

전자군 방법에 의한 C₃F₈ 분자가스의 비탄성충돌 단면적의 결정

Determination of an Inelastic Collision Cross Sections for C₃F₈ Molecule by Electron Swarm Method

전병훈^{1,a}

(Byung-Hoon Jeon^{1,a})

Abstract

The electron drift velocity W and the product of the longitudinal diffusion coefficient and the gas number density ND_L in the 0.526 % and 5.05 % C₃F₈-Ar mixtures were measured by using the double shutter drift tube with variable drift distance over the E/N range from 0.03 to 100 Td and gas pressure range from 1 to 915 torr. And we determined the electron collision cross sections set for the C₃F₈ molecule by STEP 1 of electron swarm method using a multi-term Boltzmann equation analysis. Our special attention in the present study was focused upon the vibrational excitation and new excitations cross sections of the C₃F₈ molecule.

Key Words : C₃F₈ molecule, Multi-term Boltzmann equation, Electron drift velocity, Electron collision cross section, The product of the longitudinal diffusion coefficient and the gas number density

1. 서론

높은 절연내력과 부착능력을 요구하는 반도체 공정에서의 에칭과 세정작업, 필스파워스위치, 확산방전 스위치 등에 이용되는 C_nF_{2n+2}(n=1,2,3)와 같은 할로젠 분자 가스들은 화학적으로 불활성이고, 인화성이 없으며 독성이 아주 낮은 물질인 반면 지구온난화를 유발하는 가스로 GWP(Global Warming Potential)치가 높고, 가스간의 결합력이 강하여 대기 중에서 분해되어 소멸되는 시간이 몇 만년씩 걸린다[1]. 대표적인 CF₄는 50,000년의 수명과 GWP치가 6,300이고, SF₆는 3,200년의 수명과 할로젠 원소 중 GWP가 가장 높은 23,900이다. 이에 본 연구에서 이용하는 C₃F₈은 2,600년의 수명과 8,600의 GWP치를 가지고 있어 높은 절연내력과 부착능력을 요구하는 GIS와 같은 산업기기 등에서 SF₆와 같은 환경대기오염의 대체 가스로 이용할 수

있다. 이와 같이 산업기구나 가스를 이용한 각 분야에 있어서 사용 목적에 맞는 가스의 종류 및 혼합비, 기체압력 등의 평가를 하려고 할 때에는 직접적인 실험을 통한 평가보다 계산기에 의한 시뮬레이션이 유효한 수단이며, 정량적인 데이터를 필요로 한다. 그 데이터는 가스와 전자와의 상호작용에 관한 지식, 특히 가스가 구성하는 정확한 전자충돌단면적과 전자수송계수이다.

일반적으로 단면적을 측정하는 방법에는 실험에 의해 직접 측정할 수 있는 전자빔 방법(Electron Beam Method)과 전자수송계수의 실험값과 계산값의 비교에 의해 단면적을 결정하는 전자군 방법(Electron Swarm Method)이 있다. 본 연구에 사용한 전자군 방법은 총 3단계에 거쳐 단면적을 결정하는데 제 1단계는 혼합가스에서 측정된 전자 이동속도와 황축확산계수의 결과를 다항근사 볼츠만 방정식을 이용한 계산결과와의 비교를 통해 C₃F₈ 분자가스가 가지고 있는 낮은 에너지범위에 있는 비탄성충돌단면적을 결정하는데 있고, 제 2단계는 순수가스에서의 측정값과 계산값의 비교를 통해 C₃F₈의 운동량변환단면적을, 제 3단계는 부착 및 전리계수의 비교를 통해 높은 에너지 범위에 있는

