

다층 구조로부터 열 확산에 의한 $PbTiO_3$ 박막의 제조

서도원 · 최덕균

한양대학교 무기재료공학과
(1993년 5월 12일 접수)

Formation of $PbTiO_3$ Thin Films by Thermal Diffusion from Multilayers

Do-Won Seo and Duck-Kyun Choi

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received May 12, 1993)

요 약

Si 기판위에 $TiO_2/Pb/TiO_2$ 의 다층 구조를 RF sputtering 방법으로 증착한 후 급속 열처리(RTA : rapid thermal annealing)하여 $PbTiO_3$ 박막을 형성하였다. TiO_2 와 Pb의 증착 조건을 확립한 후 각각 900 Å의 두께로 $TiO_2/Pb/TiO_2$ 의 3층 구조 박막을 증착하였다. 이를 공기 중에서 400°C 부터 900°C 의 온도 범위까지 30초간 RTA 처리하여 온도에 따른 $PbTiO_3$ 상의 형성 양상을 XRD, TEM 분석을 통하여 관찰하였다. 그 결과 500°C 이상에서 $PbTiO_3$ 결정상이 형성되었으며 이와 함께 미반응 TiO_2 가 함께 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한 RBS 분석 결과 Pb의 확산 거동에 이방성이 나타나 상부층 TiO_2 로의 확산에 비하여 하부층 TiO_2 로의 확산이 더욱 컸으며 부분적으로 확산한 Pb가 Si 기판과 반응하여 비정질 Pb-silicate층을 형성하였다. 그러나 형성된 Pb-silicate가 계면상에 국부적으로 존재 하였으며 그 양이 매우 적어 하부층 TiO_2 의 확산 방지막 효과를 확인하였다. 이러한 방법으로 제조된 박막의 C-V 특성으로부터 계산된 유전상수는 60이고, 절연파괴장도는 열처리 조건에 따른 경향을 나타내지는 않았으며 최대 170 kV/cm이었다.

ABSTRACT

$PbTiO_3$ thin films have been formed by rapid thermal annealing(RTA) of $TiO_2/Pb/TiO_2$ multilayer films deposited on Si wafers by RF sputtering. Based on the optimal deposition conditions of TiO_2 and Pb, $TiO_2/Pb/TiO_2$ three layers were deposited for 900 Å each. These films were subjected to RTA process at the temperatures ranging from 400°C to 900°C for 30 seconds in air, and were analyzed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy to investigate the phases and the microstructures. As a result, perovskite $PbTiO_3$ phases was obtained above 500°C with the trace of unreacted TiO_2 . RBS analysis revealed the anisotropic behavior of diffusion that the diffusivity of Pb to the bottom TiO_2 layer was faster than that of Pb to the top TiO_2 layer. The amorphous Pb-silicate was formed between film and Si substrate due to the diffusion of Pb, but Pb-silicate existed locally at the intertace and the amount of that phase was very small. Therefore the effect of bottom TiO_2 layer as a diffusion barrier was confirmed. $PbTiO_3$ films formed by current technique showed a relative dielectric constant of 60, and the maximum breakdown field reached 170 kV/cm.

1. 서 론

Perovskite 구조를 갖는 물질은 여러가지 우수한 특성을 지니고 있으며 강유전재료, 압전재료, 초전재료 및 광전재료 등으로 널리 이용되고 있다. 이러한 특성을 갖는 물질 중 하나인 $PbTiO_3$ 는 강유전상과 강유전상의 전이온도가 490°C로 매우 높고 자발분극도 매우 큰 장

점을 가지고 있기 때문에 많은 관심이 집중되고 있다¹⁻³⁾.

그러나 휘발성이 강한 Pb를 함유하는 $PbTiO_3$ 의 경우 증착 중 혹은 증착 후 열처리 중 Pb 성분의 휘발로 인한 조성의 불균일 및 Pb의 확산에 의한 Si 기판과의 반응 등으로 야기되는 특성 저하 등이 문제점으로 대두되고 있다⁴⁻⁶⁾. 따라서 Pb계 강유전체 박막의 증착 과정 중 Si 기판과의 반응으로 비정질의 Pb-silicate가 형성되는 것을

