

진공증착법을 이용한 PVDF 유기박막의 제조와 전기전도현상

논문
10-3-2

The Fabrication of PVDF Organic Thin Films by Physical Vapor Deposition Method and Their Electrical Conductivity Phenomena

임응준*, 이덕출**

(Eung-Choon Lim, Duck-Chool Lee)

Abstract

In this study, the PVDF organic thin film was fabricated by the physical vapor deposition method to be dry process. The distance of heat source and substrate was 5[cm] and the temperature of substrate was 30[°C], when the pressure had reached 2.0×10^{-5} [Torr], the temperature of heat source was reached to 285[°C] to heat at 6~8[°C/min] rate, the shutter was opened and deposition was started.

TG-DTA(Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis) spectrum of PVDF pellets showed that endothermic peak arose at 170[°C] and exothermic peak at 524[°C], but that of thin PVDF film showed that endothermic peak arose at 145[°C] and exothermic peak at 443[°C].

The current density was increased linearly with increasing voltage but increased nonlinearly with higher electric field than 250[kV/cm] and activation energy was about 0.667[eV] at the temperature of 30~90[°C].

Key word(중요용어) : PVDF(폴리비닐리덴 푸로라이드), physical vapor deposition method(진공증착법), TG-DTA(중량 시차열분석), Activation energy(활성화 에너지)

1. 서 론

최근 전자 산업의 급속한 발전에 따라 전기, 전자 부품의 경량화, 소형화, 고압화 및 고신뢰화가 요구됨으로써 기존 소재의 성능보다 우수한 새로운 기능성 박막 재료의 출현이 요구되고 있다.

박막재료는 전자 부품의 집적화, 소형화, 대면적화 등을 이룰 수 있다는 특징을 지니고 있으므로 새로운 기능을 부여하는 기능재료의 설계 및 합성에 관한 연구가 주목되고 있으며, 또한 전기 절연재료 분야에 있어서 전기 절연성 및 내화학적 특성이 우수한 박막재료의 출현도 필요한 실정이다.¹⁾

1892년 Heaviside가 용융된 왁스에 전장을 인가하면 영구자제를 갖는 자석처럼 영구진하를 갖는 일렉트ր트를 만든다는 이론을 제시한 이후에 1920년 Eguchi가 처음으로 왁스 일렉트ր트를 제조하였다. 특히 1969년 Kawai가 고분자 필름인 PVDF(Polyvinylidene fluoride)에서 압전성을 발견한 이후에 고분자 필름의 기능성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.²⁾

PVDF는 -CH₂-CF₂-를 반복단위로 하는 선상고분자로서 기계적, 화학적 성질이 우수하고 분자쇄내에 존재하는 강한 C-F 쌍극자기에 의해 고분자재료중 가장 큰 유전율을 나타내며, 강유전체적인 압전효과와 초전효과도 존재한다.³⁾

종래의 PVDF 필름 제조법으로는 성형·압출방식과 캐스트방식이 있었다. 그러나 이러한 방법을 이용한 필름 제조법은 필름 두께의 한계와 막질의 불균일성, 그리고 유독성 용매인 DMF

* : 오산전문대학 전기과

** : 인하대학교 전기공학과

접수일자 : 1996년 10월 29일

심사완료 : 1997년 2월 10일

(Dimethylformamide) 용액을 사용함으로 인체에 해를 미친다는 단점을 지니고 있다.

이에 본 연구에서는 건식 프로세서의 일종인 진공증착법을 이용하여 PVDF 유기박막을 제조하고 제조된 필름의 물성 분석으로는 시차열분석, X선 회절분석기, 적외선흡수분광분석, 그리고 주사형전자현미경을 이용하였다. 특히 전기적 특성분석을 위해서 절연파괴가 일어나기 전의 전계영역에서 전기전도현상을 검토하였다.

2. 실험

2.1 유기박막 증착장치

유기박막 증착장치의 반응부 개략도를 그림 1에 나타내었다.

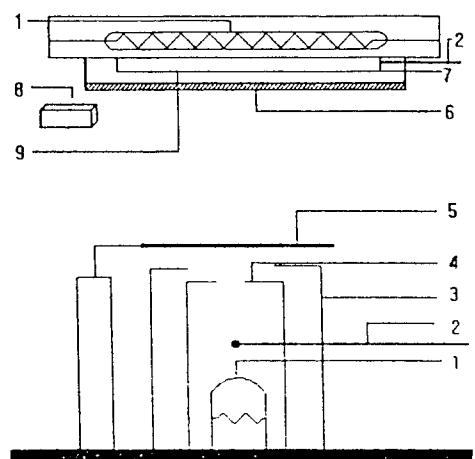


그림 1. 진공증착장치의 개략도
① Halogen Lamp ② Thermocouple ③ Thermal Shielding Apparatus ④ K self Pot ⑤ Shutter ⑥ Mesh ⑦ Spacer ⑧ Thickness Monitor ⑨ Substrate

