

## 진공증착법에 의해 제조된 PVDF 박막의 전기전도현상과 열자격전류에 관한 연구

이선우 · 박수홍 · 이덕출

인하대학교 전기공학과  
(1999년 2월 24일 접수)

### A Study on the electrical conduction phenomena and TSC of PVDF thin films fabricated by PVD method

Sun-Woo Lee, Su-Hong Park and Duck-Chool Lee

Department of Electrical Engineering, Inha University  
(Received February 24, 1999)

**요 약** - 본 논문에서는 진공증착법을 이용하여 압전·초전특성이 우수한 PVDF 박막을 제조하고, 박막의 전기전도기구와 하전입자의 거동을 규명하기 위해서 전기전도현상과 열자격전류를 각각 측정하였다. 적외선 투과 스펙트라의 결과로부터 전계의 강도가 증가할수록 결정상은  $\alpha$ 형에서  $\beta$ 형으로 전이함을 확인할 수 있었으며, X선 회절분석을 통해 결정화도는 기판온도가 30°C에서 80°C까지 증가함에 따라 49.8%에서 67%까지 증가하는 것을 알았다. 전기전도현상의 결과로부터 PVDF 박막의 전기전도기구에는 이온성 전도에 따른다는 결론을 얻었다. 열자격전류의 분석결과로부터, 승온에 따라 P1, P2, P3의 3개의 피크가 관찰되었으며, 기판온도의 증가에 따라 열자격전류의 피크온도는 증가하였으며, 피크의 크기는 감소하였다.

**Abstract** - In this study, PVDF thin films, which show the excellent piezoelectricity and pyroelectricity, are prepared by PVD (physical vapor deposition) method, and their electrical conduction phenomena for analyses of the electrical conduction mechanism and TSC (Thermally Stimulated Current) for identification of the behavior of conductive carriers are investigated. As a result of FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) spectra, the crystalline phase transforms  $\alpha$  type into  $\beta$  type with increasing electric field. From XRD (X-Ray Diffraction) analyses patterns, the degree of crystallinity increased from 49.8% to 67%, as the substrate temperature increases from 30°C to 80°C. As a result of electrical conduction phenomena, the electrical conduction mechanism of PVDF thin films is identified as ionic conduction mechanism. From TSC analyses, there are three peaks as P1, P2, P3 with increasing temperature, and with increasing substrate temperature, the peak temperature of TSC increases and the peak intensity of TSC decreases.

## 1. 서 론

최근 고분자 성형기술의 급격한 발달로 인해 고분자 특유의 성질을 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 대표적인 기능성 고분자 재료인 폴리비닐리덴-플로라이드(Polyvinylidene Fluoride : PVDF)는 현재까지 알려진 고분자 재료 중 가장 우수한 압전성(Piezoelectricity) 및 초전성(Pyroelectricity)을 나타내는 동시에 세라믹 재료가 갖지 못하는 유연성을 가지기 때문에 세라

믹으로 대표되던 센서재료 분야에서도 두각을 나타내고 있다[2,3]. 또한 높은 유전율 때문에 고에너지밀도 콘덴서 재료로도 이용되고 있으며, 세라믹 재료와의 복합으로 보다 우수한 압전·초전 소자 재료로도 실용화되어 질 전망이다[4].

현재까지 PVDF 박막의 제조법으로는 주로 캐스팅법(Casting method), 성형·압출법(Forming·Extrusion method) 등이 있으며, 그 중 캐스팅법은 공정상의 번거로움과 독성용매(DMF : Dimethyl-formamide)에 의한

인체에의 해로움, 표면의 불균일성 등 여러 단점이 지적되어 왔다. 이에 반해 전식법인 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].

전기전도현상에 대한 연구는 캐리어의 종류와 전도 메카니즘의 고찰에 매우 유용한 수단이다[6]. 또한, 전기전도현상에 관한 연구는 절연파괴의 예측에도 중요한 정보를 제공하기 때문에 PVDF 박막이 실제의 센서로 사용되었을 경우, 전압-전류 (V-I) 특성이나 내전압특성 등도 미리 예측하여 볼 수 있다. 그러나, 현재까지 진공 증착 박막의 전기전도현상에 관한 보고는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 진공증착 박막의 전기전도 현상에 대해 연구하였으며 이에 따른 전도기구를 해석하였다.

