

## MOCVD 반응기내에서 유동의 전산유체역학모사

최길호, 윤도영, 김재정\*  
 광운대학교 공과대학 화학공학과 이동현상연구실,  
 서울대학교 미세공정연구실\*

### Computational Fluid Dynamics Simulations in Metal Organic Chemical Vapor Deposition Reactor

Kil-Ho Choi, Do-Young Yoon, & Jae Jeong Kim\*  
 Department of Chemical engineering, Kwangwoon University  
 Micro Processing Research Laboratory, Seoul National University\*

#### 서론

화학증착(Cheical Vapor Deposition)은 gas-phase reaction으로부터 증착 과정을 거쳐 박막을 형성하는 공정이다. CVD 공정은 solid state device의 전기적 특성을 향상시키는 데 널리 사용되어 왔다. 본 연구에서는 BST물질과 함께 전극물질로 사용이 유력시되고 Ru, RuO<sub>2</sub>를 MOCVD법으로 증착하였다. Ru는 후속공정으로 BST를 증착할 때 높은 표면거칠기로 인하여 누설 전류를 증가시킨다고 알려져 있으며 또한 표면 거칠기의 증가는 단락과 같은 전기적 성질을 저하시킨다. 따라서 1Gb DRAM의 캐피시타에서는 Ru 하부전극의 표면 거칠기의 제어가 필요하다. 반면에 MOCVD는 유기금속을 source로 사용하여 증착하는 데 용점이 높아서 제조하기 어려운 재료를 용점보다 낮은 온도에서 용이하게 제조 가능하고 저온 성장이 가능하며 고순도의 결정 생산물을 제조하기 쉽다. 또한 다양한 특성의 박막을 얻을 수 있는 장점이 있는 반면 높은 반응 온도와 복잡한 반응경로에 따른 공정변수, 유기 금속의 위험성 때문에 전산모사가 필요하다. 그리고, 특히 wafer위에서의 유동현상을 해석함으로써, 첨가물을 비롯한 투입물질의 주입 조건 및 표면특성을 추산하게 될 것이다. 이와 같은 MOCVD에 대한 전산해석은 공정의 모사해석으로서 고기능성 DRAM의 제조공정 및 성능의 개선에 있어 기초적인 자료로 활용될 수 있다.

본 연구에서는 MOCVD공정을 확립하기 위하여 실험 전 반응기 내의 이동현상 및 반응 속도에 대한 전산 모사로서 상용 소프트웨어인 FLUENT를 사용하여 적절한 반응기내에서의 유동현상을 해석하고 최적의 조건을 제시하여 공정변수를 줄이는 방법에 대해 연구하였고 이를 실험에 적용하고자 하였다.

#### 실험

본 연구에서 사용된 MOCVD 장비를 그림 1에 개략적으로 나타내었다. Hot-wall type으로 Chamber는 6inch wafer용 substrate와 2중으로 구성된 showerhead, substrate와 showerhead는 최소 3cm까지 간격이 조정 가능하다. Heater는 Sub heater 약500℃까지 Showerhead heater 약200℃까지 Line heater 200℃까지 Bubbler heater 200℃까지 heating 가능하다. 반응기의 구조는 그림1. 과 같고 showerhead를 통한 source gas의 주입식이며 우리가 실험한 RuO<sub>2</sub> 박막 증착에 있어서 실험조건은 표1과 같다. DRAM capacitor의 하부전극에 적용되는 RuO<sub>2</sub> Film을 TiN/Ti/Si substrate에 Ar carrier gas와 O<sub>2</sub> reaction gas, N<sub>2</sub> Purge gas, Ru(EtCp)<sub>2</sub>를 source gas로 사용하여 MOCVD로 증착하였다. MOCVD의 공정변수로는 기판온도, 반응가스, showerhead와 기판간의 간격, bubbler의 온도, 운반기체(carrier gas)의 유량, 공정 압력 등의 조건이 있으며 이러한 공정변수의 영향에 따른 박막을 증착 하였다. 유기원료를 이송하는 가스와 반응가스인 Ar,

O<sub>2</sub> 각 가스는 MFC에 의하여 조절되며 반응기의 압력은 throttle valve로 조절된다. 유기 원료 유입시에 생길 수 있는 온도 강하로 인한 응축을 막기 위하여 각 가스관은 열선을 통하여 균일하게 가열하였다. 증착 후의 박막의 비저항 측정을 위하여 4-point probe를 이용하여 면저항을 측정하였고 SEM분석을 통해 박막의 두께를 측정된 후에 두 값의 곱으로부터 비저항 값을 구하였다. 증착된 박막의 표면 및 단면의 morphology는 SEM(Scanning Electron Microscopy) 측정을 통하여 관찰하였다.

