

Rf-magnetron sputtering 방법으로 Li-Nb-K-O 세라믹 타겟을 사용하여 제작한 LiNbO₃ 박막의 제작 및 전기적 특성

박성근 · 백민수 · 배승춘 · 권성열* · 김광태** · 김기완

경북대학교 전자공학과
경북대학교 센서공학과*
경북대학교 재료공학과**

Fabrication and Electric Properties of LiNbO₃ Thin Film by an Rf-magnetron Sputtering Technique Using Li-Nb-K-O Ceramic Target

Sung-Kun Park, Min-Soo Baek, Seung-Choon Bae, Sung-Yul Kwun*,
Kwang-Tae Kim** and Ki-Wan Kim

Department of Electronic Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701

Department of Sensor Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701*

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701**

(1998년 10월 27일 받음, 1998년 12월 14일 최종수정본 받음)

초 록 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 칼륨이 포함된 소결체 타겟을 사용하여 LiNbO₃ 박막을 제작하였다. 이때 칼륨을 LiNbO₃의 화학량론적 구성을 돕기 위하여 포함시켰다. 성장조건에 따라 박막의 구조적, 전기적 성질을 연구하였다. 최적의 스퍼터링 조건은 고주파 전력 100W, 공정압력 1mTorr, 그리고 기판온도 580°C이다. 성장된 박막은 (012) 방향으로 우선 배향되었다. 최적의 조건에서 성장된 LiNbO₃ 박막의 유전율은 1MHz에서 55였다. 평균 결정립의 크기는 200 Å의 미세 결정립이고 광학소자의 적용에 충분한 작은 거칠기를 나타내었다.

Abstract LiNbO₃ films were prepared by an rf-magnetron sputtering technique using sintered target containing potassium. The potassium was included to help to fabricate stoichiometric LiNbO₃ film. Structural and electrical properties of thin films was investigated as a function of deposition condition. Optimum sputtering conditions were rf power of 100W, working pressure of 1mTorr and substrate temperature of 580°C. The thin film was grown to (012) preferred orientation. The dielectric constant of the thin film LiNbO₃ fabricated under optimum condition was 55 at 1MHz. Average grain size is about 200 Å and roughness of the film is small enough to apply to optic devices.

1. 서 론

LiNbO₃는 뛰어난 압전, 전기-광학, 비선형광학 그리고 광굴절 (photorefractive)로 인하여 표면탄성파 (SAW) 소자, 광도파로 (waveguide), 광굴절을 이용한 holographic memory로의 응용에 매우 중요한 물질로 인식되고 있다. LiNbO₃는 LiTaO₃ 등과 함께 기관물질로 많이 사용되는데 박막으로 제작하면 매우 얇은 두께로 인하여 낮은 전압에도 높은 전장을 가지게 할 수 있고, SiO₂/Si, sapphire, MgO, MgO-coated GaAs 같은 기관과 단차가 뚜렷한 굴절율을 가지며, 선택적인 불순물 도핑 및 복층 구조를 만들 수 있어서 벌크 (bulk) 물질에 비하여 매우 유리한 점을 가진다. 박막 LiNbO₃는 CVD, LPE, sputtering, sol-gel 등 여러 가지 방법에 의해 증착되었고, 기관으로 Si, SiO₂, Si₃N₄, MgO, Glass, sapphire, LiTaO₃를 사용하여 LiNbO₃ 박막을 제작한 보고가 있었다.^{1~8)} 고주파 스퍼터링을 사용한 박막의 제작에서 실험자에 따라 Li/Nb가 1인 화학량론적 분말, 단결정에서 Li/Nb가 2인 소결체 타겟까지 여러 가지

