

## 탄화규소의 저압 화학증착

송진수 · 김영욱 · 김동주\* · 최두진\* · 이준근

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

\*연세대학교 세라믹공학과

(1993년 12월 6일 접수)

## Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide

Jin-Soo Song, Young-Wook Kim, Dong-Joo Kim\*

Doo-Jin Choi\* and June-Gunn Lee

Division of Ceramics, KIST

\*Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received December 6, 1993)

### 요약

본 연구는 흑연기판 위에 저압 화학증착을 이용하여 저온에서 순수하고 치밀한 탄화규소층을 얻는 공정개발에 관한 것으로써, methyltrichlorosilane(MTS)-H<sub>2</sub>계(30 torr)를 사용하여 1000~1200 °C의 온도범위에서 행하였다. 탄화규소의 증착속도는 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 증착지배기구는 계산된 결보기 활성화에너지 값으로부터 추정하면, 1100°C 이하에서는 표면반응, 그 이상에서 기체상 확산인 것으로 생각된다. 증착층의 결정형은 우선 성장방향이 (111)인 β-SiC 였고, 1150°C 이상에서는 각 결정면이 각이진 모습으로 나타나기 시작하였다.

### ABSTRACT

The objectives of this study were to develop the low pressure chemical vapor deposition(LPCVD) process of SiC and to fabricate pure and dense SiC layer onto graphite substrate at low temperature. The deposition experiments were performed using the MTS-H<sub>2</sub> system (30 torr) in the deposition temperature ranging from 1000°C to 1200°C. The deposition rate of SiC was increased with the temperature. The rate controlling step can be classified from calculated results of the apparent thermal activation energy as follows; surface reaction below 1100°C and gas phase diffusion through a stagnant layer over 1100°C. The deposited layer was β-SiC with a preferred orientation of (111) and the strongly faceted SiC deposits were observed over 1150°C.

### 1. 서 론

탄화규소는 고온에서의 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 내열성, 내식성, 내산화성, 내열충격성이 뛰어나므로 기계적, 화학적으로 우수한 특성이 요구되는 분야에서 널리 사용되고 있는 재료이다. 이러한 탄화규소는 공유결합성이 강하여 소결이 힘드므로, 치밀한 탄화규소를 얻기 위하여 여러가지 제조기술에 관계하는 연구가 수행되고 있다. 기존의 탄화규소 제조법으로는 상압소결법, 반응소결법, 재결정법과 열간가압소결법 등이 있으나, 이러한 제조법은 일반적으로 1700°C 이상의 고온이

필요하고 또한 기공(pore)<sup>a</sup>나 소결조제가 소결체 내부에 포함하게 되는 경우가 일반적이다<sup>1,2)</sup>. 이에 반해, 화학증착법은 원료에 Si 및 C를 포함한 기체를 이용하여, 소결과정을 거치지 않고 기체로부터 직접 고체를 합성하므로, 소결온도보다 훨씬 낮은 온도에서도 소결조제를 첨가하지 않고 이론밀도의 치밀한 탄화규소를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한, 화학증착법수를 적절히 조절함으로써 증착층의 결정구조, 미세조직 및 기계적, 전기적 특성을 변화시킬 수 있어 최근 반도체용 흑연 susceptor의 표면코팅, 복합재료의 제조, 열교환기, 및 epitaxial SiC 성장 등 많은 분야로의 응용이 기대되고

있다<sup>1~7)</sup>. 특히 저압화학증착법(LPCVD)은 조성의 균일성, 결합수의 감소 및 증착속도의 조절용이성 면에서 우수하여 대규모 생산에의 적용성이 뛰어난 방법으로 보고되고 있다<sup>8)</sup>.

본 연구에서는 methyltrichlorosilane( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , MTS)- $\text{H}_2$ 계에서의 열역학적 평형에 대한 계산 결과를 이용하여 적절한 탄화규소 화학증착에 대한 실험법위를 정하였다. 그리고, 1000~1200°C의 온도구간에서 증착온도 증가에 따른 증착속도의 변화를 관찰하여 증착반응의 지배기구를 알아보았다. 또한, 흑연 기판위에 증착된 탄화규소층의 성장특성을 파악하기 위해서 결정상의 우선성장방향, 미세구조를 관찰하였으며, 증착층의 기체적 특성을 알아보기 위하여 미소경도를 측정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 열역학적 평형 계산

화학증착 반응에 참여하는 기상 반응물간의 열역학적 평형에 대한 계산은 화학증착반응에 참여하는 화학종의 분석을 위해 우선적으로 고려되며 실제로 화학증착 실험을 수행하기 앞서 실험법위를 파악하는데 유효하게 사용되고 있다<sup>9,10)</sup>.

