

초음파분무 MOCVD로 제조한 BaTiO₃ 박막의 증착온도의 영향

김인태 · 박순자

서울대학교 무기재료공학과

Effect of Deposition Temperatures of BaTiO₃ Thin Films by MOCVD Using Ultrasonic Spraying

In Tae Kim and Soon Ja Park

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

초 록 초음파분무를 이용한 MOCVD법으로 강유전 BaTiO₃ 박막을 제조하였다. 초음파 분무 MOCVD법은 비교적 저온에서도 후열처리없이 결정화된 박막의 제조가 가능하다. 증착한 박막은 기판온도가 증가할수록 (110) 우선 배향성을 가졌으며, 기판온도에 따라서 서로 다른 결정상을 나타내었다. 기판온도가 550°C인 경우에 증착한 박막은 결정화가 완전히 진행되지 않았으며, 결정립의 크기도 매우 작아 상온에서 입방정상의 특성을 보였다. 600°C에서 증착한 박막은 결정화가 진행되어 입자의 크기는 성장하였으나 의사 입방정상을 유지하고 있었다. 반면 650°C에서 증착한 박막은 결정화뿐만 아니라 주상으로 성장하여 수직 방향으로의 박막 두께의 크기를 가져 CV 특성에서 이력곡선을 보였으며, 정전용량의 온도 변화에 따른 특성에서도 상전이의 특성을 나타내었다.

Abstract Ferroelectric BaTiO₃ thin films were fabricated by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) using ultrasonic spraying at atmospheric pressure. MOCVD using ultrasonic spraying can yield crystalline thin films at relatively low temperatures without postannealing. The films had (110) preferred orientation with increasing substrate temperature. The surface morphology was influenced by the deposition temperature. Thin film deposited at 550°C had a low crystallinity and small grain size. The crystallization of the film deposited at 600°C was complete and the grain size increased to 0.1 μm. However, the film showed the characteristics of pseudo-cubic. Thin film deposited at 650°C had a columnar structure and showed the hysteresis curve in the capacitance-voltage characteristics and the phase transition in the region of Curie point.

1. 서 론

최근의 전자부품의 발전을 보면 소형화, 경량화, 다기능화, 고신뢰성화 그리고 저가격화라는 요구사항에 맞추어 나가고 있음을 알 수 있다. 이러한 여러 조건들을 만족시키기 위한 노력이 유전체를 이용한 박막의 중요성을 크게 부각시키고 있다. 즉 단결정이나 소결체에서는 볼 수 없었던 박막의 특성과 여러 성질을 갖는 강유전체를 이용하여 더 나은 특성을 얻으려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

유전재료는 캐패시터 성분을 나타내는 기능성 세라믹스 재료로 사용되고 있는데, 표면실

장부품(SMD:surface mounting device)화되고 있는 전자재료 부품들에 발맞추어 박막으로 제조하는 연구가 다각적으로 시도되고 있다.

다기능을 가지는 캐패시터는 우선 소형에 큰 용량을 얻을 수 있어야 한다. 그리고 내부 인덕턴스가 작아서 고주파 특성이 우수하여야 한다. 그밖에 회로에 쓰이기 위한 내습성, 온도 안정성 등의 특성이 요구된다¹⁾. 캐패시터가 큰 용량의 정전용량을 얻기 위해서는 표면적을 넓게 하거나 두께를 얇게 하거나 고유전율의 재료를 사용하는 방법이 있다. 이러한 방법 중에서 고유전율 재료를 사용하는 것은 표면적의 증가로 인한 구조의 복잡성, 두께

감소에 의한 누설전류의 증가 등을 피하면서 큰 캐패시턴스를 얻는 방법이다. 그러나 유전율은 온도의 함수로 특히 상전이이 일어나는 큐리온도 부근에서는 급격한 변화를 수반한다. 따라서 안정적인 캐패시터로 작동하기 위해서는 C 소자를 구성하는 박막의 유전율의 온도 특성에 대한 연구가 필요하다.

BaTiO₃는 큰 정전용량을 가지며, 그 값이 비교적 넓은 사용 온도 범위에서 안정적인 값을 가진다는 장점이 있어서 캐패시터 등으로 많은 응용이 되어 왔다. 순수한 BaTiO₃는 잘 알려져 있는 바와 같이 약 120°C 부근과 0°C 부근에 상전이에 의한 유전율의 급격한 변화가 있다²⁾. 실제 작동 온도 범위에서 유전 특성의 급격한 변화가 있는 것은 바람직하지 못하므로 실질적인 응용을 위해서는 이러한 급격한 변화에 대해 적절한 대응이 필요하다.

