強誘電性 高分子 메모리材料의 耐久特性

A characteristic durability on a material of ferroelectrical polymer memorandum

박 동 화* · 황 명 한** · 후루카와 다께오*** · 다테무네 히로***
(Dong-Hwa Park · Myung-Han Hwang · Furukawa Takeo · Tademune Hiro)

요 약

이 논문은 메모리 재료의 기록, 소거의 반복시험에 의한 재료의 劣化程度, 기록시의 열안정성, 신뢰성 등을 조사한 결과 다음과 같은 것을 알았다.

1) Ex/Ec가 0.69의 경우 10^7회 이상의 기록, 소거의 반복시험에도 분극의 변화는 없었으며 또한 1.78배에 있어서도 10^3회 까지는 문제가 없음을 알았다.
2) 항전계의 1/2을 초과하는 역펄스 전계에서도 분극에는 전혀 변화가 없었다.
3) 열처리 시험에 있어서 열에 의한 분극의 감쇠는 15분 이내에 일정치에 달했으며 또한 불화 비닐덴의 조성비가 클수록 열안정성이 증가했다.

ABSTRACT

In the thesis research on a standard of deter-ioration, dependability, a heating stability of material by repeated experiment in a record, a extinction of a memorandum.

The following results are obtained,

1) In the case where E_x/E_c are 0.67, polarization is no change in a repeated experiment for a record, a extinction of 10^7times and over, or in the case 1.78(in the 10^3 times and less)
2) Polarization is no change in a electric field to an excess of one-two of the coercive electric field.
3) Damped polarization by heating have nothing to with heat treatment time, it regularized within 15 minutes, it's value is increased a rate of component of VDF have a high a heating stability.

*인천대학교 전기공학과
**인천대학교 산업안전공학과
***일본, 이화학 연구소 생체고분자실

1. 서 론

엘렉트로닉스의 급속한 진보는 마이콘 또는 소형 컴퓨터를 저렴한 고성능의 형태로 研究室 또는 家庭生活에까지 편리성을 가져다 준것을 실감할 수 있다. 특히 컴퓨터에 있어서 메모리容量의 진보는 현저하다. 예를 들면 半導體 메모리의 MOS-RAM은 記錄密度가 약2배정도 증대하고 있다. 또한 磁氣 메모리의 후로피디스크도 매년 高密度型, 倍密度型등의 이름이 붙어 변해가고 있다.

상품화된 光 메모리로서는 레이저 디스크, 컴팩트 디스크, 音響機器[1~2]등을 들 수 있겠지만 이것들은 電氣信號 대신에 光信號를 사용하는 것이다. 그러나 이러한 光 메모리는 읽어 내는 것을 전용으로 할 뿐 記憶을 자유롭게 하기는 어렵다. 따라서 자유롭게 記錄을 바꿀 수 있는 光 메모리素子의 개발이 초점이 되고 있다. 특히 메모리에 있어서 高分子材料는 디스크의 구성물질로서 크게 공헌하고 있다. 小林[3] 등은 弗素系 高分子가 PMMA와의 브렌드에 있어서 일반적으로 相溶性으로서 투명하지만 高溫으로 熱處理하면 相分離에 의해 白濁해 지는 것을 발견하고 記錄變換이 가능한 光 메모리材料인 것을 보고하고 있다. 즉 白濁狀態를 급냉하면 그 상태가 고정되지만 서서히 냉각하면 다시 투명하게 되므로 레이저 光을 조사해서 光에 의한 結晶, 非結晶 相變化型과 같은 手法으로 記錄과 消去 및 읽어 내기가 가능하게 된다. 이에 光磁氣와 유사한 메모리로서 強誘電性 高分子를 사용하면 記錄變換이 가능한 메모리를 구성할 수 있다고 報告[6]되고 있다. 따라서 筆者등은 이 메로리材料의 耐久性 및 耐環境性등 劣化問題를 분석하여 검토하였기에 보고한다.

