ISSN 1975-8359(Print) / ISSN 2287-4364(Online)
The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers Vol. 67, No. 6, pp. 799~803, 2018
http://doi.org/10.5370/KIEE.2018.67.6.799

엘라스토머 기판 상에 제작한 유기 강유전체 메모리 소자의 전기적 특성

Electrical Characteristics of Organic Ferroelectric Memory Devices Fabricated on Elastomeric Substrate

정 순 원* · 류 봉 조** · 구 경 완†
(Soon-Won Jung · Bong-Jo Ryu · Kyung-Wan Koo)

Abstract - We demonstrated memory thin-film transistors (MTFTs) with organic ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) and an amorphous oxide semiconducting indium gallium zinc oxide channel on the elastomeric substrate. The dielectric constant for the P(VDF-TrFE) thin film prepared on the elastomeric substrate was calculated to be 10 at a high frequency of 1 MHz. The voltage-dependent capacitance variations showed typical butterfly-shaped hysteresis behaviors owing to the polarization reversal in the film. The carrier mobility and memory on/off ratio of the MTFTs showed 15 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ and 10^6, respectively. This result indicates that the P(VDF-TrFE) film prepared on the elastomeric substrate exhibits ferroelectric natures. The fabricated MTFTs exhibited sufficiently encouraging device characteristics even on the elastomeric substrate to realize mechanically stretchable nonvolatile memory devices.

Key Words : Elastomer, Memory, Ferroelectric, Thin-film transistor, Capacitor, P(VDF-TrFE), IGZO

1. 서 론

웨어러블 스마트 디바이스의 출현에 따라 전자 산업의 판도와 흐름이 전면 재편되고 있으며, 플렉시블 및 웨어러블 기술의 필요성이 커지고 있다[1-5]. 웨어러블 스마트 디바이스는 미래 초연결사회에서 인간중심의 가치 추구와 행복한 삶 구현을 실현시킬 인체 중심 구현의 새로운 산업이라고 할 수 있으며, 스마트기기의 주요회로 및 소자를 섬유나 신축성 기판소재 상에 구현하여 기능성을 갖춘 디바이스, 신체 일부에 부착하여 휴대성 및 편의성을 극대화한 신체 부착형 스마트 디바이스 등을 포함한다. 인간 친화적인 피부 밀착형 웨어러블 디바이스에 대한 수요의 증가는 신축성을 갖는 신축성 전자소자 (stretchable electronics)의 구현을 필요로 한다[1-5]. 실리콘이나 유리와 같은 단단한 기판 상에 제작된 전자소자의 경우 신체와의 밀착성 확보에는 한계가 있다. 글로벌 선도 기업들은 웨어러블 디바이스 신기술 선점을 위한 치열한 경쟁을 시작했으며, 웨어러블 스마트 소자, 유연·스트레쳐블 전자소자의 원천기술을 보유하고 소자, 장비, 제품 등 차세대전자 전 분야에 대한 기술개발과 상용화를 추진 중에 있다. 또한, 인간의 평균 수명이 꾸준히 늘어나고 건강에 대한 관심이 높아지면서 기본적인 건강관리 용도의 개인용 헬스케어 제품과 특수한 기능을 요구하는 전문적인 의료기기에 대한 수요 또한 크게 증가하고 있다. 따라서 유연성과 신축성을 동시에 갖춘 스트레쳐블 디바이스가 의료기기와 융합된다면 의료기기의 활용도가 높아짐과 동시에 애플리케이션의 수요도 급격하게 늘어날 것으로 전망된다. 착용형 건강관리 기기가 주목받으면서 센서와 디스플레이 등 다양한 전자소자가 신축성 기판 위에 제작되고 있고 [6-10], 저장장치인 메모리 또한 유연하고 신축성 있는 기판 상에 제작하려는 시도가 나타나고 있다[11-14]. 본 연구에서는 유기 강유전체 메모리를 엘라스토머 기판 상에 제작하여, 그 특성을 살펴보았다.

