

펄스 플라즈마 공정에서의 플라즈마 화학 분석

김교선*, 김동주
 강원대학교 공과대학 화학공학과
 (kkyoseon@kangwon.ac.kr*)

Analysis on the Plasma Chemistry in Pulsed Plasma Processes

Kyo-Seon Kim*, Dong-Joo Kim
 Department of Chemical Engineering, Kangwon National University
 (kkyoseon@kangwon.ac.kr*)

서론

증착, 에칭, 스퍼터링과 같은 반도체 제조 공정에 널리 이용되고 있는 플라즈마 공정은 공정조건에 따라 nanometer에서 micron까지의 입자들이 생성되는 것으로 알려져 있다 [1~5]. 최근 연구에 의하면 플라즈마 반응기내에서 미립자 생성은 펄스 플라즈마의 사용으로 상당히 억제될 수 있음이 보고된 바 있다[1-3]. 펄스 플라즈마 공정에서는 반복적인 plasma-on/-off로 모노머에 비해 큰 부피를 갖는 이온 혹은 클러스터의 생성이 억제되므로 주로 모노머에 의한 초미세 박막제조 및 나노입자 코팅에 활용될 수 있다. Timmons 그룹 [6,7]은 펄스 플라즈마 공정을 이용하여 향후 초고직접 반도체 회로에 사용되는 저유전상수를 갖는 초미세 박막을 제조하였다. 본 연구에서는 펄스 플라즈마 공정에서의 플라즈마 화학을 공정변수 변화에 따라 모델식을 사용하여 분석하였다.

본론

입자에 실리콘 코팅을 위한 실란 플라즈마 반응기에서는 50 여개 이상의 화학종들과 200 여개 이상의 플라즈마 화학반응들이 존재하고 성장반응에 의해 수 나노크기의 음이온 클러스터들이 생성되는 것으로 알려져 있다[4,5]. 본 연구에서는 펄스 플라즈마에 의한 입자코팅에 중요한 SiH_x 분자들의 생성과 소멸 및 음이온 클러스터들의 생성과 성장에 관련된 31개의 화학종들과 36개의 화학 반응식들을 고려하였다.

펄스 플라즈마 반응기에서의 플라즈마 화학을 분석하기 위해 반응기내 유체의 흐름은 일정하고 반경방향으로의 농도 분포는 일정하다고 가정하여 화학종에 대한 물질수지식을 식 (1)과 같이 표현하였다[4,5].

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{36} \alpha_{ij} (RXN)_j - \nabla(u_s N_i - \delta_i \mu_i E N_i - D_i \nabla N_i) \quad (1)$$

식 (1)에서 오른쪽 첫 번째 항은 플라즈마 화학 반응에 의한 생성속도, 두 번째 항은 유체 대류의 영향, 세 번째 항은 전기장에 의한 화학종들의 electric migration 영향, 네 번째 항은 확산의 영향을 나타낸다. α_{ij} 는 stoichiometric constant를 나타내며 u 는 반응기 내에서의 유체 속도를 나타낸다. δ_i 는 화학종이 양이온일 때는 1, 음이온일 때는 -1, 중성이온일 때는 0의 값을 가지며 μ_i 는 화학종 i 의 electric migration coefficient를 나타낸다. 전기장의 세기(E)는 시간 평균값을 이용하였으며 plasma-on 기간동안에는 저압 플라즈마에서 적용될 수 있는 Child-Langmuir 식을 사용하여 sheath 영역에서의 전기장을 길이의 함수로 표현된 식을 사용하였다[4,5].

$$E = E_{pos} \left[1 - \left(\frac{x}{x_{pos}} \right)^{1/3} \right] \quad \text{for } 0 \leq x \leq x_{pos} \quad (2)$$

$$E = 0 \quad \text{for } x_{pos} \leq x \leq x_{neg} \quad (3)$$

$$E = E_{neg} \left[1 - \left(\frac{x_{end} - x}{x_{end} - x_{neg}} \right)^{1/3} \right] \quad \text{for } x_{neg} \leq x \leq x_{end} \quad (4)$$

식 (2)에서부터 (4)까지 x_{pos} 와 x_{neg} 는 각각 두 sheath 영역을 나타내며 x_{end} 는 두 전극간의 거리를 나타낸다. plasma-off 기간동안에 전력공급이 중단되므로 전체 반응기 영역에서의 전기장의 세기(E)는 0이 된다. D_i 는 화학종, i 에 대한 확산 계수를 나타낸다.

