

## 화학증착법에 의한 특수강의 Ti 및 TiN 피복에 관한 연구

김영홍 · 이광학 · 장 호\*

금속 및 재료공학과

(1984. 4. 30 접수)

### 〈요 약〉

화학증착법(Cheical Vapor Deposition)을 이용하여 430 Stainless Steel에 Ti 및 TiN를 증착하였다. 온도, 유량, 시간,  $TiCl_4$ 와  $TiI_4$ 분압등이 증착에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과로부터 증착에 관여하는 율속기구를 규명하였다.

증착속도는 일정한 온도와 유속하에서는 시간에 따라 직선적으로 증가하였으며 Ti 증착시  $TiCl_4-H_2$  혼합 기체의 유속이 500ml/min 이하에서는 증착이 확산에 의해 율속되며 그 이상에서는 표면반응에 의해 율속된다. 이때 확산율속단계의 활성화에너지값은 약 9.12Kcal/mole이며 표면반응율속단계에서는 약 31.2 Kcal/mole이었다. 또  $TiCl_4$ 를 이용하여 TiN를 증착시킬 경우 1000°C 이상에서는 확산에 의해 율속되며 활성화에너지 값은 5.6Kcal/mole이며 1000°C 이상에서는 표면반응에 의해 율속되고 활성화에너지 값은 약 68.2Kcal/mole이었다.

$TiI_4$ 를 사용하여 증착시간, 유량 및  $TiI_4$ 분압에 의하여 증착속도에 미치는 영향을 조사한 결과  $TiCl_4$ 를 사용한 경우보다 약 2배 정도의 증착속도를 얻을 수 있었으며, 증착층의 형상은  $TiCl_4$ 를 사용한 경우는 둥근 돌기모양이었으나  $TiI_4$ 를 사용한 경우는 Rectangular 형으로 나타났다.

## A Study on the CVD of Ti and TiN Coating on Special Steel

Dept. of Metallurgy & Materials Science.

(Received April 30, 1984)

### 〈Abstract〉

Ti and TiN was deposited onto 430 stainless steel substrate by means of chemical vapor deposition (CVD) from  $TiCl_4$ ,  $H_2$  and  $N_2$  gas mixture.

Effects of temperature, flow rate, time and partial pressure of reacting gas on the deposition were investigated.

Results revealed that the deposition rates of Ti and TiN were increased linearly with respect to reaction time. When the total flow rate was below 500 ml/min. deposition was controlled by diffusion, while above 500 ml/min., deposition was controlled by the surface reaction. When the deposition temperature was below 1,100°C, the activation energy for surface reaction controlled mechanism was 31.2 Kcal/mole, while the deposition temperature was above 1,100°C, the activation energy for diffusion controlled mechanism was 9.12Kcal/mole.

When titanium nitride was deposited using  $TiCl_4$ , the deposition rate was controlled by diffusion

\*고려대학교 대학원 금속공학과

above 1,000°C, whereas below 1,000°C, deposition rate controlled by surface reaction. The activation energy for diffusion was 5.6Kcal/mole, while for surface reaction was 68.2Kcal/mole.

When  $TiI_4$  was used, the deposition rate was found to be two times as great as the case of  $TiCl_4$ .

The morphology of deposited layer revealed globular type in case of  $TiCl_4$  gas mixture whereas in case of  $TiI_4$ , the morphology showed rectangular type deposits.

## I. 서 론

금속재료의 기계적 물리적 및 화학적 성질을 개선시키기 위해 때로는 금속표면에 피막처리를 한다. 그 중에서도 특히 최근에 많은 연구가 진행되고 있는 화학증착법(Chemical Vapor Deposition)은 소재표면을 특정한 금속으로 피복하는 편리한 방법이다.<sup>1)</sup> 일반적으로 기체상태의 반응물질이 고온에서 화학반응을 일으켜 기지표면에 고체상의 원소 또는 화합물을 석출시키는 것으로 공업적으로 널리 응용되고 있다.<sup>2)</sup> 일례로 Ti 및 Ti 화합물을 증착한 경우 Frank Wear Resistance 와 Crater Wear Resistance 등의 기계적 성질이 상당히 증가하며 해수에 대한 부식저항도 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup>

이러한 증착과정은 1,000°C 이상의 고온을 요하며 조업상의 제약과 경비에 많은 어려움이 따르므로 저온증착에 관한 연구가 필요하다. 순수 Ti의 화학증착에 관한 연구는 VanArkel<sup>4)</sup>이 순수 Ti 제조를 위해 논문을 발표한 이 후로는 자세히 보고된 바 없으며, 나란 물리적 증착법(PVD)에 의한 연구만이 보고 되었다.<sup>5-6)</sup> 최근에는 탄소강, 순수 Fe 및 Stainless 강을 소재로한 CVD가 개발되어 이에 따른 증착기구의 규명에 대한 연구가 시작되었다. 특히 증착시에 관여하는 속도론적 해석과 증착기구를 규명하는 연구는 B, Si 등의 전자재료와 W의 경우에 발표되었다.<sup>7-8)</sup> Gruber 등은<sup>7)</sup> Langmuir-Hinshelwood Model을 Boron 증착시에 이용하였고 Haskel 등은<sup>8)</sup> Eyring의 절대속도론을 이용하여 W의 증착기구를 규명하였다. 따라서 본 연구에서는 Ti 화합물 증착에 관한 속도론적 해석으로 LHHW Model을 사용하였다.

$TiCl_4$ 를 이용하여 Ti나 Ti-Compound를 증착할 때 각종 증착조건이 Ti 증착층에 미치는 영향을

규명하고 그 증착기구를 규명함으로써 반응계의 거동중에서 어느 과정이 속도단계인가를 알아보았다. 이에 따른 TiN 증착실험을 시행하였으며, 또한 증착시료를  $TiCl_4$ 에서  $TiI_4$ 로 전환시켜 보았다. 일례반으로  $TiI_4$ 는 Sponge Ti에  $I_2$  Gas를 300-400°C 유지하여 통과시켜서 얻을 수 있으나, 이러한 방법은 정량적실험에는 부적당하여 본 실험에서는 Powder 상태의  $TiI_4$ 를 사용하여 정량적으로 실험하였다.

## II. 실험방법

### 1. 시 편

본 실험에서 사용한 430 Stainless 강의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition of Specimen(%)

Type	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
AISI430	0.12	1.00	0.03	0.04	1.00	18.0	8.0	—	bal.

시편의 크기는 1.5cm×1.5cm×0.05cm 판상이며 전 시편은 증착전에 연마한 후 초음파세척기를 사용하여 불순물을 제거하였다.

### 2. 실험장치

본 실험에 사용한 Ti 및 TiN 증착장치에 대한 개략적인 그림을 Fig. 1에 나타내었다. 증착장치는 크게 3부분 즉 Feed System, Deposition Chamber, Exhaust System으로 구성되어 있다.

