

EFG 법에 의한 α -Al₂O₃ tube 단결정 성장

한종원, 전병식, 박한수*, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*경남대학교 무기재료공학과, 마산, 631-701

α -Al₂O₃ tube shaped single crystal growth by the EFG method

Jongwon Han, Byong Sik Jeon, H.S. Park* and Keun Ho Orr

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

*Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

요 약 EFG 장치를 설계 제작하여 α -Al₂O₃ tube 형태의 단결정을 육성하였다. 서로 다른 두개의 heating arrangement를 고안하여 각각의 결정 성장 조건을 비교 검토하였으며, 각각의 heating arrangement에서 성장된 tube 단결정의 결함을 비교하여 안정한 성장 조건을 확립하였다.

Abstract α -Al₂O₃ tube shaped single crystals were grown by the EFG method. By using two different heating arrangement, tube shaped single crystals were grown. Comparing the grown tube shaped single crystals, tube crystal growth conditions were established.

1. 서 론

α -Al₂O₃ 단결정은 Czochralski, Verneuil, Floating-zone, Heat exchanger법 등으로 육성되었으나 이들 방법으로 성장된 단결정의 경우 소재로 사용하기 위해서는 가공이 필요하고 가공 공정 중에 성장된 결정의 40~50

%가 소모되며, α -Al₂O₃ 단결정은 경도가 커서 소재 가공에 어려움이 있다. 이런 공정상의 문제를 극복하기 위해서 형상 단결정 성장법이 개발되었다.

형상 단결정 성장법은 1922년 독일의 Von Gomperzrk가 metal filament를 성장한 것이 시초이며 그 후 1939년 러시아의 A.V. Ste-

panov가 shaper를 사용하여 melt column을 형성하고 shaper로 형상을 유도하며 결정을 성장하는 Stepanov법을 발표하면서 본격적으로 시작되었다. 그 후 1972년 미국의 Labelle가 모세관 작용을 이용하여 die에 의해서 결정의 형상을 제어할 수 있는 EFG (edge-defined film fed growth)법을 발표하였고 sapphire filament를 성장하였으며 이어서 ribbon과 tube를 성장하였다[1-4]. 그 이후로도 형상 단결정 육성법은 계속 발전하여 Ribbon Against Drop(RAD), Capillary Action Shaping Technique(CAST), Dendritic Web, Horizontal Ribbon Growth(HRG), Local Shaping Technique, Ribbon To Ribbon (RTR), Silicon On Ceramic(SOC), Support Web, Horizontal supported web(HSW), Vertical Supported Web(VSW), Gradient Solidification Methods, Hoxan cast ribbon process, Inverted Stepanov(IS), Edge Stabilized Ribbon(ESR) 등 다양한 형상 단결정 성장방법이 개발되었고, 소재도 α -Al₂O₃, TiO₂, Silicon, LiNbO₃, LiTaO₃, Ge, InSb, GaAs, AgC, LiF 등 다양한 소재로 발전하였다[5-7].

본 연구에서는 high pressure sodium lamp 용 α -Al₂O₃ tube 단결정을 성장하기 위해서 성장 장치를 자체 설계 제작하여 EFG법에 의해서 단결정을 성장하였고, 성장 조건을 확립하기 위해서 두 가지의 다른 heating arrangement을 고안하여 연구하였으며 그 결과를 분석하여 경제적인 성장 조건을 확립하였고 tube 단결정의 표면 결함을 광학현미경으로 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. α -Al₂O₃의 구조

α -Al₂O₃는 단결정으로는 corundum 구조, 즉 rhombohedrally centered hexagonal structure를 가지고 있다[8]. 산소가 hexagonal closed packing으로 'abab·····'의 층상 구조를 가지고 있으며 (0001)층과 (0001)층 사이에 Al³⁺이온이 6개의 산소로 둘러 쌓인 interstitial에 위치하고 있다. 층상 구조 사이에 형성되는 octahedron hole의 2/3는 Al 원자가 자리잡고 있고 각각의 octahedron은 한 개의 face와 3개의 edge를 이웃하고 있는 octahedron과 공유하고 있다.

결정 축은 $a_1 = a_2 = a_3$ 는 같으나 c 축은 차이가 있어 결정의 방향에 따라 물리적 성질이 다르며, 특히 열팽창 계수가 결정 축에 따라 달라서 결정 성장시 종자 결정의 방위에 따라서 온도 구배에 따라 성장 중에 균열이 발생하기 쉽다.

