

MCS-BE법을 이용한 SiH₄가스 플라즈마중의 전자에너지분포함수와 수송특성해석

Analysis of Electron Energy Distribution Function and Transport Characteristic in SiH₄ Gas Plasma by MCS-BE Method

이형운*	동국대학교 전기공학과
하성철	동국대학교 전기공학과
유희영	대림전문대 전자공학과
김상남	시립인천전문대 전기공학과
임상원, 문기석	동국대학교 전기공학과

Hyung-Yoon Lee*	Dept. of Electrical Eng., Dongguk University
Sung-Chul Ha	Dept. of Electrical Eng., Dongguk University
Heoi-Young Yu	Dept. of Electronic Eng., Daelim Junior College
Sang-Nam Kim	Dept. of Electrical Eng., Incheon Junior College
Sang-Won Lim, Ki-Seok Moon	Dept. of Electrical Eng., Dongguk University

Abstract

This paper describes the electron transport characteristic in SiH₄ gas calculated for range of E/N values from 0.5~300(Td) by the Monte Carlo simulation and Boltzmann equation method using a set of electron collision cross sections determined by the authors and the values of electron swarm parameters are obtained for TOF method. The results gained that the value of an electron swarm parameter such as the electron drift velocity, the electron ionization coefficients longitudinal and transverse diffusion coefficients, characteristics energy agree with the experimental and theoretical for a range of E/N. The electron energy distributions function were analysed in monosilane at E/N : 30, 50(Td) for a case of equilibrium region in the mean electron energy. The validity of the results obtained has been confirmed by a TOF method.

1. 서론

기체에 전계를 인가하여 방전을 일으키면 기체분자의 일부는 이온화하여 큰 운동에너지를 갖는 자유전자가 발생한다. 이 자유전자는 주위에 기체분자와 탄성 및 비탄성 충돌을 반복하면서 운동에너지를 잃고, 이로 인하여 전자에너지 분포함수, 전자 이동속도, 평균에너지, 및 중·횡확산계수 등(전자군parameter) 기체의 전자충돌단면적에 의하여 지배된다.

최근 SiH₄(monosilane)가스는 반도체의 에칭공정 및 기능성 박막의 생성 등에 이용되는 기체 플라즈마로써 라디오파(Radio frequency) 및 마이크로파(Micro wave)로 여기시켜 수소화 비정질 실리콘(a-SiH)을 제조할 때 원료가스로 이용된다.^{1,2,3)} 따라서 SiH₄가스 플라즈마중의 전자에너지분포함수

와 수송특성을 명확히 규명하는 것은 매우 중요한 것이다.

한편 에너지 분포함수의 전자수 밀도에 의한 에너지 공간분포의 변화는 전리나 부착(전자수 비보존)으로 전자이동속도, 중·횡방향의 확산계수 등에 많은 영향이 미치는 것으로 보고되고 있다. 그리고 SiH₄가스 플라즈마내의 하전입자의 상호작용으로 활성화(radical)하여 생성과 소멸을 포함한 반응성 비평형 플라즈마 상태에서 MCS(Monte Carlo Simulation)기법^{4,5)}과 BE(Boltzmann Equation)법⁶⁾으로 전자에너지분포함수와 수송특성의 연구를 수행하였다. 이 연구를 수행하기 위하여 최근에 발표된 Haller⁷⁾, Tossell⁸⁾등의 전자 충돌 단면적의 data를 이용하여 정량적으로 명확히 규명하고자 한다.

본 연구에서는 SiH₄가스 플라즈마 중에서 MCS

및 BE법의 수치해석으로 전자에너지 분포함수 $f(\epsilon)$ 를 구하고 그 에너지분포 함수로부터 전기전도 특성을 나타내는 전하이동속도(W)와 전리계수(α/N), 종·횡축방향의 확산계수(ND_L , ND_T), 및 평균 에너지 및 특성에너지(DT/μ , DL/μ)등의 전자수송특성을 $E/N : 0.5 \sim 300$ (Td) (E:전계, N:기체분자 수 밀도, $1Td=1 \times 10^{-17}V \cdot cm^2$, $N:3.5353 \times 10^{16}cm^{-3}$ 0 °C 1 Torr에 해당)와 압력 $P_0 : 1$ (Torr) 범위에서 계산하고 그 결과를 Pollock^{9,10}, Ohmori¹¹의 실험값과 비교하여 전자충돌단면적의 타당성에 대하여 검토한다. 그리고 평균에너지에 따른 전자에너지 분포함수를 BE법에 의한 PT, TOF, SST⁵의 전자Swarm법과 MCS법으로 계산한 수송특성을 해석하였다.

