

## Thermodynamic Prediction of SiC Deposition in $C_3H_8$ -SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> System

Jun-Woo Kim<sup>\*\*\*</sup>, Seong-Min Jeong<sup>\*\*\*</sup>, Hyung-Tae Kim<sup>\*</sup>, Kyung-Ja Kim<sup>\*</sup>, Jong-Heun Lee<sup>\*\*</sup>, and Kyoong Choi<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>KICET Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Business Support Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received March 28, 2011; Revised April 12, 2011; Accepted April 26, 2011)

### $C_3H_8$ -SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> 시스템에서의 탄화 실리콘 증착에 대한 열역학적인 해석

김준우<sup>\*\*\*</sup> · 정성민<sup>\*\*\*</sup> · 김형태<sup>\*</sup> · 김경자<sup>\*</sup> · 이종훈<sup>\*\*</sup> · 최 균<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 이천분원

<sup>\*\*</sup>고려대학교 재료공학과

<sup>\*\*\*</sup>한국세라믹기술원 기업지원본부

(2011년 3월 28일 접수 ; 2011년 4월 12일 수정 ; 2011년 4월 26일 승인)

#### ABSTRACT

In order to deposit a homogeneous and uniform  $\beta$ -SiC films by chemical vapor deposition, we demonstrated the phase stability of  $\beta$ -SiC over graphite and silicon via computational thermodynamic calculation considering pressure, temperature and gas composition as variables. The  $\beta$ -SiC predominant region over other solid phases like carbon and silicon was changed gradually and consistently with temperature and pressure. Practically these maps provide necessary conditions for homogeneous  $\beta$ -SiC deposition of single phase. With the thermodynamic analyses, the CVD apparatus for uniform coating was modeled and simulated with computational fluid dynamics to obtain temperature and flow distribution in the CVD chamber. It gave an inspiration for the uniform temperature distribution and low local flow velocity over the deposition chamber. These calculation and model simulation could provide milestones for improving the thickness uniformity and phase homogeneity.

**Key words :** Silicon carbide, CVD, Thermodynamic calculation, CFD, Simulation

#### 1. 서 론

탄화 실리콘 소재는 높은 경도와 강도로 인하여 구조 세라믹으로써의 잠재적인 가능성이 높은 소재이다. 특히 산이나 염기에 대한 내식성이 뛰어나고 플라즈마와 같은 이온성 가스에 대한 저항성도 커서 반도체 공정에서 폭 넓게 사용되고 있다. 최근 반도체 공정이 대구경화되어 감에 따라 웨이퍼 캐리어나 서셉터로 사용되는 탄화 실리콘 소재의 외형도 비례하여 커지고 있다. 반도체 공정에 사용되는 탄화 실리콘 소재는 특히 순도와 내식성, 내마모 특성 등이 중요하므로 주로 탄소나 반응 소결된 탄화 실리콘 소재 위에 화학기상증착(chemical vapor deposition: CVD)을 통하여 고순도의 탄화 실리콘을 2차로 코팅하여 사용하게 된다.<sup>1)</sup> 따라서 CVD 반응기 역시 대형화가 불가피하며 이를 경제적이고 효과적으로 제작하여 활용하

기 위해서는 장비에 대한 시뮬레이션을 통한 최적화뿐만 아니라 각종 증착 변수들의 정교한 조율 역시 중요하다.

대형 장비의 유체 흐름과 온도 분포를 고려하기 위해서는 전산 유체역학 (computational fluid dynamics: CFD)을 통하여 장비 내의 유체 유동과 온도 분포를 예측하는 것이 선행되어야 한다. 이런 해석을 통하여 CFD 결과와 실험 결과를 비교 보완함으로써 좀 더 완성도 높은 장비의 구현이 가능하다. 최근까지 탄화 실리콘의 CVD 공정을 CFD를 통하여 예측한 모델은 수 차례 제시되었으나<sup>1-6)</sup> 대부분의 연구가 단결정 탄화규소 증착과 관련된 시뮬레이션이고 대면적의 다결정 후막에 응용하고자 하는 연구<sup>2,4,5)</sup>는 충분하지 못하였다.

