

## 반응성 스퍼터링법으로 형성시킨 PZT 커패시터의 P-E 이력곡선의 이동현상 및 피로 특성 연구

### Study on the Shift in the P-E Hysteresis Curve and the Fatigue Behavior of the PZT Capacitors Fabricated by Reactive Sputtering

김현호<sup>1</sup>, 이원종<sup>1,a</sup>

(Hyun-Ho Kim<sup>1</sup> and Won-Jong Lee<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

PZT(Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>) thin films were deposited by multi-target reactive sputtering method on RuO<sub>2</sub> substrates. Pure perovskite phase PZT films could be obtained by introducing Ti-oxide seed layer on the RuO<sub>2</sub> substrates prior to PZT film deposition. The PZT films deposited on the RuO<sub>2</sub> substrates showed highly voltage-shifted hysteresis loop compared with the films deposited on the Pt substrates. The surface of RuO<sub>2</sub> substrate was found to be reduced to metallic Ru in vacuum at elevated temperature, which caused the formation of oxygen vacancies at the initial stage of PZT film deposition and gave rise to the voltage shift in the P-E hysteresis loop of the PZT capacitor. The fatigue characteristics of the PZT capacitors under unipolar wave electric field were different from those under bipolar wave. The fatigue test under unipolar wave showed the increase of polarization. It was thought that the ferroelectric domains which had been pinned by charged defects such as oxygen vacancies and the charged defects were reduced in number by combining with the electrons injected from the electrode under unipolar wave, resulting in the relaxation of the ferroelectric domains and the increase of polarization.

**Key Words** : PZT, RuO<sub>2</sub>, Polarization hysteresis loop, Fatigue, Ti-oxide seed

#### 1. 서론

PZT(Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>) 강유전체 박막은 높은 유전상수와 이력특성 그리고 비교적 낮은 결정화온도를 가지고 있기 때문에 비휘발성 FRAM(ferroelectric random access memory) 소자에 응용하기 위하여 많은 연구가 진행되어 오고 있다. PZT 박막을 증착하기 위한 하부전극으로는 종래에는 높은 전기

전도도와 산소분위기에서의 안정성 때문에 Pt 전극을 주로 이용하여 왔으나 근래에는 PZT 박막의 피로 현상을 방지하고자 RuO<sub>2</sub>나 IrO<sub>2</sub>등의 산화물 전극을 이용한 연구가 많이 이루어지고 있다[1-4]. PZT 박막이 우수한 강유전특성을 나타내려면 순수한 페로브스카이트 상을 가져야하는데, RuO<sub>2</sub>과 같은 산화물 전극 위에서 PZT 박막을 증착할 경우에는 Pt 전극의 경우보다 순수한 페로브스카이트(perovskite) 상의 형성이 어렵다고 보고되고 있다[5]. 본 연구에서는 RuO<sub>2</sub> 전극기판 위에 PZT 박막을 멀티타겟(multi-target) 반응성 스퍼터링법으로 증착할 때 Ti-산화물 씨앗층(seed layer)이 순수한 페로브스카이트 상 형성에 도움을 줄 수 있는지를 확인하였다.

1. 한국과학기술원 신소재공학과

(대전시 유성구 구성동 373-1)

a. Corresponding Author : wjlee@kaist.ac.kr

접수일자 : 2005. 8. 6

1차 심사 : 2005. 9. 8

2차 심사 : 2005. 9. 23

심사완료 : 2005. 10. 6

본 실험에서 RuO<sub>2</sub>를 하부 기판으로 이용하였을 경우 PZT 박막의 P-E(polarization-electric field) 이력곡선의 이동현상(electric field shift)이 관찰되었다. FRAM 소자에서 P-E 이력곡선의 이동은 imprint 현상에 의한 소자의 오동작을 유발할 수 있기 때문에 문제시 된다. 피로 현상은 PZT 강유전체를 FRAM 소자에 응용하는데 있어서 매우 중요한 인자이다. 그간 바이폴라(bipolar) 파에 의한 피로 현상은 많은 연구가 진행되었으나, 유니폴라(unipolar) 파를 인가하였을 경우의 연구는 아직 충분하지 않은 상태이다. 본 연구에서는 RuO<sub>2</sub> 전극기판위에 반응성 스퍼터링법으로 형성시킨 PZT 강유전박막 커패시터의 이력곡선 이동현상과 유니폴라 파에서의 피로 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

