

JKACG의 제1권(1991)부터 제5권(1995)까지 발표된 논문의 검토 : (I) Bulk 단결정성장 연구를 중심으로

오근호, 심광보, 임창성*

한양대학교 세라믹소재연구소, 서울, 133-791

* 전남대학교 물질화학공학과, 광주, 500-757

Review on the papers presented in the JKACG (1991-1995) : (I) On the bulk crystal growth

Keun Ho Auh, Kwang Bo Shim and Chang-Sung Lim*

Ceramic Materials Research Institute, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

* *Dept. of Material Chemical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*

요 약 1991년부터 1995년까지 한국결정성장학회지에 발표된 연구 내용을 토대로 국내 Bulk 단결정연구현황을 단결정성장법과 연구팀별로 종합적으로 정리하였다.

Abstract The research activities on the bulk crystal growth presented in the Journal of the Korean Association of Crystal Growth from 1991 to 1995 have been reviewed.

1. 서 론

국내의 결정성장에 관한 연구가 괄목할 만한 성장을 가져온 것만은 사실이다. 이러한 성장은 이 분야의 연구가 국내의 전기전자, 반도체 및 정보통신 산업에 근간을 이루는 점을 감안할 때 주목해 볼 만하다. 특히, 1991년도에 한국결정성장학회 및 그 학회지

가 태동한 이후로 국내의 결정성장에 관한 연구는 급속히 발전하게 되었고 그 체계화를 이루었다. 이는 국내의 각 대학, 국책연구소 및 산업체에서 수행하는 결정성장에 관한 연구내용이 한 곳에 결집되어 발표되고 토론될 수 있었고, 또한 그 연구 결과를 구체적으로 제시할 수 있는 장이 마련되었기 때문이라 하겠다.

사실, 이전에도 국내에서는 결정성장에 관한 연구가 지엽적으로 이루어져 왔고, 이 연구 결과들은 주로 한국물리학회지, 한국금속학회지, 혹은 한국요업학회지 등등에 산발적으로 발표되어 오곤 하였다. 하지만, 급변하는 과학기술의 발달과 더불어 그 연구분야의 세분화는 필연적으로 요구되어 왔고, 이에 한국결정성장학회 모임을 통해서 세부 전공자들끼리의 심도있는 정보교환과 연구 결과에 관한 토론이 마련되고 있다는 사실은 매우 중요하다고 보겠다. 이제, 본 학회지가 5주기를 맞이 하면서 지난 5년간의 본 학회지에 실린 결정성장에 관한 연구 결과를 종합적으로 정리, 검토하여 봄으로써 결정성장분야에서의 국내의 연구 현황 파악 및 그리고 앞으로 선진국으로 진입선로에서의 선행될 연구 과제등을 제시하여 보는 것이 이 논문의 목적이라 하겠다.

본 논문은 그간 5년간 이 학회지에 발표계제된 결정성장 연구에 관계되는 논문중에서 Bulk 단결정성장에 관한 연구보고만을 추려서, 그 결정성장법에 의거 분류하고 시간적 그리고 연구실 순서로 정리하여 보았다.

2. 용액성장법

2.1. Czochralski method

본 결정성장학회지에 발표되고 있는 Czochralski(CZ)법에 의한 단결정 육성 연구는, 주로 LiNbO_3 재료에 국한되어 있다. 이러한 관심집중은 LiNbO_3 단결정 재료가 전기광학적 특성등이 우수하므로 그 응용의 잠재성이 많기 때문으로 사료된다.

CZ법에 의해서 육성된 LiNbO_3 단결정은

주로 조화 용융(Congruent melting) 조성을 갖는데, 이 재료가 Ti-indiffused single mode waveguide용 전자광학 장치에 사용될 때, Ti가 서서히 확산하고, 낮은 Curie 온도를 가지므로 re-poling을 하지 않고는 1100°C 이상의 확산온도를 사용할 수 없고, 또한 전기장하에서 적은 n을 가지므로, 기관으로서 응용이 제한된다. 이러한 제한요소를 극복하기 위한 연구로서, RIST/POSTECH에서는 조화 용융조성의 LiNbO_3 에 MgO 혹은 TiO_2 를 첨가하여 단결정을 육성하였다[1-1-1]. 육성된 undoped 및 Ti-doped LiNbO_3 단결정의 Curie온도는 1130°C 로, Mg-doped LiNbO_3 단결정은 1160°C 로 측정되었는데, 이는 TGA 분석결과에 의해 조성변화 즉 Li_2O 함량의 차이에 의한 것으로 평가되었다. 이들의 연구 결과에 의하면 Mg-doped LiNbO_3 단결정의 경우, 1) undoped LiNbO_3 보다 높은 Curie온도 그리고 높은 Ti-diffusivity(그리고 낮은 활성화 에너지)을 갖기 때문에 re-poling이나 특별한 diffusion처리 없이도 deeper Ti-indiffused waveguide를 쉽게 제조할 수 있고, 2) 전자광학계수도 조화용융조성의 LiNbO_3 와 상응될 만하여 optical waveguide 제조를 위한 기관으로서 충분한 가능성이 있다고 보고하고 있다. 또한, Mg-doped LiNbO_3 에 Ti를 doping 했을때는, LiNbO_3 단일상영역에서 어떤 원하는 조성으로 성공적으로 열처리될 수 있고, 이 공정은 결정을 균질화하고, 불균일 결정에서의 전기광학계수를 증진시킴으로 waveguide용 기관으로서 사용될 수 있다고 결론지었다.

삼성종합기술원과 한양대 공동연구팀[1-2-71]은 LiNbO_3 단결정육성연구에서 잔류 LiNbO_3 용액의 조성이 원료조성의 Li_2O 함량인 48.45 mole%에서 48.60 mole%로 변화하였음을 확인하고, LiNbO_3 내의 Li_2O 분배계수

가 성장된 단결정과 용액의 조성에 따라 계산하였다. 이들의 연구에 의해서 얻어진 LiNbO_3 의 조화용융조성은 48.52 mole% Li_2O 이었고, 그때의 Curie온도는 $1145 \pm 1^\circ\text{C}$ 이었다. 또한, 이 연구팀은 47-50 mole% Li_2O 의 조성범위에서 LiNbO_3 단결정을 육성하여, 조성변화에 따른 탄성표면파속도, 전자기계 결합계수 및 지연시간 온도계수를 측정함으로써 조화용융조성에서의 탄성표면파 물성값을 결정하고 탄성표면파 속도와 조성비와의 상관관계를 정량적으로 도출함으로써 탄성표면파 소자용 LiNbO_3 단결정 성장시 허용되는 조성비 범위를 결정하였다[2-1-30].

