

강유전성 폴리(비닐리덴 플로라이드-트리플로로에틸렌) 박막의 항전계의 주파수 특성 분석

장정 · 라흐만 셰이크 압둘 · 칸 세나와르 알리 · 이광만 · 김우영[†]

제주대학교 전자공학과

(2018년 11월 30일 접수: 2018년 12월 17일 수정: 2018년 12월 21일 채택)

Frequency Characteristics of Coercive Field in Ferroelectric Poly(Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Thin Film

Ting Zhang · Sheik Abdur Rahman · Shenawar Ali Khan
Kwang-Man Lee · Woo Young Kim[†]

Department of Electronic Engineering, Jeju National University

(Received November 30, 2018; Revised December 17, 2018; Accepted December 21, 2018)

요약 : 본 연구에서는 강유전성 고분자를 이용하여 제작된 100 nm 이하 두께를 가지는 박막형 커패시터의 측정 주파수에 따른 분극 반전 특성을 측정, 분석하였다. 고정된 박막 두께에 대해, 인가되는 최고 전기장의 세기가 증가할수록 더 높은 항전계에서 분극 반전이 발생되었다. 고정된 최고 전기장에 대해, 박막의 두께에 무관하게 같은 항전계에서 분극 반전이 발생되었다. 모든 측정에서 로그스케일 전기장 및 로그스케일 주파수의 관계에서 약 0.12 ± 0.01 의 비례 상수를 보였다. 결과적으로, 강유전체 고분자 커패시터가 40 nm 두께까지는 size effect 없이 일정한 분극 반전 특성을 보였다. 본 연구는 저전압 동작 고분자 메모리 소자의 동작 예측에 유용할 것이므로 저전압에서 동작 가능한 고분자 메모리 소자의 가능성을 보여준다.

주제어 : 강유전성 고분자, P(VDF-TrFE), 항전계, 스위칭, 주파수

Abstract : In this study, the polarization reversal characteristics of thin film capacitors with a thickness of 100 nm or less fabricated with ferroelectric polymer were measured and analyzed. For the fixed film thickness, polarization reversal occurred at higher coercive fields as the applied maximum electric field increased. For the fixed maximum electric field, polarization reversal occurred at the same coercive field irrespective of the thickness of the thin film. The proportional constant values between the logarithmic electric field and the logarithmic scale frequency were 0.12 ± 0.01 for all measurements. As a result, the ferroelectric polymer capacitors consistently exhibited polarization

[†]Corresponding author
(E-mail: semigumi@jejunu.ac.kr)

reversal characteristics without any size effects up to a thickness of 40 nm. This study shows the possibility of a polymer memory device that can operate at low voltage, which is useful for predicting the behavior of a low-voltage operating polymer memory device.

Keywords : Ferroelectric Polymer, P(VDF-TrFE), Coercive Field, Switching, Frequency

1. 서론

강유전성 고분자는 강유전성과 고분자의 특성을 모두 가지고 있으므로 차세대 전자 소자 물질로써 주목받으며 다양한 분야로의 응용을 위해 연구되어 왔다[1-5]. 강유전성을 지니고 있으므로 잔류 분극 값을 저장할 수 있어 메모리 소자로 응용 가능하고, 고분자이므로 용액 공정으로 쉽게 상압에서 박막을 형성시킬 수 있다. 특히 고분자의 특성 상 상대적으로 200 °C 이하의 저온에서 결정화되므로 기판 상의 다른 소자들에 열적 손상을 거의 주지 않는다. 그러므로 플라스틱 기판과 같이 대면적에 형성 가능하고 인쇄 및 프린팅 공정 등으로 제조가 가능하므로 기존의 실리콘 공정으로 제작하지 못한 분야의 응용이 가능하다[6]. 강유전성 고분자는 주로 폴리비닐리덴플로라이드 또는 그것과의 공중합체 형태가 많이 연구되어 왔는데, 그 이유는 충분히 큰 잔류 분극 값, 환경에 대한 둔감성 및 제조 공정의 용이함 때문이다[7, 8]. 그러나 무기물 강유전체에 비해 동작 전계가 높다는 점이 단점으로 지적되어 왔다. PZT와 같은 무기물 강유전체는 변위형(displacive type) 강유전체이므로 정렬-비정렬형(order-disorder type) 강유전체인 강유전성 고분자에 비해 공간적 제약(steric hinderance)이 없기 때문이다. 그러므로 저전압 동작 가능한 강유전성 고분자 메모리를 제작하는 가장 일반적인 방법은 박막의 두께를 줄이는 것이다. 강유전성 고분자 기반 메모리 소자에서, 10 V 이하의 동작전압에서 구동되기 위해서는 약 100 nm 또는 그 이하의 두께가 요구된다. 5 V 이하에서 동작 하기 위해서는 50 nm 이하로 제작되어야 한다. 그러므로 안정적인 저전압 동작을 목표로 많은 연구들이 진행되어 왔다[9, 10]. 하지만 이러한 시도 역시 여러 부수적인 현상들이 나타나는데, 그 중에 가장 심각한 것은 박막의 두께가 줄어들어 따라 계면의 비중이 증가하게 되는 것이다. 이런 현상

