Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No. 4, pp. 419~428, 1995.

화학증착 탄화규소에 의한 흑연의 표면개질 연구
-수평형 화학증착반응관에서 탄화규소 성장특성-

김동주 · 최두진 · 김영욱* · 박상환*
연세대학교 세라믹공학과
*한국과학기술연구원 세라믹스연구부
(1994년 12월 31일 접수)

A Study on the Surface Modification of Graphite by CVD SiC
-Growth Characteristics of SiC in a Horizontal CVD Reactor-

Dong-Joo Kim, Doo-Jin Choi, Young-Wook Kim* and Shang-Whan Park*
Ceramic Engineering, Yonsei University
*Division of Ceramics, KIST
(Received December 31, 1994)

요 약

저압화학증착법에 의해 CH_3SiCl_3(MTS)와 H_2 혼합기체로 등방성 흑연 위에 다결정 탄화규소 후막을 제조할 때, 증착변수가 증착층에 미치는 영향을 조사하였다. 증착온도가 1200℃ 이하일 때 반응기구(reaction mechanism)는 표면반응(surface reaction)에 의해 지배되며, 1250℃ 이상일 때는 물질전달(mass transport)에 의해 지배되는 것으로 나타났다. hot-wall 형 수평반응관 내에서 기체 흐름방향으로 반응물의 고갈효과가 발생하여, 1200℃ 이하의 온도에서는 겉보기 활성화에너지 값이 감소하였고, 1250℃ 이상의 온도에서는 증착속도가 감소하였다. 탄화규소 증착층의 미세구조는 증착온도와 증착위치에 따라 변화하였으며, 표면반응 지배영역보다 물질전달 지배영역에서 미세구조 변화가 크게 발생하였다. 실험 범위 내에서 제조한 탄화규소 증착층은 화학양론적(stoichiometry) 조성을 나타냈으며, β-SiC 외에 다른 polytype은 관찰되지 않았다. 다결정 탄화규소 증착층의 우선성장 방위는 물질전달 지배영역에서 반응기체의 농도가 높을 때 (220)로 우선 성장하며, 반응물의 농도가 고갈되면서 (111) 면으로 우선 성장하였다.

ABSTRACT

Polycrystalline silicon carbide (SiC) thick films were deposited by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) using CH_3SiCl_3 (MTS) and H_2 gaseous mixture onto isotropic graphite substrate. Effects of deposition variables on the SiC film were investigated. Deposition rate has been found to be surface-reaction controlled below reactor temperature of 1200℃ and mass-transport controlled over 1250℃. Apparent activation energy value decreased below 1200℃ and deposition rate decreased above 1250℃ by depletion effect of the reactant gas in the direction of flow in a horizontal hot wall reactor. Microstructure of the as-deposited SiC films was strongly influenced by deposition temperature and position. Microstructural change occurred greater in the mass transport controlled region than surface reaction controlled region. The as-deposited SiC layers in this experiment showed stoichiometric composition and there were no polytype except for β-SiC. The preferred orientation plane of the polycrystalline SiC layers was (220) plane at a high reactant gas concentration in the mass transfer controlled region. As depletion effect of reactant concentration was increased, SiC films preferentially grow as (111) plane.

***Key words*: Silicon carbide, Chemical vapor deposition, Depletion effect, Preferred orientation**

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 고온에서 기계적 특성이 우수하고, 내열성, 내식성, 내산화성, 내열충격성이 뛰어나기 때문에 오래 전부터 고온구조용 재료로 널리 사용되었다. 그리고, 최근에는 우수한 특성을 갖고 있는 탄화규소를 고순도로 원하는 기판에 얇게 코팅하여, 탄화규소 코팅층의 특성은 물론 기판재료의 고유한 성질을 동시에 이용할 수 있는 방법이 개발되고 있다.

현재까지 고순도 탄화규소의 코팅기술은 화학증착법(chemical vapor deposition, CVD), 스퍼터링(sputtering)[1], 화학증침법(chemical vapor infiltration, CVI)[2], 분자선에피택셜법(molecular beam epitaxy, MBE)[3] 등 여러가지 방법이 사용되고 있다. 이중 화학증착법을 이용한 탄화규소 코팅 방법은 원료로 Si와 C를 포함한 기체를 이용하여, 낮은 온도에서 이론밀도에 가까운 치밀한 고순도 탄화규소를 제조할 수 있다는 장점을 갖고 있다[4~6]. 특히 최근에는 낮은 압력에서 탄화규소를 코팅할 수 있는 저압화학증착법(LPCVD)이 개발되어, 조성이 균일하고 결함(defect)이 없는 코팅층을 얻을 수 있게 되었으며, 증착속도도 쉽게 조절할 수 있어 대량 생산에 많이 이용되고 있다[7].

현재 화학증착법을 이용한 탄화규소 코팅기술은 epitaxy, MOVPE, LPCVD, Thermal Diffusion 공정에서 반도체 웨이퍼를 처리하는데 사용되는 susceptor[8], boat 및 tube[9] 등과 같은 부품을 만드는데 응용되고 있다. 즉, 등방성 흑연 위에 수십~수백 μm 두께의 탄화규소를 코팅하여, 고온 안정성과 내식성을 갖는 부품을 만들고 있다. 이때 증착되는 탄화규소 코팅층은 대개 다결정(polycrystalline)이며, 순도가 높고 치밀한 미세조직을 갖추어야 하며, 기판에 균일하게 증착되어야 하고, 기판과 접착력(adhesion force)이 강해야 한다. 따라서 우수한 탄화규소 코팅부품을 얻기 위해서 탄화규소 증착층이 형성되는 과정을 자세히 이해하고 있어야 한다.

