

# LCVD를 이용한 SiC 로드 성장에 관한 실험적 연구

유재은\* · 이병로\* · 이영림†

## Experimental Study of the Growth of the SiC Rod using LCVD

Jae Eun Ryu, Byeong Ro Lee, Young Lim Lee

**Key Words:** Laser Chemical Vapor Deposition(레이저 화학증착), Tetramethylsilane(테트라메틸사일레인), Silicon Carbide(실리콘 카바이드)

### Abstract

The purpose of the study is not only to establish experimental system for laser chemical vapor deposition but also to find the characteristics of SiC rod growth that is the beginning step in developing technology of 3 dimensional prototyping with laser chemical vapor deposition. In this study, SiC rod was generated with varying TMS pressure for 5 minutes. Deposition rates with varying TMS pressure, shapes of rods, surface roughness and component organization were investigated, in particular.

#### 기호설명

$kJ$  : 에너지 단위  
 $mol$  : 몰  
 $P$  : 압력  
 $torr$  : 압력단위  
 $W$  : Watt

#### 그리스문자

$\phi$  : 지름

### 1. 서론

레이저 화학증착 기술은 레이저를 이용하여 마이크로 단위에서 화학반응을 국소적으로 일으켜

고체 생성층을 얻는 기술을 의미한다. 이것은 일반 화학증착에 비해 침착율이 매우 빠르다는 가능성으로 인하여 약 10년 전부터 많은 연구가 진행되고 있다. 레이저 화학증착은 여러 가지 가스를 이용하여 광범위한 물질을 증착할 수 있으므로 쾌속조형 분야 또는 구조물을 만드는 데 이용될 수 있으며, 실제로 Zong 등<sup>(1)</sup>이 레이저를 이송시켜 3차원 물체를 연속적인 레이어로 조형하는 SALD (Selective Area Laser Deposition) 기술을 발표하면서 쾌속조형 기술의 하나로써 시도되기 시작하였다. 그들은 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)을 이용하여 레이저가 움직이지 않을 때 생성되는 탄소로드(carbon rod) 및 레이저가 움직일 때 형성되는 탄소라인(carbon line)에 대하여 연구하였다. 이러한 기술은 Birmigham의 vapor infiltration을 이용한 SALD 기술<sup>(2)</sup>, Tompkins의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>원통 파이프 joining<sup>(3)</sup>, Thissell의 다이아몬드 증착 등<sup>(4)</sup>의 연구로 확장되었다.

일반적으로 SiC는 좋은 기계 특성 및 화학적 특성, 즉 내마모성과 화학적 안정성으로 인하여 화학증착을 이용한 박막의 재질로써 널리 이용되고 있다. 하지만, TMS(tetramethylsilane)를 모가스

† 공주대학교 기계공학부

E-mail : ylee@kongju.ac.kr

TEL : (041)850-8615 FAX : (041)854-1449

\* 공주대학교 대학원

로 이용하여 SiC를 증착한 연구는 많지 않다. Figueras 등<sup>(5,6)</sup>은 TMS를 이용하여 전형적 화학증착을 통해 SiC 박막을 생성하는 일련의 연구를 발표하였다. 그들은 실험을 통하여 H2를 캐리어 가스로 이용할 때, TMS의 열분해를 위한 활성화 에너지는 90 kJ/mol임을 보고하였다. Sibieude와 Benezech<sup>(7)</sup>는 캐리어 가스가 없이 순수한 TMS 가스만을 이용하였을 때의 활성화 에너지를 보고하였는데 활성화 에너지는 가스 압력과 모체의 온도에 따라 변하는 것을 보여 주었다. 1994년에 Tomkinks 등은 레이저 화학증착을 이용하여 TMS로부터 SiC의 증착율을 측정하였다.

이 연구의 목적은 레이저 화학증착을 이용하여 SiC의 3차원 물체를 조형하는 패속조형 기술을 개발하는 첫 단계로 SiC 분말을 넣고 TMS 가스를 충전시킨 반응 챔버에 움직이지 않는 레이저 빔을 조사(照射)하였을 때 생성되는 SiC 로드(rod)의 성장 거동 특성을 밝히는 것이다. 이러한 연구 목적을 달성하기 위하여 실린더형 챔버에 SiC 분말을 넣고 TMS 가스를 충전시킨 후 10W의 Nd-Yag 레이저를 조사하여 SiC 로드를 증착시켰다. 본 연구에서는 반응 챔버 내의 충전압력은 10, 50, 100, 200 torr로 변화시켰으며, 각각 5분 동안 SiC 로드를 생성하였다. 충전 압력에 따른 증착물의 성장률, 각각의 형상, 표면 거칠기를 검토하고 XRD에 의한 성분 분석과 광학현미경 및 SEM을 이용한 조직분석을 하였다.

