

시뮬레이션에 의한 CF₄, CH₄, Ar 혼합氣體에서 電子에너지분포함수

論 文

52P-1-2

A Simulation of the Energy Distribution Function for Electron in CF₄, CH₄, Ar Gas Mixtures

金 相 南*
(Sang-Nam Kim)

Abstract - Energy Distribution Function in pure CH₄, CF₄ and mixtures of CF₄ and Ar, have been analyzed over a range of the reduced electric field strength between 0.1 and 350[Td] by the two-term approximation of the Boltzmann equation (BEq.) method and the Monte Carlo simulation (MCS). The results of the Boltzmann equation and the Monte Carlo simulation have been compared with the data presented by several workers. The deduced transport coefficients for electrons agree reasonably well with the experimental and simulation data obtained by Nakamura and Hayashi. The energy distribution function of electrons in CF₄-Ar mixtures shows the Maxwellian distribution for energy. That is, $f(\epsilon)$ has the symmetrical shape whose axis of symmetry is a most probably energy. The measured results and the calculated results have been compared each other.

Key Words : MCS(Monte Carlo Simulation), BEq(Boltzmann equation)

1. 서 론

최근 새로운 산업 응용분야에서 방전 플라즈마 응용기술이 폭넓게 이용되고 있다. 특히 약 전리기체 방전 플라즈마 현상은 높은 에너지 밀도의 발생이 가능하게 하였으며, 제어핵 융합으로 미래의 에너지 자원 개발, 반도체 박막공정, 에칭, plasma display, 기체 플라즈마 CVD (Chemical Vapor Deposition), 기체 Laser 등의 새로운 가공법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 약전리 기체 방전 플라즈마 현상을 지배하는 전자 수송계수 특성에 대해 난수기술에 대한 다변수 문제의 정량적 수치해석과 확률적 요소를 포함한 컴퓨터 시뮬레이션 및 실험적 방법으로 많은 연구가 이루어지고 있다. [1]~[8]

전계 중에 존재하는 약전리 기체 플라즈마 중에서 전자의 이동, 확산, 충돌, 및 부착현상에 대한 전자 수송계수 특성에 대한 정량적인 계산은 방전공간 내에서 나타나는 전체의 전자를 추적하여 전자에너지 분포함수와 전자군의 동향을 조사하고 이들 전자의 물리량을 가상적으로 샘플링(sampling)하며, 그들 하전입자의 운동을 컴퓨터로 추적하여 확률적으로 결정하는 것이다. 또한 이들 플라즈마를 정량적으로 생성하기 위한 기체의 종류, 혼합비율 그리고 기체압력 등의 결정에는 컴퓨터를 이용한 시뮬레이션 방법이 유용한 수단으로 이용되고 있다. 한편, 시뮬레이션에 의해 정량적인 값을 구하기 위해서는 플라즈마를 구성하는 기체와 전자와의 상호작용에

관한 운동(전자충돌단면적)과 충돌과정에 의해 파생되는 여러 전자 수송계수에 대한 해석이 요구되고 있다.[9]~[10]

따라서 본 논문은 CF₄ (Tetrafluoro Methane), CH₄ (Methane)순수기체와 CF₄-Ar 혼합기체에서 전자의 이동속도, 종·횡축확산계수, 전리계수, 부착계수, 특성에너지, 평균에너지 등을 이용하여 전자에너지분포함수 특성을 볼츠만 방정식의 Backward prolongation법과 Monte Carlo Simulation법에 의해 E/N=0.1~300 Td (E:전계, N:기체분자수밀도, 1 Td=1×10⁻¹⁷V·cm², 0℃, 1 Torr) P=0.1, 0.5, 1.0 Torr, 온도: 300K 범위에서 계산함으로써 이들 기체들이 가지고 있는 기초적인 물성을 해석하여 그 응용성을 검토하는 것을 목적으로 한다.

2. 해석 방법

몬테칼로법은 2차대전기간 동안에 원자탄 개발을 위한 중성자 수송에 관련된 문제를 해결하기 위한 목적으로 많은 과학자들에 의해 연구, 발전되어왔다. 다양한 응용분야에서의 몬테칼로법 중에서 기체중의 전자의 거동에 관한 몬테칼로 시뮬레이션(MCS)으로는 H. Itoh, M. Musha 및 R. W. L. Thomas, W. R. L.Thomas 에 의해서 최초의 연구가 시작되었다[11].

