Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 32, No. 6, pp. 685~696, 1995.

SiC/C 경사기능재료(FGM)의 합성을 위한 SiC/C 분율 조절

김유택* · 최준태 · 최종건 · 오근호
*경기대학교 재료공학과
한양대학교 세라믹공학과
(1995년 3월 20일 접수)

The Control of SiC/C Ratio for the Synthesis of SiC/C Functionally Gradient Materials

Yoo Taek Kim*, Jun Tae Choi, Jong Koen Choi and Keun Ho Orr
*Dept. of Mater. Sci. and Eng., Kyonggi Univ.
Dept. of Ceram. Eng., Hanyang Univ.
(Received March 20, 1995)

요 약

SiC/C 경사 기능 재료의 합성에서 가장 핵심이라고 할 수 있는 SiC/C 분율의 효과적인 조절 방법 및 바람직한 증착 속도를 얻기 위한 조건 확립을 위하여 원료 가스, 분위기 가스, 가스의 유량 등을 바꾸어 그 결과를 비교 검토하였다. SiC-rich 층의 증착을 위해서는 $CH_4+SiCl_4+H_2$ 계를, FGM 조성 경사 부위의 증착을 위해서는 $C_3H_8+SiCl_4+H_2+Ar$ 계를, 그리고 C-rich 층의 증착을 위해서는 $C_3H_8+SiCl_4+Ar$ 계를 사용하는 것이 바람직하였다.

ABSTRACT

The most important techniques in the synthesis of SiC/C function gradient material (FGM) are to control the SiC/C ratio and to obtain the moderate deposition rate. For these, various gas systems and flow rates were attempted and evaluated. It turned out that the $CH_4+SiCl_4+H_2$ system was suitable for the deposition of SiC-rich layers, the $C_3H_8+SiCl_4+Ar$ system for the deposition of carbon-rich layers, and the $C_3H_8+SiCl_4+H_2+Ar$ system was good to deposit the layers between them.

Key words*: *FGM, CVD, SiC/C, Composition gradient

1. 서 론

흑연(graphite)이나 C/C 복합체(composite) 등의 탄소 재료는 열충격 저항성과 고온 파괴인성이 우수하여 뛰어난 고온 구조재료로서 사용될 수 있다. 그러나 이러한 재료들은 500℃에서부터 산화되기 시작하여 900℃ 이상에서는 급격히 산화되므로 우수한 고온 구조재료로서의 특성에도 불구하고 산소 분위기 하에서의 사용은 불가능하다.

화학기상증착법(CVD)에 의해 제조된 SiC는 우수한 고온 파괴인성과 고온 파괴강도를 가지고 있을 뿐만 아니라[1] 고온에서 SiO_2 층이 표면에 형성되는 것으로 인하여 내산화성이 우수하다[2]. 또한 SiC는 흑연에 접착성이 우수하고, 열팽창계수 차이가 흑연과 그다지 크지 않아 흑연이나 C/C composite와 같은 탄소 재료에 내산화 코팅 재료로서 사용될 수 있다[3].

그러나 큰 온도낙차를 가지고 반복 가열 냉각(thermal cycling)이 되는 극한환경 하에서는 흑연에 SiC를 단상으로만 코팅할 경우 두 재료의 열팽창계수 차이로 인하여 SiC 코팅 층에 균열이 발생하게 되며, 이 균열을 통하여 탄소 재료의 급격한 산화가 이루어지게 된다.

이러한 SiC 단상 코팅의 약점을 극복하기 위하여 화학기상증착법을 사용하여, 흑연 기질에서 SiC 코팅층까지 SiC/C의 분율이 점진적으로 변화된 경사기능재료(Functionally Gradient Materials : FGM)를 합성하려는 연구가 1980년대 말부터 일본을 중심으로 시도되어 왔

다[4-9]. SiC와 C는 상호 고용체를 형성하지 않기 때문에 SiC와 C가 복합체를 형성하여 코팅층에서 SiC/C 분율이 연속적으로 변할 경우, 코팅층과 기질 경계면에서의 불연속적이고 급격한 열팽창계수 차이를 극복해낼 수 있으며, 그 열응력 완화 기능에 의해 고온 낙차장에서도 파괴되지 않는 재료를 만들 수 있으리라 기대된다.

하지만, 같은 계 및 조건 하에서는 SiC 와 C의 열역학적 수율이 다르기 때문에 정량적으로 SiC/C의 양을 조절하는 것이 용이하지 않다. 따라서 SiC와 C의 양을 정량적으로 조절하기 위한 증착 조건들에 대한 연구가 필요한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 본 연구의 최종 목표인 정량적으로 조정된 SiC/C FGM의 합성을 위한 전 단계로서 SiC 단상 증착, C층의 증착, 그리고 여러 종류의 조성비를 가지는 SiC/C의 복합체증착에 대한 연구결과를 FGM 합성 결과에 앞서 보고하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료

원료 가스로는 CH_4, C_3H_8, 그리고 액상 $SiCl_4$를 운반 가스(carrier gas)로 버블링(bubbling)하여 사용하였다. 운반 가스로는 H_2를 사용하였으며, 분위기 가스로는 H_2와 Ar을, 퍼징(purging)용 가스로는 Ar 및 N_2를 사용하였다.

기질은 흑연 봉을 지름 10 mm, 두께 2 mm의 원반 형태로 가공하여 사포로 연삭하고 초음파 세척기에서 에탄올로 세척한 후 100℃ 건조기에서 건조하여 사용하였다.

2.2. 증착 장치

본 실험에서 사용한 CVD 장치는 수평관 더운 벽 형태(hot wall type)로서 이미 보고된 SiC 층의 증착 실험 결과[10]를 토대로 하여 증착 온도는 1300℃로 고정시킨 후 원료 가스, 분위기 가스, 운반 가스, 유량 등을 조정하여 SiC/C 분율을 조정하고자 하였다[10].

특히 본 장치는 FGM 합성에 알맞게 여러 가지 계(system)의 변환이 쉽도록 설계하였다. 반응 가스 및 분위기 가스의 정밀한 유량 조절을 위해 MFC(mass flow controller)를 사용하였고, $SiCl_4$는 0℃로 온도가 고정된 버블러(bubbler)에서 H_2로 버블링시켜 사용하였다.

2.3. 실험조건

반응관의 초기 진공도를 10^{-3} torr로 유지시킨 후에 Ar 가스를 50 sccm 씩 불어 넣으며 승온하였다. 실험 온도(1300℃)에 도달한 후에는 수소 가스를 1 slpm 씩 10분간 불어 넣어 반응관에 남아있는 탄화수소(hydrocarbon)계의 불순물을 제거하였으며, 이후 $SiCl_4$를 수소로 버블링시키고 모든 유량 및 압력이 안정되었을 때 반응 가스를 반응관으로 불어 넣어 증착을 시작하였다.

SiC-rich 층의 증착을 위한 실험에서는 액상으로 된 $SiCl_4$의 유량을 버블러 압력 및 온도, 그리고 운반 가스의 양에 의해 조절하였다. $CH_4/[CH_4+SiCl_4]$(이하 메탄비라 약칭)=0.35~0.56으로 열역학적 계산에서 순수한 SiC만이 증착될 수 있는 범위에서 실험을 행하였으며, $H_2/[CH_4+SiCl_4]$(이하 수소비라 약칭)=20으로 고정하여 실험하였다. 반응관과 진공 펌프 사이의 니들 밸브(needle valve)를 사용하여 증착 압력은 10 torr로 일정하게 하였고, 모든 메탄비에 대하여 CH_4+SiCl_4=100 sccm으로 일정하게 하였다.

