オキシ酢酸ジルコニウムを Zr 源とした化学溶液法による PZT 薄膜の作製： 電極構造と Pb 過剰添加量の検討

中野賢三・島ノ江憲剛*・山添 昇*

九州大学大学院総合理工学府, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

*九州大学大学院総合理工学研究院, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

Preparation of PZT Thin Film by Zirconium Oxyacetate-Based Chemical Solution Deposition: Investigation for Structure of Bottom Electrode and Effect of Excessive Pb

Kenzo NAKANO, Kengo SHIMANOE* and Noboru YAMAZOE*

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1, Kasuga-Koen, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580

*Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1, Kasuga-Koen, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580

The PZT thin films of about 100 nm or less in thickness on the Pt/IrO₂ and Pt/TiO_x bottom electrodes were prepared by the novel chemical solution deposition process using zirconium oxyacetate as starting material of Zr. In addition, the effects of the excessive Pb to the precursor solution were examined on the crystallinity and the *P-V* property. PZT thin films prepared from the precursor solutions lowered the temperature starting to make perovskite phase after annealing at 450°C and 550°C for Pt/IrO₂ and Pt/TiO_x, respectively, which was lower than usual one. Among the bottom electrode structures tested, the Pt/TiO_x/SiO₂/Si structure with about 75 nm Pt in thickness was chosen from the viewpoint of the flatness. PZT thin films of 100 nm in thickness were deposited on the annealed Pt/TiO_x/SiO₂/Si optimally by using a novel precursor solution involving excessive Pb. Root-mean-square (RMS) roughness of PZT thin film increased from 2.59 nm to 6.67 nm with increasing excess Pb content from 0 to 15%. Remanent polarization (Pr) began to increase when the excess Pb exceeded 4%. On the other hand, coercive field (Ec) went through a minimum at 7% excess Pb before increasing much at 10%. Considering from these results, the Pb content optimal for the PZT thin film deposited on Pt/TiO_x/SiO₂/Si was suggested to be 7% in excess of the stoichiometry. [Received November 22, 2004; Accepted January 20, 2005]

Key-words: PZT, Thin film, Zirconium oxyacetate, Excessive Pb, Flatness, Bottom electrode

1. 緒 言

ペロブスカイト構造を有する PZT は、その優れた強誘電性からメモリー、コンデンサー、アクチュエーター等のさまざまな分野への応用が期待されている^{1)~7)}。このため、スパッタリング法、CVD 法、化学溶液法などのさまざまな作製法により、PZT 膜のサブミクロン以下の薄膜化や低温形成などが研究されている^{8)~11)}。これらのうち、組成制御が容易で、かつ大型装置が不要なゾル-ゲル法^{12)~14)}や金属塩熱分解法^{15),16)}などの化学溶液法では、大面積かつ均一な PZT 薄膜が低コストで得られ、更に 600°C 以下での低温作製も新規原料の検討により可能となってきた⁴⁾。

著者らはこれまで、オキシ酢酸ジルコニウムを Zr 源とした新規化学溶液法を用いて PZT 薄膜の作製を試み、膜厚約 200 nm の PZT 膜が Pt/IrO₂ 電極上に 550°C の焼成により得られることを報告している¹⁷⁾。また、オキシ酢酸ジルコニウムは他の Zr 源より安価であり、これまでオキシ酢酸ジルコニウムを用いた化学溶液法による PZT 膜の作製がいくつか報告されているが¹⁸⁾、600°C 以下での低温作製という特徴は著者らの報告以外に例がない。また、化学溶液法を用いた PZT 薄膜作製において、100 nm 以下の薄膜に対する報告例は少なく、本前駆体溶液について、薄膜化に対する検討は重要であると考えられる。

そこで本研究では、オキシ酢酸ジルコニウムをジルコニウム源とした新規化学溶液法において、膜厚 100 nm 以下の PZT 薄膜の作製を試みた。また、前駆体溶液への Pb 過剰添加量を検討し、ペロブスカイトの結晶性、膜表面形態及び分極特性に与える影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 各種電極付基板の作製

