

La 초기 화합물과 기판의 형태가 $(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_3$ 박막의 치밀화 거동에 미치는 영향

박상면

한국항공대학교 항공재료공학과

Effects of La Starting Compounds and type of substrates On the Densification of $(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_3$ Thin Films

S. M. Park

Department of Materials Engineering
Hankuk Aviation University
Koyang-shi, Kyonggi-do, 412-791, KOREA

Abstract

In this study effects of La starting compounds and substrates on the densification of $(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.05})\text{TiO}_3$ thin films were investigated. After the heat treatment on platinized silicon at 650°C for 30 min thickness of PLT(i) thin films (from La-isopropoxide) shrank by 27%, while 33% reduction occurred for PLT(a) thin films (from La-acetate). These PLT(i) films showed less densified surface microstructure compared to the PLT(a). Lower shrinkage of the films on platinized silicon than on bare silicon (41% and 40% for PLT(i) and PLT(a) respectively) is attributed to the earlier development of crystallinity in the film, which arrests film densification. In order to maximize sintering before crystallization, heat treatment at 400°C for 3 hours followed by 650°C for 30 min was attempted. This method increased the shrinkage of the PLT(i) and PLT(a) films two times and 1.5 times as much as that observed for the films heat treated at 650°C for 30min, respectively. FTIR results indicated that first pyrolysis in the film is associated with the burning of acetate ligands. Condensation reaction between OHs was found to occur preferentially between 350°C and 450°C, whereas majority of polycondensation between ROH-OH appears to occur until 300°C and be completed below 450°C.

1. 서 론

솔-젤 법으로 균일하고 정확한 조성을 가진 박

막들을 경제적으로 제조할 수 있으며, 제조된 세라믹 박막들의 응용분야는 다양하다. 특히 대표적 인 다성분계의 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) 박막은 de-

coupling 캐패시터¹⁾에서 광저장 디스크²⁾에 이르기까지 그리고 단일성분계들은 주로 다공질³⁾이나 치밀한 막⁴⁾의 형태로 적극적인 활용이 기대된다. 솔-젤 공정에 관한 연구는 최근에 이르러서는 전구체의 구조, 반응 조건, 용액의 aging과 같은 전구체 용액의 화학적 특성 변화가 막막 특성에 미치는 영향에 관해 집중되고 있다⁵⁻⁸⁾. 이들의 역할에 관한 정확한 규명은 용액의 화학적 특성 제어를 가능케 하며 막막의 성능을 획기적으로 향상시킬 수 있다. 일반적으로 비정질 상태의 세라믹 막막은 너무 낮은 온도에서 결정화가 발생할 경우 viscous flow보다 결정립계의 확산이 일어나게 되어 막막의 치밀도는 감소하게 된다. 실제로 막막 내에 약간의 결정상만 존재하여도 치밀화 거동에 크게 제한 받는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 따라서 최소 기공률을 지닌 치밀한 막막을 제조하기 위해서는 막막의 결정화 이전에 충분한 치밀화를 일으킬 수 있는 전구체의 설계와 열처리 공정이 필요하다. 최근에는 전구체의 화학적 구조를 변화시키기 위하여 2,4-pentanedione ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) 킬레이팅 화합물을 첨가할 경우 젤 내의 화학적 가교(crosslinking)의 감소로 인해 막막의 치밀화가 현저히 증가하는 것이 관찰되었다¹⁰⁾.

막막의 전구체 제조에는 2-methoxyethanol (2MOE)을 용매로 많이 사용하며 여기에 2MOE에 용해도가 큰 금속-아세테이트들과 알콕사이드 화합물을 함께 용해한다. 그러나 대부분의 이들 아세테이트 리간드들은 2MOE와 완전히 치환되지 못하고 아세테이트·2MOE 복합 리간드를 주로 형성한다. Pb-아세테이트를 2MOE와 반응시키면 Pb-아세테이트·2MOE가 형성되며¹¹⁾, Pb-와 Zn-아세테이트를 함께 2MOE와 반응시킬 경우 Pb_2Zn_2 -아세테이트·2MOE가 존재하는 것으로 확인되었다¹²⁾. 따라서 초기 La 화합물로서 2MOE와 쉽게 치환되는 La-isopropoxide를 사용할 경우와, 2MOE와 반응하여 아세테이트·2MOE 복합 리간드를 형성하는 La-아세테이트를 사용할 경우 제조된 PLT 전

구체의 화학적 특성은 크게 다를 것으로 예상된다. 그러나 현재까지의 PLT 솔-젤 막막의 연구는 제조된 막막의 전기적 특성이나 방향성에 관한 고찰에 국한되어 있으며, La 초기 화합물이 막막의 치밀화 및 미세구조에 미치는 영향에 관해서는 아직 규명되지 않고 있다. 본 연구에서는 5 mole%의 La을 포함하는 PbTiO_3 막막의 전구체 제조에 초기 La 화합물로서 La-아세테이트와 La-isopropoxide를 사용하였으며, 실리콘과 백금/실리콘 기판 위에서 열처리할 때 이들 막막의 치밀화 및 결정화 거동, 그리고 미세구조의 차이를 상호 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. stock solution의 제조