화학 반응들을 온도, 압력 및 조성에 의존하는 열역학적인 함수에 의하여 계산하는 전산 열역학(computational thermodynamics)에서는 열역학 데이터 만으로 평형 상태의 결정이 가능하므로 실험을 하지 않더라도 주어진 조건에서의 안정상을 예측하는 시뮬레이션이 가능하다.<sup>2-4)</sup> 또한 CVD 조건에 따라 반응기 및 서셉터에 존재하는 안

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyoong Choi

E-mail : knchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1456 Fax : +82-31-645-1493

정상의 조성을 예상해 볼 수 있다. 적절한 CVD 공정을 선정하기 위해서는 우선 화학적 평형 조성을 계산하여 반응에 관여하는 기상 종들을 확인해야 하며, 평형 기체 간의 열역학 해석은 CVD 조건의 결정 뿐만 아니라 열역학적인 수율 예측 및 중간상의 생성 등을 예측하게 해준다.<sup>5)</sup> 특히, 대면적에 걸쳐서 두꺼운 후막을 경제적으로 증착하기 위해서는 여러 가지 변수들의 영향을 전체적으로 분석할 수 있는 열역학 계산과 이를 바탕으로 한 유체 해석이 수반되어야 하나 이런 해석들이 충분히 제시되지 못하였다. 본 연구에서는 전산 열역학 프로그램인 FactSage6.2를 사용하여  $\text{SiCl}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-H}_2$  시스템에서 석출되는 고상의 조성을 분석함으로써 SiC 단일상이 석출되는 영역을 예측하였고 CFD 해석을 통하여 유체의 흐름과 온도 분포에 대하여 해석하였다.

## 2. 실험방법

전산 유체역학 프로그램으로는 상용 소프트웨어(S/W)인 CFD-ACE+(ESI software)를 사용하였다. 시뮬레이션에 이용할 격자 모델은 범용 S/W를 이용하여 3차원 CVD-SiC 시스템과 동일하게 구성하였고 이것을 바탕으로 VISCART라는 기하구축 S/W(ESI software)를 이용하여 Fig. 1과 같이 3차원 셀을 구축하였다. 3차원 상에서 셀의 수는 총 126만 개이고 시뮬레이션에 이용된 초기 조건과 경계 조건 등은 Fig. 1에 함께 나타내었다. 열유체 해석은 장비 제조의 전 단계로써 내부 온도와 유체의 흐름을 예상해 볼 수 있는 방법이다.

CVD-SiC 시스템은 기본적으로 2 개의 챔버로 구성되었으며 내부의 증착 챔버에는 피증착물이 놓이고, 외부의 챔버에는 상중하로 3개의 히터가 위치하여 온도를 독립적으로 조절할 수 있도록 설계되었다. 또한 하부의 가스 주입구를 통하여 각각 수소와 알곤 가스를 흘려서 히터를 거쳐 가열되고 가열된 가스가 내부 챔버의 윗 부분에 있는 지름 10mm의 4개의 구멍으로 들어가게 구성하였다. 이런 구조는 외부의 캐리어 가스로 인하여 내부 챔버의 온도가 냉각되는 것을 최소화하기 위한 것이고 이렇게 내부 챔버로 들어간 가스는 내부 챔버 윗 부분에 위치한 혼합 영역에서 실제 반응가스인  $\text{C}_3\text{H}_8$ 과  $\text{SiCl}_4$ 와 섞이게 된다. 이렇게 혼합된 가스는 혼합 영역 하부의 7개의 10mm 구멍을 통하여 증착 챔버로 들어가게 설계되었다.

