

TiN 박막 제조를 위한 PECVD 공정의 모사화 연구

안경환 · 설용건 · 김선호*

연세대학교 공과대학 화학공학과
*포항공과대학 재료금속공학과
(1992년 6월 29일 접수, 1993년 3월 29일 채택)

Simulation Study of PECVD for TiN Thin Films

Kyung-Han Ahn, Yong-Gun Shul and Seon-Hyo Kim*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University
*Department of Materials Science & Engineering, POSTECH
(Received 29 June 1992; accepted 29 March 1993)

요 약

본 연구에서는 $\text{TiCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ 을 출발물질로 하여 TiN 박막을 PECVD 공정으로 제조하는데 영향을 미치는 변수에 대해서 1차원 분산모델을 이용하여 모사하고 실험결과와 비교하였다. 공정모사는 플라즈마 발생에 따른 반응물의 분해반응을 입력되는 R.F. power의 함수로 단순화 시키고, Si-wafer 위에서의 증착속도는 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson형의 속도식을 사용하였으며, 표면반응이 TiCl_3 또는 TiCl_2 로부터 시작되는 두 가지 반응경로에 대하여 모사하였다. 모사결과는 온도, 낮은 R.F. power의 영역에 대해서 제한적으로 실제 경향을 다르게 있음을 알 수 있었으며, 높은 R.F. power 영역과 조성변화에는 실제거동을 잘 표현하지 못함을 알 수 있었다.

Abstract—Deposition rates for TiN films starting from the mixture of $\text{TiCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ in PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) reactor were simulated with 1-dimensional radial dispersion model and these results were compared with the experimental results. Plasma dissociative reaction parameters were expressive of a function of R.F. power only, and TiN deposition rates on Si wafer were estimated by assuming a Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(L.H.H.W.) mechanism. In considering the reaction mechanisms, surface reactions starting from TiCl_3 or TiCl_2 were evaluated, respectively. Calculated TiN deposition rates agreed with the experimental results for the changes of temperature, and low range R.F. power, but some discrepancy was found for the changes of $\dot{\text{H}}_2/\text{N}_2$ ratio and high range R.F. power.

1. 서 론

TiN 박막은 내마모, 내부식, 내열성 재료, 반도체 제조공정에서 집적회로의 diffusion barrier, 장식재 등의 다양한 용도로 사용되어지는 물질로서 많은 연구가 이루어지고 있는 물질이다[1-3]. TiN 박막은 주로 열화

학증착공정(Thermal Chemical Vapor Deposition)으로 제조되어져 왔는데, 이 공정은 900-1000°C의 고온에서 반응이 일어나기 때문에 모재선택에 제한이 따르고, 에너지 소비가 매우 높은 공정이다[4-6].

이러한 열화학증착공정의 단점을 극복하기 위한 방법으로서 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor De-

position)공정에 대한 연구활동이 활발히 이루어지고 있다.

PECVD 공정은 글로우 방전에 의해 높은 에너지를 얻은 전자가 성장막의 구성원자를 함유하는 반응물 기체와 충돌하면서 이들 반응물 기체를 분해하고 이 때 생성된 radical들의 화학반응을 이용하여 열화학증착의 경우보다 낮은 온도에서 박막을 제조할 수 있는 방법이며, 열화학증착공정으로는 얻을 수 없었던 새로운 물질도 합성이 가능한 공정이다[7-9].

PECVD 공정은 플라즈마 형성에 따른 도입 반응물의 분해과정과 이로부터 생성된 radical들간의 반응에 의한 박막형성과정으로 나눌 수 있는데, 박막형성과정은 반응물간의 전달현상과 표면에서의 화학반응에 의한 부분으로서 열화학증착공정에서 적용하는 일반 촉매반응의 이론을 적용할 수 있다[4, 5, 7, 8]. 그러나, 플라즈마 형성에 따른 반응물의 분해반응은 증착공정에 사용되는 플라즈마가 비평형 상태이기 때문에 일반적인 열역학 법칙이 적용되지 않고, 플라즈마 형성에 따라 다양한 반응물이 생성되어 화학반응을 일으키기 때문에 PECVD 공정의 모사에 많은 변수들을 필요로 한다[9, 10]. 이러한 제약으로 말미암아 지금까지의 PECVD 공정에 대한 연구는 제조된 박막의 전기, 기계적 성질, 결정구조에 대한 연구가 주를 이루고 있어서, PECVD 공정의 상용화를 위한 모사화 연구의 필요성이 증대되고 있다[1-3, 8].

따라서, 본 연구에서는 $\text{TiCl}_4/\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ 을 출발물질로 하는 다성분계에 대하여 모사화 연구를 행하여 보았다. 모사과정에서 플라즈마 형성에 의한 반응물의 분해과정에서 발생하는 많은 변수들을 하나의 공정조작변수로 단순화하였다. 또, 박막성장반응의 경우, TiN 박막의 제조에서 도입반응물인 TiCl_4 의 중간분해물질인 TiCl_3 와 TiCl_2 로부터 시작되는 두 가지 경로에 대하여, 지금까지는 열화학증착공정에 주로 적용되었던 표면화학반응에 근거한, Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(L.H.H.W.) mechanism을 적용하여 반응기의 조작변수 변화에 따른 박막의 증착속도와 균일성에 대해 모사결과와 실험결과를 비교, 고찰하였다.

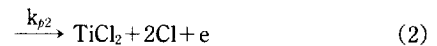
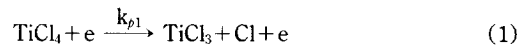
2. 이론적 고찰

2-1. 속도론적 해석

플라즈마 발생에 따라 일어나는 반응에는 ionization, excitation, dissociation 등의 다양한 반응이 있으며, 이로 인해 생성되는 반응생성물 또한 매우 많고, 이들 반응이 매우 복잡하게 일어남으로 인해 이러한 모든 반응을 고려한다는 것은 매우 어려운 일이다.

