

# 진공증착법을 이용한 P(VDF-TrFE) 공중합체 박막의 압전특성에 관한 연구

박수홍

유닉스 전자 상품개발센터, 서울 140-845

(2008년 5월 6일 받음)

본 실험은 P(VDF-TrFE) 공중합체 박막을 제조하고 압전특성을 검토하는데 있다. 또한 압전 특성 분석에서 압전 계수  $d_{33}$ 와 압전 전압 계수  $g_{33}$ 는 증착 온도가 260~300°C 까지는 32.3pC/N에서 36.28pC/N,  $793 \times 10^{-3}$  V·m/N에서  $910.5 \times 10^{-3}$  V·m/N으로 증가하는 경향을 나타내었다.

이상의 실험 결과로 300°C의 온도에서 P(VDF-TrFE) 공중합체 박막을 제조 할 때 최적의 특성이 나타남을 알 수 있었다. 반면에 증착온도가 320°C에서 증착한 경우에는 각각 25.3pC/N,  $680.3 \times 10^{-3}$  V·m/N으로 감소하였다.

주제어 : P(VDF-TrFE), 압전성 박막, 압전 계수, 압전 전압 계수

## I. 서 론

종래의 고분자 재료는 주로 섬유 재료나 구조 재료로써 널리 인식되어 왔다. 그러나 고분자 재료의 우수한 전기적, 기계적 특성은 절연 재료로써의 용도를 확대시키는 계기가 되었으며, 최근 고분자 합성 기술의 급속한 발달은 다양한 구조와 물성을 갖는 재료들의 개발을 가능하게 하였다[1-2].

특히 유기 고분자 재료는 무기 재료에 비해 탁월한 가공성을 지니고 있어, 최근 전자 부품의 소형화 및 경량화 추세에 부합될 수 있다는 측면에서 활발히 연구되어지고 있는 분야이다. 또한 이러한 경향은 절연 재료의 (초)박막화, 고신뢰화를 요구하고 있으며, 이에 따른 새로운 유기 합성 박막 기술이 절실히 요구되고 있는 실정이다[3]. 기능성 고분자 재료에 대한 연구는 1892년 Heaviside가 용융된 왁스에 고전계를 인가한 상태에서 고화(Solidification) 시키면 영구 쌍극자를 만들 수 있다는 이론을 제시한 이후에 1920년에 비로소 Eguchi가 왁스 일렉트레트를 제조하면서 시작되었다. 특히 1969년 Kawai가 고전계 처리한 PVDF (Polyvinylidene fluoride, PVF2) 필름에서 발견한 압전 특성(Piezoelectricity)은 고분자 재료를 단지 수동적인 의미의 절연 재료로써 뿐만 아니라 능동적인 분야의 기능성 재료에까지 그 응용 분야를 확대시키는 계기가 되었다[4].

현재까지 PVDF의 결정 형태는  $\alpha$ (Form II),  $\beta$ (Form

I),  $\gamma$ (Form III),  $\delta$ (Form IV) 형의 4종이 발견되었으며[5], 이들 중에서 가장 큰 압전 특성을 갖는  $\beta$ -PVDF의 결정 형태를 얻기 위한 기존의 일렉트렛(Electret) 제조 방법들은 고전계 하에서 분극(Poling)을 하거나 4배 이상의 연신(Stretching)을 행하는 방법들이 주로 사용되어 왔다[6]. 하지만 이와 같은 PVDF 고분자를 이용하여 일렉트렛을 제조하는 방법은 완전한  $\beta$ -PVDF를 얻기 보다는 상이 혼재된 PVDF를 얻는 문제점이 발생을 하였다. 이러한 문제점은  $\beta$ -PVDF를 센서 재료로써 이용 하는데 많은 문제점으로 작용하였다.

이에 본 연구에서는 단량체 구조 자체만으로 유극성을 갖는 P(VDF/TrFE) 공중합체를 진공증착법을 이용하여 박막화를 형성하고 형성된 박막의 전기적 특성과 압전특성을 조사함으로써 향후 산업용 부품으로의 활용 가치를 극대화 하는데 초점을 맞추고자 본 실험을 진행 하였다.

