

## 실란 펄스 플라즈마 공정에서의 화학 농도에 대한 공정 변수의 영향

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

**Effects of Process Variables on the Chemical Concentrations  
 in Pulsed Plasma Process of SiH<sub>4</sub>**

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

### 서론

태양전지, 영상 센서, TFT 등에 널리 사용되고 있는 수소화된 비정질 규소 박막 (a-Si:H)은 반도체 공정 중에 널리 사용되고 있는 플라즈마 공정에 의해 제조할 수 있다. 최근 연구에 의하면 펄스 플라즈마 공정에서는 반복적인 plasma-on/-off로 박막의 질 및 반응기 효율성 등을 저하시키는 나노크기 클러스터가 생성되기 어려워 양질의 비정질 규소 박막을 높은 증착 속도로 제조할 수 있음이 보고된 바 있다[1-3]. 펄스 플라즈마 공정을 이용한 양질의 박막 제조에 대한 연구는 많이 수행되어 왔으나 플라즈마 반응기 내에서의 미립자 성장과 관련한 플라즈마 화학에 대한 체계적인 연구는 아직 미비한 상태이다. 본 연구에서는 SiH<sub>4</sub> 플라즈마 반응기에서 화학종에 대한 물질수지식에 플라즈마 화학반응, 유체대류, 확산 및 전기적 이동 (electrical migration) 등의 영향을 고려하여 plasma-on/-off 동안 화학종들의 농도분포 변화를 분석하였다.

### 본론

본 연구에서는 실란 펄스 플라즈마 공정에서의 플라즈마 화학을 분석하기 위해 음이온을 입자 생성을 위한 전구체로 가정하고 음이온 클러스터들의 성장 반응에 중요하게 관련된 31개의 화학종들과 36개의 화학 반응식들을 고려하였다. 플라즈마 화학을 분석하기 위해 반응기 내에서 유체의 흐름은 일정하고 반경방향으로의 농도 분포는 일정하다고 가정하였고 화학종에 대한 모델식에는 플라즈마 화학 반응, 유체 대류, electric migration, 확산 등의 영향을 고려하여 (1)과 같이 표현하였다[4-6].

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

$\alpha_{ij}$ 는 stoichiometric constant를 나타내며  $u$ 는 반응기 내에서의 유체 속도를 나타낸다.  $\delta_i$ 는 화학종이 양이온일 때는 1, 음이온일 때는 -1, 중성이온일 때는 0의 값을 가지며  $\mu_i$ 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[4-6].

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

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

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

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 기간 동안에 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

펄스 실란 플라즈마 반응기 내에서 시간에 따른 화학종들의 농도 변화를 분석하기 위해 전체 기체 유량, 반응기 압력, 반응기내 온도(T), 두 전극에서의 전기장 세기( $E_{pos}$ ,  $E_{neg}$ ) 등에 대한 기준조건으로 100 sccm, 0.2 Torr, 300 K,  $\pm 100$  V/cm을 각각 사용하였다. 플라즈마 방전 시간( $t_{on}$ )과 방전 중단 시간( $t_{off}$ )으로는 0.01 s, 0.02 s를 각각 사용하였다. 플라즈마 공정에서 전자 농도는 플라즈마 조건에 따라  $10^9$ - $10^{11}$  #/cm<sup>3</sup>의 값을 가지며 본 연구에서는  $10^{10}$  #/cm<sup>3</sup>로 하였다[4-6].

Fig. 1에는 (a) plasma-on 시간 동안과 (b) plasma-off 시간 동안의 SiH<sub>4</sub> 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. Fig. 1(a)에서 시간이 지남에 따라 플라즈마 화학반응에 의해 소모되는 SiH<sub>4</sub>의 양은 증가하므로 SiH<sub>4</sub> 농도가 감소하고 있다.  $t = 0.01$  s( $t_{on}$ )일 때 SiH<sub>4</sub>의 농도가 동일 조건에서 연속 플라즈마 방전을 사용하였을 때 정상 상태에 도달한 SiH<sub>4</sub> 농도에 거의 접근하고 있다. 플라즈마 방전이 중단되면서부터 전자와의 충돌에 의한 SiH<sub>4</sub>의 소모 반응은 중단되므로 플라즈마 반응기 내에서의 SiH<sub>4</sub>의 농도는 시간이 지남에 따라 증가하여  $t = 0$  s일 때 초기 SiH<sub>4</sub> 농도에 접근하고 있음을 Fig. 1(b)에 보여주고 있다. 시간 변화에 따른 SiH<sub>x</sub>의 농도 분포를 (a) plasma-on 시간 동안과 (b) plasma-off 시간 동안에 따라 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2(a)에서 plasma-on 시간 동안, SiH<sub>x</sub> 라디칼은 플라즈마 화학에 의해 생성되므로 시간이 증가함에 따라 반응기 내에서의 SiH<sub>x</sub> 농도가 증가하고 있다. 반응기 내에서 생성된 SiH<sub>x</sub>들은 두 전극방향으로의 확산에 의해 벌크 플라즈마 영역에서의 농도가 두 전극에서보다 높게 나타나고 있다. 또한, 반응기 입구에서 출구로 작용하는 유체 대류의 영향으로 반응기 출구에서의 SiH<sub>x</sub> 농도가 반응기 입구에서보다 높게 나타나고 있다. Fig. 2(b)에서 plasma-off 시간 동안 플라즈마가 꺼짐에 따라 플라즈마 화학에 의한 SiH<sub>x</sub> 라디칼들의 생성은 중단되고 SiH<sub>x</sub>의 소모반응 과 확산 및 유체 대류의 영향으로 시간이 지남에 따른 반응기 내에서 SiH<sub>x</sub>들의 농도는 감소하고 있다.