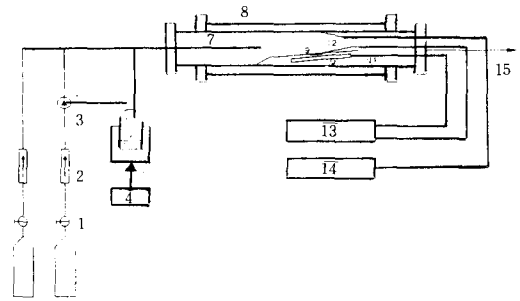
일반적으로 박막에서는 그 얇은 두께로 인해 많은 응력을 받고 있고, 또 다결정질 박막의 경우 구성 입자들의 크기가 작아 입자들의 표면 효과가 증가하여 큐리온도도 단결정 또는 소결체와 다르며, 큐리온도에서의 유전율 변화의 피크도 완만해진다³⁾.

박막에서의 T_c 측정은 소결체에서와 마찬가지로 고온 X선회절분석을 이용하여 격자상수의 변화를 측정하여 직접적인 방법으로 전이온도를 구하는 것이 많이 이용되고 있다. 그러나 일반적으로 박막의 경우 X선회절 강도가 약하거나 격자상수의 차이가 크지 않은 경우에는 이 방법을 이용하기가 어렵다⁴⁾. 또 다른 직접적인 방법으로 유전율과 직접 관계되는 캐패시턴스의 값을 구하여 그 값이 크게 변하는 온도를 구하는 것이 있다. 상의 전이온도가 아닌 정확한 큐리온도를 구한다는 장점이 있으나 전기적인 측정 방법이므로 균일하게 온도를 변화시키는 장치와 고온에서의 측정 장치를 제작하는 데에 기술이 필요하다⁵⁾.

본 연구에서는 가장 일반적인 캐패시터 재료로 사용되는 BaTiO₃를 초음파분무를 이용한 MOCVD법으로 제조한 후, BaTiO₃ 박막의 유전율의 온도에 대한 변화 특성을 캐패시턴스의 변화를 통하여 알아보았다.

2. 실험 방법

박막을 제조하기 위하여 사용한 증착장치는



- | | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| 1. regulator | 2. rotameter |
| 3. 3-way ball valve | 4. high frequency generator |
| 5. ultrasonic ceramic transducer | 6. solution container |
| 7. nozzle | 8. quartz tube reactor |
| 9. substrate | 10. resistor heater |
| 11. susceptor | 12. thermocouple |
| 13. temperature controller | 14. temperature indicator |
| 15. exhaust to hood | |

Fig. 1. Schematic diagram of the MOCVD system for the deposition of thin films.

상압화학기상증착장치(APMOCVD)로써 그 개략도는 Fig. 1에 나타냈다. 이 장치는 초음파분무장치, 반응기, 가스조절장치 등으로 구성되었다. 초음파분무장치는 가습기에 사용되는 초음파 진동자 위에 출발용액을 넣은 폴리에틸렌 용기를 올려놓아 용기 내에서 분무되도록 하였다. 용기와 진동자의 가열을 방지하기 위하여 무를 냉각매로 사용하였다. 반응기는 내경 64mm의 용융석영 유리관과 서셉터(susceptor)로 이루어졌으며, 서셉터 안의 저항발열체에 의해 가열되는 찬벽(cold-wall) 방식이다. 가스조절장치는 유량을 조절하기 위한 유량계, 가스의 방향을 바꾸기 위한 3방향 볼 밸브(3-way ball valve)와 차폐 밸브(on-off valve)로 구성되었으며 수송관의 내경은 10mm이다.

초음파분무를 이용한 이 방법은 한 용매에 용해될 수 있도록 원료를 선택하는 것이 매우 중요하다⁶⁾. Ba의 출발원료로는 barium diethylhexanoate를, 그리고 Ti의 출발원료로는 titanium isopropoxide를 acetylaceton과 1:2의 몰비로 반응시킨 diisopropoxy-titanium-bis-acetylacetonate를 사용하였다. 사용한 이들 원료들의 화학식과 제조회사를 Table 1에 나타내었다.

