

Application of 3-dimensional phase-diagram using FactSage in $C_3H_8-SiCl_4-H_2$ System

Jun-Woo Kim^{****}, Hyung-Tae Kim^{*}, Kyung-Ja Kim^{*}, Jong-Heun Lee^{**}, and Kyoong Choi^{*†}

^{*}Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

^{**}Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

(Received October 5, 2011; Revised October 7, 2011; Accepted October 11, 2011)

$C_3H_8-SiCl_4-H_2$ 시스템에서 FactSage를 이용한 압력-조성-온도 3차원 상평형도의 응용

김준우^{****} · 김형태^{*} · 김경자^{*} · 이종훈^{**} · 최균^{*†}

^{*}한국세라믹기술원 이천분원

^{**}고려대학교 재료공학과

(2011년 10월 5일 접수 ; 2011년 10월 7일 수정 ; 2011년 10월 11일 채택)

ABSTRACT

In order to deposit a homogeneous and uniform β -SiC films by chemical vapor deposition, we constructed the phase-diagram of β -SiC over graphite and silicon via computational thermodynamic calculation considering pressure(P), temperature(T) and gas composition(C) as variables in $C_3H_8-SiCl_4-H_2$ system. During the calculation, the ratio of Cl/Si and C/Si is maintained to be 4 and 1, respectively, and H/Si ratio is varied from 2.67 to 15,000. The P-T-C diagram showed very steep phase boundary between SiC+C and SiC region perpendicular to H/Si axis and also showed SiC+Si region with very large H/Si value of ~6700. The diagram can be applied not only to the prediction of the deposited phase composition but to compositional variation due to the temperature distribution in the reactor. The P-T-C diagram could provide the better understanding of chemical vapor deposition of silicon carbide.

Key words : Silicon carbide, CVD, Thermodynamic calculation, Computer simulation

1. 서 론

탄화 실리콘 소재는 높은 경도와 강도로 인하여 구조 세라믹으로써의 잠재적인 가능성이 높은 소재이다. 특히 산이나 염기에 대한 내식성이 뛰어나고 플라즈마와 같은 이온성 가스에 대한 저항성도 커서 반도체 공정에서 폭 넓게 사용되고 있다. 탄화 실리콘 소재의 증착에는 흔히 화학 기상증착(chemical vapor deposition: CVD)이 이용되는데 이를 통하여 6N급 이상의 고순도 탄화 실리콘의 증착이 가능하기 때문에 카본이나 저순도의 탄화 실리콘 위에 이를 코팅하여 사용하게 된다.¹⁾ 보통 SiC의 증착을 위한 원료로는 methyltrichlorosilane(MTS, CH_3SiCl_3)을 많이 사용하지만 경우에 따라서는 $SiCl_4$ 나 SiH_4 를 메탄이나 프로판과 같은 탄화수소 계열과 반응시켜서 합성하기도 한다. 희석 가스 또는 캐리어 가스로 사용되는 수소는 반응에도 참여하므로 그 양을 정확히 조절하여야만 하지만 이를 위한 종합적인 가이드라인은 아직 제시되지 못하였다.

