

SiH₄-H₂계에서 유체유동이 Si의 화학증착에 미치는 영향

趙星昱 · 李京雨 · 曹映煥 · 尹宗奎

서울대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Fluid Flow on the Chemical Vapor Deposition of Si in the System SiH₄-H₂

Sung Wook Cho, Kyung Woo Yi, Young Whan Cho and Jong Kyu Yoon

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

Abstract

The effects of the variation of process variables on the flow patterns and the effects of the flow patterns on the deposition rate and uniformity in the Si-epitaxy CVD with SiH₄ as the source of Si were studied through the calculation by use of control volume method.

The results showed that the natural convection was undesirable to the uniformity of deposition rate, whose effects were decreased with the decrease of the pressure in the reactor and with the increase of the flow rate. However, the excessive increase of flow rate caused the movement of the unreacted gas to the substrate. Therefore it resulted in the non-uniform depositions. The rotation of substrate was appeared to improve the uniformity. The results of this study could be used in CVD process to design the reactor and to find the optimum conditions of the process variables.

1. 서 론

화학증착(CVD: Chemical Vapor Deposition)은 특정 소재표면을 코팅하는 하나의 편리한 방법으로, 일반적으로 기상의 반응물질이 화학반응을 일으켜 통상 가열된 기판(substrate) 표면에 원하는 고상의 원소 또는 화합물을 석출시키는 공정이다. 반응물질이 액상이거나 고상인 경우는 기화시켜 기상의 화합물을 만들어 압력차나 운반가스(carrier gas)에 의해 화학증착 기판위로 흘러 보내게 된다. 좋은 코팅을 얻기 위해서는 공정변수를 최적화 해야하며, 공정변수는 일반적으로 온도, 압력, 화학농도, 가스유량, 반응기의 구조등을 들 수 있다. 화학증착법의 석출반

응은 통상 열 분해법과 환원 반응법등이 있다.¹⁾

반응기 안으로 흘러보내진 기상의 화합물은 공정변수의 변화에 따라 각기 다른 유동 현상을 나타내며, 공정변수의 변화에 따른 유체 유동을 수치적으로 모사하면 석출물의 증착속도와 균일성(uniformity)등을 예측할 수 있다. 화학증착 기술은 전착이나 물리적증착에 의해 석출될 수 없는 몰리브덴, 텅스텐, 실리콘과 같은 상업적 원소나 텅스텐, 탄소등의 고융점 원소의 석출²⁾을 포함하는 특수 원소들, 그리고 GaAs, GaP, Nb₃Ge등을 포함하는 금속간 화합물 및 합금등 광범위한 재료를 석출시킬 수 있으며, 기능별로는 내마모, 내식, 내열, 초전도체, 광섬유, 반도체등에 널리 이용되고 있다. 특히 반도체의 경우, 적층성

장(epitaxy growth), 게이트, 접촉재료, 확산 장벽, 연결 재료등의 성장에 응용된다.

본 연구는 conventional transistor의 적층성장에 대하여 SiH₄-H₂계의 열 분해 반응법에 의한 실리콘의 화학증착을 점사체적법(control volume method)²⁾을 통하여 특정 반응기에서 공정변수의 변화에 따른 유체유동을 모사함으로써 석출물의 증착속도와 균일성등을 알아보았다.

2. 계산 방법

유동을 수반하는 전달현상은 유체의 유동에 의해 발생하는 대류(convection)와 두지점 사이의 포텐셜 차이에 의해 발생하는 전도(conduction)에 의해 일어난다. 그외 체적원소(volume element)에 작용하는, 밀도와 온도의 함수인 유체압력 P와 단위질량당 작용하는 중력 \vec{g} 등을 소스항(source term) S로 표시하면 보존법칙에 의해 다음과 같은 일반 전달 방정식이 성립된다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\rho\vec{u}\phi) = \text{div}(\Gamma\text{grad}\phi) + S \quad (1)$$

또한 질량 속도 벡터 $\rho\vec{u}$ 의 변화로부터 기인되는 고정점(fixed point)에서의 밀도변화율을 물질 수지식으로 부터 계산하면 아래와 같은 연속방정식을 얻는다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho\vec{u}) = 0 \quad (2)$$

