

# 전계인가법을 이용한 $\beta$ -PVDF 증착 박막의 제조와 유전특성에 관한 연구

논문  
11-3-9

## A Study on the Preparation and Dielectric Characteristic of $\beta$ -PVDF Vapor Deposited Thin Films by Applied Electric Field Method

박수홍\*, 이덕출\*

(Su-Hong Park, Duck-Chool Lee)

### Abstract

In this study, the  $\beta$ -Polyvinylidene fluoride(PVDF) thin films were fabricated by physical vapor deposition method. Also, the properties of dielectric relaxation were studied to understand carrier's behavior of PVDF thin films, to be regarded as the excellent piezo and pyroelectricity. In the process of vapor deposition, the  $\beta$ -PVDF thin films have been fabricated under the condition of the substrate temperature at 30°C, the applied electric field at 142.8kV/cm and the pressure at  $2.0 \times 10^{-5}$  torr.

The dielectric properties of PVDF have been studied in the frequency range 10Hz to 1MHz at temperature from 30 to 100°C.

The relative dielectric constant of  $\alpha$  and  $\beta$ -PVDF were 6.8 and 9.8, respectively, under a frequency of 1kHz. Such a phenomenon was caused by the decrease in intermolecular forces originated by the phase-transition from the TGTG' molecular conformation to the TT planar zig-zag conformation. And the relative dielectric constant is increased as a measuring temperature increases, because of the reduction of relaxation time caused by the decrease of intermolecular force.

**Key Words(중요 용어)** : Polyvinylidene fluoride(PVDF)(폴리비닐리덴 푸로라이드), Dielectric relaxation (유전 완화), Applied electric field(인가전계), Intermolecular forces(분자간력)

### 1. 서 론

고분자 재료는 고분자가 가지고 있는 우수한 가소성과 가공성이 다른 재료들에 비해 전자 소재의 소형화, 경량화 추세에 부합된다는 측면에서 최근 활발히 연구가 진행되고 있는 분야이다. 고분자 합성 기술의 급속한 발달은 다양한 구조와 물성을 갖는 재료들의 개발을 가능하게 하였으며, 이들을 이용한 응용면에서도 많은 진척을 보이고 있다.<sup>1)</sup>

특히 유극성 고분자인 PVDF는 1969년 Kawai에 의해 압전성이 발견된 이후에 이에 대한 관심이 집중되기 시작하였다.<sup>2)</sup> PVDF는 비교적 간단한 단량체 구조인 (-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)를 반복 단위로 하는 선상 고분자로서 분자쇄 내에 존재하는 강한 쌍극자기에 의해서 고분자 재료 중 가장 큰 유전율을 나타내는 물질이라고 알려져 있다.<sup>3,4)</sup> PVDF는 분자쇄의 배열에 따라 현재까지 4종이 발견되었다.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -PVDF중  $\alpha$ -PVDF는 용융·고화에 의해 비교적 손쉽게 제조할 수 있으나 분자쇄의 반배향에 따른 압전특성을 갖지 못한다는 단점을 지닌 결정 형태이다. 반면에 PVDF의 결정 형태 중 가장 압전특성이 뛰어난  $\beta$ -PVDF는 4배 이상의 연신이나 고전계를 이용한 분극 그리고 용매에 의한 분자쇄의 배향등의 방법 등을 사용하여 제조하고 있으나, 이러한 방법

\* : 인하대학교 전기공학과 기능성박막연구실  
(인천시 남구 용현동 253, Fax:032-863-5822  
E-mail: g9711088@inhavision.inha.ac.kr)  
1997년 10월 10일 접수, 1997년 11월 20일 심사완료

들은 작은 면적하에서 이루어질 뿐 아니라 절연 파괴, 핀홀등이 동반된다는 점에서 많은 단점을 지닌 제조 방법으로 지적되고 있다.<sup>5,6)</sup>

이에 본 연구에서는 PVDF가 유극성 고분자라는 데 주목하여 진공증착시 전계인가법을 이용한 분자배향을 시도함으로써 쌍극자를 필름면과 수직배향 시킴으로써 분극의 단계를 거치지 않고  $\beta$ -PVDF를 제조하려고 하였다. 제조된 박막에 대해서  $\beta$ 형태로의 분자배향을 확인하기 위해서 적외선흡수분광기를 이용하였으며, 또한 PVDF 박막의 압전, 초전특성을 평가하기 위한 기초 연구로서 먼저 이들의 발생 원인이 유전체 내의 분자운동에 기인한다는 사실에 주목하여 인가 전계의 변화에 따른 유전특성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

진공증착법을 이용한 PVDF 박막 제조 장치는 진공부, 검출부, 반응부로 제작되었으며, 반응부의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

