

Electron Beam Floating Zone Melting에 의한 몰리브덴의 정련 및 단결정 성장에 관한 연구

최용삼⁺ · 지응준 · 박준섭 · 방건웅* · 백홍구

연세대학교 금속공학과

*한국표준과학연구원 구조해석연구실

Purification and Single Crystal Growth of Molybdenum by Electron Beam Floating Zone Melting

Y. S. Choe,⁺ E. J. Chi, J. S. Kwak, G. W. Bahng* and H. K. Baik

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

*Microstructure Analysis Laboratory,

Korea Research Institute of Standards and Science

초 록

Abstract

EBFZM(Electron Beam Floating Zone Melting)법을 이용하여 몰리브덴에서의 금속계 불순물과 침입형 불순물의 정련기구 및 단결정 성장기구를 연구하였다. Fe, Cr, Co등의 금속계 불순물은 몰리브덴과의 평형증기압의 차이에 따른 불순물의 선택적 증발에 의하여 우수한 정련효과를 나타내며, 몰리브덴보다 용점이 높은 Ta, W는 잘 제거되지 않았다. 한편 대역 정제에 의한 정련효과는 미약함을 확인하였다. EBFZM은 C, O, N등의 침입형 불순물의 정련에도 효과적이었다. 본 연구의 모든 조건에서 몰리브덴은 단결정으로 성장하였으며 2차 재결정 epitaxy에 의한 단결정 성장기구가 제시되었다. 몰리브덴 단결정 내의 전위밀도는 strain-anneal법에 의한 단결정의 경우보다 높았으며, 본 실험의 열처리 조건에서는 변화하지 않았다.

The purification and single crystal growth mechanisms of molybdenum were analysed in EBFZM (electron beam floating zone melting). Metallic impurities of Fe, Cr, Co were purified efficiently but Ta and W were not removed well in this study. It was due to a preferential evaporation of the elements caused by the difference in equilibrium vapor pressure between the elements and molybdenum. The purification effect by zone refining was not significant. The EBFZM also refined the interstitial impurities of C, O and N, effectively. The single crystals of molybdenum were grown regardless of the experimental conditions and the secondary recrystallization epitaxy was suggested as a growth mechanism. The dislocation density in single crystal was higher than that by

현재주소 : 동양물산기업주식회사 중앙기술연구소
재료연구실

strain-anneal method, and was not reduced by heat treatments.

1. 서 론

최근 반도체 회로의 고집적화에 따라, 전극배선재로 사용되는 단결정 실리콘의 높은 비저항값과 고온 안정성이 문제시되고 있으며, 이의 해결을 위해 몰리브덴(Molybdenum)과 같은 고용점금속과 그의 실리사이드(Silicide)에 관한 연구가 진행되고 있다.¹⁾ MOS-gate에 응용되는 박막재료로서 요구되는 성질은 낮은 전기저항, 열저항, 열팽창계수, 그리고 높은 열전도도 및 실리콘과의 양호한 접촉 등이다. 이러한 관점에서 고용점금속과 그의 silicide는 MOS-gate에 응용되는 박막재료로서 유망하며, 2000°C 이상의 고온과 $10\mu\Omega\text{-cm}$ 보다 작은 전기저항을 만족시키기 위해서는 몰리브덴과 텅스텐이 적합한 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러나, 상용화된 고용점금속에서는 Na, K 등의 알칼리 금속과, U, Th 등의 방사성 원소, Fe, Ni 등의 중금속원소와 같은 불순물이 존재하는 바, 알칼리 금속은 mobile charge의 원인이 되고, 방사성원소는 α 입자의 방출에 의한 soft error를 발생시키며, 중금속은 voltage threshold와 에칭의 균일성에 악영향을 끼치므로, 결과적으로 MOS device의 성능을 열화시키게 된다. 따라서 중금속과 알칼리금속의 농도가 ppm이하이고, 방사성원소의 농도는 ppb이하인 초고순도 몰리브덴 및 초고순도 고용점금속의 개발이 요구되고 있다.²⁾

이러한 고용점금속을 초고순도화하기 위한 방법으로 EBFZM(Electron Beam Floating Zone Melting)법이 유용한 것으로 알려져 있다.^{3, 4)} 이는 EBFZM이 전자선을 열원으로 사용하여 고집적, 고효율의 에너지를 발생하므로 고용점금속의 용융에 적합하고, 표면장력에 의해 용융대(molten zone)가 유지되어 도가니가 없이 용융되는 공정이므로 도가니로부터의 오염이 없으며, 진공용해로 인한 정련효과가 매우 우수하기 때문이다. 한편 EBFZM은 정련과 단결정성장을 동시에 가능하게 하는 특징을 갖는데, 일반적으로 1회의 용융대통과로도 단결정성장이 용이하게 이루어지는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 그러나 EBFZM에서의 불순물의 정련기구, 단결정성장기구 및 결정성 평가에

관한 연구는 아직까지 미진한 상태이다.

이에 본 연구에서는 EBFZM 장치를 이용하여 몰리브덴의 고순도 단결정성장을 실시하고, 이에 수반되는 금속계 불순물과 침입형 불순물의 거동 및 정련기구를 파악하고자 하였다. 또한 전자총 이동속도 및 용융부 통과회수에 따른 결정성장방위, 전위밀도 등의 결정성평가를 행하여 EBFZM에 의해 제조된 단결정의 특성을 조사하고, 본 실험조건에서의 단결정성장기구를 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 독일 Leybold-Heraeus사의 ESZ 1.5/10모델의 EBFZM 장치를 사용하였다. 이 장치는 Turbomolecular pump로 진공배기되며, 최대 가속 전압 10kV, 방출전류 2A인 20kW 용량의 전원공급 및 제어장치로 가동되는 전자총과, 시편 직경 최대 20mm, 용융부 통과길이 최대 325mm, 하부 시편지지대의 회전수가 최대 30rpm까지 가능한 시편지지대를 갖추고 있어, 대용량의 실험에 적합한 장치이다.

본 실험에서 사용된 시편은 직경 8mm, 길이 300mm의 몰리브덴봉으로 분말압축성형, 통진소결, 스웨이징, 열간인발의 공정으로 제조된 것이었다. 예비실험 결과, 표면용융이 개시됨에 따라 소재내부의 가스가 방출되며 수많은 불꽃을 일으키는 불꽃분사(spitting)가 발생하였다. 이러한 불꽃분사는 시편의 손실을 증가시키고 전자총과 용기의 오염을 일으키며, 아아크 방전의 원인이 되므로 본 연구에서는 전처리로 탈가스(degassing)를 행하여 용융시의 불꽃분사를 방지하였다.

용융전력은 가속전압 10kV에서 방출전류 136-138 mA로 하여 용융대(molten zone)를 안정하게 형성시켰으며, 조업 중의 진공도는 탈가스시에 10^{-5} Torr, 용융시에는 10^{-6} Torr 정도로 나타났다. 실험변수로서 전자총 이동속도는 하부시편의 회전없이 분당 0.5, 1, 2, 4mm 속도로 변화시켰으며, 용융부의 통과회수는 전자총이동속도 2mm/min에서 2, 3, 5pass로 변화시켰다.

