

실란 펄스 플라즈마 공정에서의 화학농도 변화

Changes of Chemical Concentrations during Pulsed Plasma Process of Silane

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

Abstract

We investigated numerically the evolutions of several chemical species which are important for film growth and particle generation in the pulsed SiH_4 plasmas. During the plasma-on, the SiH_x concentration increases with time mainly by the generation reaction from SiH_4 , but, during the plasma-off, decreases because of the hydrogen adsorption reaction. During the plasma-on, the concentrations of negative ions increase with time by the polymerization reactions of negative ions and those become almost zero in the sheath regions because of the electrostatic repulsion. During the plasma-off, the concentrations of negative ions decrease with time by the neutralization reactions with positive ions and some negative ions can diffuse toward the sheath regions because there is no electric field inside the reactor. The polymerized negative ions of higher mass can be reduced successfully by using the pulsed plasma process.

키워드 : 펄스 플라즈마, SiH_4 플라즈마 화학반응, 음이온의 중합반응,
수소화된 비정질 규소 박막

Keywords : *pulsed plasmas, SiH_4 plasma chemical reactions,
polymerization of negative ions, a-Si:H thin film*

1. 서론

태양전지, 영상 센서, TFT 등에 널리 사용되고 있는 수소화된 비정질 규소 박막(a-Si:H)은 반도체 공정 중에 널리 사용되고 있는 플라즈마 공정에 의해 제조할 수 있다[1-3]. 양질의 비정질 규소 박막 제조를 위해서는 재료나 소자의 성능을 저하시키지 않고 박막 증착 속도를 증가시켜야 하

는데 반도체 공정 중 박막 제조를 위한 a-Si PCVD 반응기에서는 1-3 Å/s의 느린 속도로 박막을 성장시키고 있다. 일반적으로 플라즈마 공정에서 단순히 공급 전력을 증가시켜 증착 속도를 높이는 경우 나노크기에서 마이크론 크기를 가지는 입자들이 생성되어 플라즈마 반응기를 오염시키며 반도체 소자 및 반응기 효율성 등을 저하시키는 것으로 알려져 있다[2-4].

최근 연구에 의하면 펄스 플라즈마 공정에서는 반복적인 plasma-on/-off로 수 나노크기의 클러스터가 생성되기 어려워 플라즈마 반응기내에서 미립자 생성이 상당히 억제되고 양질의 비정질 규소 박막을 높은 증착 속도로 제조할 수 있음이 보고

* 강원대학교 화학공학과 박사후 과정, 공학박사
** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

된 바 있다[5-9]. 또한 펄스 플라즈마 공정을 사용하여 비정질 규소[2,3,9], 결정질 규소[2,3], 열화티타늄[10], 수소화된 비정질 탄화규소(a-SiC:H)[11], 다이아몬드[12], 산화규소(SiO₂)[13], 불소수지[14] 등과 같은 초미세 박막을 15 A/s까지의 증착 속도로 제조할 수 있다.

펄스 플라즈마 공정을 이용한 양질의 박막 제조에 대한 연구는 많이 수행되어 왔으나 플라즈마 반응기 내에서의 미립자 성장과 관련한 플라즈마 화학에 대한 체계적인 연구는 아직 미비한 상태이다. 본 연구에서는 SiH₄ 플라즈마 반응기에서 화학종에 대한 물질수지식에 플라즈마 화학반응, 유체 대류, 확산 및 전기적 이동 (electrical migration) 등의 영향을 고려하여 plasma-on/-off 동안 화학종들의 농도분포 변화를 분석하였다.

2. 이론적 배경

본 연구에서 사용한 펄스 플라즈마 반응기의 개략도는 Fig. 1과 같다. 플라즈마 방전을 일으키기 위한 두 전극은 직경이 10 cm이고 두 전극간의 거리는 30 cm이다. 두 전극은 많은 기공을 가지고 있어 공급 기체는 두 전극을 통과하도록 하였다. 공급 기체는 powered electrode에서 grounded electrode로 흐르며 반응기 내 유체의 흐름을 1-dimension plug flow로 가정하여 반응기 내의 momentum balance 식을 무시하였다.

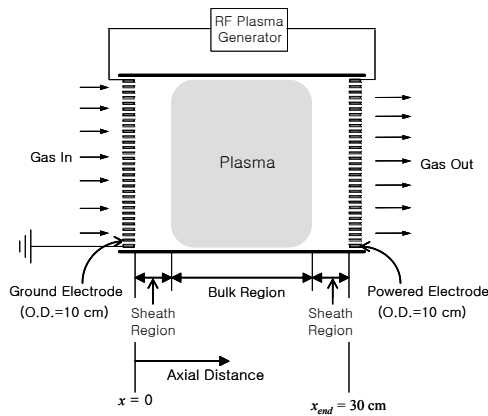
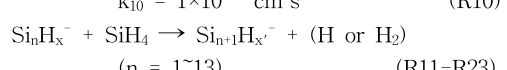
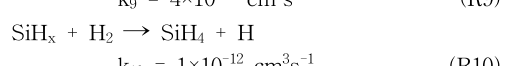
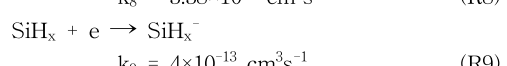
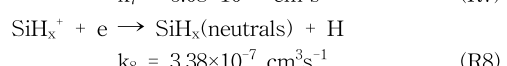
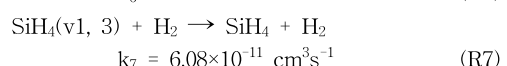
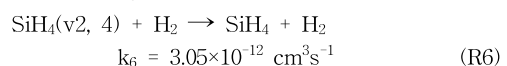
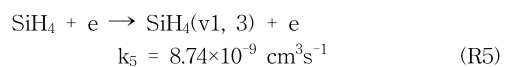
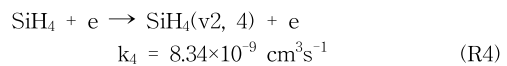
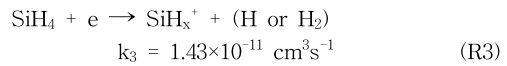
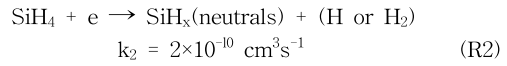
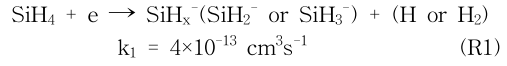


