저 염소 TiN 필름 제조를 위한 CVD 반응기 내의 유동해석

임익태*, 전기영**, Yukihiro Shimogaki**

*익산대학 자동차과, **University of Tokyo, Department of Materials Engineering

초 록

Flow modulation chemical vapor deposition process has been reported as an alternative way to obtain low resistivity, low residual chlorine content and good step-coverage titanium nitride film. Flow and concentration characteristics in a vertical FMCVD reactor are analyzed by using computational fluid dynamics method. The results show that 1.0 second as Cl reduction period is too short and there is still $TiCl_4$ gas above the holder at the end of the period. Time variation of $TiCl_4$ gas concentration on the holder shows that at least 3.0 second is necessary as Cl reduction time for the sake of film characteristics.

1. 서론

화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD)은 반도체 집적회로 부품의 생산에 광범위하게 이용되어 왔으며 대량 생산의 이점 때문에 지금도 많은 응용과 연구가 이루어지고 있다. 현재 반도체 회로 부품의 개발과 생산에서는 회로의 집적도가 매우 높아지면서 초고밀도 집적회로(ultra large scale integration, ULSI)의 최소 배선폭(feature size)이 마이크로미터 이하로 작아지게 되었다. 이에 따라 화학반응과 이에 의한 필름의 결정구조 및 방향, 필름의 거칠기 등을 나노 규모에서 제어할 필요가 있으며 CVD 공정도 이에 부응하기 위하여 많은 발전이 이루어지고 있다.

티타늄나이트라이드(TiN) 필름은 열적 안정성과 낮은 전기저항 및 우수한 확산방지 특성으로 인해 ULSI 공정에서 확산 방지막으로 많이 이용되고 있다. 지금까지 일반적으로 TiN 필름은 물리기상증착(PVD)법을 이용하여 제조하였으나 ULSI의 배선폭이 미크론 단위 이하로 되면서 필름 두께의 균일성이나 나쁜 스텝 카버리지(step coverage) 등이 문제점으로 나타나게 되었다. 이에 따라 우수한 스텝 카버리지 특성을 나타내는 CVD 공정을 이용한 TiN 필름의 제조가 많은 관심을 받고 있다[1,2]. 원료기체로서 $TiCl_4$와 NH_3를 사용하여 형성한 필름은 유기금속원료를 사용하여 제조한 필름에 비하여 탄소를 함유하지 않는 장점이 있다. 또한 낮은 저항과 우수한 스텝 카버리지 결과를 얻을 수 있으나 이를 위해서는 공정온도가 600°C 이상의 고온이어야 하기 때문에 다층 구조(damascene)의 상부 층에는 적용할 수 없는 한계가 있다. 다층 구조의 상부 층에 적용하기 위해서는 일반적으로 공정온도가 400°C 이하이어야 하는데 이 경우 좋은 스텝 카버리지를 얻기 위하여 $TiCl_4$ 원료의 분압을 높게 하면 필름 중의 잔류 염소의 농도가 높아지게 되고 비저항 값도 높아지게 된다. 잔류 염소의 농도를 낮추고 낮은 비저항 값을 얻기 위해서는 $TiCl_4$의 분압을 낮추어야 하는데 이 경우에는 반대로 스텝 카버리지가 나쁘게 되는 것이 일반적이다.

최근 Hamamura 등[3]은 380°C 의 낮은 온도에서도 낮은 저항 값과 낮은 염소 잔류량 및 우수한 스텝 카버리지 결과를 나타내는 유동 변조식 CVD(flow modulation CVD, FMCVD)공정을 제안하였다. FMCVD 공정에서는 원료기체의 공급을 주기적으로 단속 시켜 필름 중의 잔류 염소를 제거하고 좋은 스텝 카버리지 특성을 얻는다. 즉 필름의 형성을 위해서는 $TiCl_4$와 NH_3 및 수송 기체 예를 들어 아르곤 기체를 함께 공급하고 일정시간 후에는 필름 내의 염소를 제거하기 위해 $TiCl_4$의 공급을 중단하고 NH_3만을 수송기체와 함께 공급한다. NH_3만 공급하는 이 시간 동안 염소의 환원작용으로 필름 중의 염소의 잔류량이 낮아짐으로써 비저항 값이 낮아지게 되며 어닐링 작용으로 필름 중의 입자의 크기가 작아져서 좋은 스텝 카버리지 결과를 얻을 수 있게 된다. 이러한 유동의 공급과 중지를 CVD공정 동안 주기적으로 실시하는 것이 FMCVD의 개념이다.

