

논문 2000-9-1-02

## 초전형 적외선 센서용 P(VDF/TrFE) 막의 분극에 따른 유전특성의 변화

권성렬, 김영우\*, 배승춘\*, 박성근\*, 김기완\*

Dielectric characteristics with poling of P(VDF/TrFE) films  
for pyroelectric infrared sensor

Sung Yeol Kwon, Young Woo Kim\*, Seung Choon Baem\*, Sung Kun Park\* and Ki Wan Kim\*

## 요 약

스핀 코팅 방법으로 제조된 P(VDF/TrFE) 막의 유전적 특성을 조사하였다. 막의 결정성과 막질을 개선하기 위해 스핀 코팅 후에 3 단계에 걸친 열처리 공정을 하였다. 상부전극을 마스크로 사용하는 간단한 P(VDF/TrFE) 막의 식각공정과 조건을 확립하였다. 분극을 여러 단계에 걸쳐 하는 정확한 분극공정을 실현하였다. 스핀코팅으로 제조된 막의 두께는 용액농도 10 wt%, 스핀속도 3000 rpm, 스핀시간 30초에서 1.87  $\mu\text{m}$  였다. 제조된 P(VDF/TrFE) 막의 유전상수와 유전손실을 측정하였다. 1 kHz의 주파수에서 분극전 P(VDF/TrFE) 막의 유전상수는 13.5, 유전 손실은 0.042로 나타났으며 분극후 각각 11.5, 0.037로 나타났다.

## Abstract

Dielectric characteristics of P(VDF/TrFE) film manufactured using spin coating technique have been investigated. To improve the crystallinity and quality of film, the film was three step annealed. Simple etching process and conditions for P(VDF/TrFE) film were established using top electrode as a mask. Poling is performed by several steps. 1.87  $\mu\text{m}$  thick P(VDF/TrFE) films were obtained with conditions such that the solution of 10 wt% concentration was spun at 3000 rpm for 30 seconds. Before poling, dielectric constant and dielectric loss of P(VDF/TrFE) film were 13.5 and 0.042, respectively. After poling, dielectric constant and dielectric loss of P(VDF/TrFE) film were 11.5 and 0.037, respectively.

## 1. 서론

압전 및 초전성을 나타내는 고분자로서 polyvinylidene fluoride[이하 PVDF로 약칭]가 Kawai에 의해 발견된 이래 이를 사용한 압력센서, 음향센서 및 초전형 센서에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>[1]</sup>

PVDF는 저가격, 낮은 열확산 계수, 얇은 두께 그리고 넓은 면적에 걸쳐 소자를 제작할 수 있는 장점이 있다. 그러나 TGS(triglycine sulphate) 나 다른 초전재료에 비해 낮은 초전계수라는 단점이 있다.<sup>[2]</sup> 이러한 단점을 극복하고 더 높은 반응도를 나타내기 위해서는 막의 두께가 수  $\mu\text{m}$  이하이어야만 한다. 그러나 PVDF가 초전성을 가지는  $\beta$  상의 결정구조가 되기 위해서는 물리적인 힘을 가하여 막을 스트레칭 시켜야 하고 이것이 바로 PVDF 막의 두께를 얇게 하는데 장애 요인이 되고 있다.<sup>[3]</sup>

경북대학교 센서공학과(Dept. of Sensor Eng., Kyungpook National University)

\* 경북대학교 전자전기공학부(School of Electrical and Electronics Eng., Kyungpook National University)

<접수일자 : 1999년 8월 13일>

P(VDF/TrFE) 막을 제조하는 방법으로는 cast film 방법, co-extrusion 방법, 그리고 blown film 방법 등<sup>[3]</sup>이 있으나 본 연구에서는 막의 두께를 얇고 균일하게 제조할 수 있는 방법으로서 스핀 코팅 방법을 사용하여 막을 제조하였다.