† Corresponding Author : Dept. of ICT Automotive Engineering, Hoseo University, Korea
E-mail : alarmkoo@hoseo.edu
* Division of Energy & Optical Technology Convergence, Cheongju University, Korea
** Dept. of Mechanical Engineering, Hanbat University, Korea
Received : April 24, 2018; Accepted : May 16, 2018

2. 실험 방법

2.1. 엘라스토머 기판 제작

엘라스토머의 한 종류인 PDMS (polydimethylsiloxane)를 기판재료로 사용하였다[9,10]. PDMS는 제조 방법이 간단하고 투명하며, 가격이 저렴하여 웨어러블 전자소자나 신축성 전자소자 분야에서 널리 사용되고 있는 재료이다. Dow Corning사의 Sylgard 184의 경화제와 실리콘젤을 중량비 1:10의 비율로 혼합하여 사

Copyright ⓒ The Korean Institute of Electrical Engineers

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/)which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

용하였으며, 혼합 후 진공펌프를 이용하여 약 2 시간 동안 합성물질 속의 기포를 제거하였다. 기포가 제거된 중합체 혼합물은 정확한 무게를 측정하여 두께를 조절하였으며, 본 연구에서는 약 500 ㎛의 두께를 갖는 PDMS를 엘라스토머 기판으로 사용하였다. 무게가 측정 된 혼합액은 오븐에서 60 ℃, 2시간 동안 1차 경화시켰으며, 경화된 엘라스토머는 2×2 cm로 잘라 실리콘 웨이퍼 위로 옮겨 붙인 후 200 ℃에서 1시간 동안 2차 열처리를 행하였다[10]. 2차 열처리를 행한 이유는 후속 공정인 트랜지스터 제작과정에서 산화물반도체인 IGZO의 열처리 온도가 200 ℃이기 때문에 미리 동일 온도에서 열처리를 행하여, IGZO 증착 후 열처리 과정에서 발생될 열변형 문제에 대비하기 위함이다.

2.2. 유기 강유전체 메모리 커패시터의 제작

MFM (metal/ferroelectric/metal) 구조를 갖는 유기 강유전체 메모리 커패시터를 제작하기 위하여 상술한 방법으로 준비된 엘라스토머 기판 상에 e-beam 증착 방법을 사용하여 하부전극으로 Au/Cr을 각각 100 nm/10 nm 증착하였다. 하부전극 상의 강유전체 박막 형성은 질소 퍼지 상태의 글로브박스 내에서 유기물 강유전체 재료인 P(VDF-TrFE) 70:30 용액을 2000 rpm의 속도로 10 초간 형성하였다. 제작된 강유전체 박막의 두께는 약 200 nm이었다. P(VDF-TrFE) 재료는 MEK (methyl-ethyl ketone) 용매에 녹여서 사용하였으며, 그 농도는 2.5-3 wt%이다. 코팅 된 강유전체 박막은 결정화를 위하여 140 ℃에서 60 분간 열처리를 행하였다. 강유전체 박막은 AFM (atomic force microscope)을 이용하여 결정상의 형태 및 그레인의 크기 등을 관찰하였으며, XRD (X-ray diffraction)를 통하여 P(VDF-TrFE) 70:30 박막의 결정화로 인한 β-phase의 형성 상태를 확인하였다. 강유전체 박막의 전기적 특성 평가를 위하여 박막의 상부에 하부전극 형성과 동일한 방법으로 직경 200 ㎛ 쉐도우 마스크를 이용하여 Au를 형성하였다.

