

금속표면처리

Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 18, No. 1, May, 1985

〈연구논문〉

TiI₄에 의한 Stainless 강의 Ti 증착속도에 관한 연구유 재 근 · 한 준 수 · 백 영 현^{*}

고려대학교 금속공학과

Study on Ti Deposition Rate from TiI₄
on Stainless SteelJae Keun Yoo, Jun Su Han, and Young Hyun Paik^{*}Dept. of Metallurgical Engineering,
Korea Univ. Seoul 132, Korea.

ABSTRACT

Titanium was deposited onto AISI-430 stainless steel by chemical vapor deposition from TiI₄ and H₂ gas mixture. Effects of temperature, flow rate of the gas, and TiI₄ partial pressure on the deposition rate were thoroughly investigated.

The deposition rate of Ti was found to be constant at the given temperature and was increased with increasing temperature. The rate is controlled by surface reaction at the flow rate of gas higher than 500 ml/min, whereas at the flow rate lower than that by diffusional process.

It is also interesting to note that the reaction mechanism changes at 1050°C, at temperatures lower than 1050°C the activation energy is 56.9 Kcal/mol, whilst at temperatures higher than that is 8.3 Kcal/mol.

1. 서 론

화학증착(CVD)법은 금속의 표면에 특정 금속을 화학적으로 피복시키는 방법으로 공업적으로 널리 응용되고 있다^{1,2)}.

화학증착법이 처음 소개된 것은 1893년 WCl₆를 수소로 환원시켜 탄소 필라멘트에 피복시킨³⁾ 것을 표시로 하여 많은 발전을 하였다. 현재에는 WC-Co 소결체나 저탄소강에 TiN과 TiC등을 피복시켜

표면의 물리화학적 성질을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다^{4,5,6)}. 순수 Ti의 화학증착에 관한 연구는 Van Arkel⁷⁾이 Ti의 제조를 위하여 실시한바 있었으며, 1950년대에 Kesler⁸⁾와 Pidgeon 등^{9,10)}에 의하여 좀더 이론적으로 발전되었다. 그후 보다 구체적인 연구결과가 발표된 일은 없으며 다만 물리적 증착법에 대한 연구결과들이 많이 발표되고 있다¹¹⁾. 증착반응속도에 대한 연구는 Si, B등의 전자재료

와 W의 경우에 대하여 발표된 바 있다. P. E. Gruber¹² 등은 Langmuir Hinshelwood Model 을 사용하여 Boron의 증착속도를 해석하였다. 그러나 근래에 장호등¹³ 은 Stainless 강에 $TiCl_4$ 를 사용하여 Ti을 증착시키는 실험을 한 결과 증착속도는 일정온도하에서 일정하며 전체반응(overall reaction)속도는 표면반응속도에 의해 지배된다고 하였다.

본 연구의 목적은 TiI_4 를 사용하여 Ti을 stainless 강에 증착시킬때 각종 증착조건이 Ti 증착층에 미치는 영향을 자세히 규명하고 그 반응기구를 $TiCl_4$ 의 경우와 비교 검토하는 데 있다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시편은 AISI430 stainless 강이며 그 조성은 Table 1과 같다.