전계가 존재하는 공간의 방전 메커니즘에 있어서 전자는 전계에 의해서 높은 에너지를 갖게 되지만 전자에너지가 평형상태에 있지 않으므로 전자에너지분포를 추정하기는 매우 어렵다. 따라서 이러한 상태에서 전자 에너지 분포를 산출해 내는데 몬테칼로 시뮬레이션은 매우 유용하다.

MCS은 난수(Random Number)를 이용하여 충돌의 종류,

* 正 會 員 : 仁川專門大學 電氣科 教授 · 工博
接受日字 : 2002年 9月 17日
最終完了 : 2003年 2月 13日

산란후의 방향 및 비행시간 등을 결정하면서 전자의 운동을 반복 추적한다. 또한 전자군의 성질을 조사하기 위한 몬테칼로법은 전자계 내의 전자 운동 상태와 분자의 충돌 산란 확률을 고려하여 전자, 이온의 상태량을 추적하는 것을 기본으로 하여 입자를 확률 현상의 난수로 모의하는 방법을 말한다. 사용하는 난수는 컴퓨터에서 발생하는 [0~1]사이의 의사난수(Pseudo random number)이다[10]~[11].

MCS은 확률론적인 기법을 이용하기 때문에 얻어진 결과로부터 통계적인 분산이 생기는 단점이 있다. 이 때문에 신뢰되는 파라미터를 구하기 위해서는 충분한 샘플수를 확보할 필요가 있다.

전자군에 대한 관측방법으로는 TOF, PT, SST 등이 있다. 몬테칼로 시뮬레이션에 있어서도 data 샘플링을 이들 관측법에 의해서 행한다. 3종의 관측법 중에 PT, SST에서는 계산을 행한 전자수가 그대로 샘플수로 생성되어 얻어지지만 TOF에서는 위치와 시간을 같이 지정하기 때문에 샘플수는 작게된다. 더욱이 에너지 분포를 구하는 경우 샘플수는 점점 작게되고 통계적 변동을 많이 포함한 결과가 되기 쉽다. 그것을 방지하기 위해 전자수를 많게 계산하는데 그것에 비례하여 계산기 시간도 증가한다.

볼츠만 방정식은 MCS와는 다르게 개개의 전자를 추적하지 않고 처음부터 다수의 입자를 포함하는 전자류를 취급하기 위하여 충돌의 확률적 성질을 기초로 하여, 전자군의 연속적인 예측이 가능하고 계산시간이 비교적 짧아 각종 전자군 파라미터를 산출하는데 일반적으로 사용되어 왔다.

전리 기체중에 존재하는 전자 수송은 입자 성분을 위치와 속도 및 시간으로 나타내며 볼츠만 방정식은 열 평형 상태가 아닌 경우에 전자가 운동중 충돌에 의하여 임의의 속도와 임의의 위치에 존재하는 전자의 수가 시간에 따라 어떻게 변하는가를 추적, 결정하는 것이다.

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 제외하고는 전자의 운동중 충돌에 의한 임의의 속도와 임의의 위치에 있는 전자의 수가 시간에 따라 변화한다.

하전입자 각각의 속도는 각각 다른 시간 t 와 더불어 변화하므로 일반적으로는 위치공간과 속도공간을 일치시킨 위상공간과 분포함수 개념을 도입하여 위치벡터 $\vec{r} = (x, y, z)$, 속도벡터 $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$, 시간을 t 로 놓았을 때, 전자의 위치 $\vec{r} - (\vec{r} + d\vec{r})$, 속도 $\vec{v} - (\vec{v} + d\vec{v})$ 의 범위에 있는 미소 공간에 존재하는 입자수를 dn 이라 하면

$$dn = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{r} \cdot d\vec{v} \dots \dots \dots (1)$$

로 나타낼 수 있다.

여기에서 $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ 는 하전입자의 속도분포함수이다.