따라서, 본 연구에서는 실험에 앞서 MTS- $\text{H}_2$ 계에서 화학증착이 가능한 반응조건의 범위를 결정하기 위하여 미국 Oak Ridge National Laboratory의 Besmann 그룹에서 IBM-PC 기종에서 사용할 수 있도록 수정 보완한 SOLGASMIX-PV 프로그램을 사용하여 평형조성 및 열역학적 수율을 계산하였으며, 이 프로그램은 가능한 화학종들의 자유에너지를 최소화시키는 방법을 이용한 것이다.

계산은 열역학적 평형상태를 기초로 하므로, 기상에서의 증착반응이 급속히 평형에 도달한다는 가정위에 계산한 것이다. 이때 고려한 화학종은 45종의 기체와 3종의 고체이고 Table 1에 나타내었으며, 계산에 필요한 열역학 데이터는 JANAF table<sup>11)</sup>에서 발췌하여 사용하였다.

이때 압력은 4 kPa(30 torr), 온도는 1000~1800 K 범위에서 변화시켰다.  $\text{H}_2$ : MTS비는 1473 K(1200°C)에서  $\text{H}_2$ : MTS 비의 변화에 따른 탄화규소의 열역학적 수율이 99% 이상으로 되는 10:1로 고정하였다.

### 2.2. 시료 및 실험장치

본 실험에서는 탄화규소 화학증착용 흑연기판으로 탄화규소와 열팽창계수가 비슷한 일본 Toyo Carbon사의

Table 1. Chemical Species Considered in Thermodynamic Calculations for the MTS-H<sub>2</sub> System

Gas phases				
C	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	$\text{SiC}_1\text{H}_{12}$	$\text{SiHCl}_3$
$\text{CCl}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{Cl}_6$	$\text{C}_5$	$\text{SiCl}_3$
$\text{CCl}_2$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}$	Cl	$\text{SiCl}_4$
$\text{CCl}_3$	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	$\text{C}_2\text{HCl}$	HCl	H
$\text{CCl}_4$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{SiH}_3\text{Cl}$	$\text{H}_2$
CH	$\text{SiC}$	$\text{C}_2\text{H}_4$	SiCl	$\text{SiH}_1$
CHCl	$\text{Si}_2\text{C}$	$\text{SiC}_2$	Cl <sub>2</sub>	Si
$\text{CHCl}_3$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$	$\text{Si}_2$
$\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_4$	$\text{SiCl}_2$	$\text{Si}_3$

Condensed phases		
Si	$\beta\text{-SiC}$	Graphite

AX-650을 사용하였는데, 이는 열팽창계수가 다를 때 막과 기판 사이에 잔류응력(residual stress) 존재로 인한 균열(cracking)이나 박리(spalling)를 방지하기 위함이다. 탄화규소의 증착반응에 필요한 반응물로는 온도에 따른 증기압이 알려져있고 Si : C의 함량비가 1:1로 되어 있어서 증착층의 조성이 화학양론적으로 되기 쉬운 MTS(Alfa products)를 사용하였다. 운반 기스(carrier gas)로는 고순도(99.99%)의 수소를 산소 및 수분 정화기(purifier)를 통과시켜 사용하였다. 본 연구에서 사용한 CVD 장치는 Fig. 1과 같이 hot-wall 형태이며, 입력가스의 유량은 mass flow controller(MFC)를 사용하여 조절하였고, MTS bubbler의 온도를 0°C로 유지하므로써 MTS의 분입(55.8 torr at 0°C<sup>12)</sup>)을 일정하게 유지하였다. 반응로 내의 압력을 저압으로 유지하기 위하여 rotary vacuum pump를 사용하였으며 metering valve와 bellows valve를 사용하여 반응로 내부와 MTS bubbler내의 압력을 조절하였다.

### 2.3. 화학증착

증착온도는 1000~1200°C 범위에서 50°C 간격으로 변화시켰으며, 4시간 동안 연속적으로 증착시켰다. 이때  $\text{H}_2$ : MTS 몰비는 10:1로 고정하였고, 반응관 내의 압력은 30 torr로 유지하였다. 입력가스의 유량( $\text{H}_2$ +MTS)은 1250 sccm으로 고정하였다.

