

화학기상증착법(CVD)에 의한 SiC/C 경사기능재료의 증착

김유탉, 김남훈*, 오근호*

경기대학교 재료공학과, 수원, 440-760

*한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

Deposition of SiC/C functionally gradient materials by chemical vapour deposition

Yootaek Kim, Nam Hun Kim* and Keun Ho Orr*

Dept. of Materials Science, Kyonggi University, Suwon 440-760, Korea

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 SiC/C계 경사기능재료를 화학기상증착법에 의하여 흑연기판위에 증착시키고자 하였다. 본 실험에서 경사기능재료의 최적증착조건은 온도 1300°C, $H_2/[SiCl_4 + CH_4] = 10$, $CH_4/[SiCl_4 + CH_4] = 0.5-0.6$ 이었다. 불연속적인 입력개스비의 변화에도 불구하고 연속적으로 조성이 변화된 경사기능재료를 얻을 수 있었으며, 명확한 계면이 존재하지 않는 연속적인 구조변화가 주사전자현미경 관찰로 확인되었다.

Abstract SiC/C functionally gradient materials (FGM) were deposited on the graphite substrate by the chemical vapor deposition method. The best deposition conditions of SiC/C FGM were 1300°C, $H_2/[SiCl_4 + CH_4] = 10$, $CH_4/[SiCl_4 + CH_4] = 0.5-0.6$. Despite of discontinuous input gas ratio change, the FGM of which composition was continuously changed could be obtained and continuous structural change without definite interfaces was confirmed by the SEM observation.

1. 서 론

과학 기술의 발전과 더불어 극한 환경에서 견딜 수 있는 재료의 필요성이 증대되는 시

점에서 space shuttle, gas turbines, fusion reactor 등과 같은 가혹한 조건에서 사용되어지는 component들의 조건은 고온에서 충분한 flexural strength를 가지며 fracture toughness

도 좋은 초극한 내환경 재료의 물성을 만족시켜야 한다[1]. 위에서 언급한 모든 조건을 갖춘 재료를 합성한다는 것은 지금까지의 기존 개념으로는 거의 불가능한 것이 아닐 수 없다.

최근에 ceramic matrix에 ceramic 또는 metal phase를 homogeneous하게 분산시켜 각 재료의 우수한 특성을 살리려는 ceramic based composite 재료에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으나 상 분산이 homogeneous하기 때문에 그 물성 역시 매우 homogenous하게 된다[2]. 그러므로 위에 언급한 물성을 가지는 초극한 내환경 재료로서는 그 한계를 가질 수 밖에 없다.

따라서 초극한 내환경 재료의 합성을 위해서는 새로운 개념의 도입이 불가피하게 되었다. 새로운 개념은 앞에서 언급한 composite 재료에서 phase 분산이 homogeneous한 것과는 정반대 개념으로 분산상 또는 분산 요소의 농도, 형태, 구조 등을 내부에서 연속적으로 변화시켜 non-homogeneous화 함으로서 재료의 한 면에서 다른 면으로 기능이 연속적으로 변화하게 하는 것이다. 이러한 새로운 개념으로 만들어진 것이 바로 경사기능재료(functionally gradient materials, FGM)이다.

경사기능재료의 합성 방법으로는 기상법, 액상법, 고상법으로 제조 가능한 것으로 알려져 있으며 국외에서는 열차단기능 뿐만 아니라 전기적, 화학적, 광학적 기능을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 이에 반해 국내에서는 합성기술 조차 거의 시도되고 있지 않는 실정에 있다.

이에 본 연구에서는 FGM의 가장 기초적인 합성방법이라고 할 수 있는 low pressure chemical vapor deposition(LPCVD)을 이용한 SiC/C계 FGM의 합성 및 그 미세구조를 관

찰하고자 하였다. SiC는 열팽창계수가 비교적 작아, 열전도성이 크며, 구조적으로 안정하면서도 내산화성이 우수하여 탄소복합재료나 graphite의 내산화 coating 재료로 많이 쓰이는 한편 C/C composite나 graphite는 고온에서의 우수한 강도 특성과 높은 파괴 인성을 가지면서도 열충격 저항이 매우 우수하여 초고속 비행체의 기체단열재로 기대되는 재료이기도하다.

따라서 본 연구에서는 한쪽면은 SiC 다른 쪽면은 탄소(C)로 구성되어 있으며, 그 사이 화학조성은 연속적으로 변화시켜 C의 산화를 방지하며 thermal stress를 연속적으로 변화시켜 내열충격성 및 열차단성이 우수한 SiC/C FGM을 LPCVD 방법으로 제조하여 미세구조 관찰 및 그 특성을 시험하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료

본 실험에서는 SiC 화학증착용 흑연기판으로 SiC와 열팽창계수가 비슷한 Union Carbide사의 ATJ Graphite 기판을 사용하였다. 기판은 low speed cutter를 사용하여 10mm × 10mm × 2mm 크기로 절단한 다음 SiC paper로 polishing후 초음파 세척기에서 에탄올로 세척하고 oven에서 건조하였다.

SiC 증착에 사용되는 여러 가지 원료 중 부식으로 인한 실험 장애요소는 있지만 증착 온도가 낮고 효율이 좋기 때문에 출발 원료로 SiCl₄(Fluka Chem.)를 선택하였다. 운반 가스(carrier gas)로는 순도 99.999%인 수소를 선택하고 purging gas로는 Ar과 N₂를 택

하였다.

