

볼츠만방정식과 몬테칼로법에 의한 SiH₄-Ar 혼합가스의 전자수송계수에 관한 연구

The Study of Electron Transport Coefficients in SiH₄-Ar Mixtures by Using Boltzmann Equation Analysis and Monte-Carlo Simulation

하 성철*, 전 병훈**

(Sung-Chul Ha*, Byung-Hoon Jeon**)

Abstract

The electron transport coefficients(the electron drift velocity, W , and the longitudinal and transverse diffusion coefficient, D_L and D_T) in SiH₄-Ar mixtures containing 0.5% and 5.0% monosilane were calculated over the E/N range from 0.01 to 300 Td and over the gas pressure range 0.5, 1.0 and 1.5 Torr by the time-of-flight(TOF) method of the Boltzmann equation(BEq.) and Monte-Carlo simulation(MCS). The electron energy distribution function in each SiH₄-Ar mixtures at E/N=10 Td and L=0.2 cm, which in equilibrium region in the mean electron energy were compared.

Key Words : Electron drift velocity, Longitudinal diffusion coefficient, Transverse diffusion coefficient, Monte-Carlo simulation, Two-term approximation of the Boltzmann equation

1. 서 론

최근 현대산업의 발달과 더불어 약전리 플라즈마의 물리적, 전기적 특성에 대한 기초연구와 그의 응용범위가 가속화되고 있다. 기체 플라즈마를 이용한 반도체 소자의 제조, 재료의표면 개질, 기체레이저, 플라즈마 CVD (chemical vapor deposition), 미세가공 등 산업 전반에 널리 이용되고 있다. 특히 저온 플라즈마를 이용한 박막기술(etching, deposition, dopping)이 확대되면서, SiH₄(monosilane)가스[1]는 플라즈마 CVD등에 의한 수소화비정질 실리콘(a-SiH₄)을 제조하는 원료가스로 이용된다. 그리고

전자와 혼합가스(SiH₄-Ar)를 라디오파로 여기 하여 상승효과(synergism)를 가지도록 하는 플라즈마의 특성연구는 새로운 전기재료의 공정기술로 연구되고 있다. 그러므로 순수가스에서 얻을 수 없는 향상된 혼합가스의 전자수송계수 특성 연구를 통해 완충가스(Ar, He등)의 충돌 과정에 따른 혼합가스의 종류 및 혼합비 등의 변화를 파악하고, 이를 규명하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 전자수송계수의 특성으로는 전자이동속도, 종·횡방향확산계수, 전리계수, 전자평균에너지 등이 있으며 이들의 정량적인 값은 볼츠만 방정식(BEq.)[2, 3]과 몬테칼로 시뮬레이션(MCS)[4, 5]으로 해석되고 있다.

본 논문에서는 SiH₄ 분자가스와 Ar 원자가스의 전자충돌단면적 세트를 이용하여 E/N=0.01~300 Td(1 Td=1×10⁻¹⁷ V·cm², 0°C 1 Torr)와 P₀=0.5, 1.0, 1.5 Torr 범위에서 볼츠만 분석과 몬테칼로법에 의해 0.5%와 5%의 SiH₄-Ar 혼합가스에서의 전자수송계수를 계산하고, 이를 물성적으로 해석하였다.

* : 동국대학교 전기공학과

** : 중부대학교 컴퓨터응용설계학과

(충남 금산군 추부면 마전리 산 2-25,

Fax : 041-750-6655,

E-mail : bhjeon@joongbu.ac.kr)

2000년 9월 6일 접수, 2001년 2월 6일 심사완료

2. TOF법 시뮬레이션 방법

가스 중에서의 전자수송계수 관측방법으로서 최근에 TOF법[6]이 많이 이용되고 있다. TOF법은 하전입자의 성질을 위치와 시간의 함수로서 파악하는 관측 방법으로 입자수 비보존의 경우에도 입자군의 성질을 정확히 구할 수 있는 특징이 있다.

표 1. 전자군의 몬테칼로 시뮬레이션의 계산결과.

