Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 31, No. 2, PP. 147~154, 1994.

$LiTaO_3$ 단결정의 결함

김한균 · 박승익 · 박현민 · 정수진
서울대학교 무기재료공학과
(1993년 10월 26일 접수)

Imperfections in $LiTaO_3$ Crystal

Han-Gyun Kim, Seung-Eek Park, Hyun-Min Park and Su-Jin Chung
Department of Inorganic Materials Engineering Seoul National University
(Received October 26, 1993)

요 약

Pt-Rh 합금 도가니와 Ir 도가니에서 성장시킨 $LiTaO_3$ 결정의 표면과 내부결함을 X-선 회절과 광학현미경, 전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 성장방향은 $\langle 100\rangle_h$이고 두개의 주성장능선을 연결하는 면은 주벽개면인 $(012)_h$면이었다. $(012)_h$면에 평행하게 절단한 시편을 장시간 연마하는 경우 전위밀도가 증가하고 이 전위에 근거하여 반전미세분역이 발생하였다. 결정내부에는 180° 분역과 전위, 적층결함등의 결함들이 관찰되었으며, 공기분위기에서 Pt-Rh 합금 도가니로부터 성장된 결정은 도가니와 융액의 반응에 의하여 혼입된 다량의 Rh을 포함하고 있으며 결정내부의 결함도 증가하였다. 성장방향에 평행한 주벽개면과 아입계는 결정가공시 결정균열의 주요원인으로 생각된다.

ABSTRACT

The imperfections of $LiTaO_3$ crystals grown from the Pt-Rh and the Ir crucible were investigated with X-ray diffraction, optical and electron microscope. The growth direction was $\langle 100\rangle_h$ and the plane parallel to the plane connecting two main growth ridges was $(012)_h$ which would be the main cleavage plane. The dislocation density in the specimen cut parallel to $(012)_h$ plane increased with polishing time and the inverted ferroelectric microdomains were induced based on this dislocations. Such imperfections as 180° domains, microcracks, dislocations and stacking faults. could be found in the $LiTaO_3$ crytals. The crystal contaminated with lots of Rh from Pt-Rh crucible during the crystal growing under air atmosphere contained more imperfections. The main cleavage plane and subgrain boundary parallel to its growing axis might be the main source of reducing the mechnical strength during the wafering process.

1. 서 론

$LiTaO_3$는 Matthias 등[1]에 의해 강유전 물성이 처음으로 보고된 후 그 물성 및 응용에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다[2-6]. $LiTaO_3$는 전기광학 특성 뿐 아니라 X-cut 기판에서 Y-112° 회전된 방향으로 표면탄성파(surface acoustic wave) 특성이 우수하여 SAW filter용 기판으로 많이 사용되고 있다. $LiTaO_3$ 단결정을 표면탄성파소자 혹은 초전소자로 사용하기 위해서는 100~300 μm 두께의 기판으로 가공해야 하므로 결정 자체의 균열이 없어야 함은 물론 성장후 기판가공공정에서 응력에 의한 균열발생을 억제해야 한다. 일반적으로 로의 온도분포와 성장이 끝난 후 결정의 냉각속도가 동일할 경우 단결정의 기계적 강도나 균열발생 정도는 단결정의 결함에 크게 의존한다. 결정내 결함이 적을수록 성장된 단결정의 기계적 강도와 균열방지효과가 훨씬 증대되므로 결정의 결함관찰과 결함요인을 분석하여 성장중이나 가공공정에서의 결함발생요인을 없애는 것이 중요하다. 또한, 육방축계의 X-축 방향과 일치하는 직교육방축계(orthohexagonal axis)의 X-축으로 성장된 $LiTaO_3$ 단결정은 다른 축으로 성장된 것보다 결함이 많고 결정가공중에 균열이 잘 발생하는 것으로 알려져 있으며[7], 경

Table 1. Growth Conditions of $LiTaO_3$ Crystals[8]

No.	Li/Ta (molar ratio)	Half Cone Angle	Diameter (mm)	Crucible	Atmosphere
LTP9	49/51	25°	15	Pt-Rh10%	Steady Ar
LTA12	48.6/51.4	30°	25	Pt-Rh20%	Steady Ar
LTN17	48.6/51.4	30°	25	Pt-Rh20%	N_2 Flow
LTN18	48.6/51.4	30°	25	Pt-Rh20%	N_2 Flow
LTR19	48.6/51.4	30°	25	Pt-Rh20%	Air
LTIR25	48.6/51.4	30°	25	Ir	N_2 Flow

제적인 측면에서 단결정이 대구경화 될수록 균열발생 확률이 높아지므로 표면탄성파소자로 응용되기 위해서는 균열발생의 원인을 근본적으로 파악하여 이를 제거해야만 성장중이나 성장후 가공공정중의 균열을 방지할 수 있다. 본 연구에서는 박승익 등[8]의 연구에서 Ir 도가니와 Pt-Rh 합금 도가니로부터 Czochralski법으로 성장된 $LiTaO_3$ 단결정을 Laue 사진 촬영, 화학 식각(etching), 전자현미경 관찰, X-선 topography 촬영 등의 방법으로 결정학적으로 분석하고 성장조건과 시편처리과정에 따른 결함의 분포와 균열현상을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 결정시편

본 실험에서 사용한 결정의 성장 실험에 관해서는 박승익 등[8]의 보고에 자세히 언급되어 있다. 모든 결정은 성장속도 6 mm/h, 회전속도 25 rpm으로 Ir과 Pt-Rh 합금 도가니에서 분위기를 달리하며 성장되었다. 결함관찰에 사용된 시편의 종류와 성장방법 등을 Table 1에 나타내었다.

