

EFG법에 의한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ribbon 단결정 성장에 관한 연구

한종원, 최준태, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ribbon shaped single crystal growth by the EFG method

J.W. Han, J.T. Choi and Keun Ho Orr

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 자체 제작한 EFG 장치를 이용하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ribbon 형태의 단결정을 육성하였다. EFG법의 원리를 연구하여 성장 조건을 수립하였고 성장한 단결정의 특성을 분석하였다.

Abstract We made EFG apparatus and grew $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ribbon shaped single crystal. We designed thermal insulation system and analyzed defects of grown single crystals.

1. 서 론

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단결정은 경도가 높기 때문에 소재 가공에 많은 어려움이 있다. 이런 공정상의 문제를 극복하기 위해서 1939년 러시아의 A.V. Stepanov가 shaper를 사용하여 melt column을 형성하고 shaper로 형상을 유도하며 결정을 성장시키는 방법을 제안하였다[1,2]. 그의 방법은 shaper를 사용하여 액상에서의 표면장력을 이용하여 결정의 형상을 형성하는 것과, 성장 계면이 도가니에 접촉하지 않는 특징이 있다. 그후 Labelle가 모세관 작용

을 이용하여 die에 의해서 결정의 형상을 제어할 수 있는 EFG(edge-defined film fed growth)법을 발표하였다[3].

EFG법은 도가니 내에 설치한 die를 통해서 용융된 원료가 모세관 작용으로 die위로 상승하여 die-top에 wetting되면 seed를 dipping하고 die의 형상대로 결정을 성장시키는 방법이다. 도가니를 사용하지만 도가니 내의 용융물의 대류가 결정성장 계면에 영향을 주지 않고 원하는 형상의 단결정을 얻을 수 있기 때문에 경제성이 높은 결정성장 방법이다.

본 연구에서는 고급 시계 유리용 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ribbon 단결정을 성장하기 위해서 성장장치를 자체 설계 제작하여 EFG법에 의해서 단결정을 성장하였고 결정의 특성을 분석하였다.

2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 구조 및 용도

2.1. 구조

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 단결정으로는 corundum 구조를 가지고 있으며 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 산소가 hexagonal closed packing으로 abab...의

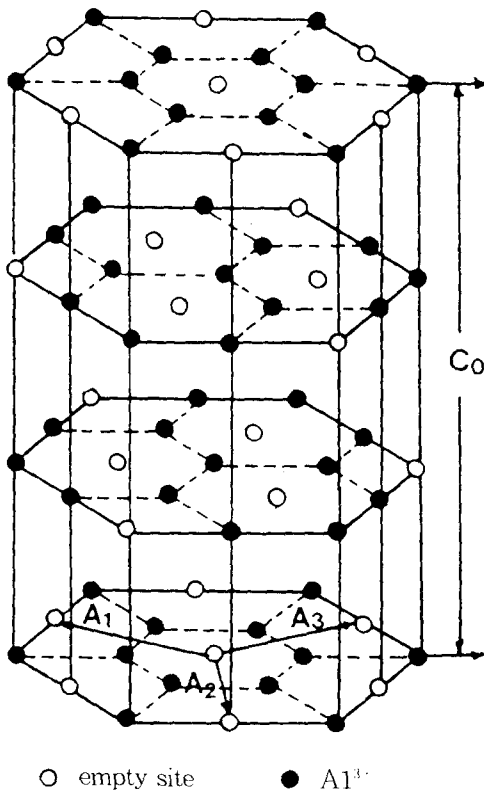


Fig. 1. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ structure.

층상 구조를 가지고 있으며 (0001)층과 (0001)층 사이에 Al^{3+} 이온이 6개의 산소로 둘러 쌓인 interstitial에 위치하고 있다. 결정축은 $A_1 = A_2 = A_3$ 는 같으나 C축은 차이가 있어 결정의 방향에 따라 물리적 성질이 다르며, 열팽창 계수도 결정축에 따라 달라서 결정성장시 온도 구배에 따라 균열이 발생하기 쉽다.

2.2. 용도

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 ribbon 형상으로 고급 시계유리, SOS(silicon on sapphire)기판, 고온용 창유리, EPROM(eraseable programmable read only memory)용 UV 창유리로 쓰이고 있다.

