

증착 변수에 따른 열분해탄소와 탄화규소의 증착 거동

Deposition Behaviors of Pyrolytic Carbon and Silicon Carbide with
CVD Parameters

박지연, 김원주, 류우석, 이영우, 장종화
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

화학증착 열분해 탄소와 탄화규소가 수소생산용 초고온 가스냉각로의 코팅 핵연료 입자, 가스냉각 고속로 노내 구조물 및 핵융합로 플라즈마 대면재의 표면개질을 위하여 적용된다. 각 증착 층들의 특성은 화학증착 온도, 원료물질의 종류, 증착압력, 입력기체 비에 따라 달라진다. 탄화규소 증착은 methyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3 , 이하 MTS로 표기)을 원료물질로 사용하였고, 열분해 탄소 증착은 C_2H_2 기체를 출발물질로 사용하였다. 저압화학증착법으로 제조된 탄화규소 증착층의 구조는 1200°C 에서는 저온형 구조인 round-top 구조를 나타내었고, 1300°C 이상에서는 고온형 구조인 faceted 구조를 나타내었다. 또한 증착압력을 조절하면 박막 혹은 후막형태 뿐만 아니라 whisker나 spike 모양의 morphology를 얻을 수 있었다. 한편, C_2H_2 기체를 이용한 화학증착법으로 증착된 열분해 탄소는 1100°C 와 1300°C 에서는 층상구조를 나타내었다.

Abstract

Pyrolytic carbon(PyC) and silicon carbide(SiC) by chemical vapor deposition(CVD) are applied and developing for coated fuel of HTGR(High Temperature Gas Cooled Reactor), core components of GFR(Gas cooled fast reactor) and plasma facing of the fusion reactor. Characteristics of the deposited layers are affected by some fabrication parameters such as deposition temperature, types of source materials, pressure, input gas ratio, etc. MTS and C_2H_2 gases were used as source materials of SiC and PyC, respectively. Deposited SiC with round-top structure was observed at 1200°C by the low pressure CVD method. But structure change from round-top to faceted structure

occurred with increasing deposition temperature above 1300°C. Additionally, morphology change of deposited SiC from film type to spike like type could be observed with control of deposition pressure. PyC with laminar structure was obtained at 1100°C and 1300°C using C₂H₂ gas by the CVD method. With increasing deposition temperature 1100°C to 1300°C, structure change occurred from rough laminar to smooth laminar.

1. 서론

SiC와 C는 방사선 환경에서 활성화도가 낮은 원소로 구성되어 있으며, 고온에서 내열 특성 및 화학적인 안전성 등이 우수하여 고온형 원자로의 노심 요소 부품으로 적용 및 개발을 고려하고 있다. 대표적인 예로 수소생산용 초고온 가스냉각로의 코팅 핵연료 입자, 가스냉각 고속로 핵융합로 노내 구조물 및 핵융합로 플라즈마 대면재의 표면개질을 들 수 있다^{1,3)}.

