

Mechanical Properties of Chemical Vapor Deposited SiC Coating Layer

Hyeon Keun Lee, Jong Ho Kim, and Do Kyung Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),
Daejeon 305-701, Korea

(Received June 30, 2006; Accepted August 10, 2006)

화학증착법에 의하여 제조된 탄화규소 코팅층의 기계적 특성

이현근 · 김종호 · 김도경[†]

한국과학기술원 신소재공학과

(2006년 6월 30일 접수; 2006년 8월 10일 승인)

ABSTRACT

SiC coating has been introduced as protective layer in TRISO nuclear fuel particle of High Temperature Gas cooled Reactor (HTGR) due to excellent mechanical stability at high temperature. In order to inhibit the failure of the TRISO particles, it is important to evaluate the fracture strength of the SiC coating layer. In present work, thin silicon carbide coating was fabricated using chemical vapor deposition process with different microstructures and thicknesses. Processing condition and surface status of substrate affect on the microstructure of SiC coating layer. Sphere indentation method on trilayer configuration was conducted to measure the fracture strength of the SiC film. The fracture strength of SiC film with different microstructure and thickness were characterized by trilayer strength measurement method nanoindentation technique was also used to characterize the elastic modulus and the hardness of the SiC film. Relationships between microstructure and mechanical properties of CVD SiC thin film were discussed.

Key words : Silicon carbide coating, Fracture strength, Microstructure, Trilayer strength measurement method

1. 서 론

탄화규소는 밀도가 낮고, 우수한 기계적 특성을 가지고 있으며 특히, 고온에서 높은 강도와 좋은 산화 저항성을 나타낸다. 따라서 고온에서 많은 응용분야를 가지고 있으며 핵연료 입자의 코팅층, MEMS, 그리고 고출력소자 등에 사용된다. 특히, 탄화규소 코팅은 차세대 원자력 에너지원으로 연구되고 있는 고온가스냉각로(High Temperature Gas cooled Reactor)의 입자형 핵연료(TRISO)에 응용되어 내부의 핵연료와 핵연료를 둘러싼 열분해 탄소층, 탄화규소층, 그리고 열분해 탄소층의 층상구조로 이루어진 TRISO 입자에서 기계적 강도를 유지하는 역할을 담당한다.¹⁾

화학증착법은 원료 기상과 가스 상태에서부터 직접 필름을 얻을 수 있기 때문에 고융점의 산화물, 탄화물 등을 비교적 저온에서 제조할 수 있으며 증착층의 결정구조, 미세조직 등을 변화시킬 수 있다.^{2,3)} 이러한 장점으로 인해 고온구조재료, 반도체, 태양전지의 소재 등의 제조에 널리 이용되고 있으며 고온에서 기계적 강도를 유지하기 위해 사용되는 TRISO 입자의 탄화규소 코팅을 제조하는

방법으로 적당하다. 이러한 탄화규소 코팅층의 기계적 특성을 측정하여 TRISO 입자의 파손 거동을 예측할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 탄화규소 코팅층의 기계적 특성을 측정하기 위하여 층상 소재를 이용하여 강도를 측정하는 방법을 도입하였다. 층상구조를 이용한 강도 측정 기법은 이중층 구조를 기초로 하여 연구되었으며 최근에는 삼중층 구조를 이용하여 두께가 얇은 코팅층의 강도를 측정하는 연구가 진행되고 있다.^{4,5)} 이 방법은 박막의 강도를 측정하는 타 방법에 비해 시편 제작이 용이하며, 적은 양의 샘플을 가지고 많은 강도 측정 값을 얻을 수 있으므로 강도의 통계적 분석에 유리한 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 TRISO 코팅층에 사용되는 탄화규소의 기계적 특성을 평가하기 위하여 화학증착법을 이용하여 평판 흑연 소재에 탄화규소를 코팅 하여 다양한 미세구조를 갖는 층상 구조의 탄화규소 코팅층을 제작하였다. 나노인덴테이션을 이용하여 코팅된 탄화규소층의 경도와 탄성률을 측정하였으며, 탄화규소-흑연 층상 소재를 이용하여 삼중층을 제작하고 위 표면을 구로 인덴테이션 한 후 삼중층에서의 강도 평가식을 적용하여 탄화규소 코팅층의 강도를 측정하였다. 탄화규소 코팅의 미세구조와 두께가 탄화규소 코팅층의 기계적 특성에 미치는 영향을 논의하였다.

