

# CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar 혼합기체의 전자 평균에너지

## Electron Mean Energy in CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar mixtures

김 상 남\*  
(Sang-Nam Kim)

**Abstract** - Energy Distribution Function in pure CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> and mixtures of CF<sub>4</sub> 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 CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> and Ar, were used. The differences of the transport coefficients of electrons in CH<sub>4</sub>, mixtures of CH<sub>4</sub> and Ar, have been explained by the deduced energy distribution functions for electrons and the complete collision cross-sections for electrons. 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 CF<sub>4</sub>-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.

**Key Words** : Monte Carlo simulation(MCS), Boltzmann equation(BEq), Mean energy, Tetrafluoro methane

### 1. 서 론

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[1, 2].

본 논문은 CF<sub>4</sub>(Tetrafluoro Methane), CH<sub>4</sub>(Methane)순수 기체와 CF<sub>4</sub>-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<sup>-17</sup>V·cm<sup>2</sup>, 0°C, 1 Torr) P=0.1, 0.5, 1.0 Torr, 온도: 300K 범위에서 계산함으로써 이들 기체들이 가

지고 있는 기초적인 물성을 해석하여 여러 가지의 절연특성 중 전자의 평균에너지 부분을 연구하고 그 응용성을 검토하는 것을 목적으로 한다.

### 2. 해석 방법

몬테칼로법은 2차 대전기간 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[2, 3].

MCS은 난수(Random Number)를 이용하여 충돌의 종류, 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[3-5].

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

\* Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering,  
Incheon National University, Korea

E-mail : sn7332@inu.ac.kr

접수일자 : 2015년 10월 6일

수정일자 : 2015년 11월 2일

최종완료 : 2015년 11월 19일

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. 전자군 시뮬레이션 결과는 그림 1과 같이 FORTRAN77을 SPARC WORKSTATION을 이용하여 계산하였다.

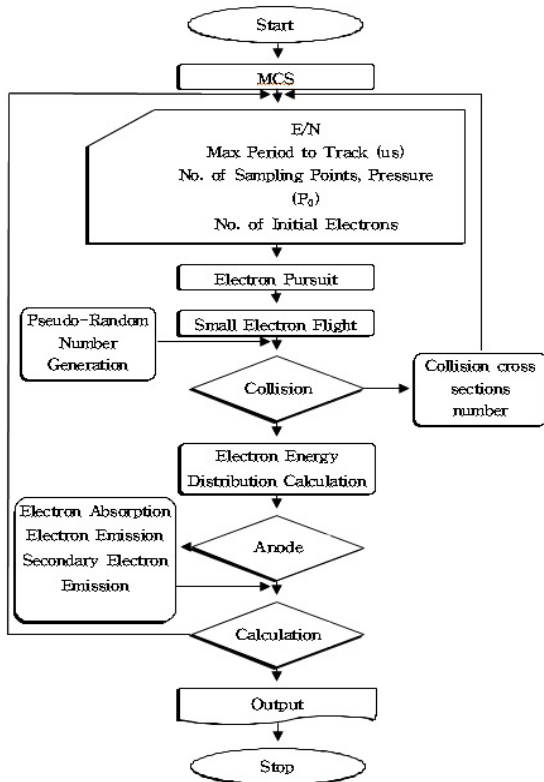


그림 1 몬테칼로 시뮬레이션의 플로우차트  
Fig. 1 The flowchart of Monte-Carlo simulation

### 3. 전자충돌 단면적

#### 3.1 CF<sub>4</sub> 기체에서 전자의 충돌단면적

본 연구에 이용한 그림 2의 CF<sub>4</sub> 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.

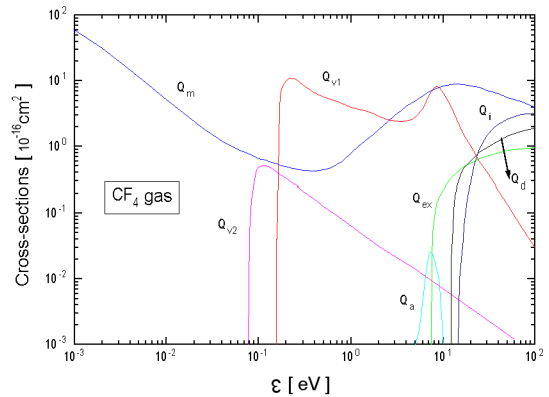


그림 2 CF<sub>4</sub> 기체에서 전자의 충돌단면적  
Fig. 2 Collision cross sections for electrons in CF<sub>4</sub>