한편, 지금까지 화학증착법으로 탄화규소를 만드는 방법은 단결정(single crystalline) Si, 또는 단결정 탄화규소 기판 위에 단결정 탄화규소 막을 코팅하여 전자재료로 이용하는 분야에서 많이 연구되었다[10,11]. 그리고, 다결정 탄화규소를 증착하는 방법에 대한 연구는 상압(atmospheric pressure)에서 여러 증착변수에 대한 증착층의 특성에 관한 연구가 대부분이며, 저압에서 탄화규소 성장에 관한 연구는 아직 명확하게 규명되지 않았고, 특히 반응기체의 흐름방향에 따라 발생하는 코팅층 특성 변화에 관한 연구는 아직 보고되지 않았다. 본 연구에서는 낮은 압력에서 다결정 탄화규소를 증착시킬 때, 증착변수가 증착층에 미치는 영향을 조사하였다. 즉, 증착변수에 따른 탄화규소 증착층의 성장속도, 미세구조, 결정상, 우선 성장 방위(preferred orientation) 및 조성변화를 관찰하였다. 특히, 흑연 기판 위에 탄화규소가 수평반응관 내에서 균일하게 증착되기 위한 중요 공정변수를 결정하고, 이들 변수에 의한 증착층의 특성변화를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비 및 실험장치

본 실험에서 사용한 탄화규소 화학증착용 흑연기판은 탄화규소와 열팽창계수가 비슷한 등방성흑연(Tokai Carbon Co., G347, Japan)을 사용하였다. 탄화규소 화학증착 장치는 hot wall 형의 수평반응관이며, 반응관의 개략도와 온도구배는 Fig. 1과 같다. 화학증착용 반응관은 내경이 64 mm, 길이가 1220 mm인 고순도 알루미나관이며, 반응관의 inlet에서 증착 zone에 이르기까지는 내경이 28 mm인 mullite tube를 사용하였다. 수평반응관에서 탄화규소 증착위치의 설정은 위치에 따라 발생하는 온도차를 보정한 후, 알루미나관 내부에 설치된 inner mullite tube의 inlet nozzle(Fig. 1의 화살표)에서부터 유체

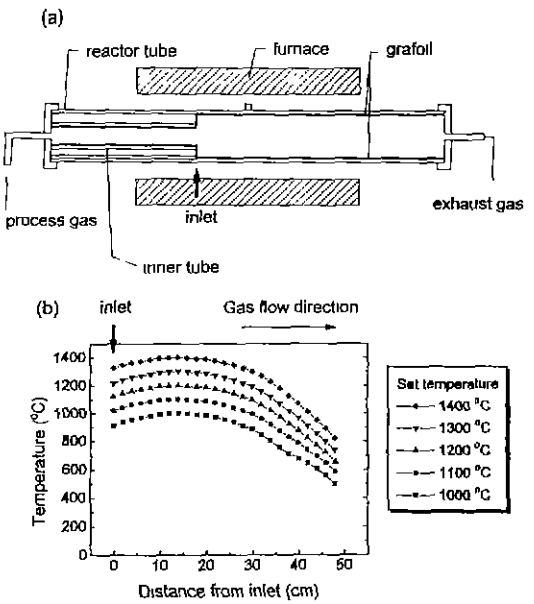

Fig. 1. Schematic apparatus for (a) CVD SiC coating and (b) temperature profile in the reactor with a distance from inlet tube nozzle.

흐름방향으로 5 cm 지점에서 20 cm 지점까지 5 cm 간격으로 설정하였다(이하 D5, D10, D15, D20으로 표기).

증착반응에 필요한 반응물로는 온도에 따른 증기압이 알려져있고 Si : C의 함량비가 1 : 1로 되어 있어서 증착층의 조성이 화학양론적으로 되기 쉬운 MTS(methyltrichlorosilane ; CH_3SiCl_3, purity>99.5%, Shin Etsu Co., Japan)를 사용하였다. 운반기체(carrier gas)로 고순도(99.9%)의 수소를 기체 정화기(gas purifier)를 통과시켜 사용하였고, purging 용으로는 고순도 Ar을 사용하였다. MTS 유량은 bubbler의 온도를 0℃로 항상 일정하게 유지하고, bubbler pressure와 H_2 유량을 변화시켜 조절하였다. 반응관 내의 압력은 반응관에 부착된 진공게이지를 이용하여 압력변화를 감지하고, 반응관과 진공펌프 사이에 있는 bellows valve를 사용하여 mechanical rotary pump로 흡입되는 기체의 양을 조절하여 압력을 결정하였다.

온도 1000~1400℃, 총유량(H_2+MTS) 1100 sccm, 압력 10 torr, H_2 : MTS 10 : 1인 조건에서 증착하였고, 증착속도는 흑연 기판에 증착되는 무게증가량으로부터 계산하였다.

2.2. 증착층의 특성 조사

증착층의 표면 형상(surface morphology)과 파단면(fracture surface)은 SEM(Scanning Electron Microscopy, Akashi Co., SX-40A)으로 조사하였고, 미세구조 분석을 위하여 TEM(Transmission Electron Microscopy, Philips Co., CM30)을 이용하였다. 성분분석은 AES(Auger Electron Spectroscopy, Perkin Elmer Co., PHI670)를 이용하여 분석하였다. 결정상 및 우선성장방위는 XRD(X-ray Diffraction)로 조사하였으며, X-ray diffractometer는 Philips Co.의 PW1820이고 분석에는 Ni filtered CuKα radiation을 이용하였다. 증착층의 우선방위는 다음의 texture coefficient(TC) 식을 이용하여 구하였다.

$$TC(hkl)=\frac{I(hkl)/I_o(hkl)}{\frac{1}{N}\sum[I(hkl)/I_o(hkl)]}$$

여기서 I는 측정된 intensity, I_o는 powder diffration file로부터 얻어진 intensity, 그리고 N은 고려된 peak의 수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착속도 및 증착기구

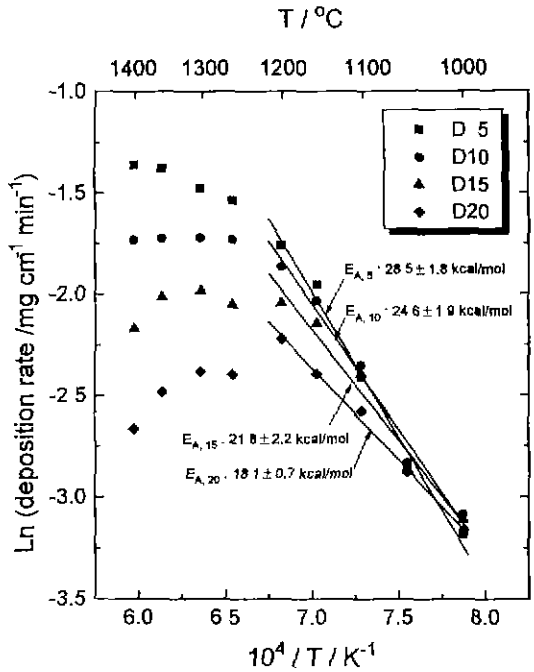

Fig. 2. Arrhenius plot of the apparent deposition rate of SiC.

