

# 초고순도 탄화규소 개발 동향

글 \_ 전동일  
(주)이노씨라

## 1. 서론

초고순도 탄화규소는 반도체 공정에서 고온이 필요한 확산이나 산화 공정 또는 CVD 등의 박막 증착 공정에서 널리 사용되어 왔다.<sup>1,2)</sup> 최근에는 LED 공정에서 사용될 가능성과 SiC 단결정 제조의 중요성이 대두되면서 더욱 각광 받고 있다. 이에 본고에서는 초고순도 탄화규소 분말과 소결체 제조에 관해 여러 회사에서 출원한 특허를 정리하여, 필요 기술에 대해 알아보하고자 한다. 일반적으로 이러한 경우에는 학술적으로 발표된 논문이나 자료를 사용하나, 본고에서는 회사의 동향을 파악하기 용이하고, 공정에 대한 정보도 더 많이 얻을 수 있어 출원되거나 공개된 특허에 발표된 기술에 대해 정리하고자 하였다. 특히 명세서에는 특허 필수 공정은 반드시 언급되기 때문에 정확한 조건은 모르더라도 대략적인 공정 범위를 파악하기 위해서는 특허 정보를 조사하는 것이 바람직하다고 생각된다.

이러한 이유에서 본고에서는 Toshiba Ceramics사와 Bridgestone사 등이 출원한 초고순도 탄화규소 분말과 소결체 제조에 관한 특허를 조사하였는데, 특히 이 부분에서 많은 연구를 행하고 있고, 많은 특허를 출원하고 있는 Bridgestone사의 것을 중점적으로 조사하고 정리하여 보았다. 조사 결과 초고순도 탄화규소 제품을 개발하기 위해서 반드시 필요하다고 생각되는 조건들을 선택할 수 있었는데, 초고순도 원료, 고온 purifying 공정, 그리고 사용하는 흑연 치구의 선택 등이 가장 중요하다는 것을 알 수 있었다.

한편 여러 곳에서 초고순도 탄화규소에 대한 언급은

있었지만, 초고순도에 대한 정확한 정의를 언급한 곳은 아직 없는 것 같다. 이에 본고에서는 자체적인 기준을 정하여 고순도와 초고순도의 경계를 구분하였는데, 일반적으로 용이하게 구할 수 있고, 또 공업적으로 이용되고 있는 99.9-99.99%까지는 고순도, 99.99% 이상은 초고순도로 구분하였다. 이러한 구분은 본고에서 임의로 정한 것이고 특별한 의미는 없으나, 대략 99.99%이상을 초고순도로 정해도 큰 무리는 없을 것이라 판단된다.

## 2. 초고순도 분말과 소결체 제조 방법

초 고순도 탄화규소에 관한 특허는 크게 두 종류로 나눌 수 있는데, 하나는 초 고순도 탄화규소 분말을 만드는 방법이고 또 하나는 초 고순도 탄화규소 소결체를 만드는 방법이다. 이러한 분말을 만드는 방법은 고순도 실리콘 함유 폴리머를 고순도 탄소원을 사용하여 탄화하는 방법(Bridgestone사<sup>3,4)</sup>, Shin-Etsu사<sup>5,6)</sup>, 그리고 고순도 금속 실리콘을 직접 고순도 고상 탄소와 반응시키는 직접 탄화법<sup>7)</sup>(II-IV Inc.) 등이 알려져 있다. 한편 초고순도 탄화규소 소결체에 관한 특허는 Toshiba Ceramics사와 Bridgestone사 등이 출원한 것들이 있다. 본고에서는 이들 회사들이 출원한 특허가 제시한 방법과 결과로부터 그것들이 갖는 의미와 효과 등에 대해서 알아보하고자 한다.

### 2.1. 초 고순도 탄화규소 분말

#### 2.1.1. Bridgestone사

Bridgestone사의 발표에 의하면 당사가 초고순도 탄화

규소 분말의 연구를 시작한 것은 1995년 부터라 하는데<sup>8)</sup>, 이때의 목표는 반도체 장비용 치구 시장을 목표로 하였다고 한다. 1995년도에 출원한 특허에서 고순도 유기물 실리콘 소스와 고순도 유기물 탄소 소스를 혼합한 후 이를 열처리하여 초고순도 탄화규소 분말을 제조하는 방법을 제시하고 있다<sup>3,4)</sup>, 초고순도 탄화규소 분말에 관한 특허 7-241856호와 미국 특허 US 5863325에서는 유기물 실리콘 소스와 유기물 탄소 소스를 사용하여 불순물 원소의 농도가 0.5ppm 이하인 탄화규소 분말의 제조 방법을 제시하고 있다. 구체적으로 이 특허에서 사용하는 실리콘 소스는 고순도 tetraethoxysilane이나 이들의 중합체, 고순도 실리카 중에서 선택하여 사용하며, 탄소 소스로는 산소를 함유하는 고순도 유기 화합물로서 가열하였을 때 잔류 탄소를 생성하는 것을 사용한다고 하였는데, 구체적인 예로는 novolak-type이나 resol-type phenol resin이 바람직하다고 제시하고 있다. 그런데 여기서 실리콘 소스로서 유기물 precursor로 사용하는 방법은 일반적으로 알려져 있는 방법이지만, 이 발명에서는 공업적으로 널리 사용되는 silicate 화합물이나 유기물을 사용하는 것이 특징적인 것이라고 한다.<sup>9)</sup> 이 방법에서는 실리콘 소스와 탄소 소스를 액체로 하기 때문에 고상 물질을 혼합하여 탄화규소 분말을 제조할 때와는 달리 미반응 실리카나 유리 탄소, 금속 불순물이 거의 없는, 각 금속 불순물의 함량이 ppm 수준 이하인 고순도 탄화규소 분말을 제조하는 것이 가능하다고 한다.<sup>9)</sup>

이 특허에서는 몇 가지 재미있는 예를 제시하여 이 특허의 유용성을 주장하고 있다.<sup>3)</sup> 우선 실시 예 1과 비교 예 1의 실험 결과를 제시하면서 1850°C와 2030°C 사이를 3번 반복해서 가열-냉각 사이클을 반복한 실시 예 1에서 얻어진 분말에서는 금속 불순물의 최대치가 0.5ppm 이하인데 반해, 단순히 1850°C에서 유지한 비교 예 1에서는 금속 불순물 함량이 최대 0.8ppm 이상이어서 이 특허 방법이 유용하다고 주장하고 있다. 그러나 실험 결과로 얻어진 탄화규소 분말의 평균 크기는 실시 예 1과 비교 예 1에서 각각 50-80 $\mu$ m과 3-10 $\mu$ m인 것으로 미루어 볼 때 이러한 금속 불순물의 저하는 실시 예 1의 경우가 비교 예 1의 경우 보다 상대적으로 고온에서 더 장시간 처리되어

나타난 결과일 수도 있다고 추측된다. 또한 실시 예 3에서는 500°C까지의 첫 번째 탄화 단계에서 분위기 가스인 아르곤 가스 중에 2%의 염소 가스를 첨가한 것을 제외하고는 실시 예 1과 같은 처리를 한 결과를 제시하였는데, 이 경우 제시한 모든 불순물 금속 원자 함유량이 0.1 ppm 이하로 이 특허의 다른 모든 실시 예에 비해 가장 낮은 값을 가지는 것으로 나타나 이 방법이 매우 효과적임을 알 수 있다. 이외 여러 가지 실시 예와 비교 예에서의 ICP-MS와 AAS에 의한 금속 불순물 분석 결과는 table 1과 같다. 이 분석에서 탄화규소 분말은 모두 압력 용기에 불산, 질산, 황산의 혼합산과 함께 넣어 용해한 후 사용되었다.