## II. 실험방법

### 2.1 실험 장치

본 연구에서 P(VDF/TrFE) 박막을 제조하는데 사용된 진공증착 장비의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 진공증착

\* [전자우편] pvd9514@empal.com

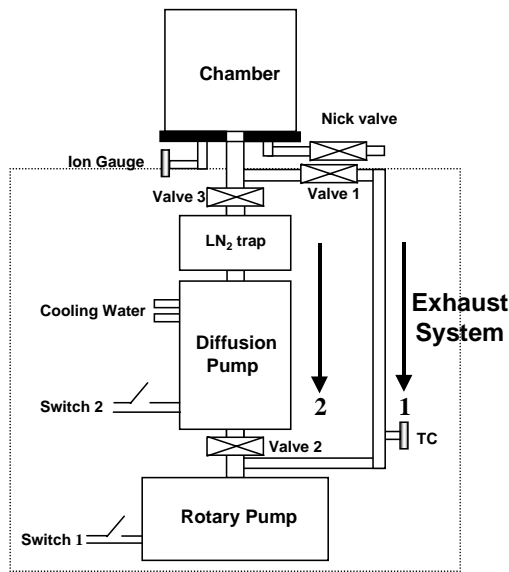


Fig 1. Schematic diagram of physical vapor deposition apparatus

장비는 크게 배기부, 검출부, 반응부로 구성을 하였다. 배기부는 증착에 필요한 고진공 상태를 유지하기 위해 유확산 펌프와 유희전 펌프로 구성하였으며, 검출부는 진공도를 검출하는 열전대 진공계(Varian Co., TC type 0531)와 B-A형 진리 진공계(Varian Co., Multi-Gauge, LB350-301)를 사용하였다. 또한 증착률 제어는 실시간으로 관찰하여 막두께를 조절할 수 있는 수정 진동자식 막두께 측정장치(INFICON Co., Thickness Monitor, ITM-180)로 구성하였다. 반응부는 시료의 오염을 방지하기 위해서 스텐인레스를 Knudscen 형태의 포트로 제작을 하였으며, 열원으로는 할로겐 램프를 사용하였다. 또한 포트의 온도를 균일하게 하기 위하여 포트의 외곽으로 세라믹 열차폐 부재를 이용하여 포트내의 열평형 상태를 이루고자 하였다. 진공상태에 따른 기판의 온도를 균일하게 하기 위해서 할로겐 램프를 사용하였으며, 온도 제어 장치(Hang Young Elec. Co., DX4-100)를 이용하여 기판의 온도를 균일하게 하고자 구성을 하였다. 본 실험에 사용한 기판온도는 30°C를 유지하였으며, 0.5 $\mu$ m 두께의 박막을 제조하고자 하였다.

## 2.2 박막의 제조 공정

유기 박막을 제조하기에 앞서 본 실험에서 사용하는 동판의 경우 유기 박막을 형성 시킬 때 표면에 묻어 있는 유기 용제를 제거하기 위하여 약품 등으로 오염을 제거하는

방법과 초음파 세정에 의한 방법을 사용하였다. 특히 유지류는 강알카리 용액에 잘 용해되는 특성을 지니고 있으므로 마이크로 용액이라는 강알카리 용액 5%와 3차 증류수 95%를 혼합한 용액에서 20분간 초음파 세척을 하였다. 초음파 세척은 초음파가 액체 중에 놓인 고체 표면에 도달하면 국부적으로 고속의 흐름과 발열이 생겨서 표면이 세정된다. 그러나 금속 표면의 유지류는 제거되었지만 마이크로 용액 속에 들어 있는 크롬 이온이 존재하므로 이들의 세정이 불가피하다. 따라서 금속을 증류수 속에서 약 10분간 초음파 세척을 한 후, 증류수를 바꾸어 가며 5회의 반복 세척을 하였다. 실험에 사용된 P(VDF-TrFE) 공중합체는 미국 MSI(Measurement Specialties Inc)사의 분말 형태의 70/30mol%를 사용하였다. 적외선 흡수 분광 광도기 분석을 위해서 단결정의 KBr를 1mm 두께로 잘라서 기판으로 사용하였다. 기판에는 실험 용도에 적합하게 동판 또는 KBr를 고정시키고, 증발원에 약 5g 정도의 P(VDF/TrFE) 분말을 넣은 후 기판 홀더와 증발원간의 간격을 10cm 떨어뜨린 후 Bell-jar를 진공 증착 장치에 부착시켰다. 증착량 제어는 수정 진동자식 막두께 측정기를 이용하여 증착 완료 시간을 설정하였다. 증착이 완료된 P(VDF/TrFE) 공중합체 박막(이하 공중합체 박막)은 적외선 흡수 분광 광도기를 이용하여 분자 구조 분석을 검토하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1 P(VDF/TrFE) 공중합체의 증착 특성

