

## 진공증착법을 이용한 PVDF 유기박막의 분자배향

### The Molecular Orientation of PVDF Organic Thin Film by Vapor Deposition

#### Method

박 수 홍	인하대학교 전기공학과
이 선 우	인하대학교 전기공학과
임 응 춘	오산전문대학 전기과
최 충 석	전기안전시험연구원
이 덕 출	인하대학교 전기공학과

Park Su-Hong	Dept. of Elec. Eng., Inha Univ.
Lee Sun-woo	Dept. of Elec. Eng., Inha Univ.
Lim Eung-Choon	Dept. of Elec., Osan Jr. Col.
Choi Chung-seog	Elec. Safety Lab. Research Institute
Lee Duck-Chool	Dept. of Elec. Eng., Inha Univ.

**Abstract** - In this study, The PVDF thin film was fabricated on the one method of dry-process the physical vapor deposition method, applied electric field, and evaporation control in  $\beta$ -PVDF thin film preparation.

A study on the electric-field-phase change of PVDF thin film in physical vapor deposition using the polymer deposition apparatus which are manufactured for oneself. In the analysis of Fourier-Transform Infrared spectra, according to increasing of electric field intensity, the 510  $\text{cm}^{-1}$  peak and 1273  $\text{cm}^{-1}$  peak which are showed in  $\beta$ -PVDF increase, on the contrary the 530  $\text{cm}^{-1}$  peak and 977  $\text{cm}^{-1}$  peak which are showed in  $\alpha$ -PVDF decrease.

#### 1. 서론

종래에 고분자 재료는 주로 전기 절연이라는 수동적인 측면에서만 그 연구 대상이 되어 왔으나, 근래에 고분자 성형 기술의 급격한 발달로 유연성·경량성·가공성등과 같은 고분자 특유의 성질을 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>[1]</sup>.

1892년 Heaviside가 용융된 왁스에 전계를 인가하면 영구자계를 갖는 자석처럼 영구전하를 갖는 일렉트렛트(electret)가 만들어진다는 이론을 제시한 이후에 1920년 Eguchi는 처음으로 왁스 일렉트렛트를 만들었다<sup>[2]</sup>. 특히 1969년 Kawai가 고분

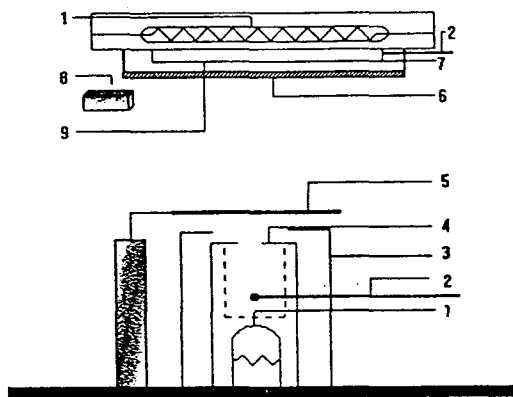
자 필름인 PVDF에서 압전성(piezoelectric)을 발견한 이후 고분자 필름의 기능성에 관한 연구 활발히 진행되고 있다<sup>[3]</sup>. 강유전체의 중요한 전기적 특성은 결정체에 기계적 응력을 가하면 그에 비례하는 전기적 변위가 발생하고 역으로 전계를 가하면 그에 비례하는 기계적 변형이 발생하는 압전현상과 결정체에 열을 가하면 결정체에 전기가 흐르는 초전현상으로 볼 수 있는데, 폴리비닐리덴 푸로라이드(Poly vinylidene fluoride, PVDF 또는 PVF<sub>2</sub>) 및 그 공중합체에 있어서 이러한 현상들이 보고되고 있다<sup>[4]</sup>.

본 연구는 건식 프로세스의 일종인 진공증착법 (physical vapor deposition method)을 이용하는 것으로 캐스트법과 달리 유독성 용매(DMF : Dimethylformamide)에 의해 인체에 나쁜 영향을 미치지 않으며, 대면적화·박막화가 가능하므로 최근 전자부품의 집적화·소형화 추세에 적합한 방법이라고 생각된다.

이에 진공증착법을 이용한 PVDF 박막 제조시 전계인가법을  $\beta$ -PVDF 박막을 제조하였고, 제조된 필름의 물성분석을 위하여 전계인가법으로 제조한 PVDF 박막의 분자구조분석을 행하였다.