사용한 기체는  $H_2(99.9\%)$ ,  $N_2(99.9\%)$ , Ar (99.9%)이며 각 Gas는 주입전에 Trap을 통하여 정화시킨 후 주입하였다.  $TiCl_4$ 를 증발시킬 때는 물을 사용한 황온조를 사용하였고,  $TiI_4$ 를 증발시킬 때는 특별히 고안한 Heater를 사용하였다.  $TiCl_4$  및  $TiI_4$ 의 증기압은 황온조 및 Heater의 온

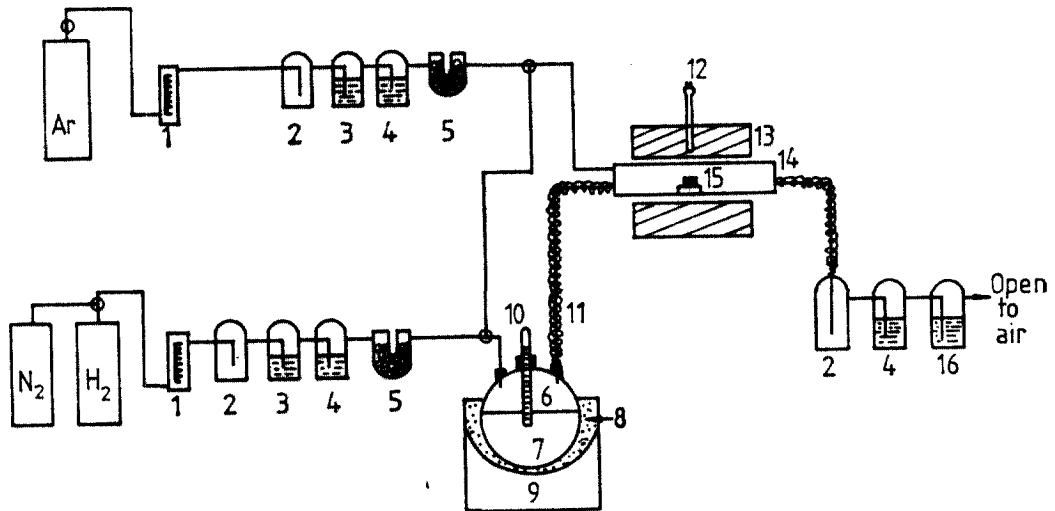


Fig. 1. Schematic diagram of CVD apparatus.

- |   |                   |                     |
|---|-------------------|---------------------|
| 1. flowmeter                            | 2. safety bottle  | 3. pyrogallous acid |
| 4. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | 5. silical gel    | 6. vaporizer        |
| 7. TiCl <sub>4</sub> , TiI <sub>4</sub> | 8. sand           | 9. heater           |
| 10. thermometer                         | 11. heating coil  | 12. thermocouple    |
| 13. reaction furnace                    | 14. reaction tube | 15. sample          |
| 16. distilled water                     |                   |                     |

도를 조절함으로써 조절하였다. 실험에 사용한 TiCl<sub>4</sub> 및 TiI<sub>4</sub> 용액은 WAKO Pure Chemical Co. (Japan)의 제품을 사용하였으며, 주입관의 응축을 방지하기 위하여 주입관의 온도를 약 403°C로 유지하였다. Deposition Chamber는 내경 30mm의 Alumina관을 사용하였으며, 로는 SiC 발열체를 이용한 수직형로를 사용하였다. 시편의 온도는 Pt-13% Pt/Rh 열전대를 사용하였으며, 온도편차가 ±5°C인 Proportional Type의 온도조절기를 사용하였다. 시편의 무게변화는 Cathetometer로 측정하였다.

Exhaust System은 황산, 증류수 및 Burning Chamber로 구성된다. 이때 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 Deposition Chamber로부터 설치되어 있는 배출관의 끝 부분이 Product에 의해 응축되는 것을 방지하기 위해 설치된 것이며, Burning Chamber는 H<sub>2</sub>를 태우는 역할을 한다.

3. 증착방법 및 증착조건

증착방법은 시편을 Deposition Chamber에 장입

하고 Ar Gas로 Purging한 후, H<sub>2</sub> Gas를 흘려주면서 증착온도까지 시편을 가열하였다. 증착온도에 도달하면 H<sub>2</sub> Gas를 Vaporizer로 통과시켜 증착반응을 시킨다. 이 때 TiN을 증착시킬 때는 N<sub>2</sub>를 동시에 넣어 반응시키며, 증착이 완료된 후에는 H<sub>2</sub> 분위기를 하에서 200°C까지 노냉하고 계속 방냉하여 급냉에 의한 증착층의 균열을 방지하였다. 전 실험을 통하여 System의 총압력은 1기압으로 하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. TiCl<sub>4</sub>를 환원하여 Ti를 증착시키는 경우

AISI 430 Stainless Steel에 Ti를 화학증착할 때 증착시간에 따른 증착량의 변화를 각 온도에 대해 실험하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 증착량은 시간에 따라 적선적으로 증가함을 알 수 있었다.

이와 같이 증착시간에 따라 증착속도가 일정하다는 사실은 T. Sadahiro<sup>9)</sup>등과 N. J. Archer<sup>10)</sup>에 의

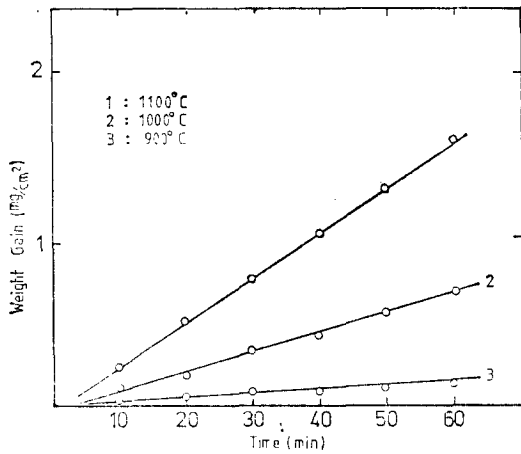


Fig. 2. Effect of time on the deposited weight gain at various temperature. ( $P_{TiCl_4} = 0.032 \text{ atm.}$ ,  $H_2$  flow rate =  $500 \text{ ml/min.}$ )

해 이따 발표된 바 있다. Fig. 2의 결과로부터 Ti 증착반응의 지배기구는 기체-고체 계면에서의 확

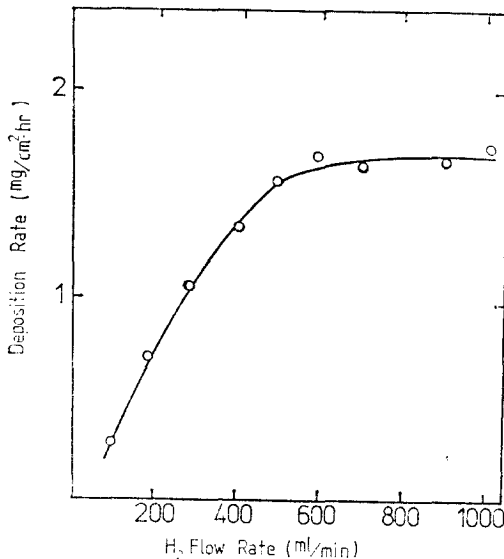


Fig. 3. Effect of  $H_2$  flow rate on the deposition rate.