CZ법으로 균일한 직경의 단결정을 육성하려는 것은 경제적 가치면으로 볼 때 결정의 질 만큼이나 중요한데, 이에 관한 연구는 삼성종합기술원 연구팀에 의해서 행해졌다[4-4-356]. 이 연구팀은 무게 측정에 의한 자동 직경 제어 방식(ADC)을 채택한 Czochralski 단결정성장장치를 제작하고, 전자저울과 유도가열장치를 Computer를 이용하여 자동제어함으로써, 단결정육성공정(가열 및 냉각)을 완전자동화시킬 수 있는 Computer program도 개발하였다. 이들은 전자저울을 load cell로 사용하여 열원에 feedback함으로써 직경 30 mm, 길이 80 mm LiNbO_3 단결정을 최대 1% 이내에서 결정의 형태를 자동 제어하면서 재현성 있게 성장시킬 수 있었다고 보고하고 있다.

한국과학기술원 연구팀은 CZ법에 의해 LiNbO_3 단결정을 육성할 때, 인상속도와 냉각속도가 육성된 단결정의 결함(crack, 기포, 셀구조)형성에 미치는 영향을 조사하여[2-1-43], 결정성장속도가 6-7 mm/hr이고 냉각속도가 20°C/hr 일 때 직경 15 mm인 양질의 LiNbO_3 단결정을 육성하였다고 보고하고 있다. 이들이 육성한 LiNbO_3 단결정의 유전상

수는 상온에서 주파수 변화에 따라 1-200의 값을 갖고, 100kHz 주파수에서 a축은 약 80, c축은 약 30, 그리고 100kHz 이하의 주파수에서 loss factor가 0에 가까운 수치를 갖으며, Electro-mechanical coupling constant가 a축은 K_1 이 0.324, K_2 가 0.495이었고, c축은 0.518로 주어진 전기적에너지의 11-27%가 기계적에너지로 전환하였다고 보고하고 있다. 또한, 온도에 따른 유전상수의 변화는 약 900°C 까지는 a축과 c축이 거의 같지만 그 이후에는 a축이 c축에 비해 크게 증가하여 1145°C 에서 Curie온도점 나타내었고 전체적으로 a축이 c축 보다는 큰 값을 갖는 것으로 평가하였다.

서울대와 부산대 공동연구팀은 LiNbO_3 단결정의 광손상문제를 개선하기 위하여 MgO의 doping효과를 연구하였는데[5-1-1], 조화용융조성의 LiNbO_3 에 MgO를 각각 0, 2, 5, 7 mole%를 doping하여 단결정을 육성하였다. MgO를 doping하였을 경우는 doping하지 않았을 경우보다 약간 느린 2.5-3.5mm/hr의 결정성장속도가 최적조건이었고, 회전속도가 12 rpm일때 외형이 둥글고, 평활도는 계면을 가진 단결정을 얻을 수 있었다고 한다. 광투과도 측정결과를 보면, doping양이 증가함에 따라 광흡수단은 단파장쪽으로 이동하다가 5 mole%의 양을 기점으로 역전되었고, 5 mole% 이상일때는 OH^- 흡수밴드의 위치가 단파장 쪽으로 이동하고, 광손상에 미치는 MgNb^{2+} 의 형성을 간접적으로 확인할 수 있었다고 보고하였다. 또한, doping양이 5 mole% 이상일때 광손상저항이 3배 이상이나 향상되었고, 또한, 광손상은 Mg양이온의 도핑위치와도 밀접한 관련이 있음을 피력하였다.

LiNbO_3 단결정재료와 더불어 그 응용성에 관심이 확대되고 있는 LiTaO_3 단결정육성에

관한 연구는 RIST/POSTECH 연구팀에 의해서 연구되었는데 [3-2-99, 4-2-134], 시차열분석법(DTA)에 의해서 Li_2O 함량이 48.50-49.00 mole% 범위에서의 Curie온도 (T_c)를 측정함으로써 T_c 와 Li_2O 함량과의 관계식을 구한 후, Li_2O 의 함량이 48.60-48.70 mole% 조성범위영역에서 LiTaO_3 단결정을 육성하여, 결정 top과 tail에서의 Curie온도 차와 결정성장 초기와 말기 용액과 결정의 조성비로부터 분배계수 K 를 구하였다. 이로부터 조화용융조성은 Li_2O 의 함량이 48.65 mole% 임이 결론지었고, 이때 T_c 는 $610 \pm 1^\circ\text{C}$ 이었다고 보고하고 있다. 이들은 또한, 이 조화용융조성으로 육성된 X- 혹은 Y-축의 LiTaO_3 단결정 기판은 표면탄성파(SAW) 소자기능을 평가한 결과 상업용으로 시판되고 있는 Yamaji사 LiTaO_3 단결정기판보다 우수하였다고 보고하였다.

CZ법을 이용하여 조화용융조성의 30BaTiO_3 - 70NaNbO_3 고용체 단결정 육성도 연구되었는데 [2-1-20], 육성된 30BaTiO_3 - 70NaNbO_3 단결정은 성장방위가 $\langle 110 \rangle$ 이었고, 입방 perovskite구조를 갖으며, 강유전성을 나타내는 것으로 평가되었다. 육성된 단결정의 core부분에는 소량의 inclusion과 cellular 경계로 이루어진 core structure가 관찰되었으며, 이 core부분을 제외하고는 광학적으로 균일하고 500-700 nm 파장 영역에서 약 80%의 광투과율을 보이는 양질의 단결정이었다고 보고하고 있다.

2.2. Floating zone method

한양대 연구팀은 용융액이 담겨지는 도가니를 사용하지 않는 적외선 집중가열식 floating zone(FZ)단결정 성장법으로 여러종류의 단결정육성을 연구하고 있다. 이 연구

팀은 Mn-Zn ferrite 단결정육성 연구[2-1-10]에서 원료봉의 부유대(floating zone)의 직경이 원료봉 직경의 60-70% 정도이고 부유대의 길이가 원료봉 길이의 40-50% 일 때 부유대를 안정시키는데 중요함을 실험적으로 알아내고 최적성장 조건을 확립하였다. 육성된 ferrite단결정은 직경이 8 mm 정도로 공급된 O_2 와 Ar 혼합가스에서 O_2 분압은 Fe_2O_3 가 열분해하여 FeO가 생성되는 것을 억제하고, Ar 분압은 계면의 안정화를 이루는데 역할을 하여 평균 전위밀도가 약 $3 \cdot 5 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$ 정도인 양질이었다고 보고하고 있다. 또한, 액상흐름양상을 좌우하는 driving force가 이들 계면에 원심력으로 작용하여 불룩한 성장계면을 형성하여, [111] 성장축에 평행한 방향으로 결정에 facet를 형성하였다고 보고하였다. 이렇게 정립된 FZ육성기술을 토대로 이 연구팀은 경남대와 공동연구를 통하여 길이가 50-65 mm, 직경이 5-8 mm 정도인 Na-Fe Tourmalene[3-1-31] 및 Olivine[3-1-85] 단결정을 육성하는데 성공하였다. Olivine 단결정의 육성의 경우, 산소 분압이 감소하면 결정내 Fe_2O_3 상이 증가하여 결정의 색을 옅은 갈색에서 짙은 갈색으로 변화시키는데, 이러한 2차상은 Mg가 기저를 이룬 것에 Si와 Fe가 고용체를 형성한 것이 그 원인이라고 추측하였다. 또한, Olivine단결정을 [001] 방향으로 성장시킬 때는 (010)의 facet이 결정의 양쪽에 평행하게 나타남을 관찰할 수 있었다.