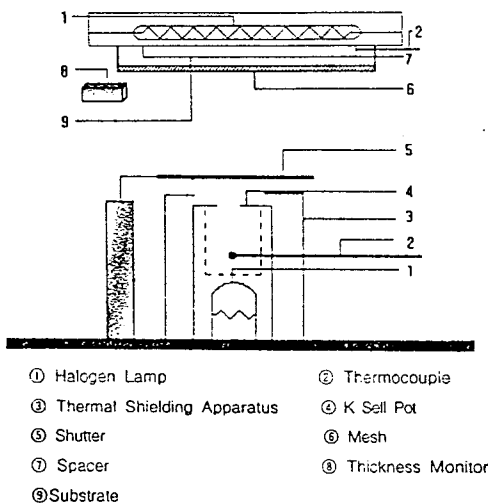


그림 1. 반응조의 개략도

Fig. 1. The schematic diagram of reaction chamber apparatus

진공부에는 고진공 상태까지 배기 시키기 위한 유 확산 펌프(JEINTECK Co., JUPS-150M)와 유회전 펌프(SINKU KIKO Co., Rotary vacuum pump, GCD-200XA)를 사용하였다.

검출부로는 저진공 측정 장치에 TC(Varian Co., Vacuum gauge, type 0531)와 고진공을 측정하기 위한 이온게이지(Varian Co., MultiGauge, LB350-301)를 병용하여 사용하였다.

반응부에는 크누드센 셀 형태의 포트와 포트( $\phi=16$ [mm],  $h=40$ [mm])의 열 차폐를 위한 열차폐 장치, 그리고 기관면에 정전계를 유도하기 위한 스텐레스 메시를 알루미늄( $Al_2O_3$ )와 집속하여 사용하였다. 포트와 기관의 발열원으로는 할로겐 램프를 이용하였으며, 장시간 온도제어를 위해서 온도조절기와 가변저항을 연결하여 사용하였다. 또한 증발량과 PVDF 박막의 두께를 일정하게 제어하기 위해서 수정진동자식 막두께 측정기(Thickness monitor, INFI-CON Co., ITM-180)를 이용하였다.

### 2.2 PVDF 박막의 제조 공정

글라스( $76 \times 26$ [mm]) 표면에 묻어 있는 유기 용매의 제거를 위하여 마이크로 용액(5%)과 증류수(95%)를 혼합하여 초음파 세척기를 이용하여 20분간 초음파 세척을 한 후 마이크로 용액을 제거하기 위하여 증류수에서 20분씩 5번의 반복 세척을 하였다. 마지막으로 아세톤에서 세척을 한 후 건조시켜 사용하였다. 기관으로 사용된 KBr은 적외선 흡수분광기 측정을 위해서 사용하였다. PVDF 박막의 유전 특성 평가를 위해서 유리 기관은 알루미늄으로 진공 증착 시킨 후 전극의 안정화를 위해서 항온조에서  $400[^\circ C]$ 로 10분간 열처리를 한 후 천천히 냉각시켜 하부 기관으로 사용하였으며, 기관을 발열원과  $5$ [cm] 떨어진 곳에 고정시켰다.

$2.0 \times 10^{-5}$ [Torr]의 진공상태에서 기관의 온도를  $30[^\circ C]$ 로 유지시켰고, 발열원의 온도를  $6 \sim 8[^\circ C/min]$ 로 천천히 승온시켜  $270[^\circ C]$ 에서 전계를 인가했다. 진공상태와 기관의 온도, 발열원의 온도를 일정하게 유지시킨 후 셔터를 열고 증착을 실시하였다. 증착량 제어와 일정한 두께의 박막을 얻기 위해서 수정진동자식 막두께 측정기를 이용하여 증착 완료 시간을 설정하였으며, PVDF 박막을 제조한 후 상부전극으로 알루미늄을 진공증착 하여 막 특성을 검토하였다.

### 2.2 측정 장치

제조된 PVDF 박막의 분자구조 분석을 위해서 적외선흡수분광기(FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectra, Bio-Rad Co., FTS-165)를 사용하였으며, 또한 박막의 두께 측정을 위하여 엘립소메타

(Ellipsometer, PLAS MOS Co., SD 2302)를 사용하였다. PVDF 필름으로 확산된 전극 물질의 침투 깊이를 계산하기 위하여 오저전자분광기(Auger Electron Spectroscopy, Perkin Elmer, PHI-670)를 이용하였다. 유전을 분석을 위해 임피던스 분석기(Hewlett Packard Co., 4192 LF)와 항온조(Ando Co., TO-19)를 사용하여 각각의 주파수에 대해서 5회 측정 후 평균값을 채택하여 분석에 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 PVDF 펠렛의 증착 특성

진공증착에 사용한 PVDF 펠렛(Aldrich Chemical Co.)은 원형으로 우유빛을 띠며, 녹는점 170[°C], 분자량이 180,000의 고분자였다. 포트안에 PVDF 펠렛 5[g]을 넣고 170[°C]의 온도에서 증착을 실시한 결과 박막은 형성되지 않았다. 이에 온도를 단계별로 증가시켜 가면서 실험한 결과 포트의 온도를 240[°C]로 고정시켰을 때 비로소 박막이 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나 증착량이 9[A/min]으로 요구하는 두께의 박막을 얻는데 많은 시간이 소요되었으므로 이에 온도를 270[°C]로 고정시켜 PVDF 박막을 제조하였다. 포트의 온도를 270[°C]로 고정시켜 PVDF 박막을 제조할 때 증착량과 진공도의 관계를 그림 2에 나타내었다.