5 mol%의 La을 포함하는 PLT 전구체의 La 초기물질로는 La-acetate·hydrate [$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$]와 La-isopropoxide [$\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$]를 사용하였으며 용액은 Budd와 공동연구자¹³⁾의 방법을 이용하여 제조하였다. La-acetate·hydrate를 이용한 PLT (a) 전구체의 제조공정은 다음과 같다. 먼저 La-acetate·hydrate와 Pb-acetate·trihydrate [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]를 50ml의 2MOE 용매에 용해한 후 125°C에서 열증류(thermal distillation)와 65°C에서 진공증류(vacuum distillation)를 각각 2회 실시하여 Pb·La-2MOE를 제조하였다. 새 플라스크에 50ml의 2MOE와 Ti-isopropoxide [$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$]를 넣고 125°C에서 30분간 reflux를 실시한 다음, Pb·La-2MOE 제조시와 동일하게 열, 진공 증류를 순차적으로 실시하여 Ti-2MOE를 제조하였다. 준비된 Pb·La-와 Ti-2MOE들을 2MOE에 함께 용해한 후 reflux(125°C, 2시간), 진공증류(76°C, 2회)하여 1M의 PLT (a) stock 용액을 제조하였다. 한편 La isopropoxide를 사용한 PLT (i) 전구체의 제조에는 La-isopropoxide를 Ti isopropoxide와 같이 2MOE 내에서 reflux(125°C,

30분) 한 후, 열증류(125°C)와 진공증류(76°C)를 각각 2회씩 행하여 $\text{Ti}\cdot\text{La}\cdot 2\text{MOE}$ 를 제조하였다. 그 후 $\text{Pb}\cdot\text{acetate}\cdot\text{trihydrate}$ 로부터 제조된 $\text{Pb}\cdot 2\text{MOE}$ 와 혼합하여 reflux(125°C, 5시간), 진공증류(76°C, 2회)하여 1M의 PLT (i) stock 용액을 만들었다. 이들 PLT stock 용액에 2MOE를 첨가하여 0.5M의 PLT 전구체를 제조하였으며, R_w (복합 알콕사이드와 물과의 몰 비) = 0.5로 부분가수분해를 일으킨 후 3일 동안 aging처리하였다.

2. 2. 전구체의 질량분광시험 및 건조된 PLT 젤의 열분석

PLT (a) 전구체의 열처리시 방출되는 CO_2 와 O_2 의 농도변화를 측정하기 위하여 3% O_2 +He 분위기에서 mass spectrometer (HP 5890 GC) 분석을 실시하였다. 또한 150°C로 가열 건조된 PLT 젤의 DTA/TGA (STD 2940, TA Instrument) 분석은 상온에서 650°C까지 10°C/min의 속도로 대기중에서 실시하였다.

2. 3. 박막의 제조

PLT 단층박막은 실리콘이나 백금/실리콘 기판 ($\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$) 위에서 3000 rpm, 50초 동안 스펀코팅하여 제조하였으며, 다층박막은 매 도포 직후 350°C에서 1분간 pyrolysis하여 총 6층으로 제조하였다. 박막의 열처리는 대기중 로 내에서 10°C/min의 승온속도로 여러온도로 가열하였다.

2. 4. 박막의 특성평가

실리콘 위 단층박막의 두께는 ellipsometer (L116C Gaertner, $\lambda=6328\text{\AA}$)로 측정하였으며, 다층박막의 두께와 박막의 미세조직은 전계방사형 주사전자현미경 (FEG-SEM ; Hitachi S-4200)을 사용하여 관찰하였다. 박막의 상분석은 X-선 회절법 (XRD ; Seifert 3000PTS, Cu $K\alpha$)을 이용하였으

며 온도에 따른 박막의 화학적 구조 변화는 박막을 여러 온도로 연속적 열처리 한 후, Fourier Transform-Infrared Spectrometer (FTIR, BOME-MDA 8 Series)로 관찰 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1과 2는 150°C에서 건조된 PLT gel들의 열분석 결과를 나타낸다. 이들 젤은 전구체 제조시 사용한 초기 La 화합물의 종류에 관계없이 상호 유사한 거동을 보이고 있다. DTA 결과를 보면 290°C와 525°C 부근에 발열 peak가 존재하며, 이 온도구간에서 뚜렷한 gel의 무게 감소가 관찰된다. 한편 PLT (a) 전구체의 mass spectrometer 결과는 그림 3에 제시되었으며 DTA 발열 peak가 준

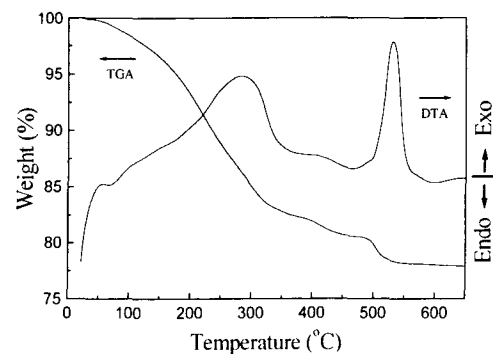


Fig. 1. DTA/TGA of a PLT (a) gel dried at 150°C for 1 min.

