

새로운 응고 모델을 적용한 Czochralski 단결정 성장 공정 모사

이경우, 윤종규
서울대학교 금속공학과

The Transient Simulation of Czochralski Single Crystal Growth Process Using New Solidification Model

Kyung-Woo Yi, Jong-Kyu Yoon
Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University

요 약

Czochralski 단결정 성장계에서 유체유동의 표면 복사열전달을 고려하여 온도분포를 모사하였다. 복사열전달 고려시 표면요소들의 view factor를 고려하였다. 고-액의 2상은 고상에 가상적으로 매우 큰 점성을 부여하여 연속의 단상으로 처리하였으며 응고시 잠열은 반복열량 방출법을 개발하여 처리하였다.

본 연구에서 개발한 응고모델을 증명하기 위하여 Ga 금속의 용융에 적용하여 실험결과와 비교한 결과 잘 맞는다는 것을 알아낸 후 본 모사 프로그램을 CZ계에서 Al금속의 단결정 성장에 적용하였다.

ABSTRACT

The temperature profile of Czochralski single crystal growth system was simulated considering the fluid flow and surface radiation heat transfer. View factors of surface elements were calculated for radiation heat transfer. Two phases(solid and liquid) were treated as a continuous phase by assigning artificial large viscosity to the solid phase and latent heat was accounted by iterative heat revolution method.

The solidification model was applied to solid front of the pure Ga during the melting to verify the model. The whole simulation model of CZ system was applied to the growth Al single crystal.

1. 서 론

CZ법은 가장 많이 사용되는 결정성장 방법이다. 이 공정에서 결정의 성장속도나 결함의

정도는 액상과 성장되고 있는 결정의 온도분포에 가장 큰 영향을 받는다. 이 CZ성장계에서 일어나고 있는 열전달 기구를 도식적으로 나타내면 Fig. 1과 같다.

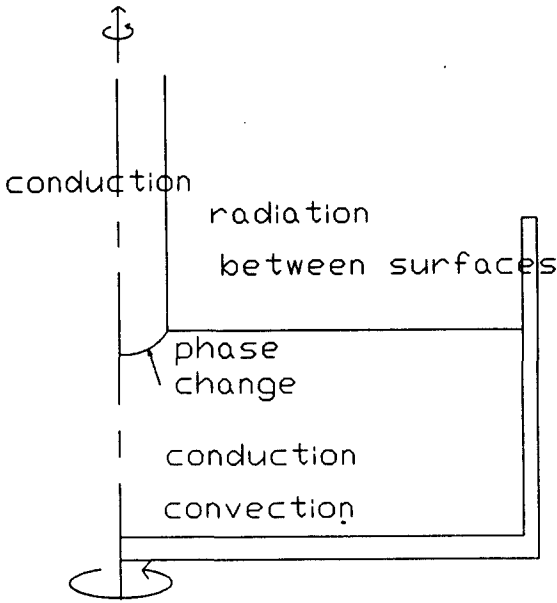


Fig. 1. Schematic diagram of CZ system.

즉, 결정에서는 전도에 의한 열전달만이 일어나고 있고, 액상에서는 대류와 전도가 일어난다. 성장되고 있는 결정의 표면 및 액상의 자유표면 그리고 도가니 내벽층 액상 상부로 노출된 부분 사이에는 복사에 의한 상호 열전달이 일어나고 있다. 만약 성장시키는 결정과 액상이 빛을 투과시킬 수 있다면 결정 및 액상 내부에서 복사에 의한 전도가 포함될 것이지만 본 연구에서는 고려하지 않는다. 또한 외부 공기와 결정표면 및 액상표면과의 사이에 대류에 의한 열전달이 있다. 그리고 액상/고상 계면에서는 계속하여 상변화가 진행된다.

