

희석기체가 화학증착 탄화규소의 성장거동에 미치는 영향

최두진 · 김한수

연세대학교 세라믹공학과
(1996년 10월 23일 접수)

The Effect of Diluent Gases on the Growth Behavior of CVD SiC

Doo-Jin Choi and Han-Su Kim

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.
(Received October 23, 1996)

요 약

희석기체로써 Ar 및 H₂를 사용하여 MTS(CH₃SiCl₃)를 원료물질로 한 탄화규소막을 흑연 기판 위에 화학증착시켰다. 본 연구는 증착온도 1300°C, 총압력은 10 torr 및 MTS와 원료 운반기체의 총유량은 100 sccm으로 일정하게 한 상태에서, 각 희석기체의 첨가에 따른 성장거동의 변화를 고찰하고자 하였다. 증착속도는 희석기체와 상관없이 첨가량이 200 sccm일 때 최대값을 갖는 모양을 보였으나, Ar을 첨가할 때가 H₂에 비해 더 빠른 증착속도를 나타냈다. 이러한 증착속도 특성은 전체 증착속도가 물질전달 율속단계에 있을 때, 각 희석기체의 첨가에 따라 변화되는 경막 두께(boundary layer thickness) 및 원료물질 농도의 상관관계에 기인한다고 여겨졌다. 우선배향성은 Ar의 경우 모든 첨가량의 범위에서 (220)면으로 우선배향되었으나, H₂의 경우에는 200 sccm 이상에서 첨가량에 비례하여 (111)면으로 우선배향되는 경향을 보였다. 표면미세구조는 Ar을 첨가한 경우에 일정하게 facet구조를 유지하였으나, H₂의 경우에는 facet에서 평탄한(smooth) 구조로 변화되었다. 표면조도의 경우 첨가량이 늘어남에 따라 지속적으로 Ar에서는 증가하였지만, H₂에서는 감소하였다.

ABSTRACT

Silicon carbide films were chemically vapor deposited onto graphite substrates using MTS(CH₃SiCl₃) as a source and Ar or H₂ as a diluent gas. The experiments were performed at a fixed condition such as a deposition temperature of 1300°C, a total pressure of 10 torr, and a flow rate of 100 sccm for each MTS and carrier gas. The purpose of this study is to consider the variation of the growth behavior with the addition of each diluent gas. It is shown that the deposition rate leads to maximum value at 200 sccm addition irrespective of diluent gases and the deposition rate of Ar addition is faster than that of H₂ one. It seems that these characteristics of deposition rate are due to varying interrelationship between boundary layer thickness and the concentration of a source with each diluent gas addition, when overall deposition rate is controlled by mass transport kinetics. The preferred orientation of (220) plane was maintained for the whole range of Ar addition. However, above 200 sccm addition, especially that of (111) plane was more increased in proportion to H₂ addition. Surface morphologies of SiC films were the facet structures under Ar addition, but those were gradually changed from facet to smooth structures with H₂ addition. Surface roughness became higher in Ar, but it became lower in H₂ with increasing the amount of diluent gas.

Key words : SiC film, Chemical vapor deposition, Diluent gas, Boundary layer thickness

1. 서 론

화학증착(Chemical Vapor Deposition) 과정 중 외부에서 공급하는 물질은 크게 두가지 종류로 요약할 수 있다. 하나는 원료(source)이고, 나머지 하나는 원료와 반

응성이 거의 없는 것이 요구되는 기체로써, 이 기체는 이러한 원료를 반응관 내부로 운반해 주기위한 운반기체(carrier gas) 및 원료와 원료 운반기체로 이루어진 혼합물(mixture)을 적절한 농도로 유지시켜주기 위해 첨가하는 희석기체(diluent gas)이다.

일반적으로 탄화규소를 화학증착시킬 때 원료로는 HMDS(Hexamethyldisilane),¹⁾ Silane과 Ethylene,²⁾ DES(Diethylsilane),³⁾ MTS(Methyltrichlorosilane)⁴⁻⁶⁾와 같은 여러 물질들을 사용하고 있지만, 이 때 사용되는 희석기체 혹은 원료 운반기체로는 주로 수소(H₂)를 사용하고 있다. 그러나 실제 수소를 이용할 때에는 이 물질이 폭발성이라서 상당한 주의가 요구되며, 이에 따른 취급 및 보관상의 안전 문제가 대두되고 있다. 따라서 수소의 사용을 줄이고, 또한 이를 대체할 만한 비활성 기체가 요구되고 있으며, 최근들어 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.^{1-2, 5-7)} 그러나 이러한 연구들은 수소 및 비활성 기체를 비교하여 실험한 결과들이긴 하지만, TiCx, SiC, Graphite, Silicon과 같은 서로 다른 기판을 사용했기 때문에 증착저층을 일관되게 상호비교하기는 어렵다고 본다. 또한 대부분의 실험이 희석기체 자체보다는 원료의 첨가량이나 부분압을 변화시켜서 그 때에 나타나는 성장 특성을 고찰하였다.⁸⁻¹⁰⁾ 게다가 실제로 대체용 비활성 기체의 연구에 앞서 보다 근본적인 문제라 할 수 있는 성장 특성에 미치는 수소의 영향에 대한 연구는 아직까지 미흡하여왔다.