막기 위하여 여러가지 노력을 하고 있다^{7,8}. 본 연구에서는 다음의 방법으로써 이와 같은 문제점을 해결하고자 한다. 즉 Si 기판위에 sputtering 방법으로 먼저 TiO₂를 증착하고 이어 Pb와 TiO₂를 차례로 증착하여 TiO₂/Pb/TiO₂의 다층 구조를 형성한 후 RTA 처리로서 PbTiO₃ 상의 형성을 유도하고자 한다. 이러한 다층 구조로부터 열 확산에 의한 PbTiO₃ 상의 제조 방법은 다음과 같은 장점을 지니게 된다. 첫째로 하부층의 TiO₂는 Pb가 Si 기판과 직접 반응하는 것을 억제하는 확산 방지막(diffusion barrier) 역할을 함과 동시에 궁극적으로는 확산하는 Pb와 반응하여 PbTiO₃ 상을 형성하며, 상부층의 TiO₂ 역시 Pb와 반응하여 PbTiO₃ 상을 형성함은 물론 Pb의 휘발을 막는 휘발 방지막(capping layer) 역할과 함께 열처리 과정에서 열을 고르게 분산시켜 열처리 온도를 균일하게 하는 역할도 하게 되므로 기존의 PbTiO₃ 박막의 형성시 야기되는 문제를 해결할 수 있다. 둘째로 상온에서의 sputtering 방법으로 증착하므로 증착시의 Pb의 증발 혹은 기판과의 반응을 최소화할 수 있으며, 박막 증착 후 순간적인 급속 열처리(RTA)를 하게되면 짧은 열처리 시간으로 인하여 기판 손상을 막을 수 있고 제조 공정 시간을 줄일 수 있는 이점이 있다.

이와 같은 공정 방법은 장차 강유전상인 PbTiO₃에 Zr을 첨가하여 많은 관심의 대상이 되고 있는 PZT 등의 박막 제조에 응용될 수 있는 가능성을 가지고 있다.

2. 실험방법

2.1. 실험 장치 및 시편 준비

본 실험에 사용된 박막 증착 장치는 RF magnetron sputtering system으로 RF 전력의 주파수는 13.56 MHz 이고 기판과 target과의 거리는 5 cm로 고정시켰다. 또 기판을 가열하지 않고 상온에서 sputtering을 하였으며, sputtering gas 로는 Ar를 사용하였다. Fig. 1에 장치의 개략도를 나타내었다. 기판은 p-Si(100) wafer가 사용되었고, 시편은 2 cm×2 cm의 크기로 절단하여 고순도 질소로 먼지 등을 제거한 후 1 NH₄OH : 1 H₂O 용액에 10분간 세정하였다. 곧이어 탈이온수에 세척하고 10 H₂O : 1 HF 용액에 30초간 담가 기판 표면에 생성된 자연 산화층을 제거한 후 다시 탈이온수로 세척하여 잔류 HF를 제거하였다. 계속하여 아세톤, 일콜로 세척한 후 질소가스로 건조하여 시편으로 사용하였다.

2.2. 다층 구조 박막의 증착 조건

먼저 기판에 하부 TiO₂층을 형성하기 위해서 순도 99.9

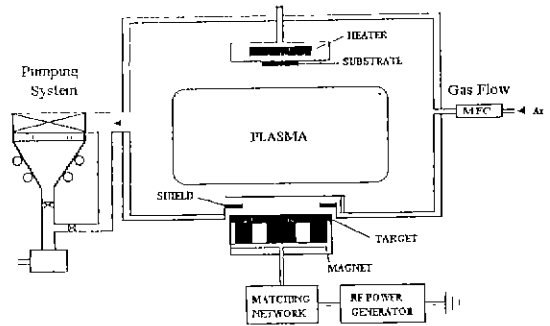


Fig. 1. Schematic diagram of RF magnetron sputtering system (MFC: mass flow controller).

Table 1. Sputtering Condition for TiO₂ and Pb Films.

Target	TiO ₂ , Pb
Target diameter	3 inch (76.2 mm)
Substrate	Si wafer
Substrate temperature	room temp.
Target-substrate distance	50 mm
Sputtering gas	Ar
Gas pressure	3×10 ⁻³ torr (0.4 Pa)

%, 직경 3인치의 TiO₂ target을 사용하여 TiO₂를 증착하였다. 다음으로 가운데 Pb층을 형성하기 위하여 하부층 TiO₂위에 Pb를 증착하였다. 이때 target으로 순도 99.99%의 Pb target을 사용하였다. TiO₂와 Pb의 증착 조건을 Table 1에 나타내었으며 RF power에 따른 증착 속도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

기판위에 증착된 Pb/TiO₂층 위에 마지막으로 상부 TiO₂층을 형성하여 세 층으로 이루어진 구조를 완성하였다. 이때 TiO₂의 증착 방법 및 조건은 하부 TiO₂층을 증착하는 방법과 동일하였다.

증착된 박막의 두께를 조사하기 위해 Tencor사의 탐침장치(stylus profilometer, α-step 200)로 측정하였다.

