

硅石을 原料로하는 電子材料工業의 發達現況

李 熙 溶

韓國原子力研究所

1. 序 言

모든 電子製品의 部品の 質이 날로 高度化되어 가고 固體回路化가 促進되어 감에 따라 根本的인 電子材料의 自主的인 解決없이는 海外市場에서 到底히 價格競争을 할수없는 時代가되었다. 電子材料에도 그種類가 많으며 그 가운데서 硅石을 原料로하여 製造되는것은 실리콘, 特殊矽子, 광섬유, 人工水晶, 炭化硅素(carborundum), 特殊陶磁器等 및 其他 여러가지인데 여기에서는 그 중에서도 가장 重要的인 실리콘, 光섬유, 및 人工水晶等に 關해서 그製造過程과 發達現況을 적어 보고자한다.

硅石(quartzite)은 本來 砂岩의 變成生成物로서 粒狀石英이 二次的인 硅酸세멘트에 依해서 固化된것인데 두 部分의 光學的 方向이 一致되는 경우도있으나 石英部分以外는 大體로 非晶質에 가까운 矽石이다. 硅石에는 白硅石과 赤白硅石(때로는 靑白 또는 綠白色)의 두 種類가 있는데 前者는 酸化鐵과 硅酸의 含有量이 各各 0.1~0.3%와 99~99.5%인 良質의 것이며 後者는 그것이 各各 1~2%와 93~97%인 低質의 것이다. 地方에 따라 酸性砂岩이 風化되어 SiO_2 의 含有量이 높은 石英粒들이 產出되는데 이것을 硅砂라고 한다. 天然水晶은 自然의 低溫狀態(575°C 以下)

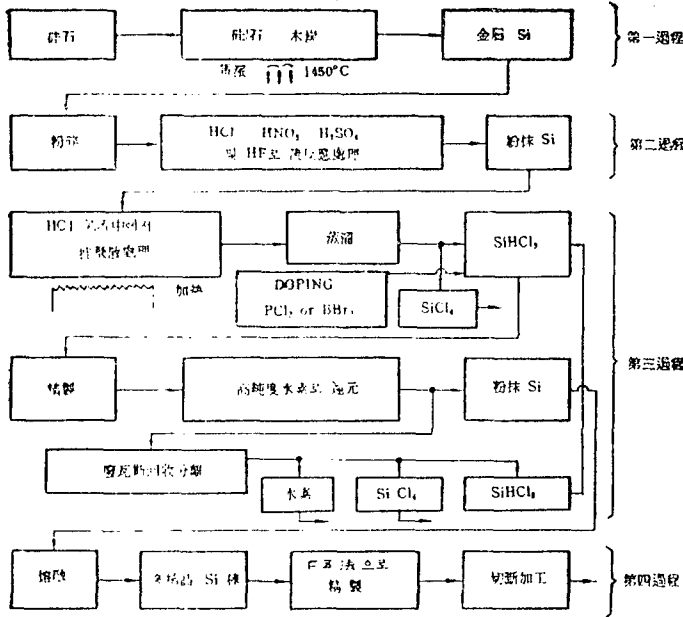
에서 形成된 SiO_2 의 含有量이 가장 높은 透明 또는 採色된 結晶體이지만 이것보다 體溫狀態에서 形成된 이것과 相似한 鑽石으로써 眞珠光澤의 無色 또는 白色인 磷石英(tridymite)과 白色 八面體硅酸인 크리스탈石(cristobalite)이 天然水晶보다는 많이 產出되는데 이것들은 硅石보다는 매우 質이 좋은 原料이기는 하나 硅石만큼 豐富하지는 못한 것이다. 우리나라에는 良質인 白硅인 石鑛의 巨大한 埋藏量이 있는데 全南康津地方一帶에서 調査確認된 量만도 約 5,100萬 톤이며 이밖에도 各地方에 約 1億톤의 潛在埋藏量이 있다고 推定되고 있는 고로 電力만 豐富하다면 旣 나라에 比해서 硅石을 原料로하는 電子材料工業을 發達시키는데는 實선 有利한 條件이라 할 수 있을 것이다.

2. Si基板製造

2.1 Si單結晶基板

單結晶Si基板은 主로 IC, 트랜지스터, 및 다이오드 등의 chip 製造用에 使用되는데 最近에는 그 製造技術이 發達되어 成長縞(striation) 및 微小缺陷群(swirl)이 거의없는 良質의 圓形基板(wafer)으로써 直徑 4인치의 것이 生産되기 始作하고있다.