공중합체 박막의 제조에 있어, 기판 온도를 30°C로 고정시키고 포트에 열원을 인가하였다. 포트에 인가된 온도의 경우 단계적으로 증가시켜 실험한 결과 260°C부터는 공중합체 박막이 형성되기 시작하였다. 공중합체 박막의 효율적 제조 방법을 찾기 위하여 증착 온도를 20°C씩 증가시켜 가며, 증착 특성을 분석하였다. 분석 방법에 있어서, 증착량은 수정 진동자식 막 두께 측정장치를 이용하여 10분 간격으로 측정된 증발량과  $\alpha$ -step을 이용하여 증착된 공중합체 박막의 두께를 정확히 산출한 후 증착량으로 비례적으로 계산하여 최종적으로 구한 증착 특성 결과를 그림 2에 나타내었다.

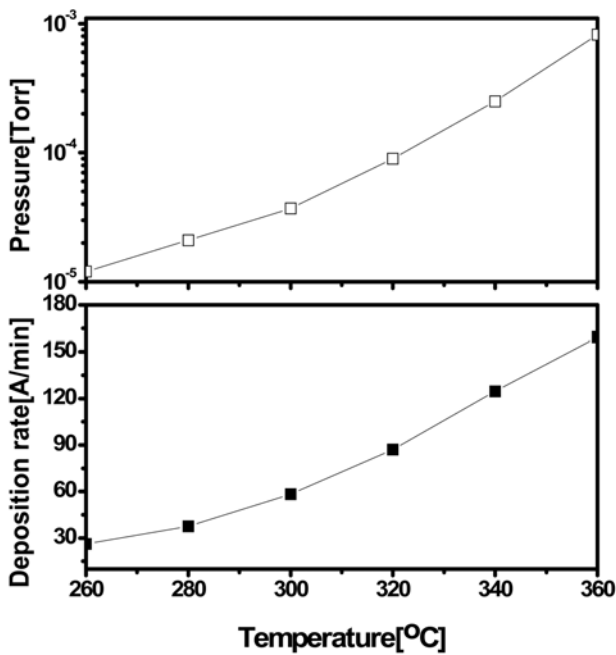


Fig 2. Vapor deposition characteristics of P(VDF-TrFE) copolymer with deposition temperature

그림 2의 결과를 살펴보면 포트의 온도 260°C~300°C에서 평균 증착률은 20.3 Å/min에서 58.3 Å/min 이었고, 반응부 내의 진공도는 각각 1.2×10<sup>-5</sup>Torr에서 3.7×10<sup>-5</sup>Torr로 비교적 고진공 상태로 유지되었다. 반면에 300°C를 넘어서는 온도에서 증착률은 87.1 Å/min에서 159.45 Å/min으로 급격히 증가하였다. 또한 진공도는 9×10<sup>-5</sup>Torr에서 8.2×10<sup>-4</sup>Torr로 나빠졌으며, 특히 340°C 이상에서 제조한 공중합체 박막의 경우, 형성된 박막의 형태가 육안으로 관찰을 하여도 거칠고 흑갈색으로 탄화된 형태를 보임을 알 수 있었다. 위의 결과로부터 증착 온도가 340°C를 넘어서면 급격한 열분해가 일어남을 알 수 있었다. 따라서 증착시 온도를 260°C~320°C로 설정하여 공중합체 박막을 제조하고 그 특성을 분석하였다.

### 3.2 P(VDF/TrFE) 공중합체의 분자구조 분석

먼저 이번 실험에 사용한 P(VDF-TrFE) 공중합체 분말의 분자 구조 분석을 위하여 KBr을 분말 형태로 형성시킨 후 P(VDF-TrFE) 분말과 혼합을 한 후 분자구조 분석을 하였다. 이때 측정 방법은 Bio-Rad사의 FTS-165 적외선 흡수 분광 광도기(FT-IR : Fourier Transform Infrared spectrum)를 이용하여 분해도(Resolution) 8.0, 측정 범