( $P_{TiCl_4} = 0.032 \text{ atm.}$ , Temp. =  $1,100^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min.}$ .)

산율 속기구 뿐 단 아니라, 표면반응율속기구로도 설명이 가능하다. Fig. 2의 결과만으로는 확산율 속기구와 표면반응율속기구를 동시에 설명할 수 없으므로 Ti 증착반응의 분압을 변화시켜 조사하였다.

반응기체의 유량이 증착속도에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 유량이 증가함에 따라 증착속도는 계속 증가하다가 일정한 값을 갖는다. 이러한 현상은 Boron<sup>(11)</sup> 또는 TaC<sup>(12)</sup>를 화학증착하는 경우에 이미 보고된 바 있다. Fig. 3의 결과로부터 총유량이  $500 \text{ ml/min}$ 까지는 확산율속(물질전달)에 의해 지배되고  $500 \text{ ml/min}$  이상일 때는 표면반응에 의해 지배된다. 그 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 우선  $500 \text{ ml/min}$  미만에서 증착반응이 물질전달에 의한 경우를 보면 Deposition Chamber에서 반응기체들의 혼합이 완전하다고 가정하고 층류(Laminar Flow)라는 조건 하에서 물질전달이 시편표면 부근에서 반응기체의 농도구배에 의한 확산에 의해 이루어진다고 가정하면, 정상류에서 물질전달에 의한 반응기체의 화학증착속도  $W_D$ <sup>(13)</sup>는 다음과 같이 표시된다.

$$W_D = m_x M_w A J_D \quad (1)$$

이 때 물질전달에 의한 Flux,  $J_D$ 는 다음 식으로 표시된다.

$$J_D = -D_v \frac{\Delta C(X)}{\Delta X} \quad (2)$$

$$= D_v \frac{(P_b - P_s)}{\delta RT} \quad (3)^{(14)}$$

여기서

$m_x$ : Moles deposit per mole of converted diffusing vapor.

$M_w$ : Molecular weight of deposited species ( $\text{g mole}^{-1}$ )

$A$ : Deposition area ( $\text{cm}^2$ )

$J_D$ : Flux of reactant gas by mass transport ( $\text{moles cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ )

$D_v$ : Diffusivity of reactant gas in the system ( $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ )

$C(X)$ : Concentration of gas at the distance  $X$  from the surface of substrate

$P_b$ : Partial pressure in the bulk stream

$P_s$ : Partial pressure at the surface of substrate

- R: Ideal gas constant (l atm mole<sup>-1</sup> °K<sup>-1</sup>)
- T: System temperature (°K)
- X: Distance from the surface of substrate
- δ: Boundary layer thickness (cm)
- W<sub>D</sub>: Deposition rate (g sec<sup>-1</sup>)

(3)식에서 D<sub>v</sub>, P<sub>B</sub>, P<sub>S</sub>, R, T는 상수이므로 J<sub>D</sub>는 Boundary Layer Thickness, δ에 반비례 한다. 그리고 Boundary Layer thickness, δ는 시편의 길이 방향으로 변하므로 시편길이를 L로 할 때, 그 평균값 δ̄는 다음식으로 주어진다.

$$\bar{\delta} = 2/3L \left( \frac{U}{\rho\mu L} \right)^{1/2} \quad (4)^{(15)}$$

또한 δ와 δ̄의 관계식은 다음과 같이 표시된다.

$$\delta = \left( \frac{D_v}{\mu} \right)^{1/3} \bar{\delta} \quad (5)^{(16)}$$

여기서

- μ: Viscosity of reactant gas (g sec<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>)
- ρ: Density of reactant gas (g·cm<sup>-3</sup>)
- U: Flow velocity (cm sec<sup>-1</sup>)
- L: Length of substrate
- δ: Boundary layer thickness
- δ̄: Average boundary layer thickness

여기에서 식 (3), (4), (5)를 (1)식에 대입하면,

$$\begin{aligned} W_D &= m_x M_w J_D = m_x M_w A \left[ D_v \frac{(P_B - P_S)}{\delta RT} \right] \\ &= m_x M_w A \left[ D_v \frac{(P_B - P_S)}{RT} \cdot \frac{1}{\left( \frac{D_v}{\mu} \right)^{1/3} \frac{2}{3} \left( L \frac{U}{\rho\mu L} \right)^{1/2}} \right] \\ &= \left[ \frac{2}{3} m_x M_w A D_v^{2/3} \rho^{1/2} \frac{(P_B - P_S)}{L^{1/2} \mu^{1/6} RT} \right] \sqrt{U} \end{aligned} \quad (6)$$

(6)식에서

$$3/2 m_x M_w A D_v^{2/3} \rho^{1/2} \frac{(P_B - P_S)}{L^{1/2} \mu^{1/6} RT} = K_0 \text{라 하면}$$

$$W_D = K_0 \sqrt{U} \quad (7)$$

(K<sub>0</sub>는 Constant)

이 때 U는 총유속 (cm/sec)이므로 Deposition Chamber의 단면적 A'를 곱하여 총유량(cm/min)q로 변환하던 다음과 같다.

$$q = A'U \quad (8)$$

여기서

- q: 총유량 (cm<sup>3</sup>/min)
- A': Deposition Chamber의 단면적(cm<sup>2</sup>)

(8)식을 (7)식에 대입하여 정리하면 다음 식으로 표시된다.

$$W_D = K_1 \sqrt{q} \quad (9)$$

(K<sub>1</sub>은 Constant)

즉, 증착속도가 반응물 Gas의 확산에 의해 율속될 경우, 증착속도는 반응기체 유량의 제곱근에 비례하게 되며 물질전달 Flux가 크면 Ti 증착속도도 커진다. 시편이 표면반응에 의해 율속되는 경우는 표면반응속도보다 물질전달속도가 매우 크기 때문에 시편표면 근처에서 기체의 농도구배는 거의 생기지 않고 Boundary Layer가 무시될 정도가 된다. 이 때는 시편표면에서의 반응 Gas의 농도와 Bulk Gas의 농도가 같아서 반응기체 유량이 500 ml/min-1,000ml/min로 변함에도 증착속도가 일정해진다. 증착이 표면반응에 의해 지지될 경우 표면반응단계도 촉착, 화학반응, 탈착의 3단계로 나누어 지는데 이들 중 어느 단계가 표면반응을 율속하는 지는 유량에 따른 증착속도 변화로 부더는 알 수 없으므로 TiCl<sub>4</sub>분압에 따른 증착속도 변화를 실험함으로써 알아 보았다.

