

## 펄스 $\text{SiH}_4$ 플라즈마 화학기상증착 공정에서 입자 성장에 대한 펄스 변조의 영향

### Effects of Pulse Modulations on Particle Growth in Pulsed $\text{SiH}_4$ Plasma Chemical Vapor Deposition Process

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

#### Abstract

We analyzed systematically particle growth in the pulsed  $\text{SiH}_4$  plasmas by a numerical method and investigated the effects of pulse modulations (pulse frequencies, duty ratios) on the particle growth. We considered effects of particle charging on the particle growth by coagulation during plasma-on. During plasma-on ( $t_{on}$ ), the particle size distribution in plasma reactor becomes bimodal (small sized and large sized particles groups). During plasma-off ( $t_{off}$ ), there is a single mode of large sized particles which is widely dispersed in the particle size distribution. During plasma on, the large sized particles grows more quickly by fast coagulation between small and large sized particles than during plasma-off. As the pulse frequency decreases, or as the duty ratio increases,  $t_{on}$  increases and the large sized particles grow faster. On the basis of these results, the pulsed plasma process can be a good method to suppress efficiently the generation and growth of particles in  $\text{SiH}_4$  PCVD process. This systematical analysis can be applied to design a pulsed plasma process for the preparation of high quality thin films.

키워드 : 펄스 변조, 입자 하전, 입자 충돌, 입자 성장, 펄스  $\text{SiH}_4$  플라즈마 공정  
Keywords : pulse modulation, particle charging, particle coagulation,  
particle growth, pulsed  $\text{SiH}_4$  plasma process

#### 1. 서론

플라즈마 공정은 비정질 규소[1,2,3], 결정질 규소[1,2], 열화타타늄[4], 수소화된 비정질 탄화규소(a-SiC:H)[5], 다이아몬드[6], 산화규소( $\text{SiO}_2$ )[7], 불소수지[8] 등과 같은 박막 제조에 사용되고 있다. 특히,  $\text{SiH}_4$  플라즈마 화학기상 증착 (plasma

chemical vapor deposition, PCVD) 공정은 태양전지, 영상 센서, TFT 등에 사용되는 수소화된 비정질 규소 박막(a-Si:H) 제조의 대표적인 공정이다 [1,2,9]. 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[9]. 최근 Watanabe 등은 펄스 플라즈마 공정을 사용하여 플라즈마 반응기 내에서 미립자 생성을 효과적으로 억제하였고 양질의 박막을 제조할 수 있음을 보고한 바 있다[9,10]. 펄스 플라즈마

\* 강원대학교 화학공학과 박사후 과정, 공학박사

\*\* 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

공정에서는 반복적인 plasma-on/-off로 모노머에 비해 큰 무게를 갖는 이온 혹은 클러스터의 생성이 억제되므로 주로 모노머에 의한 초미세 박막제조, 나노입자 코팅 및 나노입자 제조에 펄스 플라즈마 공정이 활용될 수 있다.

본 연구에서는 펄스 PCVD 공정에서 입자 충돌에 의한 입자 성장을 모델식을 사용하여 이론적으로 분석하였다. 또한 입자 성장에 입자 하전의 영향을 고려하기 위해 플라즈마 조건 변화에 따라 전자 농도를 계산한 후 입자 전하 분포를 계산하여 입자 하전을 고려한 입자 성장 속도를 계산하였다.

## 2. 이론

펄스 플라즈마 반응기 내에서 입자 충돌에 의한 입자 성장식을 간략화하기 위해 본 연구에서는 플라즈마 반응기를 plasma-on 동안은 CSTR (continuously stirred tank reactor)로, plasma-off 동안은 순차유체흐름 반응기 (plug flow reactor)로 가정하였으며 개략도는 그림 1과 같다. 플라즈마 반응기 내로 유체는  $u$ 의 속도로 유입되며 입자들은 플라즈마 벌크 영역에서 생성된 후 입자 충돌에 의해 성장하게 된다. 플라즈마 반응기에서 대부분의 입자들은 plasma-on 동안, 음으로 하전되고 두 전극사이에 존재하는 전기적인 반발력에 의해 전극 앞부분의 plasma/sheath 경계에 위치하게 된다. 입자 밀도가 높은 플라즈마 (dusty plasma)에서는 입자들이 플라즈마-쉬스 경계뿐만 아니라 플라즈마 벌크 영역에서도 존재할 수 있다. 본 연구에서는 dusty plasma에서의 입자 성장을 분석하므로 plasma-on 동안, 플라즈마 반응기를 CSTR로 가정한 것은 타당한 것으로 판단된다. plasma-off 동안은 두 전극사이에 존재하는 전기적인 반발력이 없어지고 입자들은 유체 대류에 의해 유체흐름방향으로 반응기 밖으로 흘러나가므로 이때의 플라즈마 반응기는 순차유체흐름 반응기가 된다. 계산의 효율성을 위해 일반적으로 비교적 계산 시간이 적게 드는 fluid approach 방법을 사용하여 반응기 모델식을 유도하였다.

입자 하전을 고려한 입자 성장을 모델화하기 위해서는 플라즈마 반응기 내에서 입자가 가지는 입자 전하 분포의 표현이 중요하며 본 연구에서는 Matsoukas 등[11]이 제안한 Gaussian 형태의 입자 전하 분포를 사용하였다. Matsoukas 등[11]에 따르면 plasma-on 동안 플라즈마 반응기 내에서 입자들은 입자 크기와 플라즈마 조건 (전자와 기체의 온도 비, 무게 비 및 농도 비) 등에 따라 음성, 중성, 혹은 양성으로 존재할 수 있다. 플라즈마 반응기 내에서 입자 충돌에 의한 입자 성장을 분석하기 위해 plasma-on 동안은 입자 충돌중 동일

전하를 가지는 입자간의 충돌은 무시하였고 중성 입자간의 충돌과 중성 입자와 음성 혹은 양성 입자간의 충돌을 고려하였다. plasma-off가 시작될 때 동시에 모든 입자들은 중성으로 존재함을 가정하여 입자 충돌을 모델화하였다.

