

# 솔-젤법으로 제조한 PZT 박막의 유전 및 전기적 특성

논문  
9-3-3

## Dielectric and electric properties of Sol-Gel derived PZT thin Films

홍 권 · 김 병호\*

(Kwon Hong, Byong-Ho Kim)

### Abstract

Sol-Gel derived ferroelectric  $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  thin films have been fabricated on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. Two kinds of fast annealing methods, F-I (six times of intermediate and final annealing) and F-II (one final annealing after six times of intermediate annealing) were used for preparation of multi-coated PZT thin films. As the annealing temperature was increased, high capacitance could be obtained, for instance, 2700Å-thick PZT thin film annealed at 680°C had a capacitance value of approximately 20nF at 1kHz. In addition, it is found that the dielectric constant is a function of the perovskite phase fraction. In case of F-I method, PZT thin film had a remanent polarization( $P_r$ ) of 8~15  $\mu C/cm^2$  and a coercive field( $E_c$ ) of 35~44kV/cm according to annealing temperature, whereas PZT film fabricated by F-II method had as high as 24~25  $\mu C/cm^2$  and 48~59kV/cm, respectively. As a result of measuring Curie temperature, PZT thin film had a range of 460~480°C by F-I method and more or less higher range of 525~530°C by F-II method, which implied that different microstructures could cause the different Curie temperature. Through I-V measurement, leakage current of PZT thin film fabricated by F-I and F-II methods was 64nA/cm<sup>2</sup> and 2.2  $\mu A/cm^2$  in the electric field of 100kV/cm, respectively.

**Key Word(중요 용어)** : Sol-Gel Process(솔-젤 법), Ferroelectric(강유전성), PZT Thin Films(PZT 박막), Fast Annealing Method(급속 열처리법), Dielectric Properties(유전특성), Leakage Current(누설전류)

### 1. 서 론

20년전 bulk 형태의 강유전체 재료가 개발된 이래 매트릭스 타입의 메모리는 작동전압이 높고 half-select 문제에 기인한 메모리 손실, fatigue 및 메모리 set 등의 문제점<sup>1)</sup>이 제기 되어 왔다. 또한 최근에는 전자기기의 소형화 및 집적화의 추세로 bulk 재료가 한계점에 도달한 상태이다. 현재 각 메모리 사이트에 박막으로 강유전 메모리 재료를 제조하거나, Si CMOS 회로위에 강유전 메모리 재료를 덧붙여 상기의 문제점을 해결해 나가고 있으

며, 이미 박막화가 진행된 디바이스가 생산되고 있다. 특히 외부전계에 의한 자발분극과 스위칭 특성이 우수한 강유전체 PZT 박막은 컴퓨터 및 마이크로 프로세서 분야에서 재료 및 공정개발<sup>2,3)</sup>이 활발히 연구되고 있다.

PZT 박막을 DRAM에 응용<sup>4)</sup>하기 위해서는 높은 유전상수, 낮은 누설전류 및 높은 항전계 등의 전기적 성질이 요구되며, 하부전극의 개발, 반도체 공정에 적용할 수 있는 낮은 온도에서의 제조기술이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 솔-젤법으로 PZT 박막을 코팅하고, 높은 정전밀도를 갖는 치밀한 박막을 제조하기 위하여 열처리시 급속열처리 방법(fast annealing method)을 사용하였다. 급속열처리는 승온속도를 수백 °C/min 이상으로 박막을 열처리하는 방법으로 단시간내에 어닐링하기 때문에 비용의 절감뿐만 아니라 기판과 박막간의 상호

\* : 현대전자 메모리연구소

\*\* : 고려대학교 첨단소재 부품개발연구소

접수일자 : 1995년 11월 28일

심사완료 : 1995년 12월 19일

확산을 최소화하여 기판의 손상과 휘발물질의 손실을 최소화할 수 있는 장점<sup>5)</sup>을 가지고 있어 반도체 공정에서 많이 사용되고 있다. PZT 박막제조시 급속열처리하는 파이로클로로상이 형성되는 저온의 온도영역을 빠르게 지나침으로써 파이로클로로상의 형성을 억제하고 페로프스카이트상의 핵생성을 촉진하여 저온에서 단일 페로프스카이트상을 형성하는데 효과적<sup>6)</sup>이다. PZT 박막을 반도체 메모리소자에 응용하기 위해서는 낮은 공정온도가 요구된다. 열처리온도가 높으면 Si-웨이퍼의 도핑 프로파일을 변화시킬 뿐 아니라 확산에 의해 하부전극이 산화되는 등 각 층간의 계면 및 박막의 표면특성을 저해하기 때문에 반도체공정에 응용하기 위해서는 낮은 공정온도가 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 열처리 조건의 변화에 따른 PZT 박막의 미세구조 및 상전이 거동이 박막의 유전 및 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 코팅용 PZT 슬 및 박막의 제조

