

## 진공증착법에 의해 제조된 PVDF 박막의 상변화에 따른 유전특성

### Dielectric Characteristic by Phase Transition of Fabricated PVDF thin film through Vapor Deposition Method

\*임 응 춘  
\*\*박 수 홍  
\*\*\*성 낙 진  
\*\*\*\*조 기 선  
\*\*\*\*\*이 덕 출

오산전문대학 전기과  
인하대학교 전기공과  
인천전문대학 전기과  
유한전문대 전기과  
인하대학교 전기과

\*Im. U. C  
\*\*Park. S. H  
\*\*\*Seong. R. J  
\*\*\*\*Cho. K. S  
\*\*\*\*\*Lee. D. C

Dept. of Elec. Eng., O San, Univ.  
Dept. of Elec. Eng., In Ha, Univ.  
Dept. of Elec. Eng., In Chon, Univ.  
Dept. of Elec. Eng., Yu Han, Univ.  
Dept. of Elec. Eng., In Ha, Univ.

#### ABSTRACT

Polyvinylidene fluoride(PVDF) thin films are fabricated by vapor deposition method and their dielectric characteristics are investigated. At electric field near 4MV/m, a phase transition occur with polar  $\alpha$ . In accordance to increasing temperature, the dielectric relaxation of PVDF thin films show from 70Hz to 10<sup>4</sup>Hz. This result correspond to Debye's theory[1]. Activation energy of PVDF thin film is 21Kcal/mol.

#### 1. 서 론

종래 고분자 재료는 주로 절연 기능적인 면에서 만 연구 대상이 되었으나 근래에 고분자 성형기술의 발달로 각종 고분자 물질이 출현하게 됨으로써 고분자 특유의 유연성·경량성·가공성 등과 같은 특징을 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

Polyvinylidene Fluoride (PVDF)는 1969년 Kawai에 의해 압전효과가 발견된 이래 크게 주목받고 있는 기능성 고분자 재료이다[2]. 분자 구조식은

(-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>이며 강한 쌍극자기(CF<sub>2</sub>)를 갖는 극성결정의 강유전체로써 압전·초전특성이 뛰어나는 뿐만 아니라 다른 고분자 재료들보다 높은 유전율을 갖고 있다. 이러한 특성을 이용한 압전·초전센서 및 콘덴서 재료로도 널리 활용되고 있다. 그러나 최근 전자부품의 소형화·경량화 추세에 따른 필름 두께 제어가 문제점으로 대두되고 있으며, 종래의 습식법을 이용하여 제조된 필름의 경우 두께 제어에 한계가 있고 필름 제조시에 수반되는 용매에 의해서 인체에 해를 미친다는 단점이 있다. 이의 문제점을 해결하고 필름의 초박막화를 구현하기 위한 수단이 다방면으로 도입되고 있는 실정이다[3]. 이러한 방법의 하나인 진공증착법의 경우 습식공정에서 발생하는 문제점을 해결하고 초박막화를 구현할 수 있다는 장점이 있을 뿐만 아니라 필름 성장시에 여러 요소의 제어를 통하여 상변화를 이룸으로써 이전에 사용되어 왔던 연신이나 분극의 공정을 단축할 수 있다는 잇점이 있다.

이에 본 실험에서는 진공증착법을 이용한 필름의 성장과 성장시에 전계인가를 통해서 상변화를 이루려고 하였다. 또한 진공증착 PVDF 박막의 물성분석과 유전재료로의 활용을 위해서 유전특성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 진공증착 박막의 제조

PVDF 펠릿 (Kureha Co.)을 사용하여 진공증착 방법으로 PVDF 박막을 제조하였다. 알루미늄으로 글라스(76×26mm)의 한면에 전극용으로 진공증착하고 고분자 증착장치에 고정시켰다. 발열원과 기판간의 거리는

5 [cm]로 하였고, 챔버의 초기 진공도는  $1.0 \times 10^{-5}$  [Torr]로 되었을 때 발열원의 온도를 6~8 [°C/min]로 상승시켰다. 진공증착된 PVDF 박막 위에 상부전극도 알루미늄(Al)으로 증착하였다.

