

유체 모델을 이용한 질소 플라즈마의 특성 분석

(The Analysis of Nitrogen Plasma Using One-dimensional Self-consistent RF Fluid-Model)

임장섭* · 소순열

(Jang - Seop Lim · Sun - Yule So)

요 약

질소는 안정한 가스로서 잘 알려져 있지만, 해리, 여기, 선리 등의 반응이 일어나기 시작하면 활성도가 높아지게 되고 오랫동안 유지되는 특성을 갖고 있다. 이러한 반응 및 전송과정을 이용하는 예가 많은 분야에서 볼 수 있다. 현재 질소 가스만의 특성 분석 연구에 관한 보고는 상당히 부족하며 이러한 부분에 대한 연구가 필요하다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 질소 플라즈마의 특성을 상세하게 이해하기 위해, 용량 결합형 플라즈마의 1차원 유체 모델에 의한 시뮬레이션을 행하였다. 하전입자의 밀도, 공간 전계 및 전자 에너지 등의 기본적인 움직임을 확인하고, 전기적으로 정의된 가스에서는 발생하지 않는 전기적 이중층의 형성을 분석하였다. 또한 전원 전압을 300~700 [V] 로, 압력을 0.2~2.0 [Torr] 로 변화시켜, 그에 따른 플라즈마를 구성하는 각 입자들의 특성을 고찰하였다.

Abstract

N_2 has been one of the most useful gases in industrial application, for example, plasma ashing, surface cleaning and decomposition of pollution gases. In order to clarify N_2 plasma properties and increase practical applications, many experimental and theoretical investigations have been carried out until now on.

In this paper, we examined the characteristics of N_2 RF plasmas using one-dimensional fluid model. N_2 plasmas showed a double-layer structure in both sheath regions as the power source voltage becomes higher. Generally, a double-layer structure should be showed in electro-negative plasmas, but not in electro-positive plasmas such as N_2 discharge. However, most electrons in N_2 plasmas lost their energy by many excitation reactions in the near of both electrodes where electron collisions were actively executed and such continuous reactions during an RF period made this structure strong with increase of the power source voltage. The dependence of N_2 plasma properties on pressure was also discussed.

Key Words : NP(Nitrogen Plasma), 용량결합형 플라즈마(CCP), SG법(Scharfetter and Gummel's Method)

1. 서론

현재, 기체 방전을 이용한 RF 플라즈마는 공학적으로 폭 넓은 분야에 응용되고 있으며, 그 중 질소 플라즈마의 역할이 주목되고 있다. 질소는 안정한 가스로서 잘 알려져 있지만, 해리, 여기, 선리 등의 반응이 일어나기 시작하면 활성도가 높아지게 되고

* 임장섭 : 목포해양대학교 해양전자통신공학부

Tel : 061-240-7122, Fax : 061-240-7283

E-mail : janylim@mmu.sc.kr

접수일자 : 2003년 10월 6일

1차심사 : 2003년 10월 10일

심사완료 : 2003년 12월 3일

오랫동안 유지되는 특성을 가지고 있다. 이러한 반응 및 전송과정을 이용하는 예가 많은 분야에서 볼 수 있다[1,2,3]. 환경 유해 물질을 고기압 저온 질소 플라즈마를 이용하여 분해하는 것을 시작으로, 금속 및 플라스틱의 표면개선, 표면처리 그리고 기능성 재료의 제작에도 큰 역할을 하고 있다[4,5]. 또한, 절연체로서 널리 이용되고 있는 SF₆ 가스는 지구온난화 가스로서, 그 사용량의 삭감이 요구되고 있는 실정으로 질소와의 혼합가스가 검토되기 시작하였고, 방전의 억제라는 관점에서 질소 방전의 연구가 중요하다 할 수 있다. 그러나 현재 질소 가스만의 특성 분석 연구에 관한 보고는 상당히 부족하며 이러한 부분에 대한 연구가 필요하다고 볼 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 질소 플라즈마의 특성을 상세하게 이해하기 위해, 용량 결합형 플라즈마의 1차원 유체 모델에 의한 시뮬레이션을 행하였다. 주기적 정상상태에 의한 각 하전입자의 밀도, 공간 전계 및 전자 에너지 등의 기본적인 움직임을 확인하고, 전기적으로 정의 가스에서는 발생하지 않는 전기적 이중층의 형성을 분석하였다. 또한 전원 전압을 300~700 [V]로, 압력을 0.2~2.0 [Torr]로 변화시켜, 그에 따른 플라즈마를 구성하는 각 입자들의 특성을 고찰하였다.

