

# MOCVD 법에 의한 Al 박막의 증착속도 분포에 대한 수치모사

정원영 · 김도현

한국과학기술원 화학공학과 공정해석연구실

## Numerical Simulation for Deposition Rate Distribution of Al Film by MOCVD Process

Won Young Chung and Do Hyun Kim

Process Analysis Laboratory

Department of Chemical Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Technology Taejeon, 305-701

요 약 본 연구에서는 TIBA를 전구체로 하는 수직형 MOCVD 반응기를 대상으로 수학적 모델을 세우고 컴퓨터에 의한 수치모사를 수행하여 반응기 설계 변수 및 공정조건이 Al의 증착속도와 증착 두께 분포에 미치는 영향을 알아보았다. 수학적 모델은 수직형 반응기를 축대칭으로 보아 2차원으로 수립하였으며 반응기내의 운동량전달, 열전달, 물질전달을 포함한다. 이 수학적 모델의 지배 방정식들에 대하여 Galerkin 유한요소법을 적용하여 수치적으로 반응기 내의 유체 흐름 구조, 온도분포와 반응물의 농도 분포를 구하였다. 수치모사 결과 Al의 증착속도는 반응기 압력이 0.47torr, 기판온도가 250°C, 유량이 7.5sccm일 경우, 190~230 Å/min로 나타났다.

**Abstract** The purpose of this study is to construct the mathematical model of Al MOCVD process, and using TIBA as a precursor to predict the deposition rate of Al thin film through numerical simulation. A mathematical model of MOCVD process includes gas flow, heat transfer, and mass transfer in the reactor. Equations of mathematical model were solved using Galerkin finite element method, Newton-Raphson iteration and frontal algorithm for the flow structure, temperature distribution, and concentration distribution of reacting species. Deposition rates of Al were estimated from these results. For standard process conditions reactor pressure was set at 0.47torr while substrate temperature and inlet gas temperature was 250°C and 160°C respectively and inlet flow rate was set at 7.5sccm. Under standard conditions, deposition rates of Al were in the range of 190-230 Å/min. Effects of the process conditions on the deposition rate and its uniformity were also examined.

### 1. 서 론

Al계 합금은 반도체 소자에서 배선 재료로 많이 사용되고 있으나 반도체 소자의 고집적화가 되어감에 따라 소자의 크기와 선폭이 감소하게 되었다. 이에 따라 기존의 물리증착법(PVD)에 의한 Al의 증착 공정은 층덮힘(step coverage)의 불량 특성으로 인해 차세대 고집적회로의 신뢰성에 심각한 문제점을 일으킬 수 있는 것으로 생각되고 있다. 유기

금속 전구체(metalorganic precursor)를 이용하는 화학기상증착법에 의한 Al의 증착이 좋은 층덮힘을 가지고 있어 최근에 많은 연구가 이루어지고 있으나 아직은 고집적회로에 활용하기에는 여러가지 문제점을 가지고 있다.

화학 기상 증착 공정에 모델링은 국외의 경우 MOCVD 반응기에 대하여 유동장, 온도장과 전구체의 기체-고체 반응을 포함하는 모델에 대하여 여러 연구가 진행되었다<sup>1-6)</sup>. 그러나 반응기구에 대해 이해가 완전하지 못하여

대부분의 경우 반응기구가 가장 잘 알려진 실리콘의 증착을 대상으로 하였다. MOCVD 공정에 대하여 유동장, 온도장, 반응기구를 모두 포함하는 수학적 모델은 아직 국내의 연구가 미진하며 특히 Al MOCVD에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

화학 증착공정에서 Re수(Reynolds number)는 1~100 정도이며, 반응기의 크기도 비교적 작으나 기판(200~300°C)과 반응기 벽(25~100°C) 사이의 온도차에 해당하는 온도구배는 상당히 커 100°C/cm에 달한다. Ultra-low pressure 반응기를 제외하고는 유체 흐름을 층류로 가정하여, 연속흐름방정식(continuum flow equation)으로 나타낼 수 있다. 대부분의 공정에서 반응물의 농도는 매우 작아서 농도의 변화는 유체의 흐름이나 열전달에 영향을 미치지 않으며 따라서 화학반응 및 물질전달에 관한 문제는 결과적으로 속도와 온도의 해를 이용하는 독립된 다른 문제로 취급될 수 있다. 이에 의하여 증착 공정에서의 유체 흐름 및 열전달에 대한 모델링과 각 개별적인 화학반응 및 물질전달의 모델링은 독립적인 연구를 가능하게 해 준다. 농도가 높을 경우는 각 반응물질에 대한 물질 수지식이 유체 흐름 계산에 포함되어야 하며 복잡한 화학반응을 다루는 것은 미지수의 증가를 가져와 계산을 훨씬 어렵게 만든다.

