

# 반도체 제조용 PCVD 반응기에서의 미립자 오염

김 동 주\* , 김 교 선  
강원대학교 공과대학 화학공학과

## Particle Contamination in PCVD Reactor for Semiconductor Processing

Dong-Joo Kim\* , Kyo-Seon Kim : Department of Chemical Engineering,  
Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon-Do, Korea

### Abstract

We have studied the generation, growth and behavior of chemical species and particles in silane PCVD. We included the plasma chemistry of silane, particle nucleation by homogeneous formation, aerosol dynamics and transport phenomena of chemical species and particles. The concentration profile of chemical species and particles were shown as a function of reactor length. The effects of process variables such as reactor pressure, total gas flow rate and electrical field strength on the behavior of chemical species and particles were analyzed.

### 서 론

플라즈마 공정은 고온에서 일어날 수 있는 화학반응을 저온에서 일으킬 수 있다는 장점을 가지고 있어 증착과 에칭 및 스퍼터링과 같은 반도체 공정에 널리 쓰이고 있다[1]. 특히 플라즈마를 이용한 박막 제조 공정 중 submicron에서 micron 크기를 가지는 입자가 생성되며 생성된 입자들은 플라즈마 반응기를 오염시켜 반도체 소자의 생산성 저하 원인의 70% 이상을 차지하고 있다. 입자 오염 문제는 반도체 산업에서 매우 중요하기 때문에 플라즈마 반응기 내 입자 오염에 대한 많은 연구가 행하여 졌으나 플라즈마 화학, 에어로졸 동력학식, 및 반응기 전달 현상 등을 고려한 체계적인 연구는 행하여지고 있지 않다.

본 연구에서는 실란 PCVD 반응기 내부에 생성되는 화학종들 중 음이온을 입자 생성의 전구체로 하는 homogeneous 입자 생성만을 고려하였으며 수치 모사를 통해 실란 PCVD 반응기 내에서의 화학종들과 입자들의 생성과 성장 및 거동을 관찰하였다. 수치 모사에 사용된 모델식으로써 물질수지식과 에어로졸 동력학식을 고려하였으며 에어로졸 동력학식은 입자의 입도 분포식으로서 실험적으로 많이 입증된 log-normal 분포식을 가정하여 에어로졸에 대한 모델트식으로 나타내었다. 공정 변수로 반응기 내 압력과 전체 기체 유량 및 전기장의 세기 등을 변화시켰으며 수치 모사를 통하여 공정 변수가 화학종 및 입자의 생성, 성장 및 거동에 끼치는 영향을 관찰하였다.

### 이 론

실란 플라즈마 CVD에서는 50 여개 이상의 화학종들과

200 여개 이상의 화학 반응이 존재하고 성장 반응 통해 형성된 음이온이 입자 생성의 전구체로 작용함이 실험적으로 관찰된 바 있다[2,3]. 본 연구에서는 플라즈마 화학 반응에 의해 생성되는 화학종들 중 음이온이 입자 생성의 전구체로 작용함을 가정하였으며 음이온 생성과 성장 및 거동에 관련된 18개의 화학종들과 23개의 화학 반응식들을 고려하였다[2,3].

고려된 23개의 화학 반응식과 18개의 화학종들을 플라즈마 화학반응에 사용하였고 반응기 내 유체의 흐름은 일정하다고 가정하여 화학종에 대한 물질수지식을 식 (1)과 같이 표현하였다.

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum (RXN)_i + \nabla \cdot (uN_i + \delta\mu_i EN_i - D_i \nabla N_i) \quad (1)$$

식 (1)에서 RHS의 첫 번째 항은 플라즈마 화학 반응에 의한 생성 속도, 두 번째 항은 대류의 영향, 세 번째 항은 전기장에 의한 화학종들의 electric migration 영향, 네 번째 항은 확산의 영향을 나타낸다. 화학종 i의 electric migration coefficients( $\mu_i$ )는 Einstein relationship을 이용하여 계산하였다[4].

$\delta_i$ 는 화학종, i가 양이온이면 1, 음이온이면 -1, 중성이면 0로 정의된다. 반응기 내의 전기장은 time average 값을 이용하였으며 저압 플라즈마에서 적용될 수 있는 Child-Langmuir 식을 사용하여 sheath 영역에서의 전기장을 계산하였다[4,5].  $D_i$ 는 Chapman-Enskog equation을 이용하여 계산하였다[6].

