

## Verneuil법에 의한 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 Sapphire 단결정 성장

조 현 · 오근호 · 최종건 · 박한수\*

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

\*홍익공업전문대학

(1992년 8월 14일 접수)

### SiO<sub>2</sub> Doped Sapphire Single Crystal Growth by Verneuil Method

H. Cho, K. K. Orr, J. K. Choi and H. S. Park\*

Dept of Inorg. Mat's eng. Hanyang University

\*Hongik Technical College

(Received August 14, 1992)

#### 요 약

Alumina(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 SiO<sub>2</sub>를 미량 첨가한 SiO<sub>2</sub> doped Sapphire 단결정을 verneuil법으로 성장시켰다. SiO<sub>2</sub>의 첨가량을 0.01 wt%-1 wt%까지 변화시키면서 단결정 성장을 시도하여 첨가량이 0.01~0.04 wt%일 때 단결정을 성장시킬 수 있었다. 원료 분말로는 99.99%의 순도를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말에 Extra pure급 SiO<sub>2</sub> 분말을 일정량 첨가한 후 24시간동안 습식으로 milling하여 건조시키고 이를 다시 900~1100°C에서 2~4시간 동안 하소한 것을 사용하였다. 성장시킨 단결정은 황갈색을 띠고 있었으며 어느 정도 투명하였다. 단결정 성장시 산소, 수소 gas의 압력은 5 psi, 유속범위는 산소 5.0~7.5, 수소 13~25 l/min였으며 평균 성장 속도는 7.0~11 mm/hr였다. SiO<sub>2</sub>의 첨가로 인해 결정에 황갈색의 color를 유발하고 sapphire의 경도를 증진시켜 기계적 특성이 향상됨을 관찰하였다.

#### ABSTRACT

SiO<sub>2</sub> doped sapphire single crystals were grown by Verneuil method using feed material which prepared by adding SiO<sub>2</sub> in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Crystal growing were attempted with varying doping amount of SiO<sub>2</sub> from 0.01 to 1.0 wt% and when the doping amount of SiO<sub>2</sub> were 0.01~0.04 wt%, single crystals could be attained. Starting materials for feed powder were 99.99% purity alumina and extra pure SiO<sub>2</sub> powder. Mixing these two materials by wet milling for 24 hours and drying the mixture and then was calcined at 900~1100°C for 2~4 hours. The grown crystals had yellowish color and were somewhat transparent. During growing process the flow range of oxygen was 5~7.5 l/min and of hydrogen was 13~25 l/min, the average growth rate was 7.0~11 mm/hr. The pressure of gases were fixed at 5psi. The color of crystal was appeared and mechanical property of sapphire was developed by doping of SiO<sub>2</sub>.

#### 1. 서 론

Verneuil법은 1902년 프랑스의 화학자 Verneuil경에 의해 개발되고 체계화된 단결정 성장법으로서 초기에는 인조 보석용 Ruby를 제조하는데 응용되었다<sup>1,2)</sup>. Verneuil법은 산-수소 화염을 열원으로 이용하여 2000°C 이상의 고온을 비교적 쉽게 얻을 수 있으므로 고융점을 갖는 각종 산화물 단결정 성장에 유용하고, Czochralski, Bridgman법과는 달리 도가니를 사용하지 않고도 용액을 유지할 수 있으므로 도가니 재료와 성장 물질간의 반응에

다른 오염과 도가니 선택 문제를 극복할 수 있다. 또한 생산 단가가 다른 성장법에 비해 저렴하고 대량 생산에 적합하다. 이런 특징을 갖는 Verneuil법은 오늘날까지도 기술 개발 및 연구가 진행되고 있으며 Sapphire, Rutile, Spinel, Mullite, Ferrite, Strontium titanate, Barium titanate 단결정 성장 등에 응용되고 있다.

Sapphire는 corundum 구조를 갖는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 단결정으로서 Verneuil, Czochralski, EFG, Bridgman, Flux, Hydrothermal법 등 여러가지 성장법으로 성장이 가능한 것으로 알려져 있다<sup>3,4)</sup>. 이러한 sapphire 단결정은 전기적,

기계적, 광학적 성질이 우수하기 때문에 집적 회로의 기관, EPROM(eraseable Programmable Read Only Memory) 회로의 Ultraviolet window, Hetroepitaxial Silicon의 기관, Laser, 인조보석, 코온용 또는 화학용 window, 기계 및 공구 재료 등 많은 분야에 응용되고 있으며 Cr, Ni, Co, Fe, Ti 등 다양한 원소를 첨가하여 단결정 성장이 가능하므로 다양한 색상 및 물성을 나타내기도 한다.