2.3. 유기 강유전체 메모리 트랜지스터의 제작

그림 1은 엘라스토머 기판 상에 제작된 유기 강유전체 메모리 트랜지스터의 제작 순서도를 나타낸 것이다. 첫째, 첫 번째 메탈 쉐도우 마스크를 이용하여 소오스/드레인(sourse/drain) 영역을 형성시켰으며, S/D 영역은 알루미늄을 열적 증착기 (thermal evaporator)를 이용하여 100nm 두께로 형성하였다. 둘째, 형성된 알루미늄 S/D 영역 상에 두 번째 메탈 쉐도우 마스크를 이용하여 반도체층을 형성시켰다. 반도체층 재료로는 IGZO (In:Ga:Zn=2:1:2 atomic ratio, Advanced Nano Product Corp., 99.99% purity)를 사용하였으며, 스퍼터링 방법으로 형성하였다. 반도체층 형성 후 200 ℃에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 셋째, 반도체층 형성이 완료된 후 게이트절연체로는 P(VDF-TrFE) 70:30을 형성시켰다. P(VDF-TrFE)는 상술한 커패시터 제작 때와 동일한 방법을 사용하였다. 넷째, 세 번째 메탈 쉐도우 마스크를 이용하여 게이트 전극을 형성하였다. 게이트 전극은 S/D 전극 형성과 동일한 방법으로 알루미늄을 150 nm 두께로 증착하였다. 게이트 전극의 형성이 완료된 소자는 산소 플라즈마 처리 (O_2 plasma treatment, 50 W, 3 min)를 통하여 불필요한 P(VDF-TrFE) 절연막을 제거하였다. 이때 게이트 전극은 하드 마스크와 같은 역할로 게이트 전극 하부의 게이트 절연막의 에칭을 막아준다[9].

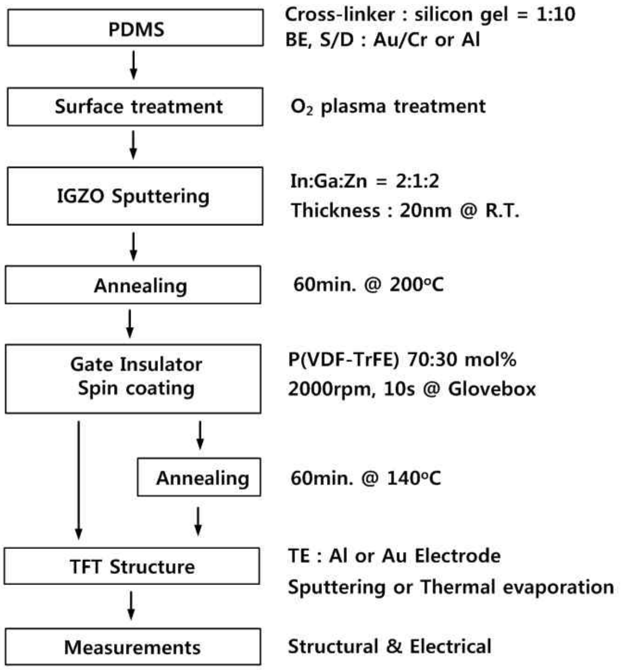


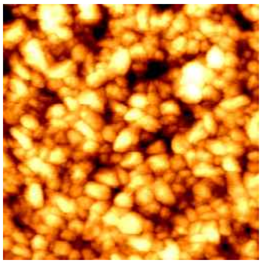
그림 1 엘라스토머 기판 상에 제작된 유기 강유전체 메모리 트랜지스터의 제작 순서도

Fig. 1 Flowchart of fabrication procedures for the organic ferroelectric memory transistors fabricated on elastomeric substrate.