본 연구의 EBFZM에서 얻어진 시편들은 오염을 방지하기 위해 성분분석 전까지 진공 배기된 석영관 내에서 보관되었다. 금속계 불순물을 분석하기 위해서

는 분석한계가 원소에 따라 ppb, ppt 단위까지 가능한 극미량원소 분석방법인 NAA(Neutron Activation Analysis)방법을 사용하여 Fe, Cr, Th, Ta, W의 성분분석을 하였으며, 탄소의 경우 LECO사의 CS-244장치와 산소, 질소의 경우 LECO사의 TC-436장치를 이용하여 성분분석을 하였다. 또한 Back-reflection Laue pattern 및 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 단결정의 성장을 확인하고 결정성 및 전위 밀도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

EBFZM에서의 정련

Fig. 1에 전자총 이동속도의 변화에 따른 금속계 불순물 Fe, Cr, Ta의 분포를 나타내었다. 몰리브덴보다 용점이 낮은 Fe는 초기농도 55ppm이 2~8ppm으로 감소하여 원소재농도의 85~96% 정도가 제거되었고, Cr은 초기농도 12.7ppm이 0.17~0.50ppm으로 감소하여 원소재 농도의 96~99% 정도가 제거되었다. 한편 몰리브덴보다 용점이 높은 Ta는 원소재보다 오히려 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 전자총의 이동속도가 느릴수록 정련율이 증가할 것이라는 예상과 달리, 전자총 이동속도의 변화에 따른 불순물 감소는 별다른 경향이 없었다.

위의 결과에서 몰리브덴보다 저융점인 Fe, Cr은 전자총이동속도가 0.5~4mm/min인 범위에서 각각 원

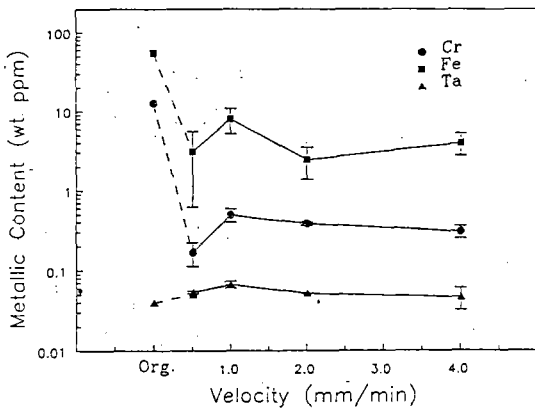


Fig. 1. Metallic impurity contents in Mo as a function of the growth rate

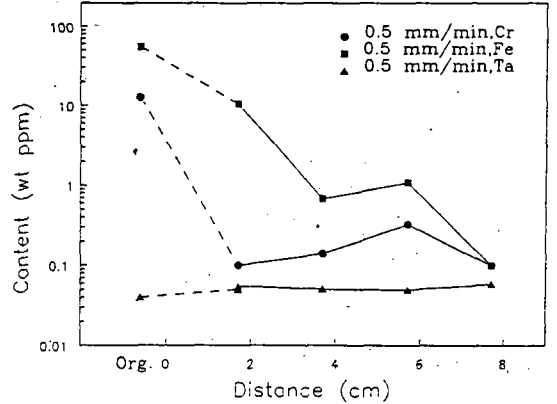


Fig. 2. Metallic impurity contents along a Mo rod

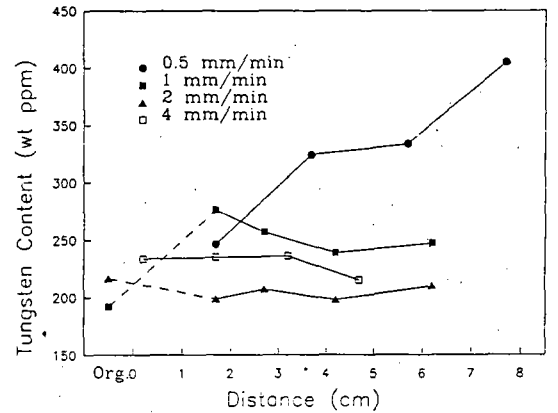


Fig. 3. Tungsten contents along a Mo rod as a function of the growth rate

소재의 85%, 96%이상 제거되었으나, Ta의 제거는 거의 이루어지지 않았다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 몰리브덴의 용점에서의 몰리브덴의 평형증기압은 2.6×10^{-2} Torr이고, Fe의 평형증기압은 113.4 Torr이다.⁶⁾ 몰리브덴의 평형증기압보다 Fe의 평형증기압이 4300배 정도로 월등히 크므로, 진공도가 10^{-6} Torr인 고진공 용해에서의 Fe는 기지원소 몰리브덴에 대한 평형증기압 차이에 기인하는 선택적 증발에 의하여 정련이 이루어진다. Cr의 경우, 몰리브덴의 용점에서의 평형증기압에 대한 자료가 없으나, Cr의 용점에서의 평형증기압이 3.1 Torr로 상당히 큰 값이며, Cr의 비등점이 몰리브덴의 용점보다 52°C 상회하는 2672°C라는 사실에 주목할 때, 몰리브덴의 용점에서 Cr원소의 증발이 활발히 일어난다고 추정할

수 있다. 따라서 Cr의 경우에도 몰리브덴에 대한 선택적 증발이 원소재 중의 Cr이 96% 이상 제거되는 정련 효과의 주된 요인이 될 것이다. 또한 Ta의 경우, 몰리브덴의 용접에서의 Ta의 평형증기압은 1.5×10^{-4} Torr로 몰리브덴의 평형증기압이 Ta의 평형증기압보다 170배 정도 크므로, EBFZM에 의한 고진공용해시 몰리브덴의 증발량이 Ta의 증발량보다 더 많아지게 되어, Ta는 제거되지 않은 것으로 볼 수 있으며, 이로써 원소재의 Ta농도보다 정련된 결정내의 Ta농도가 다소 증가한 경향도 설명될 수 있다.

한편, 대정련(Zone Refining)의 효과를 관찰하기 위하여, 전자총 이동속도 0.5mm/min인 경우, 성장결정 내에서의 길이방향에 따른 Fe, Cr, Ta의 분포를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 Fe와 Cr의 평형분배계수는 각각 0.39, 0.71⁷⁾이었으나 대정련에 따르는 용질재분배 곡선의 양상은 보이지 않았다.

또한, 각각의 전자총 이동속도에서의 W의 길이방향의 농도분포를 Fig. 3에 나타내었다. W의 농도는 초기 농도보다 대체적으로 증가하였으며, 1mm/min 조건과 0.5mm/min 조건에서 큰 증가를 나타내었다. 전반적으로 볼 때, 4mm/min 조건에서의 결과를 제외하면 전자총 이동속도가 감소할수록 W의 농도는 증가하는 경향이었다.