2.3. RTA 처리

다층 구조의 TiO₂/Pb/TiO₂ 박막이 열적으로 활성화되어 확산 반응이 이루어져 최종적으로 PbTiO₃상이 생성될 수 있도록 열처리하기 위해 RTA(rapid thermal annealing) 방법을 이용하였으며, 이때 일원으로 텅스텐 할로겐 램프를 이용하였다. RTA 공정은 산소의 공급을 위하여 공기 분위기 하에서 행하였으며, 온도는 400°C에서 900°C까지 100°C 간격으로 변화시켜 보았고 유지 시간은 30초로 고정시켰다.

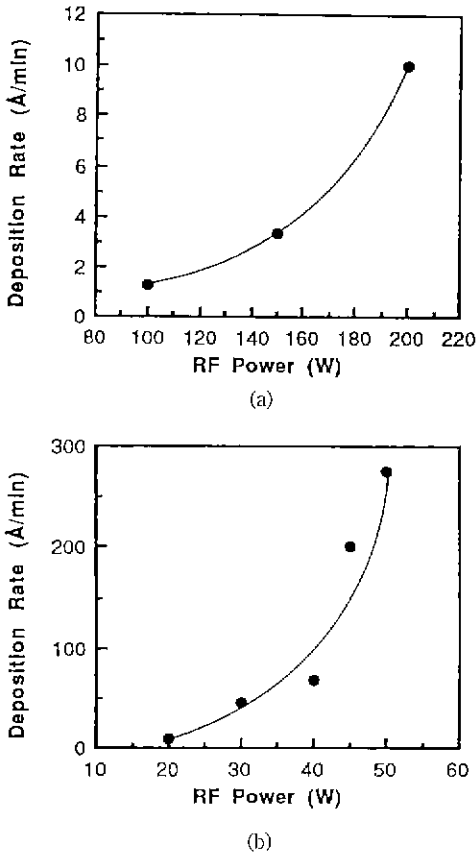


Fig. 2. Deposition rate of (a) TiO₂ film, (b) Pb film as a function of RF power.

2.4. 박막의 미세구조 관찰 및 조성 분석

X-선 회절 분석 장치(Rigaku 사 diffractometer, RAD-C, Ni filter의 Cu K α)를 이용하여 열처리 온도에 따른 결정상 분석을 하였다. 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 박막의 표면 및 단면을 투과전자현미경(transmission electron microscopy)(JEOL사, JEM-2000EX II)으로 관찰하여 시편의 다층 구조와 RTA 처리에 따른 층상 구조의 변화를 관찰하였다.

박막의 두께에 따른 조성 변화와 반응 양상을 확인하기 위해 2.42 MeV의 He²⁺ 이온을 사용하여 RBS(Rutherford backscattering spectrometry)(미국 NEC사, 5SBH-2) 분석을 하였다. 측정시 channeling을 방지하기 위해 20°의 입사각으로 He²⁺ 이온을 주입시켜 그 분석 결과로부터 시편의 성분, 조성분포를 조사하였다.

2.5. 전기적 특성 분석

실리콘 기판위에 제조한 막막의 유전 특성을 측정하기

위해 박막위에는 0.34 mm×0.34 mm의 알루미늄 점(dot) 전극을 조밀하게 진공 증착하여 옴 접촉전극(ohmic contact electrode)을 형성하였다. 또한 Si 기판 뒷면의 산화층을 HF 용액으로 제거한 뒤 탈이온수로 세척하고 건조한 후 Ag-paste를 발라 전기적 특성을 측정하였다. 박막의 정전용량은 C-V(capacitance-voltage) 측정 장치(HP4284A precision LCR meter)를 이용하여 1 MHz의 주파수에서 측정하였다. I-V(current-voltage) 특성은 pA meter(HP 4140B)로 측정하여 박막의 누설전류 및 절연과피전압을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다층 구조 박막의 형성

화학양론적인 PbTiO₃를 형성하기 위한 atom의 비로 환산한 두께의 비를 계산한 결과 TiO₂ : Pb : TiO₂층의 비가 약 1 : 2 : 1로 나타났다. 그러나 다층 구조를 형성한 후 RTA 처리를 하면 각 성분의 확산과 반응으로 PbTiO₃가 생성되는 동시에, TiO₂층이 하부에서는 확산 방지막(diffusion barrier) 역할을, 상부에서는 휘발 방지막(capping layer) 역할을 충분히 할 수 있도록 계산된 두께보다 더 큰 값으로 증착하여 TiO₂ : Pb : TiO₂ 각층 두께의 비가 1 : 1 : 1이 되도록 하였다.