2. 實驗方法 및 原理

2-1. 試 料

試料는 다이킹(株)工業製의 弗化비닐텐(VDF)과 3弗化에틸렌(TrFE)의 共重合體의 粉末로서, VDF/TrFE의 mol比가 52/48, 65/35, 73/27, 79/21의 4種類를 사용했다. 우선 粉末試料를 溶媒인메틸에틸케톤 1-2브타논(MEK) 또는 디메틸호름아마이드(DMF)에 녹여 4~5時間 攪拌해서, 1日 또는 2日間 暗室에 보관한다.

下部電極으로서는 ITO(네사)glass를 사용하던가 또는 slide glass를 洗劑 및 蒸留水등으로 超音波洗滌後 메타놀과 쿠로로홈으로 洗滌한 基板위에 알미늄으로 眞空蒸着했다. 그러나 ITO glass는 表面抵抗이 크기때문에 試料와의 時定數가 數 마이크로 秒로 되어, 高速分極反轉의 測定에는 적합하지 않다.

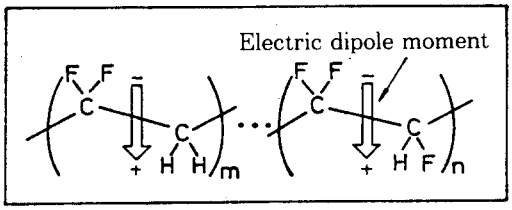
試料形成方法으로서는 우선 注射器를 사용해서 上記의 溶液을 下部電極위에 滴下(約 0.5ml)한다. 이때 溶液은 pore size 1㎛의 필터(Milipore Coporation製)2枚를 통해서 여과 시켰다. 溶液을 基板全體에 충분히 滴下한후 spin coater(MIKASA製 I H-DS2A)를 사용해서 coating을 實施했다. 이때의 spiner는 연속적으로 回轉數 및 回轉時間을 2段階로 設定했다. 이때 膜두께는 DMF系溶液(濃度17%)에서는 一次回轉3000rpm에서 10秒, 二次回轉이 6000rpm에서 60秒의 경우에 1㎛가 얻어진다. coating이 完了되면 試料를 30分程度 乾燥窒素中에서 保管한 후 眞空乾燥器를 사용해서 60℃에서 2時間程度 放置해서 溶媒를 除去했다. 다음에 試料의 結晶化度를 높이기 위해 145℃의 眞空中에서 2時間程度 熱處理[4]했다. 處理工程이 끝난 膜위에 面積이 約 0.

07cm²가 되도록 上部電極을 형성하기 위해 알미늄을 사용해서 眞空蒸着했다. 全工程이 끝난 試料는 靜電容量法 또는 觸針型(Sloan社製 dektaklla型)을 사용해서 두께를 測定했다.

2-2. VDF/TrFE共重合體의 分子構造 및 記錄原理

이 高分子는 微結晶이 非結晶中에 分散해 있는 構造의 結晶性高分子이다. 그림 1에 分子構造 및 結晶(그림 1)構造[5]를 나타낸다. 그림에 나타낸 바와같이 分子鎖軸의 垂直方向에 電氣雙極子 모멘트를 갖고 있다. 外部로부터 電界를 인가하면 分子鎖 全體가 그 軸의 주위에 回轉해서 그 결과 結晶全體의 分極이 反轉하게된다. 이 分極反轉에 필요한 最小電界(이것을 抗電界(coercive electric field : Ec)라고 略記한다)는 약 50MV/m로 比較的 安定하고, 또한 分極反轉速度도 최고 100 나노秒정도로 強誘電性메모리의 可能性[6]을 보이고있다. 高分子材料의 특징으로서는 大量生産, 低價格, 한번쓰고 버리는것 등을 들 수 있다. 機能素子로서 사용할 경우에는 付加價値가 크기때문에 原材料의 低價格은 그렇게 큰 利点이 될 수 없고 大量으로 消費하는 記錄媒體에 쓸 경우에 큰 利点이 된다. 二次元 記錄媒體로서 잘 알려져 있는 것으로서는 光磁氣디스크, 컴팩트디스크(CD), 비디오디스크(VD)등이 있다. 光磁氣디스크는 記錄 및 읽어 내기가 가능하지만 CD, VD등은 表面에 凸凹으로 情報의 記錄이 행해지기 때문에 처음 記錄한 情報를 읽어낼 뿐이다. 이에대해 高分子메모리의 경우에는 分極을 電界에 의해 자유로 反轉시키기 때문에 이것을 情報의 記錄에 사용할 경우에는 純電氣的으로 情報의 消去, 記錄이 가능하게 된다.

