

Verneuil 법에 의한 Sapphire 단결정 성장

주 경 · 배상열 · 최종건 · 오근호
손선기* · 변영재* · 전형탁*

한양대학교 무기재료공학과

*남성세라믹-기술연구소

(1988년 5월 19일 접수)

Growth of Sapphire Crystals by Verneuil Method

K. Joo, S. Y. Bae, J. K. Choi, K. K. Orr

S. K. Son*, Y. J. Beun* and H. T. Chun*

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University

*Tech. Research Institute, Namsung Ceramic Co.

(Received May 19, 1988)

요 약

Verneuil 법으로 코런덤 단결정을 육성했다. 이 방법은 산수소 화염을 열원으로 사용하며 주요 인자로는 원료 공급 속도, 개스압력, 하강속도, 결정 성장방향등이 있다. 결정의 품질과 형태는 이 인자들에 의해 영향을 받는다.

원료 공급속도가 0.2~0.5 g/mm, 하강속도가 10~20 mm/hr, 개스압력이 3~4 psi, 결정 성장방향이 c 축에 대해 60° 기울어졌을때 둥근 형태의 양질의 사파이어 결정을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Verneuil method uses oxyhydrogen flame for its heat source. This method was used to grow corundum monocrystals. Parameters of this method are feeding rate, gas pressure, lowering rate and growth axis. These parameters were examined. Crystal's qualities and shapes are affected by these parameters.

Crystals having good qualities and shape were grown under the conditions that feeding rate, 0.2~0.5 g/min, lowering rate, 10~20 mm/hr; gas pressure, 3~4 psi; growth axis was shifted 60 degrees from c axis.

1. 서 론

알루미나 단결정을 광물명으로는 corundum, 보석명으로는 sapphire 라고 부른다. 이 corundum 에 Cr_2O_3 가

dopping 되어 분홍빛을 띠는 것을 특별히 ruby 라 부르고,⁽⁹⁾ 그 외의 색을 띠는 것들을 yellow sapphire, blue sapphire, violet sapphire 와 같이 부른다. TiO_2 가 dopping 되어 c 축을 중심으로 60°각도로 교차한 6분의 방사선 모양으로 석출된 것을 star sapphire 라고 부른다.

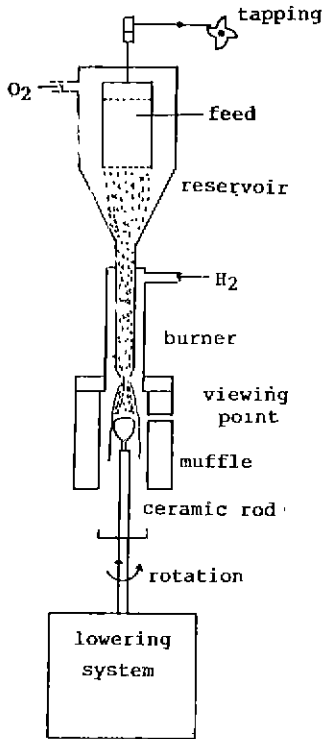


Fig. 1. The principles of verneuil method.

sapphire는 경도와(Mohs 9)내마모성이 크고, 화학적으로 안정하며, 높은 용점을 가지므로 의학용 기구, 베어링, 시계유리, 정밀 전기계측기 부품, 인조섬유 제조기의 fiber guide, silicon-on-sapphire device의 기판재료 및 고온기기의 창유리 재료등으로 쓰이고 있다.⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 특별히 Cr₂O₃가 doping된 ruby는 레이저 발진봉으로 쓰이고 있다.⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

본 연구에서는 corundum 단결정 성장의 기초가 되면서 경제적인 결정성장 방법인 Verneuil 법으로 대형 sapphire 단결정을 성장시켰다. Verneuil 법은 2100°C 이상인 고온의 산수소 화염을 이용하여 crucible 없이 결정을 성장시키는 공법이다.⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾ 이 공법에서 중요한 것은 결정의 품질에 영향을 미치는 인자들의 최적조건을 찾는 것이다. 그러나 이 인자들의 값은 장치에 따라 달라지므로 본 연구에서 사용한 장치에서 이 인자들의 최적 조건을 구하였다. XRD를 이용하여 성장된 결정의 구조를 확인 하였고 Laue back reflection pattern을 얻어 결정성장 방위를 구했다.