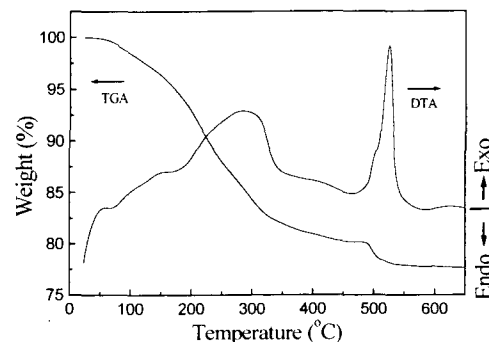


Fig. 2. DTA/TGA of a PLT (i) gel dried at 150°C for 1 min.

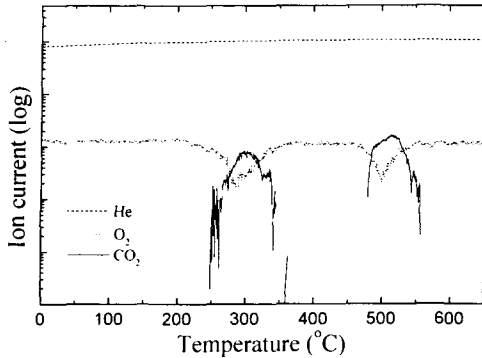


Fig. 3. Changes of O_2 and CO_2 concentration for a PLT (a) precursor fired in 5% O_2 + He (10 °C/min).

재하는 온도 구간에서 CO_2 농도의 증가 및 산소 농도의 감소가 발생하였다. 따라서 이들 발열 peak들은 젤 내 유기물질들의 연소 및 분해가 일어나는 열분해 (pyrolysis) 반응 때문인 것을 알 수 있다. 이들 peak의 폭을 비교해 볼 때 290°C의 1차 열분해 반응은 525°C의 2차 열분해 반응보다 더 넓은 온도범위에 걸쳐 발생함을 알 수 있다. 1차 열분해시 주된 반응은 그림 4와 5에 제시된 온도에 따른 박막의 FTIR 분석 결과로써 설명할 수 있다. 이 결과를 보면 250°C에서 350°C로 열처리함에 따라 PLT (a)와 PLT (i) 박막의 1530cm^{-1} peak는 거의 사라지는 것을 알 수 있다. 이 peak는 C=O 파생그룹 (derivative group)의 확장모드

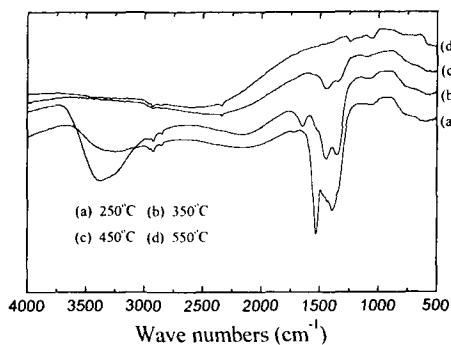


Fig. 4. Room temperature diffuse FTIR spectra from PLT (a) thin films heat treated at various temperatures (on platinumized silicon).

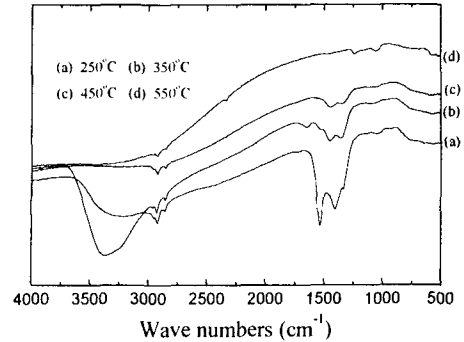


Fig. 5. Room temperature diffuse FTIR spectra from PLT (i) thin films heat treated at various temperatures (on platinumized silicon).

(stretching mode)에 해당하는 것으로 이러한 사실로부터 1차 열분해시 젤 내에 존재하는 아세테이트 리간드의 분해가 주로 일어남을 알 수 있다. 일반적으로 솔-젤 법에는 금속-아세테이트 화합물을 금속-알코옥사이드와 함께 용매에 녹여서 많이 사용한다. 그러나 Pb-아세테이트는 Ti-isopropoxide와 달리 reflux 반응중 2MOE와 완전히 치환되지 않고 대부분 Pb-아세테이트·알코옥사이드의 형태로 존재하는 것으로 관찰되었다^{11,12)}. 또한 La-아세테이트는 Pb-아세테이트가 존재할 경우에만 2MOE에 용해되며 그 용해도는 최대 10 mole%에 불과한 것으로 보고되었다¹³⁾. 따라서 Pb와 La 아세테이트 화합물들을 사용한 PLT (a) 전구체는 Pb 공급물질로만 아세테이트 화합물을 사용한 PLT (i) 전구체에 비해 함유된 아세테이트·2MOE 복합 리간드의 양이 상당히 많으리라 예상된다. 이것은 FTIR 결과에서 1530cm^{-1} 의 아세테이트 peak의 세기가 PLT (a)에서 PLT (i) 보다 더 크게 나타난 것과도 일치한다. 비정질 상태의 박막에서 결정이 생성되고 성장하기 위해서는 젤 내의 유기물성분 (OR)들이 연속적으로 제거되어야 한다. 그러나 525°C의 2차 열분해 이후 젤의 무게 감소가 거의 일어나지 않는 것을 볼 때 이 온도구간에서 젤 내의 잔류 2MOE 리간드의 연소 및 perovskite로의 결정화가 함께 발생하는 것을 알 수 있다.

