

## 비정질 기판위에 증착한 KLN 박막의 기판온도에 의한 영향

### Influence of Substrate Temperature of KLN Thin Film Deposited on Amorphous Substrate

박 성근\*, 최 병진\*\*, 홍영호\*\*, 전 병억\*\*\*, 김 진수\*\*\*, 백 민수\*\*\*\*  
(Sung-Kun Park\*, Byung-Jin Choi\*\*, Young-Ho Hong\*\*, Byeong-Eok Jun\*\*\*, Jin-Soo Kim\*\*\*, Min-Soo Baek\*\*\*\*)

#### Abstract

The influences of substrate temperature were studied when fabricating KLN thin film on amorphous substrate using an rf-magnetron sputtering method. Investigating the vaporization temperature of the each element, the excess ratio of target and the optimum deposition conditions were effectively selected when thin filmizing a material which have elements with large difference of vaporization temperature. In order to compensate K and Li which have lower vaporization temperatures than Nb, KLN target of composition excess with K of 60 % and Li of 30 % was used. KLN thin film fabricated on Corning 1737 glass substrate had single KLN phase above 580 °C of substrate temperature and crystallized to *c*-axis direction. The optimum conditions were rf power of 100 W, process pressure of 150 mTorr, and substrate temperature of 600 °C.

**Key Words** : rf-magnetron sputtering, tungsten-bronze, *c*-axis orientation, KLN(K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>), ferroelectric

#### 1. 서론

텅스텐 브론즈(tungsten-bronze)형의 강유전체는 복잡한 구조로 인하여 perovskite 구조를 가지는 강유전체보다 제조가 어렵지만 박막으로 제조할 때 perovskite 구조의 물질과는 다른 특성을 나타내어 최근 박막화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1,2] 텅스텐 브론즈형의 강유전체 중에서도 KLN(potassium lithium niobate; K<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>)은 모

든 자리가 완전히 찬 구조를 가지며 큰 초전, 압전 특성 이외에도 SHG(second harmonic generation) 특성등 광학적으로도 우수한 특성을 가진다.[3] 하지만 대구경의 KLN 단결정은 위치에 따라 성분이 불균일하고 크랙이 발생 되는등 제조가 매우 어렵기 때문에 광 파이버 상태로 가공된 KLN 단결정을 사용한 SHG 연구가 진행되고있다.[4,5]

KLN 박막의 연구는 EGM(epitaxial growth of melt), MOCVD(metalorganic chemical vapor epitaxy), rf-sputtering 등 여러 가지 방법으로 시도 되어지고 있다.[6-8] Adachi 등은 rf sputtering 방법에 의한 박막 KLN을 제작하였으며 이것을 이용하여 SAW(surface acoustic wave) 필터를 제작하여 압전 박막으로의 응용가능성을 확인하였다.[9] 이들은 배향성 박막 제조에는 fused quartz를 사용하였고 epitaxial 박막의 제조에 KLN과 유사한 구

\* : Hyundai Electronics Industries

(충북 청주시 흥덕구 향정동 1번지

e-mail : psk1225@chollian.net)

\*\* : 경운대학교 정보통신학부

\*\*\* : 부산대학교 물리학부

\*\*\*\* : 대우전자 반도체사업부

2000년 8월7일 접수, 2000년 11월 20일 심사완료

조를 가지는 KBN 또는 sapphire 를 기판으로 사용하였다. 이들의 실험에서 모든 박막은 *c*-축 우선 배향성을 나타내었으며, *c*-축 배향성을 이용하면 박막의 분극을 최대로 사용할 수 있기 때문에 압전필터 또는 초전 검지기등의 박막 소자의 적용에 유리하다. PbTiO<sub>3</sub>의 경우는 박막을 제조할 때 *a*-축 우선 배향성을 나타내어 박막소자로의 적용에 어려움이 있으며, 이를 해결하기 위하여 Si 같은 물질을 첨가하거나 MgO 나 YSZ등의 완충층을 사용하거나 단결정 MgO로 기판의 종류를 바꾸는 등의 노력을 하고 있다.[10-13]

본 연구에서는 KLN을 구성하는 각 단위원소의 증발온도를 고려하여 타겟의 과량 정도와 증착 공정변수의 선택을 관련시켜 연구하였다. K와 Li를 각각 60 % 및 30 % 과량한 조성의 타겟을 사용하여 150 mTorr에서 스퍼터링할 때 1737 유리기판상에서 단일상의 *c*-축 배향된 KLN 박막을 얻을 수 있었다. 기판의 결정성이 박막의 배향성에 미치는 영향을 배제하기 위하여 비정질이며 녹는점이 높은 Corning 1737 유리기판을 사용하였다. 비정질의 기판을 사용함으로써 기판의 결정성에 의한 영향을 완전히 배제하고 박막물질 자체의 특성에 의해 배향성 박막이 생성됨을 확인할 수 있었다. XRD(X-ray diffraction)과 SEM(scanning electron microscopy)을 사용하여 기판온도의 변화에 따른 박막의 결정성 및 표면 형상의 변화를 관찰하여 KLN 박막의 증착을 위한 최적의 조건을 구하였다. 이때 스퍼터링 압력에 대한 각 단위원소의 증발온도를 고려하여 기판의 온도를 설정함으로써, 효율적으로 최적의 박막 증착 조건을 찾을 수 있었다.

