

P(VDF-TrFE) LB박막의 구조특성

Structural Properties of P(VDF-TrFE) LB Films

곽은휘¹, 이진호^{1,a}, 정치섭¹

(Eun-Hwi Kwak¹, Jin-Ho Lee^{1,a}, and Chi-Sup Jung¹)

Abstract

We report the studies on the structural properties of Langmuir Blodgett (LB) films fabricated from the copolymer of vinylidene fluoride (VDF) with trifluoroethylene (TrFE). The formation of nanomesas induced by thermal annealing at 135 °C for 1 hour was investigated with the atomic force microscope (AFM) and the X-ray diffractometer (XRD). From the result of surface morphology change in 30 monolayer LB film, we find that the annealing treatment on the P(VDF-TrFE) LB film result in the plastic deformation of crystalline polymer. The β phase crystalline structure in annealed LB film was clearly confirmed from the XRD peak at 19.7°.

Key Words : P(VDF-TrFE), Langmuir-blodgett, Ferro-electric, Nanomesa

1. 서론

지난 30년간 Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)와 이를 trifluoroethylene과 공중합한 고분자 P(VDF-TrFE)에서의 강유전특성연구와 이를 이용한 산업적 응용은 꾸준히 관심을 끌여왔다[1-3]. 이들 고분자들에 있어서 강유전성은 전 트랜스 (all-trans) 구조의 β 상의 분자구조에 기인[4] 하는 것으로 알려져 왔으며 연신[5,6] 이나 극화방법으로 이 구조를 유도하는 연구들이 진행되어 왔다. 분자구조상 이러한 비중심 대칭구조는 광학적 비등방성을 구현하는데 필요한 기본여건이기도 하다. 비선형광학 효과의 산업적 응용에 있어 소재가 가져야 할 가장 중요한 특성으로 큰 비선형성을 들기도 하지만, 그에 못지않게 중요한 것이 바로 시간 안정성이다. 지금껏 가장 널리 이용되고 있는 스피코팅-극화 방법은 시료를 용접부근에서 고전압을 가해 분자의 쌍극자를 전장방향으로 배열시키는 고전적 방법[7,8] 이다. 그러나 이 방법으로 만들어진 정렬된

쌍극자들은 시간이 지남에 따라 열적요동에 의해 원래의 무질서상태로 이완된다. 이러한 이완을 억제하기위해 가교화[9-11] 나 내부전기장[12] 을 이용한 방법 등 많은 노력들이 시도 되어왔으나, 아직 이완억제 정도가 산업적 요구수준에 도달 하지 못해 획기적인 해결방법이 요구되고 있다.

Langmuir-Blodgett (LB) 방법은 물위에 형성되는 잘 정렬 (well aligned)된 단층막을 고체기판위로 한층 씩 쌓아 나가는 방법[13]으로, 쌍극자 단층막을 이 방법으로 적층할 경우, 극화 없이도 비중심 대칭구조의 전자소자를 만들 수 있는 가능성을 제공한다.

우리는 이미 이 방법으로 P(VDF-TrFE) 고분자를 초박막으로 만들어 전기광학소자로 응용한 바 있다. 이 전기광학소자가 극화방법으로 제작된 P(VDF-TrFE) 전기광학소자보다 수백 배 큰 전기광학상수를 가지고 있음을 실험적으로 보였으며 [14], LB 박막을 열처리 하였을 경우 광학적 비선형이 전혀 감소되지 않음을 보인 바 있다.

이 연구에서는 열처리된 P(VDF-TrFE) LB 박막이 어떤 이유로 우수한 시간 안정성을 보이는지에 대해 알아보기 위해, Langmuir 박막으로부터 열처리된 LB 박막으로 만들어지기까지 박막의 구조적 특징을 원자현미경과 X 선 회절을 통해 분석하였다.

1. 청주대학교 레이저광정보공학과
(충북 청주시 상당구 내덕동 36)
a. Corresponding Author : popoo01@nate.com
접수일자 : 2009. 4. 13
1차 심사 : 2009. 6. 22
심사완료 : 2009. 7. 3

2. 실험

2.1 Langmuir 박막제작

실험의 시료인 P(VDF_{0.7}-TrFE_{0.3})는 펠렛 형태로 Solvay 사로부터 구입하였다. 고분자를 녹이는 용매로는 극성용매인 dimethyl sulfoxide(DMSO)를 사용하였으며 무게비 0.05 wt%의 용액을 만들어 사용하였다. 고분자용액은 마이크로 필터를 사용하여 이물질과 덩어리를 제거한다. 테프론 수조에 2차 증류수(18 M Ω)를 채우고 그 위에 마이크로 피펫을 사용하여 용해된 P(VDF-TrFE)를 뿌려 주었다. 용매를 충분히 증발시킨 후 막대(barrier)를 이용하여 분자들을 압축시켜 분자막을 만들었다. 분자막의 표면압은 물 표면에 닿은 윌헬미 판(Wilhemly plate)으로 측정하였다.