1. 동국대학교 전기공학과

(서울시 중구 필동 3가 26)

a. Corresponding Author : bhjeon@dongguk.edu

접수일자 : 2005. 11. 15

1차 심사 : 2006. 2. 3

심사완료 : 2006. 2. 8

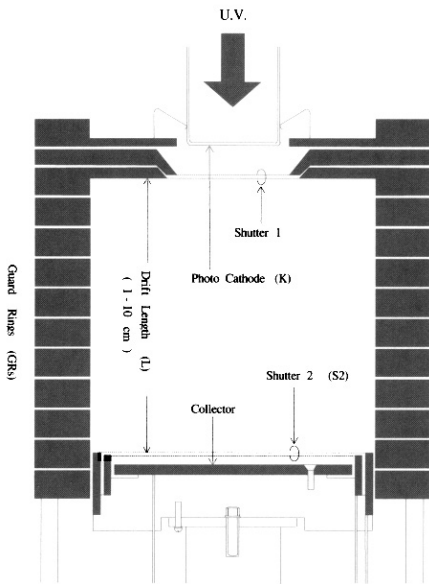


그림 1. Double shutter drift tube의 구성도.
 Fig. 1. Schematic diagram of double shutter drift tube.

비탄성 충돌단면적을 결정하는데 있다. 이전의 논문[2]에서 전자군 방법의 제 1단계 중 전자기동속도의 결과만을 가지고 낮은 범위에 있는 진동여기 단면적을 결정하였지만 횡축확산계수의 측정결과와 계산결과에서 큰 오차를 보여주고 있어 낮은 에너지 범위에 존재하는 진동여기 단면적 외에 다른 비탄성충돌단면적의 결정을 하게 되었다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Double Shutter Drift Tube라는 실험 장치를 이용하며, 그림 1에 그 구성도를 보여주고 있고, TOF(Time Of Flight)법[3]에 의해 전자기동속도와 횡축확산계수를 0.03~100 Td의 E/N 범위에서 1~915 torr의 압력을 가변시켜 측정하였다.

특히 0.526 %혼합의 경우 0.5~3 Td, 5.05 %혼합의 경우 3~12 Td의 E/N범위에서 압력의존성에 의한 부착의 영향이 있으므로 4~150 torr의 압력 범위에서 재 실험을 통한 실험값의 타당성을 확인하였다.

그림 2는 일반적으로 E/N범위에서 측정되는 전자도착분포의 예이며, 그림 3은 부착의 영향이 강한 영역에서 보이는 예이다. 그림에서 보이는 바와

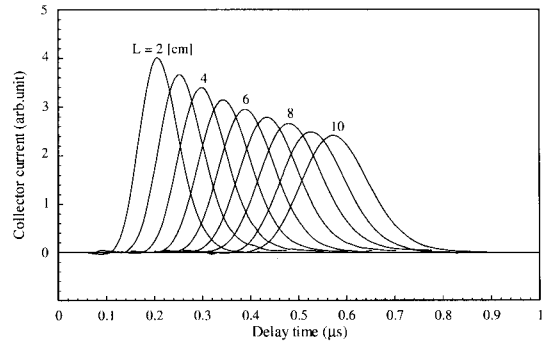


그림 2. 전자도착분포의 한 예(5.05 %C₃F₈-Ar혼합가스, 80 torr, 1 Td).

Fig. 2. An example for arrival time distribution of electrons in 5.05 %C₃F₈-Ar mixture (80 torr, 1 Td).

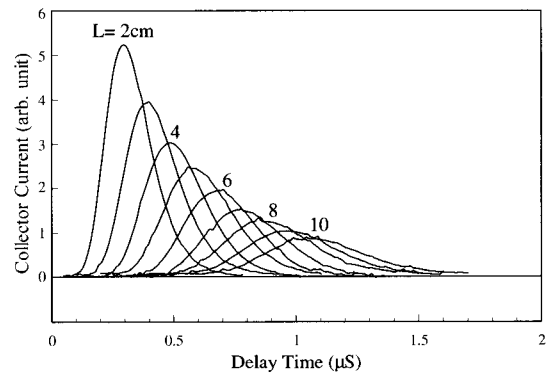


그림 3. 부착의 영향이 보이는 전자도착분포의 한 예(5.05 %C₃F₈-Ar혼합가스, 10 torr, 5 Td).

