

EFG 법에 의한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ rod 형상단결정 성장에 관한 연구

한종원, 최준태, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ rod shape single crystal growth by 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ rod 형태의 단결정을 육성하였다. EFG 법의 원리를 연구하여 성장 조건을 수립하였고 성장한 단결정의 결함 voids, striation, 균열, 과냉각 현상을 광학현미경으로 분석하였다.

Abstract Using home made EFG apparatus, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ rod shaped single crystal growth by EFG process and analysis of grown single crystal defects.

1. 서 론

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단결정은 Czochralski, Verneuil, Floating-zone법 등으로 육성되었으나 이들 방법으로 성장된 단결정은 경도가 커서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단결정 가공에 있어서 성장된 결정의 40~50%를 소모하고 있다. 이에 비해서 1930년대 Stepanov가 최초로 개발한 형상 단결정 육성 방법은 결정에 형상을 부여하는 shaper를 사용하여 특정 형상의 단결정을 육성하여 가공에 따르는 손실을 최소화할 수 있는 결정성장 방법을 개발하였다[1]. 이 방법은 1970년

대 Labelle에 이르러 Edge-Defined Film-Fed Growth(EFG)법으로 더욱 발전하였다. Labelle는 Stepanov가 non-wetted die를 사용하여 단결정의 형상을 유도하여 성장한 것과는 달리 wetted die를 사용하여 die의 형태에 따라 필라멘트, 리본, 튜브 등 다양한 형태의 단결정을 성장하였고 silicon 형상단결정 육성에 많이 쓰이고 있다[2,3]. 1980년대에 들어와서는 Ribbon against drop, Capillary action shaping technique, Dendritic web, Horizontal ribbon growth, Local shaping technique 등 다양한 형상단결정 성장 방법이 개발되었다[4,5]. 또한

성장할 수 있는 단결정도 α -Al₂O₃, TiO₂, Silicon, LiNbO₃, LiTaO₃ 등 다양한 소재로 발전하였다. EFG법은 Czochralski법이나 Floating-zone법과는 달리 die형상에 따라 결정을 성장하므로 가공이 어려운 재료의 결정성장에 유용하다.

α -Al₂O₃ 단결정은 SOS device substrate, Sodium lamp, Laser pumping envelop, Ultra violet window, 고급 시계유리 등으로 쓰이고 있는 재료로 본 연구실에서 자체 제작한 EFG 장치를 이용하여 적절한 heating system을 개발하여 rod 형태의 α -Al₂O₃ 단결정을 육성하였고 그 결함을 광학 현미경으로 분석하였다.

2. EFG법의 원리

EFG법은 Czochralski, Floating-Zone법 등과 성장 계면에서는 결정과 용액 계면이 형성하는 meniscus에 의해서 결정 성장이 좌우되는 유사한 meniscus control process이다. 그러나 다른 성장 방법과는 달리 EFG법은 die가 도가니 내에 있어서 결정의 형상을 제어하고, 도가니 내의 용융물의 대류가 성장 계면에 영향을 주지 않고, die 모세관의 모세관 현상을 이용하여 결정을 성장하는 점은 다른 성장법과 다른 점이다. 그 기본적인 개념은 도가니 내에 die를 설치하고 원료를 도가니 내에서 용융시키면 모세관 현상에 의해서 용융물이 die-top까지 상승한다. 이때 종자 결정을 die-top에 접촉시키고 모세관을 통해서 올라온 용융물과 접촉이 되고 그 후 necking, brodening을 거쳐 die의 형상으로 결정의 형상을 만들고 안정 상태가 유지되도록 조절하면서 결정 성장을 진행한다.