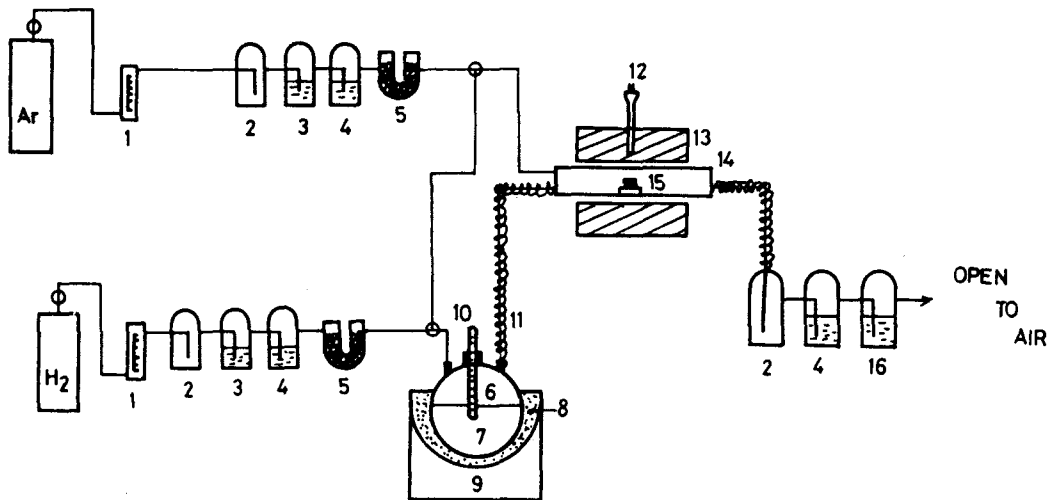
시편의 크기는 $15 \times 15 \times 0.5$ mm로 eme r paper (# 1200)와 Al_2O_3 연마제의 순서로 연마한 후, alcohol로 탈지하고 건조로에서 건조한 후 증착실험에 사용하였다.

본 실험에 사용한 Ti증착장치는 Fig. 1과 같다. 증착장치는 크게 3부분, 즉 주입계통, 반응조, 배출계통으로 나누어 진다.

우선 주입계통은 가스 시린더, 유량계, TiI_4 , Va-

Table 1. Chemical Composition of Specimen

TYPE	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
AISI430	0.12	1.00	0.03	0.04	1.00	18.0	8.0	-	bal



- | | | | |
|--------------------|------------------|----------------------|---------------------|
| 1. flowmeter | 2. safety bottle | 9. heater | 10. thermometer |
| 3. pyrogallic acid | 4. H_2SO_4 | 11. heating coil | 12. thermocouple |
| 5. silica gel | 6. vaporizer | 13. reaction furnace | 14. reaction tube |
| 7. TiI_4 (s) | 8. sand | 15. sample | 16. distilled water |

Fig. 1. Schematic diagram of CVD apparatus.

porizer와 가열기로 구성되어 있다. 이때 사용된 기체는 H₂(99.9%)와 Ar(99.9%)이었으며 사용하기 전에 미리 정화하여 사용하였다. H₂ 및 Ar의 유량 조절을 위한 유량계는 Matheson Co.의 type 603을 사용하였고, TiI₄의 분압은 기화실의 평형온도를 변화시켜 조절하였다. 실험에 사용된 TiI₄는 순도 99.9%이며 Kanto Pure Chem. Co. (Japan)에서 구입하였다.

다음, 반응조는 내경 27mm의 Zircotube를 사용하였으며, SiC 발열체를 사용한 수평형로에서 가열하였다. 시편의 온도는 analogue type의 온도조절기를 사용하여 $\pm 3^\circ\text{C}$ 내로 조절하였다. 증착량의 변화는 0.1mg까지 감지할 수 있는 autobalance를 사용하여 측정하였다.

끝으로 배출계통은 황산 및 증류수가 들어있는 흡수병들로 구성되어 있다.

증착실험은 시편을 담은 보오트를 반응관내에 넣은 후 Ar가스를 주입하면서 반응관의 온도를 증착 온도까지 상승시켰다. 시편이 증착온도에 도달하면 H₂가스를 TiI₄ vaporizer속으로 통과시켜 TiI₄의 carrier gas 역할과 환원제의 역할을 함께 하게 하여 Ti을 증착시켰다. 반응후 시료는 로내에서 100°C까지 서냉시킨 후 제거하여 칭량하였다.

본 실험에서 사용한 증착조건은 다음 Table 2와 같다.

본 실험에서는 증착시간, 증착온도, 반응가스의 유량, TiI₄가스의 분압을 변화시켜 연구하였으며 반응계의 전압은 1기압으로 유지하였다.