Fig. 3. An example for arrival time distribution of electrons in 5.05 %C₃F₈-Ar mixture (10 torr, 100 Td).

같이 부착의 영향이 강할수록 드리프트 거리의 증가에 따라 측정되는 전자도착분포는 급속하게 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이와 같이 전자도착분포의 대칭성을 보여주고 있을 때 중심도착시간과 드리프트 거리와의 관계로부터 전자기동속도, 횡축확산계수, 그리고 부착계수 값을 구한다.

3. 다항근사 볼츠만방정식의 해석

기체 중에서 하전입자군의 수송계수를 측정하는

방법에는 2항근사와 다항근사 볼츠만 방정식 그리고 몬테칼로 시뮬레이션 기법과 같은 3가지 방법이 있다. 그 중에서도 볼츠만 방정식은 열평형 상태에서가 아닌 다입자계(多粒子系) 운동의 기술에 이용해 이것을 전자군의 거동 해석에 이용하고 있다. 볼츠만 방정식 해석에서는 전자의 거동을 분포함수라고 하는 거시적인 형태로 표시하고, 이 분포함수에서 전자수송계수를 산출한다. 이 방법에서는 충돌의 확실적인 성질을 기초로 하여 전자군 발달(發達)의 통계적 변동은 나타나지 않으며, 통계시간은 비교적 짧다. 그러나 미적분방정식으로 된 볼츠만 방정식은 일반적으로 그 해를 구하는 것이 어렵고, 종래 많이 사용되어왔다. 전자의 속도분포함수를 Legendre 급수로 전개하고, 그 최초의 2항에 근사하는 2항근사는 전자의 속도분포함수에 비등방성이 강한 경우에는 정확한 전자수송계수를 산출할 수 없는 단점을 가지고 있다.

본 연구에서 이용한 다항근사 볼츠만 방정식은 James-Cook University의 Robson and Ness[4]에 의해 급진적으로 발전되어진 것이며, 이 해석법을 간략히 소개하면 다음과 같이 전개하고 있다.

전자에서 분자(M)와 전자(m)의 질량비가 1보다 상당히 작기 때문에, $m/M \ll 1$, 단지 탄성충돌만이 일어나는 속도 공간 내에서의 전자분포함수는 거의 등방성으로 작용하므로 2항근사는 구면조화(Spherical Harmonic)로 표현할 필요가 있다. 구면조화에서의 분포함수를 표현하면 다음과 같이 나타낸다.

$$f(v, r, t) = n(r, t) \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l f_m^{(l)}(v) Y_m^{(l)}(\theta, \phi) \quad (1)$$

여기서 $f_m^{(l)}(v)$ 는 텐서(tensor)계수, $Y_m^{(l)}(\theta, \phi)$ 는 구면조화이며, $l_{max}=1$ 일 때 2항 근사로 주어진다. 따라서 $l_{max} \gg 2$ 일 때를 다항근사라 한다. 이 식은 전자속도분포함수를 Legendre와 Sonine 급수로 전개하였고, 전자수송계수들은 다양한 Legendre 다항식 l 과 Sonine 다항식 v 에 의해 다음과 같은 수밀도에서의 연속식으로부터 구하고 있다.

$$\partial_t n = -an - W \partial_z n + D_T (\partial_x^2 + \partial_z^2) n + D_L \partial_z^2 n \quad (2)$$

여기서 αn 는 부착계수, W 는 전자기동속도, D_L , D_T 는 각각 횡축확산 및 종축확산계수를 나타내며, 각각의 전자수송계수는 다음과 같이 나타내고 있다.