유전특성 실험 중 긴 완화시간동안에 일어나는 현상을 짧은 시간에 측정할 수 있는 수단으로 열자극전류 (Thermally Stimulated Current : TSC) 기법이 많이 이용되고 있다[7]. 이 특성은 일정온도를 유지하며 열평형 상태에서 이루어지는 종래의 많은 측정 방법과는 달리 온도를 시간과 더불어 계속 변화시킬 때 열적으로 준 열평형 상태에 있는 시스템이 평형상태로 돌아가는 과정에서 일어나는 하전입자들의 거동에 관하여 관찰하는 것이다. 이러한 관점에서 하전입자가 존재하는 고분자에 전계를 인가하여 하전입자의 변위를 발생시키고, 이것을 저온까지 냉각하여 동결시킨 다음 온도상승과 더불어 일어나는 열자극전류를 관측함으로써 고분자 재료의 유전 및 절연현상 등을 연구할 수 있다[8].

이에 본 논문에서는 전기전도현상을 통해 전도기구를 해석하였으며, 열자극전류를 조사하여 PVDF의 결정형태에 따른 하전입자의 거동을 알아보았다.

## 2. 실험 및 측정장치

본 실험에 사용된 시편은 진공증착법을 이용하여 제조한 PVDF 박막이다. 박막 제조시에 박막의 결정형태를 제어하고자 기판에 고전압 인가장치(Trek Co., Cor-A-Trol HV Supply, Model 610C)를 설치하여 박막을 제조하였다. α형 PVDF 박막은 전계를 인가하지 않은 상태에서 증착하였고, β형 PVDF 박막은 전계인가법을 이용하여 제조하였다. PVDF 박막이 센서재료로 사용되는

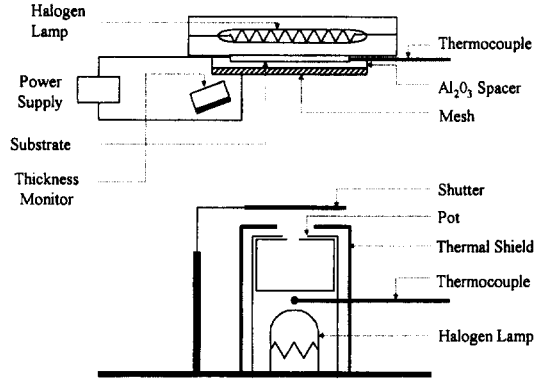


Fig. 1. Schematic diagram of reaction chamber.

경우, 압전성과 초전성은 결정영역에서 발생하기 때문에 결정화도를 향상시킬 필요가 있다. 따라서, 결정화도의 기판온도 의존성을 조사하였으며, Fig. 1에 반응부의 구조를 나타내었다.

박막 제조시에 0, 71.4, 142.8 kV/cm의 고전계를 인가하여 전계에 따라 다르게 제조된 3개의 시편을 준비하였다. 제조된 PVDF 박막에 알루미늄(Aluminium)을 진공증착하여 전극을 만들었으며, 실버 페이스트(Silver Paste)를 이용하여 리드(lead)선을 부착하여 전류를 측정하였다.

전류측정은 25~1000 kV/cm, 30~90°C의 범위에서 미소전류계(Keithley, Picoammeter, 487/Voltage Source)를 이용하여 수행하였다. 전류 측정시 온도의 유지를 위하여 항온조(Ando, Thermostatic Oven, Type TO-9)에 온도 제어기(Han-Young Electronics, Temp. Controller, P-100)

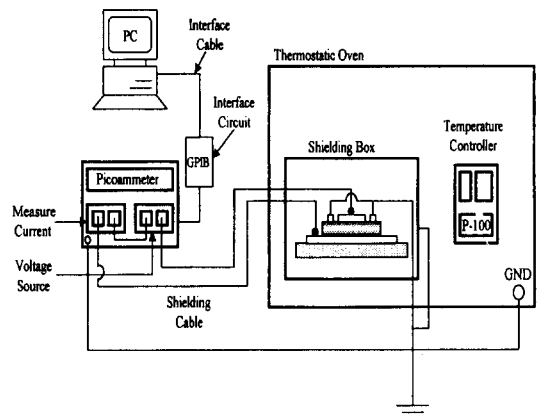


Fig. 2. Schematic diagram of current measurement apparatus.