그림 2의 결과는 수경진동자식 막두께 측정기를 이용하여 5분 간격으로 측정된 증발량과 최종 증착량을 비례적으로 계산해서 나타낸 결과이다. 그림에서 살펴보면 증착을 시행한 후 60분까지는 증발량과 진공도가 일정치 않음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 진공증착이 고분자의 열분해를 동반한 증발과정이라는 점에서 포트의 아래 부분은 270[°C]가 되지만 포트의 윗부분은 그것보다 낮은 온도이기 때문에 발생하는 결과라고 생각된다. 포트의 아래 부분과 윗부분의 온도차를 검출하기 위해서 광-고온도계(Pyrometer, Ray-teck Co., raynger3i)를 이용한 결과 약 20[°C]의 온도차가 발생하였다. 이와 같은 온도차에 의해 포트의 아래 부분은 열분해가 진행되는 반면 윗부분은 PVDF 펠렛이 녹고 있는 상태로 존재함으로써 나타나는 결과라고 생각된다. 증착을 실시한지 60분이 지나면서 윗부분에 층을 이루고 있던 부분은 액상으로 변하면서 포트의 아래 부분으로 이동하면 증발량과 진공도는 일정하게 유지되었으며, 이때의 평균 증착량은 약 12.5[A/min] 이었고, 진공도는  $2.0 \times 10^{-5}$ [Torr] 였다.

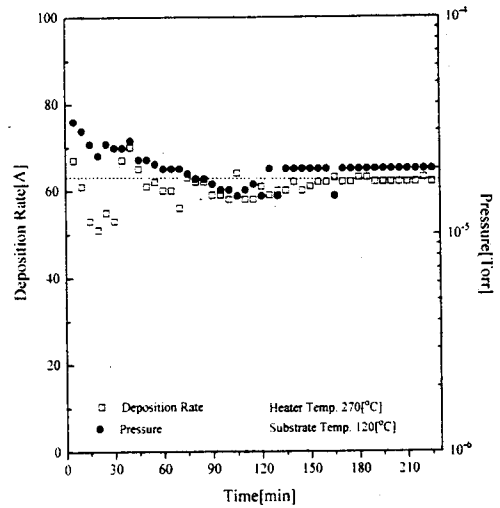


그림 2. PVDF 펠렛의 진공증착특성  
Fig. 2. Physical vapor deposition characteristics of PVDF pellets

#### 3.2 알루미늄 확산 측정

제조된 PVDF 박막의 전기적인 특성 평가를 위해 박막위에 전극을 형성시킬 경우, 박막 내부로의 전극 확산을 예상할 수 있다. 또한 이러한 현상으로

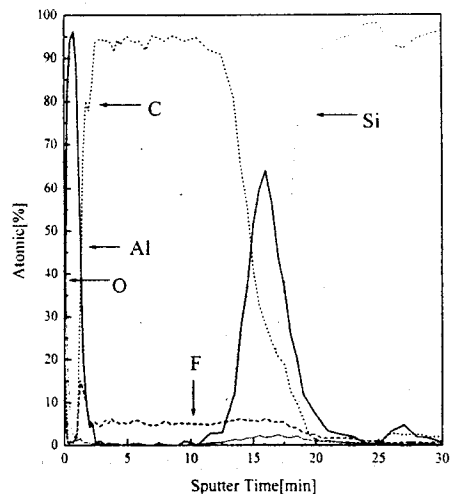


그림 3. 오저전자분광법에 의한 스퍼터 시간에 대한 구성원소의 변화  
Fig. 3. Composition element change of sputter time vs. composition element by Auger Electron Spectroscopy

정확한 고분자 필름의 두께를 산출해 내기가 곤란하기 때문에 오저전자분광기 이용하여 확산 깊이를 정확히 산출하였다.

오저전자분광기를 이용한 제조된 시료의 스퍼터 시간에 대한 구성 성분비를 그림 3에 나타내었다.

이때 스퍼터 속도는  $\text{SiO}_2$ 에서  $161[\text{A}/\text{min}]$ 으로 고정시켰다. 그림에서 알 수 있듯이 상부 전극의 표면은 알루미늄과 산소가 주종을 이루고 있었으며, 이것은 전극의 산화에 의한 현상으로 추정된다. 그 이후에 알루미늄과 고분자의 주성분인 C(carbon)가 혼합되어 나타나는 시간은 전극의 확산에 의한 영향으로 생각되며 확산 깊이는 약  $110[\text{A}]$  정도였다.

