

(Pb,La)TiO₃계를 이용한 적외선 센서용 초전박막의 연구

장지근 · 김민영 · 이상열 · 장호정

단국대학교 전자공학과

A Study on the Pyroelectric Thin Films based on (Pb,La)TiO₃ for Infrared Sensors

Gee-Keun Chang, Min-Young Kim, Sang-Yeol Yi and Ho-Jung Chang

Dept. of Electronics Eng. Dankook University, San 29 Anseo-dong, Cheonan, Choongnam, Korea

초 록 적외선 센서의 재료로 활용되고 있는 PLT 박막(두께: 8000 Å ~ 9000 Å)을 Pt/Ti/SiO₂/Si와 Pt/MgO의 하부 구조상에 500°C, 550°C 및 600°C에서 스퍼터링 증착하여 결정성 및 전기적 특성을 조사하였다. 600°C로 in-situ 성장된 PLT 박막은 Si기판을 이용한 경우 randomly oriented perovskite 결정구조를 나타내었으며, Pt/MgO 구조 위에서는 c-축 (00l) 방향으로 배향 성장되었다. 600°C에서 in-situ 성장된 PLT 박막의 비유전상수(ϵ_r)와 유전정접($\tan \delta$)을 10kHz ~ 100kHz의 주파수에서 측정된 결과 Pt/Ti/SiO₂/Si 구조상에 증착된 박막은 $\epsilon_r \approx 90$ 과 $\tan \delta \approx 0.02$ 의 값을, Pt/MgO 구조상에 증착된 박막은 $\epsilon_r \approx 35$ 와 $\tan \delta \approx 0.01$ 의 값을 나타내었다. 잔류분극량(2Pr)과 초전계수(γ)는 상온부근에서 Si기판을 이용한 경우 각각 $0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 와 $0.5 \times 10^{-4} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 정도로 매우 작게 나타났으나 PLT/Pt/MgO 구조에서는 $2Pr \approx 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\gamma \approx 4 \times 10^{-4} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 로 비교적 양호한 초전박막의 전기적 특성을 나타내었다.

Abstract (Pb,La)TiO₃ thin films for infrared sensors are deposited on the Pt/Ti/SiO₂/Si and Pt/MgO at the substrate temperatures of 500°C ~ 600°C by RF magnetron sputtering method. The crystalline structures of PLT films deposited at 600°C exhibit randomly oriented perovskite phases on the Pt/Ti/SiO₂/Si, while the PLT films deposited on the Pt/MgO showed perovskite structure with c-axis preferred orientation. At the frequency range of 10kHz ~ 100kHz, the dielectric constants(ϵ_r) and tangent losses($\tan \delta$) are about 90 and 0.02 for the PLT films deposited on the Pt/Ti/SiO₂/Si and about 35 and 0.01 for the films deposited on the Pt/MgO, respectively. The remanent polarizations(2Pr) are approximately $0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, and the pyroelectric coefficients(γ) are approximately $0.5 \times 10^{-4} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ and $4 \times 10^{-4} \text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ at the room temperature in the samples of PLT/Pt/Ti/SiO₂/Si and PLT/Pt/MgO, respectively. The PLT films deposited on the Pt/MgO structures with the substrate temperature of 600°C show a comparatively good electrical characteristics of pyroelectric material in our experiments.

1. 서 론

Perovskite 구조를 갖는 Pb계 강유전체 박막은 비교적 큰 유전상수와 P-E 이력현상에 의한 가역 자발분극의 스위칭특성 및 압전, 초전특성이 양호하여 DRAM용 커패시터, 비휘발성 메모리소자 및 적외선센서, 압력센서 등에 그 응용이 모색되고 있다^{1~3)}. 초전(pyroelectric) 현상은 기본적으로 온도변화에 대응하여 유전체의 분극량이 변화하고 그 변화량

이 표면전하로서 관측되는 현상으로 초전재료의 표면에 적외선을 조사할 경우 온도변화에 따라 발생하는 초전전류(전압)를 검출하면 적외선 센서로서 응용이 가능하다. 초전현상을 이용한 적외선 센서를 제작할 경우, 초전재료로서 요구되는 일반적 특징은 온도변화에 대한 표면 전하량의 변화가 커야하고, 흡수된 열에너지에 대한 온도상승을 크게하기 위해 체적비열이 작아야 하며, 일정한 표면전하에 대해 큰 출력전압을 얻기 위해 비유전율(ϵ_r)이

