

TOF법에 의한 CF₄+Ar 혼합기체의 전자수송특성 해석

Analysis of electron transport properties of CF₄+Ar mixtures gas by the TOF method

서상현* 하성철*, 유희영*

(Sang-Hyeon Seo, Sung-Chul Ha, Heoi-Young Yu)

ABSTRACT

The electron swarm parameters in the CF₄(0.1%, 5%)+Ar mixtures are measured by time of flight method over the E/N(Td) range from 10 to 300[Td]. A two-term approximation of the Boltzmann equation analysis and Monte Carlo simulation have been also used to study electron transport coefficients. We have calculated W, ND_L, ND_T, α and the limiting breakdown electric field to gas mixtures ratio in pure CF₄ gas and CF₄+Ar mixtures. The measured results and the calculated results have been compared each other paper.

Key words(중요용어): Time of flight method (비행시간법), Monte Carlo simulation(몬테카를로시뮬레이션), Electron energy distribution function (전자에너지분포함수)

1. 서론

전계중에 존재하는 기체는 방전플라즈마 현상으로 전자군의 성질이 변화하게 되므로 이것을 해석하기 위해서는 전자이동속도, 전리계수, 부착계수, 실효전리계수, 중축확산계수, 횡축확산계수, 평균에너지 및 전자에너지 분포함수를 파악하는 것이 상당히 중요하다. 이러한 연구는 초기에 H.Itoh⁽¹⁾, T.Musha⁽²⁾, Thomas⁽³⁾에 의해 연구되었는데 이것은 방전공간내에서 나타나는 전체의 전자를 추적하여 전자이동속도 등 전자군파라미터의 동향을 조사하여 이들 전자의 물리량을 가상적으로 샘플링(Sampling)하고 그들 하전입자의 운동을 전자계산기로 계산하여 전자군파라미터의 특성을 확률적으로 결정하는 것이다.

CF₄가스는 반도체 디바이스 제조 공정의 플라즈마 에칭에 많이 이용이 되고 있는데 이 기체는 전극 등이 고체 표면에 흡착하기 쉬운 성질과 전자 부착성 때문에 높은 절연 내력을 가지고 있고 최근에는 약전리 기체 플라즈마 프로세스의 에칭(etching)가 스로서 또는 반도체 미세가공 분야 등에도 이용이 기대되고 있다.

본 논문에서는 이 두 가스를 혼합하여 더욱더 향상

된 절연 내력을 가지는 가스의 특성 파악을 목적으로 E/N=10~300[Td]범위에서 압력 1Torr, 혼합비 Ar(95%) + CF₄(5%), Ar(99.9%) + CF₄(0.1%)를 사용하여 볼츠만 방정식에 의한 Backward prolongation법⁽⁴⁾과 비등방성 산란을 고려한 몬테카를로 시뮬레이션을 TOF샘플링에 의해서 계산하고 그 결과를 M. Hayashi⁽⁵⁾, Y. Nakamura⁽⁶⁾의 실험치와 비교 검토하여 시뮬레이션 하였다.

2. TOF법과 시뮬레이션 방법

기체중에서 하전입자군의 수송계수를 측정하는 원리에는 펄스타운젠트법, 정상타운젠트법, 비행시간법과 같이 3가지 방법이 있다.

그 중에서 최근에 많이 이용되는 TOF법은 입자군의 진행을 위치와 시간의 함수로서 파악하는 관측법으로 입자수 비보존의 경우에도 입자군의 성질을 정확히 구할 수 있는 특징이 있다. 본 연구에서는 TOF법을 이용하여 전자군 파라미터를 산출해 내었다.

TOF에서는 위치와 시간을 함께 지정하기 때문에 샘플수는 적고 한편으로 에너지분포를 구할 때 샘플수는 차츰 적어져 통계적 변동을 다수 포함한 결

파로 되기 쉽다. 전자수를 많이 택하면 전자계산기의 계산시간도 그에 비례하여 증가하므로 이것을 보완하기 위하여 순수한 관측 법에서의 차이를 지정하는 영역에서 어느 정도의 폭을 갖게 한다. TOF 샘플링법으로 방전공간의 전자기동속도, 확산계수, 평균에너지를 구하기 위해서는 시간 t_k, t_{k+1} 에서 전자의 샘플수를 M_k, M_{k+1} 로하고 위치영역을 $Z(t_k)$ 로할때 시간 t_k 에서의 전자군 중심의 평균위치 $\langle Z(t_k) \rangle$ 는 다음과 같이 식 (1)으로 나타낸다.

