

마이크로웨이브 응용을 위한 솔-젤법으로 제작한 $K(Ta_{0.6}Nb_{0.4})O_3$ 박막의 유전 특성

권민수¹, 이성갑^{1,a}, 김경민¹, 이삼행^{1,2}, 김영곤³

¹ 경상대학교 나노신소재융합공학과 그린에너지융합연구소

² 한국세라믹기술원

³ 조선이공대학교 전자과

Dielectric Properties of $K(Ta_{0.6}Nb_{0.4})O_3$ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method for Microwave Applications

Min-Su Kwon¹, Sung-Gap Lee^{1,a}, Kyeong-Min Kim¹, Sam-Haeng Lee^{1,2}, and Young-Gon Kim³

¹ Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

² Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

³ Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received May 31, 2018; Revised June 29, 2018; Accepted July 2, 2018)

Abstract: In this study, double layer KTN/STO thin films were fabricated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate, their structural and electrical properties were measured according with the number of STO coatings, and their applicability to microwave materials was investigated. The average grain size was about 80~90 nm, the average thickness of the 6-coated KTN thin film was about 320 nm, and the average thickness of the STO thin film coated once was about 45~50 nm. The dielectric constant decreased with increasing frequency, and as the number of STO coatings increased, the rate of change of the dielectric constant with the applied electric field decreased. The tunability of the KTN thin film showed a maximum value of 19.8% at 3 V. The figure of merit of the KTN/STO thin film was 9.8 at 3 V.

Keywords: Tunability, $K(Ta,Nb)O_3$, Double layer structure, Dielectric properties, Sol-gel method

1. 서론

페로브스카이트 결정구조를 갖는 $Pb(Zr,Ti)O_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$ 재료는 우수한 유전, 압전 및 강유전 특성에 의해 반도체 메모리 소자, 고밀도 커패시터, 압전재료 및 마이크로소자로의 응용 등을 위해 많은 연구가 이루어

져 왔다.

최근 정보통신 기술의 발달로 인해 마이크로파로의 응용을 위한 다양한 소재 및 소자에 대한 연구가 진행되고 있으며, 특히 $K(Ta_xNb_{1-x})O_3$ (KTN) 물질은 환경적 측면에서 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 을 대체할 lead-free 물질로서 그리고 강유전성, 광굴절성 그리고 비선형 전기광학 특성 등을 이용한 다양한 분야로의 응용 가능성으로 인해 재료의 합성 및 특성 향상을 위한 많은 연구가 진행되고 있다 [1,2]. KTN은 Ta/Nb의 모든 조성 범위에 대해 고용체를 형성하며, 조성의 변화에 따라 결정 구조와 상전이 온도인 큐리온도를 제어할 수 있는 장

a. Corresponding author; lsgap@gnu.ac.kr

점을 가지고 있다 [3]. 한편 KTN을 박막으로 제작할 경우 결정구조가 기판에 크게 영향을 받는 특징을 가지고 있다. 많은 연구자들은 KTN 박막의 전기적 특성 향상을 위해 PLD (pulsed laser deposition)법, 스퍼터링법 그리고 솔-젤법 등과 같은 다양한 증착법과 우수한 결정학적 특성을 위해 SrTiO₃, MgO, Al₂O₃ 등의 단결정 기판을 사용하여 박막을 제작하였다 [4-6].

본 연구에서는 조성의 제어와 대면적 제작이 용이하고 제조단가가 저렴한 솔-젤법을 이용하여 KTN과 SrTiO₃ (STO) 코팅 용액을 제작하였으며, STO 박막을 스퍼터 코팅법을 이용하여 백금이 증착된 Si 기판 위에 코팅시켰다. 우수한 구조적·전기적 특성을 갖는 KTN 박막을 제조하기 위해 기판 위에 buffer층으로 STO 박막을 형성하였으며, 코팅 횟수에 따른 KTN/STO 박막의 구조적·전기적 특성을 측정하여 마이크로 소자의 응용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