C-rich 층의 증착을 위한 실험에서는 충분한 양의 탄소를 공급해 주기 위하여 반응 가스로는 프로판(C_3H_8)을 사용하였으며, 유량은 500~1000 sccm으로 SiC 단상 증착보다 높게 하였다. 증착되는 C의 수율을 높이기 위하여 분위기 가스로는 수소 대신 Ar을 사용하였고, 증착 압력은 50 torr, 증착 온도는 역시 1300℃로 유지하였다.

SiC/C 복합체 층의 증착을 위해서는 C_3H_8 및 $SiCl_4$를 사용하였고, 분위기 가스로는 H_2 및 Ar을 사용하여 C_3H_8, Ar, 수소의 유량을 조절하여 SiC/C 분율을 조절하였다. 증착 압력 및 온도는 C-rich 층의 증착에서와 같았다.

2.4. 증착층의 분석

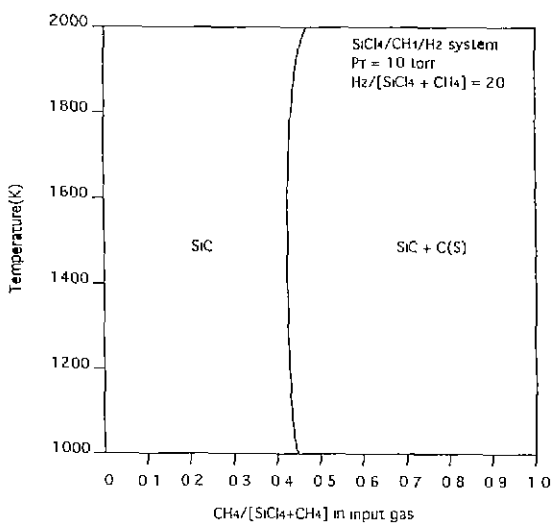

Fig. 1. The CVD phase diagram of the $CH_4+SiCl_4+H_2$ system. (P_t=10 torr, $H_2/[CH_4+SiCl_4]$=20)

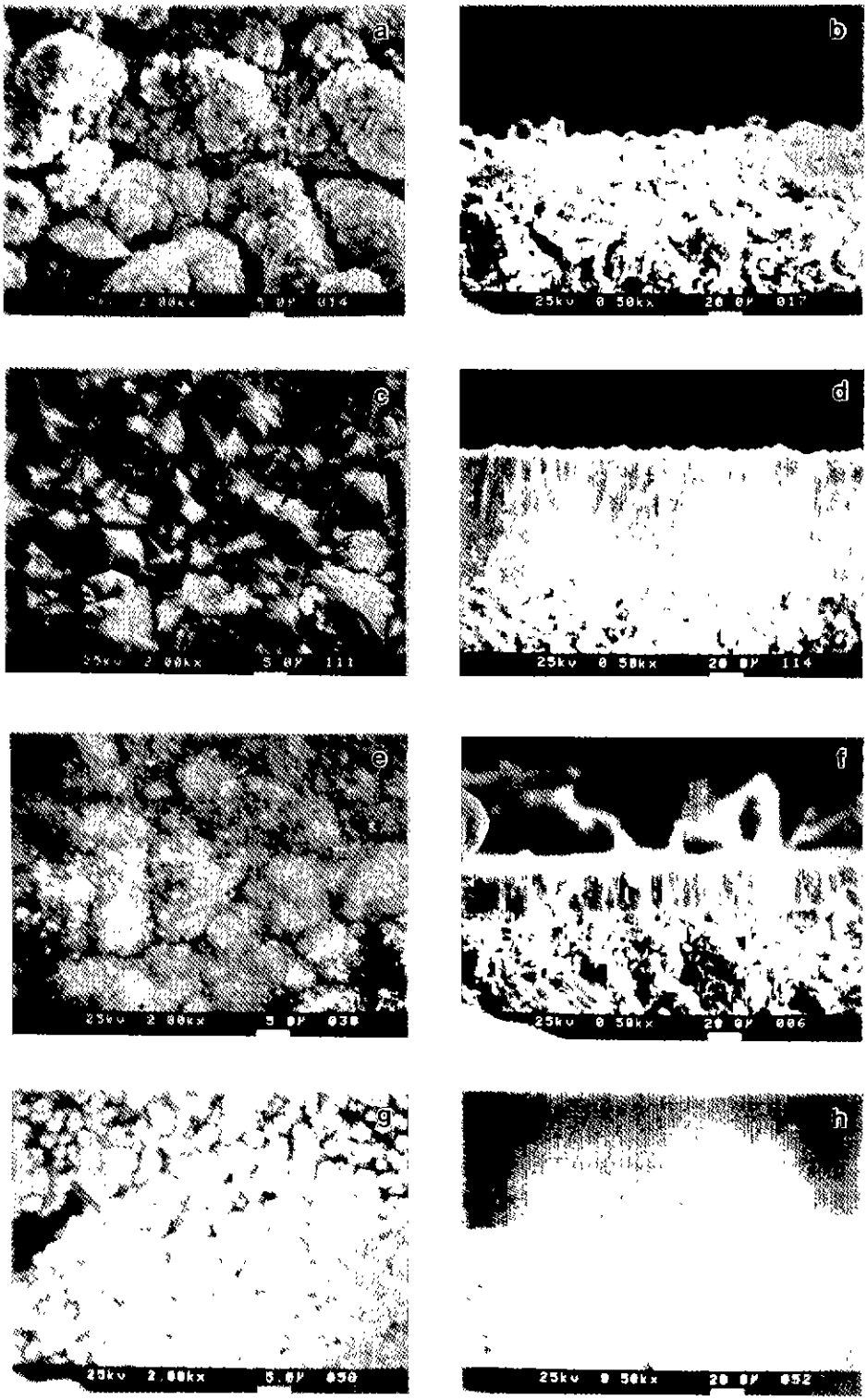

Fig. 2. SEM micrographs of surface (left figures) and fracture surfaces (right figures) of SiC/C layers on graphite substrates at various methane input ratios. (T=1300℃, $H_2/[CH_4+SiCl_4]=20$, $P_t=10$ torr, t=100 min.)

증착층의 성분 분석 및 상 분석을 위해서는 XRD(X-ray Diffractometer), EDS(Energy Dispersive Spectrometer), XPS(X-ray Photoelectron Spectrometer)를 사용하였다. 증착층의 두께 및 미세구조 관찰을 위해서는 주사전자현미경(Sanning Electron Microscope)을 사용하여 표면 및 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄(CH_4)을 사용한 SiC/C 층의 증착

CH_4-$SiCl_4$-H_2 계에서의 SiC/C FGM의 한쪽 면이 될 순수한 SiC 층을 형성하기 위한 일반적인 증착 조건은 온도의 영향, 압력의 영향, 입력 수소비의 영향 등에 관하여 이미 보고된 바 있다[10].

이를 기초로 SiC/C FGM의 증착을 위해 정량적인 SiC와 C의 비를 조절하기 위하여 온도와 압력을 고정시킨 후 반응 가스 $SiCl_4$ 및 CH_4의 입력비 $CH_4/[CH_4+SiCl_4]$와 입력 수소비 $H_2/[CH_4+SiCl_4]$를 변화시켜 보았다.

3.1.1. 반응 가스 입력비(메탄비)에 따른 영향

반응관내 압력 10 torr, 입력 수소비 20의 조건에서 열역학적 계산에 의해 얻어진 CVD 상평형도는 Fig. 1과 같다. 이 그림에서 보듯이 메탄비($CH_4/[SiCl_4+CH_4]$) 0.45 이하에서는 메탄비 변화와는 관계없이 순수한 SiC 응축상을, 메탄비 0.45 이상에서는 메탄비를 변화시켜 SiC와 C의 양이 변화된 복합 응축상을 얻을 수 있을 것으로 예상할 수 있었다. 따라서 메탄비를 0.0에서부터 1.0까지 변화시켜 증착층의 형상(morphology) 변화와 XRD 변화를 관찰하였다.

