

**SiH<sub>4</sub> 플라즈마 반응기에서의 미립자 성장의 실험적 분석**

홍성택, 김동주, 김교선  
강원대학교 공과대학 화학공학과

**Experimental Analysis on Particle Growth  
in SiH<sub>4</sub> Plasma Reactor**

Sung-Taik Hong, Dong-Joo Kim, Kyo-Seon Kim  
Department of Chemical Engineering, Kangwon National University  
Chuncheon, Kangwon-Do, Korea

**서론**

실란 PCVD(Plasma Chemical Vapor Deposition)공정은 증착과 에칭 및 스퍼터링과 같은 반도체 공정에 널리 쓰이고 있다. 실란 PCVD에서 일어나는 플라즈마 화학반응은 플라즈마 상태에 존재하는 전자들의 비탄성 전자 충돌 반응으로 일어나며 고온에서 일어날 수 있는 화학반응을 저온에서 일으켜 고온 반응의 단점을 배제할 수 있는 장점을 가지고 있다. 현재의 반도체 제조 기술 수준으로 볼 때 대부분의 미립자들은 청정실 (clean room)에서 또는 플라즈마 공정 밖에서 유입되기보다는 플라즈마 공정 자체에서 생성, 성장되는 것으로 추측되고 있다. 플라즈마 공정에서 입자들은 기상에서 플라즈마 화학 반응에 의한 균질상 입자 생성과 반응기 벽이나 전극에 이미 증착되었던 박막의 일부가 떨어져 나와 입자 생성의 핵으로 작용하는 비균질상 입자 생성 등 크게 두 가지 경로로 생성되며 입자 충돌과 응축에 의해 성장한다. 플라즈마 반응기 내에는 nanometer에서 micron까지 크기를 가지는 입자들이 존재하며 플라즈마 공정 중에 대부분의 입자들이 음으로 대전되어 반응기 내에서 작용하는 여러 힘들의 균형에 의해 plasma/sheath 경계 영역에 머무르는 것으로 알려져 있다. 플라즈마 공정 중에 생성되는 미립자들에 의해 박막 특성, 박막의 균일성 및 반응기 효율성 등이 저하되는 심각한 미립자 오염 문제가 유발되고 있다. 플라즈마 공정에 의한 반도체 제품의 세계적 생산량에 비추어 볼 때 플라즈마내 미립자 오염에 의한 경제적 손실은 전세계적으로 막대할 것으로 추측되고 있으며, 전자부품의 최소화 및 박막화 추세에 즈음하여 미립자 오염 문제의 상대적 중요성은 더욱 증가하고 있다[1-8].

SiH<sub>4</sub> 플라즈마 공정에서의 미립자 생성과 성장 및 거동에 대해 많은 연구들이 수행되어 왔다[1-8]. Watanabe 그룹[3-5]은 광산란법을 사용하여 플라즈마 반응기 내에서 입자 성장에 관해 연구하였으며 입자들은 초기 성장 단계, 급속 성장 단계, 성장 포화 단계를 거쳐 성장함을 보였다. Fukuzawa 등[6]은 저압 rf 사일렌 플라즈마 반응기에서 입자 직경 <10nm인 입자들의 입자 성장을 연구하였다. 초기 성장 단계에서 입자들은 Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub>들의 응축에 의해 성장하고 입자 농도 >10<sup>11</sup>cm<sup>-3</sup>부터 입자 충돌에 의해 성장하였으며 대부분의 입자들은 중성인 것으로 나타났다. Kortshagen과 Bhandarkar 등[7]은 저압 플라즈마 공정에서 나노 크기의 입자 성장에 대해 연구하였으며 중성 입자들간의 충돌보다는 반대 전하를 가지는 입자들간의 충돌이 입자 성장에 더 큰 영향을 미침을 보였다. Childs와 Gallagher[8]는 a-Si:H 박막 제조를 위한 rf 사일렌 플라즈마 반응기에서 입자 성장을 광산란법을 사용하여 연구하였으며 압력이나 rf 전위가 증가함에 따라 입자 성장 속도는 증가하였고 대부분의 입자들은 중성을 존재함을 보였다. Kim 등[9-11]은 사일렌 플라즈마 반응기 내에서 입자 생성과 성장 및 거동을 모델식을 사용하여 이론적으로 분석하였다. Bouchoule등은 플라즈마 조건에 따른 kinetics에 의한 초기 성장단계와 정전기와 무관한 전하를 띤 최종입자 성장단계로 성장함을 보였다[12].

