

論文2002-39SD-5-4

전계인가 진공 증착법으로 제작된 β -PVDF (Poly(vinylidene fluoride)) 박막의 초전 특성

(Pyroelectric Properties of the β -PVDF (Poly(vinylidene fluoride)) Thin Film Prepared by Vacuum Deposition with Applying Electric Field)

張 東 勳 * , 姜 聲 俊 ** , 尹 英 變 ***

(Dong Hoon Chang, Seong Jun Kang, and Yung Sup Yoon)

要 約

전계인가 진공증착법으로 β 상을 가지는 PVDF (Polyvinylidene Fluoride) 박막을 제작한 후, dynamic 방법으로 초전 특성을 측정하여 초전형 적외선 센서의 응용가능성에 대하여 조사하였다. PVDF 박막의 응답 특성이 저주파와 고주파 영역에 따른 변조 주파수의 주파수 분산 (dispersion)으로 고려되었고, 그에 따른 초전 특성의 주파수 의존성을 관찰하였다. 저주파 (2~100Hz) 영역에서 분역의 재배향 (reorientation) 되는 속도는 변조주파수의 속도보다 빠르므로 분극의 변화량이 증가하여 최대 값을 나타낸다. 반면에 고주파 (100~1000Hz) 영역에서 분역의 재배향은 주파수 증가에 따라 방해를 받아 분극의 변화량이 억제되어 초전 응답이 감소하는 것을 알 수 있다. 초전계수와 전압감도 및 비검출능을 위한 재료평가지수는 각각 $3.2 \times 10^{-10} \text{C/cm}^2\cdot\text{K}$, $2.34 \times 10^{-10} \text{C} \cdot \text{cm/J}$, $1.32 \times 10^{-9} \text{C} \cdot \text{cm/J}$ 이었고, 잡음등가전력과 비검출능은 각각 $1.66 \times 10^{-7} \text{W/Hz}^{1/2}$, $6.03 \times 10^5 \text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ 로 나타났다.

Abstract

The PVDF (Polyvinylidene Fluoride) thin film having β phase is prepared by the vacuum deposition with applying the electric field and its pyroelectric properties are studied by using a dynamic method to examine the possibility of the application to the pyroelectric IR sensor. The pyroelectric responses of the PVDF thin film are characterized as the frequency dispersion in both low and high modulation frequency regions, and their frequency dependences are observed. In the low frequency region (2~100Hz), the polarization can easily rotate with the increase of modulation frequency and show the maximum since the reorientation rate of domains is higher than the modulation frequency. On the other hand, in the high frequency region (100~1000Hz), the pyroelectric response decreases as the frequency increases, because the reorientation rate of domains is suppressed and thus, the change of polarization decreases. Pyroelectric coefficient, figure of merits for noise equivalent power and detectivity of the PVDF thin film are measured as $3.2 \times 10^{-10} \text{C/cm}^2\cdot\text{K}$, $2.34 \times 10^{-10} \text{C} \cdot \text{cm/J}$, and $1.32 \times 10^{-9} \text{C} \cdot \text{cm/J}$, respectively. Also, the noise equivalent and the detectivity are $1.66 \times 10^{-7} \text{W/Hz}^{1/2}$, and $6.03 \times 10^5 \text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$, respectively.

* 正會員, 仁荷大學校 電子·電氣工學部

(School of Electronic and Electrical Engineering, Inha Univ.)

** 正會員, 麗水大學校 半導體·應用物理學科

(Dept. of Semiconductor and Applied Physics, Yosu National Univ.)

接受日字: 2001年9月4日, 수정완료일: 2002年4月22日

I. 서 론

최근 전자산업 및 정보통신 처리 기술의 발달로 기능성 재료에 대한 관심이 급증하고 있다. 특히, 고분자 재료의 성형 및 합성기술이 발달하면서 과거의 섬유재료나 구조 재료로만 인식되어온 고분자 재료가 새로운 기능성 재료로 인식되고 있다. 고분자 재료에 대한 연구는 수동적인 전기절연 측면의 연구에만 한정되지 않고, 고분자 성형 및 합성 기술의 발달과 우수한 전기적, 기계적 특성을 이용한 전기, 전자 회로의 기기 및 부품의 소형화, 경량화 추세에 부합될 수 있는 다양한 구조와 물성을 갖는 기능성 고분자 재료들의 개발 부문으로 연구 범위를 넓혀가고 있다.^[1,2]