기판은 비저항이 1~20Ω·cm인 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 수송가스 및 반응가스

Table 1. The chemical reagents used in this experiment.

| Source | Chemical Formula | Company |
|-------------------------|--|-----------------------|
| 1-butanol | C ₄ H ₉ OH | Fluka Chemie AG |
| barium diethylhexanoate | Ba[OOCCH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉] ₂ | Strem Chemicals, Inc. |
| titanium isopropoxide | Ti[(CH ₃) ₂ CHO] ₄ | Strem Chemicals, Inc. |
| acetylacetone | CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ | Junsei Chemical Co. |

로는 산소를 사용하였으며, 희석가스로 고순도 질소를 사용하였다. 산소의 유량은 1ℓ/min로, 질소의 유량은 6ℓ/min로 하여 전체 유량은 7ℓ/min이었다.

기판의 온도가 원하는 온도에 도달하고 반응기 내벽의 온도가 일정한 정상상태에 도달하면 출발용액을 초음파 분무시켜 미세액적으로 만들어 수송가스로 실어 반응기 내로 이동시켜 박막을 형성하였다. 필요한 만큼의 증착이 이루어진 후에도 반응 부산물과 미반응물을 제거하기 위해 일정 시간 동안 가스를 흘려주었다. 기판으로 사용한 실리콘과 BaTiO₃ 박막의 열팽창계수는 차이가 매우 크므로 냉각시 수축에 의해 막이 생기는 균열을 방지하기 위하여 약 3°C/min의 속도로 냉각하였다.

X선회절분석을 하여 여러 가지 증착조건에 따른 상의 형성과 결정상의 변화를 조사하였다. 사용한 장비는 Rigaku사의 X선회절분석기 (X-ray diffractometer, CuK α=1.5405 Å) 이었다. 박막의 조성분석은 EPMA(electron probe micro analysis, JEOL SUPERPROBE 733) 분석을 행하였는데 정확한 조성을 알 수 있는 박막의 표준시편을 제작하기가 어려워 금속화합물의 표준시편을 통해 비교 분석하였다. 빔의 가속전압은 15kV, 빔의 크기는 5μm이었다. 박막의 표면을 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, JEOL JSM 35CF)을 통해 관찰하여 입자의 크기와 결정화 정도 등의 미세구조를 관찰하였다. 또한 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM, JEOL, JEM-200CX)을 이용하여 기판과 증착한 막의 계면을 관찰하였다. 막의 두께에 따른 변화를 관찰하기 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy) 분석을 하였다. 사용한 기기는 Perkin-Elmer Ө-670이였으며 가속전압은 10kV이었다.

증착한 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 MIS(metal-insulator-semiconductor) 소자를 제조하였다. 기판의 뒷면을 10% 불산으로 부식시킨 후에 탈이온증류수로 초음파 세척하고 12×12mm 크기로 알루미늄을 진공 증착하여 옴(ohmic) 전극을 형성하였으며, 증착한 박막 위에는 지름 0.5mm의 알루미늄 점전극을 입혔다. 컴퓨터 프로그램으로 제어되는 HP4192A Low Frequency Impedance Analyzer를 이용하여 정전용량-전압 특성을 조사하고, HP4140B pA meter를 이용하여 전류-전압 특성을 조사하였다. 전기적 특성을 조사하도록 전극을 증착한 박막은 금속-산화물-반도체의 MOS 구조를 가지고 있으므로 박막만의 유전 상수를 측정하기 위해서는 축적 영역

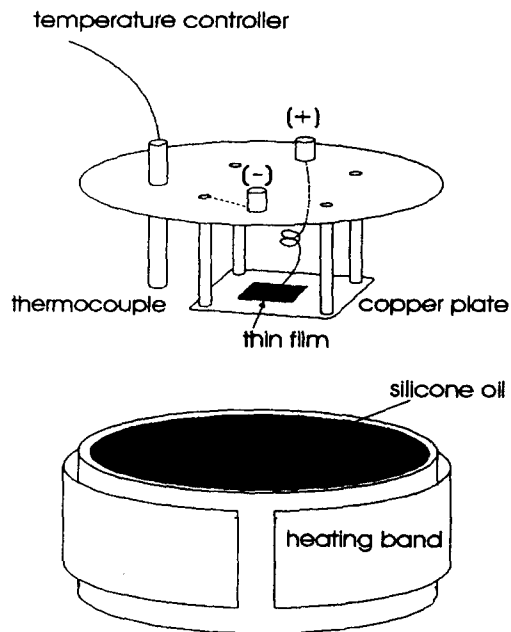


Fig. 2. Apparatus for the measurement of temperature-capacitance characteristics.