축대칭 수직 반응기는 MOCVD의 전형적인 반응기 형태다. 복잡한 혼합 대류흐름이 박막의 두께와 조성, 성분의 균일성에 영향을 미치는 전달 현상을 해석하기 위하여 광범위하게 연구되었다<sup>2,3</sup>. 이론상으로 균일한 두께의 박막의 축대칭 유동장, 회전 흐름, impinging jet flow와 stagnation point flow 등을 이용하여 얻을 수 있으며 이들에 대하여 CVD 반응기 내에서의 물질 전달과 화학반응을 포함한 연구가 이루어졌다<sup>4</sup>.

본 논문에서는 MOCVD 반응기 내에서의 가스 흐름 분포를 위한 유체 흐름 모델링, 전도 등을 포함하는 열 전달 모델링과 기체-고체 반응을 포함하는 물질전달 모델링 및 이들을 통합하여 CVD 공정의 수학적 모델을 수립하였다. 이 완성된 모델을 이용하여 CVD 공정에 대한 수치 모사를 수행하여 알루미늄의 증착속도를 예측하였으며, 또한 증착속도

와 그 균일성에 대한 기판의 온도, 입구에서의 유량, 유량 분포 및 입구에서의 기판까지의 거리 등 공정 조건의 영향을 조사하였다.

## 2. Al MOCVD 수직 반응기에 대한 수학적 모델

수학적 모델을 세우기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다. 반응기의 유체 흐름은 축대칭으로 가정하였는데, 이 가정은 3차원 계산에 의하면 자연 대류가 강할 경우를 제외하고는 적합한 가정이다<sup>5</sup>. 유체 흐름은 층류이고 정상상태로 가정한다. 가스의 팽창은 이상 기체 방정식으로 나타내었으며 유체의 속도가 음속에 비해 매우 낮기 때문에 비압축성으로 가정하였다. 반응물의 농도가 매우 낮기 때문에 화학반응에 의한 증착 속도가 낮으며 따라서 박막의 형태와 성장은 온도의 변화와 유체 흐름 구조의 변화에 영향을 미치지 못한다. 고체 벽면의 복사 열전달은 무시하며 기판에서만 반응이 일어난다고 가정하고 기상반응은 일어나지 않는다고 가정하였다. 또한 viscous dissipation과 Dufour 효과도 무시한다. 본 연구의 수치모사의 대상인 축대칭 화학 증착 반응기의 형태와 크기는 Fig. 1에 나타내었다.

축대칭 원통 좌표계에서 수송가스의 유동을 지배하는 운동량 방정식은 다음과 같이 주어진다<sup>6,7</sup>.

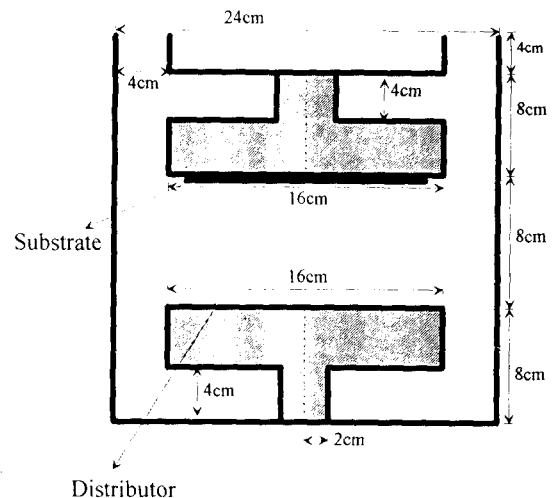


Fig. 1. Model geometry.

r-성분 모멘텀 방정식:

$$\rho \left( v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + \frac{\partial P}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \mu r \left\{ \frac{4}{3} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3} \left( \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \right\} \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \mu \left( \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right\} = 0 \quad (1)$$

z-성분 모멘텀 방정식:

$$\rho \left( v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) + \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \mu r \left( \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial z} \left[ \mu \left\{ \frac{4}{3} \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_r}{r} \right) \right\} \right] - \rho g = 0 \quad (2)$$

여기서  $v_r$ 은 반경 방향 속도,  $v_z$ 는 축 방향 속도,  $\rho$ 는 밀도,  $\mu$ 는 점도이고,  $P$ 는 압력이며,  $g$ 는 중력가속도이다.

