Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 12, No. 2 (2002) 101-109

Thermodynamic analysis of the deposition process of SiC/C functionally gradient materials by CVD technique

Jun Ho Lee, Hee Sub Shin, Yoo Taek Kim*, Chin Ho Park†

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea
**Division of Advanced Industrial Engineering, Gyonggi University, Suwon 442-760, Korea*

(Received December 24, 2001)

Abstract A complex chemical equilibrium analysis was performed to study the hot-wall CVD process of the SiC/C functionally gradient materials (FGM). Thermochemical calculations of the Si-C-H-Cl system were carried out, and the effects of process variables(deposition temperature, reactor pressure, C/[Si + C] and H/[Si + C] ratios in the source gas) on the composition of deposited layers and the deposition yield were investigated. The CVD phase diagrams of the SiC/C FGM deposition were obtained, and the optimum process windows were estimated from the results.

Key words Chemical equilibrium analysis, Chemical Vapor Deposition (CVD), Silicon Carbide (SiC), Functionally Gradient Materials (FGM), Phase diagram

CVD법을 이용한 SiC/C 경사기능재료 증착공정의 열역학적 해석

이준호, 신희섭, 김유택*, 박진호†

영남대학교 응용화학공학부, 경산, 712-749
*경기대학교 첨단산업공학부, 수원, 442-760

(2001년 12월 24일 접수)

요 약 Hot-wall CVD법으로 SiC/C 경사기능재료를 증착시키는 공정을 열역학적으로 해석하였다. Si-C-H-Cl계에 대한 열역학적 계산을 통해 공정변수(증착온도, 반응기 압력, 원료 기체의 C/[Si + C]비와 H/[Si + C]비)가 증착층의 조성과 증착 수율에 미치는 영향을 조사하였고, 이를 통해 SiC/C 경사기능재료 증착에 있어서의 CVD 상평형도와 최적 공정 조건의 범위를 예측할 수 있었다.

1. 서 론

SiC는 우수한 내열 특성, 고온 강도, 높은 경도, 내산화성 등의 특징을 가지고 있어 내화재, 발열체, 보호관 등의 내열, 고강도 구조재료로 널리 사용되고 있다. 또한 독특한 전기광학적 특성과 내방사선 특성으로 인해 고출력, 고주파 영역의 전자소자나 청색 LED 소자의 재료로도 각광을 받고 있다[1]. 한편 graphite는 고온에서 우수한 비강도 특성 및 높은 파괴 인성을 가지면서 열충격 저항도 뛰어나 고온용 구조재료로 적합하나 고온에서의 산화반응 때문에 사용에 제약을 받아 왔다[2, 3]. 따라서 C/C 복합체나 graphite 표면에 내산화성이 강한 SiC를 단상 코팅함으로써 두 물질의 우수한 특성을 극대화하고자 하는 연구가 꾸준히 진행되어 왔다[4-6]. 그러나 SiC를 단상 코팅할 경우 C와 SiC 사이의 열팽창계수 및 격자상수 차이에 의해 냉각시 계면에서 균열이 발생하는 문제점이 있고 계면에서의 균열은 탄소 재료의 내산화성을 급격히 저하시킨다. 이러한 계면에서의 균열 발생 문제를 방지하는데 있어 SiC와 C 사이에 점차적으로 SiC/C의 비율을 변화시킨 경사기능층을 삽입하는 방법이 효과적인데[7, 8], 그 이유는 C와 SiC 계면에 형성된 SiC/C 경사기능층이 두 재료의 열팽창계수 차이에 의한 인장 응력을 효과적으로 완화할 수 있기 때문이다[9].

SiC/C 경사기능층을 형성하는 방법 중 CVD법은 우수한 막 특성과 함께 조성 조절의 용이성 등이 뛰어나 상업적으로 이용 가능한 기술이다. 그러나 우수한 특성을 갖는 경사기능재료를 CVD법으로 제조하기 위해서는 적절한 CVD 전구체의 선택과 더불어 여러 공정 변수들로 구성되는 증착조건의 미세하고 정확한 조절이 필요하다. 특히 증착된 경사기능층의 조성과 밀도가 경사기능층의 물성을 결정하므로 각 공정변수가 증착층의 조성과 수율에 미치는 영향을 잘 이해하여야 한다. 이와 관련하여

†Corresponding author
Tel: +82-53-810-2522
Fax: +82-53-814-8790
E-mail: chpark@yu.ac.kr

Table 1
Chemical species considered for the equilibrium analysis of the Si-C-H-Cl system with selected thermochemical values

