Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 18, No. 4, p. 375, April 2005.

논 문 18-4-15

볼츠만 방정식에 의한 C_3F_8 분자가스의 전리 및 부착 계수에 관한 연구

The Character of Electron Ionization and Attachment Coefficients in Perfluoropropane(C_3F_8) Molecular Gas by the Boltzmann Equation

송병두[1,a], 전병훈[1], 하성철[1]
(Byoung-Doo Song[1,a], Byoung-Hoon Jeon[1], and Sung-Chul Ha[1])

Abstract

CF_4 molecular gas is used in most of semiconductor manufacture processing and SF_6 molecular gas is widely used in industrial of insulation field. but both of gases have defect in global warming. C_3F_8 gas has large attachment cross-section more than these gases, moreover GWP, life-time and price of C_3F_8 gas is lower than them, therefor it is important to calculate transport coefficients of C_3F_8 gas like electron drift velocity, ionization coefficient, attachment coefficient, effective ionization coefficient and critical E/N. The aim of this study is to get these transport coefficients for imformation of the insulation strength and efficiency of etching process. In this paper, we calculated the electron drift velocity (W) in pure C_3F_8 molecular gas over the range of E/N=0.1~250 Td at the temperature was 300 K and gas pressure was 1 Torr by the Boltzmann equation method. The results of this paper can be important data to present characteristic of gas for plasma etching and insulation, specially critical E/N is a data to evaluate insulation strength of a gas.

Key Words : Boltzmann equation, E/N, Ionization, Attachment, Effective ionization, C_3F_8, PFC

1. 서 론

현재 반도체 제조 공정중의 플라즈마 에칭(plasma etching) 및 세정작업에 가장 많이 사용되는 CF_4 분자가스는 결합력이 매우 강하여 표 1에 나타낸 바와 같이 대기 중에서 분해되는데 걸리는 시간이 50000년이나 되기 때문에 거의 영구적이며, 온난화지수(GWP, Global Warming Potential)가 이산화탄소보다 6500배에 이른다. 또한 반도체 제조 공정 및 절연용 아크 소호 매체로 쓰이는 SF_6 분자가스는 대기중 수명이 3200년으로 CF_4 분자가스 보다 짧으나 GWP가 23900으로 매우 높아 비록 그 양은 적으나 지구온난화에 미치는 영향이 크기 때문에 최근 주요 환경현안으로 대두되었다. 뿐만 아니라 과불화탄소(PFC) 가스의 배출량을 97년 기준 2010년까지 10 % 이상 감축하기로 99년 4월 3차 세계반도체협회 회의에서 합의하여 PFC계 가스는 회수 및 재사용을 통하여 대기로 방출되는 가스의 양을 줄여야 하며, 공정에서 사용된 가스를 완벽히 분해 제거하기 위한 노력과 대체 가스의 개발이 시급히 진행되어야 한다.

과불화탄소계열의 C_3F_8 분자가스는 그 역시 PFC계 가스이기는 하나 끓는점이 -37 °C로 높아 액화시키면 회수하여 재사용이 용이하고, CF_4 분자가스 보다 결합력이 약하기 때문에 촉매 가스를 이용하여 99 %이상 쉽게 분해 제거가 가능하며 대기 중에서 분해되는 시간도 20분의 1 정도로 짧고 가격도 저렴하다. 뿐만 아니라 C_3F_8 분자가스는

1. 동국대학교 전기공학과
(서울시 중구 필동3가 26)
a. Corresponding Author : peter@dongguk.edu
접수일자 : 2004. 11. 9
1차 심사 : 2005. 1. 10
심사완료 : 2005. 3. 9

SF_6 및 CF_4 분자가스보다 큰 부착단면적을 가지고 있어 불소원자의 부착 특성에 따라 플라즈마 에칭 및 세정능력과 전자 부성가스로 절연내력이 우수할 것으로 예상되고 있다.

하지만 국내에서 사용되는 GCB는 대부분 지구온난화에 심각한 영향을 미치는 SF_6 분자가스를 사용하고 있으며, C_3F_8 분자가스는 임계 절연 파괴강도에 관한 연구가[1] 실험적으로 있었을 뿐 C_3F_8 혼합가스에서의 전자수송특성에 관한 연구 및 단면적 결정은 아직 미흡한 실정에 있다. 게다가 C_3F_8 분자가스는 끓는점이 높아 액화되기 쉽기 때문에 다른 가스와의 혼합을 통하여 부착성을 유지하면서 단점을 개선하기 위한 연구도 필요하다.

