

화학증착된 실리콘 카바이드 박막의 속도론적 모델 및 기계적 성질에 미치는 반응가스 분압의 영향

어경훈 · 소명기

강원대학교 공과대학 재료공학과
(1990년 12월 29일 접수)

Effect of Partial Pressure of the Reactant Gas on the Kinetic Model and Mechanical Properties of the Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide

Kyoung Hoon Er and Myoung Gi So

Department of Materials Engineering, Kang Weon National University
(Received December 29, 1990)

요 약

CH_3SiCl_3 와 H_2 혼합가스를 이용하여 화학증착법으로 graphite 기판위에 silicon carbide 막을 제조하였다. 열역학적 평형조성의 계산결과와 SiC의 증착속도가 표면반응에 지배된다는 가정하에 이론적 증착속도식을 제안하였으며, 제안된 이론적 증착속도식은 반응가스 분압에 따른 증착속도의 변화에 대한 실험결과와 일치하였다. SiC 증착층의 경도는 $3000\sim 3400 \text{ kg/mm}^2$ 의 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Silicon carbide has been grown by a chemical vapor deposition (CVD) technique using CH_3SiCl_3 and H_2 gaseous mixture onto a graphite substrate. Based on the thermodynamic equilibrium studies and the suggestion that the deposition rate of SiC is controlled by surface reaction, theoretical kinetic equation for CVD of silicon carbide has been proposed. The proposed theoretical kinetic equation for CVD of silicon carbide agreed well with the experimental results for the variation of the deposition rate as a function of the partial pressure of reactant gases. The Vickers microhardness of the SiC layer was about $3000\sim 3400 \text{ kg/mm}^2$ at room temperature.

1. 서 론

Silicon carbide(SiC)는 용점이 높고 내마모성, 내식성, 내산화성 등의 성질이 우수하며 고온강도가 좋아 절삭 공구 및 고온구조재료의 용도로써 사용되고 있는 재료이며, 현재는 우수한 전기적 특성을 가지고 있어 전자 재료로 널리 응용되고 있다^{1,2)}.

SiC는 pressure-less sintering, hot pressing, hot isostatic pressing, sublimation, chemical vapor deposition (CVD), sputtering 등에 의해 제조될 수 있으며 이들 중 화학증착법에 의해 제조된 SiC는 소결과정이 필요 없고 raw vapor와 gas 상태에서부터 직접 film을 얻을 수 있기 때문에 더욱 순도가 높고 치밀한 구조를 갖게된다.

그러므로 화학증착법에 의해 더욱 향상된 특성을 가지는 고온구조재료를 용이하게 제조할 수 있다고 보고되고 있다^{3,4)}. 이와 같은 SiC를 화학증착법에 의해 제조할 때 주로 사용되어 온 화합물들은 Si-C-H계와 Si-C-Cl-H계로 대별할 수 있으며 후자 중에서도 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ 계의 열분해를 이용한 화학증착법이 많이 연구되었는데, 그 이유는 온도에 따르는 CH_3SiCl_3 (methyltrichlorosilane : MTS)의 증기압이 알려져 있고, Si와 C 함량의 비가 1 : 1이며, organosilane 분자구조에서 Si-C bond가 매우 약하므로 비교적 낮은 온도에서 silicon과 carbon으로 분해가 가능하기 때문이다⁵⁾.

Schlitting⁶⁾에 의해 최근 SiC의 화학증착법이 폭넓게 고찰되어 있고 Fischman 등⁷⁾과 Kingon 등⁸⁾에 의해 Si-

C-H계와 Si-C-Cl-H계의 열역학적 고찰과 계산결과가 발표되어 있으나 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ 계에 대해서 여러 반응변수들의 영향을 고려한 열역학적 계산은 충분치 못한 실정이다. 또한 SiC의 화학증착은 주로 단결정을 성장시키는 epitaxial growth에 중점적으로 연구되어 있으나 polycrystalline SiC의 성장은 화학증착법과 유사한 process인 van Arkel process에 대해서만 보고되고 있다. 즉, 화학증착법에 의한 polycrystalline SiC의 성장기구의 규명에 대해서는 많은 연구가 되어있지 않고 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ 계에 대해서는 아직 속도론적으로 규명되지 못한 실정이다.

특히, 화학증착에 의해 polycrystalline SiC 박막을 형성할 때 반응기체의 분압에 따르는 이론적 증착속도식을 유도한 연구는 거의 없는 상태이다. 그러므로 본 연구에서는 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ 계를 사용해서 graphite 위에 polycrystalline SiC를 화학증착시킬 때, Si-C-Cl-H계에서 존재할 수 있는 화합물들을 조사하고 polycrystalline SiC CVD에 미치는 반응기체의 분압의 영향을 고려하여 제안된 증착속도식과 실험결과와 비교하고자 한다. 또한 증착된 SiC층의 반응가스 분압에 따른 미소경도의 변화를 알아보려고 하였다.