을 size effect라고 하며 유기물 뿐만 아니라 무기물 강유전체에서도 관련 연구들이 많이 진행되어 왔다[2, 3]. 최근 강유전성 고분자의 분극 반전 특성이 측정 전압의 주파수에 의해 어떤 영향을 받는지에 대한 연구 또한 활발하다[11]. 특히 중요한 점은 동작 주파수가 증가할수록 분극 반전이 더 높은 전계에서 진행된다는 점이다. 이러한 현상은 강유전성 고분자를 기반으로 전자소자를 제작할 경우, 고주파 동작이 제한적임을 암시한다. 그러므로 이러한 주파수 특성을 분석할 필요가 있다. 본 연구에서는 강유전성 고분자 박막 커패시터를 제작하고 측정 주파수에 따라 항전압 또는 항전계가 어떠한 경향을 가지는지에 대해 논의할 것이다.

2. 실험

2.1. 시약 및 제조

본 실험을 위해 사용한 강유전성 고분자는 폴리(비닐리덴 플로라이드-트리플로로에틸렌), poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)이며 약어는 P(VDF-TrFE)이다. 제조업자는 Elf Atochem이며 VDF와 TrFE의 몰 분율은 75 : 25 이다. 용매는 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK)이다. MEK 1 mL에 펠렛 형태의 강유전성 고분자 0.1 g 비율인 경우를 1 wt%로 정의하였다. 회전 도포 조건은 500 RPM에서 3초, 1000 RPM에서 10초이다. 분당 회전 속도 및 회전 시간은 비선형적인 요소이므로 고정하였고, 고분자 용액의 농도만으로 두께를 조절하였다. 고분자의 두께는 농도에 거의 선형 비례하였는데, 본 회전 도포 조건에서 1 wt%의 농도에 대해 90 nm의 두께를 보였다. 농도를 조절하여 40 nm, 60 nm, 90 nm, 120 nm로 총 네가지 두께 샘플을 제작하였다. 회전 도포 이후, 상압 핫플레이트 상에서 130 °C에서 1시간 동안 열처리를 수행하였다. 금

속-강유전성 고분자-금속 구조의 커패시터를 제작하기 위해 다음과 같은 공정을 수행하였다. 산화막이 형성된 실리콘 웨이퍼를 세정작업을 위해 피라냐 용액에 10분간 처리한 후, 진공 증착 방식으로 크롬 및 금을 각각 10 nm, 50 nm를 형성하였다. 증착된 금속 막 상에, 고분자 용액의 회전 도포 및 열처리 이후, 상부 전극을 진공 증착 방식으로 금 50 nm를 형성하였다. 증착율은 0.3 \AA/s 이며 진공도는 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 이다. 상부 전극의 패턴은 니켈 재질의 웨도우 마스크를 이용하여 직경 $180 \mu\text{m}$ 이며 원형이다. 정확한 커패시터의 면적을 정의하기 위해 웨이퍼 후면에 자석을 위치시켜 웨도우 마스크가 가능한 샘플과 밀착되게 하였다.

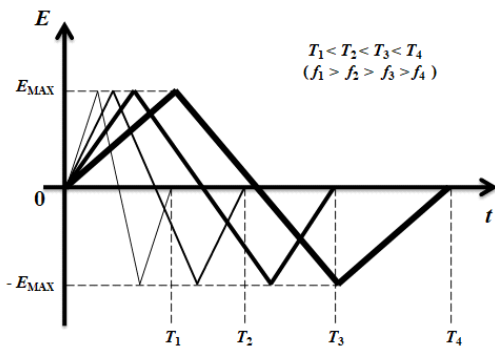


Fig. 1. Schematic diagram of triangular pulse shapes used for hysteresis loop measurements. E , T , and f mean the electric field, pulse period, and its corresponding frequency, respectively.

