

## LiF 단결정 성장에서 고체-액체의 계면형상

정 대 식·오 근 호  
한양대학교 무기재료공학과  
(1984년 6월 4일 접수)

### Solid-liquid Interface Shape in LiF Single Crystal Growth

D.S. Chung and K. K. Orr  
Inorganic Materials Eng. Dept., Hanyang Univ.  
(Received 4 June, 1984)

#### ABSTRACT

To study interface between crystals grown and molten state in the crucible. Pulling and rotating rate of the shaft were varied in LiF single crystal growth by Czochralski method.

Lower speed of the pulling and rotating rate increased the degree of convexity in solid-liquid interface and higher speed of the pulling and rotating rate decreased it.

Optimum condition of LiF crystal growth obtained as pulling rate was 6.5cm/h when it rotated as 46rpm.

#### 1. 서 론

LiF 단결정은 rocksalt 구조를 갖는 물질이며, 열응력을 잘 받기 때문에, 용융물로부터 Czochralski 법으로 성장될 때, 결정의 계면형상이 변화됨으로 인한 계면근처의 온도차이로부터 열응력이 발생하여 단결정의 절을 나쁘게 한다<sup>1)</sup>. 이러한 이유가 LiF 결정이 굵속이나 다른 반도체의 단결정 보다 완전한 단결정을 생성 시키기 어려운 이유가 된다. 때문에 LiF 단결정을 Czochralski 방법으로 성장시킬때 성장되고 있는 결정의 표면과 용액 근처에서 결정의 계면형상에 관한 연구는 LiF 단결정 성장에서는 빼놓을 수 없을만큼 중요한 과제이다.

결정성장을 하기위한 방법으로 Czochralski 법은 가장 널리 알려졌으며 Silicon, Germanium, LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, CaWO<sub>4</sub> 등의 결정을 성장하는데 널리 이용되고 있다. 또 다른 성장방법에 비교하여 (i)비교적 짧은 시간에 결정이 크며 defect가 적은 결정을 성장시킬 수 있고, (ii)성장도중 결정의 size와 직경을 자유롭게 조절할 수 있다는 장점이 있다<sup>2)</sup>.

이 방법의 원리는 Fig. 1.에서 개략적으로 보여주고 있듯이 성장시킬 물질을 도가니 안에 넣은 다음, 가열

하여 용융상태로 유지한후 seed를 담구고 회전시키면서 적절한 속도로 끌어 올리는 것이다<sup>2,3,4)</sup>.

본 연구에서는 Czochralski 법에 의한 단결정 생성장치를 제작하여 (Fig. 2.), 결정을 성장시켰으며 (i)인상율, (ii)회전을 등 성장인자의 변화에 따른 계면형상의 변동을 고찰하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2-1. 결정성장

##### 2-1-1. 성장장치

##### 1. 인상 및 회전장치

본 실험에 사용된 단결정 생성로의 전체적인 모습을 Fig. 2.에서 보여주고 있다. 여기에서, A는 결정을 끌어 올리기 위한 D.C. 감속모터로서 인상속도는 0~10 cm/h 까지 변화할 수 있도록 하였고 B는 결정을 회전시키기 위한 D.C. 감속모터로서 0~80rpm 까지 조절할 수 있도록 설계하였다. 그리고 인상봉이 원점에서 벗어나는 것을 막기 위하여 회전모터와 인상봉의 접합 부분에 spring을 연결하여 인상봉이 원점에서 벗어나려는 힘을 감쇠시켰다.