2. 해석방법

본 해석에는 전자와 중성분자와의 상호작용으로 전리충돌에 의한 2차 전자발생, 비탄성충돌에 의한 전자에너지 손실을 고려하고 탄성 충돌에 의한 손실은 무시 하였다. 전계중을 운동하는 전자의 궤도 계산은 R.W.L Thomas, T.Musha¹²의 방법을 이용하여 $E/N : 0.5 \sim 300$ (Td)범위에서 전체전자를 추적하여 비행시간법(Time of Flight method), 펄스 타운젠트법(Pulse Townsend method) 및 정상 타운젠트법(Steady state Townsend method) 등에 의하여 해석하였다.^{4,5}

펄스 타운젠트법은 하전입자군의 성질을 구성입자의 위치에 관계없이 시간만의 함수로써 파악하는 것이며 정상 타운젠트법은 평형평판간극의 외부에서 음극에 자외선 조사 등의 방법에 의하여 연속적으로 초기전자를 공급하여 간극내에서 정상입자류를 형성시킨후 간극 길이만의 함수로써 하전입자군의 수송계수를 관측하는 방법이다. 그리고 비행시간법은 하전입자군의 성장을 위치, 시간의 함수로써 파악하는 관측법으로 입자수 비보존의 경우에도 하전입자군의 성질을 정확하게 구할수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 전자군을 구성하는 전체의 전자를 해석하기 위해 전자를 수천회(5000회) 추적하는 것으로 설정하였다. 그리고 기체의 종류, 압력, 밀도, 각종 충돌단면적, 전계, 전자수로 기체분자와의 충돌을 반복하면서 전자사태를 형성하고 그 궤도가 양극에 도달한다. 한편 전리 및 부착작용에 의해서 생긴 전자는 그 시점에 대한 에너지, 위치, 및 속도 등의 값을 초기 전극간 분할수(Sampling points : 20등분)와, 초기난수(Initial random number : 13)을 이용하여 $\Delta l = \lambda/10$ (λ :평균자유행정)^{4,5,13} 법으로 전자군parameter를 MCS법으로 계산한다.

그리고 볼츠만법을 Philip . E . Luft Backward prolongation program⁶에 의해 전자에너지 분포함

수를 $\int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon = 1$ 에 의해 구한 $f(\epsilon)$

값을 이용하여 각종 전자군 수송특성을 Sparc Workstation SS-20 반복추적 으로 계산한다.

그리고 MCS-BE법 시뮬레이션 data중 한 예를 다음과 같이 나타낸다.

The Result of Monte Carlo Simulation of Electrons

```
Mixture : sih4.dat /sih4.dat
Mix Ratio : 50.0000/ 50.0000
E/N = 100.000 (Td)
Pressure = 1.000 (torr)
Max Period to Track = 0.100(us)
No. of Sampling Points = 20
No. of Initial Electrons =5000
Initial RDN = 13
NN Time Sample ZZ R+R DLT Energy
1 0.5000E-08 5000 0.7116E-03 0.4313E-06 0.8546E-07 0.1274E+01
2 0.1000E-07 5000 0.1140E-02 0.8953E-06 0.1368E-06 0.1297E+01
- 중략 -
17 0.8500E-07 5000 0.7652E-02 0.9408E-05 0.1904E-04 0.1285E+01
18 0.9000E-07 5000 0.8102E-02 0.9806E-05 0.1945E-04 0.1316E+01
19 0.9500E-07 5000 0.8524E-02 0.1027E-04 0.1938E-04 0.1277E+01
20 0.1000E-06 5000 0.8996E-02 0.1097E-04 0.1979E-04 0.1425E+01
```