本研究では、PZT 膜の下部電極構造として用いられることの多い Pt/IrO₂ 電極^{19)~21)}及び Pt/TiO_x 電極²²⁾を用いた。まず、アンモニア水 (NH₄OH : キシダ化学)、過酸化水素水 (H₂O₂ : キシダ化学)、精製水をそれぞれ体積比で 10 : 1 : 0.2 の割合で混合した SC-1 洗浄液に、2×2 cm² の p 型シリコン基板を 80°C で 10 min 浸し、基板表面の有機物及び微粒子を洗浄除去した。次に、洗浄したシリコン表面に IrO₂ 膜を、Ir 板 (Nilaco 製) をターゲットとして Ar + O₂ 混合ガス中で RF 反応性スパッタリングにより膜厚約 100 nm になるように形成し、酸素流通下 500°C で 3 h 熱処理を行い、IrO₂/SiO₂/Si 基板を得た。この基板上に Pt 板 (Nilaco 製) をターゲットとして Ar ガス中で RF スパッタリングにより膜厚約 100 nm の Pt 電極を形成した。これを大気中 500°C あるいは 700°C で 3 h 熱処理を行うことにより Pt/IrO₂/SiO₂/Si 基板を得た。一方、洗浄したシリコン表面に TiO_x 膜を、Ti 板 (Nilaco 製) をターゲットとして RF 反応性スパッタリングにより膜厚約 10 nm になるように形成し、この基板上に Pt/IrO₂ 電極の場合と同様の条件で膜厚 75~150 nm の Pt 電極を形成した。これを大気中 650°C で熱処理を行うことにより Pt/TiO_x/SiO₂/Si 基板を得た。なお、IrO₂ 膜及び TiO_x 膜は表面粗さを最小限にする作製条件で形成した。

2.2 前駆体溶液の調製

次に、PZT 前駆体溶液調製のフローチャートを図 1 に示す。溶媒として 2-メトキシエタノール (CH₃OCH₂CH₂OH : キシダ化学)を用い、オキシ酢酸ジルコニウム (ZrO(CH₃COO)₂ :

Fig. 1. Preparation scheme of PZT precursor solution.

キシダ化学)を窒素流通下115°Cで5 h 還流して溶解させた後、ジエタノールアミン ((CH₂CH₂OH)₂NH: キシダ化学), チタンイソプロポキシド (Ti(i-OCH(CH₃)₂)₄: 高純度化学), 酢酸鉛三水和物 (Pb(CH₃COO)₂·3H₂O: キシダ化学)を順次加えて、室温でそれぞれ1 h, 5 h, 5 h かくはんし、0.05 mol/l の前駆体溶液を作製した。また、Pb 過剰添加量の検討では全 Pb 量に対して過剰 Pb 量が0~15%となるように調製し、下部電極の検討では Pb の過剰添加量が7%のものをを用いた。

2.3 PZT 薄膜の作製

調製した前駆体溶液を上記電極付シリコン基板上に滴下してスピコートした後、80°Cに保持した乾燥器中で30 min 乾燥させた。その後、あらかじめ400°Cに保持した電気炉中に挿入し、合成空気流通下で30 min 有機物熱分解を行った。これらの工程を数回繰り返して所定の膜厚に制御し、最終的に450°C~650°Cで合成空気流通下、3 h の熱処理により、PZT 薄膜を得た。なお、最終熱処理温度までの昇温時間は1 min 以内とした。次に、PZT 薄膜上に上部電極として Au を、DC スパッタリングにより膜厚約60 nm になるように形成した。なお、Au 上部電極は直径0.5 mm の円形とした。

2.4 PZT 薄膜の評価

得られた PZT 薄膜の結晶構造は薄膜 X 線回折装置 ((MPD 1800: フィリップ製)あるいは (RINT2200: リガク製))を用い、入射角 θ を5°に固定して 2θ 走査により解析を行った。また、PZT 粉末の測定には粉末 X 線回折装置 (RINT2100: リガク製)を用いて Bragg-Brentano の集中法による $2\theta/\theta$ 走査により解析した。また、PZT 薄膜及び電極基板の表面微細構造観察、表面の平均粗さ (RMS) の評価には原子間力顕微鏡 (AFM (ナノスコープ IIIa: デジタルインスツルメンツ製))を用いた。誘電特性の分極 (P)-電圧 (V) ヒステリシスループはファンクションジェネレーター (SG-4311: IWATSU 製)及びデジタルストレージスコープ (DS-8617: IWATSU 製)を用いてソーヤタワー回路により測定した。なお、 P - V 測定では印加電圧範囲を+5 V~-5 Vあるいは+10 V~-10 V と設定し、どちらの場合も周波数 1 kHz の三角波を用いた。

Fig. 2. AFM images of Pt/IrO₂/SiO₂/Si substrate annealed at indicated temperature.