## 2. 실험방법

스퍼터링의 경우 일반적으로 1~500 mTorr 정도의 진공분위기에서 박막을 형성하는데 KLN의 경우 박막형성 과정에서 KLN으로 결합하기전에 고온의 기판에서 재증발하는 Li와 K를 보충해줄 필요가 있다. 본 실험에서는 KLN 박막을 제조하기 위하여 K를 60 mol %, Li를 30 mol % 과량 첨가하여 타겟을 제작한 후 제작된 타겟을 사용하여 박막을 제조하였다.[14] 기판은 현재 LCD를 제작하는데 사용되는 1737 기판을 사용하였다. 1737 유리는 다른 단결정 기판들에 비하여 상대적으로 가격이 싸며 우수한 열적 안정성을 가진다. 본 실험에서는 비정질의 1737 유리를 사용함으로써 기판의 결정성에 의한 영향을 배제하면서 600 °C 이상으로 기판의 온도를 올릴 수 있었다. 1737은 기존의 고온용 유리기판으

로 사용되던 7059보다 높은 열적 안정성을 나타내며, 실제로 본 실험에서는 7059 유리를 사용하여 기판이 기판홀더와 녹아붙은 경우도 발생하였다. 표 1에 일반적으로 많이 사용되는 7059와 1737 유리의 물성을 비교하였다.

기판은 스테인레스로 제작된 히터위에 고정하였으며, Chromel-Alumel 열전대를 히터의 중간에 삽입하여 온도를 측정하였다. 박막 결정의 구조 및 배향성은 XRD 측정으로 분석하고 SEM을 사용하여 박막의 두께를 측정하고 표면 형상을 관찰하였다. 표 2에 고주파 마그네트론 스퍼터링을 사용한 박막 성장조건을 나타내었다.

표 1 코닝 7059와 1737 유리의 특성[15]

Table 1 Properties of Corning glass code 7059 and 1737

|                                      | Code 7059           | Code 1737                      |
|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Softening point(°C)                  | 841                 | 975                            |
| Annealing point(°C)                  | 640                 | 721                            |
| Strain point(°C)                     | 593                 | 666                            |
| Density(gm/cc)                       | 2.752               | 2.545                          |
| Young's modulus(kg/mm <sup>2</sup> ) | 6890                | 7100                           |
| C.T.E(x10 <sup>-7</sup> /°C)         | 46.6                | 37.6                           |
| Composition type                     | Barium borosilicate | Alkaline earth aluminosilicate |

표 2 KLN 박막의 스퍼터링 조건

Table 2 Sputtering condition for KLN thin films

| Parameter                    | Deposition conditions  |
|------------------------------|--|
| Target composition           | K <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> +<br>(K 60 mol, Li 30 mol%) |
| Target size                  | 76 mm (3" )  |
| Substrate to target distance | 45 mm  |
| Substrate                    | Corning 1737   |
| Input power                  | 100 W  |
| Substrate temperature        | 560~620 °C   |
| Gas pressure                 | 150 mTorr  |
| Sputtering gas ratio         | Ar : O <sub>2</sub> = 60 : 40  |
| Deposition time              | 120 min  |
| Initial pressure             | < 1×10 <sup>-5</sup> Torr  |

3. 결과 및 고찰

PbTiO<sub>3</sub>, SBT 또는 LiNbO<sub>3</sub> 등의 경우에는 특히 스퍼터링 방법으로 박막을 제조할 때 Pb, Bi 및 Li 등의 특정 원소를 과량으로 첨가한 타겟을 사용하여 박막을 제작하는 것이 많이 보고되어있다.[16,17] 그러나 이들의 경우는 실험적으로 박막증착중의 손실을 보충하기 위하여 특정 원소를 과량으로 첨가하지만 과량첨가의 명확한 이유를 밝혀내지는 못하였다. 또한 공정변수에 따른 손실정도를 고려하지 않은 임의적인 과량은 오히려 박막의 불균일성을 심화시킬 수도 있으므로 과량 정도와 공정변수의 관계를 고려하는 것이 필요하다.

그림 1은 분위기 압력에 따른 원소의 증기화 온도를 나타낸 것이다. 일반적으로 박막을 제작할 때 원자의 질량 또는 부착(sticking) 계수등을 사용하여 박막의 성장을 설명하였다. 그러나 스퍼터링 방법으로 박막을 제작할 때 박막은 원자단위로 증착되므로 박막의 형성과정 및 기판온도의 영향을 고려할 때 원자단위의 증기화 온도에 대한 고찰이 필요하다. 특히 KLN은 휘발에 의한 영향이 많이 나타나는 PbTiO<sub>3</sub> 계열의 물질에서 보다 박막을 구성하는 성분의 증기화 온도의 차이가 훨씬 심하기 때문에 증기화 온도를 고려해야만 한다.