본 연구에서는 alumina에 Cr, Ni, Co, Fe, Ti 등 일반적으로 잘 알려진 첨가물이 아닌 SiO<sub>2</sub>를 미량 첨가한 sapphire 단결정을 Verneuil법으로 성장시키고, 육성한 단결정을 분석하는 동시에 SiO<sub>2</sub>의 첨가에 따른 효과를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험과정

### 2.1. 원료 분말

Verneuil법에서는 원료 분말의 순도 및 입도, 건조 상태가 중요한 인자로 작용하게 된다. 본 연구에서는 99.99%의 순도를 갖는 alumina 분말과 Extra Pure급 SiO<sub>2</sub> 분말을 출발 원료로 사용하였다. 출발 원료를 습식으로 24시간 동안 milling하여 혼합하고, 혼합물을 비이커에 담아 hot plate위에서 magnetic stirring하면서 어느 정도 건조시킨 후 건조 오븐에서 재건조시켰다. 건조시킨 분말을 분쇄한 후 성장 과정에서 reservoir 내부 판벽에 달라붙어 scale을 형성하거나, 하부에 부착된 screen의 막힘 현상들을 제어하기 위해 900~1100°C에서 2~4시간 동안 하소한 후 이를 미분쇄하고 재건조시킨 것을 원료 분말로 사용하여 결정 성장 실험을 하였다. 이때 SiO<sub>2</sub>의 첨가량은 0.01~1.0 wt%로 변화시키면서 원료 분말을 준비하였다.

### 2.2. 결정 성장

Alumina 분말에 SiO<sub>2</sub>를 각각 0.01~1.0 wt%까지 첨가한 원료 분말을 준비하여 단결정 성장을 시도하였다. 본 연구에서는 C축에 60° 방향을 갖는 sapphire 단결정을 seed로 사용하여 종자 결정법으로 단결정을 육성하였다. Seed를 지지봉의 끝에 부착하여 결정 지지봉에 고정시킨 후 산소 유속 5.0 l/min, 수소 유속 12~15 l/min일 때 seed 끝부분을 녹여 얇은 melt film을 형성한다. Melt film을 형성한 후 하강을 멈춘 상태에서 낮은 tapping 속도를 유지하여 원료 분말을 낙하시키면서 산소, 수소 gas의 유속을 미량씩 증가시키면서 molten cap을 형성한다. Molten cap을 4~5 mm 정도 성장시킨

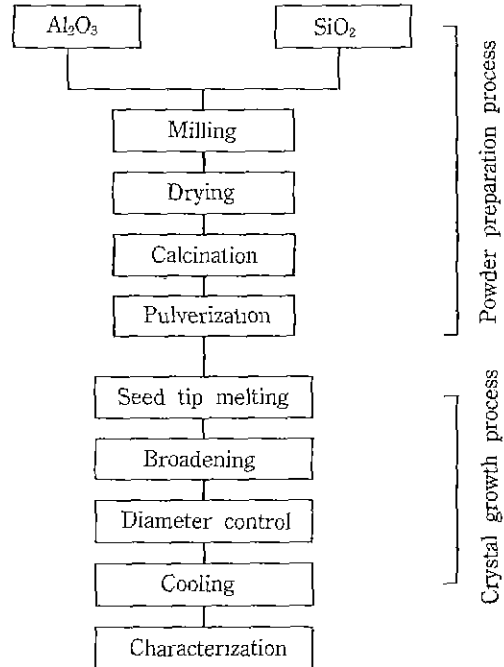


Fig. 1. Block diagram of experiment procedure.

후 tapping과 산소 gas의 유속을 증가시키면서 결정이 성장하는 속도와 균형을 이루며 지지봉을 하강시켜 결정의 직경을 증가시키는 broadening 과정으로 들어가게 된다. 이때 결정의 성장 계면은 용성로의 관찰구 내의 일정한 위치에 항상 머무르도록 하였다. 결정의 직경이 어느 정도 증가하였을 때 tapping 속도, pulling 속도, gas 유속은 그상태로 유지하면서 성장을 계속하였다. 이때 산소와 수소의 압력은 5psi로 고정하였고 수소 : 산소 유속비는 2.5~3.5 : 1의 범위내로 유지하였으며, 성장 계면을 안정시키고 또 불완전한 용융 양상을 개선하기 위해 30분~1시간 성장시킨 후에 5~10분 가량 tapping과 pulling을 멈추고 soaking하였다.