Fig. 1 Schematic of the silane pulsed plasma reactor for modeling.

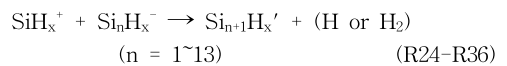
2.1 펄스 SiH₄ 플라즈마 화학반응

본 연구에서는 SiH₄ 펄스 플라즈마 공정에서의 플라즈마 화학을 분석하기 위해 음이온을 입자 생성을 위한 전구체로 가정하고 음이온 클러스터들

의 성장 반응에 중요하게 관련된 31개의 화학종들과 36개의 화학 반응식들을 다음과 같이 고려하였다.



$$(k_{11} = 10^4 \text{ s}^{-1}, k_{12} = 2.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}, k_{13} = 2.8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}, k_{14} = 3.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}, k_{15} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}, k_{16} \sim k_{23} = 4 \times 10^3 \text{ s}^{-1})$$



$$(k_{24} = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, k_{25} = 1.25 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, k_{26} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, k_{27} = 1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, k_{28} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, k_{29} \sim k_{36} = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})$$

플라즈마 방전기간 동안(t_{on}) SiH₄은 고 에너지를 갖는 전자와 충돌하여 중성 라디칼 (SiH_x, x=2,3), 양이온(SiH_x⁺, x=2,3), 음이온(SiH_x⁻, x=2,3) 등을 생성한다. 음이온들(Si_nH_x⁻, n≥1)은 SiH₄과 반응하여, 즉 음이온의 중합반응 (R11-R23)에 의해 음이온 클러스터로 성장한다. monosilane 음이온(SiH_x⁻)은 양이온과 반응(R24)하여 중성 라디칼을 생성한다. 플라즈마 방전이 중단되자마자 전자는 ambipolar 확산과 electron-attachment 반응에 의해 대부분 소멸되며 플라즈마 방전이 중단된 기간 동안(t_{off}) 양이온과 음이온들(Si_nH_x⁻, n≥1)은 빠른 중성화반응(R24-R36)에 의해 플라즈마 반응기 내에서 소모된다. 플라즈마 화학 반응식 (R1-R36)

에 대한 속도 상수 (k_1 - k_{36})는 문헌에 의해 발표된 값들을 참조하였다[15-18]. 플라즈마 화학 반응식 R1-R10와 R24-R36은 2차 반응들이므로 속도 상수 (k_1 - k_{10} , k_{24} - k_{36})의 단위는 cm^3/s 이다. Howling 등[19-21]은 R11-R23을 실란의 농도가 일정하고 음이온의 농도에 대하여 준 1차 반응으로 가정하여 얻은 실험 결과를 발표하였으며 속도 상수 (k_{11} - k_{23})의 단위는 cm^3/s 이다. 본 연구에서는 SiH_4 농도가 반응기 길이에 따라 변화하며 음이온의 중합반응에 SiH_4 농도 변화를 고려하기 위해 R11-R23의 속도 상수로 실험 결과 값에 실란의 농도로 나눈 값을 사용하였다. 전자와의 충돌에 의한 반응은 플라즈마 방전기간 동안만 일어나며 중성 분들과 라디칼들 간의 반응은 플라즈마 방전기간 및 방전 중단 기간 동안에 일어난다. R11-R23의 속도 상수는 연속 플라즈마 방전 공정에서 음이온의 중합반응이 주반응임을 가정하여 얻은 실험 결과이며 본 연구에서는 t_{on} 동안에만 R11-R23을 고려하였다. 한편, 음이온과 양이온간의 중성화 반응(R24-R36)은 t_{on} 동안에 일어날 수 있는 주반응이며 이들 반응의 속도상수는 R11-R23의 속도상수에 비례하는 것으로 가정하여 계산하였다.

2.2 화학종들의 물질수지식

본 연구에서 사용한 반응기 모델식은 일반적으로 비교적 계산 시간이 적게 드는 fluid approach 방법을 사용하였다. 플라즈마 방전이 일어나는 동안 전자 농도와 에너지는 반응기 내에서 일정하며 플라즈마 반응기 내 전기장은 시간에 따른 변화를 무시하고 두 전극간 거리만의 함수로 가정하였다[15-17].

펄스 플라즈마 반응기에서의 플라즈마 화학을 분석하기 위해 반응기내 유체의 흐름은 일정하고 반경방향으로의 농도 분포는 일정하다고 가정하여 화학종에 대한 물질수지식을 식 (1)과 같이 표현하였다[15-17].

