

EFG 법에 의한 Sapphire Ribbon 단결정 성장

박신서·류두형·정재우·최종건·오근호·손선기*·변영재*·전형탁*

한양대학교 무기재료공학과

*남성세라믹 기술연구소

(1990년 1월 16일 접수)

Sapphire Ribbon Single Crystal Growth by EFG Method

S.S. Park, D.H. Ryu, J.W. Jung, J.K. Choi, K.K. Orr, S.K. Sohn*, Y.J. Byeon* and H.T. Chun*

Dep of Inorg. Mat. Engi. Hanyang Univ.

*Technical Research Institute, Namsung Ceramic Co., LTD

(Received January 16, 1990)

요 약

Sapphire Ribbon 단결정 성장을 위한 형상결정 성장장치를 제작하였다

고급시계유리 및 SOS 기관재료용 Sapphire Ribbon 단결정을 EFG(Edge-defined Film-fed Growth)법으로 성장시켰다. 성장된 Sapphire Ribbon 단결정은 폭 40mm 두께 1.8mm, 길이 96mm 크기였다. 결정내의 Growth Striation과 Surface Roughness를 성장속도의 변화에 따라 비교, 분석하였으며, Sapphire Ribbon 단결정을 가시영역에서 Transmittance를 측정하여 고급시계유리용에 적합함을 확인하였다.

ABSTRACT

Shaped crystal growth apparatus were made for sapphire ribbon single crystal growth. Sapphire ribbon single crystals are grown by EFG(Edge-defined Film-fed Growth) method for use as watch-glass and SOS(Silicon-On-Sapphire) devices. Sapphire ribbon crystals were grown to be 40mm wide, 1.8mm thick, 96mm long. The relationships between growth striation and surface roughness, with various growth rates, were investigated and compared. It was found that sapphire ribbon crystal is suitable for watch-glass by measuring the transmittance in the visible light region.

1. 서 론

Sapphire 단결정은 용도에 따라서 요구되는 각종 소재 형태로 가공하는데 막대한 가공비가 소요되기 때문에 경제성이 떨어지는 문제가 있다. 이러한 process 면에서의 단점을 극복하고자 1930년대에 Stepanov는 독특한

Shaper를 사용해서 용액의 표면장력을 이용한 형상결정 성장 process(Stepanov)¹⁾를 발표하였으며, 1970년대에 Labelle은 Stepanov법을 개량, 실용화한 EFG(Edge-defined Film-fed Growth)법²⁾을 발표하여 각종 형상의 sapphire 단결정을 성장, 응용시켰다^{3,4)}

본 연구에서는 sapphire 단결정의 가공공정에 소요되

는 비용을 절감하여 고급 시계유리 및 SOS devices 용 sapphire 의 생산성의 경제성을 높이고자 EFG 법의 기본 원리를 바탕으로 형상결정 성장장치를 설계, 제작하여 EFG 법으로 sapphire ribbon 단결정을 성장시켰으며 분말 X-ray 회절분석, Laue Back Reflection Pattern 분석, Growth Striation 및 Surface Roughness 측정, 가시 영역에서의 Transmittance 측정 등의 특징조사를 하여 양질의 sapphire ribbon 단결정의 성장조건을 확립하였다.

2. 실험방법

2.1. 결정성장장치

Fig.1은 본 연구에서 사용한 결정성장장치와 주변장치의 모식도이다. pulling system은 고정밀 수직이동을 위해 micro-stepping motor 가 장착돼 있으며, vacuum chamber 는 10⁻⁴Torr 이상의 진공과 Ar-gas 분위기를 유지할 수 있는 induction furnace로 내부에는 heating elements인 graphite susceptor 와 molybdenum crucible, die(Shaper) 그리고 work coil 등으로 구성되고, chamber 밑부분에는 heating elements를 지지하기 위한 supporting system이 있다. 주변장치는 system controller와 power supply인 generator로 10kHz 50kW 용량의 SCR Type-R.F. generator 이다. Fig.2는 본 연

