

이동현상, 열역학, 미시적 이론연구를 통한 선택적 단결정 실리콘 성장공정의 전산모사

윤종호 · 박상규*

경북 포항시 효자동 산 31번지
포항공과대학교 화학공학과 재료공정연구실
산업과학기술연구소
(1994년 10월 10일 접수)

A Systematic Approach for Selective Epitaxial Growth of Silicon using Transport Phenomena, Thermodynamics, and Microscopic Simulation

Jong-Ho Yun and Sang-Kyu Park*

Laboratory for Advanced Materials Processing(LAMP), Department of Chemical Engineering,
Pohang University of Science and Technology(POSTECH),
Research Institute of Industrial Science and Technology(RIST),
San 31 Hyojadong, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea
(Received October 10, 1994)

요 약 - 차세대 집적회로 제조공정에 있어 핵심기술인 선택적 단결정 실리콘 성장공정에 대한 이동현상, 열역학, 미시적 전산모사를 수행하여 다각적인 분석과 이해를 시도하였다. 첫째, 실리콘 단결정 성장 공정에 가장 많이 사용되는 배럴 반응기(barrel reactor)를 대상으로 유한요소법을 이용하여 이동현상적 이론연구를 수행하였다. 반응기내의 기체속도 분포, 온도분포, SiH_2Cl_2 농도분포를 각각 구하였으며 압력, 기판온도, 총유량, HCl 유량변화 등의 주요공정변수가 증착율과 균일도 지수에 미치는 영향을 고찰하였다. 이러한 연구를 통하여 저온, 저압, 총유량이 많고 첨가되는 HCl 유량이 작은 경우가 균일도 확보를 위하여 적합한 조업조건임을 알수 있었다. 둘째, Si-H-Cl계에 대한 열역학적 평형계산을 수행하여 온도, 압력, 유입기체 조성의 효과를 살펴보았으며 저온, 저압, 그리고 유입되는 기체의 Cl/H비가 낮은 경우가 선택적 실리콘 증착에 적합함을 알수 있었다. 셋째, Monte Carlo법을 이용한 선택적 실리콘 미세박막 성장패턴에 관한 이론연구를 수행하여 종횡비, 재방출, 표면확산에 따른 박막증착 패턴의 변화를 고찰하였으며 표면확산이 선택도 상실 현상의 중요한 원인이 될 수 있음을 발견하였다. 또한 최상의 선택도 확보를 위해서는 낮은 부착계수와 낮은 표면확산계수를 유지해야 됨을 알수 있었다.

Abstract - Selective epitaxial growth process is very important to meet the demanding needs of next-generation ULSIC, especially, for the advanced dielectric isolation. Therefore, in this study, the systematic approach for selective epitaxial growth process was performed using transport phenomena, thermodynamics, and microscopic simulation. First, simulation of reactive fluid dynamics was done to examine transport phenomena in AMT 7700 barrel epitaxial reactor widely used in the semiconductor industry. Gas velocity, temperature, and concentration distributions were obtained by finite element method. And the effect of operating conditions including pressure, substrate temperature, total flow rate, and composition of gas species on the deposition rate and uniformity was studied and discussed in detail. Second, thermodynamic equilibrium study for Si-H-Cl system was conducted and the system behavior depending on pressure, temperature, and Cl/H inlet compo-

*Author to whom correspondence should be addressed

sition ratio was investigated. Third, Monte Carlo simulation was carried out to study the selective deposition pattern profile in the microscopic trench structure. The effect of aspect ratio, re-emission, and surface diffusion on deposited film profile was investigated. It was found that the low sticking coefficient and low surface diffusion coefficient are required to obtain high selectivity.

1. 서 론

신뢰성이 있는 초고집적 회로를 제조하기 위해서는 우수한 회로성능(circuit performance)과 보다 높은 소자집적도(device packing density)가 요구되고 있다. 우수한 회로성능을 얻기 위해서는 소자의 활성성분(active elements)들의 적합한 분리(isolation)가 필요하다. 그러나 대부분의 실리콘 디바이스들은 wiring 및 접합부의 capacitance에 의한 parasitic circuit element 때문에 나타나는 근본적 문제점을 가지고 있는데 이러한 현상은 디바이스가 작아질수록 더욱 심해진다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 연구가 되고 있는 것이 소자 분리기술(isolation technology)이다. 기존의 소자 분리기술은 주로 LOCOS(Local Oxidation of Silicon) 방법으로 이루어져 왔으나 이 공정은 측면확산이나 새부리(bird's beak)의 형성 등의 여러가지 단점들이 내재하기 때문에 submicron 단위의 차세대 집적회로제조를 위해서는 새로운 공정기술의 개발이 필요하다. 현재 보다 우수한 소자 분리기술로서 기존의 LOCOS공정을 대체하기 위하여 가장 연구가 많이 이루어지는 공정중의 하나가 선택적 단결정 성장(Selective Epitaxial Growth: SEG) 공정이다.

선택적 단결정 성장공정은 실리콘과 산화규소의 표면이 동시에 노출되어 있을 경우에 화학반응을 이용하여 실리콘의 표면에만 선택적으로 단결정을 키우는 공정이다. 선택적 단결정 성장공정을 잘 이용하면 latch-up을 감소시킬 수 있으며 작은 분리폭을 얻을 수 있어 집적회로의 밀도를 증가시킬 수 있으며 공정이 간단하다는 장점이 있다. 그러나 이러한 선택적 단결정 성장공정은 여러가지 현상들이 복합적으로 연관되어 나타나므로 단순한 실험만으로는 그 정확한 메커니즘 분석 및 이해가 어렵기 때문에 반응기 전체에 대한 거시적인 이론연구 및 열역학적 측면, 선택적 증착에 관한 미시적 이론연구가 필요하다.

실리콘 단결정 성장 반응기내의 이동현상적 측면의 이론적인 연구는 이미 여러 학자들에 의하여 시도되어 특정 반응기에 대한 기체흐름, 열분포, 농도분포에

관한 보고는 상당히 많다. 현재 실리콘 단결정 성장에 주로 사용되는 반응기 형태는 수평형[1, 2], 수직형[3, 4], 펜케익형(pencake)[5, 6], 배럴형(barrel)[7-9]이 있으며 각각의 반응기에 대한 이동현상적 연구결과 기체유량, 반응기 압력, 서셉터(susceptor) 기울기 및 회전유무, 반응기의 부분적 형태변화, 열확산, 운송기체의 종류 등이 반응기내 이동현상과 실리콘 성장속도에 미치는 영향이 고찰되었다. 특히 기체의 흐름패턴과 증착율에 관한 실험결과와 전산모사에 의한 결과를 비교하여 상당히 유사함을 예시한 보고도 있어 [1, 2, 5-9] 이와 같은 이론적인 접근의 타당성을 입증하고 있다. 또한 전산모사를 통하여 증착된 박막의 균일도를 충분히 예측할 수 있으며 따라서 최적공정 조건을 도출하는데 기여할 수 있다는 보고[3, 5-8]도 있다.

보통 화학증착 반응기 시스템은 기체의 흐름이 있으며 열역학적 평형상태에서 조업되는 것은 아니나 전산모사를 통한 열역학적 이론 계산은 간단히 수행할 수 있으며 중요한 조업변수의 영향에 관한 대략적인 분석이 가능하다. 실리콘 선택적 증착공정의 경우 증착반응의 선택성을 유지할 수 있는 반응기체계, 예를 들면 SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 [10], 또는 HCl 기체의 첨가[11-13] 등을 통하여 이루어져 왔다. 따라서 Si-H-Cl계에 대한 열역학적 평형계산에 관한 연구가 주로 이루어져 여러가지 공정변수에 대한 최종기체성분들의 분압계산에 응용[14-17]되어 왔다.

선택적으로 증착된 실리콘 박막의 형태에 관한 연구는 주로 실험에 의하여 이루어져 왔으며 faceting 현상, 산화막의 undercut 현상과 같은 문제점이 지적 [11, 18]되었으며 선택성 상실의 원인 규명에 관한 연구[12]도 이루어졌다. 반면 실리콘 선택적 증착에 관한 이론적인 접근은 표면에서의 흡착, 탈착, 표면 이동 및 표면화학반응을 고려한 미분방정식을 풀어서 박막패턴을 구한 연구[19]를 제외하면 전무한 실정이다. 따라서 선택적 실리콘 박막성장 기술의 중요성과 잠재력을 고려하면 미시적 이론연구는 시급히 이루어져야 하며 선택도 유지에 필요한 반응 조건의 탐색에 유용하게 사용될 수 있으리라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 이러한 필요성에 의하여 선택적 실리콘 단결정 성장공정을 보다 심층적으로 분석하기 위하여 3가지 측면에서 다각도로 접근하였다. 즉, 이동현상적 측면, 열역학적 측면, 미시적 박막 증착패턴과 같이 3부분으로 분할하여 각각의 현상을 전산모사(computer simulation)를 이용하여 나타나는 주요한 현상들을 살펴보았으며 웨이퍼 규모에서 중요한 증착율과 균일도에서부터 미세구조에서의 증착패턴의 선택도에 이르기까지 광범위한 분석을 시도하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 화학증착 반응기의 이동현상에 관한 이론연구

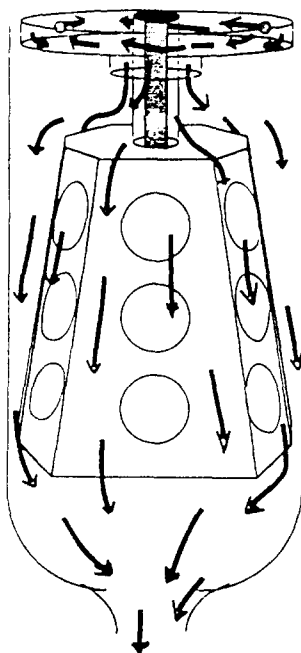
본 연구에서는 반도체 생산업체에서 널리 이용되고 있는 그림 1과 같은 Applied Materials사의 barrel reactor(AMT 7700 Epi reactor) 내부에서의 이동현상에 관하여 전산모사를 수행하였다. 반응기의 형태에 관해서 설명하면, 우선 웨이퍼가 놓여지는 susceptor의 재질은 SiC가 coating된 graphite이며 이러한 sus-

ceptor 6개가 모여서 이루어진 6면의 hexadiagonal 형태이다. 각 susceptor 면은 웨이퍼가 놓여질 수 있도록 약간 경사가 있으며 웨이퍼가 3개씩 놓여져 한번에 총 18개의 웨이퍼가 loading될 수 있다. susceptor는 원통형의 quartz로 된 반응기 벽으로 둘러싸여 있고 quartz window밖으로는 5모듈의 lamp bundle로 가열된다. 원료기체는 반응기 상부에서 유입되어 하부로 내려가면서 lamp에 의해서 가열되어 반응기체로 분해된 후 웨이퍼의 표면에 증착되게 된다.