PZT 박막은 Pb, Zr 및 Ti의 3개의 금속 타겟에 직류 전원을 독립적으로 인가하면서 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작하였다. PZT 박막을 증착하기 위한 기판은 Pt(200 nm)/Ti(30 nm)/SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si (이하 Pt 전극기판)과 RuO<sub>2</sub> (200 nm)/SiO<sub>2</sub>(100 nm)/Si (이하 RuO<sub>2</sub> 전극기판)을 이용하였다. Pt/Ti 및 RuO<sub>2</sub> 하부전극은 스퍼터링법으로 제조하였다. PZT 박막의 증착 전에 기판온도 500 °C에서 약 1.5 nm의 두께의 Ti-산화막 씨앗층을 형성시켰다. Ti-산화막 씨앗층을 도입하는 이유는 증착 초기에 비-페로브스카이트 상의 생성을 억제하여 박막 전체에 걸쳐 순수한 페로브스카이트 상을 용이하게 얻기 위함이다. PZT 박막은 기판온도 500 °C, 압력 4 mTorr (Ar:O<sub>2</sub>=5:1) 조건에서 190 nm 두께로 증착하였다. PZT 박막의 조성은 각각의 금속 타겟에 적절한 직류 전원을 가함으로써 조절하였다.

증착된 박막의 결정구조는  $\theta$ -2 $\theta$  XRD(X-ray diffractometer)로 분석하였다. 증착된 박막의 두께는  $\alpha$ -step으로 측정하였으며, 박막의 조성은 WDS(wavelength dispersive spectroscopy)로 분석하였다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 면적 0.1 mm<sup>2</sup>의 Pt 및 RuO<sub>2</sub> 원형전극을 상부전극으로 증착하였다. Pt 상부전극은 상온에서 Ar 분위기에서 증착하였다. RuO<sub>2</sub> 상부전극은 기판온도 400 °C에서 O<sub>2</sub> 분위기에서 반응성 스퍼터링법으로 증착하였으며, 증착된 RuO<sub>2</sub> 박막의 비저항은 87  $\mu\Omega$ cm 이었다. 스퍼터링법 공정도중 상부전극 계면에 형

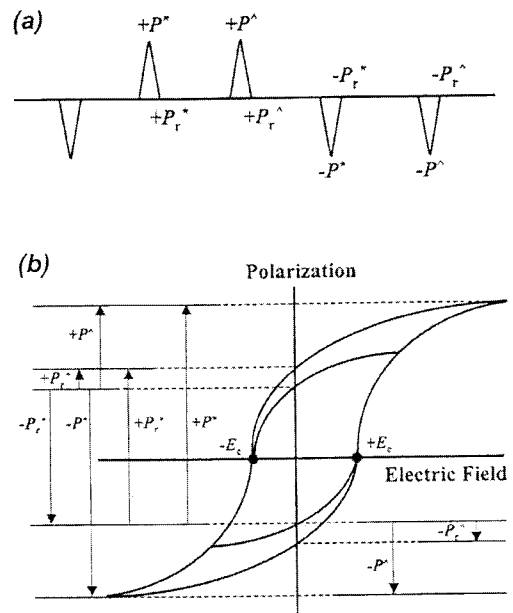


그림 1. (a) 펄스 분극의 측정을 위한 삼각파의 적용 순서 (b) 삼각파에 의하여 측정된 P-E 이력곡선.

Fig. 1. (a) Applied sequence of triangular wave for the measurement of pulse polarization. (b) P-E hysteresis loop measured by the triangular wave.

