

진공증착법을 이용한 압전 유기 박막의 제조와 센서 특성에 관한 연구

°박수홍*, 임응춘*, 박종찬*, 이덕출**
 오산대 전기과*, 인하대학교 전기공학과**

A Study on the Fabrication of Piezoelectric Organic Thin Films by using Physical Vapor Deposition Method and Sensor Characteristics

Su-Hong Park °*, Eung-Choon Lim*, Jong-Chan Park**, Duck-Chool Lee**
 Osan College*, Inha University**.

Abstract- The purpose of this paper is improvement the piezoelectric of Polyvinylidene fluoride(PVDF) organic thin films is fabricated by vapor deposition method. The piezoelectric of PVDF organic thin films attributed to dipole orientation in crystalline region. Also, the piezoelectric characteristic reduced that dipole moments orientation in crystalline region interfered with impurity carriers. Therefore, PVDF organic thin films fabricated with high substrate temperature condition for crystallinity improvement. The crystallinity of PVDF organic thin films fabricated by this condition increase from 47 to 67.8%

The ion density of PVDF organic thin films fabricated by substrate temperature variation from 30°C to 105°C decreased from $1.62 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ to $6.75 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ when temperature and frequency were 100°C, 10Hz, respectively. The d_{33} and piezo-voltage coefficient of PVDF organic thin films increased from 20pC/N to 33pC/N and $162.9 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{m/N}$ to $283.2 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{m/N}$, respectively.

For the sake of the applications of piezoelectric sensor, we analyzed the output voltage characteristic as a function of the distance between an oscillator of 28kHz and PVDF organic thin film transducer. From this, we found that the output voltage is inversely proportional to the distance. At this time, the period was about 35.798 μ s and equal the oscillator frequency.

1. 서 론

고분자 합성 기술의 급속한 발달은 다양한 구조와 물성을 갖는 재료들의 개발을 가능하게 하였고, 이들을 이용한 응용 면에서도 많은 진척을 보이게 되었다.[1] 특히 유기 고분자 재료는 무기 재료에 비해 탁월한 가공성을 가지고 있어, 최근 전자 부품의 소형화, 경량화 추세에 부합될 수 있다는 측면에서 활발히 연구되어지고 있는 분야이다. 또한 이러한 경향은 좀더 절연 재료의 박막화, 고신뢰화를 요구하고 있으며, 이에 따른 새로운 유기 합성 박막 기술이 요구되고 있다.[2] 특히 Polyvinylidene fluoride(이하 PVDF)는 고분자 재료 중 가장 큰 압전특성을 나타낸다고 보고된 이후 가장 주목받고 있는 재료이다.

현재까지 PVDF의 결정 형태는 α , β , γ , δ 형의 4종이 발견되었으며, 이들 중에서 가장 큰 압전 특성을 갖는 β -PVDF의 결정 형태를 얻기 위한 기존의 일렉트렛(Electret) 제조 방법들은 고전계 하에서 분극을 시키거나 4배 이상의 연신을 행하는 방법들이 주로 사용되고 있다.[3] 그러나 이러한 방법들은 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 그 한계가 지적되고 있는 방법들이다.[4] 또한 이러한 복잡한 공정은 시간적인 측면에서 비경제적일 뿐만 아니라 공정시 고분자 표면에 불순물이 흡착될 가능성이 있으므로 고분자 일렉트렛의 물성에 치명적인 영향을 미칠 수 있는 방법들이다.

이에 본 연구실에서는 이러한 단점을 극복하고자 새로운 유기 박막 합성 기술의 하나인 진공증착법을 이용하여 유기 박막을 제조하였다. 또한 최근에는 압전특성이 결정성 영역의 크기와 비례한다는 사실이 보고된 이후 압전특성 향상을 위한 VDF와 TrFE를 이용한 공중합 고분자 물질의 합성에 성공하였으나 큐리점이 60~70°C 정도로 비교적 낮다는 점이 응용기술의 발전에 장애 요인으로 작용하였다.[5] 이에 이러한 단점에 착안하여 압전성 재료의 개발을 큐리점이 약 120°C에서 형성되는 PVDF로 국한시켰으며, PVDF의 단점으로 보고되고 있는 결정화도 50%를 좀더 향상시킴으로써 압전특성의 증대를 기대하였다. 또한 제조된 PVDF 박막의 유전특성 조사를 통한 캐리어 밀도와 압전특성과의 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치

