Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 25, No. 1, pp. 78～82, 1988.

SAW Device 응용을 위한 $LiNbO_3$ 단결정 성장

최종건 · 오근호
한양대학교 무기재료공학과
(1988년 1월 21일 접수)

Crystal Growth of $LiNbO_3$ for SAW Devices

J. K. Choi and K. K. Orr
Dept. of Inorg. Mat. Eng. Hanyang University
(Received January 21, 1988)

요 약

SAW device에 응용할 수 있는 양질의 $LiNbO_3$ 단결정을 Czochralski 방법으로 성장시켰다. 단결정을 성장시킬때 결정의 회전속도에 따라 결정의 내부에 환형으로 기공이 밀집되는 이상현상을 관찰하였으며, 이것은 고액계면 부근의 melt flow의 양상에 의한 기공의 포획 기구를 모형화 함으로써 설명되었으며, 고액계면의 모습이 부분적으로 볼록하여 변곡점을 가지는 것을 관찰함으로써 확인되었다. 따라서 결정성장의 최적조건은 고액계면을 약간 오목하게 유지하는 것이었고 이 때의 결정회전속도는 40～60 rpm이었다.

ABSTRACT

Good quality $LiNbO_3$ single crystals which can be applied to SAW devices, were grown by Czochralski method. It was observed that the gas-bubbles were concentrated in ring shape at the outer part of grown crystals, and this anomaly was illustrated by modeling the mechanism of gas-bubble entrapment according to the melt flow pattern in the crucible. And this mechanism was also encertained by observation of solid-liquid interface shape of grown crystals. The optimal condition for good quality crystals was known that the solid-liquid interface shape was slightly concave.

1. 서 론

$LiNbO_3$는 Ballman이[1] 광학재료로서의 이용을 목적으로 Czochralski 법에 의하여 최초로 단결정을 성장시키는데 성공하였다. 그 후 많은 연구가 $LiNbO_3$ 단결정 성장과 응용에 대하여 행하여 졌으며,[2] 최근에 이르러 $LiNbO_3$ 단결정이 Surface Acoustic Wave(SAW) 속도가 크고 SAW에 대한 electromechanical coupling factor의 값이 커서 SAW device의 기판재료로서 많이 쓰이고 있다[3]

본 연구에서는 Czochralski 법으로 결정을 성장시킬때 결정 내부에 기공이 형성되는 현상을 융액의 흐름과 관련된 기공침투 기구를 모형화 함으로써 설명하고 결정 내부에 기공의 침투를 억제할 수 있는 결정성장 parameter를 구하여 기공이 없는 양질의 $LiNbO_3$단결정을 성장시켜 SAW device에 응용할 수 있게끔 하는

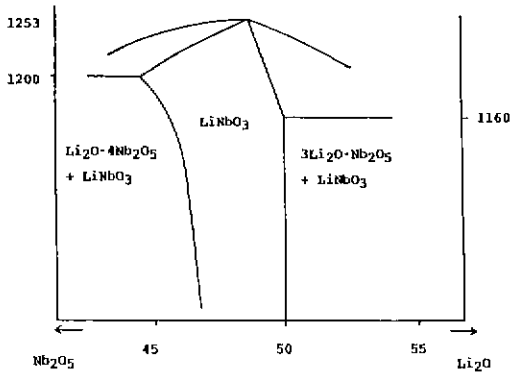


Fig. 1. Phase equilibrium diagram of Li_2O and Nb_2O_5 Binary system (P. Lerner et al. 1968).

