

수직 원통형 CVD 반응로에서 박막의 균일성과 증착률 최적화에 대한 수치해석적 연구

김종희*, 김홍제*, 오성모**, 이건휘**, 이봉구**

Numerical Analysis for Optimization of Film Uniformity and Deposition Grow Rate in the Vertical Cylindric Reactor

Jong Hee Kim*, Hong Je Kim*, Seong Mo Oh**, Gun Hye Lee** and Bong Goo Rhee**

ABSTRACT

This work investigated the optimal condition for an uniform deposition growth rate in the vertical cylindric CVD chamber.

Heat transfer, surface chemical reaction and mass diffusion in the flow field of CVD chamber had been computed using Fluent v5.3 code. A SIMPLE based Finite Volume Method (FVM) was adopted to solve the fully elliptic equations for momentum, temperature and concentration of a chemical species. The numerical analysis results show good agreements with the measurements obtained by N. Yoshikawa^[10].

The results obtained by the numerical analysis showed that the film growth rate in the center of a susceptor is increasing, as the inner flow approaches to the forced convection. To the contrast, as it approaches to the natural convection, that in the outside of a susceptor is increasing. As the Reynolds number increases, the uniformity may not hold due to the larger temperature gradient at a susceptor surface. Therefore, when the temperature gradient on the surface of a susceptor is zero, the film growth rate becomes uniform on most surface.

Key Words : Chemical Vapor Deposition(화학기상증착), Deposition Growth Rate(증착성장속도), Uniformity(균일성), Optimization(최적화), Finite Volume Method(유한체적법), Convection(대류)

기호설명

E = Activation energy, τ = Viscous stress tensor
h = Static enthalpy, β = Temperature exponent
A = Pre-exponential factor, k_f = Forward rate constant
 F_i = External body force, R_g = Universal gas constant
 R_i = Rate of creation or depletion of species i

S_m = Mass added to the continuous phase from the dispersed phase
 S_i = Rate of creation by addition from the dispersed phase
 S_h = Source term that includes sources of enthalpy
 J_i = Flux of species i due to concentration gradients
 Nu_c = Nusselt number of susceptor center

☞ 2002년 1월 22일 접수
* 한국 에너지기술 연구원
** 원광대학교 기계공학과

1. 서론

화학기상증착법의 최초의 공업적 응용은 1890년경 De Lodygui-me^[1]이 당시 백열전구에 쓰이던 카본 필라멘트가 쉽게 끊어지는 것을 강화하는데 이용되었으며, 최근에는 반도체 제조, 내식성 및 내마모 코팅에 가장 많이 사용되고 있다^[2-4].

내마모 및 내식성 코팅은 질화물계의 티타늄과 카본의 재료를 이용하여 절삭공구 및 관내부의 내식성 피복을 형성하는데 많이 쓰이며, 수직 원통형 반응로를 주로 사용하고 있다^[5-8].

수직 원통형 반응로에서 증착막의 두께 및 균일성은 마찰, 마모, 내식성이나 전도율, 절연율 등의 트라이볼로지(Tribology)적 특성 및 전자기적 특성을 결정하게 되므로 이의 균일성을 확보하는 것은 화학기상증착 공정 중 가장 중요한 요소라 할 수 있다. 그러나 수평형 반응로에 비하여 균일한 박막을 제공하는 수직형 반응로 역시 반응로의 크기가 제한되어 있어 반응로 내의 유동이 자연대류에 가까울 때는 모재 바깥쪽의 증착률이 상대적으로 높게 나타나고, 반면 강제대류에 성향이 강할 때는 바깥쪽의 증착률이 낮게 나타나는 경향이 존재한다^[9]. 현재 이를 억제하려는 노력(반응로 내의 압력 감소, 모재의 회전 등)에도 불구하고 아직 개선의 여지가 많이 남아있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 입구의 높이, 출구 폭 및 레이놀즈수(Reynolds number, Re)를 변경하여 균일성과 증착률을 증가시키는 방안을 구함은 물론, 해석코드의 검증으로 앞선 연구자의 실험결과^[10]를 비교하였다.