### 2.4. 증착층의 특성 분석

증착온도에 따른 증착층의 결정구조 및 우선성장방향은 XRD(PW 1820, PHILIPS Co.)로 조사하였으며(처리

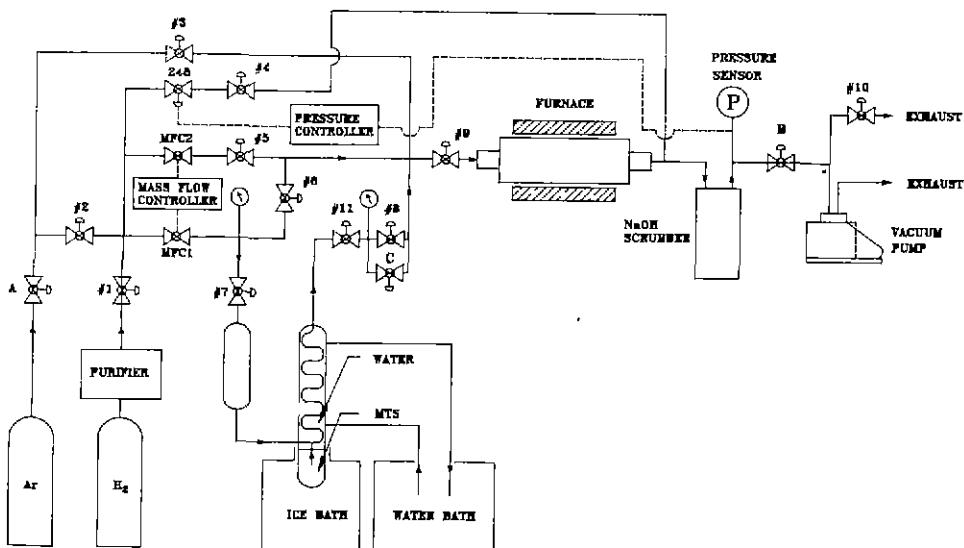


Fig. 1. Schematic diagram of the chemical vapor deposition system.

조전 : Ni filtered CuK $\alpha$  radiation, 30 kV, 30 mA), SEM (AKASHI, SX-40A)을 이용하여 증착두께 및 증착층의 미세구조를 관찰하였다. 증착층의 화학조성은 Auger electron spectroscopy(AES, PERICIN ELMER, PHI 670)와 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, SSI, 2803-S)을 이용하여 분석하였다. 이때 화학조성 분석을 위하여 시편의 크기를 5×5×1 mm로 준비하고, 메탄올과 아세톤에서 초음파세척 후 전조기에서 100°C로 전조시켰다. 그리고, 시편표면의 불순물 제거와 증착층의 depth profile을 위하여 Ar ion beam을 이용하여 시편 표면을 sputtering하였다. 탄화규소층의 미소경도는 Vickers 경도기를 사용하여 입침법(indentation method)으로 구하였다. 미소경도값은 200~700 g의 하중 범위에서 하중을 100 g 간격으로 증가시키면서 측정하여 평균값을 취하였다. 이때, 흑연 기관의 영향을 배제하기 위하여 각 온도에서 증착한 증착층의 두께는 150  $\mu\text{m}$  정도로 일정하게 한 후 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 열역학적 고찰

Fig. 2는 온도가 1200°C, 압력이 30 torr일 경우에,  $\text{H}_2$  : MTS의 비를 변화시킴으로써 탄화규소 및 탄소의 열역학적 수율을 계산한 결과이다. 이 결과에 의하면  $\text{H}_2$  : MTS 비가 10 : 1 이상에서는 탄화규소의 열역학적 수율이 99% 이상인데, 본 연구에서 사용한 반응로가 hot-

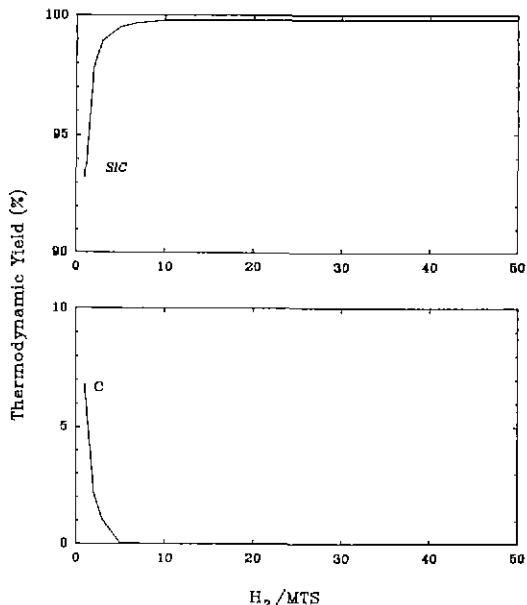


Fig. 2. Thermodynamic yield vs  $\text{H}_2$ :MTS ratio for the MTS-H<sub>2</sub> system ( $\text{H}_2$ :MTS ratio=10:1, 1200°C, 30 torr).

wall system으로 반응기체가 시편에 도달하기 이전에 반응로 내부에 증착이 됨으로써 증착 효율이 떨어지고, 이로인하여 실제로는 증착이 잘되지 않았기 때문에  $\text{H}_2$  : MTS 비를 비교적 과포화도가 큰 10 : 1로 고정하였다.

