

LiNbO₃ 단결정에 미치는 CZ 성장조건의 영향

이상학, 윤의박

한양대학교

Effects of the Czochralski growth parameters on the growth of LiNbO₃ crystals

S. H. Lee, E. P. Yoon

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

요약 용융인상법에 의해 용성시킨 LiNbO₃ 단결정의 거시적 결함은 단결정 육성인자인 성장속도, 온도구배 및 결정회전속도에 강하게 영향을 받았다. Cell 구조가 형성되지 않고 결정의 직경제어가 용이하며 결정성장 후 냉각시에도 crack이 발생되지 않는 1" 직경의 LiNbO₃ 단결정의 성장조건은 온도기울기 70~100°C/cm, 성장속도 5~10 mm/hr, 결정회전속도 40 rpm 이었다.

Abstract The macro defects of LiNbO₃ crystals grown by the Czochralski method were strongly influenced by the single crystal growth parameters such as growth rate, thermal gradient and crystal rotation rate. The optimum growth conditions of a LiNbO₃ single crystal with 1" in diameter were 70~100°C/cm temperature gradient, 5~10 mm/hr growth rate and 40 rpm crystal rotation rate. In these conditions, we could grow crystals which had no cellular structure with easy diameter control, and any crack was not formed after the crystal was cooled.

1. 서론

최근 전자공업의 발달로 고기능성 소재의 요구가 증대됨에 따라 새로운 소재의 개발이 매우 활발하게 진행되어 왔다. 이와 같은 목적에 맞게 연구개발된 소재 중의 하나가 단결정이다. 이들 단결정 중에 산화물단결정은 압전, 초전, 광학특성 등이 우수하여 많은 분야에 응용되고 있으며¹⁻³⁾, 압전⁴⁾ 및 광학⁵⁾분야에서는 괄목할만한 응용이 이루어지고 있다.

LiNbO₃ 단결정은 1964년 Ballman⁶⁾이 Czochralski법에 의해 단결정 성장을 성공한 이래 많은 연구가 진행되었다. 한편 산화물단결정의 세계기술동향은 device의 고기능화와 device제조 원가를 줄이기 위해 크기의 대형화, 고품질화로 진행되고 있다. 특히 LiNbO₃ 단결정은 결정 구성원소가 복잡하고 열전도가 낮으며 열응력에 약하여 결정성장 중 계면 전방의 온도구배, 결정 성장속도, 용탕의 회전속

도⁷⁾ 및 냉각조건 등의 영향을 받아 고품질의 결정을 성장시키기 어려운 실정이다. 따라서 본 연구에서는 1 inch 직경의 LiNbO₃ 단결정 성장시 온도구배와 인상속도를 변화시키며 결정성장을 실시한 결과로부터 성장조건의 변화가 단결정 성장에 어떠한 영향을 미치는가를 판단하여 최적 결정 성장조건을 결정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 그림 1과 같은 Czochralski 장치를 이용하여 직경 1 inch의 LiNbO₃ 단결정을 육성하였다. 인상속도는 4mm/hr~20 mm/hr로 하였으며, 노 내의 온도 조절은 DC 전압조절장치를 고주파 유도도로 부착시켜 0.8mV씩의 전압변화로 0.3°C씩 수동으로 온도를 제어하였다. 용융 LiNbO₃의 온도측정은 도가니 밑에 B-형의 열전대를 설치하여 측정하였으며, 가열부는 그림 2에서와 같이 추가열부와 후가열부로 나누어 온도구배를 조절하여

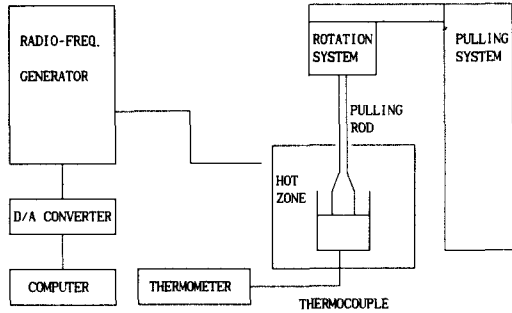


Fig. 1. A schematic diagram of crystal growing system.

