

사일렌을 이용한 열화학증착공정의 기상분해반응 해석

한재현, 문상흡
서울대학교 공과대학 화학공학과

Analysis of gas phase reaction in thermal CVD of silane

Jae Hyun Han and Sang Heup Moon

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea.

1. 서론

화학증착반응기내에서 일어나는 화학반응은 원료기체가 기상에서 분해하여 전구체(precursor)를 만드는 반응(homogeneous reaction)과 기상에 있는 반응물질이 기판에 흡착하여 분해되는 반응(heterogeneous reaction)으로 나눌 수 있다 [1]. 기판위 분해반응은 기상에서 생성되는 전구체(precursor)의 양에 크게 의존하기 때문에, 보통의 경우, 기상 반응이 중요하게 다루어진다[2,3]. 화학 증착 반응기를 모사하려면, 기체상에서 일어나는 반응과 기판위에서 일어나는 반응에 대한 정보를 모두 가지고 있어야 한다. 이 중에서 기판위 반응의 경우는 기상반응에 비해 매우 빠르게 진행되므로 전산모사시에는 단순히 기판위 흡착계수에 비례하게 처리하였다[3].

실리콘 증착반응기의 기상반응은 전체적으로 사일렌이 분해하여 SiH_2 와 수소를 만드는 반응으로 볼 수 있다. Newman등[4]은 이 반응을 1차 비가역반응으로 놓고, 처음 반응속도상수를 발표하였지만, 그후로 많은 연구가 꾸준히 진행되어 [2,5,6], 근래의 연구들은 기체상에서 생성가능한 중간생성물들의 생성속도까지도 예측하고 있다[2,6]. 하지만, Si-H계의 모든 화합물들을 모두 고려하여 화학증착공정을 전산모사한다는 것은 매우 복잡하고, 효율면에서도 좋지 않으므로 화학증착공정에서 반드시 고려되어야 할 몇가지 화합물을 알아내는 과정이 매우 중요하다.

본 연구에서는 Coltrin등[2]이 제안한 Si-H계 화합물들을 가지고 열역학적 계산과 속도론적 계산을 수행함으로써, 증착공정의 기체상에서 일어나는 주요 반응기구와 주요 화합물을 얻은 뒤, 이 결과와 QMS(Quadrupole MS)로부터 얻은 저압 반응속도상수를 가지고 화학증착반응기도 직접 전산모사해 보았다.

2. 본론

우선 Si-H 계에 존재하는 여러가지 화합물이 평형상태(equilibrium)에 도달했을 때 이들 화합물이 이루는 조성을 구해 보았다. 평형에서는 주어진 계의 모든 화합물이 가지는 자유에너지 합이 최소인데, 이를 이용하면 평형조성을 구할 수 있다[7]. 화학증착 반응기에 존재 가능한 Si-H계의 기상화합물과 박막을 형성하는 고체 실리콘을 모두 고려하여 평형조성을 계산하면, Fig.1과 같이 초기의 사일렌이 분해하여 기상에서는 거의 수소만이 남고, 이와 평형을 이룬 고체 실리콘이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이처럼, 고체 실리콘을 포함한 평형조성을 계산하면, 앞에서 살펴본 바와 같이 결국에는 고체 실리콘과 수소만 남게 되어, 기상에 존재할 수 있는 안정한 전구체를 밝히기가 어렵고, 또한 반응들도 예측하기 어렵다. 따라서, 매우 안정한 고체 실리콘을 고려하지 않고, 평형 조성을 계산해

보았다. Fig.2는 800 K 정도에서 Si_2H_6 , Si_3H_8 , H_2SiSiH_2 , Si_2H_2 , SiH_2 , H_2 등의 화합물이 안정함을 보여주고 있다.

