

MTS의 열분해를 이용한 β -SiC의 화학증착 및 Excess C 공급원의 영향

최병진 · 박병옥* · 김대룡

경북대학교 공과대학 금속공학과

*경북대학교 공과대학 무기재료공학과

(1992년 11월 19일 접수)

Chemical Vapor Deposition of β -SiC by Pyrolysis of MTS and Effect of Excess C Sources

Byung Jin Choi, Byung Ok Park* and Dai Ryong Kim

Metallurgical Engineering, Kyungpook National University

*Inorganic Materials Science Engineering, Kyungpook National University

(Received November 19, 1992)

요 약

상압하, 고주파유도가열법에 의하여 1100~1500°C의 온도범위에서 MTS+H₂ 혼합기체로부터 β -SiC를 화학증착하였다. 증착층의 조성을 IR, XRD, EDS 및 AES로 분석한 결과, 1400°C 이하에서는 총유량 및 반응기체의 농도에 관계없이 항상 SiC+Si가 증착되었으며, 1500°C에서는 SiC 단일상을 얻을 수 있었다. 저온에서 free Si의 증착을 방지하기 위하여 MTS와 함께 C₃H₈ 혹은 CH₂Cl₂를 공급한 결과, 증착속도가 현저히 증가하였으며 모든 온도 구간에서 SiC 단일상이 얻어졌다. 또 증착층의 미소경도치는 MTS만을 사용한 경우는 증착내에 free Si의 존재로 인하여 매우 낮은 값(<H_v2000)을 나타내었으나, C₃H₈ 혹은 CH₂Cl₂를 첨가함으로써 모든 온도구간에서 SiC의 고유한 경도치(\approx H_v3000)를 나타내었다.

ABSTRACT

β -SiC was chemically vapor deposited by pyrolysis of MTS+H₂ gas mixture. The experiments were conducted in the temperature range of 1100~1500°C with a r.f. induction furnace under atmospheric pressure. The IR, XRD, EDS and AES analysis revealed that the free Si was always codeposited with SiC below 1400°C, regardless of the total flow rate and MTS concentration, whereas β -SiC single phase was deposited at 1500°C. C₃H₈ or CH₂Cl₂, as an excess C sources, was supplied with MTS in order to obtain stoichiometric SiC at low temperature. With the addition of C₃H₈ or CH₂Cl₂, the deposition rate was increased and β -SiC single phase could be deposited even at temperature as low as 1100°C. In the absence of C₃H₈ or CH₂Cl₂, the microhardness of the layer was quite low (<H_v2000) because of codeposited free Si. with propane addition, however, it reached up to inherent SiC value (\approx H_v3000).

1. 서 론

우수한 기계적 성질¹⁾, 열적안정성^{4,5)}, 내산화성 및 부식저항성^{6,7)}을 가지고 있는 SiC는 오래 전부터 발열체 및 고온구조용 재료로 널리 사용되어 왔다. 또 최근에는 고온에서의 전기적, 광학적 성질^{8,9)}의 우수성이 밝혀짐에 따라 고온에서 작동되는 광학재료 및 반도체소자의

응용¹⁰⁻¹²⁾도 기대되고 있다.

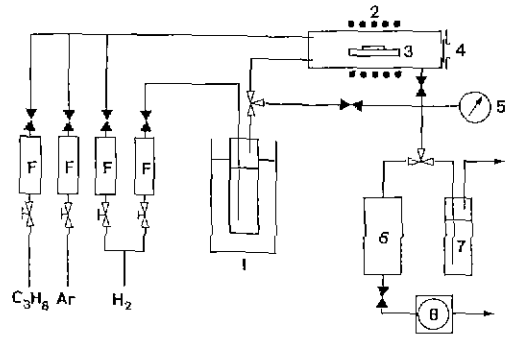
이와 같이 SiC는 여러가지 우수한 특성을 가지고 있지만 고용점재료인 까닭에 제조상 많은 어려움이 있다. 현재 공업적으로 널리 이용되고 있는 구조용 SiC는 주로 Acheson법¹³⁾에 의하여 제조되고 있다. 그러나 최근 SiC를 bulk 상태로 사용하지 않고 절삭공구, 핵연료입자, 반도체소자 등의 표면에만 얇게 피복하여 기판재료의

고유한 성질과 SiC 피복층의 특성을 동시에 이용하는 분야에 관심이 높아지고 있다. 현재까지 SiC를 피복하는 방법으로는 CVD, CVI¹⁰⁾, sputtering¹⁵⁾, MBE¹⁶⁾ 등 여러 가지가 제안되어 있지만 그 중에서 화학증착법(CVD)은 제조설비가 간단하고 비교적 저온에서 치밀한 조직을 갖는 고순도 SiC의 제조가 가능하므로 가장 널리 연구되고 있는 방법이다.

SiC의 화학증착시 반응기체의 공급방법은 Si원과 C원을 독립적으로 공급하는 방법(2원계)과, Si 및 C를 동시에 함유하고 있는 유기실리콘화합물의 열분해를 이용하는 방법(1원계)이 있다. 반응기체로서 2원계를 사용할 경우, 온도에 따라 Si를 함유하는 반응기체와 C를 함유하는 반응기체의 열분해속도가 서로 달라서 증착변수의 조절 등 기술적으로 많은 어려움이 따르므로 최근 유기실리콘화합물의 열분해를 이용하는 1원계법이 주목받고 있다. 현재까지 사용된 유기실리콘화합물은 주로 알킬실란류¹⁷⁾들인데, 그 중에서도 특히 methyltrichlorosilane(MTS : CH_3SiCl_3)은 화합물내의 Si와 C의 비가 1 : 1로 되어 있어서 증착층의 조성이 화학양론적(stoichiometry)으로 되기 쉽다는 이유 때문에 널리 이용되어 왔다.