Hamamura 등[3]의 실험 결과에 따르면 필름 형성 시 $TiCl_4$ 원료 공급을 중단한 후 재공급하는 FM사이클 수가 증가함에 따라 잔류염소의 농도와 필름의 저항은 감소하였으며 그 값은 일반 CVD나 열처리(post-annealing)를 한 필름보다 훨씬 낮게 나타났다. 이와 같은 특징은 필름 성장이 이루어지는 동안 반응기 내부의 $TiCl_4$와 NH_3의 농도분포에 직접적인 영향을 받는 것으로 생각된다. 만약 $TiCl_4$의 공급이 중단된 환원시간 동안에 반응기 내부의 $TiCl_4$기체가 반응영역으로부터 완전히 배출되지 못한다면 환원시간 동안에도 필름은 계속해서 성장하게 되고 필름 중의 잔류염소의 양도 많아지게 될 것이다. 또한 FM사이클 수가 증가하게 되면 이전 사이클에서 공급된 $TiCl_4$가 완전히 배출되기 전에 다음 사이클의 $TiCl_4$가 공급되어 공정은 일반 CVD와 유사하게 되어 제조된 필름은 FMCVD의 특성을 잃게 될 것이다. 이와 같이 반응기 내의 유동특성은 FMCVD 공정에서 매우 중요하다. 본 연구에서는 FMCVD 공정에 대해 반응기 내의 유동현상을 수치모사를 이용하여 해석하고자 한다. 이를 통해 반응기 내부의 기체의 유동특성과 농도분포를 파악하고 공정에서 가장 중요한 $TiCl_4$의 공급과정을 최적화하고자 한다.

2. 해석

2.1 해석 대상

TiN 반응기는 스테인레스 강으로 이루어진 수직 원통형 반응기로 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 내부에 히터와 웨이퍼 홀더가 장착되어 있다. 원료기체는 샤워 헤드형 유입구를 통해 상부에서 유입되며 하부의 배출구를 통해 강제 배출된다. 반응기 내부의 전압은 2 Torr로 유지되며 $TiCl_4$와 NH_3 및 Ar의 분압은 각각 0.01 Torr, 0.1 Torr, 1.89 Torr이며 $TiCl_4$차단 시에는 Ar의 분압이 $TiCl_4$만큼 증가하여 1.9Torr가 된다. 원료의 공급은 Fig. 2와 같이 Ar과 NH_3는 공정동안 계속해서 공급되고 $TiCl_4$는 1초간 공급 후 차단되는 것을 반복하였다. $TiCl_4$의 공급에 의한 반응기 내부의 유동의 변화를 고찰하고 최적의 공급 및 차단 시간을 찾기 위해서 차단시간을 1, 3, 5 및 7초로 변화 시키면서 해석을 수행하였다.

공정 중 반응기내의 히터는 610℃로 유지되며 반응기의 외벽은 120℃로 유지된다. 또 샤워 헤드형 유입구로 유입되는 원료기체의 온도는 80℃로 일정하다고 가정하였으며 유입속도는 샤워 헤드 유입구의 면적과 원료기체의 유량 및 온도와 압력으로부터 계산하였다. 유입 시 원료기체의 질량분율은 원료의 분압이 몰분율과 비례한다는 가정으로부터 계산하였으며 NH_3, $TiCl_4$ 및 Ar에 대해 $TiCl_4$가 공급되는 동안에는 각각 0.0455, 0.2880 및 0.7011이며 $TiCl_4$공급이 차단되었을 때는 각각 0.05688, 0.0 및 0.9431이다.

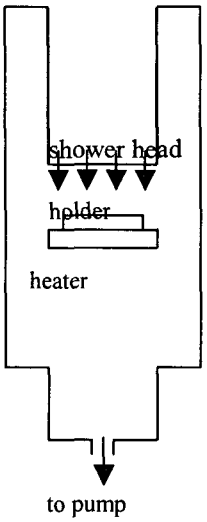

Fig. 1 Reactor shapes for the FMCVD process.

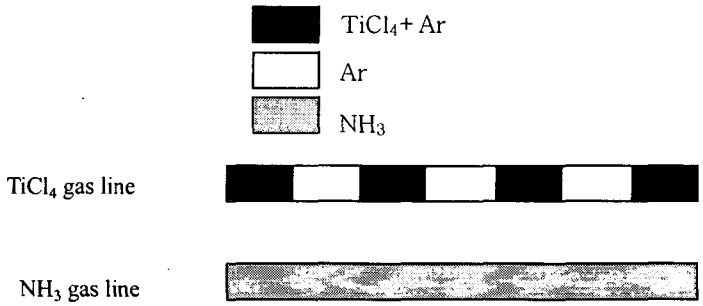

Fig. 2 Gas flow sequence for the FMCVD process.

