

반도체 제조공정용 탄화규소 부품/소재 기술

글 _ 박상환, 이동윤, 한재호, 윤성호, 조경선 || 한국과학기술연구원 재료기술연구본부
spark@kist.re.kr

1. 서론

반도체 산업은 반도체 제조공정이 제조설비에 크게 의존하기 때문에 대표적인 장치 산업으로 알려져 있다. 반도체 설비 및 그를 구성하는 부품 및 소재 기술은 1974년 미국의 벨 연구소에서 최초의 트랜지스터가 발명된 이후 산업화를 거치면서 눈부신 발전을 이루었으며, 최근에는 반도체 산업에서 반도체의 고집적화 및 반도체 Si wafer가 200 mm에서 300 mm로 대형화가 추진됨에 따라 높은 공정 수율 및 가격 경쟁력을 달성하기 위한 설비 개발 및 부품 소재의 개발이 활발히 이루어지고 있다.

반도체 제조공정은 개략적으로 Si wafer를 제조하는 단계, Si wafer 표면에 반도체 용도에 따른 회로 형성단계 및 마지막 제품화 단계의 3 단계로 구성된다. 이들 제조공정 중 반도체 회로 제조공정에서는 Si 웨이퍼의 산화 및 확산공정 및 CVD(Chemical vapor deposition) 공정 등 고온 공정 및 에칭 공정이 포함된다. 이들 고온 제조공정 및 에칭 공정에서 사용되는 부품으로는 Si wafer 열처리 시 외부로부터 불순물의 혼입을 방지하고 열처리 노 내부의 균일한 온도분포를 보장하기 위하여 process tube, liner tube, wafer 이송을 위한 wafer carrier 등의 boat 류, dummy wafer, edge ring, fork 과 cantilever와 같은 loading 부품, susceptor, heater 등에 세라믹스 재료가 사용되고 있다. 반도체 공정에서 사용되고 있는 세라믹스 부품의 주요 소재는 석영(quartz), 탄화규소(SiC), 알루미늄 나(Al₂O₃), 질화알루미늄(AlN) 등이 사용되고 있으며, 이들 세라믹 부품의 세계 시장은 2억 달러 규모이다.

이제까지는 반도체 공정용 고온 세라믹 부품 소재로 석영이 차지한 비중이 높았으나 최근 반도체 공정이 고집적화 및 사용하는 Si wafer의 대형화가 추진됨에 따라 석영유리가 갖는 취약점을 보완할 수 있는 열, 기계적 특성, 내 화학 특성, 전기적 특성, 내구성 및 내 입자 오염 특성이 우수한 탄화규소가 반도체 공정용 부품 소재로 석영을 대체하여 사용되고 있다. 앞으로 반도체 제조공정에서 300 mm Si wafer의 점유율이 높아지고 초고집적화가 요구됨에 따라 반도체 공정 장비에서 차지하는 탄화규소 부품 소재의 비중도 급격히 높아질 것으로 예상되며 그에 따른 탄화규소 적용 기술 개발이 활발히 이루어질 것으로 생각된다.

본 기술 분석 보고서에서는 반도체 공정 장비용 탄화규소 부품을 제조하는데 필요한 탄화규소 원료, 탄화규소 소결체 제조공정 및 부품 설계 기술에 관하여 조사 분석을 하였다. 또한, 등록된 기술 특허 조사를 통하여 최근 이루어지고 있는 반도체 제조공정 탄화규소 제품 관련 기술 개발 방향을 제시하였다.

2. 기술개요

현재 사용되고 있는 초고집적 Si 반도체 제조 공정에서는 graphite 및 quartz, Al₂O₃, 탄화규소, AlN, BN, Si₃N₄ 등의 세라믹스 제품이 치구 및 부품으로 사용되고 있으며, 특히 고온 반도체 제조공정 및 에칭 공정에서는 석영유리, Si 및 탄화규소가 주요 소재로 사용되고 있다. 1000 °C 이상에서 이루어지는 확산, 산화로에서의 열처

리 공정 및 900 °C 이하의 비교적 낮은 온도에서 이루어지는 CVD 공정에서 사용되어 온 석영유리 제품은 고온 변형, 상대적으로 낮은 내 부식 특성, Si wafer와 반응성, 입자 오염 및 낮은 고온 기계적 특성 등의 단점으로 그 사용이 제한되고 있다. 따라서 고온 반도체 공정에서는 기존 치구 소재의 단점을 극복하기 위하여 고가이지만 내열성, 열, 기계적 특성 및 내 화학 특성 뿐 만 아니라 내 입자 오염 특성이 우수한 탄화규소가 반도체 공정용 치구 소재로 사용이 추진되어 왔다. 또한, 우수한 내 부식 특성이 요구되는 에칭 공정에서도 탄화규소 소재 제품이 사용되고 있다. 탄화규소에는 중금속 등의 불순물이 많기 때문에 반도체용 공정 치구로 사용하는데 많은 문제점이 있었으나, 지난 15년간 탄화규소 원료에서 제품의 정제 및 세정까지 고순도화 기술개발이 이루어져왔기 때문에 최근에는 고온 반도체 공정 치구류 소재로 높은 신뢰성을 갖게 되었다.

Table 1 및 Fig. 1은 산업체에서 사용되고 있는 SiC/Si 소재, CVD- SiC 및 석영유리의 불순물 함량, 물리적 특성 및 기계적 특성과 HF/HNO₃ 용액 내에서 시간에 따른 단위면적당 무게감소량을 보여준다. 최근 개발된 CVD SiC 소재의 불순물 함량은 0.1 ppm 이하로 석영유리 내 불순물 함량보다 훨씬 낮게 나타났으며, SiC/Si 및 CVD SiC 소재의 밀도는 3.0~3.2 g/cm³로 quartz보다 크고, 열전도도 및 파괴강도도 석영 유리 보다 우수한 것으로 나타났다. 또한, 탄화규소의 열팽창계수는 CVD 공정에서 증착되는 다결정 Si 또는 질화규소와 유사한 값을 갖기 때문에 탄화규소 부품은 장시간 공정 사용 후에도 석영유리 제품에서 발생하는 de-vitrification 이나 표면 flaking이 발생하지 않기 때문에 입자 오염이 감소되며 세정 횟수를 줄일 수 있다. 또한, Fig. 1에서 보여주는 것과 같이 내 부식 특성이 우수하기 때문에 실제 LP CVD 공정 및 에칭 공정에 적용하였을 때 석영유리대비 높은 경제성을 확보할 수 있는 것으로 알려져 있다.

3. 기술 현황 및 연구 개발 동향

3.1 반도체용 탄화규소 소재 제조기술

Table 1. 반도체 장치용 SiC 및 석영유리 소재의 특성 비교

특성		SiC/Si (Si impregnation)	CVD SiC	용융 석영 유리
불순물 농도 (ppm)	Fe	3	0.028	0.1-0.8
	Ni	1	0.004	0.005
	Cu	<1	0.008	0.005-0.1
	Ca	5	0.015	0.2-0.1
	Al	25	0.017	8-28
	Na	<1	0.004	0.2-2.0
결정상		α-SiC+Si	β-SiC	α-SiO ₂
밀도(kg/m ³)		3020	3210	2200
기공율(%)		0	0	0
곡강도 (MPa, RT)		226	834	59
영율 (MPa, RT)		35000	50000	7400
열팽창율 (K, RT-1200°C)		4.5*10 ⁻⁶	4.6*10 ⁻⁶	5.4*10 ⁻⁷
열전도율 (W/mK) RT		174	70	1.4
저항율 (ohm m)		1*10 ³	6*10 ³	3*10 ⁶
내 HF 성 (10 % HF중)		전혀 변화없음	변화없음	변화있음

Hydrogen fluoride nitric acid mixture water solution immersion test

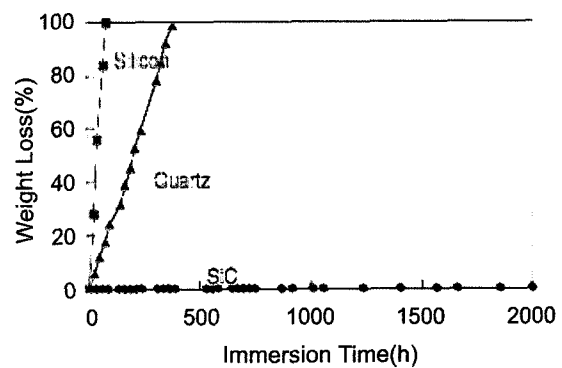


Fig. 1. HF/HNO₃ 혼합용액에서 시간에 따른 석영 유리, Si 및 SiC의 무게감소율.

3.1.1 탄화규소 특성 및 탄화규소 분말 합성 방법

탄화규소는 공유결합 특성이 높아 2300 °C 정도에서 승화되기 시작하여 2800 °C 이상에서 실리콘과 카본으로 분해된다. 탄화규소는 저온형인 β-SiC 및 고온형의 α-SiC로 구분되며, 탄화규소의 대표적인 합성 방법은 다음과 같다.