성된 결함들을 제거해 주기위해 600 °C에서 1분간 RTA(rapid thermal annealing) 처리를 행하였다. PZT 커패시터의 P-E특성은 Radiant사의 RT66A를 이용하여 virtual ground mode로 측정을 하였다. 피로 특성은 RT66A 에 외부에서 함수 발생기로 100 kHz의 주파수와 210 kV/cm 혹은 420 kV/cm의 전기장을 갖는 바이폴라 구형파와 유니폴라 구형파를 인가하여 측정하였다. 피로 실험을 하는 동안 특정한 시간마다 분극값(polarization)의 변화를 측정하기 위해 펄스 측정방법으로 분극 매개 변수들을 측정하였다. 그림 1에 펄스 측정법과 P-E 이력곡선상의 분극 매개 변수들을 개략적으로 도시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Pt 전극기판과 RuO<sub>2</sub> 전극기판 위에 Ti-산화막 씨앗층 없이 증착된 PZT 박막과 Ti-산화막 씨앗

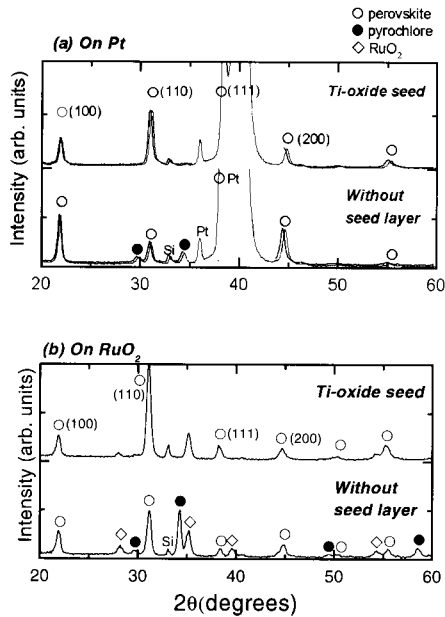


그림 2. (a) Pt 기판과 (b) RuO<sub>2</sub> 기판에서 Ti-산화막 씨앗층이 있는 경우와 없는 경우에서 증착된 PZT 박막의 XRD 패턴.

Fig. 2. (a) XRD patterns of PZT films deposited with and without Ti-oxide seed layer (a) on Pt and (b) on RuO<sub>2</sub> substrates.

층 위에 증착한 PZT 박막의 XRD pattern을 그림 2에 나타내었다. Pt 전극 위에서는 Ti-산화막 씨앗층 없이도 비교적 페로브스카이트상 이 잘 형성되었으나, RuO<sub>2</sub> 전극기판 위에서는 Ti-산화막 씨앗층 없이는 페로브스카이트 상의 형성이 어려움을 볼 수 있다. Ti-산화막 씨앗층을 도입하였을 경우 Pt 전극기판 위에서는 물론 RuO<sub>2</sub> 전극기판 위에서도 순수한 페로브스카이트 상의 PZT 박막이 잘 형성되었다. Ti-산화막 씨앗층 유무에 따른 PZT 박막 내의 양이온들의 WDS 조성분석 결과를 그림 3에 나타내었다. Ti-산화막 씨앗층을 이용하여 증착한 PZT 박막은 씨앗층을 사용하지 않았을 경우와 비교하여 박막 내의 Pb함량이 늘어나고 Zr의 함량은 감소하는 경향을 보이고 있다.

일반적으로 PZT 박막을 스퍼터링 또는 화학기상증착법(chemical vapor deposition)으로 증착할 때 증착 초기에 증착되는 PZT 박막은 페로브스카이트 상의 화학양론조성(stoichiometric composition,