기능성 고분자 재료에서 가장 관심을 모으고 있는 성질은 강유전 특성이다. 강유전성 고분자 재료의 중요한 전기적 특성은 물질에 기계적 응력을 가하면 그에 비례하는 전기적 변위가 발생하고 역으로 전계를 가하면 그에 상응하는 기계적 변형이 발생하는 압전현상과 결정체에 온도변화를 일으키면 전기가 흐르는 초전 현상으로 볼 수 있다.^[3~5] 현재까지 알려진 기능성 고분자 재료 중 PVDF (Polyvinylidene Fluoride) 및 VDF (Vinylidene Fluoride) 공중합체가 기존의 고분자 보다 상대적으로 높은 유전률 때문에 고에너지 밀도 콘덴서 재료로도 이용되고 있으며, 압전성과 초전성이 가장 우수한 것으로 알려져 있어 세라믹 재료와의 복합으로 보다 우수한 압전, 초전 소자재료로도 실용화되어질 전망이다.^[6~9] 강유전성 재료의 초전 특성을 이용하는 적외선 센서의 감도는 기본적으로 감지 소재의 초전계수에 좌우된다.^[10] 강유전체 세라믹과 단결정 들의 초전계수는 강유전성 고분자의 계수보다 훨씬 크다. 그러나, 강유전성 고분자의 저가격, 낮은 열전도도, 반도체 기술과 호환되는 제작 기술 등으로 인하여 강유전체 세라믹과 단결정 보다 강유전성 고분자가 초전 소재로서 주목을 끌고 있다.

이와 같이, PVDF 박막에 대한 연구는 압전특성을 이용한 소자 및 재료 특성에 대해서만 주로 보고되고 있으나, 최근에 이르러 PVDF 필름의 초전 특성에 대한 연구가 보고되고 있다.^[11~13] PVDF 박막을 제작하기 위해 주로 사용되는 방법에는 sol-gel 법, 사출성형법 등이 있으며, 이를 이용하여 제작된 PVDF 박막은 두께가 수십 μm 두께를 가지는 필름형태를 이루게 된

다. 앞으로 박막형 초전형 적외선 센서 및 array 형태의 센서로 응용하기 위해서는 보다 얇은 초박형 ($0.5\sim 2\mu\text{m}$) PVDF에 대한 연구가 필요하다. 이를 위해서 반도체 공정기술과 호환 가능한 진공 증착법을 이용하는 방법이 시도되고 있으나, 이 방법을 이용한 PVDF 박막에 대한 연구는 매우 드물며, 특히 진공 증착된 PVDF 박막의 초전 특성 분석에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 진공증착법과 증착시 전계를 인가해주는 방법을 적용하여 β 형 PVDF 박막을 제작한 후, PVDF 박막의 초전특성을 조사하여 향후 초전형 적외선 및 imaging 소자에서의 기능성 박막 소자로의 응용 가능성을 조사하였다.

II. 이론적 배경

초전형 적외선 센서에서, 공기로 둘러 쌓인 얇은 기판 위에 박막의 초전 EMF (electromotive force) 는 다음과 같이 나타내어 질 수 있다.^[14]

$$V = \frac{p\ell F_0}{\epsilon \epsilon_0 \sqrt{i\omega (\sqrt{K_1 c_1} + \sqrt{K_u c_u})}} \quad (1)$$

여기서 F_0 는 복사 열 선속 (radiation thermal flux), K_1 과 K_u 는 공기의 열전도 상수와 기판의 열전도 상수, c_1 와 c_u 는 공기의 단위체적 당 열캐패시턴스와 기판의 단위체적 당 열캐패시턴스이다.

수식 (1)에서 $K_1 c_1 \ll K_u c_u$ 하기 때문에 다음과 같이 간략화 할 수 있다.

$$V = \frac{p\ell F_0}{\epsilon \epsilon_0 \sqrt{i\omega K_u c_u}} \quad (2)$$

감지 물질의 출력 전압 U_L (load 저항에 전압) 은 다음과 같다

$$U_L = V \frac{R_L}{R_L + \frac{1}{i\omega C}} = \frac{i\omega R_L C V}{1 + i\omega R_L C} \quad (3)$$

이때, 출력 전압의 절대값은 다음과 같다.

$$|U_L| = p A F_0 R_L \sqrt{\frac{\omega}{K_u c_u}} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 C^2 R_L^2}} \quad (4)$$

여기서 A 는 센서 물질의 면적, R_L 은 load 저항, C

는 센서 물질의 전기적 캐패시턴스이다.

식 (3)의 전압응답을 주파수의 변화에 따라 입사되는 열 선속으로 나누면 전압감도를 구할 수 있다.

$$R_V = \frac{V_f}{F_0 A_0} \left[\frac{V}{W} \right] \quad (5)$$

여기서 F_0 는 $1/Q = \Delta F/F_0$ 로부터 $F_0 \approx \Delta F Q$ 로 근사되어질 수 있다.