3. EFG 원리

EFG법은 도가니 내에 die를 설치하고 원료를 충전시킨 후 가열하여 원료가 용융되면 die의 모세관을 통하여 모세관 작용에 의해서 melt가 die top까지 상승한다. 이것을 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$h = 2\gamma \cos \phi_0 / \rho_1 g t_c, \tag{1}$$

$$h = 2\lambda(w_c + t_c) / \rho_1 g t_c w_c \tag{2}$$

h : 용액이 상승할 수 있는 높이

λ : interfacial tension

ρ_1 : melt density

g : gravitational constant

ϕ_0 : wetting angle

t_c : capillary thickness

w_c : capillary width

윗 식은 melt가 상승할 수 있는 높이를 구한 식이다. Melt가 상승하여 die 전면에 wetting되면 이때 seed를 dipping하여 결정을 die의 형상으로 만든 뒤 broadening하고 성장을 진행시킨다. 이때 die와 결정성장 계면 사이에 용액층(meniscus)이 형성되며 모세관을 통하여 melt가 계속적으로 meniscus에 공급되어 성장이 이루어진다. Fig. 2에 그 모식도를 나타내었다[4].

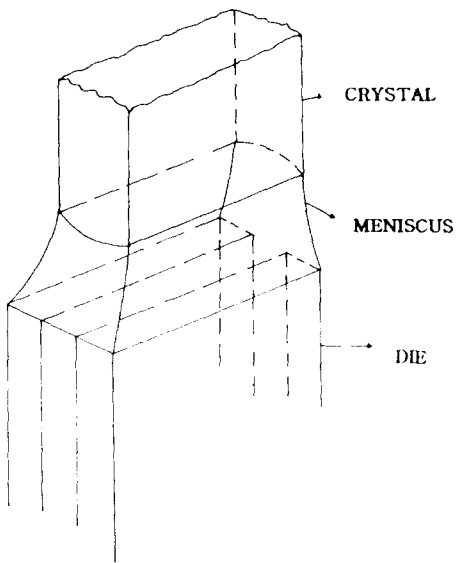


Fig. 2. Schematic drawing of EFG process.

4. 실험 방법

4.1. EFG 장치

결정 성장로는 스테인레스 스틸로 이중으로 제작하여 냉각수를 순환시킬 수 있게 제작하였고 Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 원형으로 제작하였고 윗면과 정면에 시창을 만들어 성장시 관찰이 용이하게 하였다. 인상 장치는 micro-steeping moter를 사용하여

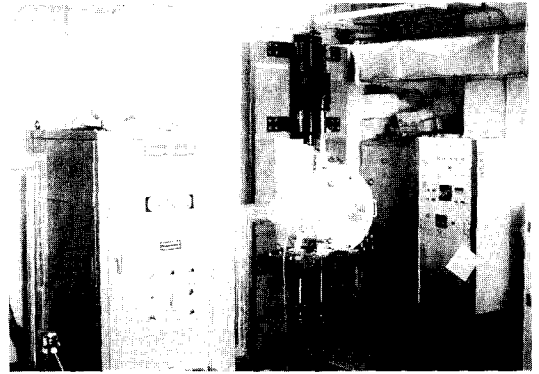


Fig. 3. Photograph of EFG apparatus.

미세 조절이 가능하게 하였고 encoder를 부착하여 결정 인상 길이를 측정하였다. 열원으로는 1~5kHz 범위의 주파수를 갖는 SCR (silicon controlled rectifier) thyristor inverter type의 유도 가열 장치를 사용하였다. Work coil은 α -Al₂O₃의 용점이 높으므로 높은 효율을 얻을 수 있게 하기 위해서 치밀하게 제작하였다. 발열체로는 graphite를 사용하였고 산화를 방지하기 위해서 argon 분위기로 실험하였으며 도가니, die, thermal radiation reflector와 lid는 molybdenum으로 제작하였다. 장치 전체는 20~25°C로 순환되는 냉각장치를 통해서 냉각하였고 온도는 optical pyrometer로 측정하였다.

4.2. 실험 방법

출발원료로는 verneuil법으로 성장중 균열이 발생한 α -Al₂O₃ 단결정을 사용하였고, seed는 verneuil법으로 성장한 rod형태의 단결정을 3×3×50mm로 가공하여 사용하였다. 원료가 용융되어 die에 wetting되면 seed를 dipping하여 die-top의 온도를 2100~2150°C로 유지하며 성장시켰고 성장이 종료되면, 결정을 die에서 분리하고 서서히 냉각

하여 열충격으로 인한 균열을 방지하였다.