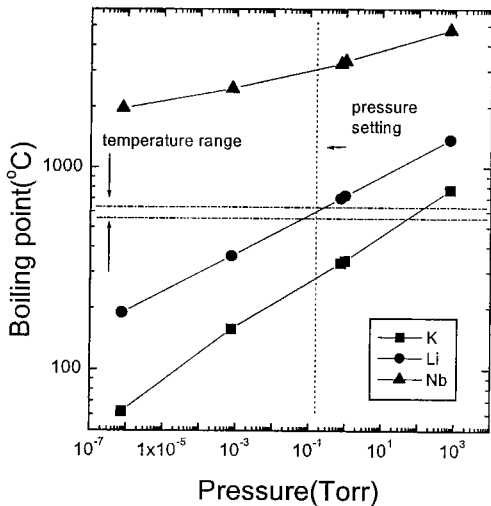


그림 1 압력에 대한 원소의 휘발온도.[18]  
 Fig. 1 Boiling temperature of element as a function of pressure.

이 그림에서와 같이 진공도가 높아질수록 물질의 휘발점이 낮아진다. 결정화를 위해 높은 기판온도가해진 상황에서 타겟에서 기판으로 스퍼터링되는 K나 Li 같은 낮은 휘발점의 원소들이 짧은 시간안에 기판상에서 Nb 및 O와 결합되지 못한다면, KLN으로 결합되지 못하고 고온의 기판위에서 재증발해 버린다. 일반적으로 물질의 휘발점은 진공도가 높아질수록 낮아지는데 K는 상압에서 774 °C, 1 Torr에서 341 °C 그리고 Li는 상압에서는 1372 °C, 1 Torr에서는 723 °C의 휘발온도를 가진다. 이들 원소들은 고진공 상태가 될수록 낮은 휘발점을 가지기 때문에 스퍼터링 압력이 낮을수록 기판의 표면에서 화합물로 결합하기 위한 충분한 시간을 가지지 못하고 기판 표면에서 다시 재증발(re-evaporation)하는 비율이 높아지게 된다. 이 그림에서 박막 제조를 위한 공정변수의 변화폭을 표시해 놓았다. Nb의 증기화 온도는 모든 공정 압력에서 매우 높으며 전체 진공영역에서 Nb는 기판표면에서의 재증발과 전혀 관계가 없다. 이때 K는 150 mTorr의 공정 압력 영역에서 본 실험에서 사용한 최저 기판온도인 540 °C보다 더 낮은 증기화 온도를 가진다. 그러므로 K의 경우는 기판에 도달하는 즉시 다른 원소와 결합하지 않으면 모두 재증발 될 것이다. Li의 경우는 그림 1에서 나타낸 것처럼 증기화 온도의 경계에 놓여있다. 물론 기판에 도달한 박막 물질이 재증발 되는가 아닌가의 문제는 단순히 기판온도 또는 분위기 압력 같은 단일 요소에 의존하는 것은 아니고 입력 고주파 전력, 공정압력, 기판온도 심지어 타겟의 소결 정도 및 타겟과 기판과의 거리에도 의존하기 때문에 단일 요소에 의한 단순 비교는 불가능하다. 더욱이 고주파 전력에 의해 박막 물질은 운동 에너지를 가지게 되며, 이렇게 운동 에너지까지 고려한다면 기판 온도에 부가하여 더 많은 에너지가 제공된다. 스퍼터된 증성 원자의 평균에너지는 진공 열증발원자보다 훨씬 크며 Wehner 등은 수백 eV의 Hg 이온으로 Pt, Au, Ni, W 등을 스퍼터 하였을 때 스퍼터입자의 평균 속도는 3~7×10<sup>5</sup> cm/sec 으로 10~30 eV에 해당하며 이것은 열증발 입자의 100배에 해당한다고 보고하였다.[19] 특히 마그네트론 스퍼터링은 스퍼터된 원자의 이온화율이 높으며 스퍼터입자에 포함된 이온화된 원자는 증성원자보다 더 높은 에너지를 가지고있기 때문에[19] 화합물로 결합하기 전 상태의 박막물질은 실제로는 더 낮은 기판온도에서도 증발할 것이다. 하지만 단순히 공정 압력과 기판온도 만을 고려한다면 본 실험에서 사용한 스퍼

터링 범위는 Li의 휘발점 근방에 위치하며 이로 인하여 K의 양을 Li의 2배 이상으로 과량된 타겟으로 단일상의 KLN 박막을 제조할 수 있게된다.

그림 2 에는 기판온도에 따른 KLN박막의 XRD 패턴을 나타냈다. K와 Li가 각각 60, 30 % 과량 첨가하여 만든 타겟을 사용하였으며, 기판온도를 560 °C 에서 620 °C 까지 20 °C 간격으로 변화시키면서 박막을 제조하였다. K의 과량이 Li보다 더 많은 것은 1 Torr에서 K의 증발점은 341 °C이고 Li는 723 °C를 가져서 고온의 기판표면에서 KLN으로 결합하지 못한 원소가 재증발할 때 K의 재증발 비율이 Li보다 더 높기 때문이다. 고주파 전력, 분위기 압력, 작동 기체 Ar/O<sub>2</sub>의 혼합비 및 증착 시간은 각각 100 W, 150 mTorr, 60/40 및 2시간으로 선택하였다. 작동 기체의 혼합비를 60/40으로 한 것은 산소의 비율에 따라 투광성이 달라지기 때문이며, 산소비가 낮을수록 박막의 투광성이 떨어졌으며 산소의 비율이 높아지면 투광성이 높아졌다. 그러나 산소의 비율이 높아지면 산소 음이온에 의한 re-sputtering 즉, negative oxygen bombarding 현상 때문에 증착율이 떨어지면서 결정성이 감소한다. 본 실험에서는