## 2. 증착온도가 증착속도에 미치는 영향

증착온도에 따른 증착속도의 변화는 증착반응의 지배기구를 결정하는 데 중요한 역할을 한다.<sup>17)</sup> 증착온도에 따른 증착속도를 Arrhenius Plot을 했을 때, 그 기울기로 부터 얻은 활성화에너지가 10Kcal/mole 정도인 경우는 전체 증착반응이 반응물의 확산에 의해 율속되고, 활성화에너지가 수십 Kcal/mole 정도로 큰 값을 가질 때는 표면반응에 의해 율속된다고 보고하고 있다.<sup>18)</sup> 실험에서 얻은 실험치로 온도에 따른 증착속도를 Fig. 4에 도시하였고 이에 따른 Arrhenius plot을 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 증착온도가 1,100°C 미만일 경우는 온도에 따른 증착속도의 변화가 현저하며, 이때 활성화에너지는 31.2Kcal/mole이었으며, 1,100°C 이상에서는 온도에 따른 증착량의 변화가 크지 않았고, 이 때 활성화에너지값은 9.12 Kcal/mole이었다. 이 값은 T. Sadahiro,<sup>19)</sup> H.E. Carlton<sup>18)</sup>등이 보고한 값과 잘 견 비교할 수 있으며 활성화에너지 값의 차이는 Size, 반응기의 설계 및 Substrate 등에 따라 변하게 된다. 이러한 결과로부터 1,100°C 미만에서는 증착반응이 표면반응에 의해 율속되며, 1,100°C 이상에는 확산에 의해 율속

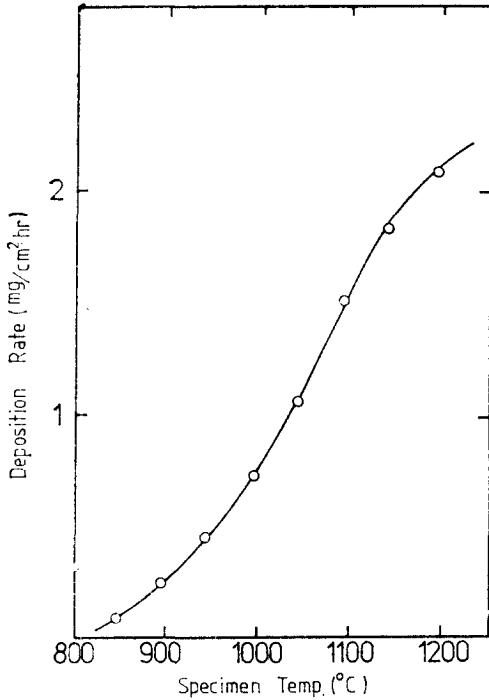


Fig. 4. Effect of temperature on the deposition rate.

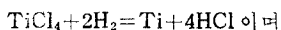
( $P_{\text{TiCl}_4} = 0.032 \text{ atm.}$ ,  $t = 60 \text{ min.}$ ,  $\text{H}_2$  flow rate =  $500 \text{ ml/min.}$ )

됨을 알 수 있다.

### 3. $\text{TiCl}_4$ 분압이 증착속도에 미치는 영향

$\text{TiCl}_4$  분압이 증착속도에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다.

실험의 결과로부터  $\text{TiCl}_4$  분압이 증가함에 따라 증착속도의 증가량이 조금씩 줄어들고 있음을 알 수 있으며 이러한 경향은  $\text{BCl}_3$ 로부터 수소환원에 의해 B를 화학증착하는 경우에도 같은 현상이 보고 되어 있다.<sup>7)</sup>  $\text{TiCl}_4$  분압에 따른 증착속도의 변화를 Hougén-Watson<sup>20-21)</sup>의 이론을 도입하면, 표면반응에서의 속도단계는 다음과 같다. 증착반응식은



상기반응은 다음과 같이 Elementary Step으로 나

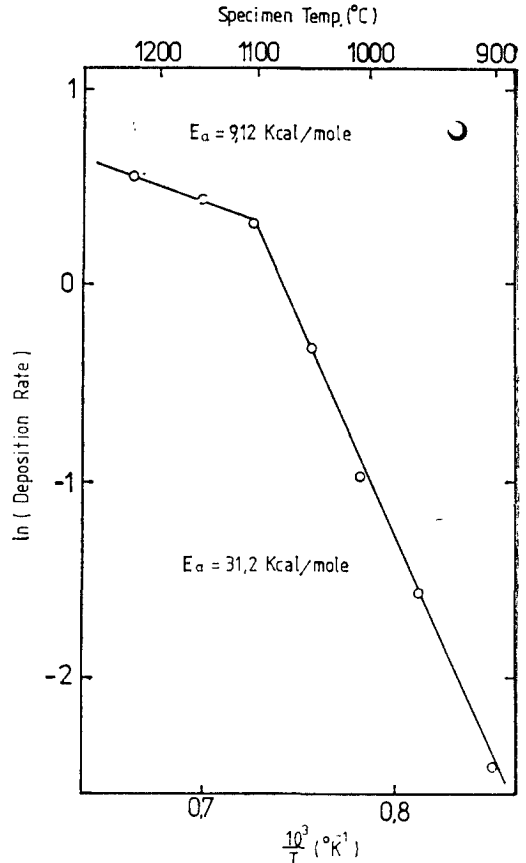
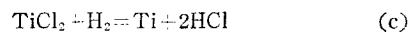
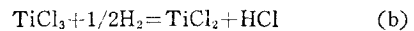
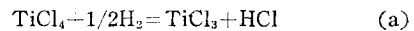
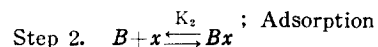
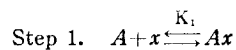
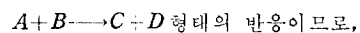


Fig. 5. Arrhenius plot of deposition rate.

눌 수 있다.



(a)와 (b)반응은  $800^\circ\text{C}$  이하의 온도에서도 반응이 빨리 진행되어 시편표면에 도달하기 전에 반응이 완결되어서 증착반응중에서 반응속도가 가장 느린 (c)반응물 속도단계로 보고 있다.<sup>22-23)</sup> 이 때 시편표면에서의 촉매반응을 단계별로 나누면 다음과 같다.



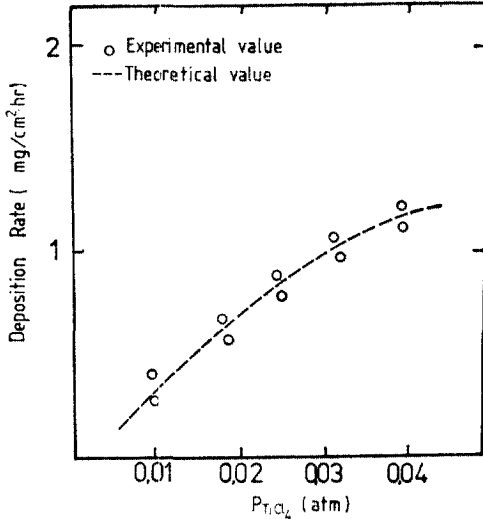
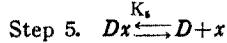
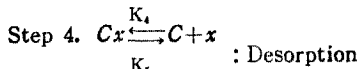
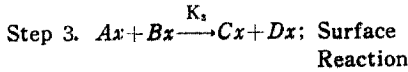


Fig. 6. Effect of  $TiCl_4$  partial pressure on the deposition rate.