<부착계수>

$$\alpha = 4\pi \int_0^\infty J_R^{(0)} [f(00|00)] v^2 dv \quad (3)$$

<전자이동속도>

$$W = i \left[\frac{4\pi}{3} \right]^{1/2} \int_0^\infty v^3 f(10|00) dv - i \sqrt{4\pi} \int_0^\infty v^2 J_R^0 [f(00|11)] dv \quad (4)$$

<종축확산계수>

$$D_T = \left[\frac{4\pi}{3} \right]^{1/2} \left[\int_0^\infty v^3 f(11|11) dv + \int_0^\infty J_R^0 [f(00|20) + \frac{1}{\sqrt{2}} f(00|22)] v^2 dv \right] \quad (5)$$

<횡축확산계수>

$$D_L = - \left[\frac{4\pi}{3} \right]^{1/2} \left[\int_0^\infty v^3 f(10|11) dv + \int_0^\infty J_R^0 [f(00|20) - \sqrt{2} f(00|22)] v^2 dv \right] \quad (6)$$

4. 결과 및 고찰

4.1 전자기동속도

그림 4와 5는 각각 0.526 %와 5.05 % C_3F_8 -Ar 혼합가스에서의 전자기동속도의 결과를 보여주고 있으며, 심벌로 표시된 것은 본 실험 결과를 보여주고, 파선과 실선은 각각 C_3F_8 분자가스의 초기단면적과 최종단면적을 이용한 계산결과를 보여주고 있다.

압력의존성에 의한 부착의 영향이 보여 재 실험을 행하였던 E/N범위에서의 실험결과는 이전의 결과와 0.5 % 이내로 큰 차이를 보이지 않았으며 그림에서 보이듯 양 혼합가스에서 이전의 단면적을 이용한 계산결과와 최고 18 %의 오차를 보이고 있다. 최종단면적을 이용한 계산결과와는 5 % 이내로 거의 일치함을 보여주고 있다. 이전 논문[2] 이후로도 아직 이 분자가스에 관한 실험적이든 계산적이든 비교할 만한 연구결과가 없어 아쉬움을 가지고 있다.

그림 4와 5에서는 E/N증가와 더불어 전자기동속도 값이 급격하게 증가하다 일정부분에서 감소하는 NDC(Negative differential conductivity) 현상이 보인다. O_2 [3]나 SiH_4 [5] 등의 이전 논문에서도 NDC 현상이 보이는데 다른 가스와는 다르게 0.526 % 혼합의 경우 2~8 Td, 5.05 % 혼합의 경우 7~20 Td의 E/N범위에서 강한 부착이나 여기와 같은 비

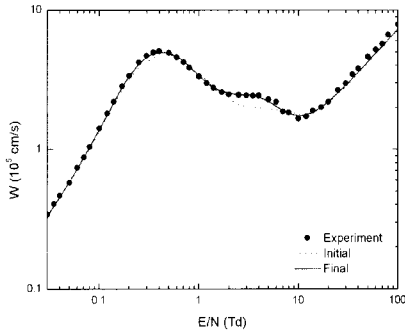


그림 4. 0.526 %C₃F₈-Ar혼합가스에서의 전자이동 속도.
 Fig. 4. The electron drift velocity as a function of E/N in 0.526 %C₃F₈-Ar mixture.

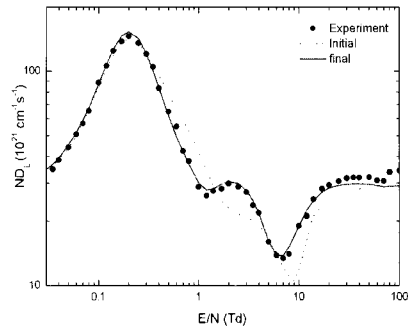


그림 6. 0.526 %C₃F₈-Ar혼합가스에서의 ND_L.
 Fig. 6. The product of the longitudinal diffusion coefficient and the gas number density ND_L as a function of E/N in 0.526 % C₃F₈-Ar mixture.

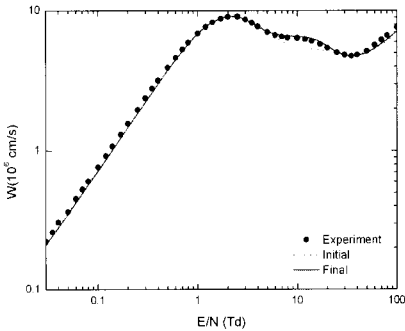


그림 5. 5.05 %C₃F₈-Ar 혼합가스에서의 전자이동 속도.
 Fig. 5. The electron drift velocity as a function of E/N in 5.05 %C₃F₈-Ar mixture.

