

Residence Time Effect on the Growth of ZrC by Low Pressure Chemical Vapor Deposition

Jong Hoon Park^{*,**}, Choong Hwan Jung^{*†}, Do Jin Kim^{**}, and Ji Yeon Park^{*}

^{*}Division of Nuclear Material Research, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

^{**}Department of Materials Engineering College of Engineering Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received April 22, 2008; Accepted May 2, 2008)

저압화학기상증착법을 이용한 ZrC 성장에 잔류시간이 미치는 영향

박종훈^{*,**} · 정충환^{*†} · 김도진^{**} · 박지연^{*}

^{*}한국원자력연구원 원자력재료연구부

^{**}충남대학교 재료공학과

(2008년 4월 22일 접수; 2008년 5월 2일 승인)

ABSTRACT

In order to investigate residence time effect on the growth of ZrC film, the ZrC films grew with various system total pressure (P) and total flow rate (Q) by low pressure chemical vapor deposition because residence time is function of system total pressure and total flow rate. Thermodynamic calculations predict that the decomposition of source gases (ZrCl₄ and CH₄) would be low as increasing the residence time. Thermodynamic calculations results were proved by investigating deposition rate with various residence time. Deposition rate decreased with residence time of source gas increased. Besides, depletion effect accelerated diminution of deposition rate at high residence time. On the other hands, the deposition rate was increased as decreasing the residence time because fast moving of intermediate gas species decrease the depletion effect. The crystal structure was not changed with residence time. However, the largest size of faceted grain showed up to specific residence time and the size of grain was decreased whether residence time increase or not.

key words : ZrC, CVD, Residence time, Depletion effect

1. 서 론

탄화지르코늄 (ZrC)은 4, 5족 전이 금속-탄소계 화합물 중에서 입방정계에 속하는 물질로써 3400°C의 높은 용점 및 열전도성과 기계적 강도가 높고, 화학 부식에 대한 저항성이 높은 물질로 고온의 내화학적 안정성과 기계 구조적 특성이 요구되는 산업에 유용하게 사용될 수 있는 물질이다.¹⁻⁴⁾

또한 전이금소탄화물의 특징적인 결합, 즉 전이 금속의 4d 궤도와 탄소의 2p 궤도가 혼성궤도를 이루고 이것이 가전자대로 작용하게 되어, 여타의 세라믹 물질과 다른 전기적인 특성을 나타내므로 전자재료, 초전도재료 등으로의 응용도 기대된다.⁵⁻⁷⁾

지금까지 탄화지르코늄의 합성은 지르코니아(ZrO₂, Zirconia)를 카본(carbon) 또는 흑연(Graphite)과 혼합하여 고온(2000~2300°C)에서 반응시켜 합성하는 탄소 열환원(carbon-thermal reduction) 법⁸⁾과 2000°C 이상의 온도에서 사염화지르코늄(ZrCl₄)에 수소(H₂)와 탄화수소(CnHn, hydro-

carbon) 개스를 흘려주어 기상-기상반응을 통한 합성⁹⁾, Zr 분말과 C 분말을 SHS (self-propagating high temperature synthesis)법을 이용한 ZrC의 합성¹⁰⁾ 등 여러 가지 합성방법이 있지만 대부분이 ZrC 분말을 합성하는 것에 제한되어 있다. 그러나 ZrC는 강한 공유결합으로 인하여 갖는 난소결성 세라믹 물질¹¹⁾이므로 사용에 제약이 따른다. 따라서 ZrC의 산업적 응용을 위해서는 ZrC를 코팅재로 사용하는 것이 유리하며 ZrC의 코팅을 위하여 유용하게 쓰일 수 있는 방법은 화학기상증착(chemical vapor deposition, CVD)법이라고 할 수 있다. 화학기상증착법은 알려진 바와 같이 기체 소스를 반응기 내에서 분해하여 기상-고상 반응을 이용하여 모재 위에 원하는 고체상태의 증착물을 얻는 방법으로 고온점의 금속, 산화물, 탄화물 등을 비교적 저온에서 용이하게 제조할 수 있고, 고순도 및 정확한 화학조성이 요구되는 재료들을 용이하게 제조할 수 있고, 증착반응 변수인 유량, 증착온도, 증착압력, 반응물의 입력분율 등을 조절함으로써 증착층의 결정구조, 미세조직, 화학양론비 등을 변화시킬 수 있다는 장점이 있다.¹²⁾

본 연구는 화학기상증착을 이용한 ZrC의 증착 시 증착물의 특성을 변화시킬 수 있는 여러 가지 증착인자 중 반응기내의 소스개스의 잔류시간이 증착층의 특성에 미치

