

화학증착 탄화규소에 의한 표면 개질

김한수 · 최두진 · 김동주
연세대학교 세라믹공학과
(1996년 3월 23일 접수)

Surface Modification Using CVD-SiC

Han-Su Kim, Doo-Jin Choi and Dong-Joo Kim

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.
(Received March 23, 1996)

요 약

저압 화학증착법에 의해 수소 분위기 하에서 MTS(CH_3SiCl_3)를 사용하여 흑연 기판 위에 탄화규소막을 증착하였다. Hot wall 수평반응관에서 발생하는 반응물 고갈효과는 온도와 압력이 증가함에 따라 심화되었다. 특히, 증착압력이 50 torr 이하에서는 증착온도와 위치에 관계없이 (111) 우선방위를 나타내었으나, 50 torr 이상에서는 1300°C와 inlet 부근에서 (220)로 우선성장하였다. 표면미세구조는 저압에서는 전체 증착위치에서 균일하였지만, 압력이 증가하면서 위치에 따라 크게 변화하였다. 1250°C 이상에서 형성되는 facet 구조는 탄화규소 막의 우선배향과 표면조도를 증가시키는 데 중요한 역할을 하는 것으로 여겨졌다.

ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) films were deposited by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) using MTS (CH_3SiCl_3) in a hydrogen atmosphere onto graphite substrates. Depletion effects of reactants which usually occur in the hot wall horizontal reactor were increased with deposition temperature and pressure. Below 50 torr of total pressure, (111) plane was preferentially grown irrespective of deposition temperature and deposition site. Over 50 torr of total pressure, however, (220) plane was preferentially deposited under 1300°C and at inlet site. The surface morphologies of SiC films were uniform at all deposition sites under low pressure, but greatly changed with pressure. It shows that a facet structure which was formed above 1250°C played an important role in the change of preferred orientation and surface roughness.

Key words: SiC film, Chemical vapor deposition, Depletion effects, Facet structure

1. 서 론

탄화규소는 고온에서의 높은 경도 및 강도와 높은 내화학성 및 내산화성, 또한 높은 열전도성 및 낮은 열팽창계수를 갖고 있다. 이와같이 뛰어난 기계적, 화학적, 열적 물성으로 인해 관련된 응용분야는 광범위하다. 우선 기존의 고온 내마모성 재료 및 fiber 소재¹⁾에서부터 광학 및 컴퓨터 저장(storage media) 소재²⁾에 이르기까지 그 범위가 확장되고 있다. 또한 전기적으로는 넓은 band gap과 높은 electrical mobility 및 열적 안정성으로 인해 주로 고온 반도체 재료³⁾로서 연구되고 있다. 한편 일반 소결법에 의해 제조되는 탄화규소는 공유결합성이 강하므로 1700°C 이상의 고온 공정이 요구되고, 기공이나

소결조제가 소결체 내부에 포함된다⁴⁾. 반면 화학증착법(CVD)을 이용하여 제조된 탄화규소는 Si 및 C를 함유한 원료기체를 이용하여 기상에서 고상으로 반응이 직접 일어나므로, 소결온도보다 낮은 온도에서 제조가 가능하며 이론밀도에 가까운 치밀한 재료를 얻을 수 있다.

현재 탄화규소 화학증착에 많이 사용하는 저압화학증착된 박막은 표면반응영역(surface reaction region)에 의해 지배되므로, 물질전달영역(mass transport region)에 의하여 지배되는 상압화학증착에 비하여 빠른 증착 속도, 균일한 막두께 그리고 step coverage가 우수한 막을 얻을 수 있다. hot wall형 저압화학증착은 반응기체 흐름방향으로 발생하는 반응물 고갈현상이 문제로 지적되고 있지만, wafer 적층밀도가 높아 느린 증착속도를

보상할 수 있고, 또한 반응관의 outlet 쪽으로 양의 온도 구배를 인위적으로 가함으로써 고갈효과를 줄일 수 있다고 보고되고 있다^{5,6}. 그러나, hot wall형 반응관은 시편이 놓여진 위치까지 온도가 서서히 증가하여, 반응물은 반응관 내에서 반응물이 고갈되거나 중간 화학종이 형성될 수 있다. 더우기 기체 flux의 열확산 및 대류 등과 같은 kinetic 요인이 반응물 고갈 현상에 큰 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 따라서, 기판의 증착에 참여하는 반응물의 농도는 반응관에서 위치에 따라 인력분율과 차이가 나며 이러한 현상은 균일한 물성의 증착층 형성을 방해하는 요인이 된다.

본 연구에서는 hot wall 수평 반응관에서 막의 균일한 성장을 억제하는 반응물 고갈효과와 이에 크게 영향을 미치는 증착변수인 증착온도와 압력을 조절하여 탄화규소의 증착거동 및 증착층의 물성변화를 조사하였다. 또한 증착온도와 압력에 따른 우선성장 방위와 미세구조를 조사하여 반응물 고갈효과가 증착층의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법 및 측정

2.1. 실험장치 및 시편제조

본 실험에서 사용한 탄화규소 화학증착장치는 hot wall형의 수평반응관이며, 화학증착용 반응관은 내경이 64 mm, 길이가 1018 mm인 알루미늄관과 와류(turbulent flow)를 방지하기 위하여 알루미늄관 내부에 설치된 내경이 28 mm, 길이가 330 mm인 mullite tube로 된 이중관 구조를 갖고 있다. 또한 barrel형 susceptor⁷의 경우와 같이 기판(substrate)이 기체 흐름 방향에 tilt 되게 놓인 경우를 가정하기 위해 본 실험에서는 약 10° tilt 된 흑연재질의 susceptor를 사용하였다. 이 때 각각의 기판은 3.54 cm씩 떨어져서 위치하며, 각각의 기판이 위치한 곳을 기체 흐름 방향으로 S1, S2, S3로 표시하였다. Fig. 1은 반응관 내의 온도구배를 나타낸 모식도로 S1에서 S3까지 10°C 범위 내의 hot zone을 형성하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험의 경우 S1에서 S3까지의 증착위치에서 가장 큰 반응의 활성화를 기대할 수 있었다. 한편 탄화규소 화학증착용 기판으로는 계면에서 접착력(adhesion) 향상을 위해 탄화규소와 열팽창계수가 비슷한 등방성 흑연(Tokai Carbon Co., G347, Japan)을 사용하였다. 또한 증착반응에 사용된 원료기체는 현재 여러 다른 물질들을 사용한 연구들^{8,9}이 진행 중이지만, Si : C의 함량비가 1 : 1로 되어 있어서 증착물이 화학양론적으로 되기 쉽고, 또한 전술한 장점으로 인해 CVI