***** Boltzmann Equation Analysis (TSSMIX.FOR) *****

```
sih4.dat / sih4.dat Mixture
Mix Ratio sih4.dat : sih4.dat =100.000 : 0.000
E/N = 100.0000 (Td) Temperature = 300.0 (K)
No. of Cross Section Included sih4.dat : 6 sih4.dat : 6
Maximum Energy for Distribution Function = 17.000 (eV)
Energy Separation = 0.3400E-02 (eV)
No. of Points for Distribution Function = 5000
Print Step = 50
Energy vs. Distribution Function
Energy(eV) f0 f1 f2 f3 fs f001
0.000 0.6020E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.6020E+00 0.0000E+00
0.170 0.6820E+00 -3.785E-04 -3.602E-09 0.8384E-12 0.6820E+00 0.7451E-08
- 중략 -
16.400 0.2744E-10 -1.288E-12 0.2919E-15 -4.464E-18 0.2744E-10 -6.072E-17
16.600 0.2039E-10 -9.455E-13 0.2187E-15 -3.359E-18 0.2039E-10 -4.547E-17
16.800 0.1646E-10 -7.635E-13 0.1767E-15 -2.716E-18 0.1646E-10 -3.720E-17
17.000 0.1509E-10 -6.933E-13 0.1612E-15 -2.472E-18 0.1509E-10 -3.415E-17
*** Electron Swarm Parameters ***
[ PT & TOF ]
Mean Energy = 0.124972E+01 (eV)
Drift Velocity (Wv) = 0.824114E+07 (cm/s)
Dv = 0.380186E+06 (cm^2/s)
Drift Velocity (Wr) = 0.824119E+07 (cm/s)
DL = 0.627573E+06 (cm^2/s)
N*DL = 0.222161E+22 (1/(cm.s))
DL/u = 0.269216E+00 (V)
DT = 0.390186E+06 (cm^2/s)
N*DT = 0.134596E+23 (1/(cm.s))
DT/u = 0.163092E+01 (V)
D3 = 0.134629E+04 (cm^3/s)
[ SST ]
Mean Energy = 0.124972E+01 (eV)
Drift Velocity (Ws) = 0.824114E+07 (cm/s)
Diffusion Modified Drift Velocity (Vd) = 0.824113E+07 (cm/s)
Ds = 0.380186E+06 (cm^2/s)
Alpha = 0.202565E-04 (1/cm)
Alpha/N = 0.572977E-21 (cm^-2)
```

표 1. 몬테칼로 시뮬레이션의 데이터

Table 1. The data of Monte Carlo Simulation.

표 2. 볼츠만 시뮬레이션의 데이터.

Table 2. The data of Boltzmann equation Simulation.

3. 전자충돌단면적

본 연구에 이용한 SiH_4 가스의 전자충돌단면적은 그림1에 나타내었다. 따라서 충돌입자간의 상호작용으로 나타난 기체분자의 운동량 변환단면적(Q_m), 진동여기단면적(Q_{v13} , Q_{v24}), 전리 단면적(Q_i), 전자 부착단면적(Q_a), 해리단면적(Q_d) 및 여기단면적(Q_{ex}) 등의 Haller⁷⁾, Tossell⁸⁾의 값으로 구성되어있다. 이 SiH_4 가스의 운동량변환 단면적은 에너지가 3 (eV)에서 $25 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ 으로 최대값을 나타내었으며, 진동여기단면적(Q_{v13} , Q_{v24})의 Threshold에너지는 0.28(eV), 0.13(eV)의 값으로, 이와같은 저에너지 영역에서 에너지를 잃으므로 플라즈마프로세스를 이용한 박막공정에 큰 영향을 미치고 전하이동속도는 감소한다. 그리고 전리단면적 및 부착단면적의 Threshold에너지는 11.6(eV), 0.7(eV)의 비교적 적은 단면적으로 이것이 전자부착특성을 나타내는 원인이 된다. 본 해석에서 전자여기단면적은 해리단면적을 포함시켜 나타냈으며 그 에너지 값은 7.2(eV)으로 선택하여 계산하였다.