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^{36} \alpha_{ij} (RXN)_j - \nabla(u_s N_i - \delta_i \mu_i E N_i - D_i \nabla N_i) \quad (i = 1-31) \quad (1)$$

식 (1)에서 오른쪽 첫 번째 항은 플라즈마 화학 반응의 영향, 두 번째 항은 유체 대류의 영향, 세 번째 항은 전기장에 의한 화학종들의 electric migration 영향, 네 번째 항은 확산의 영향을 각각 나타낸다. α_{ij} 는 stoichiometric constant를 나타내며 u_s 는 반응기 내에서의 유체 속도를 나타낸다. 화학종, i 에 대한 확산 계수, D_i 는 Chapman-Enskog equation을 이용하여 계산하였

다[22].

$$D_i = 1.858 \times 10^{-3} T^{3/2} \left[\frac{(1/M_A + 1/M_B)}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \right]^{1/2} \quad (2)$$

식 (2)에서 T , M_i , p 는 반응기 온도, 화학종 i 의 무게, 반응기 압력을 각각 나타내며 σ_{AB} 와 Ω_D 는 harmonic Lennard-Jones characteristic length, diffusion collision integral를 각각 나타낸다. δ_i 는 화학종이 양이온일 때는 1, 음이온일 때는 -1, 중성이온일 때는 0의 값을 가지며 화학종 i 의 electric migration coefficient, μ_i 는 Einstein relationship으로 다음과 같이 표현된다[23].

$$\mu_i = \frac{q D_i}{k_B T} \quad (3)$$

식 (3)에서 q , k_B 는 전하량과 Boltzmann 상수를 각각 나타낸다. 전기장의 세기(E)는 시간 평균값을 사용하였으며 플라즈마 방전기간 동안(t_{on})에는 저압 플라즈마에서 적용될 수 있는 Child-Langmuir 식을 사용하여 sheath 영역에서의 전기장을 다음과 같이 길이의 함수로 표현된 식을 사용하였다[15-17].

$$E = E_{\text{pos}} \left[1 - \left(\frac{x}{x_{\text{pos}}} \right)^{1/3} \right] \quad \text{for } 0 \leq x \leq x_{\text{pos}} \quad (4)$$

$$E = 0 \quad \text{for } x_{\text{pos}} \leq x \leq x_{\text{neg}} \quad (5)$$

$$E = E_{\text{neg}} \left[1 - \left(\frac{x_{\text{end}} - x}{x_{\text{end}} - x_{\text{neg}}} \right)^{1/3} \right] \quad \text{for } x_{\text{neg}} \leq x \leq x_{\text{end}} \quad (6)$$

식 (4)에서부터 (6)까지 x_{pos} 와 x_{neg} 는 두 쉬스 경계의 위치를 각각 나타내며 x_{end} 는 두 전극간의 거리를 나타내고 E_{pos} 와 E_{neg} 는 두 전극에서의 최대 전기장의 세기를 각각 나타낸다. 플라즈마가 방전하는 동안(t_{on}) 두 전극 근처에서는 전자와 양이온간의 농도 차이에 의해 공간 전하가 발생하여 쉬스 영역이 생성되며 본 연구에서는 쉬스 영역의 길이를 2 cm로 가정하였다. 일반적으로 플라즈마 방전이 중단되면 수십 μs 내에서 반응기 내의 공간 전하는 0 값에 도달하여 두 전극사이에서의 전기장의 세기(E)는 0이 된다[24]. 본 연구에서 수십 μs 내에서 일어난 음이온과 양이온의 전달 현상이 t_{on} (~수 ms)과 t_{off} (~수 ms) 기간 동안 음이온과 양이온의 농도분포 변화에 미칠 영향은 미비할 것으로 판단된다. 따라서 플라즈마 방전이 중단되자

마자 두 쉬스 영역에서의 전기장의 세기는 0의 값을 가지고 플라즈마 방전 기간 동안의 전기장의 세기는 식(4)-(6)에 의해 계산하였다. 두 전극 표면에서의 경계조건으로 양이온, 음이온, 라디칼 등의 sticking coefficient를 1, 0, 0.15로 각각 가정하였다. 화학종에 대한 물질수지식 (식 (1)-(6))을 상미분 방정식의 solver인 VODPK subroutine을 이용하여 풀었다.

3. 결과 및 토론

펄스 실란 플라즈마 반응기에서 시간에 따른 플라즈마 화학의 변화를 분석하기 위해 전체 기체 유량, 반응기 압력, 반응기내 온도(T), 두 전극에서의 전기장 세기(E_{pos} , E_{neg})를 100 sccm, 0.2 Torr, 300 K, ± 100 V/cm로 각각 사용하였다. 플라즈마 방전 기간(t_{on})과 방전 중단 기간(t_{off})으로는 0.01 s, 0.02 s를 각각 사용하였다. 플라즈마 공정에서 전자 농도는 플라즈마 조건에 따라 10^9 - 10^{11} #/cm³의 값을 가지며 본 연구에서는 10^{10} #/cm³로 하였다 [15-17].