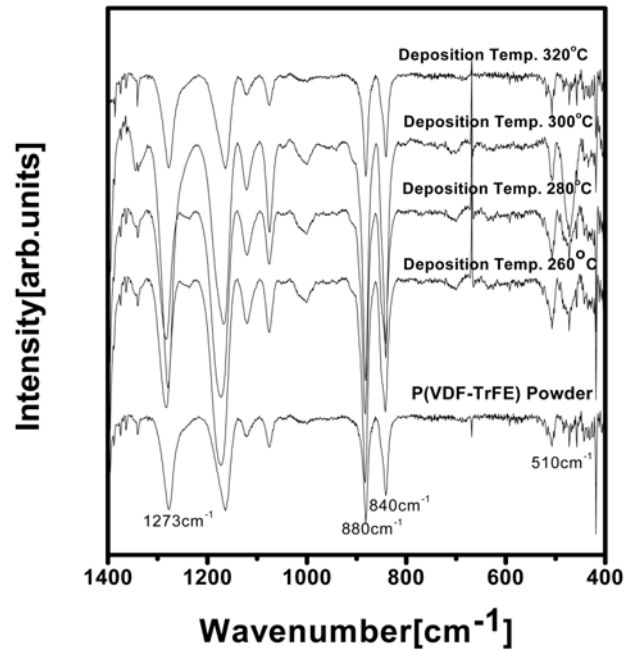


Fig 3. FT-IR spectra analysis of P(VDF-TrFE) copolymer thin film

Table 1 Observed wavenumbers of P(VDF-TrFE) copolymer thin film

Wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	Assignment	P.E.D (Potential Energy Distribution)	Type
468	$\omega(\text{CF}_2)$	TT	$\beta$
510	$\delta(\text{CF}_2)$	TT	$\beta$
530	$\delta(\text{CF}_2)$	TGT	$\alpha$
612	$\delta(\text{CF}_2)-\delta(\text{CCC})$	TGT	$\alpha\gamma$
841	$r(\text{CH}_2)-v(\text{CF}_2)$	TT	$\beta\gamma$
880	$v(\text{CH}_2)+v(\text{CC})$	TT	$\alpha\beta\gamma$
1273	$v(\text{CF}_2)-v(\text{CC})+\delta(\text{CCC})$	TT	$\beta$

Symmetry coordinates :

- v : stretching mode(신축 진동),
- $\delta$  : bending mode(굽힘 진동)
- $\omega$  : wagging mode(면외 앞 뒤 흔들 진동)
- t : twisting mode(꼬임 진동)
- r : rocking mode(면내 좌우 흔들 진동)

위 400cm<sup>-1</sup>에서 1400 cm<sup>-1</sup>, 32 scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 데이터로 활용하였다. 그림 3은 P(VDF-TrFE) 공중합체 분말과 각각의 증착온도에서 얻은 박막의 분자구조 분석 결과를 나타낸 것이다. 표 1은 각각의 주파수에 다른 고유의 특성 피크를 나타낸 표이다[7-8].

원분말의 경우 β 형태의 상에서 발견이 되는 CF<sub>2</sub> 굽힘 진동에 의한 510cm<sup>-1</sup> 피크와 CH<sub>2</sub> 면내 좌우 흔들 진동과 CF<sub>2</sub> 신축 진동에 의해서 나타나는 840cm<sup>-1</sup> 피크, 그리고 CF<sub>2</sub> 굽힘 진동과 CCC 신축진동에 의한 1273cm<sup>-1</sup> 피크가 나타남을 알 수 있었다. 반면에 α 형태에서 나타나는 CF<sub>2</sub> 굽힘 진동과 CH<sub>2</sub> 꼬임 진동에 의한 530cm<sup>-1</sup> 피크와 α γ 상에서 나타나는 612cm<sup>-1</sup> 피크는 나타나지 않았음을 알 수 있다. 즉, β 형태의 분자 구조로 형성이 되었음을 알 수 있었다.

또한 진공증착법을 이용하여 제조한 공중합체 박막의 경우도 원시료와 동일한 피크들이 나타나는 것으로 분석이 되며, 이는 진공증착법을 이용한 공중합체 박막의 분자구조가 원시료의 분자 구조와 동일한 분자구조를 갖는 공중합체 박막을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. P(VDF-TrFE) 공중합체 박막의 압전 특성

각각의 조건에서 제조된 공중합체 박막의 압전 계수 d<sub>33</sub>는 Berlincourt d<sub>33</sub>-meter(Piezo d-Meter, model CADT)를 이용하여 측정을 하였다.

