

다층 도포된 $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ sol-gel 박막내의 응력 거동

박 상 면

한국항공대학교 항공재료공학과

Stress Development in Sol-gel Derived Multideposited Coatings of Lead Zirconate Titanate

Sang Myun Park

Department of Materials Engineering Hankuk Aviation University

(1999년 6월 30일 받음, 1999년 9월 13일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ (PZT) 박막을 복수 도포함에 따른 박막내의 응력을 온도의 함수로 실시간 (in situ) 측정하였으며, 응력발생의 원인을 박막의 건조, 열분해 (pyrolysis), 치밀화 및 결정화 현상과 연관시켜 설명하였다. 도포 직후 단층박막에 생성된 55MPa의 인장응력은 가열됨에 따라 300°C-350°C에서 최대 145MPa로 증가하였으며, 박막내의 응력은 모든 온도구간에서 항상 인장응력을 나타내었다. 다층도포시 650°C까지 열처리 주기를 완료한 층이 두꺼워질수록 새로 도포한 층의 영향은 점차 감소하였으며, 9층박막에 이르러서는 가열과 냉각에 따라 응력이 동일하게 변화하였다. 응력측정 결과 다층박막의 치밀화는 350°C에서 시작되어 520°C-550°C 부근에서 완료되는 것으로 나타났으며 치밀화가 시작하는 온도는 미세경도 측정결과와 일치하였다. $PbTiO_3$ (PT)와 달리 PZT 다층박막은 Si 기판 위에서 perovskite로의 결정화가 일어나지 않았다.

Abstract In this study *in situ* stress in $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ (PZT) thin layers were measured as a function of temperatures upon multidepositions. Origins of stress are explained in terms of drying, pyrolysis, densification, and crystallization of the film during heat treatment. Tensile stress of 55MPa developed in an as spun layer increased to the maximum 145MPa in 300-350°C. Stress was always tensile for a single and multi PZT layers. Upon multiple coating contribution of new layers to total film stress was diminished, and the 9 layered film showed identical stress variations during thermal cycling. From the stress data it was deduced that densification of the multideposited layers begins at 350°C and is completed in 520°C-550°C, which is supported by the microhardness data as well. Unlike $PbTiO_3$ (PT) multilayers PZT layers showed no perovskite phase formed on silicon after heating to 650°C.

1. 서 론

현재 강유전체 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) 박막을 집적용 압전 소자나 비휘발성 기억소자, DRAM, electrooptic modulator^{1~4)} 등에 적극적으로 활용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 강유전체 박막을 실용화하기 위해서는 정확한 박막 조성의 제어, 최적 전극의 설계 및 전기적 특성의 열화 방지와 같은 많은 문제들의 해결과 동시에 박막내에 발생하는 응력에 관한 정확한 이해가 필요하다. 특히 강유전체 박막에서 응력은 압전효과나 분역구조 (domain structure), 큐리 (Curie) 점, 그리고 switching 특성 등에 큰 영향을 미칠 뿐 아니라^{5~9)} 박막의 박리 (peeling) 및 균열발생의 주요원인이 된다.¹⁰⁾ 따라서 최근에는 열처리에 따른 박막내의 응력 전개 및 그 발생 근원을 규명하기 위한 많은 노력이 기울여지고 있다.^{11~14)}

sol-gel법에 의해 도포된 박막은 열처리시 건조, 열분해 (pyrolysis), 축합 (condensation), 결정화와 같은 많은 물리 화학적 변화를 겪게 될 뿐 아니라, 부피의 수축으로 말미암아 박막내에는 큰 인장응력이 발생된다. 또한 박막이 치밀화 됨에 따라 기판과의 열팽창계수 차이에 의한 열응력

도 동시에 작용하므로 박막 내의 총 응력은 열처리 온도에 따라 상당히 복잡한 거동을 하게 된다. 현재까지 박막내 응력에 관한 연구는 열처리과정에 따른 다층박막내의 응력 거동과 이로 인한 유전특성의 변화에 주로 국한되었고, 단층박막의 복수 도포 (multiple deposition)에 따른 박막내의 실시간 (in situ) 응력 변화나 그 발생 근원에 관해서는 아직 정확히 규명되지 않았다. 다만 최근에 $PbTiO_3$ (PT) 다층박막 제조시 단층박막의 도포와 열처리과정을 반복함에 따라 박막내의 응력이 인장응력에서 압축응력으로 전환된다는 새로운 결과가 제시된 바 있다.¹²⁾