그러나 플라즈마 화학증착의 경우, 증착반응에 주된 반응물로 작용하는 것은 dissociation에 의한 반응생성물인 radical인 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 발생에 따른 여러 가지 반응 가운데, 다음의 (1)-(4)와 같은 dissociation반응만을 주된 반응으로 고려하였으며, TiCl_4 의 경우는 TiN 박막의 성장에 영향을 끼치는 것으로 알려진 TiCl_3 또는 TiCl_2 로의 분해반응만을 가정하였다.

Plasma dissociation reaction



위의 플라즈마 분해반응에 따른 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[9, 10].

$$R_{pi} = k_{pi} n_e C_i \quad (5)$$

여기서, k_{pi} 와 n_e 는 dissociative rate constant와 전자 밀도를 말하는데, 이들 두 변수는 반응기내의 전자에너지의 함수로 표현된다. 이 때 전자에너지는 반응기내에 부가되는 반응기체의 종류, R.F. power, 압력, 반응기 형태의 함수로 표현된다[10, 11].

본 연구에서는 dissociative rate constant(k_{pi})와 전자밀도(n_e)를 반응기 내부의 전체에 대한 평균치를 적용하여 하나의 총괄속도상수(k_{eff})로 단일화하고, 총괄속도상수를 결정하는 변수를 압력과 전극간의 거리를 고정시켜서 반응기에 도입되는 R.F. power에 대한 함수로만 표현하였으며, Turban & Catherine이 사용한 power의 제곱근에 비례하는 식을 사용하였다[12].

$$k_{eff} = k_{pi} n_e = f(\text{power}) = a(\text{power})^{1/2} \quad (6)$$

지금까지의 PECVD 공정에서 증착속도식의 표현은, 증착속도에 대한 간단한 1차식을 가정한 형태나, 물질 전달 율속을 가정한 속도식을 사용한 형태가 대부분이었다[13, 16]. 본 연구에서는 표면에서의 화학반응을 율속단계로 가정한 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(L.H.H.W.)형의 속도식[15]을 사용하였다. 이 때 TiN 성장에 참여하는 주된 표면반응물로서 TiCl_3 또는 TiCl_2 로 증착에 참여하는 두 가지 반응경로를 가정하였으며, 각각의 반응단계는 Table 1에 나타낸 바와 같이 $\text{TiCl}_3(\text{TiCl}_2)$ 가 표면에 흡착한 후, 단계적 분해반응을

Table 1. Reaction path on different starting radicals

Path(1)	Path(2)
Adsorption	
$\text{TiCl}_3 + \text{S} \rightleftharpoons \text{TiCl}_3 \cdot \text{S}$	$\text{TiCl}_2 + \text{S} \rightleftharpoons \text{TiCl}_2 \cdot \text{S}$
$\text{H} + \text{S} \rightleftharpoons \text{H} \cdot \text{S}$	$\text{H} + \text{S} \rightleftharpoons \text{H} \cdot \text{S}$
$\text{N} + \text{S} \rightleftharpoons \text{N} \cdot \text{S}$	$\text{N} + \text{S} \rightleftharpoons \text{N} \cdot \text{S}$
Surface reaction	
$\text{TiCl}_3 \cdot \text{S} + \text{H} \cdot \text{S} \rightleftharpoons$	
$\text{TiCl}_2 \cdot \text{S} + \text{HCl} \cdot \text{S}$	
$\text{TiCl}_2 \cdot \text{S} + \text{H} \cdot \text{S} \rightleftharpoons$	$\text{TiCl}_2 + \text{H} \cdot \text{S} \rightleftharpoons$
$\text{TiCl} \cdot \text{S} + \text{HCl} \cdot \text{S}$	$\text{TiCl} \cdot \text{S} + \text{HCl} \cdot \text{S}$
$\text{TiCl} \cdot \text{S} + \text{N} \cdot \text{S} + \text{H} \cdot \text{S} \rightarrow$	$\text{TiCl} \cdot \text{S} + \text{N} \cdot \text{S} + \text{H} \cdot \text{S}$
$\text{TiN(s)} + \text{HCl} \cdot \text{S} + \text{S} \rightarrow$	$\text{TiN(s)} + \text{HCl} \cdot \text{S} + \text{S}$
Desorption	
$\text{HCl} \cdot \text{S} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{S}$	

Table 2. Reaction rate by different surface reaction path

Path(1)
$G_1 = \frac{k_1 P_{\text{TiCl}_3} P_{\text{N}} P_{\text{H}}^3}{(1 + K_2 P_{\text{TiCl}_3} + K_3 P_{\text{N}} + K_4 P_{\text{H}})^3}$
Path(2)
$G_2 = \frac{k_1 P_{\text{TiCl}_2} P_{\text{N}} P_{\text{H}}^2}{(1 + K_2 P_{\text{TiCl}_2} + K_3 P_{\text{N}} + K_4 P_{\text{H}})^3}$

저치는 것으로 가정하였다.

표면반응속단계를 가정한 경우의 각각의 반응속도식은 Table 2에 나타난 바와 같으며, 각 반응물의 분압은 반응기내의 각 지점에서의 bulk값을 취하였고, HCl의 분압은 CaO와 Nakanishi가 제안한 바와 같이 일정한 값을 갖는 것으로 간주하였다[4, 5].

위의 반응속도식과 증착속도와는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\text{Deposition rate} = \text{reaction rate} \left[\frac{\text{M.W. of film}}{\text{density of film}} \right]$$

$$[\text{L/t}] [\text{Mole/L}^2 \text{ t}] [\text{Mass/Mole}] / [\text{Mass/L}^3] \quad (7)$$

본 연구에서 TiN 박막의 밀도는 Sanders와 Verspui[1]가 얻은 밀도값[2.6(260°C)~4.0(500°C) g/cm³]을 선형화하여 사용하였다.

2-2. 수학적 모델식의 설정

본 연구에서의 system의 해석은 실험에서 사용한 radial flow reactor 형태에 대하여 각 성분에 대한 물질수지식을 기초로 하였으며, 해석을 위한 반응기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

반응기내에 기상으로 존재하는 반응물 및 생성물은

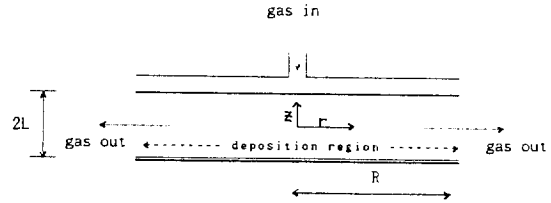


Fig. 1. Schematic diagram of the PECVD reactor studied.