2. 수치해석 모델 및 방법

2.1 수치해석 모델

본 연구에서 사용된 반응로는 Fig. 1과 같이 수직 원통형이고, 실제로 해석할 기하학적 형상은 Fig. 1의 내부를 2차원 모형화한 Fig. 2와 같다. 격자모양은 Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 모두 직사각형 격자이고, 절점의 수는 입구높이와 출구 폭에 따라 8,000~10,000개 사이이며, 축대칭을 이룬다.

Fig. 2에서 입구의 높이는 50~150까지 50mm씩 증가하고, 출구의 폭은 12~36까지 12mm씩 증가하며, 레이놀즈수는 100~300까지 100씩 증가한다. Table 1은 해석모형의 개수와 명칭을 나타낸다. 즉,

해석 모형은 총 27개이며 각각의 해석모형의 명칭법은 입구 높이 50mm, 출구 폭이 12mm이고, 레이놀즈수가 100인 것을 예로 들면 “Case-H05W12 Re100”로 표시하였다. 이하 모두 이와 같은 호칭법을 사용한다.

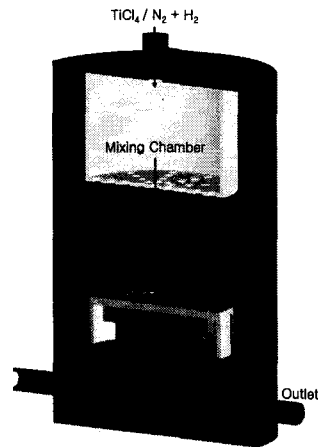


Fig. 1 Sketch of a vertical cylindrical CVD reactor

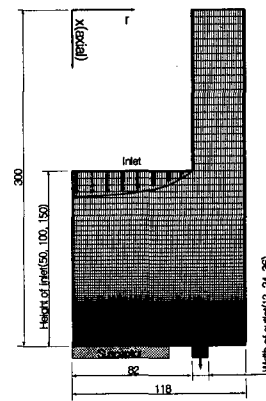


Fig. 2 Mesh geometry of a vertical cylindrical CVD reactor

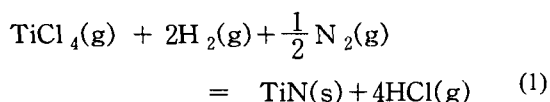
Table 1 List of case names

| Width of outlet | 12 | 24 | 36 |
|-----------------|--------------------|----|----|
| Height of inlet | Re = 100, 200, 300 | | |
| 50 | | | |
| 100 | | | |
| 150 | | | |

$$Re = \frac{\rho U_{avg} D_{inlet}}{\mu_{mix}}, \quad \text{Unit: mm}$$

2.2 가정 및 경계조건

모재표면에 증착하는 TiN막과 HCl의 생성은 아래의 반응식을 따르며, 해석에 필요한 가정 또한 아래와 같다.



- 1) 반응로 내부는 정상상태 층류유동이며, 축대칭을 이룬다.
- 2) 입구 가스속도는 완전 발달된 속도분포를 이룬다.
- 3) 모재표면의 온도분포는 $T_s=1,300\text{K}$ 으로 일정하며 축방향에 영향을 받지 않는다.
- 4) 가스의 원소는 TiCl_4 , H_2 , N_2 및 HCl 로 된 4가지 성분으로 조성되어 있다.
- 5) 믹싱챔버(Mixing chamber)에서는 화학반응이 발생하지 않는다.

위의 가정들을 만족하는 기하학적 형상들의 경계조건은 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Boundary conditions

| Boundary Condition | |
|--------------------|--|
| Axial plane | $\frac{\partial v}{\partial r} = 0$ |
| Inlet | $u_{x,inlet} = U_{\max} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right\}$ $v_{r,inlet} = 0$ $T_{inlet} = 300\text{K}$ |
| Outlet | $P_{outlet} = 1\text{atm}$ |
| Susceptor | $u_{x,s} = 0$ $v_{r,s} = 0$ $T_s = 1,300\text{K}$ |
| Wall | $u_{x,w} = 0$ $v_{r,w} = 0$ $T_w = 300\text{K}$ |

2.3 기본방정식

본 연구에서 이용되는 기본방정식으로는 연속, 운동량, 반응속도, 원소이동, 에너지 및 질량확산 방정식이 쓰이고, 좌표는 원통좌표계가 적용되며,

그 식은 다음과 같다.