본 연구는 최적 응력 형태를 지닌 치밀한 PZT 박막을 제조하기 위한 첫 단계로 Si 기판 위에 PZT 단층박막을 순차적으로 복수 도포함에 따른 박막내의 응력거동을 처음으로 관찰하였다. 박막내의 응력 발생 근원은 열분석과 x-선 회절분석을 이용하여 분석하였으며, 박막의 치밀화가 일어나는 온도구간은 박막의 실시간 수축과 미세경도를 측정하여 결정하였다. 또한 PZT 다층박막의 응력 및 결정화 거동을 차이점을 PT 박막과 비교하여 설명하였다.

2. 실험 방법

본 연구는 sol-gel법을 이용하여 PZT 박막을 Si 기판에 도포할 경우; 다층도포시 열처리에 따른 박막내의 응력을 실시간에 측정하였으며, 이러한 응력의 변화를 열분석과 박막의 미세경도 및 x-선 회절분석을 통하여 박막내의 물리화학적 변화로써 설명하였다.

박막내의 응력은 laser reflectance 법으로 측정된 웨이퍼의 곡률반경으로부터 아래의 Stoney 방정식¹⁵⁾을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = [E/(1-\nu)]_s [t_s^2/t_f] [1/R-1/R_0] \quad (1)$$

$E/(1-\nu)$ 는 기판의 biaxial 탄성계수이며 t_s 와 t_f 는 각각 기판과 박막의 두께, R 은 박막이 입혀진 웨이퍼의 곡률반경이며 R_0 는 박막을 입히기 전에 측정된 reference 곡률반경이다. 이 식은 박막의 두께가 기판의 두께보다 아주 작다는 가정하에서 적용된다.

2.1 PZT solution의 제조 및 열분석

PZT precursor 용액은 Budd et al.¹⁶⁾의 방법을 응용하여 제조하였다. Ti-isopropoxide와 Zr-propoxide를 2-methoxyethanol (2-MOE)과 125°C에서 reflux 반응시킨 후 증류하여 Ti/Zr-methoxyethoxide precursor를 제조하였으며, 다른 flask에서는 진공 건조된 Pb acetate를 2-MOE에 용해한 후 증류하여 Pb-methoxyethoxide를 제조하였다. 이 2 용액을 혼합하여 reflux와 증류를 반복한 후 1몰 stock solution을 제조하였다. 여기에 미소량의 물 ($R_w=2$)과 2-MOE의 혼합액을 첨가하여 부분 가수분해된 0.5M PZT 용액을 준비하였으며 스펀코팅전 상온에서 3일간 aging 처리하였다. 제조된 PZT 용액의 열분석은 DTA/TGA (DTA50, TGA50, Shimadzu, Japan)를 이용하여 대기중에서 10°C/분의 속도로 행하였다.

2.2 박막의 도포

응력측정용 박막의 기판으로는 직경 3", 두께 75 μ m의 (100)Si 웨이퍼 (Virginia Semiconductor Inc., USA)를 사용하였으며, 용액을 기판 위에 끌고루 뿌린 후 서서히 rpm을 증가시켜 3000rpm에서 50초 동안 도포하였다. 응력측정용 PZT 다층박막의 제조과정은 아래의 '박막의 응력측정'란에 설명되었으며 PT 박막은 총 7층으로 제조하였다. 박막의 수축률은 Si(SiO₂/Si) 기판 위에 단층박막을 도포한 후 측정하였으며, 경도측정과 x-선 분석을 위해서는 Si과 (111)백금/Si (Pt/SiO₂/Si, Inostek, 한국) 기판 위에 도포된 8층 박막을 사용하였다. 이때 기판의 크기는 1×1cm²로 3000rpm에서 50초 동안 스펀코팅하였고, 다층박막은 매 coating 후 300°C에서 1분간 열분해하여 제조하였다.