3. 結果及び考察

3.1 下部電極の検討

3.1.1 Pt/IrO₂/SiO₂/Si 構造

まず、Pt/IrO₂/SiO₂/Si 構造について、作製した下部電極の表面粗さを AFM により評価した。図 2 に500°C及び700°Cで熱処理した Pt/IrO₂/SiO₂/Si 構造の表面形状を示す。500°Cで熱処理した Pt/IrO₂/SiO₂/Si 基板の表面からは100 nm の粒構造が観察され、1 μ m²の平均表面粗さ (RMS) も9.39 nm と粗いものであった。更に、熱処理温度を700°Cに上昇させると、200~400 nm の大きな島状組織と数十 nm の小さな粒状組織とからなる表面構造が観察された。このような粗い表面構造がどのようにして形成されるかを調べるために、Pt を堆積させていない IrO₂/SiO₂/Si 基板についてその熱処理温度依存性を検討した。図 3 に熱処理前、500°C及び700°Cで熱処理した後の IrO₂/SiO₂/Si 基板表面の AFM 像を示す。熱処理前の IrO₂/SiO₂/Si 基板表面は数10 nm 程度の大きさの粒状組織から形成されており、500°C及び700°Cで熱処理を施しても大きな島状組織の形成は見られなかった。このことから、図 2 で観察された大きな島状組織は IrO₂ 上の Pt が熱処理により凝集し、成長したものと考えられる。また、500°Cで熱処理した Pt/IrO₂/SiO₂/Si 基板の表面粗さ RMS は IrO₂/SiO₂/Si 基板のそれより粗くなっており、500°Cの熱処理でも Pt が凝集傾向にあることが伺える。

次に、500°Cで熱処理を行った Pt/IrO₂/SiO₂/Si 基板に前駆体溶液をスピコートし、膜厚50~60 nm の PZT 薄膜を形成した。図 4 に前駆体膜の熱処理を450°C及び500°Cで行った場合のそれぞれの XRD パターンを、400°Cの熱分解のみの場合と比較して示す。本前駆体溶液と Pt/IrO₂/SiO₂/Si 基板を組み合わせた場合、450°Cの比較的低い熱処理温度でも PZT のペロブスカイト相が見られることが分かった。図 5 には、本前駆体溶液を加水分解した後、400°Cで熱処理したゲル粉末の DTA 曲線を示す。320°C付近には残留有機物の熱分解による発熱ピークが見られるが、448°C付近から発熱ピークが観察され、この結果からも本前駆体溶液ではこの温度近傍でペロブスカイト相が生成すると考えられる。本 XRD 測定において、PZT のパイロクロア相のピーク ($2\theta=29.5^\circ$ 付近)は IrO₂ のピークと重なるためにその生成は明確に確認できなかったが、新規前駆体を用いて100 nm 以下の PZT 薄膜でペロブスカイト相がこのような低温焼成で得られたことは興味深いと思われる。また、450°Cの熱処理により得られた PZT 薄膜の表面構造を、AFM を用いて観察した結果を図 6 に示した。その表面粗さ RMS は5.47 nm と PZT 形成前より低減されていることが分かった。しかし、このように粗い PZT 膜を用いて誘電特性を評価したところ、

Fig. 3. AFM images of $\text{IrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate for as-deposited (a) and as-annealed at 500°C (b) or 700°C (c).

Fig. 4. XRD patterns of PZT film on $\text{Pt}/\text{IrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate prepared by 0.05 M precursor solution.

Fig. 5. DTA curve for the gel powder prepared from the precursor.

PZT 膜厚を厚くしても誘電損失 $\tan \delta$ が大きく、分極測定に供する試料は得られなかった。この原因は、 Pt/IrO_2 電極の表面粗さを最小限にする条件下で作製しているにもかかわらず、 500°C で熱処理した 100 nm の IrO_2 表面は平滑であるものの、その上に形成した Pt 表面が粗いために均一な PZT 薄膜が形成できなかったと考えられる。

Fig. 6. AFM image of PZT/Pt/ $\text{IrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate annealed at 450°C .