2. 모델링

2.1. 기본 방정식

본 시뮬레이션에 사용된 수치해석 방법으로는 연속 방정식, 전자 에너지 보존식 및 포아송의 기초방정식과 외부회로로 구성되었다. 연속 방정식으로부터 하전 입자의 밀도 분포를, 전자 에너지 보존식에서 전자의 평균에너지를, 그리고 포아송식에서 방전 공간의 전위 및 전계분포를 계산한다. 전자 충돌 단면적은 1988년 Ohmori 등의 데이터를 사용하였다 [6]. 대전입자의 전송식을 아래에 표시하였다.

$$\frac{\partial N_j}{\partial t} = -\frac{\partial \Gamma_j}{\partial x} + S_j \quad (1)$$

$$\Gamma_j = W_j - D_j \frac{\partial N_j}{\partial x} \quad (2)$$

여기서 j는 전자 및 정이온을 나타낸다. N_j 는 각

하전입자의 밀도, S_j는 전자 충돌과 화학 반응에 의한 각 입자의 발생 및 소멸 항을 나타낸다. 또한 Γ_j는 입자유속, D_j는 확산 계수, W_j는 이동속도를 나타낸다. 평균 전자 에너지 및 전계의 함수로 구해지는 각 파라메타를 결정하기 위해, 연속방정식에 에너지 보존식 및 포아송 방정식이 포함된다.

$$\frac{\partial(\epsilon \cdot N_e)}{\partial t} + \frac{\partial q_e}{\partial x} = -\Gamma_e e E - N_e \cdot N k_L \quad (3)$$

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (4)$$

여기서, q_e는 엔탈피 유속(e는 전자 전하), kL은 에너지 손실계수를 나타낸다. V는 전극 포텐셜, ρ는 실 전하 밀도, ε₀는 진공 유전율을 나타낸다.

2.2. 챔버 및 외부 회로

평행 평판 전극에 콘덴서를 직렬 연결한 용량결합형 플라즈마(CCP)의 모델을 그림 1에 나타내었다. 전극 간격은 3.0 [cm], 방전 여기 RF 전원 주파수는 13.56 [MHz], 전원 전압은 300~700 [V], 가스온도는 300 [K]로 설정하였다. 또한 블로킹 콘덴서 용량(C_b)은 20 [pF], 가스압력은 0.2~2.0 [Torr]로, 전극의 반경은 8.0 [cm]로 설정하였다. 전극간에 인가되는 방전 전압(V_g) 및 전류(I_g)는 다음과 같이 계산된다.

$$V_g = \frac{C_b}{C_b + C_g} V_{rf} - \frac{1}{C_b + C_g} \int_0^t I_g dt \quad (5)$$

$$I_g = \frac{e}{V_g} \int_0^v (\Gamma_p - \Gamma_e) \cdot E_s dv \quad (6)$$

그림 2는 본 논문에서 고려된 질소 가스의 전자 충돌 단면적을 보여주고 있다. 본 단면적으로부터 유체 모델에 필요한 전자 이동속도 및 확산 계수, 그리고 충돌 주파수 등의 파라메타를 볼츠만 방정식을 통하여 구한다. 이러한 파라메타를 유체 방정식에 도입하여 시뮬레이션을 행하였다.

2.3. 경계조건 및 수치해석

식 (1)~(4)를 계산하기 위해 SG법 (Scharfetter and Gummel's method)을 채용하였다[7].

$$N(x) = \left(N_k - \frac{\Gamma_{k+\frac{1}{2}} h_k}{D_{k+\frac{1}{2}}} \cdot \int_0^x e^{\alpha \xi} d\xi \right) e^{-\alpha x} \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{\mu h_k E_{k+\frac{1}{2}}}{D_{k+\frac{1}{2}}}, \quad h_k = x_{k+1} - x_k \quad (8)$$

$$\xi = \frac{(x - x_k)}{h_k} \quad (9)$$

전극방향으로 입사하는 전자속은 전자 열속도의 함수로 결정된다. 그리고, 전극 면으로 향한 하전 입자는 전부 흡수되는 것으로 가정하였다. 전극면 에너지 및 전자 2차 방출 계수를 0.5 [eV], 0.01로 설정하였으며, 이온유속에 의한 2차 방출 전자밀도는 경계 면에서 다음과 같이 구해진다.