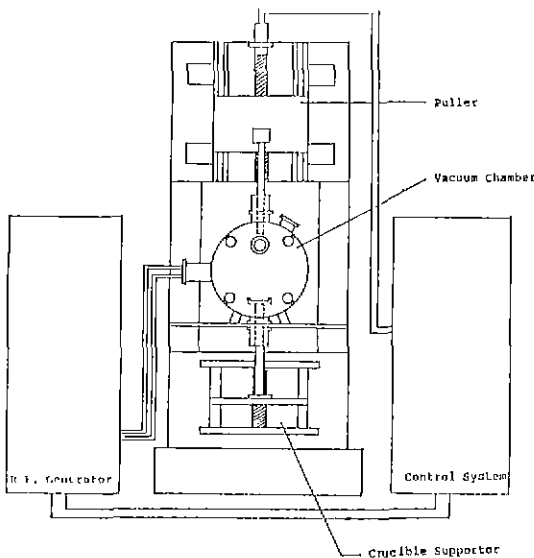
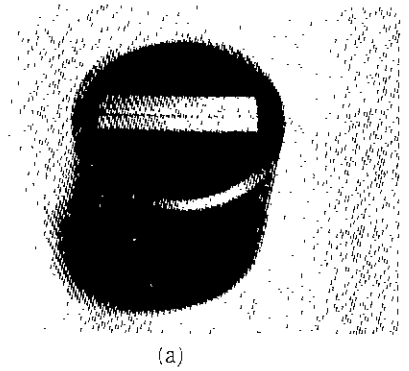
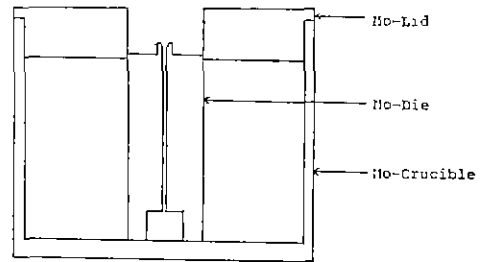


Fig.1. A schematic diagram of EFG system.



(a)



(b)

Fig.2. (a) A photograph of Mo-crucible & die. (b) A schematic diagram of Mo-crucible & die.

구에서 사용한 Mo-die 가 설치된 Mo-crucible 의 실제 모습과 모식도이며, graphite susceptor의 실제 모습을 Fig.3에 나타내었다.

2.2. 원료준비 및 종자결정 (Seed Crystal)

출발원료는 고순도(99.99%)의 α -Al₂O₃ 분말을 사용하였으며, 또한 결정성장시 36mm 크기의 Die 에 대한 용액의 위치를 높여 용액의 모세관 작용을 원활히 해주기 위해서 1-5mm 크기의 고순도(99.99%) 전용 Alumina 를 충전하였다.

Sapphire ribbon 단결정을 성장시키기 위한 종자(seed)결정은 Verneuil법으로 성장시킨 sapphire boule 을 C-axis에 90°방향인 [1120]방향으로 두께 5mm, 두께 2mm, 길이 50mm 크기로 절단하여 사용하였으며, 이때 seed 로 인한 sapphire ribbon 단결정의 defects 생성 및 전파를 방지하고자⁹⁾ 양질의 sapphire boule 을 정밀가공하여 seed 를 만들었다.

2.3. 결정성장과정 및 성장된 Sapphire Ribbon 단결정

Table 1은 결정성장과정을 순서별로 보여주고 있다. 먼저, Mo-crucible 내에 α -Al₂O₃ 분말과 전용 Alumina 원료를 충전하고 R.F. generator 에 의한 유도가열방식으

