

반도체 ALD 공정에서의 질화규소 증착 수치해석

송근수 · 유경훈[†]

Numerical Analysis on Silicon Nitride Deposition onto a Semiconductor Wafer in Atomic Layer Deposition

Gun-Soo Song, Kyung-Hoon Yoo[†]

Key Words: Atomic Layer Deposition(원자층 증착), Silicon Nitride(질화 규소), Semiconductor Wafer(반도체 웨이퍼)

Abstract

Numerical analysis was conducted to investigate the atomic layer deposition(ALD) of silicon nitride using silane and ammonia as precursors. The present study simulated the surface reactions for as-deposited Si_3N_4 as well as the kinetics for the reactions of SiH_4 and NH_3 on the semiconductor wafer. The present numerical results showed that the ALD process is dependent on the activation constant. It was also shown that the low activation constant leads to the self-limiting reaction required for the ALD process. The inlet and wafer temperatures were 473 K and 823 K, respectively. The system pressure is 2 Torr.

기호설명

C_p 유체의 정압비열 [J/kg·K]
 $(D_m)_i$ 화학종 i의 확산 계수 [m^2/s]
 $(D_T)_i$ 화학종 i의 열 확산 계수 [$\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$]
 g 중력가속도 [m/s^2]
 h_i 엔탈피 [J/kg]
 J_{ir}, J_{iz} r,z 방향 확산플럭스 [$\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$]
 k 유체의 열 전도계수 [W/m·K]
 $(k_f)_i$ 정반응 상수 [mol, m^3 and s^{-1}]
 m_i 질량 분율

M_i 화학종 i의 분자량 [kg/mol]
 p 유체의 압력 [Pa]
 R 일반기체상수 [J/mol·K]
 R_{ir} 반응 k에서 반응율 [$\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$]
 T 유체의 온도 [K]
 u_r, u_θ, u_z r, θ, z 방향 속도 [m/s]
 v'_{ki}, v''_{ki} 반응물, 생성물의 양론계수
 w 웨이퍼 회전수 [rpm]
 X_k 반응물 또는 생성물의 몰 농도

그리스 문자

μ 유체의 점성계수 [kg/m·s]
 ν 유체의 동점성계수 [m^2/s]
 ρ 유체의 밀도 [kg/m^3]

[†] 유경훈, 정회원, 한국생산기술연구원 에어로졸??
E-mail : khyoo@kitech.re.kr
TEL : (031)589-8354 FAX : (031)589-8634

1. 서 론

ALD(Atomic Layer Deposition, 원자층 증착)는 현재 증착 제어력이 탁월하다는 점에서 차세대 박막증착방식으로 기대를 모으고 있다. ALD 공정에서 화학반응물질은 CVD(Chemical vapor deposition, 화학기상증착)와 마찬가지로 증착 챔버에 gas 형태로 공급된다. CVD를 이용한 박막증착의 경우 박막 성장에 요구되는 모든 반응물질들이 웨이퍼 표면에 노출되면서 박막을 형성한다. 이에 반해 ALD의 경우 반응물질은 pulse 형태로 공급되며 유동상태에서 purge gas에 의해 서로 격리되어 있다. 이 때 각 반응물질의 펄스가 웨이퍼 표면과 화학적 반응을 일으키며 정밀한 단층막 성장을 구현한다. ALD에서 증착은 반응가스의 종류, 증착온도 등에 크게 의존하는데 특히 증착온도의 경우 너무 높으면 화학적 결합이 지속되지 못하거나 화학반응영역의 밀도가 감소하여 증착속도(deposition rate)가 감소한다. 반면에 증착온도가 낮으면 화학적 흡착(chemisorption)과 박막 형성반응이 열적으로 활성화되기 때문에 증착속도는 증가한다. ALD 프로세스 온도가 저온에서 고온으로 변화함에 따라 증착속도가 먼저 증가하여 최고치에 도달한 이후 감소하게 된다. 그러나 산업 현장에서 실제로 박막 증착을 수행할 때 전술한 변수들을 모두 고려한 최적의 박막 증착 조건을 찾아내는 것은 많은 비용 및 시간이 소모된다. 따라서 수치해석적으로 증착속도 등의 최적 조건을 잘 예측하고 기존 실험결과와의 비교를 통하여 타당성을 입증할 수 있다면 여러 가지 측면에서 가치가 있다고 판단된다.