Species	ΔH_f° (298 K) (kcal/mol)	Ref	S° (298 K) (cal/mol-K)	Ref	C_p° (cal/mol-K) a	b	c	d	Form	Ref.
Cl(g)	28.992	14	39.454	14	5.779	–0.4083	–0.3869	----	1	14
Cl_2(g)	0	-	53.29	14	8.8	0.208	–0.67	----	1	16
H(g)	52.103	14	27.391	14	4.968	----	----	----	1	17
H_2(g)	0	-	31.207	14	15.256	2.12	–0.5906	–1.462	1	16
HCl(g)	–22.063	14	44.643	14	6.224	1.29	0.3251	----	1	16
C(s)	0	-	1.372	14	–17.1316	–1.60216	–0.0668695	3.45777	1	18
C(g)	171.284	18	37.785	18	4.98547	–0.0198897	-1.08235×10^{-13}	$.30269\times10^{-11}$	2	18
C_2(g)	200.2	18	47.653	18	7.51095	0.855327	0.0143954	2.30531	3	18
C_3(g)	196	18	56.726	18	6.59140	5.20650	–12.2284	0.857811	3	18
Si(s)	0	-	4.498	14	5.7300	0.68110	–1.0560	----	1	16
Si(l)	11.596	16	10.64	16	6.5100	----	----	----	1	16
Si(g)	108	16	40.123	16	4.820	0.180	0.420	----	1	16
Si_2(g)	140.989	18	54.921	18	8.00232	3.75550	–13.6699	–0.736554	3	18
Si_3(g)	152.008	18	64.03	18	14.6562	0.158199	0.106007	–1.38632	3	18
SiCl(g)	45.7	21	56.82	21	8.89	0.12	–0.34	----	1	21
$SiCl_2$(g)	–40.3	15	67.35	15	11.263	–0.234	–1.105	0.40610	1	15
$SiCl_3$(g)	–93.3	12	76.17	16	12.797	–0.762	–1.7607	1.1120	1	16
$SiCl_4$(g)	–158.4	15	79.07	15	14.511	–1.210	–2.4160	1.7780	1	15
SiH(g)	90	16	47.306	16	6.63	1.423	–0.09884	----	1	16
SiH_2(g)	58.652	20	49.570	20	5.49522	13.5182	–53.7118	–0.617591	3	20
SiH_3(g)	50.048	20	51.721	20	5.59441	15.614	–49.4383	–0.499761	3	20
SiH_4(g)	8.2	16	48.89	16	–74.824	–6.170	3.329	14.597	1	16
$SiHCl_3$(g)	–119.5	16	74.924	16	–7.91	–2.42	–1.535	4.983	1	16
SiH_2Cl_2(g)	–75.0	21	68.47	21	20.34	2.58	–5.86	----	1	21
SiH_3Cl(g)	–34.0	21	59.85	21	14.13	7.65	–3.82	----	1	21
Si_2Cl_6(g)	–236	21	101.0	21	42.15	1.03	–8.46	----	1	21
Si_2H_6(g)	19.192	16	65.4	19	2.247	38.201	-0.11049×10^{-9}	----	2	16
CH(g)	142	18	43.746	18	7.18229	–1.55761	2.96462×10^{-11}	-8.22205×10^{-10}	2	18
CH_2(g)	92.35	18	46.346	18	7.0979	3.75499	4.31174×10^{-12}	-4.2449×10^{-10}	2	18
CH_3(g)	34.82	18	46.406	18	–30.1372	–0.814955	2.37775	6.49193	1	18
CH_4(g)	–17.895	18	44.506	18	–77.0678	–3.93376	5.57928	14.1329	1	18
C_2H_2(g)	54.19	18	48.03	18	6.37138	16.9068	-8.56284×10^{-11}	1.70937×10^{-9}	2	18
C_2H_4(g)	12.54	18	54.422	18	–84.1903	–5.03535	3.68186	16.1141	1	18
C_3H_8(g)	–24.82	18	64.536	18	–1.01	73.2	-3.79×10^{-10}	7.68×10^{-9}	2	18
C_2H(g)	114.01	15	52.955	15	6.6121	9.1543	-0.44224×10^{-10}	0.86441×10^{-9}	2	15
SiC(s)	–17.5	18	3.97	18	–1.12904	33.82	-3.20607×10^{-10}	1.06298×10^{-8}	2	18
CCl(g)	120	18	53.656	18	6.4043	5.6267	-0.44253×10^{-10}	0.12173×10^{-8}	2	18
CCl_2(g)	57	18	63.426	18	8.42	11.694	-0.85124×10^{-10}	0.25725×10^{-8}	2	18
CCl_3(g)	19	18	70.946	18	9.9909	23.585	-0.2018×10^{-9}	0.58332×10^{-8}	2	18
CCl_4(g)	–24	18	74.161	18	–8.44885	–2.72467	–0.435229	5.23662	2	18
CHCl(g)	80.067	16	57.821	16	6.7442	6.5564	0.12333×10^{-10}	-0.13381×10^{-8}	2	16
$CHCl_3$(g)	–24.2	18	70.686	18	7.7824	33.956	-0.25965×10^{-9}	0.70853×10^{-8}	2	18
CH_2Cl_2(g)	–22.83	18	64.6	18	4.7185	30.479	-0.18572×10^{-9}	0.42057×10^{-8}	2	18
CH_3Cl(g)	–20.63	18	56.066	18	3.09	25.526	-0.11784×10^{-9}	0.20338×10^{-8}	2	18
C_2HCl(g)	51.099	16	61.2	16	9.4684	15.2	-0.86206×10^{-10}	0.1798×10^{-8}	2	16
C_2Cl_2(g)	50.01	16	68.376	16	11.912	16.352	-0.12166×10^{-9}	0.32738×10^{-8}	2	16
C_2Cl_4(g)	–3.4	18	81.486	18	14.103	38.543	-0.31206×10^{-9}	0.87112×10^{-8}	2	18
C_2Cl_6(g)	–33.8	18	94.796	18	0.0392333	5.67519	–17.6584	–6.80115	3	18
C_2H_6(g)	–20.24	18	54.876	18	1.29	42.5	-1.66×10^{-10}	2.08×10^{-9}	2	18
C_4H_{10}(g)	–30.09	22	166.895	22	3.844845	73.350105	–226.53787	----	3	22
CH_3SiCl_3(g)	–126.521	23	84.01	23	49.1	–110.4	8.3×10^{-3}	4×10^{-8}	2	23

Form (heat capacity relation): 1: $C_p = a + b\times10^{-3}T + c\times10^{5}T^{-2} + d\ln T$. 2: $C_p = a + b\times10^{-3}T + c\times10^{5}T^{-2} + dT^{3}$. 3: $C_p = a + b\times10^{-3}T + c\times10^{-7}T^{2} + d\times10^{5}T^{-2}$.

이제까지 많은 실험적 연구가 진행되어 왔고 이들은 대부분 여러 가지 다른 전구체를 사용하여 입력 기체의 조성비, 운반 기체의 종류, 반응기 압력, 증착 온도 등의 공정 변수를 변화시키면서 이러한 공정변수가 증착된 경사기능층의 조성과 막 특성에 미치는 영향을 조사하는 연구들이었다[7, 8, 10, 11].

SiC/C 경사기능층의 증착에 사용되는 Hot-wall CVD법은 고온(> 1500 K)을 사용하는 공정기술로서 열역학적 평형에 가까운 공정이므로 평형 계산을 통해서도 여러 가지 유용한 정보를 얻어낼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 CVD법에 의한 SiC/C FGM 증착공정의 종합적인 검토를 위해 다양한 전구체를 사용하는 CVD 공정을 열역학적으로 전산모사하였으며, 이를 통해 여러 증착 조건들 즉, 증착온도, 반응기 압력, 반응 기체의 조성비, 운반 기체의 조성비 등이 증착층의 조성과 증착 수율에 미치는 영향을 광범위하게 조사하였다. 또한 주어진 공정 조건하에서의 증착층의 구성(Si 단상, C 단상, SiC 단상, 또는 SiC/C 복합상)을 나타내는 CVD 상평형도도 계산하였고, 이러한 결과들을 종합함으로써 최적 공정 조건의 범위를 예측하였다.