- (1) 연속방정식

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho v) = S_m \quad (2)$$

- (2) 운동량방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \nabla(\rho v v) = -\nabla P - \nabla \tau + \rho g + F_i \quad (3)$$

- (3) 반응속도 방정식

$$k_f = A T^\beta \cdot \exp\left(\frac{-E}{R_g T}\right) \quad (4)$$

- (4) 원소이동 방정식(Species transport equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho m_i) + \nabla(\rho v m_i) = -\nabla J_i + R_i + S_i \quad (5)$$

- (5) 질량확산 방정식(층류유동)

$$J_i = -\rho D_{i,j} \nabla(m_i) \quad (6)$$

- (6) 에너지 방정식

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \nabla(\rho v h) = \nabla(k \nabla T) + \frac{\partial P}{\partial t} + (\nabla P v) + \nabla(\tau v) + S_h \quad (7)$$

3. 수치해석 결과 및 고찰

3.1 수치해석 검증

본 수치해석의 검증으로는 관형 CVD 반응을 해석하였으며, 앞선 연구자들의 실험결과^[10]와 비교하였다. 본 연구에서 사용된 모든 특성 값은 동일하게 사용하였고, 입구의 속도분포는 $v_{\max} = 0.0543\text{m/s}$ 인 포물선 분포로 구성되어 있으며, 경계조건은 기존연구^[10]와 동일하다. Fig. 3은 모재의 온도분포를 나타내었으며, Fig. 4는 앞선 연구자들에 의해 실험된 증착률과 본 수치해석결과를 비교하였다. Fig. 4를 보면 TiN이 증착되는 시점은 실험 데이터 보다 약간 빠르고, 증착률은 처음과 끝부분에서 약간 높게 나오나, 이것은 측정오차에 의한 것으로 판단되며, 실험값이 전체적인 유량보존을 만족하지 못한다는 사실이 이를 뒷받침하고 있음을 알 수 있다.

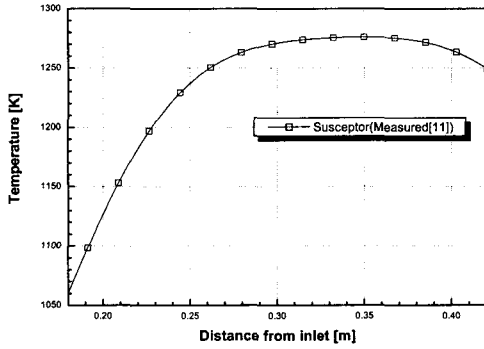


Fig. 3 Distribution of temperature on the susceptor (measured)

