

TEOS/O₂용 플라즈마 반응기에서의 미립자 성장에 대한 실험적 분석

Experimental Analysis on Particle Growth in TEOS/O₂ Plasma Reactor

홍 성 택* 김 교 선**
Hong, Sung-Taik Kim, Kyo-Seon

Abstract

A study on the particle growth in TEOS/O₂ plasma was performed by observing the particle size and its morphology by TEM. The qualitative chemical analysis of particles was also determined by the EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer). The effects of process variables such as the plasma on-time and bubbler temperature on the particle growth were investigated. The particle size becomes larger as the plasma on-time because of the longer coagulation, and also as the bubbler temperature increases because of the faster coagulation between particles.

키워드 · TEOS/O₂, 플라즈마, TEM, 입자크기, 입자성장, 입자충돌
Keywords · TEOS/O₂, plasma, TEM, particle size, particle growth, particle coagulation

1. 서론

TEOS/O₂ 전구체로한 PCVD(Plasma Chemical Vapor Deposition)공정은 양질의 SiO₂막 제조공정에 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 박에서 유입되기보다는 플라즈마 공정 자체에서 생성, 성장되는 것으로 추측되고 있다. 플라즈마 공정에서 입자들은 기상에서 플라즈마 화학 전

극에 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 마이크로까지 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 증가하

* 강원대학교 화학공학과 석사과정
** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

고 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 측정하였으며 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 <math><10\text{nm}</math>인 입자들의 입자 성장을 연구하였다. 초기 성장 단계에서 입자들은 Si_nH_m 들의 응축에 의해 성장하고 입자 농도 $>10^{11} \text{cm}^{-3}$ 부터 입자 충돌에 의해 성장하였으며 대부분의 입자들은 중성이므로 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.

SiO_2 막은 고집적회로 (VLSI)와 IC 칩 제작을 위한 절연막으로 사용되며 TEOS는 비부식성과 비열분해성으로 취급이 용이하다는 장점과 SiH_4 에 비해 독성이 적고 제조된 산화막은 좋은 균일성을 가지며 입자 생성율이 감소하는 장점들을 갖고 있어 SiO_2 막 제조를 위한 전구체로서 많이 사용되고 있다[12,13]. 양질의 SiO_2 막 제조 연구는 이미 많이 수행되어왔으나 PCVD 공정에서의 미립자 오염에 대한 체계적인 연구는 아직 전무한 상태이다. 본 연구에서는 SiO_2 산화막 제조를 위한 TEOS/ O_2 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.

2. 실험 방법 및 장치

실험실용 평관형 플라즈마 반응기 내에서 입자 충돌에 의한 미립자 성장을 분석하기 위한 실험 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 반응기체는 MKS사의 MFC를 사용하여 플라즈마 반응기 내로 정량 공급되도록 하였다. 반응기 내 두 전극에는 많은 기공이 뚫려 있어 두 전극사이에서 유체의 흐름이 플러그 플로우가 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 부착하였다. 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 쓰로틀 밸브를 연결하여 BARATON® 게이지가 연결된 압력 조절기에 의해 반응기 내 압력을 조절하였다. 반응기 내에서 생성된 미립자를 포집, 관찰하기 위하여 탄소가 코팅된 400mesh 크기의 구리 그리드를 사용하였다. 미립자는 탄소가 코팅된 그리드 메쉬 사이에 포집되어 미립자 모양과 크기를 TEM으로 관찰 할 수 있었다.

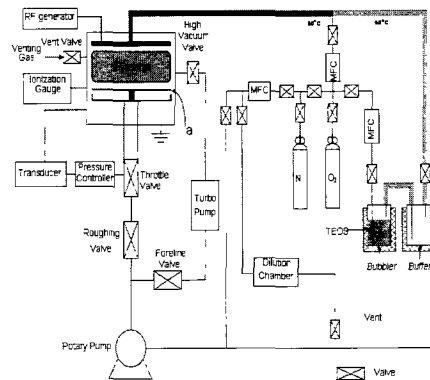


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus to analyze the particle growth in plasma reactor.