따라서 EFG법은 모세관의 조절, 모세관과 용융물의 접촉각, die의 온도구배, 유도 가열

에 따른 전자기장의 효과, die의 재질 및 특성, 도가니 내의 용융물의 높이, 성장 결정에 생기는 열응력의 제어, die와 용융물의 반응, meniscus형태, heating system의 온도구배 등이 그 주요 성장인자이다. 이들을 함수로 정리하면 아래와 같다.

$$dt/dz = 2v_g \tan(\phi - \phi_0) \quad (1)$$

$$\phi = (t, t_d, s, h_{eff}) \quad (2)$$

$$ds/dz = v_p - v_g \quad (3)$$

$$v_g = v_g(t, s, \phi, v_p, H) \quad (4)$$

v_g : 결정 인상 축을 따른 결정성장 속도

v_p : 결정 인상 속도

t : 결정의 크기

dt : edge에 의해 정의되는 die의 칩수

s : meniscus의 높이

h_{eff} : hydrostatic pressure variable

H : heat transfer effects.

윗식의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. (1)은 meniscus angle에 따르는 안정 성장 상태를 나타내는 함수이고, (2)는 meniscus shape에 따르는 Laplace capillary equation, (3)은 시간

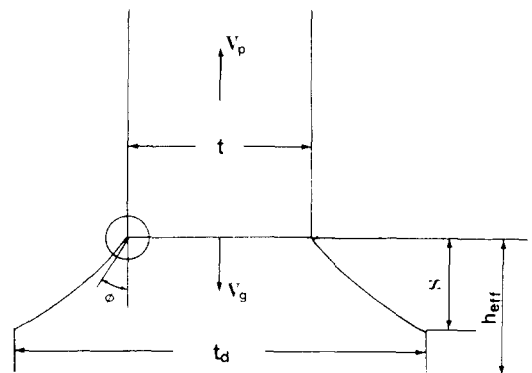


Fig. 1. Crystal cross section of EFG process.

과 결정 인상, 성장 속도에 따라 변하는 meniscus height에 관련된 함수이다. (4)는 고체-액체 계면에서 열전달에 관련된 함수이다. 이 함수들은 용융물이 capillary action에 의해서 die top까지 상승할 수 있는 높이를 알 수 있고 seed가 용융물과 접촉하여 성장이 형성되는 meniscus angle 그리고 성장 계면의 형태와 heat transfer를 밝혀 준 식으로 T. Surek, B. Chalmers 등이 제안하였다[6-9]. 결국 EFG법은 시간에 따른 meniscus의 조절과 열전달이 결정 성장에 중요한 인자임을 알 수 있다[10]. Meniscus 조절을 통하여 결정을 인상하는 EFG법의 경우, 중력이나 진동의 영향을 무시하고 고체-액체 계면이 안정한 상태라고 가정하는등의 modeling에 따르는 가정을 수반하고 있어 실제 실험시에는 조건이 달라진다.

3. 실험방법

3.1. EFG 장치

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 약 2040°C 가 녹는점으로 고용점 산화물이다. 따라서 이를 용융하는 데 필요한 열원으로 고온을 얻기 쉬운 R.F. Generator를 사용하였다. R.F. Generator는 최대출력 30kW, 주파수 3~5kHz의 SCR type generator를 사용하였다. 성장로는 스텐인레스 스틸을 사용하여 이중으로 제작하여 냉각수가 순환할 수 있도록 제작되어 있으며 냉각수는 $20\sim 250^\circ\text{C}$ 로 순환시켰다. 결정 인상 장치는 micro-steeping moter를 사용하여 미세한 조절이 가능하게 하였고 encoder를 부착하여 성장 결정의 길이를 측정하였다. 분위기 가스로는 Ar가스를 사용하였고 가스 내에 수분과 산소를 제거하기 위해서 filtering system을 제작하

여 사용하였다. 성장로의 시창을 통하여 die top을 관찰할 수 있게 하였고, optical pyrometer를 통하여 온도를 측정하였다. Heating zone의 이동이 가능하도록 하부의 susceptor를 이동 가능하게 제작하였다. Fig. 2는 성장장치의 사진이다.