따라서 본 연구에서는 이러한 희석기체로써 수소의외에 대표적인 비활성기체인 아르곤(Ar)을 사용하여 첨가량에 따른 수소와 아르곤 각각의 성장거동을 연구하고자 한다. 우선 각각의 희석기체의 첨가에 따른 증착속도의 변화를 관찰하고, 이러한 특성이 나온 원인을 반응속도론적 관점에서 접근하고자 한다. 또한 이 때의 우선성장 방향과 미세구조를 분석하여 희석기체가 성장 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 한편 희석기체에 따른 표면조도의 변화도 고려하여, 성장 특성과의 연관성도 고려하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치 및 시편제조

본 실험에서 사용한 탄화규소 화학증착장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. Hot wall형의 수평반응관을 사용하였으며, 화학증착용 반응관은 알루미늄관과 입력기체의 분

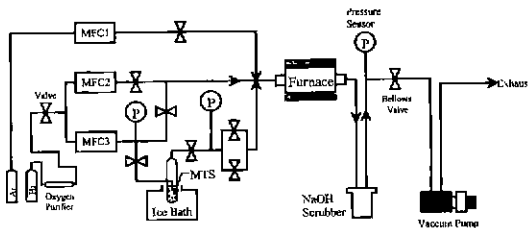


Fig. 1. Schematic diagram of the SiC chemical vapor deposition system.

해를 최대한 억제하고, 입력기체의 빠른 운반을 위하여 알루미늄관 내부에 설치된 mullite tube등으로 이루어진 이중관 구조를 갖고 있다. 탄화규소 화학증착용 기판으로는 계면에서 접착력(adhesion) 향상을 위해 탄화규소와 열팽창계수가 비슷한 등방성 흑연(Tokai Carbon Co., G347, Japan)을 사용하였고, 증착반응에 사용된 원료는 MTS(methyltrichlorosilane; CH₃SiCl₃, Janssen Chimica Co., Belgium)를 사용하였다. MTS의 유량조절은 bubbler의 온도를 0°C로 일정하게 유지한 후, bubbler pressure와 원료 운반기체인 H₂ 유량을 변화시켜가면서 수행하였다. 이 때 공급되는 기체의 유량은 MFC (mass flow controller, Tylan Co., U.S.A.)를 사용하여 제어하였다. 원료를 반응관 내부로 운반해주기위한 원료 운반기체(carrier gas)로 H₂를 사용하였고, 원료와 원료 운반기체로 이루어진 혼합물의 농도를 조절해주기위한 희석기체(diluent gas)로는 각각 H₂ 및 Ar을 사용하였다. 원료 운반기체로써의 H₂는 MFC3로, 또한 희석기체로써의 Ar 및 H₂는 각각 MFC1과 MFC2로 유량을 조절하였다. 증착온도는 이전에 보고된 논문¹¹⁾에서와 같이 기체흐름 방향으로의 온도 편차가 10°C 범위내에 존재하는 hot zone에서 증착위치를 설정하였을 때, 그 증착위치에서의 온도를 보정한 값이다. 보정한 증착온도까지 4.5°C/min으로 승온시켜 안정화시킨 후 증착실험을 수행하였고, 증착이 끝난 후에는 4°C/min으로 서냉시켰다. 반응관 내의 압력은 진공계이저를 이용하여 확인하였고, 반응관과 진공펌프 사이에 위치한 bellows valve를 사용하여 제어하였다.

본 실험의 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 특성 분석

희석기체인 Ar 및 H₂ 각각의 첨가량에 따른 증착층의 결정상을 해석하기위해 XRD (PW1820, Philips Co.)를 이용하였다. (단, 이 때 작업 조건은 N₁ filtered Cu K α radiation이다.) 이 때 증착층의 우선 배향성은 위에서 얻어진 각 결정면들의 X선 peak 강도를 아래의 texture coefficient(T.C.)식에 대입하여 구하였다.

$$T.C.(hkl) = \frac{I_{(hkl)}/I_{\alpha(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum [I_{(hkl)}/I_{\alpha(hkl)}]}$$

Table 1. Deposition Conditions

Deposition temperature	1300°C
Total pressure	10 torr
The flow rate of MTS	100 sccm
The flow rate of carrier gas [H ₂]	100 sccm
The flow rate of diluent gas [H ₂ or Ar]	0 - 600 sccm

증착층의 표면(surface)구조를 관찰하기위해 SEM (Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-2700)을 사용하였다. 표면 조도를 분석하기위해 표면 측정 장치 (Surftest SV-600, Mitutoyo)를 사용하였는데, R_a 값은 밑에 있는 식을 이용하여 구하였다(단, 이때 scan length는 50 μm 이다.).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |y| \cdot dx$$

증착속도는 흑연기판위에 증착되는 무게증가량을 기판의 단위면적당 단위시간으로 나눈 값으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착속도 및 경막 두께(boundary layer thickness)의 영향 고찰

Fig. 2는 회석기체인 H_2 및 Ar 각각의 첨가량을 0-600 sccm 범위에서 변화시킬 때의 증착속도 변화를 보여주고있다. 전체 첨가량의 범위에서 Ar의 경우가 H_2 와 비교하여 증착속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. 또한 회석기체와 관계없이 첨가량이 200 sccm일 때 최대값을 가진 증착속도 변화를 보이고 있다.

