

## TEOS/O<sub>2</sub> 플라즈마 반응기에서 미립자 성장에 대한 실험적 분석

### Experimental Analysis on Particle Growth in TEOS/O<sub>2</sub> Plasma Reactor

김 동 주\*                      김 교 선\*\*  
Kim, Dong-Joo                Kim, Kyo-Seon

---

#### Abstract

A study on the particle growth in TEOS/O<sub>2</sub> plasma was performed, and particle size and its distribution was measured by the electrical aerosol analyzer (EAA), light scattering particle size analyzer and the particle size was also determined by SEM. The effects of process variables such as total gas flow rate, reactor pressure, supplied power and initial reactant concentration on the particle growth were investigated. From the EAA results, the particle size distribution is divided into three groups of the cluster size and the small and large size particles. The particle size distribution measured by the light scattering particle size analyzer becomes bimodal, because the cluster size particles smaller than 20 nm in diameter cannot be detected by the light scattering particle size analyzer. The size of particles measured by the light scattering particle size analyzer is in good agreements with those by the SEM. Also we could understand that the particle formation is very sensitive to the changes of reactor pressure and reactant concentration. As the total gas flow rate increases, the particle size decreases because of the shorter residence time. As the reactor pressure, or the reactant concentration increases, the particle concentration increases and the particles grow more quickly by the faster coagulation between particles.

키워드 : TEOS/O<sub>2</sub> 플라즈마, EAA, 광산란 입자크기 측정기, 입자크기분포,  
입자 성장, 입자 충돌

Keywords : TEOS/O<sub>2</sub> plasma, EAA, light scattering particle size analyzer,  
particle size distribution, particle growth, particle coagulation

---

#### 1. 서론

반도체 제조 공정에 널리 이용되고 있는 플라즈마 공정에서는 미립자들이 많이 생성되고 있으며 현재의

반도체 제조 기술 수준으로 볼 때 대부분의 미립자들은 청정실 (clean room)에서 또는 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

---

\* 강원대학교 화학공학과 박사과정

\*\* 강원대학교 화학공학과 교수

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 플라즈마 내 미립자 오염에 의한 경제적 손실은 전세계적으로 막대할 것으로 추측되고 있으며, 전자부품의 최소화 및 박막화 추세에 즈음하여 미립자 오염 문제의 상대적 중요성은 더욱 증가하고 있다[1-8].

SiH<sub>4</sub> 플라즈마 공정에서의 미립자 생성과 성장 및 거동에 대해 많은 연구들이 수행되어 왔다[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 추정하였으며 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<10nm인 입자들의 입자 성장을 연구하였다. 초기 성장 단계에서 입자들은 Si<sub>n</sub>H<sub>x</sub>들의 응축에 의해 성장하고 입자 농도>10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup>부터 입자 충돌에 의해 성장하였으며 대부분의 입자들은 중성인 것으로 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]은 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 모델을 사용하여 이론적으로 분석하였다.

SiO<sub>2</sub> 막은 고집적회로 (VLSI)와 IC 칩 제작을 위한 절연막으로 사용되며 TEOS는 비부식성과 비열분해성으로 취급이 용이하다는 장점과 SiH<sub>4</sub>에 비해 독성이 적고 제조된 산화막은 좋은 균일성을 가지며 입자 생성율이 감소하는 장점들을 갖고 있어 SiO<sub>2</sub> 막 제조를 위한 전구체로서 많이 사용되고 있다[12,13]. TEOS를 전구체로한 플라즈마 화학 증착(Plasma Chemical Vapor Deposition; PCVD) 공정에 의한 양질의 SiO<sub>2</sub> 막 제조 연구는 이미 많이 수행되어왔으나 PCVD 공정에서의 미립자 오염에 대한 체계적인 연구는 아직 전무한 상태이다. 본 연구에서는 SiO<sub>2</sub> 산화막 제조를 위한 TEOS/O<sub>2</sub> 플라즈마 반응기에서 미립자 성장에 대해 실

험적으로 분석하였다. 또한 공정 변수 변화가 미립자 성장에 미치는 영향을 분석하기 위해 공정 변수로서 TEOS 농도, 반응기 내 압력, 전체 기체 공급 유량, 공급 전력 등을 변화시켰다.