열역학적인 고찰 후에 다음으로 Si-H계를 속도론적으로 고찰해 보았다. Table 1은 기상 화합물들 사이에서 일어날 수 있는 주요 기상반응들을 정리해 놓은 것인데, 기상에 존재하는 주요 전구체의 농도변화를 알아보기 위하여 기판위 반응은 제외하였다. Table 1의 반응들은 Coltrin 등이 제안한 많은 기상반응[2]들로부터 주요 화합물들을 구하고 이들이 포함된 주요 반응들만 고른 것이다. 여기서, 화합물의 농도변화는 Runge-Kutta 방법으로 계산하였다. (1)식에서 k_j 와 k_{-j} 는 각각 j 반응의 정반응과 역반응속도상수이다.

$$R_{\text{hom}} = \frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^{10} (k_j C_x C_y - k_{-j} C_a C_b) \quad (1)$$

결과는 30초내의 범위에서 SiH_4 , H_2 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , H_2SiSiH_2 , Si_2H_2 , SiH_2 등의 화합물이 10^{-7} 이상의 농도로 증가하는 것으로 나타났는데, 이 중에서도 특히 Si_2H_6 , Si_3H_8 이 인지할 정도로 많이 생성되었다.(Fig.3 참조). Fig.4는 고체 실리콘이 생성되는 기판위 반응도 고려하여 계산한 것으로서, 이 때 기판위 반응은 (2)식과 같이 계산하였다[3]. 여기서, η_i 는 i 화합물의 흡착계수(Sticking Coefficient)이며, S/V 는 반응기의 표면적과 부피의 비를 나타낸다.

$$R_{\text{het}} = (1/4) C_i v_i \eta_i (S/V), \quad v_i = (8RT/\pi M)^{1/2} \quad (2)$$

Fig.4(b)는 각 화합물의 농도를 선형축(Linear Scale)에 나타낸 것인데, 사일렌과 수소 이외에는 다른 중간생성물은 보이지 않았다. 분석기기를 이용하여 기상에서의 농도를 측정한다면, 실제 상황이 기상반응과 기판위 반응이 동시에 일어나기 때문에 Fig.4의 결과와 비교해야 한다. 본 연구에서는 Fig.4로부터 복잡한 기상 반응기구를 고려하지 않고도 큰 오차없이 화학 증착반응기를 모사할 수 있음을 알 수 있었다.

Coltrin의 기상반응은 모든 반응을 가역반응으로 평가하였기 때문에, 각 전구체가 고체 실리콘으로 분해되는 기판위 반응속도의 크기를 어떻게 놓느냐에 따라서 기상에서의 사일렌 분해속도가 다르게 계산될 수 있는데, 기판위 반응속도는 반응기의 기하(식 (2) 참조)나 실험에 따르는 상황에 따라 다르다. Fig.5에서 보듯이, Coltrin의 반응속도식과 본 연구의 반응기 기하를 결합하여 얻은 모사결과는 기존의 연구[5]와 비교했을 때, 정량적으로 상당한 차이를 보이고 있다. 이 때문에, 이 값을 가지고 화학증착 반응기를 전산모사하는 것은 오차의 소지가 크다. 또한 최근에 진행되고 있는 대부분의 화학증착법이 저압에서 진행되기 때문에 상압에서 구해진 반응속도상수를 그대로 이용하는 것에도 문제가 있다. 따라서, 본 연구에서는 Proto-type의 반응기에 대해서 QMS를 이용하여 직접 반응속도상수를 구하고 이를 이용하여 화학증착 반응기를 전산모사하였다. 이 때 사용한 지배방정식은 연속방정식, 운동량, 에너지, 물질보전식이며, 기상반응은 물질보전식의 생성항으로, 기판위 반응은 경계조건으로 들어간다.

위의 식에서 물리적 상수들은 문헌[8]에 나타난 이론식들을 이용하여 구했다. Fig.6은 증착반응기의 축방향을 따라서 기판에 증착되는 실리콘의 양을 보여주고 있다. 전산모사의 조건이 압력이 낮고, 사일렌에 수소를 많이 섞은 것이어서 축방향으로 증착되는 실리콘의 양이 일정하게 나타났다.