일반적으로 탄화규소를 화학증착하는 경우, 증착속도

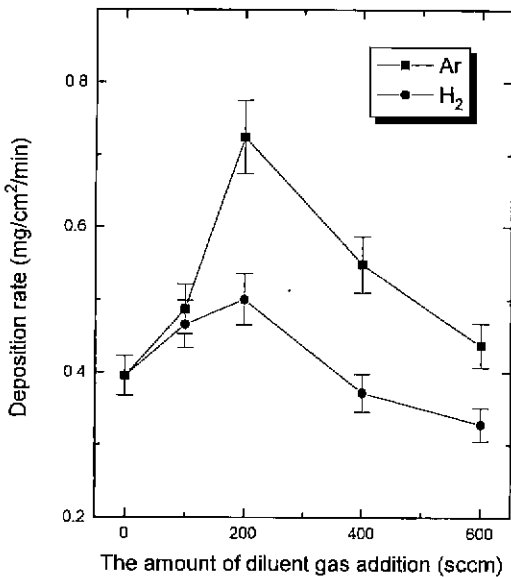


Fig. 2. The dependence of deposition rate on the addition of different diluent gases. (deposition conditions : $T_{\text{dep}}=1300^\circ\text{C}$, $P_{\text{tot}}=10$ torr, Flow rate of carrier gas=100 sccm, Flow rate of MTS=100 sccm)

는 원료물질의 농도에 선형(linear)관계를 유지하는 것으로 보고되고 있다.^{8,10)} 즉, 원료물질의 농도가 작아질수록 혹은 역으로 회석기체의 농도가 커질수록 증착속도는 직선적으로 감소한다. 본 실험에서는 이러한 일반적인 경우에 해당하는 직선적 감소가 아니라, 회석기체의 일정 첨가량에서 최대값을 갖는 증착저동을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 회석기체의 첨가가 원료물질의 농도를 감소시키는 것외에 총유량의 변화도 함께 발생시키기때문이라고 판단되었다. 이러한 증착저동을 해석하기위해 여러 방법 중 반응속도론적 접근 방법을 모색해 보았다.

우선 이전에 보고한 연구결과¹¹⁾를 근거로 하면, 본 연구의 모든 실험들이 상대적 고온인 1300°C 에서 일정하게 수행되었으며, 이 온도 영역에서는 전체증착속도가 물질전달 율속영역(mass transfer controlled region)에 해당하였다. 그러면 이 때 정상상태라는 가정하에서 물질전달 율속영역에서 중요성을 띠는 인자들을 고려해보면, 다음과 같이 기상확산계수, 경막두께, 원료물질의 중간화학반응종(intermediate species)으로의 분해정도 및 농도등으로 생각할 수 있다. 기상확산계수의 경우 주로 온도와 압력의 함수로 표현된다.¹²⁾ 본 실험의 경우 두 공정변수의 변화가 없기때문에 기상확산계수는 거의 일정하다고 여겨졌다.¹³⁾ 또한 원료물질인 MTS가 각각 H_2 분위기에서는 1025°C , Ar 분위기에서는 1170 K에서 완전분해가 발생한다고 하였다.^{14,15)} 따라서 본 실험의 증착온도인 1300°C 에서는 중간화학반응종으로의 분해정도가 각 회석기체에 따른 분위기의 차이에 상관없이 거의 일정하다고 사료되었다. 결국 본 실험조건에서는 경막두께 및 원료물질의 농도가 주된 변수로 작용하고, 위에서 말한 나머지 인자들은 거의 일정하다고 판단되었다. 또한 Evans등¹⁶⁾은 전체증착속도가 물질전달 율속영역에 의해 지배받는다는 조건에서, Si 기판위의 epitaxial layer를 성장시킬 때 경막 두께가 중요한 변수라고 제안하였다. 본 연구에서는 Ar, H_2 각각의 첨가에 따른 경막 두께의 변화를 알아보기위해 밑에 있는 식(1)을 이용하였다.^{12,17)}

$$\delta = \alpha \left[\frac{\eta \cdot x}{\rho \cdot v} \right] \quad (1)$$

여기에서, α =proportionality constant
 η =viscosity of the gas
 v =linear velocity of the gas
 ρ =density of the gas

단, 위에서 사용한 계산 조건은 증착온도 1300°C , 증착압력 10 torr, 원료기체인 MTS와 원료 운반기체인 H_2 의 유량은 100 sccm으로 고정시킨 상태에서 회석기체(diluent gas)로 각각 H_2 및 Ar를 사용할 때 그 유량을 0-600 sccm 변화시킨 것이다. 또한 η , π 의 값은

Table 2¹⁸⁾에 나오는 값을 기준으로하여 현재의 계산조건에 따른 영향을 고려하여 계산하였다.

Fig. 3은 위에서 구한 각각의 Ar 및 H₂ 첨가에 따라 변화되는 경막 두께의 계산값을 도식한 결과이다. 희석기체에 관계없이 첨가량이 200 sccm까지는 경막 두께가 급격하게 감소하다가, 200 sccm 이상에서는 그 감소폭이 현저하게 줄어드는 지수감소함수(exponential decay function)의 모양을 띄고 있다. 또한 Ar이 H₂에 비해 그 감소량이 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 경막 두께가 감소하는 것은 일정한 온도 및 압력하에서 희석기체의 첨가량이 늘어남에 따라 (1)식에서의 선속도(linear velocity)가 증가되는 데 기인한다. 또한 Ar이 H₂에 비해 경막 두께가 더 얇아지는 것은 것은 Table 2¹⁸⁾를 참고로 하여 설명할 수 있다. 즉, Ar이 H₂에 비해 밀도는

