

진공증착법을 이용한 유기 박막의 전기적 특성에 관한 연구

論 文

57P-2-13

A Study on the Electrical Characteristic of Organic Thin Film by Physical Vapor Deposition Method

朴 修 弘[†]
(Su-Hong Park)

Abstract -The purpose of this paper is to discuss the fabrication of β -PVDF(β -Polyvinylidene fluoride, β -PVF₂) organic thin films using the vapor deposition method. Vapor deposition was performed under the following conditions : the temperature of evaporator, the applied electric field, and the pressure of reaction chamber were 270 °C, 142.4 kV/cm, and 2.0×10^{-5} Torr, respectively. The molecular structure of the evaporated organic thin films were evaluated by a FT-IR. The results showed that the characteristic absorption peaks of β -form crystal increase from 72% to 95.5 % with an increase in the substrate temperature.

In the analysis of the electric characteristics, the abnormal increases in the relative dielectric constant and the dielectric loss factor in the regions of low frequency and high temperature are known to be caused by inclusion of impurity carriers in the PVDF organic thin films. In order to analyze quantitatively the abnormalities in the conductivity mechanism caused by ionic impurities, the product of the ion density and the mobility that affect the electrical property in polymeric insulators is analyzed. In the case of a specimen produced by varying the substrate temperature from 30 °C to 105 °C, the product of mobility and the ion density decreased from 4.626×10^8 to 8.47×10^7 /V · cm · s. This result suggests that the higher the substrate temperature is maintained, the better excluded the impurities are, and the more electrically stable material can be obtained.

Key Words : PVDF, Thin Films, Mobility, Ion Density, Molecular Structure

1. 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[1-2]. 현재까지 PVDF의 결정 형태는 α (Form II), β (Form I), γ (Form III), δ (Form IV) 형의 4종이 발견되었으며[7-10], 이들 중에서 가장 큰 압전 특성을 갖는 β -PVDF의 결정 형태를 얻기 위한 기존의 일렉트렛 제조 방법들은 고전계 하에서 분극을 하거나 4배 이상의 연신을 행하는 방법들이 주로 사용되어 왔다[3-4]. 그러나 이러한 방법들은 고전계가 인가된 상태에서 필름 표면으로 흐르는 과전류에 의한 절연 파괴와 분자쇄가 필름 표

면으로 거칠게 배향 되는 경향을 지니고 있기 때문에 고분자 압전 센서 재료로써의 응용을 위한 센서 재료 개발 공정에 한계로 지적되고 있는 방법들이다. 또한 이러한 복잡한 공정은 시간적인 측면에서 비경제적일 뿐만 아니라 공정시 고분자 표면에 불순물이 흡착될 가능성이 있으므로 고분자 일렉트렛의 물성에 있어 치명적인 악영향을 미칠 수 있는 방법들이다. 특히 이러한 단점들은 고분자 재료가 유연성, 가공성, 가소성 등이 무기질 재료에 비하여 뛰어나도 불구하고 압전 재료로써 활발히 연구되어지지 못한 원인으로 현재 고분자 압전 재료의 응용면에 있어 단점으로 지적되고 있는 점들이다[5]. 그러므로 본 연구에서는 국내 고분자 압전 센서 재료 개발의 한계를 극복하고자 연구하였다. 이에 종래의 고분자 일렉트렛 제조 방법의 단점을 극복하고 좀더 압전 특성이 뛰어난 유기 박막을 제조하고자 새로운 일렉트렛 제조 방법 중에 하나인 진공증착법을 이용하여 PVDF 유기 박막을 제조하고자 하였다.

이에 본 연구에서는 유기 박막 제조시 발생하는 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 PVDF 유기 박막에 대한 최적의 제조 조건을 설정하는 것과 더불어 전기적 특성을 평가하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1 실험 장치

PVDF 유기 박막 제조 장치는 진공부, 검출부, 반응부로 제작되었으며, 진공 증착 장치내의 반응부의 개략도를 그림

[†] 교신저자, 正會員 : 유닉스 電子(株) 商品開發室長 · 工博

E-mail: pvdf9514@empal.com

接受日字 : 2008年 4月 22日

最終完了 : 2008年 5月 19日

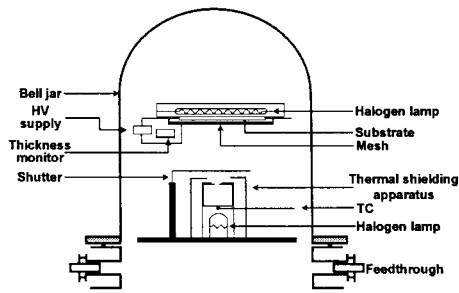


그림 2.1 반응부의 개략도
Fig. 2.1 Schematic diagram of reaction chamber

2.1에 나타내었다.

