

## Microstructure and Hardness Changes of the CVD-ZrC Film with Different Deposition Temperature

Jong Hoon Park<sup>\*,\*\*</sup>, Choong Hwan Jung<sup>\*</sup>, Weon Ju Kim<sup>\*</sup>, Do Jin Kim<sup>\*\*</sup>, and Ji Yeon Park<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Materials Engineering College of Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 20, 2008; Revised August 27, 2008; Accepted September 2, 2008)

### 증착온도 변화에 따른 화학증착 ZrC의 미세구조와 경도 변화

박종훈<sup>\*,\*\*</sup> · 정충환<sup>\*</sup> · 김원주<sup>\*</sup> · 김도진<sup>\*\*</sup> · 박지연<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>한국원자력연구원 원자력재료연구부

<sup>\*\*</sup>충남대학교 재료공학과

(2008년 8월 20일 접수 ; 2008년 8월 27일 수정 ; 2008년 9월 2일 승인)

#### ABSTRACT

The properties of a grown film by the chemical vapor deposition process depend on the deposition temperature because the deposition mechanism of the CVD film is controlled by the deposition temperature. The preferred orientation of the ZrC film changed from (111) to (220) or (200) with an increase of the deposition temperature. The grain size of the ZrC film changes from 0.8  $\mu\text{m}$  to 2.5  $\mu\text{m}$  in the range of 1350 to 1500°C. The hardness of the deposited ZrC film depended on the preferred orientation and the grain size. The hardness of the ZrC film deposited at 1400°C was 31 GPa.

**Key words :** Zirconium carbide, CVD, Deposition temperature, Preferred orientation, Grain size, Hardness

#### 1. 서 론

탄화지르코늄(zirconium carbide, ZrC)은 전이금속 탄화물로서 높은 경도, 고용점, 높은 전기전도도 및 고강도의 특성을 가지고 있기 때문에 상온 및 고온에서 기계 구조적인 특성이 요구되는 엔지니어링 세라믹스로 이용될 수 있다.<sup>1-3)</sup> 최근 들어 ZrC의 다양한 응용을 위하여 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의한 ZrC의 합성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>4-9)</sup> 다양한 CVD 공정 중 열화학기상증착법(Thermal CVD)은 기체 공급부를 통하여 반응기 내부로 공급된 원료기체를 열분해하여 증착이 이루어지게 하는 방법으로 가장 보편적이고 여러 산업 분야에서 다양하게 적용되고 있는 방법이다. 열화학기상증착법은 원료기체의 분해 및 증착과정이 열적 활성화 과정에 의해 이루어짐으로 공정온도, 즉 증착온도에 따라 증착되는 증착막의 특성이 크게 영향을 받게 된다. 열화학기상증착법을 이용한 탄화규소(SiC) 증착의 경우에는 증착온도에 따라 증착막의 우선방위, 미세구조, 기계적 특성이 다양하게 변화한다고 보고되고 있다.<sup>10,11)</sup> 그러

나, ZrC의 경우 열화학기상증착법에 의한 증착에 대한 연구가 미진하다.

본 연구는 1인치의 흑연 기판을 모재로 사용하여 원료기체를 사염화지르코늄( $\text{ZrCl}_4$ )과 메탄( $\text{CH}_4$ )로 하여 열화학기상증착법을 이용하여 ZrC를 증착함에 있어 증착온도에 따른 ZrC 증착막의 미세구조와 결정구조의 변화를 분석하고, 이에 따른 경도를 측정하여 증착온도에 따른 ZrC 증착막의 미세구조, 결정구조, 그리고 경도와의 관계를 고찰하고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

ZrC의 화학증착에 가장 많이 사용되는 Zr을 포함한 원료기체는  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ZrI}_4$ , 그리고  $\text{ZrBr}_4$ 의 세 종류이다.<sup>7,12,13)</sup> 본 연구에서는  $\text{ZrCl}_4$ 를 Zr의 원료기체로 이용하여 ZrC를 화학증착 하였다. ZrC의 증착은 상온에서 고체 상태인  $\text{ZrCl}_4$  분말(Aldrich Co., 99.9%)을 승화시켜 반응기 내부로 공급하였고, C의 원료기체로는 99.999%의  $\text{CH}_4$ 를 사용하였다.  $\text{ZrCl}_4$  분말에서  $\text{ZrCl}_4$  기체를 안정적으로 생성시키고 반응기로 공급시킬 수 있도록 본 연구에서 독자적으로 설계된 승화기(vaporizer)를 사용하여  $\text{ZrCl}_4$  기체를 반응기에 공급하였다. 희석기체는  $\text{H}_2$  그리고  $\text{ZrCl}_4$ 의 운

