



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0131313
(43) 공개일자 2009년12월29일

(51) Int. Cl.

H01L 21/324 (2006.01) H01L 21/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0057120

(22) 출원일자 2008년06월18일

심사청구일자 2008년06월18일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

박철민

서울특별시 마포구 현석동 222 강변현대홈타운아파트 110-1202

강석주

서울 서초구 방배4동 현대1차아파트 102-1402

박연정

서울 동작구 사당2동 사당우성아파트 203-1405

(74) 대리인

김윤보

전체 청구항 수 : 총 17 항

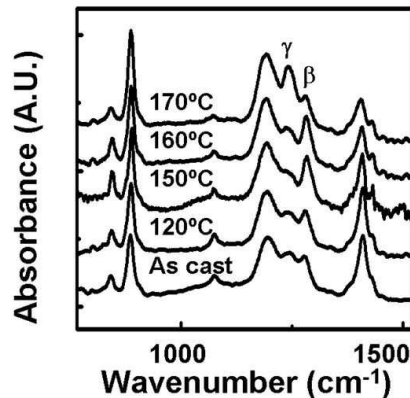
(54) R T A를 통한 스피네스팅된 P V D F 박막의 β 결정화방법

(57) 요약

본 발명은 α 또는 γ 결정 구조의 스피네스팅된 PVDF 박막을 강유전성 β 결정 구조로 전환하기 위한 방법에 있어서, 습도가 조절되는 분위기 하에서 Au 기판 위에 PVDF 용액을 스피네스팅하여 PVDF 박막을 제조하는 단계(I); 및 상기 스피네스팅된 PVDF 박막을 PVDF의 녹는점 이하의 설정 온도로 급속히 온도를 올려준 후, 일정 시간 온도를 유지시켜주는 RTA(Rapid Thermal Annealing, 급속열처리) 단계(II)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스피네스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법을 제공한다.

본 발명은 스피네스팅을 이용하면서도 강유전성 β 결정 구조의 PVDF 박막을 제조할 수 있으므로, 대면적의 PVDF 박막의 제조가 가능하며, P(VDF-TrFE)박막과는 달리 작동 온도가 높아 고온 작동용 소자에 적용가능하며, P(VDF-TrFE)보다 제조 비용이 저렴하다는 장점이 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007-8-1613

부처명 지원기관:산업자원부, 지식경제부

연구사업명 차세대신기술개발

연구과제명 고신뢰성 FFM소자 개발

주관기관 한양대학교

연구기간 2007년 08월 01일 ~ 2008년 07월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

α 또는 γ 결정 구조의 스핀캐스팅된 PVDF 박막을 강유전성 β 결정 구조로 전환하기 위한 방법에 있어서, 습도가 조절되는 분위기 하에서 Au 기판 위에 PVDF 용액을 스핀캐스팅하여 PVDF 박막을 제조하는 단계(I); 및 상기 스핀캐스팅된 PVDF 박막을 PVDF박막의 녹는점 이하의 설정 온도로 급속히 온도를 올려준 후, 일정 시간 온도를 유지시켜주는 RTA(Rapid Thermal Annealing) 단계(II)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단계(I)의 PVDF 용액은 극성 용매에 PVDF가 용해된 용액인 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 극성용매로 DMF, DMSO 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 단계(II)에서 급속열처리의 가온 속도가 30℃/분 이상인 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 단계(II)에서 급속열처리 온도가 80~ 160℃인 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법.

청구항 6

제 1 항에서, 상기에서 제조된 PVDF 박막의 두께가 10 ~ 500 nm 이하인 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법.

청구항 7

제 1 항에서, 상기 습도가 5 ~ 20% 이하로 조절되는 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법.

청구항 8

제 1 항에서, 상기 단계(II)에서 RTA 시간이 2시간 이상인 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법.

청구항 9

α 또는 γ 결정 구조의 스핀캐스팅된 PVDF 박막을 β 결정이 일정한 패턴을 갖도록 패턴화된 β 결정 구조로 전환하기 위한 방법에 있어서,

Au 기판의 표면에 자기조립박막(SAMs)이 형성된 부분과 형성되지 않은 부분으로 영역을 나누는 마이크로 패턴화 단계(I)

상기 자기조립박막에 의해 일정하게 마이크로 패턴화된 Au 기판 위에 PVDF 용액을 스핀캐스팅하여 PVDF 박막을 제조하는 단계(II); 및

상기 스핀캐스팅된 PVDF 박막을 PVDF박막의 녹는점 이하의 설정 온도로 급속히 온도를 올려주어 일정시간 동안

온도를 유지시켜주는 RTA(Rapid Thermal Annealing) 단계(III)

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 단계(II)의 PVDF 용액은 극성 용매에 PVDF가 용해된 용액인 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 극성용매로 DMF, DMSO 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 상기 단계(II)에서 급속열처리의 가온 속도가 30℃/분 이상인 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 상기 단계(III)에서 급속열처리 온도가 80 ~ 160℃인 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법.

청구항 14

제 9 항에서, 상기에서 제조된 PVDF 박막의 두께가 10 ~ 500 nm 이하인 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법.

청구항 15

제 9 항에서, 상기 습도가 5 ~ 20% 이하로 조절되는 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법.

청구항 16

제 9 항에서, 상기 자기조립박막이 말단에 극성기를 갖는 자기조립박막인 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법.

