

1. LiNbO₃ 단결정의 성장법

1.1. 단결정 성장방법

단결정 성장방법에는 여러 가지 방법이 있으나 일반적으로 각 상간의 평형상태로 다음과 같이 크게 3가지로 나눌 수 있다

- 1) Solid ↔ Liquid
- 2) Solid ↔ Vapor
- 3) Solid ↔ Solid

이중 가장 많이 산업용으로 응용되는 방법이 liquid → solid로 성장하는 방법이며, 표 1은 대표적인 단결정의 성장방법의 분류를 나타내고 있다. 이중 많이 사용되는 단결정 성장방법의 하나가

Czochralski와 Kyropoulus등에 의해 처음 시도 되었으며, 그림 1에서 보는 것처럼 도가니에 성장하고자 하는 조성의 원료를 charging하여 용융한 후 이 온도에서 seed crystal을 용액의 표면에 접촉하여 회전과 인상속도를 조절하면서 윗방향으로 서서히 끌어 올려 고화 시키는 공정을 말한다. 이렇게 고화되는 결정과 용액사이의 계면(고액계면)을 중심으로 성장된 결정은 heat sink로 작용하며 이에따라 도가니 melt 속의 온도구배가 설정되며, 열전달과 물질전달 현상이 영향을 받게된다. 그러므로 용액의 대류현상을 제어하고 용액온도 및 용액조성의 균일화를 위해 인상축을 회전하는 경우가 많고, 때로는 도가니를 함께 회전하기도 한다. 그러므로 인상속도와 회전속도는 결함이 없는 단결정을 성장하기위해 고액계면에서의 열 및 물질 이동현상을 적절하게 제어하는 방법으로 중요한 인자로 작용한다. 이와

특집 | 단결정 연구 소개

광학용 LiNbO₃ 단결정의 성장 및 응용

주기태*, 김정돈*

Czochralski 방법이며, 광학용 산화물을 대형으로 육성하는데 가장 적합한 방법으로 평가되고 있으며, 반도체 및 고온상의 단결정은 대부분 현재 이 방법으로 생산되고 있으며 LiNbO₃도 이 방법으로 생산되고 있다.

1.2. Czochralski법에 의한 단결정 성장

Czochralski 단결정 성장법은 Nacken,

같이 Czochralski법은 다른 단결정 육성방법보다 단 시간 내에 큰 결정을 성장할 수 있고, seed의 방향을 선택함으로써 원하는 방향으로 자유롭게 단결정을 육성할수 있다 또한 성장되는 결정이 도가니와 접촉하지 않으므로 결정이 도가니의 열수축에 영향을 받지않아 균열, 전위등의 결함발생율이 현저히 낮아진다는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점으로부터 Czochralski 단결정 성장법은 결함이 적은 단 결정을 대형으로 육성할 수 있는 방법으로 산업용으로 응

표 1. 여러 가지 단결정 성장법

I) Solid → Solid	II) Liquid → Solid	III) Gas → Solid
a) Strain-annealing method	a) Bridgman-Stockbager method	a) Chemical Vapor Deposition (C.V.D)
b) Sintering	b) Kyropoulas method	b) Physical Vapor Deposition (P.V.D)
c) Polymorphic-phase transition method	c) Czochralski method	
d) Devitrification	d) Float-zone method	
	e) Flux method	

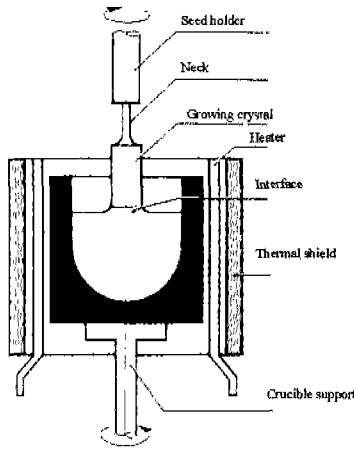


그림 1. Czochralski 단결정 성장법

용하기에 가장 적합한 방법이며, 현재 Si 단결정 성장과 산화물의 단결정 성장을 위해 현재 가장 많이 산업용으로 이용되고 있는 방법이다. 현재 반도체용 Si wafer의 단결정은 12"의 단결정 성장이 가능하다.