계산대상이 된 반응기는 그림 1과 같은 원통형이다. 본 연구도 다른 유동장 해석문제와 마찬가지로, 일반적으로 실제 현상과 오차가 거의 없고, 계산을 간편화 시킬 수 있는 비압축성 유체임을 가정하였다. 따라서 풀어야 할 지배 방정식은 아래와 같이 표현되는 Navier-Stokes 방정식이다.

$$\rho \frac{D\vec{u}}{Dt} = \mu \nabla^2 \vec{u} + S \quad (3)$$

야금공정에서 발생하는 대부분의 유동현상은 난류이며 정상상태의 난류유동 현상을 해석하기 위해 난류모델이 필요하게 된다.^{3,4,5,6)} 본 연구에서는 난류점도(turbulent viscosity)를 계산하기 위해서 지금까지

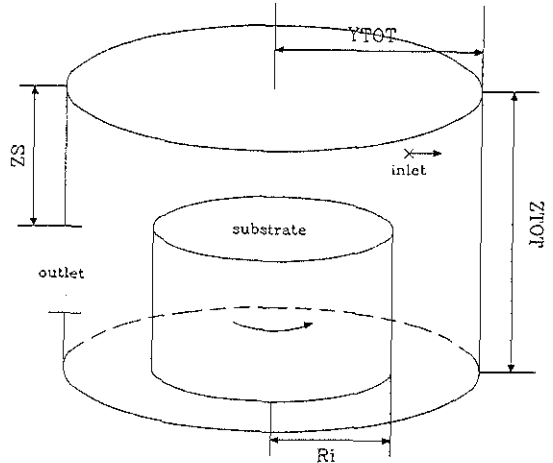


Fig. 1. Reactor.

여러 연구자들이 제시한 모델중 Spalding⁶⁾ 등이 제안한 $k-\epsilon$ two equation 모델을 선택하였다.

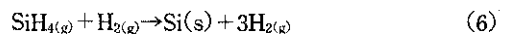
또한 유체유동에 미치는 온도의 영향을 고려하기 위해서 아래와 같이 원통형 좌표계에서 정상상태의 에너지 방정식과

$$\rho C_v \left[v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right] = - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial q_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right] \quad (4)$$

증착속도를 계산하기 위해서 농도방정식을 풀어야 한다.

$$v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] \quad (5)$$

본 연구는 아래와 같이 SiH₄의 열분해 반응에 의한



Si의 화학증착에 대한 것이므로 농도를 포함하여 9개의 물리량(속도 3개, 농도 2개, 온도, 압력, k, ϵ)을 9개의 지배방정식(연속방정식, 운동방정식 3개, 농도방정식 2개, 에너지 방정식, k 방정식, ϵ 방정식)으로부터 구해야 한다.

반응기 내의 유체유동은 대칭성을 갖고 있지 않으므로 3차원 계산을 행하였고 차분화 방법으로 검사체적법²⁾을 사용하였다.

속도에 대한 검사체적의 양쪽면에 작용하는 압력구배가 속도의 구동력으로 작용하므로 운동방정식은 압력장이 주어질 때 계산될 수 있으며 압력장이 올바른 값이 아니면 그로부터 계산된 속도장은 연속방정식을 만족치 못할 것이다. 따라서 압력장과 속도장은 커플되어 계산되어야 한다. 즉 한쪽을 추측 또는 가정하여 그것으로부터 다른쪽을 보정하는 추측보정의 과정을 반복하여야 한다. 본 연구에서는 속도장의 가정으로 부터 출발하는 SIMPLER algorithm³⁾을 사용하였다.

유체성질 및 증착속도 계산

점성, 열전도도 모두 온도의 함수^{5,8)}임을 고려하고

$$\mu_i(T) = \mu_{i,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5.8}, \quad k_i(T) = k_{i,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{5.8}$$

$$k_{i,0} = \left(\hat{C}_p + \frac{5}{4} \frac{R}{M} \right) \mu_{i,0} \quad (7), (8), (9)$$

혼합가스⁹⁾임을 고려하여

$$\mu_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}}, \quad k_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i k_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}} \quad (10), (11)$$

여기서는 Φ_{ij} 는 아래와 같다.