Fig. 2는 증착온도 및 증착위치 변화에 따른 증착속도의 Arrhenius plot 한 결과로, 1200~1250℃를 경계로 증착속도를 나타내는 기울기가 크게 변하였다. 일반적으로 화학증착반응에서 반응속도는 기판온도에 강하게 의존하며, 실험적으로 측정되는 반응속도를 온도의 역수로 나타낼 때 기울기가 서로 다른 두 개의 직선적 구간, 즉, 비교적 온도의존성이 높은 저온 영역과 온도 의존성이 낮은 고온영역으로 나뉜다[12,13]. 본 실험에서도 이와 같은 경향이 나타났으며, 1200℃ 이하의 저온영역에서는 탄화규소막 성장반응이 주로 모재표면에서 기체 반응물이 흡착, 반응, 탈착되는 과정인 표면반응에 의하여 지배되고, 1250℃ 이상의 고온영역에서는 반응기체가 모재로 전달되는 물질전달과정에 의하여 지배되는 것으로 나타났다. 탄화규소 화학증착 반응의 겉보기 활성화에너지 값은 다른 연구자들에 의해서도 보고되었지만, 실험적으로 결정되는 겉보기 활성화에너지 값은 증착변수 즉, 증착에 사용한 반응 기체의 종류, 증착기판의 가열방법, 반응관의 모양 등에 의해 서로 다른 값으로 보고되었다. 탄화규소 성장이 표면반응에 의하여 지배될 때, Hirai 등[12]은 12~26 kcal/mol, Kemenade 등[6]은 16.3 kcal/mol의 겉보기 활성화에너지 값을 나타내었다. 본

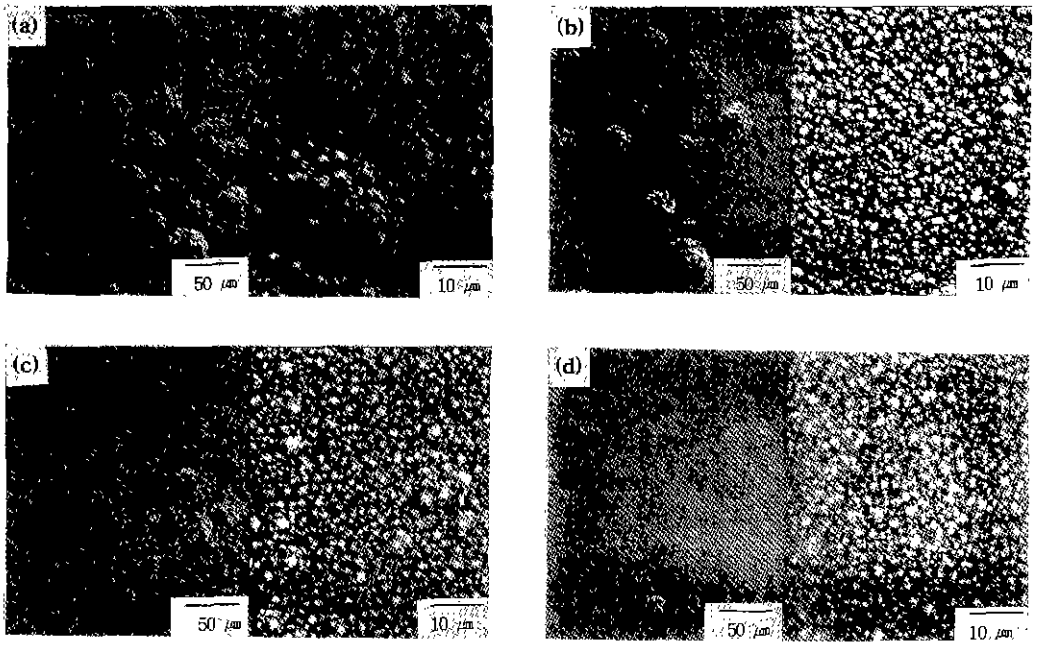

Fig. 3. Surface topography of SiC films deposited at 1200℃ as a function of deposition position (H_2 : MTS=10 : 1, $P_{tot.}$=10 torr, two photographs for the same sample indicate different resolution of SEM).
(a) D5, (b) D10, (c) D15, (d) D20

실험결과에서 얻어진 겉보기 활성화에너지값도 이와 유사한 값을 나타내었지만, 증착위치가 D5 지점에서 D20 지점으로 이동함에 따라 겉보기 활성화에너지값은 28.5 ± 1.8, 24.6± 1.9, 21.8± 2.2, 18.1± 0.7 kcal/mol로 감소하였다. 여기서 겉보기 활성화에너지값은 반응관 내에서 물질전달이나 반응물의 고갈영향을 보정하지 않은 활성화에너지를 말한다. 따라서, 겉보기 활성화에너지값이 감소한 가장 큰 이유는 실험에 사용한 증착반응관이 유체흐름 방향으로 반응기체 고갈효과(depletion effect)가 발생하는 horizontal hot wall system이었기 때문이라고 판단된다.

즉, hot wall형 수평반응관 내에서 유체흐름방향으로 반응기체가 고갈되므로, 증착위치에 따라 농도구배가 발생한다[4]. 따라서, 1200℃ 이하에서는 전체반응이 표면반응에 의해 지배되지만 반응기체의 농도가 감소되는 D20 지점으로 증착위치가 이동하면서 물질전달이 반응기구에 영향을 주어 겉보기 활성화에너지 값이 낮아지는 것으로 여겨진다. 1250℃ 이상의 물질전달율속 영역에서는 반응기체의 고갈효과가 표면반응 율속영역에 비하여 더욱 심화되어 inlet nozzle에서 멀리 떨어진 D15, D20 지점에서는 증착속도가 감소하였다.