또한 박막의 FTIR 결과는 온도에 따른 축합반응 (condensation) 형태의 변화를 알려준다. 350°C에서 열처리한 직후 PLT 박막에는 물에 해당하는 3406 cm⁻¹ (O-H 확장)과 1636cm⁻¹의 peak들이 새로이 나타났다가 450°C에서는 소멸되는 특징이 나타난다. 이는 OH간의 축합반응이 비교적 높은 온도인 350°C에서 450°C에 걸쳐 주로 일어남을 암시한다. 한편 그림 1과 2의 TGA 결과와 같이 건조된 PLT 젤의 무게 감소가 300°C까지 일어나는 것을 볼 때 ROH와 OH간의 축합반응은 300°C까지 활발히 일어날 것으로 예상된다. 그러나 450°C에서 열처리한 박막에는 2MOE 관련 peak들이 완전히 사라지고 단지 크게 약화된 CH₂, CH₃(1358cm⁻¹, 1450cm⁻¹, 굽힘모드) peak들만 존재하는 것을 볼 때 이 축합반응은 450°C 이전에는 완결된다고 생각된다. 이들 잔류 2MOE 리간드들은 500°C부터 발생하는 2차 열분해 반응에 의해 완전히 소멸되게 된다.

도포된 PLT (a)와 PLT (i) 박막의 초기 두께 및 열처리에 따른 치밀화 거동은 크게 다른 것으로 나타났다. 그림 6과 7은 백금/실리콘 기판 위에서 650°C, 30분 열처리한 PLT 6층 박막의 미세조직 사진이다. PLT (i) 박막의 두께는 0.72 μm로 PLT (a) 박막의 0.57 μm에 비해 약 26% 정도 더 클 뿐 아니라 결정입자도 더 조대한 것을 알 수 있다. 이와 같이 열처리된 박막의 두께 차이가 생기는 것은, 첫째로, 도포직후 초기 PLT (i)와 PLT (a) 박막의 두께가 다르거나, 둘째로, 열처리에 따른 박막 내의 치밀화 정도가 다르기 때문으로 생각할 수 있다. 실제로 실리콘 기판 위에 도포된 PLT (i) 단층박막의 초기 평균 두께는 1639 Å로 PLT (a)의 1414 Å 보다 약 16% 더 큰 것으로 나타났다. 일반적으로 스핀 코팅시 박막 두께에 영향을 미치는 변수들은 기판의 회전속도와 도포시간, 용액의 가수분해 정도, 용액의 점도, 기판의 표면 특성 등을 고려할 수 있다. 그러나 본 실험에서 회전속도, 도포시간 및 가수분해량은 일정하게 고정되었기 때문에 박막의 초기 두께를 결정하는 가

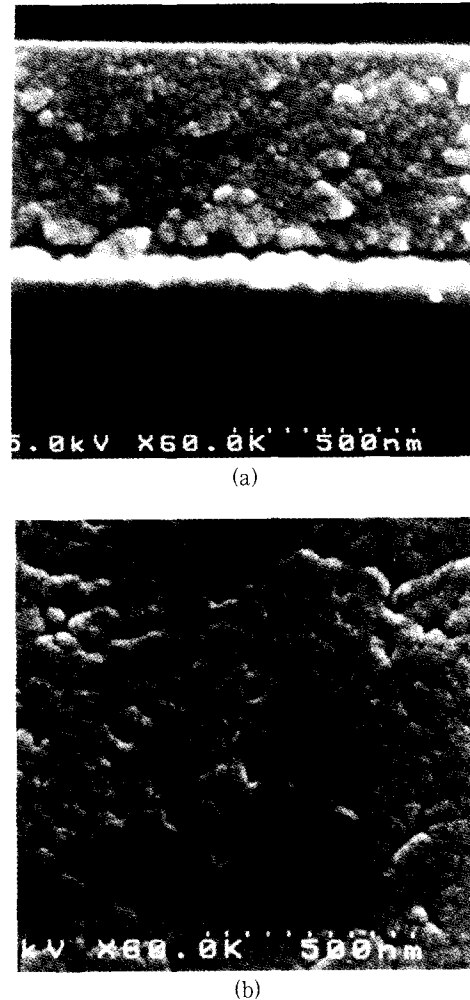


Fig. 6. SEM photomicrographs of a six-layered PLT (a) thin film heat treated at 650°C for 30 min on a platinumized silicon ((a) transverse section, (b) surface).