##### ② 발열시스템 및 로의 구조

발열체로는 SiC(siliconit)봉을 사용하였으며, 로 내

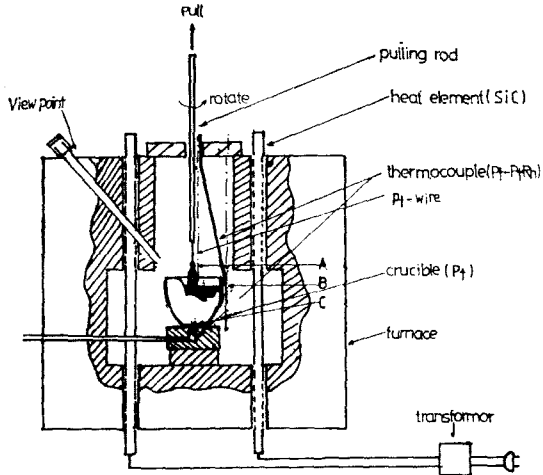


Fig. 1. Schematic Diagram of the Pulling Apparatus

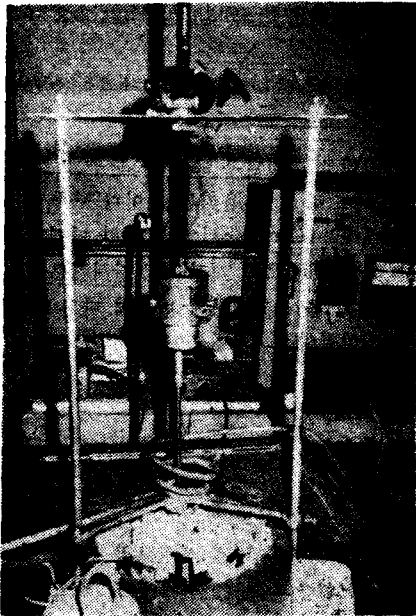


Fig. 2. Crystal puller.  
(A) is a Pulling Motor.  
(B) is a Rotating Motor.

부에 균일한 온도분포를 얻기 위하여, Fig. 1., Fig. 2., Fig. 3. 에서 보여주는것 처럼 8 개의 siliconit 발열체로 원형으로 만들었다. 온도측정은 Fig. 1. 의 B 와 C 위치에서 측정하였으며 단결정 성장시의 온도를 찾아내어 그때의 온도상승 및 온도하강 속도를 기록하여 power

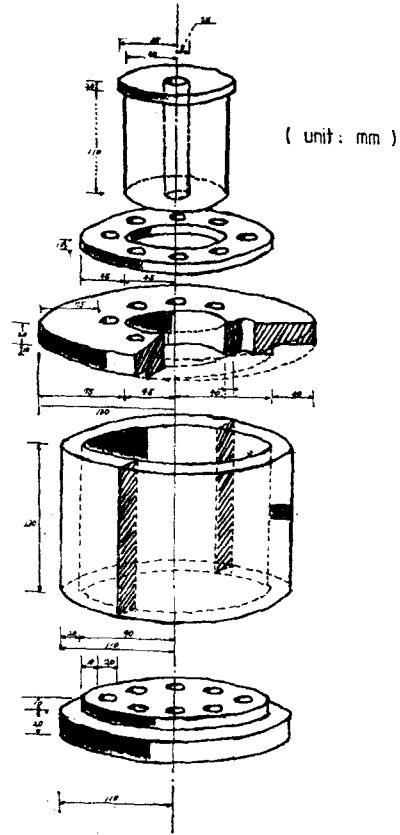


Fig. 3. Furnace Structure

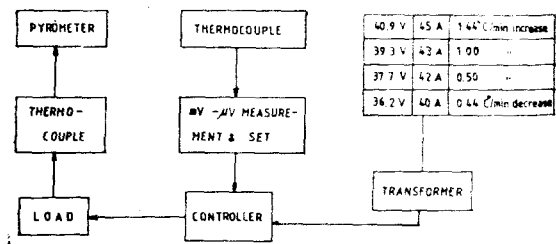


Fig. 4. Block Diagram of power Control System

control system 과 함께 Fig. 4. 에 도시하였다. 사용한 도가니는 용액과 반응하지 않는 높이가 4.5cm, 직경이 3cm 인 백금도가니를 사용하였다.

