

공정 변수 변화에 따른 실란 플라즈마 내 음이온 특성

김 동 주 · 김 교 선*

The Characteristics of Negative Ions in Silane Plasma Changing the Process Variables

Dong-Joo Kim · Kyo-Seon Kim*

ABSTRACT

We have studied the generation and behavior of negative ions in silane plasmas. The negative ions were formed by homogeneous reaction in silane plasma and the behavior of negative ions were predicted by solving the model equations. The concentration profiles of negative ions were shown as a function of reactor length and time. The effects of process variables such as reactor pressure, flow rate and electrical field strengths on the behavior of negative ions were analyzed.

1. 서 론

플라즈마 공정은 반도체 산업에서 증착과 에칭 및 스퍼터링과 같은 산업 공정 등에 광범위하게 쓰이고 있다. 플라즈마 공정 중 submicron에서 micron 크기를 가지는 입자가 생성되어 공정 내에 입자 오염 문제를 야기시키고 있고 입자 오염으로 특히 박막 제조에 악영향을 끼치고 있다. 플라즈마 공정에서 입자들은 크게 두가지 경로로 생

성된다. 기상에서 플라즈마 화학 반응에 의한 homogeneous 생성과 반응기 벽이나 전극에 이미 증착되었던 박막의 일부가 떨어져 나와 입자 생성의 핵으로 작용하는 heterogeneous 생성으로 입자들이 형성된다. 생성된 입자들은 플라즈마 내에서 전자와의 충돌로 음성을 띠게 되며 정전기적 반발력과 외력이 균형을 이루고 있는 sheath region에 머무르면서 더 큰 입자로 성장한다^[1-13].

본 연구에서는 플라즈마 내의 음이온들

강원대학교 화학공학과 석사과정

* 강원대학교 화학공학과 부교수

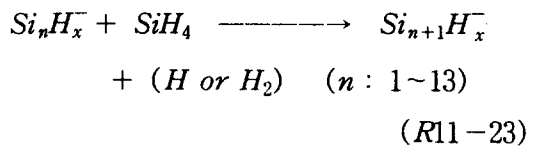
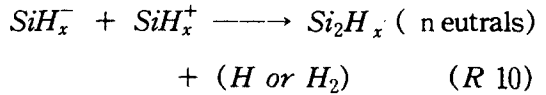
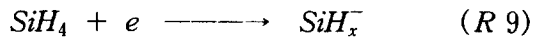
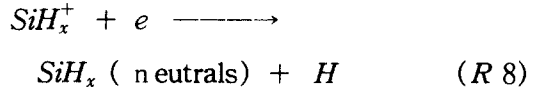
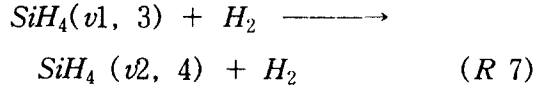
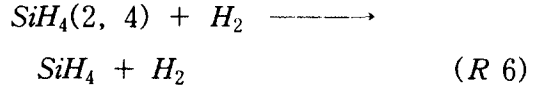
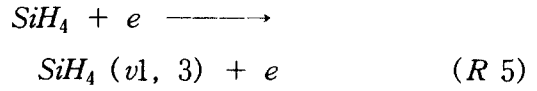
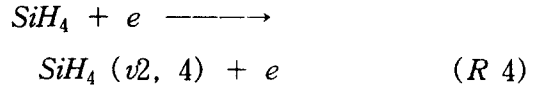
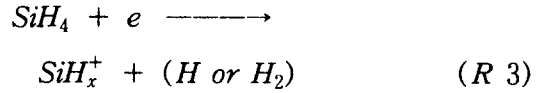
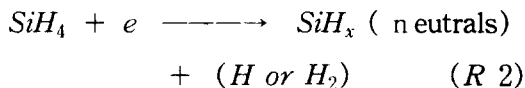
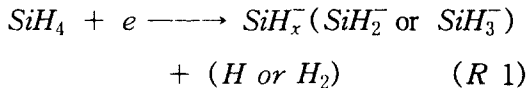
이 입자 생성의 전구체로 작용하며 homogeneous한 입자 생성만을 고려하여 반응기 내에서 음이온들의 생성과 성장 및 거동을 고찰하였다. 반응 기체로 실란을 사용하여 플라즈마 화학 반응에 의해 생성되는 음이온들의 거동도 나타내었다.