2.2. X-선 회절 및 Image 분석

본 실험에서는 단결정의 성장방향과 결정표면에 있는 주성장능선(main growth ridge)의 결정학적 방위를 정확히 분석하기 위하여 시편을 만들기 쉽고 기판상에서의 추가적인 결정학적 방위를 알아내기가 용이한 Laue 단결정 사진 촬영법을 사용하였다. 성장된 결정과 Laue 사진 촬영에 사용된 시편의 대략적 절단방향관계를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 결정내의 결함을 거시적으로 관찰하기 위하여 Lang 투영방법을 사용하여 X-선 topography 사진을 촬영하였다. 본 실험에서는 일본 Rigaku사의 X-선 topography 분석기를 사용하였고, 회전 음극 MoKα target을 사용하였다. $LiTaO_3$의 MoKα에 대한 선 흡광

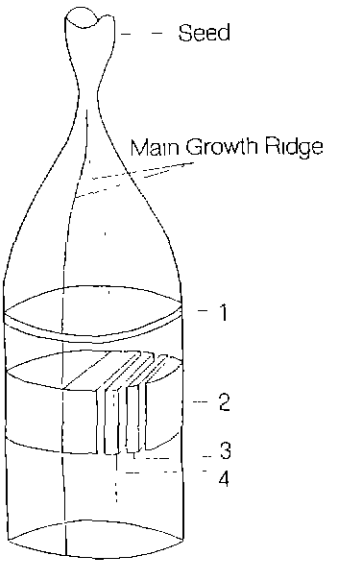

Fig. 1. Schematic of crystal cutting configuration.

계수(μ)는 0.05567 μm^{-1}으로 투과된 회절빔의 강도가 1/e (36.8%)이 되는 μt=1의 조건을 만족시키기 위해서는 시편의 두께가 18 μm이 되어야 한다. 투과전자현미경 시편과 같이 크기가 작은 시편을 얇게 가공하는 것은 용이하였으나, X-선 topography-용의 큰 시편을 18 μm까지 얇게 가공하는 것은 $LiTaO_3$와 같이 균열이 잘 발생하는 결정의 경우에 매우 어려웠으므로 μt≤5가 되는 90 μm 이하의 두께로 시편을 제작하였으며, 이때, X-선의 투과 강도는 약 0.7%로 상당히 낮았다.

2.3. 광학 현미경 관찰

시편내의 불순물과 결함을 Olympus사의 투과편광현미경으로 관찰하였다. 투과편광현미경 시편은 성장된 $LiTaO_3$ 단결정의 X-cut을 SiC 연마제를 이용하여 두께가 약 1 mm가 되도록 만들고, 이를 3 μm 다이아몬드 페이

스트로 경면 연마하여 제작하였다. 이렇게 제작된 시편을 투과편광현미경의 crossed-nicol 하에서 시편을 돌려가며 관찰하였다. 또한 성장 예비 실험과 본 실험에서 성장된 $LiTaO_3$ 단결정을 성장 ridge에 평행하게 절단하여 자동 연마장치에서 1 μm Al_2O_3 분말로 24시간 연마하여 시편을 준비한 후 시편의 표면을 반사편광현미경으로 관찰하였다.

2.4. Etching에 의한 결함 관찰

$LiTaO_3$의 화학 식각 용액으로는 물성이 유사한 $LiNbO_3$에서 사용하는 HF 용액[9]과 HF와 HNO_3의 혼합 용액[9], KOH와 KNO_3 혼합 용액[7]으로 알려져 있으나 본 실험에서는 HF : HNO_3 : H_2O=3 : 2 : 3인 식각 용액을 사용하였다. 강유전 분역 구조를 관찰하기 위하여 단일분역화되지 않은 Z-cut $LiTaO_3$ 결정을 SiC 분말, 5 μm Al_2O_3 분말, 3 μm, 1 μm, 1/4 μm 다이아몬드 페이스트의 순서대로 사용하여 경면 연마하고, 이를 앞서 기술한 100℃의 식각 용액에서 30분간 식각 하여 시편을 준비하였으며 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2.5. 투과전자현미경 관찰

$LiTaO_3$ 결정의 Z-cut 시편을 두께 약 100 μm까지 SiC 분말과 5 μm Al_2O_3 분말로 얇게 하고, 이를 SiC slurry cutter를 사용하여 직경 3 mm의 원반으로 가공하였다. 이 원반을 직경이 11 mm인 강철구와 6 μm 다이아몬드 페이스트를 사용하여 dimpling하고, 다시 ion milling하여 투과전자현미경 시편을 제작한 후 Phillips사의 200 kV AEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절분석

앞서 언급한 바와 같이 결정결함의 측면에서는 가장 바람직한 성장방향은 직교육방축계의 Y-축 방향인 것으로 알려져 있으나[7] SAW filter로 사용되는 기판이 X-cut이기 때문에 결정의 성장방향을 정확히 아는 것이 매우 중요하다. 또한 성장시킨 $LiTaO_3$ 단결정의 cone 부분에는 네 방향으로 성장능선(growth ridge)이 생기는데 이중 두개의 주성장능선만이 결정본체까지 계속 남아 있으며 이것은 결정의 결정학적 이방성과 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다[10].