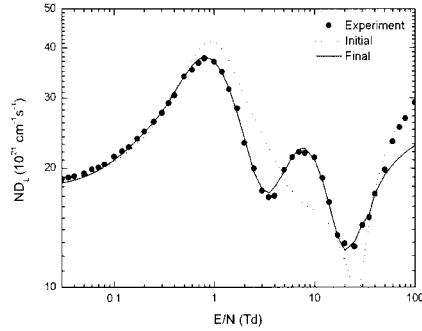


그림 7. 5.05 %C₃F₈-Ar혼합가스에서의 ND_L.
 Fig. 7. The product of the longitudinal diffusion coefficient and the gas number density ND_L as a function of E/N in 5.056 % C₃F₈-Ar mixture.

단성충돌의 영향으로 여겨지는 작은 언덕 현상을 보이고 있다. 이는 실험적으로 강한 부착현상을 보이는 영역이며, 결정된 단면적을 추론하면 1.5~8 eV의 전자에너지 범위내 C₃F₈분자가스가 가지고 있는 여기단면적의 영향으로 사료된다.

4.2 횡축확산계수

그림 6과 7은 각각 0.526 %와 5.05 %C₃F₈-Ar혼합가스에서의 횡축확산계수(D_L)와 가스압력에 따른 전자수밀도(N)의 곱인 ND_L 결과를 보여주고 있으며, 그림에서 보이는 각각의 심벌과 파선 및 실선은 그림 4와 5에서 보여준 결과와 같다.

그림 4와 5에서 보여준 결과와 마찬가지로 E/N 증가와 더불어 확산계수 값이 증가하다 급속하게 감

소하는 NDC현상과 전자이동속도에서 보다 더 현명하게 또 다른 언덕의 형태가 보이고 있다.

전자이동속도와는 다르게 실험결과와 초기단면적을 이용한 계산결과는 최고 46 %의 큰 오차를 보여주고 있으며, 최종 단면적을 이용한 계산결과와는 8 %이내의 적은 오차를 보이고 있다. 그림 7의 경우 60 Td이상에서 실험결과가 최종단면적을 이용한 계산결과와 큰 오차를 보이는 것은 우선 본 실험에 이용된 Double Shutter drift tube라는 실험 장치에 있다. 이 장치는 압력이 1~1000 torr까지 가변이 가능한 장치로 이 E/N범위는 압력 가변이 최소인 1 torr에서 실험한 데이터로 전리의 영향으로 부착과는 다르게 드리프트 거리 변화에 따라 전자도착분포가 점점 증가하는 추세이기 때문에

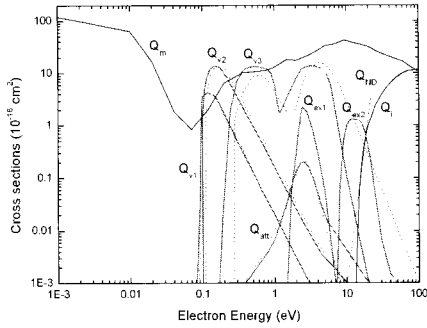


그림 8. C₃F₈분자가스의 전자충돌단면적 구성.
 Fig. 8. The set of electron collision cross sections for C₃F₈ molecule.

하나의 측정 E/N에서 4~5개의 데이터만을 얻지 못해 조금은 신뢰성이 떨어지는 이유이다. 또 하나의 이유는 전자군 방법의 제 1단계에 해당하는 현 시점에서는 높은 에너지 범위에 있는 전리 및 또 다른 비탄성의 영향에 대한 파악이 어려운 단계이므로 이와 같은 오차가 생길 것으로 사료된다.