입자 성장을 효율적으로 분석하기 위해 그림 2에서와 같이 입자 크기 영역을  $i_{max}$  개의 이산 영역 (discrete regime) 과  $k_{max}$  개의 구간 영역 (sectional regime) 으로 나누어 입자 성장을 해석

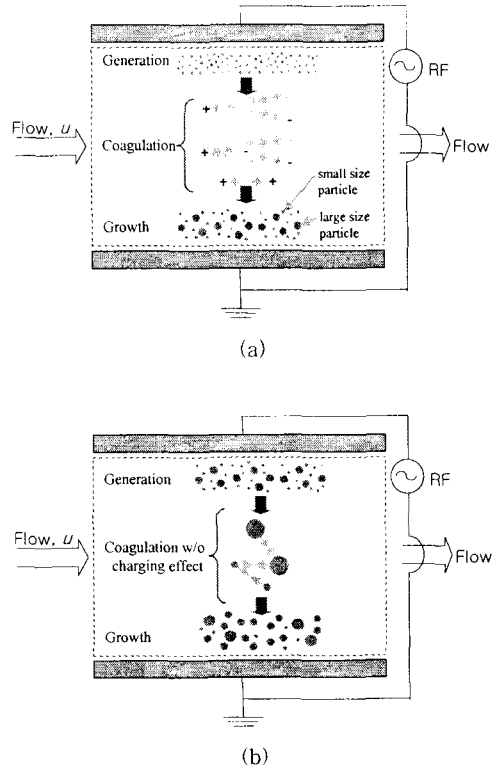


그림 1 plasma-on 동안 (a)과 plasma-off 동안 (b)의 플라즈마 반응기에서의 입자 성장 모델

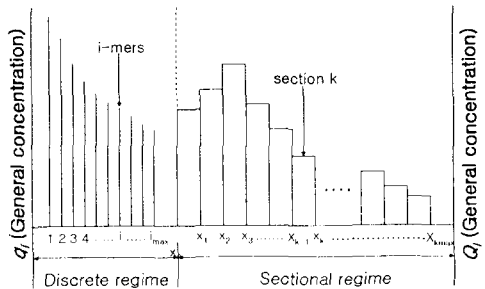


그림 2 volume-based discrete-sectional model에서의 에어로졸 크기 스펙트럼 [12,13]

하는 discrete-sectional 모델을 사용하였다.  $i$ 번째 이산 영역에서 있는 입자들에 대한 물질수지식은 식 (1)로 표현된다[14-17].

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} = & \frac{S_i}{\rho_p} \delta(v-v_i) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} (E_{j,i-j} \beta_{j,i-j}^* q_j q_{(i-j)}) \\ & - q_i \sum_{j=1}^{i-1} (E_{i,j} \beta_{i,j}^* q_j) - q_i \sum_{k=1}^{i-1} (E_{i,k} \beta_{i,k}^* Q_k) \\ & - f_i \frac{q_i}{\tau_{res}} \end{aligned} \quad (1)$$

식 (1)에서  $\beta_{i,j}^*$ 는 이산 영역에 있는 입자들 간의 충돌빈도함수를 나타내고,  $\beta_{i,k}^D$ 는  $i$ 번째 이산 영역의 입자와  $k$ 번째 구간 영역에 있는 입자들 간의 충돌빈도함수들을 나타낸다. 오른쪽의 첫 번째 항은 모노머 생성의 영향, 두 번째와 세 번째 항은 이산 영역에 있는 입자들 간의 충돌에 의한  $q_i$ 의 생성과 소멸의 영향, 네 번째 항은  $i$ 번째 입자와 구간 영역에 있는 입자간의 충돌에 의한  $q_i$  소멸의 영향, 마지막 항은 유체 대류의 영향을 나타낸다. 펄스 SiH<sub>4</sub> 플라즈마 공정에서는 plasma-on 동안에 입자 생성이 빠르게 유발되고 plasma-off 동안에는 입자 생성 속도가 느려 입자 생성의 영향을 무시할 수 있다. 본 연구에서는 plasma-on 동안에만 모노머 생성의 영향을 고려하였고 plasma-off 동안에는 모노머 생성을 무시하였다.  $k$ 번째 구간 영역에 있는 입자들의 물질수지식은 다음과 같다[14-17].

$$\begin{aligned} \frac{dQ_k}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^{k-i} (E_{i,j} \beta_{i,j}^{DD} q_i q_j) + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^{k-i-1} (E_{i,j} \beta_{i,j,k}^D q_i q_j) \\ & - Q_k \sum_{i=1}^{k-1} (E_{i,k} \beta_{i,k}^D q_i) + Q_k \sum_{i=1}^{k-1} (E_{i,k} \beta_{i,k}^D Q_i) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^{k-i} (E_{i,j} \beta_{i,j,k}^D Q_j) - Q_k \sum_{i=1}^{k-1} (E_{i,k} \beta_{i,k}^D Q_i) \\ & - Q_k \sum_{i=1}^{k-1} (E_{i,k} \beta_{i,k}^D Q_i) + Q_k \sum_{i=1}^{k-1} (E_{i,k} \beta_{i,k}^D Q_i) \\ & - \frac{1}{2} E_{k,k} \beta_{k,k}^D Q_k^2 - f_k \frac{Q_k}{\tau_{res}} \end{aligned} \quad (2)$$

식 (2)에서  $\beta_{i,j,k}^{DD}$ 는 이산 영역에 있는 입자들 간의 충돌빈도함수,  $\beta_{i,j,k}^D$ ,  $\beta_{i,j,k}^D$ 와  $\beta_{i,j,k}^D$ 는  $i$ 번째 이산 영역의 입자와  $j$ 번째 구간 영역에 있는 입자들 간의 충돌빈도함수들을 나타낸다.  $\beta_{i,j,k}$ 는  $i$ 번째와  $j$ 번째 구간 영역에 있는 입자들 간의 충돌빈도함수,  $\beta_{i,k}$ ,  $\beta_{i,k}$ 와  $\beta_{i,k}$ 는  $i$ 번째와  $k$ 번째 구간 영역에 있는 입자들 간의 충돌빈도함수,  $\beta_{k,k}$ 는  $k$ 번째 구간 영역에 있는 입자들 간의 충돌빈도함수를 각각 나타낸다. 우변의 첫 번째 항은 이산

영역에 있는 입자들 간의 충돌에 의한  $Q_k$  생성의 영향을 나타낸다. 두 번째 항부터 네 번째 항까지는 이산 영역과 구간 영역에 있는 입자들 간의 충돌에 의한  $Q_k$ 의 생성과 소멸의 영향을 나타낸다. 다섯 번째 항부터 아홉 번째 항까지는 구간 영역에 있는 입자들 간의 충돌에 의한  $Q_k$ 의 생성과 소멸의 영향을 나타내며 마지막 항은 유체 대류의 영향을 나타낸다.