본 연구에서는 a-Si 제조를 위한 SiH<sub>4</sub> 플라즈마 반응기에서 미립자 성장에 대해 실험적으로 분석하였다. 또한 공정 변수 변화가 미립자 성장에 미치는 영향을 분석하기 위해 공정 변수로서 SiH<sub>4</sub> 농도, 반응기 내 압력, 전체 기체 공급 유량, 공급 전력 등을 변화시켰다.

### 실험 방법 및 장치

실험실용 평판형 플라즈마 반응기 내에서 입자 충돌에 의한 미립자 성장을 분석하기 위한 실험 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 반응 기체는 a와 같이 MKS 사의 MFC를 사용하여 플라즈마 반응기 내로 정량 공급되도록 하였다. 반응기 내 두 전극에는 많은 기동이 뚫려 있어 두 전극사이에서 유체의 흐름이 plug flow가 되도록 하였다. 반응기 내 압력은 상압에서 10<sup>3</sup> Torr까지 측정할 수 있는 BARATON® 게이지와 10<sup>3</sup> Torr에서부터 10<sup>9</sup> Torr까지 측정할 수 있는 SENSVAC® cold cathode 이온 게이지로 측정하였다. 반응기 후반부에 저진공용 로터리 펌프를 연결하여 반응기 내 초기 진공을 유도하였으며 고진공을 위한 터보 펌프를 Hi-VAC valve를 사용하여 플라즈마 반응기와 연결한다. 플라즈마 반응기와 로터리 펌프 사이에 Throttle valve를 연결하여 BARATON® 게이지가 연결된

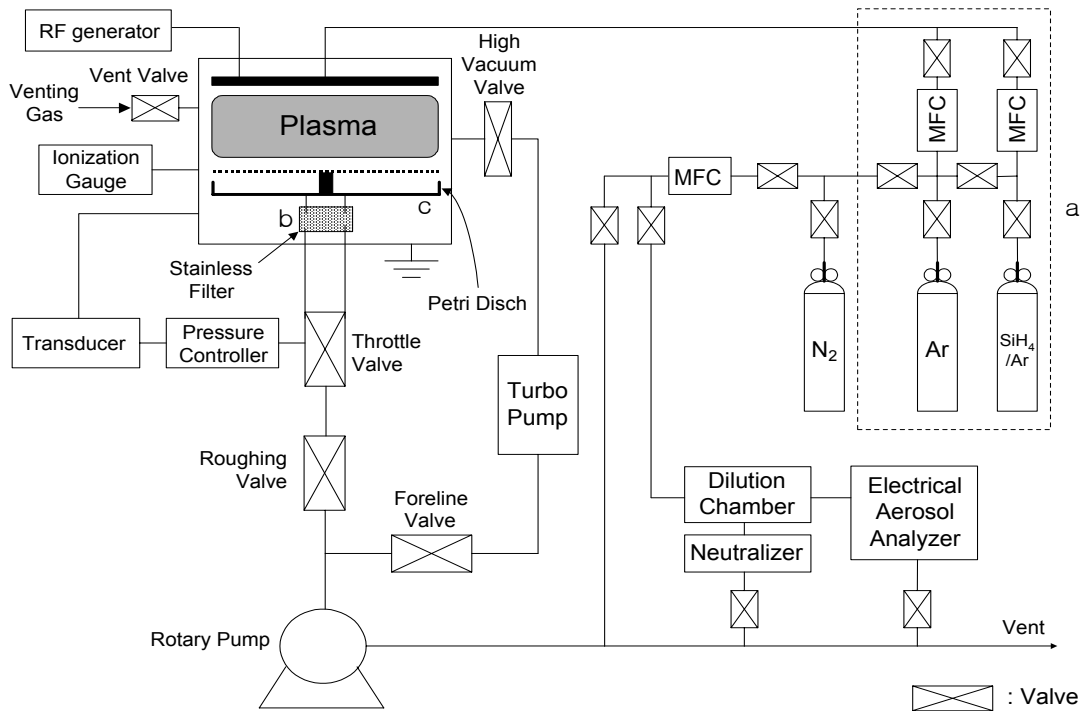


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus to analyze the particle growth in plasma reactor.

pressure controller에 의해 반응기 내 압력을 조절하였다. 반응기 내에서 생성된 미립자들의 입도분포 및 크기는 TSI사의 Electrical Aerosol Analyzer(EAA, Model 3030), BIC사의 Particle Sizer(Model 90plus) 및 filter를 사용하여 측정하였다. 반응기 내에 존재하는 오염물 및 미반응 기체를 제거하기 위해 N<sub>2</sub> 가스를 MKS사의 MFC를 사용하여 실험전후에 반응기 내로 흘려보냈다. 본 연구에서 사용한 SiH<sub>4</sub>는 Ar 95%와 SiH<sub>4</sub> 5%혼합 가스를 사용하였고 Ar 95%와 SiH<sub>4</sub> 5%혼합 가스는 MFC를 사용하여 정량 공급되도록 하였다.