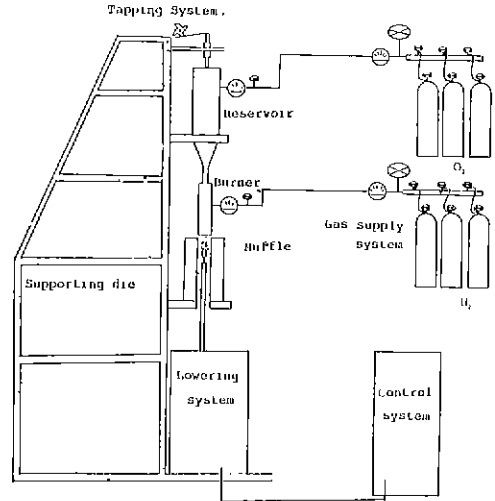


Fig. 2. The schematic diagram of verneuil apparatus.

2. 실험장치 및 실험방법

2. 1 결정성장 장치 및 로내 온도 분포

(1) 결정성장 장치

Verneuil 장치의 원리는 그림 1에서 보는 바와 같다. 먼저 산수소 개스를 정화한 후 tapping 하여 미세 알루미늄 분말을 공급한다. 공급된 분말은 산소와 혼합하면서 하강하여 산수소 화염을 통과하면서 용융된다. 이 용융물이 아래에 있는 지지대에 쌓이면서 결정이 성장된다. Verneuil 장치는 그림 2에서 보는 바와 같이 tapping system, reservoir, burner, muffle, lowering system, control system, gas supply system, supporting die로 구성된다. 그림 3은 본 연구에서 사용한 장치의 사진이다.

(2) 로내의 온도 분포

로내의 온도 분포는 burner의 크기, muffle내부의 크기, 개스압력에 따라 크게 영향을 받는다. 그림 4에서 화염의 중심부인 5번에서 수직온도 분포를 살펴보면 산소 기류속에서는 온도가 낮고 산소와 수소가 혼합되어 화염을 형성하는 부분에서는 온도가 급격히 높아진 후 아래로 내려갈수록 온도가 점차 낮아진다. 3번을 따라 수평 온도 분포를 살펴보면 중심부에서 가장 고온이고 측면으로 갈수록 온도가 낮아진다. 따라서 점선으로 표시된 부위가 최

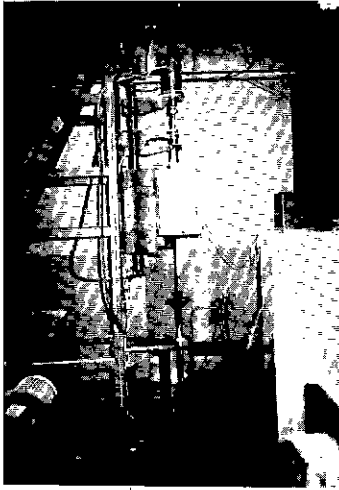


Fig. 3. Verneuil apparatus.

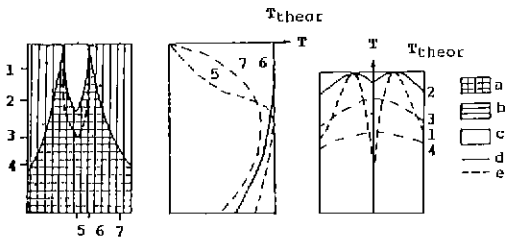


Fig. 4. Flame structure and temperature distribution.

- a) Hydron flow ; b) water vapor ; c) oxygen flow ;
- d) Zone of $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ equilibrium ; e) zone of equilibrium shift.

고온부이다. 3번과 5번이 만나는 부분이 결정성장에 가장 적합한 부분이다.