<sup>†</sup>Corresponding author : Ji Yeon Park

E-mail : jypark@kaeri.re.kr

Tel : +82-42-868-2311 Fax : +82-42-862-5496

반기체로는 Ar이 사용되었다. 증착은 내경이 2 inch인 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 튜브와 1700°C 이상까지 가열이 가능한 수평로를 사용하였다. 반응 부산물로 HCl과 같은 독성 폐기체가 발생하며, 대기 오염을 방지하기 위하여 폐기체를 흡착할 수 있는 scrubber를 로터리 펌프와 반응기 사이, 로터리 펌프와 배기부 사이에 2중으로 설치하여 정화하였다. 반응기 내부의 총 압력은 automatic throttle valve를 통하여 조절하였으며, 반응기 내부로의 기체 공급량은 질량 유량계(mass flow meter)를 사용하여 조절하였다. ZrC의 증착은 증착압력 ( $P$ )=10 torr, 입력 기체비(input gas ratio,  $\alpha=[H_2/(ZrCl_4+CH_4)]=5$ , 입력 기체의 원료기체 희석비(source gas ratio in input gas,  $\beta=ZrCl_4/(ZrCl_4+CH_4)$  in input gas)=0.8인 조건에서 1300°C부터 1500°C까지 50°C의 온도간격으로 증착온도를 변화시키며 공정변수 시험을 수행하였다. 증착막의 구조적 특성과 경도의 관계를 살펴보기 위하여 X-선 회절 분석기(Rigaku Co., D/MAX-3C)를 통하여 결정구조를 분석하였고, 파단면 및 표면 형상을 주사전자현미경(JEOL Co., JSM5200)을 이용하여 관찰하였다. 증착층의 미세구조분석을 위하여 질산( $HNO_3$ ):불산(HF):증류수( $H_2O$ )=1:1:1인 조성의 용액에 미세 연마된 증착막을 10~60초 동안 식각하여 결정입자의 모양과 크기를 관찰하였다. 결정입자의 크기는 시편 표면에 임의의 가상선을 그어 가상선과 만나는 결정립계의 수를 세어 결정립의 크기를 결정하는 ASTM E 122-96의 lineal intercept method를 사용하여 측정하였다.<sup>14)</sup> 증착막의 기계적 특성평가는 증착막의 두께 등을 고려하여 Nano Indenter (MTS, Nano indenter XP)를 이용하여 경도를 측정하였다. 경도는 Oliver 등이 제안한 압자

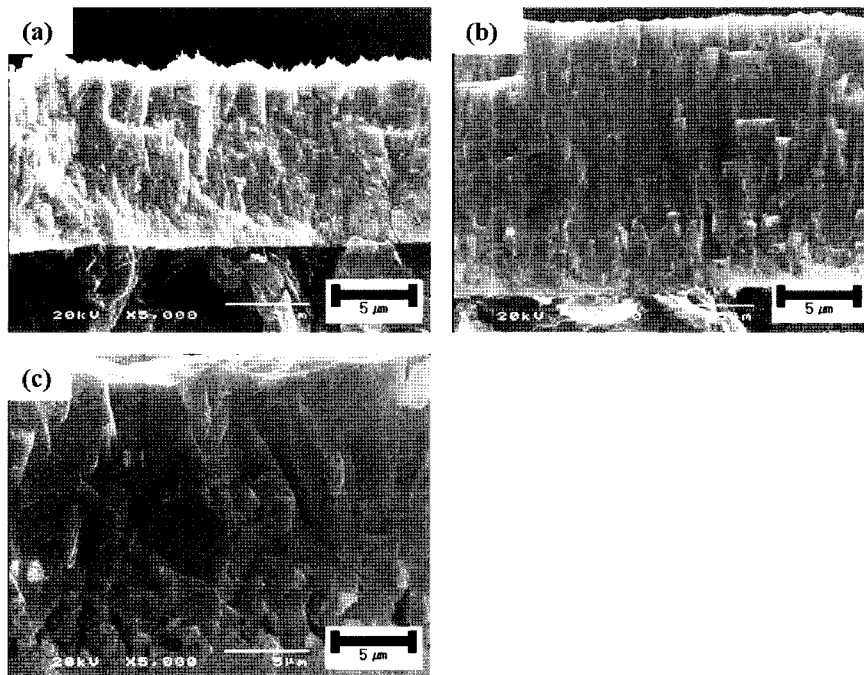
**Table 1.** The Texture Coefficient of the ZrC Films Deposited with Different Temperatures

