

SiC 증착물의 형상에 미치는 과포화도의 영향

蘇 明 基*

Effect of Supersaturation on Morphology of Silicon Carbide Deposits

Myoung-Gi So*

Abstract

The effect of supersaturation on morphology of silicon carbide by chemical vapor deposition using $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 - \text{H}_2$ gas mixture system was investigated. The experimental results show that the final structure of silicon carbide deposits is coarser as total pressure increases or α -ratio decreases. It is believed because supersaturation of Si-source decreases as total pressure increases or α -ratio decreases.

I. 서 론

화학증착법에 의해 얻어지는 film의 물리적 성질은 그 film의 구조(structure)에 의해서 상당한 영향을 받는다. 그러므로 증착물의 구조를 지배하는 인자들을 조사하는 것은 film형성에 아주 중요한 과제이다.

일반적으로 증착물의 구조는 핵생성과 성장에 영향을 받으며 이들에 대한 대표적인 인자로써는 평형분압에 대한 입력분압의 비로 표시되는 과포화도(degree of supersaturation)와 온도이다.^{1,2)} 과포화도와 온도가 증착증의 조직에 미치는 영향, 특히, 과포화도에 대한 영향에 대한 연구는 단원자 혹은 단분자의 물리증착에서는 비교적 자세히 연구되어 있다.³⁾ 그러나 그 자체가 수많은 원소 및 화합물을 포함하는 화학증착에서는 정확한 정량적인 해석이 거의 불가능한 상태이다.

그러나 간단한 system에서 연구된 이들의 개념을 이용하면 증착조직에 미치는 영향을 설명할 수 있다. 또한 과포화도의 개념은 평형상태에 있는 고착물의 농도에 대한 과잉의 반응물 분압을 의미하므로⁴⁾ 모든 화학증착에 널리 이용될 수 있으리라 생각된다. 현재까지 알려진 이론에²⁾ 의하면 과포화도가 증가할수록 핵생성속도가 증가하며 이와 같은 빠른 핵생성으로 인하여 미세한 구조를 얻을 수 있다고 보고되고 있다.

화학증착된 SiC의 구조에 대하여 여러 증착변수에 따라 연구한 Chin⁵⁾ 등에 의하면 조직변화의 근본적인 원인이 과포화도에 있다고 보고하고 있으나, 과포화도에 대한 정량적인 분석은 행해진바 없다. 그 외 SiC film의 구조와 표면형상에 대해서 많은 연구가 되어 있으나 과포화도와 구조에 대한 상관관계는 정립되어 있지 않다.

* 江原大學校 工科大學 材料工學科 助教授

* Assistant Professor, Dept of Materials Engineering, Kangweon National University.

그러므로 본 연구에서는 CH_3SiCl_3 (MTS) - H_2 gas mixture를 이용하여 SiC를 증착시킬 경우 total pressure와 α -ratio($\text{H}_2/\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ratio)에 따르는 과포화도를 계산하여 과포화도가 증착층의 final structure에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

II. 과포화도계산 및 실험방법

II-1. 과포화도 계산

총압력 및 α -ratio에 따르는 과포화도를 계산하기 위해 열역학적 평형농도를 먼저 계산하였다. 각 화학종들의 평형농도 계산은 계의 total free energy의 minimization에 근거를 두고 simple iteration method에 의해 수행되었다. 이와 같은 방법으로 CH_3SiCl_3 - H_2 계의 평형농도계산을 행한 결과에 의하면 18가지의 gas species와 condensed phase인 β -SiC를 고려할 때 가장 중요한 Si-source로는 chloride인 SiCl_2 , SiCl_3 , SiCl_4 와 chlorosilane인 SiClH_3 , SiCl_2H_2 , SiCl_3H 이며 또한 C의 source로는 CH_4 , C_2H_2 , CH_3 임을 알 수 있었다.⁶⁾ 한편 과포화도의 정의는 다음 (1)식과 같다.