### 2.2 고분자 증착장치

증착시 발열원 자체의 분자물질이 비산해서 PVDF 분자와 동반결합하여 막이 형성되는 것을 방지 할 목적으로 발열원은 할로젠 램프를 사용하였다. 증발원으로는 스테인레스로 자체 제작한 크누드센 셀 형태의 도가니와 열차폐를 위하여 스테인레스를 원통형으로 제작하여 사용하였다. 발열원과 기판의 온도를 일정하게 상승·유지시키기 위하여 온도조절기 (한영전자, DX4-100)와 TC(Thermocouple)에 가변저항을 연결하여 실험을 하였고, 증착속도와 증착량을 일정하게 조절하기 위해서 수정진동자식 막두께측정기(Thickness monitor : INFICON Co, ITM-180)를 사용하였다. 진공증착법으로 PVDF 박막을 제조하고, 제조시 전제인가를 위해서 메쉬를 사용하였다. 그림 1에 자체 설계 제작한 고분자 증착 장치의 개략도를 나타냈다.

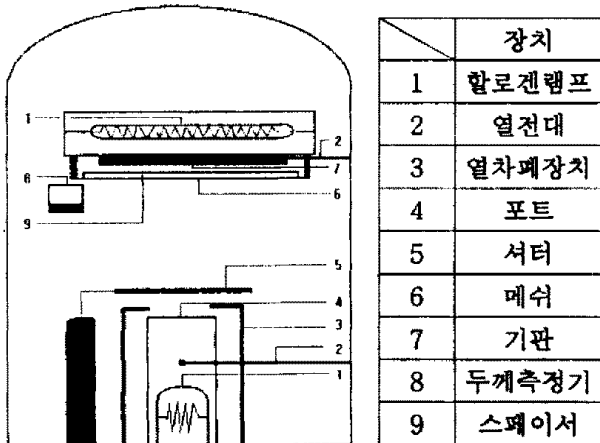


그림 1 고분자 증착장치의 개략도

Fig. 1 Schematic of polymer vapor deposition equipment

## 3. 실험결과

### 3.1 결정구조분석

시료의 결정구조 분석과 결정상태를 알아보기 위하여 X선 회절분석을 그림 2에 나타냈다.