[†]Corresponding author : Choong Hwan Jung

E-mail : chjungl@kaeri.re.kr

Tel : +82-42-868-8567 Fax : +82-42-862-5496

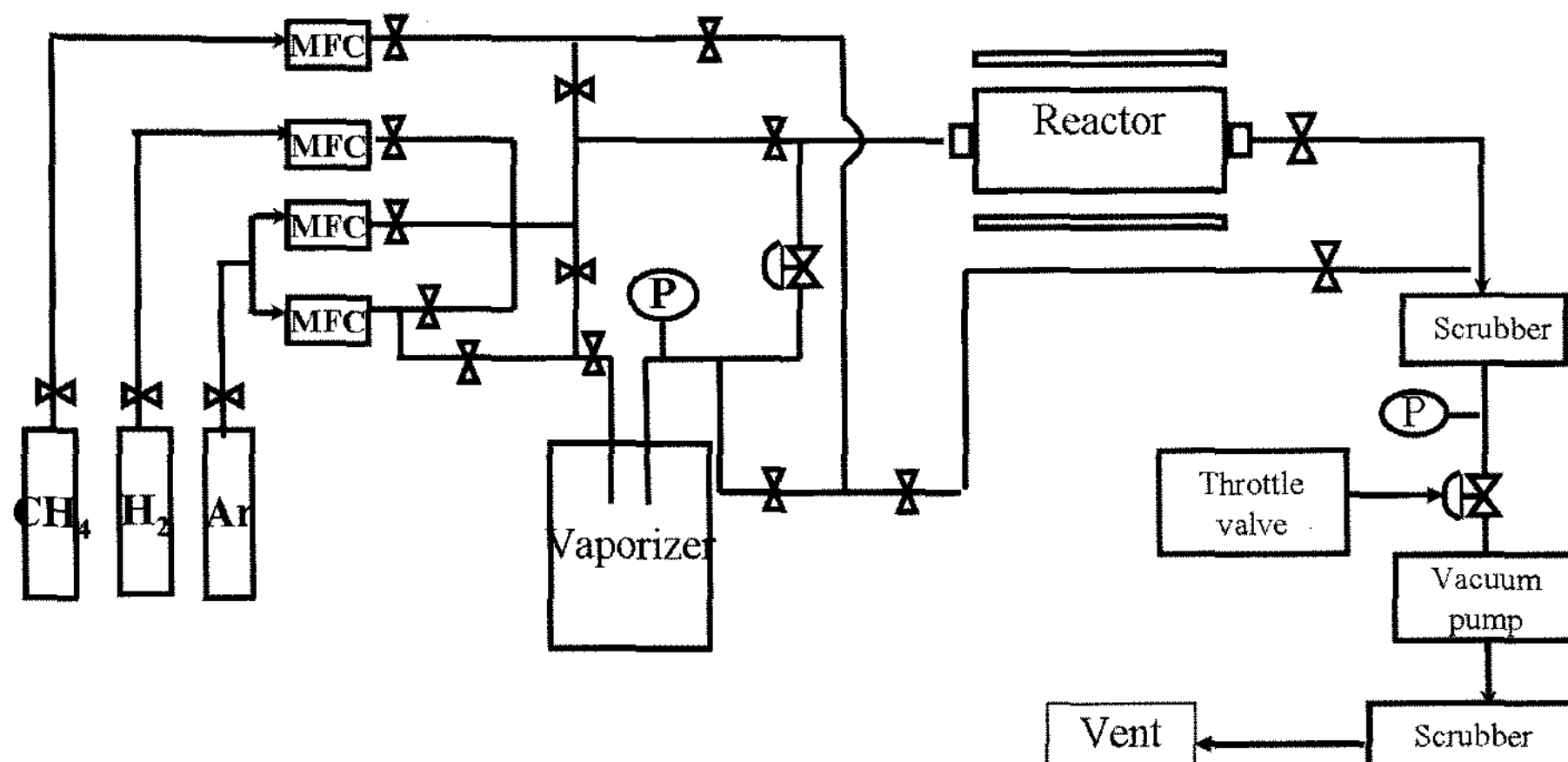


Fig. 1. Schematic diagram of LPCVD system.

는 영향에 대하여 연구하고자 하였다. 반응기내의 잔류시간 (residence time)은 반응기 내부를 지나가는 반응개스의 속도와 관계가 있고 다음과 같이 표현 된다.¹³⁾

$$t = \frac{SP_{tot}T_0l}{QP_0T_s} \quad (1)$$

이때, S: 튜브직경, P₀ and T₀: 1 atm, 298 K, P_{tot}: 증착압력, T_s: 기판온도, Q: 총유량, l: hot zone의 길이 이다. 식 1에서 나타난 바와 같이 잔류시간을 결정하는 가장 중요한 인자는 온도, 압력, 유량이다. 증착온도는 잔류시간에 영향을 주지만 반응기구를 결정하는 중요한 인자이므로 잔류시간의 영향을 알아보기 위하여 증착온도를 변화시키는 것은 바람직하지 않으므로 본 연구에서는 증착압력과 총 유량을 변화시켜 증착을 수행함으로써 잔류시간의 변화에 따른 증착막의 특성 변화를 살펴보았다. 열역학적 고찰 위하여 반응 압력의 변화에 따른 ZrCl₄+CH₄+H₂+Ar 계의 열역학적 평형분압을 SOLGASMIX-PV 계산 프로그램¹⁴⁾을 이용하여 계산하였다. 아울러 증착된 ZrC 층의 압력과 유량변화에 따른 증착률, 미세구조, XRD를 관찰함으로써 잔류시간의 변화가 ZrC 증착에 미치는 영향에 대하여 이해하고자 하였다.

2. 실험 방법

ZrCl₄+CH₄+H₂+Ar 계의 열역학적 고찰을 통하여 증착 인자의 변화에 따른 증착특성의 변화를 예측하고자 SOLGASMIX-PV를 통하여 열역학적 계산을 수행하였다. 최적의 ZrC 증착조건은 선행연구의 열역학적 계산 결과와 같이 계의 총 압력 10 torr에서 입력기체비(input gas ratio, $\alpha = [H_2 / (ZrCl_4 + CH_4)] \geq 5$, 소스개스희석비(source gas ratio in input gas, $\beta = ZrCl_4 / (ZrCl_4 + CH_4)$ in input gas) ≥ 0.8 , T $\geq 1300^\circ C$ 이다.¹⁵⁾ 열역학적 계산은 최적의 ZrC를 얻는 조건에서 압력의 변화에 따른 소스개스 및 중간개

스종들의 평형분압을 계산하여 잔류시간에 따른 반응물의 변화를 알아보았다.

실험에 사용된 반응기는 2 inch의 알루미늄(Al₂O₃) 튜브를 사용하였고 고온에서 안정적인 증착을 위하여 1700°C 까지 사용이 가능한 superkanthal 발열체를 사용하였다. 600 l/min 로터리 펌프를 사용하여 진공을 유지하였으며 HCl과 같은 독성개스를 흡착하기 위하여 scrubber를 펌프와 알루미늄 튜브사이, 펌프와 배출구사이 2중으로 설치하여 오염되지 않은 가스를 배출하였다. 반응기내부의 총 압력은 automatic throttle valve를 통하여 자동으로 조절하였으며 반응기 내부로의 개스의 공급은 MKS 사의 질량유량계(mass flow meter)를 사용하여 조절하였고 이것을 Fig. 1에 나타내었다.

Zr 소스개스의 원료가 되는 ZrCl₄의 분말은 Aldrich사의 순도 99.9% 분말을 사용하였고 C의 소스개스는 99.999%의 CH₄ 개스를 사용하였다. ZrCl₄ 분말에서 ZrCl₄ 개스를 안정적으로 생성시키고 반응기로 공급시킬 수 있도록 본 연구에서 독자적으로 설계된 승화기(vaporizer)를 사용하여 ZrCl₄ 개스 반응기에 공급하였다.