한편, 한양대 연구팀은 적외선 흡수도가 낮아서 용융하기 힘든 apatite단결정에 Co를 doping하여 Ca를 부분적으로 치환시킴으로써 적외선 흡수도를 증가시킴에 따른 용융점 강하효과로 보라색 및 녹색의 인조합성석 apatite단결정을 육성하는데 성공하였다[3-2-93]. 육성된 단결정은 녹색파장 영역에서는

강한 흡수단을 형성하고 있고, 적색과 청색의 영역에서도 약간의 흡수를 보이고 있는 것이 광투과도 분석 결과로 확인되었고, FTIR 분석 결과로 Ca-O와 P-O 결합에 대해 강한 흡수 peak가 형성되어 있는 것으로 보아, dopant가 두 결합간의 interstitial에 자리하여 발색한다고 결론지었다. 이러한 적외선 흡수도의 증가에 따른 용융점강하 효과를 얻는 연구는 Spodumene 단결정육성[3-2-162]에도 응용되었는데, Cr과 Fe를 doping함으로써 용융점을 낮추는 동시에 이들 이온들의 산화환원에 의한 color 발현효과(녹색, 흑색, 연한 녹색), 그리고 최적 용융대 형성을 이루어 양질의 단결정을 얻을 수 있었다고 보고하고 있다.

또한, 용점이 2135°C나 되는 인조보석용 $MgAl_2O_4$ 단결정육성[4-3-325]의 경우는, 전이금속이온을 doping하여 용융점의 하강효과 및 첨가원소에 따른 발색효과 (CoO : blue, Cr_2O_3 : red, MnO_2 : green)를 얻는데 성공하였으나, 용융대의 안정유지가 어려웠고, 특히 성장계면이 결정쪽으로 오목하여, core 쪽으로 결합 및 공공이 집중되는 양상을 보여 결정의 질은 양호하지 못하였다고 보고하고 있다. 자성재료인 $YbFeCoO_4$ 단결정육성연구[4-1-57]에서 성장초기는 $YbFeO$ 와 CoO 로 분해되었으나, 조성이 변화함에 따라 $YbFeCoO_4$ 단일상으로 우선적성장방위(preferred orientation)인 [110]방향으로 성장됨을 확인하였고, 분해용융 화합물인 $YbFeCoO_4$ 의 결정육성은 2 mm/hr를 넘지 않는 성장속도범위(1-2 mm/hr)가 cellular growth를 일으키지 않는 최적이라고 보고하고 있다.

최근들어 한양대 연구팀은 $SrTiO_3$ 단결정육성에 관한 연구를 지속적으로 행하고 있다. 이들은, SrO의 휘발을 제어함으로써 화

학양론비적 조성의 $SrTiO_3$ 단결정을 육성 실험을 행하였는데, 전위밀도가 약 $3.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 인 양질의 단결정을 <112>방향으로 성장시킬 수 있었고, 육성된 단결정의 유전상수가 상온에서 약 331을 갖고 온도가 증가함에 따라 Curie-Weiss 법칙을 따름을 확인하였다[5-2-87]. 또한, 0.2 wt%의 Fe_2O_3 doping 한 $SrTiO_3$ 단결정을 공기 및 질소분위기하에서 <100>방향으로 육성하여 전기전도성 분석을 한 결과[5-3-209], Fe를 첨가했을 때 비저항이 감소함으로써 전기전도성을 증진시켰고, 공기중에서 육성한 결정이 질소 분위기에서 성장시킨 결정시편 보다 높은 전기전도도를 보였음을 확인하고 그 전기전도기구를 설명하였다. Nb_2O_5 (0.2 wt%)를 doping한 $SrTiO_3$ 단결정[5-3-215]의 경우는 진한 남색을 띠고, 원료봉의 소결온도에 따른 성장계면의 안정성을 확인한 결과 1600°C에서 2시간 동안 소결한 원료봉이 안정된 계면 양상양상보임을 확인하였다. 육성된결정의 전위밀도는 약 $10^6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 정도로 다소 높은 값을 보였고, Nb 첨가량에 따라 $SrTiO_3$ 비저항이 현격히 감소하면서 NTC 특성(negative temperature coefficient)을 보임을 확인하였다.

또한 이 연구팀은 FZ법에 의해서 무색투명한 TiO_2 단결정을 육성하여 광특성분석을 한 결과, 굴절율(no)이 약 2.44이고, optical energy band gap : 2.99eV 임을 확인하고, 에 대한 model을 기반으로 분석, 비선형 광학특성 Ti^{4+} 영향을 해석 $\gamma(Ti^{4+})$ 을 계산하였다[5-3-240]. 이들의 분석에 의하면, Miller's rule에 의해서 측정된 rutile형의 TiO_2 단결정의 χ 는 약 $2.4 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 이었고, 이 값은 SiO_2 (quartz)에 약 200배 정도로, χ value(TiO_2 , rutile)은 second-hyperpolarizability $\{\gamma(Ti^{4+})\}$ 에 의해서 지배된다고 해석

하였다. 높은 χ 값(SiO_2 에 비교하여)은 높은 refractive index 값에, 그리고 좁은 optical band gap, 혹은 Sellmeier gap에 의한 것이고, 이것은 1.96 Å의 짧은 Ti-O 결합길이에 서 큰 p-d overlapping에 기인한 Ti의 3d orbital에 의한다고 피력하였다.

또한, 이 연구팀은 FZ법에 의해서 단결정 성장시 소결봉의 미세구조가 용융대의 안정과 계면형태에 미치는 영향을 조사하여, 용융대를 안정시키기 위한 원료봉의 최적소결 조건은 소결봉 전영역에 걸쳐서 입자의 크기 균일할 때이고, 소결봉의 밀도는 영향이 적은 것으로 실험적으로 확인하였다[5-3-250].

경북대학교와 일본동경대학교의 공동연구에서는 직경이 4-6 mm이고 길이가 50 mm 정도인 $\text{La}_{1/3}\text{TaO}_3$ 단결정을 육성하여, Weissenberg 및 Precession 사진분석을 해 본 결과가 결정의 대칭성이 tetragonal임을 확인하였으며 격자상수($a=0.397$, $b=0.397$, $c=0.775$)를 계산할 수 있었다[5-3-233]. 육성된 결정의 유전특성 분석결과 유전이상의 원인은 $2/3\text{La}^{3+}$ 이온이 공공자리로 이동한 것이라고 추측하였고, 유전특성의 이방성은 없었으며 550°C 에서의 유전이상은 La^{3+} 이온과 Af 자리 공공의 재배열에 기인한다고 피력하였다.