성장이 끝난 후 tapping과 pulling을 중단하고 산소, 수소 gas의 공급을 일시에 차단하여 화염을 소화시키고 결정을 용성로 내에서 로냉하였다. Fig.1은 본 연구의 실험과정의 공정도이다. 육성한 결정을 1600°C에서 24시간 동안 annealing하였고, 광학 현미경, XRD, FT-IR, Etching, Hardness Indentation 등의 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 육성한 단결정

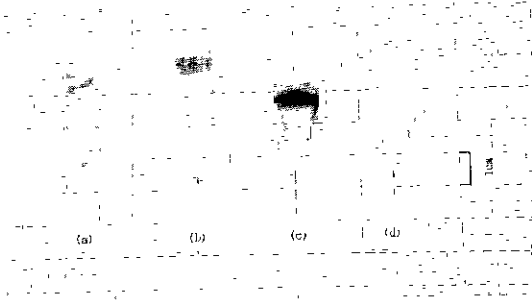


Fig. 2. Grown crystals. (a) SiO<sub>2</sub> 0.01 wt%, (b) SiO<sub>2</sub> 0.02 wt%, (c) SiO<sub>2</sub> 0.03 wt%, (d) SiO<sub>2</sub> 0.04 wt%.



Fig. 3. Etch pit pattern.

SiO<sub>2</sub>의 첨가량을 0.01~1.0 wt%까지 변화시키면서 단결정 성장을 시도하여 첨가량이 0.01~0.04 wt%일 때 단결정을 성장시킬 수 있었다. Fig. 2는 육성한 단결정의 실제 사진이다. 육성한 단결정은 황갈색을 띠고 있었으며 어느 정도 투명하였다. 첨가량이 0.01~0.03 wt%일 때는 첨가량이 증가할수록 색깔이 짙어지는 경향을 나타내었고 0.04 wt%일 때는 약간 옅은 색깔을 띠었다. Seed 끝부분에서 초기 성장부까지는 결정의 다른 부분에 비해 상대적으로 옅은 색깔을 띠지 않았으며 이는 seed 끝

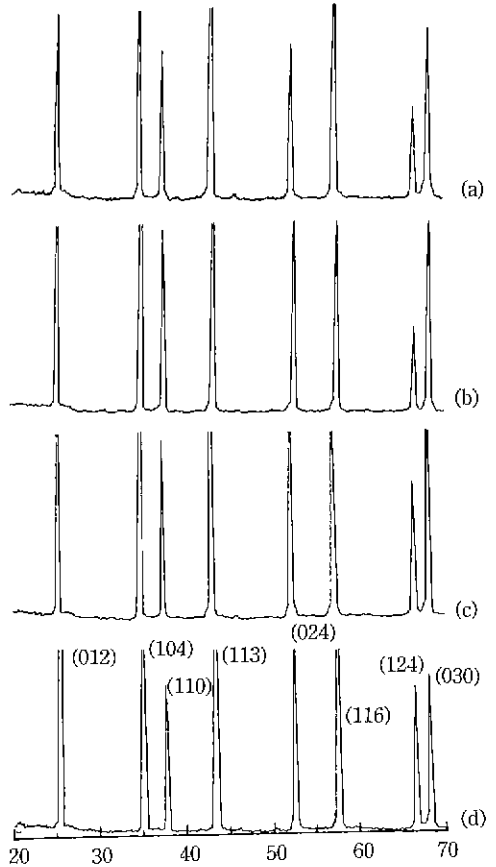


Fig. 4. XRD pattern of grown crystal. (a) SiO<sub>2</sub> 0.01 wt%, (b) SiO<sub>2</sub> 0.02 wt%, (c) SiO<sub>2</sub> 0.03 wt%, (d) SiO<sub>2</sub> 0.04 wt%.

부분의 용융층에서부터 원료 분말의 용융물이 부착되면서 격자 구조가 자리잡혀 가기 때문이라 생각되어진다.

첨가량이 0.05 wt% 이상일 때는 결정 성장과정을 끝내고 화염을 소화하고 냉각을 시작함과 동시에 성장부가 일시에 자발적으로 파괴되는 현상이 일어나 결정을 얻을 수가 없었다. 이는 냉각 초기에 도입되는 열충격을 성장된 결정이 견뎌내지 못하였기 때문이라 생각된다.

결정 성장시 채면의 양상은 성장 방향에서 보았을 때 convex한 양상을 보여 양호한 용융 상태를 알 수 있었다. 산소와 수소 gas의 압력을 5 psi로 고정하였으며 산소유속 6.8~7.2 l/min, 수소 유속 19~23 l/min, 하강 속도 7~8 mm/hr일 때가 최적 성장조건이었다.