그림 1. 진공증착장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of physical vapor deposition apparatus

증착시 증발원 자체의 분자 물질이 비산해서 PVDF 분자와 동반결합하여 막이 형성되는 것을 방지할 목적으로 증발원으로는 할로겐 램프의 복사열을 이용하였으며, 증발원으로는 스테인레스로 자체 제작한 크루드센 셀 형태의 도가니와 열차폐를 위하여 스테인레스를 원통형으로 제작하여 사용하였다. 증발원과 기관의 온도를 일정하게 상승·유지시키기 위하여 온도조절기 (한영전자, DX4-100)에 가변저항을 연결하여 실험을 하였고, 증착속도와 증착량을 일정하게 조절하기 위해서 수정진동자식 막두께측정기(Thickness monitor :

INFICON Co, ITM-180)를 이용하였다.

2.2 PVDF 유기박막의 제조공정

진공증착법으로 PVDF 웰렛 (Kurcha Co.)을 이용하여 PVDF 유기박막을 제조하는 공정을 그림 2에 나타내었다.

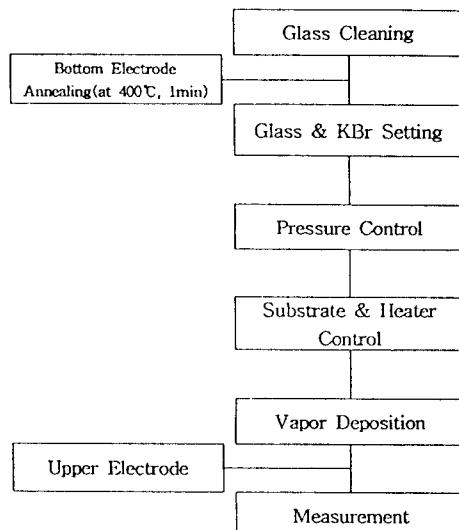


그림 2. PVDF 유기박막의 제조 공정도

Fig. 2. The fabrication flow chart of PVDF organic thin film

열증착에 의해 알루미늄을 유리기판($76 \times 26\text{mm}$)의 한면에 하부 전극용으로 형성시켰고, 반응조내에 고정시켰다. 증발원과 기관간의 거리는 $5[\text{cm}]$ 로 하였고, 기관의 온도를 $30[\text{°C}]$ 로 유지하였다. 반응조의 진공도가 $2.0 \times 10^{-5}[\text{Torr}]$ 로 되었을 때 증발원의 온도를 $6\sim 8[\text{°C}/\text{min}]$ 으로 상승시켜, 증발원의 온도가 $285[\text{°C}]$ 가 되었을 때 셔터(shutter)를 열고 증착을 개시하였다. 이때 증착속도는 $18[\text{\AA}/\text{min}]$ 였다. 진공증착 된 PVDF 유기박막 위에 상부전극을 교차시키는 형태로 구성하였으며, 이때 전극의 단면적은 $9[\text{mm}^2]$ 이었다.

2.3 측정장치

제조된 PVDF 유기박막의 구조분석은 열분석기(TG-DTA, Hewlett Packard Co., TA-2000)를 이용하여 용융점을 관찰하였으며, 진공증착법으로 제조된 PVDF 유기박막의 결정형태와 분자구조분석을 위하여 X선 회절분석기(XRD, Philips Co., X' Pert-MPD DY616), 와 적외선흡수분광기(FT-

IR, Bio-Rad Co., FTS-165)를 사용하였다. 또한 제조된 유기박막의 두께측정과 막의 균질성을 조사하기 위해서 주사형전자현미경사진(SEM: Scanning Electron Microscope, X-650)과 엘립소메타(Ellipsometer, PLAS MOS Co., SD2302)를 이용하였으며, 전기적 특성인 전기전도 특성은 전류계(일본, Takeda Riken, TR8461)와, 직류전압원(일본, Takeda Riken, TR300C)과 항온조(Takeda Riken, TR43C)로 구성하여 측정하였다. 이때 전류값은 8분 후에 나타난 값으로 설정하였다.

3. 결 과

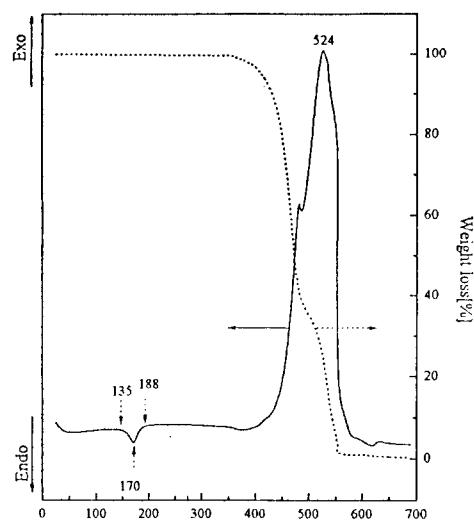
3.1 시차열분석

글라스 위에 증착된 PVDF 유기박막과 원시료인 PVDF 펠렛을 가루(powder) 형태로 만들어 그 중 20[mg]을 시차열분석 한 결과를 그림 3의 (가)와 (나)에 나타내었다.