MTS를 반응기체로 사용한 여러 연구자들의 보고를 보면, MTS 분자내의 Si와 C의 비가 1 : 1로 되어 있음에도 불구하고 조건에 따라 SiC 뿐 아니라 free Si 혹은 free C가 함께 증착되는 것으로 나타나 있다. Chin과 Ohkawa¹⁸⁾는 기판온도 및 MTS의 농도가 비교적 낮을 경우 SiC와 함께 free Si가 증착된다고 하였으며, Fischman 등¹⁹⁾은 그 이유를 MTS의 열분해에 의하여 생성된 silicon chloride계 화학종들의 반응성이 hydrocarbon류보다 더욱 크기 때문이라 하였다. 그러나 현재까지 MTS를 반응기체로 사용하여 SiC를 화학증착한 연구자들은 모두 free Si의 존재를 확인하는데 그치고 있을 뿐, 이들을 정량화하거나 free Si가 없는 SiC 단일상을 증착하고자 하는 노력은 아직 이루어지고 있지 않다.

한편, 최근 $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2$ 로부터 SiC를 화학증착한 Allendorf와 Kee²⁰⁾의 연구에 의하면, 화학증착속도는 반응기체내에 존재하는 hydrocarbon의 농도에 크게 의존하며 silano류의 농도에는 비교적 영향을 적게 받는 것으로 나타나 있다. 이와 같이 SiC의 화학증착반응이 반응기체내에서 C를 함유하는 화학종에 의하여 지배된다면, MTS를 이용한 SiC의 화학증착시 반응기체내에 hydrocarbon의 농도를 높여줌으로서 free Si의 증착을 억제함과 동시에 증착속도를 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다.



▶:shutoff valves, ⚡:needle valves, ≡:3 way valves, F:flow meters

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus. 1: precursor reservoir (MTS or MTS+ CH_2Cl_2), 2: r.f. heater, 3: susceptor and substrate, 4: viewing port, 5: vacuum gauge, 6,7: traps, 8: vacuum pump.

따라서 본 연구에서는 첫째, MTS를 반응기체로 사용하여 증착변수인 기판온도, 총유량, MTS의 농도를 변화시킬 때 얻어지는 증착층의 화학적 조성을 조사하여 증착층내의 free Si를 정량화하였다. 둘째, free Si가 증착되는 조건하에서 excess C 공급원으로써 C_3H_8 혹은 CH_2Cl_2 를 MTS와 함께 공급할 때 나타나는 증착속도, 증착층의 화학적 조성, 미세조직, 미소경도의 변화를 조사하여 저온에서도 free Si가 없는 SiC 단일상 증착을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다.

화학증착용 반응관은 고주파유도에 의하여 가열되는 수평반응관을 사용하였다. 기판의 온도는 광온계(optical pyrometer)로 측정하였는데 측정오차를 최소화하기 위하여 순금속 Au 및 Co의 용점으로 검정하였고, 광온계는 SiC의 emissivity²¹⁾($\epsilon=0.9$)로써 보정하였다. Susceptor는 미리 SiC로 피복된 흑연을 사용하였고, 기판은 경면연마된 흑연판($10 \times 10 \times 1$ mm)을 사용하였다. 반응기체인 MTS는 0°C로 유지되는 항온조로부터 H_2 carrier gas에 의하여 반응관으로 도입하였다. 이때 총유량 및 혼합기체의 농도는 float type의 유량계로 조절하였다. 한편 C_3H_8 혹은 CH_2Cl_2 를 MTS와 함께 공급할 경우, C_3H_8

은 H₂내에서 1%로 희석하여 독립적으로 반응관에 도입하였다. 그러나 CH₂Cl₂는 0℃에서 액체상태이고 MTS와 비중 및 화학적 성질이 유사하므로 MTS와 함께 소정량을 액체상태에서 혼합하였고, 두 화학물의 증기압선도로부터 목적하는 농도를 계산한 후 H₂로 bubbling하여 반응관으로 공급하였다.

2.2. 측정방법

증착층의 두께는 증착전후의 무게변화로써 측정하였고 이를 현미경으로서 다시 검정하였다. 증착층의 결합상태 및 정성분석은 IR 및 XRD(CuKα)로 각각 조사하였으며, 화학적 조성은 EDS 및 AES 분석으로부터 정량하였다. 그런데 EDS법으로는 C성분의 분석이 어려우므로 시료 내에 존재하는 Si 성분만을 분석하였는데, 모든 시료에 대하여 동일한 가속전압 및 시료표면적에 X선을 조사할 때, 시료로부터 회절되는 Si Kα의 강도를 일정한 시간 동안 측정하여 (1)식으로부터 계산하였다.

$$S_i(\text{at.}\%) = \frac{(I_i + I_{Si} - I_{SiC} - 0.5)}{2(I_{Si} - I_{SiC})} \times 100 \quad (1)$$

여기서 I_i는 시료로부터 측정된 Si Kα의 강도, I_{SiC} 및 I_{Si}는 각각 SiC 및 Si 표준시료로부터 측정된 Si Kα의 강도이다. 이상과 같이 EDS 분석법으로 정량한 시료를 다시 AES로 검정하였는데, AES 분석법은 다음과 같다. 약 2분간 시료표면을 Ar sputtering하여 산화층을 제거한 다음 측정된 AES 스펙트럼으로부터 (2)식에 의하여 조사하였다.

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\Sigma(I_i/S_i)} \quad (2)$$

여기서 C_i는 화학종 i의 표면농도, I_i는 화학종 i에 대한 Auger 전자의 강도, Σ(I_i/S_i)는 모든 화학종들에 대한 Auger 전자강도의 합을 각각 나타낸다.

또 증착층의 경도는 비커스미소경도계를 이용하였으며, 증착층의 단면에 대하여 하중 100 gf로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MTS+H₂계

Fig. 2는 수소내에서 MTS의 몰분율(MTS/(MTS+H₂))을 0.01로 일정하게 유지하였을 때, 1200℃, 1300℃ 및 1500℃에 있어서 반응기체의 총유량에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 것이다.