2.2. 증착 장치

본 실험에서 반응관은 수평식 hot wall type을 선택하였고, SiCl₄ 액체는 bubbler에 넣어져 carrier gas를 통과시켜 이때 기화되는 액체의 포화 증기압으로부터 혼합기체의 조성을 계산하였다. 즉 포화된 carrier gas내의 휘발성 액체의 몰분율은 일정 온도에서의 휘발성 액체의 증기압과 액체위의 증기상의 전체 압력비가 된다. 이는 Schaus등에 의해 다음과 같은 식으로 나타내어진다[6].

$$F_r = \frac{F_c P_r}{P_o - P_r}$$

여기서,

- F_r : 반응물의 유량
- F_c : Carrier gas의 유량
- P_o : 총압력
- P_r : 반응물의 포화증기압

릿식을 이용한 미세한 유량 제어를 위해 carrier gas가 mass flow controller(MFC)를 통과하도록 하였다. CH₄는 Tylan사 100sccm, 분위기 수소용은 Unit사의 2slm, carrier gas용은 STEC사의 300sccm MFC를 사용하였고 bubbling된 gas의 유량을 측정하기 위하여 bubbler의 앞과 뒤 양쪽에 compound gauge를 설치하였다. 또한 반응관으로 도달하기 전에 응축되는 것을 막기 위하여 가스도입 line에는 heating band를 감았다.

본 실험에서 사용한 CVD장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

반응관은 mullite tube를 사용하였고 가열은 spiral type siliconit 발열체를 사용하여 1200

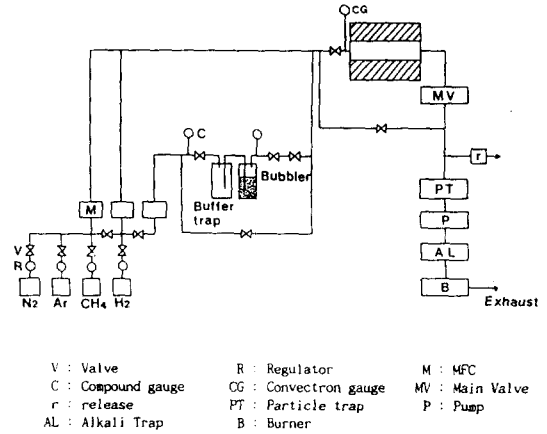


Fig. 1. Schematic diagram of CVD apparatus.

~ 1400°C 범위에서 하였다. 반응관 내의 압력을 일정하게 할 목적으로 throttle valve를 배기관 쪽에 장착하는 대신 입력 가스의 양을 조절하여 압력을 유지토록 하여 구조를 단순화하였다.

SiCl₄는 매우 부식성이 강하므로 O-ring이 파손되기 쉽고 SUS pipe 역시 부식되기 쉽다. 따라서 O-ring을 교체하기 쉽도록 flange type으로 설계했고 pipe line의 재질은 모두 부식에 강한 SUS316을 사용하였다. 배기 line에 300 ℓ/min의 rotary pump를 2대 설치하여 번갈아 사용하였고 pumping후 alkali trap을 통과시켜 충분히 증화시킨후 반응후 잔여물로 남은 수소는 버너를 통과시켜 태워서 배출하였다.

2.3. 증착

시편을 반응관에 장입한 후 충분히 배기하고 난 후 반응관을 N₂와 Ar으로 20분간 purging하였다. 가열은 Ar가스를 천천히 흘려주면서 행하였고 증착온도에 도달하면 시편 표

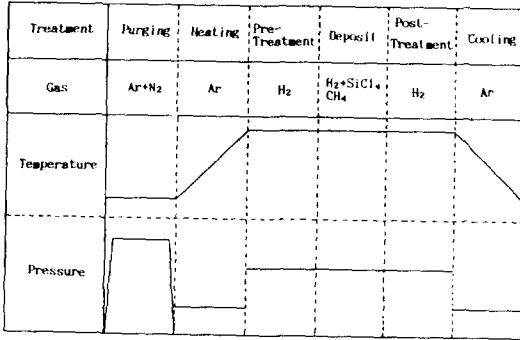


Fig. 2. Experimental steps for CVD.

면에 남아있는 hydrocarbon계 불순물을 제거하기 위하여 수소 기체를 수분간 흘려주었다. 반응관으로 유입되는 valve를 잠그고 carrier gas를 열어 bubbling을 시작하면서 gas의 흐름이 안정화되면 CH_4 를 열고 반응관 valve를 열어 증착을 시작하였다. 증착후 H_2 로 반응관에 남아있는 기체를 제거한 후 Ar로 purging하면서 로냉시켜 상온, 상압에 도달한후 시편을 꺼내었다. 실험 schedule 및 단계는 Fig. 2와 같다.

2.4. 열역학적 계산

White와 Eriksson이 개발한 SOLGASMIX-PV 프로그램을 사용하여 여러가지 조건에서 SiCl_4 - CH_4 - H_2 계의 자유에너지를 최소화하는 평형 조성 및 열역학적 수율을 계산하였다[7,8]. 이때 열역학적 data는 JANAF Table을 사용하였다[9]. 이 계산에서는 Table 1에서와 같이 59개의 gas phase와 6개의 condensed phase가 고려되어졌고, 그 결과 α -SiC의 고상이 합성됨을 확인할 수 있었다.

2.5. 증착층의 관찰

Table 1

List of gas phase species and condensed species in a Si-Cl-C-H gas system

List of species

1 C	23 C4	45 SiCl2
2 CCL	24 N-C4H10	46 SiCl3
3 CCL2	25 I-C4H10	47 SiCl4
4 CCL3	26 C5	48 SiH
5 CCL4	27 C6H5	49 SiHCL3
6 CH	28 C6H6	50 SiH2CL2
7 CH2	29 C7H8	51 SiH3CL
8 CH3	30 C8H16	52 SiH4
9 CH3CL	31 N-C8H18	53 Si2
10 CH4	32 I-C8H18	54 Si2C
11 C2	33 O-C12H9	55 Si3
12 C2CL2	34 C12H10	56 SiC3H9CL
13 C2H	35 CL	57 SiCH3CL3
14 C2H2	36 CL2	58 SiC2H6CL
15 C2H3	37 H	59 SiCH6
16 C2H4	38 HCL	60 C(GR)
17 C2H5	39 H2	61 C7H8(L)
18 C2H6	40 SI	62 C8H18(L)
19 C3	41 SIC	63 SI(S)
20 N-C3H7	42 SIC2	64 SI(L)
21 I-C3H7	43 SIC4H12	65 SIC(B)
22 C3H8	44 SiCL	

Invariant compounds

C(GR)	0.00000E+00	0.00000E+00
C7H8(L)	0.00000E+00	0.00000E+00
C8H18(L)	0.00000E+00	0.00000E+00
SI(S)	0.00000E+00	0.00000E+00
SI(L)	0.00000E+00	0.00000E+00
SIC(B)	0.00000E+00	0.97150E-02

증착층의 결정구조 및 우선 결정성장 방향은 Geigerflex (Rigaku)와 PW2275(Phillips) XRD를 사용하였고 시편의 표면 및 단면 관찰을 위하여 JSM-35CF(JEOL) 및 TOPCON-SE30(Akasi)를 사용하였다. 각 증착조건별로 15분씩 carbon TEM grid에 직접 증착시킨 시편의 미세구조 관찰을 위하여 JEM-2000EX(JEOL)를 사용하였다.