Fig. 2는 메탄비를 0.18, 0.45, 0.69, 0.87로 변화시켰을 때의 코팅 층의 표면 및 파단면의 형상 변화를 보여 주는 주사전자현미경 사진이다. 표면 형상을 살펴보면 메탄비 0.18에서는(Fig. 2(a)) 조직이 치밀하지 않은 구조가 관찰되며 메탄비 0.45에서는(Fig. 2(g)) 잘 발달된 결정면(facet)들로 이루어진 치밀한 SiC 구조가 관찰되었다.

메탄비가 증가함에 따라 사진에서 보여주고 있지는 않지만 결정면의 예리함은(sharpness) 감소하여 메탄비 0.69에서는(Fig. 2(f)) 전체적인 입계(grain boundary)의 윤곽은 유지하나 각 입계내의 결정면은 완전히 사라지고 편평하면서 거친 표면을 유지하고 있는 것이 관찰되었다. 메탄비 0.87에서는(Fig. 2(g)) 메탄비 0.18에서와 마찬가지로 구조는 치밀하지 않았으나 결정립의 크기가 매우 작아지는 반면 각 결정립은 아주 작은 결정면들로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

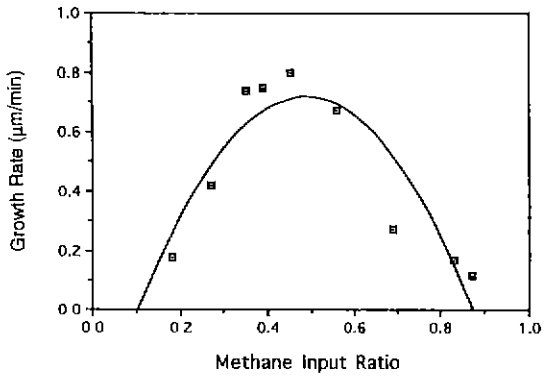

Fig. 3. Deposition rate variation of the SiC/C layers deposited at various methane input ratios. (T_r= 1300℃, $H_2/[CH_4+SiCl_4]$=20, P_t=10 torr, t= 100 min.)

Fig. 2(b), (d), (f), (h)의 단면 사진에서 보여 주듯이 메탄비에 따라 단면층의 형상 및 두께가 변화되는 것을 알 수 있었다. 즉, 메탄비 0.45에서는 증착 방향 쪽으로 배향된 잘 발달된 기둥형 구조(columnar structure)[11]를 가지고 있으며, 메탄비 0.18, 0.87에서는 이러한 배향성이 감소되는 경향을 보여주며, 이는 표면에서의 결정면형성 여부와 잘 일치하고 있다.

즉, 결정면이 발달될수록 단면의 형태는 기둥형 구조를 가지는 것으로 판단된다. 또한 증착층의 두께도 메탄비 0.45에서 가장 두껍게 형성되고 이를 기준으로 메탄비가 증가, 또는 감소할수록 얇아지는 양상을 보여 주고 있다.

Fig. 3에서는 다른 증착 조건을 일정하게 유지하고(입력 수소비 20, T=1300℃, Pt(total pressure)=10 torr, 증착 시간 100분) 메탄비만을 변화시킨 시편의 증착층 두께 변화를 나타내 주고 있다. 증착층의 두께는 메탄비 0.45에서 최대가 되며(80 μm) 메탄비가 0 또는 1에 가까워질수록 거의 증착되지 않는 양상을 보여주고 있다.

Fig. 4는 메탄비에 따른 XRD 회절선(peak)의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 메탄비 0.0은 흑연 기질층만의 XRD 회절선이며, 메탄비 0.18에서는 SiC {111} 회절선이 결정배향성이 좋지 못하여 강도(intensity)는 상대적으로 작지만 주회절선으로 나타났고, Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 증착층의 두께가 ≈18 μm 정도로 얇아 흑연 기질로부터 발생한 흑연 회절선 또한 나타나고 있다.

메탄비가 0.27로 높아지자 SiC {111} 회절선의 강도는 증가하였으며, 증착층의 두께가 두꺼워지면서 흑연의 회절선 또한 현저히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 메탄비 0.36에 이르자 SEM 단면 관찰에 의한 증착층의

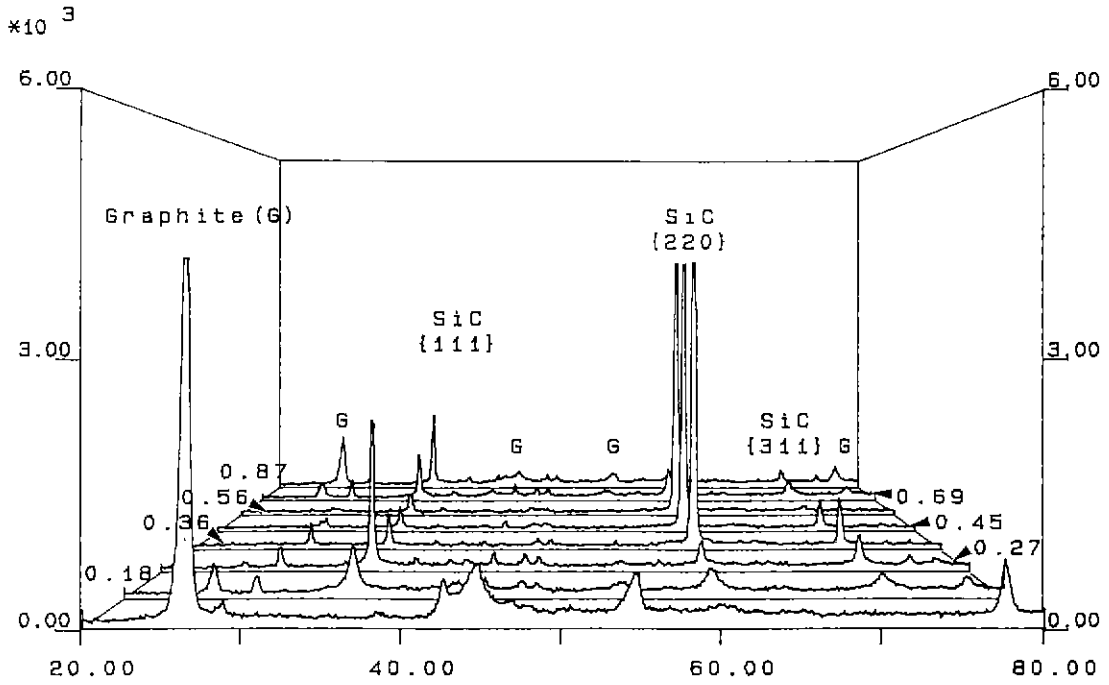

Fig. 4. XRD patterns of the specimens obtained at various methane input ratios.

두께는 현저히 증가되었고 SiC 결정의 주 회절선으로 {111}은 급격히 감소하고 {220}의 급격한 성장이 관찰되었다. 혹연 회절선 또한 완전히 사라진 것을 알 수 있었다.

메탄비를 0.45, 0.56까지 더욱 증가시켰을 때에도 역시 메탄비 0.36과 거의 같은 양상을 보였으며, 메탄비 0.56을 기점으로 해서 메탄비를 더욱 증가시킨 결과 {220} 회절선이 감소하고 {111} 회절선은 증가하는 경향을 보여 메탄비 0.83에서는 다시 {111} 회절선이 주 회절선이 된 것을 알 수 있었다. 증착층의 두께 역시 Fig. 2(h)에서 보듯이 감소하여 혹연 회절선이 출현하였다.

