

## 저압 화학증착법에 의한 SiC 증착층의 미세구조에 미치는 전체 반응압력의 영향

이민용 · 박지연<sup>†</sup> · 김원주 · 김정일 · 홍계원 · 윤순길\*

한국원자력연구소 기능성재료

\*충남대학교 재료공학과

(2001년 2월 22일 접수, 2001년 4월 4일 승인)

## Effect of Total Reaction Pressure on the Microstructure of the SiC Deposited Layers by Low Pressure Chemical Vapor Deposition

Min Yong Lee, Ji Yeon Park<sup>†</sup>, Weon-Ju Kim, Joung Il Kim,  
Gye Won Hong and Soon Gil Yoon\*

Functional Materials, Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

\*Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received February 22, 2001, Accepted April 4, 2001)

### 초 록

저압 화학증착법으로 등방성 흑연 기판 위에 탄화규소 증착층을 제조하였다. 반응관 내부의 전체 반응압력 (이하 반응압력) 을 1.5 torr-100 torr로 변화시켜 증착층의 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 1200°C 이하에서는 전체 반응압력 변화에 상관없이 일정하게 낮은 증착속도를 보였으며, 미세구조는 round-top 구조를 나타내었다. 1250°C, 10 torr를 기준으로 증착온도와 반응압력이 증가함에 따라 미세구조가 round-top 구조에서 angular, faceted 구조로 변화하였으며, 이는 반응압력이 증가함에 따라 증착기구가 표면반응에서 물질전달로 전이하였기 때문이다.

### ABSTRACT

The SiC layers deposited on the graphite substrate were prepared by LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) method. Effects of the total reaction pressure in CVD reactor on the microstructure of the deposited layers were investigated in the total pressure range of 1.5 torr to 100 torr. Below 1200°C, the deposition rate was slow and the round top structure was obtained irrespective of the total reaction pressures. The temperature of 1250°C and the total reaction pressure of 10 torr was the critical condition on the change of the deposition mechanism. The microstructure change of round top structure to angular or faceted one was observed with increasing temperature and pressure. This morphological change resulted from the change of the deposition mechanism from the surface diffusion to the mass transport.

**Key words :** SiC, CVD, Total reaction pressure

### 1. 서 론

탄화규소(SiC)는 융점이 높고 고온에서 기계적 특성이 우수하며, 내열성, 내식성, 내산화성, 내열충격성이 뛰어나기 때문에 고온용 구조재료, 반도체 제조용 치구 및 고온용 반도체로 많이 사용되어 왔다.<sup>1-2)</sup> 특히 탄화규소 막을 흑연이나 반응소결 탄화규소체 등에 코팅하여 고순도의 치밀한 막을 형성하면, 내마모성, 내부식성, 내침식성 등을 향상시킬 수 있다. 탄화규소의 코팅은 저압 화학증착법(low pressure chemical vapor deposition; LPCVD)을 이용하여 수행할

수 있고, 이 방법을 적용하면 조성이 균일하고 결함(defect)이 적으며 치밀하고 기판과 접착력이 좋은 코팅층을 얻을 수 있게 된다.<sup>3)</sup> LPCVD법을 이용한 탄화규소 코팅기술은 반도체 웨이퍼 처리용 susceptor, boat 및 tube등과 같은 반도체 산업용 부품 제조,<sup>4)</sup> 핵융합로의 1차벽 보호층,<sup>2)</sup> mirror optics, IR window등 광학 및 컴퓨터 저장 소자<sup>5)</sup> 등에 응용되고 있다.

