

## SiH<sub>4</sub>+Ar 혼합기체의 전자군 파라미터에 대한 볼츠만 방정식 및 몬테칼로법 해석

A Monte-Carlo method and Boltzmann Equation analysis on the electron swarm parameter in SiH<sub>4</sub>+Ar mixtures gas.

김대연\*, 하성철  
(Dae-yeun Kim\*, Sung-Chul Ha)

### Abstract

Electron swarm parameters(the drift velocity and longitudinal diffusion coefficient)in SiH<sub>4</sub>-Ar mixtures containing 0.5% and 5% monosilane were measured using over the range of E/N from 0.01 to 300 Td at room temperature. Electron swarm parameters in argon were drastically changed by adding a small amount of monosilane. The electron drift velocity in both mixtures showed unusual behaviour against E/N. It had negative slope in the medium range of E/N, yet the slope was not smooth but contained a small hump. The longitudinal diffusion coefficient also showed a corresponding feature in its dependence on E/N. A two-term approximation of the Boltzmann equation analysis and Monte Carlo simulation have been used to study electron transport coefficients.

**Key Words(중요용어)** : drift velocity(전자이동속도), longitudinal diffusion coefficient(종방향확산계수), MCS (몬테칼로 시뮬레이션), BEq(볼츠만방정식)

### 1. 서론

최근, 각종 기체플라즈마를 이용한 반도체제조 프로세스기술(에칭, 데포지션, 도오핑등)을 많이 이용하게 되었다. 그 중에서도 SiH<sub>4</sub>(실란)가스는, 플라즈마 CVD(Chemical Vapor Deposition)등에 의해 수소화 아몰퍼스 실리콘(a-Si:H)을 생산할 때, 원료 가스로서 자주 이용되고 있다.<sup>(1,2,3)</sup> 특히, 수소화된 비정질 실리콘 박막 트랜지스터는 오늘날 산업에서 중요한 부분을 차지하게 되었으며 제조공정상 증착이 쉽고, 많은 물질들중 넓은 면적에 균일하고 쉽게 증착할 수 있다. 또 전 공정과정이 350℃이하의 낮은 온도에서 진행할 수 있기 때문에 반도체소자로서 이용이 증가되고 있다. 그러나, 분자구조가 복잡하고, 기초적인 플라즈마 파라미터(전자수송계수, 헤리계수등)와 전자충돌단면적에 관한 보고의 예는 적다. 플라즈마 CVD등에 있어서는, 고주파 또는 저주파 전해하에서의 전자와 SiH<sub>4</sub>분자와의 충돌

에 의한 SiH<sub>4</sub>의 해리반응을 거쳐 수소화 아몰퍼스 실리콘막의 생성이 행해지고 있다. 따라서, SiH<sub>4</sub> 가스중 플라즈마 특성에 관해 이해를 하는데에는, 이 전자-SiH<sub>4</sub> 분자 충돌과정의 상세 과정, 특히 SiH<sub>4</sub>분자의 전자충돌 단면적에 관한 지식이 필요하게 된다. 플라즈마 프로세스 기술에 한하지 않고, 일반적으로 기체중의 플라즈마현상을 이용하는 기술에 있어서, 관여하는 기체 원자·분자의 전자충돌 단면적에 관한 지식은 필수적인 것이라고 할 수 있다.

