

열증착법으로 제조한 PVDF 유기 박막의 전기적 특성에 관한 연구

박수홍[†] · 이덕출

인하대학교 전기공학과

(1998년 9월 4일 접수)

A Study on the Electrical Properties of PVDF Organic Thin Film Fabricated by Thermal Vapor Deposition Method

Su-Hong Park[†] and Duck-Chool Lee

Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

[†]e-mail : g1982550@inhavision.inha.ac.kr

(Received September 4, 1998)

요약: 본 논문의 목적은 열증착법을 이용하여 제조한 PVDF 유기 박막의 비정상적인 유전 특성을 검토하는데 있다. PVDF 유기 박막의 유전 특성은 주파수 10 Hz~4 MHz, 측정 온도를 20~100 °C로 변화시켜 조사하였다. 저주파와 고온 영역에서 비유전율과 유전 손실의 비정상적인 증가는 PVDF 유기 박막이 불순물 캐리어를 포함하고 있기 때문에 나타나는 것이다. 이를 규명하기 위한 전기 전도 특성 평가에서 저전계 영역에서는 오옴의 법칙이 성립하고 고전계 영역에서는 이온성 전도의 일반적인 특성인 $\ln J$ 와 $\ln E$ 가 비례하는 것을 확인하였다. 이 때 이온의 호핑 거리는 온도 증가에 따라서 35~62 Å로 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 전도의 주 캐리어가 이온임을 나타내어 주는 것이다. 즉, 이온이 고분자와 전극 계면으로 이동함에 따라 비정상적 유전 분산과 흡수가 발생한다는 것을 알 수 있다.

ABSTRACT: In this paper, the anomalous dielectric properties of polyvinylidene fluoride (PVDF) organic thin films fabricated by thermal vapor deposition method had been investigated. The dielectric properties of PVDF organic thin film had been studied in the frequency range from 10 Hz to 4 MHz at measuring temperature between 20 and 100 °C. The anomalous increasing in dielectric constant and dielectric loss at low frequency and high temperature was described for PVDF organic thin film containing impurity carriers. It was confirmed that in view of electric conductive characteristics the ohm's law is satisfied in the range of lower electric field and $\ln J$ was proportional to the applied electric field $\ln E$ as like the conventional property of ionic conduction in the range of higher electric field. The hopping distance of ions increased from 35 to 62 Å with rising temperature. It was confirmed that main carrier of conductivity was ions. That is, anomalous dielectric dispersion and absorption appeared when ionic carriers transferred to polymer-metal interface.

Keywords: dielectric properties, polyvinylidene fluoride, electric conductive, hopping distance.

서 론

지금까지 기능성 고분자 재료로 널리 알려져 있는 PVDF (polyvinylidene fluoride, PVF₂)는 (-CH₂-

CF₂-)_n을 반복 단위로 하는 선상 고분자로서 기계적·화학적 성질이 우수하며, 또한 분자쇄 내에 존재하는 C-F 쌍극자기에 의해 고분자 재료 중 가장 큰 비유전율을 갖는 재료이다.¹ 특히 1969년 Kawai는 고

전계 분극법 (high electric field method)을 이용하여 PVDF 필름에서 비교적 높은 압전 특성 (piezoelectric)을 발견하였다. 이러한 발견은 종래의 세라믹 재료 중심의 센서 재료 개발을 고분자 재료로 확대시키는 계기가 되었으나,² 응용 면에서 크게 활성화되지 못하였다. 그 원인은 그들을 일렉트렛트화 시키는데 많은 어려운 점이 존재한다는 것으로 현재까지 PVDF 필름을 일렉트렛트화 시키는 방법은 고전계 분극 (poling)이나 연신 (stretching)의 방법이 주로 사용되어 왔다.³

이러한 방법들의 단점으로는 고전계 하에서 필름 표면으로 흐르는 과전류에 의한 절연 파괴와 분자쇄가 필름 표면에 거칠게 배향되는 경향을 지니고 있으므로 고분자 압전 센서 재료로서의 응용을 위한 센서 재료 개발 공정에 한계가 지적되고 있는 방법들이다.⁴

이에 본 연구실에서는 이러한 단점의 극복을 위해서 새로운 일렉트렛트화 방법의 일종인 열증착법을 제안하였으며, 증착 시 전계인가법을 이용하여 일렉트렛트화된 PVDF 유기 박막의 제조와 유전 특성을 보고한 바 있다.⁵ 그러나 유전 특성의 분석에서 고온, 저주파 영역에서 발생하는 계면 분극의 원인 규명이 미흡한 점이 사실이다. 일반적으로 계면 분극의 원인은 캐리어의 특성과 밀접한 관계를 지니고 있으므로 이들의 종류를 밝히는 것이 선행되어야 할 것으로 생각된다.