청구항 17

제 16 항에서, 상기 말단에 극성기를 갖는 자기조립박막의 말단기로서 카르복실기, 티올기, 히드록시기 중 어느 하나의 말단기를 갖는 자기조립박막인 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 Au 기판 위에 스핀캐스팅된 α 결정 또는 γ 결정의 PVDF(poly(vinyliden fluoride)) 박막을 β 결정의 PVDF 박막으로 전환하는 방법에 관한 기술이다. 스핀캐스팅된 PVDF박막은 α 결정 또는 γ 결정이 주를 이루는 구조로 되어 있어, 높은 강유전성을 발현하지 못하므로, 이러한 결정을 강유전성의 β 결정화하여야 비휘발성 메모리 소자 등에 사용 가능하다.

배경 기술

<2> 비휘발성 메모리 분야에 사용되는 PVDF 또는 PVDF의 공중합체 P(VDF-TrFE)의 긴 매크로분자의 백본(back bone)

을 따라 영구 전자 쌍극자의 쌍안정성(bistability)으로부터 유래하는 고분자 강유전성으로 인하여 PVDF 또는 P(VDF-TrFE)가 산업적인 관심을 받고 있다. 이러한 강유전성 고분자의 가장 큰 장점 중 하나로는 일반적인 유기 용매와 혼합되어 스핀캐스팅 공정에 의하여 쉽게 커패시터나 트랜지스터 같은 메모리유닛에 적용 가능하다는 점이다.

- <3> 특히, 도 1을 참고하면, PVDF에 기반한 성공적인 전자소자(device)의 제조를 위해서는 PVDF의 컨피그레이션(configuration)의 3가지 타입의 결정 구조 중 TGTG 구조의 α 결정, TTTG 구조의 γ 결정에 비하여 우수한 극성을 나타내는 TTTT 시퀀스의 β 결정 구조를 효과적으로 발현하도록 하는 것이 중요하다. PVDF와 PTrFE와의 공중합체 P(VDF-TrFE)는 불소의 첨가에 의하여 결정구조를 β 구조로 변화시켜주나, 매우 복잡하고 비용이 많이 소요되는 공정을 필요로 하므로 대량생산에는 적합하지 않다. 더구나, P(VDF-TrFE) 공중합체의 경우 큐리온도가 약 100℃로 PVDF의 큐리온도 170℃보다 너무 낮아, 고온에서 작동하는 소자에는 적합하지 않다.
- <4> 본 발명은 수백 나노미터 두께를 갖는 PVDF 박막의 β 결정화 방법에 관한 기술로서, 종래에도 극성 β 결정을 갖는 수 마이크로 두께의 PVDF 필름을 제조하기 위하여 기계적인 스테레칭, 전기폴링(electric polling), 가압(high compression), 흡습성염(hygroscopic salt), 에피택시(epitaxy), 용매증발(solvent evaporation) 등의 다양한 연구가 이루어졌으나, 30 V 이하의 작동 전압으로 운전되는 메모리 소자에 적합한 300 nm 이하의 PVDF 박막에서의 결정구조 변화를 가져오는 방법은 소수에 불과하였다. 이러한 마이크로 두께의 PVDF 박막의 β 결정화 방법은 나노 단위의 두께를 갖는 PVDF 박막의 β 결정화에는 적용할 수 없었다.
- <5> 본 발명과 같이 나노 두께를 갖는 PVDF 박막에서의 β 결정화 방법에 관한 연구의 예로, Wang 등(J. Wang, H. Li, J. Liu, Y. Duan, S. Jiang, S. Yan, J. Am. Chem. Soc. 125, 1496(2003))은 매우 얇은 박막의 β 결정의 필름을 만들기 위하여 탄소가 진공으로 증착된 표면(carbon evaporated surface) 하에서 용융과 재결정에 의하여 제조하는 방법을 제시하였으나, 상기 Wang의 방법은 필름이 균일하게 제조되지 않아 커패시터 등의 전자 소자에 적용하기 어렵다는 문제점이 있다.
- <6> 산업적인 관점에서 보면, 스핀캐스팅에 의하여 대면적으로 균일하면서 β 결정구조를 갖는 PVDF 박막을 제조하는 방법이 필요하였으나, 아직까지 이러한 방법이 제시되지 않아 본 발명에 이르게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명의 목적은 스핀캐스팅된 PVDF 박막에 있어서의 α 결정 또는 γ 결정 구조를 β 결정 구조로 변화시켜 강유전성을 발현하기 위한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법을 제공하는 데 있다.
- <8> 또한, 본 발명의 목적은 PVDF 박막의 β 결정화 방법과 함께, α 결정 또는 γ 결정 형태 속에 β 결정이 일정한 패턴을 형성하도록 하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- <9> 본 발명은 상기의 목적을 이루기 위하여,
- <10> α 또는 γ 결정 구조의 스핀캐스팅된 PVDF 박막을 강유전성 β 결정 구조로 전환하기 위한 방법에 있어서, 습도가 조절되는 분위기 하에서 Au 기판 위에 PVDF 용액을 스핀캐스팅하여 PVDF 박막을 제조하는 단계(I); 및 상기 스핀캐스팅된 PVDF 박막을 PVDF 박막의 녹는점 이하의 설정 온도로 급속히 온도를 올려준 후, 일정 시간 온도를 유지시켜주는 RTA(Rapid Thermal Annealing) 단계(II)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 RTA를 통한 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 β 결정화 방법을 제공한다.
- <11> 또한, 상기 단계(I)의 PVDF 용액은 극성 용매에 PVDF가 용해된 용액인 것이 바람직하다.
- <12> 또한, 상기 극성용매로 DMF, DMSO 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- <13> 또한, 상기 단계(II)에서 급속열처리의 가온 속도가 30℃/분 이상인 것이 바람직하다.
- <14> 또한, 상기 단계(II)에서 급속열처리 온도가 80~160℃인 것이 바람직하다.
- <15> 또한, 상기에서 제조된 PVDF 박막의 두께가 10 ~ 500 nm 이하인 것이 바람직하다. 특히, 100 nm 이하인 것이 바람직하다.