수소생산용 초고온 가스냉각로의 핵연료인 UO₂ 코팅 입자는 코팅층의 형태에 따라 BISO 구조와 TRISO 구조를 지닌 두 종류의 핵연료들이 적용되어 왔다. TRISO 구조는 kernel 물질이 분열하는 동안 발생하는 내부 기체 압력을 견디는 압력용기 역할과 기체나 금속 핵분열 생성물들을 가두는 확산 장벽 역할을 한다. Kernel 인접 코팅층은 50% 기공을 지닌 저밀도 PyC (buffer layer) 층으로 kernel로부터 발생한 핵분열생성물을 흡수하고, 핵분열 기체 생성물을 담은 용기 역할을 하며, 외부에 응력 전달 없이 kernel 팽윤을 수용한다. IPyC 층은 고밀도의 등방성 열분해 탄소층으로, SiC가 증착되는 동안 염소기체와 kernel간의 반응을 막아주며, SiC 층을 위한 구조적인 버팀을 제공하고, 운전하는 동안 발생하는 핵분열 생성물 및 일산화탄소로부터 SiC 층을 보호해 준다. SiC 층은 가장 밀도와 강도가 높은 층으로 핵분열 생성물에 의해 발생한 kernel과 buffer 층의 내압에 견디며, 기체와 금속 핵분열 생성물의 효과적인 방어층으로 작용한다. OPyC는 고밀도 등방성 열분해 탄소층으로 제조과정 중 SiC 층을 보호하고, 조사시 입자의 구조적인 안정성을 제공한다¹⁾. 흑연이나 탄소섬유는 핵융합로의 플라즈마 대면재로서 적용될 수 있는 소재이나 저에너지 이온의 충돌이나 수소 원자와의 화학적 반응에 의한 침식에 취약한 단점과 치밀한 미세구조를 갖지 않기 때문에 소재 내의 삼중수소 흡수 및 잔류하는 문제점을 갖게 된다^{4,5)}. 이런 단점을 극복하기 위해 SiC, TiC, B₄C 등으로 코팅하여 내침식성을 향상시키고 삼중수소의 투과를 억제하기 위한 연구가 시도되고 있다³⁾.

치밀한 SiC나 PyC 코팅층을 얻기 위한 방법으로 화학증착법이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있으며, 화학증착 공정의 변수로는 증착온도, 원료기체와 혼합기체의 비, 유량, 반응압력 등을 고려할 수 있다⁶⁻⁸⁾. 본 연구에서는 증착온도, 증착압력 및 입력기체비를 변수로 하여 화학증착법으로 SiC 및 PyC을 흑연 혹은 SiC 섬유 위에 코팅하고, 각 변수들

에 의한 증착층의 morphology 및 상형성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 화학증착 장치는 hot wall type 의 수평식 반응로이며, 알루미늄관을 반응관으로 사용하였고, 반응관 내벽에 흑연 foil을 원통형으로 삽입하여 증착 반응관의 식각을 방지하였다. 반응압력은 반응관에 부착된 진공 게이지를 사용하여 측정하였고, 반응관과 진공펌프 사이에 있는 bellows 밸브를 사용하여 진공펌프로 흡입되는 기체의 양을 조절하여 압력을 조절하였다. 반응후 배기가스는 scrubber를 통과시켜 배출하였다. SiC 증착 원료 물질로는 Si : C 의 함량비가 1 : 1 로 되어있어 증착층의 조성이 화학양론비를 유지하기 쉬운 MTS (CH_3SiCl_3 , >99.9%, Aldrich Co., USA)를 사용하였고, 고순도 H_2 (99.999%)를 운반 및 희석기체로 사용하였다. 원료물질은 0°C 로 유지된 bubbler에 담겨 있는 MTS 에 운반기체를 통과시켜 일정량의 MTS가 반응관 내부로 공급되도록 하였고, MTS와 H_2 의 비율은 bubbler 에서 나온 MTS/ H_2 혼합기체에 희석기체를 첨가하여 조절하였다. PyC의 증착은 C_2H_2 기체를 사용하여 증착하였으며, MFC를 이용하여 유량을 조절하였다. SiC 증착층의 제조 조건은 열역학 프로그램인 SOLGASMIX II를 사용하여 계산한 결과로부터 β -SiC 단일상이 증착되는 범위를 택하였다. 혼합기체인 H_2 : MTS 의 비는 4~60 이고, 전체 유량은 200~1000 sccm를 유지하였으며, 증착온도는 1000~1350°C 의 범위였다. 이 때 반응압력은 5~100 torr까지 조절하였다. PyC은 C_2H_2 기체를 원료기체로 사용하였으며, 1100°C와 1300°C에서 10 torr 압력을 유지하며 증착시켰다. 증착이 끝나면 원료기체의 공급을 막고, 희석기체인 H_2 를 흘리면서 반응관을 냉각시켰다. 상온에 도달하면 알곤가스로 충분히 purging 한 후 시편을 꺼냈다.

