

## CH<sub>4</sub> 가스중에서의 전자군 파라미터의 해석

### Analysis of electron swarm parameter in CH<sub>4</sub> gas

문기석, 서상현, 송병두, 하성철 동국대학교 전기공학과  
유희영 대림전문대 전자공학과  
김상남 시립인천전문대 전기공학과

Ki-Seok Moon, Sang-Hyun Seo, Byung-Do Song, Sung-Chul Ha  
Dept. of Electrical Eng., Dongguk University  
Heoi-Young Yu Dept. of Electronic Eng., Daelim Junior College  
Sang-Nam Kim Dept. of Electrical Eng., Inchon Junior College

#### Abstract

The electron swarm parameters and Energy distribution function have been calculated for electrons motion through CH<sub>4</sub> pure gas under the action of uniform electric field for  $0.1 \leq E/N(Td) \leq 300$ , at the 300(°K), using MCS method and Boltzmann transport equation. And then the resulting values of electron drift velocity were compared to experimental data and adjustment made in assumed cross sections until good agreement was obtained. The electron drift velocity is very useful in the fields of study relating to the conductive and dielectric phenomena of gas medium. The electron energy distribution in gas discharge are generally nonmaxwellian, and must be calculated by a numerical solution of the Boltzmann equation which takes in the elastic and inelastic collisions. To analyze the physical phenomena and properties for electron swarm motion in a gas under the influence of an electric field, the energy distribution function of electrons and the theoretical derivation of the electron drift velocity are calculated by the Backward Prolongation with respect to the Boltzmann transport equation as a parameter of  $E/N(Td)$ .

#### 1. 서론

최근에 방전 및 고전압분야는 첨단과학의 종합학문으로 각광받고 있다. 즉 차세대 정보통신 분야에 적용될 HDTV(고화질 고선명 TV)나 대형 COLOR TV의 화면이 수년내로 평판패널 (Flat Panel)로 바뀌어갈 예정이며 이와같은 첨단신기술은 PDP (Plasma Display Panel)와 FED(Field Emission Display)등의 평판형 표시소자에 의해서 실현될 수 있기 때문이다. 또한 앞으로 더욱 심각하고 있는 환경공해의 문제도 부분방전 (Corona Discharge)의 전기물리화학적 작용에 의해서 제거할 수 있다.

본 연구에서는 최근 전자빔 스위치 매질로써 또는 Plasma Processing에 의한 반도체 박막의 생성 그리고 약전리 플라즈마의 산업응용, 신소재개발, 각종재료의 표면개질 및 미세가공, 전기 절연에 이루기까지 폭넓은 분야에 활용되는 CH<sub>4</sub> (Methane)가스의 전자 Swarm의 성질을 규명하는 것은 매우 중요하다. 더욱이 Plasma Processing의 효율을 높이기 위해서는 RF(Radio Frequency)방전으로 이루어지는 활성화된 해리나 여기분자가 주위의 입자와 충돌(공간반응)로 인한 손실이 적으므로 기판표면에 직접

수송되는 침전물(Deposition), 표면반응(Etching)에 기여하도록 가스압력을 수 Torr 이하로 사용한다. 이에따라 CH<sub>4</sub> 플라즈마 중을 운동하는 전자 Swarm의 성질을 규명하는 것이 매우 중요하며 그것은 전자에너지 분포함수로부터 전자수송특성에 의해서 기술된다. 전자 Swarm Parameter 특성으로는 전자 이동속도, 특성에너지, 종방향확산계수, 횡방향확산계수, 전리계수, 평균에너지등이 있다. 전리계수는 전기절연기기의 설계에 불가결한 특성이므로 광범위하게 이용되어 지고 있다. 또한 비평형 RF 플라즈마에서는 전자온도와 이온가스분자와의 현저한 온도차가 있으며 박막추적 및 에칭에 필요한 Radical 분자이온 등 1차적 전자충돌에 의하여 생성되므로 전자에너지분포를 정확히 구하는 것이 중요하다. 이와같은 하전입자군의 Parameter, 원자분자의 충돌단면적, 반응속도등 기초물리량의 이론적 해석과 예측은 전자계층의 운동방정식과 분자와의 충돌산란 확률현상을 난수로 모의하여 개개의 전자, 이온의 상태를 추적하는 몬테칼로 시뮬레이션기법<sup>1)</sup>으로 수행한다. 그리고 볼츠만 방정식의 Backward Prolongation에 의한 전자에너지 분포로부터 구해지는 전자수송계수를 Sparc Workstation을 이용하여 산출한다. 본 연구에서는 전자의 비평형상태에서 CH<sub>4</sub>가스의 충돌단면적(q<sub>m</sub>, q<sub>v</sub>, q<sub>m</sub>, q<sub>i</sub>, q<sub>e</sub>등)을 Sohn, Crompton<sup>2)</sup>, Rapp<sup>3)</sup>, Sharp 등이 결정한 값을 이용하여 E/N : 0.1 ~ 300(Td), P<sub>0</sub> = 1 (Torr), 온도 : 300 °K의 범위와 조건을 정하여 전자수송특성을 계산하고 몬테칼로 시뮬레이션법에 의한 해석이 연속식의 해석보다 정량적으로 우수한점을 고찰하여 전자충돌단면적의 타당성에 대하여 검토한다.