열역학 해석을 위해서는 해석프로그램과 데이터베이스(DB)가 필요하며, 본 연구에서는 해석프로그램으로 상용의 열역학 해석 프로그램인 FactSage 6.2를 사용하였고 자체적으로 포함된 데이터베이스를 사용하여 계산을 하였다. 실제로 FactSage에 내장되어 있는 데이터베이스가 실제 본 연구의 계산에 유용한지 검증하기 위하여 유사한 시스템에서 수행하였던 연구 결과를 기초로 하여 평형 농

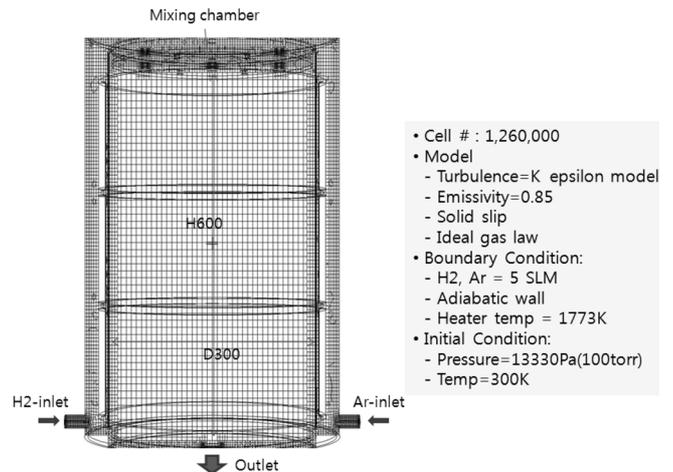


Fig. 1. Vertical section of 3-dimensional grid structure of SiC-CVD system for computational fluid dynamics calculation.

도를 계산하여 비교한 결과, DB를 사용하는데 큰 문제가 없음을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전산유체역학에 의한 온도 분포 분석

가스의 흐름과 내부 온도에의 영향을 알아보기 위하여 열유체 해석 S/W인 CFD-ACE+를 이용하여 Fig. 1에서 제시하였던 초기 및 경계 조건으로 시뮬레이션을 해 본 결과 Fig. 2와 같은 온도 분포와 가스 흐름 결과를 얻을 수 있었다. 열유체 해석 결과 핫존의 크기는 100D×300H의 크기로 내부 챔버의 중앙보다 약간 아래 부분에 형성되었으며 그 온도는  $1673 \pm 5$  K 정도로 상당히 균일한 온도 분포를 얻을 수 있었다(Fig. 2(a)참조). 핫존 영역의 확대를 위해서는 가스의 유량과 발열체의 온도를 달리하는 등의 추가적인 방법을 통하여 확대가 가능할 것으로 예상된다.

가스의 유속은 최대 84.2 m/s로 수소 가스의 주입구 중심에서 나왔으며 전체적인 유속은 1 m/s 이하로써 그 방향과 분포는 Fig. 2(b)에 도시하였다. 예상되었던 바와 같이 유속은 증착 영역 위의 혼합 영역에서 큰 값을 나타내었고 홀 근처에서 20 m/s 안팎의 빠른 유속을 나타내었으나 핫존 근처에서는 2 m/s 이하로 완화되었다. 가스의 흐름은 난기류의 형성으로 인하여 증착 대상 기물 근처에서 바뀔 수도 있고 핫존 근처에 피증착물이 놓이면 영향을 받을 것으로 예상되므로 이에 대해서는 추가적인 흐름을 예측할 필요가 있다.