실험실용 평판형 플라즈마 반응기 내에서 성장한 미립자들의 입도분포는 EAA 및 광산란 입자크기 측정기를 이용하여 측정하였다. EAA의 측정 범위는 0.003 ~ 1 μm까지이

며 EAA를 사용하여 on-line으로 입도분포를 측정하기 위해 반응기 밖으로 흘러나온 입자들을 neutralizer(TSI사, 3012)에 통과시켜 중성인 상태에서 diluter에 공급되게 한 후 EAA에 유입되도록 하였고 희석 기체로  $N_2$  가스를 사용하였다.

플라즈마 반응기 내에서 입자들은 입자들에 작용하는 여러 힘들간의 균형에 의해 반응기 내에 잡혀 있으면서 입자 충돌에 의해 성장한다. 플라즈마 반응기 내에 잡혀 있는 입자들의 입도분포는 측정 범위가  $0.005 \sim 3 \mu m$ 까지인 광산란 입자크기 측정기를 이용하여 측정하였다. 플라즈마 방전을 중단한 후 입자들은 Fig. 1의 b부분에 설치된 스텐레스 filter (U.S. standard : No. 70)에 포집된다. 실험 종결 후 filter에 포집된 입자들을 수거하여 광산란 입자크기 측정기를 위한 시료로 만들었다. EAA를 사용하는 경우 스텐레스 filter를 제거한 후 실험하였다.

플라즈마 반응기 내에서 성장한 입자들의 크기를 측정하기 위해 Fig. 1의 c부분에 SEM 측정을 위한 입자 포집 장치를 설치하였다. 대부분의 큰 입자들은 플라즈마 내에 머물면서 입자 충돌에 의해 성장하며 플라즈마 방전이 멈춘 후, 입자들을 반응기 밖으로 쓸려 나간다. 플라즈마 방전이 끝난 후 플라즈마 방전 시간 동안 성장한 입자들은 입자 포집 장치에 의해 포집되며 포집된 입자들의 크기는 SEM을 이용하여 측정하였다.

### 실험 결과 및 토의

공정 변수 변화에 따른 미립자 성장을 분석하기 위해 공정 변수로서 전체 기체 유량(Q)은  $10 \sim 30$  sccm, 반응기 내 압력(P)은  $200 \sim 600$  mTorr,  $SiH_4$  농도( $[SiH_4]$ )는  $2 \sim 4\%$ , 공급 전력( $P_w$ )는  $20 \sim 40$  W로 변화시켰다. 본 연구에서 사용한 표준 조건으로 Q는 20 sccm, P는 400 mTorr,  $C_{SiH_4}$ 는 2%,  $P_w$ 는 30 W, 플라즈마 방전 시간은 90s로 하였다.

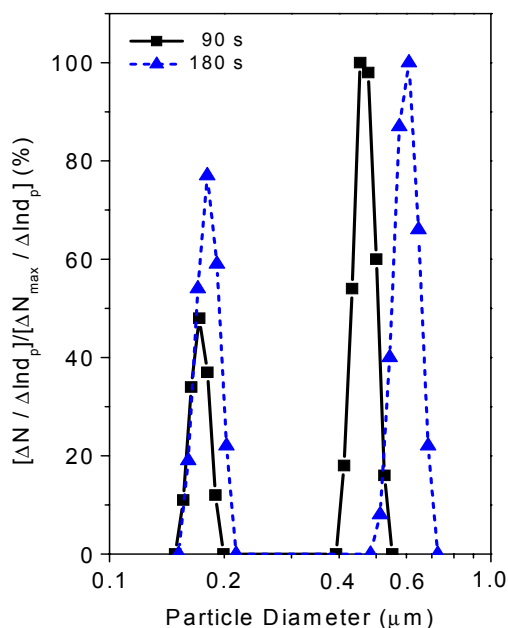


Fig. 2. Particle size distribution measured by Particle Sizer for various plasma discharge times (Q=20 sccm, P=400 mTorr,  $P_w=30$  W,  $[SiH_4]=2\%$ ).