Table 1. Process conditions of Pt/Ti/SiO₂/Si and Pt/MgO films

	Bottom Structure	Pt/Ti/SiO ₂ /Si, Pt/MgO
Layers	Substrate	Si(100), MgO(100)
	SiO ₂ (thermal oxidation)	• thickness : ~2000 Å
	Ti (E-beam evaporation)	• pressure : 1×10^{-6} Torr • substrate temp. : room temp. • deposition rate : ~5 Å/sec • thickness : ~400 Å
	Pt (DC magnetron sputtering)	• sputtering gas : Ar+O ₂ (10%) • pressure : 3×10^{-2} Torr • substrate temp. : 400°C • deposition rate : ~1 Å/sec • thickness : ~1600 Å

Table 2. Sputtering conditions of PLT films

PLT- deposition (RF magnetron sputtering)	sputtering gas	Ar + O ₂ (10%)
	pressure	6×10^{-2} Torr
	substrate temperature	500°C, 550°C, 600°C
	deposition rate	~1 Å/sec
	thickness	8000~9000 Å

작은 것이 바람직하다.

Pb계 perovskite 결정체(PbTiO₃, PZT, PLT) 들은 이러한 초전 요구특성을 어느정도 잘 충족함으로써 오늘날 대표적 적외선 센서의 재료로 활용되고 있다^{4~6)}. 이들 초전박막은 유기 금속 화학기상법(MOCVD)^{7~9)}, 고주파 마그네트론 스퍼터링법^{10~12)}, 반응성 진공증착법¹³⁾, Sol-Gel^{14,15)} 등 다양한 방법으로 제작되고 있으며 특히 초전재료 박막성장시 유전막의 결정구조를 분극방향(c축)으로 epitaxial 성장시키면 특별한 분극처리 없이도 자발 분극형 초전 박막이 얻어지며 높은 초전계수(γ)등으로 인해 고성능 적외선 센서의 실현을 기대할 수 있다. 분극축인 c축 배향 epitaxial 박막을 얻기 위해서는 적절한 기판재료의 선택과 증착조건의 최적화가 마련되어야 한다.

이를 위해 PbTiO₃에 La를 첨가하여 고주파 스퍼터링 방법으로 MgO기판상에 c축으로 배향 성장시킨 연구결과는 발표된바 있으나¹⁶⁾,

응용상 중요한 Si기판위에 증착된(Pb,La)TiO₃ (PLT)박막에 대한 특성평가와 MgO단결정 기판위에 증착된 시료와의 특성비교에 대한 연구는 아직 거의 이루어져 있지 않는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 MgO(100) 단결정과 Si(100) 웨이퍼를 기판으로 사용하고 Pt금속을 하부전극으로 채택하여 고주파 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering) 방식으로 PLT박막을 증착하였다. PLT박막은 후속 열처리 없이 in-situ 방식으로 성장 되었으며, 기판의 구조 및 제작조건에 따라 박막의 결정학적, 전기적 특성을 비교, 분석하였다.

2. 실험 방법

기판의 구조에 따른 PLT박막의 특성을 알아보기 위해 Si(100)웨이퍼와 MgO(100)단결정으로부터 2종류의 하부구조[Pt/Ti/SiO₂/Si 및 Pt/MgO(100)]를 갖는 기판을 준비하였다. Pt/Ti/SiO₂/Si구조에서는 비저항이 1~10Ω-cm

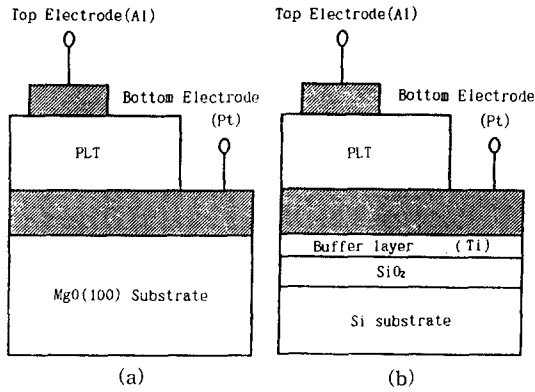


Fig. 1. Cross-sectional views of the PLT devices: a) PLT/Pt/MgO and b) PLT/Pt/Ti/SiO₂/Si.

