

입력기체비를 이용한 미세구조 변화로부터 화학증착 탄화규소의 복층구조 제작

오정환 · 왕채현 · 최두진 · 송휴섭*

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원, 세라믹공정센터

(1999년 6월 2일 접수)

Fabrication of CVD SiC Double Layer Structure from the Microstructural Change Through Input Gas Ratio

Jung Hwan Oh, Chae Hyun Wang, Doo Jin Choi and Hue Sup Song*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received June 2, 1999)

초 록

반응결합 탄화규소(RBSC) 반응관을 보호하기 위하여, 반응결합 탄화규소 기판 위에 탄화규소를 1~10 범위의 입력기체비($\alpha = P_{\text{H}_2}/P_{\text{MTS}} = Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{MTS}}$)와 1050~1300°C 범위의 증착온도에서 methyltrichlorosilane(MTS)로부터 수소분위기에서 저압화학기상법으로 증착하였다. 1250°C의 증착온도에서 입력기체비가 감소함에 따라 증착속도는 증가하다가 감소하였다. 입력기체비가 높을 때에는 (111) 우선배향성을 나타내고 과립형의 미세구조를 보이며, 입력기체비가 작을 경우에는 (220) 우선배향성을 가지는 마면주상의 미세구조가 관찰되었다. 증착온도가 증가함에 따라 입력기체비와 비슷하게 미세구조의 변화하는 결과를 얻었으며, 이러한 결과는 증착기구의 변화와 밀접한 관련이 있다. 일정한 증착온도에서 입력기체비의 조절을 통하여 과립형과 마면주상의 미세구조를 함께 가지는 복층구조를 연속공정을 통하여 성공적으로 제조하였다.

ABSTRACT

In an effort to protect a RBSC(reaction-bonded SiC) tube, SiC films from methyltrichlorosilane(MTS) by low pressure chemical vapor deposition were deposited in hydrogen atmosphere on the RBSC(reaction-bonded SiC) substrates over a range of input gas ratios($\alpha = P_{\text{H}_2}/P_{\text{MTS}} = Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{MTS}} = 1$ to 10) and deposition temperatures($T = 1050 \sim 1300^\circ\text{C}$). At the temperature of 1250°C, the growth rate of SiC films increased and then decreased with decreasing the input gas ratio. The microstructure of SiC films was changed from granular type structure exhibiting (111) preferred orientation in the high input gas ratios to faceted columnar grain structure showing (220) in the low input gas ratios. The similar microstructure change was obtained by increasing the deposition temperature. These results were closely related to a change of deposition mechanism. Double layer structure having granular type and faceted columnar grain structure from the manipulation of the input gas ratio without changing the deposition temperature was successfully fabricated through in-situ process.

Key words : SiC, Microstructure, Preferred orientation, Double layer structure

1. 서 론

반도체 고온 공정용 반응관으로 현재 제조 원가가 저렴한 석영유리가 주로 사용되고 있다.¹⁾ 일반적으로 반도체 공정시 반응관 내벽에 반응물들(다결정 실리콘, 질화규소 등)의 증착이 이루어지며 반응관과 증착층의 열팽창계수 차이에 의하여 증착층에 균열이 생겨 박편(flake)이 발생하게 된다. 이러한 현상은 반도체 공정에서 박편을 제거하는 후후 공정을 필요로 하기 때문에 경제적으

로 손실이 크다. 탄화규소를 반응관으로 사용할 경우 탄화규소의 열팽창계수(4.4×10^{-6})가 석영유리의 열팽창계수(5.0×10^{-7})보다 크기 때문에 반응관 내벽의 증착층에 압축응력이 걸려서 증착층의 균열로 인한 박편을 억제할 수 있는 장점이 있다. 또한 탄화규소는 열적, 화학적으로 안정한 재료로서 녹는점이 높고 경도가 크며 고온에서의 산화, 부식, 크리프에 대한 저항성이 큰 장점^{2,4)}을 가지고 있어 석영유리보다 반응관의 재료로 우수하다. 반응관용 탄화규소는 85%의 탄화규소와 15%의 카본블랙의 기지에

용융 실리콘을 첨가하여 반응결합으로 제조되고 있다.¹⁾ 하지만 반응결합으로 제조된 탄화규소 반응관의 표면에는 잔류실리콘이 존재⁹⁾하여 반응관 사용시 증착물과 반응을 하므로 반응관의 표면을 고순도의 탄화규소로 코팅을 할 필요가 있다. 또한 반응관의 표면에 탄화규소 코팅을 할 경우 고온에서 장시간동안 탄화규소 반응관을 사용할 때 반응관으로부터 유입될 수 있는 불순물 등을 차단시킬 수 있다. 화학기상증착법은 넓은 면적을 탄화규소로 균일하게 증착^{6,7)}할 수 있어 코팅에 많이 사용되는 방법이다. 또한 화학기상증착법을 이용하여 서로 다른 미세구조를 갖는 다층구조의 탄화규소를 50~100 μm 정도의 두께로 성장시킬 경우, 불순물의 확산거리가 증가하므로 불순물의 유입을 효과적으로 억제하여 반응관 내를 고순도 분위기로 유지할 수 있다.