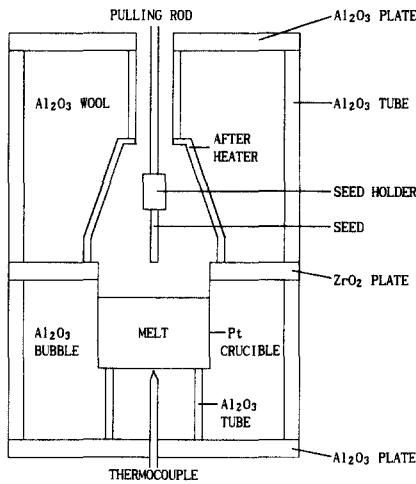


Fig. 2. Hot zone structure of crystal puller.

용고 시의 단결정의 열충격을 최소로 하였다.

이와 같은 장치로부터 온도기울기 측정은 후가열부의 형태를 그림 3과 같이 3가지로 제작하여 각각의 영향을 살펴 보았으며, 이때의 측정 간격은 도가니 중심부의 용액하부 - 5mm에서부터 용액직상부 50mm 까지의 온도를 R-type의 열전대를 사용하여 연속적으로 측정하였다.

최적의 단결정 성장속도를 조사하기 위하여 일정한 온도기울기에서 결정인상속도를 4 mm/hr, 12 mm/hr, 20 mm/hr로 각각 변화시키며 결정성장을 실시하였다. 이때의 결정회전수는 앞의 실험조건의 결과로 얻어진 40 rpm으로 하였으며, 냉각속도는 100°C/hr, seed 방위는 Z -축으로 고정하였다.

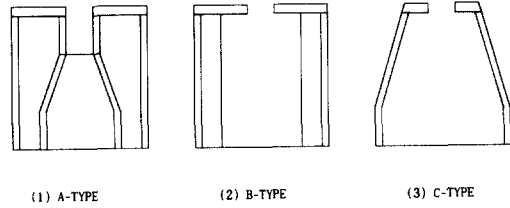


Fig. 3. The shape of After Heater.

3. 실험 결과

CZ법에 의한 단결정 성장은 온도구배, 성장속도 및 회전속도의 영향을 크게 받는다⁸⁾. 이중에 먼저 온도구배의 영향을 살펴보기 위하여 고액계면으로부터 온도분포를 측정하여

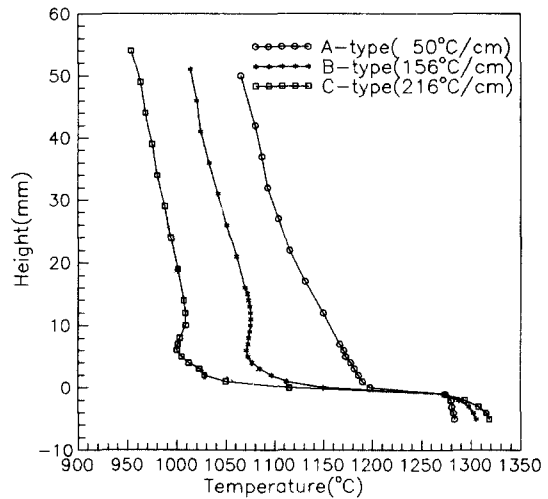


Fig. 4. Temperature gradients of growing furnace with various after-heaters.