증착 시편내의 조성 분석은 PHI-670 (Percin Elmer) Auger Electron Spectroscopy (AES)를 이용하여 다단계 증착시편의 조성을 Ar ion beam으로 sputtering 하면서 depth profiling하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열역학적 화학증착조건에 대한 고찰

3.1.1. 반응가스비에 의한 평형조성의 변화

SiCl₄-CH₄ gas system을 이용하여 증착 압력을 1기압으로 고정하고 온도와 가스의 입력분율비에 따른 CVD phase diagram을 그려 보았을 때 입력분율비가 0.1이하인 영역에서는 SiC와 Si가 존재하고, 입력분율비 0.15이상에서는 대부분 SiC와 C가 나타남을 알 수 있었다.

즉 비교적 넓은 영역에서 C가 존재하며 순수한 SiC만은 형성되지 않는다. 증착 압력을 변화시켰을 경우에는 순수한 SiC만이 형성되지 않고 SiC나 C가 동시에 생성되는데, 이와 같은 결과는 Kingon등의 결과와 잘 일치한다[10]. 따라서 SiCl₄와 CH₄만을 사용하여 증착시켰을 경우에는 SiC/C 경사기능재료를 얻기에는 부적합한 것으로 여겨진다.

3.1.2. 입력수소비에 따른 평형조성의 변화

SiCl₄-CH₄-H₂ gas system을 사용하여 증착 압력은 1기압으로, H₂/[SiCl₄ + CH₄]의 입력분율을 10으로 고정하고 CH₄/[SiCl₄ + CH₄]의 입력분율을 변화시키면서 각 조건하에서 온도에 따른 화학종의 평형조성을 구하여 보았다. 이들 평형 조성값을 기초로 하여 CVD phase diagram을 그려본 결과 H₂ 가스를 첨가함으로써 순수한 SiC영역이 나타나는데 이는 과잉의 C가 안정해지는 것을 방해하여 CH₄분압이 적은 영역에서는 C가 형성되지 않는 것으로 판단된다.

따라서 SiCl₄-CH₄-H₂ system은 순수한 SiC를 형성할 수 있기 때문에 H₂가 첨가되지 않은 system에 비해 SiC/C FGM을 합성하는데 바람직한 gas의 조합임을 알 수 있다.

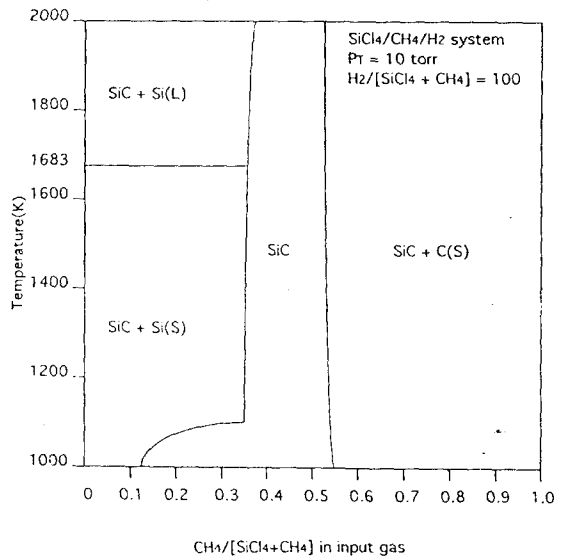


Fig. 3. The CVD phase diagram of the SiCl₄-CH₄-H₂ system. (Pt = 10 torr, H₂/[SiCl₄ + CH₄] = 100).

3.1.3. 압력에 따른 평형 조성의 변화

$\text{SiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ gas system에서 증착압력을 10 torr로 감소시켜 각각의 $\text{CH}_4/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4]$ 입력분압비에서 증착온도에 따른 평형조성의 변화를 나타낸 CVD phase diagram을 그려보았을 때 760 torr에 비해 증착압력을 10 torr로 감소시킴에 따라 저온 부분에서 약간 SiC 영역이 넓어지나 큰 차이를 나타내지 못한다. 따라서 증착압력의 효과는 열역학적으로 평형조성에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 여겨진다.

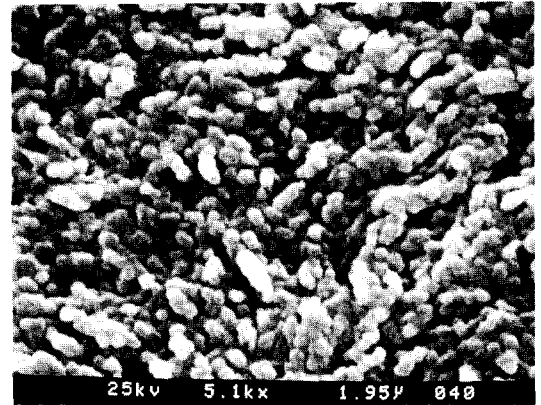
3.1.4. 열역학적인 SiC의 최적 증착조건

증착압력을 10 torr로 유지시키고 $\text{H}_2/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4]$ 분압비를 100으로 증가시켰을 경우 CVD phase diagram을 Fig. 3에 나타내었다. 분압비가 0.3에서 0.55인 영역에서는 안정한 SiC가 형성되며, 이 영역을 기준으로 SiCl_4 분압이 증가하는 영역에서는 SiC와 C가 형성된다. 이와 같이 화학양론적으로 SiC층을 기준으로 하여 CH_4 분압이 증가할수록 C-rich SiC상을 얻을 수 있고, SiCl_4 분압이 증가할수록 Si-rich SiC상을 얻을 수 있으므로 이와 같은 조건은 SiC와 C의 조성을 변화시키는데 가장 바람직한 증착조건으로 여겨진다. 따라서 이를 기준으로 10 torr와 50 torr 및 760 torr에서 입력수소 분압비를 변화시킬 때의 SiC의 수율을 계산해본 결과 입력수소 분압비가 15이상인 경우에서부터 SiC의 수율이 거의 비슷함을 알 수 있었다.

