

Czochralski법에 의한 LiNbO₃ 단결정 성장

이상학 · 윤의박

한양대학교

(1992년 3월 4일 접수)

The Growth of LiNbO₃ Crystals by Czochralski Technique

S.H. Lee and E.P. Yoon

Han Yang Univ.

(Received March 4, 1992)

요 약

탄성표면파 특성이 우수한 127.86°Y 방향의 LiNbO₃ 단결정을 직경 80 mm의 대형 단결정으로 성장시키기 위하여 로내 온도 구배, 성장속도 및 결정의 회전수를 변화시켰다. 로내 온도 구배는 20~200°C/cm, 성장속도는 5~7 mm/hr, 결정 회전수는 6~12 rpm으로 변화시키며 실험한 결과 30~60°C/cm, 5 mm/hr 및 8 rpm에서 거시적 결함이 적은 단결정을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

In order to grow a 127.86°Y rotated LiNbO₃ single crystal with good characteristics of surface acoustic wave (SAW) up to 80 mm in diameter, the temperature gradient of furnace, the growth rate and the rotation rate of crystal were changed. We could grow a crystal which had few macro defects at the conditions of temperature gradient as 30~60°C/cm, growth rate as 5 mm/hr and rotation rate as 8 rpm. The experimental ranges of the growth conditions are as follows. Temperature gradient was varied from 20 to 200°C/cm, growth rate as 5~7 mm/hr and crystal rotation rate as 6~12 rpm.

1. 서 론

최근 전자 공업의 발달로 고기능성소재의 요구가 증대됨에 따라 새로운 소재의 개발이 매우 활발하게 진행되어 왔다. 이와같은 소재중의 하나가 단결정이며, 이는 크게 반도체 단결정과 산화물 단결정으로 분류된다. 여기서 산화물 단결정은 압전, 초전, 광학적 특성 등이 우수하여 많은 분야에서 응용되고 있으며¹⁻³⁾, 이런 응용에 대표적으로 사용되고 있는 산화물 단결정으로는 LiNbO₃, LiTaO₃, Nd : YAG, GGG, 수정 등이 있다.

산화물 단결정중에서 특히 LiNbO₃ 단결정은 압전 및 광학 특성이 우수하여 이를 이용한 응용이 확대되고 있으며, 압전특성을 이용하여 color TV, VTR 등의 media기기 및 Car phone, Cordless phone 등의 무선 통신기기 등의 탄성 표면파(Surface Acoustic Wave) 소자로서 응용되고⁴⁾, 광학 특성을 이용하여 SHG(Second Harmonic Generation) 및 광 변조기 등의 소자로서

응용되고 있다⁵⁾. 한편 LiNbO₃ 단결정이 탄성 표면파 소자 제조에 사용시 가장 우수한 소자 특성은 Y축에서 Z축으로 127.86° 회전한 축(127.86°Y)에 수직한 면에서 나타난다⁶⁾.

LiNbO₃ 단결정은 1949년 Matthias와 Remeika⁷⁾가 용제법에 의해 최초로 성장시켰으며, 1964년 Ballman⁸⁾이 Czochralski법(이하 CZ법이라 함)에 의해 성장시켰다. 이후 CZ법에 의한 LiNbO₃의 단결정 성장은 많은 연구가 진행되었으며, 1975년 Zydzik⁹⁾은 무게 측정방법에 의한 자동 직경제어에 성공하였다. 한편 산화물 단결정의 세계 기술동향은 device의 고기능화와 device 제조원가를 줄이기 위해 대형화, 고품질화로 진행되고 있으며, 특히 LiNbO₃ 단결정은 구조가 복잡하고 열전도도가 낮으며, 열응력에 약한 것 등의 단점에 의해 Si 단결정에 비해 대형화에 어려움이 있으므로 LiNbO₃ 단결정의 성장에는 많은 기술이 요구된다.