본 연구에서는 수직형 단일 웨이퍼 반응기의 전형적인 웨이퍼 배치형상을 모델화한 자유롭게 떠있는 수평 웨이퍼에 대해 반응물질(precursor)인 Si_3N_4 가스와 NH_3 가스로부터 질화규소(Silicon Nitride) 박막을 증착하는 경우에 ALD의 기초적 수치해석을 수행하였다.

참고로 본문중의 변수 및 상수, 물성치들은 모두 SI 시스템의 MKS 단위계로 계산되고 표시되었고 본문 중에 설명되지 않은 변수 및 기호는 “기호설명” 부분에 나타내었다.

2. 수치해석 방법

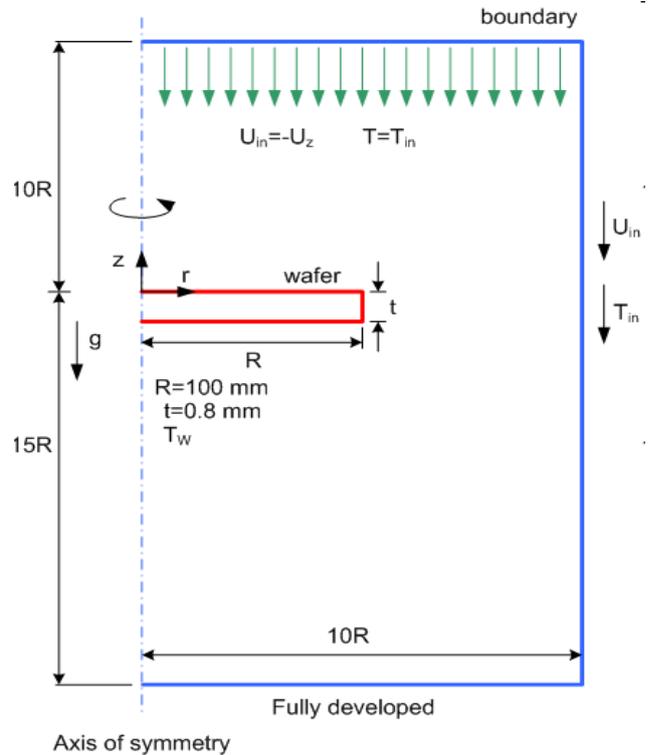


Fig. 1 Calculation domain for silicon deposition on a free standing wafer

2.1 계산 영역 및 조건

본 연구에서 고려한 계산영역은 수직형 단일 웨이퍼 ALD 반응기의 웨이퍼 배치형상을 모사한 자유롭게 떠있는 수평 웨이퍼의 경우로서 Fig. 1에 도시하였다. 웨이퍼의 상부 표면으로부터 웨이퍼 반경 R 의 10배만큼 떨어진 계산영역의 상부 유입구에서 온도 $T_{in}=473$ K, 속도 $U_{in}=0.5$ m/s로 가스들이 pulse 형태로 다르게 유입된다. 이때 첫 번째 pulse와 세 번째 pulse에는 각각 SiCl_4 가스와 NH_3 가스가 유입되고 두 번째, 네 번째 pulse에는 purge가스로서 Ar 가스가 유입된다. 이후에는 각 pulse들이 반복되면서 증착이 되어진다. 이를 Fig. 2에 도시하였다.

수평 웨이퍼는 주위공기보다 높은 T_w 로 가열되고 있다. 계산영역의 측면 경계면은 그곳에서의 유체 속도성분이 상부유입유동의 조건, 즉 $u_z = -U_{in}$, $u_r = 0$ 을 회복할 수 있을 정도로 웨이퍼 반경 R 의 10배만큼 충분히 멀리 위치되어 있고 하부경계면은 완전확립조건이 달성되도록 웨이퍼 반경의 15배만큼 떨어져 있다. 웨이퍼 직경 $2R$ 은 300 mm이다. 시스템 압력은 2 Torr가 고려되었다.