플라즈마 반응기를 모델화 하기 위해 computing time이 여타 방법들과 비교적 적은 fluid approach 방법을 상용하였다. 모델화를 위해 반응기 내 N_e (electron number concentration)과 electron energy가 균일하고 전기장이 두 전극의 길이의 함수로만 가정하여 시간에 따른 전기장의 변화는 고려하지 않았다.

반응기 내 화학종들의 생성과 거동을 반응기 내 압력, 공급 기체 유량, 전기장의 세기 등과 같은 공정 변수의 변화에 따라 나타내었다.

2. 이 론

실란 플라즈마 CVD에서는 50 여개 이상의 화학종들과 200 여개 이상의 화학 반응이 일어난다^[8~9,12]. 실란 PCVD에서 성장 반응을 통해 형성된 음이온 cluster가 입자 생성을 위한 핵으로 작용할 수 있음이 실험적으로 관찰되었다^[8~9,13]. 본 연구에서는 플라즈마 화학 반응에 의해 생성되는 화학종들 중 음이온이 양이온이나 중성자들보다 더 입자 생성에 주요함을 가정하여 음이온 생성과 거동에 관련성이 적은 반응식과 화학종들은 생략하여 반응식과 화학종들을 간략화 하였으며 플라즈마 반응기 모델화를 위해 이들만을 고려하였고 사용한 반응식은 다음과 같다^[8~9,12].



모델화를 위해 Watanabe에 의해 제안된 반응기를 사용하였고 이 플라즈마 반응기는 실란 PCVD에서 생성되는 입자들의 형성과 성장 및 거동을 관찰할 수 있도록 설계되었다. 반응기에 두 전극(powered electrode, grounded electrode)은 stainless steel를 사용하였고 두 전극에는 많은 구멍이 뚫려 있어 공급 기체가 전극을 관통할 수 있도록 하여 반응기 내의 유체의 흐름이 plug flow(1-dimensional flow)가 되도록 하였다. powered electrode는 grounded electrode 위에 위치하고 있으며 공급 기체는 중력과 반대 방향으로 흐르게 하였다. 반응기 내의 momentum balance equation

은 반응기 내 유체의 흐름이 plug flow의 때문에 무시될 수 있고 fluid model equation도 간단하게 되며 computing time도 현저하게 줄일 수 있다.

기체상에서의 입자의 생성을 위해 순수한 silane을 반응물로 하여 23개의 화학 반응식과 18개의 화학종들을 플라즈마 화학 반응에 사용하였고 반응기 내 유체(silane)의 흐름은 일정하다고 가정하여 화학종에 대한 물질수지식을 표현하였다.

화학종들에 대한 물질수지식은 식 (1)과 같으며 화학반응, 대류, 확산 및 electric migration 등의 영향을 고려하였다.

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = (RXN)_i - \nabla \cdot (uN_i + \delta_{i\mu} EN_i - D_i \nabla N_i) \quad (1)$$

식 (1)에서 RHS 항들은 차례로 플라즈마 화학 반응에 의한 생성율, 대류의 영향, 전기장에 의한 화학종들의 electric migration 영향, 확산 등의 영향을 나타낸다. 화학종 i 의 electric migration coefficients(μ_i)는 Einstein relationship으로 표현된다.

$$\mu_i = \frac{qD_i}{k_B T}$$

δ_i 는 화학종, i 가 양이온이면 1, 음이온이면 -1, 중성이면 zero로 정의되며 z_i 는 화학종 i 의 전하량을 나타낸다. 반응기 내의 전기장은 time average 값을 가지며 평균 전기장 값은 문헌을 참조하였고^[15] 저압 플라즈마에서 적용될 수 있는 Child-Langmuir equation을 사용하여 sheath 영역에서의 전기장을 길이의 함수로 표현하였으며 다음과 같이 표현하였다.