Fig. 3은 압력이 30 torr,  $\text{H}_2$  : MTS 비가 10 : 1인 경

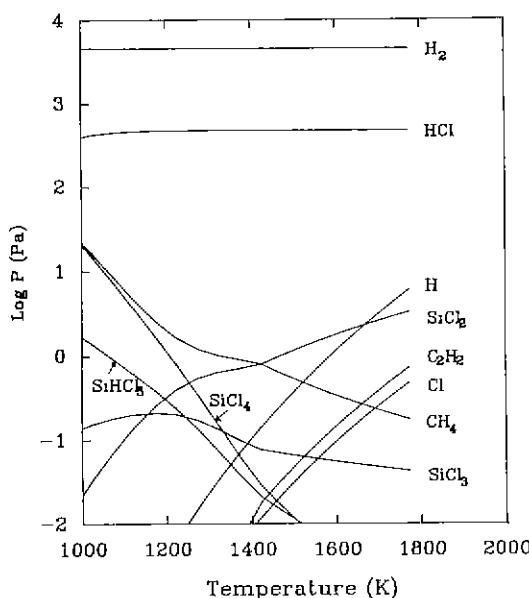


Fig. 3. Equilibrium partial pressures of molecular species in gas reactants as a function of temperature for the MTS-H<sub>2</sub> system, and assuming that no condensed phases are stable (H<sub>2</sub> : MTS ratio = 10:1, 30 torr).

우에 반응온도에 따른 기체 화학종들의 열역학적 평형 조성을 계산한 결과이다. 이 결과에 의하면 MTS와 수소가 반응물인 경우, 1000~1200°C 온도범위에서 CH<sub>4</sub>, SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub> 및 SiHCl<sub>3</sub>가 다른 화학종들에 비하여 높은 평형분압을 나타내고 있으며, MTS의 평형분압은 매우 낮아서 Fig. 3에서 나타나지 않았다. 따라서, MTS는 반응관내에서 CH<sub>4</sub>, SiCl<sub>2</sub>, SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>4</sub> 및 SiHCl<sub>3</sub>와 같은 중간 생성물이 생성되며, 이러한 화학종들이 탄화규소 증착반응에 주로 참여한다고 예측된다. 결국, MTS는 열분해함으로써 실리콘을 함유한 분자인 subhalide 외 탄소를 함유한 분자인 hydrocarbon 으로 분해되며, 이는 methyltrichlorosilane 분자구조에서 Si-C 결합이 다른 원자간의 결합에너지에 비하여 약해 silicon과 carbon 결합이 가장 먼저 분리되어, 이러한 두 원소를 동시에 포함하는 분자가 존재하지 못하는 것<sup>10)</sup>과도 일치한다.

### 3.2. 탄화규소의 증착

일반적으로 탄화규소의 증착속도는 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하며, 다음 2가지로 증착속도의 융속단계를 구분할 수 있다.

비교적 저온부근에서는 증착반응속도가 온도 변화에

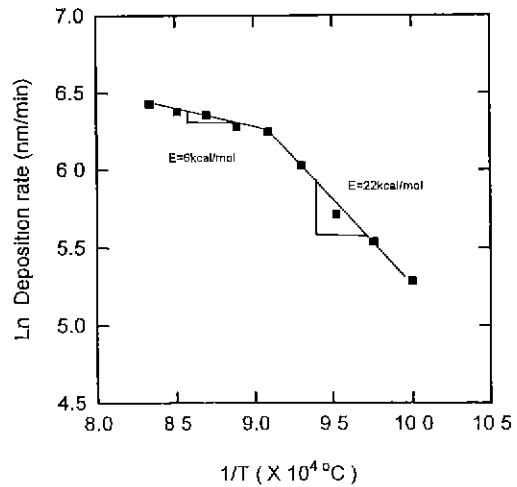


Fig. 4. Arrhenius plot of the apparent deposition rate of SiC.

민감하며, 반응물의 흡착, 반응, 탈착에 관계되는 표면 반응이 융속단계(surface reaction control)이고, 고온부근에서는 기체상 확산에 의한 물질전달이 융속단계(mass transport control)가 되어 증착속도의 온도의존성이 약해진다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 탄화규소의 증착속도는 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 일부 논문에서 볼 수 있는 maximum point<sup>6,11,14)</sup> 즉, 온도가 증가함에 따라 증착속도가 증가하다가 다시 감소되는 성점은 존재하지 않았다. 이는 본 실험 온도 범위가 다른 논문에 비하여 비교적 저온으로서 매우 높은 온도에서 불균일반응(heterogeneous reaction)보다 균일반응(homogeneous reaction)<sup>15)</sup> 분율이 크게 증가됨에 따른 증착속도의 감소 혹은 증착반응 후 발생되는 부식성 gas에 의한 etching 분위기<sup>9)</sup>에 이르는 고온까지는 가지 않았기 때문으로 여겨진다. 또한 1100°C를 경계로 증착속도의 증가율을 나타내는 기울기가 변화므로, 1100°C 이하에서는 증착반응이 주로 표면반응에 의하여 지배되고, 1100°C 이상에서는 물질전달에 의하여 지배됨을 볼 수 있다. 이때 기울기로부터 결보기 활성화에너지지를 구하였는데, 표면반응 지배영역에서는 약 22 kcal/mol이고, 물질전달 지배영역에서는 약 6 kcal/mol이었다.