그림 2에 히스테리시스曲線 및 記錄原理를 나타낸다. 이것은 分極反轉測定裝置[7]에 의해 高電壓 OP암프로 100秒以上의 週期인 低周波數의 三角 또는 正弦波高電界를 인가해서 試料에 흐르는 電流를 積分하는 電荷增幅器를



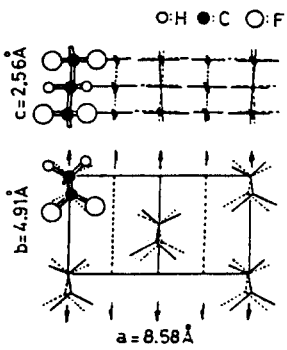


그림 1. VDF/TrFE共重合體의 分子構造 및 結晶構造

Fig. 1. A structure of molecule and crystallinity of VDF/TrFE copolymer.

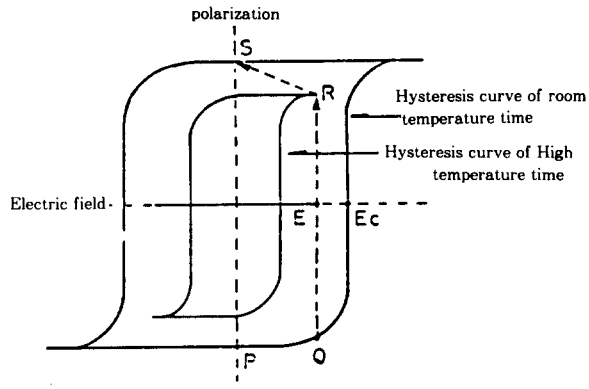


그림 2. 分極-電界의 히스테리시스曲線

Fig. 2. Hysteresis curve of polarization-electric field.

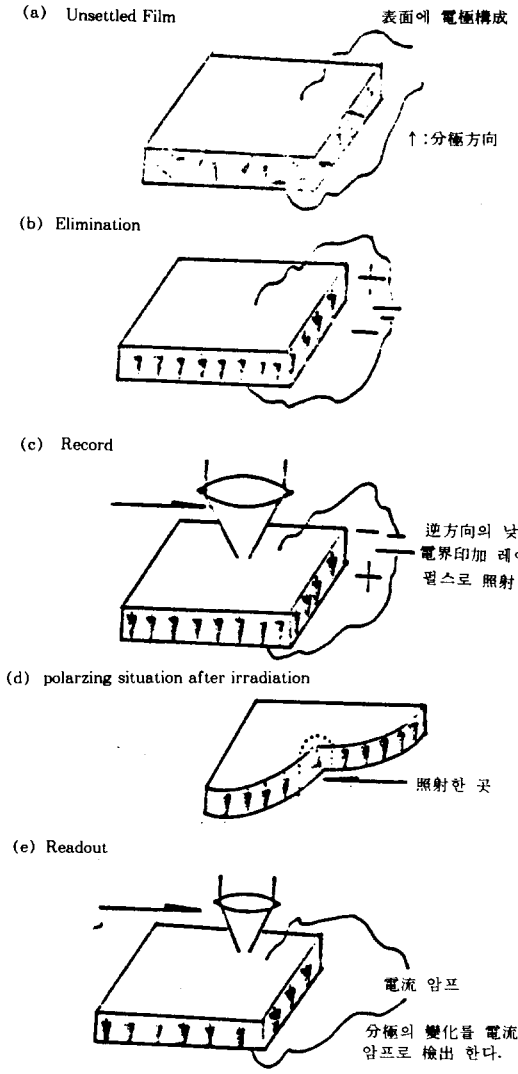


그림 3. 메모리의 消去, 記錄 및 읽어내는 方法

Fig. 3. A method of record, readout and extinction of memory.

