

강유전 고분자 박막의 저차원 전기광학 특성

박철우¹, 정치섭^{1,a}

¹ 청주대학교 레이저광정보공학과

Low Dimensional Electro-optic Properties of Ferroelectric Polymer Films

Chul-Woo Park¹ and Chi-Sup Jung^{1,a}

¹ Department of Laser and Optical Information Technology, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received February 14, 2014; Revised February 23, 2014; Accepted February 25, 2014)

Abstract: The electro-optic properties in Langmuir Blodgett films of poly (vinylidene fluoride trifluoroethylene) are investigated in the crossover region between two and three dimensions. The absence of finite size effect is observed in the films thinner than 20 nm, which confirms that these films are two dimensional ferroelectrics. The copolymer LB film of P(VDF-TrFE) exhibits the largest electro-optic response(26 pm/V) at 10 layer thickness. The cross-over behavior of electro-optic effect around the 10 layer thickness was discussed with the formation of nanomesa after thermal annealing.

Keywords: Langmuir-Blodgett, P(VDF-TrFE), Ferroelectric, Electro-optic, Finite size effect

1. 서론

PVDF (polyvinylidene fluoride)에 TrFE (trifluoroethylene)가 공중 합체된 고분자 P(VDF-TrFE)는 뛰어난 강유전성과 편리한 가공성 때문에 지난 40년 동안 sonar, 초음파 트랜스듀서, 압전 변환기, 전기역학 액츄에이터 [1] 등에 폭 넓게 응용되어 왔다. 특히, 이 고분자의 박막은 특별한 극화 없이도 상전이를 통해 강유전성을 얻을 수 있다는 장점 [2] 때문에 산업적으로 큰 관심을 불러 일으켜 왔다.

Langmuir-Blodgett (LB) 방법 [3]은 양친매성 분자를 물위에 뿌려 만들어진 단분자막을 고체 기판 위에

순차적으로 적층하여 박막을 만드는 방법으로, 나노메타급 박막을 단분자막 두께의 정밀도로써 쉽게 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

이 연구의 대상물질인 P(VDF-TrFE) 고분자는 분자 구조상 양친매성이 부족하여 LB 막으로 제작되기에는 적합하지 않은 물질로 분류되어 왔다. 그럼에도 불구하고 러시아의 Palto [4] 등은 1995년에 이 고분자를 LB 박막으로 만드는데 성공하였다. 그 후 5년의 짧은 기간 동안 이 박막으로 부터 지금까지 알려지지 않았던 수많은 물리적 특성들이 보고되었다.

2차원 상유전성, 표면 2차원 상전이 [5], 쌍 이력현상 (double hysteresis) [6], 강유전 임계점 [7] 등은 그 대표적인 예이다. 이 중에서 한계 두께 (finite size) 효과의 상실 [7] 현상이나 일정 영역에서의 두께 의존성이 상실되는 현상은 3차원적 해석으로는 설명되지 않는 대표적인 2차원 특성으로, 이 박막에서 차원 특성을 규정짓는 중요한 잣대로 활용되고 있다.

a. Corresponding author; csjung@cju.ac.kr

박막의 두께로 인한 장점과 함께 이 박막에서의 고유한 2차원 특성을 활용할 수만 있다면 이 박막을 2차원 소자로 응용할 수 있는 가능성은 충분하다고 판단된다. 현재 이 고분자의 2차원 특성을 이용하여 비휘발성 메모리 [8]나, 적외선 센서 [9] 등으로 응용하고자 하는 노력은 실제로 진행되고 있다.

P(VDF-TrFE)의 강유전성은 고분자의 여러 상(phase) 중 최대 분극을 유도하는 all-trans β 상의 극성 분자 구조에 기인한다 [10,11]. 이 고분자는 물/공기 경계면에서 대칭성 파괴에 의해, 물 표면에서 극성의 결정성 분자막 형태로 분포한다. 이 박막의 결정성은 고체 기판으로의 이전 후에도 대부분 유지되며, 19°에서의 β 상 X-ray 회절 피크 [12]로도 확인된다. 이러한 극성의 결정성 배열은 강유전 특성뿐 아니라 비선형 광학적 특성을 유도하는 근본적 원인이기도 하다. 큰 비선형 광학적 특성을 가지려면 분자의 광학적 비등방성도 커야하지만, 거시적으로 큰 광학적 비등방성을 가질 수 있도록 유도하는 박막제조 기술도 중요하다. 또 산업적 응용 가치를 가지기 위해서는 반드시 구조적 안정성(long-term stability)도 확보되어야 한다. 우리는 이 고분자 LB 박막이 탁월한 구조적 안정성을 가지면서도 충분한 광학적 비선형성을 가지고 있음을 실험 결과를 통해 보였으며, 이를 바탕으로 한 비선형 광학 소자의 제작 가능성을 보고 [13]한 바 있다.

