

Sapphire 결정 성장

최종건 · 오근호 · 木村茂行*

한양대학교 무기재료공학과

*일본 무기재료연구소

(1985년 11월 15일 접수)

Crystal Growth of Sapphire

J. K. Choi, K. K. Orr and S. Kimura*

Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang University

*National Institute for Research in Inorganic Materials, Ibaraki, Japan

(Received 15 Nov., 1985)

ABSTRACT

By the floating zone method with infrared radiation convergence type heater homogeneously Cr^{3+} doped alumina single crystal was obtained. And six $\{10\bar{1}0\}$ facets appeared at the surface of $[0001]$ grown crystals.

ZrO_2 and HfO_2 precipitated as secondary phase and were not doped in the crystals. We found that the distribution of the secondary phase which was mainly located at the surface and the peripheral region, was closely related to the flow pattern of melt zone.

1. 서 론

일반적으로 sapphire는 alumina의 단결정을 이르는 총칭으로서 여기에 Cr_2O_3 가 doping된 것은 Ruby, Cr_2O_3 와 TiO_2 혹은 Fe_3O_4 와 TiO_2 가 doping되어 TiO_2 가 방사상으로 석출되어 있는 것을 star sapphire라 부르는데 현재에는 이와같은 천연 sapphire 이외에도 alumina에 Cr_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , NiO, V_2O_5 등을 첨가시켜 여러가지 착색된 인조 sapphire를 많이 성장시키고 있다.

sapphire의 용도는 옛날에는 장식용, 축수용으로 한정되어 있었으나 최근에 이르러 Cr_2O_3 가 doping된 Ruby가 코체레이져 발진봉으로 쓰이게 되었고 SOS (silicon-on-sapphire) device의 기판 재료로 많이 쓰이게 되었다. 따라서 결정성장 방법도 용도의 개발에 따라 많이 발전되어 용도가 축수용, 장식용이었을 때에는 주로 Verneuil법에 의하여 성장되다가 코체레이져

발진봉으로 사용하게 되자 Czochralski법에 의해 성장시키게 되었고 원하는 형태로 단결정을 성장시키는 Stepanov법에 의해 성장시키기에 이르렀다. 또한 최근에 SOS device에 직접 이용할 수 있는 기판을 성장시키기 위해 주로 EFG(edge-defined film-fed growth)법이 개발되어 결정을 성장시키게 되었으며 Schmid법에 의해 대형의 단결정을 성장시키게 되었다. 그러나 dopant를 첨가시키고 이러한 방법들에 의해 결정을 성장시키던 성장된 결정내부의 dopant 농도가 일정하지 않게 된다는 단점을 지니고 있다.

대형의 단결정을 성장시키는 또 하나의 유용한 방법에는 floating zone법이 있는데 이 방법에 의해 결정을 성장시키던 dopant의 distribution coefficient가 1이 아닐 때도 dopant의 농도가 균일한 단결정을 성장시킬 수 있다는 장점을 지니고 있다¹⁾. 따라서 본 연구에서는 floating zone법에 의해 alumina에 Cr_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 등을 첨가시켜 단결정을 성장시켰다.

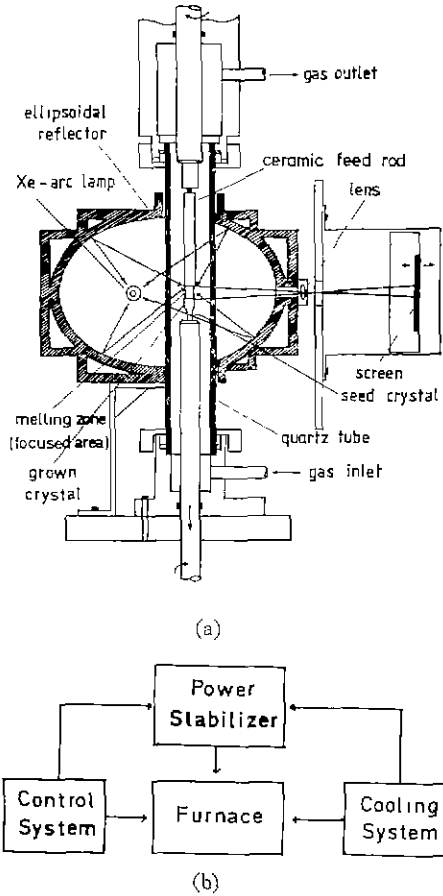


Fig. 1. Floating zone system
(a) furnace
(b) block diagram of floating zone system

