ISSN 1975-8359(Print) / ISSN 2287-4364(Online)
The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers Vol. 66, No. 2, pp. 370~378, 2017
http://doi.org/10.5370/KIEE.2017.66.2.370

$N_2/NH_3/SiH_4$ 유도 결합형 플라즈마의 압력과 혼합가스 비율에 따른 이온 및 중성기체 밀도 분포

Distribution of Ions and Molecules Density in $N_2/NH_3/SiH_4$ Inductively Coupled Plasma with Pressure and Gas Mixture Ratio)

서 권 상* · 김 동 현* · 이 호 준†
(Kwon-Sang Seo · Dong-Hyun Kim · Ho-Jun Lee)

Abstract - A fluid model of 2D axis-symmetry based on inductively coupled plasma (ICP) reactor using $N_2/NH_3/SiH_4$ gas mixture has been developed for hydrogenated silicon nitride (SiN_x : H) deposition. The model was comprised of 62 species (electron, neutral, ions, and excitation species), 218 chemical reactions, and 45 surface reactions. The pressure (10~40 mTorr) and gas mixture ratio (N_2 80~96 %, NH_3 2~10 %, SiH_4 2~10 %) were considered simulation variables and the input power fixed at 1000 W. Different distributions of electron, ions, and molecules density were observed with pressure. Although ionization rate of SiH_2^+ is higher than SiH_3^+ by electron direct reaction with SiH_4, the number density of SiH_3^+ is higher than SiH_2^+ in over 30 mTorr. Also, number density of NH^+ and NH_4^+ dramatically increased by pressure increase because these species are dominantly generated by gas phase reactions. The change of gas mixture ratio not affected electron density and temperature. With NH_3 and SiH_4 gases ratio increased, SiH_x and NH_x (except NH^+ and NH_4^+) ions and molecules are linearly increased. Number density of amino-silane molecules ($SiH_x(NH_2)_y$) were detected higher in conditions of high SiH_x and NH_x molecules density.

Key Words : Fluid simulation, Inductively coupled plasma, PECVD, Silicon nitride films

1. 서 론

수소화된 질화 실리콘(SiN_x : H) 박막은 전기 · 광학 · 화학적 특성으로 인하여 산업 전반에 많은 관심을 받고 있다. SiN_x : H 박막을 증착하는 방법으로는 저압 화학 기상 증착(Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD) 또는 플라즈마 화학 기상 증착(Plasma Enhanced Chemical Vapor Depostion, PECVD)법이 가장 일반적으로 알려져 있다[1]. PECVD 법으로 증착된 SiN_x : H 박막은 높고 넓은 범위의 굴절율(1.85~2.62, 632.8 nm)을 가지며, 박막에 포함된 많은 양의 수소에 의해 벌크 캐리어 수명이 증가하는 장점이 있어 실리콘 태양전지용 반사방지막(Anti-reflection coating)과 패시베이션 층(Passivation layer)으로 널리 사용되고 있다[2-4]. 또한 SiN_x : H 박막은 유기발광 다이오드(Organic Light Emitting Diode, OLED) 소자의 캡슐화(Encapsulation) 공정과 반도체 소자의 외부로부터 수분과 알칼리 이온 침투를 막는 보호막에 사용된다[5, 6]. 이외에도 선택적 산화(Selective oxidation)와 건식 식각에서의 마스크층, DRAM 커패시터의 Stacked layer와 같은 유전체등으로 사용된다[7]. 이처럼 다양한 산업에 적용될 수 있음에 따라 SiN_x : H 박막 증착을 위한 다양한 장치, 증착 조건, 가스 종류에 대한 실험 및 시뮬레이션 연구가 활발히 진행되어 왔다. 다양한 연구를 통해 PECVD를 이용한 SiN_x : H 박막증착의 주요한 Precursor들이 제시되었지만 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않았다. 따라서 다양한 조건에서의 플라즈마 화학 반응에 대한 이해가 요구되고 있는 상황이다[8].

본 연구에서는 유체 시뮬레이션을 이용하여 $N_2/NH_3/SiH_4$ 유도 결합형 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP) 모델을 완성하였다. 상용유한요소시뮬레이션 패키지를 이용하여 2차원 축대칭 플라즈마 시뮬레이션 모델링을 하였으며, 입력 파워는 1000 W로 고정하고 혼합가스의 비율(N_2 80~96 %, NH_3 2~10 %, SiH_4 2~10 %)과 공정 압력(10~40 mTorr)에 변화를 주며 플라즈마 특성 변화를 알아보았다. Ampere's law, 연속 방정식, Poisson's equation 등을 지배방정식으로 사용하고, Navier-Stokes equation을 사용하여 챔버 내의 가스 흐름을 고려하였다.

† Corresponding Author : Dept. of Electrical and Computer Engineering, Pusan National University, Korea.
E-mail: hedo@pusan.ac.kr
* Dept. of Electrical and Computer Engineering, Pusan National University, Korea.
Received : December 12, 2016; Accepted : January 2, 2017

2. 시뮬레이션 조건 및 지배방정식

그림 1은 본 시뮬레이션에 적용된 챔버의 개략도와 설정된 메시(Mesh)를 나타낸다. 반경 270 mm, 높이 360 mm를 갖는 챔버

Copyright ⓒ The Korean Institute of Electrical Engineers
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/)which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

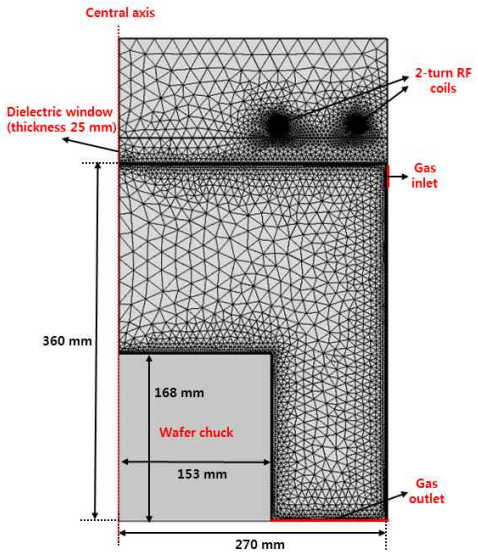

그림 1 N_2 / NH_3 / SiH_4 ICP 시뮬레이션 챔버 개략도와 설정된 메시

Fig. 1 Modeling geometry and meshes used in N_2/NH_3/SiH_4 ICP simulation

를 가정하였으며, 가운데 중심축을 기준으로 2차원 축대칭 조건으로 시뮬레이션 하였다. 챔버 상단에 위치한 유전체 윈도우의 두께는 25 mm로 하였고, 실제 공정을 가정하여 챔버 하단에 반경 153 mm, 높이 168 mm를 갖는 Wafer chuck을 위치시켰다. 전형적인 형태의 2 turn coil을 사용하는 ICP 소스이며, 각각 챔버 중앙으로부터 160 mm, 240 mm 떨어진 곳에 위치시켰다. 혼합 가스의 경우에는 유전체 윈도우 바로 아래에서 100 sccm으로 고정하여 주입되며, 챔버 내의 압력을 일정히 유지하는 조건으로 챔버 하단으로 가스가 배출되도록 경계조건을 주었다. 입력 파워는 1000 W로 고정하였고, 구동주파수는 RF 주파수인 13.56 MHz를 사용하였다. 메시는 안테나와 플라즈마 쉬스(Sheath)영역을 조밀하게 하여 요소(Element)는 약 12,000개이고, 자유도(Degree of freedom)의 수는 약 120,000이다.

