

Verneuil법에 의한 TiO_2 를 첨가한 Sapphire 단결정 성장과 결함에 관한 연구

조 현 · 최종건 · 전병식 · 오근호 · 박한수*

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

*홍익대학교 과학기술대학 무기재료공학과

(1992년 8월 14일 접수)

TiO_2 Doped Sapphire Single Crystal Growth by Verneuil Method and Study for Defects

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

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University

*Hongik University, College of Science and Technology, Dept. of Inorganic Materials Eng.

(Received August 14, 1992)

요 지

Alumina(Al_2O_3)에 Titanium Dioxide(TiO_2)를 0.1, 0.2, 0.3 wt% 첨가하여 Verneuil법으로 TiO_2 doped sapphire 단결정을 육성하였다. 육성한 단결정은 붉은빛을 띠고 있었으며 TiO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 색깔이 짙어지는 경향성을 보였으며, 어느 정도 투명하였다. 육성한 결정을 공기중에서 annealing 후 색깔이 옅어짐을 관찰할 수 있었다. 성장 속도와 산소, 수소 gas의 유속비율을 변화시키면서 결정 성장을 시도하여 적절한 성장조건을 확립하였고, 육성한 단결정의 color 발현의 원인과 결정내에 존재하는 bubble, dislocation, crack 등의 defect를 조사하고 이를 제어할 수 있는 방법을 알아보았다. 성장조건은 산소 유속 6.5~7.3 l/min, 수소 유속 16~25 l/min, 평균 성장속도는 6~8 mm/hr였으며 산소, 수소 gas의 압력은 5 psi로 고정하였다.

ABSTRACT

TiO_2 doped sapphire single crystals were grown by Verneuil method. The doping amount of TiO_2 to Al_2O_3 were varied 0.1, 0.2, 0.3 wt% respectively. The grown crystals have reddish color and somewhat transparent. Optimum growth condition was established by changing growth rate and gas flow rate ratio. Growth condition are as follows; The flow rate range of oxygen was 5.0~7.3 l/min and that of hydrogen was 16~25 l/min and average growth rate was 6~8 mm/hr. The basic cause of color appearance and defects in crystal were studied.

1. 서 론

Sapphire는 corundum 구조를 갖는 $\alpha-Al_2O_3$ 의 단결정으로서 Verneuil, Czochralski, EFG(Edge-defined Film-growth), Bridgman, Flux, Hydrothermal, Vapor phase technique 등 여러가지 성장법으로 성장이 가능한 것으로 알려져 있다^{1,2}. Sapphire는 기계적, 광학적 특성 및 전기 절연성이 우수하여 집적 회로의 기판, EPROM(Eraseable Programmable Read Only Memory) 회로의 ultraviolet window, heteroepitaxial silicon(silicon-on-

sapphire)의 기판, laser, 인조 보석, 고온용 또는 화학용 window, 기계 및 공구 재료등 다양한 분야에 응용되고 있다³.

Verneuil법은 1902년 프랑스의 화학자 Verneuil경에 의해 개발되고 체계화된 단결정 성장법이다⁴. Verneuil법의 대표적인 특징으로는 산-수소 화염을 이용하여 2000°C 이상의 고온을 비교적 쉽게 얻을 수 있으므로 고융점을 갖는 각종 산화물 단결정을 성장시킬 수 있고, Czochralski, Bridgman 성장법과는 달리 도가니를 사용하지 않고도 용액을 일정하게 유지할 수 있으므로 도가니 재료와 성

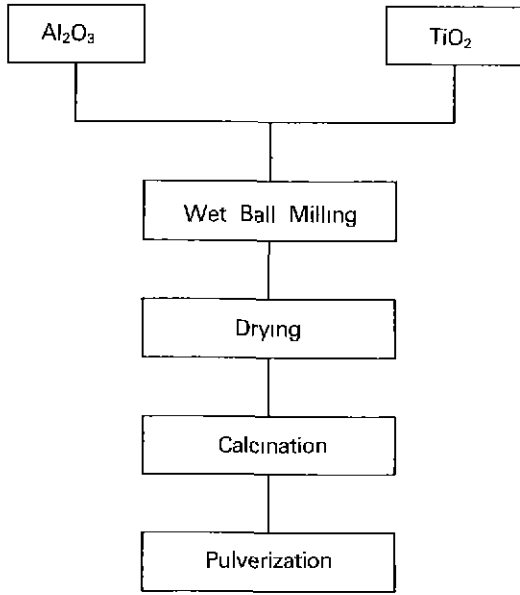


Fig. 1. Powder preparation process.