화학증착법에 의한 SiC 증착 공정의 공정변수로는 증착 온도, 원료기체와 혼합기체의 비, 유량, 반응압력 등을 고려할 수 있는데, 대부분의 보고들은<sup>6-8)</sup> 증착온도, 원료기체와 혼합기체의 비, 유량을 중심으로 진행되어 각 변수에 따른 증착층의 특성변화가 체계적으로 알려져 있는 반면, 반응관

<sup>†</sup>Corresponding author : jypark@kaeri.re.kr

내의 반응압력에 따른 증착된 탄화규소의 특성에 대한 연구는 양적으로도 결과가 미흡한 실정이며, 특히 반응압력에 따른 미세구조 변화의 경향성에 대한 보고는 서로 다른 결과들을 기술하고 있다. Chin<sup>9)</sup>등에 따르면 1200°C 이상의 고온에서는 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 혼합기체의 비가 작고 반응압력이 낮으면 과포화도가 낮아져 faceted 구조가 얻어지며, 1200°C 이하의 저온에서는 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 혼합기체 비가 크고 반응압력이 높으면 round-top 구조와 smooth 구조의 증착층이 얻어진다고 보고하였다. 그러나 Loumagne 등은<sup>10-13)</sup> 고온에서 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 비가 작고 반응압력이 증가하면 faceted 구조가 얻어지고 표면은 거칠어지며, 저온에서 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 비가 크고 반응압력이 감소할 수록 rounded한 구조가 얻어진다고 보고하고 있다. 즉, 반응압력 변화에 따른 증착층의 구조 및 morphology 변화에 대하여 서로 상반되는 결과들을 제시하고 있다. 이는 기체의 과포화도에 대한 이해 또한 서로 차이가 있음을 의미하는 것으로 Chin은 반응압력이 증가할 수록 모재를 포함한 반응관 내 기체의 과포화도가 증가한다고 생각한 반면, 최근의 보고들은 반응압력이 증가하면 반응관 내 기체의 과포화도는 증가하지만, 모재 표면은 상대적으로 과포화도가 감소하여 증착층의 미세구조 변화에 기인하는 국부 과포화도는 감소된다는 다른 분석결과를 제시하고 있다.

따라서 본 연구에서는 반응관 내의 반응압력이 증착층에 미치는 영향을 고찰하고, 이 결과들을 이용하여 반응압력에 따른 SiC 증착층의 미세구조 제어 조건을 제시하고자 한다. 이를 위하여 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 혼합기체를 사용하여 반응압력을 1.5 torr에서 100 torr까지 변화시키며, 등방성 흑연 기관 위에 SiC 층을 증착시키고, 반응압력에 따른 SiC 증착층의 성장속도와 증착거동을 조사하고, 미세구조 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 화학증착 장치는 hot wall type의 수평식 반응기이며, 내경이 60 mm, 길이가 1000 mm인 고순도 알루미늄관을 반응관으로 사용하였고, 반응관 내벽에 흑연 foil을 원통형으로 삽입하여 증착 반응관의 식각을 방지하였다. 반응압력은 반응관에 부착된 진공 게이지(baratron gauge MKS Co., USA)를 사용하여 측정하였고, 반응관과 진공펌프 사이에 있는 bellows 밸브를 사용하여 진공펌프로 흡입되는 기체의 양을 조절하여 압력을 조절하였다. 반응 후 배기가스는 NaOH trap과 불순물 입자를 여과시킬 수 있는 scrubber를 통과시켜 배출하였다.

증착 원료 물질로는 Si : C의 함량비가 1 : 1로 되어있어 증착층의 조성이 화학양론비를 유지하기 쉬운 methyltrichlorosilane(CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, 이하 MTS로 표기, >99.9%, Aldrich Co., USA)을 사용하였고, 고순도 H<sub>2</sub>(99.999%)를 운반 및 희석기체로 사용하였다. 원료물질은 0°C로 유지된 bubbler에 담겨

있는 MTS에 운반기체를 통과시켜 일정량의 MTS가 반응관 내부로 공급되도록 하였고, MTS와 H<sub>2</sub>의 비율은 bubbler에서 나온 MTS/H<sub>2</sub> 혼합기체에 희석기체를 첨가하여 조절하였다. 탄화규소를 증착시킬 기관은 탄화규소와 열팽창계수가 비슷한(4.5×10<sup>-6</sup>/K) 등방성 흑연(Tokai Carbon Co., G347)을 사용하였으며, SiC 연마지(#1000-#2000)와 1 μm 알루미나 분말로 연마한 후 에탄올로 세척하고 오븐에서 건조시켜 사용하였다.