Table 1. The result of Monte-Carlo simulation.

The Result of Monte Carlo Simulation of Electrons					
Mixture : sih4.dat /ar.dat					
Mix Ratio : 0.500000/ 99.5000					
E/N = 0.300 (Td)					
Pressure = 1.000 (torr)					
Max Distance to Track = 2.000(cm)					
No. of Sampling Points = 20					
No. of Initial Electrons = 5000					
Initial RDN = 13					
No. of Points for Distribution Function = 100					
EMAX = 2.100(eV)					
NN	Distance	Sample	TT	R+R	Energy
1	0.1000E-02	21588	0.3944E-06	0.4874E-04	0.1063E-01
2	0.2000E-02	24926	0.5675E-06	0.7819E-04	0.2123E-01
3	0.3000E-02	25522	0.6520E-06	0.9738E-04	0.3184E-01
4	0.4000E-02	25052	0.7326E-06	0.1320E-03	0.4245E-01
5	0.5000E-02	24576	0.7607E-06	0.1644E-03	0.5306E-01
.
.
.
.
18	0.1800E-01	8372	0.1113E-05	0.2633E-03	0.1235E+00
19	0.1900E-01	6738	0.1112E-05	0.2640E-03	0.1350E+00
20	0.2000E-01	5000	0.1155E-05	0.2778E-03	0.1437E+00

TOF 샘플링법으로 방전공간의 전자이동속도, 확산계수, 평균에너지를 구하기 위해 시간 t_k 와 t_{k+1} 에서의 전자 샘플수를 M_k 와 M_{k+1} 라하고 위치영역을 $Z(t_k)$ 라 하면, 시간 t_k 에서의 전자군 중심의 평균위치 $\langle Z(t_k) \rangle$ 는 다음과 같다.

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

그리고, 식 (1)로부터 전자군의 중심이동속도 W 는 다음과 같다.

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

한편, 시간 t_k 일 때 전자의 전계방향의 중심위치를 $Z_m(t_k)$ 라고 하면, 종방향확산계수 D_L 은 전자의 전계방향의 위치분산으로

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

과 같이 표현하고, 횡방향 확산계수 D_T 는 전계와 직각방향의 위치분산으로

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

와 같이 표현하여, 시간에 대한 기울기로 그 값들을 구한다. 여기서 r_j 는 Z_j 의 직각방향 성분이다.

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

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

로 나타낸다.

표 2. 전자군의 볼츠만 방정식 해석의 계산결과.

Table 2. The result of Boltzmann equation.

***** Boltzmann Equation Analysis (TSSMIX.FOR) *****	
sih4.dat / ar.dat Mixture	
Mix Ratio sih4.dat : ar.dat = 0.500 : 99.500	
E/N = 0.3000 (Td) Temperature = 300.0 (K)	
No. of Cross Section Included sih4.dat : 3 ar.dat : 1	
Maximum Energy for Distribution Function = 2.100 eV	
Energy Separation = 0.4200E-03 (eV)	
No. of Points for Distribution Function = 5000	
Print Step = 50	
[PT & TOF]	
Mean Energy = 0.318181E+00 (eV)	
Drift Velocity (Wv) = 0.338070E+07 (cm/s)	
Dv = 0.948267E+07 (cm^2/s)	
Drift Velocity (Wr) = 0.338070E+07 (cm/s)	
DL = 0.237672E+07 (cm^2/s)	
N*DL = 0.841358E+23 (1/(cm.s))	
DL/u = 0.745621E-01 (V)	
DT = 0.948267E+07 (cm^2/s)	
N*DT = 0.335687E+24 (1/(cm.s))	
DT/u = 0.297489E+00 (V)	
D3 = 0.930114E+06 (cm^3/s)	