Temperature (°C)	(hKI)			
	(111)	(200)	(220)	(311)
1300	1.61	0.67	0.99	0.73
1350	0.67	0.79	1.50	1.04
1400	0.00	4.00	0.00	0.00
1450	0.01	3.86	0.03	0.10
1500	0.36	1.88	0.84	0.92

(indenter)의 투영 접촉면적을 보정하는 방법으로 계산하였다.<sup>15)</sup> 경도 측정용 시편은 표면을 미세 연마하여 준비하고, Berkovich 다이아몬드 압자를 200 mN의 하중으로 압입하여 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 토의

Table 1은 증착온도에 따라 생성된 증착막의 우선방위를 조사하기 위하여 X-선 회절 실험 결과를 Harris 법을 이용하여 계산한 texture coefficient 나타낸 것이다.<sup>16)</sup> 증착된 시편들은 증착온도에 따라 서로 다른 우선방위를 갖고 있었으며, Table 1에서 볼 수 있듯이 증착막의 우선방위는 (111)→(220)→(200)의 순서로 변화하였다. 일반적으로 화학기상증착법을 이용하여 증착막을 형성시킬 때 저온의 증착온도에서는 기판표면에 흡착된 원자들의 이동도(mobility)가 낮고 표면확산(surface diffusion) 거리가 짧아 표면에너지가 낮은 {111}면이 주로 생성되고, 높은 증



**Fig. 1.** Microstructures of the fracture surface of the ZrC films deposited at (a) 1300°C, (b) 1400°C, and (c) 1500°C.

착온도에서는 흡착된 원자들의 이동도와 표면 확산 거리가 증가하여 {111}면 보다 표면에너지가 높은 {110} 또는 {100}면의 형성이 용이하게 됨으로 증착막의 우선방위는 증착온도에 따라 다양하게 변한다.<sup>17,18)</sup> 따라서 본 연구에서 우선방위의 변화는 증착온도의 증가에 따라 표면에 흡착된 원자들의 이동도와 표면 확산 거리가 증가하였기 때문이다.

이러한 우선방위 변화는 증착막의 미세구조 변화를 가져왔다. Fig. 1은 증착온도 변화에 따라 증착층 파단면의 미세구조 변화를 나타낸 미세구조이다. Columnar 구조를 가지는 증착막이 형성되었음을 관찰할 수 있었다. Columnar 구조는 치밀하였으며, 증착온도가 증가할수록 column의 폭이 증가하였다. Movechan과 Demchishin는 증착막의 미세구조는 증착온도에 민감하게 영향을 받으며 금속과 세라믹 모두 Z1, ZT, Z2, Z3의 네 구역의 독특한 구조를 갖는 영역으로 나뉜다고 보고하고 있다.<sup>19)</sup> 이 때 Z는 모재의 온도와 증착물의 용점의 비( $T_s/T_m$ )로 표현된다. 이러