2.2. 측정 장치

박막의 두께는 상용화된 알파스텝 장비를 이용하여 측정하였고, 제작사 및 모델명은 Veeco Instrument, Inc.사의 Dektak 6M이다. 산화막이 형성된 웨이퍼 상에 회전 도포로 형성된 박막에 대해, blade-scratch 방법을 이용하여 단차를 형성하여 단면을 스캔하는 방식으로 두께 측정을 수행하였다. 고분자 박막의 표면 형상은 원자 힘 현미경 (atomic force microscopy, AFM)을 이용하여 측정하였고 제작사 및 모델명은 Veeco Instrument, Inc.사의 NanoMan이다. 전기적 특성 측정은 강유전체 측정 시스템인 Radiant Technologies 사의 RT-66A를 이용하여 Virtual Ground 모드에서 수행하였다. 이력곡선은

CHARGE 모드에서 측정하였다. 분극-전압 및 분극-전기장 이력곡선을 얻기 위해 삼각파형을 인가하였고, 삼각파형을 형성하는 펄스의 총 개수를 조절함으로써 삼각파의 주기의 길이를 조절하였고, 이를 역수로 계산하여 해당 주파수로 환산하였다. 측정에 사용한 삼각파의 개형은 Fig. 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 AFM을 이용하여 측정한 강유전성 고분자 박막의 표면 형상을 보여준다. 박막의 두께는 90 nm 이며, 측정된 평균 표면 거칠기는 약 2.394 nm , 제곱-평균-제곱근 표면 거칠기는 약 3.001 nm 였다. 박막의 두께에 비해 작은 거칠기 값을 보이고 있으므로 거의 평행판 커패시터로 취급할 수 있다. 가로 $1 \mu\text{m} \times$ 세로 $1 \mu\text{m}$ 면적에 길이 약 100 nm 의 결정들이 랜덤 방향으로 모여있는 것을 볼 수 있는데, 열처리에 의해 충분히 결정 성장이 되었다고 판단된다.

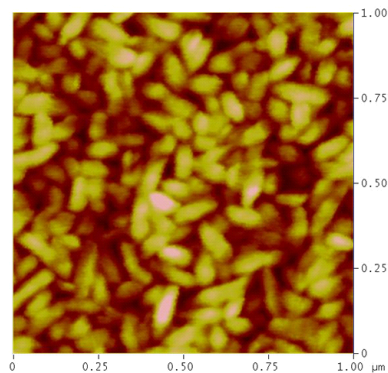


Fig. 2. Surface morphology of ferroelectric film measured with AFM. The measurement were performed by tapping mode in the area of $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (256×256 pixels) using NanoMan of Veeco Instrument, Inc.

Fig. 3은 최대 전기장 값 (E_{MAX})은 1.33 MV/cm , 주기 16 ms (주파수 62 Hz) 조건에서, 네가지 두께에 대해 측정한 강유전체 이력곡선이다. 강유전체의 중요한 특성 중에 하나인 잔류 분극 (remanent polarization, P_R) 값을 추출하여

Fig. 4 나타내었다. 120 nm, 90 nm, 60 nm, 그리고 40 nm 두께에서 각각 $7.48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $7.87 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $7.53 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 그리고 $7.15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 값을 보였다. 즉, 100 nm보다 두꺼운 두께와 40 nm 두께의 경우에서 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 이는 강유전성 특성이 실험한 박막의 두께 조건에서는 일정하다는 것을 의미한다. 기존에 보고된 두께 감소에 의한 잔류 분극 감소 현상은 전극 재료였던 알루미늄과 강유전성 고분자 간의 계면 문제에 의해 발생하는 size effect였는데[12], 본 실험에서는 반응성이 없는 금을 전극 재료로 사용하였으므로 size effect는 나타나지 않은 것으로 판단된다.