볼츠만 방정식을 간단히 정리하면 다음과 같이 정리할 수 있다

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \vec{a} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \dots \dots \dots (2)$$

위 식에서 보면 전자군의 임의의 위치와 속도 및 시간을 갖는 전자수 밀도는 위치 변화에 따른 밀도와 전계의 속도 변화에 의한 밀도 그리고 충돌로 나타나는 속도 변화에 따른

밀도의 변화로 나타낼 수 있다는 것이다.

볼츠만 방정식은 열평형 상태가 아닌 경우 전자가 운동중 충돌에 의한 임의의 속도와 임의의 위치에 따라 어떻게 변화하는가를 결정하는 것이다. 볼츠만에서는 몬테칼로 시뮬레이션과는 달리 개개의 전자를 추적하지 않고 처음부터 다수의 입자를 포함하는 전자류를 취급하기 위하여 충돌의 확률적 성질을 기초로 하여 전자군의 연속적인 관찰이 가능하다. 따라서 전자군의 운동 과정을 명확히 규명할 수 있으며 이들의 여러 가지 파라미터를 정량적으로 해석하는 경우 비교적 짧은 시간으로 전산 처리하여 구하는 것이 가능하다[5].

전자군 시뮬레이션 결과는 FORTRAN77을 SPARC WORKSTATION을 이용하여 계산하였다.

3. 전자충돌 단면적

3.1 CF₄ 기체에서 전자의 충돌단면적

본 연구에 이용한 CF₄의 전자충돌단면적은 운동량변환단면적(Q_m), 진동여기단면적(Q_{v1} , Q_{v2}), 부착 단면적(Q_a), 여기 단면적(Q_{ex}), 해리단면적(Q_d) 및 전리단면적(Q_i)으로 구성되어 있다. 이 CF₄의 전자충돌단면적은 운동량 변환단면적(Q_m)의 0.1~0.8 eV범위에서 Ramsauer Townsend Minimum (RTM)을 가지며 이 지점에 큰 진동 여기단면적(Q_{v1} , Q_{v2})이 존재하기 때문에 단면적 결정에 어려움이 있다. 또한 전자여기(Q_{ex})의 Threshold에너지 부근에 비교적 큰 부착단면적을 가지고 있으며, 이것이 전자부성특성을 나타내는 원인이 된다. 그리고 해리단면적(Q_d)과 전리단면적(Q_i)은 그림 3.1과 같은 Nakamura[12]의 실험치를 이용하였다.

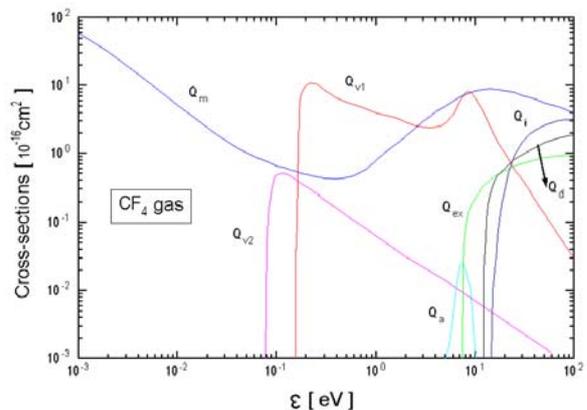


그림 3.1 CF₄ 기체에서 전자의 충돌단면적
Fig. 3.1 Collision cross sections for electrons in CF₄

3.2 CH₄ 기체에서 전자의 충돌단면적

그림 3.2는 CH₄ 기체의 충돌단면적을 나타낸다. 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})이 Crompton, Kitamori, Kline등에 의한 전자 Beam 실험값[13][14]으로 구성되어 있다.