본 AMT 7700 Epi 반응기를 정확하게 전산모사하기 위해서는 3차원 모델을 이용하여야 하나 컴퓨터의 전산능력 즉, 계산속도와 메모리가 너무 많이 필요하므로 전산모사 시스템을 간소화하고자 육면체의 susceptor를 원추형이며 중심축 대칭(axi-symmetric)이라 가정하였다. 전산모사에 사용된 화학증착 반응기의 개략도는 그림 2와 같다.

2.1.1. 운동량과 열전달 방정식

일반적인 화학증착 조건에서의 반응기 압력은 충분히 높아서(0.1 torr < p < 수 torr) 연속유체의 가정이 유효하며 보통 유체의 흐름이 충분히 느린 영역에서



EPI 7700 CENTER INJECT QUARTZ

Fig. 1. Barrel reactor(AMT 7700) for silicon epitaxy.

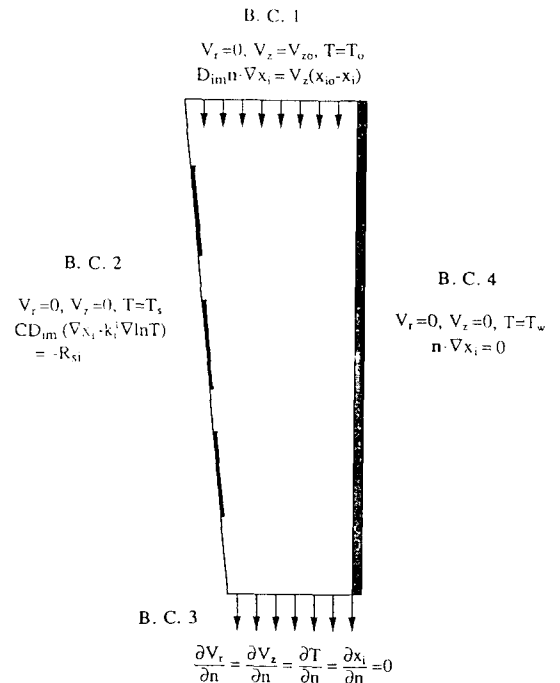


Fig. 2. Schematic diagram of vertical selective epitaxial reactor with boundary conditions specified.

조업되기 때문에 층류(laminar flow)가 형성된다. 기체의 흐름 형태와 열분포를 조사하기 위해서 본 연구에서 고려한 연속방정식은 다음과 같다.

Continuity equation:

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad (1)$$

Momentum balance equation:

$$\rho_0 \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} = \nabla [-PI + \mu(\nabla \mathbf{V} + (\nabla \mathbf{V})^T)] + \delta_0 \beta g(T - T_0) \quad (2)$$

Energy balance equation:

$$\rho_0 C_p \mathbf{V} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + G_R \quad (3)$$

Equation of state:

$$\rho_0 = \frac{PM_w}{RT_0} \quad (4)$$

여기서 T_0 는 기본온도이며 원료기체의 유입온도 T_i 와 같은 것으로 고려하였다. G_R 는 기상에서의 화학반응에 의한 반응열로써 본 연구에서는 반응기체의 성분이 매우 적어 이를 무시하였다. β 는 열팽창계수(thermal expansion coefficient)로서

$$\beta = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (5)$$

와 같이 나타낼 수 있다.

기체속도와 온도에 관한 경계조건은 다음과 같다 (그림 2참조).

$$\text{B.C.1. } V_z = V_{z0}, \quad V_r = 0, \quad T = T_0 \quad (6)$$

$$\text{B.C.2. } V_z = 0, \quad V_r = 0, \quad T = T_s \quad (7)$$

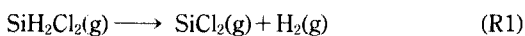
$$\text{B.C.3. } \frac{\partial V_z}{\partial z} = \frac{\partial V_r}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

$$\text{B.C.4. } V_z = 0, \quad V_r = 0, \quad T = T_w \quad (9)$$

운동량 및 열전달 방정식의 해를 구하기 위해서 필요한 점도, 열전도도와 비열 등의 물성치는 이미 알려진 값을 이용하거나 공식에 의해 추정하였다(부록참조).

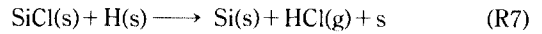
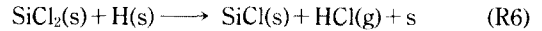
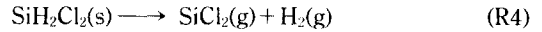
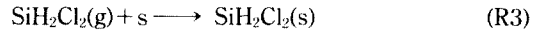
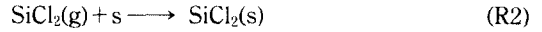
2.1.2. 화학반응식

본 연구에서는 Si 증착을 위하여 SiH_2Cl_2 원료기체를 H_2 운송기체를 이용하여 반응기에 유입하는 시스템을 고려하였다. 반응기 입구로부터 유입된 SiH_2Cl_2 기체는 열에너지에 의해 활성화된 SiCl_2 가 생성되는데 이를 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

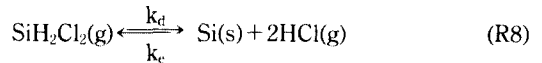


문헌조사에 의하면 기상에서는 SiCl_2 와 H_2 가 생성되는

반응식(R1) 이외에도 여러 생성반응이 함께 일어나지만 SiCl_2 와 H_2 로 분해되는 반응이 주반응임이 밝혀져 있다. SiH_2Cl_2 가 분해되어 형성된 수많은 라디칼과 기상반응 생성물들은 고온으로 가열된 기판으로 전달되어 웨이퍼 표면위에서 화학반응을 일으키는데 본 시스템에서 중요한 표면화학반응은 다음과 같다.



(R7)식에 의한 반응이 실리콘 막막성장의 마지막 반응단계이며 일반적으로 반응식(R6)에 의한 반응이 율속단계인 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 (R1)-(R7)에서 보여지는 복잡하고 많은 기초반응(elementary reactions) 대신에 이들을 종합적으로 내포하여 나타낸 종합반응(overall reaction)



을 이용하였다. 이 종합반응은 가역반응으로서 이에 대한 반응식은

$$R = k_{d0} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_s}\right) C_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} - k_{e0} \exp\left(-\frac{E_e}{RT_s}\right) C_{\text{HCl}}^2$$

과 같다. 여기서 subscript d는 정반응인 SiH_2Cl_2 에 의한 증착반응을 나타내고 e는 역반응인 HCl 에 의한 식각반응을 의미한다. C는 농도(molar concentration)를 나타내며 E는 활성화에너지, k_{d0} 와 k_{e0} 는 각 반응의 pre-exponential factor를 의미한다. 활성화에너지와 pre-exponential factor들은 실험[20]에 의해서 결정된 수치를 사용하였다.

2.1.3. 물질전달방정식

본 연구에서 고려한 반응기체는 SiH_2Cl_2 , HCl , H_2 등 3가지이다. 일반적으로 i기체에 대한 물질전달 방정식은 다음과 같다.

$$0 = \nabla \cdot \mathbf{J}_i + C_i \nabla \cdot \mathbf{V} - \sum_{j=1}^{n_g} \gamma_{ij}^R R_j^R \quad (10)$$

여기서 \mathbf{J}_i 와 X_i 는 i기체성분의 확산 flux와 몰분율이고

γ_j 는 기상에서의 i 성분이 관계한 반응식 j 의 stoichiometric 상수이며 R_j^* 는 기상에서의 j 반응의 반응율이다. 확산 flux J_i 는 농도차에 의한 확산과 열확산(thermal diffusion)으로 나누어질 수 있으며 다성분 확산(multicomponent diffusion)에서는 다음 식을 만족시켜야 한다.

$$\nabla x_i - k_i^T \nabla \ln T = \sum_{k=1}^{n_k} \frac{x_{ik} - x_{ik}^j}{CD_{ik}} \quad (11)$$

식 (11)에서 k_i^T 는 열확산계수이며 D_{ik} 는 binary interactions에 의한 농도확산계수를 의미한다. 보통 반응기체는 운송기체에 비해 매우 소량이 포함되므로(5% 이내) 다성분확산은 다음과 같이 간단한 Fickian 확산으로 나타낼 수 있다.

$$J_i = -CD_{im} (\nabla x_i + k_i^T \ln T) \quad (12)$$

여기서 D_{im} 은 i 성분이 주성분(여기서는 운송기체)속에서의 확산계수이다. (10)과 (11)식의 해는 모든 기체성분의 몰분율의 합이 1이라는 제약, 즉

$$\sum_{i=1}^{n_k} x_i = 1 \quad (13)$$

을 만족시켜야 한다. 따라서 본 연구에서는 SiH_2Cl_2 와 HCl 에 관한 물질전달식만을 고려하였으며 H_2 농도는 (13)식에 의해서 얻어졌다. Subscript 1과 2는 각각 SiH_2Cl_2 와 HCl 에 해당한다. 기상에서의 SiH_2Cl_2 의 분해반응(반응식 R1참조)은 일반적으로 빠르게 일어나므로 무시하였으며 표면에서의 중합반응식 (R8)만을 증착반응으로 고려하였다. 물질전달식에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$\text{B.C.1} \quad D_{im} \frac{\partial x_1}{\partial z} = V_z(1 - x_1) \quad (14)$$

$$D_{im} \frac{\partial x_2}{\partial z} = -V_z x_2 \quad (15)$$

$$\text{B.C.2} \quad C D_{im} (\nabla x_1 + k_1^T \nabla \ln T) = -R \quad (16)$$

$$C D_{im} (\nabla x_2 + k_2^T \nabla \ln T) = R \quad (17)$$

$$\text{B.C.3} \quad \frac{\partial x_i}{\partial z} = 0, \quad i = 1, 2 \quad (18)$$

$$\text{B.C.4} \quad \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0, \quad i = 1, 2 \quad (19)$$

물질전달식의 해를 구하는데 필요한 확산계수 등의 물성치는 부록에 요약하였다.