Table 2. Typical Values for Various Properties of Different Gases.¹⁸⁾ (conditions : T=1000°C, P=1 atm)

Gases Properties	H ₂	Ar
C _p (J/kg · K)	14990	520.5
κ (W/m K)	0.428	0.0427
ρ (kg/m ³)	0.0246	0.487
η (kg/m · s)	2.07 × 10 ⁻⁵	5.35 × 10 ⁻⁵

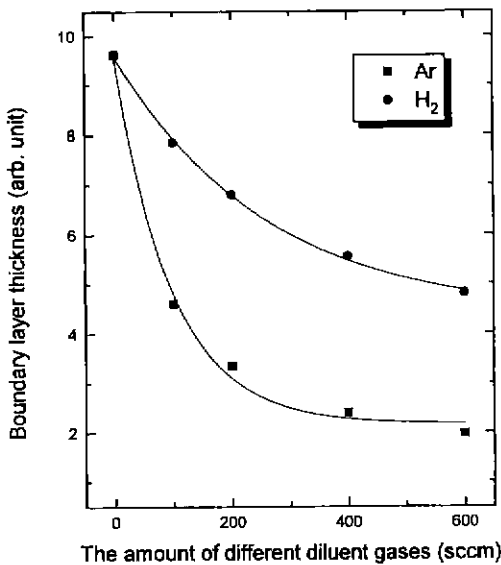


Fig. 3. The comparison of boundary layer thickness with the addition of different diluent gases. (deposition conditions : T_{dep}=1300°C, P_{int}=10 torr, Flow rate of carrier gas=100 sccm, Flow rate of MTS=100 sccm)

약 20배, 또한 점도는 약 2배 정도 크기 때문에 실제 경막 두께는 더 작아지는 결과를 초래한다.

결국 Fig. 2에서와 같이 증착속도가 Ar이 H₂에 비해 빠른 점과 희석기체와 관계없이 첨가량이 200 sccm일 때 최대값을 갖는 증착속도 거동은 위에서와 같은 경막 두께가 중요한 인자로 작용하였다고 사료된다. 우선, Ar이 H₂에 비해 더 빠른 증착속도를 나타내는 것은 본 실험의 경우 전체 증착속도가 물질 전달 율속단계에 해당한다는 점과 Ar이 H₂에 비해 경막이 얇아진다는 사실을 고려해야 한다. 전체 증착속도가 물질전달 율속단계인 경우 감소한 경막 두께만큼 경막을 통과하는 중간화학종들의 전달과정은 원활해지며, 따라서 증가된 화학종들의 flux만큼 실제 실험결과에서도 Ar이 H₂에 비해 증착속도가 크게 나타났다고 사료된다. 또한 200 sccm에서 최대값을 갖는 증착거동을 보이는 것은 다음과 같이 생각되었다. 대부분의 실험에서 원료물질의 농도가 감소할수록 증착속도는 거의 직선적으로 감소하였다. 그러나 본 실험의 경우 희석기체를 200 sccm 첨가했을 때 경막 두께가 급격하게 감소하므로, 경막 두께의 감소폭이 선형관계를 유지하는 원료물질 농도의 감소폭보다 훨씬 더 커지게되어 실제 증착속도는 희석기체를 첨가하지 않은 경우에 비해 오히려 증가하는 결과를 낳았다고 여겨졌다. 200 sccm의 첨가량 이상에서는 경막두께의 감소는 현저히 줄어들면,

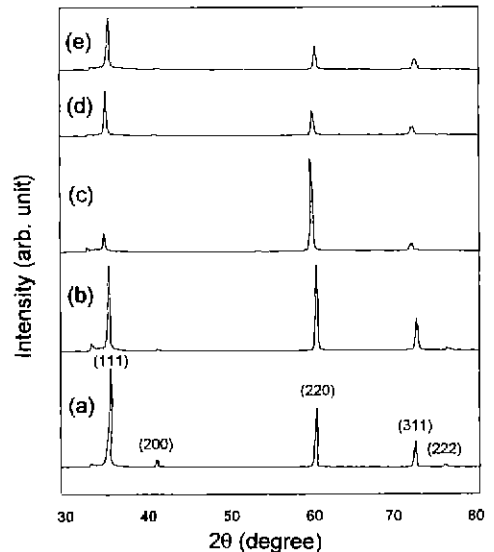


Fig. 4. The variation of XRD patterns of SiC films as a function of Ar addition. (deposition conditions : T_{dep}=1300°C, P_{int}=10 torr, Flow rate of carrier gas=100 sccm, Flow rate of MTS=100 sccm) (a) 0 sccm (b) 100 sccm (c) 200 sccm (d) 400 sccm (e) 600 sccm

원료물질의 농도에 따른 증착속도는 계속 직선적으로 감소하므로, 증착속도는 계속 감소하는 경향을 보였다고 사료된다. 따라서 전체 증착속도가 물질전달 유효영역에서 지배받을 때는 증착속도에 경막 두께가 중요한 인자로 작용한다고 판단되었다.