화학기상 탄화규소 코팅층의 미세구조는 증착온도, 반응관 전체 압력, 입력기체비 등의 공정조건에 의하여 크게 영향을 받는다.^{3,4,8,13)} 이러한 세 가지 공정변수 중에서 증착온도에 따른 미세구조제어에 관한 연구^{3,4,9-14)}는 활발히 진행되었음에도 불구하고 반응관 전체 압력과 입력기체비의 변화에 따른 미세구조 변화에 대해서는 자세히 이루어지지 않았다. 증착온도에 대한 이전 연구들에서 일반적으로 낮은 온도에서는 반구형의 표면을 가지는 과립형(*granular type*)의 층이 형성되며, 높은 온도에서는 특정한 방향의 표면을 가지면서 기판에 수직으로 성장하는 미면주상(*facet columnar grain*)의 구조가 나타나는 결과를 확인하였다.^{3,4,10-13)} 이러한 증착온도에 따른 미세구조의 변화는 일정한 온도에서 반응관 전체 압력 또는 입력기체비의 조절을 통해서도 가능하리라 여겨진다. 또한 다층구조의 코팅층은 연속공정을 통하여 이루어지는데 증착조건이 크게 변할수록 복잡한 단계의 증착 공정이 필요¹⁵⁾하게 되므로 증착온도를 변화시켜 미세구조를 조절할 경우 공정상의 조절이 쉽지 않다. 따라서 동일 증착 온도에서 압력 또는 입력기체비를 조절하는 경우 다층구조를 얻기 위한 공정을 단순화시킬 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 반응결합 탄화규소를 기판으로 사용하여 일정한 증착온도에서 입력기체비의 변화에 대하여 미세구조 변화를 관찰하였고, 증착온도에 대한 증착기구의 변화를 통하여 미세구조에 대한 입력기체비의 영향을 고찰하였다. 이러한 연구를 토대로 하여, 연속공정으로 입력기체비를 조절하여 복층구조의 제작을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

Hot wall형의 수평반응관 LPCVD(low pressure CVD) 장비에서 탄화규소를 화학기상법으로 증착하였다. 화학

증착용 반응관은 알루미늄관과 입력기체의 분해를 최대한 억제하고, 입력기체의 빠른 운반과 외류를 방지하기 위하여 알루미늄관 내부에 플라이트관을 설치한 이중관의 구조를 가지고 있다. 증착의 원료 물질로는 methyltrichlorosilane(CH_3SiCl_3 ; MTS, Janssen Chimica Co., Belgium)을 사용하였고, 운반기체와 희석기체로 수소를 사용하였다. 운반기체는 원료를 반응관 내로 운반을 하는 역할을 하며, 희석기체는 원료와 운반기체로 이루어진 혼합물을 적절한 농도로 유지하는 역할을 한다. 자세한 장치에 대한 설명은 이전 연구에서 자세히 나타난 바가 있다.¹⁰⁾

탄화규소 화학증착용 기판으로 반응결합 탄화규소를 사용하였다. 반응결합 탄화규소는 탄화규소 분말(85 wt%)에 카본블랙(15 wt%)을 첨가하여 성형을 한 후 용융 실리콘(15 vol%)을 침투시키면서 소결을 하여 탄화규소 분말의 주위에 카본블랙과 실리콘의 반응으로 탄화규소를 형성시켜 제조하였다. 사용한 기판에 대한 자세한 제조 공정과 물성은 다른 연구에서 이미 자세히 연구되었다.⁹⁾

2.2. 증착조건

입력기체비에 따른 미세구조변화를 관찰하기 위하여 1250°C의 증착온도에서 전체 압력이 10 torr인 조건에서 MTS의 유량을 100 sccm으로 고정시키고 수소의 유량을 100~1000 sccm으로 변화시켜 원료인 MTS와 운반 및 희석기체인 수소의 비($\alpha = P_{\text{H}_2}/P_{\text{MTS}} = Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{MTS}}$)인 입력기체비를 1에서 10까지 변화시키면서 1시간 증착을 하였다.

입력기체비가 증착기구에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 α 가 1과 4인 경우에 대하여 전체 압력을 10 torr로 고정하고 1050~1300°C의 증착온도 범위에서 1시간 증착을 수행하였다.

복층구조의 탄화규소를 제조하기 위하여 1250°C의 증착온도에서 전체압력을 10 torr로 고정시키고 연속공정으로 α 를 1과 4의 순서로 각각 30분씩 증착을 하였으며 반대조건인 α 가 4와 1의 순서의 실험도 수행하였다.

2.3. 특성 조사

증착속도는 반응결합 탄화규소 기판 위에 증착되는 무게 증가량을 기판의 단위면적당 단위시간으로 나눈 값으로 구하였다.

SEM(scanning electron microscopy : Hitachi, s-2700)을 사용하여 증착된 막의 표면형상 및 파단면의 미세구조를 관찰하였다.

증착된 층의 결정구조 분석 및 우선배향성을 측정하기 위하여 Cu K α 선을 이용한 XRD(Rigaku Co, D/max rmt 2000) 분석을 20~80°의 2 θ 범위에서 시행하였다. 증착된 막의 우선배향성을 계산하기 위한 TC(texture coefficient)

계산 식¹⁶⁾은 아래와 같다.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum [I(hkl)/I_0(hkl)]} \quad (1)$$

여기서, I: 증착된 시편에서 측정된 X선 강도
 I₀: 분말상의 기준 시편에서 측정된 X선 강도
 N: 계산에 사용된 X선 피크들의 수

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착속도 및 경막두께(boundary layer thickness)