이 CF<sub>4</sub>의 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 되며, 해리단면적( $Q_d$ )과 전리단면적( $Q_i$ )은 그림 2와 같은 Nakamura[6]의 실험치를 이용하였다

#### 3.2 CH<sub>4</sub> 기체에서 전자의 충돌단면적

그림 3은 CH<sub>4</sub> 기체의 충돌단면적을 나타낸다.

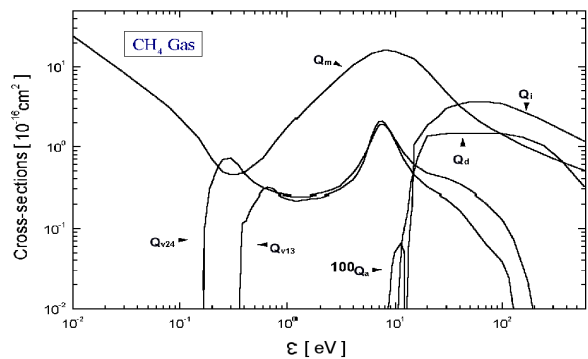


그림 3 CH<sub>4</sub> 기체에서 전자의 충돌단면적  
Fig. 3 Collision cross sections for electrons in CH<sub>4</sub>

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 구성되었다.

#### 3.3 Ar 기체에서 전자의 충돌단면적

시뮬레이션에서 그림 4의 전자충돌 단면적을 운동량 변환 단면적( $Q_m$ ), 여기단면적( $Q_{ex}$ ), 전리단면적( $Q_i$ )으로 나타내었다[15, 16].

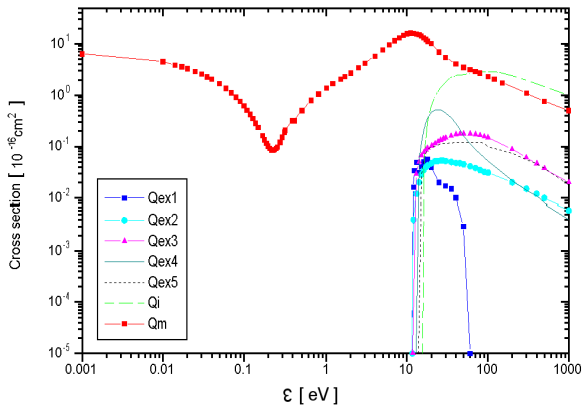


그림 4 Ar 기체에서 전자의 충돌단면적  
Fig. 4 Collision cross sections for electrons in Ar

이 Ar의 전자 충돌 단면적은 저에너지 영역(0~0.23eV)에서 Bell과 Scott[10]의 계산값을 이용하였고 전자에너지 0.136 ~54.4 eV영역의 범위에서와 60~150 eV범위에서는 Fon[11]의 측정값을 이용하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 CF<sub>4</sub> 기체에서 전자의 평균에너지

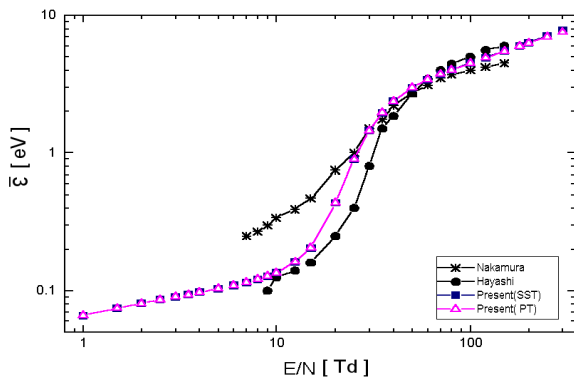


그림 5 볼츠만 해석에 의한 CF<sub>4</sub>기체에서 평균에너지  
Fig. 5 Mean energy of electron in CF<sub>4</sub> by BEQ

전자의 평균에너지( $\bar{\epsilon}$ )를 얻기 위해 E/N 및 초기 전자수(수천개)를 파라미터로 하여 BEQ법으로 전자를 추적한 결과를 그림 5에 나타내었다.