시약으로 KCH₃COO, Ta(OC₂H₅)₅, Nb(OC₂H₅)₅를, 용매로 CH₃OCH₂CH₂OH(2-MOE)를 이용하여 솔-젤법으로 K(Ta_{0.6}Nb_{0.4})O₃ 조성을 갖는 전구체 용액을 제작하였다. 일반적으로 금속 알콕사이드 물질은 습도에 민감하기 때문에 전구체 용액 합성의 모든 공정은 질소분위기에서 수행하였다. 먼저, K 이온의 휘발을 보상하고자 KCH₃COO를 10 mol% 과량 첨가하여 2-MOE 용매에 용해시킨 후, 조성비에 의해 혼합된 Ta(OC₂H₅)₅, Nb(OC₂H₅)₅, 2-MOE 용액을 첨가하였으며, 24시간 동안 충분히 교반을 수행하였다. STO 코팅 용액은 Sr(CH₃COO)₂, Ti(OC₄H₉)₄를 시약으로, CH₃COOH를 용매로 하여 솔-젤법으로 제작하였으며, 스퍼터 코팅법을 이용하여 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 기판에 코팅 횟수를 0, 1, 2, 4회로 변화시켜 박막을 제작하였다. 모든 시편에 있어 KTN 박막은 6회 코팅하였다. KTN과 STO 코팅 용액을 3,500 rpm에서 30초 동안 스퍼터 코팅하였으며, 공기 중에서 200°C, 20분 동안 건조와 400°C에서 20분 동안 열처리를 하였다. 그 후 KTN과 STO 박막을 각각 750°C와 700°C의 온도에서 2시간 동안 소결하였다. 그림 1은 KTN/STO 이중층 박막의 모식도를 나타낸 것이다. 전자현미경(FE-SEM, Philips XL30S FEG)을 이용하여 KTN/STO 박막의 표면과 단면 미세구조를 관찰하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해 DC 스퍼터링법으로 직경 500 μm의 백금 상부 전극을 형성시켰으며, 유전 특성은 LCR 메타(Fluke

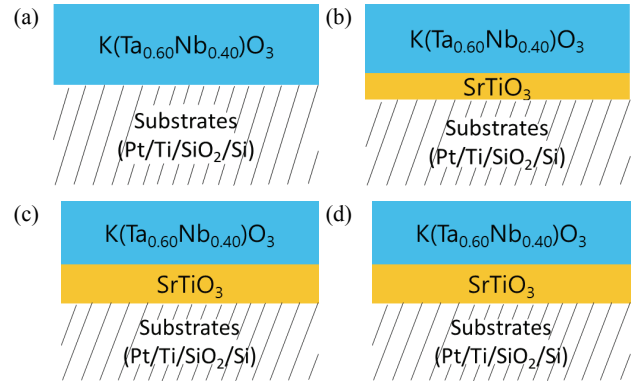


Fig. 1. A schematic of KTN/STO double layer thin films. (a) KTN, (b) KTN/1STO, (c) KTN/2STO, and (d) KTN/4STO.

6306)를 이용하여 측정하였다. 인가 전계에 따른 유전상수의 변화를 나타내는 tunability 특성은 다음의 식 (1)을 이용하여 계산하였다 [7].

$$\% \text{ tunability} = \{K(0) - K(V_{\text{appl}})\} / K(0) \quad (1)$$

여기서, K(0)와 K(V_{appl})는 각각 DC 전압을 인가하지 않은 경우와 인가했을 때의 유전상수이며, 인가전압은 0~3 V로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 KTN/STO 박막의 STO 코팅 횟수에 따른 표면과 단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 균일한 크기의 원형 모양을 갖는 결정립의 표면 미세구조를 나타내었으며, STO의 코팅 횟수에 따른 의존성은 관찰되지 않았다. 평균 결정립의 크기는 약 80~90 nm이었으며, 6회 코팅한 KTN 박막의 평균 두께는 약 320 nm, 그리고 1회 코팅한 STO 박막의 평균 두께는 약 45~50 nm이었다. KTN 박막과 STO 박막과의 계면은 관찰할 수 없었으며, 시편 내부에 K 이온의 휘발에 기인한 미세 기공이 관찰되었다.

그림 3은 KTN/STO 박막의 주파수에 따른 실온에서의 유전상수와 유전손실을 나타낸 것이다. 인가 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 급격히 감소하는 전형적인 유전이완 특성을 나타내었으며, STO 코팅 횟수가 증가함에 따라 유전상수와 유전손실은 감소하는 특성을 나타내는데, 이는 약 -165°C의 낮은 큐리 온도와 상온에서 약 285의 비교적 낮은 유전상수 특성을 갖는