2.3 박막의 응력측정

도포된 단층박막을 상온에서 650°C까지 10°C/분의 속도로 가열/냉각하며 박막내의 실시간 응력을 측정하였다. 여기에 새로운 2층을 덧입힌 후 응력 변화를 측정하였으며,

순차적으로 같은 방법으로 5층, 7층, 9층 박막을 제조할 시 온도에 따른 응력 변화를 측정하였다. 박막의 응력은 FLX2908 (Tencor Instruments, USA)을 사용하여 가열/냉각에 따른 Si 웨이퍼 기판의 곡률반경을 측정하여 식 (1)로부터 계산하였다. 이때 열처리과정에 따른 PZT 단층박막의 두께는 hot stage가 장착된 ellipsometer (L116C Gaertner, $\lambda=6328\text{\AA}$)를 사용하여 실시간 측정하였으며, 다층박막의 두께는 profilometer (Tensor Alpha Step 500)와 주사전자현미경 (Hitachi, S-2400)을 사용하여 측정하였다.

2.4 다층 박막에서 온도에 따른 박막의 결정화 및 미세경도 측정

여러 조건에서 열처리한 박막의 결정성은 x-선 회절분석 (Seifert XRD 3000PTS, Cu K α)을 이용하여 측정하였다. 미세경도는 250°C와 300°C에서 각각 1분간 열분해한 8층 박막을 상온에서 650°C까지의 여러 온도로 열처리한 후 냉각하여 상온에서 측정하였다. 한 시편을 여러 온도에서 순차적으로 열처리하기 위하여, 경도 측정이 끝난 박막을 바로 이전 온도로 예열된 hot plate 위에서 다음 단계의 온도까지 가열하는 방식을 사용하였다. 미세경도 측정에는 비커스 미세경도계가 사용되었으며 (1g 하중, 10초), 압흔 꼭지점에서 발생한 미세균열 형상의 변화는 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 PZT sol의 열분석 결과는 그림 1과 2에 제시되었다. 그림 1을 보면 2-MOE는 100°C까지 대부분 제거됨을 알 수 있으며, DTA 발열 피크 (그림 2)가 위치하는 300°C와 535°C 부근에서 gel의 뚜렷한 무게 감소가 있는 것으로 보아 이 온도에서 유기물질들의 분해 및 연소 (pyrolysis)가 일어나게 된다. 이러한 결과는 Pb-Ti isopropoxide gel을 산소분위기에서 가열할 때 300°C의 열분해 이후부터는 더 이상 gel의 무게 감소가 일어나지 않았던 연구 결과와¹⁶⁾ 뚜렷한 차이를 보인다. 또한 대기 중에서 Pb-Ti methoxyethoxide gel을 가열할 경우 1차 열분해 (270°C)보다 오히려 2차 열분해 (500°C)에서 유기물질의 연소가 더 활발히 일어난다는 연구결과와도 구별된다.¹³⁾ 이것을 볼 때 열분해가 일어나는 주된 온도는 금속기에 붙어있는 리간드 (ligand)의 형태와 산소 분압에 의해 결정되며, 산소 분압이 낮을수록 유기물질의 제거에 2차 열분해가 더 효과적인 것을 알 수 있다. 2차 열분해 피크는 PT의 경우 perovskite 결정화 피크 바로 전에 존재하는 것으로 관찰되었다.¹³⁾

ellipsometry 결과에 의하면 bare Si 기판 위에는 약 30 Å 정도의 SiO₂층이 존재하며, 스펀코팅 직후 PZT 단층박막의 평균두께는 1350 Å, 굴절률은 1.8인 것으로 나타났다. 그림 3은 가열에 따른 단층박막의 실시간 응력 변화를 제시한다. 특이한 사실은 열처리된 박막 내에 이미 55MPa의 큰 인장응력이 존재한다는 것이다. 건조초기시 박막이 bulk gel에서와 같이, 증발되는 용매의 부피만큼 자유롭게

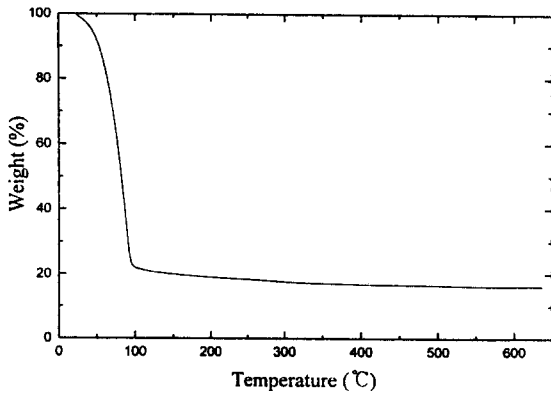


Fig. 1. TGA of a PZT sol.

