

## 펄스 플라즈마 공정에서의 입자 코팅의 이론적 분석

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

### Theoretical Analysis on Particle Coating in Pulsed Plasma Process

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

#### 서론

플라즈마 공정은 증착, 에칭, 스퍼터링과 같은 반도체 제조 공정에 널리 이용되고 있으며 공정조건에 따라 nanometer에서 micron까지의 입자들이 생성되어 박막의 질 및 반응기 효율성 등을 저하시키는 것으로 알려져 있다[1]. Koga 등[2-3]에 의하면 펄스 플라즈마 공정에서는 반복적인 plasma-on/-off로 플라즈마 반응기에서 나노크기 클러스터의 생성이 억제되어 양질의 박막을 높은 증착 속도로 제조할 수 있음이 보고된 바 있다. 따라서 펄스 플라즈마 공정은 주로 모노머 증착에 의한 초미세 박막제조 및 나노입자 코팅에 활용될 수 있다. 본 연구에서는 공정 변수에 따른  $\text{SiH}_4$  펄스 플라즈마 공정에서의 균일한 입자 코팅을 이론적으로 분석하였다.

#### 본론

본 연구에서 사용한 반응기는 원통형 플라즈마 반응기이며 균일한 입자 코팅을 위해 펄스 플라즈마 반응기를 회전시켰다. 회전하는 동안 반응기 내에서 입자들은 반응기 내벽에 붙어있는 입자군과 반응기 표면을 따라 회전하다가 중력방향으로 떨어지는 입자군으로 나뉘어진다. 모델식의 단순화를 위해 반응기 내에서 화학종들의 농도는 반경방향으로 일정하고 유체의 흐름은 일정하고 가정하였다.

#### 1. 입자 성장 속도식

입자 부피 변화는 입자 표면으로의 화학종의 증착에 의해 일어나며 반응기 내벽에 붙어있는 입자들의 부피 변화와 중력방향으로 떨어지는 입자들의 부피 변화의 합으로 표현될 수 있다. 펄스 플라즈마 공정에서 입자 코팅을 분석하기 위한 모델식을 다음과 같이 표현하였다.

$$\frac{\partial V_p}{\partial t} = V_M \pi \left[ \left( \frac{2RJ_w W_p}{N_T} \right) + J_p D_p^2 W_{FP} \right] \quad (1)$$

식 (1)에서  $J_w$ 와  $J_p$ 는 반응기 내벽에 붙어있는 입자들과 중력방향으로 떨어지는 입자들로의 화학종의 플러스를 각각 나타내며  $W_p$ 와  $W_{FP}$ 는 반응기 내벽에 붙어있는 입자들의 분율과 중력방향으로 떨어지는 입자들의 분율을 각각 나타낸다. 본 연구에서는  $\text{SiH}_x$  라디칼들이 박막 성장을 위한 전구체로 사용하였다.

#### 2. 화학종에 대한 물질 수지식

본 연구에서는  $\text{SiH}_4$  펄스 플라즈마 공정에서 박막 성장과 나노 미립자 생성에 중요하게 관련된 화학종과 플라즈마 화학반응으로 음이온이 입자 생성을 위한 전구체로 작용함을 가정하여 18 개과 36 개를 각각 고려하였다. 화학종들의 농도 분포 예측을 위한 모델식

에는 플라즈마 화학 반응, 유체 대류, electric migration, 확산 등의 영향을 고려하여 (2)과 같이 표현하였다[4-6].

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{36} \alpha_{ij} (RXN)_j - \nabla \cdot (u_s N_i - \delta_i \mu_i E N_i - D_i \nabla N_i) \quad (2)$$

식 (2)에서 전기장의 세기( $E$ )는 시간 평균값을 이용하였으며 plasma-on 기간 동안에는 저압 플라즈마에서 적용될 수 있는 Child-Langmuir 식을 사용하여 sheath 영역에서의 전기장을 길이의 함수로 표현된 식을 사용하였다[4-6]. plasma-off 기간 동안에 전력공급이 중단되므로 전체 반응기 영역에서의 전기장의 세기( $E$ )는 0이 된다.