Fig. 2(a)는 Fig. 1의 1번 시편, 즉 성장축에 수직으로 절단한 시편의 배면 반사 Laue 사진이며 Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)의 각 회절점의 지수이다. 이로부터 성장방향에 수직인 면은 $LiTaO_3$의 $(2\bar{1}\bar{1}0)_h$면으로 성장방향이 직교육방축계의 X-축 방향임을 알 수 있었다. 사진의 정확한 중심에 $(2\bar{1}\bar{1}0)_h$ 면지수가 위치하지 않는 것은 결정절단시 생긴 오차라고 생각된다.

Fig. 3(a)는 Fig. 1의 2, 3, 4 시편, 즉 성장축과 두개의 주성장능선을 연결한 면에 평행한 시편의 배면 반사 Laue 사진이며 Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)의 각 회절점의 지수이다. 이로부터 성장능선에 평행한 면이 $(012)_h$면임을 알 수 있었으며 이것은 성장된 결정의 결정학적인 방위를 결정하는데 중요한 단서가 되었다. 본 실험에서 사용된 모든 Z-cut 시편은 성장능선을 기준으로 절단하여 제작하였다. 주성장능선은 벽개면에 관한 중요한 결정학적 기준이 되었다. $(012)_h$면은 $LiTaO_3$의 주벽개면으로서[10]

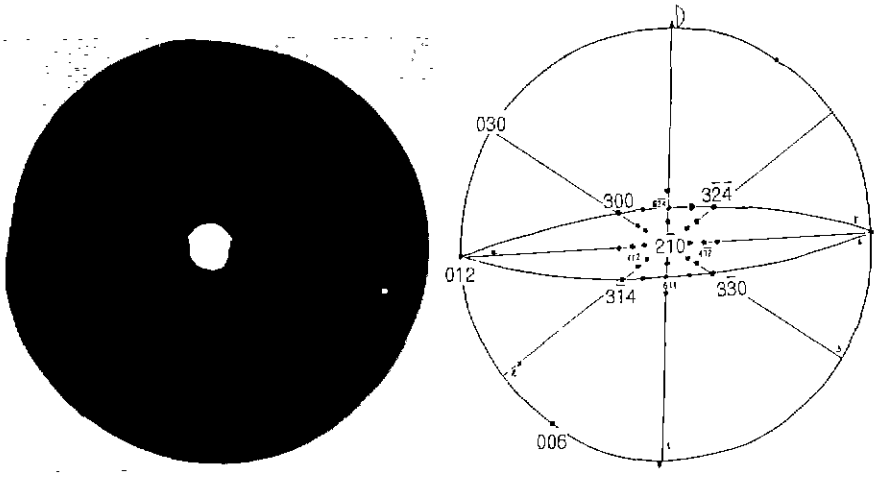

Fig. 2. (a) Laue back reflection pattern of wafer cut normal to the pulling axis, (b) Indices of laue back reflection spots on stereographic projection.

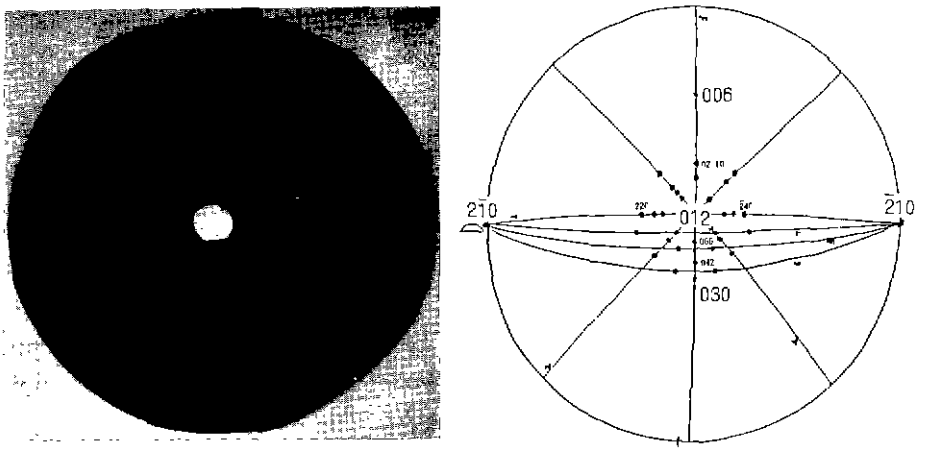

Fig. 3. (a) Laue back reflection pattern of wafer cut parallel to the pulling axis and the plane connecting the two main growth ridge, (b) Indices of laue back reflection spots on stereographic projection.