TiCl₄, TiCl₃, TiCl₂, H₂, H, N₂, N, Cl, HCl만을 가정하였고, 다음과 같은 적절한 가정을 통하여, precursor와 radical에 대한 물질수지식을 반경방향으로의 1차원 분산모델을 얻을 수 있다[16, 17].

(1) z-축에 대해서는 식 (8)과 같이 축방향에 대해 평균치를 적용하였다.

$$C_{im} = \frac{1}{2L} \int_0^{2L} C_i dz \quad (8)$$

(2) 반응기 전체에 대해 기상의 온도와 증착온도와 같은 등온 반응계를 가정하였다.

$$T_g = T_s \quad (9)$$

(1)과 (2)의 가정은 전극간 거리와 전극의 반경에 대한 비(2L/R)가 적을수록 타당한 결과를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있으며[16], 본 연구의 경우, 2L/R=0.4이다.

(3) 확산계수(D_i)는 carrier gas인 Ar에 대한 binary diffusion coefficient를 사용하였다. 확산계수의 계산은 저압에서 잘 맞는 것으로 알려져 있는 Wilke & Lee의 식을 사용하였고[18], 앞의 가정에서 등온 반응계를 가정하였으므로 확산계수는 주어진 온도에 대해서 상수로 간주할 수 있다.

(4) 유속의 분포식은 반응기 중심에서는 최소(0)이며, 출구에서 최대가 되는 다음과 같은 형태의 속도분포식을 적용하였다[17].

$$U = \frac{Qr}{4\pi LR^2} \quad (10)$$

(5) 반응기 내의 기상에 대해서는 이상기체의 법칙을 따른다고 가정하였다.

$$C_i = \frac{P_i}{R_g T} \quad (11)$$

위의 가정을 토대로 하여 얻은 분산모델식의 해석을 용이하게 하기 위하여, 다음과 같은 무차원 변수를 도입하여 무차원화 하였으며, 이들 식은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Radial dispersion model equation of precursor & radicals

Dimensional forms	Dimensionless forms
*precursor	
$\frac{Qr}{4\pi LR^2} \frac{dC_{im}}{dr} = \frac{D_i}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC_{im}}{dr} \right) - k_{eff} C_{im}$	$Pe_i(1-\chi) \frac{dY_i}{d\chi} = -\frac{d^2Y_i}{d\chi^2} + \frac{1}{(1-\chi)} \frac{dY_i}{d\chi} + Da_i Y_i$
*radicals	
$\frac{Qr}{4\pi LR^2} \frac{dC_{jm}}{dr} = \frac{D_j}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC_{jm}}{dr} \right) + b_j k_{eff} C_{im} - G_k$	$Pe_j(1-\chi) \frac{dY_j}{d\chi} = -\frac{d^2Y_j}{d\chi^2} + \frac{1}{(1-\chi)} \frac{dY_j}{d\chi} + Da_j Y_i + g_k$
$\frac{Qr}{4\pi LR^2} \frac{dC_{m,Cl}}{dr} = \frac{D_i}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC_{m,Cl}}{dr} \right) + b_{Cl} k_{eff} C_{im}$	$Pe_{Cl}(1-\chi) \frac{dY_{Cl}}{d\chi} = -\frac{d^2Y_{Cl}}{d\chi^2} + \frac{1}{(1-\chi)} \frac{dY_{Cl}}{d\chi} - Da_{Cl} Y_i$
*boundary conditions	
$\frac{dC_{im}}{dr} = 0$ at $r=0$	$\frac{dY_i}{d\chi} = 0$ at $\chi=1$
$C_{im} = C_{m,ex}$ at $r=R$	$Y_i = Y_{i,ex}$ at $\chi=0$
$\Sigma C_{im} = C_t$	$\Sigma Y_i = 1$
<i>i</i> : precursor (TiCl ₄ =1, N ₂ =2, H ₂ =3) <i>j</i> : radicals (TiCl ₃ =1, TiCl ₂ =1, N=2, H=3) <i>k</i> : reaction path (starting TiCl ₃ =1, starting TiCl ₂ =2) <i>b_j</i> : stoichiometric coefficient	

Table 4. Overall material balance of precursors & radicals

Dimensional forms	Dimensionless forms
*precursors	
$Q C_{in} = 2L \int_0^R k_{eff} C_{im} 2\pi r dr + Q C_{m,ex}$	$Pe_i Y_{in} = \int_0^1 Da_i Y_i (1-\chi) d\chi + Pe_i Y_{i,ex}$
*radicals	
$2L \int_0^R k_{eff} C_{im} 2\pi r dr = \int_0^R G_k 2\pi r dr + Q C_{m,ex}$	$\int_0^1 Da_j Y_j (1-\chi) d\chi = \int_0^1 g_k (1-\chi) d\chi + Pe_j Y_{j,ex}$
$2L \int_0^R k_{eff} C_{im} 2\pi r dr = Q C_{Cl,ex}$	$\int_0^1 Da_j Y_j (1-\chi) d\chi = Pe_{Cl} Y_{Cl,ex}$
$g_1 = \frac{\Phi_1^2 Y_{TiCl_3} Y_N Y_H^2}{(1 + \beta_1 Y_{TiCl_3} + \beta_2 Y_N + \beta_3 Y_H)^3}$	$g_2 = \frac{\Phi_2^2 Y_{TiCl_2} Y_N Y_H^2}{(1 + \beta_1 Y_{TiCl_2} + \beta_2 Y_N + \beta_3 Y_N)^3}$

$$Y_i = C_{im}/C_t, \chi = 1 - r/R \quad (12)$$

HCl의 조성은 Table 3의 세번째 조건식을 통하여 결정할 수 있으며, 경계 조건식에서 출구의 조성은 반응후의 미반응물의 농도와 같다고 가정하면 반응기 전체에 대해 Table 4에 나타낸 것과 같은 물질수지식을 취하여 구할 수 있다.

