

시뮬레이션에 의한 CH₄ 전자군 파라미터

김상남* 성낙진
시립인천전문대학

Electron swarm parameter in CH₄ by MCS-BE simulation

Sang-Nam Kim, Nak-Jin Seong
Incheon City College

Abstract - Using quantitative simulations of weakly ionized plasma, we can analyze gas characteristic.

In this paper, the electron transport characteristic 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.

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.

The result of Boltzmann equation and Monte Carlo Simulation has been compared with experimental data by Ohmori, Lucas^[18] 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.

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]. 특히 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 줄어들어 따라 비등방식각이 가능한 플라즈마 식각이 필수적으로 대두되고 있다. 이외에도 다층구조로서 층간 절연이나 소자의 최후 보호막으로 이용되는 가스 물질을 열적으로 분해해서 얻을 수 있으나 700℃ 정도의 고온이 필요하다. 그러나 플라즈마공정을 이용하여 박막을 만들 경우는 300℃정도에서 얻을 수 있어 같은 물질을 얻는데 필요한 공정의 온도를 낮추는데 플라즈마 공정이 기존의 열적 공정을 대체하고 있다. 그러므로 다이아몬드후막기술과 반도체프로세싱, 전자빔 스위칭

질, 표면개질 및 미세가공, 전기절연에 이르기까지 폭넓은 분야에 활용되는 CH₄가스의 전자수송계수의 성질을 규명하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 전자수송계수는 전자이동속도, 특성에너지, 종방향확산계수, 횡방향확산계수, 전리계수, 전자평균에너지, 전자에너지 분포함수 등이 있다. 전리계수는 전기절연기기의 설계에 불가결한 특성이므로 가스의 성질을 판단하는 중요한 특성으로 널리 사용되어진다.

전자수송특성을 정량적으로 해석하기 위해서는 정확한 운동량변환단면적, 여기단면적, 전리 및 부착단면적 등이 필요하고 이들의 값을 이용하여 전자파라미터의 특성을 몬테칼로 시뮬레이션(Monte Carlo Simulation)과 볼츠만 방정식(Boltzmann Equation)에 의해서 구할 수 있다. 본 연구에서는 전자의 비평형상태에서 CH₄가스의 충돌단면적(qm, qv, qa, qi, qa 등)을 Crompton[3], Kitamori[4] 등이 실험을 통해 결정한 값을 이용하여 E/N[Td] : 0.1~300(E : 전계의 세기, N : 기체분자수밀도, 1[Td]=1×10⁻¹⁷V·cm², N=3.5353×10¹⁶cm⁻³, 0℃ 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 평균에너지 및 전자에너지분포함수 등의 전자수송계수를 계산하였다. 이러한 계산의 결과로부터 전자수송계수를 Crompton과 Ali등의 실험값과 계산값을 비교 검토하여 몬테칼로 시뮬레이션(이하 MCS)과 볼츠만법(이하 BEq)에 이용된 전자충돌단면적의 타당성을 입증하였다.

2. 해석 방법

2.1 MCS법

MCS는 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 충돌산란확률을 고려하여 전자, 이온의 상태량을 추적하는 것을 기본으로 하여 입자를 확률현상의 난수로 모의하는 방법을 말한다. 사용하는 난수는 컴퓨터에서 발생하는 [0~1]사이의 의사난수(Pseudo random number)이다.[3],[4]

MCS은 확률론적인 기법을 이용하기 때문에 얻어진 결과로 부터 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 작게 된다. 더욱이 에너지 분포를 구하는 경우 샘플수는 점점 작게 되고 통계적 변동을 많이 포함한 결과가 되기 쉽다. 그것을 방지하기 위해 전자수를 많게 계산하는데 그것에 비례하여 계산기 시간도 증가한다.

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[3]~[7].

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

2.2 BEq법

기체중의 방전현상을 원자론적인 입장에서 보면, 상호 충돌을 되풀이 하는 하전입자 즉 전자, 원자, 분자, 이온에서 성립되며, 이들 하전입자는 전자군의 속도와 위치 및 시간에 따라 분류할 수 있는데, 하전입자가 열평형상태에 있는 경우를 제외하고는 전자의 운동 중 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.

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

볼츠만 방정식을 간단히 정리하면 다음과 같이 정리할 수 있다

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

위 식에서 보면 전자군의 임의의 위치와 속도 및 시

간을 갖는 전자수 밀도는 위치 변화에 따른 밀도와 전계의 속도 변화에 의한 밀도 그리고 충돌로 나타나는 속도 변화에 따른 밀도의 변화로 나타낼 수 있다는 것이다.