가스 흐름을 고려한 ICP 시뮬레이션을 위해 사용된 지배 방정식은 유도 전류에 의한 전계 계산을 위한 Ampere's law, 플라즈마 내의 전자밀도와 에너지 보존 방정식, 중성 입자와 이온에 대한 보존 방정식, 플라즈마 전위를 계산하는 Poisson's equation, 혼합 가스의 흐름에 대한 Navier-Stokes equation 등이 사용되었다[9]. 주파수 영역(frequency domain)에서 안테나에 흐르는 전류 J_e는 Nonmagnetized, Nonpolarized 플라즈마에서 다음과 같이 정의된다.

$$(j\omega\sigma-\omega^2\varepsilon_0\varepsilon_r)\vec{A}+\nabla\times(\mu_0^{-1}\mu_r^{-1}\nabla\times\vec{A})=J_e \tag{1}$$

여기서 ω는 각 주파수(Angular frequency), σ는 전기 전도도, $\vec{A}$는 자기 벡터 포텐셜(Magnetic vector potential)이다. 시변하는 자계는 챔버에서 유도 전계를 발생시키고, 전자를 가속시켜 유도 전류를 발생시켜 전력 전달이 이루어진다. 이때 유도 전계 $\vec{E}$는 자기 벡터 포텐셜에 의해 주파수 영역에서 다음과 같이 표현된다.

$$\vec{E}=-j\omega\vec{A} \tag{2}$$

총 전류(Total electric current) $\vec{J}$는 유도 전류와 변위 전류의 합으로 결정되는데, 이러한 모델에서 변위 전류는 유도 전류의 크기에 비해 매우 작으므로 무시할 수 있다[10]. 따라서 총 전류 $\vec{J}$는 유도 전계에 의해 다음과 같이 나타내어진다.

$$\vec{J}=\sigma\vec{E} \tag{3}$$

이 때 플라즈마 전도도(Plasma conductivity) σ는 다음과 같이 정의된다.

$$\sigma=n_e e_0^2/[m_e(\nu_N+j\omega)] \tag{4}$$

여기서 m_e는 전자 질량, e_0는 전자 전하량, n_e는 전자밀도, ν_N은 충돌 주파수를 의미한다. 전자와 전자 에너지에 대한 이동은 Drift-diffusion 근사식에 의해 다음과 같이 나타내어진다.

$$\partial n_e/\partial t+\nabla\cdot\vec{\Gamma}_e=R_e-\vec{u}\nabla n_e \tag{5}$$

$$\partial n_\varepsilon/\partial t+\nabla\cdot\vec{\Gamma}_\varepsilon+\vec{E}\cdot\vec{\Gamma}_e=R_\varepsilon-\vec{u}\nabla n_\varepsilon+P_{dep} \tag{6}$$

이 때 $\vec{\Gamma}_e$와 $\vec{\Gamma}_\varepsilon$는 전자와 전자 에너지의 흐름(Flux), R_e는 전자의 생성, R_ε는 충돌에 의한 전자 에너지를 얻거나 잃는 것을 의미한다. 또한 P_{dep}는 플라즈마 내의 전력 밀도(Deposited power density), $-\vec{u}\nabla n_e$와 $-\vec{u}\nabla n_\varepsilon$는 대류(convection)에 의한 성분이며 본 모델링에서는 이 부분을 고려하였다. 전계와 확산에 의한 전자와 전자 에너지 Flux는 다음과 같이 계산되어 진다.

$$\vec{\Gamma}_e=-(\mu_e\cdot\vec{E})n_e-\nabla(D_e n_e) \tag{7}$$

$$\vec{\Gamma}_\varepsilon=-(\mu_\varepsilon\cdot\vec{E})n_\varepsilon-\nabla(D_\varepsilon n_\varepsilon) \tag{8}$$

여기서 μ_e와 μ_ε는 전자와 전자 에너지의 이동도(Mobility), D_e와 D_ε는 전자와 전자 에너지 확산 계수(Diffusivity)를 나타낸다. 또한 전자를 제외한 플라즈마 내의 모든 입자에 대한 보존 방정식 역시 Drift-diffusion 근사식에 의해 다음과 같이 나타내어진다.

$$\rho(\partial\omega_k/\partial t)+\rho(\vec{u}\cdot\nabla)\omega_k=\nabla\cdot\vec{j}_k+R_k \tag{9}$$

여기서 ρ는 혼합 가스의 밀도, ω_k는 k 종에 대한 질량 분율, $\vec{u}$는 질량 평균 속도, $\vec{j}_k$는 k 종에 대한 확산 선속 벡터(Diffusive flux vector), R_k는 k 종의 반응 계수를 의미한다. 플라즈마 Wall에서의 전자와 전자 에너지에 대한 경계조건은 2차전자 방출을

표 1 시뮬레이션에 적용된 표면 반응식과 Sticking coefficient
Table 1 Surface reaction and sticking coefficient used in simulation

Reaction	Sticking coefficient	Reaction	Sticking coefficient
ion and excitation species	1	$H => 0.5H_2$	1
$Si => Si(s)$	0.9	$NH_2 => N(s)+H_2$	0.01
$SiH => Si(s)+0.5H_2$	0.8	$Si(NH_2)_3+0.5H_2 => SiN_2(s)+2H_2+NH_3$	0.01
$SiH_2 => Si(s)+H_2$	1	$Si(NH_2)_3+0.5H_2 => SiH(NH_2)_3$	0.04
$SiH_3 => Si(s)+1.5H_2$	0.05	$SiH(NH_2)_2 => SiN_2(s)+2.5H_2$	0.01
$SiH_3+0.5H_2 => SiH_4$	0.15	$SiH(NH_2)_2+0.5H_2 => SiH_2(NH2)_2$	0.04
$Si_2H_2 => 2Si(s)+H_2$	0.8	$SiH_2NH_2 => SiN(s)+2H_2$	0.01
$Si_2H_4 => 2Si(s)+2H_2$	0.8	$SiH_2NH_2+0.5H_2 => SiH_3NH_2$	0.04
$Si_2H_5 => 2Si(s)+2.5H_2$	0.2		