웨이퍼 표면 각점에서의 실리콘 박막의 증착율은 (R9)식에 의하여 얻어지며 각 웨이퍼의 평균 증착율

$$R_{\text{avg}} = \frac{2}{r_w^2} \int_0^{r_w} R r \, dr \quad (20)$$

에 의해서 계산되는데 r_w 는 웨이퍼의 반경을 의미한다. 균일도 지수(uniformity index) u_i 는

$$u_i = \frac{R_{\text{max}} - R_{\text{min}}}{2 R_{\text{avg}}} \quad (21)$$

과 같이 정의된다. R_{max} 와 R_{min} 은 각각 각 웨이퍼의 최대, 최소 증착율을 의미한다.

2.1.4. 전산모사 방법

본 연구에서 고려한 Elliptic 편미분방정식 형태인 운동량, 열 및 물질전달식의 해를 구하기 위하여 유한요소법(finite element method)을 사용하였다. 앞에서 간단히 언급하였듯이 3차원의 반응기의 형태를 간소화하기 위하여 동심축의 원통형이라는 가정과 중심축 대칭을 가정하여 2차원화하여 계산시간을 적게 들도록 하였다. 또한 계산시간을 줄이고 한번에 많은 메모리가 필요하지 않도록 운동량 및 열전달식과 물질전달식을 분리하여 수치해를 구하였다. 이러한 방법은 특히 저압공정에서 타당한데 예를 들면, 기상반응에 의한 열발생량이 적거나 반응에 의한 몰변화가 무시할 정도로 작은 희석계(dilute system)와 같은 경우에 적용된다.

우선 유체와 열전달식을 연계된 각 경계조건과 함께 푼다. 유체압력(hydrodynamic pressure)을 변수로 고려하여 풀 필요가 없도록 Penalty 방법[21, 22]을 이용하여 계산시간을 단축하였다. Penalty 매개변수는 $10^8 \mu_0$ [22] 값을 가지도록 하였는데 여기서 μ_0 는 기준온도 T_0 에서의 기체의 점도이다. 유체 및 열전달식을 풀어 기체의 속도 및 열분포를 얻은후 이것을 입력 데이터로하여 물질전달식을 풀었다.

유체의 속도가 매우 빠른 경우에 생기는 수치해의 불안정성을 해결하기 위해 널리 쓰이는 Petrov-Galerkin 유한요소법(PGFEM)[23]을 이용하였으며 bilinear basis function을 사용하였다. 전체 계산영역은 600개의 유한요소 즉, 671개의 mesh point 로 나누

어졌다. 유한요소법을 적용한 후에는 원래의 Elliptic 편미분방정식은 비선형 대수방정식(algebraic equation)이 되며 이러한 system은 Newton-Raphson 반복법과 skyline 형태로 array를 저장하여 푸는 Gauss 제거법[24]을 사용하여 해를 구하였다.

2.2. 열역학적 이론 연구

일반적으로 화학증착공정은 화학반응과 전달현상에 의하여 영향을 받으며 조업되기 때문에 비평형 상태지만 화학증착공정에 대한 열역학적 평형계산을 통하여 반응 메카니즘을 유추하거나 주요기체성분과 최대수율을 얻을 수 있는 증착조건을 규명하고 결정 결함의 농도와 다성분 박막들의 조성을 추정하는데 사용될 수 있다. 일정한 온도와 압력에서 평형상태를 산출하는 방법에는 화학양론적 방법과 Gibbs 자유에너지 최소화법이 있다. 화학양론적 방법에서는 관여되는 화학반응들에 대하여 평형상수를 산출하고 각 성분의 반응진행도와 각 원소 및 화합물의 수지식을 연립하여 해를 구하는 방법이다. 본 연구에서 사용한 SOLGASMIX[25]에 응용된 Gibbs 자유에너지 최소화법은 반응기 시스템내에 존재하는 전체반응계에 대해서 원소보존의 법칙을 만족시키면서 Gibbs 자유에너지를 최소화하는 조성을 구하는 방법이다. 이 방법은 고려된 성분들사이의 모든 가능한 반응들을 다 고려하기때문에 여러가지 반응으로 생긴 중간물질(intermediates)들이 모두 고려되는 장점이 있으며 반복(iteration)된 계산을 통하여 Gibbs 자유에너지가 최소가 될때의 기체 및 고상의 조성을 구할 수 있다.

본 연구에서는 thermochemical 데이터타를 이용하여 온도, 압력, 유입기체 조성 등 중요 조업변수의 영향을 선택적 증착에 중요한 Si-H-Cl 시스템에 대하여 분석하였다. 이에 필요한 엔트로피와 엔탈피 등의 열역학적 데이터는 JANAF Table[26]과 기존의 데이터베이스를 이용하였다.

2.3. 미시적 이론 연구

본 연구에서는 0.1에서 수 torr 영역에서 조업되는 저압화학증착 공정을 대상으로 하였으며 이러한 저압화학증착에서는 평균자유행로(mean free path)가 수~수십 마이크로이 되어 1 마이크로 이하의 패턴의 크기에 비해 상당히 크다. 따라서 기체 입자들간의

충돌보다는 입자들과 표면과의 충돌 빈도수가 상대적으로 많아 연속 기체확산모델을 적용할 수가 없으며 이러한 Knudsen흐름 혹은 molecular흐름 영역에서는 기체흐름을 Boltzmann방정식으로 표현할 수가 있다. 그러나 Boltzmann 방정식에 대한 수치해석의 어려움때문에 Monte Carlo(MC)법을 이용하여 미세 박막 패턴에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구는 이미 보고한 증딤힘 전산모사기(step coverage simulator)[27]를 확장하여 기판의 물질에 따른 선택성을 첨가한 것으로 보다 자세한 내용은 이미 보고한 논문을 참고하기 바란다.

2.3.1. 화학증착 메카니즘

선택적 박막증착 공정에서의 반응기체물의 표면과의 상호작용을 살펴보면 다음과 같다. 반응기체 입자들은 열역학적 평형상태에서 무작위운동을 하다가 표면과 충돌하여 표면에 구속이 되면 흡착되었다고 하며 이때 흡착된 기체 입자들을 adatom이라 한다. 이 adatom들은 표면의 어떤 위치에 머무르는 것만이 아니고 이동할 수가 있는데 이를 표면이동(surface migration) 또는 표면확산(surface diffusion)이라 한다. 또한 이 adatom들은 표면에서 탈출할 수도 있는데 이를 탈착(desorption) 혹은 재방출(re-emission)이라 한다. 이러한 adatom들의 표면운동 즉, 재방출과 표면확산을 실리콘과 산화막에 적용한 것이 그림 3이다. 보통 선택적 실리콘 증착은 산화막에 대해서 염소기에 의한 식각율이 증착율에 우선하기 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 산화막에 대하여 부착계수를 0으로 설정하여 증착을 방지하였으며 실리콘 층위에 증착되는 박막은 실리콘 층으로 직접 흡착되어 반응에 참여하는 adatom과 산화막에서 재방출되어 실리콘 층위에 흡착 및 반응에 참여하는

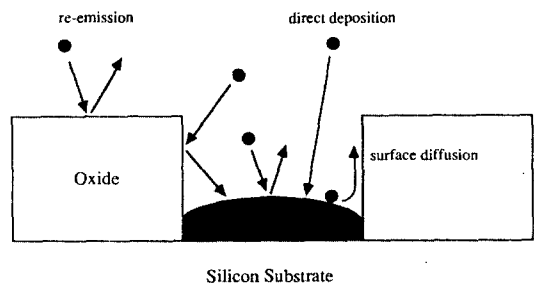


Fig. 3. Illustration of various mechanisms of selective chemical vapor deposition.

adatom 두가지에 의하여 이루어진다. 또한 표면에 흡착된 adatom에 대해서만 표면확산을 고려하였기 때문에 표면이동하여 반응에 참여할 수 있는 adatom은 실리콘 표면위에 흡착된 것으로 한정된다.

2.3.2. 재방출(Re-emission) 메카니즘

일반적으로 재방출 메카니즘은 표면의 구조나 표면의 오염의 정도에 많은 영향을 입는 것으로 알려져 있으나 주로 코사인 재방출 법칙이 많이 이용되고 있다. 코사인 재방출 법칙이란 고체 표면에 입자들이 부딪칠때 굉장히 강한 상호작용에 의해 입사되어 들어온 기체 입자들이 지나는 경로를 표면에 흡착됨과 동시에 모두 잃어버리게 된다는 것이다. 그리고 표면과 수직인 방향을 기준으로하여 재방출되는 각도를 θ 라고할 때 θ 각만큼의 방향으로 재방출 즉, 탈착될 확률이 $\cos \theta$ 에 비례한다는 것이다. 재방출 메카니즘에서 표면에서 흡착되는 입자와 탈착되는 입자의 양은 부착계수(sticking coefficient)를 이용하여 표시할 수가 있다. 여기서 부착계수는 표면에 흡착된 입자수와 총입사되어 들어온 입자수의 비로 정의할 수가 있다. 본 연구에서는 널리 쓰이고 있는 코사인 재방출 법칙과 부착계수를 이용하여 재방출 메카니즘을 고려한 전산모사를 하였다.

2.3.3. 표면 확산 메카니즘

본 연구에서는 표면확산이 선택적 박막 증착패턴에 미치는 영향을 구체적으로 분석하기 위하여 표면확산계수(surface diffusion coefficient)를 이용하여 다음과 같은 표면확산모델을 고려하였다.

한쪽 방향의 길이가 매우 긴 도랑은 2차원으로 가정하여 증착시간에 따른 박막의 증착 패턴을 볼 수가 있는데 이때 이동전선상의 각 점의 위치는 (x_i, z_i) $i = 1, 2, \dots, n$ 로 표시할 수가 있다. 그러나 이 이동전선위를 움직이는 변수를 ξ 로 정의할 때 2차원 profile을 1차원으로 mapping할 수가 있다. 이때 주의할 점은 각점들간의 거리는 1차원 좌표계에 고려되어야 한다는 점이다. 즉, 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$|\xi_i - \xi_{i-1}| = \sqrt{(x_i - x_{i-1})^2 + (z_i - z_{i-1})^2} \quad i = 1, 2, \dots, n \tag{22}$$

이러한 1차원 string상에서 흡착, 재방출 및 표면확산을 고려한 adatom에 관한 식은

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 n_s}{\partial \xi^2} + R_{ads} \tag{23}$$

과 같이 쓸 수 있다. 식 (23)에서 D_s 는 표면확산계수, R_{ads} 는 총흡착속도이고 n_s 는 adatom의 number density이다. 식 (23)으로부터 표면에 반응입자들이 흡착되어 표면확산계수만큼 이동한 후의 adatom의 농도를 알 수 있으며 이로부터 각 점에서의 박막의 성장율이 결정되게 된다.