( $t=60$ min., Temp. =  $1,050^\circ C$ ,  $H_2$  flow rate =  $500$ ml/min.)



여기서

A:  $TiCl_4$  (g)

B:  $2H_2$  (g)

C: Ti (s)

D:  $4HCl$  (g)

x: Active site

이라고 할 때 D의 탈착단계는 HCl 분자가 시편 표면에서 Active site를 점유하지 못하고 반응 후 기체상으로 확산되어 간다고 가정하여 무시했으며, 시편표면에 증착된 Ti은 탈착되지 않는다 하여 C의 탈착과정을 무시함으로써 Step 4. 및 Step 5.는 무시한다.

이러한 가정하에서 흡착단계가 평형을 이루고 있다고 가정하면 전반응(Overall-Reaction)은 표면반응(Step. 3)에 의해 지배됨을 알 수 있으며, 이때 역반응을 무시했을 때 반응속도는 다음과 같다.

$$r_3 = K_3 \cdot \frac{C_{Ax}C_{Bx}}{C_m} \quad (10)$$

한편 흡착평형으로부터

$$K_1 = \frac{C_{Ax}}{C_A C_x} \quad (11)$$

$$K_2 = \frac{C_{Bx}}{C_B C_x} \quad (12)$$

표시되며, 식 (11), (12)에서

$$C_{Ax} = K_1 C_A C_x \quad (13)$$

$$C_{Bx} = K_2 C_B C_x \quad (14)$$

가 된다. 따라서 식 (13), (14)를 식 (10)에 대입하고 정리하면 식 (15)로 쓸 수 있다.

$$r_3 = K_3 \frac{K_1 K_2 C_A C_B C_x^2}{C_m} \quad (15)$$

이때  $C_m$ 는 다음과 같다.

$$C_m = C_{Ax} + C_{Bx} + C_x \quad (16)$$

식 (13), (14)를 식 (16)에 대입하면 다음과 같다.

$$C_m = K_1 C_A C_x + K_2 C_B C_x + C_x \quad (17)$$

식 (17)로부터

$$C_x = \frac{C_m}{1 + C_A K_1 + C_B K_2} \quad (18)$$

로 표시 된다.

식 (18)을 식 (15)에 대입하면 반응속도는 다음과 같다.

$$r_3 = K_3 K_1 K_2 C_A C_B C_m \frac{1}{(1 + C_A K_1 + C_B K_2)^2} \quad (19)$$

여기서

$C_A, C_B$ : Concentration of gas A, B

$C_m$ : Total concentration of sites

$C_x$ : Concentration of vacant sites

$C_{Ax}, C_{Bx}$ : Concentration of sites that occupied by gas A, B

$K_1, K_2$ : Adsorption equilibrium constant

$K_3$ : Surface reaction rate constant

(19)식을 전개하여 역수를 취하면 식 (20)과 같다

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_3} &= \frac{1}{K_3 cm} \left[ \frac{1 + K_1^2 C_A^2 + K_2^2 C_B^2 + 2K_1 C_A}{K_1 K_2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2K_1 C_A + 2K_2 C_B + 2K_1 K_2 C_A C_B}{C_A C_B} \right] \\ &= \frac{1}{K_3 cm} \left[ \left( \frac{K_1}{K_2 C_B} \right) C_A \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{1}{K_1 K_2 C_B} + \frac{K_2 B}{K_1} + \frac{2}{K_1} \right) \right. \\ &\quad \left. \cdot \frac{1}{C_A} + \left( \frac{2}{K_2 C_B} + 2 \right) \right] \quad (20) \end{aligned}$$

이상기체라는 조건하에서,

$C_A = \frac{P_A}{RT}$ ,  $C_B = \frac{P_B}{RT}$  를 식(20)에 대입하면

$$\frac{1}{r_3} = \frac{1}{K_3 C_m} \left\{ \left( \frac{K_1}{K_2 P_B} \right) P_A + \left( \frac{R^2 T^2}{K_1 K_2 P_B} + \frac{K_2 P_B}{K_1} + \frac{2RT}{K_1} \right) \frac{1}{P_A} + \left( \frac{2RT}{K_2 P_B} + 2 \right) \right\} \quad (21)$$

로 된다. 화학반응시 HCl의 분압은  $TiCl_4$  및  $H_2$ 의 분압에 비하여 매우 적으므로

$$P_A + P_B \approx 1 \text{ atm.}$$

$$P_B \approx 1 - P_A \quad (22)$$

로 나타낼 수 있다. 식(22)를(21)에 대입하고 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{r_3} = \frac{1}{K_3 C_m} \left\{ \left( \frac{K_1}{K_2(1-P_A)} \right) P_A + \left[ \frac{R^2 T^2}{K_1 K_2(1-P_A)} + \frac{K_2(1-P_A)}{K_1} + \frac{2RT}{K_1} \right] \frac{1}{P_A} + \left[ \frac{2RT}{K_2(1-P_A)} + 2 \right] \right\} \quad (23)$$

한편  $P_A$  즉,  $P_{TiCl_4} = 0.01 \sim 0.04 \text{ atm.}$  이므로  $1 - P_A \approx 1$ 이 되며, 따라서 식(22)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{r_3} = \frac{1}{K_3 C_m} \left\{ \left( \frac{K_1}{K_1} \right) P_A + \left( \frac{R^2 T^2}{K_1 K_2} + \frac{K_2 + 2RT}{K_1} \right) \frac{1}{P_A} + \left( \frac{2RT}{K_2} + 2 \right) \right\} \quad (24)$$

일정온도하에서는  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  및  $C_m$ 가 일정하므로

$$C_1 = \frac{1}{K_3 C_m} \left( \frac{K_2}{K_1} \right) \\ C_2 = \frac{1}{K_3 C_m} \left( \frac{R^2 T^2}{K_1 K_2} + \frac{K_2 + 2RT}{K_1} \right) \\ C_3 = \frac{1}{K_3 C_m} \left( \frac{2RT}{K_2} + 2 \right)$$

로 표시할 수 있으며, 따라서  $P_{TiCl_4}$ 와 증착속도의 관계식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{r_3} = C_1 P_A + \frac{C_2}{P_A} + C_3 \quad (25)$$