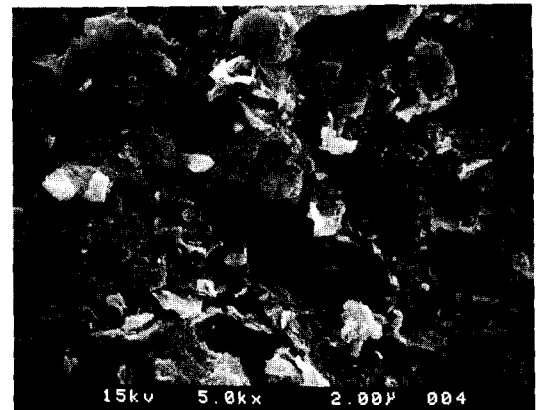
3.2. CVD 증착

3.2.1. SiC층의 증착

SiC/C FGM의 한쪽면이 될 SiC층의 최적 증착조건을 찾기 위하여 증착온도, 반응관의



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of the SiC coatings deposited at different total pressure (1300°C, $\text{H}_2/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 50$). (a) 10 torr and (b) 760 torr.

압력, 반응가스 입력비, 수소가스의 입력비 및 boat의 형상 등을 변화시켜 보았다.

증착온도 1000°C 이하에서는 증착이 거의 되지 않았고, 1400°C 이상의 고온에서는 기상의 homogeneous reaction 때문에 좋은 증착이 되지 않았다. 압력이 너무 큰 경우에도 기상의 과포화도가 증가하여 좋은 증착이 이루어지지 않았다. 또한 boat의 형상은 경계층을

고려하여 약간의 경사를 주었으나, boat가 너무 두꺼울 경우 uniformity가 좋지 않았다.

3.2.1.1. 증착압력의 영향

증착온도를 1300°C로 $H_2/[SiCl_4 + CH_4]$ 의 비를 50으로 고정시키고 10 torr와 760 torr에서 SiC를 증착하였다. Fig. 4에서 보듯이 압력이 높을 때는 입자가 크고 기공이 많은 구조를 가지고 있었다. 이는 증착압력이 증가할수록 기판표면에서의 반응기체의 농도가 낮아져 기판표면의 SiC핵의 수가 감소하게 되어 표면형상이 거칠고 porous한 것으로 판단된다. 한편 저압에서는 약 1 μm 정도의 SiC 알갱이들이 비교적 치밀하게 성장하고 있는 것이 관찰되었다. 표면형상이 Fig. 4처럼 kinetics에 좌우되어 민감하게 변화하는 것과는 달리 XRD pattern은 압력변화에 거의 영향이 없는 것으로 측정되었다.

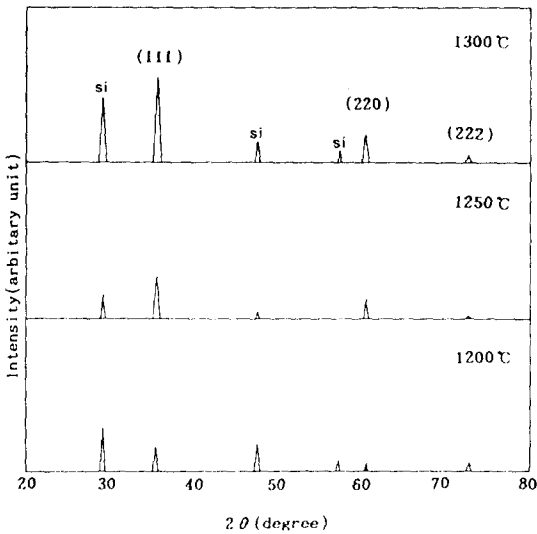


Fig. 5. XRD patterns of SiC deposits obtained at various temperatures. ($CH_4/[SiCl_4 + CH_4] = 0.3$, $H_2/[SiCl_4 + CH_4] = 10$).

3.2.1.2. 반응온도의 영향

Fig. 5는 반응온도에 따른 SiC 증착층의 XRD분석을 나타내고 있다. 일반적으로 SiC의 증착속도는 온도 증가에 따라 지수함수적으로 증가하는 것으로 알려진 것과 같은 경향으로 본 실험에서도 온도 증가에 따라 증착속도는 1250°C까지는 증가하였다[11]. 하지만 1300°C에서는 β-SiC외에 Si peak가 함께 나타났으며 1350°C에서는 오히려 증착 두께가 얇아지는 것이 관찰되었다. 이는 homogeneous reaction 분율이 크게 증가되어 반응관내에서 반응기체가 모재에 도달하기 전에 상당량이 고갈되기 때문에 모재 표면에서의 반응기체의 농도는 감소하기 때문이라고 판단된다[12]. 실제로 1300°C 이상에서는 벽면에서 많은 증착물을 얻을 수 있었고, 벽면에 증착된 SiC가 기판위의 SiC보다 더 두꺼운 것이 관찰되었다. 이와 같은 관찰 결과는 증착속도의 maximum point가 존재한다는 기존 연구와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다[13, 14]. 따라서 SiC/C FGM 합성을 위한 최적온도는 1250~1300°C 사이임을 알 수 있다.