증착층의 표면형상과 단면 미세구조는 주사전자현미경 (Jeol Co., JSM-5200) 을 사용하여 관찰하였고, 고분해능 투과전자현미경 (Jeol JEM-4010)을 통한 lattice fringe image 분석을 통하여 증착층 구조의 정밀분석을 수행하였다. 증착층의 결정상은 Ni filtered Cu K_α radiation의 X선 회절분석기(Rigaku Co., D/MAX-3C) 로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1200°C 와 1350°C에서 증착한 SiC의 표면과 단면에 대한 주사전자현미경 사진이다. Fig. 1(a)와 (c)에서 볼 수 있듯이, 1200°C에서는 직경 7~8 μm 의 덩어리들이 계속하여 적층된 round-top 구조를 보이고 있으며, 1350°C에서는 (Fig. 1 (b)와 (d)) 윗 면이 각진 대칭구조를 가지며 주상으로 성장한 faceted 구조를 관찰할 수 있다. 속도론을 근거로 보고된 증착기구의 변화⁹⁾와 잘 일치하는 결과들로서 1200°C에서는 표면반응 속도가 느리기 때문에 형성된 핵의 성장이 빠르게 일어나지 못해 미세한 입자로 구성된 덩어

리 형상의 표면구조를 보이게 되며, 반면 1350°C에서는 표면확산이 원활하기 때문에 물질 전달이 주요한 지배 인자로 작용하여 입자의 성장이 빠르게 일어날 수 있으며 각진 형상의 입자모양을 갖게 된다¹⁰⁾. 이들에 대한 상분석 결과를 살펴보면 Fig. 2와 같다. 증착층의 두께가 얇아 시편에 따라 기판 성분이 흑연 (그림에서 G로 표시)이 관찰되기도 하였지만, 증착온도에 상관없이 의도했던대로 기계적 특성, 고온 안정성, 내방사선 특성이 우수한 β 상이 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나, 증착온도에 따라 결정면의 우선 배향성이 관찰되었다. 1200°C나 1300°C에서의 SiC 증착층은 (111) 면으로 집합조직이 발달하였으나, 1350°C에서 증착한 경우는 (220)면이 편향되어 나타난다. 증착온도가 비교적 저온이고 과포화도가 낮은 경우 표면에너지가 가장 낮은 최밀 충전면이 잘 형성되지만 증착온도가 증가함으로써 과포화도가 증가하면 표면에너지가 큰 면의 집합조직이 형성되기 쉬운 것으로 알려져 있는데¹¹⁾, Fig. 2에 나타난 온도에 따른 집합조직의 변화는 이러한 현상 때문이라고 생각된다.

Fig. 3 round-top 가 1000°C
 1100°C 60 SiC
 morphology . Fig. 3(a) 1000°C 100 torr
 SiC film SiC (),
 SiC morphology .
 1100°C 5 torr Fig. 3 (b)
 whisker SiC () SiC whisker가
 - - (VLS) - (VS) 가
^{12,13)} VLS whisker droplets
 , whisker droplets ,
 VS whisker SiO C
 carbothermal , MTS-H₂
 , MTS whisker VS 가
 whisker가 ,
 가 . Whisker가 x
 , Fig. 4 -SiC ,
 (111)
 PyC C₂H₂ . Fig. 5
 1300°C, 10 torr 1 PyC .

SiC 증착에 비하여 증착속도는 매우 늦었으며, 층상으로 적층된 구조를 나타내고 있다.