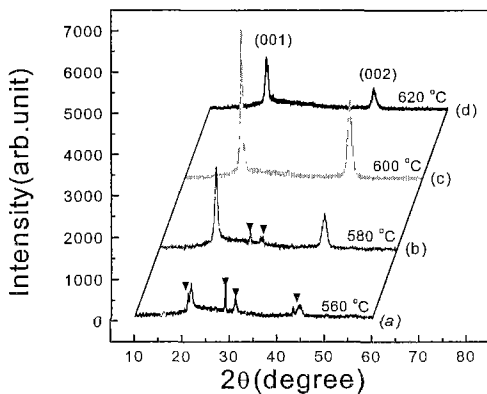


그림 2 스퍼터링 압력 150mTorr, 100 W의 고주파 전력에서 증착한 KLN 박막의 XRD 패턴. 기판온도 (a) 560 °C, (b) 580 °C, (c) 600 °C, (d) 620 °C

Fig. 2 XRD patterns of KLN thin films deposited at a sputtering pressure of 150mTorr and 100 W of rf power. Substrate temperature of (a) 560 °C, (b) 580 °C, (c) 600 °C, (d) 620 °C.

적절한 증착율과 투광성을 모두 확보할 수 있는 60/40의 Ar/O<sub>2</sub> 비율을 선정하였다. 낮은 스퍼터링 압력을 사용하지 않고 비교적 높은 150 mTorr로 압력을 설정한 것은 높은 기판온도에서 발생하는 낮은 증발온도를 가지는 원소의 재증발을 억제하기 위함이다.[20]

이때 박막의 두께는 (a), (b), (c), (d)의 순서대로 각각 2800, 2800, 3200, 2700 Å이었다. 유리 기판에 증착한 KLN의 XRD 패턴에서는 증착조건에 관계없이 넓고 완만한 백그라운드 피크가 나타났는데 이것들은 기판의 비정질성에 의한 피크이다.

그림 2에서 (a)는 기판온도가 560 °C일 때 증착한 것으로 2θ가 21.14°, 29.08°, 31.16° 와 43.3° 에서 표시된(▼) (001) 방향에서 벗어나는 피크가 나타났다. 이 피크들은 각각 KLN(300), KLN(410), KLN(311), KLN(600)으로 생각된다. (b)에서는 기판온도가 580 °C인 경우로 온도가 증가함에 따라서 22° 와 45° 에서의 (001)과 (002) 방향의 KLN 피크가 커지면서 기타의 피크가 감소하는 경향을 나타내었다. (c)에서는 기판온도가 600 °C일 때 증착한 박막의 XRD 피크로서 가장 큰 (001)과 (002) 방향의 c-축 배향성을 나타내고 있다. (d)에서는 기판온도를 620 °C로 더 높였을 때의 XRD 결과로 (001) 이외의 피크가 나타나지 않았으나 c-축 배향성을 나타내는 (001)과 (002) 방향의 피크의 크기는 약간 감소하였다.

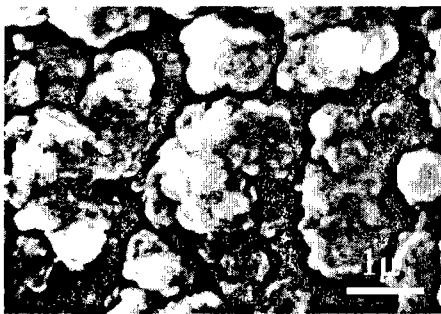
본 실험에서 나타난 바와 같이 K와 Li가 충분히 과량된 타겟을 사용하여 박막을 제작할 때 KLN은 (001) 방향으로 성장된다. KLN의 벽개면은 (001) 면이며, 일반적으로 벽개면은 면사이의 결합에너지가 다른 면들보다 작다.[21] 이렇게 최소 표면에너지면인 (001)방향으로 박막이 성장되는 것을 고려할 때 KLN 박막의 우선배향기구는 최소표면에너지 기구를 따르는 것으로 생각된다. LiNbO<sub>3</sub>의 경우 벽개면을 따라 비어있는 팔면체 자리가 존재하며 이러한 빈자리 때문에 면간 결합력이 감소하여 최소 표면에너지면을 이룬다고 한다.[22] KLN의 경우에는 벽개면의 발생은 텅스텐 브론즈 구조 자체의 결합력 때문인지 LiNbO<sub>3</sub>와 같은 빈자리 때문인지는 알려지지 않았다.

Park 등에 의하면 기판표면에서 재증발이 발생하면, 박막 증착 입자의 운동이 활발해져서 안정한 자리를 찾아가는 확률이 높아지며 이로 인하여 배향성 박막을 얻을 수 있다고 설명하였다.[23] 본 실험에서도 Li과 K이 기판표면에서 재증발 하는 영역에서 증착을 하게되어 박막 물질이 안정한 방향으로

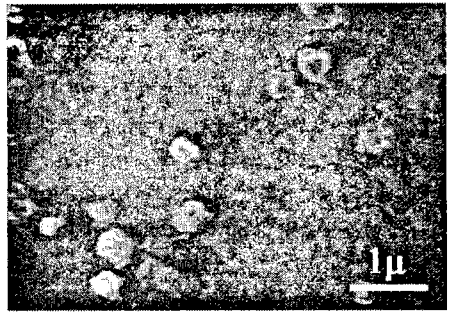
배향하는데 도움을 주게된다. 모든 박막 증착 영역에서 KLN은 *c*-축 우선배향 특성을 나타낸다. KLN의 최소 표면에너지면이 (001)면이라는 것을 고려하면 KLN 박막의 배향은 최소표면에너지 기구를 따른다는 것을 알 수 있다.