2.2 LB 박막제작

물위에 형성된 Langmuir막은 그림 1과 같이 수평이전방법(Langmuir-Schaefer 방법)으로 용융수정 유리판위에 이전되었다. 이 때 표면압은 5 dyne/cm 가 되도록 하였다. 이 실험에서는 유리판을 수평으로 부터 약 10° 정도 기울여 박막에 접촉시켜 이전하였다. 이로 인해 박막의 이전을 기합과 동시에 팔러 올라오는 물방울을 유리판의 한 끝으로 몰아 박막의 균일성을 기할 수 있도록 하였다. 또한 박막의 균일성은 이전속도에도 매우 민감하게 의존하므로 이 실험에서는 가급적 이전속도를 낮추어 1 mm/sec 이하에서 이전하였다.

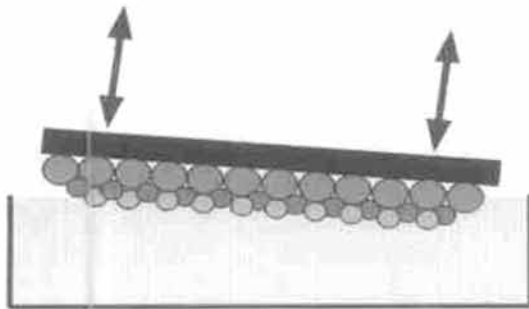


그림 1. 수평이전방법에 의한 LB막제작.
Fig. 1. Fabrication of LB films using horizontal transfer method.

2.3 LB 박막의 표면형상 및 구조특성

제작된 LB 박막의 구조적특성을 알아보기 위해 박막의 표면형상을 AFM(atomic force microscope)

을 이용하여 관측하였다. 또한 열처리가 강유전 특성의 향상과 어떤 관계가 있는지를 알아보기 위해 박막을 130 °C에서 1시간동안 열처리 하였으며, 열처리에 의한 구조적 변화를 알아보기 위해 열처리 후 박막 역시 AFM을 사용하여 관측하였다.

실험은 P(VDF_{0.7}-TrFE_{0.3}) LB막의 1 ML, 3 ML와 전기광학소자로 사용된 30 ML등 3종류에 대해 측정하였다.

또한 열처리에 의한 구조적변화를 알아보기 위해 30 ML 시료의 경우 XRD를 이용하여 결정성을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

LB 방법은 원래 양친매성을 가진 분자들을 이용하여 초박막을 만드는 데 사용되는 기법이다. 양친매성 분자, 즉 친수성과 소수성을 동시에 가지는 분자를 용매에 녹인 후 물위에 뿌리면, 분자의 친수기는 물을 끌어당기며, 소수기는 물을 밀어내게 된다. 만약 이 친수력과 소수력이 균형을 이루게 되면, 물 위에 안정된 막이 만들어지게 되고, 우리는 이 막을 Langmuir (L) 막이라고 부른다.

이런 관점에서 보면 실험에 사용된 P(VDF-TrFE) 고분자는 소수성을 가진 탄화수소소사슬을 포함하고 있지 않아 보통의 양친매성 분자와 달리 L막으로 만들어지기는 매우 어려운 구조를 가지고 있다. 더욱이 L막으로 만들 때 사용되는 DMSO는 극성용매로서 고분자를 물속으로 끌어 들어가 버리기 때문에 L막 제작은 어려운 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고 이 고분자는 그림 1과 같이 압축과 이완과정에도 거의 안정된 전형적인 Π -A 패턴을 보여주고 있다. Π -A 곡선은 하나의 고분자(반복단위당)가 차지하는 표면적(A)과 그 면적에서의 표면압(Π)사이의 관계를 보여주는 곡선으로, Langmuir 막의 안정성 및 막의 구조적 특성을 판단하는 척도가 된다.