화학 반응들을 온도, 압력 및 조성에 의존하는 열역학적인 함수에 의하여 계산하는 전산 열역학(computational thermodynamics)에서는 열역학 데이터 만으로 평형 상태의 결정이 가능하므로 실험을 하지 않더라도 주어진 조건에서의 안정상을 예측하는 시뮬레이션이 가능하다.²⁻⁴⁾ 또한 CVD 조건에 따라 반응기 및 서셉터에 존재하는 안정상의 조성을 예상해 볼 수 있다. 특히, 대면적에 걸쳐서 두꺼운 후막을 경제적으로 증착하기 위해서는 여러 가지 변수들의 영향을 전체적으로 분석할 수 있는 열역학 계산과 이를 바탕으로 한 유체 해석이 수반되어야 하나 지금까지 이런 해석들이 충분히 제시되지 못하였다. 이와 관련하여 G. Chichignoud 등⁴⁾은 열역학적인 해석을 통하여 기상 조성구와 미세조직 간의 관계에 대하여 언급하였고 온도와 조성에 따라 어떤 미세조직이 나타나는지를 예측하였다. 김 등⁵⁾은 1300°C에서 화학 반응이 표면 반응 지배기구에서 확산 지배기구로의 전환이 일어나고 우선 배향성도 달라진다고 보고하였다. 또한 대형 시편 내에서의 중심과 가장 자리의 성장 기구의 변화를 대류에 의한 것으로 설명하였다. 한편, 다른 김 등⁶⁾은 전산 열역학 프로그램인 FactSage6.2를 사용하여 $SiCl_4-C_3H_8-H_2$ 시스템에서 석출되는 고상의 조성을 성공적으로 예측한 바 있다. 그러나 2차원 평면 상에서 도시하였기 때문에 온도나

[†]Corresponding author : Kyoong Choi

E-mail : knchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1456 Fax : +82-31-645-1493

압력 또는 조성에 따른 증착 조건의 변화 등을 심도 있게 분석하지는 못하였다. 본 연구에서는 같은 프로그램을 활용하여 SiC 단일상 및 탄소나 실리콘과의 혼합 상이 석출되는 영역을 3차원 상에서 도시하고 이를 CVD 공정에 적용하기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

열역학 해석을 위해서는 해석프로그램과 데이터베이스(DB)가 필요하며, 본 연구에서는 해석프로그램으로 상용의 열역학 해석 프로그램인 FactSage 6.2를 사용하였고 자체 적으로 포함된 데이터베이스를 사용하여 계산을 하였다. C₃H₈-SiCl₄-H₂ 시스템을 3차원 그래프로 도시하기 위해 압력, 온도, H/Si 비율 3가지 변수를 두어 계산하였다. 여기서 탄소와 실리콘의 비를 1:1로 고정하였으며, 압력범위는 10~200 torr, 온도범위는 1100~1500°C, H/Si 비율은 SiC와 SiC+C 경계를 나타낼 경우 2.67~200으로 하였고, SiC, SiC+C, SiC+Si 경계를 나타낼 경우 2.67~15000으로 하였다. C/SiC, Si/SiC의 비가 0.1 mol%인 영역을 계산 하기 위해서 압력과 온도를 고정 변수로 한 뒤 H₂의 값을 계산하는 방식으로 하였으며, H/Si의 비가 15000인 경우 정확한 영역 계산을 위해 H₂의 값을 고정 변수로 하고, 각각 온도에 따른 압력을 계산하였다. 이렇게 계산된 결과를 CAD에 적용시키기 위해 좌표 값으로 변환하였으며, 각각의 점들을 면으로 만들어 일정한 온도, 압력, H/Si 비율 조건에 따라 석출되는 탄소, 탄화규소 그리고 실리콘의 양을 계산하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. P-C-T diagram의 계산

SiCl₄-C₃H₈-H₂ 시스템에서 온도 범위 1100도에서 1500도와 압력 범위 5에서 200 torr에서 조성(H/Si)에 따른 SiC 안정상

의 영역을 3차원 그림으로 표현하면 Fig. 1과 같다. 여기서 경계 조건은 SiC 내에 존재하는 이차 상이 몰 분율로 0.1%가 되는 점을 경계로 하였다. 따라서 Fig. 1(a)에서 나타나는 두 개의 면은 각각 탄소와 실리콘의 석출량이 0.1 mol%가 되는 점들을 먼저 선으로 연결하고 이를 다시 면으로 만든 것이다. H/Si가 100 이하가 되는 좁은 영역에서 탄소와 SiC가 공존하는 영역이 존재하고 수소의 양이 증가되면 넓은 영역에 걸쳐서 SiC 단일상 영역이 나타나게 된다. 또한 수소의 양이 아주 많아지면 이번에는 실리콘이 석출하기 시작하는데 이 때는 압력이 증가할수록 그 석출량도 많아지게 된다. Fig. 1(a)에 거의 평면으로 보이는 SiC 상 영역과 SiC와 탄소의 2상 영역을 확대하여 보면 Fig. 1(b)와 같이 압력이 낮은 조건에서 굴곡이 지는 형태로 나타난다.