2. 실험방법

2-1. 결정성장 장치

결정성장시에 사용한 floating zone system 은 Fig. 1 (a), (b)에 도시된 바와 같다. furnace 의 열원은 Xe-arc lamp 였고 출력은 5KW 였다. 이것을 다원체 거울의 한 초점에 위치시켜 다른 한 초점에 상을 형성시킴으로써 고온을 얻는 격외선 집중식 이었다. 상하의 축은 회전과 상하운동을 자유로이 조절할 수 있으며 상측에는 원료봉을 하측에는 seed crystal 을 각각 부착하여 접합시켜 melt zone 을 형성한 뒤 서서히 두축을 하강시켜 결정성장 시킨다. 결정의 성장속도는 하측의 하강속도로 조절되며 결정의 직경계어는 상측의 하강속도를 조절함으로써 행한다. 또한 축 주위에는 석영관으로 밀폐시켜 분위기를 조절할 수 있게 하였으며

Table 1 Chemical Composition of the Samples
단위 : mole %

Sample No.	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O	ZrO ₂	HfO ₂
I	99.5	0.5	—	—
II	99.5	—	0.5	—
III	99.5	0.3	0.2	—
IV	99.5	—	0.3	0.2
V	99.5	0.3	0.1	0.1

다원체 거울의 외부에는 lens 와 screen 을 부착시켜 melt zone 의 상을 screen 에 형성시킴으로써 결정이 성장되는 모습을 외부에서 육안으로 관찰할 수 있게 하였다. melt zone 의 온도조절은 Xe-arc lamp 의 전류를 조절함으로써 행하였으며 냉각수에 이상이 있을 때에는 자동적으로 전원이 차단되도록 되어 있다.

2-2. 원료봉의 준비

출발원료로는 Iwatani co 의 RA-40 Al₂O₃ 와 津和化學(주)의 4-N grade Cr₂O₃, TRI chemical co. 의 99.99% ZrO₂, 일본화학연구소의 optical grade HfO₂ 를 사용하였다. 이들을 각각 Table. 1 에 나타낸 조성으로 평량한 뒤 마노유발에서 ethanol 을 dispersent 로 하여 완전히 건조될 때까지 2회 혼합하였다. 혼합된 건조분말을 깨끗이 세척된 rubber tube 에 넣은 다음 vacuum pump 로 완전히 탈기시킨 후 440kg 으로 hydrostatic pressing 하였다. 성형된 분말체의 끝부분에 구멍을 뚫고 Pt/Rh 20% wire 로 메달아 Mo-wire 를 발일체로 하는 수직관상로서 1,760°C 로 8시간 소결시켰다. 소결도중 로 내에는 산소 gas 를 10l/min 의 속도로 blowing 시켜 주었다.

2-3. 결정성장

결정성장시의 seed 는 sapphire 단결정과 소결시킨 원료봉을 잘라 사용하였으며 이것을 alumina 로 제작한 seed holder 에 백금 wire 로 묶어 부착한 후 이것을 하측에 고정 시켰다. 상측에는 Pt/Rh 20% wire 에 메달

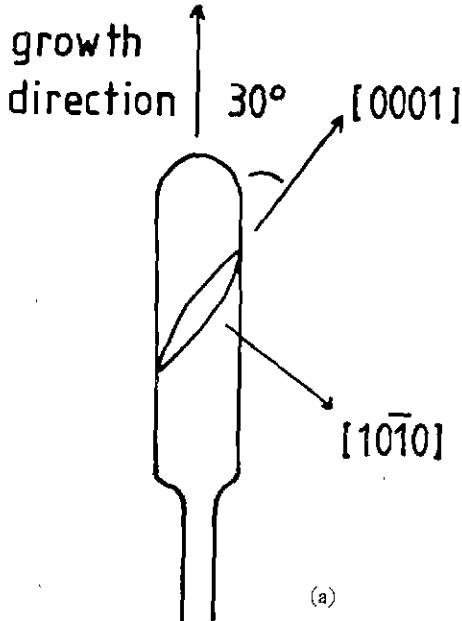


Fig. 2. Grown crystals

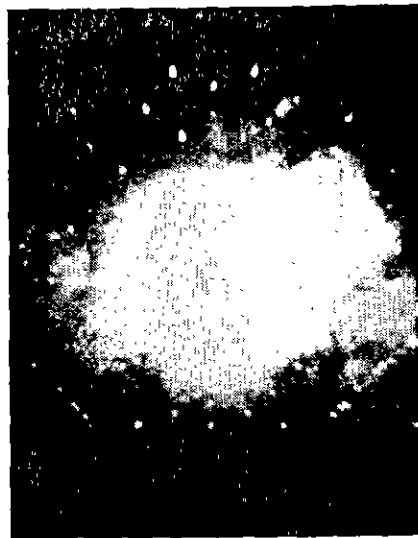
린 원료봉을 중심을 잘 맞추어 배열했다. 이때 원료봉과 seed는 축을 회전시켰을 때 중심이 흔들리지 않도록 부착시켜야 한다.