이번 연구의 목적은 2차원 특성을 이용한 전기광학 소자 개발 시 가장 효과적인 두께 조건이 무엇인지를 알아내고자 하는 것이다. 이를 위해 LB 박막의 전기광학적 특성을 박막 두께에 따라 측정함으로써 2/3차원을 구분할 수 있는 물리적 차별 요인이 있는지를 알아보았으며, 이 결과를 기존의 한계 두께 효과 연구와 비교하였다. 열처리 후 LB 박막으로부터의 전기광학상수의 변화를 관측함으로써 열처리에 의해 강유전성이 증강되는지, 또 이 증강 효과가 상전이를 통해 만들어지는 나노 구조와 연관 있는지를 알아보았다.

2. 실험 방법

연구에 사용된 시료는 Solvay사의 강유전성 고분자인 P(VDF-TrFE) (70 : 30 mol%)이다. 이 고분자는 극성 용매인 DMSO (dimethyl-sulfoxide)에 용해되어 무게비 0.05 wt%로 제작되었다. 제작한 시료는 불순물 제거를 위해 0.2 μm PVDF 실린지 필터 (syringe filter)로 1회 필터링하였다.

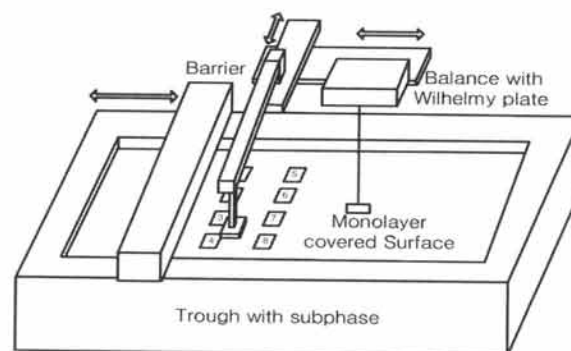


Fig. 1. Film valance for the fabrication of P(VDF-TrFE) Langmuir-Blodgett film.

그림 1은 박막의 제작 및 이전을 보여주는 실험 장치도이다. 시료는 18 M Ω 인 물 위에 뿌려진 후 일정 시간 후 barrier로 압축되어 단분자막의 형태로 물 위에 형성된다. 박막의 이전은 표면압이 5 dyne/cm이 될 때 실시하였다. 고분자의 Langmuir 막은 강체 (rigid)막의 특성을 보여 그림 1에서 보인 순서대로 박막을 이전하여도 이전박막들의 물리적 특성 차이는 없었다. 가로막대 (barrier) 이동, 기관의 이동, 박막 이전 등 박막 제작의 전 과정은 HP사의 장비구동 소프트웨어인 HP-VEE 프로그램을 이용하여 컴퓨터로 제어하였다. 이 고분자의 LB박막 제작 과정 및 이전에 대한 설명은 다른 논문 [14]에 자세히 기술하였다.

전기광학계수 측정을 위해 유기 세척한 ITO glass 기판 위에 LB 막을 이전하여 시료를 제작하였다. 제작된 시료는 결정구조 안정화 및 강유전성을 키우기 위해 135°C에서 2시간 동안 오븐 속에 넣어 열처리를 하였다. 그 이후 전기광학상수 측정을 위해 상대전극을 고분자막 위에 증착하였다. 전기적 쇼트를 방지하기 위해 질화규소 (SiN)을 6 nm 두께로 스퍼터 증착하여 절연층을 구성하였고, 그 위에 200 nm 두께로 알루미늄 (Al)을 열 증착하였다.