(accumulation region)에서 값을 얻어야 한다. 본 실험에서는 $-5V$ 를 가하면서 oscillation voltage를 $0.1V$ 로 하여 측정하였다.

정전용량-전압 특성 중 측정 영역으로부터 구한 유전율의 온도 변화에 따른 특성을 관찰하기 위해 Fig. 2와 같은 장치를 제작하였다. 실리콘 오일(silicone oil)을 넣고 히팅밴드(heating band)로 가열하여 시편이 균일하게 가열되도록 하였으며, 컴퓨터 프로그램을 통해 온도조절기, HP4192A Low Frequency Impedance Analyzer, A/D convertor 등을 조절하여 유전율의 변화를 측정하였다. 측정 온도 범위는 $-20 \sim 180^{\circ}C$ 이었으며, 실온 이하의 온도는 드라이아이스로 냉각하였으며 가열은 분당 $2^{\circ}C$ 로 저항 가열하였다.

3. 결과 및 고찰

BaTiO₃ 박막의 증착

출발용액 내의 Ba와 Ti의 몰비를 조절함으로써 BaTiO₃ 박막을 제조하였다. Ba와 Ti는 각각의 산화물 형태로 증착할 경우 큰 증착속도의 차이를 보였으므로 상대적으로 속도가 느린 Ba의 원료를 2.8배정도 넣어 주어 박막의 조성비를 1:1로 맞추었다. 기판온도를 변화시키면서 증착한 박막의 X선회절분석의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. $550^{\circ}C$, $600^{\circ}C$ 에서 증착한 박막은 다결정질로 BaTiO₃ 분말의 X선회절과 유사한 형태로 우선방위를 나타내지 않았으며, 증착온도가 낮은 $550^{\circ}C$ 에서는 BaCO₃상이 함께 나타났다. 기판온도 $650^{\circ}C$ 에

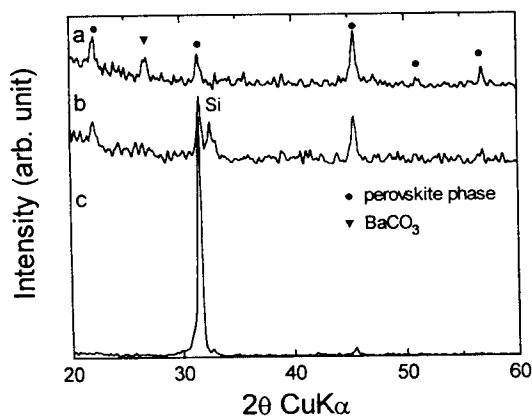


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BaTiO₃ thin films deposited at (a) $550^{\circ}C$, (b) $600^{\circ}C$, and (c) $650^{\circ}C$.

서는 상대적으로 높은 회절 강도를 보였으며 (110) 우선방위를 나타내고 있다. 일반적으로 페로브스카이트 상을 박막으로 증착할 경우에 두께가 두껍거나 비정질 기판에 증착하여 기판의 영향이 적고, 기판의 온도가 높아 증착속도가 매우 빠른 경우 (110) 우선방위를 갖는 경향이 높다. 그것에 대한 정확한 이유는 아직 밝혀지지 않았으나, 빠른 증착속도로 이루어 보아 낮은 표면에너지를 갖는 면이라기

