

CF₄ 기체의 MCS-BE_q 알고리즘에 의한 전자에너지 분포함수

°박재세*, 김상남*, 김일남**
 인천전문대학*, 동서울대학**

Electron Energy Distribution Function in CF₄ Gas used by MCS-BE Algorithm

Jae-Sae Park*, Sang-Nam Kim*, Il-Nam Kim**
 Incheon City College*, Dong Seoul College**

Abstract - In this paper, the electron transport characteristics in CF₄ has been analysed over the E/N range 1~300(Td) by a two-term approximation Boltzmann equation method and by a Monte Carlo simulation. The motion has been calculated to give swarm parameters for the electron drift velocity, longitudinal diffusion coefficient, the ratio of the diffusion coefficient to the mobility, electron ionization and attachment coefficients, effective ionization coefficient, mean energy, collision frequency and the electron energy distribution function.

The swarm parameter from the swarm study are expected to serve as a critical test of current theories of low energy electron scattering by atoms and molecules, in particular, as well as crucial information for quantitative simulations of weakly ionized plasmas.

1. 서 론

최근 Plasma CVD(Chemical Vapor Deposition) 기술에서는 SiH₄, SF₆, CF₄, CF₄+O₂, SiH₄+Ar, CF₄+N₂ 같은 분자들이 자주 사용되며 더 나은 프로세싱을 위해 플라즈마를 이해하고 디자인하기 위해 이러한 분자들에 대한 전자 충돌단면적의 정확한 지식이 필요하게 되었다.[1] 원자, 분자와 전자의 충돌에 관한 연속적인 반응에 있어서 약전리 플라즈마의 특성을 이해하는 것은 플라즈마의 상세한 모델을 설정하는데 중요하다. 따라서 이들에 관한 연구는 고속컴퓨터의 성능향상과 수치적 해석방법의 정교함으로 인하여 혁신적으로 전자군 파라미터 연구의 정확성과 신뢰성이 높은 영역까지 향상되고 있다.

전리기체는 대단히 많은 하전입자와 중성원자, 분자로 구성되며 전자, 이온 등의 하전입자와 중성기체원자 또는 분자가 공존할 때에는 이들 하전입자 상호간의 충돌 작용에 의하여 이동, 확산 등의 거시적 현상이 나타난다. 이들의 현상들을 정량적으로 해석하기 위해서는 충돌현상과 전자에너지 분포함수가 기초가 되며 이에 대한 이론적, 실험적 연구가 활발히 이루어져 왔다. 그러나 이들 응용분야의 확충과 효율개선 및 물성적 현상의 명확한 규명을 위하여 면밀한 연구가 요구되고 있다.[1,2, 3,4]

CF₄(Carbon Tetrafluoride)가스는 할로젠 원소를 함유하며 전극등 고체표면에 흡착하기 쉬운 성질과 전자 부착성 때문에 대체로 높은 절연내력을 가지고 있으며 방전공간에서 전계로 인하여 해리된 하전입자가 활성화(Radical)한 분자로 존재한다(e⁻+CF₄→CF₃+F⁺+e⁻, CF₃+F⁻, CF₃⁺+F+2e⁻).^[2] 또한 비탄성충돌 때문에 전자에너지를 저하시켜 절연내력이 향상되고 냉각효과도 크다.[3] 이와 같은 전자부성특성으로 가스방전 스위치에 이용되고 있는 중요한 기체이며 최근에는 반도체 다

etching)에 많이 이용되고 있다.[1,2,4] 그리고 CF₄가스의 운동량 변환 단면적은 전자에너지가 0.1~0.8[eV] 부근에 Ramsauer minimum을 가지고 있기 때문에 큰 진동여기 충돌효과로 높은 E/N 영역에서 전자이동속도가 상승하고 이동도의 부구배(NDC : Negative Differential Conductivity) 특성을 나타내고 있다.[5]

2. MCS-BE_q법

본 논문의 이론적인 해석은 몬테칼로법(MCS)과 볼츠만법(BE_q)을 이용하여 전자에너지 분포함수와 전자수송계수(전자군 파라미터)를 구하는 것으로 이것은 [0~1]사이에 일정한 분포를 갖는 난수(Random number)를 이용하여 충돌의 종류, 산란후의 방향 및 비행시간 등을 결정하면서 전자의 운동을 반복 추적한다.