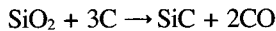
· Acheson 방법

Table 2. 탄화규소 분말 제조사 및 생산량

Manufacturer	Loaction	Capacity(metric tons)
Norton Advanced Ceramics	Canada	40,000
Exolon-ESK	Hennepin	42,000
Treibacher	Canada	18,000
Sicven	Venezuela	15,000
Casil	Brazil	28,000
Alcoa	Brizil	12,000
Casale	Argentina	4,000
Norton AS	Norway	67,000
ESK	Netherland	50,000
Lonza	Switzerland	8,000
Nabaro	Spain	16,000
Pacific Rundum	Japan	7,000
Yakushima Denko	Japan	24,000
Norton	Venezuela	20,000

자료: annual mineral review, Am. Ceram. SoC. Bull., 75(6),153-4 (1996)

탄화규소를 합성하는 가장 대표적인 공업적 합성방법이며 대형의 Acheson furnace를 사용하여 규사(SiO₂)와 석유 코우크스(petroleum coke)을 혼합하여 전류를 흘려 2200 ~ 2400 °C의 고온에서 다음과 같이 반응시켜 α-SiC를 괴상의 ingot로 합성한다.



원료로 사용된 규사 및 코우크스의 순도 및 합성조건을 제어하면 합성된 α-SiC ingot의 중앙부위에 고순도의 탄화규소를 합성할 수 있다. 합성된 고순도 탄화규소는 잘 제어된 분쇄, 분급 및 세정 공정으로 고온 산 처리 공

정을 거쳐 반도체 공정용 고순도 분말로 정제된다. 국내에서는 탄화규소 분말을 생산하는 업체는 없으며 탄화규소 원료의 주요생산 회사는 Table 2에서 보여준다.

러시아의 탄화규소 제품 제조 회사인 Lutch ceramic에서는 일반 고순도의 탄화규소 분말을 고온에서 HCl을 사용하여 산 처리하여 반도체 공정용 고순도 탄화규소 분말을 유동층 방법으로 연속적으로 생산할 수 있는 기술을 개발하였으며 기술이전이 가능한 것으로 알려지고 있으며, 산 처리 후 α-탄화규소 내 불순물의 함량은 Table 3에서 보여주는 것과 같다. 일반적으로 탄화규소 분말의 고순도 정제를 위해서는 고온에서 HCl 가스를 사용하고 있으며, 최근 러시아의 고체 물리 연구소의 Kuzenetsov N.N. 및 Jokhov A.A. 및 Toshiba ceramics Co.에서는 halogen gas 또는 halogen /hydrogen halide 혼합가스를 사용하여 탄화규소 입자내의 불순물을 제거할 수 있는 방법¹⁾이 연구되었으며, 러시아 고체물리 연구소에서 수행된 연구에서 세정 전 후의 graphite 및 탄화규소 내의 불순물 함량의 변화는 Table 4에서 보여주는 것과 같다.

· CVD (chemical vapor deposition) 합성법

규소 및 탄소를 함유한 가스를 고온에서 반응시켜 탄화규소를 합성하는 방법으로 열분해 CVD 법과 플라즈

Table 3. Halogen purification 방법에 의한 graphite 및 탄화규소 내 metallic impurity level 변화 (ppm)

	Al	B	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Ca	Ni	V
1	0.6	0.3	0.04	1	0.3	0.06	8	500	no	2
1#	0.06	0.01	0.04	0.01	0.5	0.05	0.05	2	no	0.05
2	0.2	0.2	0.01	0.3	0.5	0.07	6	12	no	5
2#	0.06	0.05	0.01	0.03	0.3	0.06	0.05	1	no	0.05
3	50	2	12	28	56	2	1	470	no	0.05
3#	0.1	0.1	0.05	0.06	1	0.06	0.05	4	no	0.05
4	3	3	1	30	63	0.09	0.5	10	no	0.6
4#	0.06	0.03	0.05	0.1	2	0.09	0.05	3	no	0.05
5	20	2	3	50	2	3	7	10	29	6
5#	7	0.1	0.05	0.06	0.01	0.05	0.02	0.1	0.06	0.01

- 1 - untreated sample, #-treated sample
- 1 - carbon MPG-6
- 2 - carbon G-347
- 3 - graphite thermal isolation NUGM
- 4 - graphite thermal isolation UTP-200
- 5 - green technical SiC with middle size grains 120 μm

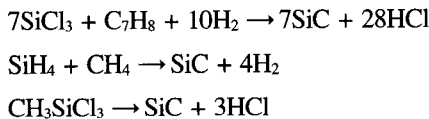
1) Tahashi Tanaka et al, "Method of manufacturing parts for use to the heat processing furnace", U.S. papent 4,619,798

Table 4. Lutch ceramics에서 개발된 연속 정제 처리기술로 정제된 탄화규소 분말 내 불순물 함량

Element	Impurities content(ppm)	Element	Impurities content(ppm)	Element	Impurities content(ppm)
Mn	0.16	Mo	<0.5	Au	<1
Dy	0.005	Cu	3	Cr	6.1
U	<0.01	W	0.52	Ni	1.3
Th	0.15	Na	4.1	Co	0.2
La	<0.05	K	2.2	Fe	3.7
Sb	<0.2	Sc	<0.05	Hf	0.025
Ta	0, 011	Zr	<0, 5	Ir	<0, 01

자료: G.I. Babayants, 'Special purity substances', Microelectronics, Jan, 17, 1996 & www.lutchceramics.com

마 CVD 법이 있다. 규소 원으로는 SiCl₂, SiH₂ 가스가 사용되며 탄소 원으로는 CH₄, C₃H₄, CCl₄ 가스가 사용되며 열분해 CVD에서는 CH₃SiCl₃, (CH₃)₂SiCl₂, Si(CH₃)₄ 가스가 사용된다. 대표적인 탄화규소 분말의 합성반응은 다음과 같다.



· 저온 합성법

규소 또는 규사의 cabothermal reduction 방법, 기상 혼합 SiO₂ 환원법 및 액상 고분자 반응법으로 저온에서 고순도 미립의 β-SiC 분말을 합성하는 방법이다. 최근에는 탄화규소 분말 제조시 반도체 공정에 유해한 불순물 유입을 근원적으로 차단하기 위하여 제조시 반도체 공정용 유해 물질이 내포되지 않는 에틸 실리케이트(ethyl silicate) 및 페놀수지를 사용한 액상 고분자법으로 반도체 공정용 초고순도 β-SiC 분말을 양산화하는 제조하는 공정이 개발되고 있다.

Table 5는 일본의 Bridgestone Co.사에서 액상 고분자법으로 연구 개발된 β-SiC 분말내 불순물의 함량을 보여 준다.

미래 반도체 공정에서는 초고집적화가 가속화되면서 반도체 제조공정에서 요구되는 탄화규소 제품 내 불순물의 함량 감소 요구가 가속화될 것이기 때문에 그에 따라 초고순도 탄화규소 원료의 확보를 위한 노력 및 기술개발이 이루어져야 한다.

Table 5. 액상 규소 화합물인 에틸 실리케이트(ethyl silicate)와 고순도 페놀(phenol)과 포름알데히드(formaldehyde)를 사용하여 제조된 β-탄화규소의 불순물 함량

시료	Na	K	Ca	Fe	Ni	Cu	Cr	V	촉매
탄화규소A	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	트리에틸아민
탄화규소B	4	<1	<1	5	<1	<1	<1	<1	수산화나트륨

자료 : 일본 특허 평5-24818

3.1.2 반도체 공정용 탄화규소 제품 제조 방법

반도체 공정용 탄화규소 제품을 제조하기 위해서는 고순도 탄화규소를 이용하여 성형체를 제조한 후 소결공정을 거쳐 치밀화 시켜 제품을 제조하게 된다. 탄화규소는 난 소결성 물질이기 때문에 분말을 사용하여 치밀화를 이루기 위해서는 많은 어려움이 있다. 따라서 반도체용 탄화규소 제품 제조공정에서는 불순물 제어 및 제품의 대형화를 위하여 다양한 소결 공정이 사용되고 있다. 반도체 공정용 탄화규소 제품 제조에 사용되는 대표적인 탄화규소 제품 제조공정은 상압 또는 가압소결 공정, 재결정화 소결 공정, 반응소결공정 및 CVD SiC 제조공정으로 이루어지고 있다.

· 상압 또는 가압소결 탄화규소 (pressureless sintered or hot pressed SiC) 제품

상압소결 탄화규소는 1970년대에 미국 G.E.의 Prochazka에 의해 저순도의 탄화규소 분말을 사용하여 B 및 C를 첨가하여 2000 °C 이상의 온도에서 처음 성공적으로 제조되어 많은 연구가 이루어졌다. 상압소결 탄화규소 제조에 있어 유용한 C과 함께 첨가되는 소결조제는 B₄C, BN, BP 등 boron 화합물, Al, AlN, Al₄C₃, AlB₂ 등의 Al 화합물 등이 알려지고 있다. 탄화규소의 액상 소결은 Omori 및 Takei 등에 의해 처음 개발되었다. 액상소결에 의한 탄화규소의 소결은 소결온도가 고상 소결보다 낮고 기계적 특성이 우수하여 탄화규소의 액상소결에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 탄화규소의 액상 소결에 가장 널리 사용되는 소결조제는 금속산화물로서 Al₂O₃-Y₂O₃가 가장 대표적이며 Al₂O₃-Y₂O₃-CaO계 및 AlN-Y₂O₃계 등 다양한 조성이 연구되고 있다. 가압소결 탄화규소는 Alliegro 등에 의해 Fe, Al, Al₂O₃ 등의 소결조제를 수 wt %를 사용하여 이룬 밀도에 근접하는 치밀한 탄화규소

소결체를 제조할 수 있는 기술 개발이 이루어졌다. 이후 Al, Fe, W, B, AlN 등의 소결 조제를 사용하여 상용 탄화규소 소결체를 제조하여 사용하고 있다.