입자 성장 속도식(식 (1))과 화학종에 대한 물질수지식 (식 (2)-(5))을 상미분 방정식 solver 인 VODPK subroutine을 이용하여 풀었다.

## 결론

유체 체류시간, 반응기 압력, 반응기내 온도(T), 두 전극에서의 전기장 세기( $E_{pos}$ ,  $E_{neg}$ ) 등에 대한 기준조건으로 0.1 s, 0.1 Torr, 300 K,  $\pm 100$  V/cm을 각각 사용하였다. 본 연구에서 사용한 전자 농도로서 plasma-on 기간 동안에는 Fukuzawa 등[3]이 측정한 값,  $5 \times 10^9$  #/cm<sup>3</sup>을 사용하였고 plasma-off 기간 동안에는 0을 사용하였다. 공정 변수에 대한 기준조건으로 플라즈마 방전 기간( $t_{on}$ ), 방전 중단 기간( $t_{off}$ ),  $W_{FP}$ , 반응기 단위 길이당 입자 농도 ( $N_T$ ), 입자크기( $D_p$ )를 0.01 s, 0.02 s, 40%,  $10^{10}$  #/cm<sup>2</sup> and 1  $\mu$ m로 각각 사용하였다.

Fig. 1에는 (a) plasma-on 시간 동안과 (b) plasma-off 시간 동안의 SiH<sub>x</sub> 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. Fig. 1(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. Fig. 1(b)에서 plasma-off 시간 동안 플라즈마가 꺼짐에 따라 플라즈마 화학에 의한 SiH<sub>x</sub> 라디칼들의 생성은 중단되고 SiH<sub>x</sub>의 소모반응과 확산의 영향으로 시간이 지남에 따른 반응기 내에서 SiH<sub>x</sub>들의 농도는 감소하고 있다. Fig. 2는 (a) plasma-on 시간과 (b) plasma-off 시간 동안 Si<sub>13</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup>의 농도 분포를 시간에 따라 각각 나타낸다. plasma-on 시간동안(Fig. 2(a)), 시간이 지남에 따라 음이온 중합 반응에 의해 음이온들의 농도는 증가하고 있다. 또한 두 전극에서 작용하는 전기적인 반발력에 의해 두 쉬스 영역에 있는 음이온들은 electrical migration과 확산 등이 균형을 이루고 있는 두 쉬스 경계로 밀리게 되어 두 쉬스 영역에서 음이온들의 농도는 0에 접근하고 있으며 두 쉬스 경계에서 음이온들의 농도는 peak를 보이고 있다. 유체 대류의 영향으로 유체가 흐르는 방향으로 음이온들이 밀리게 되므로 상류 쉬스 경계에서 음이온들의 농도가 하류 쉬스 경계에서보다 낮게 나타나고 있다. 연속 플라즈마 방전의 경우 음이온의 농도 분포가 정상 상태에 도달한 시간은  $t = 0.03$  s( $=t_{on}+t_{off}$ )이후여서 음이온 중합 반응에 의한 음이온들의 생성 양은  $t = 0.01$  s일 때보다 증가한다. 따라서 정상 상태에 도달한 음이온들의 농도가 펄스 플라즈마에서보다 높게 나타나고 있다. Fig. 2(b)에서 플라즈마 방전 중단이후 음이온은 양이온과의 중성화 반응에 의해 소모되므로 시간이 지남에 따라 음이온들의 농도는 감소하고 있다.  $t_{off}$  기간 동안 반응기 내에서의 전기장의 세기는 0이 되므로 유체 대류와 확산에 의해 두 쉬스 경계에 있던 음이온들은 두 쉬스 영역과 반응기 중앙으로 이동한다. 따라서 두 쉬스 영역에서도 음이온들이 존재하는 것을 보여주고 있다. 본 연구의 결과로부터 플라즈마 반응기 내에서 미립자 생성이 펄스 플라즈마의 사용으로 상당히 억제될 수 있으며 주로 모노머 증착에 의한 양질의 박막 코팅을 기대할 수 있다.