한편, 한양대 연구팀은 이 FZ법을 이용하여 조화용융조성의 LiNbO_3 에 MgO 를 5 mol% 첨가한 단결정육성을 연구하였다[5-4-318]. 이 연구에서는 최적 원료봉 소결 조건 및 성장분위기에 따른 원료봉/용액 계면의 대한 분석으로 최적의 결정성장조건을 확립하였다. 육성된 단결정의 조성변동 및 Fe불순물의 함량을 조사하고 MgO 첨가에 따른 투과율과 굴절율의 변화를 관찰하였고 비선형특성에 관한 이론적 고찰을 행하였다.

2.3. Skull method

한양대 연구팀[1-1-5]은 Skull법에 의해서 1 wt% Re와 10 mole% Y_2O_3 를 첨가한 Cubic- ZrO_2 단결정을 육성하여 Impedance 측정에 의한 전기적 특성평가 및 광흡수 분석을 연구하였는데, 이들 연구팀에 의하면 $300\text{-}400^\circ\text{C}$ 에서 온도에 따른 전기전도도 관계에서 E_a 전이를 관찰하였고, 저온($<500^\circ\text{C}$)과 고온($>500^\circ\text{C}$)에서의 산소vacancy이동에 관한 활성화에너지 차이는 defect complex가 붕괴되고, 산소 vacancy 형성에 필요한 활성화에너지라고 추론하였다. 또한, Yttria 및 희토류 금속산화물 첨가에 따라 산소 vacancy 이동에 따른 활성화에너지는 증가하였고 defect complexes 붕괴를 위한 활성화에너지는 감소하였다고 보고하고 있다. 이 연구팀은 첨가량에 따른 색발현(Ce : orange red, Pr : golden-yellow, Nd : lilac, Eu : 옅은 pink 등)은 이온 주위에 위치한 4개의 산소 이온들에 영향을 받아 분리된 5-계로의 에너지 준위 사이에서 특정파장의 빛을 투과하여 색을 발현하게 되는 crystal field 이론으로 설명될 수 있다고 보고하고 있다. 또한, 이 단결정을 진공중에서 Annealing하면 이온의 환원에 의하여, Pr의 경우는 450-500 nm 부근에서 흡수밴드가 강해짐을 관찰하였다.

초전도체 조성인 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 단결정 육성에 관한 연구도 이 방법에 의해서 행해졌는데, 성장속도가 4 cm/hr에서 0.25 cm/hr의 범위에서 faceted grain이 없는 결정을 얻을 수 있었다고 보고하고 있다[4-2-148]. 이 결정들은 주로 peritectic transformation에 의한 Y_2BaCuO_5 상을 갖고 있었으며 needle phases가 중심부분에서 방향성을 갖고 배열하고

있었다고 한다. 즉, Y_2BaCuO_5 와 $YBa_2Cu_3O_x$ 상은 $CuO-BaCuO_2$ eutectic 구조의 matrix에서 긴 needle모양의 결정으로 성장하였고, $YBa_5Cu_{11}O_x$ 결정에서의 특징은 아래부분에는 needle모양의 Y_2BaCuO_5 결정과 $BaCuO_2$ dendrites로 이루어져 있고, 상부에는 needle모양의 YBa_2Cu_3O 결정이 $BaCuO_2$ 단일상의 matrix에 형성되고, Y_2BaCuO_5 는 관측되지 않았다고 보고하고 있다.

2.4. EFG(Edge-defined film-fed growth) method

한양대 연구팀은 여러가지 형상을 갖는 단결정을 직접 육성할 수 있는 EFG법에 의해 BSO[1-1-26] 및 BGO[1-2-34] 단결정을 판상으로 육성하는 기초적 조건을 확립하여 최적성장조건을 확립하였다. 이렇게 판상의 단결정육성에 관한 연구는 특히, 전기광학적 기능을 갖으며, 각종의 광정보 처리 소자로서 응용되려면 면적이 넓은 판상으로 직접 육성되는 것이 많은 정보를 처리하는데 경제적이고 유리하기 때문이다. 이 연구팀이 실험적으로 얻어낸 최적결정성장을 위한 온도구배는 $22-24^\circ C/cm$ 이었고 인상속도가 $2.0 mm/hr$ 이었다. 또한, 이들 결정들의 성장방향 $\langle 110 \rangle$ 일때 단면의 방위는 (100) 이었고 pore, void, inclusion, striation이 없는 양질의 단결정으로서 전위밀도가 각각 $5.1 \times 10^5/cm^2$ 와 $7.0 \times 10^5/cm^2$ 이었다.

또한, 경도가 커서 가공성이 문제가 되는 $\alpha-Al_2O_3$ 와 같은 단결정재료를 이 방법으로 육성하는 연구도 진행되어 왔다. 이 연구팀은 RF generator를 사용한 EFG결정성장장치를 자체적으로 제작하여 막대(rod) 형상의 $\alpha-Al_2O_3$ 단결정을 육성하는 데 성공하였다[4-2-191]. 이들은 연속적인 연구로 여러가

지 가열장치를 고안하여 다양한 형상의 $\alpha-Al_2O_3$ 단결정성장을 시도하였다[4-3-245]. 이러한 가열장치에 관한 연구는 $\alpha-Al_2O_3$ 가 고융점을 갖으므로 이 온도에서 대부분의 열이 radiation으로 이동하므로 radiation을 조절하여 성장에 필요한 안정된 온도구배를 이루고, 결정성장시 meniscus의 안정을 유지하도록 dip-top의 온도를 조절하기 위하여 행하여졌다. 이렇게 수정보완된 가열장치를 이용하여 ribbon형 및 triple ribbon 형의 $\alpha-Al_2O_3$ 를 성장하는데 성공하였고, 표면 결함, voids, striation, crack등의 발생원인 제어할 수 있었다[4-3-306]. 이들은 또한, 서로 다른 두개의 가열장치의 배열을 피하여 high pressure sodium lamp로 사용될 수 있는 tube형 $\alpha-Al_2O_3$ 단결정을 성장하는 데 성공하였다[5-1-11]. 특히, $2000^\circ C$ 이상의 고온에서 단결정을 성장할 때, 반사판을 이용하여 복사열의 흐름을 조절하였다.

2.5. VGF(vertical gradient freeze) method

한국과학기술연구원(KIST)에서는 DM(direct monitoring)전기로를 장착한 VGF단결정 성장장치를 자체적으로 제작하여 GaAs 단결정 육성을 연구해 오고 있는데[1-1-17], 육성된 undoped GaAs의 전위밀도는 $4 \times 10^2 - 7 \times 10^3 m^{-2}$, EL2 농도가 $6 \times 10^4 - 4 \times 10^{15} cm^{-3}$ 로 성장방향에 따라 갖는데, 이러한 특성은 상업용으로 시판되는 LEC 혹은 high pressure VGF에 의해 육성된 단결정보다 우수한 특성을 갖고, 전기적 특성인 Hall이동도 및 운반자농도가 전 육성된 단결정의 80%에 걸쳐서 균일한 것으로 평가되었다. 이러한 우수성은 낮은 온도구배($dT/dx \cdot 10^\circ C/cm$) 및 충분히 느린 냉각속도를 가능케한 장치적인 장점에 의한 것으로 판단되었다.