## 2. 실험 방법 및 장치

실험실용 평판형 플라즈마 반응기 내에서 입자 충돌에 의한 미립자 성장을 분석하기 위한 실험 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. Figure 1에서 반응 기체는 MKS 사의 MFC를 사용하여 플라즈마 반응기 내로 정량 공급되도록 하였다. 반응기 내 두 전극에는 많은 기공이 뚫려 있어 두 전극사이에서 유체의 흐름이 plug flow가 되도록 하였다. 반응기 내 압력은 상압에서 10<sup>-3</sup> Torr까지 측정할 수 있는 BARATON® 게이지와 10<sup>-3</sup> Torr에서부터 10<sup>-9</sup> Torr까지 측정할 수 있는 SENSIVAC® cold cathode 이온 게이지로 측정하였다. 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 펌프 사이에 Throttle valve를 연결하여 BARATON® 게이지가 연결된 pressure controller에 의해 반응기 내 압력을 조절하였다. 반응기 내에서 생성된 미립자들의 입도분포 및 크기는 TSI사의 Electrical Aerosol Analyzer(EAA, Model 3030), BIC사의 Particle Sizer(Model 90plus) 및 filter를 사용하여 측정하였다. 반응기 내에 존재하는 오염물 및 미반응 기체를 제거하기 위해 N<sub>2</sub> 가스를 MKS사의 MFC를 사용하여 실험전후에 반응기 내로 흘려보냈다.

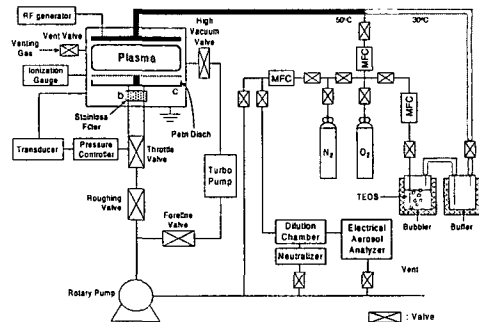


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus to analyze the particle growth in plasma reactor.

## 2.1 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)의

### 유량 조절

본 연구에서 사용한 TEOS는 Aldrich사 제품을 사용하였다. 운반 기체 및 TEOS 농도 조절을 위해 사용한 O<sub>2</sub>는 silica-gel를 통과시켜 수분을 제거한 후 filter(Gelman사, ACRO 50)를 거치게 하였으며 MFC를 사용하여 정량 공급되도록 하였다. bubbler의 온도는 heating tape에 의해 일정 온도가 유지되며 bubbler 내에 있는 TEOS는 bubbler 온도 하에서 bubbler로 유입된 O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 기체가 반응기 내로 공급되는 동안 공급 line 상에서 열손실에 의한 TEOS의 응축현상을 막기 위해 공급 line을 heating tape을 사용하여 일정 온도가 유지되도록 하였다.

## 2.2 EAA와 Particle Sizer에 의한

### 입도분포 측정

실험실용 평판형 플라즈마 반응기 내에서 성장한 미립자들의 입도분포는 EAA 및 광산란 입자크기 측정기를 이용하여 측정하였다. EAA의 측정 범위는 0.003~1  $\mu\text{m}$ 까지이며 EAA를 사용하여 on-line으로 입도분포를 측정하기 위해 반응기 밖으로 흘러나온 입자들을 neutralizer(TSI사, 3012)에 통과시켜 중성인 상태에서 diluter에 공급되게 한 후 EAA에 유입되도록 하였고 희석 기체로 N<sub>2</sub> 가스를 사용하였다.