### 3.3 분자배향 제어

발열원의 온도  $270[^\circ\text{C}]$ , 기판의 온도를  $30[^\circ\text{C}]$ 로 유지시키고, 인가전계의 강도를  $0\sim 142.8[\text{kV}/\text{cm}]$ 로 변화시켜 가며 단결정의 KBr 위에 성장시킨 PVDF 박막에 대한 적외선흡수분광분석을 그림 4에 나타내었다.

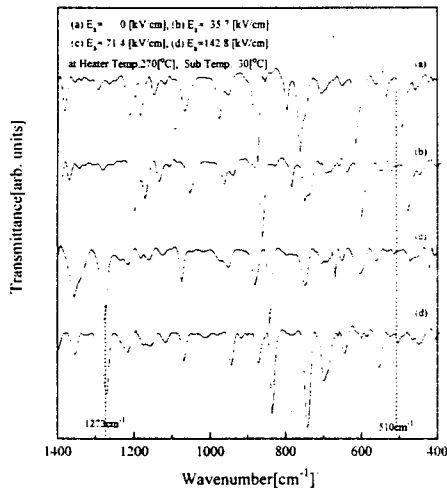


그림 4. 인가전계에 의한 PVDF 박막의 적외선 흡수 스펙트라

Fig. 4. Fourier Transform Infrared Spectra of PVDF thin film with applied electric field

이때 분해도(resolution)는 8, 주사 횟수(scan number) 50, 파수(wavenumber)의 범위는  $400\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 으로 측정하였다.

인가전계의 증가에 따라  $\beta$ 형태의 결정에서 나타

나는  $\text{CF}_2$  굽힘 진동 형태인  $510\text{cm}^{-1}$  피크가 증가함을 알 수 있었고, 반면에  $\alpha$ 형태의 결정에서 나타나는  $530\text{cm}^{-1}$  피크는 감소하였다.<sup>7,8,9)</sup> 또한  $\alpha$ 형태의  $610\text{cm}^{-1}$  피크의 위치가  $\beta$ 형태에서 나타나는  $602\text{cm}^{-1}$  피크로 이동하였으며,  $\beta$ 형태의 결정에서만 나타나는  $\text{CF}_2$ 와 CC 신축 진동과 CCC 굽힘 진동에 의한  $1273\text{cm}^{-1}$  피크가 나타났다. 이와 같은 현상은 인가전계의 증가에 따라  $\alpha$ 형태에서  $\beta$ 형태로 상전이 일어나고 있음을 나타낸다. PVDF의 분자구조에 따른 상을 정량적으로 분석하기 위해서 ①  $\alpha$ 형태의 특성 피크인  $\text{CF}_2$  굽힘 진동(bending mode)의 영향에 의한  $530\text{cm}^{-1}$  피크와  $\beta$ 형태의  $510\text{cm}^{-1}$  피크의 상대강도비를 비교하는 방법, ② PVDF 전체의 결정상에서 모두 나타나는  $880\text{cm}^{-1}$  피크와  $\beta$ 형태에서 나타나는  $840\text{cm}^{-1}$  피크의 상대강도비를 비교하는 방법, ③  $\beta$ 형태의  $1273\text{cm}^{-1}$  피크의 유·무로써 상을 구별하는 방법 등이 있다. 그러나 본 연구에서는 ①, ③을 상의 분석법으로 사용하였고,  $\beta$ 형태 결정의 정량적 함유 비율은 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.<sup>10)</sup>

$$f(\beta) = \frac{D_{510}}{0.81D_{530} + D_{510}} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서  $D_{530}$ 과  $D_{510}$ 은 각각의 기준점(base line)에서  $530\text{cm}^{-1}$ 과  $510\text{cm}^{-1}$ 까지의 피크 강도이다.

각각의 조건에서 성장시킨 박막에 대해서 전체 결정 형태 중  $\beta$ 형태의 함유 비율을 그림 5에 나타냈다.

전계를 인가하지 않거나  $35.7[\text{kV}/\text{cm}]$ 로 인가하여 성장시킨 박막의 경우  $\alpha$ 형태의 피크를 나타냈고,  $510\text{cm}^{-1}$ 과  $530\text{cm}^{-1}$ 피크의 상대강도비는  $17\sim 21[\%]$ 로  $\alpha$ 형태에 가까운 형태를 띠고 있었다. 그러나 전계의 강도를  $71.4[\text{kV}/\text{cm}]$  이상으로 인가하여 제조한 PVDF 필름의 경우  $510\text{cm}^{-1}$  피크와  $530\text{cm}^{-1}$  피크의 상대강도는  $68\sim 72[\%]$ 로  $\beta$ 형태에 가까운 형태를 띠고 있었다. 또한  $\alpha$ 형태에서 나타나는  $\text{CH}_2$  꼬임 진동에 의한  $976\text{cm}^{-1}$  피크의 경우 전계의 증가에 따라 감소하였다. 특히  $\beta$ 형태에서만 나타나는  $\text{CF}_2$ 와 CC 신축 진동과 CCC 굽힘 진동의  $1273\text{cm}^{-1}$  피크는 전계가  $71.4[\text{kV}/\text{cm}]$  이상에서 나타난 것으로 보아  $\beta$ 형태로의 상전이는 그 이상의 전계에서 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.