잡음등가전력 (Noise Equivalent Power, NEP)은 센서잡음과 동일한 신호출력을 주기 위해 필요한 최소 복사 선속 (radian flux)을 의미한다. 잡음등가전력은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$NEP = \frac{V_N}{R_V} \left[\frac{W}{\sqrt{Hz}} \right] \quad (6)$$

여기서 V_N 은 센서의 출력단에서의 잡음전압이며 일반적으로 다음과 같이 표현된다.

$$V_N = V_m / \sqrt{\Delta F_N} \quad (7)$$

V_m 은 측정된 잡음전압, ΔF_N 은 $(\pi/2)(F_0/Q)$ 이다. 잡음등가전력은 센서의 잡음 출력과 신호출력이 같게 될 때, 센서의 최소 적외선 세기를 나타내는 특성으로 값이 작을수록 우수한 초전특성을 나타낸다.

비검출능 (specific detectivity) D^* 는 초전형 적외선 센서의 성능을 정의하는 신호대잡음비를 나타내며 그에 따른 수식은 다음과 같이 표현된다.

$$D^* = \frac{\sqrt{A_0}}{NEP} \left[\frac{cm\sqrt{Hz}}{W} \right] \quad (8)$$

즉, D^* 는 1 cm^2 의 면적을 가진 센서에 대한 입사 전력 (power) 이 1W이고 잡음을 1Hz의 전기적 밴드폭을 가지고 측정했을 때 신호 대 잡음비이다. 식 (8)에서 나타냈듯이 비검출능은 면적으로 규격화되어 있기 때문에 재료 자체의 검출능력을 비교하기에 가장 적합한 초전특성 중의 하나이다.

III. 실험방법

본 연구에서는 진공 증착법으로 PVDF 박막을 제작하였으며, Fig. 1에 진공 증착장비의 개략도를 나타내었다.

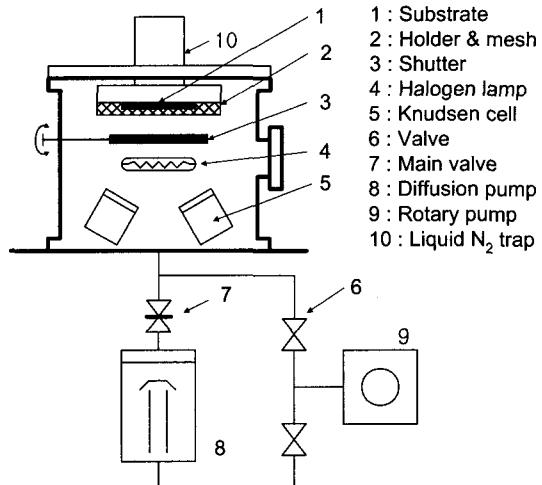


그림 1. PVDF 박막증착을 위한 진공증착 장비
Fig. 1. Schematic diagram of vapor deposition apparatus for PVDF thin film.

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-cell의 온도를 각각 80°C 와 270°C 로 유지시키고, 작업압력 (operating pressure)이 1×10^{-5} torr가 되었을 때 셔터를 열고 증착을 시작하였다. PVDF 박막의 증착조건을 table 1에 요약하여 나타내었다.

표 1. PVDF 박막의 증착 조건

Table 1. Typical deposition conditions for PVDF thin film.

Source	PVDF (99.9%)
Substrate	Al coated Glass, Single crystal KBr
Applied DC voltage to mesh	9kV
Base pressure	$\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr
Operating pressure	$< 1 \times 10^{-5}$ Torr
Substrate temp.	90°C
K-cell temp.	300°C

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 전기 음성도가 큰 불소(F)가 강제적으로 기판 면에 부착된다.^[15] 따라서, 쌍극자 모멘트가 기판에 대해서 수평하게 배열하여 분자쇄(molecular chain)의 구조가 zig-zag 형태인 TT(Trans-Trans)형으로 상전이를 하므로 β 형 PVDF 박막이 제작될 수 있다. 제작된 PVDF 박막의 두께는 $0.5\mu\text{m}$ 이었다.

제작된 PVDF 시료의 분자구조를 분석하기 위해 KBr 위에 박막을 제작한 후, 적외선 흡수 분광기(FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectra ; Bio-rad Co., FTS-165)를 사용하여 적외선 흡수 스펙트리를 분석하였다. 한편, PVDF 박막의 유전 특성 및 초전 특성을 측정하기 위해 슬라이드 글라스 위의 하부전극에 대해 상부전극을 교차시켜 캐패시터 구조를 제작하였다.

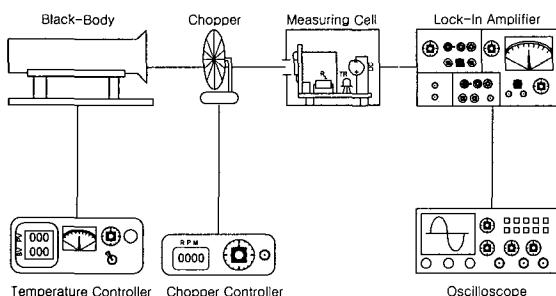


그림 2. 측정 system 의 개략도

Fig. 2. Schematic diagram of measuring system.