열분해 탄소의 구조는 크게 주상형 (columnar), 과립형 (granular), 층상형 (laminar), 등방형 (isotropic)의 4가지로 구분되며, 1000°C~1700°C 범위에서는 원료기체에 따라 생성구조가 차이는 있지만 층상형이나 등방형 조직이 형성된다¹⁴⁾. 아울러 광학적인 방법이나 X-선 회절을 이용하는 방법과는 달리 투과전자현미경을 이용하면 좀더 미세적인 영역에서 열분해 탄소의 구조를 관찰할 수 있다. 고분해능 투과전자현미경을 이용한 lattice fringe image를 관찰하면, 층상형 구조는 거친 층상조직 (rough laminar)과 부드러운 층상조직 (smooth laminar)으로 구분되며 등방성 조직은 층상형과 달리 완전한 환형의 회절패턴을 보이게 된다¹⁵⁾. 1100°C와 1300°C에서 C₂H₂를 원료기체로 하여 증착된 열분해 탄소층의 고분해능 투과전자현미경 lattice fringe images를 Fig. 6에 각각 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 등방형 열분해 탄소 구조는 관찰되지 않았으며, 두 시편은 층상형 구조를 갖고 있음을 알 수 있었다. 그러나, Oberlin이 보고하였듯이¹⁵⁾ 1100°C에서 증착한 시편은 거친 층상조직을 나타내었고, 1300°C에서 증착한 시편은 부드러운 층상조직을 나타내었다. 등방형 조직을 얻으려면 더 높은 증착온도가 요구된다.

4. 결론

1) MTS-H₂ 혼합기체를 이용하여 치밀한 SiC 화학증착층을 얻었다. 1200°C에서는 round-top 구조를 지닌 저온형 구조가 형성되었고, 1350°C에서는 faceted 구조를 지닌 고온형 구조가 만들어졌다. 형성된 SiC는 β상 이었으며, 증착온도에 따라 우선 배향성이 관찰되었다. 또한 저온형 구조가 얻어지는 1000°C와 1100°C에서 증착압력을 조절하면 film형 morphology 뿐만 아니라 spike 형 whisker morphology를 얻을 수 있었다.

2) C₂H₂를 원료기체로 1100°C와 1300°C에서 열분해 탄소를 증착시키면 층상구조의 증착층을 얻을 수 있었으며, 고분해능 투과전자현미경으로 분석한 결과 1100°C에서 증착된 층은 거친 층상조직을 나타내었고, 1300°C에서 증착된 층은 부드러운 층상조직을 갖고 있었다.

참고문헌

1. D.A. Petti, J.T. Maki, J. Buongiorno, R.R. Hobbins and G.K. Miller, INEEL/EXT-02-00300 (2002).
2. Generation IV Nuclear Energy Systems Roadmap Technical Working Group 2-R&D Scope Report, (2002).
3. H. Bolt, Fusion Eng. Design, 22, 85-98 (1993).
4. J. Roth, J. Nucl. Mater., 266/269, 51-57 (1999).
5. W. Dienst, Fusion Eng. Design, 16, 311-316 (1991).

6. J. Chin. P. K. Gantzel and R. G. Hudson, *Thin Solid Films*, 40, 57-72 (1977).
7. 이민용, 박지연, 김원주, 김정일, 홍계원, 윤순길, *한국요업학회지*, 38[4], 388-392 (2001)
8. J.Y. Park, H.S. Hwang, W.J. Kim, J.I. Kim, J.H. Son, B.J. Oh, D.J. Choi, *J. Nucl. Mater.* 307/311, 1227-1231 (2002).
9. J.S. Goela and R.L. Taylor, *J. Mater. Sci.*, 23, 4331-4339 (1988).
10. D.P. Stinton, T.M. Besmann and R.A. Lowden, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67(2), 350-355 (1988).
11. D.N. Lee, *J. Mater. Sci.*, 24, 4375-4378 (1989).
12. W.E. Hollar Jr. and J.J Kim, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 12, 979-91 (1991).
13. W.S. Seo and K. Koumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83[10] 2584-92 (2000).
14. J.C. Bokros, In *chemistry and physics of carbon*, vol. 5, edited by P.L. Walker Jr., pp.1-118, pub. by Dekker, New York 1969.
15. A. Oberlin, *Carbon* 40, 724 (2002).

