

이온이 주입된 Polymer의 열자극 전류에 대한 해석학적 모형

고신대학교 의학부 의예과

김 수 길

Analytical Model for Thermally Stimulated Current from Ion Implanted Polymer

Sookil Kim

Department of Premedical Sciences, Kosin Medical College, Pusan 602-702, Korea

= Abstract =

Correlations between thermally stimulated current(TSC) and ion mobility, vacancy, and trapped carrier density have been obtained from Ion Implanted Polymer by analytical model of Gaussian distribution. As an analytical model, we approximated the Gaussian distribution of implanted ion sample to isosceles triangle shaped distribution. In the case of open circuit method, the maximum TSC intensity is related with surface charge density and it has opposite current direction to trapped carrier's. For the short circuit method, the maximum TSC intensity is proportional to ion mobility. Free carrier's life time, and the square of surface charge density are also proportional to the maximum TSC intensity.

Key Words : TSC, thermally stimulated current, ion implanted polymer

1. 서 론

일반적으로 Polymer는 장시간 동안 전하를 축적하는 성질을 가지고 있다고 알려져 있다. 이와같은 특성을 가진 물질을 Electret라 하는데 이러한 Electret에 관한 연구가 상당히 각광을 받고 있다. 즉 전하를 유전체에 장시간 축적시키는 방법과 전하가 축적된 유전체에 관한 연구가 1900년대 초부터 시작되었다. 전하가 축적된 Polymer는 Microphone, Electrophotography, Piezoelectric device에서부터 생물학

및 의학적인 영역에 이르기까지 많은 분야에 응용되고 있다.⁸⁾

Electret에 관한 연구는 1919년 Eguchi에 의해 체계적으로 시작된 이후 이론적 또는 실험적으로 활발하게 연구되어 왔으며, 특히 1964년 Bucci¹⁾에 의해 유전체를 일정한 온도 상승율로 가열해 줌으로써 생성되는 탈분극전류를 측정하여 활성화 에너지와 쌍극자 이완 시간을 구할 수 있게 되었다. 그 이후 Polymer 내부의 쌍극자나 공간전하 현상에 관한 연구가 기초학문 분야에서 뿐만 아니라 방사선량 측정

등 방사선 의학분야로 부터도 많은 관심을 받게 되었다. 특히 van Turnhout¹⁰⁾는 물리적인 방법으로 이온을 주입시킨 Polymer 물질이 방사선이나 대전입자에 민감한 Electret 재질이 될 것이라고 제안하였으며 이온주입법이 새로운 Electret를 개발하는데 최적의 방법이 될 것이라고 주장하였다.

그러나 종류를 알고 있는 이온을 불순물로 주입시켜 그 이온들에 의한 공간 전하나 방사선 조사 효과등을 연구한 예는 극히 드물고 단지 낮은 에너지의 전자선을 조사시키는 방법⁹⁾과 액체 접촉방법으로 불순물을 주입시킨 예⁵⁾가 있을 뿐이다. 그리고 최근에 와서 열자극 과정 (Thermally Stimulated Process : TSP)에 관한 연구는 Polymer 뿐만 아니라 반도체 및 절연체에 이용되어 물질의 여러가지 물리적 상수를 결정하는 데 이용되고 있다.

열자극 과정의 특징은 전하 소거과정이 시간대신에 온도의 함수로 표시되기 때문에 전하 소거과정이 매우 빠르며 그 실험방법이 다양하고 분해능이 우수하다는 것이다. 그러나 TSP에 대하여 현재까지 개발된 이론이 대부분 균일한 분포의 전하 carrier에 대한 것으로 이온 주입시 형성되는 Gaussian 분포에 대한 것은 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 주입된 이온들이 Gaussian 분포를 하였을 때 Polymer에서 생성된 열자극 전류(Thermally Stimulated Current : TSC)가 이온의 이동도, 시료내의 vacancy, trap의 수 및 trap의 활성화에너지와 어떤 관계가 있는 지를 해석학적인 model을 제시하여 연구하였다.