한편 실시 예 4와 비교 예 2에서는 불순물을 첨가한 후 처리한 결과를 보여주는데, 실시 예 4에서는 출발 물질에 산화물이나 수산화물의 형태로 5-20ppm 까지 Fe, Cu, Ca, 그리고 Na를 첨가한 후 실시 예 3과 같은 처리를 하였고, 비교 예 2에서는 1-6ppm까지 동일한 불순물을 첨가한 후 실시 예 1과 같은 처리를 한 결과는 table 2과 같다. 이 table에서 실시 예 4의 경우가 불순물 첨가량이 훨씬 많았음에도 불구하고 잔류 금속 불순물의 함량이 모든 원소에서 비교 예 2의 경우에 비해 1/10 이하인 것을 알 수 있는데, 이것으로 초기 탄화 과정에서 분위기 가스에 Cl을 첨가하는 것이 불순물 제거에 매우 효과가 높다는 것을 알 수 있다. 그리고 비교 예 2의 결과를 보면 첨가한 불순물 금속 원자가 그대로 남아 있는 것을 알 수 있는데, 이는 초기 단계의 Cl 가스 처리에 비해 고온 처리의 효과는 금속 불순물 제거에 그리 효과가 크지 않다는 사실을 보여주는 결과라고 판단된다. 또한 이 표에서 Al, Cu, Ti, Ca 등의 원소는 거의 모든 실시 예에서 잔류 농도가 높은 것을 보 수 있는데, 이는 이들 원소의 제거가 상대적으로 어렵다는 것을 보여주는 결과이며, B와 W는 거의 모든 실시 예에서 검출 한계 이하로 나와 이들은 제거가 비교적 쉬운 원소임을 알 수 있다.

초고순도 탄화규소 분말은 현재까지는 반도체 공정용 치구의 원료로 사용하는 시장이 크지만 향후에는 탄화규소 단결정 성장 시 원료로 사용되는 시장이 훨씬 더 커질 가능성이 있다. 따라서 최근 초고순도 탄화규소 분말 제



Table 1. 실시 예와 비교 예에서 제조된 탄화규소 분말의 불순물 농도와 입자 크기

(단위: ppm)

불순물 원소	실시 예						비교 예			
	1	2	3	5	6	7	1	4	5	6
B	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.15	<0.1	<0.1	<0.1	10	<1.50
Na	0.18	<0.1	<0.1	<0.1	0.20	<0.1	0.15	0.38	60	0.20
K	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.15	<0.1	<0.1	<0.1	12	<0.1
Al	0.42	0.20	<0.1	0.15	0.45	<0.1	0.65	1.86	90	1.26
Cr	0.15	<0.1	<0.1	<0.1	0.30	<0.1	0.10	0.43	15	0.52
Fe	0.23	<0.1	<0.1	<0.1	0.30	<0.1	0.71	2.00	45	0.42
Ni	0.14	<0.1	<0.1	<0.1	0.20	<0.1	0.32	0.53	25	0.20
Cu	0.15	0.13	<0.1	0.12	0.25	<0.1	0.52	1.32	60	0.20
W	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.17	3	2.12
Ti	0.27	<0.1	<0.1	<0.1	0.30	<0.1	0.22	0.33	5	0.30
Ca	0.35	0.20	<0.1	0.16	0.45	<0.1	0.65	1.45	70	0.70
입도(μm)	50-80	40-75	45-70	200-300	100-150	110-180	3-10	8-20	-	-

\*<0.1 shows a content lower than the detecting limit in the measurement. (US 5,863,325 filed in Sep. 27, 1995.)

Table 2. 실시 예 4와 비교 예 2에서 제조된 탄화규소 분말의 불순물 농도

(단위 : ppm)

	실시 예 4				비교 예 2			
	첨가 금속 함량(ppm)				첨가 금속 함량(ppm)			
	5	10	15	20	1	2	4	6
Fe	<0.1	<0.1	0.10	0.15	0.8	1.5	3.3	5.2
Cu	<0.1	<0.1	0.15	0.25	1.2	1.8	2.8	5.8
Ca	<0.1	<0.1	<0.1	0.21	1.5	2.2	3.01	5.8
Na	<0.1	<0.1	<0.1	0.10	0.6	1.1	1.9	3.5

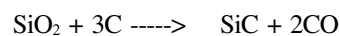
\*<0.1 shows a content lower than the detecting limit in the measurement. (US 5,863,325 filed in Sep. 27, 1995.)

조 특허에서는 분말의 용도로 단결정 성장을 제시하는 경우가 많은데, Bridgestone사 역시 특허평 7-241856호와 미국 특허 US 5863325에서 이 특허에서 제조한 분말을 탄화규소 단결정 성장에 사용할 경우의 효과를 실시 예로서 제시하고 있는데, 실시 예와 비교 예에서의 결합 농도와 금속 이온 불순물 농도는 table 3과 같다. 이 table에서 이 특허의 방법으로 제조한 초고순도 탄화규소 분말을 사용하여 탄화규소 단결정을 제조하는 경우인 실시 예 8과 9에서는 결합 밀도가 각각 480개/cm<sup>2</sup>과 290개/cm<sup>2</sup>로 비교 예 7과 9의 1020개/cm<sup>2</sup>과 2000개/cm<sup>2</sup> 이상에 비해 결합 밀도가 현저히 낮은 것을 볼 수 있다. 또한 불순물 금속 원소의 함량도 실시 예의 경우 최대 25 ppb로 비교 예의 경우의 최대 573 ppb에 비해 그 농도가 현저히 낮음을 알 수 있다. 이러한 결과는 탄화규소의 단결정 성장 시 금속 불순물의 함량이 낮은 초고순도 탄화규소 분말을 사용하는 것이 결합 밀도는 낮추거나 불순물의

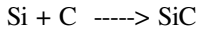
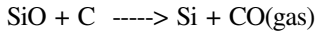
농도를 낮추는데 어떤 역할을 할 수 있다는 것을 보여준다고 생각된다.

탄화규소 단결정의 공업적 중요성이 커짐에 따라 단결정 성장용 초고순도 탄화규소에 대한 특허들이 출원되었는데 Bridgestone사도 2000년도에 초고순도 탄화규소 분말에 대한 특허 US 6627169를 출원한 바 있다. 이 특허에서는 금속 불순물의 양의 최고치가 0.01ppm 수준인 탄화규소 분말을 제조할 수 있는 방법을 제시하고 있는데, 기존에 출원한 US 5863325 특허와 구별되는 특징은 탄화규소 분말 제조 공정 중에서 burning 공정을 추가한 것인데, 이 공정 중에는 발생하는 CO 양을 측정하여 가열 공정을 조절하여 분말의 순도와 입성장을 조절한다고 한다.<sup>4)</sup> 이 특허에서는 발생하는 CO의 양은 탄화규소 생성 반응의 단계를 나타내는 지표라고 하며, 이 양의 변화에 따라 반응의 단계를 4 단계로 구분하고 있다.

이 특허에 따르면 탄화규소 분말 제조 공정 중에는 일반적으로 알려진 바와 같이 다음의 화학식에 의한 반응이 일어나는 것이 아니라고 한다.