3.1.2 $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造

上記の結果を踏まえて、より平滑な電極を得るために $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造について検討を行った。まず、Pt 電極を形成する前の $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板表面と Pt を形成後 650°C で熱処理した Pt 膜厚 $75\sim 150\text{ nm}$ の $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板表面について AFM 観察を行った。図 7 に得られた AFM 像を示す。Pt 電極を形成する前の $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板表面は数 nm 程度の微小な粒子から構成されており、その表面は非常に平坦であることが分かる。更に、 $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板表面も 650°C の熱処理にもかかわらず、比較的平坦であった。また、Pt 膜厚を増加させると、 200 nm 程度の大きな Pt 粒子が混在するようになったが、膜厚約 150 nm の Pt 膜においても表面粗さ RMS は 5.67 nm と Pt/IrO_2 電極に比べて平坦であった。このような Pt 電極の平滑性は、Pt 電極の下地である TiO_x の平滑性及び Pt と下地酸化物との密着性に起因すると考えられる。

そこで、一番平滑な表面が得られた Pt 膜厚 75 nm の $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板を用いて、膜厚約 100 nm の PZT 膜を作製した。図 8 に作製した PZT 薄膜の XRD パターンを示す。PZT の熱処理温度が 500°C の場合、ペロブスカイト相の他にパイロクロア相がわずかに観察されたが、焼成温度を高くすると PZT 薄膜はペロブスカイト単相になることが分かった。図 9 には 600°C で熱処理した PZT/Pt/ $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造の表面 AFM 像と断面 SEM 像を示す。PZT 薄膜の表面は $20\sim 40\text{ nm}$ 程度の粒子か

Fig. 7. AFM images for as-deposited $\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ and $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrates annealed at 650°C .

Fig. 8. XRD patterns of $\text{PZT}/\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate annealed at indicated temperature.

ら形成されており、表面粗さ RMS は 3.09 nm と平坦であり、断面像からも PZT, Pt, TiO_x の各層が均一に平坦に形成されていることが分かった。

3.2 Pb 過剰添加の効果

Pt を下部電極に用いる場合、PZT 膜から Pb が Pt 電極に拡散して PZT の組成が変化し、分極特性に影響することが知られている^{23)~26)}。そこで本研究では、Pt 膜厚 75 nm の $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上での分極特性を評価するために、前駆体溶液に Pb を過剰添加し、その分極特性に及ぼす影響を検討した。まず、Pb の過剰添加量に対する膜厚 100 nm の PZT 薄膜の XRD パターンを 7% Pb 過剰前駆体溶液から作製した PZT 粉末のもの

Fig. 9. AFM image (a) and SEM cross section image (b) of $\text{PZT}/\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrate annealed at 600°C .

Fig. 10. XRD patterns of PZT film annealed at 650°C with various excessive Pb and PZT powder with 7% excess.

のと比較して図10に示す。本前駆体溶液から作製した PZT 粉末は MPB (Morphotropic Phase Boundary : $52\text{Zr}/48\text{Ti}$) 組成であり、正方晶と菱面体晶の混合相と考えられるが、図10において両結晶系の明確なピーク分離は見られなかった。しかし、Pb の過剰添加量の違いにより PZT 薄膜の配向性にも違いが見られることが分かった。Pb 過剰添加量が 0% のときには (100) 配

Fig. 11. AFM images of PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrate annealed at 650°C with various excessive Pb.

Fig. 12. P - V hysteresis loops for PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrate annealed at 650°C with various excessive Pb.

向性が高く、Pb 過剰添加量を 7%まで増加すると急激に(100)ピークが減少して(110)及び(111)ピークが増加し、PZT 粉末のようなランダム配向に近づく傾向が見られた。

次に、Pb 過剰添加量が PZT 表面構造にどのような影響を及ぼすかを調べるために、それぞれの表面について AFM 像を観察した。図11にその観察結果を示す。Pb の過剰添加が 0%の場合、PZT 薄膜表面は細かく均一な粒子から形成されており、平均粗さ RMS は 2.59 nm と Pt/TiO_x/SiO₂/Si 表面と同等の平坦さであった。しかし、Pb 過剰添加量を増すとともに PZT 結晶粒子径の増加が見られ、表面粗さ RMS も Pb15%過剰において 6.67 nm まで増大することが分かった。

図12には、+10 V ~ -10 V の印加電圧範囲で測定した P - V 特性を示す。また、図13には残留分極 (2Pr) 及び抗電界 (Ec) の Pb 過剰添加量との関係を示す。残留分極は、Pb 過剰添加量が 4%を過ぎたところから増大し、15%過剰添加で 30.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と比較的高い値を示した。しかし一方で、抗電界値は Pb 過剰

Fig. 13. Remanent polarization (2Pr) and coercive field (Ec) of PZT films annealed at 650°C with various excessive Pb.