장물질간의 반응성 문제 및 오염 문제 등 도가니 사용에 따른 문제점을 극복할 수 있다는 것이다.

본 연구에서는 Alumina(α -Al₂O₃)에 Titanium Dioxide (TiO₂)를 0.1, 0.2, 0.3 wt% 첨가하여 Verneuil법으로 Sapphire 단결정을 육성하고 그 성장 조건을 확립하고자 하였으며, 육성한 단결정을 광학현미경, Laue 분석, Chemical etching 등의 분석을 통하여 결정내에 존재하는 결함을 조사하고 이를 제어할 수 있는 방법을 제시하고자 하였다.

2. 실험과정

2.1. 원료분말 제조

99.99% 이상의 고순도를 갖는 Alumina(α -Al₂O₃)에 일 본 고순도 화학 연구소에서 제조한 Titanium Dioxide (TiO₂)를 0.1, 0.2, 0.3 wt%로 첨가량을 변화시키면서 첨 가한 후 균일한 혼합을 위해 24시간 동안 99.5% 에틸알 콜로 습식으로 ball milling하였다. 이때 ball은 알루미늄 ball을 사용하였다. Milling한 혼합물을 비이커에 담고 hot plate 위에서 magnetic stirring하면서 magnetic bar 가 거의 회전하지 않을 정도까지 건조시킨 후 건조 오븐 에 넣어 완전히 건조시킨다. 건조시킨 분말을 마네투말 에서 미분쇄 한 후 단결정 성장 과정중 원료분말을 저장, 공급해주는 reservoir 내벽에 응집된 상태로 달라붙 어 균일한 원료 공급을 저해하는 요소를 제어하기 위해

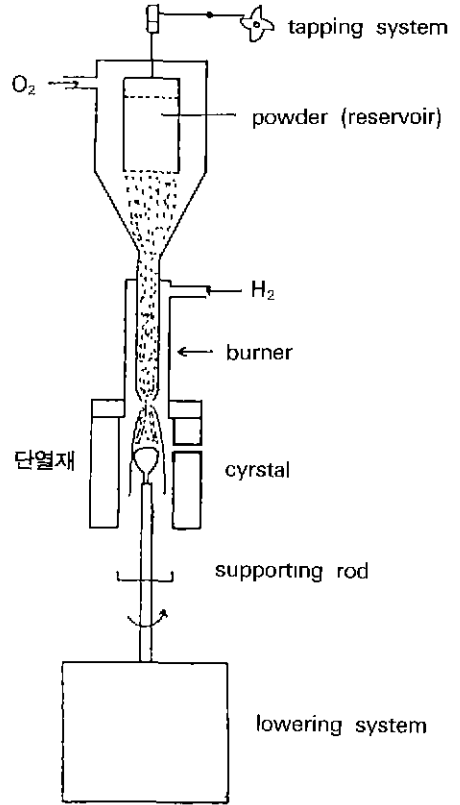


Fig. 2. Scheme of Verneuil process.

분말을 알루미늄 도가니에 담고 저항 가열로내에서 900 ~1000°C, 2~4시간 동안 하소하였다. 하소한 원료분말 을 미분쇄하여 결정성장의 원료분말로 사용하였다. Fig. 1에 원료분말 제조과정의 공정도를 나타내었다.

2.2. 단결정 성장

Verneuil법에 의한 단결정 성장법에는 종자 결정을 사 용하는 seed법과 종자 결정을 사용하지 않는 non-seed 법이 있다. Fig. 2에 Verneuil법에 의한 단결정성장의 모 식도를 나타내었다. 본 연구에서는 C축에 60° 방향 ([2243])을 갖는 sapphire 결정을 종자 결정으로 이용하 여 seed법으로 결정성장을 하였다. Fig. 2에 나타난 것처럼 seed를 결정 지지봉위에 부착한 후 원료분말 공급을 하지 않은 상태에서 화염을 형성하여 산소 유속 5.0 l/min, 수소 유속 13~15 l/min에서 seed의 끝부분을 녹여 얇 은 melt film을 형성한다. Melt film을 형성한 후 tapping을 시작하여 원료 분말을 낙하시켜 산-수소 화염속을 통과하게 하여 용융된 상태로 melt film위에 부착되게 하는 동시에 산소유속을 미량씩 증가시키면서 melt양을

