

진공증착법에 의한 P(VDF-TrFE) 공중합체 박막의 제조

Fabrication of P(VDF-TrFE) copolymers thin films by physical vapor deposition method

윤종현*, 정무영*, 이선우*, 박수홍**, 이상희*, 임응춘***, 유도현****, 이덕출*
(J.H.Yoon*, M.Y.Jung*, S.W.Lee*, S.H.Park**, S.H.Lee*, E.C.Lim***, D.H.You****, D.C.Lee*)

Abstract

In this study, thin films of 70/30 and 80/20 mol% P(VDF-TrFE) copolymers were fabricated by physical vapor deposition method. In order to determine the optimum deposition condition, the copolymer thin films were fabricated in the heating temperature of 260°C, 280°C, and 300°C. The deposition rate was measured in a real time by thickness monitor. The surface image of prepared thin films was analyzed by using AFM. From the results of TG-DTA, 70/30 and 80/20 mol% P(VDF-TrFE) copolymers were observed the Curie transition point below the melting point. As the results of AFM and FT-IR analysis, we determined that the optimum deposition temperature was 300°C.

Key Words(중요용어) : P(VDF-TrFE), Copolymer, AFM, FT-IR, TG-DTA

1. 장 서 론

1969년 Kawai가 연신된 PVDF(Poly vinylidene fluoride) 필름에서 압전성(Piezoelectricity)을 발견한 후 강유전성(Ferroelectricity) 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되었다[1, 2].

강유전성 물질의 가장 큰 특징 중의 하나는 압전성과 초전성(Pyroelectricity) 외에 융점 아래의 온도에서 큐리 전이(Curie transition)가 발생한다는 것이다[3]. 그러나 PVDF 고분자의 경우 이 큐리 점이

융점과 매우 근접해 있어, 큐리 전이가 발생하기 전에 용융이 바로 일어나기 때문에 큐리 전이는 지금까지 전혀 발견되어지지 않았다. 고분자에 있어서는 1980년대 초에 VDF-TrFE 공중합체(Vinylidene fluoroide-trifluoroethylene copolymer) 및 VDF-TeFE 공중합체(Vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer)에서 큐리 전이가 발견되어진 후 강유전성 고분자의 큐리 전이에 대한 연구가 지금까지 계속 이루어져져 오고 있다[4].

큐리 전이란 압전성과 초전성을 나타내는 강유전성 결정 형태가 어느 특정 온도, 즉 큐리 온도 이상에서 압전성과 초전성을 나타내지 않는 상유전성(Paraelectric) 결정 형태로 전이하는 현상을 말한다. 강유전성 고분자의 큐리 전이는 강유전성 무기 물질의 큐리 전이와는 큰 차이점을 나타낸다.

강유전성 무기물질인 BaTiO₃(Barium titanate)의 경우 상온에서는 정방정계(Tetragonal) 결정 격자의

* 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253),
Fax: 032-863-5822
E-mail : diabest@freechal.com

** 유닉스 전자 연구원

*** 오산대 전기과

**** 안산대 전기과

강유전성 결정 형태로 이루어져 있다가 큐리 온도 이상의 온도에서 이러한 결정 형태 내의 원자들이 결정 격자 내에서 위치를 조금씩 이동함에 따라 상유전 결정 형태의 입방정계(Cubic)로 전이한다[3, 4].

반면에 VDF 공중합체의 경우 분자 쇠 배좌(conformation)의 변화를 동반하는 결정 격자 변화로 큐리 전이가 이루어진다[3, 4].

VDF-TrFE 공중합체의 결정 구조를 살펴보면 상온에서는 분자 쇠 배좌가 연신된 β -PVDF 결정과 유사한 all-trans 배좌로 이루어진 단사정계(Mono-clinic) 또는 유사 육방정계(Pseudo-hexagona)의 강유전성 결정 형태를 이루고 있고, 큐리 온도 이상에서는 α -PVDF 결정 형태와 유사한 형태의 상유전성 결정이 되는데, 이때의 분자 쇠 배좌는 TG(trans-gauche), TG'(trans-minus gauche), TT의 불규칙적인 조합으로 그리고 결정 격자는 팽창된 유사 육방정계 형태로 이루어진다[3, 4].