Kuchar⁷⁾에 의하면 Ta와 W의 평형분배계수가 몰리브덴에 대하여 각각 1.05, 1.49인 것으로 알려져 있는데, Fig. 2와 Fig. 3에서는 정련된 길이에 따른 Ta와 W용질의 재분배가 발생하지 않았으며, W의 0.5mm/min 조건에서는 오히려 대역 정제로 기대할 수 있는 용질의 분포와 정반대의 농도분포를 나타내었다. 이로부터, 본 연구의 EBFZM에서는 전자총의 이동속도가 일반적인 대정련의 경우보다 매우 빠르므로, BPS이론(액상 내의 용질이 확산과 대류에 의하여 부분적인 혼합이 일어날 때의 유효분배계수를 고려한 것으로서, 이 값은 결정의 성장속도 및 확산계층의 두께와 관련이 있다.)에 따른 유효분배계수가 1에 접근하여, 대역 정제효과가 발생하지 않은 것으로 결론지을 수 있다. 일반적으로 유효 분배계수가 평형분배계수에 접근하려면, 6×10^{-2} mm/min의 이동속도가 요구된다고 알려져 있다.^{8, 9)}

한편, Fig. 3에서는 4mm/min 조건을 예외로 할 경우, 전자총 이동속도가 감소할수록 W의 농도는

오히려 증가하는 경향을 보였는데, 이에 대해서는 다음의 세가지 원인을 생각할 수 있다. 첫째, 전자선의 emitter로서 W-filament를 사용하였는데 EBFZM시에 고온으로 가열된 W-filament로부터 W이 몰리브덴으로 혼입된 것으로 생각된다. Schulze³⁾는 Nb의 EBFZM에서 W-filament를 Nb-filament로 교체하여 W의 오염을 감소시켰다고 보고한 바 있다. 그러나, 이러한 경우의 오염 정도는 수 ppm인 것으로 알려져 있다. 둘째, 전자선의 radiant energy로 인한, 전자총과 그 주변 장치의 휘발성 원소들로부터의 오염을 생각할 수 있다. Reed¹⁰⁾는 Nb의 전자선 용해시 전자총 주변과 노(爐) 주변의 W, Ta, Hf 산화물의 휘발로 표면이 오염된다고 하였다. 세째, 몰리브덴의 증발로 인한 W 농도의 상대적 증가이다. 몰리브덴의 용접에서 몰리브덴의 평형증기압은 2.6×10^{-2} Torr로 W의 평형증기압 1.8×10^{-5} Torr에 비하여 1400배정도 크므로, EBFZM시에 원소재인 몰리브덴의 증발이 W의 증발보다 활발하게 발생하여, 전자총 이동속도가 느릴수록 정련된 결정에서의 W의 농도가 상대적으로 증가한 것으로 생각된다. 한편, Ono¹¹⁾가 제시한 진공상태에서 몰리브덴의 최대 증발속도는 1.7×10^{22} (증발하는 원자수/m²s)으로, 몰리브덴이 금속원소 중에서 매우 큰 증발속도를 갖는 원소임을 알 수 있다. 본 연구에서 몰리브덴의 원소재의 무게가 전자총 이동속도 2mm/min 조건의 경우, 원소재의 길이 313mm 중에서 정련된 부분의 길이가 80mm일 때, 152.64g에서 142.04g으로 감소하였으며, 0.5mm/min 조건의 경우, 원소재의 길이 316mm 중에서 정련된 부분의 길이가 85mm일 때, 154.24g에서 130.45g으로 감소하였다. 위의 EBFZM에서의 정련으로 인한 원소재의 손실비율을 계산하면, 결정의 무게 감소가 증발에 의해 정련된 부분에서만 발생하였다고 가정할 경우, 전자총 이동속도 2mm/min 조건에서의 손실비율은 27.2%이고, 전자총 이동속도 0.5mm/min에서의 손실비율은 58.6%이며, 전자총 이동속도가 2mm/min에서 0.5mm/min로 감소할 경우, 원소재의 손실에 의한 상대적인 W 농도의 증가비율은 1.75배로 추산된다. 그러므로, 위의 계산 결과로부터, 전자총 이동속도 2mm/min 조건의 W의 평균농도는 203.6ppm이므로, 전자총 이동속도 0.5mm/min 조건의 W 평균 농도는 356.3ppm이라고 예상할 수 있으며, 이 결과는 Fig. 3의 전자총

이동속도 0.5mm/min 조건의 W 농도분포와 근사적으로 잘 일치하고 있다. 따라서, 정량적으로 고려할 때, 몰리브덴 내의 W 농도의 증가에 대한 위의 세가지 원인 중 세번째 원인이 가장 주된 원인이 된다고 할 수 있다. 한편, 초고속도 몰리브덴을 제조하기 위해서는 EBFZM 전에 용융염전해나 용매추출법 등으로 원소재에 비하여 융점 및 증기압이 낮은 Ta, W를 미리 제거해야 할 것이다.

용융대 통과회수에 따른 불순물의 거동을 관찰하기 위하여, 통과 회수가 1, 2, 3, 5pass로 변화함에 따른 몰리브덴 내의 Fe, Cr, W 농도를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 용융대 통과회수의 증가에 따라 Fe의 경우 농도의 변화가 거의 없었으며, Cr의 경우 농도의 분산이 심하나 전반적으로 농도 변화의 경향은 관찰되지 않았으며, Ta의 경우 약간 감소하였다. 이로써 EBFZM에서의 금속계 불순물은 1회의 용융대 통과만으로도 최종농도에 도달함을 확인하였다.

한편 침입형 불순물의 정련기구를 규명하기 위하여, 먼저 전자총 이동속도의 변화에 따른 몰리브덴 내의 C, O, N의 농도를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. C의 원소재농도는 72.8ppm이었으나, 전자총 이동속도가 감소할수록 C의 농도는 감소하는 경향을 보여, 0.5 mm/min 조건에서 10.1ppm, 1mm/min 조건에서 15.5ppm, 2mm/min 조건에서 22.6ppm, 4mm/min 조건에서 37.2ppm으로 원소재 중의 탄소가 49~86% 제거된 것으로 나타났다. O는 원소재 농도 75.7ppm에 대하여 정련된 결정은 25.5~35.7ppm으로 34~47%가 제거되었으나, 전자총 이동속도에 대하여는 일관된 경향이 없는 것으로 나타났다. N의 경우 원소재의 농도 16.7ppm에 대하여 정련된 결정은 1.3~4.2ppm으로 75~92%의 비교적 높은 정련율로 제거되었으나, 전자총 이동속도에 대하여는 O의 경우와 마찬가지로 일관된 경향이 없었다.

또한 용융대 통과회수의 변화에 따른 몰리브덴 내의 C, O, N의 농도를 Fig. 6에 나타내었다. C는 원소재의 농도 72.9ppm에 대하여, 1pass조건에서 22.6ppm, 2pass조건에서 34.8ppm, 3pass조건에서 22.8ppm, 5pass조건에서 39.6ppm으로 용융대 통과회수에 따른 일관된 경향은 보이지 않았으며, 원소재 중의 C가 46~69% 제거된 것으로 나타났다. O는 원소재 농도 75.7ppm에 대하여 1pass 조건에서 25.5ppm, 2pass 조