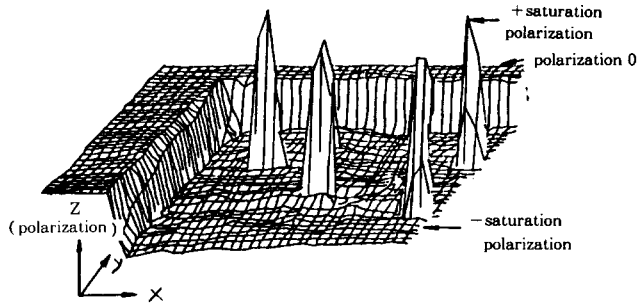


그림 4. 分極反轉의 二次元分布

Fig. 4. Two dimension distribution of reversed polarization.

사용해서 히스테리시스曲線을 測定할 수 있다. 室溫에서 分極히스테리시스의 P点의 狀態에서 抗電界(Ec) 以下의 逆電界E를 인가한다. 이 電界에서는 分極이 反轉하지않는다(Q点). 이 狀態에서, 레이저 光에 의해 溫度를 높여주면 히스테리시스曲線은 그림의 点線과 같이 分極反轉이 일어난다(R点). 溫度가 떨어진후 電壓을 차단해도 分極은 反轉한 狀態를 維持하게된다(S点). 이 分極은 室溫에서 長時間放置해도 消滅하지 않는다.

그림 3은 그림 2의 原理에 의한 分極狀態 및 記錄, 읽어내는(焦電읽어내기)方法을 나타낸다. 初期의 필림結晶의 分極方向은 랜덤이다(a). 이 狀態에서 抗電界보다 충분히 큰 電界를 인가해서 分極의 方向을 일치시킨다(b). 抗電界보다 낮은 逆電界를 인가해도 室溫에서는 分極의 方向은 變하지 않지만 레이저光을 照射해서 加熱하면(c), 그部分만이 分極의 反轉이 일어난다(d). 이런 記錄方法은 光磁氣디스크의 記錄方法과 유사한 方法이다. 이 分極의 反轉狀態는 약한 레이저펄스光으로 필림면에 走査해서 各 場所에서의 焦電流의 變化를 測定[8]하므로 알 수 있다.

그림 4는 그림 3의 狀態에서 읽은 分極패턴의 二次元分布의 測定例[9]이다. X, Y面은 필림上의 位置에 對應하며, Z方向은 分極의 크기를 나타낸다. 記錄을 행하기 전에는 全面마이너스 分極狀態이지만 抗電界以下의 프러스 電界를 인가하면서 局部的으로 레이저光스포트로 필림을 加熱하면 그 点만이 分極이 反轉해서 프러스의 分極狀態로 된다.