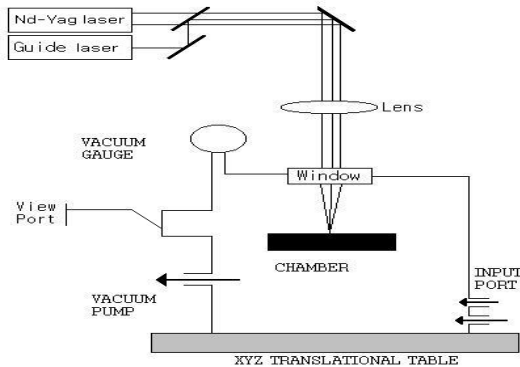


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

## 2. 실험장치 및 실험 방법

### 2.1 실험 장치

레이저 화학증착을 이용하여 3차원 패속조형을 구현하는 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 크게 두 분류로 나눌수 있는데 먼저 전원공급 및 냉각장치가 탑재된 파워서플라이와 헤드유닛으로 이루어진 레이저 시스템과 TMS 모가스를 충전시키고 화학반응할 챔버로 구성되어있고, 그 외 증착시 증착과정을 가시화 할 수 있는 CCD 카메라와 레이저빔의 초점을 정확히 맞추기 위한 beam expander와 focus lens는 빔의 초점을 정확히 설정한후 실험시 안전을 위해 레이저를 직접 보지 못하도록 폐쇄하였다.

#### 2.1.1 Nd-Yag 레이저

TMS 열분해를 위한 레이저로써 CO2 레이저와 Nd-Yag 레이저를 고려할 수 있겠으나 TMS 가스가 CO2 레이저의 에너지를 흡수하는 특성 때문에 본 연구에서는 Nd-Yag 레이저를 사용하였다.



Fig. 2 Power supply and cooling unit



Fig. 3 Head.unit of Nd-Yag laser

Nd-Yag 레이저는 파장이  $1.06\mu\text{m}$ 로써 CO<sub>2</sub> 레이저 파장의 1/10에 해당한다. Continuous wave 형태로 정격출력 10W 정도를 낼 수 있으며 멀티모드로는 최대 30W 정도 가능하다. Fig. 2와 3은 각각 Nd-Yag 레이저의 파워 서플라이, 냉각기, 레이저 헤드유닛을 보여준다.

### 2.1.2 반응챔버

본 연구에서 사용하는 반응챔버는 TMS 가스가 유독성 부산물을 포함하지 않아 스테인레스 합금을 사용하였고 외형상은  $\phi 200\text{mm} \times 200\text{mm}$ 인 원통형으로 제작하였다. Fig. 4는 반응챔버의 분해도를 보여준다.

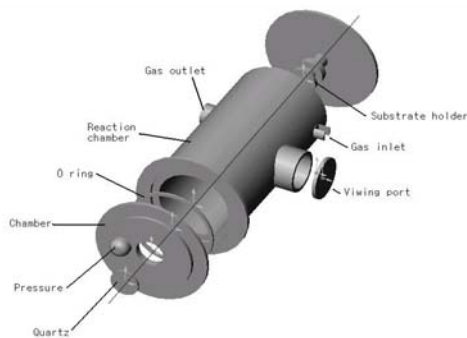


Fig. 4 Assembly drawing of reaction chamber with port names



Fig. 5 Reaction vacuum chamber

### 2.2 실험 방법

SiC 로드의 증착시키기 위하여 반응챔버에 SiC 분말 모체를 넣고 챔버내부의 공기를 mechanical pump로 배출하여 약 10-3 torr정도의 진공을 확보

한 후 TMS 가스를 천천히 충전시켰다. 충전압력이 각각 10, 50, 100, 200 torr인 상태에서 10W의 Nd-Yag레이저를 약 5분간 조사하여 SiC로드를 생성하였으며, 각각의 충전 압력에 따른 증착물의 성장률, 형상, 표면 거칠기를 검토하고 XRD에 의한 성분분석과 광학현미경 및 SEM을 이용한 조직분석을 하였다. Fig. 5는 화학반응중인 챔버 내의 모습이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 로드의 성장특성

고정된 레이저 빔을 계속 조사하면 진행된다면 반응영역에서 로드가 자라게 되는데, 로드 윗면에서의 증착물은 중심에서 제일 낮고 가장자리로 갈수록 증착률이 높아져 로드를 계속해서 성장시키면 중간이 움푹 패인 모양의 로드가 생성될 가능성이 있다. 이러한 현상은 TMS가 반응영역으로 확산되어 오는 것을 방해하는 자연대류의 영향이 높은 온도의 로드 중심에서 가장 크다는 것으로 설명할 수 있다. 증착이 일어나는 동안 반응부에서는 밝은 빛과 함께 연기가 발생하는 것이 관찰되었으며, 연기는 압력이 높을수록 많이 발생하였다. 증착 도중의 이와 같은 빛 발생은 1000 °C 이상의 고온의 반응부에서 발생하는 복사 현상으로 기인하며 반응가스가 고체와 기체로 분해되는 과정에서 발생하는 것으로 생각된다.

