

KLN 스퍼터링용 타겟의 제조 및 코닝 1737 유리 기판 위에 성장시킨 박막의 광학적 성질

박성근 · 서정훈 · 김성연 · 전병익* · 김진수* · 김지현** · 최시영*** · 김기완***

현대전자산업 System IC BU

*부산대학교 물리학과

**Department of Electrical and computer Engineering, University of Texas

***경북대학교 전자공학과

Target preparation for KLN sputtering and optical properties of thin films deposited on Corning 1737 glass

Sung-Kun PARK, Jung-Hoon SEO, Sung-Youn KIM, Byeong-Eok JUN*, Jin-Soo KIM*,

Ji-Hyun KIM**, Sie-Young Choi*** and Ki-Wan KIM***

System IC BU, Hyundai Electronics Industries.

*Department of Physics, Pusan National University

**Department of Electrical and computer Engineering, University of Texas

***Department of Electronic Engineering, Kyungpook National University

(2000년 9월 9일 받음, 2001년 1월 9일 최종수정본 받음)

초 록 rf-마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 높은 광투과성을 지니며 c-축 배향된 KLN 박막을 제작하였다. 하소 및 소결 과정을 거쳐서 균일하고 안정한 상태의 KLN 타겟을 제조하였다. KLN 타겟은 화학량론적인 조성 및 K가 30%, 60%, 그리고 Li가 각각 15%, 30% 과량된 조성을 사용하였으며 K와 Li의 휘발을 방지하기 위하여 낮은 온도에서 소결시켰다. 제조된 타겟을 사용하여 rf-magnetron sputtering 방법으로 박막을 제조하였으며, 이때 K가 60% Li가 30% 과량된 타겟으로 제조할 때 단일상의 KLN 박막을 얻을 수 있었다. KLN 박막은 코닝 1737 기판 위에서 우수한 결정성과 높은 c-축 배향성을 나타내었으며, 이때 박막의 성장조건은 고주파 전력 100 W, 공정 압력 150 mTorr, 기판 온도 580°C였다. 가시광 영역에서 박막의 투과율은 약 90%이고, 흡수는 333 nm에서 발생하였으며 632.8 nm에서 박막의 굴절율은 1.93이었다.

Abstract Transparent and highly oriented KLN thin films have been grown by an rf-magnetron sputtering deposition method. A homogeneous and stable KLN target was prepared by calcine and sintering process. For KLN target, stoichiometry and composition excess with K of 30% and 60%, and Li of 15% and 30% respectively, was prepared. The targets were sintered at low temperature to prevent vaporization of K and Li. KLN thin films were fabricated by rf magnetron sputtering method using those targets. In this experiment, using the target of composition excessed with K of 60% and Li of 30%, single phase KLN thin film was produced. KLN thin film has excellent crystallinity and highly c-axis oriented on Corning 1737 substrate. Transmittance of thin film in visible range was 90%, absorption edge is 333 nm and refractive index at 632.8 nm was 1.93.

Key words: rf-magnetron sputtering, KLN($K_3Li_2Nb_5O_{15}$), thin film, c-axis orientation, tungsten-bronze.

1. 서 론

KLN ($K_3Li_2Nb_5O_{15}$)은 텅스텐 브론즈 구조를 가지는 물질로서, 이 물질의 강유전성은 1967년 Uitert 등¹⁾에 의해 최초로 보고되었고, 전기 광학 특성, 비선형 광학, 그리고 압전 특성을 가지므로 다양한 응용을 위한 유용한 물질로 보고되어져 왔다. 텅스텐 브론즈 강유전체는 복잡한 구조로 인하여 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 강유전체보다 제조가 어렵지만 박막으로 제조할 때 페로브스카이트 구조의 물질과는 다른 특성을 나타내어 최근 박막화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{2~4)} 텅스텐 브론즈 강유

전체 중에서도 KLN은 모든 원소 자리가 완전히 찬 구조를 가지며 큰 초전, 압전 특성이외에도 SHG(second harmonic generation) 특성 등 광학적으로도 우수한 특성을 가진다.^{5,6)} KLN 단결정 성장에는 edge-defined film-fed growth, Kyropoulos, Czochralski, micro pulling down 방법 등이 사용되었는데 아직까지 응용에 충분한 단결정을 얻지 못한 형편이다.^{7~10)} LHPG(laser heated pedestal growth) 법에 의한 광섬유 상태의 단결정 KLN은 SHG을 얻을 수 있으며, 또한 단결정의 크기가 매우 작아도 응용이 가능한 장점 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다.^{11,12)} 그러나 일반적으로 이러한 방법들은 대형의 단결정을 얻기는 불

가능한 방법으로 알려져 있다. KLN 박막의 연구는 EGM (epitaxial growth of melt), MOCVD (metalorganic chemical vapor epitaxy), 고주파 마그네트론 스퍼터링 (rf-magnetron sputtering) 등 여러 가지 방법으로 시도 되어지고 있다.^{4, 13~16} 특히 스퍼터링 방법으로 박막을 제작하는 경우 *c*-축 우선 배향성을 나타내고 대면적화가 가능하여 실리콘 공정 기술을 적용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 스퍼터링 방법으로 박막을 제조할 때 타겟의 특성이 박막에 큰 영향을 끼침에도 불구하고, 아직까지 상세한 타겟의 제조 및 타겟과 박막과의 상호 관계에 관한 연구는 발표되지 않았다.