난수를 이용하여 충돌현상을 확률적으로 취급하고 사용한 난수를 계산기에 발생시켜 [0,1] 사이에 대응할때 독립한 난수열을 다수회 시행하여 평균치를 계산기로 구하는 것이다. 난수를 변수θ와dθ의 미소 범위에서 발생하는 확률을 f(θ)dθ로 나타내면 다음과 같이 식(1)으로 나타낸다.[5,6,7]

$$\int_0^{0.999} f(\theta)d\theta = r \tag{1}$$

여기서 r은 0~1사이에 균일하게 분포되어 있는 난수이다. 본 연구에서는 산술난수인 승적합동법으로 의사난수(擬似亂數)를 구하여 사용하고 승적합동법은 다음과 같은 난수발생법으로 나타낸다.

$$Y_{k+1} = ar_k + c \pmod{m} \tag{2}$$

식(1)에 의해서 순차적으로 r₁, r₂, r₃, r_k를 발생시켜가는 방법이다. 여기서 a, c, m은 정의 정수이며 본 논문의 프로그램에서는 다음의 값을 이용하였다.

a : 1229, c : 351750, m : 1664501

이 경우에 ar_k + c를 m으로 나누어서 남은 나머지를 의미한다. 또한 r_k에 대해서는

$$S_k = \frac{r_k}{m} \tag{3}$$

으로 계산하면 S_k는 구간 [0, 1] 사이의 일정한 분포의 난수가 된다. 이 방법으로 발생한 난수r_k는 0 ≤ r_k ≤ m-1를 찾아내어 m개를 생성하고 계속 반복된다.

TOF에서는 전자의 위치와 시간을 지정하기 때문에 샘플수가 적으며 에너지분포를 구할 때에도 샘플수는 적게 되어 통계적 변동을 많이 포함하는 결과를 나타낸다. TOF 샘플링법으로 방전공간의 전자수송계수를 구하기 위해서는 시간 t_k, t_{k+1}에서 전자의 샘플수를 M_k, M_{k+1} 위치 영역을 Z_i(t_k)로하면 시간 t_k에서의 전자군 중심의 평균위치 <Z_i(t_k)>는 다음과 같이 식(4)으로 나타

낸다.[6]

$$\langle Z(t_k) \rangle = \frac{1}{M_k} \sum_{j=1}^{M_k} Z_j(t_k) \quad (4)$$

전자군의 중심 이동속도 W 는 다음과 같다.

$$W = \frac{\langle Z(t_{k+1}) \rangle - \langle Z(t_k) \rangle}{t_{k+1} - t_k} \quad (5)$$

한편 전자의 확산계수는 시간 t_k 일때 전자의 전계방향의 중심위치를 $Z_m(t_k)$ 라면 종방향 확산계수 D_L 은

$$D_L = \frac{1}{2!M_k} \sum_{j=1}^{M_k} \{Z_j - Z_m(t_k)\}^2 \quad (6)$$

식(5)의 시간에 대한 기울기로 나타낸다.

그리고 횡방향 확산계수 D_T 는 전계에 직각방향으로 위치가 분산되어 다음과 같이 시간에 대한 기울기로 나타낸다.

$$D_T = \frac{1}{2} \frac{1}{2!M_k} \sum_{j=1}^{M_k} (r_j)^2 \quad (7)$$

여기서 r_j 는 Z_j 의 직각방향의 성분이다.

평균에너지 ($\bar{\epsilon}$) 는 i 번째의 에너지를 ϵ_i 라고 하면

$$\langle \bar{\epsilon} \rangle = \frac{1}{M_k} \sum_{j=1}^{M_k} \epsilon_i \quad (8)$$

로 나타낸다.