### 2. 본론

#### 2.1 MCS와 시뮬레이션 방법(Monte Carlo Simulation)

몬테칼로법은 확률분포에 있어서 난수선택에 기초한 실험적 수학의 한 분야로 불규칙적인 운동을 모델화한 기법으로 매우 다양한 문제를 전자계산기에 발생시켜

Random한 실험결과를 해석하는데 유용한 수학적 모의 방법이다.<sup>(4)</sup> 방전공간 내의 전자수송계수의 성질을 해석하기 위해 의사난수를 이용하여 각종 전자수송계수를 전자의 위치 및 시간의 함수로서 추적하였다. 전계가 존재하는 공간의 방전 메카니즘에 있어서 전자는 전계에 의해서 높은 에너지를 갖게 되어 전자에너지가 불평형상태가 되므로 전자에너지분포를 추정하기는 매우 어렵다. 따라서 이러한 불평형 상태에서 전자에너지분포를 산출할 수 있는 몬테칼로 시뮬레이션은 매우 유용하다. 기체방전의 해석에 이용되는 몬테칼로 시뮬레이션은 컴퓨터에서 발생된 다수의 난수를 이용하여 대상을 확률적으로 해석하는 방법이다. 전계가 존재하는 방전공간에서 전자수송특성을 해석하는 방법은 개개의 전자운동을 계산하는 기법과 얻어진 데이터에서 필요한 형식으로 적당한 샘플링을 행하여 전자수송특성을 계산하는 기법으로 구성된다.

## 2.2. Boltzmann 수송방정식의 해석

전자는 속도를 갖고 있으므로 현재의 위치로부터 이동하는 것과 다른 위치로부터 이곳으로 도착하는 것도 있다. 또 전계에 의해 가속되어 임의의 속도에서 속도가 변화되는 것도 있으며 기체분자와 충돌하여 임의의 속도로부터 다른 속도가 되기도 하고 다른 속도에서 임의의 속도가 되기도 한다. 이와 같이 전자군의 임의의 위치와 속도 및 시간의 함수인 전자수 밀도는 위치 변화에 따른 밀도의 변화와 전계에 의한 속도의 변화에 의한 밀도의 변화, 그리고 충돌로 나타나는 속도의 변화에 의한 밀도의 변화로 나타낼수 있고 이것을 식으로 표현한 것이 Boltzmann Equation<sup>(5)</sup>(이하 BEq 로 한다)이다. BEq에서는 MCS(Monte Carlo Simulation)와 달리 개개의 전자를 추적하지 않고 처음부터 다수의 입자를 포함하는 전자류를 취급하기 위하여 충돌의 확률적 성질을 기초로 하여, 전자군의 연속적인 통찰이 가능하고 따라서 전자군의 운동과정을 명확히 규명할 수 있으며 이들의 여러 가지 파라미터를 정량적으로 해석하는 경우 비교적 짧은 시간으로 전산처리하여 구하여진다. 이와같이 결정된 충돌단면적으로부터 전자군의 파라미터를 구하는 방법으로서 BEq법은 현재 가장 많이 사용되고 있다. 불췌만 시뮬레이션은 각각의 E/N에 대하여 분포함수의 최대에너지값( $\epsilon_{max}$ )을 찾아내어 각 등분마다 분포함수를 산출하여 전자에너지분포함수를 구하고 이 분포함수로 부터 각종 수송계수를 산출해낸다. 이러한 전자군 파라미터를 예측해내는 시뮬레이션 기법은 충돌단면적과 더불어 플라즈마 프로세싱 연구의 중요한 기초가 된다. 본 연구의 SPARC WORKSTATION(SS-20)에 JILA Information Center에서 제공된 "Description of a Backward Prolongation Program for Computer Transport Coefficients" 소프트웨어를 내장시켜 불췌만 방정식을 수치 해석하여 전자에너지 분포함수를 구하고 각종 전자수송계수를 산출하였다.