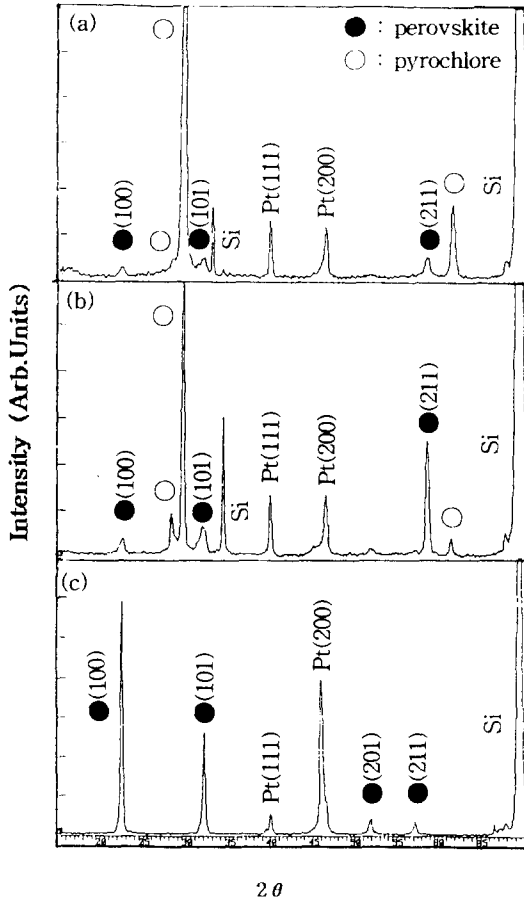


Fig. 2. XRD patterns of the PLT films deposited at a) 500°C b)550°C and c)600°C on the Pt/Ti/SiO₂/Si.

인 n형 Si(100) 웨이퍼를 사용하여 열산화법으로 약 2000Å의 SiO₂ 산화막을 형성하였다. 이후, E-beam evaporation 방식으로 약 400Å의 Ti 박막을, 그리고 DC magnetron sputtering 방식

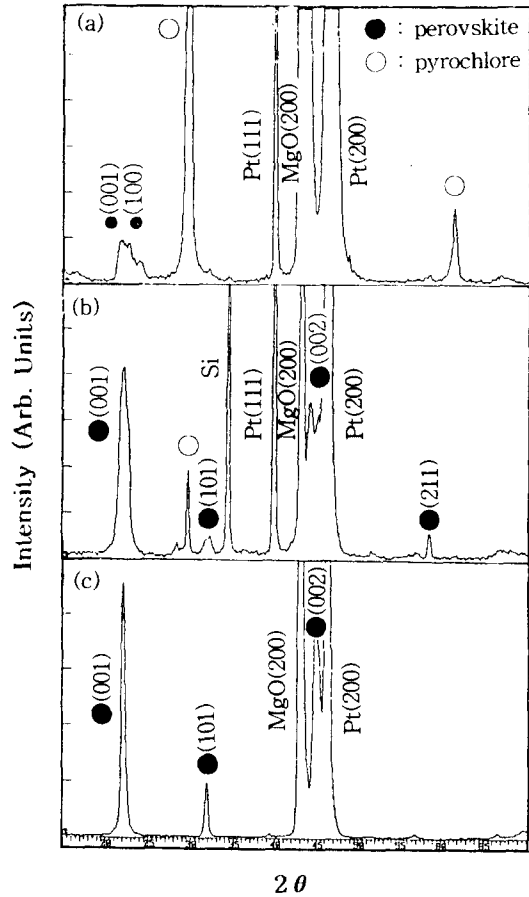


Fig. 3. XRD patterns of the PLT films deposited at a) 500°C b)550°C and c)600°C on the Pt/MgO.

으로 약 1600Å의 Pt박막을 차례로 증착하였다. Si기판과 Pt전극 사이의 중간 버퍼층(buffer layer)인 SiO₂막과 Ti층은 각각 고온에서 결정 성장시 기판으로부터 Si원자의 확산을 막아주고 Pt금속의 접착성을 개선시켜준다¹⁷⁾. MgO(100)단결정 기판[크기: 10mm(W)×10mm(L)×0.5mm(T)]을 사용한 Pt/MgO(100)구조에서는 중간층 없이 직접 Pt하부전극을 형성하였다.

초전박막의 제작과정에서는 (Pb_{0.9}La_{0.1})TiO_{0.95}O₃+ PbO(20mole%)의 조성을 갖는 스퍼터링 타겟을 사용하여 RF magnetron sputtering 방식으로 약 8000Å~9000Å 두께의 PLT박막을 증착하였다. 스퍼터링 타겟에 20mole%의 excess PbO를 첨가한 것은 고온에서 증착시 발생하는 Pb성분의 휘발을 보상하여 증착된 박막이 stoichiometry 조성을 갖도록 하기 위해서