따라서 음극 면에서의 전자의 평균에너지는 비탄성충돌이 일어날 때까지는 거의 일정한 상태를 나타냈으며 E/N=10 Td범위에서부터 수직으로 증가하여 비평형 상태로 나타났다. 이것은 음극에서 2차 전자가 방출하므로 양극에서 전자를 모두 흡수하기 때문이라고 생각된다.

또한 전극간 거리와 E/N=100, 200, 300 Td의 평균에너지 변화량을 MCS법으로 추적한 값을 그림 6에 나타냈으며 샘플링의 차에 의하여 음극과 양극에 가까운 영역에서는 증가하고 그 외 영역에서는 거의 평형상태의 에너지 값을 나타내었다.

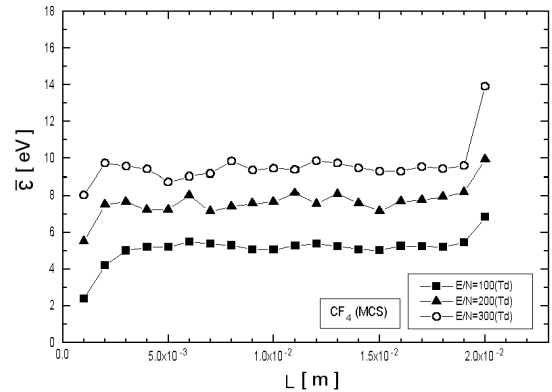


그림 6 MCS에 의한 CF<sub>4</sub>기체에서 평균에너지  
Fig. 6 Mean energy of electron in CF<sub>4</sub> by MCS.

##### 4.2 CH<sub>4</sub> 기체에서 전자의 평균에너지

그림 7~9은 전자의 평균에너지의 값을 나타내었다. 압력 p=0.1, 0.5, 1.0 Torr에서 나타낸 것이다. 평균에너지는 평행 판 전극간의 거리 2 cm, E/N, 초기 전자수(3000개)를 MCS법으로 추적하여 나타내었다.

전자의 평균에너지와 특성에너지와의 관계는  $\frac{D_T}{\mu} = \frac{kT}{e} = \frac{2\epsilon}{3e}$ 의 관계이며 전자의 평균에너지는 특성에너지의  $\frac{2}{3}e$ 배가 될 경우 그 값이 일치한다.

각각의 압력(P = 0.1, 0.5, 1 Torr)에 대한 평균에너지의 변화 추이를 살펴보면 저압의 경우는 평균에너지의 값이 정구배의 특성을 지니고 있음을 알 수 있으며 압력이 높음에 따라 평균에너지의 값의 변화는 음극과 양극에서를 제외한 부분의 값은 일정함을 알 수 있다.

이러한 특성이 나타나는 이유는 저압의 경우 충돌주파수가 고압의 경우보다 낮음으로 인해 전자의 운동에너지가 거리(혹은 시간)의 증가에 따라 커짐을 의미한다. 한편 상대적인 고압의 경우는 충돌주파수가 높음으로 인해 운동에너지의 값이 일정한 것으로 예측할 수 있다.

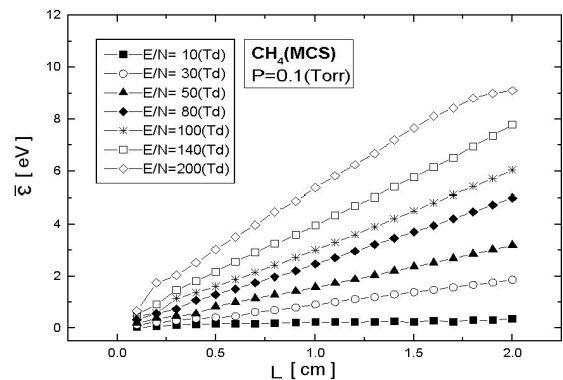


그림 7 MCS에 의한 CH<sub>4</sub>기체에서 평균에너지 (P=0.1 Torr)  
Fig. 7 Mean energy of electron in CH<sub>4</sub> (P=0.1 Torr) by MCS

