

H₂, N₂ 희석기체에 따른 화학증착 탄화규소의 성장거동

이영진 · 왕채현 · 최두진 · 박지연* · 홍계원*

연세대학교 세라믹공학과

*한국원자력연구소

(1998년 5월 15일 접수)

The Effect of Diluent Gases of H₂ or N₂ on the Growth Behavior of CVD SiC

Young-Jin Lee, Chae-Hyun Wang, Doo-Jin Choi, Ji-Yeon Park* and Gye-Won Hong*

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received May 15, 1998)

요 약

MTS(CH₃SiCl₃)를 원료물질로 하고 희석기체로써 H₂ 및 N₂를 사용하여 탄화규소막을 흑연 기판 위에 저압화학 증착시켰다. 본 연구에서는 MTS와 원료 운반기체 각각의 총유량은 100 sccm, 희석기체의 첨가량은 300 sccm, 총 압력은 5 torr로 일정하게 유지하고 증착온도를 900°C에서 1350°C로 변화시키면서 각 증착온도에서 희석기체종의 변화에 따른 성장속도와 증착거동의 변화를 비교, 고찰하였다. 증착속도는 온도가 증가함에 따라 희석기체와 상관 없이 증가하는 경향을 나타내었다. 1300°C 이상의 고온과 1050°C 이하의 저온영역에서는 N₂를 첨가할 때가 H₂에 비해 더 빠른 증착속도를 나타내었고, 1100 ≤ T_{dep} ≤ 1250°C의 중온영역에서는 반대의 경향을 보였다. 이러한 증착 속도 특성은 각 온도의 변화에 따라 변화되는 경막 두께(boundary layer thickness) 및 과포화도에 기인한다고 여겨진다. 결정의 배향성은 N₂의 경우 1250°C 이상에서 β-SiC의 (111), (220), (311)면 배향을 보였으나, H₂의 경우에는 1150°C 이상에서 (111)면으로 우선배향되는 경향을 보였다. N₂를 첨가했을 경우 온도증가에 따라 polytype인 α-SiC상이 관찰되었다. 증착층의 표면미세구조는 두 희석기체 모두 온도가 증가함에 따라 반구형의 평탄한(smooth) 구조에서 거친 표면구조로 변화되었다.

ABSTRACT

Silicon carbide films have been grown onto graphite substrates by low pressure chemical vapor deposition using MTS(CH₃SiCl₃) as a source and H₂ or N₂ as a diluent gas. The experiments were performed at a fixed condition such as a flow rate of 100 sccm for each MTS and carrier gas, a flow rate of 300 sccm for diluent gas addition, and a total pressure of 5 torr. The effect of temperature ranged from 900°C to 1350°C and the alteration of diluent gas species on the growth rate and structure of deposits has been studied. The experimental results showed that the deposition rate increased with increasing deposition temperature irrespective of diluent gases. At both high temperature above 1300°C and low temperature below 1050°C regions, the deposition rate of N₂ addition is faster than that of H₂ one but at 1100 ≤ T_{dep} ≤ 1250°C, middle temperature range, the opposite result obtained. It seems that these differences of deposition rate might result from boundary layer thickness and the supersaturation variations at each deposition temperature. Texture of (111), (220) and (311) planes of β-SiC was maintained above 1250°C for N₂ addition, whereas (111) plane was preferably orientated above 1150°C for H₂ addition. In case of N₂ addition, α-SiC phase was observed with temperature increase. Surface morphology of SiC films were gradually changed from smooth structure to rough one with temperature increase for both diluent gas additions.

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

1. 서 론

화학증착(CVD)법을 이용한 탄화규소막은 고온 안정성과 우수한 내식성을 지니며 높은 기계적 강도로 인해 고온구조용 재료로 널리 이용되어 왔다. 최근에는 낮은 압력에서 탄화규소막을 얻는 저압화학증착법(LPCVD)이 개발되어 결함이 없이 균일한 조성의 박막을 얻는데 이용되고 있다.

LPCVD법에 이용되는 반응관은 수직반응관과 수평반응관이 주로 사용되는데, 수직반응관의 경우에는 원관형 susceptor의 가장자리와 중심에서의 경막의 두께차이가 발생하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 susceptor의 크기를 조절하거나 회전시키는 등의 방법을 이용하고 있다.¹⁾ 본 실험에 사용된 hot wall형 수평반응관은 반응관내 기상의 흐름과 함께 반응관의 outlet쪽으로 증착속도가 감소하는 반응을 고갈효과가 발생하는 문제점이 있다. 이러한 고갈효과를 억제하기 위해서 기상이 들어오는 방향으로 기관이 놓여진 susceptor를 기울여서 고갈효과를 억제하거나 반응기체 흐름방향으로 양의 온도구배를 인위적으로 가하는 방법이 제시되고 있다.^{2,3)}

화학증착에는 원료기체와 희석기체의 혼합기체가 사용되며, 탄화규소의 증착에 사용되는 원료기체는 전통적으로 silane이 사용되었으나 안정성의 이유로 근래에는 주로 DES(diethyl silane),⁴⁾ HMDS(hexamethyldisilane),^{5,6)} DTBS(ditertiarybutylsilane),⁷⁾ MTS(methyl trichlorosilane)⁸⁻¹⁵⁾ 등을 사용하고 있으며, 운반기체와 희석기체로는 수소(H₂)를 주로 사용하였다. 특히 MTS는 Si와 C의 화학양론적인 비가 1:1이기 때문에 이온조성에 가까운 탄화규소막을 얻을 수 있어서 널리 이용되고 있다. 희석기체는 수소의 안정성 문제가 대두되고 희석기체 변화에 따른 증착거동의 변화를 보거나 반도체 doping과 같은 특수한 목적으로 다른 기체종이 연구되어 왔다. H₂ 이외의 희석기체로는 CH₄,¹⁶⁾ PH₃,¹³⁾나 비활성기체인 아르곤(Ar),^{6,10)} 등이 있으나 이들은 각기 다른 기관을 사용했기 때문에 증착거동을 일관되게 상호 비교하기는 어렵고 특히 희석기체의 변화에 따른 증착거동의 변화를 비교하기 보다는 각각의 희석기체의 첨가량이나 부분압을 변화시켜 그때의 성장특성만을 보고하였다. 비활성 희석기체가 화학증착 탄화규소의 성장에 미치는 영향은 주로 수소와 아르곤의 비교가 있었으나 그 외의 비활성 화학종이 성장에 미치는 영향에 대한 연구는 아직까지 미흡하여 왔다.