(25)식에서 반응의 차수를 판명하기 위해 농도현으로 고치면

$$\frac{1}{r_3} = C_1' C_A + C_2' \frac{1}{C_A} + C_3 \quad (26)$$

(26)식에서  $C_A \ll 1$ 이므로

$$\frac{1}{r_3} = C_2' \frac{1}{C_A} + C_3 \quad (27)$$

각각 표시할 수 있다. (27)식의 역수를 취하면 반응속도는 다음과 같고

$$r_3 = \frac{C_A}{C_2' + C_3 C_A}$$

$C_A \ll 1$ 이므로 정리하면 식(28)과 같다.

$$r_3 = \frac{1}{C_2'} C_A \quad (28)$$

여기서,

$$C_2' = \frac{1}{K_3 C_m} \left( \frac{RT}{K_1 K_2} + \frac{K_2}{K_1 RT} + \frac{2}{K_1} \right)$$

(28)식에  $C_2'$ 를 대입하면 최종적인 식(29)를 얻는다.

$$r_3 = K_3 C_m \frac{1}{\left( \frac{RT}{K_1 K_2} + \frac{K_2}{K_1 RT} + \frac{2}{K_1} \right)} C_A = K_1' C_A \quad (29)$$

(29)식에서  $C_A$ 는 본 실험에서는 농도가 시간에 따라 변하지 않고 계속적으로 포화상태로 공급되기 때문에  $C_A$ 가 일정한 것으로 본다면 반응속도는 식(30)식과 같다.

$$r_3 = K' \quad (30)$$

그러므로 Pseudo-Zero Order Reaction 임을 알수 있다. 또한 (25)식에서  $C_1$ ,  $C_2$  및  $C_3$ 를 구하려면  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  및  $C_m$ 의 값을 알아야 하는데 이들의 값을 계산적으로 구할 수 없으므로 Fig. 6의 3점을 대입하여 Gauss 소거법을 이용하여  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ 를 구하여 이 값을 대입한 속도식에 나머지 값들을 대입한 결과 비교적 잘 일치하였다. 이로 부터 표면 반응은 증착시 시점표면에서의 화학반응이 유효한 계임을 알 수 있었다.

#### 4. $TiCl_4$ 를 사용하여 TiN을 증착시키는 경우

(1) AISI 430 Stainless Steel에 TiN을 화학증착할 때 증착시간에 따른 증착량의 변화를 Fig. 7에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 시간의 따라 증착량이 직선적으로 증가하였으며 증착초기에 나타나는 부식 현상은 감지할 수 없었다. 이는 430 Stainless Steel이 초기에 Fe와 Ti간의 배치반응을 일으키지 않은 정도의 부식저항을 소지하고 있음을 알 수 있었다.

(2) 증착온도가 증착속도에 미치는 영향

증착온도에 따른 증착기구를 규명하기 위한 온도에 따른 Arrhenius Plot을 Fig. 8에 나타내었다.



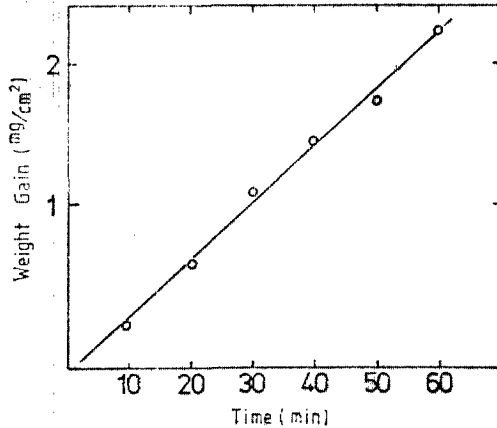


Fig. 7. Effect of time on the deposited TiN weight gain. (Temp=1,100°C, N<sub>2</sub>=270ml/min., H<sub>2</sub>=410ml/min. P<sub>TiCl<sub>4</sub></sub>=0.032atm.)

이 때의 증착조건은 총유량 680ml/min, TiCl<sub>4</sub> 분압 0.03 atm, H<sub>2</sub> Gas 와 N<sub>2</sub> Gas 비, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>는 3/2로 하였고 증착시간은 1시간이었다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 1,000°C 이하에서는 온도에 따른 증착속도의 변화가 현저하였으나, 1,000°C 이상의 온도에서는 온도변화에 민감하게 나타나지 않았다. 이러한 결과로부터 1,000°C 이하에서는 증착반응이 표면반응에 의해 율속되며, 활성화에너지는 68.2 Kcal/mole 이었으며, 1,000°C 이상에서는 확산반응에 의해 율속되며 활성화에너지 값은 5.6Kcal/mole 이었다.

(3) 증착온도에 따른 TiN 증착층의 형상

증착온도에 따른 TiN 증착층의 형상을 주사전자현미경으로 조사하였다. photo. 1에 나타난 바와 같이 1,000°C 이하의 저온에서는 거의 증착층을 감지할 수 없었으며 고온으로 갈수록 TiN 증착층이 조대해감을 알 수 있었다.

이는 저온에서 생성되는 TiN의 핵의 수는 많으나 핵의 크기가 작고 핵의 성장속도가 매우 느리나

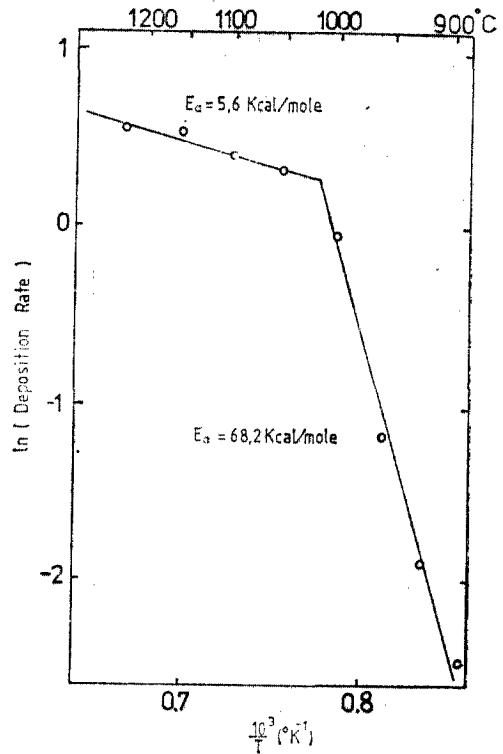


Fig. 8. Arrhenius plot of TiN deposition rate.

점차온도가 높아질수록 TiN 핵의 크기가 커지게 되고 성장속도가 빨라서 증착온도가 고온인 경우에는 TiN Layer의 결정입자가 조대해진다고 생각된다.

(4) TiI<sub>4</sub>에 의한 Ti 피복에 관한 연구

TiCl<sub>4</sub>를 이용한 Ti 또는 Ti-Compound의 화학증착은 상당한 고온을 요구하며 증착속도도 비교적 낮다. 따라서 TiCl<sub>4</sub>보다 자체분해온도가 낮고 Chemical Bonding Energy가 낮은 TiI<sub>4</sub>를 선정하여 실험하였다. 각 온도에서 시간에 따른 증착량을 Fig. 9에 나타내었다.