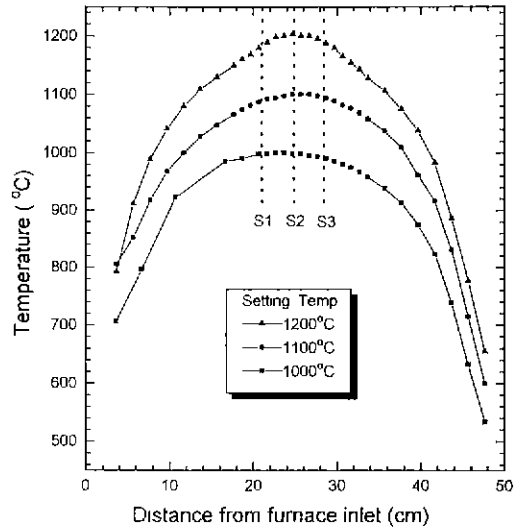


Fig. 1. Temperature profiles in the reactor with distance from furnace inlet.

등 여러 공정에 널리 사용되는 MTS(methyltrichlorosilane : CH₃SiCl₃, Janssen Chimica Co., Belgium)를 사용하였다. 운반기체(carrier gas)는 고순도(99.99%)의 수소를 기체 정화기(gas purifier)에 통과시켜 사용하였고, purging 용으로는 고순도 Ar을 사용하였다. MTS의 유량조절은 bubbler의 온도를 0°C로 일정하게 유지한 후, bubbler pressure와 H₂ 유량을 변화시켜 가면서 수행하였다. 반응관 내의 압력은 진공เกจ지를 이용하여 확인하였고, 반응관과 진공펌프 사이에 위치한 bellows valve를 사용하여 제어하였다.

2.2. 증착조건

본 실험의 경우 온도는 1000~1300°C, 압력은 10~75 torr, H₂ : MTS=3 : 1(총유량 400 sccm)인 조건에서 증착하였고, 증착시간은 1시간으로 하였다.

2.3. 특성 분석

증착온도 및 압력 변화에 따른 증착층의 우선배향성 및 결정구조를 해석하기 위해 XRD(PW1820, Philips Co., Holland)를 이용하였다(단, 이 때 작업 조건은 Ni filtered Cu K_α radiation이다). 또한 증착층의 표면(surface) 및 파단면(fracture surface)을 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-2700, Japan)을 사용하였고, 표면 조도를 분석하기 위해 표면 측정 장치(Surfest SV-600, Mitutoyo, Japan)를 사용하였다(단, 이때 scan length는 500 μm이다). 이 때의 R_a(average

surface roughness value) 값은 밑에 있는 식을 이용하여 구하였다.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |y| \cdot dx$$

한편 증착층의 우선 방위 경향은 밑에 나오는 T.C.(texture coefficient)식을 이용하여 구하였다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착속도 및 반응물 고갈 효과(depletion effects of reactants)

Fig. 2는 증착온도를 변수로 하여 각 증착위치(S1, S2, S3)에 따른 증착속도를 보여주는 그림이다. 1100°C 이상의 증착온도부터 증착위치가 반응관의 outlet 쪽으로 접근함에 따라 증착속도가 감소하는 반응물 고갈효과가 관찰되었다. 또한 증착온도에 따른 증착속도의 기울기에서 볼 수 있듯이 증착온도가 증가하면서 그 기울기가 점점 더 커지는 즉 고갈효과가 심화되는 것을 알 수 있었다. Fig. 3은 1300°C에서 증착압력을 변화시켜 가면서

그 때의 증착속도를 증착위치별로 표시한 그림으로, 증착압력이 증가하면서 Fig. 2와 같이 증착압력 대 증착속도의 기울기가 증가하는 즉, 고갈효과와 심화현상이 관찰되었다. 이와 같이 반응물 고갈효과는 온도와 압력 과 같은 증착변수에 의해 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다.

일반적으로 MTS와 수소를 사용하여 탄화규소를 화학증착할 때 다음과 같은 단계를 통하여 증착이 일어난다고 생각된다. 첫째, MTS분자가 규소(Si)를 함유한 화학증과 탄소(C)를 함유한 화학증 그리고 부산물로서 기상 분해가 발생한다. 둘째, 증착층 표면에 중간분해 화학종이 흡착한다. 셋째, 흡착된 화학종이 반응하여 탄화규소를 형성한다. 따라서 MTS가 중간화학종으로 분해하여 반응에 참여하기 위한 시간과 증착후 발생하는 부산물(HCl)이 증착반응에 어떻게 기여하는 가를 해석하는 것이 중요하게 된다. 즉, 증착온도가 증가하면서 MTS는 반응에 참여하는 중간화학종으로의 분해가 촉진되며, 증착에 참여하는 화학종의 농도와 증착의 부산물의 농도가 증가하게 된다. 그러나 hot wall 수평반응관에서 기판이 놓여진 위치에 이르기 전에 inlet을 지나면서부터 분해가 발생하기 시작하므로, 반응기체의 흐름 방향으로 반응물 고갈현상이 일어나며 이러한 현상은 증착온도가 증가하면서 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. Burgess등¹⁰⁾은 1119°C에서 MTS가 간단한 중간화학종으로 분해되어 MTS의 농도가 0이 되는 데 1초의 시간이 소요된다고