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{8^{1/2}} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right] \quad (12)$$

확산계수는 온도와 압력의 함수로 주어진 아래의 식⁹⁾을 사용하였고

$$\frac{PD_{AB}}{(P_{CA} P_{CB})^{1/2} (T_{CA} T_{CB})^{5/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{CA} T_{CB}}} \right) \quad a = 2.745 \times 10^{-4}, \quad b = 1.823 \quad (13)$$

밀도와 열용량 역시 혼합가스임을 고려하였다.

$$\rho_{\text{mix}} = \frac{M_{\text{mix}} P}{RT}, \quad \hat{C}_{p,\text{mix}} = \sum_{i=1}^n x_i \hat{C}_{p,i} \quad (14), (15)$$

증착속도는 농도에 대한 molar flux를 계산하여 Si의 분자량과 밀도로 부터 증착속도를 계산하였다.

$$J_{\text{molar}} (\text{mol/cm}^2 \text{sec}) = -\Gamma \frac{\partial C}{\partial z} \quad (16)$$

$$J_{\text{mass}} (\text{g/cm}^2 \text{sec}) = J_{\text{molar}} \times M_{\text{Si}} \quad (17)$$

$$r_{\text{dp}} (\text{cm/sec}) = \frac{J_{\text{mass}}}{\rho_{\text{Si}}} \quad (18)$$

경계조건

수치적으로 유동장을 해석하기 위해서는 경계지역에 적절한 경계조건을 주어야 한다. 본 연구에서 풀고자 하는 물리량에 따라 경계지역에서 사용된 경계조건을 나타내면 아래와 같다.

1) 속도장

$$\text{유입구: } V = V_{\text{in}}$$

$$\text{출구: } m(\text{H}_2, \text{in}) = m(\text{H}_2, \text{out})$$

벽 : wall function

2) 온도

$$\text{유입구: } T = T_{\text{in}} = 298^\circ \text{K}$$

$$\text{기판: } T = T_{\text{sub}} = 1300^\circ \text{K}$$

3) 농도

$$\text{유입구: } C_i = C_{i,\text{in}}$$

기판 : wall function, diffusion control

$$\text{벽: } \frac{\partial C}{\partial y} = 0$$

3. 계산 결과

그림 2¹⁰⁾에 나타난 바에 따르면 Si의 성장속도나 온도와의 관계는 온도가 증가함에 따라 성장속도가 직선적으로 증가하는 반응율속 구역과 일정온도 이상에서는 온도의 변화에 거의 무관한 확산율속 구역으로 나뉘어짐을 알 수 있다. 본 연구는 적층성장에 대하여 silicon source로서 SiH₄를, 운반가스로서 H₂를 사용하였다. 적층성장에 적절한 성장속도는 보통 0.5~1.0 μm/min 정도이므로 그림 2에 나타난 바와 같이 SiH₄의 경우 그 정도의 성장속도는 대체로 900 °C 이상의 온도에 해당한다. 따라서 대상온도를 1300 °K로 선택하였고 확산율속을 가정할 수 있었다.

반응기 안으로 흘러보내지는 SiH₄와 H₂의 몰농도비는 1:200으로 하였다.