본 연구에서는 첫째, 스퍼터링 방법으로 KLN 박막을 제조하기 위하여 K와 Li의 과량비를 달리하여 타겟을 제작하였고 타겟의 제조에 필요한 공정을 조사하였다. 둘째, K와 Li의 과량 조성에 따라 제조된 타겟을 이용하여 박막을 제작하였고 그 차이를 조사하였다. 본 실험에서는 K와 Li를 각각 60% 및 30% 과량한 조성의 타겟을 사용하여 단일상의 KLN 박막을 얻을 수 있었다. 셋째, 제조된 KLN 박막을 사용하여 박막의 광학적 특성을 조사하였다. 기판은 비정질이며 녹는점이 높은 코닝 1737 유리 (alkaline earth aluminosilicate)를 사용하여 KLN의 결정화를 위한 고온 공정이 가능하고 기판의 결정성에 의한 영향 없이 박막 자체의 증착 특성을 연구할 수 있었다.

2. 실험 방법

그림 1은 고주파 마그네트론 스퍼터링용 KLN 타겟의 제조 공정을 나타낸 것이다. 스퍼터링으로 박막을 제조할 때 타겟의 종류에 따라 박막 제작을 위한 조건이 달라지며, 또한 박막의 특성 역시 큰 영향을 받게 된다. 그러므로 적절한 타겟을 선정하는 것은 박막의 증착 조건 선정 못지 않은 중요성을 가진다. 본 실험에서는 화학량론적 조성 및 스퍼터링 중의 특정 원소의 휘발을 보상하기 위해 K와 Li가 각각 30, 15 mol% 및 60, 30 mol% 과량 첨가된 타겟을 제작하였으며, 이때 500°C에서 900°C까지 하소 온도를 달리하며 가장 적절한 하소 온도를 결정하였다. 하소된 분말은 소결시 타겟 모양으로의 성형을 위하여 재 분쇄하여 ZrO₂ 볼로 다시 24 시간 동안 볼밀하였다. 재 분쇄된 분말을 3 wt%의 PVA 바인더를 첨가한 후 성형시 균일한 성형 밀도를 갖도록 과립화 (granulation) 하여 445 kg/cm²의 압력으로 10분간 성형하였다. 성형체는 1°C/min의 승온 속도로 500°C에서 10시간 유지하여 PVA를 제거하고, 뒤집어서 다시 500°C에서 10시간 유지하여 타겟의 양쪽에서 완전히 PVA를 제거하였다. 이것은 큰 지름과 두께로 인해 타겟의 하부에 있는 PVA 결합체가 완전히 제거되지 않아서 발생하는 문제점을 방지하기 위함이다. 소결 과정에서 발생하는 성형체의 수축에 따른 KLN 타겟의 변형을 방지하기 위해 Pt판으로 가압한 상태에서 소결 하였다. 승온율은 1°C/min로 선택하였고, 소결 온도는 K과 Li의 과량 정도에 따라 750, 850, 1000°C에서 2시간 유지한 다음, 1°C/min의 속도로 400°C까지 냉각 후 자연 냉각을 하였다. 이

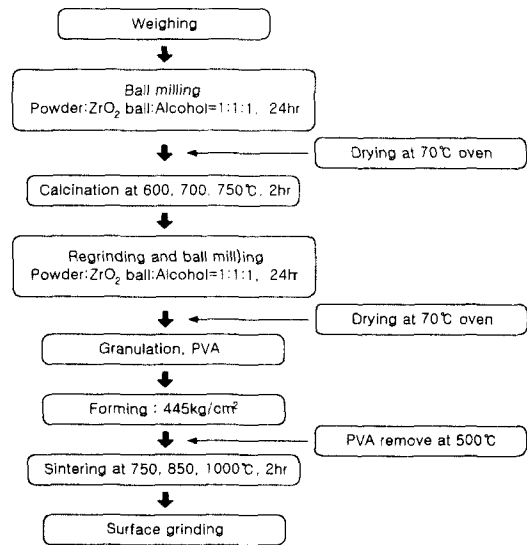


Fig. 1. Fabrication process of KLN Target for rf magnetron sputtering.

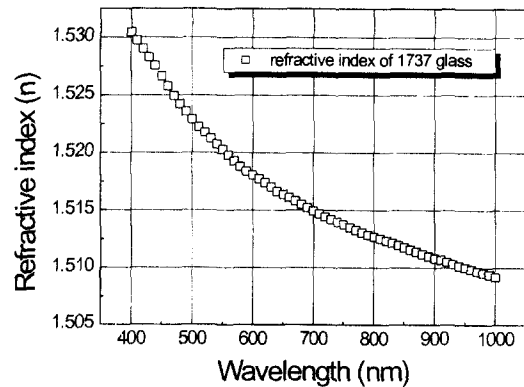


Fig. 2. Refractive index of Corning 1737 glass.¹⁷⁾

때 K과 Li를 60/30으로 과량한 타겟은 제조 중에 특정 원소의 휘발을 방지하기 위하여 가능한 한 낮은 공정 온도를 사용하였기 때문에 충분히 소결되지 못했으며 소결된 타겟의 수축율은 다른 타겟에 비하여 작았다. 3스퍼터전에 장착하기 위해서 지름 76 mm, 두께 4 mm로 가공하였으며, 성형 및 소결 중에 발생한 표면 오염과 표면에서의 특정 원소의 휘발로 기인한 조성의 불균일을 막기 위하여, 타겟의 표면을 연삭 처리하였다.

