

그래핀 전극을 이용한 유연한 BMNO ($\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$) 캐패시터의 굽힘 특성

송현아¹, 박병주¹, 윤순길^{1,a}

¹ 충남대학교 재료공학과

Bending Properties of the Flexible BMNO ($\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_7$) Capacitor Using Graphene Electrode

Hyun-A Song¹, Byeong-Ju Park¹, and Soon-Gil Yoon^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University
Daeduk Science Town, Daejeon 305-764, Korea

(Received April 3, 2012; Revised April 17, 2012; Accepted April 18, 2012)

Abstract: Graphene was fabricated onto Ni/Si substrate using a rapid-thermal pulse CVD and they were transferred onto the Ti/PES flexible substrate. For top electrode applications of the BMNO dielectric films, graphene was patterned using a argon plasma. Through an AFM image and a leakage current density of the BMNO films grown onto various bottom electrodes before and after bending test, BMNO films grown onto the graphene bottom electrode showed no change of the microstructure and the leakage current density after the bend.

Keywords: Graphene, Raman spectra, Rapid-thermal pulse CVD, BMNO, PLD

1. 서론

최근 소자들이 투명해지고 유연해지는 추세로 변화하고 있는 가운데, 전자부품 소자인 캐패시터 또한 흐름에 맞춰 변해가고 있다. 실제로 캐패시터들은 전자부품에 3차원적으로 적층되어 부품의 전체 체적이 증가하게 되고 또한 캐패시터를 저항에 연결할 때 연결부분에 의한 손실이 증가되는 단점을 보인다. 따라서 차세대에는 이들을 박막화함으로써 체적을 줄이고 곧바로 PCB (printed circuit board)에 임베딩함으로써 여러 가지 손실을 줄일 수 있다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 본 실험에서는 그래핀을 전극으로 이용한 투명하고 유연한 캐패시터에 대해 연구하였다. 그래핀을 성장시켜 상부전극으로 이용하기 위해

서는 그래핀 패터닝이 필요하며, 실제로 전극으로써의 역할을 할 수 있는지에 대해 평가하고 기존에 이용되고 있는 다양한 전극들과 굽힘 특성을 비교할 필요가 있다. 캐패시터란 두 개의 도체판을 절연물질 (insulator)을 중간에 두고 맞대어 놓은 구조물이다. 이렇게 중간에 절연물로써 들어가는 물질을 유전물질이라고 한다. 캐패시터의 용량 (C)은 캐패시터를 구성하고 있는 두 개의 도체판의 면적 (A)과 두 도체판 사이의 간격 (d) 그리고 중간의 절연물 (ϵ_0 : 진공의 유전율, ϵ_r : 절연 물질의 유전율) 등에 의해 결정되는 것을 알 수 있다. 즉, (1-1)에 의해 캐패시터의 용량 값이 결정된다.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (1-1)$$

a. Corresponding author: sgyoon@cnu.ac.kr

캐패시터의 누설 전류 밀도는 양단 전압이 점점 올라가면서 절연을 이루고 있는 유전체가 파괴되어 더 이상 전하를 저장하는 캐패시터로서의 기능을 잃게 되는 것을 말한다.

BMNO($\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$)는 pyrochlore structure를 갖는다. 이는 fluorite structure 8개의 산소 자리에서 1개의 산소가 제거되고, 나머지 7개의 산소 이온이 0.46 Å 만큼 변위된 구조로 높은 유전율을 갖는 특징이 있다 [1]. BMNO 물질은 벌크로 제작하여 상온에서 측정하였을 때, 유전율 약 210 그리고 낮은 손실률을 갖는다. 본 실험에서는 BMNO를 상온에서 박막으로 제작하여 그 특성을 관찰하였는데, 박막으로 제작한 BMNO는 유전율 45, 3 V에서 10^{-7} A/cm²의 누설전류 밀도를 갖는다.

그래핀은 강철의 약 200배 이상인 1,100 GPa의 뛰어난 물리적 강도를 가지며 상온에서 약 500 W/mK의 우수한 열 전도성을 가지고 있는데, 이는 탄소나노튜브 보다 50% 이상의 높은 값이며 구리나 알루미늄 같은 금속보다는 10배 정도 큰 값이다. 상온에서의 최대 전자 이동도는 200,000 cm²/Vs 정도로 빠른 전자이동도와 전자의 긴 평균 자유행로를 가지며, 저항이 매우 낮은 구리보다도 35% 이상의 낮은 저항을 갖는다. 또한 그래핀의 경우 10% 이상의 면적을 늘리거나 접어도 전기 전도성을 잃지 않는 뛰어난 유연성을 갖기 때문에 휘게 하여 플러린과 같은 공모양의 물질이나 탄소 나노 튜브 등을 만들어 낼 수 있고, 플렉서블 디스플레이의 투명 전극으로도 활용이 가능하다 [2]. 따라서 본 연구에서는 그래핀을 포함한 다양한 전극 등을 제조하고 그 위에 BMNO를 상온에서 증착한 후에 bending test 후에 미세구조 및 전기적 특성을 연구하여 그래핀과 다양한 전극의 유연성 평가를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 BMNO($\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$) 박막의 제조

