

저온 플라즈마 공정에서의 나노 미립자 생성 및 성장

김 동 주 · 김 교 선*

강원대학교 화학공학과

(2009년 8월 18일 접수, 2009년 8월 24일 채택)

Nanoparticle generation and growth in low temperature plasma process

Dong-Joo Kim and Kyo-Seon Kim*

Department of Chemical Engineering Kangwon National University

(Received 18 August 2009, accepted 24 August 2009)

Abstract

A low temperature plasma process has been widely used for semiconductor fabrication and can also be applied for the preparation of solar cell, MEMS or NEMS, but they are notorious in the point of particle contamination. The nano-sized particles can be generated in the low temperature plasma process and they can induce several serious defects on the performance and quality of microelectronic devices and also on the cost of final products. For the preparation of high quality thin films of high efficiency by the low temperature plasma process, it is desirable to increase the deposition rate of thin films with reducing the particle contamination in the plasmas. In this paper, we introduced the studies on the generation and growth of nanoparticles in the low temperature plasmas and tried to introduce the recent interesting studies on nanoparticle generation in the plasma reactors.

Key words : Nanoparticles, Low temperature plasma process, Nanoparticle generation and growth, Particle charging, Aerosol dynamics

1. 서 론

저온 플라즈마를 이용하는 공정 중에는 플라즈마 화학 기상 증착(plasma chemical vapor deposition, PCVD), 식각(etching), 스퍼터링(sputtering) 등이 있으며 이들 공정은 마이크로 전자 소자, 집적 소자 제

조에 핵심적으로 사용되고 있다. 특히, 고밀도직접회로 제조에서는 플라즈마를 이용한 박막 증착과 식각이 없다면 현재나 다음 세대의 소자들을 만들 수 없을 정도이다(Grill, 1993). PCVD 공정은 비정질 규소, 결정질 규소, 염화티타늄, 수소화된 비정질 탄화규소(a-SiC:H), 다이아몬드, 산화규소(SiO₂), 불소수지 등과 같은 박막 제조에 사용되고 있다(Kirimura *et al.*, 1994; Hiramatsu *et al.*, 1996; Hynes *et al.*, 1996; Madan and Morrison, 1998; Khachan and Gardner, 1999; Ma-

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)33-250-6334, E-mail : kkyoseon@kangwon.ac.kr

dan *et al.*, 1999; McCurdy *et al.*, 1999; Qi and Mantei, 2004). SiH₄ 플라즈마 화학기상 증착 공정은 태양전지, 영상 센서, TFT 등에 사용되는 수소화된 비정질 규소 박막(a-Si:H) 제조의 대표적인 공정이다(Madan and Morrison, 1998; Shiratani *et al.*, 1998; Madan *et al.*, 1999). 저온 플라즈마 공정은 건식 공정이므로 반도체 기판을 식각하거나 감광제를 벗겨내기 위해 강산성의 용매를 필요로 하는 습식 공정에 비해 폐수 처리가 필요하지 않고 환경친화적이며 폐수처리에 따른 비용을 절감할 수 있다. 또한, 플라즈마 증착 공정은 고온에서 필요로 하는 화학적 반응을 저온에서 일으키므로 열처리 공정에서 유발될 수 있는 불순물 확산, 열적가열, 전위 및 적층결함과 같은 결점을 극복할 수 있다. 플라즈마를 이용한 식각 공정에서는 식각 반응을 일으키기 위한 이온들을 전기장으로 가속시켜 식각시키는 위한 부분을 제거하므로 식각이 쉽고 하부식각의 문제도 최소화시킬 수 있다. 따라서 초미세 형상 가공을 위한 공정에서 플라즈마 공정은 필수적이라 할 수 있다. 이와 같은 플라즈마 공정에서는 나노미터에서 마이크로까지 크기를 가지는 미립자들이 형성될 수 있으며 이들로 인해 박막의 특성과 균일성 및 플라즈마 반응기 효율성 등이 저하되는 것으로 알려져 있다. 플라즈마 공정에 의한 반도체 제품의 세계적 생산량에 비추어 볼 때 플라즈마 내 미립자 오염에 의한 경제적 손실은 전 세계적으로 막대한 것으로 추측되고 있으며, 전자부품의 최소화 및 박막화 추세에 즈음하여 미립자 오염 문제의 상대적 중요성은 더욱 증가하고 있다. 플라즈마 공정의 효율성 증대를 위해서는 반응기 내에서 입자 생성과 성장을 억제해야할 필요가 있으며 이를 위해서는 저온 플라즈마 반응기 내에서의 미립자 생성과 성장에 대한 체계적인 연구가 요구된다. 한편, 저온 플라즈마 반응기에서는 단분산 입도분포를 가지며 비교적 고순도인 미립자 생성이 용이한 것으로 알려져 있다(Grill, 1993; Shiratani *et al.*, 1998).

본고에서는 저온 플라즈마 공정에서 나노 미립자 생성과 성장에 대한 연구와 최근에 연구된 흥미 있는 연구를 소개하도록 하였다.

2. 저온 플라즈마

일반적으로 플라즈마란 고체, 액체, 기체와 함께 제

4의 물질 상태로서 고에너지를 갖는 전자와의 충돌에 의해 기체분자 혹은 원자에 에너지가 가해지면 다수의 전자와 양이온 및 중성분자나 원자가 생성되고 전체적으로 음과 양의 전하수가 같아지게 되는 중성의 기체 상태를 말한다. 플라즈마는 양이온과 전자들이 집단적으로 행동(collective behavior)하는 것과 중성과 전하를 띤 분자 혹은 원자들로 구성된 준중성(quasi-neutral) 기체 상태라는 특징을 가지고 있다. 대개 이온화보다 높은 에너지가 기체 원자에 가해지면 이온화가 일어나면서 플라즈마가 형성된다. 이온과 전자가 합쳐져서 중성 기체로 변하는 과정도 동시에 일어나고 이 두 과정이 평형을 이루면 안정된 플라즈마가 만들어 진다. 대부분 플라즈마는 전기 방전으로 만들어지지만 충분한 에너지가 액체나 고체에 주입되는 경우에도 증기화와 이온화가 일어나 플라즈마가 만들어지기도 한다. 대개 다양한 형태의 에너지(직류 전류, 라디오 주파수, 마이크로 파 등)가 기체에 공급되면서 플라즈마가 만들어지고 유지된다. 플라즈마는 종종 기체 방전의 의미로 불려 지기도 하는데, 이는 플라즈마를 만드는 가장 쉬운 방법이 전류를 기체 사이에 흘려주어 만들기 때문이다. 플라즈마 방전을 일으키기 위해 전자기장을 인가하여 전자를 가열시키는데 대부분의 저압 플라즈마에서 전자는 질량이 작기 때문에 전기장에 따라 쉽게 가속되어 1-10 eV의 높은 에너지를 갖는 반면 이온은 상대적으로 질량이 크기 때문에 가속되기 어려워 기체분자와 거의 같은 온도를 가지게 된다. 이와 같은 플라즈마를 비열플라즈마(non-thermal plasma) 혹은 저온 플라즈마(low temperature plasma)라고 한다. 비열플라즈마는 비교적 낮은 온도에서 플라즈마 화학반응이 일어나므로 화학적으로 활성화된 반응종들의 생성이 용이하여 산업적으로 그 실용가능성이 매우 높다. 이러한 저온 플라즈마는 형광등이나, 네온등, 낮은 압력의 전기 방전 현상과 유사하다(Grill, 1993).

3. 저온 플라즈마 공정에서의 나노 미립자

저온 플라즈마 공정에서는 미립자들이 많이 생성되고 있으며 현재의 반도체 제조 기술 수준으로 볼 때 대부분의 미립자들은 청정실(clean room)에서 또

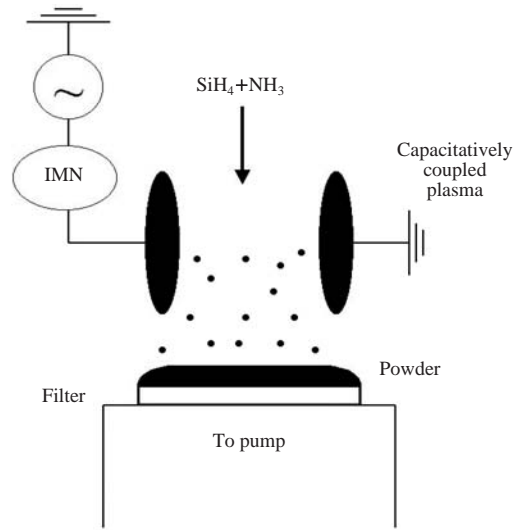


Figure 1. Low temperature plasma reactor for nanoparticle preparation.