2.3.4. Monte Carlo 법을 이용한 선택적 박막증착에 관한 전산모사

앞서 기술한 3가지 화학증착반응 메카니즘 즉, 직접증착(direct deposition), 재방출, 표면확산 메카니즘을 포함하는 모델에 대하여 Monte Carlo법을 이용하여 선택적 박막증착패턴에 관한 전산모사를 수행하였다.

Monte Carlo법의 계산과정을 설명하면 다음과 같다. 초기 도랑 형태를 설정한 후 무작위수를 생성하여 윗 경계(upper boundary)에서의 출발점을 결정하고 Maxwell 분포에 의한 등방적 기체입자 운동을 가정

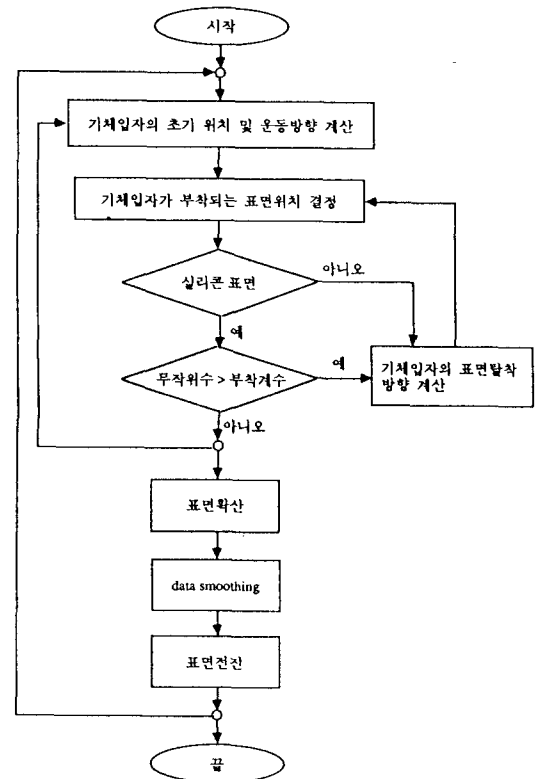


Fig. 4. Flowchart for selective deposition profile simulation using the Monte Carlo method.

하여 입자운동 각도를 계산한다. 이렇게 구한 초기 위치와 운동각도에 의하여 가시선 방향으로의 접점(intersection point)을 계산한다. 이 접점이 실리콘 표면에 속할 경우는 다시 생성된 무작위수와 주어진 부착계수를 이용하여 재방출 여부를 결정하며 만약 재방출할 경우에는 또 다른 무작위수를 생성시켜 재방출 각도를 결정하게 된다. 또한 접점이 산화막에 속할 경우 또다른 무작위수를 생성시켜 재방출 각도를 결정하게 된다. 그러나 입자가 전산영역의 오른쪽 또는 왼쪽 경계(right or left boundary)에 도달할 경우 시스템의 대칭성을 고려하여 거울반사에 의한 재방출 각도를 구한다. 이러한 과정을 50만개의 입자들에 대하여 반복하여 수행하고 각 입자들의 실리콘 표면위에 부착된 위치가 결정되면 주어진 표면확산 계수를 이용하여 표면확산 방정식을 풀어 표면확산 후의 입자들의 재분포된 위치를 결정한다. 최종적으로 2차 polynomial을 이용하여 부착된 기체입자수를 smoothing하고 이를 도랑입구 부근의 평탄한 표면에 흡착되었다가 탈착된 입자수와 비교함으로써 증착속도로 환산한다. 그리고 각 점에서의 증착속도와 이동표면의 궤적을 추적하는 string법을 이용하여 표면 전진이 이루어지고 새로운 표면 profile을 구한다. 이러한 과정을 각 시간 간격마다 반복하여 최종적으로 증착된 박막패턴을 구한다. 이와 같은 선택적 박막 증착 모델에 대한 전산모사 과정의 흐름도(flowchart)는 그림 4과 같다.

3. 전산모사 결과 및 고찰

3.1. 이동현상에 관한 이론연구

그림 2의 반응기 구조에 대하여 압력, 기판온도, 총유량, HCl 유량을 변화시키면서 증착율과 균일도 지수를 계산하였다. 계산에 사용된 기본조건과 조사한

Table 1. Basic parameter values and the range of parameters examined

Symbol	조업변수	기본조건	실험범위
P	압력	25 torr	25~100 torr
Q	총유량	40.2 slm	20.2~100.2 slm
T _s	기판온도	1123 K	1023~1223 K
T ₀	유입온도	298 K	—
T _w	반응기 벽온도	673 K	—
Q _{HCl}	HCl유량(입력조성)	200 sccm	0~400 sccm

실험범위를 Table 1에 나타내었다.

그림 5(a)는 국부적인 기체 흐름(local gas flow)의 크기와 방향을 나타낸 것으로 기체속도는 유입부에서 가장 낮으며 반응기 벽과 susceptor사이의 거리가 줄어들수록 기체속도가 증가하는 것을 알수 있다. 그리고 그림 5(b)는 반응기 내부의 온도분포를 나타낸 것으로써 상온으로 주입된 반응기체들이 반응기를

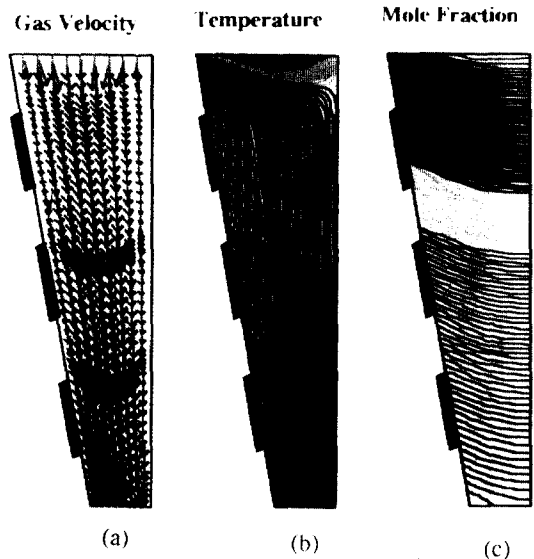


Fig. 5. (a) Gas velocity, (b) temperature, and (c) mole fraction distribution in the barrel reactor.

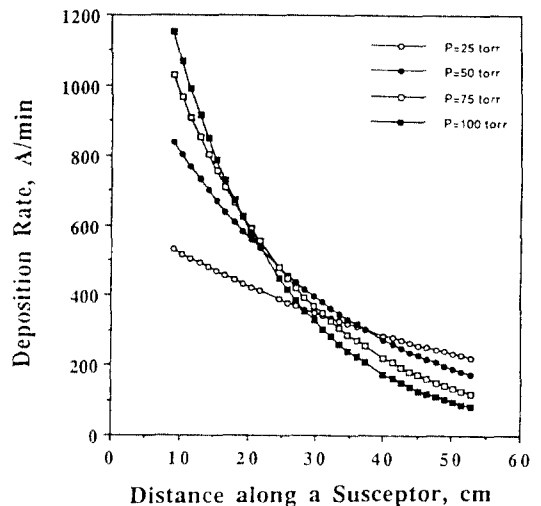
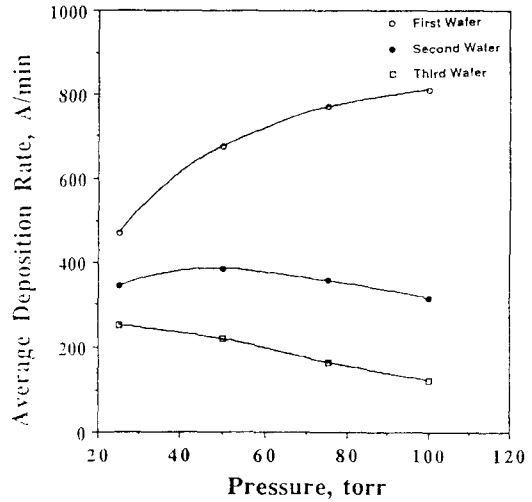


Fig. 6. Deposition rate along a susceptor for various pressures.

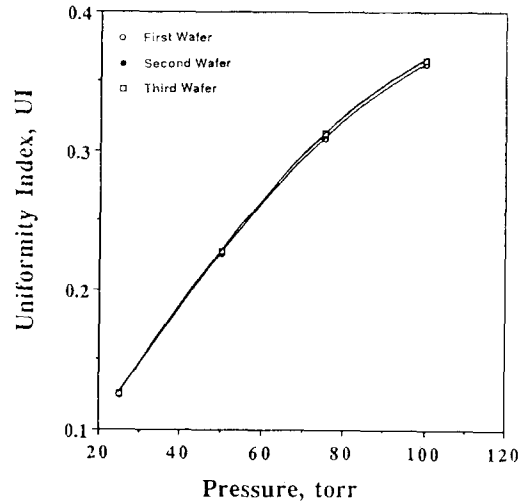
통과하면서 susceptor에 의해 급격히 가열되는 것을 알 수 있다. 그림 5(c)는 반응기 내부에서의 SiH_2Cl_2 의 몰분율을 나타낸 것으로서 반응기 입구에서 가장 농도가 크며 반응기를 지나면서 SiH_2Cl_2 이 고갈됨을 알 수 있다.

