

볼츠만 방정식에 의한 CF_4 분자가스의 전리 및 부착계수에 관한 연구

송병두, 하성철, 전병훈*
동국대학교, 중부대학교*

The study of ionization and attachment coefficients in CF_4 molecular gas by Boltzmann equation

Byoung-Doo Song, Sung-Chul Ha and Byoung-Hoon Jeon*
Dongguk Univ., Joongbu Univ.*

Abstract

A tetrafluoromethane(CF_4) is most useful gas in plasma dry etching, because it has a electron attachment cross-section. therefore it is important to calculate transport coefficients 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. Electron transport coefficients in CF_4+Ar gas mixture are simulated in range of E/N values from 1 to 250 [Td] at 300[K] and 1 [Torr] by using Boltzmann equation method. The results of this method 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. and is presented in this paper for various mixture ratios of CF_4+Ar gas mixture.

Key Words : CF_4 , Ar, ionization coefficient, attachment coefficient, effective ionization coefficient, BEq(Boltzmann Equation)

1. 서 론

CF_4 가스는 플라즈마 에칭(plasma etching)에 가장 많이 사용되며 연구되어지는 가스로 그 자체 만으로도 에칭 소스로서 사용되지만, 다른 가스와 의 혼합으로도 많이 사용한다. 이 가스는 전극 등의 고체표면에 흡착하기 쉬운 성질과 전자부착성 때문에 높은 절연내력을 가지고 있으며 방전공간에서 전계로 인하여 해리된 불소원자는 질화막, 산화막, 실리콘 등과 반응하여 휘발성 물질인 SiF_4 및 여러 가지 반응물질을 형성시키면서 에칭에 기여하게 된다. CF_4 분자가스는 7[eV] 부근에서 부착 단면적을 가지고 있어 전자 부성가스로 절연내력이 좋으며, 이러한 부착 특성은 플라즈마 에칭의

속도와 능력 그리고 감도 등 공정을 좌우하는 가스의 고유의 특성이 된다. 이러한 특성을 파악하기 위해서는 전리 및 부착계수 등의 정확한 전자수송 계수를 비용과 시간을 줄이면서 신뢰할 수 있도록 산출하기 위한 적절한 수치계산이 필요하다.[1] 따라서 본 연구에서는 볼츠만 방정식 해석법을 이용하여 E/N= 1~250[Td]범위, 압력=1[Torr], 온도=300[K]에서 순수 CF_4 분자가스 및 1%, 5%, 10%의 CF_4+Ar 혼합가스의 전리와 부착 및 실효전리 계수를 계산하여 산출하고 그 결과를 각각 S. R. Hunter[2]와 M. S. Naidu[3]의 실험결과 및 Y. Nakamura[4]와 Christophorou[5]의 계산결과와 비교하였다.

2. 볼츠만 방정식 법

2.1 볼츠만 방정식

기체중의 방전현상을 원자론적인 입장에서 보면, 상호충돌을 되풀이하는 하전입자 즉 전자, 원자, 분자, 이온에서 성립되며, 이들 하전입자는 전자군의 속도와 위치 및 시간에 따라 분류할 수 있는데, 하전입자가 열평형 상태에 있는 경우를 제외하고 전자의 운동 중 충돌에 의한 임의의 속도와 임의의 위치에 있는 전자의 수가 시간에 따라 어떻게 변화하는가를 결정하는 것이다. 전자군의 임의의 위치와 속도 및 시간의 함수인 전자수 밀도는 위치변화에 따른 밀도의 변화와 전계에 의한 속도의 변화에 따른 밀도의 변화, 그리고 충돌로 나타나는 속도의 변화에 의한 밀도의 변화로 나타낼 수 있고, 이것을 식으로 표현한 것이 볼츠만 방정식(Boltzmann Equation)이다.[5]

2.2 샘플링 방법

기체 중에서 운동하고 있는 전자군 Parameter를 관측하는 방법으로는

- ① Time of Flight
- ② Pulsed Townsend
- ③ Steady State Townsend

등이 있다.[5]

3종의 관측법 중 PT, SST에서는 각각 시간 및 위치를 지정할 뿐이므로 계산을 행한 전자수가 그대로 샘플수로 되어 얻어지지만, TOF에서는 위치와 시간을 함께 지정하기 때문에 샘플 수는 점점 적게되어 통계적인 변동을 많이 포함한 결과가 되기 쉽다. 반면에 전자수를 많이 잡으면 계산시간도 이것에 비례하여 증가한다. 본 연구에서는 데이터 샘플링을 이들의 관측법 중 SST법을 이용하였다.