본 실험에 사용한 진공 증착 장치는 고분자 박막을 제조하면서 일렉트렛 공정과 열처리 공정을 동시에 수행할 수 있는 구조로 제작하였으며 크게 배기부, 검출부, 반응부로 나누어져 있으며, 전계 인가법을 이용한 PVDF 박막 제조를 위한 반응부의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

반응부는 발열원으로써 자체 제작한 크누드센 셀(Knudsen cell) 형태의 스텐레스 포트($\phi=16[\text{mm}]$, $h=40[\text{mm}]$)와 발열원과 외부와의 열차폐를 위하여 스텐레스 열차폐 장치를 사용하였으며, 기판의 온도와 발열원의 온도를 일정하게 유지시키고 증발량을 제어하기 위하여 PID(Proportional Integrational Differential) 특성을 이용한 온도 조절기인 DX4-100에 가변저항을 연결하여 사용하였다. 특히 고전계 인가를 통한 분자쇄의 배향을 위해서 스텐레스 망사($\square-0.85\mu\text{m}$)를 이용하였고, 기판은 실험 목적에 따라 글라스를 사용하였다.

또한 일정한 두께의 PVDF 박막을 제조하기 위하여 수정 진동자식 막두께 측정기(Thickness monitor, INFICON Co., ITM-180)를 기판면에 가까운 곳에 설치함으로써 PVDF 박막 제조에 있어 막두께 재현성을 증가시키려고 하였다.

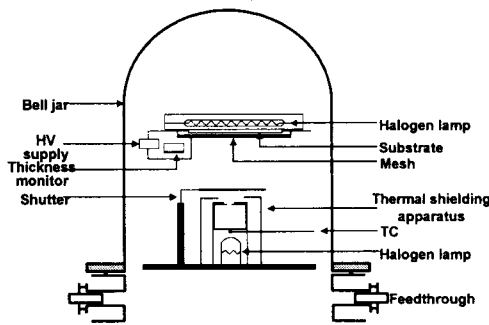


그림 1. 반응부의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of reaction chamber

2.2 측정 장치

제조된 PVDF 유기 박막의 결정화도의 분석은 X선 회절 분석기(XRD : X-Ray Diffractometer, Philips Co., X' Pert-MPD DY616)를 이용하여 얻은 값에 Non-linear curve fitting software를 적용시켜 그 결과값을 얻었다. 또한 박막의 정확한 두께 산출을 위하여 엘립소메타(Ellipsometer, PLAS MOS Co., SD2302), 주사전자현미경과(SEM: Scanning Electron Microscope, X-650)과 PVDF 유기 박막 내부로 전극(electrode)이 확산되어 들어간 깊이는 오제이 전자 분광기(Auger Electron Spectroscopy, PerkinElmer, PHI-670)를 이용하여 측정하였으며, 그 결과 순수한 PVDF 유기 박막의 두께가 2700 Å임을 알 수 있었다.

유전율 분석을 위해 임피던스 분석기(Impedance analyzer, Hewlett Packard Co., LF4192A), 항온조(Thermostatic oven, Ando Co., TO-19) 및 외부에서 들어오는 노이즈 차폐를 위한 차폐함을 제작하였다. 이때 측정 주파수는 10Hz~4MHz의 영역에서 5회 반복 측정 후 평균값을 채택하여 데이터로 채택하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착특성

진공증착법을 이용한 PVDF 유기 박막 제조시에 발열원의 온도와 인가 전계를 270°C, 142.8kV/cm로 각각 고정시키고, 기판의 온도를 변화시켰을 때의 증착 특성을 그림 2에 나타내었다.