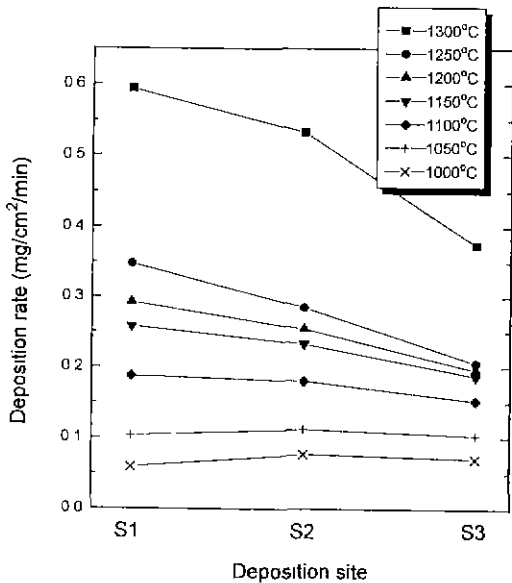


Fig. 2. Deposition rate of SiC films with deposition temperature and deposition site. (deposition condition: P_{tot} = 10 torr, H₂:MTS = 3:1)

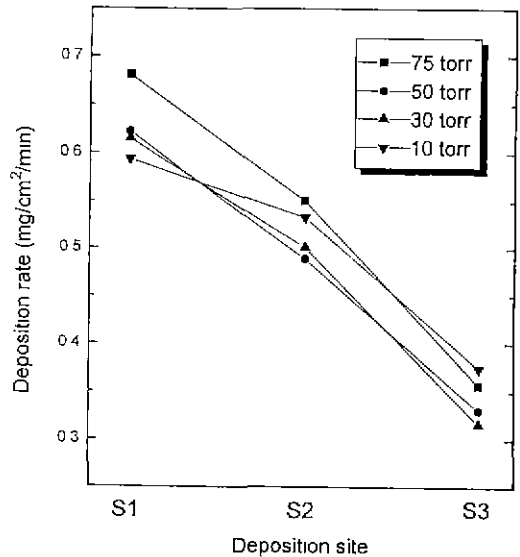


Fig. 3. Variation of deposition rate with total pressure and deposition site. (deposition condition: T_{dep} = 1300°C, H₂:MTS = 3:1)

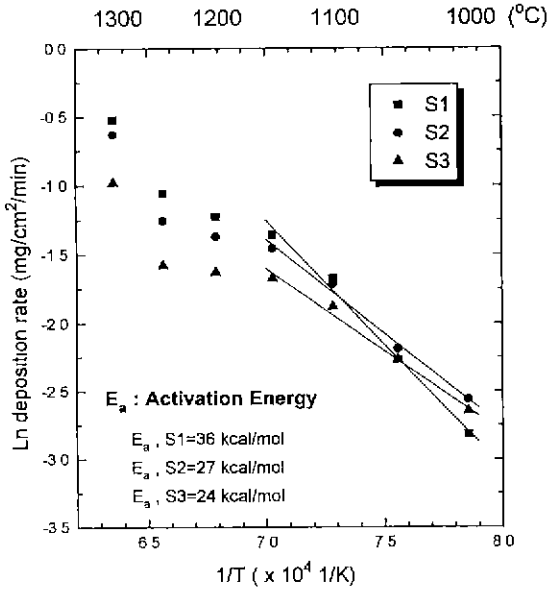


Fig. 4. Arrenius plot of the deposition rate of SiC at different deposition sites. (deposition condition: $P_{tot} = 10$ torr, $H_2:MTS = 3:1$)

보고하였다. 특히 MTS가 중간화합종으로 분해되는 데 걸리는 잔류시간이 중요한 이유는 상대적으로 느린 메탄의 반응속도에 기인한다고 할 수 있다¹⁰⁻¹²⁾. 또한 증착속도가 탄화규소 증착층에 부산물로 생성되는 HCl에 의하여 심하게 감소된다는 보고가 있으며¹³⁾, Tsai등¹⁴⁾에 의하면 압력이 증가함에 따라 기체 혼합물의 잔류시간이 증가하고, 따라서 더 많은 기체화합종이 기판이 놓여진 반응관 중심부근에 도달하기 전에 반응관 벽 내에 증착이 이루어진다고 하였다. 따라서 Fig. 2와 Fig. 3에서와 같이 증착온도와 증착압력에 따른 반응기체 고갈현상은 MTS의 중간화합종으로의 분해정도, 중간화합종의 반응관 내에서의 잔류시간, 부산물인 HCl의 생성이 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 SiC의 증착속도를 Arrenius plot한 그림으로, 증착속도를 온도의 역수로 표시할 때 비교적 저온에서 선형(linear) 관계를 갖는 표면반응 지배영역(surface reaction controlled region)과 고온에서 온도의존성이 약한 물질 전달 지배영역(mass transport controlled region)으로 구분됨을 알 수 있다. 그 결과 표면반응에 의해 지배되는 영역은 1150°C 이하의 온도 범위이고, 물질 전달에 의해 지배되는 영역은 1200°C 이상의 온도 범위에서 관찰되었다. 이 때 표면반응 구간에서 구한 겉보기 활성화 에너지(apparent activation energy)값은 S1, S2, S3 각각에서 36, 27, 24 kcal/mol에 해당하였다.

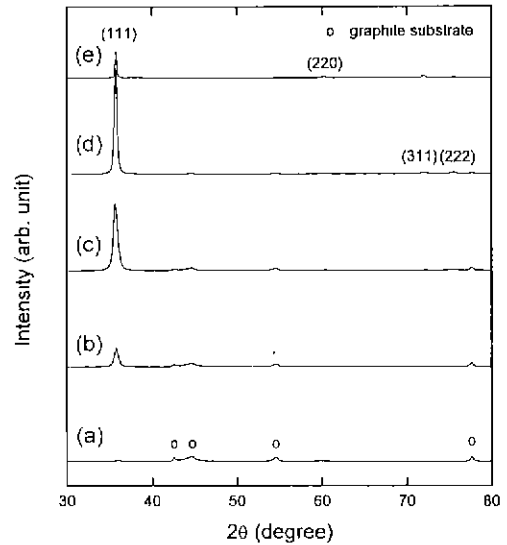


Fig. 5. XRD patterns of SiC films obtained at various temperatures. (deposition condition: $P_{tot} = 10$ torr, $H_2:MTS = 3:1$, S2 site) (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C