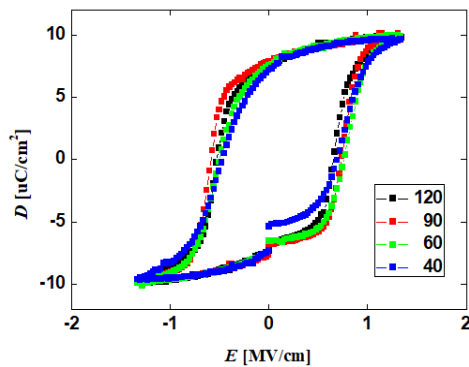


Fig. 3. Displacement-electric field (D - E) hysteresis loops for different thickness values. The unit of thickness is nanometer. E_{MAX} , T and f are 1.33 MV/cm, 16 ms and 62 Hz, respectively.

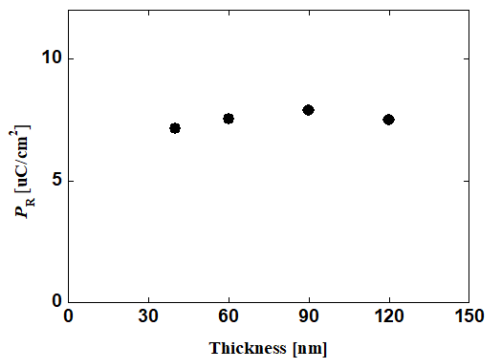


Fig. 4. Relationships between remanent polarization and film thickness.

항전계 값은 Fig. 3에서 직접적으로 추출할 수 없다. 왜냐하면 Fig. 3의 displacement-electric field 관계는 다음과 같이 식 (1)처럼 표현되기 때문이다[13].

$$D = \epsilon_r \epsilon_0 E + P_s \tanh(\alpha(E \pm E_c)) \quad (1)$$

여기서 D 는 displacement, ϵ_r 은 강유전성 고분자의 상대 유전율, ϵ_0 은 진공의 유전율, P_s 는 포화 분극 (saturation polarization), α 는 fitting 계수[13], E 는 전기장, E_c 는 항전계 (coercive field)이다. 수식에서, 첫 번째 항에 의해 D 그래프가 x 축과의 교점이 단순히 강유전체 고유의 항전계 값으로만 나타내지지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 식 (1)을 미분하였다.

$$\frac{dD}{dE} = \epsilon_r \epsilon_0 + \beta \operatorname{sech}^2(k(E \pm E_c)) \quad (2)$$

식 (2)에서, β 는 P_s 와 식 (1)의 α 값으로 이루어진 상수이다. 그러므로 강유전체 고유의 항전계 E_c 에서 최고값을 가지므로 Fig. 3 그래프를 미분하고, 최고값이 나타나는 x 축 값을 E_c 로 추출하였다. 또한 전압 측정 극성에 따라 정적 임프린트 현상이 나타나므로 두 항전계 값 (E_c^+ , E_c^-)을 평균하는 방식으로 E_c 를 정의하였다.

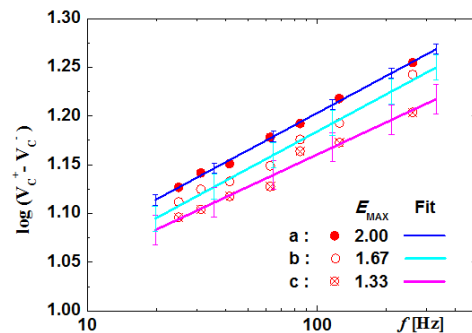


Fig. 5. Coercive voltage-frequency relationships for different E_{MAX} values. The film thickness is 90 nm.

Table 1. Fitting parameters extracted from coercive voltage–frequency relationships

E_{MAX}	Parameter	Value	Error
2.00	A	0.94979	0.00534
	B	0.12665	0.00289
1.67	A	0.93032	0.01272
	B	0.12639	0.00687
1.33	A	0.94056	0.01498
	B	0.10998	0.00809

Fig. 5는 박막 두께 90 nm인 경우에 대해 측정된 항전압 (coercive voltage, V_C)과 주파수의 관계를 로그스케일로 나타내고 있다. 세가지 E_{MAX} 에 대해 측정하였는데, 주파수에 대해 모두 직선 관계를 가지고 있다. 세가지 경우에 대한 linear fitting한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 A, B는 각각 $Y = A + B \cdot X$ 직선 식에서의 y 축 절편과 기울기를 의미한다. fitting의 에러 값이 1 % 수준이므로 매우 직선 경향이 강한 것으로 보인다. 기울기는 0.11~0.12이므로 항전압 및 항전계는 대략적으로 주파수의 0.12승에 비례한다 ($E_C \sim f^{0.12}$).

