전계인가법을 이용한 PVDF 박막의 제작과 특성에 대한 연구

장동훈*, 강성준**, 윤영섭*
* 인하대학교 전자재료공학과, ** 여수대학교 반도체·응용물리학과
Tel. 032-873-1345, Fax. 032-875-5882, E-mail : ysyoon@inha.ac.kr

Preparation of a PVDF (Polyvinylidene Fluoride) Thin Film Grown by Using the Method of Electric Field Application

Dong Hoon Chang, Seong Jun Kang and Yung Sup Yoon
* Dept. of Electronic Materials and Devices Engineering, Inha University Inchon 402-751, Korea
** Dept. of Semiconductor and Applied Physics, Yosu National University Yosu 550-749, Korea
Tel. 032-873-1345, Fax. 032-875-5882, E-mail : ysyoon@inha.ac.kr

Abstracts

The 3μm-thick PVDF (polyvinylidene fluoride) thin film have been prepared using physical vapor deposition with electric field, and its FT-IR specrum, dielectric property and electric conduction phenomenon have been investigated. Since the characteristic peaks are detected at 509.45 and 1273.6 [cm^{-1}] in the FT-IR spectrum, we are confirmed that the β-phase is dominant in the PVDF thin film. In the results of dielectric properties, the PVDF thin film shows anomalous dispersion, i.e. gradual decrease of dielectric constant with increase of frequency, and also that the dielectric absorption point changes from 200 Hz to 7000 Hz with increasing temperature of thin film, which is consistent with the Debye's theory. The activation energy (ΔH) obtained from temperature dependence of dielectric loss is 21.64 kcal/mole. We confirm that the electric conduction mechanism of PVDF thin film is dominated by ionic conduction by investigating the dependence of the leakage current of the thin film on the temperature and the electric field.

I. 서 론

최근 전자산업 및 정보통신처리 기술의 발달로 기능성 재료 (functional material) 에 대한 관심이 급증하고 있다. 특히, 고분자 재료의 성형 및 합성기술이 발달하면서, 과거의 섬유재료나 구조재료로만 인식되어온 고분자 재료가 새로운 기능성 재료로 인식되고 있다. 다양한 고분자 재료 중에서 Poly(vinylidene fluoride) (PVDF, PVF_2) 는 1969년 Kawai[1] 가 고전계로 분극처리하여 우수한 압전특성을 보고한 이후, 여러 연구자들에 의해 우수한 전기적 특성들을 지니고 있음이 밝혀지면서 관심이 집중되고 있는 물질이다. PVDF 는 단량체 (monomer) $-CH_2-CF_2-$ 의 연쇄 구조로 이루어 졌으며 전기음성도가 큰 불소(F : fluoride) 원자로 인하여 C-F 상호결합의 큰 극성을 나타내기 때문에 분극의 생성이 가능하다. PVDF 의 구조형태는 현재까지 TGTG' (Trans-Gauche-Trans-Minus Gauche) 구조인 α형 (Form I) 과 δ형 (Form IV), TT 구조인 β형 (Form I), T_3GT_3G' 구조인 γ형 (Form III) 인 4종의 구조가 발견되었다. 이들 PVDF 구조 중에서 가장 큰 초전 및 압전특성을 가지는 형은 β형 구조이다.

본 연구에서는 진공 증착법과 증착시 전계를 인가해주는 방법으로 β형 PVDF 박막을 제작한 후, PVDF 박막의 유전특성과 전기전도에 관한 특성을 조사하여 향후 기능성 박막 소자로서의 응용가능성을 연구하였다.