증착층의 제조 조건은 열역학 프로그램인 SOLGASMI X-II<sup>11)</sup>를 사용하여 계산한 결과로부터 β-SiC 단일상이 증착되는 범위를 택하였다. 혼합기체인 H<sub>2</sub>:MTS의 비는 4이고, 전체 유량이 200 sccm이며, 증착온도는 1150°C에서 1300°C 범위였다. 이 때 반응압력은 1.5 torr에서 100 torr까지 조절하였다.

반응압력이 상압 이하의 분위기인 반응관 내부로 원료 반응물 혼합기체를 주입할 때 급격한 압력구배 및 선속도(linear velocity) 변화가 발생할 수 있으므로, 이를 방지하기 위하여 반응물 혼합기체를 주입하기 전에 희석기체와 밸로우 밸브만으로 원하는 압력의 근사값 까지 맞춰 놓은 후 반응물 혼합기체 주입과 동시에 밸브를 조절하여 원하는 반응압력으로 조절하였다. 증착이 끝나면 원료 혼합기체의 공급을 막고, 희석기체인 H<sub>2</sub>를 흘리면서 반응관을 냉각시켰다. 상온에 도달하면 알곤가스로 충분히 purging한 후 시편을 꺼냈다.

증착속도는 흑연 기관 위에 증착된 탄화규소의 무게 증가량을 증착시간으로 나눈 다음 기관의 단위면적당 증착속도로 계산하였다. 증착층의 표면형상, 단면 미세구조 및 증착층 두께는 주사전자현미경(Jeol Co., JSM-5200)을 사용하여 관찰하였고, 증착층의 결정상은 Ni filtered Cu K<sub>α</sub> radiation의 X선 회절분석기(Rigaku Co., D/MAX-3C)로 조사하였다.

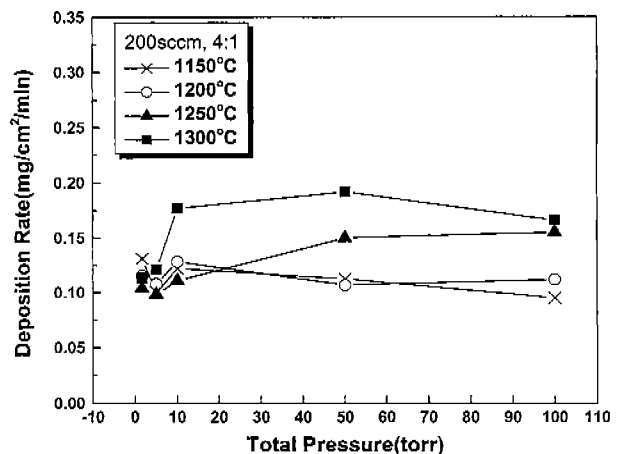


Fig. 1. Dependence of deposition rate on total system pressure at four different deposition temperatures (total flow rate : 200 sccm, H<sub>2</sub>/MTS : 4/1).