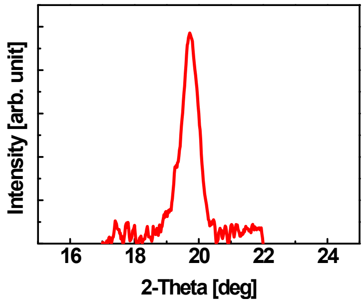
3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 엘라스토머 기판 상에 형성한 유기물 강유전체 P(VDF-TrFE) 70:30 박막을 140 ℃에서 60분간 열처리를 행한 후의 표면을 AFM으로 관찰한 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 일정한 길이를 갖는 라멜라 형태의 규칙적인 결정을 확인할 수 있으며, 이는 P(VDF-TrFE) 박막이 열처리를 통하여 결정화 되었음을 의미하는 것이다. 그림 2(b)는 PDMS 엘라스토머 기판 상의 P(VDF-TrFE) 70:30 박막을 140 ℃에서 60분간 열처리를 행한 후의 XRD 결과를 보인 것이다. P(VDF-TrFE) 결정상인 (200, 110) 피크가 나타남을 확인할 수 있다. 이는 실리콘이나 글래스 기판에서 제작된 P(VDF-TrFE) 박막에서 얻어진 결과와 동일한 것이며[15, 16], 엘라스토머 기판 상에서 제작된 강유전체 박막에서도 동일한 공정 조건에서 동일한 결과가 얻어짐을 나타내는 결과이다.

그림 3은 엘라스토머 기판상에 제작한 유기 강유전체 메모리 커패시터의 용량-전압 특성 곡선이다. 유기 강유전체 물질의 강유



(a)



(b)

그림 2 (a) 엘라스토머 기판 상에 형성된 강유전체 박막의 AFM 사진, (b) P(VDF-TrFE) 박막의 XRD 패턴

Fig. 2 (a) AFM image of a ferroelectric thin film formed on an elastomeric substrate, (b) XRD patterns of P(VDF-TrFE) thin film.

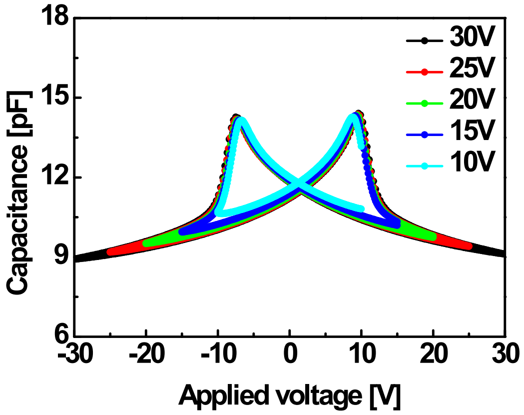


그림 3 엘라스토머 기판 상에 제작한 P(VDF-TrFE) 커패시터의 C-V 특성 곡선

Fig. 3 Capacitance-voltage characteristics of the P(VDF-TrFE) capacitor fabricated on a elastomeric substrate

전성을 확인하기 위해서는 메탈 기판을 사용한 MFM 소자를 제작하여 C-V 특성을 평가하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 P(VDF-TrFE) 70:30 박막의 강유전성으로 인한 쌍봉 특성(butterfly shape)이 나타남을 확인할 수 있으며, 이는 엘라스토머 기판 상에 직접 제작한 경우에도 강유전성이 나타남을 의미하는 것이다. 그래프의 축적영역으로부터 계산한 비유전율은 약 10 이였으며, 이는 보고된 결과들과 유사한 값이다[15].

그림 4는 엘라스토머 기판상에 제작한 유기 강유전체 메모리 커패시터의 분극-전계에 의한 히스테리시스 특성을 측정한 것이다. 그래프에서 보는 것과 같이 측정된 잔류 분극 값은 약 8 $\mu C/cm^2$ 이었으며, 이는 보고되는 값과 유사한 값이며[17], 엘라스토머 기판 상에 제작한 경우에도 강유전성이 유지됨을 의미하는 결과이다.

