

1. 서론

Electronics나 optoelectronics 분야에서 사용되는 단결정재료는 반도체에서 예를 볼 수 있는 것처럼 device는 갈수록 소형화 되는데 비하여, 제조되는 결정은 대형화되는 추세에 있다. 이것은 경제성 측면에서의 요구에 부응한 것으로, 대형 단결정에서 가급적 많은 device를 얻음으로써, 제조단가를 낮추려는 것이다. 그러나 결정의 크기가 커지면, thermal strain 등에 의해 고품질화, 균질화가 어려워진다.

한편, fiber형태의 단결정재료가 우수한 특성과 flexability라는 fiber 고유의 특성으로 인하여, 최근 주목을 받고 있다. μm 에서 mm범위의 작은 직경을 갖는 fiber crystal은 일반적으로 다음과 같은 특징을

이와 같은 특성을 갖는 fiber crystal의 제조에는 용액성장, 용액성장, 기상식출법 등에서 여러 가지 방법이 있으나^[1-4], 현재 주로 검토되고 있는 방법으로는 Laser Heated Pedestal Growth법 (LHPG)^[1], EFG법 (Edge Defined Feed Growth)^[5], 그리고 micro-Pulling Down법^[6] 등의 용액성장법이다.

본 고에서는 비교적 최근에 개발되어 그 성장기법이 확립되어가고 있는 micro-Pulling Down법, 특히 고주파 가열방식 micro-Pulling Down법에 대하여, 성장의 원리와 특징 및 몇 가지 성장사례와 앞으로의 전망에 대하여 소개하고자 한다.

특집 ─ 단결정 연구 소개

Micro-Pulling Down법에 의한 Fiber Crystal 성장

이종호*, Akira Yoshikawaa*, Tsuguo Fukuda*, 유영문**

가지고 있다.

- 1) 결정 size가 작기 때문에 고품질화가 용이하다. 일반적으로 결정의 트기가 커짐에 따라 전위나 쌍정 등의 결함이 발생하기 쉬운데, 직경 1mm 이하의 결정에서는 이러한 결함이 적어진다.
- 2) Bulk size에서의 성장이 곤란한 물질의 단결정화가 가능하며, 재료 선택의 폭이 현저히 넓어진다. 즉, 신결정재료의 탐색, 결정성, 용해성 등의 확인이 용이하다.
- 3) Device에서 필요로 하는 size의 맞춤형 결정 성장이 가능하여, cost를 크게 절감할 수 있다.
- 4) 편석현상의 제어가 가능하기 때문에, 조성이 제어된 고용체의 단결정화가 가능해진다.

2. 본론

2.1. Micro-Pulling Down법

기존의 fiber crystal 제조 방법들은 직경제어, 성장 분위기 제어 및 조성제어 등이 곤란하다는 문제점이 있다. Micro-Pulling Down법(이하 μ -PD법)은 기존의 Pulling Down방법^[5]을 획기적으로 개선하여 이러한 문제들을 해결할 수 있는 새로운 결정 성장방법으로, 도가니 바닥면에 μm 크기의 작은 nozzle의 직경과 형태를 변화시킴으로써 성장결정의 조성과 형상을 제어할 수도 있다. 가열방식에 따라 저항가열방식과 고주파 유도가열방식이 있다.

(1) 저항가열방식 micro-Pulling Down법

Fig. 1에 저항가열방식 micro-Pulling Down 장치의 개략도를 나타냈다. 가열부는 도가니를 겸한 main heater, 백금 wire를 나선형으로 감아놓은 after heater, 그리고 Kanthal sub-heater의 3부분으로 되어 있다. 각각을 독립적으로 조작하여 온도구배 등 성장에 필요한 조건을 제어한다. 원료를 도가니 안에서 용융한 다음, 도가니 아래쪽의 micro-nozzle에 seed crystal을 접촉시킨 후 끌어내리는 방법으로, 대기중에서 직경 1mm 이하의 fiber crystal을 제조한다. 도가니는 성장물질의 용점에 따라, Pt, 또는 Pt-Rh으로 만든다. 이들 도가니에 직접 전류를 흘림으로써 원료를 용융시키므로, 이 방법을 저항가열방식 μ -PD법이라 한다. 용점이 1400°C 이하인 산화물 fiber crystal 성장에 이용되고 있다.