그리고 전자사태의 공간성장과정이 정상상태 일 때 전자군 파라미터를 이용하여 전리계수, 부착계수 및 실효전리계수는 2항 근사에 의한 볼츠만 방정식의 해석에서 아래 식 (9), (10)으로 나타낸다.[5][6]

$$\alpha = \frac{v_{is}}{\frac{W_s}{2} + \left(\frac{W_s}{2}\right)^2 - (v_i - v_a)D_s}^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

$$\eta = \frac{v_{as}}{\frac{W_s}{2} + \left(\frac{W_s}{2}\right)^2 - (v_i - v_a)D_s}^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

여기서 ν_i 는 전리주파수, ν_a 는 부착주파수이다.

3. 전자 충돌 단면적

충돌단면적은 전자의 거시적 특성을 이해하는데 기초적 자료로서 중요하다. 가스절연에서 비평형 플라즈마 응용기술(광원, 레이저, 박막에칭, 방전화학, 환경보전, 정전기, 방사선검출기 등)에 이르기까지 각각의 경우에 필요한 가스의 종류, 상태조건(E/N , 가스밀도, 여기조건 등)을 파악할수 있으며 필요한 전자특성에 관한 정보를 알 수 있다.

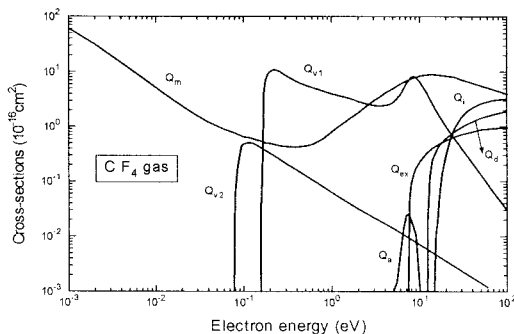


그림 3.1 CF₄가스의 전자충돌단면적
Fig. 3.1 Collision cross sections of electrons in CF₄ gas

절연가스로는 여러 단면적중에 전리단면적(Q_i)과 부착단면적(Q_a)이 중요하며 에칭가스로는 여기단면적(Q_{ex})과 해리단면적(Q_d)이 중요하다.[1,14]

4. 결과 및 고찰

4.1 전자기동속도.

그림4.1의 전자기동속도(W)는 $E/N:1 \sim 300$ [Td]범위에서 Y. Nakamura(1988)[8], M. Hayashi (1986)[9]의 실험값과 MCS, BEq를 비교하였다.

CF₄가스의 운동량 변환단면적은 0.1~0.8[eV] 부근에 넓은 Ramsauer minimum과 여기에 커다란 진동 여기단면적이 존재하므로 진동여기충돌에 의해서 낮은 에너지대의 전자가 많기 때문에 전자에너지의 커다란 순환이 발생하고 완화시간의 감소효과로 $E/N:70 \sim 300$ [Td]영역에서 drift속도는 상승되며 이동도에 부구배(NDC: Negative Differential Conductivity)의 특성을 나타내었다.

여기서 NDC의 특성은 아직 정확히 파악되지는 않았지만 Petrovic은 여러종류의 단면적을 해석하여 NDC의 특성을 연구하던 중에 a) Q_v 의 높이가 높은 경우 b) Q_v 의 높은 에너지측의 threshold가 낮고 급하게 떨어지는 경우 c) Q_m 의 구배가 큰 경우 NDC는 현저하다고 발표하였다.[14]

본 연구에서 MCS와 BEq로 계산된 이동속도는 거의 일치하였고 $E/N:20 \sim 100$ [Td] 범위에서의 실험치는 큰 차이가 나타났다. 이것은 Y. Nakamura와 M. Hayashi의 단면적중 Q_m 의 차이 때문이며 M Hayashi의 Q_m 이 더 깊은 Ramsauer minimum을 가지고 있기 때문이다. 또한 CF₄가스가 갖는 큰 진동 여기단면적과 운동량 변환단면적의 작용으로 나타나는 에너지분포의 비등방성에 의한 2항근사해석의 오차와 전자부성특성이 현저한 영역에서 drift 속도의 측정방법과 해석의 문제로 인하여 오차가 발생된다고 생각된다.