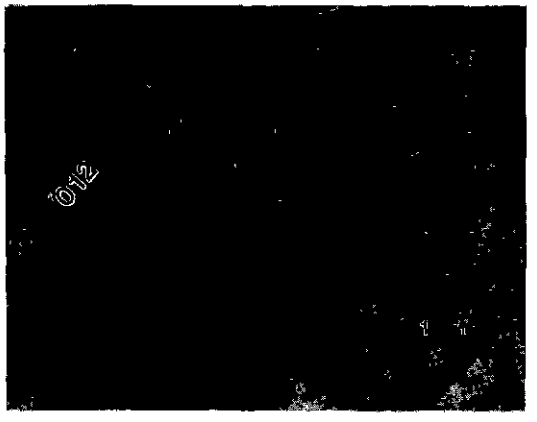

Fig. 4. Cracks propagated along $(012)_h$ plane.

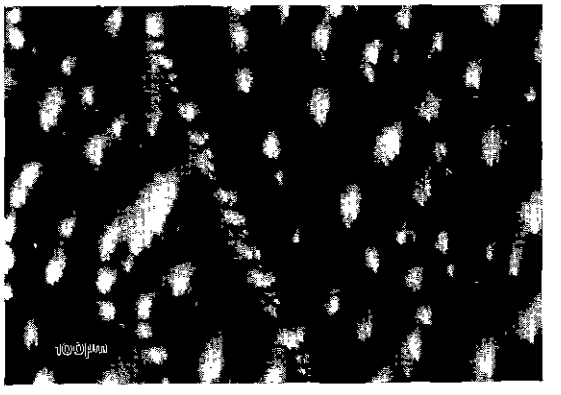

Fig. 5. Hillocks on $(012)_h$ surface of LTP9 specimen polished for 24 hrs.

$LiTaO_3$ X-cut wafer의 가공면은 $(012)_h$ 벽개면과 수직으로 놓이게 된다. 그러므로 X-cut 시편은 가공할 때 wafer를 누르는 힘에 의해 벽개면을 따라 쉽게 깨어진다. 본 실험에서도 Fig. 4와 같이 시편이 벽개면으로 깨어지거나 큰 균열이 발생하여 얇은 X-cut 시편은 제작이 불가능하였으므로, 100 μm 이하의 박편이 필요한 실험에 대해서는 $(012)_h$ 벽개면에서 약 33° 기울어진 Z-cut 시편을 사용하였다. $LiTaO_3$를 표면 탄성파 소자로 사용하기 위해서는 X-cut의 wafer가 필요하므로, wafer 가공 단계에서 위와 같은 주벽개면에 의한 균열 생성을 방지할 수 있는 적절한 조치가 필요할 것이다.

3.2. 강유전 분역관찰

$LiTaO_3$의 강유전성 분역은 공간군 $R\bar{3}c$에서 R3c로 전이하는 과정에서 생기는 180° 분역이고, 서로 다른 180° 분역은 광학적으로 동등하여 투과편광현미경으로는 관찰할 수 없기 때문에 180°분역을 관찰하기 위해서는 다른 방법을 사용해야 한다. Nassau 등[9]은 단일분역화되지 않은 $LiNbO_3$의 경우 양이온이 +Z 방향으로 배열한 분역의 기계적 강도가 −Z 방향으로 배열한 분역보다 크기 때문에 단순한 연마 과정에 의해서도 표면굴곡에 의한 분역의 분포를 관찰할 수 있으며, 또한 화학적 산처리에 의해서도 분역의 종류에 따라 식각되는 정도가 달라서 분역을 관찰할 수 있다고 하였다.

표 1에서 합치용융조성이 아닌 Li/Ta=49/51 조성의 융액에서 성장된 LTP5 결정을 Fig. 1의 2번 시편과 같이 절단하여 1 μm Al_2O_3 분말로 24시간 연마한 후에 화학식각처리없이 반사편광현미경으로 관찰하였으며 이를

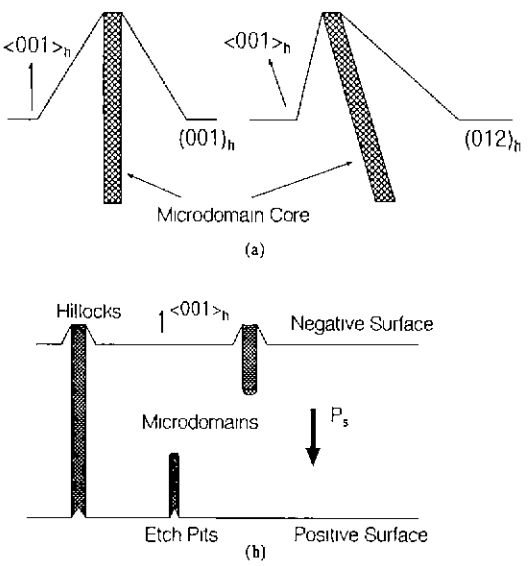

Fig. 6. Schematic drawing of the cross section of (a) the cut end of a hillock[11], (b) Microdomains, hillocks, and etched pits[12].

Fig. 5에 나타내었다. 연마된 시편의 표면에서 많은 hillock을 관찰할 수 있었다. 이와같이 hillock이 생길 수 있는 결함요인으로 다음과 같은 것을 들 수 있다[11].