1737 유리는 현재 LCD 제조용으로 사용하는 유리로서 성분은 alkaline earth aluminosilicate로 이루어져있으며 높은 열적 안정성과 광투과도를 가진다. 이러한 유리 기판을 사용함으로써 박막을 고온에서 결정화시킬 때 기판의 결정성에 의한 영향을 제거한 상태에서 박막을 성장시킬 수 있었다. 그림 2에 박막의 굴절율을 계산할 때 사용한 1737 기판의 굴절율을 나타내었다.¹⁷⁾ 기판은 스테인레스로 제작된 히터 위에 고정하였으며, Chromel-Alumel 열전대를 히터의 중간에 삽입하여 온도를 측정하였다. 박막 결정의 구조 및 배향성은 XRD 측정으로 분석하고 SEM을 사용하여 표면 형상을 관찰하였다. KLN 박막의 투광도는 UV-visible 영역에서 측정하였으며 기준 시료로 아무것도 증착

되지 않은 1737 유리를 사용하고 측정 시료로 1737 유리 기판 위에 KLN 박막이 증착된 시료를 사용하였다. 이렇게 함으로서 KLN 박막 자체만의 광투과 특성을 알아볼 수 있도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 화학량론적 성분으로 혼합된 타겟 원료 분말의 하소 온도에 따른 XRD 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 \blacklozenge 와 \blacksquare 로 표시한 피크는 KLN과 관계없는 완전히 합성되기 이전의 2차 상이고 나머지 피크들은 모두 KLN에 의한 피크이다.

그림 3(a)에서 500°C의 하소 온도에서도 일부 합성이 발생했음을 알 수 있다. 그림 3(b)의 600°C의 하소 온도에서는 500°C로 하소한 것과 거의 유사한 경향을 보였다. 그림 3(c)의 700°C로 하소한 경우 결정성 및 상합성이 가장 활발하였다. 이 그림에서 결정성이 좋아지면서 겹쳐져 있던 (001)과 (310), 그리고 (521)과 (620) 피크의 분리가 발생하기 시작하고 \blacktriangledown 로 표시된 새로운 KLN 합성에 의한 피크들이 생성되기 시작하며 \blacklozenge , \blacksquare 표시된 피크들이 감소하였다. 그러나 아직까지도 피크들의 완전한 분리가 이루어지지 않았으며 완전한 상합성을 이루려면 800°C 이상의 온도로 하소해야만 함을 알 수 있다. 그림 3(d), (e)의 하소 온도가 800°C, 900°C에서는 특별한 변화를 나타내지 않았으며, 그림 3(d)에서 (001)과 (310), (521)과 (620), 그리고 (311)과 (420) 피크의 완전한 분리가 발생하고 KLN과 관계없는 2차상들이 모두 사라졌다. 이것으로 800°C에서 완전한 합성이 이루어진다고 생각할 수 있다.

일반적으로 Pb를 포함하는 강유전체의 경우에는 박막을 형성할 때 PbO를 과량 첨가하여 타겟 제작 중 및 박막 형성 과정 중의 Pb의 부족을 보충하고 있다.^{18,19} 본 실험에서 사용하는 Li나 K는 모두 Pb 보다 강한 휘발성을 가진다.²⁰ 특히 100 mTorr 정도의 진공 분위기에서 박막을 형성하는 과정 중에 KLN으로 결합하기 전에 고온의 기판에서 휘발하는 Li와 K를 보충해줄 필요가 있다. KLN은 강한 휘발성의 K와 Li로 구성된 산화물로서 일부 실험자의 경우 단

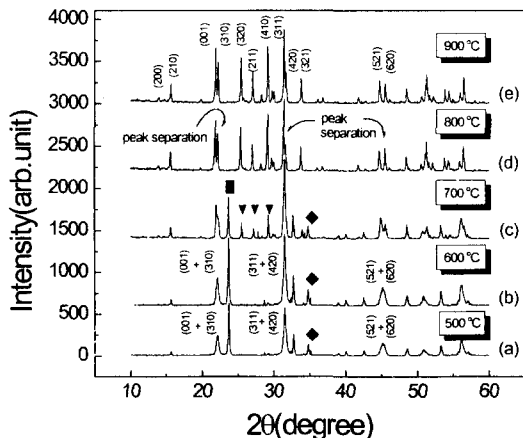


Fig. 3. XRD pattern of KLN raw material as a function of calcine temperature.

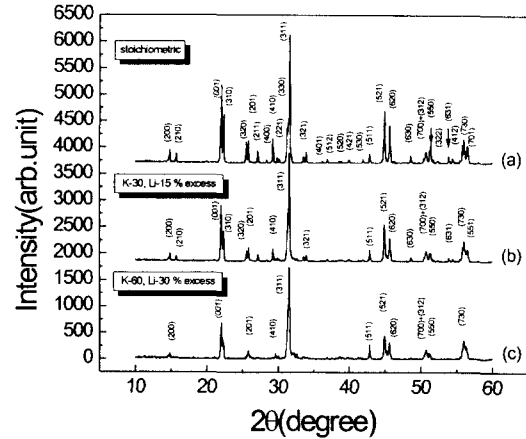


Fig. 4. XRD patterns of target for sputtering of KLN with excess mol%. (a) stoichiometric target, (b) K-30, Li-15% excess target, (c) K-60, Li-30% excess target.

