Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 25, No. 2, pp. 95 ~ 100, 1988.

융제법에 의한 Sapphire 단결정 성장에 관한 연구

조병곤 · 주 경 · 오근호 · 최종건 · 김대웅* · 강원호**
한양대학교 무기재료공학과
*고려화학㈜ 중앙연구소
**삼성코닝㈜ 연구소
(1987년 6월 13일 접수)

Single Crystal Growth of Sapphire by Flux Method

B. G. Cho, K. Joo, K. K. Orr, J. K. Choi, D. W. Kim*, W. H. Kang**
Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang Univ.
*Central Research Institute of Korea Chemical Company Ltd.
**Research and Development Center of SamSung Corning Company Ltd.
(Received June 13, 1987)

요 약

PbO와 B_2O_3를 flux로 사용하여 저온에서 서냉에 의한 방법으로 Sapphire 단결정을 성장시켰다. 성장시킨 Sapphire 단결정은 tube 모양, rhombohedral 모양, hexagonal-plate 모양 이었다.

성장된 결정의 형태와 크기는 용액내 flux의 몰비, flux내의 PbO대 B_2O_3의 몰비, 및 냉각속도에 의해 결정됨을 알았다.

ABSTRACT

Single crystals of sapphire were grown from solution by slow cooling method using B_2O_3 and PbO as flux agents. The morphology of grown crystals was tube, rhombohedral, or hexagonal-plate.

It was found that the morphology and the size of grown crystal were highly dependent on the amount of fluxes in the solution, the ratio of B_2O_3 vs. PbO, and cooling rate.

I 서 론

Sapphire[1]는 고융점(2050℃), 고강도, 고투광성을 갖고 있으며 낮은 전기전도도로 인해 Silicon on Sapphire (SOS) device의 기판재료, gyroscope, 고급시계용 유리 또는 고온고압기기의 창재료로 사용되고 있다. 최근에 와서 0.05 wt %의 Cr_2O_3를 doping 시켜 얻은 pink ruby[2]는 laser 발진봉으로 사용하고 있다.

Sapphire를 성장시키기 위해 초기에는 Verneuil 법을 사용하였으나, 성장된 결정내에 열적 strain이 남아 있어 광학용 전자용 부품으로 사용하기에 부적합 하였다. 근래에와서 Czochralski 방법으로 결정을 성장시켜 사용하고 있으나 고온하(약 2000℃ 이상)에서의 결정성장 방식이므로 이점이 애로점이다. 이러한 이유에서 융제법을 사용하면 저온에서 양질의 Sapphire 단결정을 성장시킬 수 있다.[3,4,5]

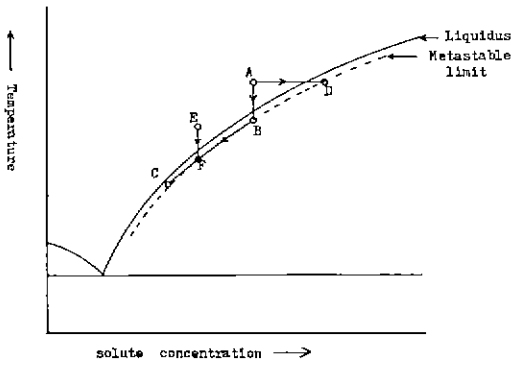

Fig. 1. Means of achieving crystallization from fluxed melts. ABC; slow cooling, AD; evaporation, EF; temperature gradient transport (4).

용액 성장법인 융제법[5]은 Wöhler (1823) 에 의해 tungsten bronze결정 성장과 Haüy (1822) 에 의한 apatite성장에 처음 사용되었으며, Berthier (1823)와Mitscherlich (1823) 등 역시 이 방법을 사용 하였다. 그러나 1902 년 Verneuil 장치가 개발되면서 융제법에 대한 관심이 반감되었다.

1954 년 Remeika의 Barium titanate 결정성장 및 Nielson과 Dearborn (1958) 에 의한 yittrium iron garnet결정 성장으로 인해 급격히 발전하게 되었다.