입자의 생성과 성장 및 거동에 대한 에어로졸 동력학식은 식 (2)와 같으며 화학 반응, 충돌에 의한 입자의 생성과 소멸, 대류, 입자의 확산, 외부힘 등의 영향을 고려하였다.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = (RXN)_i \delta(v-v_0) + \frac{1}{2} \int_0^v \beta(\bar{v}, v-\bar{v}) n(\bar{v}) n(v-\bar{v}) d\bar{v} - \int_0^v \beta(v, \bar{v}) n(v) n(\bar{v}) d\bar{v} - \nabla \cdot (un - D_p \nabla n - u_{p,ext} n) \quad (2)$$

식 (2)에서 마지막 항은 에어로졸 움직임에 영향을 미치는 외부힘이며 ion drag force(I.D.F.)[7]와 electrostatic force(E.F.) 및 gravity force(G.F.) 등의 합으로 표현된다.

에어로졸의 크기, 크기 분포, 농도 및 부피 등에 대한 정보를 얻기 위하여 입자의 입도 분포식으로서 효율적 계산을 위해 실험적으로 많이 입증된 log-normal 분포식을 가정한 후 다음과 같은 에어로졸에 대한 0차, 1차, 2차 모델트식으로 나타냈다[8-9].

$$\frac{\partial M_0}{\partial t} = (RXN)_p - \xi M_0^2 - \nabla \cdot (uM_0 - \nabla D_p M_0 + u_{p,ext} M_0) \quad (3)$$

$$\frac{\partial M_1}{\partial t} = v_0(RXN)_p - \nabla(uM_1 - \nabla D_p M_1) + u_{p,cat} M_1 \quad (4)$$

$$\frac{\partial M_2}{\partial t} = v_0^2(RXN)_p + 2\xi M_1^2 - \nabla(uM_2 - \nabla D_p M_2) + u_{p,cat} M_2 \quad (5)$$

물결 수치식에 대한 초기 조건으로 실란을 제외한 모든 화학종들의 초기 농도는 zero이고 두 전극에서의 경계 조건은 양이온의 sticking coefficient는 1, 음이온과 중성 물질의 sticking coefficient는 0으로 가정하였다.

화학종에 대한 물질수지식을 풀기 위해 각 화학종의 초기 농도를 가정하고 각 grid에서의 E와 coefficient들을 계산하였다. 정상 상태에서 물질수지식을 finite-difference method를 x방향으로 적용하여 tridiagonal matrix로 전개한 후 TRIDAG subroutine을 이용하여 18개의 화학종에 대하여 농도를 구하였다. 매 iteration마다 tolerance를 계산하여 tolerance 값이 ε보다 작을 때의 18개의 화학 종에 대한 농도를 에어로졸 동력학식을 풀기 위한 값으로 이용하였다. 입자에 대한 동력학식을 x방향으로는 'finite difference method'를 적용하였고 t에 대하여는 미분항을 그대로 유지시키는 'method of lines'에 의해 3개의 편미분 방정식을 3×P개의 상미분 방정식으로 변환시켰다. 변환된 상미분 방정식들은 DGEAR subroutine을 이용하여 풀었다.

### 결과 및 고찰

모델화한 실란 플라즈마 반응기 조건은 다음과 같다.

$x_{pos} = 0.3 \text{ cm}$                        $x_{neg} = 1.7 \text{ cm}$   
 reactor length( $x_{end}$ ) = 2 cm    reactor diameter = 8.5 cm  
 reactor temperature(T) = 800 K

실란 플라즈마 반응기 내 화학종들의 생성, 성장 및 거동에 영향을 살펴보기 위해 사용한 기준조건은 다음과 같다.

total gas flow rate = 50 cm<sup>3</sup>/min    pressure = 0.2 torr  
 $E_{pos} = 100 \text{ volt/cm}$                        $E_{neg} = -100 \text{ volt/cm}$

실란 플라즈마 반응기 내 입자의 생성, 성장 및 거동의 영향을 살펴보기 위한 기준조건 중 total gas flow rate와 pressure는 화학종에 대한 것과 같다. 전기장의 세기를 ±100 volt/cm로 할 경우 정상 상태에 도달하기까지 계산 시간은 전기장의 세기를 ±3 volt/cm로 할 때보다 계산 시간이 450배 이상 더 걸리기 때문에 계산의 효율성을 위해 전기장의 세기( $E_{pos}$ ,  $E_{neg}$ )는 ±3 volt/cm을 기준으로 하여 전기장 세기의 변화에 따른 영향을 분석하였다.