이에 본 논문에서는 유전 특성의 비정상적 거동 원인을 규명하기 위한 전기 전도 특성을 검토하였고, 이를 통한 PVDF 유기 박막 내부의 캐리어 종류를 밝힘으로써 계면 분극 (poling)의 원인을 규명하고자 하였다.

실 험

실험 방법. 열증착법을 이용하여 제조한 PVDF 유기 박막의 유전 특성 및 전기 전도 특성은 측정 온도 20~100 °C, 측정 주파수 10 Hz~4 MHz, 인가 전계 10~90 kV/cm로 각각 측정하였다.

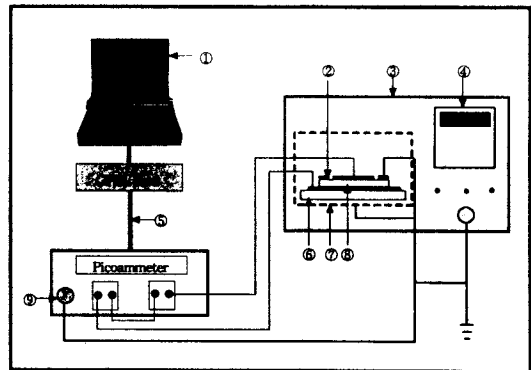
먼저 유전 특성 분석은 임피던스 분석기 내부와 시편과 임피던스 분석기를 연결한 선의 저항 (resistance)과 인덕턴스 (inductance)를 보상해 줌으로써 고주파 영역에서의 이들의 영향을 최소화시킴

으로 좀더 정확한 정량 분석을 하고자 하였다.

전기 전도 특성의 경우 박막 표면으로 흐르는 표면 누설 전류에 의한 전류의 급격한 변화를 피하기 위하여 3단자법을 이용하였으며, 외부의 영향에 의한 미소 전류의 변화를 차단하기 위해서 시편은 구리 메시를 이용하여 차폐함을 만들어 사용하였다. 미소 전류 측정기와 시편의 상, 하부 연결선은 차폐선 (Model 7007-1, IEEE-488)을 이용하였다. 또한 항온조, 미소 전류 측정기, 그리드 전극과 차폐함은 공통접지를 함으로써 공통 모드 전압 (common mode voltage)을 0으로 하였다. 미소 전류계에서 나오는 값은 GPIB (general purpose interface board, Keithley Co.) 카드를 이용하여 컴퓨터로 직접 전송받았으며, 이때 측정값은 매초당 하나의 데이터로 전송받도록 프로그램화하였다. Fig. 1은 전기 전도 특성 실험을 위한 측정 장치도와 시편의 구조를 나타낸 것이다.

측정 장치. 제조된 시편의 유전 특성 분석은 임피던스 분석기 (impedance analyzer, Hewlett Packard Co., LF4192)와 항온조 (thermostatic oven, Ando Co., TO-19)를 이용하여 측정하였으며, 전기 전도 측정은 미소 전류 측정기 (picoammeter/voltage source, Keithley Co., Model 487)를 사용하였다.

먼저 PVDF 유기 박막의 정확한 두께 산출을 위해



- ① Computer
- ② Guarded electrode
- ③ Thermostatic oven
- ④ Controller
- ⑤ Shielding cable
- ⑥ Glass
- ⑦ Cu shielding box
- ⑧ PVDF organic thin film
- ⑨ Ground

Figure 1. Schematic diagram of conductivity measurement system.

서 엘립소메타(ellipsometer, PLAS MOS Co., SD2302)를 사용하였고, PVDF 유기 박막 내부로 전극이 확산되어 들어간 깊이는 오제이 전자 분광기(Auger electron spectroscopy, PerkinElmer, PHI-670)를 이용하여 측정한 결과, 순수한 PVDF 유기 박막의 두께가 2700 Å임을 알 수 있었다.