그러나 Czochralski 방법은 도가니에 장시간 원료를 액체상태로 유지하여야 하기 때문에 원료와 도가니와의 부식성, 강도, 용융온도 등을 고려하여 적합한 재료를 선택하여야 하는 문제점이 있다. LiNbO₃ 산화물의 단결정을 성장하는 경우에는 일반적으로 Pt crucible이 사용되고 있으며, 용융온도가 1600℃ 이상에서는 Ir 도가니를 사용하여야 한다. 이러한 귀금속의 도가니는 산화물과의 반응이 심하지 않아 많이 사용되고 있지만, 가격이 비싼 단점이 있다. 또한

성장되는 단결정의 직경은 사용되는 도가니 직경의 50~70%까지만 성장이 가능하다.

1.3. LiNbO₃ 단결정 성장과 발전

LiNbO₃ 단결정 재료의 발전 역사는 표 2에 나타내었다. 1950년 Matthias와 Remeika등에 의해 flux 법에 의해 맨처음으로 단결정이 육성되었으며, 강유전체의 물리적 특성을 갖고 있음이 확인되었다. 그후 1964년 Czochralski법에 의해 대형의 단결정이 육성되었으며, 같은 결정구조와 비슷한 특성을 지닌 LiTaO₃와 함께 물리적 특성과 결정성장법에 관한 연구가 활발히 진행되어 산화물 단결정을 대표하는 재료로 인정되었다. 1970년 고체레이저의 실용화는 레이저 광의 정보전달 즉 광통신의 실용화가 임박함에 따라 강유전체가 가진 물리적인 특징들중 높은 전기 광학효과, 비선형광학효과, 광변조, wave guide 등을 이용한 광기능 device로 최대의 관심이 집중되었다. 이와같이 device의 검토가 진행됨에 따라 결정 자체가 갖는 재료적인 문제점들이 나타나기 시작하였으며, LiNbO₃에 강한 레이저 광을 결정에 조사하면 굴절률이 변하는 광손상(optical damage)이다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 MgO, MnO, ZnO와 같은 첨가물을 첨가하여 연구가 진행되었으며, 또한 비화학양론적인 congruent 단결정 육성에서 화학양론적인 조성으로 단결정을 육성하기 위한 노력이 이루어져 왔다. 그리고 optical damage라는 문제점은 새로운 응용분야인 hologram이라는 3차원 영상저장

표 2. LiNbO₃의 역사

1. LiNbO ₃ 의 존재	Zachariasen (1928)
2. Flux 성장 강유전성 발견	Matthias & Remeika (1949)
3. LiNbO ₃ 의 상태도 1253℃에서 Congruent 조성	Reisman et. al. (1949)
4. Czochralski 법에 의한 대형의 단결정 육성	Ballman et. al. (1964)
5. Curie 온도, 복굴절, 위상정합온도의 melt 조성의존성	Bergman et al (1968) Fay et al (1968)
6. 새로운 상태도 Congruent 조성의 존재	Lerner et. al. (1968)
7. NMR에 의한 조성변동	Peterson et. al. (1968)
8. Congruent melt 조성에서 고품질의 단결정 육성	Bayer et al (1970)
9. 광학적 불균일과 위상정합의 관계	Nash et al (1970)
10. 화학양론비와 결정육성	Carrudthers et al (1970)
11. Stoichiometric 조성의 단결정 육성 광손상의 조성의존성	Kitamura et al (1991)

광학용 LiNbO₃ 단결정의 성장 및 응용

으로 발전하게 되었으며 현재 세계적으로 많은 연구가 수행중에 있다.

전기광학계수가 큰 재료의 개발에 있어 텅스텐 브론즈 계열의 단결정(예: SBN)은 기존의 LiNbO₃ 단결정보다 우수한 특성을 갖고 있으나 아직까지 device 화를 위한 연구에서 머물고 있다. 이러한 문제점은 광직접회로라는 LiNbO₃ 광도파로의 device를 탄생하게 하였으며, Ti diffusion에 의한 도파로는 40GHz 대의 초고속변조가 가능하게 되었다. 그후 광강도와 밀도가 증가되고 SHG 변환효율이 향상되는 proton waveguide가 개발되어 국부적인 domain들을 규칙적으로 반전시킴으로 QPM-SHG에 의한 SHG 효율을 크게 향상시킬 수 있었다. 이와같이 LiNbO₃의 광학용 소자로서 필수요건은 고품질의 대형 단결정 성장이 필요하며, 현재 표면탄성파(SAW) 소자로 사용되고 있는 4"의 단결정은 광학급보다 낮은 품질을 갖는다. 실험실에서 LiNbO₃ 단결정으로 광변조기 제조의 예는 그림2와 같다.