### 3.2. Etching

결정내에 존재하는 전위를 관찰하기 위해서 육성된

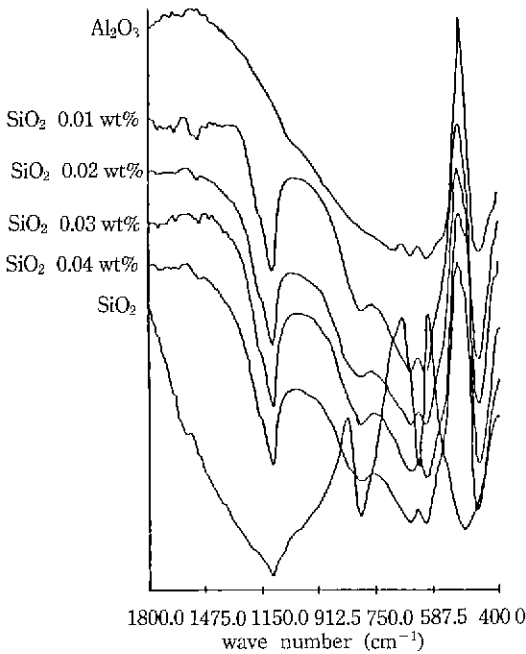


Fig. 5. FT-IR curves of grown crystal.

결정을 chemical etching하였다. 육성한 결정을 성장 방향에 수직하게 절단하여 연마한 후 350°C의 KOH 용액에서 20분간 etching하였다. Etching 후 생겨난 etch pit을 현미경으로 관찰하였을 때 약간 일그러진 사면체 모양임을 알 수 있었다. Fig. 3은 etch pit의 모습이다. 전위 밀도는 약  $3.5 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 이었다.

### 3.3. XRD 분석

육성한 단결정이 어떠한 결정상으로 존재하는가를 알아보기 위해 결정을 SiO<sub>2</sub>의 첨가량 별로 각각 미분쇄하여 XRD 분석을 하였다. 각각의 XRD pattern을 JCPDS card를 이용하여 조사한 결과 모두가 sapphire의 전형적인 결정상인 corundum의 결정상 peak만 존재하고 SiO<sub>2</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>간의 반응으로 인한 중간상 peak는 존재하지 않음을 알 수 있었다. Fig. 4는 SiO<sub>2</sub>의 첨가량별로 성장시킨 결정의 XRD pattern이다.

### 3.4. FT-IR 분석

육성한 단결정의 XRD 분석을 한 결과 결정내에 SiO<sub>2</sub>의 존재여부를 조사할 수가 없었다. 따라서 육성한 단결정을 첨가량 별로 분쇄하여 FT-IR 분석을 하였다. Fig. 5에 첨가량별로 성장시킨 단결정의 FT-IR pattern을 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 첨가량별 성장 결정 전

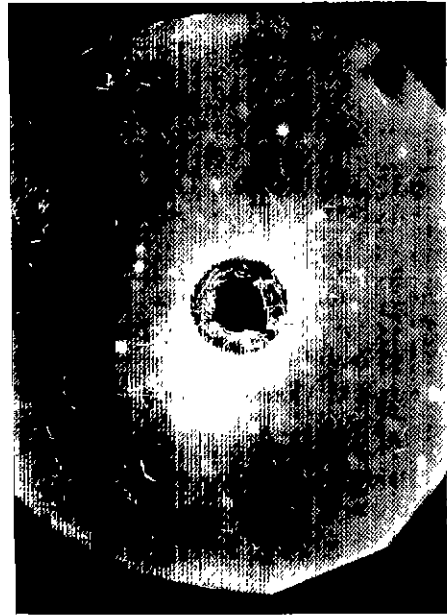


Fig. 6. Laue back reflection pattern of grown crystal.

부에서 wave number 1100 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup>, 600 cm<sup>-1</sup>, 450 cm<sup>-1</sup> 근처에서 흡수 peak가 나타남을 확인하였다. 450 cm<sup>-1</sup>, 600 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 흡수 peak는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(corundum)의 전형적인 흡수 peak임을 알 수 있었다. 그리고, 1100 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타난 흡수 peak는 SiO<sub>2</sub>의 흡수 peak로서 육성한 단결정내에 SiO<sub>2</sub>가 존재함을 확인할 수 있었고 peak intensity의 변화 경향이 첨가량의 변화와 일치하였다. 특히 1100 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 흡수 peak는 Si-O-Si의 신축진동 peak로서 이는 alumina에 첨가한 Si가 Al과 O의 interstitial site에 위치하여 부분적으로 O와 결합을 이루고 있고, O와 결합을 이루지 못한 Si의 unpaired electron이 ligand field theory에 의해 color를 발현하는 것으로 생각된다. Fig. 5는 결정의 FT-IR curve이다.