P(VDF/TrFE) 막은 PVDF와는 달리 스트레칭 없이도 초전성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.<sup>[4,7,13]</sup> 그러므로 P(VDF/TrFE) 막은 압력센서, 음향센서 및 초전형 센서에 응용 가능하다.<sup>[5-7,13]</sup>

막의 유전적 특성을 조사하기 위하여 알루미늄으로 상·하전극을 각각 진공증착하였다. 하부전극 위에 스핀코팅 방법으로 제조된 P(VDF/TrFE) 막의 결정성 증가를 위해 열처리하였다. 상부전극 증착후 막내의 C-F 쌍극자들을 한쪽 방향으로 배향시켜 주기 위해 제조된 막을 분극하였다.<sup>[4]</sup>

본 연구에서는 추후 어레이 센서로의 제조 가능성을 확인하기 위해 제조된 P(VDF/TrFE) 막의 식각 방법 및 결과에 대하여도 조사하였다. 이 막의 분극전과 분극후 그리고 온도변화에 따른 막의 유전특성을 조사하였다.

## II. 실험 및 측정

### 1. 하부전극 및 P(VDF/TrFE) 막 증착

VDF 함량이 65 wt%인 프랑스 Piezotech S. A.사의 P(VDF/TrFE) 분말을 사용하였다. 이러한 비율의 P(VDF/TrFE) 분말은 결정성, 잔존분극도, 그리고 작은 유전상수를 나타내는 장점이 있다. 1.0 g의 P(VDF/TrFE) 분말을 9.0 ml의 2-butanone (methylethylketone)을 용매로 사용하여 80 °C의 온도에서 1시간동안 용해시켜 10 wt%의 P(VDF/TrFE) 용액이 되도록 하였다. P(VDF/TrFE) 분말을 완전히 용해 시킨뒤 천천히 실내 온도로 냉각시켰다.

P(VDF/TrFE) 막을 스핀코팅 방법으로 제조할 때 사용할 기관으로는 소자제작이 용이한 실리콘을 사용하였다. 실리콘위에 실리콘산화막을 절연층으로 증착하였다. 실리콘산화막위에 알루미늄을 하부전극으로 증착하였다. 스핀코팅법으로 제조되는 P(VDF/TrFE) 막의 두께는 용액의 농도, 스핀속도 그리고 스핀시간에 의하여 결정된다.<sup>[7,8]</sup> 스핀코팅을 두단계로 나누어 실시하였다. 첫단계는 느린 스핀 속도(n1)와 빠른 스핀 시간(t1)으로 용액이 하부전극위에 골고루 퍼질 수 있도록

하였다. 두 번째 단계에서는 원하는 막의 두께를 얻기 위해 더 빠른 스핀 속도(n2)와 오랜 스핀시간(t2)을 적용하였다. 제조된 막의 두께 측정은  $\alpha$ -step 200 (Tencor Co.)을 사용하여 측정되었다.

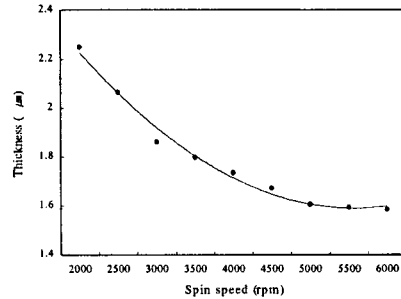


그림 1. 스핀 속도에 따른 P(VDF/TrFE) 막의 두께

Fig. 1. The thickness of P(VDF/TrFE) copolymer films vs spinning speed.

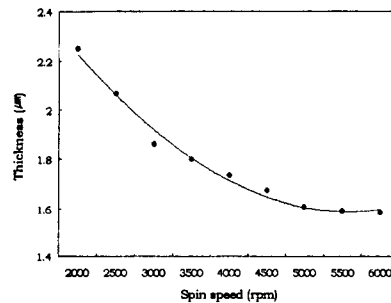


그림 2. 스핀 시간에 따른 P(VDF/TrFE) 막의 두께

Fig. 2. The thickness of P(VDF/TrFE) copolymer films vs spinning speed.

그림 1은 두 번째 단계의 스핀속도의 변화에 따른 막의 두께를 나타내고 있다. 그림 1에서의 n1은 500 rpm, t1은 2초, 그리고 t2는 30초로 하였다. 그림 2는 두 번째 단계의 스핀시간에 따른 두께를 나타내고 있다. 그림 2에서의 n1은 500rpm, t1은 2초, 그리고 n2는 3000rpm으로 하였다. 제조된 P(VDF/TrFE) 막의 두께는 스핀속도와 스핀시간의 증가에 따라 선형적으로 감소함을 나타내었다.