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응압력에 따른 증착 거동의 변화

Fig. 1은 1150, 1200, 1250 및 1300°C의 증착온도에서 반응압력을 1.5 torr에서 100 torr까지 변화시켰을 때 증방성 흑연 기관 위에 증착되는 SiC 층의 증착속도 변화를 나타낸 결과들이다. 1200°C 이하의 증착온도에서는 반응압력이 증가함에 따라 증착속도의 변화가 거의 일정한 경향을 보이고 있다. 이는 증착온도가 낮아 표면반응에 의해서 증착반응이 지배를 받기 때문에 증착속도의 변화가 거의 없었다고 여겨진다. 반면, 1250°C 이상에서는 반응압력이 증가함에 따라 증착속도가 증가하다가 임계점에 도달하게 되어, 1250°C에서는 50 torr에서부터, 1300°C에서는 10 torr 부터 증착속도 증가 경향이 포화되는 것을 알 수 있다. 이는 증착온도가 1250°C 이상의 고온이 되면 압력이 증가할수록 증착속도가 증가하다가, 압력이 더욱 증가하면 반응관 내의 원료 물질의 과포화도는 증가하고, 모재 표면의 국부적인 과포화도는 상대적으로 감소하여 증착속도가 더 이상 증가하지 않게 되는 것으로 여겨진다. 이러한 현상은 증착온도가 높을수록 더 낮은 반응압력에서 나타나게 된다.<sup>12)</sup> 1300°C 증착 반응에서는 전체압력이 50 torr 이상으로 증가하면 homogeneous reaction에 의한 반응물 고갈현상이 일어나 증착속도가 오히려 감소한다.<sup>11,13)</sup> 이는 반응관 내벽의 균일온도 영역에 존재하는 증착물들을 살펴보아도 알 수 있는데 낮은 반응압력에서 증착을 하였을 때 반응관 내벽에 더 많은 증착물이 관찰된다.

반응압력에 따른 반응기구의 변화를 살펴보기 위하여 증착온도에 따른 증착속도 변화를 Arrhenius plot하여 Fig. 2에 나타내었다. 10 torr 보다 낮은 압력에서는 증착온도가 증가하여도 증착속도의 변화가 거의 없이 일정하였다. 이는 온

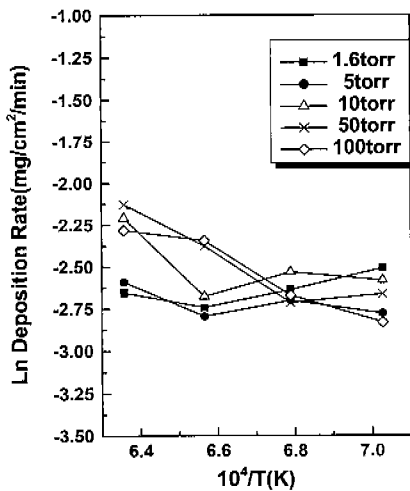


Fig. 2. Dependence of deposition rate on deposition temperature with different total system pressure (total flow rate : 200 sccm, H<sub>2</sub>/MTS : 4/1).

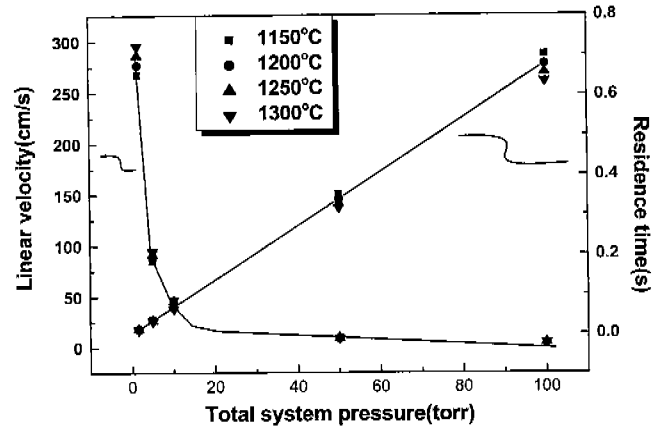


Fig. 3. Linear velocity and residence time with various total system pressures and deposition temperatures.

도가 증가할수록 증착속도가 증가하는 일반적인 경향과는 다른 결과이며, 증착 반응계의 선속도와 residence time과 관련이 있다고 생각된다. Fig. 3은 본 실험의 증착조건에 따른 반응관 균일온도 영역에서의 선속도와 residence time을 식 (1)를 이용하여 계산하여 나타낸 결과이다.<sup>14)</sup>

$$v = \frac{l}{t} = \frac{QP_0T_s}{SP_{tot}T_0} \left[ \frac{\text{cm}^3/\text{s} \times \text{torr} \times \text{K}}{\text{cm}^2 \times \text{torr} \times \text{K}} \right] = \text{cm/s} \tag{1}$$

