

저압 화학증착법에 의한 대면적 SiC 후막의 증착

김원주[†] · 박지연 · 김정일 · 흥계원 · 하조웅*

한국원자력연구소 기능성재료분야

*이노세라(주)

(2001년 4월 7일 접수; 2001년 5월 4일 승인)

Deposition of Large Area SiC Thick Films by Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) Method

Weon-Ju Kim[†], Ji Yeon Park, Joung Il Kim, Gye Won Hong and Jowoong Ha*

Functional Materials, KAERI, Taejeon 305-353, Korea

*InoCera Inc., 814-1, Duksung, Idong, Yongin, Kyoungki 449-830, Korea

(Received April 7, 2001; Accepted May 4, 2001)

초 록

일반 산업 및 원자력 관련 산업용 구조소재의 표면특성 향상을 위해 저압 화학기상 증착법에 의해 15~25 cm 직경의 흑연 기판 위에 고순도의 치밀한 SiC 증착층을 제조하였다. 미세구조와 두께가 균일한 증착층을 얻기 위하여 증착온도의 균일성, 반응가스 고갈효과, 가스 흐름 형태 등의 영향을 고려하였다. 이중에서 반응 용기내의 가스 흐름 형태가 증착층의 균일도에 가장 큰 영향을 주는 것으로 판단되었으며 가스 주입구의 위치와 크기를 조정함으로써 25 cm의 직경을 갖는 흑연 기판에 두께 편차가 $\pm 12\%$ 이내인 SiC 증착막을 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

SiC layer has been deposited on graphite substrates with a diameter of 15~25 cm using a low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) method. Effects of the uniformity of deposition temperature, depletion of reactant gas, and gas flow pattern on the microstructure and thickness uniformity of the SiC layer have been considered. Control of gas flow pattern has been shown to be of vital importance to obtain a uniform SiC layer in large area deposition. SiC deposited layer with a thickness variation of $\pm 12\%$ within a diameter of 25 cm could be obtained by controlling the position and size of reactant gas inlet.

Key words : Chemical vapor deposition, SiC, Graphite

1. 서 론

탄화규소는 고온에서의 높은 경도 및 강도와 높은 내산화성 및 내산화성, 또한 높은 열전도성 및 낮은 열팽창계수를 갖고 있다. 이와 같이 뛰어난 기계적, 화학적, 열적 특성으로 인해 관련된 응용분야는 광범위하다.¹⁾ 특히 화학증착법에 의한 SiC는 낮은 온도에서 치밀한 막을 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있기 때문에 고온용 혹은 내식성 소재의 표면 보호층으로 적용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.²⁻⁸⁾ 일례로 반응소결 SiC(RBSC) 또는 흑연 소재에 화학기상 증착법으로 SiC를 코팅한 제품은 반도체 공정용 장비의 다양한 부품에 적용되고 있으며 mechanical seal이나 각종 nozzle, IR window 등에도 활용되고 있다.^{9,10)} 또한 원자력 분야에 있어서도 SiC 소재는 내방사선성, 내산화성, 내마모

성 향상 등이 요구되는 부분에 주로 고려되고 있다. 특히 원자로 냉각계 펌프의 mechanical seal 이나 축수소재의 후보재로 많은 연구가 진행되고 있으며, 이와 유사한 C/SiC 복합소재는 제어봉 구동부의 seal 소재의 후보재일 뿐만 아니라 핵융합로의 대면재, 중소형 동력로의 냉각계 펌프 베어링 end seal 소재, 고온 가스냉각로의 핵연료 피복재로 개발되고 있다.^{11,12)} 이와 같은 일반 산업 및 원자력 산업용 구조소재들은 보통 대형 부품들이 요구되므로 이들의 코팅을 위해서는 궁극적으로 대면적 화학증착 공정이 확립되어야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 직경 15~25 cm의 대면적 흑연 기판 위에 화학기상 증착법으로 SiC를 균일하게 코팅하기 위한 연구를 수행하였다. 증착온도의 균일성, 반응가스 고갈효과(reactant depletion effect), 가스 흐름 형태(gas flow pattern) 등의 영향을 고려하였고 증착막의 두께 균일성에 가장 큰 영향을 주는 인자를 고찰하였다.