Fig. 1(b)의 화살표를 따라서 일정 조성에서 온도에 따른 등온 단면(isothermal cross-section)을 바다 면인 1100도부터 1300도, 1400도로 수평으로 잘라서 그 단면을 보면 Fig. 2와 같다. 주어진 조성은 P=100 torr, H/Si=50인 조건으로 SiCl₄을 150 sccm, C₃H₈을 50 sccm을 흘리면서 수소를 3.55 slm 흘리는 조건이 된다. 1100도에서는 거의 두 영역의 경계 근처에 존재하여 99.51%의 SiC가 증착될 것으로 예상되지만(Fig. 2(a)) 반응 온도가 상승하게 되면 상 경계에서 점차 벗어나게 되어 1300도(Fig. 2(b))와 1400도(Fig. 2(c))에서는 다량의 탄소가 SiC와 동시에 증착되어 진다. 각 조건에서 증착되는 탄소의 양은 각각 1.92%와 2.84%로 온도의 증가와 더불어 탄소의 양도 늘어나게 된다. 이러한 결과는 일정 조성의 가스를 흘리더라도 챔버 내의 온도 분포에 따라서 어느 부분은 단일 상이 생성되는데 반하여 온도가 다른 영역에서는 이차 상인 탄소가 동시에 증착될 수 있음을 의미한다.

3.2. P-C-T diagram의 반응기에의 적용

앞선 연구에서 김 등은 전산유체역학 분석을 통하여 SiC

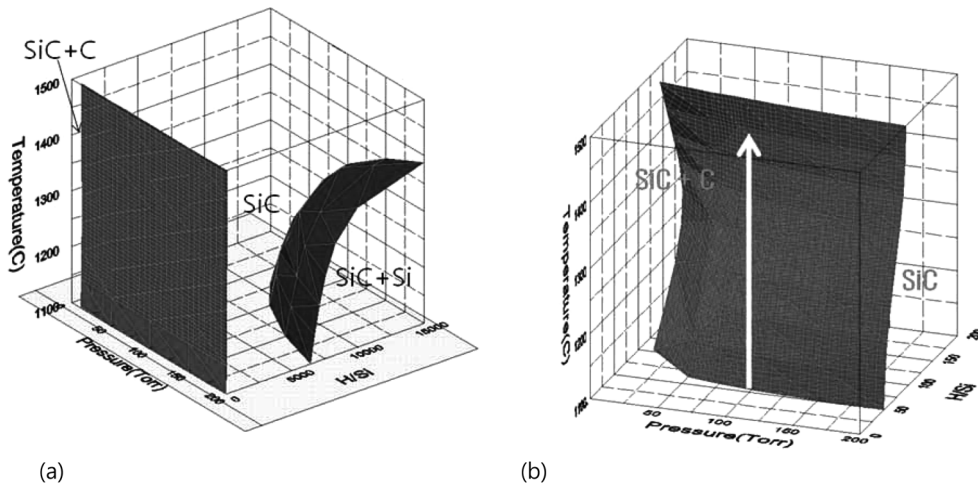


Fig. 1. 3-dimensional phase diagrams showing the stable phase in P-C(H/Si)-T space with (a) high H/Si ratio and (b) moderate H/Si ratio.