$$N_{e2nd} = \frac{\Gamma_p \cdot \gamma}{v_{e,th}} \quad (10)$$

초기 조건으로서는 하전입자가 방전 공간내에 밀도가 $1.0E6 \text{ cm}^{-3}$ 으로 일정하게 분포하는 것으로 설정하였다. 수치적으로 안정되게 시뮬레이션을 행하기 위해서는 단위 시뮬레이션 시간 Δt 를 Courant조건, Neumann조건, Peclet 조건에 만족하도록 설정하지 않으면 안된다. 따라서, 다음과 같은 조건하에서 Δt 를 결정하였다.

$$\Delta t \leq \frac{\Delta z}{|W|} \quad (11)$$

$$\Delta t \leq \frac{(\Delta z)^2}{2D} \quad (12)$$

$$P_e = \frac{W \cdot \Delta z}{D} < 2 \quad (13)$$

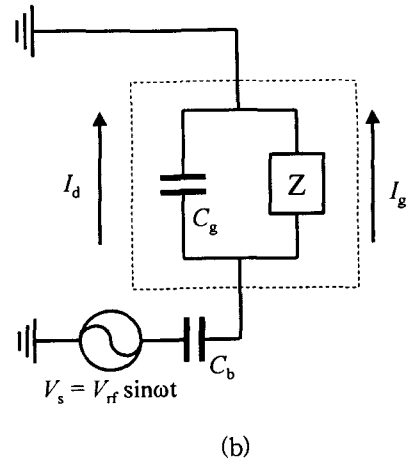
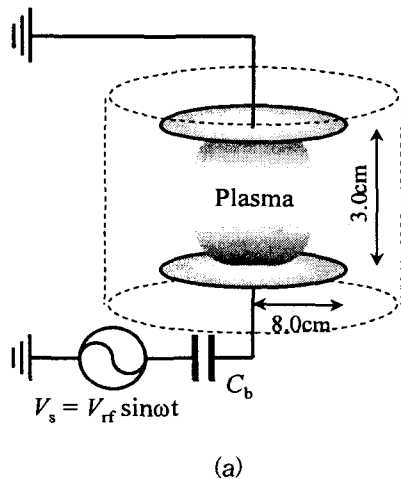


그림 1. 용량 결합형 플라즈마 모델: (a) 방전 챔버, (b) 등가회로. 전극간 거리 $d=3.0(\text{cm})$, 블로킹 콘덴서 $C_b=20(\mu\text{F})$, 가스압 $P=0.2\sim 2.0$ [Torr] 그리고 RF 주파수 $13.56(\text{MHz})$
 Fig. 1. The present CCP model of (a) electrode configuration and (b) equivalent circuit. The discharge gap $d=3.0(\text{cm})$, the blocking capacitor $C_b=20(\mu\text{F})$, the N_2 gas pressure $P=0.2\sim 2.0(\text{Torr})$ and the frequency of the RF power source is $13.56(\text{MHz})$

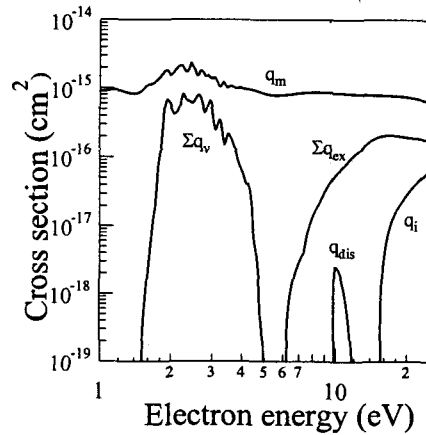


그림 2. N_2 가스의 전자 충돌 단면적 (q_m , 모멘트; q_i , 전리; q_{ex} , 여기; q_v , 진동 여기; q_{dis} , 해리)
 Fig. 2. The present cross section set for N_2 : q_m , momentum transfer; q_i , ionization; q_{ex} , excitation; q_v , vibrational excitation; and q_{dis} , dissociation

3. 시뮬레이션 결과 및 고찰

3.1. 질소 플라즈마의 정상상태

그림 3은 전원 전압 300 [V]에서의 플라즈마 정상상태의 전자, 이온, 전극간 전계 및 공간 전위의 시·공간분포를 보여주고 있다. 질소 플라즈마는 부이온이 존재하지 않는 전기적 정의 기체로서 전자 및 이온의 수밀도는 전공간에 걸쳐 동일하게 분포되고 있음을 알 수 있다. 또한, 전극 표면 부근에서는 전자 수밀도의 변화가 전원 주파수에 대하여 신속한 응답을 보여주고 있는 반면, 이온 수밀도는 상대적으로

시간에 대하여 거의 변화하지 않는 것을 볼 수 있다 (그림 3 (a), (b)). 본 논문에서 고려된 전원 주파수 (RF)는 13.56 [MHz]로서, 전자는 RF보다 빠른 진동 주파수를 가지고 있으므로 RF의 전계 변화에 추종하여 반응하지만, 이온은 상대적으로 느린 주파수로, 그에 따른 응답속도가 느리다.

