

고품질의 직경 6 inch 형석(CaF₂)단결정 성장을 위한 poly-grain 및 내부 cavity 제어

서수형, 주 경*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

The control of poly-grain and internal cavities for high-quality CaF₂ single crystal growth of 6 inch in diameter

Soo Hyung Seo, Kyoung Joo* and Keun Ho Ahn

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Ceramic Process Research Center(CPRC), Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 Bridgman-Stockbarger 법에서 thermal screen의 역할을 하는 새로운 방법을 6 inch 형석(CaF₂) 단결정 성장을 위하여 고안하였다. 본 방법으로 poly-grain으로의 성장과 내부 cavity, 그리고 solid-liquid(SL) interface를 제어할 수 있었다. Graphite pipe와 ceramic warmer를 사용하여 성장한 6 inch의 CaF₂ 결정은 완전한 단결정으로 성장하였다. 이때의 조건은 2 mm/hr의 성장속도, 성장구역에서의 14°C/cm의 온도구배, 그리고 도가니의 conical tip에서 1324°C의 온도를 나타내었다. 내부 cavity에 의해 발생하는 light scattering 현상은 성장속도를 감소시키거나 용액을 회전함으로써 제어할 수 있었다.

Abstract We suggested the new method of thermal screen in Bridgman-Stockbarger method to control the poly-grain, the internal cavities and solid-liquid (SL) interface. CaF₂ single crystal of 6 inch was grown perfectly when we adopted to use a graphite pipe and a ceramic warmer in the conditions of growth rate of 2 mm/hr, vertical temperature of 14°C for freezing and temperature of 1324°C at conical tip of crucible. The light scattering phenomena occurred by internal cavities were controlled as decreasing the freezing rate to 2 mm/hr and/or as adopting the rotation of melt (7 rpm).

1. 서 론

Bridgman-Stockbarger법으로 단결정을 성장할 때 고상-액상의 계면(이후 고-액 계면)을 조절하는 것이 제조된 결정의 품질을 좌우하게 된다[1-3]. 결정의 품질은 고-액 계면의 형상에 따라서 etch pits으로 관찰할 수 있는 dislocation density, 결정 내 large grain 및 small grain의 형성으로 인한 polycrystalline으로의 성장, 그리고 제조한 결정의 기본물성(광학 및 전기적 특성 등) 저하로 그 결과가 나타나게 된다. 일반적으로 고-액 계면이 성장방향에 대해 오목(concave)하게 형성되는 경우에는 수평적 등온선이 볼록(convex)하게 형성된 경우가 되며, 이때 결정의 외벽에서부터 결정내부로 결정화(고화)가 일어나기 때문에 외벽에서 생성된 결정핵이 성장하여, 성장을 주도하는 main grain 외에 다른 grain이 형성되어 결정이 polycrystalline 상태로 성장하

게 된다. 이로인해 중심에 dislocation이나 석출물, bubble 등의 inclusion이 모이게 되어 물성을 저하시키는 요인이 된다. 또한 고-액 계면이 볼록(convex)한 경우에 등온선이 오목(concave)하게 형성되며, 같은 성장 위치에서 결정내부로부터 먼저 고화되어 외벽쪽으로 진행된다. 따라서 결정의벽으로부터 발생하는 다른 grain에 의한 polycrystalline 형성은 제어할 수 있으나 결정 외벽에 dislocation이나 inclusion이 형성될 수 있으며, 또한 결정내부에 twin이 형성된다[1]. 반면에 고-액 계면이 flat한 경우에는 계면을 지나는 열적흐름이 균일해지고, 결정내부에서 외벽까지 동일한 열적구배의 영향을 받게 되기 때문에 가장 이상적인 계면형태라고 할 수 있다. 이러한 계면을 형성한 성장된 결정은 polycrystalline 및 inclusion이 다른 두 경우보다 적은 결정을 얻을 수 있으며, thermal stress를 줄일 수 있다[1, 3].

그런데 성장결정의 구경이 증가함에 따라서 고-액 계

면을 제어하기가 용이하지 않게 된다[4]. 발열체의 직경이 제한된 상태에서 성장하고자 하는 결정의 직경이 증가됨에 따라 발생하는 결정중심과 외벽에서의 온도경향을 표현하는 등온선(isotherm)은 성장조건에 따라서 convex, flat 그리고 concave 형태를 갖는다. 등온선의 형태와 polycrystalline의 형성관계를 설명하기 위해서 몇가지 다음과 같은 가정이 요구된다.