이러한 무차원화를 통하여 다음과 같은 무차원군을 얻을 수 있으며, 이를 Table 5에 나타내었다.

3. 공정모사 및 실험

3-1. 실험

실험은 planar capacitive type 전극을 사용한 radial flow reactor에 대하여, 전원공급은 13.56 MHz의 R.F. 전원을 사용하였다. 반응기 내의 증착압력, 전극간 거리

Table 5. List of dimensionless numbers for model equations

Peclet No.	$Pe = \frac{Q}{4\pi LD}$
Damköhler No.	$Da = \frac{b k_{eff} R^2}{D}$
Thiele modulus by path(1)	$\Phi_1^2 = \frac{k_1 R^2 (R_g T)^5 C_i^4}{D}$
Thiele modulus by path(2)	$\Phi_2^2 = \frac{k_1 R^2 (R_g T)^4 C_i^3}{D}$
$\beta_1 = K_2 R_g T C_i, \beta_2 = K_3 R_g T C_i, \beta_3 = K_4 R_g T C_i$	

와 전체 유량은 고정시킨 가운데 증착온도, R.F. power, TiCl₄의 농도, H₂/N₂의 물비를 변화시켜 실험하였고, 이

Table 6. Experimental conditions of TiN deposition by PECVD

Deposition time	120 min
Deposition pressure	1 torr
Electrode distance	2.7 cm
Electrode diameter	13.8 cm
Deposition temperature	300°C - 500°C
R.F. power	35 W-80 W
Total flow rate	300 sccm
Inlet mole fraction of TiCl ₄	0.0033-0.0044
Inlet mole fraction of H ₂	0.067-0.67
Inlet H ₂ /N ₂ mole ratio	1-13

가운데 H₂/N₂의 몰비를 변화시키는 과정에서 Ar의 흐름량을 조절하여 전체유량을 일정하게 유지하였다. 시편은 (111)방향의 P-type Si wafer를 사용하였고, 실험조건은 Table 6에 나타내었다. 도입되는 TiCl₄는 액상이므로, TiCl₄의 분압은 JANAF Table[24]에 나타나 있는 포화증기압값을 이용하여 구하였다. 그리고, 증착속도의 결정을 위하여 α -step(TENCOR Instruments, Alpha-step 200)과 SEM(Hitachi S-800)을 이용하여 TiN 박막의 두께를 측정하였으며, X선 회절분석(Rigaku, Rotaflex model)을 통하여 TiN 박막의 존재를 확인하였다.

3-2. PECVD 공정의 모사

3-2-1. 매개변수의 결정

2-1절의 속도론적 고찰로부터 유도된 TiN 증착속도식과 관련된 매개변수는 플라즈마 분해반응속도상수 k_d 와 증착표면에서의 속도상수 k_1 과 평형상수 K_2 , K_3 , K_4 를 독립적으로 표현하였다.

플라즈마 분해반응의 총괄속도상수 k_d 의 a 를 결정하기 위하여 가장 많이 연구되어진 H₂에 대해 문헌을 통해 발표되어 있는 plasma density 변화에 따른 평균전자 밀도[20, 21]값을 이용하여 본 연구의 실험조건에 적합한 값들을 외삽하여 구하고, 다른 물질들은 H₂를 기준으로 하여, 각 반응물들의 dissociation energy[22]를 이용하여 a 를 결정하였다.

증착표면에서의 반응물의 조성과 증착온도에 따른 속도상수 k_1 과 평형상수 K_2 , K_3 , K_4 는 물질수지식을 풀어서 얻은 각 지점에서의 조성에 따른 증착속도와 실험으로 얻은 증착속도에 대해서, 실험결과와 계산결과의 차가 최소가 되게 하는 값을 취하게 하는 비선형 회귀방법의 하나인 IMSL MATH Library 내의 ZXSSQ routine을 사용하여 구하였다[26]. 이 가운데 속도상수 k_1 은 다음과 같은 Arrhenius 식의 형태로 표현하여, 온도를 증착의 주된 함수로 삼았다.

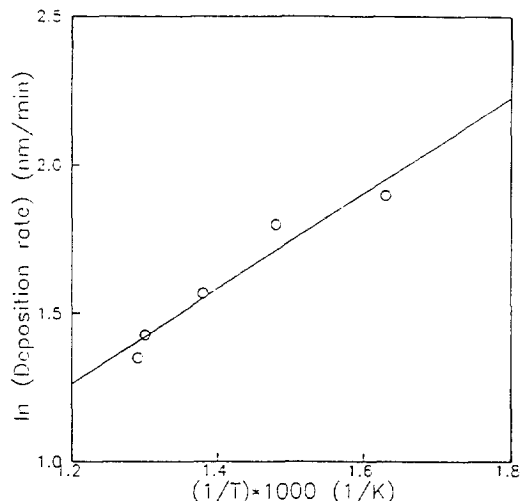


Fig. 2. Arrhenius plot of the TiN deposition rate [$\ln(r)$] vs. the reciprocal of deposition temperature ($1/T$) (system pressure: 1 torr, R.F. power: 50 W, total flow rate: 300 sccm, TiCl₄ inlet fraction: 0.0044, H₂/N₂ inlet mole ratio: 10, Ar inlet fraction: 0.262).

$$k_1 = k_{10} \exp(-E/RT) \quad (13)$$

3-2-2. 모사방법

본 연구에서는 $\chi=0$ 에서의 초기 해를 가정하고, 구간을 100등분하여 Table 3에 나타난 8개의 지배방정식과 경계조건에 대하여 Runge-Kutta-Gill Method를 사용하여 연립하여 풀고, Shooting Method의 하나인 Regular-Falsi법을 이용하여 초기해를 구한 후, Table 4에 나타난 거시적인 물질수지식에 대해 프로그램에서 정한 오차범위를 만족할 때까지 반복계산하였으며, 수치적분의 방법은 Simpson's Rule을 사용하였다[23, 24].