그림 6은 25, 50, 75, 100 torr의 압력에서 세개의 웨이퍼 각점에서 증착율을 나타낸 것이다. 우선 기본조건인 25 torr에서 살펴보면 기체의 흐름방향으로 SiH_2Cl_2 성분이 웨이퍼에 계속 증착되므로 이에 의한 SiH_2Cl_2 의 감소로 인하여 증착율은 계속 감소하였다. 따라서 웨이퍼내에서의 증착율도 달라지게 되며(intra-wafer uniformity) 각 웨이퍼사이의 증착율도 다르게(interwafer uniformity) 나타난다. 이러한 균일하지 못한 증착율은 압력이 증가할수록 뚜렷하게 나타나는데 이는 반응기의 확산계수 D_{im} 이 반응기 압력 P에 역비례하기 때문이다. 즉, 반응기 압력이 증가할수록 확산에 의한 물질전달율보다 반응율이 더 우세하게 작용하는 확산율속(diffusion rate limited)이 되어 반응물 고갈현상이 더욱 뚜렷해지기 때문이다. 또한 그림 6에서 반응기 압력이 높을수록 증착율이 증가하는 것은 압력이 높을수록 증착할 수 있는 SiH_2Cl_2 의 성분이 많기 때문이다. 하지만 압력이 증가할수록 증착율이 증가하는 것은 유입구에 가까워 SiH_2Cl_2 성분이 충분히 많은 첫번째 웨이퍼에 대해서 두드러지게 나타나는 현상이며 압력의 증가에 따라 확산에 의한 물질전달이 감소하게 되는 상호 상충효과(compensation effect)에 의하여 두번째와 세번째 웨이퍼에서는 대체적으로 압력이 증가하여도 증착율은 감소하는 경향을 보인다.

집적회로의 소자제조시 적절한 박막의 두께가 요구되는데 웨이퍼내 혹은 각 웨이퍼에 균일하지 않은 박막이 증착될 경우 소자작동시 여러 문제점이 파생될 수 있기 때문에 균일도를 향상시키는 것이 중요하다. 이런 측면에서 볼때 증착율은 조금 낮더라도 전체적으로 균일도를 향상시킬 수 있는 저압에서 조업하는 것이 바람직하다. 그림 7(a)는 압력에 따른 각 웨이퍼에서의 평균 증착율을 나타낸 것으로서 반응기 유입부에 가까운 첫번째 웨이퍼에서는 압력이 증가할수록 평균증착율이 증가하나 세번째 웨이퍼에서는 압력 증가에 따라 물질전달율속 때문에 증착율이 감소하는 것을 알 수 있다. 두번째 웨이퍼에서는 위에서 언급한 상충효과에 의하여 50 torr까지는 압력의 증가에 따라



(a)



(b)

Fig. 7. (a) Effect of pressure on the average deposition rate on three wafers and (b) effect of pressure on the uniformity index, UI on three wafers.

증착율이 약간 증가하나 더욱 증가시키면 증착율은 감소하였다. 그림 7(b)는 웨이퍼내(intra-wafer)의 균일도 지수를 나타낸 것으로서 압력이 증가할수록 균일도 지수는 세 웨이퍼 모두 증가하는 것으로 나타났다. 여기서 주의해야 할 사항은 균일도 지수는 값이 클수록 증착율이 균일하지 않은 것을 의미한다. 따라서 압력이 증가할수록 균일도가 상당히 나빠지는 것을 알 수 있다.

그림 8은 1023~1223 K 사이의 기판온도에서 웨

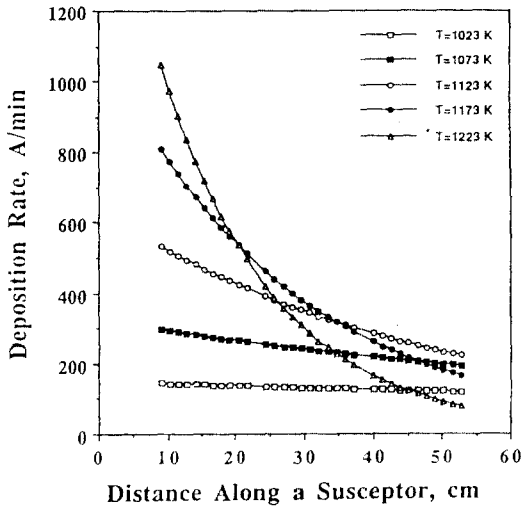


Fig. 8. Deposition rate along a susceptor for various substrate temperatures.

이퍼의 각 점에서의 증착율을 보여주는데 온도가 증가할수록 증착율은 증가하다가 1173 K 이상에서는 온도증가에 따라 반응율이 증가하여 반응물 고갈현상이 나타나므로 두번째와 세번째 웨이퍼에서 온도가 낮은 경우보다 오히려 증착율이 감소하였다. 그림 9(a)는 각 웨이퍼에서 평균증착율과 1/T의 관계를 나타낸 Arrhenius plot으로서 첫번째 웨이퍼에서는 온도가 증가할수록 증착율이 증가하나 증착율의 증가율은 점차로 감소하는데 이는 반응율의 증가로 인한 물질 전달이 율속단계가 되기 때문이다. 이 그림은 중요한 의미를 지니는데 보통 어떠한 반응시스템의 유효 활성화에너지(Effective activation energy) E_a 를 측정할 경우 정확한 E_a 수치를 얻기 위해서는 표면반응이 율속인 조업조건 영역에서 측정해야 한다는 것이다. 그림 9(a)의 두번째와 세번째 웨이퍼의 경우 더욱 악화되어서 고온 영역에서 E_a 가 (+) 값이 아니고 오히려 (-) 값을 갖는 것 처럼 보이는데 이는 온도 증가에 따라 반응율이 더욱 빨라져서 첫번째 웨이퍼에서 대부분의 반응물이 증착되는 반응물 고갈현상이 심화되기 때문이다. 그림 9(b)는 온도변화에 따른 균일도 지수의 변화를 나타낸 것으로서 온도가 증가함에 따라 균일도가 나빠지는 것을 알 수 있다. 그러므로 증착율은 조금 낮더라도 Si 단결정을 성장시킬 수 있는 온도범위에서 최저온도를 유지하는 것이 균일

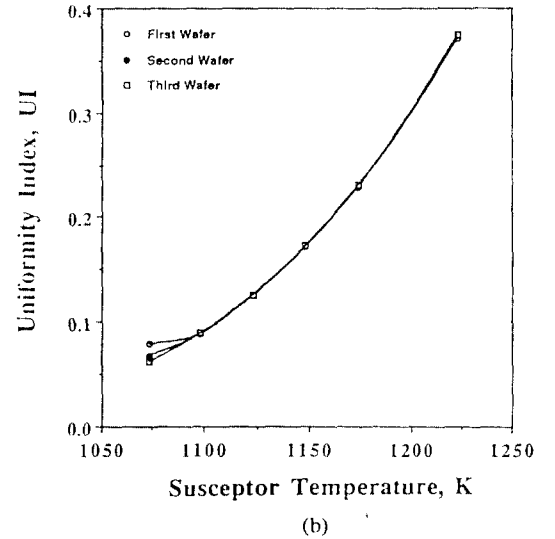
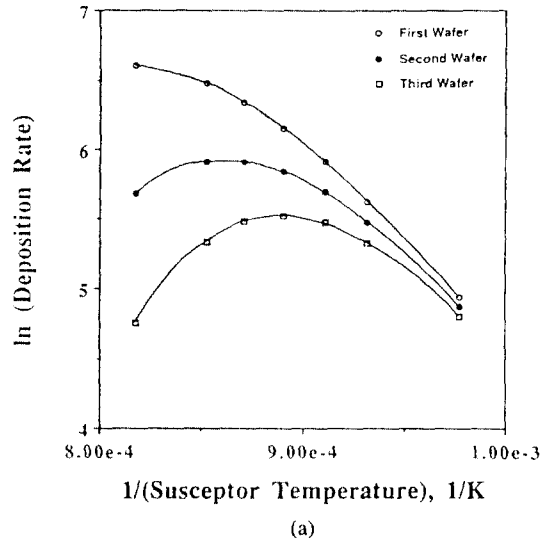


Fig. 9. (a) Arrhenius plot of average deposition rate as a function of susceptor temperature and (b) effect of susceptor temperature on the uniformity index, UI on three wafers.

도를 유지한다는 측면에서 바람직하다는 것을 알 수 있다.

그림 10은 기체의 총유량을 변화시키면서 각 웨이퍼에서의 증착을 변화를 보여주는 그림으로서 유량이 증가할수록 세 웨이퍼 모두 증착율은 증가하며 증착 profile은 더 균일해지는 것을 알 수 있다. 이는 총 유량이 증가할수록 강제대류(forced convection)에

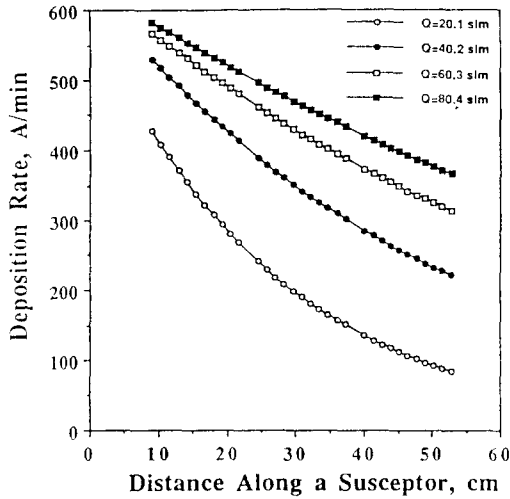


Fig. 10. Deposition rate along a susceptor for various flow rates.

의한 반응물이 더 많이 공급되어 그만큼 반응물의 고갈현상을 방지하기 때문이라 생각된다. 이러한 현상은 그림 11(a)와 (b)의 총유량의 변화에 따른 평균 증착율과 균일도 지수에 주는 영향을 관찰함에 의해서 더 뚜렷이 알 수 있다. 그러나 여기서 주목해야 될 사항은 총유량의 증가에 따라 증착율과 균일도가 향상되는 정도는 무한히 증가하는 것이 아니라 점차로 그 향상되는 비율이 감소한다는 사실이다. 따라서 어느 정도 이상의 유량의 증가는 증착율이나 균일도를 향상시키지 못할뿐더러 반응물 기체의 수율(yield) 측면에서 바람직하지 못하다.