3.2. Heating system

Heating system은 Fig. 3과 같이 제작하였다. 바닥에 quartz tube를 놓고 그 위에 graphite bottom을 놓고 그 위로 molybdenum tube, 도가니, die, lid를 올려놓았고 그 위에 molybdenum screen을 놓았다[11]. 도가니, die, screen, lid는 molybdenum(순도 99.95%)을 사용하였다. Molybdenum tube로 도가니를 지지하고 있

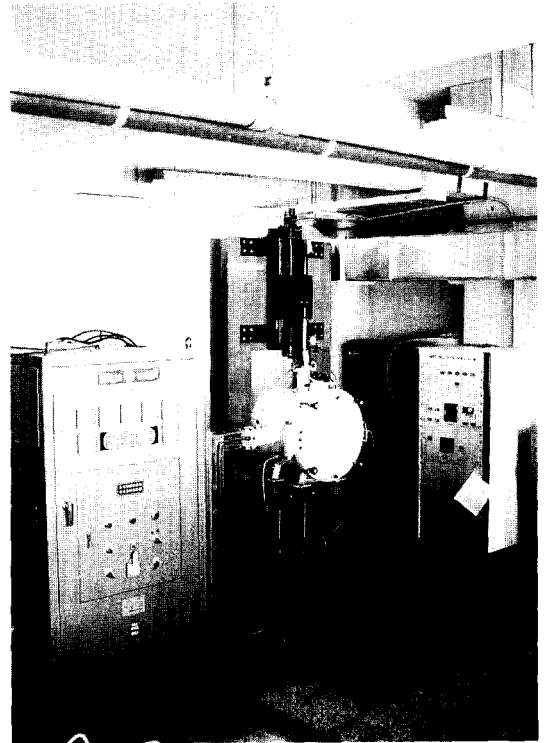


Fig. 2. Photograph of EFG apparatus.

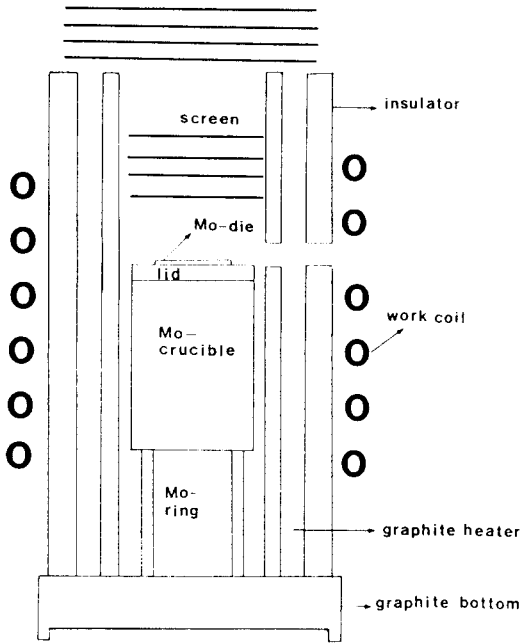


Fig. 3. Schematic diagram of heating system.

으며 graphite heater까지의 공간은 graphite felt로 보온하여 하부로 손실되는 열을 방지하였다. 2000°C 이상에서는 대부분의 열이 radiation으로 이동하므로 이를 막고 보온하기 위해서 screen을 두개 사용하였다. 하나는 lid 위에 위치하여 die와 성장된 결정을 보온하였고, 다른 하나는 발열체 윗부분에 위치하여 성장된 결정이 열충격에 의한 균열의 발생을 방지하도록 하였다. lid는 die를 고정시키고 die의 온도구배를 제어하기 위해 설치하였다.

발열체로는 graphite를 사용하였다. Bottom은 graphite felt로 보온하였고, graphite heater는 carbon wool로 보온하였다. Die의 온도 구배를 조절하기 위하여 120° 간격으로 3개의 시창을 만들어 die를 육안으로 관찰할 수 있게 하였고, graphite heater는 alumina castable로 다시 보온하였다. Fig. 4는 도가니와 die의 사진이고, Fig. 5는 보온을 위해 사용한 mo-