본 연구에서 제조한 PZT 박막은 Kim 등<sup>7, 9)</sup>이 보고한 방법에 따라 Zr:Ti의 몰비가 52:48 조성인 PZT 슬을 합성하기 위하여 출발물질로 Lead acetate trihydrate, Zr-propoxide 및 Ti-isopropoxide를 사용하였으며, 용매로는 프로판올과 2-메톡시에탄올을 사용하였다. 열처리시 Pb의 휘발을 보상하기 위하여 Lead acetate trihydrate는 질량비로 5wt% 과잉 첨가하였으며, 진공 건조후 110°C에서 2-메톡시에탄올에 녹여 용액상태로 준비하였다. Zr 및 Ti 알콕사이드는 아르곤 분위기의 glove box에서 칭량한 후, 킬레이팅 에이전트인 EAcAc (ethylacetoacetate)의 몰수를 달리해가며 킬레이팅하여 가수분해 및 축합반응속도를 낮추어 대기중에서 안정한 상태의 Zr-Ti 복합알콕사이드를 준비하였다. 두 용액을 4구 플라스크에서 혼합한 후, 충분한 화학적 반응을 위하여 1시간 동안 refluxing 하였으며, 촉매로는 염기성인 암모니아수 0.03몰을 첨가하였다. 가수분해후 크랙방지를 위해 DCCA(drying control chemical additive)의 일종인 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 전체 알콕사이드에 대해 몰비로 1몰 첨가하여 대기중에서 안정한 0.3M PZT 코팅용 슬을 합성하였다. 기판으로는 MIM(metal/insulator/metal) 캐패시터 구조를 형성하기 위해서 백금(platinum)이 하부전극으로 1500 Å 코팅되어 있는 Pt/Ti(1000 Å)/SiO<sub>2</sub>(1100 Å)/Si (Test-용, Silicon Quest International Inc., USA)

기판을 사용하였다. 딥-코팅법을 사용하여 인상속도 4cm/min로 6회 멀티코팅으로 약 2700 Å의 박막을 형성하였으며, 열처리시 승온속도 약 300°C/min의 급속열처리 방법을 사용하였다. DTA 분석 결과<sup>3)</sup>에 근거하여 유기물의 탈리를 위한 중간열처리는 370°C, 최종열처리는 페로프스카이트상이 나타나는 640~700°C에서 하였으며, F-I의 경우는 중간열처리와 최종열처리를 반복하여 코팅하는 방법으로 박막의 두께를 조절하였으며, F-II는 중간열처리를 반복하여 코팅한 후 1회의 최종열처리한 경우이다.

### 2.2. 분석 및 유전-전기적 특성 평가

열처리 온도 및 시간에 따른 박막의 상전이 거동 및 단일 페로프스카이트상을 얻을 수 있는 열처리 조건을 최적화하기 위해 박막의 XRD(CuK $\alpha$ , 30kV, 30mA, Philips, PW 1710) 분석을 하였고, 열처리 온도에 따른 상전이 거동을 관찰하기 위하여 SEM(JEOL JXA-8600SX) 분석을 하였다.

하부전극으로 Pt가 1500 Å의 두께로 코팅되어 있는 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 사용하여 열처리 조건에 따라 약 2700 Å의 PZT 박막을 제조한 후, 상부전극은 shadow mask를 사용한 진공증착법으로 Pt를 직경 1mm로 증착하여 Pt/PZT/Pt의 캐패시터를 제조하였다. 박막의 정전용량(capacitance) 및 C-V 특성은 LF Impedance Analyzer (HP4192A)를 사용하여 측정하였다. 정전용량은 0.1~100 kHz의 주파수 범위에서 측정하였으며, C-V 특성은 1kHz의 주파수에서 -10V~10V의 바이어스영역에서 측정하였다. 또한, Modified Sawyer-Tower Circuit<sup>10)</sup>을 이용하여 60Hz,  $\pm 6V$ 의 인가전압하에서 이력특성을 측정하였다. 상온에서 600°C까지 승온하면서 LCR meter(HP4263A)를 이용하여 온도에 따른 유전율변화를 관찰하여 큐리온도를 결정하였다. 박막의 전기적 특성은 High Resistance Meter(HP4339A)를 사용하여 0.1~40V의 전압범위에서 누설전류를 측정하였고, 주위의 전자파 방해를 차단하기 위해 Copper Shield Box 안에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 중간열처리 온도의 효과