2.2. EFG 장치

진공로는 stainless steel로 설계 제작하였으며, 10⁻³ torr의 진공도를 유지할 수 있도록 했다. 냉각수는 20 ~ 25°C로 순환시켰으며 수압은 4 Kgf/cm²로 유지하였다. 또한 α -Al₂O₃는 고융점 산화물이어서 고온에서 온도를 측정하기 위해서 optical pyrometer를 사용하였고 emissivity는 molybdenum을 기준으로 보정하였다. 가열 장치로는 사용 원료가 고융점 산화물이기 때문에 고온을 얻기 쉬운 유도 가열 방식을 선택하여 SCR(Silicon Controlled Rectifier) thyristor inverter type의 유도 가열 장치를 사용하였다. 이 방식은 SCR을 이용하여 직류전원을 고주파 전원으로 변환시켜 work coil에 고주파 전원을 공급하여, 발열체인 graphite가 work coil 전

자장을 흡수하여 발열함으로써 도가니가 가열되는 원리를 이용한다.

2.3. 실험 방법

Tube 단결정을 성장하기 위해서 두 가지 heating arrangement를 고안하여 성장 조건을 비교하였다. Fig. 1과 Fig. 2에 각각의 모식도를 나타내었다. Fig. 1의 heating arrangement A는 die-top을 성장로 위쪽의 시창으로 관찰하기 위한 것으로 graphite 받침 위에 도가니 받침을 놓고 그 위에 도가니를 올려놓고 도가니 내에 lid를 설치하여 die를 고정시키고, die의 온도 구배를 조절하기 위한 lid의 크기 및 두께를 조절하여 die-top의 온도 구배를 조절하였다. Graphite 발열체는 2단으로 제작하여 afterheater의 역할을 할 수 있도록 하였고 graphite 발열체는 graphite felt와 wool로 보온하였고 그 외부를 조선내화의 HACT 1800으로 보온하였다.

Fig. 2의 heating arrangement B는 graphite 받침 위에 도가니 받침을 놓고 그 위에 도가니를 올려놓았으며, die를 도가니 내부

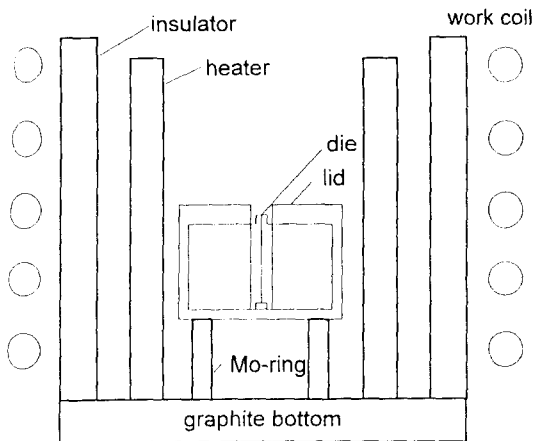


Fig. 1. Heating arrangement A.

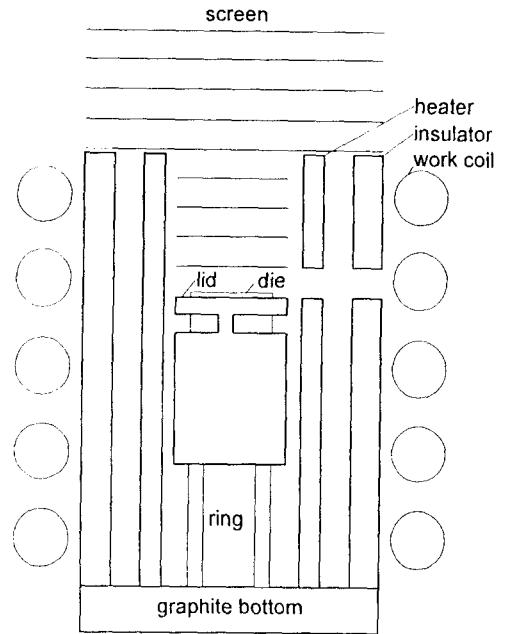


Fig. 2. Heating arrangement B.

