

저압에서의 사일렌과 디사일렌의 열분해 반응에 관한 연구

한재현 · 문상흡

서울대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 10월 18일 접수)

A Study on Pyrolysis of Silane and Disilane at Low Pressure

Jae Hyun Han and Sang Heup Moon

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received October 18, 1995)

요 약 - SiH_4 와 Si_2H_6 를 1~3 Torr 정도의 저압에서 열분해시켰을 때, 반응물의 농도 변화를 살펴보고 이로부터 열분해의 반응 기구를 예측하였다. 분석 기기로는 질량 분석기를 이용하였으며, 분해 온도 범위는 SiH_4 의 경우는 350~475°C, Si_2H_6 의 경우는 275~375°C 이었다. SiH_4 의 분해 양상은 1차 비가역 반응에 잘 들어 맞았으며, 그 속도 상수는 문헌에 보고되어 있는 상압에서의 속도보다 작았다. Si_2H_6 는 낮은 온도 범위에서도 잘 분해되었으며, 중간 생성물로 많은 양의 SiH_4 를 만들었다. 그리고, SiH_4 는 고분자화되는 반응을 거치지 않고 고체 실리콘을 생성하지만, Si_2H_6 는 중간 생성물로 만들어진 SiH_4 와 SiH_2 에 의하여, 고분자화 반응을 거처서 고체 실리콘을 만들 수 있음을 알았다.

Abstract - We have analyzed the pyrolysis products of SiH_4 and Si_2H_6 at pressures between 1 and 3 Torr under isothermal conditions, and proposed a reaction mechanism of the pyrolysis based on the results. Quadrupole mass spectrometer was used as an analysis instrument, and the pyrolysis was performed at the temperatures between 350°C and 475°C for SiH_4 , and between 275°C and 375°C for Si_2H_6 . The rates of SiH_4 decomposition followed the first-order equation and the rate constant was smaller than one reported for atmospheric pressure. Si_2H_6 decomposed relatively easily at lower temperature and produced SiH_4 as an intermediate. The proposed reaction mechanism indicated that SiH_4 decomposed without production of polymer, but Si_2H_6 produced polymers that were initiated the intermediates of Si_2H_6 pyrolysis, i.e., SiH_4 and SiH_2 .

1. 서 론

화학 증착 공정과 다른 증착 공정과의 가장 큰 차이점은 증착 공정 중에 반응물의 화학 반응이 일어난다는 것인데, 이러한 화학 반응은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 원료 기체가 화학 증착 반응기의 기체 상에서 분해하여 전구체(precursor)를 만드는 균질 반응(homogeneous reaction)이고 또 하나는 이렇게 만들어진 전구체가 기관 위에 흡착하여 고체 상의 박막을 만드는 비균질 반응(heterogeneous reaction)이다. 보통 기관 위 반응의 속도는 기상 반응보다 매우 빠르기 때문에, 기관 위에 증착되는 실리콘의 양은 기체 상에서 만들어지는 전구체의 양에 의존하게 된다. 한편, 무정형, 다결정, 단

결정과 같은 박막의 특성은 기관 위 반응에 의존한다.

SiH_4 의 기상 분해에 관한 연구는 그 동안 많이 이루어져 왔다[1-8]. 그러나, 여러 연구자들에 의하여 제안된 속도 상수값이 다르고, 분해에 대한 반응 기구도 각기 달라서 여기에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 이들 연구 중에는 SiH_4 의 분해 반응이 SiH_4 의 농도에 의존한다고 보고 여기에 들어 맞는 속도 상수를 발표한 것도 있는데[6, 8], 이들 대부분이 SiH_4 의 분해에 의하여 1차적으로 만들어지는 화합물을 SiH_2 와 H_2 로 보고 있다.

Si_2H_6 를 이용한 화학 증착 공정은 그 동안 많이 사용되지 않았지만, 이 물질이 SiH_4 에 비해 분해가 잘되기 때문에[4, 7, 9, 10], 화학 증착에 이용할 경우에는 낮은 온도에서도 빠른 성장 속도(growth rate)로 박막을 제조

할 수 있을 것으로 보인다. 게다가 불화 사일렌 (fluorosilane)과 과량의 수소로 이루어진 혼합 기체와 섞어서 이용할 경우에는 결정막까지도 얻을 수 있다는 보고[11]도 있어서, 여기에 관련하여 이 물질의 분해 반응 기구를 정량적으로 해석해 보는 것은 의미가 있다.

SiH₄나 Si₂H₆의 분해에 관한 연구는 대부분이 압력을 상압 혹은 고압으로 하여 실험한 것이었다[6, 7, 12, 13]. 분석 장치로는 GC를 주로 이용해 왔는데, 이 장치는 정량하는 측면에서는 비교적 정확한 분석 장치이지만, 본 연구에서처럼 저압일 경우에는 시료의 채취가 어렵고 그 양도 detector에서 감지하기에 너무 작기 때문에 적합하지 않다. 상압이나 고압에서는 반응 기체간의 충돌이 빈번하지만 저압에서는 기체간의 충돌 횟수가 매우 작으므로 반응 속도 상수는 상압에서의 그것과는 다르다[14]. 따라서, 저압에서의 반응 속도 상수를 실험적으로 새로 구하는 것은 실제 저압 화학 증착 공정에서 기상 반응을 이해하는데 중요하다.