3.2. 결정성 및 우선배향성

Ar 및 H₂ 각각의 첨가에 따른 결정상의 확인을 위해 X선 회절 분석한 결과가 Fig. 4와 Fig. 5에 보여지고 있다. Fig. 4는 Ar을 0에서 600 sccm 범위에서 첨가한 것으로 모든 X선 peak가 β-SiC에 해당하는 (111), (220), (311), (200) 및 (222)면들이었다. 따라서 존재하는 주된 결정상은 cubic 구조의 β-SiC임을 알 수 있었다. 그런데 첨가량이 200 sccm인 조건에서는 β-SiC의 최대 peak인 (111)면의 X선 강도는 가장 약해지고, 오히려 (220)면의 강도가 크게 증가하는 것이 관찰된다. Fig. 5는 H₂를 0에서 600 sccm 범위까지 첨가한 것으로, 이것 역시 증착층을 주로 구성하는 결정상이 β-SiC라는 것을 확인할 수 있으나, 첨가량이 200 sccm 이상에서는 첨가량에 비례하여 (111)면의 X선 강도가 크게 증가하는 것이 관찰되었다.

Fig. 6 (a)와 (b)는 앞에서의 Ar 및 H₂ 각각의 첨가량에 따른 (111), (220) 및 (311)면들과의 우선배향성

관계를 좀 더 명확하게 파악하기 위해 T.C.(Texture coefficient)를 구한 것이다. Ar를 첨가하는 경우에 (220)면으로 우선배향되는 경향이 나타났으며, 특히 첨가량이 200 sccm일 때 (220)로 가장 많이 우선배향된 결과가 나왔다. 그리고 이와 같이 200 sccm에서 최대값을 갖는다는 사실은 Fig. 2에서의 첨가량에 대한

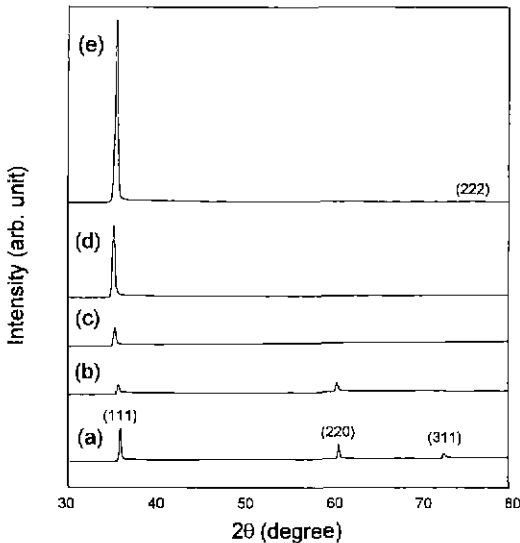


Fig. 5. The variation of XRD patterns of SiC films as a function of H₂ addition. (deposition conditions : T_{dep}=1300°C, P_{tot}=10 torr, Flw rate of carrier gas=100 sccm, Flow rate of MTS=100 sccm) (a) 0 sccm (b) 100 sccm (c) 200 sccm (d) 400 sccm (e) 600 sccm

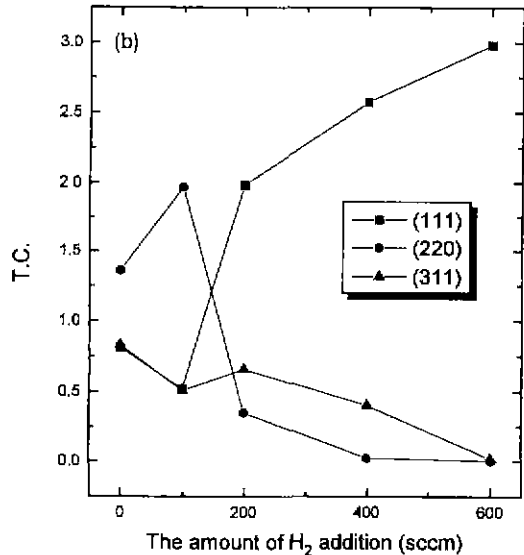
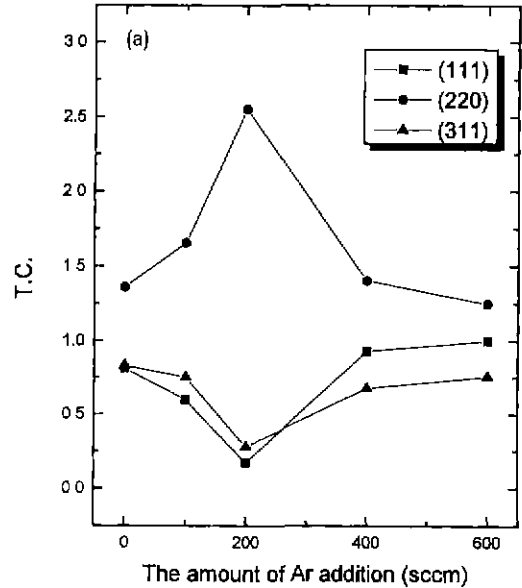


Fig. 6. The variation of texture coefficient with the addition of each diluent gas. (deposition conditions : T_{dep}=1300°C, P_{tot}=10 torr, Flow rate of carrier gas=100 sccm, Flow rate of MTS=100 sccm) (a) Ar addition (b) H₂ addition

증착속도와와의 관계때와 유사한 모습을 보이고 있다. 반면에 H_2 를 첨가하는 경우에는 첨가량이 100 sccm에서 (220)면으로 우선배향되었다가, 200 sccm 이상에서는 첨가량에 비례하여 (111)면으로서 우선배향이 발달하는 것을 알 수 있다.