따라서 본 연구에서는 이러한 희석기체로 대표적인 수소와 비활성 기체인 질소(N₂)를 사용하여 각각의 희석기체 분위기에서 증착위치와 증착온도의 변화에 따라

달라지는 반응물 고갈효과와 증착속도의 변화를 고찰하고 이러한 증착거동의 차이를 반응속도론적 관점에서 비교, 접근하고자 한다. 또한 분위기 변화 및 증착온도에 따른 증착층의 우선 성장 방향과 표면미세구조를 연계하여 희석기체가 성장특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치 및 시편준비

본 실험에서 사용한 탄화규소 화학증착장비는 hot wall형의 수평반응관을 사용하였으며 개략도는 Fig. 1과 같다. 화학증착용 반응관은 알루미늄관과 입력기체의 분해를 최대한 억제하고, 입력기체의 빠른 운반과 와류를 방지하기 위하여 알루미늄관 내부에 설치된 mullite tube 등으로 이루어진 이중관 구조를 갖고 있다. 탄화규소 화학증착용 흑연기판으로는 계면에서 접착력(adhesion) 향상을 위해 탄화규소와 열팽창계수가 비슷한 등방성 흑연(Tokai Carbon Co., G347, Japan)을 표면연마하여 사용하였다. 증착용 susceptor는 반응물 고갈효과를 완화시키기 위해 10.2° 기울인 탄소기판을 사용하였다. 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 변화시켜 가면서 수행하였다. 이때 공급되는 기체의 유량은 MFC(mass flow controller, Tylan Co., U.S.A.)를 사용하여 제어하였다. 원료를 반응관 내부로 운반해 주기 위한 원료 운반기체(carrier gas)로 H₂를 사용하였고, 원료와 원료 운반기체로 이루어진 혼합물의 농도를 조절해 주기 위한 희석기체(diluent gas)로는 각각 H₂ 및 N₂를 사용하였다. 원료 운반기체로써의 H₂는 MFC3로, 또한 희석기체로써의 N₂ 및 H₂는 각각 MFC1과 MFC2로 유량을 조절하였다. 증착온도는 기체흐름 방향으로의 온도 편차가 10°C

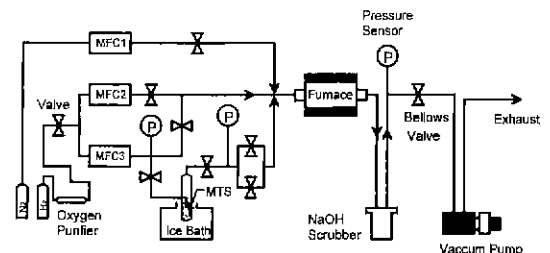


Fig. 1. Schematic diagram of the SiC chemical deposition system.

Table 1. Deposition Conditions for CVD-SiC Film

Deposition temperature	900~1350°C
Deposition time	1 hr
Total pressure	5 torr
Dilute gas/MTS ratio ((H ₂ , N ₂):H ₂ (carrier):MTS)	4 (3:1:1)
Total flow rate	500 sccm
Deposition site	D1~D3 (each site distance: 3.54 cm)
Mulite tube inlet으로부터 각각 D1, D2, D3까지 거리	D1: 14.8 cm (21.26 cm) D2: 18.3 cm (24.76 cm) D3: 21.8 cm (28.26 cm)

범위내에 존재하는 hot zone에서 증착위치를 설정하였을 때, 그 증착위치에서의 온도를 보정한 값을 사용했다. 시편의 증착위치는 반응관의 inlet에서 outlet쪽으로 D1, D2, D3의 순으로 명명하였다. 보정한 증착온도까지 4.5°C/min으로 승온시켜 안정화시킨 후 증착실험을 수행하였고, 증착이 끝난 후에는 4°C/min으로 서냉시켰다. 반응관 내의 압력은 진공계이지를 이용하여 확인하였고, 반응관과 진공펌프 사이에 위치한 bellows valve를 사용하여 제어하였다. Exhaust system은 탄화규소 증착 후 발생하는 부산물인 HCl를 중화시키기 위한 alkali trap과 여러 생성 기체가 흡입 및 배출되는 mechanical pump로 이루어져 있다.

본 실험의 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 특성 분석

회석기체인 Ar 및 H₂ 각각의 첨가량에 따른 증착층의 결정상을 해석하기 위해 XRD(D/max rint2000, Rigaku Co.)를 이용하였다(단, 이때 작업 조건은 K-beta filtered Cu K α radiation이다).

증착층의 표면구조를 관찰하기 위해 SEM(scanning electron microscopy, Hitachi S-2700)을 사용하였다.

증착속도는 흑연기판위에 증착되는 무게 증가량을 기판의 단위면적당 단위시간으로 나눈 값으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착속도 및 반응물 고갈효과(depletion effects of reactants)

Fig. 2와 3은 H₂와 N₂ 회석기체 분위기에서 증착위치가 D1 지점에서 D3 지점으로 달라질 때 온도의 변화에 따른 증착속도의 변화를 보여준다. D1에서 D3까지의 음의 기울기는 반응물 고갈효과의 정도를 나타내며 온

요업학회지

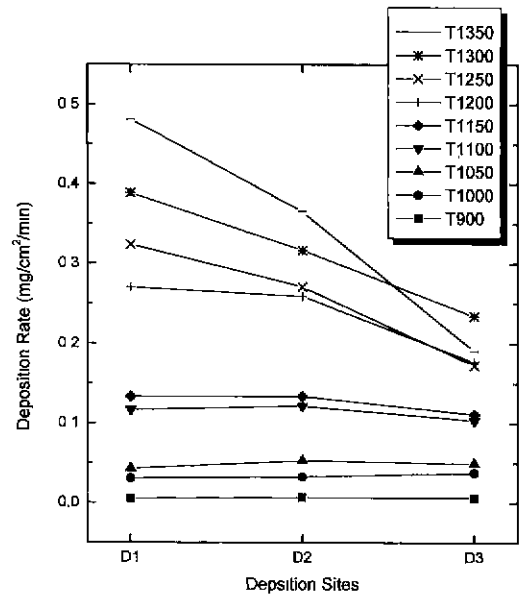


Fig. 2. The variation of deposition rate of SiC films with deposition temperature and deposition site ($P_{tot}=5$ torr, MTS:H₂=1:4).

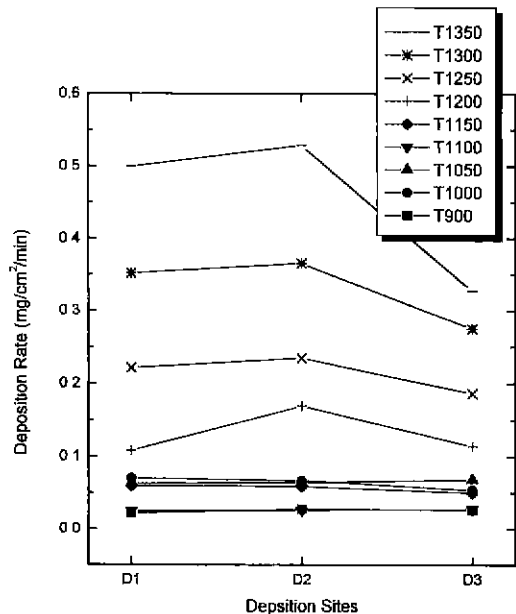


Fig. 3. The variation of deposition rate of SiC films with deposition temperature and deposition site ($P_{tot}=5$ torr, MTS:H₂:N₂=1:1:3).