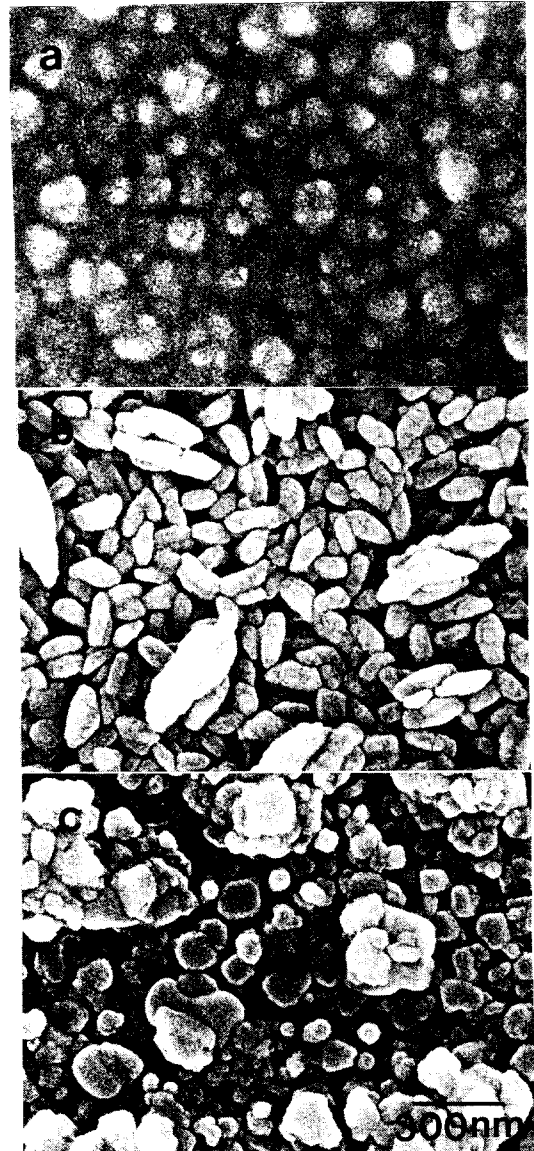


Fig. 4. Scanning electron micrographs of BaTiO₃ thin films deposited at various temperatures.: (a) $550^{\circ}C$, (b) $600^{\circ}C$, and (c) $650^{\circ}C$.

보다는 불안정하지만 두 양이온과 함께 음이온인 산소도 함께 존재하는 유일한 면이로서 성장이 빠른 면이기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 증착한 BaTiO₃ 박막의 표면 사진이다. 550°C에서 증착한 박막은 수십 nm의 미세한 입자로 이루어져 매우 치밀한 표면을 보이고 있으나 낮은 증착온도로 인하여 비정질상과 함께 존재하는 것으로 볼 수 있다. 600°C 이상의 경우 결정화가 진행되어 입자의 크기는 0.1μm 이상으로 크게 증가하였다. 이는 증착속도의 증가와 함께 입자의 성장속도도 증가했기 때문으로 생각된다. 650°C에서 증착한 박막은 빠른 증착과 함께 표면의 거칠기도 매우 증가하였다.

전기적 특성

Fig. 5는 각각 600°C와 650°C에서 증착한 박막의 정전용량-전압 특성을 보여준다. 550°C에서 증착한 박막은 비정질상과의 혼재로

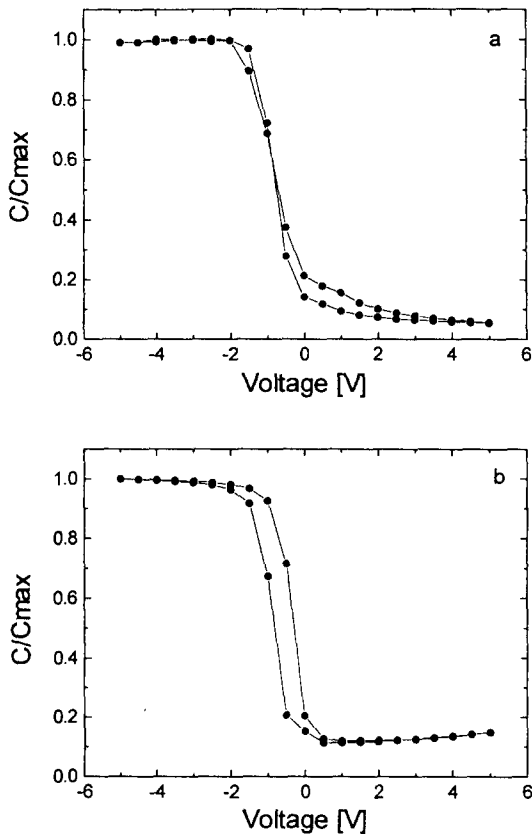


Fig. 5. Capacitance-voltage characteristics of BaTiO₃ thin films deposited at (a) 600°C and (b) 650°C.

인하여 MOS 구조에서의 정전용량-전압 특성을 나타내지 않았다. 기판온도가 600°C인 경우, CV 특성을 나타내기는 하였으나 이력특성은 보이지 않았으며, 650°C에서 증착한 박막은 뚜렷한 이력특성을 나타내었다. 600°C에서 증착한 경우, 비교적 결정화가 잘 이루어진 박막임에도 이력특성이 나타나지 않은 것은 박막을 구성하는 결정립들이 의사 입방정상(pseudo-cubic)이기 때문으로 생각할 수 있다. 반면, 650°C의 막은 뚜렷한 이력특성으로부터 강유전상인 정방정상(tetragonal)을 예상할 수 있다.

