

## SiC/SiO<sub>2</sub> 계면의 고온 기공발생에 관한 열역학적 계산

이문희\* · 박종욱

한국과학기술원 과학기술대학 전자재료과

\*수원대학교 전자재료과

(1990년 2월 5일 접수)

### Thermodynamic Calculations of High Temperature Bubble Formation at SiC/SiO<sub>2</sub> Interface

M.H. Lee\* and C.O. Park

Department of Electronic Materials, KAIST

\*Department of Electronic Materials, University of Suwon

(Received February 5, 1990)

#### 요 약

여러 연구자들이 고온(1300°C-1700°C)에서 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에 기공이 발생하는 것을 실험적으로 관찰하였다. 이러한 관찰은 열역학적인 계산결과 SiC 증착시 발생될 수 있는 미시적인 불순물에 의해 발생함을 알 수 있다. C-불순물이 존재할 때는 1511°C에서 기공이 발생하는 것으로 계산되었고 Si 불순물이 존재할 때는 1770°C에서 기공이 발생하는 것으로 계산되었다. 이와 같은 결과는 실험치와 상당한 일치율을 보였으나 1500°C 이하에서의 기공관찰은 계산결과와 일치하지 않는다.

#### ABSTRACT

Numerous researchers have observed the bubble formation at SiC/SiO<sub>2</sub> interface from 1300°C to 1700°C. According to thermodynamic calculation, the bubble could be formed from the microscopic impurities which result from the chemical vapor deposition of SiC. When C-impurity is present at the interface, it is calculated that the bubble is formed at 1511°C and when Si is present, the bubble is formed at 1770°C. These results are very close to the prior observations, but the calculation can not explain the observation of bubble below 1500°C.

#### 1. 서 론

많은 고온재료 특히 탄소/탄소 복합재료는 산화 보호 피막으로서 SiC를 증착하여 사용하기 때문에 SiC의 고온 산화 특성은 공업적으로 대단히 중요한 위치를 차지한다. 이 SiC 증착층은 산화성 분위기에서 산소와 접촉하는 표면에 SiO<sub>2</sub> 피막을 형성하게 된다. 형성된 SiO<sub>2</sub> 보호피막

은 산화성 가스와 SiC 층을 격리시켜 SiC 증착층의 산화를 방지하게 된다. 그러나 온도가 올라가게 되면 SiO<sub>2</sub>와 SiC 증착층과의 접촉계면에서 기공이 발생하여 피막의 보호특성에 한계 온도를 결정짓게 된다. 따라서 지금까지 수많은 연구자들이 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면특성에 대하여 다음과 같은 관찰 보고를 하고 있다. Mieskowski<sup>1)</sup>는 1300°C에서 계면에 기공 발생을 관찰하였고 Schiroky<sup>2)</sup>는 1700°C의 높

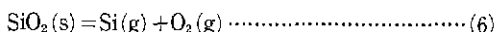
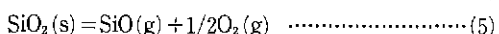
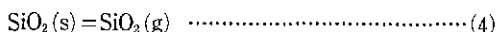
은 온도에서 기공이 발생되는 것으로 관찰 보고했다. 반면 Hinze<sup>3)</sup>는 1400°C, Doherty<sup>4)</sup>는 1500°C에서 각각 기공이 발생되는 것으로 보고하고 있다. 이와 같은 1300°C에서 1700°C의 온도 분포에서 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면은 기공을 발생시키는 것이 확인되었다.