도가 증가할수록 증착속도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. Fig. 2의 MTS-H₂ system에서는 1200°C 이상에서 반응물 고갈효과가 나타나고 있으며 온도증가에 따라

기울기가 점차 증가하는 것은 반응관의 outlet쪽으로 갈수록 증착속도가 감소하는 반응물 고갈효과의 심화현상을 나타내고 있다. MTS-H₂-N₂ system의 경우는 1200 °C 이상에서 D2와 D3 사이에서 고갈효과가 나타나지만 H₂ 희석기체의 경우와 비교해 온도증가에 따른 기울기의 정도가 작아지는 결과를 통해 D1에서 D3에 이를 때까지 반응물 고갈효과가 완화되었음을 알 수 있다.

원료기체가 고온의 반응관내에 주입되면 기판에 이르기 전에 이미 분해가 일어나고 반응기체의 흐름방향으로 반응물 고갈효과가 나타난다. 따라서 분해된 기상이 일정 압력에서 잔류하는 시간(residence time)이 증착속도에 영향을 미치며 잔류시간이 길수록 증착속도는 증가한다.¹⁵⁾ 기상의 잔류시간은 선속도에 의해 영향을 받는데, Table 2에서 보듯이 N₂는 H₂에 비해 10배 이상의 밀도를 가지므로 희석기체로 N₂가 첨가되면 기상의 선속도가 증가할 것이다. 비슷하게 희석기체로 비활성 기체인 Ar이 첨가됨에 따라 희석효과와 함께 기상의 선속도 증가와 경막두께가 감소하는 경향이 이미 보고된 바 있다.¹⁶⁾ 따라서 N₂ 희석기체를 첨가했을 경우, 선속도가 증가함에 따라 기상의 잔류 시간이 감소하고 이에 따라 반응물 고갈효과 감소가 나타나는 것으로 생각된다.

반응물 고갈효과에 영향을 미치는 다른 요인으로는 MTS의 반응성 중간분해물이 경막을 통해 전달되는 정도를 들 수 있다. 경막이란 기체의 선속도, 기상중들의 농도, 온도 등이 주요 기체흐름과 차이가 나는 기판 표면 근처의 지역을 의미한다.¹⁷⁾ 경막이 두꺼워질수록 경막을 통한 물질전달이 느려지고 따라서 반응속도는 물질전달에 의해 지배될 것이다. 저압화학증착법에서는 경막을 통한 물질전달 영역과 표면반응 영역에 의해 증착속도가 결정된다. 이러한 영역들 중 지배적 물속단계에 의해 전체 증착속도는 영향을 받기 때문에 증착속도에 영향을 미치는 기판 표면부근의 경막의 두께는 중요한 변수이다. 본 연구에서는 이러한 두께의 변화를 설명하기 위해 반응속도론적인 접근방법을 이용하였으며, 각각의 희석기체 분위기에서 증착온도를 변화시켰을 때 상대적인 경막의 두께 변화 δ 를 아래의 식 (1)을 통해 계산하였다.¹⁷⁾ 여기에 필요한 상수값은 Table 2에 나오는 값을 기준으로 하였다. 식 (1)에서 비례상수 a 와 거리 x 는 온도와 무관하게 일정한 값을 가지므로 계산의 편의상 임의의 값을 대입하였고, η 와 ρ 의 값은 증착온도의 영향을 고려하여 계산하였다.

$$\delta = a \left[\frac{\eta \cdot x}{\rho \cdot v} \right]^{1/2} \quad (1)$$

여기에서, a =proportionality constant

Table 2. Typical Values for Various Properties of Different Gases (conditions: Temp.=1000 K, Press.=1 atm)

Properties \ Gases	H ₂	N ₂
Heat capacity (C _p , J/kg·K)	14990	1168
Thermal conductivity (k, W/m·K)	0.428	0.0631
Density (ρ , kg/m ³)	0.0246	0.342
Viscosity (η , kg/m s)	2.07×10^{-5}	4.04×10^{-5}

η =viscosity of the gas
 v =linear velocity of the gas
 ρ =density of the gas

Fig. 4에서는 각 희석기체의 온도에 따른 경막 두께의 변화를 모사한 결과이다. 경막의 두께는 온도가 증가함에 따라 선형적으로 점차 증가하며, 희석기체로 H₂를 사용했을 때보다 N₂를 사용한 경우 경막의 두께가 더 작음을 알 수 있다. 본 결과로부터 H₂ 희석기체를 사용할 경우 물질전달 물속단계에 의해 더 많은 영향을 받을 것으로 예상되며, 반대로 경막의 두께가 작은 N₂ 희석기체의 경우는 표면반응 물속단계에 의해 더 큰 영향을 받을 것이라고 예측된다. 따라서 Fig. 3의 결과에서 나타나는 N₂ 희석기체에 의한 반응물 고갈효과 감소현상은 경막

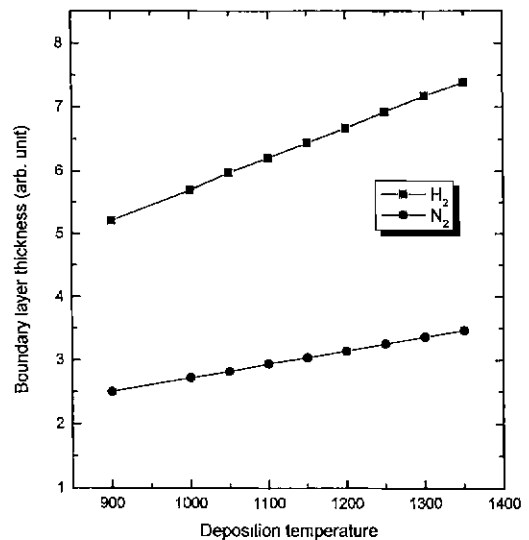


Fig. 4. The variation of boundary layer thickness with deposition temperature and different dilute gases (P_{tot}=5 torr, Flow rate of MTS=100 sccm, Flow rate of carrier gas (H₂)=100 sccm, Flow rate of dilute gas=300 sccm).

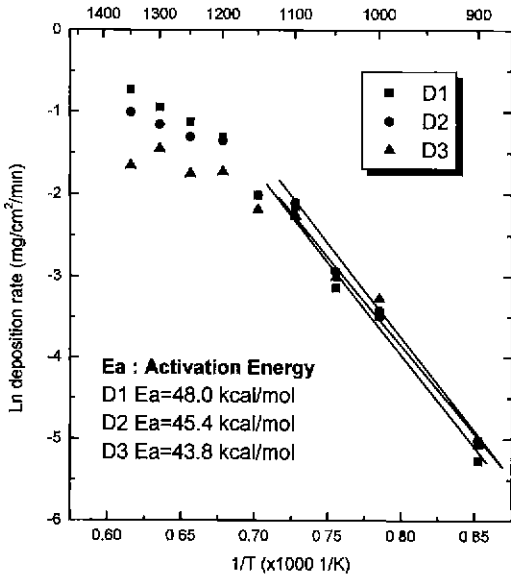


Fig. 5. Arrhenius plot of the deposition rate of SiC at various deposition sites ($P_{\text{tot}}=5$ torr, $\text{MTS}:\text{H}_2=1:4$).

