

유기 강유전 박막의 종이기판 응용가능성 검토

박병은*

¹서울시립대학교 전자전기컴퓨터공학부

Experimental study on the Organic Ferroelectric Thin Film on Paper Substrate

Byung-Eun Park^{1*}

¹School of Electrical and Computer Engineering, University of Seoul

요약 본 논문에서는 종이를 기판으로 사용하고 용액공정이 가능한 강유전체 메모리 소자의 제작 가능성을 검토하였다. 유기물 강유전체인 “폴리비닐리덴트리플루오르에틸렌” 용액을 하부전극이 형성된 종이기판 위에 스핀코팅 방법을 이용하여 도포하였다. 하부전극으로는 진공증착법을 이용하여 알루미늄을 증착하였고, 도포된 “폴리비닐리덴트리플루오르에틸렌” 용액은 열처리 과정을 통해 결정화하였다. 제작된 “폴리비닐리덴트리플루오르에틸렌” 박막은 주사 전자 현미경법(SEM), 원자간력 현미경(AFM)을 이용하여 박막의 단면 및 표면의 특성을 평가하였다. 전압에 따른 분극특성 측정을 통해, 종이기판 위에 형성된 “폴리비닐리덴트리플루오르에틸렌” 박막이 매우 훌륭한 강유전체 특성을 보여주고 있음을 확인하였다. 또한, 종이기판의 응용가능성을 검토하기 위하여, 실리콘 기판위에 제작한 “폴리비닐리덴트리플루오르에틸렌” 박막과의 비교에 있어서도 손색없는 강유전체 특성을 보여주고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 종이를 기판으로 이용하여 전자소자들을 제작할 수 있음을 시사하며, 또한 용액공정으로 고밀도의 저렴한 강유전체 메모리 소자를 손쉽게 제작할 수 있다는 것을 의미한다.

Abstract In this study, It has been demonstrated a new and realizable possibility of the ferroelectric random access memory devices by all solution processing method with paper substrates. Organic ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (P(VDF-TrFE)) thin films were formed on paper substrate with Al electrode for the bottom gate structure using spin-coating technique. Then, they were subjected to annealing process for crystallization. The fabricated PVDF-TrFE thin films were observed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). It was found from polarization versus electric field (P-E) measurement that a PVDF-TrFE thin film on paper substrate showed very good ferroelectric property. This result agree well with that of a PVDF-TrFE thin film fabricated on the rigid Si substrate. It anticipated that these results will lead to the emergence of printable electron devices on paper. Furthermore, it could be fabricated by a solution processing method for ferroelectric random access memory device, which is reliable and very inexpensive, has a high density, and can be also fabricated easily.

Key Words : AFM, ferroelectric, polarization, P(VDF-TrFE), SEM

1. 서론

오늘날 정보통신 산업은 한 국가의 중추 신경망계로 비유되며, 국가의 모든 산업, 정치, 경제, 그리고 문화에 커다란 발전적 영향을 끼치고 있다. 이를 위하여 반도체,

컴퓨터, 통신기술에 있어서 현재의 기술을 뛰어넘는 대용량, 초고속, 저소비전력, 그리고 신기능성의 구현이 요구된다. 현재 이러한 요구에 있어 중요한 기술 중의 하나는 기본 단위 전자소자의 소형화 기술이지만, 기술적, 본질적인 한계상황에 직면하게 되었다. 따라서 향후 유비

이 논문은 2013년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었음

*Corresponding Author : Byung-Eun Park(University of Seoul)