화학종에 대한 물질수지식 (식 (1)-(4))은 상미분 방정식의 solver인 VODPK subroutine을 이용하여 풀었으며 화학종들에 대한 농도분포를 plasma-on/off 시간 동안, 시간에 따라 계산하였다.

결론

실린더 펄스 플라즈마 반응기에서 공정변수 변화에 따른 플라즈마 화학의 영향을 모델식을 사용하여 분석하였다. 입자의 실리콘 코팅은 주로 SiH_x 와 같은 분자들의 입자로의 증착에 의해 일어나며 plasma-on 시간 (10 ms)과 plasma-off 시간 (20 ms)동안 SiH_x 분자들의 농도 변화를 Fig.1(a)와 (b)에 각각 나타냈다. Fig.1(a)에서 plasma-on 시간동안, SiH_x 분자들은 플라즈마 화학에 의해 생성되므로 시간이 증가함에 따라 반응기 내에서의 SiH_x 농도가 증가하고 있다. 반응기내에서 생성된 SiH_x 분자들은 두 전극방향으로의 확산에 의해 반응기 중앙에서의 농도가 두 전극에서보다 높게 나타나고 있다. 또한, 반응기 입구에서 출구로 작용하는 유체 대류의 영향으로 반응기 출구에서의 SiH_x 분자 농도가 반응기 입구에서보다 높게 나타나고 있다. Fig.1(b)에서 plasma-off 시간 동안 플라즈마가 꺼짐에 따라 플라즈마 화학에 의한 SiH_x 분자들의 생성은 중단되고 확산 및 유체대류에 의해 SiH_x 분자들이 반응기 밖으로 나가므로 시간이 지남에 따라 반응기내에서 SiH_x 분자들의 농도가 감소하고 있다.

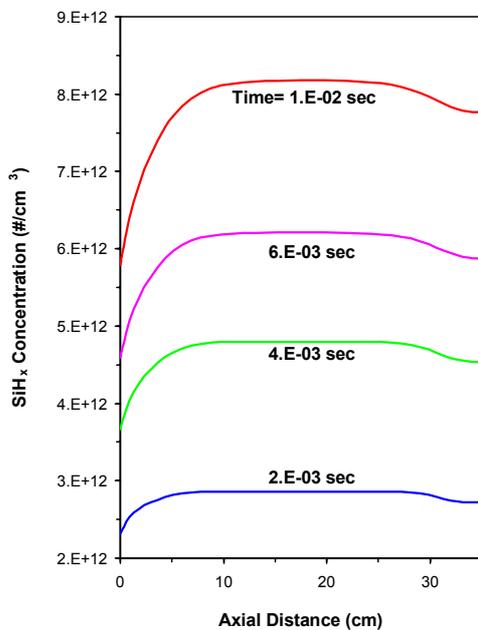


Fig. 1(a). SiH_x concentration profiles during plasma-on.

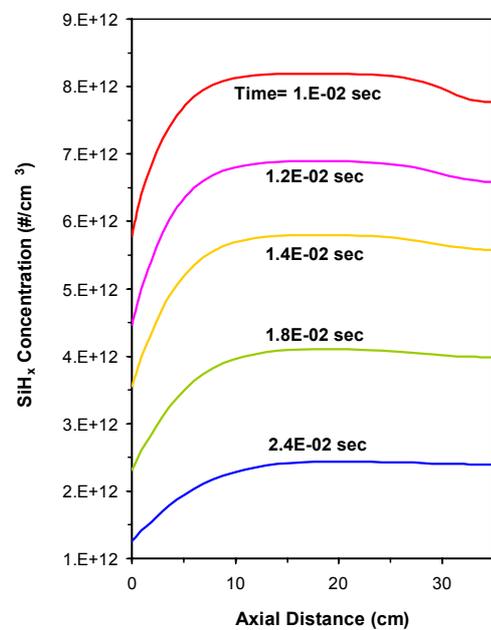


Fig. 1(b). SiH_x concentration profiles during plasma-off.