이 공중합체의 큐리 전이는 VDF mol%에 크게 의존한다고 알려져 있다. VDF mol%가 감소하면 분자 쇠 배좌에 불규칙적인 trans 배좌가 증가하여 결정의 규칙성을 저하하는 강유전성 결정이 증가하게 된다. 따라서 큐리 전이 온도는 감소하게 된다. VDF mol%에 따른 큐리 전이 온도의 변화는 규칙적인 VDF 분자 쇠 길이, trans와 gauche 배좌의 에너지 차이, 쌍극자 모멘트(Dipole moment)와 TrFE의 역할 때문이라고 알려져 있다[3, 4].

강유전성 고분자의 응용 분야로는 마이크로폰(Microphone), 헤드폰(Headphone)과 같은 음향 기기 분야, 하이드로폰(Hydrophone)과 같은 초음파 응용 분야, 적외선 감지기와 같은 초전 응용 분야, 키보드(Keyboard)와 같은 전기기계(electromechanica) 변환 장치 분야 등이 있다[2, 3, 4].

강유전성 고분자를 이러한 응용 분야에 응용하기 위해서, PVDF의 경우 연신이나 분극 등의 방법에 의해 자발분극이 가장 큰 β 형 결정으로 제조해서 사용하여야 한다. VDF-TrFE 공중합체의 경우 연신이나 분극의 과정 없이도 β 형으로 직접 결정화 한다는 장점을 지니고 있지만, PVDF보다 큐리 전이 온도가 낮기 때문에 그 응용 범위는 제한되어진다.

본 연구에서는 P(VDF-TrFE) 공중합체 박막 제조의 초기 단계로서, 각각의 발열원 온도에 따라 제조된 박막의 증착률과 표면 형상, 그리고 분자 구조 분석을 통하여 최적의 증착 조건을 설정하고자 하였다.

2. 장 실험 방법

본 연구에서 사용된 시료는 미국 MSI(Measurement Specialties Inc.)사에서 제공받은 분말 형태의 70/30과 80/20 mol%의 P(VDF-TrFE) 공중합체를 진공 증착법을 이용하여 제조한 박막이다.

진공 증착시 유화산 펌프와 유회전 펌프를 이용하여 반응부의 진공을 고진공 상태(10^{-5} Torr)로 유지하였다. 발열원으로는 증착시 시료의 오염을 방지하기 위하여 할로겐 램프를 사용하였고, 발열원의 온도는 260°C, 280°C, 그리고 300°C로 유지하고, 기판의 온도는 30°C로 고정한 다음 기판과 발열원의 간격은 10[cm]로 하여 박막을 제조하였다. 기판은 슬라이드형 글라스와 증착된 박막의 분자 구조 분석과 표현형상 분석을 위해 KBr(Potassium Bromide) 단결정과 실리콘 기판을 사용하였다. 그리고 수정 진동자식 막두께 측정 장치(INFICON Co., Multi-Gauge, LB350-301)를 이용하여 기판에 증착되는 양을 실시간으로 조사하였다.

원시료의 열적 특성을 분석하기 위해 30[°C]에서 650[°C] 온도 범위에서 10°C/min의 가열 속도로 열중량분석(TG : Thermogravimetry, 951 Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments)과 시차 열분석(DTA : Differential thermal analysis, DTA 1600, TA Instruments)을 실시하였다.

증착율은 막두께 측정 장치로 10분 간격으로 측정된 증발량에 대해서 최종적으로 증착된 박막의 두께를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy)과 α -step을 이용하여 정확히 산출한 후 증착량으로 비례적으로 계산하였다.

분자 구조 분석을 위해 원시료는 공중합체 분말과 KBr 단결정 분말을 1:9로 혼합한 후 디스크 형태로 제작하였고, 박막은 KBr 단결정 기판 위에 공중합체를 증착시킨 후 적외선 흡수 분광기(FT-IR : Fourier transform-Infrared spectra, Perkin-Elmer, Spectrum 2000 Explorer)를 이용하여 400[cm⁻¹]에서 1600[cm⁻¹] 측정하였다.

각각 증착 온도에서 제조된 공중합체 박막의 표현형상 분석은 원자간력 현미경(AFM : Atomic force microscopy, TopoMetrix ACCUREX, USA)을 이용하였다.

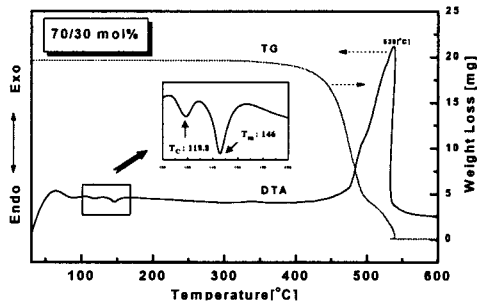
마지막으로 제조된 P(VDF-TrFE) 공중합체 유기 박막의 최적 증착 조건을 조사하기 위해 위의 결과들을 비교 검토하였다.