이 특허에 의하면 실제로 공정 중에 발생하는 배기 가스를 분석한 결과에 의하면 다음의 3 가지 반응이 동시에 일어나며 이에 의해 공정 중에 CO가 발생한다고 한다.<sup>4)</sup>



탄화 공정 중에 배기 가스는 솔레노이드 밸브를 통해서 배출되는데, CO와 동시에 발생하는 SiO 가스는 냉각에 의해 고화시킨 후 제거하고 난 다음 CO 가스만의 양을 측정한다고 하며, 이 양에 따라 승온 속도 등의 공정 변수를 조절한다고 한다. 첫 번째 단계(initial stage)는 승온 단계인데, 이 단계에서는 원료 1kg당 0.1 - 50 liter/min의 CO 가스가 발생하며, 이때는 승온 속도를 2-8°C/min의 범위에서 조절하는 것이 가장 바람직하다고 한다. 두 번째 단계(middle stage)에서는 원료 1kg 당 CO 발생량이 50 liter/min를 초과하는데, 이때의 승온 속도는 2-8°C/min의 범위가 적당하며, 최종 온도는 1600 - 2000°C의 범위 내에 있어야 한다고 한다. 마지막 단계(final stage)에서는 원료 1kg 당 CO 발생량이 10 liter/min 이하로 줄어드는데, 이 때는 승온하지 않고 1600 - 2000°C의 범위의 온도에서 유지 시킨다고 한다. 온도 유지 단계에서 시간이 지나면 CO 발생량이 줄어드는데, 발생량이 1.0 liter/min 이하가 되면, 반응이 거의 완결된 것이라고 한다. 이 단계에서 오래 유지하면 입성장이 일어나 탄화규소 입자가 너무 커지기 때문에 냉각을 시작해야 하는데, 이 때 냉각 속도는 10-20°C/min인 것이 가장 바람직하다고 한다. 입성장이 일어나는 단계에서 너무 느리게 냉각하면 국부적으로 입성장이 일어나 입자 크기 분포가 너무 넓어지므로 주의해야 한다고 한다. 이렇게 하여 얻어진 탄화규소 분말은 상온까지 냉각된 후에 다시 한번 열처리 단계를 거치는데, 이 때 바람직한 열처리 조건은 1800 - 2200°C, 승온 속도는 0.5 -10°C/min 그리고 유지 시간은 5-30분이라고 하는데, 이러한 열처리 단계는 탄화규소 분말의 순도를 높여주는 역할을 한다고 한다.<sup>4)</sup>

Table 4와 5에는 본 특허의 실시 예와 비교 예의 열처리 조건과 물리적 특성 그리고 불순물의 함량이 제시되어 있다. 이 table에서 열처리를 한 실시 예들과 열처리를 하지 않은 비교 예를 비교하면 실시 예들이 금속 불순물 함량이 낮아서, 열처리에 의한 purifying 효과를 확인할

수 있다. 한편 table 5에서 실시 예의 불순물의 함량은 모두 ppb 수준인 것으로 볼 수 있어, 이 특허 방법이 효과가 높음을 알 수 있다.

지금까지 살펴 본 이 특허에서 제시한 결과를 보면 이 특허에서 제시하는 방법은 원료 중에 SiO<sub>2</sub>가 다량 함유되어 있는 특수한 경우에만 효과가 있는 방법이라고 생각된다. 왜냐하면 이 특허의 burning 공정 중에는 상기 반응에 의해서 계속 CO 가스가 배출된다고 하는데<sup>4)</sup>, 이렇게 탄화규소 생성 반응 중에 계속해서 CO 가스가 배출되기 위해서는 원료 물질 중에 SiO<sub>2</sub>가 매우 많이 있어야만 되기 때문이다. 따라서 이미 제조된 탄화규소 분말을 정제하거나 산소 함유량이 적은 실리콘 함유 폴리머를 탄화하여 초 고순도 탄화규소 분말을 제조할 경우에는 이 특허에서 제시한 방법은 사용할 수 없을 것으로 판단된다. 하지만 열처리 공정의 유무만 차이가 나는 이 특허의 실시 예 1과 비교 예 1를 비교해 보면 2000°C 근방의 고온에서 일정 시간 처리하는 것이 탄화규소 분말에 잔류하는 금속 불순물을 제거하는데 큰 효과가 있음을 다시 한번 확인할 수 있다.

### 2.1.2. II-IV Incorporation사

Table 3. 실시 예 와 비교 예의 초고순도 탄화규소 분말을 사용하여 성장된 탄화규소 단결정 내의 결합 농도와 불순물 금속 원소 농도

(단위 : ppb)

	실시 예8	실시 예 9	비교 예 7	비교 예 9
불순물 원소	실시 예1 분말	실시 예3 분말	비교 예1 분말	비교 예5 분말
B	<10	<10	<10	20
Na	15	<10	20	453
K	<10	<10	<10	85
Al	30	<10	45	283
Cr	<10	<10	14	15
Fe	18	<10	35	572
Ni	10	<10	22	211
Cu	11	<10	15	75
W	<10	<10	<10	23
Ti	<10	<10	12	55
Ca	25	<10	85	384
결정 두께 (mm)	~9	~10	~3.5	~7
결합 밀도 (개/cm <sup>2</sup> )	480	290	1020	2000 이상

US 5,863,325 filed in Sep. 27, 1995.

Table 4. 실시 예와 비교 예의 열처리 조건과 분말의 물리적 특성

	열처리 조건			분말 특성		소결특성 (%)
	승온속도	최고온도	유지시간	평균입경	D <sub>90</sub> /D <sub>10</sub>	
	°C/min	°C	min	μm	-	
실시 예 1	1	1850	10	15.4	4.9	98
실시 예 2	10	2000	8	35.0	4.1	95
실시 예 3	40	2150	2	32.5	4.8	96
비교 예 1	-	-	-	3.4	3.9	93

US 6,627,169 filed in May, 23, 2000.

Table 5. 실시 예와 비교 예의 금속 불순물 농도

(단위 : ppm)

불순물 원소	실시 예 1	실시 예 2	비교 예 3	비교 예 1
B	0.008	0.005	0.003	0.12
Na	<0.001	<0.001	<0.001	0.055
K	<0.001	<0.001	<0.001	0.021
Al	0.002	0.004	0.008	0.11
Cr	0.002	<0.001	0.001	0.023
Fe	<0.001	0.002	0.005	0.08
Ni	0.002	0.003	0.002	0.09
Cu	0.006	0.008	0.007	0.064
W	<0.001	<0.001	<0.001	0.02
Ti	<0.001	0.003	<0.001	0.03
Ca	0.004	0.004	0.003	0.042

US 6,627,169 filed in May, 23, 2000.

직접 탄화법(direct carbonization)이란 고상의 탄소원과 실리콘을 실리콘 용융 온도 이하의 온도에서 직접 반응시켜 탄화규소 분말을 제조하는 방법을 말한다. 이 방법은 초고순도 탄화규소 분말을 만드는 일반적인 방법은 아니나, 2009년도에 미국의 II-VI Incorporation사에서 이 방법으로 대부분의 금속 원자 농도가 GDMS 검출 한계 이하인 초고순도 탄화규소 분말을 제조할 수 있다는 특허를 출원한 바 있다.(US2009/0220788) II-VI Incorporation사는 이 특허에서 이 방법으로 제조한 분말은 금속 원자 뿐만이 아니라 N 원자의 오염도 없고, 탄화규소 분말의 결정상도  $\alpha$ 와  $\beta$ 상의 혼합상이고, 입자 크기는 100-5000 $\mu$ m 정도여서 반도체용 탄화규소 단결정 제조에 이상적인 분말을 제조할 수 있다고 한다.<sup>7)</sup>

이 방법에서 가장 특징적인 공정은 탄화 공정을 두 단계로 나누어서 진행한다는 것이다. 첫 번째 가열 공정은 흑연 도가니에 실리콘과 카본 블랙을 채운 후에 밀봉하여 로내에 장입한 후, 10<sup>4</sup> torr 이하의 고진공에서 약 1200°C로 약 12시간 동안 가열한다고 한다. 이 때 중요한 것은 가열 온도는 실리콘의 용융 온도를 넘어서는 안되며, 반

응이 끝나는 시간은 로내의 진공도가 10<sup>-5</sup> torr 이하가 될 수 있도록 충분히 긴 시간이여야 흡착된 기체 성분들을 충분히 제거할 수 있다고 한다. 두 번째 가열 공정은 일차 가열이 끝난 후 진공도가 10<sup>-5</sup> torr 이하로 유지된 채로 온도를 2250°C까지 가열한 후 1-2시간 동안 유지한다고 한다. 이 두 단계가 끝난 후 얻어지는  $\alpha$ 와  $\beta$ 상의 혼합상의 다결정질 초고순도 탄화규소가 얻어지는데, 고진공하에서 반응이 진행되기 때문에 탄화규소내의 질소(N) 농도를 낮출 수 있다고 한다.<sup>7)</sup> 보통 1200°C 정도의 온도에서 제조한 탄화규소 분말은  $\beta$ 상인 것으로 알려져 있는데, 본 특허에서의 분말이  $\alpha$ 와  $\beta$ 상의 혼합상인 것은 두 번째 고온 가열 단계에서 상전이가 일어났기 때문으로 생각되며, 입자의 크기도 매우 큰 것으로 미루어 볼 때 두 번째 가열 동안 입성장도 동시에 일어나는 것으로 믿어진다.