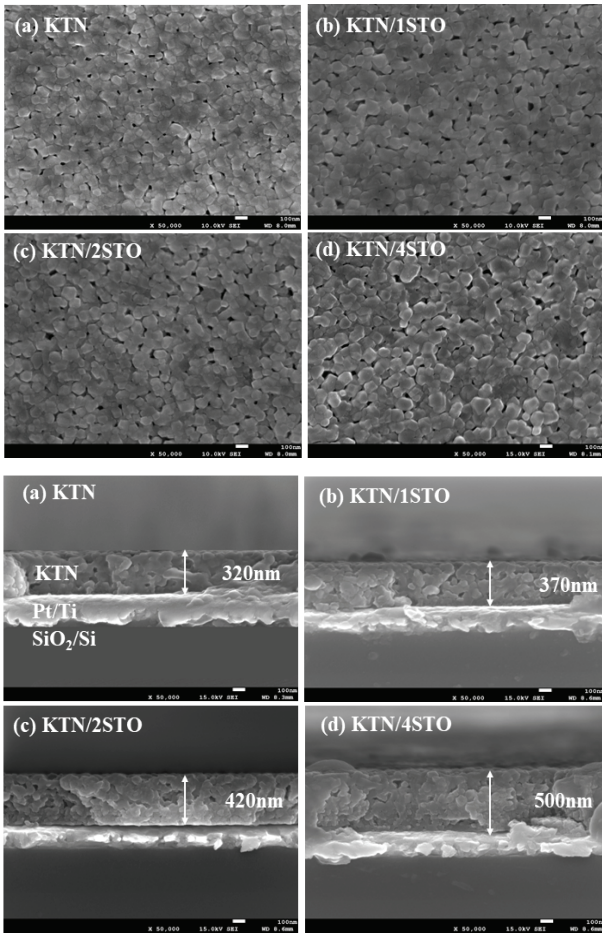


Fig. 2. Surface and cross-sectional microstructures of KTN/STO thin films with the number of STO coatings.

STO [8]의 체적비가 코팅 횟수 증가에 따라 상대적으로 증가하여, 쌍극자 모멘트의 회전에 기인한 유전손실이 감소하기 때문으로 사료된다.

일반적으로 유전율이 다른 두 상이 직렬로 연결된 복합 재료의 평균 유전상수는 R. E. Newnham의 보고 [9]에 따르면 식 (2)와 같이 나타내어진다.

$$1/\overline{\epsilon_{33}} = {}^1v/{}^1\epsilon_{33} + {}^2v/{}^2\epsilon_{33} \quad (2)$$

여기서, $\overline{\epsilon_{33}}$ 은 시편의 평균 유전상수, ${}^1\epsilon_{33}$ 과 1v 는 1상의 유전상수와 체적이며, ${}^2\epsilon_{33}$ 과 2v 는 2상의 유전상수와 체적이다.

본 실험에서 제작한 KTN과 STO 박막이 상호 직렬로 연결된 이중층 박막의 평균 유전상수는 식 (1)로부터 계산한 값보다 우수한 특성을 나타내었으며, 이는

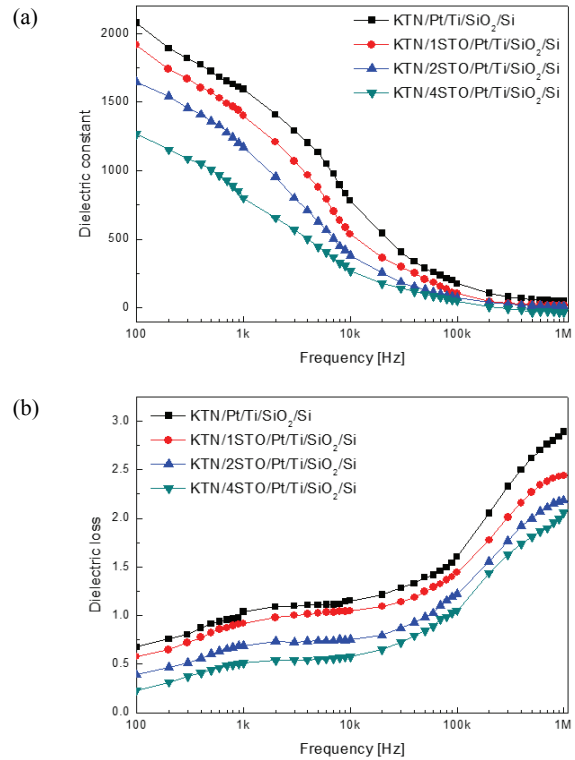


Fig. 3. (a) Dielectric constant and (b) dielectric loss of KTN/STO thin films with frequency.

