

## 플라즈마 반응기에서 미립자 성장 분석을 위한 모델 결과 비교

김 동 주, 김 교 선  
강원대학교 화학공학과

### Comparison of Model Results to Analyze the Particle Growth in Plasma Reactor

Dong-Joo Kim and Kyo-Seon Kim

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University  
Chuncheon, Kangwon-Do, Korea

#### 서론

증착, 식각, 스퍼터링과 같은 반도체 제조 공정에 널리 이용되고 있는 플라즈마 반응기에서는 플라즈마 반응기 내에 작용하는 여러 힘들의 균형에 의해 미립자들이 plasma/sheath 경계영역에 머물면서 입자 충돌 및 응축에 의해 성장하며 나노미터에서 마이크로까지 크기를 가지는 미립자들이 플라즈마 반응기 내에서 존재하는 것으로 알려져 있다. 현재의 반도체 제조 기술 수준으로 볼 때 플라즈마 공정에서 대부분의 미립자들은 청정실(cleanroom)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 생성된다. 플라즈마 반응기 내에서 미립자들 의해 박막 특성, 박막의 균일성 및 반응기 효율성 등이 저하되는 심각한 미립자 오염 문제가 유발되고 있다[1-10].

플라즈마 반응기 내에서 미립자 오염을 제어하기 위해서는 미립자 생성, 성장 및 거동에 대해 체계적으로 규명할 수 있어야 하며 플라즈마 공정에서의 입자 제어에 대한 관심의 증가로 입자 성장에 대한 많은 연구들이 수행되고 있다. Kortshagen과 Bhandarkar 등 [2]은 저압 플라즈마 공정에서 나노 크기의 입자 성장에 대해 연구하였으며 중성 입자들 간의 충돌보다는 반대 전하를 가지는 입자들 간의 충돌이 입자 성장에 더 큰 영향을 미침을 보였다. Childs와 Gallagher[3]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[4-8]은 사일렌 플라즈마 반응기 내에서 입자 생성과 성장 및 거동을 모델식을 사용하여 이론적으로 분석하였다. 최근에는 Kim 등[9,10]은 입자 전하 분포를 고려한 discrete-sectional 모델을 사용하여 플라즈마 반응기 내에서 입자 충돌에 의한 입자 성장을 분석하였다.

본 연구에서는 플라즈마 반응기 내에서 입자 충돌에 의한 입자 성장을 여러 모델식들을 사용하여 공정 변수 변화에 따라 분석하였으며 모델식들의 계산의 효율성 및 정확성을 비교하였다.

#### 이론

입자 전하를 고려한 입자 성장을 모델화하기 위해서는 플라즈마 반응기 내에서 입자가 가지는 입자 전하 분포의 표현이 중요하다. Matsoukas 등[11,12]은 플라즈마 영역에서 입자들의 전하분포를 Gaussian 형태로 표현하였으며 입자들의 평균전하와 표준편차 등을 플라즈마 조건 변화에 따른 계산하였다. 본 연구에서는 입자 전하 분포를 고려한 입자 성장을 분석하기 위해 입자 충돌중 동일 전하를 가지는 입자간의 충돌은 무시하였고 중성 입자간의 충돌과 중성 입자와 음성 혹은 양성 입자간의 충돌을 고려하였다. 플

라즈마 반응기 내에서 Gaussian 형태로 표현된 입자 전하 분포를 사용하여 중성, 양성, 음성으로 존재하는 입자들의 분률과 양성 혹은 음성으로 존재하는 입자들의 평균 음전하 수를 계산하여 입자 충돌에 의한 입자 성장속도를 계산하였다.

본 연구에서는 플라즈마 반응기 내에서 입자 성장을 분석하기 위해 입자 크기 영역을  $i_{\max}$  개의 discrete regime과  $k_{\max}$  개의 sectional regime으로 나누어 입자 성장을 해석하는 discrete sectional 모델을 사용하였다.  $i$ 번째 discrete regime에서와  $k$ 번째 sectional regime에서 입자들에 대한 물질수지식은 식 (1)와 (2)로 각각 표현된다[9,10].