장 주된 변수는 전구체의 점도이다. 본 실험에서 제조한 PLT 전구체는 잔존하는 아세테이트로 인해 아세테이트·2MOE의 복합 리간드 형태를 지닌다. 그러나 아세테이트 리간드는 2MOE에 비해 고리길이가 짧기 때문에 PLT (a)에서와 같이 잔류하는 아세테이트 리간드의 양이 많을수록 전구체의 점도는 작아지게 된다. Scriven¹⁴⁾은 뉴턴거동하는 용액을 스핀코팅할 때 spin-off 시간에 따른 박막

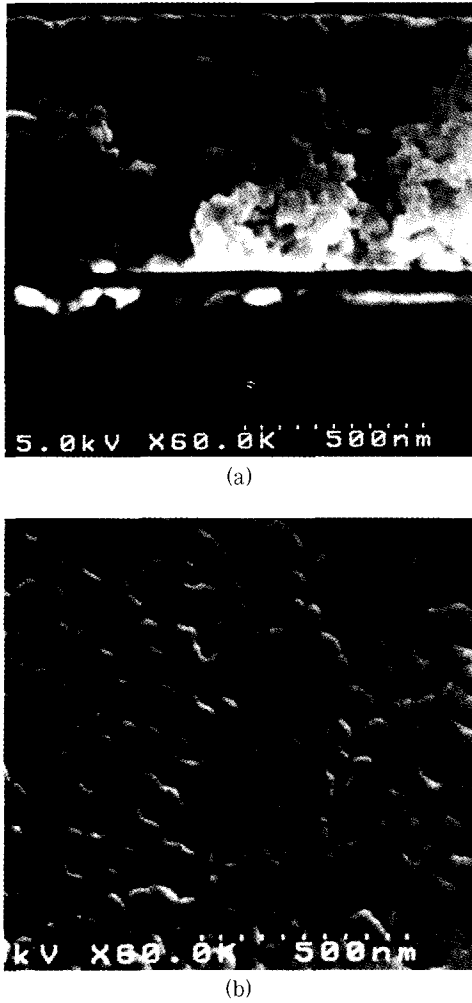


Fig. 7. SEM photomicrographs of a six-layered PLT (i) thin film heat treated at 650°C for 30 min on a platinized silicon ((a) transverse section, (b) surface).

두께의 변화를 다음과 같은 식으로 표시하였다.

$$h(t) = \frac{h_0}{(1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)^{1/2}} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 h_0 는 초기 두께이고 t 는 도포시간, ρ 는 박막의 밀도, ω 는 각속도, η 는 점도를 나타낸다. h_0 와 전구체의 종류에 따른 밀도 변화가 크지 않다

고 가정하면 용액의 점도가 클수록 spin-off시 박막의 두께 감소는 작아지게 됨을 알 수 있다. PLT (i)의 초기 두께가 PLT (a) 보다 더 큰 또 다른 이유로는 전구체의 oligomeric 구조의 차이 때문이다. 즉 아세테이트의 양이 상대적으로 적은 PLT (i) 박막내의 복합리간드는 PLT (a)의 아세테이트·2MOE 복합 리간드보다 길어서, 스핀코팅시 박막내 발생하는 화학적 가교(crosslink)에 의해 박막의 두께 방향으로의 수축이 신속히 억제되기 때문이다.

비록 실리콘 기판 위 박막의 초기 두께는 PLT (i)가 PLT (a)에 비해 16% 더 두꺼운 것으로 나타났으나 이들을 650°C에서 30분 열처리하였을 경우, PLT (i)와 PLT (a)의 두께는 각각 940Å과 840Å로 41%와 40%의 수축률을 나타냈다. 이 값들을 백금/실리콘 기판 위의 PLT 단층박막의 수축률과 비교하기 위하여 백금/실리콘 기판 위 단층박막의 초기 두께는 실리콘 기판 위에서와 동일하다고 가정한다. 그리고 열처리 완료된 PLT 6층 박막으로부터 단층의 두께를 환산하면 PLT (i)와 PLT (a)는 각각 1200Å와 950Å가 되며, 이로부터 PLT (i)와 PLT (a)의 수축률은 27%와 33%에 불과한 것으로 계산되었다. 이와 같이 기판에 따라 단층박막의 수축률이 크게 차이 나는 것은 그림 8에 제시된 것과 같이 실리콘 기판에 비해 백금/실

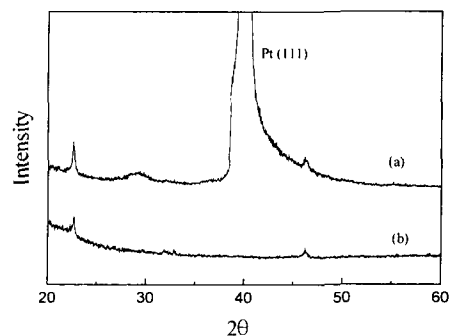
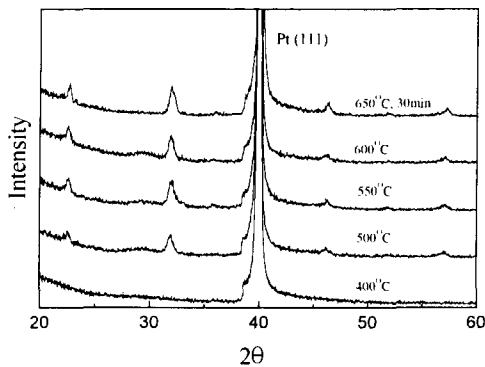


Fig. 8. XRD data for two-layered PLT (i) thin films heat treated at 650°C for 30 min on different substrates ((a) platinized silicon, (b) bare silicon).