증착속도가 표면반응에 의해 지배될 때, Grow등⁸⁾은 겉보기 활성화 에너지 값을 41, Besmann등¹¹⁾은 45(± 12.4) 또한 Choi등¹⁵⁾은 39 kcal/mol이라고 보고하였다. 본 실험의 활성화 에너지 값이 다른 연구자들이 구한 값과 비슷한 값을 나타냈지만, 약간의 차이는 반응기 형태 및 기판 표면 특성, 기상 온도(gas-phase temperature), 오염물질(system contaminants) 함유등¹⁶⁾과 각 연구자들의 증착조건 차이로부터 기인한다고 생각된다. 또한 본 실험에서 증착위치가 S3로 갈수록 활성화에너지가 감소하는 경향을 보였는데, 이는 이전 논문¹⁶⁾에서 발표된 바와 같이 반응기체 고갈효과로 인한 mass transport의 기여 때문이라고 사료된다. 그런데 Fig. 4에서 보면 실험 결과 1300°C에서 증착속도의 상당한 증가가 관찰되는데, 이는 증착 속도를 늦추는 분해 생성물(decomposition products)의 흡착 경향⁸⁾이 크게 약화됨에 기인한다고 생각된다.

3.2. 결정성 및 우선 배향성

Fig. 5는 증착압력 10 torr, $H_2 : MTS = 3 : 1$ (총유량 400 sccm), 증착위치는 S2로 고정시키고, 온도 변화에 따른 증착층의 결정성 및 우선 배향성을 알아보기 위해 X선 회절 분석한 결과이다. 실험조건이 다른 연구들^{4) 14-16)}에 비하여 H_2/MTS 비가 적어서 상대적으로 높은 과포화도 상태임에도 불구하고, SiC상 외에 excess

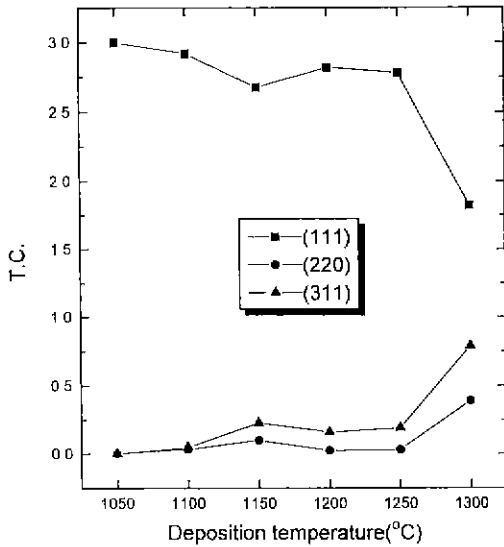


Fig. 6. Variation of texture coefficient of (111), (220) and (311) planes with deposition temperature. (deposition condition: $P_{tot}=10$ torr, $H_2:MTS=3:1$, S2 site)

carbon이나 silicon상이 관찰되지 않았다. 이와 같은 결과는 Chiu 등¹⁷⁾이 주장한 바와 같이 증착과정에 있어 Si를 함유한 중간분해종들은 극성분자들인 데 반해, C를 함유한 중간분해종들은 비극성분자들이라는 사실과, 고온 및 저압하에서 나타나는 gas flux의 높은 선속도(linear velocity)에 기인한다고 여겨진다. 한편 본 실험에선 1000°C까지 비정질(amorphous) 상태가 관찰되며, 1050°C부터 1250°C 범위에서 SiC의 결정성 향상과 함께 (111)면의 X선 강도(peak intensity)가 증가되는 경향을 보여주고 있다. 또한 1300°C에선 (111)면 X선 강도의 급격한 감소와 함께 (220)면의 SiC 결정상이 발견되었다.

Fig. 6은 탄화규소 증착층의 우선 배향 정도를 알아보기 위하여 (111), (220), (311)면에 대해 T.C.(texture coefficient)를 구한 것을 도식한 것이다. 온도가 증가함에 따라 (111)면 우선배향은 감소하는 경향을 보였고, 특히 1250°C에서 1300°C의 범위에서 (220) 및 (311)면의 우선 배향은 급격하게 증가하는 반면 (111)면 우선 배향은 크게 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 7은 증착온도 1300°C, $H_2 : MTS=3 : 1$ 인 조건에서 압력을 변화시켜 가면서 각 증착위치에 따른 X선 회절 분석한 결과를 보여주고 있다. 압력이 증가함에 따라 S1에선 (220)면의 X선 강도가 (111)면에 비해 커지고, 반면 S2 및 S3에서는 (111)면의 X선 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 즉,

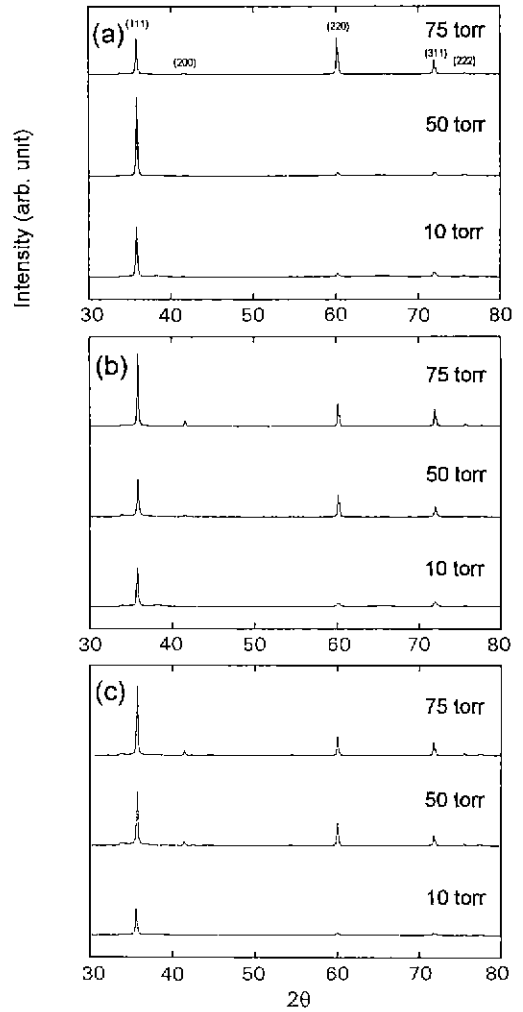


Fig. 7. XRD patterns of SiC films obtained at various pressures and sites. (deposition condition: $T_{dep}=1300^\circ\text{C}$, $H_2:MTS=3:1$) (a) S1, (b) S2, (c) S3

처음 10 torr 조건에선 각 증착위치 별로 우선 배향 경향이 비슷하다는 것을 알 수 있다. 그러나 S1의 경우 50 torr 이하에선 (111) 방향으로의 우선 배향 경향이 강하게 나타나지만, 50 torr 이상에선 압력이 증가함에 따라 (220)면의 우선 배향성이 크게 증가하고, 반면 (111)면의 우선 배향성이 심하게 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 S2 및 S3에 있어선 증착압력에 상관없이 (111)면의 우선 배향성이 지속적으로 강하게 나타났다.