실제로 증착된 박막의 두께를 알아보기 위해 기판위의 다층 구조 TiO₂/Pb/TiO₂층을 탐침법으로 측정된 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 각 층의 두께는 900 Å/900 Å/900 Å이고 전체두께는 약 2700 Å이었다. Fig. 3(b)의 단면 TEM 사진에서 상온에서 증착된 다층 구조이므로 층 사이의 경계가 명확하게 구분되어 있고 기판과 박막 사이 뿐만 아니라 각 층 사이의 계면이 평활함을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 3 시편의 XRD 결과로서 상온에서 증착된 TiO₂는 비정질이기 때문에 TiO₂에 해당되는 peak은 나타나지 않았지만 Pb와 Pb의 산화물인 PbO의 peak가 관찰되었다. 다층 구조 박막을 형성할 때 가운데 층으로 Pb를 증착하지만 PbO peak도 함께 나타나는 이유는 Pb층의 증착 후 상부의 TiO₂층을 증착하기 전까지 Pb가 산소와 반응하여 형성된 것으로 보인다. 열역학적 계산을 통해 Pb-Ti-O의 삼성분계 상평형도를 고찰해본 결과 Pb 혹은 PbO 두 경우 모두에 있어서 TiO₂와 반응하여 Pb-TiO₃의 안정한 상을 형성하는 것으로 판단되었고 따라서 Pb나 PbO 중 어떤상이 존재하더라도 PbTiO₃ 막막의 제조가 가능하다.

3.2. 열처리 후 박막의 미세구조 관찰

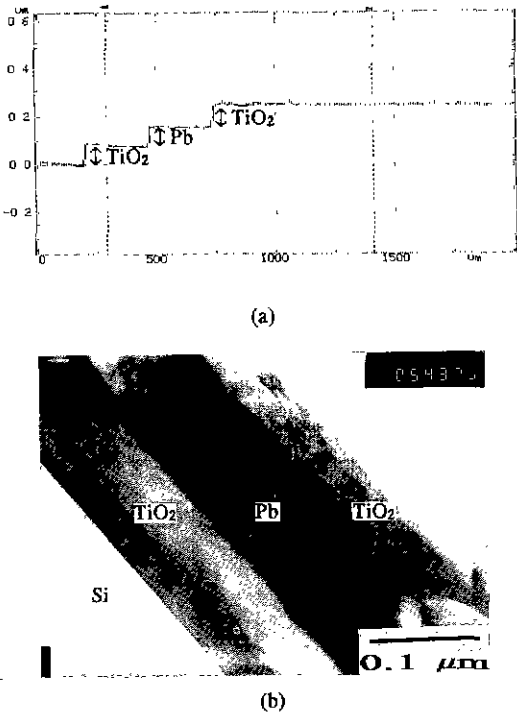


Fig. 3. (a) Stylus profile and (b) cross-sectional TEM micrograph of as-deposited three-layer structure.

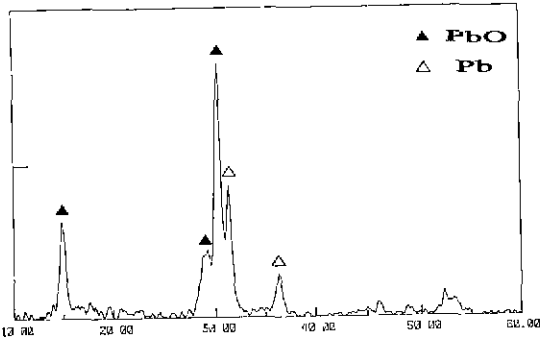


Fig. 4. XRD pattern of as-deposited film.

증착된 다층 구조 박막을 후속 열처리하여 열처리 (RTA) 온도에 따른 박막의 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)는 400°C RTA 처리후 박막의 상변화를 보여주고 있는 것으로서 비정질 TiO₂가 결정화되어 TiO₂ peak이 나타났으며 반응하지 못한 일부 PbO도 존재하였다⁹⁾. 이와 함께 PbTiO₃ peak이 매우 약하게 나타나는 것으로 보아 PbTiO₃ 결정상이 미량

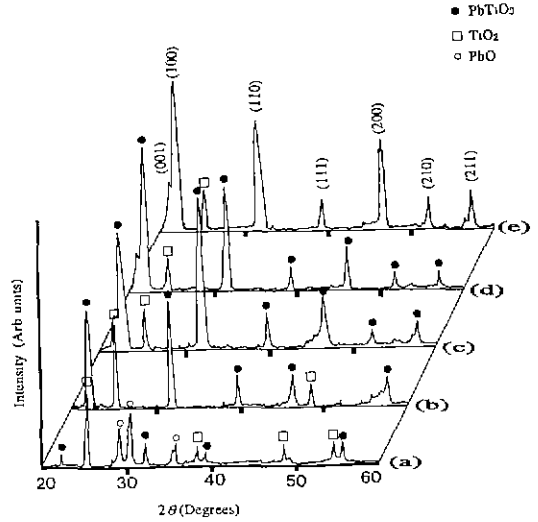


Fig. 5. XRD patterns of RTA processed films at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C, and (e) 800°C.