그림 1과 그림 2의 결과에서 나타나듯이 스핀코팅을 이용한 P(VDF/TrFE) 막의 두께는 1.6 μm에서 2.3 μm 사이로 나타났다. 이러한 비교적 얇은 두께는 적외선 센서재료로 사용될 경우 잡음을 더욱 감소시킬 수 있을 것이라 생각된다.

## 2. 열처리

P(VDF/TrFE) 막은 부분적인 결정성과 비정질 구조로 되어있다.<sup>[4]</sup> 스피코팅으로 인하여 용액 상태에서부터 온도의 냉각으로 인한 막상태가 되면서 막은 국부적인 스트레스를 가지게 된다.<sup>[8]</sup> 이러한 막 내부의 스트레스 제거와 막의 광학적, 전기적 성질의 개선을 위하여 두 단계의 열처리를 하였다.<sup>[7]</sup> 첫 번째 단계에서는 스피코팅된 막 내부의 남아있는 2-butanone 용매의 증발과 건조를 위해서 24시간 동안 실내온도에서 건조하였다. 두 번째 단계에서는 제조된 P(VDF/TrFE) 막의 결정성 증가, 스트레스 해소를 위해 120 °C에서 2시간 동안 열처리하였다.<sup>[7]</sup> 이러한 과정을 거친 후의 제조된 막은 광학적으로 투명한 상태가 되며 더욱더 단단한 막질을 형성하게 되었으며 1000 Å 정도의 두께 감소를 나타내었다. 지금까지의 열처리 공정은 다른 유전체 물질의 열처리 온도 보다 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 실제 소자 제작 시에 많은 이점이 있을 것이라 생각된다.<sup>[9, 11]</sup>

## 3. 상부전극 증착

P(VDF/TrFE) 막은 열에 약하기 때문에 상부전극을 진공증착할 때 발생하는 열로 인해 손상을 입게 되어 상·하전극이 단락되게 된다. 그러므로 진공증착시 기판과 소스사이를 충분한 거리로 유지해야 하며 보다 정확한 공정조건 제어가 필요하였다.

## 4. 후 열처리

앞에서 설명한 바와 같이 P(VDF/TrFE) 막을 실내온도에서 24시간 그리고 120 °C에서 2시간 열처리하였다. 그러나 이러한 열처리 공정에서 P(VDF/TrFE) 막과 상부전극과의 점착과 더욱 더 좋은 결정성 증가<sup>[4]</sup>를 위하여 추가적인 열처리 과정이 필요하다. 상부전극이 증착된 소자를 P(VDF/TrFE) 막의 용융점 근처인 160 °C에서 10분간 다시 열처리하였다. 이러한 열처리 과정으로 하부전극과 P(VDF/TrFE) 막 그리고 상부전극의 점착이 더욱 향상되었다.

## 5. 식각

본 실험에서의 P(VDF/TrFE) 막의 전기적 특성 측정뿐만 아니라 후후 어레이 소자로서의 적용을 위하여 P(VDF/TrFE) 막은 반드시 식각 되어야 한다.<sup>[1,3,5, 8]</sup> 상부전극을 마스크로 이용하여 P(VDF/TrFE) 막을

식각하였다. 2-butanone 용액을 식각액으로 사용하였으며 온도 30 °C에서 70 °C에서의 식각 결과를 조사하였다. 식각액의 온도가 높아짐에 따라 급속히 식각 속도가 빨라졌다. 막의 최저 식각 속도는 30°C의 온도에서 2 μm/min로 나타났다. 30 °C 이상 온도에서의 식각은 용매의 급속한 증발과 빠른 식각속도로 인해 식각 후 남아있는 막에 영향을 미치며 P(VDF/TrFE)막과 하부전극, 상부전극과의 응착에도 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그림 3은 상부전극을 마스크로 P(VDF/TrFE)막을 식각한후의 SEM 사진을 나타내고 있다. 맨위의 밝은면은 상부전극으로 사용한 알루미늄이며 바로 밑은 P(VDF/TrFE) 막 그리고 SiO<sub>2</sub>를 나타내고 있다. SiO<sub>2</sub> 면위에 작게 표시되는 누에모양으로 나타난 것은 식각후 식각되지 못하고 남아있는 P(VDF/TrFE)이다.