이 연구에의 전기광학상수 측정은 그림 2에 보인 Teng이 고안한 단순 반사법 [15]을 사용하였다. 광원으로는 파장이 632.8 nm인 He-Ne 레이저를 사용하였다. 시료에 입사하는 빛의 p 편광 성분과 s 편광 성분 크기가 같도록 Glan-Thompson 편광기를 이용하여 45°의 편광각을 유지하도록 하였다. 선편광 상태의 레이저 빛은 ITO 기판에 대해 45° 입사각으로 입사되며 알루미늄 전극에 의해 반사되어 나온다. 이러한 구도에서 출력 광 세기는 Soleil-Babinet 보상기로 p 성분과 s 성분의

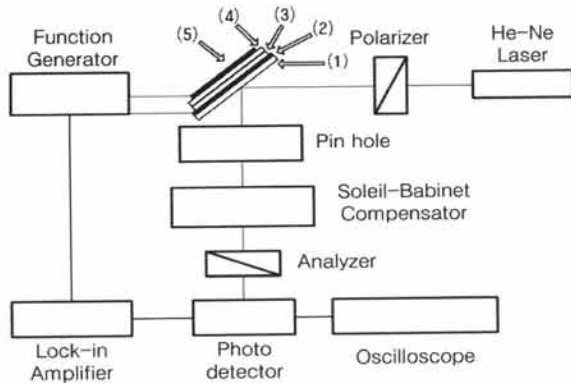


Fig. 2. Schematic diagram of experimental setup for measuring electro-optic coefficients of the P(VDF-TrFE) LB films: (1) glass, (2) ITO, (3) LB film, (4) SiN layer, and (5) aluminum electrode.

위상지연을 통해 제어할 수 있게 된다. 전기광학변조가 신호 왜곡이 가장 적은 영역은 위상지연에 대해 출력세기의 기울기가 선형적으로 나타나는 영역으로 출력이 최대치의 반 (half maximum)이 되는 영역이다. 우리는 보상기 조정을 통해 이 조건을 맞추었다. 전기광학변조를 위해 1 kHz의 정현파를 전극양단에 인가하였으며 이로 인하여 변조된 광 신호는 광 측정기를 통해 오실로스코프와 락인 증폭기 (lock-in amplifier: SRS-850)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Teng의 단순반사법 구조에서 변조전압에 따른 전기광학계수 γ_{33} 는 다음과 같이 표현된다.

$$\gamma_{33} = \frac{3\lambda I_m}{4\pi V_m I_c} \frac{(n^2 - \sin^2\theta)^{1/2}}{n^2 \sin^2\theta}$$

여기서 λ 는 입사광원, θ 는 입사각, V_m 은 인가된 변조 전압의 진폭, I_m 은 변조된 빔의 진폭을 나타내는 전압, 그리고 I_c 는 보상기를 조절 시 DC 성분 최대 출력의 1/2이 되는 전압이다. 우리는 이 실험을 통해 열처리 전의 10층 LB 박막 시료로부터 16 pm/V의 전기광학상수(γ_{33}) 얻었다. 이 상수 값은 서적 [16]이나 다른 논문에서 언급된 전형적인 전기광학 물질에서 얻어지는 수십 pm/V에도 충분히 비견되는 값이다.

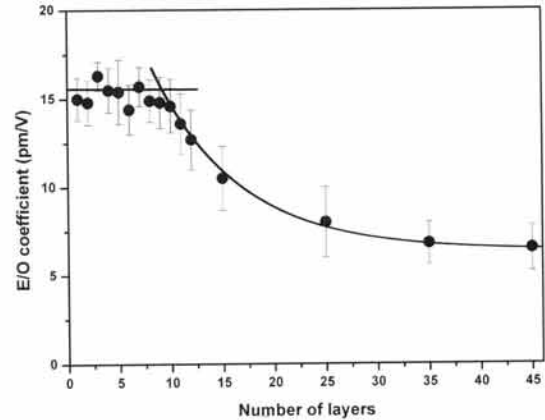


Fig. 3. Thickness dependence of the electro-optic coefficient for fresh LB films of ferroelectric copolymer P(VDF-TrFE).