Byer 등¹⁰⁾은 최고 융점인 congruent 조성에서 성장된

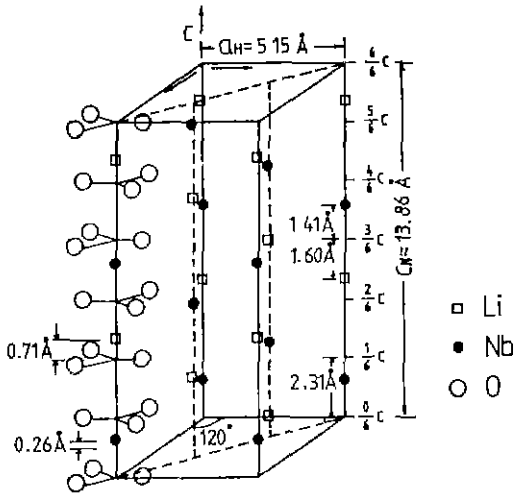


Fig. 1. Crystal structure of LiNbO₃ crystal.

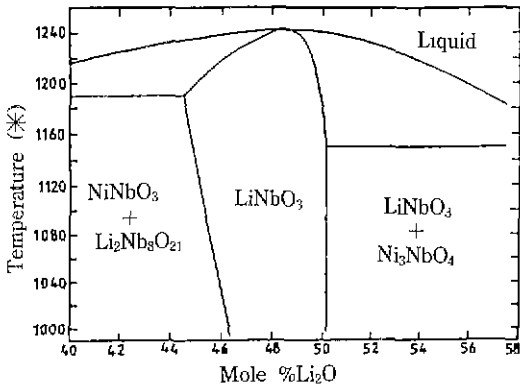


Fig. 2. Phase diagram of the Li₂O-Nb₂O₅ system for the range 40 to 58 mole% Li₂O¹¹⁾.

LiNbO₃ 단결정의 질이 가장 우수하다고 하였으며, Lerner 등¹¹⁾은 고온에서 LiNbO₃가 넓은 고용 범위를 가지며, 최고 용점이 stoichiometric 조성이 아닌 48~49 mol% Li₂O 사이의 조성에서 존재한다고 하였다. 상온에서 LiNbO₃ 단결정은 공간군 R3c, 점군 3m을 갖는 6방정계 구조이고, 강유전 전이온도(Curie temperature : T_c) 이상에서는 공간군 R3c, 점군 3m으로 존재한다¹²⁾. Fig. 1에 이의 결정구조를 나타내었다. Fig. 2에는 Lerner 등¹¹⁾이 발표한 Li₂O-Nb₂O₅계 상태도를 나타내었으며, 44~50 mole% Li₂O에 이르는 넓은 영역에서 LiNbO₃상이 존재함을 알 수 있다.

본 연구에서는 표면 탄성과 소자용 기관으로 많이 사용되어지는 80 mm 직경의 127.86°Y LiNbO₃ 단결정을 CZ법에 의해 성장시킬 때 고품질의 대형 단결정을 제

Table 1. Impurity Concentration of Raw Materials (ppm)

Material Element	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	K	Si
Li ₂ CO ₃	1	1	1	1	1	-	1	1	-
Nb ₂ O ₅	0.3	1	3	1	0.1	0.1	-	-	3

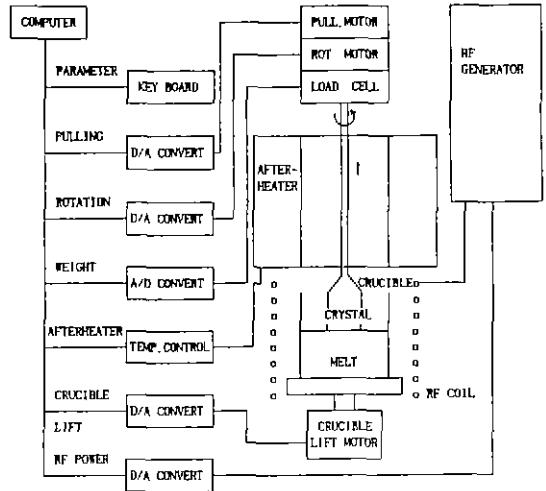


Fig. 3. Schematic diagram of Czochralski puller.