조성의 타겟이 사용되었다.^{5~9)}

현재까지 LiNbO₃ 결정에 Ni, Co, Mg, Sc, In, Fe, K 등 여러 가지의 불순물들이 도핑되었고, 불순물의 종류와 농도에 따라서 LiNbO₃의 특성이 급격하게 변화한다.^{10~16)} 예를 들어 4.6at% 이상의 MgO를 도핑하는 경우 광굴절 손상에 대한 저항이 매우 커진다.¹⁰⁾ G. Malovichko 등에 의하면 불순물로서 칼륨을 사용하는 경우 Li/Nb의 비를 낮추는 MgO 등의 다른 불순물과는 달리 결정을 성장할 때 매우 적은 양만이 결정에 포함되며 Li/Nb의 비가 1인 화학량론적 조성에 근접하는 결정을 성장시킨다고 보고하였다.^{15,16)} 단결정을 성장할 때와 마찬가지로 박막 제작에서도 원료 물질에 칼륨을 포함한다면 화학량론적 조성의 LiNbO₃ 박막의 제작이 유리할 것으로 판단된다. 하지만 칼륨이 포함된 타겟을 사용하는 박막의 제조에 관한 연구는 아직까지 발표된 것이 없다.

본 연구에서는 칼륨을 포함한 타겟을 제작하여 LiNbO₃ 박막을 제조하였다. 박막 증착 방법은 고주파 마그네트론 스퍼터링을 사용하였고, 박막 성장용 기관은 SiO₂/Si

(100), Corning 1737 glass, Pt/Ti/SiO₂/Si(100)을 사용하였다. 박막 제조시 증착 변수로 고주파 전력, 스퍼터링 공정압력, 기판온도를 선택하였다. 증착 변수를 변화시키면서 LiNbO₃ 박막 제작을 위한 최적의 증착 조건을 찾았으며, 증착 변수에 따른 구조적, 전기적 특성의 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

LiNbO₃ 박막은 고주파 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 증착하였다. 본 실험에서는 고주파 스퍼터링용 타겟으로 화학량론적 조성의 분말이나 소결체 타겟^{5~9)} 혹은 Li 과량⁸⁾의 타겟을 사용하지 않고 Li:Nb:K의 mol 비가 1:1:1의 조성을 가지는 압축 파우더(pressed powder)를 소결한 타겟을 사용하였다. 기판으로는 Corning 1737 glass, Pt(111)/SiO₂/Si를 사용하였고, 전기적 특성 측정을 위한 하부 전극층으로 사용하는 (111) 배향의 Pt역시 고주파 마그네트론 스퍼터링으로 증착되었다.

표 1에 LiNbO₃ 박막의 증착 조건을 나타내었다. Corning 1737 glass, Pt/Ti/SiO₂/Si기판을 사용하여 LiNbO₃ 박막의 스퍼터링 조건에 따른 증착 특성 및 구조 변화, 그리고 전기적 특성을 조사하였다.

기판은 스테인레스(stainless)로 제작된 히터(heater) 위에 고정하였으며, Chromel-Alumel 열전대(thermocouple)를 히터의 중간에 삽입하여 온도를 측정하였다. 박막 결정의 구조 및 배향성은 XRD 측정으로 분석하였고, SEM을 사용하여 박막의 두께 및 표면 형상을 관찰하였다. 임피던스분석기(HP4194A)를 사용하여 유전상수를 측정하였고 상부전극으로는 진공증착법으로 증착한 Al을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 타겟 및 원료분말의 XRD 패턴을 나타내었다. (a)는 원료 물질 Li₂CO₃, Nb₂O₅, K₂CO₃를 Li:Nb:K의 비율이 1:1:1이 되도록 칭량한 후 볼밀(ball mill)로 24시간 혼합한 다음 XRD를 측정한 것이다. (b)의 그림은 볼밀한

Table 1. rf-magnetron sputtering parameters for growth of LiNbO₃ films

Deposition parameters	Value
Target	Sintered ceramic (Li:Nb:K=1:1:1)
Substrate	Corning 1737 glass, Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100)
Sub. to target distance	45 mm
Ar/O ₂	3 sccm/1.5 sccm
Target diameter	3 inch
RF power	70W-170W
Working pressure	1~20mTorr
Substrate temperature	540~600°C

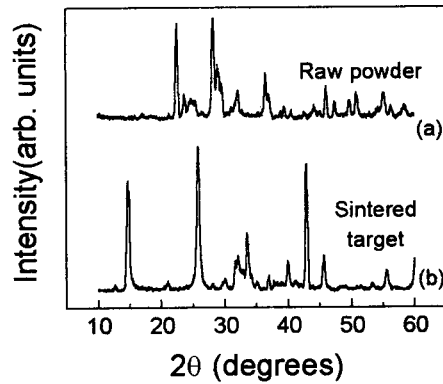


Fig. 1. XRD patterns of raw powder (a) and sintered target (b).