2. 열역학적 전산모사

화학반응을 수반하는 다상 다성분 혼합물의 평형을 수치적으로 계산하는 방법에는 양론적(stoichiometric) algorithm과 비양론적(non-stoichiometric) algorithm이 있다[12]. 비양론적 algorithm은 전체 화학계의 Gibbs 자유에너지 함수와 양론 수지식으로부터 유도된 선형화된 equation들을 사용하여 화학 평형을 계산하는 방법이다. 그런데 이 방법은 10^{-10} 보다 낮은 몰 분율을 가지는 희소 성분들이 존재하는 경우, 이들의 몰 변화량이 작기 때문에 계의 Gibbs 자유 에너지가 local minima에서 벗어나지 못하는 경우가 많은 단점이 있다. 반면 양론적 algorithm은 평형 상태에서 화학계 내에 독립적으로 존재할 수 있는 개개의 화학 반응식들을 먼저 구성하고, 각 화학 반응의 Gibbs 자유 에너지 변화로부터 산출되는 반응 평형 상수들과 원소 및 화합물의 수지식들로부터 유도되는 반응 평형 상수들을 비교하여 허용 오차 범위 내에 들어올 때까지 반복 계산함으로써 평형 조성을 계산하는 방법이다. 양론적 algorithm은 선형화된 Gibbs 자유 에너지 함수를 필요로 하지 않고, 희소 성분들의 영향도 고려될 수 있으며, 또한 동일한 계에 대하여 비양론적 algorithm에 비해 일반적으로 훨씬 적은 양의 컴퓨터 메모리를 사용하는 장점이 있다[13]. 따라서 본 연구에서는 양론적 algorithm을 사용하여 열역학적 전산모사를 수행하였다.

양론적 algorithm을 사용한 열역학 전산모사에 있어 평형 조성의 정확도를 결정하는 주요 인자들은 첫째, 화학계 내에 존재하는 것으로 가정되는 화학 종들의 선택이며 둘째, 선택된 화학 종들의 열역학 data의 정확도이다. 본 연구에서는 Si-C-H-Cl의 4성분계로부터 구성될 수 있는 모든 화학 종들 중에서 문헌조사를 통해 실험적으로 검증된 열역학 data가 있는 화학 종들을 우선적으로 선택하였고, 이들의 열역학 data를 종합하여 data base를 구성하였다. Table 1에 열역학 계산을 위해 선택된 주요 화학종들과 이들의 열역학 data를 요약하였다. 선택된 화학종들은 모두 51종으로서 47종의 기상 종과 3종의 고상종 그리고 1종의 액상 종들로 구성되었다. 평형 조성의 계산에 필요한 열역학 data는 각 화학 종들의 표준 생성 엔탈피(ΔH_f^o, 298 K), 표준 생성 엔트로피(ΔS_f^o, 298 K) 그리고 정압 열용량(C_p^o) 관계식들이다. ΔH_f^o 값은 문헌의 값을 그대로 사용하였고, ΔS_f^o 값은 문헌으로부터 얻은 표준 상태 엔트로피(S^o, 298 K) 값을 계산처리하여 얻었으며, C_f^o 관계식은 온도에 따른 정압 열용량의 실험 data를 주어진 정압 열용량 관계식으로 curve fitting하여 이로부터 관계식의 계수들을 도출하는 방법으로 구하였다.

본 연구에서 전산모사한 화학계들은 CH_4-$SiCl_4$-H_2계, C_2H_6-$SiCl_4$-H_2계, C_3H_8-$SiCl_4$-H_2계, C_4H_{10}-$SiCl_4$-H_2계, C_3H_8-SiH_2Cl_2-H_2계, C_3H_8-SiH_3Cl-H_2계, 그리고 C_3H_8-CH_3SiCl_3-H_2계들이었으며, 열역학적 계산은 1000~2000 K 사이의 온도 범위와 0.001~760 Torr 사이의 압력 범위에서 입력 기체의 원소비를 변화시키는 방식으로 수행되었다. 한편 CVD 상평형도의 계산에 있어서는 온도를 10 K 간격으로 그리고 입력 기체의 비는 0.01 내지 0.02 간격으로 변화시켰다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 C_3H_8-$SiCl_4$-H_2 화학계의 온도에 따른 평형상

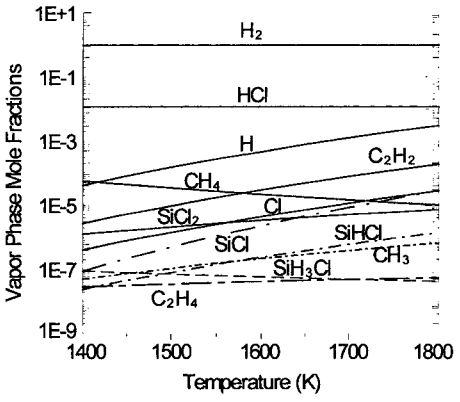

Fig. 1. Equilibrium vapor phase mole fractions of the C_3H_8-$SiCl_4$-H_2 system: $H_2/[SiCl_4 + C_3H_8] = 100$, $C_3H_8/[SiCl_4 + C_3H_8] = 0.7$, P=10 Torr.

