

## SiC의 화학증착에 대한 열역학적 평형농도계산

蘇 明 基\*

### A Thermodynamic Calculation of Equilibrium Concentration for the CVD of SiC

Myoung-Gi So

#### Abstract

Thermodynamic calculation for the CVD of SiC from methyltrichlorosilane(MTS) was done in some range of deposition condition to identify optimum condition. The results show that the most considerable chemical species are chloride and chlorosilane for silicon source and methane and acetylene for carbon source. In order to yield single phase  $\beta$ -SiC it is believed that optimum temperature range is between 1500 and 1700°k. With increasing temperature, stable phase is changed from Si+SiC phase to C+SiC phase. It is believed because equilibrium concentration of silicon source decreases and equilibrium concentration of carbon source increases with increasing temperature.

#### I. 서 론

화학증착법(CVD)에 의해서 얻어지는 SiC는 구조적 재료 및 전자재료로써 중요하게 이용되고 있다. SiC 중 특히  $\beta$ -SiC의 화학증착을 위해서 반응기체로 MTS, carrier gas로 H<sub>2</sub> gas를 사용하는데 MTS는 Si-C-H-Cl 계 중에서 가장 많이 이용되고 있는 반응기체로 알려져 있다.<sup>1)</sup>

CVD SiC에 대한 여러가지 보고에 의하면, 반응변수 특히 온도, 압력, 반응기체와 carrier gas의 농도 등의 변화에 의해서 증착되는 SiC의 조직이 변화하며, 이와같은 조직의 변화 및 화학분석 등에 의한 조성의 변화에 의해 single phase(SiC), double phase(SiC+C, SiC+Si)의 구간을 반응변수에 따라 구분하고 있다.<sup>2)</sup> 이와

더불어 최근에는 화학증착과정중 가장 안정하게 증착되리라 예상되는 condensed phase를 분석하는데 열역학적인 계산이 진행되고 있다.

이 계산의 근본적인 목적은 화학증착과정중 존재할 수 있는 화학종을 열역학적으로 계산하며 또한 증착되는 condensed phase의 열역학적 수율을 계산함으로써 가장 optimum condition을 설정하는데 그 목적이 있다.<sup>3)</sup> 그러므로 실험을 통하여 증착된 증착층의 phase들을 분석하기 전에 열역학적 계산을 통하여 존재할 수 있는 모든 화학종들의 평형조성을 알아보는 것이 선행되어야 한다고 생각된다.

최근 발표된 SiC의 화학증착에 대한 열역학적 계산결과에 의하면 Si-C-H-Cl 계에서 존재할 수 있는 모든 화학종을 고려하여 H<sub>2</sub>/Si, C/Si의 비가 변화함에 따라 안정한 phase를 분

\*江原大學校 工科大学 材料工學科 助教授

\*Assistant Professor, Dep't of Materials Engineering, Kangweon National University

석하였다.<sup>4)</sup> 그러나 온도변화에 대한 화학종의 평형농도 계산은 아직 발표된바 없으며, 특히 MTS를 반응기체로 사용할 경우에 대해서는 계산결과가 나와있지 않다.

그러므로 본 연구에서는 MTS를 반응기체로, H<sub>2</sub> gas를 carrier gas로 사용할 경우, 화학종 착반응중에 존재할 수 있는 모든 기체 화학종 및 condensed species들을 고려하여 온도 및 압력변화에 따르는 이들의 평형농도를 계산하고 이를 근거로 증착층의 phase에 가장 영향을 미칠 수 있는 화학종을 밝히는데 그 목적이 있다.

## II. 열역학적 평형농도 계산

SiC의 CVD 과정중 존재할 수 있는 화학종들의 평형농도 계산은 Gibbs free energy가 최소가 되는 조건에서 이루어진다. 그러므로 평형농도를 구하기 위해 필요한 열역학적 자료는 각 화합물들의 자유에너지이며, 이는 JANAF thermochemical table<sup>5)</sup>로부터 구할 수 있다.