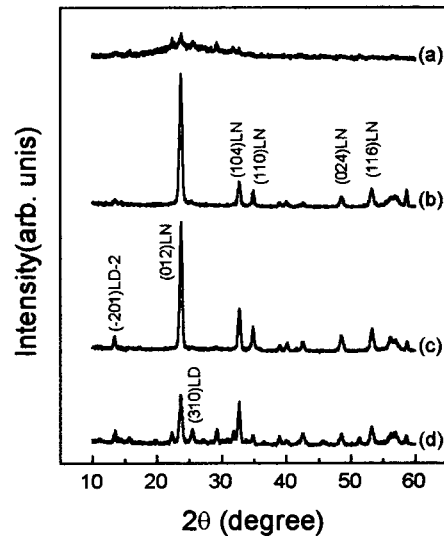


Fig. 2. XRD patterns of LiNbO₃ thin films deposited on 1737 glass at substrate temperature of 580 °C and 1 mTorr of working pressure. The rf power is (a) 70W, (b) 100W, (c) 130W, (d) 170W.

원료분말을 700°C에서 2시간 하소하여 화학적 결합을 가지게 한 다음 재분쇄 후 950°C에서 2시간 소결하여 제조한 스퍼터링용 타겟의 XRD이다. 본 실험에서는 칼륨의 비율 0.5로 타겟을 사용한 경우에도 제작한 박막은 동일한 LiNbO₃ 결정 구조를 나타내었기 때문에 하소, 소결된 칼륨의 휘발을 고려하고, 박막을 성장시킬 때 칼륨의 영향을 확실히 주기 위해 Li, Nb와 동일한 mol비로 첨가하였다. 소결된 타겟은 Li와 Nb 이외에도 칼륨이 함께 결합하여 성장된 박막과는 전혀 다른 구조를 나타내었다.

그림 2는 기판온도 580°C 공정압력 1mTorr의 조건에서 Corning 1737 glass 위에 증착된 고주파 전력에 따른 LiNbO₃ 박막의 XRD 회절 패턴(pattern)이다.

결정질 기판에 의한 효과를 배제하고 박막의 우선 배향성 및 결정 구조를 확인하기 위하여 비정질의 Corning 1737 glass를 사용하였다. 여기서 LN은 LiNbO₃를 LD는 Li 결정립상인 LiNb₃O₈을 LD-2는 산소 결핍인 Li_{1-x}Nb₂O₅를 나타낸 것이다. 비정질 glass 위에서 LiNbO₃는 (012) 우선 배향을 나타내었다. 이 그림에서 가장 큰 피크를 나타낸 것은

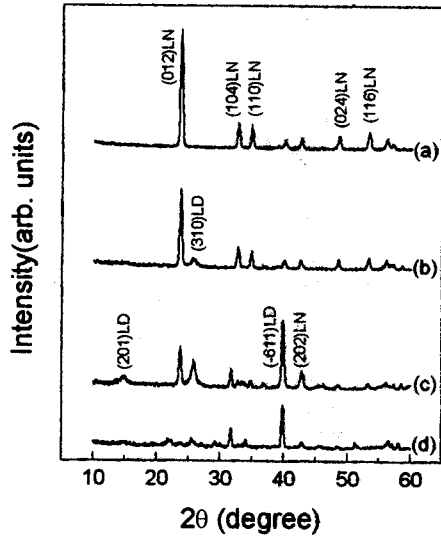


Fig. 3. XRD patterns of LiNbO₃ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) at the substrate temperature of 580 °C, rf power 100 W in a working pressure of (a) 1mTorr, (b) 5mTorr, (c) 10mTorr, (d) 20mTorr.