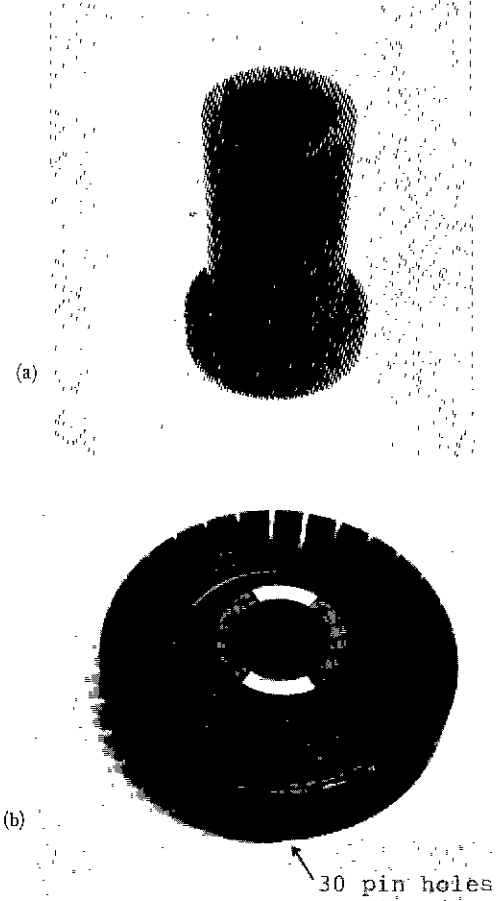
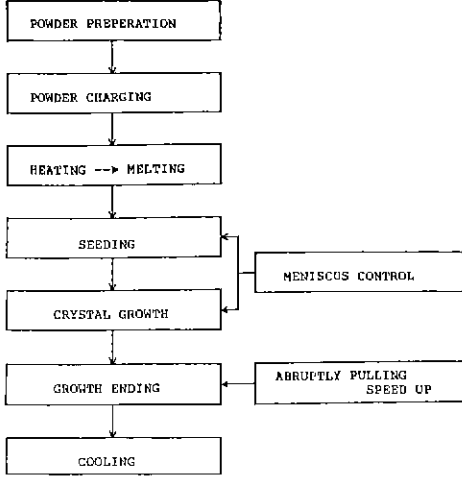


Fig. 3. A photograph of graphite susceptors.
(a) main body and supportor, (b) supportor.

Table 1. Process of Crystal Grown by EFG Method



로 graphite susceptors 및 도가니를 발열시켜 용융시켰다. 승온속도는 5°C/min 이 적당하였으며, 승온속도가 빠를수록 발열체의 발열이 불균일하였다. 용융된 용액이 Mo-die 의 모세관을 통해서 die top 까지 상승함을 시창을 통해서 확인한 후 적정 power 에서 20분간 유지시켰으며, die top 의 용액이 안정된 양상임을 확인한 후 고정밀 puller 에 고정되어있는 종자결정(seed)을 5mm/min 의 속도로 하강시켜 die top 에 접촉시켰다. Seeding 과정에서 die top 의 표면온도를 2050°C 이상으로 유지해야만 seed 및 die 의 파괴를 방지할 수 있으며, 상승한 용액과 seed 가 용융된 용액이 접촉할 수 있기 때문에 정밀한 power 조절 및 온도조절이 요구되었다. Seeding 과정이 완전히 이루어진 후 성장되는 결정의 Necking 과정을 거쳐서 일정한 성장속도하에서 power 를 서서히 줄여줌으로써 결정의 Broadening 과정을 하였다. 약 10시간의 Broadening 과정을 거쳐 결정이 die top 전 표면에서 성장하게 된 후 성장속도를 변화시키거나 Body Growth 를 하였다. 18.0 mm/hour 이상의 성장속도에서는 Fig.4(a)의 결정(B)의 끝부분과 같이 ribbon 의 폭이 줄어들었으며 재 Broadening 이 없었다. 원하는 크기의 결정이 성장된 후

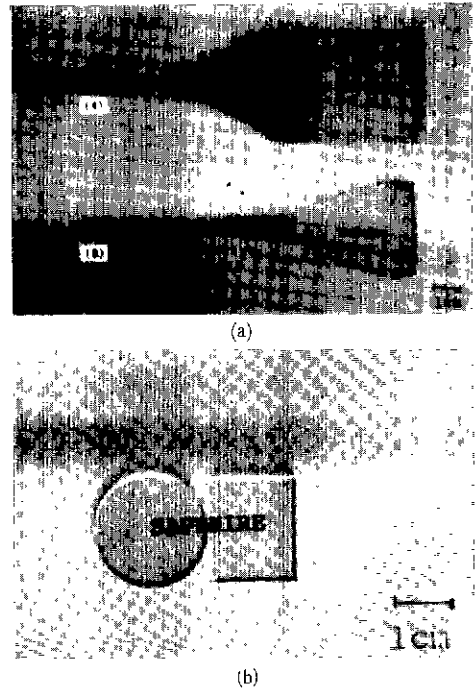


Fig. 4. (a) EFG-grown sapphire ribbon crystals, (b) Sapphire for watch-glass.