2. 열역학적 평형조성계산 및 표면반응 모델의 제안

본 연구에서는 주어진 조건하에서 계의 총 자유에너지가 최소로 되는 조건으로 steepest descent method⁶⁾에 의해 열역학적 평형조성을 구하였다. 이때 사용된 열역학 데이터로 JANAF Thermochemical Table⁷⁾을 이용하였다. 본 연구에서 고려한 화학종들은 SiCl, SiCl₂, SiCl₃, SiCl₄, SiClH₃, SiCl₂H₂, SiCl₃H, CH₃SiCl₃, CClH₃, CCl₂H₂, CH₃, CH₄, C₂H₄, Cl, Cl₂, ClH, H₂ 등의 gas species와 condensed phase인 SiC, C이며, Si₂C, SiC₂ 등을 포함하여 나머지 화학종들은 분율이 10⁻¹⁵ 이하이므로 제외하였다.

Fig. 1에 반응온도에 따른 여러 화학종들의 평형조성을 알아보기 위해 총 압력을 300 torr, CH₃SiCl₃ input fraction을 0.01로 고정시키고 계산한 값을 나타내었다.

계산된 결과로 비교적 중요하게 고려되어야 할 화학종들의 생성분율은 열역학적 수율 η_x 로 정의하였으며, 따라서 화학종 x의 열역학적 수율은 $\eta_x = |X_{eq}| / |MTS_m| \times 100$ 으로 정의된다. 예를들면 생성된 SiC와 CH₄의 열역학적 수율은,

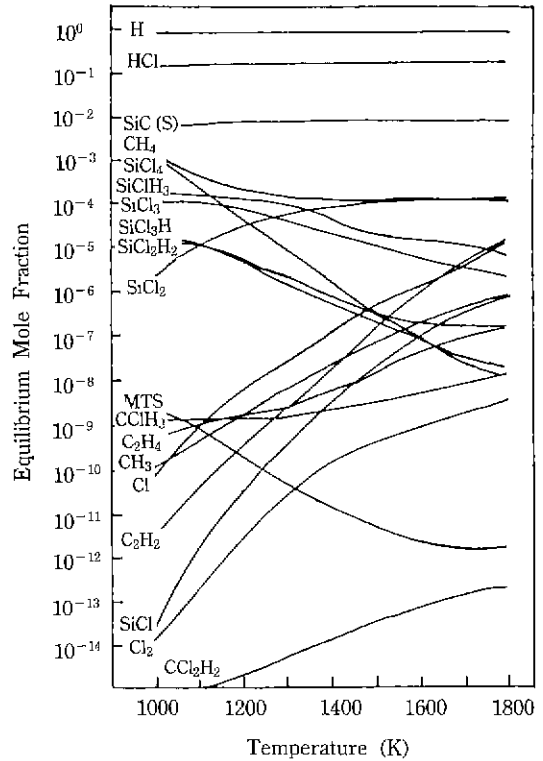


Fig. 1. Equilibrium mole fraction of $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ system at different temperature (total system pressure = 300 torr, CH_3SiCl_3 input fraction = 0.01).

$$\eta_{\text{SiC}} = \frac{|\text{SiC}_{eq}|}{|\text{MTS}_m|} \times 100, \quad \eta_{\text{CH}_4} = \frac{|\text{CH}_{4,q}|}{|\text{MTS}_m|} \times 100$$

이 된다.

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 계에서 존재할 수 있는 화학종들을 고려하여 반응온도 및 반응가스의 input fraction의 변화에 따른 열역학적 수율을 Fig. 2, 3에 나타내었다. 이 결과에 의하면 silicon carbide의 열역학적 수율이 최대가 되는 증착조건에서 다량 존재하게되는 중간생성물로는 기상의 SiCl₂, SiCl₄, CH₄, HCl 및 condensed phase인 SiC임을 알 수 있었다.

다음은 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 계의 증착반응이 표면반응에 의해 지배된다는 가정⁸⁾하에 표면반응 모델을 제시하고자 하며 이로부터 증착속도식을 유도하여 silicon carbide 화학증착 기구해석에 이용하고자 한다. 이러한 결과와 silicon carbide의 구조를 토대로 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 계의 증착반응이 표면반응에 의해 지배된다는 가정⁸⁾과 다음과 같은 가정에 silicon carbide 증착반응의 표면반응 모델 및

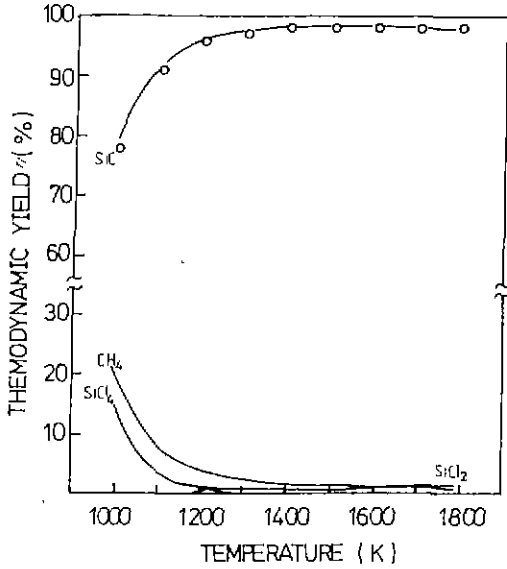


Fig. 2. Thermodynamic yield of $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ system at different temperature (total system pressure = 300 torr, CH_3SiCl_3 input fraction = 0.01).