1250°C에서 입력기체비(α)에 따른 증착속도의 변화를 Fig. 1에 나타내었으며, α에 따른 증착속도의 기울기가 서로 다른 두 영역으로 구분하였다. α가 큰 영역(3~10)에서는 α가 작아질수록 즉, 원료물질의 농도가 커질수록 증착속도가 증가하는데, α가 작은 부분(1~2)에서는 오히려 원료물질의 농도가 커질수록 증착속도가 감소하였다. 원료물질의 농도가 커짐에 따라 증착속도가 직선적으로 증가하는 이전 연구들^{17,18)}의 결과와 α가 큰 영역에서의 결과가 일치하고 있지만 α가 작은 부분에서는 차이가 있다. So 등의 연구¹¹⁾에서도 원료물질의 농도에 직선적으로 증착속도가 증가하지 않은 결과를 보고한 경우가 있었다. 원료물질의 농도가 커짐에 따라 증착속도가 증가하며 원료물질의 농도가 아주 높게 되면 증착속도가 포화상태에 도달하는 결과를 얻었으며, 이러한 결과를 반응기구조 관점에서 해석하였다. 즉, 표면반응이 전체 반응을 지배할 경우 원료물질의 농도가 아주 높아지면 반응물의 물질이동이 포화상태에 도달하여 기판 표면에서의 반응물의 농도에 영향을 미치지 않기 때문에 증착속도의 변화가 없는 것으로 설명하였다. 그러나 본 실험에서는 원료물질의 농도가 아주 높은 경우 증착속도가 감소되었으므로 So 등의 결과와도 다소 차이가 있다. 하지만 원료물질의 농도에 따라 증착속도의 기울기가 변화하

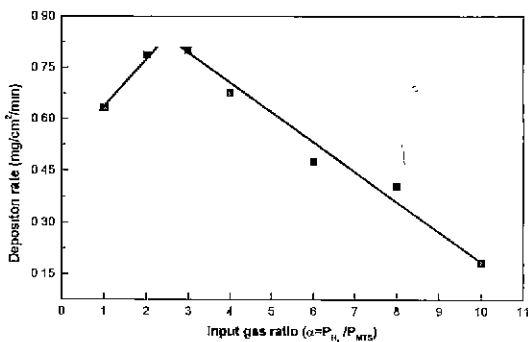


Fig. 1. The variation of deposition rate as a function of input gas ratio(at T=1250°C and P=10 torr).

는 증착거동을 해석하기 위해 So 등과 마찬가지로 반응기구조적으로 접근을 시도하였다.

원료물질의 농도에 따라 반응기구의 차이를 확인하기 위하여 증착속도의 변화에서 차이가 있는 두 부분에서 원료물질의 농도가 아주 높은 α가 1인 경우와 원료물질의 농도가 상대적으로 다소 작은 α가 4인 경우에 대하여 증착온도에 따른 증착속도의 변화를 살펴 보았다. Fig. 2는 α가 1인 경우와 4인 경우에 대하여 증착속도의 온도의존성을 arrhenius plot한 그림이다. 증착온도가 증가함에 따라 증착속도가 직선적으로 크게 증가하다가 α가 1인 조건에서는 1150°C 이상의 증착온도에서 증착속도가 증착온도와 상관없이 일정하게 유지되는 모습을 보이고 있으며, α가 4인 조건에서는 1250°C의 증착온도를 기점으로 증착속도가 일정하게 유지되고 있다. 반응기구조적으로 살펴 볼 때, 저온영역에서 증착온도에 대하여 증착속도가 크게 영향을 받는 영역을 표면반응 지배영역이라고 한다.^{19,20)} 표면반응 지배영역에서는 기판 표면에서 반응물의 반응이 느리기 때문에 전체 반응속도를 지배하며 표면반응은 증착온도에 대하여 크게 영향을 받으므로 증착온도에 대한 의존성이 크다. 고온영역에서 온도에 대하여 증착속도의 변화가 거의 없는 영역을 물질전달 지배영역이라고 한다.^{19,20)} 물질전달 지배영역에서는

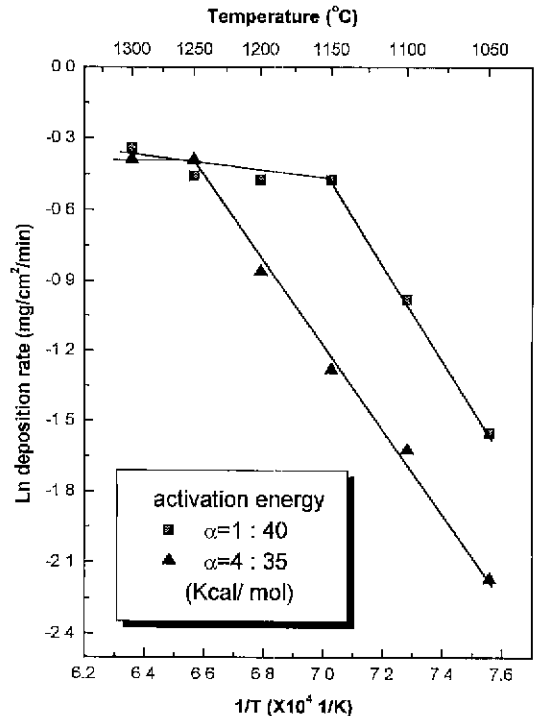


Fig. 2. The arrhenius plot of the CVD SiC on the reaction-bonded SiC substrate(P=10 torr).