### CFD 전산모사

CVD 기본 메카니즘은 이동 현상과 momentum, energy, 2상 기체의 표면화학반응으로 구성된다. 증착특성을 결정하는 요소에는 오염정도 반응물의 화학적 결합정도, 결정 현상이 포함된 기판 표면 조건과 기판 위에 도달한 물질과 기판이 반응하여 막에 결합되어 반응하는 확률인 반응성(Sc : Sticking coefficient), 반응물질의 반응성과 박막의 구조 및 성분에 영향을 끼치는 에너지가 있다. MOCVD반응기 내의 열전달은 복합적인 요소로 이루어진다. 반응기로 유입되는 MO source 및 반응 gas의 속도를 계산하기 위하여 반응기는 shower head에서의 속도를 질량 보존식에 의하여 계산하였다. 반응기내의 유속이 매우 낮기 때문에 유체는 층류이며 안정되어 있다. 반응기내의 유체는 이상기체법칙에 따른다. 유속이 매우 낮기 때문에 기체의 밀도는 반응기내의 압력과 무관한 비압축성 기체이고, 반응기는 axisymmetric 이며 정상상태(steady-state situation)이다. Ru(EtCp)<sub>2</sub> 는 carrier gas인 Ar에 희석되어 들어가는 미량이라고 가정한다. Susceptor 내부의 heater는 균일한 온도분포를 갖는다고 가정하였다. simulation 진행 시 axial pressure drop, temp profile, radical heat transfer 측면에서 적합한 2-D로 분석하도록 하였다. 따라서 유동현상, 열전달, 다성분의 물질전달 기체상과 wafer surface에서의 화학반응 등이 동시에 고려되어야 하므로 지배방정식, 경계조건, 화학반응식들이 적용되어야 한다. 본 연구에서는 원통형계에 대한 편미분 방정식을 적용하였으며, 이송기체(carrier gas)에 대한 연속방정식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u) = 0$$

여기서  $v$ ,  $u$ ,  $r$ ,  $z$  과  $\rho$  는 반경방향속도, 축방향속도, 반경좌표, 축좌표와 기체혼합물의 밀도를 각각 나타낸다. 이송기체의 이동에 대한 운동방정식은 다음과 같다.

$$z\text{-component: } \rho \left( v \frac{\partial u}{\partial r} + u \frac{\partial u}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \rho g_z$$

$$r\text{-component: } \rho \left( v \frac{\partial v}{\partial r} + u \frac{\partial v}{\partial z} \right) = - \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{\mu}{r^2} v + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$$

여기서  $P$ ,  $\mu$  와  $g$  는 압력, 기체혼합물의 점도와 중력가속도를 각각 나타낸다. 또한 반응기에서의 에너지 방정식과 물질전달 방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$\rho C_p \left( v \frac{\partial T}{\partial r} + u \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( k r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

$$\left( v \frac{\partial x_i}{\partial r} + u \frac{\partial x_i}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D_i r \left( v \frac{\partial x_i}{\partial r} + a_i x_i \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_i \left( v \frac{\partial x_i}{\partial z} + a_i x_i \frac{\partial \ln T}{\partial z} \right) \right] + R g_i$$