진공부에 포함되어 있는 장치로는 저진공 상태까지 배기하기 위한 유희전 펌프(SINKU KIKO Co., Rotary vacuum pump, GCD-200XA)와 고진공 상태까지 배기하기 위한 유확산 펌프(JEINTECK Co., JUPS-150M)로 구성되어 있다. 저진공 측정 장치로는 열전대 진공계(Varian Co., TC, type 0531)를 사용하여 유희전 펌프를 동작시키는 반응부와 유확산부의 진공도를 측정하였으며, 고진공 측정은 B-A형 전리진공계(Varian Co., LB350-301)를 사용하여 유확산 펌프가 동작한 후 반응부의 진공을 측정하였다. 상부는 Bell-jar를 이용하여 탈착이 가능하도록 제작 하였다. 반응부의 구성은 그림 2.1에 나타냈듯이 증발원, 개폐 셔터, 기판 홀더 및 유기박막 두께 측정용 수정 진동자식 막두께 측정기(INFICON Co., ITM-180) 순으로 설치하였다. 고분자 시료를 증발시키는 증발원은 원통 형태의 Knudsen cell형 포트와 외부로의 열 발산을 막기 위하여 스텐레스제의 열 차폐 장치를 원형으로 제작하여 사용하였다. 또한 증발원의 온도 측정은 열전대를 이용하여 1℃의 정밀도로써 온도를 제어 하였다.

특히 유기 박막을 제조하기 위한 발열체의 필수 조건은 증발원 안의 시료의 열분해를 최대한 줄일 수 있어야 하며 장시간 온도 제어가 용이하여야 함으로 종래의 보트식 저항 가열체에서 할로겐 램프를 이용한 간접 가열 방식을 채택하였다. 이러한 가열 방식의 채택으로 본 실험 장치에서는 증발원의 온도를 최고 500℃까지 승온시킬 수가 있었으며, 증발원의 온도를 장시간 유지시킬 수가 있었다. 증발원의 온도 제어를 위해서는 온도 조절기(Hang Young Elec. Co., DX4-100)와 열전대(type Pt) 그리고 가변 저항을 연결하여 사용함으로써 오버슈트를 최대한 줄일 수가 있었다. 전계 인가법을 이용하기 위한 망사(Sus mesh, □-0.85μm)는 다른 재료들에 비하여 휨 특성이 작은 스텐레스 망사를 사용하였으며, 망사에 고전압 케이블을 연결하여 고전압 발생 장치(BERTAN Co., 205B-20R)로 전압을 인가하였다. 기판 홀더는 고전압 인가에 따른 절연 파괴를 방지하기 위하여 테프론과 알루미늄을 이용하여 제작하였다. 또한 증발량과 증착량을 측정하기 위해서 수정 진동자식 막두께 측정기를 기판 홀더 바로 옆에 설치함으로써 PVDF 유기 박막의 제조에 있어 두께 재현성을 증가시키고자 하였다.

2.2 실험 방법 및 측정 장치

제조된 PVDF 유기 박막의 분자 구조 분석은 KBr 단결정을 기판으로 사용하여 각각의 조건에서 제조한 시편에 대해

여 Bio-Rad사의 FTS-165 적외선 흡수 분광 광도기(FT-IR)를 이용하여 분해도 8.0, 측정 범위 400 cm⁻¹에서 1400 cm⁻¹, 32scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 데이터로 활용하였다.

전기적 특성 분석을 위하여 먼저 글라스 기판 위에 3mm의 폭으로 알루미늄을 사용하여 하부 전극을 열 증착 하였으며, 이때의 전극 두께는 약 1000 Å 이었다. 또한 알루미늄을 안정화시키기 위하여 400℃ 분위기에서 약 10분간 열처리를 한 후, 상온까지 천천히 자연 냉각시켰다. 이렇게 형성된 전극 위에 PVDF 유기 박막을 증착 한 후 그 위에 3 mm의 폭을 갖는 상부 전극을 형성시켰다. 전극의 리드선은 상온용 도전성 실버 페이스트를 부착하여 측정에 사용하였다. 유전특성의 분석은 각각의 조건에서 제조한 PVDF 유기 박막은 Hewlett Packard사의 임피던스 분석기(LF4192A)를 사용하여 측정 주파수를 10Hz에서 4MHz 범위까지 측정하였다. 전기전도 특성은 미소 전류 측정기와 시편의 상, 하부 연결선은 차폐선(Model 7007-1, IEEE-488)을 이용하였다. 또한 항온조, 미소 전류 측정기(Keithley Co., Model 487), 차폐함은 공통 접지를 함으로써 공통 모드 전압을 제거하였다. 미소 전류계에서 나오는 값은 GPIB 카드를 이용하여 컴퓨터로 직접 전송 받았으며, 이때 측정값은 매초당 하나의 데이터로 전송 받도록 프로그램화 하였다. 또한 측정 온도는 유전 특성 분석에서와 같이 20℃에서 100℃까지 측정하였으며, 측정 온도에서 약 30분간 유지시킨 후 인가 전계를 10kV/cm에서 150kV/cm까지 변화시켜 가면서 반복 측정하였다. 이때 전류의 값은 평형 누설 전류가 안정적으로 흐르는 시점인 8분의 값을 데이터로 설정하였다. 이때 측정 분위기 온도는 ANDO사 제품인 항온조(TO-19)를 이용하여 20℃에서 100℃까지, 5℃ 간격으로 변화시켰으며, 분위기 온도의 정밀도는 0.2℃로 제어하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착특성