2-1-2. 성장방법

출발 원료로서 LiF powder(WoKo pure chemical industries, Ltd., extra)를 도가니 안에 넣고 완전용융시킨후, seed 로는 백금선을 사용하여 자발적인 핵생성을 시켜 성장하였다. 또한, 순식간에 여러개의 핵이 생성되는 것을 막기 위하여 용점(m.p., 870°C)보다

약 5°C 이상의 온도에서 부터 전압을 내려, 온도를 서서히 내리면서 (0.44°C/min) 조그마한 결정을 성장시킨다. 그리고나서 necking down 하여 핵의 확산은 물론 defect 들이 성장하고 있는 결정으로 전파되지 않도록 하였다. 이때 성장의 양상은 관찰구를 통하여 성장하고 있는 결정을 관찰하면서 성장시켰다. 로 내의 온도분포는 Fig. 5. 에 나타내었다. melting level 에서 crucible 의 중심과 벽 외부와의 온도차이는 Fig. 5. 에서 볼 수 있는것 처럼 약 30°C의 차이를 보였으며 melting level 에서 수직으로 올라감에 따라 crucible 의 중심과

(ii)인상 봉의 떨림등 성장인자는 고정시키고 인상율과 회전율의 성장인자만 변화시켰다. Table 1. 에서는 인상율과 회전율의 변화에 대응하여 성장된 결정의 직경 변화를 보여준다. 이러한 조건하에서 성장된 단결정의

Table 1. Growth Condition of LiF crystals

sample No.	Pulling Rate (Cm/h)	Rotating Rate (rpm)	Crystal Diameter (mm)
1	1.7	33	6
2	1.7	78	6.5
3	3	33	8.5
4	1.7	46	3.5
5	7.5	46	4
6	7.5	78	10
7	6.5	78	7
8	6.5	46	7

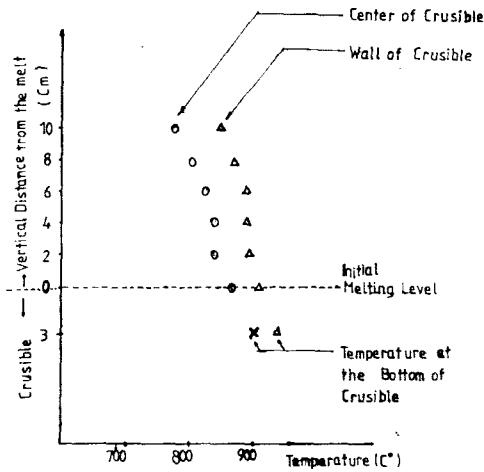


Fig. 5. Temperature Distribution in the Furnace for Growing Crystal

벽 외부와의 온도차이를 볼 수 있다. 온도구배는 초기 melting level 에서 결정이 1cm 성장하면 그때의 성장된 부분의 온도는 862°C로 되어 1cm 당 약 8°C 정도의 온도차이가 있었다.

2-2. 결정의 Orientation 측정

결정의 Orientation 을 측정하기 위한 방법으로 가장 널리 알려진 Laue-Back Reflection (L.B.R.)법을 이용하였다(6).

시편을 준비하기 위하여 성장된 결정을 wax 로 graphite mounter 에 고정시킨후 crystal cutter (Buehler Isomet, Low speed saw)로 성장방향에 수직으로 잘라 두께 2mm 의 얇은 wafer 를 만든후 polishing 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. LiF 결정성장의 개요