4.3. 결정 성장의 주요 인자

EFG법은 Czochralski법과 같은 meniscus control에 의해서 결정을 성장하는 방법이다. 그러나 die를 사용하기 때문에 die의 형상, 재질과 가공도에 영향을 받는다. 또한 결정의 두께, 성장 계면의 형상, meniscus의 형상, 성장 속도, 온도구배, surface tension, 고온에서 radiation에 의한 열전달, 모세관의 형태, 온도구배와 그에 따른 thermalelastic stress, wetting angle, 도가니 내의 melt level, 모세관 작용에 의한 melt의 상승 높이 등의 변수를 고려해야 한다. 이들의 상관 관계를 Fig. 4에 나타내었다[5].

4.4. 단결정 성장

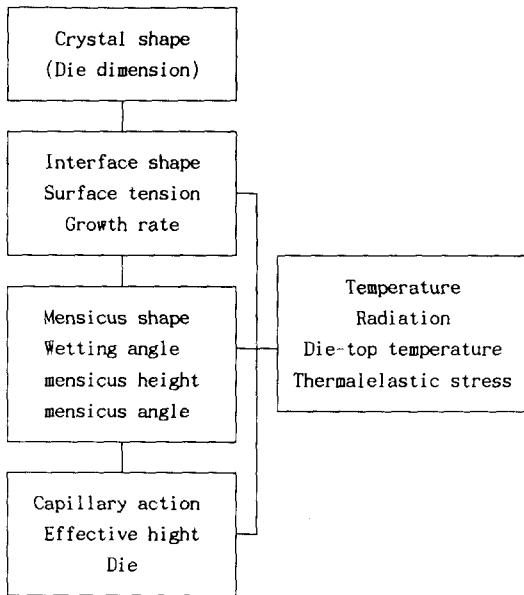


Fig. 4. Main factors of EFG process.

α -Al₂O₃ ribbon 성장시 heating system을 Fig. 5에 나타내었다. Graphite에 120° 간격으로 3개의 시창을 만들어 die를 관찰할 수 있게 했으며, lid 위에 molybdenum screen을 설치하여 radiation reflector로 사용하여 보온하였고, 그 위에 다시 screen을 설치하여 보온하였다. 실험에 사용한 도가니, die, lid와 screen을 Fig. 6에 나타내었다. Graphite는 felt와 carbon wool로 보온하였고, 그 외부에 alumina castable로 다시 보온하였다. Lid는 die의 온도구배를 조절할 수 있게 die와 밀착되게 하였으며 도가니와 lid 사이에 공간을 만들어 die가 graphite의 radiation을 직접 받을 수 있게 하였다. Fig. 7은 성장 중인 결정의 모습을, Fig. 8에는 결정이 broadening되는 과정을, Fig. 9는 성장된 결정의 모습이다.

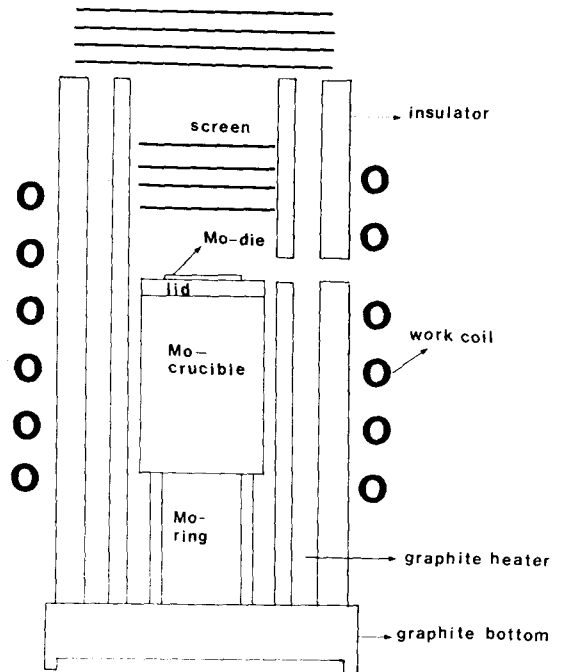


Fig. 5. EFG heating system.