를 설치하여 사용하였으며, 주변의 노이즈를 제거하기 위하여 shielding box를 사용하여 시편을 차폐하였다. Fig. 2에 전류측정장치의 개략도를 나타내었다.

열자격전류 측정장치는 전기전도 측정장치와 동일한 시스템을 사용하였으며, TSC가 변온측정이기 때문에 항온조에 액체 CO<sub>2</sub>를 주입하여 온도를 -60°C까지 냉각할 수 있게 하여 -60~100°C까지의 온도범위에서 열자격전류를 측정하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1. 분자구조 분석 (FT-IR)

PVDF 박막은 제조조건에 따라 α, β, γ, δ의 네 가지 결정형태가 존재하며, 이 가운데 압전성·초전성이 가장 뛰어난 β형 PVDF가 센서로서 활용 가능하다고 보고되어 있다[9]. 현재까지 β형 PVDF 박막의 제조법으로는 α형 PVDF의 연신(stretching) 또는 고온에서의 분극(poling) 등의 방법이 있으나, 본 연구에서는 박막 제조시에 고전계를 인가함으로써 연신이나 분극 등의 처리를 하지 않고, β형 PVDF 박막을 직접 제조하였다.

제조된 PVDF 박막의 분자구조를 분석하기 위해 적외선 투과 분광법(Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR)을 이용하였다. 박막 제조시에 인가전계를 변화시켜 제조한 시편에 대한 FT-IR spectra를 Fig. 3에 나타

내었다. FT-IR spectra를 이용하여 PVDF 박막의 분자구조를 구별하는 데는 몇 가지 방법이 제안되어 왔으나 [10], 본 연구에서는 α형 PVDF의 특성피크인 530 cm<sup>-1</sup>과 β형의 특성피크인 510 cm<sup>-1</sup>의 강도를 비교하는 방법을 사용하였다. 인가전계를 증가시킬수록 530 cm<sup>-1</sup>피크는 감소하는 반면에 510 cm<sup>-1</sup>피크는 성장함을 알 수 있다. 제조시에 인가전계를 증가시키기에 의해 α형에서 β형으로 상전이가 일어나는 것을 알 수 있다. 따라서, 전계를 인가하지 않고 제조한 시편을 α형 PVDF 박막, 71.4 kV/cm의 전계를 인가하여 제조한 시편을 α+β형 PVDF 박막, 142.8 kV/cm의 전계를 인가하여 제조한 시편을 β형 PVDF 박막이라 하기로 한다.

#### 3.2. 결정구조분석 (XRD)

Fig. 4는 증착시 기판온도를 변화시켜가며 제조한 PVDF 박막의 X선 회절분석 패턴으로 기판온도를 증가시킬수록 결정영역 피크가 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 증착시 기판온도를 변화시켜가며 제조한 PVDF 박막의 X선 회절분석 패턴에 대해 Non-linear curve fitting 방법에 의해 결정화도를 산출한 결과이다. 기판온도가 증가할수록 결정화도가 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 고분자의 결정화도는  $\frac{9}{10} \times T (K)$ 의 온도에서 가장 잘 형성이 되는데[11], PVDF 박막의 용점이 100~150°C의 범위에 있으므로[9], 기판온도가 80°C일 때의 결정화도가 가장 양호한 결과를 나타내었다.

