

SiO₂용 TEOS/O₂ 플라즈마 반응기에서의 미립자 성장의 실험적 분석

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

Analysis on Silica Particle Growth in TEOS/O₂ Plasma Reactor

Sung-Taik Hong, Kyo-Seon Kim*
 Department of Chemical Engineering, Kangwon National University
 Chuncheon, Kangwon-Do, Korea
 (kkyoseon@cc.kangwon.ac.kr*)

서론

TEOS/O₂ 전구체로한 PCVD(Plasma Chemical Vapor Deposition)공정은 양질의 SiO₂막 제조 공정에 널리 이용되고 있다. TEOS/O₂ 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 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 나노미터에서 마이크로미터까지 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].

Hollenstein 그룹[1,2]은 사일렌 플라즈마나 Ar 플라즈마 내에서 입자들이 성장하는 동안 입자 크기와 농도를 광산란법(laser light scattering method)에 의해 추정하였으며 Brownian 자유분자 충돌모델을 사용하여 입자 성장을 분석하였다. 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_nH_x들의 응축에 의해 성장하고 입자 농도>10¹¹ cm⁻³부터 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.

SiO₂ 막은 고집적회로 (VLSI)와 IC 칩 제작을 위한 절연막으로 사용되며 TEOS는 비부식성과 비열분해성으로 취급이 용이하다는 장점과 SiH₄에 비해 독성이 적고 제조된 산화막은 좋은 균일성을 가지며 입자 생성율이 감소하는 장점들을 갖고 있어 SiO₂ 막 제조를 위한 전구체로서 많이 사용되고 있다[12,13]. 양질의 SiO₂ 막 제조 연구는 이미 많이 수행되어왔으나 PCVD 공정에서의 미립자 오염에 대한 체계적인 연구는 아직 전무한 상태이다. 본 연구에서는 SiO₂ 산화막 제조를 위한 TEOS/O₂ 플라즈마 반응기에서 미립자 성장에 대해 실험적으로 분석하였다. 또한 공정 변수 변화가 미립자 성장에 미치는 영향을 분석하기 위해 공정 변수로서 공급 전력 시간, bubbler의 온도 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 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 10⁻³ Torr까지 측정할 수 있는 BARATON® 게이지와 10⁻³ Torr에서부터 10⁻⁹ 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 펌프사이에 Throttle valve를 연결하여 BARATON® 게이지가 연결된

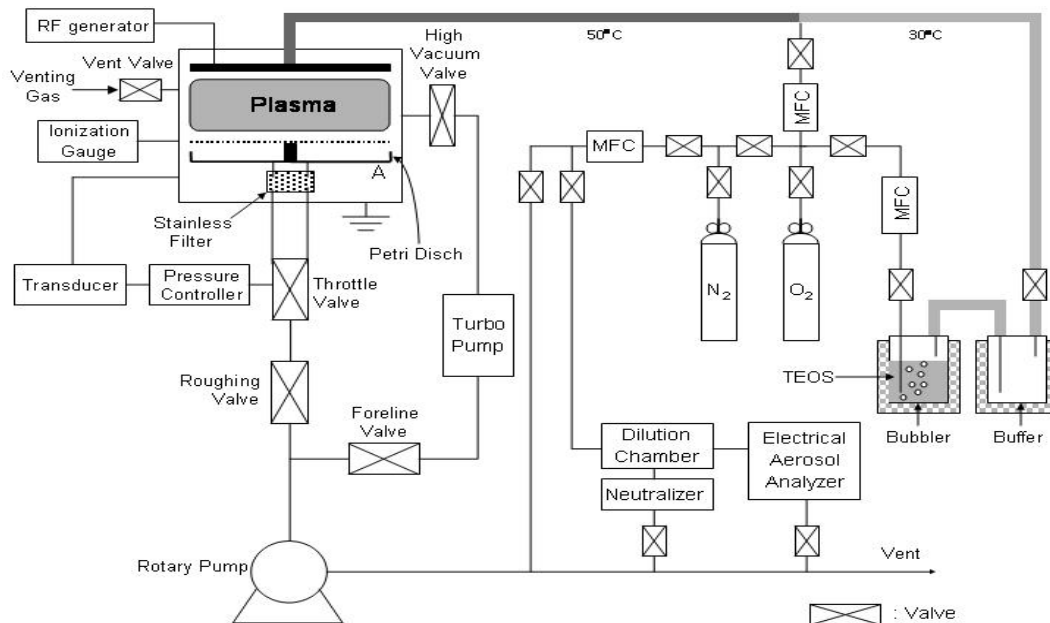


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus to analyze the particle growth in plasma reactor.