반응물의 공급이 표면에서의 반응속도보다 느려서 경막을 통한 반응물의 전달이 전체 반응속도를 지배하며, 증착온도에 대한 의존성이 표면반응 지배영역보다 작다. 여기서 경막은 기체의 선속도, 기상중들의 농도, 온도 등이 주요 기체 흐름과 차이가 나는 기판 표면 근처의 지역을 의미한다.^{19,21)} 1250°C의 증착온도를 기준으로 α 가 1과 4인 경우에 대하여 살펴보면, α 가 1일 때는 물질전달 지배영역이지만 4인 경우는 표면반응 지배영역으로 증착기구의 차이가 나고 있다. 따라서 Fig. 1에서 보여진 원료물질의 농도 증가에 따라 증착속도에서 기울기의 변화는 이러한 증착기구의 변화와 관계가 있는 것으로 여겨진다. 즉, 증착속도가 표면반응에 의해 지배되는 α 가 큰 영역(3~10)에서는 So 등의 이전연구에서와 마찬가지로 원료물질의 농도가 증가함에 따라 기판 표면에서의 반응물의 농도도 증가하여 증착속도가 증가한 것으로 생각된다. α 가 작은 부분(1~2)에서는 증착속도가 물질전달에 의해 지배되므로 경막을 통한 반응물의 공급이 증착속도에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 경막이 증착속도 및 증착기구에 미치는 영향을 자세히 알아보기 위하여 α 에 따른 경막두께(boundary layer thickness, δ)의 변화를 아래 식²¹⁾을 사용하여 계산하였다. 경막두께의 계산방법은 이전 연구들에서 발표된 방법과 동일하게 하였다.^{10,22)}

$$\delta = a \left[\frac{\eta \cdot x}{\rho \cdot v} \right]^{1/2} \quad (2)$$

- 여기에서, a: 비례상수
- η : 기체의 점도
- x: 시편의 위치
- v: 기체의 선속도
- ρ : 기체의 밀도

Fig. 3은 1250°C에서 α 에 따른 경막두께의 변화이다.

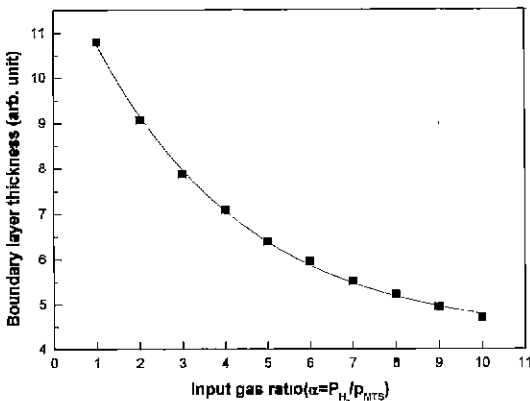


Fig. 3. The variation of boundary layer thickness with a various input gas ratio(at T=1250°C and P=10 torr).

α 가 작아질수록 경막두께가 지수함수적으로 증가하였다. α 가 감소할수록 전체 유량이 감소하며 이로 인하여 식 (2)에서 선속도가 감소하기 때문에 경막두께가 증가하는 것으로 여겨진다. α 가 1인 조건에서는 경막두께가 크기 때문에 경막을 통한 물질전달이 표면반응보다 느리게 되어 물질전달이 전체 반응속도를 지배하고, α 가 4인 조건에서는 경막두께가 얇아서 경막을 통한 물질전달이 원활히 이루어지며 표면반응이 전체 반응속도를 지배하는 것으로 판단된다. 또한 Fig. 1에서 보여진 α 가 작은 부분(1~2)에서 원료물질의 농도가 증가함에 따라 증착속도가 오히려 감소하는 것은 물질전달이 전체 반응을 지배하므로 경막두께의 증가에 의하여 반응물의 전달이 느려지는 영향으로 증착속도가 감소되는 것으로 사료된다. 따라서 경막두께는 증착기구의 변화에 영향을 미치며 물질전달 지배영역에서의 증착속도 변화에도 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. α 가 큰 영역(3~10)에서는 표면반응 지배영역이므로 경막두께가 증착속도에 미치는 영향이 적어서 경막두께와 상관없이 원료물질이 증가함에 따라 증착속도가 증가하는 것으로 여겨진다.

3.2. 우선배향성 및 미세구조

1250°C의 증착온도에서 α 값의 변화에 따라 증착한 탄화규소층의 결정성을 X선 회절분석을 통하여 확인하였

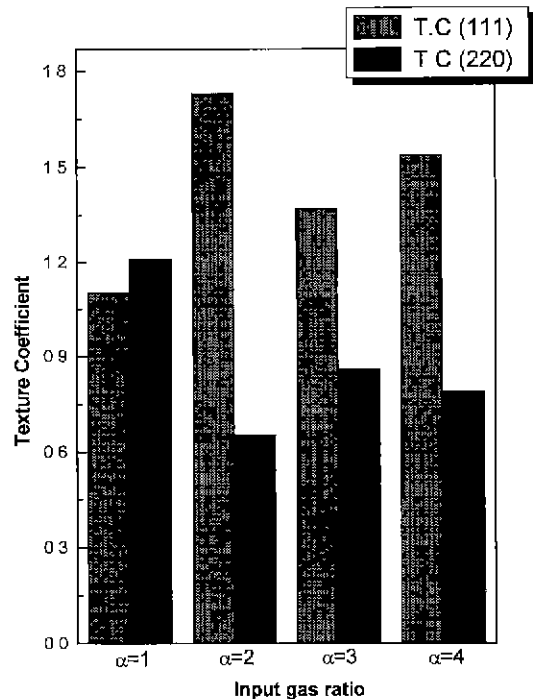


Fig. 4. The comparison of the texture coefficient with a various input gas ratio(at T=1250°C and P=10 torr).