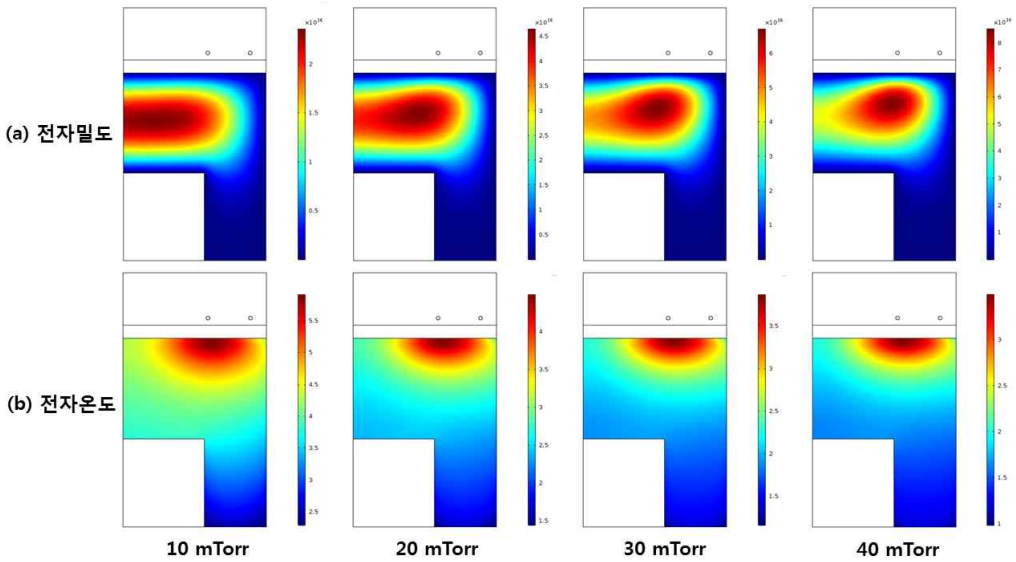

그림 2 압력 변화에 따른 (a) 전자밀도, (b) 전자온도 분포
Fig. 2 Distribution of (a) electron density and (b) electron temperature with pressure

고려하지 않으면 다음과 같이 나타낼 수 있다[11].

$$-\vec{n} \cdot \vec{\Gamma_e} = (1/4) v_{eth} n_e \tag{10}$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{\Gamma_\varepsilon} = (5/3)(v_{eth} n_e)/4 \tag{11}$$

여기서 $\vec{n}$은 법선 벡터(Normal vector)이고, v_{eth}는 열 속도(Thermal velocity)를 의미한다. 챔버 내의 혼합 가스의 유동에 대한 Navier-Stokes equation은 다음과 같이 나타내어진다.

$$\partial \vec{u}/\partial t + (\vec{u} \cdot \nabla)\vec{u} = \vec{F} - 1/\rho \nabla p + \nu \triangle \vec{u} \tag{12}$$

여기서 $\vec{u}$는 혼합 가스의 속도, $\vec{F}$는 단위 체적당 외력, p는 압력, ν는 점성 계수(Viscosity)를 의미한다. 위의 방정식들을 이용하여 2차원 축대칭 유체 시뮬레이션 모델을 완성하였으며, 전자를 포함하여 총 62종의 화학종을 고려하였고 화학 반응식은 총 218가지이다[8, 12-17]. 이온 및 여기종과 표면 반응도가 높은 일부 화학종을 포함하여 총 45가지의 표면 반응식을 적용하였으며, 표면 반응식을 적용시킨 화학종들의 Sticking coefficient를 표 1에 나타내었다[18, 19].

3. 시뮬레이션 결과 및 고찰

3.1 압력에 따른 플라즈마 특성

그림 2는 압력 변화에 따른 전자밀도와 전자온도의 변화를 나타낸다. 입력 파워는 1000 W, 가스 유량은 100 sccm, 혼합 가스 비율(N_2 88 %, NH_3 6 %, SiH_4 6 %)은 고정하고 압력을 10~40 mTorr로 변화시켰다. 압력이 증가할 경우 중성 입자의 수가 늘어

남에 따라 전자-중성기체간의 충돌횟수가 증가하게 되므로 중성 입자의 이온화가 증가하게 된다. 또한 전자의 충돌 주파수 증가로 인해 전자의 가속 시간과 거리는 감소하게 된다. 그러므로 압력 증가시 전자 밀도는 증가하게 되고, 전자 온도는 점차 감소하는 형태로 나타난다. 그림 2(a)를 보면 압력이 증가할 경우 전자 밀도가 최대가 되는 지점이 안테나 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 그림 2(b)에 나타나듯이 에너지가 높은 전자들은 안테나 바로 아래 지점에서 많이 존재하고, 전자들은 이 위치에서 생성되어 확산에 의해 챔버 전체로 퍼지게 된다. 하지만 압력이 증가하게 되면 중성 기체의 수가 증가하기 때문에 전자 이동도가 감소하게 되고, 전자의 확산이 감소하게 되므로 그림 2(a)와 같이 전자 밀도가 최대가 되는 지점이 안테나 쪽으로 이동되는 것이다.

챔버 내의 이온들의 분포는 전자 밀도 분포와 비슷한 경향을 보였으며, 시뮬레이션에 적용시킨 이온에 대한 압력 변화에 따른 챔버 내 총 수의 변화를 알아보았다. 그림 3은 압력 변화에 따른 N_x^+, H_x^+ 화학종의 총 수의 변화를 나타낸 것이다. 먼저 N_x^+ 변화를 살펴보면, 압력 증가시 N_2^+, N_3^+, N_4^+는 증가하고, N^+는 감소하는 경향을 보인다. N_2^+와 N^+는 Electron impact reaction에 의해 다음의 반응으로 주로 생성된다.