백금이 코팅된 기판을 사용하여 F-II 방법으로 PZT 박막의 페로프스카이트 단일상을 얻기 위하여 열처리온도를 700°C까지 증가시켜도 ITO 기판과 마찬가지로<sup>9)</sup> 다소의 파이로클로로상이 잔존함

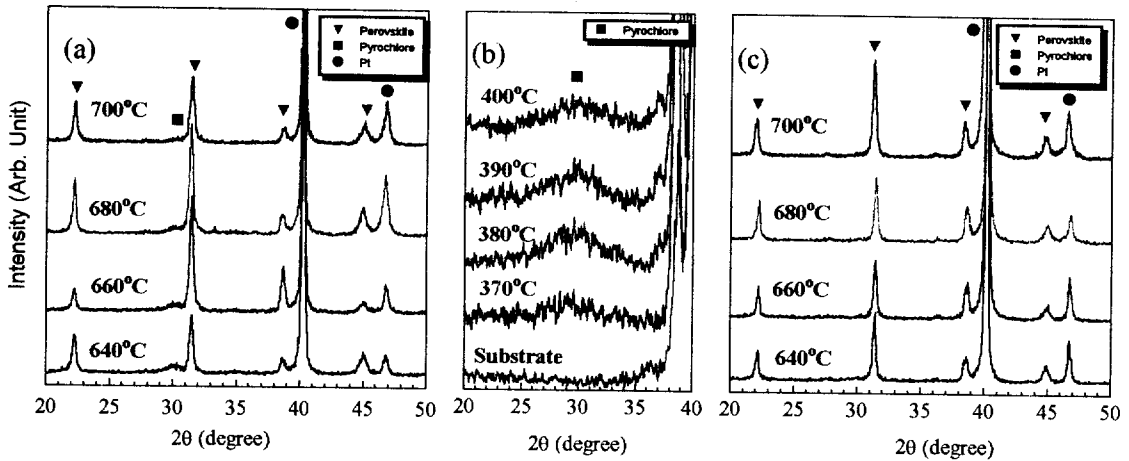


그림 1. F-II 방법에 의한 여러 가지 온도에서 열처리한 PZT 박막의 X-선 회절 결과 ; (a) 2700 Å 박막(중간 열처리 온도: 400°C), (b) 중간 열처리한 1300 Å 박막 그리고 (c) 2700 Å 박막(중간 열처리 온도: 37°C).

Fig. 1. XRD patterns of PZT thin films annealed at various temperatures using F-II method ; (a) 2700 Å films(intermediate annealing temperature : 400°C, 10min.), (b) 1300 Å films annealed at different intermediate annealing temperatures before final annealing and (c) 2700 Å films (intermediate annealing temperature : 370°C, 10min.).