이 방법의 두 번째 특징은 반응 공정에 사용하는 카본 블랙, 흑연 도가니와 흑연 단열재를 모두 사용 전에 열처리에 의해 고순화 처리를 하는 것이다. 이 특허에서 사용한 탄소와 흑연 도가니는 각각 Cancarb Limited Cop.사의 THERMAX®와 THERMAX ULTRA-PURE®, 그리고 Toyo Tanso USA Inc.사의 Grade SIC-6 등방성 흑연(isotropic graphite) 분말이었다. 각 제조사에서 제시하는 이들의 물리적 특성은 각각 Table 6과 7에 나타내었다. 이 특허에서는 이러한 탄소 제품들을 진공로에 넣고 2350°C의 고온에서 가열하여 고순화 처리를 하는데, 이때 진공도는 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-7</sup> torr의 범위에서 유지하는 것이 바람직하다고 한다. 또한 고순화 처리한 흑연 도가니는 사용 전에 다시 한번 고순화 처리한 카본 블랙으로 lining 하여 흑연 도가니로부터 원료 분말이 오염되는 것을 차단한다고 한다.

이 방법으로 제조한 탄화규소 분말의 특징은 크기 100-5000 $\mu$ m의 입자들로 이루어진 다결정질로,  $\alpha$ 와  $\beta$ 상의 혼합상이며, 거의 화학양론적인 조성을 갖고 있다고 한다. 또한 분말의 불순물 농도는 N<5x10<sup>15</sup> atoms/cm<sup>3</sup>, B<2x10<sup>15</sup> atoms/cm<sup>3</sup>, 그리고 Al<7.3x10<sup>14</sup> atoms/cm<sup>3</sup>이었으며, Si와 C를 제외한 모든 다른 원소들은 glow discharge mass spectroscopy(GDMS) 검출 한계 이하라고 한다.

그리고 이 분말을 사용하여 제조한 단결정 탄화규소는 polytypism, inclusion이 없고, micropipe type의 defects density도 매우 낮다고 하며, 단결정의 저항은  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  이상 이었다고 한다.<sup>7)</sup>

이 발명에서 제조된 탄화규소 분말은 고순도이고, 입자 크기가 커서 단결정 성장용 원료로는 적당하다고 생각되나, 초고순도 탄화규소 소결체에 사용하기에는 적당치 않을 것으로 보인다. 특히 상압소결이나 hot press용에서 요구되는 미세한 분말을 얻기 위해서는 생성된 조대 입자들을 분쇄하는 것이 필요한데, 오염없이 수백  $\mu\text{m}$  이상의 입자를 수  $\mu\text{m}$  이하까지 분쇄하기는 기술적으로 많은 문제점이 있을 것으로 예상된다.

2.1.3. Shin-Etsu사

Shin-Etsu사에서 발명한 초고순도 탄화규소 분말 제조 방법은 organosilicon compound의 기상 열분해(Pyrolysis) 법이다. 이 방법에서 사용되는 출발 물질인 organosilicon compound는 일반식  $(\text{CH}_3)_a\text{Si}_b\text{H}_c$ 로 표시할 수 있는 methylhydrogen(poly)silane인데, 이 식에서 b는 1, 2, 3의 값을 가질 수 있고, a와 c는  $2b + 1 \geq a$ ,  $a \geq b$ ,  $2b + 1 \geq c \geq 1$ , 그리고  $a + c = 2b + 2$ 를 만족시키는 값이라고 한다. 이러한 methylhydrogen(poly)silane group의 화합물들은 methylsilane ( $\text{MeSiH}_3$ ; Me means methyl group.), dimethylsilane ( $\text{Me}_2\text{SiH}_2$ ), trimethylsilane ( $\text{Me}_3\text{SiH}$ ), 1,2-dimethylsilane ( $\text{MeH}_2\text{Si} \cdot \text{SiH}_2\text{Me}$ ), 1,1,2,2-tetramethyldisilane ( $\text{MeHSi} \cdot \text{SiHMe}$ ) 등이 있는데, 이 방법에서는 이런 화합물을 단독으로 사용할 수도 있고, 2개 이상을 섞어서 사용할 수도 있다고 한다.<sup>5)</sup>

열분해 시에는 (poly)silane 화합물들을 캐리어 가스에 희석하여 사용하는데, 이 때 (poly)silane 화합물의 농도는 30% 이하가 적당하다고 한다. 이 농도가 30% 이상이면 열분해 반응 중 생성되는 탄화규소가 반응기 내벽에서 생성되어 합성 수율을 떨어뜨리며, 탄화규소 입자 크기도 커지고, 입도 분포도 나빠지게 된다고 한다. 반면 너무 이 농도가 낮으면 합성 수율이 너무 낮아지므로, 약 30% 정도의 농도일 때가 입자 크기도 미세하며, 소결성도 우수한 탄화규소 분말을 합성할 수 있다고 한다.<sup>5)</sup> 사

용하는 캐리어 가스는 수소를 사용하거나 수소와 불활성 가스(He, Ar, N<sub>2</sub>)를 혼합하여 사용한다고 한다. 열분해 온도는 750-1600°C가 적당한데, 반응 온도가 1600°C 이상이 되면 생성되는 탄화규소 분말 내에 유리 탄소가 석출되어 분말의 질을 떨어뜨리게 된다고 한다. 이 방법으로 합성된 탄화규소 분말은 크기 약 0.01-1 $\mu\text{m}$ 의 구형 입자로 이루어져 있는데, 이 입자들을 구성하는 일차 입자는 크기 약 5nm 이하인  $\beta$ 상이라고 한다. 이 특허에서는 이처럼 일차 입자가 미세하기 때문에 소결 조제를 사용하지 않고도 소결 밀도를 올릴 수 있다고 한다.<sup>5)</sup>

이 방법의 장점은 무엇보다도 반응 온도가 낮다는 것을 들 수 있다. 앞서 살펴본 다른 방법과는 달리 1000°C 이하의 온도에서도 결정질 탄화규소 분말을 제조할 수 있어서 합성할 때 에너지 효율이 매우 높아서 상용화에 경제성을 달성하기가 용이할 것으로 판단된다. 또 하나의 장점은 합성 후 다른 열처리 공정없이도 비교적 높은 순도의 분말을 제조할 수 있다는 것이다. 실시 예에서 제시된 Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Ti 등의 불순물 금속 원소의 농도는 모두 10ppm 이하이다. 이정도 불순물 농도는 앞선 방법에 비해 상당히 높은 수준이나 이 특허가 1983년에 출원된 것을 감안하면 순도는 상당히 좋은 편이라고 할 수 있다. 특히 합성 이후에 고온 열처리를 하지 않고도 이 정도 순도를 올릴 수 있었기 때문에 향후 원료 물질을 정제하여 더욱 고순도로 만들어 사용하면 초고순도의 탄화규소 분말을 경제적으로 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 6. THERMAX ULTRA-PURE® 카본 블랙의 특성