본 논문에서는 서로 다른 온도에서의 기공 발생 관찰을 해석하기 위해 화학 증착시 미시적인 증착층의 화학조성 불균일에 의해 발생되는 Si 이나 C<sup>5)</sup>상들이 SiC 증착층 내에 존재할 때 이들의 계면에서 이러한 불순물과의 화학반응에 의해 발생되는 휘발성가스의 압력을 열역학적으로 계산하였다. 그로 부터 발생가스의 총압력이 1기압이 되는 한계 온도를 계산하며 기공 발생에 영향을 가장 많이 주는 가스성분 즉 기공의 주요 성분을 열역학적으로 추측하고자 한다

## 2. 실험방법

### 2.1. SiO<sub>2</sub> 피막층의 증발(Evaporation)

SiO<sub>2</sub> 피막층은 고온에서 증발하므로써 그 피막특성을 잃게 된다. SiO<sub>2</sub>표면이 산화성 가스분위기 에 노출되었을 때 발생하는 휘발성이 가장 강한 가스성분으로는 SiO, SiO<sub>2</sub>, Si 가스 등이 있다. 이들 휘발성가스 성분들의 평형 압력에 관한 식은 아래의 반응식들로 부터 얻어질 수 있다.



이로 부터 구해진 2000K에서의 산소 분압에 따른 평형압력의 관계를 Fig.1에 나타냈다. 즉 산소의 압력이 10<sup>-13</sup>기압 이하에서는 Si 이 안정한 상이므로 이때의 평형 SiO 가스압력은 식(1)로 부터

$$P_{\text{SiO}} = P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot \exp(-\Delta G_{\text{Rxn}}^0/RT) \dots\dots\dots(7)$$

과 같이 표현된다. 여기서 Δ<sup>0</sup><sub>Rxn</sub>는 식 (1)이 표준자유에너지 차이이고, R과 T는 각각 가스상수와 절대온도이다. 따라서 식 (7)에 원하는 산소 압력과 표준 자유에너지 차이를 대입하여 도표를 작성하면 산소압력에 따른 SiO 휘

발성가스의 압력이 계산된다. 이때 열역학 자료는 JANAF Table<sup>6)</sup>로 부터 구하였다. Table 1에 사용된 열역학 자료들을 요약하여 열거하였다.

Hertz-Langmuir 식<sup>9)</sup>에 의한 SiO의 증발량은

$$I_{\text{SiO}}(\text{molecules/cm}^2 \cdot \text{sec}) = \frac{P_{\text{SiO}}}{(2\pi M_{\text{SiO}} k T)^{1/2}} \dots\dots(8)$$

로 표시된다. 여기서 P<sub>SiO</sub>는 SiO의 평형 압력이고 M<sub>SiO</sub>는 SiO의 분자량이다. 식 (8)로 부터 증발에 의한 두께 감소는

$$R_{\text{SiO}_2}(\text{cm/sec}) = \frac{44.3 P_{\text{SiO}} M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}}^{1/2} \rho_{\text{SiO}_2} T^{1/2}} \dots\dots\dots(9)$$

과 같이 표시되어진다. Fig.1에서 Si과 SiO<sub>2</sub>상이 공존할 때 SiO의 압력이 0.32기압이므로서 가장 높은값을 보인다. 이 값에 의하면 2000K에서 SiO 형태의 가스증발에 의한 SiO<sub>2</sub> 피막 두께의 감소율은 1.2cm/sec(1600K에서는 0.01cm/sec(100μm/sec))로서 SiO층에 Si 불순물이 존재할 때 SiO<sub>2</sub> 형태의 가스로의 증발에 의한 두께 감소율 8.

Table 1. Thermodynamic Data (2000K).

화합물	생성자유에너지 (Kcal/mole)
SiO (가스)	- 61.341
SiO <sub>2</sub> (가스)	- 71.340
SiO <sub>2</sub> (고체)	-131.713
SiO <sub>2</sub> (고체)	- 11.597
SiC (고체)	- 11.597
CO (가스)	- 68.348

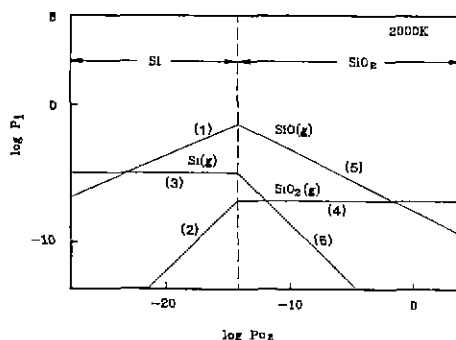


Fig.1. Si(g), SiO(g), SiO<sub>2</sub>(g) volatile gas pressures vs. oxygen partial pressure over Si or SiO<sub>2</sub> solid phase at 2000K(the numbers indicate related reaction equations in the text).