진공증착법을 이용한 PVDF 유기 박막 제조시에 증발원의 온도와 인가 전계를 270℃, 142.4kV/cm로 각각 고정시키고, 3000 Å의 PVDF 유기박막을 제조하고자 하였다. 기판 온도에 따른 분자 배향 특성과의 상관관계를 밝히고자 기판의 온도를 변화시켰을 때의 증착 특성을 그림 3.1에 나타내었다. 그림의 결과를 살펴보면, 기판의 온도를 30℃에서 130℃로 변화시켜 제조할 경우 증착량은 10.5 Å/min에서 0 Å/min으로 감소함을 알 수 있었다. 특히 기판의 온도가 105℃ 이상에서는 증착량이 급격히 감소하였으며, 130℃가 되면 증착막은 성장하지 않았다. 이와 같은 결과를 과포화도와 응집 에너지의 개념을 도입하여 해석하면, 과포화도(단, 과포화도란 기판면에 입사하는 분자수와 재 증발하는 분자수의 비)가 작을 경우 즉, 기판 온도가 낮아 기판면에서 재 증발하는 입자수가 적을 경우에는 기판상에 입사된 기체 분자는 병진, 회전 운동을 할 공간적, 시간적인 여유가 없으며, 또한 응집 에너지가 크기 때문에 일정한 두께의 유기 박막을 성장시키는데 소요되는 시간은 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 반면에 과포화도가 클 경우에는 기판면 상에 입사된 기체 분자가 병진, 회전 운동을 할 시간적, 공간적인 여유가 존재함으로써 재 증발 가능성은 증가되기 때문에 일정한 두께의 유기 박막을 제조하는데 상당한 시간이 소요된다는 것이다. 이와 같이

PVDF 유기 박막 증착 특성의 결과와 유기 박막 성장의 경제성을 고려하여 기판 온도를 30 °C에서 105 °C로 변화에 따라 유기 박막을 제조하였다.

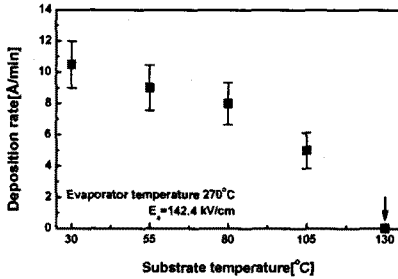


그림 3.1 PVDF 펠릿의 기판 온도에 따른 증착 특성
Fig. 3.1 Vapor deposition characteristics of PVDF pellets as a function of substrate temperature

3.2 분자 구조 분석

그림 3.2와 3.3에는 기판 온도의 변화에 따라서 제조한 PVDF 유기 박막의 적외선 흡수 분광 광도 스펙트럼과 전체 결정 형태 중 β형태의 결정 함유 비율에 대해서 각각 나타내었다.

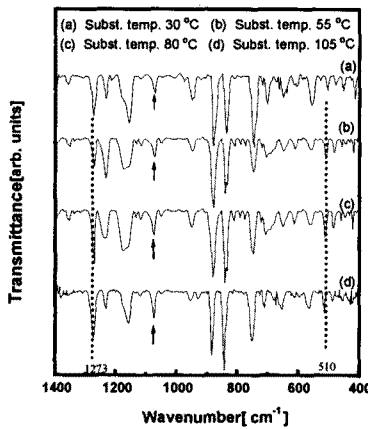


그림 3.2 기판 온도의 변화에 따라 제조한 PVDF 유기 박막의 적외선 흡수 분광 광도 스펙트럼
Fig. 3.2 FT-IR spectra of PVDF organic thin films prepared as a function of substrate temperature

기판 온도 증가에 따라 β형태의 결정에서 나타나는 특성 피크인 CF₂ 굽힘 진동 형태(Bending mode)의 510 cm⁻¹ 피크가 증가함을 알 수 있었고, 반면에 α형태의 결정에서 나타나는 530 cm⁻¹ 피크는 감소하였다[6-7]. 이와 같은 결과는 기판 온도의 증가에 따라 β형태로의 상전이 가 더욱더 활발히 일어나고 있음을 나타내어 주는 결과라 할 수 있겠다. β형태의 결정 함유 비율은 Ishida가 제안한 α형태의 특성 피크인 CF₂ 굽힘 진동(Bending mode)의 영향에 의한 530 cm⁻¹ 피크와 β형태의 510 cm⁻¹ 피크의 상대 강도비를 비교하는 방법으로 분석을 하였다[8].