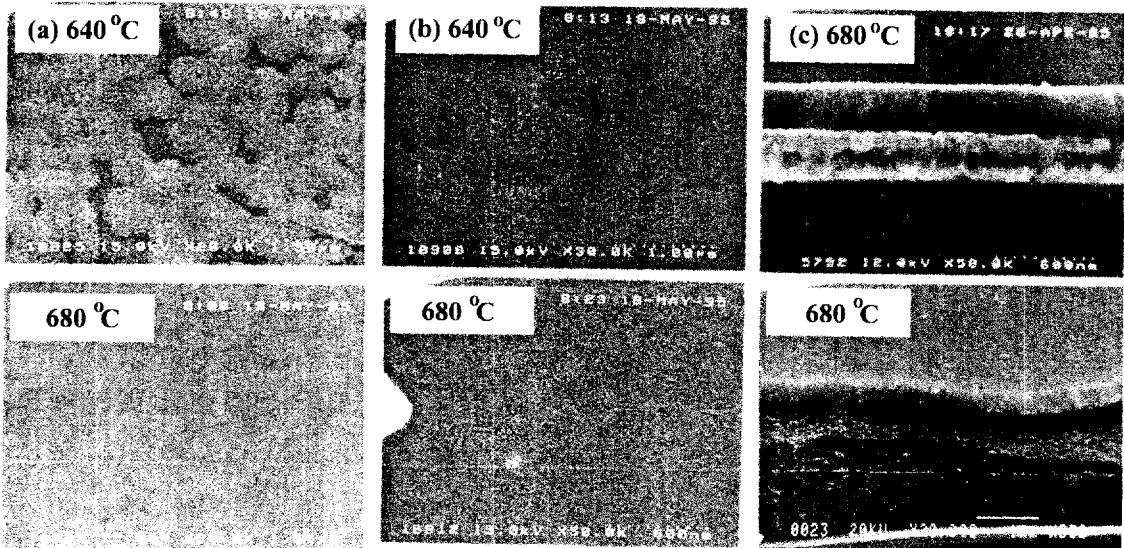


그림 2. 여러 가지 온도에서 열처리한 2700 Å PZT 박막의 SEM 사진 ; (a) F-I 방법, (b) F-II 방법, (c) F-II 방법에 의한 PZT 박막의 파단면.

Fig. 2. SEM micrographs of 2700 Å PZT films annealed at various temperatures ; (a) by F-I, and (b) F-II method, (c) Cross sections by F-II method.

을 XRD 결과(그림 1-(a))로 부터 알 수 있었다.

700°C의 고온 열처리에서도 준안정상인 파이로클로로상 존재하는 것은 중간 열처리 온도 400°C에서 F-II의 방법으로 다층코팅하면 이미 비정질의

PZT 박막은 파이로클로로상으로 전이되므로, 파이로클로로상의 매트릭스 상태에서 페로프스카이트 단일상을 얻기 위해서는 700°C 이상의 열에너지가 필요함을 알 수 있다. 따라서 PZT 박막의 다층코

팅시 유기물의 탈리를 목적으로 수행된 중간열처리 온도를 370°C에서 400°C까지 변화시켜 3회 코팅한 시편의 XRD분석을 하였다. 그림 1-(b)는 백금 기판위에 중간열처리 온도를 370~400°C까지 변화시키면서 3회의 중간열처리만 반복한 시편의 XRD 결과이다. 380°C 이상에서는 파이로클로상이 26~31°에 걸쳐 broad하게 형성된 것을 알 수 있고, 이는 최종열처리 단계에서 강유전상인 페로프스카이트상으로의 상전이시 비정질에서 결정질인 페로프스카이트상으로의 전이보다 파이로클로로상에서 페로프스카이트상으로의 전이에 필요한 에너지의 양이 증가하여 700°C의 고온 열처리에서도 다소의 상유전상인 파이로클로로상이 잔존하는 것으로 생각된다. 따라서 이 후의 실험은 중간열처리 온도를 370°C로 고정하고 실험을 진행하였다.

중간열처리 온도를 400°C에서 370°C로 낮추므로써 파이로클로로에서 페로프스카이트, 즉 결정질에서 결정질로의 전이에서, 비정질상태에서 급속열처리에 의해 파이로클로로상이 안정한 온도영역을 지나 페로프스카이트상을 형성시킴으로써 상전이에 필요한 활성화에너지의 감소가 단일상의 페로프스카이트를 얻을 수 있는 열처리 온도를 낮출 수 있었다고 생각된다. 그림 1-(c)의 XRD결과에서 나타난 바와 같이 F-I의 방법으로 6회 코팅한 2700Å PZT 박막은 680°C의 열처리에서 페로프스카이트 PZT 단일상을 제조할 수 있었으며, F-II의 방법으로 제조한 2700Å의 PZT 박막은 660°C 이상의 최종열처리 온도에서 페로프스카이트 단일상을 얻을 수 있었다. 이는 중간열처리 온도를 400°C에서 370°C로 낮추므로써 나타난 결과로 생각된다.

### 3.2. 박막의 미세구조

그림 2-(a)는 F-I 방법으로 제조한 PZT박막의 열처리 온도에 따른 미세구조이다.

640°C의 미세구조에서 구형의 rosette이 0.6µm의 크기로 다소 clustering이 일어난 상태로 존재하고 있으며, 상당량의 파이로클로로상이 잔존하고 있음을 알 수 있다. 그러나 680°C의 열처리에서는 완전한 페로프스카이트 단일상을 형성할 수 있었다. 따라서 중간열처리온도를 400°C에서 370°C로 낮추므로써 페로프스카이트 단일상의 PZT 박막의 형성온도를 낮출 수 있음을 알 수 있었다. 또한 그림 2-(b)는 F-II의 방법으로 제조한 PZT 박막의 미세구조로 rosette의 형태는 관찰할 수 없었으며, 페로프스카이트와 파이로클로로상의 경계는 나타나지 않았다. 그림 2-(c)의 PZT 박막의 경우 단면

과 tilting된 미세구조에서도 균일한 PZT 박막을 확인할 수 있었다. 그림 3에 열처리방법에 따른 페로프스카이트 형성과정을 모식적으로 나타내었다. 즉 F-I은 최종열처리의 반복으로 large rosette의 미세구조가 형성되며, F-II는 1회의 최종열처리를 통하여 막 전체에 핵 생성과 성장이 동시에 진행되므로 fine rosette의 미세구조가 형성되는 것으로 생각된다.