탄화규소 화학증착 반응의 결보기 활성화에너지 값은 다른 연구자들에 의해서도 보고된 바 있으며, 실험적으로 결정되는 결보기 활성화에너지값은 증착에 사용한 반응 기체의 종류, 증착기판의 가열방법, 반응관의 모양 등의 증착변수에 따라 서로 다른 값으로 나타나는데, 본 실

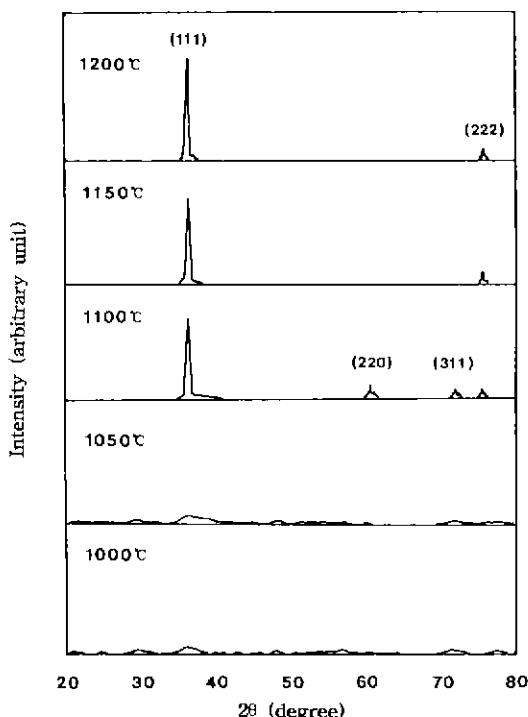


Fig. 5. XRD patterns of SiC deposits obtained at various temperatures.

험에서 얻어진 걸보기 활성화에너지값이 보고된 값에 비하여 작은 값을 나타내게 된 주된 변수로 반응관의 모양 및 기판의 가열방법이라고 여겨진다. 이는 본 실험에서 사용한 반응로가 horizontal hot wall system으로서, 이러한 형태의 반응로는 유체 흐름 방향으로 반응물의 고갈효과(depletion effect)가 발생하고 온도에 따라 반응물의 농도가 차이가 난다. 즉, 온도가 증가함에 따라 고갈효과가 커져 반응물의 농도는 감소하게 되고 이로 인하여 증착속도는 온도가 올라갈수록 더욱 감소하게 된다. 따라서, 이러한 증착속도의 기울기로부터 구하는 걸보기 활성화에너지값은 다른 방법을 통하여 증착한 값에 비하여 낮은 값을 나타낸다. 실제로  $\text{SiH}_4$ 의 저압화학증착의 경우 걸보기 활성화에너지는 184 kJ/mol이었는데, 반응물의 고갈효과를 보정한 경우, 207 kJ/mol의 값으로 나타난다고 보고되었다<sup>16)</sup>.

그리고, 본 실험은 이전에 보고된 실험에 비하여 저압에서 증착하였기 때문에 균일반응(homogeneous reaction) 분율이 작았지만, 비교적 과포화도가 크므로 혹연 기판에 도달하기 이전에 기상에서의 균일반응(homogeneous reaction) 발생으로 인한 반응물의 고갈도 활성

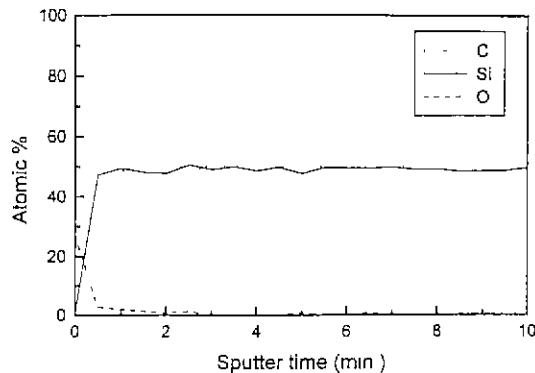


Fig. 6. AES Depth profile of the SiC film deposited at 1200°C (sputtering rate: 200 Å/min).