결정의 성장에서도 K와 Li를 과량 첨가하여 결핍을 보충하였다.^{21,22} 이런 차이를 내는 것은 K나 Li의 휘발점은 Nb 보다 훨씬 더 낮기 때문이다. Nb의 경우 상압에서 휘발점이 4744°C이므로 고려할 필요가 없고, Li역시 1372°C로 높은 편이나 K는 744°C로 매우 낮기 때문에 KLN으로 결합하지 못한 상태에서는 특히 K이 휘발할 가능성이 매우 커진다.²⁰

압력이 낮아지면서 휘발점은 더욱 낮아지는데 1 Torr에서 K는 341°C, Li는 723°C를 가지며 일반적인 스퍼터링 압력인 1~수백 mTorr에서는 더 낮은 휘발점을 나타낼 것이다. 1 mTorr (~0.76 mTorr)의 진공도에서 K의 휘발점은 157°C로서 기판 온도 보다 더 낮은 온도이다. 스퍼터링 방법으로 박막을 제조할 때 박막물질은 원소 단위로 증착된다. 이때 증착 직후 KLN으로 결합하지 못한 원소들 중에서 더 낮은 증기화 온도를 가지는 K가 고온의 기판위에서 휘발할 확률은 Li가 증발할 확률보다 높으므로 과량비를 설정할 때 Li 보다 K를 2배 더 과량 첨가하도록 하였다. 본 실험에서는 화학량론적 조성의 타겟, K와 Li가 각각 30, 15%, 그리고 60, 30 mol% 과량인 세라믹 타겟을 제작하여 박막 증착에 사용하였다.

그림 4는 화학량론적 세라믹 KLN과 K와 Li가 각각 30, 15 mol% 과량된 타겟 그리고 본 실험에서 사용한 K와 Li가 각각 60, 30 mol% 과량인 세라믹 타겟의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

그림 4(a)는 원료 분말을 24시간 동안 불밀하고 750°C에서 2시간 하소한 후 다시 분쇄하여 1000°C에서 2시간 소결한 타겟의 XRD 패턴이고, 그림 4(b)는 K와 Li를 각각 30, 15 mol% 과량한 후 700°C에서 하소하고 850°C에서 소결한 것이고, 그림 4(c)의 그림은 K와 Li를 각각 60, 30 mol% 과량한 후 600°C에서 하소하고 750°C에서 소결하여 제작한 타겟의 XRD 패턴이다. K와 Li를 과량한 조성에서 더 낮은 하소, 소결 온도를 사용한 것은 K 및 Li를 과량함에 따라 녹는점이 낮아졌기 때문이다. K와 Li를 과량 첨가한 타겟을 750°C에서 바로 하소하는 경우 과량 첨

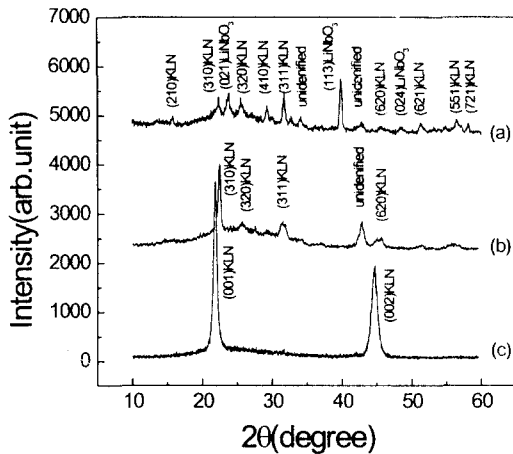


Fig. 5. XRD patterns of KLN thin film using target with different excess mol%. (a) stoichiometric target, (b) K-30, Li-15% excess target, (c) K-60, Li-30% excess target.

가한 K가 다른 원소들과 반응하여 결합하지 않고 녹아버리며 일부가 휘발하는 현상을 관측하였다. 화학량론적인 경우와 과량한 타겟의 XRD 패턴을 비교하여 특별한 피크의 차이는 발견할 수 없었으나, 과량 타겟의 경우 피크의 분리가 뚜렷하지 않고 일부 KLN과 관련된 피크들이 나타나지 않았다.

그림 5는 과량 조성을 바꾸면서 제조한 타겟을 사용하여 유리 기판 위에 증착한 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 이때 박막의 제조 조건이 모두 동일하지는 않으나 가장 우수한 결정성, 투광성을 나타내고, 넓은 공정 범위에서 유사한 경향을 나타내는 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 그림 5(a)의 경우는 공정 압력이 50 mTorr에서 제조된 박막의 XRD 패턴이고 그림 5(b), (c)의 50~200 mTorr에서 제조한 박막의 XRD 패턴이다. 화학량론적 조성의 타겟으로는 50 mTorr 이상의 영역에서 박막의 결정성이 매우 떨어지는 결과를 나타내었다. 그러나 60/30 과량 조성의 타겟으로는 넓은 영역의 제조 조건에서 거의 유사한 결과를 나타내었고¹⁹⁾, 30/15 과량 조성 타겟으로도 넓은 제조 조건 범위에서 그림 5(b)와 동일한 경향성의 결과를 얻을 수 있었다.