실험조건은 최적의 ZrC 성장 조건인 $\alpha=5$, $\beta=0.8$, T=1350°C에서 Q=800 sccm일 때 반응기 압력(P)을 10~25 torr의 구간에서는 5 torr 간격으로 25 torr 이상에서는 50, 100, 300, 760 torr에서 각각 증착하였고 P=10 torr일 때 총 유량(Q)을 800~2000 sccm까지 400 sccm 간격으로 변화 시키면서 수행하였다. 증착층의 특성은 증착 전과 후의 무게차를 이용하여 증착률을 구하였으며 x-선 회절 분석기를 통하여 결정구조를 분석하고, 주사전자현미경(SEM)을 통하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

ZrCl₄-CH₄-H₂-Ar 계에 열에너지가 공급되어 열역학적 평형상태에 이르면 소스개스는 분해되어 9개의 고체상과 44

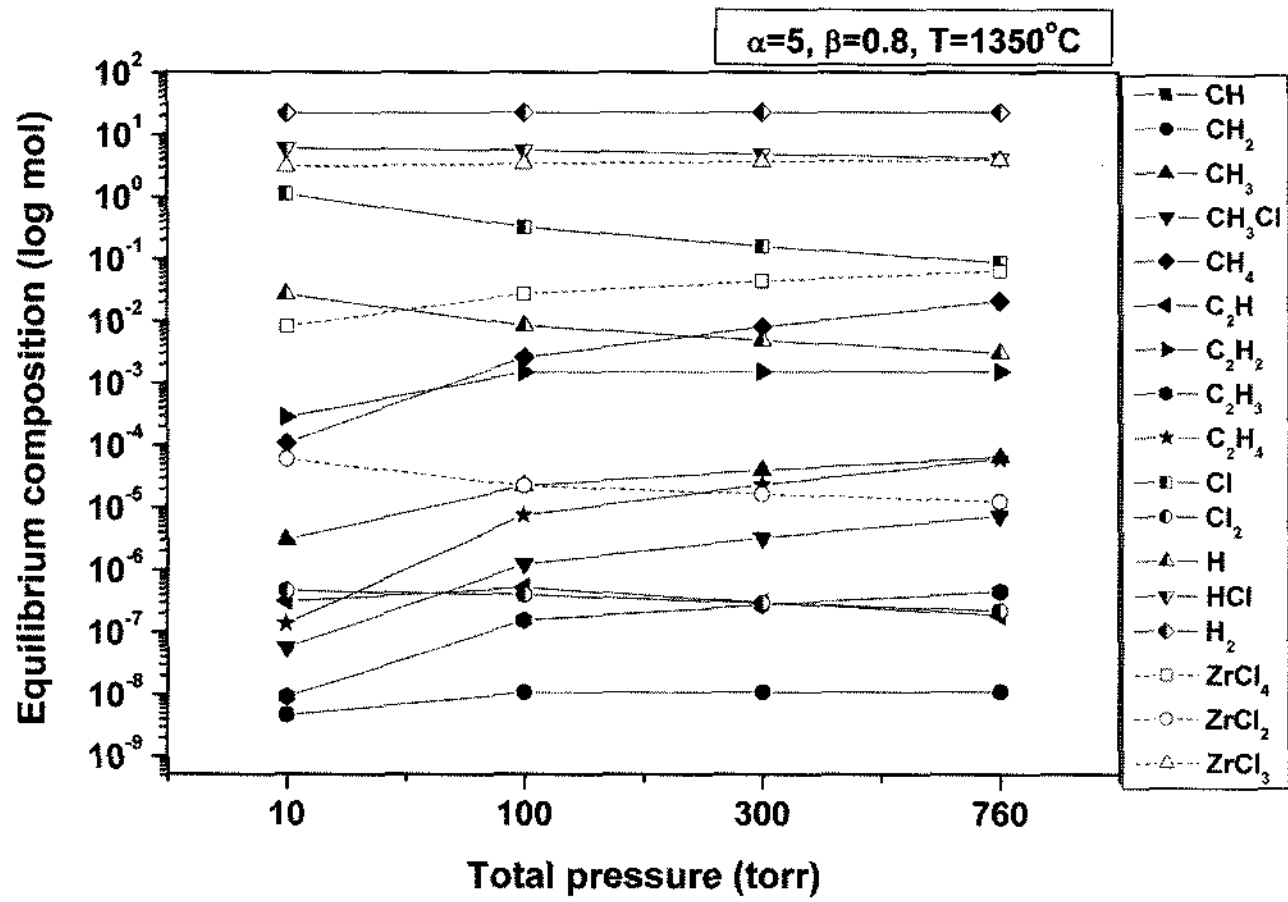


Fig. 2. Equilibrium gas composition of $ZrCl_4-CH_4-H_2-Ar$ system with various system total pressure at $1350^\circ C$.

개의 기체상을 형성하게 된다. 고체상은 조건에 따라 C, C+ZrC, ZrC, Zr+ZrC상이 생성되고 기체상은 Zr을 포함한 개스종과 C를 포함한 개스종의 중간개스종과 HCl과 같은 부산물로 이루어진다. Fig. 2는 압력 변화에 따른 $ZrCl_4-CH_4-H_2-Ar$ 계의 열역학적 평형 조성을 계산한 결과이다. 일반적으로 압력이 증가할수록 분자간의 거리가 짧아져서 반응이 더욱 활발히 일어날 것으로 예상되나 Fig. 2에서 보듯이 계의 압력이 증가할수록 소스개스인 $ZrCl_4$ 와 CH_4 의 분압이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 계의 압력이 증가함으로 소스개스의 분해가 활발히 일어나지 않게 되어 소스개스의 분압이 증가한 것으로 판단된다. 분해되는 소스개스의 양이 줄어들며 반응에 참여할 수 있는 중간개스종들의 양 또한 줄어들므로 ZrC 생성의 부산물인 HCl의 분압 또한 감소하는 것을 알 수 있다.

