

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. 서론

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 전자기동속도, 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℃ 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 마진리 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

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

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, $\Delta l = \lambda/10$ (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.

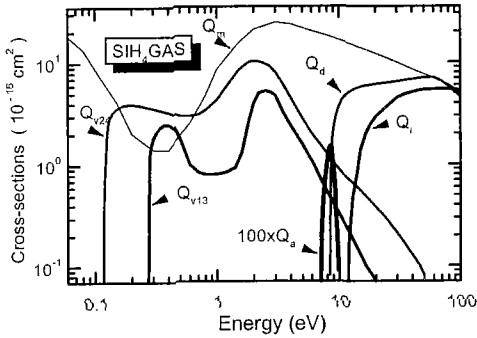


그림 1. SiH₄ 분자가스의 전자충돌단면적.
Fig. 1. The electron collision cross sections for SiH₄ molecule.

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

이 SiH₄가스의 운동량변환단면적은 에너지가 3 eV에서 $25 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ 의 최대값을 가지고 있고, 진동 여기단면적의 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 전자부성특성을 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.

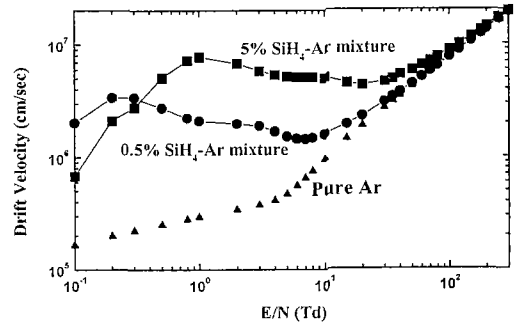


그림 2. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 전자이동속도.
Fig. 2. Electron drift velocity in SiH₄-Ar mixtures.

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_L 과 기체분자수밀도 N 과의 곱인 ND_L 을 E/N의 함수로 나타내었다.

순수 Ar은 E/N=3 Td까지 서서히 감소하다가 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_L 의 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.

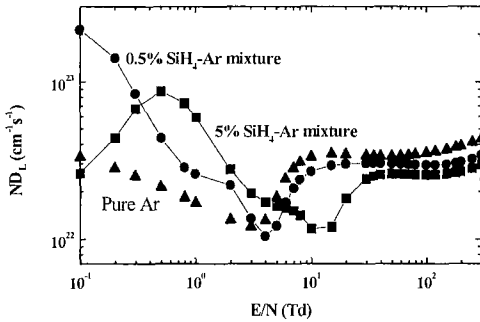


그림 3. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 종방향확산계수 (D_L)와 기체분자수밀도(N)와의 곱.

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.

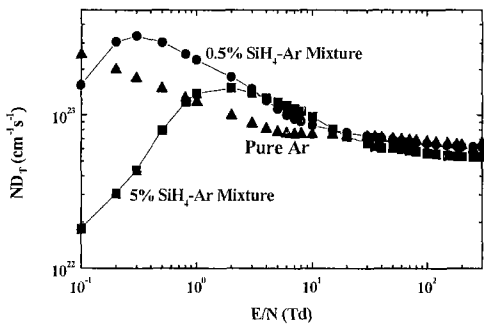


그림 4. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 횡방향확산계수 (D_T)와 기체분자수밀도(N)와의 곱.

Fig. 4. ND_T in SiH₄-Ar mixtures.

4.3 종·횡방향특성에너지

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

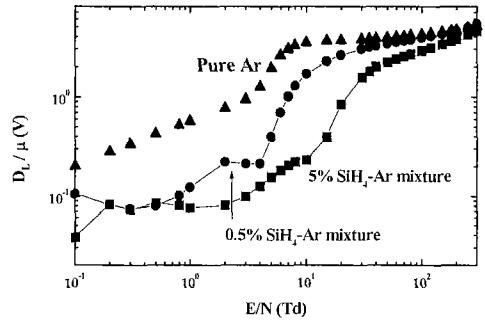


그림 5. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 종방향특성에너지.
Fig. 5. D_L/μ in SiH₄-Ar mixtures.

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.

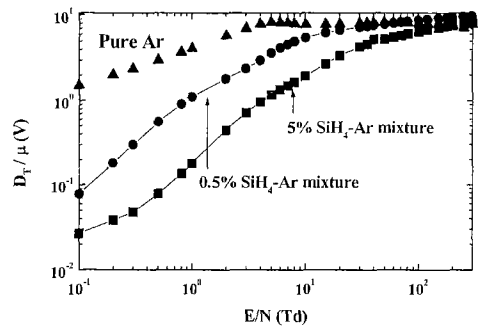


그림 6. SiH₄-Ar 혼합가스에서의 횡방향특성에너지.
Fig. 6. D_T/μ in SiH₄-Ar mixtures.

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 잃어 버린다.

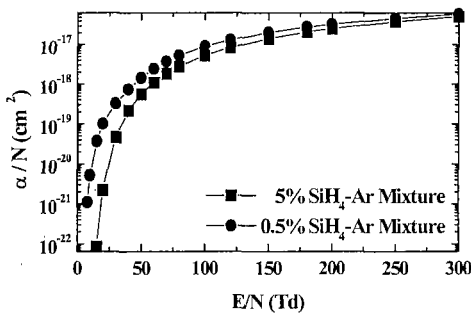


그림 7. SiH₄-Ar혼합가스에에서의 전리계수.
Fig. 7. α/N in SiH₄-Ar mixtures.

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.

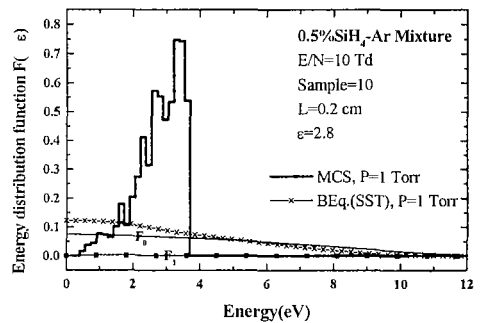


그림 8. 0.5% SiH₄-Ar 혼합가스에서의 전자에너지 분포함수
Fig. 8. Electron energy distribution function for 0.5% SiH₄-Ar mixture (E/N=10 Td)

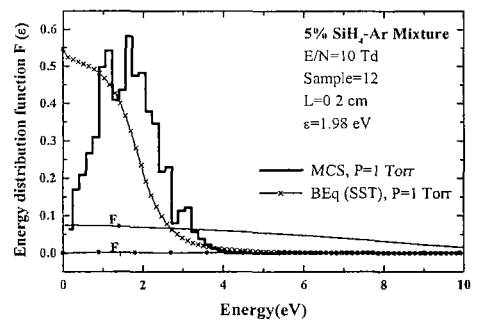


그림 9. 5% SiH₄-Ar 혼합가스에서의 전자에너지 분포함수.
Fig. 9. Electron energy distribution function for 5% SiH₄-Ar mixture (E/N=10 Td)

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 운동량변환단면적이 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. 결론

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. 전자의 이동속도는 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 저하로 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.