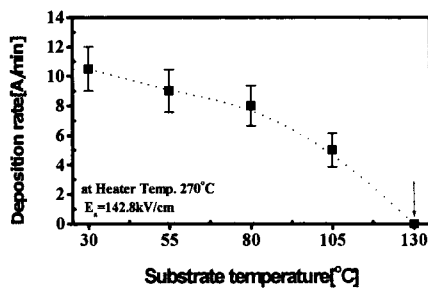


그림 2. 기판 온도 변화에 따른 증착특성
Fig. 2 Deposition characteristics as a function of substrate temperature

그림 2의 결과를 살펴보면 기판 온도를 30~130°C로 변화시켜 제조할 경우 증착량은 10.5~0Å/min로 감소함을 알 수 있다. 특히 기판 온도가 105°C 이상에서의 증착량은 급격히 감소하여 130°C가 될 때 증착막이 거의 성장되지 않았다. 이와 같은 결과를 과포화도와 응집 에너지의 개념을 도입하여 해석하여 보면, 과포화도(단, 과포화도란 기판 면에 입사하는 분자수와 재 증발하는 분자수의 비)

가 클 경우 즉, 기판 온도가 낮아 기판 면에서 재 증발하는 입자수가 적을 경우에는 기판 상에 입사된 기체 분자는 병진, 회전 운동을 할 공간적이면서 시간적인 여유가 없으므로 일정한 두께의 박막을 성장시키는 데 소요되는 시간은 감소한다. 반면에 과포화도가 작을 경우에는 기판 면 상에 입사된 기체 분자가 병진, 회전 운동을 할 시간적이면서 공간적인 여유가 존재함으로 재 증발할 가능성이 증가됨으로 일정한 두께의 박막을 제조하는 데 상당한 시간이 소요된다는 것이다. 본 실험에서 제조한 PVDF 유기 박막의 경우 용해가 130°C 부근에서 시작하여 141°C에서 최대 피크값을 나타냄을 이미 보고한 바 있다.[6] 즉 용해가 시작되는 영역에서 과포화도와 응집 에너지는 최소값을 가짐으로 기판 면에 입사된 대부분의 기체 분자가 재 증발함으로써 박막이 거의 성장되지 않은 것으로 생각된다.

이와 같은 증착 특성 결과를 토대로 박막 성장의 경제성을 고려하여 기판 온도를 30~105°C로 변화시켜 박막을 제조하였다.

3.2 결정구조분석

기판온도를 변화 시켜서 제조한 각각의 PVDF 박막의 상변화와 결정화도의 변화를 분석하기 위해서 X선 회절 분석기를 이용하였으며, 분석된 값의 결정화도는 non-linear curve fitting법을 이용하여 분석하고 그림 3과 4에 각각 나타내었다.

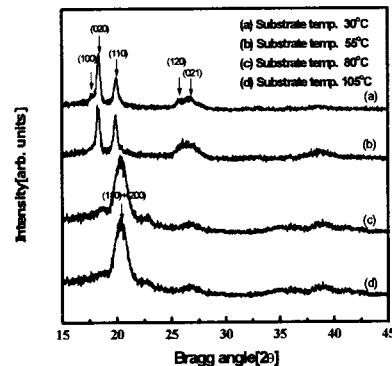


그림 3 기판 온도 변화에 따른 X선 회절 패턴
Fig. 3 X-ray pattern as a function of substrate temperature

그림 3의 결과를 살펴보면 기판 온도를 고온으로 유지시킴에 따라 α 형태의 (100)반사와 극성 α 형태의 (020) 반사의 크기가 감소함을 알 수 있었다. 반면에 α, β, γ, 극성 α 형태에서 나타나는 (110) 반사와 β 형태에서만 나타나는 (110)+(200) 반사는 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 기판온도를 변화시킴에 따라 상전이기가 더욱 더 용이해진다는 결과를 나타낸다. 즉 기판온도가 증가함에 따라 기판면에 부착한 PVDF 분자들의 운동은 열적 활성화에 의한 분자 배향의 흐트러짐 보다 전계 방향으로 배향되려는 성질이 더 크다는 것을 나타내어주는 결과라고 하겠다.

또한 그림 4를 살펴보면 결정화도는 기판온도가 고온으로 될수록 47~67.8%로 증가함을 알 수 있는데 이와 같은 결과는 일반적으로 반결정성 고분자에 열처리 과정을 거치면 결정화도가 증가하는 과정과 동일한 현상이라고 생각된다. 또한 PVDF 유기 박막의 용점은 105~159.7°C의 광범위한 영역에 걸쳐서 일어남을 이미 보고한바 있다. 이러한 용점의 변화를 통한 기구해석으로 최대 결정화 온도가 용점의 90%에서 형성된다는[7] 측면에서 본 실험에서 제조한 PVDF 박막의 최대 결정화 온도는 67.2~116.4°C의 범위에 있는 기판온도가 80°C와 105°C에서 최대가 됨을 알 수 있었다.