한 네 영역은 물질에 따라 항상 나타나는 것이 아니며, 특히 Z3 영역은 관찰되지 않을 수 있다. 또한, 화학증착을 할 때 증착온도를 연속적으로 변화시킬 경우 하나의 증착막에서 Z1, ZT, Z2, Z3의 네 영역을 모두 관찰할 수도 있다. 본 연구에서는 ZrC 증착온도가 1300°C~1500°C 범위에 있었으므로 Z2 영역에 해당된다. Z2 영역은  $T_s/T_m > 0.3$ 으로 기판 표면의 높은 에너지로 인하여 흡착된 원자들의 표면 확산이 활발히 이루어지는 상태에서 증착이 이루어질 경우에 나타나는 구조이다. 이때 결정질 columnar 입자들은 강한 입계를 형성하며,  $T_s/T_m$ 이 증가할수록 column의 폭이 증가한다. 결정질 columnar 입자들은 적은 결함을 갖고 있으며, 각이진(faceted) 표면을 형성한다. 따라서 본 연구에서 증착온도가 증가하였을 때 결정질 columnar 구조의 입자들의 column 폭이 증가한 것은 Movechan과 Demchishin의 연구결과로 설명이 가능하다. 결정질 columnar 구조 입자들의 column 폭의 변화는 표면에서 관찰되는 결정입자 크기의 분석을 통하여도 확인

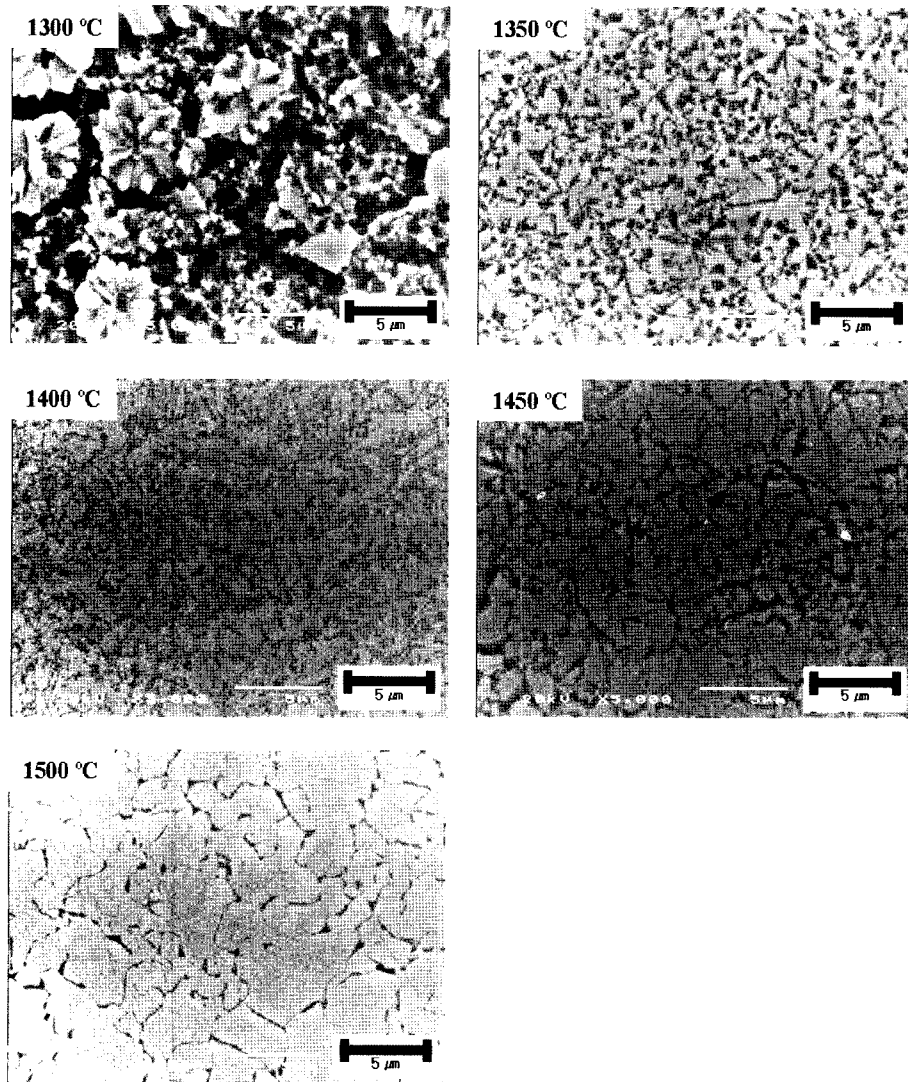


Fig. 2. Microstructures of the etched ZrC films deposited with different deposition temperatures.