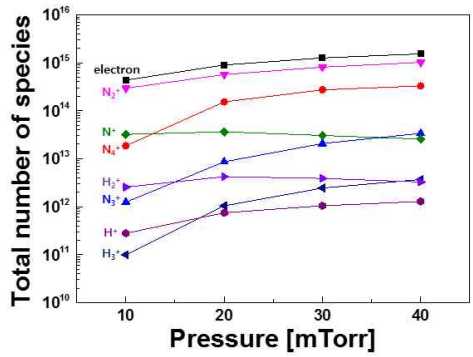

그림 3 압력 변화에 따른 N_x^+, H_x^+ 화학종 수의 변화
Fig. 3 Total number of N_x^+ and H_x^+ with pressure

$$e + N_2 \rightarrow 2e + N_2^+ \quad (V_{th} = 15.6\ eV)$$
$$e + N_2 \rightarrow 2e + N + N^+ \quad (V_{th} = 24.34\ eV)$$

압력이 증가할 경우 전체적인 전자 밀도는 증가하지만, 높은 에너지를 갖는 전자의 비율은 감소하게 된다. 따라서 높은 Threshold voltage(V_{th})를 갖는 N^+ 생성 반응이 줄어들게 되어 점차 감소하게 된다. N_3^+는 N_2^+, N^+와 N_x 중성기체간의 Charge transfer reaction에 의해 주로 생성이 되고, 압력 증가에 따른 중성기체 증가로 그 수가 증가하게 나타난다. N_4^+는 압력 증가시 그 비율이 매우 높아지는 것으로 나타났으며, 이는 다음의 N_2 여기종간의 반응에 의해 주로 생성된다[8].

$$N_2(A) + N_2(a') \rightarrow e + N_4^+$$
$$N_2(a') + N_2(a') \rightarrow e + N_4^+$$

압력 증가시 전자 에너지는 이온화보다 상대적으로 에너지가 낮은 여기종 생성 반응에 대한 손실 비율이 증가하게 되며, 이에 따라 여기종의 밀도가 높아지게 되고 N_4^+ 수의 비율은 증가하게 되는 것이다. H_x^+의 경우 NH_3, SiH_4 기체가 해리되어 생성된 H_x 중성기체와 전자간 반응에 의한 Two-step process에 의해 생성되므로 그 수가 매우 적게 나타난다.

그림 4는 압력 변화에 따른 SiH_x^+, NH_x^+ 화학종의 챔버 내 총 수의 변화를 나타낸 것이다. 그림 4(a)에 나타나듯이 10 mTorr 조건에서는 SiH_2^+가 SiH_3^+ 보다 더 높게 나타나지만, 20 mTorr 이상에서는 SiH_3^+가 더 높게 나타난다. 전자-SiH_4 중성기체간 충돌에 의한 이온의 생성율은 다른 화학종에 비해 SiH_2^+가 가장 높게 나타나며, SiH_2^+는 다음의 이온-중성기체간 반응에 의해 SiH_3^+ 생성에 관여한다.

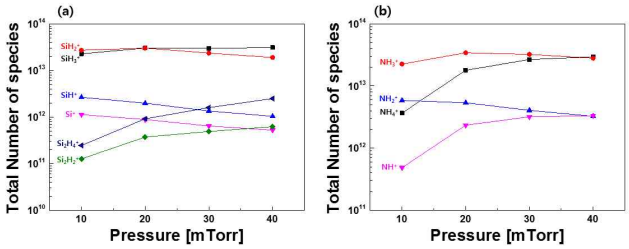

그림 4 압력 변화에 따른 SiH_x^+, NH_x^+ 화학종 수의 변화
Fig. 4 Total number of SiH_x^+ and NH_x^+ with pressure

$$SiH_4 + SiH_2^+ \rightarrow SiH_3 + SiH_3^+$$
$$H_2 + SiH_2^+ \rightarrow H + SiH_3^+$$

SiH_3^+의 경우 Eletron impact reaction 이외에 위의 반응식에 의해 생성되는 비율이 가장 높지만, 압력이 올라가 SiH_4의 밀도가 높아지면 위의 반응식에 의해 SiH_2^+와 SiH_3^+의 손실과 생성이 많아지게 되므로 SiH_3^+가 가장 높은 비율로 나타나게 된다[20]. $Si_2H_x^+$는 중성기체와 SiH_x^+와의 반응에 의해 생성이 되며, Gas phase reaction의 비율이 증가하는 압력이 높은 조건에서 그 비율은 증가하게 된다.

또한 그림 4(b)에 나타나듯이 NH_3^+의 경우 NH_2^+ 보다 더 높게 생성되는 것을 볼 수 있다. 두 이온 모두 전자-NH_3 중성 기체간 반응에 의한 생성이 가장 높지만, NH_2^+ 생성에 필요한 Threshold voltage가 더 높기 때문에 (NH_3^+ 10.2 eV, NH_2^+ 15.74 eV) NH_3^+의 밀도가 더 높게 나타난다. 압력이 높아질수록 NH_3^+와 NH_2^+의 수는 감소하는 반면에 NH^+와 NH_4^+의 수는 증가하는 것으로 나타났고, 특히 40 mTorr 이상의 압력 조건에서는 NH_4^+의 비율이 가장 높게 나타났다. NH^+와 NH_4^+는 다음의 반응식에 의해 주로 생성된다.

$$H_2 + N^+ \rightarrow H + NH^+$$
$$NH_3 + NH_2^+ \rightarrow NH + NH_4^+$$
$$NH_3 + NH_3^+ \rightarrow NH_2 + NH_4^+$$

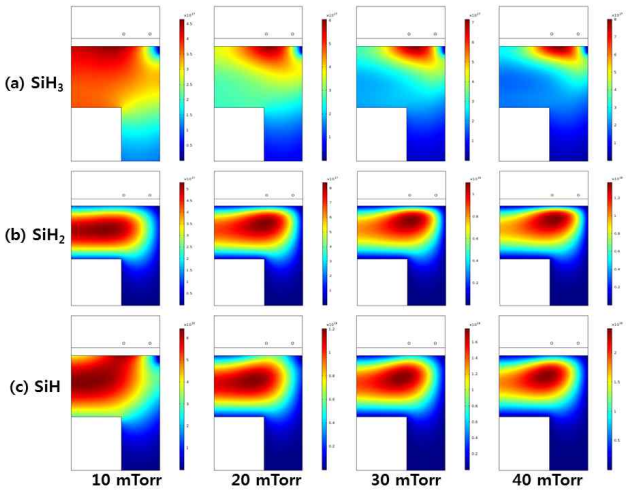

그림 5 압력 변화에 따른 (a) SiH_3, (b) SiH_2, (c) SiH 중성기체의 밀도 분포

Fig. 5 Distribution of (a) SiH_3, (b) SiH_2, (c) SiH density with pressure

압력이 증가할 경우 중성기체의 밀도가 늘어나고, 전체적인 전자 밀도도 상승하여 Electron impact reaction에 의해 생성되는 이온(SiH_3^+, SiH_2^+, NH_3^+, NH_2^+)의 수도 늘어난다. 하지만 일정 압력이상 증가할 경우, 생성된 이온과 중성기체 사이에 Gas phase reaction에 의해 생성되는 이온의 비율이 높아지게 된다. 따라서 압력을 증가시켜도 SiH_2^+, SiH_3^+, NH_3^+, NH_2^+의 수는 선형적으로 증가하지 않고 제한되는 것으로 나타났다.