$$f(\beta) = \frac{D_{510}}{0.81D_{530} + D_{510}} \times 100 [\%] \quad (3-1)$$

여기서 D₅₃₀과 D₅₁₀은 각각의 기준점(Base line)에서 530 cm⁻¹과 510 cm⁻¹까지의 피크 강도이다. 그림 3.3의 결과를 분석하여 보면, 전체 결정 형태 중 β형태의 결정 함유 비율은

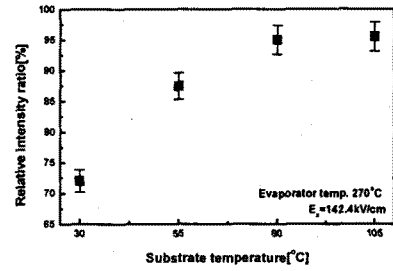


그림 3.3 기판 온도의 변화에 따라 제조한 PVDF 유기 박막에 대한 전체 결정 형태 중 β-PVDF 유기 박막의 상대 강도 비율
Fig. 3.3 The fraction of β-PVDF organic thin films in the total crystalline content for PVDF organic thin films prepared as a function of substrate temperature

72%에서 95.5%로 증가하였음을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 기판 온도의 증가에 따라 PVDF 유기 박막을 제조하는 것이 기판 온도를 저온으로 유지시켜서 제조하는 것 보다 β형태로 상전이를 시키는데 쉽다는 것을 의미하는 것이라 하겠다. 이상의 결과는 기판까지 도달한 유기 분자가 유기 박막으로 성장할 때, 기판에서 분자 재배향이 이루어짐을 나타내어 주는 것이라 하겠다. 즉, 열적 요란에 의하여 안정된 구조인 α형태나 γ형태로 상전이 되기보다는 기판면의 양단에 인가된 전계에 의하여 강제로 β형태로 상전이 된다는 것이다. 이러한 결과는 분극 처리를 위한 고전계를 인가할 때 고분자 물질의 분극 온도 의존성으로 고찰하여 볼 수 있다. 고분자 물질의 경우 일반적인 분극도는 분위기 온도에 비례하며, 이러한 특성은 고분자에 가까울수록 분자들의 회전 전계 방향으로 용이해진다는 기구 해석적 측면으로 분석할 수 있다[9].

이상의 적외선 흡수 분광 광도기를 이용한 분자 구조 분석 결과, 기판 온도를 고온으로 유지시켜서 PVDF 유기 박막을 제조할 경우 일반적인 필름의 열처리 효과와 상반되는 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 즉, 전체 결정 형태 중 β형태의 결정 함유 비율은 제조시 기판 온도와 비례한다는 것이다.

3.3 유전 특성 분석

그림 3.4는 기판온도 따라 제조한 PVDF 유기박막의 유전 특성을 나타낸 것이다. 그림 3.4의 결과를 살펴보면, 저주파수와 고온 영역에서 비정상적인 분산 형태가 나타남을 알 수 있었다. 특히 기판 온도를 저온으로 고정시켜 제조한 시편일수록 저주파수와 고온 영역에서 계면 분극의 발생이 뚜렷함을 알 수 있었다. 반면에 고주파수와 저온 영역에서의 유전 특성 분석에서는 이러한 비정상적인 변화가 작게 나타났다. 먼저 이러한 비정상적 특성의 변화를 유전 특성적 기구 해석으로 분석하고자 Cole-Cole 원호추출을 이용하였으며, 그림 3.5에 그 결과를 나타내었다. 그림의 결과를 살펴보면 이러한 비정상적인 계면 분극 특성이 저주파수와 고온 영역에서 좀 더 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다. 일반적으로 계면 분극의 발생 원인은 고분자 내부의 캐리어가 전극과 고분자 표면으로 이동함으로써 발생하는 현상으로 그림 3.5의 결과를 고찰하여 보면 저온에서 제조한 시편 내부의 캐리어 밀도는 고온에서 제조한 시편에 비해서 높게 존재한다는 것을 간

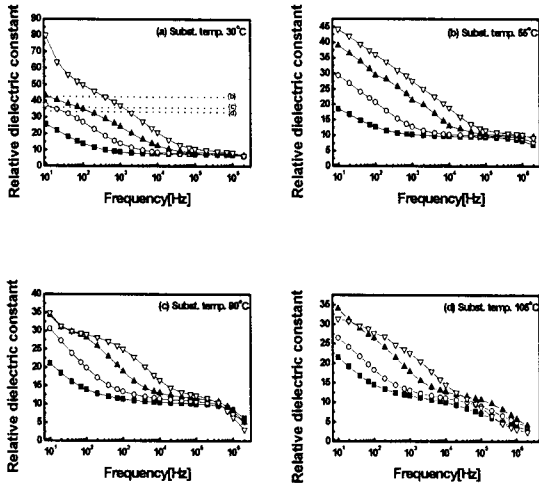


그림 3.4 주파수 변화에 따른 PVDF 유기 박막의 비유전율 특성
 Fig. 3.4 Relative dielectric constant properties of PVDF organic thin films as a function of frequency (■, ○, ▲, and △ correspond to exp. temp. of 25 °C, 50 °C, 75 °C, and 100 °C, respectively)