그림 1은 硅石原料에서부터 이러한 基板을 生



導體용으로 쓰기 爲한 高純度目的의 精製過程이다. 卽 濃鹽化水素의 氣流 中에서 加熱된 粉末을 攪拌飛散 시키 면 鹽化硅素類가 되는데 이것을 蒸溜 시키면 여기에서 SiHCl_3 (trichlorosilane)과 SiCl_4 (silicon tetrachloride)가 나온다. SiHCl_3 을 精製한 다음 여기에다 高純度의 水素를 通해서 金屬으로 還元시키면 99.9% 以上の 比較的 純度가 높은 Si 粉末을 얻게된다. 還元方法에서 區別하면 이 方法은 Siemens法에 屬한다. ($\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} \downarrow + 3\text{HCl}$). 이때 廢瓦斯을 回收分離시키면 水素, SiCl_4 , SiHCl_3 등이 얻어지는데 SiHCl_3 은 다시 앞쪽으로

그림 1. 矽石原料에서 Si圓形 基板을 얻기까지의 生産過程
 産시키는 過程을 나타내고 있다. 第一過程은 良質矽石을 破碎시키 水洗한다음 여기에다 木炭 또는 不純物이 적은 코크스를 混合하고 弧光電氣爐內에서 1450°C (最高 溫度는 1900°C 까지)로 加熱하여 金屬으로 還元시키면 純도가 97~99%인 金屬Si 덩어리를 얻게된다 ($\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$). 이 덩어리 1 屯을 生産하는데 大體로 矽石 2,500kg, 木炭 1,500kg, 炭素 電極消耗量 250kg, 및 電力 15,000KWh가 必要하다. 이 Si 덩어리는 Si 基板製造用으로 더 精製되기前에 輕合金製造用添加劑, 強力還元劑, 脫酸劑, 및 硅素樹脂原料等에도 使用된다. 이 Si 덩어리는 暗鋼灰色의 貝殼狀橫樣이며 쉽게 破碎될수 있는데 第二過程에서는 이 덩어리를 粉碎시키고 이것을 流動反應處理裝置를 通해서 鹽酸, 窒酸, 黃酸, 및 弗酸等으로 順次로 處理하여 Fe, Ca, Al 등의 硅酸鹽과 徙化物을 除去시키고 99.7~99.8%의 Si 粉末을 얻게된다. 그다음의 第三過程부터는 半

돌려서 再使用한다. 이 過程에서 나오는 SiCl_4 에다 高純度의 水素를 通하면 이것으로도 比較的 純度가 높은 Si 粉末을 얻을수있는데 이것은 Bell 法에 屬한다. ($\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si} \downarrow + 4\text{HCl}$). SiCl_4 를 高純度의 亞鉛으로 高溫에서 還元시키고 未反應原料와 鹽化亞鉛을 蒸發除去시킨다음에 Si 粉末을 얻는 Du Pont 法 ($\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} \rightarrow 2\text{ZnCl}_2 + \text{Si}$)도 있는데 이 方法은 微量의 Zn 汚染 때문에 現在는 使用하지 않고있다. Bell 法은 反應速度가 느린 低效率問題 때문에 現在 別로 쓰지 않고 있으나 SiCl_4 는 Ti 製鍊의 副產物로서 相當히 많은 量이 나오기때문에 이러한 값싼 原料를 利用해서 Si을 生産할 수 있는 會社들은 아직도 Bell 法을 使用하고 있다. 佛國의 Pichiney 社는 SiHCl_3 의 二重熱分解法을 利用하여 高純度의 Si을 얻게되었으며 이 方法도 特徵이 있는 고로 아직 活用되고 있으나 Siemens 法은 美國의 大會社들인 Westinghouse, Daw Corning, Monsanto 등이 現在도 採擇中인고로 工業的인 見地

에서는 가장 優秀한 方法이라고 생각된다. 上記 方法들 以外에 SiBr_4 , SiI_4 , 및 SiH_4 등을 各各 熱分解시켜 매우 高純度の Si을 얻는 方法들이 있으며 그중에도 SiH_4 (silane monosilane)을 利用하는 方法이 主로 活用되고있는데 多少 高價이며 그 理由는 後記토록한다. 前記 Siemens 法의 過程에 있어서 萬一 얻는 Si을 n型 또는 p型으로 doping시킬 경우에는 SiHCl_3 에다 PCl_3 또는 BBr_3 를 適當量添加시킨다. 第四過程은 위의 第

의 兩端部分을 切斷해 버리고 그 一端에다 Si의 單結晶 seed 를 附着시킨다음 다시 FZ 法으로 seed가 붙은 쪽에서부터 한번 線輪을 지나가게 하면 Si의 單結晶棒이 된다. 前述한 FZ法의 精製過程에서 일부로 doping시킨 P 또는 B는 他種元素의 不純物에 比해서 잘 除去되지않고 有效 不純物로서 Si속에 남게되는 理由는 Si속의 P 또는 B은 表 1에 表示된 바와같이 그 偏析係數 (segregation coefficient) K_0 가 Si속의 他種不純物의 그것보다 越等하게 크기 때문이다. 擬固相