플라즈마 반응기 내에서 입자들은 입자들에 작용하는 여러 힘들간의 균형에 의해 반응기 내에 잡혀 있으면서 입자 충돌에 의해 성장한다. 플라즈마 반응기 내에 잡혀 있는 입자들의 입도분포는 측정 범위가 0.005~3  $\mu\text{m}$ 까지인 광산란 입자크기 측정기를 이용하여 측정하였다. 플라즈마 방전을 중단한 후 입자들은 Fig. 1의 a부분에 설치된 스텐레스 filter (U.S. standard : No. 70)에 포집된다. 실험 종결 후 filter에 포집된 입자들을 수거하여 광산란 입자크기 측정기를 위한 시료로 만들었다. EAA를 사용하는 경우 스텐레스 filter를 제거한 후 실험하였다.

## 2.3 SEM에 의한 입자 크기 측정

플라즈마 반응기 내에서 성장한 입자들의 크기를 측정하기 위해 Fig. 1의 b부분에 SEM 측정용

위한 입자 포집 장치를 설치하였다. 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 크기는 SEM을 이용하여 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 토의

공정 변수 변화에 따른 미립자 성장을 분석하기 위해 공정 변수로서 전체 기체 유량(Q)은 200~1000 sccm, 반응기 내 압력(P)은 4~10 Torr, TEOS 농도([TEOS])는 0.483~0.85%, 공급 전력(P<sub>w</sub>)은 70~100 W로 변화시켰다. 본 연구에서 사용한 표준 조건으로 Q는 500 sccm, P는 8 Torr, C<sub>TEOS</sub>는 0.63%, P<sub>w</sub>는 85 W, 플라즈마 방전 시간은 5분, bubbler 온도는 30  $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

본 연구에서 사용한 플라즈마 반응기의 특성을 Fig. 2에 나타냈다. 전체 기체 유량이 200 sccm과 500 sccm인 경우 낮출 수 있는 반응기 내 압력은 약 3 Torr, 약 9 Torr 정도로 각각 나타났다. 반응기 압력이 3 Torr와 9 Torr일 때 플라즈마를 안정적으로 발생시키기 위해 필요한 최소 전력은 30 w, 90 w로 각각 측정됐다. Figure 3은 플라즈마 반응기 내에서의 입자 생성 조건을 압력과 전체 기체 유량에 따라 나타냈다. 플라즈마 반응기 내에서 미립자 오염은 반응기 내 압력과 TEOS 농도에 민감한 것을 나타내고 있다.

Figure 4는 전체 기체 유량 변화에 따른 플라즈마 반응기에서의 입도분포 변화를 EAA로 측정 한 결과이다. EAA의 결과는 플라즈마 반응기 내에서 입자들의 입도분포가 클러스터 그룹과 작은 입자그룹 및 큰 입자그룹으로 나뉘는 것을 보이고 있다. 플라즈마 방전 초기에는 입자 핵생성 반응에 의해 클러스터들이 빠르게 생성되므로 클러스터 농도가 높게 나타나고 있다. 시간이 지남에 따라 클러스터간의 빠른 충돌에 의해 작은 입자들이 생성되고 입자 충돌에 의해 작은 입자들은 성장한다. 큰 입자들이 생성된 후 작은 입자들과 큰 입자들간의 빠른 입자 충돌에 의해 큰 입자들의 크기는 증가하고 중간 크기입자들의 생성 속도는 감소하여 입도분포가 큰 입자 그룹과 작은 입자 그룹으로 나뉘고 있다. 전체 기체 유량이 감소함에 따라 입자들의 반응기 내 체류 시간은 증가하므로 입자들이 더 오랫동안 입자 충돌하여 입자들이 성장하고 있다. 본 연구의 실험 결과는 문헌에 보고된 실험 결과들과 잘 맞고 있다.

Figure 5에서는 표준 조건하에서 플라즈마 방전 시간에 따른 입도분포에 대한 광산란 입자크기 측정 결과를 나타냈다. 시간이 지남에 따라

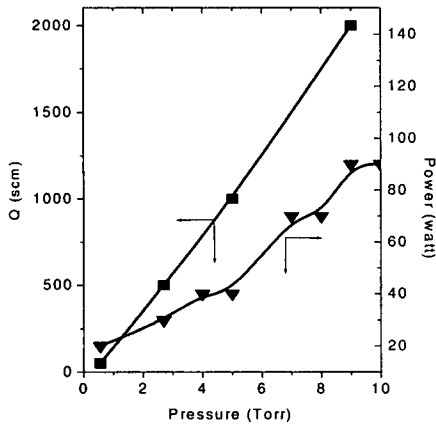


Fig. 2. The maximum total gas flow rate and the minimum discharge power for stable plasma generation-vs-reactor pressure in the plasma reactor.