Physical Properties		Comment
Particle Mesh Size	325 Mesh	Seive Residue 20ppm
pH	4.00-8.00	
Specific Surface Area	7.00-12.0 m <sup>2</sup> /g	Nitrogen
Ash	0.0200%	
Component Elementas Properties		Comment
Sulfur, S	0.0060%	
Descriptive Properties		Comment
Fines Content(%)	8	ASTM D1508
Heat Loss(%)	0.1	ASTM D1508
Oil Absorption Number(cnl/100g)	44	ASTM D2414
Pellet Hardness(grams)	30 50	ASTM D5230; Average ASTM D5230; High
Toluene Extract(%)	0.5	

자료 : www.matweb.com

Table 7. Toyo Tanso Grade SIC-6의 특성

Physical Properties	Unit	
Bulk Density	g/cm <sup>3</sup>	1.85
Shore Hardness	-	60
Electrical Resistivity	Ω · cm	1000
Flexural Strength	MPa	49.0
Tensile Strength	MPa	103.0
Compressive Strength	MPa	29.0
Elastic Modulus	GPa	11.8
CTE (350-450°C)	x10 <sup>-6</sup> /K	5.0
Thermal Conductivity	W/mk	130
Average Grain Size	μm	10
Porosity	%	12

자료 : www.ttu.com

한편 이 특허에서는 주요 장점의 하나로 합성된 분말의 소결성이 우수하여 다른 소결 조제를 사용하지 않고 또한 특별히 분쇄 공정을 거치지 않고도 높은 소결성을 보인다는 것을 들고 있다. 이 특허에서 제조된 분말을 사용하여 실험한 결과는 다른 분말을 사용한 비교 예와 함께 Table 8에 제시되어 있다. 이 table에서 보면 소결 조제를 넣지 않고 hot press를 한 경우인 실시 예 1-3의 경우는 소결 밀도가 최고 94% 정도여서 소결성은 꽤 높은 것으로 생각되나, 일반 상압 소결한 실시 예 4의 경우는 소결 밀도가 77%밖에 안 되어서 상압 소결용으로 사용하기에는 부적절할 것으로 판단된다. 한편 소결 조제를 사용한 경우에는 hot press나 상압 소결한 경우나 모두 90% 이상의 높은 소결 밀도는 보이고 있어 여기서도 소

결 조제로 사용한 B, B/C 등의 효과를 확인할 수 있다.

## 2.2. 초고순도 탄화규소 소결체

초고순도 탄화규소 제품은 주로 반도체 공정용으로 사용되는데, 이들 부품이 사용되는 공정은 확산공정(diffusion process), CVD 공정, ion implantation 공정 등이다. 이들 공정에서 사용되는 탄화규소 부품들의 종류는 매우 다양한데 수직/수평 로의 사용되는 inner 및 process tube, paddle system, pedestal 류, 그리고 wafer boat 등이 확산 공정에서 사용되며, CVD 공정에서는 boat 그리고 gas injector 등이 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 이들 공정에서 탄화규소 제품을 사용하는 이유는 탄화규소 제품은 고온에서 장시간 사용할 수 있으며, 증착 공정에서 증착되는 물질들과 열팽창 계수가 비슷하여 파티클 발생이 적고, 세정액에 사용되는 불산과 질산 등의 산에 강하다는 등의 여러 특성이 우수하기 때문이다. 이러한 탄화규소의 사용처는 웨이퍼 크기가 커지면서 더욱 늘어나고 있는데, 과거 8" 웨이퍼를 사용할 때는 석영 유리 등을 사용하였던 공정에서 웨이퍼가 12"로 커지면서 탄화규소 제품을 채택한 경우가 많이 있었다. 이러한 경향으로 볼 때 향후 450mm 웨이퍼가 채택될 경우 반도체 공정에서 초고순도 탄화규소 제품의 사용량은 더욱 증가될 것이며, 이외에도 LED 공정에서도 사용될 가능성이 높아져 초고순

Table 8. 실시 예와 비교 예의 실험 방법 및 소결 밀도

	사용 입자	소결 조제(중량 %)	소결 조건				밀도	
			Hot Press(kg/cm <sup>2</sup> )	온도(°C)	시간(분)	분위기	g/m <sup>3</sup>	%
1	μ-SiC	none	⊙(100)	2300	30	Ar	3.00	94
2	"	none	⊙(100)	1800	30	Ar	2.75	86
3	"	none	⊙(200)	2100	50	N <sub>2</sub>	2.90	91
4	"	none	no	2300	50	N <sub>2</sub>	2.45	77
5	"	BN(0.07)	⊙(200)	2300	50	Ar	3.08	96
6	"	B <sub>4</sub> C(0.07)	⊙(200)	2300	50	Ar	3.16	99
7	"	BN(0.07)	no	2300	50	N <sub>2</sub>	2.85	89
8	"	B(0.07)	no	2300	50	N <sub>2</sub>	2.90	91
9	"	B/C(0.05/0.05)	no	2300	50	N <sub>2</sub>	2.94	92
10	β-SiC	none	⊙(200)	2100	50	Ar	2.17	68
11	"	B <sub>4</sub> C(0.07)	⊙(200)	2100	50	Ar	2.35	73
12	"	none	no	2100	60	N <sub>2</sub>	1.88	59
13	"	B/C(0.1/0.1)	no	2100	60	N <sub>2</sub>	1.82	57
14	α-SiC	none	⊙(200)	2100	50	Ar	2.10	66
15	"	B/C(0.1/0.1)	no	2100	50	Ar	1.92	60

\* 10-15번은 비교 예임.

\* μ-SiC는 본 특허 방법으로 제조한 분말을 말함.

US 4,571,331 filed in Dec. 12, 1983.



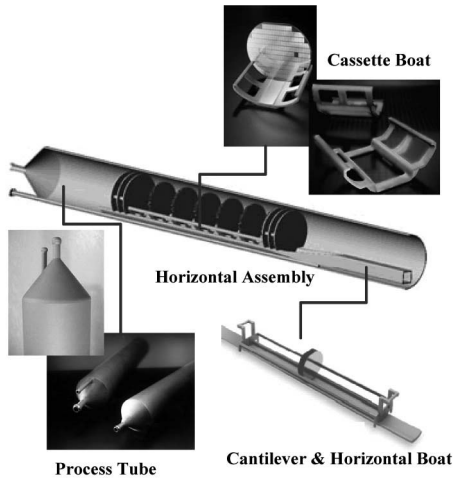


Fig. 1. 산화, 확산 공정용 수평로에 사용되는 탄화규소 제품.

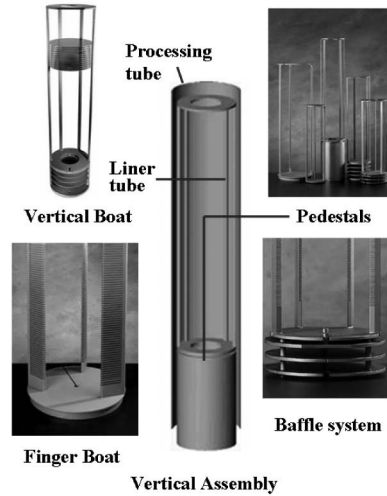


Fig. 2. 산화, 확산 공정용 수직로에 사용되는 탄화규소 제품.

도 탄화규소 시장은 향후 빠르게 성장할 것으로 기대된다.

반도체 공정용 탄화규소 제품을 생산하는 회사는 Toshiba Ceramics사, Asahi Glass 사, Norton 사 등이 반응소결 제품을 주로 생산하며, Bridgestone사에서는 주로 Hot press 제품을 생산하는데, 본 절에서는 Toshiba Ceramics사와 Bridgestone사의 특허에 나타난 공정을 중심으로 생산 공정을 살펴보고자 한다.

### 2.2.1. Toshiba Ceramics사

Toshiba Ceramics사에서 주로 생산하는 제품은 확산 공정용 tube류와 boat류 등인데, 이들 제품의 사진은 Fig. 1과 2와 같다.