본 실험에서는 seed 로서 백금 wire 를 이용하여 LiF 단결정을 성장하였다. 성장인자 중에서 (i)온도구배,

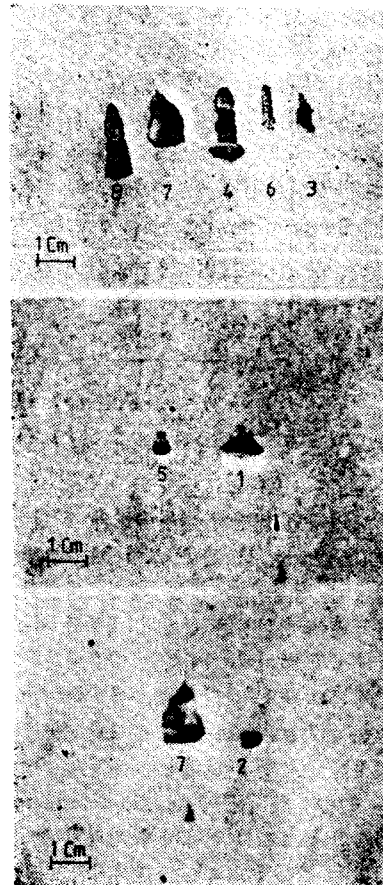


Fig. 6. Typical LiF Crystal Grown by Czochralski Technique

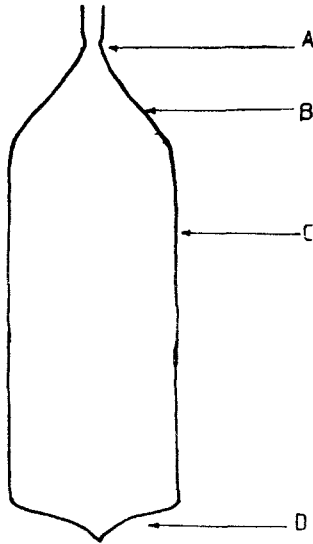


Fig. 7. Ideal Form of Grown Crystal

모습을 Fig. 6.에서 보여주고 있다. 성장된 결정은 모두 투명하였으며 용융물로 부터 떼어낸 단결정의 계면 형상은 용액을 향하여 '볼록' 내지는 '평활' 하였으며 단면은 거의 완전한 원형을 갖추고 있었다. 직경은 0.3~1cm 였고, 길이는 1.5~3cm 였다. Fig. 7.에는 Czochralski 법으로 성장할 경우 이상적인 모습을 갖춘 결정의 모습을 도시하였다. 여기에서 A 영역은 결정성장시 용액의 온도를 약간 높여 지름을 감소시키는 영역인데 이 부근을 'neck'라고 한다. 결정성장시 neck를 만들어주는 이유는 하나의 선택적인 orientation을 갖도록 하기 위함이며 또 하나는 defect를 감소하기 위함이다. B 영역은 'broadening'이라고 불리워지며 온도를 서서히 내리며 지름을 증가시킨다. C 영역은 결정에서 실제로 사용되는 부분인데, 일정온도를 유지하는 것이 관건이다. D 영역은 결정성장의 마지막 작업을 하여주는 부분으로 crucible 안에 잔존물이 남지 않도록 말끔히 끌어 올린다.

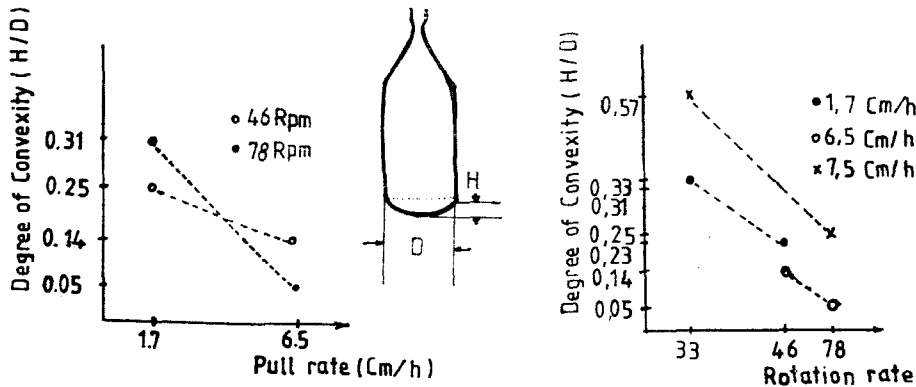


Fig. 8. Variation of the Degree of Convexity (H/D) with Pull rate (a) and Rotation rate(b)