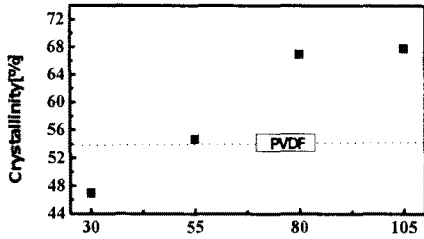


그림 4. 기판 온도에 따른 PVDF 박막의 결정도
Fig. 4 The crystallinity as a function of substrate temperature

3.3 유전 특성 분석

PVDF 유기 박막 내부의 불순물 캐리어의 증가는 제한된 박막의 압전성에 악영향을 미치는 요인으로 작용하는데, PVDF는 글라스 전이점이 낮기 때문에 실온에서도 불순물 캐리어가 서로 사이를 이동하며, 분극하고 있는 결정 표면에 역전하를 형성함으로써 거시적으로 보았을 때 분극치를 작게 하는 결과를 초래한다. 특히 고온에서 크게 감소하는 특성은 미결정의 용해와 열진동의 효과에서 동일방향으로 늘어서 있던 쌍극자가 흩어져 버리기 때문이다.[8] 그러므로 PVDF 박막 제조시에 불순물의 혼입을 가능하면 적게 하는 것이 압전특성의 향상에 가장 중요하다고 할 수 있다. 그러므로 PVDF 박막 제조시에 이러한 불순물의 혼입을 적게 하기 위한 방법의 하나로 기판 온도 제어를 실시하였다. 기판 온도는 30~105°C로 변화시켰으며, 제조한 PVDF 유기 박막에 대한 주파수-비유전율 특성을 그림 5에 나타내었다. 그림 5를 살펴볼 때 저온으로 고정시켜 제조한 시편일수록 측정 온도가 고온, 저주파 영역에서 계면 분극(Interfacial polarization)의 발생이 뚜렷함을 알 수 있었다. 반면에 저온 영역과 고주파 영역에서의 유전 특성 분석에서는 이러한 비정상적인 변화가 작게 나타났다. 계면 분극의 발생 원인은 고분자 내부의 캐리어가 전극과 고분자 표면으로 이동함으로써 발생되는 현상으로 그림 5의 결과를 고찰하여 보면 저온에서 제조한 시편내의 캐리어 밀도가 고온에서 제조한 시편에 비해 많이 존재한다는 것을 간접적으로 나타내어 주는 결과이다.

이러한 현상은 저주파수와 고주파수에서 계면분극과 쌍극자 분극에 의한 두 개의 완화시간이 존재함을 나타내어주는 결과이다. 두 개의 원호층중 저주파수에서 나타나는 원호층은 Kawai[9]의 보고에 의하면 이온 불순물들이 전극 계면으로 이동함에 따라 나타나는 현상으로 본 연구실에서 제조한 PVDF 박막의 계면분극을 일으키는 원인은 이온 불순물에 의한 것이라는 잠정적인 결론을 얻을 수 있었다. 이와 같은 특성을 기구 해석적 측면에서 분석하여 보면, Na₂O-CaO-SiO₂ 유리의 경우 전도성 캐리어를 포함하고 있는 재료로써 캐리어의 종류가 이온의 경우는 저주파수와 고온 영역에서 현저한 분산과 흡수가 관측이 되나, 전자의 경우는 식 (1)과 같은 특성을 나타낸다.[10]

$$\epsilon_r = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (1)$$

여기서 ϵ_r 은 유전 손실(Dielectric loss), σ 는 도전율(Conductivity), ω 는 각주파수(Angular frequency)이다. 식 (1)을 살펴보면 유전 손실은 주파수에 반비례해서 변화하나 비유전율은 주파수의 변화에 대해서 전혀 영향을 받지 않는다는 측면에서 계면 분극을 일으키는 주 캐리어가 이온임을 기구 해석적 측면으로 분석할 수 있다.