(012) LN이고 그 다음이 (104) LN이었다. 그림 2(b)의 고주파 전력 100W인 경우 가장 우수한 결정성을 나타내었다. JCPDS에 의한 LiNbO₃는 (104) 방향에 대한 (012) 방향 피크의 비가 2.5였다. 박막의 (012) 배향성을 $I_{(012)}/I_{(104)}$ 로 정의하면 (012) 방향 우선 배향도는 5.2로 2배나 큰 수치를 나타낸다. 그림 2(c)는 고주파전력이 130W인 것으로 LD-2 피크가 발생하였다. 그림 2(d)의 고주파 전력이 170W인 경우는 (310) LD 피크가 나타난 것으로 Li 결핍임을 알 수 있다. 최적의 고주파 전력인 100W를 바탕으로 다음에는 스퍼터링 압력에 대한 결정성 및 배향성을 연구하였다. 이때 전기적 특성 측정을 위하여 Pt 하부전극을 사용하였다.

그림 3은 기판온도 580 °C 고주파 전력 100W의 조건에서 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기판위에 증착된 공정압력에 따른 LiNbO₃ 박막의 XRD 회절 패턴이다.

이 그림에서 1mTorr에서 10mTorr까지 공정압력이 높아갈수록 (012) LN의 피크는 감소하고 (310) LD 피크는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 10mTorr의 분위기 압에서는 (611) LD 피크가 나타났으며 20mTorr에서는 (611) LD가 가장 큰 피크를 이루었다. 10mTorr 이상의 공정압력에서 나타나는 40° 근방의 피크는 Pt (111)이 아니고 (611) LD로 확인되었다. 최적의 증착 조건에서 그림 3(a)의 경우 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판을 사용하는 경우에도 Corning 1737 glass 기판을 사용한 것과 동일한 형태의 XRD 피크를 나타내었고 $I_{(012)}/I_{(104)}$ 는 5.1이었다.

그림 4는 기판온도 580 °C 고주파 전력 100W일 때 공정압력에 따른 증착율과 1MHz에서의 유전율의 변화를 나타내었다.

1mTorr에서 10mTorr까지 박막의 증착율은 증가하다가 20mTorr에서 갑자기 감소하였다. 1mTorr에서 10mTorr까지 증착율이 증가하는 것은 공정압력이 높아지면서 이온

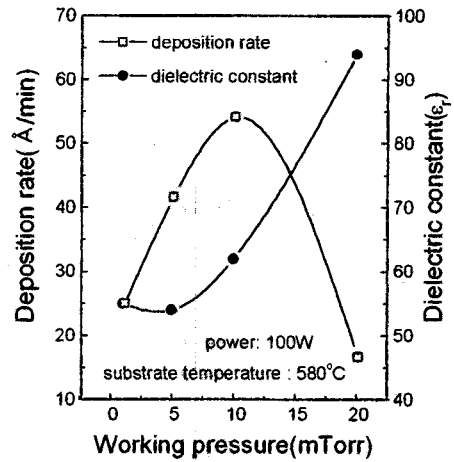


Fig. 4. Deposition rate and dielectric constant of LiNbO₃ thin films as a function of working pressure.

화가 가능한 Ar의 양이 증가하고 이것으로 인해 타겟의 스퍼터율이 높아지기 때문이다. 하지만 공정압력을 20mTorr로 증가시키는 경우 증착율은 급격히 감소하는데 이것은 이온화(inoization)가 가능한 Ar의 양이 증가되어 스퍼터되어 기판으로 향하는 입자는 증가하지만 플라즈마 중의 Ar, O₂와 충돌하여 산란되기 때문이다. 유전율은 1mTorr일 때의 55에서 5mTorr일 때 54까지 감소 하다가 20mTorr에서는 95까지 증가한다. 1~5mTorr에서의 특히 낮은 유전율은 박막의 배향도 차이로 설명할 수 있다. 1~5mTorr에서 증착한 LN 박막의 경우 (012) 배향성을 나타내는데 단결정 LiNbO₃인 경우 ε₁₁=85, ε₃₃=28를 가지고¹⁷⁾ (012) 방향은 작은 유전상수를 가지는 c축의 84%에 해당하기 때문에 낮은 유전율을 가지게 된다. 공정압력이 높아지면서 유전율이 높아지는 것을 그림 3의 XRD 결과와 비교하여 보면, 그림 3의 (c)에서 (611) LD 피크가 증가함에 따라 유전 상수는 커지는 경향을 나타내었고 그림 3(d)에서처럼 (611) LD 피크가 주피크를 이루는 경우 가장 큰 유전율을 나타내었다. 이러한 현상은 LiNbO₃의 유전율에 관한 보고된 자료가 없어서 정확한 값을 알 수는 없으나 a축으로 높게 배향된 LiNbO₃이 높은 유전율을 가지기 때문이라고 생각된다.