## 2.3 전자 충돌 단면적

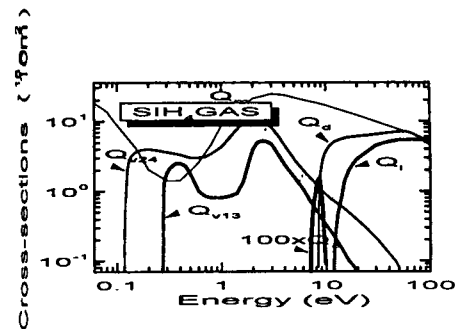


그림 1. SiH<sub>4</sub> 단면적

Fig. 1. The collision cross section of electrons in SiH<sub>4</sub> gas

충돌단면적은 전자의 거시적 특성을 이용하는데 기초적 자료로서 중요하다. 여기서 전자수송특성에 관한 정보를 알수 있고 에칭가스에서는 여기단면적( $q_{ex}$ )과 해리단면적( $q_d$ )이 중요하다.<sup>(6)(7)</sup> 충돌입자간의 상호작용으로 기체분자의 여기, 해리, 이온화 등의 반응으로 여기 단면적, 해리단면적, 이온화단면적등으로 나타내며 전충돌단면적은 개개의 반응과정의 합으로 나타낸다. 본 연구에 이용한 전자충돌단면적은 Haller<sup>(8)</sup>, Tossell<sup>(9)</sup>의 값을 이용하여 계산하였고 그림1에 나타낸다.

## 2.4 결과 및 고찰

### 2.4.1 전자이동속도

순수 Ar속에 조금 SiH<sub>4</sub>를 혼합하는 것에 의해 전자이동속도에 큰 변화를 볼수 있다.

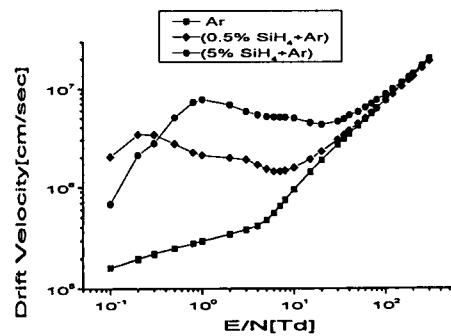


그림 2. 전자이동속도

Fig. 2. The drift velocity of electrons in SiH<sub>4</sub>+Ar gas

여기서는 전자와 SiH<sub>4</sub>분자와의 저 에너지 역에 있는 탄성충돌이 전자이동속도에 굉장히 크게 영향을 주고있다고 생각된다. 그림2에는 시뮬레이션한 값을 나타내고 그림3에서는 Kurschi and Nakamura의 실험값을 보인다. 그림3에서는 E/N의 범위를 0.06에서 140(Td)까지로 하여 약간의 차이는 있으나 같은 E/N범위에서는 유사성을 발견할 수가 있다.

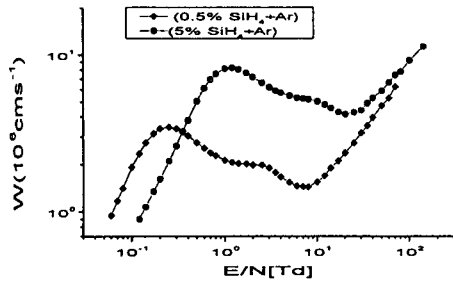


그림 3. 전하이동속도2  
Fig. 3. The drift velocity of electrons in SiH<sub>4</sub>+Ar gas

2.4.2 종방향 확산계수

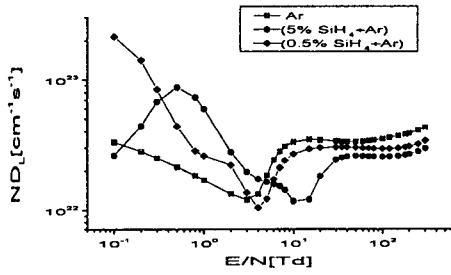


그림 4. 종방향확산계수  
Fig. 4. The longitudinal diffusion coefficients in SiH<sub>4</sub>+Ar gas

순수 Ar중에 소량의 SiH<sub>4</sub>를 혼합하는 것으로 ND<sub>L</sub>이 굉장히 크게 변화하고 있다. 또한 ND<sub>L</sub>에 있어서는 E/N의 증가에 따라 감소하는 영역이 있지만, 이 영역은 이동속도가 부구배를 나타낸 E/N영역과 거의 일치하고 있다. 이것은, 이동속도가 부구배를 나타낸 것과 같게 생각할 수가 있다.