SiN_x : H 박막 증착과 관련하여 많은 실험 및 시뮬레이션 연구가 이루어져 왔고, 그 결과 SiH_x, NH_x, Amino-silane($SiH_x(NH_2)_y$)와 같은 화학종이 박막 성장에 관여하는 주요 화학종으로 제시되었다[21-24]. 따라서 이온종 이외에도 위와 같은 화학종에 대한 변화를 알아볼 필요가 있다. 그림 5는 압력 변화에 따른 SiH_x 중성기체의 밀도 변화를 나타낸다. SiH_3와 SiH_2는 SiH_4-전자간 충돌에 의해 다음과 같은 반응식으로 얻어지는 것이 가장 지배적이며, 반응 비율은 다음과 같다[25].

$$e + SiH_4 \rightarrow 2H + SiH_2 \ (\fallingdotseq 83\%)$$
$$e + SiH_4 \rightarrow H + SiH_3 \ (\fallingdotseq 17\%)$$

표 1에 나타냈듯이 SiH_2와 SiH는 SiH_3에 비해 표면과의 반응성이 큰 기체들이므로, 벽면에서의 손실이 크므로 챔버 벽면에서 밀도가 낮게 나타난다. 위의 반응식에서 볼 수 있듯이 SiH_2의 해리 비율은 SiH_3 기체보다 훨씬 높지만 반응성이 큰 SiH_2는 벽면에서의 손실이 많아 SiH_3 기체의 비율이 더 높게 나타나는 것이다. SiH는 SiH_4-전자간 충돌에 의해 해리되어 생성되는 양은 매우 적으므로 electron impact reaction에 의한 생성은 무시하였으며, 주로 SiH_2^+와 전자의 Charge recombination($e + SiH_2^+ \rightarrow H + SiH$)에 의해 생성되는 것이 가장 지배적이다. 따라서 SiH는 상대적으로 SiH_2와 SiH_3에 비해서 밀도가 매우 적게 나타났다. 따라서 SiH_x 밀도 분포는 전자밀도 분포와 큰 상관관계를 가지며, 압력이 증가할수록 전자밀도 분포와 동일하게 최대 밀도 지점이 안테나 아래로 이동하는 것을 볼 수 있다.

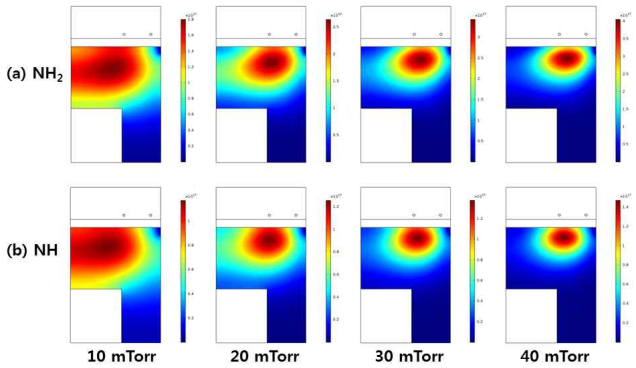

그림 6 압력 변화에 따른 (a) NH_2, (b) NH 중성기체의 밀도 분포

Fig. 6 Distribution of (a) NH_2, (b) NH density with pressure

압력이 증가할수록 밀도분포가 챔버 중앙에서 상대적으로 낮게 나타나며 혼합가스가 유입되는 지점으로 집중되는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 SiH_x 중성기체가 챔버 내에서의 머무는 시간이 늘어남에 따라 다른 중성기체와의 반응으로 Si_xH_y와 Amino-silane과 같은 화학종 형성에 관여하는 비율이 증가하기 때문이다. 즉 압력 증가로 인해 챔버 내의 기체 유속이 감소하게 되고, 그에 따라 Gas phase reaction이 증가하여 상대적으로 긴 시간에 의해 생성되는 화학종으로 치환되어 그 밀도가 감소하게 되는 것이다.

그림 6은 압력 변화에 따른 NH_x 중성기체의 밀도 변화를 나타낸다. NH_2와 NH는 NH_3-전자간 충돌에 의해 해리되어 생성되는 것이 가장 지배적이므로 NH_x 중성기체의 밀도 분포는 전자밀도 분포와 비슷한 형태로 나타난다. 또한 표 1에 나타나듯이 NH_x 중성기체는 표면과의 반응성이 낮은 기체이기 때문에 벽면으로의 손실은 거의 없지만, SiH_x 중성기체에 비해 해리되는 비율이 낮기 때문에 전체적인 밀도는 NH_x 중성기체 종이 더 낮게 나타났다. NH_2에 비해 NH로의 해리에 필요한 Threshold voltage가 더 높기 때문에 NH_2의 밀도가 더 높게 나타난다. SiH_x 분포와 마찬가지로 중성기체가 머무는 시간이 높아지는 조건에서 상대적으로 챔버 중앙쪽의 밀도가 낮게 나타났으며, 이에 따라 Amino-silane 화학종의 밀도가 높아지는 것으로 나타났다. 이는 SiN_x : H 박막 성장에 관여하는 화학종으로 알려진 SiH_x, NH_x, Amino-silane 밀도의 변화는 기체의 잔류 시간(Residence time)에 의존한다는 것을 의미한다[21].

3.2 혼합가스 비율에 따른 플라즈마 특성

혼합 가스의 비율에 따른 이온 및 중성기체 밀도 변화를 알아보기 위해 균일한 전자밀도 분포가 나타난 10 mTorr 압력 조건에서 입력 파워를 1000 W로 고정하고, 혼합가스의 비율을

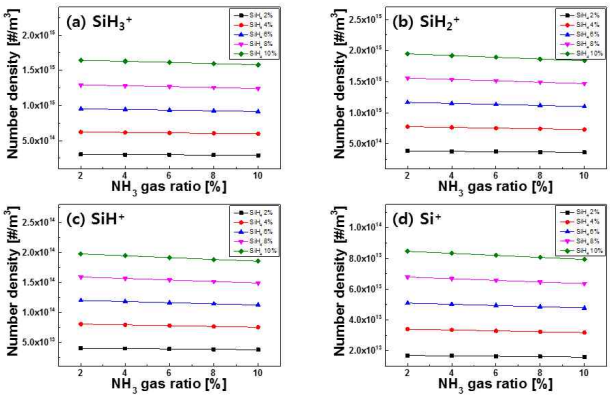

그림 7 혼합 가스 비율에 따른 (a) SiH_3^+, (b) SiH_2^+, (c) SiH^+, (d) Si^+ 밀도 변화

Fig. 7 Number density of (a) SiH_3^+, (b) SiH_2^+, (c) SiH^+, (d) Si^+ with gas mixture ratio