초전 특성은 동적 방법(dynamic method)을 이용하여 측정되었다. 초전응답신호는 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 측정 system을 이용하여 조사되었다. 측정 시스템은 흑체(black body), 온도제어기(temperature controller), 광학 초퍼(optical chopper: SR 540), 측정 상자, 락인 증폭기(lock-in amplifier (EG & G 124A)) 및 오실로스코프(Tektronix 2445A)로 구성되어 있다. 흑체의 동작온도는 300°C 이며 온도제어기에 의해 제어된다. 흑체로부터 방사되는 열선속은 광학 초퍼를 통해 제작한 측정 상자 안의 측정 시료에 입사되어, 시료는 저잡음 JFET(KP 303A)와 소스팔로워(source follower) 회로 형태로 연결된다. 측정시료에 입사된 열선속은 미세한 온도 변화를 야기 시켜 분극의 크기를 변화시킨다. 이때 시료 표면에 전하의 변화가 발생하기 때문에 전극 사이에 초전전류가 흐르고

전기적 신호를 발생하게 된다. 이러한 변화로 발생되는 초전응답신호는 그 값을 측정하는 락인 증폭기로 들어가고 오실로스코프에서 신호의 형태를 검출한다. 락인 증폭기의 주파수는 광학 초퍼와 동일한 주파수를 가진다.

IV. 결과 및 논의

본 연구에서는 전계인가법을 적용한 진공 증착법으로 β 형 PVDF 박막을 제작하였다. 제작된 PVDF 박막의 결정성을 조사하기 위하여 FT-IR을 이용하였다. FT-IR은 고분자 재료의 분자구조를 확인하는데 사용되는 아주 중요한 방법의 하나이다. FT-IR은 물질과 $1\sim50\mu\text{m}$ 의 파장을 가진 전자기파와의 상호작용에 의해 분자 속에 있는 원자들이 어떤 특정한 모드로 진동하게 되고, 이를 통하여 분자구조를 알아낸다.^[16]

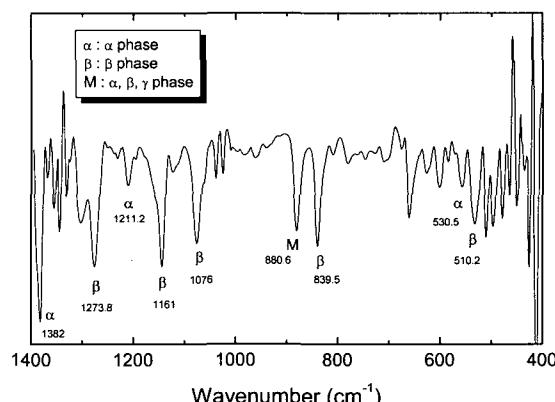


그림 3. PVDF 박막의 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 3. FT-IR spectrum of PVDF thin film.

Fig. 3은 FT-IR을 통해 진공 증착법으로 제작된 PVDF 박막의 흡수분포를 나타낸 것으로, β 상이 다른 상들에 비해 우세하게 나타남을 알 수 있다. 일반적으로, PVDF는 단일상만으로 존재하는 것이 아니라 α , β , γ 등으로 표기되는 다양한 상이 존재한다고 보고되었으며^[17] Fig. 3에서도 각 상들을 나타내는 피크들이 관찰됨을 알 수 있었다. 그러나, 500 이하의 과수(wavenumber)에서는 측정시 발생한 잡음에 의하여 피크들을 확인 할 수 없었다. 이 결과로부터 $530[\text{cm}^{-1}]$ 과 $510[\text{cm}^{-1}]$ 의 α , β 상을 나타내는 피크의 상대 크기를 비교한 결과 제작된 PVDF 박막의 결정화도는 약 64.4% 이었다.

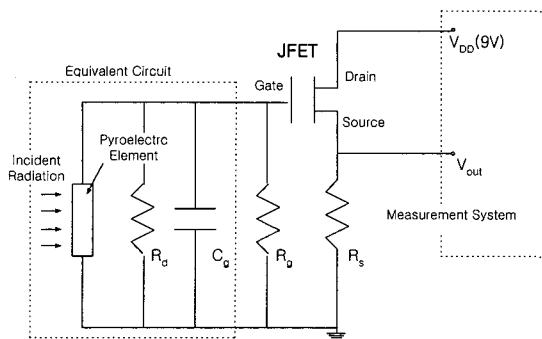


그림 4. 증폭기를 포함한 초전형 적외선 센서의 등가회로

Fig. 4. Equivalent electrical circuit of a pyroelectric infrared sensor with an amplifier.

