

진공증착법을 이용한 β -PVDF 박막의 제조와 유전특성

박수홍*, 임웅준**, 감대하***, 정순용****, 진경시****, 이덕출*
 *인하대학교, **오산전문대, ***부산공업대, ****부산전문대, *****울산공업전문대

The manufactured of PVDF thin film using vapor deposition method and their dielectric characteristics

Park. S. H, Lim. U. C**, Kang. D. H***, Jeung. S. Y****, Jin. K. S****, Lee. D. C*
 *Inha Univ., **Osan col., ***Pusan Tech col.,**** Pusan col.,***** Ulsan Tech coll.

Abstract

Polyvinylidene fluoride(: PVDF) has piezoelectric and pyroelectric. The β -PVDF manufactured by induced-electric field. In accordance to increasing induced-electric field, the 530 cm^{-1} peak decrease, whereas 510 cm^{-1} peak increase. The dielectric constant of PVDF thin film is 6.8 and 10 MV/m induced-PVDF thin film is 9.4. The dielectric relaxation characteristic of PVDF thin films correspond to Debye' s theory.

1. 서론

PVDF는 $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)$ 를 반복 단위로 하는 선상 고분자로써 기계적·화학적 성질이 우수하고 분자쇄내에 존재하는 C-F 쌍극자에 의해 고분자 재료 중 가장 큰 유전율을 나타낸다[1]. PVDF의 구조 중 Form I (β)의 분자쇄는 평면 지그재그 형태로 PVDF 구조 중 가장 큰 압전·초전특성을 갖는다 [1]. 그러나 현재까지의 성형 압출이나 캐스트법에 의해 제조된 필름은 α -PVDF의 성질을 지니고 있으므로 이를 압전·초전특성을 지닌 재료로 제조하기 위해 전계를 인가하는 방법이 모색중이다.

이에 본 실험에서는 건식 프로세스의 일종인 진공증착법을 이용하여 PVDF초박막을 제조하고, 제조 공정의 단축을 위해 제조시 전계 인가를 통해

β -PVDF를 제조하려고 하였다. 또한 제조된 필름의 물성분석과 유전재료로서의 활용을 위하여 유전특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 고분자 증착장치

고분자 증착장치의 개략도를 그림 1에 나타냈다. 증착시 발열원 자체의 분자 물질이 비산해서 PVDF 분자와 동반 결합하여 막이 형성되는 것을 방지 할

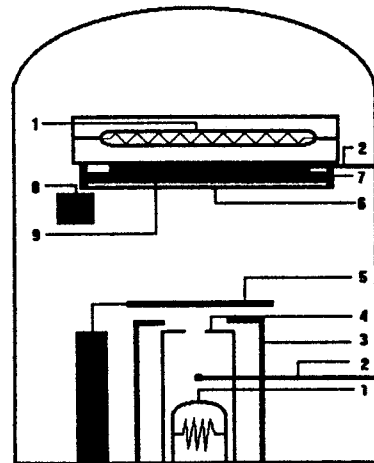


그림 1 고분자 증착장치도

(①할로겐램프, ②열전대, ③열차폐장치, ④포트, ⑤서터, ⑥메시⑦스페이서, ⑧수정진동자식 막두께측정기, ⑨기판)

목적으로 발열원은 할로겐 램프를 사용하였다. 전계인가를 위해 사용한 메시의 간격은 $0.92[\mu\text{m}]$ 인 스테인레스 메시를 사용하였다.

3. 결과

3.1 분자구조 분석

중착시료의 분자구조 분석을 위해 적외선 흡수 분광기를 사용하였으며 전계증가에 따른 적외선 흡수 분광 분석을 그림 2에 나타냈다.