이러한 CZ공정에 대한 열전달 현상의 연구 동향을 보면 열전도만을 고려한 계산(성장되고 있는 결정에 대한 계산만 [1]), 또는 액상에서 일어나는 대류를 무시한 계산 [2] 을 수행하거나, 액상에서 일어나는 유동과 열전달 형상을 해석 [3,4] 하는 경향들이 있다. 그러나 이러한 연구는 모두 응고 계면을 경계조건으로 미리 결정해 주기 때문에 결정 성장 연구에서 가장

중요한 응고 계면의 거동을 알아보는 데는 한계가 있다. 또한 시간에 따른 응고계면의 양상을 추적하는 것이 복잡하기 때문에 준 정상 상태를 가정하여 문제를 해결하려는 연구도 [5] 많이 수행되고 있다. 그러나 CZ계에서는 상변화가 계속 일어나면서 액상의 양이 줄어들고 응고계면의 위치가 변하는 상황이기 때문에 미리 경계조건으로 응고계면을 결정할 수 없으며 결정의 성장속도가 커지면 정상상태와는 다른 온도 양상이 나타나기 때문에, 시간에 따라 액상과 결정의 성장속도가 커지면 정상상태와는 다른 온도 양상이 나타나기 때문에, 시간에 따라 액상과 결정의 온도분포에 의해 변화하는 응고 계면을 추적할 수 있어야 한다. 그리고 복사현상을 고려한 연구들은 대부분 액상, 결정, 도가니 등의 표면을 하나의 복사 요소로 가정하고 계산을 행하였고 [6] 유한 요소법 또는 유한 차분법에서 사용되는 요소들의 표면 사이에서 일어나는 복사관계를 고려하지 않았다. 그런데 같은 면에 속해있는 요소라도 위치에 따라서 온도차이가 많이 나기 때문에 정확한 계산을 위해서는 각 요소 사이의 복사 관계를 구하여야 할 것이다.

본 연구에서는 CZ공정에서 일어나는 열전달 기구중에서 결정 및 액상 자유표면과 대기 사이에 일어나는 대류의 영향은 적다고 가정하고 나머지 모든 열전달 기구를 고려한 공정해석을 시도하였다.

2. 계산방법

2.1. 지배방정식

이상적인 CZ계는 원통형 좌표계로 표현할 때 축대칭이기 때문에 다음과 같은 일반 전달 방정식에 의해서 지배방정식이 표현된다.

$$\rho \left[\frac{\partial \phi}{\partial t} + u \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial \phi}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[r \frac{\partial \phi}{\partial z} \right] + S \quad (1)$$

Γ : 각 ϕ 에 대한 확산계수

ρ : 밀도

본 연구에서 ϕ 는 축 방향 속도(u), 반경방향 속도(v), 온도(T) 등이며 S 는 각 ϕ 에 대한 원천항이다. 그리고 속도에 대한 원천항에 압력(p)이 들어가기 때문에 아래와 같은 연속 방정식도 풀어야 한다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho u) = 0 \quad (2)$$

그리고 응고계면에서는 상변화가 일어난다.

$$-k_s \frac{\partial T_s}{\partial n} + k_l \frac{\partial T_l}{\partial n} = H v_n \quad (3)$$

T_s : 고상의 온도

T_l : 액상의 온도

v_n : 계면의 수직방향 이동속도

H : 잠열

2.2. 지배방정식의 차분화와 응고현상 모델링

위와 같은 방정식을 검사체적법을 기초로 하여 staggered grid [7] 상에서 power law scheme [8] 을 사용하여 차분화하였다. 그리고 압력계산은 SIMPLER 연산법 [9] 을 사용하였다. 액상과 고상의 2상 현상은 연속상으로 처리하였고 난류현상은 $k-\epsilon$ 난류 모델 [10] 사용하여 해석하였다. 응고시 발생하는 잠열을 처리하기 위해서 본 연구자들이 개발한 반복적인 열량 방출법(iterative heat revolution method) 을 사용하였다. 이 방법의 기본 원리는 응고시 발생하는 잠열을 응고 위치에서의 열원(heat source, 만약 용해시라면 heat sink)으로 처리하고, 발생하는 열량에 해당하는 비율이 응고했다고 보는 것이다. 구체적인 계산 과정은

- 1) 전 시간 단계의 온도값으로부터 온도를 계산한다.
- 2) 각 그리드에서 온도와 액상율을 비교한다. 만약 새로이 얻어진 온도가 응고온도(T_m)보다 낮으면서 액상율은 0보다 크거나, T_m 보다 높으면서 액상율이 1이 아니면 응고온도와 차이에 해당하는 열량

으로 부터 액상율을 계산한다. 그리고 액상율 변화에 해당하는 열량을 그 그리드에서의 열원으로 더해준다.