소결방법에 의한 탄화규소 제품 제조는 소결 후 수축률이 높아 치수 제어 및 대형 제품을 제조가 어렵기 때문에 경제성이 낮으며, 제조된 탄화규소 소결체의 열, 기계적, 내 화학적 특성이 우수하지 않다. 또한, 소결이 어려운 탄화규소를 소결 방법으로 제품을 만들기 위해서는 1~5 wt % 내외의 비교적 많은 양의 소결조제가 사용되어야 하기 때문에 탄화규소 소결체내의 불순물 함량 제어가 어렵다. 따라서 제품 내 비교적 높은 불순물 때문에 특히 고온 반도체 공정용 제품에 적용되지 않는다. 그러나 반도체 공정용 탄화규소로 가장 널리 사용되는 Si이 함침된 Si-SiC 제품보다 반도체 에칭 공정에서 우수한 내 부식 특성을 갖기 때문에 표면에 고순도 CVD SiC coating 처리를 하여 사용하거나 가공된 상태로 고온 반도체 공정을 제외한 forks 및 plate와 같은 Si wafer handling 부품, 식각 공정용 plate 및 edge ring 등 치구류 또는 lapping plate에 한정되어 사용되고 있다. 국내에서는 상압 및 가압소결 방법으로 탄화규소 제품을 생산하는 회사는 다수 있으나 실제 적용이 이루어지는 반도체 공정용 제품의 생산은 이루어지고 있지 않다.

대표적인 반도체 공정용 상압 및 가압소결 탄화규소 제품은 일본 Toshiba ceramics사에서 개발된 상압소결 탄화규소 제품(CERASIC) 및 미국 Ceradyne 사의 Ceralloy146 탄화규소이다. 최근, Bridgestone사에서는 자사에서 개발된 고순도 β-탄화규소 분말을 사용하여 금속 성분의 소결조제를 첨가하지 않고 가압소결 방법으로 고순도의 탄화규소 소결체를 제조하는 기술을 개발하여 단순한 형태의 고온 반도체 제조공정용 부품에 PureBeta-S란 상표로 상용화 하였으며, Table 6은 Bridgestone사의 PureBeta-S grade 탄화규소 제품의 불순물의 함량을 보여 준다. Bridgestone사의 PureBeta-S grade 탄화규소 제품의 불순물의 함량은 거의 ppb 수준에 도달하였으며, 고온 반도체 제조공정 적용에 있어 추가적인 탄화규소 CVD 코팅이 실제적으로 요구되진 않는다. PureBeta-S 제품은 dummy wafer, heater related products, etching

Table 6. Bridgestone사의 PureBeta-S grade 탄화규소 제품의 불순물 함량

Element	Bulk(ppm)	Surface (10 ¹⁰ atoms/cm ²)
B	0.03	-
Na	<0.002	-
Al	0.05	-
K	<0.01	<DL
Ca	0.07	<DL
Ti	0.01	<DL
Cr	<0.03	<DL
Mn	<0.001	<DL
Fe	0.05	0.4
Ni	0.009	0.2
Cu	<0.006	<DL
Zn	<0.01	<DL
W	<0.002	<DL

- Bulk : based on glow discharge mass spectrometry(GD-MS)
 - Surface : based on total reflection X-Ray fluorescence analysis(TXRF)
 - DL : minimum limit of detection
 자료 : www.purebeta.com

Table 7. Toshiba ceramics사의 CERASIC 탄화규소 및 Bridgestone사의 PureBeta-S grade 탄화규소 제품의 특성을 비교

Company	BRIDGESTONE	Toshiba Ceramics
Product name	PUREBETA-S	CERASIC
Structure	β-SiC	α-SiC
Density(g/cm ³)	3.15	3.1
Vickers Hardness	2200	-
Bending strength(MPa)	600	450
Elasticity(GPa)	390	420
Poisson's ratio	0.15	0.18
Thermal expansion(10-6/k)	4.3	4.5
Thermal conductivity(W/m.k)	230	170
Electrical/volume resistivity(Ω.m)	0.02	-

equipments parts, ion implanter parts, CVD equipment parts 및 세정 장비 부품에 사용되고 있다.

Table 7은 반도체 공정용 탄화규소로 제품으로 사용되는 상압 및 가압소결공정으로 제조된 Toshiba ceramics사의 CERASIC 탄화규소 및 Bridgestone사의 PureBeta-S grade 탄화규소 제품의 특성을 비교하여 보여주며, PureBeta-S grade 탄화규소 제품의 특성이 일반 소결 탄화규소인 CERASIC 보다 우수한 것으로 나타났다.

· 재결정화 탄화규소(recrystallized SiC) 제품

탄화규소의 고유의 제 특성을 가장 효과적으로 이용할 수 있는 탄화규소 제품 제조방법으로 소결조제를 첨가하지 않고 탄화규소 자체만으로 소결하는 방법이다. 재결

정화 탄화규소 제품은 소결조제를 사용하지 않기 때문에 제품의 고순도화를 이룰 수 있을 뿐만 아니라 고온 기계적 특성이 소결 탄화규소 제품에 비해 우수하기 때문에 주로 고가의 반도체 공정용 탄화규소 제품 또는 우수한 고온 특성이 요구되는 고급 노재 분야에 사용되고 있다.

탄화규소는 강한 공유 결합을 갖는 재료이기 때문에 비교적 고온에서도 원자의 확산속도가 아주 느리지만, 2000 °C 이상의 온도에서는 증기압이 높기 때문에 증발-응축 기구에 의한 입자간의 결합으로 소결이 일어나게 된다. 그러나, 재결정화 탄화규소 제조공정에서는 소결수축이 일어나지 않기 때문에 치밀화가 일어나지 않으며, 통상 10~30 % 정도의 잔류기공을 갖는다.

반도체용 재결정화 탄화규소 제품은 고순도의 탄화규소 분말을 유기바인더 (binder)와 혼합하여 고압 주입성형, 압출성형, 냉간 정수압 성형법 등 다양한 성형법을 사용하여 제품 형태로 고밀도 성형한 후 성형체를 2000 ~ 2400 °C 온도 범위, 통상적으로 2200 °C, 에서 가열하여 제조한다. 반도체 공정용 탄화규소 제품을 제조하기 위해서는 재결정화 탄화규소 소결체내에 잔류하는 기공을 제거하여 기계적 강도 및 기밀성을 향상시키기 위하여 반도체급 고순도 용융 Si를 모세관 현상을 이용하여 침윤시키는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 용융 Si는 SiO₂에 젖음각(wetting angle)이 90° 정도로 비젖음성(non-wetting)을 갖기 때문에 재결정화 탄화규소 소결체 표면에 SiO₂ 피막이 형성되면 용융 Si 침윤 공정 시 모세관 압만으로는 재결정화 탄화규소에 용융 Si를 균일하게 침윤시켜 기공율이 없는 제품을 제조하기 힘들기 때문에 용융 Si 침윤 공정은 일반적으로 1800°C 이상의 고온에서 진공상태에서 이루어진다. 재결정화 탄화규소에 용융 Si를 침윤시켜 제조된 Si-SiC는 가공 후 접합공정으로 최종 제품 형상을 만들 수 있기 때문에 소결 탄화규소 제품 및 크기 제어가 비교적 자유로운 것으로 알려져 있다.

Table 8은 용융 Si이 침윤된 재결정화 탄화규소 제품의 특성 및 불순물 함량을 비교하여 보여주며, 제품 내 불순물 함량은 비슷한 정도로 나타났다. 용융 Si이 침윤된 재결정화 탄화규소의 사용온도는 침윤된 Si 때문에 Si의 용점인 1420 °C 이하이지만 현재 사용되고 있는 대부분

Table 8. 용융 Si이 침윤된 재결정화 탄화규소 제품의 특성 및 불순물 함량 비교

제조사 (제품명)	Asahi ceramics (Roiceram HS-U)	AGEM Corp. (Agem)	Noton Saint-Gobain (CRYSTAR)	
불순물 농도 (ppm)	Fe	3	3.8	3
	Al	10	12.9	50
	Ni	1	0.7	-
	Ca	3	3.9	1
	Cu	<1	<0.4	0.03
	Na	<1	<0.6	0.1
	Ti	1	1	2.1
	Mg	-	<0.2	0.04
	K	-	<0.2	0.3
	Zn	-	<0.4	0.3
	Zr	-	-	3
	V	-	1	-
	Cr	-	<0.6	-
	Mn	-	<0.2	0.05
	결정상	α-SiC+Si	α-SiC+Si	α-SiC+Si
밀도(g/cm ³)	-	-	3.05	
기공율(%)	-	-	< 1 %	
곡강도(MPa)	230	-	-	
영율(GPa, RT)	-	-	280	
열팽창율 (RT-1000°C)	-	-	4.8*10 ⁻⁶ /°C	
열전도율 (W/mK) RT	-	-	36	
저항율(ohm cm)	-	-	0.1	

자료 : www.asahiceramics.com, www.crystar.com, www.agem-usa.com

분의 고온 반도체 제조공정에 적용될 수 있다.