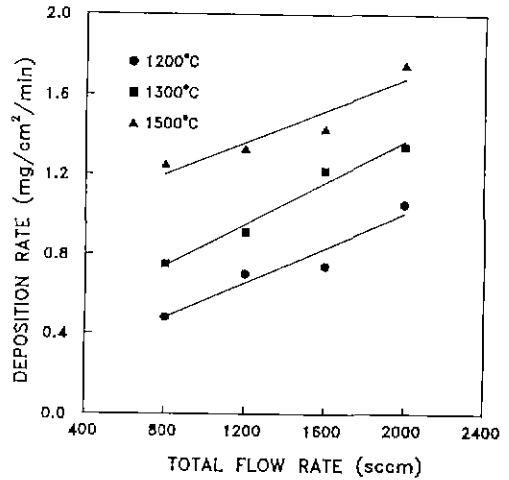


Fig. 2. Deposition rate as function of total flow rate at MTS molar fraction of 0.01.

Fig. 2에서 각 온도에 있어서 증착속도는 총유량에 따라 거의 직선적으로 증가하고 있고 그 기울기도 비슷하다. Eversteyn²²⁾은 수평식 cold wall 반응관에서 강제 대류(forced flow)로 인하여 기판과 수직방향으로 일어나는 mass flux(J_y)를 (3)식과 같이 표현하였다.

$$J_y = \frac{v_0 b}{RT_0} \frac{\partial P(x)}{\partial x} \quad (3)$$

여기서 v₀는 반응기체의 유속, b는 반응관 중심으로부터 기판까지의 거리, R은 기체정수, ∂P(x)/∂x는 유체의 흐름방향으로의 압력변화이다. (3)식에서 bulk gas로부터 기판방향으로의 mass flux(J_y)는 반응기체의 유속 v₀에 비례하는데, 동일한 단면적을 가진 반응관에 있어서 총유량의 증가는 곧 유속 v₀의 증가를 의미하므로 증착속도는 총유량에 따라 Fig. 2와 같이 직선적으로 증가하게 된다.

Fig. 3은 총유량을 1600 sccm으로 고정하였을 때 1200℃, 1300℃ 및 1500℃에 있어서 MTS의 몰분율에 대한 증착속도의 변화를 나타낸 것이다.

Eversteyn의 boundary layer 이론²²⁾에 의하면 증착속도(J)는 기판상에서의 과포화도(P_b-P_{eq}) 및 확산층의 두께(δ)에 따라 (4)식과 같이 표현된다.

$$J = \frac{(P_b - P_{eq})}{RT \left(\frac{1}{D} + \frac{1}{k_D} \right)} \quad (4)$$

여기서 P_b 및 P_{eq}는 bulk gas 및 기판표면에서의 평형

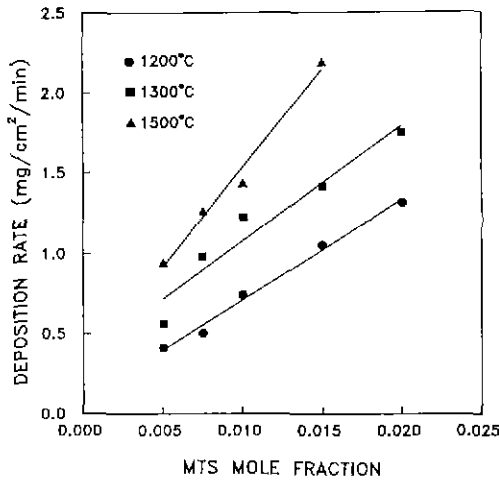


Fig. 3. Deposition rate as a function of MTS molar fraction at total flow rate of 1600 sccm.

농도, D 및 k_p 는 반응기체의 확산계수 및 속도정수를 각각 나타낸다. (4)식에서 증착속도(J)는 기판상에서의 과포화도에 비례하므로 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 증착속도는 MTS의 몰분율에 따라 직선적으로 증가하게 된다. 이 결과는 Eversteyn의 식 (3)에 있어서 농도구배항 $\partial P(x)/\partial x$ 로도 역시 설명될 수 있다.

한편 본 실험을 통하여 총유량, MTS의 몰분율, 온도 변화에 따른 증착층의 여러가지 특성을 조사한 결과 총유량 및 MTS의 몰분율은 증착속도를 변화시킬 뿐 다른 특성에는 영향을 없는 것으로 판명되었다. 따라서 다른 증착변수의 영향을 조사하는 실험에서는 총유량을 1600 sccm, MTS의 몰분율을 0.01로 각각 고정하였다.

Fig. 4는 MTS의 몰분율 0.01, 총유량이 각각 800, 1200 및 1600 sccm일 때 증착속도의 온도의존성을 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 전체적인 증착속도의 온도의존성은 총유량의 변화에 관계없이 유사한 경향을 나타내고 있다. 화학증착시 일반적으로 반응속도는 기판온도에 강하게 의존하며, 실험적으로 측정되는 반응속도를 온도의 역수로 나타낼 때 기울기가 서로 다른 두 개의 직선적 구간, 즉, 비교적 온도의존성이 높은 저온역과 온도의존성이 낮은 고온역으로 나누어진다. 본 실험에 있어서도 Fig. 4에 나타난 바와 같이 약 1250°C를 경계로 기울기가 현저히 변화하고 있음을 알 수 있으며, 저온역 및 고온역에서 구한 겉보기 활성화에너지 값은 각각 38 ± 2 kcal/mol, 10 ± 2 kcal/mol인 것으로 나타났다. 실험적으로 측정되는 증착반응에 대한 겉보기 활성화에너지 값은 연구자들이

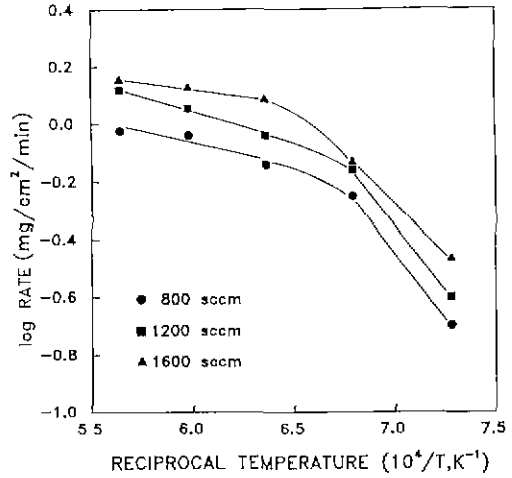


Fig. 4. Temperature dependence of deposition rate at MTS molar fraction of 0.01.