에 고정된 후 그 위에 screen을 이중으로 설치하여 보온하였고, 하부는 graphite와 graphite felt로 보온하였다. Graphite 발열체 외부는 A와 같게 보온하였으며 정면에 시창을 만들어 die-top을 관찰하였다. Tube 단결정의 성장시 원료는 Verneuil법으로 성장된 단결정 중에 균열이 발생한 단결정을 열충격으로 작은 조각으로 분쇄한 후 세척하여 사용하였고, 종자 결정은 rod 형태의 Verneuil 단결정을 $3 \times 3 \times 50$ mm로 가공하여 사용하였다.

Tube 단결정의 성장 방법은 원료가 용융되어 용액이 모세관 작용으로 die의 모세관을 통해 die-top까지 상승하게 되면 종자 결정을 접합시키고 die-top의 온도를 $2100 \sim 2200^\circ\text{C}$ 정도로 유지하면서 서서히 인상하면 용액이 die-top 표면에 wetting되고 이때 종자 결정으로부터 grain boundary, 균열등의 결함의 전파를 방지하기 위해 die-top의 온

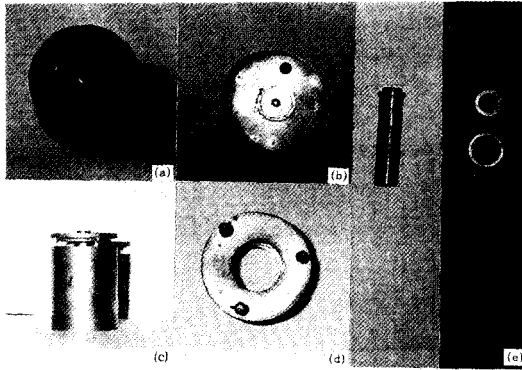


Fig. 3. Photograph of the crucible, lid, die and screen. (a) tube crucible, (b) tube crucible, (c) side view of crucible, (d) inside screen and (e) tube die.

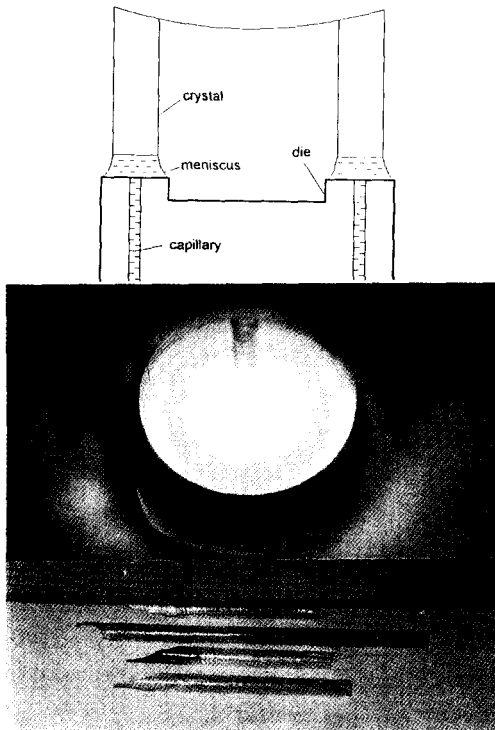


Fig. 4. Photograph of growing tube.