결정성장시에는 원료봉의 하단을 타원체 거울의 초

점에 위치시키고 seed의 상단을 초점 바로 아래 위치시킨 후 원료봉과 seed를 반대 방향으로 30:pm으로 회전시키면서 lamp의 전류를 서서히 증가시켰다. 원료봉 하단이 녹으면 seed를 상승시켜 접합시키고 melt



$[0001]$



$[10\bar{1}0]$

Fig. 3. (a) Diagram of grown crystal
 (b) Polarizing micrograph of disc(a), with cross nicol
 (c) Laue back reflection pattern of $[0001]$
 (d) Laue back reflection pattern of $[10\bar{1}0]$

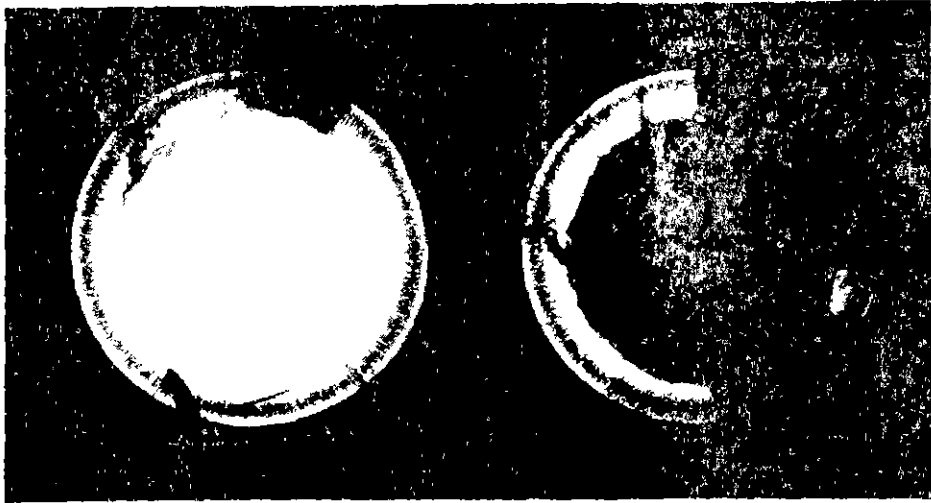


Fig. 4. Grainboundary of non-seeded crystal (Polarizing Microscope with cross nicol)

zone의 길이가 일정해 질 때까지 유지시켰다. melt zone의 길이가 일정해지면 seed와 원료분을 동시에 2 mm/hr의 속도로 하강시켜 결정을 성장시켰다. 결정성장시 코액계면이 concave하여 결정에 crack이 생기는 것을 방지하기 위해 heat reservoir를 사용하였으며²⁾ N₂ gas를 blowing하였다.

2-4. 결정의 관찰

성장된 결정의 방위를 결정하고 단결정인가의 여부를 확인하기 위해 Laue back reflection pattern을 얻어 해석하였으며 성장된 결정을 2 mm slice로 만들어 polishing한 후 편광현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

성장된 결정의 크기는 지름이 7~10mm 길이가 4~5 cm였으며 Fig. 2에는 실제 사진을 나타내었다. Cr₂O₃를 0.5mole% 첨가시키고 방향을 알지 못하는 seed를 사용하여 성장시킨 단결정은 Fig. 3(a)에 도시된 바와 같이 [0001]방향과 30° 기울어진 방향으로 성장되었으며 [0001]방향으로 잘라 만든 disc를 편광현미경으로 관찰한 사진이 Fig. 3(b)이다. 또 Fig. 3(c), (d)는 [0001]방향과 disc의 수직방향인 [1010]방향으로 찍은 Laue back reflection pattern이다. 따라서 (b)의 사진에서 수평과 수직방향으로 검은 줄무늬가 나타나 있는데 이것의 방향이 수직방향은 X축([1210]) 방향이고 수직방향은 c축([0001]) 방향임을 알 수 있다. 여기에서 성장된 결정의 각 축방향으로는 stress가 없는 것을 알 수 있으며 이러한 축 방향으로 결정을 성장시키면 stress가 비교적 적은 단결정을 얻을 수 있다