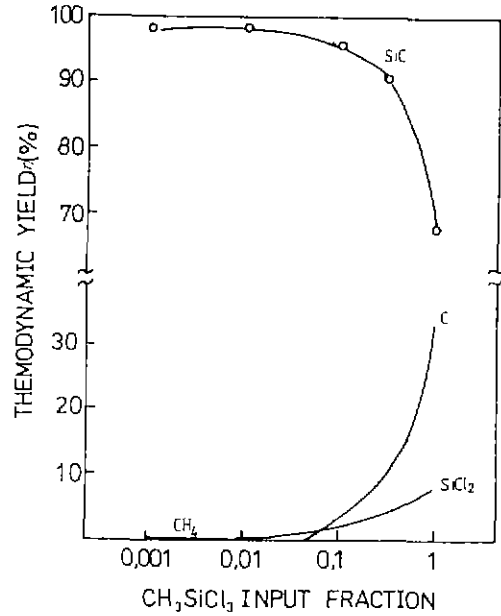


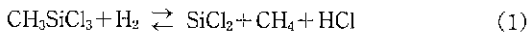
Fig. 3. Thermodynamic yield of $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ system at different $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ input fraction (temperature = 1600 K, total system pressure = 300 torr).

증착속도식을 유도하였다.

가정 1) 기상에서 CH_3SiCl_3 는 수소와 반응하여 silicon source의 중간생성물인 SiCl_2 와 carbon source의 중간생성물인 CH_4 로 분해된다.

가정 2) silicon source의 중간생성물인 SiCl_2 는 증착 표면의 free surface site에 흡착^{*)}되며 흡착된 중간생성물은 정상상태(steady state)에 도달된다. 이와 같은 가정하에 표면반응을 다음과 같은 단계별 반응으로 생각할 수 있다.

a) CH_3SiCl_3 는 수소와 반응하여 다음과 같은 기상반응에 의해 silicon source와 carbon source의 중간생성물로 분해된다.



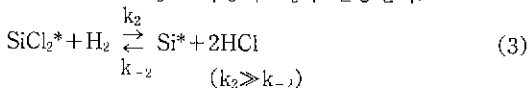
b) silicon source의 중간생성물인 SiCl_2 는 증착표면의 free surface site에 흡착된다.



여기서 * : free surface site

k_1, k_{-1} : 흡착반응과 탈착반응의 속도상수
 SiCl_2^* : 흡착된 SiCl_2

c) 흡착된 SiCl_2^* 는 기상의 H_2 와 반응한다.



여기서 Si^* : 흡착된 Si

d) 증착표면에 흡착된 Si^* 는 기상의 CH_4 와 반응하여 SiC 를 형성한다.



이와 같은 단계별 반응 중에서 반응 (4)가 limiting step으로써 표면반응을 지배한다고 가정^{b)}하면 증착반응의 증착속도식은 다음과 같이 정의된다.

$$r = k_4[\text{Si}^*]P_{\text{CH}_4} \quad (5)$$

여기서 r : 반응속도

$[\text{Si}^*]$: Si^* 표면흡착농도

P_{CH_4} : CH_4 의 분압

한편, 가정 2)에 의하면 흡착된 Si^* 와 SiCl_2^* 의 농도가 정상상태에 도달된다고 하였으므로 표면흡착농도 $[\text{Si}^*]$ 및 $[\text{SiCl}_2^*]$ 는 다음과 같은 관계가 만족하게 된다.

$$\frac{d[\text{Si}^*]}{dt} = k_2[\text{SiCl}_2^*]P_{\text{H}_2} - k_{-2}[\text{Si}^*]P_{\text{HCl}}^2 = 0 \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{SiCl}_2^*]}{dt} = k_1[*]P_{\text{SiCl}_2} - k_{-1}[\text{SiCl}_2^*] - k_2[\text{SiCl}_2^*]P_{\text{H}_2} - k_{-2}[\text{Si}^*]P_{\text{HCl}}^2 = 0 \quad (7)$$

식 (3)에서 $k_2 \gg k_{-2}$ 인 가정이 성립하는 경우 식 (6)과 (7)로부터 $[Si^*]$ 와 $[SiCl_2^*]$ 를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$[Si^*] = \frac{k_2 [SiCl_2^*] P_{H_2}}{k_3 \cdot P_{CH_4}} \quad (8)$$

$$[SiCl_2^*] = \frac{k_1 [*] \cdot P_{SiCl_2}}{k_{-1} + k_2 \cdot P_{H_2}} \quad (9)$$