plasma-on 동안, 각 이산과 구간 영역에서 중성, 양성, 음성으로 존재하는 입자들의 분율 ( $F_{neu}$ ,  $F_{pos}$ ,  $F_{neg}$ )과 양성 혹은 음성으로 존재하는 입자들의 평균 음전하수 ( $\bar{z}_{pos}$ ,  $\bar{z}_{neg}$ )를 (Gaussian 입자 전하 분포로부터 계산하였다[14-17]. 평균 전하수는 입자 전하를 점전하로 가정하여 계산하였으며 입자 전하를 고려한 입자 충돌에서 이미지 힘의 영향은 무시하였다[14-17]. 식(1)과 (2)에서 전하 분포를 가지는 입자,  $i$ 와  $j$ , 가 충돌할 때 유발되는 입자 충돌 증강인자,  $E_{i,j}$ 는 다음의 식으로부터 계산된다[14-17].

$$\begin{aligned} E_{i,j} = & [F_{i,neu} F_{j,neu} + F_{i,neu} F_{j,neg} + F_{i,neu} F_{j,pos} \\ & + F_{i,neg} F_{j,neu} + F_{i,neg} F_{j,pos} (1 - \Gamma_{i,j}) \\ & + F_{i,pos} F_{j,neu} + F_{i,pos} F_{j,neg} (1 - \Gamma_{i,j})], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\Gamma_{i,j} = \frac{\bar{z}_{i,neg \text{ or } pos} \bar{z}_{j,neg \text{ or } pos} e^2}{\pi \epsilon_0 m_R v_R^2 (d_i + d_j)} \quad (4)$$

플라즈마 방전 동안, 전자들은 입자와의 충돌에 의해 소모되므로 입자의 농도와  $\tau_i$ 가 변함에 따라 전자 농도 ( $N_e$ ) 도 변하게 된다. 본 연구에서는 플라즈마 반응기 내에서 양이온 ( $N_+$ ) 과 음이온 ( $N_-$ ) 의 농도가 일정함을 가정하여 시간에 따른 전자 농도 변화를 계산하기 위해 다음과 같은 전기적 중성 조건을 유도하였다[14-17].

$$N_e = N_+ - N_- + \sum_{i=1}^{i_{max}+k_{max}} N_i \bar{z}_i \quad (5)$$

식 (5)는 반응기 내의 쉬스 영역에서는 적용될 수 없으나 플라즈마 벌크 영역에서는 만족되는 조건이며 플라즈마-쉬스 경계에서는 근사적으로 적용될 수 있다. 파워가 반응기에 공급됨과 동시에 플라즈마 방전을 일으키기 위해 높은 에너지를 가지며 전자들이 생성되고 이들 전자들은 SiH<sub>4</sub>과 충돌하여 라디칼, 음이온, 양이온 등을 생성하며 화학 종들 간의 화학반응에 의해 2차 전자들이 생성된다. 전자와 양이온 농도가 증가함에 따라 전자 온도 ( $T_e$ ) 는 감소하고 플라즈마 방전으로부터 수 10  $\mu$ s 내에 전자와 양이온의 농도는 정상 상태에 도달한다[18]. 한편, 플라즈마 방전이 중단됨과 동시에 전자들은 양이온과의 양쪽극 확산 (ambipolar diffusion), 반응기 벽에서의 재결합,

및 중성 분자 혹은 클러스터들과의 충돌에 의해 소모되며 전자 온도 ( $T_e$ )는 기체 온도 ( $T$ )와 같게 된다. 결과적으로 플라즈마 방전 중단으로부터 수 10  $\mu$ s 내에 전자 농도는 0에 가깝게 된다[18]. plasma-off 동안, 반응기 내에서 전자와 양이온의 농도를 0로 가정하여도 본 연구 결과에는 큰 영향이 없을 것으로 판단된다. 또한, 반응기 내에 존재하는 모든 입자들은 전자들과 더 이상 충돌할 수 없고 plasma-off 경과 동시에 모든 입자들이 중성으로 존재함을 가정하므로 plasma-off 동안, 식 (3)에서  $E_{ij}$ 는 1의 값을 가진다. 펄스 플라즈마 공정에서 plasma-on과 -off가 반복됨에 따라 수 10  $\mu$ s 동안의 플라즈마 조건 ( $N_e, N_+, T_e, T$ ) 변화가 plasma-on ( $t_{on} \geq 0.1$  s) 과 -off ( $t_{off} \geq 0.1$  s) 동안의 입자 진하 분포에 미치는 영향은 무시할 수 있다.

plasma-on 동안, 음으로 하전된 입자들은 두 전극에서의 전기적인 반발력에 의해 반응기 내에 갇혀있으나 중성 혹은 양성으로 존재하는 입자들은 유체 대류의 영향으로 반응기 밖으로 흘러나가게 된다. plasma-off 동안에는 모든 입자들이 유체 대류의 영향을 받게 된다. 따라서 식 (1)과 (2)에서

$$f_i = (F_{pos,i} + F_{neu,i}) \quad \text{for } t_{on}$$

$$f_i = (F_{pos,i} + F_{neu,i} + F_{neg,i}) = 1 \quad \text{for } t_{off}$$

이 된다. 플라즈마 반응기 내에서 입자 성장에 대한 모델식 (식 (1)-(2))을 상미분 방정식 solver 인 VODPK subroutine을 이용하여 풀었다. plasma-on 동안 입자가 성장함에 따라 플라즈마 벌크 영역에서의 전기적인 중성 조건을 만족시키기 위한 전자 농도를 매 time step마다 계산하였으며 전자 농도로부터 입자 진하 분포와 중성, 양성, 음성으로 존재하는 입자들의 분포, 및 입자들의 평균량을 계산한 후  $E_{ij}$ 를 계산하였다. 펄스 플라즈마 공정에 대한 모델식의 단순화를 위해 plasma-off 동안의 입자 크기 분포도 식 (1)과 (2)로부터 예측된 값을 사용하였다. plasma-off 동안, 플라즈마 반응기를 순차유체흐름 반응기로 가정하였으므로 식 (1)과 (2)로부터 예측된 입자 크기 분포 ( $n(v,t)$ )는 반응기 전체 부피 ( $V_{reactor}$ ) 중  $(t/\tau_{res})V_{reactor}$ 에 대한 결과이다. 따라서 반응기 전체 부피에 대한 입자 크기 분포는  $n(v,t) \times (1-t/\tau_{res})$ 이 된다.