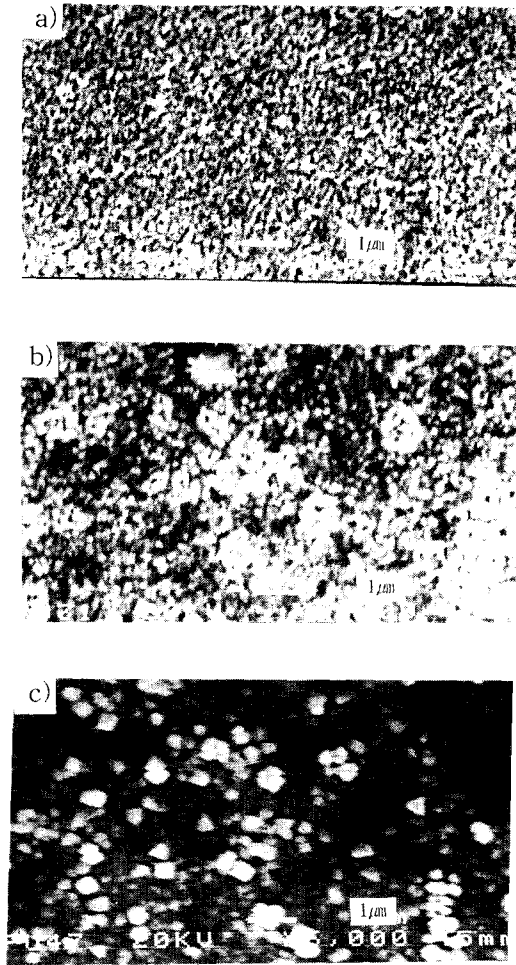


Fig. 4. SEM micrographs of the PLT films deposited at a)500°C b)550°C and c)600°C on the Pt/MgO.

이다. 본 실험에 이용된 스퍼터링 장비의 기판 온도 가열은 저항식 발열체로 최대온도 600°C 까지 올릴 수 있으며 sputtering가스로는 Ar+O₂(10%)의 혼합가스를 사용하였다.

Table 1에서는 Pt/Ti/SiO₂/Si 및 Pt/MgO(100)의 하부구조에 대한 공정조건을 요약하였으며 Table 2에는 in-situ방식으로 성장된 PLT박막의 스퍼터링 조건을 나타내었다. 공정의 마지막 단계로 Al금속을 사용하여 열진공 증착법으로 PLT박막위에 직경 0.2mm크기의 상부 전극을 형성 하였다. Fig. 1에서는 기판의 선택에 따라 본 실험에서 제작한 PLT초전 소자의 단면구조를 나타내었다. In-situ성장방법으로 얻어진 PLT초전박막에 대해 결정상의 변화과정을 조사하기 위해 X-선 회절(XRD)

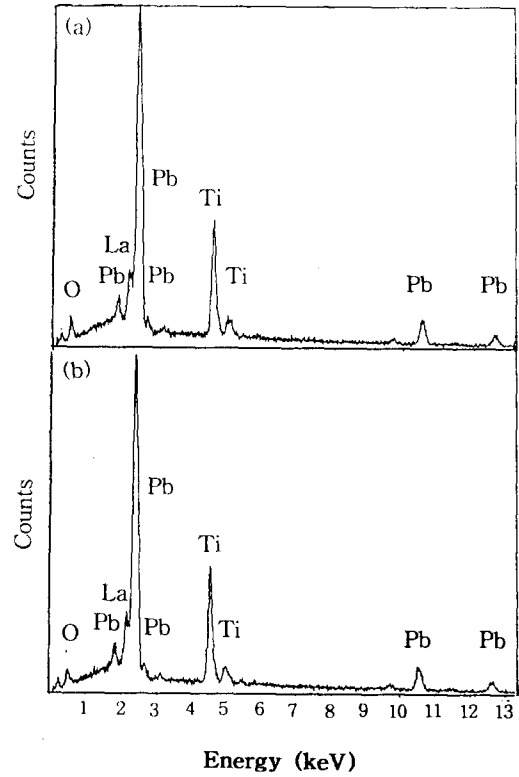


Fig. 5. EDX profiles of a) base surfaces and b) clusters of the PLT films deposited on the Pt/MgO at 600°C.

분석을 실시하였으며, SEM/TEM을 이용하여 표면 및 단면형상을 관찰하였다. Impedance Analyzer(HP4192A), Semiconductor Parameter Analyzer(HP4145B) 및 RT66A 장비를 이용하여 전기적 특성(ϵ_r , $\tan \delta$, I-V특성, P-E 이력 곡선)을 조사하였으며, Electrometer(Keithley 617)을 이용하여 Byer-Roundy 법으로 초전계수(γ)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

기판의 구조와 in-situ온도에 따른 PLT박막의 결정상 변화를 조사하기 위해 X-선 회절분석을 실시하였다. Fig. 2는 Pt/Ti/SiO₂/Si구조 위에서 기판온도 500°C, 550°C 및 600°C로 증착된 in-situ PLT박막의 XRD곡선을 보여주고 있다. 500°C~550°C의 온도로 증착한 경우 pyrochlore상과 perovskite상이 혼재되어 나타났다. 온도가 500°C에서 550°C로 증가함에 따라 perovskite peak의 강도가 증가하고 pyrochlore상의 peak강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 기판온도 600°C에서 증착