본 연구에서는 제작된 PVDF 박막의 초전 응답특성을 측정하기 위해 동적 방법 (dynamic method)을 이용하였다. 혹체로부터 방사되는 열선속이 초전 소자에 입사되는 적외선 광원으로 사용되었으며, 초퍼로 변조하여 측정 상자 안의 PVDF 박막에 조사된다. 초퍼의 회전에 의한 cooling 과 warming의 반복과정을 통해 시료에 입사되는 열선속은 작은 온도 변화를 야기하여 분극을 변화시키는 원인이 된다. 이때 발생하는 초전 전압은 Fig. 4에 나타낸 저잡음 JFET (2N4416) 와 소스 팔로워 (source follower) 회로를 통해 검출되었다.

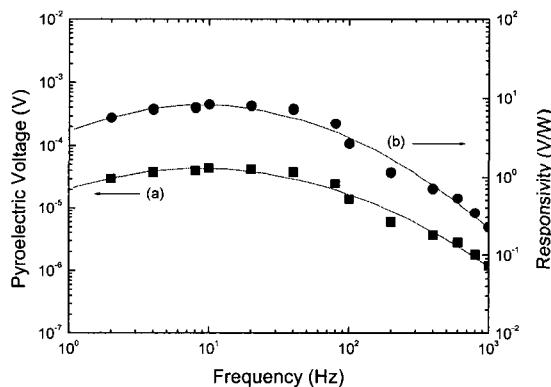


그림 5. PVDF 박막의 초전 전압과 전압감도의 주파수 의존성

Fig. 5. Frequency dependence of pyroelectric voltage and responsivity of PVDF Thin Film.

Fig. 5의 그래프 (a) 는 PVDF 박막의 초전전압의 변조주파수 의존성을 나타낸다. $5.26 \times 10^{-4} \text{ V}/\text{W}$ 의 열복사 선속을 가지는 광원이 $2\text{Hz} \sim 1\text{kHz}$ 의 주파수 범위로 변조되어 PVDF 박막에 입사되었다. 그림에서 알

수 있듯이, 10Hz 주파수에서 최대 응답을 나타내었고, 40Hz 정도까지 응답특성이 비슷하게 나타나다가 그 이후의 주파수에서 감소하는 특성을 나타내었다. 주파수가 고주파수로 갈 수록 응답전압이 감소하는 경향은 주파수 분산에 의한 영향으로 설명이 될 수 있다. 일반적으로, 분극의 크기 및 변화량은 전계의 방향에 좌우되며, 주파수 분산의 관점으로 보면 분역의 움직임에 의존적인 특성을 보인다. 저주파수 ($2\sim 100\text{Hz}$) 영역에서는 분역의 재배향 속도가 초퍼에 의해 변조되는 주파수보다 빠르기 때문에 시료내의 분극들이 자유로이 움직일 수 있어 분극의 변화가 크다. 반면에 그 이상의 주파수에서는 분역의 재배향 속도가 변조 주파수의 속도를 따라가지 못해 분역의 재배향이 제한되므로 분극의 변화량이 감소하게 된다. 그에 따라 분극 변화에 상응하는 응답특성이 감소한다.

Fig. 5의 그래프 (b) 는 PVDF 박막의 전압감도에 대한 변조주파수 의존성을 나타낸다. 전압감도는 주파수 변화에 따른 출력을 입사된 적외선의 세기로 나눈 것으로 초전전압의 경향성과 같음을 볼 수 있다. 일반적으로 전압감도는 단위 조사 에너지당 전압 또는 전류 출력 (volt)이나, 단위 조사 에너지당 전류로 나타낸다. 이 전압감도의 주파수 응답은 방출된 적외선의 주파수가 아닌, 상이한 변조주파수에 대한 전압감도의 변화를 의미한다. 응답특성은 저주파수 영역에서, 변조주파수에 의하여 시료내의 분극들의 움직임이 방해받지 않으므로 적외선 센서에 적합한 감도를 얻을 수 있다. 고주파수 영역으로 갈수록 분극의 변화량이 감소하여 시료의 표면에 생성되는 전하의 감소를 야기하므로 전압 감도가 감소함을 알 수 있다. 본 연구에서의 10Hz 에서의 전압감도는 약 8.37V/W 값을 나타내었으며, 동일 주파수에서의 초전 계수는 약 $3.2 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2 \cdot \text{K}$ 이었다. 제작된 PVDF 박막의 유전특성 (1kHz)과 초전 계수를 토대로 전압감도와 비검출능을 위한 재료평가 지수 (FV, Fm)를 구하였으며, 각각 $2.34 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{cm/J}$ 과 $1.32 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm/J}$ 이었다.