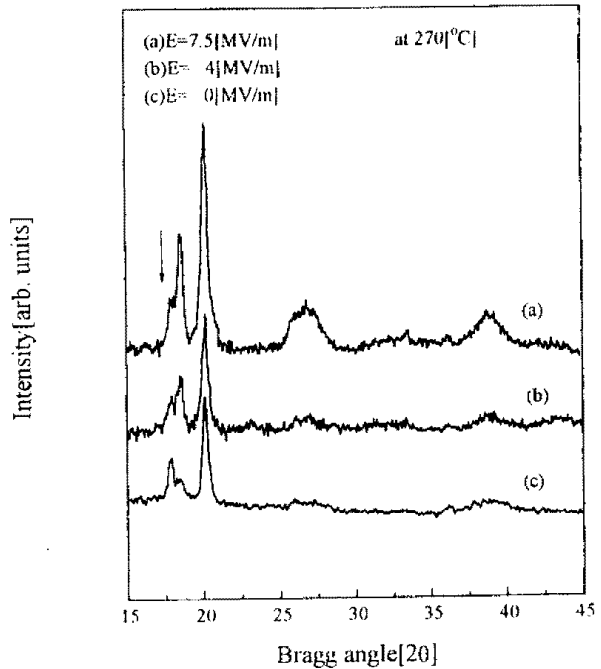


그림 2 PVDF의 XRD선 회절무늬  
Fig. 2 X-ray diffraction of PVDF

X선 회절각  $2\theta$ 는  $15^\circ \sim 45^\circ$  범위에서 측정을 하였다. 전계를 인가하지 않은 PVDF 박막의 경우 세 개의 뚜렷한 반사가 관측되었으며, 반사의 위치는  $2\theta = 17.88^\circ, 18.469^\circ, 20.13^\circ$  였다. 또한  $\alpha$ 형 PVDF의 특성인 (100)방향의 반사가 극성  $\alpha$ 형 PVDF의 (020)방향의 반사보다 현저함을 알 수 있었으며, 반면에 전계를 인가 하면서 제조한 PVDF 박막의 경우 (020) 방향의 반사가 컸다. 이러한 결과로 볼 때 전계를 인가하면서 제조한 PVDF 박막의 경우에는 극성  $\alpha$ 형에 가깝게 상전이 일어나고 있음을 이러한 결과로써 알 수 있었다.

### 3.3 분자구조 분석

시료의 분자구조 분석을 위해 적외선 흡수분광기를 사용하였다. PVDF 박막의 적외선 흡수분광 분석을 그림3에 나타냈다. 전계를 인가하지 않은 PVDF 박막의 경우  $531 \text{ cm}^{-1}$  피크는  $\text{CF}_2$  굽힘 진동 (bending mode)이며,  $795 \text{ cm}^{-1}$  피크는  $\text{CH}_2$  흔들 진동(rocking mode)이고,  $1182 \text{ cm}^{-1}$  피크는  $\text{CF}_2 \text{ cm}^{-1}$

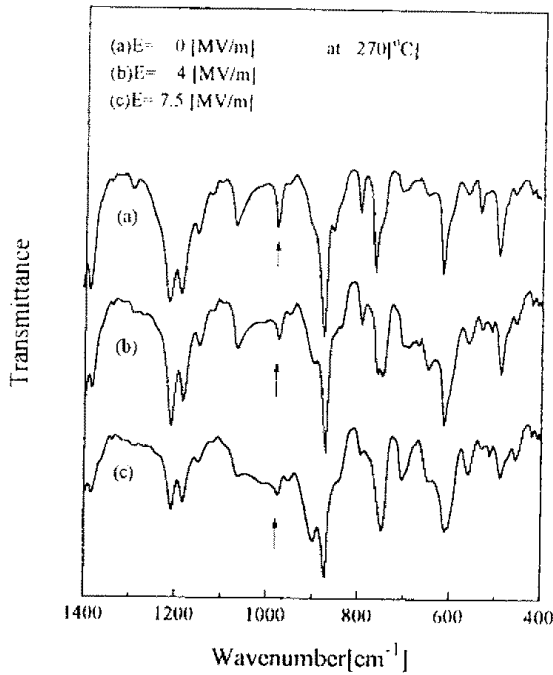


그림 3 PVDF의 FT-IR 스펙트라  
Fig. 3 FT-IR spectra of PVDF

굽힘진동과  $\text{CH}_2$  꼬임진동(*twisting mode*)이 결합된 것으로 분자쇄의 구조는 TGT 또는 TG'T의 형태로  $\alpha$ 형 PVDF에서 관측되는 피크이다. 또한  $482\text{ cm}^{-1}$  피크는  $\text{CF}_2$  굽힘진동과  $\text{CF}_2$  앞뒤흔들진동(*wagging mode*)가 혼합된 형태이며,  $613\text{ cm}^{-1}$  피크는  $\text{CF}_2$  굽힘진동과 CCC 굽힘진동이 결합된 형태이고,  $1383\text{ cm}^{-1}$  피크는  $\text{CH}_2$  굽힘진동과  $\text{CH}_2$  앞뒤흔들진동이 결합된 형태로  $\gamma$ 형 PVDF에서 관측되는 피크이다[4].

반면에 전계 인가의 강도를 증가 시킴에 따라서 제조한 PVDF 박막의 경우  $\alpha$ 형 피크인  $530\text{ cm}^{-1}$  피크가 극성  $\alpha$ 형이나  $\beta$ 형 피크인  $510\text{ cm}^{-1}$  피크보다 상대적인 강도가 증가함을 알 수 있었으며, 또한  $\alpha$ 형 피크에서 볼 수 있는  $977\text{ cm}^{-1}$  피크의 강도는 감소함을 볼 수 있는데 이것은 전계의 강도를 증가시킴에 따라  $\alpha$ 형태의 PVDF에서 극성  $\alpha$ 형이나  $\beta$ 형으로 상전이 가 일어남을 시사하는 결과라고 생각된다.