3.2. 미세구조

Fig. 3은 각각의 시편 온도가 1200℃에서 증착위치에 따른 증착층의 표면형상으로, 매우 미세한 facet 구조가 모든 증착위치에서 관찰되었다. 그러나, 크기가 약 50 μm인 반구형의 primary cone 수가 D5 지점에서 D20 지점으로 이동함에 따라 감소하였다. primary cone이 형성되는 이유는 아직 불확실하지만, 1200℃ 이하의 표면반응율속 영역에서 관찰되었고 primary cone 수는 반응기체가 고갈되면서 감소하였다.

Fig. 4는 각각의 시편 온도가 1400℃에서 증착한 탄화규소 코팅층의 표면미세구조를 보여준다. 1200℃ 이하의 온도에서는 primary cone 내에 fine facet 결정이 성장한 미세구조였지만, 1400℃에서는 과대성장된 grain과 미세한 grain이 공존하는 미세구조를 나타내었다. 반응기체의 농도가 높은 D5 지점에서는 흡착원자(adatom)가 표면이동하여 안정한 위치에서 성장하기 이전에 새로운 반응기체가 기판이나 증착층 표면에 흡착되므로 grain size가 불균일하게 분포하였으며, 반응기체가 고갈되어 기판에 도달하는 반응기체의 양이 감소하면서 증착층 표면은 균일하게 성장한 표면형상을 나타내었다. 1400℃에서 증착한 탄화규소막의 표면미세구조는 1200℃에서 증

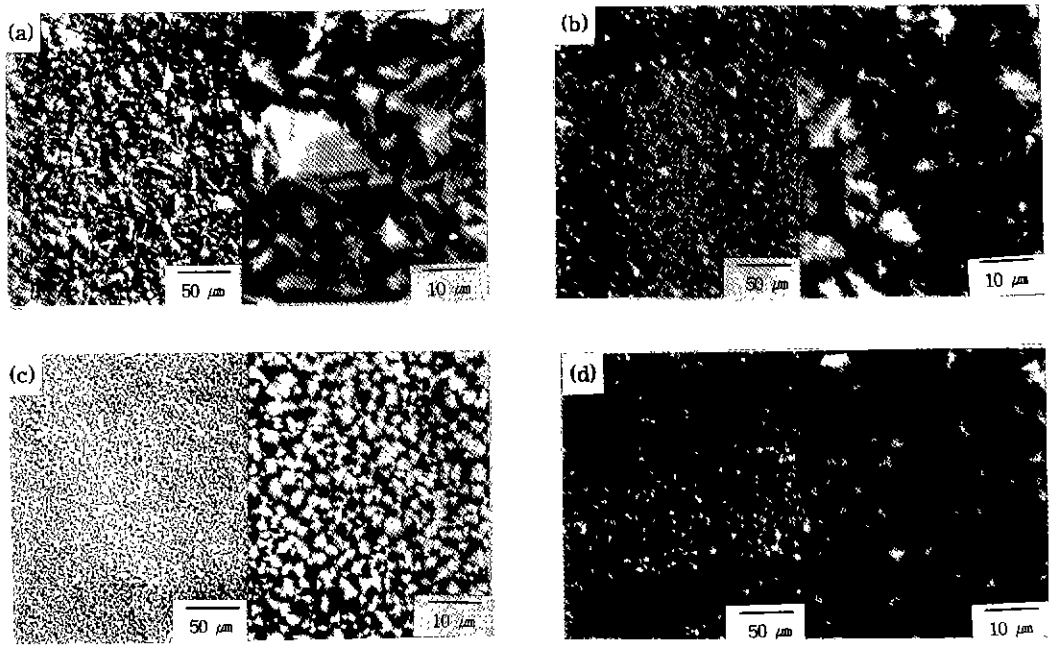

Fig. 4. Surface topography of SiC films deposited at 1400℃ as a function of deposition position (H_2 : MTS = 10 : 1, P_{tot} = 10 torr, two photographs for the same sample indicate different resolution of SEM).
(a) D5, (b) D10, (c) D15, (d) D20

착한 탄화규소증착층과는 다르게 각 위치에 따라 facet grain의 모양이 변하는 것을 관찰할 수 있다. facet grain 모양이 변하게 된 원인을 분석하기 위하여 D5, D10, D15, D20 지점에서 1400℃로 합성한 탄화규소 증착층의 미세조직을 TEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 5는 각 증착위치에서 1400℃의 증착온도로 증착한 탄화규소막의 TEM 미세조직 사진이다. 반응기체의 농도가 높아 증착속도가 빠른 D5 지점에서의 미세조직은 grain size가 균일하지 않아 미세한 grain과 과대성장한 grain이 동시에 관찰되었다. 증착위치가 D5 지점에서 D20 지점으로 이동하면서, grain size는 균일하게 성장하였다.

grain 내에 존재하는 microtwin의 수는 D5 지점에서 매우 많은 수가 관찰되었지만, D20 지점으로 갈수록 감소하였다. D5 지점에서 microtwin과 같은 결함이 많이 발생한 이유는 증착속도가 빠를 때 증착층에 발생하는 strain 에너지를 해소하기 위하여 발생하였다고 여겨진다. 증착속도가 빠를 때, 증착층 내에는 응력(stress)이 형성되었다는 보고가 있으며[15], 발생된 응력은 microtwin과 같은 결함이 생성됨으로써 해소될 수 있다. 따라서, 증착속도가 느려지는 D20 지점으로 증착위치가 이동함에 따라 증착층에는 응력이 적게 발생하고, grain 내에 microtwin과 같은 결함의 수는 감소하였다고 생각된다. TEM 관찰에서 나타난 microtwin과 같은 결함이 각 증착위치에 따라 grain 모양이 바뀌게 된 원인 중 하나라고 여겨진다. 즉, 증착속도가 빠른 D5 지점에서는 방사상 방향으로 twin이 서로 교차되어 있는 multistar twin tip을 가진 구조를 나타내었고, 증착속도가 느려져 twin의 수가 감소하면서 각각의 grain은 균일한 facet 구조를 나타내었다.

3.3. 조성 분석

화학증착한 탄화규소막에 free Si 또는 free C이 존재하는 지를 조사하기 위해 AES를 이용하여 정성 및 정량 분석하였다.