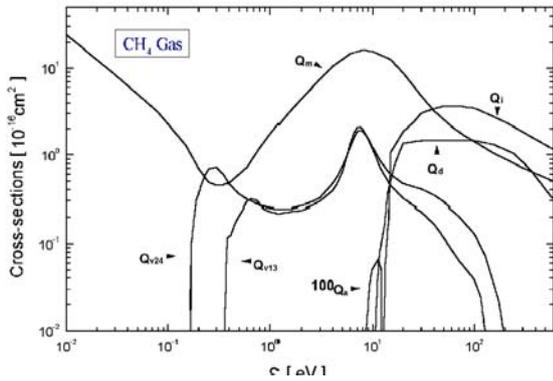


그림 3.2 CH4 기체에서 전자의 충돌단면적
Fig. 3.2 Collision cross sections for electrons in CH4

3.3 Ar 기체에서 전자의 충돌단면적

시뮬레이션에서 그림 3.3의 전자충돌 단면적을 운동량 변환 단면적(Q_m), 여기 단면적(Q_{ex}), 전리 단면적(Q_i)으로 나타내었다. [15][16]

이 Ar의 전자 충돌 단면적은 저에너지 영역($0 \sim 0.23\text{eV}$)에서 Bell과 Scott[17]의 계산값을 이용하였고 전자에너지 $0.136 \sim 54.4 \text{ eV}$ 영역의 범위에서는 Arati Dasgupta[43]의 실측값을, $60 \sim 150 \text{ eV}$ 범위에서는 Fon[18]의 측정값을 이용하였다.

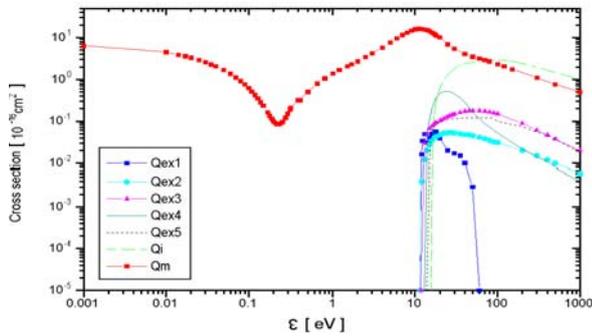


그림 3.3 Ar 기체에서 전자의 충돌단면적
Fig. 3.3 Collision cross sections for electrons in Ar

4. 결과 및 고찰

4.1 CF4, CH4, Ar 의 에너지 분포함수

그림 4.1, 4.2, 4.3은 전자수충계수에 직접 관련되는 물리량인 전자에너지분포 $f(\epsilon)$ 를 $E/N=100, 200, 300 \text{ Td}$ 에 대하여 나타낸 것이다. 전자에너지분포는 전자가 전계로부터 에너지를 받고 원자 또는 분자와의 충돌에 의하여 에너지를 잃는 균형 관계에서 결정되는 중요한 물리량으로 플라즈마 프로세싱에 유용하게 이용되고 있다

전자가 전계에 의하여 운동할 때 각 E/N 에 대한 Sample (14, 16, 10), 거리(1.4, 1.6, 1 cm), 평균에너지(5, 7.6, 9.4 eV)범위에서 MCS법으로 전자를 추적하여 나타난 전자에너지

분포 $f(\epsilon)$ 는 볼츠만 2항 근사식에 의한 BEq의 SST의 계산값과 전반적으로 큰 차이를 나타내었다.

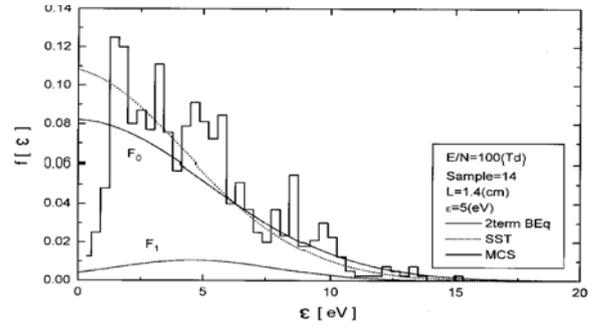


그림 4.1 E/N=100 CF4 기체에서 에너지 분포함수
Fig. 4.1 Energy distribution function in CF4 at E/N=100

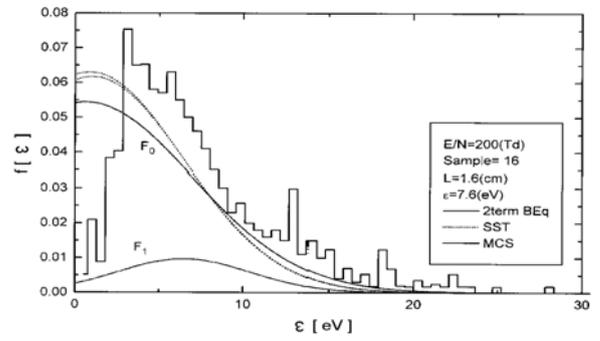


그림 4.2 E/N=200 인 CF4 기체에서 전자의 에너지 분포함수
Fig. 4.2 Energy distribution function in CF4 at E/N=200 Td