그러나 전계강도를  $142.8[\text{kV}/\text{cm}]$ 를 초과해서 실험을 할 경우 하부 전극이 손상을 입어 그 이상의 전계를 인가해서 PVDF 박막을 성장시키는 것은 본 고분자 진공증착 장치에서는 불가능하였다.

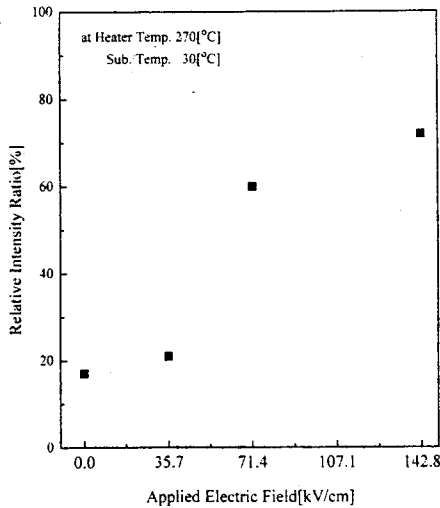


그림 5. 인가전계에 따른  $510\text{cm}^{-1}$  과  $530\text{cm}^{-1}$  ratio  
 Fig. 5.  $510\text{cm}^{-1}$  vs.  $530\text{cm}^{-1}$  ratio with applied electric field

3.4 유전 특성

진공증착법을 이용한 PVDF 박막 제조시에 발열 원의 온도와 기판의 온도를 각각  $270[^\circ\text{C}]$ ,  $30[^\circ\text{C}]$ 로 고정시키고 인가전계를  $0\sim 142.8[\text{kV/cm}]$ 로 변화시켜 제조한 PVDF 박막에 대한 인가전계 의존성을 살펴 보기 위하여 유전특성에 대한 실험을 하였다. 측정 분위기는  $30\sim 100[^\circ\text{C}]$ 의 범위에서 온도를 30분당  $10[^\circ\text{C}]$ 씩 상승시켜 가며, 임피던스 분석기와 항온조를 이용하여 정전용량(capacitance)과 유전정접(dielectric dissipation factor) 특성을 측정하였다. 또한 비유전율은 측정된 정전용량값을 이용하여 계산에 의해 얻었으며, 이때 시편의 두께는 상부 전극이 고분자 표면으로 확산되어 들어간  $110[\text{Å}]$ 을 제외한  $2700[\text{Å}]$ 으로 하였다.

각각의 PVDF 박막에 대한 주파수 변화에 대한 비유전율(dielectric constant)특성과 유전정접 특성을 그림 6과 7에 나타냈다.

그림 6의 결과를 살펴보면 측정 주파수의 증가에 따라 각각의 PVDF 박막의 비유전율이 감소하고 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 PVDF 박막내의 쌍극자가 주위의 매질이나 다른 쌍극자들로부터 속박을 받고 있기 때문에 외부 교변전계의 극성 변화에 빨리 대응하지 못하기 때문에 발생하는 이상 분산(anomalous dispersion)의 형태를 띠고 있음을 나타내어 주는 결과라 하겠다.<sup>11)</sup> 측정 주파수  $1[\text{kHz}]$ , 측정 온도  $30[^\circ\text{C}]$ 에서 전계를 인가하지 않고

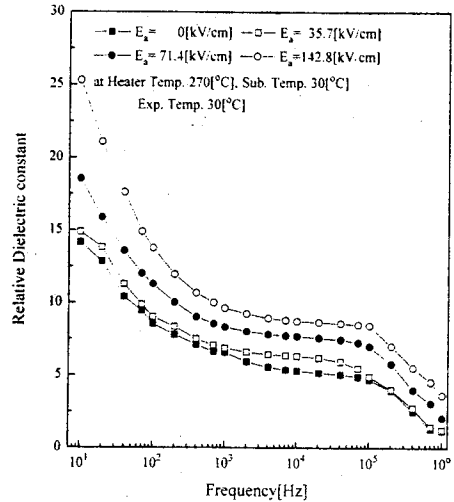


그림 6. 주파수에 대한 PVDF 박막의 비유전율 특성  
 Fig. 6. Relative dielectric constant of PVDF thin film as a function of frequency