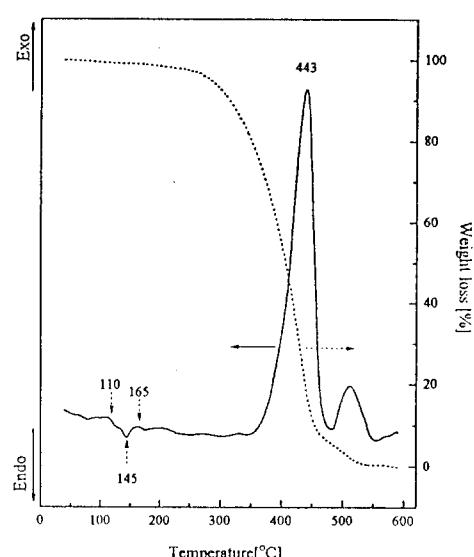
승온속도를 $10[^\circ\text{C}/\text{min}]$ 증가시키면서 측정한 결과 PVDF 원시료의 경우 흡열파크(Endothermic peak)가 $170[^\circ\text{C}]$ 에서 일어났고, 발열파크(Exothermic peak)가 $524[^\circ\text{C}]$ 에서 일어난 반면에 PVDF 유기박막의 경우 흡열파크가 $145[^\circ\text{C}]$ 에서 발열파크가 $443[^\circ\text{C}]$ 에서 각각 일어났다. 이러한 결과는 증착시 고분자 성분인 PVDF는 열분해를 동반하게 되는데, 젤크로마토그래피(GPC : Gel-Permeation Chromatography) 측정결과 수평균 분자량이 원시료의 경우 185000에서 2143으로 줄어들었기 때문 발생되는 결과라고 생각된다. 이는 고밀도폴리에틸렌(HDPE)의 용점은 분자량이 10^6 에서 $132[^\circ\text{C}] \sim 138[^\circ\text{C}]$ 인 반면에 분자량이 4×10^4 로 감소하면 $125[^\circ\text{C}]$ 로 낮아진다는 기구해석으로 이해할 수 있으며,⁴⁾ 고분자의 용융점이 비교적 높은 범위인 $110 \sim 165[^\circ\text{C}]$ 에서 용융이 시작하는 것은 PVDF 물질 자체가 결정영역과 비결정영역으로 구성되어 있어 결정영역안의 결정크기의 불균일에 의한 원인으로 온도 상승에 따라 크기가 작은 결정영역부터 용융되면서 후에는 비결정영역의 액체흐름상태로 변하기 때문에 발생되는 원인이라고 생각한다.⁵⁾

3.2 표면분석

PVDF 유기박막의 표면미세 구조, 증착막의 균일성과 두께 측정을 위하여 주사형 전자현미경을 이용하였다. 이때, 인가전압은 $25[\text{kV}]$ 로 하였고, PVDF 유기박막 표면에서의 도전성을 갖기 위하여 금(Au)으로 시료 표면을 ion-coating 하였다.



(가) 원시료의 시차열분석



(나) PVDF 유기박막의 시차열분석

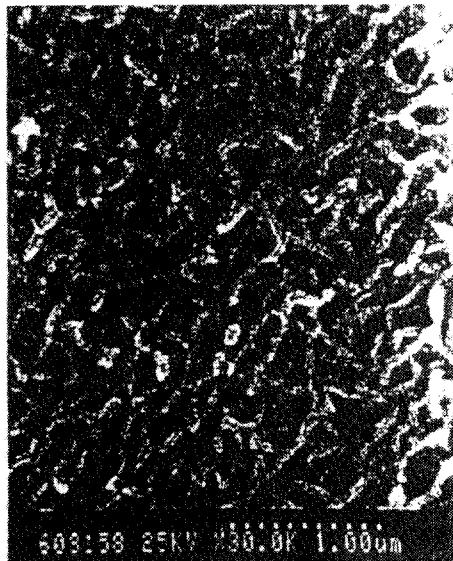
그림 3. PVDF 유기박막의 시차열분석

Fig. 3 TG-DTA curve of PVDF organic thin film

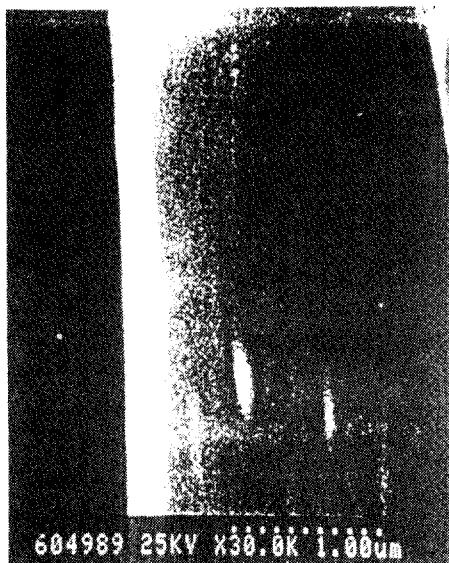
PVDF 유기박막의 표면구조를 사진 1(가)에, 단면구조를 통한 막질의 구별은 사진 1(나)에 나타내었다.