$3 \times 10^{-3} \mu\text{m}/\text{sec}$  (2000K)보다  $10^5 - 10^7$ 배 높다. 실제 수 mm의 두께로 SiC를 C/C 복합재료 위에 증착시켜 사용하고 있는 것을 감안하면 2000K에서 Si 불순물이 존재하므로써 수초내에 증착층이 증발해서 없어지게 되나 실제 식 (8)과 (9)는 증발된 분자가 다시 증착층에 재증착되는 것을 배제한 진공에서의 식이므로 계산된 증착층의 두께 감소율은 최대값에 해당된다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에서의 기공발생

Fig. 1과 같은 형태를 Si-C-O 계에 적용하여 2000K에서 3차원적으로 그리면 Fig. 2와 같이 된다. 탄소의 활동도와 산소의 분압을 좌표로 Si-C-O 상평형도를 그리고 그 위에 각각의 활동도에 대한 휘발성 성분들의 평형 압력을 Fig. 1과 같은 방법으로 계산하여 표시하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 SiC 층이나 SiO<sub>2</sub> 층 내의 탄소의 활동도와 산소의 내부분압이 높은 조건하에서는 식 (10)와 같은 반응으로 일산화탄소(CO)가 주된 휘발성 가스 성분으로 판단되며 탄소의 활동도와 산소의 분압이 작은 영역(빗금친 부분)에서는 식 (11)과 같이 SiO가 주된 가스의 성분으로 C/C 복합재료의 한계온도를 결정짓는 것으로 계산되었다. 여기서 C, O, Si는 각각 상(相) 내의 탄소, 산소, 규소의 활동도를 말한다.

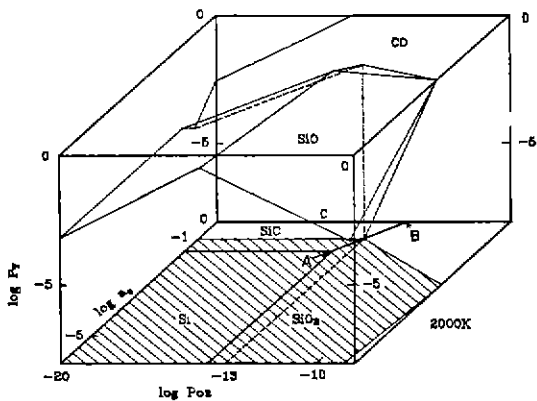
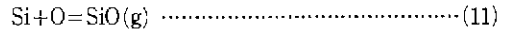
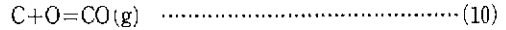
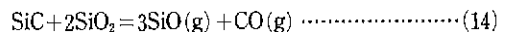
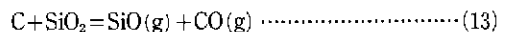
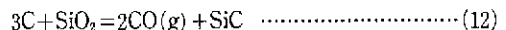


Fig. 2. The distribution of total volatile gas pressure over SiC-SiO<sub>2</sub>-C phase stability diagram. SiO(g) is the dominant species in the slashed area and CO(g) is dominant in other area of the phase stability diagram.