일반적으로 증착과정을 통해 얻어진 막(film)들이 그 자체의 공정 특성으로인해 우선배향성을 띄게된다는 것은 널리 잘 알려져있다. 이러한 배향성이 띄게되는 현상을 Lee¹⁹⁾는 반응물 농도 및 온도에 따른 증착속도의 관점에서 설명하였다. 즉, 낮은 반응물 농도 및 온도에서는 낮은 증착속도만큼 증착층이 최소 표면에너지에 갖는 면으로 우선성장하려고 하지만, 일단 반응물 농도 및 온도의 증가 즉, 증착속도가 증가함에 따라 덜 안정한 표면에너지를 갖는 면으로 성장하려는 경향 때문에 우선배향성이 변화된다는 것이다. 따라서 FCC 결정구조를 갖는 박막의 경우 증착속도의 증가에 따라 최소 표면에너지면인 (111)면에서 덜 안정한 표면에너지면에 해당하는 (100)로 다시 최대 표면에너지면인 (110)면으로 배향성이 변화될 것이라고 주장하였다. 결국 FCC 결정구조를 갖는 탄화규소에서는 위의 가설을 적용해 보면, 상대적인 증착속도의 증가에 따라 그 배향성이 각각 (111)에서 (200)로 다시 (220)로 변화될 것으로 추론할 수 있다. 본 실험에서 위의 가설의 결과가 잘 나타나는 것이 Ar 첨가의 경우 Fig. 2에서의 최대 증착속도를 갖는 첨가량과 Fig. 6에서의 (220)면으로 최대로 우선배향되는 첨가량이 일치한다는 점과. 또한 Ar을 첨가한 경우의 증착속도가 H_2 에 비해 더 커진다는 점등에 있다. 따라서 Ar 첨가시 (220)면으로의 우선배향성이 우세하게 나타난 것은 H_2 에 비해 커지는 증착속도에 기인한다고 판단된다. 그러나 H_2 의 경우 100 sccm을 첨가했을 때 증착속도의 증가와 함께 (220)면으로의 우선배향성이 발달하지만, 최대 증착속도를 나타낸 200 sccm에서는 (220) 우선배향성이 급격하게 감소하고, (111)면으로의 우선배향성이 발달하는 현상이 관찰되었다. 이 현상이 나타난 원인에 대해 현재 연구가 진행되고 있다. 또한 그 첨가량이 200 sccm 이상에서 첨가량에 비례하여 (111)면으로 우선배향되는 경향은 여러 문헌^{1-3, 6-7)}에서 보고된 바와 일치하고 있지만, 아직까지 그 이유의 설명이 명확하지 않아서 연구가 진행되어야 할 부분이라고 생각한다.

3.3. 표면미세구조 및 표면조도

Fig. 7(a)와 (b)는 Ar 및 H_2 각각의 첨가에 따른 표면미세구조의 변화를 보여주는 SEM(Scanning Electron Microscopy) 사진이다. Ar을 첨가한 경우에는 첨가량에 관계없이 facet 구조가 계속 유지되는 데 반해, H_2 를 첨가할 때에는 첨가량이 400 sccm 이상일 때, 이러한 facet 구조

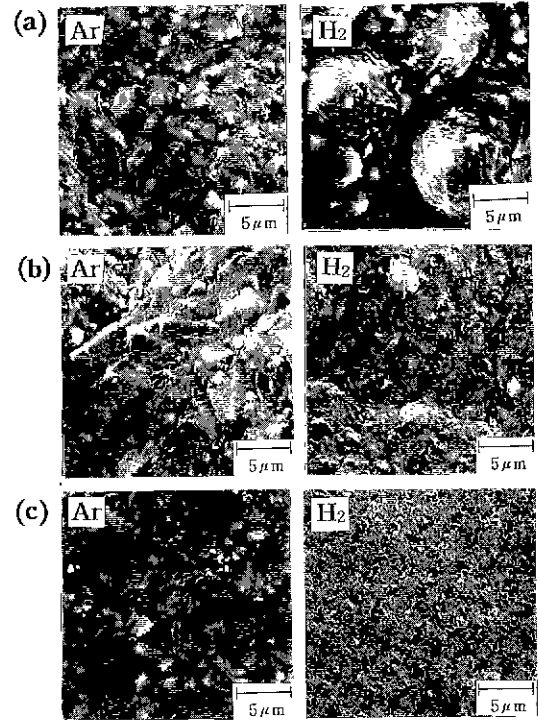


Fig. 7. Surface morphology of SiC films for each diluent gas as a function of additions. (deposition conditions : $T_{dep}=1300^{\circ}C$, $P_{tot}=10$ torr, Flow rate of carrier gas=100 sccm, Flow rate of MTS=100 sccm) (a) 200 sccm (b) 400 sccm (c) 600 sccm

는 사라지고 대신 평탄한(smooth) 구조를 갖는 표면 형상(surface morphology)이 발달하는 것이 관찰된다.