4.3 전자충돌단면적

지금까지 전자군 방법 제 1단계에 의해 결정된 C₃F₈분자가스의 전자충돌단면적 구성을 실선으로 그림 8에서 보여주고 있다. 또한, C₃F₈분자가스의 전체 단면적 구성에 대한 데이터가 전무한 상태에서 지금까지 보고된 Pirgov and Stefanov[6]에 의한 Q_m, Hunter and Christophorou[7]에 의한 Q_{att}, Chantry and Chen[8]에 의한 Q_i의 기본 데이터만을 가지고 결정한 초기단면적을 파선으로 나타내었다.

최종단면적 데이터를 가지고 계산한 결과는 앞에서 설명한 바와 같이 양 혼합 상태에서의 전자 이동속도에서의 일부 E/N범위를 제외하고는 초기단면적 구성을 가지고 계산한 결과와 큰 차이를 보이고 있지 않으나, ND_i의 경우는 현저한 차이를 보이고 있다. 특히 진동여기단면적 Q_{v3}의 수정은 양 혼합가스에서 보이고 있는 NDC현상 중 최고치에서 E/N증가와 더불어 급격히 감소하는 영역에서 큰 차이를 보였으며, 여기단면적 Q_{ex1}은 두 번째 작은 언더치가 보이는 영역에 그리고 또 다른 여기단면적 Q_{ex2}는 계곡모양의 최소치 부분에서 급상승하는 영역에 큰 영향을 보이고 있다.

최종단면적이 초기단면적과 큰 차이를 보이는 것은 기존의 진동여기단면적의 수정도 그 일부분을 차지하고 있지만 그보다 새롭게 구성된 두 개

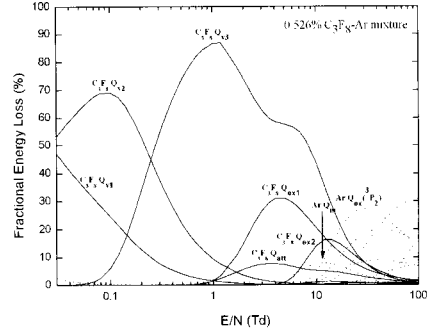


그림 9. 0.526 %C₃F₈-Ar혼합가스에서의 전자 에너지 손실비.
 Fig. 9. Fractional energy losses of electrons in the 0.526 %C₃F₈-Ar mixture.

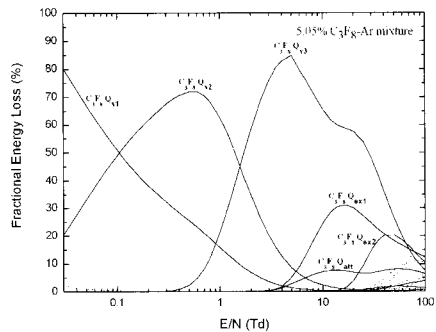


그림 10. 5.05 %C₃F₈-Ar혼합가스에서의 전자 에너지 손실비.
 Fig. 10. Fractional energy losses of electrons in the 5.05 %C₃F₈-Ar mixture.

의 여기단면적의 존재가 전자이동속도의 실험결과와의 오차 범위와 ND_i의 전반적인 E/N범위에서의 오차범위를 최대한으로 줄인 원동력이 되었다. 그러나 새롭게 구성된 여기단면적의 존재는 아직까지 이론적으로 뒷받침 해 줄만한 자료가 없는 게 아쉬움으로 남는다.

4.4 전자에너지 손실

그림 9와 10은 각각 0.526 %와 5.05 %C₃F₈-Ar 혼합가스에서 최종단면적을 이용한 각 단면적에 따른 에너지 손실비를 보여주고 있다.