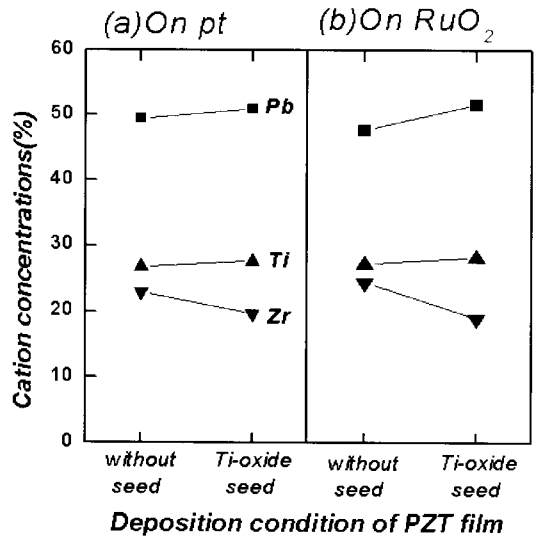


그림 3. (a) Pt 기판과 (b) RuO<sub>2</sub> 기판에서 Ti-산화막 씨앗층이 있는 경우와 없는 경우에서 증착된 PZT 박막 내 양이온의 농도.

Fig. 3. Cation concentrations in the PZT films deposited with and without Ti-oxide seed layer (a) on Pt and (b) on RuO<sub>2</sub> substrates.

Pb/(Zr+Ti)=1)을 가지지 못하는 경향을 보인다고 보고되고 있다[6-8]. 이는 일반적으로 고온의 전극 기판 위에서 PbO 혹은 Pb성분의 휘발성이 높기 때문에 증착초기에 Pb의 박막 내로의 함유속도(incorporation rate)가 감소하여 일어나게 된 결과로 생각된다[8]. 증착초기 Pb의 함유속도가 감소하여 화학양론 조성을 맞추기 어려우면 페로브스카이트 상의 핵형성이 잘 되지 않고, 따라서 성장하는 박막도 페로브스카이트 상을 갖기 어렵게 된다. Ti-oxide는 Pb-oxide와 반응성이 좋아 lead titanate를 잘 형성하는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서, Ti-산화막을 씨앗층으로 이용하면 Ti-oxide가 Pb-oxide와 잘 결합하여 lead titanate를 형성하게 되므로, 증착초기 Pb의 박막 내로의 함유속도가 증가되어 페로브스카이트 핵생성이 잘 되므로 결과적으로 순수한 페로브스카이트 상을 갖는 PZT 박막을 얻을 수 있었던 것으로 생각된다.

Ti-산화막 씨앗층을 이용하여 순수한 페로브스카이트 상으로 성장한 PZT 박막을 이용하여 상하부 전극 조합을 달리한 4가지 종류의 MFM (metal-Ferroelectric(PZT)-metal) 커패시터를 제작하

표 1. 다양한 전극 조건에서 PZT 커패시터에서의 P-E 이력곡선의 이동량.

Table 1. The shift in the P-E hysteresis loops of the PZT capacitors for various electrode configurations.

electrode configuration (top/PZT/bottom)	$\Delta E_{\text{shift}} = ((-E_c) + (+E_c))/2$ [kV/cm]
Pt/PZT/Pt	17
RuO <sub>2</sub> /PZT/Pt	7
Pt/PZT/RuO <sub>2</sub>	31
RuO <sub>2</sub> /PZT/RuO <sub>2</sub>	25
Pt/PZT/PZT*/RuO <sub>2</sub>	5

PZT\* : 20 nm thick PZT layer fabricated by ECR oxygen plasma enhanced CVD method.

였다. 그 네가지 상부전극 조합은 다음과 같다: 상부전극//하부전극=Pt//Pt, RuO<sub>2</sub>//Pt, Pt//RuO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>//RuO<sub>2</sub>. MFM 커패시터들의 P-E 이력곡선을 RT66A를 이용하여 얻었으며, 그로부터 구한 전극종류에 따른 P-E 이력곡선의 이동값( $\Delta E_{\text{shift}}$ )을 표 1에 나타내었다.  $\Delta E_{\text{shift}}$ 는  $((-E_c) + (+E_c))/2$ 로 정의하였으며, 이때  $-E_c$  및  $+E_c$ 는 각각 음의 coercive field와 양의 coercive field를 나타낸다. Pt 전극기판위에 제조된 PZT 커패시터는 P-E 이력곡선 특성이 비교적 대칭적인데 반하여, RuO<sub>2</sub> 전극기판 위에 제작된 PZT 커패시터는 이력곡선이 양의 방향으로 크게 이동하여 있음을 알 수 있다. 대칭축으로부터의 이력곡선 이동이 발생하게 되면, 실제 강유전체를 FRAM 소자에 응용하였을 때 전기신호에 따른 분극상태의 변화가 비대칭성을 띄게 되어 강유전체를 포함하는 단위기억소자가 데이터의 입출력과정에서 오동작을 발생하게 되는 imprint 현상이 발생하게 된다. 이러한 P-E 이력곡선의 이동이 나타나는 이유는 PZT 강유전 박막 내부 또는 계면에 내부전계(internal field)가 형성되기 때문인데, 그 원인으로 다음 두 가지 경우를 생각해 볼 수 있다. 하나는 강유전체 커패시터의 상하부전극을 다른 재료로 사용하였을 경우 상하부 전극물질의 서로