기판은 P(VDF-TrFE)공중합체 박막의 압전 계수(d<sub>33</sub>)를 측정하기 위해서 동판(Copper plate, 직경 27 mm, 두께 0.025 mm)을 사용하였다. 공중합체 박막의 성장 조건은 증착시 온도를 260°C에서 320°C로 변화시킨 것에 대한 압전 계수의 변화를 고찰하고자 본 실험을 수행 하였다. 각각의 조건에서 제조한 PVDF 유기 박막은 d<sub>33</sub>-메타를 이용하여

압전 계수(d<sub>33</sub>)를 검토하였으며, 압전 전압 계수(g<sub>33</sub>)는 식 (3-1)을 이용하여 이론상으로 산출하였다[9].

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3-1)$$

여기서 ε<sub>0</sub>는 정전 유전율(8.854×10<sup>-12</sup>F/m), ε<sub>r</sub>은 50 Hz에서 측정된 비유전율, d<sub>33</sub>는 인가된 힘 0.1 N과 50 Hz에서 측정하였으며, 10회씩 반복 측정을 한 후 그 평균값을 압전 계수 데이터로 사용을 하였다. 제조 조건의 변화에 따른 공중합체 박막의 압전 특성을 그림 4와 5에 나타내었다.

그림의 결과를 살펴보면, 압전 계수 d<sub>33</sub>와 압전 전압 계수 g<sub>33</sub>는 증착 온도가 260~300°C까지는 32.3pC/N에서 36.28pC/N, 793×10<sup>-3</sup> V·m/N에서 910.5×10<sup>-3</sup> V·m/N으로 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에 증착온도가 300°C를 넘는 온도로 증착한 경우에는 각각 25.3pC/N, 680.3×10<sup>-3</sup> V·m/N으로 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 증착온도와 압전특성과의 상관관계를 나타내는 것으로 이와 같은 현상을 다음과 같은 분석으로 해석을 할 수 있을 것으로 생각한다. Furukawa(古川 猛夫)는 압전필름의 특성을 분석함에 있어 압전특성을 저해시키는 요인이 불순물 캐리어가 시료 사이를 이동하며[10], 분극하고 있는 결정 표면에 역전하를 형성시킬 경우 압전특성이 낮아진다는 결과를 발표한 바가 있다. 또 다른 가설은 압전특성에 영향을 미치는 인자가 결정화도와 밀접한 관계가 있다는 것이다. 즉, 증착 온도의 증가에 따라서 증발되는 물질은 기판면에서 재비산과 재배열이라는 과정을 거치게 되며,

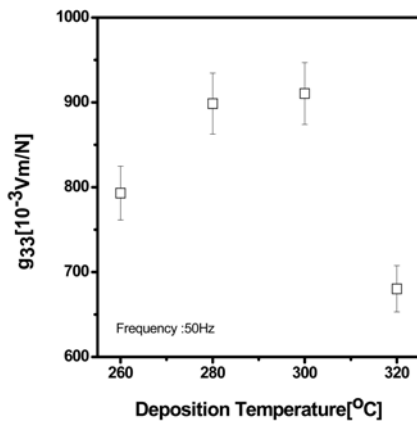


Fig 4. The piezoelectric coefficient of P(VDF-TrFE) copolymer thin films prepared as a function of deposition temperature

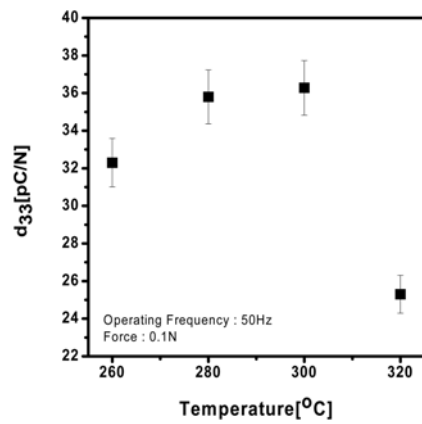


Fig 5. The piezoelectric voltage coefficient of P(VDF-TrFE) copolymer thin films prepared as a function of deposition temperature

이를 통하여 보다 안정적인 박막을 얻을 수 있는 반면에 증착 평형이 깨질 경우에는 또 다른 특성을 나타낸다고 추정할 수 있다. 증착온도가 너무 높을 경우 분자쇄의 탄화와 더불어 공중합체 박막의 성장에 있어, 재배열의 시간적 여유를 갖지 못함으로 불안정한 물질의 증착이 촉진된다고 해석을 할 수 있다. 즉, P(VDF-TrFE)의 결정화도의 감소와 더불어 내부 불순물을 증가 시키는 원인으로[11] 작용을 하여 공중합체 박막의 압전특성을 저해 하는 요인으로 작용한다는 것을 보여주는 결과라고 하겠다.