Fig. 6은 측정 시편의 잡음 전압의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 모든 신호 잡음은 전자 또는 전류 캐리어의 임의 움직임 (random motion)에 의하여 발생한다. 동일한 재질의 도선에서도 전자들의 불규칙한 이동에 의하여 noise 가 발생할 수 있다. 이러한 잡음은 회로상의 다른 잡음원에 비하여 무시될 정도로 작다. 초전형 적외선 센서의 경우, 주된 잡음은 열적 변화

(thermal fluctuation)에 의한 열잡음, 센서 감지물질의 유전특성과 입력 저항에 관련된 johnson 잡음, 증폭회로에 의한 증폭 잡음 (amplifier noise)이다. 그림에서 알 수 있듯이, 초전형 적외선 센서에서 잡음전압이 $f^{1/2}$ 에 비례함을 볼 수 있다. 또한, 증폭 입력 잡음 (amplifier input noise)은 FET 소자의 매우 작은 게이트 누설 전류 (gate leakage current) 때문에 무시될 만 하므로, 잡음에 상응하는 전압은 Johnson 잡음과 입력 저항 잡음 (input resistance noise)에 주로 영향을 받을 것이다. 이것은 Takayama 등^[18]이 보고한 결과와 유사함을 알 수 있다.

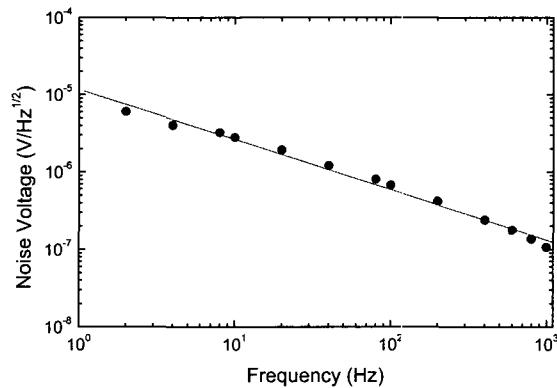


그림 6. 주파수 변화에 따른 PVDF 박막의 잡음전압 (V_N)

Fig. 6. Noise voltage of PVDF thin film as a function of modulation frequency

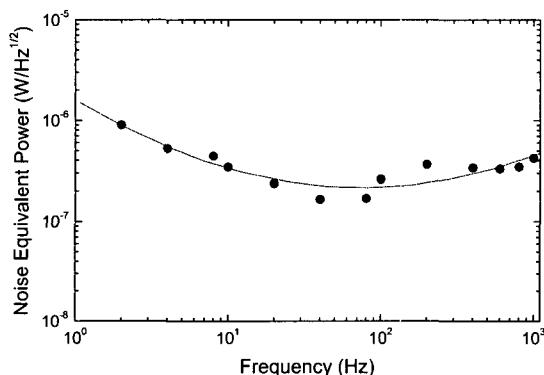


그림 7. PVDF 박막에 대한 잡음등가전력의 주파수 의존성

Fig. 7. Frequency dependence of noise equivalent power of PVDF thin film.

초전형 적외선 센서의 특성을 나타내는 주요 인자중의 하나가 잡음등가전력 (noise equivalent power, NEP)이다. 주어진 적외선 원 (source)의 에너지, 변

화하는 입력 신호 (signal rate) 등에 대한 잡음등가전력은 초전형 적외선 센서가 유용한지를 알려주는 하한점을 의미한다. 다시 말해서, 잡음등가전력은 센서잡음과 동일한 출력 신호를 주기 위해 필요한 열선속을 의미하며, 잡음과 선호출력이 같을 때 센서의 최소 적외선 세기를 나타내는데 값이 작을 수록 우수한 초전 특성을 나타낸다. 식(7)의 수식으로부터, 측정된 전압응답에 대한 잡음등가전력을 구하여 Fig. 7에 나타내었으며, PVDF 박막의 잡음등가전력은 40Hz에서 $1.66 \times 10^{-7} \text{ W/Hz}^{1/2}$ 이었다.

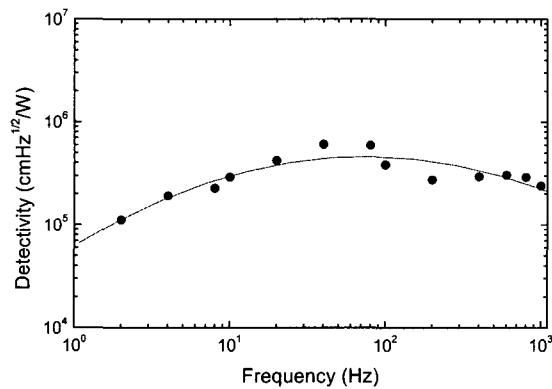


그림 8. PVDF 박막에 대한 검출능의 주파수 의존성
Fig. 8. Frequency dependence of detectivity of PVDF thin film.