다. 증착층에서 등방성구조(cubic structure)에 해당하는 (111), (220), (311), (222)면의 X선 peak이 검출되어 β -SiC가 증착되었음을 확인하였으며, 증착층의 우선배향성을 확인하기 위하여 강도가 크게 나타나는 (111)과 (220)에 대하여 T.C(texture coefficient)를 계산하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보여지듯이 α 가 2이상인 경우에는 (111) 우선배향을 하고 있으며, 원료물질의 농도가 가장

큰 α 가 1인 경우 (220)의 배향성이 커졌음을 확인할 수 있었다. 다결정 성장의 경우 특정방향으로의 배향성은 두 가지 관점에서 해석할 수 있다. 열역학적 관점에서는 표면에너지가 우선배향을 나타낼 수 있는 이방성을 가지고 흡착 원자들이 표면에너지를 감소시킬 정도의 운동성(mobility)을 가질 경우, 형성되는 핵이 특정방향으로 배향성을 나타낼 수 있다. 속도론적인 관점에서는 어떤

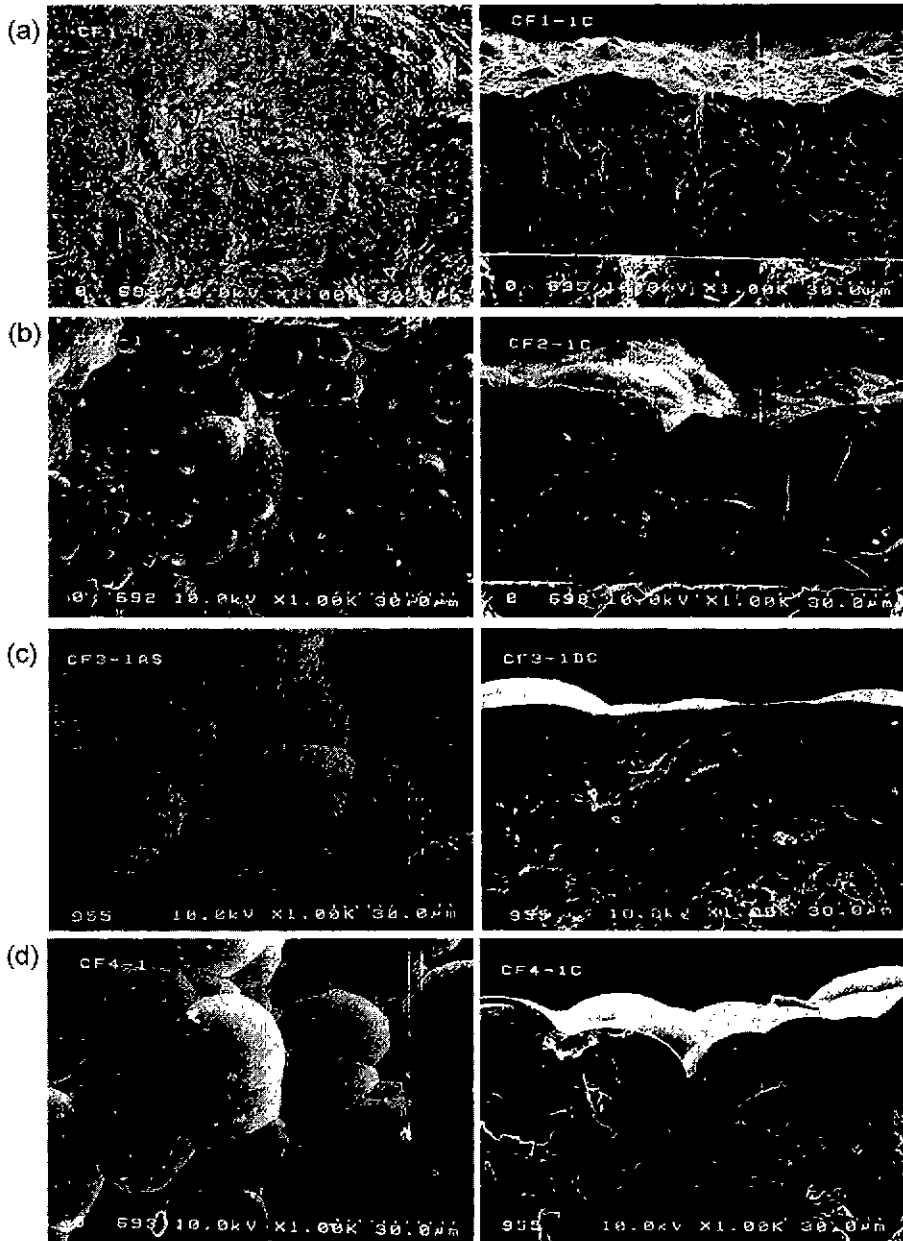


Fig. 5. Surface and cross sectional SEM as a function of input gas ratio(at T=1250°C and P=10 torr). (a) $\alpha=1$, (b) $\alpha=2$, (c) $\alpha=3$ and (d) $\alpha=4$.

특정한 면에서의 스택킹(stackings) 계수가 커서 다른 면보다 증착속도가 빠르게 일어나 배향성을 나타낼 수 있다.²³⁾ 본 실험에 사용한 반응결합 탄화규소가 성형체임으로 기판의 표면에너지가 등방성을 가진다고 가정하면 α 에 따른 (111)과 (220)의 배향성 차이는 속도론적인 관점에서 설명할 수 있을 것이다. 즉, 등방성구조를 가지는 탄화규소의 최밀충진면인 (111)로의 성장속도가 불안정한 에너지를 가지는 면인 (220)로의 성장속도보다 빠른 경우 (111) 우선배향성을 나타내며, 반대로 (220)면으로의 성장속도가 (111)면으로 보다 빠른 경우 (220) 우선배향성을 나타낸다. 이러한 특정한 면에서의 빠른 성장은 결정학적 측면에서 배향성의 차이를 나타낼 뿐만 아니라 미세구조의 측면에서도 차이를 나타낸다고 생각되므로, 배향성과 미세구조가 연관성을 가진다고 예상된다.