일반적으로 화학종의 Gibbs free energy는 다음과 같이 표현된다.

$$G = G^{\circ} + RT \ln \alpha \dots \dots \dots (1)$$

전체 계의 자유에너지는 계에 존재하는 모든 화학종들의 자유에너지의 합이므로  $x_i$  mole인  $m$ 개의 gas species와  $s$ 개의 condensed species로 구성된 계의 자유에너지는 다음과 같이 표시된다.<sup>6)</sup>

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^m x_i^g \left\{ \left( \frac{G^{\circ}}{RT} \right)_{i^g} + \ln p + \ln \left( \frac{x_i^g}{x_i} \right) \right\} + \sum_{i=1}^s x_i^c \left( \frac{G^{\circ}}{RT} \right)_{i^c} \dots \dots \dots (2)$$

여기서  $x_i^g$ ,  $x_i^c$ : gas condensed species들의 mole 수

P: 반응로내의 전체압력

$x_i$ : 각 화학종들의 총 mole 수이다.

여기서 얻고자 하는 것은 음수가 아닌 각  $x_i$ 의 적당한 조합으로서 (2)식을 최소로 하게 하는  $x_i$ 들의 조합을 구하는 것이다. Eriksson의 model에 의하면<sup>7)</sup> 각  $x_i$ 들의 조합은 다음과 같은 mass balance를 만족시키는 조건에서 이루

어진다.

$$\sum_{i=1}^m a_{ij}^g x_i^g + \sum_{i=1}^s a_{ij}^c x_i^c = b_j \dots \dots \dots (3)$$

여기서  $m, s$ : 고려되는 계에서의 gas, condensed element의 수

$a_{ij}$ :  $i$  species에서 element  $j$ 의 원자수를 나타내는 formula number

$b_j$ : 고려되는 계에 존재하는 element  $j$ 의 전체원자질량수

$x_i$ 의 조합을 구하는 방법으로 가장 일반적으로 사용되는 방법은 (3)식의 mass balance를 만족하는 임의의 조합  $y_i$ 를 가정하여, 이  $y_i$ 의 조합으로부터 구한 전체 자유에너지 값과 이전의 값을 비교해 전체 free energy 값을 최소가 되게 하는  $y_i$ , 즉 평형농도를 구하는 steepest descent method이다.

이와 같은 이론적 배경하에 White<sup>8)</sup> 등이 complex mixture 내에서의 평형농도를 구하는 방법을 제시하였고 Eriksson<sup>7)</sup> 등이 화학종착법에서 이용할 수 있는 계산방법을 정리하였다. 현재는 SOLGASMIX-PV라는 computer code를 이용하여<sup>3,4,6)</sup> 많은 계산이 되고 있으나 본 연구에서는 Balzhiser<sup>9)</sup> 등이 발표한 computer program을 이용하여 본 연구에 맞게 보완하여<sup>10)</sup> 계산하였다. 계산에 이용된 computer는 강원대학교 소장의 Cyber 170-720 D이며 온도와 압력에 따르는 화학종의 평형농도를 구하였다.

## III. 계산결과 및 고찰

본 연구에서 고려한 화학종들은 SiCl, SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiClH<sub>3</sub>, SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>H, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (MTS), CClH<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Cl, Cl<sub>2</sub>, ClH, H<sub>2</sub> 등 18가지의 gas species와 condensed phase인  $\beta$ -SiC이며 나머지 화학종들은 분율이 10<sup>-15</sup> 이하이므로 제외하였다. 먼저 온도에 따르는 화학종들의 평형농도 변화를 알아보기 위해 계의 총압력을 300 torr, input되는 반응기체인 MTS의 분율을 0.01로 고정시키고 계산하였다. 이 결과를 Table 1.과 Fig.

1에 나타내었다. 이 결과에 의하면 모든 조건에서 중요하게 고려하여야 할 species는 condensed phase 인  $\beta$ -SiC, Si의 source로써 chloride인  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ 와 chlorosilane인  $\text{SiClH}_3$ ,  $\text{SiCl}_2\text{H}_2$ ,  $\text{SiCl}_3\text{H}$ 이며 또한 C-의 source로써  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3$ 임을 알 수 있다.