2. 2 실험방법

본 연구의 공정을 그림 5에 나타냈다. 점화한 후 tapping 하여 알루미늄 분말을 공급한다. 이때 사용하는 원료 분말은 평균입도가 $0.3 \mu m$ 이며 순도가 99.99%인 비정질 $\gamma-Al_2O_3$ 미세 분말이다. 성장되는 결정의 계면이 그림 4의 3번과 5번이 만나는 부위에 위치하게 한다. 원료 분말의 공급량과 결정의 굵기에 따라 성장속도가 달라지므로 그림 1의 viewing point로 관찰하면서 계면이 움직이지 않도록 원료분말의 공급속도와 하강속도를 유기적

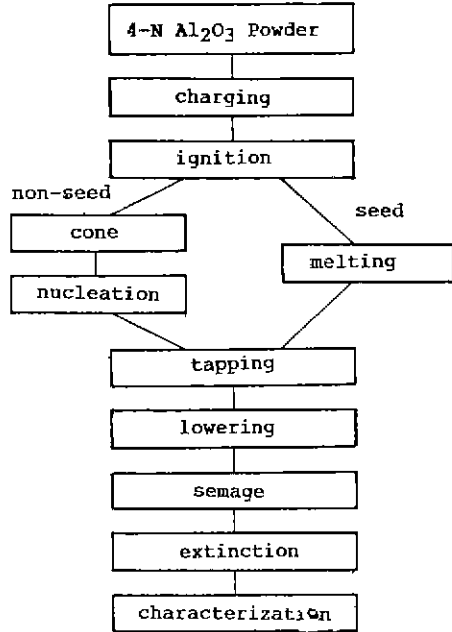


Fig. 5. Experimental procedure.

으로 조절한다. 소정의 길이만큼 성장시킨 후 원료분말 공급을 중단하고 결정을 평균 50 mm/hr 의 속도로 10 cm 가량 내린후⁽⁷⁾ 소화하고 결정을 muffle의 중심부에서 올린다음로 냉시킨다.

이렇게 성장시킨 결정을 XRD를 이용해 그 구조를 확인하였고 Laue back reflection pattern을 얻어 결정 성장방위를 구했다. transmittance를 구해 결정의 품질을 조사했다.

(1) non-seed 법

이 방법은 그림 6-(b)에서 보는 것처럼 seed를 사용하지 않는다. 그림에서 보듯이 원료분말을 공급하여 지지봉 위에 cone 형태의 소결체를 만든다. 그 후 산소 압력을 미세하게 조절하여 cone 끝을 용융시켜 결정핵을 만든다. 결정핵이 형성된 후 원료분말 공급을 증가하면서 ($0.2 \sim 0.5 \text{ g/min}$) 하강속도를 증가시킨다. 원료분말 공급과 하강속도를 유기적으로 조절하면서 일정한 굵기의 boule 형태로 결정을 성장시킨다.

(2) seed 법

non-seed 법으로 성장시킨 결정을 직경 $2 \sim 3 \text{ mm}$, 길이 $20 \sim 30 \text{ mm}$ 로 잘라 seed로 사용한다. 그림 6-(a), 그림 7에 결정성장 과정과 그 과정에서의 조건들을 각각 나타내

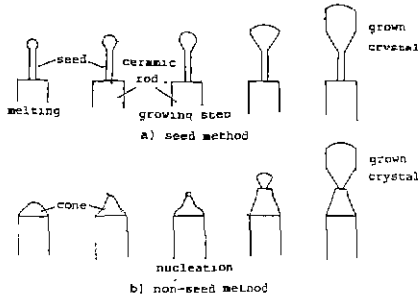


Fig. 6. Schematic diagrams of growing crystal.

있다. seed 법은 cone 형태의 소결체 대신 seed 를 사용한다. 먼저 seed 의 선단을 녹여 용융부를 형성한 후 원료분말 공급속도와 하강속도를 유기적으로 조절하면서 증가한다. 그 후의 과정은 non - seed 법과 똑같다.