1) 발열체의 크기(본 연구에서는 내경 260 mm의 발열체)는 고정되었으며,

2) 결정구경에 따라 성장영역(freezing zone)이 변하지 않으며,

3) 결정구경에 따라 성장영역에서 동일한 수평적 온도 profile을 갖는다.

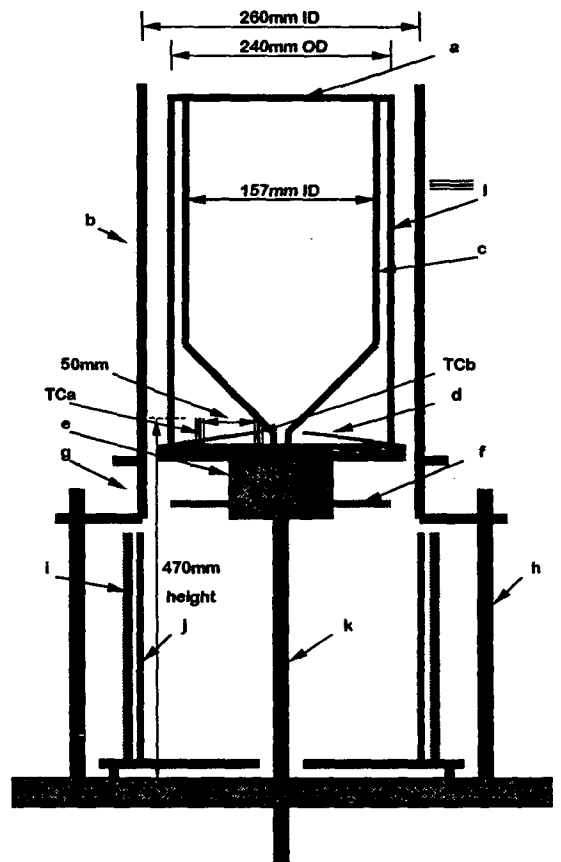
동일 성장선상에서 결정의 외벽에서부터 결정화가 진행된다, 결정의 구경이 증가할수록 외벽에서의 결정화가 중심에서의 결정화보다 시간적으로 먼저 이루어지기 때문에, 즉 convex한 등온선이 구성되기 때문에, polycrystalline으로 성장될 가능성이 크며, 한편 구경이 작은 경우에는 등온선이 convex 또는 concave한 것에 상관없이 위의 가정하에서는 거의 flat해져서 고-액 계면을 이상적으로 제어하는 것이 매우 용이하다.

다양한 구경의 결정을 모두 성장해 본 결과, 직경 68 mm인 경우에는 single crystalline으로 성장되었으나, 직경 110 mm 이상(직경 110 mm, 150 mm 및 200 mm)에서는 polycrystalline으로 성장하였다. Grain의 수는 직경이 증가할수록 지수함수적으로 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 특히 직경 200 mm(본 성장로로 제조가 가능한 최대구경) 결정성장의 경우에는 평균 8개 정도의 grain이 형성되었고, 결정외벽으로부터 형성된 grain 외에도 내부에서 갑자기 발생되었다가 소멸되는 grain을 관찰할 수 있었다.

본 연구에서의 주요목적은 대구경의 결정을 고정된 규모의 발열체를 이용하면서 monograin, 즉 single crystalline을 성장하는데 있다. 또한 본 연구에서는 성장방향에 대해 수직으로 결정중심과 외벽에서의 온도, 즉 radial 온도구배(temperature gradient)를 균일하게 하는 방법을 제안하여 등온선을 flat하게 하고 이를 통해 poly-grain과 내부 cavity가 제어되는 효과를 관찰하고자 하였다. 그리고 대구경의 결정성장시 성장속도와 용액의 회전효과가 결정내부에 cavity 형성에 미치는 영향을 다른 결과와 비교하여 고찰하였다.

도가니 원추부위의 각도를 90°로한 non-seed 도가니를 사용하고 주변에 pipe 형태의 graphite cover를 씌우는 방법을 적용하였다. 사용된 방법에 대한 성장로의 내부구성 개략도를 Fig. 1에 제시하였다. 형석원료는 granule(3~4 mm size, purity 99.3%)형태를 사용하였고 도가니에 10 kg을 충전하고 첨가제 PbF₂[5](Cerac Co., purity 99.9%, <325 mesh)는 원료의 1%인 100g을 첨가하였다.