BMNO 박막은 PLD (pulsed laser deposition)를 이용하여 증착하였다. 표 1은 PLD를 이용한 BMNO의 증착 조건을 나타낸다. BMNO는 상온에서 레이저 밀도 1.5 J/cm²로 하였으며, 초 당 4 shots의 레이저가 타겟에 조사되도록 하였다. 산화물 박막의 증착에 있어서 증착분위기는 30 mTorr, O₂ 30 sccm의 분위기를

Table 1. Experimental conditions for BMNO thin films by PLD.

Parameters	BMNO thin film
Target	$\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$
Laser power density	1.5 J/cm ²
Repetition rate	4 Hz
Substrate temp.	RT
Working pressure	30 mTorr
O ₂ flow rate	30 sccm

를 유지하면서 Pt/Ti/SiO₂ 기판에 증착하였다. BMNO 유전 물질의 전기적 특성을 분석하기 위하여, Pt 상부 전극을 DC-sputtering법으로 증착하고 HP4156B를 이용하여 누설 전류 밀도를 측정하였다.

2.2 Graphene growth and patterning

그래핀을 성장시키기 위하여 본 연구에서는 급속-열적 펄스 화학증착 공정을 수행하였다. 900°C에서 6.9×10^{-2} Torr의 압력으로 30초 동안 질소 100 sccm과 수소 30 sccm을 흘려주며 기판 온도가 일정한 온도에 안정되게 유지하였으며, 메탄 (CH₄)과 수소의 유입량을 1:10으로 주입한다. 그 후 수소 10 sccm을 주입하고, 챔버 압력을 9.7×10^{-2} Torr에서 60초 동안 유지하여 exposure한 후 챔버에 남아있는 가스를 제거하기 위하여 약 2초 동안 질소 (200 sccm)를 흘려준다. 모든 공정 후에 시편의 냉각은 250°C까지 같은 압력 하에서 600초 동안 질소 (200 sccm) 분위기에서 이루어졌다 [3].

Table 2. Experimental conditions for graphene patterning.

Parameters	PECVD
Working pressure	700 Torr
Gas flow rate	Ar 200 sccm
Substrate temp.	RT
Plasma power	50 W
Process time	1 h

성장된 그래핀을 상부전극으로 이용하기 위해서 아르곤 분위기에서 패터닝되었다. 표 2에는 PECVD를

이용하여 아르곤 플라즈마에 의해 그래핀이 패터닝되는 공정조건을 나타내었다. 그래핀을 패터닝하기 위해서는 700 Torr, 아르곤 200 sccm의 공정분위기를 유지하면서 상온에서 1시간 정도 아르곤 플라즈마 50 W power에서 수행되었다. 그래핀의 성장과 패터닝은 광학현미경과 라만 스펙트럼을 통해 확인하였다.

2.3 Surface image and rms roughness of the BMNO films deposited onto various bottom electrodes after bending test

그래핀의 굽힘 특성을 ITO, Pt, Cu와 비교하기 위하여 각각의 전극을 Ti(3 nm)/PES 기판에 증착하였다. Ti(3 nm)는 4개의 전극과 PES 기판 사이의 밀착력을 증가시키기 위해 증착되었다. 증착된 전극 위에 BMNO 유전물질을 약 200 nm의 두께로 증착하였다. 실험은 준비된 그래핀과 ITO, Pt 그리고 Cu 전극의 샘플 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) 한쪽을 고정하고, 다른 한쪽을 2 mm 간격으로 힘을 주어 굽혀주는 방법으로 진행하였다. 2 mm의 간격으로 샘플에 힘을 가할 때마다 4개의 샘플 표면을 각각 광학현미경과 원자힘 현미경 (atomic force microscopy, AFM)을 통해서 BMNO 박막의 특성을 평가하였다.