3. 실험결과 및 분석

3. 1 결정성장 결과

연구 초기 단계에서 육성한 결정으로 부터 연구를 마치는 단계에서 육성한 결정까지 몇개의 결정을 그림 8에서 차례대로 나타냈다. 표 1 에는 결정 성장에 영향을 미치는 인자들의 조건과 그 조건에서 육성한 결정질과의 관계를 나타내고 있다. 표 1에서 보는 바와 같이 seed 를 사용하

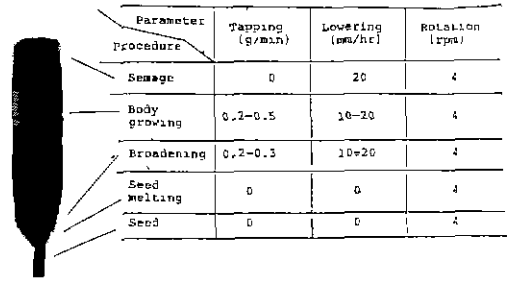


Fig. 7. Procedure diagram of crystal growth by seed method.

지 않았을때는 boule 이 facet 을 가지는 경우가 많았으며 seed 를 사용한 경우에는 결정의 단면이 원형이었다. 1 번과 2 번의 경우는 수소 압력에 비해 산소 압력이 비교적 높은 경우인데 이때 성장된 결정은 노란색을 띠었다. 3 번에서 6 번까지는 산소 압력에 비해 수소 압력이 비교적 높은 경우인데 이 조건에서 성장된 결정은 검은 갈색을 띠었다. 7 번과 8 번의 경우는 무색 투명한 결정을 얻을수 있는 조건이다. 이로부터 sapphire 결정 성장시 적당한 가스 비율 ($H_2 : 3 \sim 4, O_2 : 2.5 \sim 3 \text{ psi}$)을 알수 있었다. 환원 분위기에서 성장되어 검은 갈색을 띠는 결정을 600°C open 로에서 12 시간 heating 한 결과 무색 투명하게 되었다. 이로부터 환원 분위기에서 성장된 결정이 검은 갈색을 띠는 이유는 산소 결핍이 그 원인으로 사료된다.

Table 1. Data on Sapphire Growth.

No.	Pressure (psi)		feeding (g/m)	lowering (mm/h)	rotation (rpm)	seed	colour	diameter (mm)	length (cm)	morphology	remark
	H ₂	O ₂									
1	2.3-3.1	2.5-2.9	0.2-0.25	0-7.0	0	x	yellow	13.4	4.5	facet	yellow colour was not removed by heating in open furnace
2	3	2.4-2.7	0.1	1.45	0	x	yellow	7.5	5.5	facet	
3	3.1-3.5	2.3-2.6	1.5-2.0	26.4-70.2	0	x	light brown	9	5	circle	dark-brown colour was removed by heating in an open furnace up to 600 °C
4	3-4	2-2.85	1.5-1.8	14.5-26.4	0	x	dark brown	15.10	7.5	facet	
5	4	2.75	0-0.2	20	4	o	light brown	14	7	circle	
6	3-3.4	2.3-2.5	0.32	12	4	o	dark	16	7.5	circle	this atmosphere is good for sapphire growth
7	3-4	2.5-3	0.4	12	4	o	white	17	8	circle	
8	3-4	2.5-3	0.2-0.5	15	4	o	white	14	8	circle	

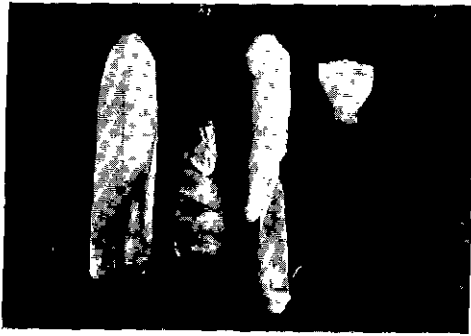


Fig.8. Verneuil-grown sapphire crystal.

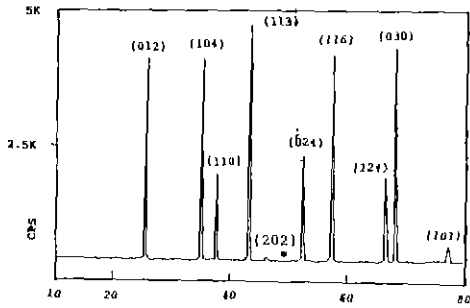


Fig.9. XRD diffraction pattern of verneuil-grown sapphire crystal.

