

진공증착법으로 제조한 PVDF 박막의 열자격전류에 관한 연구

이선우, 박수홍, 김형권, 임응춘*, 김수정*, 육재호**, 이덕출
 인하대학교, *오산대학, **유한대학

A Study on the Thermally Stimulated Current of PVDF Thin Film Prepared by Physical Vapor Deposition Method

S. W. Lee, S. H. Park, H. K. Kim, E. C. Lim*, S. J. Kim*, J. H. Yuk**, D. C. Lee
 Inha University, *Osan Coll., **Yuhan Coll.

Abstract - The thermally stimulated current (TSC) of PVDF thin film prepared by physical vapor deposition method was investigated. PVDF shows three TSC peaks designated P₁, P₂ and P₃ in ascending order of temperature. The P₁ peak is associated with water in the PVDF specimen. P₂ and P₃ Peaks are specific peaks of α and β type PVDF, respectively. The peak temperature was shifted to higher temperature, and peak intensity was decreased with increasing substrate temperature under thin film preparation.

1. 서론

고분자 재료는 전기·전자분야에서 유전체 또는 절연체로서 중요한 역할을 점유하고 있을 뿐만 아니라, 산업전반에서 중요한 역할을 하고 있다. 또한 근래에는 고분자 성형기술의 급격한 발달로 고분자 특유의 성질을 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^[1] 대표적인 기능성 고분자 '재료인 PVDF(Polyvinylidene Fluoride)는 현재까지 알려진 고분자 재료 중 가장 우수한 압전성 및 초전성을 나타내고 있기 때문에 세라믹으로 대표되던 센서재료에서도 두각을 나타내고 있다.^{[2],[3]} 또한 높은 유전율 때문에 고에너지밀도 콘덴서 재료로도 이용되고 있으며, 세라믹 재료와의 복합으로 보다 우수한 압전·초전 소자재료로도 실용화되어질 전망이다.^[4] 이에 본 연구에서는 종래의 일렉트렛 제조방법의 단점을 극복하고자 새로운 방법의 하나로 진공증착시 전계인가법이라는 개념을 도입하여 고분자 일렉트렛 박막을 제조하였으며, 결정화도를 증가시킬 목적으로 박막 제조시에 기판의 온도를 30~80[°C]로 변화시켜 가며 β -PVDF 박막을 제조함으로써 기존의 다단계 공정을 하나의 공정으로 압축시키고자 하였다.

본 논문에서는 특히 인가전계를 변화시켜 가며 제조한 β -PVDF 박막에 대해 열자격전류를 측정하였다. 또한 기판온도의 제어를 통해 결정화도를 변화시키며 열자격전류의 결정화도 의존성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용한 진공증착장치는 고분자 박막을 제조하는 동시에 분극과 결정화도를 증가시킬 수 있는 구조로써 배기부, 검출부, 반응부로 제작하였다.

배기부에는 고분자 박막의 성장에 필요한 고진공상태

를 얻기 위한 보조배기펌프로는 유희전펌프를 이용하였으며, 고진공상태까지 배기시키기 위하여 유희산 펌프를 병행하여 사용하였다.

검출부로는 저진공상태 측정을 위해서 TC(Varian Co., Vacuum gauge, type 0531)와 고진공 측정장치인 이온게이지(Varian Co., Multi-gauge, type LB350-301)를 사용하였다. 또한 반응부내의 기판과 발열원의 온도 측정을 위해서 열전대(Thermocouple, type Pt)를 이용하였다.

전계인가법을 이용하여 PVDF 박막을 제조하기 위한 반응부의 장치 개략도를 그림 1에 나타내었다.

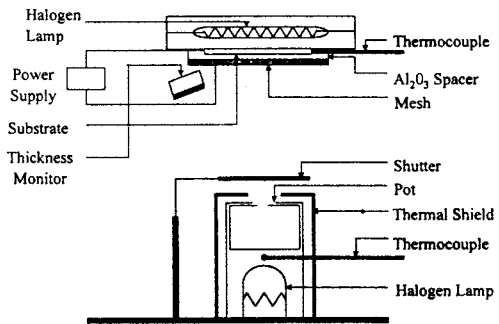


그림 1 반응부의 개략도

Fig. 1 Schematic diagram of reaction chamber

기판의 온도와 발열원의 온도를 일정하게 유지시키고 증발량을 제어하기 위하여 온도조절기(한영전자, Temp. Controller, DX4-100)에 가변저항을 연결하여 사용하였다. 특히 고전계인가를 통한 분자쇄의 배향을 위해서 스텐레스 망사(\square -0.85[μ m])를 이용하였고, 기판은 글라스를 사용하였다. 또한 고분자 박막의 제조시에 두께를 일정하게 유지하기 위하여 수정진동자식 막두께 측정기(Thickness monitor, INFICON Co., ITM-130)를 기판면에 가까운 곳에 설치함으로써 막두께 제어를 보다 용이하게 함으로써 PVDF 박막 제조에 있어 막두께 재현성을 증가시키려고 하였다.