또한, 이들 연구팀은 직경이 2인치인 대형 GaAs 단결정육성을 위한 VGF 장치를 설계 제작하였다. 제작된 장치를 이용하여 Cr과 In이 doping된 반절연성 GaAs 단결정 육성을 성공하였고, 분석결과 불순물의 편석계수는 Cr이나 In만을 doping한 결정과 비교할 때 변화하지 않았고, seed에서 tail까지의 Cr 및 In의 농도는 각각 $2 \times 10^{16} - 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 과 $2 \times 10^{19} - 3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 를 갖으며 평균 전위밀도는 8000 cm^{-2} 로 양질의 단결정임이 확인되었다[4-1-83]. In의 농도가 증가함에 따라서 전위밀도가 1000 cm^{-2} 이하로 감소하는 것은 격자강화효과에 기한 것으로 관찰되었다. 전기적 특성평가 결과, carrier의 농도는 $10^{16} - 10^{18}$ 으로 성장방향에 따라 감소한 반면, 비저항치는 10^{-2} 에서 10^8 ohm-cm 로 갑자기 증가하였음을 관찰하였고, Cr농도가 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 일 때 반절연성 특성을 갖는 것으로 평가되었고, 성장된 단결정내에 존재하는 주된 deep-level은 두개의 전자덫($E_c - 0.81 \text{ eV}$ 와 $E_c - 0.35 \text{ eV}$)과 두개의 정공덫($E_v + 0.89 \text{ eV}$ 과 $E_v + 0.65 \text{ eV}$)이었다고 보고하고 있다.

2.6. Bridgman method

한양대 연구팀은 Bridgman법에 의해서 청정제로 YF_3 첨가한 CaF_2 단결정육성을 연구하였는데[4-1-21], 결정성장속도가 증가함에 따라 공공 및 침입형 자리의 수의 증가로 이온전도도가 증가하나, 지나치게 커지면 결정내 계면이 존재하여 단결정 육성이 어렵고 다결정이 성장됨을 실험적으로 확인하였다. 따라서, 11 mm/hr 의 성장속도가 가장 높은 이온전도도를 나타내었고, YF의 첨가량이 높을수록 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ 의 이온전도도는 높아졌고, 너무 과량 첨가하면 이온전도도가 감

소하는 데 그 양은 0.23 mole\% YF_3 였다고 보고하고 있고, YF_3 를 첨가한 결정이 순수한 CaF_2 보다 이온전도도가 2-3배 증가하였는데, 이는 YF_3 첨가로 공공 및 이동 carrier가 증가했기 때문이라고 피력하고 있다.

한편, Bridgman단결정성장예 의한 Al-Au alloy 단결정육성 연구[4-2-169]로서, 성장된 시편의 용질 농도분포가 초기응고부분이 높고, 응고가 진행됨에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 이것은 주괴가 녹으면서 도가니와 주괴의 틈으로 스며나온 Cu의 농도가 높은 용액이 주괴가 완전히 녹은 후의 대류에 의해서 아래부분에 축적됨으로 발생하였음이 확인되었다. Al-Mg 합금의 경우, 도가니와 주괴의 틈으로 스며나온 Mg의 농도가 높은 용액이 주괴가 완전히 녹은 후의 대류에 의해 떠어지면서 용질 농도분포가 성장중에 최소값을 가지는 것으로 나타났다. 이러한 거시편석을 억제하기 위해서, 균질화처리 또는 도가니와 주괴의 틈을 제거함으로써 균일한 농도의 초기 용액을 얻을 수 있었다고 보고하고 있다.

2.7. Verneuil method

한양대, 전북대 및 남성세라믹등의 공동연구팀은 TiCl_4 와 $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ 을 액상반응시켜 암모니움 티타늄 설페이트(ammonium titanium sulphate)를 형성시킨 뒤 하소하여 미립의 분말 제조한 후 Verneuil에 의한 단결정 성장연구를 하였던 데[2-1-60], 최적성장조건으로서 분위기 $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 3 : 1$, temperature ; 1900°C , 분말공급속도 ; 10g/hr 를 정립하였다. 이 연구를 통해 결정성장에 가장 양호한 분말은 750°C 에서 열처리한 anatase TiO_2 였고, 이때 평균 입경은 $0.35 \mu\text{m}$ 이었고, (100)방향의 oxygen deficiency TiO_2 단결정

을 얻었고, 공기 분위기에서 1300℃에서 4시간 동안 annealing하여 발색 없는 단결정을 얻을 수 있었다고 보고하고 있다.

2.8. Continuous method

한양대 연구팀은 Mn-Zn ferrite 단결정을 Bridgman법으로 성장할 때 생기는 문제점인 불균질용융 및 ZnO 휘발로 결정성장축을 따라 양이온의 분포가 불균일하고(조성변동), 용융대의 장시간 유지로 백금도가니로 부터 백금입자가 결정안으로 침입하여 ferrite의 자기적 성질을 저해시키는 것을 극복하기 위하여 Bridgman법을 수정보완하여 새로운 결정성장법을 개발하여 Continuous(연속식)법이라 명명하였다[1-2-23]. 이 연속성장법은 결정성장실(chamber)의 상부에 있는 reservoir에서 원료 분말을 연속적으로 공급하면서 도가니 하부에 용융대를 형성시킨 후, 종자 결정을 용융대에 dipping하여 회전시키면서 아래로 끌어내려 단결정을 성장시키는 방법으로서, 결정성장시 중요한 인자는 도가니 내의 melt level, melt의 surface tension, 계면에서의 melt 거동, 도가니와 고액 계면의 형상, 원료공급속도, 결정성장속도등임을 기초실험결과 얻어낼 수 있었다.

이 Continuous법을 하나의 도가니에서 Silicon 단결정을 연속적으로 생산하는데 응용하는 연구가 진행되었는데, 이는 Czochralski 법이나 floating zone법등으로 상업적으로 생산되는 실리콘 단결정육성 공정처럼 재가열함으로써 손실되는 전력의 낭비를 막는 경제성을 고려한 연구이다[3-2-117, 4-2-111]. 이 연구는 실리콘분말을 연속적으로 주입하면서 도가니 하부에 용융대를 형성시키고 실리콘단결정을 연속적으로 성장시키는 기술을 확립하였다.

한편, KIST 연구팀은 β - Ag_3SI 분말을 합성 소결하고, 그들의 정제 표면만을 용융시켜서 열처리한 후 직경 200 μm 로 구형으로 성형한 후, 화학적 처리를 하여 구상의 초이온 전도체 β - Ag_3SI 단결정을 얻었다[4-1-63]. X-선을 이용한 결정구조 해석 결과, β - Ag_3SI 의 Ag^+ 는 6배위의 3c 자리보다 4배위의 12h 자리에 점유함을 알았고, Ag^+ 의 확률밀도 분포로부터 [110] 방향에서 Ag^+ 의 one-particle potential을 계산하였다. β - Ag_3SI 구조의 (001)면에서 Ag^+ 가 확산에 필요한 활성화 에너지는 0.012 eV라는 것이 O.P.P 곡선에 의해 계산되었다.