2.2 해석 방법

반응기 내부의 유동과 온도분포 및 농도분포를 구하기 위해서 층류유동에 대한 2차원, 축대칭 연속방정식과 운동량방정식, 에너지방정식 및 화학종에 대한 보존방정식을 이용하였으며 반응기 내의 기체는 이상기체 상태방정식을 따른다고 가정하였다. 반응기 내부의 유동특성을 살펴보기 위한 연구이므로 원료기체의 화학반응은 고려하지 않았다. TiN필름의 성장특성을 파악하고자 한다면 화학반응을 고려해야 하지만 현 단계에서는 이를 고려하지 않았다. 혼합기체의 비열, 열전도계수 및 점성계수는 이상기체 혼합법칙[4]을 따른다고 가정하였으며 물질 확산계수는 kinetic theory[5]를 적용하였다. 각 원료기체의 비열은 상수로 하였으며 열전도계수와 점성계수는 kinetic theory[5]를 적용하였다. 각 기체의 비열과 kinetic theory의 적용에 필요한 Lenard-Jones parameter를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Specific heat and Lenard-Jones parameters for the gas species.

	Cp (J/kg-K)	σ (Å)	ε/k (K)
$TiCl_4$	1006.4	3.71	78.6
NH_3	2158	2.92	481
Ar	520.6	3.33	136.5

축대칭이므로 대칭면의 절반에 대해서만 해석을 수행하였으며 해석영역은 1786개의 사각형 셀로 분할되었다. 해석에는 전산유체역학 상용 프로그램인 FLUENT[4]를 사용하였다. 비정상 상태의 해석을 위해서 먼저 반응기 내부에 Ar과 NH_3만이 흐른다고 가정하여 정상상태의 수렴된 해를 구한 후 이를 초기 조건으로 하여 비정상 상태를 해석하였다. 모든 방정식의 대류항의 차분에는 상류도식을 사용하였으며 정상상태의 해석에는 SIMPLE[6] 알고리즘을, 비정상상태의 해석에는 PISO 알고리즘[7]을 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정상상태의 해

공정 중에서 유동변조가 이루어지는 동안에도 $TiCl_4$ 공급이 차단되는 동안 동일한 유량의 Ar이 공급되므로 유동과 온도분포는 정상상태로 가정할 수 있다. 따라서 반응기 내부의 유동특성과 온도분포를 파악하기 위하여 먼저 정상상태의 해석을 수행하였다. 이때 반응기 내부로는 Ar과 NH_3만이 공급된다고 가정하였다. Fig. 3은 정상상태의 유동함수를 나타낸다. 샤워헤드를 통해 유입된 기체는 홀더와 히터부를 지나 거의 균일하게 반응기 내부를 통과하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 샤워헤드보다 높은 부분에서는 기체의 흐름이 거의 없어 유동정체 현상이 일어나고 있다.

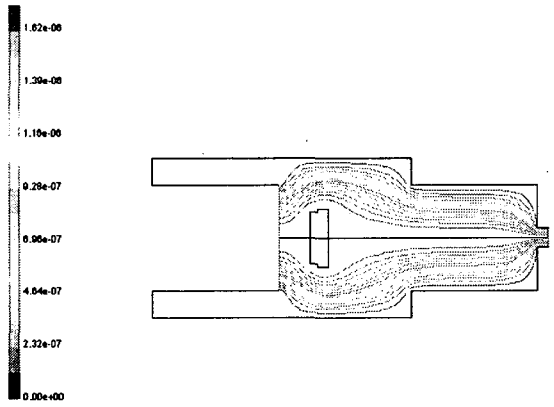

Fig. 3 Stream function at steady state in the reactor.

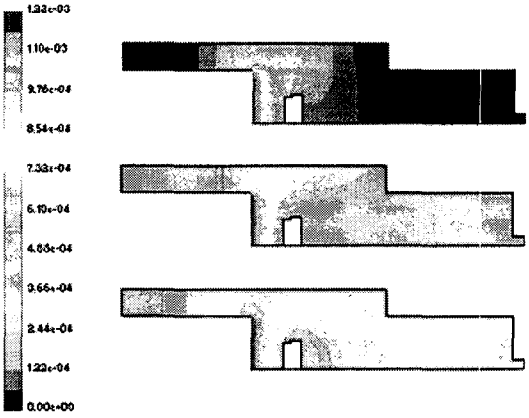

Fig. 4 $TiCl_4$ concentrations after it is introduced in the reactor, the time is 0.1, 0.5 and 1.0s from the top.