$$\langle Z(t_k) \rangle = \frac{1}{M_k} \sum_{j=1}^{M_k} Z_j(t_k) \quad \text{-----}(1)$$

전자군의 중심이동속도 W 는 다음과 같다.

$$W = \frac{\langle Z(t_{k+1}) \rangle - \langle Z(t_k) \rangle}{(t_{k+1} - t_k)} \quad \text{-----}(2)$$

한편 전자의 확산계수는 시간 t_k 일 때 전자의 전계방향의 중심위치를 $Z_m(t_k)$ 라하면 종방향 확산계수 D_L 은 전자의 전계방향의 위치분산은

$$\frac{1}{2!M_k} \sum_{j=1}^{M_k} (Z_j - Z_m(t_k))^2 \quad \text{-----}(3)$$

으로 구할 수 있고 횡방향 확산계수 D_T 는 전계와 직각방향의 위치분산으로 표현하여

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2!M_k} \sum_{j=1}^{M_k} (r_j^2) \quad \text{-----}(4)$$

식(4)처럼 시간에 대한 기울기로 구한다. 여기서 r_j 는 Z_j 의 직각방향 성분이다. 평균에너지($\bar{\epsilon}$)는 i 번째의 에너지를 ϵ_i 라고 하면

$$\langle \bar{\epsilon} \rangle = \frac{1}{M_k} \sum_{j=1}^{M_k} \epsilon_j \quad \text{-----}(5)$$

으로 나타낸다.

전자수가 보존되지 않는 경우 즉 전리, 부착이 일어나는 경우에 대해서도 샘플수 M_k, M_{k+1} 등이 변화하는 상태이므로 동일한 방법으로 구할 수 있다.

또한 MCS법의 개략적인 흐름을 보면 최초에 전계분포, 기체수 밀도, 초기 전극간 분할, 전자수, 난수, 압력 및 전자 추적시간 등의 초기값을 입력하여 충돌의 유무를 판정, 전자의 비행방향을 시뮬레이션 한다.

본 시뮬레이션에서는 전계분포에 대응하는 전극간의 분해거리, 위치를 분해한 샘플, 전자의 종방향거리, 전자의 횡방향 거리 및 그 점의 전자에너지 등과 전리가 일어난 경우에 2차전자, 난수 등을 양극에 도달할 때까지 SUN SPARC WORKSTATION (SS-20)으로 계산 하였다.

3. 전자 충돌 단면적

본 논문에서 사용한 CF_4 와 Ar의 전자충돌단면적을 각각 그림(1)과 그림(2)에 나타내었는데 이들 충돌 단면적은 전자의 특성을 파악하는 기초 자료로서 상당히 중요하다. 특히 여러 단면적 중에서 절연가스에 관련된 전리와 부착단면적, 예칭에 관련된 여기, 해리 단면적은 충돌단면적에서도 상당히 중요하다.

그림 (1)의 CF_4 의 전자충돌단면적은 운동량 변환단면적(Q_m)의 $0.1 \sim 0.8[eV]$ 범위에서 Ramsauer minimum을 가지며 이 지점에 큰 진동 여기단면적(Q_{v1}, Q_{v2})이 존재하기 때문에 단면적 결정에 어려움이 있다. 또한 전자여기(Q_{ex})의 threshold에너지 부근에 비교적 큰 부착단면적을 가지고 이것이 전자부성특성을 나타내는 원인이 된다.

Ar의 전자충돌단면적에 대한 운동량 변환단면적(Q_m), 여기단면적(Q_{ex}), 전리단면적(Q_i)등을 그림(2)에 나타내었다. 이 Ar의 전자충돌단면적은 저에너지 영역($0 \sim 0.23eV$)에서 Ramsauer minimum을 갖는 운동량 변환단면적(Q_m)은 K.L.Bell, N.S.Scott⁽⁸⁾의 계산값을 이용하였다.