일반적으로 표면 형상은 증착층의 우선배향성과 밀접한 관계를 갖고있으며, 이에 대한 여러 보고가 있다. Kuo등²⁰⁾은 (111)면으로 우선 배향된 증착층의 표면 형상은 평탄한 모습을 갖는 데 반해, (220)면의 경우는 거친(rough) 모습을 띄게된다고 하였다. 또한 TiN 박막의 경우에도 $\langle 211 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ 등의 우선배향성 차이에 의해 각각 laminated twinned 결정립, multiply twinned 결정립, 열역학적 평형 결정립들의 다른 표면미세구조를 갖는다고 하였다.²¹⁾ 그 밖에 이전에 보고된 논문¹¹⁾에서도 facet 구조가 (220)면의 우선 배향성과 관련된다는 사실이 파악되었다. 따라서 Fig. 6에서의 우선배향성과 현재의 표면 형상은 서로 연관된다고 사료된다. 즉, Ar을 첨가한 경우 전체 첨가량의 범위에서 (220)면으로의 우선배향성이 facet 구조의 형성 및 지속적인 유지에 중요한 인자로 작용한다고 여겨졌다. 또한 H_2 의 경우에도 첨가량의 증가에 따라 (111)면으로의 우선배향성이

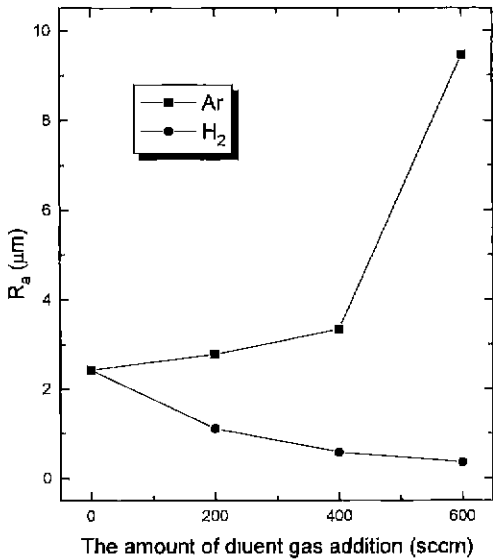


Fig. 8. Surface roughness obtained at the addition of different diluent gases. (deposition conditions : $T_{\text{dep}}=1300^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tor}}=10$ torr, Flow rate of carrier gas=100 sccm, Flow rate of MTS=100 sccm)

촉진되어 Ar 첨가때와는 달리 facet 구조는 사라지고, 대신 평탄한 표면형상이 형성된다고 생각되었다.

희석기체인 Ar 및 H₂의 첨가량에 따른 표면조도의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. Ar을 첨가함에 따라 R_a값은 계속 증가하는 데 반해, H₂는 첨가량이 늘어남에 따라 오히려 R_a값은 감소하여 600 sccm의 경우에는 0에 근접한 값을 갖게되었다. 일반적으로 R_a값에 영향을 줄 수 있는 인자로는 표면미세구조, 막두께, 우선배향성, 증착 방법등으로 요약할 수 있다.^{11,23)} 본 실험의 경우에 증착 속도(Fig. 2 참조)의 일정 첨가량에서의 최대값 즉, 희석기체 첨가량에 따른 증착두께의 명확한 차이가 존재해도 희석기체에 따라 지속적인 R_a값의 증가나 감소경향이 관찰되었다. 결국 표면조도에 작용하는 주요인자는 두께보다는 표면미세구조나 우선배향성이라고 판단된다. 따라서 Ar의 경우에는 (220)면의 우선배향성 및 facet 구조가 표면조도를 증가시켰으며, 반면에 H₂에 있어서는 첨가량이 늘어남에 따라 (111)면으로 우선배향되려는 경향과 이에 따른 facet에서 평탄한 표면구조로의 변화가 표면조도를 감소시켰다고 사료된다.

결국 Ar을 첨가한 경우에 상대적으로 빠른 증착속도, 우선배향성이 (220)로 유지된다는 점 그리고, facet 구조 및 표면조도의 증가등 모두가 서로 연관관계를 갖는다고 생각되었다. 또한 H₂를 첨가함에 따라 (111)면으로 우선배향되려는 경향과 facet에서 평탄한 표면구조

로의 변화 및 표면조도의 감소 역시 상호 긴밀한 관계를 유지한다고 판단되었다.

4. 결 론

화학증착법을 이용하여 탄화규소막의 Ar 및 H₂의 첨가량에 따른 영향을 연구한 본 논문의 결론은 다음과 같다.

희석기체의 차이 및 각 기체의 첨가량 변화는 증착거동에 큰 영향을 미쳤으며, 이에 따른 각기 다른 증착속도, 우선배향성 및 표면미세구조와 표면조도의 특성을 보였다. 우선, 증착속도는 전체 첨가량의 범위에서 Ar을 첨가할 때가 H₂에 비해 더 빨랐으며, 희석기체에 관계없이 첨가량이 200 sccm일 때 최대값을 갖는 증착거동을 나타내었다. 이와 같은 결과는 전체 증착속도가 물질전달 율속단계에 있을 때, 증착속도에 경막 두께가 중요한 역할을 한다고 사료되었다. 즉, Ar을 희석기체로 사용할 때가 H₂에 비해 증착속도가 큰 이유는 Ar 첨가시 H₂에 비해 경막 두께가 더 얇아지는 데 기인한다고 사료된다. 또한 희석기체에 관계없이 첨가량이 200 sccm일 때, 최대값을 갖는 증착속도 거동을 보이는 것은 경막 두께의 급격한 감소가 선형관계를 유지하는 원료물질의 농도의 감소폭보다 더 커져 실제 증착속도는 증가하는 경향을 보였다고 판단되었다. 200 sccm의 첨가량이상에서는 경막 두께의 감소는 현저히 줄어든 반면, 원료물질의 농도에 따른 증착속도는 계속 직선적으로 감소하므로, 증착속도는 계속 감소하는 경향을 보였다고 사료된다.