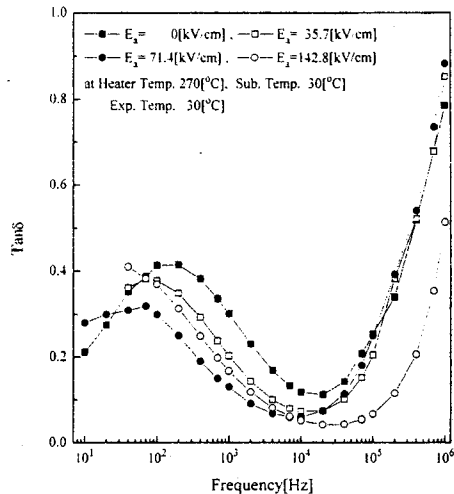


그림 7. 주파수에 대한 PVDF 박막의 유전정접 특성  
 Fig. 7. Dielectric dissipation factor PVDF thin film as a function of frequency

제조한 PVDF 박막의 경우 비유전율이 6.8인 반면에 인가전계강도를 증가시키에 따라 비유전율이 증가함을 알 수 있었다. 특히  $142.8[\text{kV/cm}]$ 를 인가해서 제조한 필름의 경우 비유전율이 9.8로 가장 높게 나타

났는데, 이러한 결과는 앞의 적외선흡수스펙트라 분석에서 언급하였듯이 인가전계강도를 증가시키에 따라  $\alpha$ -PVDF에서  $\beta$ -PVDF로 상전이 됨에 따른 분자쇄의 배좌 형태가 TG TG'에서 평면 지그재그형인 TT형으로 변화함에 따른 분자간력과 분자내력의 차이에 의하여 나타나는 결과라 하겠다. 즉 TG TG'형은 TT형에 비해 결합각이 작기 때문에 분자간력과 분자내력이 크고, 이러한 원인은 쌍극자를 극성 변화에 빨리 대응하지 못하게 만들어 비유전율이  $\alpha$ -PVDF가  $\beta$ -PVDF에 비해 작게 나타나는 원인이라고 생각된다.

그림 7에서 볼 때 100[Hz]와 1[MHz] 부근에서 주파수 유전흡수(frequency dielectric absorption)가 발생되고 있다는 것을 알 수 있었다. 유전흡수가 발생하는 원인은 유전분산이 발생하는 원인과 같은 이유에 의해서 나타나는 현상이며, 100[Hz]와 1[MHz] 부근에서 나타나는 유전흡수를 각각  $\alpha$ 완화와  $\beta$ 완화라 칭하면,  $\alpha$ 완화는 고분자 결정 중의 주쇄의 큰 회전에 의한 것으로 고분자 결정은 고온에서 부드럽고 약한 결정으로 분절들이 움직이게 되는데 하나의 주쇄가 점성 매체 중에서 큰 폭의 열운동을 하기 때문에 나타나는 원인이라 생각되며, 또한  $\beta$ 완화는 일반적인 고분자 주분산의 형태로서 쌍극자 배향분극에 의한 유전흡수 현상과 일치함을 알 수 있었다.<sup>12)</sup>

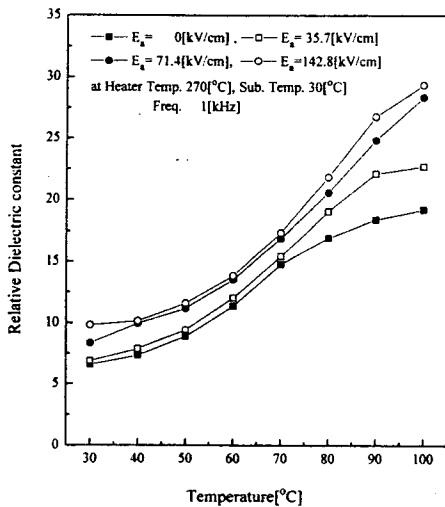


그림 8. 온도에 대한 PVDF 박막의 비유전율 특성  
Fig. 8. Relative dielectric constant of PVDF thin film as a function of temperature

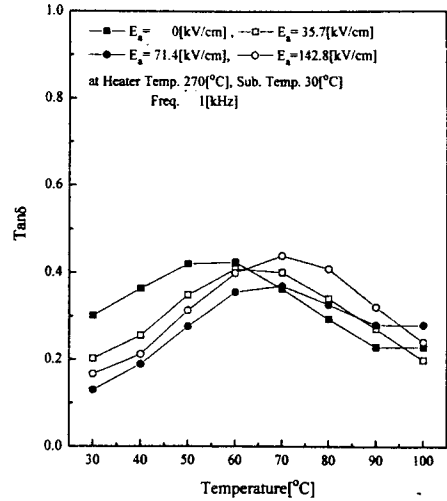


그림 9. 온도에 대한 PVDF 박막의 유전정점 특성  
Fig. 9. Dielectric dissipation factor PVDF thin film as a function of temperature

측정온도 변화에 따른 비유전율과 유전정점특성을 그림 8과 9에 나타내었다.