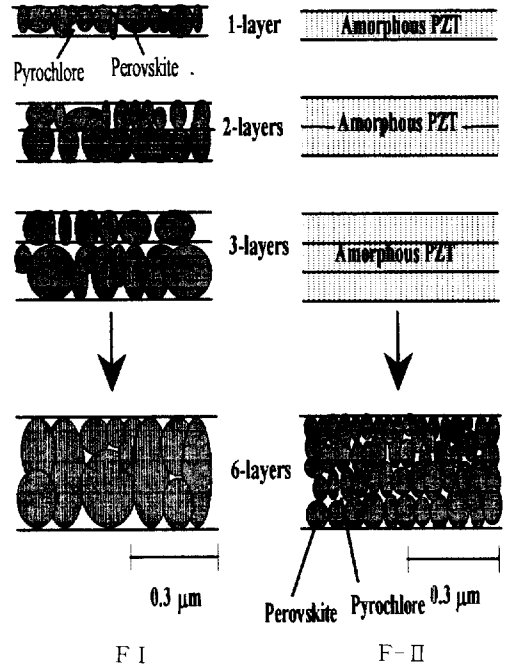


그림 3. 박막의 성장 메카니즘.

Fig. 3. Growth mechanism of rosette formation process.

### 3.3. 박막의 유전특성

고용량의 DRAM 캐패시터로 유전체박막을 사용하기 위해서는 cell당 요구되는 정전밀도를 만족해야 한다. 그림 4-(a)는 F-I의 방법으로 제조한 2700Å PZT 박막의 주파수에 따른 정전용량과 정전밀도를 나타내었다.

열처리 온도가 증가함에 따라 정전용량은 증가하였으며, 이를 미세구조와 연관지어 생각하면 페로프스카이트상 분율의 함수임을 알 수 있다. 680°C에서 열처리한 2700Å의 PZT 박막은 1kHz에서 약 20nF 이상의 높은 값을 나타내었고, 정전용량 값을 유전율로 환산한 결과 약 742이었다. 또한 정전밀도는 25fF/µm<sup>2</sup>의 우수한 값을 나타내었다. 또한 그림 4-(b)에 나타난 유전손실은 1kHz에서

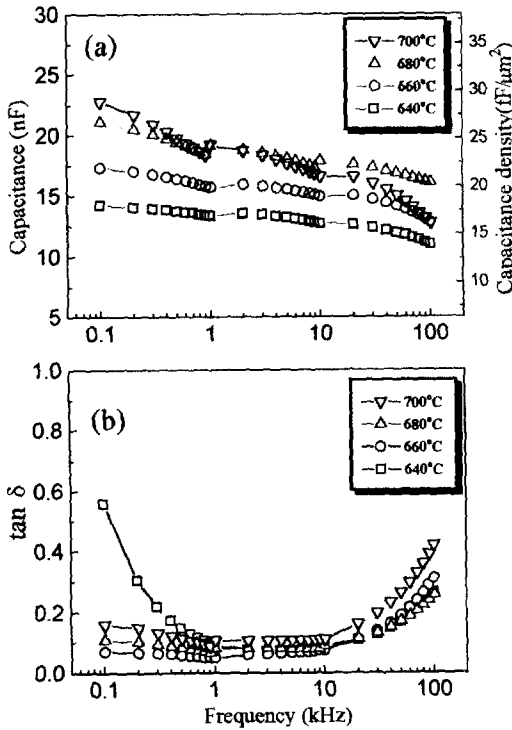


그림 4. F-I 방법으로 여러 가지 온도에서 열처리한 2700Å PZT 박막의 유전특성 ; (a) 정전용량 및 정전밀도 그리고 (b) 유전손실  
 Fig. 4. (a) Capacitances and capacitance density and (b) loss tangent of 2700Å PZT thin films annealed at various temperatures by F-I method.

0.05에서 0.15의 값을 나타내었다.