태 기상 조성을 계산한 결과이다. 평형상태에서 반응기 내에 존재하는 주된 기상종들은 과량으로 사용된 H_2 carrier gas를 제외하면 HCl과 H 그리고 CH_4와 C_2H_2 등임을 알 수 있고, Si를 포함하는 기상 종으로는 $SiCl_2$와 SiCl이 소량 존재함을 알 수 있다. 주요 기상 생성물인 CH_4의 몰분율은 증착온도가 증가할수록 감소하고 있으며 이는 증착수율이 주어진 온도 범위(1400~1800 K)에서 온도의 증가에 따라 감소함을 의미한다. 또한 일반적인 hot-wall CVD법에 의한 SiC의 증착온도 범위인 1500~1600 K에서는 전구체인 C_3H_8과 $SiCl_4$가 거의 완전히 열분해되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 SiC/C FGM층 증착에 있어서의 입력 수소비 ($H_2/[SiCl_4+C_3H_8]$)의 영향을 조사하기 위해 압력을 10 Torr로 고정시킨 후 입력 수소비와 반응기체의 조성비 ($C_3H_8/[SiCl_4+C_3H_8]$) 그리고 증착온도를 변화시키면서 계산한 CVD 상평도이다. 그림에 잘 나타나 있듯이 SiC와 C의 복합상은 입력 수소비에 관계없이 매우 광범위한 온도 범위와 반응 기체 조성비 범위에서 형성될 수 있음을 알 수 있고, 조건에 따라 C나 SiC 단상 또는 SiC와 Si의 복합상도 얻어짐을 알 수 있다. SiC를 포함하는 증착층 내에 Si 침전물이나 액상 Si가 존재하는 경우 SiC/C FGM 층의 물성을 저하시키므로 Si의 증착은 되도록 배제되어야 한다. 따라서 Fig. 2의 결과를 볼 때 증착온도와 압력을 고정하고 반응 기체의 조성비만 변화시키면서 SiC와 C의 복합상과 SiC 단상을 얻기 위해서는 입력 수소비를 10 이하로 유지하는 것이 바람직함을

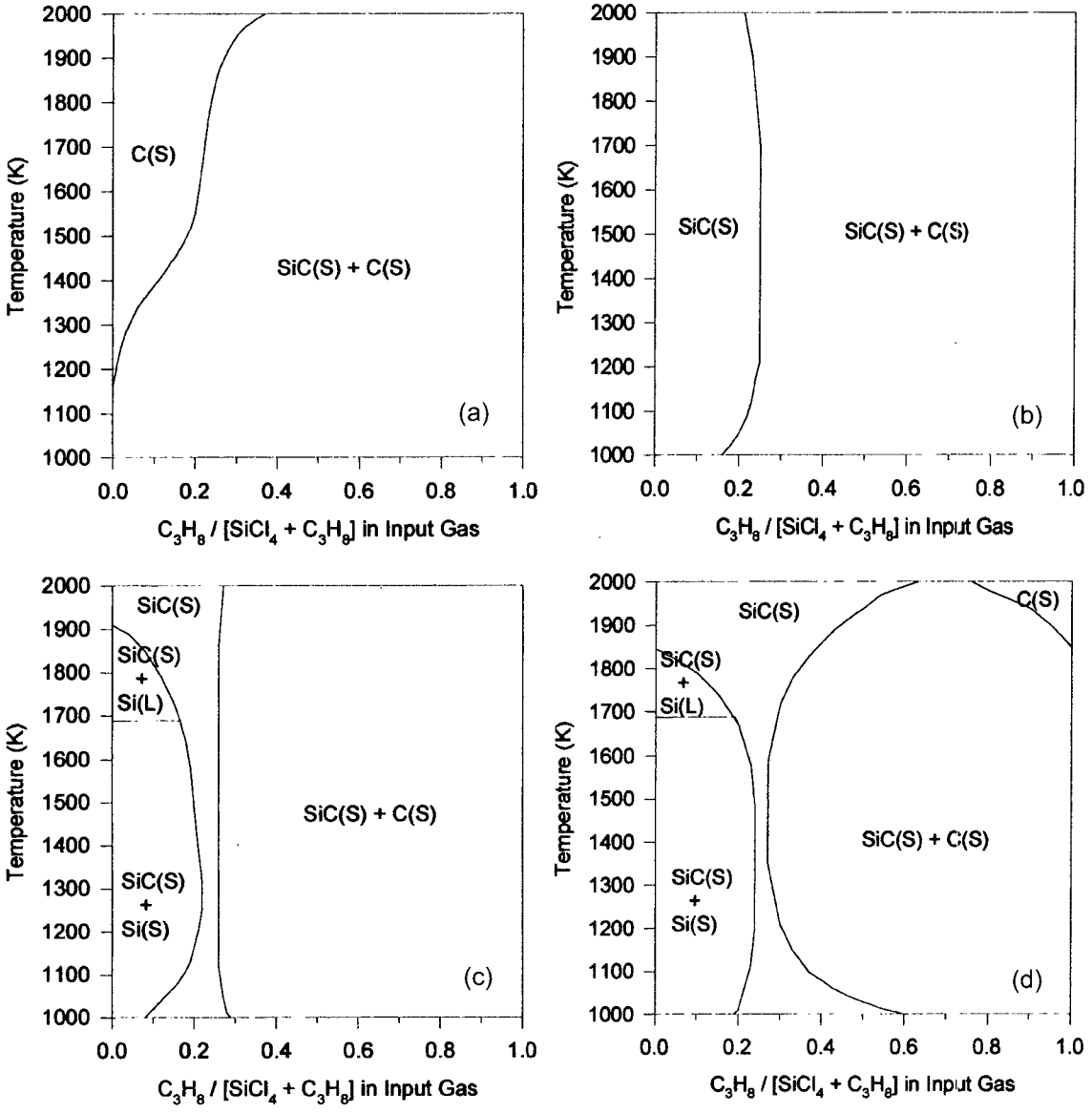

Fig. 2. Hydrogen effect on the SiC/C CVD phase diagram: P = 10 Torr; (a) $H_2/[SiCl_4+C_3H_8]=0$; (b) $H_2/[SiCl_4+C_3H_8]=10$; (c) $H_2/[SiCl_4+C_3H_8]=100$; (d) $H_2/[SiCl_4+C_3H_8]=1000$.

알 수 있다. 수소가 존재하지 않는 조건[Fig. 2(a)]에서는 순수한 C 단상 영역과 SiC와 C의 복합상 영역으로 크게 나누어지나 수소가 소량이라도 존재하게 되면 C 단상 영역이 없어지면서 SiC 단상이 나타나게 되고 입력 수소비가 증가하면 SiC와 Si의 복합상 영역이 나타남을 알 수 있다. 이때 SiC와 C 복합상 영역의 크기는 거의 변화하지 않으나 순수한 SiC 단상 영역은 입력 수소비의 증가에 따라 점차 감소함을 알 수 있다.