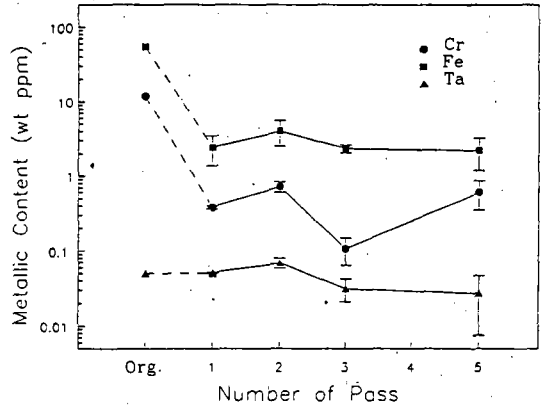


Fig. 4. Metallic impurity contents in Mo as a function of the number of passes

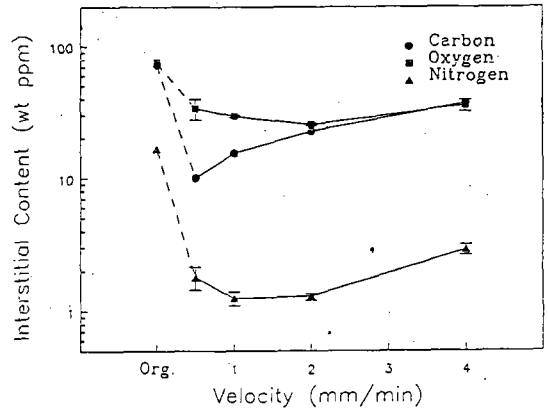


Fig. 5. Interstitial impurity contents in Mo as a function of the growth rate

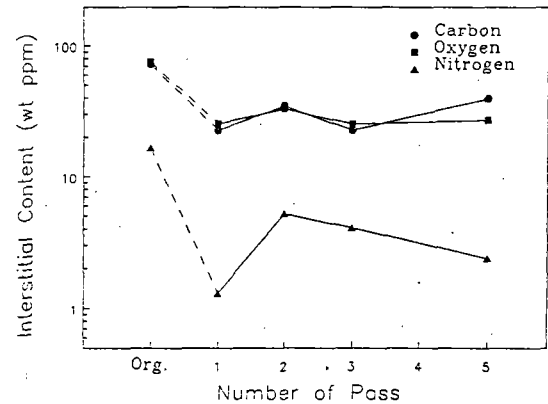


Fig. 6. Interstitial impurity contents in Mo as a function of the number of passes

전에서 33.1ppm, 3pass조건에서 25.4ppm, 5pass조건에서 27.3ppm으로 용융된 통과회수에 따른 O 농도의 변화는 거의 없었으며, 원소재 중의 O 농도의 변화는 거의 없었으며, 원소재 중의 O가 55-65% 제거된 것으로 나타났다. N은 원소재의 농도 16.7ppm에 대하여 1pass조건에서 1.3ppm으로 가장 낮은 농도를 보였으며, 2pass 조건에서 5.2ppm, 3pass 조건에서 4.1ppm, 5pass조건에서는 2.4ppm이었고, 원소재 중의 N이 69-92% 제거된 것으로 나타났다.

위의 결과들로부터 본 연구에서는 EBFZM에서의 침입형 불순물의 정련기구를 현상론적으로 고찰하였다. 원소재 내의 침입형 원소는 원소재 생산단계에서 혼입된 것 이외에도 EBFZM 조업시에도 유입될 수 있는데, C의 공급원은 주로 Vacuum grease와 Rotatry Pump Oil, Diffusion Pump Oil로부터의 Backstream현상에 의해 발생하는 Hydrocarbon과 CO gas이고, O의 공급원은 진공용기 내의 O₂ gas와 H₂O이며, N의 공급원은 진공용기 내의 N₂ gas이다. 한편, C의 제거는 CO gas에 의해 이루어지고, O의 제거는 산화물로의 증발과 CO gas에 의해 이루어지며, N의 제거는 N₂ gas에 의해 이루어진다.

본 연구에서는 전자총 이동 속도가 느릴수록 C의 농도가 감소하였으나, 용융대통과회수에 따른 C의 농도는 비교적 일정하였다. 이는 전자총 이동속도가 느릴 경우, 몰리브덴 내의 C와 O가 확산과 대류에 의한 물질전달 및 교환에 의해 CO로 결합하여 제거될 수 있는 시간이 더 많기 때문에 C의 정련효과는 증가하였으나, 1회 zone pass 후 O의 농도는 C가 CO gas로서 제거되기 위해 요구되는 O의 농도보다 감소하였기 때문에 더 이상의 zone pass에 의해서는 C의 제거가 이루어지지 않은 것으로 생각된다. 따라서, 몰리브덴의 C의 제거는 전자총 이동속도 뿐만 아니라 O의 농도에도 영향을 받음을 알 수 있었다. 또한 용융대 유지시간이 같을 경우 즉, 전자총 이동속도 2 mm/min로 4회 zone pass한 경우와 전자총 이동 속도 0.5mm/min로 1회 zone pass한 경우, C의 정련을 위해서는 zone pass를 증가시키는 것보다 전자총 이동속도를 느리게 하는 편이 유리하다고 할 수 있다. 한편 본 연구에서 사용한 EBFZM 장치는 Turbomolecular Pump를 이용하여 진공배기하였으므로 조업 중에 Pump Oil에 의한 C의 오염은 없었을 것으로 생각되며, 이는

RGA(Residual Gas Analyser) 분석 결과로도 확인된 바이다.

O는 O₂의 형태로 제거되지는 못하고 CO gas나, 휘발성인 Metal-suboxide의 증발을 통하여 제거되는 것으로 알려져 있다. Ono¹¹⁾는 특히 몰리브덴의 경우 Mo-suboxide의 우수한 휘발성으로 인해 짧은 용융시간(약 수분간)에도 O의 제거는 신속하게 진행된다고 하였다. 그러나, 본 연구에서는 용융시간과 O의 제거가 비례하지 않았다. 이 이유는 몰리브덴은 MoO₃, (MoO₃)₂로서 휘발이 잘 일어나는 것으로 알려져 있으나¹²⁾, 본 연구의 진공용기의 잔류가스에는 RGA 분석 결과 H₂O, CO gas 등이 존재하였으므로 이로부터 O가 몰리브덴의 가열된 고상으로 재유입되는 O의 양이 더 많기 때문인 것으로 생각된다.

N은 N₂의 형태로 제거되는 것으로 알려져 있다. 이때의 N₂의 제거는 과열된 몰리브덴 melt 내의 매우 낮은 질소 용해도에 기인한다고 판단된다. 실제로 니오븀에 대하여 제시된 식에 의하면, 액상 내에서의 질소의 용해도는 고상 내에서의 용해도보다 현저히 낮은 값을 갖는다. 따라서 액상인 용융대에서 과포화된 질소의 방출이 활발히 일어나는 것으로 사료된다. 본 연구의 몰리브덴의 경우도, 니오븀의 경우와 유사한 경로로 질소의 정련이 진행되며, 전자총 이동속도 1 또는 2mm/min의 1pass로서 N의 최종농도분포(Ultimate distribution)에 도달한 것으로 생각할 수 있다.

EBFZM에서의 단결정성장

일반적으로 EBFZM에서는, 전자선에 의한 급격한 온도구배와 도가니 없이 이루어지는 공정으로 인해, seed나, selector, necking을 사용하는 다른 결정성장법과는 달리, 단결정 성장이 용이하게 이루어지는 것으로 알려져 있다. 그러나 이에 대하여 EBFZM에서의 응고계면의 안정성만 논의되었을 뿐, 단결정 성장기구에 대하여는 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 각각의 성장조건에 따른 결정성장방위와 결정의 결합, 전위밀도 등을 조사하고, 투과전자현미경과 Back-reflection Laue pattern을 분석하여 EBFZM에 의한 순금속의 단결정성장기구를 제시하고자 하였다.