Fig. 6은 기판온도를 변화시키면서 증착한 박막의 정전용량을 온도를 변화시키면서 측정한 것이다. 측정 주파수는 1kHz이었으며, 측정 전압은 5V이었다. 550°C와 600°C에서는

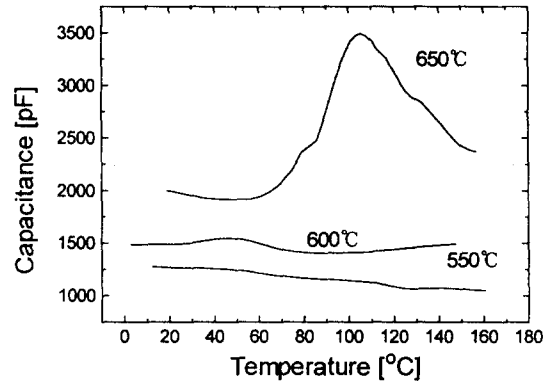


Fig. 6. The temperature dependence of capacitance of BaTiO₃ thin films deposited at various temperatures.

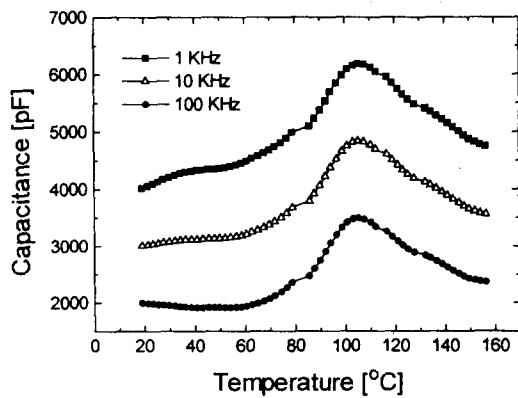


Fig. 7. The temperature dependence of capacitance of BaTiO₃ thin films deposited at 650°C with various frequency.

온도에 대한 의존성이 크지 않았으나, 650°C에서 증착한 박막은 110°C 부근에서 큐리온도의 피크를 보이는 온도 의존성을 나타내었다. 기판온도가 650°C인 박막의 주파수 의존 특성은 Fig. 7에 나타내었다. 주파수에 대한 최대값의 온도 의존성은 나타나지 않았으며, 절대치만 변화한 것을 볼 수 있다.

Uchino 등은 분말 BaTiO₃를 이용한 실험으로부터 0.12 μ m 이하의 미세한 입자들의 경우 상온에서도 입방정상이 나타남을 관찰하고 이것을 임계 입자 크기모델(critical grain size model)로 설명하고 있다⁷⁾. 즉 표면 효과에 의해 상온에서의 안정상이 정방정에서 입방정으로 변화하였다고 한다. 그들은 또한 박막에서도 약 0.1 μ m 이하의 입자들로 이루어진 경우에 T_c가 급격히 감소하며 상온에서도 입방정상을 가짐을 주장했다⁸⁾. Fig. 6에서도 보듯이 입자의 크기가 매우 작은 550°C에서 증착한 박막의 경우 온도 변화에 따른 정전용량의 변화도 관찰되지 않았으며, 그 값 또한 낮게 나타났다. 다결정질 강유전체의 성질은 미세구조, 특히 입자의 크기와 도메인(domain) 구조에 밀접하게 관련되어 있다. BaTiO₃의 경우를 보면, 입자의 크기가 0.4에서 1 μ m일 때에 유전상수가 오히려 증가하며 다시 그 이하의 크기에서는 급격히 감소한다⁹⁾. 또한 그와 함께 유전율의 온도에 의한 의존성은 점차 감소한다. 이는 저온에서 증착한 박막의 결과를 잘 설명해 주고 있다.