2.4 Leakage current density measured after bending test

굽힘 시험 후에 그래핀과 ITO, Pt 그리고 Cu 전극 위에 증착된 BMNO 박막의 누설 전류밀도의 굽힘 전·후를 비교함으로써 그래핀의 굽힘 특성을 관찰하였다. BMNO/electrode/Ti(3 nm)/PES 샘플 4개를 4 mm 굽힘 시험한 후에 DC-sputtering법을 이용하여 상부 Pt 전극을 올리고, HP4156B 장비를 이용하여 누설 전류밀도를 측정하였다. 누설 전류 밀도의 굽힘 전·후를 비교하기 위하여 굽힘 시험을 하지 않은 4개의 샘플도 같은 방법으로 누설전류 밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 급속-열적 펄스 화학증착공정을 이용하여 성장된 그래핀의 라만 스펙트럼이다. 라만 스펙트럼은 D band, G band, 2D band 라고 불리는 피

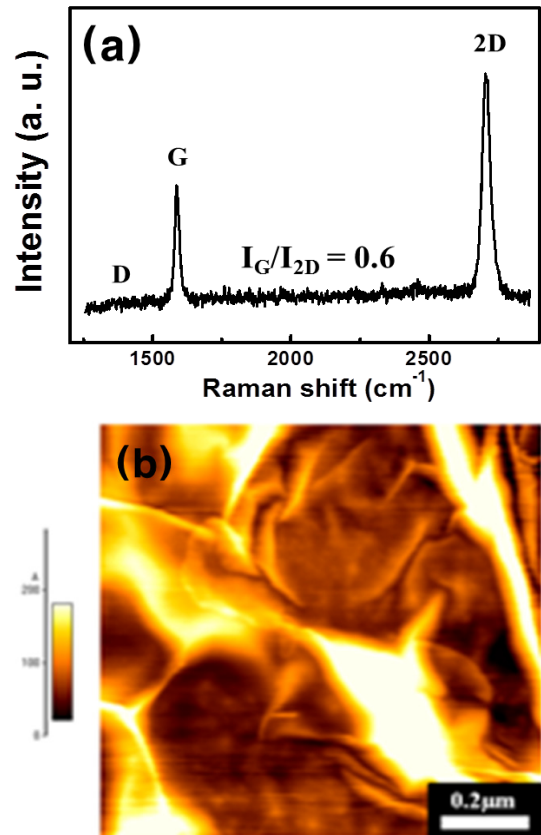


Fig. 1. Raman spectrum and AMF image of graphene.

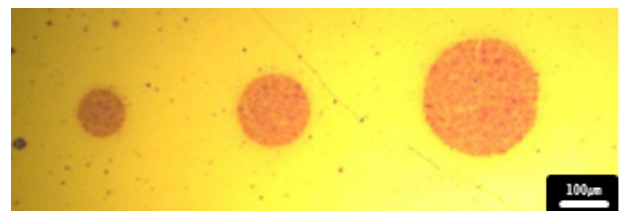


Fig. 2. Optical image of the graphene patterned by Ar plasma.

(peak)에 의해 여러 가지 유용한 물성을 알아낼 수 있다. 그림 1(a)에서 가장 눈에 띄는 것은 $1,580 \text{ cm}^{-1}$ 부근의 G 피크와 $2,700 \text{ cm}^{-1}$ 2D 피크이다. 이 두 피크를 통해 그래핀의 성장 여부를 알 수 있다. 라만 스펙트럼은 G band와 2D band의 피크 비율과 2D band의 위치를 중점적으로 분석하여 비교할 수 있다. 그래핀의 층수는 I_G/I_{2D} 로 간접적으로 알 수 있는데, 그림 1(a)에서는 I_G/I_{2D} 값이 약 0.6 정도를 나타낸다.