융제법이란 용액내에 과포화를 유발시켜 결정을 성장시키는 것이다. 용액내에 과포화를 일으키는 것은 Fig. 1 에서 보여지는 바와 같이 3 가지 방식이 있다.[3,4]

첫째, ABC 경로를 거치는 서냉에 의한 과포화를 형성시키는 방법

둘째, AD 경로를 거치는 일정온도에서 flux휘발에 따라 과포화를 형성시키는 방법

세째, EF 경로를 거치는 냉각시 도가니내의 온도구배에 따라 과포화를 형성시키는 방법

본 실험에서는 Al_2O_3 가 flux에 완전히 용해되게 온도를 올려 유지시킨 후 첫번째 설명한 서냉에 의해 과포화를 유발시키는 방법으로 Sapphire 단결정을 성장시켰다.

융제[3]가 갖추어야할 조건으로는 용질에 대해 높은 용해도를 갖는 동시에 가역적 용해도(reversible solubility)도 갖아야 한다. 그리고 융제는 도가니 재료와 반응하지 않아야 하며, 용질이온과 결합하여 안정한 화합물을 이루는 이온을 갖고 있지 않아야 한다. 이러한 성질을 갖는 융제는 결정성장후 쉽게 제거될 수 있어 결정을 용이하게 얻을 수 있어야 한다. 따라서 본 실험에서는 PbO에 B_2O_3 를 첨가 시킨것을 융제로 사용 하였는데, 이중 다량성분인 PbO[4,6] 는 Al_2O_3에 큰 용해도를 갖고 있으며, 결정성장온도(1000℃ 이상) 에서는 Al_2O_3 와 안정한 화합물을 형성하지도 않는다. 또한 다른 어떤 융제보다 크고 양질의 결정을 얻을 수 있다고 알려져 있다. 첨가성분인 B_2O_3 는 Al_2O_3가 PbO에 용해 되도록 촉진시키는 역할을 하며, 동시에 이 B_2O_3 는 붕화물[3,6]을 형성하여 결정이외의 상에 대해 높은 용해도를 나타내어 불순물을 제거하는 "포착제" 역할을 한다고 보고된 바 있다.

그러나 B_2O_3[3]의 양이 증가되면 용액의 점도를 증가시키고, 과다한 붕화물이 형성되어 성장된 결정을 세척하기 힘들게 하는 문제점이 있다. 이와같은 이유로 본 실험은 PbO : B_2O_3 의 mol비를 8 : 1 이하로 하여 B_2O_3 를 소량 첨가 시키면서 flux : Al_2O_3 의 비 및 flux 내의 PbO : B_2O_3 의 비를 변화시킴에 따라 나타나는 Sapphire 단결정의 크기와 morphology 를 관찰함으로써 결정성장 과정을 연구하려 하였다.

Ⅱ 실 험

Ⅱ - 1 시료준비

Al_2O_3, PbO, B_2O_3 성분들의 공급물질로서 Al_2O_3 는 Hayashi Pure chemical 사의 chemical pure 등급, PbO 는 Junsei chemical 사의 extra pure등급, B_2O_3 는 Wako Pure chemical 사의 시약급을 사용하였다.

시약용 Al_2O_3 를 반응성 향상을 위해 alumina-유발에서 분쇄하여 200 mesh 통과분을 취하였다. PbO를 주된 융제로 사용하였기 때문에 Al_2O_3 와 PbO 상평형도를[7] 참고로 하였으며 PbO의 휘발을 감안하여 Al_2O_3: PbO의 비율을 1 : 4 에서 PbO를 더 첨가시킨 실험조성에 따라 분쇄한 Al_2O_3 및 PbO, B_2O_3 를 정량하여 마노유발에서 ethyl alcohol 을 첨가시켜 혼합한후 완전히 건조시켜 시료를 준비하였다.