성장속도를 빠르게 하여 결정과 용액을 분리시켰다. 결정 성장종료 후 냉각은 성장된 결정의 두께가 1.80mm 내의 이기 때문에 빠른 냉각은 thermal shock에 의한 crack을 발생하게 하므로 세심한 생각이 요구되었다. 냉각은 결정 성장시의 power에서 30분간 유지한 후 1800°C까지 100°C/hour, 1200°C까지는 150°C/hour, 그 이하의 온도에서는 200~300°C/min의 냉각속도로 냉각하는 것이 가장 적당하였다

Fig.4는 본 연구를 통해서 성장시킨 결정중에서 양질의 대형 sapphire ribbon 단결정과 고급시계유리용으로 cutting, polishing 한 표준제품을 보여주고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-ray 회절분석

Fig.5는 3.6mm/hour의 성장속도로 성장시킨 결정에 대하여 분말 X-ray 회절분석 결과이다. 분석결과 성장된 결정이 Corundum임을 확인할 수 있었다.

3.2. Laue Back Reflection Pattern

본 연구에서는 Verneuil 법으로 성장시킨 sapphire boule을 C-axis에 90°방향으로 절단한 seed crystal을 사용하였으며, 성장된 sapphire ribbon 단결정을 성장방향에 수직하게 절단한 면과 결정의 surface에 X-ray를 조사하여 얻은 Laue Back Reflection Pattern을 Fig.6에 나타내었다. 결정의 성장방향을 분석한 결과 Fig.6에

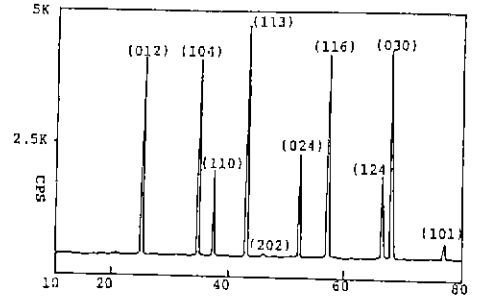


Fig.5. X-ray diffraction pattern.

나타낸 마와 같이 $[11\bar{2}0]$ 방향이었으며, 결정의 surface는 (0001)면임을 알았다. 이와 같이 분석한 결과로 seed crystal과 EFG 법으로 성장시킨 sapphire ribbon 단결정의 성장방위가 일치함을 확인할 수 있었다.

3.3. Growth Striation

성장된 sapphire 결정이 나타난 growth striation은 성장속도의 변화, 온도변동에 기인한다고 알려져 있다⁶⁻⁷⁾.

동일 die에서 (0001)면으로 성장된 sapphire ribbon 단결정을 표면연마과정 없이 광학현미경으로 반사광하에서 growth striation을 관찰하였으며, 그 결과를 Fig.7에 나타내었다. 결정면에 나타난 성장방향에 수직한 striation은 단일 결정면에서 두가지의 주기형태를 나타낸 양상과 0.15mm(성장시간 150sec)인 작은 주기로 구분되었다. 또한, 결정의 Broadening 과정에서의 불규칙적인 striati-

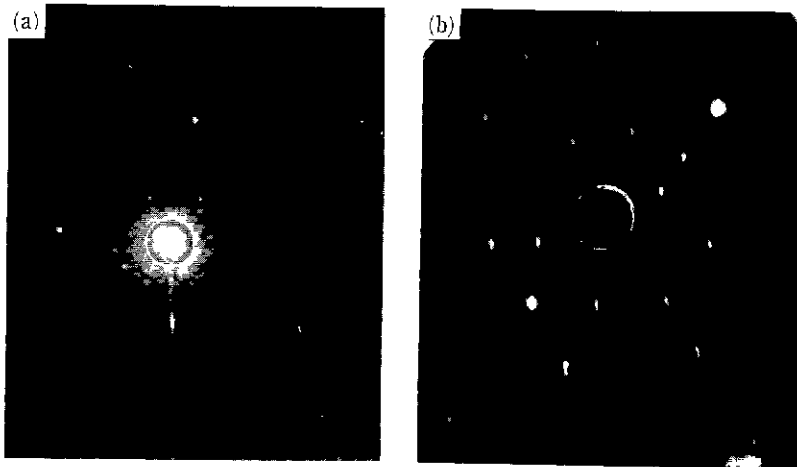


Fig.6. Laue back reflection patterns and analysis of sapphire ribbon.