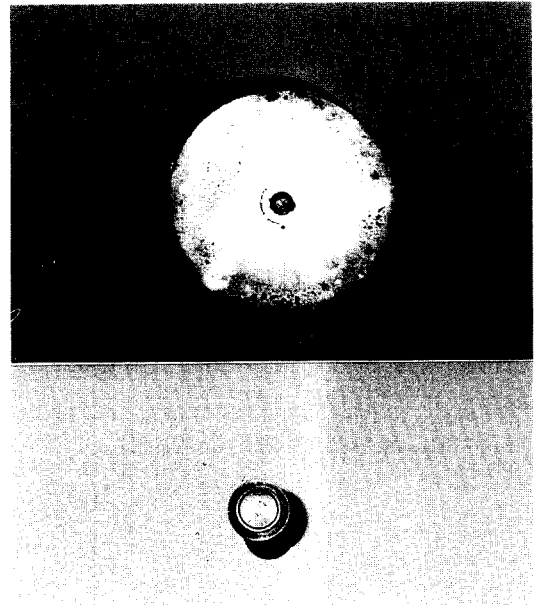


Fig. 4. Photograph of crucible and die.

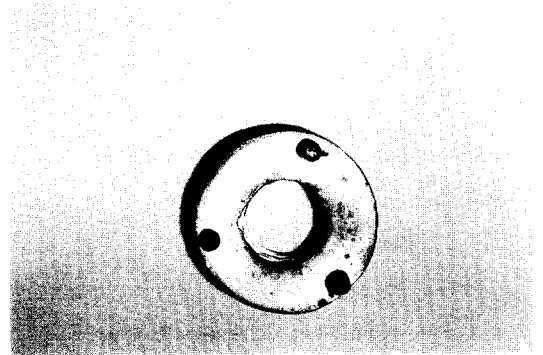


Fig. 5. Photograph of screen.

lybdenum screen의 사진이다. Work coil은 도가니 부분을 집중적으로 가열할 수 있도록 고안되었다.

3.3. 실험 방법

출발 원료는 균열이 발생한 Verneuil법으로 성장한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단결정을 원료로 사용하였고

종자 결정은 Verneuil법으로 성장한 C축 방향의 단결정을 3×3×50mm 막대 모양으로 만들어 사용하였다. 실험 방법의 flow chart를 Fig. 6에 나타내었다. 원료를 도가니에 charge하고 R.F. Generator를 작동시키면 work coil에 전자장이 형성되고 이 전자장을 흡수한 graphite가 발열하면 곧이어 도가니가 가열되어 원료가 도가니 내에서 용융된다. 이 용융

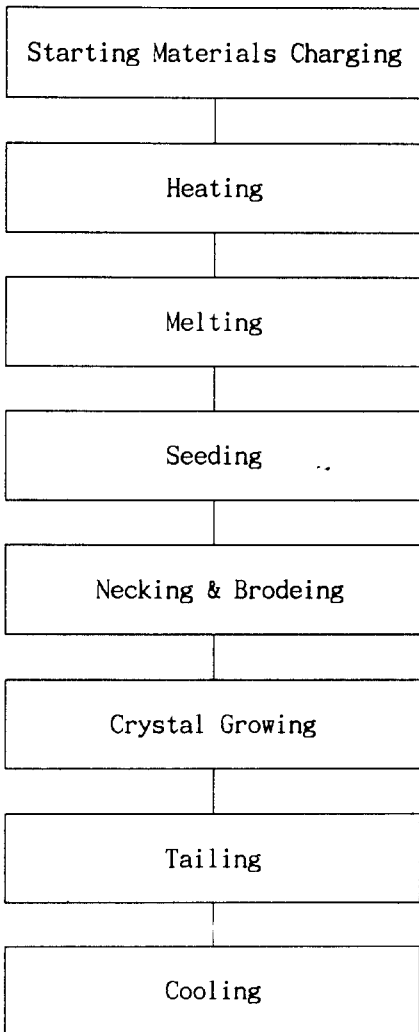


Fig. 6. Experimental flow chart.

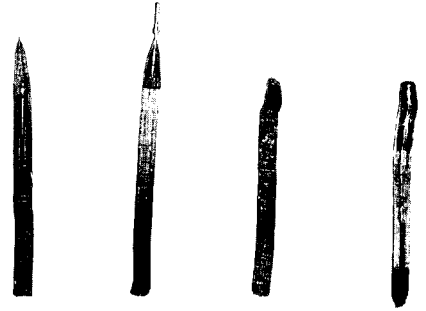


Fig. 7. α -Al₂O₃ rod shaped single crystals.