[†]Corresponding author : weonjkim@kaeri.re.kr

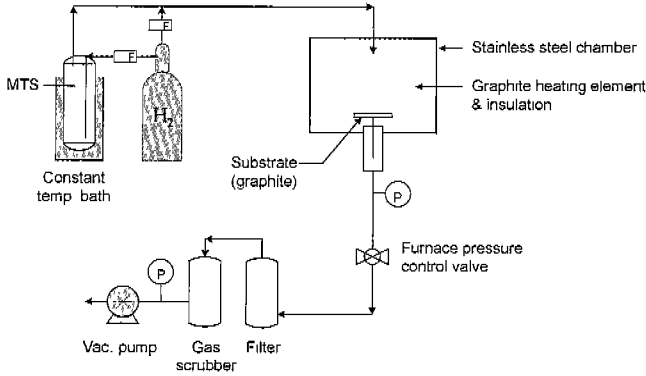


Fig. 1. Schematic diagram of CVD equipment.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 기판은 직경이 15~25 cm이고 두께가 3 mm인 흑연 기판으로 열팽창 계수로 인한 증착막의 균열을 막기 위해 열팽창 계수가 SiC와 유사한 등방성 흑연 (G347, Tokai Carbon Co., Japan)을 사용하였다. 흑연 기판은 SiC 연마지를 사용하여 #1200까지 연마하고 에탄올 및 아세톤으로 세척하여 준비하였다. 증착은 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 수직형 흑연로에서 행하였다. SiC의 원료물질은 온도에 따른 증기압이 잘 알려져 있고 Si와 C의 함량비가 1:1로 되어 있어서 증착층의 조성이 화학양론적으로 되기 쉬운 MTS(methyltrichlorosilane, CH₃SiCl₃, 99%, Aldrich, USA)를 사용하였으며 운송 및 회석 가스로는 H₂(> 99.999%)를 사용하였다. MTS 용기는 0°C로 유지된 항온조에 담겨 운송가스의 유량을 조절하여 MTS의 주입량을 조절하였다. H₂와 MTS의 회석비는 5로 고정하였고 증착온도는 1200~1350°C, 증착시간은 1~4 h, 증착압력은 20~50 torr로 하였다. 증착압력은 반응로 후단에 부착된 진공계(Baratron, MKS, USA)를 사용하여 감지하고 반응로와 진공펌프 사이에 있는 bellows valve를 사용하여 진공펌프로 흡입되는 기체의 양을 조절하여 압력을 결정하였다. 증착 후 발생하는 생성기체는 진공펌프 전·후단에 설치된 gas trap을 사용하여 중화시켜 배출하였다.

증착층의 표면형상, 단면 미세구조 및 두께 관찰은 주사전자현미경(JSM-5200, Jeol, Japan)을 이용하였다. 증착층의 두께 균일도를 조사하기 위해 흑연 기판 위에 증착된 지름 15~25 cm의 대면적 시편을 지름 방향으로 절단한 후 중심부에서 2.5 cm 간격으로 단면을 절단하여 주사전자현미경으로 증착층의 두께를 관찰하였다. SiC 증착층의 결정상 및 우선성장 방향은 X선 회절 분석을 통해 조사하였다. 또한 증착층에서 SiC의 화학양론비는 Auger electron spectroscopy(AES, 300R, VG MicroLab)를 사용하여 확인하였다.