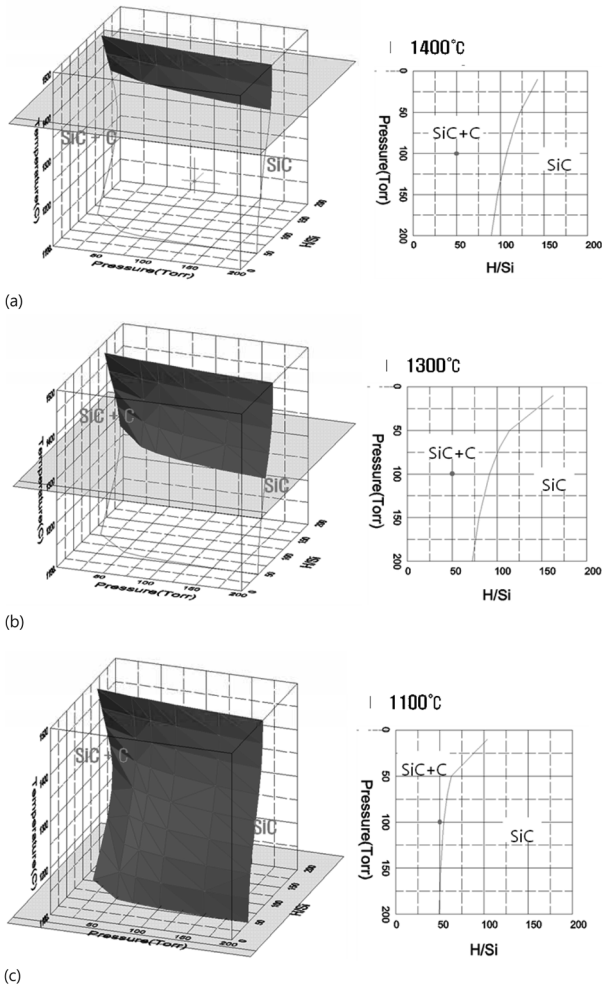
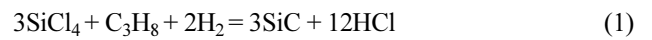


Fig. 2. P-C-T diagram and its isothermal cross-section with the temperature of (a) 1400°C, (b) 1300°C, and (c) 1100°C.

반응기 내에서의 유체 흐름과 온도분포를 예측한 바 있다.⁶⁾ 그 결과를 인용하면 Fig. 3과 같다. 여기에서 챔버 내부의 온도는 히터의 온도가 1500도 일 때 1430도까지 상승하며 핫존의 크기는 1425±5도의 범위에서 직경 100 mm, 높이 250 mm 정도의 크기로 하중양부에 나타남을 확인할 수 있다. 이 시뮬레이션 결과로 미루어 볼 때 양 쪽 가스주입구로부터 들어온 수소와 알콘 가스들이 두 머플 튜브 사이의 공간에서 발열체에 의하여 가열됨으로써 내부 온도의 교란을 최소화할 수 있는 것을 확인할 수 있다. 실제 반응가스인 C₃H₈과 SiCl₄ 가스가 반응 챔버 위의 혼합 공간으로 바로 유입되는 경우 일어나는 반응은



으로 SiC의 증착과 더불어 가스 내의 조성은 Si와 C의 양이 지속적으로 감소한다. 이를 근사적으로 묘사하면 Fig. 4와 같다. 먼저 혼합 영역과 반응 챔버와의 압력 차이를 무시하면 등압 조건에서 유체의 흐름과 주변 온도에 따라 반응로의 입구에서는 A, 핫존에서는 B, 챔버의 출구에서는 C와 같은 궤적을 따라서 H/Si 조성과 그 온도 프로파일이 변화될 것으로 예상된다. 또한 유체의 속도에 따라 증착되는 SiC의 양이 달라지는데 그 유속이 느려짐에 따라 A>B>C 또는 A>B>C"으로 그 궤적이 변화될 것으로 예측된다. 즉 유속이 빠른 경우에는 B와 같이 핫존에서 SiC와 탄소가 동시에 증착될 수 있으나 유속이 느려지게 되면 점차로 핫존에 도달하기 전에 반응이 일어나면서 SiC와 탄소의 석출이 일어나게 되어 반응 가스 내에 H/Si가 증가하면서 결국, 핫존에서는 B"에서 처럼 SiC 단일 상으로 석출될 것이다. 반응기 내에서의 열역학 구동력의 차이가 나타나는 것은