그림 4에 나타내었다. 각각의 후가열부의 형상에 따른 온도구배는 이 그림으로부터 알 수 있듯이 액상측의 온도구배는 A-형이 50°C/cm, B-형이 156°C/cm이고 C-형의 경우는 216°C/cm로, 후가열부의 영향이 점차 작아짐을 알 수 있다. 이와 같은 온도구배 하에서 평활계면 단결정육성의 조건을 살펴보기 위하여 위의 A,B,C의 3가지 형태의 후가열형을 각각 사용하여 결정성장을 시킨 결과 성장된 결정의 형태는 사진 1과 같다. 이때의 인상속

의 결과를 종합하여 평활계면으로 성장하는 균일한 결정을 얻을 수 없는 cell구조의 발생유무, 냉각시 crack의 발생유무, 결정직경제어의 정도를 관찰하여 1 inch 직경의 LiNbO₃ 단결정을 성장시킬 경우 최적결정성장조건을 고찰하여 보았다.

(1) 평활계면 성장조건

금속의 경우 평활계면성장이 형성되는 조건은 다음 관계식⁹⁾으로 표현할 수 있다.

$$G_L/V > -m_L C_0(1-k)/kD_L$$

여기서 V는 성장속도, D는 확산계수, C₀는 용탕의 용질 농도, G_L은 고액계면의 온도구배이며, m_L은 액상선의 기울기이고 k는 평형분배계수이다. 즉 이 식에서 좌변이 우변보다 큰 조건에서는 고액계면이 평활을 유지한다. 이 식에서 D, C₀, m_L, k등이 고정된 상태에서의 결정성장의 경우 평활계면 형성조건은 S = G_L/V로 표시되어 성장속도와 온도구배가

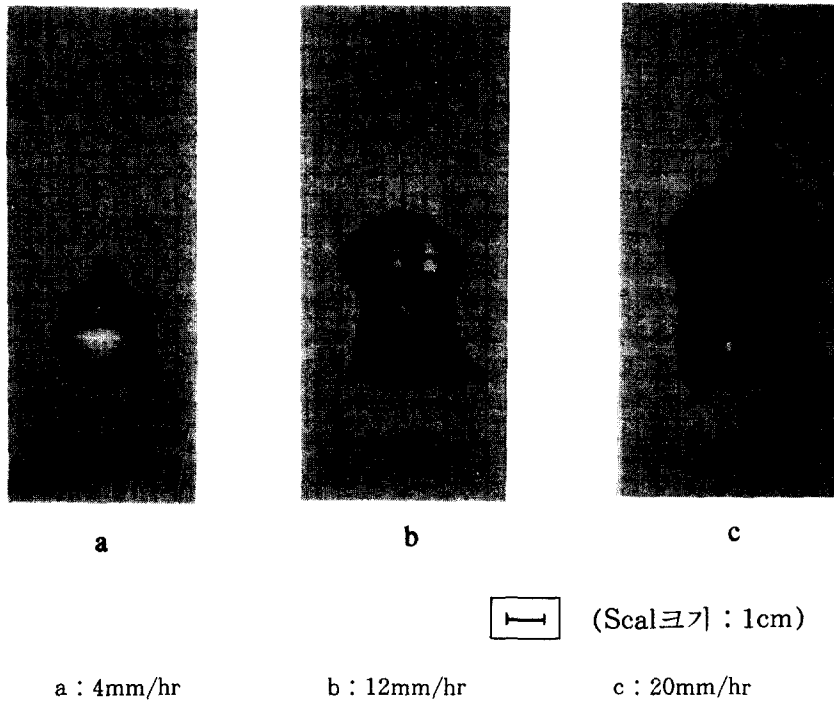


Photo 2. Macroscopic shapes of the crystals grown at different growth rates. Refer Table 2 for the growth conditions.