그리고 전자사태의 공간성장과정의 정상상태 일 때 전자군 파라미터를 이용하여 전리계수, 부착계수 및 실효전리계수는 2항 근사에 의한 볼츠만 방정식의 해석에서 아래 식 (3), (4)으로 나타낸다.[5][6]

$$\alpha = \frac{\nu_{is}}{\frac{\overline{W_s}}{2} + \left\{ \left(\frac{\overline{W_s}}{2} \right)^2 - (\nu_i - \nu_a) D_s \right\}^{\frac{1}{2}}} \dots \dots \dots (3)$$

$$\eta = \frac{\nu_{as}}{\frac{\overline{W_s}}{2} + \left\{ \left(\frac{\overline{W_s}}{2} \right)^2 - (\nu_i - \nu_a) D_s \right\}^{\frac{1}{2}}} \dots \dots \dots (4)$$

여기서 ν_i 는 전리주파수, ν_a 는 부착주파수이다.

본 논문에서는 볼츠만 방정식에 의한 전리, 부착 및 실효전리계수의 수치해석은 Philip E. Luft의 Backward prolongation계산법을 이용하였다.[7] 또한 전자가 음극에서부터 양극에 도달할 때까지 반복 추적하여 계산하였다.

3. 전자충돌 단면적

본 논문의 충돌단면적은 그림3.1과 같다. 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 (qm), 진동여기단면적(qv 13, qv24), 전리단면적(qi), 전자부착단면적(qa), 해리 단면적(qd) 및 여기단면적(qex) 등이 Crompton[8], Kitamori[9]과 Kline[10] 등에 의한 전자 Beam 실험값으로 구성되었다. 운동량변환단면적 qm은 탄성충돌을 위한 것이 아니라 비탄성충돌을 위한 운동량변환단면적으로 전체적인 운동량변환단면적을 나타낸다. 메탄분자는 전자군상태에서 9가지의 진동모드를 가지고 있다. 하지만 이것들 중 4가지만 다른 에너지를 가지고 있다.

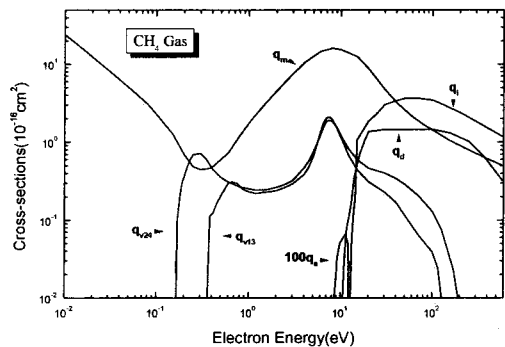


그림 3.1 CH₄가스의 전자충돌단면적
Fig. 3.1 Collision cross section of electrons in CH₄ gas

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 Hunter[12]과 W.E. Bies에 의해 얻어진 전체 전리단면적이 적용되었다. 특히 $e < 15\text{eV}$ 의 영역에 대해서는 Haddad[13]의 Data를 적용하였다.

전자부착단면적(q_a)은 실제적으로 그 값이 너무 작기 때문에 전자Swarm Parameter에 거의 영향을 주지 않는다. 해리 단면적에 대해서는 Winter[14]와 Kline[10], Bies의 실험결과치를 적용하였다.

4. 해석결과 및 고찰

4.1 전자이동속도

그림4.1의 전자이동속도는 $E/N : 0.1 \sim 300$ [Td]의 범위와 $P=1[\text{Torr}]$ 의 조건에서 Y. Ohmori, Hunter, Carter의 실험치와 이론치를 비교검토 하였다. 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.

본 연구에서 압력($P=1[\text{Torr}]$)의 경우 MCS와 BEq로 계산된 이동속도는 거의 일치하는 경향이 있다. 하지만 $E/N : 0.1 \sim 1[\text{Td}]$ 의 영역에서는 CH_4 가스가 갖는 큰 진동여기단면적과 운동량변환단면적의 작용으로 나타나는 에너지분포의 비등방성에 의한 2항 근사 해석의 오차와 전자부성특성이 나타난 영역에서의 이동속도의 측정과 해석의 문제로 인한 오차를 볼 수 있다. 또한 Y Ohmori와 Carter의 실험치와 MCS와 BEq의 Data를 비교하여도 이동속도의 곡선특성이 잘 일치됨을 보여준다. 한편 각각의 압력에 대한 이동속도의 특성을 보면 압력이 $P=0.5[\text{Torr}]$ 낮은 경우 최대값이 압력 $P=1[\text{Torr}]$ 과 거의 일치하지만 압력 $P=0.1[\text{Torr}]$ 의 경우는 최대값이 둘의 경우 보다 큼을 알 수 있다. 이는 후에 논의 할 평균에너지의 변화를 지배하는 변수로서 이해된다.

