

Ionization and Attachment Coefficients in CF₄, CH₄, Ar Mixtures Gas

김 상 남[†]
(Sang-Nam Kim)

Abstract - Ionization and Attachment Coefficients 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 calculations of electron swarm parameters require the knowledge of several collision cross-sections of electron beam. Thus, published momentum transfer, ionization, vibration, attachment, electronic excitation, and dissociation cross-sections of electrons for CH₄, CF₄ and Ar, were used. 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 proposed theoretical simulation techniques in this work will be useful to predict the fundamental process of charged particles and the breakdown properties of gas mixtures.

Key Words : Drift velocities, Monte Carlo simulation(MCS), Boltzmann equation(BEq)

1. 서 론

고도화된 산업사회에서 공학적으로 중요한 재료로 이용되는 다이아몬드의 인공적인 합성이 고온, 고압법에 의해 이루어져왔으나 메탄가스 플라즈마를 이용하여 저압에서 다이아몬드를 박막의 형태로 얻을 수 있게 되었다. 한편 활성화화종(種)의 플라즈마 여기 반응을 응용하는 플라즈마 프로세싱은 플라즈마 CVD (Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 에칭(Etching), 반응성 이온 에칭, 플라즈마 중합(重合), 플라즈마 산화·질화, 탄소피막(被膜) 생성 등 광범위한 연구가 행하여지고 있으며 이를 이용한 반도체 소자, 공기구팅, 광학부품의 코팅 등 새로운 응용분야가 개척되고 있다. [1]~[9]

전계 중에 존재하는 약전리 기체 플라즈마 중에서 전자의 이동, 확산, 충돌, 및 부착현상에 대한 전자 수송계수 특성에 대한 정량적인 계산은 방전 공간 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. 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.[10]~[11]

따라서 본 논문은 CF₄(Tetrafluoro Methane), CH₄ (Methane) 순수기체와 CF₄-Ar 혼합기체에서 전자의 이동속도를 볼츠만 방정식의 Backward prolongation법과 Monte Carlo Simulation 법에 의해 E/N=0.1~300 Td (E:전계, N:기체분자수밀도, 1 Td=1×10⁻¹⁷V·cm², 0°C, 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 하였다.

2. MCS-BEq법

본 논문의 이론적인 해석은 몬테칼로법(MCS)과 볼츠만법(BEq)을 이용하여 전자에너지 분포함수와 전자수송계수(전자군 파라미터)를 구하는 것으로 이것은 [0~1]사이의 일정한 분포를 갖는 난수(Random number)를 이용하여 충돌의 종류, 산란후의 방향 및 비행시간 등을 결정하면서 전자의 운동을 반복 추적한다. 또한 전자군의 성질을 조사하기 위한 몬테칼로법은 전자계내의 전자운동상태와 분자의 충돌산란 확률을 고려하여 전자, 이온의 상태량을 추적하는 것을 기본으로 하여 입자를 확률현상의 난수로 모의하는 방법을 말한다. 또한 난수를 이용하여 충돌현상을 확률적으로 취급하고 사용한 난수를 계산기에 발생시켜 [0,1] 사이에 대응할 때 독립한 난수열을 다수회 시행하여 평균치를 계산기로 구하는 것이다. 난수를 변수 θ 와 $d\theta$ 의 미소 범위에서 발생하는 확률을 $f(\theta)d\theta$ 로 나타내면 다음과 같이 식(1)으로 나타낸다.[6]~[8]

[†] 교신저자, 시니어회원 : 인천대학교 전기공학과 교수·공박

E-mail : sn7332@incheon.ac.kr

접수일자 : 2011년 12월 23일

최종완료 : 2012년 2월 20일

$$\int_0^{\theta_{\max}} f(\theta) d\theta = r \quad (1)$$

여기서 r 은 0~1사이에서 균일하게 분포되어 있는 난수이다. 본 연구에서는 산술난수인 승적합동법으로 의사난수(擬似亂數)를 구하여 사용하고 승적합동법은 다음과 같은 난수 발생법으로 나타낸다.

$$Y_{k+1} = ar_k + c \pmod{m} \quad (2)$$

식(1)에 의해서 순차적으로 $r_1, r_2, r_3, \dots, r_k$ 를 발생시켜가는 방법이다. 여기서 a, c, m 은 정의 정수이며 본 논문의 프로그램에서는 다음의 값을 이용하였다.

$$a : 1229, c : 351750, m : 1664501$$

이 경우에 $ar_k + c$ 를 m 으로 나누어서 남은 나머지를 의미하며, 또한 r_k 에 대해서는

$$S_k = \frac{r_k}{m} \quad (3)$$

으로 계산하면 S_k 는 구간 $[0, 1]$ 사이의 일정한 분포의 난수가 된다. 이 방법으로 발생한 난수 r_k 는 $0 \leq r_k \leq m-1$ 를 찾아내어 m 개를 생성하고 계속 반복된다.