600 °C 까지의 기판 온도의 증가에 따라서 KLN 박막의 *c*-축 배향성과 결정성이 증가하는 경향을 보이고 있다. 세라믹 박막의 결정화를 위해서 충분한 에너지를 공급해 주어야 하며, 기판온도가 충분히 높지 못한 낮은 기판온도에서는 결정성이 떨어지고 충분한 기판온도를 공급하면서 결정성이 증가되기 때문이라고 생각된다. 뿐만 아니라 본 실험에서 사용한 K와 Li가 60 및 30 % 과량된 타겟은 기판 표면에서 재휘발되는 K와 Li를 고려하여 만들었기 때문에 기판온도가 낮은 경우 기판에 과량의 K와 Li이 남게 된다. 600 °C에서 620 °C로 기판온도를 더 올리더라도 pyroclore 피크들은 나타나지 않았으나 (001)과 (002) 방향의 KLN 피크의 크기가 감소했다.

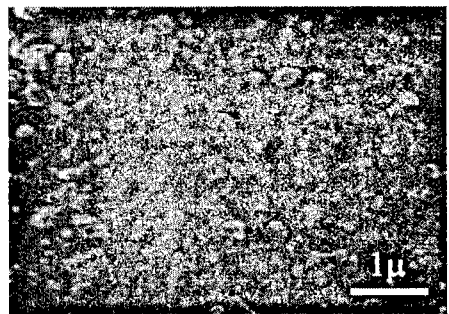
그림 3 에는 기판온도가 각각 560 °C, 580 °C, 600 °C 및 620 °C인 경우의 KLN박막의 SEM 표면 사진을 나타냈다. 기판 온도가 560 °C인 경우 알갱이들의 크기가 작고, 거친 표면구조를 나타냈는데, 이는 기판표면에 도달한 박막 물질들의 기판에서의 표면이동도가 작아서 생긴 것이라고 생각된다. 580 °C부터는 막의 표면이 치밀해지기 시작했으며 평탄한 구조를 나타내었다. 그러나 가장 강한 (001)과 (002) 방향의 피크를 보인 600 °C에서는 알갱이의 크기와 모양이 불규칙하며 입계를 명확하게 구별할 수 없는 형상을 나타내었다. 620 °C에서 증착한 박막은 또렷한 결정립계를 나타내었으며 박막의 표면에 matrix와 다른 둥그란 모양의 입자들이 생겨났다.



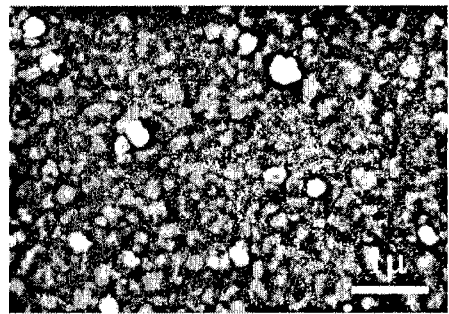
(a) 560 °C



(b) 580 °C



(c) 600 °C



(d) 620 °C

그림 3 고주파 전력100 W, 공정압력 150 mTorr에서 증착된 (001) 배향 KLN 박막의 SEM 사진. 기판온도는 (a) 560 °C, (b) 580 °C, (c) 600 °C, (d) 620 °C.

Fig. 3 SEM photography of (001) textured KLN films deposited at an rf power of 100 W, sputtering pressure of 150 mTorr. Substrate temperature of (a) 560 °C, (b) 580 °C, (c) 600 °C, (d) 620 °C.

그림 4에는 기판 온도에 따른 KLN막의 증착율과 XRD의 정규화 세기를 나타내었다. 560 °C와 580 °C에서는 비슷한 증착률을 보이고 있고, 600 °C에서

27 Å/min 정도로 가장 높은 증착율을 보이고 있으며, 620 °C에서는 오히려 증착율이 낮아졌다. 이 그림에서 600 °C의 기판온도에서 증착한 박막의 경우가 가장 높은 증착률과 가장 강한 XRD의 정규화 세기를 나타낸다. 그림 2 (d)의 기판온도가 620 °C 일 때 증착한 박막의 SEM 사진에서는 결정립의 경계가 뚜렷하게 나타나며 치밀한 박막이 형성된 것으로 보이지만 실제로 XRD의 정규화 세기는 매우 낮게 나타났다. 이것으로 미루어 그림 2의 (d)에서 나타나는 미세한 그래인들은 박막이 치밀하게 제작됨으로 인하여 발생한 것이 아님을 알 수 있다.