결과 및 고찰

유전 특성 분석. 기판 온도를 30 °C으로 고정시켜 제조한 PVDF 유기 박막에 대한 주파수 변화에 따른 비유전율과 유전 손실 특성을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 결과를 살펴보면 측정 주파수의 증가에 따라 각각의 PVDF 유기 박막의 비유전율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 PVDF 유기 박막 내부의 쌍극자가 주위의 매질이나 다른 쌍극자들로부터 속박을 받고 있기 때문에 외부 교변 전기의

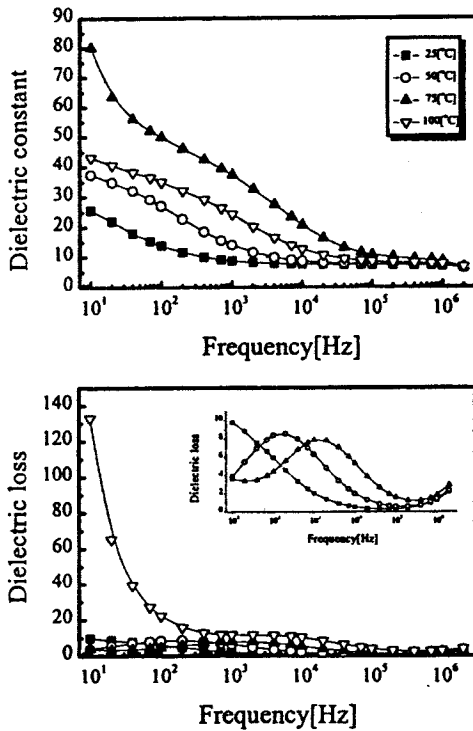


Figure 2. Dielectric constants and dielectric loss of PVDF organic thin films as a function of frequency at 25 °C.

극성 변화에 빨리 대응하지 못해서 발생하는 이상 분산(anomalous dispersion)의 형태를 띠고 있음을 나타내어 주는 결과라고 하겠다.⁶ 특히 측정 온도가 100 °C, 주파수 10 Hz에서 계면 분극(interfacial polarization)의 발생이 뚜렷함을 알 수 있다. 계면 분극의 발생 원인은 고분자 내부의 캐리어가 전극과 고분자 표면으로 이동함으로써 발생하는 현상이다.⁷ 반면에 저온 영역과 고주파 영역에서의 유전 특성 분석에서는 이러한 비정상적인 변화가 작게 나타났다. 이러한 특성 변화를 먼저 유전 특성을 이용한 기구 해석적 측면으로 해석하고자 Cole-Cole 그림을 이용하였으며, Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3의 결과를 살펴보면 이러한 비정상적인 특성이 더욱더 확연히 나타남을 알 수 있다. Na₂O-CaO-SiO₂ 유리의 경우 전도성 캐리어를 포함하고 있는 재료로서 캐리어의 종류가 이온의 경우는 저주파수와 고온 영역에서 현저한 분산과 흡수가 관측이 되나, 전자의 경우는 식 (1)과 같은 특성을 따른다.⁸

$$\epsilon''_r = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \tag{1}$$

여기서 ϵ''_r 은 유전 손실(dielectric loss), σ 는 도전을(conductivity), ω 는 각주파수(angular frequency)이다. 식 (1)을 살펴보면 유전 손실은 주파수에 반비례해서 변화하나 비유전율은 주파수의 변화에 대해서 전혀 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이론적 고찰에 의하면, 본 실험에서 나타난 계면 분극을 일으키는 주 캐리어가 이온임을 간접적으로 추론할 수 있다. 이와 같은 잠정적인 결론을

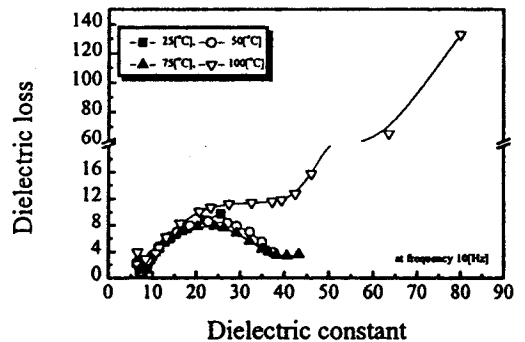


Figure 3. Cole-Cole plot of PVDF organic thin films.