연속 방정식은 다음과 같으며

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r v_r)}{\partial r} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

에너지 방정식은 다음과 같다.

$$\rho C_p \left( v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0 \quad (4)$$

여기서  $T$ 는 온도이고,  $k$ 는 열전도도이며,  $C_p$ 는 열용량을 나타낸다. 또 밀도  $\rho$ 는 (5)식의 이상 기체 방정식에 의해서 온도  $T$ 의 함수가 된다.

$$\rho = \frac{PM_w}{R_g T} \quad (5)$$

여기서  $M_w$ 는 수송 가스와 반응 가스와 평균 분자량이고  $R_g$ 는 이상 기체 상수이다. CVD 반응기에서 보통 압력의 차이는 매우 작으며, 따라서 (5)식에서 압력값( $P$ )으로는 입구에서의 압력값( $P_0$ )을 사용한다.

반응물의 성분에 대한 물질 수지는 다음 식으로 표현한다.

$$\left( v_r \frac{\partial x_i}{\partial r} + v_z \frac{\partial x_i}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ c D_{i, cg} r \left\{ \frac{\partial x_i}{\partial r} + k_i \frac{\partial(\ln T)}{\partial r} \right\} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ c D_{i, cg} \left\{ \frac{\partial x_i}{\partial z} + k_i \frac{\partial(\ln T)}{\partial z} \right\} \right] \quad (6)$$

아래첨자  $i$ 와  $cg$ 는 반응되는 물질과 수송 가스를 각각 나타내며  $c (= \rho/M_w)$ 는 수송 가스의 전체 농도이고,  $x_i$ 는 반응 가스의 몰 분

율이다.  $D_{i, cg}$ 는 수송 가스에서 반응 가스의 확산 계수이며,  $k_i$ 는 열확산 계수로 다음 식으로 주어진다.

$$k_i = \alpha^T x_i x_{cg} \quad (7)$$

여기서  $\alpha^T$ 는 열 확산 인자이다.

앞에서의 보존식들에 대한 경계조건은 다음과 같다. 벽에서는 속도의 수직 방향 성분과 접선 방향 성분은 0이며 벽면의 온도는 일정하다.

$$v_r = 0, v_z = 0, T = T_w \quad (8)$$

기판 위에서는 기판이 회전하지 않을 때의 안미끄러짐 조건이 적용되며 기판의 온도도 일정하다.

$$v_r = 0, v_z = 0, T = T_s \quad (9)$$

유입되는 유체의 속도는 다음과 같이 축방향 성분만 있다고 가정하였다.

$$v_r = 0 \quad (10)$$

$$v_z = \begin{cases} 2v_0 \left\{ 1 - \left( \frac{r}{R_0} \right)^2 \right\} & (\text{for parabolic flow profile}) \\ v_0 & (\text{for plug flow profile}) \end{cases} \quad (11)$$

여기서  $R_0$ 는 입구의 반지름이고,  $v_0$ 는 입구에서의 평균 속도로 두 flow profile에 대하여 입구에서의 유량,  $Q$ 를 사용하여 계산할 수 있다.

$$v_0 = \frac{Q}{\pi R_0^2} \quad (12)$$

반응기가 축대칭으로 가정되었기 때문에 중심선에서는 대칭 조건이 만족된다.

$$v_r = 0, \frac{\partial v_z}{\partial r} = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (13)$$

출구의 관은 속도와 온도가 완전히 발달될 수 있도록 충분히 길다고 출구에서의 경계조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial v_r}{\partial z} = 0, \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (14)$$

입구에서의 반응물의 몰 분율은 주어지고, 기판 표면에서의 화학반응을 1차 반응으로 가정하면 기판에서의 경계조건은 다음과 같다.

$$-cD_{i, \text{cg}}[\vec{n} \cdot \{\nabla x_i + k_i \nabla (\ln T)\}] = kc_{i, \text{surf}} \quad (15)$$

여기서  $c_{i, \text{surf}}$ 는 표면에서의 반응가스의 농도이며,  $k$ 는 1차 반응속도 상수로 다음과 같다.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T}\right) \quad (16)$$

$E_a$ 는 활성화 에너지이고,  $R_g$ 는 이상기체 상수이다.