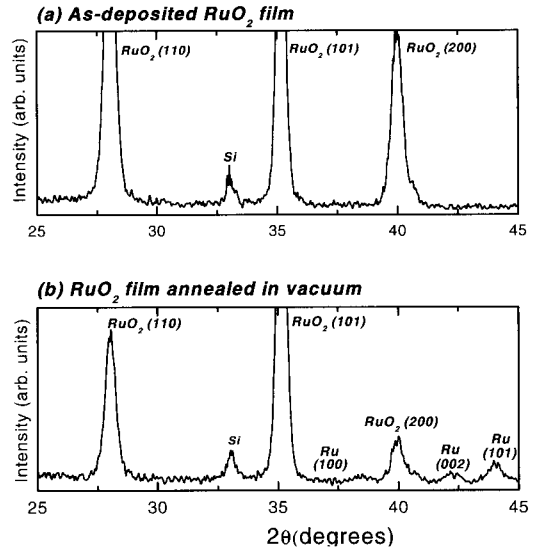


그림 4. (a) 증착 직후 및 (b) 10<sup>-5</sup> Torr의 진공에서 450 °C로 8분간 어닐링한 후의 RuO<sub>2</sub>의 XRD 패턴, 진공에서의 어닐링 후 RuO<sub>2</sub>가 일부 환원되었음을 볼 수 있음.

Fig. 4. XRD patterns of the RuO<sub>2</sub> films (a) as-deposited and (b) after annealed at 450 °C in vacuum (~10<sup>-6</sup> Torr) for 8 min, showing the reduction of RuO<sub>2</sub> to metallic Ru by annealing in vacuum.

다른 일함수 차이이다[10]. 그러나 표 1에서 보는 바와 같이 본 연구에서 제작한 PZT 커패시터의 이력곡선은 하부전극이 RuO<sub>2</sub>일 경우에 크게 발생하기 때문에 전극의 일함수 차이가 이력곡선 이동의 주 원인이 아님을 알 수 있다. 두 번째 이유로, PZT 박막내부 또는 PZT 박막과 전극 계면에 산소공공(oxygen vacancy) 같은 하전결함(charged defect)들의 형성이다. 본 연구에서 PZT 박막을 반응성 스퍼터링법으로 증착하기 전에 다음과 같은 과정을 거친다. 먼저 RuO<sub>2</sub> 전극기판을 체임버에 장착시킨 후 상온에서 3×10<sup>-6</sup> Torr까지 진공을 뽑은 다음 500 °C 까지 기판 온도를 올린다. 이 과정 동안 RuO<sub>2</sub> 전극기판 표면이 일부 Ru로 환원되는 것을 확인하였는데(그림 4 참조), 이는 고온의 낮은 압력 하에서는 Ru상이 RuO<sub>2</sub>상보다 열역학적으로 안정되기 때문이다. 표면이 Ru로 환원된 상태의 RuO<sub>2</sub> 전극기판 위에 PZT 박막을 증착하면 PZT 박막의 증착 초기에 PZT 박막의 구성원소 중 산소를 하부 기판에 빼앗겨서 하부 계면 부근