· 반응소결 탄화규소 (reaction bonded SiC, RBSC) 제품

반응소결 탄화규소는 카본 또는 카본/탄화규소로 이루어진 성형체에 용융 실리콘이 모세관 압력으로 침윤되어 용융 Si와 성형체내 카본과의 반응으로 탄화규소(β-SiC)를 형성하여 탄화규소 입자간의 결합이 이루어지며 나머지 기공을 용융 Si이 채워져 기공이 없는 치밀한 구조를 갖는 SiC-Si으로 이루어진 탄화규소 소결체를 제조한다. 반응소결 탄화규소의 제조공정은 용융 Si의 침윤 공정과 카본과의 반응에 의한 탄화규소의 생성반응으로 구분되지 않고 용융 Si의 침윤과 동시에 탄화규소의 생성반응이 일어나게 되는 용융 Si의 활성침윤이 일어난다.

용융 Si의 침투방법을 이용한 반응소결 탄화규소 제조 공정은 일반적인 탄화규소 소결체와는 달리 1450~1600 °C 온도 범위에서 기공이 존재하지 않고 탄화규소 소결체를 짧은 시간 내에 제조할 수 있으며, 반응소결 후 성형체의

Table 9. 대표적인 반응소결 탄화규소 제조공정

Process	Preform materials	Characteristics
REFEL	α -SiC /carbon powder	· Capillary Climb & reaction
SILCOMP	carbon fiber / C-precursor / SiC fiber	· Capillary Climb & reaction · Shortening the infiltration time by using C fiber · Large and thin-shelled structure having complex curvature can be easily produced
Inex	SiC powder / Si powder / Carbon powder	· Large scale structure can be produced without forming preform · SiC/SiC mixture is consolidated by a moving hot zone (Induction heating)
a continuous Si infiltration process	α -SiC/carbon powder	· Impregnation of Si melt using graphite feeder · continuous process & large scale complex shaped articles can be easily produced.

치수와 형상을 그대로 유지하기 때문에 최소한의 가공만으로 원하는 형태의 탄화규소 제품을 제조할 수 있어 높은 경제성을 갖는다. 그러나, 반응소결 탄화규소는 용융 Si 침윤 재결정화 탄화규소 소재와 같이 잔류하는 Si에 의해 사용온도가 1400 °C 이상의 온도에서 급격히 감소하기 때문에 일반적으로 1350 °C 이하의 온도에서 사용이 이루어지고 있다. 반응소결 탄화규소의 기계적 특성은 반응소결 탄화규소 내에 잔류하는 Si 양 및 미세구조에 큰 영향을 미치기 때문에 출발 탄화규소 분말 입자 크기의 적절한 선택 및 카본 소스의 종류 및 함량이 중요하다. 일반적인 반응소결 탄화규소 제조공정은 사용되는 출발원료의 성분 및 침윤공정에 따라 REFEL process, SICOMP process, Inex process 및 국내에서 개발된 continuous reaction sintering process로 나누어지며 각 공정에 따른 출발원료 및 제조공정 특징을 Table 9에 요약하였다.

반응소결 탄화규소 제품은 불순물 함량이 일반 소결 탄화규소 제품보다 낮지만 CVD 탄화규소 코팅을 하여 산화, 확산로, CVD 장비 및 heater 등 고온 반도체 공정용 부품으로 사용되고 있으며 코팅되지 않은 상태로 에칭 장비 부품 및 Si wafer handling 제품에 응용되고 있다.

국내에서 반도체 공정용 반응소결 탄화규소 제품의 생산은 (주)이노세라에서 생산되어 국내 반도체 업체에 적용되고 있다. 최근 에스엔티(주)에서도 반도체 공정용 반응소결 탄화규소 제품이 개발되어 조만간 시장 진입을

앞두고 있는 것으로 알려져 있다. 국내에서 생산되는 반도체 공정용 반응소결 탄화규소 제품은 아직까지 고온 반도체 공정에서 사용되는 고순도 탄화규소 제품 보다는 내 부식성 및 내마모성이 요구되는 에칭장비 및 handling 장비용 부품에 한정되고 있으나, 상기 업체에서 반응소결 탄화규소 제품의 고순도화 및 CVD 탄화규소 코팅기술이 확보하기 위한 기술개발이 활발히 이루어지고 있기 때문에 가까운 장래에 고온 반도체 공정용 탄화규소 제품 생산이 국내에서도 이루어질 전망이다.

대표적인 반도체 공정용 반응소결 탄화규소 제품은 일본 Toshiba ceramics의 TPSS grade 제품 및 Norton Saint-Gobain 사의 일부 CRYSTAR 제품이다. Toshiba ceramics의 TPSS grade 제품은, 일반 순도를 갖는 U-grade 및 고순도의 α -grade가 있다. 또한, 독일의 Maicom-Quarz GmbH사에도 8 inch Si wafer를 처리할 수 있는 고온 반도체 제조 공정용 고순도 반응소결 탄화규소가 생산되고 있다.

최근 Bridgestone사에서는 PureBeta-R grade 초고순도 반응소결 탄화규소가 고순도 β -SiC 분말을 사용하여 생산되고 있으며 제조된 초고순도 반응소결 탄화규소 제품은 1400 °C 온도 범위까지 사용가능하며 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 CVD 탄화규소 정도의 초고순도를 갖는다. 따라서, Purebeta-R grade 반응소결 탄화규소 제품은 기존의 반응소결 탄화규소 제품과는 달리 불순물 함량이 고온 반도체 제조 공정에 CVD 탄화규소 코팅을 하지 않고 사용할 수 있는 정도이기 때문에 높은 기술 및 시장 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 생각된다.

반도체의 집적도가 높아짐에 따라 반도체 공정 장비에서 사용하는 부품 소재 내 불순물의 함량의 허용치가 급속히 낮아질 것이기 때문에 초고순도 반응소결 탄화규소 제품 개발에 있어서 출발원료로 사용되는 Acheson 방법으로 제조된 α -SiC 분말의 획기적인 초고순도 정제 기술 개발도 중요하지만 정제공정 기술의 한계가 있기 때문에 출발 원료로 사용되는 α -SiC 분말을 고순도가 가능한 β -SiC 분말로 대체하여 불순물 문제점을 근본적으로 극복하는 것도 하나의 방법일 것으로 생각된다.

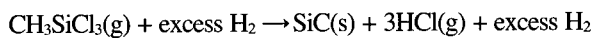
Table 10은 고온 반도체 제조공정용으로 제조되고 있

는 반응소결 탄화규소 제품의 물성 및 불순물 함량을 비교하여 보여준다.

· CVD 탄화규소 제품

화학기상 증착 방법으로 제조된 탄화규소 (chemically vapor deposited SiC, CVD-SiC)는 Si 및 C을 포함하는 기체상을 사용하여 기체상에서 직접 탄화규소를 형성하기 때문에 일반 탄화규소 제조공정에서 요구되는 공정온도보다 낮은 1200~1500 °C 온도범위에서 소결조제 첨가 없이 고순도이면서 이론 밀도에 근접하는 치밀한 탄화규소를 제조할 수 있다. CVD 탄화규소는 고순도의 물적 특성 및 열 기계적 특성이 우수하기 때문에 반도체 제조 공정, 특히 고온 제조공정용 부품 및 치구 및 광학용 고에너지 미러(mirror), 및 태양광 집광 기관 등 첨단 분야에 많이 사용되고 있다.

탄화규소의 화학 기상 증착에는 Si 및 C 전구체(precursor)로서 유기금속화합물인 Silane 화합물이 많이 사용되고 있으며 특히 Si:C의 화학양론(stoichiometric)비가 1:1이어서 탄화규소 증착에 용이한 MTS(methyl trichlorosilane, CH₃SiCl₃)가 일반적으로 사용되고 있으며, 그 외에 (CH₃)₂SiCl₂가 사용되고 있다. 또한, 일부 CVD 공정에서는 Si 및 C의 전구체를 따로 분리한 SiC₄/CH₄ 혼합가스를 사용하고 있다. CVD 증착용으로 반응기체를 2원계로 사용하면 온도에 따른 Si 함유 반응기체의 열분해속도가 다르기 때문에 탄화규소의 화학 양론비를 맞추기 어려운 문제점이 있다. 따라서, CVD 탄화규소 증착에는 Si : C 비가 1 : 1인 MTS가 가장 많이 사용되고 있다. MTS를 carrier gas로 H₂와 혼합한 계에서 CVD 탄화규소 화학증착 시 다음과 같은 단계로 반응으로 진행된다고 알려져 있다.



1단계 : 중간화합물로의 열분해

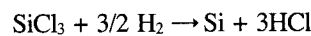
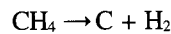
Carbon containing species : CH₃ radical, CH₄

Silicon containing species : SiCl₃ radical, SiCl₃, SiCl₂

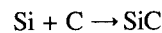
2단계 : 중간화합물의 Si, C 원소로의 분해

Table 10. 반응소결 탄화규소 제품의 물성 및 불순물 함량 비교

제조회사/제품명	Toshiba ceramics/TPSS-U	Toshiba ceramics/TPSS-alpha	Maicom Quarz GmbH/SiC-Silicon carbide	Bridgestone/PureBeta-R	
불순물 농도 (ppm)	Fe	2.5	3.8	3.7	0.02
	Al	0.5	12.9	-	0.05
	Ni	0.3	0.7	1.3	0.01
	Ca	0.7	3.9	-	0.04
	Cu	<0.01	<0.4	3	0.05
	Na	<0.2	<0.6	4.1	0.03
	Ti	-	1	-	0.01
	Mg	-	<0.2	-	-
	K	-	<0.2	2.2	0.03
	Zn	-	<0.4	-	-
	Zr	-	-	-	0.05
	V	-	1	-	-
	Cr	-	<0.6	6.1	0.06
	Mn	-	<0.2	0.16	0.01
	B	-	-	-	0.04
	W	-	-	-	0.01
결정상	α-SiC+Si	α-SiC+Si	α-SiC+Si	SiC + Si	
밀도(g/cm ³)			3.05	2.9	
기공율(%)			< 1 %		
비커스경도(MPa)				1500	
곡강도 (MPa, RT)	230			420	
영률(GPa, RT)			280		
열팽창율 (RT-1000°C)			4.8*10 ⁻⁶ /°C	4.2*10 ⁻⁶ /°C	
열전도율 (W/mK) RT			36	180	
specific heat (J/g · K)				0.68	
저항율(ohm cm)			0.1	0.01	



3단계 : 화학증착



화학기상 증착법에는 증착하는 원료를 활성화하기 위하여 에너지를 가하는 방법에 따라 thermal CVD, plasma enhanced CVD, laser CVD, electron beam assisted CVD 등이 있으며, CVD 탄화규소 증착공정에는 thermal CVD가 많이 사용되고 있다. CVD 탄화규소 화학 증착에 사용되는 CVD 장비는 hot-wall type과 cold-wall type이 있으며 증착할 시편의 크기에 따라 경제성을 고려하여 선택해야 한다.