4.2 종,횡방향 확산계수

그림4.2의 종방향확산계수는 가스분자수 밀도(N)와의 곱 ND_L 을 E/N [Td]의 함수로 나타내었다.

본 연구에서는 Y. Nakamura의 전자 충돌단면적을 이용하여 MCS와 BEq으로 계산한 ND_L 의 결과와 비교하고 Y. Nakamura의 계산값 및 실험값과 M. Hayashi의 계산값을 나타내었다. 여기에서 MCS로 계산된 결과는 넓은 E/N [Td]범위에서 실험값과 상당한 차이가 나타나고 있다. Y. Nakamura의 단면적을 이용하여 MCS에 의해 계산된 값은 약 $E/N=35$ [Td]에서 실험값보다도 1.4×10^{23} [cm⁻¹s⁻¹]정도 차이가 나며 이

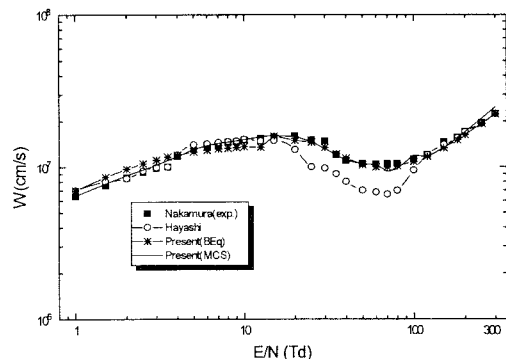


그림 4.1 CF₄가스중에서 전자기동속도
Fig. 4.1 Drift velocity of electrons in CF₄ gas

는 진동 여기단면적(Q_{v1})의 공명 peak가 작기 때문에 생각된다. 또한 ND_L 은 E/N [Td]의 증가에 따른 의존성이 크게 작용하고 있음을 알 수 있다.

CF_4 가스중의 전자확산계수는 이동속도, 전리 및 부착계수의 영향으로 하전입자 밀도의 공간적구배와 전계가 공전하는 공간내에서 하전입자의 거시적운동이 일어나고 비평형 상태의 전자에너지분포의 비등방성이 나타난 것으로 생각된다. 또한 E/N 에 따른 ND_L 의 변화가 E/N 중간에서 급하게 가라앉는 특징을 보인다. 비슷한 특징이 Ar에서도 발견되며 이러한 특징은 Q_m 에 Ramsauer minimum을 가지고 있는 가스들의 독특한 특징으로 여겨진다.

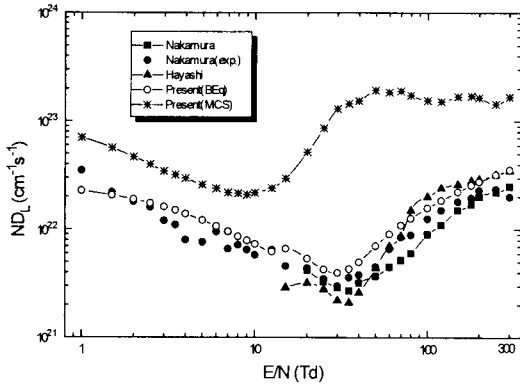


그림 4.2 CF_4 가스중에서 종방향확산계수
Fig. 4.2 Longitudinal diffusion coefficients in CF_4 gas

4.3 특성에너지

그림 4.3은 특성에너지(D_L/μ)를 $E/N : 1 \sim 300$ [Td] 변화에 따라 볼츠만방식의 2항근사식을 이용한 모의 실험 값을 나타낸 것이다. 여기서 $\mu = W/E$ 로서 이동도를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 $E/N : 1 \sim 10.5$ [Td]영역에서는 Curtis et al의 추정값[16]과 거의 일치하였고 $E/N : 10.5 \sim 300$ [Td]에서는 D_L/μ [V]값이 증가하였다. 이것은 여기충돌에 의한 drift 속도의 상승과 전리충돌에 의한 전자수 보존상태의 영향을 받는 것으로 생각된다.