$$Si = \frac{Pin(i)}{Peg(i)}$$

여기서 $Pin(i)$, $Peg(i)$ 는 각각 species의 inlet, equilibrium partial pressure이다. 그러므로 본 연구에서 과포화도의 계산은 Si-source와 C-source로 분리하여 계산하였다. 즉,

$$S_{Si} = \frac{Pin(MTS)}{Peg(\text{SiCl}_2) + Peg(\text{SiCl}_3) + Peg(\text{SiCl}_4) + Peg(\text{SiCl}_3\text{H}) + Peg(\text{SiCl}_2\text{H}_2) + Peg(\text{SiCl}_3\text{H})} \dots\dots\dots(2)$$

$$S_C = \frac{Pin(MTS)}{Peg(\text{CH}_4) + Peg(\text{C}_2\text{H}_4) + Peg(\text{CH}_3)} \dots\dots\dots(3)$$

(2), (3) 식으로부터 얻어진 과포화도는 Fig. 3. 6에 total pressure와 α -ratio의 변화에 따라 나타내었다.

II-2. 실험방법

본 실험에 사용된 실험장치에 대해서는 이미 발표한 바 있다.⁷⁾ 증착층의 증착속도는 증착 반응 전후의 무게변화로써 계산하였으며, 증착층의 표면형상은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 반응로내의 총압력은 배기장치에 부착되어 있는 needle valve를 조절하여 변화시켰으며, α -ratio는 0°C 로 유지된 MTS bubbler로 유입되는 수소와 직접 reactor로 흘러들어가는 수소의 양을 변화시켜 조절하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 총압력의 영향

Fig. 1에 증착온도 1200°C , α -ratio 50, 총유량 0.5 l/min 일 때 총압력이 증착속도에

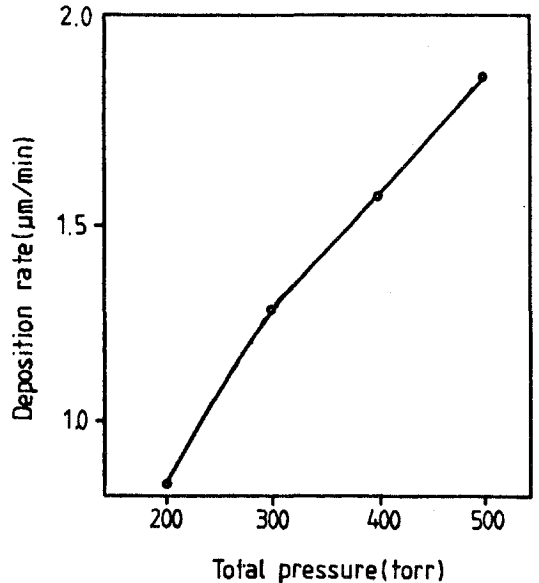
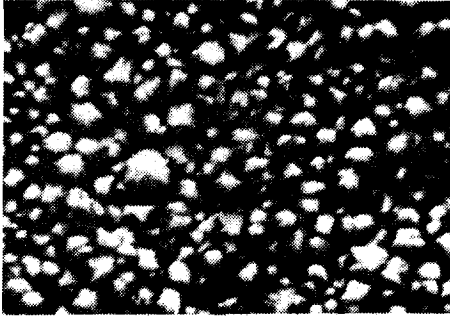


Fig. 1 Deposition rate as a function pressure. (temp; 1200°C , α -ratio; 50, total flow rate; 0.5 l/min)

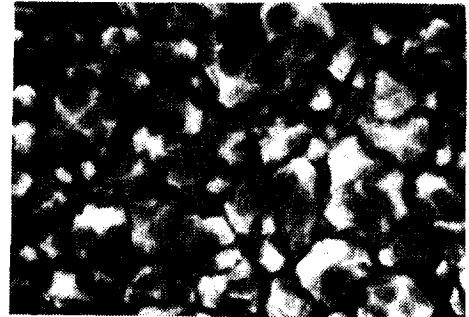
미치는 영향을 나타내었다. 이 그림에서 보면 총압력이 증가할수록 증착속도가 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다.

또한 Fig. 2에 증착온도 1200°C, α -ratio

50, 총유량 0.5 l/min, 총압력이 200 torr, 400 torr일 때 증착층의 표면형상을 나타내었다. 이 그림에서 보면 총압력이 증가할수록 증착층의 결정조직은 조대해짐을 알 수 있다.



200torr



400torr

Fig. 2 Scanning electron micrographs of SiC deposited at different pressure (temp ; 1200 °C, α - ratio ; 50, total flow rate ; 0.5 l/min).