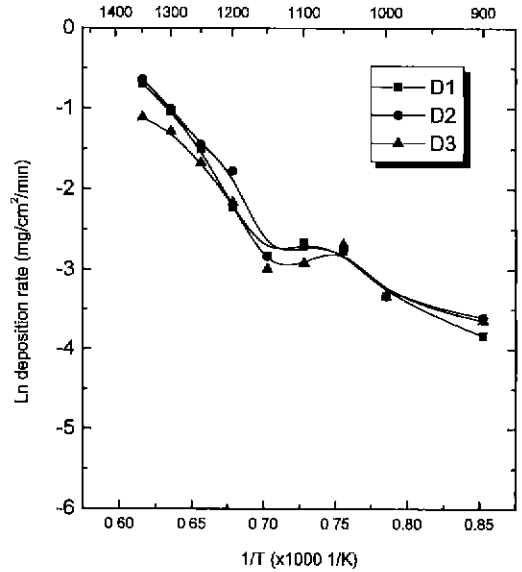


Fig. 6. Arrhenius plot of the deposition rate of SiC at various deposition sites ($P_{\text{tot}}=5$ torr, $\text{MTS}:\text{H}_2:\text{N}_2=1:1:3$).

두께의 감소로 인해 경막을 통한 물질전달이 원활해져 고갈효과를 보상하는 요인이 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 5는 $\text{MTS}-\text{H}_2$ system에서의 탄화규소 증착속도의 온도의존성을 Arrhenius plot한 그림으로, 1100°C 부근까지의 저온영역에서는 온도변화에 따른 증착속도의 변화가 크게 나타나고, 1200°C 이상의 온도에서는 온도증가가 증착속도에 대해 미치는 영향이 다소 적어진다. 그리고 증착위치에 따라 고온으로 갈수록 증착속도의 차이가 나타나고 있으나, $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 의 전이영역을 경계로 성장속도의 온도의존도를 나타내는 기울기가 현저히 변하는 비슷한 증착거동을 보이고 있다. 1200°C 이상에서 증착속도 기울기가 줄어드는 것으로 볼 때 고온영역은 경막을 통한 중간분해물의 확산이 증착속도를 지배하는 물질전달 지배영역이라 생각된다. 증착온도범위 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 의 저온영역에서 보여지는 겉보기 활성화 에너지는 증착위치에 따라 $43\sim 48$ kcal/mol 정도의 값을 나타내며, 1200°C 이상에서의 기울기와 비교해서 증착속도의 온도의존성이 높으므로 표면반응 지배영역으로 생각된다. 증착속도가 표면반응에 의해 지배될 때 겉보기 활성화 에너지 값은 다른 연구자들에 의해서도 보고되었지만 개별공정에서 적용되는 증착 변수의 차이 즉, 반응기의 기하학적 형태나 압력, 유량과 같은 공정변수에 의해 각기 다른 값을 보고하고 있다. $\text{DES}-\text{H}_2$ system에서 Grow 등⁴⁾은 (100) Si 웨이퍼 위에

β -SiC를 증착하는데 겉보기 활성화 에너지를 41 kcal/mol로, Loumagne 등⁸⁾은 $\text{MTS}-\text{H}_2$ system에서 활성화 에너지의 크기에 따라 두 가지 표면반응 영역으로 나누었고 중간온도 단계에서 $45.4(\pm 5)$ kcal/mol의 활성화 에너지값을 보고하였다.

Fig. 6은 $\text{MTS}-\text{H}_2-\text{N}_2$ system에서의 화학증착 탄화규소의 증착속도를 Arrhenius plot한 결과이다. $1150\sim 1350^\circ\text{C}$ 의 고온에서 H_2 를 희석기체로 한 경우와 비교할 때 증착속도의 온도의존성이 커지는 현상을 나타내고 있다. 이는 Fig. 4에서 보듯이 N_2 희석기체를 사용했을 때 H_2 희석기체에 비해 경막의 두께가 감소하였으며, 이로 인하여 경막을 통한 물질 전달이 원활해져 증착속도가 빨라졌기 때문으로 생각된다. N_2 희석기체 1150°C 이상에서 보이는 겉보기 활성화 에너지 값은 $43\sim 50$ kcal/mol이며, 이는 H_2 희석기체의 표면반응 지배영역에서 보이는 겉보기 활성화 에너지값보다 더 크다. 이러한 결과로 미루어 고온의 N_2 분위기에서는 H_2 분위기의 고온에서 보이는 반응속도의 물질전달 의존성은 매우 적은 것으로 생각된다. N_2 희석기체의 경우 1150°C 이하의 저온에서는 H_2 를 희석기체로 사용했을 때보다 기울기가 감소하므로 증착속도의 온도의존성이 더 작은 것을 확인할 수 있었다. 각각의 희석기체를 사용하였을 때 증착속도의 차이를 보기 위해 D1, D2, D3에서 구해진 증착속도의 평균치를 Fig. 7에서 온도의 변화에 따라 비교하였다.

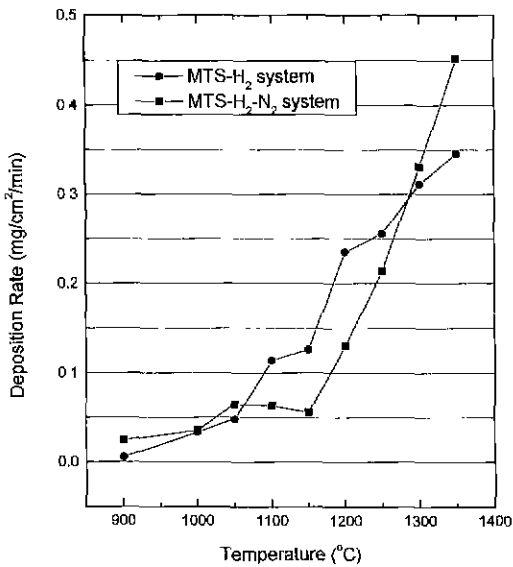


Fig. 7. Growth rate comparison with different diluent gas and deposition temperature ($P_{tot}=5$ torr, Flow rate of MTS=100 sccm, Flow rate of carrier gas (H_2)=100 sccm, Flow rate of dilute gas=300 sccm).