이러한 움직임에 의해서 그림 3 (c)와 같이, 전극면 주변에서 상대적으로 이온 수밀도가 전자보다 높게 형성하게 되면서 정이온 쉬스를 형성하게 되고, 전극간 중심부에서는 정이온 및 전자의 실 전하밀도가 동일하게 형성되어 순수한 플라즈마가 형성되고

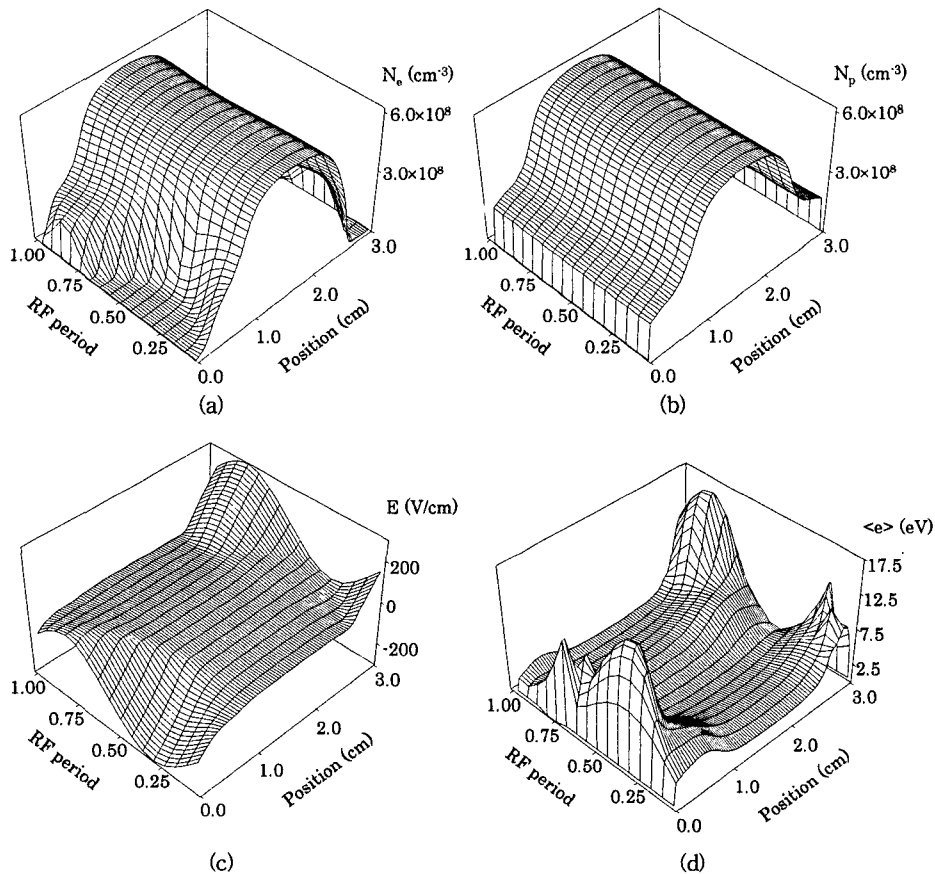


그림 3. 전원 전압 300 [V]에서의 질소 플라즈마의 정상 상태; (a) 전자, (b) 정이온, (c) 공간 전계, (d) 전자 에너지의 시·공간 분포

Fig. 3. The spatio-temporal steady state of N_2 plasma: (a) the electron concentration N_e , (b) the positive ion N_p , (c) the electric field E , and (d) electron temperature ϵ at $V_H=300$ [V]

있음을 알 수 있다. 전극면에서는 높은 인가 전압으로 인하여 전자의 평균 에너지가 높게 형성되며, 중성기체와의 충돌에 의해 상대적으로 에너지가 낮은 전자가 확산 과정을 통하여 전극 중심부로 흘러가는 것을 알 수 있다(그림 3 (d)).