(a) growth direction, $[11\bar{2}0]$, (b) surface direction: $[0001]$

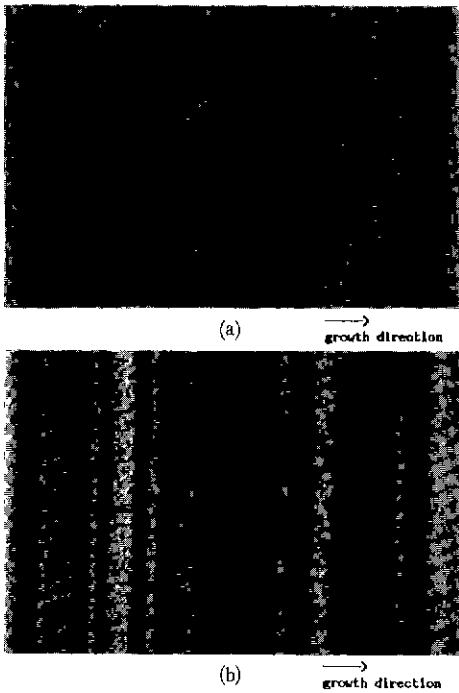


Fig. 7. A optical micrograph of striations. (a) growth rate : 3.6mm/hour, $\times 50$, (b) growth rate : 18.0mm/hour, $\times 50$.

on 발생과 Body Growth 과정의 인상속도는 일정하였으며, 단지 Broadening 시에 요구되는 온도하강으로 인한 온도변동 때문에 고/액 계면의 위치 및 형태의 변화에 기인한 것으로 예측된다. 그리고 결정성장속도에 따른 striation 발생양상은 성장속도가 빠를수록 단일 striation의 크기가 커지며 결정면에 확연한 형태로 나타났다.

수직적으로 나타나는 striation은 결정학적 특성 (parting plane, hexagonal prism & rhombohedral faces)⁷⁾과 성장과정에서의 misorientation에 기인될 수 있으나 성장된 결정의 방위는 결정학적 특성면과 관련이 없었으며, 직선적으로 많은 striation이 관찰된 것으로 보아 위의 원인에 의한 striation 발생이 없는 것으로 사려된다.

성장방향에 수직한 striation과 더불어 수평적인 striation이 관찰되었는데 결정의 전면에 걸쳐서 직선적으로 나타난 것과 동일 die에서 성장시킨 두 결정을 비교했을 때 거의 동일한 위치에서 같은 striation이 발생하였다. EFG process에서는 결정의 형상이 die top edge에 의해 결정됨으로 일반적인 melt-growth법과는 달리 결정의 표면이 die top의 가공정밀도에 영향을 받는다⁸⁾. 그리

므로 위에서 관찰된 striation은 die top의 온도변동 및 성장속도의 변동으로 인한 고/액 계면의 변화에 기인된 것이 아니라, 또한 dislocation 전파에 의한 striation과는 그 양상이 상이한 것으로 보아 die top의 가공면이 정밀하지 않았기 때문에 나타난 것으로 사려된다.

3.4. Surface Roughness

Fig. 8은 단일 die에서 3.6mm/hour의 성장속도로 성장된 결정영역과 18mm/hour의 성장속도로 성장된 결정면의 Surface Roughness Pattern을 나타낸 것이다.

결정면의 roughness 형태는 growth striation 발생과 밀접한 관련이 있으며, die top의 가공 정밀도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다^{8,9)}. Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 성장속도가 빠를수록 surface roughness는 growth striation 발생과 마찬가지로 커짐을 알 수 있다 즉, 성장되는 결정의 형태 및 surface roughness를 좌우하는 die top의 가공 정밀도의 영향을 배제하기 위해서 단일 die에서 각기 다른 성장속도로 성장시켰을 때 surface roughness의 크기는 성장속도가 증가함에 따라 커졌다. Table 2는 Fig. 8에 나타낸 surface roughness pattern을 수식적으로 분석한 결과이다.