그림에서 보면 반복단위 면적이 5.5 Å² 이전에는 표면압이 0 이나 막대를 압축함에 따라 표면압이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이는 표면 분자들이 상 변이에 의해 2차원의 분자 배열로 급격히 진이됨을 보여주기 때문이다. 만약 이 영역에서 박막이 전 트랜스 구조의 β 상 배열을 하고 있다고 가정한다면 고분자의 분자량 및 투여량 그리고 수조 면적을 알고 있으므로 우리는 반복단위당 유면적을 계산할 수 있다. 이렇게 계산한 고분자 반복단위 (repetition unit: r.u.)당 차지 면적은 0.5 Å²

이다. 그러나 실험값 (5 dyne) 에서 보여주는 단위 unit 당 면적은 거의 10배인 5 \AA^2 이다. 이는 약 90 % 정도의 분자가 물에 가라앉고 10 % 정도의 고분자만이 수면에 남아 단층막을 형성하고 있다는 사실을 말해주고 있다.

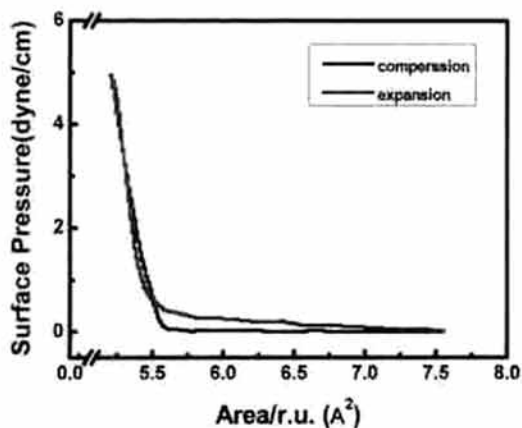
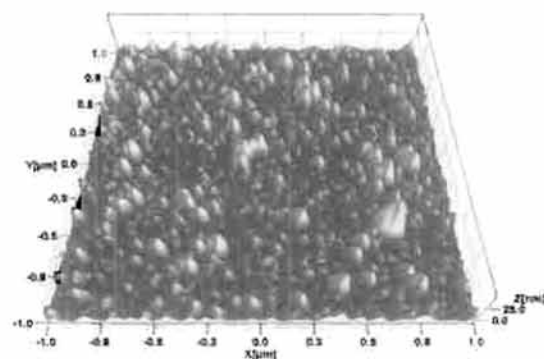


그림 2. P(VDF-TrFE) Langmuir 막의 Π -A isotherm.

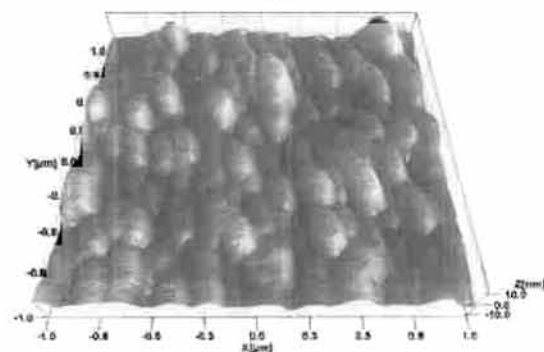
Fig. 2. Π -A isotherm of P(VDF-TrFE) Langmuir film.

대부분 양친매성분자의 친수기는 물과의 경계면에서 극성배열을 하여 2차원 단분자막을 만들기 때문에, 이 단분자막을 수평으로 이전하거나 또는 X 나 Z형 이전할 경우 우리는 쉽게 비중심 대칭구조의 bulk 박막을 만들어낼 수 있게 된다. 우리는 수평이전 방법을 이용하여 용융수정유리위에 비중심대칭구조의 박막을 적층하였다. 그림 3은 이렇게 적층된 단층, 3층 LB 박막의 형상을 AFM으로 관측한 사진이다. 그림에서와 같이 박막표면은 평평한 구조의 단층막으로 이루어지지 않았다. 듀샴그림은 수직층 적층한 후 두께를 VASE (variable angle spectroscopic ellipsometer)를 이용하여 측정 [15] 하고 이를 적층횟수로 나누어 층당 0.5 nm의 두께를 가진다고 주장한바 있다. 그러나 타원분석기로 측정된 결과는 레이저가 조사된 단면적 내에 모든 점으로부터의 광학적 지연을 평균한 거시적 결과이므로 이를 근거로 LB막에서는 층당 두께를 논하는 것은 의미 없다고 본다. 스핀 코팅된 막에서 강유전성을 높이기 위해 이 고분자는 일반적으로 열처리하는 과정을 겪는다. 이 LB막에서도 같