늘여 molten cap을 형성한다. 그리고 tapping을 늘이고 산-수소 gas 유속을 계속적으로 증가시키면서 결정의 직경을 늘이는 broadening과정으로 진행하게 된다. 이때 결정이 성장하는 속도와 균형을 이루며 결정 지지봉을 일정속도로 하강시킨다. 결정의 직경이 어느정도 늘어나면 그 조건을 계속 유지하면서 성장을 계속한다. 결정의 길이가 어느 정도에 다다른 후 tapping과 결정지지봉 하강을 멈춘 상태에서 결정의 윗부분이 충분히 용융된 상태가 되도록 하고 냉각시의 열충격을 줄이기 위해 20분간 유지한 후 산소, 수소 gas의 공급을 일시에 차단하여 화염을 소화시키고 결정을 육성로 내에서 급냉시킨다. 우선 결정 성장시 성장속도를 시간당 3~10 mm의 범위에서 변화시키면서 육성된 결정의 양상을 비교하고자 하였고, 또 산소 : 수소 gas의 유속비율을 1 : 2~1 : 4의 범위로 변화시키는 등의 변수를 주면서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 육성한 단결정

Alumina에 Titanium Dioxide의 첨가량을 0.1, 0.2, 0.3 wt%로 변화시키면서 제조한 원료분말을 이용하여 Verneuil법으로 sapphire 단결정을 육성하였다. 성장실험은 첫째, 성장속도를 시간당 3~10 mm, 둘째, 산소 : 수소 gas의 유속비율을 1 : 2~1 : 4까지 개별적으로 변화시키면서 적정 성장조건을 조사하고자 하였다.

우선 성장속도를 3~10 mm의 범위를 3~5, 6~8, 9~10 세개의 구간으로 나누어 실험하였다. 이때 산소 : 수소 gas의 유속비율은 two tube burner에서 가장 보편적인 비율인 1 : 3으로 고정하였다.

성장속도가 3~5 mm일 때는 성장속도가 느린 반면에 melt량이 상대적으로 과량이 되어 안정한 molten cap의 형태를 유지하지 못하고 일시에 흘러내리는 현상이 자주 발생하였다. 흘러내린 melt는 결정의 측면에 달라붙어 상대적으로 급냉효과를 유발해 결정 전체에 심한 균열을 초래해 양질의 단결정을 얻기가 거의 불가능하였다. 또, 성장속도가 9~10 mm일 때는 원료분말이 crystal-melt 계면상으로 낙하하여 완전히 용융되기 전에 이미 하강되어 냉각됨으로 인해 결정 전체적인 면에서는 boule의 형태를 유지하고는 있지만 내부에 많은 균열이 존재하고 있었으며 심지어는 용융되지 않고 소결된 상태로 남아있는 부분도 존재하고 있어 단결정으로서의 가치는 거의 없다고 판단하였다.

이에 반해 성장속도를 6~8 mm/hr로 하였을 때는 양호한 용융상태와 안정된 결정-용융 계면을 유지할 수 있



Fig. 3. As grown crystal.

었으며 육성후의 단결정도 양질의 결정임을 알 수 있었다. 또 산소 : 수소 gas의 유속 비율은 1 : 2 정도로 낮을 때는 화염의 온도가 상대적으로 높아 원료분말이 용융된 상태로 낙하하더라도 molten cap의 형상 자체가 형성되지 않았으며 1 : 4 정도일 때는 화염이 온도가 상대적으로 낮아 원료분말을 용융시키는데 어려움이 많았다.

위의 결과로 결정성장속도가 6~8 mm/hr, 산소:수소 gas의 유속 비율이 1 : 2.5~1 : 3.5 정도일 때가 적정 성장 조건임을 알 수 있었다.

결정 성장시 성장계면은 안정한 convex한 양상을 보였으며 평균 성장속도는 6~8 mm/hr였다. 산소 유속 6.9~7.2 l/min, 수소 유속 18~23 l/min, 성장속도가 7 mm/hr일 때가 가장 양호한 melt 양상과 양질의 단결정을 얻을 수 있어 최적 성장조건이라 생각된다. Fig. 3은 위에서 얻은 성장조건하에서 육성한 단결정의 실제 사진이다. 위쪽 결정이 TiO₂의 첨가량이 0.1 wt%, 가운데쪽이 0.2 wt%, 아래쪽 결정이 첨가량이 0.3 wt%인 결정 사진이다.