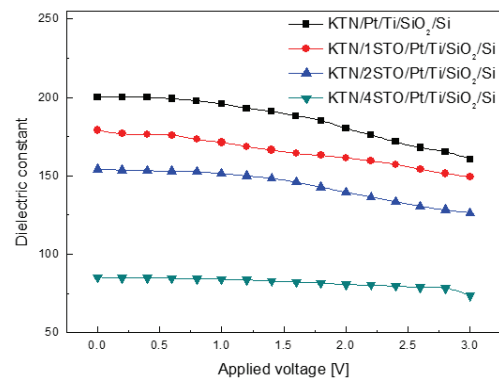


Fig. 4. Dielectric constant of KTN/STO thin films with the number of STO coatings and applied voltage.

하부층의 STO 박막이 상부층 KTN 박막의 결정화에 영향을 미침으로써 KTN 박막과 STO 박막의 계면 사이에 이차상이 형성됨에 따른 결과로 사료된다 [10].

그림 4는 KTN/STO 박막의 1 MHz에서 측정된 STO 코팅 횟수와 인가 전계에 따른 유전상수를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 인가 전계가 증가함에 따라

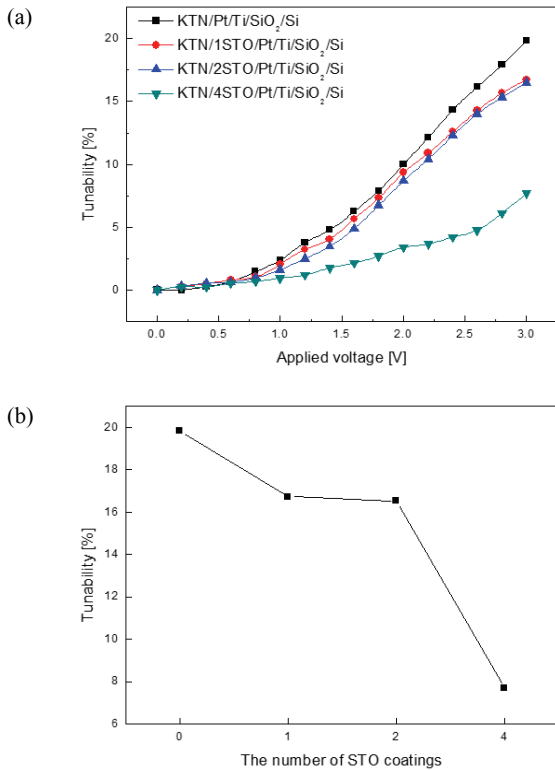


Fig. 5. Tunability of KTN/STO thin films with (a) applied voltage and (b) the number of STO coatings at 3 V, respectively.

유전상수가 완만히 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 인가 전계에 의해 유전체 내부에 형성되는 이온의 변위가 인가 전계에 의해 억제되기 때문으로 사료된다. STO 코팅 횟수가 증가함에 따라 인가 전계에 따른 유전상수의 변화율이 감소하는 특성을 나타낸다. 이는 외부에서 전계가 인가될 시 민감한 영향을 받는 강유전상의 체적비가 코팅 횟수가 증가할수록 상대적으로 감소하고, 외부 전계에 영향을 덜 받는 상유전상의 체적비가 상대적으로 증가하므로 코팅 횟수가 증가할수록 유전상수의 변화율이 감소하는 것으로 사료된다 [11].

그림 5(a)는 1 MHz에서 측정된 KTN/STO 박막의 인가 전계에 따른 tunability를 나타낸 것이며, 그림 5(b)는 3 V의 DC 전압을 인가한 KTN/STO 박막의 tunability를 나타낸 것이다. Tunability는 인가전압의 변화에 따른 유전상수 변화의 크기로서, 마이크로웨이브 소자 응용 분야에서 실제 작동 시간 동안 tuning이 허용된 디바이스의 위상 속도의 변화 값이다. 인가전압이 증가함에 따라 tunability는 증가하는 특성을 나타내었으며, 외부에서 인가하는 전압에 의해 페로브스카이트 결정구조를 갖는 KTN 강유전성 물질의 산소 8면

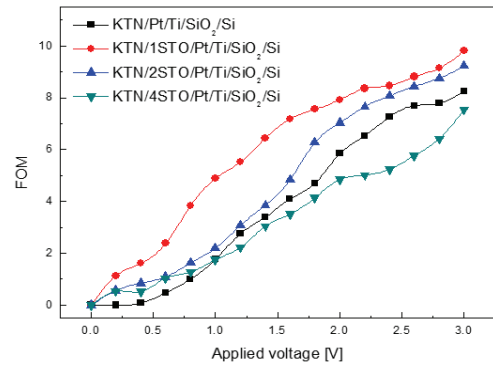


Fig. 6. Figure of merit (FOM=tunability/loss tangent) of KTN/STO thin films with applied voltage.