일반적으로 동일한 기판을 사용하는 경우에도 증착률에 따라 박막이 우선배향성이 바뀌게 된다. 예를들어 ZnO 박막의 경우 18 Å/min의 낮은 증착률에서는 (001) 방향으로 성장하지만 증착률이 180 Å/min으로 높아지면 (10 $\bar{1}$ 0) 방향으로 성장하는 것이 알려져있다.[24] 본 실험에서 사용한 조건에서는 모두 c-축 배향성을 나타내었는데, 이것은 증착률이 27 Å/min 이하로 매우 낮았기 때문이다. 증착률이 낮은 경우 박막은 최소 표면에너지로 가지는 면으로 배향하며, KLN의 최소표면에너지 면은 (001)면이므로 스퍼터링으로 제조된 KLN 박막의 배향기구는 최소표면에너지 기구를 따른다는 것을 알 수 있었다.

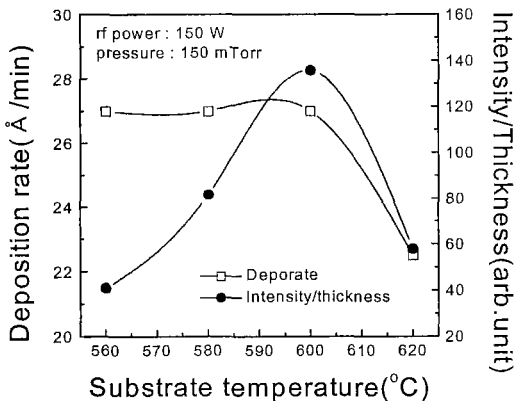


그림 4 온도에 따른 KLN박막의 증착율 및 XRD의 정규화 세기

Fig. 4 Deposition rate and normalized intensity of KLN thin films with substrate temperature.

SEM 사진은 일반적으로 표면의 형상만을 나타내므로 조성의 변화를 알 수는 없으며 조성을 분석하기 위하여 일반적으로 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer)를 사용한다. 본 실험에서는 측정 범위를 벗어나는 Li를 제외하고 K와 Nb의 상대적인 비를 비교함으로써 부분적인 K의 재증발 여부를 확인하였다. EDS 측정 결과 620 °C 이상에서 제작한 박막의 경우 주변 매트릭스 부분과 큰 기포형태의 결정립 발생부분의 조성이 다르게 나타나는 것을 관측하였으며 더욱 정밀한 측정을 위하여 EPMA(electron probe micro-analyzer)를 사용하였다. 그림 4는 620 °C에서 제작한 박막 시료에 대하여 EPMA의 line scan을 나타낸 것이다. EPMA역시 Li는 검출 범위밖에 있으므로 K와 Nb의 상대적인 양을 비교하였다. Li를 검출하지 못하는 것 이외에도 표준 시료가 없는 관계로 정량적인 조성을 분석할 수는 없었다. 그림 4에 나타난 x축은 검출되는 카운트의 변화량을 나타내고 y축은 상대적인 거리이동을 나타낸 것이다. EPMA 장비의 해상도가 SEM 만큼 높지 못하므로 SEM 만큼 뚜렷한 사진을 얻을 수 없었기 때문에 가장 큰 그래인을 찾아서 측정하였다.

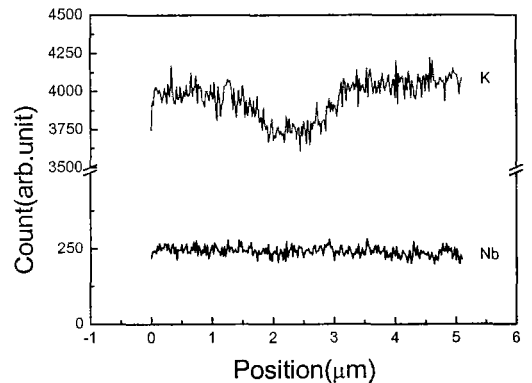


그림 5 특정 그래인에 대한 EPMA line scan  
Fig. 5 EPMA line scan of specific grain.

EPMA 측정결과 매트릭스와 분리된 원형 형태의 큰 그래인에는 Nb 성분은 변화가 없었으나, K 성분이 주변의 매트릭스 부분보다 결핍되어 있었다. 이것은 높은 기판온도에서 Li 성분이 과도하게 재증발되고 이로 인하여 Li과 결합해야하는 K은 결합할 대상이 없어져버려서 KLN으로 결합하지 못하고 K

역시 높은 기판온도에서 재증발하면서 발생하는 것으로 생각된다. 일반적으로 특정 원소가 재증발 하면서 결정립 같은 부분이 형성된다고 보다는 구멍이 생길것으로 추측되지만, 본 실험의 결과에 의하면 큰 결정립과 같은 기포 형태의 그래인이 형성되는 것으로 나타났다. 또한 이것은 박막내에 국부적으로 조성이 불균일한 영역이 있다는 것을 나타내며, 기판온도가 높은 것 이외에도 타겟이 완전히 균일하게 소결되지 않아서 생기는 것으로 생각된다.