일반적으로 화학증착시 증착속도가 물질전달에 의해 지배될 때나 표면반응에 의해 지배될 때 모두 증착반응의 지배기구와 관계없이 증착압력에 대해 1/2승의 지수관계를 갖는다고 보고되고 있다. Fig. 3은 압력과 유량변화에 따른 증착률의 변화를 plot한 것이다. 증착률은 보고된 바와는 다르게 증착압력이 증가할수록 감소하였는데 50 torr 미만의 증착압력에서는 증착률이 급격하게 감소하였고 50 torr 이상에서는 증착률의 감소는 둔화되었지만 매우 낮은 증착률을 보였다. 한편, 유량을 변화시켰을 경우 유량의 증가에 비례하여 증착률이 증가하였다. 이러한 결과들은 열역학적 계산에서 예상하였듯이 계의 압력이 증가할수록 소스개스인 $ZrCl_4$ 와 CH_4 의 분해가 활발히 일어나지 않게 되어 반응할 수 있는 소스개스의 양이 줄어들므로 ZrC의 증착률이 감소한다는 분석결과와 일치한다고 이야기할 수 있다. 아울러 증착압력이 증가하면 반응기내에서 이동하는 소스개스의 잔류시간(residence time)이 증가하게 됨으로 반응기내에서 느린 가스 이동으로 인하여 반응성이 뛰어난 중간개스종이 증착영역에 도달하기 전

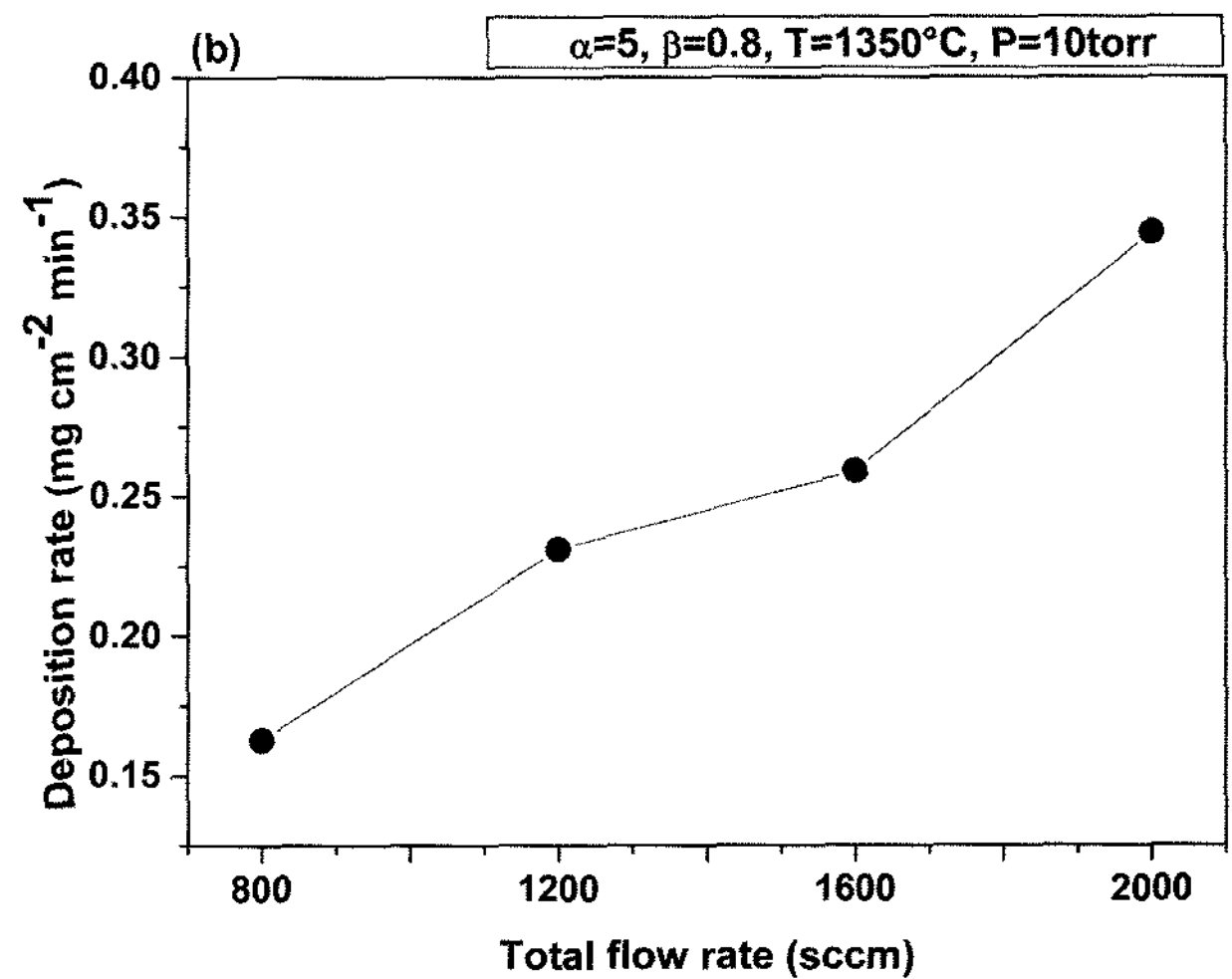
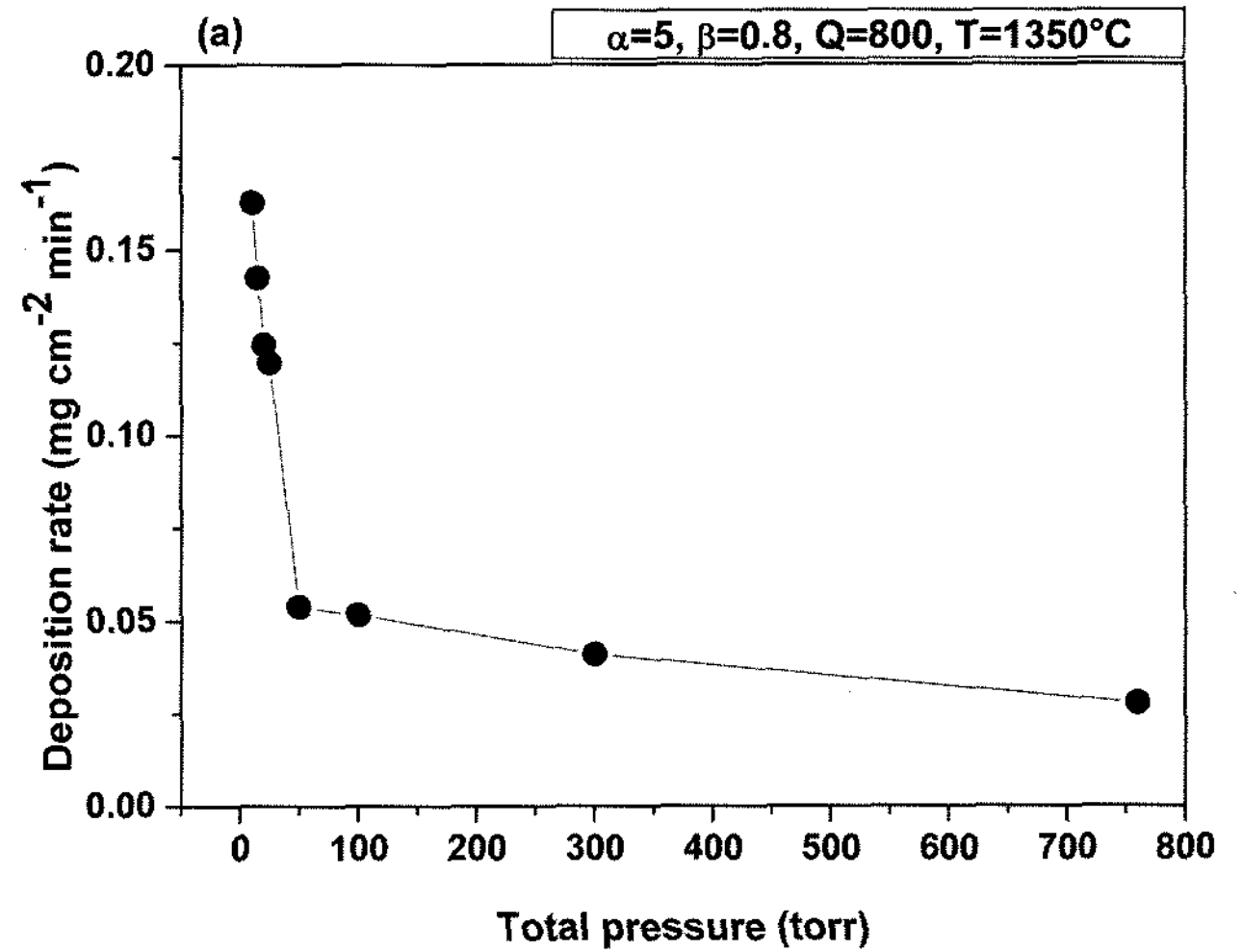