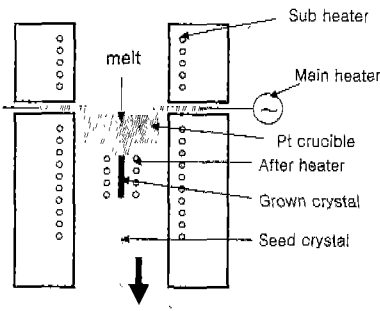


Fig. 1. Illustration of resistive type micro-pulling down apparatus

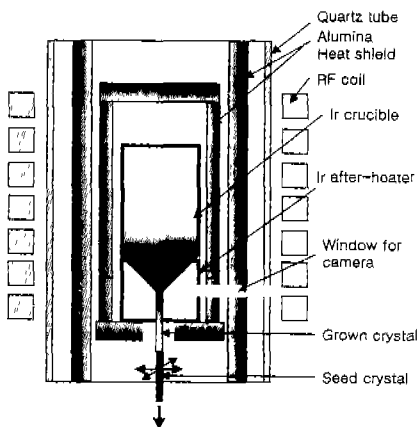


Fig. 2. Illustration of RF induction-heating type micro-pulling down apparatus

(2) 고주파 유도가열방식 micro-pulling down법

고주파 유도가열방식 μ -PD법은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 결정성장시 분위기를 제어할 수 있도록 설계되어 있다. 가열은 비접촉식 고주파 유도가열방식을 채택하였다. 도가니는 성장물질의 종류 및 용점에 따라, Ir, Re, Mo, W, Graphite 등 다양한 재질의 도가니를 사용할 수 있기 때문에, 용점 2000°C 이상까지 다양한 종류의 결정제조가 가능하다. 도가니 내부의 온도는 고주파 출력을 제어함으로써 조절하며, 성장한 결정의 열 충격을 방지하기 위해 도가니와 같은 재질의 after heater를 사용하고 있다. 도가니의 원추형 바닥면에 있는 orifice hole의 직경과 형상 및 온도를 제어함으로써, 성장결정의 형상 및 직경을 제어할 수 있다. 도가니 자체가 shaper로서의 역할을 하며, heating chamber내의 온도 및 분위기를 안정하게 유지할 수 있으므로 균질 균일한 fiber crystal 제조가 가능하다.

2.2. 고주파 유도가열방식 μ -PD법의 결정 성장의 원리

μ -PD법의 커다란 특징은 용액을 만드는 도가니 자체가 성장결정의 shaper가 되므로, 별도의 shaper가 필요 없다는 점과 Fig. 3에 나타낸 바와 같이, melt-crystal 계면에서의 온도구배가 최초 1mm 구간에서 150°C/mm로 비교적 크다는 점이다. 온도구배가 크기 때문에 성장속도를 빠르게 할 수 있으며, 실제 0.01~20 mm/min 속도범위에서 안정하게 성장시킬 수 있다. 계면의 온도구배는 after heater의 높이와 직경을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

Fig. 4에 성장계면에서의 meniscus의 높이와 직경의 모식도를 나타내었다. 일반적으로 직경의 균일성은 pulling direction과 crystallization front의 meniscus slope 사이의 growth angle ϕ 가 일정하고 주어진 열역학적 조건하에서의 평형각 ϕ_0 와 같을 때 얻어진다. 평형각 ϕ_0 는 물질 고유의 상수로서, sapphire (0001)면의 경우 17°⁽⁶⁾, YAG (001)면의 경우 8°이며⁽⁷⁾, Al₂O₃-base eutectic crystal의 경우는 약 12°로 추정하고 있다⁽⁸⁾. Meniscus 높이, h의 변동은 다음 식에 따라 fiber 직경, R의 변화를 초래한다⁽⁹⁾.