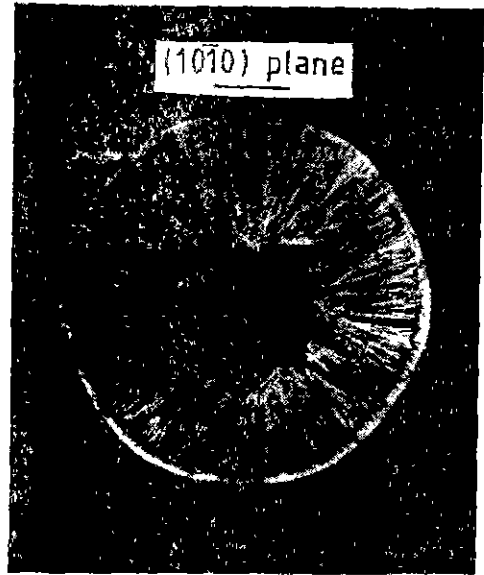


Fig. 5. Growth facets at the surface of [0001] grown crystal

고 생각된다. 또 (b) 사진의 일부에는 주름진 것을 볼 수 있는데 이것은 growth striation이다.

결정내부의 stress나 growth striation이 편광현미경에 의해 관찰되어 지는 것은 광탄성효과(photo-elastic effect)³⁾에 의한 것으로 광학적으로 등방성인 결정에 화학적 혹은 구조적 결함에 의해 특갈결현상이 일어났기 때문이다. 결정내부의 stress는 구조적인 것이고 growth striation은 용액의 불안정한 흐름, 열진동, 기계적 진동등에 의해 결정의 성장속도가 불균일해 짐에

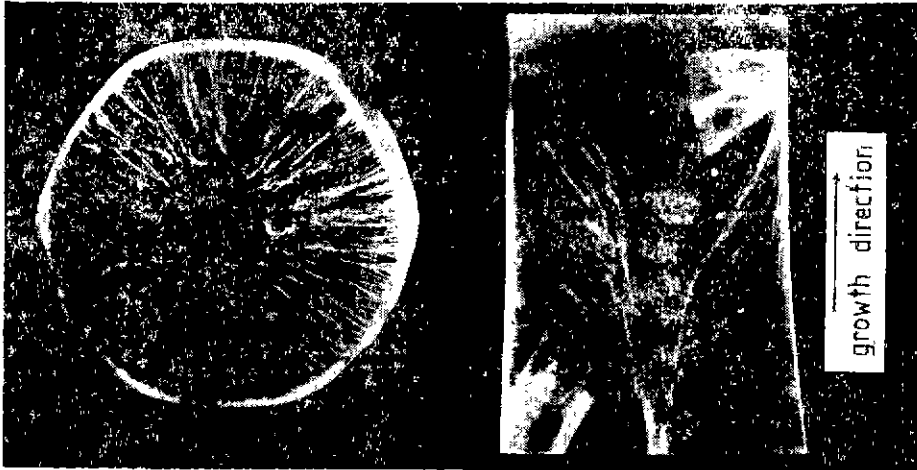


Fig. 6. Morphology of secondary phase in the crystal

따라 결정내의 dopant 농도가 불균일 해 지는 것 이므로 화학적인 것이지만 두가지 모두 lattice 의 distortion 을 유발시켜 refractive index 의 차이에 의한 빛의 retardation 으로 복굴절현상이 일어난다.

소결된 원료봉을 갈라 seed 로서 사용하여 성장시킨 결정은 단결정이 되지 못하고 복결정이 되었는데 이 결정을 결정성장방향에 수직하게 잘라 편광현미경으로 관찰한 사진이 Fig. 4에 나타나 있다. 여기서 원주부분에는 각각 다른 grain 이 관찰되지만 결정의 중심부는 커다란 하나의 grain 으로 성장 되었음을 알 수 있다.

또한 [0001]방향으로 성장시킨 단결정의 외부에는 6각형의 facet 이 나타났는데 Fig. 5에 보여주는 바와같이 이 facet 면은 {1010}이었다.