수평적으로 평활한 등온선을 형성시키기 위한 실험을 Table 1과 같은 조건으로 비교 실험하였다. Graphite cover는 사용하지 않고 ceramic warmer를 사용한 경우(sample NGC)는 현재까지 형석단결정성장에 사용되어 온 방법이다. 또한 결정성장시 고-액 계면을 평활하게 유도하는 목적으로 graphite cover를 사용하고, graphite cover로 인해 적절한 과냉각조건이 이루어지지 않을 것



a : graphite lid, b : graphite heater, c : graphite crucible, d : Mo reflector, e : graphite support, f : Mo baffle, g : support for graphite heater, h : copper electrode, i : ceramic warmer, j : graphite felt, k : cooled puller, l : graphite cover, ■ : thermocouple

Fig. 1. A schematic sketch of the growing furnace for new method.

2. 실험 방법

2.1. 직경 6 inch의 형석단결정 성장

Table 1
The conditions of three kinds for growing high-quality CaF_2 crystal

Conditions Samples	Graphite pipe	Ceramic warmer	Temp. at conical tip	Growth rate
NGC	×	○	1330°C	2 mm/h
GC 1	○	×	1327°C	
GC 2	○	○	1324°C	

으로 예상하여 cold zone의 ceramic warmer를 제거함으로써 sample GC 1은 성장을 위한 충분한 과냉각 조건이 되도록 하였다. 그리고 sample GC 2는 graphite cover과 ceramic warmer를 모두 사용하여 cooling시에 충분한 annealing 효과를 부여하고 고-액 계면을 평활하게 유도하기 위해 graphite cover를 사용하였다.

고-액 계면이 convex, concave 또는 flat 한가를 간접적으로 판단하기 위하여 발열체의 중심근처와 발열체 안쪽벽 근처에 tungsten type thermocouple(TC a와 TC b)을 Fig. 1와 같이 50 mm 간격으로 장착하여 수평 온도구배를 측정하였다. 측정시에 로내 control thermocouple의 온도를 고정하는 경우, 로내의 구조적변화에 따라서 TC a와 TC b의 온도가 변화되고 도가니 원추의 tip 온도가 용융온도에 도달하지 못하는 경우가 발생할 수 있기 때문에 성장시 기준온도로 설정한 TC a의 온도가 $1327 \pm 3^\circ\text{C}$ 일때(NGC의 경우에 1330°C , GC 1의 경우에 1327°C , 그리고 GC 2는 1324°C), main control thermocouple에서 지시하는 온도를 성장온도로 결정하였다. 그리고 성장속도는 세가지 경우 모두 2 mm/h로 하였다.

성장속도의 영향을 관찰하기 위하여 3 mm/h로 성장하고 2 mm/h의 결과와 비교하였으며, melt의 온도를 수평적으로 균일하게 하기 위하여 7 rpm의 속도로 rotation(이때의 성장속도는 2 mm/h)하고 rotation 하지 않은 결과와 비교 및 고찰하였다. 성장속도의 변화 및 rotation의 적용 실험에서도 graphite cover와 cold zone에 ceramic warmer를 장착하였다. 성장된 각 경우의 결정 ingot은 800°C 에서 20시간 유지하여 annealing 함으로써 냉각에 의한 내부응력을 제거하였다.

2.2. 결정의 특성평가

결정 원추부위의 용융상태, 내부의 색상포함, 표면의 grain boundary 형성 등을 육안으로 관찰하였고, 내부 cavity를 간단히 평가하기 위하여 He-Ne laser light를 결정에 조사하여 내부에 light scattering이 발생하는가의 여부로 결정의 quality를 평가하였다. 또한 poly-grain의 제어 결과를 평가하기 위해 원추부위, 결정

body의 중간부위와 상부부위를 성장방향에 수직으로 절단하고 절단면에 형성된 poly-grain 수를 측정하여 graphite cover 사용에 대한 효과를 평가하였다. 또한 발생된 결정의 crack면을 분석하기 위하여 20 mA/20 kV에서 5분 동안의 노출조건으로 back-reflective Laue법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Graphite cover법의 효과

형석원료가 장입된 도가니를 장착한 상태에서 성장로 내부의 수직온도구배를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 온도구배 측정에 있어서 graphite cover는 사용하지 않았으며, ceramic warmer는 사용하였다. 성장을 위한 온도구배는 약 $18^\circ\text{C}/\text{cm}$ 이었다. Hot zone의 가장 높은 온도는 1500°C 이었으며, 성장이 진행되는 동안에 휘발된 CaF_2 량은 100 g 미만으로 양호한 휘발량을 보였다.