것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2 - 1 결정성장 조성의 선택

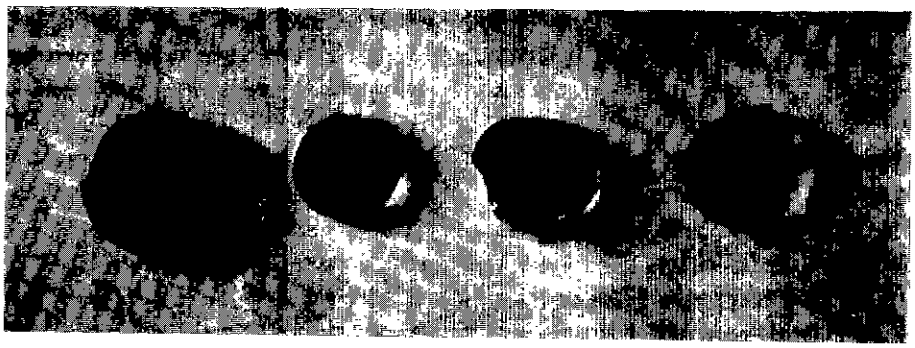
Fig. 1에는 Li_2O-Nb_2O_5의 2성분계 상평형도를 나타내었다.[4] 여기서 $LiNbO_3$는 고용영역을 가지고 있으며 Li_2O와 Nb_2O_5가 몰비로 1 : 1인 화학양론적 조성에서 공융점을 갖지 않고 48.6 : 51.4인 조성에서 공융점을 갖는다. Czochralski 법으로 결정을 성장시킬때 융액의 조성이 공융점과 일치하지 않으면 결정성장 도중에 조성중의 성분이 편석되기 때문에 성장되는 결정의 조성과 융액의 조성이 달라지게 되고 융액의 양은 crucible 내에 한정되어 있으므로 성장시킨 결정의 조성이 균일하지 못하고 부분적으로 달라지게 된다. 또한 $LiNbO_3$는 결정의 조성에 따라서 물성이 변하므로[5,6,7,8] 균일한 물성을 갖는 단결정의 성장을 위해서는 공융점의 조성에서 결정을 성장시켜야 한다.[9] 따라서 본 연구에서의 융액조성은 이러한 공융점의 조성을 택하였다.

2 - 2. 원료준비

출발원료로는 本庄ケミカル株式會社의 crystal grade Li_2CO_3와 三井金屬鑛業株式會社와 Herman C. Stark Berlin 社의 crystal grade Nb_2O_5를 사용하였다. 이들을 공융점을 갖는 조성인 Li_2CO_3와 Nb_2O_5의 몰비가 48.6 : 51.4인 조성으로 평량한 뒤 마노유발에서 에탄올을 분산제로 습식 혼합하였다. 열처리 도중에서의 Li_2O 휘발을 억제하기 위하여 혼합시에 에탄올이 완전히 건조될 때까지 2～3회 반복하여 혼합하고 혼합분말을 백금도가니에 담아 20 ℃/hr의 속도로 서서히 승온시킨 후 10시간 동안 유지시켰다. 결정성장용 원료는 열처리시킨 분말을 마노유발에서 분쇄시켜 사용하였다.

2 - 3 결정성장 및 질조사

백금도가니에 담긴 원료분말을 융융점보다 10～20 ℃ 정도 높은 온도에서 1시간 유지시켜 균질한 융액이 되도록 하였으며 온도를 내려 결정성장시켰다. 결정성장 방위는 SAW 특성이 우수하여 현재 가장 많이 쓰이는 127.86° rotated Y-cut wafer[10]를 얻기위해 [$0\bar{1}14$] 방향으로 하였다. 결정이 성장될 때 결정과 융액사이의 고액계면 형상을 관찰하기 위하여 결정성장 도중에 결정의 인상 속도를 갑자기 빠르게 하여 결정을 융액으로부터 분리 시켰다. 성장된 결정을 결정성장 방향과 수직하게 잘라 두께 1 ㎜의 slice로 만들어 양면을 경면연마 하여 결정 내부의 기공을 관찰하였다.



(a) 20 rpm (b) 30 rpm (c) 40 rpm (d) 60 rpm

Fig. 2. $LiNbO_3$ wafers of grown crystals with various rotational speed.

3. 결과 및 고찰

3 - 1 회전속도와 기공의 존재 양상

단결정을 성장시킬 때에 결정성장 조건중에서 다른 조건은 일정하게 하고 결정의 회전속도만을 변화시켜 가면서 성장시킨 결정을 결정성장 방향과 수직하게 잘라서 양면을 경면 연마한 모습을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2 (a), (b)에는 결정의 내부에 기공이 환형으로 밀집되어 있는 이상현상을 보여주고 있으며 20 rpm으로 성장시킨 (a)결정보다 30 rpm으로 성장시킨 (b) 결정에 환형으로 밀집된 기공들이 더욱 결정표면 쪽으로 집중된 것을 볼 수 있다. 그러나 40 rpm, 60 rpm으로 성장시킨 결정 (c), (d)에는 기공이 존재하지 않았다.