은 효과가 있는가를 알아보기 위해 위에 제작된 LB막을 열처리한 후에 표면을 AFM으로 관측하였다. 그림 4는 각각 단층, 3층으로 적층하여 열처리한 결과이다. 그림에서 가로세로는 각각 $2 \mu\text{m}$ 이다. 그림에서 보듯 열처리를 하지 않았을 경우 단층막의 높이는 약 10 nm 정도이며 용기구조(bump)의 폭은 약 50~100 nm 이었다 그러나 열처리 후 막의 형태는 그림과 같이 급격히 달라진다.



(a)



(b)

그림 3. P(VDF-TrFE) LB막 열처리 전 3차원영상 (a) 1 ML (b) 3 ML.

Fig. 3. 3D images of P(VDF-TrFE) LB films before annealing (a) 1 ML (b) 3 ML.

그림 4(a)에서 보듯이 열처리의 결과로 단층막은 소위 나노메사 (nano-mesa) 로 불리는 구조, 즉 윗면의 지름이 높이에 비해 훨씬 큰 기둥모양의 구조물로 변함을 볼 수 있었다. 단층막을 열처리한 결과 만들어진 나노메사의 높이는 약 20~30 nm, 이며 면적의 직경이 약 400~500 nm 가 되어 높이는 2~3배, 넓이는 4~5배 정도로 증가됨을 볼 수 있었다.

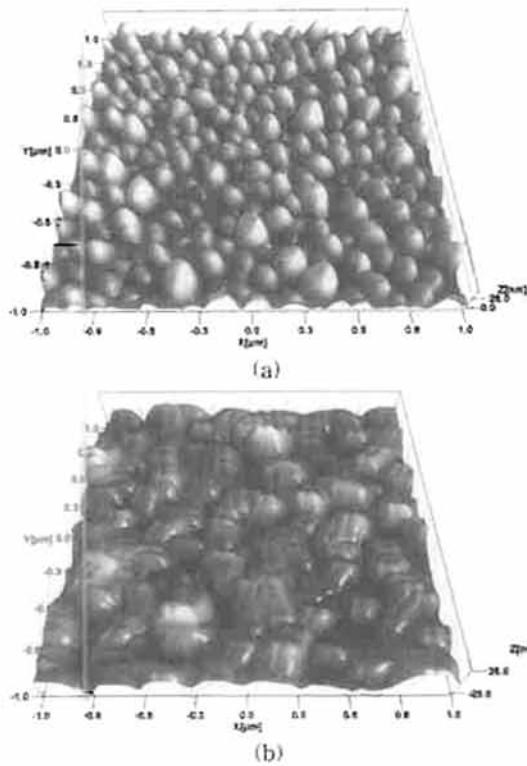


그림 4. P(VDF-TrFE) LB막 열처리 후 3차원영상 (a) 1 ML (b) 3 ML.
 Fig. 4. 3D images of P(VDF-TrFE) LB films after annealing (a) 1 ML (b) 3 ML.

우리는 지난 연구에서 ITO 유리판 위에 수평이전방법으로 30층을 적층하고 열처리한 후, 그 위에 알루미늄전극을 증착하여 200 pm/V 이상의 전기광학상수를 얻었고, 더 나아가 전기광학상수가 전직 이완되지 않음을 보였다. 우리는 이 원인을 알아보기 위해, 30층을 이전한 LB막을 열처리한 후 만들어진 시료의 구조적 특징을 알아보았다. 그림 5는 이렇게 제작된 시료로부터 얻은 AFM 영상이다. 그림 5(a)는 AFM으로 측정된 2차원 영상으로 특징적인 형태의 결정화를 보여주는 영상이다. 그림 5(b)는 이를 3차원으로 본 영상이며, 5(c)는 이를 확대한 (2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) 영상이다. 우리는 이 영상들로부터 열처리로 인해 만들어지는 막대형도메인 결정형태의 P(VDF-TrFE) 고분자 나노메사 구조가 만들어짐을 볼 수 있었다. 이 구조는 열처리에 의해 만들어지는 구조로, 열처리 과정 중 프라스틱 흐름(plastic flow)[16]에 의해 형성되는 것으로 판단되며 다른 연구 결과들에서 관측한 영상과도 일치한다[17]. P(VDF-TrFE) 박막에 대해