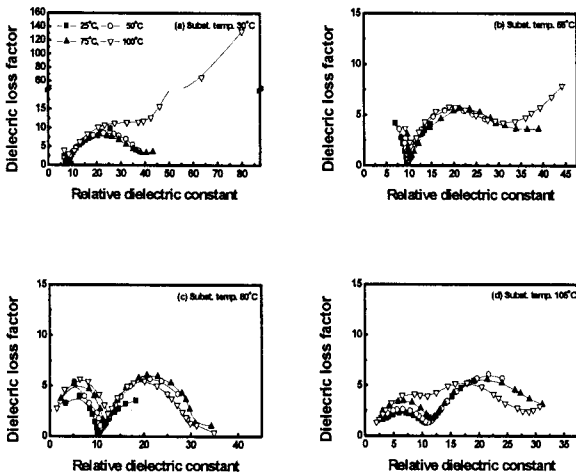


그림 3.5 기판 온도의 변화에 따른 PVDF 유기 박막의 Cole-Cole 원호측
 Fig. 3.5 Cole-Cole plot of PVDF organic thin films as a function of substrate temperature

접적으로 나타내어 주는 결과이다[10].

이와 같은 특성을 기구 해석적 측면에서 분석하여 보면, Na₂O-CaO-SiO₂의 경우 전도성 캐리어를 포함하고 있는 재료로서 캐리어의 종류가 이온일 경우에는 저주파수와 고온 영역에서 현저한 분산과 흡수가 관측이 되나, 전자의 경우에는 식 (3-2)와 같은 특성을 나타내었다[11-12].

$$\epsilon_r = \sigma / \omega \epsilon_0 \quad (3-2)$$

여기서 ϵ_r 은 유전손율, σ 는 도전율, ω 는 각주파수이다. 식 (3-2)를 살펴보면 유전손율은 주파수에 반비례해서 변화하나 비유전율은 주파수의 변화에 대해서 전혀 영향을 받지 않는다는 측면에서 계면 분극을 일으키는 주 캐리어가 이온임을 기구 해석적 측면으로 분석할 수는 있으나 명확하지 않은 점이 존재하는 것도 사실이다.

이에 직류 전도 메커니즘을 이용하여 캐리어로서 작용하는 불순물의 종류를 밝히고, 기판 온도 제어법을 이용하여 제조한 시편의 전기 안정 특성을 검토하고자 하였다.

3.4 전기전도 특성

다음은 누설 전류의 기원을 살펴봄으로써 유전 특성에서 나타나는 저주파수와 고온 영역에서의 비정상적인 분산과 흡수 현상의 원인을 규명 하고자 하였다. 현재까지 이와 관련되어 보고된 바를 살펴보면, Hayashi는 PVDF 필름 내부의 주 캐리어가 전자에 의한 쇼트키 전도의 형태를 취한다고 발표하였으며, 이에 반해 Uemura 등은 이온에 의한 호핑 전도를 한다는 발표를 하였다. 이처럼 PVDF 필름 내부의 주 캐리어 종류에 대해서는 아직까지 명확히 밝혀지지 않았으며, 이에 따른 저주파수와 고온 영역에서 유전 특성의 비정상적 거동에 대한 해석 또한 부족한 점이 사실이다[13-14].

이에 본 연구에서는 쇼트키 전도에 의한 캐리어의 종류가 전자라는 가정과 더불어 이온일 가능성 두 가지 경우를 모두 검토함으로써 캐리어의 종류를 명확히 하고자 하였다. 쇼트키 효과에 의한 전도 기구에 대해서 알아보기 위하여 그림 3.6은 전계 \sqrt{E} 에 따른 전류 밀도와와의 관계를 나타내었다.