실험결과로부터 시간에 따라 증착량이 직선을 나타내고 있으며 증착량 또는 증착속도가 같은 온도, 같은 시간에서 TiCl<sub>4</sub>를 사용한 것에 비해 약 2배 정도 증가했음을 알 수 있었다. Fig. 10에는 반응기체의 유량이 증착속도에 미치는 영향을 나타내었다.

실험결과 TiCl<sub>4</sub>에 비해 확산율속에서 표면반응을 속으로 변화하는 지점이 약 300-400ml/min 으로서 TiCl<sub>4</sub>를 사용한 경우에 비해 낮은 Gas Flow

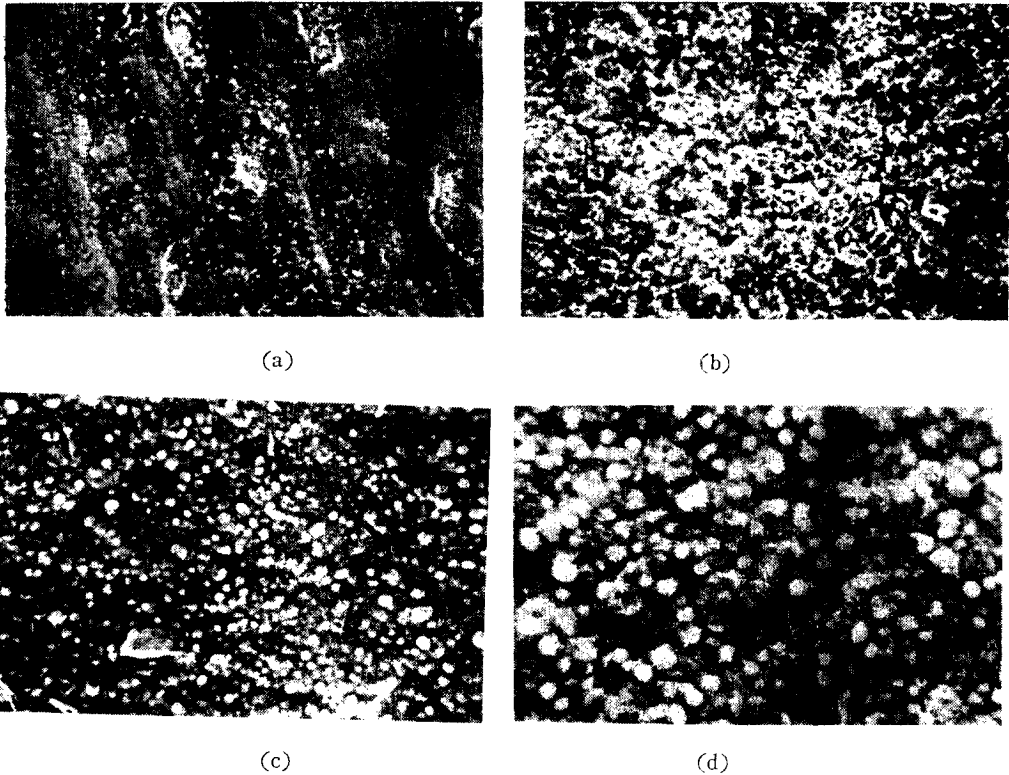


Photo. 1. SEM 을 이용한 TiN 증착층의 형상. (X1,400), ( $t=60\text{min.}$ ,  $P_{\text{TiCl}_4}=0.032\text{atm.}$ , total flow rate  $680\text{ml/min.}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2=3/2$ ) (a)= $900^\circ\text{C}$ , (b)= $1,000^\circ\text{C}$ , (c)= $1,100^\circ\text{C}$ , (d)= $1,200^\circ\text{C}$ .

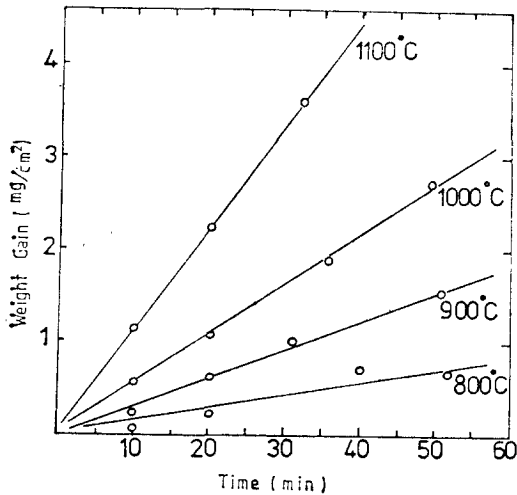


Fig. 9. Effect of time on the deposited weight gain at various temp. ( $P_{\text{TiCl}_4}=0.032\text{atm.}$ ,  $\text{H}_2$  flow rate= $600\text{ml/min.}$ )

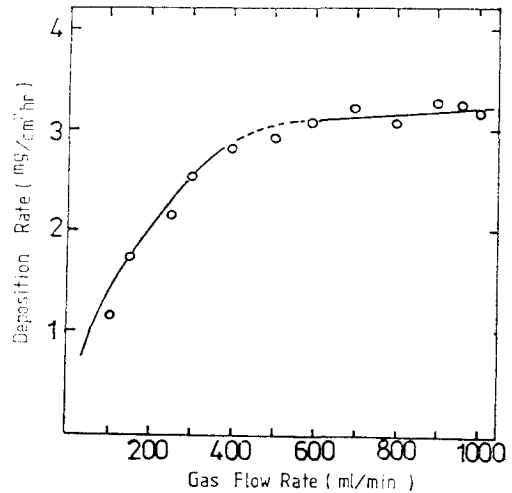


Fig. 10: Effect of gas flow rate on the deposition rate. ( $P_{\text{TiCl}_4}=0.032\text{atm.}$ ,  $t=60\text{min.}$ , Temp.= $1,100^\circ\text{C}$ )

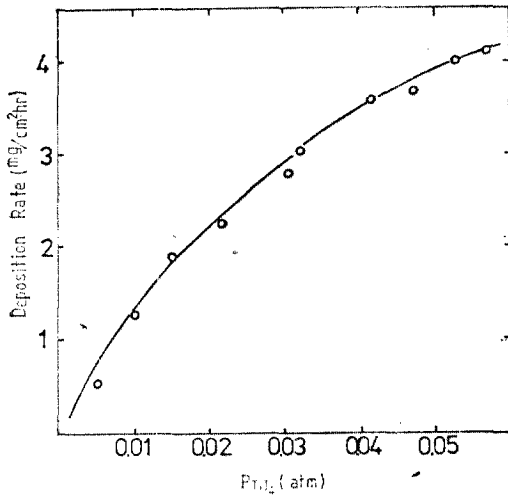


Fig. 11. Effect of  $TiI_4$  partial pressure on the deposition rate. ( $t = 60$  min., Temp= $1,000^{\circ}C$ , Gas flow rate= $60ml/min.$ )

Rate에서 최고 증착속도를 얻을 수 있었고 또한 이때의 증착속도가  $TiCl_4$ 를 사용했을 때에 비해 약 2배 정도의 증착량을 보여 주었다. Fig. 11에는  $TiI_4$ 의 분압이 증착속도에 미치는 영향을 나타내었다.  $P_{TiI_4}$ 의 증가에 따른 증착속도의 증가는  $P_{TiCl_4}$ 에 비해 크게 증가함을 알 수 있었다.

