

진공증착법으로 제조된 P(VDF/TrFE) 박막의 유전 특성

論 文

50C - 1 - 1

Dielectric Properties of P(VDF/TrFE) Thin Films Prepared by Vapor Deposition Method

鄭 武 泳* · 尹 鍾 賢** · 李 善 雨* · 朴 修 弘*** · 柳 道 鉉[§] · 李 德 出^{§§}

(Mu-Young Chung · Jong-Hyun Yoon · Sun-Woo Lee · Su-Hong Park · Do-Hyun You · Duck-Chool Lee)

Abstract - P(VDF/TrFE) copolymer thin films with 70/30 and 80/20 mol% VDF (polyvinylidene fluoride) and TrFE (trifluoroethylene) rates were prepared by using a vapor deposition method. During thin films were prepared, the substrate temperatures were maintained at 30 °C and 120 °C, and the heating source temperature was fixed at 350 °C. Contrary to PVDF homopolymer, P(VDF/TrFE) copolymers showed the Curie point (T_c) below the melting point. The Curie point (T_c) and the melting point of the P(VDF/TrFE) copolymers were changed as a function of substrate temperature and the VDF mol%. The Curie point and the melting point of P(VDF/TrFE) thin films decreased and increased with increasing substrate temperature, respectively. Also with increasing VDF mol%, the melting point decreased slightly, however the Curie point increased.

Key Words : Ferroelectric copolymers, P(VDF/TrFE), Vapor deposition, Substrate temperature, Dielectric properties.

1. 서 론

PVDF는 오래 전부터 압전·초전 센서 재료로 주목받아 왔다. PVDF는 분자쇄의 배좌(conformation)의 차이에 따라 α , β , γ , δ 형의 4가지 구조로 크게 구별된다^[1]. 그러나, 이 중에서 센서재료로써 사용 가능한 구조는 가장 큰 자발 분극을 가지고 있는 β 형이다. 따라서, 일반적인 제조방법에 의해 제조된 α 형 박막에 분극, 연신 등의 후처리 공정을 가하여 β 형으로 전이시켜 사용하여 왔다^[1]. 이에 반해, P(VDF/TrFE) 공중합체는 연신이나 분극의 후처리 공정을 수행하지 않아도 β 형으로 직접 결정화하는 특징을 가지고 있다^[2]. 자발분극의 결과로써 얻어지는 압전성과 초전성 역시 β 형 PVDF에서보다 우수한 값을 나타낸다^[3]. 또한, PVDF는 용융점 이상에서 큐리전이를 나타내는 반면에, P(VDF/TrFE) 공중합체는 용융점 아래에서 큐리전이를 나타내는 특징을 가진다^[4]. 이 큐리전이점의 존재와 mol%의 변화에 의한 큐리전이점의 이동이 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다.

현재까지 P(VDF/TrFE) 박막의 제조법으로는 습식법의 일종인 캐스팅법(Casting method), 스펀코팅법(Spin coating method)이 주로 사용되어 왔으며, 이 습식법은 공정상의

번거로움과 반드시 사용되는 독성용매 (DMF : Dimethylformamide)에 의한 인체에의 해로움, 표면의 불균일성 등 여러 단점이 지적되어 왔다. 이에 반해 건식법인 진공증착법은 위에서 지적한 습식법의 단점을 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 진공 중에서의 일괄공정으로 인해 소형화, 박막화, 경량화가 가능해 최근 반도체 재료로서의 응용이 연구되고 있다^[5].

따라서, 본 연구에서는 진공증착법을 사용하여 기존에 사용되던 제조방법의 단점을 보완할 뿐만 아니라, 막두께의 용이한 조절을 얻을 수 있었다. 또한, 기판의 온도를 조절할 수 있게 함으로써, 기존의 제조방법에서 필요한 열처리 공정을 제거하고자 하였다. 기판온도의 변화를 통한 박막의 특성을 조사하기 위해 기판온도를 30 [°C]와 120 [°C]로 고정하여 박막을 제조하였다.