체 구조에서 발생하는 쌍극자 모멘트의 변위가 크게 의존하기 때문이다. STO 코팅 횟수가 증가함에 따라 tunability는 감소하는 특성을 나타내었으며, 이는 그림 4의 유전상수 특성에서 고찰한 바와 같이, STO 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라 KTN/STO 박막에서 쌍극자 모멘트가 존재하지 않는 상유전상의 체적비가 상대적으로 증가하기 때문에 외부의 전계에 대한 영향이 감소하기 때문으로 사료된다.

그림 6은 KTN/STO 박막의 인가 전계에 따른 성능지수를 나타낸 것이다. 일반적으로 위상 제어용 마이크로파 소자의 성능을 나타내는 K-지수로 표현되는 성능지수는 tunability를 유전손실로 나눈 값으로 표현되며, 이는 유전체 재료를 마이크로파 소자로 응용할 경우 전기적 특성이 재료의 유전손실에 크게 영향을 받기 때문이다. 인가 전계가 증가함에 따라 성능지수는 증가하는 경향을 나타내었으며, STO 박막이 1회 코팅된 370 nm 두께의 KTN/1STO 시편에 3 V의 전압을 인가한 경우 최대 9.8의 우수한 특성을 나타내었으며, 이는 상유전성 STO 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라 tunability 특성이 유전손실 특성보다 더 크게 감소하기 때문으로 생각된다. 따라서 높은 유전상수를 나타내는 강유전성의 KTN과 상온에서 상유전상의 특성으로 인해 낮은 유전손실 특성을 나타내는 STO를 이용하여 KTN/STO 이중층 구조의 박막을 제작함으로써 우수한 마이크로파 유전 특성을 갖는 물질의 제작이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서 제작된 KTN/STO 박막은 균일한 크기

의 원형 모양을 갖는 결정립의 표면 미세구조를 나타내었으며, STO의 코팅 횟수에 따른 의존성은 관찰되지 않았다. 인가 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 급격히 감소하는 전형적인 유전이완 특성을 나타내었으며, 상온에서 상유전상과 낮은 유전상수 특성을 갖는 STO 코팅 횟수가 증가함에 따라 유전상수와 유전손실은 감소하는 특성을 나타내었다. 인가전압에 대해 페로브스카이트 구조의 KTN 강유전성 산소 8면체 구조에서 발생하는 쌍극자 모멘트의 변위가 크게 의존하는 특성을 나타내었으며, STO 코팅 횟수가 증가함에 따라 tunability는 감소하는 특성을 나타내었다. 높은 유전상수를 나타내는 강유전성의 KTN 박막과 상온에서 상유전상의 특성으로 인해 낮은 유전손실 특성을 나타내는 STO 박막을 이용하여 KTN/STO 이중층 구조의 박막을 제작함으로써 우수한 마이크로파 유전 특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 지역대학 우수과학자 지원사업(과제번호: 2017R1D1A3B03032164, 강유전성 이중층 박막의 초격자 제어를 이용한 거대 전기열량 특성 연구)으로부터 지원받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] R. Pattnaik and J. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4677 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.4677>]
- [2] J. Y. Wang, Q. C. Guan, J. Q. Wei, and Y. G. Liu, *J. Cryst. Growth*, **116**, 27 (1992). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90110-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90110-5)]
- [3] A. Nazeri and M. Kahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2125 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04474.x>]
- [4] H. J. Bae, J. Koo, and J. P. Hong, *J. Electr. Eng. Technol.*, **1**, 120 (2006).
- [5] W. Yang, Z. Zhou, B. Yang, Y. Jiang, H. Tian, D. Gong, H. Sun, and W. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 7221 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.094>]
- [6] C. J. Lu and A. X. Kuang, *J. Mater. Sci.*, **32**, 4421 (1997).
- [7] Y. C. Chen, L. Wu, C. L. Huang, Y. P. Chou, and Y. T. Tsai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 2960 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1143/jjap.39.2690>]
- [8] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London and New York, 1971) p. 202.
- [9] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 525 (1978). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90161-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7)]
- [10] S. H. Jo, S. G. Lee, and Y. H. Lee, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 54 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-54>]
- [11] T. Katayama, W. Sakamoto, I. Yuitoo, T. Takeuchi, K. Hayashi, and T. Yogo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 10NA05 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.10NA05>]