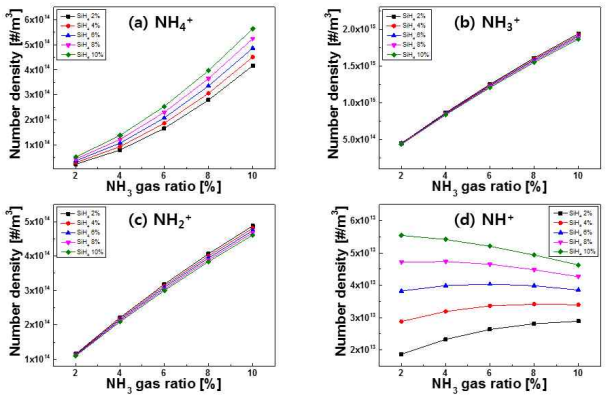

그림 8 혼합 가스 비율에 따른 (a) NH_4^+, (b) NH_3^+, (c) NH_2^+, (d) NH^+ 밀도 변화

Fig. 8 Number density of (a) NH_4^+, (b) NH_3^+, (c) NH_2^+, (d) NH^+ with gas mixture ratio

N_2(80~96 %), NH_3(2~10 %), SiH_4(2~10 %)로 변화시켜 특성 변화를 알아보았다. 혼합 가스의 비율을 달리하여도 전자, 이온 및 중성기체의 밀도 분포의 변화는 나타나지 않았으며, 전자밀도는 약 2.35 X 10^{16} m^{-3}으로 거의 변화하지 않았다. 따라서 이온 및 중성기체의 최대 밀도의 변화에 대해 나타내었다. 그림 7은 혼합가스 비율 변화에 따른 SiH_x^+에 대한 밀도 변화를 나타낸다. SiH_x^+는 Electron impact ionization에 의해 생성되는 것이 가장 지배적이므로 SiH_4의 비율이 증가할수록 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. NH_3의 비율이 증가할 경우 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 결과가 나타난 이유는 SiH_3^+, SiH_2^+, SiH^+가 다음의 반응식에 의해 NH_3와 반응하여 NH_4^+ 생성에 관여하기 때문이다.

$$SiH_3^+ + NH_3 \rightarrow SiH_2 + NH_4^+$$

$$SiH_2^+ + NH_3 \rightarrow SiH + NH_4^+$$

$$SiH^+ + NH_3 \rightarrow Si + NH_4^+$$

NH_3의 비율을 증가시킬 경우 위의 반응식으로 인한 손실이 증가하게 되므로 SiH_x^+ 밀도는 점차 감소하는 것이다. 이러한 NH_4^+의 증가는 그림 8 (a)에서 나타난다. 그림 8은 혼합가스 비율 변화에 따른 NH_x^+에 대한 밀도 변화를 나타낸다. NH_3^+와 NH_2^+는 NH_3-전자간 충돌에 의한 생성이 지배적이므로, NH_3의 비율이 증가할 경우 선형적으로 증가한다. SiH_4의 비율이 증가할 경우에는 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 SiH_4와 NH_3^+, NH_2^+ 간의 다음의 반응식에 의한 손실이 증가하기 때문이다.

$$NH_3^+ + SiH_4 \rightarrow SiH_3 + NH_4^+$$

$$NH_2^+ + SiH_4 \rightarrow NH_2 + H + SiH_3^+$$

따라서 SiH_4, NH_3이 비율이 증가함에 따라 NH_4^+의 밀도가 더욱 증가하게 되며, 두 가스의 비율이 높은 경우 NH_4^+의 비율이

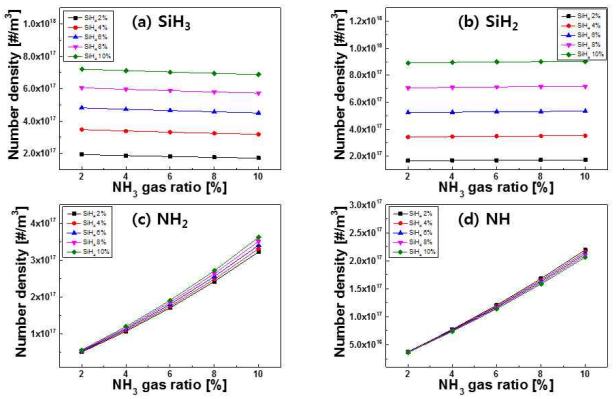

그림 9 혼합 가스 비율에 따른 (a) SiH_3, (b) SiH_2, (c) NH_2, (d) NH 밀도 변화

Fig. 9 Number density of (a) SiH_3, (b) SiH_2, (c) NH_2, (d) NH with gas mixture ratio

NH_x^+ 화학종에서 가장 높은 비율로 나타난다. NH^+는 다음의 Charge transfer reaction에 의해 생성되며, NH_3와의 반응을 통한 손실이 생긴다.

$$N^+ + H_2 \rightarrow H + NH^+$$

$$NH^+ + NH_3 \rightarrow NH + NH_3^+$$

수소를 포함하고 있는 NH_3, SiH_4의 비율이 증가함으로 인해 H_2의 밀도가 증가하게 되며, 반면에 N_2의 비율이 줄어들기 때문에 N^+ 밀도는 감소하게 된다. 하지만 NH_3 비율을 고정하고, SiH_4의 비율을 증가시킬 경우 NH^+의 밀도는 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 SiH_4의 비율을 증가시켰을 경우에 증가되는 H_2의 증가폭이 N^+의 감소폭보다 더 크기 때문이다. NH_3 비율의 증가

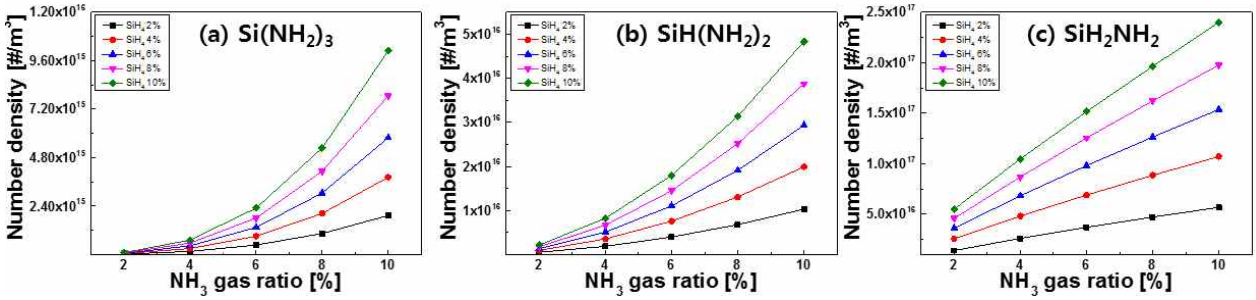

그림 10 혼합 가스 비율에 따른 (a) $Si(NH_2)_3$, (b) $SiH(NH_2)_2$, (c) SiH_2NH_2 밀도 변화

Fig. 10 Number density of (a) $Si(NH_2)_3$, (b) $SiH(NH_2)_2$, (c) SiH_2NH_2 with gas mixture ratio

는 마찬가지로 H_2의 밀도를 높이는 역할을 하게 되지만, 위의 반응식에 의해 NH^+의 손실을 증가시키는데 관여한다. 따라서 그림 8 (d)처럼 일정 밀도 이상에서 NH_3의 증가로 인해 NH^+는 감소하게 된다.