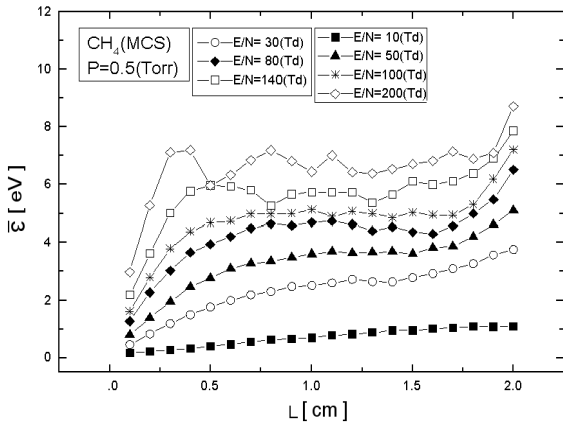


그림 8 MCS에 의한 CH<sub>4</sub>기체에서 평균에너지(P=0.5 Torr)  
Fig. 8 Mean energy of electron(CH<sub>4</sub> at P=0.5 Torr)by MCS.

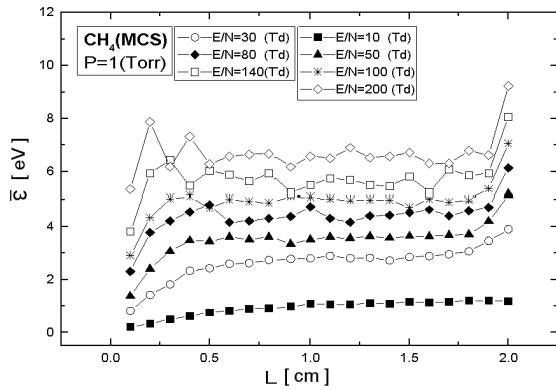


그림 9 MCS에 의한 CH<sub>4</sub>기체에서 평균에너지(P=1.0 Torr)  
Fig. 9 Mean energy of electrons in CH<sub>4</sub>(P=1.0 Torr) by MCS

### 4.3 Ar 기체에서 전자의 평균에너지

그림 10은 P=1.0 Torr에서 E/N 변화에 따른 Ar 기체의 전자평균에너지를 MCS법에 의해 구한 결과를 나타낸다.

전자가 존재하는 경우, 샘플링의 차이에 따라 음극과 양극 가까운 영역에서 전자의 평균에너지는 영점으로부터 비

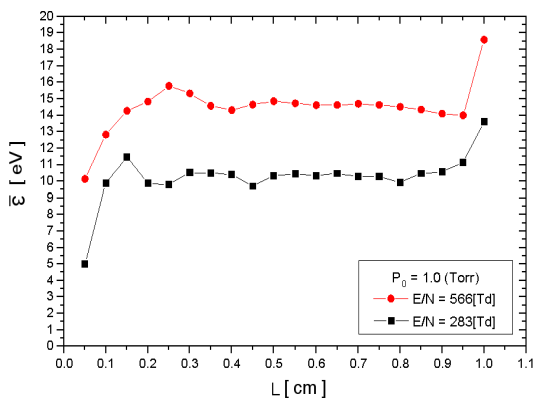


그림 10 MCS에 의한 Ar 기체에서 전자의 평균에너지  
Fig. 10 Mean energy of electron in Ar by MCS

탄성충돌이 일어날 에너지까지는 직선적으로 상승하여 비평형의 상태로 나타났으며 그 외 영역에서는 거의 평형상태의 에너지 값의 결과를 나타내었다.

### 4.4 CF<sub>4</sub> - Ar 혼합기체에서 전자의 평균에너지

그림 11은 Nakamura[6]와 Hayashi[12]의 초기 비평형상태로 나타나는 실측치와 CF<sub>4</sub>-Ar(99.9%)와 CF<sub>4</sub>-Ar(95%)의 두 혼합기체의 평균에너지를 비교하여 나타낸 것으로 낮은 E/N 영역에서 Hayashi와 Nakamura의 실측치와는 달리 거의 일정한 평형상태의 평균에너지값의 결과를 나타내고 있다.