2. 이온이 주입된 Polymer의 열린회로 TSC에 관한 이론적 모형

이온이 표적물질에 주입될 때 이온과 표적 원자의 상호 충돌에 의해 시료 내부에 vacancy가 형성되는 데 이 vacancy가 이온을 trap하는 ionic trap으로 작용할 수 있다. 이에

따라 trap된 carrier의 공간 분포는 Gaussian 형태로 주어진다. 이 Gaussian 분포에 의해서 시료내부의 전기장이 변하게 되고 시료 표면의 표면 전압 역시 바뀌게 된다. 그림 1.은 얇은 박막시료의 한 면에 금속을 증착시킨 전극을 접지시키고 다른 한면은 전극과 시료가 떨어지게 하여 유도전류를 측정하는 열린 회로(open-circuit)의 개략도이다. 여기서 S_1 은 공기층의 두께이고, S 는 시료의 두께, E_1 은 공기층 내의 전기장이며, E 는 시료내부의 전기장이다. 그리고 ϵ_1 과 ϵ 는 각각 공기층과 시료내부의 유전율이다. 이때 시료내부의 전하에 의한 공기층의 전기장 E_1 은

$$\left(\frac{S_1}{\epsilon_1} + \frac{S}{\epsilon}\right) E_1 = -\frac{V_0}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon \epsilon_1 \epsilon_0} \int_0^S (S-x) \rho(x) dx \quad \dots\dots(1)$$

이며,⁷⁾ 여기서 인가전압 $V_0 = 0$ 인 경우를 고려하면 $S_1 \gg S$ 인 경우 위식은

$$V_1 = -S_1 E_1 = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^S (S-x) \rho(x) dx \quad \dots\dots(2)$$

가 된다. 여기서 V_1 은 전극 표면의 표면전압이고 전하밀도 $\rho(x)$ 는 자유전하밀도 (ρ_f)와 trap된 전하밀도(ρ_T)를 합한 것이다. 즉 $\rho(x) = \rho_f + \rho_T$ 이다.

고체시료에 에너지를 가진 이온을 주입시켰을 때 이온이 정지할 때까지 이동한 전체 경로(R)와 표면에서 수직방향의 거리(R_p)는 LSS이론²⁾에 의해

$$R(\text{\AA}) = (130E/\rho) \frac{1 + \frac{M_2}{M_1}}{Z_1^{2/3}} \quad \dots\dots(3)$$

$$R/R_p = 1 + \frac{M_2}{3M_1}$$

로 표시된다. 여기서 ρ 는 표적물질의 밀도 (g/cm^3)이고, Z_1 과 M_1 은 입사이온의 원자번호와 원자질량이며 M_2 는 표적원자의 원자 질량, E 은 입사이온의 에너지(keV)이다. 그리고 주

입된 이온의 공간분포는 다음과 같이 주어진다.

$$N(x) = \frac{0.4N_s}{\Delta R_p} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right] \quad \dots\dots(4)$$

여기서 N_s 는 단위면적당 입사이온의 수이고, ΔR_p 는 R_p 의 표준편차이다. 본 연구에서는 TSC의 세기와 R_p , trap의 농도 및 이동도 사이의 관계를 해석학적으로 구하기 위하여 (4)식의 Gaussian분포를 그림 2와 같이 이동변 삼각형 형태로 근사화시켰다. 즉 이때의 근사화 시킨 전하분포는 다음과 같다.

$$\rho_T(x) = \begin{cases} \frac{\rho_0}{R_p} x & x < R_p \\ -\frac{\rho_0}{R_p} x + 2\rho_0 & R_p < x < 2R_p \\ 0 & x > 2R_p \end{cases} \quad \dots\dots(5)$$

여기서 ρ_0 는 $x=R_p$ 에서의 trap된 전하밀도이다. 따라서 (2)식과 (5)식으로 부터

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \left\{ \int_0^{R_p} \frac{\rho_0}{R_p} x(S-x) dx + \int_{R_p}^{2R_p} (S-x) \left(-\frac{\rho_0}{R_p} x + 2\rho_0 \right) dx \right\} \\ &= \frac{\rho_0 R_p S}{\epsilon\epsilon_0} \quad \dots\dots(6) \end{aligned}$$

이다. 절연체에서는 $\rho \ll \rho_T$ 이므로, ρ_0 를 $\rho_T = en_T$ 로 근사화시킬 수 있다. 여기서 n_T 는 trap된 전하의 농도(cm^{-3})이다.