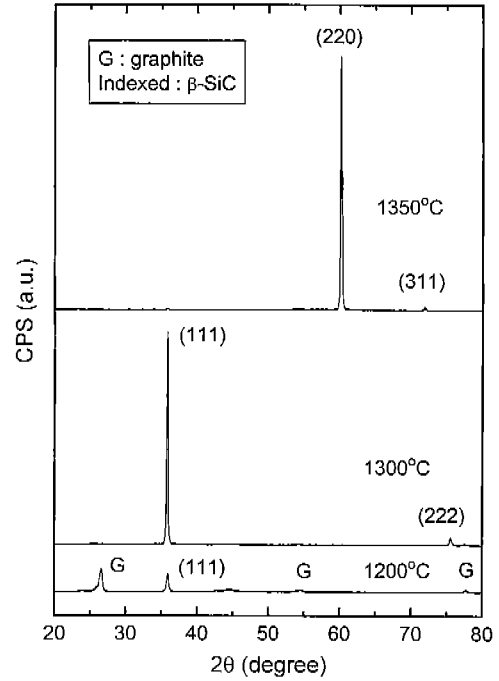


Fig. 2. XRD results of SiC layers deposited at 1200-1350°C for 1 h.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 직경 15 cm의 흑연기판 위에 1200~1350°C의 온도에서 증착한 SiC 증착층의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 1200°C에서 증착한 경우 증착층의 두께가 얇아 기판의 흑연피크가 함께 나타나고 있지만 1300°C에서의 SiC 증착층은 β-SiC 만 관찰되며 (111) 면으로 집합조직이 발달해 있음을 알 수 있다. 1350°C에서 증착한 경우는 1200°C 또는 1300°C와는 달리 (220)면이 편향되어 나타난다. 증착온도가 비교적 저온이고 과포화도가 낮은 경우 표면에너지가 가장 낮은 최밀 충전면이 잘 형성되지만 증착온도가 증가함으로써 과포화도가 증가하면 표면에너지가 큰 면의 집합조직이 형성되기 쉬운 것으로 알려져 있는데¹³⁾ Fig. 2의 온도에 따른 집합조직의 변화는 이러한 현상을 반영하는 것으로 볼 수 있다. Fig. 3은 SiC 증착층에 대한 AES 분석 결과를 나타낸 것으로 표면부의 native oxide 층을 제외하고는 Si와 C의 비가 1:1로서 free Si 또는 free carbon이 존재하지 않는 순수한 SiC로 이루어져 있음을 알 수 있다. Fig. 2와 3의 X선 회절 분석 결과 및 AES 분석 결과는 기판의 중심부와 가장자리에서 모두 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 4는 증착온도를 1200°C에서 1350°C까지 변화시키면서 1시간 동안 증착을 행한 후 증착속도를 관찰한 것이다. 증착속도는 15 cm 기판에서 지름을 따라 2.5 cm 간격으로 절단한 7개의 시편의 단면으로부터 증착층의 두께를 측정하여 평균값을 계산한 것이다. 1200~1300°C 구간에서는 온도

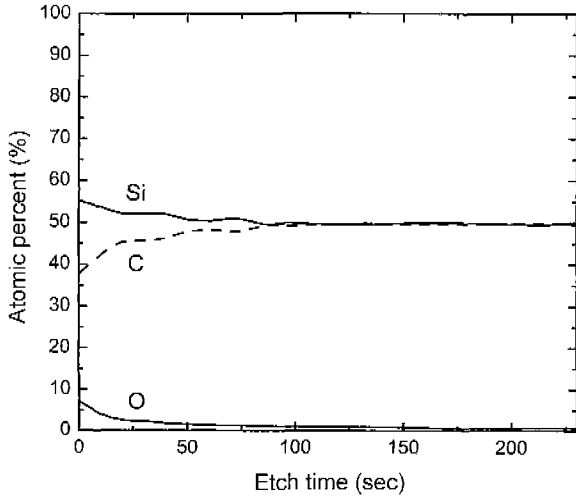


Fig. 3. AES result of SiC layer deposited at 1300°C for 1 h.

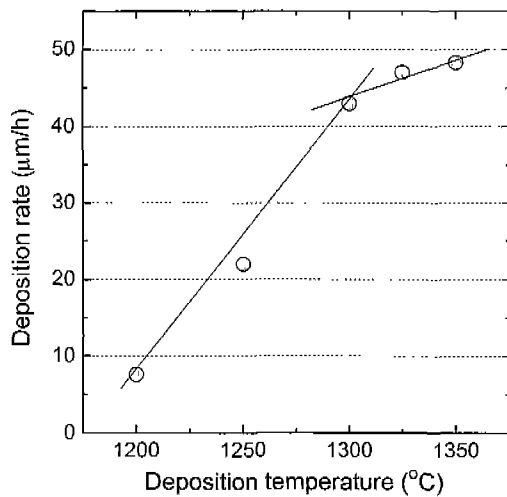


Fig. 4. Deposition rate as a function of deposition temperature.

증가에 따라 증착속도가 급격히 증가하는 모습을 보이지만 1300°C 이상에서는 온도에 따른 증착속도의 변화가 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 화학증착에 있어서 증착기구는 세가지로 대별할 수 있다.¹⁴⁾ 우선 상대적으로 저온인 영역에서는 기판에 흡착된 화학종의 핵생성 및 확산 등 표면반응에 의해 지배되는 kinetic limited 부분으로 표면반응의 속도는 온도에 따라 지수함수적으로 증가하기 때문에 증착속도는 온도에 크게 의존한다. 한편 이보다 고온인 영역에서는 열에너지의 공급이 충분하기 때문에 표면반응은 충분히 빠른 속도로 진행될 수 있어 기판으로의 반응가스의 이동이 전체 반응을 지배하는 mass transport 영역이 된다. 이 부분에서는 증착속도가 빠르고 온도에 비교적 덜 민감한 반면 유체의 흐름이 중요해진다.¹⁴⁾ 대면적의 두꺼운 증착막의 제조는 이 영역에서 반응을 진행시키는 것이 유리하다. 또한 아주 고온인 경우 에칭이 일어나거나 가스