Tel: +82-2-6490-2343 email: pbe@uos.ac.kr

Received February 16, 2015

Revised March 10, 2015

Accepted March 12, 2015

Published March 31, 2015

쿼터스(ubiquitous) 시대의 도래와 20년 후의 전자산업 등의 전망은 새로운 발상의 전환과 근본적인 문제에 대한 패러다임의 전환을 요구한다. 전자산업 측면에서, 나노기술과 더불어 유연성이 있는 유기물 전자소자는 광소자, 태양전지, 집적회로용 박막 전계효과 트랜지스터 등의 전자소자에 폴리머 재료를 도입함으로써 기존의 소자에 비하여 경량, 가용성, 투명성, 대량생산 가능성과 같은 경쟁을 장점으로 전자산업을 크게 혁신시킬 것으로 기대된다. 이밖에도 태양전지, 유기센서 등의 분야에도 점점 폴리머 재료를 이용한 전자소자의 응용이 활발하게 진행되고 있다[1-3]. 이러한 폴리머 재료 중 강유전성 특성을 보여주고 있는 PVDF (polyvinylidene fluoride)는 전기장에 의해서 반복적으로 변환될 수 있는 쌍안정 잔류분극(bistable remanent polarization)을 가지기 때문에 메모리 소자에 매우 유용하게 적용될 수 있다. PVDF는 상당히 저렴하고, 화학적으로 불활성이며, 높은 온도에서 견딜 수 있으나, 4개($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)의 서로 다른 결정상 중 트랜스형의 β 상만이 가장 좋은 강유전성을 나타낸다[4-6]. 일반적으로, PVDF는 상온에서 만들어지고, 이 물질은 비극성상 속에서 결정화되기 때문에 상당히 거칠고 강유전성질을 갖지 못하기 때문에, 트리플루오르에틸렌(trifluoroethylene)을 가진 PVDF 공중합체 (PVDF-TrFE)를 이용하여 보다 쉽게 박막을 형성한다[7-12]. 본 연구에서는 유기물 강유전체인 폴리비닐리덴트리플루오르에틸렌 (PVDF-TrFE) 박막을 종이기판 위에 형성하고, 그 특성을 파악함으로써 기존 실리콘 기반의 소자에 비하여 매우 저렴하고, 간단한 공진으로 손쉽게 제작 가능한 비휘발성 유기물 메모리 소자의 가능성을 검토하고자 한다.

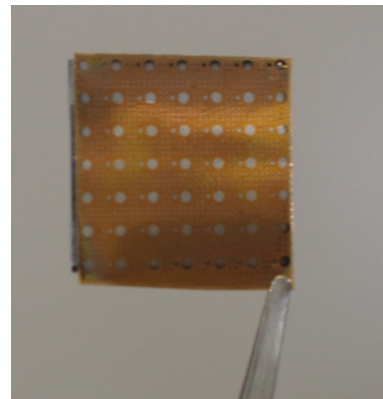
2. 본론

진공증착법을 이용하여 종이기판 위에 하부전극 알루미늄을 증착하였다. 하부전극이 형성된 종이기판 위에 졸-겔(sol-gel) 방법을 이용하여 PVDF-TrFE 용액을 도포하였다. PVDF-TrFE 용액은 메틸에틸케톤(MEK(Methyl Ethyl Ketone))을 용매로 사용하였고, 박막 두께 조절을 위해 물비를 조절하였다. 졸-겔(sol-gel) 방법을 이용한 전형적인 박막 형성 조건은 3,000rpm, 25초 동안 스피ن코팅(spin coating)하였고, 결정화 공정으로 140°C, 대기상태에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 전기적

특성 평가를 위해서 제작된 PVDF-TrFE 박막은 메탈마스크(Metal Mask)를 이용하여 진공증착법으로 상부전극을 형성하였다. 제작된 PVDF-TrFE 박막은 주사 전자현미경(SEM(scanning electron microscopy)), 원자간력현미경(AFM(atomic force microscopy))을 이용하여 박막의 단면상태 및 표면상태의 특성을 평가하였다. 또한, 강유전체 특성을 평가하기 위해 전압에 따른 분극특성(P-E)을 측정하였다.

3. 결론

Fig. 1은 종이기판 위에 제작된 PVDF-TrFE 박막의 시편사진이다. 시편전체에 형성되어 있는 원형의 형태는 메탈마스크를 이용하여 형성된 상부전극이다. 그림에서 알 수 있듯이 종이를 기판으로 사용했음에도 불구하고 전반적으로 PVDF-TrFE 박막이 매우 잘 형성되어 있음을 확인 할 수 있었다.

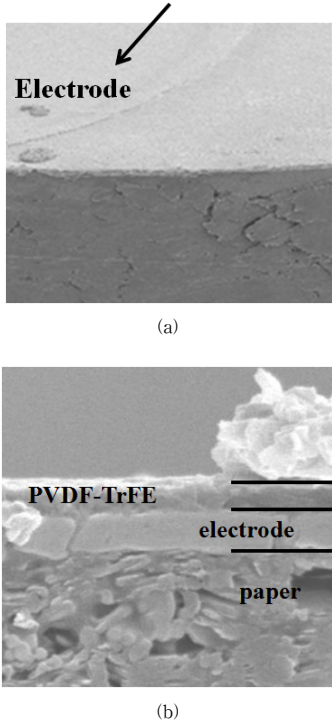


[Fig. 1] Photograph of a fabricated PVDF-TrFE thin film with upper electrodes on paper substrate.