그림 1에서는 전기장의 세기의 변화에 따른 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 농도 분포를 두 전극간의 거리에 따라 나타냈다. 전기장의 세기가 증가함에 따라 정전기적 반발력이 증가하여 두 전극에 있는 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 이온이 플라즈마 반응기쪽으로 밀리게 되어 반응기 중앙에서 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 이온의 농도는 감소하고 있음을 보여 주고 있으며 두 sheath region에서 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 이온의 농도는 0에 접근하고 있음을 보여주고 있다. 반응기 하류( $x=1.7$ )에서의 농도가 반응기 상류( $x=0.3$ )에서의 농도보다 높은 것은 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 이온의  $D_p$ 와  $\mu_i$ 의 감소로 확산과 electric migration의 영향이 감소하게 되고 상대적으로 convection의 영향이 커져 유체의 흐름은 방향으로 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 이온이 밀리기 때문이다.

그림 2-4에서는 시간에 따른 입자의 생성, 성장, 및 거동을 전기장의 세기, 압력, 및 유속의 영향에 따라 나타냈다.

그림 2에서는 전기장의 세기를 ±2, ±3, ±4 volt/cm로 변화시켰을 때 플라즈마 반응기 중앙에서의 입자 농도 분포를 시간에 따른 변화량으로 나타내었다. 전기장의 세기가 커질

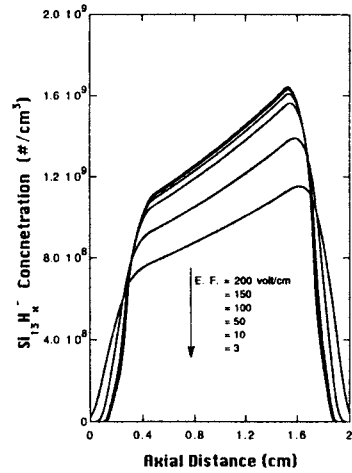


그림 1 전기장의 세기를 변화시켰을 때 두 전극간의 거리에 따른 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 농도 분포

Fig. 1 The evolution of Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub> concentration profiles along the axial distance for various electric field

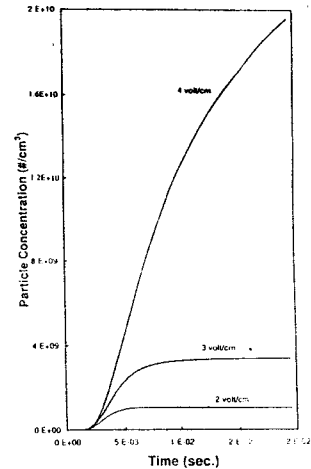


그림 2 전기장 세기를 변화시켰을 때 시간에 따른 반응기 중앙에서의 입자 농도 변화량

Fig. 2 The change of particle concentrations at the center of reactor for various electric field as a function of time

에 따라 정전기적 반발력이 증가하게 되어 플라즈마 반응기 내 보다 많은 입자들이 잡혀 있게 되어 반응기 중앙에서의 입자의 농도는 증가하게 된다.  $i=2.E-2$ 에서 전기장의 세기가 ±4 volt/cm일 때 입자의 농도는  $2.6E+10 \text{ #/cm}^3$  이상 ±3 volt/cm일 때는 약  $3.E+9 \text{ #/cm}^3$ , ±2 volt/cm일 때는 약  $1.E+9 \text{ #/cm}^3$ 로 전기장의 세기가 ±4 volt/cm일 때 입자의 농도가 가장 빠르게 증가하고 있다. 입자의 농도가 정상 상태에 이르는 시간은 전기장의 세기가 ±2 volt/cm일 때는  $7.5E-3 \text{ sec}$ , ±3 volt/cm일 때는  $1.5E-2 \text{ sec}$ , ±4 volt/cm일 때는  $7.E-2 \text{ sec}$ 로 전기장의 세기가 증가할수록 정상 상태에 이르는 시간이 증가하였다.

그림 3에서는 반응기 내의 압력을 0.1, 0.2, 0.4 torr로 변화시킬 때 플라즈마 반응기 중앙에서의 입자 농도 분포를

시간에 따라 나타내었다. 압력이 증가할수록 입자 생성 속도의 증가로 반응기 중앙에서 입자 농도도 증가하고 있는 것을 보여 주고 있다.