따라서 본 연구에서는 순수 C_3F_8 분자가스의 특성 파악 및 사용량 감축을 통하여 경제성과 환경적 문제를 동시에 해결하기 위하여 저가의 Ar 원자가스와 혼합에 따른 영향 파악을 목적으로, 볼츠만 방정식 해석법을 이용하여 E/N=0.1~250 Td 범위, 압력=1 Torr, 온도=300 K 에서 순수 및 Ar 원자가스와 각각 0.526, 1, 5.05, 10 % C_3F_8 혼합가스의 이동속도, 확산계수 및 특성에너지와 전리와 부착, 실효전리계수를 계산하여 산출하고, 그 결과를 이전의 논문에서 산출한 CF_4 분자가스의 결과[2], S. R. Hunter와 L. G. Christophorou[3,4] 및 L. G. Christophorou와 J. K. Olthoff[5]의 실험결과와 비교하여 대체 가스로의 적절성 여부에 대한 타당성을 검토하고자 한다.

표 1. 가스별 수명과 지구온난화지수.

Table 1. The life time and the GWP of gases GWP @ ITH 100 years - according to IPCC 1995, resp. WMO scientific assessment report, No. 44, 1998.

가스명	수명 (年)	GWD (Global warming potential)	끓는점 (°C)
CF_4	50000	6300	-128
C_2F_6	10000	12500	-78
C_3F_8	2600	8600	-37
C_4F_{10}	2600	8600	-2
C-C_4F_8	3200	9100	-7
NF_3	740	10970	-129
SF_6	3200	23900	-63

2. 볼츠만 수치해석 방법

외부 전계가 인가된 기체중의 전자의 분포함수 $f(\vec{r},\vec{v},t)$는 다음의 볼츠만 방정식의 해로서 나타내어진다.

$$\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t}+\vec{v}\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial \vec{r}}+\frac{eE}{m}\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial \vec{v}}=\left[\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t}\right]_{coll} \quad (2.1)$$

위 식(2.1)에서 전자의 속도분포함수를 Legendre 다항식에 의해 급수 전개하여 볼츠만 방정식을 사용할 수 있다. 이 분포함수를 전개하여 초기의 2항을 사용하면 이른바 2항 근사(Lorentz approxi-mation)로 한정하는 것이 된다. 즉,

$$f(\vec{r},\vec{v},t)=f_0(\vec{r},\vec{v},t)+f_1(\vec{r},\vec{v},t)\cos\theta \quad (2.2)$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 전자수송계수 해석은 부착을 고려한 Tomas가 제안한 방법을 이용하여 위 식(2.2)을 속도의 공간에서 에너지의 공간으로 이행을 위해 전자수 밀도보존성을 고려하여 $f_0(\vec{v},z,t)\rightarrow F(\varepsilon,\vec{r},t)$ 으로 속도의 변수를 에너지의 변수로 변환하면 $F_0(\varepsilon)$과 $F_1(\varepsilon)$의 에너지 분포함수를 구할 수 있고, 규격화의 조건을 식(2.3)으로 하면 전자수송계수를 구할 수 있다.

$$\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}F_0(\varepsilon)d\varepsilon=1 \quad (2.3)$$

[전자이동속도]

$$W_r=\omega_1=-\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{m}}eE\int_0^\infty\frac{\varepsilon}{NQ_T(\varepsilon)}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\frac{F_0}{\sqrt{\varepsilon}}d\varepsilon+\omega_0A-\omega_{01} \quad (2.4)$$

[종방향확산계수]

$$D_L=\omega_2=\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{m}}\left(\int_0^\infty\frac{\varepsilon}{NQ_T(\varepsilon)}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\frac{F_0}{\sqrt{\varepsilon}}d\varepsilon+\int_0^\infty\frac{\sqrt{\varepsilon}}{NQ_T(\varepsilon)}F_0d\varepsilon\right)-(\omega_0A_2-\omega_1A_1-\omega_{02}) \quad (2.5)$$