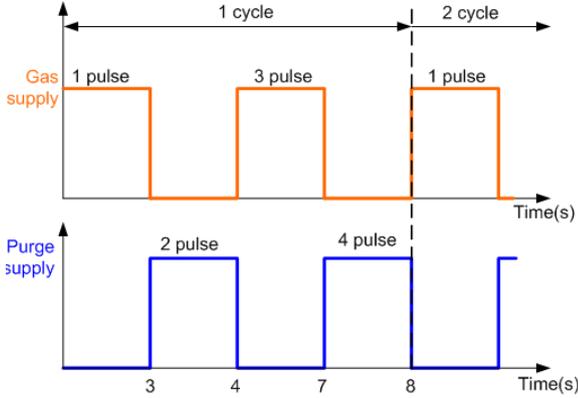


Fig. 2 Sequence of gas supply for ALD

2.2 가스의 성질

본 연구에서 가스의 성질은 각 pulse 별로 다르게 고려하였다.

$$\rho_i = \frac{M_i p}{RT} \quad (1)$$

$$\mu_i = 5.09 \times 10^{-7} T^{0.64} \quad (2)$$

$$k_i = 3.96 \times 10^{-3} T^{0.64} \quad (3)$$

$$C_{p, SiCl_4} = 167.3 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \quad (4)$$

$$C_{p, NH_3} = 2133 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \quad (5)$$

$$C_{p, Ar} = 521 \text{ J/kg}\cdot\text{K} \quad (6)$$

여기서, M_i 는 i 가스의 분자량(kg/mol), μ_i 는 i 가스의 점성계수(kg/m·s), C_p 는 가스의 정압비열이다.

2.3 지배 방정식 및 수치계산 방법

화학종 방정식에서 확산 질량 플럭스는 열 효과에 의한 확산, 농도 구배에 의한 확산 그리고 외력에 의한 확산으로 이루어지나 본 연구에서는 농도 구배와 열 효과에 의한 확산만을 고려하였다. 에너지 방정식에서는 압력에 의한 확산과 점성 소산에 의한 효과는 무시하였다. 본 연구의 수치해석에서 기체 유동은 비 정상상태 · 축대칭 · 층류 유동으로 가정하고 지배방정식은 원통 좌표계를 사용하여 다음과 같이 고려하였다.

Mass conservation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\rho u_r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z) = 0 \quad (7)$$

Momentum conservation

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho u_r}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\rho u_r u_r) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z u_r) = \\ - \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\mu \frac{\partial u_r}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu \frac{\partial u_r}{\partial z}) \\ - \frac{\mu u_r}{r} + \frac{\rho \mu_\theta^2}{r} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho u_\theta}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\rho u_r u_\theta) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z u_\theta) = \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\mu \frac{\partial u_\theta}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu \frac{\partial u_\theta}{\partial z}) \\ - \frac{\mu u_\theta}{r} + \frac{\rho u_r u_\theta}{r} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho u_z}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\rho u_r u_z) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z u_z) = \\ - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\mu \frac{\partial u_z}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu \frac{\partial u_z}{\partial z}) \\ - \rho g \end{aligned} \quad (10)$$

Energy conservation

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\rho c_p u_r T) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho c_p u_z T) = \\ + \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rk \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z}(k \frac{\partial T}{\partial z}) \\ - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \sum h_i J_{i,r}) - \frac{\partial}{\partial z}(\sum h_i J_{i,z}) \end{aligned} \quad (11)$$

Species conservation

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\rho u_r m_i) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z m_i) = \\ - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r J_{i,r}) - \frac{\partial}{\partial z}(J_{i,z}) + s_i \end{aligned} \quad (12)$$

위 식 (12)에서 하첨자 i 는 Si_3N_4 , NH_3 , HCl , $SiCl_4$ 를 나타낸다. 에너지 방정식과 화학종 방정식에서 제시된 엔탈피 h_i 와 확산 플럭스 $J_{i,r}$, $J_{i,z}$ 는 다음 식에 의해 계산되어진다.

$$h_i = \int_{T_0}^T c_{p,i} dT \quad (13)$$

$$J_{i,r} = -\frac{\rho}{r} (D_m)_i \frac{\partial}{\partial r} (rm_i) \quad (14)$$

$$-\frac{1}{r} \frac{(D_T)_i}{T} \frac{\partial}{\partial r} (rT)$$

$$J_{i,z} = -\rho (D_m)_i \frac{\partial}{\partial z} (m_i) - \frac{(D_T)_i}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (15)$$

위 식 (14), (15)에서 오른쪽 첫 번째 항은 농도 구배에 의한 확산이며 두 번째 항은 열 효과에 의한 확산을 의미한다. 확산계수 $(D_m)_i$ 와 열 확산 계수 $(D_T)_i$ 는 kinetic theory에 의해 아래와 같이 정의된다.