그림 5는 F-I 및 F-II 방법에 의한 2700Å PZT 박막의 이력특성곡선을 측정된 결과이다.

Hysteresis loop로 부터 계산하여 표 1에 나타낸  $P_r$ ,  $P_{max}$  및  $E_c$ 의 값과 같이 F-I의 방법으로 제조한 PZT 박막은 최종 열처리온도가 증가함에 따라  $P_r$ 값이 8~15  $\mu C/cm^2$ 의 범위를 나타내었지만, F-II의 방법으로 제조한 PZT 박막의 잔류분극값은 열처리온도가 증가함에 따라 24~25  $\mu C/cm^2$ 의 높은 잔류분극값을 나타내었다.

한편, 항전계  $E_c$ 는 열처리 온도에 따라 F-I에서는 35~44 kV/cm, F-II에서는 48~59 kV/cm의 값을 나타내었다.

그림 6은 급속열처리방법에 따라 6회 코팅하여 최종열처리한 PZT 박막(두께 2700Å)을 상온에서 600°C까지 10°C/min으로 승온시키면서 1kHz에서 측정한 유전율 변화를 나타내었다.

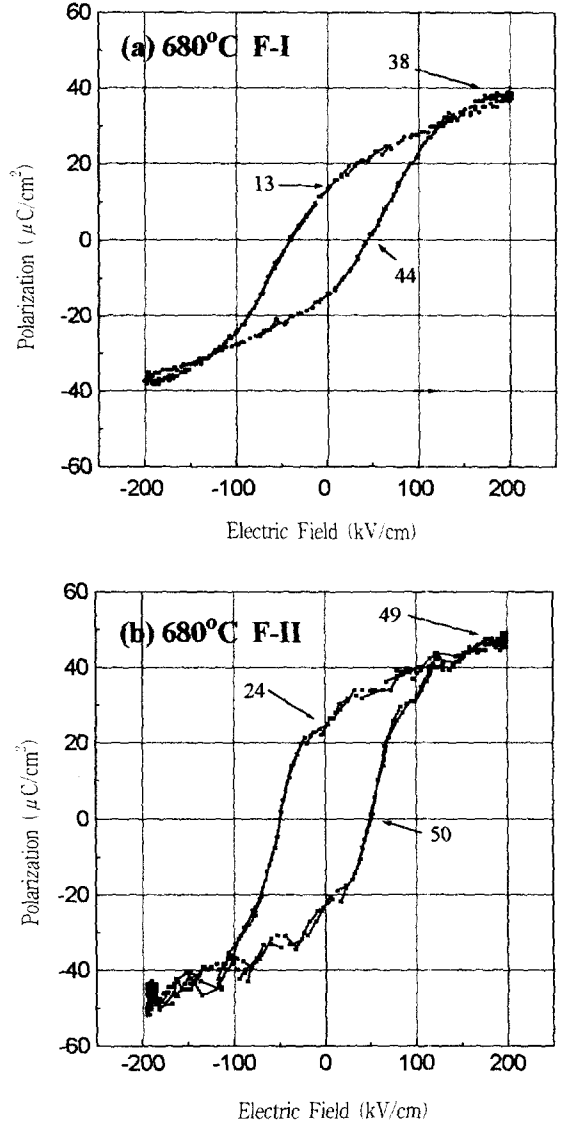


그림 5. 2700Å PZT 박막의 이력곡선 ; (a) F-I 방법 (b) F-II 방법  
 Fig. 5. Hysteresis loops of 2700Å PZT films by (a) F-I, and (b) F-II method.

큐리온도에 해당하는 유전율 극대치는 벌크 PZT의 ~375°C<sup>11)</sup>와는 달리 F-I의 경우, 약 460~480°C의 범위에서 나타났으며, F-II의 경우에는 다소 증가된 525~530°C를 나타내었다. 이는 상온에서 안정상으로 나타난 rhombohedral상이 온도가 증가됨에 따라 tetragonal상으로 전이가 F-I의 경우, 약 400°C에서 나타나 유전율이 급격히 증가되어 480°C 부근에서 상유전상인 cubic상으로의 전이가 일어나 급격한 유전율 감소가 일어난 것으로

표 1. 열처리 방법에 따른 2700Å PZT 박막의  $P_r$ ,  $P_{max}$  및  $E_c$  값.

Table 1.  $P_r$ ,  $P_{max}$  and  $E_c$  values of 2700Å PZT thin films according to annealing methods.