pressure controller에 의해 반응기 내 압력을 조절하였다. 본 연구에서 사용한 TEOS는 Aldrich사 제품을 사용하였다. 운반 기체 및 TEOS 농도 조절을 위해 사용한 O₂는 silica-gel를 통과시켜 수분을 제거한 후 filter(Gelman사, ACRO 50)를 거치게 하였으며 MFC를 사용하여 정량 공급되도록 하였다. TEOS/O₂ 기체가 반응기 내로 공급되는 동안 공급 line 상에서 열손실에 의한 TEOS의 응축현상을 막기 위해 공급 line을 heating tape를 사용하여 일정 온도가 유지되도록 하였다.

플라즈마 반응기 내에서 성장한 입자들을 포집, 관찰하기 위해 Fig. 1의 A부분에 Carbon

이 Coating된 400mesh 크기의 Cu Grid를 사용 하였다. 미립자는 Carbon이 Coating된 Grid mesh 사이에 포집되어 미립자 모양과 크기를 TEM으로 관찰 할 수 있었다. 대부분의 큰 입자들은 플라즈마 내에 머물면서 입자 충돌에 의해 성장하며 플라즈마 방전이 멈춘 후, 입자들을 반응기 밖으로 끌려 나간다. 플라즈마 방전이 끝난 후 플라즈마 방전 시간 동안 성장한 입자들은 입자 포집 장치에 의해 포집되며 포집된 입자들의 크기는 TEM을 이용하여 측정하였다.

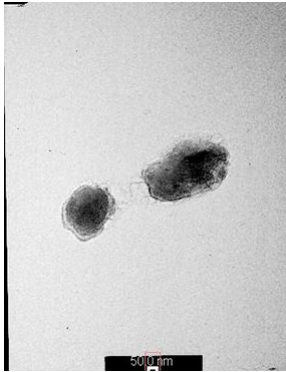


Fig. 4. The SEM image of particles ($Q_{total}=700\text{sccm}$, $P=60\text{watt}$, $T_b=40^\circ\text{C}$, $t=15\text{sec}$, $C_{TEOS}=4.10\%$, Pressure=5torr.)

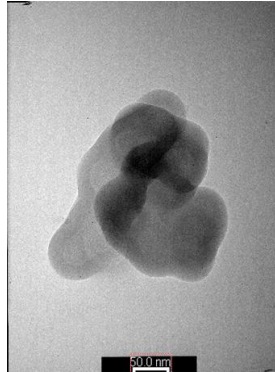


Fig. 5. The SEM image of particles ($Q_{total}=700\text{sccm}$, $P=60\text{watt}$, $T_b=40^\circ\text{C}$, $t=30\text{sec}$, $C_{TEOS}=4.10\%$, Pressure=5torr.)

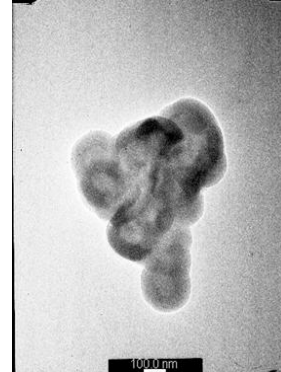


Fig. 6. The SEM image of particles ($Q_{total}=700\text{sccm}$, $P=60\text{watt}$, $T_b=40^\circ\text{C}$, $t=90\text{sec}$, $C_{TEOS}=4.10\%$, Pressure=5torr.)