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij} - \Delta\alpha \quad (4)$$

$$\Delta\alpha = \min(\alpha_{ij}, (T_m - T_{ij})C_p/H) \quad (T_{ij} < T_m)$$

$$\Delta\alpha = \max(\alpha_{ij} - 1, (T_m - T_{ij})C_p/H) \quad (T_{ij} < T_m)$$

$$S_{ij} = S_{ij} + \Delta S, \Delta S = \Delta\alpha H \Delta H \quad (5)$$

α_{ij} : i, j 점에서의 액상율

C_p : 비율

H : 잠열

T_m : 응고온도

ΔV : i, j 점사체적의 부피

S_{ij} : i, j 점의 원천항(source)

3) 새로이 계산된 원천항을 사용해서 온도를 다시 계산한다.

4) 수렴할 때까지 2), 3)과정을 반복한다. (수렴조건, $\sum |\Delta\alpha| < 10^{-4}$)

이 방법은 음적 차분법이기 때문에 한 시간 단계에 대해서 계산시간이 많이 걸리는 단점을 가지고 있지만 안정된 해를 줄 수 있어서 시간 간격을 크게 잡을 수 있고, 유동 방정식이 반복계산을 해야하기 때문에 대류가 포함되어 있는 문제에 대해서는 유용한 방법이라고 생각된다.

2.3. 계산과정에서 사용한 과정

액상 표면에서는 온도차에 의해서 생겨나는 표면장력 차이에 의해 유동의 구동력이 발생한다고 가정하였다(thermocapillary flow). 또한 액상이나 결정의 표면 온도가 높아 표면에서의 열 방출은 대부분 복사 에 의해 전달될 것으로 예상되기 때문에 결정 및 액상 표면이 대기의 대류에 의해서 외부로 방출하는 열량은 무시하였다. 그리고 성장시 결정의 반경은 일정하다고 보았다. 성장되는 결정은 방위를 갖지만 등방성을 가정하였다.

2.4. 경계조건

유동을 계산할 때 벽에서는 속도틀 O(no slip condition)으로 주었고 벽 근처에서는 난류 벽함수(wall function) [10] 를 사용하여 속도를 근사하였다. 표면에서는 아래 식에 의한 표면 유동 구동력을 더했다.

$$-\mu \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (6)$$

σ : 표면 장력
 μ : 점성
 $\partial\sigma/\partial T$: Thermocapillary coefficient

그리고 온도차이에 의해서 발생하는 자연대류를 고려하기 위하여 밀도를 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\rho = \rho_0(1 - \beta T) \quad (7)$$

β : Thermal expansion coefficient

온도를 계산할 때는 도가니 외벽과 결정 맨 윗부분의 온도는 일정하게 두었고 결정 표면과 액상 자유표면, 노출되어 있는 도가니 내벽, 그리고 외부와의 사이에서 일어나는 복사 열전달량을 계산하여 해당하는 표면을 갖는 각 점사체적의 경계조건으로 사용하였다. 여기서 복사 열전달량을 계산하는 방법을 좀더 자세히 살펴보자.

2.5. 복사열전달의 계산

복사가 일어나는 부분은 Fig. 2 b)와 같다.

각각의 온도가 T_i 인 N 개의 diffuse gray 면으로 둘러 쌓인 계에서 i 면에서 방출되는 열량은 [11]

$$B_i = \epsilon_i \sigma T_i^4 + (1 - \epsilon_i) \sum_{j=1}^N B_j F_{i-j} \quad (8)$$

$$Q_i = \frac{\epsilon_i}{1 - \epsilon_i} (\sigma T_i^4 - B_i) A_i \quad (9)$$

B_i : i 요소가 받는 조사량(radiosity)

ϵ_i : 방사율(emissivity)