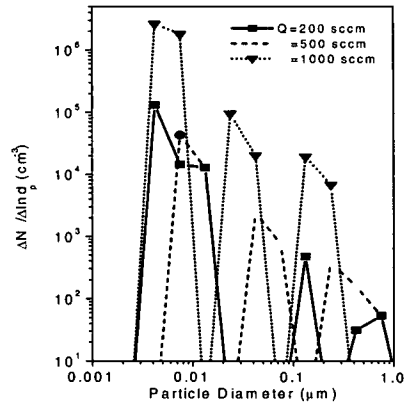


Fig. 4. Particle size distribution measured by EAA for various total gas flow rates (P=8 Torr, P<sub>w</sub>=85 W, [TEOS]<sub>0</sub>=0.63%).

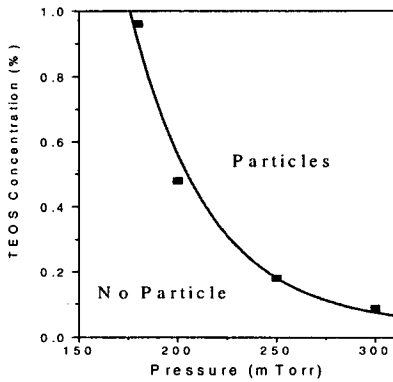


Fig. 3. Particle formation as a function of reactor pressure and initial TEOS concentration.

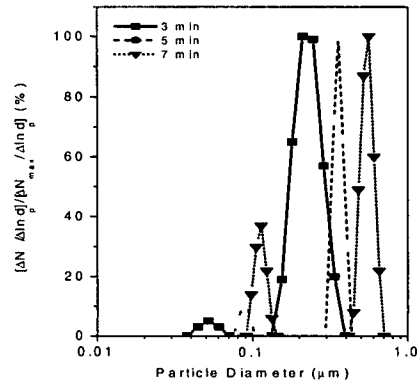


Fig. 5. Particle size distribution measured by light scattering particle size analyzer for various plasma discharge times (Q= 500 sccm, P=8 Torr, P<sub>w</sub>=85 W, [TEOS]<sub>0</sub>= 0.63%).

입자 충돌에 의해 입자들이 성장한 것을 보이고 있다. 플라즈마 반응기 내에서 성장한 입자들은 작은 입자그룹과 큰 입자그룹으로 나뉘어 존재하는 것을 보이고 있다. Figure 6에서는 표준 조건하에서 시간에 따른 광산란 입자크기 측정 결과와 SEM 결과를 비교하여 나타냈다. 광산란 입자크기 측정 결과는 각각의 입자 그룹에 대한 CMD를 나타낸다. 입자들은 입자 충돌에 의해 성장하고 있으며 SEM 결과와 광산란 입자크기 측정 결과가 잘 맞고 있다. 반응기 내 압력 변화에 따른 입도분포의 광산란 입자크기 측정 결과는 Fig. 7에 나타났다. 반응기 내 압력이 증가함에 따라 입자 생

성 속도의 증가로 입자 충돌 속도는 증가하게 되어 입자들이 빠르게 성장한 것을 보이고 있다. 본 연구에서 사용한 광산란 입자크기 측정기는 입자 크기가 20 nm 이상인 입자들에 대해 결과의 신빙성이 있으며 클러스터의 존재 여부는 보여 주지 못하고 있다. 반응기 내 압력이 4 Torr인 경우 작은 입자들의 크기가 광산란 입자크기 측정기의 측정 범위를 벗어나 광산란 입자크기 측정 결과에 나타나지 않고 있다.