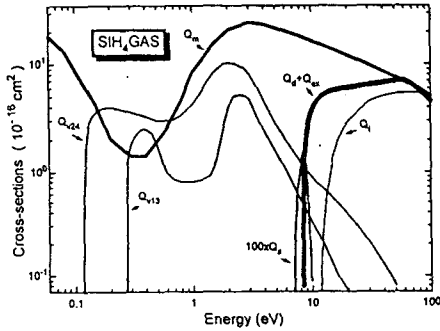


그림 1. SiH_4 가스의 전자충돌단면적.
Fig 1. The collision cross sections of electrons in SiH_4 gas.

4. 결과 및 고찰

SiH_4 가스 플라즈마중의 수송특성을 MCS-BE법으로 고찰하였다. 그림2의 전하이동속도(W)는 MCS-BE법으로 계산하고 그 결과를 Pollock^{9,10)} M Kurachi and Y Nakamura¹⁰⁾의 실측치와 비교하여 나타낸 것이다. 전하이동속도는 $E/N(\text{Td})$ 의 증가에 대하여 선형적으로 증가하나 $E/N : 20 \sim 200(\text{Td})$ 범위에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 비탄성충돌에 의한 전자에너지 분포함수의 변화로 여기에너지가 전자의 평균에너지보다 적으므로써 감소되어 나타나는 현상으로 생각된다. 또한 MCS-BE법으로 계산한 결과는 Pollock 실측

치와 거의 일치하는 경향을 나타내었다.

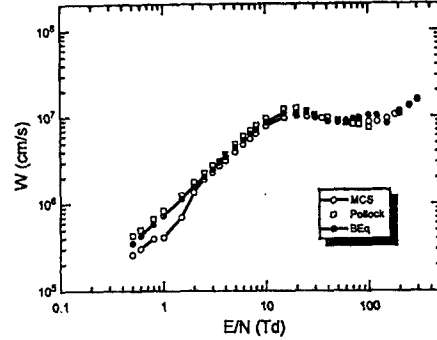


그림 2. SiH_4 가스중에서의 전하이동속도.
Fig 2. The drift velocity of electrons in SiH_4 gas.

그림3의 전리계수(α/N)를 BE법의 SST법에 의하여 $E/N : 0.5 \sim 300(\text{Td})$ 의 함수로 나타내고 전리충돌단면적의 Threshold에너지의 값($\epsilon = 11.6 \text{ eV}$)을 이용하였다. $E/N : 60 \sim 300(\text{Td})$ 에서는 전자의 운동에너지가 급격히 상승되어 전리계수(α/N)값은 증가되었다. 이의 전리충은 전자와 정이온으로 되어 있는 플라즈마로써 전자파가 입사하면 정이온은 질량이 무거우므로 낮은 $E/N(\text{Td})$ 에서는 거의 움직이지 않으나 전자는 가벼워 비탄성 충돌에 의하여 에너지를 잃기 때문에 $E/N(\text{Td})$ 의 증가로 상승하는 것으로 생각된다.

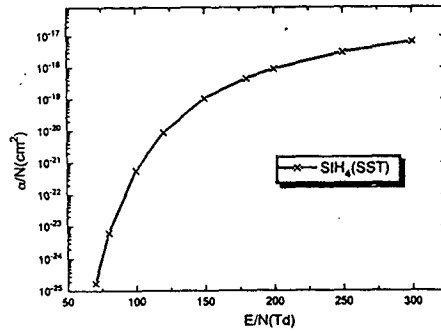


그림 3. SiH_4 가스중에서의 전리계수.
Fig 3. The ionization coefficients in SiH_4 gas.

그림4, 5의 중·평방향확산계수는 가스분자수 밀도(N)와의 곱 ND_L , ND_T 를 $E/N(\text{Td})$ 의 함수로 나타내었다. 본 연구는 Haller 및 Tossell의 전자충돌단면적을 이용하여 PT, TOF법에 의해 계산되었다. ND_L 은 $E/N(\text{Td})$ 증가에 따른 의존성이 크게 작용함을 알 수 있다. SiH_4 가스 전자확산계수는 전리, 부착계수 및 이동속도의 영향으로 하전입자밀도의 전계가 공간적 구배와 공존하는 공간내에서 하전입자

의 거시적 운동이 비평형상태의 밀도분포를 나타낸 것으로 생각된다. 또한 E/N에 따른 ND_L 의 변화가 E/N의 중간에서 급히 변하는 특징을 보이는데 이는 Ar에서도 비슷한 특징이 발견되고 이런 특징은 Q_m 에 Ramsauer minimum¹³⁾을 가지고 있는 가스들의 독특한 특징으로 여겨진다.