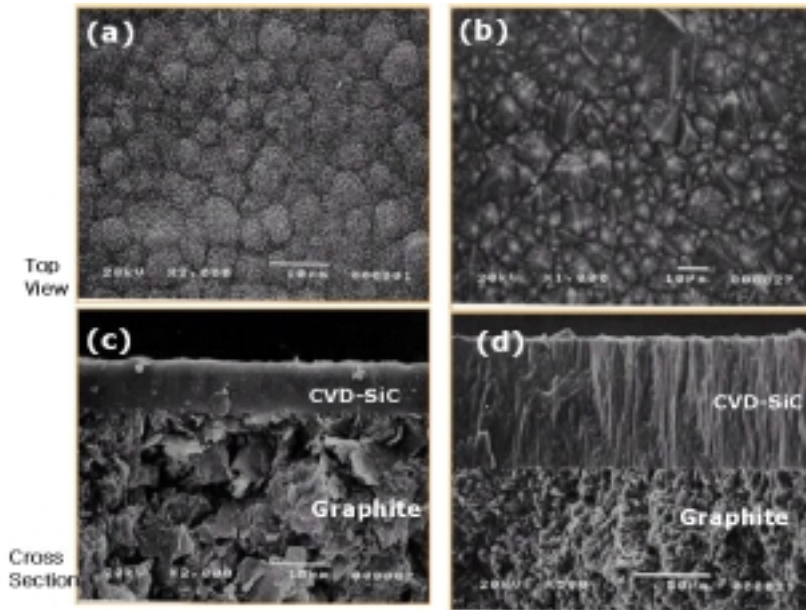


Fig. 1. Typical micrographs of surface (a),(b) and cross section (c),(d) of CVD SiC layers deposited at (a),(c) 1200°C, and (b),(d) 1350°C, respectively.

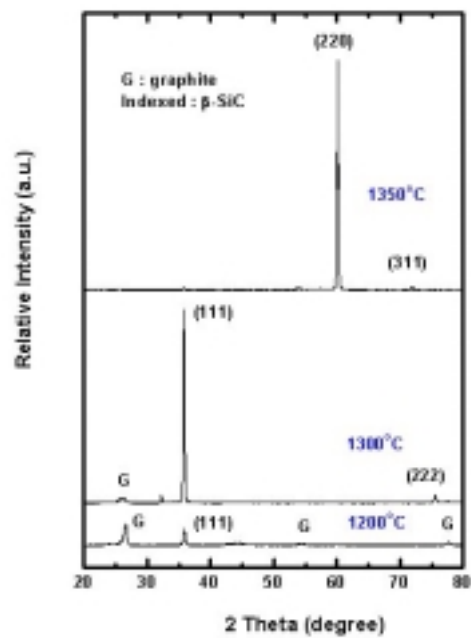


Fig. 2. XRD patterns of SiC layers deposited at 1200°C-1350°C.

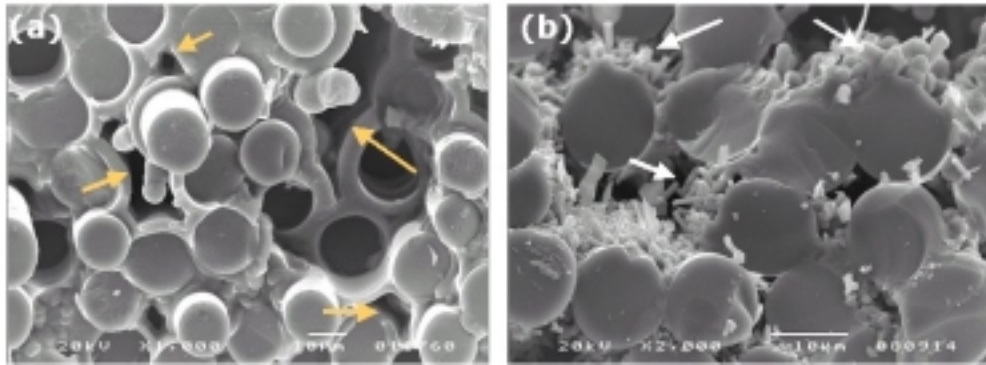


Fig. 3. Microstructures of SiC deposits (arrow marks) on Hi-NicalonTM SiC fabrics showing (a) film growth and (b) whisker growth.