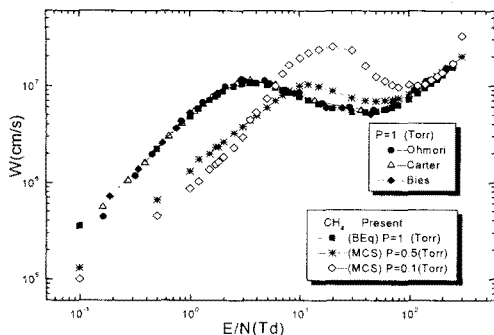


그림 4.1 CH_4 가스중에서 전자이동속도
Fig. 4.1 Drift velocity of electrons in CH_4 gas

4.2 전리계수

그림4.2는 전리계수(α/N)를 E/N 의 함수로 표현한 것이다. 전자가 전계 중에서 가속되어 전자의 운동에너지가 기체의 전리에너지를 넘으면 어떤 전리확률을 가지고 기체분자는 전리한다. BEq의 SST법에 의하여 해석한 결과를 보면 약 $100[\text{Td}]$ 부근까지 급격한 기울기를 가지며 이후로는 평행한 특성을 보여준다. $E/N : 100[\text{Td}]$ 를 기점으로 전자의 운동에너지가 급격히 상승되어 전리계수 (α/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 가져 오는 것으로 생각된다.

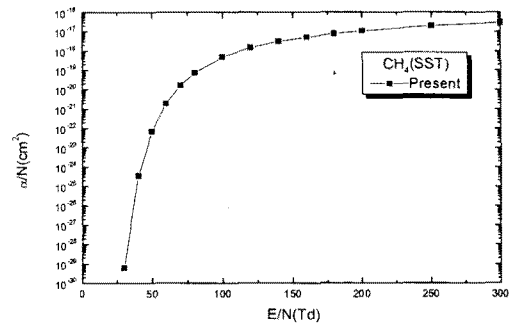


그림 4.2 CH_4 가스 중에서 전리계수
Fig. 4.2 Ionization coefficients in CH_4 gas

4.3 전자에너지 분포함수

본 연구에서는 평형상태의 에너지를 이용하여 전자에너지 분포함수를 산출하였다. 따라서 전극간의 거리와 각각의 $E/N : 10, 100[\text{Td}]$ 의 평균에너지변화량은 샘플링의 차에 의하여 음극과 양극에 가까운 영역에서는 증가하고 중심의 영역에서는 평형상태의 값을 나타낸다.

그림4.3, 4.4는 전자군 파라미터의 직접 관련되는 물리량인 전자에너지 분포함수를 나타내었다. 전계가 인가될 때 기체 중을 이동하는 전자군의 에너지 분포함수는 전자의 각각의 에너지에 대한 확률밀도, 전자와 분자사이의 각종 충돌단면적과 방전현상으로 나타나는 전자수송특성에 직접 관련되는 물리량이다. 하전입자는 여러 종류의 에너지성분을 갖는 기체분자가 열평형상태에 있는 경우에 에너지크기와 온도에 의존하는 방전공간의 등방적인 맥스웰-볼츠만에너지분포함수이다. 전자에너지분포 $F(\epsilon)$ 를 $E/N : 10, 100[\text{Td}]$ 에 대하여 전자가 운동할 때 Sample(15, 12), 거리(1.5, 1.2cm), 평균에너지(0.6, 5 eV)의 범위에서 MCS법으로 추적하여 전자에너지분포함수를 구하였다. $F(\epsilon)$ 의 초기값에서는 전자에너지가 증가하고 높은 에너지측에서는 감소하는 경향이 나타난다. 이러한 현상은 진동여기충돌과 진동여기단면적의 공명효과 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 한편 각각의 압력에

대한 분포함수의 수치는 평균에너지의 값에 대한 값과 일치하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 분포함수가 평균에너지를 하나의 변수로 함을 의미한다.