그림 4에서는 유속을 10, 50, 100 cm/min로 변화시켰을 때 플라즈마 반응기 중앙에서의 입자 농도 분포를 시간에 따른 변화량으로 나타내었다. 유속이 감소함에 따라 반응기 내에 입자들이 머물 수 있는 체류 시간이 증가하여 반응기 중앙에서의 입자의 농도는 증가하고 있는 것을 보여주고 있다.

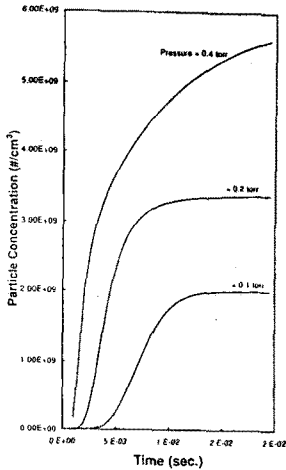


그림 3 반응기 내 압력을 변화시켰을 때 시간에 따른 반응기 중앙에서의 입자 농도 변화량

Fig. 3 The change of particle concentrations at the center of reactor for various pressure as a function of time

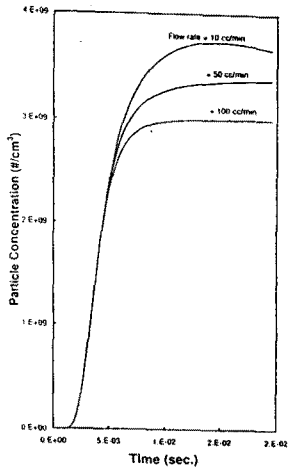


그림 4 반응기 내 유속을 변화시켰을 때 시간에 따른 반응기 중앙에서의 입자 농도 변화량

Fig. 4 The change of particle concentrations at the center of reactor for various flow rate as a function of time

## 결론

본 연구에서는 실란 플라즈마 반응기에서 여러 공정 변수들이 화학종들과 입자의 생성과 성장 및 거동에 미치는 영향 모델식을 사용하여 고찰하였다. 화학종에 대한 물질수지식에서는 화학종의 생성속도, convection, 확산 및 electric migration의 영향을 고려하였고 입자에 대한 에어로졸 동력학식에서는 입자의 생성속도, coagulation에 의한 생성과 소멸, convection, 확산 및 외부힘에 대한 영향을 고려하였다.

전기장의 세기가 증가함에 따라 정전기적 반발력의 증가로 두 sheath region에 있는 음이온이 반응기 내 bulk region으로 이동하게 되어 반응기 내 음이온의 농도는 증가하였다.

전기장의 세기가 증가할수록 정전기적 반발력이 증가하여 반응기 내 많은 입자들이 잡혀있게 되므로 반응기 중앙에서 입자의 농도는 증가하였고 입자의 농도가 정상 상태에 이르는 시간도 증가하였으며 입자 농도의 증가속도는 빠르게 나타났다.

반응기 내 압력이 증가할수록 입자의 생성 고도의 증가로 반응기 중앙에서의 입자의 농도는 증가하였고 반응기 내 유속이 증가함에 따라 반응기 내 입자의 체류 시간이 증가하여 반응기 중앙에서의 입자 농도는 증가하였다.

## 참고 문헌

1. 이시우, "반도체공정에서의 화학증착법", 화학공업과 기술, 제7권 3호, pp. 30, 1989
2. A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier, and Ch. Hollenstein, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 26, pp. 1003, 1993.
3. Ch., Hollenstein, J.-L. Dorier, J. Dutta, L. Sansonnens, and A. A. Howling, *Plasma Sources Sci. Technol.* vol. 3, pp. 278, 1994.
4. F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2nd ed., Plenum press, New York, 1984.
5. N. Sato, and H. Tagashira, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 19, No. 2, pp. 102, 1991.
6. R. C. Reid, J. H. Prausnitz, and T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1977.
7. M. D. Kilgore, J. E. Daugherty, R. K. Porteous, and D. B. Graves, *J. Appl. Phys.*, Vol. 73, No. 11, pp. 7195, 1993.
8. S. K. Friedlander, *Smoke, Dust and Haze Fundamentals of Aerosol Behavior*, John Wiley & Sons, New York, 1977.
9. K. S. Kim., *Fabrication of Optical Fiber Fabrication by Modified Chemical Vapor Deposition*, Ph. D. thesis, University of Cincinnati, 1989.
10. K. S. Kim and S. E. Pratsinis, "Manufacture of Optical Waveguide Preforms by Modified Chemical Vapor Deposition", *AIChE J.*, Vol. 34, pp. 912-921, 1988.