CVD 탄화규소 제품은 기존의 탄화규소 제품과는 달리

Table 11. 반도체공정에 있어서 CVD 탄화규소 제품의 장점

Application	Characteristic/Property	Benefits
Plasma Etch	Low Etch Rate	Longer component life than quartz or silicon in fluorine or chlorine based plasmas Longer component life than reaction bonded or hot pressed SiC in fluorine based plasmas
	High purity(99.9995%+)	No aluminum contamination issue as when using alumina components
	No sintering aid additives	No metallic contamination caused by sintering aids as in Hot pressed or direct sintered SiC
	Homogeneous Structure No Secondary phases	Low particle generation
	Low Resistivity (1-10 ohm-cm) available	Useful for applications requiring RF coupling
Rapid Thermal Epitaxy	High purity(99.9995%+)	No contamination of water or processing chamber
	High Thermal Conductivity (300 W/m K)	High thermal shock resistance Excellent wafer temperature uniformity
	High Elastic Modulus (466 Gpa), High Specific Stiffness	Allows very thin cross sections and low mass, resulting in increased wafer thru-put
	Elastic Modulus nearly independent of Temp (435 Gpa@ 1000°C)	Flatness retained during and after high temp. use, aids in even heating and processing of wafer
	High Chemical Resistance	Little or no degradation in 1000°C+ HCl or HF chamber cleaning cycles
Rapid Thermal Processing	Solid, Not a coating	Components cannot pin-hole as CVD coated graphite parts do, so lifetime of the component is extended and contamination of wafers is prevented
	High purity(99.9995%+)	No contamination of water or processing chamber
	High Thermal Conductivity (300 W/m K)	High thermal shock resistance
	High Elastic Modulus (466 Gpa), High Specific Stiffness	Allows very thin cross sections and low mass, resulting in increased wafer thru-put
	Elastic Modulus nearly independent of Temp (435 Gpa@ 1000°C)	Flatness retained during and after high temp. use, aids in even heating and processing of wafer

초고순도로 제조할 수 있으며 열 기계적 특성 및 내 부식 특성이 우수하기 때문에 고온 반도체 제조공정용 부품 제조에 필수적으로 사용하고 있다. CVD 탄화규소는 반도체 Si wafer의 대구경화 및 고집적화가 진행됨에 따라 제조공정 환경 악화에 따라 석영유리 제품 대비 반도체 제조공정용 탄화규소 제품의 경제성이 확보되었다. 따라서, CVD 탄화규소는 고온 반도체 공정 장비용 부품을 비롯한 치구에 기존 탄화규소 제품에서 잔류 Si 상을 통한 불순물의 고온에서 빠른 확산을 저지하여 탄화규소 제품의 초 고순도화에 필수적으로 적용되고 있다. Table 11은 우수한 특성을 갖는 CVD 탄화규소를 반도체 공정 장비용 부품에 적용함으로써 나타나는 장점을 요약하였다.

국내에서 반도체 공정용 CVD 탄화규소 제품은 현재 생산되고 있지 않으며 일부 대학 및 정부 출연연구소에서 반도체 제조 공정에 적용될 수 있는 CVD 탄화규소 공정기술에 관한 연구가 수행되었으며 일부 국내회사에서 시험 적용하는 단계에는 도달해 있으나 실제 실용화는 아직은 이루어지고 있지 않다. CVD 탄화규소의 대표적 제품은 Rohm and Hass사의 advanced materials divi-

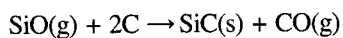
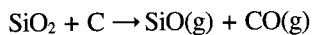
sion에서 생산되는 CVD SILICON CARBIDE 제품이다. CVD SILICON CARBIDE 제품은 Rhom and Hass사의 독특한 Advanced Material사의 bulk CVD 제조공정으로 개발되었으며, 초고순도 (> 99.9995%)의 β-SiC 제품이며 열, 기계적 특성이 기존의 탄화규소보다 뛰어나다. CVD SILICON CARBIDE 제품의 특성 및 금속 불순물의 양은 Tables 12, 13에서 보여주는 것과 같으며, 이들 특성은 반도체 제조공정용 장비 부품 및 치구류의 소재로 가장 이상적인 소재로 생각된다.

대부분의 고온 반도체 제조 공정용 탄화규소 제품은 CVD 탄화규소와 같은 초 고순도화를 이룰 수 없기 때문에 CVD 탄화규소를 50~70 μm 두께로 코팅하여 반도체 제조공정용 부품 및 치구 제품을 제조하고 있으며, 대표적인 CVD 탄화규소 코팅 탄화규소 제품을 제조하는 회사는 대부분의 Si 침윤 재결정화 탄화규소 제품 및 반응 소결 탄화규소 제품을 제조하는 업체이며, 일본의 Toshiba ceramics, Asahi ceramics, Norton Saint-Gobain 사 등을 비롯한 대부분의 반도체 제조공정용 탄화규소 제품 제조회사에서 적용하고 있다.

Table 12. CVD SILICON CARBIDE[®] 제품의 물리적 특성

PROPERTIES	TYPICAL VALUES (Room Temperature)
Crystal Structure	FCC(face-centered cubic b-phase)polycrystalline
Sublimation Temperature (degrees C)	~ 2700
Grain size (microns)	5 - 10
Density (grams per cc)	3.21
Hardness (kg per square mm)	-
- Knoop (500 g load)	2540
- Vickers (500 g load)	2500
Chemical Purity	>99.9995% SiC
Flexural Strength, 4-point (MPa/Ksi)	-
Mil Std 1942 B	-
- At Room Temperature	470 / 68
- At 1400 °C	575 / 84
Weibull Parameters	-
- Modulus, m	11.45
- Scale Factor, beta (Mpa/Ksi)	462 / 66
Fracture Toughness, KIC values	-
- Micro-indentation (MN m ^{-1.5})	3.3
- Controlled Flow (MN m ^{-1.5})	2.7
Elastic Modulus (GPa/106psi)	-
- Sonic	466 / 68
- 4 point Flexure	461 / 67
Coefficient of Thermal Expansion (1/K)	-
- At Room Temperature	2.2 × 10 ⁻⁶
- Room Temperature to 1000 °C	4.0 × 10 ⁻⁶
Heat Capacity (J/Kg-K)	640
Thermal Conductivity (W/m-K)	300
Poisson's Ratio	0.21
Polishability (Optical profilometer)	<3 Angstroms RMS
Electrical Resistivity	Low < 1 ohm-cm Standard 1-1000 ohm-cm High > 1000 ohm-cm

POCO speciality materials사에서는 전통적인 CVD 탄화규소 제조법이 아닌 vapor phase diffusion reaction 및 in-situ vapor solid reaction 법을 사용하여 다음과 같은 반응으로 graphite에 기체상의 SiO를 반응시켜 SiC를 제조하는 공정을 개발하여 반도체용 제조 공정 장비의 부품 및 치구용으로 SUPERSiC 제품을 개발하여 생산하고 있다.



SUPERSiC 제품은 β-SiC로 이루어져 있으며, 순도는 99.999% 이상이며 CVD 공정 부품용 SUPERSiC 제품은 생성된 탄화규소 표면의 기공을 제거하기 위하여 MTS 및 H₂을 사용하여 CVD 탄화규소를 코팅방법으로 제조

Table 13. CVD SILICON CARBIDE[®] 제품의 불순물함량

Element	GDMS	NAA	Element	GDMS	NAA
Li	<3.2	-	Rh	<3.6	-
Be	<5.9	-	Pd	<25	-
B	290	-	Ag	<20	<0.047
Na	30	0.63	Cd	<150	<0.57
Mg	<34	-	In	<22	<0.097
Al	9.1	-	Sn	<29	<4.1
P	28	-	Sb	<27	0.072
S	88	-	I	<63	-
K	<9.4	<21	Te	<26	-
Ca	<5.8	<840	Cs	<13	<0.0083
Sc	<0.64	<0.0006	Ba	<5.7	<2.2
Ti	<4.2	<1400	La	<1.2	<0.0062
Cr	-	0.16	Ce	<9.8	<0.038
V	<1.4	-	Eu	-	0.021
Mn	<3.9	-	Tb	-	<0.0004
Fe	<40	<5	Yb	-	<0.021
Co	<4.0	<0.67	Nd	<7.3	-
Ni	<13	205	Hf	<6.1	<0.0058
Cu	<16	1.55	Ta	-	<0.0057
Zn	<36	1.28	W	<12	0.688
Ga	<29	<0.16	Re	<5.3	-
Ge	<28	-	Os	<6.3	-
As	<9.4	5.70	Ir	<8.5	<0.0001
Se	<100	0.11	Pt	<9.6	<19
Br	-	<0.02	Au	-	0.028
Rb	<11	<0.36	Hg	<43	<0.02
Sr	<1.1	<3.9	Tl	<21	-
Y	<0.87	-	Pb	<7.1	-
Zr	<3.2	<4.5	Bi	<6.1	-
Nb	<3.5	-	Th	<0.61	<0.007
Mo	<17	0.28	U	<0.42	<0.039
Ru	<7.5	-	-	-	-

주: Typical Trace Element Impurities in Parts per Billion by Weight using Gas Discharge Mass Spectrometry (GDMS) and Neutron Activation Analysis (NAA).