조하기 위해 성장조건을 중심으로 고찰하였다.

2. 실험방법

LiNbO₃ 단결정 성장의 초기 원료는 Li₂CO₃(4N)와 Nb₂O₅(4N) 분말을 사용하였으며, Table 1에 이들에 포함되어 있는 불순물을 나타내었다. 이들로부터 건조, 칭량, 혼합, 하소의 공정을 거쳐 congruent 조성(48.52 mol% Li₂O)의 단결정 성장용 원료인 LiNbO₃ 분말을 제조하였다.

제조된 LiNbO₃ 분말은 Fig. 3에 나타낸 것과 같은 무게 측정에 의한 자동 직경 제어 방식을 채택한 Czochralski 결정성장장치(Model : Cyberstar Oxipuller 002)에서 용융하였다. 이 장치는 도가니(외경 130 mm, 높이 130 mm, 두께 2 mm), 결정 인상 및 회전 장치, 후가열부등의 성장로와 열원인 고주파 유도가열장치(30 Kw, 10 kHz), 이들을 제어하는 console 부분으로 나뉘어진다. 이 중 LiNbO₃ 단결정 성장을 위한 도가니 재질로는 용융물과 반응이 없고 고주파 유도 가열이 가능한 백금을 사용하였으며, 후가열부의 열선으로는

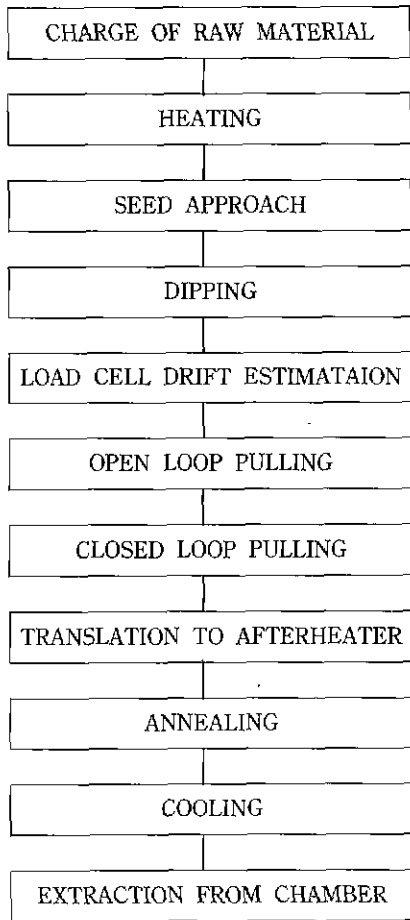


Fig. 4. Procedure of single crystal growth.

칸탈선을 사용하였고, 직경 제어는 무게측정에 의한 자동 직경 제어 방식을 채택하였다.

Fig. 4에 LiNbO₃ 단결정 성장과정을 나타내었으며, 성장 분위기 유지를 위해 N₂ 260 l/hr, O₂ 170 l/hr의 속도로 혼합가스를 흘려주었다. 또한 seed는 127.86°Y 방향의 LiNbO₃ 단결정을 사용하였다.

직경이 80 mm이고 Congruent 조성을 나타내는 LiNbO₃ 단결정 성장의 최적조건을 선정하기 위해 로내 온도구배, 결정성장 속도, 결정의 회전수 등을 변화시키면서 실험을 실시하였다. Table 2에는 이들의 성장조건을 나타내었으며, 로내 온도구배의 조절은 내부 단열 형태 및 가열부위 위치 변화에 의해 실시하였다. 또한 로내부의 온도 측정은 R-type 열전대를 용액내의 상부로부터 하부로 서서히 이동하면서 연속적으로 측정하여 X-Y기록계(Model: YEW 415-61)에 기록하였다.