Annealing Temp.	F-I method			F-II method		
	$P_r$ ( $\mu C/cm^2$ )	$P_{max}$ ( $\mu C/cm^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$P_r$ ( $\mu C/cm^2$ )	$P_{max}$ ( $\mu C/cm^2$ )	$E_c$ (kV/cm)
660°C	8	24	40	24	45	59
680°C	13	38	44	24	49	50
700°C	15	38	35	25	52	48

생각된다. 한편, F-II의 경우에는 tetragonal상으로의 전이가 약 480°C 부근에서 일어나고, 530°C 부근에서 cubic상으로의 전이가 진행된 것으로 생각된다. 열처리 방법에 따라 큐리온도의 차이가 생기는 것은 각 열처리방법에 의해 형성된 PZT 박막의 미세구조 차이 때문으로 생각된다. 즉 F-I 방법이 F-II방법에 비해 rosette의 크기가 크므로 큐리온도는 F-II에 비해 낮은 온도에서 나타났으며, 큐리온도에서의 최대 유전을 값은 rosette의 크기가 큰 F-I의 값이 다소 높은 것으로 나타났다. 이 결과는 PZT bulk 세라믹스에서 나타나는 결과<sup>12)</sup>와 일치하고 있다.

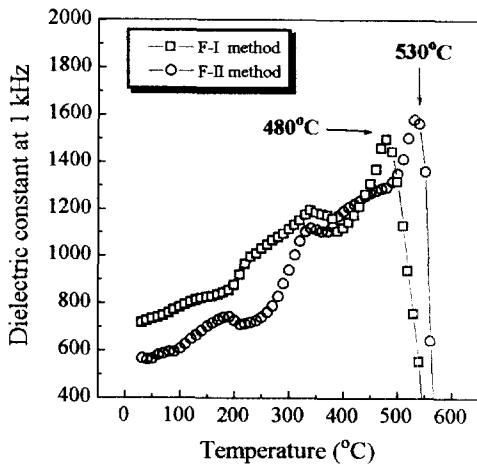


그림 6. 680°C에서 열처리한 2700Å PZT박막의 온도에 따른 유전율 변화

Fig. 6. Temperature dependence of dielectric constant in 2700Å PZT thin films annealed at 680°C.

### 3.4. 박막의 I-V 특성

그림 7은 F-I 및 F-II의 방법으로 열처리된 2700Å의 PZT 박막의 I-V 측정결과이다.

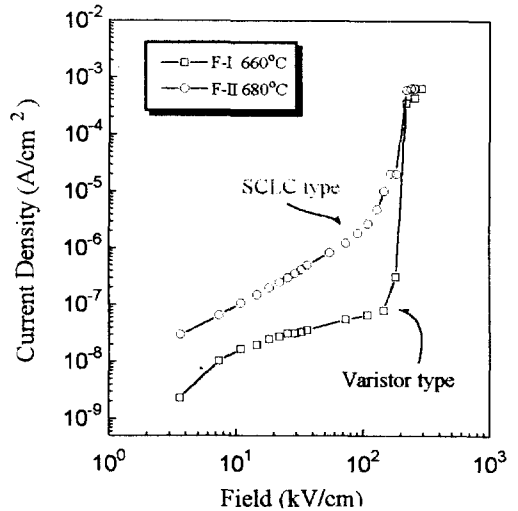


그림 7. 2700Å PZT 박막의 I-V 특성.

Fig. 7. I-V characteristics of 2700Å PZT thin films.

660°C에서 F-I 방법으로 열처리된 PZT 박막은 varistor type의 누설전류특성을 보였고, 680°C에서 F-II 방법으로 열처리된 PZT 박막은 space charge limited conduction(SCLC) type의 특성<sup>13)</sup>을 보였으며 100kV/cm의 전계에서 64nA/cm<sup>2</sup>의 누설전류값을 보였다. 이는 그림 2의 SEM결과와 비교해보면 미세구조와 전기적 특성의 상호관계를 알 수 있다. F-I의 PZT에서는 페로프스카이트상 사이에 파이로클로로상이 마치 grain boundary처럼 공존하고 있음을 확인할 수 있는 반면 F-II의 PZT는 균질한 상태임을 알 수 있다. 즉, PZT 박막의 누설전류특성은 미세구조와 관련이 있으며 또한 공정중에 PbO의 휘발을 보상하기 위해 과잉 Pb의 첨가로 화학양론을 맞추거나 불순물의 첨가(Nb, La 등)로 전기전도에 기여하는 Pb 공공을 보상하여 누설전류특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.<sup>14)</sup>