[†]Corresponding author : Do Kyung Kim

E-mail : dkkim@kaist.ac.kr

Tel : +82-42-869-4118 Fax : +82-42-869-3310

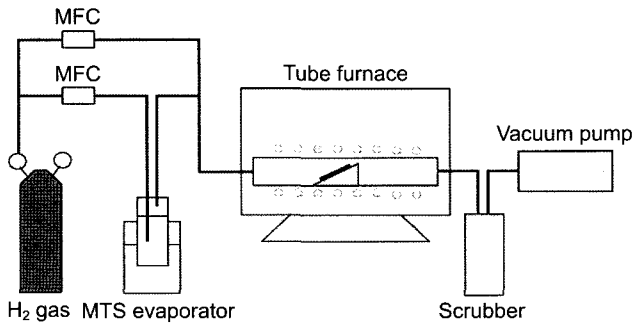


Fig. 1. Schematics of chemical vapor deposition (CVD) system.

2. 실험 방법

2.1. 탄화규소 코팅층의 증착

본 연구에서는 흑연(graphite)을 기판으로 하는 화학증착법을 이용하여 탄화규소 코팅층을 제작하였다. 실험에서 기판으로 사용된 흑연(IG11, Toyo Tanso, Osaka, Japan)은 열팽창계수가 $4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 으로 탄화규소의 $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 와 유사한 값을 가지므로 잔류응력을 발생을 최소화하는 재료이다. 본 실험에서 사용한 탄화규소 화학증착 장치의 개략적인 그림을 Fig. 1에 나타내었다. 탄화규소 증착반응에 필요한 반응물은 methyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3 ; MTS) 용액을 사용하였으며 수소를 운반 가스로 이용하여 MTS를 버블링 시킴으로써 기화하는 CH_3SiCl_3 와 수소 가스의 혼합물을 반응관내로 유입시켰다.⁶⁾ 이 때 MTS는 온도에 따라 증기압이 변하지만 0°C에서 증기압이 60 Torr 인 점을 이용하여 버블러의 온도를 0°C로 일정하게 유지시켰으며, 증착압력과 버블러를 통과하는 운반 가스의 유량에 따라 MTS가 반응로 내로 유입되는 양을 조절하였다. 증착압력을 10 Torr, 전체 유량을 800 sccm, 혼합분율 (MTS/ H_2)을 4.0으로 하였으며, 증착 온도를 1100°C에서 1400°C까지 변화시켜 다양한 미세구조의 탄화규소를 증착하였다. 증착 시간은 150~180분으로 하였다.

2.2. 코팅층의 특성 평가

탄화규소 증착층의 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 결정조직과 결정방위는 X-ray diffractometer를 사용하였다. 탄화규소 증착층의 탄성률과 경도를 측정하기 위하여 나노인덴터(Nantester, MicroMaterials, Wrexham, UK)를 사용하였다. Berkovich 인덴터를 사용하였고, 인덴테이션 하중은 최대 100 mN을 가하였으며, 압자의 최대 침투 깊이는 900 nm였다. 인덴터의 크기효과를 배제하기 위해 표준시편으로 실험을 행하여 면적합수를 계산하여 보정하였으며, 기판의 영향을 받지 않기 위해 최대 침투 깊이가 코팅층의 두께인 10~30 μm 의 1/10 이하가 되도록 실험하였다.