국내에서 LiNbO₃ 단결정의 성장은 대학이나 연구

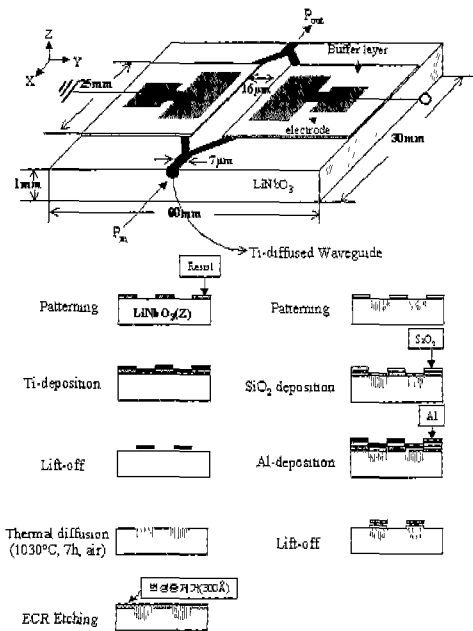


그림 2. 광학용 LiNbO₃ 응용에 (광변조기 제조 공정도)

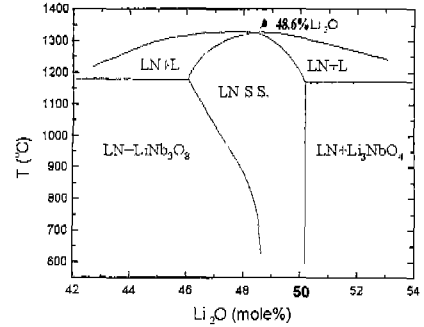


그림 3. Phase diagram of LiNbO₃ (LN:LiNbO₃, L:Liquid).

소에서 연구되어 왔으나 대부분 SAW급이며, KIST에서 성장된 광학급 LiNbO₃ 단결정은 SHG 효율이 45%에 이르는 우수한 품질을 가졌다.

1.4. LiNbO₃ 단결정의 조성특성

LiNbO₃ 단결정 성장에서 congruent 조성이 48.6%Li₂O로 stoichiometric조성이 아니므로(그림 3), 결정성장시 melt가 congruent 조성이 아니면 phase rule에 의하여 성장되는 단결정의 조성이 Li₂O excess 또는 Li₂O deficit로 변하게되므로서 특성이 성장되는 길이에 따라 변하게 된다. 또한 성장되는 분위기에 의하여 휘발되는 성분들의 비율이 달라지고 온도의 변화에 따라서도 휘발되는 양이 달라지므로 하나의 crucible에서 여러차례 계속하여 LiNbO₃ 단결정을 성장시킬 때도 melt의 조성의 변화를 주의하여 조사하여야 한다. 광학급 LiNbO₃ 단결정은 원하지 않는 불순물에 의하여 특성이 많이 저하되고 냉각시 cracks, striation 등의 결함이 나타나게 된다. LiNbO₃ 단결정의 slicing이나 polishing 등의 가공은 wafer의 품질이나 원가에 중요한 변수인데 국내에는 이에 대한 연구가 거의 없어 문제점으로 되고 있다.

2. 산화물 광학 단결정의 응용

산화물 광학 단결정에 기대되는 기능은 전계, 자계, 응력, 온도 혹은 광과 같은 외부신호에 의해 그리

표 3. 광학 단결정의 대표적인 효과와 현상

효과	현상	기능	device
전기광학효과	전계에 의한 굴절률의 변화	이온과 전자의 변위에 의한 전자운의 변형	광변조기 공간 광스위치
비선형광학효과	두 광파의 sum과 difference를 이용한 주파수의 광발생	전기광학효과와 하나로 광자신이 전계에 의한 전자운의 변형	광주파수변조기 (SHG, THG.)
음향광학효과	음파의 전달에 의한 굴절률의 주기적 변화	원자의 변위에 의한 전자운의 조밀변화	광평행기 광스위치
자기광학효과	자계에 의한 광의 편향면의 회전	전자의 세차운동에 의한 전자운의 조밀변화	광isolator 광memory
Photo-luminescence	광조사에 의한 발광	광흡수에 의한 이온의 여기와 복사전이	고체레이저
광굴절효과	광조사에 의한 굴절률의 변화	광여기 carrier 분포에 의해 발생하는 내부전계의 전기광학효과에 의해 야기되는 굴절률의 변화	Hologram 다광파혼합 위상공역파

고 단결정 재료고유의 광흡수율을 이용함으로써 결정에 입사되는 광을 변화시켜 증폭, 변조, 편향, 주파수 교환 그리고 기록등을 행하여 출력함으로써 입사광을 변환시킬 수 있는 특성을 갖고 있다. 표 3은 광학 단결정의 대표적인 효과와 현상을 나타내고 있다.