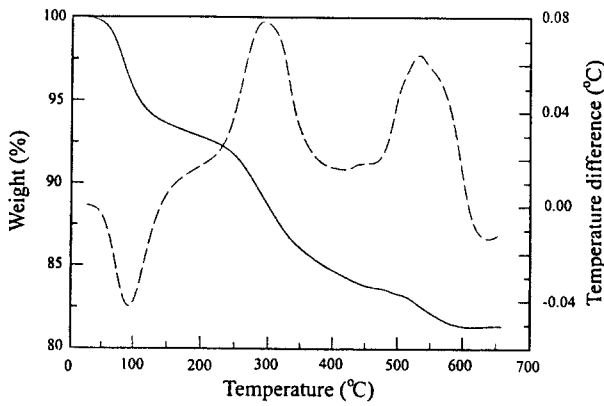


Fig. 2. DTA/TGA of a PZT gel dried at 120°C for 1 min.

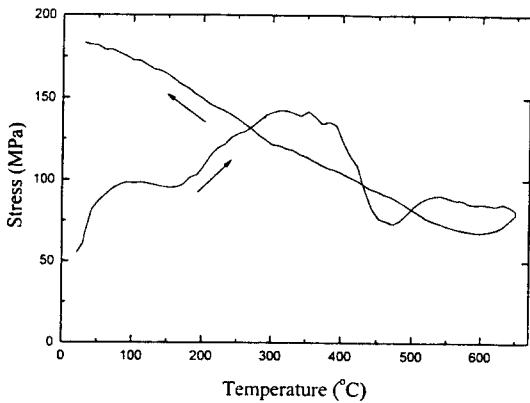


Fig. 3. Stress development on thermal cycling at 650°C for a single PZT layer (10°C/min).

수축할 수 있다면 gel 내에는 별다른 응력이 발생하지 않을 것이다. 그러나 박막은 두께에 수축한 x, y 방향(기판 위)으로 자유로운 수축이 억제되기 때문에 수축은 주로 두께, 즉 z 방향의 길이 감소에 의해 발생하게 된다. 따라서 도포 직후 박막 내에 인장응력이 존재하는 사실은 이미 박막 두께 방향으로의 수축이 자유롭지 못하며, 박막 내 oligomeric cluster들도 재배열되기 어렵다는 사실을 암시한다. 그 이유는 스핀코팅시 급속한 용매의 증발로 말미암아 박막내의 cluster들이 인접하게 되어 화학적 가교(crosslink)가 많이 발생하였기 때문이다. 실제로 PT 스핀코팅시 sol 내에 존재하는 2-MOE의 약 85%가 급속히 휘

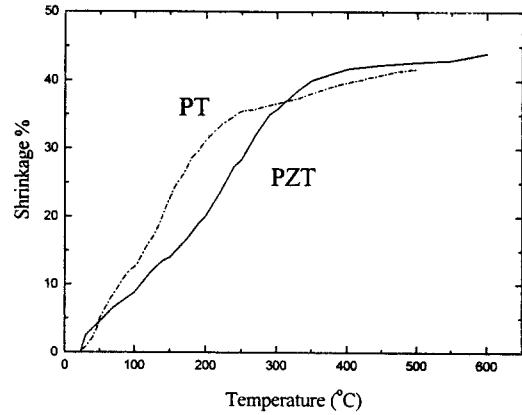


Fig. 4. Reduction of thickness on heating for single layers of PT and PZT (3°C/min).

발되는 것으로 관찰되었다.¹⁷⁾ 이러한 가교에 의해 확장하는 (spanning) cluster들은 박막내의 x, y 방향보다는 두께(1350Å) 방향으로 신속히 배열되어 두께의 수축을 다소 억제하게 된다. 그 결과 x, y 방향으로의 수축은 박막 내에 인장응력을 발생시키는 것이다.

박막 내의 인장응력이 상온에서 100°C까지 급격히 증가한 것은 그림 1의 TGA 결과가 나타내듯이 용매의 급격한 휘발로 인해 박막의 부피가 빨리 감소하였기 때문이다. 그러나 박막의 강성(stiffness)은 크지 않아서 gel 내에서 용매가 이루는 meniscus(액상과 기상의 계면)는 아직까지 평면이라고 생각된다. 한편 박막의 인장응력은 100°C에서 170°C까지는 큰 변화를 보이지 않는데 이것은 박막에서 제거되는 용매의 양이 크게 줄어서 부피의 감소가 x, y 방향의 수축없이 박막 두께의 감소만으로도 가능하기 때문이다. 그러나 170°C 이후에는 계속된 축합 반응 결과 gel 기공내로 공급되는 용매의 양이 감소하기 시작하면서 모세관력에 의해 박막내의 인장응력은 다시 증가하게 된다. 이때 형성된 meniscus의 곡률은 그 중심이 기상(vapor phase)쪽에 위치하리라 예상된다.