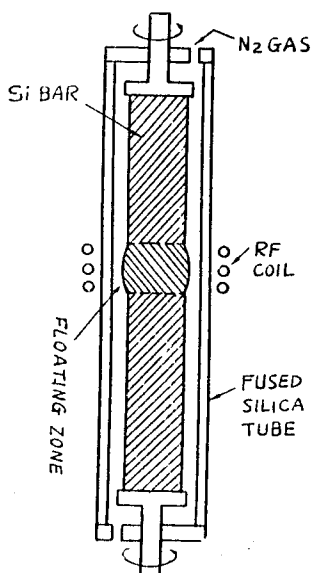


그림 2. Si棒의 浮遊帶域精製裝置

三過程에서 얻은 Si粉末을 녹여서 多結晶의 棒狀으로한 다음 그림 2에 表示된 바와같이 縱型으로하여 廻轉시켜두고 高周波電流가 흐르는 線輪을 徐徐히 上下시켜 部分的으로 녹은 帶가 上下되는 浮遊帶域精製法(Floating Zone Refining Method, FZ法)을 利用하여 Si의 純도가 10nine 以上이 되도록 不純物을 除去시킨다. 線輪上下時에 녹은帶가 지나감에 따라라 擬固相속의 不純物이 液相쪽으로 偏析되는 性質을 利用한 것이다. 精製가 끝나면 不純物이 많이 含有된 Si棒

Table 1
Segregation Coefficients of Impurities Against Silicon

Impurities	K_0
B	0.9
Al	0.004
Ga	0.01
In	0.0005
P	0.35
As	0.3
Sb	0.04
Sn	0.02
Cu	0.0004
Au	0.00003

속의 溶質濃度を C_s , 液相속의 그것을 C_L 라하면 $K_0 = C_s/C_L$ 로 表示되는데 이것은 C_L 의 K_0 倍의 溶質이 擬固相속에 남는다는 意味이다. FZ法에 依한 精製過程에서 위와같은 性質은 有效不純物을 殘留시키는데 있어서는 매우 多幸한 일이지만 이와 反對로 萬一 高抵抗度인 i型(intrinsic)의 Si을 얻고 자할때는 本來含有되어 있는 B이 좀처럼 除去되지 않아 困難을 느끼게된다. 위와같은 方法으로 얻어진 Si單結晶棒은 diamond cutter 또는 超音波 cutter에 依해서 圓形基板狀

으로 slice되고 研磨시켜 商品으로 한다.

2.2 Si Ribbon 結晶基板

Si粉末을 熔融시켜 Si多結晶棒으로 한다. 이것을 Si單結晶棒으로 만들고 다시 slice 시켜 單結晶 Si基板을 얻게되는 그림 1 內的 第四過程에서 電力도 많이 消費되고 手功도 複雜하며 商品化된 單結晶圓形 基板을 얻기까지에는 Si의 容積의 約 60%가 加工損失로 없어지는 고로 圓形 基板이 高價인 理由는 主로 이 第四過程에 있다. Si太陽電池를 에너지 解決의 一環으로 多量使用 하자면 現價格의 100分の 1 以下(W當 0.5弗程度까지)로 低廉化시켜야하는데 이러한 要求 때문에 登場하게된 것이 Si ribbon結晶이다. 이것은 그림 1 內的 第三過程에서 얻은 高純度 Si粉末을 容器속에서 熔融시킨다음 複雜한 前記第四過程을 通하지않고 直接 ribbon狀의 薄板으로 引出시키게되는 簡易한 製造方法을 通해서 얻어진다. 이 方法에는 縱引出法과 橫引出法이 있는데 먼저 縱引出法은 그림 3에 表示된바와같다. 石英容器속에 高周波加熱로 Si粉末을 熔融시켜 液體로해

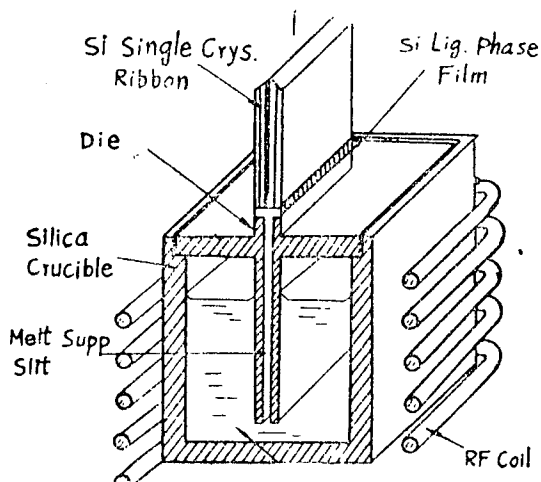


그림 3. EFG法에 依한 Si-ribbon狀單結晶薄板의 縱引出式製造裝置

두고 毛細管理象을 利用한 細長隙 (capillary slit)을 通해서 Si融液을 供給시키고 結晶成長用 die를 지나게해서 引出시킬때 Si單結晶 seed를 使用하면 單結晶 Si ribbon 이 얻어진다. 이것은 單結晶이라고하지만 表面層에 多分히 多結晶部分이 形成되기쉬운고로 精密을 要하는 素子製造에는 使用되지않고 있다. 이 方法은 1963年 Brissot [1]에 依해서 始作되었으나 그後 LaBelle [2]가 더開發시켜 EFG(Edgedefined Film-fed Growth)法이라고 稱하였는데 成長된 結晶의 斷面形狀이 die의 形狀에 依해서가 아니고 die上端部의 (edge)에 依해서 定해진다는 意味에서 나온 말이다. 現在 Tyco-Mobil會社가 量產化시키고 있는데 ribbon의 크기는 幅2.54cm, 두께 0.6mm, 길이 210cm이며, ribbon의 引出速度는 分當數 mm程度이다. 그림 4는 Bleil[3]이 開發한 橫引出法을 表示하고 있다. 이 方法은