이와 같은 경향은 Fig. 3에 나타낸 총압력 변화에 따른 과포화도 변화를 조사함으로써 설명할 수 있다. 이 그림에서 보면 총압력이 증가함에 따라 C-source의 과포화도는 거의 변화가 없으나 Si-source의 과포화도는 감소된다.

이 결과와 표면형상변화와 비교하면 C-source의 과포화도 보다 Si-source의 과포화도가 표면형상변화에 영향을 미치며, 이로 인해, 시편표면에서 일어나는 핵생성속도보다 오히려 성장속도가 크게 되어 총압력이 증가함에 따라 점결 조대해진다고 생각된다. 핵생성에 관한 이론을 정립시킨 Hirth¹⁾ 등에 의하면 기상에서 과포화된 반응기체로 인하여 homogeneous nucleation이 일어날 때 embryo가 형성되며 이 때의 ΔG^*_{homo} 는 과포화도를 고려하여 다음(4)식과 같이 주어진다고 하였다.

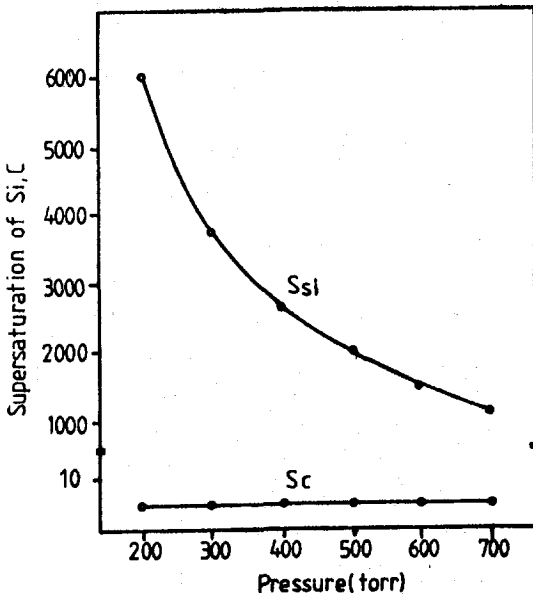


Fig. 3 Calculated supersaturation as a function of pressure.

$$\Delta G^*_{homo} = 16\pi r^3 / 3(\Delta Gv)^2 = 16\pi Vm^2 \cdot r^3 / 3(RT \ln S)^2 \dots\dots\dots (4)$$

여기서,

ΔGv : 단위체적당 volume free energy change

Vm : molar volume, r : embryo radius,

S : degree of supersaturation

그러나 화학증착은 heterogeneous nucleation을 이용하므로 (4)식을 이용하여 ΔG^*_{hete} 를 구하면 다음과 같다.

$$\Delta G^*_{hete} = 16\pi r^3 \cdot X(\theta) / 3(\Delta Gv)^2 = 16\pi Vm^2 \cdot r^3 \cdot X(\theta) / 3(RT \ln S)^2 \dots\dots\dots (5)$$

여기서,

$$X(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2; \text{ geometrical factor}$$

(4)와 (5)식에서 과포화도가 감소하면 ΔG^* 가 증가됨을 알 수 있다. ΔG^* 의 증가는 핵생성속도의 감소와 성장속도의 증가를 의미하므로 총압력이 증가할수록 결정조직이 조대해진다고 볼 수 있다.

이상 총압력이 화학증착된 SiC의 증착속도 및 표면형상에 미치는 영향을 조사해 본 결과, 총압력이 증가할수록 증착속도는 증가하며 Si-source의 과포화도 감소로 인하여 표면형상이 점차 조대해진다고 생각된다.

III-2. α -ratio의 영향

Fig. 4에 증착온도 1300°C, 증착압력 400 torr, 총유량 0.5 l/min일 때 α -ratio가 증착속도에 미치는 영향을 나타내었다. 이 그림에서 보면 α -ratio가 감소할수록 증착속도가 증가함을 알 수 있다. 이는 α -ratio 감소에 따라 반응로내의 분율이 증가하기 때문에 증착속도가 증가한다고 생각된다.