는 플라즈마 공정 밖에서 유입되기보다는 플라즈마 공정 자체에서 생성, 성장되는 것으로 추측되고 있다. 플라즈마 공정에서 입자들은 기상에서 플라즈마 화학 반응에 의한 균질상 입자 생성과 반응기 벽이나 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 공정 중에 생성된 대부분의 입자들은 음으로 대전되며 반응기 내에서 작용하는 여러 힘들에 의해 거동하는 것으로 알려져 있다. 그림 1은 균질상 입자 생성 방법에 따른 Si_3N_4 나노 미립자 제조용 저온 플라즈마 반응기의 개략도를 나타낸다. 반응 원료로 SiH_4 와 NH_3 가 사용되며 SiH_4/NH_3 방전이 일어나는 플라즈마에서 가스상 핵 형성을 Si_3N_4 파우더로 조절할 수 있기 때문에 초미세한 Si_3N_4 파우더를 생산할 수 있다. 저온 플라즈마에 의한 미립자 생성은 화학반응에 이은 생성물의 균질핵화에 기인하며 열플라즈마 반응기에 비해 상대적으로 낮은 생산속도를 갖고 낮은 온도 때문에 결정형태의 분말을 생산하기 힘든 반면에 아주 미세하고 불순물이 없이 순도가 높고 화학양론적 조성이 쉽게 조절되는 분말을 비교적 약하게 응집된 형태로 생산할 수 있는 장점이 있다. 또한, 저온 플라즈마 공정은 순수한 비산화물 계통의 미립자 생성에도 장점

을 보이고 있다(Young and Pfender, 1985; Girshik, 1988; Lee and Park, 1988; Pratsinis and Mastrangelo, 1989; Pratsinis and Vemury, 1996; Krus *et al.*, 1998; Choi, 2001).

반도체 제조용 플라즈마 공정에서의 미립자 생성에 따른 미립자 오염이 매우 중요하기 때문에 여러 분야의 전공 지식을 배경으로 한 많은 연구자들이 플라즈마 공정에서의 미립자 생성과 성장에 대해 연구하여 왔다. Watanabe 그룹(Shiratani *et al.*, 1996; Watanabe *et al.*, 1996; Watanabe, 1997)은 광산란법을 사용하여 플라즈마 반응기 내에서 입자 성장에 관해 연구하였으며 입자들은 초기 성장 단계, 급속 성장 단계, 성장 포화 단계를 거쳐 성장함을 보였다. Fukuzawa *et al.* (1991)은 저압 rf (radio frequency) SiH_4 플라즈마 반응기에서 입자 직경 10nm 이하인 입자들의 입자 성장을 연구하였다. 초기 성장 단계에서 입자들은 Si_nH_x 의 응축에 의해 성장하고 입자 농도가 10^{11}cm^{-3} 이상부터는 입자 충돌에 의해 성장하였으며 대부분의 입자들은 중성이었음을 보고하였다. Hollenstein 그룹(Howling *et al.*, 1993; Howling *et al.*, 1994; Courteille *et al.*, 1996)은 SiH_4 플라즈마나 Ar 플라즈마 내에서 입자들이 성장하는 동안 입자 크기와 농도를 광산란법에 의해 추정하였으며 Brownian 자유분자 충돌모델을 사용하여 입자 성장을 분석하였다. Kushner (1997, 1998, 1992)는 유체 모델식 및 Monte Carlo 계산법을 사용하여 플라즈마 반응기에서의 미립자 거동을 분석하였다. Bouchoule *et al.* (1991)은 입자 밀도가 높은 플라즈마(dusty plasma)에서 미립자 성장에 대한 실험적, 이론적 분석 결과를 발표하였다. Tachibana *et al.* (1994)은 광산란법을 사용하여 플라즈마 반응기 내에서 입자 밀도와 크기 분포를 측정하였다. Kortshagen and Bhandarkar (1999)은 저압 플라즈마 공정에서 나노 크기의 입자 성장에 대해 연구하였으며 중성 입자들 간의 충돌보다는 반대 전하를 가지는 입자들 간의 충돌이 입자 성장에 더 큰 영향을 미침을 보였다. Childs and Gallagher (2000)은 a-Si:H 박막 제조를 위한 rf SiH_4 플라즈마 반응기에서 입자 성장을 광산란법을 사용하여 연구하였으며 압력이나 rf 전위가 증가함에 따라 입자 성장 속도는 증가하였고 대부분의 입자들은 중성으로 존재함을 보고하였다. Cao and Matsoukas (2004)는 저압 rf 플라즈마 반응기에서 유기물 전구체를 사용

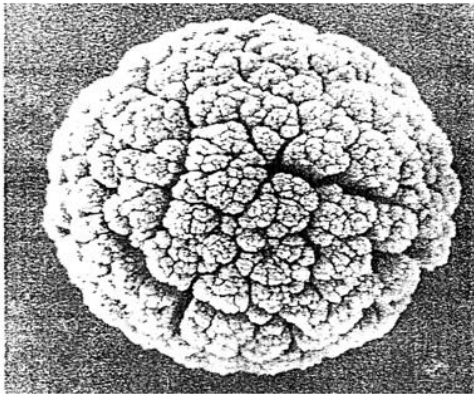


Figure 2. SEM image of nanoparticles prepared in a low temperature plasma reactor (Garscadden *et al.*, 1994).

하여 속이 빈 구형의 나노 미립자를 제조하였다. 그림 2는 저온 플라즈마 반응기에서 생성된 미립자의 SEM 사진이며 직경이 650 nm인 구형의 입자로서 작은 입자들로 구성되어 있는 것을 보이고 있다.

박막 제조를 위한 플라즈마 공정에서 일반적으로 단순히 공급 전력을 증가시켜 증착 속도를 높이는 경우 미립자들이 생성되어 플라즈마 반응기를 오염시킬 수 있다. 미립자 오염을 억제하고 양질의 박막을 효율적으로 제조하기 위해서는 재료나 소자의 성능을 저하시키지 않고 박막 증착 속도를 증가시켜야 하는데 비정질 규소 박막 제조를 위한 a-Si PCVD 반응기에서는 1-3Å/s의 느린 속도로 박막을 성장시키고 있다(Madan and Shaw, 1988; Madan and Morrison, 1998; Madan *et al.*, 1999). 한편, 펄스 플라즈마 공정에서 1회 펄스 주기는 플라즈마 방전을 일으키기 위한 전력공급 구간(plasma-on)과 전력공급 중단 구간(plasma-off)으로 나뉘며 plasma-on 기간(t_{on})과 plasma-off 기간(t_{off})은 duty ratio($t_{on}/(t_{on}+t_{off}) \times 100$)에 의해 결정된다. Plasma-on 동안에는 전자들이 두 전극 사이에 인가된 전기장에 의해 고에너지를 얻고 기체 분자 혹은 원자와 충돌하여 양이온, 음이온, 라디칼 등의 활성화종들을 생성시킨다. Plasma-off 동안에는 전력공급이 중단되므로 전자는 소멸되고 활성화종들의 생성도 중단된다. 펄스 플라즈마 공정에서는 주기적인 펄스의 반복으로 나노 미립자 생성에 전구체 역할을 하는 이온 혹은 라디칼의 농도가 감소하여 미립자 생성이 억제될 수 있다. Watanabe

그룹(Fukuzawa *et al.*, 1999; Shiratani *et al.*, 1999; Koga *et al.*, 2000; Koga *et al.*, 2004)은 SiH_4 펄스 플라즈마 반응기에서 펄스 주기와 duty ratio를 변화시켜가며 나노 클러스터의 농도를 측정하였으며 t_{on} 과 t_{off} 에 따라 나노 클러스터의 농도가 변화하였음을 보고하였다. 펄스 플라즈마 공정을 이용한 양질의 박막 제조 연구가 활발하며 펄스 플라즈마 공정에서는 초미세 박막을 15Å/s까지의 증착 속도로 제조할 수 있음이 보고된 바 있다(Kirimura *et al.*, 1994; Hiramatsu *et al.*, 1996; Hynes *et al.*, 1996; Madan and Morrison, 1998; Khachan and Gardner, 1999; Madan *et al.*, 1999; McCurdy *et al.*, 1999; Qi and Mantei, 2004). 또한, 펄스 플라즈마를 이용한 나노 미립자 제조 연구도 활발한데, Matsui(2006)은 펄스 플라즈마 반응기를 이용하여 Fe/Pt 나노 미립자를 제조하였으며 펄스 반복회수가 증가함에 따라 미립자들의 크기가 증가하였음을 보고하였다. Kim *et al.*(2007a)은 원거리 rf 플라즈마를 이용하여 응집도가 매우 낮고 단분산의 입자 크기 분포를 갖는 3 nm의 Si 나노 미립자를 제조하였으며 Si 나노 미립자의 크기를 플라즈마 방전 시간(Plasma-on)으로 조절하였다. 펄스 플라즈마 공정을 이용한 양질의 박막 제조 및 나노 미립자 제조에 대한 실험적 연구는 많이 수행되어 왔으나 펄스 플라즈마 반응기에서의 미립자 성장에 대한 체계적인 연구는 아직 미비한 상태이다. 최근 Kim 그룹(Kim and Kim 2005; Kim *et al.*, 2007c; Kim and Kim 2008a, b; Kim *et al.*, 2008)은 펄스 플라즈마 반응기에서 플라즈마 화학과 미립자 성장에 대해 수치 해석하였으며 펄스 플라즈마에 의해 입자 생성을 위한 전구체의 생성과 입자 성장이 효과적으로 제어되었음을 보고하였다.