3.2. 인가전압에 대한 질소 플라즈마의 분포

그림 4는 전원 전압을 300 [V], 500 [V] 그리고 700 [V]로 설정하였을 때의 전자, 정이온 및 공간 전계의 시간 평균한 전극간 분포를 보여주고 있다. 전원 전압이 증가하게 되면 전극면으로부터의 에너지가 증가하게 되고, 높은 에너지를 얻게 되는 전자는 모가스(N_2)와의 충돌 확률이 커지게 된다. 이로 인하

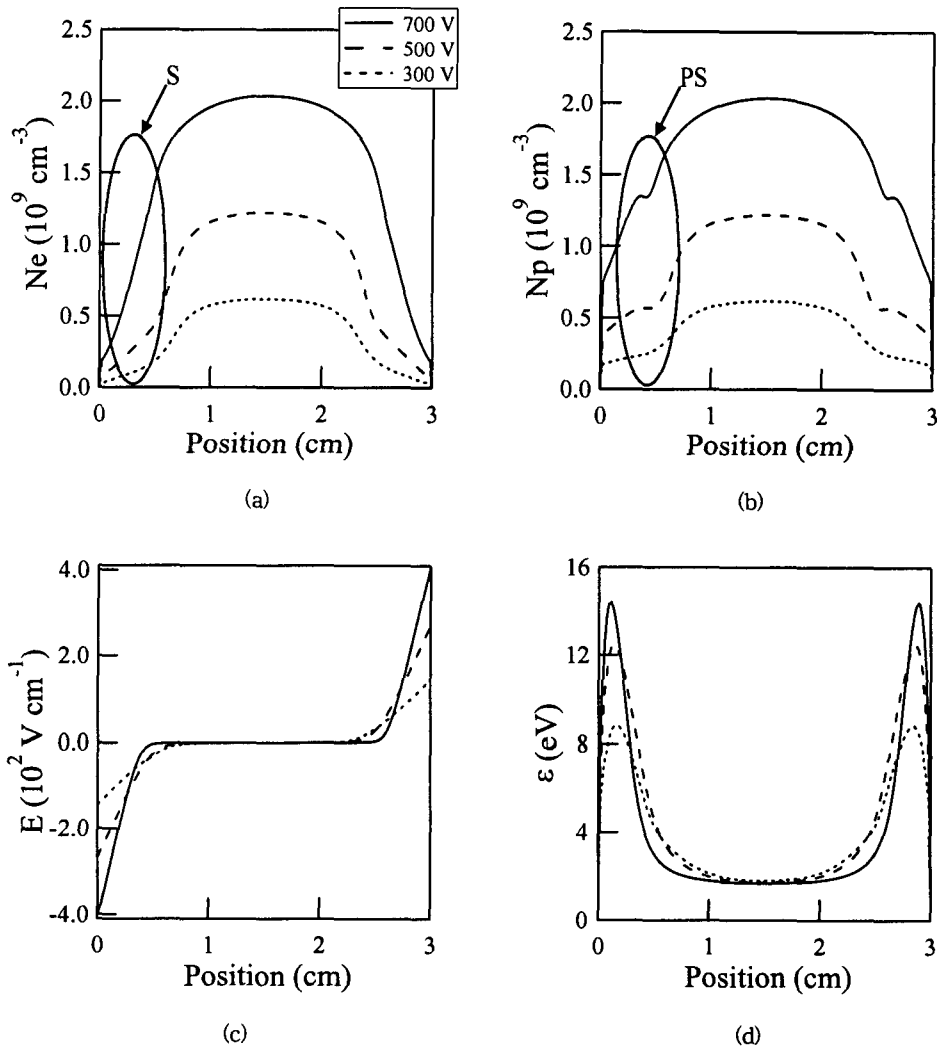
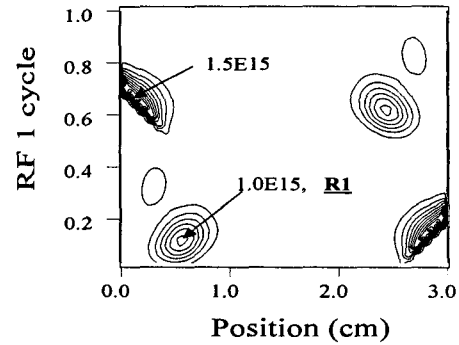


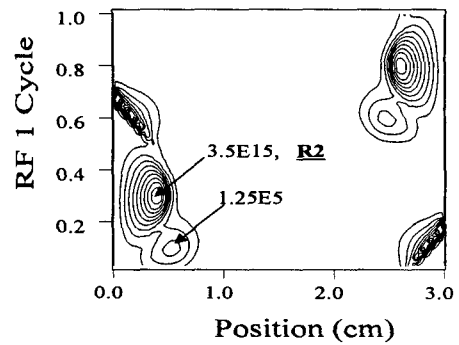
그림 4. 전원 전압의 변화에 대한 시간 평균 분포도: (a) 전자, (b) 정이온, (c) 공간 전계, (d) 전자 에너지
 Fig. 4. The time-averaged spatial distributions of (a) the electron concentration N_e , (b) the positive ion N_p , (c) the electric field E , and (d) electron temperature ϵ at $V_{rf}=300, 500, 700$ [V]