온도에 따른 단층박막내의 응력거동은 박막의 두께변화와 밀접히 연관되어 있다. 그림 4는 온도에 따른 PZT와 PT 단층박막들의 실시간 두께 변화를 나타내고 있다. PZT 박막의 경우 상온에서 350°C까지 전체 수축의 약 91%가 일어났으며 특히 170°C에서 350°C까지 구간에서 수축하는 속도가 빠른 것을 알 수 있다. 이것은 비록 온도가 올라가고 박막의 두께가 작아질수록 활발한 축합 반응에 의해 박막의 강성(stiffness)이 증가하지만, 동시에 모세관력에 의해 gel network에 가해지는 압축응력도 크게 증가하기 때문이다. 모세관력의 증가는 중합반응(polymerization)에 의한 gel 기공의 크기 및 meniscus 곡률반경의 감소에 기인하며 이는 그림 3에 나타난 바와 같이 박막의 응력이 170°C부터 급격히 증가하는 사실로도 뒷받침된다. 그러나 온도가 올라갈수록 gel 표면부근의 meniscus는 기공 내부로 깊이 침투하게 되며, gel network가 계속 강해지는데 반해 모세관력은 크게 증가되지 않으므로 350°C에서부터는 박막의 수축 속도가 현저히 감소하게 된다. 한편 PZT

박막에서 주된 수축이 일어나는 온도구간은 350°C까지로 PT 박막의 220°C에 비해 더 높은 것을 알 수 있는데 이것은 Zr의 영향에 의한 것으로 추정된다.

박막의 치밀화는 cluster들간의 계속된 가교와 viscous 소결에 의해 박막의 점도가 고체와 같게 되는 것으로, 치밀화가 진행됨에 따라 박막내의 응력은 Si 기판과 박막의 열팽창계수 차이에 의해 점차 지배되기 시작한다. 따라서 박막의 인장응력이 300-350°C 구간에서 최대값(145MPa)을 나타낸 후 390°C부터 급격히 감소하는 것은 박막의 치밀화가 이때부터 본격적으로 일어나는 것을 암시한다. 이러한 응력의 감소는 PZT 박막내에서 pyrochlore 상의 형성과도 관련이 있는 것으로 보고되었으나,¹⁸⁾ PZT 단층박막은 650°C까지 여전히 비정질이기 때문에 그 가능성은 크지 않다. 540°C 부근에서 박막내의 인장응력이 일시적으로 증가한 것은 2차 열분해 때문으로 추정되며 이러한 현상은 다층박막에서도 항상 관찰되었다. 냉각시에는 박막내의 인장응력이 온도에 따라 거의 직선적으로 증가하였으며 이로부터 냉각시의 응력거동은 치밀화된 비정질 PZT 박막과 기판과의 열팽창계수 차이에 의해 전적으로 지배되는 것을 알 수 있다. 한편 본 실험에서 관찰된 최대 인장응력 발생온도는 Garino와 Harrington¹⁸⁾이 관찰한 바와 같이 1차 열분해 온도(300°C)와 거의 일치한다.