$$(D_m)_i = \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right]^{1/2}}{\rho \sigma_{i,j}^2 \Omega_D} \quad (16)$$

$$(D_T)_i = -2.59 \times 10^{-7} T^{0.659} \quad (17)$$

$$\times \left(\frac{M_i^{0.511}}{\sum_{i=1}^n M_i^{0.511} X_i} - m_i \right) \left(\frac{\sum_{i=1}^n M_i^{0.511} X_i}{\sum_{i=1}^n M_i^{0.489} X_i} \right)$$

위 식 (16)에서 Ω_D 는 충돌상수이다.

본 연구에서는 SiH_4 (원료가스)와 He (이송가스)를 사용하였다. 화학반응의 일반적 관계식은 다음과 같이 표현되어진다.

$$\sum_{k=1}^k v_{ki} \chi_k \xrightarrow{(k_f)_i} \sum_{k=1}^k v_{ki} \chi_k \quad (18)$$

위의 식(18)에서 $(k_r)_i$ 은 역반응 상수이고 χ_k 는 화학심볼이다. 본 연구에서 역반응은 고려하지 않았으므로 $(k_r)_i$ 는 계산에서 제외되었다.

화학종 방정식의 생성항인 s_i 를 계산하기 위하여 Arrhenius 반응률 모델을 사용하였다.

$$s_i = \sum_{i=1}^I v_{ki} q_i \quad (19)$$

정반응만이 고려된 Arrhenius 반응율 q_i 의 계산은 다음의 식 (20)에 의하여 고려되어졌다.

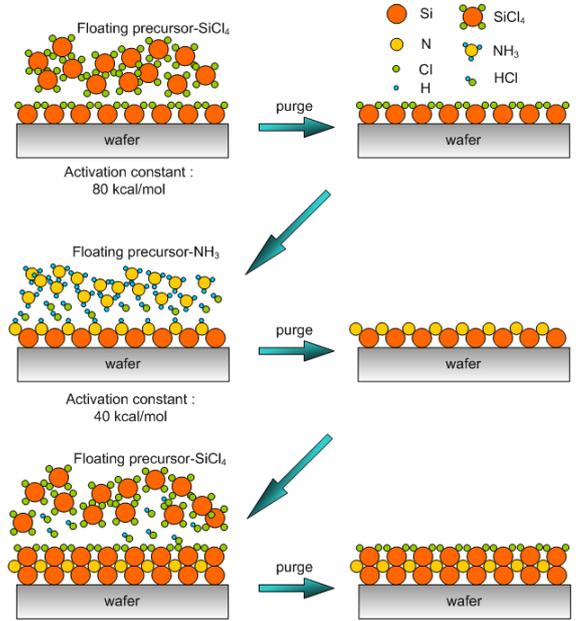


Fig. 3 Sequence of ALD for compound Si_3N_4

$$q_i = (k_f)_i \prod_{k=1}^K [X_k]^{v_{ki}} \quad (20)$$

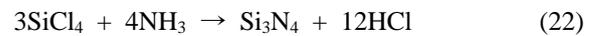
정반응 상수 $(k_f)_i$ 는 아래와 같이 계산되어진다.

$$(k_f)_i = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{R_c T}\right) \quad (21)$$

위의 식 (21)에서 사용한 A_i , β_i , E_i 는 각각 예비지수 인자(pre-exponential factor), 온도 지수 (temperature exponent), 반응에 대한 활성화 에너지(activation energy for the reaction)이다.

Arrhenius 상수 및 지수 값은 Kleijn et al.⁽¹⁾의 연구와 동일하게 사용하였다.

질화규소 증착을 이끄는 화학 반응은 아래와 같고 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에 나타난 activation constant 때문에 ALD에서 요구되는 self-limiting 반응이 가능해진다.



화학종 i 의 표면반응에 관여하는 반응 비율 $\dot{\Gamma}_n$ 는 아래와 같이 정의되어진다.