이와 같이 다양한 특성을 갖는 산화물 광학 단결정들은 광산업의 응용을 위한 기본재료로서 선진국에서는 재료의 저가격화 고품질화를 위한 연구뿐만 아니라 화합물 반도체에서는 어려운 device 영역이나 반도체 레이저와 함께 사용한 광기능 device 등 다양한 응용 제품의 연구, 개발이 수행되어 왔으며 이제는 광컴퓨터의 실현가능성과 광정보처리 기능의 기대를 만족하기 위한 다양한 특성을 갖는 산화물 광학 단결정재료 연구에 관심을 집중하고 있다. 그림 4는 각각의 산화물 단결정의 특성에 따른 다양한 응용분야를 보여준다.

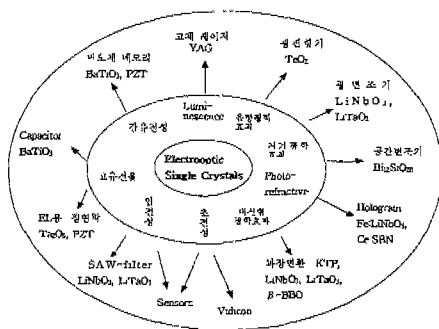


그림 4. 산화물 단결정의 특성과 응용

현재 산화물 광학단결정의 세계적인 연구동향은 단결정의 ①고품질화와 ②대구경화 그리고 ③device의 process에 집중적인 관심을 보여주고 있다. 특히 이들 가운데 단결정의 고품질화는 입사하는 광의 파장이 미세한 결함과 불순물에 의해서도 크게 영향을 받게되고, device화에 제약이 따르게 됨으로 이를 극복하기 위한 단결정 연구가 현재 요구되고 있다. 특히 단결정 성장기술의 고도화와 제조공정의 다양화에 따라 결정체의 물리적인 특성의 향상 그리고 이들을 이용한 device 제조시 야기되는 물리적 특성의 변화 등 문제점과 단결정과 관계에 대하여 다양한 연구가 진행 중에 있다. 표 4는 현재 광학용 산화물 단결정 재료로 가장 많은 device 연구가 되고 있는 LiNbO₃ 산화물 단결정 재료에 있어 일본에서 요구하는 특성을 보여준다.

표 4. 광학용 LiNbO₃ 단결정 재료에 요구되는 특성

- 결정 조성 : Congruently Melt Composition
- Li₂O mole% 변동율 : < 0.01mole%
→ 굴절률 변동율 : $\Delta n \leq 2 \times 10^{-4}$
→ 음속변화율 : < 1.44 m/sec
→ SHG 위상정합온도폭 : $T_c = 0.6 - 0.8 \text{ }^\circ\text{C}$
→ Ti 확산의 균일성 : 결함길이 Lc의 변화율이 < 2%
- 불순물 결함밀도 : 거의 없을 것
X선 Topography ... 보이는 결함이 없을 것
X선 Rocking Curve ... 반치전폭(FWHM) 6 sec 이하정도 (결정성, 연마등이 반영하여)
- 결정중의 산소농도 ... 많은 적든 DC drift 없을 것
Li/Nb ratio given → 산소의 최적값을 가질 것
→ 산소농도를 최적치로 제어할 필요가 있다

3. 광학 LiNbO₃ 단결정의 응용분야

3.1. 광도파로 소자

LiNbO₃에 Ti과 같은 metal이나 proton을 확산시켜 만든 도파로에 LiNbO₃의 전기광학 효과를 이용해 얻어지는 소자로 광강도 변조기, 광위상 변조기, 음향광학 가변광 필터 등이 있다.

3.1.1. 광강도변조기

(Optical Intensity Modulator)

광변조기를 구현하기 위해 대표적으로 사용되는 LiNbO₃ 기판은 우수한 전기광학 특성과 저손실 단일모드 광도파로 구현이 용이하여 가장 폭넓게 이용되고 있다. 이 광도파로는 기판보다 높은 굴절률을 갖는 영역을 평면 혹은 채널형태로 만들어 빛의 전반사 원리에 따라서 높은 굴절률 영역에 빛이 도파되게 하는 구조이다.