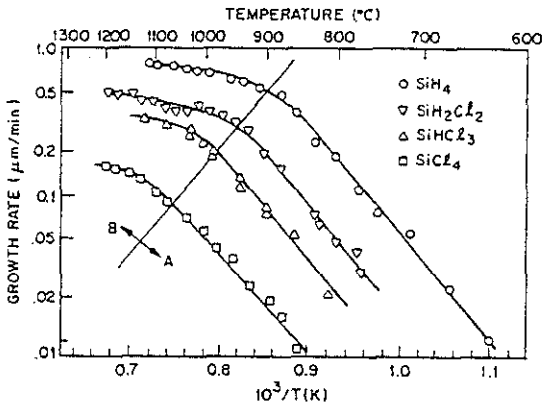


Fig. 2. Temperature dependence of growth rate for assorted silicon source.¹⁶⁾

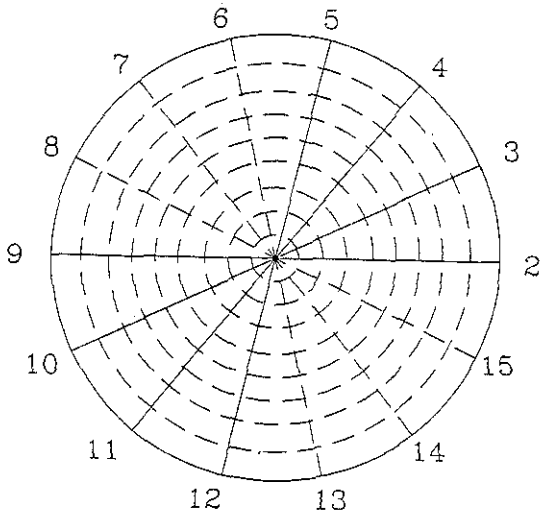


Fig. 3. Substrate.

그림 3은 기판상의 그리드(grid)를 나타낸 것이며 반응기 내에서 번호 2번쪽으로 가스가 분사되고 출구는 그와 180°방향인 번호 9번쪽에 위치한다. 따라서 2-9면, 3-10면, 4-11면, 5-12면으로써 나머지 위치들의 유동과 증착속도를 모두 나타낼 수 있는 면대칭 관계를 갖고 있다.

반응기 크기와 압력의 영향

본 연구는 유동양상이 증착속도와 균일성에 미치는 영향에 대한 연구이므로, 우선 일정유량(반응기내 : 50 lpm)에서 반응기 크기(표 1)에 따라 압력변화가 유동양상에 미치는 영향을 살펴보면 그림 4의 a)와 5의 a)에 나타난 바와 같이 반응기내 압력이 760 torr로 같을때 반응기가 작을 경우(A)는 기판 중앙에서 자연대류 효과가 가장 크게 나타남을 알 수 있고 반응기가 큰 경우(B)는(이하 A, B로 나타냄) 기판 중앙에서 오히려 기판쪽으로 향하는 와류가 생김을 볼 수 있다. 이와 같은 유동의 차이는 증착속도와 균일성에 영향을 줄 것이다. 또한 B의 경우 전체적으로 자연대류 효과가 커서 reference velocity scale을 20 cm/sec로 두었다. 그림 4와 5의 b), c), d)에

Table 1. The dimension of reactor.

	YTOT	ZTOT	ZS	RI
A	13.75	20	10	8.75
B	27.50	40	20	17.50

(cm)

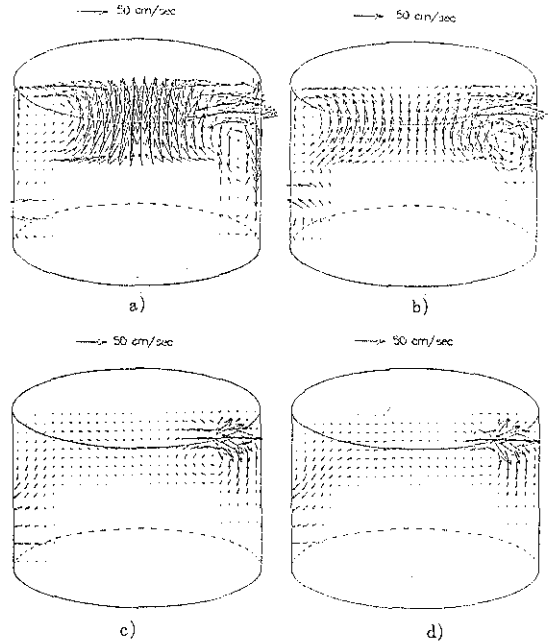


Fig. 4. Velocity profile according to variation of pressure in reactor A.