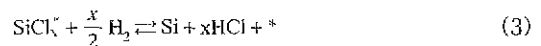
900~1050°C의 저온영역에서는 H₂ 희석기체에 비해 N₂ 희석기체의 증착속도가 상대적으로 더 큰 것을 알 수 있다. 이러한 증착속도의 차이는 파포화도가 핵생성에 미치는 영향 때문으로 생각된다. Lespiaux 등¹⁸⁾에 의하면 파포화도 γ 는 아래의 식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$\gamma = \frac{P_{CH_4} P_{SiCl_4}}{P_{H_2} P_{HCl}^2} K_{F(T)} - 1 \quad (2)$$

여기서, $K_{F(T)}$ 는 평형상수이며 P_{CH_4} , P_{SiCl_4} , P_{H_2} , P_{HCl}^2 는 기판표면 근처에서의 분압들이다. 앞에서 말했듯이 저온영역에서 증착속도가 표면반응에 의해 지배될 때 표면에서의 핵생성과 핵성장인 반응속도를 지배한다고 할 수 있다. 일반적으로 MTS와 희석기체를 사용하여 탄화규소를 증착하는 경우 여러 가지 반응단계를 통해 일어난다. 첫 번째 단계로 MTS가 분해되어 규소함유 중간 화학종과 탄소함유 중간화학종, 그리고 부산물로 기상 분해가 발생한다. 둘째, 이러한 부산물들의 표면 흡착이 일어난다. 셋째, 흡착된 화학종들의 화학 반응을 통해 탄화규소를 형성한다. MTS의 탄소 및 규소함유 중간분해물 중 $CH_x(1 \leq x \leq 4)$, $SiCl_y(1 \leq y \leq 4)$ 를 SiC증착에 가장 주요한 반응성 기체로 보고 있으며 증착 온도가 증가할수록 중간화학종으로의 분해가 촉진되어 반응생성 중간화학종과 부산물의 농도가 증가하게 된다. 이 결과 반응부산물로 HCl의 생성이 뒤따른다.^{8,19)} 이러한 중간분

해물과 반응부산물의 분해정도에 따라 분압의 차이가 나타나고 파포화도는 이러한 분압의 상대적 비에 강한 의존성을 보인다. 즉 저온($T < 1150^\circ C$)에서 H₂ 희석기체의 양이 증가하고, 증착온도가 증가하며, 그리고 경박막 앞에서 반응표면에 가까워질수록 HCl의 분압 증가에 의해 파포화도는 떨어진다.^{18,19)} 따라서 N₂ 희석기체를 사용한 경우에 H₂/MTS의 상대적 분압비가 적어지므로 파포화도가 증가하게 되고 이에 따라 저온영역에서 증착속도가 증가했으리라 생각된다.

1100~1250°C의 증온영역에서는 MTS-H₂ system의 증착속도가 MTS-H₂-N₂ system보다 더 커지는 경향을 보인다. N₂ 희석기체의 경우는 1150°C에서 다소간의 증착속도 감소효과도 보인다. 이는 중간반응 부산물인 HCl의 표면반응 방해효과로 인한 것으로 추정되며, HCl의 경우 표면에 대한 강한 화학적 친화도로 인해 탄화규소의 증착을 방해한다는 보고가 있다.^{8,19)} 탄화규소의 증착에 필요한 Si와 C의 화학흡착은 규소함유 화학종과 탄소함유 화학종들에 의해 서로 독립적으로 일어난다. Si-Cl, C-H의 결합에너지가 C-Cl, Si-H의 결합에너지보다 더 크므로²⁰⁾ SiC 표면에서는 주로 표면 Si 원자와 Cl원자, 표면 C원자와 H원자의 결합이 이루어질 것이다. 이렇게 표면에 덮여 있는 HCl의 탈착반응 즉, H를 대신하여 SiCl₄, Cl을 대신하여 CH₄가 흡착되어 Si-C 결합이 생성되는 반응 기구가 반복되면서 탄화규소의 증착이 이루어진다. 반응 표면에 화학흡착된 SiCl_x(1 ≤ x ≤ 3)과 H₂가 반응하여 Si와 xHCl이 생성될 때 HCl의 양이 증가하게 되고 N₂ 희석기체를 사용했을 경우에는 상대적으로 적은 H₂의 분압에 의해 반응은 역반응으로 흐르게 되고 결과적으로 증착속도의 감소를 야기시킨다. 이러한 HCl에 의한 반응속도 감소효과를 식 (3)에 나타내었다.¹⁹⁾



여기서 SiCl_x^{*}는 SiCl_x의 흡착된 상태를 나타내며 *는 흡착 가능한 자유 표면 site이다. MTS-H₂ system에서 H₂의 분압이 일정할 때 MTS의 분압이 높아지면 반응성 중간 화학종인 CH₄와 SiCl₃기(radical)의 분압과 HCl의 농도가 증가하여, HCl의 반응방해 효과로 인해 1000°C 부근의 물질전달과 표면반응의 전이온도에서 반응속도가 감소한다고 하였다.^{8,19)} 본 연구에서도 N₂ 희석기체를 사용했을 경우 P_{MTS}/P_{H_2} 의 비가 H₂ 희석기체에 비해 높아지므로, 분해 생성 HCl의 농도가 증가하고 이는 증착속도 감소의 또 다른 요인으로 생각된다. 그러나 온도가 증가함에 따라 유입된 MTS의 분해가 충분해지면서 HCl의 생성도 저하되어 반응방해 효과도 감소하는 것으로 생각된다.²¹⁾

온도증가에 따른 HCl의 반응방해 감소는 1300°C 이상의 고온에서 N₂ 희석기체가 H₂ 희석기체에 비해 증착속도가 빨라지는 것에서도 알 수 있다. N₂ 분위기에서는 H₂ 분위기에 비해 경막의 두께가 절반이하로 작고, 앞서 보여준 고온에서의 결보기 활성화 에너지값에 미루어 볼 때 전체 반응속도는 표면반응에 의해 지배되는 것으로 생각된다. 고온에서 N₂ 희석기체를 사용했을 때 D1 증착위치에 비해 상대적으로 hot zone인 D2 증착위치에서의 증착속도 증가도 반응속도의 온도의존성을 뒷받침해 준다. 따라서 고온영역에서는 과포화도나 HCl이 성장에 미치는 영향은 감소하고 반응온도에 따른 기상 분해정도, 경막의 두께등이 증착속도에 영향을 미친다고 할 수 있다.

3.2. 결정성 및 우선 배향성

Fig. 8과 9는 각각의 희석기체를 사용했을 때 증착위치 D2에서 온도변화에 따른 증착층의 결정성 및 우선 배향성을 알아보기 위한 XRD 분석 결과이다. 본 논문에 보고하지 않은 증착위치 D1과 D3에서도 각각 유사한 경향을 보였다. MTS-H₂ system에서는 1250°C까지 온도가 증가할수록 β-SiC(111)면 peak의 강도가 점차

증가하다가 1300과 1350°C에서는 다소 감소한 경향을 보였으나 1200°C 이상에서 (111)면의 우선 배향성을 보였다. 1300°C 이상에서는 (220), (311)면 peak들이 다른 온도범위에 비해 상대적으로 약간 커진 것을 알 수 있다. Lee²³⁾의 모델에 따르면 FCC 결정구조인 SiC의 경우 저온에서 고온으로 갈수록 증착속도의 증가와 함께 표면에너지가 커지는 (111) → (100) → (110)면으로 우선 성장하려는 경향을 갖게 된다. Fig. 8에서 보이는 결정면들의 변화는 Fig. 7의 H₂ 희석기체 분위기에서 증착속도 증가에 따른 것으로 생각된다.