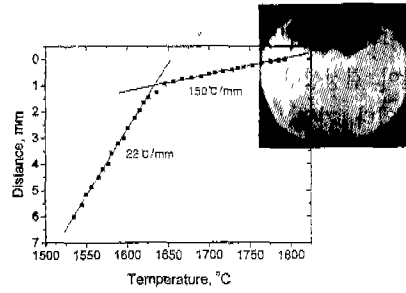


Fig. 3. Temperature gradient of micro-pulling down system

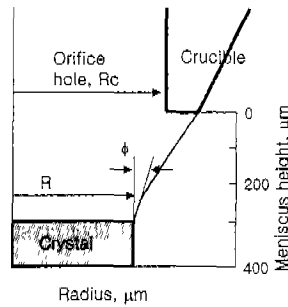


Fig. 4. Meniscus height and fiber diameter during pulling down

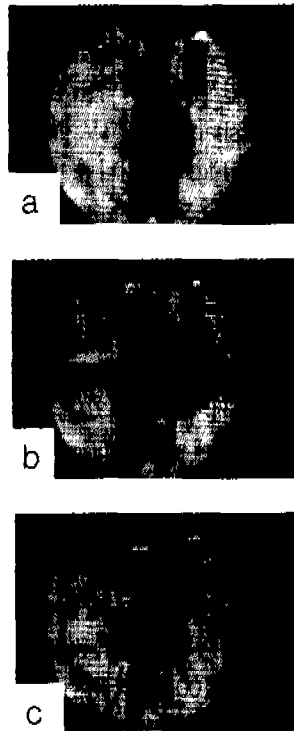


Fig. 5. Phases of fiber crystal growing recorded by CCD camera: (a) before seeding (seed blow, crucible above), (b) after seeding, and (c) during stable growth

$$dR/dt = v_c \tan(\phi - \phi_0) = (v-dh/dt) \tan\delta\phi \quad (1)$$

여기서 v 는 pulling rate, v_c 는 crystallization rate이다. meniscus 높이, h 와 성장결정의 반경, R 사이의 stable ratio는 Tatarchenko의 다음식으로 나타낼 수 있다^[10].

$$h = R \cos\phi [\cos h' (R/R_c \cos\phi - \cos h'(1/\cos\phi))] \quad (2)$$

안정적인 성장을 위한 fiber 직경 R 과 R_c 의 관계는 $R \geq 0.5R_c$ 이다.

Fig. 5는 seeding 전, 후 및 안정적인 성장이 이루어지고 있는 모습을 CCD camera로 관찰한 것이다.

2.3. Single phase crystal growth

고주파 유도가열방식 μ -PD법을 이용한 single phase fiber crystal growth는 지금까지 주로 빠른 성장속도를 이용한 새로운 조성에 대한 결정화 탐색, 특히 YAG를 비롯한 여러 가지 Garnet crystal 성장을 위한 실험적인 연구가 이루어져 왔다. Yu 등은

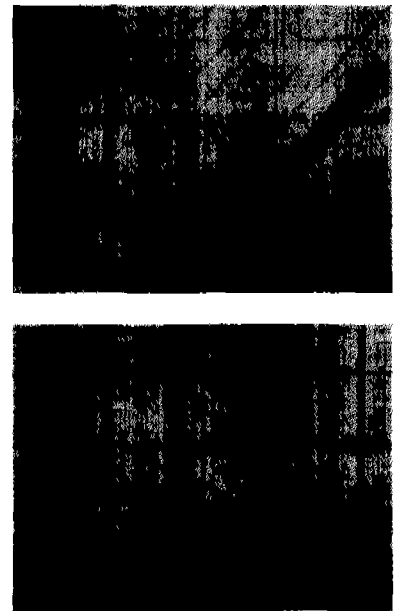


Fig. 6. Some kind of optical fibers grown by RF type micro-PD

$\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ garnet⁽¹¹¹⁾, $\text{Ca}_5(\text{LiNbGa})_3\text{O}_{12}$ garnet fiber crystal 성장⁽¹¹²⁾을, Chani 등⁽¹¹⁴⁾은 Nd:YAG와 $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garnet fiber growth에 대한 선도적인 연구를 수행하였다.