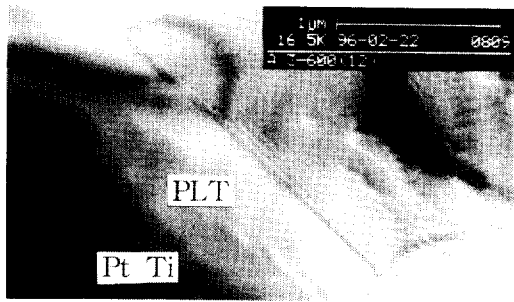


Fig. 6. TEM micrograph of the PLT film deposited on the Pt/Ti/SiO₂/Si at 600°C

한 PLT박막 시료의 경우 PLT(100)방향으로 우선 배향한 완전한 perovskite결정상을 보여 주고 있다. PLT박막의 결정성장 방향은 하부 전극층인 Pt기판의 결정특성에 영향을 받으며, 기판온도가 550°C에서 600°C로 증가함에 따라 Pt(111) peak강도가 감소되고 대신 Pt(200) peak강도가 증가 하였다. 이에 대한 정확한 원인을 현재로서는 규명하기 어려우나 온도가 증가함으로써 계면반응이 발생하여 Pt성장방향의 변화가 일어난 것으로 보인다.

Fig. 3은 Pt/MgO(100)단결정 구조위에 앞서와 동일한 온도에서 증착된 in-situ PLT박막의 XRD분석결과이다. 500°C에서 증착된 PLT박막의 경우 준 안정상인 pyrochlore상과 perovskite상이 혼재되어 나타났으며, 온도가 550°C로 증가함에 따라 pyrochlore상의 peak강도는 급격히 감소되고 대신 randomly oriented perovskite로 상변태가 일어남을 알 수 있다. 기판온도 550°C와 600°C에서 증착된 박막 시료는 기판에 대해 c축으로 우선 배향된 PLT(001) peak가 나타났으며, 600°C온도에서 증착시 완전한 perovskite결정구조로 변화 하였다. 이와 같이 기판에 따라 PLT 박막의 결정 성장방향에 차이가 발생하는 것은 Matsuhara^{1b)} 등이 지적한 바와같이 Pb계강유전체 박막을 증착할 경우, 여러 박막층의 열팽창계수 차이 및 격자부정합에 의해 상호응력이 작용한 것에 그 원인이 있는 것으로 보여진다. 온도가 550°C에서 600°C로 증가함에 따라 PLT(001) peak의 full width at half maximum(FWHM)이 1.2°에서 0.5°으로 급격히 감소 되었다. 이는 증착온도가 600°C로 증가함에 따라 결정성이 개선됨을 나타내고 있다.

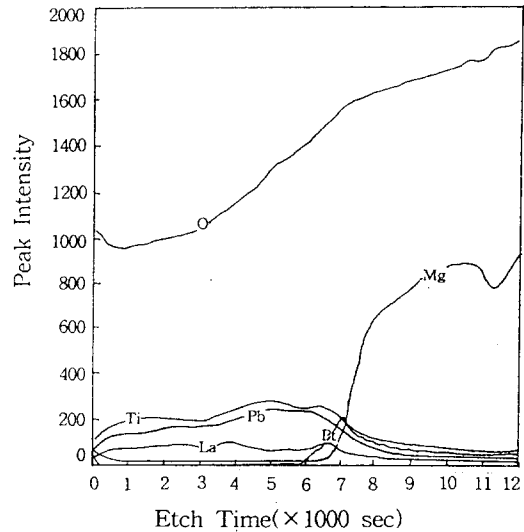


Fig. 7. SNMS depth profile of the PLT film deposited on the Pt/MgO at 600°C.

Fig. 4는 Pt/MgO(100)구조 위에 500°C, 550°C 및 600°C의 온도로 증착된 PLT박막의 SEM표면사진을 보여주고 있다. SEM사진을 통해 표면 형상을 관찰해보면 증착온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 커지고 표면상태가 치밀하게 구성되지 못함을 살펴볼 수 있다. Pt/Ti/SiO₂/Si구조위에 증착된 PLT박막의 표면 형상 역시 Pt/MgO기판의 경우와 유사한 결과를 나타내었으며 600°C에서 in-situ성장된 시료의 PLT박막표면에는 0.5µm~1.0µm크기의 cluster가 발견 되었다. 박막표면에 부착된 cluster에 대해 EDX성분 분석결과 박막의 기저(base)면의 성분과 유사한 Pb-La-Ti-O성분이 확인되었다. Fig. 5에서는 600°C의 온도로 in-situ성장된 PLT표면에 부착된 cluster의 성분과 기저면의 EDX 성분 분석결과를 보여 주고 있다. 이와같이 cluster가 박막표면에 존재하는 것은 박막 증착시 높은 증착압력에 의해 target내 원소성분의 증발이 불안정하게 되고 고온에서 thermal stress가 발생하여 균일한 막이 형성되지 못한다에 따른것으로 생각된다. Fig. 6은 Pt/Ti/SiO₂/Si구조위에 600°C의 온도로 증착된 PLT박막의 TEM단면사진을 보여주고 있으며 Fig. 7에서는 Pt/MgO구조상에 600°C의 온도로 증착된 PLT박막의 깊이 에 따른 SNMS(secondary neutral mass spectrometry) profile을 보여 주고있다. TEM사진으로