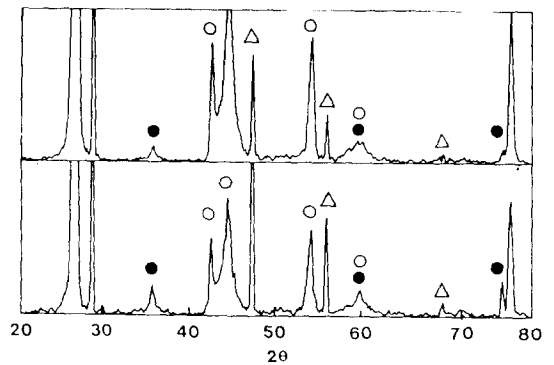


Fig. 6. XRD patterns of the CVD SiC deposits at different hydrogen input ratios.

3.2.1.3. 입력 수소비의 영향

Fig. 6은 입력수소비에 따른 SiC 증착층의 XRD분석을 나타내고 있다. 입력수소비가 증가함에 따라 탄소 peak의 강도는 약해지는 반면 상대적으로 SiC와 Si의 peak는 점차 증가함을 알 수 있다. 즉 수소가 증가할 수록 Si가 안정화되는 결과를 보이고 있는데 이는 열역학적 고찰에서 언급했듯이 수소가 C의 안정화를 막는다는 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 다시 말해 C를 포함하고 있는 기체인 CH_4 가 고체위에 C증착물을 형성하려면 C와 H_2 로 열분해 되어야 하는데, 이때 수소분압이 높아지면 이러한 분해반응이 억제되어 상대적으로 Si의 증착이 많아지게 되므로 과잉의 Si가 나타나는 것으로 판단된다. 또한, SiCl_4 에서 SiC가 형성되는 반응은 환원

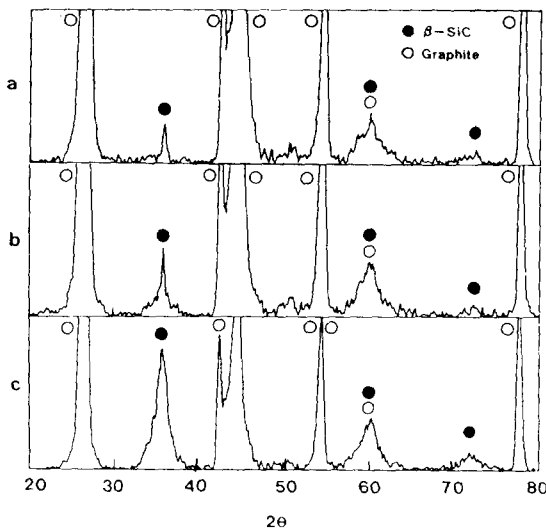
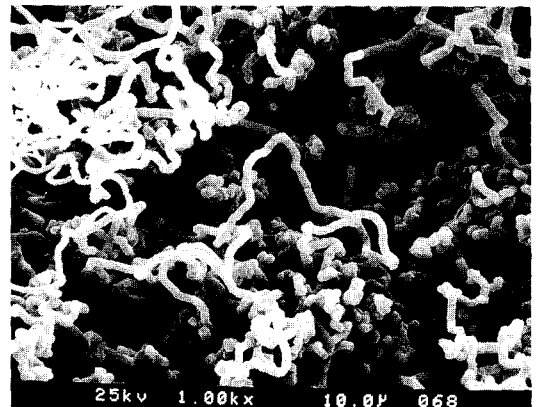
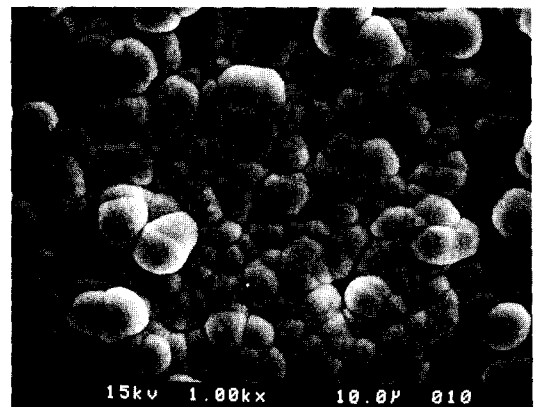


Fig. 7. XRD patterns of the SiC deposits at different input gas ratios (1300°C, Pt = 50 torr, $\text{H}_2/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 30$). (a) $\text{CH}_4/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 0.4$, (b) $\text{CH}_4/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 0.6$ and (c) $\text{CH}_4/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 0.7$.

반응이기 때문에 SiC의 증착도 증가하는 것이라고 여겨진다. 입력수소비가 작을 경우에는 상대적으로 C의 증착이 많아지는 것으로 관찰되었다. 본 실험의 모재가 graphite이므로 이를 확인하기 위해서는 alumina기판위에 같은 조건으로 증착시켜 C의 변화를 관찰하여 확인하였다. 따라서 SiC/C FGM 합성을 위해서는 입력수소의 비율을 조절함으로써



(a)



(b)

Fig. 8. SEM micrographs from the deposition surfaces. (a) supersaturated Si deposition and (b) granular SiC deposition.

조성 변화를 줄 수 있다는 사실을 입증하였고 그 경향은 입력수소비가 증가할수록 C-rich phase에서 정량적인 SiC를 거쳐 Si-rich phase로 조성이 변화함을 알 수 있었다.

3.2.1.4. 반응가스 입력비의 영향

Fig. 7은 반응온도 1350°C 반응압력 50torr, 입력수소비 $H_2/[SiCl_4 + CH_4] = 30$ 에서 반응가스 $SiCl_4$ 와 CH_4 의 입력비 $CH_4/[SiCl_4 + CH_4]$ 에 따른 XRD pattern의 변화이다. CH_4 의 입력비가 커질수록 β -SiC (111) peak는 커지고 (220)와 (311) peak는 거의 변화가 없는 것으로 보아 우선성장방향이 (111) 면이라는 것을 알 수 있었다.