ZrO₂ 나 HfO₂ 를 첨가시켜 성장시킨 결정에는 ZrO₂ 나 HfO₂ 가 결정내부에 doping 되지 못하고 Secondary phase 로서 석출 되었는데 주로 결정의 표면과 원주부분에 위치하고 있다. Fig. 6에는 ZrO₂ 0.3mole%와 HfO₂ 0.2mole%를 첨가시켜 성장시킨 단결정을 성장방향과 수직하면과 평행한면으로 잘라 편광현미경으로 관찰한 사진을 보여주고 있는데 여기에서도 역시 [0001] 방향으로 성장되었기 때문에 결정의 외부에 6개의 facet 이 나타나있는 것을 볼 수 있다. 또한 Secondary phase 는 결정의 중심부분에서 핵형성되어 결정의 표면쪽으로 길게 성장되고 있는 것을 알 수 있는데 이것은 결정이 성장할 때 melt zone 내의 흐름에 영향을 받아 이 부분에 결정결합이 많이 생긴다는 것을 알 수 있다. Floating zone 에 의한 결정성장시의 melt zone 내

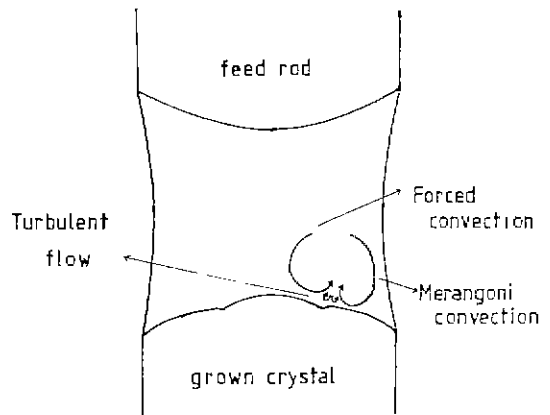


Fig. 7. Melt flow pattern of melt zone.

의 흐름은 Fig. 7에서 보여주는 바와같이 melt 의 표면장력 차에 의한 Merangoni convection 과 원료봉과 성장된 crystal 의 회전 에 의한 forced convection 이 있는데 이 두 흐름이 교차되는 지점에 turbulent flow 가 생기게 된다. 따라서 이 지점에서 이 교액계면은 불안정한 상태가 되고 이로 인하여 성장된 결정내의 많은 결정결합이 이 지점에서 발생된다고 보고된 바 있다⁴⁾. 따라서 본 연구에서의 secondary phase 도 이러한 결정결합이 있는 부분에서 핵형성되어 결정의 표면쪽으로 밀려나거 길게 성장된다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구를 통해 floating zone 법으로 alumina 에 Cr₂O₃,

ZrO₂, HfO₂ 등을 첨가시켜 단결정을 성장 시켰으며 결과는 다음과 같다.

- 1) Cr³⁺ion 이 균일하게 doping 된 Sapphire 단결정을 성장시켰으며
- 2) [0001]방향으로 성장된 단결정의 외부에는 6개의 {1010} facet 이 생성되었다.
- 3) ZrO₂ 와 HfO₂는 결정내에 doping 되지 못하고 secondary phase 로써 석출되었으며
- 4) secondary phase 는 주로 결정의 표면 특히, facet 과 facet 이 만나는 모서리 부분과 결정의 원주 부분에서 석출 되었다.

감사의 글

본 연구를 수행함에 있어서 한국과학재단의 국제공동연구의 재정적인 뒷받침과 아울러 일본 무기재료연구소의 Kimizuka 박사님께 깊은 감사를 표하는 바입니다. 또한 편광현미경 사진에 일본 무기재료연구소의 Kitamura 박사님과 Laue 사진에 저독의 Max Plank 연구소 Kislak 박사님께 심심한 사의를 포함합니다.

〈REFERENCE〉

1. William G. Pfann "Zone melting" John Wiley & Sons. Inc. p.19, second edition.
2. K. Kitamura, S. Kimura and K. Watanabe "Control of interface shape by using heat reservoir in FZ growth with infrared radiation convergence type heater" *J. of Cryst. Growth* **57**, 475~481 (1982).
3. H. Kotake, K. Hirahara, M. Watanabe "Quantitative photo-elastic measurement of residual stress in LEC grown GaP crystals" *J. of Cryst. Growth* **50**, 743~751 (1980).
4. S. Kimura, I. Shindo, K. Kitamura, Y. Mori and H. Takamizawa "Evaluation of yttrium iron garnet single crystals grown by floating zone method." *J of Cryst Growth* **44**, 621~624 (1978).