물이 모세관 작용에 의해 die-top까지 상승하고 이때 종자 결정을 접촉하여 necking을 한 후 die 전면에 wetting시키고 성장시키면서 broadening을 하여 원하는 형상을 갖춘 후 성장한다. 이때 R.F. Generator의 출력은 14~15kW이고 die의 온도는 2100~2200°C이며 성장 계면의 온도는 die보다 50~70°C 정도 낮았다. 온도는 optical pyrometer로 측정하였으며 emissivity는 보정을 하였다. 성장이 종료되면 성장된 결정을 die와 분리하고 균열을 방지하도록 서서히 냉각한다. 냉각 속도는 1500°C까지는 분당 10°C, 그 이하에서는 분당 50°C로 냉각하였다. Fig. 7은 성장한 결정의 사진이다.

4. 고찰

4.1. Laue back reflection 분석

성장된 결정의 방위를 알아보기 위하여 종자 결정과 성장 결정의 단면을 Laue back reflection pattern을 분석한 결과 종자 결정과 성장 결정은 같은 방위를 가지고 있었다.

Fig. 8은 [0001]방향의 종자 결정을 사용하여 성장한 단결정의 Laue back reflection 사진



Fig. 8. Laue back reflection pattern of [0001] direction grown rod shaped single crystal.

이다. 분석 결과로 종자 결정과 같은 방위를 가지고 있었다.

4.2. Voids 분포

EFG법으로 성장한 결정에서 결함으로 가장 흔히 나타나는 것이 void이다. Rod 형태의 단결정의 경우 void는 결정표면 근처와 center에 주로 형성된다. 용융물속에 있는 micro voids들이 모세관 작용으로 die-top에 상승하면 die전면에 wetting되고 결정화하면서 부피의 수축이 생기기 때문에 voids들이 표면 근처와 중앙에 형성된다[12].

Fig. 9에 성장 속도에 따른 voids 분포를 나타내었다. (a)는 성장 속도가 0.54mm/min일 때이고 (b)는 성장 속도가 0.9mm/min일 때의