3. 전자충돌단면적

3.1 CF₄ 분자가스의 전자충돌단면적

그림 1은 본 연구에 사용된 CF₄ 분자가스의 전자충돌단면적으로 기존의 단면적[6]을 부분 수정한 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 운동량변환단면적(Q_m)과 해리단면적(Q_{dn}), 전리단면적(Q_i), 부착단면적(Q_a), 진동여기단면적(Q_{v1} , Q_{2v3} , Q_{v3} , Q_{v4})으로 구성되어 있다. 여기서 진동여기단면적 중 (Q_{v1})은 대칭신축모드, (Q_{v3})는 비대칭신축모드, (Q_{v4})는 비대칭신축변각모드, (Q_{2v3})는 (Q_{v3})의 제2고조파이

다.[7] 그 중 CF₄ 분자가스의 전리와 부착의 특징을 파악하기 위해서는 부착단면적(Q_a)과 전리단면적(Q_i), 해리단면적(Q_{dn})이 중요하며, 7[eV] 부근에 존재하는 비교적 큰 부착단면적과 진동여기단면적의 두 번째 피크치가 존재하여 전자의 부착과 더불어 비탄성충돌에 의해 전자에너지를 저하시켜 전자수가 시간과 더불어 감소하는 전자 부성가스의 절연내력을 갖는다.

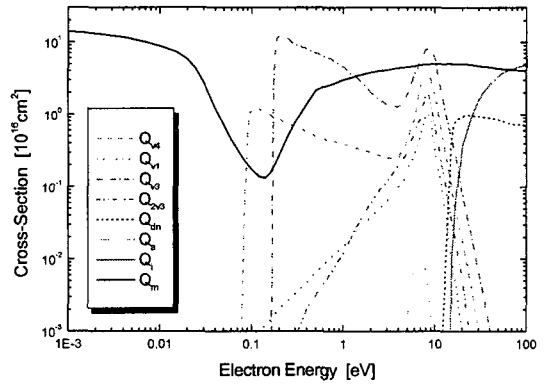


그림 1 CF₄ 분자가스의 전자충돌단면적

Fig. 1 The electron collision cross section set for CF₄ molecular gas

3.2 Ar 원자가스의 전자충돌단면적

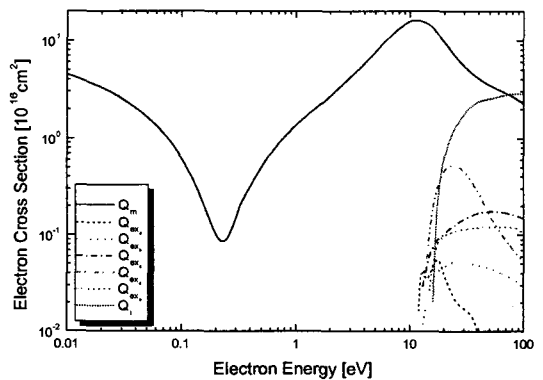


그림 2 Ar 원자가스의 전자충돌단면적

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

본 논문에서 이용된 Ar 원자가스의 전자충돌단면적을 그림 2에 나타내었다. Ar 원자가스는 단면적의 구성이 비교적 간단하며, 많은 연구에서 비교적 완벽한 것으로 알려져 있다. 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.[8]

4. 결과 및 고찰

4.1 전리계수

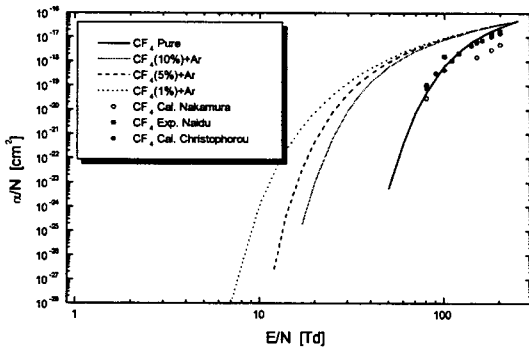


그림 3 순수 CF_4 분자가스 및 CF_4+Ar 혼합가스의 전리계수

Fig. 3 The electron ionization coefficients in pure CF_4 molecular gas and CF_4+Ar gas mixture