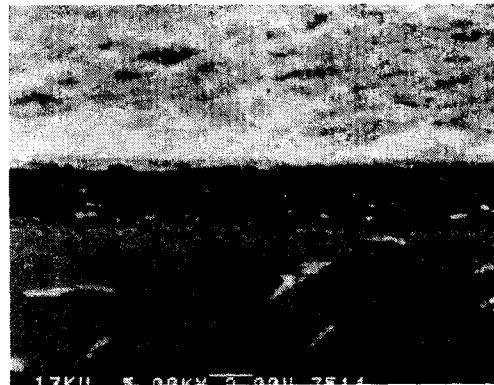


그림 3. P(VDF/TrFE) 막의 식각후 SEM 사진  
Fig. 3. SEM photograph of P(VDF/TrFE) film after etching.

## 6. 분극

P(VDF/TrFE) 막은 PVDF막과는 달리 스트레칭 공정이 필요 없으며 분극쇄가 모두 trans형 사슬쇄를 하는 전기활성 강유전 β-결정구조를 가진다.<sup>[1]</sup> 그러나 강유전 β 결정 상일지라도 C-F 에 의한 쌍극자들이 불규칙하게 배향되어 있기 때문에 그 자체로는 압전성 및 초전성 재료로 사용하기에는 부적합하다. 막에 높은 전장을 걸어 주어 C-F 쌍극자를 한쪽 방향으로 배향시켜 주는 분극이라는 공정을 거쳐야 한다. P(VDF/TrFE) 의 분극공정으로는 열분극, 코로나분극, 전자빔을 이용한 방법등<sup>[3]</sup>이 있으나 본 실험에서는 DC 전계에 의한 열분극공정을 행하였으며 분극중에 발생

할 수 있는 막의 브레이크다운 현상을 피하고 최대 전계를 막에 가해 주기 위해 여러 단계로 나누어 분극을 행하였다.

60 °C의 온도에서 막에 순차적으로 20 V 부터 100 V 까지 20 V 의 증가치로 분극을 행하였다. 각각의 분극 시간은 8분이었으며 각 단계 사이에 분극에 의한 스트레스 제거를 위해 4분씩 상하전극을 서로 단락시켰다. 그림 4는 본 실험에서 행한 분극의 전계와 시간에 따른 그래프를 나타 내었다.

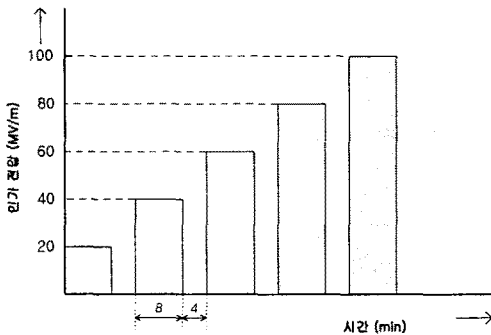


그림 4. P(VDF/TrFE) 막의 분극 조건  
Fig. 4. Poling conditions for P(VDF/TrFE) film.

7. 유전을 측정

제조한 P(VDF/TrFE) 막의 인가전계 의존성을 살펴 보기 위하여 유전특성에 대한 실험을 하였다. 온도의 변화에 따른 비유전율의 변화를 측정하기 위해 온도를 상온(25 °C)에서 110 °C 까지 올리면서 측정하였다. 임피던스 분석기 (HP4192A) 를 사용하여 정전용량 (capacitance) 과 유전정접특성 (dielectric dissipation factor) 을 측정하였다. 또한 비유전율은 측정된 정전 용량값을 이용하여 계산에 의하여 얻었으며 이때 시편의 두께는 2 μm 이었다. 각각의 P(VDF/TrFE) 막에 대한 주파수의 변화에 따른 비유전율 (dielectric constant) 과 유전정접 특성을 그림 5와 그림 6에 나타 냈다. 그림 5에서 나타난 바와 같이 측정 주파수의 증가에 따라 각각의 P(VDF/TrFE) 막의 비유전율이 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 막내의 쌍극자가 주의 매질이나 다른 쌍극자들로부터 속박을 받고 있기 때문에 외부 교번전계의 극성 변화에 빨리 대응하지 못하기 때문에 발생하는 이상 분산 (anomalous dispersion) 의 형태를 띠고 있음을 나타내어 주는 결과이다.<sup>[12]</sup>