평활계면형성의 주요 인자가 된다. 본 실험의 경우 S값이 표 1, 2에서와 같이 0.17-1.0°C hr/mm²까지 변화하였으나 cell구조는 관찰되지 않았다. 한편 다른 연구자들에¹⁰⁾ 의하면 0.5wt% Rh이 첨가된 LiNbO₃ 단결정의 경우 S값이 2°C hr/mm² 이하일때 cell구조가 확인된 것으로 보고되어 있다. 따라서 본 실험의 조건 내에서는 온도구배가 50°C/cm, 성장속도가 29.8mm/hr인 경우만을 제외하고는 평활계

면 성장조건내에 있음을 알 수 있었다. 한편 사진 1,2 및 그림 5의 결과에 의하면 온도구배가 50°C/cm에서 5~17.9mm/hr의 성장속도로 성장시킨 결정의 경우 양질의 결정을 얻을 수 있었으나 낮은 온도구배와 성장속도로 인하여 결정의 직경제어가 어려웠다. 또한 온도구배가 150°C/cm 이상이며 결정성장속도가 10mm/hr 이상의 성장조건에서 성장된 결정의 경우 결정의 직경제어는 양호하였으나 지

나치게 큰 온도구배에 기인하여 결정내의 crack이 결정성장시 발생하지 않고 냉각이 진행됨에 따라 나타남을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은, 낮은 온도구배하에서의 직경 제어가 곤란한 것은 시료의 회전속도에 기인한 것이고 온도구배가 높은 상태나 성장속도가 빠른 상태에서의 균열의 발생은 열충격의 효과에 기인된 것으로 고려된다. 여기서 균열의 발생은 성장속도와 온도구배를 조절함으로써 가능하나, 직경의 제어는 열적대류 및 용탕의 유동과 관련이 있으므로 이에 대한 고찰을 하여 보았다.

(2) 결정회전속도의 영향

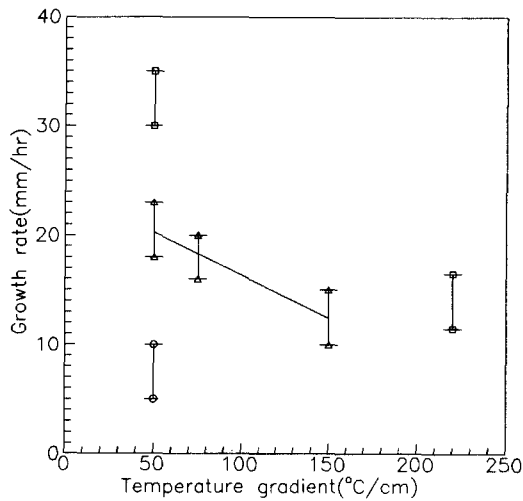


Fig. 5. A relationship between temperature gradient and growth rate.

Czochralski법으로 결정성장을 시킬 경우에 용탕의 대류현상은 결정회전속도에 따른다. 회전속도가 임계회전속도보다 작은 경우에는 ($N < N_{crit}$), 용액-결정 계면과 도가니벽 온도와의 차 (ΔT)에 의해 열적 대류를 도가니의 밑방향으로 자연대류현상이 나타나나, $N > N_{crit}$ 인 경우에는 열적대류가 상방향으로 강제대류현상이 생긴다¹¹⁾.

이 현상은 앞에서 언급한 평활계면형상뿐만 아니라, 성장결정의 내부결함(균열등)에도 영향을 미친다. 즉, 계면의 형상이 불룩하다면 균열이나 전위 등이 쉽게 형성되고, 오목한 경우에는 전위와 같은 결함등이 쉽게 형성된다. 그러므로 결함이 없는 단결정을 만들기 위해서는 결정성장 중에 평활계면이 유지되어야만 한다. 이와 같은 조건을 유지하기 위하여는 자연대류의 조건인 Grashof number(Gr)와 강제대류의 조건인 Reynold number(Re) 간의 관계로부터 얻을 수 있다¹²⁾.

$$Gr = g\beta\Delta T D^3/\nu^2 \dots\dots\dots(2)$$

$$Re = N d^2/\nu \dots\dots\dots(3)$$

여기서 g 는 중력 가속도, β 는 용탕의 팽창 계수, η 는 용탕의 점성, ν 는 η/ρ 이고, d 는 결정의 지름이다. 아래 방향으로 자연대류속도(WD)는 Gr, d/D 과 h/D 의 함수로 V. Nikolov⁽¹³⁾등에 의해 아래의 (4)식으로 나타내었다.