## 2. 해석방법

방전기체공간에서 전계를 인가한경우의 하전입자군의 수송계수를 해석하는 방법에는 크게 몬테칼로 시뮬레이션법(이하MCS)<sup>1,2)</sup>과 볼츠만 방정식해석(BEq)<sup>4)</sup>으로 나눌 수 있다. MCS는 개개의 전자운동을 상세하게 계산하는 기법과 얻어진 데이터에서 필요한 형식으로 적당한 샘플링을 행하여 계산하는 기법이 있다. 전자는 전계가 존재하는 공간을 가속운동하면서 비행한다. 그러므로 전자의 운동해석을 하기 위해서는 전자궤도 운동계산, 충돌까지의 거리 또는 시간의 결정, 충돌종류의 판정, 충돌후 전자에너지(또는 속도)의 결정, 전리가 일어난 시기에 생성전자로의 에너지분배, 운동방향의 결정등에 의하여 기술된다. MCS에서는 난수를 이용하여 충돌의 현상을 확률적으로 취급한다. 사용하는 난수는 컴퓨

터에서 발생하는 [0, 1]사이의 의사난수(pseudo random number)이다. 난수는 다음과 같이 이용한다. 변수  $\theta$ 의 함수로서  $\theta$ 의 미소범위  $\theta \sim \theta + d\theta$ 에서 사상이 발생할 확률을  $f(\theta)d\theta$ 로 표현하면

$$\int_{\theta}^{\theta_{\max}} f(\theta)d\theta = 1 \quad \text{이것을 난수 } \xi \text{의 } [0, 1] \text{값에}$$

대응하여 생각한다. 볼츠만 방정식<sup>4)</sup>은 다시 전체전자를 추적하는 TOF ( Time of Flight ), 펄스타운젠트법(Pulse Townsend method) 및 정상타운젠트법(Steady State Townsend method)등으로 나누어 해석할 수 있다. TOF에서는 하전입자의 성장을 위치Z(전계의 방향)와 시간t의 함수로써 파악하는 경우를 고려한 관측법으로 보통 하전입자군의 전자수밀도 n의 위치분포를 시간의 함수로 해석하고 있다. 펄스타운젠트법(이하PT)은 하전입자군의 성질을 구성하는 입자의 위치에 관계없이 시간만의 함수로써 파악하는 것이다. 정상타운젠트법(이하SST)은 평행평판 Gap의 음극에서 자외선조사등의 방법으로 초기전자를 공급하여 Gap내에 정상적인 전자류를 만들어 gap길이 d의 함수로서 그 크기를 해석하는 방법이다. E/N값은 Gap의 길이를 변화시켰을 경우에도 일정하게 보존된다. 정상적인 전자류를 형성하고 있기 때문에 PT와는 대칭적으로 SST에서는 시간의 개념이 포함되어 있지않은 형태가 된다. 본 연구에서는 MCS 계산은 초기치를 전자군의 각각의 Swarm Parameter를 해석하기위해 기체의 종류, 압력, 밀도, 각종충돌단면적, 전계의 세기, 전자수 등을 입력한다. 이러한 데이터를 이용하여 전자에너지분포를 결정한다. 이와함께 경계조건으로 음극과 양극의 거리(전극간의 거리)와 최대 추적 시간을 설정한다. 먼저 1개의 전자에 의하여 기체분자와 충돌하면서 전자사태를 형성하고 그레도가 양극에 도달한다. 또한 충돌에 의해 생긴 전자(전리전자)는 그시점(시간 또는 거리)에 대한 에너지, 속도 등의 값을 초기전극간 분할수(Sampling point ; 20), 초기난수(Initial Number : 13)를 이용하여  $\Delta l$ 법 ( $\Delta l = \lambda/10$  ( $\lambda$ : 평균자유행정))으로 전자군 파라미터를 계산한다. 그리고 볼츠만법은 Philip E. Luft의 Backward prolongation<sup>4)</sup>에 의해 전자에너지 분포함수를  $\int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon = 1$ 에 방법으로 구한  $f(\epsilon)$ 값을 이용하여 각종전자군 수송계수를 Sparc Workstation으로 계산한다.