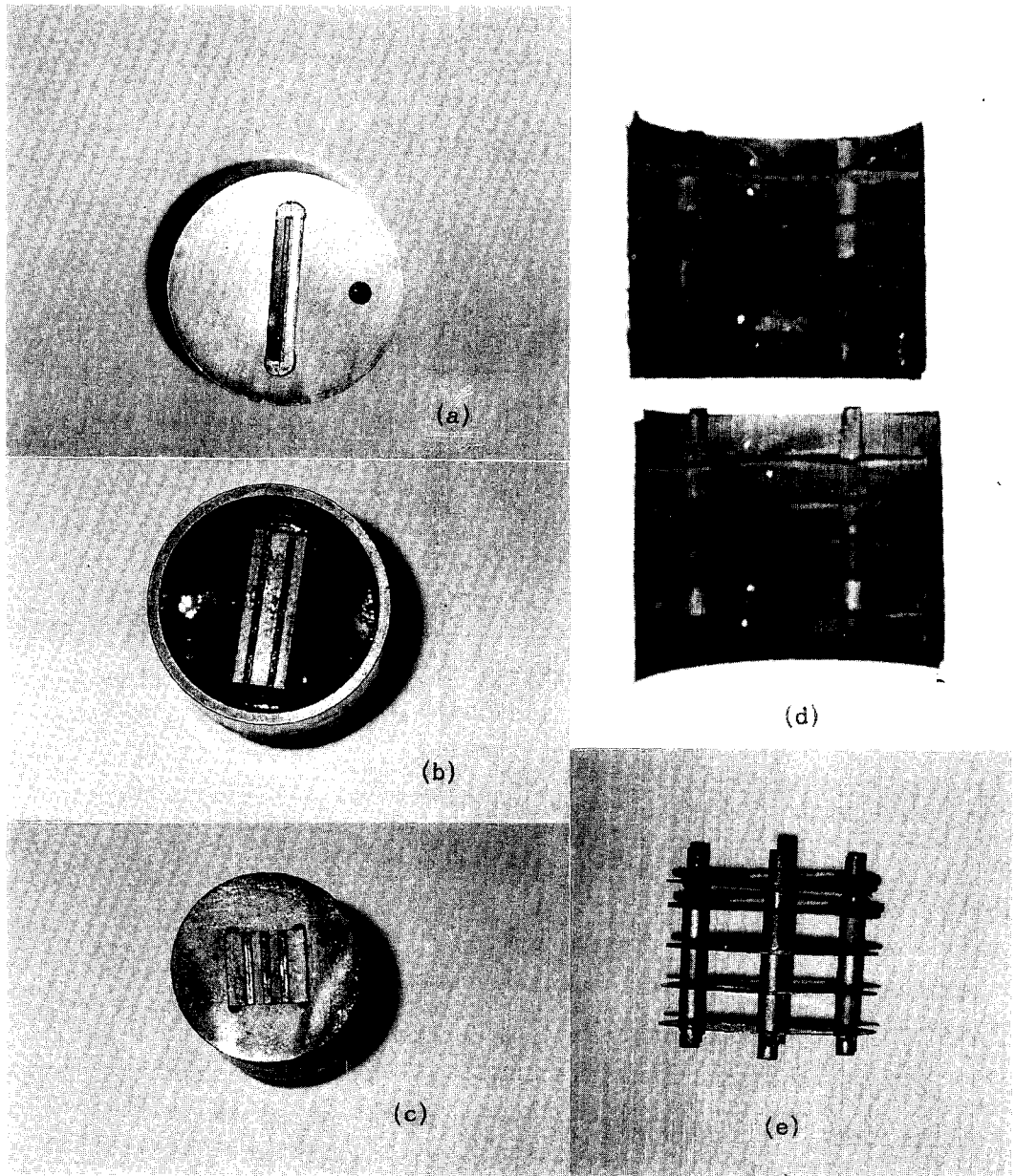


Fig. 6. Photograph of crucible and screen. (a) single ribbon, (b) double ribbon, (c) triple ribbon, (d) upper screen and (e) inside screen.