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} (E_{j,(i-j)} \beta_{j,(i-j)}^* q_j q_{(i-j)}) - q_i \sum_{j=1}^{i \max} (E_{i,j} \beta_{i,j}^* q_j) - q_i \sum_{k=1}^{k \max} (E_{i,k} {}^4 \bar{\beta}_{i,k}^D Q_k) - (F_{pos,i} + F_{neu,i}) \frac{q_i}{\tau_{res}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_k}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i \max} \sum_{j=1}^{\max} (E_{i,j} {}^1 \bar{\beta}_{i,j,k}^{DD} q_i q_j) + \sum_{i=1}^{i \max-k-1} (E_{i,j} {}^1 \bar{\beta}_{i,j,k}^D q_i Q_j) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^{k-1} (E_{i,j} {}^1 \bar{\beta}_{i,j,k} Q_i Q_j) - Q_k \sum_{i=1}^{i \max} (E_{i,k} {}^2 \bar{\beta}_{i,k}^D q_i) \\ & + Q_k \sum_{i=1}^{i \max} (E_{i,k} {}^5 \bar{\beta}_{i,k}^D q_i) - Q_k \sum_{i=1}^{k-1} (E_{i,k} {}^2 \bar{\beta}_{i,k} Q_i) + Q_k \sum_{i=1}^{k-1} (E_{i,k} {}^5 \bar{\beta}_{i,k} Q_i) - \frac{1}{2} E_{k,k} {}^3 \bar{\beta}_{k,k} Q_k^2 \\ & - Q_k \sum_{i=k+1}^{k \max} (E_{i,k} {}^4 \bar{\beta}_{i,k} Q_i) - (F_{pos,(i \max+k)} + F_{neu,(i \max+k)}) \frac{Q_k}{\tau_{res}} \end{aligned} \quad (2)$$

플라즈마 반응기 내에서 입자 성장을 분석하기 위한 두 번째 모델식은 2-sized model식으로서 Jung과 Choi[13]제안한 모델식을 수정하여 monomer와 큰 입자들에 대한 물질수지식 다음과 같이 나타냈다.

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{S_1}{v_1} - \frac{1}{2} E_{1,1} \beta_{1,1} N_1^2 \left( \frac{r}{r-1} \right) - E_{1,p} \beta_{1,p} N_1 N_p - (F_{pos,1} + F_{neu,1}) \frac{N_1}{\tau_{res}} \quad (3)$$

$$\frac{dN_p}{dt} = \frac{1}{2} E_{1,1} \beta_{1,1} N_1^2 \left( \frac{1}{r-1} \right) - \frac{1}{2} E_{p,p} \beta_{p,p} N_p^2 - (F_{pos,p} + F_{neu,p}) \frac{N_p}{\tau_{res}} \quad (4)$$

$$\frac{dM_p}{dt} = \frac{1}{2} m_1 E_{1,1} \beta_{1,1} N_1^2 \left( \frac{r}{r-1} \right) + m_1 E_{1,p} \beta_{1,p} N_1 N_p - (F_{pos,p} + F_{neu,p}) \frac{M_p}{\tau_{res}} \quad (5)$$

식 (1) ~ (5)에서  $E_{i,j}$ 는 플라즈마에서 입자 전하 분포를 가지고 있는 두 입자들이 충돌하는 경우, 두 입자에 대한 충돌 가능성을 나타내며 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} E_{i,j} = & [F_{i,neu} F_{j,neu} + F_{i,neu} F_{j,neg} + F_{i,neu} F_{j,pos} + F_{i,neg} F_{j,neu} + F_{i,neg} F_{j,pos} (1-\Gamma_{i,j}) + F_{i,pos} F_{j,neu} \\ & + F_{i,pos} F_{j,neg} (1-\Gamma_{i,j})] \end{aligned} \quad (6)$$

$$\Gamma_{i,j} = \frac{\bar{q}_{i,(neg \text{ or } pos)} \bar{q}_{j,(pos \text{ or } neg)} e^2}{\pi \epsilon_0 m_R v_R^2 (d_i + d_j)} \quad (7)$$

플라즈마 반응기 내에서 입자 성장에 대한 모델식 (식 (1)-(5))을 상미분 방정식 solver인 DGEAR sburoutine을 사용하여 풀었다. 입자가 성장함에 따라 플라즈마 영역에서의 플라즈마 조건은 변화하게 되므로 벌크 플라즈마 영역에서 전기적인 중성 조건을 만족시키기 위한 전자 농도를 매 time step마다 계산하였으며 전자 농도로부터 입자 전하분포와 중성, 양성, 음성으로 존재하는 입자들의 분률, 및 입자들의 평균량을 계산한 후  $E_{i,j}$ 를 계산하였다.