## 3. 전자충돌단면적

본논문은의 충돌단면적은 그림1과 같다. 전계를 인가

한 기체분자에 대한 전자의 충돌 단면적은 전자에너지의 영향을 받는다. 그러므로 기체분자의 여기, 해리, 이온화 등의 반응을 여기단면적, 해리단면적, 이온화단면적으로 나타내며 전충돌 단면적은 개개의 반응과정의 합으로 표현한다. 입자간의 상호충돌작용으로 나타난 기체분자의 운동량변환단면적 ( $q_m$ ), 진동여기단면적( $q_{v13}$ ,  $q_{v24}$ ), 전리단면적( $q_i$ ), 전자부착단면적( $q_a$ ), 해리단면적( $q_d$ ) 및 여기단면적( $q_{ex}$ ) 등이 Crompton<sup>10)</sup>, Rapp<sup>11)</sup>과 Englender Golden<sup>11)</sup> 등에 의한 전자 Beam 실험값으로 구성되었다. 운동량변환 단면적  $q_m$ 은 탄성충돌을 위한 것이 아니라 비탄성충돌을 위한 운동량변환단면적으로 전체적인 운동량변환 단면적을 나타낸다. 메탄분자는 전자군상태에서 9가지의 진동모드를 가지고 있다. 하지만 이것들중 4가지만 다른 에너지를 가지고 있다. 4가지 상태의 에너지 정량은  $v_1=362(\text{meV})$ ,  $v_2=190$ ,  $v_3=374$ ,  $v_4=162$  이고 에너지손실 스펙트럼에 불충분한 에너지 분해진동모드  $q_{13}$ ,  $q_{24}$ 를 취급한다.

전리단면적은 Rapp과 Englender Golden에 의해 얻어진 전체전리단면적이 적용되었다. 특히  $e < 15\text{eV}$ 의 영역에 대해서는 Rapp의 Data를 적용하였다.

전자부착단면적( $q_a$ )은 실제적으로 그값이 너무작기 때문에 전자Swarm Parameter에 거의 영향을 주지 않는다. 해리 단면적에 대해서는 Winters와 Perrin의 실험결과치를 적용하였다.

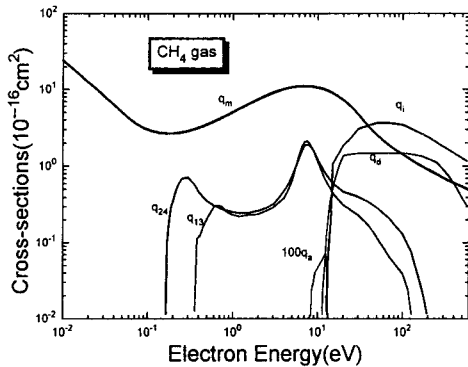


그림 1.  $\text{CH}_4$ 가스의 전자충돌단면적  
Fig. 1. The collision cross sections of electrons in  $\text{CH}_4$  gas.