Cold zone에 ceramic warmer를 복귀시키고 graphite cover를 제거한 상태(sample NGC)에서 성장된 경우에 무색 투명한 결정을 얻었으나, polycrystalline으로 성장이 되었다. Fig. 3의 (a)는 2개의 grain이 성장된 결정의 단면을 성장방향에 수직으로 절단하고 rough lapping한 표면으로 육안으로도 관찰 가능한 grain간의 경계인 boundary가 형성된 것을 촬영한 것이다. Grain의 수는 2개로, 성장길이 약 40 mm 근방의 도가니의 벽에서부터 또다른 결정핵이 형성되어 또 하나의 grain으로 성장한 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 4의 (a)에 제시한 그래프와 같이 도가니 벽면의 온도가 중심의 온도보다, 초기성장 시작점에서 성장을 마치는 시점까지, 평균 41.2°C 가 높은 결과에 의한 것으로 도가니 내부의 등온선이 큰 곡률을 가지는 convex 형태를 가질 것으로 예측할 수 있다. 따라서 tip에서 형성된 main 결정

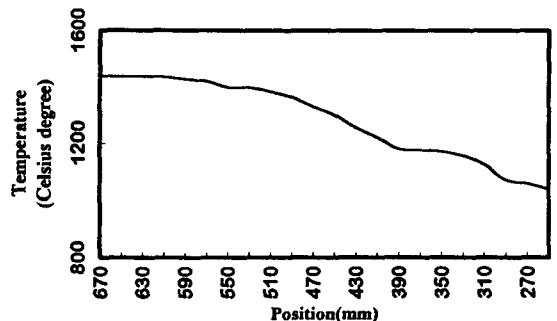


Fig. 2. Vertical temperature profile under the condition of sample NGC.

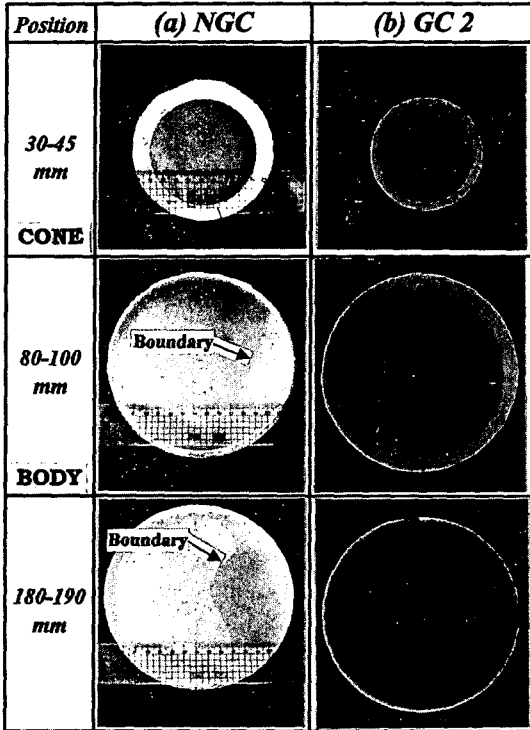


Fig. 3. Trends of grain boundary of NGC and GC 2.

성장 외에 도가니벽측에서 중심보다 열을 먼저 빼앗겨 형성되어진 다른 grain이 성장하면서 concave형태의 고-액계면으로 인해 boundary가 제거되지 못하고 Fig. 3과 같이 오히려 결정의 중심으로 이동된 것으로 예상된다.

GC 1의 경우에 성장된 형석결정은 crack이 벽개면을 따라 발생하였다. 이는 성장시 ceramic warmer 를 제거한 cold zone에서 결정이 보온에 의한 annealing 효과를 얻지 못하고 빠르게 냉각됨으로 인하여 결정내부에 열구배에 의한 큰 응력장이 형성되어 발생된 것으로 사료된다. Crack이 발생된 면을 back-reflective Laue법으로 분석하여, Laue pattern을 stereographic projection data와 비교, 분석한 결과, symmetry 3 m의 (111)면임을 알수 있었다. 따라서 열응력에 의해 발생하는 crack면이 벽개면(cleavage plane)을 따라 발생됨을 확인할 수 있었다.