본 논문에서는 전자군을 구성하는 전체의 전자를 해석하기 위해서 전자를 수천번(5000회) 추적하는 것으로 설정하였다. 또한 기체의 종류, 압력, 밀도, 각종 충돌단면적, 전계, 전자수를 변화시켜 기체분자와의 충돌을 반복하면서 전자사태를 형성하고, 그 전자는 양극에 도달한다. 한편 전리 및 부착작용에 의해서 발생한 전자가 가지는 에너지, 위치 및 속도 등의 값을 초기전극간 분할수(Sampling point : 20 등분)와 초기난수(Initial random number : 13)를 이용하여, $\Delta t = \lambda/10$ (λ :평균자유행정)로 하여 전자수송계수를 MCS법으로 계산한 결과를 표 1에 나타내었다. 그리고 Backward prolongation[7]에 의한

전자에너지 분포함수를 $\int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon = 1$ 의 관계식으로 표시하고, $f(\epsilon)$ 값으로부터 각종 전자수송계수를 구하고 있다. 본 연구실에서 Sparc Workstation SS-20 반복추적으로 얻어진 이러한 계산 결과를 표 2에 나타내었다.

3. 전자 충돌 단면적

본 논문에서 사용한 SiH₄ 분자가스의 전자충돌단면적은 그림 1에 나타내었고, 이 분자가스의 충돌단면적 세트는 전자수송 특성을 파악하는데 기초 자료로서 매우 중요하다.

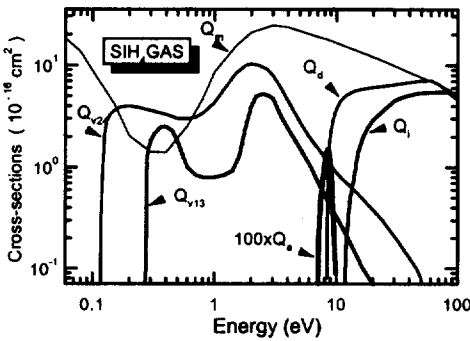


그림 1. SiH₄ 분자가스의 전자충돌단면적.

Fig. 1. The electron collision cross sections for SiH₄ molecule.

SiH₄ 분자가스의 전자충돌단면적은 Haller I[8]과 Tossell J A[9]에 의한 운동량변환단면적(Q_m), 진동여기단면적(Q_{v13}, Q_{v24}), 전자부착단면적(Q_{att}) 그리고 전리단면적(Q_i)을, Brian C[10]에 의한 해리단면적(Q_d)을 초기단면적 세트로 구성하여 결정한 것이다.

이 SiH₄가스의 운동량변환단면적은 에너지가 3 eV에서 $25 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ 의 최대값을 가지고 있고, 진동여기단면적의 Threshold 에너지는 0.28 eV 와 0.13 eV 의 낮은 에너지 값 영역에서 에너지를 잃어버리므로 플라즈마 프로세스를 이용한 박막공정에 큰 영향을 미친다. 그리고 전리 및 부착단면적은 Threshold 에너지 부근에 비교적 큰 단면적을 가지고 있으므로 전자부착특성을 나타내는 원인이 된다.

혼합가스로 이용한 Ar원자가스[11]의 전자충돌단면적은 Nakamura 와 Kurachi[12]에 의한 것으로, 낮은 에너지 영역(0~0.23 eV)에서 Ramsauer Townsend minimum(RTM)을 갖는 운동량변환단면

적(Q_m)과 여기단면적(Q_{ex}), 그리고 전리단면적(Q_i)으로 구성되어 있다.

4. 전자수송계수

볼츠만 방정식과 몬테칼로 시뮬레이션에 의한 0.5% 와 5%의 SiH₄-Ar 혼합가스에서의 계산된 각각의 전자수송계수의 결과들을 순수 Ar가스의 측정결과와 비교하여 그림 2~7에 나타내고 있다.

4.1 전자이동속도

순수 Ar속에 미량의 SiH₄를 혼합하는 것에 의해 전자이동속도에 큰 변화가 나타나는 것을 볼 수 있다.

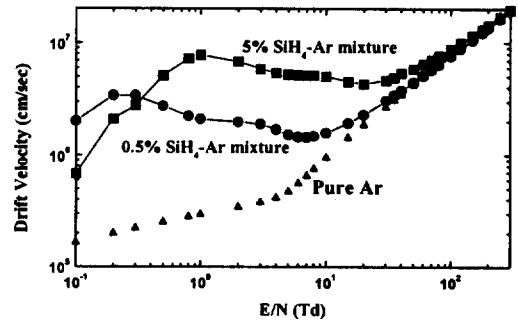


그림 2. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 전자이동속도.