탄화규소 코팅층의 강도를 측정하기 위하여 층상구조

에서의 강도 측정 기법을 사용하였다.⁷⁾ 흑연/탄화규소/폴리카보네이트 삼중층 구조를 갖는 층상 시편을 제작하였다. 삼중층은 화학증착법에서 기판으로 사용된 흑연을 버퍼 층으로 하였으며, 탄화규소 코팅층은 다이아몬드로 연마하여 다양한 두께로 맞춰주었다. 강도 특성 평가를 위해 인덴테이션 실험에 앞서 각 층의 기초 물질 특성을 여러 가지 방법으로 평가하였다. 폴리카보네이트와 흑연의 탄성률은 충격자극진동법(Grindosonic, St. Louis, MO, USA)을 이용하여 측정하였으며, 탄화규소 코팅층의 경도와 탄성계수는 나노인덴터를 사용하여 측정하였다. 각 소재들의 특성들을 Table 1에 나타내었다. 모델 실험과 특성 평가를 위한 인덴테이션 실험의 개략적인 그림을 Fig. 2에 나타내었다. 제작된 삼중층의 위 표면을 텅스텐 카바이드 구($r=3.96 \text{ mm}$)를 이용하여 인덴테이션 하였으며, 만능재료시험기(Model 4400R, Instron, Canton, MA, USA)를 이용하였다. 코팅층의 방사형 균열을 밑에서부터 microscope zoom system(Zoom 100D, OPEM, Santa Clara, CA, USA)을 이용하여 관찰하였으며, 방사형 균열의 in-situ 관찰 결

Table 1. Physical Properties of the Materials

Materials	Modulus E (GPa)	Hardness H (GPa)	Strength σ (MPa)
Graphite	10	-	-
Soda-lime glass	73	5.2	100
Polycarbonate	2.3	-	-
Epoxy	3.5	-	-
Tungsten carbide	614	21	-

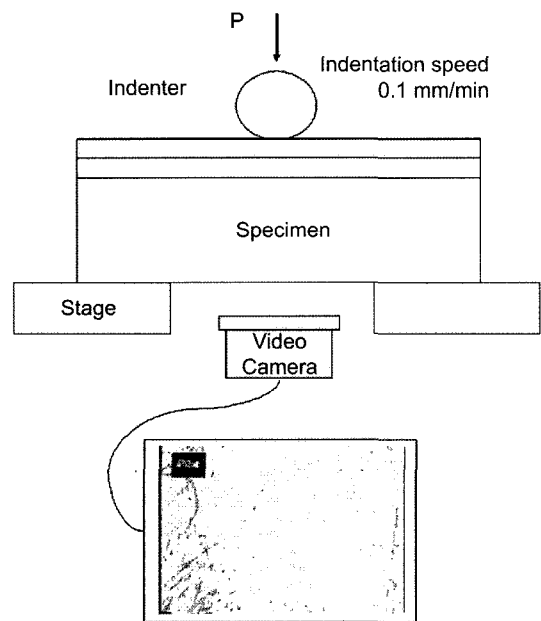


Fig. 2. Schematics of tri-layer indentation in-situ measurement system.

과와 하중 데이터는 레코더를 사용하여 디지털 비디오 테이프에 녹화하였고, 이를 바탕으로 방사형 균열이 발생하는 임계하중 값 PR을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄화규소 코팅층의 미세구조 분석 및 역학 특성 평가

후연 기판 위에 MTS 가스를 사용하여 1100°C에서 1400°C의 온도 구간에서 탄화규소 코팅층을 화학증착 시

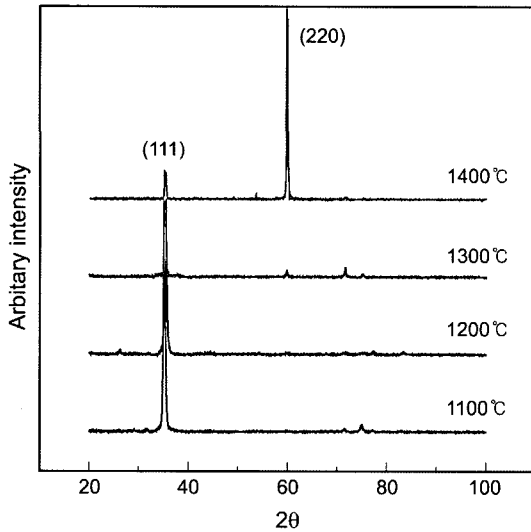


Fig. 3. X-ray diffraction results of the SiC film at various temperature.