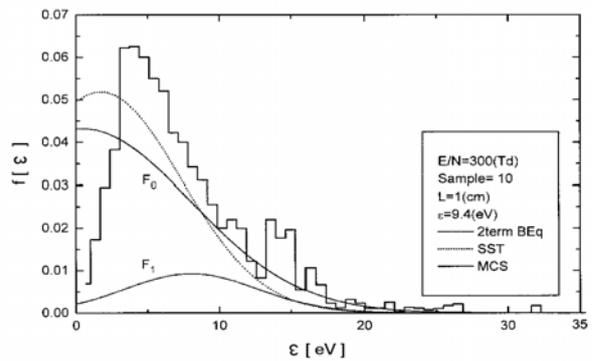


그림 4.3 E/N=300 Td 상태인 CF4 기체에서 에너지분포함수
Fig. 4.3 Energy distribution function for electrons in CF4

MCS법에 의하여 계산한 에너지분포함수와 볼츠만 방정식의 수치해석에 의한 결과는 $E/N=100, 200, 300 \text{ Td}$ 에서 큰 차이가 나타났다. E/N 이 증가할수록 고에너지 전자가 증가함을 알 수 있고 평균에너지 값도 상승한다. 그러나 전자밀도(전자에너지 분포함수 곡선과 X축과 이루는 면적)는 E/N 이 증가할수록 감소한다.

그림 4.4, 4.5는 각각 $E/N=10 \text{ Td}$ 와 100 Td 일 때 순수 CH_4 기체에서의 전자에너지 분포함수를 나타낸다.

$f(\epsilon)$ 의 초기값에서는 전자에너지가 증가하고 높은 에너지 측에서는 감소하는 경향이 나타난다. 이러한 현상은 진동여기충돌과 진동여기단면적의 공명효과 때문에 나타나는 것으로 생각된다.

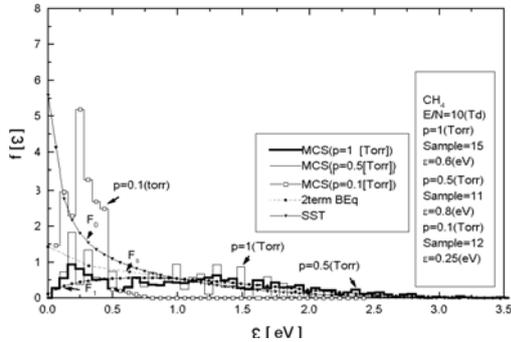


그림 4.4 E/N=10 Td 상태인 CH₄ 기체에서 전자의 에너지 분포함수
 Fig. 4.4 Energy distribution function for electrons in CH₄ at E/N=10 Td

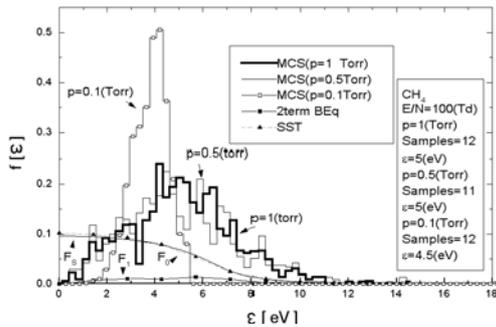


그림 4.5 E/N=100 Td 상태인 CH₄ 기체에서 전자의 에너지 분포함수
 Fig. 4.5 Energy distribution function for electrons in CH₄ at E/N=100

그림 4.6, 4.7은 Ar기체에서 탄성 및 비탄성산란을 고려하여 압력 P=0.1 Torr에서 E/N을 가변하여 전자에너지분포 $f(\epsilon)$ 를 MCS법과 BEq의 볼츠만 2항 근사해석으로 나타낸 것이다.