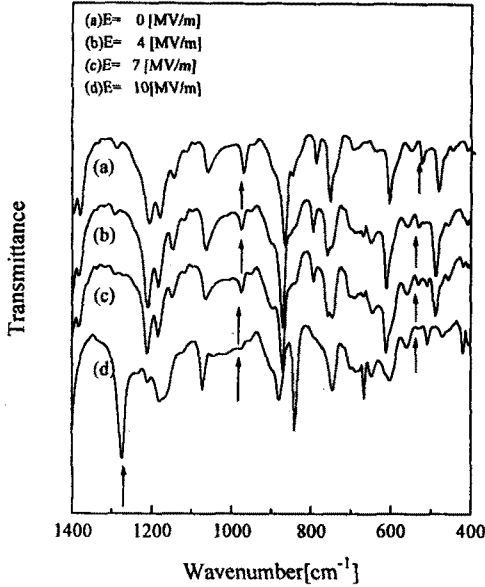


그림 2 PVDF 박막의 적외선 흡수 스펙트라

파수는 $400 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, 분해능(resolution) 8로 측정된 것으로 전계를 인가하지 않고 제조한 중착시료에서는 α -PVDF의 고유 피크[2]인 531 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 977 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} 피크가 나타났으며, 이들 피크의 분자쇄 구조는 TGT 또는 TG' T의 형태이다. 반면에 β 형 PVDF의 고유의 피크인 510 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 1273 cm^{-1} 피크가 나타났으며, 이들 피크의 분자쇄는 TT이다. 전계인가 강도의 증가에 따라 α 형 피크들인 530 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 977 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} 피크는 점점 적어지고 β 형 피크인 510 cm^{-1} , 1273 cm^{-1} 피크가 증가함을 알 수 있다. 이상의 결과로 전계인가 강도의 증가에 따라 PVDF 중착시료의 분자쇄는 α 형인 TGT 또는 TG' T에서 CH_2 와 CF_2 의 결합각의 천이에 따른 β 형인 평면 지그재그 형태로 변화함을 알 수 있다.

3.2 유전 특성

제조된 중착시료에 대한 유전 특성을 조사하였다. 측정주파수의 범위는 $10[\text{Hz}] \sim 1[\text{MHz}]$, 온도는 $30 \sim 100[^\circ\text{C}]$ 로 전계인가 강도를 변화시키며 제조한 중착시료의 주파수 대 비유전율특성과 유전정점특성을 그림 3에 나타냈다.

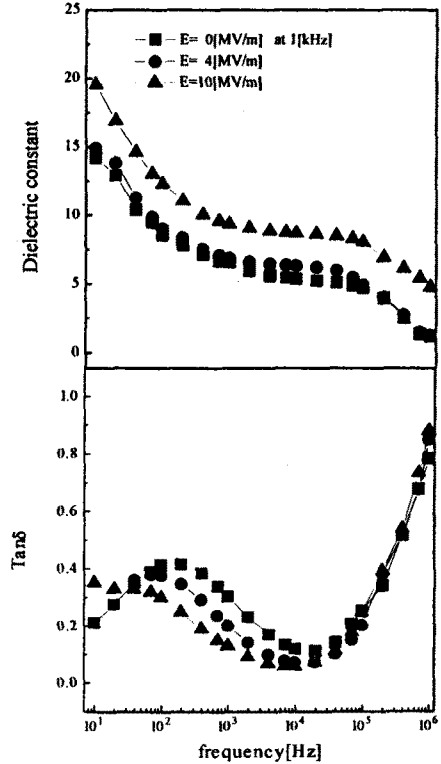


그림 3 PVDF 박막의 주파수 대 비유전율과 유전정점특성

그림 3의 결과로부터 주파수의 증가에 따라 비유전율값이 감소함을 알 수 있다. 이는 전형적인 이산 분산의 형태로 전기변위의 변화가 느리면 쌍극자가 그 변화에 대응할 수 있지만 변화가 빨라지면 그 변화에 대응할 수 없어 일어나는 결과로 추정되며[3] 이러한 결과는 일반적인 PVDF 필름의 유전 특성과 일치하였다[3]. 또한 전계를 인가하지 않은 중착시료의 비유전율값은 측정주파수 $1[\text{kHz}]$, 시편온도 $30[^\circ\text{C}]$ 에서 6.8인 반면에 $10[\text{MV/m}]$ 의 전계를 인가하여 제조한 중착시료의 경우 9.4로 다소 높음을 알 수 있다. 전계를 인가하지 않고 제조한 중착시료의 경우 적외선흡수분광기나 X선 회절분석기를 통해서 볼 때 α -PVDF에 가까운 형태로 분자쇄의 반배향에 의한 영향이며, 이러한 분자쇄는 전계강도의 증