Fig. 2. Electron drift velocity in SiH₄-Ar mixtures.

그림 2의 계산결과에서 알 수 있듯이 0.5% SiH₄-Ar 혼합가스의 경우 E/N=0.1~1 Td의 영역에서, 5% SiH₄-Ar 혼합가스의 경우 E/N=0.5~5 Td의 영역에서 E/N 증가함에 따라 전자이동속도가 감소하는 부구배(Negative Differential Conductivity, NDC)현상이 보여지고 있다. 이 현상은 Ar 및 SiH₄가스의 운동량변환단면적과 SiH₄가스의 진동여기단면적이 크게 관여하고 있고, 특히 SiH₄ 분자가스의 진동여기단면적이 큰 영향을 주고 있다고 생각되어진다.

4.2 종·횡방향확산계수

그림 3은 종방향확산계수 D_L과 기체분자수밀도 N과의 곱인 ND_L을 E/N의 함수로 나타내었다.

순수 Ar은 E/N=3 Td까지 서서히 감소하다 E/N의 증가와 함께 서서히 증가하며, SiH₄-Ar 혼합가스에서는 이동속도의 결과에서 보여지는 것과 마찬가지로 모두 부구배의 특성이 나타나고 있다.

본 그림에서는 나타내고 있지 않지만, 압력변화에 따른 ND_L의 결과는, 압력이 클수록 낮은 E/N에서

존재하며, 압력이 낮아질수록 보다 높은 E/N에서 나타나게 된다. 즉, E/N이 커짐에 따라 전자는 큰 평균운동에너지를 가지게 되어 전자의 무질서한 운동이 강하게 되고, 기체원자·분자와의 충돌빈도가 높게 되기 때문에, 전자군이 확산하는 것이 작게 된다. 따라서 이 영역에서 ND_L 의 감소, 즉 확산계수의 감소가 일어나게 된다고 할 수 있다.

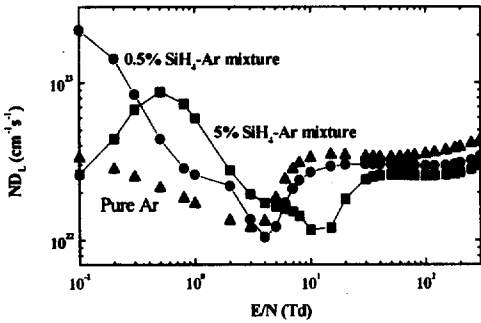


그림 3. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 종방향확산계수 (D_L)와 기체분자수밀도(N)와의 곱.

Fig. 3. ND_L in SiH₄-Ar mixtures.

그림 4는 횡방향확산계수 D_T 와 기체분자수밀도 N 과의 곱인 ND_T 를 E/N의 함수로 나타내었다. 순수 Ar가스의 경우에는 ND_L 의 결과와는 다르게 E/N=3 Td까지 급격히 감소하다 서서히 감소하는 현상을 보이며, SiH₄-Ar 혼합가스에서는 낮은 E/N 영역에서는 이전의 결과와 마찬가지로 NDC현상을 보이다가 약 3 Td 이상에서 거의 일치하는 현상을 보이고 있다.

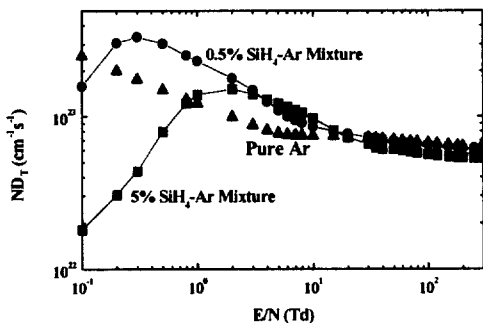


그림 4. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 횡방향확산계수 (D_T)와 기체분자수밀도(N)와의 곱.