### 3. 결과 및 토론

펄스  $\text{SiH}_4$  플라즈마 반응기에서 펄스주기 및 duty ratio의 변화가 입자 크기 분포에 미치는 영향을 분석하기 위해 기준 조건으로 모노머 생성 속도 ( $S_1$ ), 체류시간 ( $\tau_{res}$ ), 펄스주기 ( $f_p$ ) 및 duty ratio ( $D$ ) 등을  $9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ , 0.5 s, 1 Hz, 50%로 각각 사

용하였다. plasma-on 동안, 입자 진하 분포를 계산하기 위한 플라즈마 조건으로  $N_e, N_+,$  초기  $N_e, T_+, T_e$ 는  $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}, 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}, 5.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}, 300 \text{ K}, 2 \text{ eV}$ 을 각각 사용하였다.

그림 3은 duty ratio가 50%이고 펄스주기가 5 Hz ( $t_{on}$  &  $t_{off}=0.1$  s) 일 때 정상 상태에서 1 펄스주기 동안 입자 크기 분포를 시간에 따라 나타낸 그림이다. plasma-off 동안에는 모든 입자들이 중성으로 존재하므로 입자 충돌에서 입자 하전의 영향을 없고 충돌하는 두 입자들의 농도와 크기가 입자 충돌 속도에 영향을 미친다. 플라즈마 방전이 시작되기 전 ( $t \leq 0.2$  s)에는 모노머 생성은 없고 큰 입자들은 그보다 작은 입자들과의 입자 충돌에 의해 성장하므로 넓게 퍼진 모노모드 형태의 입자 크기 분포를 보이고 있다. 플라즈마 방전이 시작되면서 ( $t=0.22$  s) 모노머 생성의 영향으로 작은 입자들의 농도가 높게 나타나고 있다. plasma-on 동안 (0.2 s  $\leq t \leq 0.3$  s), 입자 크기에 따른 Gaussian 입자 진하 분포에 따르면 작은 입자들의 대부분은 중성으로 존재하였으며 입자 크기가 증가함에 따라 음으로 하전된 입자들의 양은 증가하여 큰 입자들의 대부분은 음성으로 존재하였다.  $t=0.26$  s에서 작은 입자들 간의 입자 충돌에 의해 큰 입자들이 생성되고 있고 플라즈마 방전 전에 존재하였던 큰 입자들은 높은 농도를 갖는 작은 입자들과 양으로 하전된 입자들과의 빠른

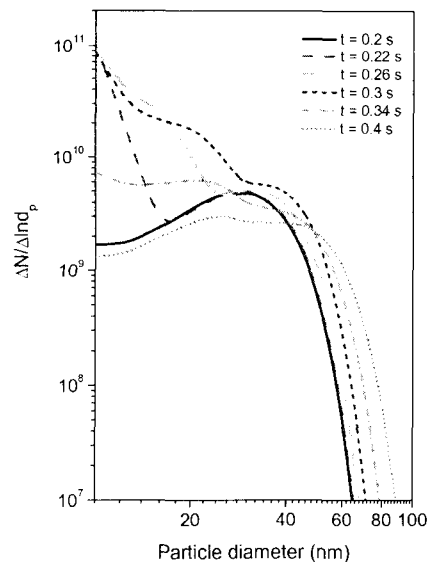


그림 3 펄스주기가 5 Hz ( $t_{on}$  &  $t_{off}=0.1$  s) 일 때 1 펄스주기 동안 입자 크기 분포 ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}, \tau_{res}=0.5 \text{ s}, D=50\%$ ).

충돌에 의해 성장하고 있다.  $t=0.3$  s에서는 작은 입자들이 입자 충돌에 의해 소모되어 입자농도가 감소하고 있고 큰 입자들은 성장하고 있다. 이때의 입자 크기 분포는 모드가 3개 ( $10 \text{ nm} < d_p < 14 \text{ nm}$ ,  $14 \text{ nm} < d_p < 25 \text{ nm}$ ,  $25 \text{ nm} < d_p < 66 \text{ nm}$ )인 형태를 보이고 있다. 플라즈마 방전이 멈춘 이후 ( $0.3 \text{ s} \leq t \leq 0.4 \text{ s}$ )에는 큰 입자들은 입자 충돌에 의해 성장하고 큰 입자들보다 작은 크기를 가지는 입자들의 농도는 감소하고 있다. plasma-off 동안에는 작은 입자들 간의 충돌에 의해 중간 크기를 갖는 입자들도 생성될 수 있고 큰 입자들 간의 충돌도 가능하여 입자 크기 분포는 넓게 퍼진 모노모드 형태를 보인다 ( $t=0.4 \text{ s}$ ). plasma-off 동안, 모든 입자들은 중성이고 반응기 내의 전기적인 반발력이 없으므로 입자들이 유체 대류에 의해 반응기 밖으로 흘러나가 입자들의 농도가 plasma-on 일 때보다 빠르게 감소하고 있다.

그림 4와 5에는 duty ratio가 50%이고 펄스주기가 1 Hz ( $t_{\text{on}} \ \& \ t_{\text{off}}=0.5 \text{ s}$ ) 일 때와 0.5 Hz ( $t_{\text{on}} \ \& \ t_{\text{off}}=1 \text{ s}$ ) 일 때 정상 상태에서 1 펄스주기 동안 입자 크기 분포를 시간에 따라 각각 나타냈다. 펄스주기가 1 Hz 이하에서는  $t_{\text{off}}$ 가  $\tau_{\text{res}}$ 보다 길어 plasma-off 동안 모든 입자들이 유체에 의해 반응기 밖으로 다 흘러 나가므로  $\tau_{\text{res}}$ 보다 큰 시간에서의 입자농도는 0이 된다. 그림 4에서 플라즈마 방전 초기 ( $t=0.005 \text{ s}$ )에는 모노머 생성의 영향으로 작은 입자들이 빠르게 생성되고 있고 입자 크기 분포는 입자 모드가 1개인 것을 보이고 있다. 시간이 지나면서 입자 충돌에 의한 소모 속도보다 빠른 입자 생성 속도의 영향으로 작은 입자들의 농도는 증가하고 입자 충돌에 의해 큰 입자들이 생성되기 시작한다 ( $t=0.05 \text{ s}$ ). 큰 입자들이 존재하면서부터 작은 입자들은 중간 크기 입자들보다 큰 입자들과의 상대적으로 빠른 충돌에 의해 소모되어 작은 입자들의 농도는 감소하고 있고 큰 입자들의 크기는 증가하고 있다. 이때 입자 크기 분포는 2개의 입자 크기 모드들 (작은 입자군과 큰 입자군)로 나뉘기 시작한다 ( $t=0.01 \text{ s}$ ).  $t=0.2 \text{ s}$ 에서는 작은 입자들이 큰 입자들과 선택적으로 빠르게 충돌하므로 작은 입자로부터의 중간 크기 입자들의 생성 속도는 감소하게 되고 입자 충돌에 의해 중간 크기 입자들이 계속해서 소모되므로 플라즈마 반응기내 입자들이 작은 입자군과 큰 입자군으로 확연히 구분됨을 보여 주고 있다.  $t=0.5 \text{ s}$ 에서는 큰 입자들이 입자 충돌에 의해 성장하고 있고 작은 입자들과 큰 입자들 간의 선택적인 입자 충돌의 영향으로 입자 크기 분포가 작은 입자군 모드와 큰 입자군 모드로 양분화가 더 심해지고 있다. plasma-off 동안, 시간이 지남에 따라 작은 입자들의 생성 속도는 급속히 감소하므로 입자 충돌에 의해 작은 입자들의 농도는 빠르게 감소하