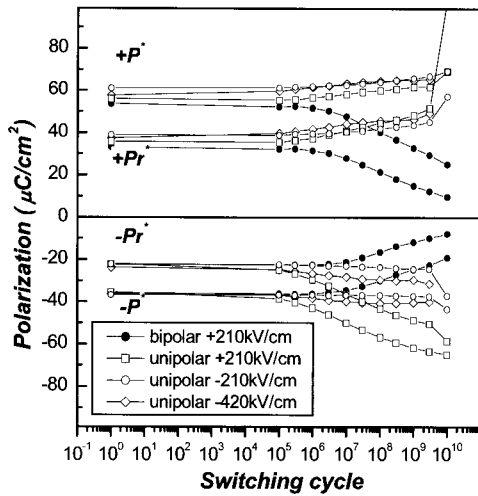


그림 5. 바이폴라와 유니폴라 피로 사이클에 대한 PZT 커패시터의 피로 특성.

Fig. 5. Fatigue characteristics of PZT capacitors with bipolar and unipolar fatigue cycles.

에 많은 산소공공이 생성되리라 예상되며, 이것이 P-E 이력곡선의 이동을 가져오는 것으로 생각된다.

PZT 박막의 증착 초기에 박막 내에 산소공공이 생성되는 현상을 방지하기 위하여서는 충분한 양의 산소를 유입시켜야 한다. 그러나 반응성 스퍼터링법으로 PZT 박막 증착을 행할 때 너무 많은 산소를 주입시키면, 금속 타겟이 산화되는 poisoning 현상 때문에 PZT 박막의 조성 조절이 어려워지고 증착속도가 급감하는 문제점이 있다. 본 연구의 경우 직류 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 RuO<sub>2</sub> 전극기판 위에 PZT 박막을 증착할 때, 타겟 poisoning 현상이 일어나지 않으면서 P-E 이력곡선의 이동이 거의 일어나지 않을 정도로 충분히 산소를 공급하는 것이 어렵다는 것을 알게 되었다. 한편 본 연구실에는 매우 높은 전자밀도를 가지는 ECR(electron cyclotron resonance) 산소 플라즈마 분위기하에서 기상화학증착법으로 PZT박막을 증착할 수 있는 시설을 가지고 있다. 이 경우는 충분한 양의 산소가 매우 반응성이 높은 라디칼 상태로 공급되므로 RuO<sub>2</sub> 전극기판을 사용할 경우에도 산소공공의 형성 없는 PZT박막을 증착초기 단계에도 형성할 수 있으리라 생각되었다. 따라서 ECR 산소 플라즈마 분위기에서 화학기상증착법으로 20 nm 두께의 PZT 박막을 RuO<sub>2</sub> 전극기판 위에 증착한 다음 그 위에 반응성 스퍼터링법으로 PZT 박막을 190 nm 두께로 증착하여 PZT 커패시터를

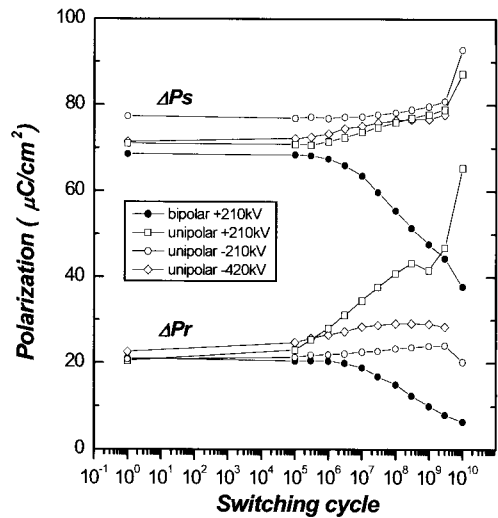


그림 6. 바이폴라와 유니폴라 피로 사이클에 대한 PZT 박막에서의 ΔPr과 ΔPs의 변화.

Fig. 6. The changes of ΔPr and ΔPs of PZT film with bipolar and unipolar fatigue cycles.