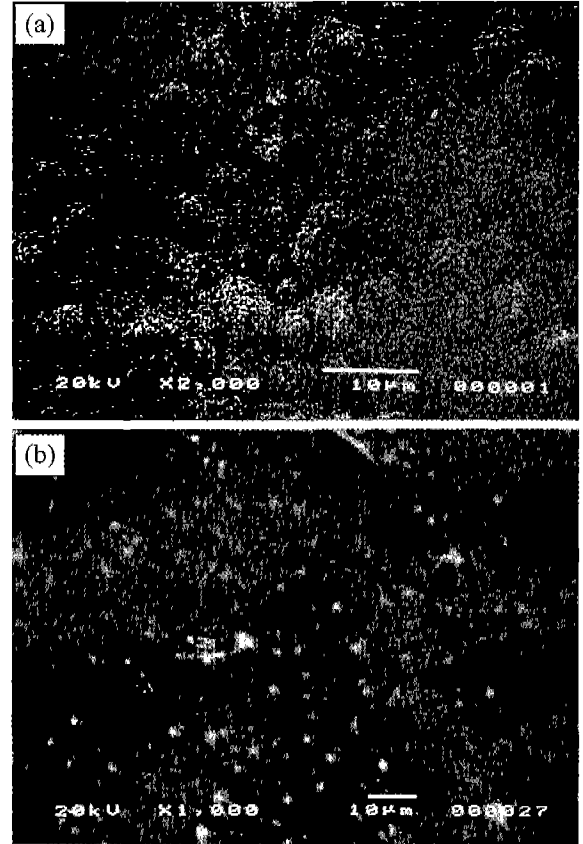


Fig. 5. Surface microstructures of SiC layers deposited at (a) 1200°C and (b) 1350°C for 1 h.

증에서 핵생성이 일어나 증착속도가 감소되는 thermodynamics limited 영역이 존재한다. 따라서 본 연구의 경우 증착온도가 1300°C 보다 낮은 경우는 표면반응에 의해, 1300°C 이상인 경우에는 물질 전달에 의해 증착 반응이 지배된다고 생각할 수 있으며 대면적의 두꺼운 증착막을 제조하기 위해서는 1300°C 이상에서 증착을 행하는 것이 바람직하다고 여겨진다. Fig. 5는 1200°C와 1350°C에서 증착한 SiC의 표면에 대한 주사전자현미경 사진이다. 1200°C에서는 직경 7~8µm의 덩어리로 구성된 round-top 구조를 보이고 있으며 1350°C에서는 faceted 구조를 나타내고 있다. 이는 Fig. 4의 속도론적인 고찰에서 언급하였던 증착기구의 변화와 잘 일치하는 결과로서 1200°C에서는 표면반응 속도가 느리기 때문에 형성된 핵의 성장이 빠르게 일어나지 못해 미세한 입자로 구성된 덩어리 형상의 표면구조를 보이게 되며 1350°C에서는 표면확산이 원활하기 때문에 물질전달이 주요한 지배 인자로 작용하여 입자의 성장이 빠르게 일어날 수 있으며 각진 형상의 입자모양을 갖게 된다.¹⁵⁾

Fig. 6은 15 cm의 흑연 기판에 1350°C에서 1시간동안 SiC를 증착한 후 위치에 따른 증착층의 두께와 입자크기를 나타낸 것이다. 이 경우 가스 주입구는 기판의 중심부에 위치하도록 하였다. 그림에서 증착두께는 기판의 중심부에서