이 고분자의 쌍극자 모멘트는 극간 거리가 짧아 크지 않다, 그럼에도 불구하고 큰 전기광학상수를 보이는 이유는, LB 방법 인해 조밀하면서도 잘 배열된 전기 쌍극자들이 편극의 적층구조 이루며 분포되어 있어 거시적 비선형성이 극대화되었기 때문이다.

열처리 이전의 LB 박막에서 두께에 따른 전기광학상수의 측정 결과를 그림 3에 보였다. 원으로 표시된 결과는 5번의 측정의 평균값을 나타내며 선형 바는 측정값의 범위를 나타낸다. 그림에서 보듯, 10층 이하의 박막들은 두께와 상관없이 거의 16 pm/V의 전기광학상수 크기를 보이고 있다. 반면에 10층 이상의 박막은 막이 두께워질수록 전기광학상수가 지수적으로 감소되는 현상을 보이며, 45층 박막에 가서는 7 pm/V까지 감소됨을 보였다.

이 같이 10층을 중심으로 두께 의존성이 달라지는 결과는, 전기광학 현상에 대한 한계 두께 효과의 상실을 보여주는 명백한 증거로서, 10층 이하에서 두께 의존성이 상실되는 현상과 함께 2차원 특성을 규정짓는 강력한 실험적 근거가 된다. 또한, 이는 LB 박막의 특성을 9~10층 두께를 중심으로 2/3차원 특성으로 구분될 수 있게 하는 근거로서 그 가치를 지닌다. Ducharme 그룹 [7] 역시 경계 두께에서 약간의 차이를 보일 뿐, 거의 동일한 finite size 효과 상실 현상을 보고한 바 있다. 그들의 구한 임계 두께는 15 nm로, 그들이 주장하는 층당 평균 두께 1.8 nm를 고려하면 8~9층에 해당한다. P(VDF-TrFE)의 시료 선택이나 박막 제조 과정 등 실험 조건에 따라 층당 두께 값은 약간의 차이를 가질 수 있다.

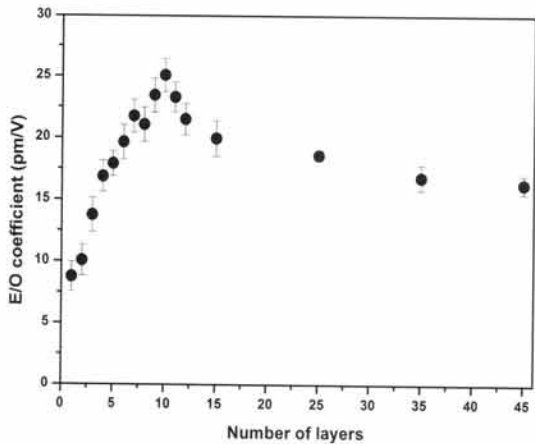


Fig. 4. Thickness dependence of the electro-optic coefficient for thermally annealed LB films of ferroelectric copolymer P(VDF-TrFE).

실제 ellipsometry로 측정한 우리 LB 박막의 층당 평균 두께는 2.16 nm [17]이므로, 우리의 결과인 10층은 실험적 오차 범위 내에서 그들의 결과와 잘 일치한다고 볼 수 있다.

이런 관점에서 이 박막의 전기광학 특성을 10층을 기준으로 이전 영역은 2차원, 이후 영역은 3차원 영역 또는 bulk 영역으로 정의하는 것이 현상론적으로 합당할 것으로 생각된다.

이 같은 해석은 열처리를 마친 시료에 대한 전기광학상수 측정 결과로부터 더욱 명확해진다. 그림 4는 그림 3의 LB막을 열처리한 후 측정한 전기광학상수의 결과이다. 놀랍게도 이 결과 역시 10층 두께를 경계로 전기광학상수의 두께 의존성이 명확하게 구분된다. 이전 결과와 다른 점은 10층 이하의 두께에서, 두께 증가에 따라 전기광학상수의 증가를 보인다는 사실이다. 그러나 10층 이상 두께에서는 열처리 이전의 경우처럼 박막 두께의 증가에 따라 전기광학상수가 감소하는 경향을 보인다. 그러나 감소의 패턴은 전과 달리 지수적으로 보기 어려웠다. 감소 패턴에 대한 해석은 본 논문의 주제를 벗어나므로 더 이상 다루지 않겠다. 열처리로 인해 발생하는 또 하나의 중요한 사실은 전체 두께 영역에 걸쳐 관측되는 전기광학상수의 증가이다. 10층막의 경우 전기광학상수는 16 pm/V에서 26 pm/V로 약 70% 정도의 증가되었으며, 그림 3과 그림 4를 비교하여 볼 때 15~48층 사이에서는 두께에 따라 100~230%로 큰 폭의 증가가 관측되었다. 이는 열처리가 강유전성을 증대시킨다는 사실을 증명한 결과로 해석될 수 있다.