### 3.2. 열역학 계산에 의한 상 거동 분석

열역학 계산을 위한 해석프로그램으로는 상용의 전산

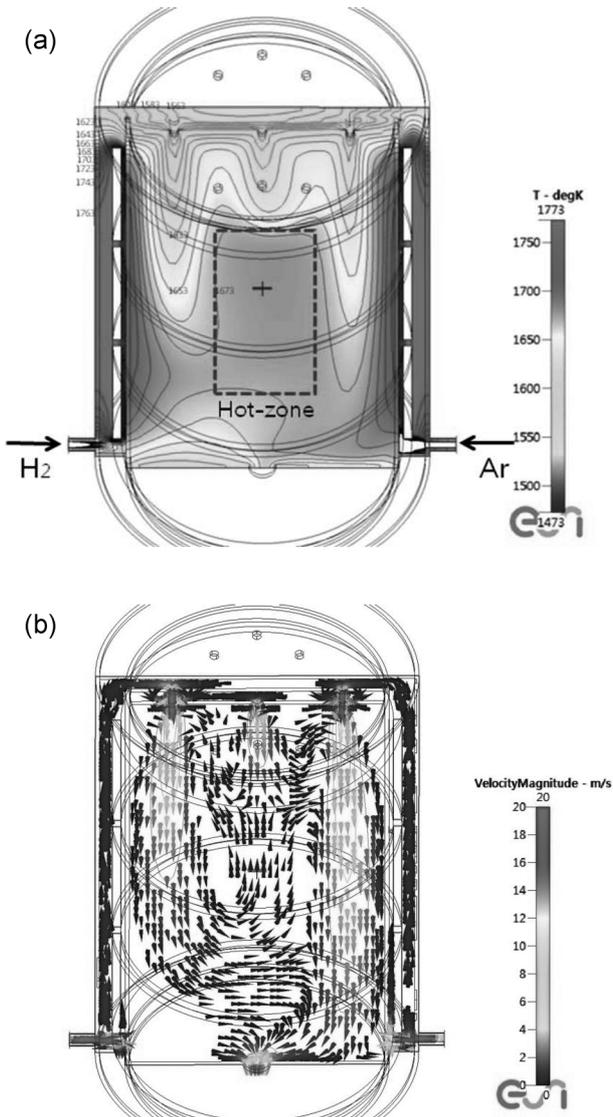


Fig. 2. Computational fluid dynamics (CFD) analysis for (a) temperature distribution and (b) gas velocity distribution of the predicted SiC-CVD chamber.

열역학 소프트웨어인 FactSage 6.2를 사용하였고 열역학 DB는 Fact53를 사용하였다. Zhang 등<sup>2)</sup>은 본 계와 유사한 SiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> 계에서의 열역학 해석을 수행한 바 있으며, 본 연구에서는 해석결과의 유용함을 검증하기 위하여 같은 조건으로 해석을 먼저 수행하여 유사한 결과가 얻어짐을 확인하였다. 출발물질로서는 SiCl<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 H<sub>2</sub>를 사용하였으며, 이 물질 간의 상호작용에 의해 여러 기상 물질이 생성될 수 있다. Fact53 열역학 DB에는 가능한 기상 원소로서 CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>, HCl, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>, Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>, SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiH(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>Cl, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>의 총 29종에

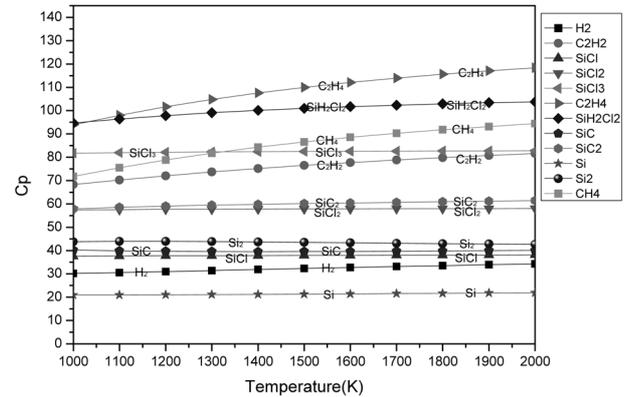


Fig. 3. Heat capacity of chemical species incorporated into silicon deposition procedure.