하여, 전리반응이 촉진되고 전반적으로 높은 수밀도 분포를 형성하게 된다. 또한 그림 4의 (a)에서와 같이, 높은 전리 충돌 반응으로 인하여 전자는 대부분의 에너지를 잃게 되고 전극면 부근에서의 움직임이 늦어지므로 정이온 쉬스의 폭(S)이 좁아지는 것을 볼 수 있다. 한편, 전자 충돌 단면적에서 볼 수 있듯이 전리 반응에 필요한 전자 에너지가 여기 반응에 필요한 전자 에너지보다 상당히 크기 때문에, 상대적으로 전리 반응에 의해 형성되는 2차 전자는 여기 반응으로 에너지를 잃게 된다. 따라서, 그림 4의 (b)와 같이 쉬스와 벌크영역의 경계면(프리 쉬스:PS)에서 이중층이 형성된다. 일반적으로 전기적 부의 성질을 갖는 기체(SiH_4 , CF_4 , CH_4 등)는 프리 쉬스에서 상대적으로 낮은 에너지의 전자를 중성 기체가 흡수하여 부이온을 형성하게 되면서 수밀도의 이중층을 형성한다. 그러나, 동일한 전기적 정의를 성질을 갖는 Ar가스와 달리 질소 플라즈마에서는 대부분의 전자가 모가스를 여기시키는데 사용되기 때문에 이와 같은 이중층을 형성하는 독특한 성질을 보여주고 있다. 이러한 현상은 실험에서도 동일하게 발생하는 것을 확인할 수 있다[4]. 공간 전하 전계는 실 전하 밀도차에 의해 분포되며, 그림 4 (c)와 같이 쉬스 영역에서는 높은 이온 수밀도에 의해 큰 전계 분포를 보이고 있으며, 이로 인해 정이온은 전극면으로 가속된다. 또한 전자 충돌 반응이 촉진되면 전자 에너지는 쉬스 영역에서 거의 에너지를 잃게 되고, 낮은 에너지의 전자가 확산 과정을 통하여 전극 중앙부로 이동하게 된다(그림4 (d)). 전원 전압의 증가에 따른 시·공간 전리 계수 분포를 그림 5에 나타내었다. 또한, 그림 6에서는 전리 계수 분포의 시간 평균한 결과를 보여주고 있다.

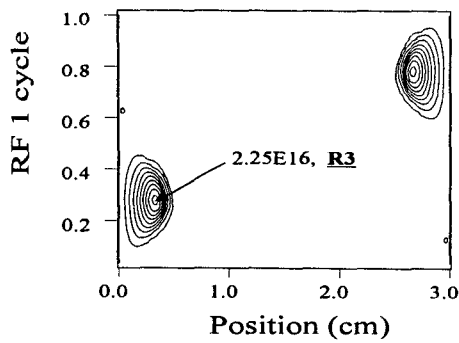
전계가 급속히 변화하기 시작하는 영역에서 전자 에너지의 완화시간이 길어지고 전자가 밀집하면서 전리 반응을 촉진시키게 된다 (그림 5의 R1). 그러나 전원 전압이 증가하면서, 전리 반응이 쉬스 영역에서 활발하게 형성되기 시작하고, 느린 이동 속도를 가진 정이온은 이러한 전리 과정으로 높은 수밀도를 형성하게 된다 (그림 5의 R2, R3).



(a)



(b)



(c)

그림 5. 전원 전압의 변화에 전리 계수의 시·공간 분포:

(a) 전원 전압 300 (V), (b) 500 (V), (c) 700 (V). (등고선의 간격: (a) 1.25E14, (b) 4.0E14, (c) 2.5E15)

Fig. 5. Contour plots showing ionization rates at (a) $V_{rf}=300$ [V], (b) $V_{rf}=500$ [V] and (c) $V_{rf}=700$ [V]. The contour levels are scaled (a) 1.25E14, (b) 4.0E14 and (c) 2.5E15, respectively

유계 모델을 이용한 질소 플라즈마의 특성 분석

일반적으로 쉬스 영역에서의 정이온 수밀도는 주로 벌크 영역으로부터의 확산 과정에 의해 분포되지만, 질소 플라즈마에서는 높은 전자 전리 충돌과 상대적으로 낮은 전자 여기 충돌과정에 의해서 Ar 플라즈마와는 다른 전하 수밀도 분포의 이중층이 형성되는 것으로 분석된다. 전원 전압의 증가에 따른 여기 계수의 시·공간 분포를 그림 7에 나타내었다. 전압의 증가와 함께 전극면으로 여기 분자가 폭 넓게 분포하는 것을 볼 수 있다.