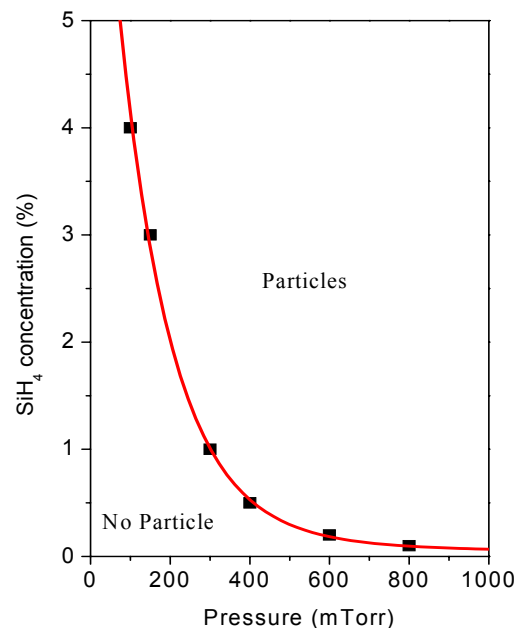


Fig. 3. Particle formation as a function of  $SiH_4$  concentration and reactor pressure.

Fig. 2에서는 표준 조건하에서 플라즈마 방전 시간에 따른 입도분포에 대한 광산란

입자크기 측정 결과를 나타냈다. 시간이 지남에 따라 입자 충돌에 의해 입자들이 성장한 것을 보이고 있다. 플라즈마 반응기 내에서 성장한 입자들은 작은 입자그룹과 큰 입자그룹으로 나뉘어 존재하는 것을 보이고 있다. 본 연구에서 사용한 광산란 입자크기 측정기는 입자 크기가 20nm 이상인 입자들에 대해 결과의 신빙성이 있으며 클러스터의 존재 여부는 보여 주지 못 하고 있다. 본 연구에서 사용한 광산란 입자크기 측정기의 실험 결과는 문헌에 발표된 실험 결과들과 잘 맞았으며 광산란 입자크기 측정 결과로부터 플라즈마 반응기 내에서 성장한 입자들의 존재 여부를 쉽게 확인할 수 있었다.

Fig. 3에서는 Laser light scattering 장치에 의한  $\text{SiH}_4$  농도와 반응기내 압력에 따른 입자 존재 여부를 보여주는 결과이다. 반응기내 압력이 저압이더라도  $\text{SiH}_4$  농도가 높거나, 반대로  $\text{SiH}_4$  농도가 낮아도 플라즈마 반응기내에 입자가 생성됨을 보여 주고 있다. 이처럼  $\text{SiH}_4$  농도와 반응기내 압력에 따른 입자 생성은 매우 민감함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. Howling, A. A., Sansonnens, L., Dorier, J.-L. and Hollenstein, Ch. : J. Phys. D: Appl. Phys., **26**, 1003 (1993).
2. Courteille, C., Hollenstein, Ch., Dorier, J.-L., Gay, P., Schwarzenbach, W., Howling, A. A., Bertran, E., Viera, G., Martins, R. and Macarico, A. : J. Phys., App. **80**(4), 2069 (1996).
3. Shiratani, M., Kawasaki, H., Fukuzawa, T., Yoshioka, T., Ueda, Y., Singh, S. and Watanabe, Y. : J. Appl. Phys., **79**(1), 104 (1996).
4. Watanabe, Y., Shiratani, M., Kawasaki, H., Singh, S., Fukuzawa, T., Ueda, Y. and Ohkura, H. : J. Vac. Sci. Technol., **A14**, 540 (1996).
5. Watanabe, Y. : Plasma Phys. Control. Fusion, **39**, A59 (1997).
6. Fukuzawa, T., Kushima, S., Matsuoka, Y., Shiratani, M. and Watanabe, Y. : J. Appl. Phys., **86**(7), 3543 (1991).
7. Kortshagen, U. and Bhandarkar, U. : Phys. Rev. E, **60**(1), 887 (1999).
8. Childs, M. A. and Gallagher, A. : J. Appl. Phys., **87**, 1076 (2000).
9. Kim, D.-J. and Kim, K.-S. : Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **36**, 4989 (1997).
10. Kim, D.-J. and Kim, K.-S. : Aerosol Sci. Technol., **32**, 293 (2000).
11. Kim, K.-S. and Kim, D.-J. : J. Appl. Phys, **87**, 1 (2000).
12. Bouchoule, A. and Boufendi, L. : Plasma Sources Sci. Technol. **3**(3), 262 (1994).