SiC/C FGM층 증착에 있어서의 반응기 압력의 영향을 조사하기 위해 입력 수소비($H_2/[SiCl_4+C_3H_8]$)를 100으로 고정시킨 후 압력을 10^{-3} Torr에서 760 Torr까지 변화시키면서 계산한 CVD 상평형도를 Fig. 3에 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 C 단상 영역은 고온이면서 C_3H_8이 과량 입력되는 영역으로 이동하였으며, 상압인 760 Torr에서는 1100 K 이하의 증착온도에서 반응 기체의 조성비에 관계없이 순수한 SiC 단상이 얻어짐을 확인할 수 있었다. SiC와 C의 복합상을 증착시키는데 있어 압력의 영향을 받지 않는 공정조건은 C_3H_8의 입력비가 약 0.3 이상과 1400 K에서 1600 K 사이의 온도 범위임을 상평형도를 통해 알 수 있었다.

Fig. 4는 여러 압력 조건에서 반응 기체의 조성비에 따른 증착층의 질량비 변화를 나타낸 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 증착층의 질량비는 반응기체의 조성비에 대해 직선적으로 변화하였으며 이때 압력의 영향은 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 이러한 직선성은 실제 SiC/C FGM층의 증착에 있어 mass flow controller에

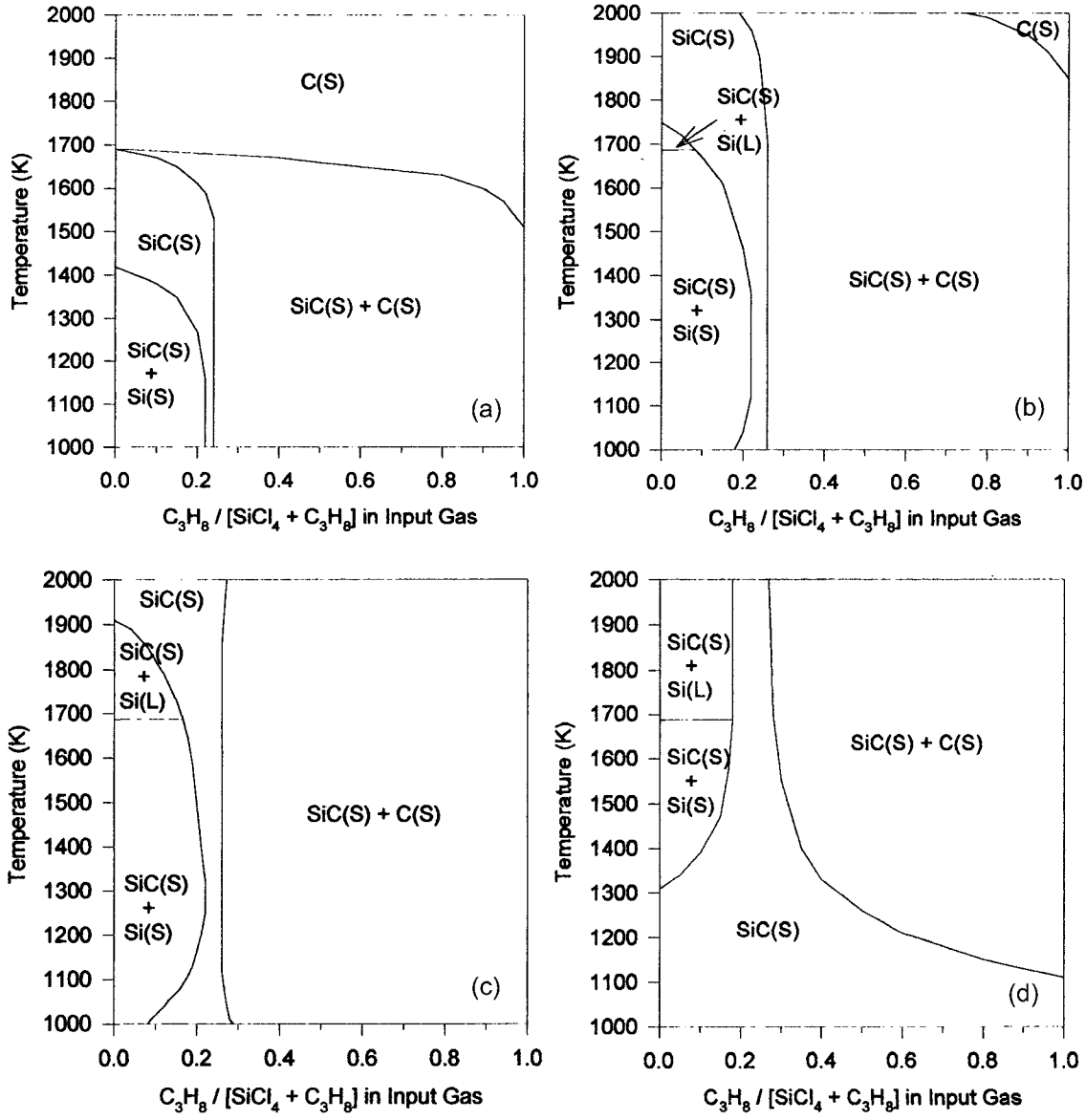

Fig. 3. Pressure effect on the SiC/C CVD phase diagram: $H_2/[SiCl_4+C_3H_8]$ = 100; (a) P = 0.001 Torr; (b) P = 1 Torr; (c) P = 10 Torr; (d) P = 760 Torr.

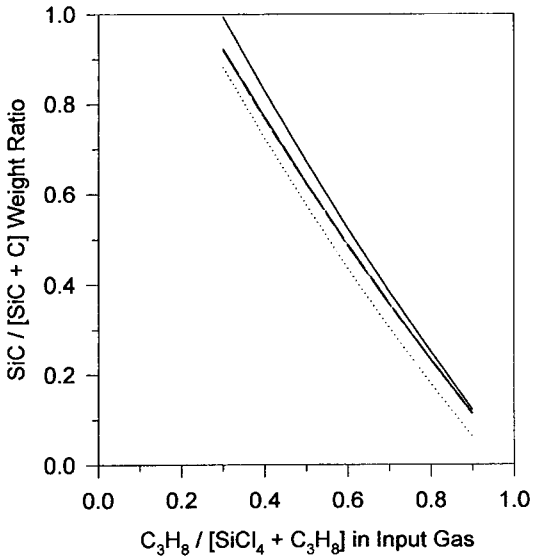

Fig. 4. Effect of input gas composition on the SiC/C CVD weight ratio in the deposited layer: $H_2/[SiCl_4 + C_3H_8] = 100$; T = 1573.15 K; ····· P = 0.001 Torr; ------ P = 0.1 Torr; -·-· P = 1 Torr; -—-P = 10 Torr; —— P = 760 Torr.