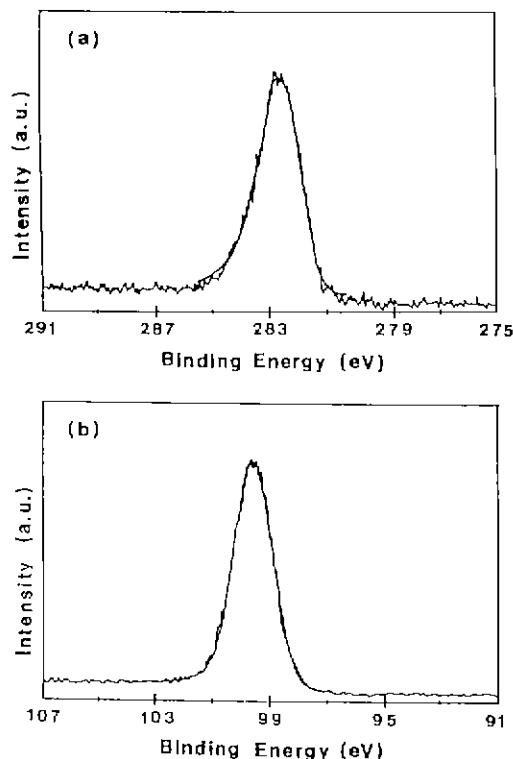
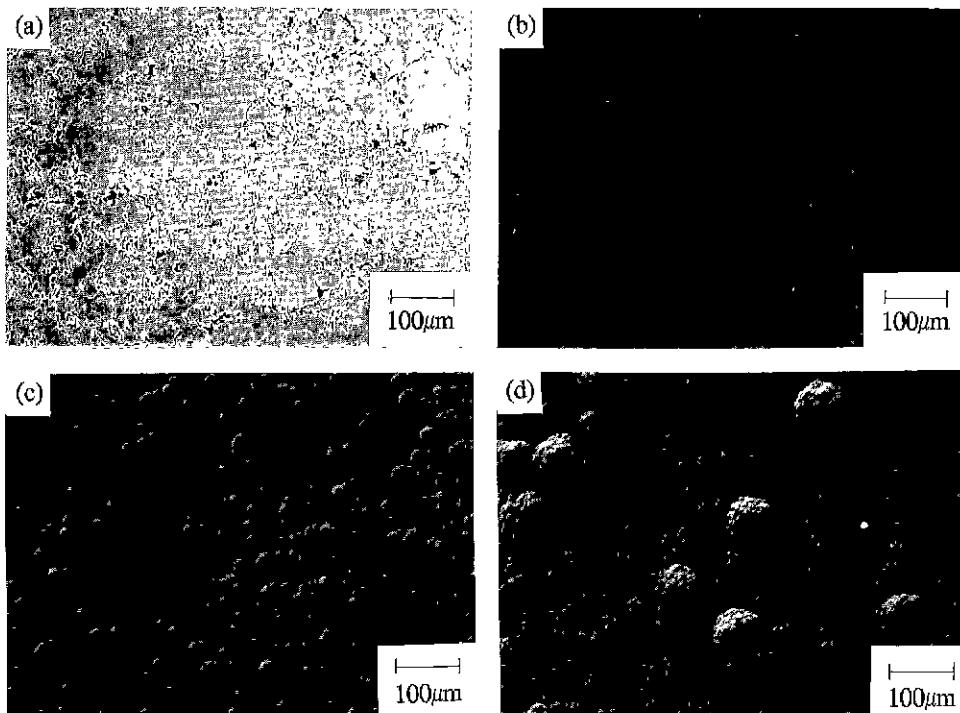


Fig. 7. XPS spectrum of SiC film deposited at 1200°C.  
(a) Carbon 1s peak (b) Silicon 2s peak

화에너지가 낮은 값을 나타내는데 기여했다고 여겨진다.

### 3.3. X-선 회절분석 및 조성분석

Fig. 5는 각 증착온도에서 얻어진 증착층의 XRD 분



**Fig. 8.** Scanning electron micrographs of surface morphologies of the substrate and SiC film deposited at various temperatures by SEM ( $H_2$ :MTS ratio=10:1, 30 torr); (a) graphite surface, (b) deposition temp.: 1000°C, (c) deposition temp.: 1100°C, (d) deposition temp.: 1200°C.

석결과로서, 증착온도에 따른 회절 peak의 변화를 살펴보면 1050°C 이하에서는 비정질 탄화규소가 형성되었으며, 그 이상의 온도에서는 다결정  $\beta$ -SiC가 증착됨을 알 수 있었다. 이때, 증착된 탄화규소의 우선성장방향은 (111) 면이었으며, 그 외에 (222), (311), (220) 면에 대한 회절 peak도 나타났다.

Fig. 6와 Fig. 7는 각각 AES와 XPS를 이용하여 1200°C에서 증착한 탄화규소층의 조성을 분석한 결과이다. Fig. 6는 AES를 이용하여 depth profile한 결과로 증착층의 표면에는 시편이 공기중에 노출됨으로써 발생된 얇은 산화층이 존재하였고, 이후의 내부에는 Si와 C의 원자함량비가 거의 50%로서 과잉 Si이나 C이 존재하지 않았다. Fig. 7은 XPS 분석 결과로 C 1s(282.6 eV)와 Si 2p(99.7 eV) peak만 보였으며 peak의 정점을 중심으로 대칭적으로 free silicon(99.15 eV)이나 free carbon(283.9 eV)이 존재하였을 때 발생하는 peak의 중첩효과<sup>17)</sup>는 본 실험에서 관찰되지 않았다. 따라서, 본 실험에서 얻어진 탄화규소층은 free silicon이나 free carbon이 존재하지 않은 stoichiometric SiC이었다.