2. 실험방법 및 장치

본 연구에 사용된 시료는 MSI Inc. Co.에서 공급된 분말 상태의 70/30, 80/20 [mol%]의 P(VDF/TrFE) 공중합체이며, 본 연구에서 P(VDF/TrFE) 박막을 제조하는데 사용된 장치는 일반적인 진공증착장치로써, 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

진공증착 장치는 크게 배기부, 검출부, 반응부로 구성되어져 있다. 배기부는 증착에 필요한 고진공 상태($\sim 10^{-5}$ [Torr])를 유지하기 위해 유확산 펌프와 유회전 펌프로 구성하였다. 검출부는 진공도를 검출하는 열전대 진공계(Varian Co., TC type 0531)와 B-A형 전리 진공계(Varian Co., Multi-Gauge, LB350-301)를 사용하였다. 그리고 증착율을 실시간으로 관찰하여 막두께를 조절할 수 있는 수정 진동자

* 準 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

** 準 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 碩 士 課 程

*** 準 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 工 博

§ 正 會 員 : 安 山 工 科 大 電 氣 科 助 教 授 · 工 博

§§ 正 會 員 : 仁 荷 大 工 大 電 氣 工 學 科 教 授 · 工 博

接 受 日 子 : 2000 年 8 月 4 日

最 終 完 了 : 2000 年 9 月 20 日

식 막두께 측정 장치(Inficon Co., Thickness Monitor, ITM-180)로 구성하였다. 반응부는 시료의 오염을 방지하기 위해서 할로겐 램프를 발열원으로 한 포트와 할로겐 램프로 온도를 제어할 수 있는 기관으로 구성하였다. 반응부의 상세 개략도를 그림 2에 나타내었다.

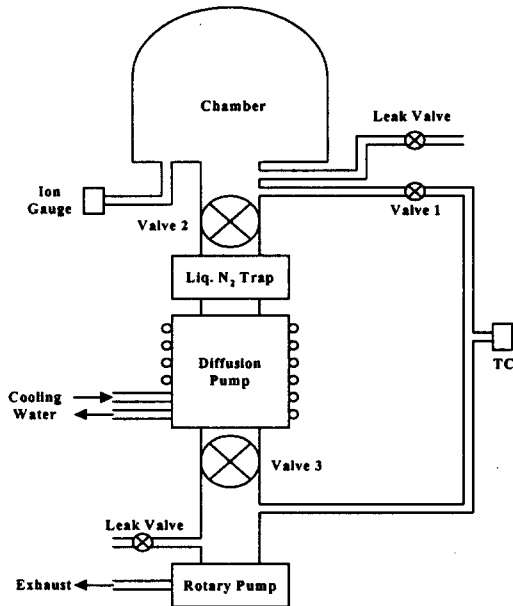


그림 1 실험장치의 개략도
Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

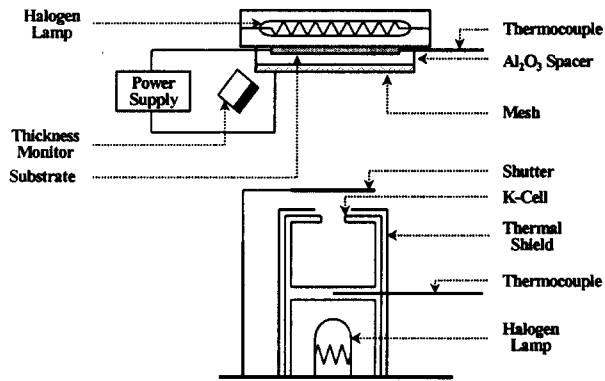


그림 2 반응부의 상세 개략도
Fig. 2 Schematic diagram of reaction chamber.

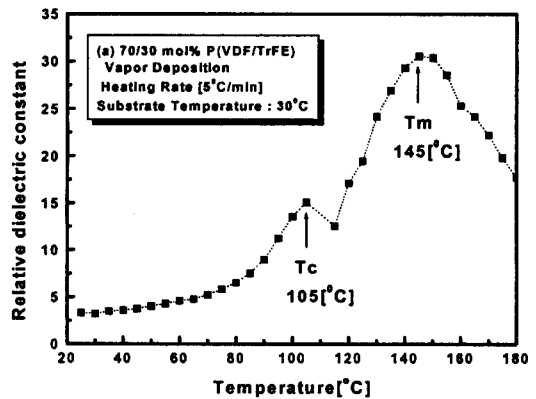
기관 온도는 각각 30 [°C]와 120 [°C], 그리고 발열원의 온도는 350 [°C]로 유지하여 0.5 [μm] 두께의 박막을 제조하였다. 박막 제조시에 기관온도를 30 [°C]와 120 [°C]로 고정하는 이유는 상온의 온도를 30 [°C]로 간주하였으며, P(VDF/TrFE) 공중합체의 상전이가 일어나는 큐리전이점보다 낮은 온도를 선택하여 상전이를 막기 위해 일반적으로 120 [°C]에서 열처리를 수행하고 있기 때문에, 각각 30 [°C]

와 120 [°C]로 고정하여 실험을 수행하였다.