Fig. 3. Deposition rate changes with (a) system total pressure and (b) total flow rate.

에 소모되는 고갈효과가 나타났기 때문이라 판단된다. 반응기내의 개스의 잔류시간은 압력에 비례하고 총 유량에 반비례하므로 증착압력이 증가하여 잔류시간이 증가되어 증착률이 증가된 효과는 총 유량이 감소하여 잔류시간이 증가된 효과와 동일하다. 따라서, 총유량이 증가하게 되면 증착률은 증가할 것이다. 그리고 총유량에 따른 증착률의 변화를 조사하여 본 결과 실제 증착률은 총 유량에 비례해서 상승한 것을 Fig. 3-(b)를 통하여 확인할 수 있다. 총유량이 증가할수록 증착률이 증가되는 이유는 소스개스의 잔류시간이 짧아지므로 빠른 개스흐름으로 인하여 소스개스의 고갈효과가 적게 일어나고 경계층의 두께가 얇아짐으로 경계층을 통과하여 ZrC 형성반응에 기여하는 중간개스종의 양이 증가하였기 때문이다. 증착률의 변화는 모재위서 반응하는 중간개스종의 농도변화에 의해 일어나게 됨으로 모재위에서 증착의 핵생성률과 성장률이 달라지고 이러한 변화는 결정구조와 미세구조의 변화로 나타난다.