XRD 분석결과 특이한 점은 메탄비 0.45를 제외한 전 범위에서 Si {111} 회절선이 약하게나마 나타난다는 사실이다. EDS 정량분석 결과 역시 메탄비가 매우 높은 범위를 제외한 거의 전 범위에서 Si의 at.%가 C의 at.%보다 약간 높게 나타나고 있다. 이는 XRD 분석 결과와 일치하는 것으로 $SiCl_4$에서 분해된 Si가 100% C와 결합하지 않고 일부는 비정질 상태로 또 일부는 결정상태로 존재하는 것으로 여겨진다.

메탄비 0.18과 0.83에서의 SEM 사진과 XRD 회절선을 비교해 보면, 메탄비 0.83에서 증착층의 두께가(≈14 μm) 메탄비 0.18에서의 두께가(≈18 μm)보다 얇음에도 불구

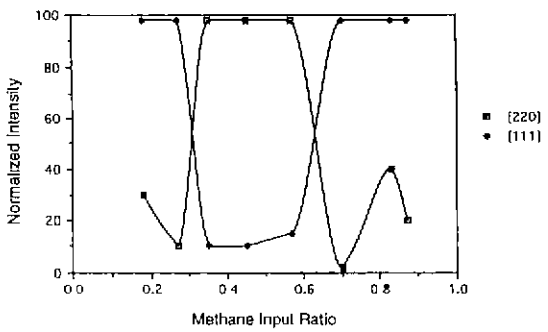

Fig. 5. The plot of normalized X-ray intensities with increasing methane input ratio.

하고 SiC {111} 회절선의 강도가 2배 정도 높게 나온다는 사실은 메탄비 0.83에서 SiC가 〈111〉 방향으로 매우 잘 배향하고 있음을 시사하고 있다. 이 결과는 Fig. 2의 단면 사진에서 나타난 결 정배향성에 따라 기둥형 구조를 이루는 결과와 잘 일치하고 있다. 하지만 메탄비 증가에 따른 C 함량의 변화는 증착층 두께의 감소에 따른 혹연 회절선의 중복으로 인해 XRD 상에서는 그 변화를 확인할 수 없었다.

Fig. 5는 메탄비의 변화에 따른 X-선 비교강도(norma-

lized X-ray intensity)를 나타낸 것으로 메탄비 약 0.3과 0.65 부근의 영역에서 결정 배향성의 대반전이 일어남을 알 수 있었다. 이는 Cheng[12] 등이 보고한 온도 및 유량(flux) 변화에 따른 증착 속도 대 결정 배향성에 관한 관찰과도 잘 일치하고 있으나 결정배향성 전이영역에는 큰 차이를 보이고 있다.

따라서 결정 배향성은 일정 영역의 성장 속도에서 바뀌는 경향이 있으나 계 및 증착 조건에 따라 그 영역에 큰 차이를 보이는 것으로 판단된다. 또한 메탄비 0.45에서 가장 두꺼운 증착층을 얻을 수 있었던 이유는 화학당량적으로는 메탄비 0.5에서 가장 두꺼운 증착층을 형성할 것으로 예상되나 Fig. 1에서 보는 바와 같이 메탄비 0.45 이상에서부터는 SiC 외에 잉여 C이 응고상으로 석출되기 때문에 오히려 그 두께가 감소되는 것으로 판단된다.

SiC 층의 두께 감소량에 해당하는 잉여 C이 증착될 것으로 예상할 수 있었으나 메탄비 증가에도 불구하고 잉여 C의 증착은 SEM, XRD 및 EDS 분석에서 거의 감지되지 않았다. 이는 잉여 C의 양이 SiC 증착 조건에서는 매우 적을 뿐만 아니라 결정상을 이루지 못하여 증착되지 않고 탄화수소 상태로 배기 가스에 섞여 나간다고 생각된다. 만약 메탄이 분해되어 잉여 C으로 증착된다 하더라도 그 양은 관찰 결과 아주 미미한 것으로 판단되었다.

이는 열역학적 계산에서 예상되었던 바와 같이[13] H_2 분위기 상에서는 C의 증착이 매우 어렵다는 결과와 잘 일치한다. 하지만 上村[9] 등이 보고한 SiC/C FGM 증착 보고에서는 $CH_4/SiCl_4$의 유량을 조작하여 H_2 분위기 하에서 C의 함량을 조절할 수 있다는 결과와는 상반되는 결과를 보이고 있다.

3.1.2. 수소비에 따른 영향

메탄비를 조정해서는 원하는 SiC/C 복합체 층을 얻을 수 없었기 때문에 $H_2/[CH_4+SiCl_4]$의 비를 조정하여 그 변화를 관찰해 보았다. Fig. 6은 메탄비를 0.56으로 고정시키고 수소비를 15, 10, 5, 1로 변화시켰을 때의 XRD 회절선이다. 예상대로 수소비가 줄어들수록 SiC 회절선은 줄어드는 경향을 보이고 있다. 하지만 SEM 단면사진으로부터 판단하건대 수소비 5와 1에서 나타난 흑연 회절선은 C 증착층에 의한 것이 아닌 흑연 기질로부터 나오는 것으로 판단되어 진다.

Fig. 7은 수소비 15, 10. 5, 1일 때의 SEM 사진으로서 수소비 감소에 따라 표면의 형상은 결정면을 가진 구조(faceted structure)에서 둥근 구조(rounded structure)로 옮아감을 알 수 있었으나 이것이 C층의 증착 때문이라는 증거는 없다. 하지만 수소 과포화 분위기 상에서는 C가

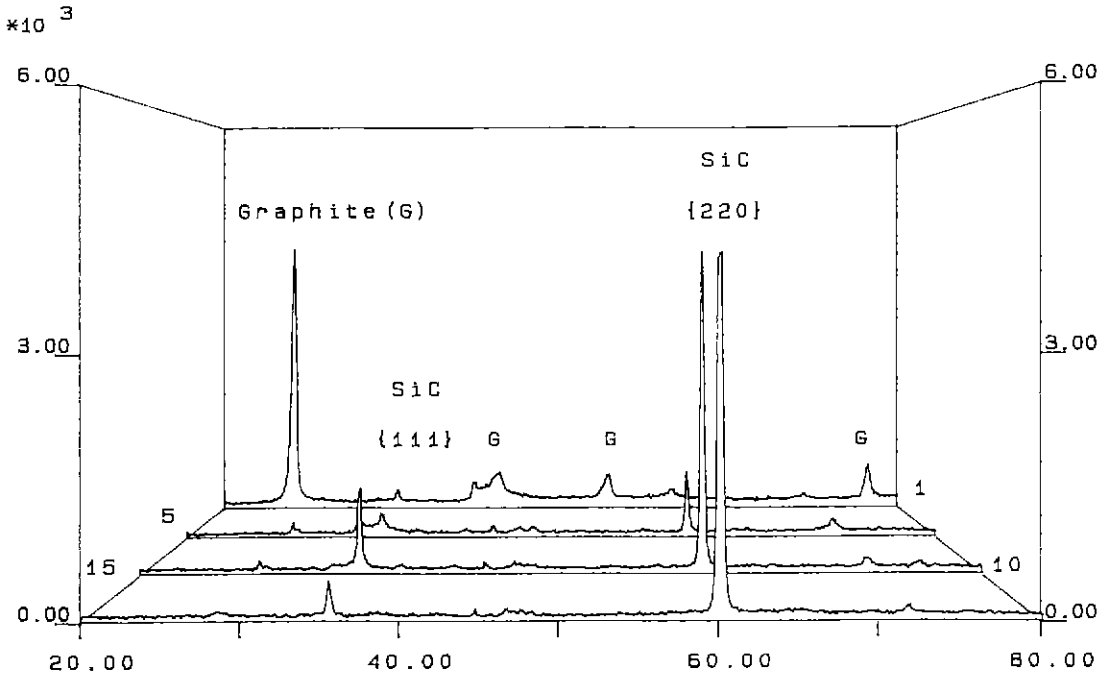

Fig. 6. XRD patterns of the specimens obtained at methane input ratio of 0.56 and hydrogen input ratio of (a) 15, (b) 10, (c) 5, and (d) 1.