Fig. 2에는 (a) plasma-on 시간 동안과 (b) plasma-off 시간 동안의 SiH₄ 농도 변화를 반응기 길이에 따라 나타냈다. Fig. 2(a)에서 시간이 지남에 따라 플라즈마 화학반응(R1-R5)에 의해 소모되는 SiH₄의 양은 증가하므로 SiH₄ 농도가 감소하고 있다. $t = 0.01$ s(t_{on})일 때 SiH₄의 농도가 동일 조건에서 연속 플라즈마 방전을 사용하였을 때 정상 상태에 도달한 SiH₄ 농도에 거의 접근하고 있다. 플라즈마 방전이 중단되면서부터 전자와의 충돌에 의한 SiH₄의 소모 반응은 중단되므로 플라즈마 반응기 내에서의 SiH₄의 농도는 시간이 지남에 따라 증가하여 $t = 0$ s일 때 초기 SiH₄ 농도에 접근하고 있음을 Fig. 2(b)에 보여주고 있다. 시간 변화에 따른 SiH_x의 농도 분포를 (a) plasma-on 시간 동안과 (b) plasma-off 시간 동안에 따라 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)에서 plasma-on 시간 동안, SiH_x 라디칼은 플라즈마 화학(R2)에 의해 생성되므로 시간이 증가함에 따라 반응기 내에서의 SiH_x 농도가 증가하고 있다. 반응기 내에서 생성된 SiH_x들은 두 전극방향으로의 확산에 의해 벌크 플라즈마 영역에서의 농도가 두 전극에서보다 높게 나타나고 있다. 또한, 반응기 입구에서 출구로 작용하는 유체 대류의 영향으로 반응기 출구에서의 SiH_x 농도가 반응기 입구에서보다 높게 나타나고 있다. Fig. 3(b)에서 plasma-off 시간 동안 플라즈마가 꺼짐에 따라 플라즈마 화학에 의한 SiH_x 라디칼들의 생성은 중단되고 SiH_x의 소모 반응, R10 과 확산 및 유체 대류의 영향으로 시간

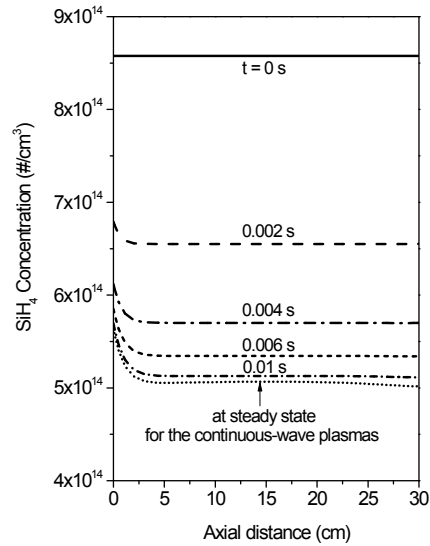


Fig. 2(a) Evolution of SiH₄ concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on ($t_{on} = 0.01$ s).

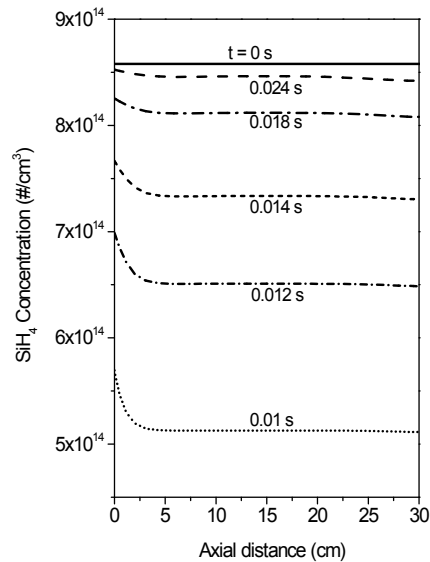


Fig. 2(b) Evolution of SiH₄ concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off ($t_{on} = 0.01$ s, $t_{off} = 0.02$ s).

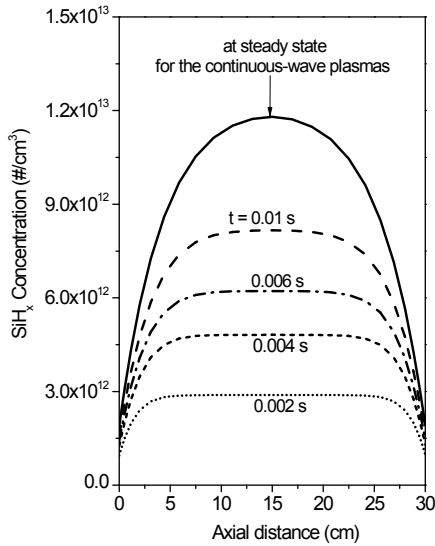


Fig. 3(a) Evolution of SiH_x concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on ($t_{\text{on}} = 0.01$ s).

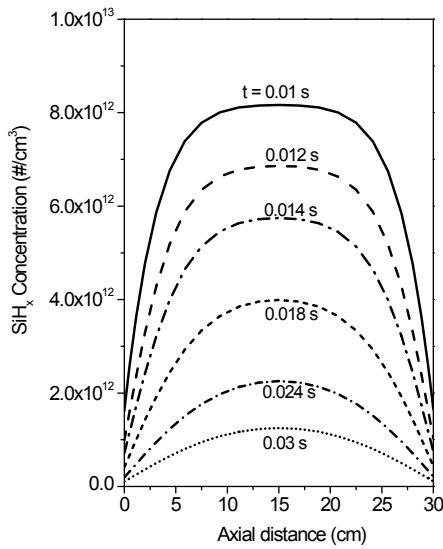


Fig. 3(b) Evolution of SiH_x concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off ($t_{\text{on}} = 0.01$ s, $t_{\text{off}} = 0.02$ s).

이 지남에 따른 반응기 내에서 SiH_x 들의 농도는 감소하고 있다.