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

$$E = 0 \quad \text{for } x_{pos} \leq x < x_{neg}$$

$$E = E_{neg} \left[1 - \left(\frac{x_{end} - x}{x_{end} - x_{neg}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

$$\text{for } x_{neg} \leq x \leq x_{end}$$

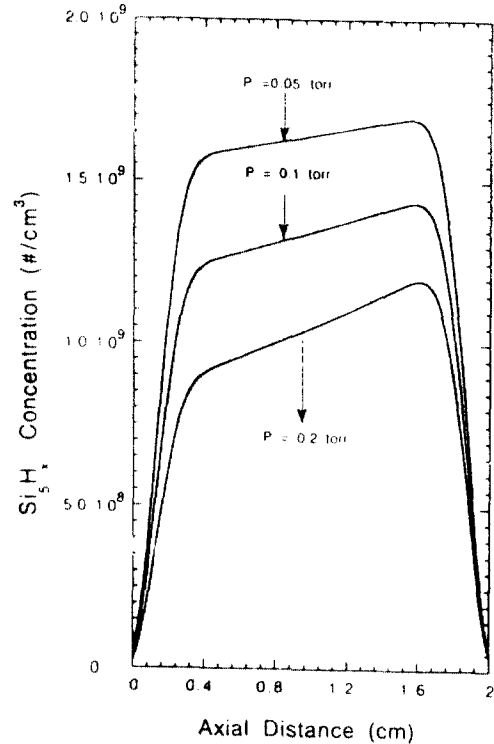


Fig. 1. The evolution of $Si_5H_x^-$ concentration profiles along the axial distance for various pressure.

D_i 는 Chapman-Enskog equation을 이용하여 계산하였다^[5].

초기 조건으로 실란을 제외한 모든 화학종들의 초기 농도는 zero이고 두 전극에서의 경계 조건은 양이온의 sticking coefficient는 1, 음이온과 중성 물질의 sticking coefficient는 zero로 가정하였다.

식 (1)에서 x 방향으로 'finite difference method'를 적용하였고 t 에 대하여는 미분항을 그대로 유지시키는 'method

of lines'에 의해 18개의 편미분방정식을 $18 \times P$ 개의 상미분방정식으로 변환시켰다. 변환된 상미분방정식들은 DGEAR subroutine을 이용하여 풀었다.

reactor length(x_{end}) = 2 cm
 reactor temperature(T) = 800 K
 reactor diameter = 8.5 cm

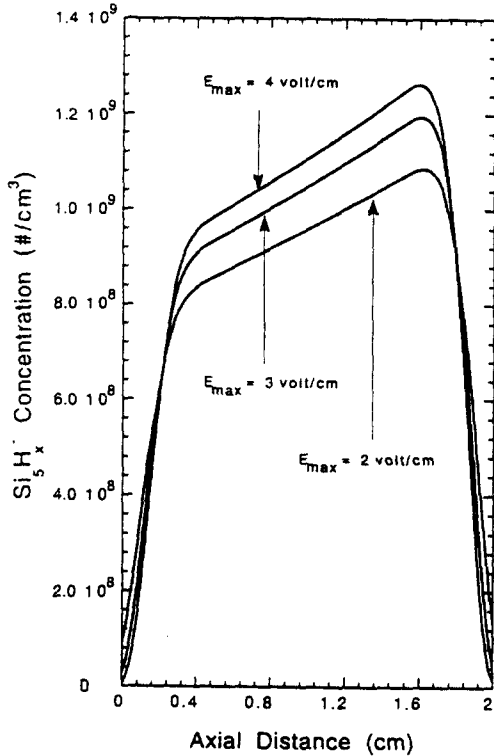


Fig. 2. The evolution of $Si_5H_x^-$ concentration profiles along the axial distance for various electric field.