한편 표면전압에 의해서 전극에 유도되는 전류는

$$I(t) = C \frac{d}{dt} V_1(t) \quad \dots\dots(7)$$

이다. 여기서 C 는 시료와 공기층의 합성 전기용량이다. 즉 공기층의 전기용량을 C_g , 시료의 전기용량을 C_s 라 하면

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_s} \quad \dots\dots(8)$$

이다. $S_1 \gg S$ 일 때 $C_g \ll C_s$ 이므로 (7)식은

$$I(t) = C_g \frac{d}{dt} V_1(t) \quad \dots\dots(9)$$

가 된다. 또한 온도 T 를 시간에 대한 단조 증가함수 ($T(t) = T_0 + \beta t$; β 는 온도 상승율)라 하면

$$I(T) = C_g \beta \frac{d}{dT} V_1(T) \quad \dots\dots(10)$$

가 된다. 식 (6)을 (10)식에 대입하면

$$I(T) = C_g \beta \frac{e R_p S}{\epsilon\epsilon_0} \frac{d}{dT} n_T \quad \dots\dots(11)$$

가 된다. trap된 carrier의 농도 변화가 재결합이 주로 일어나는 1차 kinetic order라고 가정할 때 carrier의 이완시간 τ_T 는

$$\frac{d}{dt} n_T = -\frac{1}{\tau_T} n_T$$

이며⁶⁾, $dT = \beta dt$ 이므로

$$\frac{1}{n_T} dn_T = -\frac{1}{\beta \tau_T} dT$$

이다. 이를 적분하면

$$n_T = n_{T_0} \exp \left(-\int_{T_0}^T \frac{1}{\tau_T} dT' \right) \quad \dots\dots(12)$$

를 얻게된다. 여기서 n_{T_0} 는 $T=T_0$ 일 때 $x=R_p$ 에서 trap된 carrier의 농도이다. 그리고 trap된 carrier의 이완시간은

$$\tau_T = \tau_0 \exp (E/kT)$$

이므로 (12)식은

$$n_T = n_{T_0} \exp \left[-\frac{S_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{E}{kT'} \right) dT' \right]$$

.....(13)

이 된다. 여기서 S_0 는 $\frac{1}{\beta}$ 로 이탈진동수이다. 따라서 (13) 식을 (11)식에 대입하면

$$I(T) = -\frac{\epsilon_1 S}{\epsilon S_1} A e R_p n_{T_0} S_0 \exp \left\{ -\frac{E}{kT} - \frac{S_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{kT'} \right) dT' \right\} \quad \text{.....(14)}$$

여기서 A 는 전극의 면적이다. 이 식으로부터 trap된 carrier의 극성이 이온이면 열자극 전류의 극성은(-)이고, carrier가 전자이면 TSC의 극성이 (+)임을 알 수 있다. 따라서 TSC의 극성을 측정하면 carrier가 이온인지 전자 인지를 쉽게 판정할 수가 있다.

식 (13)에서 $I(T)$ 가 최대가 될 때의 온도를 T_m 이라 하면 $\frac{dI}{dT} \Big|_{T=T_m} = 0$ 이므로 (13)식을 미분하여 정리하면

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{S_0}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{kT_m} \right) \quad \text{.....(15)}$$

이 되는데 (14)식의 적분항을 1차근사화⁴⁾시켜서 (15)식에 대입하면

$$I(T_m) = -\frac{\epsilon_1 S}{\epsilon S_1} A e R_p n_{T_0} S_0 \exp \left[-\frac{E}{kT_m} - \frac{S_0 k T_m^2}{\beta E} \exp \left(-\frac{E}{kT_m} \right) \right] \quad \text{.....(16)}$$

이 된다. 이 때 $B = -\frac{\epsilon_1 S}{\epsilon S_1} A e R_p n_{T_0}$ 로 두고

(15) 식을 (16) 식에 대입하면

$$I(T_m) = B S_0 \exp \left(-\frac{E}{kT_m} \right) \exp (-1) = 0.368 B \beta E / k T_m^2 \quad \text{.....(17)}$$

이 된다.