Ⅱ - 2 결정성장

준비된 시료를 도가니에 밀충진 시킨다음, Silicon carbide 를 발열체로하는 muffle furnace에서 PID 온도조절 방식인 Eurotherm사의 온도조절기와 Thyrister 를 사용하여, 시간당 30,180℃ 로 1250℃ 까지 승온시켜 2 ~ 6 시간 유지시켰다. 이때 승온속도와 유지시간을 변화시킨 것은 이러한 변화가 성장되는 결정에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 실험온도인 1250℃에서 유지시킨후, 온도조절기의 한계를 고려해 시간당 6℃의 비율로 1000℃ 까지 서냉시킨후 1000℃ 에서 중간 생성물($PbO \cdot Al_2O_3$)의 생성을 억제하기 위해 급냉시켰다.

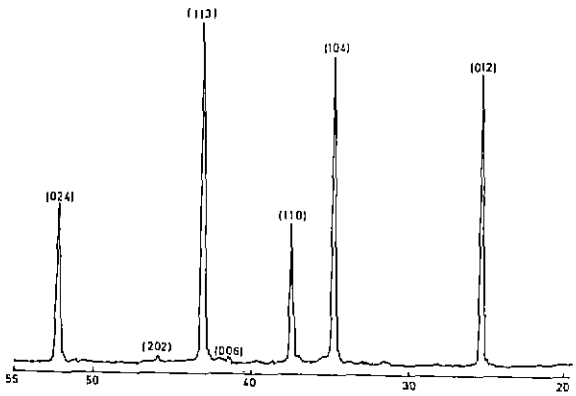

Fig. 2. XRD Pattern of sapphire grown by flux method.

Ⅱ-3 결정세척 및 관찰

성장된 결정을 증류수와 질산을 1 : 3으로 희석시킨 용액에 넣고 끓여 flux를 용해시킨후 광학현미경을 이용하여 크기, 형태, 내부결합과 불순물 함유 여부를 관찰하였으며 SEM을 사용하여 성장된 Sapphire결정 표면을 관찰하였다.

Ⅲ 결과 및 고찰

본 실험에서 냉각속도는 일정하게 유지하면서 승온속도와 유지시간을 변화시켜, 이에 따른 성장되는 결정에 미치는 영향을 조사하고자 하였으나 명확히 그 차이점을 구분할 수 없었다.

성장된 Sapphire 단결정을 희석된 질산용액으로 세척하고 광학현미경과 SEM으로 관찰한후 마노유발에서 분쇄하여 Fig. 2 에 보여지는 XRD pattern을 얻어성장된 결정이 Sapphire임을 확인하였다. 이때 X선회절 분석 조건은 Cu target Ni filter을 사용하였으며 target의 전압과 전류는 30 kv, 20 mA 이였다.

본 실험에서 성장시킨 Sapphire 단결정의 SEM 사진을을 Fig. 3에 나타냈으며, 성장시킨 결정의 조성과 결과는 Table 1에 나타냈다.

일반적인 dendrite[4,8] 결정 성장이론에 의하면 dendrite 결정은 냉각속도를 빠르게 하면 용액내 불균질 과포화 영역이 형성되며, 이때 결정내의 높은 결정성장 속도를 갖는 방향이 다른 방향보다 우선 성장하게 된다. 이러한 결정성장으로 결정주변의 과포화도는 떨어지지만, 성장되는 결정에 있어 빠른 성장속도를 갖는 방향이 결정내 다른 성장 방향보다 비 대칭적인 성장을 함으로써 용액내의 새로운 과포화 영역과 접촉할 기회가 커지게 된다. 이와같은 과정으로 결정은 더욱 더 한쪽 방향으로 성장하게 되며, 용액내의 전체 과포화도는 저하되게 되어 결국 결정성장은 완만하여 지게 되고 한 방향이 다른 방향들보다 훨씬 큰 막대모양의 결정이 성장된다고 한다. 따라서 Fig. 3-a에 보여지는 tube 모양[4]은 dendrite 결정의 일종이라 생각되어 지며, 내부기공이 잔존하고 있어 위에 설명한 dendrite[8] 성장이론을 참조하여 다음과 같이 설명할 수 있다.