사용한 반응기체의 종류, 반응기체의 여기방법, 반응관의 모양, 기판의 가열방식 등에 따라 서로 다르게 보고되어 있지만 대체적으로 약 10 kcal/mol 이상인 경우에는 표면반응 지배, 그 이하일 경우에는 물질전달지배로 판단하고 있다²⁰⁾. 따라서 본 실험결과 1250°C 이하에서는 전체 반응이 표면반응에 의하여 지배되는 것으로 생각되며, 1250°C 이상에서 물질전달과정에 의한 지배일 때 활성화에너지 값이 다소 높은 이유는 본 실험에서 반응기체로 사용한 MTS가 비교적 분자량이 큰 염화물이기 때문인 것으로 추측된다.

본 실험에 사용한 MTS+H₂계에서는 생성되는 각 화학종들이 Si, C, H, Cl로 구성되어 있으므로 증착층내에는 Si-C 결합 이외에도 Si-H, Si-Cl, Si-CH₃, C-H와 같은 형태의 결합이 존재할 수 있다. 증착층내에 각 성분들의 결합상태를 조사하기 위하여 적외선흡수스펙트럼 분석을 하였다. Fig 5는 기판온도가 각각 1200°C, 1300°C 및 1500°C일 때 얻어진 증착층의 적외선 흡수스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 5를 보면 모든 온도구간에 있어서 파수 800 부근에서 Si-C의 stretching vibration에 의한 흡수²¹⁾가 매우 강하게 일어나고 있고 또 흡수강도는 증착온도에 따라 크게 증가하고 있다. 또 파수 1100 부근에서는 Si-O-Si의 antisymmetric vibration 및 stretching에 의한 흡수²²⁾가 일어나고 있으며 그 흡수강도는 온도에 따라 감소하다가 1500°C에서는 거의 보이지 않는다. 이와 같이 저온에서 Si-O-Si에 의한 흡수가 강하게 나타나는 이유로서 SiC 표면의 자연산화층(native oxide)에 의한 흡수 또는 증

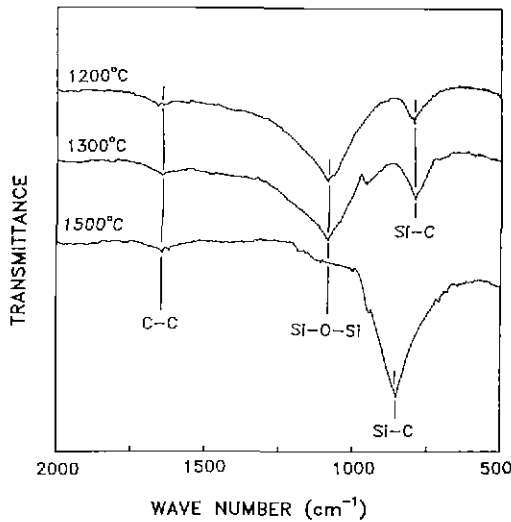


Fig. 5. Infrared spectral change of the CVD layer deposited at a total flow rate of 1600 sccm and MTS molar fraction of 0.01.

착층내에 존재하는 free Si의 산화에 의한 흡수를 생각할 수 있다. 그러나 상온에서 SiC의 산화속도는 free Si에 비하여 무시할 수 있을 정도로 대단히 느리므로 본 측정결과 나타난 Si-O-Si에 의한 흡수는 주로 free Si의 산화에 의한 것이라 생각된다. 또 파수 1650 부근에서 C-C의 stretching에 의한 흡수도 관찰되지만 그 강도는 매우 약하다. 또 Fig. 5에서 Si-CH₃, Si-H, Si-Cl, C-H, C-Cl 등에 의한 흡수 피크가 전혀 보이지 않은 것으로 보아 MTS 분자내의 Cl과 H는 완전히 분해되어 반응이 완료된 것으로 생각된다.

Fig. 6은 총유량 1600 sccm, MTS의 물분율 0.01일 때 온도에 따른 증착층의 X선 회절패턴의 변화를 도시한 것이다.

X선 회절분석으로부터 증착된 SiC는 모두 입방정 β-SiC임을 확인할 수 있었으며, 육방정 α-SiC는 전 실험을 통하여 관찰할 수 없었다. 또 모든 조건에서 얻어진 증착층에 대하여 X선 회절시험을 한 결과 SiC의 (111)과 (220)면의 회절은 항상 강하게 나타났고 (311) 피크는 매우 약하였으며 (200) 피크는 전혀 관찰되지 않았다. 또 Fig. 6에서 기판온도가 1400°C 이하일 경우 β-SiC의 (111) 및 (220) 피크 이외에 Si의 (111), (220) 및 (311) 피크가 매우 강하게 나타나고 있으며, 온도증가에 따라 SiC 피크의 강도는 크게 증가하고 있는 반면 Si 피크는 감소하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 1500°C에서 얻어진 증착층에서는 Si에 대한 피크는 사라지고 SiC의 (111)

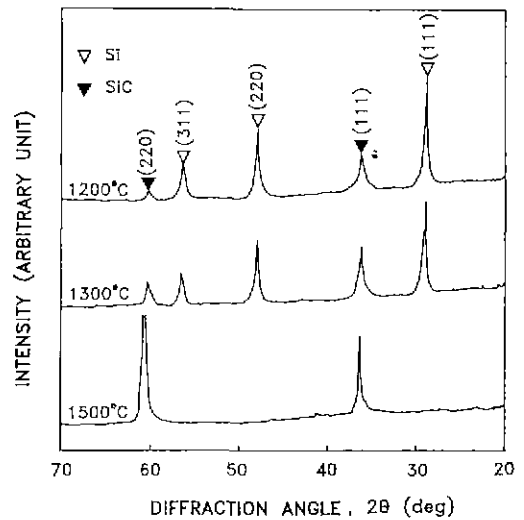


Fig. 6. Change of X-ray diffraction pattern with temperature for the layers obtained in MTS+H₂ system (CuKα radiation).