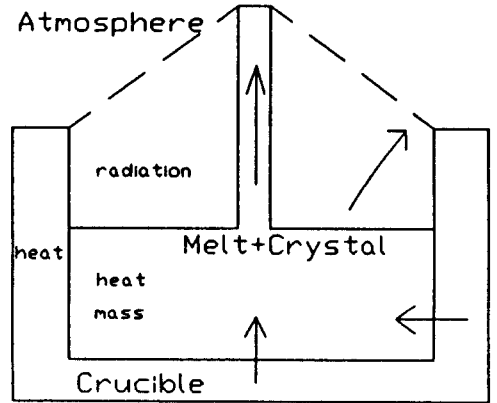
σ : Stephan—Boltzman계수

T_i : i 요소의 온도

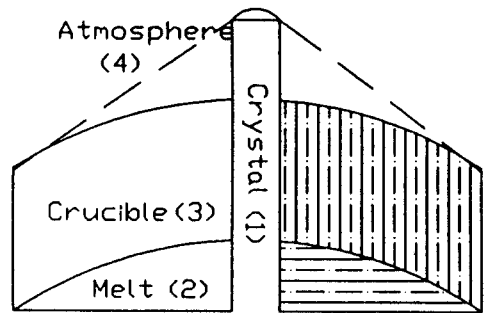
F_{i-j} : i 면에서 바라본 j 면의 공간각

Q_i : i 요소에서 방출하는 열량

A_i : i 요소의 열량



(a)



(b)

Fig. 2. (a) The calculation domain and (b) the radiation parts of CZ growth process.

로 주어진다. (8)식을 정리하면 $N \times N$ 행렬이 얻어지고 여기서 B_i 를 구한 후에 (9)식에 대입하면 각 면 요소의 Q_i 가 얻어진다. 이 때 사용되는 온도 T_i 는 현 시간의 값이 아닌 전 시간 단계(time step)의 값이므로 반복계산을 해야한다. 각 면 요소간의 view factor는 문헌 [12] 을 참고하라.

2.6. 계산 영역

Fig. 2 a)에 본 연구에서 사용한 계산 영역이 나와 있다. 그림에서와 같이 온도는 도가니까지 해석하였다. 계산에 검사체적은 유동 방정식의 경우 432개이고, 온도 방정식은 557개를 사용했다. 그리고 복사에 관계하는 면 요소는 34개이다.

3. 계산 결과 및 고찰

3.1. 직각 용기내에서의 갈륨 용해

본 연구에서 개발한 응고 모델 및 프로그램의 타당성 확인을 위해서 Gau와 Viskantal [13]의 실험과 같은 조건하에서 제시한 결과가 Fig. 3에 나와 있다. 이 때 사용한 물성값은 Table 1 [14]에 나와 있다.

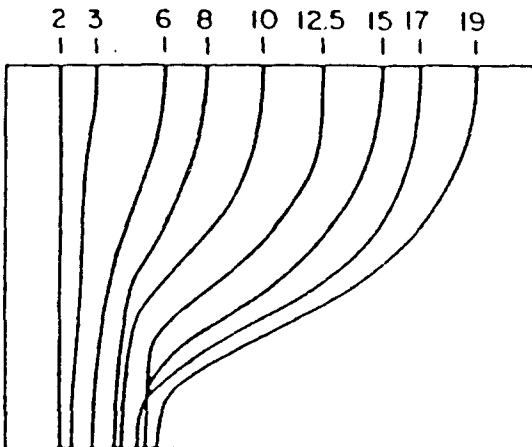
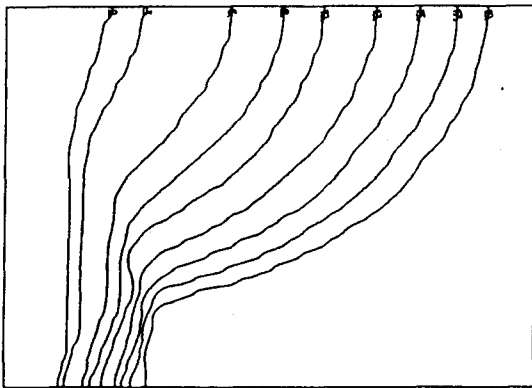


Fig 3. The solidification front of melting of Ga. (a) Numerical calculations (b) Experiments by Gau et. al.

Table 1. The physical data for calculation of melting of Ga.

Density	6093kg/m ³
Reference density	6095kg/m ³
Reference temperature	29.78°C
Thermal expansion coef.	1.2 × 10 ⁻⁴
Thermal conductivity	32.0W/mK
Melting point	29.78°C
Latent heat of fusion	80160J/kg
Specific heat capacity	381.5J/kg
Viscosity	1.81 × 10 ⁻³ kg/ms
Prandtl number	2.16 × 10 ⁻²

실험 결과와 계산 결과는 비슷한 경향을 보이고 있으며 특히 시간이 지날수록 계산 결과와 실험 결과가 비슷해지는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 이것은 용해 초기에 일어나는 현상을 모사하는데 문제가 있으며 시간이 지나가면서 초기의 효과가 감소되어 점차 실험과 비슷한 결과를 얻을 수 있기 때문으로 보여진다. 따라서 CZ공정과 같이 일단 정상상태를 얻은 후에 응고가 진행되는 계에 대해서는 좋은 결과를 얻을 수 있으리라 기대된다.