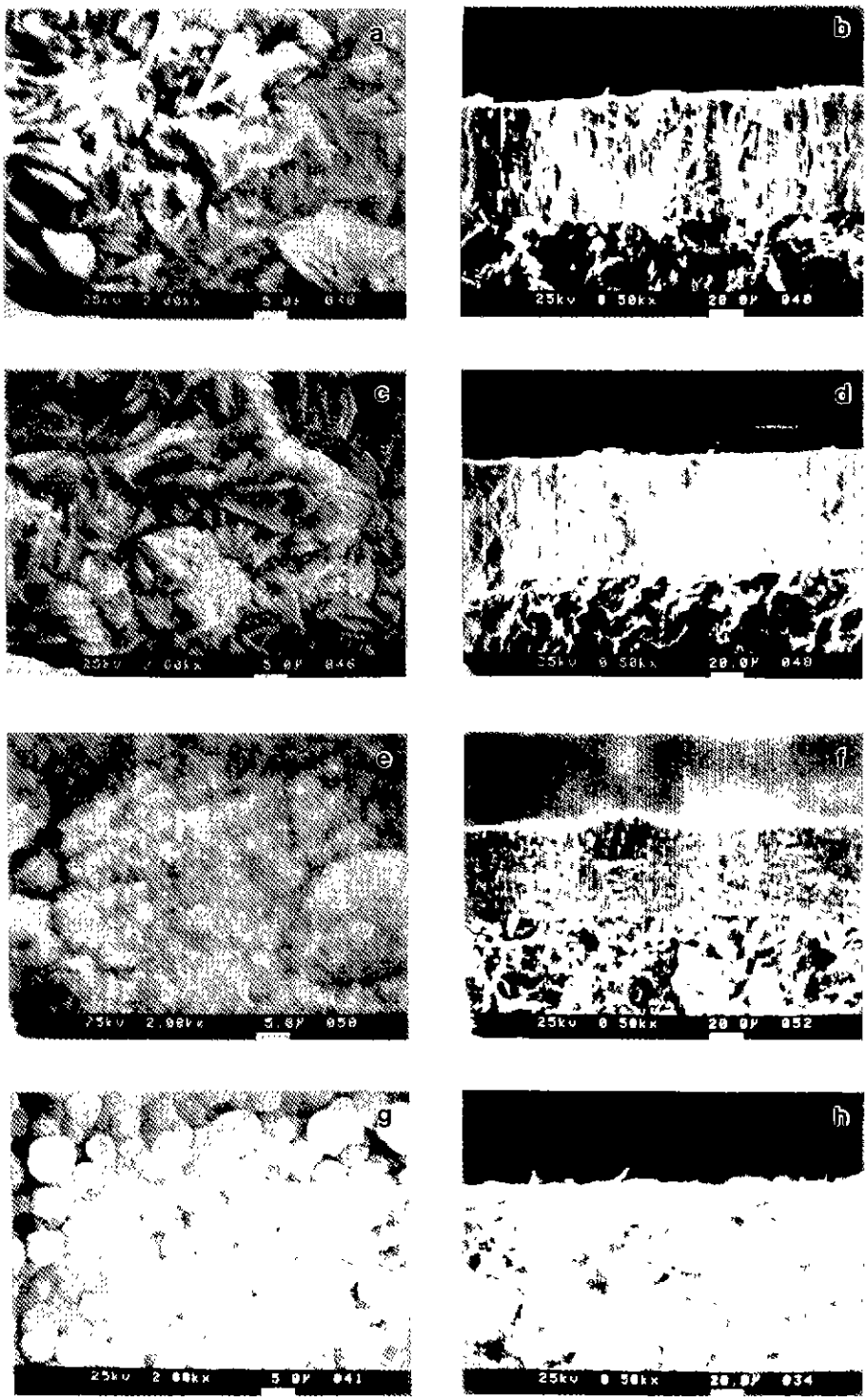

Fig. 7. SEM micrographs of surfaces (left) and fracture surfaces (right) of SiC/C layers on graphite substrates at various hydrogen input ratios. T=1300℃, $CH_4/[CH_4+SiCl_4]=0.56$, $P_t=10$ torr, t=100 min., $H_2/[CH_4+SiCl_4]$: (a), (b)=15; (c), (d)=10; (e), (f)=5; (g), (h)=1, respectively.

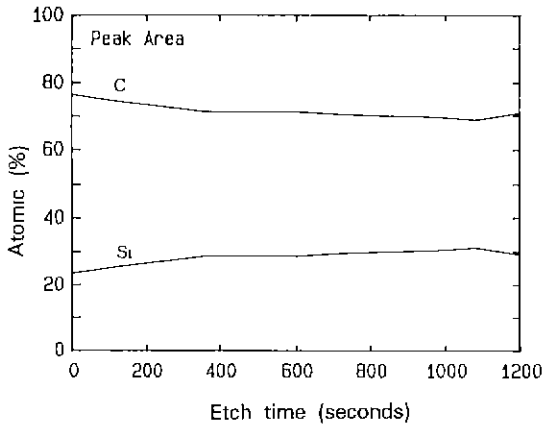

Fig. 8. XPS-profile of the specimen deposited under the condition of hydrogen input ratio 15 (Fig. 7(a) and (b)).

형성되기 어렵고 낮은 수소 분압 하에서는 순수한 SiC가 형성되지 않는다는 열역학적 계산결과[13]를 참고해 볼 때 수소비가 낮아짐에 따라 보다 많은 C가 형성될 것이라는 예상을 할 수 있었다.

실제로 Fig. 7(b), (d), (f), (h)에서 보는 바와 같이 수소비 15와 10에서는 증착층 두께에는 큰 변화가 없었으나, 수소비 5와 1에서는 수소비가 낮아짐에 따라 증착층의 두께는 현격히 감소되었으며 주성분은 C였다. 하지만, 증착층의 두께가 너무 얇아(1 μm 이하) XRD나 SEM으로는 확인하기 어려웠기 때문에 C의 존재는 수소비 15에서 증착된 시편을 XPS로 분석하여 확인하였다.