생성된 것으로 판단된다. 그러나 (b)에 나타난 바와 같이 500°C에서 RTA 처리한 경우 PbTiO₃ peak이 나타나고 PbO peak은 나타나지 않으나 TiO₂ peak이 계속 관찰되는 것으로 미루어 볼 때 확산 반응이 보다 활성화되어 PbTiO₃ 결정상이 형성되었으며 미반응 TiO₂가 남아 있음을 알 수 있다. RTA 온도가 600°C로 높아짐에 따라 PbTiO₃ peak의 강도는 TiO₂보다 상대적으로 증가하고 있으며 700°C부터는 (100) peak의 강도가 상대적으로 증가하였음을 알 수 있다. 또한 PbTiO₃ (001)과 (100) peak, (002)과 (200) peak의 분리가 뚜렷하게 일어나지 않은 것으로 보아 형성된 PbTiO₃ 박막은 tetragonality (c_0/a_0)가 작은 값을 갖는 것으로 추정된다. De Keijser 등의 보고¹⁰⁾에 따르면 PbTiO₃ 입자의 크기가 3200 Å 이하로 감소함에 따라 격자상수의 비(c_0/a_0)가 감소한다고 하였는데, 본 연구에서 형성된 PbTiO₃ 결정립의 크기는 Fig. 6과 Fig. 7의 TEM 상으로부터 알 수 있듯이 300 Å~1000 Å 정도의 크기를 가지고 있으므로 입자 크기에 의한 효과인 것으로 생각된다. 그리고 일반적으로 PbTiO₃ 박막을 형성하는 과정에서 생성되는 준안정상인 pyrochlore 상과 PbTi₃O₇는 관찰되지 않았다¹¹⁻¹⁴⁾.

Fig. 6은 다층 구조 박막을 800°C에서 30초 동안 RTA 처리한 시편의 단면 TEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 반응층에 PbTiO₃가 형성되어 있고 그 회절 pattern이 아래 부분에 첨부되어 있다. 가운데는 Pb층의 확산에 의한 Kirkendal void가 형성되어 있다. 또한 부분

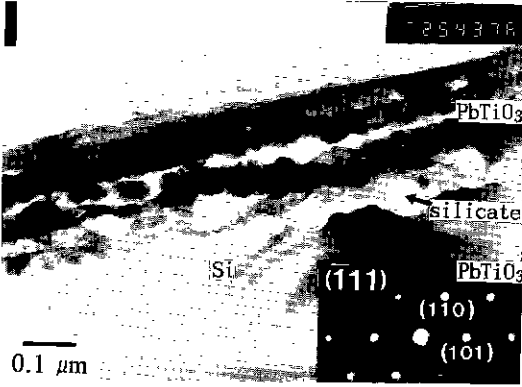


Fig. 6. Cross-sectional TEM micrograph and SADP(selected area diffraction pattern) of PbTiO₃ film after RTA process at 800°C.