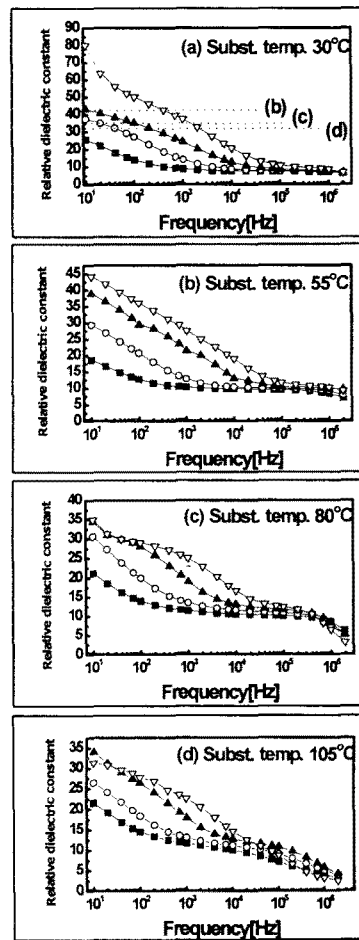


그림 5 기판 온도 변화에 따른 cole-cole plot
Fig. 5 Cole-cole plot as a function of substrate temperature

이러한 결과를 바탕으로 유전 특성에 미치는 이온 불순물들의 영향을 다음 식에 의해서 정량적으로 분석할 수 있다.[11]

$$\epsilon_r = \frac{2vq^2}{kT} \cdot \left(\frac{D}{f}\right) \quad (2)$$

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

여기서 l : 전극간 거리(cm), D : 확산 계수(cm²/s), k : 볼츠만 상수(1.38×10⁻¹⁶erg/K), q : 전하량(4.8×10⁻¹⁰esu), T : 절대 온도(K), μ : 이동도(cm²/V·s)이다. (단, 확산 계수 D 는 전극간 거리보다 작아야 한다.) 이러한 이온 불순물들에 의한 유전 특성의 비정상적 거동을 정량적으로 분석하기 위해서 위의 식을 이용하여 이온의 밀도를 그림 6에 나타내었다.

그림 6의 결과를 살펴보면 측정 온도의 증가에 따라 이들 값도 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 특히 기판의 온도를 증가시키에 따라 이온 밀도는 측정 주파수 10Hz, 분위기 온도 100°C에서 1.5×10¹⁶~7×10¹¹cm⁻³으로 급격히 감소하였다. 즉 내부의 불순물로 작용하는 이온의 밀도가 기판온도를 증가시키에 따라 발원원에서 기판쪽으로 입사되는 PVDF 기체 분자는 기판의 온도가 높아질수록 열해리에 의해 발생하는 저분자량의 분자간력 및 분자내력이 약한 이온 불순물들은 기판 면에 입사된 기체 분자 상호간의 응집 에너지가 작아짐으로써 박막으로 성장되기보다는 재 증발하기 때문에 이온 불순물의 혼입이 적게 나타난다고 생각된다.

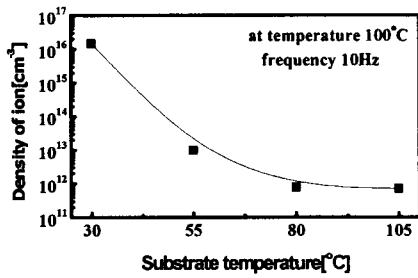


그림 6 기판 온도 변화에 따른 이온 밀도 특성
Fig. 6 Ion density characteristics as a function of substrate temperature

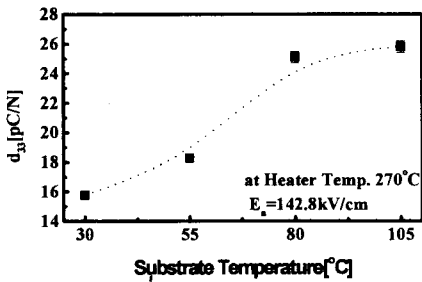


그림 7 기판 온도 변화에 따른 d₃₃ 계수 특성
Fig. 7 d₃₃ coefficient characteristics as a function of substrate temperature

3.4 압전특성

제조된 PVDF 박막의 압전특성을 분석하기 위해서 황동제 기판 위에 기판의 온도를 30~105°C로 변화시켜 가며 PVDF 박막을 성장시키고 상부전극을 알루미늄으로 증착한 후 d₃₃ 메타를 이용하여 압전계수를 측정하였다. 또한 실험으로 분석한 압전계수와 비유전율 값을 이용하여 압전전하계수를 구하였다. 기판온도 변화에 대한 d₃₃ 특성과 g₃₃ 특성을 각각 그림 7과 8에 나타내었다.