KLN 박막은 Li 원소 때문에 일반적으로 박막의 조성 분석이 어려우며 특히 박막으로 제조하는 경우 조성분석 방법이 더 한정되게 된다. XRD 측정에서  $\theta$ - $2\theta$  측정 방법은 박막의 두께에 의존하기 때문에 박막만의 피크가 나타나지 않고 실제로는 기판에 의한 피크도 함께 나타나고 있다. 본 실험에서는 기판으로 비정질인 1737 기판을 사용하여 기판에 의한 XRD 피크를 고려할 필요는 없으나 박막 자체만의 피크를 더 확실하게 구별하기 위하여  $\theta$ 를 고정시키고  $2\theta$ 만 움직이도록 하여 XRD를 측정하였다. 이 측정 방법은 JCPDS data와 피크 값의 상대적인 크기 비교는 어렵지만 박막 자체의 특성만을 파악하는데는 유리한 방법이다. 그림 6에 유리기판위에 증착한 KLN 박막의 XRD를 나타내었다. 이때 자세한 피크를 조사하기 위하여 XRD의 세기를 log 단위로 나타내었다.

이 그림에서 (a)는 일반적인  $\theta$ - $2\theta$  측정이고 (b)는  $2\theta$  모드로 측정한 것이며, 모든 측정에서 20~30도 사이에 나타난 넓은 피크는 1737 유리기판에 의한 비정질 피크이다.  $\theta$ - $2\theta$  모드로 측정한 것에는 (001)과 (002) 피크만이 나타났고  $2\theta$  모드로 측정한 패턴에는 몇가지 다른 피크들이 나타났지만 모두 KLN과 관련되는 피크들인 (311), (302) 및 (730) 피크가 나타났다. 이중 (311)피크는 흔적만 나타났지만 (302) 및 (730) 피크는 세기는 작지만 확실하게 드러났다.  $2\theta$  모드 측정에서는 XRD의 상대적 세기를 논의할 수 없지만 모두 KLN과 관련되는 피크들이 나타났고,  $\theta$ - $2\theta$  모드에서 (001) 및 (002) 피크만이 나타난 것으로 미루어 유리 기판위에 증착된 박막은  $c$ -축 우선 배향된 단일상(single phase) KLN이라고 말할 수 있다.

#### 4. 결론

K와 Li가 각각 60 %, 30 % 과량 첨가된 타겟을 사용하여 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 KLN 박막을 제조하였다. XRD와 SEM을 사용하여 기판온도를 변화시키면서 박막의 구조 및 배향성 그리고 표면 형상을 조사하였다. 박막 제조를 위한 기판으로는 고온에서 안정하며 비정질인 코닝 1737 기판을 사용함으로써 기판의 결정성에 의해 박막의 배향성이 영향 받는것을 배제할 수 있었다.

본 실험에서 조사한 최적의 성장조건은 고주파전력 100 W, 스퍼터링 압력 150 mTorr 그리고 기판온도 600 °C이다. 본 실험에서 사용한 모든 증착조건에서 박막은  $c$ -축 배향성을 나타내었으며 비정질의 유리 기판위에 제작한 것을 고려하면 KLN 박막은  $c$ -축 우선 배향성을 가지고 있는 것을 알 수 있다. KLN은 (001) 면이 최소 표면에너지를 가지는 면이며, KLN이 박막으로 제작될 때 (001)우선 배향하는 것으로 KLN의 우선배향기구는 최소표면에너지 기구를 따른다는 것을 확인할 수 있었다. KLN은 구성 원소의 증기화 온도 차이가 매우 크게 나타나며, 낮은 증기화 온도를 가지는 원소의 재증발을 보상하기 위하여 K 및 Li가 과량된 타겟이 필요하다. 원소단위의 증기화 온도에 관한 고찰을 통하여 증기화 온도 차이가 큰 물질들이 혼합된 성분의 박막을 제조할 때 타겟의 과량비 및 최적의 박막제조 조건을 효과적으로 찾아낼 수 있었다. 또한 이러한 접근방법을 이용하면 증기화 온도의 차이가 크게 나는 다른 박막의 제조에도 효과적으로 적용시킬 수 있을 것이다.

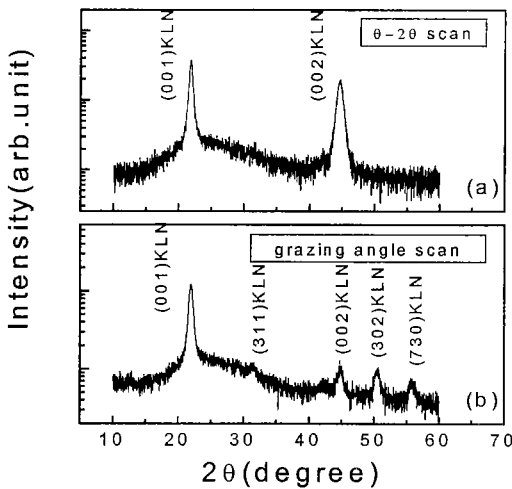


그림 6 유리기판에 증착한 KLN 박막의 XRD 분석  
(a)  $\theta$ - $2\theta$  scan, (b)  $2\theta$  scan

Fig. 6 XRD analysis of KLN thin film on glass substrate. (a)  $\theta$ - $2\theta$  scan, (b)  $2\theta$  scan