a) 760 torr b) 100 torr c) 10 torr d) 1 torr

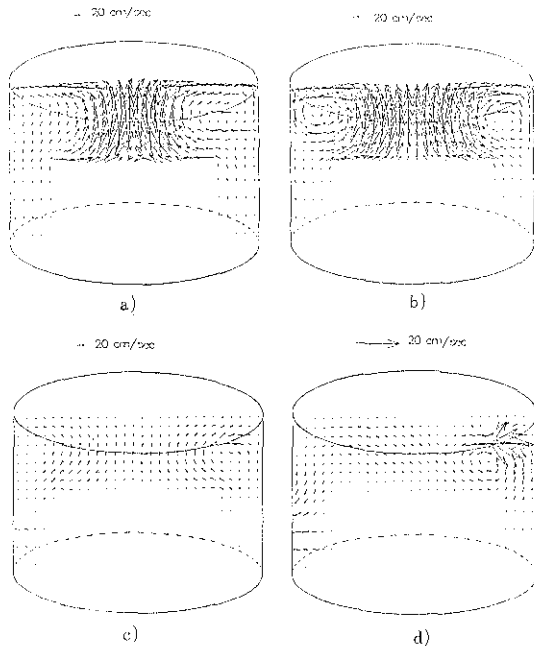


Fig. 5. Velocity profile according to the variation of pressure in reactor B.

a) 760 torr b) 100 torr c) 10 torr d) 1 torr

나타난 바와 같이 압력이 감소함에 따라 A, B 모두 자연대류 효과가 감소함을 나타내고 있고 압력 1 torr로 감소한 d)의 경우 자연대류 효과가 거의 사라짐을 나타내고 있다. 이로부터 계산된 증착속도를 그림 6에 나타내었다. A, B 모두 2-9면 반을 대표적으로 나타내었고 각각의 경우 모두 압력이 감소함에 따라 증착속도는 감소하나 균일성은 향상되는 동일한 양상을 나타내고 있다. 다만 760 torr일때 유동양상을 나타낸 그림 4의 a)와 5의 a)에서 예상할 수 있었던 바와 같이 A의 경우는 기판 중앙부분에서 자연대류 효과가 가장 컸던 결과로 증착속도는 가장 작음을 보이고 있고 B의 경우는 기판 중앙부분에서 기판쪽으로 향하는 와류의 영향으로 그 부분에서의 증착속도가 가장 큼을 보이고 있으므로, 역시 유동양상은 증착속도 및 균일성에 영향을 미치고 있음을 잘 나타내고 있다.

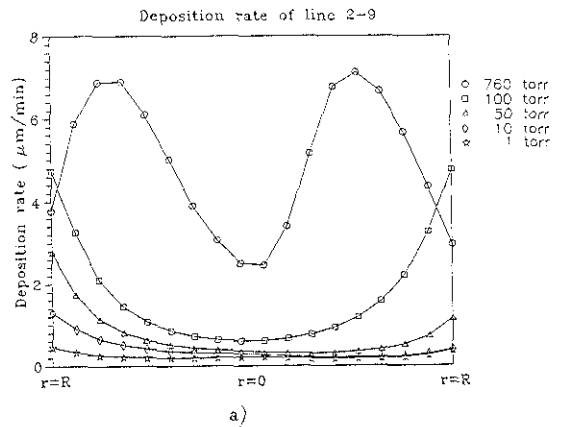
유량의 영향

반응기 B를 대상으로 일정 압력(50 torr)에서 유

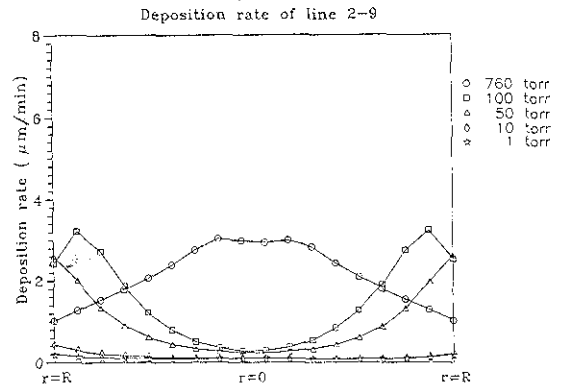
량을 10slpm~200slpm까지 변화시켜 가면서 유량의 변화가 유동양상에 미치는 영향을 계산하였다. 그림 7에 유량의 변화에 따른 유동양상이 나타나 있고 대표적으로 2-9면에 대한 유동장만 나타내었다.