1) 골은 전위선
2) 전위 루프
3) 불순 석출물이나 포유물
4) 미세 분역

Onishi 등[11]은 $LiNbO_3$에서 Fig. 6(a)와 같은 미세분역이 존재하며 화학 식각처리후에 hillock을 관찰할 수 있다고 보고하였다. Fig. 6(b)에는 미세분역에 의한 hillock 그리고 반대편에 존재할 수 있는 etch pit의 개괄도를 나타내었다. 자발분극의 방향이 Fig. 6(b)와 같은 결정의 경우 그 내부에 미세분역이 존재한다면 negative 분역의 표면에서는 positive 미세분역에 의한 hillock이, 그리고 positive 분역의 표면에서는 화학 식각으로 negative 미세분역의 pit이 생길 수 있다. 위의 예에서 1), 2)의 전위나 3)의 석출물 등이 이와같은 hillock을 나타내려면 화학 식각처리가 있어야 한다. 앞의 연구자들[11,12]은 화학적인 식각처리에 의해서 hillock들을 관찰하였으므로 hillock의 생성원인이 미세분역이 아닐 수도 있으나, Fig. 5에 나타난 hillock들은 화학 식각처리없이 단지 장시간의 기계적 연마에 의해서 생긴 것이므로 미세분역으로만 설명이 가능하다. 이렇게 미세분역이 결정내부에 존재하는 경우에는 초전응답을 감소시키며 Barkhausen noise에 의해 광학적 성질을 저하시킨다[12].

Venables[12]는 시편가공중 가해지는 응력에 의해서 발생하는 전위나 전위다발을 중심으로 이러한 반전 강유전 미세분역(inverted ferroelectric microdomain)이 생길 수 있다고 보고한 바 있다. 따라서, Fig. 5의 미세분역은 그 배열 양태가 일반적인 전위나 전위다발의 배열과 흡사하므로 결정내의 전위분포와 밀접한 관계가 있을 것으로 생각된다. 반사편광현미경에서는 돌출상태 및 크기가 실제보다 과장되어 보이기 때문에 미세분역에 의한 hillock은 실제보다 크게 보였다. 미세분역에 의한 hillock의 원추 모양이 대칭이 아니고 한쪽으로 기울어진 비대칭인 것은 Fig. 6(a)와 나타낸 바와같이 시편이 Z-cut이 아니고 $(012)_h$ cut이기 때문이다. Hillock들의 끝이 향하고 있는 방향이 $\langle 001\rangle_h$임을 알 수 있으며, 시편의 표면과 약 70°의 각도로 기울어 있으므로 hillock이 Z-축 방향으로 자발분극을 가지는 미세 분역이라는 설명을 잘 뒷받침해 주고 있다.

Fig. 7에는 단일분역화되지 않은 LTA12 결정의 Z-cut 시편을 식각한 후 주사전자현미경으로 관찰한 강유전 분역의 2차원 분포를 나타내었다. 성장 조건과 관계없이

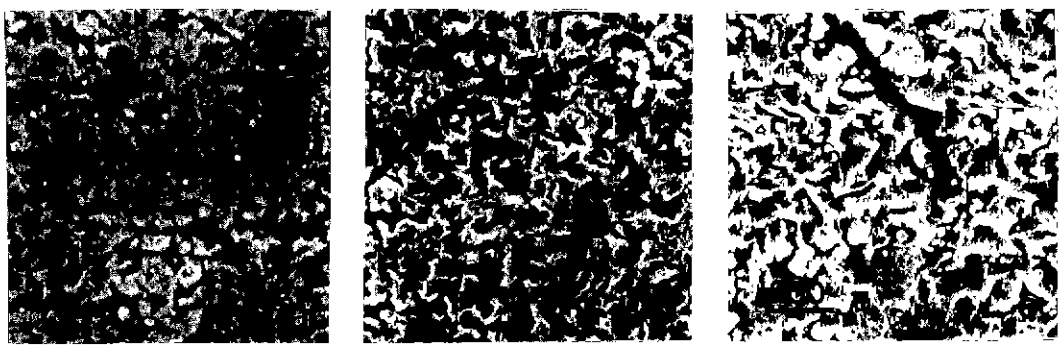

Fig. 7. Domain configurations of the etched surfaces (a) LTA12 (b) LTR19 (c) LTIR25.

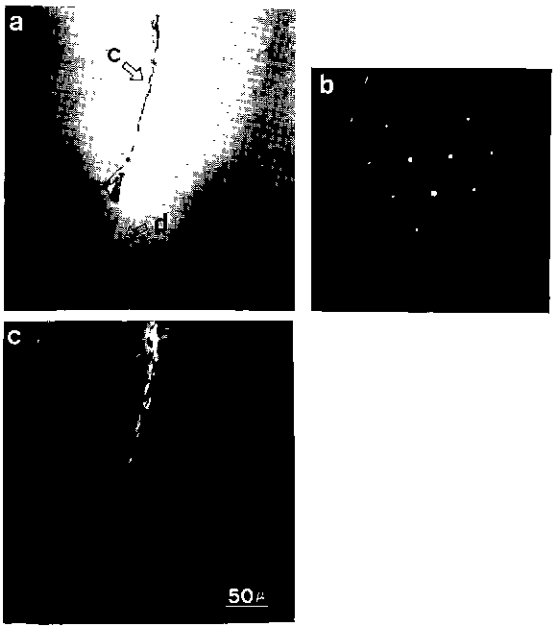

Fig. 8. Transmission electron micrographs of LTA12 normal to $[001]_h$. d: dislocation, c: crack (a) Bright field image, (b) SAD pattern, (c) Dark field image obtained from $(110)_h$ spot.