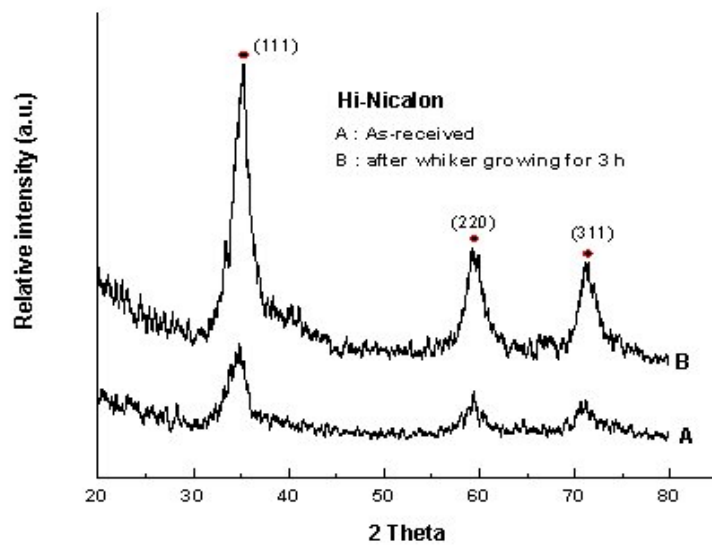


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of SiC whisker deposits grown on Hi-NicalonTM SiC fabrics.

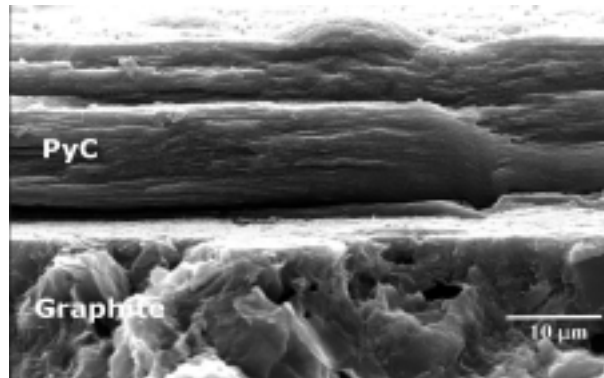


Fig. 5. PyC layer deposited on graphite using C_2H_2 at $1300^\circ C$ for 1 h.

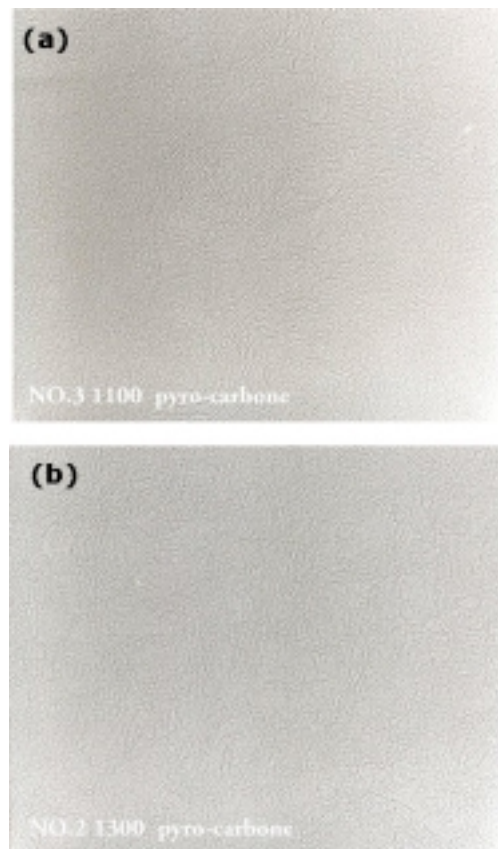


Fig. 6. Lattice fringe images of PyC prepared at (a) $1100^\circ C$ and (b) $1300^\circ C$.