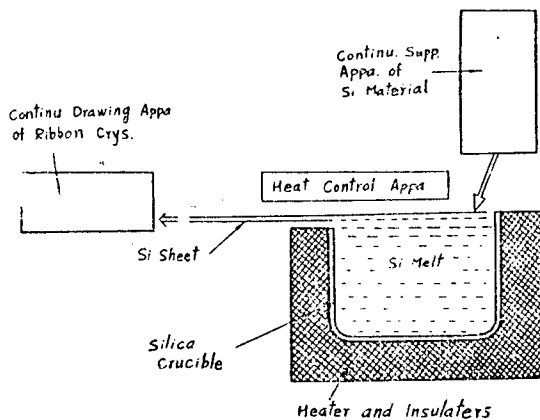


그림 4. Si ribbon狀 多結晶薄板의 橫引出式 製造裝置

Si粉末을 石英容器속에 녹여둔다음 容器內部에 適當한 溫度勾配를 形成시키고 融液面上에 多結晶薄膜이 析出되도록 하여 이것을 橫方向으로 引出시키는 것이다. 現在 日本의 東洋 Si會社가

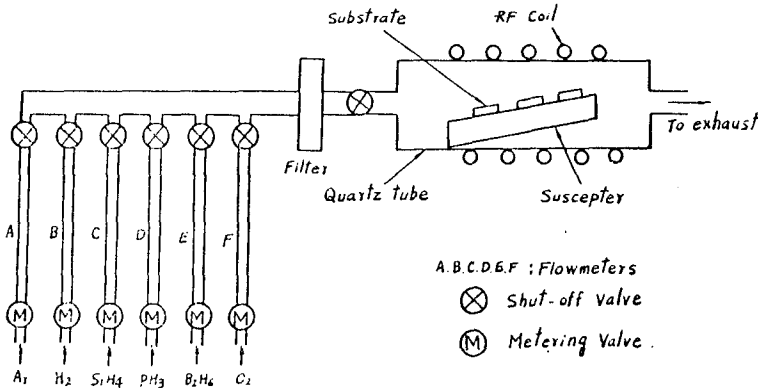


그림 5. Borosilicate 基板위에 非晶質 Si 薄膜을 形成시키는 裝置

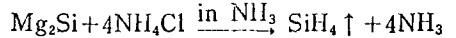
이 方法으로 量産化에 着手하고있는데 多結晶 Si ribbon인고로 前記方法보다는 만들기쉬운모 양이며 現在 幅 2cm의 ribbon을 分當 30cm의 高速度로 引出시키고있고있고로 매우 低廉化될 것 같다.

2.3 Si非晶質基板

太陽電池用 Si基板의 價格을 Ribbon狀基板 보다 더욱 低廉化시키기 爲하여 Si非晶質基板의 製造가 試圖되었다. 最初로始作한 英國의 Chittick[4]은 非晶質 Si(amorphous silicon)을 a-Si라고 稱하였으며 市란(SiH₄)氣體속에서 高周波放電을 시켜 이것을 分解시키고 그 放電管內部에 屯 他物質로된 基板위에 microcrystalline 狀 또는 非晶質의 Si 薄膜을 形成시켰다. 그後에 Chu[5]가 이原理에 準한 그림 5와 같은 裝置에서 琺瑯板 또는 borosilicate板等を 基板으로 使用하고 不純物 doping 에는 PH₃(phosphine) 또는 B₂H₆(diborane)을 市란과 같이 石英管속에 導入시켜 p-n接合을 만들었고 또한 多結晶 Si 薄膜板위에 Schottky barrier 型 異質接合을 形成시켜 그중에 좋은것은 變換效率이 1.5%인 것

을 얻은 바있다. 같은 方法으로 Spear [6] 및 Carlson[7]도 非晶質 Si薄膜板으로 太陽電池를 만들었으며 後者の 것은 2.4%의 變換效率을 얻은바가있다. 이 方法은 앞으로 工業化될 可能性이 큰 고로 여기에 所要될 市란이 量産되어야한다 이것을 製造하는 方法은 液體 암모니아 中에서 硅化마그네슘 (magnesium silicide, Mg₂Si) 에다 鹽化암모늄을 作用시키는

것이다. 卽



이때 市란은 普通 SiH₂n₂의 組成을 가지고 있으며 市란以外에 Si₂H₆(disilane), Si₃H₈(trisilane), Si₄H₁₀(tetrasilane)等 여러狀態의 것이 含有되어 있는데 市란과 Si₂H₆은 無色의 有毒氣體이며 Si₃H₈과 SiH₁₀은 有毒液體이다. 上記反應에서 製造條件如何에 따라 市란의 含有確率을 最大로 할 수가있다. 여기에서 Mg₂Si를 工業적으로 만드는 方法은 良質의 硅酸마그네슘 (頑火石 또는 苦土橄欖石)에다 木炭을 混合시킨뒤에 電氣爐內에서 加熱하거나 또는 白磁石或은 硅砂에다 MgO(magnesia)와 Al粉末을 混合시킨 뒤에 亦是 電氣爐內에서 加熱시킨다. 實驗室에서는 SiO₂ 粉末에 Mg粉末을 混合시켜 加熱하면 얻어진다 (SiO₂ + 4Mg → Mg₂Si + 2MgO). 以上과같이 市란을 만들자면 일단 Mg₂Si를 얻은 뒤에 여기에 다시 化學藥品들을 作用시키게 되는 고로 SiCl₄ 보다는 多少高價인 것이된다.