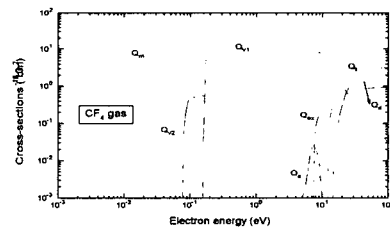


그림 1. CF_4 가스의 전자충돌단면적
Fig. 1. The collision cross sections of electrons in CF_4 gas

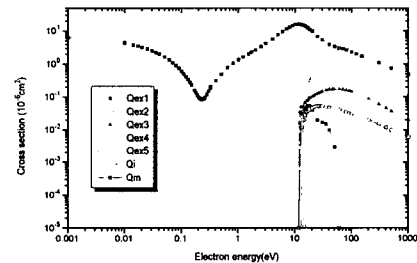


그림 2. Ar가스의 전자충돌단면적
Fig. 2. The collision cross sections of electrons in Ar gas

4. 결과 및 고찰

4.1 전자기동속도

그림 (3)의 전자기동속도는 $E/N=10\sim 300$ [Td]까지 $CF_4(0.1\%)+Ar(99.9\%)$ 와 $CF_4(5\%)+Ar(95\%)$ 를 Hayashi⁽⁵⁾와 Nakamura⁽⁶⁾의 값과 비교한 것이다. 이 그림에서 Hayashi⁽⁵⁾와 Nakamura⁽⁶⁾가 측정한 순수 CF_4 기체는 운동량변환단면적 $0.1\sim 0.8eV$ 부근에서 넓은 Ramsauer minimum과 큰 진동여기단면적이 존재하므로 진동여기충돌에 의해서 낮은 에너지대의 전자가 많기 때문에 전자에너지의 커다란 순환이 발생하고 완화시간의 감소로 $E/N=50\sim 100$ [Td]에서 전자기동속도가 감소하였다가 증가하는 부구배 특성이 나타난다. 하지만 CF_4+Ar 혼합기체에서는 낮은 E/N 에서 CF_4 가 5%혼합된 기체가 0.1%혼합된 결과값보다 전자기동속도의 값이 더 높지만 E/N 값이 점점 증가함에 따라 전자기동속도의 값은 혼합비에 상관없이 일치하는 것을 볼 수 있다.

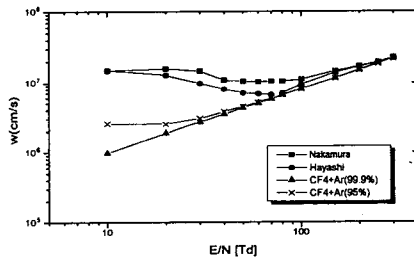


그림 3. CF_4+Ar 가스의 전자기동속도
Fig. 3. The drift velocity of electrons in CF_4+Ar gas

4.2 종, 횡축 확산계수

그림 (4)의 종축확산계수는 기체 분자수 밀도와

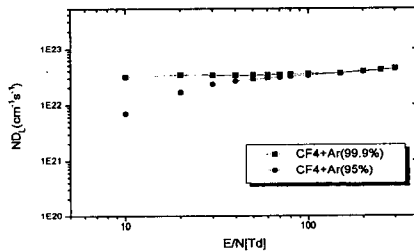


그림 4. CF_4+Ar 의 종축확산계수
Fig. 4. The longitudinal diffusion coefficients in CF_4+Ar gas

곱 ND_L 을 E/N 의 함수로 나타낸 것으로 본 연구에

서는 낮은 E/N 범위에서 CF_4 가스가 5%인 경우가 0.1%포함된 혼합기체보다 종축확산이 조금 늦게 나타나는 것이 나타난다.

또한 그림 (5)의 횡축확산계수도 전리, 부착계수 및 이동속도의 영향으로 하전입자밀도의 공간적구배와 전계가 공존하는 공간내에서 하전입자의 거시적운동이 일어나지 않고 평형상태의 균일한 밀도 분포를 나타낸 것으로 생각된다.

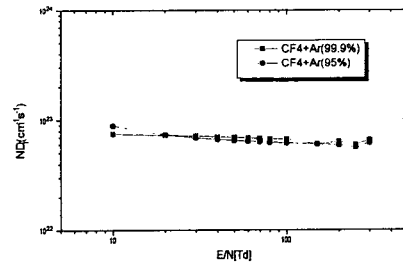


그림 5. CF_4+Ar 의 횡축확산계수
Fig. 5. The transverse diffusion coefficients in CF_4+Ar gas

4.3 전리계수

전자가 전계중에서 가속되어 전자의 운동에너지가 기체의 전리에너지를 넘으면 어떤 전리확률을 가지고 기체분자를 전리한다. 본 연구에서 계산된 값은 Hayashi⁽⁵⁾와 Nakamura⁽⁶⁾의 실험값으로 비교 검토하였다. 전자의 충돌 전리계수의 크기는 E/N (Td)의 증가에 따라 증감의 변화가 정량적으로 나타났으며 전리전압이 높은 어느값 이상에서는 전리에너지의 상승으로 기체 방전현상의 영향을 미치는 것으로 생각된다. 한편 전리에 의하여 발생한 전자는 중성분자에 부착하여 부이온을 형성시켜 전리능력을 감소시킨다.