및 (220) 피크만이 관찰된다. 이와 같이 Fig. 5의 적외선 흡수스펙트라 및 Fig. 6의 X선 회절패턴으로부터 1400°C 이하에서는 증착층내에 β-SiC 이외에 free Si가 다량으로 존재하며, 온도증가에 따라 free Si의 증착량이 감소됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 저온에서 SiC와 함께 증착되는 free Si의 양을 조사하기 위해서 증착층내의 Si를 EDS 및 AES로 분석한 결과를 기판온도에 따라 나타낸 것이다.

Fig. 7을 보면 1200°C에서 얻어진 증착층내의 Si 함량은 87 at.%에 이른다. 그러나 기판온도의 증가에 따라 Si 함량은 크게 감소되어 1500°C에서 SiC의 이론치에 가까운 값을 나타내고 있다.

이상의 IR, XRD, EDS 및 AES 분석으로부터 저온(1400°C 이하)에서 얻어진 증착층내에는 SiC 이외에 다량의 free Si가 존재하고 있음을 확인할 수 있었는데, 이 free Si는 증착층의 기계적 성질에도 영향을 미칠 것으로 생각되어 비커스 미소경도계를 이용하여 경도를 측정하였다. Fig. 8은 기판온도를 변화시키면서 증착하였을 때 얻어진 증착층 단면의 미소경도치 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 8을 보면 1400°C 이하에서 얻어진 증착층의 경도치는 온도에 따라 서서히 증가하고 그 값이 매우 낮으나, 1500°C에서는 급격하게 증가하여 SiC의 고유한 경도치(H₃₅₀₀)에 이르고 있다. 1400°C 이하에서 이와 같이 매우 낮은 경도를 가지는 것은 함께 증착되는 free

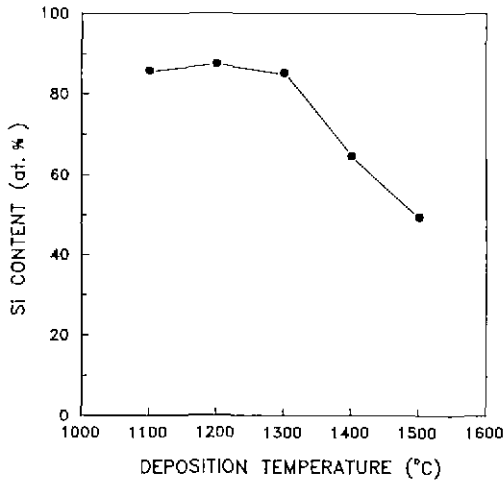


Fig. 7. Si content of CVD layers as a function of deposition temperature.

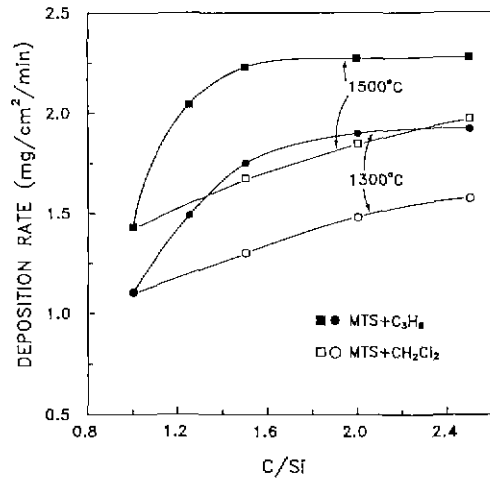


Fig. 9. Deposition rate as a function of C/Si ratio in MTS+C₃H₈+H₂ and MTS+CH₂Cl₂+H₂ system.

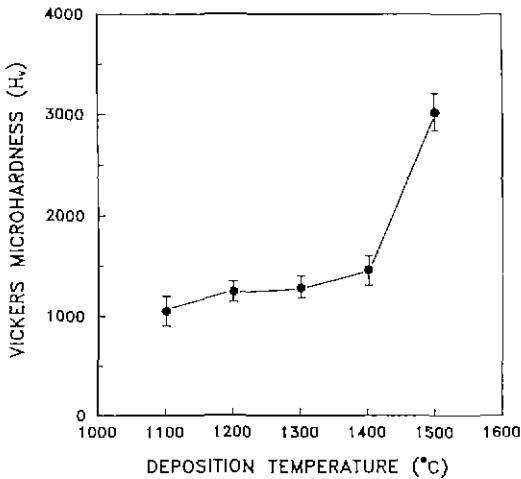


Fig. 8. Vickers microhardness of the CVD layer as a function of deposition temperature.

Si 때문이라 생각되며, 특히 free Si의 함량이 가장 높은 1100°C에서는 오히려 Si의 고유경도치(=H, 1200)에 더 가깝다. 이러한 경도치의 변화로부터 기판온도에 따른 증착층의 화학적 조성 변화를 다시 확인할 수 있다.

3.2. MTS+C₃H₈+H₂계 및 MTS+CH₂Cl₂+H₂계

3.1절에 나타난 바와 같이 반응기체로 MTS를 사용할 경우 1400°C 이하에서는 항상 free Si가 함께 증착되었으므로 이를 감소시키기 위해 MTS+H₂와 함께 C₃H₈ 혹은 CH₂Cl₂를 공급하였다. 이때 총유량 및 MTS의 몰

분율은 증착층의 화학적 조성에 영향을 주지 않는 것으로 나타났으므로 본 절의 실험시에는 총유량(MTS+H₂+X, X는 C₃H₈ 혹은 CH₂Cl₂) 및 MTS의 몰분율을 각각 1600 sccm 및 0.01로 고정하였다.