본 연구는 화학 증착 공정에서 일어나는 화학 반응에 의하여 생성되는 반응물의 농도 변화를 살펴보고 이로부터 이들의 반응 기구(reaction mechanism)를 예측하는

데 그 목적이 있었는데, 질량분석기(Quadrupole Mass Spectrometer)를 이용하여 사일렌과 디사일렌의 농도 변화를 살펴본 뒤에, 여러 문헌을 참고하여 이들의 분해 기구를 제안하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

실험장치의 개요도는 Fig. 1과 같다. 반응기는 기상 반응만을 볼 수 있도록 작게 제작하였고(직경 : 1 cm, 길이 : 15 cm), 반응기의 외벽을 전체적으로 가열하여 반응기 내부의 온도가 균일하게 유지되도록 하였다. 질량분석기(QMS)의 분석 chamber를 따로 제작하여 반응기 내의 기체를 이곳에서 분석할 수 있도록 하였는데, 이때 기체 시료는 가는 관(1/16" S.S. Tube)을 통해서 반응기로부터 분석 chamber로 옮겨진다. 이렇게 분석 chamber를 따로 설치한 것은 분해 실험 중에 반응기의 압력을 질량 분석기를 직접 장착할 수 없는 1~3 Torr로 유지해야 했기 때문이다. 참고로, 질량 분석기(VG Instrument : Sensorlab 200)는 1×10^{-5} mbar 이하의 압력에서만 사용할 수 있다.

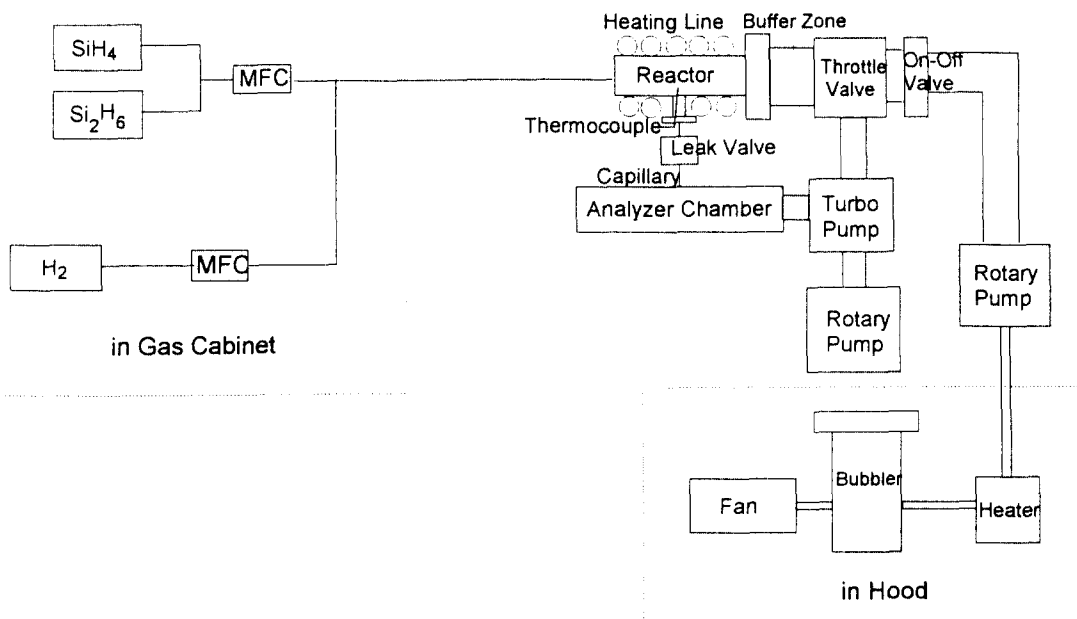


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for QMS analyses.

드로틀 밸브를 압력 조절기(MKS Co.)와 연결하여 반응기의 압력을 조절하였고, buffer zone을 만들어 반응기의 열이 직접적으로 밸브쪽에 전달되지 않도록 하였다. 한편, SiH_4 와 Si_2H_6 은 폭발성이 강하기 때문에 배기 가스의 처리가 필요하였는데, 이를 위해 진공 펌프의 출구 부분에 항상 700°C 정도로 유지되는 heater를 설치하였다.

반응기의 압력(base pressure)은 기체의 유입이 없을 때, 저진공펌프(rotary pump)로 1×10^{-3} mbar 정도까지 도달하였으며, 분석 chamber의 압력은 300°C 정도에서 10시간 정도 baking한 뒤, 터보 분자식 펌프(turbo-molecular pump)로 1×10^{-8} mbar 이하까지 도달하였다.

분해 실험은 batch 형태로 수행하였고, 화합물의 분해 실험은 크게 온도를 승온시키면서 화합물의 분해 양상을 살펴보는 TPD(Temperature Programmed Decomposition) 실험과 일정 온도에서 시간에 따른 분해 양상을 살펴보는 등온 분해 실험으로 나누어 수행하였다. 기상에서 분해 반응에 의하여 생성된 SiH_2 와 같은 전구체(precursor)는 박막의 생성에 중요한 역할을 하게 되지만, 이것을 질량 분석기로 직접 관찰하기는 어려웠다.