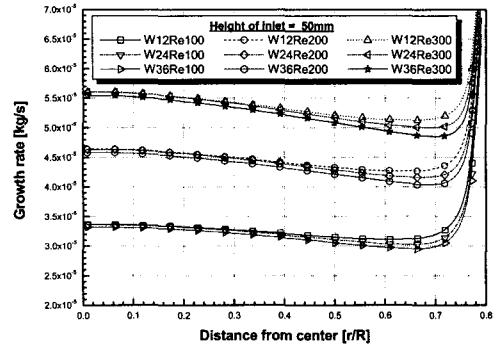


Fig. 5 TiN film growth rate for height= 50mm

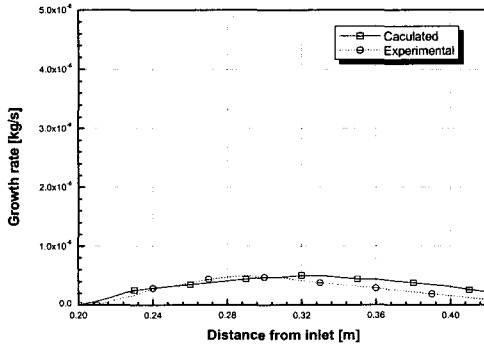


Fig. 4 Comparison of calculated and measured TiN film growth rate

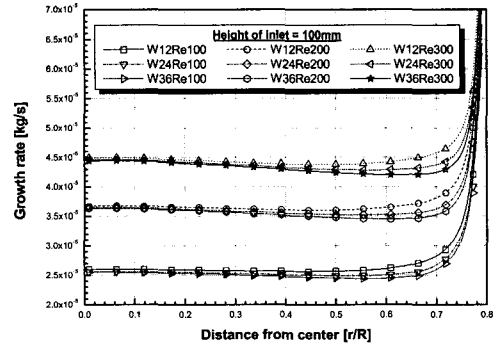


Fig. 6 TiN film growth rate for height=100mm

3.2 레이놀즈 수, 출구 폭 및 입구의 높이 변화에 따른 증착률 변화

Fig. 5~7은 모든 반응로 내부형상에 대한 증착률을 나타내었으며, x축 값 0.6(r/R)이후를 보면 무한대로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이렇게 무한대로 증가되는 이유는 질량보존법칙이 성립되기 때문이다. 실제 실험에서는 모재표면에 부착되고 남은 일부의 TiN 성분이 출구 쪽으로 빠져나간다. 그러나 본 수치해석에서는 이러한 출구조건을 부여하는 것이 불가능하여 반응로 내부의 모든 TiN 성분은 반응로 내부에서 완전 소멸되어야 하기 때문에 출구 주위에서 무한대로 증가하는 현상이 발생된다. 따라서 Fig. 5~7의 x축 0.6(r/R)이후의 증착률은 해석 대상에서 제외되었다.

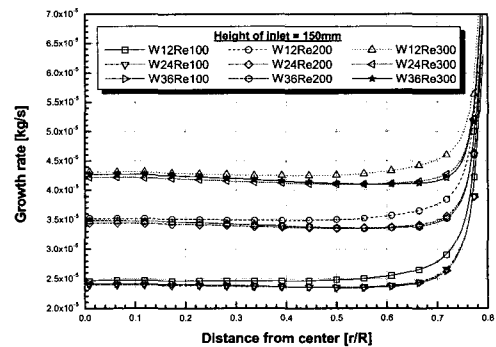


Fig. 7 TiN film growth rate for height=150mm

레이놀즈수에 따른 증착률 변화를 보기 위해 Fig. 5의 W12를 비교해 보면 레이놀즈수가 클수록 평균 증착률은 커지나, 모재 중심부에서 바깥쪽으로 갈수록 증착률이 현저하게 떨어지는 것을 볼 수 있고, 레이놀즈수가 100씩 증가할 때 마다 평균 증착률은 약 1.4배 정도의 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 레이놀즈수를 제외한 모든 변수가 같다는 조건에서 레이놀즈수만 증가시키면 경계층 두께는 얇아져서 속도구배가 크게 되고, 모재 중심부 쪽으로 더 많은 양의 가스가 빠르게 전달되므로 모재 중심부의 증착률이 증가하며, 상대적으로 바깥쪽은 감소하는 것으로 판단된다.

또한, 출구 폭 변화에 대한 증착률 변화는 Fig. 5의 Re300을 보면 출구 폭 변화에 대한 평균 증착률은 거의 변하지 않는 반면, 균일성은 출구 폭이 작아질수록 모재 바깥부분의 증착률이 증가하여 균일성이 개선되는 것을 알 수 있다. 따라서 출구의 폭이 작을수록 모재 바깥쪽의 증착률이 미세하게 개선되는 것을 알 수 있다.