한 후 제품으로 출시하고 있으며, 산화 및 확산 공정로 제품에는 CVD 탄화규소 코팅공정 없이 사용하고 있다. SUPERSiC 제품은 고순도 정제된 graphite를 사용하여 원하는 형태로 가공한 후 기상반응으로 SiC가 합성되기 때문에 공정 부품 형태 및 크기에 있어서 다른 제품과 비교하여 자유롭다. Graphite 내의 금속불순물을 정제하기 위해서 행해지는 고순도화 공정은 2500 °C 이상의 고온에서 Fluorine 또는 chlorine-radical을 사용하여 정제하는 방법, 고온에서 CCl₂F₂ 기체를 사용하여 고온에서 정제하는 방법, 고온에서 halogen화 기체 및 halogen화 수소기체를 사용하여 정제하는 방법, 및 일본의 Toshiba ceramics에서 개발된 총 불순물의 양을 5ppm 이하로 정제할 수 있는 Ultra-purification 방법 등이 사용된다.

Table 14. 탄화규소 제품이 사용되는 주요 반도체 제조공정

공정	설비	공정내용
산화 및 확산 (Oxidation & Diffusion)	Horizontal/ vertical Furnace	산화 : 고온(800~1200°C)에서 산소나 수증기를 실리콘 웨이퍼표면과 화학반응시켜 얇고 균일한 실리콘(SiO ₂) 산화막을 형성시키는 공정 확산 : 고체간의 확산을 위 해 Furnace(爐)에서 고온처리 한다. 웨이퍼를 집어넣는 방식에 따라 수평식(Horizontal)과 수직식(Vertical)의 두가지가 있다.
화학기상증착 (CVD)	AP- CVD LP- CVD PE- CVD	gas간의 화학반응으로 형성된 입자들을 웨이퍼표면에 증착하여 절연막이나 전도성막을 형성시키는 공정
박 막 (Thin Film)	Implanter	회로패턴과 연결된 부분에 불순물을 미세한 gas입자 형태로 가속하여 웨이퍼의 내부에 침투시킴으로써 전자소자의 특성을 만들어 주는 공정.
	Sputter	금속증막장치. 알루미늄(Al)원자를 웨이퍼 표면에 부착시켜 소자간에 연결배선을 만들어주는 설비.
	Grinder	반도체의 특성에 치명적인 영향을 미치는 원소중에 대표적인 것이 나트륨(Na)인데, 이 나트륨을 제거하기 위해 나트륨을 웨이퍼 뒷면으로 몰아서 나중엔 그 뒷면을 갈아서 제거할때 사용하는 설비.
식 각 (Etch)	Etcher	웨이퍼 위에 형성된 패턴대로 필요한 부분을 선택적으로 깎아 내는 설비.
	Stripper	식각공정이 끝난 후 남아있는 감광액을 제거해주는 설비.
	Station	세척설비

3.2 반도체 공정 장비용 탄화규소 부품

반도체 제조공정은 아래 Table 14와 같이 구분되며 각 공정의 주요 설비 및 주요 공정 내용은 다음과 같다. 주요 반도체 제조공정 중 탄화규소 제품이 공정용 부품 또는 치구로 사용되는 공정은 고온 공정, 에칭 공정, handling 공정으로 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 각 공정에서 사용되는 탄화규소 제품의 특성, 종류 및 형상은 다음과 같다.

· 고온 공정 : 확산(Diffusion)/산화(oxidation) 공정, CVD 공정, ion implantation 공정

- 확산/산화 공정로는 수직로 및 수평로가 사용되고 있으며 이에 따라 공정용 부품도 수평 및 수직 형태 두 가지 형태로 구분된다. Horizontal 및 vertical assembly에서 탄화규소 제품이 사용되는 부품은 processing tube, liner tube, cantilever paddles system, pedestals, Si wafer carrying boat (or conti boat), dummy wafer, thermo-couple sheath 등이다. 각 탄화규소 부품의 형태는 Figs. 2, 3에서 보여준다. 각 부품의 크기는 반도체 공정 장비 제조업체 및 취급하는 Si wafer 크기에 따라 길이는 1000~2500mm 정도이며, processing 및 liner tube의 직경은 Si wafer 크기에 따라 150~450 mm 범위이다.

Processing 및 liner tube는 고온 열처리 시 외부로부터 불순물의 유입을 차단하고 온도의 균질성을 확보할 수 있게 하는 부품이다. Si wafer boat는 공정

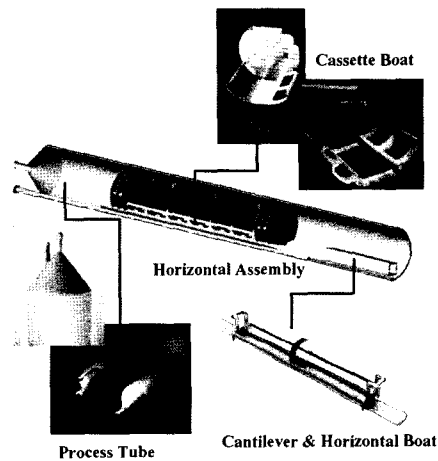


Fig. 2. 산화, 확산로용 수평로에 적용되는 탄화규소 제품.

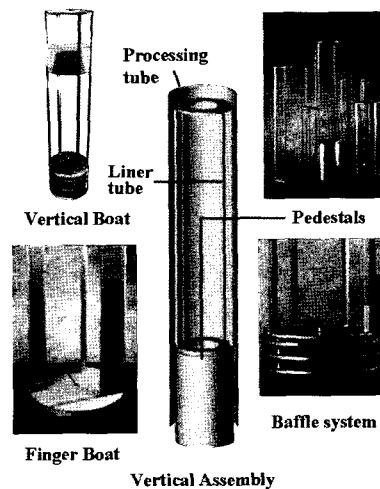


Fig. 3. 산화, 확산로용 수직로에 적용되는 탄화규소 제품.

시 wafer 의 이송 및 일정 간격으로 Si wafer를 위치시켜 균일한 공정조건이 각 Si wafer에 적용되도록 하게 설계된 부품이다. Dummy wafer는 고온에서 대량의 고온에서 Si wafer 열처리 공정 시 Si wafer carrying boat의 처음과 끝 그리고 일정 간격을 두고 위치시켜 각 Si wafer가 균일한 공정온도 및 공정 조건을 유지하기 위하여 사용되는 부품이다. Cantilever paddles system은 cantilever는 고온 공정로에 liner tube 내에 Si wafer carrying boat의 loading system 부품이다. Pedestals 는 수직로에서 공정 부위와 노저부상의 heat barrier역할 및 Si carrying boat의 지지층 역할을 하는 부품이다.

- CVD 공정에서는 LP(low pressure)-CVD, AP(atmospheric pressure)-CVD, PE(Plasma enhanced)-CVD 공정 장비가 사용되고 있다. CVD 공정에서 사용되는 탄화규소 제품은 산화 및 확산로에서 사용되는 제품과 유사하지만 크기 및 형태에서 차이가 있다. Single wafer process 에서는 Si wafer 용 susceptor, electrode 및 heating system 등이 탄화규소 제품으로 사용되고 있으며, 탄화규소 susceptor, electrode 및 heat 제품의 형태는 Fig. 4에서 보여주는 것과 같다. Norton Saint-Gobain 사에서는 산화, 확산로 및 CVD 공정에서 사용되는 CRYSTAR Si wafer boat를 공정온도 및 공정 조건에 따라 Si wafer의 수율 및 boat 수명을 향상시키고 Si wafer의 slip을 방지하기 위하여 맞춤 설계로 제조하여 Fig. 5에서와 같이 적용하고 있다.
- Ion implantation 공정에서도 확산로 및 Single wafer CVD 공정에서 사용되는 탄화규소 제품과 유사한 탄화규소 제품이 사용되고 있다.

탄화규소 제품을 고온 반도체 제조공정용 부품 및 치구로 사용함으로써 1350 °C 까지 고온에서 장시간 신뢰성 높은 공정이 가능하며 공정 온도의 균질성이 향상되었다. 또한, 공정 및 세정 시 입자 발생률을 감소시킬 뿐만 아니라 내 부식 특성으로 수명이 연장되었다. 탄화규소 processing tube 및 liner tube는 석영유리 제품과 비교하여 우수한 고온 강도, 내열 충격성 및 내열성을 갖고

있기 때문에 1350 °C 온도에서도 공정 부품의 긴 수명 및 최소한의 유지보수에 의한 사용기간의 신뢰성을 확보할 수 있고 입자 오염을 감소할 수 있다. 따라서, 탄화규소 processing tube 및 liner tube를 사용하여 공정 수율 및 device당 제조단가를 낮출 수 있기 때문에 경제성이 높다. 특히 최근 반도체 공정이 300mm 대형 Si wafer 공정으로 전환되며 이들 제품의 수요가 증대되고 있다.