사진 1(가)에서 볼 때 비교적 단순한 모양으로 원자의 긴사슬로 이루어진 선형고분자(linear polymer) 형태를 띠고 있으며, 분자의 주쇄가 곧게 뻗은 직선형보다 불규칙하게 자유로이 휘어진 형

태를 지니고 있음을 알 수 있다. 사진 1(나)의 결과에서 PVDF 유기박막의 두께는 약 2800[Å]정도였으며, 막이 비교적 균일하며 육안으로는 두께의 불균일성을 발견하기가 어려웠다.



(a) PVDF 유기박막의 표면분석



(나) PVDF 유기박막의 단면분석

사 진 1. PVDF 유기박막의 주사형전자현미경 사진

Photo. 1. SEM photograph of PVDF organic thin film

3.2 결정구조 분석

시료의 결정구조 분석과 결정상태를 알아보기 위하여 PVDF 원시료인 펠렛과 PVDF 유기박막에 대한 X선 회절분석을 그림 4에 나타내었다.

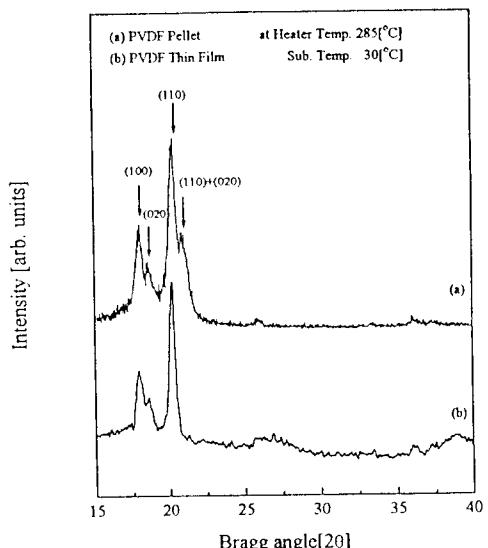


그림 4. PVDF 유기박막의 X선 회절패턴

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of PVDF organic thin film

X선 회절각 2θ 는 $15^\circ \sim 45^\circ$ 범위에서 측정을 하였다. 원시료에서는 4개의 반사가 관측되었다. 반사의 위치는 $2\theta = 17.88^\circ$, 18.469° , 20.13° , 20.8° 에서 나타났다. 그림 (a)는 α 형의 PVDF에서 나타나는 (100)반사가 광성 α 형태에서 나타나는 (020)반사보다 강도가 큼을 알 수 있었다. 또한 α 형태의 PVDF에서 나타나는 (110)반사가 현저한 반면에 β 형태에서 나타나는 (110)+(020)반사도 관측되었는데 이러한 결과로 PVDF 원시료는 하나의 상만이 존재하는 것이 아니라 여러상인 α 형과 β 형이 혼재된 상태로 존재함을 알 수 있었다. 그림 (b)의 전공증착유기박막을 살펴보면 β 형태의 (110)+(020)반사가 관측되지 않은 것으로 보아 α 형태로 성장된 필름임을 알 수 있었다. 즉 이러한 결과는 원시료를 전공증착법으로 제조시 용융되어 성장된 박막은 α 형태의 필름으로 성장된다는 것을 알려주는 결과라 하겠다. 또한 그림 4의 결과로부터 결정화도를 구할수 있는데 다음과 같은 식으로 나타낼수 있다.

$$\text{Crystallinity}(\%) = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad \dots (1)$$

로 여기서 I_a 는 비결정성 부분에 의한 산란면적을, I_c 는 결정부분의 산란면적이다.⁶⁾ 위의 식을 이용하여 계산한 PVDF 원시료의 결정화도는 약 52.3[%]였으며, PVDF 유기박막의 결정화도는 약 71[%]로 원시료보다 비교적 높은 결정화도를 나타낸을 알 수 있었다.

3.3. 문자구조분석

원시료와 단결정의 KBr 위에 성장시킨 PVDF 유기박막의 적외선흡수분광분석을 그림 5에 나타내었다.