이들 제품은 주로 반응 소결 공정에 의해서 제조되는데, Toshiba Ceramics사에서는 반응 소결 탄화규소 제조 공정 중 탄화 공정에서 이후에 purifying 공정을 고온의 halogen gas 분위기에서 행한다고 한다.<sup>10)</sup> (Fig. 3 참조) 초고순도 탄화규소 제품을 만들기 위해서는 출발 원료의 순도가 중요한데, 이 때 사용되는 원료의 금속 원소 불순물 농도는 전부 합해서 0.2ppm을 초과해서는 안 된다고 한다.<sup>10)</sup> 한편 purifying 공정은 탄화체를 halogen gas 분위기에서 1900-2000°C의 고온으로 열처리하여 행한다고 한다. 초고순도 반응 소결 탄화규소 boat를 제조하기 위

해서는 Si 함침 공정에서도 주의를 기울여야 하는데, 함침 공정에서 사용된 흑연 용기는 완전 치밀체를 사용하는 것보다 기공이 7-20% 정도 있는 것을 사용하는 것이 좋고, 약 15% 정도의 기공을 가진 흑연을 사용하는 것이 가장 바람직하다고 한다. 치밀한 흑연 용기를 사용하면 purifying 공정 후에도 남아있는 소량의 금속 원소 불순물들이 함침 공정 중에 외부로 나가지 못하고 용기 내에 잔류하게 되는데, 이러한 불순물 들은 최종 제품에도 남게 되어 탄화규소 제품의 특성을 저하시키는 원인이 된다고 한다. Boat의 경우는 가공 후에 다시 CVD-SiC를 코팅하는 공정을 거쳐야만하며, 이 공정 이후에도 다시 산으로 세정하는 washing 공정을 행한다고 한다. CVD 공정에서 증착된 필름의 경우 표면으로부터 10 $\mu$ m까지는 Fe와 Na의 농도가 300ppb를 초과하지 않는 것이 바람직하다고 한다.<sup>10)</sup>

Table 9와 10에는 Toshiba Ceramics사에서 boat를 제조하기 위해 사용한 초고순도 탄화규소 분말과 본 공정으로 제조된 boat 내의 금속 불순물 원소 함량을 나타내었다. 여기에 제시된 Fe, Na, Ca 등의 불순물 함량은 각각 0.02, 0.01 그리고 <0.01로 Bridgestone사 PureBeta-R의 불순물 함량 0.02, 0.03, 0.04보다도 더 적은 것을 볼 수 있는데, 이것으로 원료 분말의 순도가 조금 떨어지더라도 고온의 halogen ags 처리에 의해 purifying 처리를



하면 충분히 고순도의 탄화규소 제품을 제조하는 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

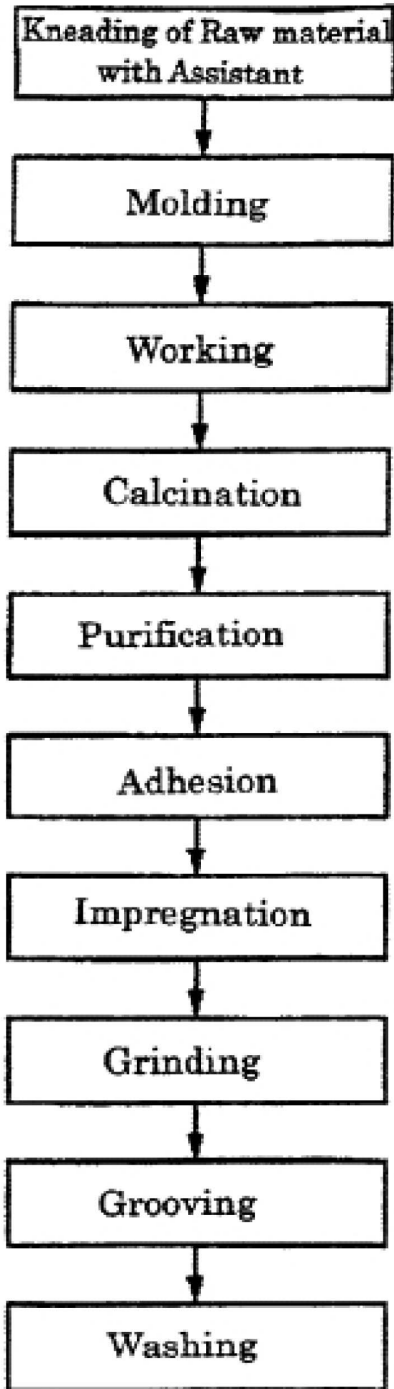


Fig 3. Toshiba Ceramics 사의 boat 제조 공정.<sup>10)</sup>

Table 9. 사용한 탄화규소 분말의 평균 입경과 불순물 함량

	평균 입경(μm)	Fe	Ni	Cr	Cu	Ca	Na	K
초고순도 SiC 분말	40	0.05	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
	10	0.04	0.02	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01
고순도 SiC 분말	40	0.68	0.26	<0.01	<0.01	0.04	0.03	0.02
	10	0.12	0.05	<0.01	<0.01	0.05	0.01	<0.01

US 6,699,401 PCT filed Feb. 15, 2000

Table 10. 탄화규소 Boat 내의 불순물 함량

	Fe	Ni	Cr	Cu	Ca	Na	K
실시 예	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01
비교 예	0.27	0.03	0.04	0.05	0.06	0.02	0.03

US 6,699,401 PCT filed Feb. 15, 2000

### 2.2.2. Bridgestone사

Bridgestone사는 1995년 초고순도 탄화규소 분말 제조 방법을 개발한 후, 1998년에 hot press로 고순도 탄화규소 소결체를 제조하는 방법을 발견하여,<sup>11)</sup> 2000년부터 반도체 치구 시장에 진입하였다. 당사는 최대 마케팅 포인트로 고순도인 것을 내세웠는데, 당사의 홈 페이지에는 지금도 CVD-SiC와 동등한 순도를 가진 탄화규소 소결체인 것을 가장 큰 장점으로 내세우고 있다. 일반적으로 탄화규소는 매우 소결이 어려워 상압 소결 등의 방법으로 소결할 때는 B나 이트리아, 혹은 알루미늄 등의 소결 조제를 사용하여야 했기 때문에 Bridgestone사가 이 방법을 발견하기 전까지는 CVD SiC와 비슷한 정도의 고순도 제품을 소결하는 것은 거의 불가능했다. 따라서 이들의 발견은 고순도 탄화규소 개발에 있어서 매우 중요한 발견중의 하나라 할 수 있다. Bridgestone사는 최근 들어서 CVD 코팅 제품과 반응소결 제품까지 출시하여 차츰 그 응용 범위를 넓히고 있다. Bridgestone사의 제품들은 Fig. 4와 5에 나타내었으며, hot press 제품과 반응소결 제품의 특성과 순도는 Table 11과 12에 제시한 바와 같다. Fig. 4와 5의 제품들은 거의 평판형 제품들이데, 이는 hot press라는 소결 방법의 한계 때문에 3차원적인 제품을 제조하는데 어려움이 있기 때문으로 추측된다.

Bridgestone사는 1997년에 금속 소결 조제를 사용하지 않고 고순도의 치밀한 탄화규소를 제조하는 방법에 대해 일본 특허와 미국 특허를 출원하였는데,<sup>11,12)</sup> 그 등록 번호는 각각 特開平10-67565와 US 6001756호이다. 이들 특허에서 가장 큰 특징은 소결 조제로 탄소를 사용

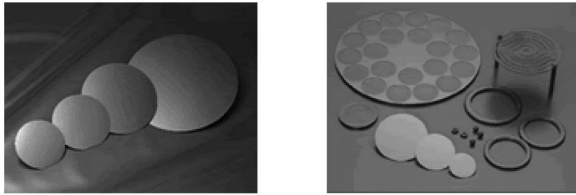


Fig. 4. Bridgestone사의 pure-beta dummy wafer와 susceptor 류 제품들.