Photo. 1. Section of molten zone of crystals grown by EBFZM

몰리브덴 단결정의 최종응고부분의 종단면 Macro etching 사진을 Photo. 1에 나타내었다. 본 연구의 모든 실험조건에서 몰리브덴은 별도의 seed 없이 단결정으로 성장하였으며, 이로부터 본 실험조건에서의 결정 성장속도와 회전속도, 용융대 통과회수 범위 내에서는 각각의 실험변수와 무관하게 EBFZM에 의하여 몰리브덴이 단결정으로 성장한 것을 알 수 있었다.

몰리브덴 단결정의 결정성장방위와 결정성을 파악하기 위해 Back-reflection Laue pattern을 조사하

였으며, 원소재의 집합조직이나 우선방위 존재여부를 파악하기 위해 X-선 회절 장치로 원소재의 결정 방위를 조사하였다. X-선 회절 분석 결과, Fig. 7에 나타낸 바와 같이 다결정인 원소재는 전형적인 순수 몰리브덴의 회절상을 보였으며, 다결정인 원소재 내부에는 집합조직이나 우선방위가 없었다.

Laue pattern을 촬영한 시료의 성장조건과 결정성장 방위를 Table 1과 Fig. 8에 나타내었다. Table 1에

Table 1. Growth conditions of Mo single crystals

Growth Conditions			I.D.No of Specimens
Velocity(mm/min)	Rotation(rpm)	Zone Pass	
0.5	0	1	1
1	0	1	2
2	0	1	3
4	0	1	4
2	10	1	5
2	20	1	6
2	0	2	7
2	0	3	8
2	0	5	9

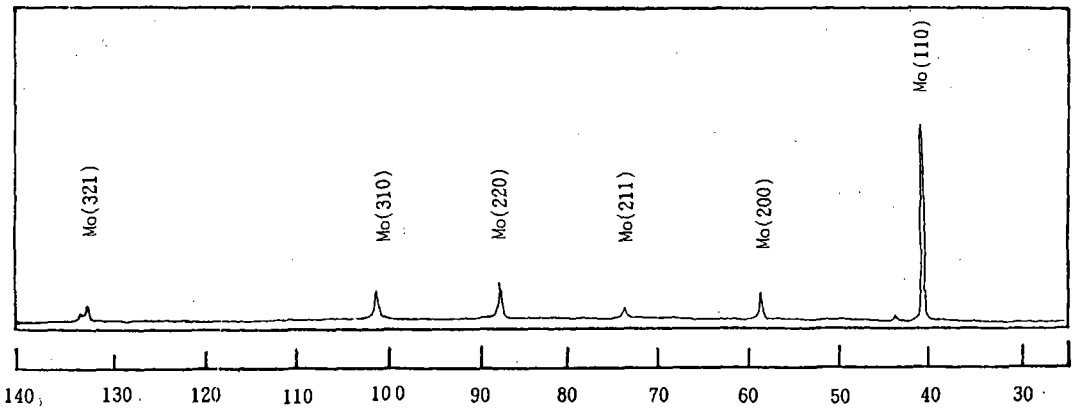


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of Mo starting material

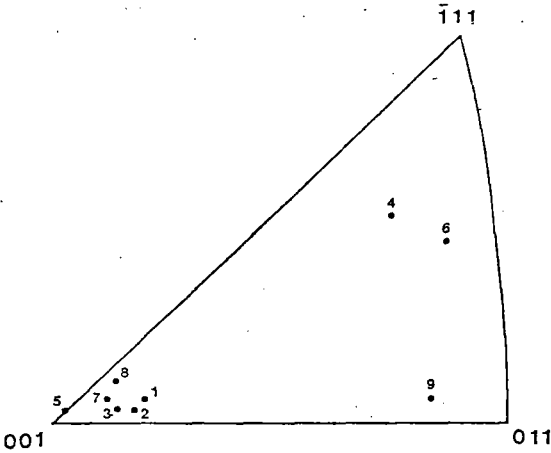


Fig. 8 Stereographic projection of axial orientations of Mo single crystals

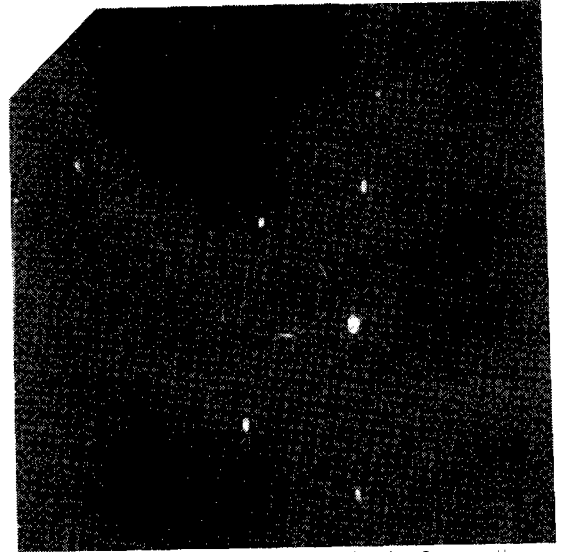


Fig. 9. Diffraction spots of back-reflection Laue pattern

는 결정성장조건과 시료를 구분하기 위한 번호를 표시하였으며, Fig. 8에서는 각 단결정의 성장방위를 Table 1에 나타난 시료번호로 구분하여 Standard stereographic triangle에 표시하였다.

Fig. 8의 Laue pattern의 분석 결과로부터, 전반적으로 결정성장의 방향은 $\langle 001 \rangle$ 방향에서 $2^\circ \sim 10^\circ$ 범위로 편기되었으나, 성장속도 2mm/min 회전속도 20 rpm인 조건에서는 $\langle 111 \rangle$ 방향에서 10° 편기되었고, 성장속도 4mm/min 회전속도 0rpm인 조건에서는 $\langle 111 \rangle$ 방향에서 10° 범위로 편기되었으며, 성장속도 2mm/min 통과회수 5pass인 조건에서는 $\langle 011 \rangle$ 방향에서 7° 편기되었음을 알 수 있었다. 즉, 원소재의 내부조직에는 집합조직이나 우선방위가 없었음에도 불구하고, 대부분의 경우는 $\langle 001 \rangle$ 방향에 편기되어 성장하였으며, 결정성장속도가 증가한 경우, 결정회전속도가 증가한 경우와 zone pass수가 증가한 경우에는 $\langle 001 \rangle$ 방향을 벗어나는 경향을 보였다. 본 실험의 이러한 결과는 Belk,¹³⁾ Lawley,¹⁴⁾ 鷹合徹也,¹⁵⁾ Piskunov와 Shishkov¹⁶⁾의 연구결과 중 어느 경우에도 해당되지 않는 새로운 결과인데, 이에 대한 원인은 아직 분명하지 않다.

한편, 본 실험조건에서 성장된 단결정들은 Laue spot의 관찰만으로 판단할 때, 격자변형이나 아결정립이 없는 것으로 나타났다. 이로부터, 본 실험의 결정성장조건 내에서는 결정성장조건의 변화에 따라

Laue spot으로 감지될 정도의 격자변형이나, 결정내 부결합은 발생하지 않은 것으로 생각된다. Fig. 9에 결정성장속도 1mm/min로 성장시킨 몰리브덴 단결정의 결정성장방위가 $\langle 001 \rangle$ 방향에서 10° 편기된 Laue Pattern을 위의 일레로 제시하였으며, 다른 결정성장조건에서의 Laue spot의 양상도 Fig.9와 동일하였다.