μ -PD법으로 성장시킨 fiber crystal은 segregation coefficient, K가 거의 1에 가까운 매우 균질한 fiber를 얻을 수 있으므로, 소량의 dopant를 첨가한 crystal 제조에 적합한 방법이라 할 수 있다. Fig. 6에 고주파 유도가열방식 μ -PD법으로 성장시킨 [0001] sapphire와 [100] YAG fiber crystal의 사진을 나타내었다. 투명도와 직경안정성이 우수한 결정이 얻어질 수 있음을 알 수 있다.

2.4. Eutectic crystal growth

μ -PD법을 이용한 eutectic crystal fiber growth에 대한 연구는 Epelbaum 등⁽⁹⁾, Yoshikawa 등⁽¹⁵⁾, Lee 등⁽¹⁶⁻¹⁸⁾에 의해 주로 Al_2O_3 -base eutectics에 대해서

이루어져 왔다.

μ -PD법으로 성장한 eutectic fiber의 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fiber 직경은 0.3~2mm 범위 내에서 변동을 10% 이내로 균일하게 control할 수 있으며, 직경 안정성, 직선성이 우수한 fiber를 얻을 수 있다. 성장한 fiber는 Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 다양한 형태의 균질한 microstructure를 나타내고 있으며, 석출상의 size는 성장속도가 증가함에 따라 감소한다. 즉, 성장속도가 증가할수록 eutectic microstructure는 미세해지며, 이는 eutectic crystal의 기계적 특성을 향상시킨다. 따라서 melt-crystal 계면의 커다란 온도 구배로 인하여 빠른 성장이 가능한 μ -PD법은 eutectic crystal 성장에 매우 적합한 방법이라고 할 수 있다.

또한 조성과 성장조건을 변화시킴으로써 microstructure를 임의로 설계, 제어할 수도 있다. 실제 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic crystal은 Fig. 9와 같이, Y_2O_3 첨가량과 성장속도에 따라 microstructure가

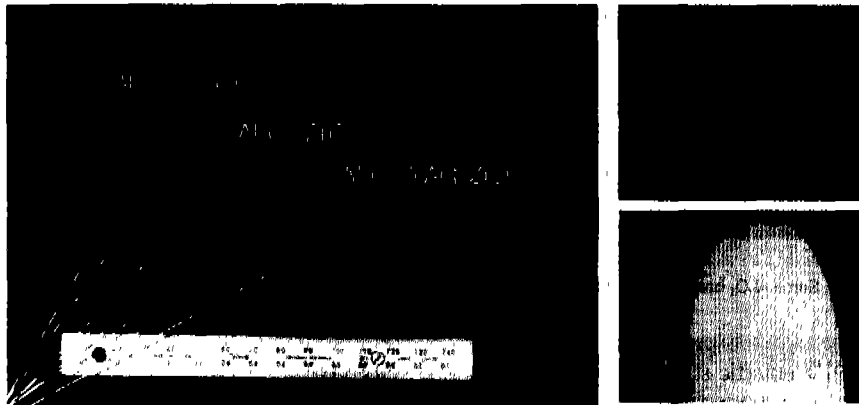


Fig. 7. Some kind of binary and ternary eutectic fibers and their cross-sectional view grown by RF type micro-PD

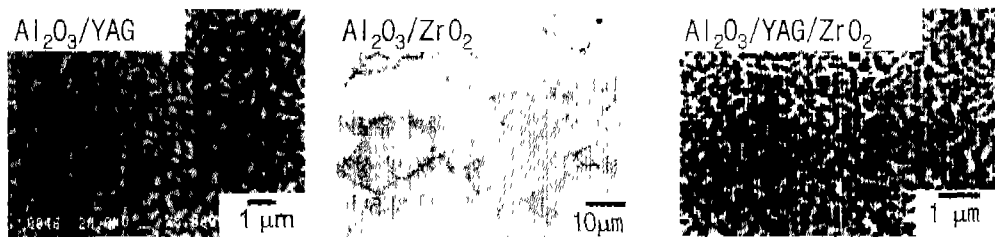


Fig. 8. Typical microstructures of some Al_2O_3 -based eutectic crystals

Micro-Pulling Down법에 의한 Fiber Crystal 성장 (Fiber Crystal Growth by the Micro-Pulling Down Technique)