## 2. 실험

PVDF 박막 제조 반응부의 개략도를 그림 1에 나타냈다. 발열원의 온도를 일정하고 장시간 유지하기 위하여 할로겐램프를 사용하였으며, 수정 진동자식 막두께측정기를 이용하여 증착량을 모니터 하였다. 또한 전계인가법을 사용하기 위해서 스텐레스 메시에 부전계를 인가하여 기판에 정전계를 유도시켜 진공증착시 분자배향을 행하였다. 기판의 온도 또한 할로겐 램프를 이용하여 온도를 일정하게 유지 시켰다.



- ① Halogen Lamp                      ② Thermocouple
- ③ Thermal Shielding Apparatus ④ K Sell Pot
- ⑤ Shutter                              ⑥ Mesh                              ⑦ Spacer
- ⑧ Thickness Monitor                ⑨ Substrate

그림 1 반응부의 개략도  
Fig. 1 Schematic diagram of reaction chamber

## 3. 결과 및 고찰

진공증착법으로 제조한 PVDF 필름의 경우 기판과 쌍극자가 수평배향을 한다는 연구결과가 보고 되었으며<sup>[16]</sup>, 반면에 제조된 필름에 전계를 인가하여 분극을 시킬 경우에는 기판면과 쌍극자가 수직배향을 한다는 연구 결과를 토대로 진공증착법으로 필름 제조시 메시에 부극성의 전계를 인가시켜 기판에 부극성을 유도시킴으로써 분자배향을 기판면에 대해서 쌍극자를 수직배향 시키고자 전계의 강도를 35.7 [kV/cm], 71.4[kV/cm], 142.8[kV/cm]로 변화시켜가며 박막을 성장시켰다. 진공증착시 발열원의 온도를 270[°C], 기판의 온도를 30[°C]로 유지시켜 각각의 전계를 인가하여 제조한 PVDF 박막의 적외선흡수스펙트라를 그림 2에 나타냈고,  $\beta$  형태를 나타내는 510 $\text{cm}^{-1}$  피크와  $\alpha$  형태를 나타내는 530 $\text{cm}^{-1}$  피크의 상대강도비를 그림 3에 나타냈다.

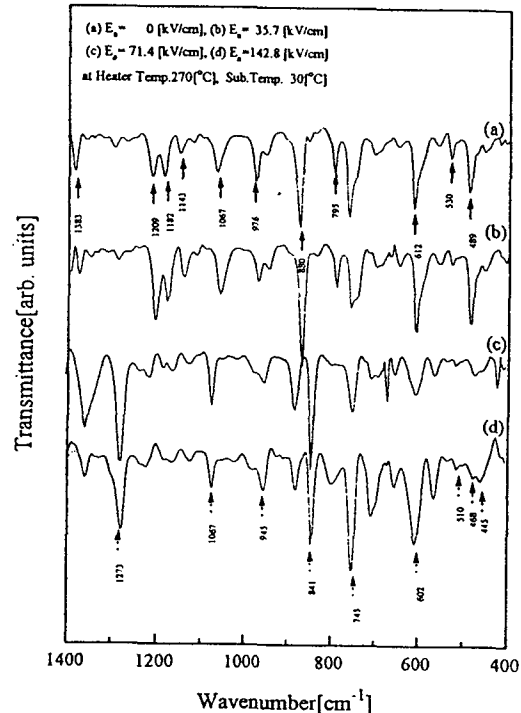


그림 2 인가전계에 따른 PVDF 박막의 적외선 흡수스펙트라  
Fig. 2 Fourier Transform Infrared Spectra of PVDF thin film with applied electric field

전계를 인가하지 않거나 35.7[kV/cm]로 인가하여 성장시킨 박막의 경우  $\alpha$  형태의 피크를 나타냈고, 510 $\text{cm}^{-1}$ 와 530 $\text{cm}^{-1}$  피크의 상대강도비는 17~21[%]로  $\alpha$  형태에 가까운 형태를 띠고 있었다. 그러나 전계의 강도를 71.4[kV/cm] 이상으로 인가하여 제조한 PVDF 필름의 경우  $\text{CF}_2$  굽힘진동(bending mode)에 의해서 나타나는 510 $\text{cm}^{-1}$  피크가 530 $\text{cm}^{-1}$  피크의 상대강도는 68~72[%]로  $\beta$  형태에 가까운 형태를 띠고 있었다. 또한  $\alpha$  형태에서 나타나는  $\text{CH}_2$  꼬임진동에 의한 976 $\text{cm}^{-1}$  피크의 경우 전계의 증가에 따라 감소하였다. 특히  $\beta$  형태에서만 나타나는  $\text{CF}_2$  와  $\text{CC}$  신축진동과  $\text{CCC}$  굽힘진동의 1273 $\text{cm}^{-1}$  피크는 전계가 71.4[kV/cm] 이상에서 나타난 것으로 보아  $\beta$  형태의 상변화는 그 이상의 전계에서 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.