로드가 자라면서 로드의 옆면에서도 증착이 일어나므로 로드는 초기에 비해 지름이 증가할 수 있다. 로드의 옆면에서의 증착률은 TMS 압력이 증가할수록 높아지나 옆면을 따라 흐르는 자연대류의 영향으로 증착률이 비선형적으로 증가함을 알 수 있다. Fig. 6에 실제 Nd-Yag레이저를 이용하여 반응챔버에서 5분 동안 생성한 로드형상을 나타내었다. Fig. 6에서 보는 것처럼 로드는 저압에서 짧고 굵게 생성되었고, 압력이 증가할수록 점점 가늘고 길어지는데 그 증가율은 감소하였다. 200 torr에서는 로드 길이가 줄어들고 끝도 뾰족하게 되었다. 실제 챔버에서 생성한 로드는 길이가 증가하면서 굵기 변화가 비교적 크게 관측되었는데 첫 번째 생각해 볼 수 있는 원인들로서 레이저 출력 섭동, 얼라인먼트 혹은 초점 등이 될 수 있는데 향후 원인 규명 실험이 필요하다.

로드는 일정높이 만큼 성장하다가 멈추게 되는 데, 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 레이저빔은 초점에서부터 멀어질수록 단면의 크기가 증가한다. 증가한 빔의 크기는 비강도의 감소로 이어지고, 이는 막대 끝단에서의 온도 상승량을 감소시킨다. 즉, 막대가 높이 성장할수록 에너지를 받는 부분이 초점으로부터 멀어지게 되어 막대표면의 온도 상승량이 줄어들고 결국에는 증착이 중단된다. Fig. 7에 TMS 압력에 따른 SiC 증착률의 변화를 나타냈다.

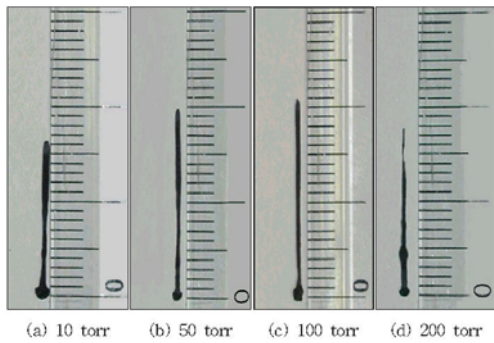


Fig. 6 Images of rods with varying TMS pressure

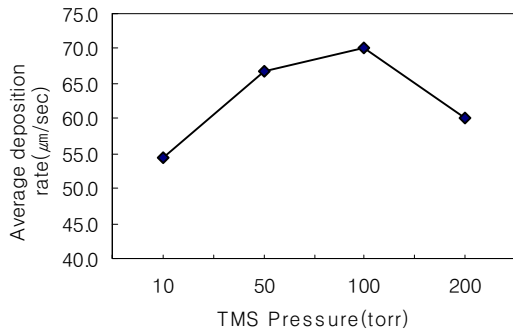
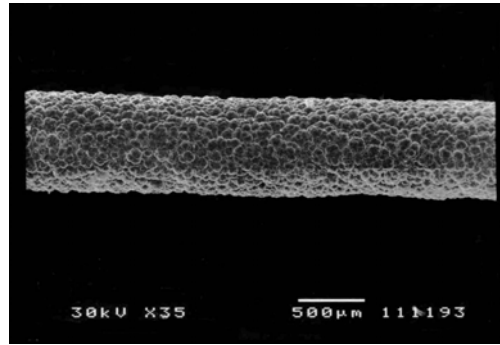