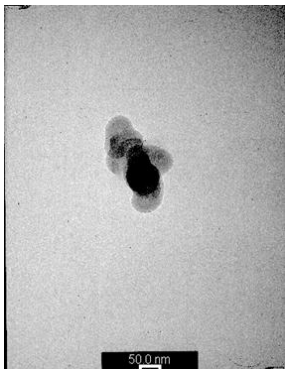


Fig. 7. The SEM image of particles ($Q_{total}=700\text{sccm}$, $P=60\text{watt}$, $T_b=30^\circ\text{C}$, $t=60\text{sec}$, $C_{TEOS}=4.10\%$, Pressure=5torr.)

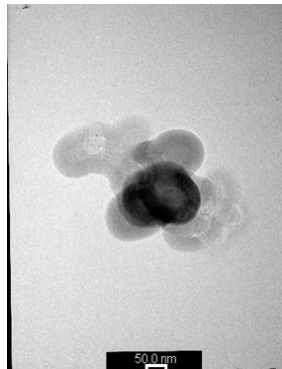


Fig. 8. The SEM image of particles ($Q_{total}=700\text{sccm}$, $P=60\text{watt}$, $T_b=30^\circ\text{C}$, $t=120\text{sec}$, $C_{TEOS}=4.10\%$, Pressure=5torr.)

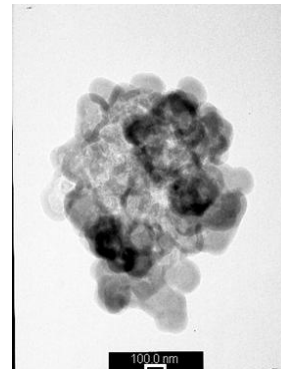


Fig. 9. The SEM image of particles ($Q_{total}=700\text{sccm}$, $P=60\text{watt}$, $T_b=30^\circ\text{C}$, $t=180\text{sec}$, $C_{TEOS}=4.10\%$, Pressure=5torr.)

실험 결과 및 토의

미립자 성장을 위한 표준 공정 조건으로 전체 기체 유량(Q)은 700 sccm, 반응기 내 압력(P)은 5 Torr, TEOS 농도([TEOS])는 4.10 %, 공급 전력(P_w)는 60 W로 하였다. 공정 변수에 따른 미립자 성장을 위해 본 연구에서 플라즈마 방전 시간을 15 sec~240 sec, bubbler 온도는 30°C ~ 40°C 로 하였다.

플라즈마 방전 초기에는 입자 핵생성 반응에 의해 클러스터들이 빠르게 생성됨을 보이고 있다. 시간이 지남에 따라 클러스터간의 빠른 충돌에 의해 작은 입자들이 생성되고 입자 충돌에 의해 작은 입자들은 성장한다. 이렇게 성장한 작은 입자들은 방전시간이 지남에 따라 다시 빠른 충돌에 의해 더 큰 입자들로 생성된다. 입자 핵생성 반응으로 생긴 작은 입자들과 그 입자들의 빠른 충돌로 생긴 더 큰 입자들의 image는 Figure 4~9에 잘 나타나 있다.

Figure 4~6은 표준 공정 조건에서 bubbler 온도가 40℃일 때 시간이 지남에 따라 포집된 입자들의 image를 보여주고 있다. 입자들의 충돌로 인한 aggregate한 형태를 보여주며 크기가 성장하고 있음을 보여 주고 있다.

Figure 7~9는 표준 공정 조건에서 bubbler 온도를 30℃로 낮추었을 때 포집된 입자들의 image를 나타내고 있다. bubbler의 온도가 낮아짐에 따라 vaporization되는 TEOS의 양의 감소로 인해 포집된 입자들의 bubbler 온도가 40℃일 경우와 비교하여 더 긴 플라즈마 방전 시간이 요구되어 짐을 알 수 있다. 마찬가지로 시간이 지남에 따라 입자 충돌에 의해 입자 크기가 커지고 aggregate한 형태를 잘 나타내고 있다.

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. Lee, J. H., Kim, D. S. and Lee, Y. H., : J. Electrochem. Soc., **143**(4), 1443 (1996).
13. Chen, Y.-C., Yang, M.-Z., Tung, I.-C., Chen, M. P., Feng, M.-S., Cheng, H.-C. and Chang, C.-Y., : Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 4226 (1999).