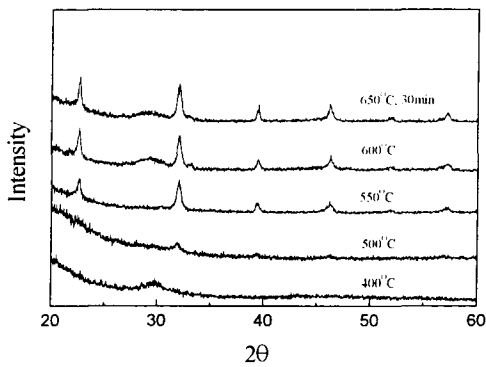
리콘 기판 위에서는 소결과정중 박막의 결정화가 보다 활발히 일어날 뿐 아니라, 그림 9와 같이 결정 시작온도가 더 낮아지기 때문이다. 생성된 결정들은 젤 구조 내에 강인한 함유물(inclusion)로 작용하여 주위 젤 지지조직의 수축을 방해하며¹⁵⁾, 또 이들이 연속적인 망상구조를 형성할 경우 젤의 수축을 크게 억제한다¹⁵⁻¹⁷⁾. 또한 중요한 것은 박막의 결정화는 박막의 치밀화 기구를 viscous flow에서 보다 느린 결정의 입계확산으로 전환시킨다는 것이다. 따라서 치밀한 박막을 제조하기 위해서는 소결이 완료될 때까지 결정의 형성을 가능한 한 억제하여야 하며, 최근에는 이를 위해 급

속가열법(rapid thermal annealing)을 많이 사용한다. 그러나 이때 잔류 유기물들에 의한 박막의 blistering¹⁸⁾을 방지하기 위해 1차 열분해를 흔히 행하나, 박막내에 균일 핵생성과 같은 구조 변화가 발생하면 박막의 치밀화는 크게 저해된다^{19, 20)}.

한편 그림 6과 7에 나타난 6층 박막의 미세구조를 보면 PLT(i) 박막의 입자가 PLT(a)에 비해 더 조대하며, 표면 미세조직도 치밀도가 더 낮은 것을 알 수 있다. 따라서 PLT 다층 박막간의 수축률의 차이는 PLT(i)에서 먼저 결정화가 일어났거나, 결정성장 속도가 PLT(a)에 비해 더 빨라서 박막의 치밀화 도중 입자의 조대화가 많이 발생하였기 때문이다. 이러한 현상을 피하기 위해 PLT 박막을 400°C 비정질 상태에서 3시간 동안 충분히 치밀화 시킨 후, 650°C에서 30분간 결정화 처리한 박막의 x-선 분석과 미세구조 분석 결과가 그림 10-12에 제시되었다. 이를 보면 400°C에서 3시간 열처리된 PLT 박막들은 여전히 비정질 상태로 존재하는 것이 확인되었으며, 650°C 열처리 후에는 결정화가 일어났음을 알 수 있다. 또한 박막의 두께는 PLT(i)와 PLT(a)가 각각 0.45 μm 와 0.44 μm 로 거의 같으며, 수축률은 55%와 48%로 오히려 PLT(i)가 더 큰 것으로 계산되었다. 이것을 동일한 기판 위에서 650°C, 30분 열처리한 박막의 27%, 33%와 비교해 보면 PLT(i)와 PLT(a) 박막의 치밀



(a)



(b)

Fig. 9. XRD data for six-layered PLT(i) thin films heat treated at various temperatures on different substrates((a) platinumized silicon, (b) bare silicon).

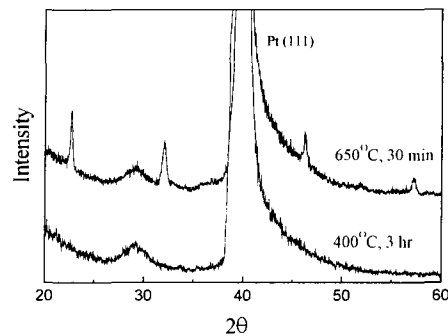


Fig. 10. XRD data for six-layered PLT thin films heat treated at 400°C for 3 hr followed by 650°C for 30min(on platinumized silicon).

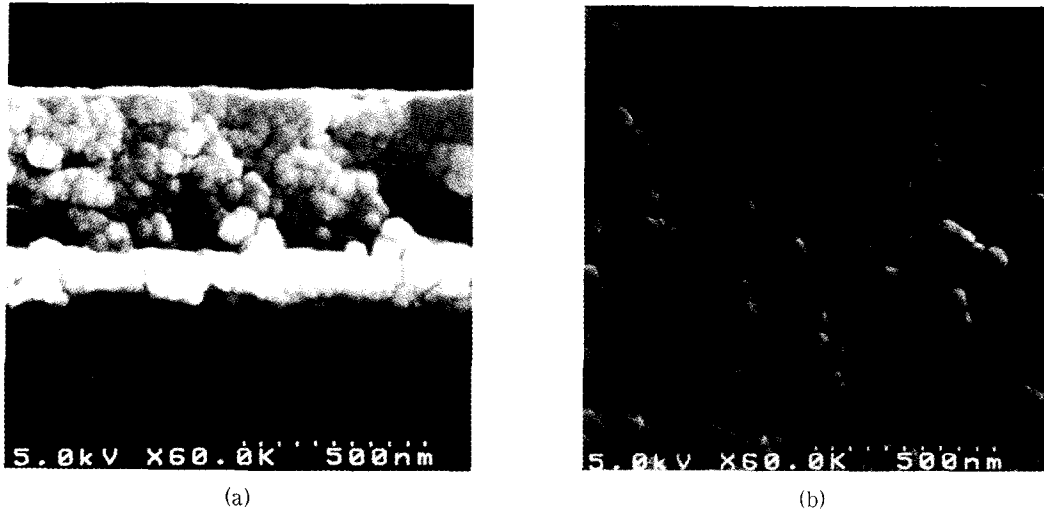


Fig. 11. SEM photomicrographs of a six-layered FLT (a) thin film heat treated at 400°C for 3 hr followed by 650°C for 30 min (on platinized silicon, (a) transverse section, (b) surface).