전계강도를 증가시켜 더욱 더  $\beta$  형태의 필름을 성장시키기 위해서 142.8[kV/cm]를 초과해서 성장시킨 필름의 경우 하부전극으로 증착된 알루미늄이 손상을 입어 그 이상의 전계를 인가해서 PVDF 박막을 성장시키는 것은 본 고분자증착장치에서는 불가능하였다.

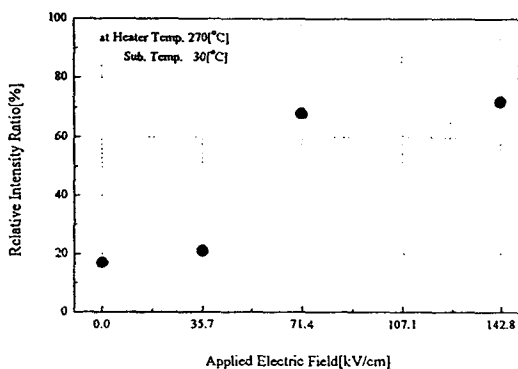


그림 3 인가전계에 따른 510 $\text{cm}^{-1}$  과 530 $\text{cm}^{-1}$  비

Fig. 3 510 $\text{cm}^{-1}$  vs. 530 $\text{cm}^{-1}$  ratio with applied electric field

분자배향의 발열원 온도 의존성을 알아보기 위해서 발열원의 온도를 240~360[ $^{\circ}\text{C}$ ]로 변화시키

고, 기판의 온도를 30[ $^{\circ}\text{C}$ ]로 고정시켜 전계 142.8[kV/cm]를 인가하여 PVDF 박막을 제조하였다. 발열원온도에 따른 적외선흡수스펙트라를 그림 4에, 510 $\text{cm}^{-1}$  과 530 $\text{cm}^{-1}$  피크의 상대강도비를 그림 5에 나타냈다.

발열원의 온도가 240~270[ $^{\circ}\text{C}$ ]의 경우에는  $\beta$  형태의 510 $\text{cm}^{-1}$  피크와  $\alpha$  형태의 530 $\text{cm}^{-1}$  피크의 상대강도비는 75~71[%]로  $\beta$  형태의 스펙트라를 나타내고 있었다. 또한 분자쇄의 배좌가 TT인 445 $\text{cm}^{-1}$ , 468 $\text{cm}^{-1}$ , 602 $\text{cm}^{-1}$ , 742 $\text{cm}^{-1}$ , 945 $\text{cm}^{-1}$ , 1273 $\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 나타났다. 반면에 발열원의 온도가 300[ $^{\circ}\text{C}$ ] 이상의 경우에서 성장시킨 박막의 경우 510 $\text{cm}^{-1}$ 과 530 $\text{cm}^{-1}$ 의 상대강도비가 31~28[%]로  $\alpha$  형태의 스펙트라를 나타내고 있었다.

특히 각각의 상에 대해서 나타나는  $\text{CH}_2$  신축진동과  $\text{CC}$ 신축진동에 의해서 나타나는 880 $\text{cm}^{-1}$  피크와  $\text{CH}_2$  좌우흔들진동(rocking mode)과  $\text{CF}_2$  좌우흔들진동에 의해서 나타나는 840 $\text{cm}^{-1}$  피크를 비교해 볼 때 발열원의 온도가 240~270[ $^{\circ}\text{C}$ ]에서는 840 $\text{cm}^{-1}$  피크가 880 $\text{cm}^{-1}$ 의 피크의 강도보다 증가함을 알 수 있었다. 반면에 300[ $^{\circ}\text{C}$ ] 이상의 경우에는 880 $\text{cm}^{-1}$  피크가 840 $\text{cm}^{-1}$  피크의 강도보다 크다는 것을 알 수 있었다.

전계인가강도를 제어하고, 진공도를  $3.0 \times 10^{-5}$  [Torr] 이하로 유지시켜 박막을 제조하여야함을 알았다. 이에 본 고분자 증착장치에서 증착량을 20[ $\text{\AA}/\text{min}$ ]미만으로 제어하기가 가장 용이한 발열원의 온도를 285[ $^{\circ}\text{C}$ ]로 유지시켜 실험을 하였다.