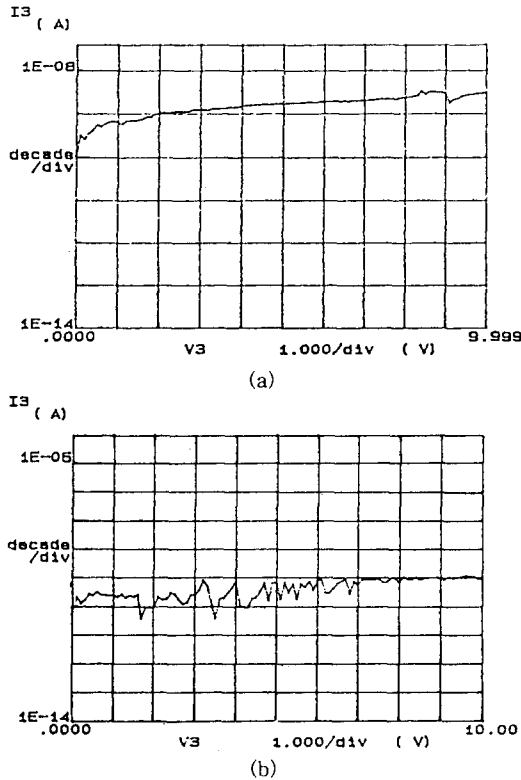


Fig. 8. I - V curves of the PLT films deposited at 600 °C on a) the Pt/Ti/SiO₂/Si and b) the Pt/MgO.

부터 하부전극과 PLT간의 계면형상이 매우 평활하게 나타나고 있음을 볼 수 있으며 Pt/Ti금속의 두께는 약 2000 Å으로, PLT박막의 두께는 약 8500 Å 정도로 성장되었음을 확인할 수 있다. 또한, SNMS분석결과 PLT박막내의 조성이 깊이에 따라 비교적 균일하게 분포되어 있고, Pt층 역시 PLT층과 상호 반응없이 비교적 안정한 막을 형성하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 8은 Pt/Ti/SiO₂/Si 및 Pt/MgO하부구조 위에 600°C의 온도에서 in-situ로 성장된 PLT 박막의 전류-전압 특성곡선을 보여주고 있다. 10(V)에서 흐르는 누설전류는 PLT/Pt/Ti/SiO₂/Si 및 PLT/Pt/MgO두 시료에서 각각 약 5×10^{-9} A와 1×10^{-9} A(소자면적: 3.14×10^{-4} cm²)로 비교적 낮은 누설전류 특성을 나타내고 있다. Fig. 9는 주파수에 따른 비유전상수(ϵ_r)와 유전정점($\tan \delta$)을 상온에서 HP4192A로 측정 한 결과이다. PLT/Pt/Ti/SiO₂/Si시료의 경우 비유전상수가 주파수 1kHz에서 약 90으로 나타났으며, 주파수가 1MHz로 증가함에 따라

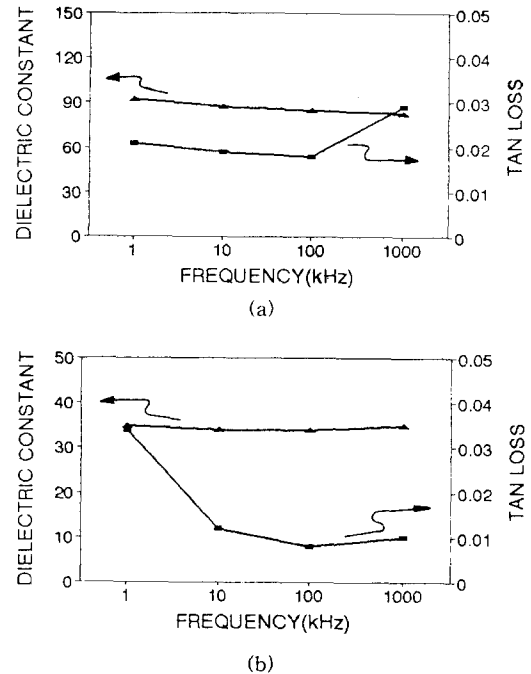


Fig. 9. Dielectric constants(ϵ_r) and tangent losses($\tan \delta$) of the PLT films deposited at 600°C on a) the Pt/Ti/SiO₂/Si and b) the Pt/MgO.