3.2 유동변조에 의한 농도변화

$TiCl_4$의 공급이 이루어지는 주기의 해석을 위해 정상상태의 해를 초기조건으로 하고 $TiCl_4$가 0초에서 공급이 시작되어 1초간 지속된다고 하였다. $TiCl_4$공급이 시작된 후 0.1, 0.5 및 1.0초 후의 반응기 내부의 $TiCl_4$ 농도분포를 Fig. 4에 나타내었다. 샤워헤드를 통해 유입된 $TiCl_4$ 원료기체는 0.1초 이후에 홀더 부분까지 도달하며 0.5초 정도가 지나면서 전체 반응기 내부로 유입된 것을 볼 수 있다. 1.0초에는 반응기 내부 전체에 걸쳐 $TiCl_4$ 원료의 농도가 비교적 높게 나타났다. NH_3는 정상상태에서와 동일한 분압으로 유입이 계속되므로 이 주기동안의 반응기 내부의 농도분포는 별다른 변화가 없었다.

Fig. 5와 Fig. 6에 $TiCl_4$의 공급이 중단 된 후의 반응기 내부의 $TiCl_4$ 및 NH_3의 농도분포를 나타내었다. Fig. 5의 $TiCl_4$의 농도분포 결과는 각각 위에서부터 공급이 중단된 후 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0초가 지난 후의 결과이며 Fig. 6의 NH_3에 대한 결과는 각각 0.1, 0.5 및 1.0초 후의 농도분포를 나타낸다. $TiCl_4$의 공급이 중단된 후 0.5초가 지난 두 번째 결과를 보면 홀더와 히터 부분에서는 $TiCl_4$의 농도가 매우 낮지만 샤워헤드보다 높은 부분이나 하부 출구 쪽에는 상당한 양의 $TiCl_4$가 남아 있음을 볼 수 있다. 공급 중단으로부터 2.0초 후에도 샤워헤드보다 높은 부분에는 여전히 $TiCl_4$ 기체가 잔류하고 있음을 볼 수 있는데 이 영역에서는 반응기 구조상 유동이 정체하고 있기 때문으로 생각된다. 공급 중단 3.0초 이후에는 반응기 내부의 $TiCl_4$는 전 영역에서 거의 모두 배출 된 것으로 나타났다. $TiCl_4$ 공급이 차단된 환원 주기에도 반응기 내의 NH_3의 농도분포에는 큰 차이가

없다. 그러나 샤워헤드보다 높은 부분에서는 시간이 지나면서 NH_3의 농도가 높아지는 것을 볼 수 있는데 이 현상도 유동의 정체로 인한 것으로 판단된다. 환원 시간이 1.0초 이상이 되면 반응기 내부의 NH_3의 농도에는 변화가 거의 없었다.

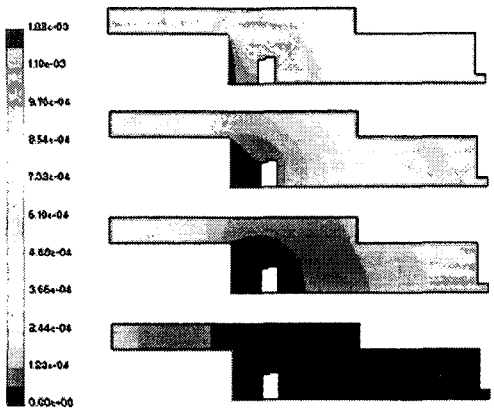

Fig. 5 $TiCl_4$ concentrations during the Cl reduction period, the time are 1.1, 1.5, 2.0 and 3.0s from the top (0.1, 0.5, 1.0 and 2.0s after $TiCl_4$ is blocked off).

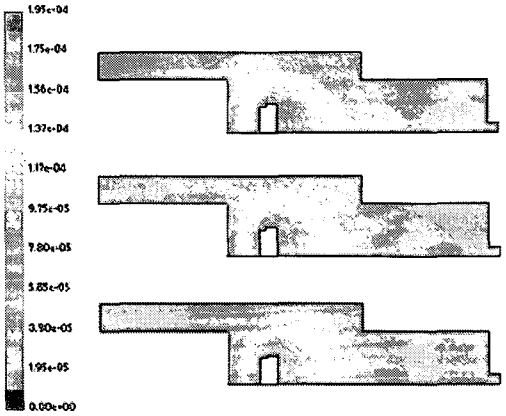

Fig. 6 NH_3 concentrations at the time of 1.1, 1.5 and 2.0s from the top (0.1, 0.5 and 1.0s after $TiCl_4$ is blocked off).