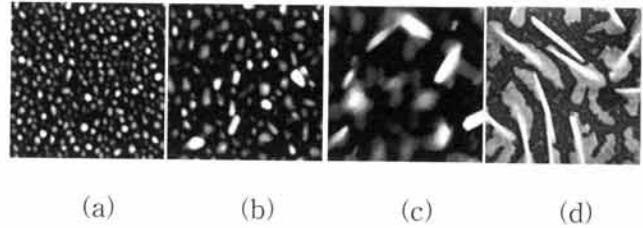


Fig. 5. Atomic force microscope images of the nanostructure formations in P(VDF-TrFE) LB films annealed at 135°C for 2 h. Left-light: (a) 1 layer, (b) 2 layer, (c) 3 layer, and (d) 10 layer films.

Teng 실험 구조에서 광학상수의 계산은 고른 두께의 박막이 전제되는 경우에만 의미를 가진다. 그러나 만약 열처리가 박막 형상에 변화를 줄 경우, 이 측정의 의미는 달리 해석될 수 있다. 이를 알아보기 위해 우리는 열처리 후 LB 박막의 형상이 어떻게 변하는지를 AFM 측정을 통해 알아보았다.

그림 5는 열처리 이후 1층, 2층 3층 10층 박막의 표면을 원자력간현미경 (atomic force microscope, AFM) 으로 관측한 결과를 보인 그림이다. 열처리 이전의 막은 전체에 면적에 대해 고른 두께를 가지는 반면 열처리된 막은 그림처럼 전혀 다른 양상을 보이고 있다. 열처리로 인해 그림처럼 특정한 나노 구조체가 생기는 현상은 2003년 Bai [18] 등에 의해 P(VDF-TrFE) LB 박막에서 처음 발견되었고, 그 형태에 따라 나노메사 또는 나노우물로 명명하였다. 그림에서 보듯 1층 박막을 열처리할 경우 나노메사라 불리는 나노 구조체가 관측된다. 박막의 두께가 증가할수록 (그림 5(b),(c)) 이 원반의 크기는 커지면서 옆 원반과 합쳐지게 된다. 그러다가 5층 정도에 이르러서는 이른바 나노우물이 형성되며 보다 두꺼운 박막에 대해서는 그림 6(d)처럼 나노 우물이 채워진 고른 박막이 만들어진 후 그 위에 새로운 형태의 박막이 입혀진다.

박막 구조가 아닌 나노 결정 구조체가 Teng의 전기광학 측정에 어떻게 반영되는지에 대해서는 아직 연구된 바 없다. 따라서 10층 이하 두께에서 구한 data에 대해 어떤 해석도 그 진위를 가리기는 쉽지 않다. 열처리 이전 박막에서는 각층이 동일한 물리적 특성을 가지기 때문에, 10층 부근의 막이라고 해서 다른 층과 물리적 특성이 달라야 할 아무런 이유가 없다. 따라서 열처리 이후에, 10층막 두께를 경계로 전기광학상수의 두께 의존성을 달라지는 현상은 명백히 열처리가 그 원인일 수밖에 없다. 그런데 그림 5의 AFM 결과에서 보듯 열처리에

의해 나노 구조체가 만들어지는 사실은 이미 잘 알려졌다. Bai 등 [18]은 이 구조체의 결정 구조가 열처리 중 plastic flow 과정을 거쳐 원래의 구조 특성을 잃고 재배열된다는 사실을 보였으며, 이로 인해 2차원 특성이 만들어진다는 사실을 XRD 결과 [18]를 들어 밝힌 바 있다. 이러한 사실들을 종합해 볼 때, 10층 이하 박막 두께에서 보인 전기광학 효과의 두께 의존성이, 비록 정량적으로 증명하기는 어렵지만 열처리 이후 생기는 나노 구조체와 직접적인 연관을 가질 개연성은 충분한 것으로 판단된다.