한편, 증착표면의 free surface site의 농도 $[*]$ 는 다음과 같이 정의 된다.

$$[*] = n_0 - [SiCl_2^*] - [Si^*] \quad (10)$$

여기서 n_0 : 단위면적당 전체흡착 site의 수
(10) 식에서 $[SiCl_2^*] \gg [Si^*]$ 라 가정⁹⁾할 수 있으므로 $[*]$ 는 다음과 같이 근사적으로 정의할 수 있다.

$$[*] \cong n_0 - [SiCl_2^*] \quad (11)$$

여기서 $[SiCl_2^*]$ 는 식 (2)에 관계에서

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[SiCl_2^*]}{[*] \cdot P_{SiCl_2}} = K_1 \quad (12)$$

와 같이 정의될 수 있으므로 결국 $[*]$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$[*] \cong \frac{n_0}{1 + K_1 \cdot P_{SiCl_2}} \quad (13)$$

식 (9)와 (13)을 식 (8)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} [Si^*] &= \frac{K_1 k_2 \cdot P_{SiCl_2}}{k_3 \cdot P_{CH_4}} \left(\frac{P_{H_2}}{k_{-1} + k_2 P_{H_2}} \right) [*] \quad (14) \\ &= \frac{n_0 K_1 k_2}{k_3 \cdot P_{CH_4}} \left(\frac{P_{SiCl_2}}{1 + K_1 \cdot P_{SiCl_2}} \right) \left(\frac{P_{H_2}}{k_{-1} + k_2 \cdot P_{H_2}} \right) \end{aligned}$$

식 (14)를 증착속도인 식 (5)에 대입하면 다음과 같다.

$$r = n_0 k_2 \left(\frac{K_1 \cdot P_{SiCl_2}}{1 + K_1 \cdot P_{SiCl_2}} \right) \left(\frac{P_{H_2}}{1 + a \cdot P_{H_2}} \right) \quad (15)$$

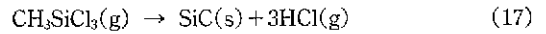
여기서 $a = \frac{k_2}{k_{-1}}$ 의 관계를 갖는 상수

식 (15)에서 $SiCl_2$ 기체분자가 증착표면에 흡착하는 경향이 적은 경우, 즉 식 (2)의 흡착반응의 속도상수 k_1 가 매우 작은 경우라면 $K_1 \cdot P_{SiCl_2} \ll 1$ 이라고 볼 수 있으므로 식 (15)는 다음과 같이 변형된다.

$$r = k_{ov} \cdot P_{SiCl_2} \left(\frac{P_{H_2}}{1 + a \cdot P_{H_2}} \right) \quad (16)$$

여기서 $k_{ov} : n_0 k_2 K_1$

한편, 단계별 반응들인 식 (1)~(4)까지의 전체 반응식은 다음과 같이 표현된다.



$CH_3SiCl_3-H_2$ 를 이용하여 silicon carbide를 증착시킬 때 증착반응이 진행되면서 수소는 반응과 동시에 생성되므로 반응관내의 수소분압은 변화없이 일정하다고 볼 수 있으며, 일반적으로 반응물로부터의 반응수율은 적기 때문에 반응관내의 전체 압력도 일정하다고 볼 수 있다. 따라서 다음과 같은 관계가 성립된다고 볼 수 있다.

$$\begin{aligned} P_{H_2} &= P_{H_2}^0 \\ P_{SiCl_2} &= \alpha \cdot P_{CH_3SiCl_3} \end{aligned} \quad (18)$$

여기서 α : CH_3SiCl_3 의 해리도

$P_{H_2}^0, P_{CH_3SiCl_3}^0$: 유입되는 CH_3SiCl_3 와 수소 gas 혼합물내의 입력분압

식 (18)을 식 (16)에 대입하면 그 결과는 다음과 같다.

$$r = k_{ov} \cdot \alpha \cdot P_{CH_3SiCl_3}^0 \left(\frac{P_{H_2}^0}{1 + a \cdot P_{H_2}^0} \right) \quad (19)$$

결국 식 (19)이 $CH_3SiCl_3-H_2$ 계에서 증착반응이 증착 표면에서의 표면반응에 의해 지배되는 경우를 가정하여 구한 이론적 증착속도식이다. 이 식에서 보면 증착속도는 유입되는 CH_3SiCl_3 의 분압에 직선적으로 비례하며, 수소의 분압에 따라서는 비선형적인 변화의 관계가 있음을 알 수 있다.