증착속도는  $V_g$ 는 반응 속도로부터 다음과 같이 구하였는데

$$V_g = \bar{V}_A k c_{i, \text{surf}} \quad (17)$$

여기서  $\bar{V}_A$ 는 알루미늄의 몰 부피이다.

### 3. 수치 해석 방법

CVD 반응기 모델의 비선형성과 매우 작거나 큰 값을 가지지 않는 매개 변수들로 인하여 위에서 주어진 지배방정식들은 근사해를 사용하여 풀기가 매우 어렵다. 따라서 Galerkin 유한요소법(GFEM)을 이용하여 수치적으로 해를 구하였다.

반응기를 먼저 작은 mesh로 나눈 후 이 지배방정식들을 유한요소법에 의해 차분화한다. 쌍2차 기본함수(biquadratic basis function)를 속도와 온도에 대해 사용하였으며 압력에 대해서는 비연속 선형기본함수(discontinuous piecewise linear basis function)를 사용하였다. 그러면, 속도, 온도, 압력은 다음과 같이 기본함수와 각 노드에서의 변수의 값들로 나타낼 수 있다.

$$v = \sum_{i=1}^9 v_i \phi_i(\xi, \eta) \quad (18)$$

$$T = \sum_{i=1}^9 T_i \phi_i(\xi, \eta) \quad (19)$$

$$P = \sum_{i=1}^3 P_i \psi_i(\xi, \eta) \quad (20)$$

$v_i, T_i$ 는 각각  $i$ 번째 유한요소 노드에서의 속도와 온도이고,  $P_i$ 는 유한요소의 중앙에서의 압력을 나타내며  $P_2$ 와  $P_3$ 는  $\xi$  방향과  $\eta$  방향의 압력 구배와 관계되는 값을 나타낸다. 이 기본함수는 사각형 subdomain에서 정의되며( $-1 \leq \xi \leq 1, -1 \leq \eta \leq 1$ ), 실제 수치해석 영역은 isoparametric mapping에 의해 subdomain으로

mapping된다.

$$r = \sum_{i=1}^9 r_i \phi_i(\xi, \eta) \quad (21)$$

$$z = \sum_{i=1}^9 z_i \phi_i(\xi, \eta) \quad (22)$$

Galerkin 유한요소법을 지배 방정식에 적용할 때 그 속에 포함되는 수치적분은 9-점 Gaussian quadrature(면적분)와 3-점 Gaussian quadrature(선적분)에 의해 계산한다. 이 비선형 방정식들은 Newton method를 이용하여 선형화하며 각 Newton step에 대한 선형 방정식들은 Hood의 frontal solver를 사용하여 해를 구한다<sup>9)</sup>.

### 4. 결과 및 고찰

수송 가스로 아르곤, 반응 가스는 TIBA (triisobutyl aluminum)를 사용하는 것으로 가정하며 기준이 되는 공정 조건으로 반응기의 압력은 0.47 torr, 기판의 온도는 250°C, 입구에서는 가스 온도는 160°C, 유량은 7.5 sccm으로 정하였으며, 이 기준공정조건에서 위의 지배방정식들의 해를 구하였다. 그 결과로 Fig. 2(a)는 유체의 흐름 구조를 나타낸 것인데 이 흐름선은 입구보다 기판의 반응기 벽 사이에서 간격이 매우 좁아지는 것을 보여 주고 있으며, Fig. 2의 (b)는 등온선을 나타낸 것인데 온도가 기판 근처에서 급격하게 변화하는 것을 보여 주고 있다. Fig. 3은 증착된 박막의 두께를 중심축에서의 거리에 대해서 나타낸 것이다. 박막의 증착속도는 190~230 Å/min으로 나타났으며, 웨이퍼의 중심과 가장자리를 제외하고는 증착속도가 205 Å/min 근처로 상당히 균일한 분포를 보여주었다. Fig. 2의 (a)에서 보면 흐름선이 기판과 반응기 벽 사이에서 간격이 좁아지는 것을 알 수 있는데 이것은 속도가 증가하는 것을 의미한다. 따라서 대류에 의한 반응물의 전달이 중심에서 멀어질수록 증가하여 증착속도가 증가하게 된다. 지금까지 보고된 증착속도는 유기 전구체로 TIBA를 사용한 경우에 대략 200 Å/min 정도이다<sup>9, 10)</sup>. 따라서 수치 모사에 의한 증착속도가 비교적 실제 경우를 잘 나타낸다고 볼 수 있다.