그림 5는 고주파 전력 100W 공정압력 1mTorr의 조건에서 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 증착된 기판온도에 따른 LiNbO₃ 박막의 XRD 회절 패턴이다.

그림 5(a)의 기판온도가 540 °C 일 때는 박막의 결정성이 생성되기 시작하며 (104) LN 방향으로 배향된다. 기판온도가 증가함에 따라 (012) LN의 피크가 증가하기 시작한다. 580 °C의 기판온도에서 최적의 결과를 나타내었다. 공정 압력을 변화 시켰을 때와 마찬가지로 glass 기판을 사용했을 때와 동일한 경향의 XRD 피크가 나타났으며 (104) 방향에 대한 (012) 방향의 배향도는 4.9이다. 실험적 오차를 감안한다면 다결정질의 배향성 박막을 성장할 때 기판의 종류와는 무관한 결과를 나타내었다. 이것은 기판의 단거리 질서에 의해서도 박막의 배향성이 바뀐다고 보고한

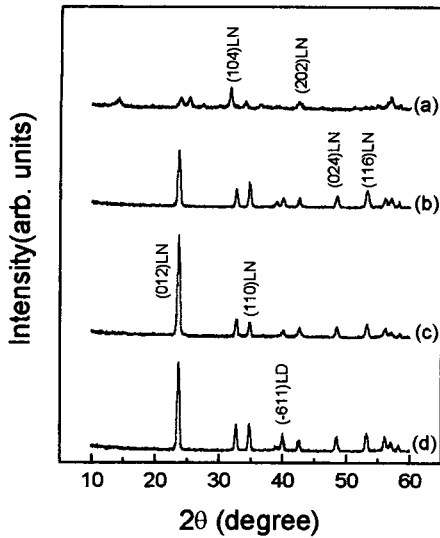


Fig. 5. XRD patterns of LiNbO₃ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) in the working pressure 1 mTorr, rf power 100 W at the substrate temperature of (a) 540°C, (b) 560°C, (c) 580°C, (d) 600°C.

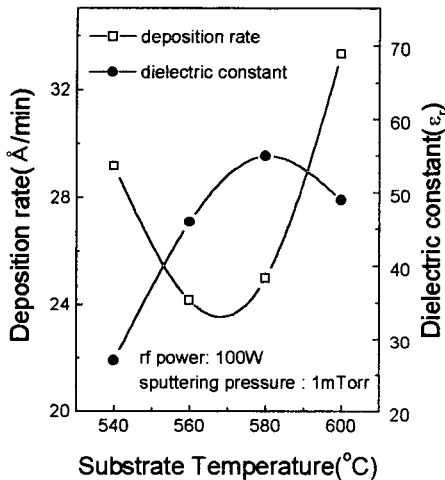


Fig. 6. Deposition rate and dielectric constant of LiNbO₃ thin films as a function of substrate temperature.

S.Tan 등⁵⁾의 결과와는 다른 것으로, 본 실험에서는 타겟에 포함시킨 칼륨이 기판 표면에서 재증발하며 기판에 의한 효과를 없애는 것으로 생각된다. 결정 성장용 용액에 6wt%의 칼륨을 포함한 경우 Li의 손실이 발생하지 않았고 단결정은 화학량론적 조성을 나타내는 것으로 보고되었지만^{15,16)} 본 실험에서는 Li 결핍의 피크가 발생하였다. 이것은 대기압에서 Li의 증기화 온도는 1370°C이고 1Torr에서의 증기화 온도는 723°C로서 박막성장 압력인 1mTorr의 경우 증기화 온도는 더 낮아져서 대기압에서 단결정을 성장시키는 경우보다 더 많은 Li의 손실이 발생한 것으로 생각된다.