위의 관찰된 결과를 바탕으로 하여 본 실험의 EBFZM에서의 단결정성장기구를 아래에 서술하였다. EBFZM에서는 용융대 형성과정으로, 열원을 정지시킨 상태에서 입력전력을 점차로 상승시켜, 입력전력이 용융대를 형성하기에 충분하게 공급해 준 후, 시료소재와 결정지지대의 온도구배가 정상상태에 도달하게 되면, 용융대가 안정하게 형성되어, 이 때부터 열원을 상승시켜 EBFZM의 정련과 결정성장을 수행하게 된다. 또한 EBFZM에서 사용되는 시료소재는 순도가 높고, 인발의 소성가공을 받았으므로, 2차 재결정화의 진행이 용이하게 된다고 생각된다. 한편, 재결정화 속도는 온도가 높을수록 급격히 증가하므로, 용융대를 형성하기 위해 입력전력을 상승시키는 약 수분간에 걸쳐 전자선이 집중되는 지점에서부터 재결정이 급속히 일어나, 2차 재결정으로 결정립이 조대화되면서, 용융대가 형성되어지는 부분에는 Photo. 1에서 관찰된 단일결정립이 성장한다. 시료소재의 온도가 상승하여 용융대가 형성되면, 이러한 단일결정립의 일부가 용융되고, 단일결정립의 용융되지 않은 부분이 see-

d역할을 하여 용융되지 않은 부분의 결정방위를 따라 용융대가 Epitaxial Growth하여 단결정으로 성장하는 것으로 생각된다.

일반적으로 strain-anneal법에서와 같이, 재결정으로 인한 결정립 성장으로 단결정을 성장시키기 위해서는 여러가지 조건이 충족되어야 한다. 그러나, Ohba¹⁷⁾는 99.95%의 몰리브덴 선재의 2차 재결정실험에서 선재시편의 전체를 소둔할 경우, 결정립의 평균크기가 약간 증가하고, 단순한 1차 재결정 집합조직의 생성으로 인해, 2차 재결정의 진행이 어려워지나, 적절한 온도구배의 국부적인 가열로 선재를 소둔하면, 온도가 가장 높은 지점이나 그 근방에서 “단일의 우선적인 2차 재결정 핵생성 위치(single preferential site)”에서 하나의 2차 재결정이 발생하여, 다른 2차 재결정화된 결정립이 성장하기 전에, 단일 결정립이 성장한다고 하였다. 그러므로 본 연구에서의 EBFZM에서는 입력전력이 증가하면서, 시료소재에 있어 Ohba¹⁷⁾가 제시한 온도구배가 만족되면서, 시료소재의 용융대 근처에 단일 결정립이 발생된 것으로 판단된다.

EBFZM에 의해 성장된 몰리브덴 단결정의 전위밀도는 일반적으로 $10^5 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 정도이며, 이러한 전위들이 결정의 substructure 특성을 주도하는 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾ 한편, 단결정의 구조적 완전성에 영향을 주는 요인으로 원소재의 화학적 조성, 결정성장속도, 용융대 통과회수, 결정회전속도 등을 들 수 있다. 본 실험에서는 이들 조업변수의 변화에 따른 몰리브덴 단결정의 미세조직 변화를 관찰하여, 성장조건이 몰리브덴 단결정의 전위밀도에 미치는 영향을 조사하였고, 열처리 조건이 전위밀도에 미치는 영향도 조사하였다. 아울러, 결정성장조건 변화에 따른 결정성장방위의 변화를 확인하기 위해 투과 전자 회절상(Transmission Electron Diffraction Pattern)을 관찰하였다. 사용된 전자현미경은 JEM-200CX로서 가속전압은 160kV였다.

Photo. 2에 각 성장조건에 따른 미세조직과 회절상을 나타내었다. Photo. 2 (a)는 결정성장속도와 결정회전속도가 각각 1mm/min, 0rpm인 조건의 미세조직이며, (c)는 2mm/min, 20rpm인 조건의 미세조직, (e)는 4mm/min, 0rpm인 조건의 미세조직, (f)는 2mm/min, 0rpm, 그리고 용융대 통과회수 5pass인 조건의 미세조직이다. Photo. 2 (a), (c), (e), (f)에

나타낸 바와 같이, 각각의 성장조건에서 아결정립이나 소경각경계(Low-angle tilt boundary)는 보이지 않았으며, 전위가 strain-anneal법에 의한 단결정보다는 높은 밀도를 갖고 고르게 분포되었음을 관찰하였다. 이러한 전위밀도는 본 실험조건인 결정성장속도, 시편회전수, 용융대 통과회수의 변화에 따라 주목할만한 변화는 보이지 않았다. 위의 결과는 Glebovsky 등¹⁸⁾의 결과와 유사한 경향을 보였는데, Glebovsky 등은 결정성장속도가 2mm/min에서 40mm/min로 증가한 경우와 seed의 회전속도가 40rpm으로 증가한 경우에도 전위밀도는 별다른 변화를 나타내지 않았다고 하였다.

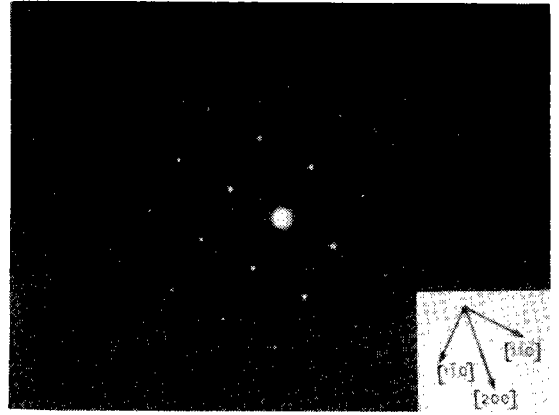
Photo. 2 (b)는 (a)의 시편을 기울이지(tilting) 않고 얻은 투과 전자 회절상으로, 결정성장속도 1mm/min 조건에서 결정성장축이 <100> 방향으로 성장한 체심입방구조의 단결정 반점(spot)을 보였으며, (d)는 (c)의 시편을 기울이지(tilting) 않고 얻은 회절상으로, 결정성장속도 2mm/min, 결정회전속도 20rpm 조건에서 결정성장축이 <111> 방향으로 성장한 체심입방구조의 단결정 반점(spot)을 보였다.