탄화규소 boat 및 liner tube 제품은 LP-CVD 공정 등에서 증착되는 물질과 열팽창 계수가 비슷하기 때문에 증착된 입자의 spalling에 의한 오염이 일어나지 않고 세정 공정에서 사용되는 불산 및 질산에 등에 대한 내식성이 강하기 때문에 기존의 석영유리 제품에 비해 수명이 길어 반도체 제조단가를 절감할 수 있다. 또한, 탄화규소 제품은 고온 강도 및 고내열성을 갖기 때문에 고온 공정에서 장시간 사용하여도 slot의 변형이 일어나지 않아 자동 이송장치와 잘 조화를 이루는 장점을 갖는다.

탄화규소 dummy wafer는 확산로 및 LPCVD 공정에서 사용되며 고온로 내 가스 흐름 및 온도를 균일하게 해주기 위해 사용된다. 이제까지 사용되고 있는 석영유리 dummy wafer는 세정공정에 따른 내식성 및 내열성의 한계로 수명이 1~10주 정도이었으나, 탄화규소 dummy wafer를 사용함으로써 dummy wafer의 수명 연장, 입자 오염 감소, 및 제조공정의 경제성을 향상 시킨다. 고온 반응로 내부에 사용되는 탄화규소 dummy wafer는 초고순도 소결 베타 탄화규소, 초고순도 CVD 탄화규소 또는 CVD 탄화규소 코팅 탄화규소 제품이 사용되고 있다. Fig. 6은 Bridgestone사의 β -SiC heater 및 dummy wafer 형태를 보여준다.

· 저온 공정 : 에칭(etching) 공정, handling 공정

Si wafer 에칭 공정 및 handling 공정에서도 탄화규소의 우수한 내 부식성, 높은 강도, 내 마모 특성 때문에 탄화규소 부품이 사용되고 있으며, 탄화규소 부품의 종류는 guide ring, edge ring, wafer chamber, fork, Robot arm, focus ring, electrode, holder 등 다양하다. Fig. 7에서는 Bridgestone사의 탄화규소 electrode 및 edge ring 의 사진을 보여준다.

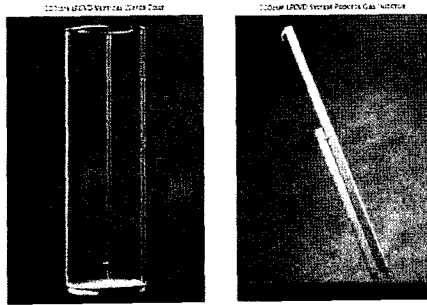


Fig. 4. LP-CVD 공정에 적용되는 vertical wafer boat 및 gas injector.

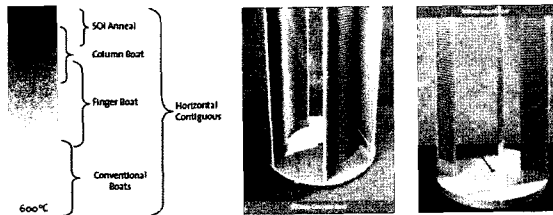


Fig. 5. 수직 확산로 및 LPCVD 공정용 탄화규소 vertical wafer boat의 적용 온도에 따른 설계.

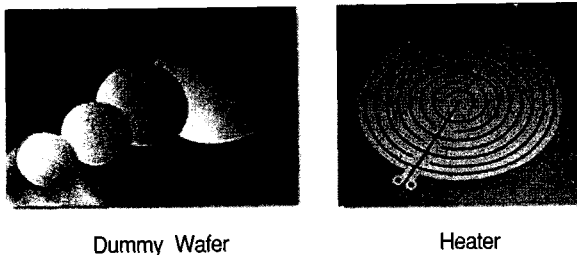


Fig. 6. 탄화규소 Dummy wafer 및 heater 제품. (Bridgestone 사 PureBeta-S).

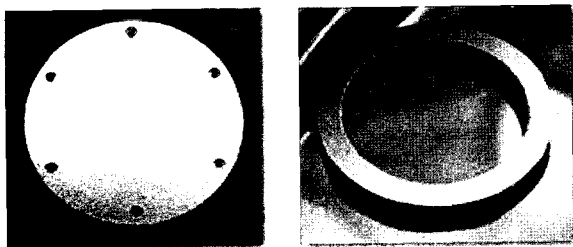


Fig. 7. 탄화규소 electrode 및 edge ring 제품. (Bridgestone 사 PureBeta-S).

4. 기술 개발 전망

2004년부터 반도체 제조공정용에서 사용하는 Si wafer

의 대규모화, 반도체의 고집적화 및 반도체시장의 저가 경쟁이 치열해지고 있다. 반도체 산업에서는 반도체 기술의 선점을 통하여 경쟁력을 확보하기 위한 하나의 방편으로 반도체 제조공정용 부품 및 치구 제품에서 요구되는 열, 기계적, 물리적 특성의 획기적인 향상 뿐 만 아니라 부품의 저가화를 강력히 추진할 것으로 생각된다.

탄화규소는 반도체 제조공정에서 사용하는 소재의 요구 특성인 내열성, 높은 고온강도 및 내열 충격 특성, 높은 열전도성, 내 부식 특성을 갖고 있을 뿐만 아니라, 탄화규소의 열팽창계수는 반도체 공정에 사용되는 Si wafer 및 LP-CVD 공정에서 증착되는 물질의 열팽창계수와 비슷하고 높은 전기전도도를 갖기 때문에 반도체 제조공정에서 입자 오염도를 줄일 수 있는 우수한 물리적, 열, 기계적 특성을 갖는 소재이다. 따라서, 반도체 산업체는 가격 및 기술 경쟁력을 높이기 위하여 반도체 제조공정에 탄화규소 부품 소재를 채택하는 비율이 급속히 증가 될 것이다.

탄화규소는 반도체 제조공정에서 요구되는 특성을 만족하는 우수한 특성을 지니고 있는 소재이지만, 강한 공유결합을 갖는 원자 결합 특성으로 치밀한 소결체를 제조하기 위해서는 고온 소결공정이 요구되며 가공이 어렵다. 또한, 탄화규소 원료로 주로 사용되는 알파상의 탄화규소 내에는 반도체 제조공정에 있어 유해한 많은 금속상 불순물이 내재되어 있다. 이러한 탄화규소의 단점을 극복하여 반도체 공정에 적합한 특성을 갖는 탄화규소를 제조하기 위해서는 고가의 장비 및 높은 공정 단가가 요구되기 때문에 탄화규소 제품을 반도체 제조공정 장비 부품 및 치구에 적용을 확대하기 위해서는 획기적인 기술 개발에 따른 저가화 전략이 요구된다.

4.1 탄화규소 원료

반도체 제조공정용 탄화규소 제품의 원료로 사용되는 대부분의 탄화규소 분말은 Acheson 법으로 생산되는 알파상의 탄화규소 분말이며, 분말 내부에는 합성 시 내제되는 금속상 불순물 및 분말화 공정에서 첨가되는 불순물의 함량이 높기 때문에 고순도 정제 처리를 하여 탄화규소 제품 제조에 사용되고 있다. 탄화규소 내에 내제된

불순물을 제거하기 위해서는 탄화규소가 강한 공유결합을 갖고 있기 때문에 고온에서 장시간 산 처리가 요구된다. 탄화규소 분말의 고순도 정제처리만으로 탄화규소 제품의 순도가 고온 반도체 제조공정용으로 불충분하기 때문에 제조된 탄화규소 제품을 각 반도체 제조공정의 공정조건하에서 길게는 수백시간 고온에서 산처리를 실시하며, Si wafer와 직접 접촉하거나 근접 거리에 위치하는 일부 고온용 탄화규소 제품은 초고순도 CVD 탄화규소로 코팅 처리하여 제조된다. 최근에는 반도체의 고집적화에 따라 일부 옛칭공정 및 handling 공정에서 사용되는 탄화규소 제품을 제외하면 고온 공정용 탄화규소 제품 내 불순물의 함량이 ppb 수준까지 요구되고 있다. 따라서, 반도체 제조공정용 탄화규소 제품을 제조하기 위해서는 초고순도 대형 탄화규소 제품을 생산할 수 있는 대형 고온 소결로 뿐만 아니라 탄화규소제품의 초고순도화를 위하여 고가의 대형 CVD 탄화규소 증착 장비 및 불순물 처리를 위한 대형 고온 산 처리 장비가 요구되기 때문에 반도체 제조공정용 탄화규소 제품 시장은 전세계적으로 몇몇 기업에 의해 독점되고 있다.