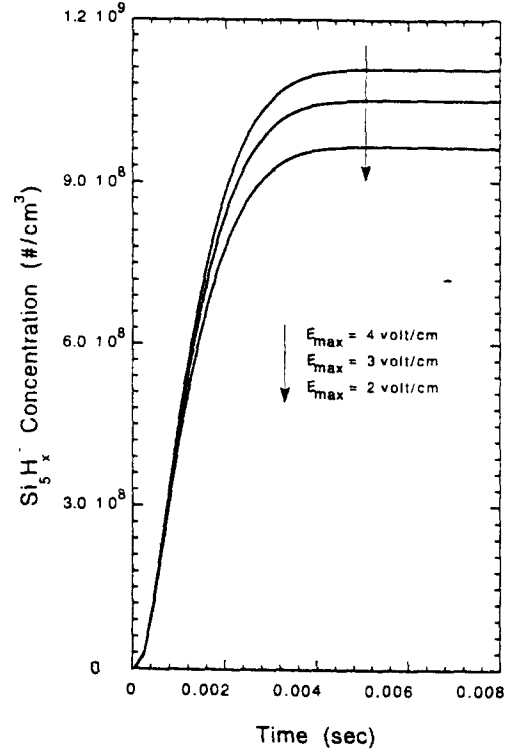


Fig. 3. The evolution of $Si_5H_x^-$ concentration profiles along the time for various electric field.

3. 결과 및 고찰

실란 플라즈마 반응기 내 화학종들의 생성, 성장과 이동에 영향을 살펴보기 위해 사용한 기준조건은 다음과 같다.

total gas flow rate = $50 \text{ cm}^3/\text{min}$
 pressure = 02 torr
 $E_{pos} = 3 \text{ volt/cm}$
 $E_{neg} = -3 \text{ volt/cm}$

사용한 기준 조건들은 전기장의 세기만 제외하고 산업에서 쓰이고 있는 공정 변수들을 사용하였다. 전기장의 세기는 실제 산업에서는 100 volt/cm, -100 volt/cm로 기준 조건보다 큰 값을 가지는데 정상 상태에 도달하기까지 computing time은 전기장의 세기를 3 volt/cm, -3 volt/cm로 계산한 computing time보다 450 시간 이상 더 걸리기 때문에 계산의 효율성을 위해 전기장 세기의 기준 조건을 3 volt/cm, -3 volt/cm로 하였다.

실란 플라즈마 반응기 내 음이온들의 생성, 성장과 이동에 영향을 살펴보기 위해 사용한 공정 변수 중에서 반응기 내의 압력의 영향(Fig. 1)과 전기장의 영향(Fig. 2, Fig. 3) 및 공급 기체 유량의 영향(fig. 4, Fig. 5)을 수치 모사 결과로 나타내었다.

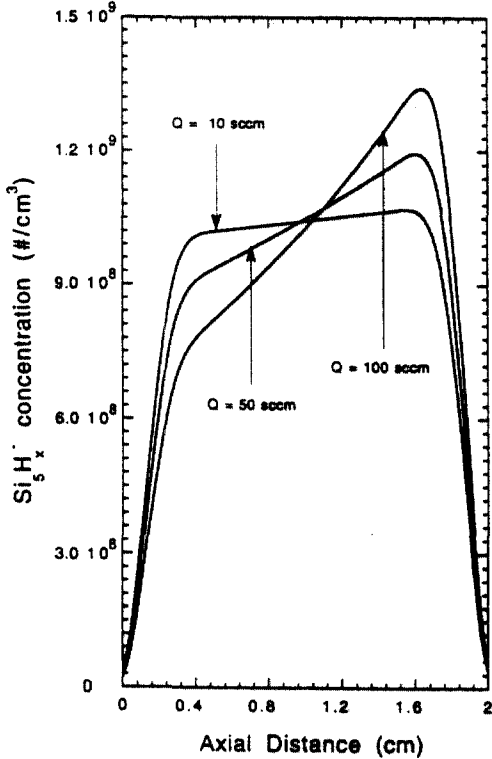


Fig. 4. The evolution of Si_5H_x^- concentration profiles along the axial distance for various total flow rate.