제작하였다. 그 결과 이 시편의 P-E 이력곡선의 이동 정도는 표 1에서 보인바와 같이 상당히 줄어들었음을 알 수 있었다. 이 결과는 RuO<sub>2</sub> 전극기판의 환원에 의하여 하부계면에서 형성되는 산소공공이 P-E 이력곡선 이동의 주요원인이라는 본 논문의 추정을 뒷받침해준다.

그림 5 에는 바이폴라 및 유니폴라 구형파를 Pt/PZT/RuO<sub>2</sub> 커패시터에 인가하였을 때 발생하는 피로 현상을 나타내었다. 하부전극으로 산화물 전극을 사용하였으나 상부전극을 금속전극인 Pt를 사용하였으므로 바이폴라 파에 의한 피로 현상이 나타났다. 그림에서 볼 수 있듯이 바이폴라 파에 의한 피로 현상은 일반적으로 보고되는 바와 같이 피로 사이클에 따라 분극값들이 감소하는 경향을 보이고 있다. 반면에 유니폴라 파를 인가하여 피로 테스트를 진행하게 되면 분극값이 피로 사이클에 따라 오히려 증가하는 양상을 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 분극값의 증가 현상은 인가한 유니폴라 파가 양이든 음이든 관계없이 모두 같은 양상을 보여주고 있다. 또한 전기장의 세기를 2배로 증가시켜서 유니폴라 피로 테스트를 실행하여도 분극값은 감소하지 않고 증가하는 양상을 보이고 있으며, 전기장의 세기에 따른 변화는 크지 않음을 관찰할 수 있다. 특이한 점은 양의 유니폴라

파를 인가한 경우는 음의 유니폴라 파를 인가한 경우보다  $-P_r^*$ 나  $-P^*$ 같은 음의 분극값의 증가폭이 커짐을 관찰할 수 있다. 그림 6에 피로 사이클에 따른  $\Delta P_r$  및  $\Delta P_s$  값의 변화를 나타내었다.  $\Delta P_r$  및  $\Delta P_s$ 는 각각  $(+P_r^*)-(+P_r^{\wedge})$  및  $(+P^{\wedge})+(-P^*)$ 를 의미한다. 바이폴라 파를 인가할 경우는  $\Delta P_r$ 이  $10^{10}$  사이클 후에 초기의 값보다 약 70%,  $\Delta P_s$ 가 약 45% 감소하는 양상을 보이는 반면, 유니폴라 파를 인가하였을 경우는 오히려  $\Delta P_r$ 이나  $\Delta P_s$ 가 증가하는 양상을 보이고 있음을 알 수 있다.

바이폴라 파를 인가하여 피로 테스트를 진행하면, 도메인 스위칭(domain switching)에 따른 PZT 박막내의 하전결함(주로 산소공공)의 이동에 의해 도메인 고정(pinning)현상이 발생하여 분극값이 감소하는 양상을 보인다는 것은 이미 잘 알려져 있다. 유니폴라 파를 인가한 경우는 PZT 박막의 도메인의 스위칭이 없이 계속하여 같은 방향으로 분극 방향이 유지되기 때문에 하전결함의 이동보다는 전극으로부터의 전자의 주입(injection)에 의하여 분극값 변화가 발생하는 것으로 생각된다. 앞의 P-E 이력곡선 이동에 관한 연구에서,  $\text{RuO}_2$  하부기관 위에 PZT 박막을 증착하는 경우 하부기관으로 이용한  $\text{RuO}_2$ 의 환원에 의하여 하부기관과 PZT 박막의 계면에서 산소공공이 형성되는 것으로 분석하였다. 이러한 상태의 하전결함의 분포를 지니고 있는 PZT 박막에 음 또는 양의 유니폴라 파를 인가하여 피로 테스트를 진행하면 PZT 박막과 상부 또는 하부전극 사이의 계면에서 전자들이 PZT 내부로 주입되는 현상을 예측할 수 있다. 이렇게 주입된 전자들이 PZT 박막 내에 이미 존재하고 있는 하전결함과 결합하여 그들의 밀도를 감소시킴으로써 하전결함들에 의한 강유전 도메인의 고정을 완화시키는 역할을 하는 것으로 추정된다. 이 경우 분극값을 측정하게 되면, 초기의 분극값보다 증가하는 값을 가지게 됨을 예측할 수 있다.