3.2. CZ공정의 응고 계산

Fig. 4에는 성장 속도가 0.24mm/min로 일정할 때 응고계면 근처에서의 온도 분포이다. 계산 대상은 알루미늄을 택하였으며 계산에 필요한 물성값은 문헌 [15]에 나와 있다. 계산 결과를 보면 응고가 진행함에 따라 응고계면의 위치가 액상면보다 위로 올라오는 경향이 있음을 알 수 있다. 이 결과는 본 프로그래밍 결정 반경을 고정시켰기 때문에 나타난 것으로 실제 결정성장시에는 결정의 반경이 줄어드는 결과를 낳게 될 것으로 생각된다. 즉 성장속도와 도가니 외부의 온도를 일정하게 유지시키면 결

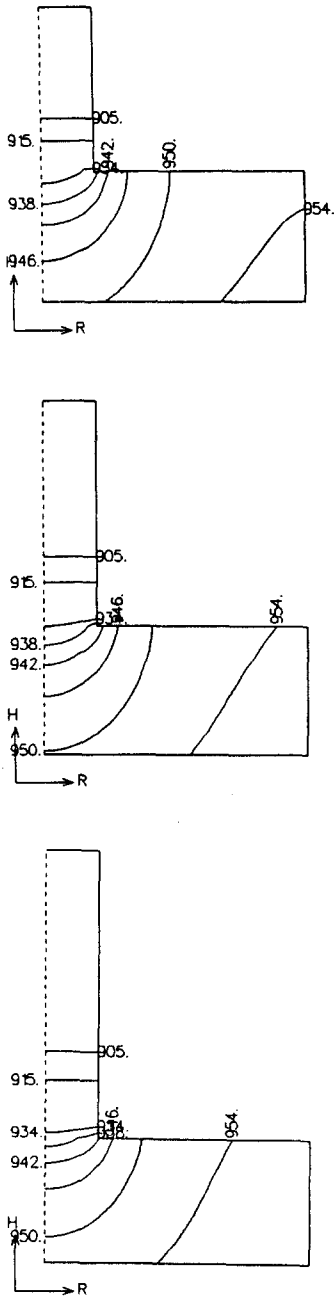


Fig 4. Temperature profile of CZ growing system during crystal growing of pulling speed 0.24mm/min when crystal height is (a) 3.2cm (b) 4.4cm (c) 5.6cm.

정이 성장함에 따라 반경이 줄어들게 된다.

Fig. 5에는 응고된 결정의 위치에 따른 반경 방향 온도 양상을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 응고가 일어난 직후(A)에 온도 구배

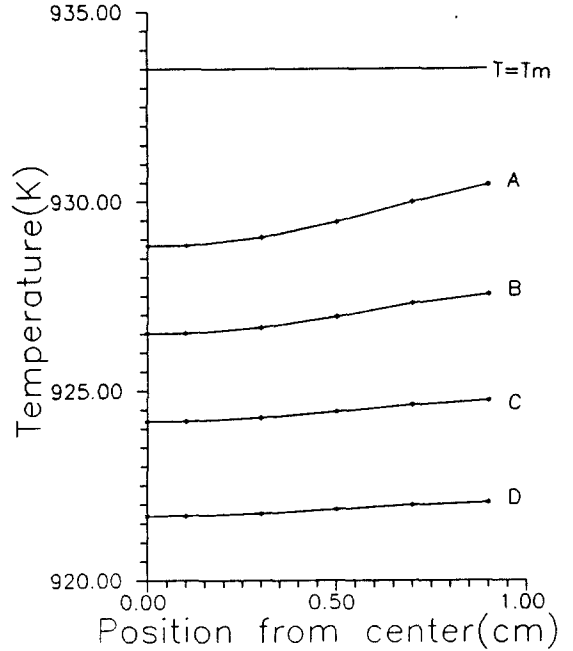


Fig 5. Radial temperature profile of the crystal at the instant of height 5.6cm pulling speed=0.24mm/min.(A:up 6.12mm, B: up 7.54mm, C:8.96mm, D:10.28mm from the melt surface).