Fig. 9는 1300°C 및 1500°C에서 excess C 공급원인 C₃H₈ 또는 CH₂Cl₂ 첨가량에 따른 증착속도의 변화를 도시한 것이다.

여기서 C/Si는 반응기체내에서 존재하는 C와 Si의 비를 나타내는데 C/Si=1.0은 MTS만을 공급한 경우를 말한다. Fig. 9에서 C₃H₈ 또는 CH₂Cl₂의 첨가에 의하여 증착속도가 현저히 증가하고 있으나 각각 그 경향이 다르게 나타나고 있다. 즉 C₃H₈을 첨가한 경우, C/Si=1.5까지는 증착속도가 급격히 증가하지만 그 이상에서는 일정한 값을 가지는 것으로 보여 어떤 C/Si 값 이상일 때 기판표면에서 탄소 또는 탄소화합물농도의 포화가 일어난 것으로 생각된다. 또 CH₂Cl₂를 첨가하였을 경우, C₃H₈보다 증착속도의 증가효과가 적은 것은 C₃H₈과 CH₂Cl₂의 열분해속도 및 열분해된 화학종들의 Si와의 반응속도차이 때문인 것으로 해석된다. 즉, C₃H₈은 고온에서 반응성이 매우 강한 C₂H₂ 및 C₂H₄ 등의 화학종들로 분해되는 반면 CH₂Cl₂의 경우 수소분위기하에서 CH₂Cl₂+H₂→CH₄+Cl₂ 반응에 의하여 Si와의 반응성이 매우 낮은 CH₄를 주로 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 10 및 Fig. 11은 MTS와 함께 C₃H₈ 및 CH₂Cl₂를 첨가한 경우에 있어서 증착속도의 온도의존성을 각각 도시한 것이다. Fig. 10 및 Fig. 11을 보면 고온역에서의

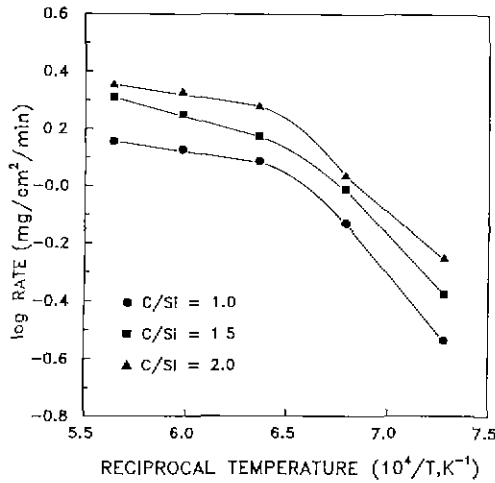


Fig. 10. Temperature dependence of deposition rate in the MTS+C₃H₈+H₂ system.

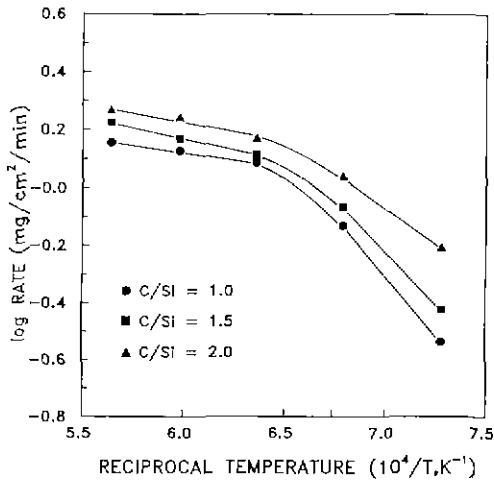


Fig. 11. Temperature dependence of deposition rate in the MTS+CH₂Cl₂+H₂ system.

온도의존성은 Fig. 4의 MTS만을 공급하였을 경우와 그 기율기가 비슷하다. 그러나 CH₂Cl₂를 첨가하였을 경우 저온역에서는 CH₂Cl₂의 첨가량이 증가함에 따라 기율기가 감소하고 있다. 이것은 CH₂Cl₂를 사용할 경우 분자량이 큰 염화물의 생성이 활발해져 화학증착과정에서 물질전달지배 범위가 저온쪽으로 이동하기 때문인 것으로 추측된다. 화학증착시 일반적으로 물질전달지배 영역에서 얻어진 증착층은 표면이 매우 거칠게 발달하는 것으로 알려져 있는데, 본 실험에서도 CH₂Cl₂를 사용하여 얻어진 증착층은 그 표면이 매우 조악하였기 때문에 ex-

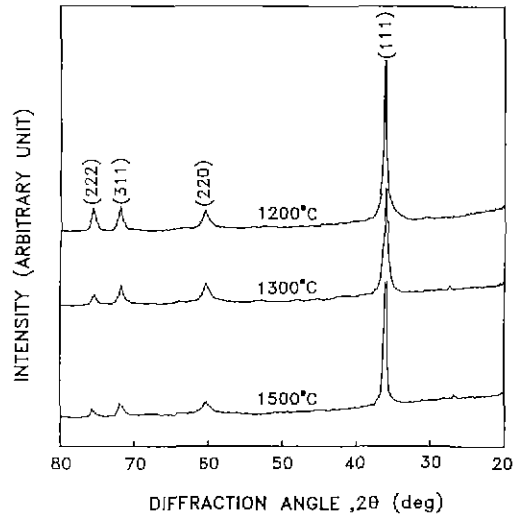


Fig. 12. Change of X-ray diffraction pattern with temperature for the layers obtained in MTS+C₃H₈+H₂ system.

cess C의 첨가에 의한 효과를 조사하는 실험에서는 C₃H₈만을 사용하였다.

Fig. 12는 MTS와 함께 C₃H₈를 첨가한 경우 온도에 따른 증착층의 X선 회절패턴의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 12를 보면 반응기체로서 MTS만을 사용하여 얻은 결과(Fig. 6)와는 달리 모든 온도구간에서 Si 피크는 전혀 나타나지 않으며, 매우 강한-SiC의 (111) 피크와 약한 (220), (311), (222) 피크가 관찰된다.