Table 2. Deposition Condition

NO.	Time (min)	Flow Rate (ml/min)	Temp (°C)	P _{TiI₄} (atm)	P _{H₂} (atm)
1	0-60	500	900-1200	0.032	0.968
2	60	100-1000	1050	0.032	0.968
3	60	500	900-1200	0.032	0.968
4	50	700	1050	0.01-0.04	0.99-0.96

3. 실험결과 및 고찰

소지금속 AISI 430 stainless 강에 Ti을 화학증착시킬때 증착시간 및 온도에 따른 증착량의 변화를 Fig.2에 나타내었다. 이때 증착조건은 반응온도 900~1200°C, TiI₄분압 0.032atm, 그리고 H₂ 유량은 500ml/min이었다.

Fig.2에서 보는 바와 같이 증착량은 증착시간에 따라 직선적으로 증가하며, 증착온도가 높을수록 단위시간당 증착량은 증가하였다. 본 실험과 비슷한 결과는 N. J. Archer¹⁴⁾의 연구에서도 보고되고 있

으며, TiCl₄를 사용하여 Ti을 증착시킨 장호등¹⁵⁾의 연구결과와도 잘 일치하고 있다. 이와같이 증착속도가 증착시간에 따라 일정하다는 사실은 증착반응이 0차 반응임을 의미한다.

한편 반응기체의 유량이 증착속도에 미치는 영향을 Fig.3에 나타내었다. 이때의 증착조건은 증착온도 1050°C, TiI₄분압 0.032atm이었고, H₂유량은 100~1000ml/min로 변화시켰다. Fig.3에서 알 수 있는 바와 같이 H₂유량이 증가함에 따라 증착속도는 증가하다가 500ml/min 이상에서는 일정한 값을 갖게됨을 알 수 있다. 또한 H₂유량이 500ml/min 이하에서는 증

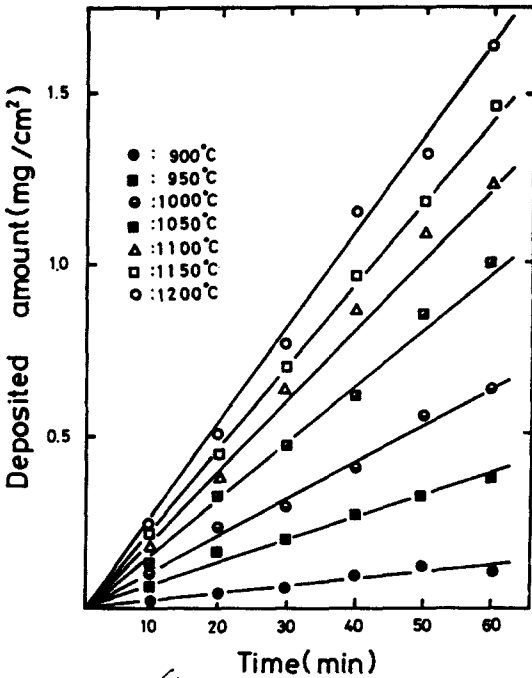


Fig. 2 Effect of temperature on the titanium deposition. (P_{TiCl_4} : 0.032 atm., H_2 flow rate 500 ml/min)

착속도가 H_2 유량의 제곱근에 비례하고 있으며 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이러한 현상은 Boron의 화학증착¹⁵⁾이나 $TiCl_4$ 를 사용하여 Ti을 화학증착시킨 장 호등¹³⁾의 연구와 같은 경향을 나타내고 있다. 이 결과로부터 총유량이 500ml/min가 될때까지는 증착반응이 확산과정에 의해 지배되고, 그 이상일때는 표면반응에 의해 지배됨을 의미한다.