3. 結果 및 考察

強誘電體를 메모리로서 응용할 경우 試料의 薄膜化 및 이에따른 低電壓動作, 記錄速度와 관계있는 特性으로서 分極反轉에 소요되는 時間, 소위 스윗칭時間[10~11] 등을 들 수 있지만 이러한 要素등은 거의 制御가 가능하게 됐으며, 또한 室溫에서 抗電界以下의 電界를 인가하고, 레이저光 照射에 의해 局部的으로 큐리点 直下까지 加熱해서 그部分의 分極을 反轉시키므로 메로리에 사용할 수 있게 되었다. 또한 熱 吸收効率을 높이기 위해 色素를 添加[12]하는 것도 效果的이다. 그림 5는 그림에 나타낸 電界로 반복해서 分極시킨후 殘留分極量 및 抗電界의 變化를 調査한 것이다. 이것은 記錄, 消去를 반복함에 따른 試料의 劣化 또한 고려하지 않을 수 없는것으로 반복方法으로서는 처음에 100MV/m의 電界로 分極反轉시켜 그때의 殘留分極量(Pro) 및 抗電界(Ec_0)를 구하여 그 때의 값을 1로 정하고 다음에 各電界로 반복한후 다시 100MV/m의 電界로 分極시킨 경우의 殘留分極量(Pr) 및 抗電界(Ec)의 變化分을 처음 値에대한 비율로 나타냈다. 보통 記錄에 필요한 電界는 抗電界의 1/2以下이지만, 그림에서 Ex/Ec가 0.69의 경우 10^7回以上의 반복시험에도 전혀 變化는 나타나지 않으며 이 電界強度에서는 消去, 記錄에 影響을 미치지 않는것을 의미하고 있다. 여기서 Ex는 임의의 電界이다. 極端的으로 2.3에서는 10^5回以上 반복하면 50%以下로 떨어진다. 그러나 1.78의 電界에서는 10^3回까지는 거의 耐久性에 問題는 없다. 사진 1은 各電界에서의 반복시험후의 히스테리시스의 變化過程을 오시로스코프上에서 찍은것이다. 左로부터 Ex/Ec가 0.69, 1.15, 1.78, 2.3에서 約 5×10^5回 반복시험한것으로 그림 5에서 나타낸바와 같이 高電界일수록 劣化狀態는 격심

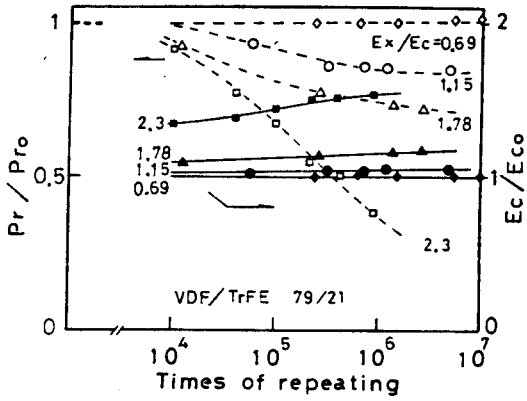


그림 5. 반복分極後의 殘留分極量 및 抗電界의 變化
Fig. 5. A variation of residual polarization and coercive electric field after repeat polarization.

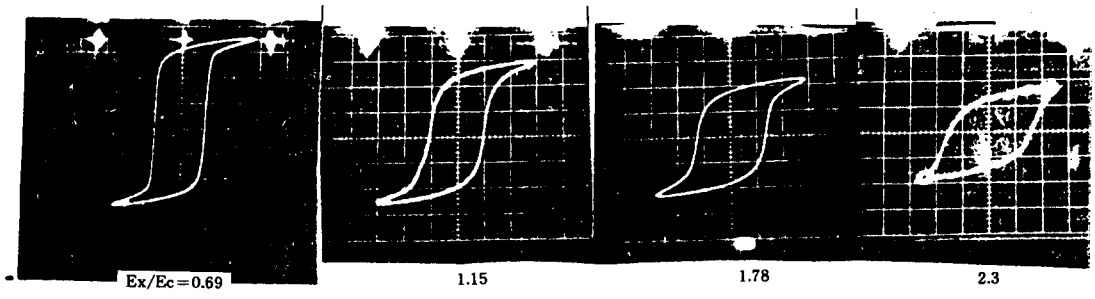


사진 1. 반복시험후의 히스테리시스의 變化
Photo 1. A variation of hysteresis after repeat polarization.