Fig. 7은 홀더 중심의 바로 위의 한 점 x=0.15, y=0.0에서의 시간에 따른 $TiCl_4$의 농도분포의 변화로서 1.0초 공급, 3.0초 차단, 1.0초 공급을 수행한 경우이다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 1.0초 동안 공급을 차단하게 되면 재공급 시점에서 홀더 위의 $TiCl_4$ 농도가 비교적 높은 값을 유지한다. 따라서 NH_3에 의해 염소가 제거되는 효과가 나타나야 하는 공급차단 주기에도 잔류 $TiCl_4$에 의해 계속해서 필름이 성장하고 환원효과는 감소하게 될 우려가 있다. 이론적으로 유동변조의 수가 많을

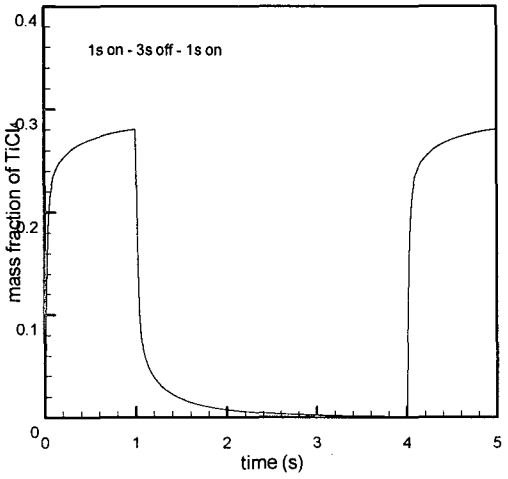

Fig. 7 Time variation of $TiCl_4$ concentration at the center of the holder in the case of 1.0s-supply, 3.0s-reduction and 1.0s-supply.

수록 우수한 필름을 얻을 수 있으나 실제로는 이상적으로 기대되는 유동변조의 효과[3]를 얻기 위해서 어느 정도 긴 차단시간이 필요한 것으로 판단되며 Fig. 7을 통해 볼 때 3.0초 이상이 필요한 것으로 생각된다. 반응을 고려하지 않은 결과이기는 하지만 수치상으로는 이 지점에서 $TiCl_4$의 농도가 10^{-3}이하가 되기 위해서는 2.77초, 10^{-4}이하가 되기 위해서는 5.0초의 $TiCl_4$ 차단시간이 필요한 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 낮은 공정온도에서도 우수한 필름 특성을 나타내는 것으로 보고된 FMCVD 법을 이용한 TiN 필름 제조 공정에 대해 반응기 내의 유동현상과 농도분포를 해석하였다. 전산유체역학을 이용한 해석 결과 샤워헤드보다 높은 반응기 영역에서는 유동정체로 인해 $TiCl_4$ 원료기체가 배출되는 주기에서도 원활히 배출되지 못하는 것을 확인하였다. 또 홀더 부분의 $TiCl_4$ 원료기체가 충분히 제거되기 위해서는 1 초의 차단시간은 너무 짧으며 3 초 이상이 안전함을 확인하였다. 이 결과는 반응기 내부의 기상반응과 표면반응을 고려하지 않은 결과이므로 향 후 이 화학반응을 고려한 정밀한 해석이 필요하다.

후기

본 연구는 한국과학재단의 해외 Post-doc. 연수지원에 의해 연구되었으며 이에 대해 감사합니다.

참고문헌

[1] Larson, R. S. and Allendorf, M. D., "A Reaction Mechanism for Titanium Nitride CVD from TiCl4 and NH3," Sandia Report, SAND96-8443 UC-401, 1995.

[2] Grujicic, M. and Lai, S . G. "Multi-length Scale Modeling of Chemical Vapor Deposition of Titanium Nitride Coatings," *J. of Materials Science*, Vol. 36, pp. 2937-2953, 2001.

[3] Hamamura, H., Komiyama, H. and Shimogaki, Y, " TiN Films Prepared by Flow Modulation Chemical Vapor Deposition using $TiCl_4$ and NH_3," *Jap. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, pp. 1517-1521, 2001.

[4] FLUENT 5.5 Users Guide, Fluent is a product of Fluent Inc., Centerra Resource Park, 10 Cavendish Court Lebanon, NH 03766, USA.

[5] Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, Singapore, 1988.

[6] Patankar, S.V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow* , Hemisphere Publishing Corporation, Taylor & Francis Group, New York, 1980.

[7] Issa, R.I., " Solution of the implicitly discr etized fluid flow equations by operator - splitting," *J. of Computational Physics*. Vol.62, pp.40-65, 1985.