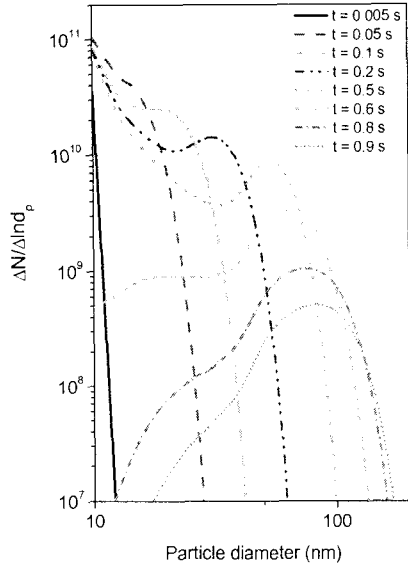


그림 4 펄스주기가 1 Hz ( $t_{\text{on}} \ \& \ t_{\text{off}}=0.5 \text{ s}$ ) 일 때 1 펄스주기 동안 입자 크기 분포 ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{res}}=0.5 \text{ s}$ ,  $D=50\%$ ).

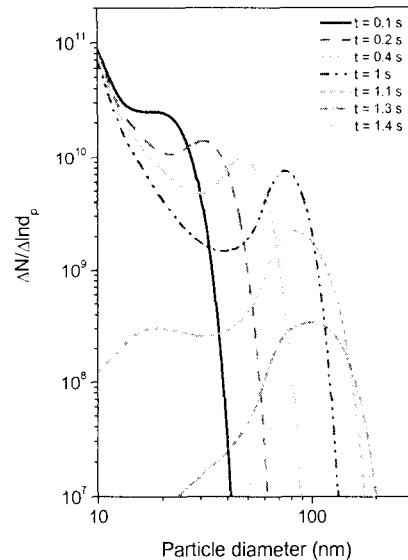


그림 5 펄스주기가 0.5 Hz ( $t_{\text{on}} \ \& \ t_{\text{off}}=1 \text{ s}$ )일 때 1 펄스주기 동안 입자 크기 분포 ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{res}}=0.5 \text{ s}$ ,  $D=50\%$ ).

고 있으며 큰 입자들은 느리게 성장하고 있다. plasma-off 동안, 입자하전의 영향이 배제된 입자 충돌의 영향으로  $t=0.9$  s에서 입자 크기 분포는 넓게 퍼진 모노모드 형태를 보이고 있다. 그림 5에서 plasma-on 동안은 그림 4에서와 같이 작은 입자들이 빠르게 생성되었다가 입자 충돌에 의해 큰 입자들이 생성되면서 입자들은 작은 입자군과 큰 입자군으로 나뉘기 시작한다 ( $t=0.1$  s). 큰 입자들이 생성되면서 작은 입자들은 큰 입자들과의 빠른 충돌에 의해 소모되고 큰 입자들은 작은 입자들과의 충돌로 성장하게 되며 입자 크기 분포는 2개의 입자 모드로 양분화된다 ( $t=0.2$  s). 시간이 지남에 따라 큰 입자들의 크기는 증가하고 있으며 입자 크기 분포는 선택적 입자 충돌의 영향으로 양분화가 점점 더 심화되고 있다 ( $0.2 \text{ s} \leq t \leq 1 \text{ s}$ ). 플라즈마 방전이 멈춘 후  $t=1.4$  s까지 ( $1 \text{ s} \leq t \leq 1.4 \text{ s}$ ), 작은 입자들의 농도가 빠르게 감소하면서 큰 입자들의 크기는 느리게 증가하고 있다.  $t=1.3$  s에서 입자 크기 분포는 그림 4의  $t=0.9$  s에서와 같은 형태의 분포도를 보이고 있다. 작은 입자들과 중간 크기 입자들이 대부분 소모되면서 큰 입자군 모드로의 새로운 입자 생성의 영향은 무시할 수 있으므로  $t=1.4$  s에서의 입자 크기 분포는 큰 입자들에 대한 비교적 단분산 입도분포를 보이고 있다. 그림 4와 5에서 plasma-off 동안에는 모든 입자들이 유체 대류에 의해 쓸려 나가므로 시간이 지남에 따라 입자들의 농도가 plasma-on일 때보다 빠르게 감소하고 있다. 그림 3에서 5까지 plasma-on 동안의 큰 입자들은 모노머 생성의 영향과 입자 하전이 고려된 입자 충돌의 영향으로 plasma-off 동안보다 더 빠르게 성장하고 있다. 또한 펄스주기가 감소함에 따라  $t_{on}$ 이 증가하므로 큰 입자들은 빠르게 성장하고 있다.