그림 9는 혼합가스 비율에 따른 SiH_x, NH_x 중성기체의 밀도 변화를 나타낸다. SiH_3와 SiH_2는 SiH_4의 비율이 증가할 때 선형적으로 증가하였으며, 이는 해리에 의한 생성이 늘어나기 때문이다. 동일한 SiH_4 비율에서 NH_3가 증가할 경우 SiH_3는 점차 감소하는 것으로 나타났고, SiH_2의 경우는 거의 비슷한 밀도를 보였다. 이를 확인하기 위해 혼합가스 비율이 변할 때 각각의 중성기체가 관여하는 반응식에 대한 반응 비율의 변화를 알아보았다. NH_3의 비율이 증가할 경우 NH_x 중성기체 밀도가 늘어나기 때문에 Amino-silane 생성에 관여하는 반응 비율이 증가하였다. 이로 인해 SiH_x 중성기체 밀도는 감소하게 되는 것이다. SiH_3와 SiH_2는 다음 반응식에 의해 H와 반응하여 서로의 생성에 관여하며, H 비율이 높으면 반응 비율 또한 높아진다.

$$H + SiH_3 \rightarrow H_2 + SiH_2 \quad (k = 1.00 \times 10^{-16}\ m^3s^{-1})$$

$$H + SiH_2 \rightarrow SiH_3 \quad (k = 1.11 \times 10^{-18}\ m^3s^{-1})$$

위의 반응식에 나타나듯이 SiH_3가 H와 반응하여 SiH_2로 치환되는 Rate coefficient가 더 크기 때문에 NH_3가 증가하여 H의 밀도가 증가하게 되면, SiH_3의 손실로 인한 SiH_2의 생성이 증가하게 된다. SiH_3와 SiH_2 모두 NH_3 비율의 증가로 인해 Amino-silane 형성에 의한 손실이 증가하지만, SiH_2는 위의 반응식으로 인해 SiH_3로부터의 생성이 증가하여 그림 9와 같은 밀도 특성을 보이는 것이다.

NH_2와 NH 역시 NH_3의 비율이 증가할 경우 선형적으로 그 밀도가 증가하는 경향을 보였다. 하지만 동일한 NH_3 비율에서 SiH_4가 증가하면 NH_2는 증가하고, NH는 감소하는 경향이 나타났다. 마찬가지로 두 기체가 관여하는 반응에 대한 반응 비율을 검증하였고, 다음의 반응식을 통해 NH 기체 다수가 NH_2로 치환되는 것으로 나타났다.

$$NH + SiH_4 \rightarrow SiH_3 + NH_2$$

SiH_4 비율이 증가하면 위의 반응식으로 인한 NH_2의 생성이 증가하는 것이 확인되었고, 따라서 그림 9와 같은 밀도 변화가 나타나게 된다. SiH_x와 NH_x 중성기체는 모두 다음의 반응식을 통해 Amino-silane 화학종 형성에 관여하게 된다.

$$NH_2 + SiH_2 \rightarrow SiH_2NH_2$$

$$NH + SiH_3 \rightarrow SiH_2NH_2$$

위의 반응식에 의해 생성된 SiH_2NH_2는 NH_2, H와 다시 반응하여 다양한 형태의 Amino-silane 화학종을 생성한다. 따라서 Amino-silane 화학종은 NH_x, SiH_x 중성기체가 많이 형성되는 조건에서 그 밀도가 높게 나타나며, 이를 그림 10에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 NH_x와 SiH_x 중성기체 밀도가 높아지는 조건에서 Amino-silane 화학종의 비율이 높게 나타나는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용 유한요소 시뮬레이션을 이용하여 $N_2/NH_3/SiH_4$ 유도 결합형 플라즈마를 모델링하고, 압력과 혼합가스 비율에 따른 이온 및 중성기체의 밀도의 변화를 분석하였다. 압력 조건에 따라서 $2.35 \sim 8.20 \times 10^{16}\ m^{-3}$ 영역의 전자밀도 분포가 나타났으며, 전자온도는 압력이 증가함에 따라 점차 감소하는 것이 나타났다. 위와 같은 혼합가스를 사용하였을 경우, 전자밀도가 최대가 되는 지점이 높은 압력 조건에서 안테나 아래로 형성되는 것이 나타났으며 이로 인해 균일도가 감소가 나타났다. 특정 압력 이상에서 SiH_3^+는 SiH_2^+보다 이온화율이 낮지만, 더 높은 비율로 형성되었으며 이는 SiH_2^+가 Charge transfer에 의해 SiH_3^+ 형성에 관여하기 때문이다. 또한 압력이 증가할수록 NH_3^+와 NH_2^+가 NH_4^+를 형성하는 반응의 비율이 증가하면서 40 mTorr 조건에서는 NH_4^+가 NH_3^+보다 더 높은 밀도를 보였다. 그리하여 Electron impact ionization에 의해 형성되는 이온들의 밀도는 제한되는 경향을 보였다. 중성기체의 밀도는 혼합가스의 잔류 시간에 영향을 받는 것이 가시화되었으며, 챔버 중앙에서의 SiH_x, NH_x 중성기체 감소는 이 잔류 시간과 관련이 있다고 할 수 있다. NH_3와 SiH_4의 비율의 변화는 Gas phase reaction에 의해 서로의 이온 및 중성기체 밀도 변화에 영향을 미치는 것으로

나타났으며, 혼합 가스 비율의 변화를 통하여 실제 공정에서 원하는 이온 및 중성기체의 비율을 조절할 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

이 논문은 한국연구재단의 이공분야 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구 결과임(NRF-2014R1A1A2057750)

References

[1] J. Yota, J. Hander, and A. A. Saleh, "A comparative study on inductively-coupled plasma high-density plasma, plasma-enhanced, and low pressure chemical vapor deposition silicon nitride films", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 18, No. 2, pp. 372-376, Mar. 2000.

[2] H. Nagel, A. G. Aberle, and R. Hezel, "Optimised antireflection coatings for planar silicon solar cells using remote PECVD silicon nitride and porous silicon dioxide", Prog. Photovolt: Res. Appl., vol. 7, No. 4, pp. 245-260, Jul. 1999.

[3] A. G. Aberle, "Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review", Prog. Photovolt: Res. Appl., vol. 8, No. 5, pp. 473-487, Sep. 2000.

[4] S. Winderbaum, F. Yun, and O. Reinhold, "Application of plasma enhanced chemical vapor deposition silicon nitride as a double layer antireflection coating and passivation layer for polysilicon solar cells", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 15, No. 3, pp. 1020-1025, May 1997.