4. 결과 및 고찰

PECVD 공정을 이용하여 TiN 박막을 제조하는데 있어서, 박막 성장에 영향을 끼치는 여러 변수 가운데 본 연구에서는 온도, R.F. power, H₂/N₂ 조성의 변수들에 대하여, 실험과 모사결과를 통하여 이들 변수가 증착속도와 증착된 박막의 균일성에 미치는 영향을 고찰하여 보았다.

4-1. 온도의 영향

온도의 변화에 대한 증착속도를 Fig. 2에 나타난 바와 같이 고정된 R.F. power(50 W)에서 Arrhenius plot을 하였다. 이 때 얻은 활성화에너지는 -3.18 Kcal/mole

Table 7. Kinetic parameters of TiN deposition by non-linear regression analysis for PECVD

Plasma dissociative rate constant(a for k_{eff})		
$TiCl_4 \rightarrow TiCl_3$	2.67	$[s^{-1} W^{-1/2}]$
$TiCl_4 \rightarrow TiCl_2$	1.87	$[s^{-1} W^{-1/2}]$
$H_2 \rightarrow H$	0.085	$[s^{-1} W^{-1/2}]$
$N_2 \rightarrow N$	0.062	$[s^{-1} W^{-1/2}]$
Surface reaction rate constant(k_i)		
	Path 1	Path 2
$k_{10} [nm \ min^{-1} \ torr^{-5(4)}]$	8.141×10^5	6.487×10^5
Equilibrium constant(K)		
$K_2 [torr^{-1}]$	1.872×10^1	1.575×10^1
$K_3 [torr^{-1}]$	1.849×10^{-1}	1.849×10^{-1}
$K_4 [torr^{-1}]$	1.008×10^{-1}	3.538×10^{-1}

이었으며, 이 결과는 Sanders와 Verspui[1]가 25 W-45 W에서 얻은 결과, -3.2 Kcal/mole 와 동일하였다. 따라서 본 연구의 범위에서는 증착에 필요한 활성화에너지와 R.F. power를 독립적으로 표현하는데 큰 무리가 없다고 판단하였다. 모사를 통해 얻은 매개변수는 Table 7에 나타내었다.

온도의 변화에 따른 증착속도와 균일도에 대한 모사와 실험결과는 Fig. 3과 4에 나타내었으며, 모사의 경우 2-1절에서 유도한 두 가지 반응경로에 대하여 구분하여 모사하였다.

모사를 통해 표현된 증착속도의 경우는 두 가지 반응경로에 대해 $TiCl_2$ 의 경우는 7%, $TiCl_3$ 는 10% 정도의 오차를 갖고 있었으며, Thiele Modulus(Φ^2)의 값은 path-1의 경우, 3.5-93.4, path-2의 경우, 1.4-82.6 사이의 값을 나타내었다. Thiele Modulus(Φ^2)의 값을 토대로

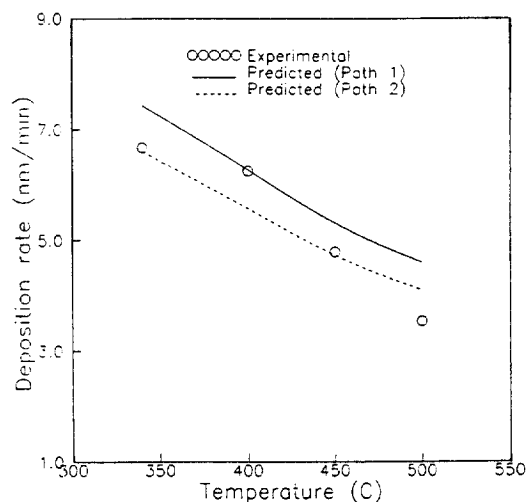


Fig. 3. Dependence of deposition rate on the temperature by experiment & model predicted(system pressure: 1 torr, R.F. power: 50 W, total flow rate: 300 sccm, $TiCl_4$ inlet fraction: 0.0044, H_2/N_2 inlet mole ratio: 10, Ar inlet fraction: 0.262).

하면 두 반응경로는 온도가 증가함에 따라 Φ^2 이 감소하면서 표면반응율속에 가깝게 나타났으며, 모사결과도 실험결과와 근사한 결과를 보이고 있다. 그러나 저온에서는 Φ^2 이 증가하면서 표면반응이 율속이기 보다는 전이 영역이나 물질전달 율속에 가까운 것으로 판단되었다. 그럼에도, 두 반응경로 모두가 실제 경향을 잘 따르고 있음을 알 수 있는데, 이것은 표면반응율속을 가정한 표현식이 상당히 높은 Thiele Modulus의 범위에서도 유효하게 사용될 수 있음을 알 수 있으며, 온도를

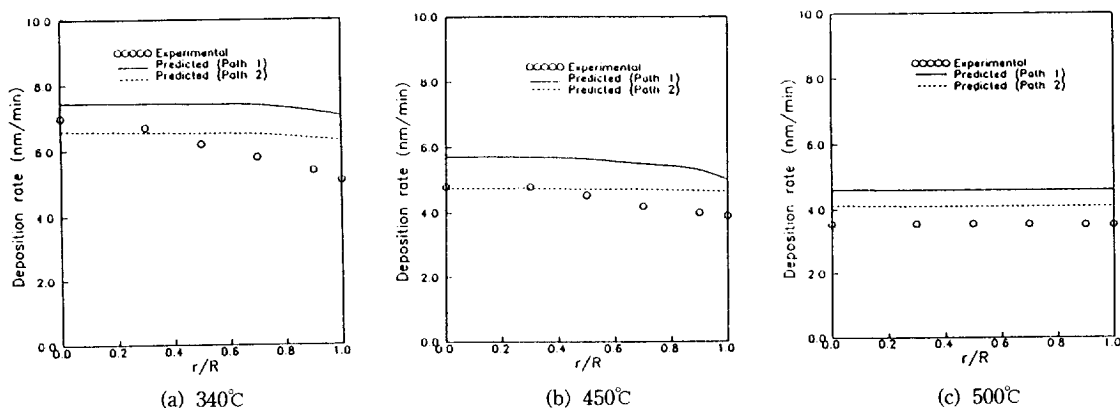


Fig. 4. Deposition rate of TiN film as a function of radial position on different temperature by experiment & model predicted(system pressure: 1 torr, R.F. power: 50 W, total flow rate: 300 sccm, $TiCl_4$ inlet fraction: 0.0044, H_2/N_2 inlet mole ratio: 10, Ar inlet fraction: 0.262).