Fig. 4(a)와 (b)에는 plasma-on 시간과 plasma-off 시간 동안 SiH_x^+ 이온들의 농도 변화를 시간에 따라 각각 나타냈다. Fig. 4(a)에서 플라즈마 방전 시작 초기에는 SiH_x^+ 의 생성반응(R3) 속도가 소모반응(R8, R24-R36) 속도보다 빠르므로 SiH_x^+ 이온이 빠르게 생성되어 $t = 0.002$ s에서 SiH_x^+ 이온의 농도가 높게 나타나고 있다. 시간이 지남에 따라 SiH_x^+ 의 소모속도가 생성속도보다 빨라지면서 $t = 0.004$ s 이후 SiH_x^+ 이온의 농도가 감소하는 것을 보이고 있다. $t = 0.01$ s(t_{on})일 때 SiH_x^+ 농도는 연속 플라즈마 방전에서의 SiH_x^+ 농도에 거의 접근한 것을 보이고 있다. plasma-on 시간 동안, 두 쉬스 영역에서의 전기장의 영향으로 두 전극에 가까울수록 두 전극쪽으로 작용하는 electrical migration 속도는 증가하여 electrical migration에 의해 두 전극 방향으로 SiH_x^+ 이온이 아주 빠르게 손실되므로 벌크 플라즈마 영역에서 SiH_x^+ 이온의 농도는 높게 나타나고 있으며 두 쉬스 영역에서의 SiH_x^+ 이온 농도는 0에 접근하고 있다. 플라즈마가 중단됨과 동시에 플라즈마 화학에 의한 SiH_x^+ 이온의 생성은 중단되고 전자와의 빠른 재결합 반응에 의해 SiH_x^+ 이온이 약 2.15×10^{10} #/cm³에서 1.15×10^{10} #/cm³로, 즉 전자농도만큼 매우 빠르게 감소한 것을 Fig. 4 (a)와 (b)에 보이고 있다. 플라즈마 방전의 중단이후 플라즈마 방전시간 동안 생성된 음이온들과의 중성화반응(R24-R36)에 의해 SiH_x^+ 이온이 소모되므로 시간이 지남에 따라 SiH_x^+ 이온 농도는 감소하고 있다. 또한 플라즈마가 중단됨에 따라 반응기 내 모든 영역에서의 전기장 세기는 0이 되므로 플라즈마 반응기에서 SiH_x^+ 이온의 전달 현상에 중요하게 영향을 미치는 electrical migration의 속도는 0이 된다. 따라서 두 전극쪽으로 작용하는 확산의 영향으로 벌크 플라즈마 영역에 있던 SiH_x^+ 이온들이 두 쉬스 영역으로 이동하므로 두 쉬스 영역에서도 상당량의 SiH_x^+ 이온들이 존재하는 것을 보이고 있다.

Fig. 5부터 7까지는 plasma-on 시간과 plasma-off 시간 동안 Si_6H_x , Si_{10}H_x , Si_{13}H_x 등의 농도 분포를 시간에 따라 각각 나타낸다. plasma-on 시간동안(Fig. 5(a), 6(a), 7(a)), 시간이 지남에 따라 음이온 중합 반응에 의해 음이온들의 농도는 증가하고 있다. 또한 두 전극에서 작용하는 전기적인 반발력에 의해 두 쉬스 영역에 있는 음이온들은 electrical migration과 확산 등이 균형을 이루고 있는 두 쉬스 경계로 밀리게 되어 두 쉬스 영역에서 음이온들의 농도는 0에 접근하고 있으며 두 쉬스 경계에서 음이온들의 농도는 peak를 보이고 있다. 유체 대류의 영향으로 유체가 흐

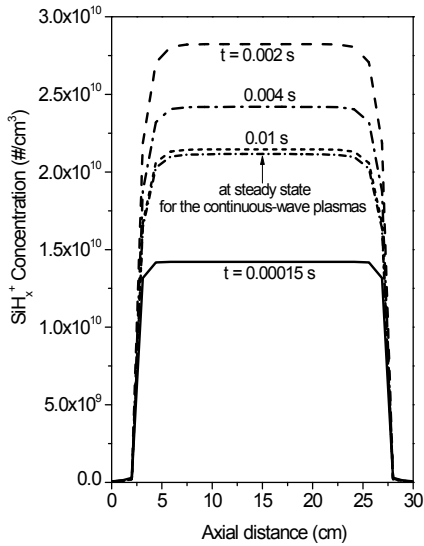


Fig. 4(a) Evolution of SiH_x^+ concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on ($t_{\text{on}} = 0.01$ s).

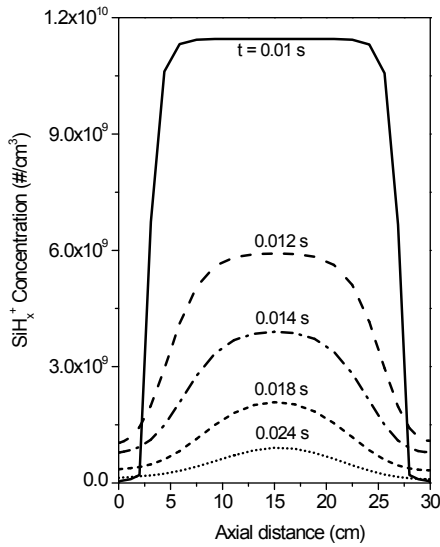


Fig. 4(b) Evolution of SiH_x^+ concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off ($t_{\text{on}} = 0.01$ s, $t_{\text{off}} = 0.02$ s).