Fig. 8.은 성장된 결정의 인상속도와 회전속도에 대한 굴곡도(convexity, H/D)를 보여주는 그림이다. 결정이 성장될때 성장되고 있는 계면근처에서, 용액을 향하여 볼록한 계면형상은 결정의 내부와 외부에서 온도차이를 일으켜 여기에 기인하는 열응력을 발생시킴으로서 성장되고 있는 결정의 내부에 Low angle grain-boundary와 polygonization이 존재할 수 있다<sup>(1)</sup>. 또 용액을 향하여 오목한 계면형상은 결정의 계면에서 더욱 차가운 표면의 한 부분이 plastic deformation을 일으키는 미세한 튜브로서 작용하여 결정의 결을 저하시키고 심지어는 결정에 crack을 발생시키기도 한다<sup>(6)</sup>.

3-2. 인상속과 결정성장

3-2-1. 인상속도 변화에 따른 계면양상 인상속도에

따른 계면양상의 변동을 보여주는 data는 Fig. 8.에 주어졌다. 여기에서 알 수 있는 것은 인상속도가 증가함에 따라 회전속도가 어떠한더라도 굴곡도(convexity, H/D)는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 Goss와 Adlington<sup>(7)</sup>의 결과와 일치하였다.

인상속도의 증가에 따라 계면의 굴곡도가 감소하는 경향은 인상속도가 증가할때 용액을 향하여 볼록한 계면이 용액내부의 대류흐름에 영향을 덜 받기 때문인데, 도가니의 바깥쪽에서 내부로 흐르는 자연적인 대류의 영향이 성장속도가 증가함으로 인하여 감소되므로서 생기게 된다.

인상속도의 변화에 따라 계면의 변동이 생기는 이유에 관하여 Inoue와 Komatsu<sup>(1)</sup>는 성장속도가 증가할

수록 고체-액체 계면형상이 용액을 향하여 '불룩'에서 '평활'하게 변화하였다고 보고하고 고체-액체 계면형상이 평활하지 않을 경우에는 결정내부에 subgrain boundary가 많이 생겨 결정의 질을 저하시킨다고 고찰하였다. 그리고 성장속도가 너무 빠른 경우에도 결정을 통한 열전도 빨리 이루어져 용액의 온도가 과냉각이 되기 쉬우므로 결정의 질은 저하된다.

본 실험에서 성장된 결정중 계면형상이 거의 평활한 결정은 sample 7과 8(Fig. 6.)이었고 성장속도가 느리게 성장된것에 비하여 투명도가 높아져 결정의 질을 높였다. sample 5와 6(Fig. 6.) 역시 투명도는 높았으나 결정의 지름이 현저히 줄어들은 것으로 보아 적정 성장속도는 아니라고 보여졌다. 또, 고체-액체 계면양상이 적정변화에는 무관하게 성장속도가 증가함에 따라 '불룩'에서 '평활'하게 변화되었다.

3-3. 회전율과 결정성장

성장된 LiF 단결정에서 성장조건으로 이미 Table 1.에서 보인 바 있다. Fig. 6.의 성장모습과 Fig. 8.의 data에서는 회전속도가 증가할 때 역시 굴곡도(Degree of convexity, H/D)는 감소하고 있음을 보여준다. 이러한 굴곡현상은 seed가 회전할때 용액내부에서 thermal symmetry와 유체흐름의 변화에 기인한다. 즉, 자연적인 대류와 인공적인 대류가 뒤엉키어 계면형상을 다르