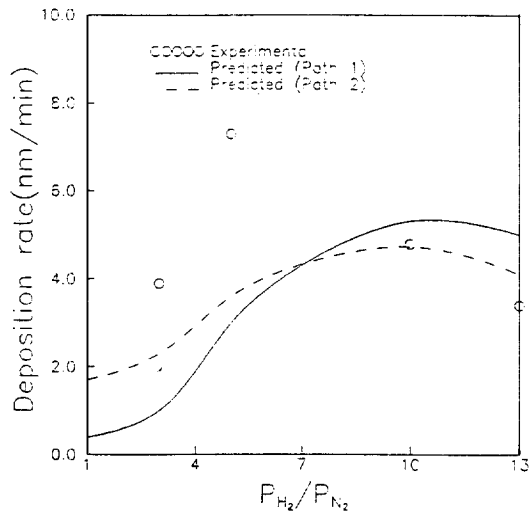


Fig. 5. Dependence of deposition rate on the H_2/N_2 inlet mole ratio by experiment & model predicted (system pressure: 1 torr, temperature: $450^\circ C$, R.F. power: 50 W, total flow rate: 300 sccm, $TiCl_4$ inlet fraction: 0.0044, Ar inlet fraction: balanced).

변수로 했을 경우의 PECVD 공정은 L.H.H.W. model을 사용한 증착속도식이 유효하게 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

증착된 박막의 균일도의 경우, 정량적으로는 5% 내외의 오차로 $TiCl_2$ 의 경우가 $TiCl_3$ 의 경우보다 평균오차가 적었으나, 길이방향으로의 증착속도를 전혀 반영하지 못하고 있는 것으로 보아, $TiCl_2$ 로부터 시작되는 경우보다는 $TiCl_3$ 로부터 시작되는 경우가 좀 더 타당성이 있으리라 판단되었다. 그러나 두 경로 모두가 앞에서

밝힌 바와 같이 저온에서 고온으로 갈수록 실제 실험 결과의 거동을 잘 예측해내고 있음을 알 수 있다. 이러한 이유로는 첫째, 앞에서 설명한 것과 마찬가지로 온도의 변화에 따라 율속단계가 표면반응이 아니거나, 율속단계의 전이가 일어나고 둘째, 모사의 경우 Pe Number의 범위가 0.0001-0.01로 나타나 반응물의 농도구배가 거의 없는 것으로 나타났으나, 실제 증착과정에서의 온도의 변화에 따른 반응물의 거동이 모사의 변수가 나타내는 영향보다 더 민감하게 작용하는 등의 원인에 의한 것으로 판단된다.

4-2. H_2/N_2 비의 영향

도입되는 수소와 질소의 몰비에 따른 증착속도와 균일도의 변화를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 수소와 질소의 비에 따라 증착속도는 $H_2/N_2=5$ 까지는 증착속도가 증가하지만, 이후부터는 증착속도가 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 도입되는 H_2 의 양이 증가함에 따라 초기에는 성장박막내의 C1성분과의 반응이 촉진되어 증착속도가 증가하나, 이후에는 과량의 H_2 가 N_2 와 경쟁흡착함으로서 증착속도가 감소하는 것으로 알려져 있으며, Ianno[2], Jang[19] 등의 연구결과와 같은 경향을 보이고 있다.

L.H.H.W. model을 사용한 반응속도식을 보면 $TiCl_4$ 의 분해 생성물 가운데, $TiCl_3$ 와 $TiCl_2$ 의 두 반응물이 증착속도에 미치는 영향은 속도식에서 H_2 의 분압에 대해 2차와 3차항으로 달리 나타나는 것으로 평가할 수 있다. 그러나, 두 반응경로 모두가 H_2 분압의 증가에 따른 증착속도의 감소를 예측하지 못하고 있음을 알 수 있으며, 실험결과와 $TiCl_3$ 로부터 시작되는 경우는 15-50%, $TiCl_2$ 로부터 시작되는 경우는 10-35% 정도의 오차를 보

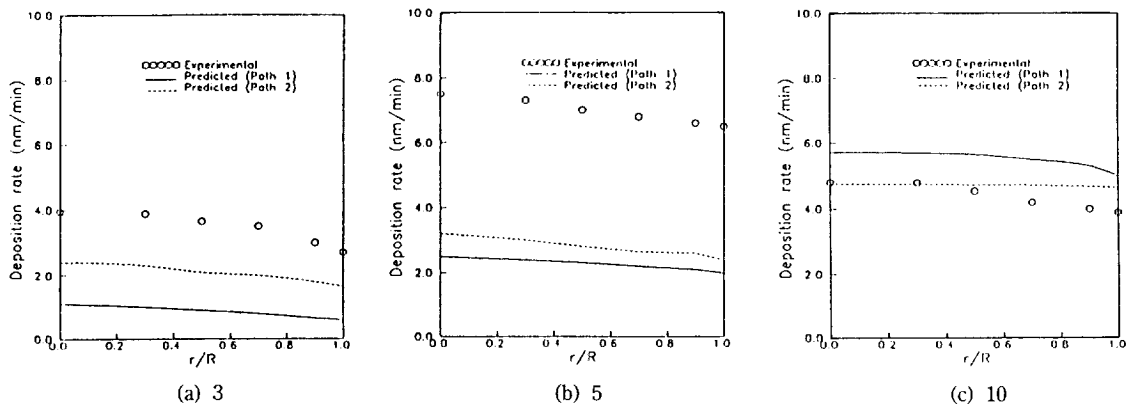


Fig. 6. Deposition rate of TiN film as a function of radial position on different H_2/N_2 inlet mole ratio by experiment & model predicted (system pressure: 1 torr, temperature: $450^\circ C$, R.F. power: 50 W, total flow rate: 300 sccm, $TiCl_4$ inlet fraction: 0.0044, Ar inlet fraction: balanced).