II. 실험방법

본 연구에서는 전계인가를 적용한 진공 증착법으로

PVDF 박막을 제작하였다. PVDF 박막을 제작하기 위해 pellet 형의 PVDF (Aldrich, 99.9%) 를 source 물질로 사용하였으며, 기판으로는 알루미늄을 증착한 슬라이드 글라스 (76mm×26mm) 와 단결정 KBr (Potassium Bromine) 을 사용하였다. 박막을 증착시키기 전의 초기진공도는 3×10^{-6} torr 이하로 유지시켰다. 기판온도와 K-cell 의 온도를 각각 80℃ 와 270℃ 로 유지시키고, 작업압력 (operating pressure) 이 1×10^{-5} torr 가 되었을 때 셔터를 열고 증착을 시작하였다. PVDF 박막의 증착조건을 table 1 에 요약하여 나타내었다.

Table 1. Typical deposition conditions for PVDF thin film

Source	PVDF (99.9%)
Substrate	Glass, KBr
Applied DC field to mesh	105 kV/cm
Base pressure	~ 3×10^{-6} Torr
Operating pressure	~ 1×10^{-5} Torr
Substrate temp.	80 ℃
K-cell temp.	270 ℃

진공 증착시, 기판과 평판형 망사 (mesh) 에 부전계 (negative field) 를 인가하면 기판에 정전계 (positive field) 가 유도되고 이에 따라 증발된 PVDF 분자에서 탄소 (C) 의 측쇄 (side chain) 에 결합하고 있는 전기음성도가 큰 불소 (F) 가 강제적으로 기판에 부착된다. 따라서, 쌍극자 모멘트가 기판에 대해서 수평하게 배열하여 분자쇄 (molecular chain) 의 구조가 zig-zag 형태인 TT 형으로 상전이를 하므로 β형 PVDF 박막이 제작될 수 있다. 제작된 PVDF 박막의 두께는 3μm 이었다.

III. 결과 및 논의

FT-IR (적외선 흡수 분광기, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 은 고분자 재료의 분자구조를 확인하는데 사용되는 아주 중요한 방법의 하나이다. FT-IR 은 물질과 1~50μm 의 파장을 가진 전자기파와의 상호작용에 의해 분자속에 있는 원자들이 어떤 특정한 모드로 진동하게 되고, 이를 통하여 분자구조를 알아낸다. Fig. 1 은 FT-IR 를 통해 진공 증착법으로 제작한 PVDF 박막의 흡수분포를 나타낸 것이다.

PVDF 는 다상으로 존재하는 것으로 관찰되었는데, 관찰된 피크를 보면 532.61 [cm^{-1}], 879.96 [cm^{-1}], 1211.8 [cm^{-1}], 1385.5 [cm^{-1}] 인 α 형과 509.45 [cm^{-1}], 841.37 [cm^{-1}], 1076.8 [cm^{-1}], 1161.7 [cm^{-1}], 1273.6 [cm^{-1}] 인 β 형 그리고 α, β, γ 형을 모두 포함한 879.96 [cm^{-1}] 으로 분류 할 수 있다. 이렇게 혼재된 상을 구별하기 위해서 α 형의 특성 피크인 530 [cm^{-1}] 피크와 β 형의 510 [cm^{-1}] 피크를 비교하는 방법[2]과 β 형의 고유한 1273 [cm^{-1}] 피크의 유·무로써 상을 구별하는 방법[3]을 이용하여 분석 해보면, 본 연구에서 진공 증착법으로 제작된 PVDF 박막은 β형의 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