할 수 있다. 결정입자 크기 변화를 관찰하기 위해서  $\text{HNO}_3$ : $\text{HF}$ : $\text{H}_2\text{O}$ =1:1:1 조성의 에칭용액으로 미세 연마된 시편 표면을 식각하여 미세구조를 관찰하고, 결정입자 크기를 측정하였다. 결정입자 크기는 Fig. 2에서 볼 수 있는 것처럼 증착온도가 증가할수록 커진다. 결정입자의 크기는 1350°C와 1400°C에서 증착된 증착막은 0.83과 0.76  $\mu\text{m}$ 로 유사하였다. 증착온도가 증가할수록 결정입자의 크기는 1450°C에서는 1.60  $\mu\text{m}$  그리고 1500°C에서는 2.5  $\mu\text{m}$ 으로 증가하였다. 이는 1350°C와 1400°C에는 우선방위가 변하면서 입자성장보다는 핵생성이 활발히 이루어져 결정입자의 크기변화가 미소하였지만, 1400°C 이상의 증착온도에서는 핵생정보다 입자성장이 빠르게 진행되어 결정입자 크기가 급격히 증가한 것으로 판단된다.

증착온도 변화에 따른 증착막의 기계적 특성변화를 평가하기 위하여 나노 인덴테이션 방법을 이용하여 증착막의 경도를 측정하였다. Fig. 3에 증착온도에 따른 증착막의 경도 변화를 입자크기 변화와 함께 나타내었다. 증착막의 경도는 증착온도가 1400°C인 시편에서 31 GPa로 최대치를 보였다. 1400°C 이하에서는 증착온도가 증가할수록 증착막의 경도는 증가하였지만, 1400°C 이상에서는 증착온도가 증가할수록 증착막의 경도는 감소하였다. 1400°C 이하에서 증착온도에 따라 경도가 증가하는 경향은 1400°C 이하에서 결정입자의 크기변화가 크지 않은 것으로 보아 Table 1의 texture coefficient의 변화에서 제시한 증착막의 결정성장 우선방위의 변화((111)→(220)→(200))가 관련이 있다고 생각된다. 반면, 1400°C 이상에서는 증착된 ZrC 증착막의 우선방위는 (200)면으로 이루어져 있었지만, 증착온도가 증가할수록 결정입자의 크기가 커졌다. 이는 증착막의 경도가 동일 우선방위를 가지는 시편에서는 결정입자 크기가 우선하여 영향을 미쳤음을 의미한다고 생각된다. 따라서 증착막의 경도는 증착막의 우선방위와 결정입자 크기의 영향을 받는다고 생각된다.

#### 4. 결 론

1. 열화학기상증착법에 의하여 증착된 ZrC 증착막은 증착온도에 따라 결정성장 우선방위가 변하였다. 1300°C~1500°C 범위의 증착온도 범위에서 ZrC 증착막의 우선방위는 증착온도가 증가함에 따라 (111)→(220)→(200)면의 순서로 변하였다.

2. 증착막은 columnar 구조의 치밀한 결정입자로 구성되어 있으며, 1400°C 이하에서는 평균입자크기가 0.8  $\mu\text{m}$ 이었으나, 1400°C보다 높은 온도에서 입자성장이 상대적으로 빠르게 진행되어 1500°C에서 평균입자크기가 2.5  $\mu\text{m}$ 까지 증가하였다.

3. ZrC 증착막의 최대경도는 31 GPa으로 1400°C에서 성장한 증착막에서 측정되었다. 증착막의 경도는 증착막의

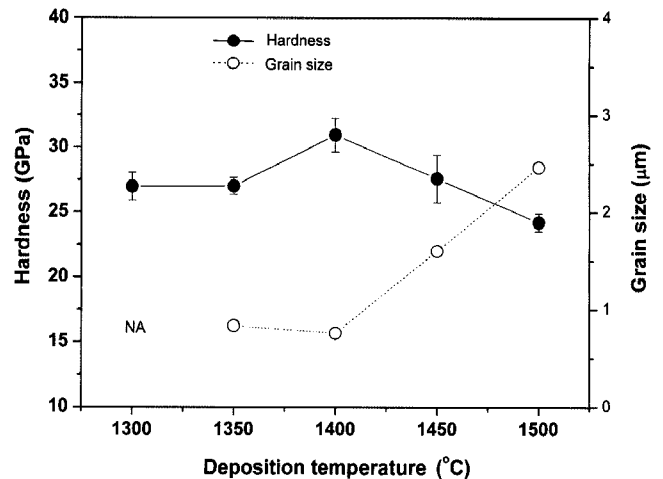


Fig. 3. Changes of the hardness and the grain size of the ZrC films.