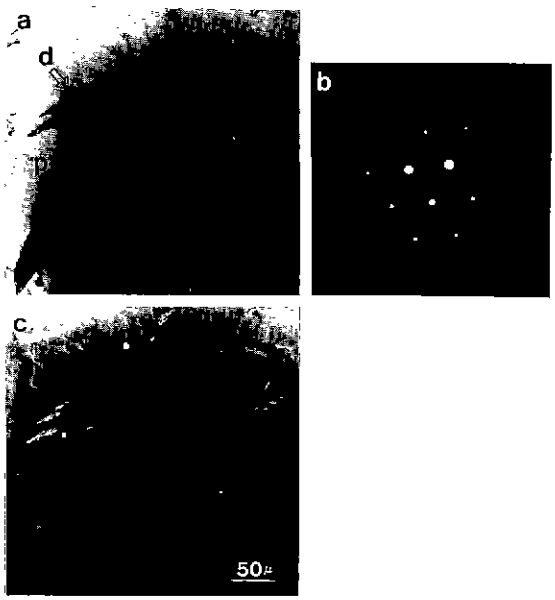

Fig. 9. Transmission electron micrographs of LTR19 normal to $[001]_h$. d: dislocation, p: plane imperfection, (a) Bright field image, (b) SAD pattern, (c) Dark field image obtained from $(110)_h$ spot.

모든 시편에서 Fig. 7과 같이 미세한 분역들이 그물과 같은 구조를 이루고 있음을 관찰할 수 있었다. 이러한 $LiTaO_3$의 분역 구조는 $LiNbO_3$에서 보고된[23] 분역 구조와 형태는 매우 유사하지만, 크기는 $LiNbO_3$의 경우보다 작았다. $LiTaO_3$ 결정의 분역구조는 성장방향에 따라 크게 좌우된다. 성장방향이 분역의 자발분극방향인 $\langle 001\rangle_h$인 경우 분역은 크게 결정내부와 결정외부로 나뉘어 분역벽이 성장방향에 거의 평행하게 생기지만 성장방향이 자발분극 방향에 수직인 $\langle 100\rangle_h$인 경우 작은 분역이 결정전체에 무질서하게 분포한다[9]. Fig. 7에서 밝은 콘트라스트를 나타내는 부분은 +Z 분역이고, 어두운 콘트라스트를 나타내는 부분은 −Z 분역이다. +Z 분역의 내부에서는 삼각형의 etch pit을 관찰할 수 있었고, 이러한 etch pit은 시편 전역에 걸쳐 존재하였다.

Fig. 8은 LTN12 시편의 투과전자현미경 제한시야 회절도와 명시야상, $(110)_h$ 회절점에 의한 암시야상을 나타낸 것이다. Fig. 8(c)의 암시야상에서는 주사전자현미경에서 관찰되었던 강유전 분역을 관찰할 수 있다. 지금까지 투과전자현미경을 이용하여 강유전 분역을 관찰한 예는 없었다. 이렇게 강유전 분역이 관찰될 수 있는 것은 dimpling과 ion milling 과정에서 분역의 종류에 따라 연마되는 정도에 차이가 생기므로 분역에 따라 두께가 달라지기 때문이다.

3.3. 결정내부의 결함관찰

본 실험에서는 여러 조건에서 성장된 $LiTaO_3$ 결정의 결함을 관찰하여, 도가니와 성장분위기의 변화에 따른 결함상태의 차이점을 알아보았다. Fig. 8은 Table 1의 LTA12 결정의 투과전자현미경 사진이며 강유전 분역 외에도 불연속적인 점 형태의 전위나 전위고리로 보이는 결함과 결함 주변에 발생한 균열을 관찰할 수 있다. 이처럼 결함 주변에 균열이 형성되는 것은 시편 제작 과정에서 언급한 바와 같이 결함의 주변이 ion miling 과정에서 빠르게 식각되기 때문으로 생각된다. 이러한 전위 등의 결함은 응력 집중의 원인이 되어 결정 성장 도중, 성장 후 그리고 가공중 균열의 원인이 될 수 있다.

Fig. 9는 LTR19 결정의 제한시야 회절도와 명시야상, $(110)_h$ 회절점에 의한 암시야상을 나타내고 있다. 암시야상에서는 앞서 언급한 강유전 분역과 전위를 관찰할 수 있으며 적층 결함인 것으로 생각되는 길고 두꺼운 띠 형태의 면결함도 관찰할 수 있다. Fig. 10은 LTR19 결정중 다른 부분의 투과전자현미경 사진으로서 전위

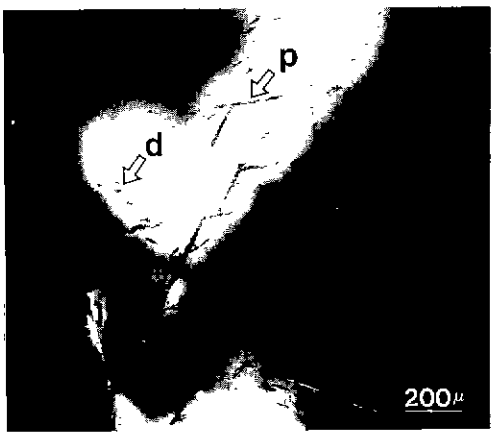

Fig. 10. Transmission electron micrographs of LTR19 normal to $[001]_h$, d: dislocation, p: plane imperfection.