측정을 수행할 수가 없었다. 모든 경우에 대해, 항전압과 주파수의 관계가 매우 유사한 기울기를 가지며 증가하는 경향을 보이고 있는데, Fig. 5의 결과처럼 약 0.12의 기울기를 가지는 것으로 확인되었다. 모든 두께에 대해 동일한 E_{MAX} 값을 가지는 측정 결과를 모은 것은 Fig. 7에 나타내었다. 박막의 두께에 상관없이 측정 주파수 범위에서는 항전계가 주파수의 0.12승에 비례하는 것을 알 수 있다. 즉, 두께가 40 nm까지는 주파수 동작 특성에서 size effect는 발견되지 않았다. 이 역시 금을 전극으로 사용하여 계면 문제를 제외시켰기에 가능한 결과인 것으로 예상된다.

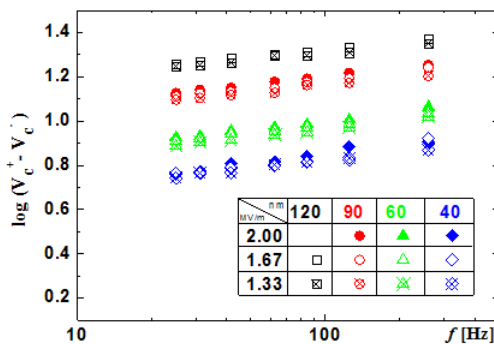


Fig. 6. Coercive voltage–frequency relationships for different thickness and E_{MAX} values. For each thickness, three kinds of E_{MAX} values were used except the case of 120 nm. Frequency range is from 25 Hz to 260 Hz.

네가지 박막 두께에 대해 항전압을 추출하고 주파수와의 관계를 Fig. 6에 동시에 나타내었다. 두께가 120 nm의 경우에서, E_{MAX} 가 2.00 MV/cm가 되려면 24 V가 필요한데, RT-66A 특성상 20 V가 최대 전압이므로 이 경우에는

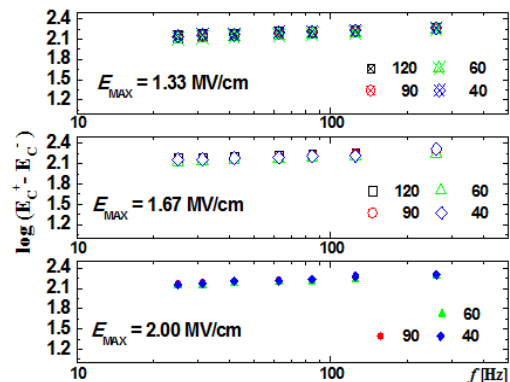


Fig. 7. Coercive field–frequency relationships for different thickness and E_{MAX} values. For each thickness, three kinds of E_{MAX} values were used except the case of 120 nm. Frequency range is from 25 Hz to 260 Hz.

본 실험 및 측정결과는 강유전체의 전형적인 경향과는 매우 유사한 결과를 보이고 있다[2, 11]. 특히 측정 주파수가 증가함에 따라 항전계의 비례 형태와 로그스케일에서의 선형 관계는

매우 흡사하다. 그러나 무기물 강유전체에서는 1/6 승에 비례한다고 알려져 있다는 점에서는 차이가 있다[2]. 또한 강유전성 고분자에서 보고된 주파수 특징과도 차이점이 발견되었다[11]. 참고한 논문에 의하면 상온에서는 10 Hz와 100 Hz 사이의 주파수 범위에서 항전계가 두 가지 기울기를 가지는 경향이 있다고 한다. AFM 결과를 비교해보면 결정의 크기 및 표면 형상도 본 실험과 매우 유사하지만 본 실험에서는 한가지 기울기만 관측되었다. 그러므로 Nucleation-limited-switching 모델로 설명될 수 있다[14]. 두 가지 기울기가 관측되지 않은 것은 샘플 준비 및 제작 과정에서 불순물 및 defect 가 충분히 제거되었기 때문에 가능한 결과일 것으로 예상된다[11, 14-16].