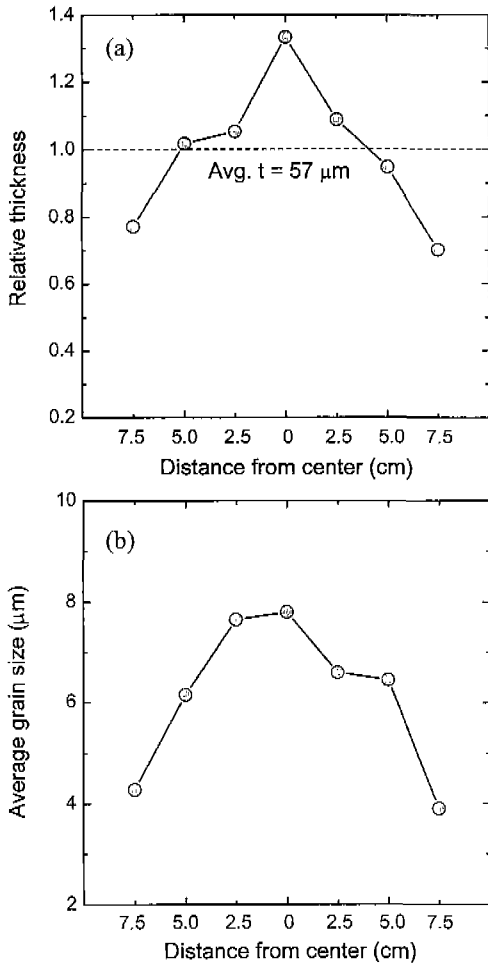


Fig. 6. Thickness (a) and grain size (b) distribution of SiC layer deposited on 15 cm graphite at 1350°C for 1 h. The position of gas inlet was on-axis of the center of the substrate.

가장자리로 갈수록 감소되며 중심부의 미세구조는 잘 발달된 facet 구조를 갖는 반면 가장자리 쪽에서는 같은 facet 구조를 갖지만 입자크기가 상대적으로 작아지는 경향을 나타내었다. 시편의 위치에 따라 미세구조 및 증착층의 두께가 차이가 나는 원인으로 증착온도의 불균일성, 반응가스 고갈효과, 가스의 흐름 형태 등에 의한 영향들을 고려해 볼 수 있다. 증착온도는 온도측정 ring(PTCR-STH, Degussa Electronic Materials, Netherlands)을 이용하여 측정된 결과 직경 35 cm 내에서 중심부와 가장자리의 온도차이가 ±2°C 정도로 매우 균일한 분포를 보였다. 1300°C 또는 1350°C에서 증착하는 경우 Fig. 4에 보였던 것처럼 증착반응이 물질 전달 기구에 의해 지배되는 구간으로 증착속도의 온도 의존성이 작으며 실제 증착온도의 편차도 크지 않기 때문에 증착층의 두께 차이가 증착온도의 차이에 기인하는 것으로는 생각되지 않는다. 반응가스 고갈효과를 고려할 경우 시편의 중심부에서 가장자리로 갈수록 증착속도는 감소되지만 기판

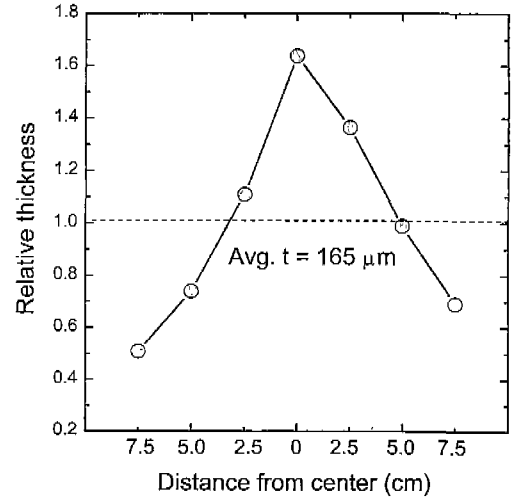


Fig. 7. Thickness distribution of SiC layer deposited on 15 cm graphite at 1350°C for 1 h. The position of gas inlet was off-axis of the center of the substrate.

의 가장자리로 갈수록 반응가스의 농도가 줄어 핵생성 속도가 줄어들기 때문에 입자크기는 증가되어야 한다.^{16,17)} 그러나 실제 시편에서는 가장자리 쪽이 입자크기가 작기 때문에 반응가스 고갈효과는 주요하게 작용하지 않는 것으로 여겨진다. 따라서 가스 주입구의 위치를 기판의 중심부로부터 가장자리 쪽으로 변화시켜 가스의 흐름 형태를 조절함으로써 증착막의 균일성에 미치는 영향을 고찰하였다.

Fig. 7은 가스 주입구를 기판의 중심부에서 약 5 cm 떨어진 부분에 위치시키고 증착을 행했을 때의 증착두께 분포를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 중심부와 가장자리의 증착두께 차이가 Fig. 6의 경우에 비해 아주 크게 나타나고 있다. 이러한 증착두께의 불균일성은 가스 주입구의 위치가 기판의 중심부에서 멀어질수록 크게 나타나는 경향을 보였다. Fig. 8은 Fig. 7에 나타낸 시편의 중심부와 가장자리 부분의 표면 및 단면의 미세구조를 나타낸 것인데 중심부(a), (b)는 미세한 SiC 입자들로 구성된 200~300 μm 크기의 응집체로 이루어져 있으며 증착이 기판의 표면에서부터 이루어지지 않고 기상 중에서 구형의 응집체가 형성되어 기판 위에 떨어진 양상을 보이고 있다. 또한 증착층에 약간의 기공도 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 반면 기판의 가장자리 부분((c), (d))은 SiC 증착층이 기판 표면에서부터 columnar growth를 하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 9(a)와 같은 가스 흐름 형태에 기인하는 것으로 여겨지는데 흑연 기판 부분에 비해 가스 주입구 부분의 온도가 낮기 때문에 기판의 표면에서 위쪽으로 온도차이에 의한 자연 대류가 발생하고 가장자리 부분의 가스의 forced flow에 의해 그림과 같이 가스가 와류를 형성하게 된다.¹⁸⁾ 이러한 와류의 형성은 반응 가스의 체공 시간을 길게 함으로써 증착반응에 참여하는 화학종이 기판에 도달하