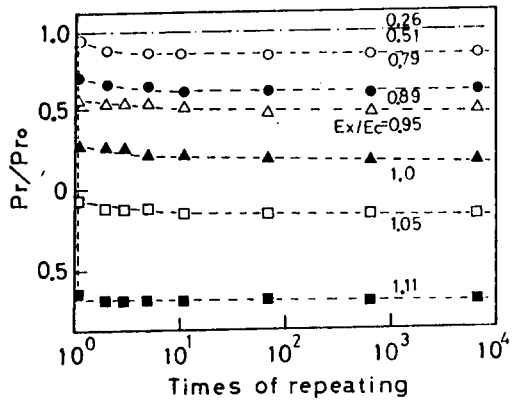


그림 6. 逆電界印加에 의한 殘留分極量減衰特性

Fig. 6. The characteristics of damped residual polarization by reverse electric field.

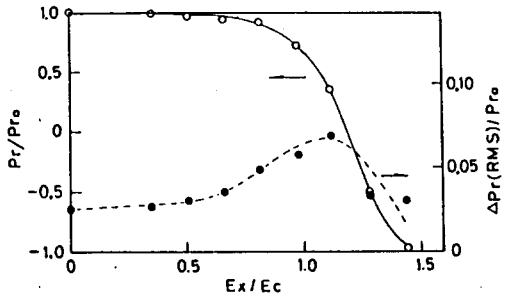


그림 7. 逆電界에 대한 殘留分極 및 平均偏差値의 變化

Fig. 7. A variation of residual polarization and root mean square deviation value vs reversed electric field.

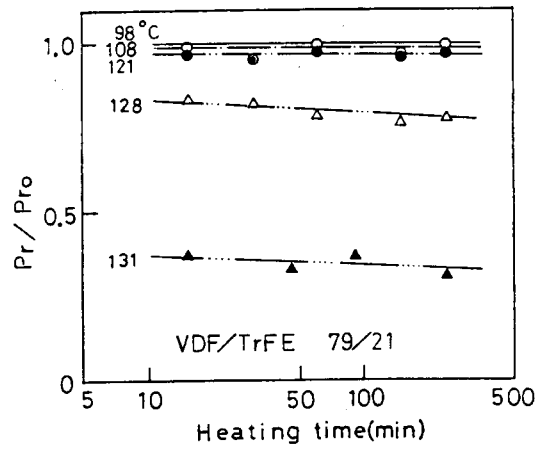


그림 8. 飽和分極量의 耐熱特性

Fig. 8. The heatproof characteristics of saturation polarization.

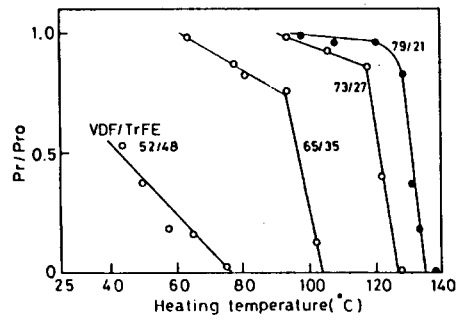


그림 9. VDF/TrFE 共重分體에서 殘留分極의 熱保持特性

Fig. 9. The heatproof characteristics of residual polarization in VDF/TrFE copolymer.

하다. 또한 이 劣化한 試料는 며칠동안 放置하거나 熱處理를 행해도 劣化의 回復은 觀察할 수 없었다.

그림 6은 分極飽和의 상태에 인가해지는 逆電界에 의해 分極의 減衰의 程度를 나타낸 것으로 실제에 있어서 記錄할 경우 프러스 또는 마이너스의 飽和分極의 狀態에서 逆電界를 인가하면서 光을 照射하지만 그 逆電界를 인가함에 따른 주위의 飽和狀態의 分極에 어떤 影響을 미치는가를 調査하기 위해 逆펄스電界를 인가해서 10^4回 반복한후 殘留分極量을 調査한 것이다. 그림으로 부터 알 수 있듯이 抗電界의 1/2을 초과하는 電界에서도 分極의 變化는 觀測되지 않았다.