- <16> 또한, 상기 습도가 5 ~ 20% 이하로 조절되는 것이 바람직하다.
- <17> 또한, 상기 단계(II)에서 RTA 시간이 2시간 이상인 것이 바람직하다.
- <18> 또한, 패터화된 β 결정 구조의 PVDF 박막을 제조하기 위하여 본 발명은
- <19> α 또는 γ 결정 구조의 스핀캐스팅된 PVDF 박막을 β 결정이 일정한 패턴을 갖도록 패터화된 β 결정 구조로 전환하기 위한 방법에 있어서, Au 기판의 표면에 자기조립박막(SAMs)이 형성된 부분과 형성되지 않은 부분으로 영역을 나누는 마이크로 패터화 단계(I); 상기 자기조립박막에 의해 일정하게 마이크로 패터화된 Au 기판 위에 PVDF 용액을 스핀캐스팅하여 PVDF 박막을 제조하는 단계(II); 및 상기 스핀캐스팅된 PVDF 박막을 PVDF 박막의 녹는점 이하의 설정 온도로 급속히 온도를 올려주어 일정시간 동안 온도를 유지시켜주는 RTA(Rapid Thermal Annealing) 단계(III)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 스핀캐스팅된 PVDF 박막의 패터화된 β 결정화 방법을 제공한다.
- <20> 또한, 상기 단계(II)의 PVDF 용액은 극성 용매에 PVDF가 용해된 것이 바람직하다.
- <21> 또한, 상기 극성용매로 DMF, DMSO 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- <22> 또한, 상기 단계(II)에서 급속열처리의 가온 속도가 30℃/분 이상인 것이 바람직하다.
- <23> 또한, 상기 단계(III)에서 급속열처리 온도가 80 ~ 160℃인 것이 바람직하다.
- <24> 또한, 상기에서 제조된 PVDF 박막의 두께가 10 ~ 500 nm 이하인 것이 바람직하다.
- <25> 또한, 상기 습도가 5 ~ 0% 이하로 조절되는 것이 바람직하다.
- <26> 또한, 상기 자기조립박막이 말단에 극성기를 갖는 자기조립박막인 것이 바람직하다.
- <27> 또한, 상기 말단에 극성기를 갖는 자기조립박막의 말단기로서 카르복실기, 티올기, 히드록시기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

효 과

- <28> 본 발명은 금 기판(Au Substrate) 위에 스핀캐스팅된 α 결정 또는 γ 결정구조의 PVDF 박막을 RTA(rapid thermal annealing, 급속열처리)를 통하여 강유전성의 β 결정 구조의 PVDF 박막으로 전환하는 방법을 제공함으로써, 스핀캐스팅 공정의 장점인 대면적으로 PVDF 박막의 제조가 가능하다는 점을 이용할 수 있다. 또한, 전형적인 바늘모양 마이크로 도메인으로 구성되는 β 결정의 균일한 강유전성 PVDF 박막의 생산이 가능하다. 본 발명의 방법을 통해 제조된 160nm 두께의 β 결정 구조를 갖는 강유전성 PVDF 박막을 적용한 커패시터에서 잔류분극(remnant polarization) 약 7.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 항전압(coercive voltage)은 약 8 V였으며, 160℃까지 열적으로 안정하였다. FeFET에 적용한 경우 또한 ± 20 V의 스위칭 전압, 10^2 의 제로 게이트전압에서 드레인 전류 쌍안 전성을 나타냈다.
- <29> 본 발명에 의해 제조되는 강유전성 PVDF 박막을 포함하는 커패시터는 160℃의 고온에서도 작동 가능하며, 스위칭 전압 ± 20 V를 인가하는 경우, 8 V 낮은 항전압(coercive voltage)과 7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 잔류분극을 나타냈다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <30> 본 발명에서는 습도가 제어된 상태에서 PVDF 용액을 스핀캐스팅한 후 PVDF의 용융점 이하의 설정 온도까지 30℃/분의 가온속도로 급속열처리(Rapid Thermal Annealing, RTA)에 의해 α 결정 또는 γ 결정 구조의 PVDF 박막을 β 결정 구조의 PVDF 박막으로 변화시키는 것을 특징으로 한다.
- <31> 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 살펴본다.
- <32> **실험예 1 : GIRAS 측정을 통한 β 결정 구조 확인 실험**
- <33> Mw = 180000 g/mol, PDI = 2.5의 PVDF 펠렛의 녹는점과 결정화도(crystallinity index)는 퍼킨엘머사의 DSC-7을 이용하여 2℃/분의 승온속도로 측정하였다. 결정화도는 약 50%이었다. 본 실험에 사용된 PVDF의 녹는점과 유리전이온도는 각각 167℃, -41℃였다. PVDF 박막은 디메틸포름아미드(DMF, Dimethylformamide)를 용매로 하여 용액농도 1 중량%, 질소 퍼지를 통해 습도 20% 이하로 조절하여 Au 기판 위에 스핀캐스팅하여 제조하였다. 제조된 PVDF 박막의 두께는 약 60 ~ 70 nm였다.