#### 3.4. 탄화규소층의 미세구조

Fig. 8, 9에 보인 바와 같이 증착층의 미세구조는 증착온도가 변함에 따라 크게 변화함을 알 수 있다. 1100°C 이하의 온도에서는 rounded 구조를 보이며, 1200°C에서는 거대 grain내에 미세한 faceted grain이 존재하는 형태를 보이고 있다. 이러한 faceted 구조가 Chin 등<sup>18)</sup>이 제시한 온도보다 비교적 낮은 온도에서 나타난 것은 압력이 낮은 경우 기판에 흡착된 화학종의 mobility가 증가하기 때문에 비교적 낮은 온도에서도 결정성이 강한 faceted 구조가 나타났다고 여겨진다. 그러나 Chin 등의 논문에서 보여지는 columnar 구조는 보이지 않았는데, 이는 본 실험이 비교적 과포화도가 크며, 증착 기판 주위에서의 온도 구배가 작은 hot wall system이기 때문에 기판위의 증착층에서 입성장(grain growth)은 억제되고 핵생성이 우선됨으로써 발생된 현상이라고 판단된다.

#### 3.5. 미소 경도

탄화규소층의 미소경도는 Fig. 10에서 나타낸 바와 같이 증착온도가 증가함에 따라 증가하였다. 1100°C를 경

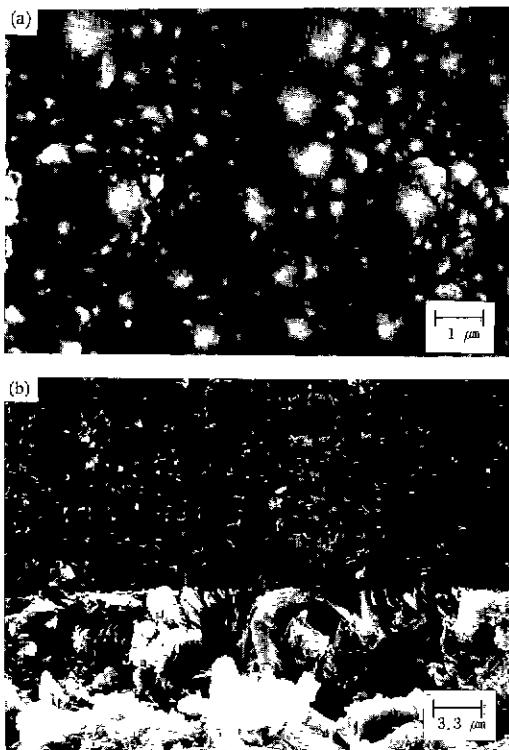


Fig. 9. Scanning electron micrographs of SiC film deposited at 1200°C ; (a) surface, and (b) fracture surface.

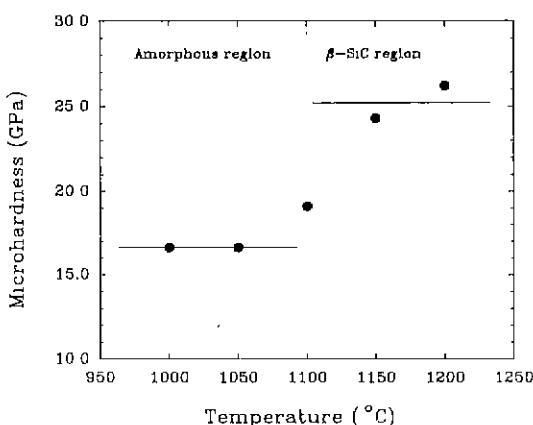


Fig. 10. Effect of deposition temperature on the microhardness of SiC deposits.

계로 그 이하의 온도에서는 비정질 탄화규소의 존재로 인하여(Fig. 5 참조) 약 17 GPa의 낮은 미소경도값을 나타내었으나, 1150~1200°C에서는 상암소결 탄화규소의

값에 비해 약간 높은 26 GPa(2650 Kg/mm<sup>2</sup>)의 미소경도값을 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 9의 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 화학증착층이 고순도의 미세한 탄화규소로 치밀하게 형성되었으며, 상암소결에서는 소결조제를 사용함으로써 입자에 불순물 등에 의하여 경도가 약해지는 효과가 본 실험에서는 없어졌기 때문이라고 생각된다. 또한 본 실험에서 일어진 26 GPa의 경도값은 Niihara 등<sup>18)</sup>이 30 torr에서 증착한 탄화규소층의 경도값과 거의 유사한 값을 나타내었으며, Motojima 등<sup>19)</sup>이 보고한 값에 비하여 본 실험에서 얻은 경도값이 약간 낮은 값을 나타내는 것은 보고된 문헌에 비하여 원료 가스의 총유량이 빠르고, 과포화도가 크기 때문이라고 여겨진다. 이는 원료 가스의 총유량이 높고 과포화도가 클수록 증착속도는 증가하게 되며, 흡착된 반응기체는 적정한 위치에서의 결정성장이 억제된다. 따라서, 증착 층에는 응력이 증가하게 되고<sup>18~21)</sup> 이로 인하여 경도값은 낮아지게 되었다고 여겨진다.