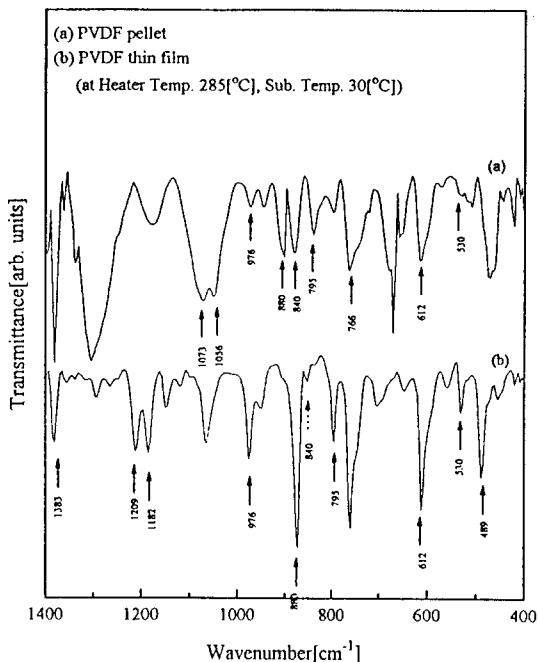


그림 5. PVDF 유기박막의 적외선흡수분광스펙트라

Fig. 5. FT-IR spectra of PVDF organic thin film

그림 (a)에서 실선 화살표는 α 형태의 PVDF의 고유파크를, 점선 화살표는 β 형태의 고유파크를 나타낸 것이다. 원시료의 경우 α 형태의 파크가 주종을 이루지만 β 형태의 945cm^{-1} 파크가 나타나는 것으로 보아 PVDF는 단일상으로 존재하는 것이 아니라 다상으로 존재하는 것을 알 수 있었다. 그러나 원시료의 경우 α 형태의 파크가 주종을 이루었고, 일반적으로 PVDF의 상을 구별하는 방법인⁷⁾ α 형태의 530cm^{-1} 파크와 CF_2 굽힘진동(bending mode)에 의해 나타나는 β 형태의 510cm^{-1} 파크는

거의 나타나지 않음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로 원시료의 경우 α 형태에 가까운 형태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한 진공증착법으로 제조한 시료인 그림 (b)와 비교해 볼 때 α 형태로 박막이 성장하였음을 확인할 수 있었다. 특히 원시료의 경우 $1200\sim1350\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 넓은 형태의 피크가 형성된 반면에 진공증착법으로 제조한 시료의 경우 첨예한 피크가 존재하는 원인은 진공증착법을 이용한 박막 제조가 열증착의 형태를 띠므로 열에너지를 지닌 분자간 결합거리의 천이나 결합각의 변화에 의해서 발생되는 원인이라고 생각된다.⁸⁾ 표 1에 일반적인 PVDF의 피크 위치와 분자쇄의 형태에 대해서 나타내었다.

표 1. PVDF 박막의 관찰된 주파수

Table 1. Observed frequencies in PVDF thin film

Frequency, cm^{-1}	Assignment	Potential Energy Distribution	Type
445		TT	β
468	$\omega(\text{CF}_2)$	TT	β
489	$\delta(\text{CF}_2)+\omega(\text{CF}_2)$		α
510	$\delta(\text{CF}_2)$	TT	β
530	$\delta(\text{CF}_2)$		α
602		TT	β
612	$\delta(\text{CF}_2)-\delta(\text{CCC})$	TGT	$\alpha+\gamma$
742		TT	β
764		TT	β
795	$r(\text{CH}_2)$		α
841	$r(\text{CH}_2)-\nu(\text{CF}_2)$	TT	$\alpha+\beta+\gamma$
880	$\nu(\text{CH}_2)+\nu(\text{CC})$	TT	$\alpha+\beta+\gamma$
945		TT	β
976	$t(\text{CH}_2)$		α
1067	$\nu(\text{CC})$		α
1143	$\nu(\text{CC})-\delta(\text{CF}_2)$		α
1182	$\nu(\text{CF}_2)+t(\text{CH}_2)$		α
1209	$\nu(\text{CF}_2)+\omega(\text{CH}_2)$		α
1273	$\nu(\text{CF}_2)-\nu(\text{CC})+\delta(\text{CCC})$	TT	β
1383	$\nu(\text{CH}_2)+\omega(\text{CH}_2)$		$\alpha+\gamma$

ν : stretching mode, δ : bending mode, ω : wagging mode, t : twisting mode

이상의 결과로 진공증착법으로 PVDF 유기박막이 형성됨을 확인하였고, 뒤에서 전기적인 특성인 전기전도 특성을 검토하여 보겠다.

3.2 전기전도특성

전계를 일정히 하고 온도를 30~90[°C] 까지 변화시킬 때의 전류밀도 특성을 그림 6에 나타내었다.