LiNbO₃ 결정은 단축결정(uniaxial crystal)으로 1550nm 파장에서 이상광 굴절률(extraordinary refractive index: ne)이 2.138이고, 정상광 굴절률(ordinary refractive index: no)이 2.211으로서 큰 복굴절을 갖는 강유전체이다. 그리고 변조기 광대역 특성을 얻기 위한 방법으로 전극두께 및 비퍼층을 두껍게 형성시켜 CPW 형 변조기에 적용하여 광변조기 내부칩을 제작하게 된다.

3.2. 광주파수 변조기

산화물 단결정 재료를 이용한 SHG(Second Harmony Generation) 응용은 UV lithography, laser machining, medical usages 등에 적합한 고출력과 상대적으로 저출력이고 cw laser 응용하기에 적합한 범위로 나뉘어 연구되고 있다. 사용되는 산화물 단결정 재료로는 KTP, β-BBO, LBO등이 있으며, 상대적으로 저출력과 cw laser로 응용하기 위한 재료로는 intra-cavity type의 KTP SHG소자와 waveguide type의 LiNbO₃ SHG 소자, 그리고 ring laser type의 KN SHG소자가 중심이 되고 있다. 현재 청색 레이저 발전을 위한 반도체 레이저로는

GaN가 그리고 SHG 산화물 단결정 재료로는 LiNbO₃가 연구되고 있으며, SHG 재료를 사용하기 위해서는 다음과 같은 특성이 요구된다.

- ① 높은 비선형 광학 계수 d
- ② 넓은 각도와 넓은 온도분포에서 phase matching이 가능할 것
- ③ 넓은 영역에서의 투광성 확보
- ④ laser damage에 대한 높은 저항성
- ⑤ 대구경, 고품질의 단결정의 제조가 가능할 것
- ⑥ 화학적으로 안정하고, 특히 수분에 안정할 것
- ⑦ 기계적, 열적 특성에 강하게 견딜 것

LiNbO₃ 산화물 단결정 재료는 SHG device로 가장 유력시되고 있는 재료이다. 특히 높은 d₃₃ 값과 준위상정합을 위한 proton exchange의 공정개발은 높은 SHG효율과 device화에 있어 여러 가지의 응용가능성을 높여주고 있다. 그러나 LiNbO₃의 SHG재료로서 응용시 가장 문제점이 되는 것은 레이저 입사시 굴절률이 변화하게 되는 optical damage에 대한 낮은 저항이다. 그러나 이러한 문제점도 Li/Nb의 조성비를 바꾸거나, MgO 혹은 ZnO와 같은 첨가물을 첨가함으로써 어느 정도 해결시킬 수 있으며, 현재까지 연구된 결과로는 MgO의 첨가가 가장 효과가 있는 것으로 알려져 있다.

4. 단결정 및 LiNbO₃의 시장규모

단결정의 세계시장 규모는 비선형 광학 단결정의 경우 2000년에는 \$425.3 million, 2005년에는 \$11.2 billion으로 예측되는데 비선형 단결정 중 LiNbO₃가 2000년에는 75%에서, 2005년에는 약 88%까지 차지할 것으로 보인다. 3년 전 일본의 단결정의 수요는 반도체 단결정을 제외하고 약 40억yen 정도이었다.

우리 나라의 산화물 단결정의 수요는 정확히 파악되지 않았으나 LiNbO₃와 LiTaO₃를 중심으로 추론해 보면 현재 수백억원에 이를 것으로 보인다.

참고 문헌

- [1] 주기태외 2인, KIST보고서 BSI1852-6856-6(2000).
- [2] 주기태외 7인, KIST보고서 BSV0029(9)-6399-1(1998).
- [3] "Market for Nonlinear Optical Materials", Am. Ceram. Soc. Bull, PP25-26, Nov. (2000).
- [4] J. C. Brice, Crystal Growth Processes, John Wiley and Sons (New York) (1986).
- [5] 유영문, "Czochralski 법에 의한 산화물 단결정의 육상", 요업재료의 과학과 기술, Vol. 1, No.2, pp78-87(1986).
- [6] 김정돈, 주기태, "광학용 단결정 재료", 세라미스트, 제4권 제2호, pp55-62(2001).

약 력

주기태

근 무 처 : 한국과학기술연구원
최종학력 : 프랑스 Bordeaux 1대 (박사)
주요경력 : 미국 Stanford 대학, 객원연구원
재료연구부 책임연구원
e-mail: jgt1580@kistmail.kist.re.kr

김정돈

근 무 처 : 한국과학기술연구원
최종학력 : 한국과학기술원 재료공학과 (박사)
주요경력 : 한국과학기술연구원 재료연구부, 연구원
e-mail: kjc4005@kist.re.kr