Fig. 3에는 반응기 중앙과 쉬스 영역에서 Si<sub>6</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup>와 Si<sub>13</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup>의 농도를 펄스 플라즈마에서의 경우와 연속 플라즈마에서의 경우를 비교하여 시간에 따라 나타냈다. plasma-on 기간 동안, 음이온 중합 반응에 의해 Si<sub>6</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup>이 Si<sub>13</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup>보다 빨리 생성되므로 Si<sub>6</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup> 농도가 Si<sub>13</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup> 농도보다 빠르게 증가하고 있고 쉬스 영역에서 음이온들의 농도는 전기적인 반발력에 의해 낮게 나타나고 있다. plasma-off 기간 동안에는 양이온과의 중성화 반응에 의해 함께 감소하고 있고 확산과 유체 대류의 영향으로 쉬스 영역에서의 음이온들의 농도는 반응기 중앙에서보다 높게 나타나고 있다. 연속 플라즈마 방전의 경우 기준 조건에서 플라즈마 방전을 시작한 후  $t = 0.03$  s부터 음이온들의 농도분포가 정상 상태에 도달하고 있다.  $t = 0.03$  s에서 2번째 플라즈마 방전이 시작되면서부터 반응기 중앙에서의 음이온 농도는 증가하고 있고 전기적인 반발력에 의해 쉬스 영역에 있던 음이온들은 다시 벌크 플라즈마 영역으로 밀리게 되므로 쉬스 영역에서의 음이온 농도는 급격하게 감소하고 있다.  $t_{on}$ 과  $t_{off}$ 의 끝에서 Si<sub>6</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup> 농도는 연속 플라즈마 방전에서 정상상태에 도달한 농도에 96%와 23%로 각각 나타났으며 Si<sub>13</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup>의 경우는 62%와 15%로 각각 나타났다. 펄스 플라즈마

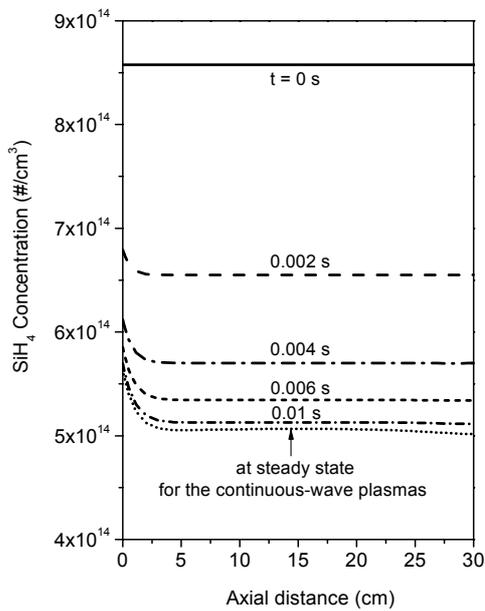


Fig. 1(a). Evolution of SiH<sub>4</sub> concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on (t<sub>on</sub> = 0.01 s).

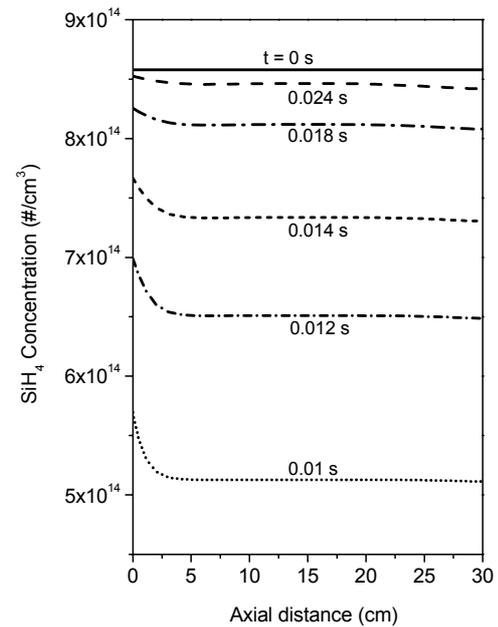


Fig. 1(b). Evolution of SiH<sub>4</sub> concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off (t<sub>on</sub> = 0.01 s, t<sub>off</sub> = 0.02 s).