[횡방향확산계수]

$$D_T=\int_0^\infty\frac{\sqrt{\varepsilon}}{NQ_T(\varepsilon)}F_0d\varepsilon+(\omega_0A_1-\omega_{01}) \quad (2.6)$$

[평균에너지]

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty \varepsilon F_0 \, d\varepsilon \tag{2.7}$$

[전리주파수]

$$\nu_i = \sqrt{\frac{2}{m}} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} F_s(\varepsilon) N Q_i(\varepsilon) \, d\varepsilon \tag{2.8}$$

[부착주파수]

$$\nu_a = \sqrt{\frac{2}{m}} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} F_s(\varepsilon) N Q_a(\varepsilon) \, d\varepsilon \tag{2.9}$$

[전리계수]

$$a = \frac{\nu_i}{W_r} \tag{2.10}$$

[부착계수]

$$\eta = \frac{\nu_a}{W_r} \tag{2.11}$$

3. 전자충돌단면적

3.1 C_3F_8 분자가스의 전자충돌단면적

그림 1은 본 연구에 사용된 C_3F_8 분자가스의 전자충돌단면적으로 운동량변환단면적(Q_m)과 해리단면적(Q_{dn}), 전리단면적(Q_i), 부착단면적(Q_a), 진동여기단면적(Q_{v1}, Q_{v2}, Q_{v3}), 여기단면적(Q_{ex1}, Q_{ex2})으로 구성되어 있다[5-8].

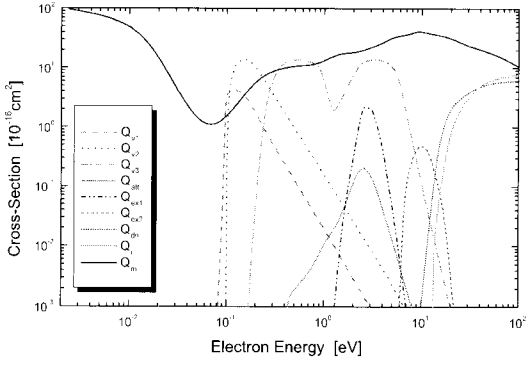

그림 1. C_3F_8 분자가스의 전자충돌단면적.

Fig. 1. The electron collision cross section set for C_3F_8 molecular gas.

진동여기단면적과 여기단면적 등은 실험치에 맞추어 수정된 B. H. Jeon과 Y. Nakamura[9]의 값을 이용하였다. C_3F_8 분자가스의 운동량변환단면적(Q_m)은 0.07 eV 부근에서 Ramsauer Townsend Minimum(이하 RTM)을 가지며, 2.5 eV 부근에 CF_4 분자가스의 20배가량 높은 피크치를 갖는 커다란 부착단면적(Q_a)이 존재하여 이 지점에서 전자의 부착과 더불어 비탄성충돌에 의해 전자에너지를 저하시켜 전자수가 시간과 더불어 감소하는 전자 부성가스의 절연내력 특성을 크게 나타낼 것이다.

3.2 Ar 원자가스의 전자충돌단면적

본 논문에서 이용된 Ar 원자가스의 전자충돌단면적을 그림 2에 나타내었다. Ar 원자가스는 단면적의 구성이 비교적 간단하여 많은 연구에서 보여지듯 비교적 완벽한 것으로 알려져 있으며, 그림에서 나타난 바와 같이 저 에너지 영역 0.1~0.3 eV 범위에서 RTM을 갖는 운동량변환단면적(Q_m)과 전리단면적(Q_i), 그리고 다수의 여기단면적(Q_{exa}, Q_{exb}, Q_{exc}, Q_{exd}, Q_{exe})으로 구성되어 있다[10].

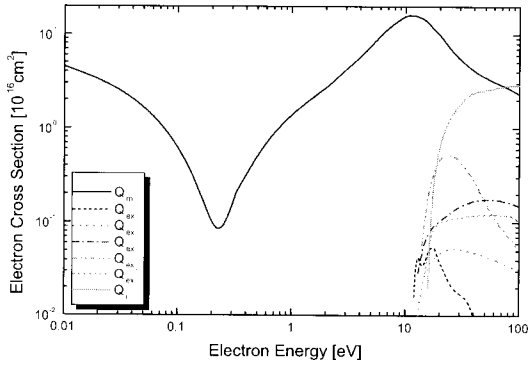

그림 2. Ar 원자가스의 전자충돌단면적.