2.2. SiH_4 와 Si_2H_6 의 고유 스펙트럼과 농도 계산 방법

기체가 분석 chamber의 질량 분석기에 도착하면, 질량 분석기의 filament에서 방출되고 있는 전자들과 충돌하여 이온화되는데, 이때 이온화된 기체 분자는 내부 에너지의 증가로 인해 불안정하게 되어 분해하거나 합쳐진다. 따라서 반응 기체를 질량 분석기(mass spectrometer)로 분석할 때에는 반드시 각 기체의 분자량 위치에서만 peak가 나타나지 않고 여러 위치에서 peak가 나타나게 된다. 여기서 나오는 peak들의 위치와 intensity 비는 기체마다 고유한데, 이 때문에 질량 분석기를 이용하여 기체의 조성을 구하는 것이 가능하다. Table 1은 기체를 반응기에 과량의 수소와 섞어 넣은 뒤

Table 1. Mass spectroscopic peaks of Si-containing species

Species	Location* (Relative Intensity)**	Ref. peak (m/e)
SiH_4	28(0.94), 29(1), 30(2.86), 31(2.14), 32(0.2)	29
Si_2H_6	30(0.22), 31(0.30), 58(0.71), 59 (0.30), 60(1), 61(0.39), 62(0.46)	60

*Unit : m/e, **Defined as peak intensity/reference peak intensity.

에 질량 분석기로부터 얻은 고유 스펙트럼을 위치와 intensity로 표시한 것이다. 여기서, intensity은 특정 peak(ref. peak)로 정규화하여 표시하였다.

질량 분석기로부터 얻은 특정 peak의 intensity를 각 기체의 sensitivity로 나누면, 각 기체의 농도를 구할 수 있다. Sensitivity은 실험을 통해 직접 구하였다.

3. 실험결과

3.1. SiH_4

3.1.1. 분해 실험 결과

SiH_4 가 격렬히 분해하기 시작하는 온도를 알아보기 위하여 우선 상온에서부터 서서히 온도를 올리면서 SiH_4 의 조성 변화를 살펴보았다. 순수한 SiH_4 만을 반응기에 넣는 것은 기체의 폭발 위험 때문에 과량의 수소와 섞어서 반응기에 넣었다.

Fig. 2는 수소와 SiH_4 의 혼합기체를 반응기에 넣은 뒤, 상온에서부터 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도를 올리면서 SiH_4 의 분해 과정을 살펴본 것이다. 기체를 반응기에 가두기 전에 일정한 압력에서 정상 상태로 기체를 흘리게 되는데 Fig. 2에 나타낸 SiH_4 와 수소의 비는 이때의 조성비를 나타낸 것이다. 결과를 보면, 낮은 온도에서도 서서히 분해가 일어나기 시작해서 400°C 정도에서 급격히 분해가 일어나고 있다. 낮은 온도에서도 SiH_4 가 서서히 분해하고 있는 것은 기상에 나타나는 기체들의 평형 조성을 계산하면 설명되는데, 평형 조성은 낮은 온도에서도 SiH_4 가 결국은 고체 실리콘과 수소로 모두 분해되는 것으로 계산된다.

위의 결과로부터 SiH_4 의 조성 변화를 뚜렷이 볼 수 있는 온도 범위를 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 으로 결정하고 25°C 의 간격으로 등온 분해 실험을 수행하였다. Fig. 3은 그 결과를 보여주고 있다. 그림에서 초기 조성이 다르게 나타난 것은 기체의 유입을 수동으로 막음으로써 실험마다 초기 상태가 달라진 것이 주원인이었지만, 반응기로의 기체 유입을 막은 뒤, 질량 분석기로부터 첫 결과(여기서는 $t=0$ 로 표시한 시점)를 얻기까지 SiH_4 가 다른 속도로 분해한 데에도 원인이 있었다. Fig. 3은 500°C 에서 400°C 까지는 분해되는 속도가 서서히 감소하다가 375°C 에서 분해 속도가 급격히 감소되는 것을 보여주고 있다. SiH_4 가 기상에서 분해하면서 만드는 SiH_2 , Si_2H_4 와 같은 전구체(Precursor)나 Si_2H_6 , Si_3H_8 과 같은 생성물은 질량 분석기에서 볼 수 없었다.

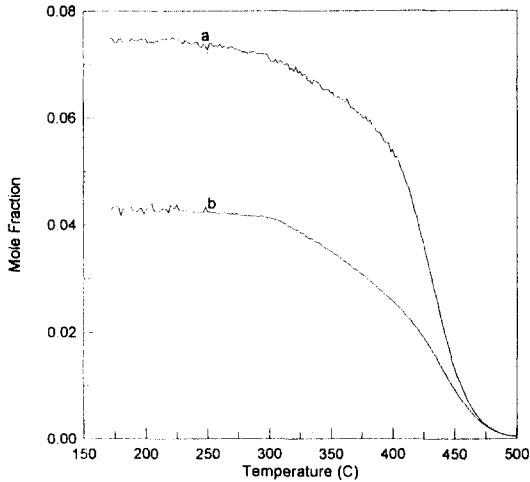
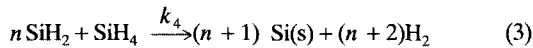


Fig. 2. Temperature programmed decomposition (TPD) of SiH₄ ($P=1\sim 3$ Torr, temperature increasing rate : $10^\circ\text{C}/\text{min}$). (a) SiH₄ : H₂=4 : 30, (b) SiH₄ : H₂=2 : 30.

