자에너지에 의존하고 있고 따라서 압력과 전력은 모재에 미치는 이온의 주사를 결정하게 된다. 따라서 성장하는 박막의 이온 주사와 증착속도는 같은 공정변수 압력과 전력에 의존하고 있다. 이와같이 공정변수가 플라즈마 변수의 상호의존성 때문에 PACVD 공정으로 높은 증착속도를 얻기는 어렵다. PACVD 공정의 이론과 실제에 대한 자세한

정보는 Reinberg¹⁰⁾, Hollahan과 Rosler¹¹⁾, Rand¹²⁾, Yasuda¹³⁾, Hollahan과 Bell¹⁴⁾ 등의 논문을 참고하기 바란다.

반도체 산업에서의 플라즈마 화학증착법의 이용 외에도 앞으로의 응용이 기대되고 있는 분야가 금형 및 공구, 기계부품에 적용할 수 있는 내마모 코팅분야이다. 대부분의 플라즈마 화학증착법의 내마모 코팅공정에서 증착하려는 금속원소를 TiCl₄의 형태로 공급되고 있으므로 생성된 층이 염소를 포함하고 있다. 이 층에 잔존하는 염소는 층의 기계적 성질을 저하시키고 층내의 stress를 유발시킨다^{5,15,16)}. 또한 TiCl₄를 쓰면 HCl이 생성됨으로 펌프 시스템이 쉽게 부식되는 단점이 있다. 이러한 결점을 극복하기 위하여 금속유기화합물로서 TiCl₄를 대체하기 위한 연구가 수행되고 있는데 대부분의 금속유기화합물이 고가이어서 경제성에 문제가 있

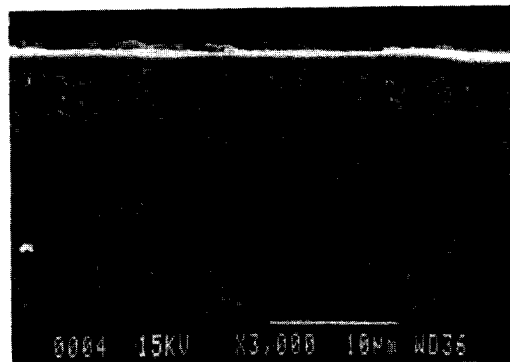


Fig 1. SEM micrograph of Ti(NCO) layer.

다. 최근에 진행되고 있는 새로운 연구결과로서 Kim등¹⁷⁾은 저가의 금속유기화합물인 isopropyl oxytitanium($Ti(OC_3H_7)_4$)를 사용하여 H_2 와 N_2 분위기에서 새로운 Ti화합물 코팅을 하기위한 연구를 수행하였다. 이렇게하여 생성된 코팅층에는 Ti외에도 N, C, O가 존재하므로 Ti(NCO) 층이라고 할 수 있다. 이 코팅층의 경도는 Hv 1500정도이고 이온질화를 한 후 Ti(NCO) 층을 코팅하여 복합층을 형성하였을때는 Hv 2000 정도의 경도를 얻을 수 있었다. 이 복합층의 전자 현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와같이 균일한 코팅층을 얻을 수 있었다. 이 층의 EPMA분석결과를 Fig. 2에 나타 내었는데 Ti, N, C, O가 층내에 존재하는 것을 알 수 있다. 이 코팅층의 내식성을 potentiostat를 이용하여 측정하여 본 결과를 Fig.

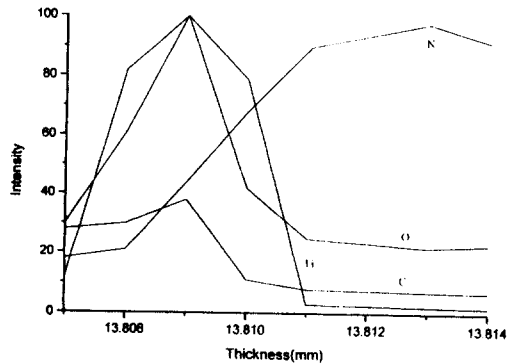


Fig. 2. EPMA analysis of Ti(NCO) layer.

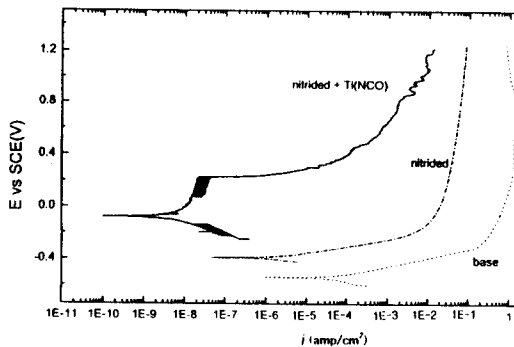


Fig. 3. Potentiodynamic curves of the base metal, nitrated layer and nitrated+Ti(NCO) composite layer obtained on SKD11 steel.

3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와같이 이온 질화하고 Ti(NCO)복합층을 형성한 피막층은 이온 질화층보다 1000배의 내식성이 있었다. 마찰계수도 대단히 낮아서 마찰부위에 적용이 가능하리라 본다.

3. 결 론

이상에서 플라즈마 화학증착법의 간략한 원리, 응용 및 최신 연구동향을 살펴보았다. 내마모코팅 분야의 실용화를 위하여서는 지속적인 연구가 있어야 하겠다.

참 고 문 헌

1. K-T. Rie, Th. Lampe, S. Straemke, Z. Werksstofftech. 17, 1986, 109.
2. M. R. Hilton, L. R. Narashimhan, S. Nakamura, M. Salmerson and G. A. Samorjai, Thin Solid Films, 139, 1986, 247.
3. R. Makabe, S. Nakajima, O. Tabata and M. Aoki, Thin Solid Films, 137, 1986, L49.
4. Li Shizi, Huang Wu, Yang Hangshu, Wang Zhongshu, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 4, 1984, 147.
5. N. Kikuchi, Y. Oosawa, A. Nishiyama, 9th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, Electronical Society, 1984, 728.
6. H. R. Stock and P. Mayr, Haertereitechnische Mitteilung, 41, 1986, 145.
7. W. A. P. Claasen, W. G. J. N. Valkenburg, M. F. C. Willemsen and W. M. V. d. Wijert, J. Electrochem. Soc., 132, 1985, 893.
8. E. P. G. T. Van de Ven, Solid State Technology, 24(1), 1981, 167.
9. B. L. Chin and E. P. Van de Ven, Solid State Technology, April, 1988, 119.
10. A. R. Reinberg, Rev. Mater. Sci., 9, 1979, 341.
11. J. R. Hollahan and R. S. Rosler, Thin Film

- Processes, edited by J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, N. Y., 1978, 335.
12. M. J. Rand, J. Vac. Sci. Technol., 16, 1979, 420.
 13. H. Yasuda, Thin Film Processes, edited by J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, N. Y., 1978, 361.
 14. Techniques and Application of Plasma Chemistry, edited by J. R. Hollahan and A. T. Bell, Wiley, N. Y., 1974.
 15. K-T. Rie and A. Gebauer, Mater. Sci. Eng. A139, 1991, 61.
 16. 인치법, 석사학위논문, 한국과학기술원, 1990.
 17. Sun K. Kim, T. Wierzchon and R. Sobiecki, paper presented at the ICMCTF, April 21-25, San Diego, CA., 1997.