르는 방향으로 음이온들이 밀리게 되므로 상류 쉬스 경계 ($x \approx 3$ cm)에서 음이온들의 농도가 하류 쉬스 경계 ($x \approx 32$ cm)에서보다 낮게 나타나고 있다. 연속 플라즈마 방전의 경우 음이온의 농도 분포가 정상 상태에 도달한 시간은 $t = 0.03$ s ($=t_{\text{on}}+t_{\text{off}}$) 이후여서 음이온 중합 반응에 의한 음이온들의 생성 양은 $t = 0.01$ s 일 때보다 증가한다. 따라서 정상 상태에 도달한 음이온들의 농도가 펄스 플라즈마에서보다 높게 나타나고 있고 더 장시간 동안의 유체 대류의 영향으로 두 쉬스 경계에서의 농도차가 $t = 0.01$ s 일 때보다 더 큰 것을 보여주고 있다. Fig. 5(b), 6(b), 7(b)에서 플라즈마 방전 중단 이후 음이온은 양이온과의 중성화 반응에 의해 소모되므로 시간이 지남에 따라 음이온들의 농도는 감소하고 있다. t_{off} 기간 동안 반응기 내에서의 전기장의 세기는 0이 되므로 유체 대류와 확산에 의해 두 쉬스 경계에 있던 음이온들은 두 쉬스 영역과 반응기 중앙으로 이동한다. 따라서 두 쉬스 영역에서도 음이온들이 존재하는 것을 보여주고 있고 유체 대류의 영향으로 하류 쉬스 영역에서의 음이온 농도가 상류 쉬스 영역에서보다 높게 나타나고 있다. Si 원자 숫자가 증가할수록 D_i (Eq. (2))와 μ_i (Eq. (3))의 감소로 확산과 electrical migration의 영향은 감소하게 되고 상대적으로 유체 대류의 영향이 증가하게 되어 유체의 흐르는 방향으로 끌리는 음이온들의 양이 증가하게 된다. 따라서 상류 쉬스 영역에서의 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 의 농도가 가장 작고 하류 쉬스 영역에서는 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 의 농도가 가장 높게 나타나고 있다.

Fig. 8에는 반응기 중앙과 쉬스 영역에서 Si_6H_x^- 와 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 의 농도를 펄스 플라즈마에서의 경우와 연속 플라즈마에서의 경우를 비교하여 시간에 따라 나타냈다. Fig. 5와 7에서처럼 plasma-on 기간 동안, 음이온 중합 반응에 의해 Si_6H_x^- 이 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 보다 빨리 생성되므로 Si_6H_x^- 농도가 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 농도보다 빠르게 증가하고 있고 쉬스 영역에서 음이온들의 농도는 전기적인 반발력에 의해 낮게 나타나고 있다. plasma-off 기간 동안에는 양이온과의 중성화 반응에 의해 함께 감소하고 있고 확산과 유체 대류의 영향으로 쉬스 영역에서의 음이온들의 농도는 반응기 중앙에서보다 높게 나타나고 있다. 연속 플라즈마 방전의 경우 기준 조건에서 플라즈마 방전을 시작한 후 $t = 0.03$ s부터 음이온들의 농도분포가 정상 상태에 도달하고 있다. $t = 0.03$ s에서 2번째 플라즈마 방전이 시작되면서부터 반응기 중앙에서의 음이온 농도는 증가하고 있고 전기적인 반발력에 의해 쉬스 영역에 있던 음이온들은 다시 벌크 플라즈마 영역으로 밀리게 되므로 쉬스 영역에서의 음이온 농도는 급격하게 감소하고 있다. t_{on} 과 t_{off} 의 끝에서 Si_6H_x^- 농도는 연속 플라즈마 방전에서 정상상태에 도달한

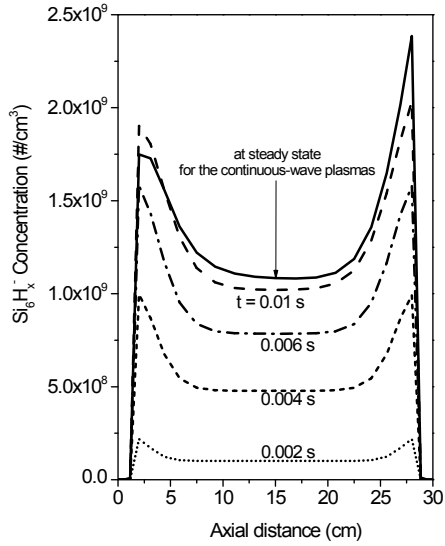


Fig. 5(a) Evolution of Si_6H_x^- concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on ($t_{\text{on}} = 0.01$ s).

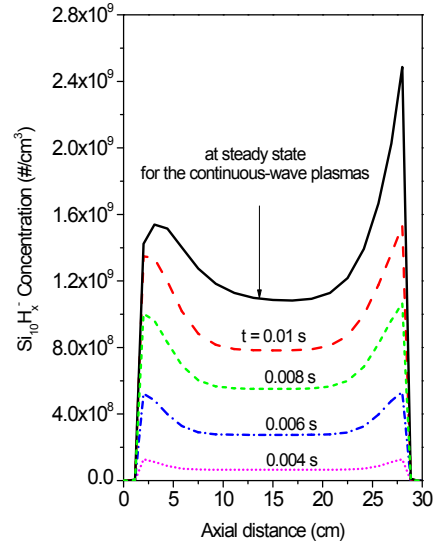


Fig. 6(a) Evolution of $\text{Si}_{10}\text{H}_x^-$ concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on ($t_{\text{on}} = 0.01$ s).