각각의 PVDF 박막의 경우 측정 온도의 증가에 따라 비유전율이 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 무극성 고분자와 무결정성 고분자에서는 상반되는 경향으로써 일반적으로 해석적 근거로 사용하고 있는 Clausius-Mossotti 방정식으로는 해석이 불가능하다. 이에 Kirkwood 방정식<sup>13)</sup>을 이용하여 해석하여 보면 분자간과 분자내의 상호작용이 온도가 높아지면 쌍극자의 방향을 불규칙하게 하려는 열에너지보다 더 크기 때문에 나타나는 현상이라고 추정되며 결정성 고분자와 유극성 고분자에서 흔히 볼 수 있는 결과라 하겠다.

142.8[kV/cm]의 전계를 인가해서 제조한  $\beta$ -PVDF에 대한 주파수 대 비유전율과 유전정점특성을 그림 10과 11에, 완화시간에 대한 그림을 12에 나타냈다.

그림 12의 결과에서 PVDF 박막은 온도의 증가에 따라  $10^2$ [Hz]에서  $10^4$ [Hz]로 유전흡수점이 이동함을 알 수 있다. 이를 Debye 이론으로 고찰하면<sup>14)</sup>

$$\text{Tan } \delta = \frac{(\epsilon_{r0} - \epsilon_{r\infty})}{\epsilon_{r0} + \epsilon_{r\infty}} \omega \tau_0 \quad (2)$$

$$\tau_o = \frac{\epsilon_{r0} + 2}{\epsilon_{r\infty} + 2} \tau = \frac{\pi}{\omega_o} \frac{\epsilon_{r0} + 2}{\epsilon_{r\infty} + 2} e^{\frac{H}{kT}} \quad (3)$$

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{\pi}{\omega_o} e^{\frac{H}{kT}} \quad (4)$$

여기서  $\epsilon_{r\infty}$  는 쌍극자배향분극에 기여할 수 없는 높은 주파수에서의 유전율(광학적 유전율),  $\epsilon_{r0}$  는 정전계에 있어서의 정전유전율,  $\tau_o$  는 영구쌍극자의 완화 시간,  $f_m$  은 주파수의 최대값,  $H$ 는 활성화 에너지,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $\omega_o$ 는 정전계에 있어서의 각주파수,  $\omega$ 는 각주파수이다.

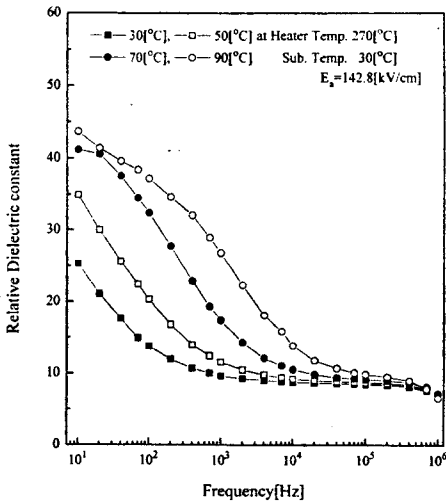


그림 10. 주파수에 대한  $\beta$ -PVDF 박막의 비유전율 특성

Fig. 10. Relative dielectric constant of  $\beta$ -PVDF thin film as a function of frequency

온도의 증가에 따라 쌍극자와 주변 매질과의 점성 저항이 감소하여 영구쌍극자의 완화시간이 짧아짐으로 해서 유전흡수점이 고주파쪽으로 이동한다는 것이다. 그림 13에서는 온도의 증가에 따라 완화시간이 감소함과 있음 나타냈다. 이러한 결과로 살펴볼 때 PVDF 박막은 디바이 이론과 같은 유전분산과 유전흡수의 형태를 지니고 있음을 알 수 있었다.

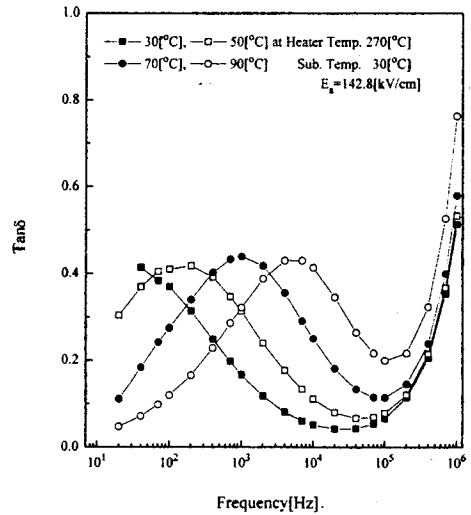


그림 11. 주파수에 대한  $\beta$ -PVDF 박막의 유전정점 특성

Fig. 11. Dielectric dissipation factor  $\beta$ -PVDF thin film as a function of frequency