2.1 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)의 유량 조절

본 연구에서 사용한 TEOS(Tetra ethyl ortho silicate)는 Aldrich사 제품을 사용하였다. 운반 기체 및 TEOS 농도 조절을 위해 사용한 O_2 는 실리카 겔을 통과시켜 수분을 제거한 후 filter(Gelman사, ACRO 50)를 거치게 하였으며 MFC를 사용하여 정량 공급되도록 하였다. bubbler의 온도는 히팅 테이프에 의해 일정 온도가 유지되며 bubbler 내에 있는 TEOS는 bubbler 온도 하에서 bubbler로 유입된 O_2 운반 기체에 포화된 후 buffer로 이동한다. 본 연구에서 사용한 bubbler의 효율은 약 8%로 측정되었으며 bubbler로의 공급 유량과는 무관하였다. 플라즈마 반응기와 bubbler사이에서 큰 압력 차이가 발생되므로 TEOS의 정량 공급과 bubbler의 보호를 위해 buffer를 사용하였다. TEOS/ O_2 기체가 반응기 내로 공급되는 동안 공급 라인 상에서 열손실에 의한

TEOS의 응축현상을 막기 위해 공급 라인을 히팅 테입을 사용하여 일정 온도가 유지되도록 하였다.

2.2 TEM에 의한 입자 관찰

플라즈마 반응기 내에서 성장한 입자들의 크기를 측정하기 위해 Fig. 1의 a부분에 TEM 관찰을 위한 입자 포집 장치를 설치하였다. TEM 관찰시 탄소가 코팅된 부분은 전자들이 투과하는 현상을 이용하여 미립자들을 관찰 할수 있게 하였다 대부분의 큰 입자들은 플라즈마 내에 머물면서 입자 충돌에 의해 성장하며 플라즈마 방전이 멈춘 후, 입자들을 반응기 밖으로 쏘려 나간다. 플라즈마 방전이 끝난 후 플라즈마 방전 시간 동안 성장한 입자들은 입자 포집 장치에 의해 포집되며 포집된 입자들의 크기 및 모양은 JEOL사의 JEM-2010모델의 TEM을 이용하여 미립자들의 크기와 형상을 관찰 하였다. 또한 OXFORD사의 ISIS 모델의 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)를 이용하여 정성 분석을 하였다.

3. 실험결과

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_v)는 60 W로 하였다. 공정 변수에 따른 미립자 성장을 위해 본 연구에서 플라즈마 방전 시간을 15 초~240 초, bubbler 온도는 30 °C ~ 40 °C로 하였다

Fig 2는 플라즈마 반응기에서 입자 충돌에 의해 성장한 입자들의 FE-SEM 이미지를 보여 주고 있다 입자들이 집합한 형태를 띄고 있어 입자들의 모양과 크기 관찰에 어려움이 있다

Fig. 3은 플라즈마 방전시간을 60초시 구리 그리드 위의 입자를 TEM으로 관찰한 이미지이다. 오른쪽의 SEM 이미지는 Garscadden et al., Plasma Source Sci & Technol., 1994에 실린 이미지이다. 본 실험에서 TEM 이미지와 문헌에서의 SEM 이미지와 유사한 형태를 가지고 있음을 보인다