Fig.2(a)와 (b)에는 plasma-on 시간과 plasma-off 시간 동안 SiH_x^+ 이온들의 농도 변화를

시간에 따라 각각 나타냈다. Fig.2(a)에서 plasma-on 시간동안, 두 전극에 가까울수록 두 전극쪽으로의 electrical migration 속도는 빠르게 작용하여 electrical migration에 의해 두 전극 방향으로 SiH_x^+ 이온이 아주 빠르게 손실되어 반응기 중앙에서 SiH_x^+ 이온의 농도는 높게 나타나고 있으며 두 sheath 영역에서 SiH_x^+ 이온의 농도는 0에 접근하고 있다. 시간이 지남에 따라 플라즈마 화학반응에 의해 SiH_x^+ 이온의 농도는 증가하고 있다. Fig.2(b)에서 plasma-off 기간동안, SiH_x^+ 이온의 생성은 중단되고 화학반응에 의해 소모되므로 시간이 지남에 따라 SiH_x^+ 이온 농도는 감소하고 있다. 플라즈마가 꺼짐에 따라 두 전극쪽으로 작용하는 확산의 영향으로 반응기 중앙에 있던 SiH_x^+ 이온들이 두 sheath 영역으로 이동하므로 시간이 지남에 따라 두 sheath 영역에서 SiH_x^+ 이온의 농도는 증가하고 있다.

Fig.3(a)와 (b)는 plasma-on 시간과 plasma-off 시간 동안 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온들의 농도 분포를 각각 나타낸다. Fig.3(a)에서 plasma-on 시간동안, 두 전극에서 작용하는 전기적인 반발력에 의해 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온이 두 sheath boundary로 밀리게 되고 electrical migration과 확산 등이 균형을 이루고 있는 두 sheath boundary에서 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온의 농도는 peak를 보이고 있으며 두 sheath 영역에서 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온의 농도는 0에 접근하고 있다. 유체 대류의 영향으로 유체가 흐르는 방향으로 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온들이 밀리게 되므로 상류 sheath boundary ($x=3$ cm)에서 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온의 농도가 하류 sheath boundary ($x=32$ cm)에서보다 낮게 나타나고 있다. 시간이 지남에 따라 플라즈마 화학반응의 영향으로 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온의 농도는 증가하고 있다. Fig.3(b)에서 플라즈마가 꺼짐에 따라 화학반응에 의해 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온의 소모로 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온 농도는 감소하고 있다. 두 sheath boundary에 있던 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온들은 확산에 의해 두 sheath 영역으로 이동하여 두 sheath 영역에서의 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 이온의 농도는 시간이 지남에 따라 증가하고 있다.

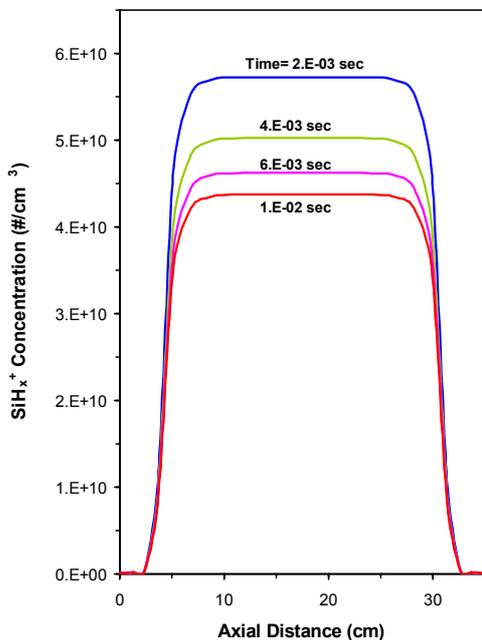


Fig. 2(a). SiH_x^+ concentration profiles during plasma-on.

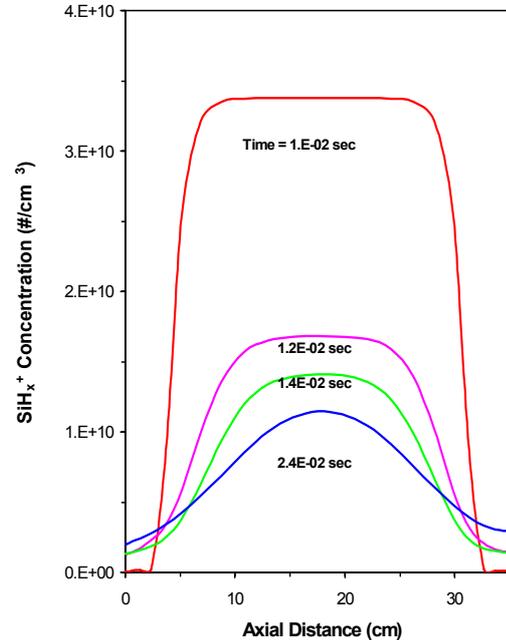


Fig. 2(b). SiH_x^+ concentration profiles during plasma-off.