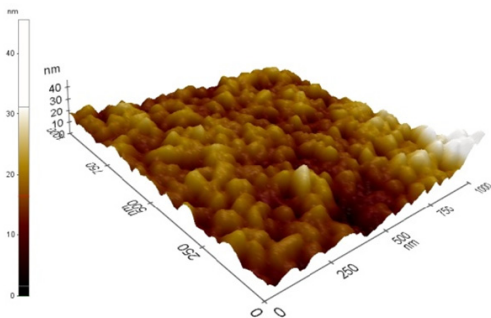
Fig. 2은 종이기판 위에 제작된 PVDF-TrFE 박막의 주사 전자현미경 사진이다. Fig. 2(a)의 경우, 화살표로 표시된 부분은 상부전극이며, 전체적인 시편의 형태를 파악 할 수 있었다. Fig. 2(b)는 제작된 PVDF-TrFE 박막의 단면사진이다.

그림에서 알 수 있듯이 종이기판 위에 형성된 하부전극 및 용액공정으로 형성된 PVDF-TrFE 박막의 형태를 명확히 파악 할 수 있었다. 이는 매우 중요한 사항으로 종이를 기판으로 사용하여 박막을 형성하는 경우, 일반

적으로 종이의 성질상 액체 상태인 용액을 흡수하기 때문에 박막 형성이 불가능하거나 실사 박막이 형성 되었을지라도 그 계면상태가 매우 불규칙하거나 단차가 형성 되어진다. 그러나 그림에서도 알 수 있듯이 본 실험에서 제작된 PVDF-TrFE 박막의 경우, 종이를 기판으로 사용 했음에도 불구하고 PVDF-TrFE 박막이 균일하게 매우 잘 형성되어 있음을 확인 할 수 있었다.



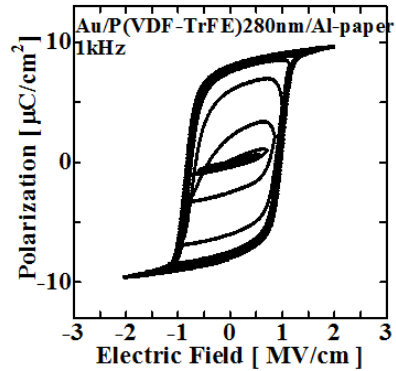
[Fig. 2] SEM images of a fabricated PVDF-TrFE thin film on paper substrate.



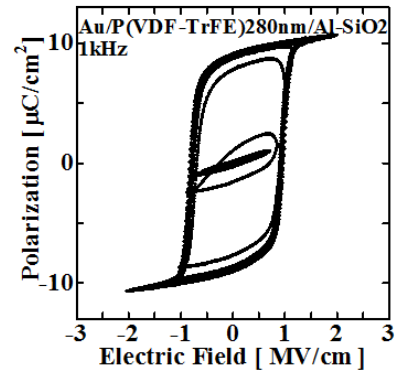
[Fig. 3] AFM image of a fabricated PVDF-TrFE thin film on paper substrate.

Fig. 3은 Fig. 2은 종이기판 위에 제작된 PVDF-TrFE 박막의 원자간력 현미경 사진이다.

시료는 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 범위에서 측정되었고, 평균 거칠기 (roughness)는 4.49nm 로 매우 평탄한 PVDF-TrFE 박막이 형성되어 있음을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 2에서도 알 수 있듯이 종이기판 위에 형성된 하부전극 및 PVDF-TrFE 박막의 매우 뛰어난 계면상태에 기인한다고 생각되어진다.