증착물이 일반적으로 증착조건에 따라 다양한 우선 배향성을 갖는다는 것은 잘 알려져 있고, 특히 SiC의 경우 우선배향성이 경도나 파괴인성과 같은 기계적 성질에

중요한 영향을 끼친다고 보고되고 있다¹⁸⁾. 한편 Walton¹⁹⁾은 이러한 배향성의 변화가 나타나는 것을 임계핵 구조의 관점에서 설명하였고, Drift²⁰⁾는 우선배향성이 가장 빨리 수직으로 성장하는 결정면들에 의해 결정된다는 “Evolutionary Selection rule”를 주장하였다. 또한 Lee²¹⁾는 “유리하게 배향된 결정들의 생존적 선택(the selection for survival of crystals which are favorably oriented)”이라는 모델로 설명하였는데, 이것은 낮은 반응물 농도 및 온도에서는 증착물이 최소 표면에너지지를 갖는 면으로 우선성장하려고 하지만, 반응물 농도 및 온도가 증가함에 따라 덜 안정한 표면에너지를 갖는 면으로 배향성이 변화될 것이라고 하였다. 결국 FCC 결정의 경우 저온에서 고온으로 갈수록 (111)→(100)→(110)면으로 배향성이 변화된다고 주장하였다. 따라서 Fig. 6에서와 같은 결과는 본 실험에서 얻어진 β -SiC가 FCC 결정 구조를 갖는다는 사실과 Fig. 2에서 증착속도의 변화에 근거를 둔다고 여겨진다. 즉, 1250°C까지 온도가 증가할수록 증착속도는 증가하게 되고, 따라서 기상 반응물들이 최소 표면에너지지면을 갖는 (111)면을 형성하기가 힘들어지게 된다. 이와 같은 결과로 (111)면의 우선배향성이 지속적으로 감소하고, 특히 1250°C와 1300°C 사이의 고온영역에선 급속하게 증착속도가 증가함에 따라 덜 안정한 표면에너지를 갖는 (220) 및 (311)면이 형성되는 것이 (111)면에 비해 에너지적으로 더 안정적이라고 생각된다. 그 결과 (220) 및 (311)면의 우선배향성은 급격하게 증가하는 반면에 (111)면의 우선배향이 심하게 감소한다고 할 수 있다.

또한 Fig. 7에서와 같이 증착위치에 따른 우선 배향성의 차이는 압력증가에 따라 심화된 반응물 고갈효과에 기인한다고 사료된다. 즉, S1에선 S2나 S3에 비하여 반응물의 농도가 크므로 증착속도가 상대적으로 빠르다. 게다가 50 torr 이상으로 압력이 커짐에 따라 잔류시간의 증가와 앞당겨진 MTS의 분해위치로 인해 반응물의 농도가 더욱 커지는 효과를 받게 된다. 따라서 더욱 빨라진 증착속도로 인해 S1의 경우 최소표면에너지면인 (111)보다는 덜 안정한 표면에너지면인 (220)를 형성하려는 경향이 우세하다고 할 수 있다. 하지만 S2나 S3의 증착위치에서는 S3로 갈수록 반응물이 더 많이 소모되므로, 증착속도의 감소와 함께 최소표면에너지면을 형성하는 것이 쉬워지게 되어, 결국 낮은 증착속도만큼 최소표면에너지면인 (111)면을 형성하는 경향이 강하게 나타났다고 생각된다. 결국 압력증가에 따라 심화된 반응물 고갈효과가 반응관의 outlet에 접근할수록 우선배향성을 (220)면에서 최소표면에너지면인 (111)면으로 변화시킨

주요한 인자라고 판단된다.

3.3. 미세구조 및 표면 조도(surface roughness)

Fig. 8은 온도 변화에 따른 증착층의 표면 형상(surface morphology)을 보여주는 그림이다. 1000°C에선 cluster들이 증착표면에 들러붙은 모습을 보여주고 있고, 1050°C가 되면서 이러한 cluster들이 약 3 μm 정도의 미세한 결정립(gram)들을 형성하는 것이 보인다. 이와 같이 미세한 결정립들이 1150°C에 이르자 반구(half spherulite)²²⁾모양의 결정립으로 성장하며, 1250°C 이상에서는 facet 구조를 나타내었다. 따라서 본 실험은 여러 문헌들에서 보고된 바와 같이 온도가 증가함에 따라 평탄한(smooth) 표면에서 거친(rough) 표면을 갖는 경향을 보이고 있다^{23,24)}. Fig. 9는 증착압력의 변화에 따른 각 증착위치의 표면 형상(surface morphology)을 보여주는 그림이다. 압력이 10 torr일 때 증착위치에 따른 표면 형상은 큰 차이가 없고, 다만 S3로 갈수록 faceted 결정(crystallite)들의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 그러나 75 torr일 때는 S3로 갈수록 four-fold symmetry faceted 결정들이 많아지는 것을 알 수 있다. 즉, 증착압력이 증가할수록 각 증착위치에 따른 표면 형상의 모습 차이가 두드러지게 나타났다.