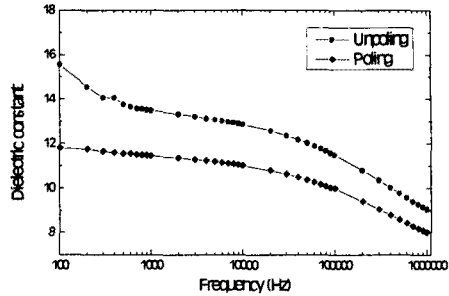


그림 5. P(VDF/TrFE) 막의 분극전, 분극후의 주파수에 따른 유전상수  
Fig. 5. Dielectric constant of the P(VDF/TrFE) film vs frequency before and poling, respectively.

그림 6에서 나타난 바와 같이 주파수가 증가함에 따라 유전손실이 증가함을 알 수 있다. 낮은 유전 손실 값은 탐지능 (detectivity) 의 값을 증가시킨다. 분극전 최소 값은 300 ~ 400 Hz에서 0.029로 나타났으며 분극후에는 0.028로 나타났다. 이것은 이전에 보고된 연구 결과와 잘 일치하고 있다.<sup>[3]</sup> 그림 7은 P(VDF/TrFE) 막의 온도변화에 따른 분극전, 분극후 1 kHz 에서의 유전상수를 나타내었다. 분극전 최대 유전상수는 75 °C에서 나타났으며, 분극후 최대 유전상수는 78 °C에서 나타났다.

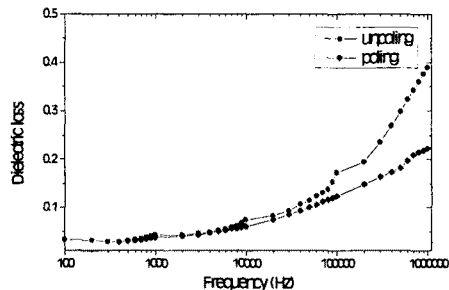


그림 6. P(VDF/TrFE) 막의 분극전, 분극후의 주파수에 따른 유전손실  
Fig. 6. Dielectric loss of the P(VDF/TrFE) film vs frequency before and poling, respectively.

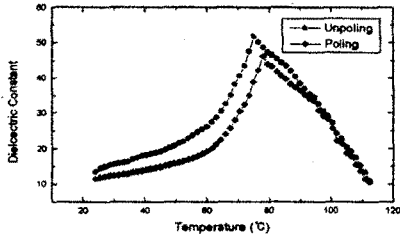


그림 7. P(VDF/TrFE) 막의 온도변화에 따른 분극전, 분극후 유전상수

Fig. 7. Dielectric constant of the P(VDF/TrFE) film vs temperature before and poling, respectively.

### III. 결론

초전형 적외선 센서용 P(VDF/TrFE) 막의 두께를 얇고 균일하게 제조 할 수 있는 스핀 코팅 방법을 사용하여 막을 제조하였다. 막의 두께는 용액의 농도, 스핀속도, 그리고 스핀시간에 의하여 결정됨을 살펴보았다. 스핀코팅을 두단계로 나누어 실시함으로써 보다 균일하고 양질의 막을 제조 할 수 있었다. 3단계에 걸친 열처리 공정으로 인하여 하부전극과 P(VDF/TrFE) 막 그리고 상부전극의 응착을 더 좋게 하며 P(VDF/TrFE) 의 결정성과 막질을 더욱 개선 할 수 있었다. 용융점이 낮은 중합체 물질에 전극을 증착하는데 발생할 수 있는 스파이크 현상이나 기타 중합체가 증착되는 물질의 높은 녹는점으로 인한 소자 제작의 어려움을 개선하였다. 추후 어레이 소자로서의 제조에 필요한 식각공정을 시험하였으며 따로 P(VDF/TrFE) 막을 보호하기 위한 마스크를 사용하지 않고 상부전극을 마스크로 사용하는 간단한 식각공정과 조건을 확립하였다. P(VDF/TrFE) 막내의 쌍극자들을 배향시키는 분극을 여러 단계로 나누어 함으로써 막의 절연과 파괴되는 현상을 피하고 보다 정확한 분극공정을 실현하였다. 제조된 막의 인가 전계 의존성을 알기 위해 유전특성을 측정하였다. 분극전 유전상수는 23 °C에서 1 kHz에 대해 13.5, 유전 손실은 0.042로 나타났다. 그리고 분극후 유전상수는 11.5, 유전손실은 0.037로 나타났다.