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 이미지는 Fig 4~9에 잘 나타나고 있다

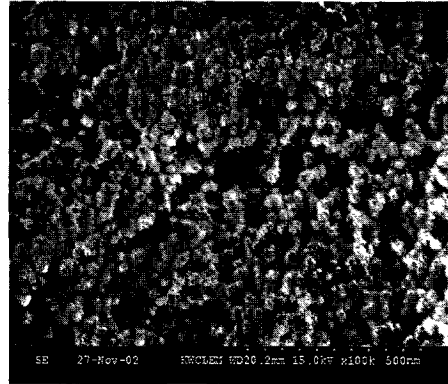


Fig. 2 FE-SEM image of predator particles in plasma reactor

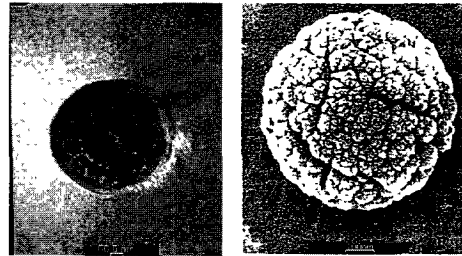


Fig. 3 TEM, SEM images of predator particle in plasma reactor

(Q_{total}=700sccm, P=60watt, T_b=30°C, t=60sec, C_{TEOS}=4.10%, Pressure=5torr.)

Fig. 4~6은 표준 공정 조건에서 bubbler 온도가 40°C일 때 시간이 지남에 따라 포집된 입자들의 이미지를 보여 주고 있다. 입자들의 충돌로 인한 집합한 형태를 보여주며 크기가 성장하고 있음을 보여 주고 있다.

Fig. 7~9는 표준 공정 조건에서 bubbler 온도를 30°C로 낮추었을 때 포집된 입자들의 이미지를 나타내고 있다. bubbler의 온도가 낮아짐에 따라 기화되는 TEOS의 양의 감소로 인해 포집된 입자들의 bubbler 온도가 40°C일 경우와 비교하여 더 긴 플라즈마 방전 시간이 요구되어 짐을 알 수 있다. 마찬가지로 시간이 지남에 따라 입자 충돌에 의해 입자 크기가 커지고 집합한 형태를 잘 나타내고 있다

Fig 10은 EDS를 이용하여 정성분석을 한 결과 그래프이다 보여지는 것처럼 구리 그리드위의 입자들이 SiO₂입자 형태로 존재하고 있음을 보여주고 있고 본 연구



Fig. 4 The TEM 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 TEM 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)

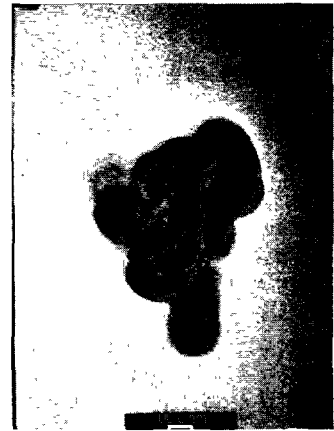


Fig. 6 The TEM image of particles ($Q_{total}=700\text{sccm}$, $P=60\text{watt}$, $T_b=40^\circ\text{C}$, $t=90\text{sec}$, $C_{TEOS}=4.10\%$, Pressure=5torr)



Fig. 7 The TEM 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)

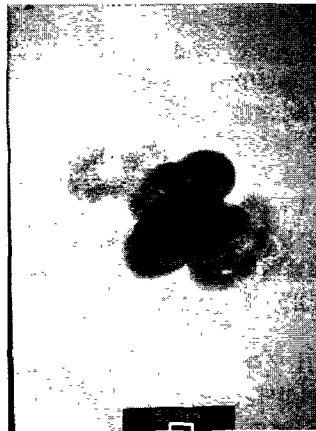


Fig. 8 The TEM image of particles ($Q_{total}=700\text{sccm}$, $P=60\text{watt}$, $T_b=30^\circ\text{C}$, $t=120\text{sec}$, $C_{TEOS}=4.10\%$, Pressure=5torr)



Fig. 9 The TEM 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)

에서 관찰한 이미지가 SiO_2 형태로 존재함을 보이고 있다

4. 결론

공정 변수에 따른 플라즈마 반응기에서의 입자형태 관찰을 위해 탄소가 코팅된 구리 그리드를 이용하여 TEM 관찰하였다. 플라즈마 방전의 시간이 증가함에 따라 핵 생성 반응에 의한 입자 충돌 증

가로 입자들이 성장하고 있음을 보이고 있다 문헌에 발표된 입자 크기 결과와 본 연구에서 실행한 TEM을 이용한 입자 크기 및 모양의 결과와 잘 맞았으며 EDS를 통한 정성분석으로 입자들의 존재 여부를 확인 할 수 있었다.