Fig. 5는 1250°C의 증착온도에서 α 에 따른 표면과 단

면의 미세구조변화에 대하여 나타낸 것이다. α 가 1일 때에는 Fig. 5(a)에서 보여지듯이 마면주상(faceted columnar grain)의 미세구조가 형성되었으며, α 가 3 이상에서는 Fig. 5(c),(d)에서 나타난 것과 같이 반구형의 표면형상을 가지는 과립형(granular type)의 미세구조가 나타났다. α 가 2일 경우인 Fig. 5(b)는 앞의 두 가지 미세구조의 중간으로 과립형의 미세구조에 약간의 마면주상이 혼재되어 있는 모습을 보이고 있다. XRD 결과와 비교하면 (111) 우선배향성을 나타내는 경우에는 과립형의 미세구조가 형성되었으며, (220) 배향성이 증가한 α 가 1인 경우에는 마면주상의 미세구조가 관찰되었다. Cheng,³⁾ Lin,⁴⁾ Kim²⁴⁾ 등의 연구에서도 과립형의 미세구조에서 (111) 우선배향성을 가졌으며, 마면주상의 미세구조에서 (220) 우선배향성을 가진 결과를 보고한 바 있다. 따라서 앞에서 언급한 특정한 면에서 빠른 성장이 배향성과 미

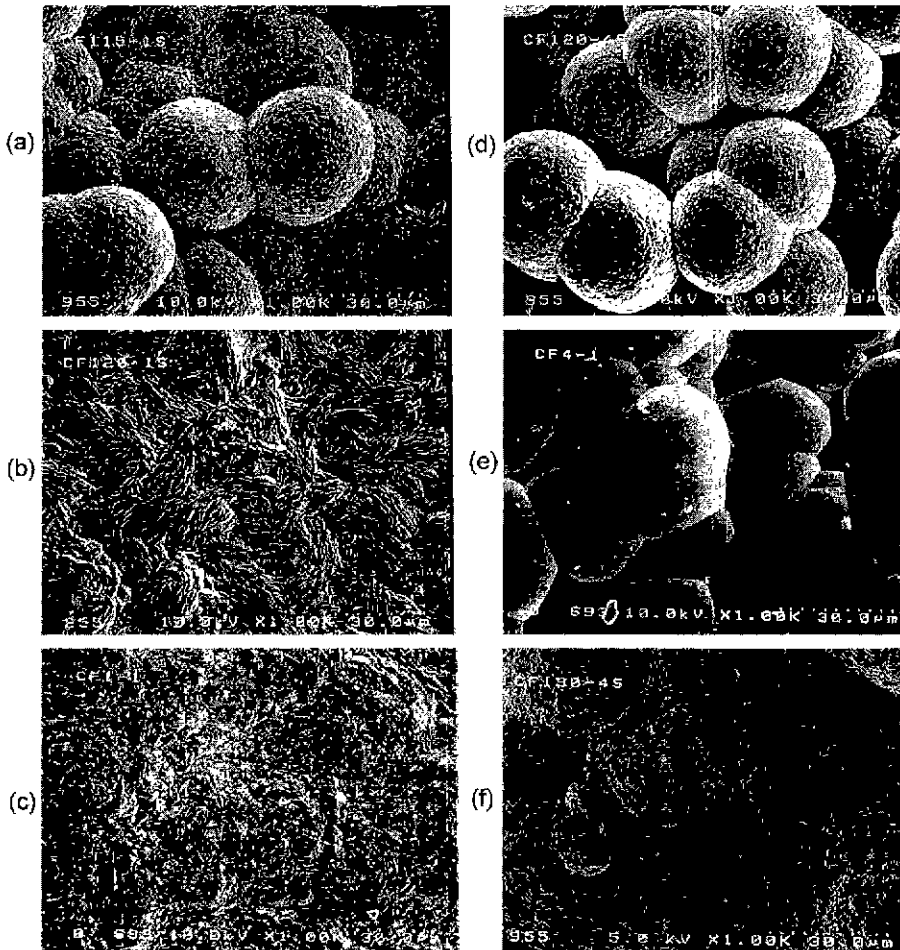


Fig. 6. Surface SEM with the variation of deposition temperature in two series of input gas ratio ((a),(b),(c) $\alpha=1$ and (d),(e),(f) $\alpha=4$) and constant total pressure ($P=10$ torr). (a)1150°C, (b),(d)1200°C, (c),(e)1250°C and (f)1300°C.

세구조에 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다.