3.1.2. 분해 반응 기구

SiH₄의 분해 반응 기구는 기상에서 SiH₂와 H₂로 분해한 뒤 여기서 만들어진 SiH₂가 기판 위에 바로 흡착하여 고체 실리콘과 수소를 만들거나, 기판 위에 흡착하기 전에 다른 실리콘 화합물과 결합하여 고분자화하다가 결국은 기판 위에 흡착하여 고체 실리콘을 만드는 두 가지 방향으로 생각해 볼 수 있다. 다음은 SiH₄의 분해시 가능한 화학 반응을 반응식으로 표시한 것이다.



(1) 반응에서 k_1 은 정반응의 속도 상수이고 k_2 는 역반응의 속도 상수이다. 또한, (2)식은 고분자화(polymerization) 반응을 나타내는데, 초기화 반응(initialization)을 이 반응을 율속 단계로 보고 이 반응의 속도 상수를 k_4 로 나타내었다.

SiH₂의 농도가 반응이 진행되는 동안 기상에서 거의 일정하다는 가정(pseudo steady state approximation) 하에서 계산을 수행하면,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SiH}_2]}{dt} &= k_1[\text{SiH}_4] - k_2[\text{SiH}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{SiH}_2] \\ &\quad - k_4[\text{SiH}_4][\text{SiH}_2] = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

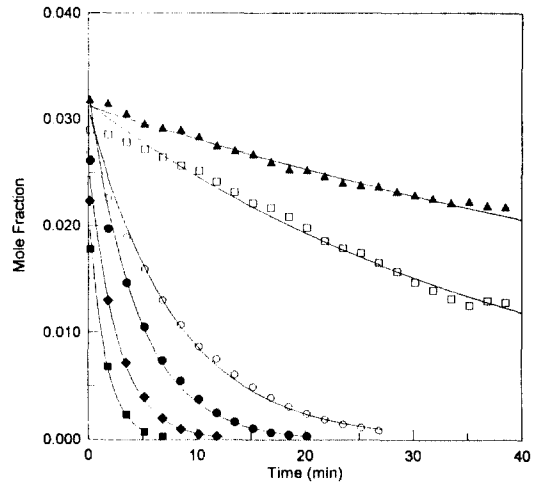


Fig. 3. Changes in mole fractions of SiH₄ during isothermal decomposition ($P=1\sim 3$ Torr, linear scale). ■ : 475°C , ◆ : 450°C , ● : 425°C , ○ : 410°C , □ : 375°C , ▲ : 350°C .

$$[\text{SiH}_2] = \frac{k_1[\text{SiH}_4]}{k_2[\text{H}_2] + k_4[\text{SiH}_4] + k_3} \quad (5)$$

이 되고, 이 식을 이용하여 SiH₄의 농도 변화를 계산하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} &= -k_1[\text{SiH}_4] + k_2[\text{SiH}_2][\text{H}_2] - k_4[\text{SiH}_4][\text{SiH}_2] \\ &= \frac{-2k_1k_4[\text{SiH}_4]^2 - k_1k_3[\text{SiH}_4]}{k_2[\text{H}_2] + k_4[\text{SiH}_4] + k_3} \end{aligned} \quad (6)$$

(1)반응의 역반응이 거의 일어나지 않고(k_2 의 크기가 매우 작고), 대부분의 SiH₂가 기상에서 아무런 후속 반응 없이 곧바로 기판 위에서 고체 실리콘과 수소로 분해한다면($k_3 \gg k_4[\text{SiH}_4]$), (6)식은 (7)식과 같이 되고,

$$\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = -k_1[\text{SiH}_4] \quad (7)$$

기판에 곧바로 흡착하지 않고 고분자화 반응을 거쳐서 고분자화된 실리콘 화합물이 기판에서 고체 실리콘을 만든다면, (6)식은 (8)식과 같이 된다.

$$\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = -2k_1[\text{SiH}_4] \quad (8)$$

여기서 특기할 만한 사항은 (7)식과 (8)식 모두 SiH₄의 분해 반응을 1차 반응으로 나타내고 있다는 것이다. Fig. 4는 실험에서 구한 SiH₄의 기상 농도 변화를 semi-

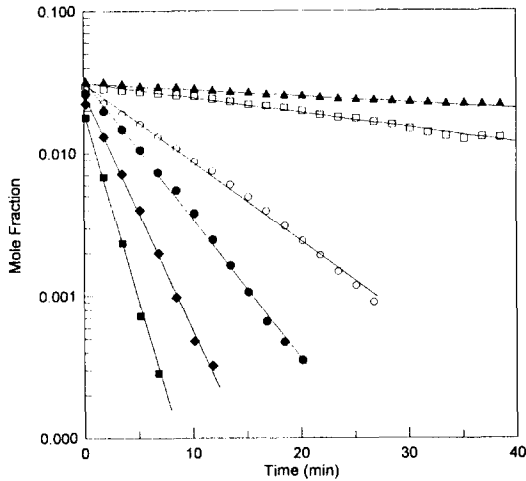


Fig. 4. Changes in mole fractions of SiH₄ during isothermal decomposition ($P=1\sim 3$ Torr, semi-log scale). ■ : 475°C, ◆ : 450°C, ● : 425°C, ○ : 410°C, □ : 375°C, ▲ : 350°C.

log 축에서 도시한 것인데, 거의 모든 온도 영역에서 직선에 들어 맞아서 (1)반응의 역반응은 무시할 정도로 거의 일어나지 않는다는 사실을 간접적으로 확인할 수 있었다.