상압에서도 저온 플라즈마를 발생시킬 수 있으며 Barankin *et al.*(2006)은 상압 플라즈마 반응기에서 응집도가 낮고 단분산의 입자 크기 분포를 갖는 30~35 nm의 탄소 미립자와 20~25 nm의 철 미립자를 제조하였다. 저온 플라즈마를 발생시키기 위해 rf 파워(0.1~100 MHz)를 사용하는 방법 이외에 마이크로파(2.45 GHz)를 사용하는 방법이 있다. 마이크로파 플라즈마에서는 rf 플라즈마에 비해 플라즈마 밀도가 높아 반응물의 이온화율과 해리율이 높다(Grill, 1993). Hoder *et al.*(2005)은 마이크로파 플라즈마 반응기에서 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 를 전구체로 사용하여 $\alpha\text{-Fe}(\text{core})\text{-}$

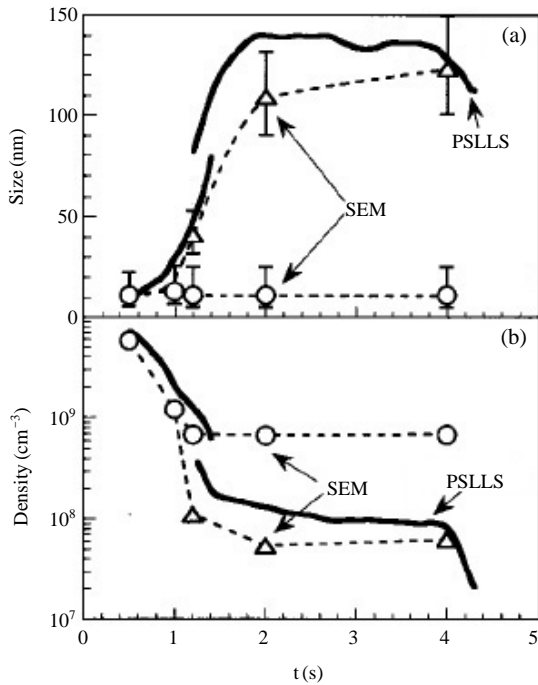


Figure 3. Size and density of particles using polarization-sensitive laser-light-scattering (PSLLS) and SEM measurements (Shiratani *et al.*, 1996).

Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ (shell) 구조를 갖는 나노 미립자를 제조하였다.

이밖에도 공급 원료에 따라 SiC, Si₃N₄, TiC, AlN, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, MgO 등의 초미분 입자를 제조할 수도 있으며 입자 크기는 1 nm ~ 10² μm 범위를 갖는다 (Young and Pfender, 1985; Girshik *et al.*, 1988; Pratsinis and Vemury, 1996; Kruis *et al.*, 1998; Choi, 2001).

4. 미립자 생성 및 성장

저온 플라즈마 반응기에서 미립자 생성과 성장에 대해 연속 플라즈마 공정과 펄스 플라즈마 공정에서의 흥미있는 연구결과는 다음과 같다.

4.1 연속 플라즈마 공정에서의 미립자 성장

Shiratani *et al.* (1996)은 rf SiH₄ 플라즈마 반응기에서 미립자 성장 과정을 보고하였다. 그림 3에서는 플

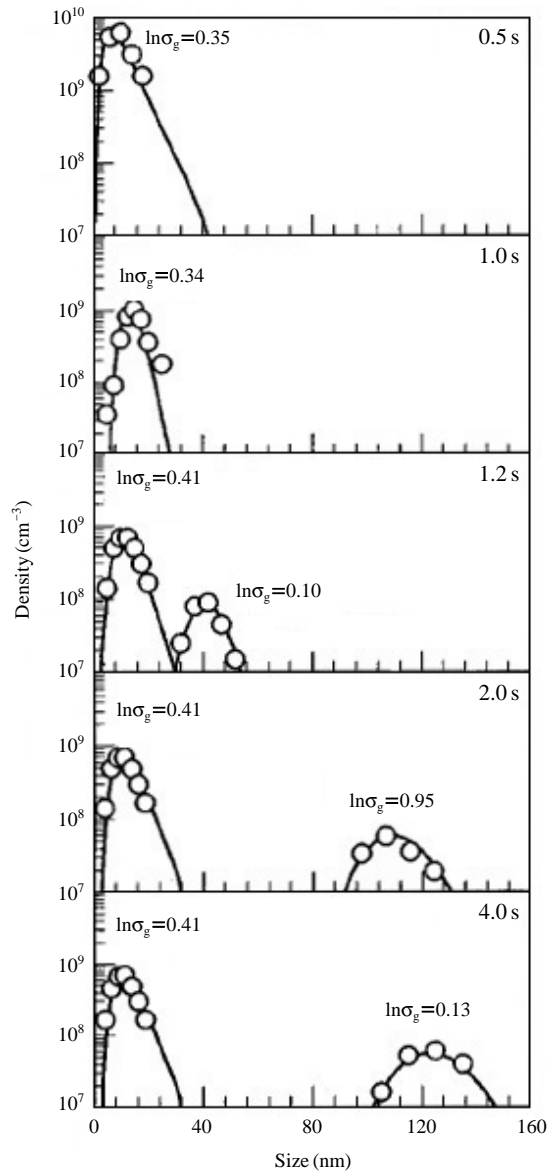


Figure 4. Size distributions of particles from SEM measurements (Shiratani *et al.*, 1996).

라즈마 방전 시간에 따른 입자크기와 농도를 나타내며 그림 4는 입자크기분포를 플라즈마 방전 시간에 따라 나타낸 결과이다. Shiratani *et al.* (1996)에 따르면 입자들은 초기 성장 단계, 급속 성장 단계, 성장 포화 단계를 거쳐 성장한다. 성장하는 동안 입자들은 단분산 크기분포를 가지며 두개의 그룹으로 나뉜다.

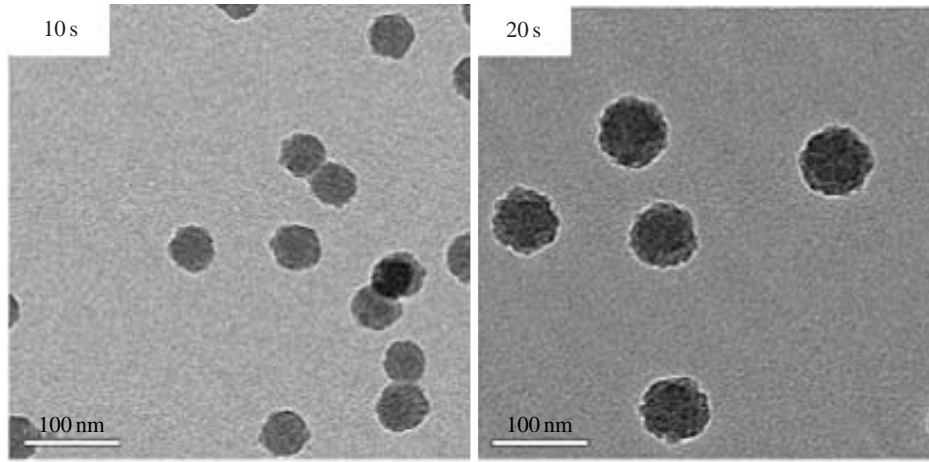


Figure 5. TEM images of the particles prepared at 10 mTorr (Kim *et al.*, 2007b).

초기 성장 단계를 거쳐 생성된 입자들은 중성 혹은 음성이나 양성으로 존재할 수 있으며 급속 성장 단계에서는 반대전하를 갖는 입자들 간의 빠른 입자 충돌에 의해 입자들이 빠르게 성장한다. 성장 포화 단계에서는 대부분의 입자들이 음으로 하전되어 있어 입자 충돌 속도는 감소하므로 입자가 느리게 성장하고 있다. Kim *et al.* (2007b)은 p-Si 박막 제조를 위한 고밀도 플라즈마 반응기에서 나노 미립자 생성을 실험적으로 분석하였으며 그림 5는 플라즈마 방전 시간에 따른 나노 미립자들의 TEM 결과를 보여준다. Kim *et al.* (2007b)에 따르면 고밀도 플라즈마 반응기에서는 전자농도가 높으며 나노 미립자들은 전자와의 충돌에 의해 음으로 하전된 후 입자 충돌보다는 이온 증착 혹은 분자 증착에 의해 성장하기 때문에 단분산 분포를 갖는 구형의 나노 미립자들이 생성되었음을 보고하였다.