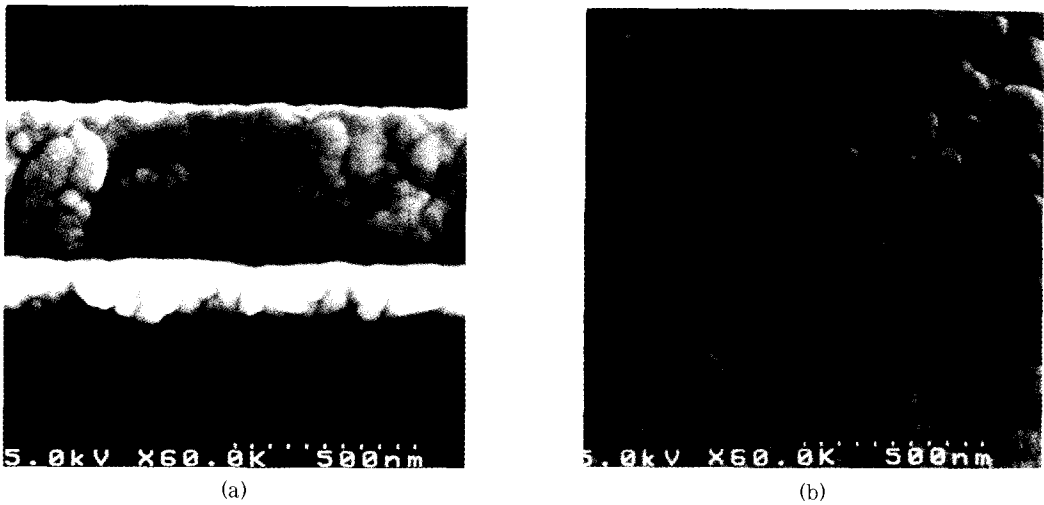


Fig. 12. SEM photomicrographs of a six-layered PLT (i) thin film heat treated at 400°C for 3 hr followed by 650°C for 30 min (on platinized silicon, (a) transverse section, (b) surface).

화는 각각 2배, 1.5배 더 일어났다. 따라서 위와 같은 2단계 열처리 공정은 박막의 치밀화를 극대화시키는 데 효과적임을 알 수 있다. 2단계 열처리 방법으로 제조된 PLT(i)와 PLT(a) 박막의 최종 두께가 거의 동일한 것을 볼 때, 도포직후 초기 박막들 내에 존재하는 Pb, La, Ti의 몰수의 큰 변화는 없

는 것으로 생각된다. 그림 13은 650°C에서 30분-700°C에서 30분 연속 열처리한 박막의 미세구조 사진이다. 이 박막의 두께는 0.64 μm 로 약 35%의 수축이 발생하였으며, 700°C에서 30분 열처리 결과로 8% 정도의 수축이 더 진행되었다. 이것을 볼 때 일단 결정화가 일어난 박막은 열처리 온도가 올라

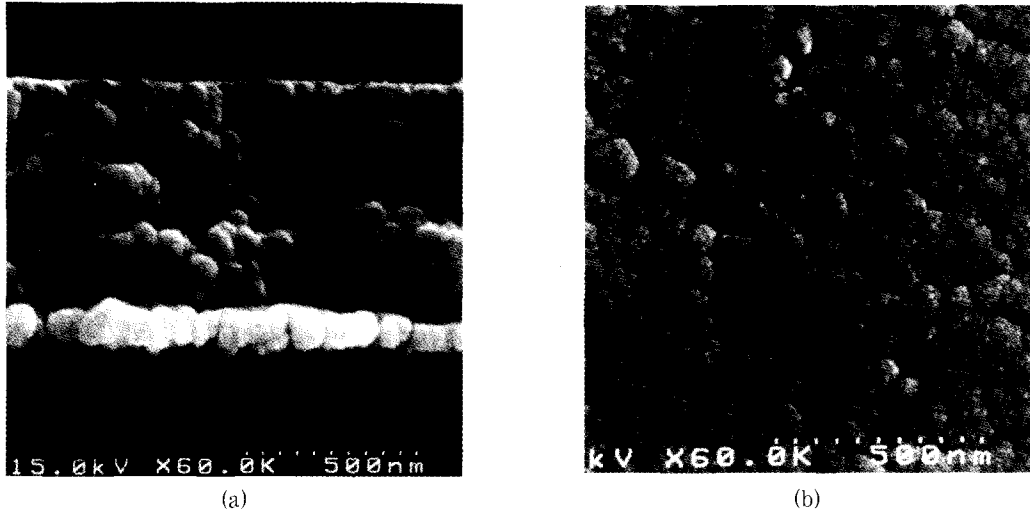


Fig. 13 SEM photomicrographs of a six-layered PLT(i) thin film heat treated at 650°C for 30 min, then at 700°C for 30 min (on platinized silicon, (a) transverse section, (b) surface).