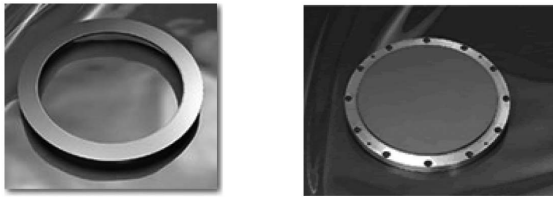
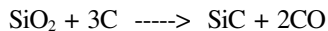


Fig. 5. Bridgestone사의 pure-beta ring과 sputtering target.

한다는 것이다. 이 탄소는 유기 화합물을 열처리할 때 생성되는 탄소를 사용하는 것이 바람직하다고 하는데 특히 액상이며, 잔탄를 높고 촉매나 가열에 의하여 중합이 일어나는 페놀 수지, 퓨란 수지 등이 바람직하며, 가장 바람직하기는 레졸형 페놀 수지가 가장 좋다고 한다. 또한 이 때 사용되는 유기 화합물은 각 금속 불순물의 함량이 5ppm 이하인 것을 사용하는 것이 좋다고 한다. 이 특허에서는 소결 중 이들 탄소의 역할을 탄화규소 분말의 표면에 존재하여 소결성을 저해시키는 산화 피막을 다음의 반응에 의해 제거하는 것으로 밝히고 있다.



따라서 탄소 첨가량은 탄화규소 표면의 산화 피막의 량에 따라서 결정한다고 하며, 통상적인 탄소 첨가량은

Table 12. Bridgestone사 PureBeta-S, -R의 Impurity Contents

Element	PureBeta-S		PureBeta-R	
	Bulk(ppm)	Surface(10 <sup>10</sup> atoms/cm <sup>2</sup> )	Bulk(ppm)	Surface(10 <sup>10</sup> atoms/cm <sup>2</sup> )
B	0.02	-	0.02	-
Na	<0.01	-	<0.005	-
Al	0.08	-	0.05	-
K	<0.01	<DL	<0.01	<DL
Ti	0.02	<DL	0.01	<DL
Cr	0.02	<DL	0.02	<DL
Mg	0.02	-	<0.01	-
Fe	0.05	0.2	<0.005	<DL
Co	<0.01	<DL	<0.005	<DL
Ni	<0.01	<DL	<0.005	<DL
Cu	0.04	<DL	<0.005	<DL
Zn	0.01	<DL	<0.01	<DL
W	<0.01	<DL	<0.005	<DL

\*Bulk based on GDMS

\*Surface based on local reflection X-ray fluorescence analysis(TXRF)

\*DL: minimum limit of detection

약 2-5%가 적당하다고 하는데, 탄소의 양이 너무 적으면 소결성이 떨어지고, 너무 많으면 소결 후 유리 탄소가 남게되므로 이 양을 조절하는 것이 매우 중요하다고 한다. 또한 소결 시 탄소 첨가량은 화학양론적인 C/Si 비보다 조금 많이 넣어야 하는데 그 비는 2.0-2.5의 범위로 하는 것이 좋다고 한다.

이 특허에서 구체적인 실시예로 제시한 실험 조건은 평균 입경 1.1 $\mu\text{m}$  이하의 고순도 탄화규소 분말을 이용하는데, 이때 이 분말의 불순물 농도는 5ppm 이하인 것을 사용하였다고 한다. 이 분말과 액체형 고순도 레졸형 페놀 수지를 에탄올에 용해한 것을 불밀에 넣고 18시간 불 밀링한 후, 50-60 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 에탄올을 증발시켜 케이크를 만들고 이 케이크를 500 $\mu\text{m}$  체를 통과시켜 그레놀을 만들었다. 이 그레놀을 몰드에 넣고 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 프레스하여 밀도 2.1g/cm<sup>3</sup>의 성형체를 제조하였다. 이 성

Table 11. Bridgestone사 PureBeta-S, -R의 Physical Properties

Characteristics		PureBeta-S	PureBeta-R	Measurement Method
Structure	-	Poly $\beta$ -SiC	SiC+Si	X-ray diffractometry
Density	g/cm <sup>3</sup>	3.15	2.9	Archimedes method
Vickers hardness	-	2200	1500	Vickers hardness tester
Bending strength	MPa	600	420	3-point bending test
Elasticity	GPa	390	-	Ultrasonic pulse-echo method
Poisson's ratio	-	0.15	-	Ultrasonic pulse-echo method
Thermal expansion coefficient	/K	4.3x10 <sup>-6</sup>	4.2x10 <sup>-6</sup>	Differential dilatometer
Thermal conductivity	W/m · k	230	180	Laser flash method (RT)
Specific heat	J/gEK	0.68	0.68	Differential scanning calorimeter
Electrical volume resistivity	$\Omega \cdot \text{cm}$	0.02	0.01	4-point probe method

형체를 hot press에 넣어서 소결하였는데, 이 때 조건은  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  torr의 진공하에서 상온에서 700°C까지 6시간 승온하여 그 온도에서 5시간 유지하고, 진공하에서 700°C-1200°C까지 3시간 승온, 1200°C-1500°C까지 3시간 승온하고 1시간 유지하였다고 한다. 마지막으로 500kgf/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하고, 2200°C까지 3시간 승온하고 1시간 유지하여 hot press하였다고 한다. 만약 더 고순도의 소결체를 얻기 원한다면 2000°C 이상에서 5-20분 동안 더 열처리를 하면 금속 불순물을 더욱 줄일 수 있다고 한다. 이렇게 얻어진 소결체의 특성과 순도는 Table 13과 14와 같다. Table 14의 불순물 농도를 다 더하면 약 0.2-0.3 ppm 정도의 불순물 함량을 가진 것을 알 수 있는데, 표에 표시하지 않은 원소를 감안할 때 총 불순물의 양은 약 0.5ppm 정도일 것으로 추정된다.

한편 최근 들어 Bridgestone사는 초고순도 반응소결 탄화규소의 제조 방법에 대한 두건의 특허를 출원한 바 있다.<sup>13,14)</sup> 첫 번째 특허에서는 modal diameter가 1.7-2.7 μm와 10.5-21.5 μm의 두 종류 탄화규소 분말을 혼합한 이성분계를 사용하여 반응소결 탄화규소를 제조하고 있다. 두 종류의 분말을 2:8의 비로 사용하는데, 이 분말을 솔벤트에 phenol계 바인더와 함께 넣고 agitation mixing을 행하여 혼합하고, 이렇게 제조된 슬러리를 석고나 resin 몰드에 넣어 성형한다고 하는데, 이 때 특별히 외부에서 압력을 가하지 않고 단순히 casting법으로 제조한다고 한다. 성형체는 50-60°C 정도의 온도로 가열하여 솔벤트를 제거하고, 1200-2400°C에서 탄화한다고 한다. 그 후 1550°C-1650°C에서 실리콘 함침을 하여 반응 소결 탄화규소를 제조하는데, 이 방법으로 제조한 반응소결 탄화규소의 밀도는 약 2.92-2.96g/cm<sup>3</sup> 정도라고 한다.<sup>13)</sup> 이 특허의 실시예에서 볼 수 있는 밀도 값이 2.9g/cm<sup>3</sup> 정도인데, 이는 반도체 공정에서 일반적으로 사용되는 반응소결 탄화규소 제품에 비해 낮은 값이다. 이는 성형공정에서 압력을 가하지 않기 때문에 입자 충전이 충분히 되지 않아서 성형체의 밀도가 낮아서 생기는 것으로 추측된다.