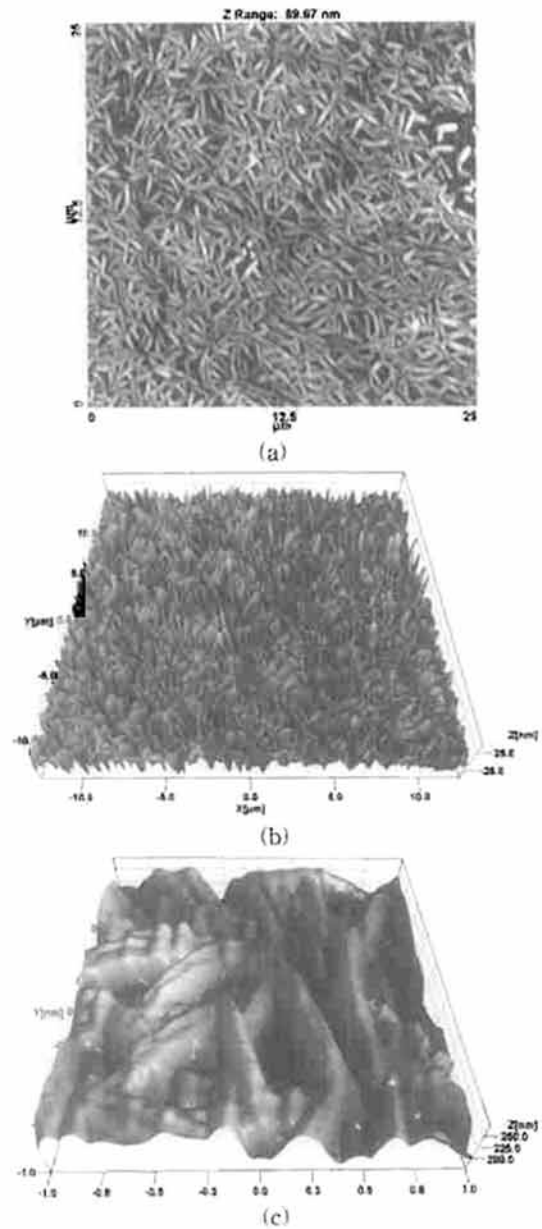


그림 5. P(VDF-TrFE) LB막 30 ML 열처리 후 AFM: (a) 2차원영상 (25 $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$) (b) 3차원영상 (25 $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$) (c) 3차원영상 (2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$).
 Fig. 5. AFM Images of 30 ML P(VDF-TrFE) LB film: (a) 2D (25 $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$) (b) 3D (25 $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$) (c) 3D (2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$).

서는 박막의 두께나 열처리 온도에 따라 여러 다양한 결정구조[18]도 가능한 것으로 보고되고 있다.

우리는 이 구조의 결정특성을 알아보기 위해 30 ML의 박막을 열처리한 후 X 선 회절실험을 수행하였다. 그림 6은 열처리 후 LB 막에서 얻은 XRD 결과로 P(VDF-TrFE)의 결정상 중 β 상에 해당하는 피크가 명백히 보여주고 있다. 이 피크는 P(VDF-TrFE) 고분자 LB막이 열처리 과정 중 결정화되어 비중심 대칭구조를 형성하였음을 보여주는 결과로 고분자가 극화 과정 없이도 비중심 대칭구조를 가지고 있음을 보여주는 사례이다.

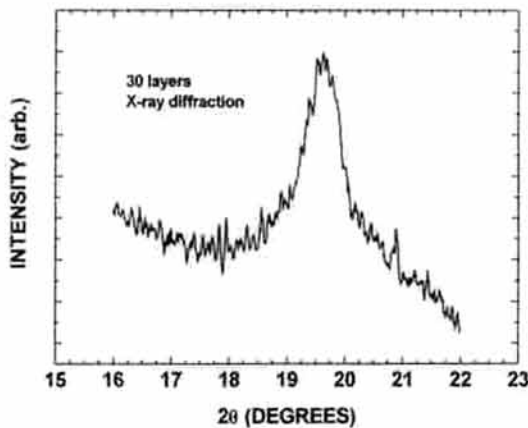


그림 6. 열처리한 30 ML P(VDF-TrFE) 고분자 LB막으로부터 측정된 β 상 (XRD).

Fig. 6. The β phase XRD peak observed from the thermally annealed 30 ML P(VDF-TrFE) LB film.