Fig. 1에서는 반응기 내의 압력을 0.05, 0.1, 0.2 torr로 변화시킬 때 정상 상태에서의 Si_5H_x 농도 분포를 두 전극간의 거리에 따라 나타내었다. 고압일수록 기체의 확산 계수와 electric migration coefficient가 작아지므로 Si_5H_x 농도가 낮아지는 것으로 나타났다.

Fig. 2에서는 전기장의 세기를 ± 2 , ± 3 , ± 4 volt/cm로 변화시킬 때 정상 상태에서의 Si_5H_x 농도 분포를 두 전극간의 거리에

따라 나타내었다. sheath region의 전기장에 의해 플라즈마 반응기 내 Si_5H_x 들은 정전기적인 반발력에 의해 양전극에서 반응기 중앙쪽으로 힘을 받아 밀려나게 되어 반응기 중앙에 존재하게 된다. 전기장의 세기가 커짐에 따라 정전기적 반발력이 증가하여 두 전극에 있는 Si_5H_x 이온은 더 많이 플라즈마 반응기쪽으로 밀리게 되어

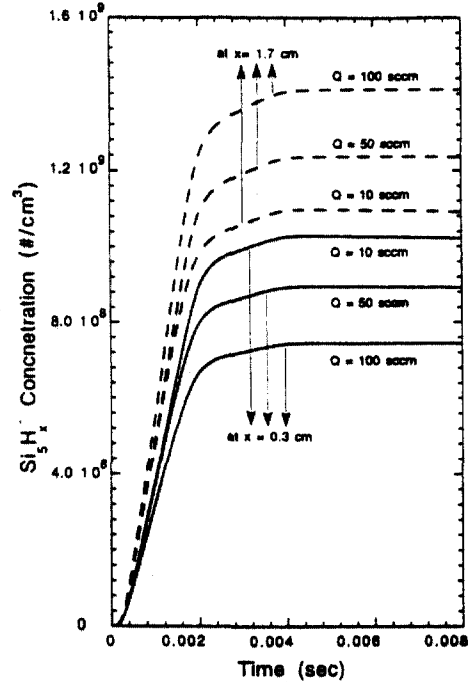


Fig. 5. The evolution of Si_5H_x^- concentration profiles along the time for various total flow rate at $x=0.3$, $x=1.7$.

반응기 중앙에 농도가 증가하는 것을 볼 수가 있다. Fig. 3은 전기장의 세기를 변화시킬 때 시간에 따른 Si_5H_x 의 농도 변화를 나타내었는데 Si_5H_x 이온의 농도는 전기장의 세기가 커짐에 따라 더 커짐을 알 수가 있다.(Fig. 2 참조)

Fig. 4에서는 유속을 10 sccm, 50 sccm, 100 sccm로 하였을 때 두 전극간의 거리에 따른 Si_5H_x^- 이온의 농도 분포를 나타내었다. 유속이 증가함에 따라 $x=0.3$ 부근에서

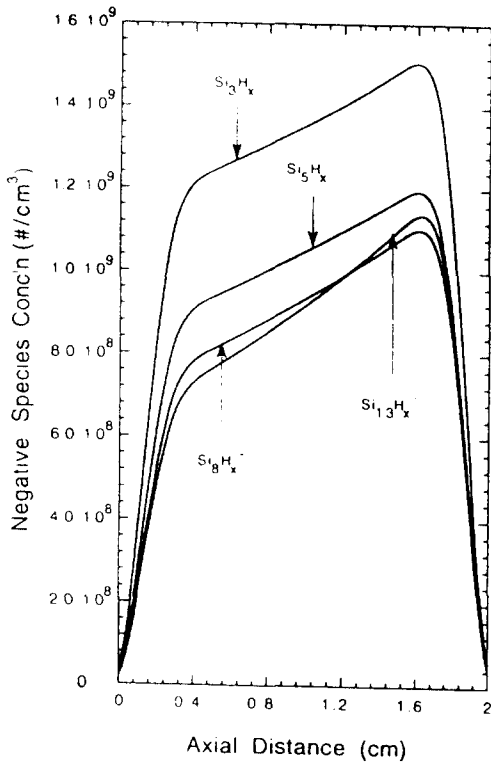


Fig. 6. The evolution of negative ions concentration profiles along the axial distance.