단결정 Si 박막의 선택적 증착을 위하여 HCl 기체가 사용되는데 이러한 HCl 기체 조성의 영향을 조사하기 위하여 HCl 유량을 0~400 sccm 범위에서 변화시키며 증착율의 변화를 살펴보았다. 여기서 총유량과 SiH_2Cl_2 의 유량은 고정시켰기 때문에 HCl 유량의 변화는 곧 HCl 조성변화를 의미한다. HCl 성분이 증가하면 그만큼 Si 박막을 식각시키기 때문에 그림 12에서 볼 수 있듯이 HCl 조성증가에 따라 증착율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 그림 13(a)는 HCl의 조성변화에 따른 평균증착율의 변화를 나타낸 것으로 HCl 첨가에 따른 절대적인 증착율의 변화는 첫번째 웨이퍼가 제일 큰 것으로 나타났다. 그림 13(b)는 균일도 지수를 나타낸 것으로 300 sccm을 제외하고는 대체로 HCl 조성이 증가함에 따라 악화되는

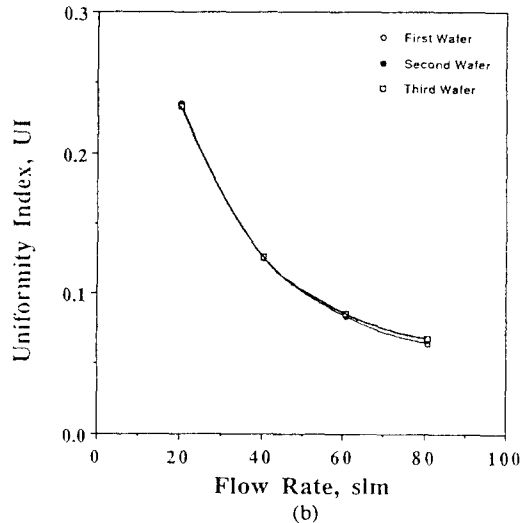
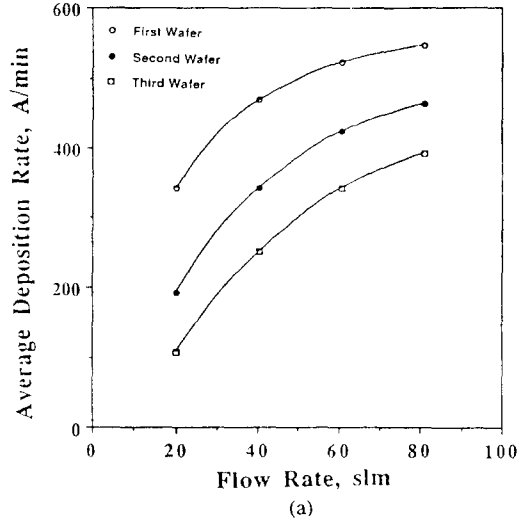


Fig. 11. (a) Effect of flow rate on the average deposition rate on three wafers and (b) effect of flow rate on the uniformity index, UI on three wafers.

것으로 나타났으며 이에 대한 이유는 좀 더 자세히 연구할 필요가 있다.

3.2. 열역학적 이론연구

Si-H-Cl 계에 대한 열역학적 연구에 대한 결과는 평형 Si/Cl비를 Cl/H비와 온도와 압력의 함수로 나타냄으로써 분석할 수 있다. 본 고에서는 2차원 contour plot과 3차원 plot을 모두 사용하였는데 2차원

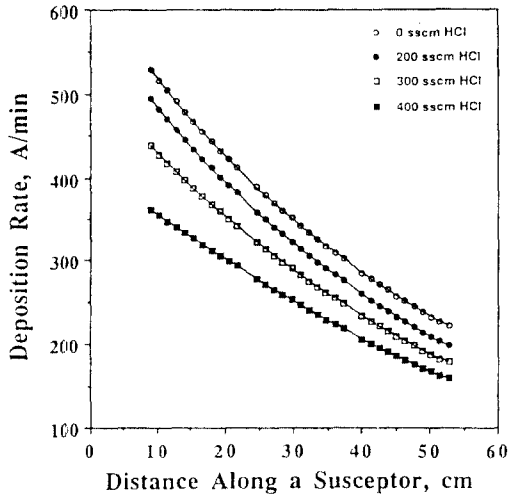


Fig. 12. Deposition rate along a susceptor for various HCl flow rates.

contour plot은 정량적인(quantitative) 분석을 할 수 있는데 비해 3차원 plot은 정성적인(qualitative) 분석을 가능하게 하여 전체적인 경향을 관찰할 수 있다.

그림 14는 압력이 25 torr일때 평형상태에서의 Si/Cl 비율 온도와 Cl/H 비의 함수로 표현한 것이다. 특히 저온이고 높은 Cl/H 비인 경우와 고온이면서 낮은 Cl/H 비인 경우에 곡선이 비교적 평평한 데 이러한 영역이 바로 실리콘 증착시 증착율이 온도나 유입기체에 덜 민감한 조업영역이다. 반대로 고온이고 Cl/H 비가 높은 경우에는 민감하게 변화하기 때문에 실제조업 조건으로서는 적합하지 않다고 생각된다. 고온이고 Cl/H 비가 낮은 경우에 Si/Cl의 값이 낮으며 곡선이 편평한 것으로 보아 이러한 변수영역에서 조업하는 것이 바람직하다고 할 수 있다. 그 이유는 낮은 Si/Cl비가 높은 증착율과 유입기체가 효율적으로 이용되는 것을 의미하기 때문이다. 그러나 고온에서는 solid state diffusion이 보다 활발히 일어날 것을 감안하면 곡선이 약간 편평하지 않지만 고온에서의 경우와 같이 낮은 Si/Cl 값을 얻을 수 있는 저온, Cl/H 값이 낮은 경우가 더욱 바람직하다고 생각된다.

그림 15는 온도가 850°C 일때 평형상태에서의 Si/Cl 비를 압력과 Cl/H 비의 함수로 표현한 것이다. 그림 15로부터 Si-H-Cl 계가 압력변화에 민감하지 못하며 Cl/H비가 낮은 경우에 유입기체가 효율적으로 이용된다는 사실을 알 수 있다.

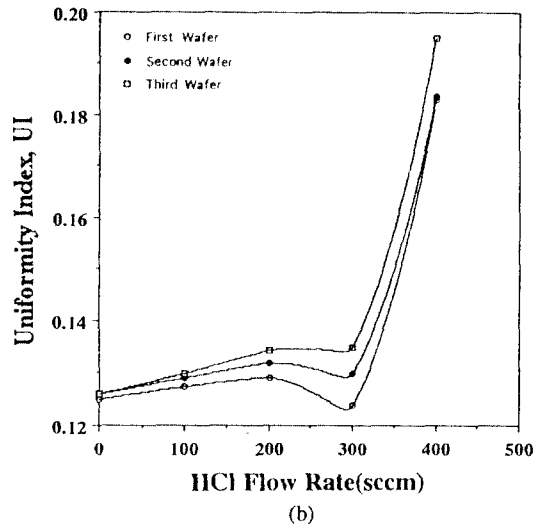
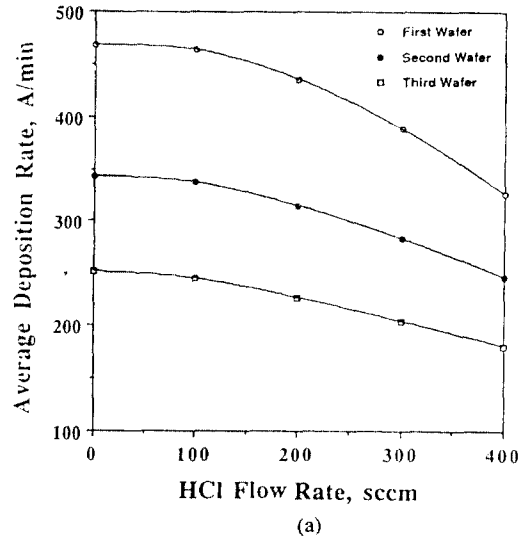


Fig. 13. (a) Effect of HCl flow rate on the average deposition rate on three wafers and (b) effect of HCl flow rate on the uniformity index, UI on three wafers.

그림 16은 850°C, SiH₂Cl₂ 200 sccm, HCl 325 sccm, H₂ 40 slm에서 5~200 torr영역에서 압력을 변화시키면서 기체성분의 변화를 살펴본 것이다. 평형상태에서 H₂와 HCl 기체가 주요성분이고 그 외에 낮은 압력에서는 SiCl₂, SiHCl₃, SiCl₃, SiCl₄, SiH₂Cl₂, H 순으로 그리고 높은 압력에서는 SiHCl₃, SiCl₂, SiCl₄, SiH₂Cl₂, SiCl₃, H 순으로 많은 것으로 나타났다. 특히 H와 SiCl₂는 압력이 낮아질수록 조성이 증가하는 것으로 나타

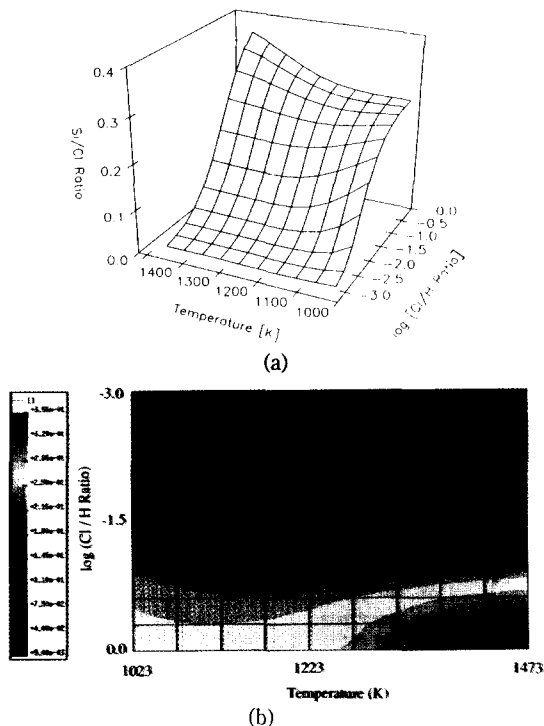


Fig. 14. (a) 3-D plot and (b) contour plot of Si/Cl ratio as a function of Cl/H ratio and temperature at P=25 torr.

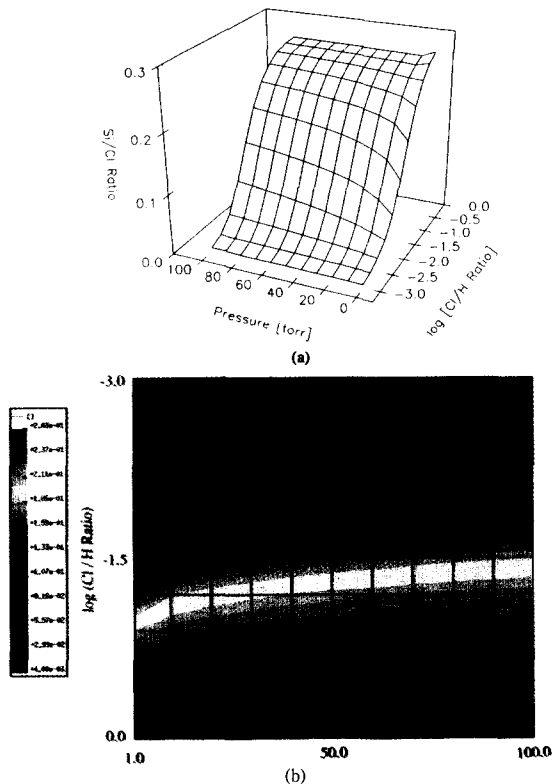


Fig. 15. (a) 3-D plot and (b) contour plot of Si/Cl ratio as a function of Cl/H ratio and pressure at T=850°C.