### 3.3 유전특성 분석

전계 인가를 통해서 제조한 PVDF 박막의 유전특성을 그림 4, 5에 나타냈다.

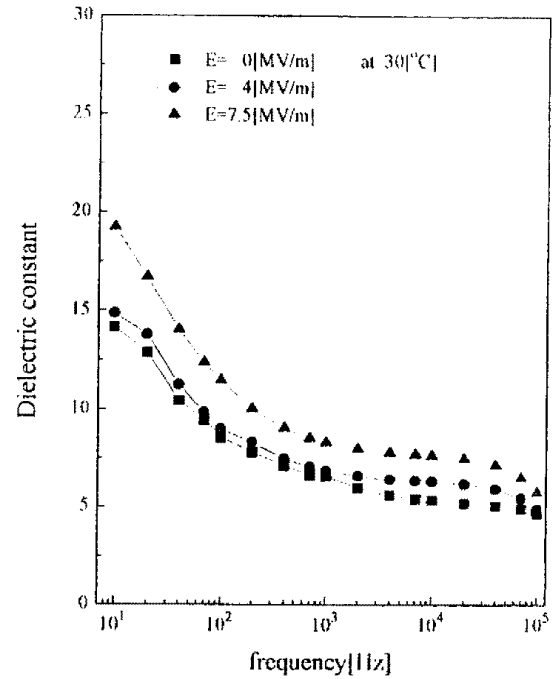


그림 4 주파수-비유전율 곡선  
Fig. 4 Frequency vs. dielectric constant curve

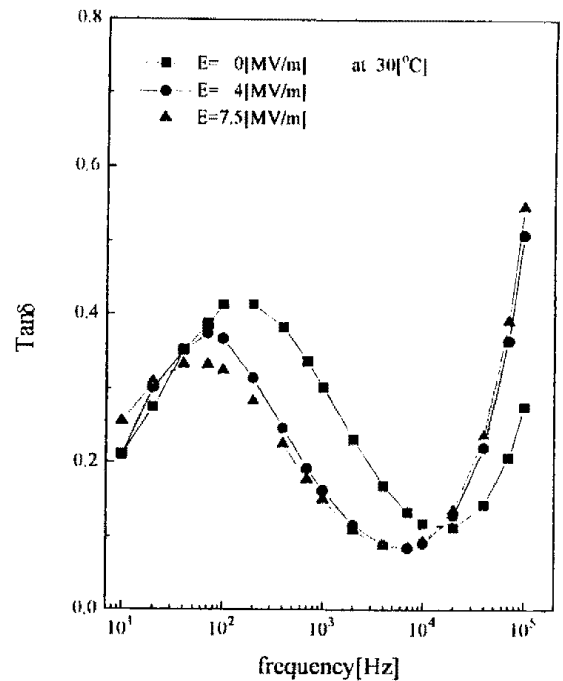


그림 5 주파수-유전정접 곡선  
Fig. 5 Frequency vs. dielectric dissipation factor curve

전계 인가 강도의 증가에 따라서 비유전율을 값이 증가함을 알 수 있는데 이는 PVDF의 분자쇄가 전계인가에 따라서 반배향이 되었던 분자쇄가 한쪽 방향으로 배향이 됨에 따라 교번전계의 변화에 빨리

대응하기 때문이라고 생각된다. 또한 주파수의 증가에 따라 발생하는 유전 분산의 원인은 쌍극자가 배향을 완료하는데 일정한 시간이 요구되는데 전계의 변화가 느리면 그 변화에 대응 할수 있지만 어느정도 이상 빨라지면 그 변화에 따라가지 못하기 때문에 유전분산 현상이 일어난다고 생각된다.