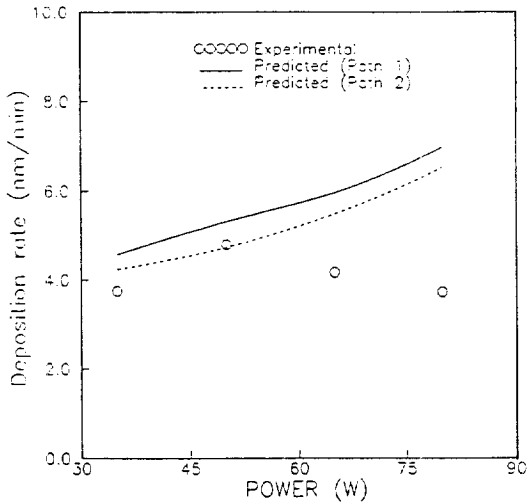


Fig. 7. Dependence of deposition rate on the R.F. power by experiment & model predicted(system pressure: 1 torr, temperature: 450°C, total flow rate: 300 sccm, TiCl_4 inlet fraction: 0.0044, H_2/N_2 inlet mole ratio: 10, Ar inlet fraction: 0.262).

었는데, 그 이유로는 반응물의 조성변화에 대한 discharge 특성치 변화 때문이라고 Jang은 설명하고 있는데 [19]. 본 연구에서 사용한 모델식이 H_2 를 기준으로 플라즈마 특성치를 나타내었고, power만의 함수로 표현하였기 때문에 H_2/N_2 의 조성이 변하면서 일어나는 플라즈마의 상태를 적절하게 표현하지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

4-3. R.F. power의 영향

R.F. power의 변화에 대한 증착속도와 균일도의 변

화를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 본 실험의 경우 50 W까지는 R.F. power의 증가에 따라 증착속도가 증가하나, 50 W 이후부터는 감소하였다. Power의 변화는 증착에 직접적인 영향은 끼치지 않고, 다만 도입반응물의 분해속도를 증가시킴으로써 간접적으로 증착속도에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며, 일반적으로는 power가 증가함에 따라 증착속도가 증가하다 일정 power 이상에서는 더 이상 증착속도가 증가하지 않게 된다[9, 11]. 그러나, 본 연구에서와 같이 반응물에 식각반응을 일으키는 C1성분이 존재하는 경우에는 일정 power 이상에서는 식각반응과 ion bombardment에 의한 sputtering이 증착반응보다 우세해지는 까닭으로 인해 일정 power 이상에서 증착속도가 감소하는 것을 설명할 수 있다 [19].

R.F. power의 변화에 대한 모사의 결과는 두 반응 경로 모두가 50 W 이하에서는 3% 이내에서, 50 W 이상에서는 20% 내외의 오차를 보였으며, 증착속도는 계속적으로 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과가 나오게 된 원인으로는 첫째, 이론적 고찰에서 HCl의 분압을 일정하게 가정한 것이 PECVD 공정에서는 적합하지 않음을 알 수 있었으며, 그로 인해 R.F. power 증가에 따른 플라즈마 식각반응과 ion bombardment의 영향이 구현되지 못했기 때문으로 판단되었다. 둘째, 증착속도식이 온도에 의한 영향이 중점적으로 고려되는 속도식을 사용하였기 때문인 것으로 판단되었고, 따라서 증착속도식의 표현에 R.F. power에 대한 영향을 포함하는 수정이 필요할 것으로 판단되었다.

5. 결 론

PECVD 공정을 이용한 TiN 박막의 증착공정에 대

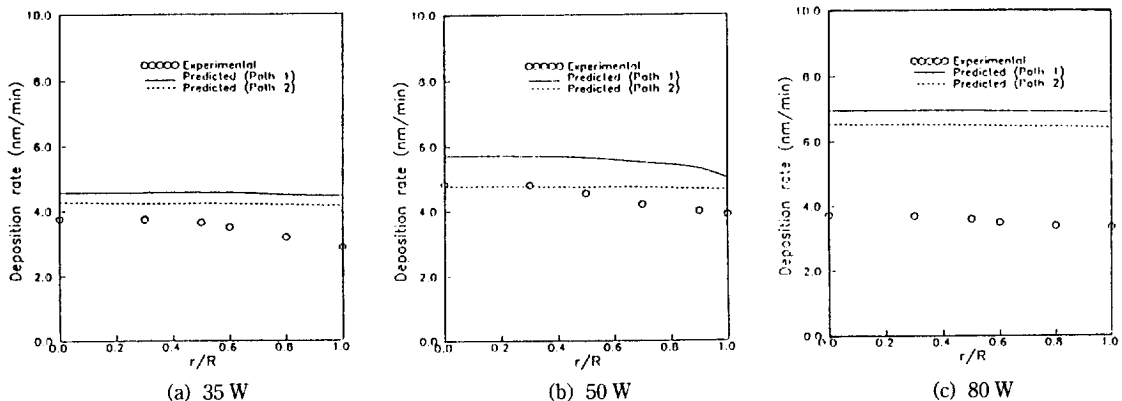


Fig. 8. Deposition rate of TiN film as a function of radial position on different R.F. power by experiment & model predicted(system pressure: 1 torr, temperature: 450°C, total flow rate: 300 sccm, TiCl_4 inlet fraction: 0.0044, H_2/N_2 inlet mole ratio: 10, Ar inlet fraction: 0.262).

하여 실험과 모사를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 표면반응에 근거한 L.H.H.W.형의 속도식을 사용한 반경방향으로의 1차원 분산모델식은 온도 변화, 낮은 R.F. power의 영역에서는 실제거동을 잘 표현하지만, H_2/N_2 의 조성변화, 높은 R.F. power의 영역에서는 실제거동을 표현하는데 어려움이 있음을 알 수 있었다.