그림 5(a)는 화학량론적인 타겟으로 제조된 박막의 XRD 패턴으로 KLN과 LiNbO_3 에 의한 피크들이 섞여서 나타났고, 과량타겟으로 제조한 박막의 XRD 패턴에 비하여 상대적으로 결정성이 떨어졌다. 그림 5(b)는 30/15 과량된 타겟으로 제조한 박막으로서 모든 XRD 피크는 KLN과 관련된 것이지만 박막은 특정한 배향성을 나타내지는 않았다. 그림 5(c)는 K/Li의 과량비가 60/30인 타겟으로 제조한 박막으로서 (001)KLN 및 (002)KLN 이외의 피크는 나타나지 않았으며 이것으로 KLN 박막은 *c*-축 배향되었음을 알 수 있다. 그림에서 나타난 바와 같이 화학량론적인 타겟으로 제작한 박막은 LiNbO_3 에 의한 피크를 관측할 수 있을뿐만 아니라 배향성을 나타내지 않은 완전한 다결정 박막이 제조되었고, 충분한 양의 K와 Li가 과량되지 않은 30/15 과량된 타겟으로는 다결정상의 KLN을 얻을 수 있

었으며, K와 Li가 각각 60 그리고 30 mol% 과량 첨가된 타겟으로 *c*-축 배향된 단일상의 KLN 박막을 만들 수 있었다.

과량비에 따른 타겟의 XRD 패턴에서는 큰 차이를 나타내지 않지만 이것을 사용하여 제작한 박막은 큰 차이를 나타내었다. 이러한 현상은 과량의 K나 Li는 KLN이나 K_2O 및 Li_2O 같은 화합물로 완전히 합성되지 않은 채로 남아 있기 때문에 타겟의 XRD 패턴에서 나타나지 않았기 때문이라고 생각하며, 이렇게 남은 K나 Li 성분이 박막 제작시 발생하는 기관 표면에서의 휘발을 보상하기 때문이다. 타겟 제조를 위한 실험에서 DTA를 측정할 때에는 원료 분말의 과량 조성에 따라 큰 차이를 나타내지 않았고 제조된 타겟의 XRD 결과 역시 과량 조성에 따라 큰 차이를 나타내지 않았다. 하지만 스퍼터링 방법으로 박막을 형성할 때는 진공 분위기에서 원자 단위로 증착되면서 휘발점이 낮은 원소들이 먼저 휘발하게 되므로 타겟의 조성에 따라 큰 차이를 나타내게 된다.

그림 6은 과량 조성을 바꾸면서 제조한 타겟을 사용하여 유리 기판 위에 증착한 박막의 SEM 사진을 나타내었다.

그림 6(a)는 솔방울 모양의 표면 형태를 나타내는데, 이것은 낮은 압력, 높은 기관 온도에서 KLN으로 결합하지 못한 K 원자가 표면에서 재증발(re-evaporation)하여 발생되는 것으로 추측된다. 솔방울 모양의 영역은 졸겔법으로 박막을 형성할 때 나타나는 "roset" 구조^{23, 24)}와 유사한 것으로 생각되는데, 이러한 구조는 박막의 표면을 불균일하고 거칠게 만들고 국부적인 조성의 불균일을 야기시키므로 이의 생성을 억제하도록 개선해야 한다. 졸겔법에서 이러한 "roset"이 나타나는 것은 불균일한 Pb의 분포 때문에 발생하며, 일반적으로 스퍼터링에서는 잘 나타나지 않는 특성이지만 KLN의 경우는 K의 높은 휘발성 때문에 이러한 구조가 발생하게 되었다. 본 실험의 경우에는 높은 휘발성을 가진 K가 결핍인 영역과 K가 존재하는 영역으로 구분할 수 있다. 그림 6의 XRD 피크 검사에서 대부분의 XRD 피크가 LiNbO_3 상을 나타내는 것을 고려할 때, "roset" 영역이 KLN 상을 형성하고 matrix 영역이 K가 결핍인 LiNbO_3 상을 형성한다고 생각된다. 그림 6(b)는 무질서하게 배향된 다결정질 KLN 박막의 SEM 사진이다. 결정립의 형태는 불규칙하지만 다른 타겟으로 제조한 박막에 비하여 가장 뚜렷한 경계를 나타내었고 소나무 껍질 같은 형태를 나타내었다. 그림 6(c)는 K와 Li이 각각 60%, 30% 과량된 타겟으로 제조한 *c*-축 배향된 KLN 박막의 SEM 사진이다. 이 박막 역시 일반적인 형태의 동그란 결정립을 나타내지 않고 결정립의 경계가 희미하게 나타났다. 이러한 일반적이지 않은 그래인의 형상은 강한 휘발성을 가진 원소의 휘발을 보상하기 위해 과량 타겟을 사용하였고, 또 휘발을 억제하기 위하여 높은 스퍼터링 압력을 사용한 탓으로 생각된다.

그림 7에 KLN 박막의 광투과 측정을 나타내었다.²⁵⁾ 이 그림에서 350 nm 이상 영역에서는 물결무늬가 나타나는데 이것은 기관과 박막의 굴절율 차이 때문에 발생한 것으로