Fig. 6(a)는 AES를 이용하여 1200℃에서 증착한 탄화규소막을 Ar-sputtering 전에 정성분석한 결과이다. Sputtering 이전에는 산소 peak가 나타나므로, 탄화규소 코팅층 표면에 자연산화피막(native oxide layer)이 존재하는 것으로 생각된다. Silicon glass 또는 mica의 spectra는 SiO_2 또는 SiO_4 coordinate에 의해 silicon peak가 76 eV에서 나타나며, 본 실험에서도 sputtering 이전에 silicon peak가 약 75 eV 부근에 나타나므로, 탄화규소

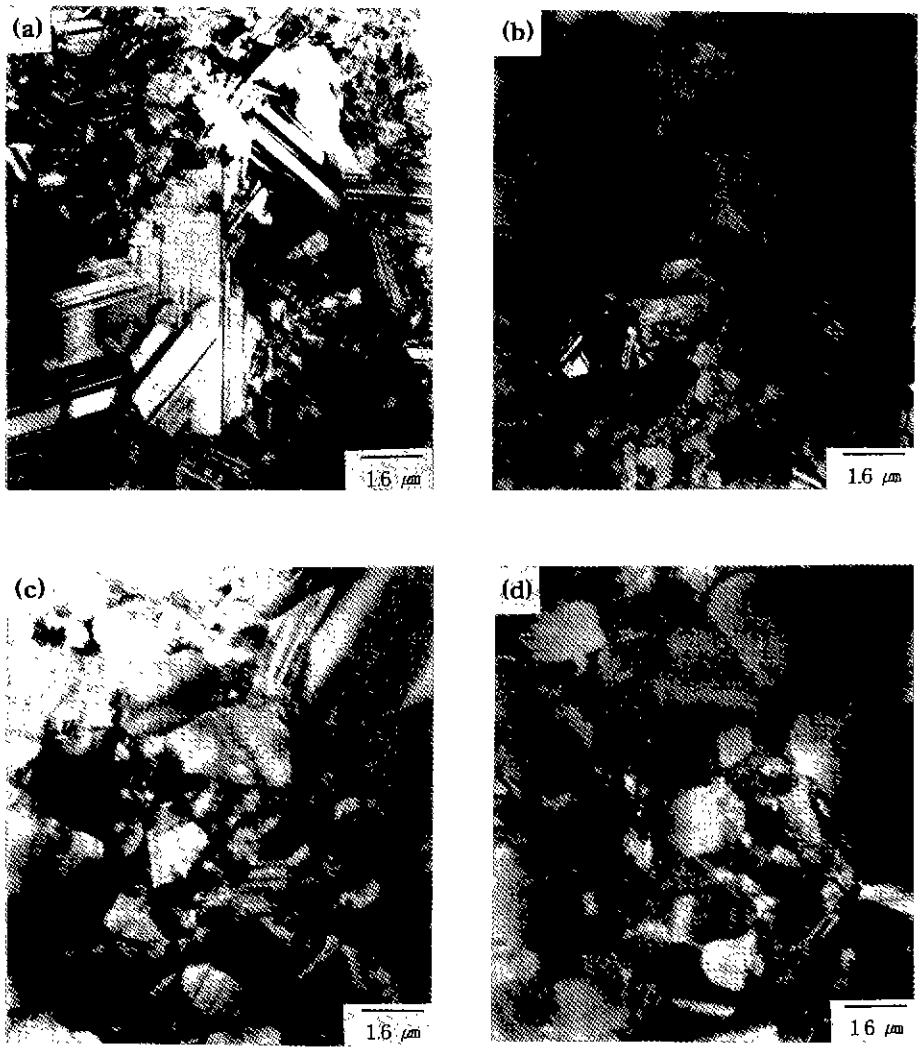

Fig. 5. Bright-field TEM image of SiC films deposited at 1400℃ as a function of deposition position (H_2 : MTS= 10 : 1, P_{tot} = 10 torr).
(a) D5, (b) D10, (c) D15, (d) D20

코팅층 표면에 매우 얇게 자연산화피막이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6(b)는 10분간 탄화규소 코팅층을 Ar sputtering 한 이후에 AES 분석한 결과이다. 다른 논문에서 보고된 탄화규소 Auger spectra의 peak 모양과 위치가 유사하게[16], silicon peak는 92, 1612 eV에서 나타났으며, carbon peak는 272 eV에서 발생하였다.

Fig. 7은 탄화규소 코팅층을 sputtering 하면서 탄화규소막의 성분변화를 살펴보기 위하여 sputtering 시간에 따라 depth profile 한 결과이다. Sputtering 초기에는 탄화규소 증착층 표면에 존재하는 자연산화피막에 의해 산소양이 크게 나타났으며, 그 이후에는 Si : C의 원자함량비가 거의 1 : 1로서 일정하게 나타났다. 또한 다른 증착온도와 위치에서도 이와 유사한 결과가 나타났다. 그러므로 탄화규소막의 조성은 본 실험범위 내에서 증착온도와 증착위치에 관계없이 Si : C의 원자함량비가 거의 1 : 1로 나타났다. Chin 등[5]과 문헌의 열역학계산 결과[17]에서는 증착층 내에 free carbon이 존재할 가능성이 있었지만, 전기적으로 극성을 나타내는 탄화규소 증착층위에 비극성의 C 함유 화학종이 극성의 Si 함유 화학종에 비하여 흡착 및 반응속도가 느리기 때문에

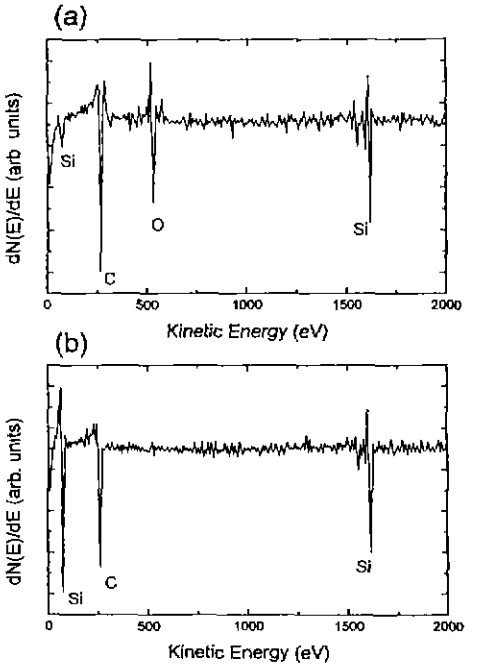

Fig. 6. Auger electron spectroscopy of SiC film (H_2 : MTS=10 : 1, T_{dep}=1200℃, P_{tot}=10 torr, D15 position).
(a) as-received film, (b) SiC film after sputtering for 10 min.