가 가장 크며 성장이 진행하면서 온도 구배는 커진다. 그리고 결정외부의 온도구배가 중심부보다 크다. 이러한 결정내의 온도 분포는 열응력을 발생시켜서 성장된 결정의 결함 및 물리적 성질에 많은 영향을 미칠 것으로 보인다. Fig. 6에는 Fig. 5의 A위치에서 성장 속도 차이가 있을 때 반경방향의 온도 편차(중심선 온도와의)이다. 이 결과를 보면 성장 속도가 빠를 때 온도 구배가 커지는 것을 알 수 있다. 이 결과는 성장 속도가 클 때 결함이 많아지는 실제 성장 실험적 현상과 일치하는 것이라고 볼

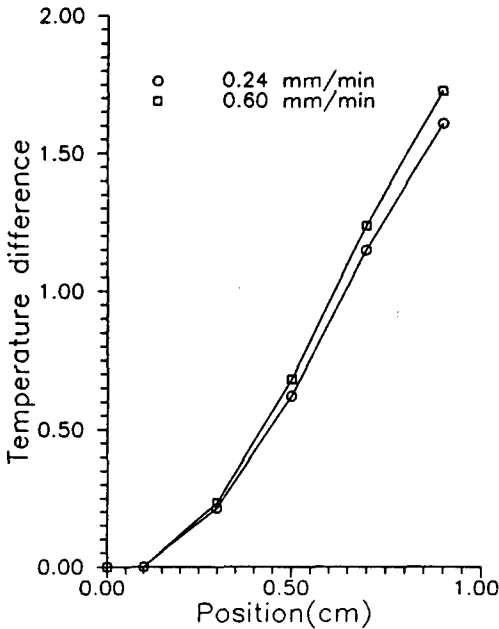


Fig 6. Temperature differences between the centerline of the crystal and the different radial position of A of Fig 5.

수 있다.

4. 결 론

이상과 같은 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) CZ법에서 성장 조건을 동일하게 유지하면서 결정 성장을 계속하면 액상의 양이 줄어들어 따라 액상과 결정의 온도가 높아져서 성장 초기보다 반경이 작은 결정이 생겨날 것이다.
- 2) 성장속도가 빨라지면 결정내에서 반경 방향의 온도 구배가 커지게 된다.
- 3) 시간이 변화함에 따라 응고가 진행되는 CZ단결정 성장공정의 열전달 현상을 모사할 수 있는 프로그램을 개발하였다. 이 프로그램으로부터 성장시 응고 계면의 변화양상을 볼 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 응고계면을 거시적인 전달 현

상에 의해서만 구하였기 때문에 아직 불완전한 모사이고, 고/액 계면의 표면 에너지등의 영향이 고려되도록 개선되어야 할 것이다. 그리고 계산 결과 얻은 결정내 온도 분포와 결정의 결합에 관한 연구도 진행되어져야 할 것이다.

후 기

본 연구는 90-91년도 문교부 신소재 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 심심한 사의를 표하는 바입니다.

참고문헌

- [1] G. Williams, K. Crystal Growth, 64 (1983) 448.
- [2] J. J. Derby and R. A. Brown, J. Crystal Growth, 74 (1986) 605.
- [3] N. Kobayashi, J. Crystal Growth, 62 (1983) 481.
- [4] W. E. Langolis and K. J. Lee, J. Crystal Growth, 62 (1983) 481.
- [5] J. J. Derby and R. A. Brown, J. Crystal Growth, 83 (1987) 137.
- [6] S. N. Rea, J. Crystal Growth, 54 (1981) 267.
- [7] 이경우, 윤종규, 대한금속학회지, 28 (1990) 309.
- [8] S. V. Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, McGraw-Hill, New York, (1980) 90.
- [9] S. V. Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, McGraw-Hill, New York, (1980) 131.
- [10] B. E. Landau and D. B. Spalding, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, (1974) 269.
- [11] E. M. Sparrow and R. D. Cess, Radiation Heat Transfer, Augmented ed., McGraw-Hill, New York (1978) 92.
- [12] 이경우, 조영환, 윤종규, 대한금속학회지,

게재예정.

[13] C. Gau and R. Viskanta, J. Heat Transfer, 108 (1986) 174.

[14] A. D. Brent, V. R. Voller and K. J. Reid,

Numer. Heat Transfer, 13 (1988) 297.

[15] J. E. Hatch(ed), Aluminum, ASM, Ohio (1984).