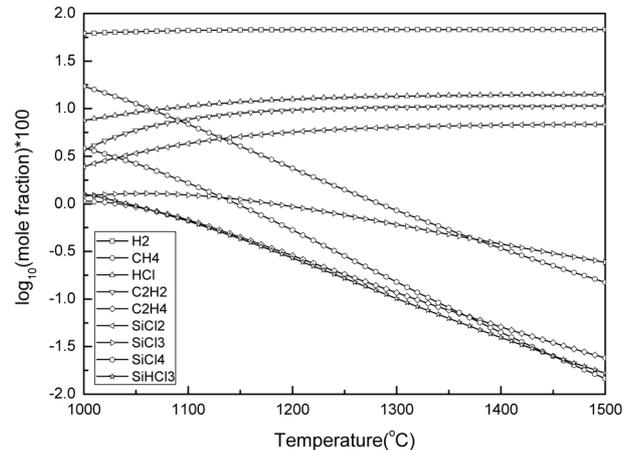


Fig. 4. Equilibrium compositions between the gas phases from the reactions of SiCl<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-H<sub>2</sub> as a function of temperature.

대한 데이터를 갖고 있으며, 그 중 Fig. 3에 최소량이 존재하는 성분을 제외한 주요 12종의 기상물질에 대한 열역학 데이터를 열용량 값으로 나타내었다.

먼저 SiCl<sub>4</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:H<sub>2</sub>의 몰비가 1:1:8이며 압력은 13.3 kPa, 온도는 1000~1500°C 조건에서의 기상반응에 따른 안정상의 해석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 탄소를 함유한 화학종 중에서 가장 농도가 높은 것은 1070도 이하에서는 CH<sub>4</sub>, 그 이상에서는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>이고 Si를 함유한 종 중에서 가장 농도가 높은 것은 1000도 근처에서는 SiCl<sub>4</sub>이고 1050도 이상에서는 SiCl<sub>2</sub>임을 확인할 수 있다. 특히 관심 영역인 1100도 이상에서 SiC의 형성에 직접 관여하는 화학종은 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 SiCl<sub>2</sub>임을 추정할 수 있으며 이는 앞선 연구들의 결과<sup>1-3)</sup>와도 일치하는 것이다. 보통 SiCl<sub>4</sub>가 열역학적으로 안정한 것으로 알려져 있으나 계산 결과에서 알 수 있듯이 1100도 이상에서는 SiCl<sub>2</sub>나 SiCl<sub>3</sub>에 비하여 그 농도가 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

SiC 증착에 있어서 가장 중요한 공정 인자는 동적 평형

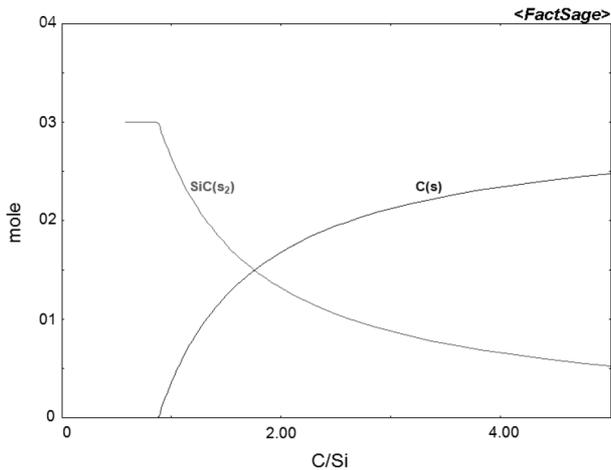


Fig. 5. Equilibrium compositions of the solid phase as a function of C/Si.

(steady state) 하에서의 가스의 조성 및 온도와 압력을 들 수 있는데, 가스의 조성을 실리콘의 양에 대하여 정규화 (regulation)하면 C/Si 비율 및 H/Si 비율로 나타낼 수 있다. 먼저 H/Si 비율이 일정하였을 때 C/Si 비율에 따른 고상의 생성 양상의 변화를 분석하기 위하여 1500°C, 13.3 kPa의 조건에서 H/Si를 20으로 일정하게 유지하였을 때 C/Si 비율의 변화에 따른 고상 생성물의 농도 변화를 계산하여 이를 Fig. 5에 도시하였다. 해석결과, H/Si가 일정할 때에는 C/Si가 작을수록 순수한 SiC 합성에 유리한 것으로 나타났다. 이는 탄소의 석출을 억제하고 SiC 단일상을 유도하기 위해서는 C/Si의 비율을 1 이하로 가져가야 함을 의미한다.