본 연구는 시립인천전문대학 교내 연구비 지원에 의한 논문임

[참고 문헌]

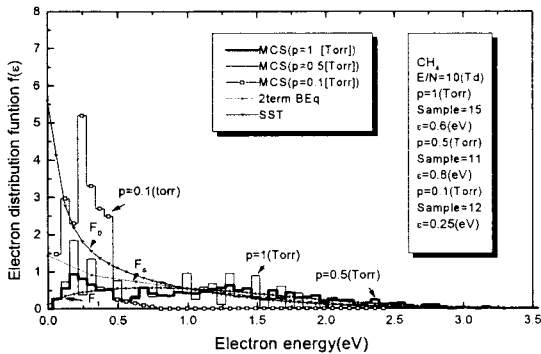


그림 4.3 CH₄가스중에서 전자에너지 분포함수
Fig. 4.3 Energy distribution function of electron in CH₄ gas

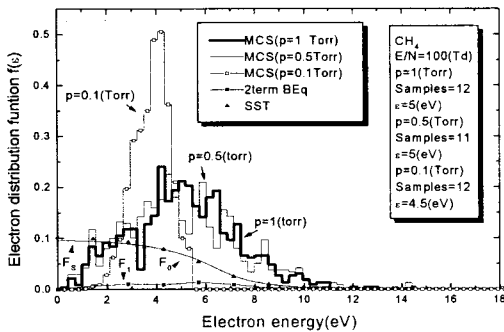


그림 4.4 CH₄가스중에서 전자에너지 분포함수
Fig. 4.4 Energy distribution function of electron in CH₄ gas

5. 결 론

CH₄ 가스 중 E/N:0.1~300[Td]의 범위에서 MCS와 BEq법에 의하여 전자에너지분포함수와 전자군 수송계수의 결과로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 전자기동속도(W)의 전체적인 변화는 압력(P=1[Torr])의 경우 실측치와 거의 일치하였으며 E/N : 15~80[Td]영역에서는NDC(Negative Differential Conductivity)의 특성이 나타났다. 그리고 E/N : 80 [Td] 이상의 영역에서부터 이동속도의 급격한 증가현상을 가진다.

2. E/N : 10, 100[Td]에 대한 전자에너지분포함수는 전충돌단면적을 사용하여 계산하였고 그 값으로부터 전자군 파라미터를 구하였다. 압력변화에 따른 전자에너지 분포함수의 차이가 E/N[Td]와 전자의 평균에너지의 값에 따른 큰 영향이 나타남을 확인하였다.

3. 압력의 변화에 따른 평균에너지와 분포함수의 값은 이동속도를 변수로 하여 좌우되는 값으로 이동속도와 확산계수의 영향이 지배적이었다.

[1] 山本,生田, 몬테카를로시뮬레이션에 의한 CF₄카스의 전자충돌 斷面積, 電氣學會放電 研究會資料, ED-92-101, pp.71-80, 1992.

[2] 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.

[3] Huxley L G H and Crompton R W 1974 The Diffusion and Drift of Electrons in gases (New York:Wiley) 1974

[4] Y Ohmori, K Kitamori, H Tagashira “Boltz-mann equation analysis of electron swarm behavior in Methane” The Institute of Physics. pp437-455, 1986

[5] Rubinstein, L. “ Simulation and Monte Carlo Method”, John Wiley, New York. 1981

[6] H. Itoh and T.Musha “Monte Carlo Calculations of Motions in Helium”, J.Phys. soc. Japan, Vol.15, No.9, pp.1675-1680, 1960.

[7] 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.

[8] 氣體放電 シミュレーション技法(제140호), 1974.

[9] 몬테카를로법과시뮬레이션 (培風館),1989.

[10] 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.

[11] Philip E. Luft, “Description of a Backward prolongation program for computing transport coefficients”,JILA, Information center report, No.19, 1975.

[12] S. R. Hunter, J. G. Carter. “Electron transport measurements in methane using an improved pulsed Townsend technique” J. Appl. Phys.60. 1986

[13] G. N. Haddad “Low Energy Electron Collision Cross Sections for Methane” Aust. J. phys. 38. 677-85. 1985

[14] J. W Coburn and H. F Winter. “ Plasma etching - A discussion of Mechanisms”J. Vac. Sci Technol. vol. 16,pp. 391-403. 1979