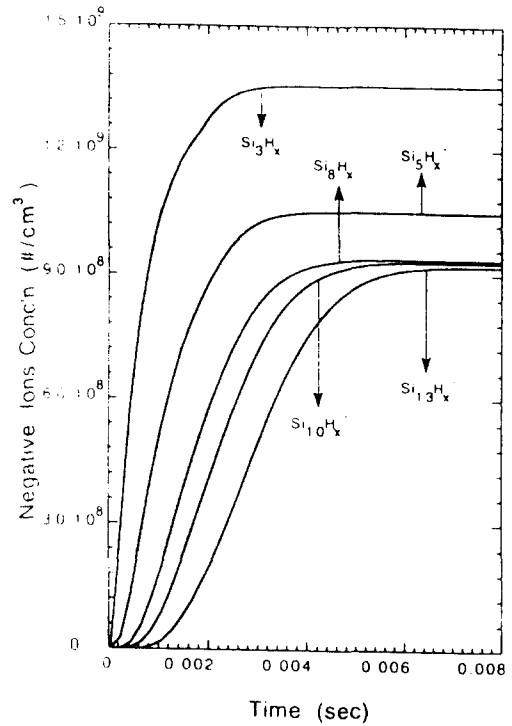


Fig. 7. The evolution of negative ions concentration profiles along the time.

보다 $x=1.7$ 부근에서의 Si_5H_x^- 농도가 더 높은 것을 볼 수 있는데 식 (1)에서 유속이 증가함에 따라 더 많은 Si_5H_x^- 이온을 유체가 흐르는 방향으로 밀게 되어 반응기 입구쪽($x=0.3$)보다 출구쪽($x=1.7$)의 농도가 더 커지게 된다. Fig. 5에서는 $X=0.3$ 에서와 $x=1.7$ 에서의 Si_5H_x^- 의 농도 분포를 시간에 따라 나타내었다. $x=0.3$ 에서는 유속이 증가함에 따라 Si_5H_x^- 농도는 감소하고 $x=1.7$ 에서는 유속이 증가함에 따라 Si_5H_x^- 농도가 증가함을 보여주고 있다.(Fig. 4 참조)

Fig. 6은 정상 상태에서 반응기 내 두 전극간의 거리에 따른 음이온들의 농도 분포를 나타냈으며 음이온의 생성 반응식 R11 ~ R23으로 표현되고 있으므로 Si의 숫자가 많아질수록 음이온의 농도가 낮아지고 있다. 반면에 $x=1.7$ 에서 Si_8H_x 이온의 농도가 Si_{13}H_x 이온의 농도보다 낮은 것은 Si 숫

자가 증가함에 따라 확산 및 electric migration의 영향이 감소하고 대류의 영향이 커졌기 때문이다. Fig. 7은 반응기 중앙에서 시간에 따른 음이온들의 농도 분포를 나타냈다. Si의 숫자가 증가함에 따라 R11 ~ R23 반응에 의해 서서히 생성되므로 정상 상태에 도달하는 시간이 늦어지고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 실란 플라즈마 반응기에 음이온들의 생성과 성장 및 거동을 여러 공정 변수에 따라 모델식을 사용하여 고찰하였다. 모델식에서는 입자 생성과 관계가 있는 플라즈마 화학 반응만을 고려하였고 음이온의 대류, 확산, electric migration에 의한 거동을 고려하였다.