단분자 반응(unimolecular reaction)의 이론[14]에 의하면, 반응 속도 상수는 온도 뿐만 아니라 압력에도 의존하다. 이것은 초기 반응에 의하여 여기된 반응물이 압력이 높을 때에는 다른 분자와 쉽게 충돌하여 생성물을 만들기 때문에, 여기된 후에 안정화되면서 생성물이 만들어지는 반응이 거의 고려되지 않지만, 압력이 낮을 때에는 기체 분자들이 희박하기 때문에 이 과정이 무시되지 않는데 원인이 있다. 이 이론에 따르면, 저압에서도 적용할 수 있는 반응 속도 상수는 다음과 같은 형태를 가지게 된다[2, 14].

$$k_1 = PAT^{-\alpha} e^{-E/RT} \tag{9}$$

여기서, A 와 E 는 물질의 분해 특성에 의존하는 상수와 상압에서의 활성화 에너지를 나타내고, T , P 는 온도와 압력을 나타낸다. 한편, T 의 지수로 나타나는 α 는 일반적으로 양수이다.

이 식을 살펴보면, 온도에 의존하지 않는 항(선형 지수항)은 압력에 따라 비례한다. 또한, 겉보기 속도 상수의 활성화 에너지는 다음 식으로 구하게 되는데,

$$E_{Arr} = kT^2(d \ln k_1 / dT) \tag{10}$$

Table 2. Comparison of the experimental with the published for keff

Data Source	Pre-Exp. Factor(s ⁻¹)	Act. Energy (cal/mol)	Exp. Press. (Torr)
Reference [8]	1.08×10^{13}	49,600	400~4000
Experiment	1.03×10^{10}	39,940	1~3

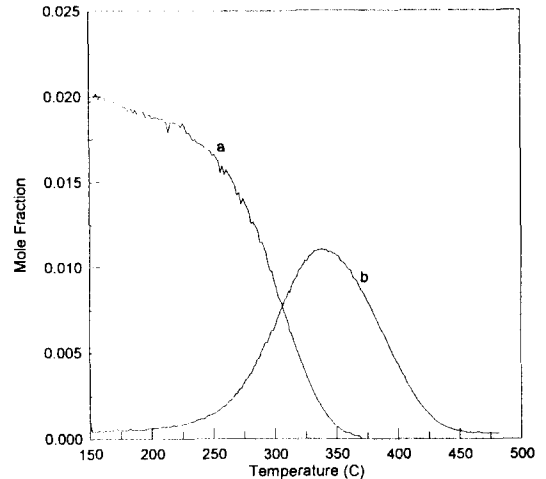


Fig. 5. Temperature programmed decomposition (TPD) of Si₂H₆ ($P=1\sim 3$ Torr, increasing rate of temperature : 10°C/min). (a) Si₂H₆, (b) SiH₄.

이 식에 (9)식을 대입하고 정리하면, 다음과 같다.

$$E_{Arr} = E - \alpha kT \tag{11}$$

이 식은 활성화 에너지의 감소를 나타낸다. 실제로 수 Torr의 압력 범위에서는 400~500°C 정도의 온도에서 상압에서의 활성화 에너지에 비하여 수 kcal의 활성화 에너지가 감소한다고 알려져 있다[14].

Table 2는 본 연구에서 얻은 반응 속도 상수를 비교적 압력이 높은 영역에서 반응 속도를 구한 문헌[8]의 결과와 비교한 것인데, 반응속도 상수의 활성화 에너지 항과 선형 지수 항(Pre-exponential Factor)이 문헌의 결과에 비해 모두 작게 나와 있다.

3.2. Si₂H₆

3.2.1. 분해 실험 결과

Fig. 5는 Si₂H₆이 SiH₄보다 낮은 온도(300°C)에서 급격히 분해하며, 직접 분해하기보다는 기상에서 SiH₄로 분해한 뒤, 이들이 다시 반응을 거치게 됨을 보여주고 있

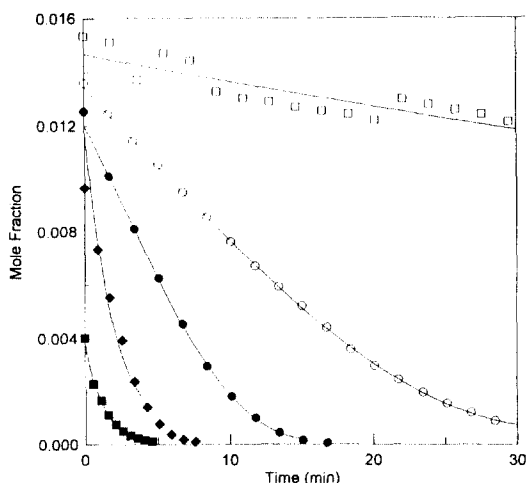


Fig. 6. Changes in mole fractions of Si_2H_6 during isothermal decomposition of Si_2H_6 ($P=1\sim 3$ Torr). ■ : 375°C, ◆ : 350°C, ● : 325°C, ○ : 300°C, □ : 275°C.