식 (14)를 이용하여 TSC곡선을 구하면 그림 3.과 같이 되는데 그림 3.에 표시한 변수 δ , α

및 ω 값으로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. 즉 1st kinetic order에 대하여

$$\begin{aligned} E_a &= 1.52 \frac{k T_m^2}{\alpha} - 1.58 (2 k T_m) \\ E_\omega &= 2.52 \frac{k T_m^2}{\omega} - 2 k T_m \\ E_\delta &= 0.976 \frac{k T_m^2}{\delta} \end{aligned} \quad \text{.....(18)}$$

으로 표시된다³⁾. 따라서 (18) 식의 E_δ 값을 (17)식에 대입하면

$$I(T_m) = -0.361 \frac{\epsilon_1 S}{\epsilon S_1} S_0 A e \beta R_p n_{T_0} / \delta \quad \text{.....(19)}$$

가 된다. 따라서 실험을 통해 T_m 과 δ 값을 구하면 (18)식으로 부터 E_δ 값을 계산해 낼 수 있고, (15)식에서 S_0 값을 계산해 낼 수 있다. 그리고 $I(T_m)$ 은 실험을 통해 할 수 있으므로 (19)식으로 부터 R_p 되는 곳에서 단위면적당 trap된 carrier의 수 $R_p n_{T_0}$ 값을 계산해 낼 수 있다. 즉 (19)식을 사용하면 실험적으로 구한 TSC curve의 peak점에서의 TSC세기와 반폭치 δ 값으로부터 trap된 carrier의 수 $R_p n_{T_0}$ 값을 활성화에너지 값을 모르는 상태에서도 구할 수 있다. 그러나 trap 된 carrier의 평균 수명은 (19)식에 포함되어 있지 않으므로 이들 값과 TSC세기 사이의 관계를 규명하기 위하여 닫힌 회로(short circuit) 법에 의한 TSC 세기의 해석학적 모형을 연구하였다.

3. 이온이 주입된 닫힌 회로 TSC에 대한 이론적 모형

그림 1.에서 왼쪽 전극을 시료 표면에 접촉시키면 닫힌 회로 측정법이 되는 데 이 때 시료 내부의 전기장의 세기 $E(x)$ 는

$$E(x) = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \left[\frac{1}{S} \int_0^x (S-x) \rho(x) dx - \int_0^x \rho(x) dx \right] \quad \text{.....(20)}$$

로 표시되며, carrier의 이동도를 μ 라 할 때 TSC의 세기는 다음과 같이 표시된다.

$$I = \int_0^s A \mu e n_i E(x) \frac{dx}{S} \quad \dots\dots(21)$$

그리고 1st kinetic order인 경우

$$n_i = \frac{\tau}{\tau_T} n_T \text{이므로 식 (21)은}$$

$$I = \frac{\mu \tau}{\tau_T S} \int_0^s \rho_T E(x) dx \quad \dots\dots(22)$$

이 된다. (5)식의 ρ_T 와 (20) 식의 $E(x)$ 를 대입하면 열린 회로와 동일한 방법으로 $I(T)$ 를 구하면

$$I(T) = - \frac{A \mu \tau e^2 (R_p n_{T_0})^2}{2 \epsilon_0 \epsilon S} S_0 \exp \left[- \frac{E}{kT} - \frac{2S_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad \dots\dots(23)$$

이 된다. 열린 회로법과 마찬가지로 1차 근사화시키면, $T=T_m$ 일 때의 최대 전류 $I(T_m)$ 은

$$I(T_m) = - \frac{0.09A(\mu\tau)}{\epsilon_0 \epsilon S \delta} (R_p n_{T_0})^2 e^2 \beta \quad \dots\dots(24)$$

이 된다. 이 식에 의하면 열린 회로와는 달리 carrier의 부호에 관계없이 TSC의 부호는 항상 (-)임을 알 수 있다. $(R_p n_{T_0})$ 값을 열린 회로법으로 구할 수 있으므로 이 값을 (24)식에 대입하고 닫힌 회로 방법으로 측정한 peak점의 전류세기 $I(T_m)$ 값과 δ 값을 대입하면 $\mu\tau$ 값 즉 carrier의 이동도와 자유 carrier의 평균 수명을 곱한 값을 구할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Polymer의 방사선 장애나 Electret 물질개발 연구에 유용한 방법인 이온 주입법을 사용하여 Polymer에 이온을 주입하