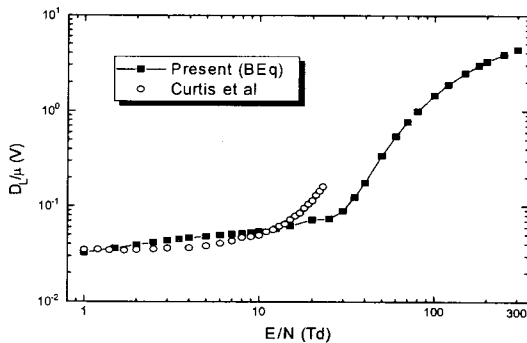


그림 4.3 CF_4 가스중에서 특성에너지
Fig. 4.3 Characteristic energy in CF_4 gas

4.4 전리계수, 부착계수, 실효전리계수

그림 4.4, 4.5, 4.6에 나타난 바와 같이 볼츠만법으로 계산한 전리계수, 부착계수 및 실효 전리계수를 각각

E/N [Td]의 함수로 나타내었다. 전자가 전계중에서 가속되어 전자의 운동에너지가 기체의 전리에너지를 넘으면 어떤 전리확률을 가지고 기체분자를 전리한다.

본 연구에서의 계산된 값은 Y. Nakamura, M. Hayashi의 계산값과 Shimozuma, Naidu 및 Dutton의 실험값으로 비교 검토하였다.[16] 낮은 E/N [Td]에서는 전리계수의 값은 급격히 증가하였으나 높은 E/N [Td]영역에서는 거의 일정한 경향을 나타내었다.

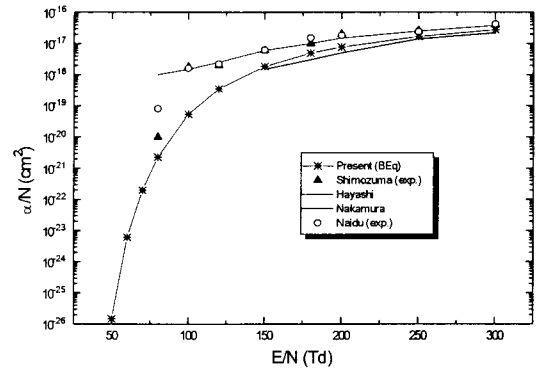


그림 4.4 CF_4 가스중에서 전리계수
Fig. 4.4 Ionization coefficients in CF_4 gas

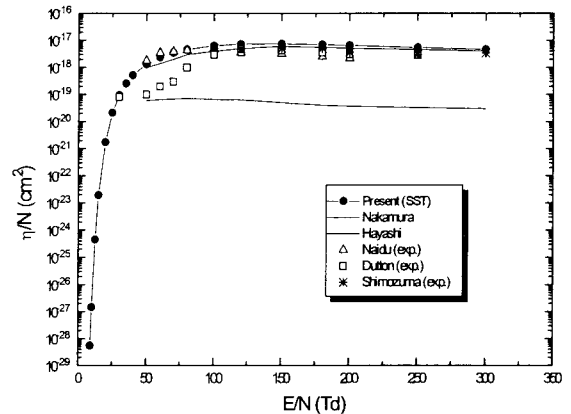


그림 4.5 CF_4 가스중에서 부착계수
Fig. 4.5 Attachment coefficients in CF_4 gas

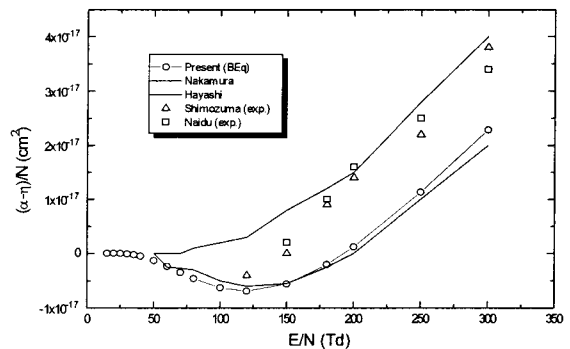


그림 4.6 CF_4 가스중에서 실효전리계수
Fig. 4.6 Effective ionization coefficients in CF_4 gas

이와같은 현상은 전자의 에너지가 증가하면 충돌할때에 상호작용한 시간이 너무 짧기 때문에 전리하기가 어렵기 때문이다. 또한 본 연구에서는 $E/N : 50$ [Td]이하에서는 전리가 발생하지 않았다. 한편 전리에 의하여 발생