- <34> 먼저, Au 기판 위에 스핀코스팅된 RTA 처리 전의 전형적인 PVDF 박막은 α 와 γ 결정 구조가 섞인 결정 구조(용매에 따라 α 와 γ 결정의 혼합도가 다름)로서 커패시터에 사용하기에는 너무 거친 표면을 갖는다. 본 실시예에서는 DMF를 용매로서 사용하였으며, 그 이유는 DMF와 DMSO와 같은 극성 용매는 γ 결정이 지배적인 박막을 잘 만들어 주는 것으로 알려졌으며, γ 결정은 β 결정을 갖는 박막을 제조하기 위한 시발점으로 적합하다.
- <35> 또한, 연구결과 PVDF의 스핀코팅시 습도가 박막의 품질뿐만 아니라 결정구조에도 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 다른 연구결과와 같이 습도가 극성 β 결정 구조를 증가시켰으나, 소자에 사용 불가능할 정도로 표면이 거칠었다. 습도의 영향을 최소화하기 위하여, 본 발명에서는 질소를 퍼지하여 습도가 20% 이하로 유지하면서 박막을 제조하였으며, 그 결과 박막의 표면이 평평하였으며, 첨부도 2의 "As cast"와 같이 Au 기판 위에 스핀코스팅된 후 RTA 공정을 거치기 전의 PVDF 박막에서의 GIRAS(Grazing Incident Reflection Absorption Spectra) 측정 결과는, α 결정 구조가 없는 γ 결정이 주를 이루는 PVDF 박막이 제조되었다. 본 실험에와 같은 습도의 조절 하에서 만들어진 PVDF 박막에서의 IR의 흡수피크 840, 1280 cm^{-1} 로부터 β 결정이 형성되었음을 확인할 수 있다. 1234 cm^{-1} 흡수의 γ 결정과 1280 cm^{-1} 의 β 결정의 흡수 피크로부터 $A_{1280}/(A_{1280}+A_{1234})$ 의 식으로 계산된 β 결정은 약 40% 이하로 여전히 매우 적은 분율을 차지했다. 따라서, 스핀코스팅된 PVDF 박막의 강유전성을 발현하기 위하여 γ 결정이 주를 이루는 PVDF 박막을 β 결정이 주를 이루도록 후술하는 RTA 공정을 거친다. RTA를 통하여 PVDF의 녹는점인 167℃ 이하의 특정 세팅 온도로서 실험에 1에서는 150℃로 30℃/분 이상의 속도로 150℃까지 급격히 온도를 올린 후 약 2시간 동안 온도를 유지하였다.
- <36> 이러한 RTA(급속열처리)에 의하여 PVDF 박막의 수직방향으로 스핀코스팅된 PVDF 박막 내에 남아있던 DMF의 방향성을 갖는 증발이 이루어진다. 첨부도 2와 같이 RTA에 의하여 PVDF 박막 내의 β 결정 구조가 90% 이상을 차지하게 된다.
- <37> 급속열처리로 인한 용매의 급격한 제거가 β 결정의 형성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 스핀코스팅된(As cast) PVDF 필름을 150℃까지 온도 구간별로 RTA처리하였다. 첨부도 3에서와 같이 PVDF의 T_m 바로 아래 온도인 150℃까지 거의 직선적으로 PVDF 박막 내의 β 결정의 분율이 증가하고 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 용매의 빠른 제거가 이루어질수록, β 결정이 더 많은 분율로 형성된다는 것을 의미한다.
- <38> 또한, PVDF의 T_m 이상의 온도의 열처리는 가온속도와 상관없이 항상 γ 결정 구조를 만들며, 이는 다른 연구자의 연구결과와 일치한다. 연구 결과 PVDF 박막 내에서 극성 용매인 DMF의 방향성을 갖는 움직임은 γ 결정의 고쉬 컨포메이션(gauche conformation)을 β 결정의 트랜스 컨포메이션(trans conformation)으로 바꿀 수 있는 충분한 에너지를 제공한다고 생각된다. 다른 다양한 두께의 PVDF 박막에 대하여 실험한 결과 박막의 두께가 얇을수록 β 결정의 분율이 높아지는 것을 알 수 있었다.
- <39> **실험예 2 : GIXD 와 AFM을 통한 표면 구조 실험**
- <40> 3 중량% PVDF 용액(용매 DMF)을 사용하여 실험예 1과 동일한 방법으로 RTA공정을 거친 160 nm 두께의 PVDF 박막을 제조하였다. 상기 PVDF 박막을 대상으로 GIXD와 AFM 측정을 하였다.
- <41> 본 발명의 RTA에 의하여 β 결정을 갖는 Au 기판 위의 PVDF 박막의 마이크로 구조는 GIXD와 AFM에 의하여 시각화될 수 있으며, 이는 첨부도 4의 (a) 내지 (d)와 같다.
- <42> 첨부도 4의 (a)를 참고하면, RTA처리 중에 DMF의 방향성을 갖는 제거로 인하여 β 결정구조로 PVDF의 분자의 체인의 결정화가 이루어지는 것은 도 4의 (a)의 GIXD에 의해서 확인되며, 여기서, (110) 또는 (200)의 PVDF 결정의 리플렉션(reflection)이 기판에 대하여 수직으로 정렬되는 바람직한 형태를 갖는다. (110)과 (200)의 비슷한 라티스 스페이싱(lattice-spacing)으로 인하여 두 개의 리플렉션을 구별하는 것이 쉽지 않으며, 인시던스 엑스레이(incidence X-ray)가 PVDF 결정의 c - 축에 평행한 경우 유사육사고нал(pseudo hexagonal) 디프렉션 패턴에 이르게 된다. 그러나 메리디언(meridian)에서의 강한 리플렉션은 Au 표면과 평행한 바람직한 방향으로 고분자 체인이 오리엔테이션 하였음을 의미한다. 바람직한 결정 오리엔테이션을 갖는 PVDF 박막을 따라 전기폴링(electric poling)은 체인 축(axis)을 따라 효과적인 컨포메이션의 회전을 일으켜서, 후술하는 상당히 큰 잔류 분극을 갖게 해준다.
- <43> 첨부도 4의 (b)는 급속열처리에 의해 제조되는 PVDF 박막의 AFM 측정 결과로서 PVDF 박막 내의 마이크로 구조를 보여준다. 첨부도 4의 (b)와 같이 반구형 캡(hemi-spherical cap)이 200 ~ 500 nm 직경을 갖고 서로 밀접하게 패킹 되어 있다. 100 nm의 길이와 20 nm의 폭을 갖는 전형적인 바늘 모양의 마이크로 도메인은 도 4의 (b)의 삽입도에서 보다 명확히 보인다. 이것은 다른 연구에서 증명한 것과 같은 α 결정이 수 마이크로만의 구형인