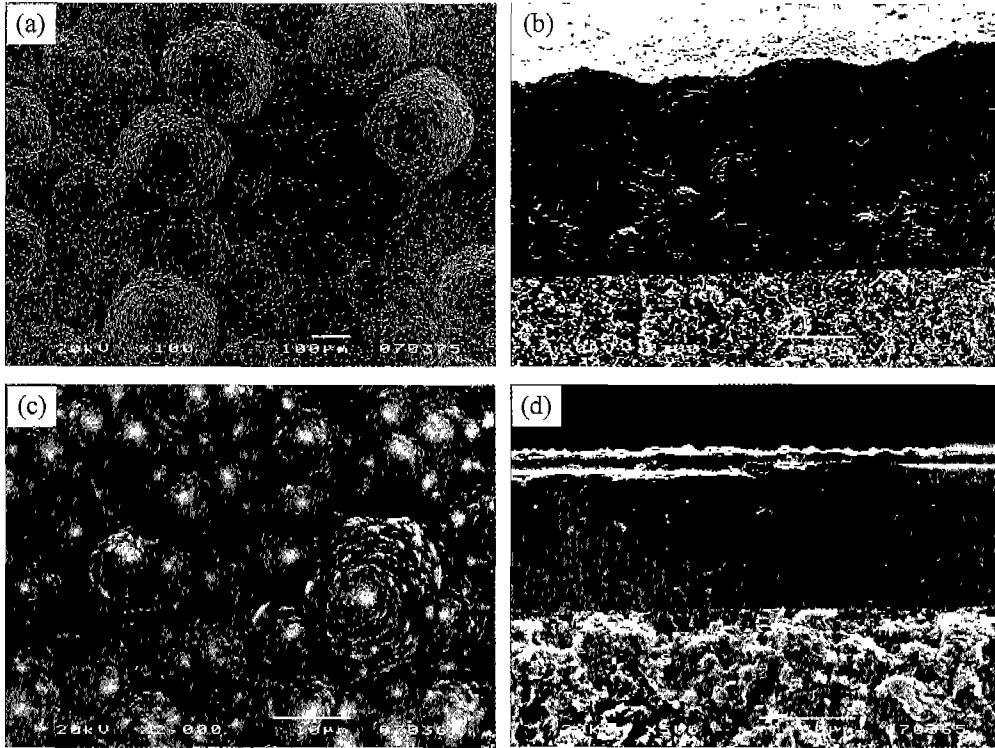


Fig. 8. Surface ((a),(c)) and cross-sectional ((b),(d)) microstructures of the center ((a),(b)) and the edge ((c),(d)) regions of SiC layer deposited on 15 cm graphite at 1350°C for 1 h. The position of gas inlet was off-axis of the substrate.

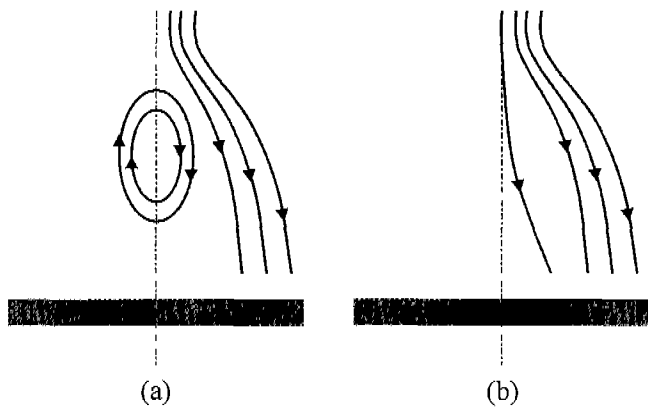


Fig. 9. Expected gas flow patterns when (a) the position of gas inlet is off-axis of the center of the substrate and (b) the gas flows concurrently to the center and the rim regions of the substrate.