Fig. 4. ND_T in SiH₄-Ar mixtures.

4.3 종·횡방향특성에너지

그림 5는 종방향 확산계수와 이동도의 비인 종방향특성에너지 D_L/μ 를 E/N=0.01~300 Td의 변화에 따라 나타낸 것이다.

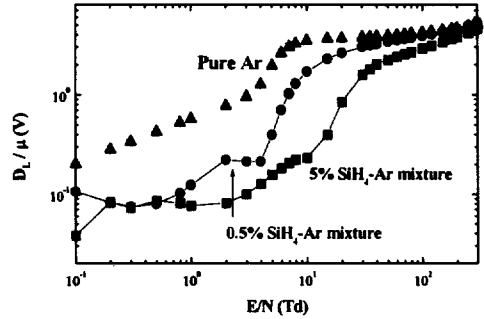


그림 5. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 종방향특성에너지. Fig. 5. D_L/μ in SiH₄-Ar mixtures.

여기서 μ 는 ω/E 로서, 이동도를 나타낸다. 순수 Ar가스에서 가장 큰 값을 가지며, SiH₄ 분자가스의 혼합비가 높을수록 작은 값을 가지고, E/N이 높을수록 기울기가 급격해지는 것을 알 수 있다. E/N 증가에 따른 종방향특성에너지의 증가는 여기충돌에 의한 이동속도의 상승과 전리충돌에 의한 혼합비의 전자수 보존상태의 영향을 받는 것으로 생각되어진다.

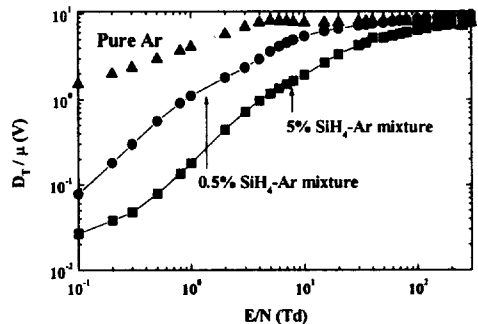


그림 6. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 횡방향특성에너지. Fig. 6. D_T/μ in SiH₄-Ar mixtures.

그림 6은 횡방향특성에너지, D_T/μ ,의 계산결과를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이, 순수 Ar가스에서는 약 E/N=5 Td까지 급격히 증가한 후 완만한 증가를 보이고, SiH₄-Ar 혼합가스에서는 혼합

비의 증가에 따라 적은 값을 가지고 있으나, 음극과 양극 가까운 영역의 전자에너지는 영점으로부터 비탄성충돌이 일어나는 영역까지 직선적으로 상승하여 비평형의 상태로 나타나고, 그 이후의 영역에서는 거의 평형상태의 에너지 값을 보여주고 있다.

횡방향특성에너지(D_T/μ)와 전자의 평균에너지($\bar{\epsilon}$)의 관계는 $D_T/\mu = KT/e = 2\bar{\epsilon}/3$ 의 식으로 표시할 수 있으며, 이 관계식에서 보는바와 같이 횡방향 특성에너지(D_T/μ)는 전자의 평균에너지($\bar{\epsilon}$)의 2/3 배가 될 때 그 값이 일치한다. 또한, SiH₄-Ar 혼합가스에 있어서는 압력이 낮을수록 큰 평균에너지 값을 가지고 있다.

종방향특성에너지와 횡방향특성에너지에 나타난 결과를 살펴보면, 그 값의 크기에 있어서 순수 Ar 과 순수 SiH₄가 각각 가장 큰 에너지와 가장 작은 에너지를 가지고 있음을 보여주고, 종방향특성에너지는 SiH₄-Ar 혼합가스에 있어서 매우 복잡한 상태를 나타내며, 종방향특성에너지와 횡방향특성에너지는 E/N에 의존하는 특성을 가지고 있다.