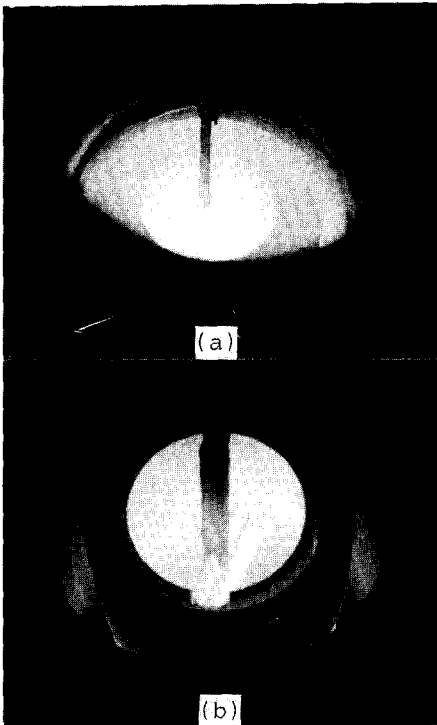


Fig. 7. Photograph of growing. (a) single ribbon and (b) double ribbon.



Fig. 8. Broadening of ribbon crystal.

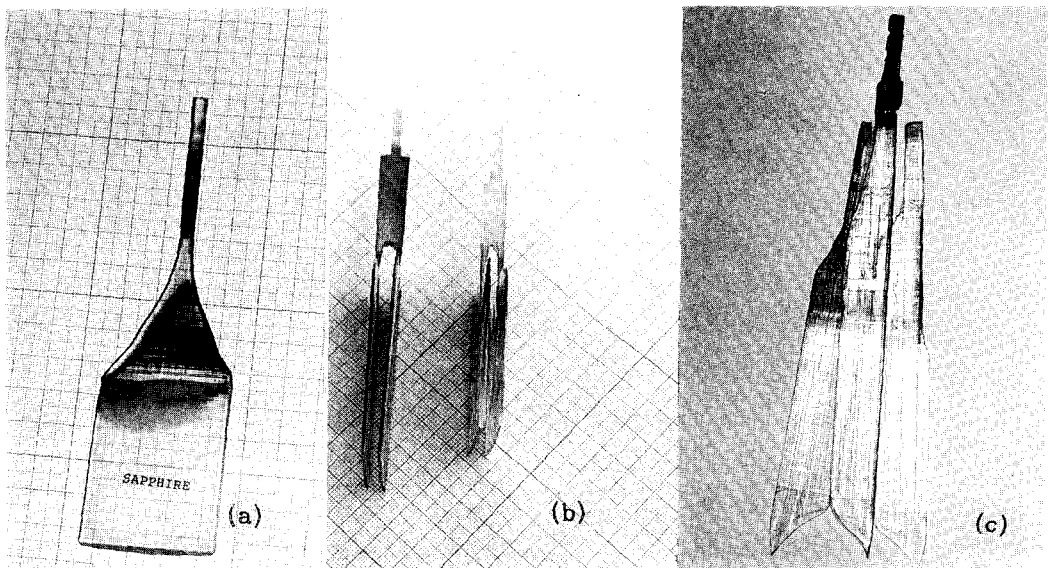
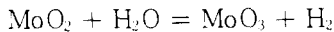
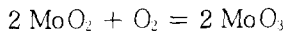
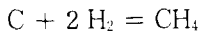
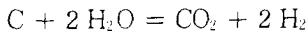
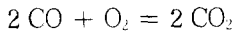
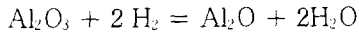
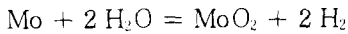
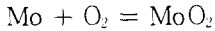
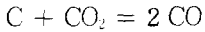
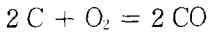


Fig. 9. Grown α - Al_2O_3 ribbon crystals. (a) single ribbon, (b) double ribbon and (c) triple ribbon.

5. 고 찰

5.1. Voids의 발생과 제어

결정 내에 발생하는 void 형성의 원인에는 결정화 영역에서 가스 불순물의 형성, die 표면에서의 가스의 포획, 결정화 영역에 모세관으로부터의 부족한 melt의 공급, 다량의 불순물이 섞인 출발 원료의 사용, 결정화 과정에서 수축에 기인한다. 특히 graphite susceptor의 carbon 성분과 반응을 일으킨 가스 성분과 Ar gas 분위기로 유지할 때 Ar gas에 포함된 산소와 수분의 반응으로 인한 영향이 지대적임을 분석결과 알 수 있었다. Void 형성에 미치는 반응식과 결정의 표면 오염에 영향을 끼치는 반응식을 나타내었다 [7-10].