(2) $TiCl_3$ 와 $TiCl_2$ 의 두 반응물 가운데 TiN 증착에 어느 물질이 중점적으로 영향을 미치는가에 대한 평가는, 본 연구에서 행한 속도식의 결과로는 판단하기 어려웠으나, $TiCl_3$ 로부터 시작되는 경우가 정성적으로는 균일도 예측에서 성공적이었다.

부 록

Wilke & Lee가 만든 binary diffusion coefficient의 계산방법은 저압에서 5-10%의 오차를 갖는 식으로 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$D_{AB} = \frac{[3.03 - (0.98/M_{AB}^{1/2})] (10^{-3}) T^{3/2}}{PM_{AB}^{1/2} \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

여기서, T=Temperature(K)

M_A, M_B = Molecular Weights of A and B (g/mol)

$$M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}$$

P=pressure(bar)

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2}$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$$

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}$$

여기서, $T^* = kT/\epsilon_{AB}$ A=1.06036 B=0.15160

C=0.19300 D=0.47635 E=1.03587

F=1.52996 G=1.76474 H=3.89411

본 연구에서 사용한 반응물의 Lennard-Jones Parameter는 다음과 같다.

사용기호

a : coefficient for plasma dissociative rate constant [$s^{-1} W^{-1/2}$]

b : stoichiometric coefficient [—]

C_i : concentration of i-th component [mole cm^{-3}]

App-1. Lennard-Jones parameters of each component

	σ_A	$\epsilon/k(K)$
Ar	3.542	93.3
$TiCl_4$	5.92	490
$TiCl_3$	4.5	685
$TiCl_2$	3.9	880
H_2	2.827	59.7
H	2.708	37.0
N_2	3.798	71.4
N	3.60	50.8
Cl	3.613	130.8

C_{im} : mean average concentration of i-th component along z-direction [mole cm^{-3}]

D : binary diffusion coefficient of i-th component for Ar [$cm^2 sec^{-1}$]

Da : Damköhler Number [—]

E : activation energy for TiN deposition [Kcal mole $^{-1}$]

G_i : deposition rate for i-th path [nm min $^{-1}$ or mole $cm^{-2}sec^{-1}$]

g_i : dimensionless deposition rate for i-th path [—]

k_1 : surface reaction rate constant [nm min $^{-1}$ torr $^{-1}$]

K_2 : equilibrium constant for $TiCl_4$ [torr $^{-1}$]

K_3 : equilibrium constant for N_2 [torr $^{-1}$]

K_4 : equilibrium constant for H_2 [torr $^{-1}$]

k_p : plasma dissociative rate constant [$cm^3 sec^{-1}$]

k_{eff} : plasma dissociative lumped rate constant [sec^{-1}]

L : half distance of electrode [cm]

n_e : electron number density [cm^{-3}]

P : pressure [torr]

Pe : Peclet Number [—]

R : electrode radius [cm]

R_g : gas constant [torr $cm^3 mol^{-1} K^{-1}$]

R_p : plasma dissociative reaction rate [mol $cm^{-3}sec^{-1}$]

r : radial coordinate [cm]

T : temperature [K or $^{\circ}C$]

U : local velocity of radial direction [cm sec^{-1}]

V : local velocity of axial direction [cm sec^{-1}]

Y_i : mole fraction of i-th component (C_{im}/C_t) [—]

z : axial coordinate [cm]

그리스 문자

Φ^2 : thiele modulus [—]

β_i : dimensionless value [—]

χ : $1-r/R$

하첨자

i : no. of component of precursors

j : no. of component of radicals

k : no. of reaction path

참고문헌

1. Sanders, F. H. M. and Verspui, G.: *Thin Solid Films*, **161**, L87(1987).
2. Ianno, N. J., Ahmed, A. U. and Engelbert, D. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(1), 276(1989).
3. Cho, J. S., Nam, S. W. and Chun, J. S.: *J. Materials Sci.*, **17**, 2495(1982).
4. Cao, Z. R., Du, Y. S. and Miao, H. F.: *Surface Engineering*, **5**(4), 315(1989).
5. Nakanishi, N., Mori, S. and Kato, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1), 322(1990).
6. Ohring, M.: "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, New Jersey(1991).
7. Vossen, J. L. and Kern, W.: "Thin Film Processes", Academic Press, New Jersey(1978).
8. Vossen, J. L. and Kern, W.: "Thin Film Processes II", Academic Press, New Jersey(1991).
9. Bunshah, R. F.: "Deposition Technologies for Films and Coatings", Noyes, New Jersey(1982).
10. Chapman, B.: "Glow Discharge Processes", Wiley, New York(1980).
11. Graves, D. B. and Jensen, K. F.: *IEEE Transactions on Plasma Science*, **PS-14**(2), 78(1986).
12. Turban, G., Catherine, Y. and Grolleau, B.: *Plasma Chem. and Plasma Proc.*, **2**(1), 61(1982).
13. Chen, I.: *Thin Solid Films*, **101**, 41(1983).
14. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.: "Transport Phenomena", Wiley, New York(1960).
15. Fogler, H. S.: "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice-Hall, New Jersey(1986).
16. Dalvie, M. J., Jensen, K. F. and Graves, D. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**(4), 653(1986).
17. Economou, D. J. and Alkire, C.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**(11), 2786(1987).
18. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, New York(1988).
19. Jang, D. H. and Chun, J. S.: *Thin Solid Films*, **169**, 57(1989).
20. Kline, L. E., Partlow, W. D., Young, R. M., Mitchell, R. R. and Congedo, T. V.: *IEEE Transactions on Plasma Science*, **19**(2), 278(1991).
21. Rhallabi, A. and Catherine, Y.: *IEEE Transactions on Plasma Science*, **19**(2), 270(1991).
22. Dembovsky, V.: "Plasma Metallurgy-The Principles", Elsevier(1985).
23. 홍준표: "컴퓨터 수치해석", 문운당 (1991).
24. Ramirez, W. F.: "Computational Methods for Process Simulations", Butterworth, Boston(1989).
25. "JANAF Thermochemical Tables", U.S.D.C.(1971).
26. "IMSL Library", IMSL, Houston(1984).