그림 6은 공정압력을 1mTorr 고주파 전력 100W 일 때 기판온도에 따른 증착율과 유전율의 변화를 나타낸 것이다. 기판온도가 540°C면 큰 증착율을 나타내지만 그림 5(a)에서처럼 결정성이 불량하여 낮은 유전율을 나타내었다. 이

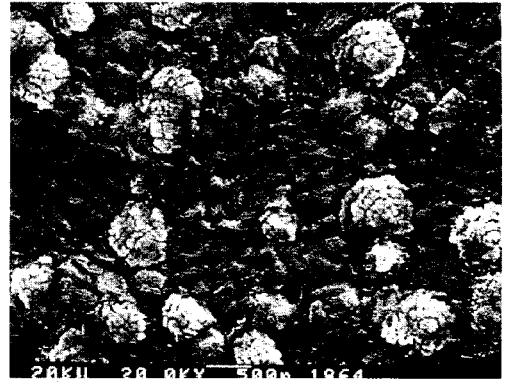


Fig. 7. SEM photograph of LiNbO₃ thin film deposited at 600°C.

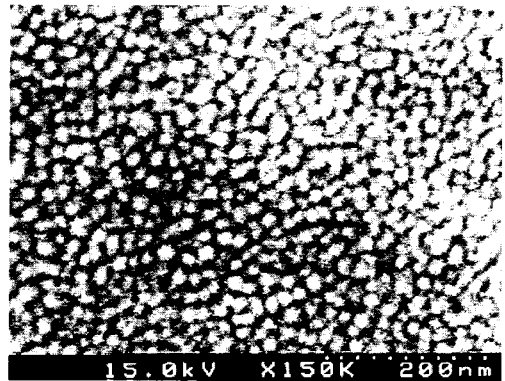


Fig. 8. SEM photograph of (012) textured LiNbO₃ thin film deposited at 580°C in 1mTorr working pressure.

후 560°C와 580°C로 기판온도가 올라가면 증착율은 떨어지지만 그림 5(b)와 (c)처럼 박막의 결정성이 우수해지면서 유전율 값이 증가한다. 기판 온도가 580°C일 때 유전 상수가 가장 크게 나타났고 이때의 증착율은 25 Å/min이고 유전상수는 55이다. 특이한 것은 기판온도가 600°C일 때 증착율이 급격히 증가하였고 유전율은 약간 감소하는 것이다. 이러한 급격한 증착율의 증가는 박막 내부에서 Li가 재증발(re-evaporation)하면서 막을 팽창시키기 때문으로 생각된다. 그림 5의 (d)에서처럼 기판온도를 580°C로 한 경우보다 (-611) LD의 크기가 약간 증가하였고, 그림 7에 나타난 SEM 사진에서도 뚜렷한 기포가 발생한 흔적은 없었으나 이상한 형태의 석출물과 박막 표면의 뒤틀림을 확인하였다. 이것은 그림 4에 의한 결과와 다른 경향을 나타내는데 분위기압을 증가시키면서 유전율을 측정했던 그림 4에서는 Li 결핍상이 증가하면서 유전율의 값도 증가하였으나 그림 6에서는 기판온도가 600°C일 때 오히려 유전율이 큰 폭으로 감소하였다. 이러한 이유는 앞서서도 언급했듯이 Li의 재증발로 인하여 박막의 두께가 두꺼워졌으며 이로 인하여 측정값이 실제의 캐패시턴스보다 더 작게 나타났기 때문이다. LiNbO₃ 박막의 성장이 가능한 최대의 기판온도는 600°C이하가 되어야 한다.

그림 8은 고주파 전력 100W, 공정압력 1mTorr, 기판온도 580°C에서 증착한 LiNbO₃ 박막의 SEM 사진이다. 광

도파로의 응용을 고려할 때 결정립의 크기가 큰 경우보다 작은 경우가 박막표면에서 산란을 발생시키는 비율이 작아서 유리하다.¹⁸⁾ 본 실험에서 얻은 박막의 평균 결정립의 평균 크기는 약 200 Å의 미세 결정립 (fine grain) 으로 특히 광도파로의 응용에 유리하리라 생각된다.