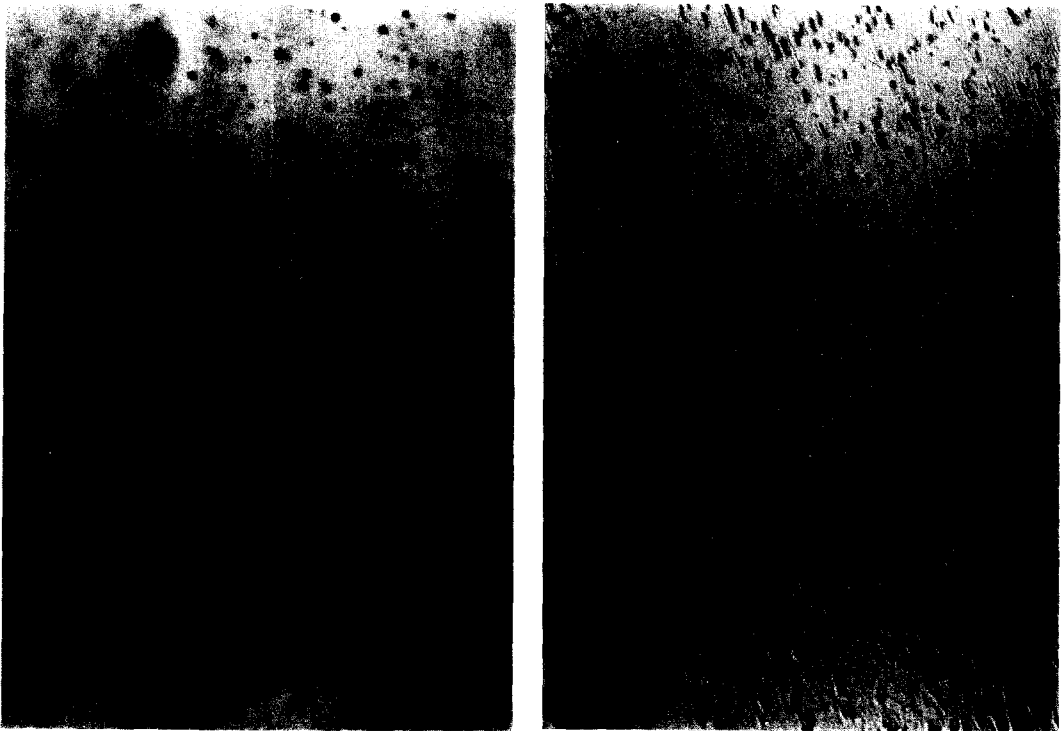


Fig. 9. Voids distribution different growth rate. (a) 0.54 mm/min and (b) 0.9 mm/min.

voids 분포이다. Voids 생성의 원인은 용융물이 과열되면 도가니 내에서 micro-void들이 생기고 이들이 모세관을 따라 die-top으로 상승하는 것과 결정화에 과정의 수축에 기인한다. 또한 die의 가공도는 voids 형성에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 그 가공도에 따라 대형 voids가 생기기도 한다. 그 형성 과정과 실제 모습을 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 것 처럼 모세관의 표면이 고르지 않아서 step이 모세관에 존재할 때 미세 void들이 step에 막혀서 큰 void로 성장하고 step보다 커지면 step을 넘어서 모세관을 따라 상승하여 결정 내부에 Fig. 10과 같은 대형 void가

포함되게 된다.

Voids의 억제에는 성장 속도를 느리게 하고 용융된 melt의 온도를 일정하게 유지하여 micro-voids의 형성을 억제하고, die-top의 온도 구배를 일정하게 하고 die 모세관의 표면의 가공 정도에 따라 억제할 수 있다.

4.3. Striation

성장된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단결정에는 growth striation이 형성된다. 이 striation의 원인은 die-top의 온도 변화, 성장 속도의 변화, 진동 등으로 형성되는 것으로 알려져있다. 안정 상태에서 결정이 성장하다가 외부의 영향이 있으면 결정과 액상의 계면이 불안정해지고 die-top의 온도 구배도 커져 그 영향이 striation으로 나타난다. 따라서 결정 성장시 안정 상태를 유지하는 것이 striation을 억제하는 방법이다.

성장한 rod의 표면을 연마하지 않고 광학현미경으로 관찰하면 striation을 관찰할 수 있다. 이 striation을 따라서 불순물등의 결함이 응집해 있음을 알 수 있다. Fig. 11의 (a)에 반사광으로 본 성장 방향에 수평한 striation을 나타내었다. 수평 striation은 die-top의 온도 구배에 주로 기인한 것으로 불순물이 striation을 따라서 배열된다. (b)는 성장 속도를 0.54 mm/min에서 4 mm/min으로 변경시켰을 때 나타난 성장 방향에 수직한 striation을 투과광으로 관찰하였다.

4.4. 균열의 발생

결정 성장시 온도 구배가 너무 커서 생긴 열응력에 의해서, 냉각시 과냉각으로 인하여 균열이 발생한다. Constitutional supercooling에 의하여 Fig. 12의 (a)에 나타난 것과 같은 cellular 구조가 형성된다. (b)는 균열이 발생한