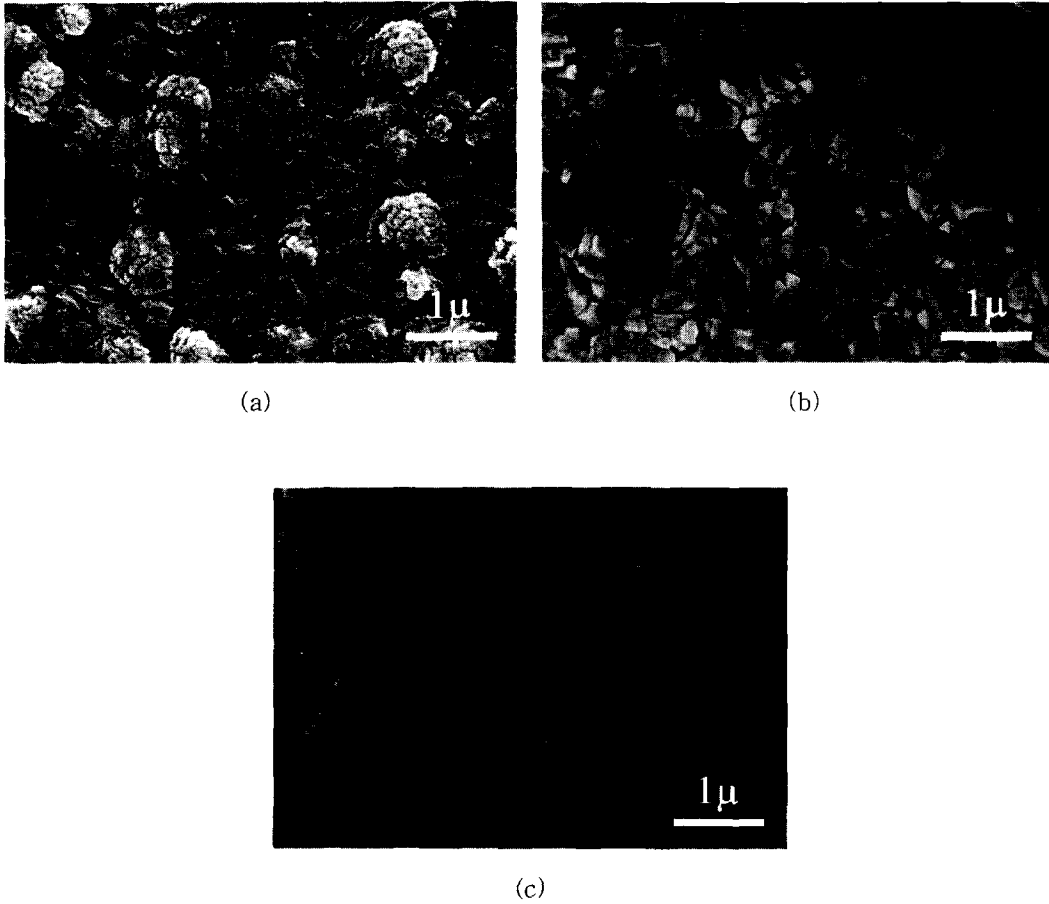


Fig. 6. SEM images of KLN thin films using target with different excess mol%. (a) stoichiometric target, (b) K-30%, Li-15% excess target, (c) K-60%, Li-30% excess target.

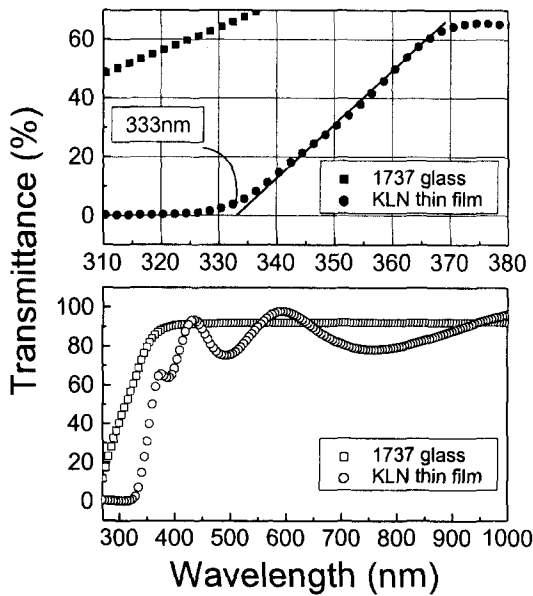


Fig. 7. Transmittance of KLN thin film

기판과 박막에서 반사된 빛과 박막의 표면에서 반사된 빛의 위상이 일치하면 보강간섭하고 위상이 반대이면 소멸간섭하는 현상 때문에 발생한 것이다. 이 그림은 박막의 두께가 약 300 nm일 때 측정된 것으로 가시광 영역에서의 광투과

율은 약 90%를 나타내었다. KLN 박막은 대기중에서 성장시키는 단결정과는 매우 다른 광투과 특성을 나타내었다. 단결정의 경우 일반적인 광투과 한계는 380 nm 영역이지만 박막의 경우에는 340 nm 이하에서 광투과 한계를 나타내었다. 일반적으로 다결정 상태의 박막은 그 성장 과정상 많은 결함을 가지게 되고 이로 인하여 단결정 보다 더 작은 밴드갭을 가지는 것으로 생각할 수 있지만 본 실험에서는 더 큰 밴드갭을 가지고 있다. Cheng 등은 $K_{3-x}Li_{2+x}Nb_5O_{15}$ 에서 x가 0과 1인 조성에 대하여 intermediate neglect of different overlap with configuration interaction (INDO /1-SCI) 방법으로 밴드 구조에 대하여 연구하였다.²⁶⁾ 이들은 결정학적 자리 A1, C, B가 각각 K, Li, 그리고 Nb 원자에 의하여 완전히 점유되는 이론적인 화학량론적인 KLN은 밴드갭이 3.249 eV로서 이것은 광투과 측정에서 382 nm 영역에 해당하며 A1 자리가 Li에 의하여 완전히 점유되는 $K_2Li_3Nb_5O_{15}$ 조성은 밴드갭이 4.378 eV로서 광투과 영역의 283 nm에 해당한다고 하였다. 그러나 저자에 따라서 이론적인 예측과는 달리 Imai 등²⁷⁾은 micro-pulling-down 방법으로 만들어진 $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ 의 조성을 가지는 단결정 파이버에서 365 nm에서 흡수가 발생한다고 보고하였고, Jiang 등⁶⁾은 TSSG 방법으로 만들어진 단결정에서 $K_2O:Li_2O:Nb_2O_5$ 의 비가 30:20:50인 조성으로 제조한 단결정은 410 nm에서 흡수가 발생하며, 33:

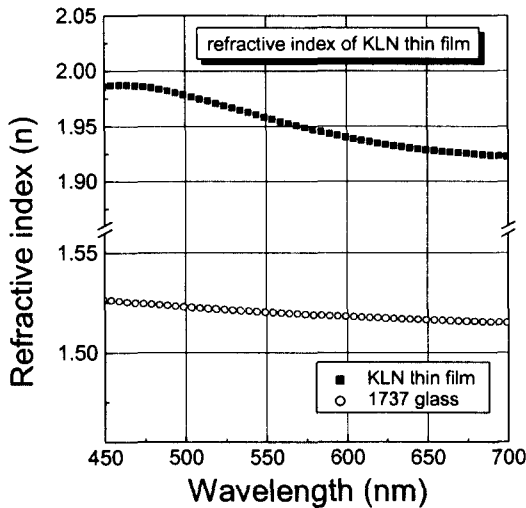


Fig. 8. Comparison of refractive index of KLN thin film and 1737 glass.

22:45의 조성에서 만들어진 단결정이 380 nm에서 흡수가 발생한다고 보고하는 등 현재까지 흡수단 변화의 명확한 원인은 밝혀지지 않았다.

박막 KLN은 그 물성이 거의 알려져있지 않기 때문에 비교할만한 자료가 없어서 명확한 이유를 알아볼 수는 없었다. 하지만 진공 분위기에서 성장되는 박막에서는 Li 보다 증기화 온도가 낮은 K이 결핍할 확률이 더 높고 박막 성장 중에 수소와 반응할 수 없기 때문에 박막의 성장 조건은 단결정과 다르며 이로 인하여 투과율 측정 결과가 다르게 나타난 것으로 생각된다.

Manifacer 등²⁸⁾ 이 제시한 포락선 법(envelop method)을 사용하면 박막의 광투과 결과를 사용하여 박막의 굴절율을 계산할 수 있다. 이 계산에서 공기의 굴절율은 1, 1737 유리기판의 굴절율은 Corning사에서 제공된 그림 1에 나타난 파장에 따른 기판의 굴절율을 사용하였다. 그림 8에 포락선 방법에 의해 계산된 박막의 굴절율을 나타내었다. 이 그림에서는 가시광 영역인 450~650 nm 영역을 나타내었는데, 포락선 방법 자체가 근사식이며 굴절율을 계산할 때 실제로 신뢰할 수 있는 영역은 450에서 700 nm 정도이며, 흡수가 발생하는 더 짧은 파장으로 갈수록 오차가 커지게 된다. 이 그림에서 KLN 박막의 굴절율은 1737 유리 기판과 약 0.5~0.4 이상의 굴절율 차이를 나타내므로 박막 광학 소자의 응용이 가능하리라 생각된다. 하지만 632.8 nm에서의 굴절율은 1.93으로 단결정의 굴절율 2.2~2.1과 비교하여 매우 낮게 나타났다. 이러한 현상은 앞에서 언급한 바와 같이 박막이 제작되면서 치밀하지 못하게 증착된 탓이거나 단결정과 다른 조성을 가지기 때문이라고 생각한다.

4. 결 론

K_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 를 사용하여 스퍼터링 방법으로 박막의 제조를 위한 KLN 타겟을 제조하였고 이때 하소 소결온도를 조사하였다. 제조된 타겟을 사용하여 rf-마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 코닝 1737 기판위에 높은

투과성을 지니며 c-축 배향된 KLN 박막을 제작하였고 광투과율을 측정하여 굴절율을 계산하였다.

KLN 타겟을 제작할 때 800°C의 하소온도에서 2시간 유지시키면 완전하게 KLN으로 합성되었다. 화학량론적 조성, K와 Li가 30/15로 과량된 조성 및 K와 Li가 60/30으로 과량된 조성으로 타겟을 제작하였으며 K와 Li의 휘발을 방지하기 위하여 가능한 한 낮은 온도에서 소결시켰다. 이때 K와 Li이 과량된 타겟에서 K의 과량정도가 Li 보다 2배나 더 많은 것은 K의 증기화 온도가 Li보다 더 낮아서 박막제조 중에 더 많은 양이 증발되기 때문이다.

XRD 분석결과 타겟은 원료물질의 과량정도에 따라 큰 차이를 나타내지는 않았다. 그러나 제조된 박막은 타겟의 과량정도에 따라 큰 차이를 나타내었다. 화학량론적 조성의 타겟으로는 과도한 K의 재증발로 인하여 $LiNbO_3$ 에 유사한 박막이 형성되었고, K가 60% 그리고 Li이 30% 과량된 조성의 타겟을 사용할 때 c-축 배향된 단일상의 KLN 박막을 얻을 수 있었다. 이런 높은 과량의 타겟에서 단일상의 KLN 박막이 얻어진 것은 박막제조 중 발생하는 K와 Li의 재증발을 보상할 수 있었기 때문이다.