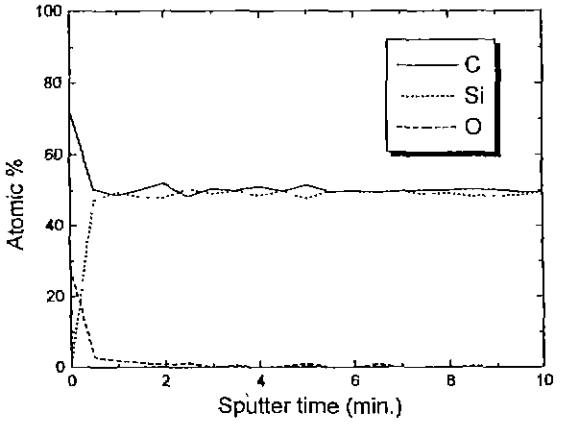

Fig. 7. Auger elemental depth profile of SiC film deposited at 1200℃ (H_2 : MTS=10 : 1, T_{dep}=1200℃, P_{tot}=10 torr, D15 position).

free carbon이 존재하지 않았다고 여겨진다[17].

3.4. 결정상 및 우선방위

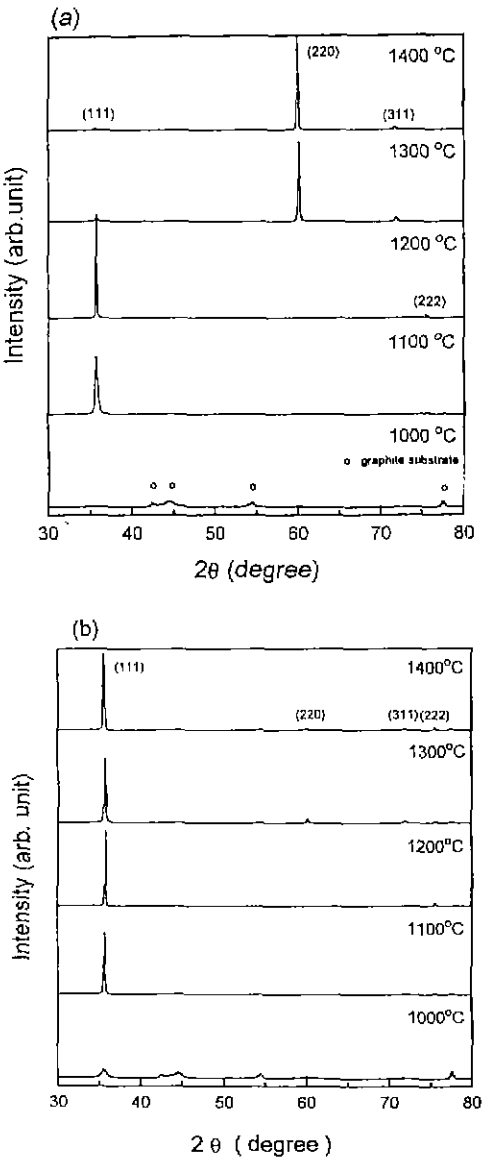

Fig. 8. XRD patterns of SiC deposits obtained at various temperatures and positions in the reactor. (a) D5 position, (b) D20 position

H_2 : MTS를 10 : 1, 전체압력을 10 torr로 고정하고, 증착온도 및 증착위치를 변화시켜 탄화규소 증착층의 결정상 및 우선성장 방위를 조사하기 위하여 X-선 회절분석하였다. 증착온도가 1000℃일 때 전체 증착위치에서 비정질로 나타났고, 1100℃ 이상에서는 증착온도가 증가하면서 강한 방향성을 갖는 β-SiC가 관찰되었다. 증착위치가 D5, D10 지점에서는 물질전달율속 영역의