기 전에 균일 핵생성 및 성장을 일으키게 한다. 이와 같은 기상 증에서의 균일 핵생성으로 인해 Fig. 7 및 8과 같은 증착 속도의 불균일성이 유발된 것으로 판단된다. Fig. 10은 위와 같은 와류의 형성이 발생하지 않도록 가스 주입구를 고안하여 15 cm(Fig. 10(a)) 및 25 cm(Fig. 10(b))의 직경을 갖는 흑연 기판에서 증착을 행한 결과이다. 15 cm 기판은 1300°C에서 1시간, 25 cm 기판은 4시간 증착을 행한 것이

다. 이 경우에는 Fig. 9(b)에 나타난 것처럼 와류의 발생이 없이 기판의 중심부와 가장자리에 가스의 균일한 flow가 형성될 것으로 예상된다. 그 결과 Fig. 10에서처럼 증착속도는 상대적으로 감소하였지만 두께의 차이가 거의 없는 균일한 증착층을 얻을 수 있었다. 15 cm 기판의 경우 두께 편차는 평균 두께를 기준으로 약 ±6%, 25 cm 기판에서는 ±12%였다. Fig. 11은 직경 25 cm의 시편에서 최대 및 최소 두께를 갖는 부분에 대한 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 기상 증에서의 균일 핵생성에 의한 응집체의 존재는 확인되지 않으며 기판의 중심부와 가장자리에서 모두 기판 표면으로부터 columnar growth에 의해 증착층이 성장하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

저압 화학기상 증착법을 이용하여 15~25 cm의 직경을 갖는 대면적 흑연 기판 위에 SiC 후막을 증착하였다. 증착된 SiC 막은 free Si이나 C를 포함하지 않는 고순도의 치밀한 구조를 나타내었다. 대면적의 SiC 막을 증착함에 있어서 증착속도의 균일성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 반응가스의 흐름 형태인 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 가스 주입구의 위치 및 크기를 변화시켜 가스 흐름 형태를 조절함으로써 25 cm의 기판에서 SiC 증착막의 두께 균일도가

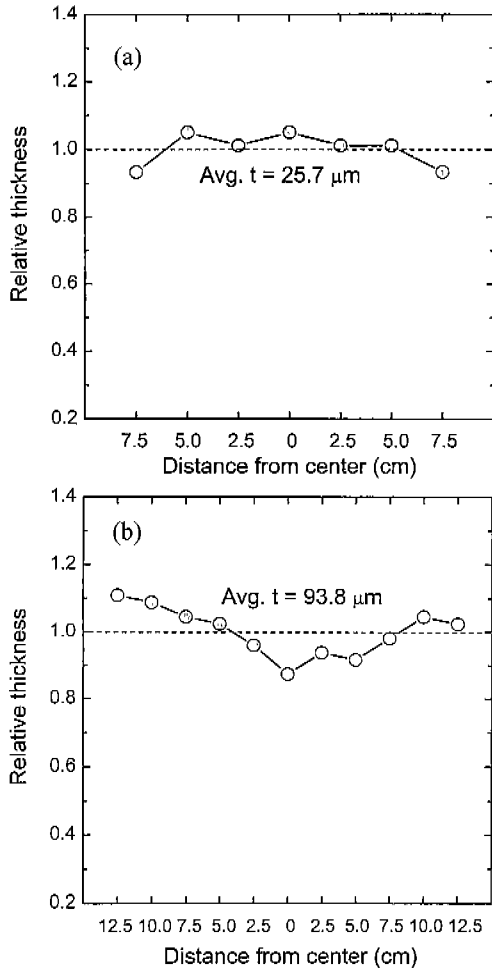


Fig. 10. Thickness distributions of SiC layers deposited on (a) 15 cm and (b) 25 cm graphite at 1300°C. The deposition times were 1 and 4 h for 15 and 25 cm substrates, respectively. The gas inlet was designed to avoid recirculating flow pattern.

±12% 이내인 대면적 화학증착 공정을 개발하였다. 이 공정은 반도체 공정 장비의 각종 부품의 제조나 원자력 산업의 구조소재 개발에 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발사업 및 중소기업 애로기술 지원사업의 재정지원으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. G. L. Harris, Properties of Silicon Carbide, EMIS Datareviews Series No. 13, INSPEC, London, 1995.
2. P. E. Grayson and N. J. Archer, "The Application of SiC