두 번째 특허에서는 첫 번째와 거의 동일한 방법을 사용하는데, 단지 차이는 탄화 전 단계에서 가열하면 탄소가 되는 유기물들을 함침한다는 것만 차이가 난다. 이 때

사용하는 유기물은 phenolic resin이나 furan resin 등을 사용한다고 한다.<sup>14)</sup> Table 15에는 이 특허의 실시 예와 비교 예의 특성 및 불순물 농도를 나타내었는데, 여기에서 실시 예의 밀도가 2.99g/cm<sup>3</sup>까지 올라간 것으로 기공에 resin을 함침하여 탄소 함량을 올린 것의 효과를 확인할 수 있다.

이러한 반응소결 탄화규소 제조 공정은 거의 모든 공정이 다른 제조사와 크게 다르지 않으나, 성형체를 만드는 공정에서 resin 몰드를 사용하고 압력을 가하지 않는다는 것과 탄화 공정에서 2000°C 이상까지 가열한다는 것이다. 이러한 공정을 채택한 이유에 대해서는 명쾌한 설명은 제공되지 않았으나, 초고순도 탄화규소를 제조하기 위하여 금속 몰드로부터 오염되는 것을 방지하고, 고온에서 처리하여 purifying 효과를 얻을 수 있으며, 또한 성형체의 강도를 올리는 등의 장점이 있기 때문으로 추측된다. 한편 이 특허의 실시 예의 탄화규소 소결체의 밀도나 금속 불순물의 함량은 제품 카다로그 상에 제공되는 Pure-Bata-R이라는 제품의 밀도나 함량이 거의 유사한데, 이로 미루어 볼 때 이 방법을 실제 제품 생산에서 사용하고 있다는 것으로 추측된다. Table 15에 Toshiba ceramics의 반응 소결 탄화규소 제품과 Bridgestone

Table 13. 실시 예에서 얻어진 소결체의 물성

	실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	실시 예5	실시 예6
밀도(g/cm <sup>3</sup> )	3.15	3.09	3.18	3.18	3.05	3.05
전기비저항(Ω·cm)	0.02	1.0	0.03	0.02	0.03	0.1
경도(kgf/mm <sup>2</sup> )	2300	2200	2300	2300	2500	2200
열전도율(W/m·k)	200	180	192	140	195	130

일본 특허 10-67565 출원일 1997. 2. 25.

Table 14. 실시 예에서 얻어진 소결체의 불순물 농도 (단위:ppm)

	실시 예1	실시 예2	실시 예3	비교 예1
B	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.02	0.02	0.02	0.02
Na	0.03	0.02	0.03	0.01
K	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.05	0.03	0.02	0.05
Ti	0.02	0.01	0.01	0.01
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.03	0.03	0.05	0.05
Ni	0.01	0.01	0.01	0.01
Co	0.03	0.02	0.03	0.02
W	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.01	0.00	0.01

일본 특허 10-67565 출원일 1997. 2. 25.

Table 15. 반응소결 탄화규소 제품의 물성 및 불순물 함량

	실시 예	비교 예
Bending Strength (MPa)	492	315
밀도(g/cm <sup>3</sup> )	2.99	2.87
Porosity (%)	~0	2.1
불순물 함량 (ppm)		
B	0.21	0.93
Al	0.01	0.02
K	0.03	0.28
Ca	0.01	0.01
Cr	0.00	0.00
Fe	0.16	1.59
Ni	0.02	0.26

US 6,699,411 filed Aug. 30, 2001.

PureBeta-R의 순도 비교표를 나타내었는데, 여기서 Bridgestone PureBeta-R 순도는 거의 CVD 수준으로 매우 높은 것을 확인할 수 있다.

### 3. 결론

지금까지 여러 제조사의 초고순도 탄화규소 분말과 소결체를 제조하는 방법을 살펴보았는데, 각사의 제조 공

정에서 공통적으로 사용되는 조건들을 모아 보면 다음과 같다. 첫째 조건으로는 초고순도 탄화규소 제품을 생산하기, 위해서는 출발 원료의 순도가 매우 중요하다는 것을 들 수 있는데, 대부분의 특허에서 출발 원료의 총 불순물 함량을 0.02 ppm 이하로 규정하고 있다. 둘째 조건은 2000°C 이상의 고온에서 purifying 공정을 행한다는 것이다. 특히 Toshiba사에서 사용하는 halogen gas의 사용은 매우 효과적인 것으로 판단된다. 마지막 조건은 소결이나 purifying 공정에서 사용하는 흑연 몰드를 적당히 선택해야 한다는 것이다. 즉, 고온에서 purifying하여 사용하거나 공정에 따라 적당한 기공을 갖는 것을 선택하는 등의 주의가 요구된다. 현재 국내에서는 초고순도 탄화규소 분말이나 소결체가 제조되고 있지 않으나, 반도체 공정에서는 매우 많은 양을 사용하고 있어 이의 국산화가 시급히 요구된다고 판단된다. 국내에서도 위에서 정리한 조건들에 초점을 맞추어 개발한다면 초고순도 탄화규소 개발에 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Table 16. 반응소결 탄화규소 제품의 물성 및 불순물 함량 비교

제조회사/제품명	Toshiba ceramics/TPSS-U	Toshiba ceramics/TPSS-alpha	Toshiba ceramics/TPSS-CU	Bridgestone/PureBeta-R	
불순물 농도 (ppm)	Fe	2.5	3.8	0.04	0.02
	Al	0.5	12.9	0.02	0.05
	Ni	0.3	0.7	0.01	0.01
	Ca	0.7	3.9	0.01	0.04
	Cu	<0.01	<0.4	<0.01	0.05
	Na	0.2	<0.6	0.02	0.03
	Ti	-	1	-	0.01
	Mg	-	<0.2	-	
	K	0.2	<0.2	<0.1	0.03
	Zn	-	<0.4	-	
	Zr	-	-	-	0.05
	V	-	1	-	
	Cr	0.1	<0.6	<0.01	0.06
	Mn	-	<0.2	-	0.01
	B				0.04
	W				0.01
결정상	α-SiC+Si	α-SiC+Si	α-SiC+Si	SiC + Si	
밀도(g/cm <sup>3</sup> )				2.9	
기공율(%)					
비커스경도(MPa)				1500	
곡강도(MPa, RT)	230			420	
영율(GPa, RT)					
열팽창율(RT-1000°C)				4.2*10 <sup>-6</sup> /C	
열전도율(W/mK) RT				180	
specific heat(j/g · K)				0.68	
저항율(ohm cm)				0.01	



### 참고문헌

1. N. Kageyama, "Silicon Carbide Products for Silicon Semiconductor Manufacturing" Ceramics, jpn, **30** [5] 424-427 (1995).
2. K. Segawara, "Introductory Remarks on Ceramics for Silicon Semiconductor Manufacturing VLSI Fabrication and Its Related Ceramics," Ceramics, jpn, **30** [5] 409-414 (1995).
3. US 5,863,325 filed in Sep. 27, 1995. br powder
4. US 6,627,169 filed in May. 23, 2000. br powder
5. US 4,571,331 filed in Dec. 12, 1983. shin
6. US 4,676,966 filed in Feb. 27, 1985. shin
7. US 2009/0220788 PCT filed in Dec. 7, 2006. II-IV
8. www.purebeta.com
9. Hirosaki Wada, Shigeki 뚜애, Yoshitomo Takahashi, and Takao Ogino, 세라믹스 **40** [1] 7-10 (2005).
10. US 6,699,401 PCT filed Feb. 15, 2000. toshiba
11. 일본 특허 10-67565 출원일 1997. 2. 25. br hot
12. US 6,001,756 filed in May 9, 1997. br hot
13. US 6,632,761 filed Aug. 15, 2000. br RB
14. www.tocera.co.jp

### ●● 전동일



- 1983년 서울대학교 요업과 학사
- 1985년 서울대학교 무기재료과 석사
- 1990년 서울대학교 무기재료과 박사
- 1998년-현재 (주)이노세라 기술연구소 소장