3. 光纖維

광섬유(optical fiber)는 可干涉性(coherent)

인 laser光 또는 非干涉性(incoherent)인 LED의 光線을 매우 損失적계(20dB/km以下) 遠方으로 傳送시킬 수 있고 光의 高速變調(數百Mbit/sec)가 可能하며 1條의 光섬유로 매우 廣帶域인 1千萬回線以上の 電話通話를 同時에 할수 있는 神秘한 機能을 가지고 있다. 이뿐만아니라 電流가 흐르는 電線과 달라서 電磁的 및 誘電的인 干涉이 없으며 同軸케이블에 比해서 매우 細線이고 輕量인고로 앞으로 모든 通信에 光섬유 傳送方式을 採擇할 새로운 光通信時代가 到來하게 된 것이다. 이러한 光通信技術의 發達에는 laser 또는 LED의 光線을 microwave의 變調電流에 應해서 變調시키는 光變調器와 受信端에서 變調光을 다시 變調電流로 檢出시키는 太陽電池方式의 光檢出器 등의 開發이 光섬유의 그것에 못지 않게 隨伴되어온 것도 事實이라 하겠다. 이 光섬유도 矽石을 原料로해서 製造되고 있는고로 여기에서 그 製造方法의 概要를 적어볼까한다. 光섬유는 그 斷面이 만 形態도 있지만 一般의으로 그림 6과 같으며 그크기는 大體로 中心線인

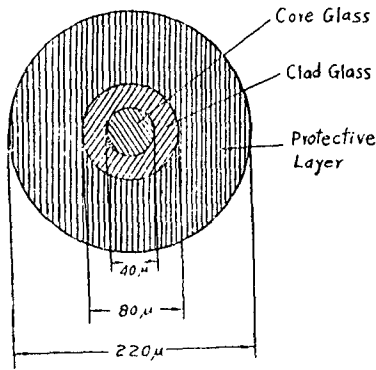


그림 6. 光섬유의 斷面表示

core glass의 直徑이 머리카락의 그것과 거의같은 40 μ 이고 clad glass의 두께는 20 μ 이며 푸라스틱으로된 保護層의 두께는 70 μ 으로 되어있다. core glass는 純粹한 SiO₂로 되어 있고 clad glass에는 多少 不純物이 含有되어있는데 後者쪽

이 多少 낮은 光의 屈折率을 가지고 있다. 光섬유에는 single-mode fiber와 multi-mode fiber의 두 型이 있는데 Scott[8]에 依하면 core glass와 clad glass間的 屈折率의 差가 前者에서는 約1%로 적으며 後者에서는 約10%로 크다. 前者는 主로 可干涉性이 강한 gas laser의 光에 依해서 廣帶域의 變調特性이 要求되는 通信에 利用하는고로 電氣光學的인 光變調器(LiTaO₃ 또는 LiNbO₃ 등의 偏光性結晶利用)와 結附시켜 使用하며 後者는 非干涉性의 性質이 있는 半導體 laser 및 LED의 光을 bias電壓의 變化에 依해서 直接變調시키는 方式에 利用하고있는데 前者보다는 多少 좁은 帶域이지만 高速變調가 可能한고로 應用 範圍가 넓으며 따라서 그 製造法도 前者 보다 많이 發達되었다. Jacobsen等 [9]에 依하면 光섬유용 유리 材料로서 要求되는 條件은 遷移金屬元素들(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)의 이온 및 OH基의 含有量이 되도록적어야 光의 吸收損失을 줄일수 있다고 한다. 또한 maurer[10]에 依하면 光섬유를 製造할때 core glass와 clad glass의 界面一帶에 眞性不純物, 유리의 不均質性 色中心인 原子의 缺陷等이 없으며 또한 光섬유의 유리組織 形成이 없어야 光의 散亂損失은 적게 할수 있다고 한다. 其他 光섬유용 유리材料의 條件은 유리의 構成元素가 化學的으로 安定해야 하고 成形이 쉬우며, 光學的特性的 溫度依存性이 적어야 하고 耐放射線性이고 機械的強度가 크며, 低廉한 材料라야 한다. 이러한 點等에서 볼때 特히 core glass用에는 純粹한 SO₂를 녹인 熔融石英이 가장 適合하며 clad glass用에는 純粹한 SiO₂에다 屈折率을 變化시키기 爲한 微量의 適當한 不純物을 dope시킨 熔融石英이라야 할것이다. Bell研의 French等[11]은 core glass에 純粹한 SiO₂를 녹인 것을 使用하고 clad glass에

