

# 정전 분무법으로 제조한 $\beta$ -형 PVDF 막에 미치는 니켈 질산염 첨가의 영향

## Effect of Nickel Nitrate Doping on $\beta$ -type PVDF Layers Prepared by Electrostatic Spray Deposition

황 규 석<sup>†</sup> · 김 명 윤\* · 손 병 래\*\* · 황 보 승\*\*\* · 노 형 갑\*\*\*

(Kyu-Seog Hwang · Myung-Yoon Kim · Byeongrae Son · Seung Hwang-Bo · Hyeonggap No)

**Abstract** - PVDF as a semicrystal polymer, having a structure with C-F dipole moments, has been widely investigated because of its excellent chemical stability, mechanical strength, and ferroelectricity. In this study, ferroelectric  $\beta$  type - PVDF layer was prepared by using an electrostatic spray deposition method and the effects of the addition of Ni-nitrate in precursor solution on the properties of PVDF layer were evaluated. Crystallinity and chemical structure of the PVDF layer were analyzed by a X-ray diffraction and Fourier Transform Infrared Spectrophotometer. Surface structure and fractured cross section of the layer were examined by a field emission-scanning electron microscope. LCR meter was used to obtain the dielectric properties of the layer. As the addition of an inorganic metal salt in PVDF sol,  $\beta$  type - PVDF crystals were appeared in the hydrated metal salts doped-layer since the strong hydrogen bondings (O-H...F-C)<sub>n</sub> due to high polarity of OH<sup>-</sup> were formed.

**Key Words** : PVDF, Electrostatic spray deposition, Ferroelectricity

### 1. 서 론

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는  $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 의 반복단위를 가진 반결정성(semicrystalline)의 열가소성 고분자이며, 이러한 반결정성 때문에 열적 안정성과 매우 유연하고 가벼운 특성을 동시에 발현된다. 특히 PVDF는 우수한 화학적 및 물리적 특성을 가지고 있기 때문에 고분자 박막(polymer thin film) 재료로서 많은 주목을 받고 있으며, 박막 재료로서의 장점은 우수한 기계적 특성 및 소수성과 산, 염기, 할로겐화물 등과 같은 부식성 화학약품에 대한 내화학성이 아주 우수하다는 것이다[1].

PVDF는 결정성 고분자 중에서 가장 큰 유전율을 가지며 특정한 상에서 압전특성을 나타내는 대표적인 유기물질로 압전성 및 강유전성 등의 특수한 전기적 성질을 지녔다. 이러한 PVDF의 특성은  $\text{CH}_2$ 와  $\text{CF}_2$  그룹이 반복되는 간단한 화학 구조로부터 나타나는데, 분자의 구조적 배열이 공정 조건 등에 따라 변화하며 그 성질을 변화시키기 때문이다[2]. PVDF는  $\alpha$ 형,  $\beta$ 형,  $\gamma$ 형 및  $\delta$ 형으로 구분되며 이 중에서  $\alpha$ 형과  $\beta$ 형 결정상이 가장 흥미로운 구

조이다[3].

PVDF의 가장 일반적인 형태는  $\alpha$ 형으로 가장 낮은 전위 에너지를 지닌 입체구조를 가지며, 160°C 이하의 용융 결정화에 의해 매우 쉽게 얻어질 수 있고, 불소 원자가 탄소 주쇄를 따라 역평행으로 배열되어 있어 쌍극자 모멘트가 제로가 되므로, 압전 특성이 없는 결정상이다.  $\beta$ 형은 PVDF의 결정 구조 중에서 가장 중요한 결정상으로 트랜스형 분자쇄가 평행으로 충진되어 있는 형태이기 때문에 PVDF 단위체의 영구 쌍극자가 모두 한 방향으로 배열되어 있어 자발분극이 큰 구조를 가지게 되는데,  $\beta$ 형 결정상의 이러한 특징이 PVDF가 가진 압전특성 및 강유전성의 원인이 된다[2, 3].  $\beta$ 형 결정상은 고압에서의 용융결정화를 통해 직접적으로 얻거나, 저온 연신, 고온 초연신, 초고압 열처리, 고전압에서의 분극 등 특수한 후처리를 통해  $\alpha$ 형 결정상을 변환시켜 얻을 수 있다[4, 5]. 대부분의 상용화된  $\beta$ 형 PVDF의 생산은 저온 및 고온에서 기계적 연신을 이용한 제조법이 널리 사용되고 있으며, 약 10~30 정도의 유전율을 나타내고 있지만, 기판 위에 형성되는 얇은 박막은 구조적인 제약으로 이러한 기계적 연신법을 적용할 수 없는 단점이 있다.

정전 분무법(Electrostatic Spray Deposition, ESD)은 전기력을 이용하여 박막을 코팅하는 방법이다. 액체가 주입되는 금속 노즐에 양극을 연결하고 기판에는 음극을 연결한 다음 높은 전압을 가하면 액체 내의 음이온이 노즐로 끌려가게 되고 양이온은 노즐 밖으로 밀려나면서 Taylor cone을 형성하게 된다. 그리고 액체의 표면장력을 극복하면서 양으로 대전된 미세 방울들이 노즐 밖으로 분무된다[6]. 분무된 방울들은 표면에 양전하를 띠고 있으

<sup>†</sup> Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering, Nambu University, Korea.

E-mail: khwang@nambu.ac.kr

\* Dept. of Integrative Medical Sciences, Nambu University, Korea.

\*\* Dept. of Mechanical Engineering, Nambu University, Korea.

\*\*\*Dept. of Automotive Engineering, Honam University, Korea.