먼저 H_2 유량이 500ml/min이하인 경우 물질전달은 반응기체의 확산에 의해 이루어진다고 가정하면 정상상태에서 물질전달에 의한 반응기체의 화학증착속도 W_D 는 다음과 같이 표시할 수 있다¹⁶⁾.

$$W_D = m M_w A J_D \dots \dots \dots (1)$$

여기서 W_D 는 증착속도, m 은 증착가스의 mol당 증착된 mol수, M_w 는 증착금속의 분자량, A 는 증착면적, J_D 는 증착가스의 flux를 의미한다. 이때 J_D 는

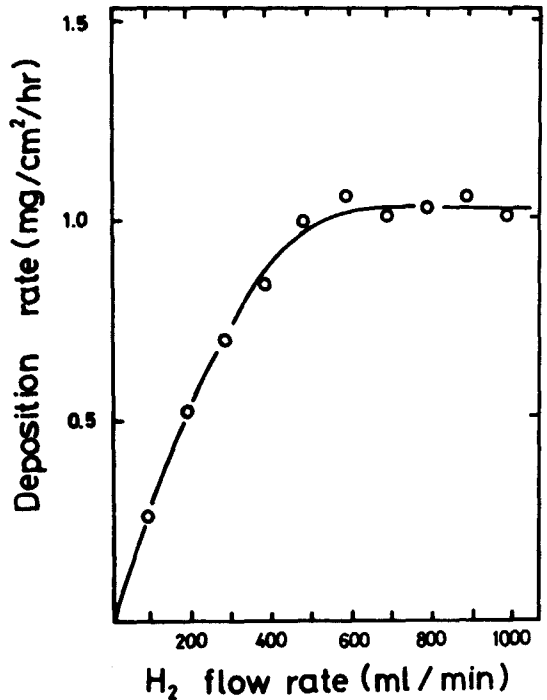


Fig. 3 Effect of H_2 flow rate on the deposition rate. (P_{TiCl_4} : 0.032 atm., Temp. : 1050°C Time : 60 min.)

다음과 같이 표시된다.

$$J_D = -D_v \frac{\Delta C(X)}{\Delta X} \dots \dots \dots (2)$$

$$= -D_v \frac{(P_b - P_s)}{\delta RT} \dots \dots \dots (3)$$

여기서 D_v 는 반응기체의 확산계수이고 P_b 와 P_s 는 그 분압을 bulk phase와 반응표면에 대하여 각각 표시한 것이다. 이때 boundary layer의 두께 δ 는 시편의 길이 방향으로 변하므로 시편의 길이를 L 로 하면 그 평균값 $\bar{\delta}$ 는 다음식으로 주어진다¹⁷⁾.

$$\bar{\delta} = \frac{2}{3} L \left(\frac{u}{\rho \mu L} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (4)$$

여기서 u 는 유속, ρ 는 반응가스의 밀도 그리고 μ

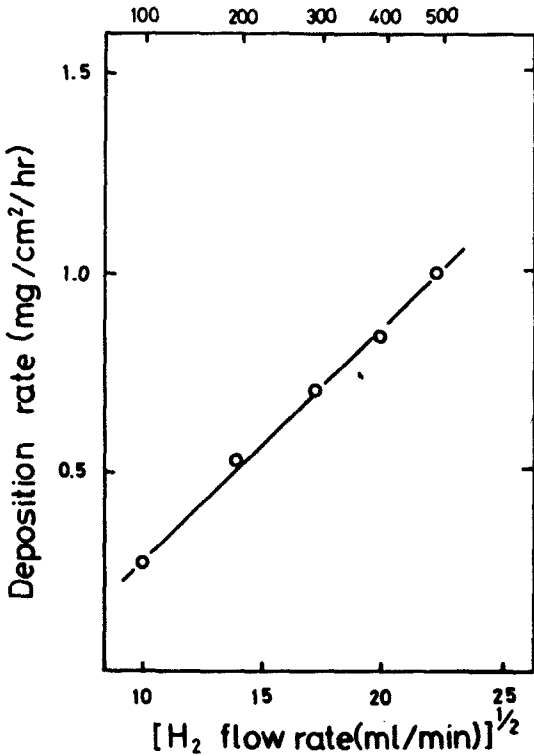


Fig. 4 Plot of the deposition rate with respect to the square root of H₂ flow rate.
(P_{TiCl₄} : 0.032 atm., Temp. : 1050 °C
Time : 60 min.)