일반적으로 증착물의 morphology는 핵 생성 및 성장 간의 상대적인 경쟁관계에 의해 좌우된다고 할 수 있다. 따라서 Fig. 8과 같은 결과는 다음과 같이 생각된다. 1050°C의 저온영역에서 미세한 결정립이 형성된 것은 상대적으로 낮은 열에너지를 갖는 흡착된 기체종들이 표면 이동에 제한을 받게 되고, 결국 growth site보다는 nucleation site에 증착이 쉽게 이루어져 성장 보다 핵 생성이 촉진된 데 기인한다고 할 수 있다. 이러한 경향은 온도가 1150°C까지 올라감에 따라 바뀌게 되는 데, 좀 더 과잉의 열에너지를 가지고 흡착된 기체종들이 growth site로의 표면 이동이 원활해져 결정립 성장 과정을 갖게 된다. 한편 1250°C 이상에서 facet 구조가 나타나기 시작한 것은 Fig. 6에서 T.C. 결과와 연관시켜 설명할 수 있다. Pampuch등²²⁾은 3C SiC의 주된 성장방향을 <110>라고 말하였는 데, 결국 이것은 facet 구조의 성장면(growing front)이 {110}가 될 것이라는 것을 의미한다. 따라서 1250°C의 비교적 고온에서 충분한 에너지를 가지고 흡착된 기체종들이 에너지적으로 덜 안정한 표면에너지를 갖는 면 즉 facet의 성장면 (220)에 이동을 함으로써, 더 안정된 증착을 하게 될 것이고, 1300°C에선 이러한 현상이 더 심화되어 명확한 facet 구조를 갖게 된다고 생각한다. 결국 1250°C부터 (220)면의 우선 배향이 크게

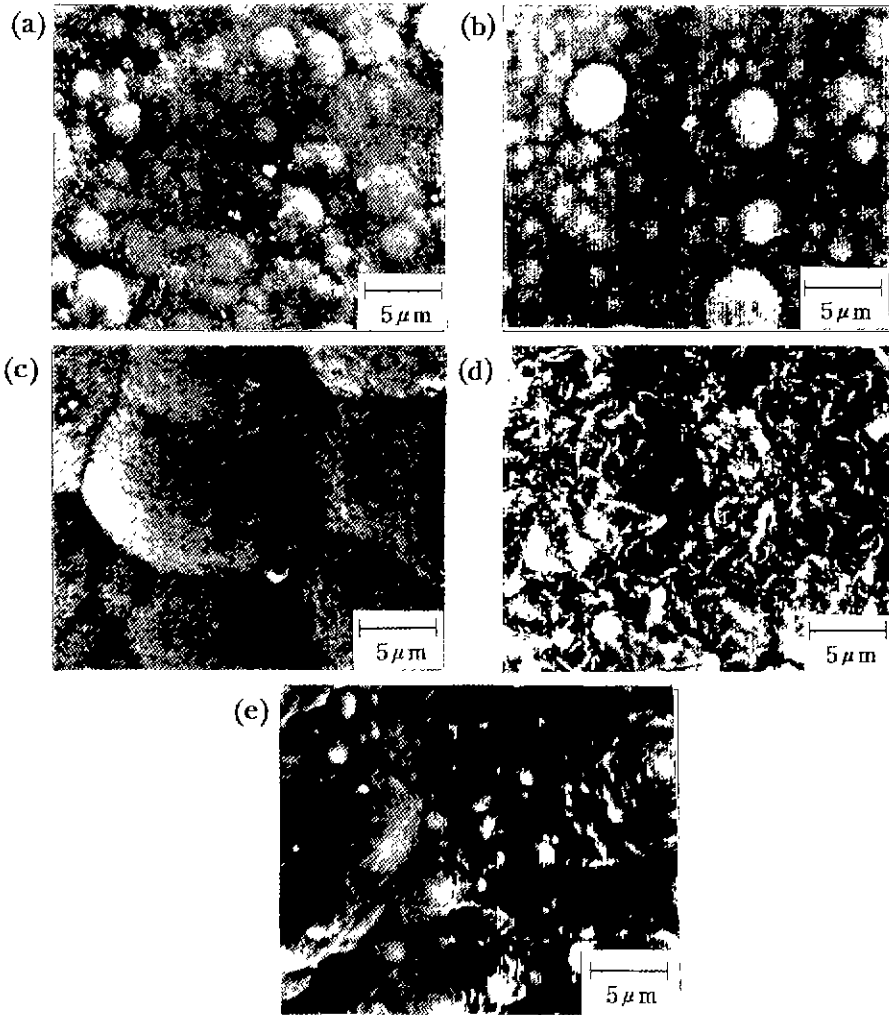


Fig. 8. Surface morphology of SiC films at various deposition temperatures. (deposition condition: $P_{tot} = 10$ torr, $H_2:MTS = 3:1$, S2 site)
 (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1150°C, (d) 1250°C, (e) 1300°C

증가하고, 반면 (111)면의 우선 배향이 크게 감소하는 것은 facet 구조의 형성과 밀접한 관련이 있다고 판단된다.

또한 Fig. 9와 같이 압력에 따른 각 증착위치의 표면 형상 변화는 압력증가에 따라 심화된 반응물 고갈효과에 기인한다고 사료된다. 즉, 10 torr에선 S3로 갈수록 반응물이 소모되므로, 결국 growth site로 이동할 흡착된 기체종들이 부족하게되어 faceted 결정들의 크기만 작아질 뿐, 증착위치에 따른 표면형상의 차이가 발생하지 않는다고 생각된다. 그러나 50 torr 이상에서는 10 torr일 때 비해 압력증가에 따라 반응물 농도가 커지는 효과를

받게되므로, 증가된 농도만큼 흡착된 기체종들의 상호 경쟁으로 인해 growth site보단 nucleation site에 쉽게 증착이 이루어져 미세한 결정들로 된 facet 구조가 형성된다. 그러나 S3로 갈수록 반응물이 소모되고, 또한 Fig. 3에서 보면 알 수 있듯 10 torr일 때 비해 고갈효과가 심화되므로, 흡착된 기체종들의 상호경쟁은 줄어들게 된다. 이로 인해 좀 더 안정적인 growth site로 이동이 원활해져 TPRE(twin plane reentrant edge) mechanism에 따라 four-fold symmetry faceted 구조가 S3에서 더욱 발달하게 된다고 여겨진다^{25,26}. 또한 75 torr의 증착조건에서는 크게 증가된 반응물 농도만큼 균일 반응