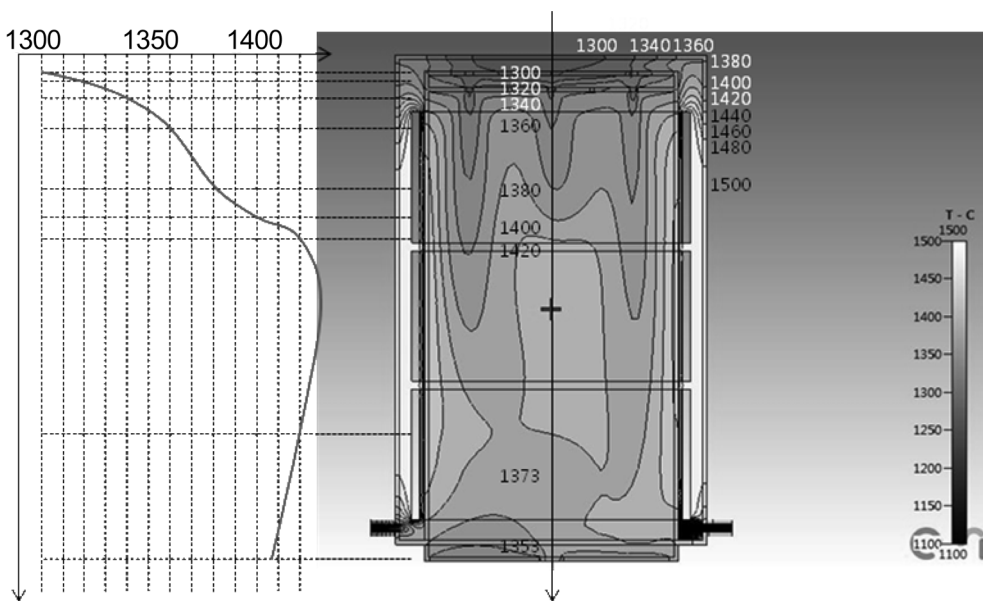


Fig. 3. Temperature profile along centerline of SiC-CVD reactor predicted from computational fluid dynamics (CFD).⁵⁾

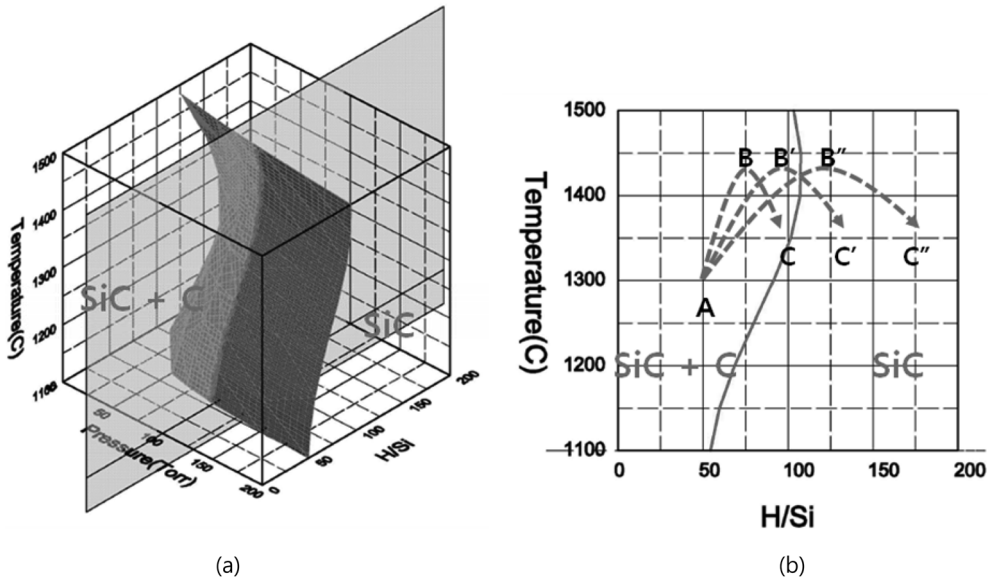


Fig. 4. P-C(H/Si)-T diagram (a) and its isothermic cross-section (b) at P = 100 torr.