#### 4. 결론

본 연구실의 고분자증착장치를 이용하여 박막 제조시에 여러 요소의 제어를 통해 얻은 PVDF 박막의 기초적 물성분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PVDF 박막을 제조하기 위한 최적의 조건은 발열원온도 285[ $^{\circ}\text{C}$ ], 기판의 온도 30[ $^{\circ}\text{C}$ ], 진공도를  $4.0 \times 10^{-5}$ [Torr] 이하로 유지시켜 제조 하여야 한다. 기능성 재료로써 활용을 위하여  $\beta$ -PVDF 박

막을 얻기 위해서 전계인가강도를 142.8[kV/cm]로 유지시키고, 발열원과 기판간의 거리를 5[cm]로 유지시켜 제조할 경우 가장 좋은 특성을 나타냈다.

(2) 적외선흡수분광기를 이용한 분석에서 전계인가강도의 증가에 따라  $\alpha$ -PVDF에서  $\beta$ -PVDF로 상천이가 이루어짐을 알 수 있었으며, 특히  $\alpha$ -PVDF에서 나타나는  $530\text{cm}^{-1}$  피크와  $977\text{cm}^{-1}$  피크가 전계인가강도의 증가에 따라 감소함을 알 수 있었다. 또한  $\beta$ -PVDF에서 나타나는  $510\text{cm}^{-1}$  피크와  $1273\text{cm}^{-1}$  피크는 점점 증가함을 알 수 있었다.

이와 같은 결론으로  $\beta$ -PVDF의 제조에 있어서 종래의 연신이나 분극의 과정을 거치지 않고 압전특성이 존재하는 기능성 유기박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

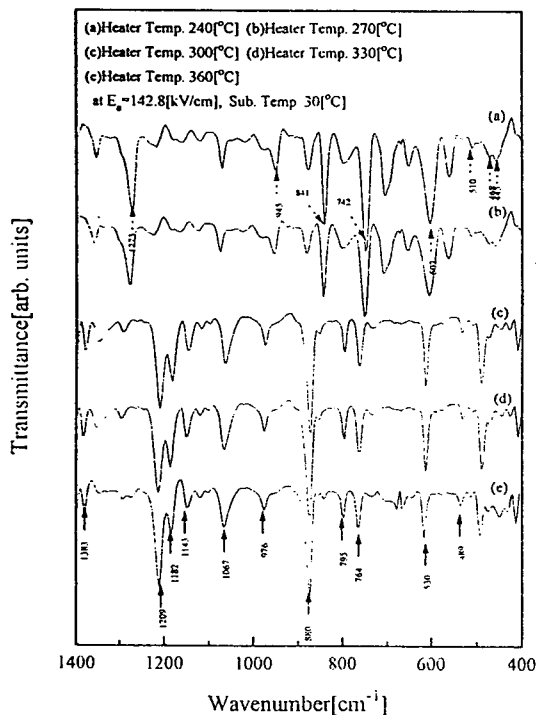


그림 4 온도에 따른 PVDF 박막의 적외선흡수 스펙트라  
Fig. 4 Fourier Transform Infrared Spectra of PVDF thin film with temperature

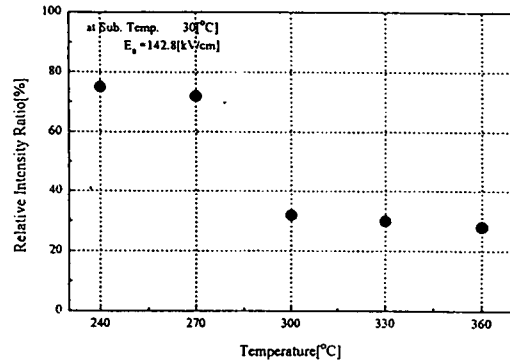


그림 5 온도에 따른  $510\text{cm}^{-1}$  과  $530\text{cm}^{-1}$  비  
Fig. 5  $510\text{cm}^{-1}$  vs.  $530\text{cm}^{-1}$  ratio with temperature

### 참고문헌

- 1] S. Hurmila, H. Stubb, J. Pittanen, K. Landenpera and A. Penttinen, "Ultrasonic Transducers using PVDF", *Ferroelectrics*, Vol. 115, pp.267~278, (1991)
- 2] G. M. Sessler, "Electrets", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp.347~376, (1980)
- 3] H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 8, pp.975~976, (1969)
- 4] T. T. Wang and J. E. West, "Polarization of poly(vinylidene fluoride) by application of breakdown fields", *J. Appl. Phys.*, Vol. 53(10), pp.6552~6556, (1982)
- 5] A. Takeno, N. Okui, T. Hiruma, M. Muraoka, S. Umemoto, and T. Sakai "Crystal Form and Molecular Orientation of Poly(vinylidene fluoride) Thin Films Prepared by Vapor Deposition", *Kobunshi Ronbunshu*, Vol. 48(7), pp. 405~410 (1991)