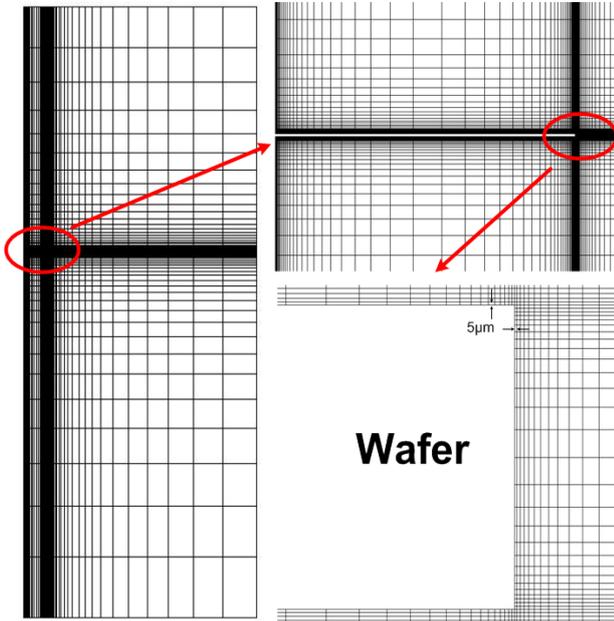


Fig. 4 Grid structure for numerical analysis.

$$\dot{I}_n = \sum_{i=1}^I \Delta\sigma(n,i)q_i \quad (23)$$

$$\Delta\sigma(n,i) = \sum_{k=k_s^f(n)}^{k_s^t(n)} v_{ki}\sigma_k(n) \quad (24)$$

위의 식 (23), (24) 사용한 $\Delta\sigma(n,i)$ 는 표면 반응 I 동안의 n type surface site 수 안에서의 총 변화이다. 본 연구에서는 탈착반응은 고려하지 않았으므로 γ_i 즉, 화학종 i의 부착계수(sticking coefficient)는 계산식에 나타나지 않았다.

앞에서 진술한 지배방정식의 유한체적법(FVM)에 의한 차분화에 있어 유체의 압력구배항은 SIMPLE 알고리즘으로 해결하고 유체의 대류항들은 상류차분도식(upwind scheme)을 사용하였다. 계산격자는 Fig. 4과같이 140×116 (axial \times radial)으로 구성된 비 엇물림 격자계(unstaggered grid system)이며 수평 웨이퍼 표면과 바로 이웃격자와의 간격을 $5 \mu\text{m}$ 으로 설정하였고 이로부터 약 1.2의 공비를 유지시키면서 등비수열적으로 증가되도록 격자들을 배치하였다.

수렴조건은 유동장, 온도장의 정류화된 잔류소스들의 합이 1×10^{-3} 이하일 때로 하였다.

이외의 수치해석방법은 Kleijin et al⁽¹⁾, Yoo et al⁽²⁾, Mui et al⁽³⁾, Girshick et al⁽⁴⁾ and Gobbert et al⁽⁵⁾의 수치해석방법을 참고하였으므로 관련 내

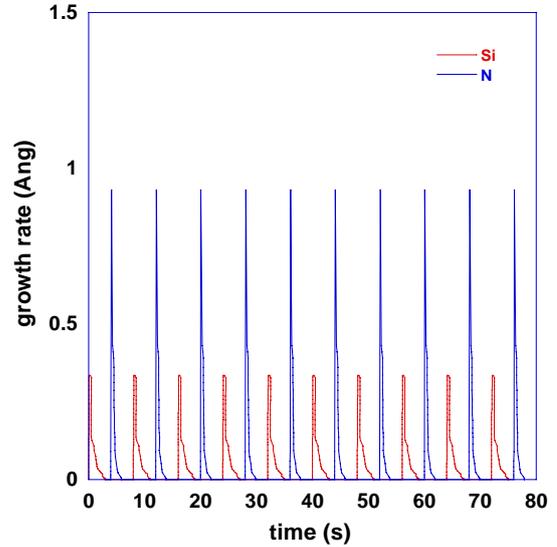


Fig. 5 Variation of growth rate with respect to time

용들을 참조할 수 있다.