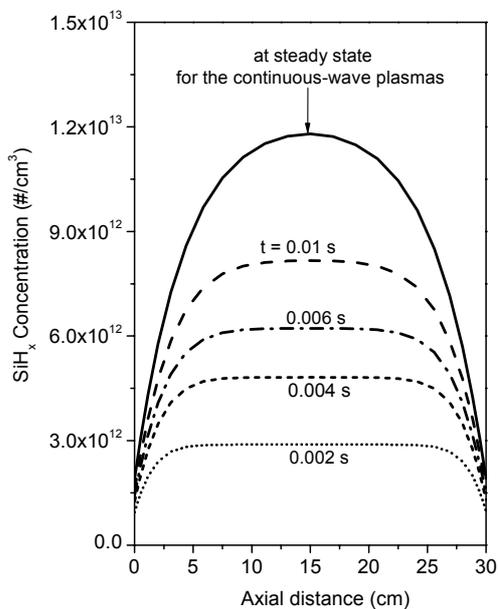


Fig. 2(a). Evolution of SiH<sub>x</sub> concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on (t<sub>on</sub> = 0.01 s).

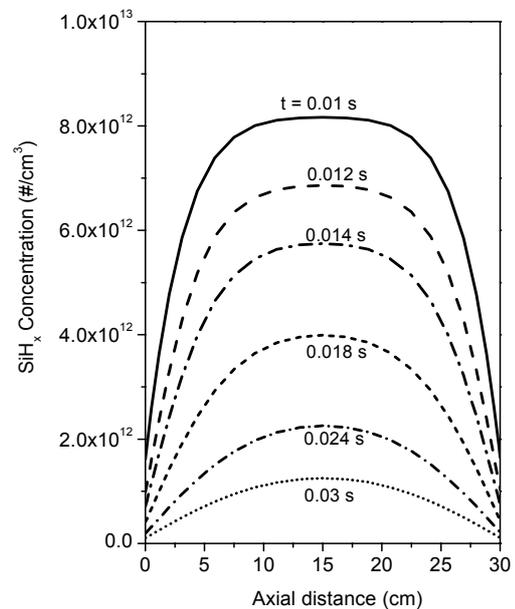


Fig. 2(b). Evolution of SiH<sub>x</sub> concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off (t<sub>on</sub> = 0.01 s, t<sub>off</sub> = 0.02 s).

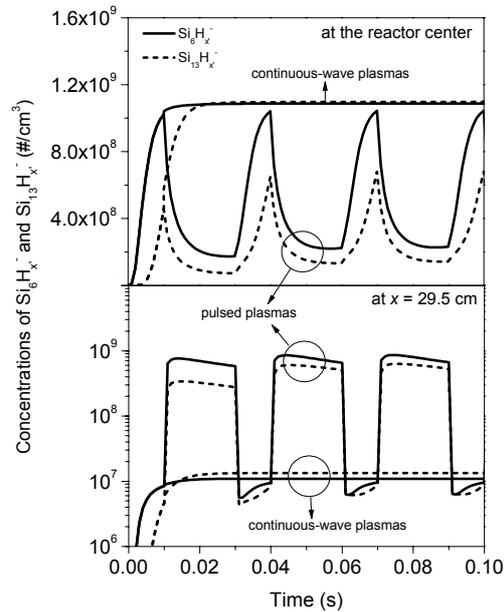


Fig. 3. Evolution of  $\text{Si}_6\text{H}_x^-$  and  $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$  concentration profiles at the reactor center and at  $x = 29.5$  cm for the pulsed and continuous-wave plasmas ( $t_{\text{on}} = 0.01$  s,  $t_{\text{off}} = 0.02$  s).

공정에 의해 Si 원자 숫자가 증가할수록 음이온 농도는 더 빠르게 감소하였다. 따라서 본 연구의 결과로부터 플라즈마 반응기 내에서 미립자 생성은 펄스 플라즈마의 사용으로 상당히 억제될 수 있다.

### 감사

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

### 참고문헌

1. Shiratani, M., Kawasaki, H., Fukuzawa, T., Watanabe, Y., Yamamoto, Y., Suganuma, S., Hori, M. and Goto, T., *J. Phys. D:Appl. Phys.* **31**, 776 (1998).
2. Koga, K., Kaguchi, N., Shiratani, M. and Watanabe, Y., *J. Vac. Sci. Technol. A* **22(4)**, 1536 (2004).
3. Fukuzawa, T., Kushima, S., Matsuoka, Y., Shiratani, M. and Watanabe, Y., *J. Appl. Phys.* **86(7)**, 3543 (1999).
4. Kim K.-S. and Ikegawa M., *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 311 (1996).
5. Kim, D.-J. and Kim, K.-S., *Jpn J. Appl. Phys.* **36(7B)**, 4989 (1997).
6. Kim, D.-J. and Kim, K.-S., *Aerosol Sci. & Technol.*, **32**, 293-308 (2000).