### 3.5. 성장 방위 분석

SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 육성한 sapphire 단결정의 성장 방위를 알아보기 위해 결정을 성장 방향에 수직으로 절단하고 표면을 연마한 후 Laue back reflection 분석을 하였다. Laue back reflection pattern을 조사한 결과 결정이 c축에 60° 방향인 [2243] 방향으로 성장하였음을 알 수 있었다. Fig. 6은 결정의 Laue back reflection pattern이다.

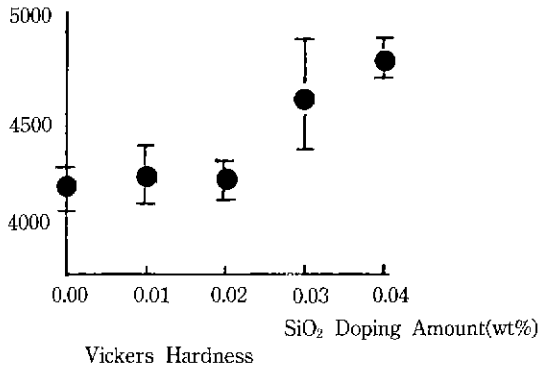


Fig. 7. Result of Vickers hardness indentation.

### 3.6. Hardness Indentation 분석

본 연구에서 육성한 sapphire 단결정의 기계적 특성을 알아보기 위해 SiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 sapphire 단결정의 Vickers 경도를 측정, 비교하였다. Indentation load는 500g, 시간은 30초로 하였다. Fig. 7에 Vickers 경도 분석 결과를 나타내었다. 경도 분석 결과 SiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 경도가 증가하는 경향성을 나타내었고 SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 성장시킨 sapphire가 SiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 white sapphire보다 높은 경도 측정치를 보여 SiO<sub>2</sub>의 첨가가 sapphire의 경도를 증진시킴을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

Alumina에 SiO<sub>2</sub>의 첨가량을 0.01~1.0 wt%까지 변화시키면서 Verneuil법으로 SiO<sub>2</sub> doped sapphire 단결정

성장을 시도하여 첨가량이 0.01~0.04 wt%일 때 단결정을 성장시킬 수 있었다. 육성한 단결정은 황갈색을 띠고 있었으며 어느정도 투명하였다. 결정 성장시 평균 성장 속도는 7~11 mm/hr였으며 최적 성장 조건은 산소, 수소 gas의 압력이 5 psi일 때 산소 유속 6.8~7.2 l/min, 수소 유속 19~23 l/min, 성장 속도 7-8 mm/hr였다. 육성한 단결정을 미분쇄하여 XRD 분석을 해본 결과 corundum 결정상임을 알 수 있었으며 FT-IR 분석 결과 결정내에 SiO<sub>2</sub>가 존재함과 이로 인해 color가 발현됨을 알 수 있었다. 또, SiO<sub>2</sub>를 첨가하여 육성한 sapphire 단결정과 첨가하지 않은 white sapphire를 Vickers 경도 측정후 비교한 결과 SiO<sub>2</sub> 첨가의 영향으로 sapphire의 경도를 증진시켜 기계적 특성을 향상시킴을 알 수 있었다.

## REFERENCES

1. A. Verneuil, *Ann. Chem Phys.* 3, 20 (1904); *Compt. Rend* 135, 79 (1902)
2. K. Nassau, *J. Crystal Growth* 13/14, 12 (1972).
3. Eugene Ryshewitch, David W. Richerson, *Oxide Ceramics*, Academic Press Inc., Orlando, Florida (1985).
4. Kurt Nassau, Julia Nassau, *Crystals* 2, 24, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1980).
5. Kurt Nassau, *The Physics and Chemistry of Color*, John Wiley & Sons Inc., New York (1983).
6. Richard A. Nyquist and Ronald O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, Academic Press. New York and London (1971)
7. C.H.L. Goodman, *Crystal Growth*, 2, 11, Plenum Press, New York and London (1978).
8. J.G. Grabmaier, *J. Crystal Growth*, 5, 105 (1969).
9. R. Falkenberg, *J. Crystal Growth*, 19, 195 (1975)