유량이 100 slpm일때와 200 slpm일때 속도 벡터가 너무 크게 나타나 reference scale을 50 cm/sec 및 100 cm/sec로 변화시켰으며, 전체적으로 유량이 증가함에 따라 자연대류 효과가 감소함을 보이고 있다.

유량이 100 slpm, 200 slpm으로 증가함에 따라 자연대류 효과가 현저히 감소하나 분사된 혼합 가스가 반응기 벽을 타고 이동하여 출구쪽의 직상에서 기판 쪽으로 미반응 가스가 이동함을 보이고 있다. 따라서 유량증가에 의한 자연대류 효과 감소의 반대급부로 생긴 이 유동은 증착속도와 균일성에 영향을 미칠 것으로 예측된다. 이 유동의 결과로 생긴 증착속도의 변화를 그림 8에 나타내었다. 유량이 증가함에



a)



b)

Fig. 6. Deposition rate according to the variation of pressure and reactor size.

a) reactor A b) reactor B

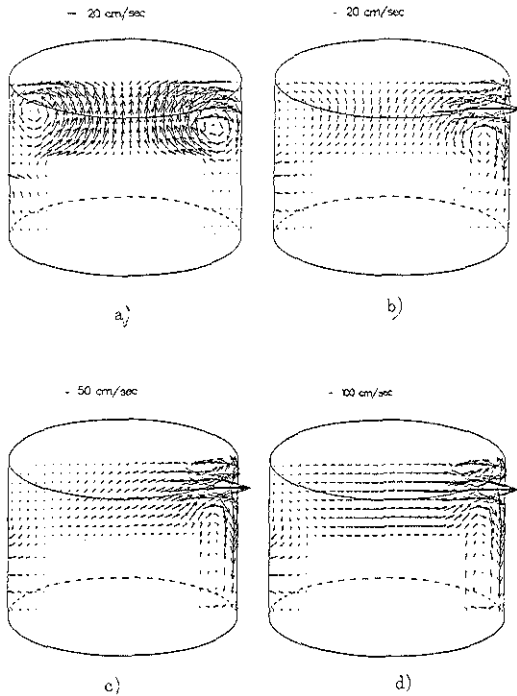


Fig. 7. Velocity profile according to the variation of flow rate in reactor B at 50 torr.
a) 10 slpm. b) 50 slpm. c) 100 slpm. d) 200 slpm.

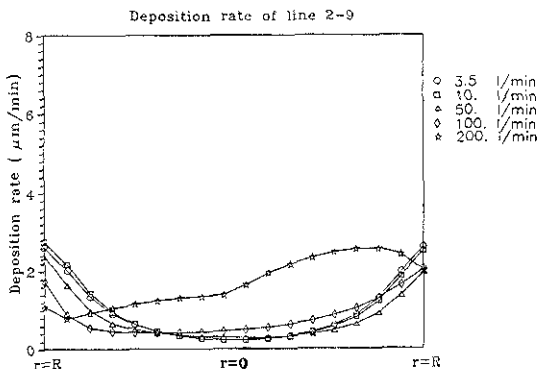


Fig. 8. Deposition rate according to the variation of flow rate in reactor B at 50 torr.

따라 증착속도의 균일성이 향상됨을 보이고 있다. 그러나 200 slpm의 경우, 유동장 그림(그림 7-d)에서

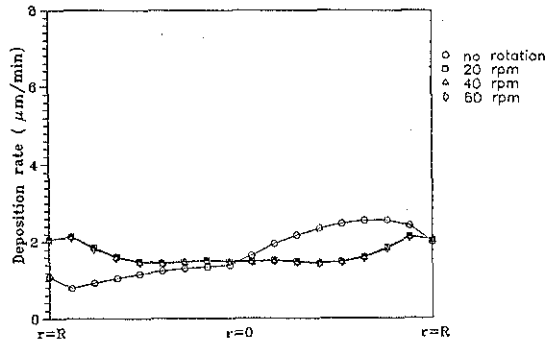


Fig. 9. Change of the deposition rate by the effect of rotation in reactor B at 50 torr, 200 slpm.