3.2. Color 발현

육성한 단결정은 붉은 빛을 띄고 있었으며 어느 정도 투명하였다. Verneuil법에 의한 단결정 성장시 육성로 내에서는 환원 분위기로 유지된다. Al₂O₃에 TiO₂를 첨가한 원료분말을 이용하여 sapphire 단결정을 육성할 때에 Ti 원자는 TiO₂ 즉 Ti⁴⁺보다는 산소를 빼앗긴 형태인 Ti³⁺가 더 안정하게 된다. 따라서 Ti⁴⁺일 때는 unpaired electron이 없지만 Ti³⁺로 변하면 unpaired electron이 생겨나고 전자를 받아들이며서 electron center를 형성하게 될 것이다. 동시에 주위의 산소 쪽에서는 여기서 받아들인 전자를 방출한 hole center도 생겨나게 될 것이다. 이렇게 형성된 color center에 의해 energy level 사

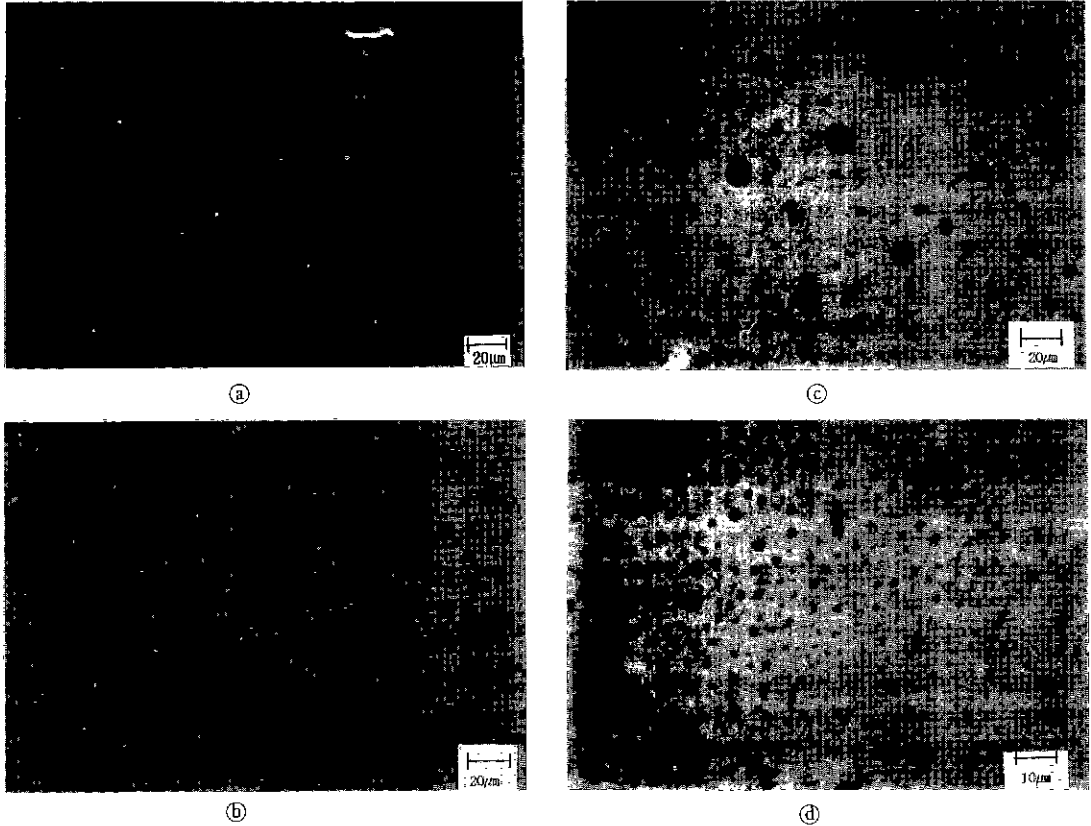


Fig. 4. Bubbles in the grown crystal.

이에서 transition 이 일어나 흡수영역이 변하게 됨으로써 TiO_2 를 첨가한 sapphire 단결정이 붉은 빛을 띄게 된다고 생각된다⁵⁾.

그러나 $1400^\circ C$ 공기중에서 24시간 정도 annealing을 하였을 경우에는 이와 반대로 Ti^{3+} 가 Ti^{4+} 로 환원되는 현상이 일어나 색깔이 얼어짐을 알 수 있었다.