SiC/SiO<sub>2</sub> 계면의 열역학적인 거동은 Si-C-O 상평형도에서 SiC 상의 안정 영역과 SiO<sub>2</sub> 상의 안정 영역이 만나는 직선상에서의 탄소의 활동도와 산소분압조건에 의해 결정된다. 즉 Fig. 2에서 SiO<sub>2</sub>와 SiC의 두 상이 공존하는 직선상에서 투영된 휘발성가스 압력을 보면 탄소의 활동도가 0.1이상, 산소의 분압이  $10^{-13}$ 기압 이상에서는 CO가 주된 가스 압력 상승 요인이며 그 이하에서는 SiO가 주된 가스 성분이 됨을 알 수 있다. 특히 SiC/SiO<sub>2</sub>/Si의 삼상 평형점(A)에서의 가스 압력은 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면 내에 Si 불순물이 존재하는 경우로서 2000K에서 약 0.3기압의 SiO 분압을 보이고 있다. 반면 SiC/SiO<sub>2</sub>/C의 삼상 평형점(B)에서는 CO 가스의 압력이 7.6기압으로서 탄소 불순물이 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에 존재할 때 대기압(1기압)보다 높은 압력이 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에 발생하여 기공발생의 충분한 조건이 마련됨이 계산된다. 따라서 이상의 계산결과로 볼 때 SiC/SiO<sub>2</sub>의 계면이 순수한 SiO<sub>2</sub>와 SiC로 구성되었을 때 휘발성가스의 압력이 가장 낮으며, 계면에 Si 불순물이 존재할 때는 순수한 계면보다 압력이 상승하나 2000K에서는 1기압 이하로서 기공발생에 충분한 압력은 아니다. 그러나 C 불순물이 존재할 때는 압력이 상승하는 요인으로서 작용하여 한계온도를 낮추는 역할을 함을 알 수 있다.

Fig. 1과 Fig 2와 같은 계산은 온도가 일정할 때 탄소의 활동도나 Si의 활동도와 같은 화학조성에 따른 휘발성가스의 열역학적인 계산압력을 보여준다. 이와 같은 계산을 바탕으로 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면 내에서의 휘발성 가스의 온도에 따른 총평형 압력을 다음과 같은 주요 반응으로부터 구하였다. 식 (12)와 (13)은 각각 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면과 SiO<sub>2</sub> 보호피막 내에 탄소 불순물이 존재할 때 반응을 나타내며, 식 (14)는 순수한 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에서의 가스발생 반응이다. 이때 각 반응의 가스의 총압력은 반응식상의 가스의 화학양론적(化學量論的)으로 구성되어 있다고 가정하였다. 즉 식 (14)의 경우 가스의 총압력은 3/4이 SiO 가스에 의해, 1/4이 CO 가스에 의해 기인한다고 가정하였다. 이와 같이 계산하여 온도에 따른 총압력을 표시하면 Fig. 3과 같이 된다.



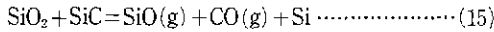


Fig.3에서 나타냈듯이 탄소 불순물이 SiO<sub>2</sub>상과 접촉하여 존재할 때 가장 큰 가스압력을 보여주며, 다음으로 Si 불순물이 존재하는 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에서의 가스발생이 두드러지며 불순물이 없는 순수한 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면이 전 온도 영역에 걸쳐 가장 낮은 가스압력을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 Fig.2에서 SiC 상과 SiO<sub>2</sub>상이 공존하는 직선을 따라서 휘발성 가스의 압력을 투영한 결과와 일치한다. Fig.3에서 1기압에 도달하는 온도를 각각의 반응에 대해서 구하면 Table 2와 같다.

따라서 Doherty 의 1500°C에서의 기공 관찰은 SiC 피막의 화학 증착시 발생된 탄소 불순물에 의한 CO 가스 발생에 기인한 것으로 생각되며 schiroky 의 1700°C 기공발생 관찰은 C 불순물이 SiO<sub>2</sub> 보호피막층에 포함되어 있을 때

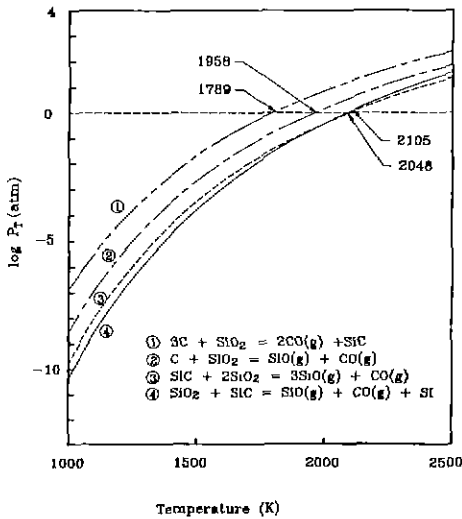


Fig.3. The temperature dependence of the total gas pressure generated from each reaction in SiC-SiO<sub>2</sub>-C system.