Fig. 8은 XPS 분석 결과로서 C의 at.%가 증착층 깊이에 따라 미소한 차이는 보이지만 평균 70at.% 정도로 나타나고 있어 잉여 C의 증착이 확인되고 있다. 따라서 수소비를 조절하여 C의 양을 조절할 수는 있으나, 수소

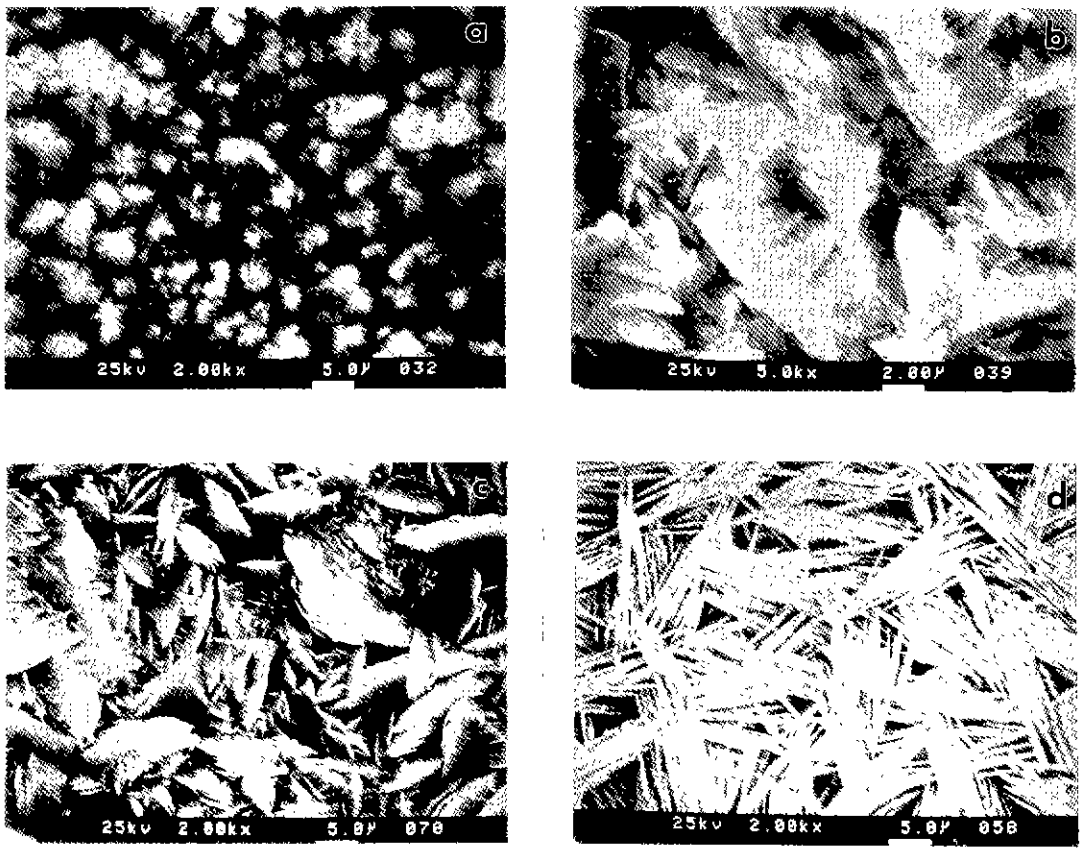

Fig. 9. The SEM micrographs of the specimens deposited at different positions within the reactor under the same condition; (a) the nearest, (b) the second nearest, (c) the third nearest, and (d) the farthest position from the gas inlet.

비가 낮아질수록 증착 속도 또한 매우 느려져 이 방법만으로는 SiC/C의 분율을 효과적으로 조절하기는 어려운 것으로 판단되었다.

또 하나의 문제점으로 수소비를 줄이자 반응로내 시편의 위치에 따라 SiC 코팅층 표면 형상이 완연히 다르게 나타났다. Fig. 9는 수소비 15에서 반응로내 위치에 따른 표면 형상의 변화를 보여 주고 있다. 증착 위치 1(1번은 가스 주입구에서 가장 가까운 곳에 위치한 시편, 4번은 가스 주입구에서 가장 멀리 위치한 시편)에서는 둥그런 결정립의 형태가 관찰되며, 위치 2와 3에서는 둥근 구조가 사라지고 결정면이 나타나고 있으나 각 입계는 명확하지 않다.

위치 4에서는 표면 형상이 극단적으로 변화하여 방향성을 가진 휘스커(whisker) 형태가 관찰되고 있다. 이러한 증착 위치에 따른 형상의 변화는 수소비가 20으로 고정되었을 때는 거의 일어나지 않았으며, 수소비가 15에서 5로 감소될 수록 그 효과는 더욱 커졌다. 이는 분위기 수소의 양이 줄어들면서 반응 가스의 고갈현상이 증대되기 때문이라고 생각된다. 수소비가 1로 줄어들자 위치에 따른 변화는 감지되지 않았지만 이는 워낙 얇은 층의 C가 증착되었기 때문이라 여겨진다.

3.2. 탄소(C)층의 증착

上村[9] 등의 보고를 보면 정확한 실험 조건은 제시되지 않았지만 $SiCl_4/CH_4$의 비를 조정하여 SiC/C의 몰비(molar ratio)가 0~1인 non-FGM을 합성하였다고 보고하였다. 하지만 우리가 시도한 지금까지의 결과로 볼 때 수소비 또는 메탄비를 조절하여서는 우리가 원하는 두께 또는 조성의 SiC/C의 non-FGM을 얻기 어렵다는 결론에 이르게 된다. 따라서 원료 가스 중 $SiCl_4$를 배제시키고 순수한 C의 증착만을 우선 시도하였다.

3.2.1. CH_4 및 Ar 가스만으로의 증착

원료 가스 중 CH_4 만을 사용하여 증착한 결과 유량을 늘릴수록 증착층의 두께가 증가하는 것이 관찰되었다. CH_4의 유량을 1200 sccm까지 늘렸을 때 약 0.02 μm/min의 속도로 C가 증착되었고 이 증착 속도로는 SiC 증착 속도와 비교하여 볼 때 SiC/C 몰비를 변화시키기에는 아직도 미흡함을 알 수 있었다.

열분해 탄소의 증착 속도는 운반 기체의 영향을 받으며 수소 사용시 Ar이나 He 사용시 보다 증착 속도가 절반 이상 떨어진다는 보고[14]에 기초하여 Ar을 운반 기체로 사용하여 CH_4 : Ar=1 : 1, 총 유량 2000 sccm으로 증착시켜 보았다. 이 때의 증착속도 역시 0.02 μm/min으로 CH_4 만을 이용하였을 때와 큰 차이를 보이지 않았다.

3.2.2. 프로판 및 Ar 가스만으로의 증착

3.2.1. 절의 실험 결과로 볼 때 CH_4를 사용하여서는 우리가 원하는 증착 속도를 얻기가 쉽지 않다는 사실을 알 수 있었다. 따라서 CH_4보다 열분해가 용이한 C_3H_8을 원료 가스로 바꾸어 보았다. 증착 조건을 T=1300℃, P_t=10 torr, C_3H_8 : Ar=1 : 4로 하였을 때 약 0.2 μm/min의 속도로 증착되었으며 이는 같은 조건하에서 SiC 증착 속도의 약 1/3이였다.

XRD 분석 결과 역시 양질의 흑연 층이 증착된 것으로 확인되었다. 그러므로 C 만의 증착을 위해서는 CH_4보다는 C_3H_8을 원료 가스로 사용하는 것이 바람직하며, 같은 증착 조건하에서 C와 SiC의 증착 속도가 비슷한 것을 볼 때 SiC/C의 몰비 조정을 위해서는 C_3H_8 사용이 훨씬 유리하다는 결론을 얻을 수 있었다.