또한 각 열처리 조건에 따른 미세조직의 변화를 관찰하여 Photo. 3에 나타내었다. (a)는 결정성장속도 2mm/min, 결정회전속도 10rpm의 as-grown상태의 미세조직이며, (b)는 (a)의 결정을 650°C에서 2시간 열처리 후의 미세조직, (c)는 1,350°C에서 90분간 열처리 후의 미세조직, (d)는 (a)의 결정을 1,950°C에서 90분간 열처리 후의 미세조직을 나타낸 것이다. Photo. 3 (a), (b), (c), (d)에서 관찰된 전위밀도는 열처리 조건의 변화에도 별다른 변화양상을 보이지 않았다. 한편, Preskel, Lawley¹⁹⁾는 몰리브덴 원소재와 EBFZM에 의한 몰리브덴 단결정에 대하여 수소분위에서 2000°C, 8시간 소둔처리를 행한 결과 전위밀도를 $\sim 6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 에서 $\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ 로 감소시켰다고 보고하였는데, 이 때의 전위밀도의 감소는 주로 Mo₂C inclusion의 제거에 기인하는 것이며, 이 현상은 2000°C에서 소둔처리시의 초기 2시간 동안에 매우 활발히 일어나다고 하였다. 그러나, 본 연구에서는 몰리브덴 내의 Mo₂C inclusion이 관찰되지 않았으며, 열처리 온도도 2000°C보다 현저히 낮았기 때문에 전위밀도는 감소하지 않은 것으로 생각된다.

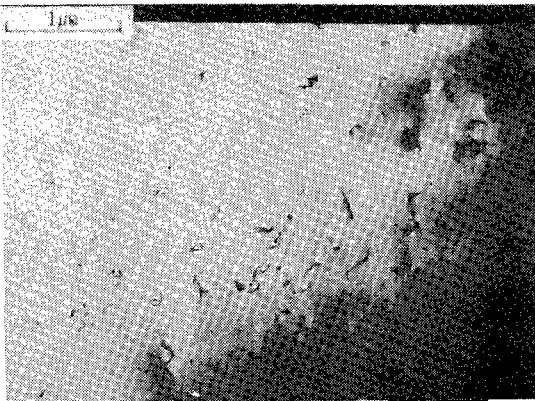
한편, 액상(melt)으로부터의 단결정성장 과정에서



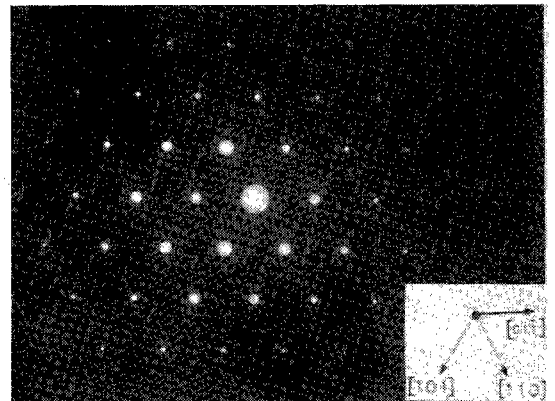
(a) growth rate:1mm/min



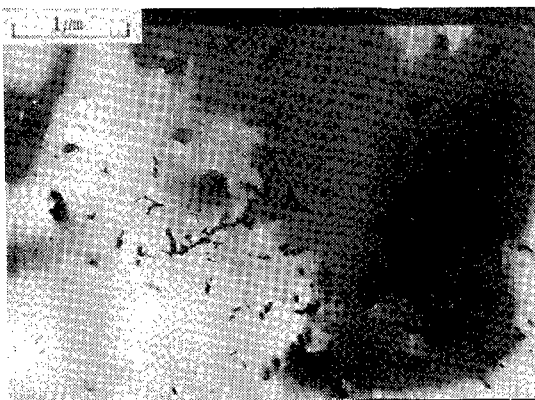
(b) diffraction pattern of (a)-B(100)



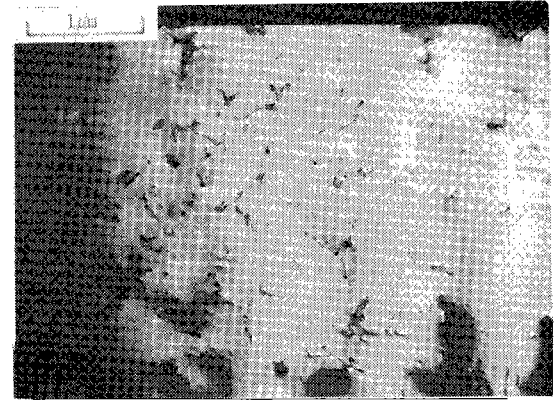
(c) growth rate:2mm/min, rotation speed:20rpm



(d) diffraction pattern of (c)-B(111)

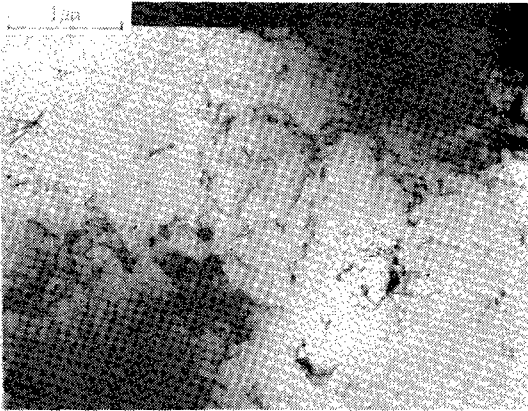


(e) growth rate:4mm/min

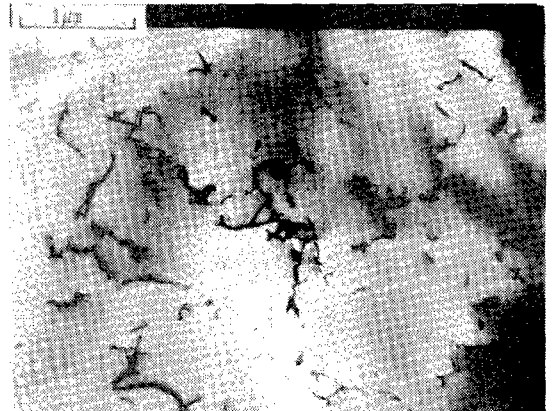


(f) growth rate:2mm/min, pass number:5

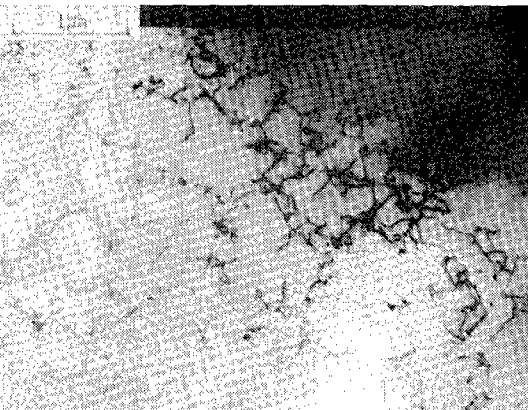
Photo. 2. Transmission electron micrograph of the transverse section of Mo single crystal ($\times 20,000$)



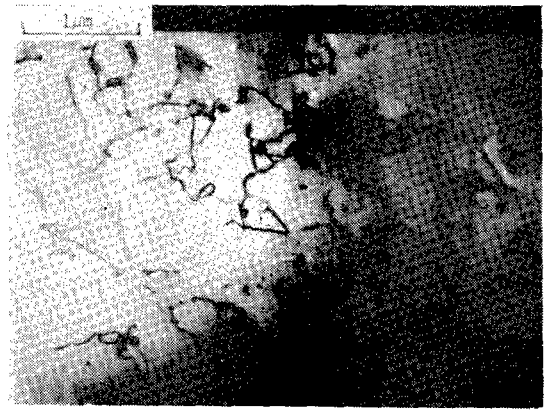
(a) growth rate:2mm/min, rotation speed:10rpm