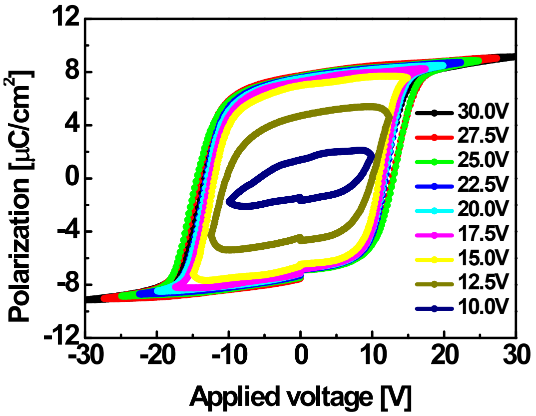


그림 4 엘라스토머 기판 상에 제작한 P(VDF-TrFE) 커패시터의 P-E 특성 곡선

Fig. 4 P - E characteristics of the Au/P(VDF-TrFE)/Au capacitors fabricated on a elastomeric substrate

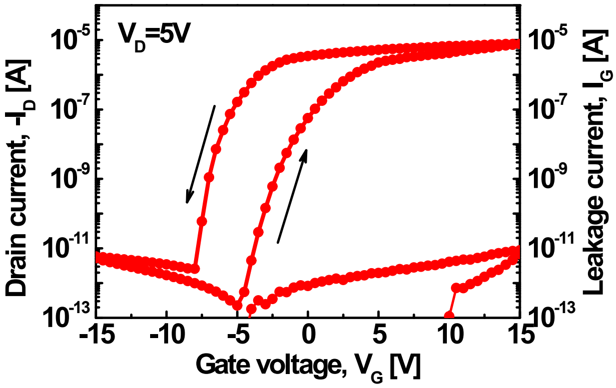


그림 5 엘라스토머 기판 상에 제작한 유기 강유전체 메모리 TFT의 I_D - V_G 특성 곡선

Fig. 5 I_D - V_G transfer curve of the organic ferroelectric memory TFT fabricated on the elastomeric substrate.

그림 5는 상술한 방법으로 엘라스토머 기판 상에 제작한 유기 강유전체 메모리 트랜지스터의 게이트 전압 인가에 따른 드레인 전류의 변화인 I_D-V_G 특성과 게이트 전압 인가에 따른 게이트누설전류의 변화를 나타낸 것이다. 제작된 트랜지스터의 채널 길이

(channel length : L)와 폭 (width : W)은 각각 80㎛와 160㎛이다. 드레인 전압 인가 시, 게이트 전압 증가에 따라 드레인 전류가 OFF 상태에서 ON 상태로 변화되는 것이 관측되고 있다. 이는 전형적인 트랜지스터의 전달특성이라 할 수 있다. 또한, P(VDF-TrFE) 70:30 박막의 강유전성에 기인한 드레인 전류 변화에 따른 게이트 전압의 이동 폭(ΔV, 메모리 윈도우)이 관찰됨을 알 수 있으며, 그 값은 인가전압 ±15V에서 5V 이상이었다. 그래프로부터 계산된 이동도 (field-effect mobility)는 약 15 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 였으며, I_{on}/I_{off} ratio 는 10^6 이었다. 게이트 누설전류 또한 10^{-11} A 이하로 우수함을 확인할 수 있다. 이는 엘라스토머 기판 상에 제작한 유기 강유전체 메모리 트랜지스터가 일반적인 플라스틱 기판 상에 제작한 경우와 동일한 정상적인 트랜지스터 동작이 가능하다는 것을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 엘라스토머 기판 상에 유기 강유전체 메모리 커패시터와 메모리 트랜지스터를 제작하여, 그 특성들을 살펴보았다. 엘라스토머 기판 상에 제작된 유기 강유전체 메모리 커패시터는 P(VDF-TrFE) 70:30의 강유전성에 기인한 쌍봉 특성이 관측되었으며, 측정 된 잔류분극 값이 약 8 $\mu C/cm^2$ 로 나타났으며, 이는 플라스틱 기판에서 보고되는 값과 유사한 값이다. 또한 엘라스토머 기판 상에 제작한 유기 강유전체 메모리 트랜지스터의 경우에도 드레인 전류 변화에 따른 게이트 전압의 이동 폭(ΔV, 메모리 윈도우)이 관찰되었으며, 인가전압 ±15V에서 5V 이상이었다. 그래프로부터 계산된 이동도(field-effect mobility)는 약 15 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ 였으며, I_{on}/I_{off} ratio 는 10^6 이었다. 엘라스토머 기판 상에 제작한 유기 강유전체 메모리 소자에서 정상적인 메모리 특성이 도출되었기 때문에 향 후 인체에 부착 가능한 형태로 다양한 웨어러블 전자소자에 응용 가능할 것으로 판단된다.