아울러  $TiCl_4$ 와  $TiI_4$ 를 사용했을 때 증착층의 형상을 Photo. 2와 Photo 3에 나타내었다. 일반적으로  $TiCl_4$ 를 사용하여 Ti 또는 Ti-Compound의 증착층을 형성할 때 증착층의 형상은 둥근 돌기모양으로 나타났으나,  $TiI_4$ 를 증착 재료로 사용하여 Ti을 증착시켰을 때는 증착층의 형상이 Rectangular형으로 나타났다. 또한 각 Rectangular의 크기도  $TiCl_4$ 를 사용했을 때의 둥근 돌기에 비해 약간 큰 것을 알 수 있었다.

Ⅶ. 결 론

AISI 430 Stainless 강에 Ti 및 TiN를  $TiCl_4$ 와

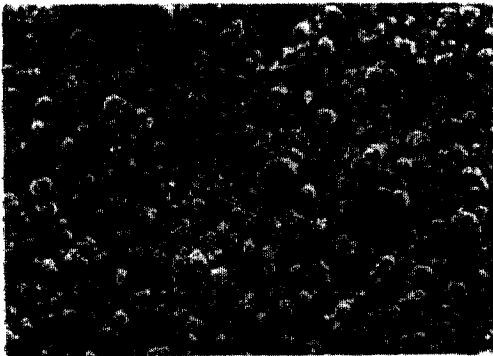


Photo. 2. The morphology of scanning electron micrograph of deposited Ti by using  $TiCl_4$ (X1, 800)



Photo. 3. The morphology of scanning electron micrograph of deposited Ti by using  $TiI_4$ (X1, 800)

$TiI_4$ 를 이용하여 화학증착시킨 결과는 다음과 같다.

(1) 일정한 온도에서  $TiCl_4$ 와  $TiI_4$ 를 사용하여 증착한 경우 증착시간에 따른 증착속도는 각각 일정하였다.

(2) 반응기체의 유량이 변함에 따라 반응초기에는 물질전달에 의해 율속되고 반응후기에는 표면반응에 의해 율속됨을 알 수 있었다.

(3)  $TiCl_4$ 를 사용하여 Ti를 증착할 경우  $1,100^{\circ}C$  이상에서는 확산에 의해 율속되며 이 때 활성화에

너지값은 약  $9.12Kcal/mole$ 이며  $1,100^{\circ}C$  이하에서는 계면반응에 의해 율속되며 활성화 에너지 값은  $31.2Kcal/mole$ 이었다.

(4)  $TiCl_4$ 를 이용하여 TiN를 증착할 경우  $1,000^{\circ}C$  이하에서는 증착반응이 표면 반응에 의해 율속되며 이 때 활성화에너지값은  $68.2Kcal/mole$ 이며  $1,000^{\circ}C$  이상에서는 확산반응에 의해 율속되고 활성화에너지값은  $5.6Kcal/mole$ 이었다.

(5)  $TiI_4$ 를 사용하여 증착할 경우 동일 조건하에

서  $TiCl_4$ 를 사용한 경우보다 약 2배 정도의 증착속도를 얻을 수 있었으며 증착층의 형상은  $TiCl_4$ 의 경우 둥근 돌기모양인데 반해,  $TiI_4$ 를 사용한 경우에는 Rectangular 형으로 나타났다.

### 참 고 문 헌

- (1) Yee, K. K., ; Int. Met. Review., Vol. 1, p.19(1978).
- (2) 岡本 : 金屬材料, 13, 2(1973) p.63.
- (3) Hinterman, H. e., ; 8th Int. Conf. on CVD, p. 473(1981).
- (4) Van Arkel: Metallwirtschaft, Vol. 17, p. 459(1930).
- (5) Marcus, H. L., Jean, D. and Turk, C. D., ; J. Less Common, Metals., Vol. 15., p. 385 (1968).
- (6) Runnals, O. J. C. and Pidgen, L. M., ; J. Metal, Vol. 9, p.843(1952).
- (7) Gruber, P. E., ; 2nd Int. Conf. on CVD., p. 25(1969).
- (8) Haskel, W.: 2nd Int. Conf. on CVD p.63 (1969).
- (9) Sadahiro, T. et. al., ; 일본금속학회지 Vol. 41, p. 542 (1977)
- (10) Archer, N. J., ; 5th Int. Conf. on CVD., p. 556(1979)
- (11) Mehalso, R. M. and Diefondorf, R. T., ; 5th Int. Conf. on CVD., p. 84 (1975).
- (12) Newkirk, L. R., Riley, R. E., and Wallace, T. C., ; 7th Int. Conf. on CVD., p. 488 (1979).
- (13) Powel, F, Oxley, H. and Blocher, M, "Vapor Deposition", Chap. 4, John Wiley and Sons Inc. (1966).
- (14) 김무성, "Effect of Deposition Conditions on TiC-TiN Double Layer Coatings Chemical Vapor Deposition," 한국과학기술원 석사논문 (1981).
- (15) Grove, A. S., "Physics and Technology of Semiconductor Devices", Chap. 1, John Wiley and Sons Inc. (1977).
- (16) Levich, V. G., Physicochemical Hydrodynamics, Chap. 2, Prentice-Hall Co.
- (17) Powel, F., Oxley, H. and Blocher, M., ; Vapor Deposition, Chap. 4, John Wiley and Sons. Inc. (1966)
- (18) Aggour, L., Fitzer, E. and Schlichting, J., 5th Int. Conf. on CVD (1975), p. 600.
- (19) Carlton, H. E., Oxley, J. H. and Blocher, J. M., ; 2nd Int. Conf. on CVD., p. 209(1969)
- (20) Hougen, A. and Watson, M., ; Chemical Process Principle, Part 4, Chap. 19, John Wiley and Sons Inc., (1962).
- (21) Garberry, J., ; Chemical and Catalytic Rx. Eng., Chap. 8, Mcgraw-Hill Inc., (1979).
- (22) Muster, A. and Ruppert, W., ; Z. Elektrochem, Vol. p. 558 (1953).
- (23) Ehrlich, P., Hein, H. J. and Kuhul, H., ; Z. Amorg, and Allgem. Chem., Vol. 292, p. 139 (1957).

### 후 기

본 연구는 1982학년도 현대연구비의 지원으로 수행되었음을 밝히고 깊은 감사함을 드린다.