[5] F. L. Wong, M. K. Fung, S. L. Tao, S. L. Lai, W. M. Tsang, K. H. Kong, W. M. Choy, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Long-lifetime thin-film encapsulated organic light-emitting diodes", J. Appl. Phys., vol. 104, No. 1, pp. 014509 (4pp), Jul. 2008.

[6] A. Masuda, H. Umemoto, and H. Matsumura, "Various applications of silicon nitride by catalytic chemical vapor deposition for coating, passivation and insulating films", Thin Solid Films, vol. 501, No. 1-2, pp. 149-153, Apr. 2006.

[7] M. Bavafa, H. Ilati, and B. Rashidian, "Comprehensive simulation of the effects of process conditions on plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon nitride", Semicond. Sci. Technol., vol. 23, No. 9, pp. 095023 (19pp), Aug. 2008.

[8] H. J. Kim, W. Yang, and J. Joo, "Effect of electrode spacing on the density distributions of electrons, ions, and metastable and radical molecules in $SiH_4/NH_3/N_2/He$ capacitively coupled plasmas", J. Appl. Phys., vol. 118, No. 4, pp. 043304 (18 pp), Jul. 2015.

[9] COMSOL Multiphysics Version 5.2 User Guide, Nov. 2015.

[10] A. O. Brezmes and C. Breitkopf, "Fast and reliable simulations of argon inductively coupled plasma using COMSOL", Vacuum, vol. 116, pp. 65-72, Jun. 2015.

[11] E. Gogolides and H. H. Sawin, "Continuum modeling of radio-frequency glow discharges. I. Theory and results for electropositive and electronegative gases", J. Appl. Phys., vol 72, No. 9, pp. 3971-3987, Nov. 1992.

[12] E. Tatarova, F. M. Dias, E. Felizardo, J. Henriques, M. J. Pinheiro, C. M. Ferreira, and B. Gordiets, "Microwave air plasma source at atmospheric pressure: Experiment and theory", J. Appl. Phys., vol. 108, No. 12, pp. 123305 (18 pp), Dec. 2010.

[13] F. J. Gordillo-Vazquez, "Air plasma kinetics under the influence of sprites", J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 41, No. 23, pp. 234016 (33 pp), Nov. 2008.

[14] Q. Xiong, A. Y. Nikiforov, X. P. Lu, and C. Leys, "High-speed dispersed photographing of an open-air argon plasma plume by a grating-ICCD camera system", J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 43, No. 41, pp. 415201 (10 pp), Sep. 2010.

[15] E. Tatarova, F. M. Dias, B. Gordiets, and C. M. Ferreira, "Molecular dissociation in N_2-H_2 microwave discharges", Plasma Sources Sci. Technol., vol. 14, No. 1, pp. 19-31, Feb. 2005.

[16] A. Bogaerts, "Hybrid Monte Carlo - Fluid model for studying the effects of nitrogen addition to argon glow discharges", Spectrochim. Acta Part B, vol. 64, No. 2, pp. 126-140, Feb. 2009.

[17] G. R. Nowling, S. E. Babayan, X. Yang, M. Moravej, R. Agarwal, and R. F. Hicks, "The reactions of silane in the afterglow of a helium-nitrogen plasma", Plasma Sources Sci. Technol., vol. 13, No. 1, pp. 156-163, Feb. 2004.

[18] A. Dollet, J. P. Couderc, and B. Despax, "Analysis and numerical modelling of silicon nitride deposition in a plasma-enhanced chemical vapour deposition reactor. Part I: bidimensional modelling", Plasma Sources Sci. Technol., vol. 4, No. 1, pp. 94-106, Feb. 1995.

[19] M. J. Kushner, "Simulation of the gas-phase processes in remote-plasma-activated chemical -vapor deposition of silicon dielectrics using rare gas-silane-ammonia mixtures", J. Appl. Phys., vol. 71, No. 9, pp. 4173-4189, May 1992.

[20] L. Xiang-Mei, S. Yuan-Hong, J. Wei, and Y. Lin, "The effects of process conditions on the plasma characteristic in radio-frequency capacitively coupled $SiH_4/NH_3/N_2$ plasmas: Two-dimensional simulations", Chin. Phys. B,

vol. 22, No. 4, pp. 045204 (6 pp), Apr. 2013.
[21] P. J. van den Oever, J. H. van Helden, J. L. van Hemmen, R. Engeln, D. C. Schram, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "N, NH, and NH_2 radical densities in a remote Ar-NH_3-SiH_4 plasma and their role in silicon nitride deposition", J. Appl. Phys., vol. 100, No. 9, pp. 093303 (10 pp), Nov. 2006.
[22] D. T. Murley, R. A. G. Gibson, B. Dunnett, A. Goodyear, and I. D. French, "Influence of gas residence time on the deposition of nitrogen-rich amorphous silicon nitride", J. Non-Cryst. Solids, vol. 187, pp. 324-328, Jan. 1995.
[23] J. A. Theil, S. V. Hattangady, and G. Lucovsky, "Effects of NH_3 and N_2 source gases and plasma excitation frequencies on the reaction chemistry for Si_3N_4 thin-film growth by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 10, No. 4, pp. 719-727, Jul. 1992.
[24] D. L. Smith, "Controlling the plasma chemistry of silicon nitride and oxide deposition from silane", J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 11, No. 4, pp. 1843-1850, Jul. 1993.
[25] C. Bohm, J. Perrin, and P. R. i Cabarrocas, "Ion-induced secondary electron emission in SiH_4 glow discharge, and temperature dependence of hydrogenated amorphous silicon deposition rate", J. Appl. Phys., vol. 73, No. 5, pp. 2578-2580, Mar. 1993.

저 자 소 개

서 권 상 (Kwon-Sang Seo)

1986년 7월 15일생. 2012년 부산대 공대 전자전기공학부 졸업. 2014년 동 대학원 전자전기컴퓨터공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 전자전기컴퓨터공학과 박사과정으로 재학중
Tel : 051-510-2746
Fax : 051-510-1498
E-mail : acmilan47@naver.com

김 동 현 (Dong-Hyun Kim)

1961년 1월 9일생. 1984년 부산대 공대 전기공학과 졸업. 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2001년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박). 현재 부산대 플라즈마 연구센터 연구원
Tel : 051-510-1544
Fax : 051-510-1498
E-mail : dhkim11@pusan.ac.kr

이 호 준 (Ho-Jun Lee)

1966년 10월 14일생. 1989년 서울대 공대 전기공학과 졸업. 1991년 동 대학원 전기 공학과 졸업(석사). 1996년 동 대학원 전기공학부 졸업(공박). 현재 부산대 공대 전자전기컴퓨터공학과 정교수
Tel : 051-510-2301
Fax : 051-513-0212
E-mail : hedo@pusan.ac.kr