예측하였던 바와 같이 출구쪽에서 증착속도가 상당히 증가하여 증착속도의 균일성이 좋지않음을 볼 수 있다. 따라서 200 slpm일때를 대상으로 증착속도의 균일성을 향상시키기 위해 기판을 회전시켜 보았다. 그림 9에 나타난 바에 의하면 기판을 회전시킴으로써 균일성이 현저히 향상되었고, 또한 계산대상이 된 기판 회전속도의 범위에서(20~60 rpm) 기판 회전속도에 따라서는 아무런 영향이 없었다.

4. 결 론

이상의 계산결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 증착속도의 균일성은 자연대류의 발생을 억제할수록 향상된다.
- 2) 자연대류의 효과는 압력이 감소할수록, 유량이 증가할수록 감소한다.
그러나 유량의 지나친 증가는 오히려 균일성을 해친다.
- 3) 기판 회전에 의해서 균일성은 개선될 수 있다.
- 4) 이상에서와 같이 화학증착 반응기 내의 운동량, 에너지, 물질의 전달현상을 모사하여 증착속도를 계산할 수 있었으며, 이 결과는 반응기 설계의 기초자료로 유용하게 쓰일 수 있을 것이다.

Nomenclature

$C_{i,in}$: concentration of species *i* at inlet.

$\hat{C}_{p,i}, \hat{C}_{p,mix}$: heat capacity of species *i* and the mixture

at constant pressure per unit mass.(erg/g^oK)
 C_v : heat capacity at constant volume.(erg/mole^oK)
 D_{AB} : mass diffusivity for a binary system of species A and B.(cm²/sec)
 J_{molar}, J_{mix} : molar flux(mol/cm²sec) and mass flux.(g/cm² sec)
 $k_{i,0}$: thermal conductivity of species i at constant temperature.(erg/cm · sec^oK)
 m : mass.(g)
 M_i, M_{mix} : molecular weight of species i and average molecular weight of the mixture.(g)
 n : number of chemecal species in the mixture.
 P : pressure.(atm)
 P_{ci} : critical pressure of species i.
 q_r, q_θ, q_z : energy flux of r, θ , z direction in cylindrical coordinates.
 R : gas constant.(erg/mole^oK)
 r_{dp} : deposition rate.(cm/sec)
 t : time(sec)
 T_{ci} : critical temperature of species i.
 T_{in}, T_0, T_{sub} : temperature at inlet, constant temperature and temperature on the substrate.
 v : velocity of the mixture at inlet.(cm/sec)
 v_{in} : velocity.(cm/sec)
 v_r, v_θ, v_z : velocity component of r, θ , z direction in cylindrical coordinates.
 x_i, x_j : mole fraction of species ij.
 Γ : general coefficient.
 $\mu_{i,0}$: viscosity of species i at constant temperature.(g/cm · sec)

μ_{mix} : viscosity of the mixture.

ρ_i, ρ_{mix} : density of species i and the mixture.(g/cm³)

Φ : general variable.

5. 참고문헌

1. 최인훈 : 대한금속학회지 제18권 특집 제3호(1980) 213(49)
2. Suhas V.Patankar : *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw-Hill, N.Y.(1980)
3. J.O.Hinze : *Turbulence*, McGraw Hill Series in Mechanical Engineering, McGraw Hill Inc.(1975)
4. L.Prandtl : *Zamm* 5(1925)136
5. W.P.Jones and B.E.Launder : *Int.J.Heat Mass Transfer* 15(1972) 301
6. B.E.Launder and D.B.Spalding : *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineer*(1974) 269-289
7. J.M.Blocher, Jr. *Vapour Deposition*, ed. by C.F. Powell, J.H.Oxley and J.M.Blocher, Jr.(Wiley, New York, 1966) Ch.1.
8. Franz Rosenberger : *Proceedings of the Tenth International Conference on CVD*(1987) 13
9. R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot : *Transport Phenomena*(1984) 24, 257-258, 505
10. F.C.Eversteyn : *Philips Res. Rep.*, 29(1974) 45