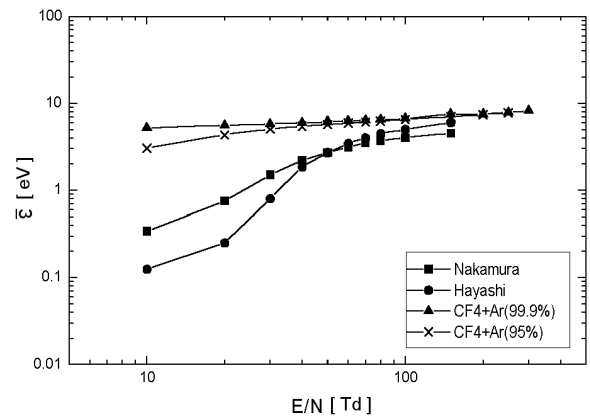


그림 11 볼츠만 해석에 의한 CF<sub>4</sub>-Ar 전자의 평균에너지  
Fig. 11 Mean energy of electrons in CF<sub>4</sub>-Ar mixtures by BEq.

## 5. 결 론

본 논문에서는 2항 근사의 볼츠만 방정식과 몬테칼로법에 의하여 순수 CH<sub>4</sub> 및 Ar에 미량의 CF<sub>4</sub>를 혼합한 기체 중에서 전자 평균에너지를 시뮬레이션에 의해 정량적으로 계산하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다[13-15].

CF<sub>4</sub>기체 중에서 전자의 평균에너지는 전체적인 변화는 상대전계의 세기 E/N=1~10 Td와 10~30 Td 영역에서는 Nakamura 와 Hayashi의 실험값과 일치하였으나 E/N=30~100 Td 영역에서는 진동여기단면적의 강한 충돌에 의해서 감소되는 부구배(NDC : Negative Differential Conductivity) 현상으로 전자에 대한 부정특성이 나타났다. 그리고 CF<sub>4</sub>-Ar 혼합기체 중에서 전자의 평균에너지는 낮은 범위 E/N=10~80[Td]범위에서 혼합비에 따라 차이가 있었으나, 높은 E/N=100~300[Td]에서는 혼합비에 따른 특성차이 없이 증가하는 현상이 나타났다.

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<sub>4</sub> 플라즈마를 이용한 기관가공 기술, 반도체의 박막 공정, 플라즈마 에칭기술, Plasma CVD의 활용 및 기초적인 물성data를 얻는데 크게 기여할 것으로 판단되어진다.

## References

- [1] Flamm D. L., "Plasma Processing of Semiconductors" Williams P F, NATO ASI series, pp.1~22. 1997.
- [2] H. Itoh, T. Matsumura, K. Satoh, Y. Nakao and H. Tagashira, "Development of electrons swarms in CF<sub>4</sub>", Proc. 21st int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, (ICPIG) (Bochum : Germany) 1, pp. 245-6, 1993.
- [3] 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.
- [4] E. W. Mc Daniel and E. A. Mason "The Mobility and Diffusion of Ions in Gases" John Wiley and Sons. Inc. pp. 3~82, 1973
- [5] S. A. J. Al-Amin and J. Lucas, "Electron swarm parameters in oxygen and methane", J. Phys. D:Appl.
- [6] Y. Nakamura and M. Kurachi "Electron Transport Parameters in Argon and its momentum transfer cross section" J.Phys.21, pp.718-723, 1988
- [7] L. G. H. Huxley & R. W. Compton. "The Diffusion and Drift of Electrons in Gases" John Wiley and Sons. Inc 1974
- [8] A. Gilardini, "Low Energy Electron Collisions in Gases" John Wiley and Sons. Inc. pp.127~162. 1972
- [9] 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
- [10] 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
- [11] W. C. Fon, K. A. Berrington, P. G. Burke, "The elastic Scattering of electrons from inert gases:
- [12] M. Hayashi, "Swarm Studies and Inelastic Electron-Molecule Collisions", L. C. Pitchford, Springer-Verlag, 1986.
- [13] S. N Kim, "Ionization and Attachment Coefficients in CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar Mixtures Gas" 61P-1-4, KIEE, pp.13~18, 2012
- [14] S. N. Kim, "Electron Energy Distribution function in CH<sub>4</sub> gas by MCS-BEq" 62P-1-4, KIEE, pp. 18~22, 2013
- [15] S. N. Kim, "Diffusion coefficients for electrons in SF<sub>6</sub>-Ar Gas Mixtures by MCS-BEq" 64P-3-6, KIEE, pp. 125~129, 2015

## 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~국립 인천대학교 전기공학과 교수