MTS-H₂-N₂ system에서는 1200°C까지는 비정질상을 보이며 1250°C 이상에서 β-SiC의 (111), (220), (311)면 배향특성을 보였으나, 온도가 증가함에 따라 (111)면의 배향과 poly-type인 α-SiC가 발달하는 것이 관찰되었다. Chn 등²⁴⁾은 MTS-H₂ system에서 증착 온도범위 1150~1600°C, 총압력 65~500 torr에서 CVD SiC의 우선 배향성이 α-SiC가 상호증착(co-deposition)되면서 (220)에서 (111)면으로 바뀐다고 보고하였는데, 본 실험에서도 1250°C 이상에서는 α-SiC peak과 (111)면의 배향성이 커지는 경향을 관찰할 수 있었다. 탄화규소를

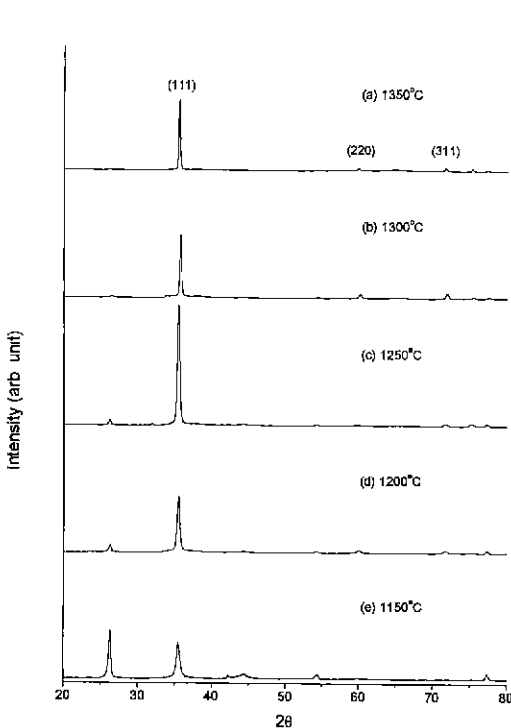


Fig. 8. XRD patterns of SiC films deposited at various temperatures ($P_{\text{tot}}=5$ torr, MTS:H₂=1:4, D₂ site). (a) 1350°C, (b) 1300°C, (c) 1250°C, (d) 1200°C and (e) 1150°C.

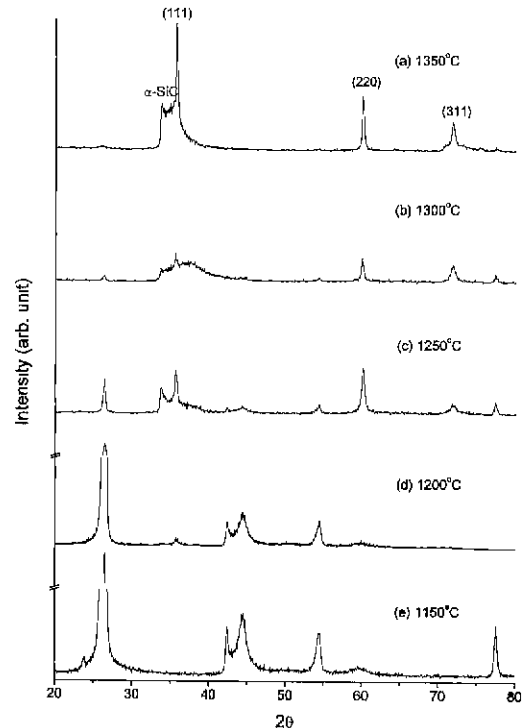


Fig. 9. XRD patterns of SiC films deposited at various temperatures ($P_{\text{tot}}=5$ torr, MTS:H₂:N₂=1:1:3, D₂ site). (a) 1350°C, (b) 1300°C, (c) 1250°C, (d) 1200°C and (e) 1150°C.

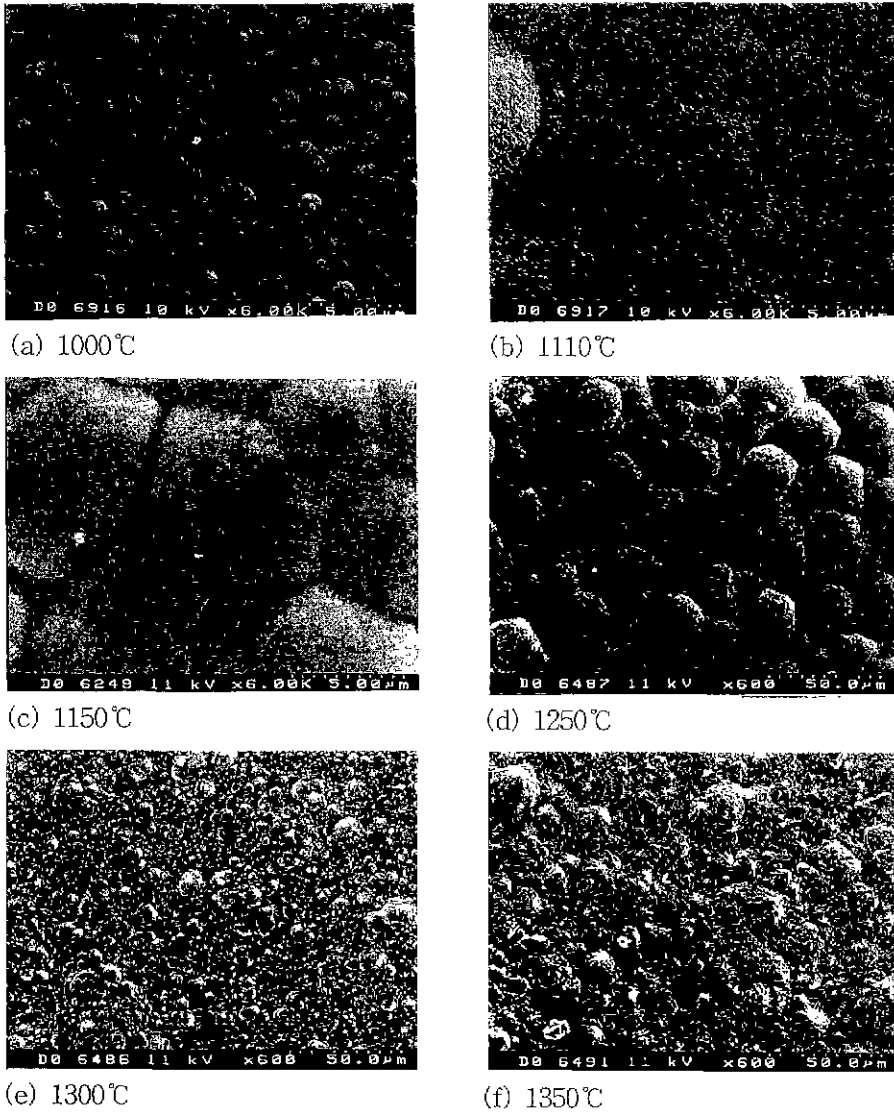


Fig. 10. Scanning electron micrographs of SiC films deposited at various temperatures. ($P_{tot}=5$ torr, MTS:H₂=1:4, D₂ site). (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C, (d) 1250°C, (e) 1300°C and (f) 1350°C.