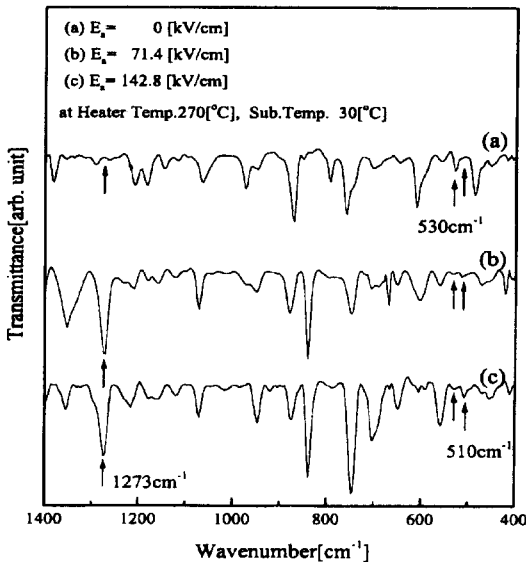


Fig. 3. FT-IR spectra as a function of applied electric field.

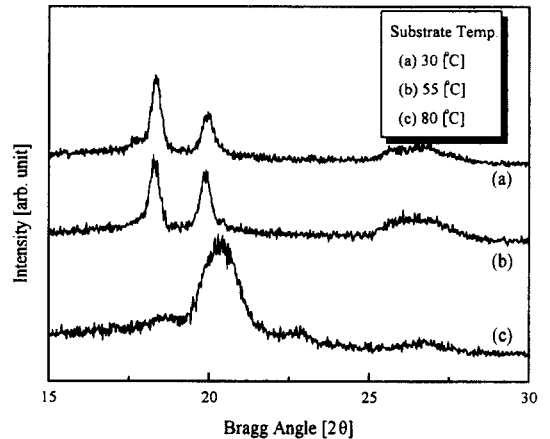


Fig. 4. XRD patterns as a function of substrate temperature.

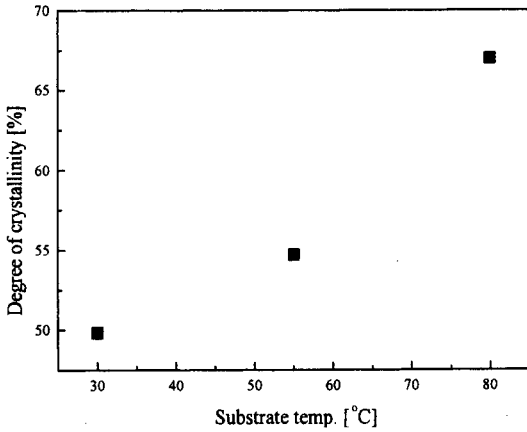


Fig. 5. Degree of crystallinity as a function of substrate temperatures.

3.3. PVDF 박막의 전기전도 특성

유전체에서의 전기전도는 저전계 영역과 고전계 영역에서의 전도 기구가 다르기 때문에 두 영역으로 나누어 생각하는 것이 타당하다. 일반적으로 저전계 영역에서의 전도 기구는 인가전계에 따라 전류가 직선적으로 증가하는 오옴의 법칙에 따르며, 고전계 영역에서의 전도 기구는 재료의 특성에 따라 전자성 전도와 이온성 전도로 대별할 수 있다[12].

Fig. 6에  $\alpha$ 형과  $\beta$ 형 PVDF 박막에서 측정된 전계변화에 따른 시간의 함수로서의 전류특성을 나타내었다.

인가전계의 증가에 따라 흡수전류의 감소가 관측되었는데, 흡수전류는 배향분극에 기인하므로 인가전계가 증가할수록 쌍극자의 배향이 빠르게 일어나기 때문에 흡수전류가 작아지는 것이라 생각된다[13].

Fig. 7에 전류의 전계의존성을 나타내었다. 약 100 kV/cm 부근의 전계에서 저전계 영역과 고전계 영역으로 구분이 가능하다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 고전계 영역과 저전계 영역으로 구분 지었던 경계지점이 온도의 증가에 따라 낮은 전계쪽으로 이행하고 있다. 물질에는 어떠한 형태로든 결함이 존재하게 되고, 이러한 결함은 트랩으로 작용하는 경우가 많다[14]. 특히 고전계 영역에서의 주된 캐리어는 결함이나 불순물, 트랩된 이온들의 탈트랩으로 인한 이온들이기 때문에 온도의 증가로 인한 탈트랩의 용이함, 유전체구조의 변화 등으로 인해 이온의 이동이 보다 쉬워지기 때문에 고전계 영역으로 빨리 이행하는 것이라 생각된다.