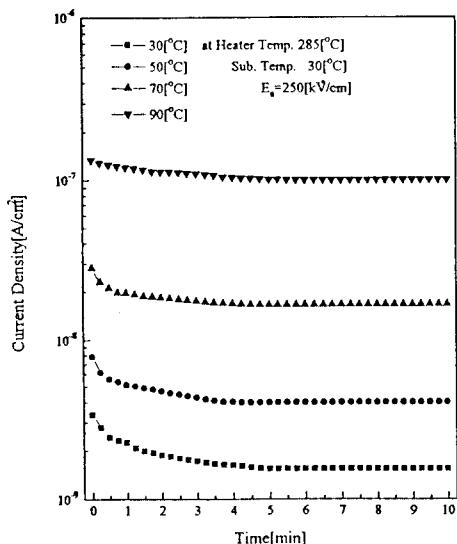


그림 6. 온도에 따른 PVDF 유기박막의 시간 대 전류밀도특성

Fig. 6. Time vs. current density of PVDF organic thin film with temperature

그림 6의 결과를 고찰하여 보면 처음 직류전압만 가시 순시충전류값에 도달하며, 시간이 경과함에 따라 저수함수적으로 감소하는 흡수전류가 나타났다. 이것은 PVDF 유기박막 내부의 쌍극자들이 전계 방향으로 배열함에 따른 것으로 생각할. 그림에서 보면 고온 영역으로 갈수록 흡수전류가 거의 나타나지 않는 것을 볼 수 있는데 이것은 Debye¹⁰⁾ 이론에 의해 고온에서는 쌍극자 배향분극이 잘 이루어지지 않음에 의해 누설전류가 지배적으로 흐르기 때문으로 생각된다. 이와같은 현상은 열적으로 전도가 활성화 되었나는 것을 의미하므로 이온전도의 가능성이 크다는 것을 시사해주는 결과라 하겠다.

시료의 온도를 30~90[°C]로 일정히 유지하고 인가전계를 변화시켰을 때 전류밀도 특성을 그림 7에 나타내었다.

시료의 온도가 증가함에 따라 전계에 따른 전류

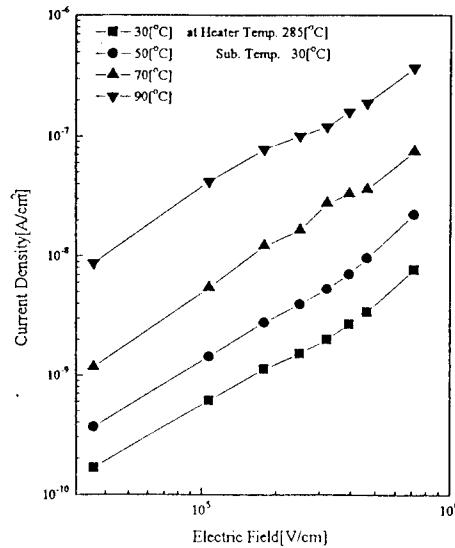


그림 7. PVDF 유기박막의 전계 대 전류밀도 특성

Fig. 7. Electric field vs. current density characteristics of PVDF organic thin film

밀도 특성은 대체로 비슷한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 250[kV/cm] 이하의 전계 영역에서 전류밀도는 전계와 더불어 직선적으로 상승하는 오윤의 법칙이 성립되었으며, 250 [kV/cm] 이상의 전계 영역에서는 오윤의 법칙에서 벗어나 비직선적으로 증가하였다. 이와 같이 오윤의 법칙이 성립하는 영역을 저전계 영역, 250 [kV/cm] 이상의 비직선적 영역을 고전계 영역이라고 한다.¹⁰⁾ 특히 비직선적으로 증가하는 고전계영역의 $\log J$ 와 $\log F^n$ 의 관계를 고찰하여 보면 $n=2$ 로 Child법칙에 적용되며, 이와 같은 결과로 진공증착법을 이용하여 제조한 PVDF 유기박막의 전도기구는 이온에 의한 공간전하제한전도 이외의 전도는 크게 참여하지 않으리라고 생각된다. 이온성전도기구의 경우 저전계영역에서는 전류밀도(J)와 전계(E)의 오윤의 법칙이 성립되고 고전계영역에서는 $\log J$ 와 전계가 비례관계가 성립한다.¹⁰⁾ 그림 7의 결과로 고찰하여 보면 PVDF 유기박막의 경우 이온성전도를 하고 있음을 알 수 있다. 다음은 이온성 전도의식이다.¹⁰⁾

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

여기서 e 는 전하량(1.602×10^{-19} [C]), U 는 활성화 에너지[eV], T 는 절대온도[K], a 는 호평거리[Å],

k 는 불쓰만상수(1.38×10^{-23} [J/K]), J 는 전류밀도 [A/cm^2]이다.

저전계 영역에서의 이온의 호평거리를 구하여보면, 30[°C]에서는 24.2[Å], 50[°C]에서는 27[Å], 70[°C]에서는 33.6[Å], 90[°C]에서는 33[Å]으로 증가하다가 일정한 값을 유지함을 알 수 있었다. 시차 열분석의 결과에서 보였듯이 PVDF 유기박막의 융점이 110~165[°C]부근에서 구조의 변화가 있는 것으로 생각되는데 그 온도보다 더낮은 온도인 70[°C]이상의 부근에서 일정한 호평거리를 보이는 것으로 보아 전도의 주캐리어가 이온임을 알 수 있다. 이는 이온이 열에너지에 의해 활성화되어 70[°C]까지는 증가하지만 그 이상의 융융온도 근방에서는 구조의 변화에 의해 이온의 호평이 방해를 받게 된다고 생각할 수 있다.