Fig. 13은 화학증착시 MTS+H₂내에 C₃H₈를 첨가하였을 때 기판온도에 따른 증착층의 화학적 조성의 변화를 나타낸 것이다. MTS+H₂를 사용한 경우 저온에서는 증착층내에 Si의 함량이 최대 87 at.%까지 존재하였으나, C₃H₈의 첨가로 증착층의 stoichiometry가 현저히 개선되었음을 알 수 있다. 또 Fig. 13에서 기판온도가 증가할수록 증착층의 조성은 다소 excess C의 경향으로 변화하고 있으나 거의 SiC의 이론치에 가까운 화학적 조성을 나타내고 있다.

Fig. 14는 화학증착시 MTS와 함께 C₃H₈를 첨가하였을 때 기판온도에 따른 증착층의 미세경도치의 변화를 비교해서 나타낸 것이다. 반응기체로서 MTS만을 사용한 경우 1400°C 이하에서 얻어진 증착층내에는 항상 free Si가 존재하여 경도치가 매우 낮았으나 C₃H₈를 추가로 공급한 결과 1400°C 이하에서도 SiC의 고유한 경도치를 나타내었다. 이와 같은 경도치의 급격한 증가는 증착층의 stoichiometry의 개선에 의한 것이라 생각된다.

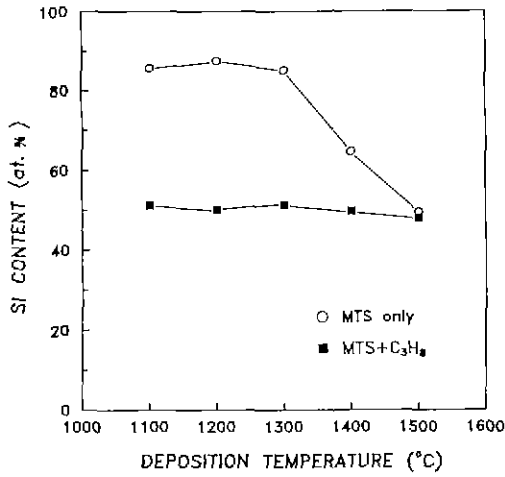


Fig. 13. Si content of CVD layers as a function of deposition temperature in MTS+C₃H₈+H₂.

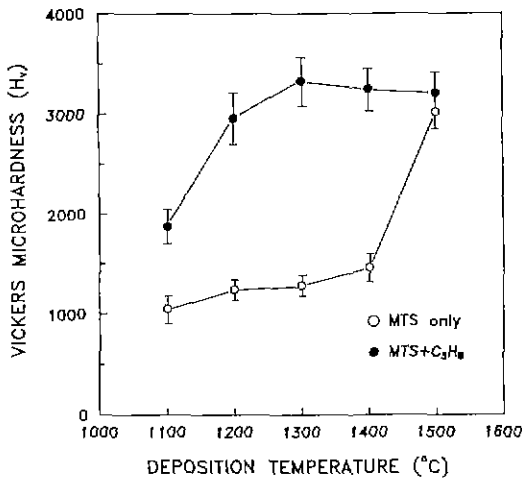


Fig. 14. Vickers microhardness of the CVD layer as a function of deposition temperature in MTS+C₃H₈+H₂ system.

Fig. 15는 1300°C 및 1500°C 에 있어서 MTS만을 사용한 경우와 C₃H₈을 첨가한 경우에 있어서 증착층 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. MTS만을 사용한 경우, 1300°C 에서 증착된 것의 표면조직은 SiC와 free Si의 혼합물로 보이는 매우 미세한 입자들로 구성되어 있으나 1500°C 에서는 SiC 결정들이 매우 크게 자라고 있다. 이와 같이 MTS만을 사용한 경우에 있어서 온도에 따른 표면조직의 현격한 차이는 다음과 같이 설명될 수 있다. 저온(1400°C 이하)에서는 증착층내에 함께 존재하는 free Si와 SiC 결정들이 서로 성장을 억

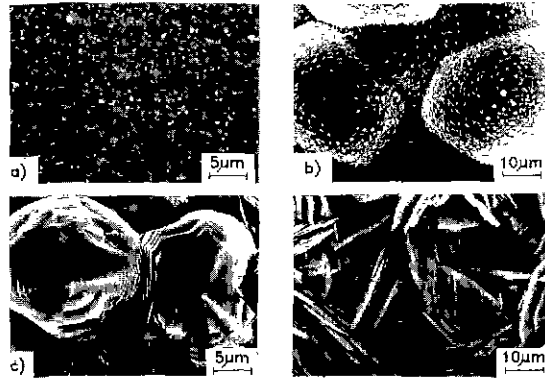


Fig. 15. Scanning electron micrographs of surface deposited at 1300°C in (a) MTS+H₂, (b) MTS+C₃H₈+H₂ and at 1500°C in (c) MTS+H₂ system and (d) MTS+C₃H₈+H₂ system.

제하여 매우 미세한 조직을 이루고 있지만, 1500°C 에서는 free Si가 존재하지 않을 뿐 아니라 흡착된 Si와 C원자들이 성장표면에서의 충분한 표면이동에너지로 가지고 있기 때문에 크게 성장한 것으로 생각된다. 한편 C₃H₈을 첨가한 경우, 1300°C 에서 증착된 것은 전체적으로 큰 입계를 형성하고 있고 그 입내에는 매우 작은 SiC crystallite들이 존재하고 있는 모습이다. 그러나 1500°C 에서는 판상의 SiC 결정들이 기판과 수직으로 성장하고 있다. Fig. 15의 (b), (d)에서 나타난 바와 같이 1500°C 에서의 C₃H₈의 첨가에 의한 현격한 성장모습의 차이는 X선 회절패턴에서 나타나 있듯이 우선방위와 밀접한 관계를 가지고 있는데 그 원인에 대하여는 더 많은 연구가 필요하지만 성장계면에서 Si와 C의 과포화도에 따른 각 결정면의 성장속도 차이에 기인하는 것으로 추측된다.