화학증착시킬 때 관찰되는 α -SiC의 생성에 대해서는 몇몇 보고들이 제시되었으나 희석기체의 변화에 따른 명확한 생성기구에 대해서는 보고된 바가 없다. Saidov 등²⁴⁾은 반응에 참여하지 못한 탄소함유 중간 화학종의 형태를 한 기상내 과다 탄소의 증가로 인해 α -SiC가 형성된다고 하였다. 결국 희석기체로 N₂를 사용했을 때 나타나는 α -SiC상의 형성과 (111)면의 배향성 증가는 기판 위의 탄소 함유 중간화학종들의 농도가 증가되어 나타나는 것으로 생각된다.²⁴⁾ 온도가 증가함에 따라 MTS에 의한 기상의 파괴도가 감소하고 탄소 원자와 수소의 반응이 증가하여 CH_{4(g)}의 생성이 촉진될 것이다. Kuo

등¹⁶⁾은 β -SiC를 증착하는데 있어서 CH₄의 효과를 설명하면서 CH₄의 첨가량이 증가할수록 표면 미세구조가 잎사귀 모양(leaf-like)이나 육방정계 구조(hexagonal structure)로 변하면서 (220) texture가 감소하고 (111) texture가 증가한다고 보고하였다. Fig. 9에서 보여진 α -SiC의 polytype은 육방정계(2H) 탄화규소로 보여지며, N₂ 희석기체의 경우 결정의 다결정적 배향성은 α -SiC와 탄소함유 중간화학종의 과잉공급에 따른 (111)면의 성장과 연관이 있는 것으로 생각된다.

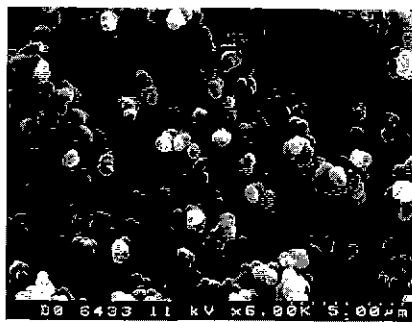
3.3. 표면 형상

Fig. 10과 11은 H_2 와 N_2 희석기체를 사용했을 때 온도에 따른 증착층의 표면형상을 보여주는 SEM 표면미세구조이다. H_2 희석기체의 경우 1000°C에서 반구형의 핵이 조밀하게 생성되었으며 N_2 희석기체의 경우 구형의 핵들로 이루어져 있으나 H_2 에 비해 덜 조밀한 구조를 나타낸다. 그러나 H_2 , N_2 두 경우 모두 온도가 증가할수록 결정립의 크기가 점차 증가하지만 1350°C에서 MTS- H_2 - N_2 system에서는 잎사귀(leaf-like) 형상을 증착형태를 보였고 MTS- H_2 system에서는 1300°C보다 잘 발달된 facet 구조로 증착이 이루어 졌다.

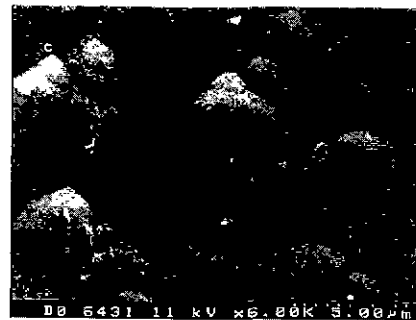
일반적인 표면형상의 증착온도와 증착기구에 대한 의

존성에 대한 보고에 따르면 저온의 표면 반응 지배영역에서는 미세한 결정립(grain)이 생성되고 고온의 물질 전달 지배영역에서는 더 큰 결정립 크기를 지닌 columnar나 facet 구조로 변하는 것으로 알려져 있다.^{12,19,24,25)} 저온으로 갈수록 과포화도가 증가하게 되고 이에 따라 핵생성 속도와 포화 핵밀도가 증가하고 평균 포화 핵크기는 감소한다. 이에 따라 저온에서는 상대적으로 작은 구형을 한 조밀한 핵생성 영역이라 할 수 있고, 고온으로 갈수록 결정립 성장 영역으로 바뀌었다.

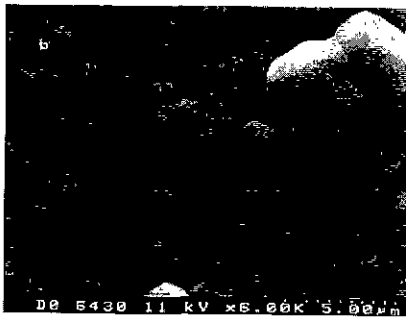
앞서 Fig. 7에서 보여준 저온영역에서는 과포화도가 증착속도에 영향을 미친다고 하였고 이러한 결과는 본



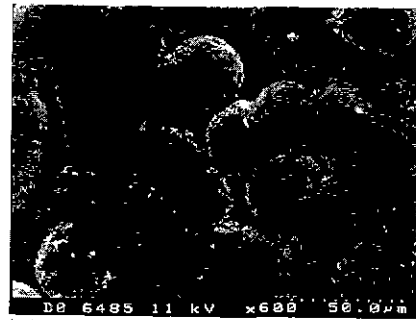
(a) 1000°C



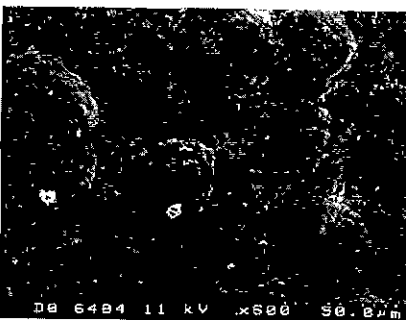
(b) 1100°C



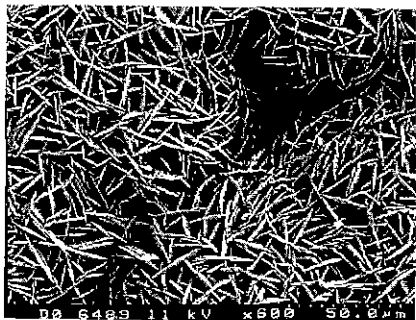
(c) 1150°C



(d) 1250°C



(e) 1300°C



(f) 1350°C

Fig. 11. Scanning electron micrographs of SiC films deposited at various temperatures. (P_{tot} =5 torr, MTS: H_2 : N_2 =1:1:3, D_2 site)

연구의 SEM 표면미세구조 관찰에서 보여주듯이 각 희석기체 분위기에서 온도 변화에 따른 표면형상의 변화와 부합된다.

화학증착 탄화규소의 facet 등의 거친 표면형상은 (220) 우선 배향을, 평탄한 표면은 (111) 우선 배향을 한다고 알려져 있다.^{6,21)} XRD 결과와 비교 고찰해 볼 때 Fig. 10의 MTS-H₂ system의 경우에 고온에서 facet 구조가 발달하면서 (220) 배향이 약간 증가함을 알 수 있다. 다결정성을 보이는 MTS-H₂-N₂ system에서 관찰된 잎사귀 형상은 결정의 배향성의 변화와 연관지을 수 있다. N₂ 희석기체의 경우, 흡착된 원자(adatom)들이 안정된 site로 이동할 충분한 에너지를 얻어서 축적된다. 이 축적된 원자들이 성장면(growth front)을 형성하면서 경막내의 반응성 중간 분해생성물을 포획(capturing)할 확률이 높아진다. 따라서 성장면의 성장에 의해 (220)면이 형성되지만 온도가 증가함에 따라 CH₄와 같은 탄소함유 중간화합종의 생성이 증가하면서 steric hindrance에 의해 성장면의 발달이 방해받는다.¹⁶⁾ 그 결과 온도의 증가에 따라 (220)면과 함께 (111)면의 성장이 이루어졌다고 할 수 있다. 이러한 과정을 통해 증착된 탄화규소막은 잎사귀 모양의 표면형상을 띤다고 생각된다.