그러나 $H_2/[SiCl_4 + CH_4]$ 의 비율을 50으로 늘렸을 때 즉 $SiCl_4$ 유량은 증가시키고 CH_4 의 유량을 감소시켰을 때 $CH_4/[SiCl_4 + CH_4] = 0.17$ 에서 Si이 과포화(supersaturation)되어 Fig. 8a에서와 같은 fiber의 형태로 증착되는 현상이 나타났다. 한편 $H_2/[SiCl_4 + CH_4]$ 의 비율이 10, $CH_4/[SiCl_4 + CH_4]$ 의 비율은 0.6, 온도 1300°C 조건에서는 Fig. 8b와 같이 약

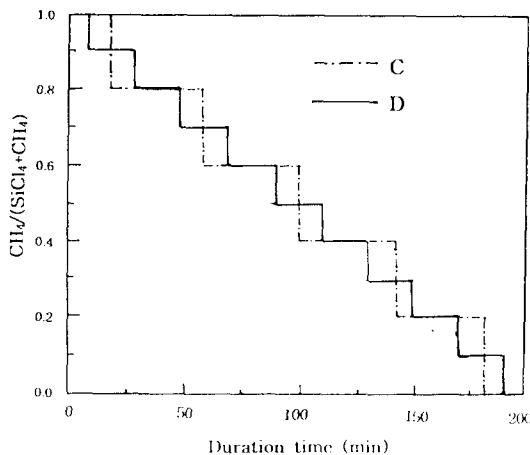


Fig. 9. The schedule of multi-level FGM deposition.

10 μm 의 grain size를 갖는 β -SiC들이 잘 성장된 것을 관찰할 수 있었다.

따라서 위의 결과를 종합하여 볼 때 β -SiC층 coating만을 위한 것 뿐만 아니라 FGM 합성을 위해 조성 변화를 쉽게 줄 수 있는 최적 증착 조건은 온도 1300°C, $H_2/[SiCl_4 + CH_4]$ 비율 10, $CH_4/[SiCl_4 + CH_4]$ 비율 0.5 ~ 0.6으로 판단되었고 이 조건에서 CH_4 및 carrier gas 입력 비율을 조정하여 $SiCl_4$ 유입량을 조절한다면 SiC/C계 FGM 증착이 가능한 것으로 판단되었다.

3.2.2. SiC/C FGM의 증착

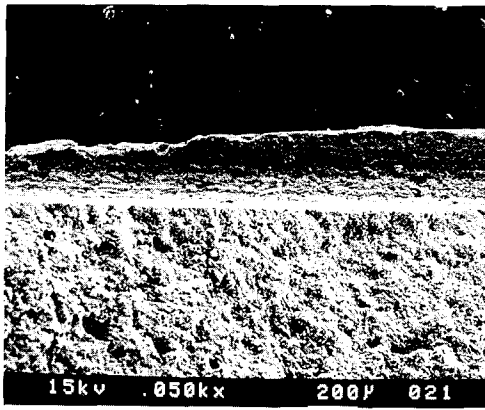
SiC 단일층 증착의 최적조건을 기초삼아 입력 가스의 유량을 불연속적으로 조절하여 다단계 FGM의 합성을 시도하였다. 합성된 시편은 SEM, XRD, AES, TEM 등의 분석장비를 이용하여 분석되어졌다.

3.2.2.1. FGM 증착조건

SiC증착 최적조건인 1300°C, $H_2/[SiCl_4 + CH_4] = 10$, 조건하에서 CH_4 입력유량과 H_2 carrier gas 유량을 변화시키기 위해 $CH_4/[SiCl_4 + CH_4]$ 입력비를 1.0에서 0까지 변화시켜 Fig. 9와 같은 schedule에 의하여 SiC/C FGM을 증착하였다. Fig. 9는 9단계 증착 schedule을 보여주고 있다. 이 그림에서 보듯이 graphite기판위에 C-rich phase가 형성되도록 10 ~ 20분간 증착한 후 carrier gas의 양을 늘려가면서 다단계 증착을 시도하여 최종 표면은 순수한 SiC층만이 증착되도록 하였다. 증착단계는 3단계에서 9단계까지 불연속적으로 gas입력비율을 조절하였다.

3.2.2.2. XRD 및 SEM 관찰

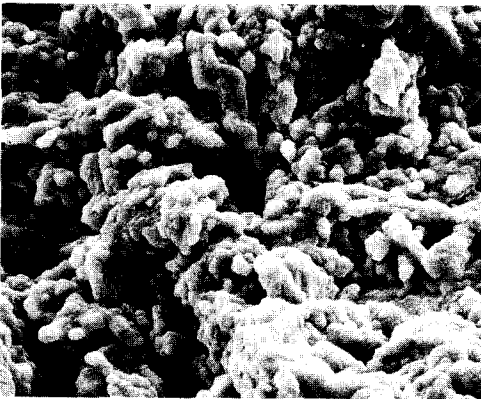
단계별 증착 후 XRD관찰 결과 단계차에 의한 peak의 변화는 거의 없었고 SiC 증착시편만의 XRD결과와도 peak의 intensity 변화



(a)



(b)



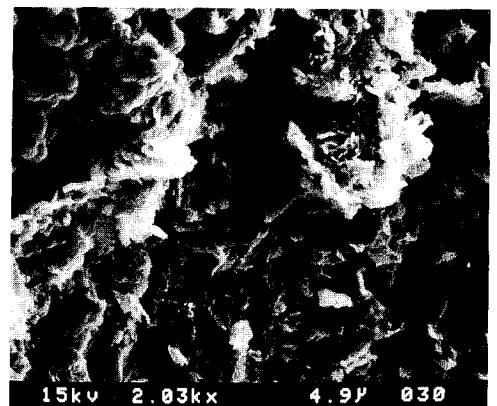
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 10. A serial view of SEM micrographs from the fractured FGM. Scanned from the surface (a) to the substrate (f).

외에는 다른 변화는 발견되지 않았다. 이는 모든 시편의 표면이 SiC로 구성되어 있기 때문에 SiC증착층의 두께에 따라 intensity만 변화할 뿐 peak pattern의 변화는 없는 것으로 판단된다.