#### 4. 결과 및 고찰

메탄가스중의 전자수송 Parameter의 결과를 MCS 및 BEq(볼츠만해석법)을 통하여 고찰하였다. 그림2의

전자이동속도는  $E/N : 0.1 \sim 300$  (Td)의 범위에서 Pollock<sup>10)</sup>, Bowman, Cottrell<sup>10)</sup>의 실험치와 이론치를 비교검토 하였다.  $\text{CH}_4$ 가스의 운동량변환단면적은  $0.2 \sim 0.5(\text{eV})$ 부근의 Ramsauer minimum과 동일한 에너지영역에서 진동여기단면적을 갖기 때문에 진동여기충돌에 의하여 낮은 에너지대의 전자가 많기 때문에 전자에너지의 순환이 발생하고 완화시간의 감소 효과로  $E/N : 40 \sim 300(\text{Td})$ 의 영역에서 Drift속도는 상승하며 이동도의 부구배특성을 나타내었다.

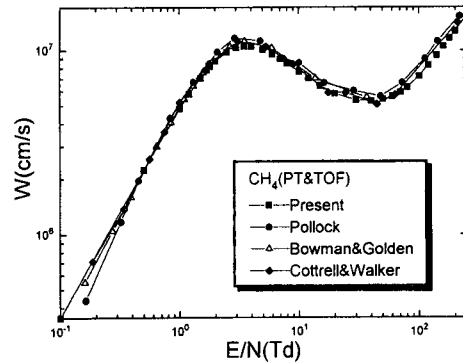


그림 2.  $\text{CH}_4$ 가스의 전자이동속도  
Fig. 2. The drift velocity of electron in  $\text{CH}_4$  gas.

본 연구에서의 MCS와 BEq로 계산된 이동속도는 거의 일치하는 경향이 있다. 하지만  $E/N : 0.1 \sim 1(\text{Td})$ 의 영역에서는 MCS와 BEq의 이론치와는 약간의 오차가 발생하였다. 이 오차의 원인으로  $\text{CH}_4$ 가스가 갖는 큰 진동여기단면적과 운동량변환단면적의 작용으로 나타나는 에너지분포의 비등방성에 의한 2항 근사 해석의 오차와 전자부착특성이 나타난 영역에서의 이동속도의 측정과 해석의 문제로 인한 오차로 생각된다. 또한 Pollock<sup>11)</sup>와 Cottrell<sup>10)</sup>과의 실험치와 MCS와 BEq의 Data를 비교하여도 이동속도의 곡선특성이 잘 일치됨을 보여준다.

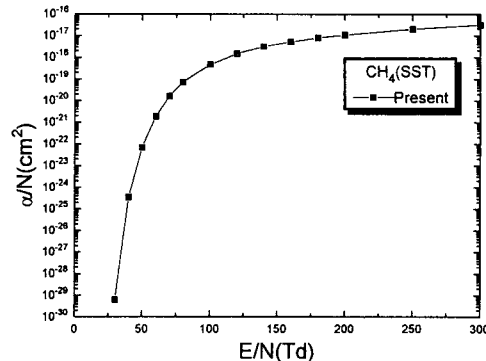


그림 3.  $\text{CH}_4$ 가스중의 전리계수  
Fig. 3. The ionization of coefficient in  $\text{CH}_4$  gas.

그림3은 전리계수( $\alpha/N$ )를  $E/N$ 의 함수로 표현한 것이다. 전자가 전계중에서 가속되어 전자의 운동에너지가 기체의 전리에너지를 넘으면 어떤 전리확률을 가지고 기체분자는 전리한다. BEq의 SST법에 의하여 해석한결과를 보면 약100(Td)부근까지 급격한 기울기를 가지며 이후로는 평행한 특성을 보여준다.  $E/N : 100(\text{Td})$ 를 기점으로 전자의 운동에너지가 급격히 상승되어 전리계수( $\alpha/N$ )값은 증가되었다. 이러한 이유는 전리층이 전자와 정이온으로 되어 있는 플라즈마이므로 전자파가 입사하면 정이온은 질량이 무거우므로 낮은 에너지의 영역에서는 거의 움직이지 않지만 전자는 정이온의 질량과 비교하여 상당히 가볍기 때문에 비탄성충돌에 의하여 에너지의 손실을 가져와 에너지의 증가와 더불어 상승의 효과를 가져오는 것으로 생각된다.