한 전자는 중성분자에 부착하여 부이온을 형성시켜 전리 능력을 감소시킨다. 그림4.5에서 부착계수는 $E/N : 100[\text{Td}]$ 에서 최대값을 나타냈다. 그리고 본 연구에서의 실효전리계수는 $E/N : 50 \sim 200[\text{Td}]$ 영역에서 $\alpha < \eta$ 되므로 전자의 증배가 일어나지 않고 강한 부착특성을 나타내었다. 또한 임계절연 파괴전계 $(E/N)_{lim} : 200[\text{Td}]$ 이상에서 $\alpha - \eta/N$ 은 +값을 얻으므로 충돌전리가 효과적으로 이루어지며 전자수가 급격히 증가하였다.

4.5 평균에너지

전자의 평균에너지($\bar{\epsilon}$)는 $E/N[\text{Td}]$ 및 초기전자수(수천개)를 parameter로하여 BEq법으로 전자를 추적한 값을 그림4.7에 나타내었다. 전자의 평균에너지는 전극간거리 및 시간의 함수로써 계산되는 전자에너지분포, 전자이동속도 등에 관계되는 물리량이다. 따라서 음극면에서의 전자의 평균에너지는 비탄성충돌이 일어날 때까지는 거의 일정한 에너지상태를 나타냈으며 $E/N = 10[\text{Td}]$ 범위에서부터 수직으로 증가하여 비평형 상태로 나타났다. 이것은 음극에서 2차전자가 방출하므로 양극에서 전자를 모두 흡수하기 때문이라고 생각된다.

또한 전극간 거리[cm]와 $E/N : 100, 200, 300[\text{Td}]$ 의 평균에너지 변화량을 MCS법으로 추적한 값은 그림4.8에 나타냈으며 샘플링의 차에 의하여 음극과 양극에 가까운 영역에서는 증가하고 그외 영역에서는 거의 평형상태의 에너지 값을 나타내었다.

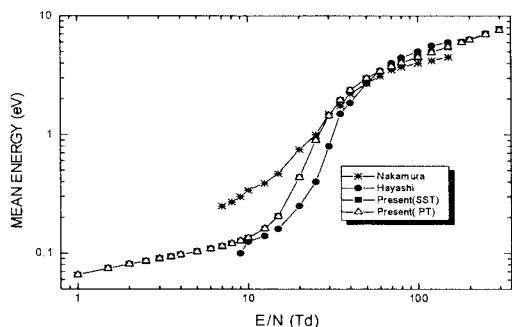


그림 4.7 CF_4 가스중에서 전자의 평균에너지
Fig. 4.7 Mean energy of electrons in CF_4 gas

5. 결 론

본 논문에서는 $E/N:1 \sim 300[\text{Td}]$ 범위에서 MCS와 BEq를 이용하여 CF_4 가스의 전자군 수송계수를 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CF_4 가스중에서 전자이동속도(W)의 전체적인 변화는 상대 전계의 세기 $E/N:1 \sim 10[\text{Td}]$ 와 $100 \sim 300[\text{Td}]$ 영역에서는 실측치와 일치하였으나 $E/N:20 \sim 100[\text{Td}]$ 영역에서는 감소되는 부구배(負勾配)(NDC : Negative Differential Conductivity)로 인한 전자부성특성이 나타났다. 그리고 $E/N:100 \sim 300[\text{Td}]$ 영역에서는 전자이동속도가 증가함에 따라 급격히 전기전도특성이 향상된다는 결론을 얻을 수 있었다.