입구에서의 유량의 크기가 증착속도와 그

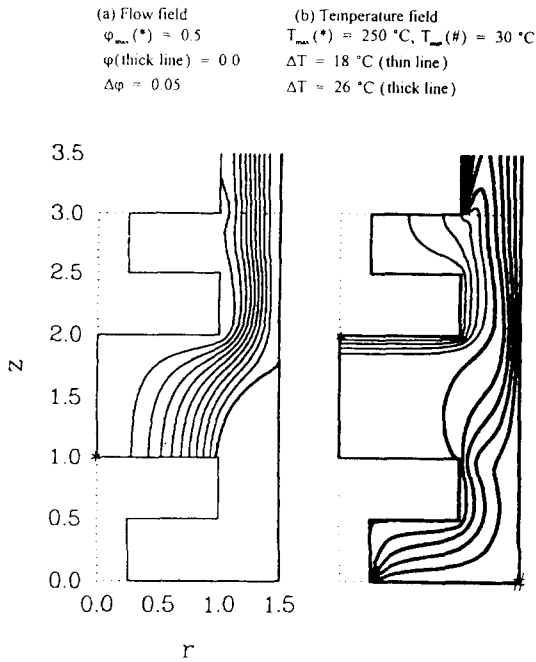


Fig. 2. (a) Flow field and (b) temperature field for the standard case. (length unit=8cm)

분포에 미치는 영향을 알아보기 위해 기준 공정 조건에서 유량의 크기를 7.5sccm, 5sccm, 2.5sccm 세 가지로 변화시키면서 수치 모사를 수행하였다. 이때 입구에서의 유량의 변화에 따른 증착속도 분포를 Fig. 4에 보였는데, 증착속도는 입구에서의 유량에 비례하는 경향을 나타내었다. 이것은 입구에서의 유량이 커지면서 반응기 내에서의 가스의 속도가 증가함에 따라 대류에 의한 반응물의 전달이 증가하고 결과적으로 기판에서의 반응물의 농도가 증가하여 박막의 증착속도 역시 증가하기 때문이다. 증착속도의 균일도는 유량에 따라 큰 차이를 보이지 않으나 유량이 작을 경우 약간 균일도가 향상되는 경향을 보인다.

입구에서의 유체 흐름의 분포가 증착속도와 그 분포에 대한 영향을 알아보았다. 앞에서 언급된 기준 공정 조건은 입구에서의 유체의 속도가 일정한 plug flow profile이며, 이 조건에서 입구에서의 유량은 고정시키면서 입구에서의 유체 흐름 분포를 중심에서 속도가 빠른 parabolic flow profile로 바꾸어서 모사르 수행하였다. 입구에서의 유체 흐름 분포의 변화에 따른 증착속도의 변화는 Fig. 5에 나타내었다

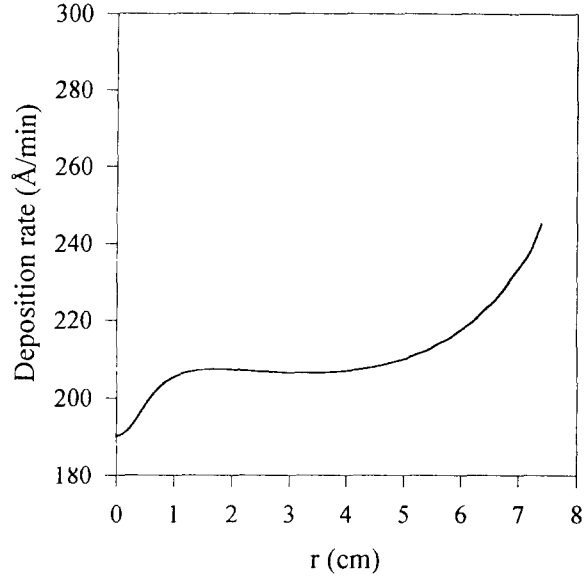


Fig. 3. Deposition rate distribution with standard process condition.