Kim 그룹(Kim and Kim, 2002; Kim *et al.*, 2003)은 입자 밀도가 높은 플라즈마 반응기에서 입자들이 입자 충돌에 의해 성장할 경우 플라즈마 반응기에서의 미립자 성장을 에어로졸 동력학식을 이용하여 분석하였다. 플라즈마 내에서 입자들은 입자로의 전자 흐름과 이온 흐름간의 균형에 의해 하전된다. 플라즈마 반응기 내에서 입자가 가지는 입자 전하 분포는 Gaussian 형태로 표현될 수 있으며 입자 전하 분포로부터 입자들의 평균전하량과 중성, 양성, 음성으로 존재하는 입자들의 분율(F_{neu} , F_{pos} , F_{neg}) 등을 계산할 수 있

다. Kim 그룹은 입자 성장에 입자 하전의 영향을 고려하기 위해 플라즈마 조건 변화에 따른 입자 전하 분포를 계산하여 입자 하전을 고려한 입자 성장 속도를 계산하였다. 입자 밀도가 높은 플라즈마에서는 입자들이 플라즈마-쉬스 경계뿐만 아니라 플라즈마 벌크 영역에서도 존재한다. 플라즈마 반응기에서의 입자 충돌에 의한 입자 성장을 모델화하기 위해 플라즈마 반응기를 CSTR (continuously stirred tank reactor)로 가정하였다. 플라즈마 반응기에서 입자 충돌에 의해 성장한 입자들이 가지는 전하량은 플라즈마 조건에 따라 변화한다. 입자들 중 중성 혹은 양으로 하전된 입자들은 유체에 의해 반응기 밖으로 쏠려 나가며 음으로 하전된 입자들은 두 전극에서 작용하는 정전기적 반발력 때문에 플라즈마 반응기 내에 붙잡혀 있으면서 입자 충돌에 의해 성장한다. 플라즈마 반응기에서 입자 하전의 영향을 고려한 에어로졸 동력학식은 식(1)과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{dn(v)}{dt} = & I(v)\delta(v-v_1) \\ & + \frac{1}{2} \int_{v_1}^v E(\bar{v}, v-\bar{v})\beta(\bar{v}, v-\bar{v})n(\bar{v})n(v-\bar{v})d\bar{v} \\ & - \int_{v_1}^{\infty} E(v, \bar{v})\beta(v, \bar{v})n(v)n(\bar{v})d\bar{v} - (F_{pos} + F_{neu})\frac{n(v)}{\tau_{res}} \end{aligned} \quad (1)$$

v 는 입자 부피, n 은 입자 크기분포함수, v_1 은 모노머의 부피, β 는 입자 충돌 빈도 함수, E 는 입자 하전

에 의한 입자 충돌 증대 계수, τ_{res} 는 체류시간을 나타낸다. 플라즈마 반응기 내에서 입자 충돌에 의한 입자 성장을 분석하기 위해 입자 충돌 중 동일 전하를 가지는 입자간의 충돌은 무시하였고 반대 전하를 갖는 입자간의 충돌, 중성 입자와 중성/양성/음성 입자간의 충돌을 고려하였다. 식 (1)로부터 입자 크기 분포를 효율적으로 계산하기 위해 Kim 그룹(Kim and Kim, 2002; Kim *et al.*, 2003)은 입자 크기 영역을 i_{max} 개의 이산 영역 (discrete regime)과 k_{max} 개의 구간 영역 (sectional regime)으로 나누어 입자 성장을 해석하는 discrete-sectional 모델을 사용하였다. 입자 충돌에 의한 입자 성장을 분석하므로 구간 영역에서 입자 부피가 보존되는 것으로 가정하였다. 입자가 성장함에 따라 플라즈마 영역에서의 플라즈마 조건은 변하므로 벌크 플라즈마 영역에서 전기적인 중성 조건을 만족시키기 위한 전자 농도를 매 time step마다 계산하였으며 전자 농도로부터 입자 전하 분포와 중성, 양성, 음성으로 존재하는 입자들의 분률 및 입자들의 평균 전하량을 계산하였다.

그림 6과 7은 입자 크기분포와 입자 크기에 따른 입자 전하 분포를 시간 변화에 따라 각각 보여준다. 그림 6의 0.05s에서는 입자 생성의 영향으로 반응기 내에 작은 입자들이 존재하므로 입자크기 모드가 1개인 입자 크기분포를 보이고 있다. 시간이 지남에 따라 입자 충돌에 의해 입자들이 성장하여 큰 입자들이 생성되며 0.3s에서는 입자 크기분포가 작은 입자군과 큰 입자군인 2개의 모드로 나뉘고 있다. 큰 입자들이 생성되면서부터 큰 입자와의 충돌에 의한 작은 입자들의 소모속도가 생성속도보다 빠르므로 시간이 지남에 따라 작은 입자들의 농도는 감소하고 큰 입자들은 성장하고 있다. 5s에서는 입자 크기분포가 작은 입자군과 큰 입자군으로 양분화되고 있다. 그림 7에서는 입자 크기가 증가함에 따라 전자가 충돌하는 입자 표면적은 증가하므로 입자가 가지는 평균 음전하수는 증가하는 것을 보이고 있다. 시간이 지남에 따라 입자 충돌의 영향으로 전체 입자 농도는 감소하고 전기적 중성 조건을 만족시키기 위해 전자와의 충돌로 입자들이 가지는 평균 음전하수는 증가하고 있다. 4s일 때 입자 크기가 80nm보다 큰 입자들은 대부분 음으로 존재하고 있고 10nm와 40nm인 작은 입자들은 중성, 양성, 혹은 양성으로 존재할 수 있음을 보이고 있다. 그림 6에서 동일 전하를 가지는 입

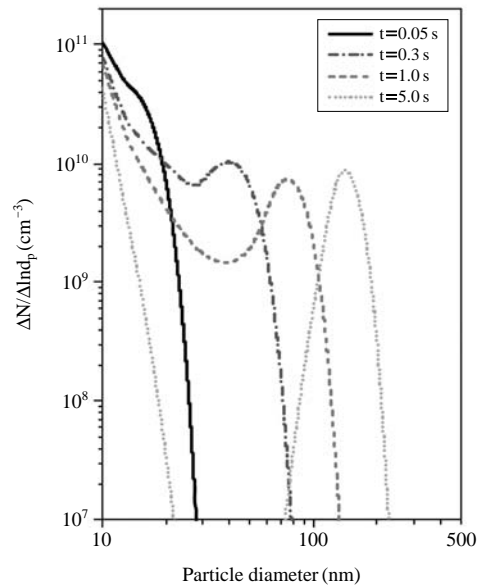


Figure 6. Particle size distributions in plasma reactor for various times.

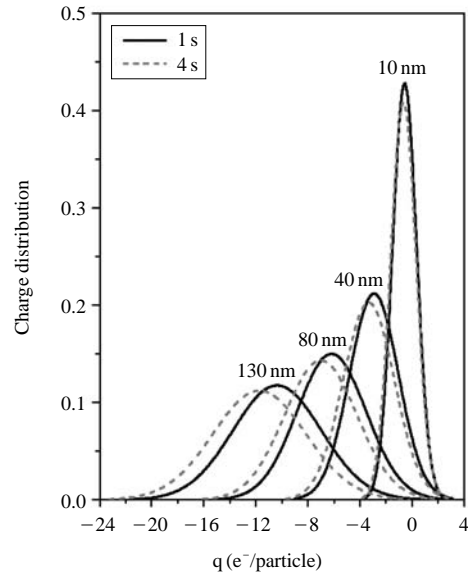


Figure 7. Particle charge distributions in plasma reactor for various particle sizes.

자들 간의 충돌을 무시하였으므로 큰 입자들 간의 입자 충돌은 기대할 수 없으며 큰 입자들은 작은 입자들과의 충돌에 의해 성장하게 된다. 따라서 1s 이후

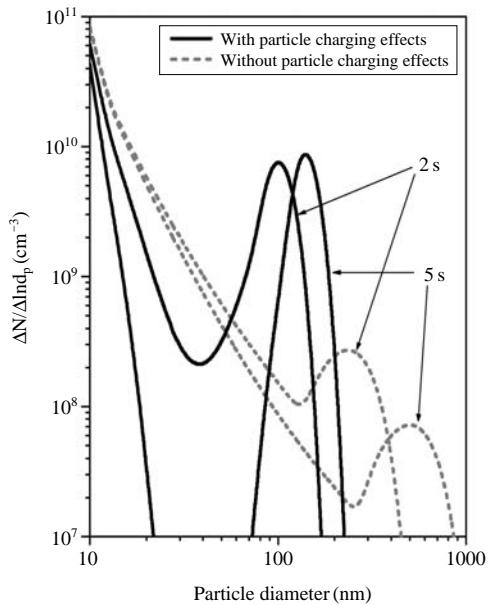


Figure 8. Comparison of particle size distributions with and without particle charging effects for various times.

부터 시간이 지남에 따라 큰 입자들에 대한 모드는 일정한 분포폭을 가지면서 입자 크기가 큰 쪽으로 이동하고 있다.

그림 8에는 입자 충돌에 의한 입자 성장에 입자 하전의 영향을 고려한 경우와 고려하지 않은 경우의 입자 크기분포 변화를 시간에 따라 비교하여 나타냈다. 입자 하전을 고려한 경우 음전하를 갖는 큰 입자들은 양전하를 갖는 작은 입자들과 선택적으로 매우 빠르게 충돌하여 성장하므로 입자 크기분포는 작은 입자군 모드와 큰 입자군 모드로 양분된 bimodal 분포를 갖는다. 또한, 음으로 하전된 큰 입자들은 작은 입자들과의 충돌에 의해 성장하므로 큰 입자들은 단분산 분포를 갖는다. 입자 하전을 고려하지 않은 경우에는 모든 입자들이 서로 충돌할 수 있으므로 입자 하전을 고려한 경우에 비해 분산도가 더 큰 입자 크기분포를 보이고 있다. 플라즈마 반응기에서 생성된 입자들은 단분산 크기분포를 가지며 그림 8은 플라즈마 반응기가 단분산 나노 미립자 제조에 이용될 수 있음을 보여주는 결과이다.