2.2 측정장치

본 실험에서 열자격전류를 측정하기 위한 측정장치의 개략도를 그림 2에 나타내었다. 측정장치는 세 가지 장치의 조합으로 구성되어 있다. 시료의 온도를 제어하고 유지하는 항온조와 전류값을 읽는 미소전류계, 그리고

데이터를 저장하는 PC로 크게 구분할 수 있다.

항온조의 온도를 제어하기 위해 액체 CO₂를 주입하여 온도를 -60℃까지 냉각하고, 온도제어기(한영전자, Temp. Controller, P-100)를 이용해 100℃까지 승온하였다. 미소전류계(Keithley, Picoammeter, Model 487)에 장착된 독립전원(Power Supply, ±500V)에서 공급되는 전압을 시료에 인가하여 전류를 측정하였고, C-언어로 Data Acquisition Program을 작성하여 측정전류값을 PC에 저장하였다. 이 때 PC에는 GPIB Card를 장착하여 Interface Cable로 데이터를 전송하였다.

또한 열자격전류 측정시 주위의 정전기적 영향을 감소시키기 위해 접지한 동태시를 이용한 Shielding Box를 제작하여 시료를 주위로부터 차폐하였다.

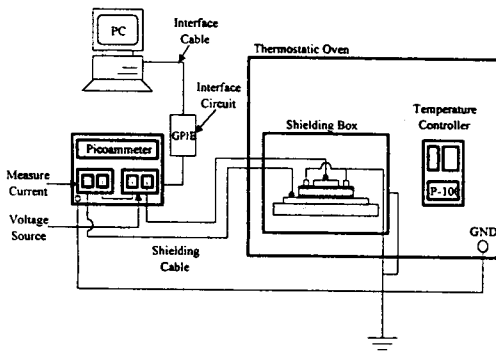


그림 2 열자격전류 측정장치
Fig. 2 TSC measuring apparatus

3. 결과 및 고찰

3.1 분자배향 분석

기판의 인가전계를 가변하여 제조한 PVDF 박막의 분자구조를 분석하기 위해 적외선 투과 스펙트라를 조사하였다. 그림 3은 PVDF 박막 제조시에 0~142.8[kV/cm]의 전계를 인가하여 제조한 PVDF 박막의 적외선 투과 스펙트라이다.

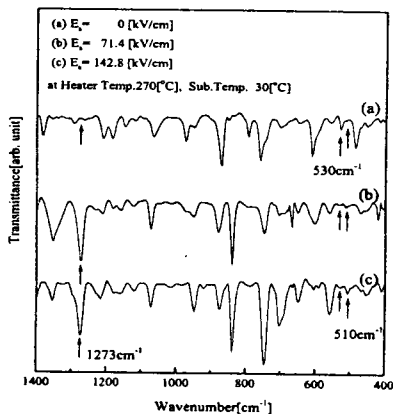


그림 3 인가전계의 변화에 따른 적외선투과스펙트라
Fig. 3 FT-IR spectra with various electric field

전계를 인가하지 않고 제조한 PVDF 박막은 α형 고

유의 피크인 530cm⁻¹피크가 두드러지고 β형 고유의 피크인 510cm⁻¹피크는 보이지 않는 반면에, 인가전계가 증가함에 따라 530cm⁻¹피크는 감소하고 510cm⁻¹피크는 성장하는 것을 볼 수 있다.

이 결과는 인가전계의 증가에 따라 기판에 수평배향하던 쌍극자가 수직으로 배향하기 때문에 α형에서 β형으로 전이하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한 β형에서만 관찰되는 1273cm⁻¹피크가 성장하고 있는 것으로 보아 위의 결과를 뒷받침할 수 있는 근거가 된다.