켰을 때, 온도에 따라 형성되는 결정상을 X선 회절법에 의해 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전 온도 구간에서 β-SiC 결정상이 증착된 것을 확인할 수 있었으며, 1100°C에서 1300°C까지는 (111) 우선방위로 증착되고, 1400°C는 (220) 우선방위로 증착되어진다. 화학증착에서 우선방위는 증착기구에 따라 달라지며, 증착기구가 표면동역학인 구간에서는 (111)방향으로, 증착기구가 물질전달인 구간에서 온도가 높은 경우에는 (220)방향으로 증착되어진다.⁸⁾ 우선방위 증착면이 (111)에서 (220)으로 변하는 온도는 MTS flow rate과 압력, mixing ratio의 차이에 의해 다르게 나타난다고 보고되고 있다.^{9,10)}

탄화규소 코팅층의 미세구조를 알아보기 위해 Fig. 4에 표면형상을 SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. 탄화규소 코팅층의 표면형상은 증착온도가 증가할수록 둥근 주상형(round columnar)에서 점차적으로 각진(faceted) 모양으로 변화한다. 이러한 현상은 탄화규소 코팅의 표면형상과 공정을 연구한 Chin 등의 결과와 잘 일치하고 있다.¹⁵⁾ (111) 우선 방위를 가지는 탄화규소 코팅층은 둥근 주상형에서 온도가 1300°C로 증가하면 각진 입자들이 생기게 되며, (220) 우선 방위를 가지는 탄화규소 코팅은 완전히 각진 입자들로 이루어진 미세구조를 갖는다. 1100°C에서 증착한 탄화규소 코팅의 사진에서 표면의 둥근 입자가 아직 완전하게 치밀하게 성장하지 못한 것을 볼 수 있으며, 1200°C에서 증착한 탄화규소 코팅은 좀 더 치밀하게 입자가 성장했음을 확인할 수 있다.

화학증착한 탄화규소 코팅층의 역학 특성 중 온도에 따른 경도와 탄성률의 변화를 Figs. 5와 6에 나타내었다. 경

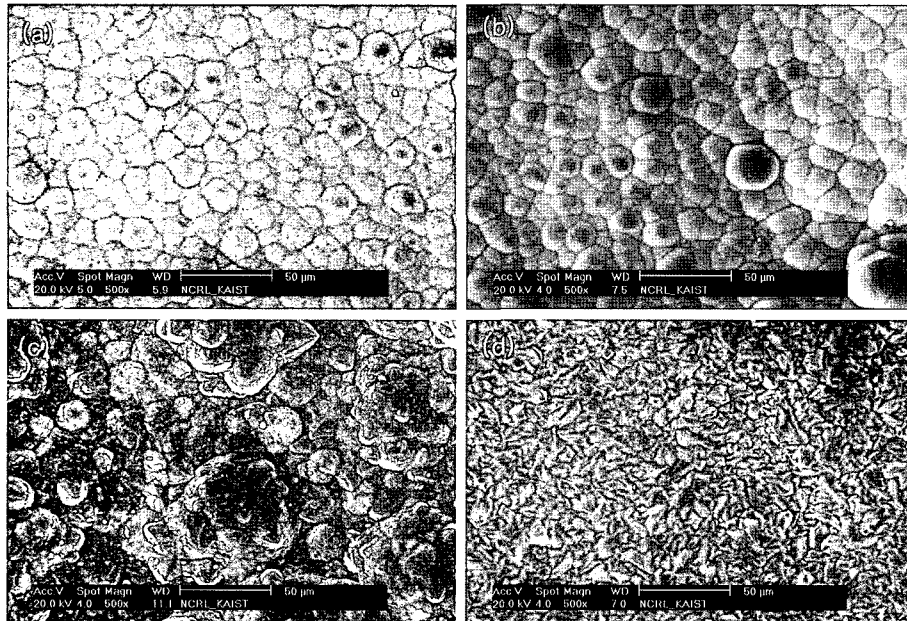


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the surface of the SiC films deposited at various temperature: (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C, and (d) 1400°C.