3. 결론

Si-H계의 분석을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 전산모사에서의 계산을 효율적으로 하기 위하여, Si-H 계에서의 기상에서 일어나는 주요반응기구를 알아내는 것이 필요한데, 이것은 열역학적인 계산과 속도론적인 계산에서 가능하였다.

(2) 화학증착 반응기를 정확히 전산모사하기 위하여 여러가지 기상 반응기구를 예측하여 중간생성물의 농도를 계산해 보았으나, 결과적으로 이들을 고려하지 않은 것과 큰 차이가 없었다.

REFERENCES

1. Lee H.H: "Fundamental of Microelectronics Processing", McGraw Hill(1990).
2. Coltrin M.E., Kee L.J. and Miller J.M.: *J.Electrochem.Soc.*, 133, 1206(1986).
3. Shimogaki Y. and Komiyama H.: *Proc. of the XI International Conf. on CVD*, 304(1990).
4. Newman C.G., O'Neal H.E., Ring M.A., Neska F., and Shipleg N.: *Int.J.Chem.Kinet.* 11, 1167(1979).
5. Viswanathan R., Thompson D.L. and Raff L.M. : *J.Chem.Phys.* 80, 4230(1984).
6. White R.T., Espino-Rios R.L., Rogers D.S., Ring M.A. and O'neal H.E. : *Int.J.Chem.Kinet.* 17, 1029(1985).
7. Arthur Sherman : "Chemical Vapor Deposition for Misroelectronics", Noyes Pub. (1987).
8. Bird R.B., Stewart W.E. and Lightfood E.N.: "Transport Phenomena", John Wiley & Sons (1960).

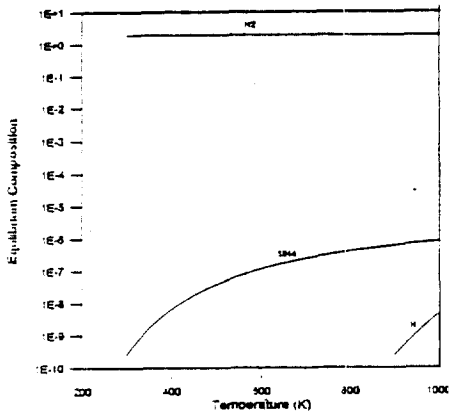


Fig.1. Gas Phase Equilibrium Composition for Si-H system including Si(s).

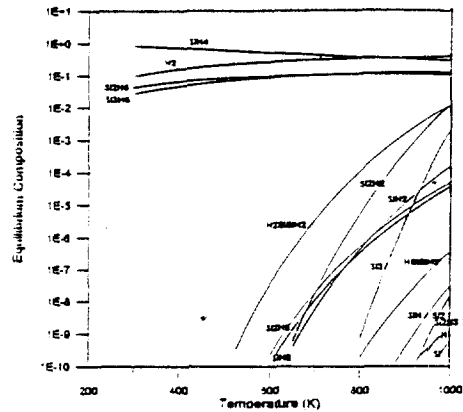


Fig.2. Gas Phase Equilibrium Composition for Si-H system without Si(s).

Table 1. Principal Gas Phase Reaction

Reactant(i)	
SiH ₄	SiH ₂ + H ₂ (1)
SiH ₄ + SiH ₂	Si ₂ H ₆ (2)
Si ₂ H ₆	H ₂ SiSiH ₂ + H ₂ (3)
Si ₂ H ₆	Si ₂ H ₄ + SiH ₂ (4)
H ₂ SiSiH ₂	SiH ₂ + SiH ₂ (5)
H ₂ SiSiH ₂	SiH ₂ + H ₂ (6)