압력이 증가함에 따라 음이온의 농도 분포는 낮게 나타났고 전기장의 세기가 증가

하면서 음이온의 농도가 증가하여 전기장의 세기가 100 volt/cm, -100 volt/cm일 때도 훨씬 많은 농도 분포를 보일 것으로 예상된다. 공급 기체의 유속을 증가하였을 때는 유체의 흐름 방향으로 음이온들을 더 밀어 내게 되어 $x=0.3$ 부근에서의 농도와 $x=1.7$ 부근에서의 농도의 차가 점점 증가하였다.

음이온의 성장 반응은 반응식 R11~R23으로 표현되고 있으므로 음이온 Si의 숫자가 많아짐에 따라 정상 상태에 도달하는 시간이 늦춰지고 반응기 내 농도 분포가 낮아지고 있다.

참 고 문 헌

- [1] Watanabe, Y. M. Shiratani, Y. Kubo, I.Ogawa and S. Ogi, "effects of low-frequency modulation on rf discharge chemical vapor deposition", *Appl. Phys.Lett.*, 53(14), 1263(1988).
- [2] Shiratani, M., S., Matsuo and Y. Watanabe, "In Situ Observation of particle Behavior in rf silane plasmas", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(8), 1887(1991).
- [3] Shiratani, M., T. Fukuzawa, K. Eto and Y. watanabe, "Detedtion of negative ions in a helium-silane RF plasma", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 31(12B), L1791(1992).
- [4] Watanabe, Y. and M. Shiratani, "Grow-th kinetics and behavior of dust particles in silane plasmas", *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 32(6B), 3074(1993).
- [5] Selwyn, G. S., J. Singh and R. S. Bennett, "In Situ laser diagonostic studies of plasma-generated particulate contamination", *J. Vac. Sci. Technol A7(4)*, 2758(1989).
- [6] Selwyn, G. S., J. S. McKilop, K. L. Haller and J. J. Wu, "In situ plasma contamination measurements by HeNe laser scattering : a case study", *J. Vac. Sci. Technol A8(3)*, 1726(1990).
- [7] Selwyn, G. S., "Plasma particulate contamination control. I. Transport and process effects", *J. Vac. Sci. Technol.*, B9(6), 3487(1991).
- [8] Howling, A. A., L. Sansonnens, J.-L. Dorier and Ch. Hollenstein, "Negative hydrogenated silicon ion clusters as particle precursors in RF silane plasma deposition experiments", *J. Phys. D: Appl. Phys.*26, 1003(1993).
- [9] Howling, A. A., L. Sansonnens, J.-L. Dorier and Ch. Hollenstein, "Time-resolved measurments of highil polymerized negative ions in radio frequency silane plasma deposition experiments", *J. Appl. Phys.*, 75(3), 1340(1994).
- [10] Choi, S. J.,M. J. McCaughey and T. J.Sommerer, "Perturbation of the cathode fall in direct-current glow discharges by particulate contamination", *Appl. Phys. Lett.*, 59(24), 3102(1991).
- [11] Sommerer, T. J., M. S. Barnes, J. H.Keller, M. J. McCaughey and M. J. Kushner, "Monte Carlo-fluid hybrid model of the accumulation of dust particles at sheath edges in radio-frequency discharges", *Appl. Phys. Lett.* 59(6), 638(1991).
- [12] Kushner, M. J., "A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enchaced

chemical vapor deposition of amorphous silicon", *J. Appl. Phys.*, 63(8), 2532(1988).

- [13] Choi, S. J. and M. J. Kushner, "The role of negative ions in the formation of particles in low-pressure plasma", *J. Appl. Phys.*, 74(2), 853(1993).
- [14] Sato, N. and H. Tagashira, "A hybrid Monte Carlo/Fluid model of RF plasma in a SiH₄/H₂ Mixture", *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19(2), 102(1991).
- [15] Reid, R. C., J. H. Prausnitz and T. K. Shrewood, "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed, McGraw-Hill, New York(1977).