그림 6과 7은 펄스주기에 따른 전체 입자 농도와 평균 입자 크기의 변화를 시간에 따라 나타낸 그림이다. plasma-on 동안, 플라즈마 방전 초기에는 모노머 생성의 영향으로 전체 입자 농도는 증가하고 큰 입자 생성에 따른 평균 입자 크기도 빠르게 증가하고 있다. 전체 입자 농도가 최대값에 도달한 이후 입자 충돌에 의한 입자 소모 속도가 입자 생성 속도보다 빨라 전체 입자 농도는 감소하고 입자 크기는 느리게 증가하고 있다. plasma-off 동안, 모노머 생성 중단에 따른 입자 생성 속도가 급격히 감소하고 입자 충돌에 의해 입자들이 소모되므로 전체 입자 농도가 빠르게 감소하고 있다. 또한 작은 입자들이 빠르게 소모됨에 따라 플라즈마 반응기에 존재하는 큰 입자들의 상대적인 비율은 증가하므로 평균 입자 크기는 빠르게 증가한다. 작은 입자들의 농도가 감소하여 0에 접근하면서 큰 입자들의 성장 속도도 감소하여

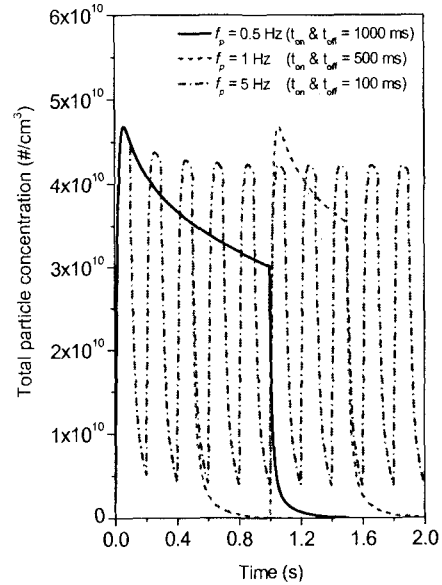


그림 6 펄스주기에 따른 전체 입자 농도 변화 ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{res}=0.5 \text{ s}$ ,  $D=50\%$ )

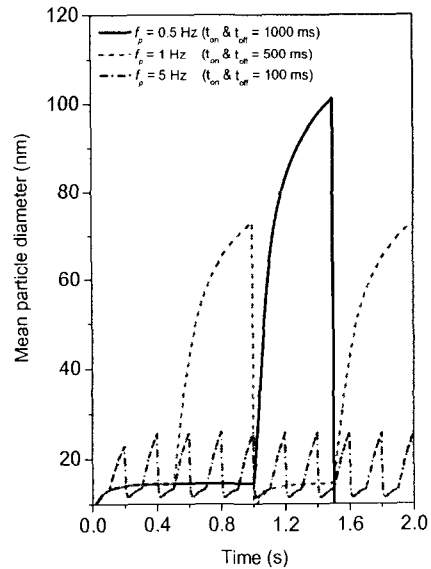


그림 7 펄스주기에 따른 전체 입자 크기 변화 ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{res}=0.5 \text{ s}$ ,  $D=50\%$ )

큰 입자들이 느리게 성장하므로 평균 입자 크기가 느리게 증가하고 있다. plasma-on/off에 따른 전체 입자 농도와 평균 입자 크기의 시간에 따른 경향성은 펄스주기가 반복되어도 동일한 경향성을 보이고 있다. plasma-on 동안에는 전체 입자 농도의 대부분이 작은 입자이고 plasma-off 동안에는 큰 입자들이 대부분이므로 plasma-off 동안에서의 평균 입자 크기가 plasma-on 동안일 때보다 큰 것을 보이고 있다. 펄스주기가 감소함에 따라 더 오랜 시간 동안 입자 생성이 일어나고 입자 충돌에 의해 큰 입자들이 성장하므로 평균 입자 크기가 증가하고 있다. 펄스주기가 5 Hz에서는 ( $t_{off} < \tau_{res}$ ) 이므로 펄스주기 동안 유체 내류에 의해 쓸려나가지 않고 플라즈마 반응기 내에 남아있는 입자들이 존재하여 두 번째 펄스 이후  $t=t_{off}$ 에서 입자 농도는 0보다 높고 평균 입자 크기는 초기 모노머 크기보다 큰 것을 보이고 있다. 또한 펄스주기 반복됨에 따라 반응기 내에 남아 있는 입자들로 인해 최대 평균 입자 크기는 증가하고 이들 입자들의 입자 충돌 영향으로 최대 입자 농도는 감소하고 있다. 펄스주기가 1 Hz와 0.5 Hz에서는  $t=t_{off}$ 에서 플라즈마 반응기 내에 남아 있는 입자들은 없으므로 펄스주기가 반복됨에 따라 시간에 따른 전체 입자 농도와 평균 입자 크기는 같은 값을 가진다.

그림 8에는 펄스주기는 1 Hz이고 duty ratio가 80%일 때 ( $t_{on}=0.8$  s &  $t_{off}=0.2$  s) 1 펄스주기 동안 입자 크기 분포를 시간에 따라 나타냈다.  $t=1.1$  s 일 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 크기 분포에 이들 큰 입자들에 대한 모드 ( $40$  nm  $< d_p < 200$  nm) 가 나타나고 있다.  $t=0.1$  s 이 후 plasma-on 동안, 작은 입자들은 큰 입자들과의 충돌에 의해 소모되므로 작은 입자 농도가 감소하고 있고 작은 입자들로부터 생성된 큰 입자들은 계속 성장하여 입자 크기 분포에서 작은 입자군과 큰 입자군 간의 차이가 점점 더 확연해지고 있다.  $t=1.8$  s일 때 입자 크기 분포는 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 9에는 펄스주기는 1 Hz이고 duty ratio가 20%일 때 ( $t_{on}=0.2$  s &  $t_{off}=0.8$  s) 1 펄스주기 동안 입자 크기 분포를 시간에 따라 나타냈다.  $t_{on} > \tau_{res}$  이고 plasma off 동안 모든 입자들이 반응기 밖으로 다 쓸려나갔으므로

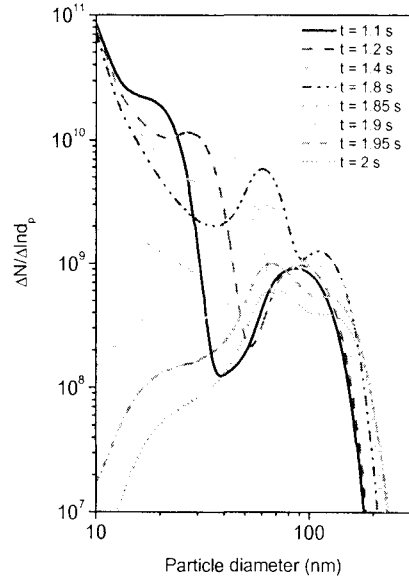


그림 8 Duty ratio가 80% ( $t_{on}=0.8$  s &  $t_{off}=0.2$  s) 일 때 1 펄스주기 동안 입자 크기 분포 ( $S_1=9.73 \times 10^{-7}$  s<sup>-1</sup>,  $\tau_{res}=0.5$  s,  $f_p=1$  Hz).