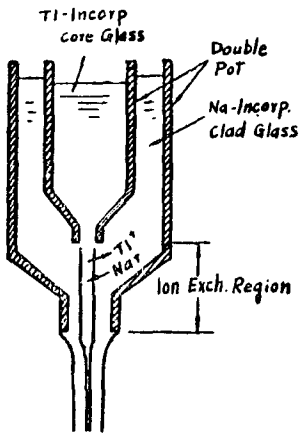


그림 7. SELFOC 광섬유의 製造裝置

는 SiH_4 와 B_2H_6 을 8대1로해서 CVD(chemical vapor deposition) 방법으로 core glass 表面에 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (borosicate)를 附着시켜 性能이 좋은 광섬유를 만든바 있다. Swan[12]은 SiH_4 와 CO_2 를 H_2 와 Ar을 carrier gas로 하여 같이 石英管內에서 流動시키면서 高周波放電을 시켜 純粹한 SiO_2 를 基板에 附着시킨바 있는데 이 방법은 MOS device에도 活用되지만 광섬유原料인 SiO_2 를 얻는 좋은 方法일것이다. 日本板硝子會社의 Koizumi等[13]은 SELFOC라는 광섬유를 開發하였는데 이것은 그림 7에 表示된 바와 같은 裝置로 광섬유를 連續하여 生産시키는 方法이다. 裝置속에서 製造되어 나갈때 core glass와 clad glass間에 Ti이온과 Na이온의 이온 交換이 일어나도록 되어있다. 이 方法의 原理는 Bellf 研의 rench와 Pearson[14]이 이미 SELFOC 出現前에 發見한바있는데 이 原理에 依하면 적은 Li이온(SELFOC에서는 Ti이온)代로 큰 Na이온이 交換되어들어온 glass network는 弛緩되어 더욱 稠密構造가되며 따라서 보다 높은 屈折率을 나타낸다는것이며 이와反對로 큰이온代로 적은이온이 들어온 glass network는 더욱

膨脹되며 稠密度가 적어지는고로 屈折率도 낮아진다는 것이다. SELFOC에서는 이러한 이온 交換을 시킬때 그 交換度를 變化시켜 屈折率의 勾配를 形成시키므로써 laser光이 core glass의 中心一帶를 지나도록하여 광섬유를 屈曲시켜도 傳送損失이 적도록 開發한 點이 獨特한 長點이라 할수 있을 것이다. 이러한 광섬유를 製造하는데는 SiH_4 을 通해서 純粹한 SiO_2 를 얻어야하기때문에 광섬유의 量産化는 結局 矽石을 다루어서 Si非晶質基板을 生産시키는 工業 大關聯性이 있다할수 있을 것이다.

4. 人工水晶

矽石 또는 天然水晶을 原料로해서 水晶振動子 또는 光學機器部品の 材料인 人工水晶(synthetic quartz)을 熱水法(hydrothermal technique)으로 生産시키고있는것은 이미 周知의 事實이다. 最近IC時計, color TV, CB 트랜시버(citizen band tranceiver) 등이 發達됨 에바라 水晶振動子の 需要가 急激하게 增大된 고로 人工水晶도 매우 重要한 電子材料의 하나가 되었다. IC時計의 경우에는 水晶振動子 보다 優秀한 特性이 있고 적은 形態인 振動子를 만들수 있는 材料로서 偏光性 및 壓電性이 있는 LiTaO_3 또는 LiNbO_3 의 單結晶의 活用이 試圖된바있는데 이것들은 熱水法과같은 量産性있는 方法으로는 만들수 없고 高周波爐에서 熔融시킨 다음 引上法(Czochralski 法)에 依해서 成長시키기 때문에 生産速度가 느리며 또한 加工中에 잘 破損되기 쉬운고로 價格面에서 人工水晶에 이걸수가 없는 材料이다. color TV 및 通信機에 使用되는 振動子 또는 filter用 共振子는 精密한 두께의 振動을 利用한 높은 振動數의 것인고로 水晶振動子가 가장 適