TOF 에서는 전자의 위치와 시간을 지정하기 때문에 샘플수가 적으며 에너지 분포를 구할 때에도 샘플 수는 적게 되어 통계적 변동을 많이 포함하는 결과를 나타낸다. TOF 샘플링법으로 방전공간의 전자수송계수를 구하기 위해서는 시간 t_k, t_{k+1} 에서 전자의 샘플수를 M_k, M_{k+1} 위치 영역을 $Z_i(t_k)$ 로 하면 시간 t_k 에서의 전자군 중심의 평균위치

$\langle Z_i(t_k) \rangle$ 는 다음과 같이 식(4)으로 나타낸다.[7]

$$\langle Z(t_k) \rangle = \frac{1}{M_k} \sum_{j=1}^{M_k} Z_j(t_k) \quad (4)$$

전자군의 중심 이동속도 W 는 다음과 같다.

$$W = \frac{\langle Z(t_{k+1}) \rangle - \langle Z(t_k) \rangle}{t_{k+1} - t_k} \quad (5)$$

한편 전자의 확산계수는 시간 t_k 일때 전자의 전계방향의 중심위치를 $Z_m(t_k)$ 라하면 종방향 확산계수 D_L 은

$$D_L = \frac{1}{2!M_k} \sum_{j=1}^{M_k} \{Z_j - Z_m(t_k)\}^2 \quad (6)$$

식(5)의 시간에 대한 기울기로 나타낸다.

그리고 횡방향 확산계수 D_T 는 전계에 직각방향으로 위치가 분산되어 다음과 같이 시간에 대한 기울기로 나타낸다.

$$D_T = \frac{1}{2} \frac{1}{2!M_k} \sum_{j=1}^{M_k} (r_j)^2 \quad (7)$$

여기서 r_j 는 Z_j 의 직각방향의 성분이다.

평균에너지 ($\bar{\varepsilon}$)는 i 번째의 에너지를 ε_i 라고 하면

$$\langle \bar{\varepsilon} \rangle = \frac{1}{M_k} \sum_{i=1}^{M_k} \varepsilon_i \quad (8)$$

로 나타낸다.

그리고 전자사태의 공간성장과정은 정상상태 일 때 전자군 파라미터를 이용하여 전리계수, 부착계수 및 실효전리계수는 2항 근사에 의한 볼츠만 방정식의 해석에서 아래 식 (9), (10)으로 나타낸다.[6-8]

$$\alpha = \frac{v_{is}}{\frac{\overline{W_s}}{2} + \left\{ \left(\frac{\overline{W_s}}{2} \right)^2 - (v_i - v_a) D_s \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (9)$$

$$\eta = \frac{v_{as}}{\frac{\overline{W_s}}{2} + \left\{ \left(\frac{\overline{W_s}}{2} \right)^2 - (v_i - v_a) D_s \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

여기서 v_i 는 전리주파수, v_a 는 부착주파수이다.

그림 1은 본 시뮬레이션에서 사용한 flowchart로써 최초에 전계분포, 기체수밀도, 초기 전극간분할(Sampling points : 20), 전자수 및 1초간의 추적시간 등의 초기 값을 입력한다. 전자는 1회 비행으로 $\Delta t(0.1\mu s)$ 사이를 추적하였다.