## 결과 및 고찰

플라즈마 반응기 내에서 공전 변수로서 monomer 크기, monomer 생성 속도, 전자농도 등을 변화시켜가며 공정 변수 변화가 입자 성장에 미치는 영향을 분석하였다. 공정 변수에 대한 기준조건으로 monomer 크기, monomer 생성 속도, 전자농도를 10 nm,  $9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , 0.485 s, 2 eV,  $5.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 로 각각 사용하였다.

Fig.1에서는 플라즈마 내에서 입자 충돌에 의한 입자크기분포 변화를 시간에 따라 나

타냈다. 초기에는 입자 생성에 의해 작은 입자들이 플라즈마 반응기에 존재하는 것을 보이고 있으며 시간이 지남에 따라 입자 충돌에 의해 입자들이 성장하여 큰 입자들이 생기기 시작하고 있다. 작은 입자들은 큰 입자들과의 빠른 입자 충돌에 의해 소모되고 있으며 큰 입자들은 작은 입자들과의 충돌로 성장하고 있다. 6 s에서는 플라즈마 반응기 내에서 입자들이 큰 입자들과 작은 입자들로 나뉘어 존재하고 있음을 보이고 있다.

Fig.2와 3에는 동일 공정 조건하에서 두 모델(discrete-sectional model, 2-sized model)의 입도분포와 전체 무게의 변화를 시간에 따라 비교하여 나타냈다. Fig. 2에서 시간이 지남에 따라 큰 입자들은 작은 입자들과의 충돌에 의해 성장하고 있다. Discrete-sectional model 결과에서는 Fig.1에와 같이 입자크기분포가 작은 입자영역과 큰 입자영역으로 나뉘고 있다. 2-sized model에서는 플라즈마 반응기 내에서 두 개의 단분산 입자들(monomer, 큰 입자)이 존재하는 것을 가정하여 시간에 따라 입자들의 크기와 농도 변화를 계산한다. 따라서, 큰 입자 영역에서 입자들의 농도는 discrete-sectional model 결과보다 높게 계산됐으나 큰 입자들의 크기는 작게 예측됐다. Fig.3으로부터 2-sized model은 discrete-sectional model과 같이 입자 충돌에 의해 입자들이 성장하는 동안 입자들의 전체 무게가 잘 보존되고 있음을 보이고 있다.

본 연구의 이론 결과들과 Shiratani 등[1]의 실험 결과를 동일 공정 조건 하에서 비교한 것을 Fig.4에 나타냈다. 시간이 지남에 따라 입자 충돌의 영향으로 입자들의 크기는 증가하고 있으며 본 연구의 이론 결과들과 실험 결과가 비교적 잘 맞고 있다. 또한, discrete-sectional model에서는 입자 성장에 전체 입자크기영역에서의 입자 충돌을 고려하므로 두 개의 단분산 입자들만 고려하는 2-sized model보다 실험 결과[1]를 비교적 잘 예측하고 있다.

## 감사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (과제번호 R01-2000-00329)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Shiratani, M., Kawasaki, H., Fukuzawa, T., Yoshioka, T., Ueda, Y., Singh, S. and Watanabe, Y. : *J. Appl. Phys.*, **79(1)**, 104 (1996).
2. Kortshagen, U. and Bhandarkar, U. ; *Phys. Rev. E*, **60(1)**, 887 (1999).
3. Childs, M. A. and Gallagher, A. ; *J. Appl. Phys.*, **87**, 1076 (2000).
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.*, Part 1, **36**, 4989 (1997).
6. Kim, D.-J. and Kim, K.-S. : *Aerosol Sci. Technol.*, **32**, 293 (2000).
7. Kim, K.-S. and Kim, D.-J. : *J. Appl. Phys.*, **87**, 1 (2000).
8. Kim, K.-S. and Kim, D.-J. : *Hwahak Konghak*, **38(6)**, 869 (2000).
9. Kim, D.-J. and Kim, K.-S., AIChE J., accepted (2002).
10. Kim, K.-S., Kim, D.-J., Yoon, J. H., Park, J. Y., Watanabe, Y., Shiatani, M., J. Colloid Interface Sci., accepted(2002).
11. Matsoukas, T. and Russell, M. : *J. Appl. Phys.*, **77(9)**, 4285 (1995).
12. Matsoukas, T., Russell, M., and Smith, M. : *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14(2)**, 624 (1996).
13. 정재인, 최만수 : The Third Korean Conference on Aerosol and Particle Technology, 123 (2002).