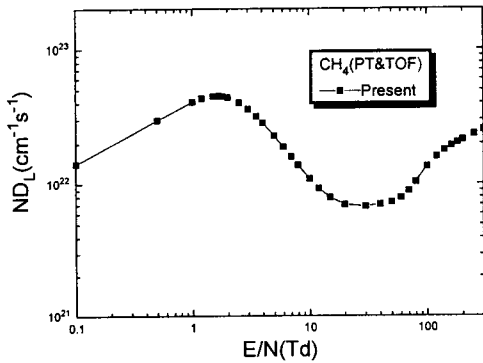


그림4.  $\text{CH}_4$  가스중의 종방향확산계수  
Fig.4. The longitudinal diffusion coefficient in  $\text{CH}_4$  gas.

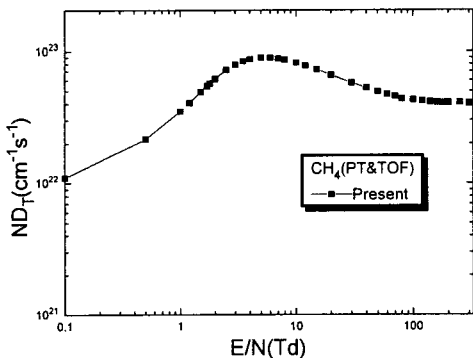


그림5.  $\text{CH}_4$  가스중의 횡방향확산계수  
Fig.5. The transverse diffusion coefficient in  $\text{CH}_4$  gas.

그림4, 5의 종,횡방향확산계수는 기체분자수밀도  $N$ 과 확산계수의 곱  $ND_L, ND_T$ 를  $E/N$ 의 함수로 표현하였다.  $\text{CH}_4$  가스중의 전자확산계수는 전리계수( $\alpha/N$ ) 및 전하이동속도( $\bar{v}$ )의 영향으로 하전입자의 공간적 구배와 전계가 공존하는 공간내에서 평형상태의 밀도 분포를 나타낸 것으로 생각된다. 전자확산계수의 종방향과 횡방향의 절대치를 비교해보면 종방향의 경우 전계의 방향과 일치하는 방향을 가지므로 전계의 세기에 비례하여 증가하다  $E/N : 4(\text{Td})$  부근에서 점차로 반비례하는 경향을 보여준다. 그와 반대로 횡방향의 확산계수는  $E/N : 1.5(\text{Td})$  부근에서 반비례하여  $E/N : 20(\text{Td})$  부근에서 비례한다. 종방향 확산계수와 횡방향확산계수는 저영역과 고영역에너지 부분에서 일치하는 경향이 있다.  $E/N : 1.5 \sim 200(\text{Td})$ 의 에너지영역에서 종방향과 횡방향의 차이점을 보여준다. Ar 가스에서도 이러한 특징이 발견되고 있고 이런특징은  $q_m$ 에 Ramsauer minimum을 가지고 있는 가스의 독특한 특징으로 생각된다. 특성에너지는 이동도와 확산계수의 비로 입자의 무질서한 운동의 결과이다. 이동도와 확산계수와의 관계를 Einstein의 관계식이라고도 한다. 이 관계식은 이동도를 생각하는 경우에는 주로 전계만 존재하고 밀도 분포는 존재하지 않는다고 생각하였다. 또 확산을 고려할때는 전계는 존재하지 않는다고 가정하였다. 본 논문에서는 전계와 이온의 밀도분포가 동시에 존재하고 또 충돌상태를 생각하여 이동도와 확산계수와의 관계 즉 특성에너지를 그림6,7과 같이 조사하였다. 종방향특성에너지는 그림에 나타난 바와 같이  $E/N : 40 \sim 300(\text{Td})$ 의 영역에서 특성에너지의 값이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다.

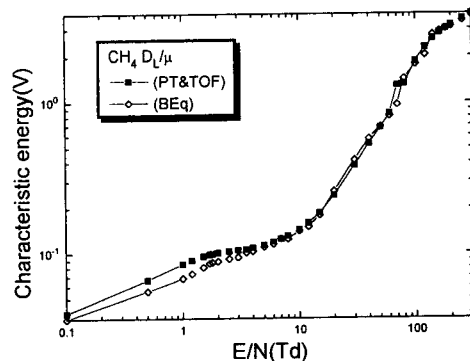


그림6.  $\text{CH}_4$  가스중의 종방향특성에너지  
Fig.6. The longitudinal characteristic energy in  $\text{CH}_4$  gas.