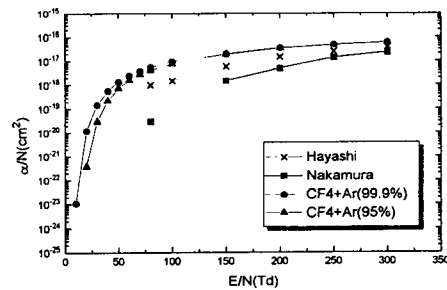


그림 6. CF_4+Ar 가스의 전리계수
Fig. 6. The ionization of coefficients in CF_4+Ar gas

4.4 평균에너지

전자의 평균에너지는 전극간 거리와 시간의 함수로 계산한 전자의 에너지 분포함수, 전자이동속도 등에 관계되는 물리량으로 전극면에서의 전자운동의 증가는 음극의 에너지가 양극으로 이동하고 양극에서는 반사나 음극에서 방출된 2차 전자가 모두 흡수된다. 그림 (7)에서 Hayashi⁽⁵⁾와 Nakamura⁽⁶⁾의 초기 비평형상태로 나타나는 실측치와는 달리 거의

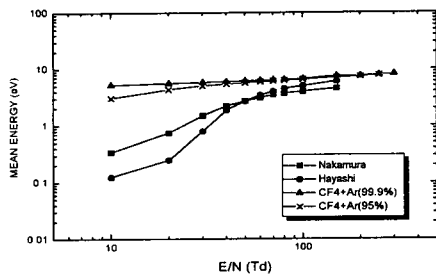


그림 7. CF₄+Ar가스의 평균에너지
Fig. 7. The mean energy in CF₄+Ar gas

일정한 평형상태의 평균에너지값의 결과를 나타내고 있다.

4.5 전자에너지 분포함수

전계가 인가될 때 기체중을 이동하는 전자군의 에너지분포함수는 어떤 조건에서 전자의 각 에너지에 대한 확률밀도와 전자와 분자사이의 각종 충돌 단면적과 방전현상으로 나타나는 전자수송특성에 직접적으로 관련되는 물리량이다. 그때의 하전입자는 여러 종류의 에너지성분을 갖는 기체분자가 열평형상태에 있는 경우에 에너지의 크기와 온도에 의존하는 방전공간에 등방적인 Maxwell-Boltzmann 에너지분포를 나타낸다.

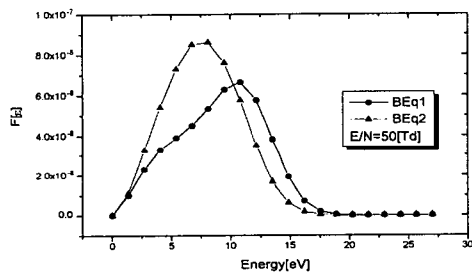


그림 8. CF₄(0.1%)+Ar(99.9%)의 전자에너지 분포함수
Fig. 8. Electron energy distribution function of CF₄(0.1%)+Ar(99.9%)

그림 (8)과 (9)는 CF₄가스가 0.1%와 5%가 함유된 혼합기체의 전자에너지 분포함수를 E/N=50[Td]를 나타낸 것으로 그림 (8)에서 f(ε)의 초기값에서는 전자에너지가 증가하고 높은 전자에너지 측에서는 감소하는 경향이 나타났다. 이와같은 현상은 CF₄가스의 진동 여기충돌과 진동 여기단면적의 공명효과 때문에 나타나는 것으로 생각된다.

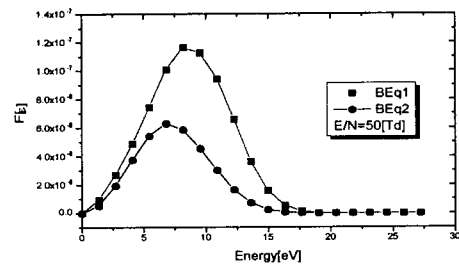


그림 9 CF₄(5%)+Ar(95%)의 전자에너지 분포함수
Fig. 9. Electron energy distribution function of CF₄(5%)+Ar(95%)

그림 (9)에서도 전자에너지분포는 전계효과에 의하여 Maxwell-Boltzmann 분포가 높은 에너지 측으로 이동하고 기체입자와의 비탄성충돌 threshold 전압 이상에서는 에너지분포가 감소하는 것으로 나타났고 일반적으로 박막작성(薄膜作成)에 사용되는 저온 플라즈마중의 전자의 에너지분포함수는 Maxwell-Boltzmann 분포로 가정한다. 이것은 E/N(Td)영역에서는 전자여기나 전리 등의 비탄성충돌로 급격히 감소되어 나타나는 현상으로서 민감한 반응으로 여겨진다. 이처럼 전자에너지분포는 전자가 전계로부터 에너지를 받고 원자 또는 분자와의 충돌에 의하여 에너지를 잃는 균형관계에서 결정되는 중요한 물리량으로 플라즈마 프로세싱에 유용하게 이용되고 있다.