Table 2. Growth Conditions of LiNbO₃ Single Crystal

Crystal	Growing axis	normal to (014)
	Diameter	80 mm
	Length	150 mm
Crystal growth parameter	Growth rate	5 mm/hr~7 mm/hr
	Crystal rotation	6~12 RPM
	Temperature gradient	200°C/cm~20°C/cm
Crucible	Pt	130 mm in diameter
		130 mm in height
		2.0 mm in thickness
Atmosphere	N ₂ :O ₂ =6:4	-N ₂ =260l/hr
		-O ₂ =170l/hr

Table 3. Results of Crystal Growth Depend on Temperature Gradient

Temperature gradient	Results
200°C/cm	Crack in growing process
80°C/cm	Crack in growing process
40°C/cm	Crack free (uniform shape)
20°C/cm	Crack free (nonuniform shape)

CZ법의 성장조건 변화에 따라 제조된 LiNbO₃ 단결정의 형태 및 균열의 발생, 전파는 육안 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 로내 온도구배에 따른 단결정 성장

Table 3에는 결정의 인상속도가 5 mm/hr일 때, 로내 온도구배를 20°C/cm~200°C/cm로 변화시키며 제조한 결정성장 결과를 나타내었다. 이로부터 로내 온도구배가 80°C/cm 이상의 조건에서 성장된 결정에서는 균열이 발생되었고, 약 60°C/cm 이하의 조건에서는 균열이 없는 결정으로 성장되었음을 관찰하였다. 그러나 로내 온도구배가 20°C/cm 이하로 완전한 조건에서의 결정성장은 성장결정의 직경이 균일하지 않고 결정 형상의 비틀림이 발생되었음을 관찰하였다. 한편 로내 온도구배가 클 경우 결정에 균열이 생기는 것은 다음과 같이 고려할 수 있다.

LiNbO₃ 단결정은 열에 취약한 성질을 가지므로 결정 성장시 열응력을 적게 하는 것이 중요하다. 따라서 열응력의 영향을 고려하기 위하여 Fig. 5와 같은 열적 환경 조건의 모형을 고려하여 보았다. 도가니 가열부의 발열량 Q_1 , 도가니로부터 용액으로의 열공급량

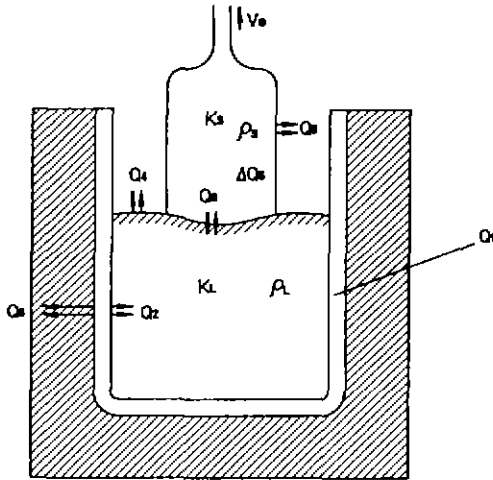


Fig. 5. Schematic illustration of heat flow in the Czochralski process.

Q_2 , 도가니 외부로의 열방산량 Q_3 , 용액 표면에서의 열방산량 Q_4 , 성장시 발생하는 결정 고화 잠열 ΔQ_5 , 성장 계면에서 결정내부로 들어가는 열 Q_6 라 하면 성장 결정의 계면에서는 다음 식으로 열평형을 나타낼 수 있다¹³⁾.

$$K_s \cdot (dT/dZ)_s = K_L \cdot (dT/dZ)_L + V_c \cdot \rho_s \cdot \Delta Q_5 \quad (1)$$

여기서 K_s , K_L 은 용접 근방에서 결정 및 용액의 열전도도이며, $(dT/dZ)_s$, $(dT/dZ)_L$ 은 계면에서 결정 및 용액측의 온도구배이고, V_c 는 성장속도, ρ_s 는 결정의 밀도이다. 이로부터 Fig.5와 같은 결정 성장 형태의 경우는 Brice¹³⁾에 의하면 성장결정의 최대 열변형 ϵ_{max} 은 다음 식과 같이 나타내어진다.