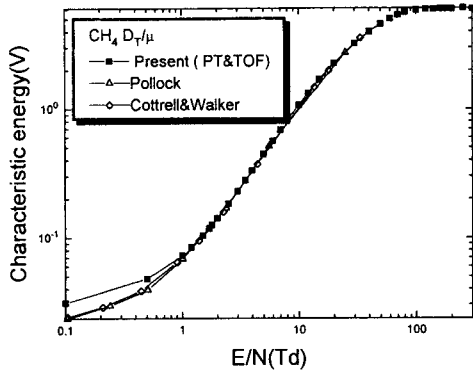


그림7. CH<sub>4</sub>가스중의 횡방향특성에너지  
Fig.7. The transverse characteristic energy in CH<sub>4</sub> gas.

이것은 여기충돌에 의한 이동속도의 상승과 전리충돌에 의한 전자수 보존의 영향을 받은 것으로 생각된다. 횡방향특성에너지는 E/N : 2~150(Td)의 범위에서는 잘 일치하지만 그이외의 영역에서 다소의 차이를 보이는 것은 이동속도의 차이로 E/N의 증가에 따라 이동도는 감소와 확산계수의 증가에 기인한다고 생각된다.

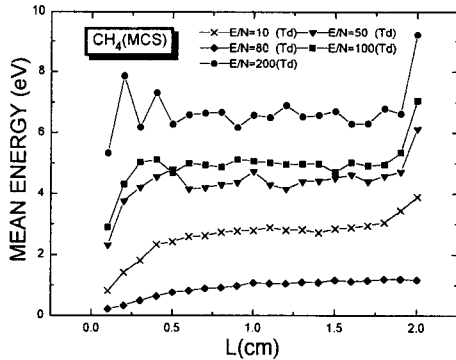


그림8. 전자의 평균에너지  
Fig.8. The mean energy in CH<sub>4</sub> gas.

그림8은 전자의 평균에너지의 값을 나타낸다. 평균에너지는 평행판전극간의거리 2 [cm], E/N(Td), 초기전자수(수천개)를 MCS법으로 추적하여 나타내었다. 전자의 평균에너지는 전극간의 거리 및 시간의 함수로 계산되는 전자에너지 분포함수, 전자기동속도 등에 관계되는 중요한 물리량이다. 그리고 전자의 평균에너지와 특성에너지와의 관계는  $D/\mu = \frac{KT}{e} = \frac{2\bar{\epsilon}}{3e}$ 의 관계이며 전자의 평균에너지는 특성에너지의 2/3배가 될 경우 그값이 일치한다.

본 연구에서는 평형상태의 에너지를 이용하여 전자에너지 분포함수를 산출하였다. 따라서 전극간의 거

리와 각각의 E/N ; 10, 30, 100, 200 (Td)의 평균에너지변화량은 샘플링의 차에 의하여 음극과 양극에 가까운 영역에서는 증가하고 중심의 영역에서는 평형상태의 값을 나타낸다.

그림 9, 10은 전자군 파라미터의 직접 관련되는 물리량인 전자에너지 분포함수를 나타내었다.

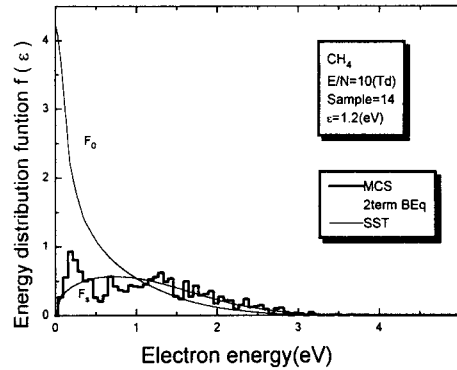


그림9. CH<sub>4</sub>가스중의 전자에너지분포함수

Fig.9. The energy distribution function of electrons in CH<sub>4</sub> gas.

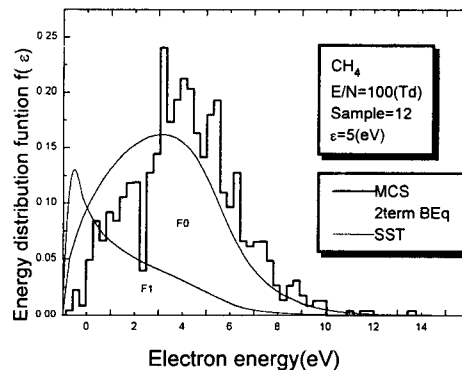


그림10. CH<sub>4</sub>가스중의 전자에너지분포함수

Fig.10. The energy distribution function of electrons in CH<sub>4</sub> gas.