Fig. 2. The electron collision cross section set for Ar atomic gas.

4. 결과 및 고찰

4.1 전리계수

그림 3은 순수 C_3F_8 분자가스와 C_3F_8+Ar 혼합가스의 전리계수를 나타낸 것으로 순수 C_3F_8 분자가스의 전리계수는 각각 S. R. Hunter와 L. G. Christophorou[4,5]의 실험결과와 비교하였다.

C_3F_8 분자가스의 부착단면적(Q_a)은 0.39 eV에서 시작하여 13.3 eV에서 시작하는 전리단면적(Q_i)보다 낮은 에너지에 존재한다. 반면에 Ar 원자가스는 부착단면적이 존재하지 않으며, 전리단면적은 15.7 eV에서 시작하여 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 순수 Ar 원자가스는 E/N=6 Td에서 전리가 시작되나 C_3F_8 (0.526 %)+Ar 혼합가스에서는 E/N=4 Td에서 C_3F_8(1 %)+Ar 혼합가스에서는 E/N=5.5 Td에서 전리가 시작되어 낮은 혼합비율에서는 오히려 전리가 낮은 에너지 영역에서 시작되는 것으로 확인되었다. 한편 순수 C_3F_8 분자가스의 전리계수는 실험결과와 다소 차이가 발생하여 높은 에너지 영역에서도 신뢰할 수 있는 단면적의 수정이 요구된다.

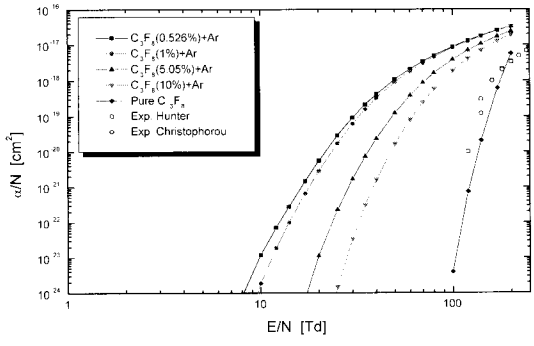

그림 3. 순수 C_3F_8 분자가스 및 C_3F_8+Ar 혼합가스의 전리계수.

Fig. 3. The electron ionization coefficients in pure C_3F_8 molecular gas and C_3F_8+Ar gas mixture.

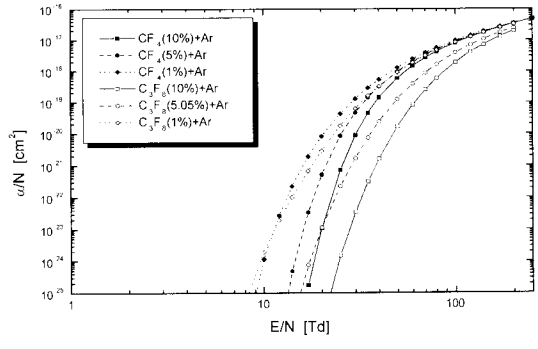

그림 4. C_3F_8+Ar 혼합가스와 CF_4+Ar 혼합가스의 전리계수 비교.

Fig. 4. The comparison of electron ionization coefficients in C_3F_8+Ar gas mixture to CF_4+Ar gas mixture.

그림 4는 C_3F_8+Ar 혼합가스의 전리계수를 CF_4+Ar 혼합가스의 전리계수와 비교한 것이다. C_3F_8 분자가스의 전리계수는 E/N≥95 Td에서 전리가 시작되나, CF_4 분자가스는 E/N≥42 Td에서 전리가 시작되므로 두 혼합가스의 전리계수는 Ar 원자가스와의 혼합비율에 따른 영향을 그대로 나타냈다. 하지만 CF_4 분자가스의 경우 1 %의 Ar 원자가스와 혼합에서도 E/N=6.3 Td부터 전리가 시작되어 C_3F_8 분자가스의 경우와 같이 전리의 시작점이 오히려 순수 Ar 원자가스보다 낮은 현상은 나타나지 않았다.