한편 ceramic warmer와 graphite cover를 모두 사용한 GC 2의 경우, Fig. 3의 (b)와 같이 결정의 전 영역에서 sample NGC의 경우와는 달리 poly-grain으로의 성장은 발생되지 않았으며, 무색 투명한 결정을 얻었다. 대구경의 결정을 성장할 때 radial 온도구배를 제어하는 것은 어렵다. 이는 melt/crystal interface에서 보다 melt/crucible interface에서 열이 빠르게 빼앗기게 되

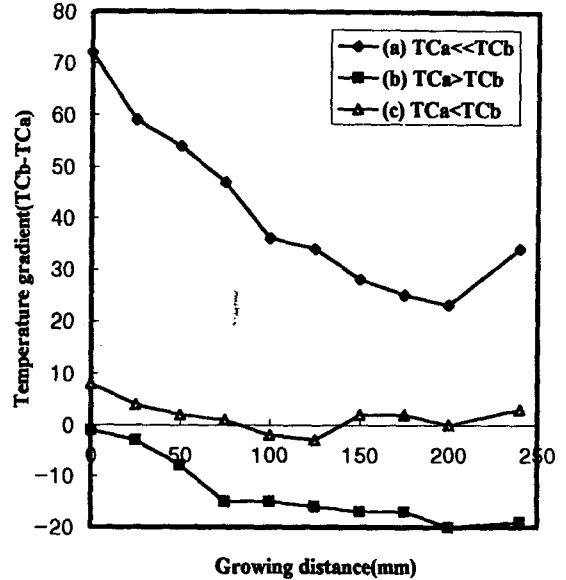


Fig. 4. The profiles of horizontal temperature gradient ($\Delta T = TC_b - TC_a$). (a) NGC, (b) GC 1 and (c) GC 2.

기 때문이다[6]. 그러나 본 연구에서는 graphite cover를 사용하여 radial 온도구배를 최소화하는데 성공하였다. Fig. 4의 (b)에서 제시된 것과 같이 도가니 벽의 온도와 중심에서의 온도차이를 측정된 결과, 그 차이가 2~4°C로 매우 작은 것으로 나타났기 때문에 곡률이 작은 등온선, 즉 고-액 계면이 거의 flat하게 형성되었을 것으로 사료되며, 결정성장에 있어서는 이상적조건에 접근한 결과를 얻었다고 사료된다. 이때의 성장을 위한 수직온도구배는 14°C/cm이었다. 본 결과는 Monberg 등[7]이 수직 Bridgman 법으로 InP 단결정을 성장하면서 radial 온도구배를 줄이고 수직 온도구배를 급격하게 할 때에 결정이 polycrystalline으로 성장되는 것을 제어할수 있다고 보고한 것과 유사한 결과이다.

3.2. 성장속도와 용액회전의 영향

형석단결정 성장시 성장속도에 따른 결정의 quality 변화를 보기 위하여 3 mm/hr의 속도로 실험하였다 (graphite cover 사용). 성장된 결정의 외관에서는 색상 함유 또는 crack 외에 큰 변화를 나타내지는 않았으나, He-Ne laser beam을 결정에 조사(radiation)한 결과, 결정의 body 부분의 상부에서부터 원추부위의 tip에까지 전 영역에서 light scattering이 발생되었다(Fig. 5). 이는 2 mm/hr의 성장속도로 제조한 결정들에서는 볼 수 없었던 현상으로 성장속도가 빨라짐에 따라 melt가 결정화 될 때 melt 내에서 발생하는 기포 등이 미처