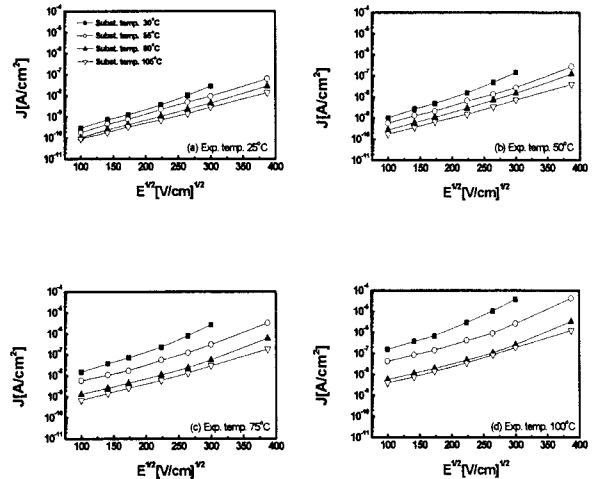


그림 3.6 측정 온도의 변화에 따른 쇼트키 효과
 Fig. 3.6 Schottky effect as a function of experimental temperature

쇼트키 효과의 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{\beta_s E^{1/2} - U}{kT}\right) \quad (3-3)$$

여기서 A는 Dushman-Richardson정수 ($\approx 120[A/cm^2 \cdot K^2]$), $\beta_s = \sqrt{q^3 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$ 이다. 그림에서 살펴보면 전계와 전류 밀도의 기울기가 직선적임을 알 수 있으나 이러한 기울기적 측면으로 PVDF 유기 박막의 전도 기구를 쇼트키 전도로 규명하기에는 부족한 점이 많다. 이를 위해서 $\ln J$ 와 \sqrt{E} 의 기울기와의 관계를 이용한 비유전율을 구하였다. 그 결과 비유전율은 0.184에서 0.411로 변화하였다. 그러나 이와 같은 결과는 앞에서 구한 비유전율과 큰 차이를 보였으며, 이러한 결과로 쇼트키 전도에 의한 기구 해석은 부적합함을 알 수 있었다.

$$J = 2qnavs \sinh\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (3-4)$$

가 된다. 전류는 인가 전계의 sinh에 비례하게 되는데, 저전계와 고전계에서는 다음과 같이 근사화 된다.

㉑ 저전계

$$qEa \ll kT, J = qn\mu v \left(\frac{qaE}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (3-5)$$

㉒ 고전계

$$qEa \gg kT, J = qn\mu v \exp\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (3-6)$$

여기서 q는 전하량(1.602×10^{-19} C), a는 이온의 호핑 거리 A, k는 볼츠만 상수(1.38×10^{-23} J/K), J는 전류 밀도[A/cm²], U는 활성화 에너지[eV], T는 절대 온도[K], v는 이온의 진동수, n은 이온의 밀도이다. 이온성 전도에 있어 저전계 영역에서는 전류 밀도(ln J)와 전계(ln E)와, 고전계 영역에서는 전류 밀도(ln J)와 전계(E) 사이에 비례 관계가 성립한다.

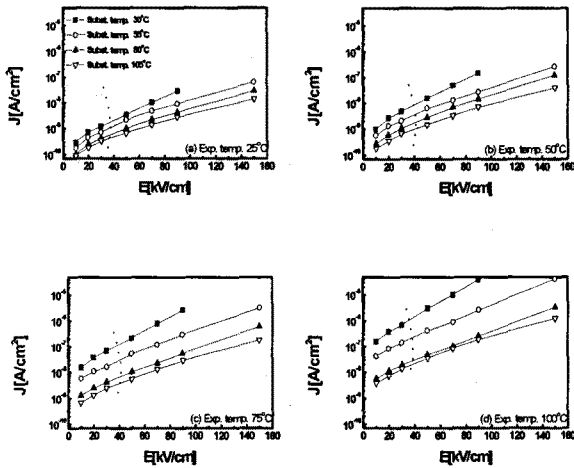


그림 3.7 측정 온도의 변화에 따른 전계 대 전류 밀도 특성 (ln E vs. ln J)

Fig. 3.7 Current density vs. electric field properties as a function of experimental temperature (at ln E vs. ln J)

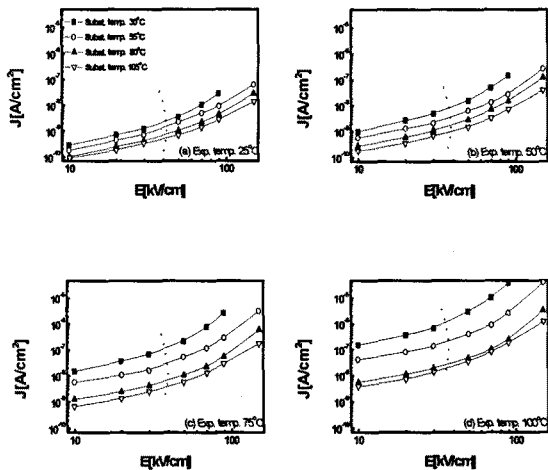


그림 3.8 측정 온도의 변화에 따른 전계 대 전류 밀도 특성 E vs. ln J

Fig. 3.8 Current density vs. electric field properties as a function of experimental temperature (at E vs. ln J)

그림 3.7과 3.8의 결과를 살펴보면, 저전계 영역과 고전계 영역이 존재함을 알 수 있었으며, 이와 같은 결과를 토대로 PVDF 유기 박막의 전도 메커니즘이 이온성 전도의 형태를 띠고 있음을 알 수 있었다. 위의 식 (3-5)을 이용하여 측정 온도 20 °C에서 100 °C까지의 호핑 거리를 구하여 보면 3.5 nm에서 6.2 nm으로 증가하고 있음을 알 수 있으며, 이 결과를 그림 3.9에 나타내었다.