Fig. 7 Variations of rate of SiC with TMS pressure

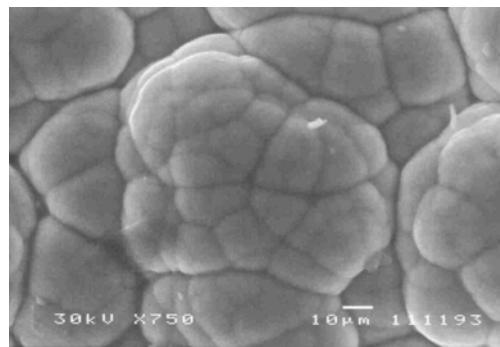
3.2 로드의 표면 거칠기 특성

본 실험에서 생성된 로드 표면의 거칠기 특성을 알아보기 위하여 로드 표면을 SEM으로 관찰하였다. 레이저 출력이 10W 그리고 TMS 압력이 50 torr에서 증착된 로드를 사용하였다. Fig. 8에서 볼 수 있는 것처럼 표면에 기포부늬가 균일하게 나타났다. 부늬는 약 10μm 정도의 작은 입자들이 모여서 100μm 정도 크기의 구상입자를 만들고, 이 구상입자들이 모여서 기포부늬를 형성하

고 있다. 윗부분과 아랫부분의 차이는 없었으며 경향성이나 방향성도 발견되지 않았다. 이는 3차원 쾌속조형 측면에서 방향성이 없는 매끄러운 증착을 보장하리라 사료된다.



(a) 35x



(b) 750x

Fig. 8 Surface quality of the SiC rod for 10 W of laser power and 50 torr of TMS pressure

3.3 로드의 성분 분석

로드의 성분을 알아보기 위하여 XRD(X-ray diffraction)시험을 실시하였고, 그 패턴을 Fig. 9에 나타냈다. XRD 분석 결과 증착 물질은 SiC(β)와 C(Gr)의 피크가 나타나 선행이론해석결과(8)와 일치하였다. 화학평형 분석에 의하면 레이저 화학 증착에 의하여 생성된 로드 표면의 증착 물질은 1차상으로 β-SiC가 나타나고 2차상으로는 C(graphite)가 나타나는데, 그 구성비는 몰비율로 1:3정도이고, 중량비로는 약1:0.9정도이다.

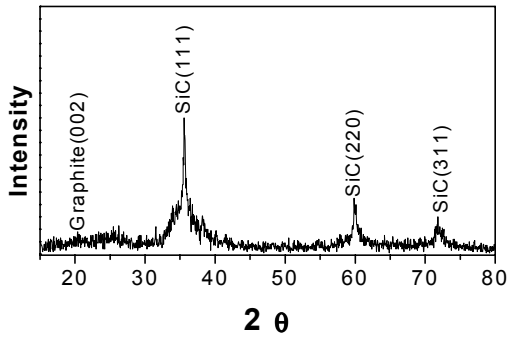


Fig. 9 X-ray power diffraction pattern showing SiC and C peaks for TMS precursor

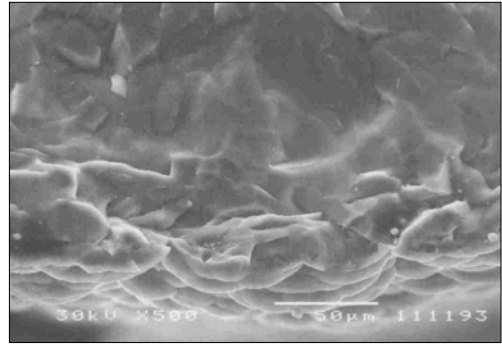


Fig. 12 Scanning electron micrograph of outer region of the cross section of the rod at 500×

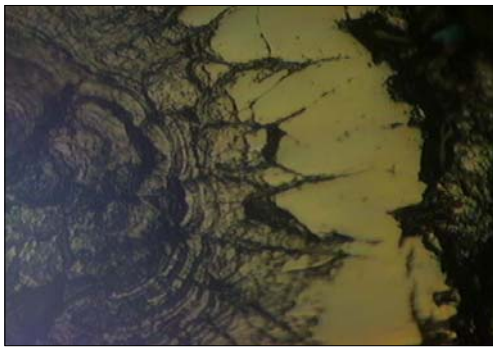


Fig. 10 Optical micrograph of the cross section of the rod at 400×

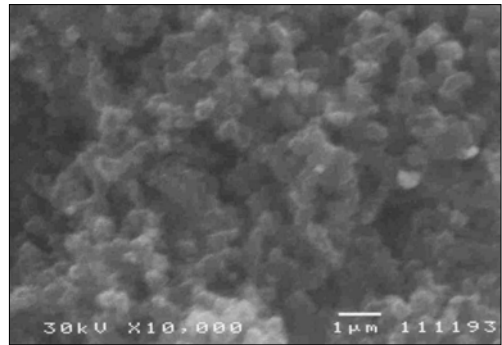


Fig. 13 Scanning electron micrograph of inner region of the cross section of the rod at 10000×

3.4. 로드의 조직 분석

Fig. 10은 로드의 조직을 광학 현미경으로 관찰하여 나타낸 것이다. 광학 현미경에 의한 조직 사진에 의하면 중심부에 C가 자리잡고 그 주위에 SiC가 나타나는 2상(2-phase) 조직이 관찰되었다.