650°C에서 증착한 박막은 입자의 크기가 0.1 μ m 이상으로 결정화도 잘 되었으며, 뚜렷한 이력곡선을 CV곡선에서 보였다. 그리고 Fig. 7에서 보듯이 온도 변화에 따른 정전용량의 변화로 미루어 상온에서 강유전상인 정방정상을 알 수 있다. 그러나 피크가 관찰되는 부분은 단결정이나 분말과는 다른 양상을 보이고 있다. 일반적으로 박막의 경우 T_c에서 유전 상수의 변화가 피크로 나타나지 않고 완만하게 나타나 큐리 영역(Curie region)을 갖는데 이는 조성의 불균일이 원인이다. 즉, 다른 화학 조성과 다른 T_c를 갖는 몇 개의 상이 함께 혼재되어 있기 때문으로 생각할 수 있다¹⁰⁾. 또한 박막에서 유전율의 온도에 따른 변화는 그 특성상 벌크에 비해 매우 완만한 양상을 보여 준다. 특히 BaTiO₃와 같이

tetragonality가 작은 경우에는 유전상수의 변화가 큐리온도 부근에서도 거의 나타나지 않고 있으며, 그 원인으로 대개 입자 크기 효과(grain size effect)로 설명하고 있다^{11,12)}.

600°C에서 증착한 박막은 입자의 크기가 650°C에서 증착한 박막과 유사하나, Fig. 6에서 보듯이 정전용량의 온도에 따른 변화는 그다지 크지 않으며 오히려 상온 부근에서 최대값을 나타내고 있다. 이는 Fig. 8의 투과전자현미경 사진의 결과를 비교하면 그 원인을 예상할 수 있다. 그림의 (a)는 600°C에서 증착한 박막의 결과로서 Si 기판과 박막 사이에 약 200Å 정도의 산화물 층이 존재하고 그 위에 다른 두 개의 층이 존재하고 있다. 즉 주상으로 자라나지 못하고 계면층의 위에 성장한 박막 위에 다시 다른 층이 성장하고 있다. 수평 방향뿐만 아니라 수직 방향으로도 약 0.1 μ m 정도의 크기를 갖는다. 이러한 크기의 입자들은 상유전상과 강유전상들의 혼합으로

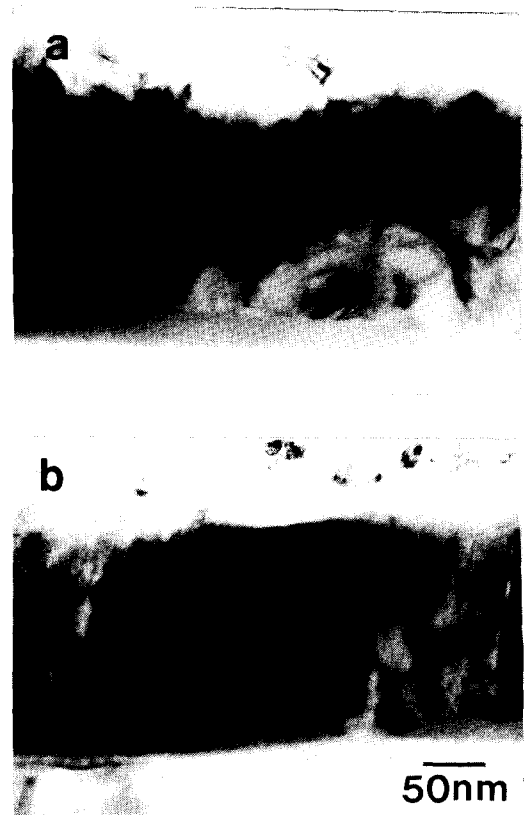


Fig. 8. Cross-sectional TEM micrographs of BaTiO₃ thin films deposited at (a) 600°C and (b) 650°C.

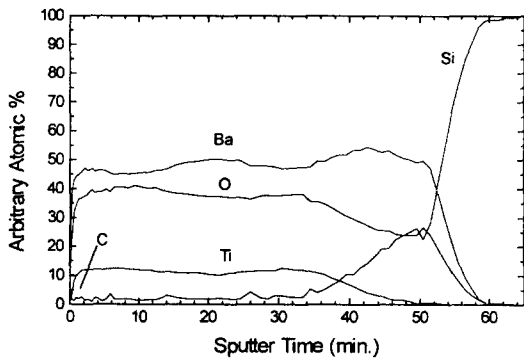


Fig. 9. Auger depth profile of BaTiO₃ thin film on Si substrate.

로 뚜렷한 정전용량-온도 특성을 나타내지 못하고 그 변화폭도 낮게 나타났다.