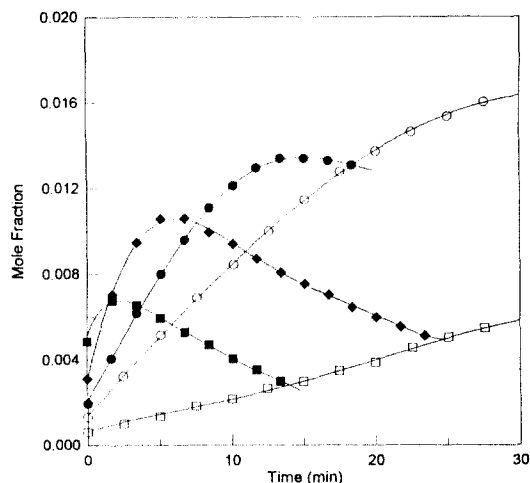


Fig. 7. Changes in mole fractions of SiH_4 during isothermal decomposition of Si_2H_6 ($P=1\sim 3$ Torr). ■ : 375°C, ◆ : 350°C, ● : 325°C, ○ : 300°C, □ : 275°C.

다. 또한, Si_2H_6 은 분해되지만 SiH_4 가 급격히 분해하기에 낮은 온도 영역에서 SiH_4 의 조성은 일정 온도(350°C 정도)에서 최대치를 보였다.

Fig. 6은 온도를 일정하게 놓고 Si_2H_6 을 분해시킬 때, Si_2H_6 의 시간에 따른 조성 변화를 나타낸 것이다. 275°C에서 375°C의 영역에서 실험을 수행하였는데, 300°C과 275°C 중간 부분에서 분해 속도가 급격히 감소하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 7은 같은 조건에서 SiH_4 의 조성 변화를 나타낸 것이다. 325°C까지는 일정 시간까지 SiH_4 의 조성이 최대치를 향해 증가하다가 그 이후에 감소하는 형태를 보이지만, 이 온도 이하에서는 계속적으로 SiH_4 의 조성이 증가하는 형태를 보이고 있다.

3.2.2. 분해 반응 기구

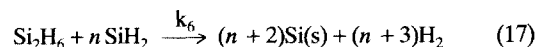
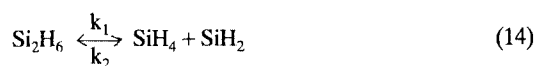
Si_2H_6 을 반응기에서 분해시키면, 기체 상에서 SiH_4 가 매우 많이 생성된다는 사실로부터 우선 Si_2H_6 이 SiH_4 가 생성된 후 이들이 다시 분해하는 간단한 반응 기구를 만들어 보았다.



여기서, k_2 의 크기는 앞절에서 구한 SiH_4 의 속도 상수와 같다. 하지만, 생성된 SiH_4 의 농도가 정점(summit)에 도

달한 뒤에는, SiH_4 의 분해 속도가 매우 빨라져서 이러한 반응 기구로는 실험 결과를 설명할 수 없었다. Fig. 8의 실선은 (12), (13)의 반응 기구를 이용하여 Si_2H_6 와 SiH_4 의 농도 변화를 계산해 본 것이다.

여러 문헌[4, 9, 10]들이 Si_2H_6 가 분해할 경우 SiH_4 의 분해 반응과는 달리 고분자화 반응들이 활발히 일어날 수 있다고 보고하고 있다. 따라서, 이번에는 이 반응들을 고려하여 Si_2H_6 의 분해 반응 기구를 만들어 보았다.



SiH_4 의 경우와 같이 SiH_2 의 농도가 Si_2H_6 의 분해 중에 기상에서 거의 일정하다고 보아(pseudo steady state approximation), SiH_2 의 농도를 구하면 (18)식과 같이 된다.

$$\frac{d[\text{SiH}_2]}{dt} = k_1[\text{Si}_2\text{H}_6] - k_2[\text{SiH}_4][\text{SiH}_2] + k_3[\text{SiH}_4] - k_4[\text{SiH}_2][\text{H}_2] - k_5[\text{SiH}_2] - k_6[\text{Si}_2\text{H}_6][\text{SiH}_2] = 0 \quad (18)$$

$$[\text{SiH}_2] = \frac{k_1[\text{Si}_2\text{H}_6] + k_3[\text{SiH}_4]}{k_2[\text{SiH}_4] + k_4[\text{H}_2] + k_5 + k_6[\text{Si}_2\text{H}_6]} \quad (19)$$

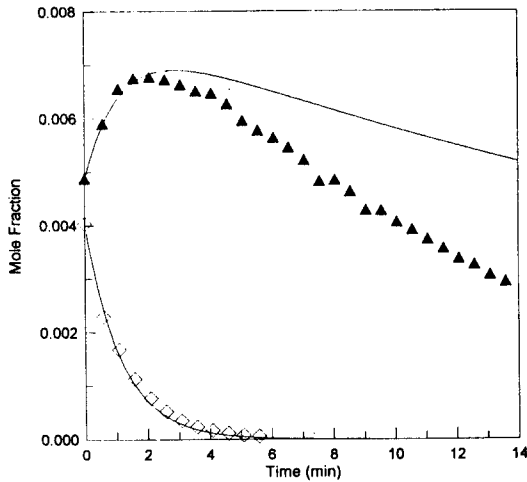


Fig. 8. The deviation of the result, obtained by using simple mechanism, from experimental result. \diamond : Si_2H_6 , \blacktriangle : SiH_4 .