났는데 H의 양이 증가할수록 SiO₂ 표면의 passivation에 의해서 선택적 화학증착이 잘 일어난다는 측면에서는 저압공정이 더 바람직하다고 볼 수 있다. 결론적으로 저압이며 Cl/H 비가 낮은 경우가 좋다고 할 수 있으나 여기서 주의할 점은 Cl/H 비를 낮게 유지하면서 압력을 낮추려면 SiH₂Cl₂ 유입량을 줄여야 하는 것을 뜻하므로 Si(s) 증착율이 낮아질수도 있다는 것을 고려해야 한다. 또한 H₂의 유입량을 감소시킴에 의하여 압력을 줄이려고 한다면 Cl/H비가 증가하기 때문에 바람직하지 않다. 그러므로 열역학적 평형상태 결과를 실제 공정의 향상을 위해서 응용하고자 할때 이러한 제반사항을 주의깊게 고려하여야 한다는 것을 부언한다.

3.3. 미시적 이론 연구

미시적 관점에서 고찰한 박막증착 패턴에 관한 이론연구는 부착계수(sticking coefficient)와 표면확산계수(surface diffusion coefficient) 2가지를 인자로 이

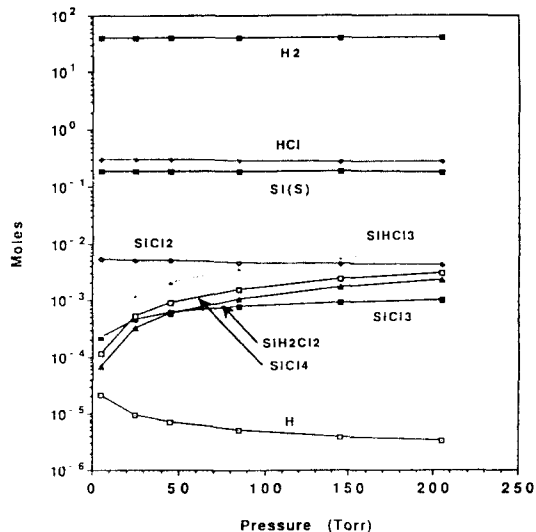


Fig. 16. Equilibrium molar composition at 850°C, SiH₂Cl₂ 200 sccm, HCl 325 sccm, and H₂ 40 slm.

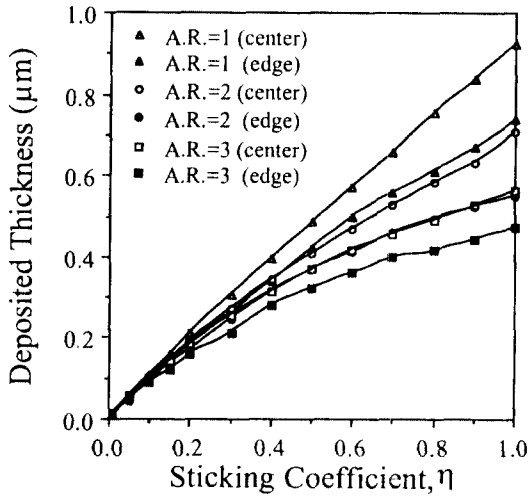


Fig. 17. Effect of sticking coefficient on deposited film thickness at center point and edge point on trench bottom side for various aspect ratios.

용하였으며 초기 기하학적 형태를 나타내는 종횡비 (aspect ratio)는 초기 도랑의 깊이와 폭의 비로 정의하였다.

그림 17은 실리콘과 산화막의 서로 다른 층(layer)으로 이루어진 종횡비 1, 2, 3인 도랑에서의 부착계수에 따른 도랑바닥의 중앙점과 가장자리에서의 증착된 박막두께를 나타내고 있다. 그림 17을 살펴보면 실리콘층의 부착계수가 큰 지점에서는 중심부가 가장 볼록한 형태를 나타낸다. 그러나 실리콘층의 부착계수가 감소할수록 가장자리에서의 증착된 박막의 두께가 중심점에서의 두께에 근접함을 알 수 있다. 이러한 현상은 부착계수가 감소할수록 실리콘 표면층의 표면농도가 보다 균일하게 되기 때문에 나타난다고 생각되며 따라서 부착계수가 작은 경우에 더욱 편평한 (flat) 선택적 박막 증착패턴을 얻을 수 있음을 의미한다. 그리고 부착계수가 큰 영역에서 종횡비가 커질수록 도랑내부의 가장자리와 중심점에서의 증착된 박막두께의 차가 감소함을 알 수 있다. 이것은 종횡비가 커질수록 반응물이 산화막 표면 즉, 도랑옆벽면과의 흡착 및 재방출과 같은 상호작용이 많아져서 반응물의 재분배 효과를 촉진하기 때문으로 생각된다. 또한 부착계수가 작은 경우에는 종횡비에 관계없이 거의 동일한 박막 두께와 증착패턴이 얻어짐을 알 수

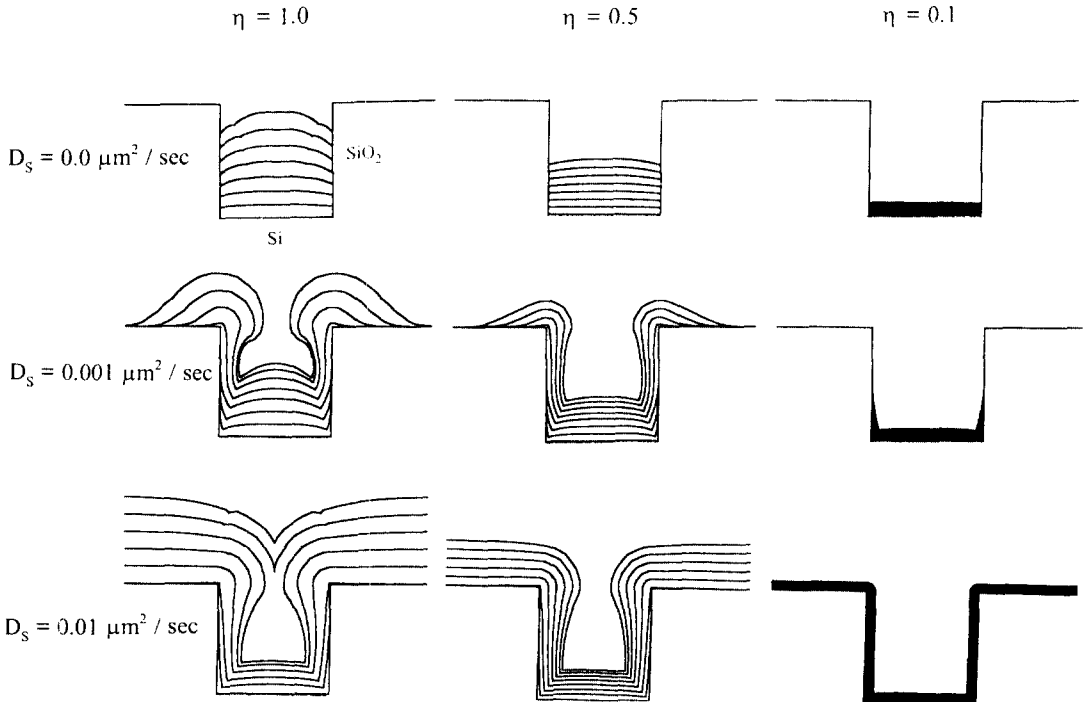


Fig. 18. Selectively deposited film profiles for various sticking coefficients and surface diffusion coefficients.

있다.

그림 18은 산화막의 부착계수가 0.0인 경우에 실리콘 층의 부착계수를 1.0, 0.5, 0.1로 변화시키면서 표면확산계수의 영향을 살펴본 것이다. 표면확산계수가 0.0인 경우 부착계수의 감소에 따라 증착된 박막 패턴이 보다 편평해짐을 확인할 수 있다. 그러나 표면확산계수가 증가할수록 옆벽면으로의 반응물의 이동이 많아져서 선택도 상실(selectivity loss) 현상이 나타나고 있다. 특히 표면확산계수가 $0.01 \mu\text{m}^2/\text{min}$ 인 경우는 거의 전면증착에 가까운 박막증착 패턴을 나타내고 있다. 즉, 급속한 반응물의 표면이동으로 인하여 산화막위에 실리콘 층이 형성됨으로서 산화막이 더 이상 증착을 억제할 수 있는 역할을 할 수 없게 됨을 알 수 있다.

이와 같은 미시적 이론연구 결과를 종합하면 표면확산이 재방출에 비하여 선택도 상실에 보다 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있었으며 이러한 선택도 상실현상은 근본적으로 실리콘과 산화막 표면에 흡착한 반응물의 농도 차이에 의하여 나타남을 알 수 있었다. 따라서 선택도 유지를 위해서는 보다 작은 부착계수를 유지하면서 과도한 표면확산은 피할 수 있는 공정조건영역에서 조업을 수행하여야 한다.

4. 결 론

차세대 집적회로 제조에 필수적인 기술인 선택적 단결정 실리콘 성장 기술에 대한 반응기 규모에서 미세박막 증착패턴에 이르는 광범위한 이론적 연구를 통하여 여러가지 공정변수의 효과를 살펴보았다. 실리콘 단결정 성장에 주로 사용되는 Barrel reactor (AMT 7700 Epi reactor) 에 대한 이동현상적 이론연구와 Si-H-Cl 시스템에 대한 열역학적 이론연구를 수행하였으며 미시적 이론연구를 통하여 선택적 박막 성장에 관한 메카니즘을 규명하였다.