또한 미세구조의 변화는 앞 절에서 살핀 증착기구와 관련이 있는 것으로 여겨진다. 물질전달 지배영역인 α 가 작은 부분에서는 마면주상이 나타났으며, 표면반응 지배영역인 α 가 큰 부분에서는 과립형의 미세구조를 얻었다. 이러한 증착기구와 미세구조변화의 연관성을 자세히 알아보기 위하여 증착온도에 따른 미세구조변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6은 α 가 1과 4인 각각의 경우에 대하여 표면반응 지배영역에서 물질전달 지배영역으로 바뀌는 증착온도 부근에 대한 표면의 미세구조 사진이다. α 가 1인 경우 두 영역간의 전이온도가 1150°C 부근이었는데 1200°C의 증착온도에서 마면주상의 미세구조(Fig. 6(b))를 얻었으며, α 가 4인 경우 전이온도가 1250°C 부근이었는데 1300°C의 증착온도에서 마면주상(Fig. 6(d))을 얻을 수 있었다. 따라서 두 경우의 α 값 모두에서 전이온도보다 약간 높은 증착온도에서부터 마면주상이 형성되는 것으로 여겨진다. 일반적으로 증착온도에 따른 미세구조의 변화에 대하여 표면반응 지배영역인 낮은 온도에서는 기판 표면에서 흡착된 원자들의 운동성(mobility)이 작기 때문에 균일한 핵 생성이 이루어져 과립형의 미세구조를 나타내며, 물질전달 지배영역인 높은 온도에서는 흡착된 원자들의 운동성과 표면확산 거리의 증가로 인하여 안정하게 성장할 수 있는 자리들(re-entrant

edges, steps 등)에서 결정이 성장하여 마면주상의 미세구조를 나타내는 것으로 알려져 있다.^{11,13)} 따라서 증착기구의 변화가 미세구조에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 생각된다.

3.3. 복층구조의 증착

1250°C의 증착온도에서 두 가지의 입력기체분압을 연속공정으로 증착하였을 때의 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 마면주상의 미세구조를 나타내는 α 가 1인 경우를 먼저 증착한 후 과립형의 미세구조를 나타내는 α 가 4인 조건을 증착한 경우의 표면과 단면사진이다. 표면형상은 α 가 4일 때 단층증착의 경우인 Fig. 5(d)의 표면모습과 마찬가지로 과립형의 구조를 나타내고 있지만 작은 과립형의 입자들이 모여서 큰 과립형의 입자를 형성하고 있다. 단면의 경우 아래층에는 Fig. 5(a)의 단면모습과 같이 주상이 형성되어 있으며 위층은 Fig. 5(d)의 단면모습처럼 미세한 입자들로 이루어져 있다. 이러한 표면형상은 아래에 있는 마면주상층의 영향으로 작은 과립형의 입자들을 형성된 것으로 생각이 된다. Fig. 7(a)의 경우와 반대 순서로 α 가 4인 조건을 먼저 증착한 후 α 가 1인 조건을 증착하였을 때의 미세구조를 Fig. 7(b)에 나타내었다. 표면형상은 Fig. 5(a)의 표면모습과 같이 마면주상의 구조가 형성되었지만 반구형의 표면형상을 띠

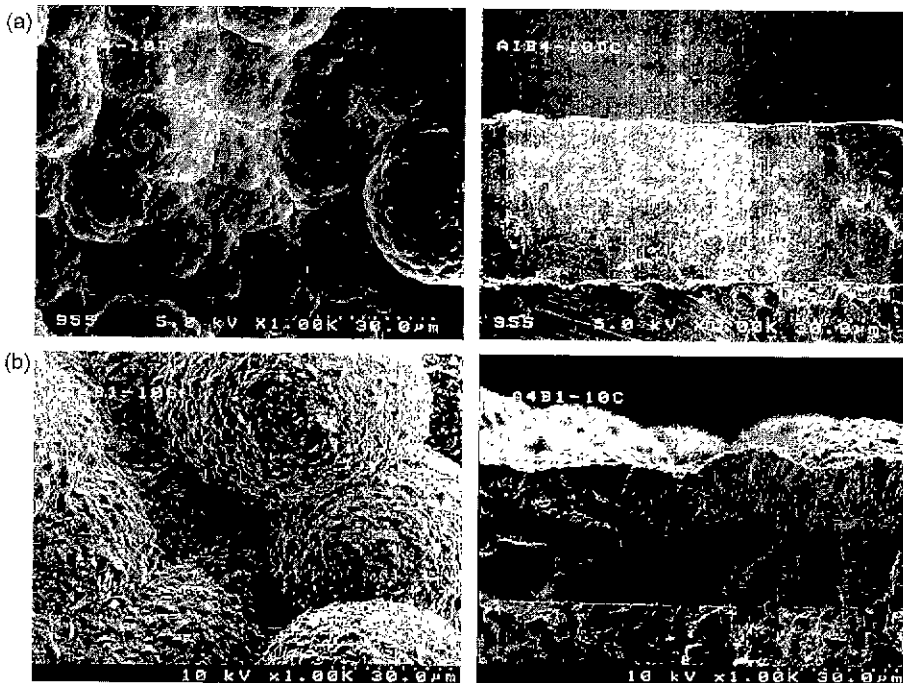


Fig. 7. Surface and cross sectional SEM of double layer deposition (a) $\alpha=1,4$ and (b) $\alpha=4,1$ in continuous process(at T=1250°C and P=10 torr).

고 있다. 표면에 반구형의 형상이 나타나는 이유는 단면 사진에서 나타나 듯이 아래층이 반구형의 표면형상을 가지기 때문에 그 위에 형성된 마면주상의 층에 반구형의 표면형상이 나타나는 것으로 여겨진다. 따라서 복층구조에서 위층의 미세구조가 단층의 같은 조건에서의 표면 미세구조와 다른 모습을 가지게 되는 것은 먼저 증착한 아래층의 표면 미세구조와 관련이 있는 것으로 사료가 된다. 복층의 미세구조에 대한 자세한 고찰은 연구가 계속되어야 할 부분으로 생각된다. 하지만 이상의 결과를 통하여 서로 다른 미세구조를 가지는 복층구조가 α 의 변화에 따라 형성될 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

화학기상증착법을 이용한 탄화규소의 미세구조 변화와 관련하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