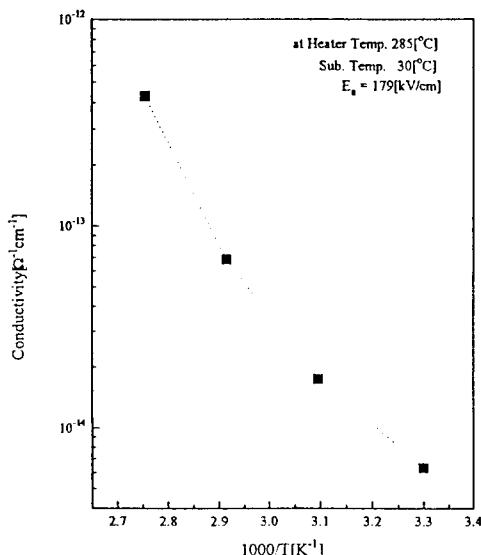


그림 8. PVDF 유기박막의 온도 대 도전율 특성
Fig. 8. Temperature vs. conductivity characteristics of PVDF organic thin film

그림 8은 온도에 따른 도전율을 나타낸 것으로 이 그림을 이용하여 활성화 에너지를 계산할 수 있는데, 아래니우스 식으로 나타내어 보면

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \quad (3)$$

여기서 σ 는 도전율이며, 활성화 에너지는 $\log \sigma$ 와 $1/T$ 의 구배로써 계산되어지는데 시료의 온도가 30~90[°C]의 범위에서 활성화 에너지는 약 0.667[eV]였다.

전극에서 고분자 막으로 방출되는 전자는 금

속과 고분자 사이의 전위장벽에 의해 제한을 받는다. 그러나 전계를 인가하면 전위장벽이 낮아져 전자 방출이 용이해져 방출전류가 증가되는 현상을 쇼트키 효과(Schottky effect)라고 한다.¹⁰⁾ 이때 흐르는 전류는 아래 식을 만족한다.

$$J = A T^2 \exp\left[\left(\beta_s E^{1/2} - \psi\right)/kT\right] \quad (4)$$

여기서 A : Dushman- Richardson 정수이며, 이 때 $\beta_s = (e^3 / 4\pi \epsilon)^{1/2}$ 이다. 그럼 9에 $\ln J - \sqrt{E}$ 특성을 나타내었다.

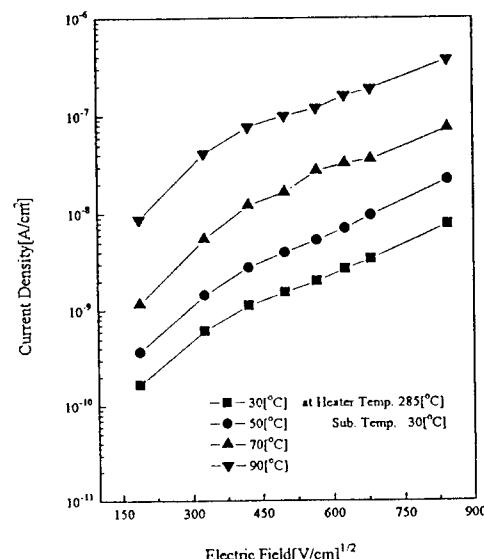


그림 9. PVDF 유기박막의 온도 변화에 따른 쇼트키 특성

Fig. 9. Schottky plot with various temperature of PVDF organic thin film

일반적으로 쇼트키 효과에 의한 전도특성은 $\ln J$ 와 \sqrt{E} 가 비례관계가 성립되며, 또한 β_s 를 통해 구한 비유전율값과 일치하여함을 알 수 있다. 그러나 $\ln J$ 와 \sqrt{E} 의 구배를 이용하여 비유전율값을 구하여 보면 비유전율값이 1이하의 값을 나타내고 있으며, 이것은 진공증착법으로 제조된 PVDF 유기박막의 비유전율 6.8(측정주파수 1kHz, 측정온도 30°C)과 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로 진공증착법으로 제조된 PVDF 박막의 전도기구는 쇼트키 전도가 아님을 알 수 있었고, 또한 PVDF 유기박막의 폴-프렌켈(Poole-Frenkel) 전도형을 알아보기 위하여 그림 10에 나타내었다.