2. 종방향 확산계수(ND_L)는 $E/N[\text{Td}]$ 의 증가에 따른 의존성이 크게 작용하고 있음을 알 수 있었고 Q_m 에 Ramsauer minimum을 가지고 있는 가스들의 독특한 특징을 나타내었다.

3. 전자의 평균에너지($\bar{\epsilon}$), 전자특성에너지(D_L/μ)를 구하였고 $E/N : 10.5 \sim 300[\text{Td}]$ 영역에서는 급격한 증가를 나타내었다. 따라서 E/N 이 $10.5[\text{Td}]$ 이상 영역에

서는 여기와 전리충돌의 반응으로 비탄성 충돌작용이 일어나고 있음을 예측할 수 있다.

4. 전충돌단면적을 사용하여 전자에너지 분포함수를 계산하였고 그 값으로부터 전자군 파라미터를 계산하였다. 전자에너지 분포함수의 값은 낮은 E/N 영역 즉 낮은 에너지 영역에서는 진동여기 충돌단면적(Q_{v1}, Q_{v2})의 확률이 운동량 변환단면적(Q_m)의 확률보다 크게 작용하므로 그 의존성이 크게 나타났다. 또한 전자에너지분포의 차이는 $E/N[\text{Td}]$ 과 전자의 평균에너지의 값에 따라 큰 영향이 나타남을 확인하였다.

본 연구는 인천전문대학 교내 연구비 지원에 의한 논문임

Reference

- [1] Stephen M. Rossmagel, Jerpome J. Cuomo, William D Westwood, " Handbook of Plasma Processing Technology", Noyes Publications, 1990.
- [2] L. G. Christophorou, S. R. Hunter, J. G. Carter and R. A. Mathis, "Gases for possible use in diffuse-discharge switches", Appl. Phys. Lett. 4, pp.147-149, 1982.
- [3] H. Itoh, M. Inomata, T. Matsumura, K. Satoh, Y. Suzuki, Y. Nakao, H. Tagashira, "Electron Swarm Characteristics in Gas Mixtures Containing CF_4 ", T. IEE Japan, Vol.116-A, No. 4, pp.328-333, 1996.
- [4] 菅野卓雄 編著, "半導体プラズマプロセス技術", 産業圖書, pp.38-50, 1993.
- [5] 山本, 生田, "モンテカルロシミュレーションによる CF_4 가스의 전자충돌 斷面積", 電氣學會放電研究會資料, ED-92-101, pp.71-80, 1992.
- [6] "モンテカル로法 と 시뮬레이션", 培風館, 1989.
- [7] 電氣學會技術報告, "氣體放電 시뮬레이션技法", 第140号, 1974.
- [8] 中村, 富澤, 電氣學會放電研究會資料, " CF_4 氣體における 전자輸送係數", ED-88-58, pp.29-37, 1988.
- [9] M. Hayashi, "Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions", L. C.Pitchford, Springer-Verlag, 1986.
- [10] C. Jacoboni and P. Lugli, "The Monte Carlo Method for Semiconductor Device Simulation", Springer-Verlag Wien, pp.1-4, 1989.
- [11] 倉知 正, "SiH4-希가스混合氣體中における 전자輸送係數に関する研究", 慶應義塾大學大學院理工學研究室 修士學位 論文, 1986.
- [12] Philip. E. Luft, "Description of a Backward prolongation program for computing transport coefficients", JILA. information center report, No.19, 1975.
- [13] Brian Chapman, "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, 1980.
- [14] 山本, 生田, " CF_4 가스의 전자충돌斷面積と輸送係數", 電氣學會放電研究會資料, ED-91-70, pp.11-20, 1991.
- [15] M. G. Curtis, Isobel C. Walker and K. J. Mathieson, "Electron Swarm Characteristic Energies(Dr/μ) in Tetrafluoromethane(CF_4) at Low E/N ", IOP Publishing Ltd, pp.1271-1274, 1988.
- [16] 松村, 伊達, 田頭, 電氣學會放電研究會資料 ED-92-97, pp.31-39, 1992.