$$\epsilon_{max} = \alpha \cdot \Delta T_R / \sqrt{2} \quad (2)$$

$$\Delta T_R = R/2 \cdot (H \cdot R/2)^{1/2} \cdot dT/dZ \cdot (1 - 1/2 \cdot H \cdot R)^{-1} \quad (3)$$

여기서 α 는 결정의 열팽창 계수, ΔT_R 는 반경 방향의 온도차, H 는 냉각상수로서 열전달 상수와 결정내의 열전도도의 비(σ/K_s), R 은 결정의 반경이다. 따라서 결정에 균열을 일으키기 위한 최소 변형량을 ϵ_b 라 하면 균열이 없는 결정을 성장시키기 위한 최대 축 방향으로의 온도구배는 식 (2)와 (3)으로부터 다음 식과 같다.

$$\epsilon_b \geq \epsilon_{max} = \{ \alpha R^{3/2} H^{1/2} / 4(1 - 1/2 \cdot H \cdot R) \} \cdot (dT/dZ) \quad (4)$$

이상의 관계식으로부터 128°Y LiNbO₃ 단결정을 균열 없이 제조하기 위한 이론적 온도구배는 Brice¹³⁾의 실

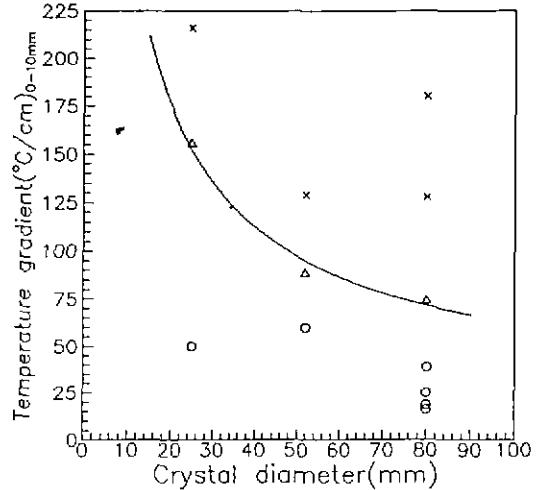


Fig. 6. Relation between temperature gradients and crystal diameter (O: crack free, Δ: crack in cooling process, X: crack in growing process).

험결과와 128°Y 방향의 열팽창 계수 ($\alpha \cong 8.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)를 사용하여 직경에 대한 식으로 나타내면, 약 $133/R^{3/2}$ 이다. 이로부터 직경 20 mm의 LiNbO₃ 단결정을 제조하기 위한 최대 온도구배는 약 133°C/cm임을 알 수 있다. 한편 Fig.6에는 결정 직경에 대한 온도구배의 실험결과를 나타내었으며, 이 결과는 $1/R^{3/2}$ 의 그래프를 보이고 있다. 이 그림으로부터 직경 20 mm의 128°Y LiNbO₃ 단결정을 제조하기 위한 최대 온도구배는 약 175°C/cm이며, 이는 이론치와 대략적으로 일치함을 알 수 있다. 이 두 data의 차이는 Brice 관계식의 유도시 가장 조건 때문으로 생각된다. 그러나 (4)식에 의한 이론치는 본 연구의 결과에 의해 나타난 대형 단결정 제조의 경우와 약간의 차이가 있으며, 이는 열류와 결정크기 증가에 의해 결정 표면에서의 열 손실이 증가하여 냉각조건이 변한 때문으로 사료된다. 또한 20°C/cm 이하의 낮은 온도구배에서 성장결정에 비틀림 현상이 발생하는 이유는 완전한 온도구배로 인한 결정 외부로의 열방사가 나빠져서 성장 계면에서의 열팽창 힘이 깨어졌기 때문이라고 사료된다.