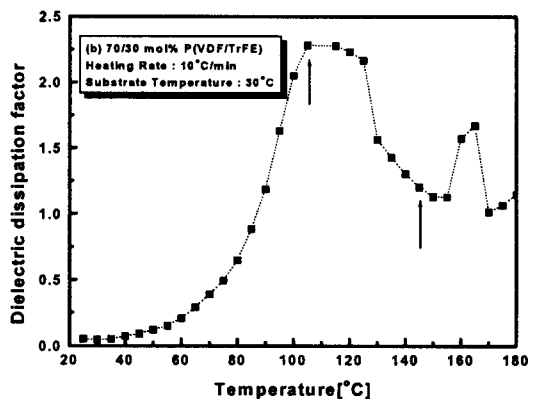
마지막으로, 제조된 박막을 임피던스 분석기(Hewlett Packard Co., 4192 LF)와 항온조를 사용하여 주파수는 1 [kHz]로 고정하고, 온도 상승은 10 [°C/min]으로 하여 25 [°C]에서 180 [°C]의 범위에서 온도에 따른 유전 특성을 조사하였다.

3. 실험 결과

진공증착법으로 0.5 [μm] 두께의 70과 80 [mol%] VDF 비율로 P(VDF/TrFE) 공중합체 박막을 제조하였고, 항온조 안에서 25 [°C]부터 180 [°C]까지 가열하면서 임피던스 분석기를 사용하여 박막의 유전특성을 조사하였다.



(a) Relative dielectric constant



(b) Dielectric dissipation factor

그림 3 기관온도에 대한 70/30 [mol%] P(VDF/TrFE) 공중합체 박막의 유전특성 (30 [°C])

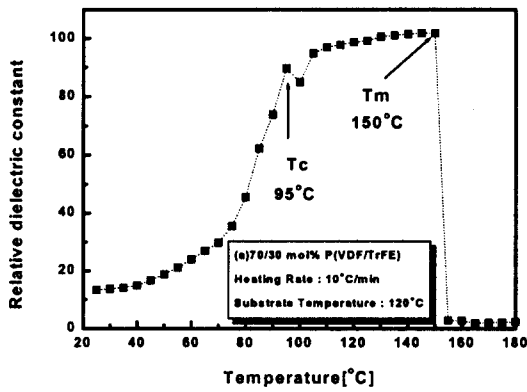
Fig. 3 Dielectric property of 70/30 mol% P(VDF/TrFE) thin film with substrate temperature of 30°C.

그림 3과 4는 각각 상온과 120 [°C]의 기관 온도에서 제조된 70/30 [mol%] P(VDF/TrFE) 박막의 유전상수와 유전

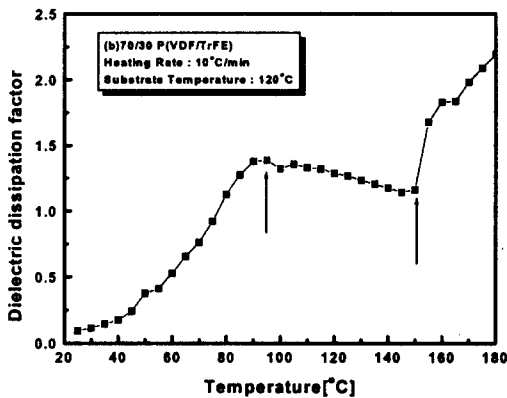
손실을 나타낸 그림이다. 그림 3에서 강유전상에서 상유전상의 전이를 나타내는 큐리전이점(T_c)은 105 [°C] 부근에서 그리고 용점(T_m)은 145 [°C] 부근에서 관찰되었다.