3. 용액성장법

3.1. Hydrothermal method

동신대에서는 수평적 온도구배를 이용하여 H_3PO_4 및 HCl용액을 용매로 하여 GaPO_3 단결정육성을 하였는데[1-1-60], HCl용액이 GaPO_3 단결정 성장에 가장 효과적인 용매로서 실험적으로 확인되고, 200℃ 이하에서는 결정이 작은 major rhombohedral면(10.1)으로 둘러쌓여 있고, 200℃와 430℃ 사이에서는 초기에는 prism면(10.0), 작은 major rhombohedral면(10.1), 그리고 minor rhombohedral면(01.1)로 둘러쌓여 있다가 온도가 증가함에 따라 basal (0001) plane으로 발전하였음을 관찰할 수 있었다. 이 연구팀은 또한, Orthophosphate($\text{AlPO}_4/\text{GaPO}_4$) 단결정육성을 연구하였는데[4-2-139], HCl 용액에서 육성한 결정의 형태는 위에서 설명한 양상대로 발달되었고, 격자정수, 밀도, 경도 등의 물리적성질과 굴절을 및 복굴절율등의 광학

적 성질, 그리고 유전율측정을 행하였고, 물리적 성질이 상호 유사함을 알게 되었다. 이 연구팀은 출발원료로서 $Al_2O_3-NH_4H_2PO_4$ 혼합물 및 $Al(OH)_3$ 분말 그리고 $Ga_2O_3-NH_4H_2PO_4$ 혼합물 사용하였는데, 염산, 인산, 황산 용액이 유효한 수열용매라고 결론지었다.

한양대와 동신대의 공동연구팀은 KH_2PO_4 와 TiO_2 를 혼합하여 고상반응을 시킨다음 KF용액 중에서 수열처리함으로써, KTP ($KTiOPO_4$)단결정 육성을 연구하였는데[3-1-12], 효과적인 수열용매로는 KF와 K_2HPO_4 이었음을 확인하고, 최적성장조건 확립 및 육성된 결정의 형태는 (100), (011), (201)면이 잘 발달되었고, c축으로 큰 성장속도를 가짐을 확인하였다. 한편, KOH 수용액에서 육성된 KTP($KTiOPO_4$)단결정은 KF나 K_2HPO_4 용액에서 육성된 것과 비슷한 물성을 갖음을 확인하였다[4-3-223]. 따라서, KOH나 KF가 이 단결정에 가장 효과적인 수열용매라고 결론지었다.

한편, 이 연구팀은 서냉법 및 정온법에 의한 KDP 단결정육성을 연구하였는데, KDP의 용해도의 온도계수를 측정한 결과 van't Hoff식 잘따르고 용해열은 약 4kcal/mol임을 알아내고, 수용액중의 육성온도가 30°C일 때 가장 큰 결정으로 성장됨을 실험적으로 알아내었다[2-1-37]. 또한 육성된 KDP단결정의 tapering효과는 산도, 과포화 및 육성온도에 의존하였고 KDP-ADP결정은수용액중 33°C에서 성장될 수 있음을 알아내었다.

3.2. HT(high temperature) solution method

삼성종합기술원에서는 고온용액법에 의해서 KTP 단결정육성을 연구하였는데, $K_4P_4O_{13}$ 를 flux로 사용하여 $10 \times 28 \times 33 \text{ mm}^2$ 크기의 함유물이 없는 고품질의 단결정을 육성하는

데 성공하였다[4-1-76]. Off-center 방식으로 결정성장을 할 경우 종자결정 방위는 a축, 성장시 용액의 냉각속도는 0.1°C/hr가 적당함을 실험적으로 확인하였다. 육성된 KTP 단결정의 SHG 출력 측정결과, 결정의 seed 부분이 광학적으로 불균일함이 확인되었는데, 이는 lapping 과정이 수반되는 성장초기에 격자구조의 불안정에 의해서 결정의 광학적 특성이 변화하였기 때문이라고 결론지었다.

3.3. THM(travelling heater method)

단국대 연구팀은 특수제작된 고압로를 이용하여, THM(travelling heater method)법에 의해서 Te을 용매로하여 HgCdTe단결정을 육성을 연구하였는데[4-4-388], 육성된 MCT는 입방 ZnS 구조를 갖고 그 격자상수는 6.464 Å으로 MCT 성분비는 0.21이었다. 전자밀도 분포도로 부터 MCT는 공유결합을 하고 인접원자와 사면체 구조를 갖고 있음이 확인되었고, 격자 상수의 비선형적 변화는 MCT에 있는 결합에너지에서 변화에 관계한다고 결론지었다.

3.4. 온도 강화법과 온도차법

laser의 파장 변환 소자등과 같은 소자응용에서 유용한 유기 비선형 광학재료인 L-arginine phosphate monohydrate(LAP)이나 tris(hydroxymethyl) aminomethane sulfate (THAMS)와 같은 유기단결정육성에 관한 연구도 수용액에서 온도 강화법과 온도차법을 이용하여 행하여졌는데[4-1-105], 최적육성조건을 확립하였고 또한, Urea($(NH_2)_2CO$) 및 THAMP 단결정 육성[5-3-223] 연구로부터 Urea 단결정의 용매로는 메탄이

적합하고 z축 성장이 지배적이며 용해도 제어등을 통한 최적결정 성장속도 정립하였다.

4. 기상성장법

승화법(Sublimation growth)에 의한 단결정육성은 순천대, 전북대, 조선대 공동연구팀에 의해서 연구되었는데, 이들 연구팀은 결정육성관에 황을 담고있는 꼬리관을 연결한 수직 2단 전기로를 제작하여 c축의 CdS 단결정을 육성하였다[3·2-125]. 육성된 CdS 단결정의 전자이동도 및 운반자밀도는 각각 $316 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 및 $2.90 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이었고, 성장장치내에서의 시료 및 성장부분의 온도차는 약 15°C 로 이론치인 14.7°C 에 근접하고 있음을 보고하고 있다.

한편, 한양대 연구팀은 승화법에 의한 6H-SiC 단결정 육성을 시도하였는데[5-1-44], 이 연구는 결정성장중 나타나는 계단식 성장(step growth)양상과 결정표면까지 형성된 micropipe에 관한 연구에 집중하고 있다. 이 micropipe형성의 원인은 외부 불순물의 함입 및 나선전위의 중심에서의 격자 결함에 생겨난다고 추측하였고, 결정내에 존재하는 육각형의 면결합의 주요원인으로는 탄소 및 그외의 중금속등의 불순물이 주원인인 것으로 추정하였다. 하지만, 이러한 불순물의 함입원인을 제거하기 위하여 결정성장전 도가니와 원료 분말의 purification(baking)을 행하였는데, micropipe의 밀도는 $1000 \text{ 개}/\text{cm}^2$ 로 크게 변화하지는 않았다고 보고하고 있다[5-1-50]. 따라서, 이러한 결함의 생성원인은 원료, 혹은 도가니, 혹은 사용하는 gas로부터의 유입될 수 있는 불순물 및 외부적 성장조건인 온도, 압력, 성장속도, 온도구배 등의 여러 가지 요인이 결합되었다고 보고하고 있

다.