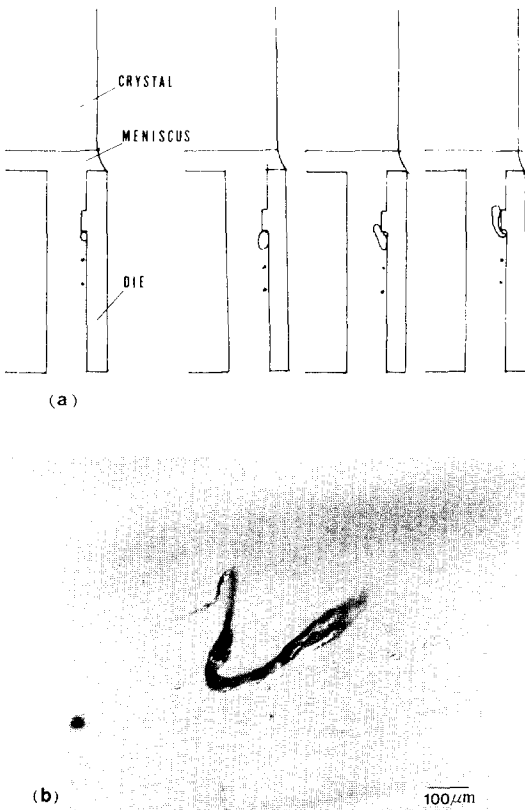


Fig. 10. Large voids forming and photograph.
 (a) large void formation and (b) large voids.

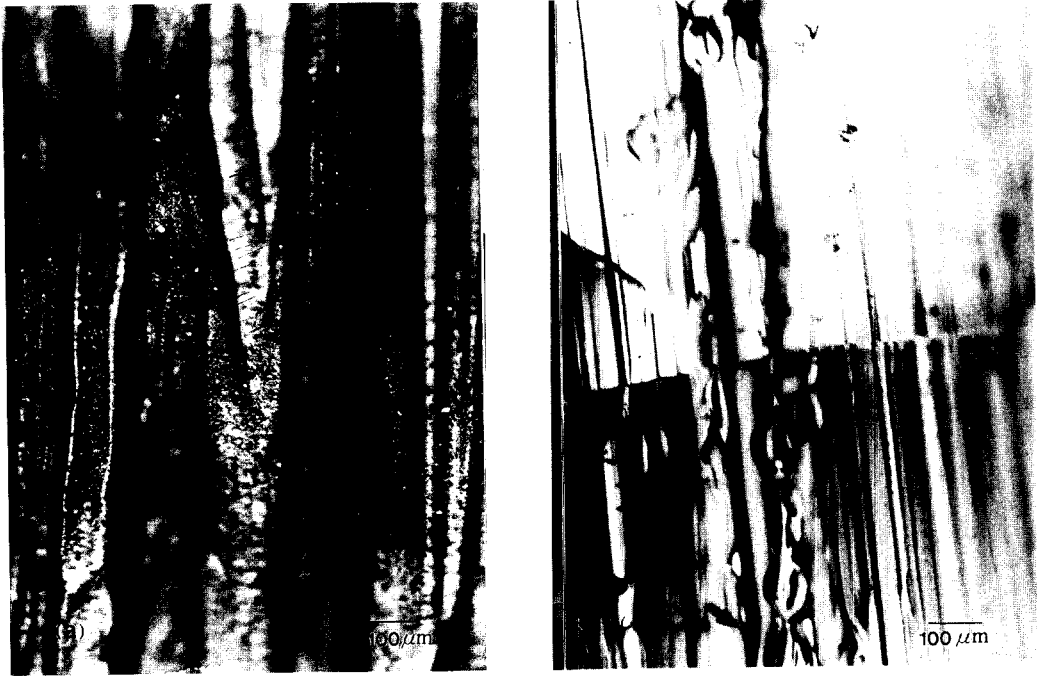


Fig. 11. Striation of grown rod shaped single crystals. (a) parallel to the growth direction and (b) perpendicular.