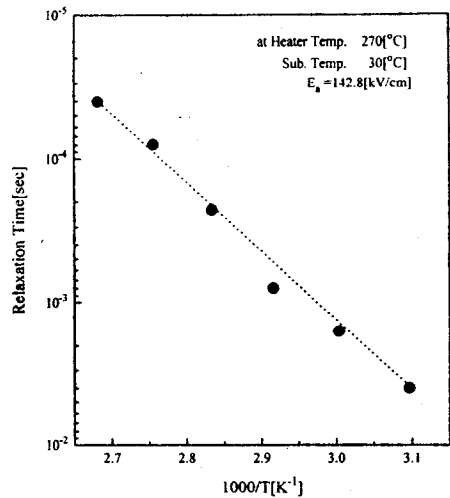


그림 12.  $\beta$ -PVDF 박막의 완화시간

Fig. 12. Relaxation time of  $\beta$ -PVDF thin film

#### 4. 결론

본 연구는 고분자 진공증착장치를 이용하여  $\beta$ -PVDF 박막을 제조하고 인가전계의 변화에 따른 유전특성을 비교·검토함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 진공증착시 기관의 온도 30[°C], 인가전계 142.8[kV/cm], 진공도  $2.0 \times 10^{-5}$ [torr]에서 전체 결정 형태중  $\beta$ -PVDF 결정의 함유비율이 72[%]인 박막이 제조되었음을 알 수 있었다.
- 2) PVDF 박막의 유전특성분석에서 인가전계의 증가에 따라 비유전율이 증가하는 것은 분자쇄가 TGTC'에서 평면 지그재그형인 TT형으로 상전이됨에 따라 분자간 결합각의 차이에 의한 분자간력의 감소에 따른 현상이라고 생각된다. 또한 측정온도의 증가에 따라서 비유전율이 증가하는 것은 고무상으로 변화됨에 따라서 분자간력의 감소가 그 원인이라고 생각된다. 측정온도의 증가에 따라 유전흡수점이 고주파쪽으로 이동하는 것은 쌍극자와 주변매질과의 점성저항이 감소함에 따라 영구쌍극자의 완화시간이 감소하기 때문에 나타나는 현상으로 디바이 이론과 일치함을 알 수 있었다.

본 연구에서 얻은 실험 결과는 PVDF 박막을 일렉트렛트화 시키는 또다른 방법을 제시하였고, 최근 활발하게 연구되어지고 있는 고분자 압전특성을 이용한 전자 부품의 소형화·경량화 추세에 부합되는 한 방법이라고 생각된다. 또한 유전특성을 검토함으로써 PVDF의 강유전성의 기원이 박막내의 분자간력과 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Hurmila, H. Stubb, J. Pittanen, K. Landenpera and A. Penttinen, "Ultrasonic Transducers using PVDF", *Ferroelectrics*, Vol. 115, pp.267~278, 1991
2. H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 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.*, 53 (10), pp.6552~6556, 1982
4. K. T. Chung, B. A. Newman, J. I. Scheinbeim, and K. D. Pae, "The Pressure and Temperature dependence of Piezo-electric and Pyroelectric response of Poled Unoriented Phase I Poly(vinylidene fluoride)", *J. Appl. Phys.*, 53(10), pp.6557~6562, 1982
5. 丸山 統 雄, "機能性高分子 エレクトレット(とくに PVDF系)の新しい電界", *靜電氣 學會誌*, 11, 6, pp.422~439, 1987
6. G. T. Davis, J. E. Mckinney, M. G. Broadhurst, and S. C. Roth, "Electric-fieldinduced phase changes in Poly(vinylidene fluoride)", *J. Appl. Phys.*, pp. 4998~5002, 1978
7. S. Enomoto, Y. Kawai, and M. Sugita, "Infrared Spectrum of Poly(vinylidene fluoride)", *J. Polymer. Sci., Part-A, Vol. 6*, pp. 861~869, 1968
8. M. A. Kobashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro, "Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride)", *Macromolecules*, Vol. 8, No. 2, pp.15 8~176, 1975
9. M. A. Bechmann and W. L. Gorden, "An Infrared study of phase-III Poly(vinylidene fluoride)", *J. Appl. Phys.*, 50(10), pp. 610 6~6112, 1979
10. H. von Seggern and T. T. Wang, "Polarization behavior and high field poling of poly(vinylidene fluoride)", *J. Appl. Phys.*, Vol. 56 (9), pp. 2448-2452, 1984
11. 姜 衡 富, "電氣·電子材料", 清文閣, pp. 31 6~376, 1986
12. 和田八三久, "高分子の電氣物性", 裳華房, pp. 29~63, 1987
13. Chen C. Ku and Raimond Liepins, "Electrical Properties of Polymers", Hanser Publishers, pp. 54~55, 1987
14. T. Furukawa and G. E. Johnson., "Dielectric relaxations in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene", *J. Appl. Phys.*, Vol 52(2) pp. 940~943, 1981