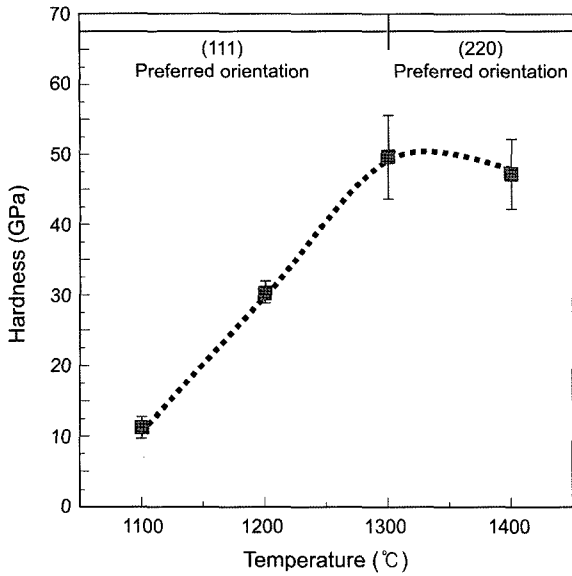


Fig. 5. Effects of deposition temperature on the hardness of the SiC films.

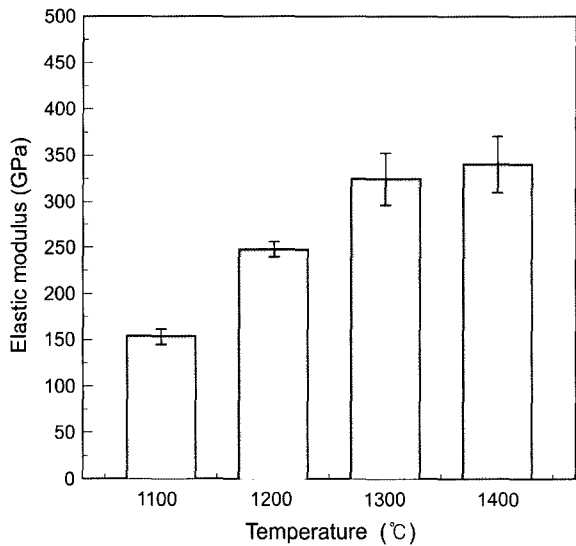


Fig. 6. Effects of deposition temperature on the Elastic modulus of the SiC films.

도 값은 증착온도 1300°C에서의 탄화규소 코팅층이 가장 높고 1100°C에서의 탄화규소 코팅층이 가장 낮은 값을 가지며, 전체적으로 볼 때 증착온도가 증가함에 따라 급격히 증가하여 최대값에 도달한 후 다시 감소되는 경향을 보인다. 이 결과는 Motojima 등의 연구결과와 동일한 경향을 보이고 있다.¹¹⁾ 1100°C에서 증착한 탄화규소 코팅층이 가장 낮은 11 GPa의 경도 값을 보이고 있는 것은 앞에서 언급한 바와 같이 증착층의 표면형상에서 미세한 입자들이 증착되고 있으나 완전하게 치밀화가 이루어지지 않은 상태이기 때문이다.¹²⁾ 증착온도가 증가함에 따라 높은 경도 값을 보이는 이유는 각진 모양의 입자가 나타나