5. 결론

CF₄가스와 Ar가스의 전자충돌단면적을 이용하여 10 ≤ (E/N) ≤ 300 범위에서 전자군의 파라미터 특성(수송계수)을 전자산란의 비평형상태에서 몬테칼로 시뮬레이션의 TOF 샘플링으로 계산하였고 볼츠만법에 의해 전리, 전자이동속도를 구하였다. 그리고 이들의 계산치를 Hayashi⁽⁵⁾와 Nakamura⁽⁶⁾의 실험치와 비교 해석하여 산출된 값들이 정량적으로 거의 일치한 것을 확인하였고 이용한 전자충돌단면적의 타당성을 검증하였다. 또한 전자군 수송계수의 해석 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CF₄기체중에서 전하이동속도(W)의 전체적인 변화는 상대 전계의 세기 E/N : 100~300[Td]영역에서는 실측치와 일치하였으나 E/N : 40~100[Td]영역에서는 감소되는 부구배[負勾配](NDC : Negative Differential Conductivity)로 인한 전자부성특성이 나타났다. 그러나 CF₄+Ar 혼합기체에서는 이러한 부구배 특성이 없이 일정한 전하이동속도의 증가가 나타났다.

2. 중, 횡축확산계수는 일정한 평형상태의 균일한 밀도분포를 나타내고 전리계수는 E/N=50[Td]에서부터 전리에 의해 발생한 전자가 중성전자에 부착하여 전리 능력이 저하되는 것을 확인하였다.

3. CF₄+Ar가스의 평균에너지에 의해 계산된 전자에너지 분포함수는 초기 에너지에서는 증가하고 그 이상의 전자에너지는 감소하는 경향이 나타났다. 이것은 전자의 수와 에너지가 낮을 때는 양극에 흡수되는 전자의 에너지분포는 증가하고 에너지가 증가함에 따라 $F(\epsilon)$ 은 감소하여 17(eV)이상에서는 일치되고 있다. 또한 비탄성충돌에 의한 분포함수의 변화는 여기에너지가 전자의 평균에너지보다 적음으로써 급격히 감소되어 나타나는 현상으로 생각된다. 이처럼 MCS프로그램과 볼츠만 법은 그 결과값이 거의 실험치와 일치하는 우수한 프로그램이라는 것이 입증되므로써 실험에 드는 비용 및 시간을 크게 절약할 수 있고 반도체의 박막 공정, 전력용 차단기, 예칭 및 Plasma CVD의 활용에 크게 기여할 것으로 판단되어 진다.

6. Y.Nakamura and M.Kurachi, "Electron Transport Parameters in Argon and its momentum transfer cross section" J.Phys.21, pp.718-723, 1988.

7. 氣體放電 シミュレーション技法(제140호), 1974.

8. K.L.Bell, N.S.Scott and M.A.Lennon, "The Scattering of low-energy electrons by Argon atoms" J.Phys. B: At. Mol. Phys. 17, pp. 4757 - 4765, 1984.

참고 문헌

1. H. Itoh, Y. Miura, N. Ikuta, Y. Nakao and H. Tagashira, "Electron swarm development in SF₆ : I. Boltzmann equation analysis", J. Phys. D: Appl. Phys. 21, pp.922-930, 1988.
2. H. Itoh and T.Musha "Monte Carlo Calculations of Motions in Helium", J.Phys. soc. Japan, Vol.15, No.9, pp.1675-1680, 1960.
3. R.W.L. Thomas, and W.R.L. Thomas, "Monte Carlo Simulation of electrical discharge in gases", J. Phys. B. Vol.2, pp.562-570, 1969.
4. Philip. E. Luft, "Description of a Backward prolongation program for computing transport coefficients", JILA, information center report, No.19, 1975.
5. M. Hayashi, and S. Hara, "Joint Symposium on Electron and Ion Swarm and Low Energy Electron Scattering", A Satellite of ICPEAC XVII, Proc pp.109-111, 1991.