85정도로 감소되었다. 주파수의 증가에 따른 유전상수의 감소는 주파수 분산(frequency dispersion)에 의한 것으로, 박막 유전체의 경우 10³kHz~10⁶kHz 정도의 주파수에서 부터 일어나고, 이는 전극과 입계(grain boundary)등에 관련된 series resistance에 그 원인이 있는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. PLT/Pt/MgO시료의 경우에는 비유전상수가 1kHz~10³kHz범위의 주파수에서 거의 일정한 값($\epsilon_r \approx 35$)을 나타내며 주파수 분산에 따른 유전상수의 감소를 보이지 않는다. 또한, 10kHz~100kHz범위에서 유전정점($\tan \delta$)은 두 시료에서 각각 약 0.02와 0.01의 값을 나타내었다. Fig. 10은 두 시료의 P-E이력곡선을 보여 주고 있다. P-E이력곡선 상에서 PLT/Pt/Ti/SiO₂/Si시료와 PLT/Pt/MgO시료의 잔류분극($2Pr = Pr^+ - Pr^-$)은 ± 5 (V)의 sweep voltage에서 각각 약 0.6 μ C/cm²과 5 μ C/cm²의 값을 나타내었다. PLT/Pt/Ti/SiO₂/Si시료에서 낮은 분극률을 나타내는 것은 결정이 c축(001)방향으로 배향 성장되지 못하였고 박막내의 oxygen vacancy와 같은 결정결함 등 복합적인 원인에 기인하는 것으로 판단된다. 상온부근에서 Byer-Roundy법으로 측정

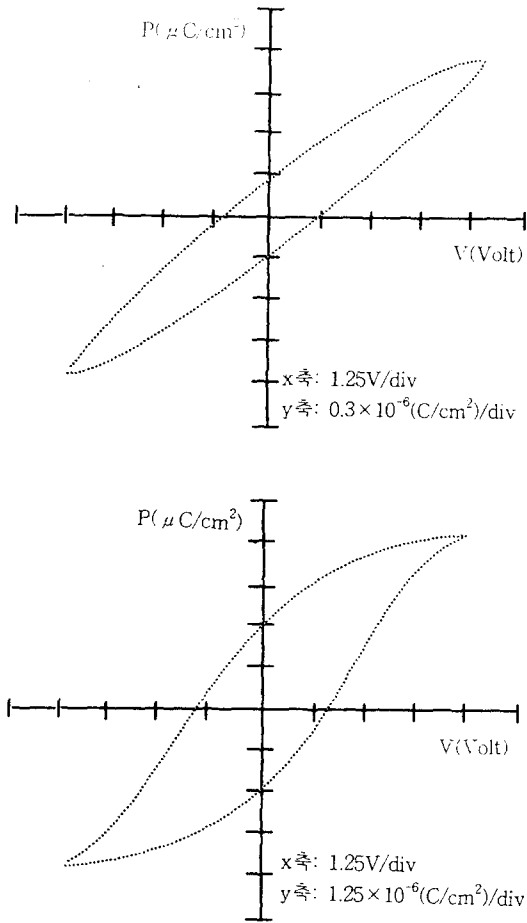


Fig. 10. P-E hysteresis loops of the PLT films deposited at 600°C on a) the Pt/Ti/SiO₂/Si and b) the Pt/MgO.

한 초전계수(γ)는 두 시료의 경우, 약 $0.5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 와 $4.0 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 의 값을 각각 나타내었다. 600°C에서 in-situ로 제작된 PLT/Pt/MgO(100)구조에서 이러한 잔류분극과 초전계수의 증가는 X-선 회절분석에서 살펴 볼 수 있는 바와같이 PLT박막의 결정이 분극축인 (001)방향으로 배향성장된 결과와 관련된다. 본 연구에서 얻어진 MgO(100)기판상의 in-situ제작된 PLT박막은 c축 결정성과 우수한 초전특성을 보이고 있으나 Si기판을 이용한 PLT 초전박막으로 부터는 아직까지 만족할 만한 연구성과를 얻지 못하였다. Si기판으로부터 양호한 특성의 PLT 초전소자를 제작하기 위해서는 적절한 하부구조의 설계와 박막의 결정성을 개선하기 위한 부가적 공정연구가 요구되고 있다.

4. 결 론

2종류의 하부구조(Pt/Ti/SiO₂/Si 및 Pt/MgO) 위에 in-situ 성장(기판온도 : 500°C ~ 600°C)방식을 통해 PLT박막을 성장시킨 후 결정성 및 전기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Pt/Ti/SiO₂/Si구조 위에 성장된 PLT박막의 경우 randomly oriented perovskite 결정구조를 나타내었으며 Pt/MgO(100) 구조상에 600°C로 성장된 PLT박막은 분극축인 c축 < PLT(001) > 방향으로 배향 성장된 perovskite 결정구조를 나타내었다.