Fig. 8은 PVDF 박막의 비검출능 (D^*)의 주파수 의존성을 나타낸 것이다. 식(8)에서 나타냈듯이, 비검출능은 면적으로 규격화되어 있기 때문에 재료 자체의 검출 기능을 비교하기에 가장 적합한 초전특성이다. 이에 상온에서 주파수 변화 (2~1000Hz)에 따른 비검출능을 조사하였다. Fig. 8에 나타났듯이 비검출능의 값은 약 $6.03 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ 의 값을 가진다. 식(8)로부터 계산된 값에서 비검출능이 시료의 면적과 두께에 상당히 의존적임을 알 수 있다. 본 논문에서의 비검출능은 D. Stetiadi 등^[19]이 보고한 $6.84 \times 10^6 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ 값과 비교하여 약 10배 이상의 차이를 보인다. 이는 주파수 변화에 따른 열선속이 시료에 입사될 때, 두께 및 기판에 의한 열 손실 및 잡음의 영향에 의해 투과되는 신호 성분이 그만큼 작아지고 그에 따라 잡음이 증가하여 응답특성이 감소하기 때문이다. 또한 면적의 증가는 잡음 성분을 증가시킴으로 주파수가 증가할수록 비검출능은 감소하게 된다. 따라서 열전도도를 최소화하고 흡수율을 최대화시키는 연구가 필요하다.

V. 결 론

본 논문에서는 전계인가를 응용한 진공증착법을 이용하여 β 형 PVDF 박막을 제작하였다. 제작된 PVDF 박막에 대해 적외선 흡수 분석을 통하여 결정구조를 조사하였으며, PVDF 박막을 적외선 흡수분광기(FT-IR)로 흡수분포를 측정한 결과 β 형 PVDF 박막임을 확인하였다. PVDF 박막의 주파수 변화에 따른 초전특성을 조사하기 위하여 동적 방법(dynamic method)을 이용하였다. 이는 시료 내에서 자발분극의 분포에 관한 조사와 초전 소자가 가지는 고유한 물질의 주파수 특성에 분석이 가능하기 때문에 그에 따른 응답특성을 주파수 분산의 관점으로 분석하였다. 10Hz의 주파수에서 최대 응답을 얻었고 80Hz 부터 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 80Hz 이하의 저주파수에서는 분역의 재배향이 변조 주파수에 따른 분극의 변화량의 증가로 최대 전압 응답을 얻게 되는 반면에, 그 이상의 고주파수 영역에서는 분역의 재배향이 변주 주파수의 속도에 못따라가 움직임이 억제됨으로 응답이 감소하기 때문이다. 본 연구에서의 10Hz에서의 전압 감도는 약 8.37V/W 값을 나타내었으며, 그에 따른 초전계수와 전압감도와 비검출능을 위한 재료평가지수는 각각 $3.2 \times 10^{-10} \text{C}/\text{cm}^2\cdot\text{K}$, $2.34 \times 10^{-10} \text{C}\cdot\text{cm}/\text{J}$, $1.32 \times 10^{-9} \text{C}\cdot\text{cm}/\text{J}$ 이었고, 잡음등가전력과 비검출능은 각각 $1.66 \times 10^{-7} \text{W}/\text{Hz}^{1/2}$, $6.03 \times 10^5 \text{cm}^2\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ 로 나타났다. 비검출능 값은 다른 연구보고에 비해 다소 작은 값을 가지는데 초전 응답 특성이 면적에 의존적인 특성을 나타내기 때문이다. 면적이 수십~수백 μm^2 인 다른 연구들과는 달리 수 mm^2 으로 비교적 넓으므로 그에 따른 잡음 특성 또한 증가하게 되어 실제로 측정되는 초전 응답은 작아지게 된다. 또 주파수 증가에 따라 변화되는 열선속이 시료에 입사될 때, glass 기판으로의 열손실로 인한 응답특성의 감소를 야기하여 초전 응답이 감소하게 된다. 본 연구에서는 동적 방법을 이용하여 초전 특성의 주파수 의존성을 분석하여 저주파수 영역에서 우수한 초전 특성을 나타내는 것을 확인하였으며, 큰 면적과 기판 효과에도 불구하고 비교적 높은 초전 계수를 가지며, 인체 검출이 가능한 저주파수 영역($<10\text{Hz}$) 대역에서 우수한 초전 특성을 나타낸다. 이 결과로부터, 앞으로 면적이 작은 시료의 제작, 시료의 열전도도 및 기판의 열손실을 최소화시키거나 흡수율을 보다 향상시킨다면 보다 우수한 초전 특