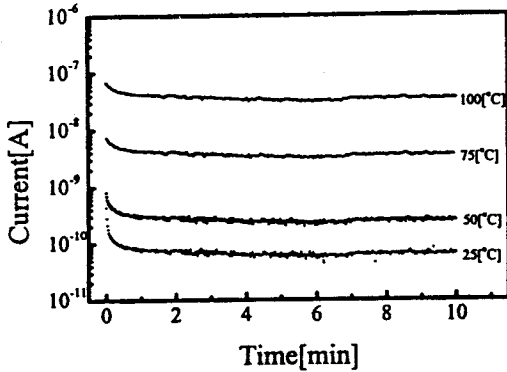


Figure 4. Current variation as a function of time.

명확히 하기 위해서 전기 전도 특성을 검토함으로써 PVDF 유기 박막의 주 캐리어를 밝히고자 한다.

전기 전도 특성. PVDF 유기 박막에 20 kV/cm의 전계를 인가했을 때 시간에 따른 전류의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4를 살펴볼 때 서서히 감소하는 흡수 전류 (absorption current)와 일정한 크기의 누설 전류 (leakage current)가 나타났다. 일반적으로 흡수 전류의 경우는 쌍극자 배향과 깊은 관계를 가지고 있으며, 누설 전류는 시편 내부의 결함이나 불순물에 의한 전류 성분이다. 특히 온도의 증가에 따라 누설 전류값의 증가는 PVDF 유기 박막 내부의 점성 저항이 온도의 증가에 따라 감소함에 따라서 불순물 캐리어들이 움직임이 보다 용이해지기 때문에 증가하는 결과이다.⁸ 또한 흡수 전류가 측정 온도의 증가에 따라 빨리 감소하는 원인은 쌍극자 배향을 위해서 필요로 하는 완화 시간적 측면에서 해석하고자 Fig. 5에 온도에 따른 완화 시간 특성을 나타내었다.

Fig. 5의 결과를 살펴볼 때 고온으로 갈수록 완화 시간이 짧아지는 것을 알 수 있다. 완화 시간이 짧아진다는 것은 쌍극자의 배향이 빨리 이루어진다는 뜻으로 이와 관련된 흡수 전류의 감소 지수는 완화 시간과 비례하는 특성을 지니고 있음을 알 수 있다.

다음은 누설 전류의 기원을 살펴봄으로써 유전 특성에서 나타나는 고온, 저주파수 영역에서의 비정상적인 분산과 흡수 현상의 원인을 규명하고자 한다. 현재까지 이와 관련되어 보고된 바를 살펴보면 Hayashi는 PVDF 필름 내부의 주 캐리어가 전자에 의한 쇼트키 전도와 Uemura의 이온에 의한 호핑 전

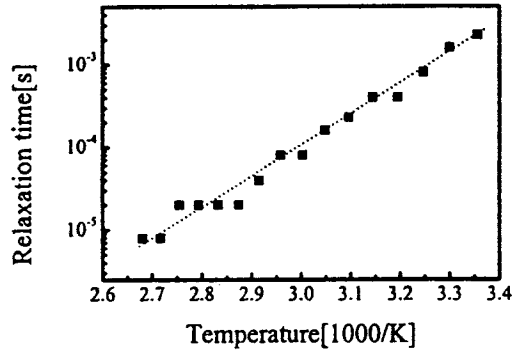


Figure 5. Relaxation time of PVDF organic thin films.

도의 두 가지가 대립되어 있다.^{9,10} 이처럼 PVDF 필름 내부의 주 캐리어 종류에 대해서 아직까지 명확히 밝혀지지 않았으며, 이에 따른 고온 영역과 저주파수 영역에서 유전 특성의 비정상적 거동에 대한 해석 또한 부족한 점이 사실이다.

이에 본 논문에서는 캐리어의 종류를 전자일 가능성과 이온일 가능성 두 가지 경우를 모두 검토함으로써 캐리어의 종류를 명확히 하고자 하였다.

먼저 주 캐리어의 종류를 Hayashi가 보고한 것과 같이 전자라고 가정하여 볼 때 쇼트키 효과 (Schottky effect), 폴-프렌켈 효과 (Poole-Frenkel effect), 터널 효과 (tunnel effect), 공간전하 제한 효과 (space charge limited effect)에 의한 전도 메커니즘에 관한 특성을 Fig. 6에 나타내었다.