3. 실험방법

본 실험에서 사용한 SiC 화학증착 장치의 개략적인 그림을 Fig. 4에 나타내었다. 사용한 반응기체는 methyltrichlorosilane(CH_3SiCl_3 : MTS)과 수소이며, 수소를 carrier gas로 이용하여 MTS를 bubbling 시킴으로써 반응관내로 유입시켰다 MTS는 ice를 이용하여 증기압이 0°C에서 일정한 값을 갖게 하였으며, 증착압력과 bubbler를 통과하는 수소가스의 유량에 따라 MTS의 양을 조절하였다. 또한 각 기체의 유량은 flowmeter로 조절하였으며 사용온도와 압력에 따라 보정하였다. 반응관은 내경이 35 mm, 길이가 440 mm인 투명한 quartz tube로 만들어진 수평형이며 susceptor로써 SiC가 coating된 graphite를 이용하였다. 시편은 SiC와 열팽창계수가 비슷한 graphite를 사용하였으며 크기는 10 mm×10 mm×2 mm로 하였다. 소정의 전처리로 불순물을 제거한 시편은 무게를 측정하여 반응관에 장입시키고 질소가스로

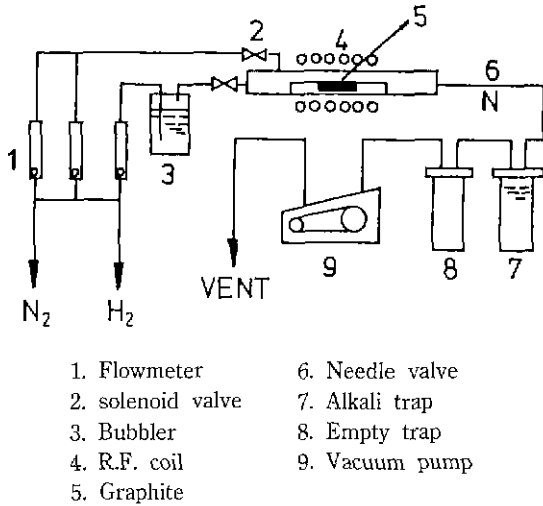


Fig. 4. Schematic diagram of the experimental apparatus for CVD of SiC

purging하였다. 가열방법은 RF유도 가열방법으로 5 KW 용량의 controller를 통과하는 전압을 조절함으로써 시편을 증착온도까지 가열시켰으며 optical pyrometer로 시편의 온도를 측정하였다. 반응온도에 도달하였을 때 반응기체인 MTS를 반응관내에 유입시킴으로써 SiC의 화학증착을 시작하였다. 이때 온도는 1300°C로 고정시키고, CH₃SiCl₃와 H₂ 분압은 각각 6~16 torr, 188~538 torr 범위에서 행하였다. 증착반응시간이 경과되었을 때 MTS의 유입을 중단시키고 반응관내에 수소가스만 유입시켜 수소분위기 하에서 반응하지 못한 기체와 생성 기체를 배기시킨 후 controller의 전압을 조절하여 시편의 온도를 서서히 냉각시켜 상온이 되었을 때 수소가스 대신 질소가스를 반응관내에 유입시켜 반응관내에 남아있는 수소가스를 burning chamber에서 연소시켜 방출하였다. 증착이 끝난 시편은 무게변화로 증착속도를 정하였고 SEM과 microhardness tester를 이용하여 표면형상과 미소경도를 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. CH₃SiCl₃ 분압의 영향

CH₃SiCl₃의 분압과 증착속도와의 관계를 알아보기 위해 증착조건을 증착온도 1300°C, 전체유량 1 l/min에서 수소분압을 288 torr로 고정시키고 CH₃SiCl₃ 분압을 6 torr에서 16 torr까지 2 torr 간격으로 변화 시켰으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에 의하면 증착속

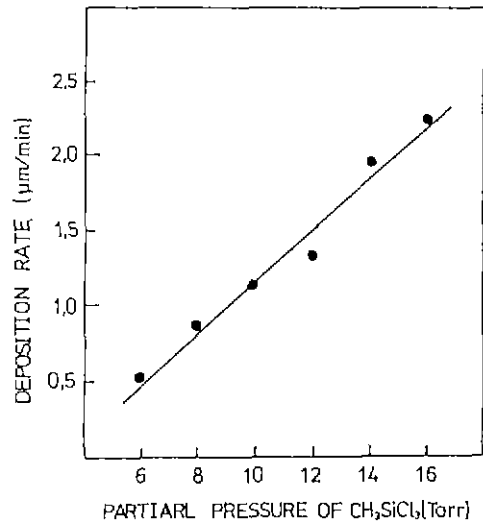


Fig. 5. Effects of CH₃SiCl₃ partial pressure on the deposition rate (deposition temperature=1300°C gas flow rate=1 l/min, H₂ partial pressure=288 torr).

도는 CH₃SiCl₃의 분압에 대해 직선적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다.

또한 식 (19)에서 보면 overall reaction의 속도상수 k_{ov}는 증착표면의 특성을 고려한 반응계 및 증착온도에 의해서 정의되는 상수이고, 해리도 α 및 상수들은 증착온도에 따라 달라지게 된다. 그러므로 증착온도를 1300°C로 일정하게 고정시킨 상태에서 수소의 분압도 일정하게 유지시키면 실험조건 내에서 CH₃SiCl₃의 분압은 H₂의 분압에 비해 매우 작으므로 결국, 증착속도는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$r = A \cdot P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3} \quad (20)$$

즉, 증착속도는 CH₃SiCl₃의 분압에 f(x)=ax의 함수 형태로 되어 직선적으로 비례하게 되며 본 절에서 행한 실험결과와 잘 일치하므로 이론적 증착속도식 (19)은 타당성이 있다고 생각된다.