2) Pt/Ti/SiO₂/Si구조와 Pt/MgO(100)구조 위에 600°C의 온도로 성장된 PLT박막의 표면에는 박막의 기저(base)면과 같은 성분을 가지는 cluster 입자가 발견되었다. 이는 스퍼터링 증착시 target 성분원소의 불안정한 증발과 박막의 thermal stress에 기인하는 것으로 생각된다.

3) PLT/Pt/Ti/SiO₂/Si구조에 비해 PLT/Pt/MgO구조에서 양호한 누설전류 특성을 얻을 수 있었으며, Pt/MgO기판상에 증착된 PLT박막의 경우 10(V)의 인가전압에서 누설전류의 값은 약 $1 \times 10^{-9} \text{ (A)}$ 로 나타났다.

4) 비유전상수(ϵ_r)값은 하부구조와 in-situ 온도에 따라 영향을 받았으며, 600°C에서 성장된 PLT/Pt/Ti/SiO₂/Si 시료의 경우 10kHz ~ 100kHz 주파수에서 비유전상수는 약 90, $\tan \delta$ 는 약 0.02이었다. 그러나 PLT/Pt/MgO구조에서 비유전상수와 $\tan \delta$ 는 동일한 주파수범위에서 약 35와 0.01로 각각 나타났다.

5) Pt/MgO기판상에서 600°C로 성장된 PLT박막의 경우 잔류분극(2Pr)의 값은 약 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었고, Pt/Ti/SiO₂/Si기판의 경우 잔류분극(2Pr)의 값은 약 $0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 매우 작은 분극량을 나타내었다.

6) Si기판상에 증착된 PLT박막의 초전계수는 상온부근에서 약 $0.5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 의 값을 나타내었고, Pt/MgO(100)기판위에 600°C 온도로 성장된 PLT박막의 경우 약 $4 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 의 비교적 높은 초전계수의 값을 얻을 수 있었다. 이는 PLT박막이 분극축인 c축으로 배향 성장된 결정구조를 갖기 때문이다.

후 기

본 연구는 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. J.F. Scott, C.A. Araujo, H. Yoshimori, M. Azuma, T. Ueda and G. Kano, *Ferroelectrics*, **133**, 47 (1992).
2. C. Ye, T. Tamagawa, P. Schiller and D. Polla, *Sensors and Actuators A*, **35**, 77 (1992).
3. 온도, 습도센서 활용 핸드북, 일본 Transistor기술편집부편, 성안당.
4. D.L. Polla, C. Ye, P. Schillar, T. Tamagawa, W.P. Robbins, D. Glumac and C.C. Hswes, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 55(1992).
5. K.K. Deb, K.W. Bennett, P.S. Brody and B. M. Melnick, *Integrated Ferroelectrics*, **6**, 253 (1995).
6. P.C. Vanbuskirk, J. Roeder, S. Bilodeau, S. Pombrik and H. Beratan, *Integrated Ferroelectrics*, **6**, 141 (1995).
7. M. Okada, H. Watanabe, M. Murakami, A. Nishiwaki and K. Tomita, 일본 세라믹협회 학술논문지, **96**(6), 687 (1988).
8. Y. Gao, G. Bai, K.L. Merkle, Y. Shi, H.L.M. Chang, Z. Shen and D.J. Lam, *J. Mater. Res.*, **8**(1), 145 (1993).
9. G.R. Bai, H.L. M.Chang, H.K. Kim, C.M. Foster and D.J. Lam, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (4), 408 (1992).
10. M. Korne, K. Amkawa, H. Nakayama and M. Ononda, 일본 세라믹협회 학술 논문지, **98**(11), 1231 (1990).
11. H. Maiwa, N. Ichinose and K. Okazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(9B), 5240 (1994).
12. I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama, H. Sakakima and T. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(9B), 5211 (1995).
13. M. Ogasawara, M. Shimizu and T. Shiosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(9B), 2971 (1992).
14. E. Tokumitsu, N. Tanisake and H. Ishiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(9B), 5201 (1994).
15. K. Amanuma, T. Hase and Y. M. Yasaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(9B), 5211 (1994).
16. T. Takenaka, *Electronic Ceramics*, “최근의 고기능 ceramic 특집”, 33 May (1991).
17. Y. Miyasaka, *Electronic Ceramics*, “기능성 박막의 합성과 응용 특집”, 26 Sep.(1991).
18. S. Matsuhara, Y. Miyasaka and N. Shohata, “*Electronic Ceramics*”, “최근의 박막기술 특집”, 22 Sep.(1987).
19. M. Sayer, A. Mansingh and A.K. Arora, *Integrated Ferroelectrics*, **1**, 129(1992).