것과 다름을 알 수 있으며, 다른 연구자들의 β 결정의 형태라고 한 연구결과와 같은 결과이다.

<44> 도 4의 (c)를 참고하면, Au 기판의 화학적인 표면 물성이 PVDF 박막의 결정 형성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 카르복실기(COOH) 말단을 갖는 자기조립박막(Self Assembled Monolayers, SAMs)으로서, 16-머캅토헥사데칸산(16-mercaptohexadecanoic acid)을 Au 기판 위에 화학적으로 링킹하고, RTA를 한 후의 AFM 측정 결과이다.

<45> 이러한 방법으로 Au 기판의 표면의 물리적인 토폴로지(topology)를 변형시키지 않으면서 기판 표면의 화학적 성질을 다양하게 변화시킬 수 있다. 카르복실(carboxyl) 말단을 갖는 SAMs로 처리된 Au 기판은 스핀코팅된 PVDF 박막을 α 결정이 주도적인 구조로 바꾸어주었다. SAMs로 표면처리된 Au 기판 위에 제조된 PVDF 박막의 마이크로구조는 도 4의 (c)에서 구결정(spherulite)의 α 결정이 RTA 이후에도 남아 있는 것을 알 수 있으며, 이는 급속열처리에 의한 에너지에 의해서도 α 결정의 고쉬 컨포메이션(gauche conformation)을 β 결정의 트랜스 컨포메이션(trans conformation)으로 전환할 수 없었다는 것을 의미한다. 일반적으로 극성을 갖는 기판은 필름이 쉽게 스핀코팅되나 항상 α 결정이 주를 이루는 박막이 제조된다. 이는 Al_2O_3 , SiO_2 및 산소 플라즈마로 처리된 Au의 경우도 마찬가지이다. 비극성인 메틸그룹 터미널기를 갖는 SAMs로 표면처리된 Au 기판의 경우 필름 형성이 어려워서 실험대상에서 제외하였다. 기판에 적절한 효과적인 표면 에너지가 β 결정 구조를 갖는 PVDF 박막의 제조에 매우 중요한 필요조건이다.

<46> 도 4의 (d)를 참고하면, 기재 표면에 의존하는 β 결정 구조의 형성은 SAMs로 다양하게 패턴화된 Au 기판 위에 PVDF의 스핀코팅 후 급속열처리를 함으로써, 다양한 마이크로패턴을 갖는 β 결정구조를 제조할 수 있음을 시사한다. COOH 말단을 갖는 SAMs에 의해 패턴화된 Au 기판 위에 준비된 250 nm 두께의 PVDF 박막은 α 결정과 β 결정의 결정 밀도차에 의하여 명확히 대조를 이루는 마이크로패턴을 보여준다(도 4의 (d)의 삽입도 참조). 도 4의 (d)의 AFM 이미지는 20 μm 의 주기적인 라인을 갖는 마이크로패턴을 갖는 박막을 나타내고 있으며, 구결정의 α 결정과 구형캡(sphere cap)의 β 결정의 패턴이 매우 샤프한 경계를 갖는다.

<47> 실험예 3 : D-E 이력곡선 측정 실험

<48> 실험예 3에서 실험예 2와 동일한 RTA 처리된 PVDF 박막에 대하여 실험을 하였다. 즉, 도 5는 Au 기판 위에서 스핀코팅된 후 150℃까지 급속열처리 된 후 2시간 동안 유지된 160 nm 두께의 PVDF 박막의 히스테리시스 루프를 보여준다. RTA에 의하여 형성된 β 결정 때문에 스위칭 전압 ± 20 V에서 거의 포화된 루프를 나타냈다. 저 전기장에서 전압 스위칭 동안 가해진 전기폴링은 체인의 로테이션에 의해 수소와 불소 사이의 분자 쌍극자를 재배열기에 충분하며, 결과적으로 7 $\mu C/cm^2$ 큰 잔류분극(Pr), 8V의 응전압(Vc)을 갖으며, 이는 약 50 MV/m의 응전계(Ec)에 해당한다.