먼저 쇼트키 효과에 의한 전도 기구에 대해서 알아보기 위하여 Fig. 6의 (a)에 전계 \sqrt{E} 에 따른 전류 밀도와와의 관계를 나타내었다. 쇼트키 효과의 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹¹

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

여기서 A 는 Dushman-Richardson 정수 ($\approx 120 [A/cm^2 \cdot K^2]$), $\beta_s = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$ 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 $\ln J/\sqrt{E}$ 의 기울기와의 관계를

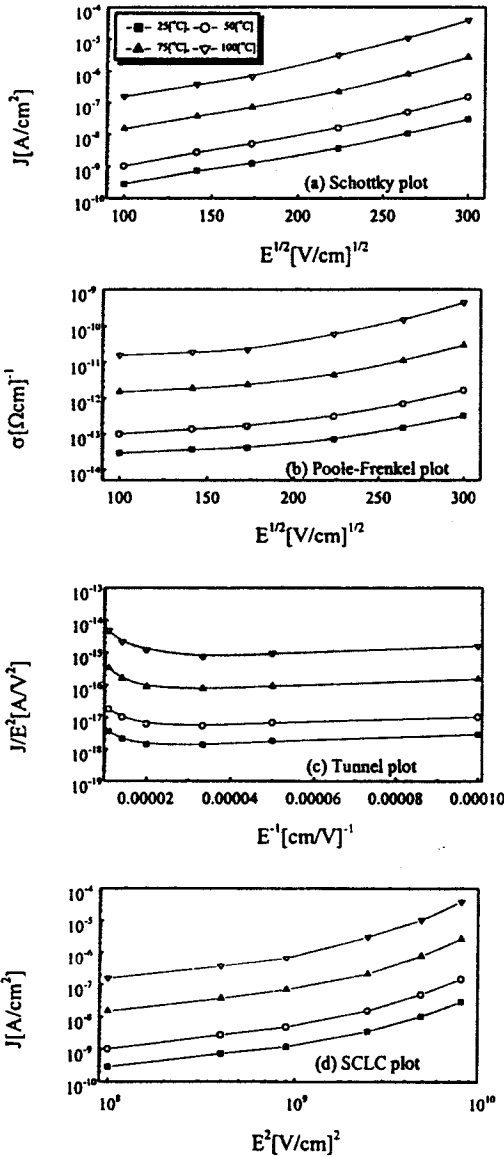


Figure 6. Schottky, Poole-Frenkel, tunnel and space charge limited effect as a function of temperature.

이용한 비유전율값을 구하였다. 이때의 비유전율값은 0.184~0.411로 변화하였다. 이는 앞에서 구한 비유전율값과 큰 차이를 보였으며, 이러한 결과로 쇼트키 전도에 의한 기구 해석은 부적합함을 알 수 있다.

둘째로 폴-프렌켈 전도 모델에 대해서 살펴보면, 이 모델은 절연체 내에서 일어나는 현상으로 내부 쇼트키

전도라고 말할 수 있으며 다음과 같이 나타내어진다.¹²

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^{1/2}}{2kT}\right) \quad (3)$$

여기서 $\beta_{PF} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$ 이다. 식 (3)에서 $\ln \sigma$ 와 \sqrt{E}

의 기울기는 비직선적이면서 이를 이용하여 구한 비유전율값은 0.591~1.494로 쇼트키 전도와 같이 PVDF 유기 박막의 전도 기구를 폴-프렌켈 전도로 해석하는 것은 부적합함을 알 수 있다.

셋째로 터널 효과를 검토하여 보면 터널 효과는 전자가 전자의 에너지보다 높은 전위 장벽을 통과하는 현상으로 터널 입자의 질량이 크고 장벽의 높이와 폭이 클수록 투과율은 낮아진다. 전류 밀도 J 는 다음 Fowler-Nordhem식으로 나타낼 수 있다.¹³

$$J = AE^2 \exp\left(\frac{-B}{E}\right) \quad (4)$$

여기서 A, B 는 정수이다.

터널 전류 밀도 J 는 이론식 (4)에 의하면 $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) \propto \frac{1}{E}$ 의 관계를 만족한다. 그러나 Fig. 6의 (c)에 의하면 이론식과는 일치하지 않은 비직선적인 형태를 나타내고 있다. 결국 터널형의 전도와도 일치하지 않음을 알 수 있다.