여기 계수 분포는 전압의 증가와 함께 방전 공간의 전 구간에 걸쳐 증가 및 확산되고 있는 것을 알 수 있다. 또한 쉬스의 폭도 좁아져 가는 것을 확인할 수 있다.

3.3. 기체 압력의 변화에 따른 특성

그림 8에 압력의 변화에 대한 질소 플라즈마의 특성을 비교 분석하였다. 방전 조건으로서 전원 전압은 500 [V], 기체압은 0.2~2.0 [Torr]로 설정하였다. 압력이 감소하게 되면 전자의 자유행정 거리가 길어지게 되고 전자는 충돌 확률이 압력과 함께 감소하게 되며, 쉬스의 폭은 넓어지게 된다 (그림 8 (a)). 전리 계수의 피크점도 쉬스 폭의 증가와 함께 전극 중앙부로 이동되는 것을 볼 수 있다 (그림 8 (b)). 또한 방전 전류가 증가하게 되면서 실 전류 밀도가 감소하게 되는 것을 알 수 있다.

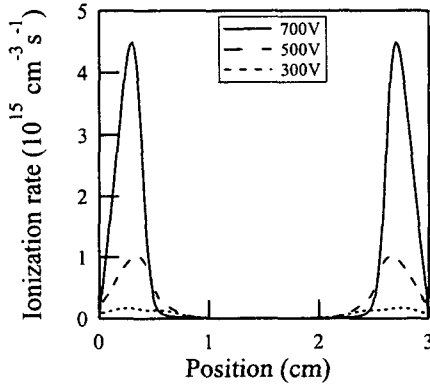


그림 6. 전원 전압에 따른 전리 계수의 분포
Fig. 6. The timed-averaged spatial distribution of ionization rates depending on the power source voltage

그러나, 압력이 높아지게 되면 전자 에너지는 전극면에 집중하게 되고 그림 4와 같은 이중층의 형성은 보이지 않는다. 질소 플라즈마는 기판 표면과의 반응 에너지가 낮은 이러한 여기 분자에 의해서 반도체 재료의 애싱 및 크리닝의 효과에 이용되고 있다.

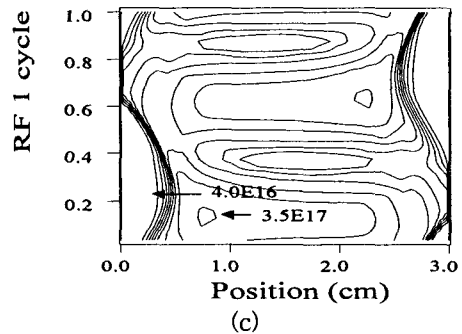
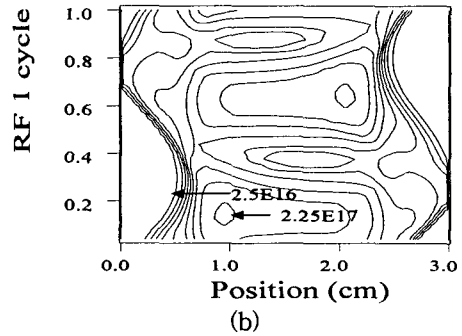
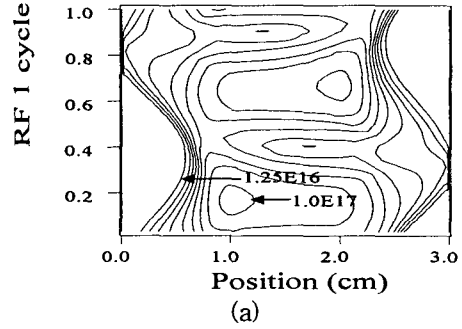
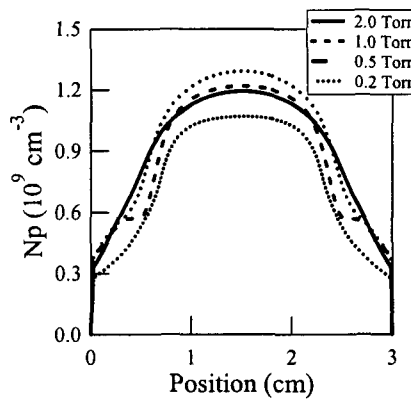
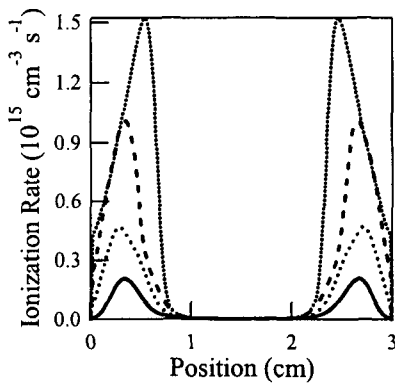