<49> 실험예 4 : FeFET에서의 물성 측정 실험

<50> 강유전성 특징치는 가상 그라운드 회로(virtual ground circuit)를 사용하여 측정하였다. 실험예 2와 같이 Au 기판 위에 PVDF가 스핀코팅된 후 150℃ RTA 처리된 것을 바텀게이트(bottom gate)로 하여 FeFET(Ferroelectric Field Effect Transistor, 강유전성 전계효과 트랜지스터)가 제조되었다. PVDF 박막 위에 약 50 nm 두께로 폴리(4-비닐페놀)(PVP)이 스핀코팅되고, 다시 그 위에 펜타센(pentacene)이 60nm 두께로 열증착(thermal evaporation) 되었다(증착시 압력은 10^{-6} mB, 0.1 ~ 0.2 Å/s). 소스 및 드레인 전극은 새도우마스크(shadow mask)를 통하여 Au 기판 위에 열증착을 통해 제조되었다. 알루미늄 상부전극은 다른 연구에서와 같은 방법으로 증착(evaporation)에 의해 제조하였다.

<51> 상기에서 PVP 층은 기판의 거칠기(roughness)의 감소를 통하여 펜타센의 성장을 제어할 뿐만 아니라, 저누전(low electric leakage)이 가능하게 하였다. 스위칭 전압(± 20 V), V_{SD} -5V에서 스캔 된 드레인전류($-I_{DS}$) 대 게이트전압(V_G) 커브는 도 6과 같다.

<52> 실험예 5: 열안정성 실험

<53> 강유전체로서 PVDF 박막을 사용하는 가장 큰 장점은 PVDF의 공중합체들에 비하여 큐리 온도가 높아서, 폴리머 박막을 이용한 메모리 소자에서 작동 온도를 높일 수 있다는 점이다. TrFE의 함량에 따라 60 ~ 100℃의 큐리 온도를 나타내는 PVDF의 공중합체에 비하여, 순수한 PVDF 박막은 녹는 온도 167℃에서 강유전성(ferroelectric)에서 상유전성(paraelectric)으로 트랜지션한다는 점이다. 이러한 본 발명에 의하여 제조된 PVDF 박막의 열안정성을 측정하기 위하여 온도를 달리하여 GIRAS측정 실험을 수행하였다.

<54> 우리는 150℃에서 2시간 동안 열처리 된 160nm 두께의 PVDF 박막에 대하여 온도를 변화시켜가면서 GIRAS측정을

하였다. 실온(Room Temperatur)에서 측정한 1280 cm^{-1} β 흡수피크 대 각 측정온도에서 측정한 흡수피크의 비는 도 7과 같다. 온도증가에 따라 β 결정의 양이 천천히 감소하며, 160°C 에서는 실온에서 측정한 것에 비하여 약 80% 정도의 β 결정이 남았다. 이는 PVDF의 녹는점 가까이에서 GIRAS를 측정하는 경우 β 결정의 붕괴가 나타나기 때문이다.

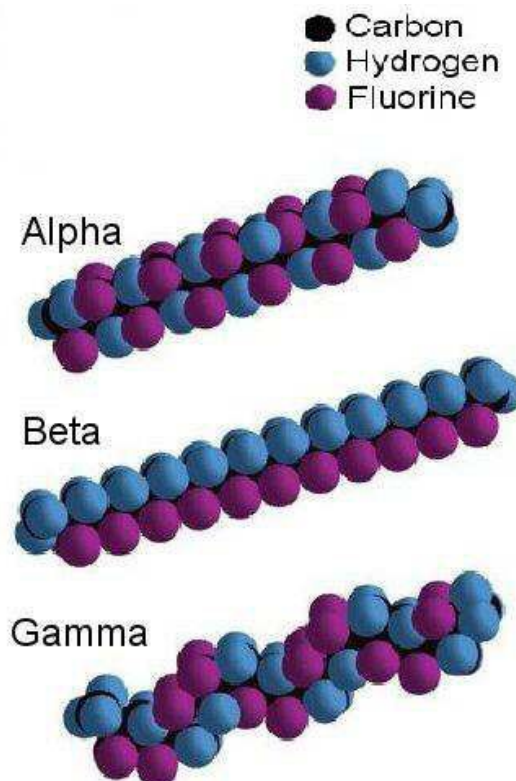
<55> 또한, 실험결과 PVDF 박막의 두께가 500 nm인 경우 RTA 후에 약 70%의 β 결정 구조를 갖으며, 박막 두께 60 ~ 70 nm인 경우 RAT 후에 약 90%의 베타 결정 구조를 갖으므로, PVDF 박막의 두께 역시 β 결정화에 영향을 미칠 수 있었다.