3.2 결정화도 분석

그림 4는 증착시 기판온도를 변화시켜가며 제조한 PVDF 박막의 X선 회절분석 스펙트럼으로 기판온도를 증가시킬수록 비정질영역의 Broad한 피크가 결정영역의 첨예한 피크로 변화하고 있음을 알 수 있다. 따라서 결정화도의 증가를 확인할 수 있다.

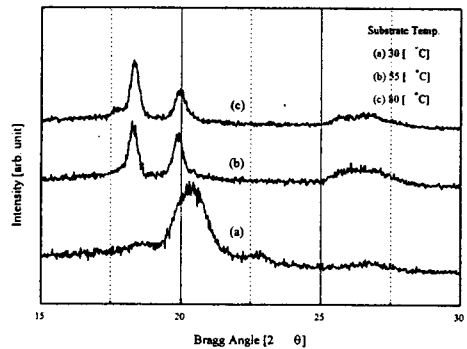


그림 4 기판온도의 변화에 따른 XRD 스펙트라
Fig. 4 XRD spectra with various substrate temp.

증착시 기판온도를 변화시켜가며 제조한 PVDF 박막의 X선회절 분석 스펙트럼에 대해 Non-linear curve fitting 방법에 의해 결정화도를 산출한 결과, 49.8~72%로 결정화도의 증가가 관찰되었다.

기판온도가 증가할수록 결정화도가 증가하는 것을 알 수 있다. 고분자의 결정은 $\frac{9}{10} \times T$ ([K], T:용점위 온도에서 가장 잘 형성이 되는데,^[6] PVDF 박막이 100~150℃의 범위에서 용해하므로 80℃의 기판온도일 때의 결정화도가 가장 양호한 결과를 나타내었다.

3.3 제조시 인가전계의 변화에 따른 열자격전류

그림 5는 박막 제조시에 인가전계를 0~142.8[kV/cm]로 변화시켜가며 제조한 PVDF 박막의 열자격전류이다. 3개의 피크가 관찰되었으며, 이들의 명칭을 고온으로 올라가면서 각각 P₁, P₂, P₃로 이름 붙였다.

0[℃] 부근의 P₁피크는 모든 시편에서 관찰되었으며, 승온에 따른 시료 내부의 수분에 의한 피크라고 생각된다. 또한, Miztani 등에 의하면^[7], 60[℃] 부근의 P₂피크는 α형 PVDF에서, 90[℃] 부근의 P₃피크는 β형 PVDF에서만 관찰되는 피크이다. 그림에서 (a)스펙트

럼은 제조시에 전계를 인가하지 않고 제조한 α 형 PVDF이며 60[$^{\circ}$ C] 부근에서 비교적 큰 피크가 관찰되었다. (b)스펙트럼은 $\alpha + \beta$ 형 PVDF이며 60[$^{\circ}$ C]에서의 P_2 피크는 크기가 감소하고 90[$^{\circ}$ C]에서의 P_3 피크는 성장하고 있는 것이 관찰되었다. (c)스펙트럼은 β 형 PVDF이며 60[$^{\circ}$ C]에서의 P_2 피크는 사라지고, 90[$^{\circ}$ C]에서의 P_3 피크가 크게 성장한 것을 확인할 수 있다.

Das Gupta와 Davies 등은 1[MV/cm] 이상의 고전계를 인가하면 α 형이 극성 α 형이나 β 형의 PVDF로 변형한다고 보고하였다. 따라서 P_3 피크는 결정전이로 인한 β 형 시편에서의 피크라 고려되어진다.^[6]