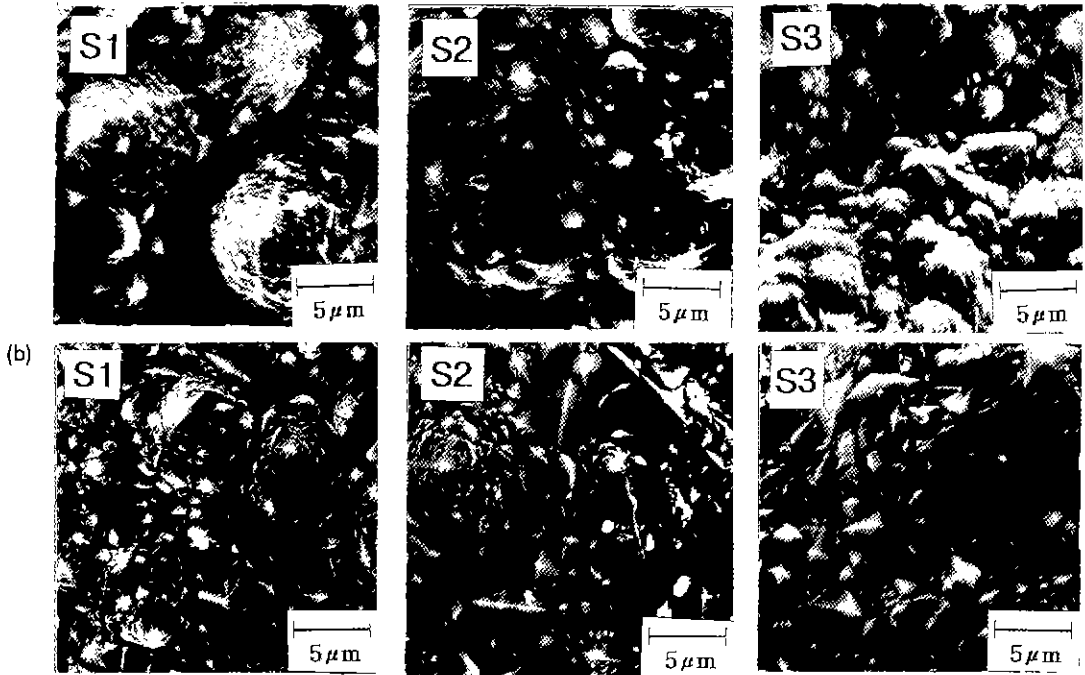


Fig. 9. Surface morphology of SiC films at various total pressures and deposition sites. (deposition condition: $T_{dep} = 1300^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2:\text{MTS}=3:1$)
(a) 10 torr, (b) 75 torr

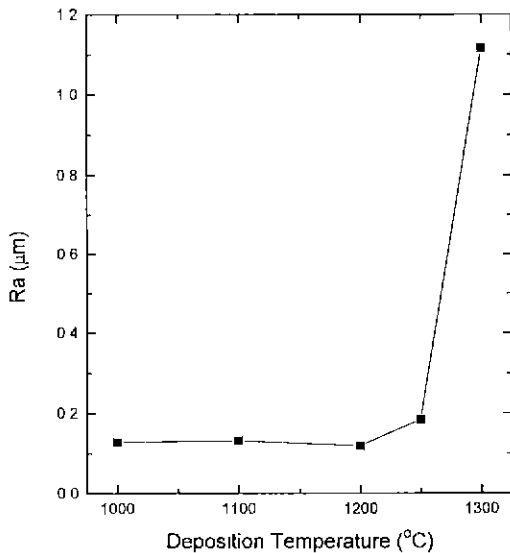


Fig. 10. Surface roughness obtained at various temperatures. (deposition condition: $P_{tot} = 10$ torr, $\text{H}_2:\text{MTS}=3:1$, S1 site)

(homogeneous reaction)이 실제 증착과정 중에 상당한 기여를 하게 된다. Sladek²⁷⁾은 균일반응이 분말형태로

반응관벽 위에 둘러붙은 것 외에 막(film) 형성에 중요한 역할을 한다고 주장하였다. 따라서 균일반응에 의해 형성된 핵(nuclei)들이 기판 표면에 nucleation center로 작용하게 되어, 결국 흡착된 기체종들은 핵형성(nucleation)단계보다 성장(growth)단계가 우세하게 표면반응을 진행시킨다고 할 수 있다. 그래서 75 torr의 경우 10 torr와 비교할 때 증착위치에 상관없이 증착과정 중에 성장단계가 핵형성단계보다 우세하게 나타났다고 생각된다. 결국 반응물 고갈효과의 심화로 인한 흡착된 기체종들간의 경쟁 약화는 그만큼 최소표면에너지를 형성할 가능성을 높이게 되고, 이와 같은 결과는 증착위치에 따른 표면 형상의 경우 각각 facet에서 four-fold symmetry facet 구조로 변화시켰으며, 또한 이것은 Fig. 7에서의 반응관의 outlet에 접근할수록 (111)면으로 우선 배향하려는 경향과 밀접한 관련이 있다고 사료된다.

Fig. 10은 온도에 따른 증착층의 표면 조도를 보여주는 모식도이다. 1200°C 이하의 온도에서는 대체적으로 R_a 값이 0.12 μm 정도의 일정한 범위에 해당되지만, 1250°C 이상에서 R_a 값이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. Kuo²⁸⁾은 일반적으로 (111)면의 우선 배향은 평탄한(smooth) 모습을 갖는 데 반해, (220)면의 우선 배

향은 거친(rough) 모습을 띄게 된다고 하였다. 또한 Blouin등²⁸⁾은 PECVD(Plasma-Enhanced CVD)를 이용해 증착한 SiC 박막의 경우 막두께에 비례하여 결정립 크기 및 표면 조도가 증가한다고 보고하였다. 결국 R_z 값에 영향을 줄 수 있는 인자로는 facet 구조, (220)면의 우선배향성, 막두께와 증착방법의 차이등으로 요약할 수 있다. 그러나 본 실험결과(Fig. 2 참조) 1250°C 이하의 온도 범위에서 증착속도의 증가에 비례하여 두꺼워진 막두께에도 불구하고, R_z 값이 일정하였다. 따라서 R_z 값을 좌우하는 주된 인자는 facet 구조 및 (220)면의 우선배향성이라고 사료된다.