References

[1] M. Mardonova and Y. Choi, "Review of Wearable Device Technology and Its Applications to the Mining Industry", Energies, Vol. 11, p. 547, 2018.

[2] F. de Arriba-Pérez, M. Caeiro-Rodríguez and J. M. Santos-Gago, "Collection and Processing of Data from Wrist Wearable Devices in Heterogeneous and Multiple-User Scenarios", Sensors, Vol. 16, p. 1538, 2016.

[3] Y. Liu, M. Pharr and G. A. Salvatore, "Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring", ACS Nano, Vol. 11, pp. 9614-9635, 2017.

[4] M. Amjadi, S. Sheykhansari, B. J. Nelson and M. Sitti, "Recent Advances in Wearable Transdermal Delivery Systems", Adv. Mater., p. 1704530, 2018.

[5] D. Chen and Q. Pei, "Electronic Muscles and Skins: A Review of Soft Sensors and Actuators", Chem. Rev., Vol. 117, pp. 11239-11268, 2017.

[6] A. Romeo, Q. Liu, Z. Suo, and S. P. Lacour, "Elastomeric substrates with embedded stiff platforms for stretchable electronics", Appl. Phys. Lett., Vol. 102, pp. 131904-1-131094-5, 2013.

[7] S. H. Chae, W. J. Yu, J. J. Bae, D. L. Duong, D. Perello, H. Y. Jeong, Q. H. Ta, T. H. Ly, Q. A. Vu, M. Yun, X. Duan, and Y. H. Lee, "Transferred wrinkled Al_2O_3 for highly stretchable and transparent graphene–carbon nanotube transistors", Nat. Mater., Vol. 12, pp. 403-409, 2013.

[8] R. M. Erb, K. H. Cherenack, R. E. Stahel, R. Libanori, T. Kinkeldei, N. Münzenrieder, G. Tröster, and A. R. Studart, "Locally Reinforced Polymer-Based Composites for Elastic Electronics", ACS Appl. Mater. Inter., Vol. 4, pp. 2860-2864, 2012.

[9] J.-S. Choi, C. W. Park, B. S. Na, S. C. Lim, S. S. Lee, K.-I. Cho, H. Y. Chu, J. B. Koo, S.-W. Jung, and S.-M. Yoon, "Stretchable Organic Thin-Film Transistors Fabricated on Wavy-Dimensional Elastomer Substrates Using Stiff-Island Structures", IEEE Electron Dev. Lett., Vol. 35, No. 7, pp. 762-764, 2014.

[10] S.-W. Jung, J.-S. Choi, J. B. Koo, C. W. Park, B. S. Na, J.-Y. Oh, S. S. Lee, and H. Y. Chu, "Stretchable Organic Thin-Film Transistors Fabricated on Elastomer Substrates Using Polyimide Stiff-Island Structures", ECS Solid State Letters, Vol. 4, No. 1, pp. P1-P3, 2015.

[11] Y.-C. Lai, Y.-C. Huang, T.-Y. Lin, Y.-X. Wang, C.-Y. Chang, Y. Li, T.-Y. Lin, B.-W. Ye, Y.-P. Hsieh, W.-F. Su, Y.-J. Yang and Y.-F. Chen, "Stretchable organic memory: toward learnable and digitized stretchable electronic applications", NPG Asia Mater., Vol. 6, p. e87, 2014.