이러한 반응은 주로 molybdenum과 graphite 및 보온 재료로 사용한 재료에서 나오는 것이다. 따라서 이런 불순물의 영향을 최소화하려면 annealing하여 사용하고, 고진공 유지, Ar가스의 수분 제거, 진공노의 leak방지, 특히 가스가 melt내에 침투하게 되는 over-heating의 방지, 성장 속도를 감소시켜 void

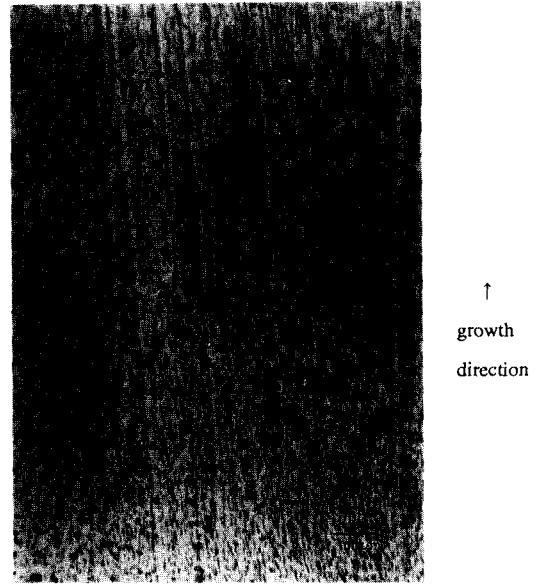


Fig. 10. Distribution of voids.

의 발생과 분포를 최소로 할 수가 있으며 Fig. 10에 성장 방향에 따라 분포하고 있는 voids의 모습을 나타내었다.

5.2. Striation의 발생과 제어

Striation은 두가지 종류가 있다. 첫째는 성장 방향을 따라 생기는 것이고 둘째는 성장 방향에 수직하게 생기는 것이다. 수직하게 생기는 striation은 die의 가공 불량이나 die-top의 온도 구배가 존재할 때 혹은 기계적인 진동에 의해서 생긴다. 수평 방향의 striation은 인상 속도와 결정성장 속도의 차이, 기계적인 진동 및 성장 계면의 온도와 용액의 온도 차이에 의한 불순물의 이동에 의해서 생기는 것이다. 따라서 이 striation을 따라 voids 및 inclusion 등이 분포하게 되어 transmittance등 광학적 quality에 나쁜 영향을 미친다. 주로 성장 속도 및 온도 변화, 도가니

의 수평 불량, 불순물의 작용에 의한 불균일한 표면 장력, die surface의 거칠음에 의해 발생되고 있다.

5.3. Crack의 발생과 제어

Crack은 결정 성장시 혹은 냉각 과정에서 열충격에 의해 주로 발생하며 결정 성장을 마치고 결정을 melt와 분리시키는 tailing 과정에서 기계적 충격에 의해 발생하기도 한다. 특히 결정의 폭을 넓히는 broadening 과정에서 seed 끝의 온도가 낮아 broadening이 급격히 진행되면 block boundary가 발생하여 결정 성장시 전파되어 파괴가 일어난다. 또한 온도 구배가 심하면 crack은 발생하지 않더라도 Fig. 11에 나타낸 것과 같이 constitu-

tional supercooling에 의하여 cellular structure가 형성되며 그 경계면을 따라서 불순물들이 배열된다. 또한 불안정한 온도구배로 dendrite like structure가 형성되기도 한다.

5.4. 형상의 변화와 제어

EFG법에 의한 결정성장에 있어서 결정의 형상은 die에 의해서 결정되지만 결정표면의 거칠기는 die-top의 온도 구배에 의해서 결정된다. 따라서 온도 분포를 어떻게 조절하느냐 하는 것이 결정의 형상과 품질에 가장 큰 영향을 끼친다. 본 연구에서는 graphite heater를 carbon wool과 graphite flet로 보온하였고, 도가니 상하부에 screen을 설치 그 간격을 조절하여 안정한 온도 구배를 얻었다.