4. 결 론

SiC의 화학증착시 반응기체로서 MTS+H₂를 사용한 경우 1400°C 이하에서는 SiC와 함께 항상 free Si가 함께 증착되었다. 이 free Si의 존재로 인하여 증착층의 미소경도치는 H_v2000 이하로서 매우 낮게 나타났으며 증착층의 표면조직은 SiC 결정들의 성장이 억제되어 매우 미세하였다. MTS+H₂계에 있어서 SiC 단일상을 증착하기 위해서는 1500°C 이상의 높은 온도가 요구되었다.

그러나 MTS와 함께 C₃H₈ 및 CH₂Cl₂를 공급한 결과 증착속도가 현저히 증가하였으며, 1100°C 이상의 모든 온도구간에서 free Si가 거의 없는 SiC 단일상이 증착되었다. 또 미소경도치도 SiC 고유한 값인 H_v3000 정도의

높은 값을 나타내었으며 표면 조직은 판상의 SiC 결정이 기판과 수직방향으로 성장하였다.

REFERENCES

- J.I. Kaae and T.D. Gulden, "Structure and Mechanical Properties of Codeposited Pyrolytic SiC Alloys," *J. Am Ceram Soc.*, **54**(12), 605-609 (1971).
- R.L. Jones and D.J. Rowcliffe, "Tensile-Strength Distribution for Silicon Nitride and Silicon Carbide Ceramics," *Ceram. Bull.*, **58**(9), 836-839 (1979).
- K. Miyoshi, D.H. Buckley and M. Srinivasan, "Tribological Properties of Sintered Polycrystalline and Single Crystal Silicon Carbides," *Ceram. Bull.*, **62**(4), 494-500 (1983).
- Z. Li and R.C. Bradt, "Thermal Expansion and Thermal Expansion Anisotropy of SiC Polytypes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(7), 445-448 (1987).
- 中村 浩介, "SiCセラミクス," *工業材料*, **36**(15), 47-53 (1988).
- M. Maeda, K. Nakamura, T. Ohkubo and T. Ishizuka, "Oxidation Behavior of Silicon Carbide Under Cyclic and Static Condition," *Ceram. Int.*, **15**, 1-6 (1989).
- T. Narushima, T. Goto and T. Hirai, "High-Temperature Passive Oxidation of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1386-1390 (1989).
- D.K. Ferry, "High-field Transport in Wide-Band-Gap Semiconductor," *Phys. Rev* **B12**(6), 2361-2369 (1975).
- J.A. Powell and H.A. Will, "Low Temperature Solid State Phase Transformation in 2H Silicon Carbide," *J. Appl. Phys.*, **43**(4), 1400-1407 (1972).
- Y. Kondo, T. Takahashi, K. Ishii, Y. Hayashi, E. Sakuyama, S. Misawa, H. Daimon, M. Yamanaka and S. Yoshida, "Experimental 3C SiC MOSFET," *IEEE EDL*, **7**(7), 404-406 (1986).
- G. Gramberg and M. Königer, "Preparation and Properties of Vapour Phase Epitaxial Silicon Carbide Diodes," *Solid-State Electron*, **15**, 285-292 (1972).
- A. Adamiano, R.M. Potter and V. Ozarow, "Photoluminescence of α -SiC," *J. Electrochem. Soc.*, **110**(6), 517-520 (1963).
- W.F. Knippenberg, "Growth Phenomena in Silicon Carbide," *Philips Res Rpts.*, **18**(3), 161-274 (1963).
- K. Sugiyama and E. Yamamoto, "Reinforcement and Antioxidizing of Porous Carbon by Pulse CVD of SiC," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3756-3762 (1989).
- 井上 尚三, 頂崎 嘉文, 芳井 熊安, 川邊 秀昭, "スパッタ法による α -Si_{1-x}C_x 薄膜の構造," *日本金屬學會誌*, **51**, 12-17 (1987).
- T. Fuyuki, M. Nakayama, T. Yoshunobu, H. Shiomi and H. Matsunami, "Atomic Layer Epitaxy of Cubic SiC by Gas Source MBE Using Surface Super Structure," *J. Cryst. Growth*, **95**, 461-463 (1989).
- Y. Avigal and M. Schieber, "Growth of Heteroepitaxial SiC Films by Pyrolysis of Various Alkyl-Silicon Compounds," *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 188-193 (1974).
- J. Chun and T. Ohkawa, "In situ Regeneration of Fusion Reaction First Walls," *Nuclear Technol.*, **32**(2), 115-125 (1977).
- G.S. Fischman and W.T. Petuskey, "Thermodynamic Analysis, Kinetic Implications of Chemical Vapor Deposition of SiC from Si-C-Cl-H Gas System," *J. Am Ceram. Soc.*, **66**(4), 185-190 (1985).
- M.D. Allendorf and R.J. Kee, "A Model of Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(3), 841-852 (1991).
- W. von Muench and K. Gillessen, "Silicon Carbide-1973," pp. 668, Ed. by J.W. Faust and H.M. Liaw, University of Carolina Press, Columbia, 1974.
- F.C. Eversteyn, P.J. Severin, V.D. Brekel and H.L. Peek, "A Stagnant Layer Model for the Epitaxial Growth of Silicon from Silane in a Horizontal Reactor," *J. Electrochem. Soc.*, **117**(7), 925-931 (1970).
- H.S. Kong, J.T. Glass and R.F. Davis, "Growth Rate, Surface Morphology and Defect Microstructures of Beta-SiC Films Chemically Vapor Deposited on 6H SiC Substrates," *J. Mater. Res.*, **4**(1), 204-214 (1989).
- S. Shinozaki and K.R. Kinsman, "Aspects of One Dimensional Disorder in Silicon Carbide," *Acta Metallurgica*, **26**, 769-776 (1978).
- M. Stavola, "Infrared Spectrum of Interstitial Oxygen in Silicon," *J. Appl. Phys.*, **44**(5), 514-521 (1984).