는 점성도를 표시한다. 또한 δ와 δ'의 관계식은 다음과 같이 표시된다¹⁴⁾.

$$\delta = \left(\frac{D_v}{\mu}\right)^{1/2} \delta' \dots\dots\dots (5)$$

여기서 식 (3), (4), (5)를 (1)식에 대입하면

$$W_D = \frac{3}{2} m M_w A D_v^{1/2} \rho^{1/2} \left[\frac{(P_B - P_S)}{L^2 \mu^{1/2} RT} \right] \sqrt{u} = K_0 \sqrt{u} \dots\dots\dots (6)$$

이때 u는 총유속 (cm/sec)이므로 반응조의 단면적 A'를 곱하여 총유량 (cm³/min)으로 변환하면

$$q = A' u \dots\dots\dots (7)$$

따라서

$$W_D = K_1 \sqrt{q} \dots\dots\dots (8)$$

여기서 K₁은 상수이다. 이식에 따르면 증착속도가 반응기체의 물질전달에 의해 율속될 경우 증착속도는 반응기체의 유량의 제곱근에 비례하게 됨을 알 수 있다.

한편 Fig. 2로부터 증착온도에 따른 증착속도를 Arrhenius type plot을 하면 Fig. 5와 같다. 이때 활성화에너지는 약 57Kcal/mol이 이었으며, 한편 1050 °C

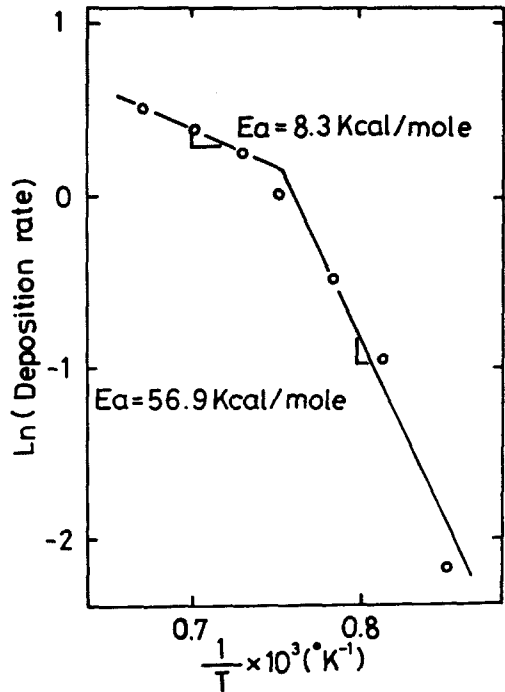


Fig. 5 Arrhenius plot of Fig. 2

이상에서는 온도에 따른 증착속도의 변화는 크지 않았고 활성화에너지는 약 8 Kcal/mol 이었다. 이와 같은 결과는 1050°C를 기준으로하여 증착반응기구가 변하고 있음을 시사하고 있다. 즉 높은 온도에서는 보다 쉬운 반응경로를 거치는 것으로 나타나고 있다. 이 결과는 TiCl₄를 사용하여 Ti을 증착시켰을 때 1100°C 이상에서 활성화에너지가 12.7

Kcal/mol 이었고 1100°C 이하에서는 36.3Kcal/mol 이라고 한장 호등¹³⁾의 결과와 비교적 잘 일치하고 있다. 결과는 금속할로젠화합물의 증착기구에 공통적인 현상으로 간주되나 이의 구체적인 해명은 앞으로 더 연구하여야 할 과제로 남아있다.