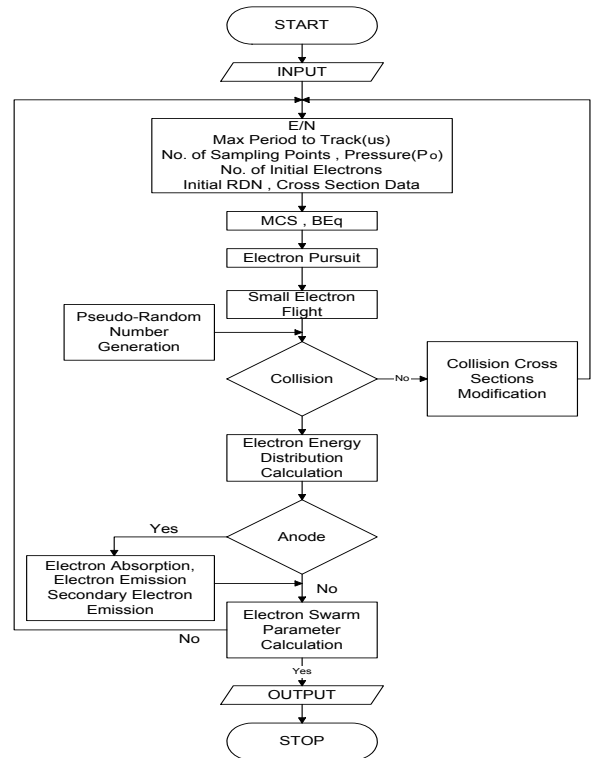


그림 1 시뮬레이션 흐름도

Fig. 1 Flowchart of the simulation

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 존재하

기 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 2와 같은 Nakamura[13]의 실험치를 이용하였다

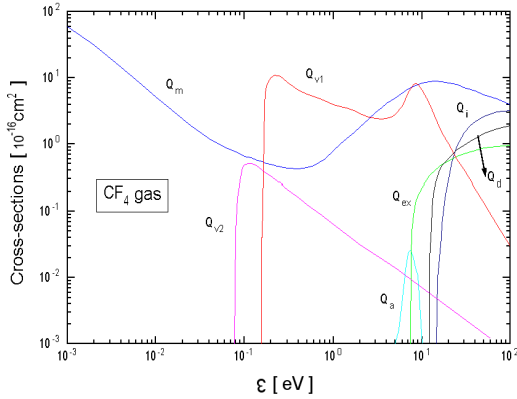


그림 2 CF₄ 기체에서 전자의 충돌단면적
Fig. 2 Collision cross sections for electrons in CF₄

3.2 CH₄ 기체에서 전자의 충돌단면적

그림 3은 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[14]~[15]으로 구성되었다.

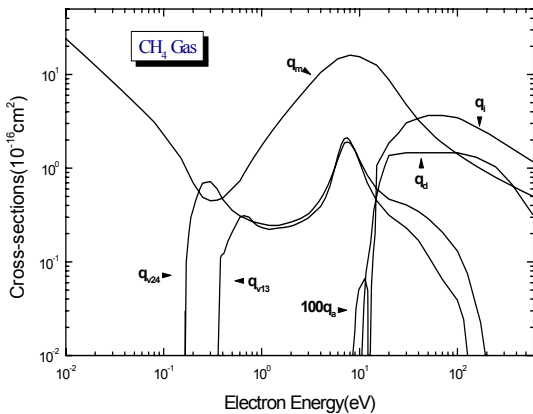


그림 3 CH₄ 기체에서 전자의 충돌단면적
Fig. 3 Collision cross sections for electrons in CH₄

3.3 Ar 기체에서 전자의 충돌단면적

시뮬레이션에서 그림 4의 전자충돌 단면적을 운동량 변환 단면적(Q_m), 여기단면적(Q_{ex}), 전리단면적(Q_i)으로 나타내었다.[16]~[17]

이 Ar의 전자 충돌 단면적은 저에너지 영역(0~0.23eV)에서 Bell과 Scott[18]의 계산값을 이용하였고 전자에너지 0.136 ~ 54.4 eV영역의 범위에서는 Arati Dasgupta[20]의

실측값을, 60 ~ 150 eV범위에서는 Fon[19]의 측정값을 이용하였다.