따라서 이상적인 SiC/C FGM 증착을 하기 위해서는

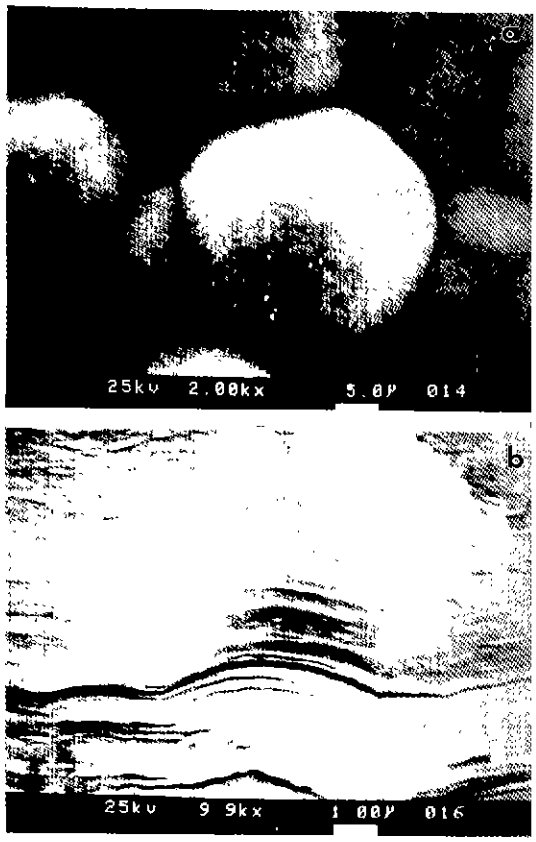

Fig. 10. SEM micrographs of SiC/C layers deposited at $C_3H_8/[C_3H_8+SiCl_4]=0.96$ and $Ar/[C_3H_8+SiCl_4]=10$; (a) surface. and (b) fracture surface.

C-rich 층의 증착은 C_3H_8을 사용하고 SiC rich 층의 증착은 CH_4를 사용하는 것이 바람직하다고 생각된다. 특히 CH_4를 사용시 C의 수율이 낮은 것을 감안하면 SiC=0~80%까지는 C_3H_8을 원료 가스로 사용하고 SiC=80~100% 층 증착을 위해서는 순도가 높은 CH_4를 사용하여 불필요한 C의 양을 없애 순수한 SiC 만을 증착하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

3.3. 프로판을 사용한 SiC/C 층의 증착

3.3.1. $C_3H_8+SiCl_4+Ar$ 계

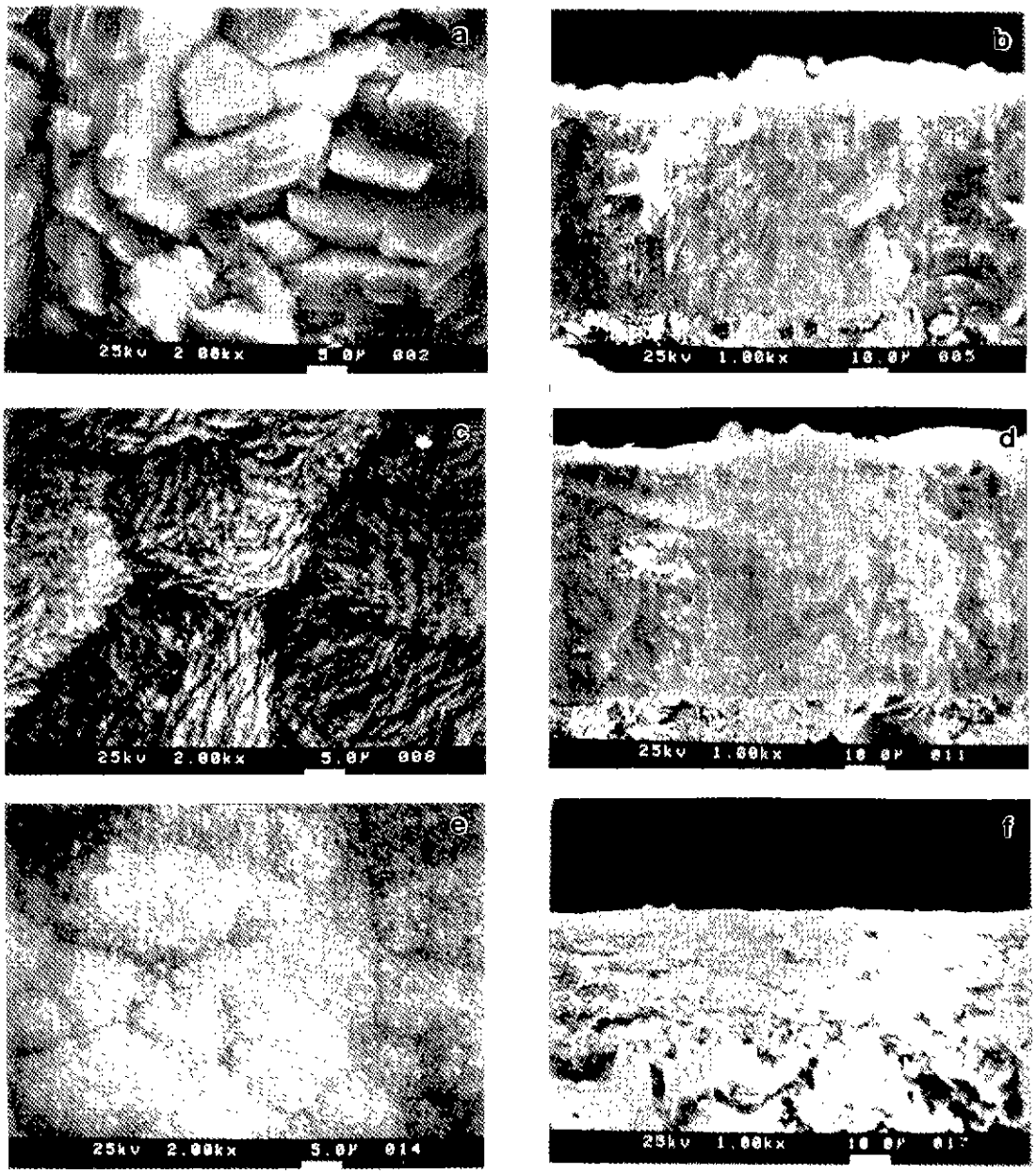

Fig. 11. SEM micrographs of surface (left) and fracture surface (right) of specimens obtained at various gas input ratios in C_3H_8-$SiCl_4$-H_2-Ar system. $C_3H_8/[C_3H_8+SiCl_4]$, $H_2/[C_3H_8+SiCl_4]$, $[Ar+H_2]/[C_3H_8+SiCl_4]$: (a), (b) 0.5, 20, 0; (c), (d) 0.75, 10, 0; (e), (f) 0.99, 1.1, 3.3, respectively.

Fig. 10은 프로판비($[C_3H_8]/[C_3H_8+SiCl_4]$)=0.96, 아르곤비($[Ar]/[C_3H_8+SiCl_4]$=10)으로 하여 형성된 증착층의 표면 및 파단면의 SEM 관찰 사진이다. 표면은 둥근 결정립의 형태를 나타내고 있으며, 파단면은 기둥형 구조가 아닌 층상 구조를 나타내고 있는데 이것은 C 증착층의 파단면 형상과 유사하다. 다만 순수한 C의 증착에서보다 $SiCl_4$가 첨가되었을 경우 증착 속도가 증가해 증착층 두께가 두꺼워진 것을 관찰할 수 있는데, 이러한 결과는 반응 가스중의 실란(silane)의 영향으로 열분해 C의 증착 속도가 4~5배 증가한다는 보고와 일치한다[15].

XRD 분석 결과는 흑연과 SiC 회절선이 동시에 검출되어 증착층은 C와 SiC가 동시 증착되었음을 확인할 수 있었는데 정량적인 성분 분석을 위하여 EDS 분석을 실시하였다. EDS 분석결과 증착층은 C 85.7 wt.%, SiC 14.3 wt.%로 조성되었음이 확인되었다. 이러한 조성분석 결과는 $SiCl_4+C_3H_8$ 계에서는 약 15 wt.% Si 함유된 열분해 C가 증착되었다는 Yajima 등의 보고[16,17]와 일치하고 있다.

3.3.2. $C_3H_8+SiCl_4+H_2+Ar$ 계

$C_3H_8+SiCl_4+H_2+Ar$ 계에서 일정 분율의 SiC와 C로 구성된 증착층을 얻을 수 있었으나, SiC/C 분율을 효과적으로 조절하는 데는 어려움이 있었다. 그래서 수소를 $C_3H_8+SiCl_4+H_2+Ar$ 계에 첨가하여 그 변화를 관찰하였다.