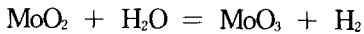
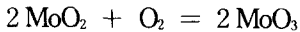
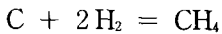
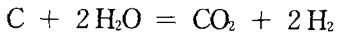
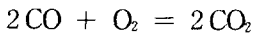
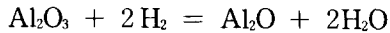
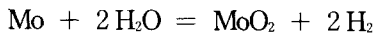
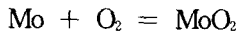
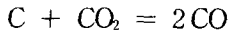
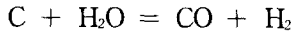
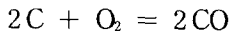
도를 서서히 상승시켜 wetting 초기에 3~5 mm 정도 결정에 neck를 형성하는 necking 과정을 거치며 wetting은 45~60°의 각도로 유도하였다. Wetting이 완료되면 인상 속도를 증가시켜 본격적으로 결정의 몸체를 성장시켰다. Fig. 3에 사용한 도가니, die, lid와 screen을 나타내었다. (a)는 arrangement A에서 사용했던 도가니로 screen이 없기 때문에 die의 두께로 die-top의 온도 구배를 조절하였고 (b)는 arrangement B에서 사용했던 도가니로 die-top이 lid 위로 약간 나오게 만들었으며 (c)와 같이 옆면에 공간을 만들어 die가 발열체로부터 복사열을 직접 흡수하여 가열될 수 있도록 했으며 (d)는 heating arrangement B에서 die-top의 온도 구배를 조절하기 위해서 lid 위에 설치한 screen, (e)는 die의 모습이다. Fig. 4에 성장 모식도, arrangement A의 경우의 성장 모습과 외경 10 mm, 두께 1 mm, 길이 150 mm로 성장된 tube 단결정의 실제 모습을 나타내었다. 결정의 하단부에 검정색의 오염 물질이 표면에 증착되어 있는 것이 관찰되었는데, 이는 진공도가 저하되어 성장로 내에서 형성된 가스가 증착된 것으로 Al_2O_3 , Al_4C_3 , Al_2O_3C 등이었다. 이러한 물질은 냉각 과정에서 알루미나와 carbon 성분이 반응하여 나타난 것으로 표면에 오염물이 증착된 결정을 1850°C의 온도에서 약 4~5시간 동안 annealing하면 오염물이 모두 제거되고 투명도가 증가함을 알 수 있었다.

3. Tube 단결정 분석

3.1. Voids의 발생과 제어

결정 내에 발생하는 void 형성의 원인에는

결정화 영역에서 가스 불순물의 형성, die 표면에서의 가스의 포획, 결정화 영역에 모세관으로부터 공급되는 용액의 부족, 다량의 불순물이 섞인 출발 원료의 사용, 결정화 과정에서의 수축, 조성적 과냉각에 의한 cellular 구조의 형성 및 노 내의 압력 등에 기인한다[9]. 때로는 graphite 발열체의 carbon 성분과 argon 가스에 포함된 수분의 분해와 반응, 그리고 산소 성분으로 인한 molybdenum 산화의 영향으로 결정 내에 molybdenum이 함입되기도 한다. Voids의 형성 반응식과 결정의 표면 오염에 영향을 끼치는 불순물의 반응식을 아래에 나타내었다[10].



이러한 반응은 주로 molybdenum과 graphite 및 보온 재료로 사용한 재료에서 나오는 것이다. 따라서 이런 불순물의 영향을 최소화하려면 진공중에서 annealing하여 사용하고, 고진공 유지, Ar 가스의 수분 제거, 특히 가스가 용액내에 침투하게 되는 overheating을 방지하여 void의 발생을 억제하여야 한다. 또한 결정화 영역에서 복사에 의한 과냉각과 불순물에 의한 조성적 과냉각으로 인하여 cell 구조가 형성되는데 이 cell boundary에 void가 분포하고 있다.

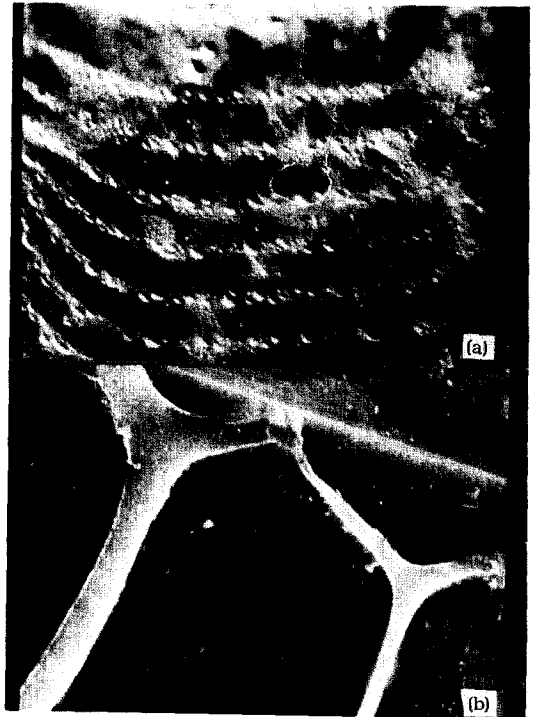


Fig. 5. SEM image of cell structure. (a) cell growth and (b) cell structure.

Fig. 5에는 SEM으로 관찰된 cell의 형성을 나타내고 있다. (a)에 cell의 크기가 성장 속도에 따라서 변하는 것과 cell 경계면을 따라서 불순물의 분포를 보여주고 있으며 (b)에는 cell의 모습을 보여주고 있다.