전계를 인가하지 않고 제조한 PVDF 박막의 1/T 대  $\log \tan \delta$  피크에 대한 그래프를 그림 6에 나타냈다. 유전흡수점의 고주파 천이는 측정온도의 증가에 따라서 물질 내부의 점성저항 감소가 그 원인으로 쌍극자의 완화시간이 점점 짧아짐에 의해서 발생되는 현상이라고 생각된다. 활성화 에너지를 구하기 위해서 [5]

$$f_{ms} = A \exp \left( \frac{-\Delta H}{RT} \right)$$

$f_{ms}$  :  $\tan \delta$ 가 최대일 때 주파수, A : 비례상수, H : 활성화 에너지, R : 기체상수, T : 절대온도 이다. 제조된 PVDF 박막의 활성화 에너지는 21[Kcal/mol]이었다.

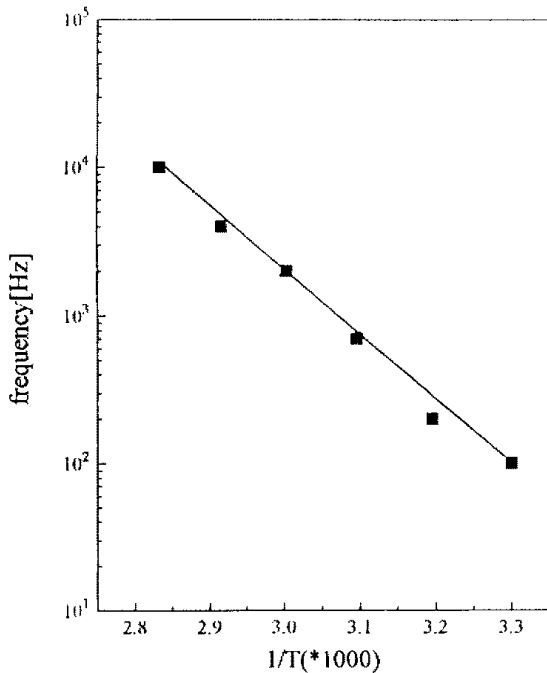


그림 6 온도-주파수 곡선  
Fig. 6 Temperature vs. Frequency curve

#### 4. 결론

본 연구실에서 설계 제작한 고분자 증착장치를

이용해서 제조한 PVDF박막의 물성과 유전특성을 분석한 결과는 다음과 같이 요약된다.

[1] 진공증착중 전계를 인가를 통해서 제조한 PVDF 박막의 경우 극성  $\alpha$ 형 특유의 반사인 (020) 반사가  $\alpha$ 형 반사인 (100) 반사보다 현저함이 관측되었으며, 이는 전계인가에 따라  $\alpha$ 형에서 극성  $\alpha$ 형으로 상천이가 일어났음을 알 수 있었다.

[2] 적외선흡수분광광도 측정에서  $\alpha$ 형 피크인 977  $\text{cm}^{-1}$ 피크가 전계인가 강도의 증가에 따라서 감소함과 극성  $\alpha$ 형이나  $\beta$ 형 피크인 510  $\text{cm}^{-1}$ 피크는 증가함을 알 수 있었다. 위의 결과로 전계인가를 통해서 제조한 PVDF 박막의 경우 극성  $\alpha$ 형 필름이라고 생각된다.

[3] PVDF 박막의 활성화 에너지는 21[Kcal/mol]였으며, 전계 인가를 통해서 제조한 필름의 경우 무인가시 제조한 필름보다 유전율이 다소 증가했다.

#### 참고문헌

- [1] T. Furukawa and G. E. Johnson., J. Appl. Phys, Vol 52(2) pp.940~943,(1981)
- [2] H. Kawai, J. Appl. Phys, Vol. 8, pp.975~976, (1969)
- [3] 崔斗鎭, 半島出版社, pp.31~57, (1992)
- [4] G. T. Davis and J. E. Mckinney., J. Appl. Phys, Vol. 49(10),pp.4998~5001,(1978)
- [5] S. Uemura, Polymer Sci., Vol. 12, pp.1177~1188, (1974)