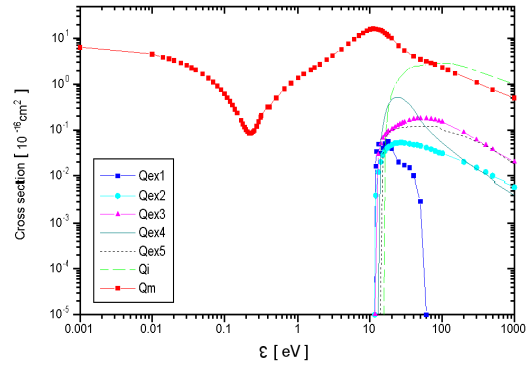


그림 4 Ar 기체에서 전자의 충돌단면적
Fig. 4 Collision cross sections for electrons in Ar

4. 결과 및 고찰

4.1 CF₄ 기체의 전리계수

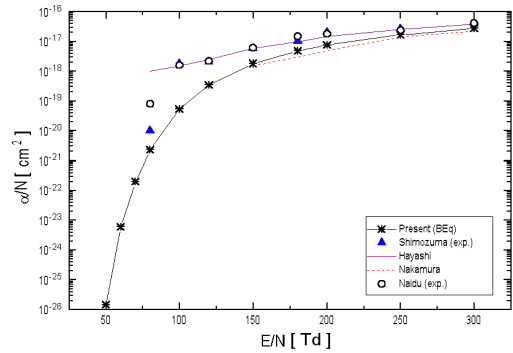


그림 5 CF₄ 기체에서 전리계수
Fig. 5 The ionization coefficients in CF₄

그림 5에 나타난 바와 같이 볼츠만법으로 계산한 CF₄ 기체의 전리계수를 E/N의 함수로 나타내었다. 전자가 전계 중에서 가속되어 전자의 운동에너지가 기체의 전리에너지를 넘으면 어떤 전리확률을 가지고 기체분자를 전리한다. 본 연구에서 계산된 값은 Nakamura[14]와 Hayashi[21]의 계산값과 Shimozuma, Naidu와 Dutton[22]의 실험값으로 비교 검토하였다.

낮은 E/N에서는 전리계수의 값은 급격히 증가하였으나 높은 E/N 영역에서는 거의 일정한 경향을 나타내었다. 이와 같은 현상은 전자의 에너지가 증가하면 충돌할 때에 상호작용한 시간이 너무 짧기 때문에 전리하기가 어렵기 때문이다.

또한 본 연구에서는 E/N=50 Td이하에서는 전리가 발생하지 않았다. 한편 전리에 의하여 발생한 전자는 중성분자에 부착하여 부이온을 형성시켜 전리능력을 감소시킨다.

4.2 CH₄와 Ar 기체의 전리계수

그림 6은 CH₄ 기체의 전리계수(α/N)를 E/N의 함수로 표현한 것이다. BEq의 SST법에 의하여 해석한 결과를 보면

약 100 Td 부근까지 급격한 기울기를 가지며 이후로는 평행한 특성을 보여준다. 그 결과 E/N=100 Td를 기점으로 전자의 운동에너지가 급격히 상승되어 전리계수 (α/N)값은 증가됨을 알 수 있다.

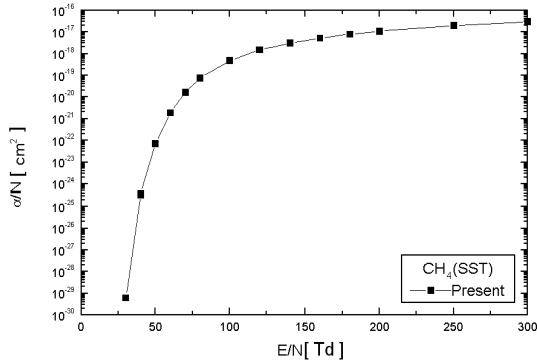


그림 6 CH₄ 기체에서 전리계수
Fig. 6 The ionization coefficients in CH₄

이러한 이유는 전리층이 전자와 정이온으로 되어 있는 플라즈마이므로 전자파가 입사하면 정이온은 질량이 무거우므로 낮은 에너지 영역에서는 거의 움직이지 않지만 전자는 정이온의 질량과 비교하여 상당히 가볍기 때문에 비탄성 충돌에 의하여 에너지의 손실이 발생하여 에너지의 증가와 더불어 상승의 효과를 갖는 것으로 생각된다. 또한 계산된 범위에서 CH₄ 기체에서의 전리계수는 나타나지 않았다.

전자가 전계 중에서 가속되어 전자의 운동에너지가 기체의 전리에너지를 넘으면 어떤 전리확률을 가지고 기체분자를 전리한다.

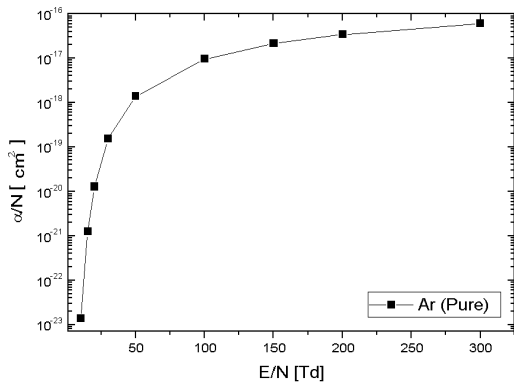


그림 7 Ar 기체에서 전리계수
Fig. 7 The ionization coefficients in Ar

그림 7은 Ar 기체의 전리계수(α/N)를 E/N Td의 함수로 표현한 것이다. BEq의 SST법에 의하여 해석한 결과를 보면 CF₄ 보다 조금 낮은 약 80 Td까지 전리가 급격히 증가하다 그 이후론 거의 평행한 특성이 나타난다. 이는 앞절에서 설명한 것과 같은 비탄성 충돌에 의한 에너지 손실에 의한 것이다.

4.3 CF₄-Ar 혼합기체의 전리계수

그림 8은 본 연구에서 계산된 값을 Hayashi[22]와 Nakamura[14]의 실험값으로 비교하여 나타낸 것이다. E/N의 증가에 따라 전자의 충돌 전리계수에는 변화가 발생하였으며, 전리전압이 높은 임의의 값 이상에서는 전리에너지의 상승으로 기체 방전현상에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 한편 전리에 의하여 발생한 전자는 중성분자에 부착하여 부이온을 형성시켜 전리 능력을 감소시킨다.

CF₄-Ar 혼합기체에서는 Ar의 혼합비율이 상대적으로 매우 크기 때문에 CF₄ 기체의 부착능력은 미약하여 나타나지 못하였다.

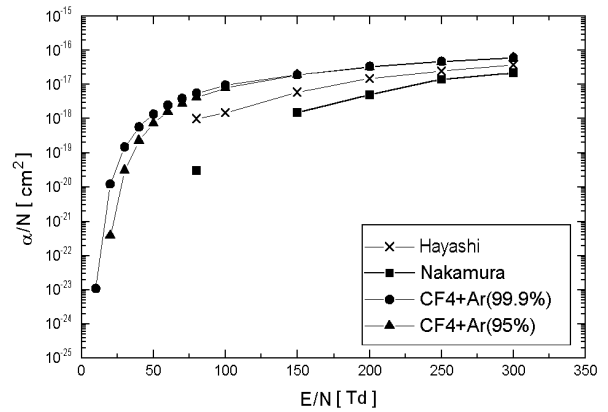


그림 8 CF₄-Ar 혼합기체에서 전리계수
Fig. 8 The ionization coefficients in CF₄-Ar mixtures

4.4 CF₄ 기체의 부착계수

그림 9에서 부착계수는 E/N=100 Td에서 최대값을 나타냈다. 그리고 실효전리계수로 E/N=50~200 Td영역에서 $\alpha < n$ 되므로 전자의 증배가 일어나지 않고 강한 부착특성을 나타내었다. 또한 임계절연 파괴전계 (E/N)_{lim} : 200 Td 이상에서 $\alpha - n/N$ 은 +값을 얻으므로 충돌전리가 효과적으로 이루어지며 전자수가 급격히 증가하였다.

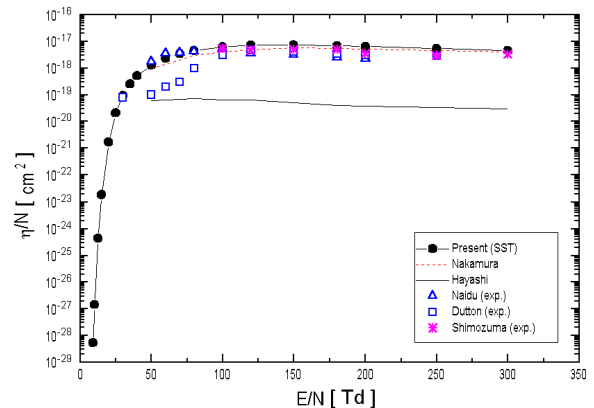


그림 9 CF₄ 기체에서 부착계수
Fig. 9 The electron attachment coefficients in CF₄

5. 결 론

본 논문에서는 2항 근사의 볼츠만 방정식과 몬테칼로법에 의하여 순수 CH_4 및 Ar에 미량의 CF_4 를 혼합한 기체 중에서 전리와 부착계수를 시뮬레이션에 의해 정량적으로 계산하였다.

전리계수는 순수 CF_4 , 순수 CH_4 , 순수 Ar 그리고 CF_4 -Ar 혼합기체에서는 다소차이는 있으나, 10-100Td에서는 급격히 증가하다가 그 이상에서는 완만한 증가를 보였으며, 순수 CF_4 는 일반적으로 증가한 반면, CF_4 - CH_4 혼합가스에서만 초기에서는 증가하다가 10-80Td에서는 감소하다가 그 이상에서는 전자 이동속도가 증가하는 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 볼츠만법에 의한 결과 값은 실험값과 거의 일치하는 것으로 최근에 공학적으로 유효한 수단이 되고 있으며 우수한 프로그램이라는 것이 입증됨으로써 실험에 드는 비용 및 시간을 크게 절약할 수 있고 CF_4 , CH_4 , Ar 순수기체 및 혼합기체의 플라즈마를 이용한 기판가공 기술, 반도체의 박막 공정, 플라즈마 에칭기술, Plasma CVD의 활용 및 기초적인 물성 data를 얻는데 크게 기여할 것으로 판단되어진다.

감사의 글

본 논문은 인천대학교 2011년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었습니다. 대학당국에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Flamm D. L., "Plasma Etching" Academic Press, San Diego, pp.91~183. 1989.
- [2] Flamm D. L., "Plasma Processing of Semiconductors" Williams P F, NATO ASI series, pp.1~22. 1997.
- [3] 奥田孝美, "氣體プラズ마現象", コロナ社, pp. 21-33, 1975.상
- [4] 山本賢三, 奥田孝美, "電離氣體", コロナ社, pp. 161-197, 1977.
- [5] 武田進著, "プラズ마의基礎", 朝倉書店, pp. 17-58, 1976.
- [6] 森正武, "Fortran 77 數値計算 프로그래밍" (岩波書店), pp. 41-44, 1995.
- [7] 몬테칼로法 と シミュレーション(培風館), 1989.
- [8] 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.
- [9] 高柳和夫, "電子, 原子, 分子の衝突", 培風館, pp. 51-69, 1978.
- [10] H. Itoh, T. Matsumura, K. Satoh, Y. Nakao and H. Tagashira, "Development of electrons swarms in CF_4 ", Proc. 21st int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, (ICPIG) (Bochum : Germany) 1, pp. 245-6, 1993.
- [11] 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

- [12] S. A. J. Al-Amin and J. Lucas, "Electron swarm parameters in oxygen and methane", J. Phys. D:Appl. 18. pp. 1781-1794, 1985.
- [13] Y. Nakamura and M. Kurachi "Electron Transport Parameters in Argon and its momentum transfer cross section" J.Phys. 21, pp.718-723, 1988
- [14] L. G. H. Huxley & R. W. Cormpton. "The Diffusion and Drift of Electrons in Gases" John Wiley and Sons. Inc 1974
- [15] A. Gilardini, "Low Energy Electron Collisions in Gases" John Wiley and Sons. Inc. pp.127~162. 1972
- [16] 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
- [17] 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.
- [18] 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
- [19] W. C. Fon, K. A. Berrington, P. G. Burke, "The elastic Scattering of electrons from inert gases"
- [20] Arati Dasgupta and A. K. Bhatia, "Scattering of electrons from Argon atoms" Phys. Rev. A. Vol.32, No. 6, pp.3335-3341, 1985
- [21] M. Hayashi, "Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions", L. C. Pitchford, Springer-Verlag, 1986.
- [22] Y. Ohmori, K. Kitamori, M. Shimozuma, and H. Tagashira, "Boltzmann equation analysis of electron swarm behaviour in methane", J. Phys. D. 19, pp 437-55, 1986.
- [23] 金相南, "시뮬레이션에 의한 CF₄, CH₄, Ar 混合氣體에서 電子 에너지分布函數" 大韓電氣學會 論文集, 52P-1-2 pp.9~13, 2003

저 자 소 개



김 상 남 (金 相 南)

1951년 3월 21일생. 1978년 숭실대학교 전기공학과 졸업. 1980년 숭실대학교 대학원 졸업(석사), 2001년 동국대학교 대학원 졸업(공학박), 1978년~2009년 시립 인천전문대학 전기과 교수, 2010년~인천대학교 전기공학과 교수
Tel : 032-835-8439
Fax : 032-835-4922
E-mail : sn7332@incheon.ac.kr
sn7332@hanmail.net