전계가 인가될 때 기체중을 이동하는 전자군의 에너지분포함수는 전자의 각에너지에 대한 확률밀도, 전자와 분자사이의 각종충돌단면적과 방전현상으로 나타나는 전자수송특성에 직접관련되는 물리량이다. 하전입자는 여러종류의 에너지성분을 갖는 기체분자가 열평형상태에 있는 경우에 에너지크기와 온도에 의존하는 방전공간의 등방적인 맥스웰-볼츠만에너지 분포함수이다. 이러한 전자에너지분포f(ε)를 E/N : 10, 100(Td)에 대하여 전자가 운동할 때 Sample ( 14, 12 ), 거리( 1.4, 1.2 cm ), 평균에너지 ( 1.2,

5, eV)의 범위에서 MCS법으로 추적하여 나타난 전자에너지분포함수는 2항근사식에 의한 BEq와 SST의 전자에너지분포 계산값과 전반적으로 큰차이를 나타내었다. 또한 여기로 인하여 전자의 에너지를 잃어 버리는 확률이 커지면 불평형의 영역도 크게 나타나는 것으로 생각된다.  $f(\epsilon)$ 의 초기값에서는 전자에너지가 증가하고 높은 에너지측에서는 감소하는 경향이 나타난다. 이러한 현상은 진동여기충돌과 진동여기단면적의 공명효과 때문에 나타나는 것으로 생각된다.

### 5. 결론

CH<sub>4</sub> 가스중 E/N : 0.1 ~ 300(Td)의 범위에서 MCS와 BEq법에 의하여 전자에너지분포함수와 전자군 수송계수의 결과로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CH<sub>4</sub> 가스중 전이동속도의 전체적인 변화를 관찰하면 저영역E/N(Td)에서는 실측치와 약간의 오차를 나타냈다. 한편 고영역E/N(Td)에서는 거의 실측치와 일치함을 보였다. E/N : 2 ~ 40(Td)영역에서는 부구배로 인한 전자부성 특성이 나타남을 알 수 있다.
2. 종방향확산계수는 E/N(Td)의 증가에 따른 의존성이 크게 작용하고 있음을 알 수 있고 이는 운동량변환단면적에 Ramsauer minimum을 가지고 있는 가스의 독특한 성질을 입증하였다.
3. 전자에너지분포함수의 값은 낮은 E/N(Td)의 영역에서는 진동여기 단면적이 충돌단면적의 확률보다 크게 작용한다. 또한 전자에너지분포함수의 차이는 E/N(Td)와 전자의 평균에너지의 값에 따라 큰 영향이 나타남을 확인하였다.

### 6. 참고문헌

1. 몬테칼로법과시뮬레이션(培風館),1989.
2. 氣體放電 시뮬레이션技法(제140호), 1974.
3. 森正武. "Fortran 77 數値計算 프로그래밍" (岩波書店), pp.41-44, 1995.
4. Philip E. Luft, "Description of a Backward prolongation program for computing transport coefficients", JILA, information center report, No.19, 1975.
5. H. Itoh and T.Musha "Monte Carlo

Calculations of Motions in Helium", J.Phys. soc. Japan, Vol.15, No.9, pp.1675-1680, 1960.

6. R.W.L. Thomas, and W.R.L. Thomas, "Monte Carlo Simulation of electrical discharge in gases", J. Phys. B. Vol.2, pp.562-570, 1969.
7. 菅野卓雄 "半導體 プラズ마 プロセス技術" (産業圖書), pp.38-50, 1993.
8. Cottrell T L and Walker I C 1965 *Trans. Faraday. Soc.* 61 1514-21
9. Huxley L G H and Crompton R W 1974 *The Diffusion and Drift of Electrons in gases* (New York:Wiley)
10. Pollock W 1968 *Trans. Faraday Soc.* 64 2919-26
11. Rapp D R and Englander -Golden P 1965 *J. Chem. Phys.* 43 1464-79
12. 하성철, 전병훈, 백승권. "몬테칼로법을 이용한 Ar 기체의 전자수송계수에 관한 연구", 전기전자재료학회지, Vol.8, No.6, pp 685-692, 1995.