융제법에 있어서 안정된 결정성장[4] 과정을 보면, Fig. 4 에서 보여지는 것과 같이 용액내 용질이온 (C로 표시)의 결정표면까지의 용액내확산(volume diffusion)을 거치게 되고, 이 용질이온은 결정표면에 흡착 하게 된다. 흡착된 용질이온은 Crystal step 까지의 표면확산(surface diffusion)을 한후 step에 흡착되어 결정이 성장하게 된다. 하지만 결정성장시 결정방향에 따라 성장속도가 다르므로 Fig. 4에서와 같이 B방향의 성장속도가 A방향의 성장속도보다 빠르고, 과냉각에 의해 결정표면에 흡착이 용액내 확산(volume diffusion)보다 빠르다면, 결정주변의 용질이온은 결정표면의 흡착으로 인해 Fig. 4에 보여지는 바와 같이 결정표면에서 멀어 질수록 더 과포화를 형성하게 된다. 같은 성장속도를 갖고 있는 B_1, B_2, B_3 에서 B_1 은 B_2, B_3 보다 더 과포화된 영역에서 성장 하므로, B_2, B_3 보다

Table 1. Composition and Results of Crystal Growth by Flux Method

Sample	Composition (mol %)			Heating rate (℃/hr)	Holding time (1250 ℃)	Cooling rate	result (shape)
	Al_2O_3	PbO	B_2O_3				
1	6.66	83.3	10.04	300 ℃/hr	2 hour	120 ℃/hr	tube structure
2	10	90	—	30	2	6	hexagonal plate
3	10	85	5	180	6	6	rhombohedral
4	10	80	10	180	6	6	hexagonal plate

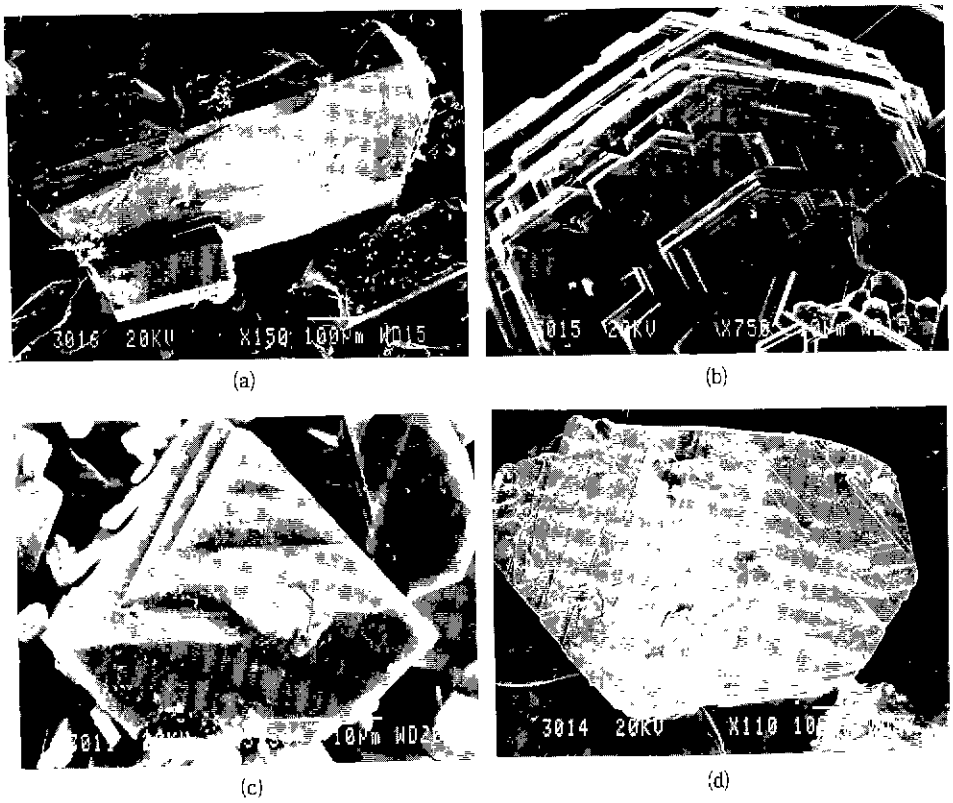

Fig. 3. SEM microphotographs of sapphire single crystal.
(a) Sample 1 ; tube structure (b) Sample 2 ; hexagonal plate
(c) Sample 3 ; rhombohedral structure (d) Sample 4 ; hexagonal plate.