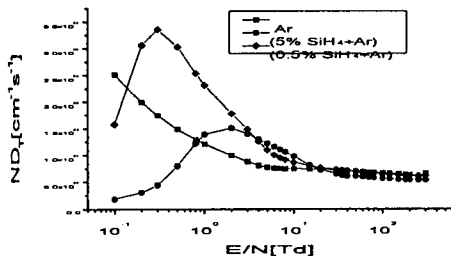


그림 5. 횡방향확산계수  
Fig. 5. The transverse diffusion coefficients in SiH<sub>4</sub>+Ar gas

2.4.3 종 · 횡방향특성에너지

그림 6. 종방향 특성에너지  
Fig. 6. The longitudinal characteristic energy in SiH<sub>4</sub>+Ar gas

종방향 특성에너지에 있어서도 순수 Ar중에 소량의 SiH<sub>4</sub>를 첨가하는 것으로 그 값이 크게 변화하는 것을 그림을 통해 알 수가 있다.

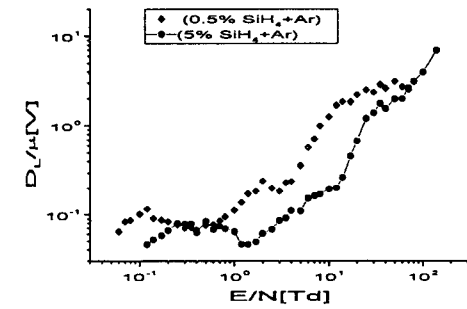


그림 7. 종방향 특성에너지2  
Fig.7. The longitudinal characteristic energy in SiH<sub>4</sub>+Ar gas

그림6은 E/N 0.1에서 300[Td]까지 시뮬레이션한 결과를 그림7은 0.06에서 140[Td]에서 실험한 결과를 보이고있으며 E/N이 동일한 영역에서 유사성을 볼 수 있다.

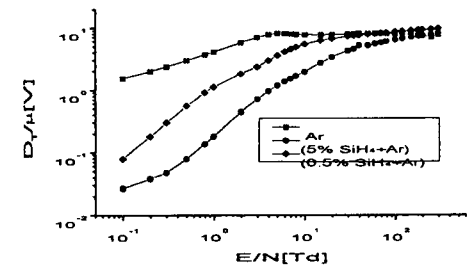


그림 8. 횡방향 특성에너지  
Fig.8. The transverse characteristic energy in SiH<sub>4</sub>+Ar gas

2.4.4. 전리 계수

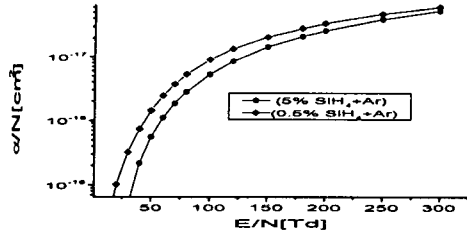


그림9. 전리계수

Fig.9. Ionization coefficients in SiH<sub>4</sub>+Ar gas

Ar에 SiH<sub>4</sub>과 같은 저에너지역에 큰 비탄성 충돌단면적을 갖는 기체를 혼합하면, 그것과의 비탄성충돌에 의해 전자는 에너지를 잃고, 전자에너지 분포는 저 에너지 쪽으로 기울다. 따라서, 전자가 기체원자·분자와 전리충돌을 일으키는 비율이 감소하기 때문에, 혼합기체중에 있는 전리계수는 순수 Ar중에 있는 전리계수보다도 작게 되는 것이 예상된다. 그러나 SiH<sub>4</sub>농도 0.5%의 SiH<sub>4</sub>-Ar혼합기체중에 있는 전리계수는, 순수 Ar중에 있는 전리계수 보다도 크고, 전자와 기체원자·분자와의 전리충돌에 의한 직접전리이외의 전리과정이 영향을 주고있다고 생각된다