SiO₂ 박막은 고집적회로 제작을 위한 절연막으로 사용되고 있으며 SiO₂ 박막의 전구체로서 TEOS (Tetra Ethyl Ortho Silane)은 비부식성과 비열분해성

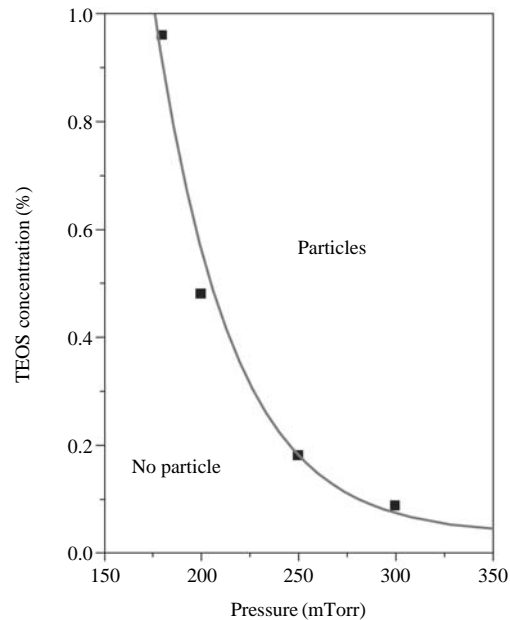


Figure 9. Particle formation as a function of reactor pressure and initial TEOS concentration.

으로 취급이 용이하다는 장점과 SiH₄에 비해 독성이 적고 제조된 산화막은 좋은 균일성을 갖는 장점들을 갖고 있어 SiO₂ 박막 제조에 많이 사용되고 있다(Lee *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 1999). 그림 9에는 SiO₂ 박막 제조를 위한 TEOS/O₂ 플라즈마 반응기에서 입자 생성 조건을 반응기 압력과 전체 기체 유량에 따라 나타냈다(Kim, 2002). 플라즈마 반응기에서 대부분의 입자들이 머물고 있는 플라즈마-쉬스 영역에 He-Ne 레이저를 주사하면 레이저가 입자들에 의해 광산란된다. 반응기 압력과 전체 기체 유량에 따라 광산란이 일어나는 여부로부터 플라즈마 반응기에서 미립자 생성 조건을 얻을 수 있다. 그림 9에서는 플라즈마 반응기에서 미립자 생성이 반응기 내 압력과 TEOS 농도에 민감한 것을 보여주고 있다. Cao and Mastuokas (2004)는 저온 플라즈마 공정에서 방향족 유기물 전구체를 사용하여 나노 미립자 생성을 연구하였다. 방향족 유기물 전구체를 사용할 경우 그림 10에서처럼 코어-셸(core-shell) 구조를 갖는 미립자들이 생성되었으며 입자크기와 셸의 두께는 전구체 종류에 따라 변화함을 보고하였다. Cao and Mastuokas에 따르면 액적 형태의 방향족 유기물 전구체가

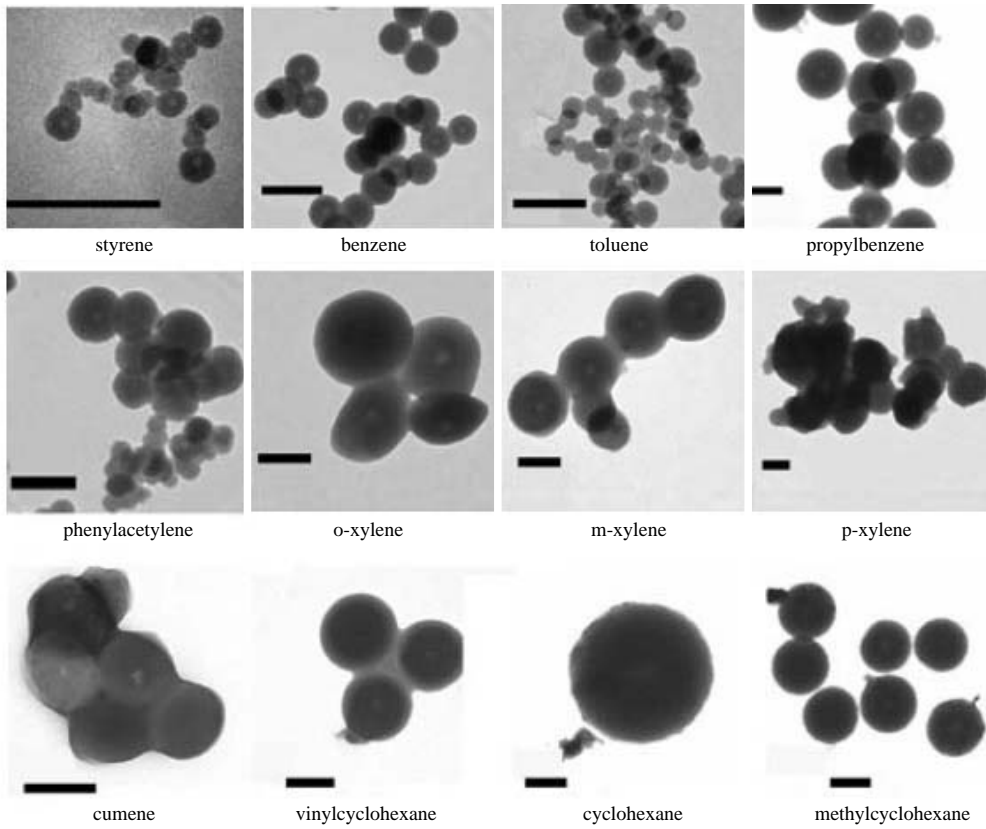


Figure 10. TEM images of hollow nanoparticles for various organic precursors (Cao and Mastuokas, 2004).

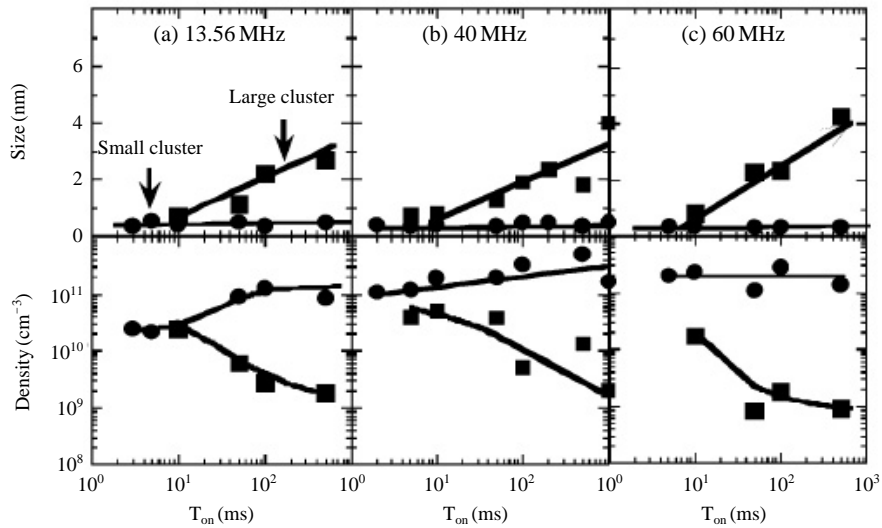


Figure 11. Size and density of nanoparticles for various discharge frequency (Shiratani *et al.*, 2003).

플라즈마 반응기로 공급되면 액적 표면에서의 폴리머 중합 반응에 의해 코어-셸 구조를 갖는 나노미립자들이 생성된다.

4.2 펄스 플라즈마 공정에서의 미립자 성장

Shiratani *et al.* (2003)는 a-Si:H 박막 제조용 플라즈마 반응기에서 플라즈마 방전 주파수에 따른 나노미립자 성장을 광산란법을 이용하여 분석하였다. 그림 11은 플라즈마 방전 주파수에 따른 나노미립자들의 크기와 농도를 나타낸다. 입자 성장 초기에 0.5 nm를 갖는 나노 클러스터들이 생성되고 이들로부터 나노미립자들이 생성된 후 4 nm/s의 성장 속도를 가지며 성장하고 있다. 이들 미립자들은 플라즈마 공정 중에 박막에 증착되어 미립자 오염을 유발할 수 있다. 플라즈마 방전 주파수가 60 MHz에서는 나노미립자 생성을 위한 전구체들의 생성 속도가 13.56 MHz와 40 MHz에서보다 느려 나노미립자 농도가 낮게 나타나고 있다. 그림 11은 60 MHz의 플라즈마 방전 주파수를 사용하면 나노미립자들의 생성을 억제할 수 있으며 그에 따른 미립자 오염도 감소시킬 수 있어 양질의 a-Si:H 박막을 제조가 가능함을 보여주는 결과이다.

Matsui (2006)는 펄스 플라즈마 반응기에서 FePt 합금 나노미립자를 제조하였으며 펄스 변조에 의해 나노미립자들의 크기를 제어하였다. 그림 12는 t_{off} 를 4s로 고정시켰을 때 t_{on} 에 따른 나노미립자들의 크기를 보여준다. t_{on} 이 0.5s에서 30s까지 증가함에 따라 나노미립자들의 크기는 10 nm에서 120 nm까지 증가하고 있다. 큰 입자들은 그림 13에서처럼 입자 충돌에 의해 성장하여 작은 입자들로 구성된 응집체 형태를 보이고 있다.