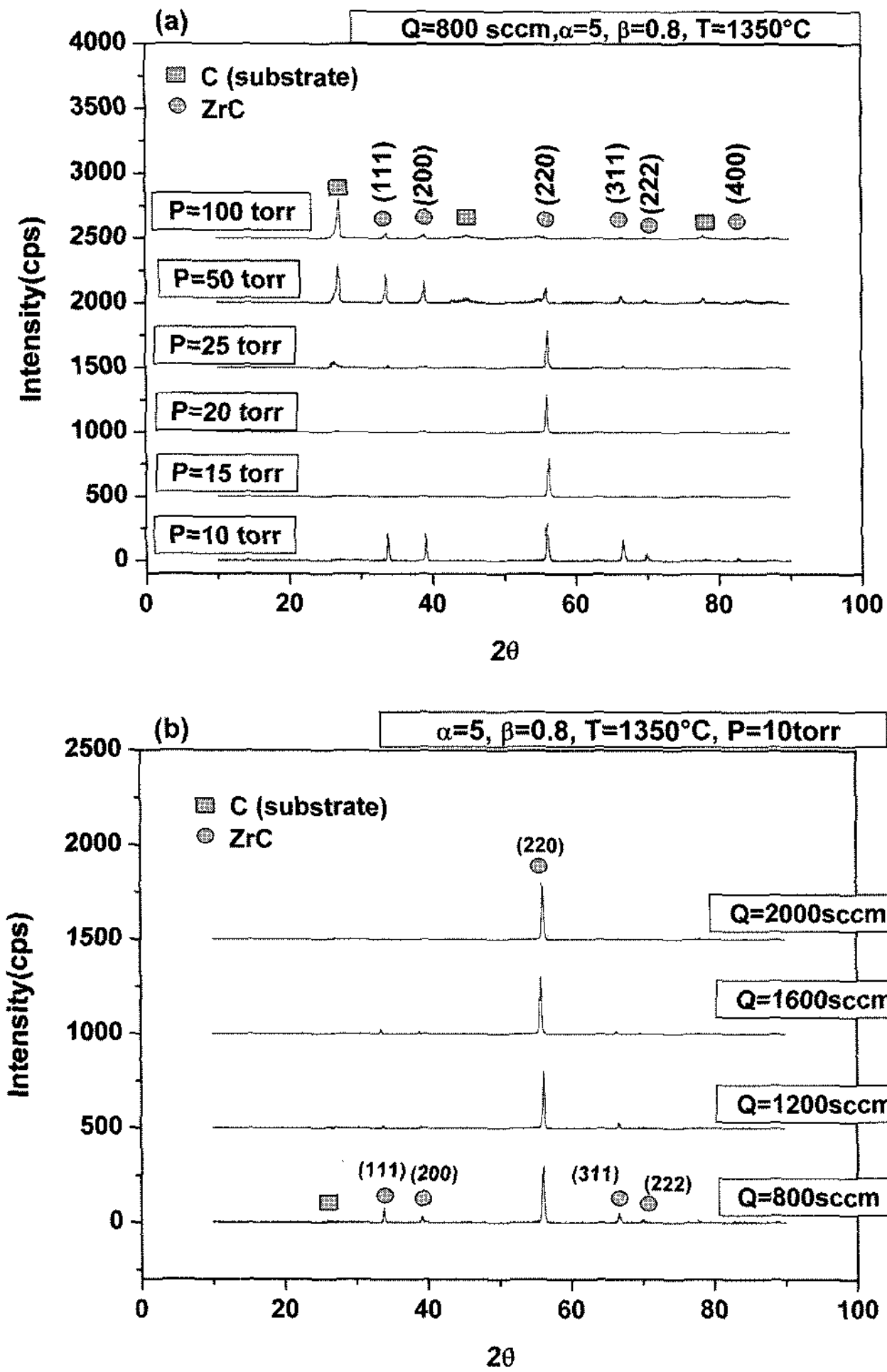


Fig. 4. XRD result of ZrC layers deposited with various (a) system total pressure and (b) total gas flow rate at 1350°C.

Fig. 4는 압력과 유량 변화에 따라 증착된 증착층의 x-선 회절 결과이다. 760 torr에서 증착된 시편은 증착률이 매우 낮았고 2차원적 구조물이 증착되었으므로 x-선 회절 실험을 수행할 수 없었다. 증착층의 우선방위는 증착압력이 25 torr까지는 변하지 않았으며 압력이 증가할수록 결정성이 우수한 ZrC가 증착된 것을 확인 할 수 있는데 이로 인하여 결정성이 우수한 ZrC 증착막은 증착압력이 10~25 torr의 증착압력 범위 내에서 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 한편, 증착압력 50 torr 이상에서는 낮은 증착률로 인하여 증착막의 두께가 얇아 기판으로 사용된 graphite 상이 관찰됨과 동시에 우선방위도 (111) 면으로 바뀌었다. 우선방위의 변화는 증착거동이 증착압력에 따라 바뀌었다는 것을 의미한다. 증착압력이 높아질수록 소스개스 및 중간개스종의 반응기내 잔류시간이 증가하게 됨으로 고갈효과가 점점 증가함으로 증착영역에 이르기 전에 소모되는 반응성이 높은 Zr을 포함한 중간개스종의 부족이 더욱 심해져서 50 torr 이상의 증착압력에서 건전한 ZrC이 생성되지 못한 것으로 판단된다. 총 유량의 변화에 따라 증착된 시편에서도 압력변화의 경우와 같이 동

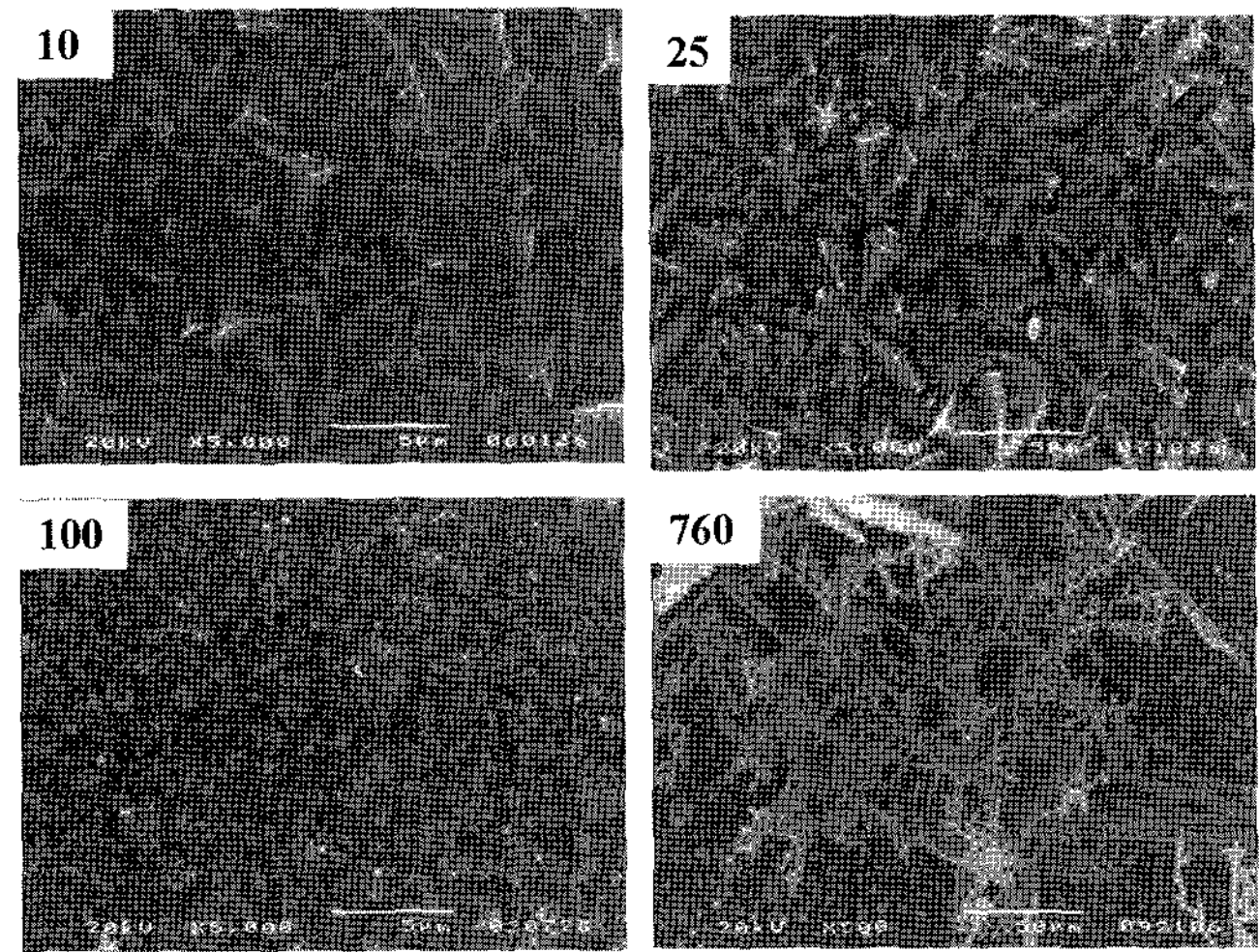


Fig. 5. Surface morphologies of ZrC films with various system total pressure (10, 25, 100, and 760 torr).