#### 4. 결 론

반응성 스퍼터링 방법으로  $\text{RuO}_2$  하부기관 위에 PZT 박막을 증착할 때 Ti-산화막 씨앗층을 도입함으로써 증착 초기에 Pb성분의 박막내 함유량을 증가시켜 페로브스카이트 상의 핵생성을 쉽게 하여 결과적으로 순수한 페로브스카이트상을 갖는 PZT 박막을 형성시키는 것이 가능하였다.  $\text{RuO}_2$  하부기관 위에 증착된 PZT 박막은 이력곡선이 전압의 양의 방향으로 이동하는 경향을 보이고 있다.

이는  $\text{RuO}_2$  전극기관이 고온의 진공분위기에서 Ru로 환원되어  $\text{RuO}_2$ 와 PZT 박막사이의 계면에 산소공공이 생성되기 때문으로 분석되었다. 유니폴라 파를 인가할 경우에는 바이폴라 파를 인가할 때와는 다른 기구의 피로 거동을 보임을 관찰하였다. 유니폴라 파에서는 전극과 PZT 계면에 존재하는 하전결함과 유니폴라 파에 의해 입사된 전자들과의 결합에 의해 하전결함들이 소멸되면서 하전결함들에 의해 고정되어 있던 도메인들이 풀리면서 분극값이 증가하는 것으로 분석되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 전자패키지 재료연구센터(우수연구센터)의 지원으로 수행되었습니다(R11-2000-085-06002-0).

#### 참고 문헌

- [1] G. J. Norga, S. Jin, L. Fe, D. J. Wouters, H. Bender, and H. E. Maes, "Growth of (111)-oriented  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  layers on nanocrystalline  $\text{RuO}_2$  electrodes using the sol-gel technique", *Journal of Materials Research*, Vol. 16, No. 3, p. 828, 2001.
- [2] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, "Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films on Ir and  $\text{IrO}_2$  electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, No. 9B, p. 5207, 1994.
- [3] G. Asano, H. Morioka, H. Funakubo, T. Shibutami, and N. Oshima, "Fatigue-free  $\text{RuO}_2/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/\text{RuO}_2$  capacitor prepared by metalorganic chemical vapor deposition at 395 °C", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 26, p. 5505, 2003.
- [4] Y. Masuda and T. Nozaka, "The influence of various upper electrodes on fatigue properties of perovskite  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, No. 9B, p. 5941, 2003.
- [5] H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, O. Auciello, and A. I. Kingon, "Effects of electrodes on the phase evolution and microstructure of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  films", *Ferroelectrics*, Vol. 152, p. 85, 1994.
- [6] H. Fukakubo, T. Hioki, M. Otsu, K.

- Shinozaki, and N. Mizutani, "Film thickness dependence of dielectric property and crystal structure of  $\text{PbTiO}_3$  film prepared on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by metal organic chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, No. 9B, p. 4175, 1993.
- [7] H. Hase, T. Sakuma, Y. Miyasaka, K. Hirata, and N. Hosokawa, "Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films by multi-target sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, No. 9B, p. 4061, 1993.
- [8] S. O. Chung, J. W. Kim, G. H. Kim, C. O. Park, and W. J. Lee, "Formation of a lead zirconate titanate (PZT)/Pt interfacial layer and structural changes in the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate during the deposition of PZT thin film by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, No. 7A, p. 4386, 1997.
- [9] C. V. R. Vasant Kumar, R. Pascual, and M. Sayer, "Crystallization of sputtered lead zirconate titanate films by rapid thermal processing", *J. Appl. Phys.*, Vol. 71, No. 2, p. 864, 1992.
- [10] J. J. Lee and S. B. Desu, "Electrode contacts on ferroelectric thin films and their influence on fatigue properties", *Ferroelectrics*, Vol. 20, p. 27, 1995.