4. 결 론

고주파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 칼륨이 포함된 타겟을 사용하여 LiNbO₃ 박막을 성장 시켰다.

Li:Nb:K의 비율이 1:1:1로 제작한 소결체 타겟과는 전혀 다른 구조의 LiNbO₃ 박막이 형성되었고 박막은 (012) 우선 배향성을 나타내는 다결정이었다. 박막의 성장을 위한 최적의 조건은 타겟-기판거리 4.5cm, Ar/O₂ 가스는 3sccm/1.5sccm, 스퍼터링 압력 1mTorr, 고주파 전력 100W 기판온도 580°C였다. 박막의 결정성은 증착율이 낮을수록 우수하였고 박막 성장을 위한 최대의 기판온도는 580°C로서 600°C의 온도로 증착하면 박막 표면에서의 운동성 증가보다는 Li 재증발에 의한 영향이 더 커진다.

최적의 조건에서 (104) 방향에 대한 (012) 방향 LiNbO₃의 배향도와 반치폭은 각각 4.9~5.2 그리고 0.4093이었다.

제작된 LiNbO₃ 박막은 칼륨을 포함하는 타겟을 사용했음에도 불구하고 Li 결핍 상이 검출되었다. 이것은 단결정과 박막의 성장조건의 차이에 기인하는 것이며 본 실험에서는 1mTorr의 진공에서 성장하므로 대기압에서 단결정을 성장시키는 경우보다 더 많은 Li의 손실이 발생한 것으로 생각된다.

1MHz에서 측정된 유전율은 55였다. SEM 측정 결과 박막은 평균 결정립 크기가 200Å 인 미세 결정구조를 이루고 있었다. 이런 미세 결정구조는 박막표면에 산란을 발생시키는 비율이 작으므로 광도파로의 응용에 유용할 것이다.

참 고 문 헌

1. K. Kaigawa, T. Kawaguchi, M. Imaeda H. Sakai, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth*, **177**, 217 (1997)
2. W.S. Hu, Z.G. Liu, and D. Feng, *Solid State Commun.*, **97** (6), 481 (1996)
3. Dong-Hoon Won, Nam-Hwi Her, and Kwang-Soo No, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1), 210 (1996)
4. R.S. Feigelson, *J. Cryst. Growth*, **166**, 1 (1996)
5. S. Tan, T.E. Schlesinger, and M. Migliuolo, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (19), 2651 (1996)
6. T.A. Rost, H. Lin, T.A. Rabson, R.C. Bauman, and D.L. Callahan, *J. Appl. Phys.*, **72** (9), 4336 (1992)
7. S. Schwyn, H.W. Lehmann, and R. Widmer, *J. Appl. Phys.*, **72** (3), 1154 (1992)
8. R.C. Bauman, T.A. Rost, and T.A. Rabson, *J. Appl. Phys.*, **68** (6), 2989 (1990)
9. C.H.J. Huang and T.A. Rabson, *Optics Letters*, **18** (10), 811 (1993)
10. Y. Kong, J. Wen, and H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (3), 280 (1995)
11. J. Kushibiki, T. Kobayashi, H. Ishiji, and N. Chubachi, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (18), 2164 (1992)
12. J.K. Yamamoto, K. Kitamura, N. Iyi, S. Kimura, Y. Furukawa, and M. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (18), 2156 (1992)
13. M. Paul, M. Tabuchi, and A.R. West, *Chem. Mater.*, **9**, 3206 (1997)
14. J.A.C. DePaiva, E.B. De Araujo, A.C. Hernandez, and A.S.B. Sombra, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **147**, 585 (1995)
15. G. Malovichko, O. Cerclier, J. Estinne V. Gracheve, E. Kokanyan, and C. Boulesteik, *J. Phys. Chem. Solids*, **56** (9), 1285 (1995)
16. G. Malovichko, V. Grachev, E. Kokanyan O. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, and M. Wöhleke, *Appl. Phys.*, **A56**, 103 (1993)
17. R.S. Wets and T.K. Gayload, *Appl. Phys.*, **A37**, 191 (1985)
18. X.L. Guo, Z.G. Liu, J.M. Liu S.N. Zhu, and Y.Y. Zhu, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **154**, 615 (1996)