이 식을 이용하여 SiH_4 와 Si_2H_6 의 시간에 따른 농도 변화를 계산하면,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} &= k_1[\text{Si}_2\text{H}_6] - k_2[\text{SiH}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{SiH}_4] \\ &\quad - k_4[\text{SiH}_2][\text{H}_2] \\ &= \frac{k_1k_6[\text{Si}_2\text{H}_6]^2 - 2k_2k_3[\text{SiH}_4]^2 - k_3k_6[\text{SiH}_4][\text{Si}_2\text{H}_6]}{k_2[\text{SiH}_4] + k_5 + k_6[\text{Si}_2\text{H}_6]} \\ &\quad + \frac{k_1k_5[\text{Si}_2\text{H}_6] - k_3k_5[\text{SiH}_4]}{k_2[\text{SiH}_4] + k_5 + k_6[\text{Si}_2\text{H}_6]} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Si}_2\text{H}_6]}{dt} &= -k_1[\text{Si}_2\text{H}_6] + k_2[\text{SiH}_2][\text{SiH}_4] \\ &\quad - k_6[\text{SiH}_2][\text{Si}_2\text{H}_6] \\ &= \frac{-2k_1k_6[\text{Si}_2\text{H}_6]^2 + k_2k_3[\text{SiH}_4]^2}{k_2[\text{SiH}_4] + k_5 + k_6[\text{Si}_2\text{H}_6]} \\ &\quad - \frac{k_3k_6[\text{SiH}_4][\text{Si}_2\text{H}_6] + k_1k_5[\text{Si}_2\text{H}_6]}{k_2[\text{SiH}_4] + k_5 + k_6[\text{Si}_2\text{H}_6]} \end{aligned} \quad (21)$$

로 구해진다. 3.1.절의 결과에서 $k_4=0$ 으로 볼 수 있어서, k_4 가 들어있는 항은 생략하였다. 위에서 보는 바와 같이 (20), (21)식은 매우 복잡하기 때문에, 식의 해석을 위하여 반응을 초기와 후기로 나누어 살펴보았다.

우선 반응의 초기에는 SiH_4 의 농도가 거의 0에 가까울 것이기 때문에, (20)식과 (21)식은 다음과 같이 된다.

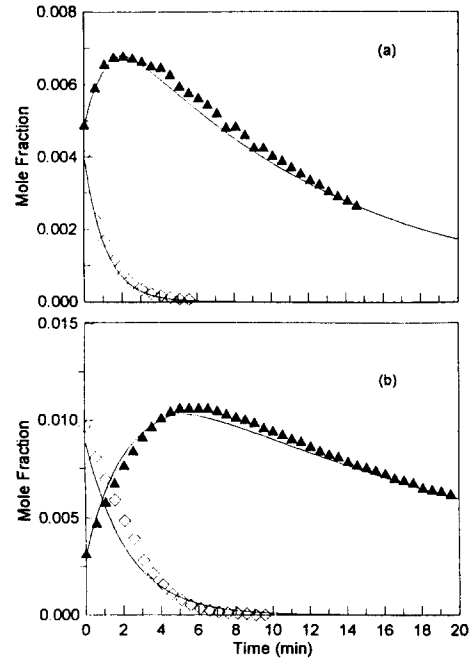


Fig. 9. The comparison of the simulated results with experimental results when Si_2H_6 decomposed isothermally. $P=1\sim 3$ Torr, $k_3=1.03 \times 10^{10} \exp(-20100/T)$ (s^{-1}). \diamond : Si_2H_6 , \blacktriangle : SiH_4 . (a) 375°C ($k_2/k_3=1.5$), (b) 350°C ($k_2/k_3=2.3$).

$$\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = \frac{k_1[\text{Si}_2\text{H}_6](k_5 + k_6[\text{Si}_2\text{H}_6])}{k_5 + k_6[\text{Si}_2\text{H}_6]} = k_1[\text{Si}_2\text{H}_6] \quad (22)$$

$$\frac{d[\text{Si}_2\text{H}_6]}{dt} = \frac{-k_1[\text{Si}_2\text{H}_6](k_5 + 2k_6[\text{Si}_2\text{H}_6])}{k_5 + k_6[\text{Si}_2\text{H}_6]} \quad (23)$$

(23)식을 보면, k_6 과 k_5 의 크기의 비에 따라서, Si_2H_6 의 분해 속도가 다르다. 예를 들어, k_6 이 k_5 에 비하여 크다면, $d[\text{Si}_2\text{H}_6]/dt \approx -2k_1[\text{Si}_2\text{H}_6]$ 이 되고, k_5 가 크다면, $d[\text{Si}_2\text{H}_6]/dt \approx -k_1[\text{Si}_2\text{H}_6]$ 이 된다.

반응의 후기에는 Si_2H_6 이 거의 분해되어 없어지고, SiH_4 의 농도가 매우 커지므로, (20)식은 다음과 같이 된다. 이 경우 Si_2H_6 의 농도는 0에 가까우므로 (21)식을 살펴보는 것은 의미가 없다.

$$\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = \frac{-k_3[\text{SiH}_4](k_5 + 2k_2[\text{SiH}_4])}{k_5 + k_2[\text{SiH}_4]} \quad (24)$$

(24)식을 살펴보면, (23)식과 마찬가지로 각 항의 상대적 크기에 따라 SiH_4 의 변화 속도가 달라지는 것을 알 수 있다. 즉, k_5 가 $k_2[\text{SiH}_4]$ 에 비하여 매우 클 때에는 $d[\text{SiH}_4]$

$dt \approx -k_3[\text{SiH}_4]$ 가 되지만, $k_2[\text{SiH}_4]$ 항이 매우 클 때는, $d[\text{SiH}_4]/dt \approx -2k_3[\text{SiH}_4]$ 가 된다.