이 결과는 온도를 고정시키고 C/Si 비의 변화에 대한 화학종들의 평형분압을 계산한 Fischman의 결과<sup>4)</sup>와 잘 일치한다. 그의 결과와 비교하면 본 연구에서 Si의 source로써  $\text{SiCl}_4$ , C의 source로써  $\text{CH}_3$ 가 더 고려되었음을 알 수 있다.

한편, Table 1과 Fig.1의 결과에 따르면 전 구간에서 MTS의 평형농도는 온도가 증가함에 따라 점점 감소하기 때문에 고려한 조건하에서 모두 열분해가 진행되었다고 생각된다. 그리고  $\text{H}_2$ 와  $\text{HCl}$  gas는 평형농도가 높다하더라도 반응에 참여하지 않은채 남아 있을 가능성이 높으

므로 커다란 영향을 끼치지 않으리라 생각된다.

또한 본 계산결과에 의하면 온도가 증가함에 따라 Si의 source에 대한 평형농도는 감소하며 C source의 평형농도는 점점 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 사실로부터 비교적 낮은 온도 구간에서는 SiC와 excess Si이 공존하다가 반응온도가 증가함에 따라 중간온도 범위에서 stoichiometric SiC를 형성한 후 고온으로 갈수록 SiC와 excess C이 공존할 것으로 예측된다. CVD에 의한 SiC의 증착층에 대한 stoichiometry를 연구한 Chin<sup>2)</sup> 등의 보고에 의하면, 1,190~1,400°C 온도구간에서 증착된 증착층을 microprobe와 X-선회절 분석한결과,  $\text{H}_2 : \text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 의 비가 크고 낮은 온도일수록 Si-rich SiC가 되고 반면에  $\text{H}_2 : \text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 의 비가 작고 고온일수록 C-rich SiC 증착층이 얻어진다고 보고하고 있다. 이 실험결과와 본 연구의 계산결과와 비교할 때 온도범위가 약간의

Table 1. Equilibrium concentration of Si-C-Cl-H system at different temperature.

CHEMICAL SPECIES	TEMPERATURE, °K.								
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
$\beta$ -SiC	.72E-02	.89E-02	.95E-02	.97E-02	.98E-02	.98E-02	.99E-02	.98E-02	.98E-02
SiCl	.14E-13	.85E-12	.25E-10	.35E-09	.28E-08	.15E-07	.61E-07	.22E-06	.77E-06
$\text{SiCl}_2$	.21E-05	.98E-05	.29E-04	.57E-04	.82E-04	.99E-04	.11E-03	.13E-03	.16E-03
$\text{SiCl}_3$	.11E-03	.15E-03	.14E-03	.96E-04	.56E-04	.31E-04	.18E-04	.11E-04	.83E-05
$\text{SiCl}_4$	.25E-02	.85E-03	.21E-03	.45E-04	.94E-05	.22E-05	.57E-06	.18E-06	.74E-07
$\text{SiClH}_3$	.11E-03	.86E-04	.69E-04	.46E-04	.27E-04	.15E-04	.89E-05	.57E-05	.43E-05
$\text{SiCl}_2\text{H}_2$	.81E-05	.73E-05	.56E-05	.35E-05	.19E-05	.36E-06	.53E-06	.32E-06	.23E-06
$\text{SiCl}_3\text{H}$	.32E-04	.21E-04	.11E-04	.44E-05	.17E-05	.64E-06	.26E-06	.12E-06	.71E-07
$\text{SiCCl}_3\text{H}_3$	.11E-07	.39E-08	.98E-09	.27E-09	.87E-10	.32E-10	.14E-10	.89E-11	.71E-11
$\text{CClH}_3$	.39E-08	.54E-08	.54E-08	.59E-08	.76E-08	.10E-07	.14E-07	.19E-07	.20E-07
$\text{CCl}_2\text{H}_2$	.11E-14	.58E-14	.14E-13	.33E-13	.72E-13	.18E-12	.40E-12	.77E-12	.12E-11
$\text{CH}_3$	.21E-09	.10E-08	.34E-08	.11E-07	.34E-07	.10E-06	.29E-06	.68E-06	.13E-05
$\text{CH}_4$	.28E-02	.11E-02	.46E-03	.25E-03	.18E-03	.15E-03	.12E-03	.11E-03	.89E-04
$\text{C}_2\text{H}_2$	.16E-10	.22E-09	.15E-08	.10E-07	.75E-07	.53E-06	.32E-05	.15E-04	.41E-04
$\text{C}_2\text{H}_4$	.27E-08	.48E-08	.59E-08	.95E-08	.21E-07	.50E-07	.12E-06	.24E-06	.35E-06
Cl	.68E-10	.10E-08	.82E-08	.46E-07	.19E-06	.70E-06	.21E-05	.56E-05	.13E-04
$\text{Cl}_2$	.22E-13	.31E-12	.21E-11	.97E-11	.35E-10	.10E-09	.27E-09	.63E-09	.13E-08
ClH	.19E-01	.26E-01	.28E-01	.29E-01	.29E-01	.29E-01	.29E-01	.29E-01	.29E-01
$\text{H}_2$	.49E+00	.49E+00	.49E+00	.49E+00	.49E+00	.49E+00	.49E+00	.49E+00	.49E+00