3.2. Facet의 형성과 제어

성장된 tube 결정의 표면에는 여러 종류의 facet이 관찰된다. 이러한 facet는 성장 방향에 따라 다르게 나타난다[11]. c축과 성장 방향이 90°를 이루는 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 혹은 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 방향의 종자 결정으로 결정을 성장시켰을 때 (0001)면이 성장 방향과 평행으로 facet이 발생하였고 성장 방향이 c축의 90°에서 약

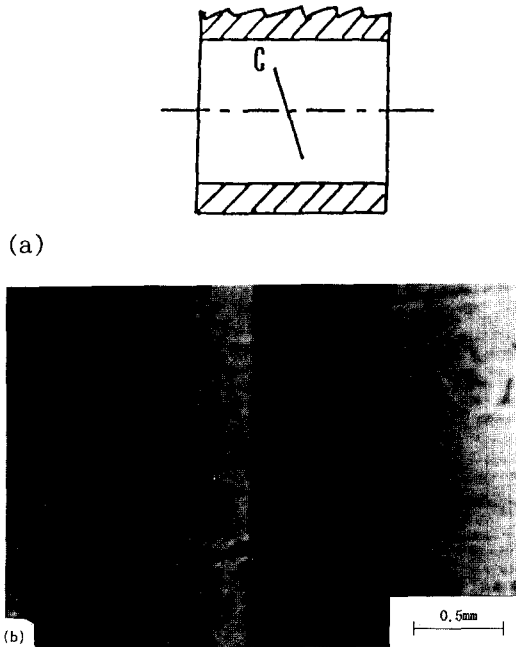


Fig. 6. Facets of α - Al_2O_3 tube single crystal surface. (a) $< 90^\circ$ and (b) photograph of facets (θ is the angle between the C axis and the pulling direction).

간 벗어나면 결정 표면에 계단 모양의 facet이 관찰되었다. 성장 방향이 c 축과 동일한 $[0001]$ 방향으로 결정을 성장시키면 $\{11\bar{2}0\}$ $\{10\bar{1}0\}$ 의 facet이 형성된다. 그러나 EFG법은 die에 의해서 결정의 형상이 좌우되므로 die-top의 온도를 조절하여 이러한 facet는 결정화 영역에서 억제할 수 있으나 실험 결과 heating arrangement A에서 c 축의 90° 에서 약간 벗어난 종자결정을 사용한 경우 facet이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 6에 facets의 형성 모식도와 광학 현미경으로 관찰된 모습을 나타내었다. 그러나 heating arrangement B의 경우에는 원형의 α - Al_2O_3 tube 단결정을 성장시킬 수 있었다.

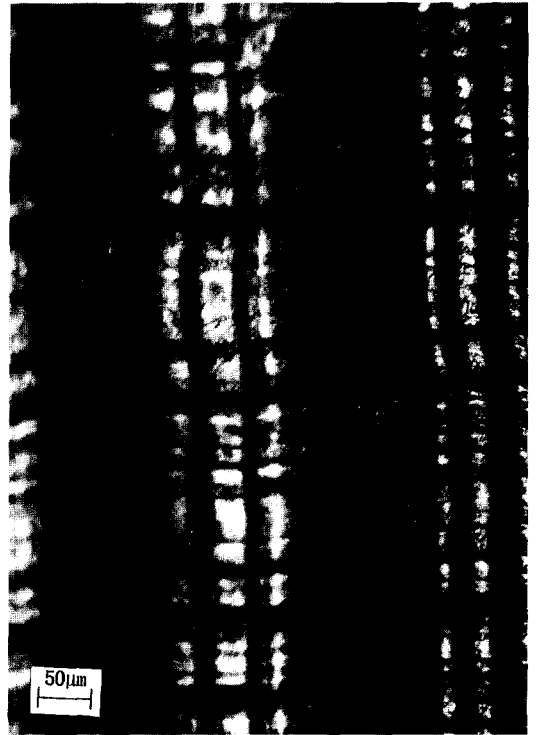


Fig. 7. Striations of the tube crystal.