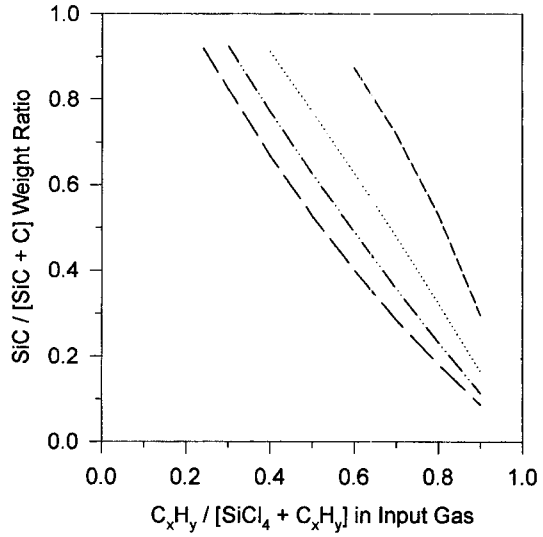

Fig. 5. Carbon precursor effect on the SiC/C weight ratio in the deposited layer: $H_2/[SiCl_4 + C_xH_y] = 100$; P = 10 Torr; T = 1573.15 K; ------ CH_4-$SiCl_4$-H_2; ····· C_2H_6-$SiCl_4$-H_2; -·-· C_3H_8-$SiCl_4$-H_2; ---- C_4H_{10}-$SiCl_4$-H_2.

의한 반응 기체 조성비의 조절에 따라 증착층의 구성을 용이하게 조절할 수 있음을 보여주는 결과이다. SiC/C FGM층 증착에서 carbon 전구체의 변화가 증착층의 구성에 미치는 영향을 조사하기 위해 입력 수소비는 100으로, 압력은 10 Torr로, 그리고 온도는 1573.15 K로 고정시킨 후 carbon 전구체를 바꿔가면서 CVD 상평형도와 증착층의 질량비를 계산하였다. Carbon 전구체의 종류에 상관없이 CVD phase diagram은 네 가지 상 즉, SiC(S) + Si(L), SiC(S) + Si(S), SiC(S) 그리고 SiC(S) + C(S) 상으로 구분되어지며 매우 유사한 상평형도가 얻어짐을 알 수 있었다. 그러나 carbon 전구체의 carbon의 개수가 늘어남에 따라 SiC와 C의 복합상의 면적이 증가하며 이는 보다 넓은 반응 기체 조성비 범위에서 SiC + C 복합상의 증착이 가능함을 의미한다. Carbon 개수의 증가에 따라 SiC + C 복합상 증착의 공정 window가 증가되는 이유는 C의 증착이 증가하기 때문이다. 순수한 SiC 단상이 나타나는 영역의 면적은 모두 거의 비슷하였으며 도입 carbon 전구체의 조성비가 약 0.2에서 0.5까지 양론비에 따라 변화되며 본 연구에서 조사된 모든 carbon 전구체의 경우에 있어 SiC 단상 증착 영역은 매우 좁음을 알 수 있었다. 단, Fig. 2(d)에서 보듯이 입력 수소비를 낮춤으로써 순수한 SiC 단상을 얻을 수 있는 영역을 확대시킬 수 있다. 여러가지 carbon 전구체를 사용한 SiC/C의 증착에 있어 증착층의 SiC와 C의 질량비 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그래프에 나타났듯이 carbon의 개수가 늘어남에 따라 증착이 가능한 SiC와 C의 질량비 범위가 확장되어 C_4H_{10}을 사용한 경우에는 질량비가 0.087에서 0.92 사이에서 선형적으로 변화됨을 관찰할 수 있다. 이는 앞에 언급한 CVD 상평형도 계산 결과와도 잘 일치하는 결과이다.

Fig. 6은 SiC/C FGM층 증착에서 silicon 전구체가 미치는 영향을 조사하기 위해 압력은 10 Torr, 입력 수소비는 100으로 고정시킨 후, C_3H_8에 $SiCl_4$, SiH_3Cl, CH_3SiCl_3, 또는 SiH_2Cl_2를 혼합한 기체를 반응 기체로 사용한 경우의 CVD 상평형도이다. 여러가지 silicon 전구체에 대한 각각의 상평형도를 보면 나머지 세 전구체는 비슷한 경향을 보이고 있는 반면 CH_3SiCl_3의 경우는 매우 다른 상평형도를 보여주고 있다. 즉, SiC 단상과 Si 및 액상 Si와의 혼합상 영역이 사라지며 C_3H_8의 입력비가 0에서 1까지에 걸친 전 범위에서 SiC와 C의 혼합상이 얻어짐을 알 수 있다. 순수한 SiC 단상을 얻을 수 있는 영역은 C_3H_8의 입력비가 0.05 이하이며, 증착온도가 1200 K 이하와 1700 K 이상인 조건으로 축소되어 일반적인 SiC/C 증착 공정 조건에서는 증착이 되지 않는 것으로 예측된다. 증착층의 SiC와 C의 질량비를 계산한 결과 CH_3SiCl_3를 제외한 나머지 세 전구체의 경우는 그 값이 거의 일치하는 것을 알 수 있었고 이는 carbon 전구체의 경우와는 달리 silicon 전구체의 종류가 증착층의 구성에 미치는 영향이 거의 없음을 의미한다. CH_3SiCl_3의 경우는 증착층의 SiC의 질량비가 반응 기체의 조성비에 따라 0.1에서 0.9범위까지 직선적으로 변하였고 따라서 CH_3SiCl_3가 변화하는 조성을 갖는 SiC + C 복합상의 증착에 매우 유용한 전구체임을 알 수 있었다. 그러나 순수한 SiC 단상을 얻기에는 적합하지 않다.