C/Si비율 뿐 아니라 H/Si 비율도 주요한 공정인자이므로 보다 더 일반적인 공정 인자를 찾기 위하여 13.3 kPa, 1100°C, 1300°C 및 1500°C의 온도에서 각각 0 < C/Si < 1.3, 0 < H/Si < 600의 범위로 C/Si가 일정한 경우 H/Si를 변화시키고, H/Si가 일정한 경우 C/Si를 변화시키는 방법으로 고상 석출물의 변화를 열역학적으로 분석하여 Fig. 6(a)에 도시하였다. 이러한 해석은 C/Si 및 H/Si의 비율을 제어함으로써 어떤 조건에서 어떤 고상종이 어느 정도 생성되는지를 예측할 수 있으며 이를 바탕으로 가장 경제적이고 제 2상의 석출이 없는 동적 평형 조건을 각 온도와 압력에 대하여 구할 수 있다. 해석결과, C와 Si의 양이 비슷할 때, C/Si가 작을수록, 또한 H/Si가 클수록 SiC의 단일상 합성에 유리한 것을 확인할 수 있으며 온도가 감소할수록 SiC 단일상이 생성될 가능성이 높아지는 것을 확인하였다. Fig. 6(a)의 'A'로 표시된 영역 근처에서 SiC의 증착 속도가 빨라질 뿐만 아니라 수소의 손실이 적고 탄소 상의 생성도 억제되어 가장 효과적인 증착 조건이 될 것으로 예상된다. 여기서 상 경계는 적은 상의 양이 0.1 mole%가 되는 점을 경계로 하였다.

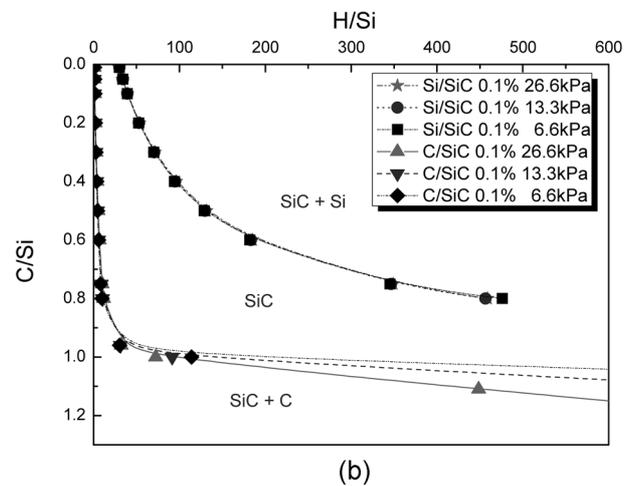
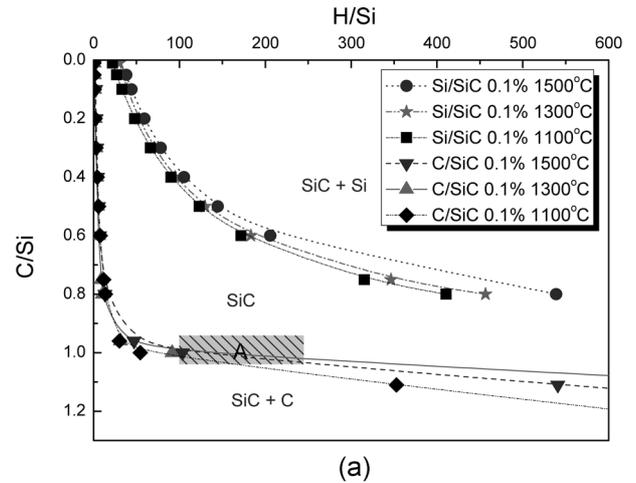


Fig. 6. Phase boundary between SiC, SiC+Si and SiC+C region calculated by computational thermodynamics.