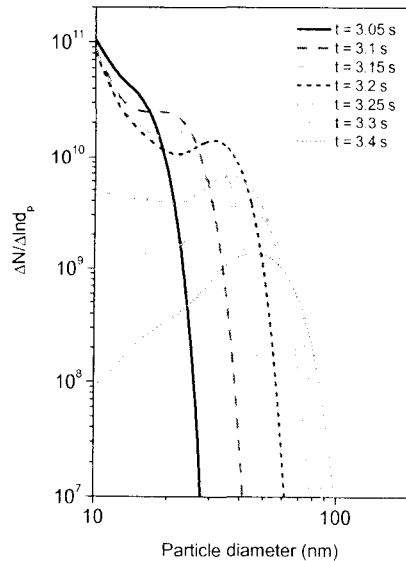


그림 9 Duty ratio가 20% ( $t_{on}=0.2$  s &  $t_{off}=0.8$  s) 일 때 1 펄스주기 동안 입자 크기 분포 ( $S_1=9.73 \times 10^{-7}$  s<sup>-1</sup>,  $\tau_{res}=0.5$  s,  $f_p=1$  Hz).

로 그림 8에서와는 달리 plasma-on 동안의 입자 크기 분포에는 이들 입자들에 대한 크기 모드가 없음을 보이고 있다.  $t=3.05$  s에서는 아직 큰 입자들이 생성되지 않아 입자 크기 분포가 1개의 모드로 나타나고 있다.  $t=3.1$  s일 때 큰 입자들이 생성된 것을 보이고 있고 입자 충돌에 의해 큰 입자들이 성장하여  $t=3.2$  s에서 큰 입자들의 크기 모드가 작은 입자들의 크기 모드로부터 분리된 것을 보이고 있다. plasma-off 동안, 큰 입자들보다 크기가 작은 입자들은 큰 입자들과의 충돌로 소모되므로 입자 크기 분포는 큰 입자에 대한 1개의 모드로 나타나고 있고 큰 입자 크기 모드의 입자 크기는 증가하고 있다.  $t=3.7$  s 이후에는 모든 입자들이 유체 대류에 의해 반응기 밖으로 다 흘러나가므로 반응기 내의 모든 입자들의 농도는 0이 된다. 그림 8과 9에서 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. duty ratio가 증가함에 따라  $t_{on}$ 이 증가하므로 plasma-on 동안의 빠른 입자 충돌에 의해 큰 입자들은 빠르게 성장하고 있다.

그림 10과 11에는 duty ratio에 따른 전체 입자 농도와 평균 입자 크기의 변화를 시간에 따라 나타냈다. 그림 6에서처럼 plasma-on 동안, 전체 입자 농도는 모노머 생성의 영향으로 증가하다가 입자 충돌의 영향으로 감소하고 있다. plasma-off 동안에는 입자 충돌에 의해 작은 입자들이 빠르게 소모되어 전체 입자 농도가 급격히 감소하고 ( $\geq \tau_{res}$ 부터는 0의 값을 가진다. plasma-on 동안, 평균 입자 크기는 초기에 빠른 입자 충돌의 영향으로 빠르게 증가하다가 전체 입자 농도가 감소하면서 느리게 증가하고 있다. plasma-off 동안에는 작은 입자들의 농도가 빠르게 감소함에 따라 평균 입자 크기도 빠르게 증가하고 큰 입자들만 남게 되면서 큰 입자들의 느린 성장의 영향으로 평균 입자 크기는 느리게 증가하고 있다. duty ratio가 증가함에 따라  $t_{on}$ 이 증가하여 plasma-on 동안 성장한 큰 입자들의 크기는 증가하므로 plasma-off 동안 입자들의 평균 크기가 빠르게 증가하고 있다. duty ratio가 80%일 때는  $t_{off} < \tau_{res}$ 이므로 plasma-off 후에도 플라즈마 반응기 내에 입자들이 남아 있게 된다. 따라서 두 번째 펄스주기에서 첫 번째 펄스 방전 후에 반응기 내에 남아 있는 입자들로 인해 plasma-on 동안 전체 입자 농도는 첫 번째 펄스주기에서보다 낮게 되고  $t=t_{off}$ 에서 평균 입자 크기는 증가한 것을 보이고 있다. duty ratio가 20과 50%에서는  $t_{off} \geq \tau_{res}$ 이므로 펄스 반복에 따른 전체 입자 농도와 평균 크기의 경향성을 동일함을 보이고 있다.

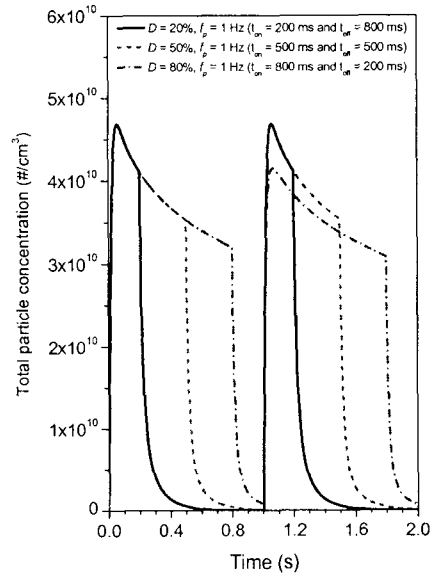


그림 10 Duty ratio에 따른 전체 입자 농도 변화 ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{res}=0.5 \text{ s}$ ,  $f_p=1 \text{ Hz}$ ).

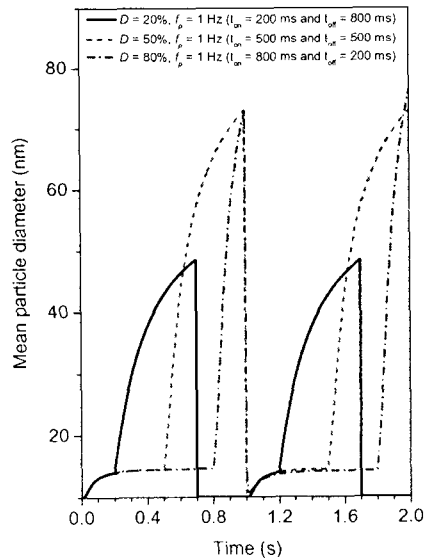


그림 11 Duty ratio에 따른 전체 입자 크기 변화 ( $S_1=9.73 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{res}=0.5 \text{ s}$ ,  $f_p=1 \text{ Hz}$ ).