서울대 연구팀은 밀폐된 석영관내에서 기상에 의한 Ag_2S 결정성장을 연구하였는데[2-1-76], Ag 분해온도가 높을수록, Ag 분해온도와 성장계면의 온도 차이가 클수록 성장속도가 빠름을 실험적으로 알아냈다. 또한, 황의 확산이 성장속도를 지배하는 저온의 경우에 초기에 whisker 형태의 Ag_2S 가 성장되었으며, 온도의 함수인 석영관내의 황의 압력이 10^{-2} 까지는 압력이 높을수록 성장속도가 증가하였지만, 그 이상의 압력에서는 황이 성장계면에 충분히 공급되어 동일한 성장속도를 유지하였음을 실험적으로 관찰하였다. 또한 결정의 성장속도는 neck 부위의 단면적을 통과하는 Ag^+ 이온의 flux에 비례하고, 미세조직이 전도도에 미치는 영향은 조성의 변화가 전도도에 미치는 영향에 비하여 적었으나, 조성이 동일한 경우 다결정이 단결정보다 좋음을 알아내었다.

5. 단결정 평가 기술

비조화용융(Incongruent melting)현상을 보이는 LiNbO_3 등과 같은 재료는 단결정 성장시 넓은 고용영역에서 일정성분비를 유지하기 어렵고, 이것이 정밀전자/광학장치에 응용을 하는데 제한을 준다. 따라서, RIST/POSTEC 연구팀은 성장된 단결정의 광학적 균질성과 화학조성을 평가하는 방법으로서 굴절율(n)을 측정하는 방법을 개선발전시켰다[1-2-1]. 이 방법에 의하면, 두께가 1.0 mm 정도인 LiNbO_3 혹은 다른 재료의 기관의 굴절율을 $\pm 0.000X$ 편차로 정확히 결정한다는 것이다. 이 방법은 Ne가 강하게 조성에 관계한다는 사실에 근거하여 기관의 조성을 빠르게 결정할 수 있고, 기관 및 Z축방향을

갖는 결정 boule의 굴절을조차도 쉽게 mapping할 수 있는 장점을 갖고 있으므로, device 제조를 위해 얇은 혹은 boule 시편의 광학적 질을 monitoring 하는데 아주 유용하다고 보고하고 있다.

그리고, 전자현미경을 이용한 단결정내의 미세결합에 관한 연구도 행해졌는데[3-2-131], 이 연구는 Verneuil법에 의해서 성장된 α - Al_2O_3 단결정의 전위와 쌍정의 거동을 REM과 TEM에 의해서 관찰하였다. 이 연구 결과에 의하면, In-line전위는 crack의 전방에서 발견되었고, 전위이동에 의한 전위의 축적은 cracking을 유발할 수 있고, 전위나 쌍정형성 및 그외 관련된 plastic flow (fracture와 관련된) 가능한 것 같다고 추측하였다. Basal and rhombohedral twin 그리고 그들의 boundaries가 edge-on-view와 inclined view에서 관측되었고, (결론적으로) stress-relief mechanism은 in-line dislocation pile-up에 의해서 시작된 twin과 crack의 형성에 의해서 설명된다고 피력하고 surface step의 weight는 basal plane에 몇개의 atom으로서 REM과 TEM에 의해서 확인되었다.

또한, 보통 양질의 단결정이라고 평가되었을 경우라도 bulk결정의 성질을 정확히 파악하기 위해서 중성자 산란 측정이 반드시 이루어져야 한다는 보고도 있다[5-2-9].

한편, 시립 인천대 연구팀[4-3-276]은 Dendritic-Web법으로 성장된 실리콘결정층의 결합을 chemical etching법으로 규명하여, 쌍정loop상에 존재하는 loop이 관찰하였고, 이것은 규소의 self-interstitial이 응축된 것으로 판단하고 이런 self-interstitial은 응고 온도로부터 급냉에 의하여 혹은 oxide-precipitation에 의해서 생성된 것이라고 피력하였다.

6. 단결정성장 이론에 관한 연구

결정성장이론에 관한 연구는 결정성장법중 가장 중요한 Czochralski(CZ)단결정성장법에 관해서 주로 Computer Simulation등의 수치 해석적 방법으로 행해지고 있다.

서울대 연구팀은 CZ 단결정 성장법에 대한 모사연구를 지속적으로 해오고 있는데, 이들은 유체유동의 표면복사열전달을 고려한 새로운 응고모델을 적용하여 온도분포를 모사하여 시간에 따라 응고가 진행되는 CZ 단결정 성장공정의 열전달 현상을 모사할 수 있는 프로그램을 개발하였다[1-1-74]. 이결과 육성조건을 일정하게 유지하면서 결정육성을 행하면, 액상의 양이 줄어들며 따라 액상과 결정의 온도가 높아지므로, 결정의 직경이 작아지고, 성장속도를 빨리하였을 때 결정내에서 반경방향의 온도구배가 커짐을 알아내었다.

또한, 이 연구팀은 결정육성 초기의 복사열 방출 관계에 관한 모사연구를 통하여[2-1-1], 표면요소 사이의 형상계수는 요소의 위치에 따라 크게 다르므로 복사 열전달 관계에 각기 다른 영향을 미침을 알아내었다. 즉, 표면요소를 고려하지 않았을 경우의 복사열은 고려했을 경우에 비해 크게 나타나고, 특히 표면의 모서리 근처에서는 그 차이가 더욱 심하다는 것이다. 성장하는 결정의 아래 부분은, 즉 액상표면과 접한 부분은 액상표면 요소와의 형상계수 및 액상표면의 온도 분포에 의해 큰 영향을 받는다는 사실과 결정의 높이가 3 cm의 경우, 액상 표면을 통해 빠져나가는 총 열량은 고상 표면에 비해 3.6배 크게 나타났다고 보고하고 있다.