또한 Ar의 빠른 증착속도는 (220)로 우선배향되는 결과를 낳았으며, H₂는 그 첨가량이 200 sccm 이상에서 첨가량에 비해하여 (111)면으로 우선배향되려는 경향을 보였다. 이러한 Ar의 (220)면의 우선배향성은 facet 구조와 연관되어 표면조도를 증가시켰으며, 반면에 H₂의 첨가량 증가에 따른 (111)면으로의 우선배향되려는 경향은 표면형상을 facet구조에서 평탄한(smooth) 구조로 바꾸어 표면조도를 감소시키는 중요한 인자로 작용하였다.

감사의 글

본 논문은 과학재단의 핵심전문 연구비 지원(과제번호 : 961-0802-020-2)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Nordell, S. Nishino, J W Yang, C. Jacob and P. Pirouz, "Influence of H₂ Addition and Growth Tem-

- perature on CVD of SiC Using Hexamethyldisilane and Ar," *J. Electrochem Soc.*, **142**(2), 565-571 (1995).
2. G. B. Kruaval and J. D. Parsons, "Morphological Structure of Silicon Carbide Grown by Chemical Vapor Deposition on Titanium Carbide Using Silane and Ethylene," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(3), 765-770 (1994)
 3. Y. Avigal, M. Schieber and R. Levin, "The Growth of Hetero-Epitaxial SiC Films by Pyrolysis of Various Alkyl-Silicon Compounds," *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 188-192 (1974).
 4. F. Kobayashi, K. Ikawa and K. Iwamoto, "Formation of Carbon-Excess SiC from Pyrolysis of CH_3SiCl_3 ," *J. Cryst. Growth*, **28**, 395-396 (1975).
 5. M. S. Saidov, Kh. A. Shamuratov and M. A. Kadyrov, "Study of Growth Conditions of Silicon Carbide Epitaxial Layers," *J. Cryst. Growth*, **87**, 519-522 (1988).
 6. Seiji Motojima and Mitsutaka Hasegawa, "Chemical Vapor Deposition of SiC Layers from a Gas Mixture of $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2 (+\text{Ar})$, and effects of the Linear Velocity and Ar addition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**(5), 3763-3768 (1990).
 7. J. D. Parsons and G. B. Kruaval, "Morphological Structure of Silicon Carbide, Chemically Vapor Deposited on Titanium Carbide, Using Ethylene, Carbon Tetrachloride, and Silicon Tetrachloride," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(3), 771-777 (1994).
 8. R. Rodriguez-Clemente, A. Figueras, S. Garelik, B. Armas and C. Combescure, "Influence of Temperature and Tetramethylsilane Partial Pressure on the β -SiC Deposition by Cold Wall Chemical Vapor Deposition," *J. Cryst. Growth*, **125**, 533-542 (1992).
 9. B. J. Choi and D. R. Kim, "Growth of Silicon Carbide by Chemical Vapor Deposition," *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 860-862 (1991).
 10. 어경훈, 소명기, "화학증착된 실리콘 카바이드 박막의 속도론적 모델 및 기계적 성질에 미치는 반응가스 분압의 영향," 한국요업학회지, **28**(6), 429-436 (1991).
 11. 김한수, 최두진, 김동주, "화학증착 탄화규소에 의한 표면개질," 한국요업학회지, **33**(7), 761-770 (1996).
 12. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* Second Edition, pp. 402-410, Noyes Publications, 1994.
 13. F. C. Eversteyn, P. J. W. Severin, C. H. J. v. d. Brekel and H. L. Peek, "A Stagnant Layer Model for the Epitaxial Growth of Silicon from Silane in a Horizontal Reactor," *J. Electrochem. Soc.*, **117**(7), 925-931, (1970).
 14. A. Joseik and F. Langlais, "Residence-time Dependent kinetics of CVD Growth of SiC in the MTS/ H_2 System," *J. Cryst. Growth*, **160**, 253-260, (1996).
 15. S. Jonas and W. S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek, and C. Paluszkiwicz, "FTIR In Situ Studies of the Gas Phase Reactions in Chemical Vapor Deposition of SiC," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(7), 2357-2362, (1995).
 16. E. D. Evans and B. Subramaniam, "Extension of One-Dimensional Film Model for Chemical Vapor Deposition to Predict Selective Epitaxial Growth Rates," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(2), 589-594 (1991).
 17. Reid, Prausnitz and Poling, *The Properties of Gases and Liquids* 4th Edition, pp. 581-597, McGraw-Hill Inc., 1987.
 18. Gaskell, *An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering*, pp 613-620, Macmillan Publishing Company, 1992
 19. D. N. Lee, "A Model for Development of Orientation of Vapor Deposits," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4375-4378 (1989).
 20. D. H. Kuo, D. J. Cheng and W. J. Shyy, "The Effect of CH_4 on CVD β -SiC Growth," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(11), 3688-3692 (1990)
 21. H. E. Cheng and M. H. Hon, "Texture Formation in Titanium Nitride Films Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **79**(10), 8047-8053 (1996).
 22. M. Blouin, D. Guay, M. A. El Khakani, M. Chaker, S. Boily and A. Jean, "Atomic Force Microscopy Study of the Microroughness of SiC Thin Films," *Thin Solid Films*, **249**, 38-43 (1994).