3.2. 성장속도 변화에 따른 단결정 성장

Fig.7은 성장속도 변화에 따라 성장된 80 mm 직경의 LiNbO₃ 단결정을 보여주고 있다. 이 그림으로부터 알 수 있듯이 온도구배를 40°C/cm로 고정시킨 후 성장속도를 5, 6, 7 mm/hr로 변화시키며 80 mm 직경의 LiNbO₃ 단결정을 성장시킨 결과(Table 4), 5 및 6 mm



Fig. 7. Crystals grown with various growth rate.

Table 4. Effect of Growth Rate on Crystal Growth

Growth rate	Result	Remark
5 mm/hr	Crack free	Less subgrain boundary
6 mm/hr	Crack free	Much subgrain boundary
7 mm/hr	Crack in growing	-

/hr의 인상속도에서는 균열이 없는 고품질의 단결정이 성장되었으나 7 mm/hr의 인상속도에서는 균열이 발생하였다. 이는 결정성장시 임계 성장속도보다 빠르게 성장하면 빠른 성장속도에 의해 결정내의 원자나 cluster 등이 제자리를 찾지 못하고 결함을 형성하고, 이 결함이 열응력에 의해 균열을 유발시키는 것으로 사료된다.

3.3. 결정의 회전수 변화에 따른 고액계면의 변화

결정의 회전은 성장하는 결정에 대한 대칭성과 도가니내 용액의 대류에 영향을 주며, 결정성장시 고액계면의 형태는 도가니내의 용액의 대류 현상에 의해 크게 지배를 받는다. 즉 결정의 회전속도가 빨라질수록 강제 대류의 효과가 커지므로 오목하게 되고, 결정의 회전속도가 느리면 자연 대류의 효과가 커져 볼록하게 된다.

Brice¹³⁾는 결정의 회전속도가 임계회전수를 초과할 때 용액의 대류가 불안정하게 되는 현상을 다음 식으로부터 유도하였다.

$$\omega_c < R_c \cdot \eta / R^2 \cdot \rho \quad (5)$$

여기서 ω_c 는 결정의 임계회전수, R_c 는 층류 유동이 일어날

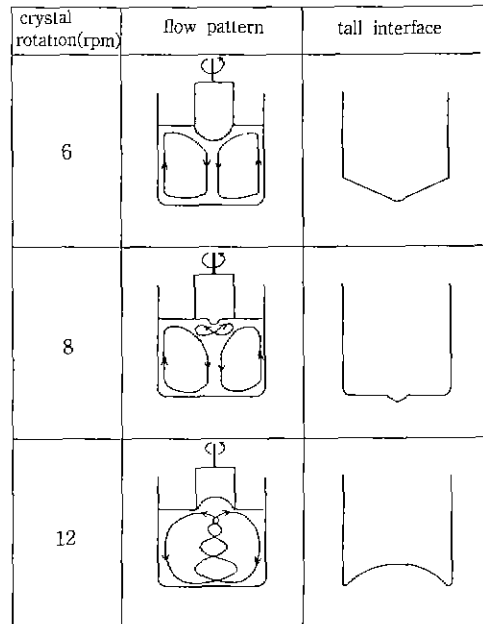


Fig. 8. Morphologies of solid liquid interface with crystal rotation.

때의 임계 Reynolds수, η 는 용액의 점성, R 은 결정의 반경, ρ 는 결정의 밀도이다. 따라서 결정성장시 결정의 tail 부분에서의 최종 회전수를 고액계면의 형태에 의해서 선택한 후, 결정의 tail 직상부의 회전수들은 ω_c 이하에서 유지되도록 하여야 용액의 대류가 안정한 상태에 놓이게 된다.