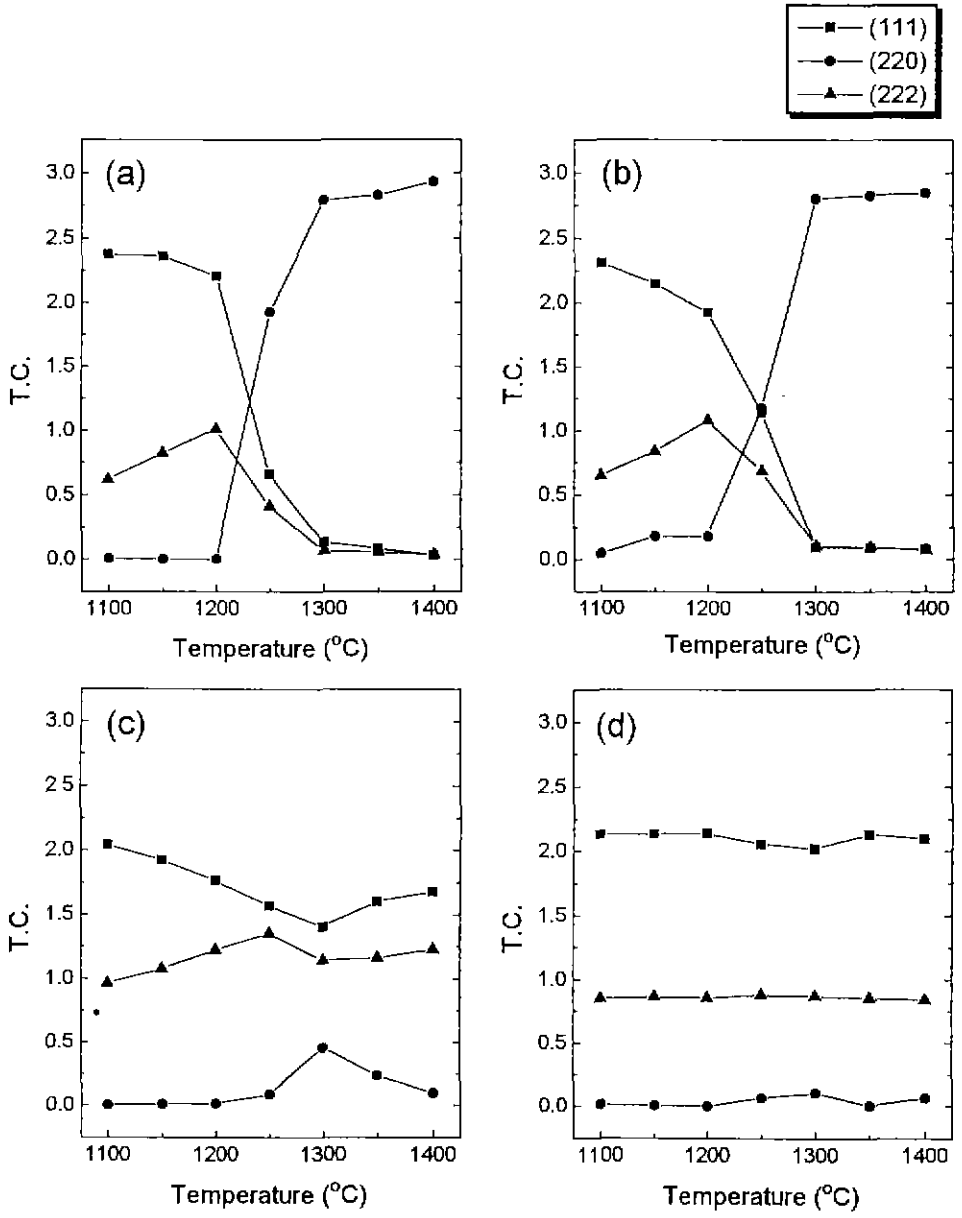

Fig. 9. Variation of texture coefficient of (111), (220) and (222) planes as a function of deposition temperature and position.
(a) D5, (b) D10. (c) D15, (d) D20

1250℃ 이상에서 (220) 면으로 우선성장하였으며, 증착위치가 D15, D20 지점에서는 모든 온도 범위에서 (111) 우선방위를 나타내었다. Fig. 8은 증착온도가 증가하면서 (220) 면으로 우선 성장하는 D5 지점과 (111) 면으로 우선성장하는 D20 지점에서의 XRD 회절 pattern이다. 탄화규소 증착층의 우선방위 정도를 보기 위하여 peak intensity 값이 크게 나타난 {111}, {110} 면에 대하여 TC 값을 구하였고, Fig. 9에 나타내었다. 증착위치가 D5, D10 지점에서는 1250℃ 증착온도를 경계로 온도가 증가함에 따라 (220) 면으로 우선 성장하였으며, 증착위치가 D15,

D20 지점에서는 증착온도에 관계없이 (111) 우선방위가 매우 강하게 나타나고 있다.

일반적으로 진공증착된 박막들은 대부분 강한 우선방위를 갖고 있으며, 우선방위는 핵생성, 성장단계와 밀접한 관계를 가지고 있다. 우선방위에 영향을 미치는 인자로는 기판재료, 표면층의 구조 및 조성 외에 박막의 증착온도, 증착속도, 불순물의 혼입량, 이온 충돌의 여부 등에 의하여 결정된다고 보고되고 있다. 특히 화학증착 탄화규소의 우선방위에 영향을 미치는 인자로는 polytype 존재, 탄화규소막의 nonstoichiometry, 반응물의 농도, 증착온도로 요약할 수 있다. Chin 등[5]에 의하면, 증착층의 우선성장방위는 2H, 3C 단결정 존재와 상관있으며, 2H 상이 존재하는 경우에는 (111) cubic intensity를 증가시키고, 3C 상은 (220) cubic intensity를 증가시킨다고 보고하였다. 최근에는 진공증착된 금속 박막의 우선성장 기구로 Lee[18]가 증착온도 및 반응물의 농도를 변수로 설명하였다. FCC 금속의 경우, 반응물의 농도 및 기판의 온도가 증가함에 따라 증착속도가 증가하여, 증착층의 우선방위는 {111}, {100}, {110} 면으로 바뀌었으며, 이는 최밀충진면인 {111} 면의 표면에너지가 가장 낮고, {110} 면의 표면에너지가 가장 높기 때문이라고 설명하였다. 이와같은 현상은 다른 진공증착된 세라믹에서도 관찰되었는데, CVD-TiN에서, Garbriel 등[19]은 증착속도가 빠를 때에는 (111) 우선방위가 강하게 나타나고, 증착속도가 느릴 때에는 (200) 우선방위가 나타난다고 보고하고 있다. TiN은 B1-NaCl 구조를 가지고 있으므로 (100)의 최밀면을 가지고 있어서 표면에너지 관계는 $\gamma(100)<\gamma(110)<\gamma(111)$이다[20]. 따라서, 증착속도가 느린 경우는 표면에너지가 가장 작은 (200) 우선방위가 나타나고, 증착속도가 빠른 경우 (111) 면으로 성장하였다.

화학증착 탄화규소의 우선방위에 영향을 미치는 중요한 변수를 조사하기 위하여 먼저, XRD 분석과 TEM 분석을 이용하여 탄화규소의 polytype(2H, 6H, 15R)의 존재유무를 조사하였지만, (111)으로 우선성장한 증착층과 (220)으로 우선성장한 경우 모두 3C 상만이 관찰되었다. 따라서, Chin 등이 제안한 바와 같이 polytype이 존재하였을 때, (111) 면으로 우선성장하는 것은 아니라고 판단된다. AES와 TEM 분석을 통하여, 본 연구에서 합성된 탄화규소는 stoichiometry였고 polytype이 존재하지 않았으므로, 화학증착 탄화규소의 우선방위에 영향을 미치는 중요한 인자는 반응기체의 농도 및 증착온도이며, 두 인자에 의해 발생되는 증착속도차이라고도 설명할 수 있다. 즉, 증착온도가 높고 반응기체의 농도가 클 때, 화학증착 탄화규소는 증착속도가 빠르고 strain energy가 크므로 최소변형에너지 결정면인 (110) 면으로 성장하고, 반응기체의 농도가 감소하여 증착속도가 느릴 때는 표면에너지가 가장 낮은 (111) 면으로 우선성장한다고 생각된다.