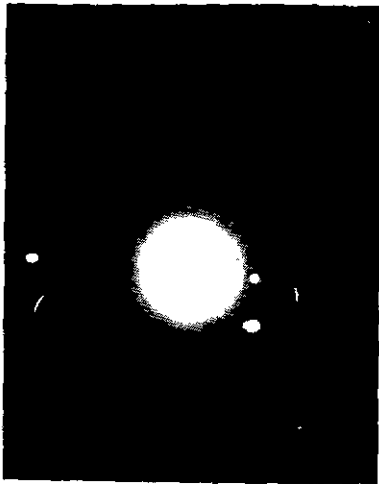


Fig.10. Laue photograph and analysis of sapphire crystal grown by seed method.

GROWTH AXIS

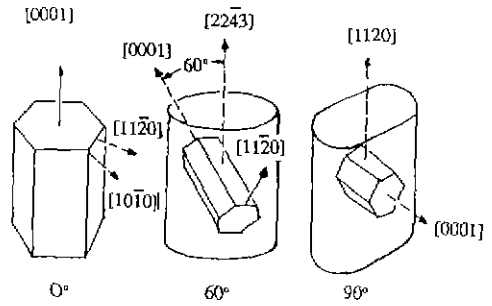


Fig.11. Schematic cross sections of verneuil-grown corundum of the 0, 60, 90 degree orientations.

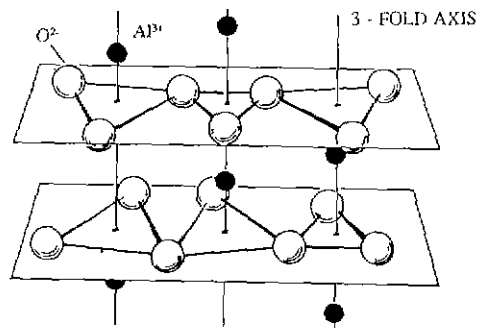
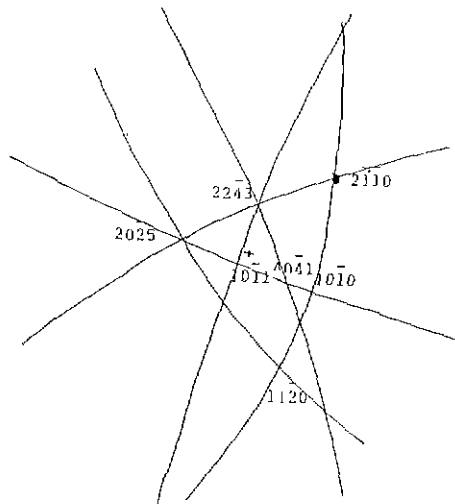


Fig.12. The structure of corundum (ruby and sapphire).