본 연구에서는 seed 부위에서 shoulder 끝으로 갈

수축, 즉 직경이 커질수록 회전속도가 감소하도록 하였으며, 결정이 성장됨에 따라 도가니내의 용액의 양이 줄어들어 자연 대류의 효과가 감소하므로 shoulder 끝에서 tail까지의 회전속도도 서서히 감소되도록 하였다. 또한 결정성장 완료시 결정을 용액으로부터 짧은 시간내에 순간적으로 분리시키므로 결정의 tail 부위는 고액 계면의 형상을 그대로 나타내게 된다. 따라서 이의 관찰을 통하여 결정의 회전수 변화에 따른 고액 계면의 형상을 관찰하여, Fig. 8에 결과를 나타내었다. Fig. 8로부터 알 수 있듯이 tail에서의 회전수가 6 rpm일 경우 고액 계면은 지나치게 볼록하게 되었으며, 회전수가 12 rpm일 경우에는 빠른 회전속도에 의해 와류가 발생하였고 회전수가 8 rpm일 경우에 가장 적당한 고액계면이 얻어졌다.

4. 결 론

CZ법에 의해 직경 80 mm의 128°Y LiNbO₃ 단결정을 제조시키기 위한 최적의 온도구배, 성장속도, 결정의 회전속도를 변화시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 80 mm의 128°Y LiNbO₃ 단결정을 성장시키기 위한 최적의 온도구배는 30~60°C/cm이고, 결정 직경에 대한 최대 온도구배는 Brice¹³⁾가 기술한 $1/R^{3/2}$ 의 함수를 나타내었다.
- 2) 40°C/cm의 온도구배 조건에서 균열없는 직경 80 mm의 128°Y LiNbO₃ 단결정을 제조시키기 위한 최적의 성장속도는 5 mm/hr이다.
- 3) 직경 80 mm의 128°Y LiNbO₃ 단결정을 성장시 최적의 고액계면 형상을 유지하기 위한 결정 회전수는 8 rpm이다.

REFERENCES

1. J. Henaff, M. Feldmann and M.A. Kirov, "Piezoelectric Crystals for Surface Acoustic Waves (Quartz, LiNbO₃, LiTaO₃, Tl₃VS₄, Tl₃TaSe₄, AlPO₄, GaAs)," *Ferroelectrics*, **42**, 161 (1982).
2. A. Savage, "Pyroelectricity and Spontaneous Polarization in LiNbO₃," *J. Appl. Phys.*, **37**, 3071 (1966).
3. 星野, 松本, 相馬, "酸化物 單結晶-光學, 磁氣光學, 基板材料," *工業 Rare Metal*, **92**, 31 (1987).
4. Shibayama, "SAW Materials and Devices in Japan," *Ferroelectrics*, **42**, 153 (1982).
5. 豊田, "LiNbO₃ と LiTaO₃," *固體物理*, **13**, 88 (1978).
6. K. Shibayama, K. Yamanouchi et al., "Optimum cut for Rotated Y-cut LiNbO₃ Crystal used as the Substrate of Acoustic-surface-wave-filters." *Proceeding of IEEE*, **64**, 595 (1976).
7. B.T. Matthias and J.P. Remeika, "Ferroelectricity in the Ilmenite Structure," *Phys Rev.*, **76**, 1886 (1949).
8. A.A. Ballmann, "Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 112 (1965).
9. G. Zydzik, "The Growth of LiNbO₃ Crystals using an Automatic Puller," *Mat Res. Bull.*, **10**, 9 (1975).
10. R.L. Byer, "Growth of High-Quality LiNbO₃ crystals from the Congruent Melt," *J Appl. Phys.*, **41**, 2320 (1970).
11. P. Lerner, C. Legras and J.P. Dunan, "Stoichiométrie des Monocristaux de Métaniobate de Lithium," *J Crystal Growth*, **3/4**, 231 (1968).
12. S.C. Abrahams, J. M. Reddy and J. L. Bernstein, "Ferroelectric Lithium Niobate. 3. Single Crystal X-ray Diffraction Study at 24°C," *J. Phys Chem. Soc.*, **27**, 997 (1966).
13. J.C. Brice, "Analysis of the Temperature Distribution in Pulled Crystals," *J. Crystal Growth*, **2**, 395 (1968).