Table.2. Temperatures at which the Gas Pressure reach 1atm from Reaction (I) - (IV).

온도 반응	I	II	III	IV
T (K)	1789	1958	2105	2048

- I. 3C + SiO<sub>2</sub> = 2CO + SiC
- II. C + SiO<sub>2</sub> = SiO + CO
- III. SiC + 2SiO<sub>2</sub> = 3SiO + CO
- IV. SiO<sub>2</sub> + SiC = SiO + CO + Si

SiO 가스와 CO 가스의 발생으로 1기압에 도달되는 계산값 1680°C와 유사하다. 실제로 Kingort<sup>6)</sup>에 의하면 화학증착시 주입되는 SiH<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub> 가스의 비율에 의해 SiC와 C, SiC와 Si의 두 상이 평형상태로 존재할 수 있음을 열역학적으로 계산하였고 SiC 상만 존재할 수 있는 주입 가스의 비율은 상당히 제한된 영역에 국한되는 것으로 보고하고 있다. 따라서 탄소/탄소 복합재료 위에 화학증착된 SiC는 미시적인 가스의 불균일성이나 증착의 결함에 의해 Si이나 C 같은 불순물이 개입될 확률이 상당히 높은 것으로 보고되고 있다. Mieskowski와 Hinze가 각각 1300°C, 1400°C에서 기공 발생을 관찰한 것은 순수한 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에 대한 열역학적인 계산과는 상당한 오차를 주고 있다.

#### 4. 결 론

1) SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에 Si이나 C이 원소형태의 불순물로 존재할 때는 SiO(g)와 CO(g) 가스가 각각 발생하여 Si 불순물의 경우는 2048K, C 불순물의 경우는 1789K에서 계면에 기공이 발생한다. 이 온도는 순수한 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면이 기공없이 견딜 수 있는 온도 2105K보다 각각 약 100K, 300K씩 낮으며 특히 C 불순물은 계면에 치명적인 역할을 함을 알 수 있다.

2) Doherty의 1500°C에서의 기공 관찰은 SiC/SiO<sub>2</sub> 계면에 C 불순물이 존재할 때의 계산값과 일치한다.

3) Schiroky의 1700°C에서의 기공 관찰은 SiO<sub>2</sub>와 C이 반응할 때의 계산값과 일치한다.

4) 그러나 Mieskowski와 Hinze가 관찰한 1300°C, 1400°C는 계산값과 상당한 차이를 보이며, 이는 아마 산화성분위기 중의 수분이나 탄소/탄소 복합재료 내에 포함된 B, Al, H 등과 같은 불순물의 영향으로 보여진다.

#### [감사의 글]

본 연구는 한국과학재단의 신진기초연구비 지원으로 이루어졌습니다. 한국과학재단의 도움에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. D.W. Mieskowski, T.E. Mitchell and A.H. Heuer, *J. Am. Ceram Soc.*, **67** (1), C-17 (1984).

2. G.H. Schiroky, "Oxidation Behavior of Chemically Vapor-deposited Silicon Carbide", to be Published.
3. J.W. Hinze, W.C. Tripp and H.C. Graham, "High Temperature Oxidation of Hot-pressed Silicon Carbide", pp. 409-419 in Mass Transport Phenomena in Ceramics, Edited by A.R. Cooper and A.H. Heuer, Plenum Publishing Co., New York, (1975).
4. J.E. Doherty, Proc. EMSA, 30, 538, (1972).
5. Angus I. Kingon, Leonard J. Lutz, P. Liaw and Robert F. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (3), 559, (1983).
6. E. Fitzer, "High Temperature Materials", pp 235-261, Recent Advances in Materials Research, edited by C.M. Srivastava, (1982).
7. Gary S. Fischman and William T. Petuskey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (4), 185, (1985)
8. JANAF Thermodynamic Table.
9. E.T. Turkdogan, P. Grieveson and L.S. Darken, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1647, (1963).