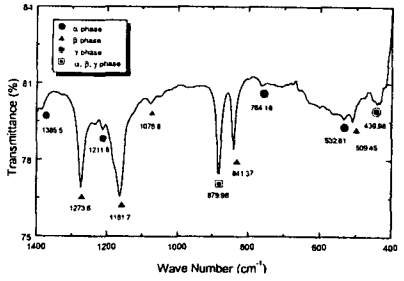


Fig. 1. FT-IR spectrum of PVDF thin film

Fig. 2 에 주파수와 온도에 따른 PVDF 박막의 비유전률을 나타내었다. Fig. 2 에서 보듯이, 주파수에 대한 PVDF 박막의 비유전률은 측정주파수의 증가에 따라 지속적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 비유전률이 주파수의 증가에 따라 감소하는 현상인 이상분산 (anomalous dispersion) 으로 설명이 가능하다. 일반적으로 이상분산의 발생 원인은 전자분극 또는 원자분극의 경우에 비해 쌍극자 배향분극의 경우는 쌍극자가 주위의 매질이나 다른 쌍극자들로부터 속박을 받기 때문에 극성의 변화에 빨리 대응하지 못하고 발산하기 때문인 것으로 알려져 있다. 또, 온도에 대한 유전분산이 나타나는 원인은 PVDF 박막 내에 배열되어 있는 배좌의 내부 회전에 의한 것으로 추정할 수 있고 측쇄 (side chain) 가 회전할 수 있는 시간을 충분히 갖지 못하기 때문에 고주파일수록 비유전률이 낮아지는 것으로 생각할 수 있다.

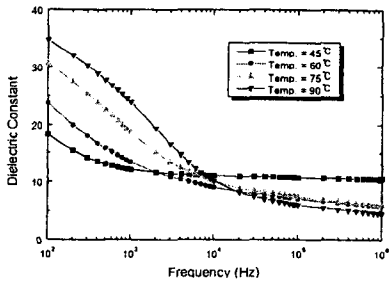


Fig. 2. Frequency and temperature dependences of dielectric constant of PVDF thin film

Fig. 3 에 주파수와 온도에 따른 유전손실을 나타내었다. PVDF 박막은 온도의 증가에 따라 200 Hz 에서 7000 Hz 으로 유전 흡수점이 이동함을 알 수 있다. 이를 디바이 이론으로 고찰해보면, 온도의 증가에 따라 쌍극자와 주변 매질과의 점성저항이 감소하여 영구

쌍극자의 유전 완화시간이 줄어들어 유전 흡수점이 고주파 쪽으로 이동한다고 생각된다. 이로부터, PVDF 박막은 디바이 이론에 잘 부합되는 유전분산과 유전흡수의 형태를 지니고 있음을 알 수 있다.

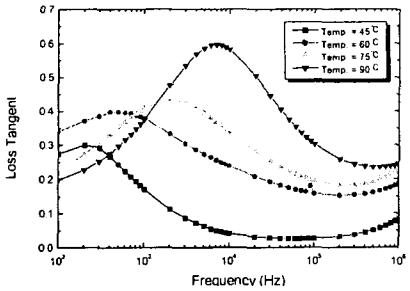


Fig. 3. Frequency and temperature dependences of loss tangent characteristics of PVDF *thin film*

유전손실이 최대가 되는 주파수 (f_m) 와 측정온도 사이의 관계를 Fig. 4 에 나타내었다. Fig. 4 에서 보듯이, 유전손실이 최대가 되는 주파수는 측정온도가 증가할수록 고주파쪽으로 이동하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 경향을 Eyring 의 완화과정을 적용하여, 온도 의존성의 손실원인이 되는 활성화 에너지 (ΔH) 를 식 (1) 에 나타내었다.

$$f_m = A\exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \qquad (1)$$

여기서, R 은 기체상수이며 T 는 절대온도이다.

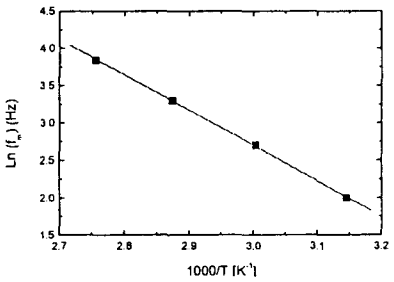


Fig. 4. Frequency vs. reciprocal of absolute temperature for the dielectric relaxation

Fig. 4 에 나타낸 ln (f_m) 대 1000/T 의 기울기로부터 구한 활성화 에너지는 약 21.64 kcal/mole 로 S. Yano[4] 가 조사한 활성화 에너지 21~24 kcal/mole 사이의 값이며 S. Uemura[5] 가 구한 21.6 kcal/mole 와는 거의 동일한 값이다.