#### 4. 결 론

흑연을 기판으로 하고 저압화학증착법을 이용하여 증착한 탄화규소는,

(1) 증착속도는 증착온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 반응지배기구는 온도가 증가함에 따라 1100°C를 경계로 표면반응 지배기구에서 물질전달 지배기구로 변화하였다.

(2) 증착층은 1050°C를 경계로 낮은 온도 영역에서는 비정질, 높은 온도 영역에서는 우선 성장 방향이 (111)인 β-SiC 가 형성되었다.

(3) AES와 XPS 분석에 따른 탄화규소층의 조성은 free carbon이나 free silicon이 존재하지 않는 순수한 β-SiC 였다.

(4) SEM 관찰에 따른 탄화규소층의 미세구조는 흑연 기판의 높은 기공률에 관계없이 전체적으로 치밀하게 이루어졌으며, 1150°C 이상에서는 미세한 faceted grain이 함유된 구조로 증착되었다.

(5) 증착층의 미소경도는 증착온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 1200°C에서는 26 GPa를 나타내어 상암 소결된 탄화규소의 값보다 비교적 높은 경도값을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1993년도 교육부 학술연구조성비(신소재분

야)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. I.N. Frantsevich, "Theoretical and Practical Aspects of Silicon Carbide," pp. 1-6 in Silicon Carbide, Ed. by I.N. Frantsevich, Consultants Bureau, New York, 1970.
2. T. Hirai and M. Sasaki, "Silicon Carbide Prepared by Chemical Vapor Deposition," pp 55-72 in SiC Ceramics, Uchida Rokakuho, Japan, 1988.
3. J. Schlichting, "Review 13: Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *Powder Metall. Int.*, **12**(3), 141-47 (1980), continued in (4) 196-200 (1980).
4. D.P. Stinton, T.M. Besmann, and R.A. Lowden, "Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques," *Ceram. Bull.*, **67**(2), 350-55 (1988).
5. T.D. Gulden, "Deposition and Microstructure of Vapor-Deposited Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(3), 424-27 (1968).
6. A.W.C. Van Kemenade and C.F. Stemfoort, "On the Formation of  $\beta$ -SiC from Pyrolysis of  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  in Hydrogen," *J. Cryst. Growth*, **12**, 13-16 (1972).
7. J. Chin, P.K. Gantzel, and R.G. Hudson, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *Thin Solid Films*, **40**, 57-72 (1977).
8. C.E. Morosanu, Thin Films by Chemical Vapor Deposition, pp. 48-49, Elsevier, 1990.
9. A.I. Kingon, L.J. Lutz, P. Liaw, and R.F. Davis, "Thermodynamic Calculations for the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(8), 558-66 (1983).
10. G.S. Fischman and W.T. Petuskey, "Thermodynamic Analysis and Kinetic Implication of Chemical Vapor Deposition of SiC from Si-C-Cl-H Gas Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(4), 185-90 (1985).
11. JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U.S. Natl. Bur. Stand.), No. 37 (1971).
12. O.J. Klejnot, "Alkoxychlorosilanes and Alkoxysilanes Containing Silane Hydrogen," *Inorg. Chem.*, **2**(4), 825-28 (1963).
13. D.J. Cheng, W.J. Shyy, D.H. Kuo, and M.H. Hon, "Growth Characteristics of CVD Beta-Silicon Carbide," *J. Electrochem. Soc.*, **134**(12), 3145-49 (1987).
14. J.E. Doherty, "Chemical Vapor Deposition of Structural Ceramic Materials," *J. Metal.*, **28**(6), 6-10 (1976).
15. K.J. Sladek, "The Role of Homogeneous Reactions in Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(4), 654-57 (1971).
16. Rosler, "Low Pressure CVD Production Processes for Poly, Nitride, and Oxide," *Solid State Technol.*, **20**(4), 63-70 (1977).
17. J.S. Huang, M. Ohland, and W.S. Williams, "Composition and Mechanical Properties of rf-Sputtered Amorphous Silicon Carbide Coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2623-26 (1992).
18. K. Niihara, A. Suda, and T. Hirai, "Preparation and Mechanical Properties of CVD-SiC," pp. 480-89 in the Proc. of International Symposium on Ceramic Components for Engine, Japan, 1973.
19. S. Motojima, H. Yagi, and N. Iwamori, "Chemical Vapour Deposition of SiC and Some of its Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 13-15 (1986).
20. R.F. Bunshah, Deposition Technologies for Films and Coatings, pp. 68-70, Noyes Publication, Mill Road, 1982.
21. K.L. Chopra, Thin Film Phenomena, pp. 281-282, McGraw-Hill, New York, 1969.