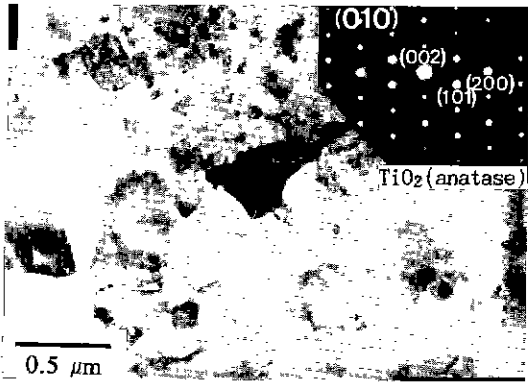
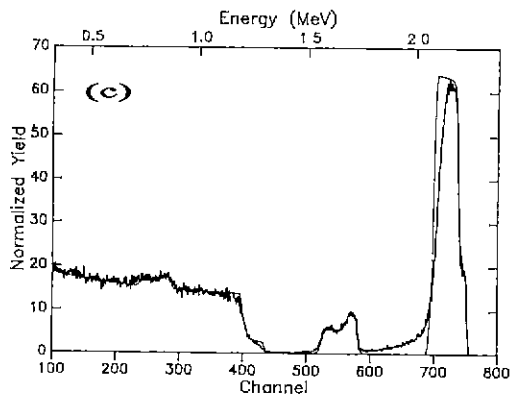
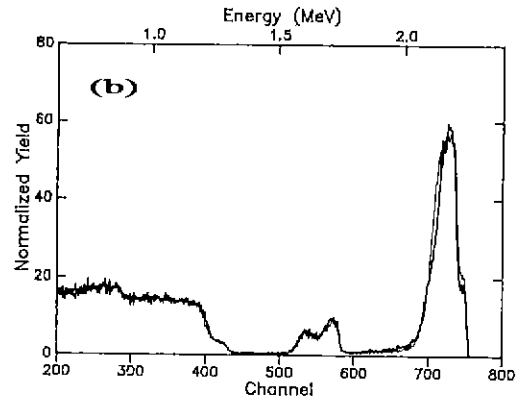
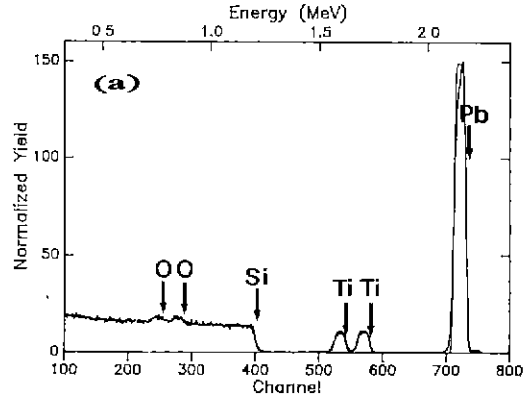


Fig. 7. Plan-view TEM micrograph and SADP(selected area diffraction pattern) of RTA processed film at 800°C.

적으로 확산한 Pb가 Si 기판과 반응하여 구형의 비정질 Pb-silicate가 형성되어 있다. 이와같이 Pb-silicate가 국부적으로 존재하는 이유는 TiO₂층이 비교적 두껍기 때문에 열처리 과정에서 TiO₂층 내부에서 균일 핵생성(homogenous nucleation)에 의해 TiO₂ 결정이 성장한 후 Pb 또는 PbO가 TiO₂ 결정립계를 따라 확산하여 Pb-silicate가 형성되기 때문일 것으로 추정된다. 그러나 일반적인 CVD 등의 방법으로 Pb계 강유전박막 즉, PbTiO₃ 또는 Pb(Zr, Ti)O₃를 Si 기판위에 증착할 때 상당한 두께의 silicate층이 형성되는 것과는⁷⁸⁾ 달리 Fig. 6에 나타난 바와 같이 국부적으로 존재하므로 하부층 TiO₂가 확산 방지막(diffusion barrier) 역할을 하고 있는 것으로 판단된다. 비정질 silicate는 낮은 유전상수를 가지고 있어서 박막의 유전 특성에 악영향을 미치므로 silicate층의 형



ANALYSIS RESULT

Layer 1 Thick 700 Composition Ti 1.000 O 2.000 Pb 0.010	Layer 3 Thick 800 Composition Ti 1.000 O 2.000
Layer 2 Thick 350 Composition Ti 1.000 Pb 0.800	Layer 4 Thick E15 Composition Si sub.

Fig. 8. RBS spectra of (a) as-deposited film and RTA processed films at (b) 600°C and (c) 800°C.

성을 억제하는 것이 바람직하다. Fig. 7에서는 반응하지 못하고 남은 TiO₂ 결정상이 PbTiO₃ 결정립 사이에 존

제하는 것을 회절 pattern으로부터 확인할 수 있다.

3.3. 박막의 조성 변화

Fig. 8의 (a), (b) 그리고 (c)에 각각 열처리하기 전 다층 구조 박막의 시편(a) 및 600°C와 800°C에서 열처리한 시편(b, c)의 RBS spectrum을 나타내었다. Fig. 8의 (a)에서 보면 Si 기판위의 하부 TiO₂층과 상부 TiO₂층 모두에서 Ti와 O의 원자비는 1:2로 화학양론적으로 일치하는 결과를 나타내지만 중간 층인 Pb층에서도 산소가 상당량 검출되었는데 앞에서의 XRD 분석 결과에서도 확인된 바와 같이 Pb의 산화에 의한 것이다. Fig. 8의 (a)에 비해 (b)와 (c)에서 Pb의 yield가 크게 감소하고 spectrum 폭이 늘어났는데 이는 열처리 과정에서 Pb 성분이 확산하여 열처리 전보다 넓게 분포하고 있음을 나타내고 있다¹⁵⁾. 또한 (a)에서는 두 개의 Ti spectrum의 강도가 균일한 반면 (b)와 (c)에서는 두 spectrum 중 오른쪽에 위치한 표면쪽의 Ti spectrum이 약간 더 강한 강도를 가지고 비대칭적으로 나타나 확산의 이방성이 관찰되었다. 위와 같은 결과를 종합해 볼 때, 다층 구조로부터 RTA 처리에 의한 열 확산으로 PbTiO₃ 박막을 제조하는 방법은 기존의 방법에서 나타난 문제점 즉, Pb의 휘발과 그에 따른 조성의 불균일 그리고 기판이 Si인 경우 특히 심하게 나타나는 Pb와 기판과의 반응 등의 문제를 해결할 수 있는 새로운 공정임을 시사하고 있다. 그러나 미반응 TiO₂, Kirkendal void, Pb-silicate 등의 제거를 위해서는 다층 구조 각 성분층을 더욱 얇게 하는 등의 방법을 고려하여야 할 것으로 예상된다¹⁶⁾.