### 4. 결 론

솔-젤 덤-코팅에 의한 PZT 박막제조시 급속열처리 방법에 따른 박막의 상전이 거동, 미세구조, 유전 및 전기적 특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

1. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 사용하여 급속열처리시 중간열처리온도를 400°C에서 370°C로 낮추므로써 660°C에서 페로프스카이트 단일상을 형성할 수 있었으며, F-I 방법으로 680°C에서 열처리하여 제조

한 2700Å 두께의 PZT 박막은 1kHz에서 유전율이 약 742(정전밀도 :  $25\text{fF}/\mu\text{m}^2$ )이었으며, 잔류분극 및 항전계는 각각  $13\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  및  $44\ \text{kV}/\text{cm}$ 이었다.

2. PZT 박막의 큐리온도 측정결과 F-I의 경우, 약  $480^\circ\text{C}$ 의 온도에서 나타났으며, F-II의 경우에는 다소 증가된  $530^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 이는 각 열처리방법에 의해 형성된 PZT 박막의 미세구조 차이에 기인한 것으로 생각된다.

3. PZT 박막의 I-V 측정결과 F-I 방법으로 열처리한 PZT 박막은 varistor type,  $680^\circ\text{C}$ 에서 F-II 방법으로 열처리한 PZT 박막은 SCLC type의 특성을 보였으며  $100\text{kV}/\text{cm}$ 의 전계에서  $64\text{nA}/\text{cm}^2$ 의 누설전류값을 보였다.

※ 본 연구는 대우재단 '95 Post Graduate 장학연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. G.H. Haertling, "Ferroelectric thin films for electronic application", J. Vac. Sci. Technol., A9(3), pp. 414-420, 1991.
2. L.M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films", Ceram. Bull., 71(1), pp. 85-95, 1992.
3. P.J. Wright, and K.C. Saraswat, "Thickness Limitations of  $\text{SiO}_2$  Gate Dielectrics for MOS ULSI", IEEE Trans. Electron Devices, 37(8), pp. 1884-1892, 1990.
4. R. Moazzami, C. Hu, and W.H. Sheperd, "Electrical Characteristics of Ferroelectric PZT Thin Films for DRAM Applications", IEEE Trans. on Elec. Dev., 39(9), pp. 2044-2049, 1992.
5. C.V.R.V. Kumar, R. Pascual and M. Sayer, "Crystallization of sputtered lead zirconate titanate films by rapid thermal processing", J. Appl. Phys., 71(2), pp. 864-874, 1992.
6. J. Chen, K.G. Brooks, K.R. Udayakuma, and L.E. Cross, "Crystallization and Rapid Thermal Processing of PZT Thin Films", Mat. Res. Soc. Proc., 243, pp. 33-38, 1992.
7. B.H. Kim, K. Hong, and H.Y. Cho, "Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing ; (I) Synthesis of Stable PZT Sol Using Chelating Agent and Preparation of Its Thin Film", J. Kor. Ceram. Soc., 31(7), pp. 804-812, 1994.
8. B.H. Kim, K. Hong, and S.H. Park, "Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing ; (II) Effect of Catalysts on Densification and Crystallization", J. Kor. Ceram. Soc., 32(7), pp. 783-792, 1995.
9. B.H. Kim, K. Hong, and S.H. Park, "Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-Gel Processing ; (III) Effect of Rapid Thermal Annealing on Microstructures and Dielectric Properties", J. Kor. Ceram. Soc., 32(8), pp. 881-892, 1995.
10. C.B. Sawyer and C.H. Tower, "Rochelle Salt as a Dielectric", Physical Review, 35, pp. 269-273, 1930.
11. C.H. Peng, S.W. Park and S.B. Desu, "Characterization of Chemically Deposited PZT Films," Ceramic Trans., Vol. 25, Ferroelectric Films, Ed. by A.S. Bhalla and K.M. Nair, The Am. Ceram. Soc., New York, pp. 169-186, 1992.
12. H.T. Martirena and J.C. Burfoot, "Grain-Size Effects on Properties of Some Ferroelectric Ceramics", J. Phy. C: Solid State Phys., 7, pp. 3182-3192, 1974.
13. H. Hu and S. B. Krupanidhi, "Current-voltage characteristics of ultrafine-grained ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films", J. Mater. Res., 9, pp. 1484-1498, 1994.
14. D. Dimos, R. W. Schwartz and S. J. Lockwood, "Control of Leakage Resistance in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  Thin Films by Donor Doping", J. Am. Ceram. Soc., 77, pp. 3000-3005, 1994.