3.3. Defects

3.3.1. Bubbles

육성한 단결정을 성장 방향에 대해 평행하고 수직인 방향으로 절단하고 표면을 polishing한 후 광학현미경으로 관찰하였다. Fig. 4는 광학현미경으로 관찰한 microsize의 bubble을 보여준다.

㉑, ㉒는 성장 방향에 수직으로 절단하여 연마하였을 때의 결정 단면이고 ㉓, ㉔는 성장 방향에 평행하게 절단한 방향에서 관찰된 bubble이다. ㉑는 성장속도가 6~8 mm/hr 범위내에서 성장시킨 결정단면의 사진이고 ㉒, ㉓, ㉔는 성장속도를 9~10 mm/hr로 육성한 결정 단면의 사진이다.

㉑보다는 ㉒, ㉓, ㉔에서 size나 숫자면에서 훨씬 더 크고 많은 bubble을 관찰할 수 있음을 알 수 있다.

일반적으로 Verneuil process에서 bubble은 원료분말 입자들이 산-수소 화염을 통과하면서 완전히 용융되지 못한 상태로 melt film위로 낙하하여 melt film상에서 재용융되면서 분말과 혼합된 gas 성분들이 날아가면서 생성되는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 원료 분말이 낙하하여 완전한 용융이 될 수 있는 상태를 유지해 주었는가의 여부에 따라 결정된다는 것이다. 즉, 성장 속도와 화염의 상태에 직접적인 영향을 받게 되는 것이다 Fig. 4의 ㉒, ㉓, ㉔에서 알 수 있듯이 이러한 bubble들은 어떤 line을 이루면서 규칙적으로 배열되어 있는 것으로 보아 결정의 성장 방향에 대해 평행 또는 수직인 방향으로 원료분말의 바람직하지 못한 불완전 용융의 순환이 되풀이 되어 형성되었다고 생각된다.

이러한 bubble들을 제어하기 위해 본 연구에서는 결정성장 과정 중에서 적절한 성장속도와 화염의 조건들을 변화시키면서 bubble생성을 제어하고자 하였다.

그 결과 성장속도가 6~8 mm/hr이고 산소와 수소 gas의 유속 비율은 1 : 2.5~3.5로 유지하여 화염으로의 환



Fig. 5. Etch pit pattern.

전연소를 유도하는 것들을 동시에 만족시킬 때 bubble 형성 양상이 제어됨을 알 수 있었다.

3.3.2. 전위(Dislocation)

앞 단계에서 설정한 적정 성장조건하에서 육성한 단결정의 전위 밀도를 알아보기 위해 결정을 chemical etching하였다. 성장 방향에 수직인 방향으로 절단 후 표면을 polishing한 다음 350°C KOH용액에서 20분간 etching하였다. Etching 후 나타난 etch pit pattern은 일그러진 사면체 모양으로 hexagonal에서 C축에 60° 방향인 {2243}면에서의 전형적인 etch pit pattern과 일치함을 알 수 있었다⁷⁾. Fig. 5는 결정의 바깥부분을 chemical etching하여 관찰한 etch pit pattern이다. 전위밀도는 약 $3 \times 10^5/\text{cm}^2$ 이었다.

3.3.3. 균열(Crack)

일반적으로 성장시킨 단결정에 존재하는 균열은 성장과정중 결정내에 존재하던 응력들이 냉각과정에서 소성변형을 일으켜 발생하는 것으로 알려져 있다⁸⁾. 본 연구의 결정 성장과정에서 이러한 응력의 도입은 다음의 두 가지 원인에 의해 초래될 수 있다고 생각된다. 첫째 성장과정중 gas공급의 불안정으로 인한 순간적인 차단이나 유동으로 인해 화염의 온도가 갑자기 떨어져 열량 감소를 일으켰을 때 급격한 온도강하를 유발하여 균열이 발생할 수 있고, 둘째 gas공급이 양호해 급격한 온도 강하가 없을 때라도 성장 결정의 측면부에 원료분말이 완전히 용융되지 않고 소결된 상태로 부착되어 열충격을 유발하여 균열이 발생하게 된다는 것이다. 따라서 결정 성장시 안정된 gas공급을 유지해주고, 깨끗하고 양호한 성장계면을 형성하며 결정 성장 과정중에서 불완전한 용융 양상을 개선하기 위해 30분~1시간 성장시킨 후 5~10분 가량 tapping과 pulling을 멈춘 상태에서 soaking하여 양호한 용융상태에 도달하였을 때 이러한 응력들을 줄일



Fig. 6. Laue back reflection pattern of grown crystal: [2243].