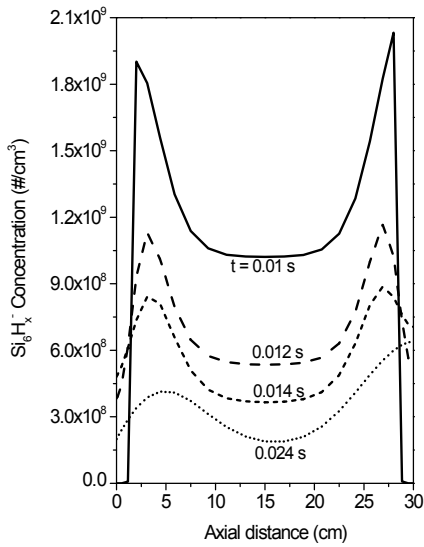


Fig. 5(b) Evolution of Si_6H_x^- concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off ($t_{\text{on}} = 0.01$ s, $t_{\text{off}} = 0.02$ s).

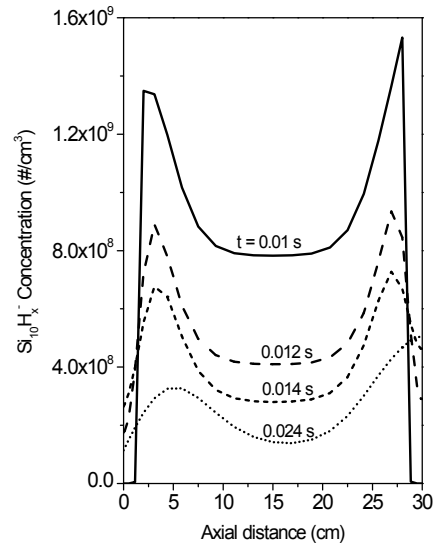


Fig. 6(b) Evolution of $\text{Si}_{10}\text{H}_x^-$ concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off ($t_{\text{on}} = 0.01$ s, $t_{\text{off}} = 0.02$ s).

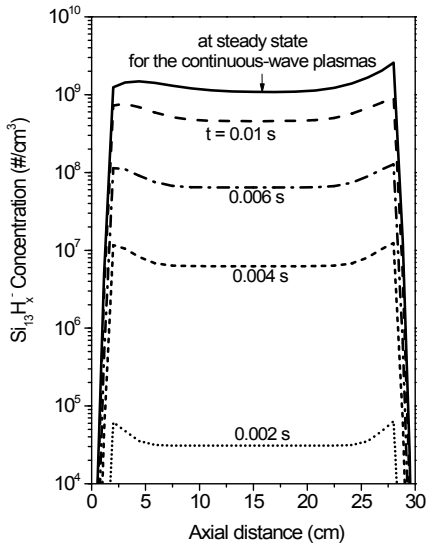


Fig. 7(a) Evolution of $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-on ($t_{\text{on}} = 0.01$ s).

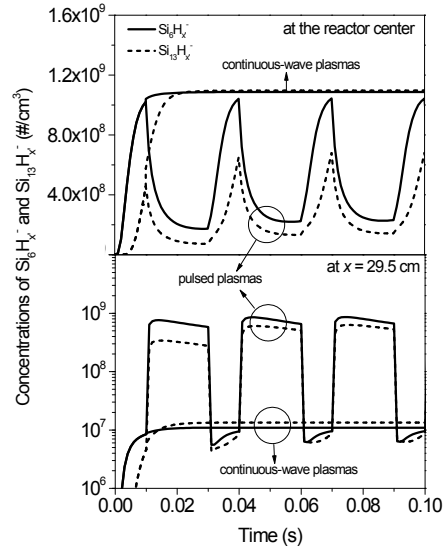


Fig. 8 Evolution of Si_6H_x^- and $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ concentration profiles at the reactor center and at $x = 29.5$ cm for the pulsed and continuous-wave plasmas ($t_{\text{on}} = 0.01$ s, $t_{\text{off}} = 0.02$ s).

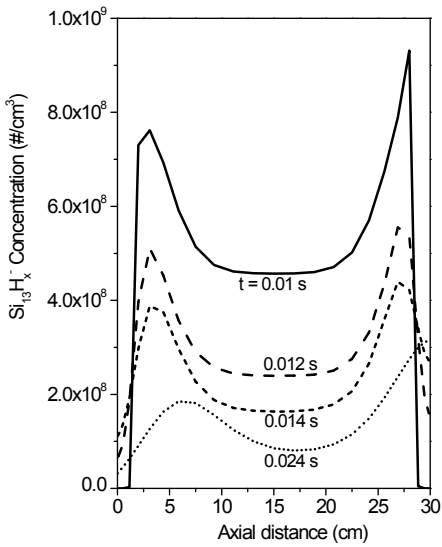


Fig. 7(b) Evolution of $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ concentration profiles along the axial distance for various times during the plasma-off ($t_{\text{on}} = 0.01$ s, $t_{\text{off}} = 0.02$ s).