4. 결 론

Hot wall 수평반응관을 사용하여 탄화규소를 증착시킬 때 증착온도와 압력에 따른 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

반응기체의 흐름방향으로 발생하는 반응물 고갈효과는 온도와 압력이 증가하면서 그 영향이 증대되었으며, 이러한 현상은 증착층의 미세구조와 우선방위에 크게 영향을 미쳤다. 즉, 반응물 고갈이 적은 저압에서는 반응관 내에서 전체적으로 균일한 미세구조를 나타내었으며, 압력이 증가하면서 고갈현상은 뚜렷해졌고 이에 따라 미세구조가 변화하였다. 증착온도가 증가하면서 증착층은 (111)에서 (220)면으로 우선성장하려는 경향을 나타내었다. 또한 증착온도가 1300°C일 때 50 torr 이하에서 증착한 탄화규소막은 증착위치에 관계없이 (111)면으로 우선 성장하였다. 한편 압력이 50 torr 이상의 범위에선 inlet 부근에서는 (220)면으로 우선성장하려는 데 반해, 반응기체가 고갈되면서 (111)면으로 우선성장하였다. 따라서 탄화규소 화학증착에 참여하는 반응기체의 국소적 농도와 온도가 전체 증착면의 균일한 미세구조와 방향성을 나타내는 데 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한 1250°C 이상에서 형성되는 facet 구조가 (220)면의 우선성장 경향과 표면조도에 영향을 미치는 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Schlichting, "Review 13: Chemical Vapor Deposition

of Silicon Carbide," *Powder Metall Int.*, **12**(3), 141-147 (1980), continued in (4) 196-200 (1980).

2. W.R. Haigis and M.A. Pickering, "Monolith β SiC Parts Produced by CVD," *Materials and Design*, **14**(2), 130-132 (1992).

3. J.R. O'connor and J. Smiltens, *Silicon Carbide a High Temperature Semiconductor*, pp. 255-256, Pergamon Press Ltd, 1960.

4. 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), 3145-3149 (1987).

5. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, pp. 177-181, Academic Press, 1992.

6. J.L. Vossen and W. Kern, *Thin Films Processes II*, pp. 281-314, Academic Press, 1992.

7. S.M. Sze, *VLSI Techonology*, pp. 68-69, McGraw Hill Book Company, 1988.

8. J.M. Grow, R.A. Levy, Y.T. Shi and R.L. Pfeffer, "Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide from Diethylsilane," *J. Electrochem Soc.*, **140**(3), 851-854 (1993).

9. J. Santiso, A. Figueras, R. Rodriguez-Clemente, B. Arms, C. Combescure, A. Mazel, Y. Kihn and J. Sevely, "MOCVD SiC Layer Morphology and Texture Dependence on Thickness and Pressure," *J. Cryst. Growth*, **128**, 363-368 (1993).

10. J.N. Burgess and T.J. Lewis, "Kinetics of the Reduction of Methyltrichlorosilane by Hydrogen," *Chem. Ind. (London)*, **Jan 19**, 76-77 (1974).

11. T.M. Besmann and M.L. Johnson, "Kinetics of the Low-pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *Proceedings of 3rd International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engine*, 443-456, Lasvegas, U.S.A. (1988).

12. M.D. Allendorf and R.J. Kee, "A Model of Silicon Carbide Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(3), 841-852 (1991).

13. T.M. Besmann, B.W. Sheldon, T.S. Moss III and M.D. Kaster, "Depletion Effects of Silicon Carbide Deposition from Methyltrichlorosilane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(10), 2899-2903 (1992).

14. C.Y. Tsai, S.B. Desu and C.C. Chiu, "Kinetic Study of Silicon Carbide Deposited from Methyltrichlorosilane Precursor," *J. Mater. Res.*, **9**(1), 104-111 (1994).

15. B.J. Choi and D.R. Kim, "Growth of Silicon Carbide by Chemical Vapor Deposition," *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 860-862 (1991).

16. 김동주, 최두진, 김영욱, 박상환, "화학증착 탄화규소에 의한 흑연의 표면 개질 연구 -수평형 화학증착반응관에서 탄화규소 성장 특성," *한국요업학회지*, **32**(4), 419-428 (1995).

17. C.C. Chiu, S.B. Desu, Z.J. Chen and C.Y. Tsai, "Local

- Equilibrium Phase Diagram: SiC Deposition in a Hot Wall LPCVD Reactor," *J. Mater. Res.*, **9**(8), 2066-2071 (1994).
18. K. Niihara, A. Suda and T. Hirai, "Preparation and Mechanical Properties of CVD-SiC," Proc. of International Symposium on Ceramic Components for Engine, 480-489. Japan (1983).
 19. D. Walton, "The Orientation of Vapor Deposits," *Phil. Mag.*, 1671-1679 (1962).
 20. A. van der Drift, "Evolutionary Selection, A Principle Governing Growth Orientation in Vapour-deposited Layers" *Philips Res. Repts*, **22**, 267-288 (1967).
 21. D.N. Lee, "A model for Development of Orientation of Vapor Deposits." *J. Mater. Sci.*, **24**, 4375-4378 (1989).
 22. R. Pampuch and L. Stobierski, "Morphology of Silicon Carbide Formed by Chemical Vapour Deposition," *Ceramurgia International*, **3**(2), 43-52 (1977).
 23. J. Chin, P.K. Gantzel and R.G. Hudson, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *Thin Solid Films*, **40**, 57-72 (1977).
 24. D.H. Kuo, D.J. Cheng and W.J. Shyy, "The Effect of CH₄ on CVD β-SiC Growth," *J. Electrochem. Soc.*, **137** (11), 3688-3692 (1990).
 25. D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, "Propagation Mechanism of Germanium Dendrites," *J. Appl. Phys.*, **31**(7), 1165-1168 (1960).
 26. C.H. Chu, Y.M. Lu and M.H. Hon, "Growth Characteristics of β-SiC by Chemical Vapour Deposition," *J. Mater. Sci.*, **27**, 3883-3888 (1992).
 27. K.J. Sladek, "The Role of Homogeneous Reactions in Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **118** (4), 654-658 (1971).
 28. M. Bloun, D. Guay, M.A. El Khakani, M. Chaker, S. Boly and A. Jean, "Atomic Force Microscopy Study of the Microroughness of SiC Thin Films," *Thin Solid Films*, **249**, 38-43 (1994).