도면의 간단한 설명

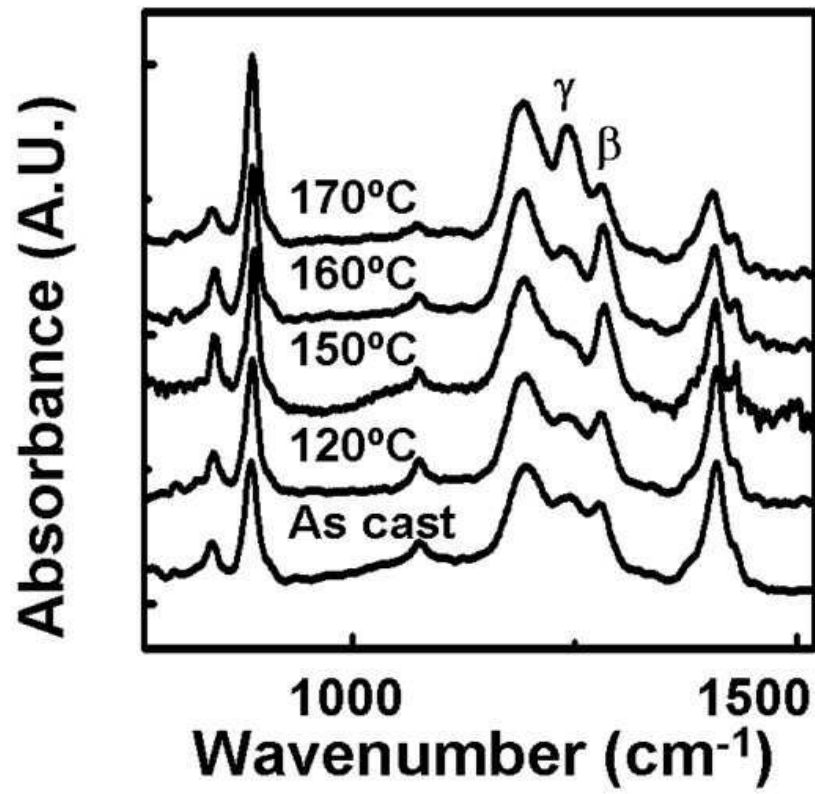
- <56> 도 1은 PVDF의 α , β , γ 결정 구조를 나타내는 설명도이다.
- <57> 도 2는 실험예 1의 결과 그래프로서, RTA 처리 없이 제조된 PVDF박막과, 각 온도별로 RTA처리된 PVDF 박막의 GIRAS 스펙트라이다.
- <58> 도 3은 RTA 온도별 β 결정의 분율을 나타내는 결과 그래프이다.
- <59> 도 4는 실험예 2의 결과들로서, GIXD 와 AFM을 통한 측정 결과이다.
- <60> 도 5는 실험예 3의 결과로서, 본 발명의 PVDF 박막의 D-E 이력곡선이다.
- <61> 도 6은 실험예 4의 결과로서, 본 발명의 PVDF 박막을 적용한 FeFET의 성능 곡선이다.
- <62> 도 7은 실험예 5의 결과로서, 각 온도별로 GIRAS 측정 결과이다.