4. 결론

본 논문에서는 강유전체 고분자를 이용하여 네 가지 두께의 박막 커패시터를 제작하고 강유전체 분극 반전의 주파수 특성을 측정, 분석하였다. 120 nm부터 40 nm까지 측정된 샘플에 대해, 잔류 분극 및 항전계에서 어떠한 size effect도 관찰되지 않았다. 또한 주파수에 대해서는 모든 샘플에 대해 동작 주파수의 0.12 승에 비례하는 경향을 보였고, 측정 주파수 범위 내에서 한 가지 기울기만 관찰되었다. 이 결과는 강유전체 고분자 박막을 100 nm 이하로 제작하더라도 그 동작 특성을 예측할 수 있고 메모리 특성도 유지되므로 저전압 동작을 위한 박막형 메모리 소자 설계 및 응용에 유용할 것으로 전망한다.

감사의 글

This work was supported by National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea Government (Ministry of Science and ICT) (NRF-2017R1C1B5017786, 2018R1A4A1025998, 2009-0082580).

References

1. H. S. Nalwa, *Ferroelectric Polymers*, p.669-880, Marcel Dekker, Inc. (1995).
2. J. F. Scott, *Ferroelectric Memories*, p.179-192, Springer (2000).
3. K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, p.131-220, Marcel Dekker, Inc. (2000).
4. G.-X. Ni, Y. Zheng, S. Bae, C. Y. Tan, O. Kahya, J. Wu, B. H. Hong, K. Yao, B. Özyilmaz, "Graphene-Ferroelectric Hybrid Structure for Flexible Transparent Electrodes", *ACS Nano*, Vol.6, No.5, pp.3935-3942, (2012).
5. W. Y. Kim, H.-D. Kim, T.-T. Kim, H.-S. Park, K. Lee, H. J. Choi, S. H. Lee, J. Son, N. Park, B. Min, "Graphene-ferroelectric metadevices for nonvolatile memory and reconfigurable logic-gate operations", *Nat. Commun.*, Vol.7, 10429, (2016).
6. T. N. Jackson, "Beyond Moore's Law", *Nat. Mater.*, Vol.4, pp.581-582, (2005).
7. S. Horiuchi, Y. Tokura, "Organic ferroelectrics", *Nat. Mater.*, Vol.7, pp.357-366, (2008).
8. R. C. G. Naber, K. Asadi, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, B. de Boer, "Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity", *Adv. Mater.*, Vol.22, pp.933-945, (2010).
9. R. C. G. Naber, M. Mulder, B. de Boer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, "High charge density and mobility in poly(3-hexylthiophene) using a polarizable gate dielectric", *Org. Electron.*, Vol.7, pp.132-136, (2006).
10. S. Fujisaki, H. Ishiwara, Y. Fujisaki, "Low-voltage operation of ferroelectric poly(vinylidene fluoridetrifluoroethylene) copolymer capacitors and metal-ferroelectricinsulator-semiconductor diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.90, 162902, (2007).
11. W. J. Hu, D.-M. Juo, L. You, J. Wang, Y.-C. Chen, Y.-H. Chu, T. Wu, "Universal Ferroelectric Switching Dynamics of Vinylidene Fluoride-trifluoroethylene Copolymer Films", *Sci. Rep.*, Vol.4, 4772, (2014).

12. T. Nakajima, R. Abe, Y. Takahashi, T. Furukawa, "Intrinsic Switching Characteristics of Ferroelectric Ultrathin Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymer Films Revealed Using Au Electrode", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, L1385, (2005).
13. N. Inoue, Y. Hayashi, "Effect of Imprint on Operation and Reliability of Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM)", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol.48, pp.2266-2272, (2001).
14. Y. W. So, D. J. Kim, T. W. Noh, J.-G. Yoon, T. K. Song, "Polarization switching kinetics of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.86, 092905, (2005).
15. S. M. Yang, J. Y. Jo, T. H. Kim, J.-G. Yoon, T. K. Song, H. N. Lee, Z. Marton, S. Park, Y. Jo, T. W. Noh, "AC dynamics of ferroelectric domains from an investigation of the frequency dependence of hysteresis loops", *Phys. Rev. B*, Vol.82, 174125, (2010).
16. J. Karthik, A. R. Damodaran, L. W. Martin, "Epitaxial Ferroelectric Heterostructures Fabricated by Selective Area Epitaxy of SrRuO_3 Using an MgO Mask", *Adv. Mater.*, Vol.24, pp.1610-1615, (2012).