Fig. 6에는 CH₃SiCl₃의 분압에 따른 SiC의 증착층 표면형상 변화를 나타내었다. 그림에서 분압이 증가함에 따라 grain의 크기가 조해지는데, 이것으로 보아 CH₃SiCl₃ 분압의 증가가 결정성장에 영향을 준다는 것을 알 수 있다

4.2. H₂ 분압의 영향

수소의 분압이 증착속도에 미치는 영향에 대한 실험

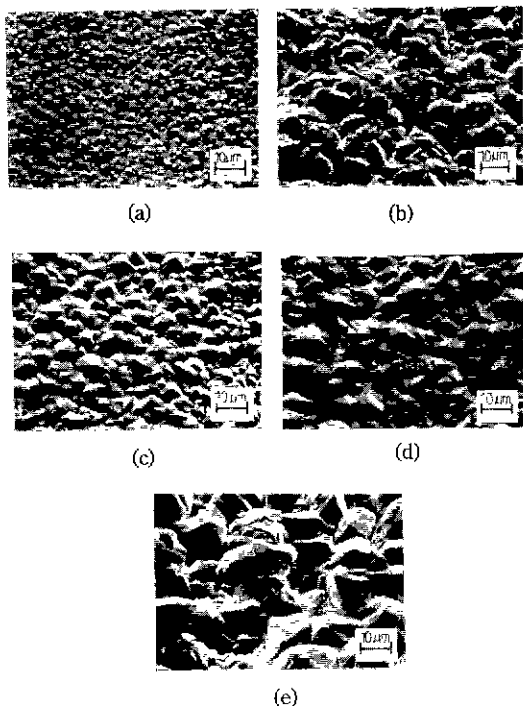


Fig. 6. A typical scanning electron micrographs of the surface of the SiC films are different CH_3SiCl_3 partial pressure (deposition temperature = 1300°C , gas flow rate = 1 l/min , H_2 partial pressure = 288 torr). a) 6 torr, b) 8 torr, c) 10 torr, d) 12 torr, e) 14 torr.

조건은 증착온도 1300°C , 전체유량 1 l/min 에서 CH_3SiCl_3 분압은 12 torr로 고정시키고 수소의 분압을 188 torr에서 538 torr까지 50 torr 간격으로 변화시켰다. 실험결과를 Fig. 7에 나타내었는데 이 그림에 의하면 수소의 분압이 증가함에 따라 증착속도는, 처음에는 급격히 감소하다가 점점 감소의 정도가 작아져서 거의 일정하게 됨을 알 수 있다. 이러한 이유는 H_2 분압이 증가함에 따라 Si와 C의 source로 작용하는 화학종들의 분압이 상대적으로 감소되기 때문으로 사료된다. 그러나 이와 같은 nonlinear 형태로는 증착속도에 대한 수소분압의 영향을 정확하게 해석을 할 수 없기 때문에 이론적 증착속도식의 타당성을 검토할 수 없으므로 다른 형태의 함수로 바꾸어서 직선적인 관계를 갖게 하는 것이 필요하다. 따라서 앞에서 구한 이론적 증착속도식 (19)의 역수를 취하면 다음과 같다.

$$\frac{P_{\text{H}_2}^0}{r} = \frac{1}{k_{\text{ov}} \cdot \alpha \cdot P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}^0} + \frac{a}{k_{\text{ov}} \cdot \alpha \cdot P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}^0} \cdot P_{\text{H}_2}^0 \quad (21)$$

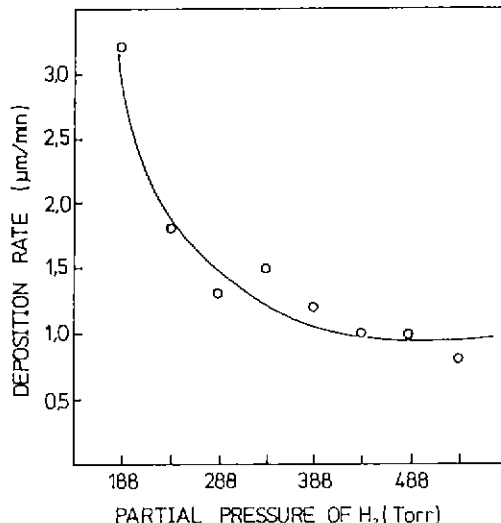


Fig. 7. Effects of H_2 partial pressure on the deposition rate (deposition temperature = 1300°C , gas flow rate, 1 l/min , CH_3SiCl_3 partial pressure = 12 torr).