한편 이러한 단층박막 위에 새로운 2개의 층을 입힌 3층 박막을 열처리할 때 실시간 응력 변화는 그림 5에 제시되었다. 열분해결과 잔류 용매와 많은 양의 유기물들이 건조 및 축합 반응으로 제거되었기 때문에 단층박막과 달리 200°C까지 인장응력이 연속적으로 증가함을 보인다. 최대 인장응력은 200°C-250°C 구간에 존재하며 350°C부터는 인장응력이 감소하는 것을 볼 때 3층박막의 치밀화는 단층박막의 390°C보다 약간 낮은 온도에서 시작되는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 응력 측정 직전 3층박막과 단층박막간의 열내력(thermal history)이 서로 다르기 때문으로 생각된다. 즉 3층 박막내의 최저층은 이미 650°C까지 열처리 주기가 완료되었고 그 위의 2층은 열분해만 끝난 상태인 반면, 단층박막은 스피코팅 직후 어떠한 열처리도 행해지지 않았기 때문이다. 한편 350°C 부근에서 시작된 치밀화는 500°C 부근에서 가열과 냉각시 응력의 크기가 같아지는 것을 보아 이 부근에서 완료되는 것을 알 수 있다. 또한 3층박막의 냉각시 응력거동은 단층박막과 동일한 형태를 보이고 있다. 여기에 새로운 2층을 도포한 후 열처리할 때 박막내에 발생하는 응력은 그림 6에 제시되어 있다. 5층 중 기존의 3개 층은 이미 650°C까지 열처리되었기 때문에 새롭게 도포된 2층이 전체 인장응력에 미치는 영향은 많이 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 경향은 7번, 9번 도포된 박막들과 같이 열처리 주기를 완료한 박막의 두께가 커질수록 더 뚜렷해지며 가열, 냉각시 박막내의 인장응력은 거의 동일한 직선 거동을 하는 것을 알 수 있다. 그림 7에는 백금과 Si 기판들 위에서 650°C까지 열처리된 9층 PZT 박막의 x-선 회절결과가 나타나 있다. PZT의 결정화는 Si 기판 위에서 크게 억제되며 기판의 종류에 무관하게 $2\theta = 29.5^\circ$ 부

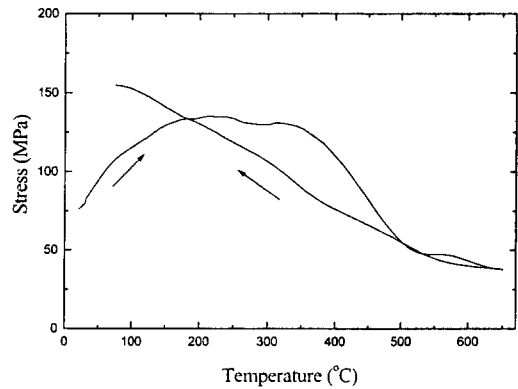


Fig. 5. Stress development on thermal cycling at 650°C for a three-layered PZT.

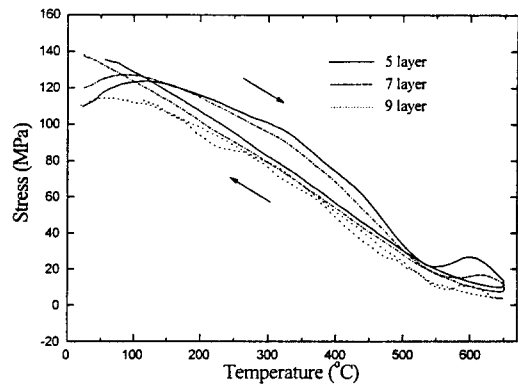


Fig. 6. Stress development on thermal cycling at 650°C for multi-layered PZT.

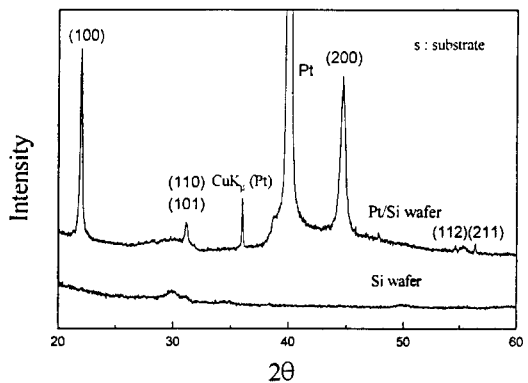


Fig. 7. X-ray diffraction data for nine-layered PZT heat treated on platinized and bare silicon (650°C, 30min).

근에서 pyrochlore상들이 약간 형성되었다. 이는 그림 8에 나타난 PT 다층박막의 결정화 거동과 큰 차이를 보인다. PT 다층박막은 bare Si 기판 위에서 550°C까지 열처리한 후에도 뚜렷한 perovskite 피크들을 나타내고 있다. 다층박막에서는 각 층간 계면에 불균질(heterogeneous) 핵생성 위치가 존재하고 또한 두께 증가에 따른 균질(homogeneous) 핵생성 위치수가 커지므로 단층박막에 비해 결정화가 훨씬 쉽게 일어날 수 있다. 그러나 Si 기판 위에서 PZT 다층 박막의 결정화가 PT 다층박막에 비해 크게 억제되는 것