여기서,

- v : linear velocity
- t : residence time at hot zone
- l : 3 cm (length of hot zone)
- Q : total flow rate, 200 sccm
- P<sub>0</sub> : 760 torr
- T<sub>s</sub> : 1423~1573K (deposition temperature)
- S : 3<sup>2</sup>π (tube cross section)
- P<sub>tot</sub> : 1.6-100 torr (total system pressure)
- T<sub>0</sub> : 298K

본 실험 조건에서 linear velocity는 반응압력에 크게 영향을 받았고, 증착온도에는 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 1.6 torr에서 10 torr까지 전체압력이 증가함에 따라 선속도는 급격히 감소하였고, 10 torr 이상에서는 거의 일정하게 낮은 선속도를 보였다. 그리고, residence time 또한 증착온도 보다는 반응압력에 영향을 받음을 알 수 있으며, 반응압력 증가에 비례하게 증가하였고, 10 torr 이하에서는 0.2 sec 이하의 매우 낮은 값을 보였다. 이러한 결과들은 10 torr 보다 낮은 반응압력에서는 온도에 관계없이 매우 짧은

반응물의 반응시간이 증착반응 동안 발생함을 알 수 있으며, 이에 따라 반응압력이 반응물의 증착속도 및 증착기구에 영향을 미칠 수 있음을 예상할 수 있다.<sup>14)</sup>

따라서, 1.6 torr와 5 torr의 경우와 같이 반응압력이 매우 낮아 선속도가 매우 빠르면 반응로 균일온도 영역을 지나는 MTS의 residence time이 MTS의 열분해에 필요한 시간보다 짧아, 온도가 증가하여도 증착속도가 증가하지 않는 것으로 판단된다. 반면, 반응압력이 10 torr 보다 높은 압력에서는 온도가 증가함에 따라 증착속도는 증가한다. 그러나, 1250~1300°C의 경우는 반응압력이 50 torr, 100 torr로 증가할수록 증가하는 기울기가 작아진다. 이는 물질전달에 지배되는 낮은 활성화 에너지 값을 보이는 것으로 고온에서 반응압력이 증가할수록 증착기구가 물질전달에 우세하게 지배됨을 의미한다.

증착온도와 반응압력의 변화에 따른 증착속도 변화는 1200~1250°C, 10 torr를 기준으로 서로 다른 증착속도 경향성을 보였으며, 1250°C, 10 torr를 기준으로 온도와 압력의 증가에 비례하여 증착속도가 증가하였다.

### 3.2. 반응압력에 따른 증착층의 미세구조 변화

Fig. 4는 1150°C에서 1300°C까지 반응압력에 따른 시편의 미세구조이다. 1150°C에서 반응한 시편들의 미세구조를 살펴보면, 1.6 torr에서 증착한 시편은 표면에 cluster가 모여 있는 굴곡이 심한 rounded 구조를 갖고 있으며, 10 torr에서

증착한 시편은 cluster의 수가 적어지고 그 크기가 작아지면서 굴곡이 덜 한 rounded한 구조를 나타낸다. 50 torr와 100 torr로 반응압력이 증가하면, 표면에 아주 작은 cluster가 균일하게 있는 것이 보이고, 전체적으로 균일한 증착층이 얻어졌다. 고배율로 시편을 관찰하면, 1.6 torr에서 증착한 시편에서 핵 형성이 우세하게 발생하였을 때 관찰되는 leaf-like 조직이 보이며, 반응압력이 증가함에 따라 입자성장이 우세하게 진행되어 입자 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 한편, 1200°C에서 증착한 시편들은 압력변화에 무관하게 전반적으로 rounded 한 구조를 보이는 듯하나, 고배율로 미세구조를 관찰하면 전체압력이 증가함에 따라 입자성장이 일어나는 것이 1150°C의 경우보다 우세한 것을 볼 수 있다. 1150°C와 1200°C 모두, 표면형상은 rounded 구조를 보임으로써 표면반응에 의해 증착속도가 지배되는 것으로 예상할 수 있다. 그러나 1200°C, 100 torr에서 증착한 시편에서는 미세한 입자의 형상이 발달된 angular 구조를 보였으며, 이는 반응온도가 낮았지만 물질전달 기구가 반응에 영향을 주었다고 판단된다.