여기서  $C_p$  와  $k$  는 단위질량당 혼합물의 비열과 기체혼합물의 열전도도를 그리고  $x_i$ ,  $D_i$ ,  $a_i$  와  $R g_i$  는 화학종  $i$  의 몰분율, 다성분확산계수, 다성분 열확산계수, 기상에 의한 화학종  $i$  의 생성속도를 각각 나타내고 있다. 이때 혼합기체의 밀도는 이상기체방정식으로부터 환산하였으며, 비열은 순수성분에 대하여 각 성분의 몰분율을 적용하여 계산하였다. 또한 저압기체의 혼합물에 대한 점도와 열전도도는 Wilke 의 근사식과 Wassiljewa 식을 각각 적용한 이론적 수치들을 활용하였다. 또한 growth rates uniformity, total 압력에 대한 composition ratios, showerhead 와 wafer 거리, 위치 반응기내 온도 등을

simulation condition으로 고려하였다. 주어진 실험조건을 가지고 boundary condition과 공정 변수를 정하고 그림2와 그림3의 showerhead에서처럼 속도변화 계산하여 이를 바탕으로 그림4와 그림5에서 처럼 CVD chamber에서와 같이 속도를 계산하고, Substrate에서의 온도분포(복사) chamber 내부에서의 온도분포 및 속도를 plot하였다.

### 결과 및 토론

CFD code를 이용한 simulation을 수행하여 MOCVD반응기의 문제점으로 지적되어온 복잡한 공정변수와 유기금속류의 위험성을 해결해 줄수 있는 방법으로 실험 전 반응기 내의 온도, 압력, 속도 등 유체 이동현상을 규명하여 최적의 조건을 제시하여 공정변수를 줄이는 방법을 제시하였다. 그림6과 그림7에서 chamber내 axial, radial temperature gradient가 증착 표면 균일도에 중여한 역할을 한다. MOCVD 반응기에서의 열전달은 solid surface(susceptor)와 showerhead를 비롯한 wall간의 복사, 기체상에서의 대류 그리고 반응기 벽과 susceptor, heater 간에는 전도에 의하여 이루어지고 있음을 알 수 있다. 그림8과 그림9 에서는 압력이 낮아지면 wafer 표면에서 velocity가 증가하는 데 boundary layer 두께 감소하고 표면에서 mass transfer 증가 deposition rate 증가함을 보여주고 있다. 한편, CVD공정에서는 경계층이라는 개념이 도입되게 된다. 경계층이란 기관위에 흐르는 유체의 물리적 성질(속도, 온도 및 농도)이 기관의 영향을 받는 부분과 그렇지 않은 부분의 경계이며, 경계층은 이와 같은 성질에 따라 변화하게 된다. 그림10과 그림11 에서는 showerhead와 wafer 간의 거리가 가까울수록 wafer 근처의 velocity 증가하고 boundary layer 두께 감소하여 deposition rate 증가한다. 이는 출구가 edge에 더 가까워 velocity가 center보다 빨라 wafer center와 edge에서 gas의 잔류 시간이 다르기 때문에 연속적인 반응이 일어나기 힘들다는 것을 알 수 있다. 즉, Substrate와 showerhead간의 거리가 증가함에 따라서 경계층의 두께가 증가함을 알 수 있으며, 속도의 증가는 shower head로부터의 일정한 주입에 근거하며, 이 유동장은 wafer 가장자리 부근에서는 하부로의, 즉 출구방향으로의 유동이 거세게 진행되므로 그 크기가 점차 감소되어진다. 그리고 경계층의 두께는 기관위에 도달하는 기체의 속도에 영향을 미치게 되며 두께가 증가할수록 기관위에 도달하는 기체의 속도는 저하되고 저하된 기체의 속도는 박막의 성장속도를 감소시킨다. 따라서 본 전산모사에서는 기관과 shower head와의 간격이 3cm일 때의 증착속도가 가장 우수하다고 판단하였고 실제 실험의 결과에서도 각각의 경우에 2700 Å, 1800 Å, 1400 Å로써 현저한 차이를 나타내었다. 본 연구의 결과는 실험의 운영에 필요한 조건으로 선행되어 계산되었으며, 이와 같은 전산 결과들은 MOCVD와 같은 고품위를 요하는 공정의 진행에 있어 효과적으로 활용되었다.

### 결론

MOCVD반응기 내의 열전달은 기체와 반응기의 벽면, 그리고 기관에서 생기는 전도와 기상에서의 대류, 그리고 고상 표면에서의 열방사 현상과 같은 복합적인 요소로 이루어진다. 기관 위에서 일어나는 표면 반응과 같은 화학반응에 있어서 박막의 균일성을 유지시키기 위해서는 기관 위로의 고른 속도 분배가 매우 중요함을 알수 있었다.