앞선 논문⁵⁾에서 대형 기물에서의 미세조직의 차이를 설명할 수 있는 좋은 근거가 될 수 있다. 이러한 예측은 유체의 이동과 이에 수반된 반응까지 포함한 전산유체역학(CFD) 시뮬레이션으로부터 더 정확하게 예측될 수 있다. 본 연구에서는 유속에 따른 온도 분포의 변화 등이 고려되지 않아서 개략적인 반응의 추이 정도만을 예측할 수 있으나 CFD 시뮬레이션을 거치게 되면 실제 CVD 과정에서 일어나는 증착 반응과 그에 따른 증착 속도의 예측까지도 가능할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 압력-조성-온도(P-C-T) 상평형도를 SiCl_4 - C_3H_8 - H_2 시스템에 적용하여 계산한 후 이를 SiC 증착에 활용하여 단일 상 및 혼합 상의 추이를 예측하여 보았다. 여기에서 제시한 상평형의 경계는 소수 상의 몰 농도가 0.1%가 되는 점을 경계로 하였다. 이 상평형도는 등온이나 등압 단면을 손쉽게 작성하여 SiC 증착에 이정표로 활용될 수 있으며 이를 통하여 미세조직의 변화^{2,5)}나 탄소와 SiC 층 간의 응력의 변화⁷⁾와 관련된 열역학 해석이 가능할 것으로 기대된다. 한편, 이런 열역학적인 고찰과 함께 전산유체역학(CFD) 시뮬레이션을 통하여 보다 정교한 상의 예측과 화학 반응을 모사하는 연구가 현재 진행되고 있으며 이를 통하여 SiC CVD 공정에 대한 더 깊은 이해가 가능할 것으로 기대된다.

Acknowledgment

이 논문은 지식경제부의 WPM 사업(사업번호 : 10037913)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K.-S. Cho, S.-H. Yoon, H. Chung, S.-H. Chae, K.-Y. Lim, Y.-W. Kim, and S.-H. Park, "SiC Materials Techniques for Semiconductor Production Line (in Korean)," *Ceramist*, **10** [6] 33-48 (2007).
2. Y. Yan and Z. Weigang, "Kinetic and Microstructure of SiC Deposited from SiCl_4 - CH_4 - H_2 ," *Chin. J. Chem. Eng.*, **17** [3] 419-26 (2009).
3. R. Wang and R. Ma, "Kinetics of Halide Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide Film," *J. Crystal Growth*, **308** [1] 189-97 (2007).
4. G. Chichignoud, M. Ucar-Morais, M. Pons, and E. Blanquet, "Chlorinated Silicon Carbide CVD Revisited for Polycrystalline Bulk Growth," *Surf. Coat. Tech.*, **201** [22-23] 8888-92 (2007).
5. W.-J. Kim, J.Y. Park, J.-I. Kim, G.W. Hong, and J. 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).
6. J.-W. Kim, S.-M. Jeong, H.-T. Kim, K.-J. Kim, J.-H. Lee, and K. Choi, "Thermodynamic Prediction of SiC Deposition in C_3H_8 - SiCl_4 - H_2 System (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **48** [3] 236-40 (2011).
7. Y.-H. Yun and S.-C. Choi, "Fabrication of SiC Covered Graphite by Chemical Vapor Reaction Method (II) (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [1] 21-29 (1999).