그림 7은 分極反轉過程에 있어서, 逆電界에 대한 分極크기의 變化 및 平均偏差를 나타낸 것이다. 이것은 分極飽和狀態에 逆電界를 인

가한 후 필림면의 넓은 범위에 걸쳐서 약한 레이저 光을 調査해서 各 場所의 焦電流(殘留分極量)을 읽어 각각의 값을 평균해서 구했다. 또한 결함등에 의해 읽을 수 없는곳은 제외했다. 抗電界근방의 分極이 크게 변화하는 電界에서는 分極의 空間的인 不均一性이 증가한다. 따라서 analogue 記錄을 행하기 위해서는 좀더 연구가 필요하다. 그림 8은 分極飽和한 試料를 恒溫槽에 넣어서 각 溫度에서 一定時間 熱處理한 후의 殘留分極量의 변화, 즉 熱 安定性을 調査한 것이다. 큐리 溫度가 되면 分極이 消失하기 때문에 高溫에서의 加速試驗은 행할 수 없지만 그림으로부터 알 수 있듯이 熱處理 時間과는 거의 관계없이 15分以下의 時間內에 一定値에 이른다. 또한 79/21共重合體에 있어서는 120℃까지는 分極의 減衰는 거의 나타나지않는다.

그림 9는 그림 8과 같은 方法으로 각 試料를 15分間 熱處理해서 分極量의 변화를 測定한것으로서 VDF의 組成比가 크면 클 수록 熱 安定性이 큰것을 알 수 있다.

4. 結 論

메모리의 記錄, 消去의 반복시험에 의한 材料의 劣化程度, 또한 記錄의 信賴性, 熱安定性등을 調査한 결과 다음과같은 結論을 얻었다.

1) Ex/Ec가 0.69의 경우 10^7回以上의 記錄, 消去의 반복시험에도 分極의 變化는 전혀 없으며, 또한 1.78에 있어서도 10^3回까지는 거의 問題가 없음을 알았다.
2) 飽和分極狀態에 逆펄스 電界를 印加해서 10^4回반복한 결과 抗電界의 1/2을 초과하는 電界에서도 分極에는 전혀 변화가 없었다.
3) 逆電界에 대한 分極의 변화 및 平均偏差値를 調査한 결과 抗電界의 1/2이상의 逆電界에서는 分極의 空間的인 不均一性이 증가한다.
4) 熱에 의한 分極의 減衰는 熱處理時間에는 거의 관계없고, 15分以下의 時間內에 一定値에 이르며 또한 VDF의 組成比가 클수록 熱 安定性이 높다.

끝으로 VDF/TrFE共重合體의 메모리에의 응용으로서는 光디스크, 光카드등이 생각되어진다. 이 材料를 사용했을때의 장점으로서는 記錄面의 作成이 常溫에서 容易하며, 低價格, 單位面積當의 記錄容量이 큰것(bit/μm^2>1), 좀처럼 劣化하기 어려운것, 磁氣에 대해 安全한것 등을 들 수 있으며, 특히 overwrite型 메모리로서 쓸 수 있고, 또한 記錄data의 同時모니터(verify)가 가능한것이 큰 利点임을 지적할 수 있다.

참 고 문 헌

1) 大原 ; 別冊サイエンス(新版マエクロエレクロニクス) P. 77(1983)
2) 森本 ; 高分子 **33**, 818(1984)
3) 小林, 田坂, 官田 ; *Polymer*, **34**, 3069(1985)
4) Y. Tajitsu. T. Masuda and T. FuruKawa ; *Jpn. J Appl, Phys.*, **26.**, (1987)
5) 田所 ; 高分子の構造, 化學同人, P. 338(1976)
6) 古川 ; 高分子 **38**, 220(1989)
7) 古川 ; 靜電氣學會誌 **7**, (2), (1983)

8) 伊達, 古川 ; 高分子講演了稿集 SIIE－13(1987)
9) 伊達 ; 靜電氣學會誌, **10**, (5), (1986)
10) 古川 ; 應用物理 **53**, 752(1984)
11) T. Furukawa, H. Matsuzaki, M. Shiina, Y, Tajitsu ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L-661(1985)
12) R. G. Kepler and R. A. Anderson ; *J. Appl, Phys*, **47**, 4918(1978)

(1990년 1월 31일 접수)