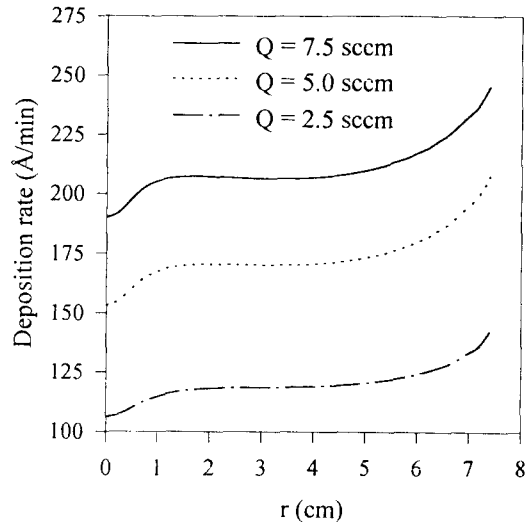


Fig. 4. Effect of inlet flow rate on the deposition rate.

데 parabolic flow profile의 경우 반응기 내에서의 가스의 속도가 중심축에 가까울수록 크기 때문에 대류에 의한 기판까지의 반응물의 전달이 많아지므로 전체적인 증착속도가 plug flow profile인 경우에 비해 크게 나타난다. 그러나 중심축에서 멀어질수록 가스의 속도가 줄어들면서 박막의 증착속도 또한 감소하는 경향을 보여주고 있다. 특히 중심축 부분과 기판 끝 부분을 제외하면 입구에서의 유체 흐름 분포가 plug flow profile인 경우가 parabol-

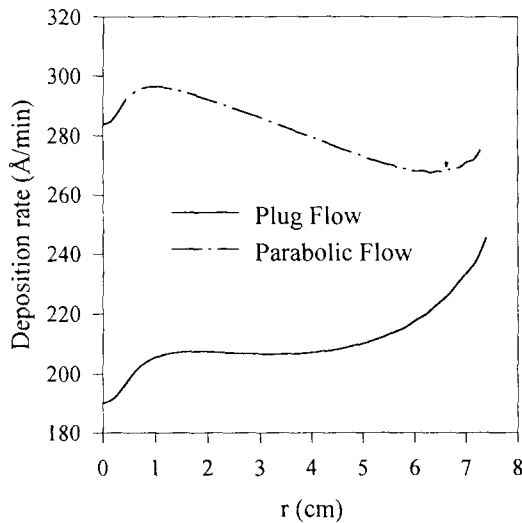


Fig. 5. Effect of inlet flow distribution on the deposition rate.

ic flow profile인 경우에 비해 증착속도가 훨씬 더 균일하게 나타났다.

기존 공정 조건은 그대로 유지하면서 Fig. 1의 반응기 형태에서 기관과 반응기 입구와의 거리를 4cm, 8cm, 10cm로 변화시켜 기관과 입구와의 거리가 증착속도 및 그 분포에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. 이때의 증착속도 분포를 Fig. 6에 나타내었는데 기관과 반응기 입구 사이의 거리가 좁아질수록 증착속도가 증가하는 것을 보였다. 이것은 입구에서 기관으로의 반응물의 전달이 거리가 짧을 경우 더 잘 일어나기 때문이다. 그리고 입구와 기관 사이의 거리가 멀어질수록 증착속도 분포의 균일도가 소폭으로 증가됨을 알았다.