반면, 650°C에서 증착한 박막은 산화물 층은 존재하나 그 위에 자라난 박막 층은 하나의 층인 주상으로 성장하였음을 볼 수 있다. 즉, 수직 방향으로의 입자의 크기는 박막의 증착 두께인 약 2500 Å (=0.25 μm)에 해당한다. 주상으로 크게 성장한 것은 X선회절 분석의 결과에서 우선 배향성을 갖는 것에서도 예상할 수 있는 결과이다. 0.25 μm의 입자 크기는 응력을 많이 받을 것으로 예상되지만 강유전상을 나타낼 수 있는 크기이므로 벌크에서와 유사한 온도 특성을 보이고 있다.

Fig. 9는 650°C에서 증착한 박막의 AES 깊이 분석의 결과이다. 투과전자현미경 분석의 결과에서도 보듯이 기판과 박막 사이에는 계면층이 존재함을 볼 수 있다. Si와 Ba의 상호 확산에 의하여 Ba 실리케이트가 형성되었다고 예상이 된다.

4. 결 론

장비가 간단하며 비교적 저온에서도 증착이 가능한 초음파분무를 이용한 MOCVD법에 의하여 BaTiO₃ 박막을 제조하였다. 제조된 기판의 온도가 증가할수록 (110) 우선 배향성을 가졌다. 증착된 박막은 기판온도에 따라서 서로 다른 결정상을 나타내었다. 기판온도가 550°C인 경우에 증착한 박막은 결정화가 완전히 진행되지 않았으며, 결정립의 크기도 매우 작아 상온에서 입방정상의 특성을 보였다. 600°C에서 증착한 박막은 결정화가 진행되어

입자의 크기는 성장하였으나 정방정상의 상온 안정의 입체 크기인 0.1 μm 정도의 크기를 가지고 있어 의사 입방정상을 유지하고 있었다. 반면 650°C에서 증착한 박막은 결정화뿐만 아니라 주상으로 성장하여 수직방향으로는 박막 두께의 크기를 가져 CV 특성에서 이력곡선을 보였으며, 정전용량의 온도 변화에 따른 특성에서도 상전이의 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 94년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Materials)에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. 岩谷 昭一, 小笠原 正, 注目の誘電體セラミックス材料, (株)テイ アイシー, 117, (1994).
2. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, 53, (1971).
3. K. Sreenivas, A. Mansingh, and M. Sayer, "Structural and Electrical Properties of RF-sputtered Amorphous Barium Titanate Thin Films," *J. Appl. Phys.*, 62(11), 1, (1987)
4. R. E. Jones, P. D. Maniar, J. O. Olowolafe, and A. C. Campbell, and C. J. Mogab, "Electrical Characteristics of Paraelectric Lead Lanthanum Zirconium Titanate Thin Films for Dynamic Random Access Memory Applications," *Appl. Phys. Lett.*, 60(8), 1022, (1992).
5. Z. Q. Shi, Q. X. Jia, and W. A. Anderson, "Development and Fabrication of Thin-Film BaTiO₃ Capacitors Using Radio-frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11(4), 1411, (1993).
6. I. *T. Kim, C. -H. Lee, and S. J. Park, "Preparation of BaTiO₃ Thin Films by MOCVD Using Ultrasonic Spraying," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(9B), 5125, (1994)
7. K. Uchino, E. Sadanaga, and T. Hirose, "Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate," *J. Am.*

- Ceram. Soc.*, **72**(8), 1555, (1989).
8. K. Uchino, N. -Y Lee, T. Toba, N. Usuki, H. Aburatani, and Y. Ito, "Changes in the Crystal Structure of RF-Magnetron Sputtered BaTiO₃ Thin Films," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**(9), 1091, (1992).
 9. G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titaate Dielectrics," *J. Appl. Phys.*, **58**, 1619, (1985).
 10. Y. Xu and J. D. Mackenzie, "Ferroelectric Thin Films Prepared by Sol-gel Processing," *Integrated Ferroelectrics*, **1**, 17, (1992).
 11. M. H. Frey and D. A. Payne, "Nanocrystalline Barium Titanate: Evidence for Absence of Ferroelectricity in Sol-Gel Driven Thin-Layer Capacitor," *Appl. Phys. Lett.*, **63**(20), 2753, (1993).
 12. D. Tahan, A. Safari, and L. C. Klein, "Sol-Gel Preparation of Barium Stontium Titanate Thin Film," *IEEE, International Symposium on Application of Ferroelectrics*, pp.427~30 (1994).