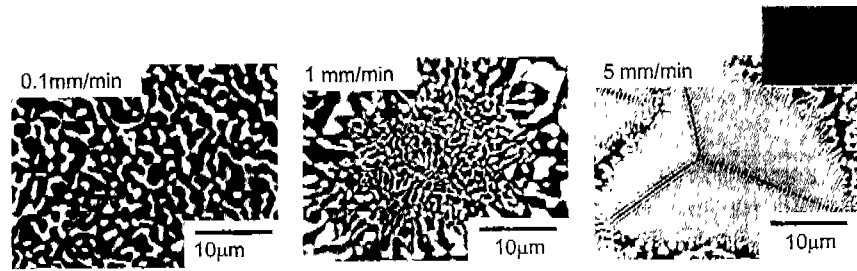


Fig. 9. Various microstructures of Y_2O_3 doped Al_2O_3/ZrO_2 eutectic crystals

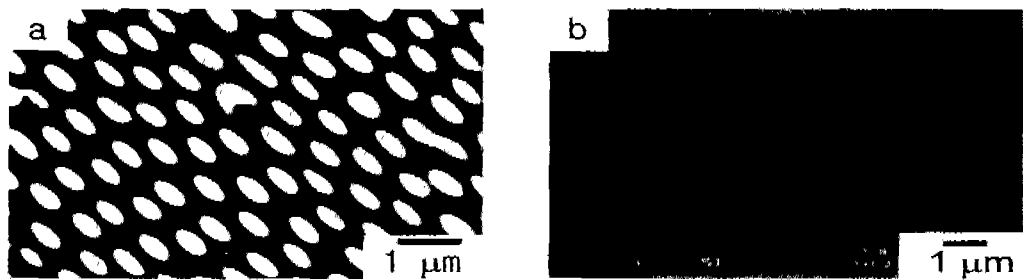


Fig. 10. Controlled microstructure of a) Y_2O_3 doped Al_2O_3/ZrO_2 , and MgO/Spinel eutectic crystal fibers

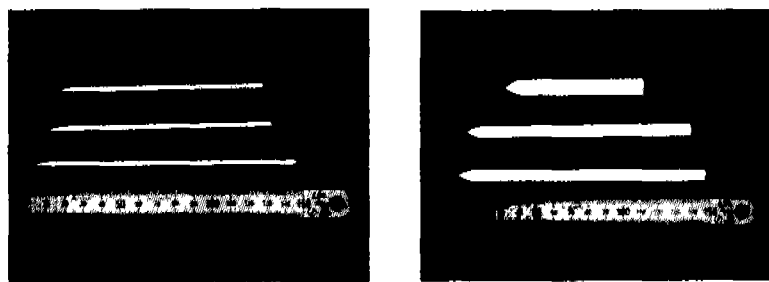


Fig. 11. Some Al_2O_3 -based eutectic rod and plate-shaped crystals grown by modified-pulling down technique

크게 달라진다. 이들 eutectic structure는 crystal 내부에서 3차원적으로 연결되어 있다. 따라서 matrix내에 Fig. 10과 같이 원형 혹은 삼각이나 사각형의 단면을 갖는 석출상이 균일하게 성장된 eutectic crystal을 제조하여 photonics 분야에 응용할 수도 있을 것으로 생각하고 있다.

성장하는 결정의 shaper로써 작용하는 도가니 선단의 형태를 변형시키므로써, fiber crystal만이 아닌 bulk crystal 수준의 rod 및 plate crystal도 성장시킬 수 있다. 현재 직경3mm, 길이140mm의 rod crystal과 폭10mm, 두께1mm 길이 140mm의 plate crystal growth에 성공하였으며, 향후 보다 대형의 결정성장

도 가능하리라 생각된다. Fig. 11에 μ -PD법으로 성장시킨 eutectic rod 및 plate-shape crystal의 사진을 나타내었다.

3. 결론 및 전망

고주파 유도가열방식 μ -PD법에 대하여 그 성장원리와 특징 및 성장사례를 간단히 소개하였다. 이 방법은 개발된 지 5년이 채 경과하지 않은, 새로운 결정성장법으로 아직은 초보적인 연구단계에 있다고 할 수 있다.