SiH_4 를 분해시킬 때는 주로 400°C 에서 500°C 의 고온에서 실험이 수행되기 때문에 SiH_4 의 분해 속도가 빨라서 기체 상에 존재하는 SiH_4 의 양은 전반적으로 적으며, SiH_4 로부터 생성된 SiH_2 도 빠르게 분해하기 때문에 고분자화 반응이 일어날 가능성은 작다. 하지만, Si_2H_6 의 분해시에는 300°C 에서 400°C 의 비교적 낮은 온도에서 반응이 진행되기 때문에 기상에는 분해되지 않은 상태로 존재하는 SiH_4 의 양이 많고 또한 Si_2H_6 으로부터 만들어진 SiH_2 의 양도 많기 때문에 고분자화 반응이 일어날 가능성이 크다.

(7), (8), (24)식으로부터 알 수 있듯이, SiH_2 가 기판 위에서 바로 분해되지 않고 고분자화 반응이 일어날 경우, 그렇지 않을 경우보다 반응 속도의 크기가 2배로 크게 표현된다. 이로부터 Fig. 8과 같이 SiH_4 의 속도가 빨라진 것을 다음과 같이 설명될 수 있다.

SiH_4 만을 분해시킬 경우는 기상에서 생성된 SiH_2 가 SiH_4 와 결합하여 고분자화 하지 않고 거의 대부분이 기판에 직접 붙어서 고체 실리콘을 형성하지만, Si_2H_6 의 경우는 SiH_4 의 경우보다 풍부하게 생성된 SiH_2 가 SiH_4 와 다시 결합하여 고분자화 반응이 촉진된다.

한편, Fig. 9는 위와 같은 반응 기구를 가지고 분해 온도를 350°C 로 한 경우에 대하여 실험 결과와 비교해 본 것이다. Fig. 9에 나타난 실선은 (20), (21)식을 그대로 적용하는 것은 매우 복잡하므로, SiH_4 의 농도가 최대가 되는 순간을 기준으로, 전반기에는 (22), (23)식을, 후반기에는 (24)식을 교대로 적용한 결과를 나타낸 것이다. 다만, 여기에는 후반기에 Si_2H_6 의 분해로 많이 생긴 SiH_4 가 고분자화 반응(k_2)을 시작할 때, Si_2H_6 의 축적(accumulation)이 생기지 않는다는 가정을 사용하였다. SiH_4 의 분해에 대한 속도 상수(k_3)가 적용될 수 있는 온도 범위가 350°C 이상이므로 이 온도 이상에서만 전산 모사를 수행해 보았다. (24)식에서의 설명과는 다르게 350°C 에서 k_2/k_3 의 비가 2 이상인 것은 여러 온도의 실험 결과를 모두 고려하여 3.1절에서 구한 k_3 이 특히 350°C 에서는 실험 결과보다 작게 평가된데 기인한다.

4. 결 론

(1) 저압에서의 SiH_4 의 분해 반응은 1차 비가역 반응

으로 보아도 무방하며, SiH_4 의 분해로 생긴 SiH_2 라디칼은 고분자화 반응을 촉진하기 보다는 기판 위에서 바로 반응하여 고체 형태의 실리콘을 만든다.

(2) Si_2H_6 는 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 정도의 비교적 낮은 온도에서도 잘 분해하며, 곧바로 분해하여 실리콘 박막을 만들기 보다는 SiH_4 을 생성하고 생성된 SiH_4 가 다시 고분자화 반응을 거쳐서 고체 실리콘을 만든다.

참고문헌

1. M. E. Coltrin, R. J. Kee and J. A. Miller, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 425 (1984).
2. M. E. Coltrin, L. J. Kee and J. M. Miller, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1206 (1986).
3. M. E. Coltrin, R. J. Kee and G. H. Evans, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 819 (1989).
4. C. J. Giunta, R. J. McCurdy, J. D. Chapple-Sokol and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.* **67**, 1062 (1990).
5. Y. Shimogaki, and H. Komiyama, *Proc. of the XI International Conf. on CVD*, 304 (1990).
6. C. G. Newman, H. E. O'Neal, M. A. Ring, F. Neska and N. Shipleg, *Int. J. Chem. Kinet.* **11**, 1167 (1979).
7. R. T. White, R. L. Espino-Rios, D. S. Rogers, M. A. Ring and H. E. O'Neal, *Int. J. Chem. Kinet.* **17**, 1029 (1985).
8. R. Viswanathan, D. L. Thompson and L. M. Raff, *J. Chem. Phys.* **80**, 4230 (1984).
9. M. Bowley and J. H. Purnell, *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* **321**, 341 (1971).
10. D. John and J. H. Purnell, *J. Chem. Soc.* **69**, 1455 (1973).
11. S. Nishida, T. Shiimoto, A. Yamada, S. Karasawa, M. Konagai and K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **49**, 79 (1986).
12. R. M. Robertson and A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **86**, 3059 (1987).
13. J. H. Purnell and R. Walsh, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **293**, 543 (1966).
14. P. J. Robinson and K. A. Holbrook, *Unimolecular Reaction* (John Wiley & Sons, N. Y., 1972).