일한 온도에서 증착이 이루어졌으므로 우선방위의 변화는 없었다. 증착률이 증가하였지만 우선방위는 (220) 면을 유지하였다. 우선방위의 변화가 없는 이유는 증착조건이 동일 온도, α , β 에서 증착이 수행되었으므로 증착막을 형성시킬 수 있는 결보기 활성화 에너지(apparent activation energy)가 같은 구간에서의 증착이 이루어 졌으므로 동일한 증착기구에 의한 증착이 이루어짐으로 결정구조의 변화는 없는 것으로 판단된다.

증착압력과 유량의 변화에 따라 증착된 ZrC 막의 결정구조의 변화는 없었다. 그러나 증착층의 미세구조는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 증착압력과 유량변화에 따라 달라졌다. 10~100 torr의 비교적 낮은 증착압력에서는 증착압력이 증가할수록 결정립의 크기가 작아졌고 760 torr에서는 ZrC의 증착이 제대로 이루어지지 않고 2차원적인 구조물이 성장 된 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 현상은 앞서 이야기한 바와 같이 소스개스인 $ZrCl_4$ 와 CH_4 의 분해가 압

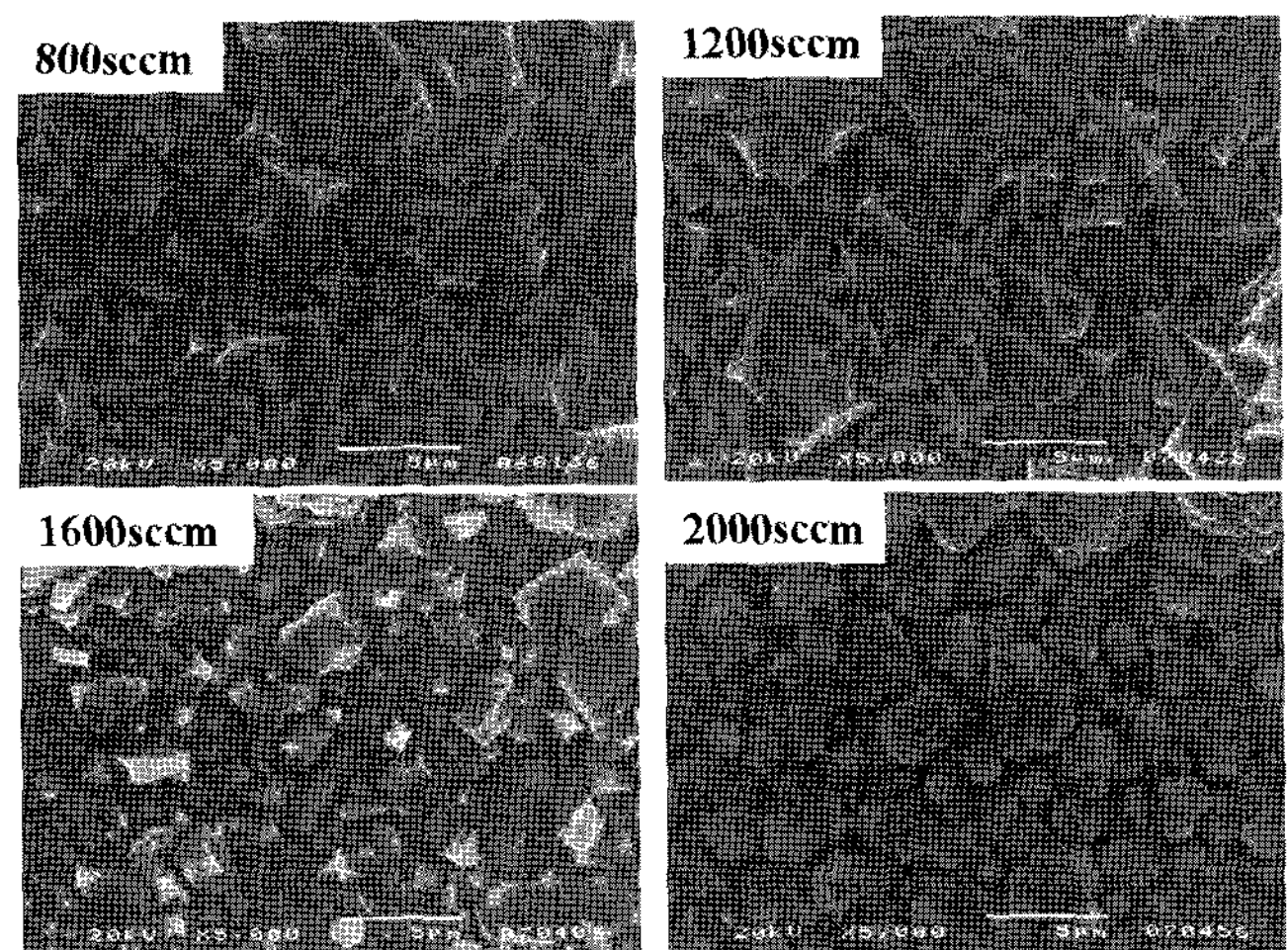


Fig. 6. Surface morphologies of ZrC films with various total flow rates.