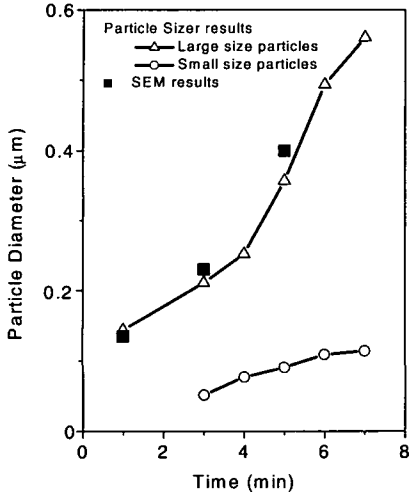


Fig. 6. Comparison of light scattering particle size analyzer results with SEM results for various plasma discharge times ( $Q=500$  sccm,  $P=8$  Torr,  $P_w=85$  W,  $[TEOS]_0=0.63\%$ ).

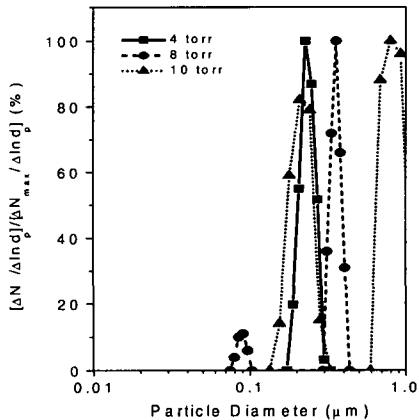


Fig. 7. Particle size distribution measured by light scattering particle size analyzer for various reactor pressures ( $Q=500$  sccm,  $P_w=85$  W,  $[TEOS]_0=0.63\%$ ).

#### 4. 결론

EAA 결과에서는 플라즈마 반응기에서 입자들의 입도분포가 3 개의 그룹(클러스터 그룹, 작은 입자 그룹, 큰 입자그룹)으로 나뉘었으며 광산란

입자크기 측정 결과에서는 입자들이 작은 입자 그룹과 큰 입자 그룹으로 나뉘어 존재하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 사용한 EAA와 광산란 입자크기 측정기의 실험 결과는 문헌에 발표된 실험 결과들과 잘 맞았으며 광산란 입자크기 측정 결과로부터 플라즈마 반응기 내에서 성장한 입자들의 존재 여부를 쉽게 확인할 수 있었다. 전체 기체 유량이 증가함에 따라 입자들의 반응기 내 체류시간 감소로 입자들의 크기는 감소하였다. 반응기 내 압력이 증가함에 따라, 반응기 기체 농도가 증가함에 따라 입자 생성 속도의 증가로 입자들은 더 빠르게 성장하였다.

#### 참고 문헌

- [1] A. A. Howling, L. Sansonnens, J.-L. Dorier and Ch. Hollenstein, J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 26, p. 1003, 1993.
- [2] C. Courteille, Ch. Hollenstein, J.-L. Dorier, P. Gay, W. Schwarzenbach, A. A. Howling, E. Bertran, G. Viera, R. Martins and A. Macarico, 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, 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, J. Vac. Sci. Technol., Vol. A14, p. 540, 1996.
- [5] Y. Watanabe, Plasma Phys. Control. Fusion, Vol. 39, p. A59, 1997.
- [6] T. Fukuzawa, S. Kushima, Y. Matsuoka, M. Shiratani and Y. Watanabe, J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 7, p. 3543, 1991.
- [7] U. Kortshagen and U. Bhandarkar, Phys. Rev. E, Vol., 60, No. 1, p. 887, 1999.
- [8] M. A. Childs and A. Gallagher, J. Appl. Phys., Vol. 87, p. 1076, 2000.
- [9] D.-J. Kim and K.-S. Kim, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 36, p. 4989, 1997.
- [10] D.-J. Kim and K.-S. Kim, Aerosol Sci. Technol., Vol. 32, p. 293, 2000.
- [11] K.-S. Kim and D.-J. Kim, J. Appl. Phys. Vol. 87, p. 1, 2000.
- [12] Lee, J. H., Kim, D. S. and Lee, Y. H., 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., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p. 4226, 1999.