입력기체비의 변화에 따라 원료물질의 농도가 변화하여 증착기구의 변화가 발생하며 이러한 증착기구의 변화는 경막두께의 영향으로 발생하는 것으로 생각된다. 즉 경막두께가 큰 경우 경막을 통한 물질전달이 전체 반응에 중요한 영향을 미치며, 경막두께가 작은 경우 표면에서의 화학반응이 전체 반응을 결정하는 것으로 여겨진다. 또한 증착기구의 변화에 따라 배향성과 미세구조의 변화가 관찰되었다. 1250°C의 일정한 증착온도에서, 물질전달 지배영역이 전체 반응을 지배하는 입력기체비가 1인 조건에서 (220)의 배향성이 큰 마면주상의 미세구조가 형성되었으며, 표면반응 지배영역이 전체 반응을 지배하는 입력기체비가 4인 조건에서는 (111) 우선배향성을 나타내는 과립형의 미세구조가 형성되었다. 이러한 미세구조의 변화를 나타내는 1250°C의 증착온도에서 입력기체비를 1과 4인 경우에 대하여 연속공정으로 증착하여 과립형의 미세구조와 마면주상의 미세구조를 가지는 복층구조가 형성됨을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 공업기반기술개발사업과제 중 수행된 연구의 일부로 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCES

1. J. A. Tomonovich, "LPCVD Components Trend toward SiC," *Solid State Technology*, **40**(6), 135-141 (1997).
2. I. N. Frantsevich, "Theoretical and Practical Aspects of Silicon Carbide"; pp. 1-6 in *Silicon Carbide*. Edited by I. N. Frantsevich. Consultants Bureau, New York, 1970.
3. 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).
4. F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dornac and F. Sevely, "Physicochemical Properties of SiC-based Ceramics Deposited by Low Pressure Chemical Vapor Deposition from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$," *Thin Solid Films*, **254**, 75-82 (1995).
5. 서기식, 박상환, 하조용, 정윤중, "RBSC/Graphite 복합 재료의 기계적 특성에 관한 연구," *요업학회지*, **35**(6), 626-634 (1998).
6. 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), 2674-2680 (1980).
7. S. Nishino, J. A. Powell and H. A. Will, "Production of Large-area Single-crystal Wafers of Cubic SiC for Semiconductor Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **42**(5), 460-461 (1984).
8. H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. pp. 42-45. Noyes Publications, Park Ridge, 1992.
9. J. Chin, P. K. Gantzel and R. G. Hudson, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *Thin Solid Films*, **40**, 57-72 (1977).
10. 이영진, 왕채현, 최두진, 박지연, 홍계원, " H_2 , N_2 희석 기체에 따른 화학증착 탄화규소의 성장거동," *요업학회지*, **35**(7), 764-774 (1998).
11. M. G. So and J. S. Chun, "Growth and Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide from Methyltrichlorosilane and Hydrogen in the Temperature Range of 1100 to 1400°C," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**(1), 5-8 (1988).
12. D. J. Kim and D. J. Choi, "Microhardness and Surface Roughness of Silicon Carbide by Chemical Vapour Deposition," *J. Mat. Sci. Lett.*, **16**, 286-289 (1997).
13. M. W. Russell, J. A. Freltas Jr., W. J. Moore and J. E. Butler, "Morphological Evolution, Raman and Photoluminescence Spectra in Optically Transparent Cubic Silicon Carbide," *Advanced Materials for Optics and Electronics*, **7**, 195-206 (1997).
14. T. T. Lin and M. H. Hon, "The Growth Characteristics of Chemical Vapour-Deposited β -SiC on a Graphite Substrate by the $\text{SiCl}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ System," *J. Mater. Sci.*, **30**, 2675-2681 (1995).
15. T. E. Hale, *Ceramic Films and Coatings*, pp. 33, Edited by J. B. Wachtman and R. A. Haber, Noyes Publications, Park Ridge, 1992.
16. C. Barret and T. B. Massalski, *Structure of Metals*, pp. 204, Pergamon Press, (1980).
17. B. J. Choi and D. R. Kim, "Growth of Silicon Carbide by Chemical Vapor Deposition," *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 860-862 (1991).

18. B. J. Choi, D. W. Park and D. R. Kim, "Chemical Vapour Deposition of Silicon Carbide by Pyrolysis of Methylchlorosilanes," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 33-36 (1997).
19. J. O. Carlsson, "Processes in Interfacial Zones during Chemical Vapour Deposition : Aspects of Kinetics, Mechanisms, Adhesion and Substrate Atom Transport," *Thin Solid Films*, **130**, 261-282 (1985).
20. F. Loumagne, F. Langlais and R. Naslain. "Experimental Kinetic Study of the Chemical Vapour Deposition of SiC-based Ceramics from $\text{CH}_3\text{SiH}_3/\text{H}_2$ Gas Precursor," *J. Cryst. Growth*, **155**, 198-204 (1995).
21. R. F. Bunshah, Deposition Technologies for Films and Coatings : Developments and Applications. Second Edition, pp. 402-410, Noyes Publications, Park Ridge, 1994.
22. 최두진, 김현수, "희석기체가 화학증착 탄화규소의 성장 거동에 미치는 영향," *요업학회지*, **34**(2), 131-138 (1997).
23. D. L. Smith, Thin-Film Deposition : Principles and Practice, International Edition, pp. 156-159. McGraw-Hill, Inc., Singapore, 1995
24. H. S. Kim and D. J. Choi, "Effect of Diluent Gases on Growth Behavior and Characteristics of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(2), 331-337 (1999).