이러한 결과를 분석하여 불 때 공중합체 박막을 제조할 때 전기적 특성과 경제적 특성을 고려한다면 300°C의 증착 온도에서 박막 제조를 함으로써 좀 더 안정적인 공중합체 박막을 제조 할 수 있을 것으로 생각이 된다.

#### IV. 결 론

본 연구의 목적은 진공증착법을 이용하여 P(VDF-TrFE) 공중합체 박막을 형성하고 형성된 박막의 분자구조 특성과 더불어 압전특성을 분석하는 데 있다. 적외선 흡수 분광 광도계를 이용한 원 분말과 공중합체 박막의 분자구조 분석에서 원 분말에서 발생하는 흡수치의 값을 그대로 가진 공중합체 박막으로 형성됨을 알 수 있었다. 압전 계수  $d_{33}$ 와 압전 전압 계수  $g_{33}$ 는 증착 온도가 260~300°C까지는 32.3pC/N에서 36.28pC/N,  $793 \times 10^{-3}$  V·m/N에서  $910.5 \times 10^{-3}$  V·m/N으로 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에 증착온도가 300°C를 넘는 온도로 증착한 경우에는 각각 25.3pC/N,  $680.3 \times 10^{-3}$  V·m/N으로 감소하는 특성을

나타내었다. 이상의 결과로 볼 때 공중합체 박막은 증착량과 압전특성의 상관 관계를 고려하여 300°C의 온도에서 증착을 할 때 가장 최적의 특성이 나타남을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] S. Hurmila, H. Stubb, J. Pitkanen, K. Lahdenpera and A. Penttinen, *Ferroelectrics* **115**, 267 (1991).
- [2] A. Takeno, N. Okui, T. Hiruma, T. Kitoh, M. Muraoka, S. Umemoto and T. Sakai, *Kobunshi Ronbunshu* **48**, 399 (1991).
- [3] 奥居 徳昌, *日本高分子學會誌* **26**, 695 (1988).
- [4] H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **8**, 975 (1969).
- [5] D. Naegele, D. Y. Yoon and M. G. Broadhurst, *Macromolecules : Communication to the Editor*, pp. 1297~1298 (1978).
- [6] M. Tamura, K. Ogasawara, N. Ono and S. Hagiwara, *J. Appl. Phys.* **45**, 3768 (1974).
- [7] T. T. Wang and J. E. West, *J. Appl. Phys.* **53**, 6552 (1982).
- [8] 李德出, 金鎮洙, 李承于, 李載珉, *大韓電氣學會誌* **37**, 619 (1988).
- [9] 김호기, 신병철, “*압전·전액세라믹스*”, (반도출판사, 1991), pp. 76~99.
- [10] 古川 猛夫 外 1 人, “*強誘電ポリマ-*”, (共立出版, 1988), pp. 71~73.
- [11] 崔憲日, “*水中 聽音機用 壓電세라믹高分子 1-3 型 複合 壓電體의 製作과 特性에 관한 研究*”, (東亞大學校 博士學位論文, 1993), pp. 87~105.

## A Study on the Piezoelectric Characteristic of P(VDF-TrFE) Copolymer Thin Film by Physical Vapor Deposition Method

S.H. Park

<sup>1</sup>*Strategic Planning Dept., Unix Electronics, Seoul 140-845*

(Received May 6, 2008)

In this research, the P(VDF-TrFE) copolymer thin films were prepared by the physical vapor deposition and studied to their piezoelectric properties. In the case of a specimen produced by varying the deposition temperature from 260°C to 300°C, its piezoelectric coefficient( $d_{33}$ ) increased from 32.3pC/N to 36.28pC/N, and piezoelectric voltage coefficient( $g_{33}$ ) from  $793 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{m/N}$  to  $910.5 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{m/N}$ . On the basis of these experimental results, we concluded that the P(VDF-TrFE) copolymer thin film prepared at 300°C showed the optimum piezoelectric properties. At the deposition temperature of 320°C, its piezoelectric coefficient( $d_{33}$ ) decreased 25.3 pC/N and piezoelectric voltage coefficient( $g_{33}$ )  $680 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{m/N}$ .

Keywords : P(VDF-TrFE), copolymer thin films, piezoelectric coefficient, piezoelectric voltage coefficient

\* [E-mail] pvdf9514@empal.com