제조된 KLN 박막은 333 nm에서 흡수단을 나타내었으며 450~1000nm 영역에서 90% 이상의 광투과율을 나타내었고, 450~700nm의 가시광 영역에서 박막의 굴절율은 1.98~1.925로 나타났다.

참 고 문 헌

1. L.G. Van Uitert, S. Singh, H.J. Levinstein, J.E. Geusic, and W.A. Bonner, "A new and stable nonlinear optical material", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 11, No. 5, pp. 161-163 (1967).
2. S. Ando, K. Konakahara, S. Okamura and T. Tsukamoto, "Growth of $Ba_2NaNb_5O_{15}$ thin films on MgO(100) by the PLD method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. 5211-5214 (1998).
3. S.B. Desu, H.S. Cho and P.C. Joshi, "Highly oriented ferroelectric $CaBi_2Nb_2O_9$ thin films deposited on Si(100) by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 11, pp. 1393-1395, (1997).
4. M. Adachi, A. Kawabata and F. Takeda, "Ferroelectric thin films of tungsten-bronzes", *Ceramic Transactions*, Vol. 25, *Ferroelectric Films*, edited by A.S. Bhalla and K.M. Nair, pp. 303-312 (1992).
5. Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, (North-Holland, Amsterdam, 1991) Chap. 6.
6. Q. Jiang, T.P.J. Han, H.G. Gallagher, "Recent developments in the growth and characterization of potassium lithium niobate crystals for direct doubling of semiconductor laser", *Journal of materials science: Materials in electronics*, Vol. 9, pp. 193-197 (1998).
7. R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver, L. Eric

- Cross, "Growth and properties of tungsten bronze $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ single crystals", *Mat. Res. Bull.*, Vol. **24**, pp. 1025-1030 (1989).
8. T. Fukuda, "Growth and crystallographic characteristics of KLN single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **8**, pp. 122-123 (1969).
 9. S. Youting, Z. Daofan, L. Honbin, Z. Tang, F. Feidi, Y. Changxi, Z. Yong, W. Xing, "Growth and characterization of $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ single crystals obtained by the edge-defined film-fed growth technique", *Journal of Crystal Growth*, Vol. **194**, pp. 379-383 (1998).
 10. V-I. Chani, K. Nagata, T. Kawaguchi, M. Imaeda and T. Fukuda, "Segregation and uniformity of $K_3Li_2(Ta,Nb)_5O_{15}$ fiber crystals grown by micro-pulling-down method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. **194**, pp. 374-378 (1998).
 11. 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).
 12. Y. Furukawa, S. Makio, T. Miyai, M. Sato, H. Kitayama, Y. Tamiuchi, and T. Fukuda, "Growth and characterization of $K_3Li_2(Ta_xNb_{1-x})_5O_{15}$ crystals for blue second harmonic-generation applications", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. **68**, No. 6, pp. 744-746 (1996).
 13. 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).
 14. 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).
 15. M. Adachi, T. Shiosaki and A. Kawabata, "Epitaxial growth of potassium lithium niobate single crystal films for optical-waveguides", *Ferroelectrics*, Vol. **27**, pp. 89-92 (1980).
 16. 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).
 17. Corning material information Code 1737F
 18. K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda, "Preparation of *c*-axis oriented $PbTiO_3$ thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties", *J. Appl. Phys.*, Vol. **60**, No.1, pp.361-367 (1986).
 19. K. Komaki, T. Kamada, S. Hayashi, M. Kitagawa, R. Takayama and T. Hirano, "Preparation of Pyroelectric $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x}O_3$ thin films from ceramic target by rf magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **33**, No. 3B, pp. L443-L446 (1994).
 20. CRC Handbook of Chemistry and Physics, eds. R.C. Weast (CRC Press, Ohio, 1974) 55th ed. p. D-152-153, 162.
 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. T. Fukuda, "Growth and crystallographic characteristics of KLN single crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. **8**, pp. 122-123 (1969).
 23. S.Y. Chen, "Texture development, microstructure evolution, and crystallization of Chemically derived PZT thin films", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **81**, No. 1, pp. 97-105 (1998).
 24. K.G. Brooks, R.D. Klissurska, P. Moeckli and N. Setter, "Influence of texture on the switching behavior of $Pb(Zr_{0.7}Ti_{0.3})O_3$ sol-gel derived thin films", *J. Mater. Res.*, Vol. **12**, pp. 531-540 (1997).
 25. D.H. Yoon, P. Rudolph and T. Fukuda, "Morphological aspects of potassium lithium niobate crystals with acicular habit grown by the μ -PD method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. **144**, pp. 207-212 (1994).
 26. W-D. Cheng, J-T.Chen, J-S. Huang and Q-E. Zhang, "Theoretical studies of the electronic structures and linear, nonlinear optics of $K_{3-x}Li_{2+x}Nb_5O_{15}$ ", *Chemical Physical Letters*, Vol. **261**, pp. 66-74 (1996).
 27. K. Imai, M. Imaeda, S. Ueda, T. Taniuchi, T. Fukuda, "Homogeneity and SHG properties of $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15+2x}$ single crystals grown by micro-pulling-down technique", *J. Cryst. Growth.*, Vol. **177**, pp. 79-87 (1997).
 28. J.C. Manificier, J. Gasiot and J.P. Fillard, "A Simple method for the determination of the optical constants *n*, *k* and the thickness of a weakly absorbing thin films", *Journal of Physics: E Science instrumentation*, Vol. **E9**, pp. 1002-1004 (1976).