가도 치밀화 속도의 큰 증가보다는 입자의 조대화가 더 활발히 일어나는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

1) PLT 박막의 수축률은 기판의 종류에 따라 큰 차이를 나타낸다. 백금/실리콘 기판 위에서 650°C-30분간 열처리한 PLT(i)와 PLT(a) 박막의 수축률은 각각 27%와 33%로서 실리콘 기판 위의 41%와 40% 보다 작게 나타났다. 이것은 백금/실리콘 기판 위의 박막은 500°C 이하에서 결정화가 시작되어 실리콘 기판에서보다 더 일찍 치밀화가 억제되기 때문이다.

2) 백금/실리콘 기판 위에서 650°C-30분간 열처리한 PLT(i) 박막의 수축률은 PLT(a) 보다 작을 뿐 아니라 표면의 치밀도도 PLT(a)에 비해 크게 떨어지는 것으로 관찰되었다.

3) 백금/실리콘 기판 위에서 400°C-3시간 그리고 650°C-30분 연속 열처리한 박막의 수축률은 PLT(i)와 PLT(a)가 각각 55%와 48%로 나타났

으며, 이는 동일한 기판 위에서 650°C-30분간 열처리하였을 경우에 비해 각각 2배, 1.5배 증가하였다. 따라서 결정입자의 조대화를 방지하고 치밀한 박막을 제조하기 위해서는 결정화온도 이하에서 충분한 치밀화를 달성하는 것이 효과적이다.

4) PLT 박막의 1차 열분해 반응은 주로 아세테이트 리간드의 연소에 기인한다. 또한 박막내 OH간의 축합반응은 350°C에서 450°C까지의 구간에서 주로 발생하며, ROH-OH간의 축합반응은 300°C까지 활발히 진행된 후 450°C 이전에 완결된다.

참 고 문 헌

1. R.W. Schwartz, D.Dimos, S.J. Lockwood, and V.M. Torres, *Ferroelectric Thin Films III*, Eds., E.R. Myers, B.A. Tuttle, S.B. Desu, and P.K. Larsen, (Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Pittsburgh, PA, 310, 1993) 59
2. C.E. Land, *Ceramic Trans.*, 11 (1990) 343
3. C.J. Brinker, T.L. Ward, R. Sehgal, N.K. Ra-

- man, S.L. Hietala, D.M. Smith, D.-W. Hua, and T.J. Heady, *J. Membrane Sci.*, **77** (1993) 165
4. E.A. Hazbun, U.S. Patent 4,791,079 (1988)
 5. R.W. Schwartz, B.C. Bunker, D.B. Dimos, R. A. Assink, B.A. Tuttle, D.R. Tallant, and I.A. Weinstock, *Integrated Ferroelectrics*, **2** (1992) 243.
 6. R.A. Assink and R.W. Schwartz, *Chem. of Mater.*, **5**(4) (1993) 511
 7. S.J. Lockwood, R.W. Schwartz, B.A. Tuttle, and E.V. Thomas, *Ferroelectric Thin Films III*, Eds., E.R. Myers, B.A. Tuttle, S.B. Desu, and P.K. Larsen, (*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Pittsburgh, PA, 310, 1993) 275
 8. C.E. Lakeman, J.-F. Champion, and D.A. Payne, *Ceramic Trans.*, **25** (1992) 411
 9. Y.-J. Kim and L.F. Francis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3) (1993) 737
 10. R.W. Schwartz, J.A. Voigt, C.D. Buchheit, and T.J. Boyle, *Ceram. Trans.* **43** (1994) 145
 11. S.D. Ramamurthi and D.A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 2547
 12. D.A. Payne, D.J. Eichorst, L.F. Francis, and J.-F. Champion, *Chemical Processing of Advanced Materials* (1992) 499
 13. K.D. Budd, S.K. Dey and D.A. Payne, *Br. Ceram. Proc.*, **36** (1985) 107
 14. L.E. Scriven, in: *Better Ceramics Through Chemistry III*, ed. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 121 (Material Research Society, Pittsburgh, 1988) 717
 15. G.W. Scherrer, *Better Ceramics Through Chemistry IV*, eds. B.J.J. Zelinski, C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Material Research Society, Pittsburgh, 1990) 503
 16. G.W. Scherrer and A. Jagota, in *Advanced Composite Materials*, *Ceramic Transactions Vol. 19* (Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1991) 99
 17. A. Jagota and G.W. Scherrer, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 521
 18. R.W. Schwartz, Z. Xu, D.A. Payne, T.A. De-Temple, and M.A. Bradley, *Ferroelectric Thin Films*, eds. E.R. Myers and A.I. Kingon (Material Research Society, Pittsburgh, 1990) 167
 19. R.W. Schwartz, J.A. Voigt, C.D. Buchheit, and T.J. Boyle, *Ceram. Trans.* **43** (1994) 145
 20. A. Nazeri, *Appl. Phys. Lett.* **65** [3] (1994) 295