System pressure : 300 Torr, input MTS fraction ; 0.01

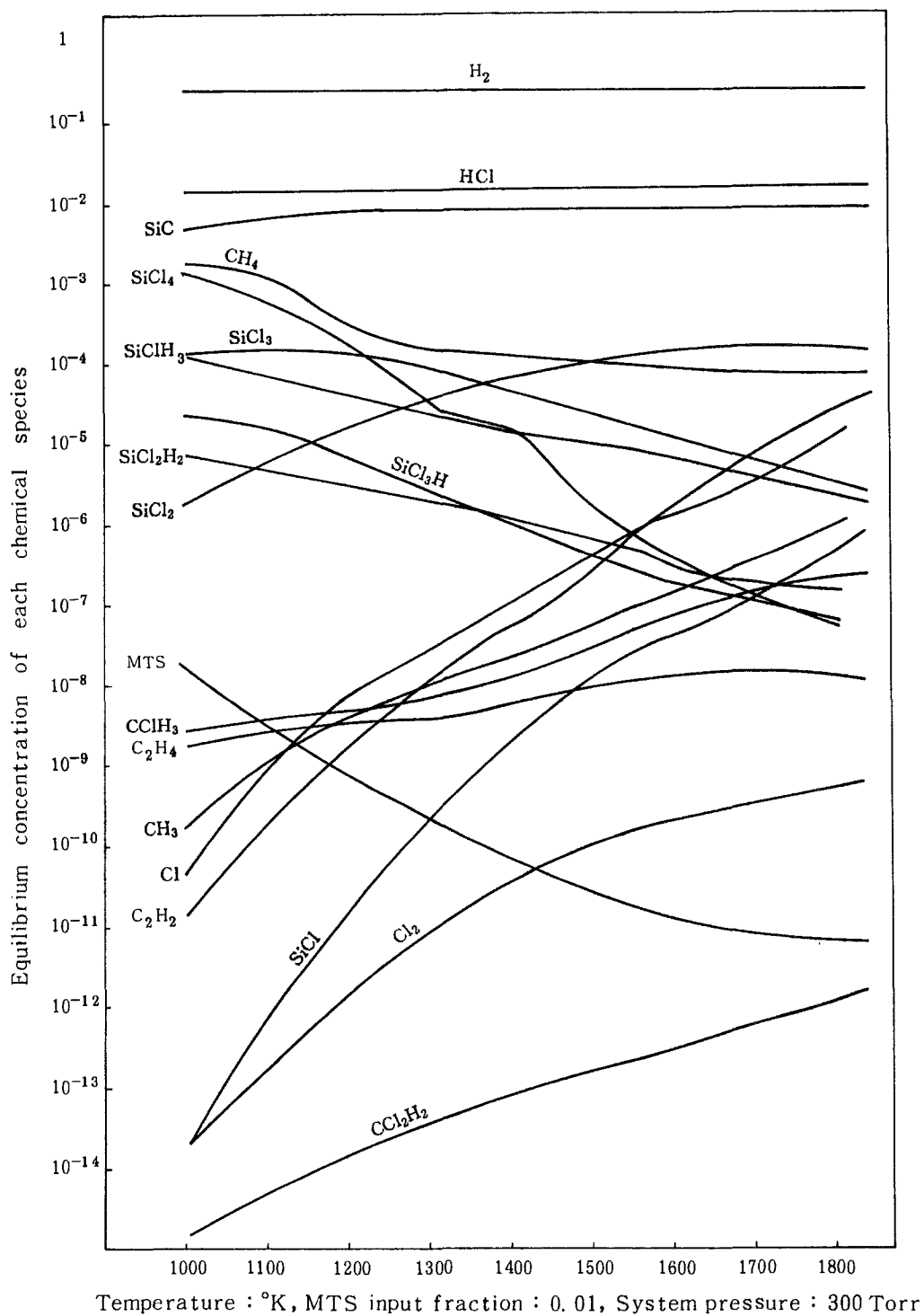


Fig.1. Equilibrium concentration of each chemical species at different temperature,

차이는 있으나 그 경향은 거의 일치한다고 볼 수 있다.

이상 Fischman의 계산결과<sup>4)</sup>와 Chin 등의 실험결과<sup>2)</sup>를 본 연구의 계산결과와 비교해 볼 때, 열역학적 계산이 화학증착실험전에 선행되면, 증착층을 분석해 보지 않아도 어떠한 phase가 안정하게 존재하는가를 예측할 수 있다고 생각된다. 따라서 본 연구에서 계산된 결과에 의하면 stoichiometric SiC, 즉, single phase  $\beta$ -SiC가 얻어 질 수 있는 온도조건은 1,500~1,700°k 사이의 온도임을 알 수 있다. 그러나 이와 같은 이론적 계산을 근거로 실제 증착층의 분석 실험은 앞으로 수행해야 할 과제라 생각된다.

다음 압력에 따르는 화학종들의 평형농도 변화를 알아보기 위해 계의 온도를 1,400°k, input 되는 반응기체인 MTS의 분율을 0.01로 고정시키고 계산한 결과를 Table 2와 Fig. 2에 나타

내었다. 이 결과에 의하면 고려한 압력구간에서 모든 화학종들의 평형농도가 거의 변화가 없으나 압력이 감소함에 따라 점점 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

이상 열역학적 계산의 결과를 요약해 보면 Si-C-H-Cl 계에서 가장 고려하여야 할 화학종 으로서는 Si source로써 SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiClH<sub>3</sub>, SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>H 등이며 C source로써 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>임을 알 수 있다. 또한 저온에서는 Si-source가 많이 존재하기 때문에 SiC의 excess Si이 존재하고 반면에 고온에서는 C source가 많이 존재하는 경향으로 보아 SiC와 excess C이 존재할 것으로 생각되며, stoichiometric SiC는 적당한 온도구간에서 얻어지리라 예상된다. 또한 압력이 감소함에 따라 모든 화학종들의 평형농도는 다소 감소함을 알 수 있다.

Table 2. Equilibrium concentration of each chemical species at different system pressure