Fig. 7은 SiC/C FGM층 증착에서의 SiC와 C의 몰 yield를 계산한 결과이다. 입력 수소비를 1에서 1000까지[Fig.

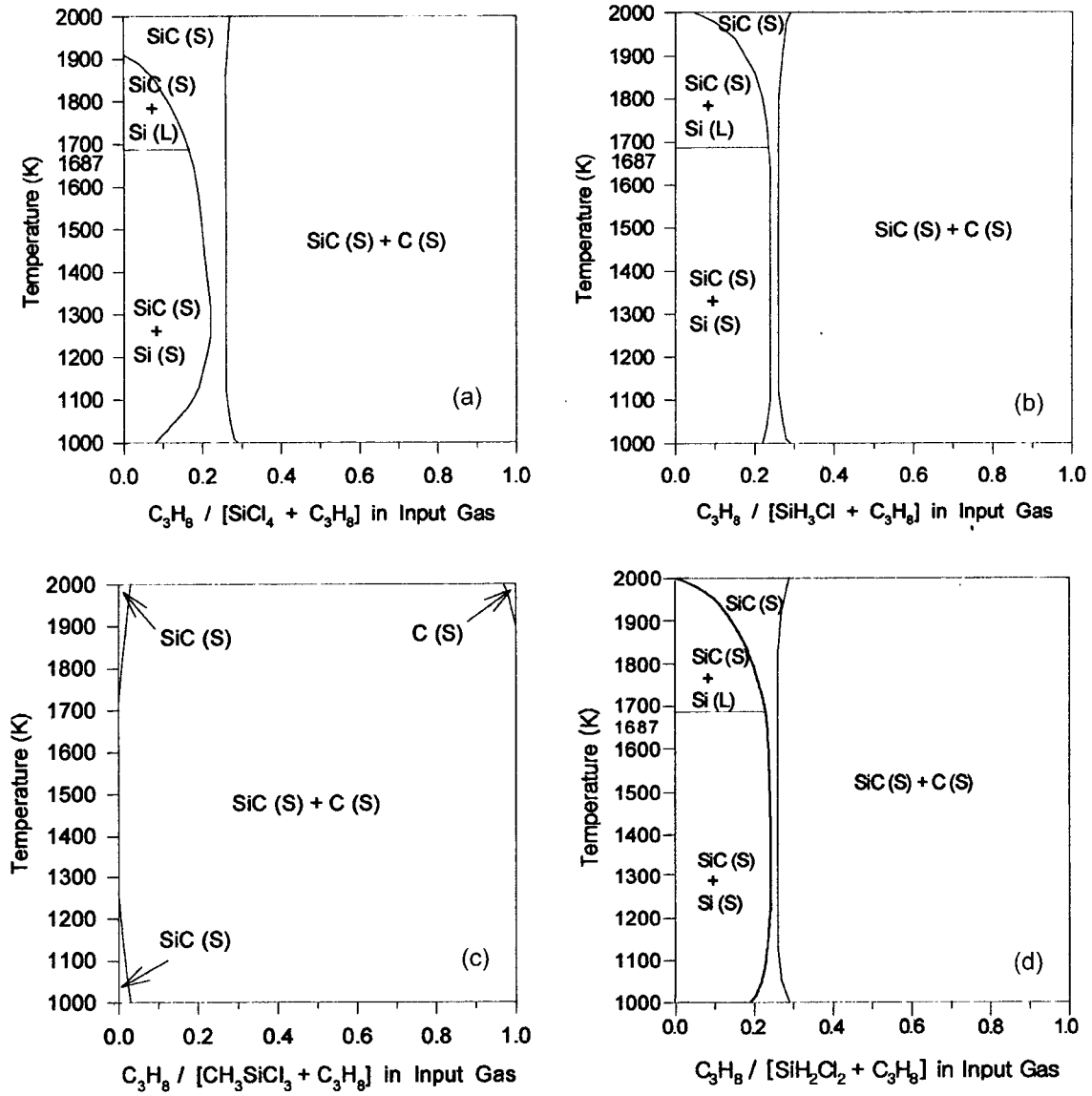

Fig. 6. Silicon precursor effect on the SiC/C CVD phase diagram: P = 10 Torr; (a) $SiCl_4$; (b) SiH_3Cl; (c) CH_3SiCl_3; (d) SiH_2Cl_2; H_2/[Si precursor + C_3H_8] = 100.

7(a)], 압력을 0.001에서 760 Torr까지[Fig. 7(b)] 변화시켰다. 먼저 입력 수소비의 영향을 살펴보면 입력 수소비가 1에서 100 사이에서는 전 온도 범위에서 비교적 일정한 값을 갖으나 입력 수소비가 1000 이상에서는 증착온도에 따라 처음에는 온도에 따라 증가하다가 고온에서는 다시 급격히 감소함을 알 수 있다. 그리고 압력 변화에 따른 SiC와 C의 몰 yield는, 0.1에서 10 Torr의 압력 범위에서는 yield가 거의 압력에 의존하지 않으나 상압인 760 Torr에서는 온도에 따라 yield가 급격히 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 같은 증착 온도에서는 압력이 증가함에 따라 yield는 감소한다. 약 75 % 정도의 yield를 얻을 수 있는 공정조건은 입력 수소비가 1에서 100 사이, 증착온도는 1300 K에서 1700 K 사이, 그리고 압력은 10 Torr 이하가 적당함을 알 수 있다.

4. 결 론

Hot-wall CVD법에 의한 SiC/C FGM 증착 공정의 열역학적 전산모사를 통해 증착에 영향을 줄 수 있는 공정변수들과 사용되는 전구체의 영향을 조사하였고 이로부터 최적 증착 공정 조건의 범위를 도출할 수 있었다.