면서 입자의 크기가 작아지기 때문이라고 볼 수 있다. 그러나 이러한 입자 크기의 인자 외에 더 고려하여야 할 인자로는 우선 방위(preferred orientation)를 들 수 있다. 화학증착법을 이용하여 얻은 Si₃N₄, SiC, B₄C 등의 기계적 특성을 연구한 Niihara는 β-SiC의 경우 증착층의 우선방위가 (220) 방향일 때보다 (111) 방향을 가질 때 비커스 경도가 2-4 GPa 정도 더 높은 값을 보인다고 보고하고 있으며, 그 이유는 β-SiC의 활성 슬립계가 [111][110]이기 때문이라고 설명하고 있다.²⁾ 본 실험에서 1400°C에서의 미소경도 값이 입자 크기가 매우 작음에도 불구하고 1300°C의 미소경도 값보다 작게 나타난 것은 (220) 방향의 탄화규소 코팅층의 경도보다 (111) 방향의 탄화규소 증착층의 경도가 높다고 보고한 Niihara의 결과와 일치한다고 볼 수 있다. Fig. 6에 따르면 탄성률은 증착온도 1100°C에서 153 GPa로 가장 작은 값을 가지며, 1400°C에서 340 GPa로 가장 큰 값을 가진다.¹³⁾ 탄성률의 변화는 경도의 변화와 비슷한 경향을 보이지만, (220)방향의 탄화규소 코팅층의 경우 경도는 (111)방향보다 낮은 값을 보였지만 탄성률은 약간 증가된 값을 보여주었다. 나노인덴테이션 결과 1300°C와 1400°C에서 증착된 탄화 규소 코팅층이 경도와 탄성률 값에서 가장 좋은 결과를 보였다.

3.2. 미세구조 및 두께에 따른 파괴 강도 평가

증착온도와 코팅층의 두께에 따라 탄화규소 코팅층의 강도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 1100°C와 1200°C에서 증착한 탄화규소 코팅층은 (111) 우선방위와 등근 주상형의 구조를 가지며 각각 650 MPa와 800 MPa의 최대 강도 값을 가진다. 1200°C에서 증착한 탄화규소 코팅층의 최대 강도 값이 더 높은 값을 갖는 것은 앞에서 논의한 바와 같이 탄화규소 코팅층의 치밀화가 더 잘 되어 있으며 그 결과 기계적 성질이 더 좋기 때

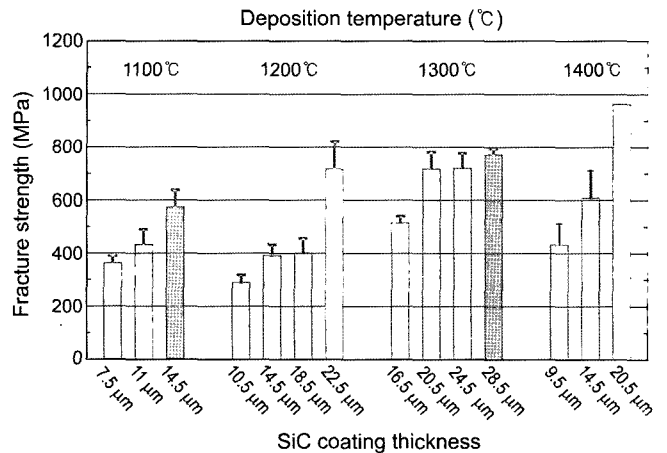


Fig. 7. Fracture strength of SiC coating layer with various SiC thickness and temperature.

문이라고 생각된다. 1300°C에서 증착한 탄화규소 코팅층은 등근 주상형에서 부분적으로 각진 구조와 (111)의 우선방위를 가지며 800 MPa의 최대 강도 값을 가진다. 같은 우선 방위를 가지는 앞의 두 결과와 비교해 볼 때 강도의 최대값은 비슷한 값을 갖지만 두께가 얇은 영역에서 보다 좋은 특성을 가진다. 1400°C에서 증착한 탄화규소 코팅층은 각진 구조와 (220)의 우선방위를 가지며 1000 MPa의 최대 강도 값을 갖는다. 1400°C의 탄화규소 코팅층은 나노인덴테이션 결과 탄성률과 경도 값에서 다른 온도에서 증착한 탄화규소에 비해 높게 나타나며 이것으로 볼 때 가장 좋은 기계적 특성을 보인다고 할 수 있다.