력증가로 인하여 감소함으로 Zr과 C를 포함한 중간가스 종이 감소함과 동시에 잔류시간의 증가로 반응에 참여하는 중간가스종의 고갈효과¹⁶⁾가 점점 증가하게 되어 소스 개스가 부족하게 됨으로 증착률과 결정립의 크기가 감소한 것이다. 특히, 760 torr에서는 이러한 현상이 극심해짐으로 ZrC를 형성시킬 수 있는 중간가스종의 양이 절대적으로 부족하게 되어 whisker와 유사한 2차원적 구조물이 성장된 것을 알 수 있다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 결정립의 크기는 총유량이 증가할수록 감소하였는데 그 이유는 Gretz의 연구¹⁷⁾에서 결정성장, 소스개스의 반응분압, heterogeneous 핵생성 속도와 관계의 관계를 고려해 볼 때 동일 증착온도에서 증착면에 공급되는 소스개스의 양이 증가함으로 흡착원자의 표면이동이 제한됨으로 핵성장 보다 핵생성이 활발해졌기 때문에 성장된 결정립의 크기가 작아진 것으로 판단된다. 따라서 증착막의 결정립의 크기는 특정한 잔류시간에서 최대를 이루며 잔류시간이 증가하거나 감소하였을 경우 모두 결정립의 크기가 작아지는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

ZrC의 저압화학기상증착시 반응기내부에서 소스개스의 잔류시간이 증착막의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응기의 압력과 유량을 변화시키면서 ZrC를 성장하였다.

열역학적 계산결과 잔류시간의 변화에 따른 가스종의 평형분압의 변화를 살펴보았을 때 잔류시간이 증가하면 ZrC의 생성률이 떨어졌고 이는 소스개스의 분해가 활발히 일어나지 않았기 때문이다. 반응기내에서 소스개스의 잔류시간이 짧을수록 반응물의 증착률은 증가하였고 잔류시간이 증가하면 증착률이 감소하는 것을 확인할 수 있었는데 이를 통하여 열역학적 계산 결과와 실험결과가 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

잔류시간의 변화에 따라 증착률은 변하였지만 증착반응이 동일한 온도, 입력기체비, 소스가스 희석비에서 증착이 이루어 졌으므로 증착된 ZrC의 우선방위의 변화는 관찰되지 않았다.

표면형상은 각이진 faceted 형상을 나타냈으며 결정립의 크기가 최대가 되는 잔류시간이 존재하였다. 반응기내에서 소스가스 이동이 최대 결정립 크기를 갖는 잔류시간보다 빠르게 되면 증착면에 공급되는 소스개스의 양이 증가함으로 흡착원자의 표면이동이 제한됨으로 핵성장 보다 핵생성이 활발해지므로 성장된 결정립의 크기가 작아지고 이와 반대로 느리게 되면 소스개스의 분해가 활발하게 일어나지 않고 고갈효과가 나타나게 됨으로 핵생성이 원활하게 이루어지지 않음으로 결정립의 크기가 작아졌다.

잔류시간에 따라 열역학적 계산과 ZrC 증착막의 증착률, 우선방위, 결정립의 크기 등을 조사함으로 잔류시간이 증착막의 특성에 미치는 영향에 대하여 이해할 수 있었다.

REFERENCES

1. A. Arya, and Emily A. Carter, "Structure, Bonding, and Adhesion at the ZrC(1 0 0)/Fe(1 1 0) Interface from First Principles," *Surf. Sci.*, **560** 103-20 (2004).
2. G.-M. Song, Y.-J. Wang, and Y. Zhou, "The Mechanical and Thermophysical Properties of ZrC/W Composites at Elevated Temperature," *Mater. Sci. Eng. A* **334** 223-32 (2002).
3. K. -T. Rie, J. Whole, and Gebauer, "Synthesis of thin Coatings by Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition using Metallo-organic Compounds as Precursors," *Surf. Coat. Sci.*, **59** 202-06 (1993).
4. M. Stolz, K. Hieber, and C. Wieczorek, "Universal Chemical Vapour Deposition System for Metallurgical Coatings," *Thin Solid films*, **100** 209-18 (1983).
5. L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides: General Properties, Preparation, and Characterization," pp. 1-28, Academic Press, New York and London 1971.
6. E. K. Storms, "The Refractory Carbides," pp. 225-246, Academic Press, New York and London 1970.
7. W. A. Mackie and P. R. Davis, "Single-crystal Zirconium Carbide as a High-temperature Thermionic Cathode Material," *IEEE Trans. Electron Devices* **36** 220-24 (1989).
8. W. S. Williams, "Transition Metal Carbides: Zirconium Carbide System," *Prog. Sol. State Chem.*, **6** 57-115 (1971).
9. A. E. Merzhanov and I. P. Borovinkaya, *Acad. Sci. USSR. Chem. Phys.*, **204** 366-369 (1972).
10. H. B. Lee, K. Cho, and J. W. Lee, "Synthesis and Temperature Profile Analysis of ZrC by SHS Method," *J. Kor. Ceram. Sci.*, **32** 659-68 (1995).
11. K. H. Kim and K. B. Shim, "The Sintering Behavior of ZrB₂-ZrC Composites Sintered by Spark Plasma Sintering Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38-6** 582-86 (2001).
12. K. L. Choy, "Chemical Vapour Deposition of Coatings," *Prog. Mater. Sci.*, **48** 57-170 (2003).
13. M. Ganz, N. Dorval, M. Iefebvre, M. Pealat, F. Loumagne, and F. Langlais, "In Situ Optical Analysis of the Gas Phase during the Deposition of Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane," *J. Electrochem. Soc.*, **148** [5] 1654-61 (1996).
14. T. M. Besmann, ORNL/TM-5775, 1977.
15. J. H. Park, C. H. Jung, S. H. Kim, W. J. Kim, Y. W. Lee, and J. Y. Park, "Thermodynamic Equilibrium Calculation of ZrC in the Zr-salts/CH₄/H₂ Systems for the Fabrication of ZrC TRISO Coated Particles," *Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, Chuncheon, Korea, May 25-6* (2006).
16. H.-S. Kim and D.-J. Choi, "The Reactants Depletion Effect on Chemically Vapor Deposited SiC Films with Pressure and Gas Ambient," *Thin Solid Films*, **312** 195-201 (1998).
17. R. D. Gretz and J. P. Hirth, Proc. Conf. on CVD of Refractory Metals, Alloys, and Compounds, Am. Nucl. Soc., **73** (1967).