CHEMICAL SPECIES	PRESSURE, Torr.					
	2 0 0	3 0 0	4 0 0	5 0 0	6 0 0	7 0 0
$\beta$ -SiC	.98E-02	.98E-02	.98E-02	.97E-02	.97E-02	.96E-02
SiCl	.30E-08	.28E-08	.26E-08	.25E-08	.24E-08	.23E-08
SiCl <sub>2</sub>	.72E-04	.82E-04	.89E-04	.95E-04	.99E-04	.10E-03
SiCl <sub>3</sub>	.40E-04	.56E-04	.70E-04	.83E-04	.95E-04	.11E-03
SiCl <sub>4</sub>	.56E-05	.94E-05	.14E-04	.18E-04	.22E-04	.29E-04
SiClH <sub>2</sub>	.16E-04	.27E-04	.39E-04	.53E-04	.66E-04	.89E-04
SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	.11E-05	.19E-05	.27E-05	.36E-05	.45E-05	.60E-05
SiCl <sub>3</sub> H	.98E-06	.17E-05	.24E-05	.32E-05	.39E-05	.53E-05
SiCl <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	.38E-10	.87E-10	.15E-09	.24E-09	.34E-09	.54E-09
CClH <sub>3</sub>	.59E-08	.76E-08	.92E-08	.11E-07	.12E-07	.15E-07
CCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	.53E-13	.72E-13	.94E-13	.11E-12	.12E-12	.15E-12
CH <sub>3</sub>	.32E-07	.34E-07	.36E-07	.37E-07	.39E-07	.41E-07
CH <sub>4</sub>	.14E-03	.18E-03	.22E-03	.25E-03	.29E-03	.35E-03
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	.98E-07	.75E-07	.63E-07	.55E-07	.49E-07	.44E-07
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	.18E-07	.20E-07	.23E-07	.25E-07	.27E-07	.31E-07
Cl	.24E-06	.19E-06	.17E-06	.15E-06	.14E-06	.12E-06
Cl <sub>2</sub>	.35E-10	.35E-10	.34E-10	.34E-10	.34E-10	.34E-10
ClH	.29E-01	.29E-01	.29E-01	.29E-01	.29E-01	.29E-01
H <sub>2</sub>	.49E+00	.49E+00	.49E+00	.49E+00	.49E+00	.49E+00