(b) (a) + heat treatment (650°C, 2hr)



(c) (a) + heat treatment (1,350°C, 90min)



(d) (a) + heat treatment (1,950°C, 90min)

Photo. 3 Transmission electron micrograph of the transverse section of Mo single crystal after heat treatment ($\times 20,000$)

전위발생의 기구는 다음의 네가지로 알려져 있다. 첫째, seed결정 자체의 결함, 둘째, 결정의 성장과 냉각 과정에서의 열응력발생, 셋째, 고상에서의 불순물의 농도구배, 넷째, 공공에 의한 결정구조의 과포화이다. 실제에서는 전위의 발생에 위의 기구가 모두 작용하거나, 한 기구가 주도적인 영향을 주게 된다. 본 연구의 몰리브덴은 seed결정 없이 고순도화된 단결정으로 성장하였으므로, 본 연구에서 관찰된 전위는 액상과 용고계면 전방의 고상에서의 온도구배로 인한 열응력에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

Glebovsky 등¹⁸⁾은 몰리브덴과 텅스텐의 단결정성장연구에서 광온계(Optical micropyrometer)를 이용한 온도측정과 이론적 수치계산에 의하여 측방향의 온도구배를 계산하였고, 이를 바탕으로 더 이상 제

거되지 않는 전위밀도의 하한값을 계산하였다. 이 전위밀도 ρ 는 다음과 같이 표시된다.

$$\rho \geq (\alpha_L \times \text{온도구배}) / b \quad (1)$$

여기서 α_L 는 선형 팽창계수이며, b 는 Burgers vector이다. Glebovsky 등¹⁸⁾은 이 식으로부터, 온도구배가 1000K/cm일 때, 전위밀도는 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 이며, 이는 실험적으로 구한 전위밀도와 일치한다고 하였다.

이상의 결과로부터, 본 실험에서 관찰된 전위의 밀도를 주도하는 요인은 결정성장속도나, 결정회전속도, 용융대 통과회수 등의 결정성장 조업변수보다는 용고계면에서의 급격한 온도구배임을 확인할 수 있었고, 이러한 급격한 온도구배에 의해 식(1)에서 제거되지 않는 전위의 밀도가 결정되어 본 실험의 열처리조건에서는 전위밀도의 변화가 나타나지 않은 것으로 생

각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고용점금속의 고순도 단결정 성장을 위한 EBFZM장치를 이용하여, 몰리브덴의 EBFZM에서의 정련기구와 단결정성장기구를 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 몰리브덴의 EBFZM에서 몰리브덴보다 저용점을 갖는 Fe, Cr, Co는 85-99% 제거되었으며, 몰리브덴보다 고용점인 Ta, W는 잘 제거되지 않았다. 이로부터, 금속계불순물의 주된 정련기구는 불순물과 몰리브덴의 평형증기압차이에 따른 불순물의 선택적 증발에 기인하며, 빠른 결정성장속도로 인하여 유효분배계수가 1에 접근하여, zone melting에 의한 정련효과는 미약함을 확인하였다.

2) EBFZM은 몰리브덴의 침입형 불순물인 C, O, N의 제거에도 효과적이었다. 이 중 C는 CO gas로, O는 CO gas와 Mo-suboxide로, N은 액상 내에서의 낮은 용해도에 기인하는 N₂의 방출로 제거된다.

3) EBFZM에 의해 본 연구범위의 모든 조건에서 몰리브덴은 단결정으로 성장하였으며 2차 재결정 epitaxy에 의한 단결정 성장기구가 제시되었다.

4) TEM관찰 결과, 전위밀도는 strain-anneal법에 의한 단결정보다 높게 나타났으며, 분포는 균일하였고, 본 실험의 열처리 조건에서 전위밀도는 변하지 않았으며, 아결정립은 관찰되지 않았다. 이러한 높은 전위밀도는 용고계면 근처에 생성되는 급격한 온도구배에 기인한다.

후 기

본 연구는 교육부의 신소재 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. I. Odomari, "Appication of Metal Silicide to VLSI", J. Appl. Vol. 50, p 878(1981)
2. H. Oikawa, T. Amazawa, N. Shiono, "Mo Gate MOS Devices Stability Using High Purity Sputtering Target", J. Appl. Phys. 29a-V-2, p 464(1984)
3. Klaus K. Schulze, "Preparation and Characterization of Ultra-high Purity Niobium", J. Metals, Vol. 33, p 33(1981)
4. H. J. Stumpp, et al., "Manufacturing of Superclean Refractory and Reactive Metals and Alloys in High Vacuum for Advanced Technologies", 8th International Conference on Vacuum Metallurgy, Vol. 2, p 1310(1985)
5. R. Bakish, "Electron Beam Refining", in Introduction To Electron Beam Technology, p 184, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962
6. O. Kubaschewski, C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry" 5th Ed., International Series on Material Science and Technology Vol. 24, Pergamon Press, pp 267-413, 1983
7. L. Kuchar et al, "Segregation Behaviour during the Zone Melting of Refractory Metals", J. Crystal Growth, Vol. 52, p 359(1981)
8. R. E. Reed, "Redistribution of TA and W Impurities in Niobium by Electron Beam Float Zone Refining", J. Crystal Growth, Vol. 19, p 61(1973)
9. K. Schulze, O. Bach, D. Lupton, and F. Schreiber, "Purification of Niobium", in Proc. Int. Symp. Niobium, 1981, H. Stuart, ed., AIME, New York, NY, 1981, pp 163-223
10. R. E. Reed C. W. Dean, R. E. Mcdonald, and F. Emery, "Sources of Contamination during Elcetron Beam Melting(Nb)", ORNL Report TM 2208, 1968

11. Katsutoshi Ono, "Physico-Chemical Aspect of the Electron Beam Melting", Metall. Rev. MMIJ, Vol. 4, No. 2, p 50(1987)
12. Katsutoshi Ono, Joechiro Moriyama, "Deoxidation of High-Melting-Point Metals and Alloys in Vacuum", Metallurgical Transactions B, Vol. 13B, June, p 241,(1982)
13. J. A. Belk, "Zone Refining of Molybdenum", J. Less-Common Metals, Vol. 1, p 50(1959)
14. A. Lawley and R. Maddin, "Tensile Behavior of Zone-Melted Molybdenum-Rhenium Single Crystals", Trans. Metall. Soc. AIME, Vol 224, p 573(1962)
15. 鷹合徹也, "淨遊帶熔融された Mo, W, Taの二, 三の性質", 日本金屬學會誌, Vol. 30, p 1022 (1966)
16. M. V. Pikunov, N. P. Koroleva et alia, "The Growth of Imperfection in Metallic Crystals", Naukova Dumka, Kiev, p 157 (1966)
17. S. M. Pimputkar and S. Ostrach, "Convective Effects in Crystals Grown from Melt", J. Crystal Growth, Vol. 55, pp. 614-646(1981)
18. V. G. Glebovsky et al., "Influence of The Crystallization Conditions on the Structural Perfection of Molybdenum and Tungsten Single Crystals", J. Crystal Growth., Vol. 87, p 142(1988)
19. H. L. Prekel and A. Lawley, "Innovations in Electron Beam Zone Refining of Molybdenum", in Second INTL. CONF. on Electron and Ion Beam Science and Technology, p 189, 1969