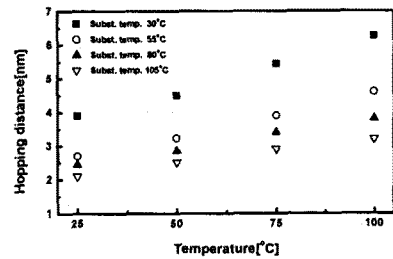


그림 3.9 측정 온도의 변화에 따른 호핑 거리
Fig. 3.9 Hopping distance as a function of experimental temperature

일반적으로 전자나 정공의 경우 온도의 증가에 따라 호핑 거리가 감소하며, 이에 따른 도전율이 감소한다. 반면에 본 실험의 결과와 같이 호핑 거리가 온도의 증가에 따라 증가하는 것은 전도의 주 캐리어가 이온임을 나타내어 주는 결과라 할 수 있겠다. 이상의 실험적 결과를 토대로 볼 때, 진공증착 방법으로 제조된 PVDF 유기 박막의 전도성 캐리어는 이온임을 알 수 있었다. 또한 비정상적인 계면 분극을 발생시키는 원인은 이온이 전극과 고분자 계면으로 이동함에 따라 발생되는 현상이라고 생각된다. 이러한 결과를 바탕으로 유전 특성에 미치는 이온 불순물들의 영향을 다음식에 의해서 정량적으로 분석할 수 있다[16].

$$\epsilon_r = \frac{2nq^2}{kT} \left(\frac{D}{f}\right) \quad (3-7)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r} = l \sqrt{\frac{\pi f}{D}} \quad (3-8)$$

여기서 l은 전극간 거리[cm], D는 확산 계수[cm²/s], k는 볼츠만 상수[1.38×10^{-16} erg/K], q는 전하량(4.8×10^{-10} [esu]), T는 절대 온도[K], μ는 이동도[cm²/V · s], n은 이온의 밀도이다. (단, 확산 계수 D는 전극간 거리보다 작아야 한다.)

이온 불순물들에 의한 유전 특성의 비정상적 거동을 정량적으로 분석하기 위해서 위의 식을 이용하여 전기적 물성에 영향을 미치는 고분자 절연체의 이온 밀도 그리고 이동도와 이온 밀도의 곱을 그림 3.10과 3.11에 각각 나타내었다. 측정 온도 100 °C, 주파수 10 Hz에서 식 (3-7)을 이용하여 계산한 결과 이온 밀도는 기판 온도의 증가에 따라 1.5×10^{16} cm³에서 7×10^{11} cm³으로 급격히 감소하고 있음을 알 수 있었다.

그림 3.11은 기판의 온도를 30 °C에서 105 °C로 변화시켜 제조한 시편의 이동도와 이온 밀도의 곱을 나타낸 것이다. 그림의 결과를 살펴보면 이동도와 이온 밀도의 곱은 4.626×10^9 /V · cm · s에서 8.47×10^7 /V · cm · s로 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 기판 온도를 고온으로 유지시킬수록 내부 불순물의 혼입을 방지할 수 있기 때문에 전기적으로 더욱더 안정된 물질을 얻을 수 있음을 나타내어주는 결과라 하겠다. 이상의 저주파수와 고온 영역에서의 유전 특성

분석 결과는 PVDF 기체 분자가 증발하여 기판면에 성장할 때 기판의 온도가 높아질수록 열해리에 의해 발생하는 이온 불순물들은 기판면에 입사된 기체 분자 상호간의 응집 에너지가 작아짐으로써 유기 박막으로 성장되기보다는 재 증발하기 때문에 나타나는 것이라고 생각된다. 즉, 기판 온도를 고온으로 유지시켜서 제조한 시편일수록 이온 밀도가 감소한다는 것은 전기적, 압전 특성적 측면에서 보다 안정된 시편 제조가 가능하리라는 결론을 얻을 수 있었다. 이와 같은 결과를 추론하여 볼 때, PVDF 유기 박막 제조시 기판 온도 제어법을 사용하는 것은 이온 밀도의 감소 효과를 기대할 수 있음으로 최적의 압전성 PVDF 유기 박막의 제조가 가능하다는 것을 보여준다.