출구의 폭 변화로 모재 끝부분의 미세한 증착률을 개선할 수 있다는 효과를 고려해볼 때, 출구의 폭 변화에 대한 연구뿐만 아니라, 출구 위치변화에 대한 연구가 모재 끝부분의 증착률 개선에 많은 효과가 있을 것으로 판단되며, 앞으로 이러한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

한편, Fig. 5~7의 W12Re100을 보면 입구 높이가 커질수록 모재 바깥부분의 균일성이 상당히 개선되나, 평균 증착률은 약 1.3배 정도 낮아지는 것을 알 수 있다. 반면, 출구 폭 변화가 있었을 때는 모재 바깥쪽의 증착률이 약간씩 상승되는 것을 볼 수 있지만 이 부분에서는 그와는 반대로 모재 전체에 영향을 미친다. 따라서 증착률과 균일성을 좋게 하기 위해서는 입구의 높이를 증가시켜가며 적절한 증착속도를 찾은 다음, 출구의 폭을 변화시켜가며 균일성이 좋은 출구의 폭을 찾는 것이 바람직하다고 판단된다.

3.3 반응로 내부의 유동현상

Fig. 8~10은 대류열전달 척도를 나타내는 것으로써 반응로 내부의 모재표면 닷셀트 수(Nusselt number, Nu)를 나타낸 것이고, Fig. 11은 레이놀즈수와 반응로 높이 변화에 대한 스트림라인과 온도분포를 나타낸 것이며, Fig. 12는 출구 폭과 반응로 높이에 대한 스트림라인과 온도분포를 나타낸 것이다.