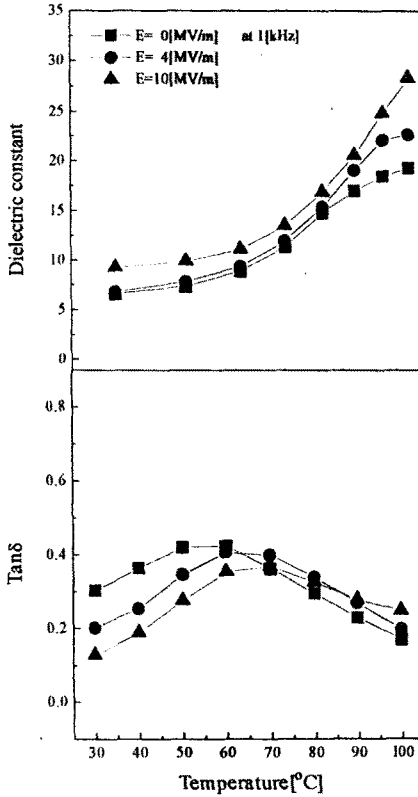


그림 4 PVDF 박막의 온도 대 비유전율과 유전정점특성
 가에 따라서 한 방향으로 배열되어 생기는 현상이라고 생각된다. 그림 (b)의 결과로부터 볼 때 100[Hz]부근과 1[MHz] 부근에서 유전흡수점이 발생됨을 알 수 있다. 100[Hz] 부근에서 발생하는 유전흡수는 전극과 고분자 사이의 계면에 의한 영향으로 또한, 1[MHz]부근에서 발생하는 유전흡수는 쌍극자배향분극에 의한 영향이라고 추정된다. 일반적인 유전체의 쌍극자배향분극에 의한 유전흡수점과 일치함을 알 수 있다[3]. 증착시료의 온도변화에 따른 비유전율특성과 유전정점특성을 그림 4에 나타냈다.

그림 4의 결과로부터 증착시료의 온도 증가에 따라 비유전율이 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 분자간과 분자내의 상호작용에 의한 영향으로[4] 온도의 증가에 따라 마찰저항에 비해 분자간의 상호작용이 더 크기 때문에 나타나는 현상이라고 추정된다.

4. 결론

본 실험은 자체 제작한 고분자증착장치를 이용하여 진공증착시 전계 인가를 통해 PVDF 박막의 상변화를 이루고, 제조된 필름의 물성과 유전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 적외선 흡수 분광기를 이용한 분석에서 전계인가강도의 증가에 따라 β -PVDF에서 나타나는 510 cm^{-1} 피크와 1273 cm^{-1} 피크가 증가했으며, α -PVDF의 고유 피크인 530 cm^{-1} 과 977 cm^{-1} 피크는 감소함을 알았다.

(2) 전계인가강도의 증가에 따라 비유전율은 증가했으며, 이는 분자쇄가 한 방향으로 배열됨에 의한 영향이라고 생각된다.

(3) 시료 온도의 증가에 유전흡수점은 고주파로 이동함을 알 수 있었으며, 이는 디바이 이론과 일치함을 확인 할 수 있었다.

참고문헌

[1] 丸山 統雄, “機能性高分子 エレクトレット(とくに PVDF系)の新しい展開”, 静電気學會誌, Vol. 11, 6 pp.422~430, (1987)
 [2] M. A. Bachman and W. L. Gordon., “An infrared study of phase-III poly(vinylidene fluoride)”, J. Appl. Phys, Vol. 50(10), pp.6106~6111, (1979)
 [3] T. Furukawa and G. E. Johnson., “Dielectric relaxations in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene”, J. Appl. Phys, Vol 52(2) p.940~943,(1981)
 [4] C. Chen and Raimond Liepins., “ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMERS”, HANSER Publishers, pp.47~101,(1985)

본 연구는 1996년도 한국 과학 재단 기능성 재료 분야의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.