(a)



(b)

[Fig. 4] Polarization versus electric field characteristic of (a) Au/PVDF-TrFE/Al/paper structure (b) Au/PVDF-TrFE/Al/SiO₂/Si structure

Fig. 4는 전압에 따른 분극특성을 측정한 것이며, 측정 주파수는 1 kHz에서 이루어졌다. Fig. 4 (a) 의 경우, 종이기판 위에 제작된 PVDF-TrFE 박막의 전압에 따른 분극특성을 측정한 것으로, 잔류분극 값 (Pr : remanent polarization)은 $8.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이며, 항전계 값 (Ec : coercive field)은 $1.8 \text{MV}/\text{cm}$ 이다. Fig. 4(b)는 종이기판 위에 제작된 PVDF-TrFE 박막과의 분극특성을 비교하기 위하

여, 같은 박막 조건하에서 실리콘 기판위에 제작한 PVDF-TrFE 박막의 전압에 따른 분극특성을 측정한 것이다. 측정된 잔류분극 값은 $9.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이며, 항전계 값은 $1.8 \text{ MV}/\text{cm}$ 이다. Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 종이를 기판으로 사용한 경우나 기존의 실리콘을 기판으로 사용한 경우나 항전계값은 변화가 없었다. 단지, 종이를 기판으로 사용하여 제작한 PVDF-TrFE 박막의 잔류분극 값이 다소 적게 나온 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과들은 종이를 기판으로 사용했음에도 불구하고 제작된 PVDF-TrFE 박막이 매우 훌륭한 강유전체 특성을 나타내고 있음을 말해준다.

References

- [1] C. D. Dimitrakopoulos, P. R.L. Malenfantols, "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics", *Adv. Mater.*, 14, pp. 99-117. 2002.
DOI: [10.1002/1521-4095\(20020116\)142:39:1-AID-ADMA99>3.0.CO;2-9](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(20020116)142:39:1-AID-ADMA99>3.0.CO;2-9)
- [2] H. Sirrinhaus, T. Kawas, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, "High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits", *Science*, 290, pp. 2123-2126. 2000.
DOI: [10.1126/science.290.5499.2123](http://dx.doi.org/10.1126/science.290.5499.2123)
- [3] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, S. R. Forrest, "Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.*, 81, 268-270. 2002.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1491009>
- [4] T. Furukawa, "Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers", *Phase Transition*, 18, pp.143-211. 1989.
- [5] J-H Kim, B-E Park, H. Ishiwara, "Fabrication and Electrical Characteristics of Metal-Ferroelectric-Semiconductor Field Effect Transistor Based on Poly(vinylidene fluoride)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, pp. 8472-8475. 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.47.8472>
- [6] J-H Kim, B-E Park, "Metal-Ferroelectric-Semiconductor Field Effect Transistor (MFS-FET) for 1T-type FRAM Based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Thin Film", *Ferroelectrics*, 379, pp. 22-29. 2009. <http://dx.doi.org/10.1080/00150190802847883>
- [7] G-G Lee, H-S Han, Y-S Choi, B-E Park, "Electrical properties of metal-ferroelectric-insulator-semiconductor field effect transistors (MFIS-FETs) using the polyvinylidene fluoride-trifluoroethylene (PVDF-TrFE)/ZrO₂/Si structure", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 118 pp. 1013-1016. 2010.
- [8] T. J. Reece, S. Ducharme, A. V. Sorokin, M Poulsen, "Nonvolatile memory element based on a ferroelectric polymer Langmuir - Blodgett film", *Appl. Phys. Lett.*, 82, pp. 142-144. 2003.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1533844>
- [9] R. C. G. Naber, M. Bird, H. Sirringhaus, "A gate dielectric that enables high ambipolar mobilities in polymer light-emitting field-effect transistors", *Appl. Phys. Lett.*, 93, 023301. 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2957472>
- [10] G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, D. M. de Leeuw, R. C.G Naber, P.W.M Blom, "All-polymer ferroelectric transistors", *Appl. Phys. Lett.*, 87, 092903. 2005.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2035324>
- [11] J Li, D. Taguchi, W. O. Yang, T Manaka, M. Iwamoto, "Interaction of interfacial charge and ferroelectric polarization in a pentacene/ poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) double-layer device", *Appl. Phys. Lett.*, 99, 063302. 2011.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3624477>
- [12] J-W Yoon, B-E Park, H Ishiwara, "Comparative Study on Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor Diodes Composed of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and Poly(methyl methacrylate)-Blended Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 09KA21, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.48.09KA21>

박 병 은(Byung-Eun Park)

[정회원]



- 1999년 3월 : 동경공업대학(공학박사)
- 1999년 12월 ~ 2003년 3월 : 동경공업대학 조교수
- 2011년 4월 ~ 현재 : 서울시립대학교 전자전기컴퓨터공학부 교수

<관심분야>

반도체 소자, 반도체 재료, 디스플레이 소자, 센서