도면

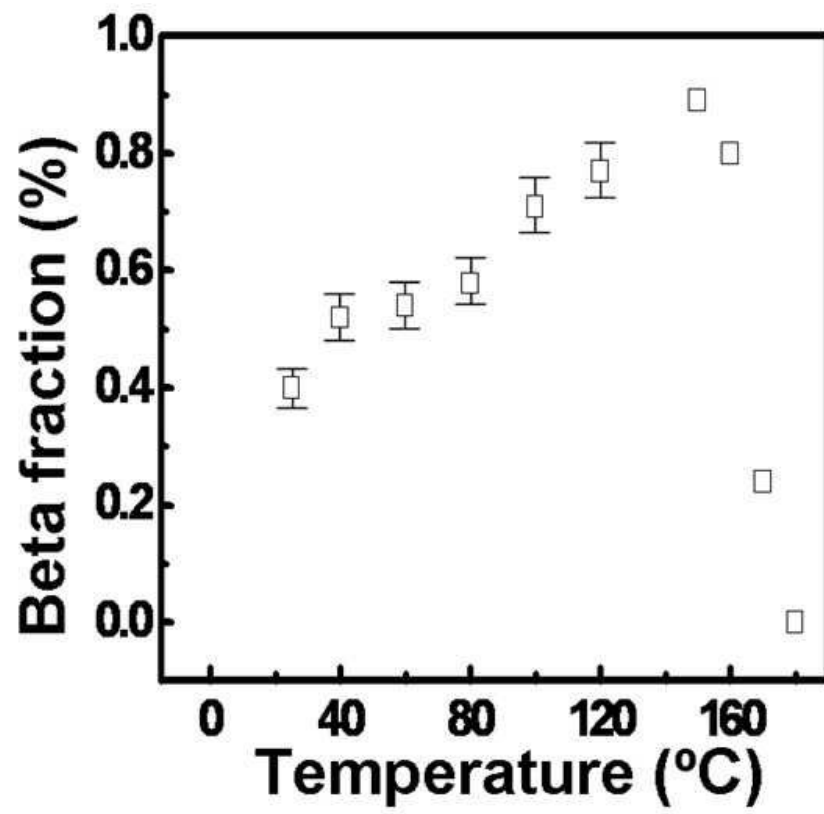
도면1



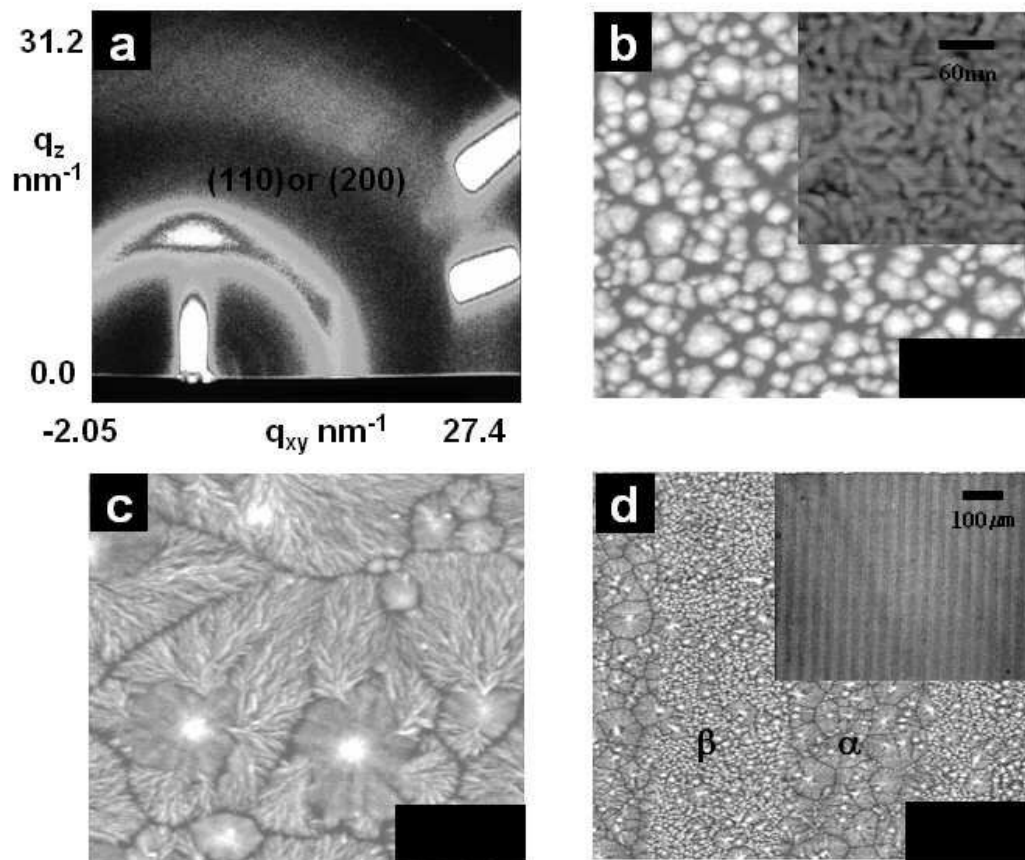
도면2



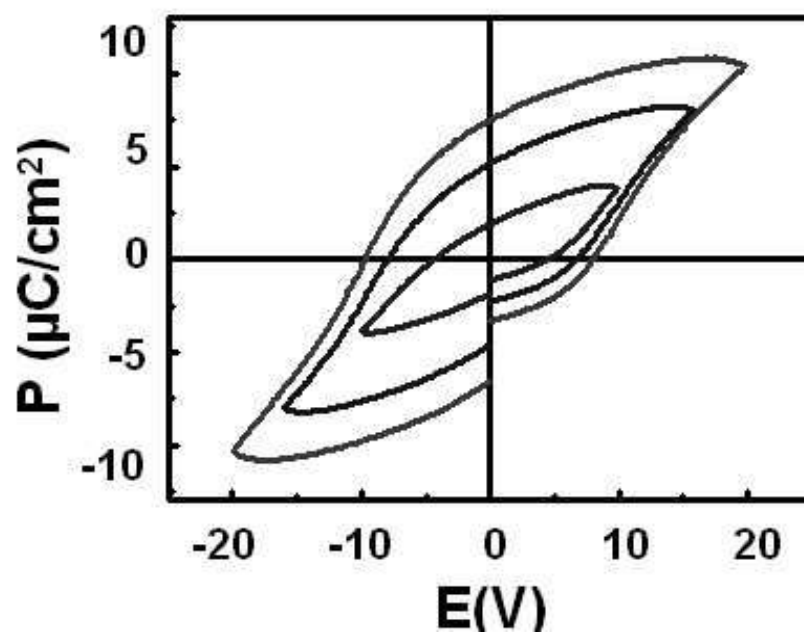
도면3



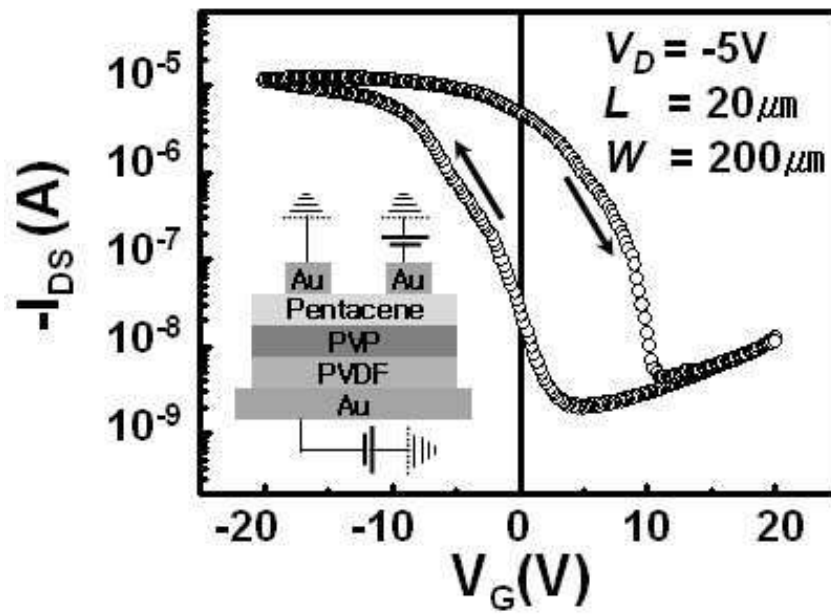
도면4



도면5



도면6



도면7