3 - 2 융액의 흐름에 의한 기공형성 기구

대부분의 Czochralski 법으로 성장시킨 산화물 단결정에는 기공이 자주 형성되며, Cockayane[11] 은 기공형성 기구를 다음과 같이 설명하였다.

(Ⅰ) 결정화할 때에 수축하여 동공을 형성하는 불순물의 농도가 큰 융액이나 용질 trail 의 포획
(Ⅱ) 불순물 기체의 직접적인 편석
(Ⅲ) 휘발성 불순물의 포획
(Ⅳ) 융액으로부터 방출된 기포의 포획
(Ⅴ) vacancy 들의 응축
(Ⅵ) 융액의 공급부족으로 인한 piping effect

이 중에서 Ⅰ-Ⅳ의 기구만이 주사전자현미경으로 관찰되었으며 Ⅰ, Ⅱ의 기구가 지배적이었다.

Miyazawa는[12] Ⅰ-Ⅳ의 기구로부터 결정과 융액사이의 고액계면에 결정으로부터 방출된 gas가 기포를 형성하고 있으며, Fig. 3과 같이 융액의 흐름의 양상에 의한 고액계면의 모습의 관점에서 기공의 포획 기구를 설명하였다. Fig. 3 (a)는 결정의 회전속도가 매우 작을때 융액의 흐름에는 열에 의한 대류가 지배적이므로 고액계면의 모습은 매우 융액쪽으로 볼록 하고 gas 기포를 함유한 융액이 중앙에 집중되어 있으므로 성장된 결정의 중앙에 기공이 집중되어 침입되여 있다. (b)는 (a)보다 결정의 회전속도가 약간 빠른 것으로 (a)에 비하여 결정회전에 의한 forced convection이 유발되어 고액계면이 약간 융액쪽으로 볼록한 모습을 하고 있으며 이때의 기공의 분포는 (a)보다 넓은 영역에 퍼져 있다. (c)는 결정회전속도가 커서 융액의 흐름이 열에 의한 대류 보다 forced convection이 지배적으로 되어 고액계면의 모습이 오목하게 되고 기공이 없으나결정내부의 응력에 의하여 crack이 형성된다. 3-1항에서의 본 연구에서 나타난 기공이 환형으로 밀집되는

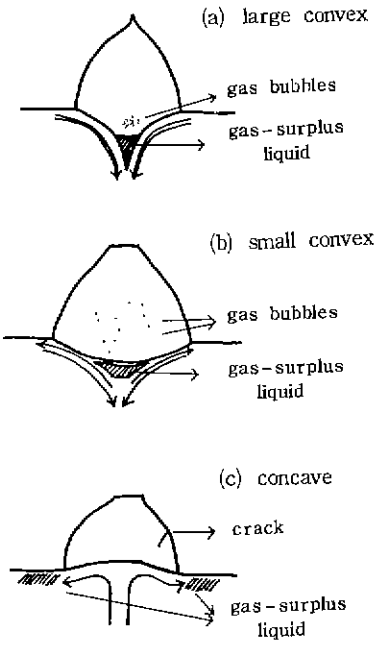


Fig. 3. An entrapment mechanism of gas-bubbles in crystals taking account of fluid-flow modes associated with crystal rotation (after Miyazawa).[12]