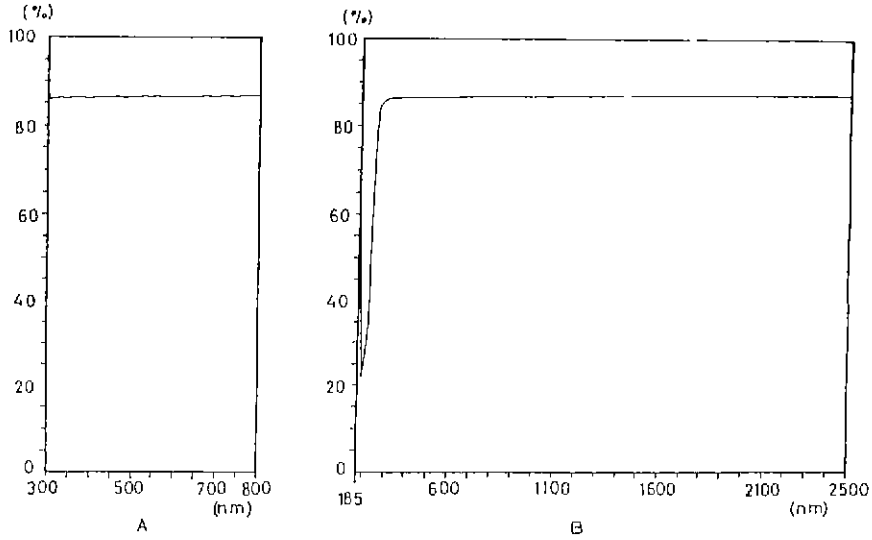


Fig. 13. 시제 유리용으로 polishing 한 sapphire 의 transmittance.
A) 300-800 nm range B) 180-2500 nm range.

3. 2 결정분석

표 1 의 8 번에 해당하는결정을 XRD 로 분석했다. Philips 사의 Norelco X-ray diffractometer 를 사용하였다. 측정 조건은 $CuK\alpha$, Ni filter, 30 kV, 20 mA 였다. 그결과 성장된 결정이 corundum structure 임을 알 수 있었다(그림 9). ⁽⁴⁾같은 결정을 성장방향에 수직으로 잘라 Laue back reflection pattern 을 얻은 결과 결정이 [0001]방향에서 거의 60°기울어진 방향으로 성장했음을 알 수 있었다(그림 10). [0001]과 [2243]방향 사이의 각도는 61.2°, [0001]과 [1011] 방향사이의 각도는 57.6°이다. 그림 11에서는 결정성장 방향에 따른 성장된 결정의 shape 을 보여주고 있다⁽²⁾. 결정성장 방향에 따라 성장되는 결정의 형태가 달라지는 것은 결정 성장속도, 회전수, 단열정도, 불꽃의 화학적 조성등의 성장 조건과 sapphire 결정의 열화학적 이방성 때문이다. 그림 12는 corundum 구조를 나타내고 있다. 결정의 품질을 알아보기위해 transmittance 를 조사한 결과 양질임을 알았다.

4. 결 론

1. 본 연구에 사용한 Verneuil 장치에서 sapphire 육성의 최적조건은 H_2 압력이 3~4 psi, O_2 압력이 2.5~3 psi, 원료분말 공급속도가 0.2~0.5 g/min, 하강속도가 10~20 mm/hr 이었다.

2. 결정성장 방향이 c축에 60°기울어진 경우에 등근 boule 형태의 sapphire 를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구의 수행은 과학기술처 "기업주도 특정 연구 과제(1987)"의 재정적 지원에 의해서 행했다. 과학기술처에 감사함을 표하는 바이다.

REFERENCE

1. S. K. Popov, "The Growth and Uses of Gem Grade Corundum Crystals", in 'Growth of Crystals vol. 2, P.103~152. ed. by A. V. Shubnikov and N. N. Sheftal, Consultants Bureau, (1963) New York.
2. Kurt Nassau, "Gems Made by Man", P.61~74, Chilton Book Company Randor, (1980), Pennsylvania.
3. E. Dorre, "Alumina", P. 9~20, Springer - Verlag, (1984), New York.
4. L. H. Yaverbaum, "Synthetic Gems Production Technique", P.1~12, Naves Data Corp. (1980), New Jersey.
5. D. Elwell, "Man Made Gemstones", P.32~55,

- Ellis Holland Ltd. (1979), New York.
6. E. B. Zeligman, "Some Physicochemical Growth Conditions for Single Crystals in Verneuil's Method", in: *Growth of Crystals*, vol. 9, P.179~183, ed. by N. N. Sheftal and E. I. Givargizov, Consultants Bureau, (1975), New York.
 7. C. Barta, "Corundum Monocrystals of Large Area", *ibid.*
 8. A. V. L. Verneuil, U. S. Pat. 1,004,505; September 26, (1911).
 9. Robert. C. Cinares, "Properties and Growth of Flux Ruby", *J. Phys. Chem Solids*, 26 P.871~820(1965).
 10. D. F. Nelson, "Laser Action in a Flux-Grown Ruby", *J. Appl. Phys.* 35[3] 522-529(1964).