그림 3은 순수 CF_4 분자가스와 CF_4+Ar 혼합가스의 전리계수를 나타낸 것으로 순수 CF_4 분자가스의 전리계수는 각각 Naidu[3]의 실험결과 및 Nakamura[4]와 Christophorou[5]의 계산결과와 비교하였다. CF_4 분자가스의 부착단면적(Q_a)은 3.6 [eV]에서 시작하여 12[eV]에서 끝나고, 14.6[eV]에서 시작하는 전리단면적(Q_i)보다 낮은 에너지에 존재한다. 반면에 Ar 원자가스는 부착단면적이 존재하지 않으며, 전리단면적은 15.7[eV]에서 시작하여 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 Ar의 혼합비율이 증가할수록 $E/N < 250$ [Td]에서 전리계수의 크기가 크고 그 변화의 기울기는 완만하다.

한편, 순수 CF_4 분자가스의 전리계수는 R. S. Hunter[3]의 실험결과와 Christophorou[5]의 계산결과와 가장 일치하였으나, $E/N > 120$ [Td]에서 점점 차이가 벌어지는 것으로 나타났다. 이는 본 연구에서 사용한 CF_4 분자가스의 전리단면적이 Christophorou가 사용한 전리단면적과 Threshold 값은 동일하나 피크값이 서로 다르기 때문에 발생한 것으로 생각된다.

4.2 부착계수

그림 4는 순수 CF_4 분자가스와 CF_4+Ar 혼합가스의 부착계수를 나타낸 것으로 순수 CF_4 분자가스의 부착계수는 각각 Hunter[3]와 Naidu[3]의 실험결과 및 Nakamura[4]의 계산결과와 비교하였다.

CF_4 분자가스의 부착계수는 플라즈마 에칭의 속도와 능력에 큰 영향을 미치는 가장 중요한 계수로 CF_4 분자가스가 가지는 부착단면적의 영향에 의해 순수 CF_4 분자가스는 $E/N=20$ [Td]에서 시작하는 높은 부착계수를 나타내었고, Hunter의 실험치와 가장 일치하였다. 또한 Ar의 혼합비율이 증가할수록 부착계수의 피크점이 낮아지며, 낮은 에너지 영역으로 이동하는 특성을 가진다. 이는 Ar 원자가스의 혼합으로 낮은 에너지에서 전리된 전자가 쉽게 CF_4 분자에 부착되기 때문으로 사료된다.

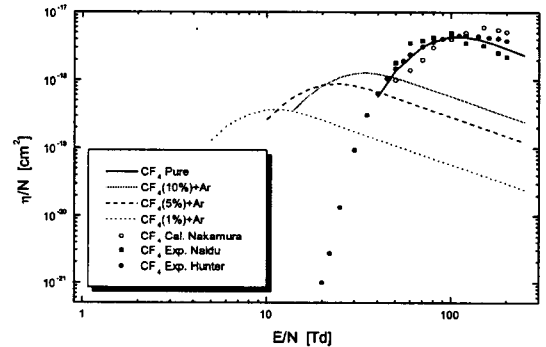


그림 4 순수 CF_4 분자가스 및 CF_4+Ar 혼합가스의 부착계수

Fig. 4 The electron attachment coefficients in pure CF_4 molecular gas and CF_4+Ar gas mixture

4.3 실효전리계수

그림 5는 순수 CF_4 분자가스와 CF_4+Ar 혼합가스의 실효전리계수를 나타낸 것이다. 실효전리계수는 가스의 절연특성을 나타내는 기초적 자료로서 전리계수와 부착계수의 차로 나타내고 있다. 순수 CF_4 분자가스는 각각 Hunter[3]와 Naidu[3]의 실험결과 및 Nakamura[4]의 계산결과와 비교하였다. CF_4 분자가스의 부착계수는 $E/N=20$ [Td]에서 부착이 시작되므로 실효전리계수는 $E/N=20 \sim 130$ [Td]에서 음의 값을 가진다. 반면에 Ar과의 혼합가스에서는 혼합비율에 따른 차이점이 크지 않았으며, 부착계수와 전리계수의 영향이 비슷하여 실효전리

계수가 크게 음의 값을 가지지 못하였다.