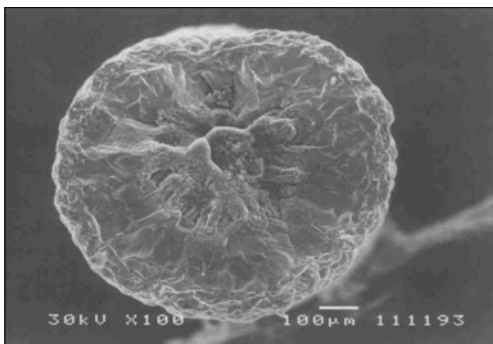


Fig. 11 Scanning electron micrograph of the cross section of the rod at 100×

또한 SEM으로 파단면을 관찰하여 Fig. 11 ~ Fig. 13에 나타내었다. 파단면을 관찰한 결과 광학현미경 결과에서처럼 중심부와 주변의 조직이 다른 양상을 보여 주었다. 중심부에서는 미세한 C입자의 집합체로 구성되어 있고, 주변에서는 판상의 SiC 조직으로 구성되어 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 레이저 화학증착을 구현하는 시스템을 완성하였고 이를 이용하여 SiC 로드 생성에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) SiC의 증착량은 TMS 압력이 커짐에 따라 증가하다가 200 torr에서 증착량이 감소하였다. 화학증착은 로드의 옆면에서도 일어나므로 로드가 성장함에 따라 10, 50, 100 torr에

서는 로드의 지름이 증가하였으나, 200 torr 에서는 끝부분이 뾰족하게 되어 오히려 지름이 초기에 비해 감소되었다.

- (2) 화학평형 분석에 의하면 레이저 화학증착에 의하여 생성된 SiC( $\beta$ )와 C(Gr)의 몰비율은 1:3이고, 질량비율은 약 1:0.9 정도로 예측되었는데, XRD에 의한 성분 분석 결과 예측한 바와 같이 증착 물질은 SiC( $\beta$ )와 C(Gr)의 피크(peak)가 나타나 선행 이론해석 결과와 일치하였다.
- (3) 광학 현미경으로 관찰한 결과 중심부에 C가 있고, 그 주위에 SiC가 나타나는 2상조직이 발견되었다. SEM으로 관찰한 결과 중심부에서는 미세한 C입자의 집합체로 구성되어 있고, 주변에서는 판상의 SiC 조직으로 구성되어 있다.

향후 이러한 기술을 쾌속조형 분야에 이용하기 위해서는 레이저를 이용한 박막증착, 증착온도 제어 및 증착물질의 물성 혹은 재료시험 등에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다

## 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-01069-0)로 수행되었음.

## 참고문헌

- (1) Zong, G-S, 1991, "Solid Freeform Fabrication Using Gas Phase Selective Area Laser Deposition," Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
- (2) Birmingham, R. B., 1995, "Laser Based Solid Freeform Fabrication Techniques for the Direct Production of Ceramic and Metal/Ceramic Shapes," Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
- (3) Tompkins, J. V., 1997, "Joining Ceramic Materials by Selective Area Laser Deposition," Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
- (4) Thissell, W. R., 1994, "Processing and Control of Selective Area Laser Deposition from Methane and Hydrogen," Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin.
- (5) Figueras, A., Garelik, S., Santiso, J., Rodriguez-Clemente, R., Armas, B., Combescure, C., Berjoan, R., Saurel, J. M., and Caplain, R., 1992, "Growth and Properties of CVD-SiC Layers Using Tetramethylsilane," *Mater. Sci. Eng.*, Vol. B, No. B11, pp. 83~87.
- (6) Veintemillas-Verdaguer, S., Figueras, A., and Rodriguez-Clemente, R. J., 1993, "A Thermodynamical Approach to Tetramethylsilane (TMS) Pyrolysis: Application to SiC Coatings obtained by MOCVD," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 128, pp. 349~353.
- (7) Sibieude, F. and Benezech, J., 1988, "Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide: an X-ray Diffraction Study," *Journal of Materials Science*, Vol. 231, n5, pp. 1632~1636.
- (8) Lee, Young Lim, 2002, "Study of Laser Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide from Tetramethylsilane," *Trans. of the KSME*, Series B, Vol.26, pp.1226~1233.