System temperature ; 1400°K, input MTS fraction ; 0.01

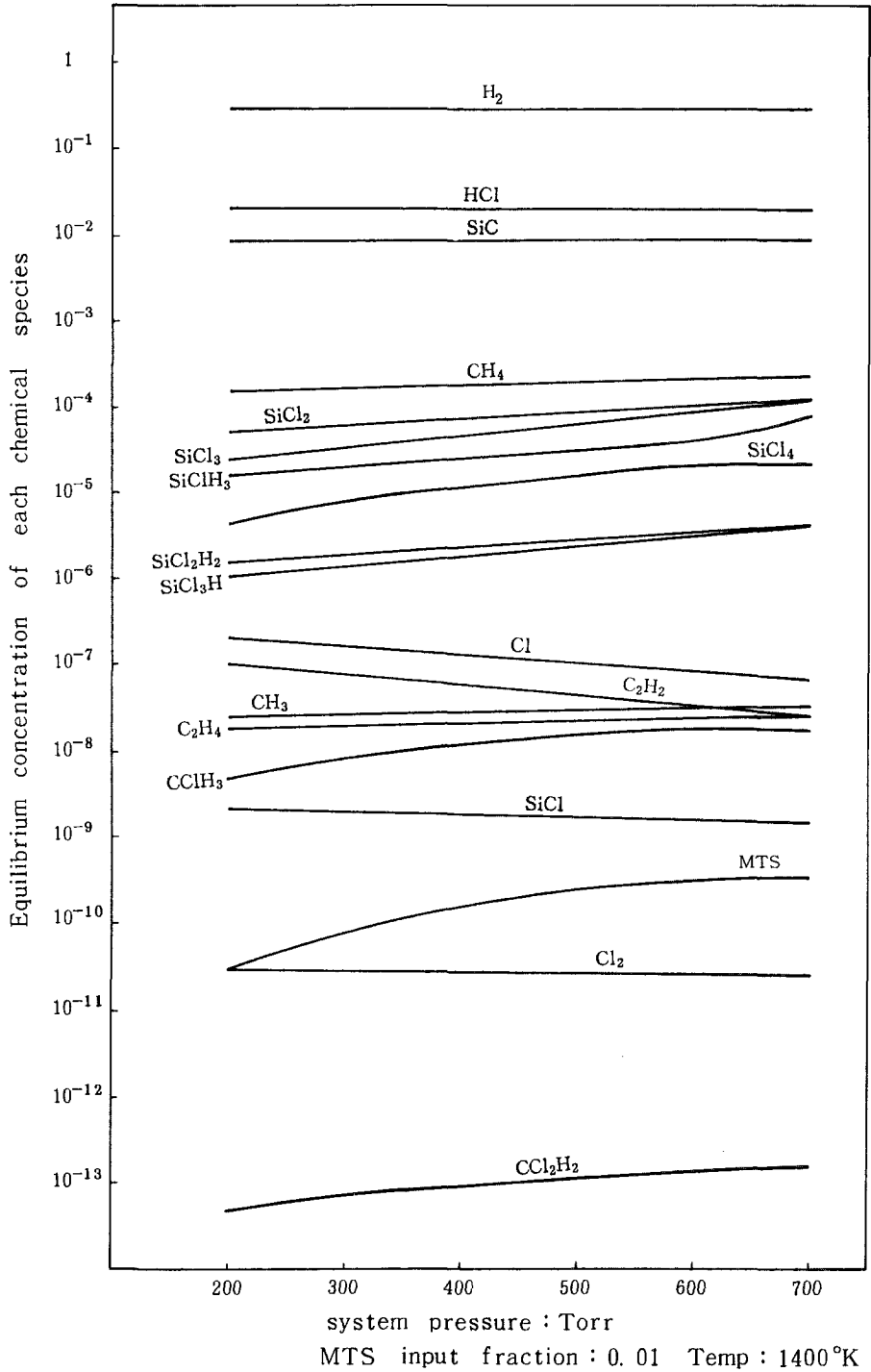


Fig.2. Equilibrium concentration of each chemical species at different pressure.

## IV. 결 론

Computer 를 이용하여 Si-C-H-Cl계인 MTS/ $H_2$  gas mixture 내에 존재할 수 있는 모든 화학종들을 고려하여 열역학적 계산을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 본 연구에서 고려할 수 있는 화학종은 18가지의 gas species 와 1가지의 condensed phase 인  $\beta$ -SiC 이다.

2. 18가지의 화학종중에서 가장 중요하게 고려하여야 할 것은 Si source 로써  $SiCl_2$ ,  $SiCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiClH_3$ ,  $SiCl_2H_2$ ,  $SiCl_3H$  등이며 C source 로써  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_3$  이다.

3. 저온에서는 Si source 가 많이 존재하고 고온에서는 C source 가 많이 존재하는 경향으로 보아 저온에서는 Si+SiC phase 가 안정하고 고온에서는 C+SiC phase 가 안정하며, 중간온도의 범위(1,500~1,700°K)에서 stoichiometric SiC 가 존재할 것으로 예상된다.