#### 2.4.5 평균에너지

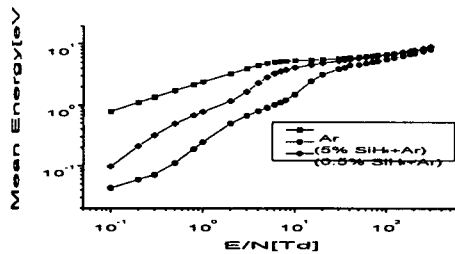


그림 10. 전자의 평균에너지

Fig.10. Mean energy of electrons in SiH<sub>4</sub>+Ar gas

전자의 평균에너지는 전극간 거리와 시간의 함수로 계산한 전자의 에너지분포함수, 전자기동속도 등에 관계되는 물리량으로 전극면에서의 전자운동의 증가는 음극의 에너지가 양극으로 이동하고 양극에서는 반사나 음극에서 방출된 2차 전자가 모두 흡수된다. 그림에 E/N[Td]의 변화에 따른 값을 나타내었다.

### 3. 결론

SiH<sub>4</sub>+Ar가스의 전자충돌단면적을 이용하여 E/N=0.1~300[Td]범위에서 전자군의 파라미터 특성을 몬테칼로 시뮬레이션의 TOF샘플링으로 계산하였고 불츠만 법에 의해 전리계수를 구하였다. 전자군 수송계수의 해

석결과로 다음의 결과를 얻었다.

1. 아르곤 가스에 소량의 실란을 첨가하는 것으로 전자 수송계수가 급격히 변화하는 것을 알수가 있다. 전자기동속도는 SiH<sub>4</sub>농도 0.5%에서는 E/N 0.2~8[Td]범위에서, SiH<sub>4</sub>농도 5%에서는 E/N 1~20[Td]에서 부구배의 특성을 보이나 대체로 전계에 의존적이다.
2. 확산계수에 있어서 값이 감소하는 것을 알수가 있다. 종방향확산계수에서는 SiH<sub>4</sub>농도 5%에 있어서 E/N 0.5~10범위에서, SiH<sub>4</sub>농도 0.5%의 E/N 0.1~4에서크기가 감소하고, 종방향확산계수에서는 그에 비해 E/N에 의존하는 특징을 나타내고 있다.
3. SiH<sub>4</sub>+Ar혼합기체의 전자수송특성파악으로 반도체의 수소화 아몰퍼스 실리콘막의 생성에 기여할 것으로 판단된다.

#### [참고문헌]

1. “大森義行, 下妻光夫, 田頭博昭, SiH<sub>4</sub> 가스의電子衝突斷面積および 스ウォーム-파라메타” 電氣學會研究會資料, ED-86-114, HV-86-34, 1988.
2. 菅野卓雄 編著, “半導體プラズマプロセス技術”, 産業圖書, pp.38-50, 1993.
3. 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
4. 氣體放電 シミュレーション技法(제140호), 1974.
5. Huxley L G H and Crompton R W 1974 *The Diffusion and Drift of Electrons in gases* (New York:Wiley) 1974
6. Stephen M. Rossmagel, Jerpome J. Cuomo, William D. Westwood, “Handbook of Plasma Processing Technology”, Noyes Publications, 1990.
7. Brian chapman, “Glow Discharge Processing”. John Wiley & Sons, 1980.
8. Haller I, “Importance of chain reactions in the plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon” J.vac.Sci. Technol.A, pp.1376-82, 1983.
9. Tossell J.A. “MS-X α calculation of the elastic electron scattering cross sections and X-ray absorption spectra of CX<sub>4</sub> and SiX<sub>4</sub> (X=H, F, Cl)” J.chem.Phys, pp.813-21, 1984.