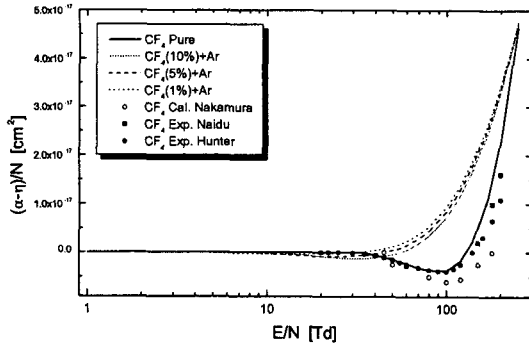


그림 5 순수 CF₄ 분자가스 및 CF₄+Ar 혼합가스의 실효전리계수

Fig. 5 The electron effective ionization coefficients in pure CF₄ molecular gas and CF₄+Ar gas mixture

4.4 임계 절연파괴 (E/N)_{lim}

임계 절연파괴((E/N)_{lim})는 실효전리계수가 음의 값에서 양의 값으로 바뀌는 지점으로 부착계수의 값이 전리계수의 값과 같아 실효전리계수가 0이 될 때이다. 전리능력이 부착능력보다 우세하면 가스는 더 이상 절연 능력을 가지지 못하므로 절연이 파괴되었다고 본다. CF₄ 분자가스는 E/N = 130.22[Td] 부근에서 $\alpha/\eta = \eta/N = 0.4217E^{-17}$ [cm²]로 같아 (E/N)_{lim} = 130.22[Td]이다. 따라서 E/N = 130 [Td] 이상에서 절연 파괴가 발생하는 것으로 판단되었다. 하지만 Hunter의 결과에서 임계절연파괴 (E/N)_{lim}는 140 [Td]로 나타났고 Nakamura의 결과에서는 (E/N)_{lim} = 200 [Td]으로 본 연구와 다소 차이가 발생하였다. 이는 본 연구에서 얻어진 전리계수가 다른 연구의 결과보다 E/N > 100 [Td]에서 다소 크게 얻어졌기 때문이다.

5. 결론

볼츠만 방정식을 이용하여 순수 CF₄ 분자가스와 CF₄+Ar 혼합가스의 전리계수, 부착계수, 실효전리계수를 고찰한 결과 순수 CF₄ 분자가스의 부착계수는 E/N = 100 [Td]에서 피크를 가졌다. 또한 CF₄+Ar 혼합가스는 Ar과의 혼합비가 클수록 전리 및 부착계수의 시작점 낮은 에너지로 이동하며, 부착계수의 피크값이 감소하는 사실을 알았다. 하지만

CF₄+Ar 혼합가스는 혼합비율에 따라 전리계수와 더불어 부착계수가 비슷한 값으로 변화하기 때문에 실효전리계수는 혼합비에 따른 별다른 차이를 갖지 못하여, CF₄+Ar 혼합가스는 CF₄ 분자가스의 부착계수의 영향에도 불구하고 Ar 원자의 전리계수의 증가에 의해 CF₄ 분자가스의 절연능력은 거의 상실된다는 사실을 얻었다. 한편 순수 CF₄ 분자가스는 임계 절연파괴는 (E/N)_{lim} = 130.22 [Td]로 다른 연구의 결과보다 다소 낮으나, SF₆ 못지 않은 전자부성특성이 있어 고압 차단용 개폐기에 아크소호용으로 적절한 절연성능을 지니는 것을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] 菅野卓雄, "半導體 プラズ마 프로세스 技術", 産業圖書, pp38~50, 1993
- [2] S. R. Hunter, J. G. Carter and L. G. Christophorou, "Electron motion in the gases CF₄, C₂F₆, C₃F₈, and n-C₄F₁₀", Phys. Rev. A, Vol 38, No. 1, pp. 58-69, 1988.
- [3] M. S. Naidu and A. V. Prasad, "Mobility, diffusion and attachment of electrons in perfluoroalkanes", J. Phys. D 5, 983, 1972.
- [4] 中村, 富澤, "CF₄氣體における電子輸送係數の測定", 電氣學會放電研究會資料 ED-88-58, pp. 29~37, 1988.
- [5] 電氣學會 技術報告, "氣體放電 シミュレーション 技法", 第140号, 1974.
- [6] 전병훈, 하성철, "전자군 방법에 이용되는 2항 근사와 다항 근사 볼츠만 방정식의 적용", 한국전기전자재료학회, 전기전자재료학회논문지, 15권, 1호, pp. 79-84, 2002.
- [7] 林 勇一, 中村 義春, "電子 スウォーム法 による CF₄ 分子の低エネルギー電子衝突斷面積に関する研究", 慶應義塾大學大學院理工學研究科 電氣工學專攻 碩士學位論文, 1997.
- [8] 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, pp. 4757-4765, 1984.