4. 결론

P(VDF-TrFE) 고분자 박막이 보여주는 강한 광학적 비선형성의 원인을 구조적으로 분석하였다. 이 고분자는 양친매성을 가지지 않았음에도 불구하고 수조에 뿌려진 고분자 중 90%는 물속으로 가라앉고 10% 정도만이 물위에 남아 L 막을 만들 수 있는 이유가 됨을 알 수 있었다. 이진된 LB 막은 평탄한 단층막이 아니라 움기 구조의 막으로 형성됨을 보았고, 이 구조는 열처리를 통해 메사 형태의 나노구조로 바뀔을 관측하였다. 또한 이 구조는 두께에 따라 특정형태의 결정상을 보이고 있음을 나타내었으며, XRD 측정을 통해 이 결정이 비중심 대칭구조의 β 상을 형성함을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Tashiro K. in : Nalwa HS, editor. "Ferroelectric polymers", New York: Marcel Dekker, p. 65, 1995.
- [2] Wang T. T., Herbert J. M., and Glass A. M., edit, "Application of ferroelectric polymers", Glasgow: Blackie, 1988.
- [3] J. F. Scott, "Ferroelectric Memories", Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2000.
- [4] Tashiro K., Takano K., Kobayashi M., Chatani Y., and Tadokoro H., "Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene random copolymers", Polymer, Vol. 22, p. 1312, 1981.
- [5] M. Hikosaka, "Unified theory of nucleation of folded-chain crystals and extended-chain crystals of linear-chain polymers", Polymer, Vol. 28, p. 1257, 1987.
- [6] M. Hikosaka, "Unified theory of nucleation of folded-chain crystals (FCCs) and extended-chain crystals (ECCs) of linear-chain polymers: Origin of FCC and ECC", Polymer, Vol. 31, p. 458, 1991.
- [7] S. N. Fedosov and A. E. Sergeeva, "Corona poling of ferroelectric and nonlinear optical polymers", Moldavian Journal of the Phys. Sci., No. 2, p. 28, 2002.
- [8] M. Stähelin, D. M. Burland, M. Ebert, R. D. Miller, B. A. Smith, R. J. Twieg, W. Volksen, and C. A. Walsh, "Re-evaluation of the thermal stability of optically nonlinear polymeric guest-host systems", Appl. Phys. Lett., Vol. 61, p. 1626, 1992.
- [9] M. Eich, B. Reck, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and G. C. Bjorklund, "Novel second-order nonlinear optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field", J. Appl. Phys., Vol. 66, p. 3241, 1989.
- [10] D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and J. D. Swalen, "Highly efficient and stable nonlinear optical polymerdss via chemical cross-linking under electric field", Appl. Phys. Lett., Vol. 56, p. 2610, 1990.

- [11] P. M. Raron, Y. Shi, and W. H. Steier, "Efficient poling and thermal crosslinking of randomly bonded main-chain polymers for stable second-order nonlinearities", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 62, p. 2605, 1993.
- [12] N. Tsutsumi, G. T. Davis, and A. S. De Reggi, "Measurement of the internal electric field in a ferroelectric copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene using electrochromic dyes", *A. S. Macromolecules*, Vol. 24, p. 6392, 1991.
- [13] G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", New York, p. 118, 1990.
- [14] C. S. Jung, "Fabrication and optical study of P(VDF-TrFE) langmuir-blodgett films", *Journal of the Korean Phys. Soci.*, Vol. 53, No. 5, p. 2646, 2008.
- [15] S. Ducharme, T. J. Reece, C. M. Othon, and R. K. Rannow, "Ferroelectric polymer langmuir-blodgett films for nonvolatile memory applications", *IEEE*, Vol. 5, No. 4, p. 720, 2005.
- [16] M. Bai and S. Ducharme, "Ferroelectric nanomesa formation from polymer langmuir-blodgett films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 16, p. 3528, 2004.
- [17] G. Zhu, J. Xu, Z. Zeng, L. Zhang, X. Yan, and J. Li, "Electric field dependence of topography in ferroelectric P(VDF-TrFE) films", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, Issue 5, p. 2498, 2006.
- [18] W. Li, Y. Zhu, D. Hua, P. Wang, X. Chen, and J. Shen, "Crystalline morphologies of P(VDF-TrFE) (70/30) copolymer films above melting point", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 254, Issue 22, p. 7321, 2008.