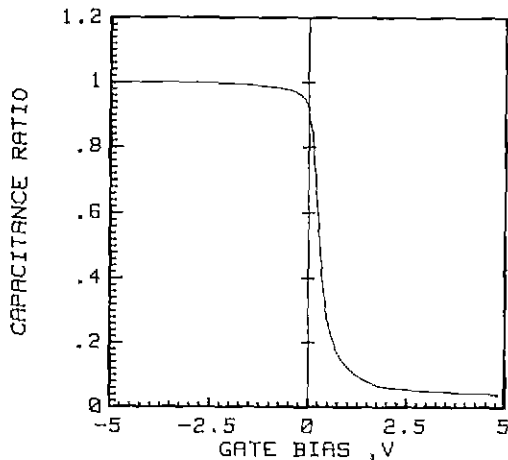


Fig. 9. C-V characteristics of PbTiO₃ film (measurement frequency, 1 MHz).

3.4. 박막의 전기적 특성 분석

Fig 9는 p-Si 기판위에 박막과 Al 전극으로 형성된 MIS(metal-insulator-semiconductor) 소자에 부가되는 전압에 따른 정전용량의 변화(C-V 특성)를 1 MHz에서, 직류 바이어스 전압을 0.1 V 간격의 계단형으로 -5 V로부터 +5 V까지 올리면서 정전용량을 측정할 것이다. Accumulation 영역의 정전용량으로부터 유전상수를 구할 수 있는데 측정된 정전용량은 244 pF이고 이로부터 계산된 유전상수는 60이다. 이 결과는 RTA 공정 조건에 관계없이 거의 동일하게 나타났다.

부가되는 전압 대 누설전류의 I-V(current-voltage) 특성으로부터 두께의 영향을 제거하기 위해, 부가되는 전장 대 누설전류밀도인 J-E(current density-electric field) 특성을 Fig 10에 나타내었다. 유전체의 누설전류밀도(leakage current density)는 0.2 MV/cm의 전장에서의 전류밀도로, 절연파괴전장(breakdown field)은 누설전류가 1 μA/cm²에 달했을 때의 전압으로 정의하여 그 값을 구한 결과, RTA 처리 조건에 따른 경향을 나타내지 않고 누설전류밀도는 10⁻³~10⁻⁵ A/cm² 정도이고 절연파괴전장은 10~170 kV/cm로 측정되었다.

4. 결 론

RF sputtering법으로 Si 기판위에 TiO₂/Pb/TiO₂의 다층 박막을 900 Å/900 Å/900 Å의 두께로 증착한 후 온도를 변화시켜 가며 공기 중에서 RTA 처리를 하여 PbTiO₃ 박막을 제조하여 그 특성을 조사, 분석하여 다음과 같은

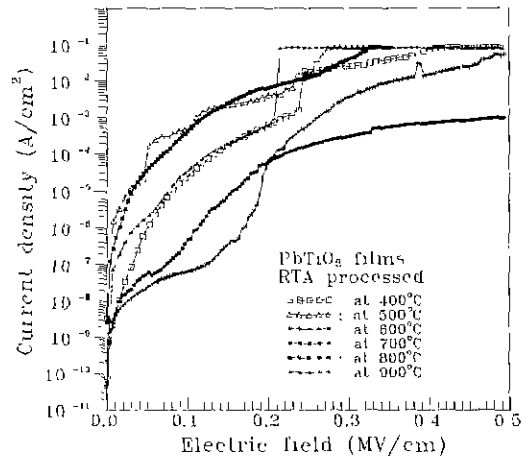


Fig. 10. J-E characteristics of PbTiO₃ films.

결론을 얻었다.