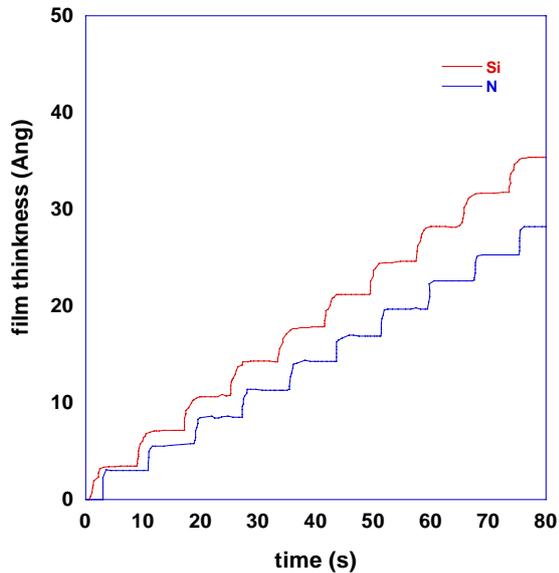
3. 결과 및 검토

3.1 시간에 따른 박막 성장률

Fig. 5는 시스템 압력 2 Torr, 웨이퍼 온도 823 K 환경에서 총 10 cycle 동안의 시간에 대한 성장률을 보여주고 있다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 ALD cycle은 총 4번의 pulse로 구성되어 있는데 첫 번째 pulse와 세 번째 pulse는 웨이퍼 표면에서 증착반응을 하는 반응가스들이 들어오고 두 번째와 네 번째 pulse에는 반응가스들을 반응기내에서 제거하도록 하는 purge gas가 들어온다. 이와같이 1 cycle이 4번의 pulse로 존재하고 각cycle들이 반복되면서 웨이퍼 표면에 박막 증착을 하는것이 ALD의 기본원리이다. Fig. 5에서 각 cycle마다 시간에 따른 박막 성장률이 일정한 것을 알 수 있고 Si와 N의 성장률이 각각 다른것을 알 수 있다. 그래프상에서는 N의 성장률이 Si의 성장률보다 더 큰 것으로 보이나 실제로 박막 두께를 비교해보면 Si의 박막 두께가 더 크다. Fig. 5에서 그래프의 면적이 박막두께를 나타내기 때문이다. 이를 Fig. 6에서 확인할 수 있다.

3.2 시간에 따른 박막 두께 변화

Fig. 6는 시스템 압력 2 Torr, 웨이퍼 온도 823



K 환경에서 총 10 cycle 동안의 시간에 대한 박막두께 변화를 보여주고 있다. 이상적인 ALD 과정에서는 박막 두께가 cycle의 수와 정확하게 비례하게 된다. 이것은 웨이퍼 표면반응의 self-limiting 특성 때문인데 이로 인해서 각각의 cycle마다 동일한 monolayer의 증착을 이끌게 된다. Fig. 6에서 ALD 반응의 self-limiting이 잘 나타남을 확인할 수 있다.

4. 결론

2 Torr 진공환경에서 수평으로 놓여져 있고 823 K로 가열되는 반도체 웨이퍼로의 Atomic Layer Deposition 수치해석을 통하여 계산된 결과들로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) ALD 반응에서 한 개의 cycle이 여러 개의 pulse로 존재하고 각 cycle이 반복되면서 동일한 박막 성장률을 나타냄을 알 수 있었다.

(2) ALD 반응에서 self-limiting 특성으로 인해

각각의 cycle마다 동일한 박막 두께가 형성됨을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부에서 시행한 청정생산기술개발사업 ‘반도체 ALD 공정에서의 기상반응 나노 오염입자를 줄이는 기술 및 PFC 가스의 배출을 줄이는 챔버 세정기술 개발’의 일환으로 수행되었으며 이에 대해 사업주관기관인 주성엔지니어링(무한)과 관계자들에게 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Kleijin, C. R., 2000, "Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition - a benchmark solution", *Thin Solid Films*, Vol. 365, pp. 294-306.
- (2) Yoo, K. H. and Oh, M. D., 2005, "Numerical analysis on flow field and particle deposition on a heated spinning disk", *J. of Aerosol Science*, Vol. 36, pp. 235-246.
- (3) Mui, C., Widjaja, Y., Kang, J. K. and Musgrave, C. B., 2004, "Surface reaction mechanisms for atomic layer deposition of silicon nitride", *Surface Science*, Vol. 557, pp. 159-170.
- (4) Neizvestny, I. G., Shwartz, N. L., Yanovitskaja, Z. Sh. and Zverev, A. V., 2005, "Simulation of surface relief effect on ALD process", *Computational Materials Science*.
- (5) Gobbert, M. K., Prasad, V. and Cale, T. S., 2002, "Predictive modeling of atomic layer deposition on the feature scale", *Thin Solid Films*, Vol. 410, pp. 129-141.