였을 경우 발생하는 열자극 전류(TSC)의 세기와 trap된 carrier 이동도(μ), free carrier의 수명(τ) 및 trap된 carrier의 농도(n_{T_0})들 사이의 상호 연관성을 구하기 위한 해석학적 모형을 연구하였다. 열린 회로법일 경우에는 TSC의 최대세기가 carrier의 면전하밀도($R_p n_{T_0}$)에 비례함을 알았고, 닫힌 회로법일 경우에는 TSC의 최대세기가 $(\mu\tau)$ 에 비례하고 $(R_p n_{T_0})^2$ 에 비례함을 알 수 있었다. 그리고 열린 회로의 TSC는 carrier의 부호와는 반대 극성을 가지는 데 닫힌 회로의 TSC는 carrier의 부호에 관계없이 항상 (-)부호를 지님을 알게 되었다.

참고 문헌

1. Bucci C, Fieschi R : Ionic Thermoconductivity. Method for the Investigation of Polarization in Insulators : Phys Rev Lett 12 : 16, 1964.
2. Carter G. Ion Implantation of Semiconductors. London : Edward Arnold, 1976, 44.
3. Chen R : Glow Curves with General Order Kinetics : J Electrochem Soc 116 : 1254, 1969.
4. Chen R, Kirsh Y. Analysis of Thermally Stimulated Processes. New York : Pergamon Press, 1981, 322.
5. Chudleigh PW : Charging of polymer foils using liquid contacts : Appl Phys Lett 21 : 547, 1972.
6. Creswell RA, Perlman MM : Thermal Currents from Corona Charged Mylar : J Appl Phys 41 : 2365, 1970.
7. Sessler GM. Electret. New York : Springer-Verlag, 1980, 13-17.
8. Sessler GM. Electrets. New York : Springer-Verlag, 1980, 347.
9. Sessler GM, West JE : Charging of polymer foils with monoenergetic low-energy

electron beams : Appl Phys Lett 17 : 507, 1970.

10. van Turnhout J. Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics. princeton : Electrochem Soc Inc, 1972, 547.

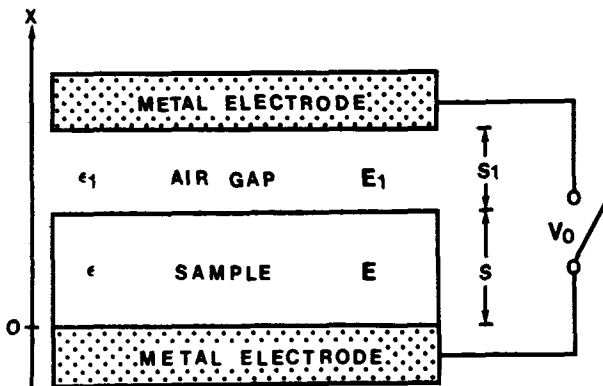


Fig. 1. Arrangement of charged sample (electrets), gap, and electrodes.

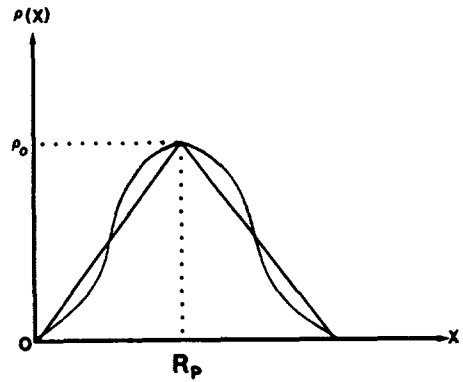


Fig. 2. Depth distribution of implanted sample.

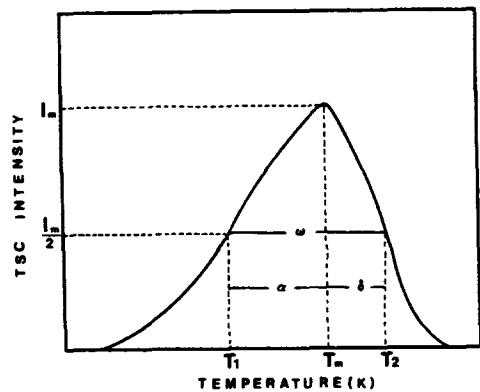


Fig. 3. An isolated glow peak with parameters α , δ , and ω .