Kim 그룹(Kim and Kim, 2005; Kim *et al.*, 2007c; Kim and Kim, 2008a, b; Kim *et al.*, 2008)은 펄스 플라즈마 반응기에서 미립자 성장에 대한 펄스 변조의 영향을 이론적으로 분석하였다. 연속 플라즈마 공정에서 미립자 성장 분석을 위해 사용된 식(1)은 펄스 플라즈마 공정에서도 사용될 수 있다. Kim 그룹(Kim and Kim, 2008a, b; Kim *et al.*, 2008)은 연속 플라즈마 반응기에서 미립자 성장 분석을 위해 개발된 discrete-sectional 모델식을 수정하여 펄스 플라즈마 반응기에서 펄스 변조가 미립자 성장에 미치는 영향을 분석하는데 사용하였다. 펄스 플라즈마 반응기에서 입자 충돌에 의한 입자 성장식을 간략화하기 위해 플라즈마 반응기를 plasma-on 동안은 CSTR로, plasma-off 동안은 순차유체흐름 반응기로 가정하였다. 플라즈마 반응기 내로 유체는 u 의 속도로 유입되며 입자들은 플라즈마 벌크 영역에서 생성된 후 입자 충돌에 의해 성장한다. Plasma-on 동안은 입자 충돌 중 동일 전하를 가지는 입자간의 충돌은 무시하였고 반대 전하를 갖는 입자간의 충돌, 중성 입자와 중성/양성/음성 입자간의 충돌을 고려하였다. Plasma-off가 시작됨과 동시에 모든 입자들은 중성으로 존재함을 가정하여 입자 충돌을 모델화하였다.

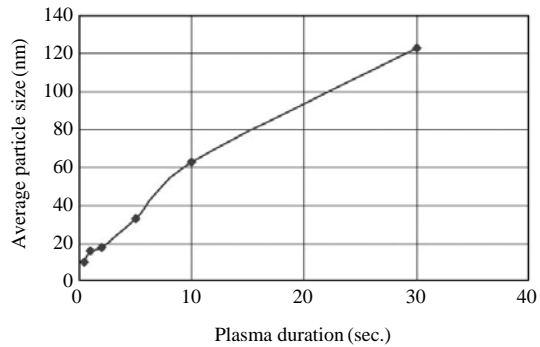


Figure 12. Average size of FePt nanoparticles for various plasma duration (t_{on}) (Matsui, 2006).

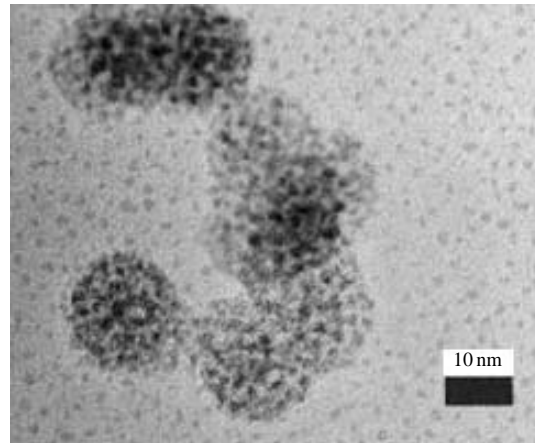


Figure 13. TEM image of FePt nanoparticles at $t_{on}=5$ s (Matsui, 2006).

그림 14에는 펄스 주기가 1 Hz (t_{on} & $t_{off}=0.5$ s) 일

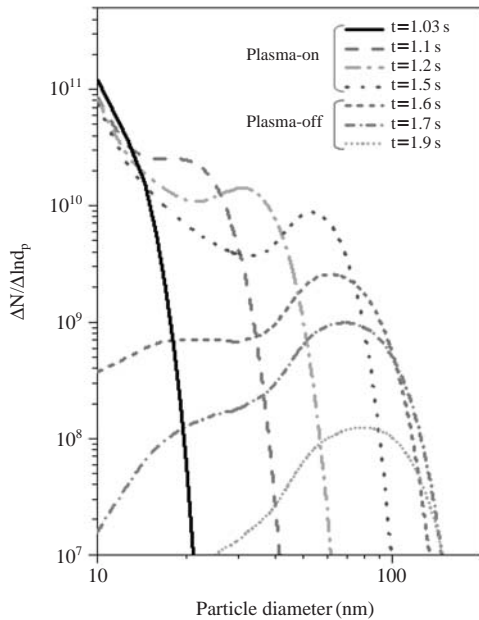


Figure 14. Particle size distributions in plasma reactor for the pulse frequency of 1 Hz ($\tau_{res}=0.5$ s, $D=50\%$).

때 1회 펄스 주기 동안 입자 크기분포 변화를 시간에 따라 나타냈다. 플라즈마 방전이 시작되면서 ($t=1.03$ s) 모노머 생성의 영향으로 작은 입자들의 농도가 높게 나타나고 있다. Plasma-on 동안 ($1.03 \leq t \leq 1.5$ s), 작은 입자들의 대부분은 중성으로 존재하였으며 큰 입자들의 대부분은 음성으로 존재하였다. $t=1.1$ s에서 작은 입자들 간의 입자 충돌에 의해 큰 입자들이 생성되고 있다. 큰 입자들이 생성되면서부터 작은 입자들은 큰 입자들과의 빠른 입자 충돌에 의해 소모되므로 작은 입자들의 농도는 감소하고 있고 큰 입자들은 성장하고 있다. $t=1.5$ s에서 입자 크기분포는 모드가 2개 ($10 \text{ nm} < d_p < 35 \text{ nm}$, $35 \text{ nm} < d_p < 100 \text{ nm}$)인 형태를 보이고 있다. 플라즈마 방전이 멈춘 이후 ($1.5 \leq t \leq 1.9$ s)에는 모노머 생성이 중단되므로 입자 충돌에 의해 큰 입자들은 성장하고 작은 입자들은 소모되어 농도가 감소하고 있다. Plasma-off 동안에는 작은 입자들 간의 충돌에 의해 중간 크기를 갖는 입자들도 생성될 수 있고 큰 입자들 간의 입자 충돌도 가능하여 입자 크기분포는 넓게 퍼진 모노모드 형태를 보이고 있다 ($t=1.9$ s). Plasma-off 동안, 모든 입자들은 중성이고 반응기 내의 전기적인 반발력

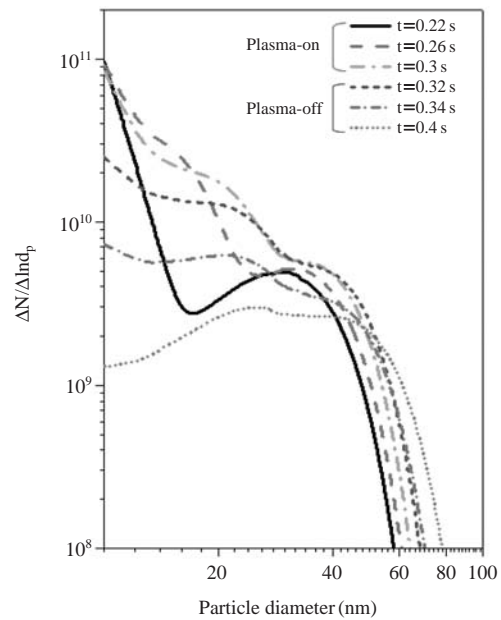


Figure 15. Particle size distributions in plasma reactor for the pulse frequency of 5 Hz ($\tau_{res}=0.5$ s, $D=50\%$).

이 없으므로 입자들이 유체 대류에 의해 반응기 밖으로 흘러나가 입자들의 농도가 plasma-on일 때보다 빠르게 감소하고 있다. 그림 14는 t_{off} 가 체류시간과 같은 경우이며 $t=2$ s에서는 플라즈마 반응기 내 모든 입자들이 반응기 밖으로 흘러 나간다. 그림 15에는 펄스 주기가 5 Hz (t_{on} & $t_{off}=0.1$ s)일 때 1회 펄스 주기 동안 입자 크기분포 변화를 시간에 따라 나타냈다. 펄스 주기가 5 Hz이면 t_{off} 가 τ_{res} 보다 짧아 plasma-off 동안 모든 입자들이 유체에 의해 반응기 밖으로 다 흘러 나가지 못하여 반응기 내에 남게 되며 이때의 입자들의 농도는 다음 펄스 주기 동안 입자 크기분포 계산을 위한 초기조건이 된다. 플라즈마 방전 초기 ($t=0.22$ s)에는 모노머 생성의 영향으로 작은 입자들이 빠르게 생성되므로 작은 입자들의 농도가 높게 나타나고 있으며 전 펄스 주기 동안 반응기 내에 남아 있던 큰 입자들도 존재하게 된다. $t=0.22$ s에서 입자들은 작은 입자들 ($10 \text{ nm} < d_p < 25 \text{ nm}$)과 큰 입자들 ($25 \text{ nm} < d_p < 200 \text{ nm}$)로 양분된 것을 보이고 있다. 시간이 지나면서 입자 충돌에 의해 새로운 큰 입자들 ($20 \text{ nm} < d_p < 45 \text{ nm}$)이 생성되고 작은 입자들은 큰 입자들과의 충돌에 의해 소모되어 농도는