압력의 경우(Fig. 5(b))에는 13.3 kPa에서 6.6이나 26.6 kPa로 변화시켜도 상경계에 미치는 영향은 상대적으로 작은 것을 알 수 있다. 특히, 실리콘이 석출되는 영역에는 압력에 따른 변화가 거의 없다. 하지만 탄소 상 석출의 경우에는 고압일수록 SiC 단일 상의 영역이 넓어진다. 즉, 고압일수록 수소의 양을 첨가하면 탄소 상에 비하여 SiC 상이 안정화되면서 SiC의 석출이 촉진되는 것을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CVD(화학기상증착)를 통하여 SiC를 증착하였을 때 균일하고 단일 상의 3C-SiC가 얻어지는 열역학 조건에 대하여 고찰하여 보았다. 초기 기상 농도 중에서 특히 탄소와 실리콘의 비가 상을 결정하는데 가장 큰 영향을 주었으며 탄소와 실리콘의 비가 대략 1:1일 때 가장 효과적인 증착이 이루어질 수 있을 것으로 예상

되었다. 수소의 양도 영향을 미칠 수 있는데 C/Si가 1보다 작은 영역에서 수소의 양이 크게 증가할 경우 SiC와 함께 실리콘이 석출될 수 있음이 확인되었다. 따라서 RBSC 기판을 사용하였을 때 실리콘의 석출을 억제하면서 동시에 투입되는 가스의 손실을 최소화 하기 위해서는 H/Si가 100에서 200 사이이고 C/Si가 0.95에서 1.05인 영역에서 증착하는 것이 효율적일 것이라 추정되었다. 온도와 압력도 증착되는 물질에 영향을 미치는데 온도는 실리콘과 탄소의 석출에 모두 영향을 미치는데 반하여 압력의 경우에는 탄소의 석출에 주로 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

### Acknowledgment

이 논문은 지식경제부의 WPM 사업(사업번호: 10037913)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. K.-S. Cho, S.-H. Yoon, H. Chung, S.-H. Chae, K.-Y. Lim, Y.-W. Kim, and S.-H. Park, "SiC Materials Techniques for Semiconductor Production Line," *Ceramist*, **10** [6] 33-48 (2007).
2. Y. Yan and Z. Weigang, "Kinetic and Microstructure of SiC Deposited from SiCl<sub>4</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>," *Chin. J. Chem. Eng.*, **17** [3] 419-26 (2009).
3. R. Wang and R. Ma, "Kinetics of Halide Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide Film," *J. Crystal Growth*, **308** [1] 189-197 (2007).
4. G. Chichignoud, M. Ucar-Morais, M. Pons, and E. Blanquet, "Chlorinated Silicon Carbide CVD Revisited for Polycrystalline Bulk Growth," *Surf. Coat. Tech.*, **201** [22-3] 8888-92 (2007).
5. H. Habuka, M. Watanabe, M. Nishida, and T. Sekiguchi, "Polycrystalline Silicon Carbide Film Deposition using Monomethylsilane and Hydrogen Chloride Gases," *Surf. Coat. Tech.*, **201** [22-3] 8961-65 (2007).
6. J. Nishio, M. Hasegawa, K. Kojima, T. Ohno, Y. Ishida, T. Takahashi, T. Suzuki, T. Tanaka, and K. Arai, "Uniformity of 4H-SiC Epitaxial Layers Grown on 3-in Diameter Substrates," *J. Crystal Growth*, **258** [1-2] 113-22 (2003).
7. J. Lu, Z. Zhang, and Q. Chen, "Numerical Simulation of the Flow Field and Concentration Distribution in the Bulk Growth of Silicon Carbide Crystals," *J. Crystal Growth*, **292** [2] 519-22 (2006).