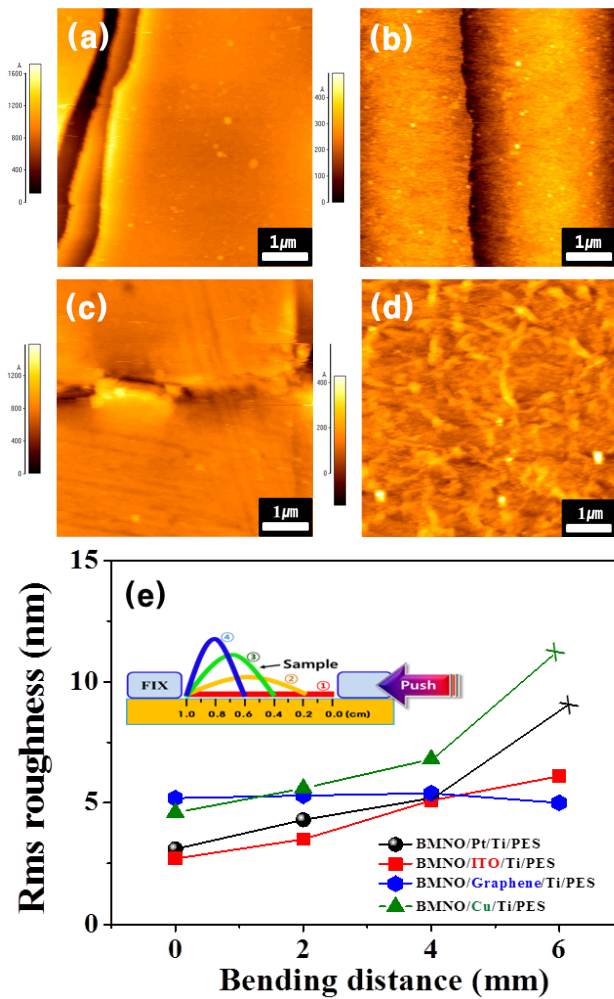


Fig. 3. AFM surface image of (a) BMNO/Pt, (b) BMNO/ITO, (c) BMNO/Cu, (d) BMNO/graphene/Ti/PES after bending tset, (e) Rms roughness of BMNO/(Pt, ITO, Cu, graphene)/Ti/PES as a function of bending distance.

I_D/I_G 를 통해서 박막에 존재하는 결합들을 알 수 있는데, D-mode는 sp^2 결정구조 내에 결합이 있을 때 나타나는 라만봉우리로써 514 nm 파장으로 산란시켰을 때 대략 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 에 위치하게 되며 화학반응이나 여타 물리적인 처리에 의해 원자수준의 결합이 생기게 되면 강한 신호를 보이게 된다 [4,5].

그림 1(b)는 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 기판 위에 그래핀을 전사시킨 후, 원자힘 현미경 (AFM)을 이용하여 그 표면을 관찰한 이미지이다. 이미지에서 보여지는 것처럼 그래핀 표면에 많은 잔주름이 관찰되며 이들은 전사

하는 과정에서 생겨난 것이며, 전사된 그래핀은 3 nm 이상의 rms roughness (root mean square) 값을 보였다. 이러한 주름은 그래핀이 하부 전극으로 사용될 때, 기관과의 밀착력을 다소 약하게 하는 원인으로 작용하게 된다.

그래핀을 캐패시터의 상부전극으로 이용하기 위해 다양한 크기로 패터닝되었다. 그림 2는 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 기판 위에 그래핀을 전사하고 패터닝된 metal 마스크를 이용하여 Ag 100 nm를 증착한 후 PECVD 장비를 이용하여 아르곤 플라즈마 패터닝한 다음 전해질 용액을 이용해서 Ag를 제거하고, 그 표면을 광학 이미지를 통해서 나타낸 것이다. 위의 이미지에서 패터닝되어 남아있는 그래핀 부분과 아르곤 플라즈마에 의해 에칭된 부분의 그래핀은 라만 분광분석법을 통해 확인하였다. 전사된 그래핀에 Ag가 증착되어 아르곤 플라즈마에 노출되지 않았던 그래핀 부분에서는 라만 스펙트럼을 얻을 수 있었지만, 아르곤 플라즈마에 노출되어 에칭된 그래핀 부분에서는 라만 스펙트럼을 얻을 수 없었다. 산화실리콘 (SiO_2) 박막으로 덮인 실리콘 기판 위의 패터닝된 그래핀 시편을 광학현미경으로 관찰할 수 있었는데, 탄소원자 1개의 층으로 이루어진 그래핀을 일반적인 광학현미경으로도 관찰할 수 있다. 이는 그래핀과 산화실리콘 막에서의 다중반사에 의한 빛의 간섭효과 때문이다 [6,7].

그림 3에는 BMNO/(Pt, ITO, Cu, graphene)/Ti/PES 샘플을 2 mm의 간격으로 굽힘 시험한 후에 원자힘 현미경을 통해서 관찰한 표면 이미지와 Rms roughness의 변화를 나타내었다. AFM image로부터 그래핀을 제외한 나머지 전극에 증착된 BMNO 박막의 이미지를 보면, 표면에 많은 손상을 입은 것을 확인할 수 있다. 이 결과로부터 그래핀 위에 증착된 BMNO 박막은 매우 유연함을 보여준다. 그림 3(e) 결과로부터, 그래핀을 제외한 다른 전극들은 굽힘 시험이 진행되는 동안에 rms roughness 값이 점점 상승하는 것을 확인할 수 있다. 6 mm의 굽힘 시험에서는 Pt, Cu와 같은 metal 전극에 증착된 BMNO 박막은 거칠기를 측정할 수 없을 정도로 표면이 많이 손상되었다. 다양한 실험 결과로부터 굽힘 시험을 통해 그래핀과 다른 전극들을 비교함으로써, 그래핀의 굽힘 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다 [8,9].