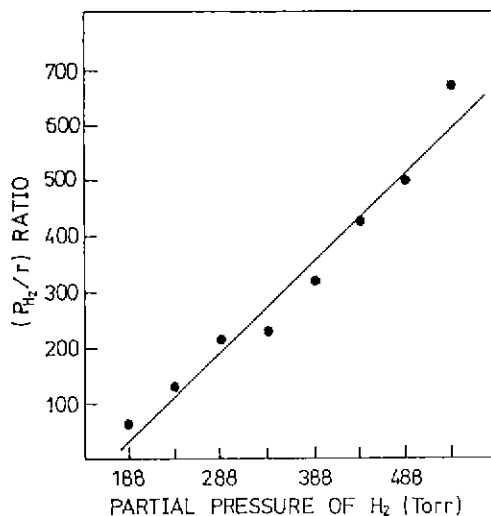


Fig. 8. Effect of H_2 partial pressure on the (P_{H_2}/r) ratio (deposition temperature = 1300°C , gas flow rate = 1 l/min , CH_3SiCl_3 partial pressure = 12 torr).

식 (21)에서 보면 k_{ov} , α , a 는 일정한 증착온도에서 상수이고, 여기에선 실험조건을 CH_3SiCl_3 의 분압이 일정한 값으로 고정시켰기 때문에 $(1/k_{\text{ov}} \cdot \alpha \cdot P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}^0)$ 와 $(a/k_{\text{ov}} \cdot \alpha \cdot P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}^0)$ 은 상수가 된다. 그러므로 식 (21)을 간단히 다시 쓰면 다음과 같다.

$$P_{\text{H}_2}^0/r = B + CP_{\text{H}_2}^0 \quad (22)$$

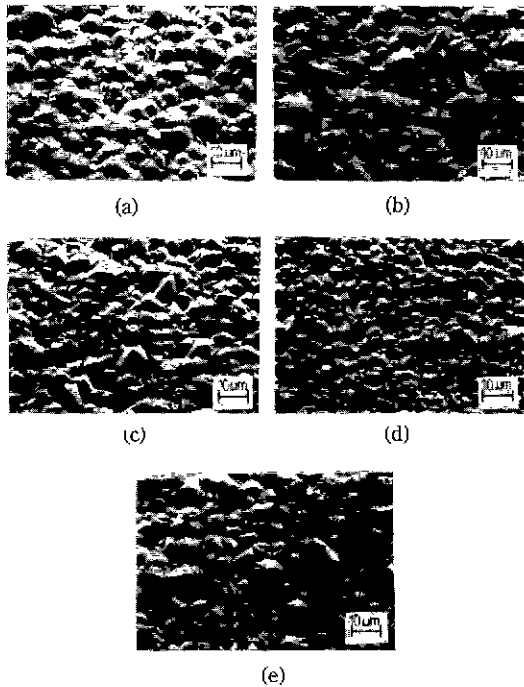


Fig. 9. A typical scanning electron micrographs of the surface of the SiC films at different H_2 partial pressure (deposition temperature = $1300^\circ C$, gas flow rate = $1 l/min$, CH_3SiCl_3 partial pressure = $12 torr$). a) $238 torr$, b) $288 torr$, c) $338 torr$, d) $388 torr$, e) $438 torr$.

이러한 관계에 따라 Fig. 7의 결과를 다시 plot하여 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 $P_{H_2}^0/r$ 은 수소의 분압에 대해 직선적으로 증가하고 있는데 식 (22)로 표현된 직선관계와 잘 일치하고 있다. 그러므로 이론적 증착속도식 (19)은 수소의 분압에 대해서도 정성적으로 해석될 수 있기 때문에 타당하다고 볼 수 있다. Fig. 9에는 수소분압에 따른 SiC 표면형상을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 수소분압에 따라 증착층의 grain 크기는 거의 변화가 없었다. 이 결과로 CH_3SiCl_3 분압이 고정된 상태에서 수소분압의 변화는 증착속도의 감소에 영향을 주며 grain size의 변화에 직접적인 영향을 주는 반응가스는 CH_3SiCl_3 인 것을 알 수 있었다.

4.3. 증착층의 미소경도

Fig. 10의 결과를 살펴보면 CH_3SiCl_3 의 분압이 $6 torr$ 일 때 최대경도값은 약 $3400 kg/mm^2$ 을 가지며 이후 CH_3SiCl_3 의 분압이 증가함에 따라 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 이유는 Fig 6에서 보는 바와 같이

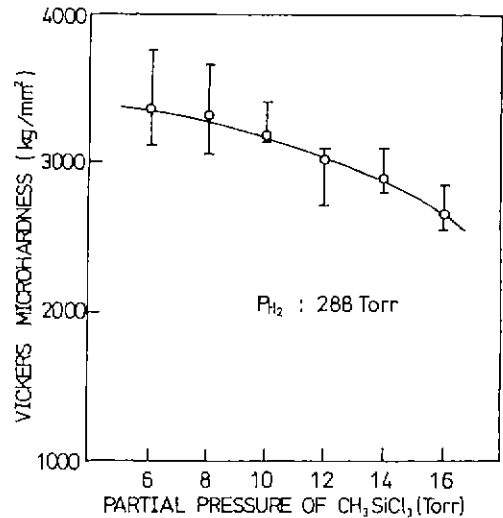


Fig. 10. Effects of CH_3SiCl_3 partial pressure on the microhardness of the SiC films (deposition temperature = $1300^\circ C$, gas flow rate = $1 l/min$, H_2 partial pressure = $288 torr$).