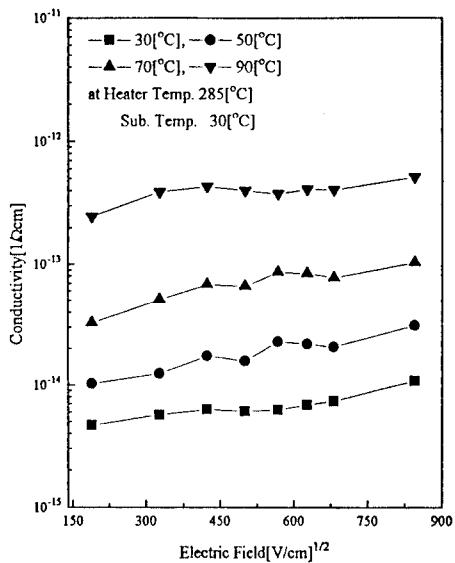


그림 10. PVDF 유기박막의 온도 변화에 따른 풀-프렌켈 전도 특성

Fig. 10. Poole-Frenkel plot with various temperature of PVDF organic thin film

풀-프렌켈 전도모델은 내부쇼트키형이라고 말할 수 있으며, 이러한 현상은 유전체내의 전자구조가 완전한 대구조를 이루고 있지 않고 금지대 내에 많은 트랩준위가 존재하며 이 트랩 준위에 있는 국재전자의 전도대로의 천이는 인가전계에 영향을 받기 쉽고 이때 캐리어 밀도 $n \propto \exp(-\beta_{PF} \sqrt{E}/kT)$ 의 전계 의존성을 나타낸다는 것으로 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \frac{J_{PF}}{E} = \sigma_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^{\frac{1}{2}}}{2kT}\right) \quad (5)$$

이때 $\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}}$ 이다. 식에서 $\ln \sigma$ 와

\sqrt{E} 의 구배가 $\beta_{PF}/2kT$ 가 된다. 이것을 이용하여 비유전율값을 구한 결과 쇼트키 전도와 마찬가지로 비유전율값과 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 이로써 진공증착법을 이용하여 제조된 PVDF 유기박막의 경우 이온성전도를 한다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

진공증착법을 이용하여 PVDF 유기박막을 제조하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- [1] 진공증착법으로 PVDF 유기박막이 제조됨을 알 수 있었고, 박막 제조시 발열원의 온도 285[°C], 기판온도 30[°C], 기판과 발열원간의 거리 5[cm]로 유지하여 박막을 성장시키는 것이 단일한 PVDF 유기박막을 얻을 수 있음을 알았다.
- [2] 시차열분석에서 원시료의 경우 170[°C]에서 흡열피크가 나타났고, 발열피크가 524[°C]에서 나타난 반면에 PVDF 유기박막의 경우 흡열피크가 145[°C]에서 발열피크가 443[°C]에서 나타났다.
- [3] X선 회절분석이나 적외선흡수분광기 실험에서 원시료의 경우 α 형이 주종을 이루며 β 형태가 혼재된 상태로 존재함과 진공증착법을 이용한 PVDF 유기박막의 경우 α 형태에 가까운 상으로 존재함을 알았다.
- [4] PVDF에 인가되는 전계가 증가함에 따라 전류밀도는 선형적으로 증가하다가 250[kV/cm] 이상의 전계영역 부터는 비선형적으로 증가하였고, 특히 고전계 영역에서는 Child 법칙에 적용되는 것을 알 수 있었다.

* 본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제(과제번호: 93-0300-06-01-3)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. M. Sessleer et al, "Foil-electret microphones" J. Acoustic. soc., Vol. 40, No.6 (1966)
2. H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)", Jpn. J. Appl. Phys., 8, pp.975~976, (1969)
3. 丸山 純雄, “機能性高分子 エレクトレト(とくに PVDF系)の新しい電界”, 静電気學會誌, 11, 6, pp.422~439, (1987)
4. 김기채, “고밀도폴리에틸렌” 高分子科學과 技術, Vol. 4, No 1, (1993)
5. 김재문, “高分子化學”, 東明社, pp. 60~81, (1985)
6. 김문열, 서일환, “X선 회절분석”, 반도출판사, pp. 164~264(1993)
7. S. Enomoto, Y. Kawai, and M. Sugita, "Infrared Spectrum of Poly(vinylidene

- fluoride)" , J. Polymer. Sci., Part-A, Vol. 6, pp. 861~869(1968)
8. 이덕출, 박수홍, 임용춘, "진공증착법을 이용한 PVDF 박막의 제조와 유전특성", 대한전기학회, Vol. 45, No. 11, (1996)
9. Donald A. Seanor, " Electrical properties of polymers" ACACDE Prcess, pp. 45~55, (1982).
10. 電氣學會通信教育會. 潛電体现象論, 日本電氣學會, pp 220~ 242 (1985)

저자소개



임용춘

1973년 2월 인하대학교 공대 전기공학과 졸업. 1981년 2월 동 대학교 대학원 전기공학과 석사. 1991년 2월 동 대학교 대학원 전기공학과 박사과정 수료. 1997년 현재 오산전문대학 전기과 부교수.



이덕출

1939년 1월 22일생. 1963년 2월 인하대학교 공대 전기공학과 졸업. 1966년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과 졸업(공박). 1981년 8월-1982년 7월 일본 나고야대학 전기공학과 방문교수. 1995년 1월-12월 대한전기학회 부회장. 1994년 1월-현재 한국센서학회 이사. 1994년 1월-1995년 12월 한국전기전자재료학회 감사. 1996년 현재 인하대학교 전기공학과 교수.