먼저 성장하게 되고, 결국 B_2, B_3 사이의 영역이 기공으로 남게 된다.

작고 많은수의 hexagonal plate를 적층시켜 놓은듯한 모양을 갖는 Fig. 3-b의 Sapphire결정은 결정표면에 "V" 자형 step과 두 hexagonal이 서로 겹쳐져 성장된 모양으로 부터 다음과 같은 결정성장 기구를 추론할 수 있다.

이것은 앞서 설명한 sample a와 같이 과냉각상태가 아닌 서냉하였때 이므로 sample a와 같은 용액내의 solute의 농도구배는 생기지 않는다. 만약 Fig. 5-a에 보여지는 바와 같이 한 hexagonal plate형 결정위에 2개의 핵생성이 일어난다면, 이 두 결정은 같은 표면에서 형성되었기 때문에 똑같은 결정방향을 갖고 성장하게 될 것이다. 이 두결정이 성장을 거듭함에 따라 Fig. 5-b에 나타난 모습과 같이 서로 만나게 되며, 이 두결정사이에 오목형을 만들게 되며 이 형태가 다른 어떤 결정보다 먼저 성장하게 되어 Fig. 5-c와 같이 평활한 plate와 "V" 자형 step만 남게된다. 이러한 결정성장 과정은 kossel[4,5,9]의 결정성장 이론을 이용하여 다음과 같이 설명할 수 있는데, 이 Kossel 의 결정성장 모델은 고온용액을 매우 천천히 서냉하여 결정을 성장시킴으로써 용액내의 용질이온의 농도구배는 생기지 않는다.

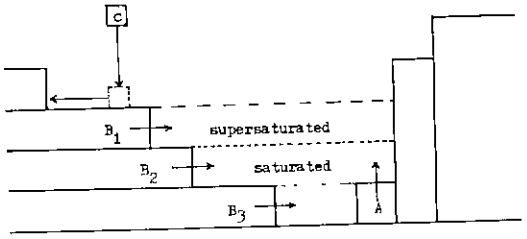

Fig. 4. Schematic diagram of void formation by abnormal concentration gradient of solute ions in rapid cooling.

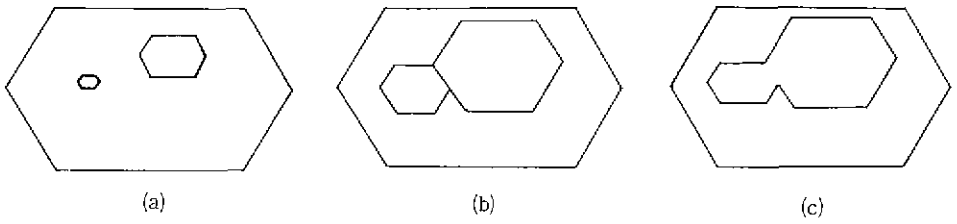

Fig. 5. Step annihilation process : (a) nucleation (b) growth (c) annihilation.

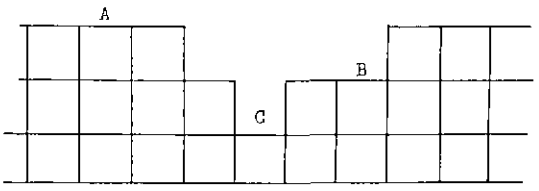

Fig. 6. Modelling crystal growth by Kossel (4, 5, 9).

Fig. 6 에서 각각의 사각형을 한원자라 하고 이때 두 원자간의 결합력을 w라 하면 A자리에 붙게될 원자의 주위원자간의 결합력은 w가 되고, B자리에 붙게될 원자의 결합력은 2w, c자리에 붙는 원자는 3w의 결합력을 갖게 된다. 이로인해 C자리가 다른 A, B자리보다 결합에너지가 크므로 결합을 이루었을때 가장 안정하게 된다. 따라서 sample b 에서와 같이 서냉에 의해 결정을 성장시키면 결합 에너지가 결정성장에 큰영향을 미치게 되므로 앞서 sample a에서 본것과 같이 결함이 될 수 있는 C 자리가 우선 성장하여 내부결함이 적은 결정을 성장시킬 수 있다.