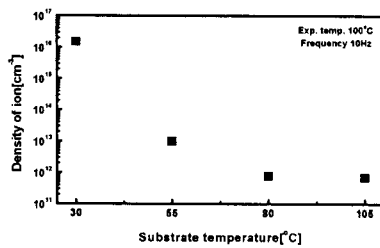


그림 3.10 기판 온도의 변화에 따른 이온 밀도
Fig. 3.10 Density of ion as a function of substrate temperature

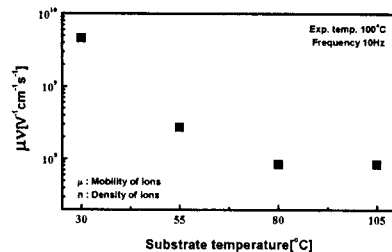


그림 3.11 기판 온도의 변화에 따른 이온 밀도와 이동도의 곱
Fig. 3.11 Density of ion multiple mobility as a function of substrate temperature

4. 결 론

진공증착법으로 유기 박막을 제조함에 있어 기능성을 증가시키는 방법으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

진공증착법을 이용한 압전 유기 박막의 제조에 있어 기판 온도를 30 °C에서 105 °C까지 상승시켜 유지시키고, 전계를 142.8 kV/cm로 유지시켰을 때 β형태의 결정 형태는 72 %에서 95.5 %로 증가함을 알 수 있었다. 기판 온도를 30 °C에서 105 °C로 변화시켜 제조한 시편의 이온 밀도와 이동도의 곱은 4.626×10^8 /V·cm·s에서 8.47×10^7 /V·cm·s로 감소하였다. 이것은 기판 온도를 고온으로 유지시켜서 제조할 경우, 불순물의 혼입을 방지 할 수 있으며, 전기적으로 더욱더 안정된 물질을 얻을 수 있음을 나타낸다.

참 고 문 헌

[1] S. Hurmila, H. Stubb, J. Pitkanen, K. Lahdenpera and A. Penttinen, "Ultrasonic Transducers using PVDF", Ferroelectrics, Vol.

115, pp. 267~278(1991)
 [2] A. Takeno, N. Okui, T. Hiruma, T. Kitoh, M. Muraoka, S. Umemoto and T. Sakai, "Pyrolysis and Deposition Mechanism of Poly(vinylidene fluoride) in Vacuum Deposition Process", Kobunshi Ronbunshu, Vol. 48, No. 7, pp.399~403(1991)
 [3] T. T. Wang and Heinz von Seggern, "High electric field poling of electroded poly(vinylidene fluoride) at room temperature", J. Appl. Phys., Vol. 54, No. 8, pp. 4602~4604(1983)
 [4] M. Tamura, K. Ogasawara, N. Ono and S. Hagiwara, "Piezoelectricity in uniaxially stretched poly(vinylidene fluoride)", J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 9, pp. 3768~3770(1974)
 [5] 佐藤 裕亮, 丸山 統雄, "機能性高分子エレクトレット(とくにPVDF系)の新しい展開", 日本静電気學會紙, Vol. 11, No. 6, pp. 422~430(1987)
 [6] T. T. Wang and J. E. West, "Polarization of Poly(vinylidene Fluoride) by application of Breakdown Fields", J. Appl. Phys., Vol. 53, No. 10, pp. 6552~6556(1982)
 [7] D. K. Das Gupta and K. Doughty, "Piezo- and Pyroelectric Behavior of Corona Charging Poly(vinylidene Fluoride)", J. Phys. D : Appl. Phys., Vol. 11, No. 11, pp. 2415~2423(1978)
 [8] S. Osaki and Y. Ishida, J. Polymer. sci. : A-2, Vol. 13, pp. 1071~1083(1975)
 [9] 林康植, "PVDF 일렉트렛의 壓電 特性에 관한 研究", 仁荷大學校 碩士學位論文, pp. 35~39, 1988
 [10] 金在煥, "電磁氣學", 東逸出版社, p. 131, 1996
 [11] 家田 正之 外, "電氣物性と誘電體論", 日本電氣學會, pp. 143~144, 1977
 [12] S. Kawada, "Dielectric Anisotropy in Ice Ih", Jpn. J. Phys. Soc., Vol. 44, No. 6, pp. 1881~1889(1978)
 [13] S. Uemura, "Low-Frequency Dielectric Behavior of Poly(vinylidene Fluoride)", J. Polymer Sci. : Polymer Physics Edition, Vol. 12, pp. 1177~1188(1974)
 [14] K. Hayashi and U. Kubo, "Pyroelectricity and Space Charge in Polyvinylidene Fluoride", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No. 9, pp. 1379~1380(1982)
 [15] 家田 正之 外, "電氣物性と誘電體論", 日本電氣學會, pp. 152~210, 1977
 [16] S. Uemura, "Low-frequency Dielectric Behavior of Polyvinylidene fluoride", J. Polym. Sci : Polym. Phys. Edition, Vol. 12, pp. 1177~1188(1974)

저 자 소 개



박수홍 (朴修弘)

1997년 2월 인하대학교 석사 졸업, 2002년 2월 동 대학 박사 졸업, 현재 유닉스 전자(주) 상품개발실장