Fig. 14. P - V hysteresis loops for PZT/Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrate annealed at indicated temperature.

添加量が増加すると徐々に減少し、7%で最小値をとり、更に Pb 添加により急激に増加する傾向を示した。この 7%までの残留分極の増加は Pb 過剰添加量の増加による Pb 欠損の抑制によると考えられる。また、AFM 観察で見られたような PZT 粒子サイズの増加が残留分極の増加及び抗電界の減少を起こすことも報告されており^{27),28)}、本研究における Pb 過剰添加に伴う残留分極の増加と一致すると考えられる。一方、7%までは過剰添加された Pb が、蒸発あるいは Pt 電極中へ熱拡散により生じた PZT 膜中の Pb 欠損を補償するのに対し、それ以上の過剰添加では誘電損失 $\tan \delta$ が 26%以上と大きいことからリーク電流の増大もその原因の一つと考えられ、図12に示すように P - E ヒステリシスループの残留分極及び抗電界が見かけ上増加したと推測される。以上の結果から、抗電界値を考慮し、PZT 前駆体溶液への Pb 過剰添加量の最適値は 7%であると考えられる。

次に、PZT 薄膜の熱処理温度の違いによる P - V 特性を評価した。図14には、図13で最も低い抗電界値を示した 7%Pb 過剰添加の PZT 薄膜の、+5 V ~ -5 V の印加電圧範囲で測定した P - V 測定結果を示す。ペロブスカイト相の単相を有する 550°C 熱処理の PZT 薄膜は、図に示すようにヒステリシスループを示し、強誘電特性を有することが分かった。その残留分極値はあまり大きくないが、熱処理温度の上昇とともにその値は増大する傾向にあった。このように化学溶液法により作製した 100 nm 以下の PZT 膜が 600°C 以下の熱処理により強誘電特性を示

す例は珍しく、今後のさらなる検討によりその残留分極値の増大が望まれる。本研究の前駆体溶液を用いて、大きな残留分極値を有する膜厚100 nm以下のPZT薄膜を低温熱処理により作製するためには、電極材料のさらなる改善が必要と考えられる。

4. 結 論

本研究では、オキシ酢酸ジルコニウムをジルコニウム源とした新規化学溶液法を用いて、膜厚100 nmのPZT誘電体薄膜を検討し、下記の知見を得た。

(1) 500°Cで熱処理したPt/IrO₂/SiO₂/Si基板の表面粗さRMSはIrO₂/SiO₂/Si基板のそれより粗く、500°Cの熱処理でもIrO₂上のPtが熱処理により凝集傾向にあることが分かった。一方、Pt/TiO_x/SiO₂/Si基板表面は650°Cの熱処理にもかかわらず、比較的平坦であり、Pt膜厚を増加させても表面粗さRMSはPt/IrO₂電極に比べて平坦であった。また、PZTのペロブスカイト相は、Pt/IrO₂電極上では450°Cで、Pt/TiO_x電極上では550°Cで得られることが分かった。

(2) Pbの過剰添加量を検討した結果、Pbの過剰添加量の違いによりPZT薄膜の配向性にも違いが見られることが分かった。また、Pbの過剰添加量を増すとともにPZT膜中の結晶粒子径の増加が見られ、表面粗さRMSもPb15%過剰において6.67 nmまで増大することが分かった。