Bubbler의 온도가 증가함에 따라 동일한 플라즈마 방전 시간때의 입자들은 기화된 TEOS양의 증가로 입자 크기는 증가함을 보였다. 플라즈마 방전

시간이 증가함에 따라 입자 충돌로 인하여 입자들의 크기가 증가함을 보였다.

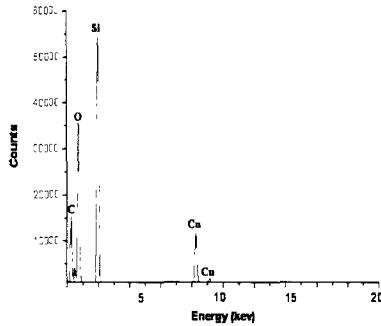


Fig 10 Results of Energy Dispersive X-Ray Spectrometer

참 고 문 헌

[1] A. A. Howling, L. Sansonnens, J-L. Doner and Ch Hollenstein. "Negative hydrogenated silicon ion clusters as particle precursors in RF silane plasma deposition experiments" J Phys D Appl Phys., Vol 26, p. 1003, 1993

[2] C Courtaile, Ch Hollenstein, J-L. Doner, P. Gay, W. Schwarzenbach, A. A. Howling, E. Bertran, G Viera, R. Martins and A. Macarico. "Particle agglomeration study in rf silane plasma : *in situ* study by polarization-sensitive laser light scattering" J App. Phys., Vol 80, No. 4, p 2069, 1996.

[3] M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh and Y. Watanabe. "Simultaneous *in situ* measurements of properties of particulates in rf silane plasma using a polarization-sensitive laser-light-scattering method" J Appl Phys., Vol 79, No 1, p. 104, 1996

[4] Y. Watanabe, M. Shiratani, H. Kawasaki, S. Singh, T. Fukuzawa, Y. Ueda and H. Ohkura, "Growth processes of particles in high frequency silane plasmas" J Vac Sci Technol., Vol. A14, p 540, 1996.

[5] Y. Watanabe. "Dust phenomena in processing plasmas" Plasma Phys Control. Fusion. Vol. 39, p A59, 1997.

[6] T. Fukuzawa, S. Kushima, Y. Matsuoka, M. Shiratani and Y. Watanabe. "Growth of particles in cluster-size

range in low pressure and low power SiH₄ rf discharges" J. Appl Phys, Vol. 86, No 7, p 3543, 1999

[7] U. Kortshagen and U. Bhandarkar. "Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas" Phys. Rev. E, Vol. 60, No 1, p. 887, 1999

[8] M. A. Childs and A. Gallagher. "Small particle growth in silane radio-frequency discharges" J Appl Phys., Vol. 87, p 1076, 2000

[9] D-J Kim and K-S. Kim. "Modeling of the Evolutions of Negative Ions in Silane Plasma Chemical Vapor Deposition for Various Process Conditions" Jpn J. Appl. Phys. Part 1 36, p 4989, 1997

[10] D.-J. Kim and K.-S. Kim. "The Factors Affecting the Particle Distributions Inside the Silane PCVD Reactor for Semiconductor Processing" Aerosol Sci. Technol., Vol 32, p 293, 2000

[11] K-S. Kim and D-J Kim. "Modeling of rapid particle growth by coagulation in silane plasma reactor" J. Appl. Phys. Vol 87, No 6, p 2691, 2000

[12] Lee, J. H., Kim, D. S. and Lee, Y. H. "Room Temperature Deposition of Silicon Dioxide Films by Ion-Assisted Plasma Enhanced Chemical Deposition" J Electrochem. Soc., Vol. 143, No 4, p 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.. "Effects of O₂⁻ and N₂O⁻ Plasma Treatments on Properties of Plasma-Enhanced-Chemical-Vapor-Deposition Tetra ethyl ortho silicate Oxide" Jpn J Appl. Phys., Vol. 38, p 4226, 1999