게 한다. Fig. 9.는 계면근처에서 유체흐름의 양상에 따른 계면형상의 변화를 보이는 그림이다. 여기에서 회전속도가 빠를때는 계면형상이 용액을 향하여 '오목'한 반면, 회전속도가 느릴때는 '불룩'이었다. 용액을 향하여 '불룩'한 계면은 도가니위의 뜨거운 흐름이 도가니 내부로 흘러 결정의 바로 아래에서는 도가니의 아래쪽으로 향하는 자연적인 대류현상이 결정의 회전에 의해 생기는 인공적인 대류현상보다 우위에 있으므로 freezing Isotherm이 용액을 향하여 불룩하게 되므로 나타나는 현상이다. 결정의 회전속도가 상대적으로 클 때는 결정의 회전에 따른 인공적인 대류현상이 더 우위에 있으므로 도가니 중심부의 뜨거운 흐름이 계면의 바로 위를 향하여 흐르기 때문에 freezing Isotherm은 용액을 향하여 '오목'하게 변화되어 결정의 계면은 오목한 계면으로 나타난다.

결국, 회전속도 변화에 따른 결정의 계면형상변화는 용액을 향하여 '불룩'에서 결정회전속도가 빨라짐에 따라 '평활'하게 변화하였고 더 빠른 결정회전속도로는 결정을 성장할 수 없을 정도로 인상봉의 떨림이 심하여 계면이 용액 향하여 오목한 결정은 얻을 수 없었다. 이러한 사실은 MIYAZAWA의 LiNbO<sub>3</sub> 단결정 성장 실험결과와 잘 일치했다<sup>(8)</sup>.

그리고, 성장된 결정에서 gas-bubble의 침투는 용액에서의 대류양상에 따르는데 Fig. 10에서 보여주는 것처럼 성장된 결정에서 회전속도가 증가할수록(굴곡도가 감소할수록) 눈으로 볼 수 있는 bubble의 침투는 적었다. 그러나 회전수가 너무 빠른 78rpm의 결정에서는 pulling rod가 떨려 그것으로 인한 twin boundary가 형성하여 결정에 좋지 않은 영향을 주었다.

3-4. 결정의 Orientation과 Quality

결정성장을 하기위한 seed로는 (i)같은 물질의 single crystal, (ii)같은 물질의 polycrystal, (iii)튜브, (iv)wire 등이 사용될 수 있다<sup>(8)</sup>. 물론 같은 물질의 단결정을

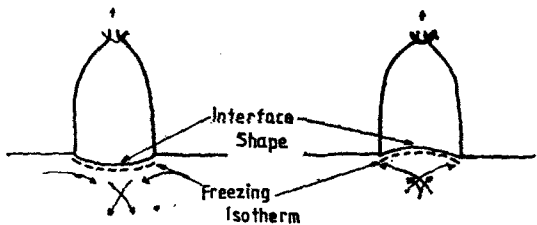


Fig. 9. Interface Shape of Crystal with Rotation Rate(Ref. 8)

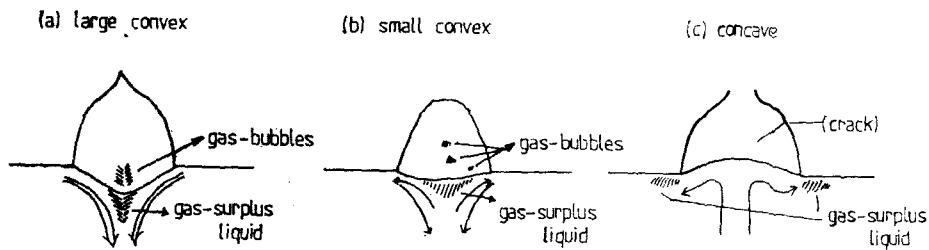


Fig. 10. An entrapment mechanism of gas-bubbles in crystals taking account of fluid-flow modes associated with crystal rotation. (Ref. 8)