Fig. 5에 α -ratio의 변화에 따른 증착층의 표면형상을 나타내었다. 이 그림에서 보면 α -ratio가 감소할수록 결정형상이 조대짐을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Fig. 6에 나타난 α -ratio에 따른 과포화도 변화로써 설명

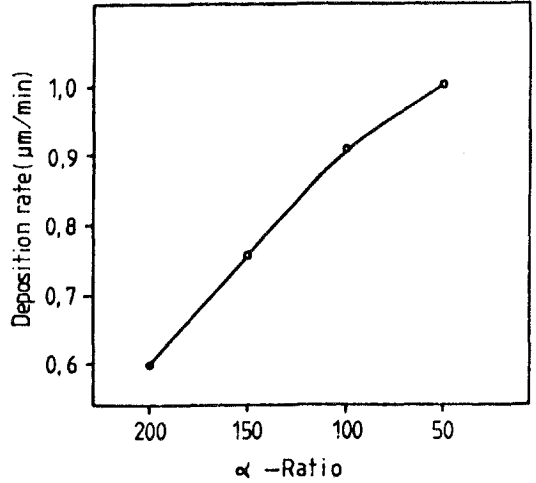


Fig. 4 Deposition rate as a function of α -ratio. (temp; 1300°C, Ptot; 400 torr, total flow rate; 0.5 l/min)

명할 수 있다. 즉 α -ratio가 감소할수록 C-source의 과포화도는 별로 변화가 없으나 Si-source의 과포화도가 감소된다. 이는 총압력의 영향에서 설명한 바와 같이 Si-source의 과포화도 감소가 증착층의 표면형상에 커다란 영향을 끼치며, 이와 같이 과포화도가 감소할수록 시편표면에서의 핵생성속도보다 성장속도가 크기 때문에 결정형상은 조대해진다고 생각된다.



200

10 μm



100

Fig. 5 Scanning electron micrographs of SiC deposited at different α -ratio (temp; 1300°C, Ptot; 400 torr, total flow rate; 0.5 l/min).

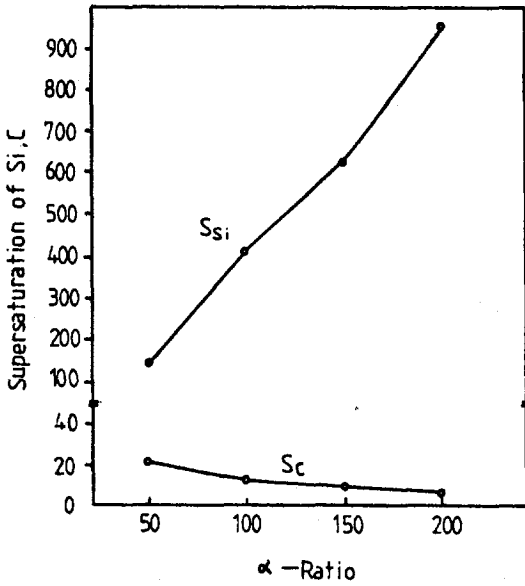


Fig. 6 Calculated supersaturation as a function of α -ratio.

IV. 결 론

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ gas mixture를 이용하여 SiC를 증착시킬 경우 total pressure와 α -ratio에 따르는 증착속도 및 과포화도변화가 증착층의 final structure에 미치는 영향을 조사해본 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

(1) total pressure가 증가할수록 증착속도는 증가하며, Si-source의 과포화도 감소로 인하여 표면형상이 조대해짐을 알 수 있다.

(2) α -ratio가 감소할수록 증착속도는 증가하며, Si-source의 과포화도는 감소한다. 이로 인해 α -ratio가 감소할수록 표면형상은 조대해진다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. J. P. Hirth, in C. F. Powell, J. H. Oxley and J. M. Blocher, Jr., (eds.), Vapor Deposition, Wiley, New York, 1966, p. 126.

2. R. D. Gretz, in C. F. Powell, J. H. Oxley and J. M. Blocher, Jr., (eds.), Vapor Deposition, Wiley, New York, 1966, p. 149.
3. R.T. Johannesson and J. N. Linström, J. Vac. Sci. Technol, 12, 854(1975).
4. C. S. Park, J. G. Kim, and J. S. Chun, J. Electrochem. Soc., 130, 1607(1983).
5. J. Chin, P. K. Gantzel and R. G. Hudson, Thin Solid Films 40, 57(1977).
6. M. G. So, Research Report, The Institute of Industrial Technology, 5.73 (1985).
7. M. G. So, and I. T. Nam, Research Report, The Institute of Industrial Technology, 4. 37(1984).