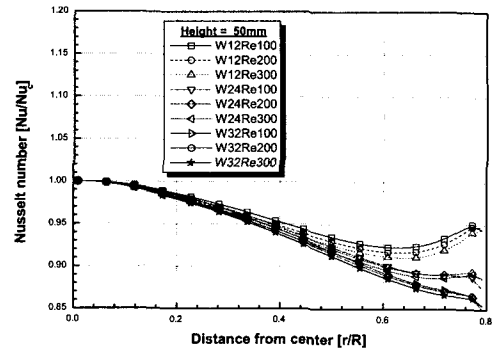


Fig. 8 Nusselt number for Case-H05 group in a susceptor

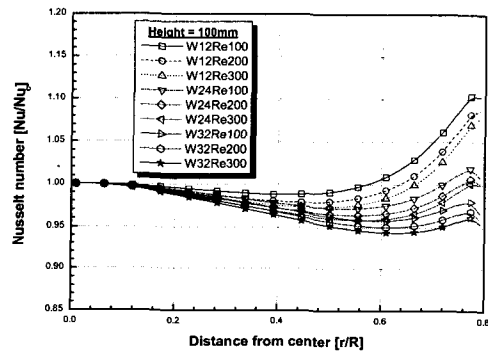


Fig. 9 Nusselt number for Case-H10 group in a susceptor

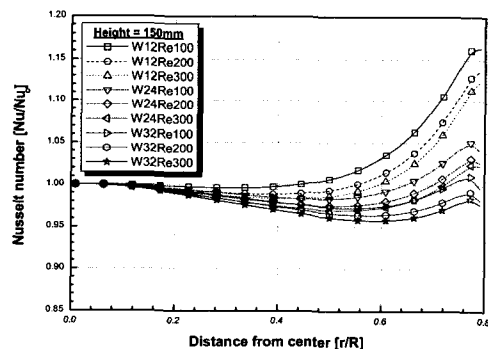


Fig. 10 Nusselt number for Case-H15 group in a susceptor

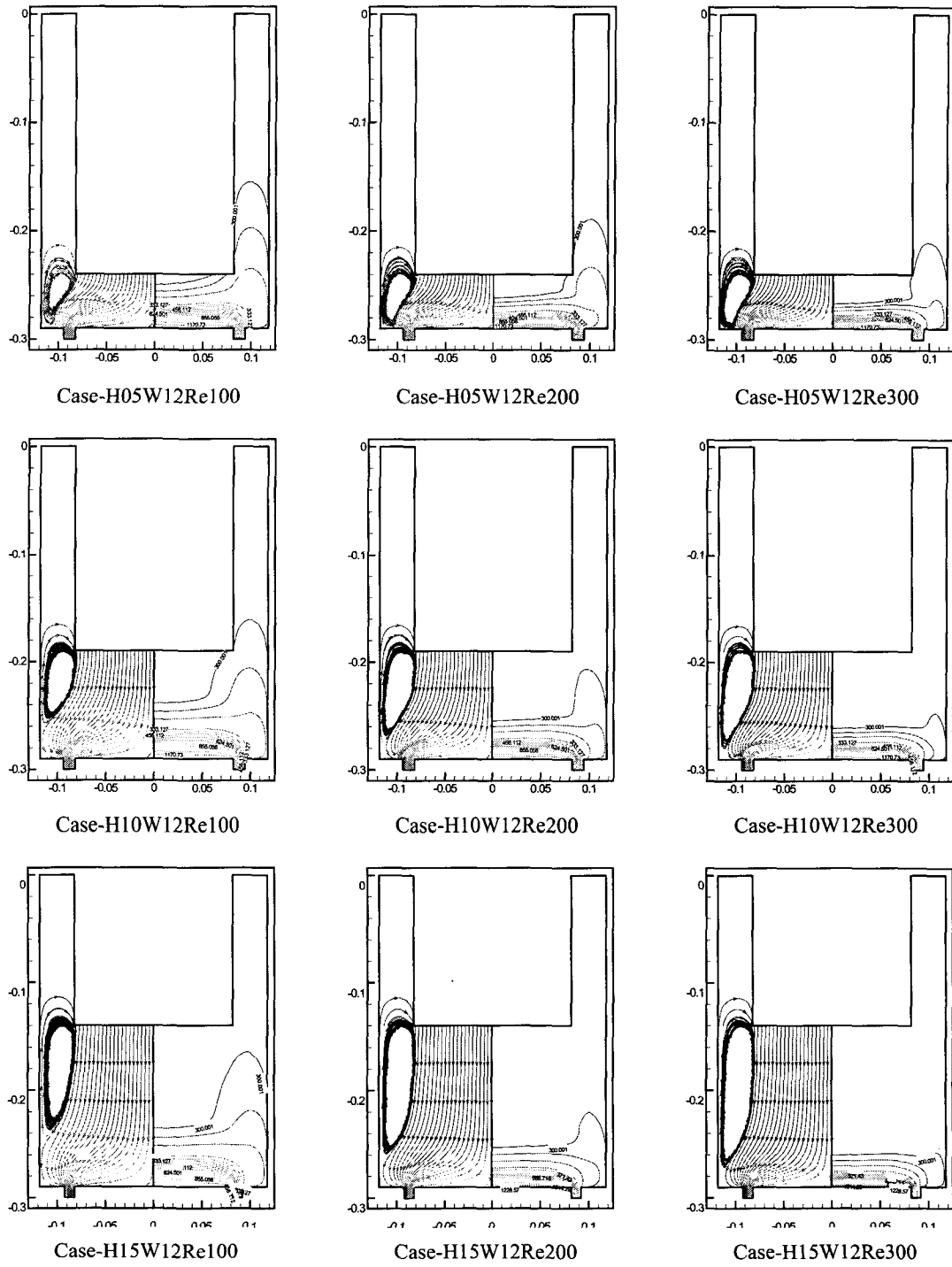


Fig. 11 Stream lines and isothermal lines

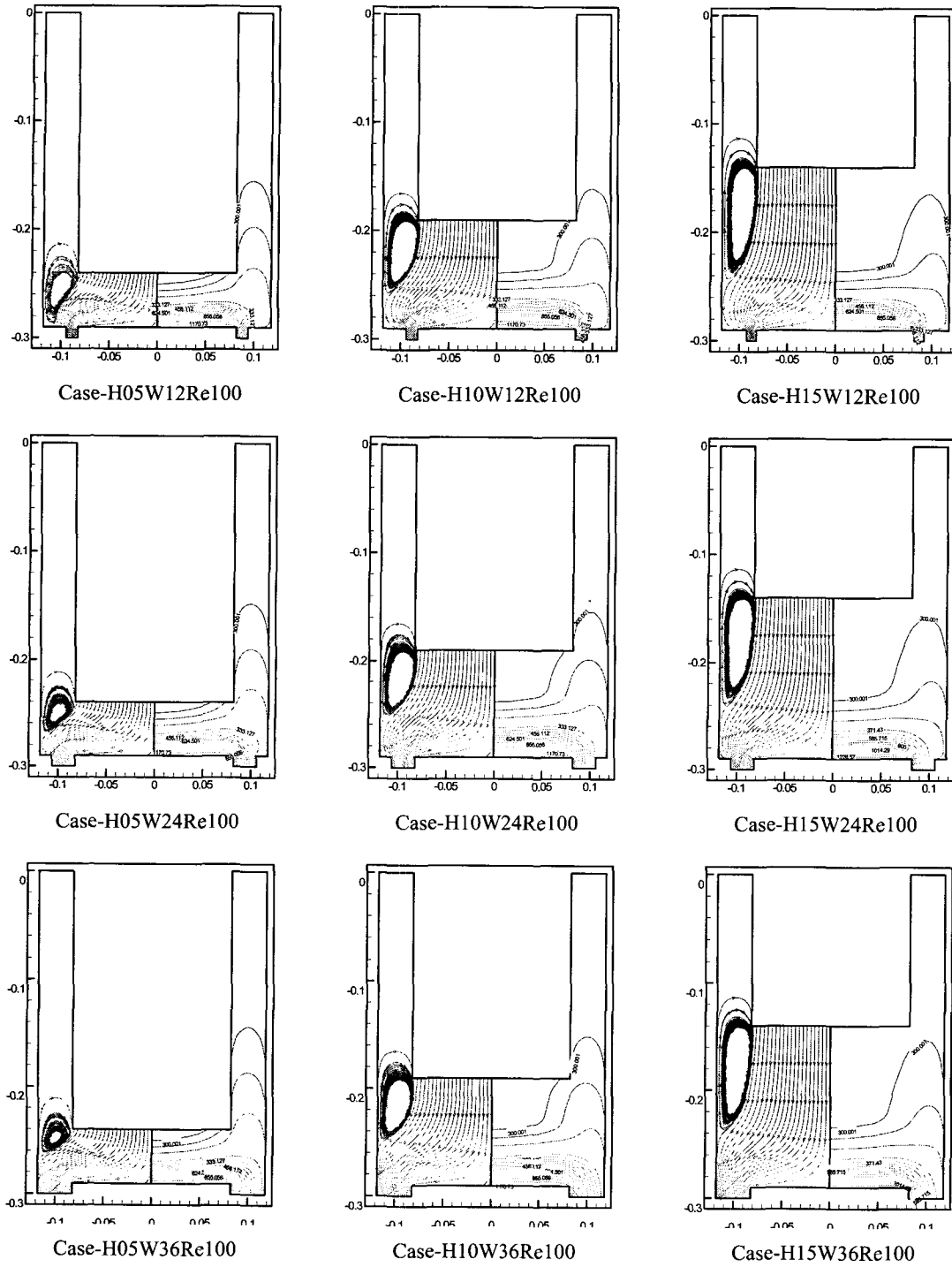


Fig. 12 Stream lines and isothermal lines

Fig. 8~10을 살펴보면 입구의 높이가 크고, 레이놀즈수가 작을수록 자연대류에 가까워진다. 그리고, Fig. 10에서 $W12Re100$ 의 r/R 값 $0.0\sim 0.4$ 구간까지는 Nu/Nu_c 값이 거의 '0'이고, 이 구간에서 Fig. 9와 비교해 보면 모재에서 온도구배가 '0'이 될 때 증착막의 균일성이 가장 좋은 것은 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 또한, Fig. 7과 Fig. 10의 $W12Re100$ 데이터 곡선의 Nu/Nu_c 값은 증착률과는 관계가 없으며, 성막의 균일성에만 관련이 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 11에서 Case-H15W12Re100~300을 보면 레이놀즈 값이 작을수록 온도의 확산 폭이 크며, 경계층 두께가 얇아지는 것을 알 수 있다. 이렇게 레이놀즈 값이 계속 작아지면 내부 유동은 자연대류에 가까워진다. 이에 따라 외측 벽 근처에서 발생하는 순환류가 점점 소멸되나, 안쪽부근에서는 다른 순환류가 생겨 입구에서 흘러오는 가스가 모재에 도달하지 못하여 외측 벽을 따라 출구로 흘러나간다. 