성을 나타내는 초전 센서를 제작할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- [1] S. Hurnila, H. Stubb, J. Pittanen, K. Landenpera and A. Penttilä, "Ultrasonic Transducer using PVDF", *Ferroelectrics*, Vol. 115, pp. 267~278, 1991.
- [2] H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 8, pp. 975~976, 1969.
- [3] T. T. Wang and J. E. West, "Polarization of Poly(vinylidene fluoride) by application of breakdown fields", *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, pp. 6552~6556, 1982.
- [4] K. T. Chung, B. A. Newman, J. I. Scheinbeim and K. D. Pae, "The Pressure and Temperature dependence of Piezoelectric and Pyroelectric Response of Poled Unoriented Phase I Poly(vinylidene fluoride)", *J. Appl. Phys.*, Vol. 53, pp. 6557~6562, 1982.
- [5] T. Takemura, "Piezo and Pyroelectric Properties of Poly(vinylidene Fluoride) Under High Pressure", *Ferroelectrics*, Vol. 57, pp. 243~248, 1984.
- [6] G. M. Sessler, *Electrets*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 347~376, 1980.
- [7] B. Ploss, B. Ploss, F. G. Shin, H. L. W. Chan and C. L. Choy, "Pyroelectric Activity of Ferroelectric PT/PVDF-TRFE", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 7, No. 4, pp. 517~522, 2000.
- [8] R. Emmerich, S. Bauer and B. Ploss, "Pyroelectric Effects in PVDF and P(VDF-TrFE)", *7th International Symposium on Electrets*, pp. 466~471, 1991.
- [9] F. Changhui, W. Min and Z. Hongshen, "Pyroelectric Properties of a new composite material-PVDF-TGS film", *7th International Symposium on Electrets*, pp. 507~511, 1991.
- [10] D. Stetiadi, T. D. Binnie, A. Armitage, K. Benjanim and H. Weller, "A Comparative Study

- of Integrated Ferroelectric Polymer Pyroelectric Sensors", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 19, pp. 33~47, 1998.
- [11] B. Hilczer and J. Kulek, "The Effect of Dielectric Heterogeneity on the Pyroelectric Response of PVDF", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 5, No. 1, pp. 45~50, 1998.
- [12] J. Kulek, B. Hilczer, and L. Szczepanska, "Pyroelectric Response of TGS-PVDF Composites of O3 Connectivity", *9th International Symposium on Electrets*, pp. 937~941, 1996.
- [13] L. Capineri, L. Masotti and M. Mazzoni, "Pyroelectric PVDF Sensor Modeling of the Temporal Voltage Response to Arbitrarily Modulated Radiation", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, Vol. 47, No. 6, pp. 1406~1412, 2000.
- [14] V. Samoilov and Y. S. Yoon, "Frequency Response of Multilayer Pyroelectric Sensors", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 45, No. 5, pp. 1246~1254, 1998.
- [15] A. Kubono, N. Okui, *Polymer Thin Films Prepared by Deposition*, Pergamon Publishers, pp. 389~438, 1994.
- [16] J. C. Vickerman, *Surface Analysis-The Principal Techniques*, John Wiley & Sons Ltd, England, pp. 268~280, 1997.
- [17] 이덕출, 박수홍, 임용춘, 최충석, "진공증착법을 이용한 PVDF 박막의 제조와 유전특성", 전기학회논문집, Vol. 45, No. 11, pp. 1573~1578, 1996
- [18] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda, "Preparation and Characteristics of Pyroelectric Infrared Sensors Made of c-axis Oriented La-Modified PbTiO₃ Thin Films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 61, No. 1, pp. 411~415, 1987.
- [19] D. Stetiadi, H. Weller and T. D. Binnie, "A Pyroelectric Polymer Infrared Sensor Array with a Charge Amplifier Readout", *Sensors and Actuators A*, Vol. 76, pp. 145~151, 1999.

저자소개



張 東 勳(正會員)

1971년 3월 13일생. 1995년 2월, 수원대학교 전자재료공학과 졸업(B.S.). 1997년 8월, 인하대학교 전자재료공학과 졸업(M.S.). 1997년 9월~현재, 인하대학교 전자재료공학과 박사과정, <주관심분야 : DRAM 및 NVFRM 응용을 위한 강유전체 박막 및 기능성 고분자 박막>

姜 聲 俊(正會員) 第 38 卷 SD 編 第 3 號 參照

1965년 7월 10일생. 1989년 2월, 인하대학교 응용물리학과 졸업(B.S.). 1994년 8월, 인하대학교 전자재료공학과 졸업(M.S.). 1999년 2월, 인하대학교 전자재료공학과 졸업(Ph. D.). 1999년 3월~2000년 1월, 인하대학교 전자재료공학과 연구원(Post Doc.). 2000년 2월~현재, 국립여수대학교 반도체·응용물리학과 조교수. <주관심분야 : DRAM 및 NVFRM 응용을 위한 강유전체 박막, Pyroelectric 센서>

尹 英 變(正會員) 第 37 卷 SD 編 第 6 號 參照

1952년 9월 7일생. 1975년 2월, 서울대학교 금속공학과 졸업(B.S.). 1977년 2월, 한국과학원 재료공학과 졸업(M.S.). 1988년 12월, U.S.C. 전자공학과 졸업(Ph. D.). 1987년 3월~1988년 5월, Oklahoma State University 대우교수. 1988년 12월~1989년 2월, 삼성전자 기흥반도체연구소 수석연구원. 1992년 3월~현재, 인하대학교 전자·전기·컴퓨터공학부 교수. <주관심분야 : ULSI DRAM을 위한 신물질 개발, 강유전성 박막, Pyroelectric 센서, SAW Device>