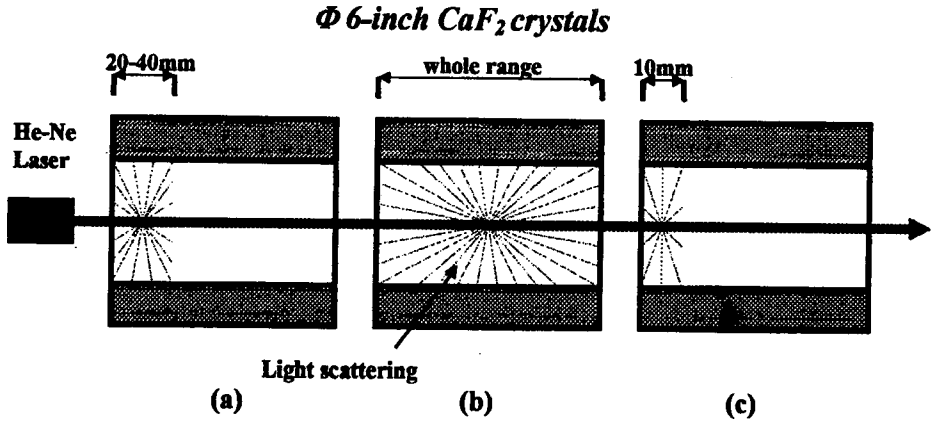


Fig. 5. Light scattering phenomena and scattering region in the condition of (a) Growth rate: 2 mm/hr, (b) Growth rate: 3 mm/hr, and (c) Growth rate: 2 mm/hr and rotation speed: 7 rpm.

surface를 통해 빠져나가지 못하고 그대로 결정화 되면서 고립 cavity가 형성된 것으로 사료된다. 고립 cavity에 대하여 Guggenheim[4]은 CaF₂ 결정 내에 발생하는 cavity의 가장 큰 원인을 성장속도로 지적하고 있으며, 빠른 성장속도에 의해 용액이 supercooling되어 고립 cavity가 형성되는 것으로 소개하고 있다. 따라서 상대적으로 낮은 2 mm/h의 성장속도가 직경 6 inch 결정 성장에 적절한 조건임을 알 수 있었다.

또한 graphite cover를 사용하고 성장속도는 2 mm/h의 조건으로, 도가니를 7 rpm으로 회전하면서 결정을 성장하였다. 성장된 결정은 색상을 포함하지 않고 투명하였으며, 내부 cavity 존재여부를 판단하기 위해 He-Ne laser beam으로 light scattering 현상을 관찰한 결과, Fig. 5과 같이 결정 body의 상부 10 mm 두께에서 관찰할 수 있었다. 이는 기존의 회전없이 성장한 경우(GC 2)에 20~40 mm 두께에서 light scattering 현상이 발생한 것보다 우수한 결과이며, melt를 회전시킴으로써 고-액 계면에서 melt가 결정화 될 때, 계면의 중심과 바깥쪽에서 동일한 과냉각이 형성되어 수평적으로 열적 안정화가 이루어졌기 때문으로 사료된다. 이러한 rotation은 heating element에 의해 형성되는 자연적인 열대류와는 달리 인위적인 열흐름을 유도하는 데 유용하며, Meyer와 Ostrogosky[3]는 rotation이 radial 온도구배를 줄여주는 역할을 하는 것으로 보고하고 있다. 본 대구경 결정 성장에도 rotation은 radial 온도구배를 감소시켜 내부의 고립 cavity의 영역을 줄이는데 효과적임을 보여 주고 있다.

4. 결 론

Graphite cover를 사용하여 성장된 CaF₂ 단결정은 무색 투명한 결정이었으며, 색상을 포함하지 않았다. 성장 조건은 성장속도 2 mm/hr, freezing 온도구배 14°C/cm, 그리고 도가니 원추부위의 tip 온도가 1324°C이었다. 사용된 graphite cover는 고-액 계면을 평활하게 하는데 기여하였으며, 간접적으로 측정된 수평적인 온도 차이는 약 2~4°C이었다. 성장속도 3 mm/hr에서는 결정 내부 전영역에 light scattering 현상이 발생하였으며, 따라서 성장속도는 2 mm/hr이 적절함을 알 수 있었다. 또한 용액을 회전(속도 7 rpm)하면서 성장할 경우에 light scattering 영역이 줄어드는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] C.E. Chang and W.R. Wilcox, J. Crystal Growth 21 (1974) 135.
- [2] C.E. Huang, D. Elwell and R.S. Fegelson, J. Crystal Growth 64 (1983) 441.
- [3] S. Meyer and A.G. Ostrogosky, J. Crystal Growth 166 (1996) 700.
- [4] H. Guggenheim, J. Applied Physics 34 (1963) 2482.
- [5] D.C. Stockbarger, J. Opt. Soc. Am. 39 (1949) 731.
- [6] T. Jasinski and A.F. Witt, J. Crystal Growth 71 (1985) 295.
- [7] E.M. Monberg, W.A. Gault, F. Sinchok and F. Dominguez, J. Crystal Growth 83 (1987) 174.