따라서, 반도체 제조공정용 탄화규소 제품 제조에 있어서 CVD 탄화규소 급 초고순도 탄화규소 분말의 확보가 이루어지면 두개의 고순도화 공정이 요구되지 않기 때문에 탄화규소 제품의 제조공정이 단순화에 의해 제품의 가격경쟁력 및 제품의 신뢰성을 확보할 수 있을 것으로 생각된다. 그 한 예가 최근 Bridgestone사에서 개발된 초고순도 탄화규소 제품인 PureBeta-S 및 PureBeta-R이다. Bridgestone사에서는 CVD 탄화규소 정도의 초고순도를 갖는 PureBeta-S, R grade 탄화규소 제품이 자체 개발된 고순도 베타상 탄화규소 분말을 사용하여 개발되었다. 개발된 초고순도 베타 탄화규소 제품은 1400 °C 온도 범의 까지 사용가능하며 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 고순도화를 위한 고온 산 처리 공정 및 CVD 탄화규소 증착 공정이 필요하지 않기 때문에 기존의 탄화규소 제품과 비교하여 높은 기술 및 시장 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서, 고온 반도체 제조공정에 적용하기 위한 초고순도 반응소결 탄화규소 제품 개발을 출발원료로 사용되는 탄화규소 분말을 고순도가 가능한 베타-SiC

분말로 대체하여 사용하면 설비 및 공정비용이 요구되는 고순도화 공정을 생략하고도 탄화규소 제품의 초고순도화를 달성하는 것도 앞으로 전개될 수 있는 기술 개발 방향이 될 것으로 생각된다. 또한, 알파-탄화규소 분말의 경제성이 높은 정제기술 개발 및 초고순도 베타-SiC 분말 제조공정의 경제성 향상을 위한 기술 개발이 이루어질 것으로 생각된다. 특히 국내에서는 탄화규소 분말이 생산되지 않고 있으며 탄화규소 분말의 초고순도화 정제 기술도 실용화되지 않은 상태이고 초고순도 탄화규소 분말의 확보도 어렵기 때문에 초고순도 탄화규소 원료 개발을 위한 기술 개발이 이루어져야 할 것으로 생각된다.

4.2 반도체 제조공정용 탄화규소 제품 제조기술

소결 탄화규소, 반응소결 탄화규소 및 Si 침윤 재결정화 탄화규소 제품 제조공정에 관한 기술 개발은 지난 30년간 꾸준히 이루어져 왔으며 많은 공정 기술이 축적되어 있다. 또한, Si wafer의 크기가 300 mm로 증가함에 따른 반도체 제조공정용 탄화규소 제품의 열, 기계적 특성 향상에 대한 요구는 크지 않을 것으로 생각된다. 따라서, 앞으로의 탄화규소 제품 제조공정 관련 기술 개발은 그 한 예로서 대형 반응소결 탄화규소 제품의 연속 소결 공정 개발과 같은 대형 탄화규소 제품의 경제성이 높은 제조공정의 개발 및 수율 향상에 관한 연구가 꾸준히 이루어질 것으로 생각된다. 또한, 반도체의 고집적화는 꾸준히 가속화 될 것으로 예상되기 때문에 기존 반도체 제조공정용 탄화규소 제품의 고순도화 기술개발은 꾸준히 이루어질 것으로 생각된다.

CVD 탄화규소 제품은 기존의 탄화규소 제품과 비교하여 열, 기계적 특성이 우수하며 초고순도 제품을 정제 처리 공정 없이 달성할 수 있기 때문에 고가의 제품이지만 dummy wafer와 같은 단순 형태의 고온 반도체 제조공정용 부품의 적용은 꾸준히 증가될 것으로 생각된다.

고순도 베타 탄화규소 분말을 이용하여 개발된 Bridgestone사의 PureBeta 탄화규소 제품은 CVD 탄화규소 코팅이 이루어지지 않은 상태에서 고온 반도체 제조공정에 적용할 수 있으며 열, 기계적 특성이 우수하기 때문에 미래 반도체 공정에 적합하다. 따라서, 새로운 반도체

체 제조공정용 탄화규소 제품의 개발에 있어서 베타상 탄화규소분말을 사용하여 제조하는 반응소결 기술 및 Si 침윤 재결정화 탄화규소 제조기술 개발이 이루어질 것으로 생각된다. 특히, 국내에서는 국내의 탄화규소 제품 제조회사의 규모를 고려한다면 초고순도 탄화규소 제품을 생산하는데 요구되는 고가의 초고순도화 공정을 생략할 수 있는 베타상 탄화규소 제품 개발에 국내 반도체 공정용 탄화규소 제품 생산 업체에서 많은 관심을 갖을 것으로 생각된다.

4.3 반도체 제조공정용 탄화규소 제품 설계 기술

반도체 제조공정용 탄화규소 제품의 최적 형상 설계는 공정의 균질성 보장, 자동 생산 공정의 적응성 및 수율향상을 위해 중요한 하나의 key fact이다. 최근 반도체 제조공정에 300 mm 크기의 Si wafer의 적용이 이루어지면서 높은 수율 및 신뢰성을 확보하기 위하여 각 반도체 제조공정에서 부품의 새로운 설계가 이루어지고 있으며, 제품의 형상 설계의 중요성이 높아지고 있다. 대표적인 예가, Norton Saint-Gobain사에서 LP-CVD vertical Si wafer boat를 공정온도에 따라 다르게 설계하여 생산하고 있다. 따라서, 반도체 제조공정이 300 mm 급 Si wafer 제조공정으로 전환되면서 공정에 적합하고 신뢰성을 높일 수 있게 많은 탄화규소 제품의 형상 설계 기술 개발이 이루어질 것으로 생각된다.

감사의 글

본 투고는 KISTI에 제출하였던 “반도체 제조공정용 탄화규소 부품/소재기술 분석보고서”의 내용을 토대로 재구성하여 작성되었음을 알려 드립니다.

참고문헌

1. N. Kageyama, “Silicon carbide products for silicon semiconductor manufacturing,” *Ceramics, jpn*, 30[5] 424-427 (1995)
2. J. A. Tomanovich, “LPCVD components trend toward SiC,” *Solid State Tech.*, 135-141, (1997).
3. K. Segawara, “Introductory remarks on ceramics for silicon semiconductor manufacturing VLSI fabrication

- and its related ceramics,” *Ceramics, jpn*, 30[5] 409-414 (1995).
4. K. Shiraishi, “Silica glass for semiconductor process,” *Ceramics, jpn*, 30[5] 415-418 (1995).
5. Chang-Bin Lim, “Microstructure Control or Reaction-Sintered Silicon Carbide”, Ph. D. Thesis, TiT (1989)
6. J. L. Fitzjohn and W. L. Holsten, “Divergent Flow in Chemical Vapor Deposition Reactors,” *J. Electrochem.Soc.*, 137[2] 699-703 (1990)
7. Brochers, Midland Materials Research, Inc., Midland, Michigan, U.S.A.
8. S. R. Billington, J. Chown and A.E.S. White, P.1934 in “Special Ceramics” edited by J.J. Bueke et al. (1974)
9. C. E. Morosan, *Thin Films by Chemical Vapor Deposition*. 42-49. Elsevier. 1990.
10. J. Chin, P. K. Gantzel and R. G. Hudson, “The structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide” *Thin Solid Films*, 40, 57-72 (1977).
11. R. A. Alliegro, L. B. Coflin and J.R. Tinklepaugh : *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 386 (1956)
12. S. Prochazka and R. J. Charles :*Am. Ceram. Bull.*, 52, 885 (1973)
13. S. Prochazka and : *Ceramics for High Performance Applications* (edited by J.J. Burke, A. E. Gorum and R. N. Katz), Brook Hill Pub. Co., p253 (1974)
14. S. Prochazki : *special ceramics 6*(edited by P. Popper),*B. Ceram. R. A.*, Stoke-on trent, p.171 (1975)
15. M. G. Rogers : *Special ceramics 5*, p.87
16. A. W. C. Van Kemenade and C. F. Stemfoort, “On the Formation of -SiC form Pyrolysis of CH₃SiCl₃ in Hydrogen,” *J. Cryst. Growth*, 12, 13-16 (1972).
17. S. Motojima, H. Yagi and N. Iwamori, “Chemical Vapor Deposition of SiC and Some of its properties,” *J. Mater. Sci. Lett.*, 5, 13-15 (1986).
18. 일본특허 2000-44223
19. www.poco.com
20. www.cvdmaterials.com
21. www.purebeta.com
22. www.moicom-quarz.de
23. www.tocera.co.jp
24. www.agem-usa.com
25. www.coradyne.com
26. www.crystar.com
27. www.aqc.co.jp
28. www.coorstek.com
29. www.tokaicarbon.co.jp
30. www.tocera.co.jp
31. www.ceradyne.com
32. www.purebeta.com
33. www.agem-usa.com

●● 박상환



- * 1987 미국 펜실베이니아 주립대학 박사
- * 1987-1996 한국과학기술연구원
선임 연구원
- * 1996-현재, 한국과학기술연구원
재료기술연구본부 책임 연구원

●● 이동운



- * 2004. 5 미국 테네시 주립대 재료공학 Ph.D
- * 2004. 8 미국 오크리지 국립 연구소
Postdoctoral Fellow
- * 2004.9-2007.2 미국 콜롬비아대 Postdoctoral
Research Scientist
- * 2007.3-현재, 한국과학기술연구원 재료기술
연구본부 선임연구원

●● 한재호



- * 2007 한양대학교 재료공학과 박사
- * 2007-현재, 한국과학기술연구원 재료기술
연구본부 Postdoctoral researcher

●● 윤성호



- * 2007 서울산업대학교 신소재공학과 학사
- * 2007-현재, 한양대학교 재료공학과 대학원
석사과정

●● 조경선



- * 2007. 서울산업대학교 신소재공학과 학사
- * 2007-현재, 한양대학교 재료공학과 대학원
석사과정