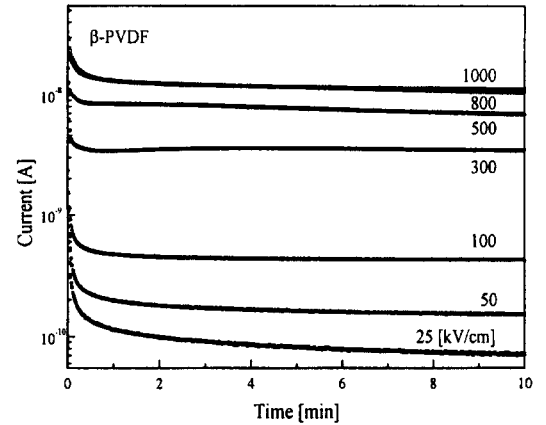
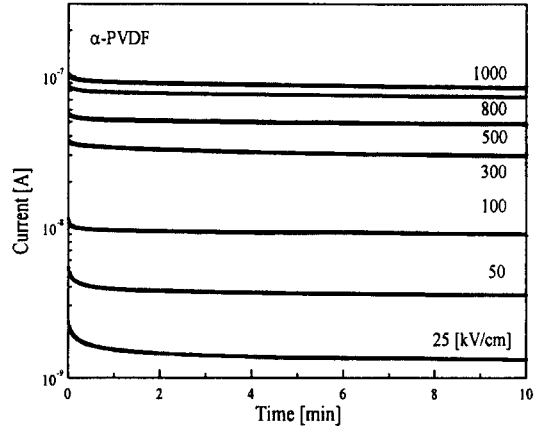


Fig. 6. Time dependence of current as a function of applied electric field.

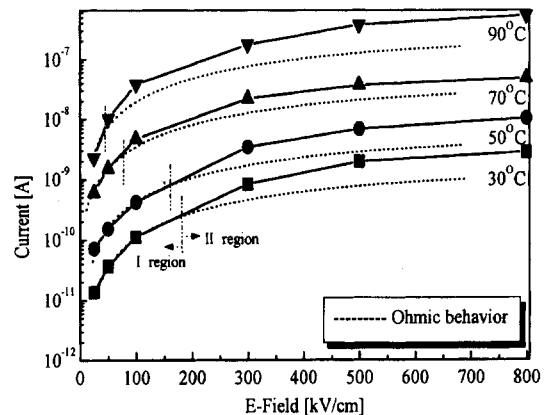


Fig. 7. Electric field dependence of current as a function of experimental temperature.

고전계에서 이온전류밀도는 식(1)과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다.

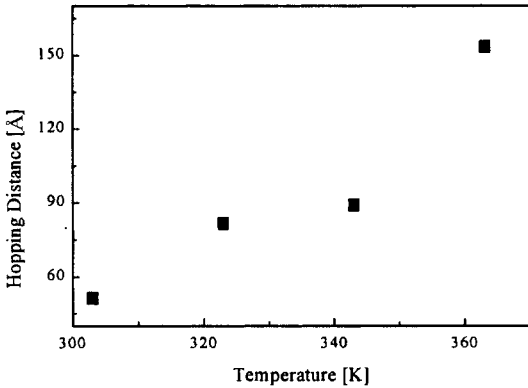


Fig. 8. Hopping distance of ion as a function of temperature.

$$J = A \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \exp\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \quad (eEa \gg kT) \quad (1)$$

여기서  $A$ 는 정수,  $\Phi$ 는 이온이 이동할 때 뛰어넘어야 할 전위장벽,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 절대온도,  $e$ 는 이온의 전하량,  $a$ 는 이온의 호핑거리이다.

위 식을 이용하여 이온의 호핑거리를 계산한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

온도의 증가에 따라 이온의 호핑거리가 51.5 Å에서 153.5 Å으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 온도의 증가에 따라 재료의 구조가 고무영역으로 전이하기 때문에 발생하는 이온성 전도에서의 전형적인 경향이다.