(3) Pbの過剰添加量が分極特性に与える影響を検討した結果、Pbの過剰添加量は低抗電界値を与える7%が最適であることが分かった。

(4) ペロブスカイト相の単相を有する550°C熱処理のPZT薄膜は、*P-V*測定においてヒステリシスループを示し、強誘電特性を有することが分かった。

References

- 1) Torii, K., Kaga, T., Kushida, K., Takeuchi, H. and Takeda, E., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 30, pp. 3562-3666 (1991).
- 2) Kim, S. H., Yang, J. S., Koo, C. Y., Yeom, J. H., Yoon, E., Hwang, C. S., Park, J. S., Kang, S. G., Kim, D. J. and Ha, J., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, pp. 5952-5955 (2003).
- 3) Yi, G., Wu, Z. and Sayer, M., *J. Appl. Phys.*, Vol. 64, pp. 2717-2723 (1988).
- 4) Suzuki, H., Othman, M. B., Murakami, K., Kaneko, S. and Hayashi, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, pp. 4896-4899 (1996).
- 5) Suzuki, H., Kaneko, S., Murakami, K. and Hayashi, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp. 5803-5807 (1997).
- 6) Chao, G. C. and Wu, J. M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, pp. 1306-1309 (2001).
- 7) Bao, D., Yao, X., Shinozaki, K. and Mizutani, N., *J. Cryst. Growth*, Vol. 59, pp. 352-357 (2003).
- 8) Kanno, I., Hayashi, S., Kamada, T., Kitagawa, M. and Hirao, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. 4057-4060 (1993).
- 9) Doi, H. and Atsuki, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, pp. 5105-5112 (1995).
- 10) Song, Y. J., Zhu, Y. and Desu, S. B., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, pp. 2686-2688 (1998).
- 11) Meng, X. J., Cheng, J. G., Li, B., Guo, S. L., Ye, H. J. and Chu, J. H., *J. Cryst. Growth*, Vol. 208, pp. 541-545 (2000).
- 12) Ji, A. D., Mak, C. L., Wong, K. H., Sho, Q. Y., Wang, Y. J., Wu, D. and Ming, N., *J. Cryst. Growth*, Vol. 235, pp. 307-312 (2002).
- 13) Liu, W. and Zhu, W., *Mater. Lett.*, Vol. 46, pp. 239-243 (2000).
- 14) Wang, G. S., Meng, X. J., Yu, J., Sun, J. L., Lai, Z. Q., Guo, S. L. and Chu, J. H., *J. Cryst. Growth*, Vol. 233, pp. 269-274 (2001).
- 15) Chen, S. Y. and Chen, I. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp. 97-105 (1998).
- 16) Klee, M., Eusemann, R., Waser, R. and Brand, W., *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, pp. 1566-1576 (1992).
- 17) Hayashi, N., Shimanoe, K., Miura, N. and Yamazoe, N., *The 38th Symposium on Basic Science of Ceramics Abstract Book*, 1A-07, pp. 14-15 (2000) [in Japanese].
- 18) Zeng, J., Lin, C., Li, K. and Li, J., *Appl. Phys. A*, Vol. 69, pp. 93-96 (1999).
- 19) Nakamura, T., Nakao, Y., Kamisawa, A. and Takasu, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, pp. 5184-5187 (1995).
- 20) Sun, H. J., Choi, E. S., Lee, T. K., Hong, T. E., Yang, J. M., Kweon, S. Y., Kim, N. K., Yeom, S. J., Roh, J. S., Sohn, H. C. and Kim, J. W., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, pp. 2651-2654 (2004).
- 21) Nakamura, T., Nakao, Y., Kamisawa, A. and Takasu, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, pp. 5207-5210 (1994).
- 22) Velu, G. and Remiens, D., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19, pp. 2005-2013 (1999).
- 23) Park, G. and Chung, I., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, pp. 1519-1522 (2002).
- 24) Song, Z., Gao, J., Zhu, X., Wang, L., Fu, X. and Lin, C., *J. Mater. Sci.*, Vol. 36, pp. 4285-4289 (2001).
- 25) Yang, J. K., Kim, W. S. and Park, H. H., *Thin Solid Films*, Vol. 377, pp. 739-744 (2000).
- 26) Hwang, J., Kim, W., Park, H. and Kim, T., *Microelectronic Engineering*, Vol. 70, pp. 73-77 (2003).
- 27) Yang, J. K., Kim, W. S. and Park, H. H., *Applied Surface Science*, Vol. 169-170, pp. 544-548 (2001).
- 28) Yan, F., Bao, P., Chan, H. L. W., Choy, C.-L. and Wang, Y., *Thin Solid Films*, Vol. 406, pp. 282-285 (2002).