3.5. 가시영역에서의 Transmittance

Fig. 9와 Fig. 10은 각각 성장된 sapphire ribbon 단결정과 결정을 시계유리용으로 cutting, polishing 한 sapphire의 가시영역에서의 Transmittance 결과이며, 각각 약 57%, 85%의 결과를 얻었다. Fig 9에서 450nm와 850nm 부근에 있는 absorption peak가 Fig. 10에서는 사라졌는데, 이는 성장된 결정표면에 graphite 취발에 의한 carbon

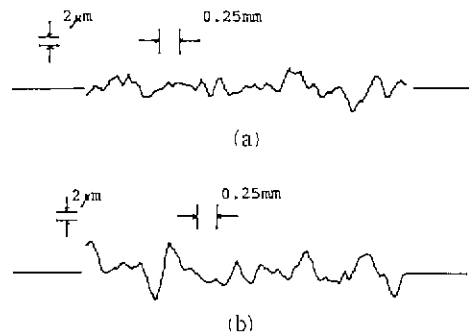


Fig. 8. Surface roughness patterns of sapphire ribbon crystals. (a) growth rate : 3.6mm/hour, (b) growth rate : 18.0mm/hour.

Table 2. Measured Values of Surface Roughness with Various Growth Rates.

Parameter	Measured Value	
	3.6mm/hour	18.0mm/hour
R_{t1}	$6.8\mu\text{m}$	$12.6\mu\text{m}$
R_{t2}	$5.4\mu\text{m}$	$15.3\mu\text{m}$
R_{t3}	$5.7\mu\text{m}$	$6.9\mu\text{m}$
R_{t4}	$7.7\mu\text{m}$	$8.8\mu\text{m}$
R_{t5}	$9.7\mu\text{m}$	$11.5\mu\text{m}$
R_v	$9.7\mu\text{m}$	$15.3\mu\text{m}$
R_{tm}	$7.1\mu\text{m}$	$11.0\mu\text{m}$
R_v	$6.1\mu\text{m}$	$7.4\mu\text{m}$
R_p	$5.3\mu\text{m}$	$8.1\mu\text{m}$
R_{pm}	$3.5\mu\text{m}$	$6.0\mu\text{m}$

R_{ti} maximum peak to valley height (i : sample, 1~5)
 R_v largest R_{ti} value
 R_{tm} : mean of all the R_{ti} values
 R_v maximum depth of the profile below the mean line
 R_p maximum depth of the profile above the mean line
 R_{pm} mean of R_p values

성분이나 다른 impurities, 혹은 미세한 기공이 Polishing 과정에서 제거되었기 때문이라 사려된다.

4. 결 론

EFG 법에 의한 sapphire ribbon 단결정 성장에 관한 본

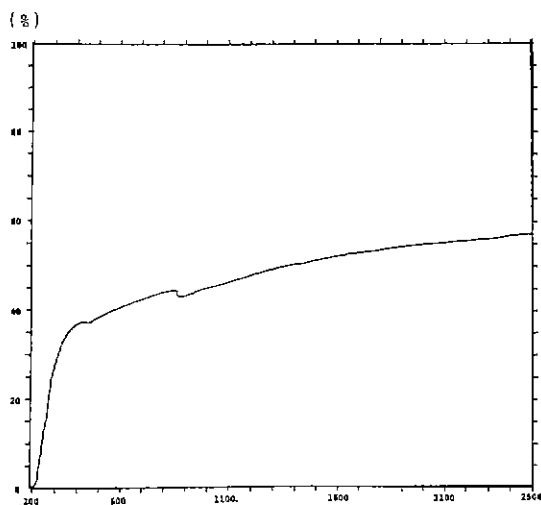


Fig. 9. A transmittance of sapphire ribbon crystal (200~2500nm range).