온도를 고정시키고 PVDF 박막에 직류전압을 인가하고, 시간의 경과에 따라서 나타나는 전류의 형태를 Fig. 5 에 나타내었다. 전류의 형태는 전자분극과 원자분극에 의해 순시적으로 흐르는 순시 충전전류와 배향분극과 계면분극에 의해 서서히 감소하는 흡수전류 및 그 다음에 일정한 누설전류로 크게 나눌 수 있다. 흡수전류는 인가전계의 증가에 따라 감소하는 현상을 보이고 있다. 이러한 현상이 나타나는 원인은 전계의 증가에 따라 누설전류의 크기가 흡수전류보다 아주 크기 때문에 야기되어진다. 앞에서 언급한 디바이 이론을 이용해 분석해보면, 전계의 증가에 따라 분극의 크기도 증가한다는 것을 알 수 있다. 이것은 인가 전계의 세기에 따라서 분극이 비례한다는 것을 의미한다. 따라서, 흡수전류는 배향분극의 크기에 영향을 받기 때문에, 측정 시 인가되는 전계의 증가로 인해 감소하는 현상을 나타내는 것으로 생각된다.

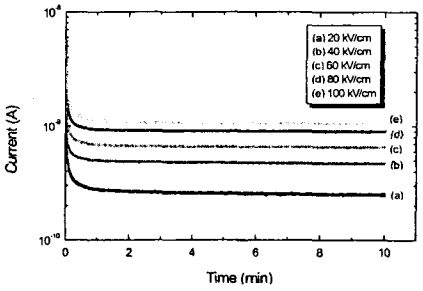


Fig. 5. Time dependence of a current with the electric field

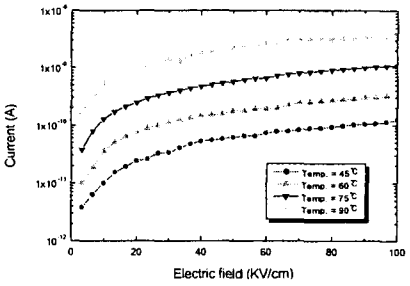
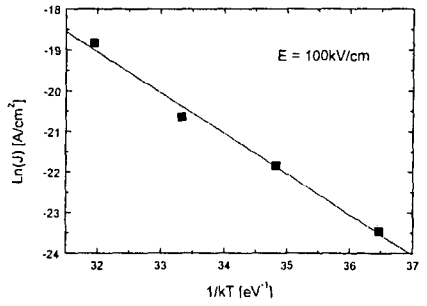
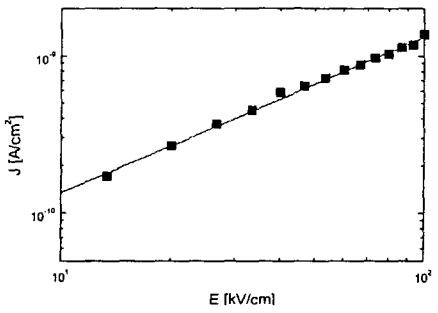


Fig. 6. Electric field dependence of current with the temperature

Fig. 6 은 PVDF 박막의 누설전류를 나타낸 것이다. 누설전류는 전계의 크기에 따라 2 개의 영역으로 구분이 가능한데, 첫번째는 20 kV/cm 이하로 전계의 증가에 따라 전류가 선형적으로 변화하는 오옴성 영역이고, 두 번째는 전계의 증가에 따라 전류가 비선형적으로 증가하는 고전계 영역이다. Fig. 6 에서 보듯이, 온도가 증가함에 따라 고전계 영역이 낮은 전계에서부터 시작되는 것을 볼 수 있는데, 이는 온도의 증가에 따라 열적으로 활성화된 이온이 많아져서 전류가 증가하는 것이라고 생각된다.