Figs. 3과 4에는  $t_{on}$ 과  $t_{off}$ 에 따른 입자 표면에 성장한 박막의 두께를 시간에 따라 나타냈다. 플라즈마 방전 기간 동안에는 플라즈마 화학반응에 SiH<sub>x</sub>들이 생성되므로 SiH<sub>x</sub>들의

농도가 높아  $\text{SiH}_x$  증착에 의해 성장한 박막의 두께는 증가하고 있다. 플라즈마 방전 중단 기간 동안에는  $\text{SiH}_x$  농도가 빠르게 감소하여 반응기 내에서의  $\text{SiH}_x$  농도가 낮게 나타나므로 박막 성장은 거의 일어나지 않는 것을 보여주고 있다. Fig. 3에서  $t_{\text{on}}$ 이 증가함에 따라 더 많은 양의  $\text{SiH}_x$ 가 입자 표면에 증착되므로 박막이 빠르게 성장하고 있다. Fig. 4에서  $t_{\text{off}}$ 가 증가함에 따라  $\text{SiH}_x$ 가 입자 표면에 증착되는 시간이 감소하므로 박막 성장이 느리게 일어나고 있다.

### 감사

본 연구는 한국학술진흥재단 2004년도 지방대 육성지원사업 (KRF-2004-002-D00119) 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).

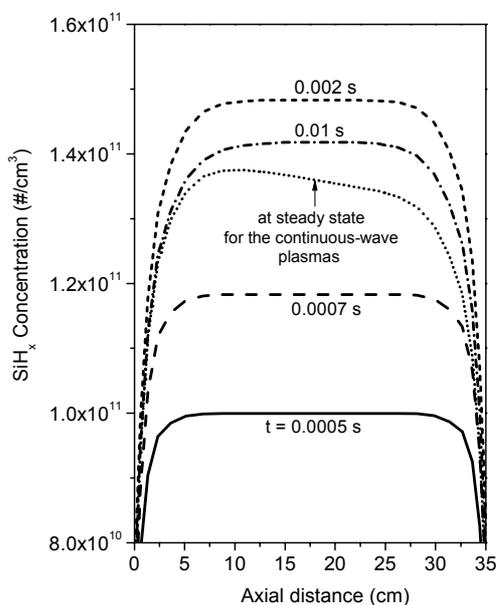


Fig. 1(a). Evolution of  $\text{SiH}_x$  concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on ( $t_{\text{on}} = 0.01$  s).

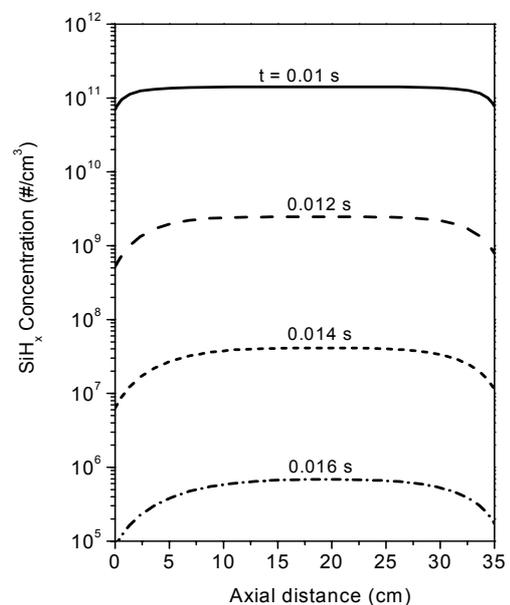


Fig. 1(b). Evolution of  $\text{SiH}_x$  concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off ( $t_{\text{on}} = 0.01$  s,  $t_{\text{off}} = 0.02$  s).

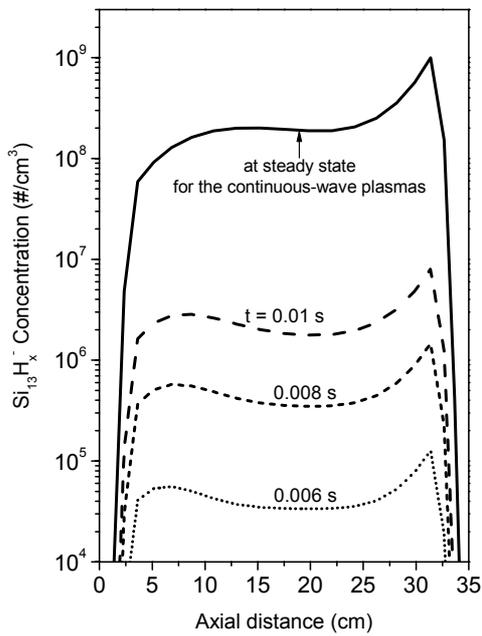


Fig. 2(a). Evolution of Si<sub>13</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup> concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on ( $t_{on} = 0.01$  s).