인가전계를 142.8kV/cm로 고정시키고 기판의 온도를 증가시키에 따라 압전계수(d₃₃)는 20~33pC/N으로, 압전 전하계수(g₃₃)는 162.9×10⁻³에서 283.2×10⁻³V·m/N으로 각각 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 현재까지 보고된 어떤 고분자 필름의 압전 특성보다도 우수한 특성이며, 특히 압전전하 계수의 경우 무기질 재료에 견줄만한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.[12]

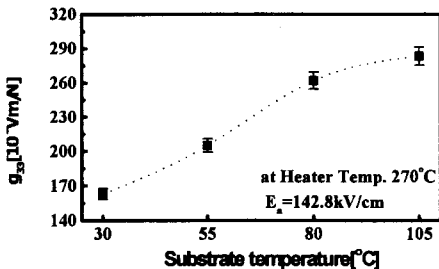


그림 8 기판 온도 변화에 따른 g₃₃ 계수 특성
Fig. 8 g₃₃ coefficient characteristics as a function of substrate temperature

이와 같은 결과는 진공증착시 전계인가법을 이용하여 β-PVDF 박막의 제조가 가능함을 알려주는 결과이며, 증착시 기판의 온도를 고온으로 유지시켜서 제조하는 방법은 PVDF 박막의 결정화도의 증가와 내부의 이온 불순물 혼입을 억제함으로써 역전하에 의한 압전특성

의 저하를 방지할 수 있을 것이라고 생각된다.

3.5 초음파 진동 특성

일정한 진동 주기를 지니는 초음파의 측정을 위해서 발진 주파수 28 kHz의 진동 주파수를 지니는 발진기를 이용하여 발진자와 압전 소자와의 거리를 일정 간격씩 변화시킨 후의 출력 전압 특성을 분석하였다. 이때 측정 분위기는 공기 중에서 실험을 하였고, 발진자가 과열에 의해서 소손되는 것을 방지하기 위하여 약 5초간 반복 측정하였다. 그리고 초음파 발진자와 PVDF 유기 박막 트랜스듀서(Transducer)의 거리 변화에 따른 결과는 각각의 거리에서 20회씩 반복 측정 한 후 평균값에 가장 가까운 데이터를 사용하였으며, 그 결과는 그림 9에 나타내었다. 그림의 결과를 살펴보면, 수신 된 신호가 일정한 주기를 나타냄을 알 수 있었고, 이때 각각의 주기는 약 35.798 μs로 발진자의 진동 주파수 28 kHz와 일치함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 PVDF 유기 박막의 수신 특성이 뛰어나다는 것을 나타내어 주는 것이다. 또한 거리의 변화에 따른 출력 전압 특성을 고찰하여 볼 때, 발진자와의 거리가 1 cm일 때 출력 전압은 0.615 V이었으며, 거리의 증가에 따라 최대 100 cm에서의 출력 전압은 0.4 V로 비교적 안정된 특성이 나타남을 알 수 있었다. 특히 50 cm 이상의 발진자와 PVDF 유기 박막 트랜스듀서와의 이격 거리에서는 출력 전압 특성이 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있었다. 이상의 초음파 수신 특성을 검토하여 볼 때, 본 실험에서 제조한 PVDF 유기 박막 트랜스듀서는 초음파 수신 장치로써 응용이 가능함을 알 수 있다.

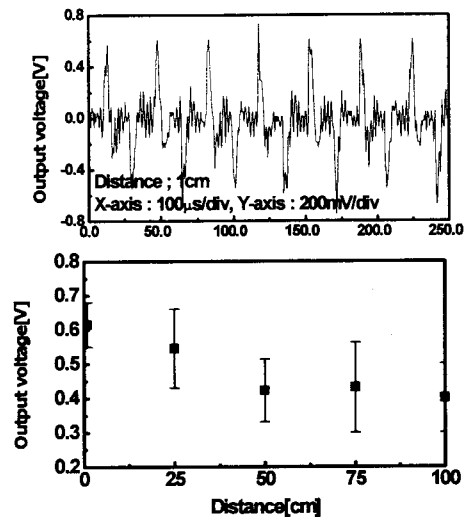


그림 9. 28 kHz 진동자와 PVDF 유기 박막 트랜스듀서의 거리 변화에 따른 출력 전압 특성
Fig. 9. Output voltage characteristics as a function of distance between an oscillator of 28 kHz and PVDF organic thin film transducer