### IV. 참고문헌

- [1] P. C. A. Hammes and P. P. L. Regtien, "An intergrated infrared sensor using the pyroelectric polymer PVDF", Sensors and Actuators A. **32**, pp. 396-402, 1992.
- [2] 김진식, "센서용 PVDF의 유전, 초전 및 압전특성에 관한 연구", 인하대학교 대학원 항공공학과 박사학위 청구논문, 1992.
- [3] R. W. Whatmore, "Pyroelectric devices and materials", Rep. Prog. Phys. vol. **49**, pp. 1335-1386, 1986.
- [4] 이승백, "강유전성 VDF/TrFE 공중합체의 등온결정화 및 상전이 거동에 미치는 전장의 효과", 경희대학교 대학원 섬유공학과 석사학위 청구논문, 1995.
- [5] W. Ruppel, "Pyroelectric sensor arrays on silicon", Sensors and Actuators A. **31**, pp. 225-228, 1992.
- [6] R. Kohler, N. Neumann, and G. Hofmann, "Pyroelectric single-element and linear-array sensors based on P(VDF/TrFE) thin films", Sensors and Actuators A. **45**, pp. 209-218, 1994.
- [7] D. Setiadi, P.P.L. Regtien, and P.M Sarro, "Application of VDF/TrFE copolymer for pyroelectric image sensors", Sensors and Actuators A. **41-42**, pp. 585-592, 1994
- [8] W. von Munch, M. Nagele, M Rinner and G. Wohl, B. Ploss and W. Ruppel. "P(VDF/TrFE) copolymer films for the fabrication of pyroelectric arrays", Sensors and Actuators A. **37-38**, pp. 365-369, 1993
- [9] C. Lucat, F. menil, and R. Von Der Muhll, "Thick-film densification for pyroelectric sensors". Meas. Sci. Technol. vol. **8**, pp. 38-41, 1997.
- [10] Andrzej Lozinski, Fan Wang, Antti Uusimaki and Seppo Leppavuori, "PLZT Thick films for pyroelectric sensors", Meas. Sci. Technol. vol **8**, pp. 33-37, 1997

[11] C. C. Chang, C. S. Tang, "An integrated pyroelectric infrared sensor with a PZT thin film", *Sensors and Actuators A*. **65**, pp. 171-174, 1998.

[12] 방태찬, 김종경, 강대하, "VDF/TrFE 공중합체의 히스테리시스 및 온도특성", *The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Materials Engineers*, vol. **10**, No. 2, pp. 156-165, 1997

[13] 권성렬, 김기완 "P(VDF/TrFE) 필름을 이용한 초전형 적외선 센서의 제작 및 특성", *센서학회지* 제8권 제3호, pp. 226-231, 1999.

---

著 者 紹 介

---

**권 성 렬**

『센서학회지 제8권 제3호』 논문 99-8-3-03 p.16 참조

**박 성 근**

『센서학회지 제8권 제3호』 논문 99-8-3-11 p.73 참조

**김 영 우**

『센서학회지 제8권 제3호』 논문 99-8-3-11 p.73 참조

**김 기 완**

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-01 p.8 참조  
현재 경북대학교 전자전기공학부 교수

**배 승 훈**

『센서학회지 제8권 제3호』 논문 99-8-3-11 p.73 참조