이러한 자연대류가 발생하면 가스가 모재 중심부까지 영향을 미치지 못하고, 출구 주변에 있는 모재 바깥부분에만 약간의 영향을 미쳐서 모재 중심부보다 바깥부분의 증착률이 상대적으로 커지게 된다. 따라서 내부 유동이 자연대류에 가까워지면 모재 바깥부분의 증착률이 커지게 되고, 강제대류의 경향이 아주 강하면 모재 중심부의 증착률이 커지며, 모재 표면에서 온도구배가 '0'이 될 때 균일성이 가장 좋을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 수직 원통형 CVD 반응로의 입구 높이, 출구의 폭 변화 및 레이놀즈수를 조절해가며 증착률과 균일성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었고, 해석코드의 검증으로 앞선 연구자들의 실험^[10]과 비슷한 결과를 얻었으며, 측정오차 등에 따라 약간의 차이는 보이고 있었다.

1. 레이놀즈수가 클수록 평균 증착률은 커지나, 모재 중심부에서 바깥쪽으로 갈수록 증착률은 현저하게 떨어짐을 알 수 있었다.
2. 출구의 폭이 작을수록 모재 바깥쪽의 증착률이 미세하게 개선되었다.
3. 반응로 중심부에 순환류가 발생하지 않을 정도로 입구의 높이가 커질수록 모재 중심부와 바깥부분에 도달하는 가스량이 비슷하여 모재 바깥

부분의 균일성 상당히 개선되었다.

4. 내부 유동이 자연대류에 가까워지면 모재 바깥부분의 증착률이 커지게 되고, 강제대류의 경향이 아주 강하면 모재 중심부의 증착률이 커지며, 모재 표면에서 온도구배가 '0'이 될 때 증착률에 따른 균일성이 최적인 것으로 나타났다.

참고문헌

1. De Lodyguime, USP 575002, 1893.
2. Powell, C. F., "Vapor Deposition," Wiley, 1966.
3. 이시우, 이진, "CVD 핸드북," 반도출판사, 1993.
4. Jensen, K. F., Einset, E. O. and Fortiadis, D. I., "Flow Phenomena in Chemical Vapor Deposition of Thin Films," Ann. Rev. Fluid Mech, Vol. 23, pp. 197-232, 1991.