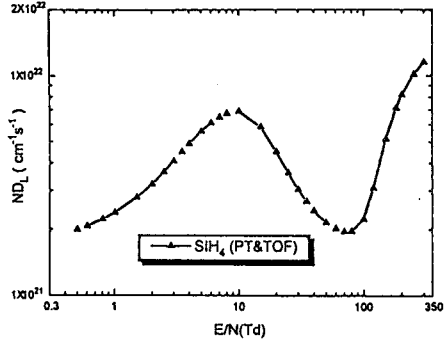


그림 4. SiH₄가스중에서의 종방향확산계수.
Fig 4. The longitudinal diffusion coefficients in SiH₄ gas.

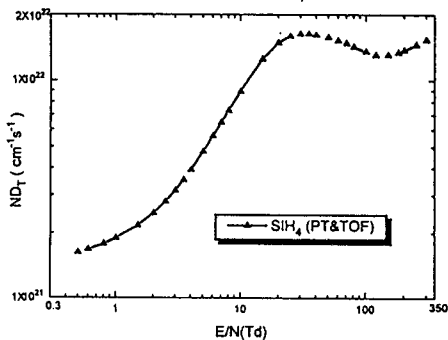


그림 5. SiH₄가스중에서의 횡방향확산계수.
Fig 5. The transverse diffusion coefficients in SiH₄ gas.

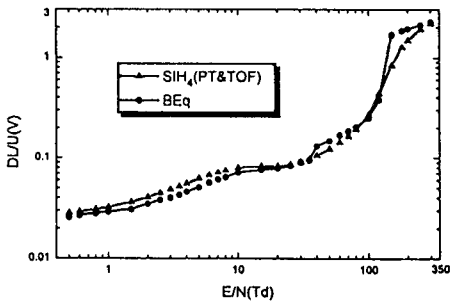


그림 6. SiH₄가스중에서의 종방향특성에너지.
Fig 6. The longitudinal characteristic energy in SiH₄ gas.

특성에너지는 이동도와 확산비로 입자의 무질서한

운동의 결과로써 그림6, 7에 나타내었다.

종방향특성에너지(D_L/μ)는 그림에 나타난 바와 같이 E/N : 0.5~300(Td)영역에서는 거의 일치하나 E/N : 40~300(Td)에서는 D_L/μ 값이 급격히 증가하였다. 이것은 여기충돌에 의한 drift 속도의 상승과 전리충돌에 의한 전자수 보존상태의 영향을 받은 것으로 생각한다.

횡방향특성에너지(D_T/μ)는 전계에 수직인 방향으로 확산하는 비율이 E/N : 2~100(Td)범위에서는 Pollock^{9,10), Ohmori¹¹⁾의 실험값과 잘 일치하나 그의 영역에서는 BE법의 의한 값은 PT, TOF의 값보다 다소 차이를 나타낸 것은 이동도 ($\mu=v/E$)를 이용하고 있는 이동속도가 다르므로 E/N의 증가에 따라서 이동도는 감소하고 확산계수는 증가한다고 생각된다.}

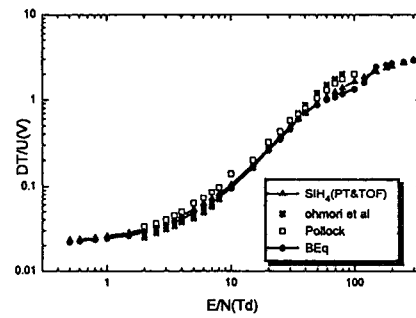


그림 7. SiH₄가스중에서의 횡방향특성에너지.
Fig 7. The transverse characteristic energy in SiH₄ gas.

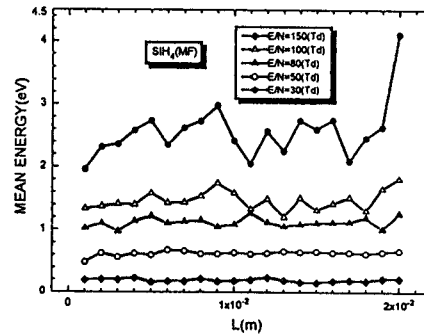


그림 8. SiH₄가스의 평균에너지.
Fig 8. The mean energy in SiH₄ gas.