$$W_d d = 0.0129 [Gr (d/D)^{2.1} (h/D)^{0.35}]^{0.75} \dots\dots\dots(4)$$

여기서 D 는 도가니 지름이다. 한편 상방향으로의 강제 대류 속도(Wi)는 Re, D 의 함수로 $Re < 75$ 의 경우에는 아래의 식 (5)로 Re

Table 2. Macroscopic observation of the crystals grown at different growth conditions.

pulling rate	growth rate	temp. gradient/ growth rate	result	remark
4 mm/hr	5 mm/hr	1.0°C/hr/mm ²	crack free	crystal has little stress
12 mm/hr	17.9 mm/hr	0.29°C/hr/mm ²	crack formed	crystal has much stress
20 mm/hr	9.8 mm/hr	0.17°C/hr/mm ²	severe crack formed	unsuitable pulling rate for crystal growth

> 75의 경우에는 식(6)으로 나타내었다.

$$W_i d/\nu = 0.002 Re^{1.6} \dots\dots\dots(5)$$

$$Wi d/\nu = (0.072-0.006D)Re^{0.73+0.040} \dots(6)$$

LiNbO₃결정은 Re가 75보다 낮아 식 (5)를 택하였다. 따라서 평활계면이 형성되는 조건은 식 (4)와 (5)가 같아지면 된다. 즉,

$$N_{crit} = 32(g\beta\Delta T)^{0.45} D^{0.25} h^{0.16} \nu^{0.10} d^{-1.06} \dots\dots\dots(7)$$

으로 나타내어지며, 이 조건식을 본 연구에 적용하여 도가니 지름 126mm, 도가니 높이 132mm, 결정성장높이(h)를 42mm, ΔT를 10K, β를 1.5X10⁻⁴/K, ν를 1.5mm²/s⁽¹⁴⁾로 하고, 결정회전속도를 40 rpm으로 하여 계산한 결과 양질의 LiNbO₃결정이 얻어지는 직경은 1 inch로 계산되었다.

5. 결 론

이상과 같은 결과로 부터 순수한 congruent 조성의 LiNbO₃원료를 사용하여 온도기울기와 성장속도를 변화시키며 단결정성장을 실시한 결과 cell구조가 발생하지 않고 결정의 직경제어가 용이하며 결정의 냉각시에도 crack이 발생하지 않는 양질의 1"직경의 LiNbO₃ 단결정을 성장시킬 수 있는 최적결정성장조건은 온도기울기가 70-100°C/cm이며 결정의 성장 속도가 5-10mm/hr 정도임을 판단할 수

있었다.

참 고 문 헌

- 1) J. Henaff, M. Feldmann and M.A.Kirov, *Ferroelectrics*, 42,(1982)161
- 2) A. Savage, *J. Appl. Phys.*, 37(1966)3071
- 3) 星野, 松本, 木馬, *工業 Rare Metal*, 92 (1987)31
- 4) Shibayama, *Ferroelectrics*, 42(1982)153
- 5) 豊田, *固體物理*, 13(1978)88
- 6) A.A. Ballmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (1965)112
- 7) J.C. Brice, *J. Crystal Growth*, 2(1968)395
- 8) 結晶成長と擬固, *日本金屬學會*(1969)
- 9) Kurz and Fisher, in *Fundamentals of Solidification*(Eds. by Kurz and Fisher, 3rd Edition), *Trans Tech Pub.*, (1989)189
- 10) SUSUMU KONDO, *J. CRYSTAL GROWTH* 26(1974)323
- 11) J.R. Carruthers, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967)859
- 12) 岩波, *物理化學辭典*, 第 4 版(1987)
- 13) V. Nikolov, k. Iliev and P. Peshev, *J.Crystal Growth*, 89(1989)313
- 13) J. Traouth, *J. Crystal Growth*, 112(1991) 451