그림 4에서 기판 온도 120 [°C]에서 제조된 70 [mol%] VDF 박막의 경우 큐리전이점은 95 [°C]에서 용점은 150 [°C] 부근에서 관찰되어진다. 그림 2와 3에서 관찰되었듯이 기판 온도가 증가하면 용점은 고온 쪽으로, 큐리전이점은 저온 쪽으로 이동한다는 것을 알 수 있다.

그림 5와 6은 각각 80/20 [mol%] P(VDF/TrFE) 공중합체의 30 [°C]와 120 [°C] 기판온도에서 제조된 박막의 유전상수와 유전손실을 조사한 것이다.



(a) Relative dielectric constant



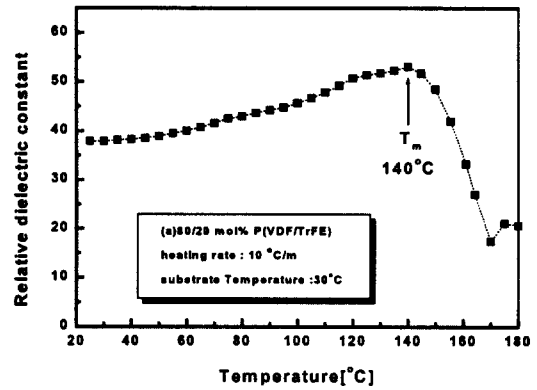
(b) Dielectric dissipation factor

그림 4 기판온도에 대한 70/30 [mol%] P(VDF/TrFE) 공중합체 박막의 유전특성 (120 [°C])

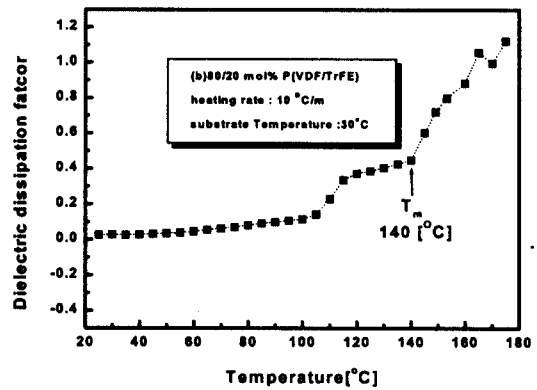
Fig. 4 Dielectric property of 70/30 mol% P(VDF/TrFE) thin film with substrate temperature of 120°C.

70/30 [mol%] P(VDF/TrFE) 공중합체 박막에서 관찰되어진 결과와 마찬가지로 기판 온도가 증가하면 용점은 고온 쪽으로 약간 이동하는 경향을 보였지만, 기판 온도 30°C에서는 큐리전이점이 관찰되어지지 않았다. 이는 기판 온도가 상전이에 영향을 미친다는 것을 알 수 있고, 큐리전이점이

용점과 매우 근접해 있어서 관찰되어지지 않는 것으로 추정되어진다. 그리고 위의 결과로부터 VDF 함량이 증가함에 따라 큐리전이점은 고온 쪽으로, 용점은 다소 저온 쪽으로 이동한다는 것을 알 수 있다. 이는 이전에 보고된 다른 연구의 결과와 일치하는 경향이다^[6].



(a) Relative dielectric constant



(b) Dielectric dissipation factor

그림 5 기판온도에 대한 80/20 [mol%] P(VDF/TrFE) 공중합체 박막의 유전특성 (30 [°C])

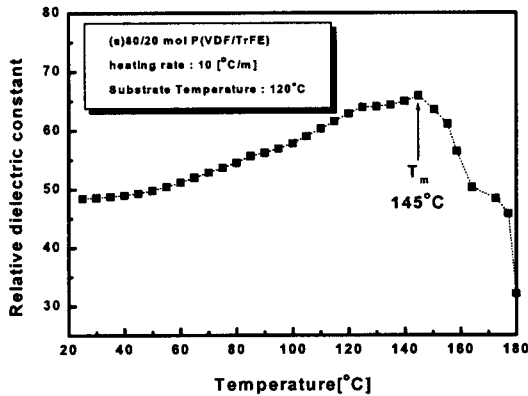
Fig. 5 Dielectric property of 80/20 mol% P(VDF/TrFE) thin film with substrate temperature of 30°C.