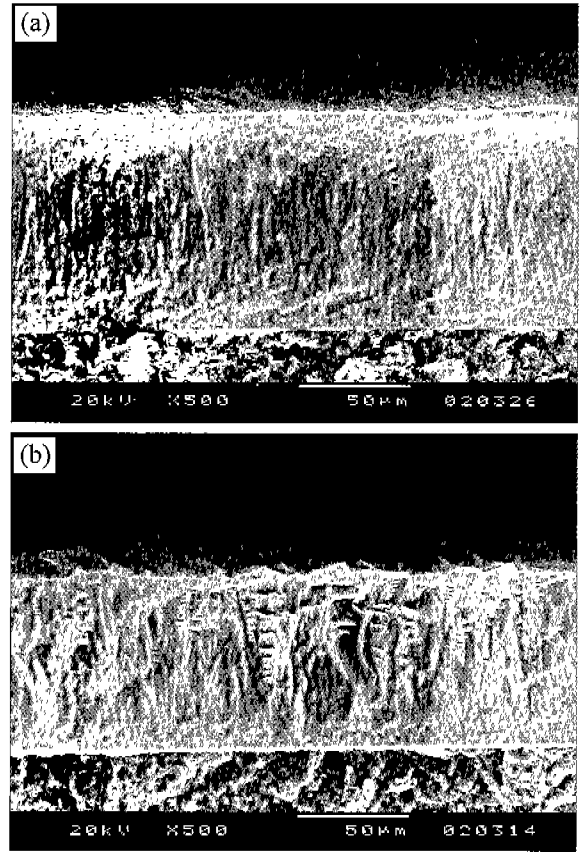


Fig. 11. Cross-sectional microstructures of (a) the edge and (b) the center regions of the SiC layer deposited on 25 cm graphite at 1300°C for 4 h.

- Coatings by CVD to Large C-C Composite Parts for Enhanced Oxidation Resistance," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14**(9/10), 832-839 (1993).
3. J. Schlichting, "Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *Powd. Metall. Intern.*, **12**(3), 141-147 (1980).
4. D-J. Kim and D-J. Choi, "High-temperature Corrosion Resistance of Chemically Vapor Deposited Silicon Carbide against Hydrogen Chloride and Hydrogen Gaseous Environments," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(2), 503-506 (1996).
5. K. S. Lee, J. Y. Park, W-J. Kim, M. Y. Lee, C. H. Jung and G. W. Hong, "Effect of Soft Substrate on the Indentation Damage in Silicon Carbide Deposited on Graphite," *J. Mater. Sci.*, **35**, 2769-2777 (2000).
6. 김동주, 최두진, 김영욱, 박상환, "화학증착 탄화규소에 의한 흑연의 표면기질 연구 -수평형 화학증착반응관에서 탄화규소 성장특성," *요업학회지*, **32**(4), 419-428 (1995).
7. 왕채현, 최두진, 박지연, 홍계원, 이영진, "H₂, N₂ 회석기체에 따른 화학증착 탄화규소의 성장거동," *요업학회지*, **35**(7), 764-774 (1998).
8. 오정환, 왕채현, 최두진, 송휴섭, "입력기체비를 이용한 미세구조 변화로부터 화학증착 탄화규소의 복층구조 제작," *요업학회지*, **36**(9), 937-945 (1999).
9. J. A. Tomanovich, "LPCVD Components Trend toward SiC," *Solid State Tech.*, **40**(6), 135-141 (1997).

10. B. Haigis and M. Pickering, "CVD: Scaled Up for Commercial Production of Bulk SiC," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**(3), 74-78 (1993).
11. A. Okazaki, S. Morimoto, N. Murakami, T. Ohtani and S. Ono, "Development of New Materials for Light Water Reactor Power Plants," *Jpn. J. Nucl. Soc.*, **42**(3), 146-177 (2000).
12. R. H. Jones, D. Steiner, H. L. Heinisch, G. A. Newsome and H. M. Kerch, "Radiation Resistant Ceramic Matrix Composites," *J. Nucl. Mater.*, **245**, 87-107 (1997).
13. D. N. Lee, "A Model for Development of Orientation of Vapour Deposits," *J. Mater. Sci.*, **24**, 4375-4378 (1989).
14. J. S. Goela and R. L. Taylor, "Monolithic Material Fabrication by Chemical Vapour Deposition," *J. Mater. Sci.*, **23**, 4331-4339 (1988).
15. D. P. Stinton, T. M. Besmann and R. A. Lowden, "Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 350-355 (1988).
16. 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).
17. H-S. Kim and D-J. Choi, "The Reactant Depletion Effect on Chemically Vapor Deposited SiC Films with Pressure and Gas Ambient," *Thin Solid Films*, **312**, 195-201 (1998).
18. D. L. Smith, *Thin-Film Deposition*, McGraw-Hill, New York, 1995.