μ -PD법은 지금까지 빠른 성장을 이용한 새로운 조

성에 대한 결정화 여부의 탐색과 eutectic crystal growth 주로 이용되어 왔다. 그러나 성장조건을 보다 엄밀하게 control함으로써 실제 응용이 가능한 정도의 양질의 결정이 얻어지고 있으며, 도가니 선단의 형태를 변화시킴으로써 fiber crystal만이 아닌 rod plate crystal growth도 가능한 단계에 이르렀다.

Eutectic crystal의 경우 그 microstructure를 임의로 설계, 제어할 수 있으므로, 머지않아 photonics 분야 등의 용도에 따른 맞춤형결정의 성장도 가능해지리라 생각한다.

이와 같이 많은 우수한 특성과 잠재성을 가지고 있는 μ -PD칩이 앞으로 보다 여러 곳에서 많은 연구자들에 의해 활발하게 연구되기를 희망한다.

참고 문헌

1. M.M. Fejer, J.L. Nightingale, G.A. Magel and R.L. Beyer, Rev. Sci. Instr., 55 (1984) 1791.
2. H. Ogun, H. Yamamura and T. Orito, J. Cryst. Growth, 110 (1991) 669.
3. H.E. La Belle and A.I. Mlavsky, Nature 216 (1967) 574.
4. D.H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, Cryst. Res. Technol., 29 (1994) 1119.

5. N. Onishi and T. yao, Jpn. J. appl. Phys., 28 (1989) L278.
6. A. B. Dreeben, K.M. Kim and A. Schujko, J. Cryst. Growth, 50(1980) 126.
7. R.S. Feigelson, J. Cryst. Growth, 79 (1986) 669.
8. P. Rudolph, A. yoshikawa and T. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 5966.
9. B.M. Epelbaum, A. Yoshikawa, K. Shimamura, V.V. Kochurikhin and T. Fukuda, J. Cryst. Growth, 198/199 (1999) 471.
10. V.A. Tatarchenko, J. Cryst. Growth, 37 (1977) 272.
11. Y.M. Yu, V. Chani, K. Shimamura, K. Inaba and T. Fukuda, J. Cryst. Growth, 177(1997) 74.
12. Y.M. Yu, V. Chani, K. Shimamura, K. Inaba and T. Fukuda, J. Cryst. Growth, 171(1997) 463.
13. V. Chani, A. yoshikawa, Y. Kuwano, K. Hasegawa and T. Fukuda, J. Cryst. Growth, 204 (1999) 155.
14. V. Chani, A. Yoshikawa, H. Machida, T. Satoh and T. Fukuda, J. Cryst. Growth, 210 (2000) 663.
15. A. Yoshikawa, B.M. Epelbaum K. Hasegawa, S.D. Durbin and T. Fukuda, J. Cryst. Growth, 205 9(1999) 305.
16. J.H. Lee, A. Yoshikawa, S.D. Durbin, D.H. Yoon, T. Fukuda and Y. Waku, J. Cryst. Growth, 222 (2001) 791.
17. J.H. Lee, A. Yoshikawa, H. Kaiden, K. Lebbou, D.H. Yoon, T. Fukuda and Y. Waku, J. Cryst. Growth, 231 (2001) 179.
18. J.H. Lee, A. Yoshikawa, T. Fukuda and Y. Waku, J. Cryst. Growth, 231 (2001) 115.

약 력

이종호

일본 Tohoku대학 금속재료연구소
전남대학교 공학박사(96.8)
전남대학교 공업기술연구소 연구원
Tohoku대학 금속재료연구소 연구원 (현재)
E-mail : iholee@imr.edu

吉川 彰 (Akira Yoshikawa)

일본 Tohoku대학 금속재료연구소
Tokyo대학 이학박사
Tohoku대학 금속재료연구소 조수
E-mail : yoshikaw@imr.edu

福田 承生 (Tsuguo Fukuda)

일본 Tohoku대학 금속재료연구소
Tokyo대학 이학박사
Toshiba 기술연구소
Tohoku대학 금속재료연구소 교수
E-mail : t-fukuda@imr.edu