현상은 Fig. 3의 기구로 설명이 되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 고액계면 부근의 융액 흐름을 모형화함으로써 결정의 내부에 기공이 환형으로 밀집되는 현상을 설명하고자 하였다. Fig. 4에는 본 연구에서 모형화한 융액의 흐름 양상에 의한 고액계면의 현상 및 기공의 생성기구를 보여주고 있다. Fig. 4 (a), (b), (c)는 Fig. 3 (b)와 (c) 사이의 결정회전속도를 가질때 융액의 흐름 양상에 따른 고액계면의 형상 및 기공의 침투 위치를 나타내는데 thermal convection과 forced convection이 만나는 부근에 turbulent flow가 유발되는 것을 보여주고 있다. 따라서 turbulent flow가 forced convection, thermal convection과 만나는 사이에 gas 기포를 함유한 융액이 집중되고 이러한 지점에서 성장되는 결정내부에 기공이 침투된다. 그러므로 회전속도가 (a)보다 조금 빠른 Fig. 4 (b)의 결정에는 환형으로 밀집된 기공의 위치가 결정의 외부쪽으로 집중되어 있으며 (b)보다 회전속도가 빠른 (c)에는 기공이 없다.

이러한 turbulent flow에 의한 환형으로의 기공 밀집 현상은 잘 설명된다. 또한 Fig. 4 (a)의 경우에 tur-

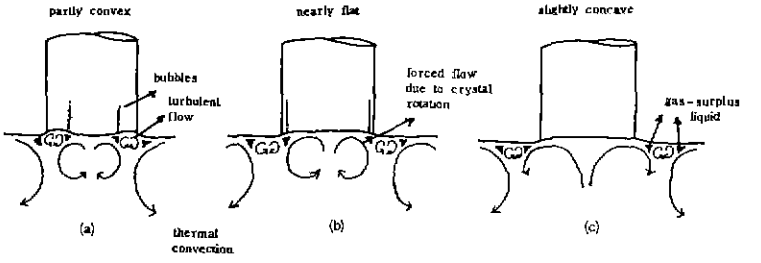


Fig. 4. A model of gas-bubble entrapment mechanism in crystals and liquid-solid interface shape according to the melt flow pattern related to the crystal rotation.

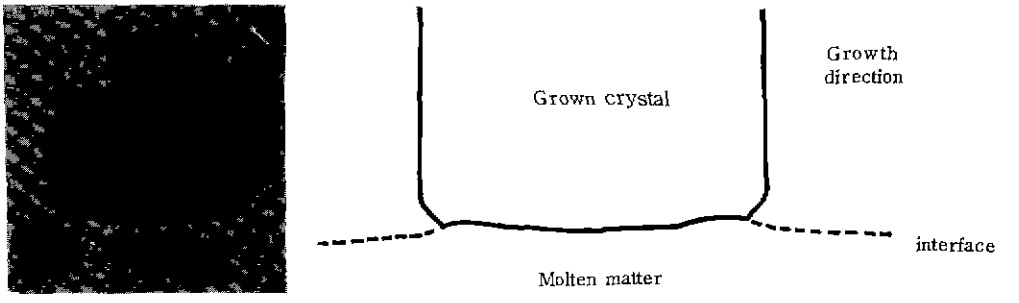


Fig. 5. Solid-liquid interface shape of grown crystal (20 rpm).

bulent flow에 의해서 고액계면의 형상이 부분적으로 불록하며 변곡점을 가지게 되는데 역으로 고액계면의 형상이 변곡점을 가지게 될때 융액의 흐름 중에서 turbulent flow를 도입시키지 않으면 설명이 불가능 하게 된다. Fig. 5에는 Fig. 2(a) 결정의 밑바닥면을 보여주고 있는데 이것은 결정성장 도중에 갑자기 결정의 인상속도를 빠르게 하여 결정을 융액으로부터 분리시킨 것으로 결정의 바닥면이 고액계면의 형상을 그대로 보여주고 있다. 여기서 고액계면은 변곡점을 가지며 부분적으로 불록한 양상을 띠고 있는 것으로 보아 Fig. 4의 turbulent flow에 의한 환형의 기공 밀집 현상을 잘 뒷받침 해주고 있다.

따라서 본 연구에서 모형화한 turbulent flow에 의한 고액계면의 형상과 기공의 밀집현상은 본 연구의 결과와 잘 일치되며, 기공이 없는 양질의 단결정을 성장시키는데 있어서 성장조건을 찾기 위한 기준이 될 수 있다. 즉 기공이 없는 양질의 단결정을 성장시키기 위해서는 고액계면의 형상을 약간 오목하게끔 회전속도를 조절하여야 한다.