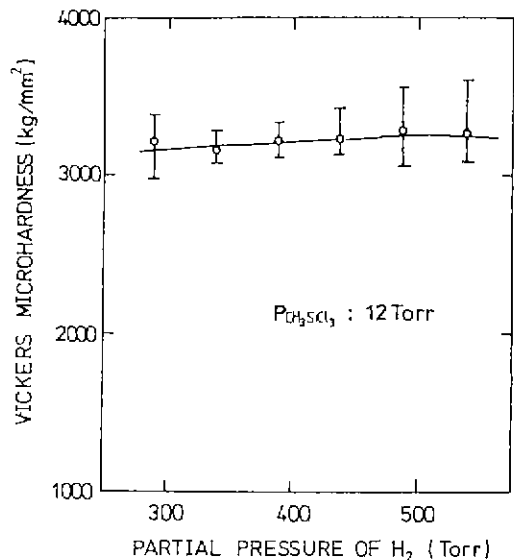


Fig. 11. Effects of H_2 partial pressure on the microhardness of the SiC films (deposition temperature = $1300^\circ C$, gas flow rate = $1 l/min$, CH_3SiCl_3 partial pressure = $12 torr$).

SiC 증착층의 grain 크기가 점점 조대해지고, 이에 따라 미소경도는 감소한다고 생각된다. 이러한 경향은 Motojima 등¹⁰⁾의 결과와 잘 일치한다. Fig. 11에 SiC 증착층의 미소경도에 미치는 수소분압의 영향을 나타내었다. 이

그럼에 의하면 수소분압이 증가함에 따라 미소경도는 약 3300 kg/mm²의 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 그 이유는 Fig. 9에서 SEM으로 표면형상을 관찰한 결과에서 알 수 있듯이 수소의 분압이 증가되어도 grain size가 거의 일정하게 나타내었기 때문으로 사료된다.

5. 결 론

CH₃SiCl₃-H₂ 혼합기체를 반응기체로 하여 graphite substrate 위에 SiC를 화학증착할 때 열역학적 계산결과와 반응변수들에 따른 증착속도의 변화를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열역학적 수율이 높은 화학종은 SiCl₂, SiCl₄, CH₄, SiC임을 알 수 있었다.
2. 열역학적 계산결과와 SiC의 증착속도가 표면반응에 의해 지배된다는 가정하에 다음과 같은 이론적 증착속도식을 제안하였다.

$$r = K_{ov} \cdot \alpha \cdot P_{CH_3SiCl_3}^0 \left(\frac{P_{H_2}^0}{1 + a \cdot P_{H_2}^0} \right)$$

이와 같이 제안된 이론적 증착속도식은 CH₃SiCl₃ 분압과 수소분압의 변화에 따른 증착속도의 변화에 대한 실험결과와 잘 일치하였다.

3. 증착된 SiC층의 미소경도를 측정한 결과, 증착된 silicon carbide의 미소경도는 3000~3400 kg/mm²의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 기초연구비에 의해 수행된

것으로서, 이에 감사를 드리는 바입니다.

REFERENCES

1. J.R. O'Connor and J. Smiltens, Silicon Carbide, "A High Temperature Semiconductor," Pergamon Press, New York, 1960.
2. M.J. Chappel and R.S. Millman, "The fabrication of ceramic-coated carbon fibre duplex elements," *J. Mat. Sci.*, **9**, 1933 (1974).
3. J. Schlichting, Review 13. "Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *Powder Metall. Int.*, **12**(3), 641 (1980).
4. G.S. Fischman and W.T. Petuskey, "Thermodynamic Analysis and Kinetic Implication of Chemical Vapor Deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), 185 (1985).
5. A.I. Kingon, L.J. Lutz, P. Liaw and R.F. Davis, "Thermodynamic Calculation for the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(8), 558 (1983).
6. Balzhiser, Samuels and Ellassen, "Chemical Engineering Thermodynamics," Ch. 10, Prentice Hall, London, 1972.
7. JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U.S. Natl. Bur. Stand), No. 37, 1971.
8. 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.*, **A6**(1), Jan/Feb. 5 (1988).
9. W.A.P. Claassen and J. Bloem, "The Nucleation of CVD Silicon on SiO₂ and Si₃N₄ Substrates," *J. Electrochem. Soc.*, **127**(8), 1836 (1980).
10. S. Motojima, H. Yagi and N. Iwamori, "Chemical Vapor Deposition of SiC and some of its Properties," *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**, 13 (1986).