4.2 부착계수

그림 5는 순수 C_3F_8 분자가스와 C_3F_8+Ar 혼합가스의 부착계수를 나타낸 것으로 순수 C_3F_8 분자가스는 S. R. Hunter et. al.[1] 및 S. R. Hunter와 L. G. Christophorou[4,5]의 실험결과와 비교하였다.

C_3F_8 분자가스의 부착계수는 플라즈마 에칭의 속도와 능력 및 GCB의 절연성능에 영향을 미치는 중요한 계수로 C_3F_8 분자가스가 가지는 부착단면적의 영향으로 순수 C_3F_8 분자가스는 높은 부착계수를 나타내었다. 전리계수는 압력의 영향이 없으나 부착계수는 압력 의존성이 강하여 압력에 따른 부착계수 값은 상당히 다르게 나타날 수 있다[5]. 압력 1 Torr≒133 Pa이므로 본 연구의 값은 실험치와 다소 차이가 있다. 또한 부착계수의 증가추이에 약간의 굴곡이 발생하는데 이 부분은 혼합비에 따라 위치가 이동하며 진동여기단면적의 영향이 미치는 부분과 일치하므로 부착계수의 산출에 사용

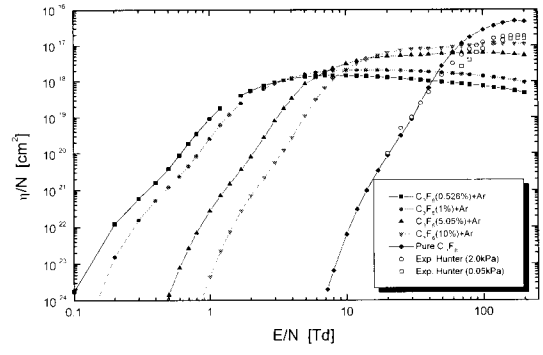

그림 5. 순수 C_3F_8 분자가스 및 C_3F_8+Ar 혼합가스의 부착계수.

Fig. 5. The electron attachment coefficients in pure C_3F_8 molecular gas and C_3F_8+Ar gas mixture.

된 C_3F_8 분자가스의 전자이동속도가 다항근사가 아닌 2항근사 볼츠만 방정식을 이용한 결과를 사용하였기 때문에 이동속도의 차이로부터 발생된 오차로 사료된다. 또한 순수 C_3F_8 분자가스의 부착계수는 E/N=150 Td 부근에서 최대 피크를 나타내었고 Ar 원자가스의 혼합비율이 증가할수록 부착계수의 피크점이 낮아지며, 낮은 에너지 영역으로 이동하는 특성을 가진다. 이는 Ar 원자가스의 혼합으로 낮은 에너지에서 전리된 전자가 쉽게 C_3F_8 분자에 부착되기 때문으로 해석된다.

4.3 실효전리계수

그림 6는 순수 C_3F_8 분자가스와 C_3F_8+Ar 혼합가스의 실효전리계수를 나타낸 것이다.

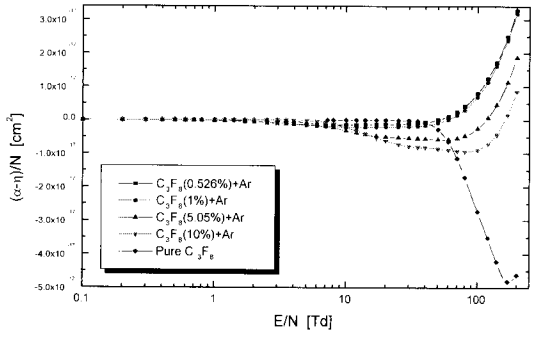

그림 6. 순수 C_3F_8 분자가스 및 C_3F_8+Ar 혼합가스의 실효전리계수.

Fig. 6. The electron effective ionization coefficients in pure C_3F_8 molecular gas and C_3F_8+Ar gas mixture.