4.4 전리계수

그림 7은 E/N=0.01~300 Td에서의 전리계수를 나타낸 것이다. 전리과정은 기체방전 현상 중에서 중요하며, 전자충돌에 의한 것이므로 전자는 중성분자와의 탄성충돌에 의해 자신의 운동에너지를 잃어버린다.

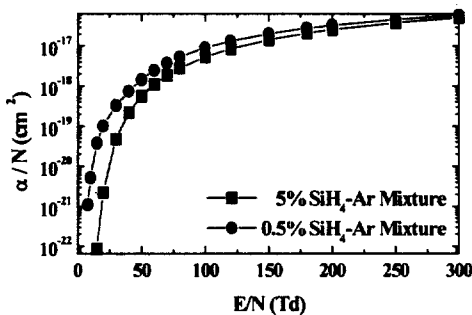


그림 7. SiH₄-Ar혼합가스에에서의 전리계수.
Fig. 7. α/N in SiH₄-Ar mixtures.

이 그림에서 나타난 SiH₄-Ar 혼합가스의 전리계수는 급격히 증가하였으나 높은 E/N에서는 거의 같은 값을 나타내는데 이러한 현상은 전자의 에너지가 증가하면 충돌할 때의 상호작용하는 시간이 너

무 짧기 때문에 전리하기가 어렵기 때문이다.

SiH₄농도가 낮을수록 전리계수는 크며, 혼합가스에서의 전리계수는 순수 Ar가스의 것보다 크다. 그리고 각 SiH₄-Ar 혼합가스에서의 전리계수들은 압력의존성을 보여주고 있다.

4.5 에너지분포함수

SiH₄ 분자가스의 농도가 0.5%와 5%인 SiH₄-Ar 혼합가스에서의 E/N=10 Td의 전자에너지 분포함수를 그림 8과 그림 9에 각각 나타내고 있다.

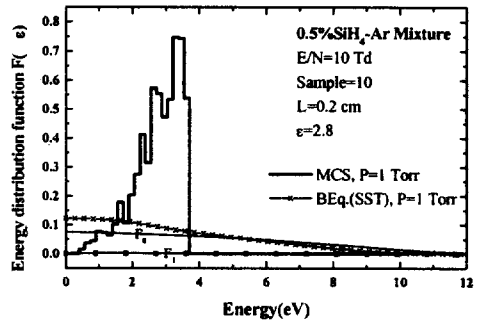


그림 8. 0.5% SiH₄-Ar 혼합가스에서의 전자에너지 분포함수

Fig. 8. Electron energy distribution function for 0.5% SiH₄-Ar mixture (E/N=10 Td)

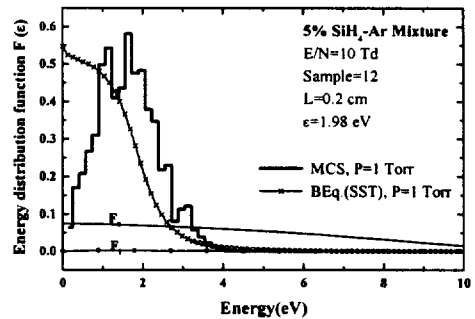


그림 9. 5% SiH₄-Ar 혼합가스에서의 전자에너지 분포함수.

Fig. 9. Electron energy distribution function for 5% SiH₄-Ar mixture (E/N=10 Td)

이 그림들을 비교해 보면, 같은 E/N영역에서는 SiH₄ 분자가스의 농도가 낮을수록 전자에너지분포는 넓고, 큰 에너지를 가진 전자가 많음을 알 수 있

다. Ar가스는 낮은 에너지영역에서 운동량변환단면적만이 존재하므로, 이 에너지영역에서의 전자와 Ar원자와의 충돌에 의한 전자에너지 손실은 적다.

따라서, 낮은 에너지영역에서 커다란 진동여기단면적을 갖은 SiH₄가스를 Ar가스와 혼합하는 것에 의해 전자는 SiH₄분자와의 진동여기충돌에 의해 에너지를 잃고, 적은 에너지를 갖게된다. 그러므로 SiH₄농도가 높을수록 전자가 SiH₄분자와 진동여기충돌을 일으키는 빈도가 높게 되고, 전자의 에너지 분포는 낮은 에너지 영역에 치우치는 것으로 생각되어진다.