4. 결 론

저압화학증착법에 의해 MTS(CH_3SiCl_3)와 H_2 혼합기체로 다결정탄화규소 후막을 성장시킬 때, 증착변수가 증착층에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. H_2 : MTS 비가 10 : 1, 증착압력 10 torr, 총유량 1100 sccm인 조건에서 증착온도가 1200℃ 이하일 때 반응기구(reaction mechanism)는 표면반응(surface reaction)에 의해 지배되며, 1250℃ 이상일 때는 물질전달(mass transport)에 의해 지배되는 것으로 나타났다.

2. 표면반응이 증착반응기구를 지배하는 1200℃ 이하의 온도에서 겉보기 활성화 에너지 값은 반응기체의 흐름방향으로 증착위치가 nozzle로부터 멀어짐에 따라 28.5±1.8 Kcal/mol에서 18.1±0.7 Kcal/mol로 감소하였다. 이것은 반응관 내에서, 반응기체의 흐름방향으로 증착위치가 이동하면서 반응기체가 고갈되기 때문이라 판단된다. 따라서 1200℃ 이하의 온도에서 증착반응 기구는 주로 표면반응에 의해 지배되면서도, 증착위치가 반응기체의 흐름 방향으로 이동함에 따라 물질전달이 전체 반응기구에 영향을 주어 겉보기 활성화 에너지 값이 낮아지는 것으로 판단된다. 한편, 1250℃ 이상의 물질전달율속 영역에서는 반응기체의 고갈효과가 표면반응 율속영역에 비하여 더욱 심화되어 온도에 따른 증착속도가 감소하기도 하였다.

3. 증착위치가 nozzle로부터 멀어지면서 반응물의 고갈이 발생하여 표면미세구조가 변하는 것으로 나타났다. 즉, 1200℃에서 반응물 고갈효과로 인해 반응기체의 농도가 감소하면서 증착한 탄화규소는 primary cone 수가 감소하였고, 1400℃에서는 microtwin 수가 감소하면서 grain size가 균일해졌다.

4. 다결정 탄화규소 증착층의 우선성장 방위는 표면반응지배 영역의 1200℃ 이하에서는 (111) 면으로 우선성장하였으며, 1250℃ 이상의 물질전달지배 영역에서는 반응 기체의 흐름방향으로 반응기체가 고갈되면서 (220) 면에서 (111) 면으로 우선성장 방위가 바뀌었다. 탄화규소의 조성분석과 polytype 분석결과에서 증착위치에 따른 뚜렷한 차이가 발생하지 않았으므로, 반응기체의 농

도와 온도가 탄화규소 증착층의 우선성장 방위를 결정하는 주요 변수로 여겨졌다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 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).
2. E. Fitzer, and R. Gadow, "Fiber-Reinforced Silicon Carbide," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), 326-35 (1986).
3. T. Fuyuki, M. Nakayami, T. Yoshinobu, H. Shiomi, and H. Matsunami, "Atomic Layer Epitaxy of Cubic SiC by Gas Source MBE Using Surface Super Structure," *J. Cryst. Growth*, **95**, 461-63 (1989).
4. J. Schlichting, "Review 13: Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *Powder Metall. Int.*, **12**(3), 141-47 (1980), continued in (4) 196-200 (1980).
5. J. Chin, P.K. Gantzel, and R.G. Hudson, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *Thin Solid Films*, **40**, 57-72 (1977).
6. A.W.C. Van Kemenade, and C.F. Stemfoort, "On the Formation of β-SiC from Pyrolysis of CH_3SiCl_3 in Hydrogen," *J. Cryst. Growth*, **12**, 13-16 (1972).
7. C.E. Morosanu, Thin Films by Chemical Vapor Deposition, pp. 48-49, Elsevier, 1990.
8. M.L. Hammond, "Epitaxial Silicon Reactor Technology-A Review Part 1: Reactor Technology," *Solid State Tech.*, **31**(5), 159-164 (1988).
9. Brochure, Toshiba Ceramic Co., LTD., Tokyo, Japan, 1990.
10. H. Matsunami, S. Nishino, and T. Tanaka, "Hetero-epitaxial Growth of β-SiC on Silicon Substrate using $SiCl_4$-C_3H_8-H_2 System," *J. Cryst. Growth*, **45**, 138-43 (1978).
11. S. Nishino, Y. Hazuki, H. Matsunami, and T. Tanaka, "Chemical Vapor Deposition of Single Crystalline β-SiC films on Silicon Substrate with Sputtered SiC intermediate Layer," *J. Electrochem. Soc.*, **127**(12), 2674-80 (1980).
12. T. Hirai, T. Goto, and T. Kaji, "Preparation of Silicon Carbide by Chemical Vapor Deposition," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(11), 502-509 (1983).
13. M.L. Hitchman, and K.F. Jensen, Chemical Vapor Deposition, pp. 38-39, Academic Press, 1993.
14. R.F. Bunshah, Deposition Technologies for Films and Coatings, pp. 387-388, Noyes Publication, 1982.
15. R.F. Bunshah, Deposition Technologies for Films and Coatings, pp. 68-70, Noyes Publication, 1982.
16. Robert Sherman, "Auger Analysis of Hot-pressed and Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1), C7-C10 (1985).
17. 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).
18. D.N. Lee, "A model for Development of Orientation of Vapour Deposits," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4375-78 (1989).
19. H.M. Gabriel, and K.H. Kloos, "Morphology and Structure of Ion-Plated TiN, TiC and Ti(C,N) Coating," *Thin Solid Films*, **118**, 243-54 (1984).
20. L. Hultman, J.E. Sundgren, L.C. Market, and J.E. Greene, "Ar and Excess N Incorporation in Epitaxial TiN Films Grown by Reactive Bias Sputtering in Mixed Ar/N_2 and Pure N_2 Discharge," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(3), 1187-93 (1989).