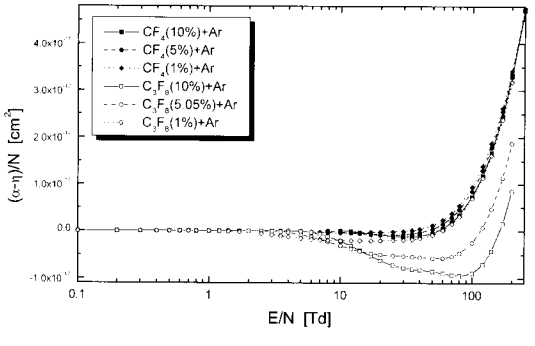

그림 7. C_3F_8+Ar 혼합가스와 CF_4+Ar 혼합가스의 실효전리계수 비교.

Fig. 7. The comparison of electron effective ionization coefficients in C_3F_8+Ar gas mixture to CF_4+Ar gas mixture.

실효전리계수는 가스의 절연특성을 나타내는 기초적 자료로서 전리계수와 부착계수의 차로 나타내고 있다. C_3F_8 분자가스의 부착계수는 E/N≒5 Td 부근에서 부착이 시작되므로 실효전리계수는 이 지점부터 음의 값을 가지며 E/N≒150 Td에서 실질부착능력이 가장 크다. 반면에 Ar 원자가스와의 혼합에서는 혼합비에 따라 부착계수가 순수 C_3F_8 분자가스보다 낮은 에너지에서부터 발생하므로 실효전리계수가 음의 값을 가지는 영역은 훨씬 넓다. 하지만 부착계수의 피크치가 낮기 때문에 음의 영역에서 부구배는 낮은 것을 알 수 있다.

그림 7은 C_3F_8+Ar 혼합가스의 실효전리계수를 CF_4+Ar 혼합가스의 실효전리계수와 비교한 것이다. C_3F_8+Ar 혼합가스는 Ar 원자가스와의 혼합비율에 따른 차이가 확실히 나타나고 있으나 CF_4+Ar 혼합가스에서는 부착계수는 작은데 비해 전리계수가 크고 부착계수와 전리계수의 영향이 비슷하여 Ar 원자가스와의 혼합비율에 따른 차이점이 거의 나타나지 않았다. 이는 실효전리계수가 부착계수와 전리계수 모두의 영향을 받으므로 전리계수가 증가하면 부착계수의 영향이 감소하므로 부이온이 다시 전리되어 크게 음의 값을 가지지 못하기 때문이다. 따라서 어떤 가스의 절연 내력을 파악하기 위해서는 실효전리계수를 통해 전자의 증배 여부를 확인하여야 한다. 그림에서 나타난 바와 같이 C_3F_8+Ar 혼합가스는 CF_4+Ar 혼합가스보다 전리를 고려한 실질부착능력이 우수한 것으로 나타나 GCB 아크소호 매체로써 C_3F_8 분자가스의 가능성을 확인할 수 있었다.

4.4 임계 절연파괴 $(E/N)_{lim}$

임계 절연파괴($(E/N)_{lim}$)는 실효전리계수가 음의

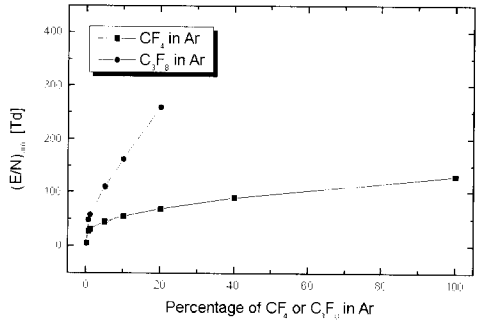

그림 8. 혼합비에 따른 C_3F_8+Ar 혼합가스와 CF_4+Ar 혼합가스의 임계절연파괴 비교.

Fig. 8. The comparison of breakdown strength in C_3F_8 and CF_4 molecular gas in Ar atomic gas by mixture ratio.