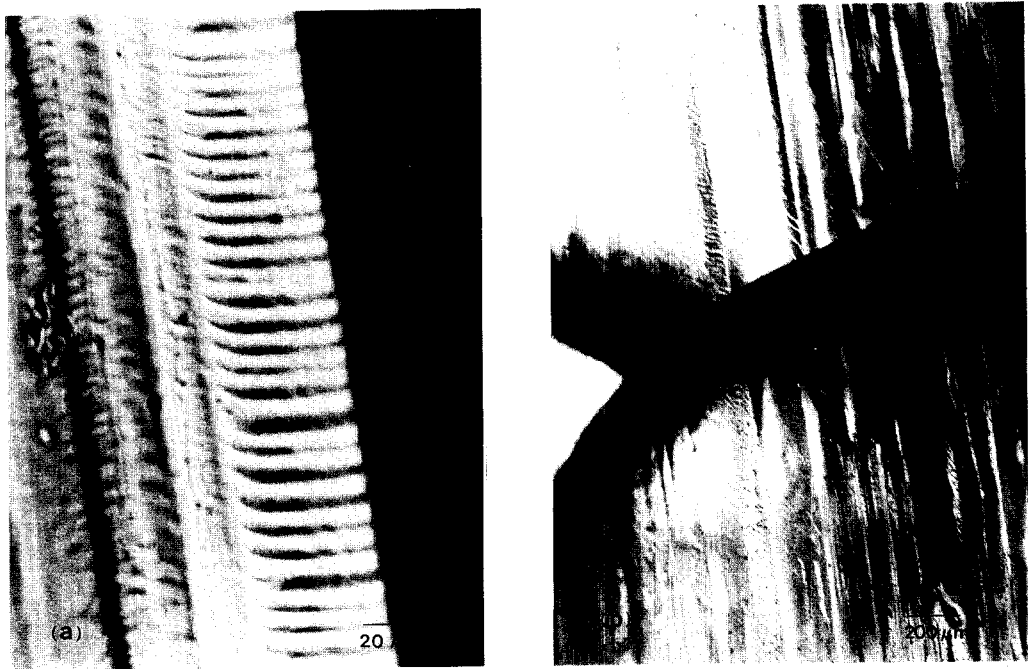


Fig. 12. Surface shape of grown single crystal. (a) cellular structure forming by constitutional supercooling and (b) crack.

부분을 보여준다. 이러한 균열의 발생을 억제하기 위하여 도가니 위에 두개의 molybdenum-screen을 사용하여 보온하여 crack의 발생을 억제하였다.

5. 결 론

1. EFG 장치를 국내에서 제작하여 α -Al₂O₃ rod 형상의 단결정을 육성하였고 성장 조건은 R.F. Generator power 14~15 kW일 때 성장 속도 0.3~0.5mm/min, die temperature 2100~2200°C가 적당하였고 열충격을 방지하기 위해서 molybdenum screen을 사용하여 보온하였다.

2. 성장된 결정의 laue back reflection pattern을 분석하여 종자 결정과 같은 방향의 단결정으로 성장하였음을 확인하였다.

3. 결정 내의 결함을 억제하기 위한 기술과 형성 원리를 확인하였고 결정의 표면을 광학 현미경으로 분석하여 결함을 억제하는 방법을 연구하였다.

참 고 문 헌

[1] R.S. Feigelson, Crystal Growth in Science

and Technology, (Plenum, New York 1989) p. 275.

- [2] H.E. Labelle, Jr. and A.I. Malvsky, Mat. Res. Bull., Vol. 6 (1971) 571.
- [3] H.E. Labelle, Jr., J. of Crystal Growth 50 (1980) 8.
- [4] G.W. Cullen and T. Surek, J. of Crystal Growth 50 (1980) xi.
- [5] V.A. Borodin, V.V. Sidrov, R.A. Steriopolo and V.A. Tatarchenko, J. of Crystal Growth 82 (1987) 89.
- [6] T. Surek, B. Chalmers and A.I. Malvsky, J. of Crystal Growth 42 (1977) 453.
- [7] T. Surek, S.R. Coriell and B. Chalmers, J. of Crystal Growth 50 (1980) 21.
- [8] Bruce Chalmers, J. of Crystal Growth 13/14 (1972) 84.
- [9] V.A. Tatarchenko, J. of Crystal Growth 37 (1977) 272.
- [10] S.N. Rosolenko and A.V. Ahdanov, J. of Crystal Growth 104 (1990) 8.
- [11] R.E. Novak, R. Metz, A. Dreeben, S. Berkman and D.L. Patterson, J. of Crystal Growth 50 (1980) 143.
- [12] K. Wada and K. Hoshikawa, Japan J. Appl. Physics. Vol. 17, (1978) 449.