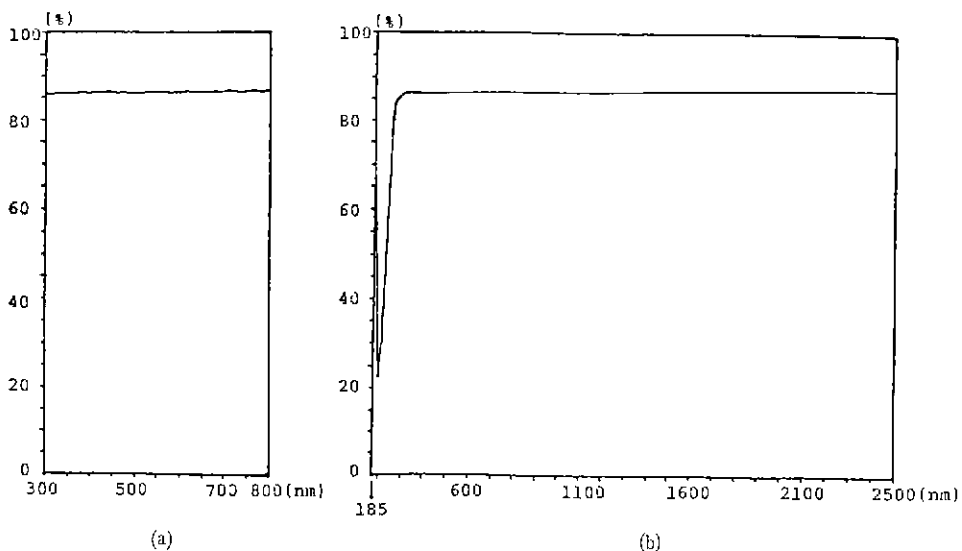


Fig. 10. A transmittance of sapphire for watch-glass.
 (a) 300~800nm range, (b) 185~2500nm range.

연구의 결과는 다음과 같다.

1) Sapphire ribbon 단결정의 성장조건은 성장속도 3.6~18.0mm/hour, Heating Rate 5°C/min, Cooling Rate 100~300°C/hour, Generator Power 28~30kW 였다.

2) 성장된 sapphire ribbon 단결정의 성장방향은 $[11\bar{2}0]$ 이며, 결정면은 (0001)면이었다. Sapphire ribbon 단결정에 발생하는 growth striation은 결정성장속도의 변화, 온도변동, die top의 가공 정밀도에 영향을 받으며 성장속도가 빠를수록, die top의 가공도가 멀어질수록 커짐을 알았다.

3) 본 연구를 통해서 가시영역에서의 Transmittance가 85%인 폭 40mm, 두께 1.8mm, 길이 96mm 크기의 고급 시계유리용 및 SOS 기판재료에 적합한 양질의 sapphire ribbon 단결정을 성장시켰다.

REFERENCES

1. A.V. Strpanov, Zh. Tech. Fiz. 29, 382 (1958)
2. H.E. LaBelle, Jr., "Method of Growing Crystalline Materials," U.S. Patent, July 6, 1971. No.3, 591, 348.
3. H.E. LaBelle, Jr., "EFG, The Invention and Application to Sapphire Growth," *J. of Crystal Growth*, **50** 8-17, (1980)
4. Mlavsky, A.I. and Pandiscio, N.A., "Method of Growing Crystalline Bodies from the Melt," U. S. Patent, Feb. 25, No. 1,868, 228, (1975).
5. Kazumi Wada, Keigo Hoshikawa, "Dislocations in Sapphire Ribbon Crystals Grown by the Edge-Defined Film-Fed Growth Technique," *J. of Crystal Growth*, **44** 502-504, (1978).
6. C.H.L. Goodman, "Crystal Growth, Theory and Techniques," Plenum Press, N.Y., London 119-121, (1980).
7. Brian Mason, L.G. Berry, "Elements of Mineralogy," W.H Freeman and Company, S.F., London 288-291, (1968).
8. T Surek, B. Chalmers and A.I. Mlavsky "The Edge-Defined Film-Fed Growth of Controlled Shape Crystals," *J. of Crystal Growth* **42**, 453-465, (1977).
9. R.E. Novak, R. Metzl, A. Dreeben, S. Berkman, and D.L. Patterson, "The Production of EFG Sapphire Ribbon For Heteroepitaxial Silicon Substrates," *J. of Crystal Growth* **50** 143-150, (1980).