Ti 증착표면의 형상을 조사하기 위해서 증착온도 1050°C, H₂ 유량 500ml/min, TiI₄ 분압 0.032atm 하

에서 60분간 증착시킨 시편을 광학현미경과 주사현미경을 사용하여 100배 및 1700배로 확대관찰하였다. Fig. 6에 나타난 바와같이 증착표면의 결정은 다면체를 이루며 성장함을 알 수 있었다. 본 실험에서 얻은 결과는 TiCl₄를 사용하여 Ti을 증착시켰을때 둥근 돌기모양의 증착층을 얻은것과 잘 대조가 되고있다.



(a)x100



(b)x1700

Fig. 6 Optical micrograph (a), and scanning electron micrograph (b) of Ti film deposited. (P_{TiI_4} : 0.032 atm., Temp. : 1050°C, Time : 60 min., H₂ flow rate : 500 ml/min.)

4. 결 론

TiI₄와 H₂의 혼합기체를 사용하여 AISI 430 stainless강위에 화학증착법으로 Ti을 증착시킨 연구결과를 종합하면 다음과 같다.

1) TiI₄를 사용한 Ti의 증착은 TiCl₄의 경우와 마찬가지로 일정온도하에서 0차반응이며 높은 온도에서 반응속도는 증가한다.

2) 반응기체인 H₂ 유량이 500ml/min 이하에서 증착속도는 물질전달에 의해 율속되며 이때 Ti의

증착속도는 H₂ 유량의 제곱근에 비례하고, H₂ 유량이 500ml/min 이상에서 증착속도는 표면반응에 의해 율속됨을 알 수 있었다.

3) 증착온도 1050°C를 기준으로 하여 증착기구는 변하며, 이 온도이상에서 활성화에너지는 8Kcal/mol 이었고 이 이하에서는 57Kcal/mol 이었다.

4) 증착층의 형상은 TiCl₄의 경우 돌기 형태이나 TiI₄의 경우에는 다면체의 결정형으로 특징지워진다.

참 고 문 헌

- 1) 兩本, 金属材料, 13. 2 (1973), 63
- 2) K. K. Yee : International Metals Review, 1 (1978), 19
- 3) J. S. Lodyguine : U. S. Pat., No. 575, 002 (1893)
- 4) T. Yooshida, A. Kawasaki, N. Nakagawa and K. A. Kashi : J. Mat. Sci., 14 (1979), 1624
- 5) M. Kobayashi and Y. Dol : Thin Solid Films, 54 (1978), 67
- 6) G. Mah, C. W. Nordin and J. F. Fuller : J. Vac. Su Technol., 11 (1974), 371
- 7) Van Arkel : Metallwirtschaft, 17 (1938), 459
- 8) D. J. C. Runnals and L. M. Pidgeon : J. of Metal, 9 (1952), 843
- 9) G. H. Kesler : Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., 218 (1960), 197
- 10) L. M. Pidgeon : Trans. Am. Inst. Mining Met Engrs., 194 (1952), 843
- 11) T. R. Ingraham and L. M. Pidgeon : Can. J. Chem., 30 (1952), 694
- 12) P. E. Gruber : 2nd Int. Conf. on CVD (1969), 25
- 13) 장호, 백영현 : 대한금속학회지, 21 (1983), 802
- 14) N. J. Archer : 5th Int. Conf on CVD (1975), 556
- 15) R. M. Mehalso and R. T. Diefendorf : 5th Int. on CVD (1975), 84
- 16) F. Powel, H. Oxley and M. Blocher : "Vapor Deposition", Chap. 4, John Wiley and Sons Inc. (1966)
- 17) A. S. Grove : "Physics and Technology of Semi Conductor Devices", Chap. 1, John Wiley and Sons Inc. (1977)
- 18) V. G. Levich : Physicochemical Hydrodynamics, Chap. 2, Prentice-Hall Co.