전산모사를 통해 예측된 최적 공정 조건은 증착온도는 1400 K에서 1600 K 사이, 반응기 압력은 0.1 Torr에서 10 Torr 사이, 그리고 입력 수소비는 1에서 100 사이였다. SiC + C 복합상의 조성 조절에 있어서는 carbon 전구체의

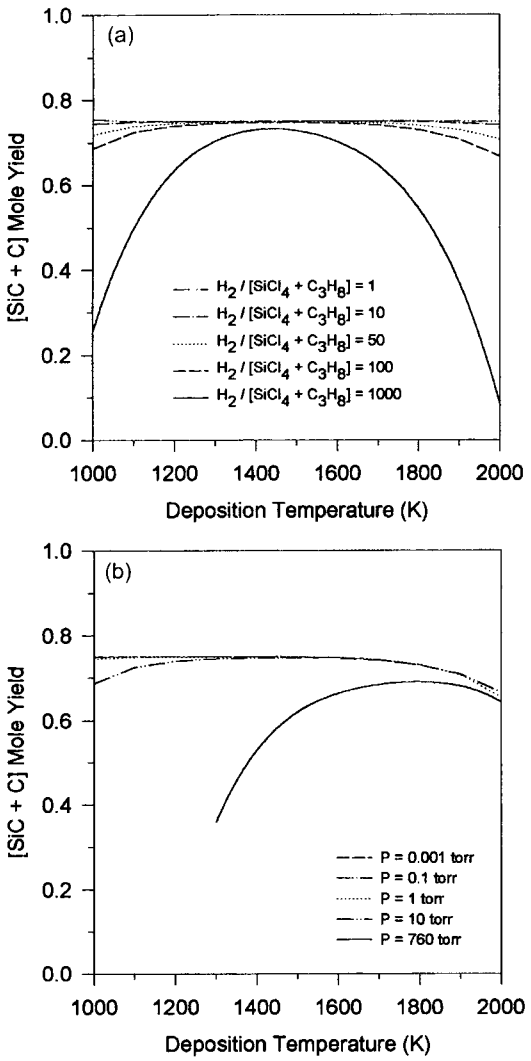

Fig. 7. Effect of deposition temperature on the [SiC + C] mole yield: $C_3H_8/[SiCl_4 + C_3H_8] = 0.7$; (a) variation of input hydrogen ratio at P = 10 Torr; (b) variation of pressure at $H_2/[SiCl_4 + C_3H_8] = 100$.

종류가 미치는 효과가 큼을 알았고 보다 많은 탄소를 포함하는 전구체를 사용할수록 C-rich 박막을 얻기가 용이하며 또한 증착층의 SiC/C 비의 조절도 용이함을 알 수 있었다. SiC + C 복합상의 몰 yield는 입력 수소비가 감소할수록 그리고 압력이 감소할수록 증가하였고, 증착온도가 약 1400 K에서 1600 K 사이에서 최대의 수율(약 75 %)을 얻음을 알 수 있었다. 최종적인 SiC/C FGM의 증착조건 최적화는 본 연구에서 수행된 열역학적 고찰과 더불어 증착층의 morphology, density, 열충격 강도 등 물리, 화학적 특성 분석을 통한 실험에 의해 결정되어야 할 것이다.

감사의 글

본 논문은 1997학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] M. Pons, E. Blanquet, J.M. Dedulle, I. Garcon, R. Madar and C. Bernard, "Thermodynamic heat transfer and mass transfer modeling of the sublimation growth of silicon carbide crystals", J. Electrochem. Soc. 143(11) (1996) 3727.

[2] T.T. Lin and M.H. Hon, "The growth characteristics of chemical vapour-deposited β-SiC on graphite substrate by the $SiCl_4/C_3H_8/H_2$ system", J. Mater. Sci. 30 (1995) 2675.

[3] 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. & Tech. A6 (1988) 5.

[4] Y. Bayraktar, D. Liang and H. Jones, "The effect of growth velocity and temperature gradient on growth characteristics of matrix eutectic in a hypereutectic aluminium-silicon alloy", J. Mater. Sci. 30 (1995) 5939.

[5] J. Chin, P.K. Gantzel and R.G. Hudson, "The structure of chemical vapor deposited silicon carbide", Thin Solid Films 40 (1977) 57.

[6] J. Schulichting, "Chemical vapor deposition of silicon carbide", Powder Metall. Int. 12 (1980) 141.

[7] C. Kawai and S. Wakamatsu, "Fabrication of C/SiC composites by an electrodeposition/sintering method and the control of the properties", J. Mater. Sci. 31 (1996) 2165.

[8] M. Sasaki and T. Hirai, Fabrication and properties of functionally gradient materials, J. Ceramic Soc. Jpn. 99 (1991) 1002.

[9] Y. Kim and C. Park, "Synthesis of the material releasing thermal stress by designing FGM", J. Kor. Assoc. Crystal Growth 9 (1999) 240.

[10] Y. Kim, J. Choi, J.K. Choi and K.H. Auh, "Effect of source gas composition on the synthesis of SiC/C functionally gradient materials by CVD", Mater. Lett. 26 (1996) 249.

[11] Y. Kim, S.D. Jung, S.C. Yi and C. Park, "Variation of SiC/C FGM layers", Korean J. Mater. Res. 8(6) (1998) 477.

[12] W.R. Smith and R.W. Missen, "Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms" (John Wiley & Sons, New York, 1982).

[13] D. Meyer, Ph. D. Thesis (Univ. of Florida, 1984).

[14] Report CODATA Task Group, J. Chem. Thermodynamics 8 (1973) 603.

[15] JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data 3 (1974) 311.

[16] JANAF Thermochemical Tables, National Standard Reference Data Series 37 (U.S. Bureau of Standards, Washington D.C., 1971).

[17] F. Defoort, Ph. D. Thesis (Institute of National Polytechnique of Grenoble, 1986).

[18] F. Sauert, E.S. Rhonhof and W.S. Sheng, "Thermochemical data of pure substances", I. Barin, Ed. (VCH, New York, 1993).

[19] M.E. Coltrin, R.J. Kee and J.A. Miller, "A mathematical model of silicon chemical vapor deposition", J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1206.
[20] L.C. Keizer, X. Tang, R.Z.C. Van Meerten and L.J. Giling, "Doping of gallium arsenide in MOCVD; equilibrium calculations", J. Crystal Growth 102 (1990) 667.
[21] L.P. Hunt and E. Sirtl, "A thorough thermodynamic evaluation of the silicon-hydrogen-chlorine system", J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1741.
[22] J.M. Smith, H.C. Van Ness and M.M. Abbott, "Introduction to chemical engineering thermodynamics 5th" (McGraw-Hill, New York, 1996) 638.
[23] JANAF Thermochemical Tables, J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (1985) 597.