그림 4는 BMNO/(Pt, ITO, graphene)/Ti/PES 샘플을 4 mm 간격으로 굽힘 시험한 후에 상부전극을 형성하여 누설 전류밀도를 측정함으로써 그래핀의 굽힘 특성을 관찰한 결과이다. Pt와 ITO 샘플은 굽힘 시

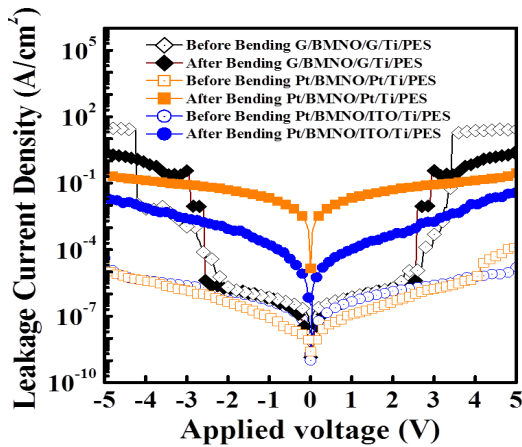


Fig. 4. Comparison of leakage current density after BMNO/(Pt, ITO, graphene)/Ti/PES bending test.

험 후에 Pt 상부 전극을 증착해 누설 전류밀도를 측정하였고, 그래핀 전극은 상부전극도 그래핀을 이용해 누설 전류밀도를 측정하였다. 그림 4의 결과로 부터 그래핀 전극을 이용한 샘플의 경우 굽힘 시험 전후의 누설 전류밀도가 큰 변화를 보이지 않았으나, Pt와 ITO 전극을 사용한 샘플의 경우에는 굽힘 시험을 하기 전의 샘플과 비교하여 볼 때 굽힘 시험을 한 후 누설 전류밀도 값이 크게 증가되었음을 보여준다.

또한 굽힘 시험 전에 Pt 전극을 상·하부 전극으로 사용한 샘플보다 그래핀을 상·하부 전극으로 사용한 샘플의 누설 전류밀도가 높은 것을 확인할 수 있었는데, 이것은 Pt 전극에 비해 그래핀과 기관과의 밀착력이 상대적으로 좋지 않기 때문이다. 전극과 기관과의 밀착력이 좋지 않으면 계면에 space charge들이 모일 가능성이 높아져 누설전류밀도 특성에 악영향을 끼치기 때문이다. 다양한 전극의 굽힘 시험을 통해서 그래핀 전극의 굽힘 특성이 기존 전극들에 비해서 우수하다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

급속-열적 펄스 화학증착공정을 이용하여 성장된 그래핀을 패터닝하여 캐패시터의 상부전극으로 이용

하고, Pt과 ITO 하부전극을 이용한 캐패시터들과 굽힘 후에 미세구조 및 누설전류 특성을 비교하였다.

성장된 그래핀의 패터닝은 라만 스펙트럼과 광학현미경을 통해서 확인할 수 있었다. 제조된 그래핀과 Pt 그리고 ITO 캐패시터의 굽힘 시험 후의 AFM 표면 이미지의 변화와 누설 전류밀도의 변화를 관찰함으로써 그래핀 전극의 굽힘 특성이 다른 전극에 비해 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이본 연구를 통해서 그래핀이 투명하면서도 유연한 전자소자를 구현하는데 적합한 특성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단, 한국에너지기술평가원, (주) 유니플라텍, 넥스트론, 주식회사 엔씨디, BK21 지원사업의 지원으로 인해 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] J. H. Park, C. J. Xian, N. J. Seong, and S. G. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 232910 (2006).
- [2] S. Park and R. S. Ruoff, *Nature Nanotech.*, **4**, 217 (2009).
- [3] S. H. Na and S. G. Yoon, *J. Kor. Mater. Res.*, **21**, 78 (2011).
- [4] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, *Nano Res.*, **1**, 273 (2008).
- [5] S. Berciaud, S. Ryu, L. E. Brus, and T. F. Heinz, *Nano Lett.*, **9**, 346 (2009).
- [6] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, and E. W. Hill, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 063124 (2007).
- [7] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science*, **320**, 1308 (2008).
- [8] K. Alzoubi, M. M Hamasha, S. Lu, and B. Sammakia *Journal of Display Technology*, **7**, 11 (2011).
- [9] L. G. D. Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, *American Chemical Society Nano*, **4**, 2865 (2010).