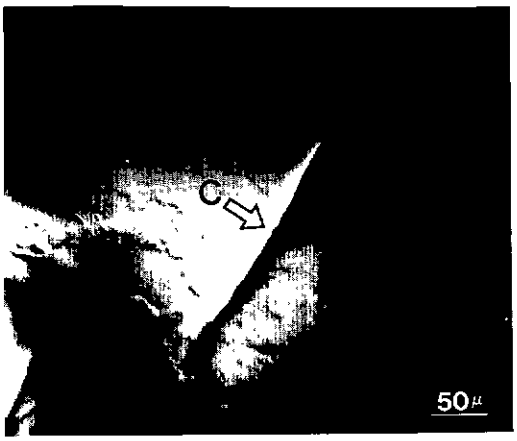

Fig. 11. Transmission electron micrographs of crack in LTIR25 normal to $[001]_h$, C: crack.

외에 약 120°의 각도를 이루면서 꺾어진 형태로 존재하는 면결함이 관찰되었다. 이러한 면결함의 종류는 명확히 밝힐 수는 없었지만, 꺾어진 면결함 간의 각도가 120°인 것으로 미루어 적층결함과 같이 결정학적인 방향성을 갖는 면결함으로 생각된다.

Fig. 9와 Fig. 10의 LTR19 시편의 투과전자현미경 사진에서는 LTA12 결정의 경우에 비해서 전위밀도가 시편 전체에 걸쳐 상당량 증가하였음을 보여주고 있다. LTR19 결정은 산화분위기에서 성장되어 Rh이 많이 혼입된 결정이다[8]. 따라서, 결정결함의 증가가 성장중 결정내부로 혼입된 Rh에 의한 것이라 생각할 수 있으며 이는 $LiTaO_3$ 결정에 있어서 외부 원소의 혼입이 결정결함을 증가시키는 주요 요인이 될 수 있음을 뜻한다.

$LiTaO_3$에 혼입된 다른 원소는 $LiTaO_3$ 결정구조내에 존재하는 빈자리에 위치할 것이라고 생각된다[8]. 이러한 경우 전기적 중성을 맞추기 위해서는 음이온인 산소의 골격구조가 더 늘어나야 하므로, 산소 분위기에서 성장된 결정이 더 적은 결함을 가질 것으로 예상할 수 있다. 그러나, Pt-Rh 합금 도가니로부터 $LiTaO_3$ 단결정을 성장시킬 때, 융액내의 Rh 혼입이 산소분압의 증가에 따라 크게 증가하게 되므로[8,13] 높은 산소분압하에서 $LiTaO_3$ 단결정을 성장시키는 경우 산소분위기에 의해 보상되는 음이온의 골격구조보다는 도가니로부터 혼입되는 이물질의 양이 많아서 결정내 결함이 증가할 수 있다고 생각된다.

Fig. 11은 LTIR25 시편의 투과전자현미경 사진으로서 시편준비중에 생긴 균열을 볼 수 있지만 앞의 두 시편

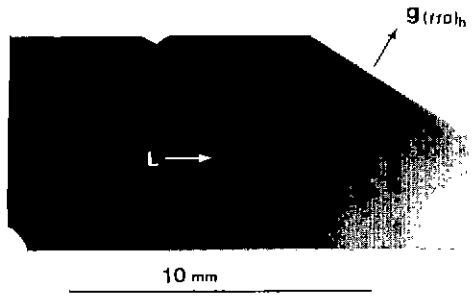

Fig. 12. X-ray topograph of LTR19, μt~5 using $(110)_h$. L: low angle grain boundary.

과는 달리 전위나 적층 결함이 줄어들었음을 알 수 있었다. 같은 비활성 분위기인 LTA12에 비해 LTIR25가 더 적은 결함을 포함하는 것은 이 결정이 Ir 도가니를 사용하여 성장되었기 때문으로 생각된다. Ir 도가니를 사용하는 경우에도 Ir의 산화를 방지하기 위하여 환원성 분위기를 유지해야 한다. 그러나, 산소분압이 너무 낮으면 앞서 언급한 음이온 골격구조의 결함으로 결함이 적은 단결정을 성장시킬 수 없을 것으로 생각된다. 또한, 산소분압이 높은 경우에는 산화된 Ir이 융액과 반응하여 결정내로 혼입되어 결정 결함의 원인이 될 수 있다. 따라서, 성장중에 적당한 산소분압을 일정하게 유지하는 것이 필요하며, 산소분압에 관한 정량적인 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 12에는 전자현미경 결과에서 결함의 밀도가 가장 큰 LTR19 결정을 성장방향에 평행하게 절단한 Z-cut 시편의 X-선 topography 사진을 나타내었다. 시편의 결함

밀도가 커서 각각의 미세 결함을 자세히 구별할 수 없었지만 전체 결정의 중심부에 위치하고 성장축과 같은 방향으로 시편 중앙을 가로지르는 선 형태의 콘트라스트를 관찰할 수 있었다. 이 선은 Czochralski법으로 결정을 성장시킬 때 결정 중앙에 생기는 전위 다발이거나, 아입계(subgrain boundary)인 것으로 생각된다. Sugii 등[14]은 $LiNbO_3$의 X-선 topography관찰에서 같은 위치의 유사한 콘트라스트를 아입계로 해석한 바 있다.