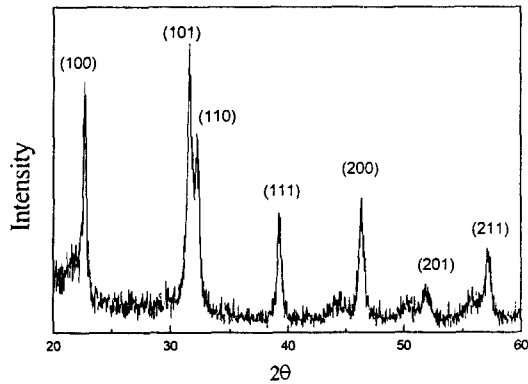


Fig. 8. X-ray diffraction data for a nine-layered PT film heat treated on bare silicon (650°C, 30min).

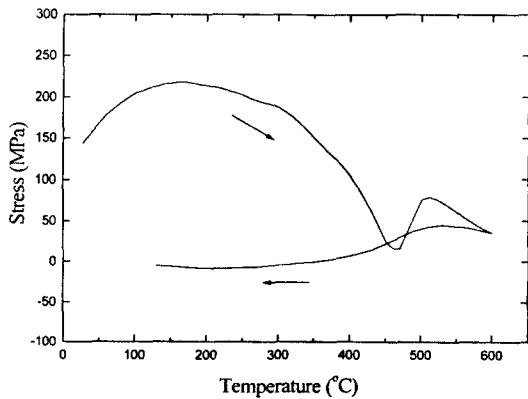


Fig. 9. Stress development on thermal cycling at 600°C for a seven-layered PT.

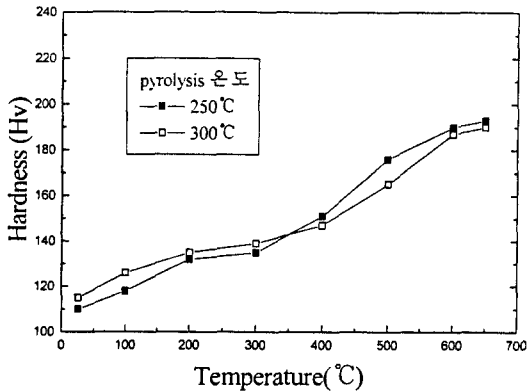


Fig. 10. Trend in the microhardness with temperature for eight-layered PZT on platinumized silicon.

은 위의 핵생성 활성화에너지가 PT에 비해 상당히 크다는 것을 암시한다. 그림 9에 나타난 PT 다층박막의 응력 변화를 보면 냉각시 인장응력이 직선적으로 증가하는 PZT 다층박막과 달리 박막내의 응력이 600°C에서 냉각됨에 따라 거의 다 소멸되는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 perovskite 상으로 결정화된 PT 박막의 열팽창계수는 주로 비정질로 이루어진 PZT 박막보다 더 작음을 알 수 있다. 한편 PZT 다층박막에서도 나타난 570°C-600°C 부근의 인장응력의 일시적인 증가는 pyrochlore상의 형성이나

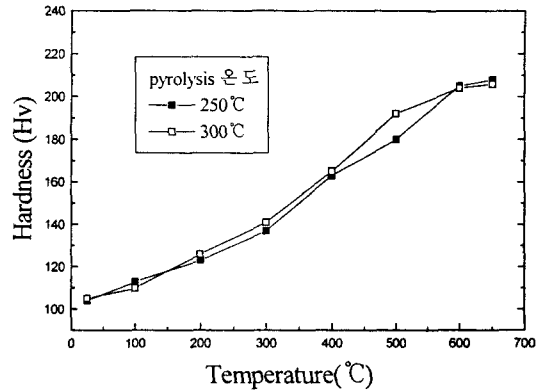


Fig. 11. Trend in the microhardness with temperature for eight-layered PZT on bare silicon.

2차 열분해 반응에 의한 것으로 추정되나 이에 대한 명확한 규명이 요구된다.