4. 고 찰

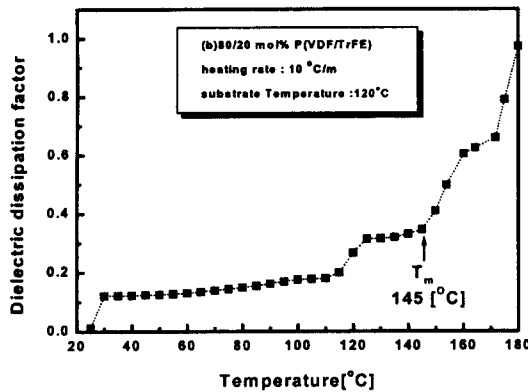
위의 실험결과를 바탕으로 큐리전이점과 용점의 기판온도와 VDF mol%에 대한 영향에 대하여 생각해 보기로 하자.

먼저, 기판온도에 대한 영향을 고려해 보기로 한다. 기판 온도를 120 [°C]로 하여 제조한 박막의 유전특성을 기판온도 30 [°C]에서 제조한 박막과 비교하여 보면, 기판온도의 증가에 따라 큐리전이점은 저온 쪽으로 이동하고, 용점은 고온 쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 경향은 70/30과 80/20 [mol%]의 박막에서 모두 관찰되었으며, 기판온도

의 증가에 의한 열처리효과로써 VDF 결정의 결정영역의 크기가 증가하여 결정화도가 향상되어, 용해에 필요한 에너지가 증가되어 용점이 증가하였다고 생각할 수 있으며, TrFE 결정의 결정영역의 크기는 상대적으로 열처리효과의 영향을 덜 받는다고 생각할 수 있다^[7]. 따라서, 기판온도의 제어를 통한 열처리효과의 대체는 성공적으로 수행되었다고 판단된다.



(a) Relative dielectric constant



(b) Dielectric dissipation factor

그림 6 기판온도에 대한 80/20 [mol%] P(VDF/TrFE) 공중합체 박막의 유전특성 (120 [°C])

Fig. 6 Dielectric property of 80/20 mol% P(VDF/TrFE) thin film with substrate temperature of 120°C.

다음으로, P(VDF/TrFE) 공중합체에서 VDF mol%의 변화에 의한 유전특성의 영향으로는, VDF mol%의 증가에 따라 큐리전이점은 증가하고 용점은 다소 감소하는 경향이 모든 샘플에서 관찰되었다. P(VDF/TrFE) 공중합체는 PVDF의 특성은 모두 가지고 있으면서 TrFE의 함량에 의해 그 특성이 변화한다고 알려져 있다. 또한, TrFE의 함량이 50 [mol%]를 초과하면 PVDF 원래의 특성이 사라진다고 보고되어 있다^[8].

따라서 P(VDF/TrFE) 공중합체에 있어서 TrFE의 역할을

생각해 볼 필요가 있다. 두 가지 고분자의 공중합으로 인한 분자구조의 변화에 의해 이러한 특성의 변화가 기인한다고 생각된다. 그러나, TrFE는 VDF의 분자구조 사이에 불규칙하게 공중합되어 있기 때문에, 추가적인 실험을 통해 명확히 조사할 필요가 있다.

5. 결 론

현재 센서 재료로서 널리 연구되어지고 있는 70/30 [mol%]와 80/20 [mol%] P(VDF/TrFE) 공중합체를 진공증착법을 이용하여 박막으로 제조하였고, 30 [°C]와 120 [°C]의 기판 온도에 대한 유전 특성을 조사하였다.

중전의 PVDF 동종 고분자와는 달리 P(VDF/TrFE) 공중합체는 어느 특정 온도 부근에서 강유전상에서 상유전상으로의 전이를 나타내는 큐리전이점이 관찰되었다. 제조시 기판 온도가 증가할 수록 큐리전이점은 저온 쪽으로, 용점은 고온 쪽으로의 이동을 나타내었으며, 이는 기판온도의 제어를 통한 열처리효과로 결정영역의 증가로 인한 결정화도의 증가 때문인 것으로 생각된다. 그리고 기판 온도와는 달리, VDF의 [mol%] 비율이 증가하면 박막의 큐리전이점은 고온 쪽으로 증가하고 용점은 다소 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 VDF의 구조인데 TrFE가 불규칙하게 공중합되어 있기 때문에 나타나는 분자구조의 변화 때문이라 생각된다. 그리고 30 [°C]의 결정화 온도에서 제조된 80 [mol%] VDF 비율을 가진 공중합체에서는 큐리전이점이 관찰되어지지 않았는데, 이것은 PVDF와 마찬가지로 큐리전이점이 용점에 매우 근접해 있기 때문이라 생각한다.