결정내의 아입계는 단결정에서 존재할 수 있는 결함중 결정균열에 가장 직접적인 원인이 되는 것으로 이러한 아입계는 주로 전위의 집중적인 배열에 의해 생성된다. 특히 본 실험에서는 성장방향에 평행하게 절단된 Z-cut 시편의 X-선 topography 사진을 촬영함으로써 아입계가 성장방향에 평행하게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 아입계는 wafer 가공시 가해지는 기계적인 힘에 평행하게 놓이게 되므로 주벽개면의 경우에서와 같이 기계적인 강도저하를 야기할 수 있다. 그러므로 앞서 언급한 바와 같이 결정의 균열을 없애기 위해서는 적합한 성장조건 및 분위기를 선택하여 이러한 결함을 제거해야 하며 후공정에서도 wafer를 누르는 응력을 최소화시켜야 한다.

4. 결 론

① Laue 사진 촬영 결과, $LiTaO_3$ 단결정의 성장방향은 $\langle 100\rangle_h$이었으며 두개의 주성장능선을 연결하는 면에 평행한 면은 $(012)_h$ 면이었다.

② 주성장능선에 평행하게 절단한 시편을 장시간 연마하였을 때 반전 강유전 미세분역에 의한 hillock들을 관찰할 수 있었다. 이러한 미세분역은 소자가공시 물성저하의 주요원인이 되므로 성장중과 후가공공정에서 미세분역 형성을 억제하여야 한다. X-축으로 성장된 $LiTaO_3$의 강유전 분역은 1 μm 이하의 매우 미세한 조직을 하고 있었다.

③ 모든 결정에서 전위로 보이는 결함과 적층 결함을 관찰할 수 있었는데 이러한 결함은 도가니-융액간 반응으로 인한 혼입물의 양 및 산소 분압과 밀접한 관계를 가지는 것으로 생각된다. 특히, 산소 분압의 경우에는 정량적인 연구가 계속되어야 할 것으로 생각된다.

④ 성장축 주변에는 전위 다발이나 아입계로 해석할 수 있는 결함이 존재하는 것을 관찰하였다. 특히 전위의 다량배열에 의해 생기는 아입계는 결정성장방향으로 배열하여 후가공공정에서 $(012)_h$ 벽개면과 함께 결정의 기계적 강도를 떨어뜨려 결정균열을 유발하는 주요원인이 될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 지원 선도기술개발사업의 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B.T. Matthias and J.P. Remeika, "Ferroelectricity in the Ilmenite Structure," *Phys. Rev*, **76**, 1886 (1949).
2. S.C. Abrahams and J.L Bernstein, "Ferroelectric Lithium Tantalate-1. Single Crystal X-ray Diffraction Study at 24℃," *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1685 (1967).
3. S.C. Abrahams, W.C. Hamilton, and A. Sequeira, "Ferroelectric Lithium Tantalate-2. Single Crystal Neutron Diffraction Study at 24℃," *J. Phys Chem. Solids*, **28**, 1692 (1967).
4. S.C. Abrahams and E. Buehler, "Ferroelectric Lithium Tantalate-3. Temperature Dependence of the Structure in the Ferroelectric Phase and the Paraelectric Structure at 940 K," *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 521 (1973).
5. J. Moreau, C. Michel, R. Gerson, and W.J. James, "Atomic Displacement Relationship to Rhombohedral Deformation in some Perovskite-type Compound," *Acta Cryst.*, **B26**, 1425 (1970).
6. H.D. Megaw and C.N.W. Darlington, "Geometrical and Structural Relations in the Rhombohedral Perovskite," *Acta Cryst.*, **A31**, 161 (1975).
7. C.D. Brandle and D.C. Miller, "Czochralski Growth of Large Diameter $LiTaO_3$ Crystals," *J. Crystal Growth*, **24/25**, 432 (1974).
8. 박승익, 채승욱, 김정돈, 주기태, 정수진, " $LiTaO_3$ 단결정 성장과 용기 및 분위기의 영향," 한국요업학회지, to be published.
9. K. Nassau, H.J. Levinstain and G.M. Loiacono, "Ferroelectric Lithium Niobate 1, Growth, Domain Structure, Dislocation and Etching," *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 983 (1966).
10. Hou Chao-Yang, "Study of Growth Habit of $LiTaO_3$ Single Crystals," *J. Crystal Growth*, **50**, 757 (1980).
11. N. Onishi and T. Ilzuka, "Etching Study of Microdomains in $LiTaO_3$," *J. Appl. Phys.*, **46**, 1063 (1975).
12. J.D. Venables, "Damage Induced Microdomains in $LiTaO_3$," *Appl. Phys. Lett.*, **25**(5), 254 (1974).
13. T. Fukuda, S. Matsumura, H. Hirando and T. Ito, "Growth of $LiTaO_3$ Crystal for SAW Device Application," *J. Crystal Growth*, **46**, 179 (1979).
14. K. Sugii, S. Miyazawa, S. Kondo, H. Iwasaki and S. Fushimi, "Characterization of $LiNbO_3$ Single Crystals by X-ray Topography," Review of Electrical Communication Laboratories, **23**, 569 (1975).