그림8은 SiH₄가스 플라즈마중의 평균에너지값을 전극간거리 L(m),와 시간의 함수, E/N(Td) 및 초기전자수(5000개)를 MCS법으로 전자를 추적하여 값을 E/N : 30, 50, 80, 100, 150 (Td) 로 나타낸 물리량이다.

그리고 전자의 평균에너지($\bar{\epsilon}$)와 특성에너지(D/

μ)의 관계는 $D/\mu = \frac{KT}{e} = \frac{2}{3} \frac{\bar{\epsilon}}{e}$ 의 관계이며 전자의 평균에너지($\bar{\epsilon}$)는 특성에너지(D/μ)의 $\frac{2}{3}$ 배가 될 때 그 값이 일치한다. 본 연구에서는 평형상태의 영역에너지를 이용하여 전자에너지 분포함수를 산출하였다. 따라서 전극간 거리와 E/N : 30, 50, 80, 100, 150(Td)의 평균에너지 변화량은 샘플링의 차에 의하여 음극과 양극에 가까운 영역에서는 증가하고 그 외 영역에서는 거의 평형상태의 에너지값을 나타내었다. 전계가 인가될 때 기체중을 이동하는 전자군의 에너지분포함수는 전자의 각에너지에 대한 확률밀도와 전자와 분자사이의 각종 충돌단면적과 방전현상으로 나타나는 전자수송특성에 직접적으로 관련되는 물리량이다. 그때의 하전입자는 여러종류의 에너지 성분을 갖는 기체분자가 열평형상태에 있는 경우에 에너지의 크기와 온도에 의존하는 방전공간에 등방적인 Maxwell-Boltzmann에너지분포를 나타낸다.

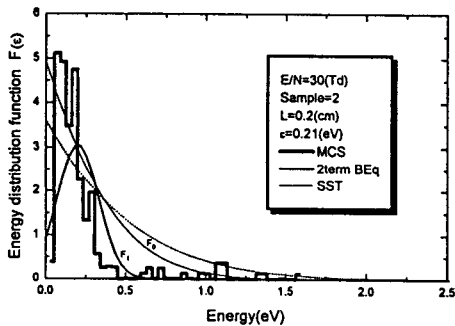


그림 9. SiH₄가스중에서의 전자에너지분포함수.
Fig 9. The energy distribution function of electrons in SiH₄ gas.

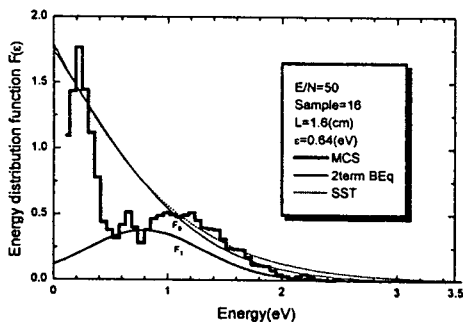


그림 10. SiH₄가스중에서의 전자에너지분포함수.
Fig 10. The energy distribution function of electrons in SiH₄ gas.

그림9, 10는 SiH₄기체에서 탄성 및 비탄성충돌을

고려하여 E/N : 30, 50(Td) 에서 전자에너지분포함수 F(ε)를 MCS, BE법, SST법으로 나타낸 것이다.

이것은 E/N : 30, 50(Td)에서 MCS로 전자를 추적하여 나타난 전자에너지 분포f(ε)는 비평형상태로 이때의 평균에너지의 값이 각각 $\bar{\epsilon} : 0.21(\text{eV})$, $\bar{\epsilon} : 0.64(\text{eV})$, 샘플(2, 16),거리(0.2, 1.6 cm)로 BE법과 SST법의 계산값과 전반적으로 차이를 나타내었다. 또한 여기로 인하여 전자의 에너지를 잃어버리는 것이 크면 불평형영역도 크게 나타난 것으로 생각된다.