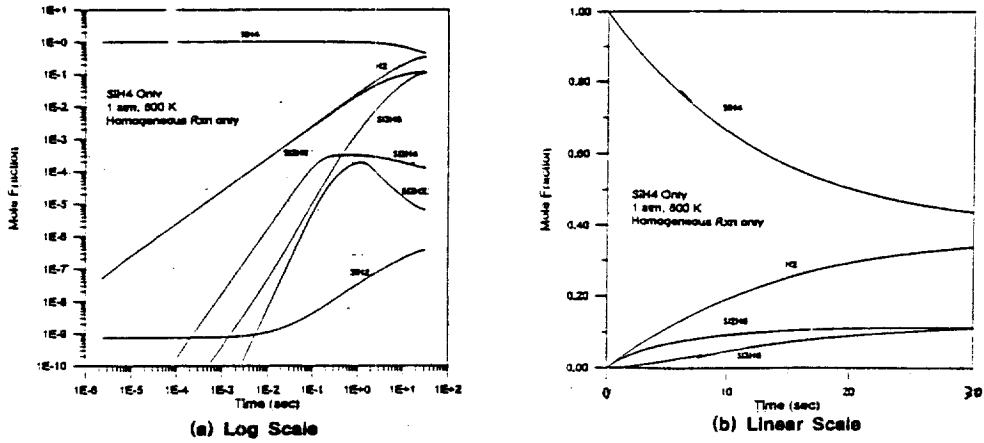


Fig.3. Gas Phase Composition Change for Si-H system without Si(a).

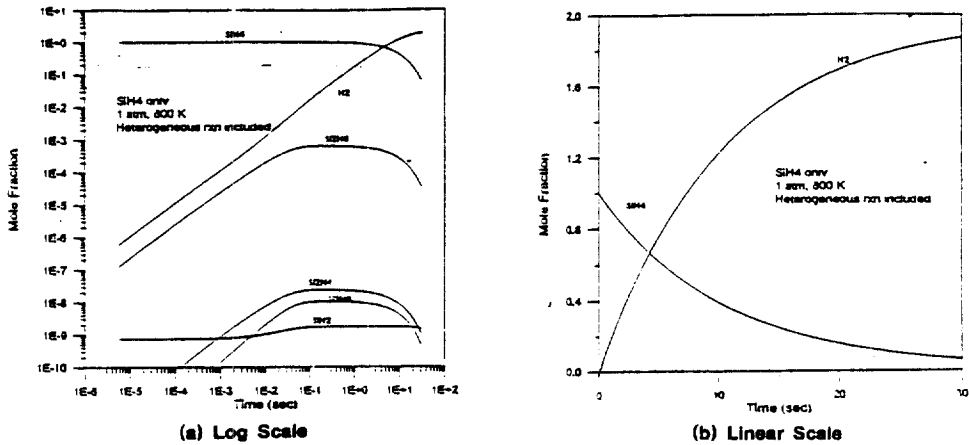


Fig.4. Gas Phase Composition Change for Si-H system including Si(a).

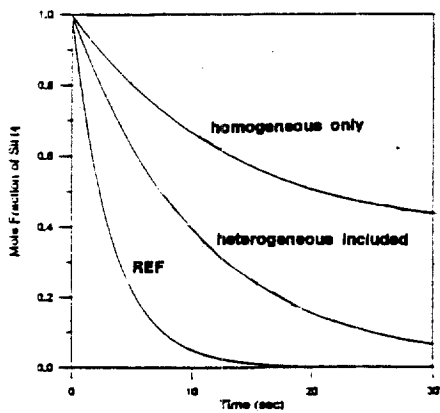


Fig.5. k deviation.

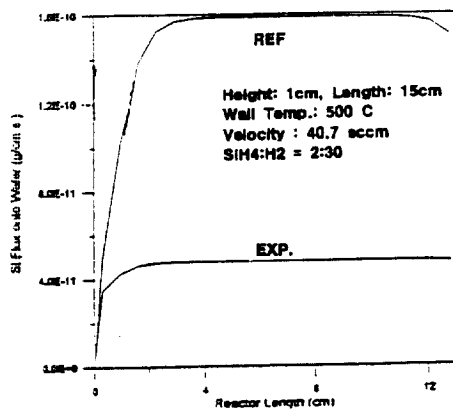


Fig.6. Reactor Simulation.