#### 4. 결론

본 연구에서는 입자 하진을 고려한 입자 충돌에 의한 입자 성장 모델식을 사용하여 펄스 SiH<sub>4</sub> PCVD 공정에서 펄스 변조가 입자 성장에 미치는 영향을 분석하였다. plasma-on 동안, 입자들의 평균 하진량은 입자 크기에 의존하였으며 큰 입자들의 대부분은 음으로 하진되어 두 전극을 앞에 존재하는 전기적인 반발력에 의해 반응기 내에 붙잡혀 입자 충돌에 의해 성장하였다. 작은 입자들의 경우, 대부분이 중성으로 존재하였고 음성 혹은 양성으로 존재하는 입자들도 존재하였다. 입자 하진이 고려된 입자 충돌에서는 입자 충돌 속도가 충돌하는 두 입자들의 농도, 크기 및 하진량에 의존한다. 플라즈마 방전 초기에는 모노머 생성의 영향으로 작은 입자들의 농도가 높게 나타났고 1개의 크기 모드를 갖는 입자 크기 분포를 보였다. 큰 입자들이 생성되면서부터 작은 입자들은 응집하를 갖는 큰 입자들과 선택적으로 빠르게 충돌하여 소모되고 큰 입자들은 성장하였다. 이 때 입자 크기 분포는 작은 입자군과 큰 입자군에 대한 2개의 크기 모드가 존재하는 분포를 보였다.  $t_{off} < \tau_{res}$ 인 조건에서는 plasma-off 동안 입자들이 유체 대류에 의해 반응기 밖으로 다 쏠려 나가지 못하므로 다시 시작된 plasma-on 동안에는 입자 크기 분포에 이들 큰 입자들에 대한 크기 모드가 존재하여 3개의 크기 모드를 갖는 입자 크기 분포를 보였다. 한편  $t_{off} \geq \tau_{res}$ 인 조건에서는 plasma-off 동안 모든 입자들이 유체 대류에 의해 반응기 밖으로 다 쏠려 나가므로 plasma-on 동안 입자 크기 분포에는 2개의 크기 모드만 나타났다. plasma-off 동안, 모든 입자들은 중성으로 존재하므로 큰 입자들도 유체 대류의 영향을 받아 반응기 밖으로 쏠려 나간다. 또한 입자 생성이 멈추므로 작은 입자들은 입자 충돌에 의해 소모되어 입자 농도가 빠르게 감소하였고 큰 입자들은 느리게 성장하였다. plasma off 동안에는 중간 크기를 갖는 입자들도 생성될 수 있고 큰 입자들간의 충돌도 가능하여 입자 크기 분포는 넓게 퍼진 모노모드 형태를 보였다. plasma-on 동안의 빠른 입자 충돌에 의해 큰 입자들이 plasma-off 동안보다 빠르게 성장하였다. 또한 plasma-off 동안에는 입자 성장에 입자 하진의 영향과 전기적인 반발력이 없으므로 plasma-on에서보다 입자들이 유체 대류의 영향을 더 크게 받으므로 입자들의 농도는 더 빠르게 감소하였다. 펄스주기가 감소하거나 혹은 duty ratio가 증가함에 따라 plasma-on 동안 입자 충돌에 의해 입자들이 성장할 수 있는 시간이 증가하므로 큰 입자들은 더 빠르게 성장하였다.

본 연구 결과들로부터 펄스 플라즈마의 사용으로 SiH<sub>4</sub> PCVD 반응기에서 입자 생성과 성장을 효과적으로 억제할 수 있다. 본 연구 결과들은 양

질의 박막 제조를 위한 펄스 플라즈마 공정을 설계하는데 기초 자료가 될 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

- [1] A.Madan and S.Morrison, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 55, 127 1998
- [2] A.Madan, S.Morrison and H.Kuwahara, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 59, 51 1999.
- [3] H.Kirimura, H.Maeda, H.Murakami, T. Nakahigashi, S.Ohtani, T.Tabata, T. Hayashi, M.Kobayashi, Y.Mitsuda, N. Nakamura, H.Kuwahara and A.Doi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, 4389, 1994.
- [4] K.Hiramatsu, H.Ohnishi, T.Takahama and K.Yamanishi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 1037, 1996
- [5] P.R.McCurdy, J.M.Truitt and E.R.Fisher, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17, 2475, 1999
- [6] J.Khachan and D.Gardner, *J. Appl. Phys.* 86, 6576, 1999
- [7] Y.Qi and T.D.Mantei, *Surf. Coat. Technol.* 177-178, 394, 2004
- [8] A.M.Hynes, M.J.Shenton and J.P.S. Badyal, *Macromolecules* 29, 4220, 1996
- [9] M.Shiratani, H.Kawasaki, T.Fukuzawa, Y.Watanabe, Y.Yanamoto, S.Suganuma, M.Hori, and T.Goto, *J. Phys. D:Appl. Phys.* 31, 776, 1998
- [10] T.Fukuzawa, S.Kushima, Y.Matsuoka, M.Shiratani, and Y.Watanabe, *J. Appl. Phys.* 86(7), 3543, 1999
- [11] T.Matsoukas and M.Russell, *J. Appl. Phys.* 77(9), 4285 (1995).
- [12] F.Gelbard, Y.Tambour, and J.H.Seinfeld, *J. Colloid Interface Sci.* 76(2), 541, 1980
- [13] J.J.Wu and R.C.Flagan, *J. Colloid Interface Sci.* 123(2), 339, 1988
- [14] K.-S.Ikm, D.-J.Kim, *J. Appl. Phys.* 87(6), 2691, 2000
- [15] D.-J.Kim, K.-S.Ikm, *AIChE J.* 48(11), 2499 2002
- [16] K.-S.Ikm, D.-J.Kim, J.H.Yoon, J.Y.Park, Y.Watanabe, M.Shiratani, *J. Colloid Interface Sci.* 257, 195, 2003
- [17] D.-J.Kim, K.-S.Kim, Q.-Q.Zhao, *J. Nanoparticle Res.* 5, 22, 2003
- [18] A.Anders, *Surf. Coat. Technol.* 183, 301 2004