3. 장 실험 결과 및 고찰

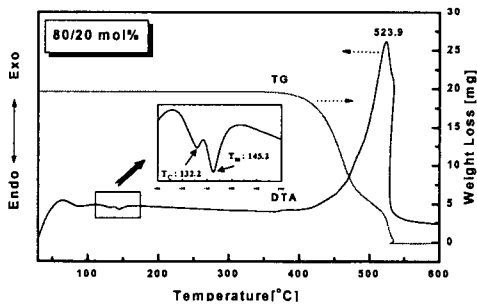
3.1 열 분석(TG-DTA)

Fig. 1에 각각 70/30과 80/20 mol%의 P(VDF-TrFE) 공중합체의 열 중량 분석과 시차 열 석 결과를 나타내었다. 열 중량 분석의 결과로부터, 300[°C] 위의 온도에서 두 시료 모두 비점에 해당하는 현상이 나타났다. 70/30의 경우 탄화점은 538[°C] 부근에서, 용점은 146[°C], 그리고 큐리 점은 118[°C] 부근에서 관찰되었다. 반면에 80/20의 시료에서는 탄화점이 523[°C], 용점은 145[°C], 그리고 큐리 점은 132[°C] 부근에서 나타났다.

위의 결과로부터 PVDF 동종 고분자와는 달리 P(VDF-TrFE) 공중합체에서는 용점 아래의 특정 온도에서 큐리 전이가 나타난다는 것을 알 수 있었고, VDF mol%가 증가하면 큐리 전이 온도가 증가한다는 것을 알 수 있었다.



(a) 70/30 mol%



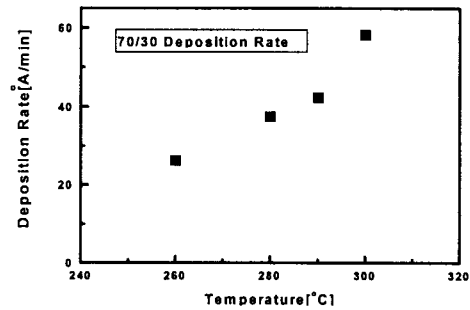
(b) 80/20 mol%

Fig. 1 TG-DTA of 70/30 and 80/20 mol% P(VDF-TrFE) copolymers

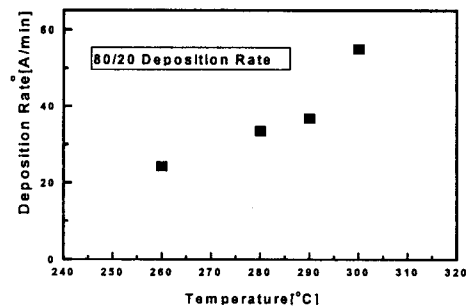
3.2 증착률

Fig. 2에 70/30과 80/20 mol%의 공중합체 박막의 증착률을 특성을 나타내었다. PVDF 및 P(VDF-

TrFE) 공중합체는 선상 고분자로서 단량체와는 달리 어느 시점에서 증착이 이루어지는 것이 아니라 그들의 체인이 서서히 풀리면서 증착이 진행되는 특성을 지니고 있다. 공중합체의 용점은 145[°C] 부근이지만 이 온도에서는 증착이 전혀 이루어지지 않았고, 발열원의 온도가 260[°C] 이상이 되었을 때 비로써 증착이 이루어졌다. 이 결과는 열교환 과정에서 충분한 열에너지를 가진 분자들만이 기관까지 도달하여 증착막을 형성한다는 것을 뒷받침하여 준다. 공중합체의 증착률은 25~ 60[A/min]로 나타났다.