수 있어 균열이 발생하지 않은 깨끗한 결정을 얻을 수 있었다.

3.3.4. Twin

육성한 단결정의 성장 방향을 알아보기 위해 성장 방향에 수직으로 절단하고 표면을 연마한 후 Laue back reflection분석을 하였다. Fig. 6은 육성한 결정의 Laue back reflection pattern이다. Laue back reflection을 분석한 결과 C축에 60° 방향인 [2243] 방향으로 성장하였음을 알 수 있었다. 여기서 특이한 점은 pattern이 double diffraction pattern을 나타내었다는 것이다. 이러한 double diffraction은 한 phase에 diffraction이 우선적으로 일어나는 동시에 다른 phase에서 diffraction이 일어나는 것으로 twin의 존재를 암시하는 것으로 알려져 있다. 이러한 사실은 1980년 Phillips 등의 연구⁹⁾에서도 보고된 바 있다. 이러한 현상은 annealing 과정에서 TiO₂의 결정상(rutile) 또는 Al₂O₃와 TiO₂의 중간상인 Al₂TiO₅의 결정상이 형성되어 이 phase와 sapphire basal plane 사이에 twin plane이 존재함에 기인한다고 생각되며 이전의 보고와 거의 일치하는 결과임을 알 수 있었다. 현재까지의 보고에 따르면 TiO₂(rutile)결정상과 Al₂TiO₅ 결정상을 확실하게 구분하여 분석한 것은 없으며 Al₂O₃ 결정상(sapphire)에 TiO₂ 결정상(rutile)이 고용되어 혼재하는 것으로 추정하고 있다.

4. 결 론

1. Alumina에 titanium dioxide를 0.1, 0.2, 0.3 wt% 첨가하여 Verneuil법으로 TiO_2 doped sapphire 단결정을 육성하였다. 성장 조건은 산소, 수소 가스의 압력을 5 psi로 고정하였을 때 성장속도 6~8 mm/hr, 산소 : 수소 가스 유속 비율은 1 : 2.5~3.5였다. 육성한 결정은 붉은 색깔을 띠고 있었으며 annealing 후 색이 얼어짐을 알 수 있었다.

2. 육성한 결정에서의 color발현의 원인은 titanium 원자의 원자가 변화에 의해 형성된 color center에 기인한 것임을 알 수 있었다.

3. 결정내에 존재하는 bubble들은 성장 속도와 화염의 상태에 직접적인 영향을 받음을 확인하였으며 본 연구에서 확립한 적정 성장 조건하에서 육성할때 이를 제어할 수 있었다.

4. Crack은 성장 과정에서 안정한 가스 공급과 양호한 성장 계면을 유지하고 특히 불완전한 용융 양상을 개선하기 위해 30분~1시간 성장후에 tapping과 pulling을 멈춘 상태에서 5~10분가량 soaking하였을 때 생성 정도를 어느 정도 제어할 수 있었다.

5. Annealing 후 Laue back reflection 분석결과 c축에

60° 방향인 [2243] 방향으로 성장하였음을 알 수 있었으며 결정내에 twin이 존재함을 확인하였다.

REFERENCES

1. Eugene Ryshkewitch, David W. Richerson, Oxide Ceramics, Academic Press Inc., Orlando, Florida (1985).
2. Kurt Nassau, Julia Nassau, Crystals, 2, 24, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1980).
3. Peter M. Dryburgh, Brian Cockaye, Keith G. Barraclough, Advanced Crystal Growth, Prentice Hall International(UK) Ltd. (1986).
4. A. Verneuil, *Ann Chim. Phys.*, 3, 20 (1904); *Compt Rend* 135, 79 (1902).
5. Kurt Nassau, The Physics and Chemistry of Color, A Wiley-Interscience Publication, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1983).
6. C.H.L. Goodman, Crystal Growth, 2, 111, Plenum Press, New York and London (1978).
7. Keshra Sangwal, Etching of Crystals, North-Holland Physics Publishing (1987).
8. L.M. Davis, *Br Ceram. Soc.*, 6, 1 (1966).
9. Phillips, D.S., Heuer, A.H. and Mitchell, T.E., "Precipitation in Star Sapphire. I. Identification of the Precipitate," 1980, *Phil. Mag. A*, 42, 385.