Barrel reactor(AMT 7700 Epi reactor)에 대한 거시적 이론연구를 통하여 반응기내 기체속도분포, 온도분포, SiH_2Cl_2 농도분포를 구하였으며 압력, 기판 온도, 총유량, HCl 유량의 효과를 살펴보았다. 기체속도(gas velocity)는 유입부에서 가장 느리고 반응기 벽과 susceptor사이의 거리가 줄어들수록 증가하였으며 상온으로 주입된 반응기체들이 반응기를 통과하면서 susceptor에 의해 급격히 가열되었다. 그리고

SiH_2Cl_2 의 농도는 반응기 입구에서 가장 크며 반응기를 통과하면서 고갈됨을 알 수 있었다. 압력이 증가함에 따라 susceptor에서 멀리 떨어진 지점일수록 증착율은 낮아졌으며 반응기 유입부에 가까운 웨이퍼만 증착율이 증가하였고 웨이퍼 위치에 관계없이 균일도 지수는 악화되었다. 온도가 1023~1223 K 범위에서 증가할 경우에 증착율은 증가하나 1173 K 이상인 경우에는 세장의 웨이퍼중에서 두번째와 세번째 웨이퍼에서 오히려 증착율이 감소하였다. 각각의 웨이퍼에 대한 평균증착율을 Arrhenius plot해 본 결과 온도가 증가할수록 증착율이 증가하나 증착율의 증가율은 감소하였으며 온도증가에 따라 균일도 지수는 악화되었다. 기체의 총유량을 증가시켰을 때 증착율은 증가하였으며 증착된 박막의 균일도는 점차 개선됨을 알 수 있었다. 또한 HCl 유량을 증가시킬 경우 증착율은 감소하였으며 균일도 지수는 대체로 악화되는 것으로 나타났다.

Si-H-Cl 시스템에 대한 열역학적 연구를 통하여 압력변화에는 크게 민감하지 않으며 저온이고, Cl/H 비가 낮은 영역이 가장 최적임을 알 수 있었으며 선택적 화학증착을 위해서는 저압공정이 바람직하다는 결과를 얻었다.

선택적 화학증착에 대한 미시적 이론연구를 수행한 결과 재방출과 표면확산이 반응물의 표면농도 구배를 줄여 주었으며 표면확산이 심할 경우 옆벽면 기어오름(creeping-up) 현상이 나타났다. 이와 같은 옆벽면 기어오름 현상에 의해서 증착반응의 선택도는 상실되었으며 전면증착에 의한 박막의 증착형태와 유사함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구를 지원하여 주신 산업과학기술연구소(과제번호: 2544F, 3544F, 94F033)와 한국전자통신연구소(과제번호: 3SM2100)에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. I. Fotiadis, M. Boekholt, K. F. Jensen, and W. Richter, *J. Crystal Growth*, **100**, 577 (1990).
2. J. Ouazzani, K. -C. Chiu, and F. Rosenberger, *J. Crystal Growth*, **91**, 497 (1988).
3. C. R. Kleijn, Th. H. van der Meer, and C. J. Hoo-

gendoorn, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3423 (1989).
 4. D. I. Fotiadis, S. Kieda, and K. F. Jensen, *J. Crystal Growth*, **102**, 441 (1990).
 5. M. Kastelic, I. Oh, C. G. Takoudis, J. A. Friedrich, and G. W. Neudeck, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2031 (1988).
 6. I. -H. Oh, C. G. Takoudis, and G. W. Neudeck, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 554 (1991).
 7. E. Fujii, H. Nakamura, K. Haruna, and Y. Koga, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1106 (1972).
 8. C. W. Manke and L. F. Donaghey, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 561 (1977).
 9. C. G. Takoudis and M. M. Kastelic, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 2049 (1989).
 10. S. Wolf, *Silicon Processing for the VLSI Era*, vol.2, Lattice Press (1991).
 11. C. S. Pai, R. V. Knoell, C. L. Paulnack, and P. H. Langer, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 971 (1990).
 12. J. T. Fitch, D. J. Denning, and D. Beard, *J. Elect. Mater.*, **21**, 455 (1992).
 13. J. W. Osenbach, *et al.*, *J. Mater. Res.*, **6**, 2318 (1991).
 14. L. P. Hunt and E. Sirtl, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1741 (1972).
 15. L. P. Hunt, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 206 (1988).
 16. R. F. Lever, *IBM J. Res. Develop.*, **8**, 460 (1964).

17. R. Madar and C. Bernard, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A8**, 1413 (1990).
 18. C. I. Drowley, G. A. Reid, and R. Hull, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 546 (1988).
 19. T. -K. Yu, S. -K. Park, J. Fitch, and M. Orlowski, *IEDM Technical Digest*, **IEDM91**, 879 (1991).
 20. I. -H. Oh and C. G. Takoudis, *J. Appl. Phys.*, **69**, 8336 (1991).
 21. J. N. Reddy, *Int. J. Num. Methods Fluids*, **2**, 151 (1982).
 22. T. J. R. Hughes, W. K. Liu, and A. Brooks, *J. Comput. Phys.*, **30**, 1 (1979).
 23. A. N. Brooks and T. J. R. Hughes, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, **32**, 199 (1982).
 24. T. J. R. Hughes, *The Finite Element Methods*, Prentice-Hall, Eaglewood Cliffs, NJ (1987).
 25. J. M. Besmann, *SOLGASMIX-PV: A Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems*, Oak Ridge National Lab. Report ORNL-TM-5775 (1977).
 26. *JANAF Thermochemical Tables*, Dow Chemical Company, distributed by clearing house for Federal Scientific and Technical Information DB 168370 (1965) and subsequent updates.
 27. 박상규, 윤종호, 이시우, *화학공학*, **32**, 121 (1994).

부 록

물성치(physical properties)

1. 점도(viscosity)

기상에서의 각 성분의 온도의존도는 다음과 같은 Chapman-Enskog kinetic이론[A-1]에 의해서 나타낼 수 있다.

$$\mu_i = 2.6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_{\mu i}} \quad (A-1)$$

여기서 σ 는 collision diameter이고 $\Omega_{\mu i}$ 는 kT/ϵ_i 에 의존하는 무차원 함수이다. ϵ_i 는 분자들 사이의 충돌 특성에너지(characteristic energy of interaction)이며 k 는 Boltzmann 상수를 의미한다. 각 성분 i 에 대해서 (A-1)식을 간단히 표현하면,

$$\mu_i = \delta_{\mu i} T^{0.76} \quad (A-2)$$

과 같으며 $\delta_{\mu i}$ 와 $\phi_{\mu i}$ 값은 표 A-1에 요약하여 나타내었다. 혼합기체의 점도는 Wilke식[A-1]

Table A-1. $\delta_{\mu i}$, $\phi_{\mu i}$, $\delta_{k i}$, and $\phi_{k i}$ parameter values used in Equations (A-2) and (A-3)

species, i	$\mu_i \left(\frac{\text{g}}{\text{cm sec}} \right)$		$k_i \left(\frac{\text{cal}}{\text{sec cm K}} \right)$	
	$\delta_{\mu i}$	$\phi_{\mu i}$	$\delta_{k i}$	$\phi_{k i}$
H ₂	2.05×10^{-6}	0.66	6.31×10^{-6}	0.725
SiH ₂ Cl ₂	1.20×10^{-6}	0.82	9.79×10^{-6}	0.9
HCl	1.06×10^{-6}	0.87	1.76×10^{-7}	0.941

$$\mu_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}(\mu_i, \mu_j)} \quad (A-3)$$

에 의해서 계산되는데 Φ_{ij} 는

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

과 같다.

2. 비열(specific heat)

각 기체성분의 비열은 온도의 함수인데 관계식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_{Pi} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 \tag{A-5}$$

각 매개변수 $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ 의 값은 표 A-2에 요약하였다.

Table A-2. α_i, β_i , and γ_i parameter values used for calculation of specific heat in Equation (A-5) (cal/gmole K)

species, i	α_i	β_i	γ_i
H ₂	6.9516	-1.938×10^{-4}	4.708×10^{-7}
SiH ₂ Cl ₂	20.34	2.58×10^{-3}	-5.86×10^{-5}
HCl	6.744	4.197×10^{-4}	3.688×10^{-7}

3. 열전도도 (thermal conductivity)

다원자(polyatomic) 기체에 대해서는 일정 온도에서 열전도도와 점도를 관계짓는 Eucken 방정식[A-1]

$$k_i = \left(C_{Pi} + \frac{5R}{4} \right) \frac{\mu_i}{M_i} \tag{A-6}$$

이 사용되는데 이를 간략화하면

$$k_i = \delta_{ki} T \phi_{ki} \tag{A-7}$$

와 같으며 δ_{ki} 와 ϕ_{ki} 는 표 A-1에 요약하였다. 혼합기체의 열전도도는 (A-3)식과 유사한 식

$$k_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i k_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}(k_i, k_j)} \tag{A-8}$$

으로 나타낼 수 있으며 여기서 $\Phi_{ij}(k_i, k_j)$ 는 (A-4)식에서 μ_i 와 μ_j 대신에 각각 k_i 와 k_j 를 사용하면 된다.

4. 확산계수(diffusion coefficients)

이성분 ij 분자간의 확산계수

$$D_{ij} = 1.858 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \frac{1}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{Dij}} \tag{A-9}$$

Table A-3. M_i, σ_i , and ϵ_i/k parameter values used for calculation of diffusion coefficient in Equation (A-9)

species, i	M_i (g)	σ_i (Å)	ϵ_i/k (K)
H ₂	2	2.827	59.7
SiH ₂ Cl ₂	102.995	5.977	390.2
HCl	36.453	3.339	344.7

식에 의해서 계산하였다. 여기서 $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ 이며 Ω_{Dij} 는 무차원수인 diffusion collision integral로서 $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$ 의 함수이다. 정확한 Ω_D 는 Neufeld *et al.* [A-2]이 제안한

$$\Omega_{Dij} = \frac{A}{T^*B} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} + \frac{G}{\exp HT^*} \tag{A-10}$$

식을 사용하여 계산하였다. 여기서 A=1.06036, B=0.15610, C=0.19300, D=0.47635, E=1.03587, F=1.52996, G=1.76474, H=3.89411, $T^* = kT/\epsilon_{ij}$ 이다. 확산계수 계산을 위해 필요한 M_i, σ_i 와 ϵ_i 값을 Table A-3에 요약하였다.

참고문헌

A-1. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York (1977).
 A-2. P. D. Neufeld, A. R. Janzen, and R. A. Aziz, J. Chem. Phys., 57, 1100 (1972).