## 참고문헌

- [1] S. B. Desu, H. S. Cho and P. C. Joshi, "Highly oriented ferroelectric  $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  thin films deposited on Si(100) by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 11, pp. 1393-1395, 1997.
- [2] T. Yogo, W. Sakamoto, T. Isaji, M. Ichida, A. Nakamura and S. Hirano, "Synthesis of oriented  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) thin films from an alkoxy-derived precursor", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, No. 10, pp. 2672-2676, 1999.
- [3] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, (North-Holland, Amsterdam, 1991) Chap. 6
- [4] M. Matsukura, Z. Chen, M. Adachi and A. Kawabata, "Growth of potassium lithium niobate single crystal fibers by the laser-heated pedestal growth method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 9B, pp. 5947-5749, 1997.
- [5] V-I. Chani, K. Nagata, T. Kawaguchi, M. Imaeda and T. Fukuda, "Segregation and uniformity of  $\text{K}_3\text{Li}_2(\text{Ta,Nb})_5\text{O}_{15}$  fiber crystals grown by micro-pulling-down method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 194, pp. 374-378, 1998.
- [6] M. Adachi, T. Shiosaki and A. Kawabata, "Epitaxial growth of potassium lithium niobate single-crystal films on potassium bismuth niobate single crystals by the EGM technique", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 18, No. 1, pp. 193-194, 1979.
- [7] K. Chikuma, A. Onoe and A. Yoshida, "Waveguiding epitaxial potassium lithium niobate single-crystal films deposited by MOCVD", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, Part 1, No. 10, pp. 5582-5587, 1998.
- [8] Sung-Kun Park, Seung-Choon Bae, Byung-Jin Choi, Ki-Hong Nam, Young-Jin Kim, Ki-Wan Kim, "Fabrication and annealing effect of *c*-axis orientated potassium lithium niobate thin film on glass substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, No. 3 pp. 1303-1308, 2000.
- [9] M. Adachi, K. Kumagawa, T. Shiosaki, and A. Kawabata, "KLN and PKN tungsten -bronze films for SAW devices", *Jpn. J. Appl. Phys. suppl.* Vol. 20-4, pp. 17-22, 1981.
- [10] S. C. Purandare, V. R. Palkar, J. John, M. S. Multani and R. Pinto "c-axis oriented ferroelectric thin films of Si-substituted  $\text{PbTiO}_3$  on Si(100) by pulsed laser deposition : Boost for nonvolatile memory application", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 10, pp. 1179-1181, 1998.
- [11] J. Senzaki, O. Mitsumaga, T. Uchida, T. Ueno and K. Kuroiwa, "Fabrication of *c*-axis oriented PZT thin films on Si(100) substrate using MgO intermediate layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, No. 8, pp. 4195-4198, 1996.
- [12] S. Horita, T. Kawada and Y. Abe "Characterization of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin film on silicon substrate with heteroepitaxial yttria-stabilized zirconia buffer layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, No. 10B, pp. L1357-L1359, 1996.
- [13] I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada and R. Takayama "Piezoelectric properties of *c*-axis oriented  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 11, pp. 1378-1381, 1997.
- [14] Sung-Kun Park, Min-Soo Baek, Seung-Choon Bae, Sung-Yul Kwon, Jee-Hyun Kim, Ki-Wan Kim, "Growth of four-fold grained  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  thin film using rf-magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, No. 11, pp. 6483-6486, 1999.
- [15] Corning material information Code 1737F
- [16] K. Komaki, T. Kamada, S. Hayashi, M. Kitagawa, R. Takayama and T. Hirao, "Preparation of pyroelectric  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  thin films from ceramic target by rf magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, Part 2, No. 3B, pp. L443-L446, 1994 .
- [17] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama and I. Ueda, "Preparation of *c*-axis oriented  $\text{PbTiO}_3$  thin films and their crystallographic, dielectric and pyroelectric properties", *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, No. 1, pp. 361-367, 1986.
- [18] CRC Handbook of Chemistry and Physics, eds. R. C. Weast (CRC Press, Ohio, 1974) 55th ed. p.D-152-153, 162.



- [19] Thin Film Processes, Edited by J. L. Vossen and W. Kern, (Academic Press, New York, 1978)
- [20] 박 성근, 백 민수, 배 승춘, 권 성열, 김 지현, 김 기완, "Rf-magnetron sputtering 방법을 이용한 *c*-축 배향된 KLN 박막의 제작, " 전기전자재료학회지, Vol. 12, No. 11, pp. 1033-1039. 1999.
- [21] T. Karaki, K. Miyashita, M. Nakasuji and M. Adachi, "Growth and optical properties of ferroelectric  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$  single crystals", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, Part 1, No. 9B, pp. 5277-5279, 1998.
- [22] X. L. Guo, Z. G. Lu, J. M. Liu, S. N. Zhu and Y. Y. Zhu, "(012) textured  $LiNbO_3$  waveguiding films grown on  $SiO_2$  by pulsed laser deposition technique", phys. stat. sol. (a), Vol. 154, pp. 615-622, 1996.
- [23] Sung-Kun Park, Min-Soo Baek, Seung-Choon Bae, Sung-Yul Kwun, Young-Jin Kim, Jee-Hyun Kim, Ki-Wan Kim, "(012) Preferred orientation of  $LiNbO_3$  thin films by rf-magnetron sputtering," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 7A, pp. 4167-4171, 1999.
- [24] J. Gardeniers, Z. Rittersma and G. Burger, "Preferred orientation and piezo-electricity in sputtered  $ZnO$  films", J. Appl. Phys., Vol. 83, No. 12, pp. 7844-7854, 1998.