Fig. 11(a), (b)는 프로판비 0.51, 수소비 20으로, Fig. 11(c), (d)는 프로판비 0.75, 수소비 10으로, 그리고 Fig. 11(e), (f)는 프로판비 0.99, 수소비 1.2, 아르곤비 2.3으로 증착한 코팅층의 표면 및 단면 사진이다. Fig. 11(a)에서 보듯이 메탄을 사용하여 SiC 층을 증착시켰을 때와는 달리 여러 방향으로 잘 발달된 결정면들을 갖는 증착층이 형성되었다. 단면 사진 Fig. 11(b)에서도 메탄을 사용한 증착에서 관찰되었던 기둥형 구조는 없고 여러 방향으로 자라난 구조를 잘 보여 주고 있다.

수소비를 낮추고 프로판비를 높인 경우 큰 결정면들은 사라지고 각 결정립 내에 뾰족하고 작은 돌기들이 튀어나온 매우 거친 표면 형상이 관찰되었다. 이는 과다한 C의 공급이 SiC의 성장을 방해하고, 일부 잉여 C는 SiC 결정 사이사이에 또는 입계에 뭉쳐져 있기 때문인 것으로 사료된다. 성장 속도는 Fig. 11(b)과 (d)에서 보듯이 두 조건에서 비슷하였다.

프로판비를 과다하게 올리고, 수소비를 줄인 상태에서 수소비의 약 두배 정도의 Ar을 투입하였을 때의 표면 및 단면 사진 Fig. 11(e), (f) 역시 C 증착과는 다른 양상을 띄고 있었다. 증착 속도 면에서는 $SiCl_4$와 수소를 사용하지 않았을 때 C의 증착 속도보다는 못하지만 FGM 합성을 위해서는 충분한 속도였으며, C 증착층만의 SEM 사진 및 XRD 분석 결과를 종합해 볼 때 SiC 입자들은 Fig. 11(e)에서 보듯이 흑연 중에 미세한 알갱이 형태로 섞여 있다는 것을 유추할 수 있었다.

따라서 $C_3H_8+SiCl_4+H_2+Ar$ 계는 순수한 SiC 층 뿐만 아니라 SiC 층과 C 층 사이의 FGM 층의 합성에 적합하다고 판단되어진다.

4. 결 론

1. $CH_4+SiCl_4+H_2$ 계에서 메탄비를 조절한 결과 메탄비 증가에 따라 증착 면의 우선 성장방향이 〈111〉에서 〈220〉로 다시 〈111〉으로 변화하는 것을 알 수 있었으며, 메탄비에 따른 증착 속도와 우선 성장면 사이에 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있었다. 즉 메탄비가 0.45까지 증가함에 따라 결정 성장 속도가 증가하며, 이와 더불어 방향성도 〈111〉에서 〈220〉로 바뀌는 것으로 나타났다. 메탄비가 0.45 이상으로 증가하면 증착 속도는 다시 줄어들면서 우선 성장방향 또한 〈220〉에서 〈111〉으로 다시 바뀐다는 것을 알 수 있었다.

2. $CH_4+SiCl_4+H_2$ 계에서 수소비를 조정함으로써 SiC/C 분율의 조절이 가능하였으며, 수소비가 낮아짐에 따라 C의 분율은 증가하였으나 증착속도의 감소 및 시편의 위치에 따른 불균질한 증착 등의 문제점들이 도출되었다.

3. C-rich 층의 증착 속도를 높이기 위하여 $C_3H_8+SiCl_4$ Ar 계에서 증착시켰을 때의 증착 속도는 $CH_4+SiCl_4+H_2$ 계에서 보다 수십배의 증착 속도를 얻을 수 있었다. 이 속도는 메탄 및 수소를 사용하여 SiC-rich 층을 증착했을 때의 속도와 유사하다.

4. SiC/C의 정밀한 분율 조정 뿐만 아니라 각 조성층 증착에 바람직한 증착 속도를 얻기 위해서는 증착하고자 하는 부위의 조성에 따라 원료 가스, 분위기, 유량 등의 실험조건을 계속해서 바꾸어 주어야만 할 필요가 있다.

본 연구의 결과를 종합해 볼 때 SiC-rich 층의 증착을 위해서는 $CH_4+SiCl_4+H_2$ 계를, FGM 조성 경사 부위의 증착을 위해서는 $C_3H_8+SiCl_4+H_2+Ar$ 계를, 그리고 C-rich 층의 증착을 위해서는 $C_3H_8+SiCl_4+Ar$ 계를 사용하는 것이 바람직하다고 판단되어진다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 '93 특정기초연구(92-23-00-

10) 지원으로 이루어진 것으로 관계 제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. CVD ハンドブック, 日本化學工學會 偏集, pp. 504 (1991).
2. T. Narushima, T. Koto and T. Hirai, "High-Temperature Passive Oxidation of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *J. Am Ceram Soc.*, **72**(8), 1386-90 (1989).
3. J.E. Sheehan and J.R. Strife, *Ceram. Bull.*, **67**(2), 369-374 (1988).
4. 佐佐木 眞, 王 雨叢, 大久保 昭, 平井 敏雄, 橋田 俊之, 高橋 秀明, "CVD SiC-C 傾斜機能材料の 合成と 耐熱衝撃性," 粉體および 粉末治金, **37**(2), 91-94 (1990).
5. 佐佐 木眞, 王 雨叢, 平野 徹, 平井 敏雄, "SiC/C 傾斜機能材料の 設計と CVD法による 合成," 日本セラミックス協會學術論文誌, **97**(5), 539-43 (1989).
6. 王 雨叢, 佐佐 木眞, 平井 敏雄, "CVD-SiC-C ナノ·コンポジットの 合成と 熱的性質," 粉體および 粉末治金, **37**(2), 87-90 (1990).
7. M. Sasaki and Toshio Hirai, "Fabrication and Properties of Functionally Gradient Materials," 日本 セラミックス協會學術論文誌 創立 100周年 記念號, **99**(10), 1002-1013 (1991).
8. T. Hirai and M. Sasaki, "Vapor-Deposited Functionally Gradient Materials," *JSME International Journal*, **34** (2), 123-129 (1991).
9. 上村 誠一, 早田 喜穗, 久手 幸化, 平井 敏雄, 佐佐 木眞, "化學氣上析出法による SiC/C 傾斜機能材料の 合成と評價," 粉體および 粉末治金, **37**(2), 95-101 (1990).
10. 김유택, 김남훈, 오근호, "화학기상증착법에 의한 SiC/C 경사기능재료의 증착," 한국결정성장학회지, **4**(3), 262-275 (1994).
11. J. Chin, P.K. Gantzel and R.G. Hudson, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *Thin Solid Films*, **40**, 57-72 (1977).
12. 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).
13. 김동주, "저압화학증착법에 의한 탄화규소의 제조및 특성," M.S. Thesis, 연세대학교, pp. 21 (1995).
14. CVD ハンドブック 日本化學工學會 偏集 pp. 490-495 (1991).
15. J. Schlichting. "Review 13: Chemical Deposition of Silicon Carbide," *Powder Metall. Int.*, **12**(3), 141-47 (1980), continued in (4) 196-200 (1980).
16. S. Yagima and T. Hirai, "Siliconated Pyrolytic Graphite," *J. Mater. Sci.*, **4**, 424-431 (1969).
17. A. Tukovic, S. Marin and Kovic, "Microhardness of Silicon-containing Pyrolytic Carbaon," *J. Mater. Sci.*, **5**, 541-545 (1970).