값에서 양의 값으로 바뀌는 지점으로 부착계수의 값이 전리계수의 값과 같아 실효전리계수가 0이 될 때이다. 전리능력이 부착능력보다 우세하면 부이온을 형성한 분자에서도 다시 충돌전리가 발행하여 가스는 더 이상 절연 능력을 가지지 못하므로 절연이 파괴되었다고 본다. 그림 8은 혼합비에 따른 C_3F_8+Ar 혼합가스와 CF_4+Ar 혼합가스의 임계절연파괴점의 변화를 나타낸 것으로 순수 CF_4 분자가스의 임계절연파괴는 E/N=130 Td 부근이나 C_3F_8+Ar 혼합가스에서는 7 %의 혼합만으로도 절연내력을 갖는 것으로 확인되었다. 따라서 C_3F_8 분자가스의 절연내력이 CF_4 분자가스보다 매우 높은 것을 알 수 있으며, C_3F_8 분자가스에 CF_4 분자가스보다 높은 부착특성을 지닌 SF_6 분자가스를 혼합할 경우 두 가스의 상호작용에 의해 더 높은 절연강도를 얻는 것이 가능하다[1].

5. 결 론

볼츠만 방정식을 이용하여 순수 C_3F_8 분자가스와 C_3F_8+Ar 혼합가스의 전리계수, 부착계수, 실효전리계수를 고찰한 결과 순수 C_3F_8 분자가스의 부착계수는 E/N=150 Td에서 피크를 가지며 실효전리계수의 최저점도 CF_4 분자가스에 비해 12배 이상 낮아 매우 큰 절연내력을 가지는 것을 확인하였다. 임계절연파괴 비교에서도 Ar 원자가스에 C_3F_8 분자가스를 단 7 %만 사용하여도 순수 CF_4 분자가스와 동일한 절연내력을, C_3F_8 분자가스를 18 %까지 혼합할 경우, 순수 SF_6 분자가스와 동일한 절연내력을 가지는 것으로 확인되었다.

따라서 C_3F_8 분자가스는 SF_6 분자가스보다 높은 전자부성특성이 있어, 고압 차단용 개폐기에 아크 소호용으로 사용된다면 GWP가 매우 높아 그 심각성이 대두되고 있는 SF_6 분자가스보다 대기 중에서 분해되는데 걸리는 시간도 짧은 C_3F_8 분자가스를 사용한다면 환경문제를 줄일 수 있을 뿐 아니라 가격도 저렴하여 경제적인 면에서도 대체가스로 손색이 없다고 판단된다. 하지만 C_3F_8 분자가스는 SF_6 분자가스보다 끓는점이 높아 한랭지에서 온도저하에 의한 액화방지대책이 필요할 것으로 판단된다.

참고 문헌

[1] S. R. Hunter, J. G. Carter, and L. G. Christophorou, "Pressure-dependent electron attachment and breakdown strengths of unary gases and synergism of binary gas mixture", J. Appl. Phys., Vol. 57, No. 9, p. 4377, 1985.

[2] 송병두, 전병훈, 하성철, "볼츠만 방정식에 의한 CF_4 분자가스의 전리 및 부착계수에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 2004추계학술대회논문집, 2004.

[3] S. R. Hunter, J. G. Carter, and L. G. Christophorou, "Electron attachment and ionization processes in CF_4, C_2F_6, C_3F_8, and n-C_4F_{10}", J. Chem. Phys., Vol. 86, No. 2, p. 693, 1987.

[4] S. R. Hunter, J. G. Carter, and L. G. Christophorou, "Electron motion in the gases CF_4, C_2F_6, C_3F_8, and n-C_4F_{10}", Phys. Rev. A, Vol. 38, No. 1, p. 58, 1988.

[5] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, "Electron interaction with C_3F_8", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 27, No. 5, p. 889, 1998.

[6] P. Pirgov and B. Stefanov, "Elastic and inelastic e-C_2F_6 and e-C_3F_8 cross sections from swarm data", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 23, p. 2879, 1990.

[7] S. R. Hunter and L. G. Christophorou, "Electron attachment to the perfluoroalkanes n-C_NF_{2N+2}(N=1-6) using high pressure swarm techniques", J. Chem. Phys., Vol. 80, No. 12, p. 6150, 1984.

[8] P. J. Chantry and C. L. Chen, "Ionization and temperature dependent attachment cross section measurements in C_3F_8 and C_2H_5Cl", J. Phys., Vol. 90, No. 5, p. 2585, 1989.

[9] B. H. Jeon and Y. Nakamura, "Electron collision cross sections for C_3F_8 molecule from electron transport coefficients in C_3F_8+Ar mixture", T. IEE. Japan, Vol. 118-A, No. 7/8, 1998.

[10] 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, p. 4757, 1984.