그림에서 보아 알 수 있듯이 0.526 %혼합의 경우 1 Td이하의 낮은 E/N범위에서는 C₃F₈분자가 가지고 있는 세 개의 진동여기단면적의 영향이

지배적이며, 이동속도에서의 작은 언덕과 ND_1 에서의 또 다른 언덕현상이 보이는 1~10 Td사이의 영역은 앞에서 언급한바와 같이 부착단면적(Q_{att})의 영향과 여기단면적(Q_{ex1} , Q_{ex2})의 영향이 지배적이다. 또한 5.05 %혼합의 경우도 0.526 %혼합의 경우와 마찬가지로 영향이 미치는 E/N범위와 혼합비에 따른 개개의 단면적의 영향력의 차이가 다를 뿐 나머지는 같다.

이와 같이 각 혼합 상태에서의 전자에너지 손실비를 가지고 각 E/N범위에서 나타나는 전자수송계수의 실험결과와 계산결과의 비교를 통한 단면적의 수정이 쉬우리라 예상되어지지만 개개의 단면적들은 마치 톱니바퀴로 물려있는 것처럼 오차가 보이는 범위에서의 단면적만의 수정으로는 정확한 데이터를 얻기가 힘들어 많은 시간과 경험을 요구하는 전자군 방법의 단점을 보여주었다.

5. 결론

플라즈마 현상을 정량적으로 이해하려고 할 때, 또는 목적에 맞는 플라즈마를 만들기 위한 기체의 종류나 혼합비, 기체 압력 등의 평가를 할 때, 컴퓨터에 의한 시뮬레이션은 유력한 수단이다. 또한 시뮬레이션을 통한 정량적 분석이 되기 위해서는 플라즈마를 구성하는 기체와 전자와의 상호작용에 관한 지식, 특히 목적으로 하고 있는 원자/분자가스들의 전자충돌단면적의 정확한 데이터와 개개의 전자수송계수의 해석은 필수 불가결하다.

본 연구에서 전자군 방법의 제 1단계에 의해 결정된 C_3F_8 분자가스의 전자충돌단면적은 실험결과와의 비교에서 전자이동속도는 5 %이내, ND_1 은 8 %이내의 오차범위를 보이며 그 정확성을 한층 더 높였다. 단면적을 결정하는 단계에서 측정되고 계산된 전자수송계수에서 다른 기체와는 다른 NDC 현상이 두 군데가 보였으며, 이는 C_3F_8 분자가스를 구성하고 있는 진동여기단면적과 부착, 여기단면적의 영향으로 사료되었다. 전자군 방법의 제 2, 3단계의 과정을 통해 좀 더 정확한 C_3F_8 분자가스의 단면적이 결정되면 시뮬레이션 방법을 통한 물성적 해석으로 현재 GIS에 대표적으로 사용되는 환

경오염 가스인 SF_6 가스를 대체할 수 있을 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] L. G. Christophorou, S. R. Hunter, J. G. Carter, and R. A. Mathis, "Gases for possible use in diffuse discharge switches", Appl. Phys. Lett., Vol. 41, No. 2, p. 147, 1982.
- [2] B. H. Jeon and Y. Nakamura, "Electron collision cross sections for C_3F_8 molecule from electron transport coefficients in C_3F_8 -Ar mixtures", Trans. IEE of Japan, Vol. 118-A, No. 7/8, p. 868, 1998.
- [3] B. H. Jeon and Y. Nakamura, "Measurement of drift velocity and longitudinal diffusion coefficient of electrons in pure oxygen and in oxygen-argon mixtures", J. Phys. D, Vol. 31, p. 2145, 1998.
- [4] R. E. Robson and K. F. Ness, "Velocity distribution function and transport coefficients of electron swarms in gases: Spherical harmonics decomposition of Boltzmann's equation", Phys. Rev. A, Vol. 33, No. 3, p. 2068, 1986.
- [5] 하성철, 전병훈, "볼츠만 방정식과 몬테칼로법에 의한 SiH_4 -Ar혼합가스의 전자수송계수에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 2호, p. 169, 2001.
- [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, Vol. 23, p. 2879, 1990.
- [7] S. R. Hunter and L. J. 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_3Cl ", J. Chem. Phys. Vol. 90, No. 5, p. 2585, 1989.