마지막으로 공간 전하 제한 전류형에 대해서 고찰하여 보면 이 전류는 유전체 내의 자유전자 밀도가 전극으로부터 주입된 전하에 비해 적으면 유전체 내에 공간 전하가 형성된다. 이와 같이 축적된 공간 전하 때문에 제한을 받게 되는 전류를 공간 전하 제한 전류형이라고 한다. 공간 전하에 의한 전류 밀도 J 는 다음 식을 만족한다.¹⁴

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (5)$$

여기서 θ 는 자유 전자와 트랩 전자 밀도 비, μ 는 이동도, V 는 전압, d 는 전극간 거리이다. 식 (5)을 이용하여 공간 전하에 의한 전류 밀도 J 는 $\ln J$ 와 $\ln E^2$ 가 비례 관계를 만족한다. 실험 결과에 의한

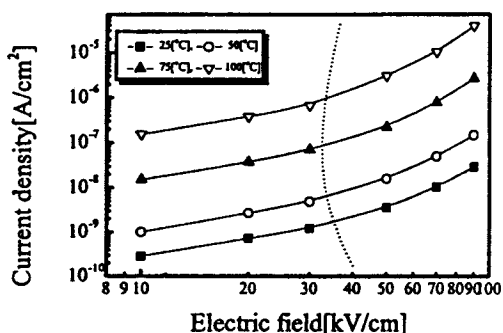


Figure 7. Current density variation as a function of electric field.

$\ln J$ 와 $\ln E^2$ 의 관계인 Fig. 6의 (c)를 보면 이론식과 일치하지 않음을 알 수 있다.

이상의 결과로서 열중착법으로 제조한 PVDF 유기 박막의 주전도 캐리어는 전자가 아님을 알 수 있었다.

이에 계면 분극을 일으키는 주 캐리어가 이온일 가능성이 높다고 할 수 있다. 따라서 위의 가정을 명확히 하고자 측정 온도를 변화시키면서 전계에 따른 전류 밀도와와의 관계를 검토하여 Fig. 7에 나타내었다.

전계의 증가에 따라서 전류 밀도가 선형적으로 변화하는 영역인 오음성 영역 (I)은 30 kV/cm 이하에 존재하며, 그 이상은 비선형적 고전계 영역 (II)으로 이루어졌음을 Fig. 7을 통해서 알 수 있다. 이온성 전도 이론식을 토대로 분석하여 보면, 이온성 전도의 이론식은 다음과 같이 표현된다.¹⁴

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (6)$$

여기서 q 는 전하량 (1.602×10^{-19} [C]), a 는 이온의 호핑 거리 (Å), k 는 볼츠만 상수 (1.38×10^{-23} [J/K]), J 는 전류 밀도 (A/cm^2), U 는 활성화 에너지 (eV), T 는 절대 온도 (K)이다.

이온성 전도에 있어 저전계 영역에서는 전류 밀도와 전계, 고전계 영역에서는 전류 밀도 ($\ln J$)와 전계 ($\ln E$) 사이에 비례 관계가 성립한다. 그러므로 Fig. 6에 의하면 전도 메커니즘이 이온성 전도의 형태를 띠고 있음을 알 수 있다.

위의 식 (6)을 이용하여 호핑 거리를 구하여 보면

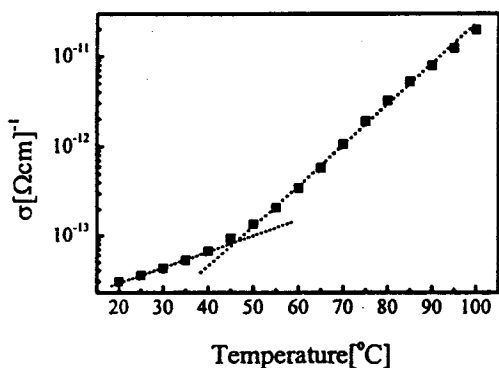


Figure 8. Conductivity variation as a function of temperature.