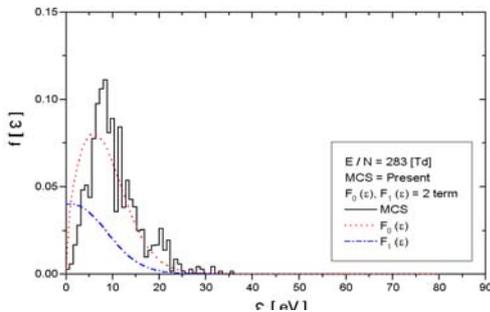


그림 4.6 E/N=283 Td 상태인 Ar 기체에서 전자의 에너지 분포함수
 Fig. 4.6 The energy distribution function for electrons in Ar at E/N=283

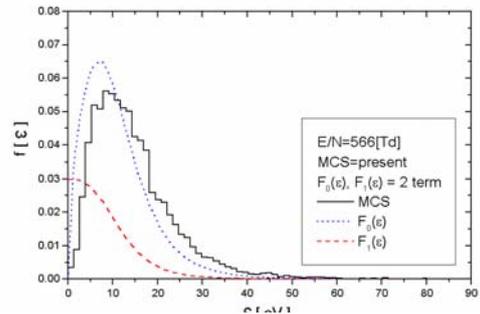


그림 4.7 E/N=566 Td 상태인 Ar 기체의 전자의 에너지 분포함수
 Fig. 4.7 Energy distribution function of electron in Ar at E/N=566

4.2 CF₄-Ar 의 에너지 분포함수

그림 4.8과 4.9는 E/N=50 Td에서 CF₄기체가 0.1%와 5%가 함유된 혼합기체에서 전자의 에너지 분포함수를 나타낸 것으로 그림 4.8에서 $F(\epsilon)$ 의 초기값에서는 전자에너지가 증가하고 높은 전자에너지 측에서는 감소하는 경향이 나타났다. 이와 같은 현상은 CF₄ 기체의 진동 여기충돌과 진동 여기단면적의 공명효과 때문에 나타나는 것으로 생각된다.

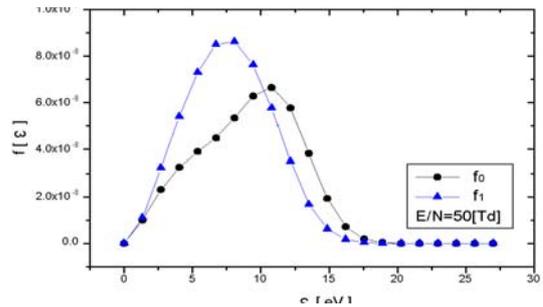


그림 4.8 CF₄(0.1%)-Ar(99.9%) 혼합기체에서 에너지 분포함수
 Fig. 4.8 Energy distribution function for electrons in mixtures

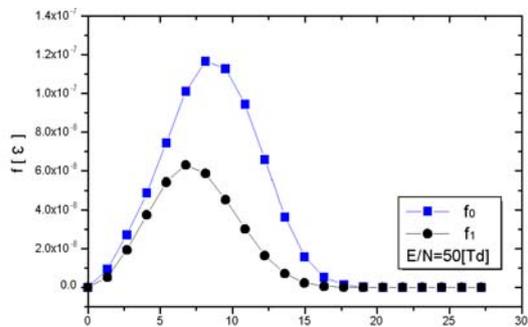


그림 4.9 CF₄(5%)-Ar(95%) 혼합기체에서 에너지 분포함수
 Fig. 4.9 Energy distribution function for electrons in mixtures

그림 4.9에서도 전자에너지 분포는 전계 효과에 의하여 Maxwell-Boltzmann 분포가 높은 에너지 영역으로 이동하고 기체입자와의 비탄성충돌 Threshold 전압이상에서는 에너지분포가 감소하는 것으로 나타났고 일반적으로 박막작성(薄膜作成)에 사용되는 저온플라즈마중의 전자의 에너지분포함수는 Maxwell-Boltzmann 분포로 가정한다. 이것은 E/N=50 Td 영역에서는 전자여기나 전리 등의 비탄성충돌로 급격히 감소되어 나타나는 현상으로서 민감한 반응으로 여겨진다.