강도 측정 결과에서 모든 증착온도에서 두께가 증가함에 따라 강도 값이 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과로 볼 때 기판에 인접한 부분의 코팅층은 표면 부분보다 더 약한 강도 값을 갖는 것으로 볼 수 있다. 두께에 따른 탄화규소 코팅층의 강도 변화를 알아보기 위하여 탄화규소 코팅층의 파괴 단면을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 8의 파괴 단면 사진에서 각 탄화규소 코팅층의 파괴 단면은 기판에 인접한 부분과 코팅의 표면 부분이 다른 것을 볼 수 있다. 화학증착 시에는 초기에 기판에 입자가 생성될 때 치밀하게 자라지 못하고 불안정하게 증착이 일어나며 일정 시간이 지난 후에 반응이 안정되어 양질의 코팅층을 증착할 수 있다.¹⁴⁾ 두께에 따른 강도 측정 결과 화학증착 시에 나타나는 탄화규소 코팅층은 막이 성장함에 따라 성장 기구와 미세구조가 바뀌게 되며 이것은 기계적 특성의 변화를 가져올 수 있으며, 기판과 가까운 부분에서 성장한 탄화규소 코팅층의 기계적 특성은 매우 낮은

값을 가진다는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 탄화규소 코팅층은 일정 이상의 두께를 가지는 경우에 좋은 기계적 특성을 나타내며 실험 결과로 볼 때 약 15~20 μm 이상의 두께를 가질 때 좋은 강도 값을 가지는 것을 확인하였다.

4. 결 론

화학증착법을 이용하여 탄화규소 코팅층을 1100~1400°C의 증착온도에서 증착한 결과, 증착온도가 증가함에 따라 미세구조가 등근 주상형에서 각진 구조로 변화하였으며 우선방위는 (111)방향에서 (220)방향으로 변화하였다. 나노인덴테이션을 이용하여 탄화규소 코팅층의 역학적 특성을 평가한 결과 증착온도가 증가함에 따라 탄성률과 경도 값이 증가하는 경향을 보였으며, 1300°C 이상의 온도에서 증착된 각진 미세구조를 갖는 탄화규소 코팅이 탄성률과 경도 값에서 우수한 값을 가지는 것을 확인하였다. 삼중층을 이용하여 코팅층의 파괴강도 값을 평가한 결과 등근 주상형 구조를 가지며 (111)의 우선방위를 가진 탄화규소 코팅층은 330~650 MPa의 강도 값을 나타내었으며, 등근 주상형에서 부분적으로 각진 구조를 가지며 (111)의 우선방위를 가진 탄화규소 코팅층은 500~800 MPa의 강도 값을 나타내었다. 또한 각진 구조를 가지며 (220)의 우선방위를 가진 탄화규소 코팅층은 400~1000 MPa의 강도 값을 나타내었다. 또한 탄화규소 코팅층은 두께가 증가할수록 강도 값이 증가하는 경향을 보였다. 화학증착법에서 기판에 인접한 부분은 증착반응이 안정화 되지 못하고 일

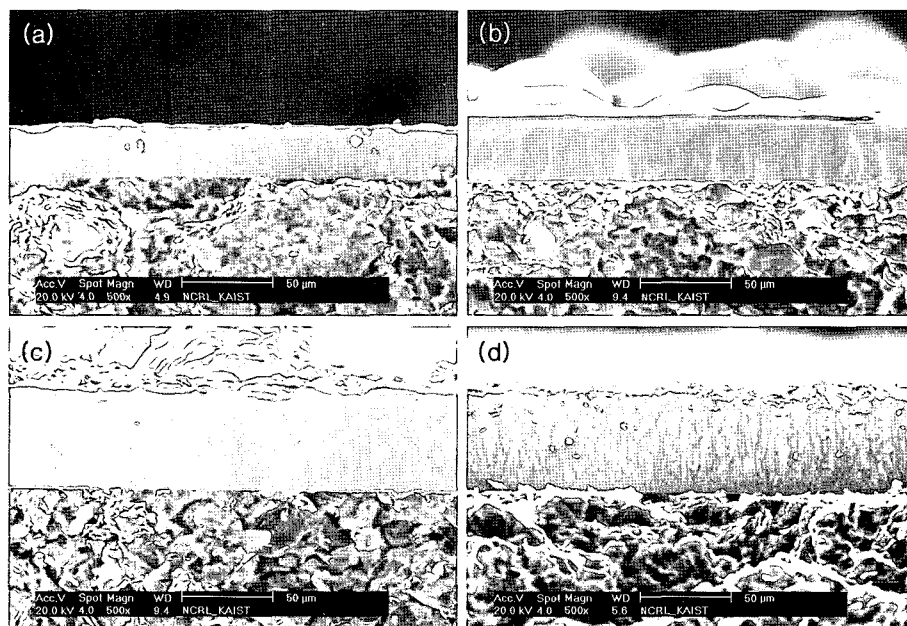


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the fracture surface of the SiC films deposited at various temperature: (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C, and (d) 1400°C.