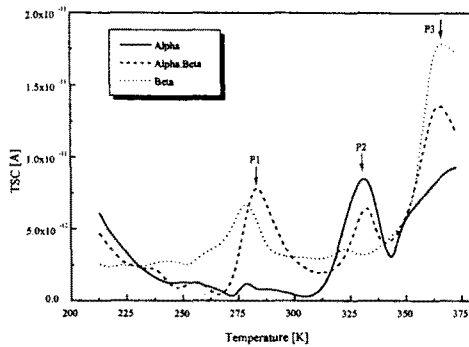


그림 5 결정형태에 따른 열자격전류 스펙트라
Fig. 5 TSC spectra with various crystalline phase

3.4 기판온도의 변화에 따른 열자격전류

그림 6은 기판온도의 변화에 따른 열자격전류의 피크의 위치와 크기에 대한 결과이다. 그림 (a)는 α 형 PVDF에서의 주피크인 P_2 피크의 위치이고, 그림 (b)는 피크의 크기이며, 그림 (c)는 β 형 PVDF에서의 주피크인 P_3 피크의 위치이고, 그림 (d)는 피크의 크기이다. 피크의 위치는 기판온도의 증가와 함께 고온 측으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 결정영역에서의 결합에너지는 비정질영역에 비해 크므로 결합을 파괴하는데 결정영역이 많을수록 에너지가 더 필요하게 된다. 따라서 결정화도가 증가할수록 더욱 고온에서 피크가 발생한다. 또한 피크의 크기는 비정질영역의 양이 감소하므로 전류의 양이 감소하여 피크 크기의 감소로 나타나게 된다.

4. 결론

본 논문에서는 진공증착법으로 제조한 PVDF 박막의 결정형태에 따른 열자격전류 특성에 관해 연구하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

적외선흡수분광을 이용하여 인가전계를 증가에 따라 PVDF 박막의 결정형태가 α 형에서 β 형으로 전이하는 것을 알 수 있었고, X선회절분석을 통하여 박막의 결정화도를 구할 수 있었으며, 기판온도의 증가에 의해 결정화도가 49.8~67%로 향상된다는 것을 알 수 있다.

열자격전류를 측정된 결과 3개의 피크가 나타났으며, 온도의 증가에 따라 P_1 , P_2 , P_3 로 각각 이름 붙였다.

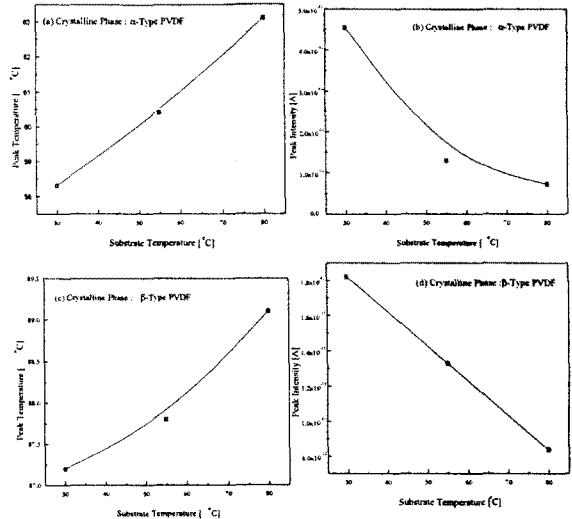


그림 6 기판온도에 따른 피크위치와 크기의 변화
Fig. 6 Peak temperature and intensity with various substrate temperature

0[$^{\circ}$ C] 부근의 P_1 피크는 수분에 의한 피크라 생각된다. α 형에서는 60[$^{\circ}$ C] 부근에서 α 형의 특성피크인 P_2 피크가 관찰되었으며, 고전계를 인가하여 β 형으로 제조한 경우에는 90[$^{\circ}$ C] 부근에서 P_3 피크가 나타났다.

기판온도를 변화시켜가며 제조한 경우의 열자격전류는 기판온도의 증가에 따라 피크의 위치가 고온 측으로 이동하였으며, 피크의 크기는 감소하였는데, 피크 위치의 이동은 결합에너지가 큰 결정영역의 증가 때문이고, 피크 크기의 감소는 비정질영역의 감소로 인한 전류의 감소 때문이라 생각된다.

참고문헌

- [1] S. Hurmila et. al., "Ultrasonic Transducers using PVDF", *Ferroelectrics* Vol. 115, pp. 267~278, 1991
- [2] 材山直康 外, "高分子 壓電材料とその 應用", *應用物理*, Vol. 46, pp. 705, 1977
- [3] G. M. Sessler, "Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride", *J. Acou. Soc. Am.*, Vol. 70, pp. 1596, 1981
- [4] R. Parket, "Technological development of high energy density capacitors", Report of NASA, No. NASA CR, 124926, 1976
- [5] 朴修弘, "진공증착법을 이용한 PVDF박막의 제조와 분자배향특성에 관한 연구", *인하대학교*, pp. 10~11, 1997
- [6] 金在汶, "高分子化學", *東明社*, pp. 18~40, 1987
- [7] Davies GT, Mckinney JE, Broadhurst MG and Roth SC, *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, pp. 4998~5002, 1978
- [8] Das Gupta D. K., Doughty L. and Brockley R. S., *Journal of electrostatics*, Vol. 7, pp. 267~282, 1979