9단계 증착에 의한 F.G.M의 표면 사진은 Fig. 8b와 유사하였고 단면사진은 Fig. 10과 같다. Fig. 10a는 저배율 SEM의 사진으로써 과단면의 증착상태를 잘 나타내고 있다. 증착시 boat의 경사가 약 20° 정도 주어졌기 때문에 발생되었다고 보이는 증착층의 두께 변화가 관찰된다. 기판 edge부위에는 약 200 μm 정도의 두꺼운 증착층이 관찰되나 기판안쪽으로 갈수록 10 μm 내외로 증착층 두께가 감소함을 알 수 있었다. 따라서 균일한 증착층을 얻기 위해서는 boat형상의 변화 또는 reactor tube의 교체가 있어야 한다고 판단된다.

Fig. 10b부터 Fig. 10f까지는 약 200 μm 두께로 잘 증착된 부위의 단면을 증착층 표면

에서부터 기판까지 연속적으로 관찰한 SEM 사진들이다. Fig. 10f의 밑부분의 판상구조가 graphite substrate이며 그 위의 입자부위가 SiC증착층이다. 선명한 interface는 발견되지 않았지만 증착층과 기판의 구조차이는 명확하게 확인된다.

Fig. 10f에서 Fig. 10b로 갈수록 C-rich phase에서 Si-rich phase로 전환되어 표면은 순수 SiC가 존재하는 것을 예상할 수 있다. 실제 사진에서 C-rich phase에서 Si-rich phase로의 변화가 정량적으로는 정확히 관찰되지 않지만 표면쪽으로 갈수록 β-SiC의 typical한 형상인 granular한 알갱이 입자들이 많아짐을 관찰할 수 있다.

따라서 적어도 기판쪽에서 표면쪽으로 갈수록 순수한 SiC가 많이 증착되고 있음을 판단할 수 있었다.

3.2.2.3. AES 관찰

Probe current 300 mA, ion beam density 67.31 μA/cm²의 조건하에서 3단계증착시편

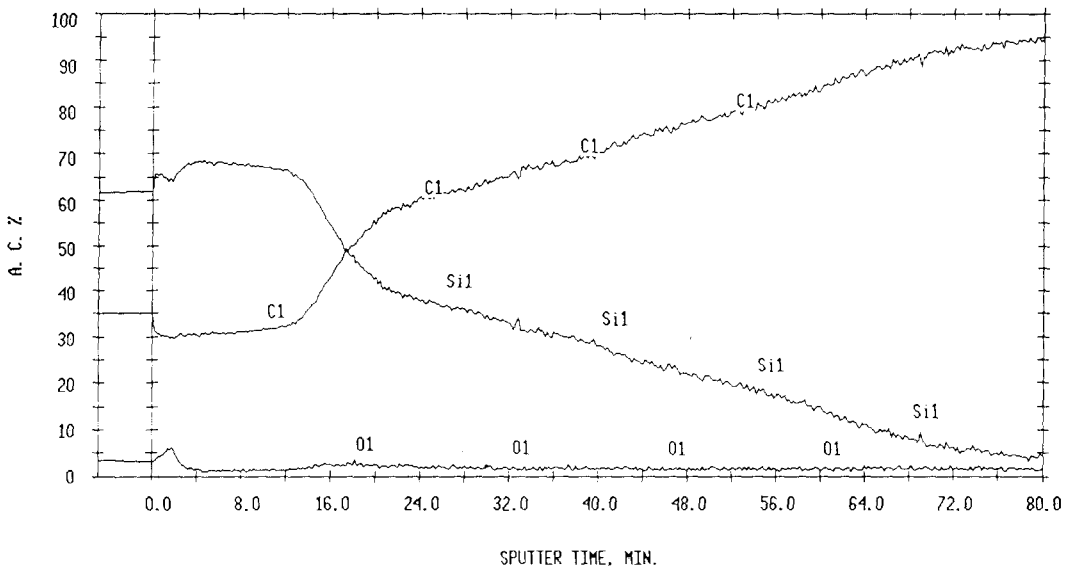


Fig. 11. AES analysis of FGM.

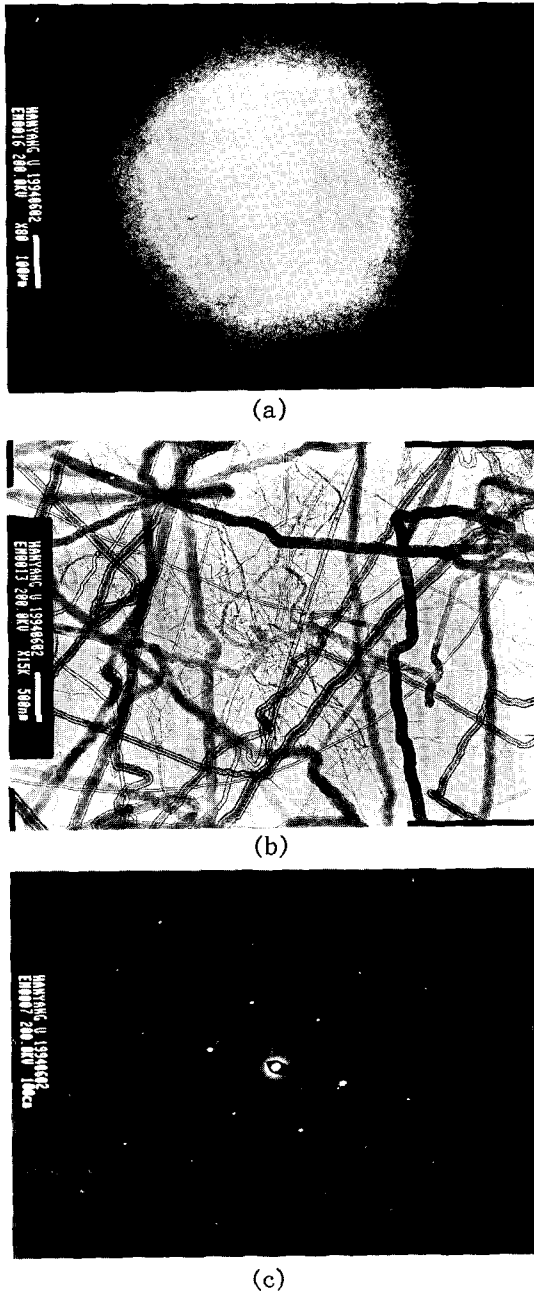


Fig. 12. TEM micrographs of FGM which was directly deposited on the C-grid. (a) Low-magnification TEM image, (b) higher magnification of Fig. 16a and (c) SADP pattern from the single fiber.