3-3 결정성장 결과 및 최적조건

3-2항의 결과에 따라서 결정성장의 최적조건은 결정의 회전속도를 40~60 rpm으로 하는 것이 였으며 50 rpm으로 성장시킨 결정의 모습을 Fig. 6에 나타내었다. SAW device에 응용하는 기판재료용 단결정은 결정의 기계적성질을 주로 이용하므로 결정의 질에 크게

Fig. 6. Typical grown crystal (50 rpm in rotational speed).

민감하며 특히 기공이 없는 양질의 단결정만이 SAW device에 응용할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 SAW device에 이용 가능한 $LiNbO_3$ 단결정을 성장시켰으며 양질의 단결정을 성장시키기 위한 최적성장조건은 결정의 회전속도를 40～60 rpm으로 하는 것이었다. 또한 결정의 내부에 환형으로 기공이 밀집되는 이상현상을 melt flow의 모델로 설명하였으며 이때 melt 내에 turbulent flow가 유발되어 고액계면이 부분적으로 볼록하며 변곡점을 가지는 것을 확인하였다.

「감사의 글」

본 연구는 '86 년도 학술진흥재단 첨단과학 기초연구과제"의 연구비로 수행되었으며 진흥재단의 연구비 지원에 깊은 감사를 표하는 바입니다.

REFERENCES

1. Albert A. Ballman, "Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(2), 112-113 (1965).
2. Armin Räuber, "Chemistry and Physics of Lithium Niobate", in Current Topics in Material Science, Vol. 1, Ed. by E. Kaldis, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, pp.484, 1978.
3. R.W. Whatmore, "New Polar Materials: Their Application to SAW and Other Devices", *J. Crystal Growth*, **48**, 530-547 (1980).
4. P. Lerner, C. Legras and J.P. Pumas, "Stoichiométrie des Monocristaux de Métaniobate de Lithium", *J. Crystal Growth*, **3/4**, 231-235 (1968).
5. J.G. Bergman, A. Ashkin, A.A. Ballman, J.M. Dziedzic, H.J. Levinstein and R.G. Smith, "Curie Temperature, Birefringence and Phase-matching Temperature Variations in $LiNbO_3$ as a Function of Melt Stoichiometry", *Appl. Phys. Lett.*, **12**(3), 92-94, (1968).
6. J.E. Midwinter, "Lithium Niobate: Effects of Composition on the Refractive Indices and Optical Second Harmonic Generation", *J. Appl. Phys.*, **39**(7), 3033-3038 (1968).
7. Homer Fay, W.J. Alford, and H.M. Dess, "Dependense of Second-harmonic Phase-matching Temperature in $LiNbO_3$ Crystals on Melt Composition", *Appl. Phys. Lett.*, **12**(3), 89-92 (1968).
8. Robert C. Miller and William A. Nordland, "Dependence of Second-Harmonic-Generation Coefficients of $LiNbO_3$ on Melt Composition", *J. Appl. Phys.*, **42**(11), 4145-4147 (1971).
9. R.L. Byer, J.F. Young and R.S. Feigelson, "Growth of High-Quality $LiNbO_3$ Crystals from the Congruent Melt", *J. Appl. Phys.*, **41**(6), 2320-2325 (1970).
10. Kimio Shibayama, Kazuhiko Yamanouchi, Hiroaki Sato, and Toshiyasu Meguro, "Optimum Cut for Rotated Y-cut $LiNbO_3$ Crystal Used as the Substrate of Acoustic-Surface-Wave Filters", Proceedings of the IEEE, **64**(5), 595 (1976).
11. B. Cockayne, "The Melt Growth of Oxide and Related Single Crystals", *J. Crystal Growth*, **42**, 413-426 (1977).
12. Shintaro Miyazawa, "Fluid-Flow Effect on gas-bubble Entrapment in Czochralski-Grown Oxide Crystals", *J. Crystal Growth*, **49**, 515-521 (1980).