이상에서 구한 이온 호핑거리의 결과와 고전계 영역에서의 직선성에 의해 PVDF의 전도기구를 이온성 전도기구로 해석하는 것이 타당하리라 생각된다.

### 3.4. PVDF 박막의 결정형에 따른 전기전도 특성

PVDF의 분자구조와 전기전도와의 연관성을 살펴보기 위해 압전·초전성에 영향을 미치는 자발분극을 전기전도의 측면에서 고찰하였다.

Fig. 9는 박막 제조시 인가전계에 따른  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$ ,  $\beta$ -PVDF의 세 가지 시편에 대한 전류의 전계 의존성을 나타내었다. 저전계에서는  $\beta$ 형에서의 전류가  $\alpha$ 형에서의 전류보다 크지만 고전계에서는  $\alpha$ 형에서의 전류가 오히려 크게 관측되었다.

저전계 영역에서는 위의 이론적인 고찰에 의한 추정이 맞지만 고전계 영역에서는 오히려 반대되는 결과가 관측되었다. 일반적으로  $\beta$ 형에서의 이동도는  $\alpha$ 형보다 크기 때문에 인가전계에 의해서 드리프트되어 공간전하를 형성하는 시간이  $\beta$ 형 PVDF가 보다 작게 된다[9]. 그

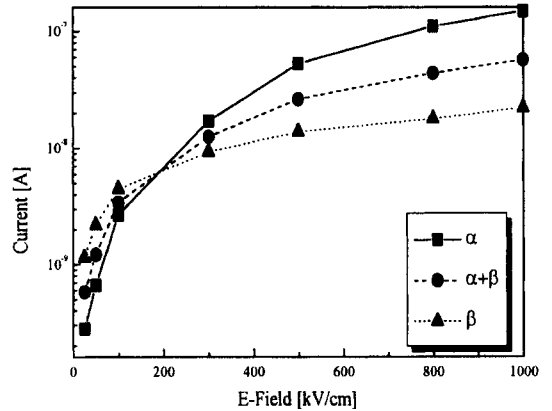


Fig. 9. Electric field dependance of current as a function of applied electric field.

러므로 전계의 증가에 의해  $\beta$ 형 시편에서 공간전하의 형성에 의한 전기전도의 방해 때문이라 생각되어진다.

### 3.5. 결정형에 따른 열자격전류

Fig. 10은 박막 제조시에 인가전계를 0~142.8 kV/cm로 변화시켜가며 제조한 PVDF 박막의 열자격전류 스펙트럼이다. 그림에서 알 수 있는 것과 같이 3개의 피크가 관찰되었으며, 이들의 명칭을 고온으로 올라가면서 각각 P1, P2, P3로 이름 붙였다.

0°C 부근의 P1피크는 일정한 경향을 나타내지 않으므로, 실험상 고려한 인자 외의 다른 인자의 영향을 받는 것이라 생각된다.

또한, 60°C 부근의 P2피크와 90°C 부근의 P3피크는 Miztani 등에 의하면 P2피크는  $\alpha$ 형 PVDF에서, P3피크는  $\beta$ 형 PVDF에서만 관찰되는 피크이다[15]. 그림에서

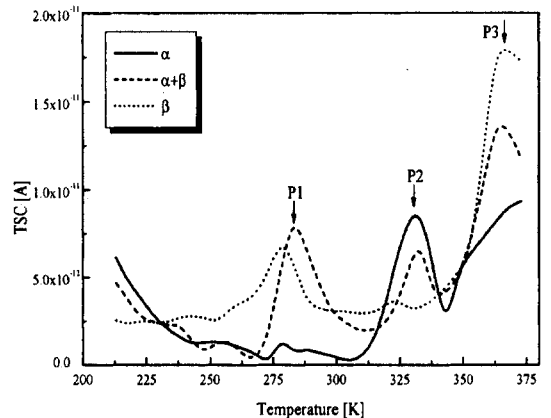


Fig. 10. TSC spectra as a function of crystalline phase.