기관의 온도 변화에 따른 증착속도에 대한 변화를 알아보기 위하여 기관의 온도를 200°C, 250°C, 300°C로 변화시켰다. 이때 온도 변화에 따른 증착 속도의 분포를 Fig. 7에서 보면 온도가 높을 수록 증착속도가 약간 감소하기는 하지만 그 차이는 작은 것을 볼 수 있다. 기관의 온도가 올라갈수록 기관에서의 반응속도 상수는 증가하지만 입구와 기관의 온도 차이가 커지므로 온도 차이에 따른 반응물의 확산 효과가 커지고 입구에서 기관으로의 반응물 확산이 감소하게 된다. 따라서 온도 차에 따른 확산에 의해 기관에서의 반응물의 농도가 작아지는 효과와 반응속도 상수가 증

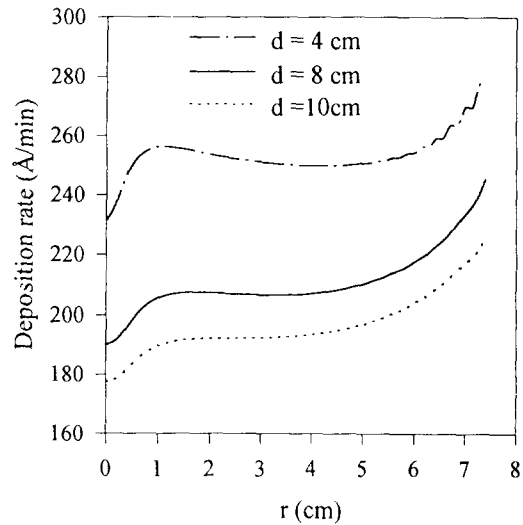


Fig. 6. Effect of distance between inlet and substrate on the deposition rate.

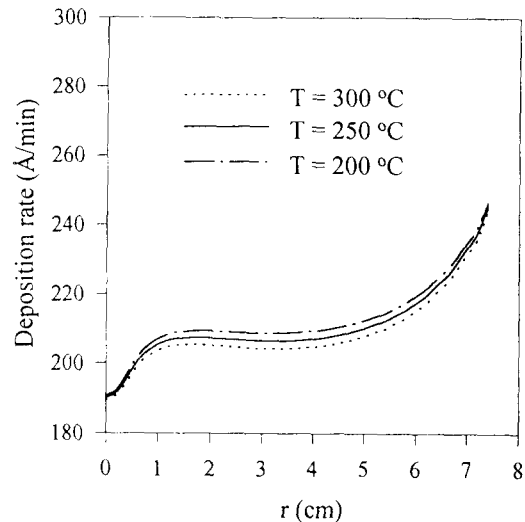


Fig. 7. Effect of substrate temperature on the deposition rate.

가하는 효과가 서로 상쇄되기 때문에 증착속도에 있어서는 큰 변화를 나타내지 않는 것으로 생각된다.

## 5. 결 론

Al MOCVD의 공정에 대하여 수학적 모델을 세우고 유한요소법을 사용하여 수치 모사를 수행하였다. 수학적 모델에 의한 수치모사의 결과와 문헌에 보고된 Al의 증착속도가

거의 일치하였다. 입구에서의 유량을 변화시켰을 경우, 유량이 감소하면 증착속도는 감소하나, 균일도는 약간 증가하였다. 기판과 입구의 거리를 변화시킨 경우 거리가 좁을수록 증착속도는 빠르나, 균일도는 낮아졌다. 입구에서의 유체 흐름 분포가 일정할 때보다 중심에서의 속도가 큰 경우가 증착속도는 빠르나 균일도는 낮았다. 기판의 온도는 증착속도에 큰 영향이 없는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구소의 차세대반도체 선행기초기술연구사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Gooding, N.J.Mason, P.J. Walker, and D.P. Jebel, *J. Crystal Growth*, **96**, 13 (1989).
2. S. Patnaik, R.A. Brown, and C.A. Wang, *J. Crystal Growth*, **96**, 153 (1989).
3. D. I. Fortiadis, A. M. Kramer, D. R. McKenna, and K. F. Jensen, *J. Crystal Growth*, **85**, 154 (1987).
4. R. Pollard and R. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 744 (1980).
5. D. I. Fortiadis, S. Kieda and K.F. Jensen, *J. Crystal Growth*, **102**, 441 (1990).
6. D.I. Fortiadis, PhD Thesis, University of Minnesota (1990).
7. R.B.Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York (1960).
8. P. Hood, *Int. J. Num. Meth. Eng.*, **10**, 379 (1976).
9. 장태웅, 백종태, 천성순, 안병태, 1994년 한국재료학회 추계학술발표 강연 및 논문 개요집, D34 (1994).
10. S.-W. Rhee, *Korean J. of Chem. Eng.*, **12**, 1 (1995).