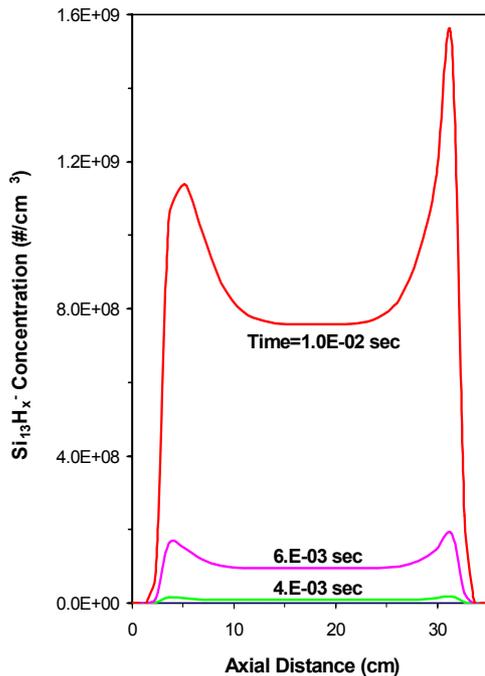


Fig. 3(a). $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ concentration profiles during plasma-on.

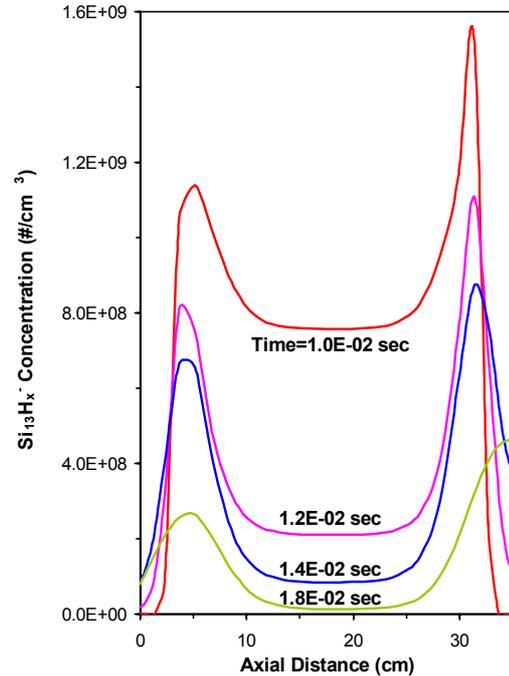


Fig. 3(b). $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ concentration profiles during plasma-off.

감사

본 연구는 과학기술부 목적기초연구(R05-2004-000-12269-0) 지원으로 수행되었음 .

참고문헌

1. Watanabe, Y., "Dust Phenomena in Processing Plasmas", *Plasma Phys. Control. Fusion*, **39**, A59 (1997).
2. Watanabe, Y., M. Shiratani, T. Fukuzawa, H. Kawasaki, Y. Ueda, S. Singh, and H. Ohkura, "Contribution of Short Lifetime Radicals to the Growth of Particles in SiH_4 High Frequency Discharges and the Effects of Particles on Deposited Films", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(3), 995 (1996).
3. Watanabe, Y., M. Shiratani, H. Kawasaki, S. Singh, T. Fukuzawa, Y. Ueda, and H. Ohkura, "Growth Processes of Particles in High Frequency Silane Plasmas", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**, 540 (1996).
4. Kim, D. J. and K. S. Kim, "Analysis on Nanoparticle Growth by Coagulation in Silane Plasma Reactor", *AIChE J.*, **48**(11), 2499-2509(2002).
5. Kim, K.S. and M. Ikegawa, "Particle Growth and Transport in Silane Plasma Chemical Vapor Deposition", *Plasma Sources Sci. Technol.*, **5**, 311(1996).
6. Licheng, M. H., K. Rajeshwar, and R. B. Timmons, "Film Chemistry Control and Electrochemical Properties of Pulsed Plasma Polymerized Ferrocene and Vinylferrocene", *Langmuir*, **13**, 5491(1997).
7. Licheng, M. H., R. B. Timmons, W. W. Lee, Y. Chen, and Z. Hu, "Pulsed Plasma Polymerization of Pentafluorostyrene : Synthesis of Low Dielectric Constant Films", *J. Appl. Phys.*, **84**(1), 439(1998).