5. 결 론

SiH₄-Ar 혼합가스 중에서 전자충돌단면적을 이용하여 0.01 ≤ E/N ≤ 300 Td 범위에서 전자수송특성을 볼츠만 방정식과 몬테칼로 시뮬레이션의 TOF 샘플링법에 의해 구하였다. 그리고 이들의 특성은 순수 가스에 비하여 큰 변화를 나타내었고, 본 연구에서 적용한 충돌단면적의 타당성을 입증하였다. 또한 전자수송계수의 해석 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전자기동속도는 E/N=0.2~20 Td 범위에서 부구배(NDC : Negative Differential Conductivity)의 특성을 나타내었고, 이것은 전자와 SiH₄분자의 비탄성 충돌과정(진동여기충돌)에 기인한다고 판단되어진다.
2. 종횡축확산계수는 일정한 평형상태의 균일한 밀도분포를 나타내었고, 전리계수에서는 낮은 E/N 영역(2.5 Td이하)에서는 급격히 증가하였으며 높은 E/N 영역에서는 전리에 의하여 발생한 전자가 중성 분자에 부착하여 전리능력의 지하로 거의 일정한 값으로 나타나는 것을 확인하였다.
3. SiH₄-Ar 혼합가스의 전자에너지분포함수는 평균 에너지 값과 혼합비에 따라서 낮은 에너지 영역에서는 증가하였고, 높은 에너지영역에서는 감소하는 경향이 나타났다.

이처럼 본 연구에서 얻은 전자수송계수의 기본적인 물리량은 플라즈마의 제어, 진단 그리고 반도체의 박막 공정, 에칭 및 플라즈마 CVD의 활용에 크게 기여 할 것으로 판단되어 진다.

참고 문헌

- [1] Mantel T D, "Plasma Processing of semi-conductors" by Williams P F, NATO ASI series, pp. 1-22, 1997.
- [2] Tagashira H, Sakai Y and Sakamoto S, "The development of electron avalanches in argon at high E/N values : II. Boltzmann equation analysis", *J. Phys. D*, Vol. 10, pp. 1051-1063, 1977.
- [3] Ha S C, Jeon B H and Song B D, "A Numerical Analysis of Electron Transport Parameter in Methane Gas using Boltzmann Equation and Monte Carlo Method", *J of KIEEME*, Vol. 12, No. 8, pp. 744-750, 1999.
- [4] Sakai Y, Tagashira H and Sakamoto S, "The development of electron avalanches in argon at high E/N values : I. Monte Carlo Simulation", *J. Phys. D*, Vol. 10, pp. 1035-1049, 1977.
- [5] Ha S C, Kim S N, Yu H Y, S대 S H, Lim S W and Jeon B H, "A Study on the Improvement of the Electron Transport Properties in SF₆+Ar Mixtures Gas", *J of KIEEME*, Vol. 11, No.1, pp. 67-73, 1998.
- [6] Huxley L G and Crompton R W, "The diffusion and drift of electrons in gases", John Wiley & Sons, 1974.
- [7] Luft P E, "Description of a backward prolongation program for computing transport coefficients" *JILA Information Center Report* 14, Univ. of Colorado, 1975.
- [8] Haller I, "Importance of chain reactions in the plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon" *J. Vac. Sci. Technol. A*, pp. 1376-1382, 1983.
- [9] 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.*, pp. 813-821, 1984.
- [10] Brian chapman, "Glow Discharge Processing". *John Wiley & Sons*, 1980.
- [11] Ha S C, Jeon B H and Paek S K, "A Study on the Electron Transport Coefficients using Monte Carlo Method in Argon Gas", *J of KIEEME*, Vol. 8, No. 6, pp. 685-692, 1995.
- [12] Nakamura Y and Kurachi M, "Electron Transport Parameters in Argon and its Momentum Transfer Cross Section", *J. Phys. D*, Vol. 21, pp. 718-723, 1988.