1. Sputtering 방법에 의해 TiO_2 와 Pb의 증착 조건을 확립하여 $TiO_2/Pb/TiO_2$ 3층 구조 박막을 형성한 후 RTA 처리하여 $PbTiO_3$ 상이 형성됨을 확인하였으며 미반응 TiO_2 도 존재하였다.

2. RTA 처리 후 박막의 성분 분석을 통하여, 하부 TiO_2 층으로 Pb가 확산하여 기판과 반응함으로써 비정질 Pb-silicate를 형성하였으나 기존의 연구 결과와 달리 매우 적은 양으로 국부적으로 존재하여 확산 방지막(diffusion barrier) 효과를 확인하였다. 또한 상부층 TiO_2 는 Pb의 휘발을 막는 휘발방지막(capping layer) 역할을 하여 기존의 $PbTiO_3$ 박막 형성시 야기되는 Pb의 휘발을 최소화하였다.

3. Pb의 확산속도는 상부 TiO_2 보다 하부 TiO_2 층에서 빠른 이방성을 보였다.

4. 다층 구조 박막을 열처리한 후 확산층의 빈자리(void)가 생성되었다.

5. 박막의 C-V 특성으로부터 측정된 유전상수는 60이었으며, 박막의 I-V 특성결과 RTA 온도에 관계없이 누설전류밀도는 $10^{-5} \sim 10^{-6} A/cm^2$ 정도이고 절연파괴장도는 최고 $170 kV/cm$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 첨단공학 (신소재분야) 학술 연구 조성비로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 TEM 관찰과 분석에 도움을 주신 NIST의 황철성 박사, 국방과학연구소의 천창환박사님께 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, pp. 53-118, 1971.
2. G.H. Haerthling, "Ferroelectric Thin Films for Electronic Applications," *J Vac Sci Tech, A* 9(3), 414-419 (1991).
3. R.A. Roy, K.F. Etzold and J.J. Cuomo, "Ferroelectric Thin Film Synthesis, Past and Present," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 200, 141-151 (1990).
4. 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.*, 60(1), 361-387 (1986).
5. T. Ogawa, A. Senda and T. Kasanami, "Preparation of Ferroelectric Thin Films by RF Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, Suppl. 28-2, 11-14 (1989).
6. H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa, "Preparation of (Pb, La) TiO_3 - $PbTiO_3$ Thin Films with Supperlattice Structure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, Suppl. 26-2, 15-17 (1987).
7. 이춘호, "초음파분무 MOCVD에 의한 강유전체 박막의 제조," 박사학위 논문, pp. 87-96, 서울대학교, 1991.
8. 황철성, "유기금속 화학증착법을 이용한 Pb계 페로브스카이트 화합물의 박막제조에 관한 연구," 박사학위 논문, 서울대학교, 1993
9. T. Fuyuki and H. Matsunami, "Electronic Properties of the Interface Between Si and TiO_2 Deposited at Very Low Temperatures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25(9), 1288-1291 (1986).
10. M. de Keijser, G.J.M. Dormans, P.J. van Veldhoven and D.M. de Leeuw, "Effects of Crystallite Size in $PbTiO_3$ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, 59(27), 3557 (1991).
11. W. Kikotaka, Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publication, pp. 165-175, 1992
12. S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka and N. Shohata, "Preparation of Epitaxial ABO_3 perovskite-type oxide thin films on a (100) $MgAl_2O_4/Si$ substrate," *J. Appl. Phys.*, 66(12), (1989).
13. K.D. Glifford, H.N. Al-Shareef, S.H. Rou, P.D. Hren, O. Auciello and A. I. Kingon, "Microstructure and Electrical Properties of Very Thin PZT Films Deposited by In-Situ Ion Beam Sputtering," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 243, 191-193 (1992).
14. H. Hu, L. Shi, V. Kumar and Krupandhi, "Rapid Thermal Annealing Processed Ferroelectric Films," in *Ceram. Transac. Vol. 25, Ferroelectric films*, Ed. by A.S. Bhalla and K.M. Nair, Am. Ceram. Soc., 113-118 (1992).
15. T.G. Finstad and W.K. Chu, "Rutherford Backscattering Spectrometry on Thin Solid Films," pp. 402-405, in *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 27, Analytical Techniques for Thin Films. Ed. by K.N. Tu and R. Rosenberg, Academic Press, London, 1988.
16. Chen C. Li and Seshu B. Desu, "Formation of $PbTiO_3$ and PZT Films from Metallic Multilayers," in *Ceram. Transac. Vol. 25, Ferroelectric films*, Ed. by A.S. Bhalla and K.M. Nair, Am. Ceram. Soc., 65 (1992).