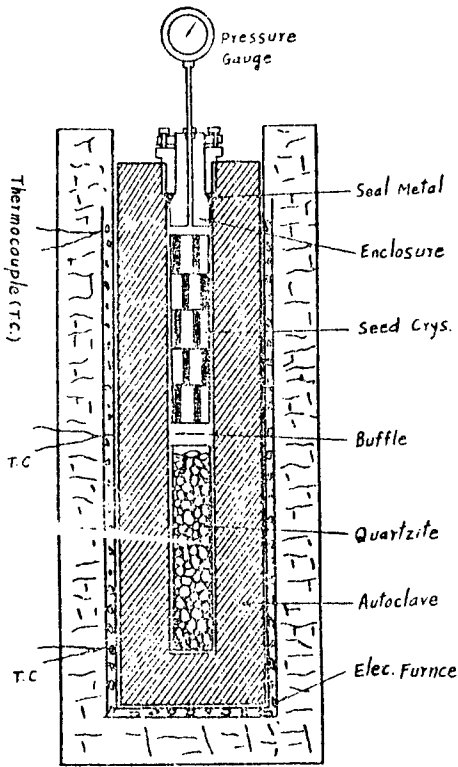


그림 8. 人工水晶製造用 Autoclave裝置

습하다. 따라서 人工水晶은 앞으로 오레도록 振動子用材料의 王者가 될것이다. 그림 8은 熱水法으로 人工水晶을 成長시키는 裝置인 壓力容器 (autoclave)의 構造를 나타내고 있다. 矽石이 充填된 下半部를 溶解域(dissolving zone)이라고 單結晶인 水晶種子들이 매달려있는 上半部를 成長域(growing zone)이라 한다. 內部容積의 約 70%까지 Na_2CO_3 또는 NaOH 의 10% 알칼리 溶液을 充填시킨다음 容器的뚜껑을 달아서 密閉시키고 電氣爐속에서 加熱하면 矽石이 물엿 같이 녹아서 알칼리 溶液이 SiO_2 成分의 飽和液이 된다. 이때 原料로서 天然水晶을 使用할수도 있지만 結晶質인 水晶보다 非晶質에 가까운 矽石이 約 10倍 더 잘 녹는다는 熱水法에 依한 水晶製造開始者인 R.Nacken의 말을 Walker[15]가

引用하고 있다. 알칼리液의 飽和가 進行됨에 따라 兩域의 溫度差때문에 溶液의 對流가 일어나는데 溫度가 多少 낮은 成長域에서는 SiO_2 成分의 過飽和現象이 생기며 이過飽和分의 SiO_2 成分을 成長域에 매달아둔 單結晶의 水晶種子들위에 析出시켜 그種子들이 成長하게 되는 것이다. 兩域의 中間에 位置한 baffle板은 一種의 多孔板이며 이 板의 開孔度如何에 따라 對流速度가 달라지는 고로 이것은 成長된 水晶의 質을 變化시킬 수 있는 因子의 하나이다.

壓力容器的 上端 및 下端의 溫度는 各各 340°C 및 380°C 程度이며 이 兩端의 溫度差如何가 器內 壓力과 對流速度를 크게 支配하는 고로 이것 亦是 重要한 成長因子가 된다. 大體로 $2,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 內外의 高壓育成에서 Z方向으로 1日當 1mm程度의 速度로 成長된다. 成長을 支配하는 因子들은 上述한 것 以外에도 溶液의 種類, 濃度, 充填率, 成長域의 溫度, 種子의 結晶方向等 이있는데 이러한 因子들을 어느 程度人爲的으로 記定하여 半自動制御裝置로 成長시키고 있으나 最近에는 電算機에 結附시킨 成長方式도 있다 [16]. 成長時의 單結晶水晶種子是 Ybar seed를 使用하는데 이것은 Jaffe[17]가 開發한 方法이다. Ybar란 Z軸(光軸)에 垂直이고 Y軸에 平行한 넓은 쪽 兩面을 가진 斷面이 短形인 水晶의 棒狀六面體를 意味한다. 成長速度가 빠른쪽은 Z方向의 두面이며 X軸方向의 두面은 成長이 느리다. Cohen[18]의 發光分光分析結果에 依하면 天然水晶(煙水晶의 경우)과 人工水晶의 不純物이온含有量이 多數試料를 通해서 밝혀져 있는데 그中 두試料만 的分析結果를 보면 表 2에 나타난 것과 같으며 不純物이온의 種類에 따라 다르지만 大體로 人工水晶內의 不純物含有量이 天然水晶의 그것의 數分의 一程度로적다는 點을

Table 2
Impurity Contents of Natural and Synthetic Quartz as Determined by Emission Analysis

Impurity	Brush Synthetic (%)	Dinkey Lakes Calif. Smoky (%)
Ag	0.0001	N.F.
Al	0.003	0.01
Bi	N.F.	N.F.
Ca	0.0003	0.003
Cr	0.0003	0.0003
Cu	0.001	0.01
Fe	0.003	0.001
Ge	N.F.	N.F.
K	N.F.	N.F.
Li	0.0003	0.0003
Mg	0.001	0.003
Mn	N.F.	N.F.
Na	0.003	0.003
Ni	N.F.	N.F.
Pb	N.F.	N.F.
Rb	N.F.	N.F.
Ti	N.F.	N.F.

알수있다. 煙水晶의 試料였지만 透明水晶과 다를바 없으며 煙水晶으로 着色된 原因은 Al이온과 감마放射線에 依한것이라고 알려져 있다. 表에서 N.F.(not found)로 되어 있는 不純物이온들은 이경우에는 發見되지않았으나 他試料에서는 있을 수 있는 것들이다. 人工水晶으로 Q값(quality factor)이 높은 水晶振動子를 만들자면 OH基의 含有量이 적어야 된다고하는데 赤外線吸收는 水分 또는 H-bonded OH에 起因된다고 하며[19] OH基의 存在가 振動子의 機械的Q에 나쁜 影響이 된다고 한다[20]. Brady [21]는 高壓線蒸氣 속에서 水晶을 加熱한 結果 Si(OH)₄(orthosilicic acid)成分을 어느 程度 除去시킬 수 있었다고 한다. 單結晶의 水晶으로 振動子를 만들때의 切斷方法은 說明이 길어지는 고로 여

기에서는 省略하나 Bell研에서 일찍이 開發하였으며 mason[22]이 그 結果를 잘 描寫하고 있다. 天然水晶內에는 雙晶으로 자란 部分이 많아서 振動子用材料로서는 不適當한고로 現在는 모두 人工水晶을 그 材料로하고 있으며 그 需要가 漸漸增大되고 있는 現況이다.