[12] D. Son, J. Lee, S. Qiao, R. Ghaffari, J. Kim, J. E. Lee, C. Song, S. J. Kim, D. J. Lee, S. W. Jun, S. Yang, M. Park, J. Shin, K. Do, M. Lee, K. Kang, C. S. Hwang, N. Lu, T. Hyeon and D.-H. Kim, "Multifunctional wearable devices for diagnosis and therapy of movement disorders", Nat. Nanotechnol., Vol. 9, p. 397, 2014.

[13] D. Son, J. H. Koo, J.-K. Song, J. Kim, M. Lee, H. J. Shim, M. Park, M. Lee, J. H. Kim and D.-H. Kim, "Stretchable Carbon Nanotube Charge-Trap Floating-Gate Memory and Logic Devices for Wearable Electronics", ACS Nano, Vol. 9, p. 5585, 2015.

[14] M. A Khan, U. S. Bhansali and H. N. Alshareef, "High Performance Non Volatile Organic Ferroelectric Memory on Banknotes", Adv. Mater., Vol. 24, p. 2165, 2012.

[15] S.-W. Jung, S.-M. Yoon, S. Y. Kang, I.-K. You, J. B. Koo, K.-J. Baeg, Y.-Y. Noh, "Low-voltage-operated

top-gate polymer thin-film transistors with high-capacitance P(VDF-TrFE)/PVDF-blended dielectrics", Current Appl. Phys., Vol. 11, pp. S213 - S218, 2011.
[16] S.-W. Jung, S.-M. Yoon, S. Y. Kang, and B.-G. Yu, "Properties of ferroelectric P(VDF-TrFE) 70/30 copolymer films as a gate dielectric", Integr. Ferroeletr., Vol. 100, Iss. 1, pp. 198-225, 2008.
[17] G.-G. Lee, E. Tokumitsu, S.-M. Yoon, Y. Fujisaki, J.-W. Yoon, H. Ishiwara, "The flexible non-volatile memory devices using oxide semiconductors and ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoridetrifluoroethylene)", Appl. Phys. Lett., Vol. 99, pp. 012901-1 - 012901-3, 2011.

감사의 글

이 논문은 2017년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임(2017-0134).

저 자 소 개

정 순 원 (Soon-Won Jung)
1976년 2월 29일생. 1998년 2월 유원대학교 정보·전자공학부(학사). 2004년 2월 청주대학교 전자공학과(박사). 2006년~2007년 유원대학교 컴퓨터공학과 전임강사. 2007년~2016년 한국전자통신연구원 책임연구원. 2016년~2017년 청주대학교 산학협력단 책임연구원. 2017년~현재 테크플러스 대표. 2017년~현재 청주대학교 에너지광기술융합학부 겸임교수.
Tel : 042-671-8111
E-mail : swjung0582@gmail.com

류 봉 조 (Bong-Jo Ryu)
1959년 11월 19일생. 1981년 연세대학교 기계공학과 졸업(학사). 1988년 동 대학원 기계공학과 졸업(박사). 1989년 삼성종합기술원 전자기기연구소 선임연구원. 1991년~1992년 오사카부립대학 항공우주공학과 객원교수. 1989년~현재 한밭대학교 기계공학부 교수.
Tel : 042-821-1159, Fax : 042-821-1587
E-mail : bjryu701@hanbat.ac.kr

구 경 완 (Kyung-Wan Koo)
1961년 2월 5일생. 1983년 충남대학교 전자공학과(학사). 1992년 충남대학교 전자공학과(박사). 1987년~1989년 현대전자 반도체연구소 선임연구원. 1989년~1994년 충청전문대학 전자과 조교수. 1994년~2005년 유원대학교 전자·정보공학부 부교수. 2005년~현재: 호서대학교 자동차 ICT공학과 교수
Tel : 041-360-4851, Fax: 041-360-4815
E-mail : alarmkoo@hoseo.edu