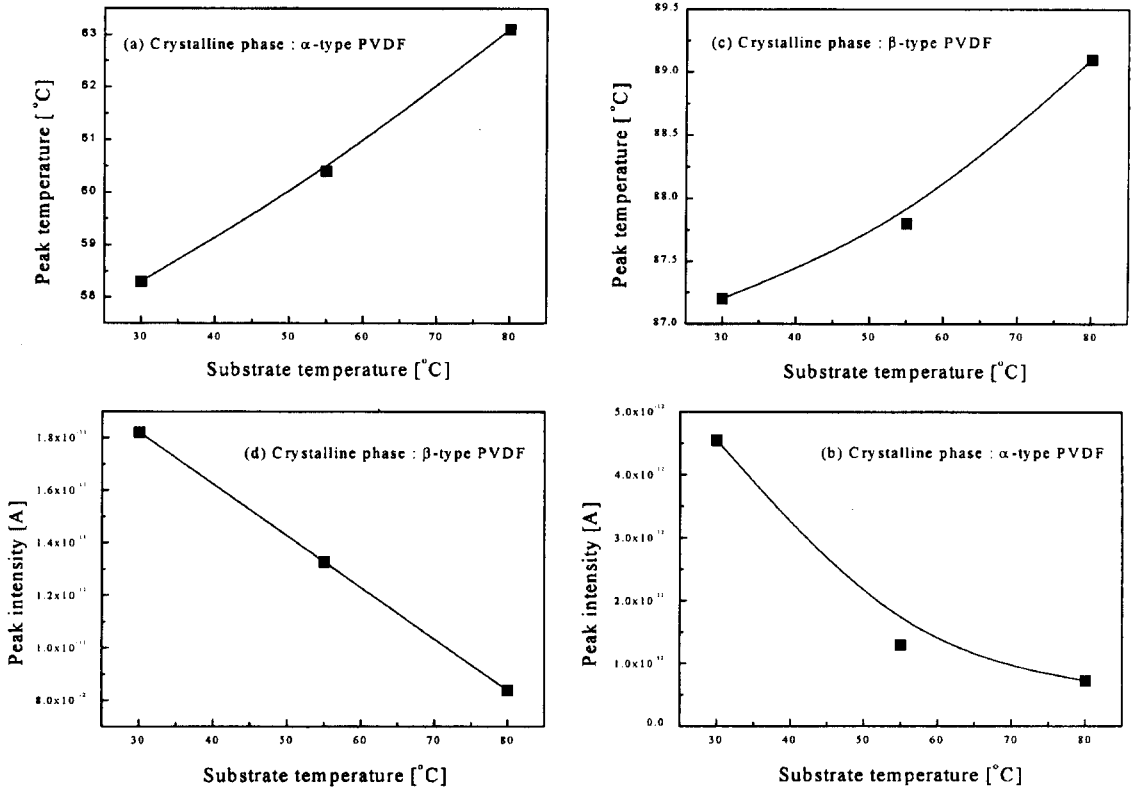


Fig. 11. Peak temperature and intensity as a function of substrate temperature.

(a)는 제조시에 전계를 인가하지 않고 제조한  $\alpha$ 형 PVDF이며 60°C 부근에서 비교적 큰 피크가 관찰되었다. (b)는  $\alpha+\beta$ 형 PVDF이며 60°C에서의 P2피크는 크기가 감소하고 90°C에서의 P3피크는 성장하고 있는 것이 관찰되었다. (c)는  $\beta$ 형 PVDF이며 60°C에서의 P2피크는 사라지고, 90°C에서의 P3피크가 크게 성장한 것을 확인할 수 있다.

P2와 P3피크의 피크온도와 크기는 결정형태에 따라 변화하였다. 트랩된 캐리어는 결정-비정질의 계면에 위치한다. 따라서 계면분극을 형성하는 트랩된 캐리어의 탈분극으로 설명할 수 있다[16]. P2피크의 피크온도의 이동은 폴-프렌켈 효과에 의한 트랩깊이의 감소 때문이라 생각된다.