의 Auger Electron Spectroscopy(AES) 관찰은 Fig. 11과 같다. 3.2.2.2의 SEM관찰에서 예견되었던 바와 같이 불연속적인 입력 gas비의 변화에도 불구하고 고온에서의 thermal diffusion 및 bubbling 중 carrier gas 압력의 미세한 변화 때문에 조성 변화가 일정한 기울기를 가지고 매우 완만하게 나타남을 알 수 있었다. Fig. 11에서 보듯이 3단계 증착의 경우에는 극단표면층에 매우 얇은 Si-rich phase가 존재하였고 그 바로 밑에 순수한 SiC층이 수 μm 범위로 존재하며 SiC층 밑에는 연속적으로 농도가 증가하는 C-rich phase가 증착된 것을 알 수 있었다. 따라서 연속적으로 조성이 변화된 이상적인 FGM이 증착된 것을 결론지을 수 있었다.

3.2.2.4. TEM 관찰

FGM의 파단면 TEM관찰은 SEM 파단면 관찰에서 예견되었듯이 뚜렷한 interface가 없는 거의 무의미한 관찰이 될 것이기 때문에 파단면의 직접관찰 대신 각 입력 gas비 별로 각 15분씩 직경 1mm인 carbon TEM grid에 직접 증착시킨 후 조직 변화를 관찰하고자 하였다. 현재까지 실험결과는 1300°C , $\text{H}_2/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 10$, $\text{CH}_4/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 0.3$ 의 조건에서 증착시킨 결과 Si가 supersaturation이 되었을 때 나타나는 Fig. 8a와 같은 fiber형태의 phase만이 자란 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 12a는 저 배율 TEM사진으로 1mm grid 주위에 fiber들이 자라난 것을 관찰할 수 있다. Fig. 12b는 fiber를 확대 관찰한 사진으로 단일 fiber에서 얻은 selected area diffraction pattern(SADP)은 Fig. 12c와 같다. Fig. 12c에서 볼 수 있듯이 fiber의 형태와는 관계없이 단일 fiber는 단일 Si-phase로 되어 있음을 알 수 있다. Fig. 12c의 beam direction은 $[\bar{1}14]$ 이다. Fig. 12와 같이 무질서하게 배향되어 있는 fiber의 상들은

polycrystalline 또는 amorphous 상태로 존재할 것으로 예상하였으나 방향성을 가진 single crystal로 이루어져 있다는 사실은 놀랄만하다. 하지만 동일조건하에서도 무엇 때문에 Si fiber 상태의 증착 또는 SiC입자 상태의 증착이 일어날 수 있는지는 앞으로의 보다 세심한 연구로 규명해야할 부분이다.

4. 결 론

1. 열역학적인 계산결과 $T = 1300^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 10$, $\text{CH}_4/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 0.3$ 이 FGM 증착 최적 조건으로 판단되었다.

2. 증착온도 1300°C , $\text{H}_2/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4]$ 의 비를 50으로 고정시켰을 때 압력이 높을수록 증착입자가 크고 기공이 많아지며 저압일수록 증착층이 치밀한 것으로 관찰되었다.

3. 증착온도가 증가함에 따라 증착속도는 증가하였으나 1300°C 이상에서는 오히려 감소하였다. 따라서 최적 증착온도는 $1250 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 사이임을 알 수 있었다.

4. 입력 수소비가 증가함에 따라 C-phase는 줄어들고 SiC와 Si-phase가 증가하는 것이 관찰되었다.

5. 반응온도, 압력, 입력수소비를 고정시키고 SiCl_4 와 CH_4 의 입력비를 변화시켰을 때 CH_4 의 입력비가 커질수록 $\beta\text{-SiC}(111)$ 면 방향으로 우선성장함을 알 수 있었다.

6. 2-5번의 결론으로 판단할 때 FGM 합성을 위한 최적 증착조건은 온도 1300°C , $\text{H}_2/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4] = 10$, $\text{CH}_4/[\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4]$ 비율 0.5 ~ 0.6으로 판단된다.

7. 불연속적인 입력 gas의 변화에도 불구하고 AES 분석결과 연속적으로 조성이 변화된 FGM을 얻을 수 있었다.

8. SEM 파단면 관찰 결과 명확한 interface는 존재하지 않지만 연속적인 구조변화가 관찰되었다.

9. TEM 관찰결과 fiber 모양의 증착층은 Si-single crystal로 구성되어 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 '93 특정기초연구(92-23-00-10) 지원으로 이루어진 것으로 관계 제위 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M.M. Schwartz, Ed. in chief, Handbook of Structural Ceramics, pp. 4-37.
- [2] T. Hirai and M. Sasaki, Ceramics 24 (1989) 925.
- [3] M. Sasaki and T. Hirai, 일본 세라믹협회 학술논문지 97 (1989) 539.
- [4] 이용태, 이수영, 기계와 재료 4권 2호 (1992) 78.
- [5] T. Hirai, 분체 및 분말야금 제37권 2호 (1990) 60.
- [6] C.F. Schaus, W.J. Schaff and J.R. Shealy, J. Crystal Growth 77 (1986) 360.
- [7] W.B. White, M.W. Johnson and G.B. Dantzig, J. Chem. Phys. 28 (1958) 751.
- [8] G. Erikson, Chemica Scripta 8 (1975) 100.
- [9] JANAF Thermochemical Tables, NBS (1975).
- [10] A.I. Kingon, L.J. Lutz, P. Liaw and R.F. Davis, J. Am. Ceram. Soc. 66(1983)558.

- [11] 송진수, 김영욱, 김동주, 최두진, 이준근, 한국요업학회지 31 (1994) 257.
- [12] K.J. Sladek, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 654.
- [13] A.W.C. Van Kemenade and C.F. Stemfort, J. Crystal Growth 12 (1972) 13.
- [14] J.E. Doherty, J. Metal 28 (1976) 6.