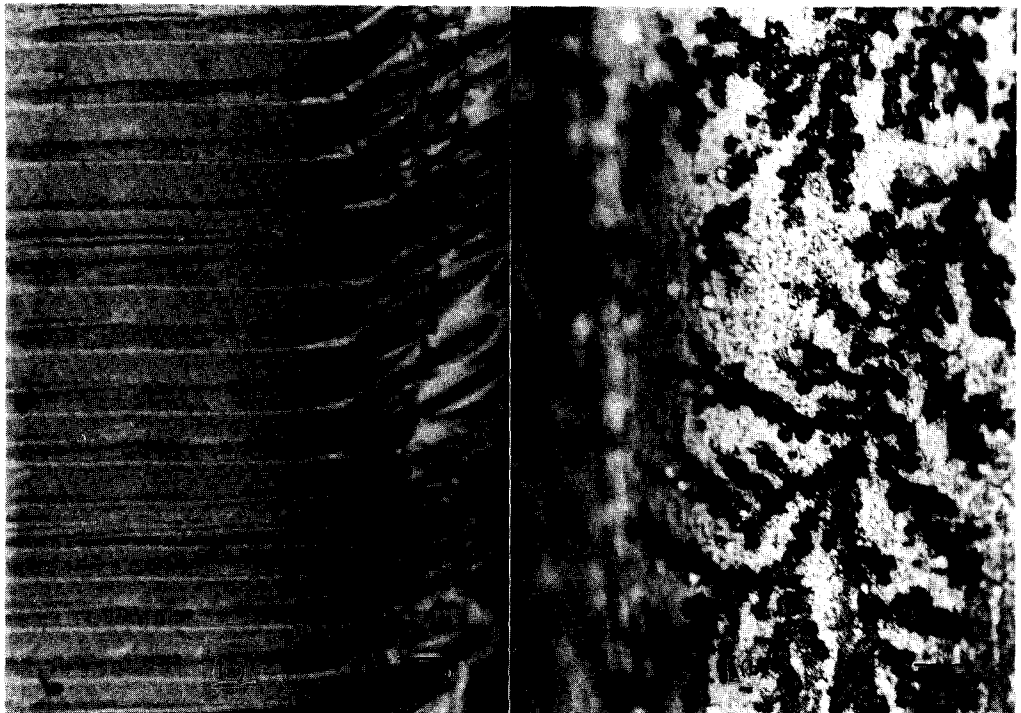


Fig. 11. Cellular and dendrite like structure. (a) cellular structure and (b) dendrite like structure

6. 결 론

1. 자체 제작한 EFG 장치를 통하여 α -Al₂O₃ ribbon 형태의 단결정을 3장까지 동시에 성장하였다.

2. Ribbon 단결정에 표면결함 voids, striation, crack 등의 발생 원인과 억제 방법을 연구하였다.

3. 단결정 성장 조건은 ribbon의 갯수에 따라 약간 다르지만 R.F. Generator power 14 ~ 15 kW일 때 성장 속도 0.7 ~ 1.5 mm/min, die temperature 2100 ~ 2200°C가 적당하였고 열충격을 방지하고 안정한 온도구배를 만들기 위해서 molybdenum screen을 이중으로 사용하였다.

감사의 글

본 연구는 공업기반기술개발사업과제로 상공자원부와 남성세라믹(주)의 연구비 지원으로 연구되었다.

참 고 문 헌

- [1] P.I. Antonov and S.P. Nikanorv, J. of Crystal Growth 50 (1980) 3.
- [2] P.I. Antonov, S.P. Nikanorov and V.A. Tatarchenko, J. of Crystal Growth 42 (1977) 447.
- [3] H.E. Labelle, Jr. and A.I. Malvsky, Mat. Res. Bull. 6 (1971) 571, 581, 681.
- [4] T. Surek, C.B. Harirao, J.C. Swartz and L.C. Garone, J. of Electrochem. Soc. 124 (1977) 112.
- [5] T. Surek and S.R. Coriell, J. of Crystal Growth 50 (1980) 21.
- [6] V.A. Borodin, T.A. Steriopolo, V.A. Tatarchenko, L.I. Chernvnova and T.N. Yalovets, Crystal Res. and Technol. 20 (1985) 159.
- [7] C.A. Arzumanyan, J. of Crystal Growth 99 (1990) 859.
- [8] I. Nicoara, D. Nicoara and V. Sofonea, J. of Crystal Growth 104 (1990) 169.
- [9] D. Nicoara and I. Nicoara, J. of Crystal Growth 82 (1987) 95.
- [10] K. Wada and K. Hoshikawa, Japan. J. of Appl. Phys. 17 (1978) 449.