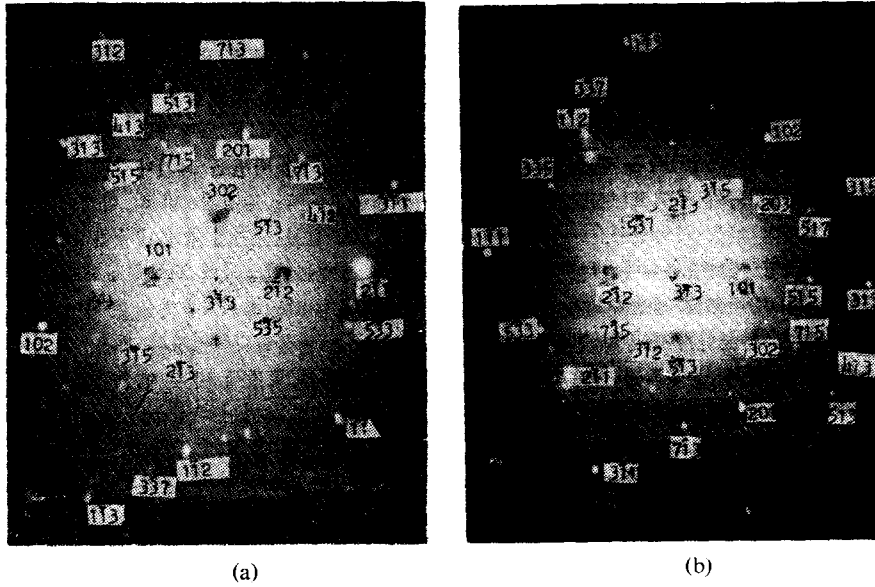


Fig. 11. Laue Photographs of LiF Crystals and The Growth Axis is  $[3\bar{1}3]$

seed 로 사용하는 것이 가장 이상적이겠지만 본 연구에서는 앞서서도 이미 언급하였듯이 백금선을 이용하여 결정을 성장시켰다. 성장된 결정의 Orientation 은 Fig. 11. 과 Fig. 13. 에서 보여주는 것처럼  $[3\bar{1}3]$  이 성장축의 방향이었다<sup>9)</sup>. Fig.11.에는 회전속도는 다르지만 성장속도가 같을때 성장된 sample 1 과 2(Fig.6.)의 Laue-Back Reflection 사진을 보여준다. (a)사진에는 비교적 반점

들이 선명하였지만 그 주위의 작은 반점들이 존재하는 것으로 보아 subgrain boundary 들이 존재하고 있음을 알 수 있었으며 (b)사진에는 왼쪽에 있는 반점들이 주기성을 띄지 않음으로 미루어 결정의 lattice 가 뒤틀려져 있음을 알 수 있었다. 그 이유로는 회전속도가 빨라져 pulling rod 가 떨려서 생긴것으로 생각된다.

성장을 6.5cm/h 와 회전을 46rpm 으로 성장된 결정은

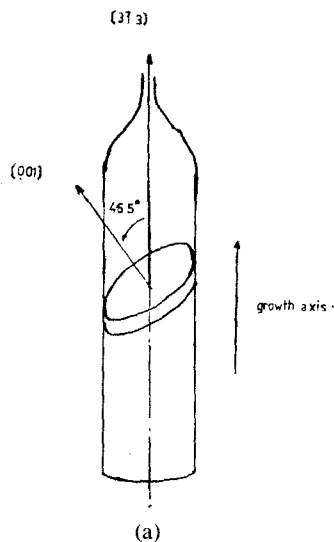


Fig. 13. Determination of Orientation on LiF Crystal (a) is a schematic figure of sample 8 and Growth Axis is  $[313]$  (b) is a Laue Back-Reflection Photograph on  $(001)$  Plane of Sample 8.