농도에 96%와 23%로 각각 나타났으며 $\text{Si}_{13}\text{H}_x^-$ 의 경우는 62%와 15%로 각각 나타났다. 펄스 플라즈마 공정에 의해 Si 원자 숫자가 증가할수록 음이온 농도는 더 빠르게 감소하였다. 따라서 본 연구의 결과로부터 플라즈마 반응기 내에서 미립자 생성은 펄스 플라즈마의 사용으로 상당히 억제될 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 펄스 플라즈마 공정에서의 화학 종들의 농도 변화를 모델식을 사용하여 분석하였다. plasma-on 시간 동안 전자 충돌 해리 반응에 의해 SiH_4 의 농도는 감소하였다. plasma-off 시간 동안에는 전자 농도는 0이 되고 전자와의 충돌에 의한 SiH_4 의 소모 반응은 중단되므로 SiH_4 의 농도가 증가하였다. SiH_x 의 경우, plasma-on 시간 동안에는 SiH_4 의 전자 충돌 해리 반응에 의해 SiH_x 농도가 증가하였다가 plasma-off 시간 동안에 SiH_x 의 수소 흡착 반응에 의해 SiH_x 는 소모되었다. SiH_x^+ 의 경우, 플라즈마 방전 시작 초기에 SiH_4 로부터의 빠른 해리 이온화 반응에 의해 SiH_x^+ 농도가 빠르게 증가한 후 재결합 반응과 중성화 반응에 의해 SiH_x^+ 농도는 감소하였다. plasma-off 시간 동안에는 음이온과의 중성화 반

응에 의해 SiH_x^+ 농도는 감소하였다. plasma-on 시간 동안, 두 쉬스 영역에서의 빠른 electrical migration에 의해 두 쉬스 영역에서의 SiH_x^+ 농도는 0에 접근하였으나 plasma-off 시간 동안에는 두 쉬스 영역에서의 전기장 세기가 0이 되므로 두 쉬스 영역에서도 상당량의 SiH_x^+ 이온들이 존재할 수 있었다.

음이온들의 농도는 plasma-on 시간 동안에 음이온 중합 반응에 의해 증가하였다가 plasma-off 시간 동안에는 양이온과의 중성화 반응에 의해 감소하였다. plasma-on 시간 동안에는 두 전극에서의 전기적인 반발력에 의해 두 쉬스 영역에서 음이온들의 농도는 0에 접근하였고 두 쉬스 경계에서 음이온들의 농도는 peak를 보였다. plasma-off 시간 동안에는 반응기 내에서 전기장의 세기가 0이 되므로 두 쉬스 영역에서도 음이온들이 존재할 수 있었다. 펄스 플라즈마 공정에 의해 플라즈마에서 음이온 클러스터들의 생성과 성장은 효과적으로 억제될 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] M.Shiratani, H.Kawasaki, T.Fukuzawa, Y. Watanabe, Y.Yamamoto, S.Suganuma, M. Hori and T.Goto, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **31**, 776 (1998).
- [2] A.Madan and S.Morrison, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **55**, 127 (1998).
- [3] A.Madan, S.Morrison and H.Kuwahara, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **59**, 51 (1999).
- [4] A.Madan, and M.Shaw, *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*, Academic Press, New York (1988).
- [5] K.Koga, Y.Matsuoka, K.Tanaka, M.Shiratani and Y.Watanabe, *Appl. Phys. Letters* **77(2)**, 196 (2000).
- [6] K.Koga, N.Kaguchi, M.Shiratani and Y. Watanabe, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22(4)**, 1536 (2004).
- [7] T.Fukuzawa, S.Kushima, Y.Matsuoka, M. Shiratani and Y.Watanabe, *J. Appl. Phys.* **86(7)**, 3543 (1999).
- [8] M.Shiratani, T.Fukuzawa and Y.Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4542 (1999).
- [9] H.Kirimura, H.Maeda, H.Murakami, T. Nakahigashi, S.Ohtani, T.Tabata, T. Hayashi, M.Kobayashi, Y.Mitsuda, N. Nakamura, H.Kuwahara and A.Do, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4389 (1994).
- [10] K.Hiramatsu, H.Ohnishi, T.Takahama and K.Yamanishi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1037 (1996).
- [11] P.R.McCurdy, J.M.Truttitt and E.R.Fisher, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2475 (1999).
- [12] J.Khachan and D.Gardner, *J. Appl. Phys.* **86**, 6576 (1999).
- [13] Y.Qi and T.D.Mantei, *Surf. Coat. Technol.* **177-178**, 394 (2004).
- [14] A.M.Hynes, M.J.Shenton and J.P.S. Badyal, *Macromolecules* **29**, 4220 (1996).
- [15] K.-S.Kim and M.Ikegawa, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 311 (1996).
- [16] D.-J.Kim and K.-S.Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36(7B)**, 4989 (1997).
- [17] D.-J.Kim and K.-S.Kim, *Aerosol Sci. & Technol.*, **32**, 293-308 (2000).
- [18] M.J.Kushner, *J. Appl. Phys.* **63**, 2532 (1988).
- [19] A.A.Howling, L.Sansonnens, J.-L.Dorier and Ch.Hollenstein, *J. Appl. Phys.* **75**, 1340 (1994).
- [20] A.A.Howling, L.Sansonnens, J.-L.Dorier and Ch.Hollenstein, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **26**, 1003 (1993).
- [21] C.Courteille, J.-L.Dorier, Ch. Hollenstein, L. Sansonnens and A.A.Howling, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 210 (1996).
- [22] R.C.Reid, J.H.Prusniz and T.K.Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd edn., McGraw-Hill, New York (1977).
- [23] F.F.Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2nd edn, Plenum press, New York (1984).
- [24] A.Anders, *Surf. Coat. Technol.* **183**, 301 (2004).