3.3. Striation의 발생과 제어

성장된 결정의 표면에는 Fig. 7에 보여주는 것처럼 성장 방향과 수직, 평행한 방향으로의 striation이 발생한다. Striation은 두가지 종류가 있다. 첫째는 성장 방향을 따라 생기는 것이고, 둘째는 성장 방향에 수직하게 생기는 것이다. Striation은 die의 가공 불량, die-top의 온도 구배, 기계적인 진동, 인상 속도와 결정 성장 속도의 차이, 도가니의 수평 불량, 성장 계면의 온도와 용액의 온도 차이에 의한 불순물의 이동에 의해서 생기는 것이다. 따라서 이 striation을 따라 void 및 불순물 들이 함입되어 분포하게 되며 투과도

및 결정의 광학적 물성에 나쁜 영향을 미친다. 따라서 die의 가공도와 인상 속도 변화에 따라서 die-top의 온도를 적절히 조절하고, 진동을 제어하여 striation을 억제할 수 있다.

3.4. Heating arrangement에 대한 비교

Heating arrangement A와 B의 die-top의 수평 온도 구배에서 보면 tube의 지름이 10 mm 정도로 수평 온도 구배의 영향은 크지 않았다. 그러나 수직 온도 구배는 A의 경우 die-top 위에 screen이 없어서 B의 경우보다 온도 구배가 크게 나타났다. Tube 단결정 성장 조건은 die-top의 온도가 2100 ~ 2200 °C 일 때가 가장 안정하게 성장할 수 있었고 이때 A는 출력이 29 ~ 31 kW, B는 출력이 14 ~ 15 kW였으며, 성장 속도 A는 0.9 mm/min, B는 0.9 ~ 1.5 mm/min 정도에서 안정한 성장을 할 수 있었다. 두 heating arrangement가 tube 단결정을 성장할 수는 있었지만 A의 경우 위에 언급한 결함들이 결정 표면에 발생하는 빈도가 높았으며 B의 경우가 안정하고 경제적으로 성장할 수 있었다.

4. 결 론

1. EFG법으로 α -Al₂O₃ tube 형상의 단결정을 성장하였다.

2. 두 가지 heating arrangement를 분석한 결과 A의 경우에는 B보다 die-top 위로 급격한 온도 구배가 나타나 결정에 균열이 발생하기가 쉬워서 성장 속도를 빠르게 할 수 없었고 generator의 출력도 높게 나타났으며 B의 경우가 결함도 적게 나타났다. 따라서 2000 °C 이상의 고온에서 단결정을 성장할 때는 반사판을 이용하여 복사열의 흐름을 조

절하는 것이 경제적이고 안정한 형상 단결정을 성장할 수 있다.

3. 단결정 성장 조건은 die-top의 온도가 2100 ~ 2200 °C 일 때가 가장 적정하게 성장할 수 있었고 이때 출력은 A는 29 ~ 31 kW, B는 14 ~ 15 kW였으며, 성장 속도는 A와 B 모두 0.9 mm/min 정도에서 안정한 성장을 할 수 있었으나 B의 경우가 좀더 빠르게 성장할 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] J.T.A. Pollock, J. of Materials Science 7 (1972) 631.
- [2] V.A. Tatarchenko, J. of Crystal Growth 37 (1977) 285.
- [3] H.E. Labelle, Jr. and A.I. Malvsky, Mat. Res. Bull. Vol. 6 (1971) 581.
- [4] H. Arend and J. Hulliger, Crystal growth in Science and Technology, (Plenum press, 1989) p. 275.
- [5] H. Machida, K. Hoshikawa and T. Fukuda, J. of Crystal Growth 137 (1994) 82.
- [6] F.H. Cocks and R.W. Stormont, J. Electrom. Soc. : Solid-State Science and Technology (1974) 112.
- [7] H. Machida, K. Hoshikawa and T. Fukuda, J. of Crystal Growth 137

- (1994) 516.
- [8] B.G. Hyde and S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, (John wiley & sons, 1989) p. 113.
- [9] V.A. Borodin, T.A. Stereopolo, V.A. Tatarchenko and T.N. Yalovets, *Crystal Res. & Technol.* 20 (1985) 301.
- [10] G.A. Arzumanyan, *J. of Crystal Growth* 99 (1990) 859.
- [11] V.A. Tatarchenko, T.N. Yalovets, G.A. Satunkin, L.M. Zatulovsky, L.P. Egorov and D.Y. Kravetsky, *J. of Crystal Growth* 50 (1980) 335.