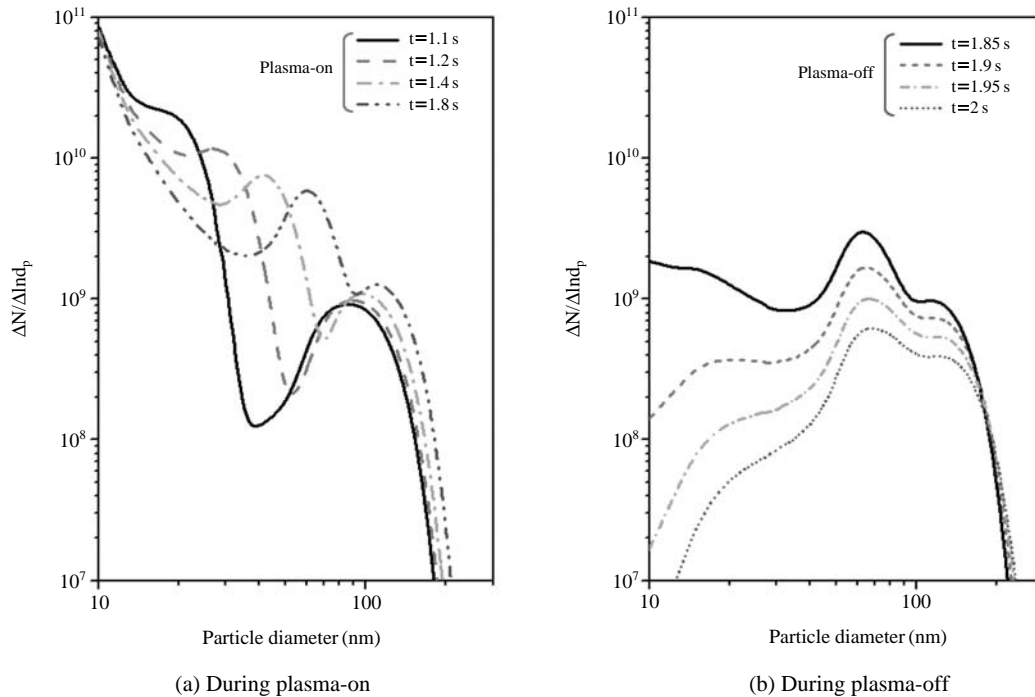


Figure 16. Particle size distributions in plasma reactor for the duty ratio of 80% ($\tau_{res}=0.5$ s, $f_p=1$ Hz).

감소하고 큰 입자들의 크기는 증가하고 있다. 이때 입자 크기분포는 3개의 입자크기 모드를 갖는다($t=0.26$ s와 0.3 s). Plasma-off 동안, 시간이 지남에 따라 입자 충돌의 영향으로 작은 입자들의 농도는 빠르게 감소하고 있으며 큰 입자들은 느리게 성장하고 있다. Plasma-off 동안, 입자하전의 영향이 배제된 입자 충돌의 영향으로 $t=0.4$ s에서 입자 크기분포는 넓게 퍼진 모노모드 형태를 보이고 있다. Plasma-off 동안에 모든 입자들이 유체 대류에 의해 다 쓸려 나가지 못하고 있다($t=0.4$ s). 그림 16에는 duty ratio가 80%일 때($t_{on}=0.8$ s & $t_{off}=0.2$ s) 1회 펄스 주기 동안 입자 크기분포 변화를 시간에 따라 나타냈다. $t=1.1$ s일 때는 입자 생성의 영향으로 작은 입자들의 농도가 높고 입자 충돌에 의해 큰 입자들이 생성된 것을 보이고 있다. t_{off} 가 0.2 s ($< \tau_{res}$)이므로 바로 전 펄스주기에서 성장한 큰 입자들이 Plasma-off 동안(0.8 s $< t < 1$ s) 반응기 밖으로 다 쓸려나가지 못하였으므로 $t=1.1$ s일 때 입자 크기분포에 이들 큰 입자들에 대한 모드(40 nm $< d_p < 200$ nm)가 나타나고 있다. $t=1.1$ s 이후 plasma-on 동안, 작은 입자들은 큰 입자들과의 충돌

에 의해 소모되므로 작은 입자 농도가 감소하고 있고 작은 입자들로부터 생성된 큰 입자들은 계속 성장하여 입자 크기분포에서 작은 입자군과 큰 입자군 간의 차이가 점점 더 확연해지고 있다. $t=1.8$ s일 때 입자 크기분포는 3개의 입자 크기 모드들(10 nm $< d_p < 40$ nm, 40 nm $< d_p < 90$ nm, 90 nm $< d_p < 230$ nm)로 나뉘고 있다. Plasma-off 동안, 입자 생성은 멈추고 입자 충돌에 의한 소모로 작은 입자들의 농도는 빠른 속도로 감소하고 있고 큰 입자들의 크기는 증가하고 있다. 그림 16에서 plasma-off 동안보다 plasma-on 동안에 큰 입자들이 더 빠르게 성장하고 있다. Plasma-on일 때보다 plasma-off일 때가 입자 크기 분포에 미치는 유체 대류의 영향이 더 크므로 plasma-off 동안 입자들의 농도가 빠르게 감소하고 있다.

5. 전 망

반도체용 박막 제조 공정에 널리 활용되고 있는 저온 플라즈마 공정에서의 나노 미립자 생성과 성장에

대해 살펴보았다. 저온 플라즈마 공정은 초고집적 회로를 만드는데 가장 중요한 공정 중의 하나인 미세형상 가공 공정에 활용되고 있으며 나노 반도체 소자 뿐만 아니라 집적회로 제작기술을 이용한 태양전지 및 MEMS/NEMS 제작에도 활용되고 있다. 향후 나노 소자를 이용한 응용 분야의 산업화가 급속히 진행되리라고 예상됨에 따라 나노 소자 제조 공정에서의 저온 플라즈마 공정의 의존도는 계속 높아지리라고 전망된다. 저온 플라즈마 공정을 이용하여 나노 소자 제조를 위한 양질의 박막을 효율적으로 제조하기 위해서는 미립자 오염을 최소화하여 재료나 소자의 성능을 저하시키지 않고 박막 증착 속도를 증가시켜야 한다. 실험적으로 저온 플라즈마 공정을 이용한 양질의 박막 제조 연구가 활발한 상태이며 반응기 디자인 및 전력 공급 방법 등을 달리하여 저온 플라즈마 공정에서의 나노 미립자 생성을 억제하고자하는 연구도 많이 시도되고 있다. 그러나 아직까지도 저온 플라즈마 공정에서 나노 미립자 생성과 성장 및 거동 등을 전반적으로 체계화한 연구는 아직 미흡하며 플라즈마 공정에 의해 박막 제조시의 나노 미립자 생성 기작에 대한 체계적인 연구는 아직 부족한 상태이다.

플라즈마 공정에서는 열 및 물질전달, 화학반응, 입자형성, 균질핵화, 응축, 충돌, 확산, 열영동 등의 현상이 동시에 일어나고 있으며 이 제반현상을 고려한 반응기의 분석 및 해석에 의해 반응기 각 공정변수가 나노 미립자 생성과 성장에 미치는 영향을 이해할 수 있다. 따라서 저온 플라즈마 공정에서의 나노 미립자 생성을 효율적으로 억제하고 양질의 박막을 높은 증착 속도로 제조하기 위해서는 에어로졸 공학과 화학반응공학과 재료공학 및 물리/화학분야에 종사하는 연구자들의 학제 간 공동연구가 필연적으로 요구된다.

참 고 문 헌

- Barankin, M.D., Creyghton, Y., and Schmidt-Ott, A. (2006). Synthesis of nanoparticles in an atmospheric pressure glow discharge, *Journal of Nanoparticle Research*, 8(3-4), 511-517.
- Bouchoule, A., Plain, A., Boufendi, L., Blondeau, J.Ph., and Laure, C. (1991). Particle generation and behavior in a silane-argon low-pressure discharge under continuous or pulsed radio-frequency excitation, *Journal of Applied Physics*, 70(4), 1991-2000.
- Cao, J., and Matsoukas, T. (2004). Synthesis of hollow nanoparticles by plasma polymerization, *Journal of Nanoparticle Research*, 6(5), 447-455.
- Chen, Y.-C., Yang, M.-Z., Tung, I.-C., Chen, M.P., Feng, M.-S., Cheng, H.-C., and Chang, C.-Y. (1999). Effects of O₂- and N₂O-plasma treatments on properties of plasma-enhanced-chemical-vapor-deposition tetraethylorthosilicate oxide, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38, 4226-4232.
- Childs, M.A., and Gallagher, A. (2000). Small particle growth in silane radio-frequency discharges, *Journal of Applied Physics*, 87(3), 1076-1085.
- Choi, M. (2001). Research in Korea on gas phase synthesis and control of nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 3(2-3), 201-211.
- Courteille, C., Hollenstein, Ch., Dorier, J.-L., Gay, P., Schwarzenbach, W., Howling, A.A., Bertran, E., Viera, G., Martins, R., and Macarico, A. (1996). Particle agglomeration study in rf silane plasmas: In situ study by polarization-sensitive laser light scattering, *Journal of Applied Physics*, 80(4), 2069-2078.
- Fukuzawa, T., Kushima, S., Matsuoka, Y., Shiratani, M., and Watanabe, Y. (1999). Growth of particles in cluster-size range in low pressure and low power SiH₄ rf discharges, *Journal of Applied Physics*, 86(7), 3543-3549.
- Garscadden, A., Ganguly, B.N., Haaland, P.D., and Williams, J. (1994) Overview of growth and behaviour of clusters and particles in plasmas, *Plasma Sources Science and Technology*, 3, 239-245,
- Girshik, S.L., Chiu, C.P., and McMurry, P.H. (1988). Modeling particle formation and growth in a plasma synthesis reactor, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 8(2), 145-157.
- Grill, A. (1993). Cold Plasma in Materials Fabrication, IEEE PRESS.
- Hiramatsu, K., Ohnishi, H., Takahama, T., and Yamanishi, K. (1996). Formation of TiN films with low Cl concentration by pulsed plasma chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 14, 1037-1040.
- Hoder, T., Kudrle, V., Frgala, Z., and Janca, J. (2005). Microwave plasma used for α -Fe nanoparticles synthesis, WDS'05 Proceedings of Contributed Papers, Part II, 300-305.
- Howling, A.A., Sansonnens, L., Dorier, J.-L., and Hollenstein,