4. 결론

진공증착시 기판온도 변화에 따라 PVDF 박막을 제조하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PVDF 유기 박막 제조시 기판 온도를 고온으로 이동함에 따라 결정화도는 47~67.8%로 증가하였다. 이와 같은 결과는 진공증착시 전계인가법을 이용하여 상천이를 동반한 열처리 효과를 얻을 수 있음을 알았으며, 향후 PVDF 박막 제조에 있어 더욱더 효율적인 방법으로 진공증착법이 사용될 수 있음을 알 수 있었다.
2. 강유전 고분자 박막 제조에 있어 혼입되는 내부 불순

물은 압전체로 사용할 경우 역전하로 작용하여 압전특성을 저하시킴으로 이들의 역제가 필요하다고 하겠다. 본 논문에서 제안한 전계인가법과 기관 온도를 고온으로 유지하는 방법으로 제조한 PVDF 박막의 경우 이온 불순물의 밀도는 최고 2만배 가량 줄일 수 있었으며, 이때의 압전계수는 $20 \sim 33 \text{ pC/N}$ 으로 약 1.65배, 압전전하계수는 $162.9 \times 10^{-3} \sim 283.2 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{m/N}$ 으로 1.7배 성능이 향상됨을 알 수 있었다.

3. 28 kHz의 진동 주파수를 갖는 발진자와 PVDF 유기 박막 트랜스듀서와의 거리에 따른 출력 전압 특성을 검토한 결과 진동 주기는 $35.798 \mu\text{s}$ 로 진동 주파수와 일치하였다. 출력 전압 특성은 발진자의 거리를 1 cm에서 100 cm로 변화시킬 때 0.615 V에서 0.4 V로 감소하였다.

[참고문헌]

- [1] S. Hurmila, H. Stubb, J. Pittanen, K. Landenpera and A. Penttinen, "Ultrasonic Transducers using PVDF", *Ferroelectrics*, Vol. 115, pp.267~278, 1991
- [2] 田 和弘, 湯田坂雅子, 南 直樹, 中西 和美, "蒸着による α -ポリフ化ビニリデン薄膜の作成とその電氣的性質", *전기화학학회지*, Vol. 53, No. 3, 1985
- [3] G. T. Davis, J. E. Mckinney, M. G. Broadhurst, and S. C. Roth, "Electric-field-induced phase changes in Poly(vinylidene fluoride)", *J. Appl. Phys.*, Vol. 49, No. 10, pp. 4998~5002, 1978
- [4] A. J. Lovinger, "Ferroelectric Polymer", *Science*, Vol. 22, pp. 1115~1121, 1983
- [5] B. A. Newman, C. H. Yoon, K. D. Pae and J. I. Scheinbeim, "Piezoelectric activity and field-induced crystal structure transitions in poled poly(vinylidene fluoride) films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 50, No. 10, pp. 6095~6100, 1979
- [6] 이덕출, 박수홍, 임용춘, 최충석, "진공증착법을 이용한 PVDF 박막의 제조와 유전특성", *大韓電氣學會誌*, Vol. 45, No. 11, pp. 1573~1578, 1996
- [7] 金在汶, "高分子化學", 東明社, pp. 71~73, 1985
- [8] 宮田清藏, 古川猛夫, "強誘電ポリマー", 共立出版, pp. 71~73, 1989
- [9] S. Kawada, I. Takei and H. Abe, "Development of a new relaxational process having shortened relaxation time and phase transition in KOH-Doped Ice single crystal", *Jpn. J. Physical society*, pp. 55~57, 1988
- [10] 日本電氣學會, "電氣物性と誘電體論", pp. 85~211, 1981
- [11] S. Uemura, "Low-Frequency Dielectric Behavior of Poly(vinylidene Fluoride)", *J. Polymer Sci.: Polymer physics edition*, Vol. 12, pp. 1177~1188, 1974
- [12] 崔憲日, "水中聽音機用 壓電세라믹-高分子 1-3型 複合壓電體의 製作과 特性에 관한 研究", 東亞大學校 博士學位論文, pp. 91, 1993