Das Gupta와 Davies 등은 1 MV/cm 이상의 고전계를 인가하면  $\alpha$ 형이 극성  $\alpha$ 형이나  $\beta$ 형의 PVDF로 변형한다고 보고하였다[17]. 따라서 P3피크는 결정전이로 인한  $\beta$ 형 시편에서의 피크라 고려되어진다.

Fig. 11은 기판온도의 변화에 따른 열자격전류 피크의

온도와 크기에 대한 결과이다. 그림 (a)와 (b)는  $\alpha$ 형 PVDF에서의 주피크인  $\alpha$ 피크의 온도와 크기를, 그림 (c)와 (d)는  $\beta$ 형 PVDF에서의 주피크인  $\beta$ 피크의 온도와 크기를 각각 나타낸다.

피크 온도는 기판온도의 증가와 함께 고온 측으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 결정영역에서의 결합에너지는 비정질영역에 비해 크므로 결합을 파괴하는데 결정영역이 많을수록 에너지가 더 필요하게 된다. 따라서 결정화도의 증가에 따라 피크의 온도가 고온으로 이동한다. 또한 피크의 크기는 비정질영역의 양이 감소하므로 전류의 양이 감소하여 피크 크기의 감소로 나타나게 된다.

#### 4. 결 론

종래의 PVDF 제작법인 습식법의 대안으로서 진공증착시의 전계인가법에 의해  $\beta$ 형 PVDF 박막을 제조하였으며, 제조시에 기판온도를 제어하여 박막의 결정화도를 제어하였다.

PVDF의 전도기구는 고전계에서의 전계-전류 특성과 이온의 도약거리의 결과로부터 이온성 전도임을 알 수 있었다.

PVDF 박막의 열자격전류를 측정된 결과,  $\alpha$ 형에서는 60°C 부근에서 P2피크가 관찰되었으며,  $\beta$ 형으로 제조한 경우에는 90°C 부근에서 P3피크가 나타나며, 결정전위로 인한  $\beta$ 형 시편에서의 피크라 고려되어진다. 또한, 기판온도를 변화시켜가며 제조한 경우의 열자격전류는 기판온도의 증가에 따라 피크의 온도는 증가하였으며, 피크의 크기는 감소하였는데, 이는 피크 온도의 증가는 결합에너지가 큰 결정영역의 증가 때문이고, 피크 크기의 감소는 비정질영역의 감소로 인한 전류의 감소 때문이라 결론지었다.

### 참고문헌

- [1] S. Hurmila, H. Stubb, J. Pittanen, K. Landenpera and A. Pentinen, *Ferroelectrics* **115**, 267 (1991).
- [2] 材山直康 外, *應用物理* **46**, 705 (1977).
- [3] G. M. Sessler, *J. of Acoustic. Soc. Am.* **70**, 1596 (1981).
- [4] R. Parket, Report of NASA, NASA CR(124926), (1976).
- [5] 松永 孜, *分子機能材料と 素子開發* (株式會社 N·D·S, 1994).
- [6] 澤 五郎, 水谷照吉, 家田正之, *靜電氣學會誌* **7**, 375 (1983).
- [7] R. A. Creswell and M. Perlman, *J. Appl. Phys.* **41**, 2365 (1970).
- [8] G. M. Sessler, *Electret* (Spring-Verlag Berlin Heidelberg Press, 1980).
- [9] H. S. Nalwa, *Ferroelectric Polymers* (Marcel Dekkar Inc., 63, 1995).
- [10] K. Tashiro, *Polymer* **32**, 1017 (1991).
- [11] 金在汶, *高分子化學* (東明社, 18, 1987).
- [12] 田春生, *放電·高電壓工學* (東明社, 247 1995).
- [13] 犬石嘉雄 外, *日本電氣學會*, 205 (1985).
- [14] J. J. O'D, *The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectric* (Oxford University Press, 110 1973).
- [15] T. Mizutani *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **14**, 1139 (1981).
- [16] G. T. Davies, J. E. Mckinney, M. G. Broadhurst and S. C. Roth, *J. Appl. Phys.* **49**, 4998 (1978).
- [17] Das Gupta *et al.*, *Journal of Electrostatics* **7**, 267 (1979).