박막의 미세경도 측정결과로 치밀화가 시작되는 온도를 유추할 수 있다. 300°C에서 열분해 하여 8번 도포된 다층 박막의 두께는 열처리 전 0.72 μ m이었으며 650°C까지 최종 열처리 후 0.67 μ m로 약 7%만의 두께 감소가 발생하였다. 따라서 비록 박막의 두께가 미세 경도측정용으로는 충분치 않으나, 위와 같이 열처리 온도구간에서 두께 변화가 그다지 크지 않기 때문에 측정된 값들의 정성적인 비교는 가능하다고 생각된다. 그림 10과 11을 보면 경도값은 기판과 열분해 온도(250°C, 300°C)에 큰 영향 없이 350°C-400°C에서부터 뚜렷이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 온도 구간은 PT 박막¹³⁾에서 관찰된 300-350°C에서 보다 더 높은 것으로 응력 측정결과와 함께 PZT 박막의 치밀화는 PT보다 더 높은 온도(350°C-400°C)에서 시작된다는 사실을 뒷받침한다. 또한 미세경도 측정시 압흔 주변에 발생한 미세 균열들도 400°C에 이르면 길이의 증가 없이 폭만 크게 증가하는 것으로 관찰되었다. 이러한 사실도 박막의 치밀화가 인장응력의 큰 증가 없이 350°C-400°C 구간에서부터 본격적으로 진행된다는 것을 간접적으로 나타낸다.

4. 결 론

PZT 단층박막과 복수 도포에 따른 다층박막내의 실시간 응력을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 도포직후 PZT 단층박막에는 55MPa에 이르는 인장응력이 존재하였으며, 열처리함에 따라 300°C-350°C 사이에서 최대 145MPa의 인장응력을 나타낸 후 390°C부터 급격히 감소하였다.
- 2) 다층박막에서는 650°C까지 열처리 주기를 완료한 층의 두께가 증가할수록 새로 입히는 2층이 전체 응력에 미치는 영향은 감소하였으며, 9층 박막의 경우 가열/냉각에 따른 인장응력은 동일한 직선 거동을 나타내었다.
- 3) PZT 박막내에는 가열/냉각시 항상 인장응력이 존재하였고 응력측정 결과로부터 다층박막의 치밀화는 350°C에서부터 시작되어 520°C-550°C 부근에서 완료하는 것으로 추정된다. 치밀화가 발생하는 온도는 미세경도 측정결과와

도 일치하였다.

4) PZT 다층박막은 PT 다층박막과 달리 Si 기판 위에서 perovskite로의 결정화가 일어나지 않았다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국과학재단 핵심전문연구(KOSEF 981-0803-017-1)비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R.E. Newnham and G.R. Ruschau, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 463 (1991).
2. C.A. Paz de Araujo and G.W. Taylor, Ferroelectrics **116**, 215 (1991).
3. C.E. Land, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 2059 (1989).
4. S.K. Dey, D.A. Payne, and K.D. Budd, IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics, Frequency Control **35**, 80 (1988).
5. G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G.J. Moors, M.J.E. Ulenaers, and P.K. Larsen, IEEE, **29** (1995).
6. B.A. Tuttle, J.A. Voigt, T.J. Garino, D.C. Goodnow, R.W. Schwartz, D.L. Lamppa, T.J. Headley, and M. O. Eatough, in *Proceedings of the IEEE 8th International Symposium on Applied Ferroelectrics*(IEEE, New York, 1992), pp. 344-348.
7. G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G.J. Moors, M.J.E. Ulenaers, and P.K. Larsen, J. Appl. Phys. **78**, 1926 (1995).
8. G.A. Rossetti, Jr., L. Eric Cross, and K. Kushida, Appl. Phys. Lett. **59**[20], 2524 (1991).
9. C.K. Kwok and S.D. Desu, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **310**, 429 (1993).
10. S. Chen and I. Chen, J. Am. Ceram. Soc. **78**[11] 2929 (1995).
11. S.S. Sengupta, S.M. Park, and D.A. Payne, Integrated Ferroelectrics **14**, 193 (1997).
12. S.S. Sengupta, S.M. Park, and D.A. Payne, J. Appl. Phys. **83**[4], 2291 (1998).
13. 박상면, sol-gel 법으로 제조된 PbTiO₃ 박막의 온도에 따른 수축 및 응력거동, 한국재료학회지, **9**[7], 735 (1999).
14. S.B. Desu, Phys. Stat. Sol. (a) **141**, 119 (1994).
15. G.G. Stoney, Proc. Roy. Soc. London **A82**, 172 (1909).
16. K.D. Budd, S.K. Dey, and D.A. Payne, Br. Ceram. Proc. **36**, 107 (1985).
17. 박상면 (unpublished).
18. T.J. Garino and M. Harrington, Mater. Res. Symp. Proc. **243**, 341 (1992).