4. 결 론

저압화학 증착법을 이용하여 희석기체를 달리했을 때 증착된 탄화규소의 온도변화에 따른 성장거동에 대한 결론은 다음과 같다.

온도가 증가할수록 반응로 inlet에서 outlet쪽으로 증착속도가 감소하는 반응물 고갈 효과가 나타났다. MTS-H₂ system의 경우 1200°C 이상에서 반응물 고갈 효과가 나타났으며, MTS-H₂-N₂ system에서의 고갈효과 감소현상은 기상의 선속도 증가와 얇아진 경막두께 때문이다. MTS-H₂ system에서는 증착속도의 온도의존성을 통하여 물질 전달 유효속 영역($\geq 1200^\circ\text{C}$)과 표면 반응 유효속 영역($\leq 1100^\circ\text{C}$)으로 나눌 수 있었다. MTS-H₂-N₂ system에서는 저온에서보다 1200°C 이상에서 증착속도의 온도의존성이 커지면서 점차 증착속도가 증가하는 경향을 보였다. 저온($900 \leq T_{\text{dep}} \leq 1050^\circ\text{C}$)에서 두 희석기체의 온도에 따른 증착속도의 차이는 N₂ 희석기체의 상대적 과포화도의 증가 때문이다. 중온($1100 \leq T_{\text{dep}} \leq 1250^\circ\text{C}$) 영역에서 N₂ 희석기체의 반응속도 감소는 HCl의 반응방해 효과로 생각된다. 1300°C 이상에서는 H₂ 희석기체의 경우보다 N₂ 분위기에서 증착속도의 증가는 경막두께 감소로 인한 물질전달의 증가에 기인한다.

MTS-H₂ system에서는 전 온도범위에 걸쳐 (111) 우선 배향성을 보이며, 1300°C 이상에서 (220) 및 (311) 면이 나타났다. MTS-H₂-N₂ system에서는 (220), (311), (111)의 다결정성 배향을 보였다. 이는 α -SiC (2H) 상과 탄소함유 중간화합종의 증가를 통해 설명할 수 있다. 저온에서의 표면형상은 기상의 과포화도가 핵생성 밀도와 임계크기에 영향을 미치는 것을 보였다. 희석기체가 달라질 경우 기상에서의 열역학적인 조성이나 기판의 표면 흡착종의 성장기구가 달라졌다고 여겨지고, 이에 따른 증착속도와 우선 배향성의 차이가 표면형상에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구소에 의해 지원(과제번호: 위탁 97C-074)되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Donald L. Smith, *Thin-Film Deposition-Principle and Practice*, pp. 322-327, McGraw-Hill, 1997
2. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, pp. 177-181, Academic Press, 1992.
3. J. L. Vossen and W. Kern, *Thin Films Processes II*, pp. 281-314, Academic Press, 1992
4. J. M. Grow, R. A. Levy, Y. T. Shi and R. L. Pfeffer, "Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide from Diethylsilane," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(3), 851-854 (1993).
5. C. H. Wu, C. Jacob, X. J. Ning, S. Nishino and P. Pirouz, "Epitaxial Growth of 3C-SiC on (111) from Hexamethyldisilane," *J. Cryst. Growth.*, **158**, 480-490 (1996).
6. N. Nordell, S. Nishino, J. W. Yang, C. Jacob and P. Pirouz, "Influence of H₂ Addition and Growth Temperature on CVD of SiC Using Hexamethyldisilane and Ar," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(2), 565-571 (1995).
7. J. M. Grow, R. A. Levy and M. Bhaskaran, "Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide from Dtertiarybutylsilane." *J. Electrochem. Soc.*, **140**(10), 3001-3007 (1993).
8. F. Loumagne, F. Langlais and R. Naslain, "Experimental Kinetic Study of the Chemical Vapour Deposition of SiC-based Ceramics from CH₃SiCl₂/I₂ gas precursor," *J. Cryst. Growth*, **155**, 198-204 (1995).
9. S. Motojima, H. Yagi and N. Iwamori, "Chemical Vapour Deposition of SiC and Some of Its Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 13-15 (1986).
10. Seiji Motojima and Mitsutaka Hasegawa, "Chemical Vapor Deposition of SiC Layers from a Gas Mixture of CH₃SiCl₂+H₂(+Ar) and Effects of the Linear Velocity and Ar Addition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**(5),

- 3763-3768 (1990).
11. D. J. Cheng, W. J. Shyy, D. H. Kuo and M. H. Hon, "Growth Characteristics of CVD Beta-Silicon Carbide," *J. Electrochem. Soc.*, **134**(12), 3145-3149 (1987).
 12. B. J. Choi and D. R. Kim, "Growth of Silicon Carbide by Chemical Vapour Deposition," *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 860-862 (1991).
 13. Y. Ohshita "Low Temperature P-Doped SiC Growth by Chemical Vapor Deposition Using $\text{CH}_3\text{SiH}_3/\text{PH}_3$ Gas," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(3), 1002-1006 (1995).
 14. 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).
 15. A. Josiek 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).
 16. 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).
 17. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* Second Edition, pp. 402-410, Noyes Publications (1994).
 18. D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain and S. Schamm, "Correlation between Gas Phase Supersaturation, Nucleation Process and Physico-chemical Characteristics of Silicon Carbide Deposited from Si-C-H-Cl System on Silica Substrate," *J. Mater. Sci.*, **30**, 1500-1510 (1995).
 19. D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm and J. Sevely, "Chlorine and Oxygen Inhibition Effects in the Deposition of SiC-based Ceramics from the Si-C-H-Cl System," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **15** 81-88 (1995).
 20. S. Jonas, W. S. Ptak, W. Sadowski and E. Walasek "FTIR In Situ Studies of the Gas Phase Reactions in Chemical Vapor Deposition of SiC," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(10), 2357-2362 (1995).
 21. T. M. Besmann, B. W. Sheldon, T. S. Moss and M. D. Kaster "Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), 2899-2903 (1992).
 22. D. N. Lee, "A Model for Development of Orientation of Vapour Deposits," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4375-4378 (1989).
 23. J. Chin, P. K. Gantzel and R. G. Hudson, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *Thin Solid Films*, **40**, 57-72 (1977).
 24. 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).
 25. C. H. Chu, Y. M. Lu and M. H. Hon, "Growth Characteristics of β -SiC by Chemical Vapour Deposition," *J. Mater. Sci.*, **27**, 3883-3888 (1992).
 26. M. G. So and J. S. Chun "Growth and Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane and Hydrogen in the Temperature Range of 1100 to 1400°C," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**(1), 5-8 (1988).