5. 結 言

위에서 말한 電子材料들의 製造法은 그 要點만을 이야기 할고로 說明이 不充分한곳도 있겠으나 讀者여러분에게 多少라도 參與가 될수 있다면 多幸으로 생각한다. 이러한 電子材料들이 矽石을 같은 原料로 하거나 或은 矽石에서 派生된 矽란을 같은 原料로 하는 點等에서 볼때 그 規模는 尙大한것이지만 같은 내두리안의 工場內에서 相互關聯性있게 取扱되어야할 性質을 의고 있다고 생각된다.

電子材料는 그 種類도 많고 取扱하는 物質의 範圍도 넓기때문에 學問的으로는 材料科學의 一部이지만 體系의으로 다루기 어려운 多分野의 知識 卽 學際的知識(interdisciplinary knowledge)을 要하는 分野라 할수있을것이다. 여기에서 다른 電子材料들은 電子物性爲主的인 取扱과는 多少다른 材料工學的인 材料들이며 具體的으로 다를 學問의 分野 에서 본다면 電氣化學分野의 知識도 一部必要로 하지만 主로 電子窯業(Electronic Ceramics)分野의 知識이 要求되는 材料들이다. 이 電子窯業分野는 電子材料分野에서 다루는 材料들의 約3分の 2以上の 材料들의 工學的인 製造法을 爲主로 工夫하는 새로운 分野인데 無機材料의 粒體處理取扱, 加熱 및 熱處理에 依한 平衡狀態圖의 熱力學的取扱 및 電子正孔 또는 이온의 學動과 結晶에 關한 物性取扱等を 中心

으로 하는 絶緣體, 誘電體, 厯電體, 半導體 및 磁性體 등의 材料와 特性을 다루는 學問인 고로 電子工業의 眞正한 發達을 爲해서는 앞으로 우리나라 大學에서도 이련分野의 人材養成에 特別히 留意해야 할것이다. 珪石만으로도 위에서 말한 가장 重要한 電子材料들을 얻을 수 있는데 하물며 無數한 種類에 達하는 大自然의 鑛石들인 珪酸鹽(silicate)全體는 얼마나 많은 多分野의 工業에 貴重한 原料가 되고 있는가는 헤아릴 수 없을 것이다. 先進工業國들은 珪酸鹽의 專門研究所를 가지고 있는데 이것도 不足해서 學問의 興味도 크고 工業的인 應用路도 많은 珪酸鹽의 一部類인 沸石(zeolite)에 關해서는 各工科大学에서도 活潑히 研究하고 있다. 우리나라에서는 아직 이러한 생각까지는 못할망정 적어도 위에서 다룬 重要電子材料들 만이라도 開發하는 電子材料研究所가 하나 있어야 할 것이다. 本稿의 그림 製圖 및 그 寫眞作成에 수고한 鐵世佑氏에게 感謝하는 바이다.

引用文獻

- (1) J.J. Brissot and H. Raynaud, *Electrochem. Technol.* 1, 304 (1963).
- (2) H.E. LaBelle, Jr. and A.I. Mlavsky, *Mat. Res. Bull.* 6, 571(1971).
- (3) C.E. Bleil, *J. Crystal Growth* 5, 99 (1969).
- (4) R.C. Chittick, et al., *J. Electrochem. Soc.* 116, 77(1969).
- (5) T.L.Chu, et al., *Solar Energy*, 17, 229(1975).
- (6) W.E. Spear, et al., *Appl. Phys. Lett.* 28, 105 (1976).
- (7) D.E. Carlson and C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* 28, 671 (1976).
- (8) B.Scott and H. Rawson, *Glass Technol.* 14, 115(1973).
- (9) A. Jacobsen, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 54, 186 (1971).
- (10) R.D. Maurer, *Proc. IEEE* 61, 452((1974).
- (11) W.G. French, et al., *Appl. Phys. Lett.* 23, 338 (1973).
- (12) R. C. G. Swan and A. E. Pyne, *J. Electrochem. Soc.* 116, 1014 (1969).
- (13) K.Koizumi, et al., *Appl. Opt.* 13, 255(1974).
- (14) W.G. French and A.D. Pearson, *Ceram. Bull.* 49, 974 (1970).
- (15) A.C. Walker and E. Buehler, *Ind. Eng. Chem.* 42, 1369 (1950).
- (16) D.W. Rudd, et al., *J. Cryst. Growth* 7, 29 (1970).
- (17) H. Jaffe and T.J. Turobinski, *To Clevite Corp., U.S. Patent* 2,923,605, Feb. 2, 1960.
- (18) A.J. Cohen and G.G. Sumunar, *Am. Mineral.* 43, 58 (1958).
- (19) D.L. Wood, *J. Phys. Chem. Solids* 13, 326 (1960).
- (20) D.M. Doodand D.B. Fraser, *J. Phys. Chem.* 26, 673 (1965).
- (21) E.L. Brady, *J. Phys. Chem.* 57, 706 (1953).
- (22) W.P. Mason, *Bell Sys. Tech. J.* 22, 178 (1943).