우리는 열처리된 10층의 막으로부터 26 pm/V의 최대 전기광학상수를 얻었다. 이는 전기적 쇼트가 없이 2차원 전기광학 특성을 응용한 전기광학소자에서의 최적 두께는 10층 부근임을 보여주는 결과로, 추후 전기광학소자 개발 시 충분히 적용 가능한 결과로 판단된다.

4. 결론

우리는 2~3차원 경계 영역에서 P(VDF-TrFE) LB 박막에서 두께에 따른 전기광학현상을 측정하였다. 우리는 전기광학적 측정을 통해서도 처음으로 한계 두께 효과의 상실 현상이 생김을 발견하였다. 우리의 임계 두께 내에서의 전기광학현상이 2차원 특성임을 밝힘으로써, 한계 두께 현상의 상실 경계를 2~3차원의 경계로 정의할 수 있다는 명확한 물리적 기준을 제공할 수 있었다. P(VDF-TrFE) LB 박막의 경우 2~3차원의 경계 두께가 10층에 해당함을 알 수 있었다. P(VDF-TrFE) LB 박막을 이용한 전기광학소자의 개발에 있어 전기광학상수가 최대가 되면서도 전기적 쇼트를 피할 수 있는 최적의 두께가 2~3차원의 경계인 10층 부근임을 전기광학상수 측정을 통해 확인하였다. 열처리에 의한 강유전성의 증대 효과를 확인하였고, 이 원인이 상전이를 통해 만들어지는 나노 구조에 의한 현상임을 AFM을 이용한 구조 분석으로부터 유추할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 청주대학교 연구 장학 지원에 의한 것임.

REFERENCES

- [1] T. T. Wang, J. M. Herbert, and A. M. Glass, eds: *The Applications of Ferroelectric Polymers* (Chapman and Hall, New York, 1988).
- [2] J. S. Lim, G. S. Park, and Y. S. Lee, *Kor. J. Opt. and Photon*, 12, 225 (2001).
- [3] G. Roberts, *Langmuir - Blodgett Films* (Plenum, New York, 1990).
- [4] S. P. Palto, L. Blinov, A. Bune, E. Duvovik, V. Fridkin, N. Petukhova, K. Verhovskaya, and S. S. Yudin, *Ferro. Lett.*, 19, 65 (1995).
- [5] L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto, A. V. Bune, Peter A. Dowben, and S. Ducharme, *Phys. Uspekhi*, 43, 243 (2000).
- [6] J. W. Choi, P. A. Dowben, Shawn Pebley, A. V. Bune, and S. Ducharme, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 1328 (1998).
- [7] S. Ducharme, A. V. Bune, L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto, A. V. Sorokin, and S. G. Yudin, *Phys Rev. B*, 57, 25 (1998).
- [8] S. Ducharme, T. J. Reece, C. M. Othon, and R. K. Rannow, *IEEE Trans Dev Mater Reliab*, 5, 720 (2005).
- [9] A. V. Bune, C. Zhu, S. Ducharme, L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto, N. G. Petukhova, and S. G. Yudin, *J. Appl. Phys.*, 85, 7869 (1999).
- [10] M. Bai, M. Poulsen, and S. Ducharme, *J. Appl. Phys. Matt.*, 18, 7383 (2006).
- [11] J. Kulek, B. Hilzler, and G. W. Bak, *J. Korean Phys. Soc.*, 32, 1093 (1998).
- [12] M. Poulsen, A. V. Sorokin, S. Adenwalla, S. Ducharme, and V. M. Fridkin, *J. Appl. Phys.*, 103, 034116 (2008).
- [13] E. H. Kwak and C. S. Jung, *JKIEEME*, 23, 566 (2010).
- [14] C. S. Jung, *J. Korean Phys. Soc.*, 53, 2646 (2008).
- [15] C. C. Teng, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 1538 (1992).
- [16] D. J. Williams, *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series (1983).
- [17] C. S. Jung, I. T. Lee, P. W. Jang, K. Seomoon, and K. H. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12, 3326 (2012).
- [18] M. Bai and S. Ducharme, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 3528 (2004).