Fig. 3 - c, d에 보여지는 두 Sapphire 단결정은 승온속도, 유지시간, 냉각속도 및 Al_2O_3 대 flux의 비율은 같고 단지 flux 내의 $PbO : B_2O_3$의 함량비만 변화시켜 얻은 결정이다. sample c에 있어서 $PbO : B_2O_3$의 몰비는 17 : 1 이었고 sample d에 있어서 $PbO : B_2O_3$의 몰비는 8 : 1 이었다. 즉 B_2O_3가 증가할수록 hexagonal 형태가 안정함을 알 수 있었으며, 이것은 Remeika [10] 의 보고와 일치하였다. 또한 sample d 의 결정이 sample c의 결정보다 크기는 훨씬크고 결정수는 적어 B_2O_3의 핵생성 억제작용을 실험적으로 관찰할 수 있었다. 이로써 sample c는 B_2O_3의 양이 적어 결정핵생성억제 작용이 작아 plate위에 형성되는 결정핵을 억제하지 못하므로써 부피성장을 하게되어 그와 같은 rhombohedral 형태로 자라나게 되었으며, sample d에 있어서는 B_2O_3의 핵생성 억제작용으로 인해 plate위에 결정핵생성이 억제되어 그와같은 hexagonal plate 형태로 자라나게 되었다.

Ⅵ 결 론

본 실험에서는 Al_2O_3, PbO, B_2O_3의 조성 및 성장조건을 변화 시킴으로써 성장되는 Sapphire 단결정을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 시간당 120℃의 빠른 냉각속도로 결정을 성장시키면 dendrite crystal의 일종인 tube structure를 얻을 수 있었다.

2. Flux 법에서 충분히 서냉하여 결정을 성장시키면 기공 및 내부결함의 원인이 되는 오목형의 빈자리가 우선적으로 채워지는 방법으로 결정이 성장함을 관찰할 수 있었다.

3. B_2O_3가 핵생성을 억제한다는 사실을 실험적으로 알아낼 수 있었다.

4. Al_2O_3 : flux의 비를 1 : 9 로 하고 1250℃ 에서 시간당 6℃의 비율로 서냉하여 결정을 성장시키면 $PbO : B_2O_3$가 8 : 1 에서는 hexagonal plate 형태의 결정이 성장되었으며, $PbO : B_2O_3$가 17 : 1 에서는 rhombohedral 형태의 Sapphire 단결정이 성장되었다.

REFERENCES

1. Michael B. Bever, "Encyclopedia of Materials Science and Engeneering" Vol. 1, pp. 155, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1986.
2. D. F. Nelson and J. P. Remeika, *J. Applied. Physics,* 35 pp. 522, 1964.
3. J. C. Brice, "The Growth of Crystals from Liquids", pp. 301, 305, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1973.
4 Brian R. Pamplin, "Crystal Growth", Vol.

6, pp. 13, 37, 185, 191, 198, 236, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1975.
5. D. Elwell, "Crystal Growth from High Temperature Solution", pp. 28, 143, 148, Academic Press Inc. Ltd. London, 1975.
6. J. P. Remeika, "Process of Growing Single Crystals", U.S. Patent Office. Pat. No. 3, 079, 240 (1963)
7. R. F. Geller and E. N. Bunting, J. Research Nat. Bur. Standards, pp. 257, 1943.
8. D. D. Saratovkin, "Dendritic Crystallization" pp. 9, 34, Consultants Bureau. INC., New York, 1959.
9. Andrew Van Hook, "Crystallization; Theory and Practice", pp. 92 Reinhold Publishing Corp., New York, 1961.
10. J. P. Remeika, "Growth of Single Crystal of Corundum", U.S. Patent Office, Pat. No. 3,075, 831, (1963).