1250°C에서 반응한 시편들의 미세구조를 살펴보면, 1.6 torr에서 증착하면 rounded 구조와 사이사이에 뾰족하게 보이는 angular 구조가 동시에 관찰된다. 고배율에서 시편을 관찰하면 미세한 rounded 입자들로 이루어진 각진 angular 모양 입자들이 보인다. 10 torr에서 증착한 시편에서는 angular 구조를 지닌 입자들만 관찰되며, 이는 고배율에서 관찰하여

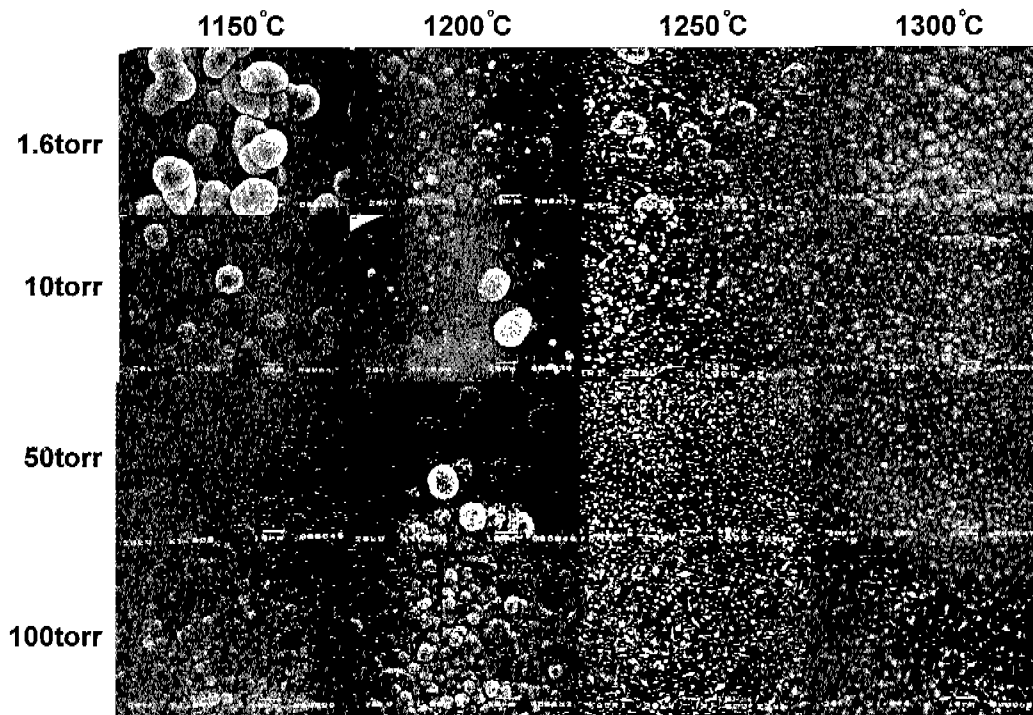


Fig. 4. SEM micrographs of the surface of SiC deposits at various total system pressures and deposition temperatures (total flow rate : 200 sccm,  $H_2/MTS=4$ ).

도 마찬가지로이다. 50 torr로 반응압력이 증가하면 미세한 faceted 구조가 보이며, 100 torr로 증가하면 faceted 구조가 더욱 뚜렷한 strong faceted 구조를 보인다. 한편, 1300°C에서 반응시킨 시편들의 미세구조를 살펴보면, 1.6 torr에서 증착한 시편은 고배율에서 angular 구조를 나타내었고, 저배율에서 관찰한 미세구조에서는 입자들이 모여있는 모양이 rounded한 형태를 보이고 있다. 반응압력이 10 torr까지는 angular 구조를 보이다가 100 torr까지 반응압력이 증가하면 가장 뚜렷한 strong faceted 구조를 보인다. 이는 반응압력이 증가할수록 물질전달지배의 구간이 낮은 압력에 비해 넓어져 증착온도를 변화시키지 않고 반응압력만을 변화시켜 증착층의 미세구조를 제어할 수 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 1200°C 이하에서는 전반적으로 rounded 구조를 보이면서 반응압력이 증가할수록 faceted한 경향성을 보이고 있으며, 1250°C 이상에서는 1.6 torr에서 rounded 구조와 전체압력이 증가함에 따라 angular, faceted, strong faceted 구조로 뚜렷한 미세구조 변화를 보인다. 여기서 온도로는 1200~1250°C에서 미세구조가 변화하였고, 전체압력으로는 10 torr가 미세구조가 변화하는 임계점임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