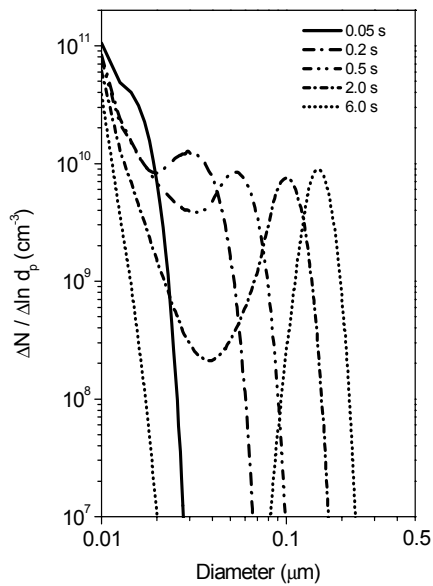


Fig. 1. Change of the predicted particle size distribution in plasma reactor by discrete-sectional method for various times ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $d_1=10 \text{ nm}$ ,  $N_e=5.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ).

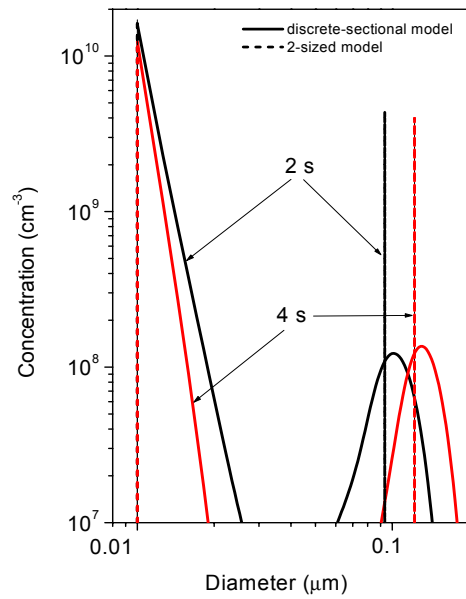


Fig. 2. Comparison of predicted particle size distributions between 2-sized particle growth model and discrete-sectional model ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $d_1=10 \text{ nm}$ ,  $N_e=5.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ).

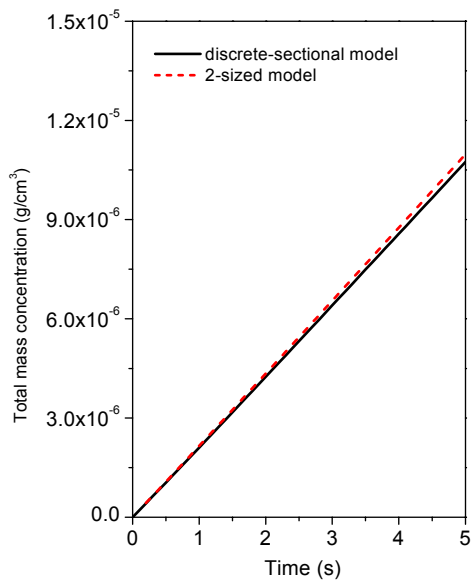


Fig. 3. Comparison of predicted total mass concentrations between 2-sized particle growth model and discrete-sectional model ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $d_1=10 \text{ nm}$ ,  $N_e=5.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ).

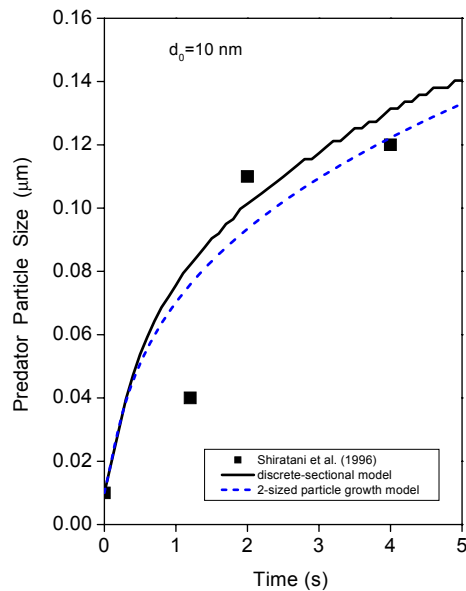


Fig. 4. Comparison of predicted large size particle diameters by 2-sized particle growth model and by discrete-sectional model with the experimental results by Shiratani et al. (1996) ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $d_1=10 \text{ nm}$ ,  $N_e=5.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ).