

시뮬레이션에 의한 CH₄ 기체의 전리 및 확산계수

Ionization and Diffusion Coefficients in CH₄ Gas by Simulation

김 상 남[†]
(Sang-Nam Kim)

Abstract - This paper describes the information for quantitative simulation of weakly ionized plasma. We must grasp the meaning of the plasma state condition to utilize engineering application and to understand materials of plasma state. Using quantitative simulations of weakly ionized plasma, we can analyze gas characteristic. In this paper, the electron Ionization and diffusion Coefficients in CH₄ has been analysed over the E/N range 0.1~300[Td], at the 300[K] by the two term approximation Boltzmann equation method and Monte Carlo Simulation. Boltzmann equation method has also been used to predict swarm parameter using the same cross sections as input. The behavior of electron has been calculated to give swarm parameter for the electron energy distribution function has been analysed in CH₄ at E/N=10, 100 for a case of the equilibrium region in the mean energy. A set of electron collision cross section has been assembled and used in Monte Carlo simulation to predict values of swarm parameters. The result of Boltzmann equation and Monte Carlo Simulation has been compared with experimental data by Ohmori, Lucas and Carter. The swarm parameter from the swarm study are expected to sever as a critical test of current theories of low energy scattering by atoms and molecules.

Key Words : Monte Carlo simulation(MCS), Boltzmann equation(BEq), Ionization Coefficients, Diffusion coefficients

1. 서 론

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

공정의 미세화, 저온화의 필요성 때문에 플라즈마 공정이 종래의 공정을 대체하고 있으며 경우에 따라서는 플라즈마만이 제공할 수 있는 물질이나 환경을 이용하기 위한 응용분야가 점점 더 확대되어 가고 있다[2].

초고집적회로의 제작에는 최소 선 폭이 0.25 마이크로 이하로 줄어 들에 따라 비등방식각이 가능한 플라즈마 식각이 필수적으로 대두되고 있다. 이외에도 다층구조로서 층간 절연이나 소자의 최후 보호막으로 이용되는 가스물질을 열적으로 분해해서 얻을 수 있으나 700°C 정도의 고온이 필요하다. 그러나 플라즈마공정을 이용하여 박막을 만들 경우는 300°C 정도에서 얻을 수 있어 같은 물질을 얻는데 필요한 공

정의 온도를 낮추는데 플라즈마 공정이 기존의 열적공정을 대체하고 있다. 그러므로 다이아몬드 후막기술과 반도체 프로세싱, 전자빔 스위칭매질, 표면개질 및 미세가공, 전기절연에 이르기까지 폭넓은 분야에 활용되는 CH₄가스의 전자수송계수의 성질을 규명하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 전자수송계수의 여러 가지 요소 중 전리계수와 종방향 확산계수, 횡방향 확산계수를 정량화 하였다.

본 연구에서는 전자의 비평형상태에서 CH₄가스의 충돌단면적(q_m, q_v, q_a, q_i, q_n 등)을 Kline[3], Kitamori[4] 등이 실험을 통해 결정한 값을 이용하여 E/N [Td] : 0.1~300(E:전계의 세기, N : 기체분자수밀도, 1[Td]= 1×10^{-17} V·cm², N= 3.5353×10^{16} cm⁻³, 0°C 1Torr), P[Torr]=0.1, 0.5, 1 (1[Torr]= 1/273 atm), 온도[K] : 300의 범위와 조건을 정하여 비등방산란을 고려한 몬테칼로 시뮬레이션(MCS)과 볼츠만 방정식의 Backward Prolongation법에 의하여 전자의 전리계수와 종방향 확산계수, 횡방향 확산계수를 계산하였다. 이러한 계산의 결과로부터 전자수송계수 중 전리계수와 종방향 확산계수, 횡방향 확산계수를 Crompton과 Ali등의 실험값과 계산 값을 비교 검토하여 몬테칼로 시뮬레이션(이하 MCS)과 볼츠만법(이하 BEq)에 이용된 전자충돌단면적의 타당성을 입증하였다[5]~[7].

2. 해석방법

2.1 몬테칼로 시뮬레이션

모나코의 카지노 게임도시인 Monte Carlo에서 이름이 유래된 MCS은 확률분포에 있어서 난수 선택에 기초한 실험

[†] 교신저자 : 인천대학교 전기공학과 교수·공방

E-mail : sn7332@incheon.ac.kr

접수일자 : 2014년 11월 13일

수정일자 : 2014년 11월 21일

최종완료 : 2014년 11월 25일

적 수학의 한 분야로 불규칙적인 운동을 모델화 한 기법으로 매우 다양한 문제를 전자계산기에 발생시켜 Random한 실험결과를 해석하는데 유용한 수학적 모의 방법이다.[3]

MCS은 2차 대전기간 동안에 원자탄 개발을 위한 중성자 수송에 관련된 문제를 해결하기 위한 목적으로 많은 과학자들에 의해 연구, 발전되어왔다. 다양한 응용분야에서의 MCS 중에서 기체중의 전자의 거동에 관한 MCS는 H. Itoh, M. Musha 및 R. W. L. Thomas, W. R. L. Thomas 에 의해서 최초의 연구가 시작되었다[3]~[7].

MCS은 난수를 이용하여 충돌의 종류, 산란후의 방향 및 비행시간 등을 결정하면서 전자의 운동을 반복 추적한다. 또한 전자군의 성질을 조사하기 위한 몬테칼로 법은 전자계내의 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 의사난수이다.

MCS은 우발현상의 경과로 나타나는 다수의 난수를 사용하여 수치적, 모형적으로 실현시켜 관측함으로써 문제의 근사해를 얻는 방법이다. 원자로에서 중성자의 차폐 효과(shielding effect), 표본 분포 등의 문제를 이 방법으로 사용하면 간단하게 처리 할 수 있고 직관적으로 이해 할 수 있는 장점이 있다[5].

본 연구에서는 방전공간내의 전자군의 성질을 해석하기 위해 다수의 난수를 이용하여 전자계산기 내부에서 발생한 의사난수를 반복 계산하여 실험결과를 해석하는 것으로 본 연구의 기본이론은 기체방전 시뮬레이션을 이용하여 각종 파라미터를 전자의 평균에너지와 전자의 위치 및 시간의 함수로서 추적하였다[5]. 그리고 전자상태에서 나타나는 개개의 전자를 추적하여 방전의 파라미터의 동향을 조사하였다.

전자의 물리량을 가상적으로 샘플링하고 하전입자의 운동을 분석하여 전자군의 파라미터 값을 확률적으로 결정하는 것이다. 전계가 존재하는 공간의 방전 메카니즘에 있어서 전자는 전계에 의해서 높은 에너지를 갖게 되어 전자에너지가 불평형상태가 되므로 전자에너지분포를 추정하기는 매우 어렵다. 따라서 이러한 불평형 상태에서 전자에너지분포를 산출할 수 있는 MCS는 매우 유용하다.

기체방전의 해석에 이용되는 MCS는 컴퓨터에서 발생된 다수의 난수를 이용하여 대상을 확률적으로 해석하는 방법이다. 전자군의 수송특성을 해석하는 방법은 전계가 존재하는 방전공간에서 개개의 전자운동을 계산하는 기법과 얻어진 데이터에서 필요한 형식으로 적당한 샘플링을 행하여 전자군의 특성을 계산하는 기법으로 구성된다.

2.2 볼츠만 시뮬레이션

본 논문에서는 볼츠만 방정식을 이용한 수치해석기법을 사용하여 입력 Data로 기체의 운동량 변환단면적, 전리 단면적, 부착 단면적등을 이용하여 기체의 전자기동속도, 확산 계수, 전리계수, 부착계수, 실효전리계수와 실효전리계수 값을 이용한 임계 E/N의 값을 구할 수 있다.

볼츠만 시뮬레이션은 각각의 E/N에 대하여 분포함수의 최대 에너지 값 (ϵ_{max})을 찾아내서 그 ϵ_{max} 값을 3,000등분으로 분할하고 각 등분마다 분포함수를 산출하여 전자에너지

분포함수를 구하고 이 분포함수로부터 각종 수송계수를 산출해낸다.

그림 1은 본 논문에서 사용된 볼츠만 방정식 수치해석기법에 대한 Flow Chart를 나타내고 있다.

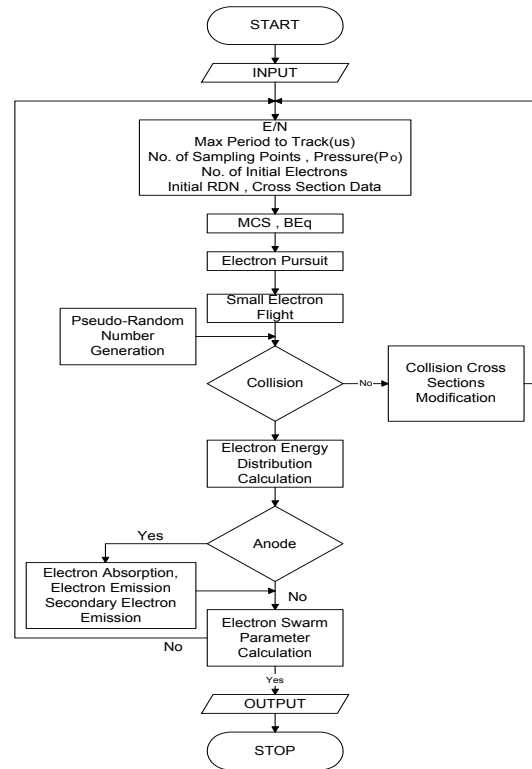


그림 1 볼츠만 시뮬레이션의 플로우차트

Fig. 1 Flowchart of Boltzmann equation simulation

위 Flow chart의 내용은

- (1) 실험과 각종 참고문헌에서 참조한 충돌 단면적을 입력하고 loop 반복 횟수를 결정한다.
- (2) 전리 충돌항의 제 1항과 탄성 충돌항의 제 1항을 계산한다.
- (3) 비탄성 제 2충돌 항은 첫 번째 loop에서 낮은 에너지 분포함수로 계산하고 두 번째 loop 이후부터 계산한다.
- (4) $F(\epsilon)$ 에 의해 $D(\epsilon)$ 을 계산한다.
- (5) 수치해석기법에 의해 $F(\epsilon)$ 을 계산한다.
- (6) 구해진 에너지 분포함수를 $\int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} F(\epsilon) d\epsilon = 1$ 에 의해 정규화 한다.
- (7) 구해진 충돌 단면적 Q 값과 반복 loop에서의 Q 값을 비교하여 그 차이가 주어진 조건에 합당한가를 판단한다.
- (8) 확정된 $F(\epsilon)$ 값을 이용하여 각종 전자수송계수를 계산한다.

3. 전자충돌 단면적

충돌단면적은 전자의 거시적 특성을 이해하는데 기초적 자료로서 중요하다. 가스절연재료 및 비평형 플라즈마 응용

기술(광원, 레이저, 박막에칭, 방전화학, 환경보전, 정전기, 방사선검출기 등)에 이르기까지 각각의 경우에 필요한 가스의 종류, 상태조건(E/N, 가스밀도, 여기조건 등)에 관계되는 여러 가지 전자특성에 관한 정보를 알 수 있다. 절연가스로 사용되는 경우는 여러 단면적중에 전리단면적(q_i)과 부착단면적(q_a)이 중요하며 에칭가스로는 여기단면적(q_{ex})과 해리단면적(q_d)이 중요하다.

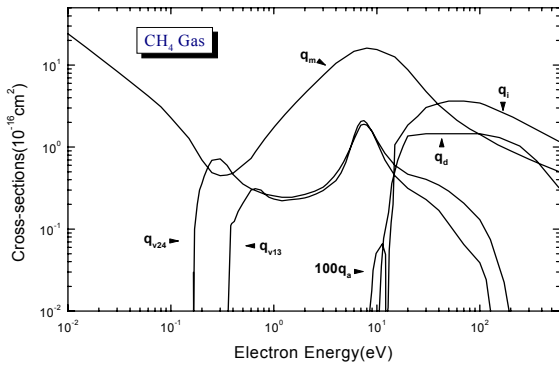


그림 2 CH₄가스의 전자충돌단면적
Fig. 2 Collision cross section of electrons in CH₄ gas

전계를 인가한 기체분자에 대한 전자의 충돌 단면적은 전자에너지의 영향을 받는다. 그러므로 기체분자의 여기, 해리, 이온화 등의 반응을 여기단면적, 해리단면적, 이온화단면적 등으로 나타내며 전충돌 단면적은 개개의 반응과정의 합으로 표현한다. 입자간의 상호충돌작용으로 나타난 기체분자의 운동량변환단면적 (q_m), 진동여기단면적(q_{v13} , q_{v24}), 전리 단면적(q_i), 전자부착단면적(q_a), 해리단면적(q_d) 및 여기단면적(q_{ex}) 등이 있으며 본 논문에 사용한 운동량변환단면적은 Crompton[3], Kitamori[2]과 Kline[7] 등에 의한 전자 Beam 실험값으로 구성되었다. 운동량변환단면적 q_m 은 탄성충돌을 위한 것이 아니라 비탄성충돌을 위한 운동량변환단면적으로 전체적인 운동량변환단면적을 나타낸다. 메탄분자는 전자군 상태에서 9가지의 진동모드를 가지고 있다. 하지만 이것들 중 4가지만 다른 에너지를 가지고 있다. 4가지 상태의 에너지 정량은 $v_1=362(\text{meV})$, $v_2=190(\text{meV})$, $v_3=374(\text{meV})$, $v_4=162(\text{meV})$ 이고 에너지손실 스펙트럼에 불충분한 에너지 분해진동모드 q_{13} , q_{24} 를 취급한다.[4] 전리단면적은 $e < 15(\text{eV})$ 을 제외한 영역에서는 Hunter[6]과 W.E. Bies[7]에 의해 얻어진 전체 전리단면적이 적용되었으며 $e < 15(\text{eV})$ 의 영역에 대해서는 Haddad[8]의 Data를 적용하였다.

전자부착단면적(q_a)은 실제적으로 그 값이 너무 작기 때문에 전자수송계수에 거의 영향을 주지 않는다. 해리 단면적에 대해서는 Winter[14]와 Kline, W.E. Bies[7]의 실험 결과를 적용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 전리계수

그림 3은 전리계수(α/N)를 E/N의 함수로 표현한 것이다. 전자가 전계 중에서 가속되어 전자의 운동에너지가 기체의

전리에너지를 넘으면 어떤 전리확률을 가지고 기체분자는 전리한다. BEq의 SST법에 의하여 해석한 결과를 보면 약 100[Td]부근까지 급격한 기울기를 가지며 이후로는 평행한 특성을 보여준다. E/N : 100[Td]를 기점으로 전자의 운동에너지가 급격히 상승되어 전리계수 (α/N)값은 증가되었다. 이러한 이유는 전리층이 전자와 정이온으로 되어 있는 플라즈마이므로 전자과가 입사하면 정이온은 질량이 무거우므로 낮은 에너지의 영역에서는 거의 움직이지 않지만 전자는 정이온의 질량과 비교하여 상당히 가볍기 때문에 비탄성 충돌에 의하여 에너지의 손실을 가져와 에너지의 증가와 더불어 상승의 효과를 가져 오는 것으로 생각된다.

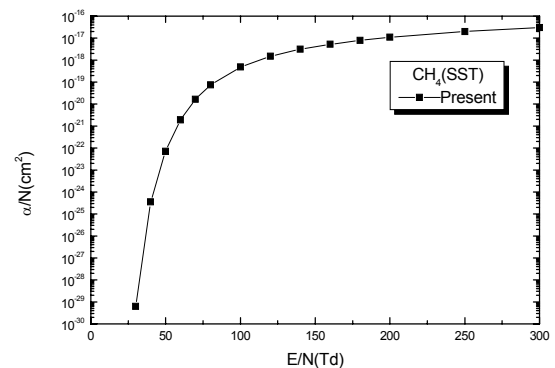


그림 3 CH₄가스 중에서 전리계수
Fig. 3 Ionization coefficients in CH₄ gas

4.2 종방향 확산계수

그림 4는 종방향 확산계수를 나타내었다.

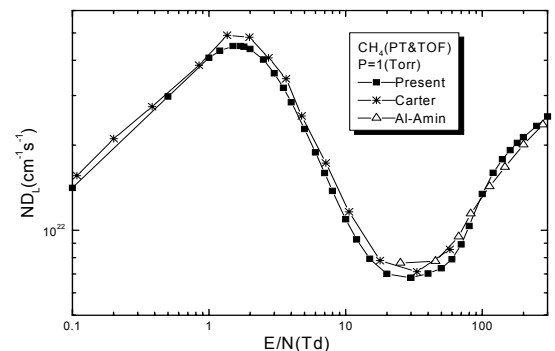


그림 4 CH₄가스중에서 종방향 확산계수
Fig. 4 Longitudinal diffusion coefficients in CH₄ gas

종방향 확산계수는 기체분자수밀도 N과 확산계수의 곱 ND_L , ND_T 를 E/N의 함수로 표현하였다. CH₄가스 중의 전자 확산계수는 전리계수(α/N) 및 전자기동속도(\bar{w})의 영향으로 하전입자의 공간적 구배와 전계가 공존하는 공간 내에서 평형상태의 밀도 분포를 나타낸 것으로 생각된다.

4.3 횡방향 확산계수

그림 5는 횡방향 확산계수를 나타내었다. 횡방향의 확산계

수는 E/N : 1.5[Td]부근에서 반비례하여 E/N : 20[Td]부근에서 비례한다.

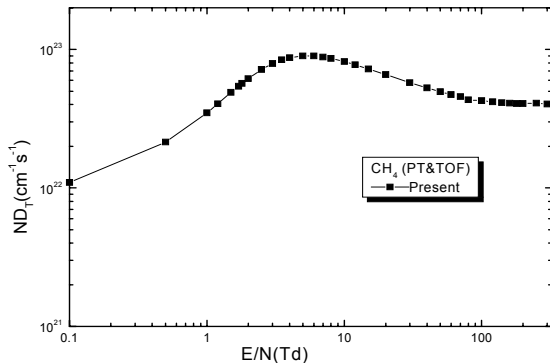


그림 5 CH₄가스중에서 횡방향 확산계수

Fig. 5 Transverse diffusion coefficients in CH₄ gas

전자 확산계수의 종방향과 횡방향의 절대치를 비교해보면 종방향의 경우 전계의 방향과 일치하는 방향이므로 전계의 세기에 비례하여 증가하다 E/N : 4[Td]부근에서 점차로 반비례하는 경향을 보여준다.

그와 반대로 횡방향의 확산계수는 E/N : 1.5[Td]부근에서 반비례하여 E/N : 20[Td]부근에서 비례한다. 종방향 확산계수와 횡방향 확산계수는 저영역과 고영역 에너지 부분에서 일치하는 경향이 있다. E/N : 1.5 ~ 200 [Td]의 에너지영역에서 종방향과 횡방향의 차이점을 보여준다. Ar[14] 가스에서도 이러한 특징이 발견되고 있고 이런 특징은 q_m에 Ramsauer minimum을 가지고 있는 가스의 독특한 특징으로 생각된다. 한편 종방향 확산계수의 이론적 값과 Carter[6]와 Al-Amin [12]~[15]의 실험적인 데이터와 비교하였다.

5. 결 론

CH₄ 가스 중 E/N : 0.1~300[Td]의 범위에서 MCS와 BEq법에 의하여 전리계수와 확산계수를 산출하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. E/N : 0.1~300[Td]에 대한 전리계수와 E/N : 1~100[Td] 확산계수는 충돌단면적을 사용하여 계산하였고 그 값으로부터 전자군 파라미터를 구하였다. 압력변화에 따른 전리계수의 차이가 E/N[Td]와 전자의 평균에너지의 값에 따라 큰 영향이 미치는 것을 확인하였다.

2. 압력의 변화에 따른 평균에너지와 분포함수의 값은 이동속도를 변수로 하여 좌우되는 값이며 확산계수의 영향이 지배적이었다.

본 연구에 의해 산출된 전자군 파라미터는 시뮬레이션에 있어서 약전리 플라즈마의 많은 정보 뿐 만 아니라 특히 전자와 원자, 분자들 사이의 상호작용에 의한 저에너지 영역의 전자산란은 중요한 데이터로서 활용이 기대한다.

감사의 글

본 논문은 인천대학교 2014년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었습니다. 대학당국에 감사드립니다.

References

- [1] Huxley L G H and Crompton R W "The Diffusion and Drift of Electrons in gases"(New York:Wiley) 1974
- [2] Y Ohmori, K Kitamori, H Tagashira "Boltzmann equation analysis of electron swarm behavior in Methane" The Institute of Physics. 437-455 1986
- [3] Rubinstein, L. "Simulation and Monte Carlo Method", John Wiley, New York. 1981
- [4] H. Itoh and T. Musha "Monte Carlo Calculations of Motions in Helium", J.Phys. soc. Japan, Vol.15, No. 9, pp.1675-1680, 1960.
- [5] 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.
- [6] S. R. Hunter, J. G. Carter. "Electron transport measurements in methane using an improved pulsed Townsend technique" J. Appl. Phys.60. 1986
- [7] L. E. Kline, and W. E. Bies. "Measurements of swarm parameters and derived electron collision cross sections in methane", J. Appl. Phys. 65. 3311-3323. 1989.
- [8] G. N. Haddad "Low Energy Electron Collision Cross Sections for Methane" Aust. J. phys. 38. 677-85. 1985
- [9] M. G. Curtis, Isobel C. Walker and K. J. Mathieson, "Electron Swarm Characteristic Energies(Dr/μ) in Tetrafluoro methane(CF₄) at Low E/N", IOP Publishing Ltd, pp.1271-1274, 1988.
- [10] Philip E. Luft, "Description of a Backward prolongation program for computing transport coefficients", JILA, Information center report, No.19, 1975.
- [11] Y Ohmori, K Kitamori, H Tagashira "Boltzmann equation analysis of electron swarm behavior in Methane" The Institute of Physics. 437-455 1986
- [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] J. W Coburn and H. F Winter. "Plasma etching -A discussion of Mechanisms"J. Vac. Sci Technol. vol. 16, pp. 391-403. 1979
- [14] S N Kim, "Ionization and Attachment Coefficients in CF₄, CH₄, Ar Mixtures Gas" 61P-1-4, KIEE, pp13~18, 2012
- [15] S. N. Kim, "Electron Energy Distribution function in

CH₄ gas by MCS-BEq” 62P-1-4, KIEE, pp. 18~22,
2013

저 자 소 개



김 상 남 (金 相 南)

1951년 3월 21일생. 1978년 숭실대학교
전기공학과 졸업. 1980년 숭실대학교 대
학원 졸업(석사), 2001년 동국대학교 대
학원 졸업(공학), 1978년~2009년 시립
인천전문대학 전기과 교수, 2010년~국립
인천대학교 전기공학과 교수

Tel : 032-835-8439

Fax : 032-835-4922

E-mail : sn7332@incheon.ac.kr

sn7332@hanmail.net