20~100 °C에서 35~62 A로 증가하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 전자나 정공의 경우 온도의 증가에 따라 호핑 거리의 감소에 따른 도전율이 감소하는 반면에 이와 같이 증가하는 것은 전도의 주 캐리어가 이온임을 알 수 있는 결과이다.¹¹

Fig. 8은 전계를 20 kV/cm로 고정시키고 온도를 변화시켜가며 측정된 도전율의 온도 의존성을 나타낸 그림이다.

그림에서 살펴보면 비교적 저온 영역과 고온 영역에서 도전율의 기울기가 두 개로 꺾여진 직선의 형태로 존재함을 알 수 있다. 이러한 현상은 활성화 에너지가 고온 영역과 저온 영역에서 상이함을 나타내어 주는 결과이며, 이러한 변화에 관한 해석을 위해서 식 (6)을 이용하여 활성화 에너지를 구할 수 있는데, 다음과 같은 아레니우스식으로 간단히 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \quad (7)$$

식 (7)을 이용하여 구한 저온 영역에서의 활성화 에너지는 0.33 eV이었고, 고온 영역에서의 활성화 에너지는 1.02 eV였다. 저온 영역의 활성화 에너지는 이온을 공공으로부터 이동시키는 에너지를 의미하며, 고온 영역의 활성화 에너지는 새로운 결합을 만드는 데 필요한 에너지로 고온 영역의 활성화 에너지가 저온 영역에 비해 더 큼을 알 수 있는데, 이와 같은 현상은 일반적인 이온성 전도에 의한 경향과 일치하였다.⁶

이상의 실험적 결과를 토대로 볼 때 열중착법으로 제조된 PVDF 유기 박막의 전도성 캐리어는 이온임을 알 수 있다. 또한 비정상적인 계면 분극을 발생시키는 원인은 이온이 전극과 고분자 계면으로 이동함에 따라 발생하는 현상이라고 생각된다.

결 론

열중착법으로 제조한 PVDF 유기 박막의 비정상적인 계면 분극의 원인 규명을 위해서 전기 전도 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

고온 영역과 저주파수에서 발생하는 비정상적인 계면 분극의 원인은 이온에 의한 영향임을 알 수 있다. 즉, 이온의 경우 저온과 고주파에서는 외부 교번 전계의 극성 변화에 대해서 거의 동결된 상태로 존재하는 반면에, 고온 영역과 저주파수에서는 외부 점성 저항의 감소와 느린 극성 변화에 대응할 시간적이면서 공간적인 여유가 존재함으로써 비정상적인 계면 분극이 일어난다고 생각된다.

향후 PVDF 유기 박막의 전기적 안정 특성을 부여하기 위해서는 이온 캐리어의 제어가 선행되어야 할 것으로 생각되며, 본 연구가 전기적으로 안정된 기능성 PVDF 유기 박막의 제조에 있어 기초적 데이터로 활용되었으면 한다.

참 고 문 헌

1. K. Tashiro, "Ferroelectric Polymers", ed. by H. S. Nalwa, p. 63, Dekker, New York, 1995.
2. H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**(6), 975 (1969).
3. G. T. Davis, J. E. McKinney, M. G. Broadhurst, and S. C. Roth, *J. Appl. Phys.*, **49**(10), 4998 (1978).
4. A. J. Lovinger, *Science*, **22**, 1115 (1983).
5. D. C. Lee, S. H. Park, E. C. Lim, and C. S. Choi, *K. J. E. E.*, **45**(11), 1573 (1996).
6. H. B. Kang, "Electric · Electronic Material", ed. by H. S. Kim, p. 346, Chung-Moon-Kag, Korea, 1986.
7. C. Y. Park, "Electrical Properties Engineering", ed. by K. H. Han, p. 263, Ban-Do Publisher, Korea, 1993.
8. Y. Ieda, "Electrical Properties and Dielectric Material Theory", ed. by J. I. E. E., p. 125, Japan, 1981.
9. K. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(9), 1379 (1969).
10. S. Uemura, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1177 (1974).
11. Y. Ieda, "Dielectric Material Theory", ed. by J. I. E. E., p. 235, Japan, 1975.
12. J. R. Yeagan and H. L. Taylor, *J. Appl. Phys.*, **39**(12), 5600 (1968).
13. M. Hikhu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(8), 988 (1985).
14. C. S. Chon, "Discharge and High Voltage Engineering", ed. by K. J. Choi, p. 278, Dong-Myung Publishers, Korea, 1995.