1. 증착온도가 1200°C 이하에서는 반응압력에 무관하게 일정하게 낮은 증착속도를 나타냈으며 1250°C 이상의 온도에서는 반응압력이 증가함에 따라 선형적으로 증가하다가 saturation 되었다. 반응압력이 10 torr 미만에서는 온도와 무관하게 일정하게 낮은 증착속도를 보인다.

2. 1250°C, 10 torr를 기준으로 증착온도와 반응압력이 증가하면 미세구조가 rounded 구조에서 angular, faceted 구조로 변한다. 미세구조 변화의 경향성은 증착 속도론적인 고찰로 예측할 수 있다. 즉, 전체 압력이 증가함에 따라 증착 기구가 표면반응에서 물질전달로 전이하는 온도가 감소하게 되며, 증착온도가 증가되면 더 낮은 압력에서도 물질전달이 우세한 반응기구로 작용한다고 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업으로 수행되었다.

#### REFERENCES

1. Properties of Silicon Carbide, EMIS dataviews Series No. 13, Edited by B. L. Weiss, Short Run Press, England, 1995.
2. H. O. Pierson, Handbook of chemical vapor deposition, Noyes Publications, Park Ridge, U.S.A. 1992.
3. C. E. Morosanu, Thin Films by Chemical Vapor Deposition, pp.48-49. Elsevier, 1990.
4. M. L. Hammond, "Epitaxial Silicon Reactor Technology-A Review Part 1 : Reactor Technology," *Solid State Tech.*, May, 159-164 (1988).
5. W. R. Haigis and M. A. Pickering, "Monolith  $\beta$ -SiC Parts Produced by CVD," *Materials and Design*, **14**(2), 130-132 (1992).
6. 김동주, 최두진, 김영옥, 박상환, "화학증착 탄화규소에 의한 흑연의 표면개질 연구-수평형 화학증착반응관에서 탄화규소 성장특성," *요업학회지*, **32**(4), 419-428 (1995).
7. 왕채현, 최두진, 박지연, 홍계원, 이영진, "H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 희석기체에 따른 화학증착 탄화규소의 성장거동," *요업학회지*, **35**(7), 764-774 (1998).
8. 오정환, 왕채현, 최두진, 송휴섭, "입력기체비를 이용한 미세구조 변화로부터 화학증착 탄화규소의 복층구조 제작," *요업학회지*, **36**(9), 937-945 (1999).
9. J. Chin, P. K. Gantzel and R. G. Hudson, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *Thin Solid Films*, **40**, 57-72 (1977).
10. F. Loumagne, F. Langlais and R. Naslain, "Reactional Mechanism of the Chemical Vapour Deposition of SiC-based Ceramics from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> Gas Precursor," *J. Cryst. Growth*, **155**, 205-213 (1995).
11. T. M. Besmann, B. W. Sheldon, T. S. Moss III and M. D. Kaster, "Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), 2899-2903 (1992).
12. F. Loumagne, F. Langlais and R. Naslain, "Experimental Kinetic Study of the Chemical Vapour Deposition of SiC-based Ceramics from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> Gas Precursor," *J. Cryst. Growth*, **155**, 198-204 (1995).
13. 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**(1), 5-8 (1988).
14. M. Ganz, N. Dorval, M. Lefebvre and M. Pealat, "In Situ Optical Analysis of the Gas Phase during the Deposition of Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(5), 1654-1661 (1996).