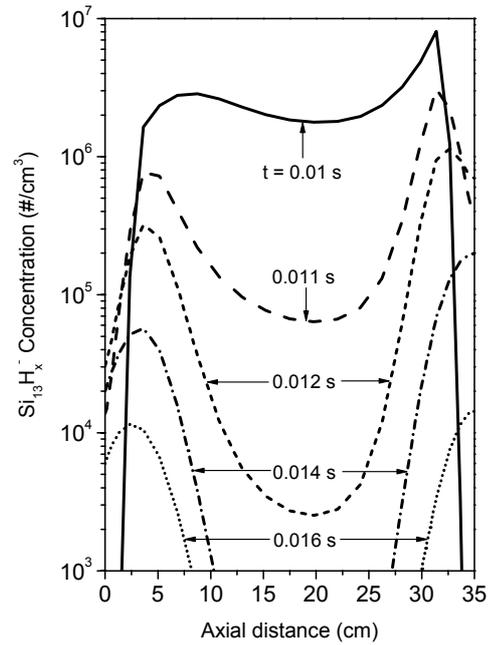


Fig. 2(b). Evolution of Si<sub>13</sub>H<sub>x</sub><sup>-</sup> concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off ( $t_{on} = 0.01$  s,  $t_{off} = 0.02$  s).

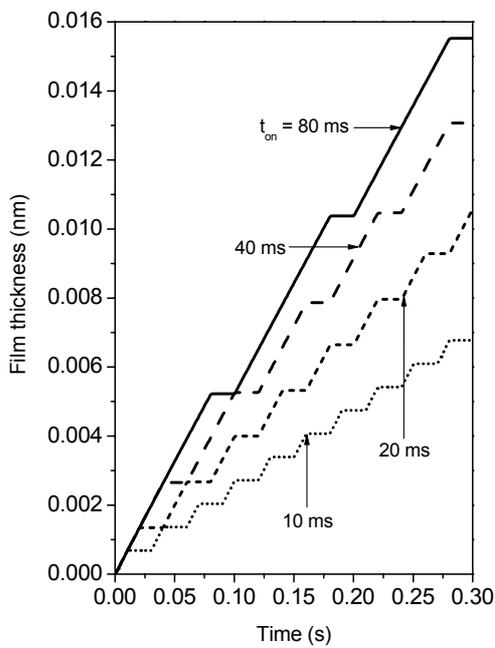


Fig. 3. Film thickness for various plasma-on times ( $t_{off} = 0.02$  s).

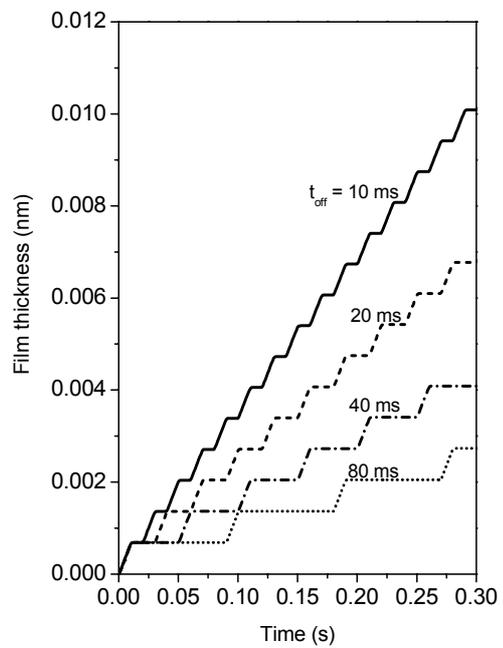


Fig. 4. Film thickness for various plasma-off times ( $t_{on} = 0.01$  s).