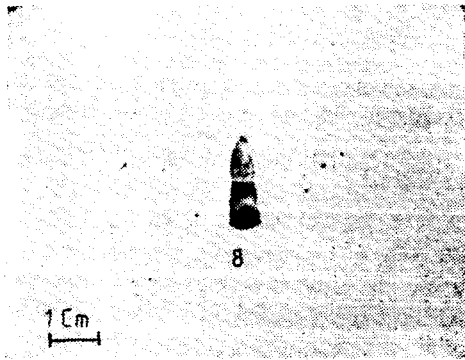


Fig. 12. Crystal Grown by Optimum Condition

Fig.12. 에서 보여주고 있으며 Fig.13. 에서는 그 결정의 Laue-Back Reflection 사진을 보여주고 있다. 이 결정의 성장방향은  $[3\bar{1}3]$ 이었고  $46.5^\circ$  기울어진 cleavage 면의 지수는 (001)이었다. 이 (001)면의 cleavage 면의 Laue-Back Reflection 사진에서 반점들은 일정한 규칙성을 띄었고 선명하였다.

#### 4. 결 론

1. 인상속도가 증가할수록 직경은 감소하였고 계면형상은 직경변화에는 무관하였다.

2. 회전속도의 변화는 용액내부의 자연적인 대류와 인공적인 대류로 인하여 계면형상이 변화되는데, 회전속도가 증가할수록 고체-액체 계면형상은 용액을 향하여 '불룩'에서 '평활'하게 변화하였다. 또, 결정의 계면이 평활할때 bubble의 침투가 어려우므로 결정의 질은 증가되었다. 그러나 회전속도가 너무 빠른 경우에는 결정내에 twin이 형성되어 결정의 질을 저하시켰다.

3. 성장된 결정의 축방향은  $[3\bar{1}3]$ 이었고 Laue Back-Reflection 사진으로 판단하건데 성장율 6.5cm/h, 회전을 46rpm에서 성장된 결정이 최적성장조건으로 생각되었다.

#### '감사의 글'

본 연구를 수행함에 있어 Laue Back-Reflection facility의 이용과 더불어 아낌없는 조언을 주신 KAIST

반도체 재료 연구실, 민석기 실장님 및 이기호 연구원께 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) T. Inoue and H. Kormatsu: "チヨクラルヲキ一法ヨ育成ハた kcl 單結晶の完全性" 総合報告 *Japan. J. Appl. Phys.* **9**, (1 & 2), 21 (1982).
- 2) Brian R. Pampline: "Crystal Growth ch. 1,2 International series of Monographs in The Science of the Solid. State. Vol. 6, Pergamon Press, Ltd. Headington, Hill. Hall, Oxford, 1975
- 3) H. E. Buckley. D. Sc: "Crystal Growth "ch. 2 The Artificial preparation of crystals, New York, John. willey & Sons, Inc, London, 1961
- 4) J. C. BRICE.: "The Growth of crystals from the Melt" serie of monographs on selected topics in Solid State physics, North-Holland Publishing company-Amsterdam, 1965
- 5) B. D. Cullity: "Elements of X-ray Differaction" ch. 2,3,5, Addison wesley. publishing company Inc, philippins, copyright, 1978
- 6) Harry C. Gatos: "Etching phenomena and the study of dislocations" crystal Growth and Characterization, North-Holland publishing company, Amsterdam, 1975
- 7) In reference (1)—Goss, A. J. and Adlinton R. E: *Macron*, Rev, 22, 18 (1959) cited by J. C. Brice "The Growth of crystals from Liquids", selected Topics in the Solid State physics, ed by E. P. Wohlfarth, Vol. XII North Holland publishing Co Amsterdam. 1973, p 230
- 8) S. MIYAZAWA: "Fluid-Flow Effect on Gas-bubble Entrapment in Czochralski Grown Oxide Crystals," *J. Crystal Growth.* **49**, (1980) p 515—421
- 9) Private communication with K. H. Lee, KAIST (Semiconductor Materials Lab.)