- Ch. (1993). Negative hydrogenated silicon ion clusters as particle precursors in rf silane plasma deposition experiments, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26(6), 1003-1006.
- Howling, A.A., Sansonnens, L., Dorier, J.-L., and Hollenstein, Ch. (1994). Time-resolved measurements of highly polymerized negative ions in radio frequency silane plasma deposition experiments, *Journal of Applied Physics*, 75(3), 1340-1353.
- Hynes, A.M., Shenton, M.J., and Badyal, J.P.S. (1996). Pulsed plasma polymerization of perfluorocyclohexane, *Macromolecules*, 29(12), 4220-4225.
- Khachan, J., and Gardner, D. (1999). The effect of frequency and duty cycle of a pulsed microwave plasma on the chemical vapor deposition of diamond, *Journal of Applied Physics*, 86, 6576-6579.
- Kim, D.-J., Analysis on Particle Formation and Growth in Plasma Reactor, Thesis of Ph.D., 2002.
- Kim, D.-J., Charinpanitkul, T., Kim, W.-S., and Kim, K.-S. (2008). Numerical analysis on particle growth in pulsed SiH₄ plasma process by discrete-sectional method, *Journal of the Korean Physical Society*, 52(4), 1292-1297.
- Kim, K., Cho, Y., Kim, Y., and Kim, T. (2007a). Generation of Si nanoparticles using plasma technology for novel device and energy storage application, Proceedings of 2007 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE2007), Nov. Seattle, Washington, USA.
- Kim, T., Choi, J.-B., and Kim, Y. (2007b). Experimental study of nanoparticle generation during high-density plasma chemical vapor deposition of poly-silicon films, *Journal of the Korean Physical Society*, 51(3), 1187-1190.
- Kim, D.-J., and Kim, K.-S. (2002). Analysis on nanoparticle growth by coagulation in silane plasma reactor, *AIChE Journal*, 48(11), 2499-2509.
- Kim, D.-J., and Kim, K.-S. (2005). Quantitative analysis on the growth of negative ions in pulse modulated SiH₄ plasmas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(21), 7907-7915.
- Kim, D.-J., and Kim, K.-S. (2008a). Evolution of particle size distribution in pulsed SiH₄ plasma process, *AIChE Journal*, 54(10), 2768-2772.
- Kim, D.-J., and Kim, K.-S. (2008b). Effect of pulse modulation on particle growth in SiH₄ plasma process, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(4) 939-946.
- Kim, K.-S., Kim, D.-J., Yoom, J.H., Park, J.Y., Watanabe, Y., and Shiratani, M. (2003). The changes in particle charge distribution during rapid growth of particles in the plasma reactor, *Journal of Colloid and Interface Science*, 257, 195-207.
- Kim, D.-J., Park, J.H., Kang, J.Y., Nasonova, A., Kim, K.-S., and Choi, S.J. (2007c). Numerical simulation on silane plasma chemistry in pulsed plasma process to prepare a-Si:H thin films, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24(1), 154-164.
- Kirimura, H., Maeda, H., Murakami, H., Nakahigashi, T., Oh-tani, S., Tabata, T., Hayashi, T., Kobayashi, M., Mitsuda, Y., Nakamura, N., Kuwahara, H., and Doi, A. (1994). Study of deposition process in modulated rf silane plasma, *Japanese Journal of Applied Physics*, 33, 4389-4394.
- Koga, K., Kaguchi, N., Shiratani, M., and Watanabe, Y. (2004). Correlation between volume fraction of clusters incorporated into a-Si:H films and hydrogen content associated with Si-H₂ bonds in the films, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 22(4), 1536-1539.
- Koga, K., Matsuoka, Y., Tanaka, K., Shiratani, M., and Watanabe, Y. (2000). In situ observation of nucleation and subsequent growth of clusters in silane radio frequency discharges, *Applied Physics Letters*, 77(2), 196-198.
- Kortshagen, U., and Bhandarkar, U. (1999). Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas, *Physical Review E*, 60(1), 887-898.
- Kruis, F.E., Fissan, H., and Peled, A. (1998). Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electric, optical and magnetic applications-a review, *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6), 511-535.
- Kushner, M.J. (1987). A phenomenological model for surface deposition kinetics during plasma and sputter deposition of amorphous hydrogenated silicon, *Journal of Applied Physics*, 62(12), 4763-4772.
- Kushner, M.J. (1988). A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon, *Journal of Applied Physics*, 63(8), 2532-2551.
- Kushner, M.J. (1992). Simulation of the gas-phase processes in remote-plasma-activated chemical-vapor deposition of silicon dielectrics using rare gas-silane-ammonia mixtures, *Journal of Applied Physics*, 71(9), 4173-4189.
- Lee, J.H., Kim, D.S., and Lee, Y.H. (1996). Room temperature deposition of silicon dioxide films by ion-assisted

- plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of The Electrochemical Society*, 143(4), 1443-1451.
- Madan, A., and Morrison, S. (1998). Solar energy materials and solar cells, high deposition rate amorphous and polycrystalline silicon materials using the pulsed plasma and "Hot-Wire" CVD techniques, *Solar Energy Materials Solar Cells*, 55, 127-139.
- Madan, A., Morrison, S., and Kuwahara, H. (1999). Progress in high deposition rate amorphous and polycrystalline silicon materials using the pulsed plasma and hot wire CVD deposition techniques, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 59, 51-58.
- Madan, A., and Shaw, M. (1988). The physics and applications of amorphous semiconductors, Academic Press, New York.
- Matsui, I. (2006). Preparation of magnetic nanoparticles by pulsed plasma chemical vapor synthesis, *Journal of Nanoparticle Research*, 8(3-4), 429-443.
- McCurdy, P.R., Truitt, J.M., and Fisher, E.R. (1999). Pulsed and continuous wave plasma deposition of amorphous, hydrogenated silicon carbide from SiH₄/CH₄ plasmas, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 17, 2475-2484.
- Pratsinis, S.E., and Mastrangelo, S.V.R. (1989). Material synthesis in aerosol reactors, *Chemical Engineering Progressing*, 85(5), 62-66.
- Pratsinis, S.E., and Vemury, S. (1996). Particle formation in gases: a review, *Powder Technology*, 88(3), 267-273.
- Qi, Y., and Mantei, T.D. (2004). Pulse-modulated plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiO₂ coatings from octamethylcyclotetrasiloxane, *Surfaces and Coating Technology*, 177-178, 394-398.
- Shiratani, M., Fukuzawa, T., and Watanabe, Y. (1999). Particle growth kinetics in silane rf discharges, *Japanese Journal of Applied Physics*, 38, 4542-4549.
- Shiratani, M., Kawasaki H., Fukuzawa T., Watanabe Y., Yamamoto Y., Suganuma S., Hori M., and Goto T. (1998). A study on the time evolution of surface loss probability on hydrogenated amorphous silicon films in rf discharges using infrared diode-laser absorption spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(7), 776-780.
- Shiratani, M., Kawasaki, H., Fukuzawa, T., Yoshioka, T., Ueda, Y., Singh, S., and Watanabe, Y. (1996). Simultaneous in situ measurements of properties of particulates in rf silane plasmas using a polarization-sensitive laser-light-scattering method, *Journal of Applied Physics*, 79(1), 104-109.
- Shiratani, M., Koga, K., and Watanabe, Y. (2003). Cluster-suppressed plasma CVD for deposition of high quality a-Si:H films, *Thin Solid Films*, 427, 1-5,
- Tachibana, K., Hayashi, Y., Okuya, T., and Tatsuta, T. (1994). Spectroscopic and probe measurements of structures in a parallel-plates RF discharge with particles, *Plasma Sources and Science Technology*, 3(3), 314-319.
- Watanabe, Y. (1997). Dust phenomena in processing plasmas, *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 39(5A), A59-A72.
- Watanabe, Y., Shiratani, M., Kawasaki, H., Singh, S., Fukuzawa, T., Ueda, Y., and Ohkura, H. (1996). Growth processes of particles in high frequency silane plasmas, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 14, 540-545.
- Young, R.M., and Pfender, E. (1985). Generation and behavior of fine particles in thermal plasmas-a review, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 5(1), 1-37.