4. 압력이 감소함에 따라 모든 화학종들의 평형농도가 다소 감소된다.

## 후 기

본 연구의 computer 계산에 많은 협조를 해

준 어경훈군에게 감사를 드린다.

## 참 고 문 헌

1. M. J. Chappel, R. S. Millman, J. of Materials Science, 9, 1933(1974)
2. J. Chin, P.K. Gantzel and R.G. Hudson, Thin Solid Films, 40, 57(1977)
3. A. I. Kingon, L. J. Lutz, P. Liaw and R.F. Davis, J. Am. Ceram. Soc., 66 [8] 558 (1983)
4. G.S. Fischman, W.T. Petuskey, J. Am. Ceram. Soc., 68 [4] 185 (1985)
5. JANAF, Thermochemical Tables, NBS (1971)
6. G.S. Fischman, S.D. Brown, Materials Science and Engineering, 71, 295(1985)
7. G. Eriksson, Acta Chemical Scandinavia, 25, 2651 (1971)
8. W.B. White, S.M. Johnson and G.B. Danzig, J. Chem. Phys., 28, [5] 751 (1958)
9. Balzhiser, Samuels and Eliassen, Chemical Engineering Thermodynamics, Prentice Hall, London, Chap, 10, 11 (1972)
10. C.S. Park et al., J. Electrochem. Soc., 130, 1607 (1983)