한편, CZ법에 의한 Si 단결정 성장시 액상 내 난류 특성 억제 및 산소, 첨가제 등의 제

어를 위해 자기장을 걸어줄 때, 나타나는 효과를 수치적으로 모사하여 자장의 크기가 증가함에 따라 액상내의 유속의 크기는 크게 감소하고, 강제 유동 형태를 보인다고 보고하였다[3-1-1]. 특히, 굴자장(0.3T)의 경우 액상온도분포는 중심축 부분을 제외하고는 오직 전도효과로만 계산된 것과 유사하고, 로 외벽의 온도는 $W_c = 10 \text{ rpm}$, $W_s = -20 \text{ rpm}$ 조건에서, 자장을 걸어주지 않았을 때에 비해 약 85°C 상승하였다고 한다. 또한, 이 모사연구결과에 의하면, 결정표면 및 액상표면을 빠져나가는 총 열량 중 로내에 취입되는 Ar 가스의 대류에 의한 열방출은 3% 미만이고, 대부분은 복사에 의해 방출되었다고 한다. 자장에 의한 고액계면에 대해서는 자장을 적게(0.1T) 걸어주었을 경우에는 중심축 부근에서 응고계면쪽으로 pumping 되는 유체의 큰 속도 효과 때문에 크게 고상쪽으로 블록하지만, 자장의 크기가 증가함에 따라, 유체의 상승속도는 감소하게 되고, 결과적으로 응고계면이 평탄해 진다고 보고하였다. 이 연구결과는 응고계면형상이 변화함에 따라 응고계면 바로 아래의 운동 경계면을 변화시키고, 따라서 용질분포에도 영향을 주므로 기존 연구자들이 수치적 계산에 적용한 응고계면이 평탄하다는 가정하에서는 결정으로 유입되는 산소 및 첨가제의 양을 정확히 예측하기 어렵기 때문에 이 연구처럼 계면형상 변화에 대한 예측이 우선적으로 이루어져야 한다고 피력하였다.

또한, 경희대 연구팀은 CZ법에 자장을 가했을 때 나타나는 효과에 대해서 지속적으로 모사연구를 해오고 있다. 이 연구팀은 균일 혹은 비균일한 자장이 가해졌을 때 도가니의 유동장을 수치적으로 해석[3-1-18]하여 균일 자장의 경우, 세기가 증가하면 모든 속도 성분이 작아지고 결정표면 아래에서 회전방

향으로의 전류의 세기가 증가하며, 불균일 자장의 경우는 자장의 불균일성이 증가하면 자오면에서의 평면 유동은 억제되는 반면, 회전 방향의 속도성분은 더 증가하게 된다고 보고하고 있다. 그리고, 여러형태의 자장하에서 CZ 유동장에 대한 이해는 도가니 안의 용질 및 불순물 농도에 관한 거동을 연구할 수 있는 기초를 제공한다고 피력하였다.

$B=0.1, 0.2T$ 크기의 균일한 자장이 도가니에 가해졌을 때, 정상상태의 CZ 유도장과 비정상상태의 boron의 농도장을 수치적으로 해석함으로써[4-1-46], CZ 유도장과 농도장을 지배하는 인자는 온도차이에 의한 부력, 자유표면에서의 반경방향으로의 온도구배로 인한 thermocapillary, 도가니와 결정의 회전으로 인한 원심력, 외부에서 걸어준 자장 및 boron의 segregation등임을 밝혀내고, CZ 유도장에서 자장의 세기가 커지면 유동이 억제된다고 보고하였다. 그리고, 이러한 자장의 효과에 의해서 도가니 벽과 성장결정의 아래에서 회전방향의 속도성분이 커지고, 결정의 가장자리에서 형성되는 반경 방향으로의 온도구배가 maragoni convection을 야기한다고 해석하고, 비정상 상태의 boron의 농도장의 전달 현상은 주로 대류 작용에 의존한다고 보고하고 있다.

이러한 자기장이 가해졌을 때, 정상상태의 CZ 유도장에 대한 비정상 상태에서의 산소의 농도장변화에 대한 수치해석 연구[4-3-210]에서는 CZ 유도장과 농도장을 지배하고 있는 인자는 위의 경우와 같고 비정상 상태의 산소의 전달형태는 경계층을 제외하고는 주로 대류 작용에 의존하고 있으나, 산소의 배출처인 자유표면과 결정성장 표면에서는 산소 농도에 관한 경계층이 형성되며, 여기서는 산소의 확산현상이 중요하다고 한다. 또한, 도가니의 자오면에 나타나는 유동의

특성은 산소가 갖는 segregation coefficient 값에 의하여 결정성장 표면으로 흡수되는 산소의 농도는 성장표면의 중앙보다 성장표면의 가장자리에서 높게 나타난다고 보고하고 있다.

연세대의 한 연구팀은 (100)방향의 실리콘 단결정 wafer의 열탄성 응력지수, 열응력과 임계소성변형온도와의 관계를 모사연구를 행하여[4-1-71], 열탄성 응력지수는 온도에 따라 점진적으로 증가하면서 <110> 방향에서 최대값을, <100> 방향에서 최소값을 가지며 <100> 방향을 중심으로 극좌표상에서 대칭성을 보였다고 보고하였다. 또한, 이 연구결과로 이 wafer가 1000K 이상에서 소성변형할 수 있음이 예측할 수 있었고, wafer내에 산소 침전물의 농도가 증가하면 임계소성변형온도는 감소할 수 있다고 보고하고 있다.

Vertical Gradient Freeze(VGF) 단결정성장법에 관한 모사연구는 서울대와 홍익대 공동연구팀에 의해서 행해졌는데, 이들은 단결정성장시 고액계면의 위치와 형상을 결정해주는 노내 온도분포의 파악하기 위하여 발열체의 온도만을 고려하여, 노내 온도분포를 구할 수 있는 program 개발하고 이를 이용하여 지지봉 및 도가니 재질과 크기가 고액계면의 형상에 미치는 영향을 검토분석하였다[4-1-33]. 이들의 모사연구에 의하면, 지지봉의 반경이 클수록, 열전도도가 작을수록 평활한 고액계면이 나타나고, 열전도도가 등방성을 가진 도가니의 경우, 열확산계수의

증가에 따라 고액계면이 더욱 오목해지는 경향을 보인다고 하였다. 또한, PBN과 석영도가니의 계산결과 비교를 통하여 도가니 열전도도의 이방성이 고액계면에 미치는 영향을 고찰해본 결과, 계면의 위치에 따라서 다른 양상을 보인다고 보고하고 있다.

한국과학기술원과 현대중공업 공동연구팀은 수평Bridgman법에 의해서 성장된 단결정내에서 불순물의 분포를 알아보기위하여 성장과정중의 액상에서의 열전달, 물질전달, 유체흐름과 고상에서의 열전달을 의사정상상태로 가정하여 2차원 및 3차원 모델을 세우고 유한요소법에 의하여 수치모사하였다[5-4-306]. 이들은 고액계면의 위치와 형태도해의 일부분으로 다른 해들과 동시에 구하였다. 2차원 단열경계조건에서는 계면이 평평하지만, 완전전도 조건에서는 계면이 휘어져 나타났다. 완전전도 조건에서는 3차원의 계면이 2차원의 계면보다 덜 휘어졌고 대류강도는 비슷하였다. 대류강도의 증가에 따라 수지편석은 최대치를 보였으나, 계면이 2차원에서 더 휘어져 최대치는 2차원에서 대류강도가 더 작을 때 나타났다고 보고하였다.

참 고 문 헌

본문의 참고문헌 표기양식인 [x-y-z]은 한국결정성장학회지의 표기방식중 x는 권수(Volume), y는 호수(Number), 그리고 z은 발행 페이지(page)를 의미한다.