참 고 문 헌

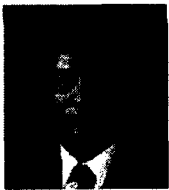
- [1] Hari Singh Nalwa, "Ferroelectric Polymers", Marcel Dekker, Inc., pp.1~232, 1995
- [2] Andrew J. Lovinger, T. Furukawa, G.T. Davis, and M.G. Broadhurst, "Crystallographic changes characterizing the Curie transition in three ferroelectric copolymers of vinylidene fluoroethylene and trifluoroethylene ; 1. As-crystallized samples", Polymer, Vol. 24, Oct, pp.1225~1232, 1983
- [3] K. Omata and H. Ohigashi, "Temperature dependence of elastic, dielectric, and piezoelectric properties of single crystalline films of vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer", J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 6, pp.1760~2769, 1997
- [4] K.J. Kim and G.B. Kim, "Curie transition, ferroelectric crystal structure and ferroelectricity of a VDF/TrFE (75/25) copolymer ; 2. The effect of poling on Curie transition and ferroelectric crystal structure", Polymer, Vol. 38, No. 19, pp.4881~4889, 1997
- [5] 松永 孜, 分子機能材料と素子開発, 株式会社 N·D·S, 1994
- [6] R. Gregorio Jr and M.M. Botta, "Effect of crystallization temperature on the phase transitions of P(VDF/TrFE) copolymers", J. Polymer Sci., Part B,

Polymer Physics, Vol. 33, 1998

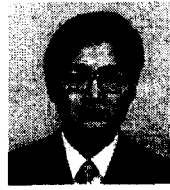
- [7] 이선우, 박수홍, 이덕출, "진공증착법에 의해 제조된 PVDF 박막의 전기전도현상과 열자격전류에 관한 연구", J. KVS, Vol. 8, No. 3(1), pp.187~193, 1999
- [8] T. Itoh, K. Maeda, H. Shibata, S. Tasaka, and M.

Hashimoto, "Molecular structures and percolative phase transition in vinylidene fluoride - trifluoroethylene copolymer crystals", J. Physical Society of Japan, Vol. 67, No. 4, pp.23~26, 1998

저 자 소 개



정 무 영 (鄭 武 泳)
 1947년 3월 26일 생. 1971년 단국대 전기공학과 졸업. 1975년 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1997년~현재 인하대 대학원 전기공학과 박사과정
 Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822
 E-mail : SEWONSI@mail.hitel.net



박 수 홍 (朴 修 弘)
 1973년 12월 29일 생. 1995년 인하대 전기공학과 졸업. 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2000년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박).
 Tel : 032-860-7393, Fax : 032-860-5822
 E-mail : pvdf@kmail.com



윤 중 현 (尹 鐘 賢)
 1973년 4월 12일 생. 1999년 경남대 전기공학과 졸업. 1999년~현재 인하대 대학원 전기공학과 석사과정
 Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822
 E-mail : diabest@freechal.com

유 도 현 (柳 道 鉉)

1965년 10월 20일 생. 1990년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1992년 동 대학원 졸업(석사). 1996년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1995년~현재 안산공과대학 전기과 조교수.
 Tel : 031-490-6056
 E-mail : dhyou@ansantc.ac.kr

이 선 우 (李 善 雨)

1973년 12월 29일 생. 1997년 인하대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년~현재 동 대학원 박사과정
 Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822
 E-mail : gamauji@hotmail.com



이 덕 출 (李 德 出)

1939년 1월 22일 생. 1963년 인하대 전기공학과 졸업. 1966년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1976년 일본 나고야대 전기공학과 졸업 (공학박). 1998년 대한전기학회 회장. 1995년~현재 한림원 정회원.
 1978년~현재 인하대 전기공학과 교수
 Tel : 032-860-7393, Fax : 032-863-5822
 E-mail : leedc@inha.ac.kr