(a) 70/30 mol%

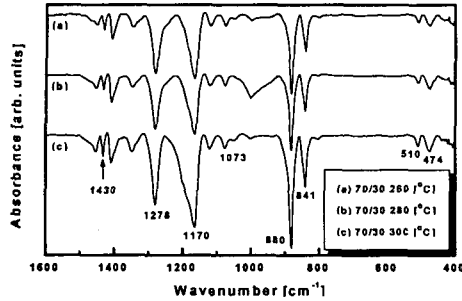


(b) 80/20 mol%

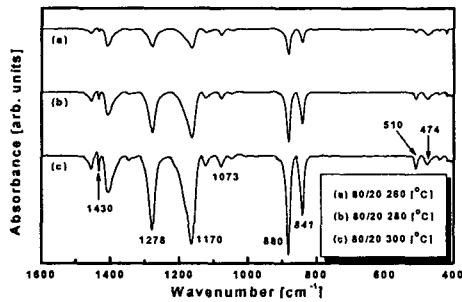
Fig. 2 Deposition rate of copolymers with heating temperature

3.3 분자 구조 분석(FT-IR)

Fig. 3은 발열 온도에 따른 공중합체 박막의 적외선 흡수 분광 분석의 결과를 나타낸 그림이다. β형 PVDF에서 나타나는 전형적인 피크는 468, 490, 510, 841, 880, 1071, 1176, 1273, 1428 [cm⁻¹]로써 발열원의 온도 300[°C]에서 제조된 공중합체 박막에서 이 피크 강도가 가장 크게 관찰되었다.



(a) 70/30 mol%



(b) 80/20 mol%

Fig. 3 FT-IR spectra of P(VDF-TrFE) copolymer thin films

3.4 표면 형상 분석(AFM)

Fig.4에 각각 70/30 mol%와 80/20 mol%의 P(VDF/TrFE) 공중합 박막의 원자간력 현미경 사진이다. (사진에서의 단위는 μm 이다.) 사진에서의 결과와 같이 발열원 온도가 증가함에 따라, 결정영역의 도메인의 크기가 증가하는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. 따라서, 결정 도메인의 크기가 가장 큰 300 [°C]의 발열원 온도가 최적의 증착온도라고 생각된다.

4장 결론

TG-DTA 분석 결과로부터 P(VDF-TrFE) 공중합체는 용점 아래의 온도에서 큐리 전이가 나타난다는 것을 알 수 있었다. 그리고 VDF mol%가 증가하면 큐리 전이 온도 또한 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한 증착률과 적외선 흡수 분광 분석, 표면

형상 분석을 통해 공중합체 박막의 최적 증착 온도를 300[°C]로 설정할 수 있었다.

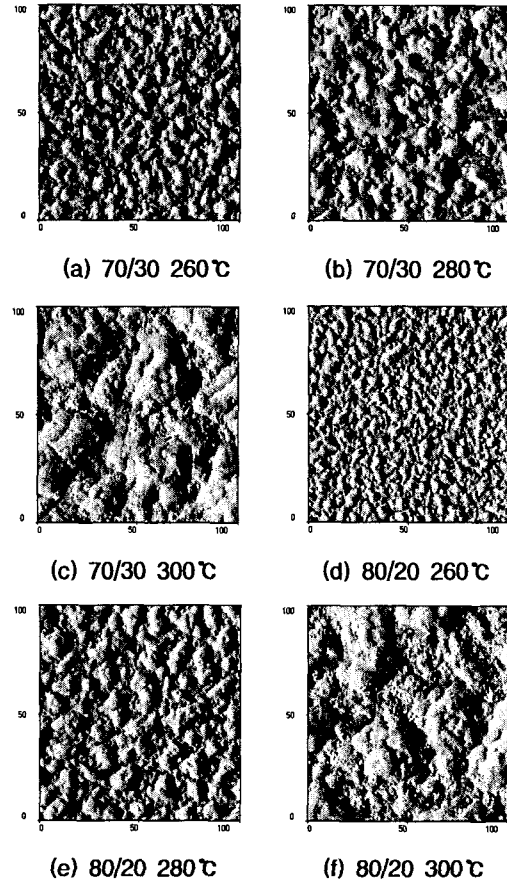


Fig. 4 AFM images of the prepared P(VDF-TrFE) copolymer thin films

참고 문헌

- [1]. H.Kawai, Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride), Jpn.J.Appl.Phys., 8, 975-976, 1969.
- [2]. A.J.Lovinger, "Developments in crystalline polymers", Chap5, Applied Science, 1982.
- [3]. T.Yagi et al., "Transition behavior and dielectric properties in TrFE and VDF copolymers", Polym.J., 12(4), 209-223, 1980.
- [4]. K.Tashiro et al., "Structure study on ferroelectric phase transition of VDF-TrFE copolymers(III) dependence of transitional behavior on VDF mol%", Ferroelectrics,57, 1984