정 시간이 지난 이후에 성장이 안정화 되어 증착반응이 다르게 나타나는 것을 확인하였으며, 강도 측정 결과 기판에 인접한 부분의 탄화규소 코팅은 강도 값이 더 낮게 나타남을 확인하였다. 이상의 결과로 1300°C 이상의 온도에서 증착한 탄화규소 코팅층에서 15 μm 이상의 두께를 갖는 경우, 높은 경도와 탄성을 값과 더불어 800~1000 MPa의 파괴강도를 갖는 우수한 탄화규소 코팅을 제조할 있음을 알 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 원자력연구소 원자력수소생산사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Hrovat, H. Huschka, A.-W. Mehner, and W. Warzawa, "Spherical Fuel Elements for Small and Medium Sized HTR," *Nucl. Eng. Des.*, **109** [1] 253-56 (1988).
2. K. Niihara, "High Temperature Hardness and Strength Correlation in Si_3N_4 ," *J. Less-Common Metals*, **92** [2] L15-L20 (1983).
3. W. A. Bryant, "Fundamentals of Chemical Vapour Deposition," *J. Mat. Sci.*, **12** [7] 1285-306 (1977).
4. J. H. Kim, H. K. Lee, and D. K. Kim, "Strength Measurement of a Brittle Coating with a Trilayer Structure Using Instrumented Indentation and In Situ Observation Techniques," *Phil. Mag.*, In Press.
5. B. R. Lawn, Y. Deng, P. Miranda, A. Pajares, H. Chai, and D. K. Kim, "Overview: Damage in Brittle Layer Structures from Concentrated Loads," *J. Mater. Res.*, **17** [12] 3019-36 (2002).
6. D. J. Choi, J. G. Lee, J. S. Soo, Y. W. Kim, and D. J. Kim, "Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [3] 257-64 (1994).
7. H. K. Lee, "Characterization of CVD Silicon Carbide Coating Layer Application for Nuclear Fuel Particle(in Korean)," MS Thesis, KAIST, Daejeon, 2006.
8. D. W. Shaw, "Kinetics of Transport and Epitaxial Growth of GaAs with a Ga-AsCl₃ System," *J. Cry. Growth*, **8** [1] 117-28 (1971).
9. D. J. Kim, D. J. Choi, and Y. W. Kim, "Effect of Reactant Depletion on the Microstructure and Preferred Orientation of Polycrystalline SiC Films by Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **266** 192-97 (1995).
10. 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] 331-37 (1999).
11. S. Motojima, H. Yagi, and N. Iwamori, "Chemical Vapor Deposition of SiC and Some of Its Properties," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5** 13-5 (1986).
12. M. K. So, "A Study on Deposition Mechanism and Mechanical Property of Silicon Carbide Layer by Chemical Vapor Deposition(in Korean)," Ph. D. Thesis, KAIST, Daejeon, 1987.
13. S. Y. Yoon, J. Y. Seo, C. Y. Kim, K. Niihara, and K. H. Kim, "Deposition of 3C-SiC Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (II) : Mechanical Properties of SiC Films by Nanoindentation Technique(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [4] 365-69 (2001).
14. J. W. Oh, B. J. Oh, and D. J. Choi, "The Effect of Input Gas Ratio on the Growth Behavior of Chemical Vapor Deposited SiC Films," *J. Mater. Sci.*, **35** [2] 1695-700 (2001).
15. J. Chin and T. Ohkawa, "In Situ Regeneration of Fusion Reactor First Walls," *Nuclear Technology*, **32** [3] 115-24 (1977).