(a)



(b)

Fig. 7. (a) Temperature dependence and (b) electric field dependence of the leakage current

Fig. 7 (a) 에 PVDF 박막의 누설전류밀도에 대한 온도의존성을 나타내었다. Fig. 7 (a) 에서 보듯이 누설전류 밀도 J 와 측정온도 T 의 관계는 다음식과 같다.

$$\ln J \propto -\frac{1}{kT} \qquad (2)$$

식 (2) 와 같은 온도 의존성을 나타내는 전도기구는 Schottky emission, Poole-Frenkel emission, ionic conduction 과 같이 세가지가 있다. 이들 세가지 전도기구중에서 PVDF 박막의 전도기구를 알아보기 위해 누설전류밀도의 전계의존성을 Fig. 7 (b) 에 나타내었다. Fig. 7 (b) 에서 보듯이 누설전류밀도와 인가전계는 식 (3) 를 만족하는 선형적인 특성을 나타내었다.

$$J \propto E \qquad (3)$$

위에 언급한 세가지 전도기구중 이온전도만이 식 (3) 를 만족한다. 따라서, PVDF 박막의 전도기구는 이온전도에 의한 것으로 볼 수 있다. 이는 M. Kosaki 등[6]과 S. Saito 등[7]이 PVDF 박막의 전도기구를 연구한 결과와 일치한다.

IV. 결 론

본 논문에서는 진공 증착법 (PVD) 과 전계인가법을 이용하여 PVDF 박막을 제작하였다. 제작된 PVDF 박막에 대해 적외선 흡수분석과 유전특성 및 전기전도 현상을 조사하였다. PVDF 박막을 적외선 흡수 분광기 (FT-IR) 로 흡수분포를 분석하여 β형 PVDF 박막임을 확인하였다. β형 PVDF 박막의 유전 특성을 조사한 결과, 비유전률은 주파수가 증가함에 따라 지속적으로 감소하는 이상분산을 나타내었으며, 유전손실은 온도의 증가에 따라 200 Hz 에서 7000 Hz 로 유전 흡수점이 이동함을 알 수 있다. 유전손실이 최대가 되는 주파수와 측정온도의 관계로 부터 구한 온도 의존성의 손실원인이 되는 활성화 에너지는 약 21.64 kcal/mole 로 조사되었다. β형 PVDF 박막의 전류의 시간의존성을 조사한 결과, 시간의 경과에 따라 나타나는 전류중에서 흡수전류는 전계의 증가에 따라 감소하는 현상을 나타내었으며 디바이 이론으로 고찰해보면 분극은 전계의 크기에 비례하므로 쌍극자 배향분극에 영향을 받는 흡수전류는 인가 전계의 증가에 따라 감소함을 알 수 있었다. β형 PVDF 박막의 누설전류밀도에 대한 온도의존성과 전계의존성을 조사하여 PVDF 박막의 전기전도기구가 이온전도임을 확인할 수 있었다.

이 논문은 정보통신부의 출연금으로 수행한 1998 년도 대학기초연구지원사업의 연구결과입니다.

참고문헌

[1] H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 8, pp. 975~976, 1969

[2] K. T. Chung, B. A. Newman, J. I. Scheinbeim and K. D. Pae, *J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 6557~6562, 1982

[3] H. von Seggern and T. T. Wang, *J. Appl. Phys.*, vol. 56, pp. 2448~2452, 1984

[4] S. Yano, *J. Polymer Science (part A-2)*, vol. 8, pp. 1057~1072, 1970

[5] S. Uemura, *J. Polymer Science (Polymer Physics Edition)*, vol. 10, pp. 2155~2166, 1972

[6] M. Kosaki, H. Oshima and M. Ieda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 29, pp. 1012, 1970

[7] S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima and K. Yada, *J. Polymer Science*, vol. A-26, pp. 1297, 1968