F(ε)의 값은 초기에너지에서는 증가하고 그이상의 전자에너지는 감소하는 경향이 나타났다. 이와같은 현상은 SiH₄가스의 여기충돌과 진동여기단면적의 공명효과 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 특히 그림9, 10의 E/N : 30, 50(Td)에서는 BE법의 2항 근사식과 SST법으로 해석하였다. 여기에서는 등방성분 F₀에 대하여 비등방성분 F₁이 낮은 값으로 감소하는 것으로 나타난다. 또한 비탄성충돌에 의한 분포함수의 변화는 여기에너지가 전자의 평균에너지보다 적으므로써 급격히 감소되어 나타나는 현상으로 여겨진다.

5. 결론

SiH₄가스 전자충돌단면적을 이용하여 $0.5 \leq E/N(\text{Td}) \leq 300$ 범위에서 전자군의 파라미터특성을 비평형 상태에서 몬테카를로 시뮬레이션과 볼츠만 방정식에 의한 PT, TOF, SST법을 이용하여 해석한 결과는 다음과 같다.

1. SiH₄가스에서 전자기동속도(W)의 전체적인 변화는 상대전계의 세기 E/N : 2~60(Td)영역에서는 Pollock^{9,10}의 실측치와 일치하였으나 E/N : 20~50(Td)영역에서는 부구배(負勾配) (NDC : Negative Differential Conductivity)로 인한 전자부성특성으로 감소되는 경향을 나타냈다.
2. ND_L, ND_T의 값을 PT, TOF법에 의하여 계산하였고 전자특성에너지 (D/μ)는 E/N : 40~300(Td)영역에서는 급격한 증가를 나타내었다. 따라서 E/N : 40(Td)이상 영역에서는 여기와 전리충돌의 반응으로 비탄성 충돌작용이 일어나고 있음을 예측할 수 있었다. 그리고 특성에너지(D/μ)값은 Pollock⁹, Ohmori¹¹)의 실측치와 거의 일치하였다.
3. E/N : 30, 50(Td)에 대한 전자에너지분포는 MCS, BE법, SST법으로 해석한 계산치가 전자여기나 전리 등의 비탄성충돌과 진동여기단면적의 공명효과때문에 전자 Swarm특성에 큰영향을 받다고 사료된다

6. 참고 문헌

- 1.菅野卓雄 “半導體 プラズマプロセス技術”, 産業圖書, pp.38-50, 1993.
- 2.小沼光晴著 “プラズ마と成膜の基礎”, 日刊工業新聞社, pp.13-20, 1993.
- 3.大森義行, 下妻光夫, 田頭博昭, “SiH₄ 가스의 電子衝突斷面積 および 스웬트-오-뎀 베라메타” 電氣學會研究會資料, ED-86-114. HV- 86-34, 1988.
4. “몬테칼로法と 시뮬레이션”, 培風館, 1989.
5. 電氣學會技術報告 “氣體放電시뮬레이션技法” 第140号, 1974.
6. Philip. E. Luft, “Description of a Backward prolongation program for computing transport coefficients”, JILA.information center report, No.19, 1975.
7. Haller I, “Importance of chain reactions in the plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon” J.vac.Sci.Technol.A, 1, 1376-82, 1983.
8. Tossell J.A, “MS-X α calculation of the elastic electron scattering cross sections and X-ray absorption spectra of CX₄ and SiX₄ (X=H, F, Cl)” J.chem. Phys., 80, 813-21, 1984.
9. Pollock WJ, “Momentum Transfer and Vibrational Cross-sections in Non-polar Gases” Trans. Faraday. Soc., 64, 2919-26, 1968.
10. M Kurachi and Y Nakamura “Electron Collision cross sections for the monosilane molecule” J. Phys. D:Appl. Phys. 22, 107-112. 1989.
11. Ohmori Y, Kitamori K, Shimozuma M and Tagashira H, “Boltzmann equation analysis of electron swarm behaviour in methane” J. Phys. D, 19, 437-55, 1986.
12. H. Itch and T.Musha “Monte Carlo Calculations of Motions in Helium” J. Phys. Soc.Japan, Vol.15, No.9, pp.1675-1680, 1960.
13. 하성철, 전병훈, 백승권, “몬테칼로법을 이용한 Ar기체의 전자수송계수에 관한 연구”, 전기전자재료학회지, Vol.8, No.6, pp 685-692, 1995.