5. Fotiadis, D. I., Kremer A. M., McKenna, D. R. and Jensen, K. F., "Complex Flow Phenomena in Vertical MOCVD Reactors : Effects on Deposition Uniformity and Interfacial Abruptness," J. Crystal Growth, Vol. 85, pp. 154-164, 1987.
6. Fortiadis, D. I., Kieda, S. and Jensen, K. J., "Transport Phenomena in Vertical Reactors for Metalorganic Vapor Phase Epitaxy," J. Crystal Growth, Vol. 102, pp. 441-470, 1990.
7. Wang, C. A., Patnaik, S., Caunt, J. W. and Brown, R. A., "Growth Characteristics of a Vertical Rotating-disk OMVPE Reactor," J. Crystal Growth, Vol. 93, pp. 228-234, 1988.
8. Moffat, H. and Jensen, K., "Complex Flow Phenomena in a MOCVD Reactors," J. Crystal Growth, Vol. 77, pp. 108-119, 1986.
9. 木枝茂和, Jensen, K. F., "第24回日本伝熱シンポジウム講演論文集," p. 251, 1987.
10. N. Yoshikawa, A. Kikuchi and S. Taniguchi, "CVD Process Simulation for TiN, Mo Film Growth Rate Distributions," Materials Trans., JIM, Vol. 40, No. 11, pp. 1323-1330, 1999.
11. N. Yoshikawa and A. Kikuchi, "Simulation of Growth Rate of Chemical-Vapour-Deposited TiN Film along the Axial Direction in a Tubular Reactor," Materials Trans., JIM, Vol. 35, No. 9, pp. 611-615, 1994.