Table 1. 실험조건

showerhead 와 substrate 의 거리에 따른 flow - 3cm,5cm,7cm	
온도구배	heater 온도가 300°C
source, 반응 gas의 flow에 대한 영향	source gas : Ar flow = 200sccm 반응 gas : O2 flow = 100sccm
압력에 대한 영향	pressure 3, 5, 7 torr

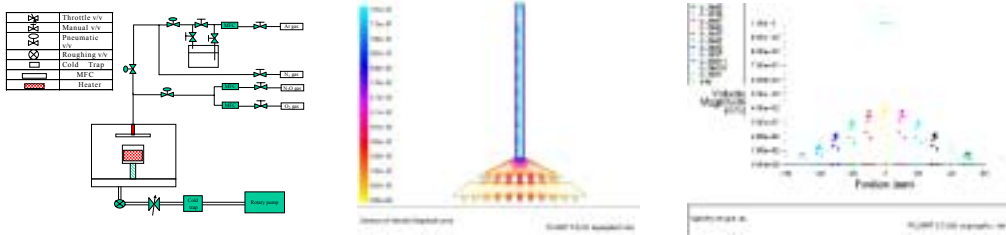


그림1. MOCVD system 그림2. showerhead velocity 그림3. showerhead velocity(x-y plot)

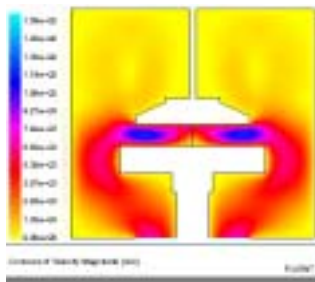


그림4. chamber velocity  
susceptor to showerhead 거리 3cm, 압력 3torr

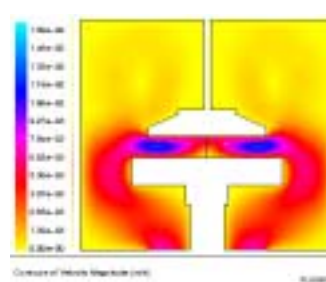


그림5. chamber velocity  
susceptor to showerhead 거리 3cm, 압력 7torr

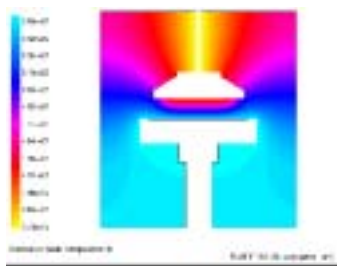


그림6. chamber temperature

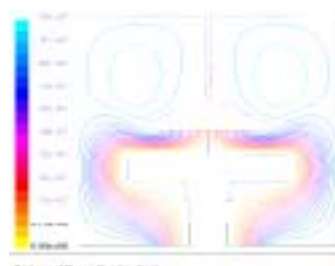


그림7. chamber stream line

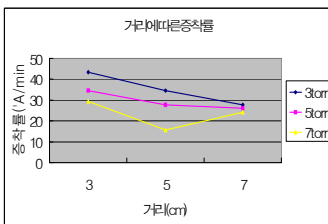


그림8. 거리에 따른 증착률

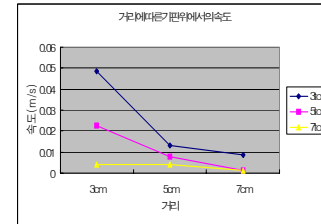


그림9. 거리에 따른 기관위 속도

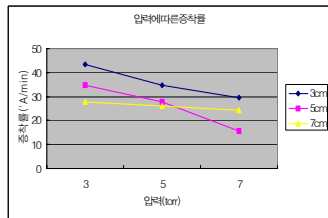


그림10. 압력에 따른 증착률

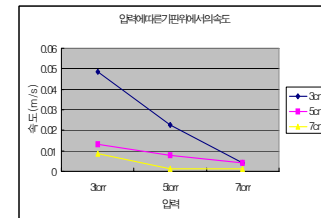


그림11. 압력에 따른 기관위 속도