우선방위와 결정입자 크기의 영향을 받았다. 결정입자 크기가 비슷한 증착막들에서는 결정성장 우선방위에 따라 증착막에서 경도가 달라 (220)면이 우선방위인 경우에 비하여 (200)면이 우선방위인 시편의 경도가 컸으며, 동일한 우선방위를 가지는 증착막들에서는 결정입자의 크기가 커지면 경도는 감소하였다.

#### REFERENCE

1. A. Arya and Emily A. Carter, "Structure, Bonding, and Adhesion at the ZrC(100)/Fe(110) Interface from First Principles," *Surf. Sci.*, **560** 103-20 (2004).
2. G.-M. Song, Y.-J. Wang, and Y. Zhou, "The Mechanical and Thermophysical Properties of ZrC/W Composites at Elevated Temperature," *Mater. Sci. Eng. A*, **334** 223-32 (2002).
3. K. -T. Rie, J. Whole, and Gebauer, "Synthesis of thin Coatings by Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition Using Metallo-organic Compounds as Precursors," *Surf. Coat. Tech.*, **59** 202-06 (1993).
4. H. Berndt, A. Q. Zeng, H. R. Stock, and P. Mayr, "Zirconium Carbonitride Film Produced by Plasma-assisted Metal Organic Chemical Vapor Deposition," *Surf. Coat. Tech.*, **74-75** 369-74 (1995).
5. H. -R. Stock, H. Berndt, and P. Mayr, "Plasma-assisted Chemical Vapour Deposition with Titanium Amides as Precursors," *Surf. Coat. Tech.*, **61** 15-23 (1991).
6. Y. S. Won, Y. S. Kim, V. G. Varanasi, O. Kryliouk, T. J. Anderson, C. T. Sirimanne, and Lisa McElwee-White, "Growth of ZrC Thin Film by Aerosol-assisted MOCVD," *J. Cryst. Growth*, **304** 324-32 (2007).
7. C. M. Hollabaugh, R. D. Reiswig, P. Wagner, L. A. Wahman, and R. W. White, "A New Method for Coating Microspheres with Zirconium Carbide and Zirconium Carbide-carbon Coats," *J. Nucl. Mater.*, **57** 325-32 (1975).
8. P. Wagner, "Research, Development and Production of Substoichiometric Zirconium Carbide for High-temperature Insulation," LASL Report, LA-5224 (1973).

9. K. Ikawa and K. Iwamoto, "Coating Microspheres with ZrC-C Composites by the Methylene Dichloride Process," *J. Ceram. Soc. Japan*, **81** 403-6 (1973).
10. D. J. Kim and D. J. Choi, "Microhardness and Surface Roughness of Silicon Carbide by Chemical Vapour Deposition," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** 286-89 (1997).
11. 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).
12. K. Ikawa and K. Iwamoto, "Coating Microspheres with Zirconium Carbide-carbon Alloy by Iodide Process," *J. Nucl. Sci. Tech.*, **11** [6] 263-67 (1974).
13. T. Ogawa, K. Ikawa, and K. Iwamoto, "Chemical Vapor Deposition of ZrC within a Spouting Bed by Bromide Process," *J. Nucl. Mater.*, **97** 104-12 (1981).
14. "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size," ASTM E 112-96 (2004).
15. W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments," *J. Mater. Res.*, **7** [6] 1564-83 (1992).
16. C. Barret and T. B. Massalski, "Structure of Metals," pp. 204, Pergamon Press, Oxford, 1980.
17. W. J. Kim, J. Y. Park, J. I. Kim, G. W. Hong, and C. Y. Ha, "Deposition of Large Area SiC Thick Films by Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) Method (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [5] 485-91 (2001).
18. J. Chin P. K. Gantzel, and R. G. Hudson, "The Structure of Chemical Vapor Deposited Silicon Carbide," *Thin Solid Films*, **41** 57-72 (1977).
19. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, "Investigation of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, and Aluminum Oxide," *Fiz. Metal. Metalloved.*, **28** [4] 653-60 (1969).