그림 7. 전원 전압의 변화에 질소 여기 계수의 시·공간 분포: (a) 전원 전압 300 [V], (b) 500 [V], (c) 700 [V]. (등고선의 간격: (a) 1.25E16, (b) 2.5E16 (c) 4.0E16)
Fig. 7. Contour plots showing excitation rates at (a) Vrf=300 [V], (b) Vrf=500 [V] and (c) Vrf=700 [V]. The contour levels are scaled (a) 1.25E16, (b) 2.5E16 and (c) 4.0E16, respectively



(a)



(b)

그림 8. 압력의 변화에 대한 (a) 정이온 및 (b) 전리 계수의 시간 평균 분포

Fig. 8. The time-averaged spatial distributions of (a) the positive ions N_p and (b) the ionization rate

4. 결론

N₂ RF 비평형 플라즈마를 1차원 유체 모델을 통하여 각 입자의 응답 특성을 분석하고, 전원 전압 및 압력의 변화에 대한 움직임을 비교하였다.

정상 상태에서는 전자와 이온의 시간 변화에 대한 움직임을 분석함으로써, 전극간의 공간 전계 및 전위 형성과 플라즈마의 기본 개념을 확인할 수 있었다.

전원 전압을 증가시키면 쉬스 영역에서는 높은 전리 반응이 형성되고, 프리 쉬스 영역에서는 전자가 여기 반응에 그 에너지를 소비하게 되므로서 전기적

부의 성질의 가스에서만 나타나는 이중층의 현상이 발생하는 것을 알 수 있었다. 이러한 특성은 전리 및 여기 반응의 시간 분포도를 통하여 확인 할 수 있었다. 이것은 여기중에 의한 반도체 재료의 저온 반응을 이용하여 표면 애싱 및 정제에 이용할 수 있을 것으로 고려된다. 또한 압력이 감소되면서 활발한 전자의 움직임으로부터 쉬스의 폭이 넓어지는 것을 알 수 있었다.

References

- [1] Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, M. Nakamura, H. Nishimura and T. Takayanagi, "Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Nitrogen Molecules", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 15, No.3, pp. 985 (1986).
- [2] V. Guerra and J. Loureiro, "Electron and heavy particle kinetics in a low-pressure nitrogen glow discharge", Plasma Sources Sci. Technol. Vol. 6, pp. 361 (1997).
- [3] J. Hugill and T. Saktioto, "A simplified chemical kinetic model for slightly ionized, atmospheric pressure nitrogen plasmas", Plasma Sources Sci. Technol. Vol. 10, pp. 38 (2001).
- [4] P.A. Sa and J. Loureiro, "A time-dependent analysis of the nitrogen afterglow in N₂ and N₂-Ar microwave discharges", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 30, pp. 2320 (1997).
- [5] Q.S. Yu and H.K. Yasuda, "An Optical Emission Study on Expanding Low-Temperature Cascade Arc Plasmas", Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 18, No. 4, pp. 461 (1998).
- [6] Y. Ohmori, M. Shimozuma and H. Tagashira, "Boltzmann equation analysis of electron swarm behaviour in nitrogen", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 21, pp. 724 (1988).
- [7] A. A. Kulikovskiy, "A More Accurate Scharfetter Gummel Algorithm of Electron Transport for Semiconductor and Gas Discharge Simulation", J. Com. Phys., Vol. 119, pp. 149 (1995).

◇ 저자소개 ◇

임장섭 (林 蔭 燮)

1989년 2월 전남대학교 전기공학과 졸업. 1991년 2월 동 대학원 석사학위 수여. 1996년 2월 동 대학원 박사학위 수여. 1996년 8월 현재 목포해양대학교 해양전자통신공학부 부교수

소순열 (蘇 淳 烈)

1996년 2월 전남대학교 전기공학과 졸업. 1998년 2월 동 대학원 석사학위 수여. 1999년 4월 일본 홋카이도 대학교 공학연구과 전자정보공학전공 박사과정 입학. 2003년 3월 동 대학원 박사학위 취득. 현재 동 대학원 연구원.