5. 결 론

본 논문에서는 2항 근사의 볼츠만 방정식과 몬테카를로법에 의하여 순수 CH₄ 및 Ar에 미량의 CF₄를 혼합한 기체 중에서 전자에너지 분포함수를 시뮬레이션에 의해 정량적으로 계산하였으며, CF₄-Ar 혼합기체의 에너지 분포함수는 초기 에너지에서는 증가하고 그 이상의 전자에너지에서 감소하는 경향이 나타났다. 따라서, 본 연구에 이용한 충돌단면적(운동량변환 단면적, 여기 단면적, 진동여기 단면적 및 전리·부착 단면적 등)의 타당성이 밝혀졌다.

이처럼 컴퓨터를 이용한 시뮬레이션으로 MCS법과 볼츠만 법에 의한 결과값은 실험값과 거의 일치하는 것으로 최근에 공학적으로 유효한 수단이 되고 있으며 우수한 프로그램이라는 것이 입증됨으로써 실험에 드는 비용 및 시간을 크게 절약할 수 있고 CF₄ 플라즈마를 이용한 기관가공 기술, 반도체의 박막 공정, 플라즈마 에칭기술, Plasma CVD의 활용 및 기초적인 물성data를 얻는데 기여할 것으로 판단되어진다.

감사의 글

본 연구는 인천전문대학 교내 연구비 지원에 의한 논문임.

참 고 문 헌

[1] Flamm D. L., "Plasma Processing of Semiconductors" Williams P F, NATO ASI series, pp.1~22. 1997.
 [2] 奥田孝美, "氣體プラズ마現象", コロナ社, pp. 21-33, 1975.상
 [3] 山本賢三, 奥田孝美, "電離氣體", コロナ사, pp. 161-197, 1977.
 [4] 武田進著, "プラズ마の基礎", 朝倉書店, pp. 17-58, 1976.
 [5] 森正武, "Fortran 77 數値計算 プログ ラミング" (岩波書店), pp. 41-44, 1995.
 [6] 몬테카를로法 と シミュレーション(培風館), 1989.
 [7] 市川行和, 高柳和夫, 島材勳, "衝突の理論(上 下)", 吉岡書店, pp. 192, 1975.
 [8] 高柳和夫, "電子, 原子, 分子の衝突", 培風館, pp. 51-69, 1978.
 [9] H. Itoh, T. Matsumura, K. Satoh, Y. Nakao and H. Tagashira, "Development of electrons swarms in CF₄",

Proc. 21st int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, (ICPIG) (Bochum : Germany) 1, pp. 245-6, 1993.

[10] E. W. Mc Daniel and E. A. Mason "The Mobility and Diffusion off Ions in Gases" John Wiley and Sons. Inc. pp. 3~82, 1973
 [11] S. A. J. Al-Amin and J. Lucas, "Electron swarm parameters in oxygen and methane", J. Phys. D:Appl. 18. pp. 1781-1794, 1985.
 [12] Y. Nakamura and M. Kurachi "Electron Transport Parameters in Argon and its momentum transfer cross section" J.Phys.21, pp.718-723, 1988
 [13] L. G. H. Huxley & R. W. Cormpton. "The Diffusion and Drift of Electrons in Gases" John Wiley and Sons. Inc 1974
 [14] A. Gilardini, "Low Energy Electron Collisions in Gases" John Wiley and Sons. Inc. pp.127~162. 1972
 [15]. 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
 [16] 中村, 富澤, "CF₄ 氣中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.
 [17] 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
 [18] W. C. Fon, K. A. Berrington, P. G. Burke, "The elastic Scattering of electrons from inert gases:III Argon" J.Phys. B:At.Mol. phys.16, pp.307-321, 1983

저 자 소 개



김 상 남(金相南)

1951년 3월 21일생. 1978년 숭실대학교 공대 전기공학과 졸업. 1980년 숭실대학교 대학원 졸업(석사) 2001년 동국대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박) 1978년~현재 시립인천전문대학 전기과 교수
 Tel : 032-760-8704, Fax : 032-760-8895

E-mail : sn7332@mail.icc.ac.kr, sn7332@hanmail.net