Received : April 25, 2018; Accepted : September 18, 2018

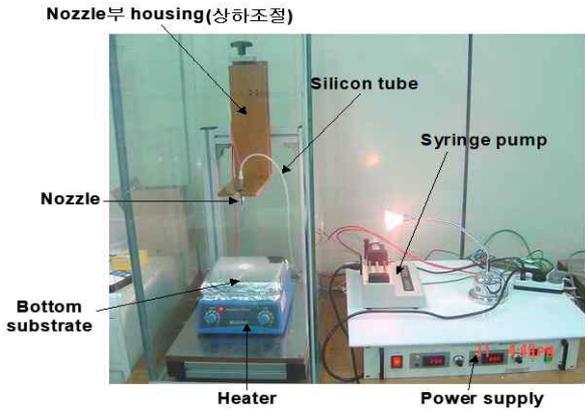


그림 1 정전분무 코팅장치

Fig. 1 ESD setup

표 1 Optical condition during ESD

Table 1 ESD 코팅시의 최적조건

Parameter	Optimal condition
Flow rate	0.5 mL/h
Substrate Temperature	60°C
Applying Voltage	21.6 kV
Distance between nozzle and substrate	15 cm
Nozzle diameter(inner)	0.2 mm

로 서로 척력으로 인해 자가 분산되고 음극에 연결된 기관에 끌려가 코팅된다(Fig. 1). 이 방법은 비교적 간단한 구성장치로 코팅이 가능하고 직접 분사방법이므로 용액의 낭비가 적으며 특히 다중 노즐 사용과 기관 이송장치를 이용하면 대면적의 기관에도 쉽게 연속적인 코팅 공정이 가능하다는 장점이 있다.

특히 ESD법은 용액을 사용하므로, 생성되는 박막조성의 정밀 제어 및 다성분계 막의 제조가 가능하며, 노즐의 형태와 구조가 단순하기 때문에 시스템을 제작하기 용이하고 수백 nm에서 수십  $\mu\text{m}$ 의 막을 형성시키는 것이 매우 간단하다. 또한 액적들이 단분산 분포(monodispersive distribution)를 가질 뿐만 아니라 액적 표면이 대전되어 있기 때문에 액적끼리 서로 잘 결합되지 않아서 액적제어가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 이와 같이 ESD법에 의해 발생된 미소액적은 입자 크기 조절의 용이성, 단분산성, 그리고 전하를 띠는 액적 표면 때문에 의료용 및 압전성 막의 제조 등에 적용이 가능하다.

한편, 첨가제를 첨가하여  $\beta$ 형 PVDF를 제조하려는 연구가 여러 학자들에 의해 시도되었고, 점토, 카본나노 튜브, 금속입자 및 금속 질산염 등을 첨가하여 electroactive PVDF를 제조한 보고가 있다[7, 8]. 따라서 본 연구에서는 ESD법을 이용하여 금속 질산염이 첨가된  $\beta$ 형 PVDF 강유전막을 제조하고, 제조된 PVDF막의 전기적 소자로의 응용 가능성을 검토하기 위하여, 막의 결정구조, 표면미세구조, 화학적 구조 및 유전특성을 각각 측정하였다. ESD법으로 제조한  $\beta$ 형 PVDF 박막은 다양한 형상과 재질의 기관 위에 형성이 가능하므로, 공업용 발전 및 센서 소자에서 부터 의료용 소자에 이르기 까지 다양한 분야에 응용이 가능하다.

2. 실험 방법

결정막의 제조를 위해 Mw~275,000인 15 wt%의 PVDF 펠릿(Sigma-Aldrich)을 N,N-dimethylformamide(DMF)에 60°C로 12 시간 동안 용융하였으며, 여기에 0.2 g의 Ni-nitrate (Junsei Chemical Co.)를 첨가한 후, 60°C로 12시간 동안 교반하여 코팅 용액을 제조하였다. 제작된 Ni-doped PVDF 혼합용액은 ESD법을 이용하여 하부전극인 알루미늄 호일 위에 코팅하였다. 박막의 제조는 용액을 2시간 동안 분무하여 제조하였으며, 이 때 코팅 조건은 표 1과 같다. 제조된 PVDF막의 결정성 분석은 X-선 회절분석법(X-ray doffraction, XRD) (X'pert-PRO, Philips, Netherlands)을 이용하여 분석하였으며, 광원으로는  $\text{CuK}\alpha(\lambda = 1.54056 \text{ \AA})$ 를 이용하였고, 분석 시의 사용 전압 및 전류는 각각 40 kV 및 30 mA 였다. 막의 표면특성은 전계방사 주사형 전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, S-4700, Hitachi, Japan)을 이용하여 분석하였으며, 화학적 구조 변화를 적외선 분광분석법 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (FTIR, IRPrestige, Shimadzu, Jpn.)을 이용하여 분석하였다. 제조된 PVDF 막의 유전율을 분석하기 위해 제작된 막의 표면에 silver 전극(두께 0.2  $\mu\text{m}$ )을 증착하였다. 비유전율( $\epsilon$ )은 LCR meter (PM6306, Fluke, USA)를 사용하여 정전용량 값으로부터 측정하였으며, 측정 주파수 범위는 50 Hz에서 1 MHz의 범위로 하였다( $C_p, R_p$ , AC test signal level: 50mV~2V).

만일 256개의 의사 무작위 패턴이 가해졌을 때, 66개의 결정 패턴만을 가하면 고장 검출률 100%를 보장할 수 있다. 만일 256개의 의사 무작위 패턴이 가해졌을 때, 66개의 결정 패턴만을 가하면 고장 검출률 100%를 보장할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

PVDF의 결정구조에 대한 정보를 얻을 수 있는 유용한 분석

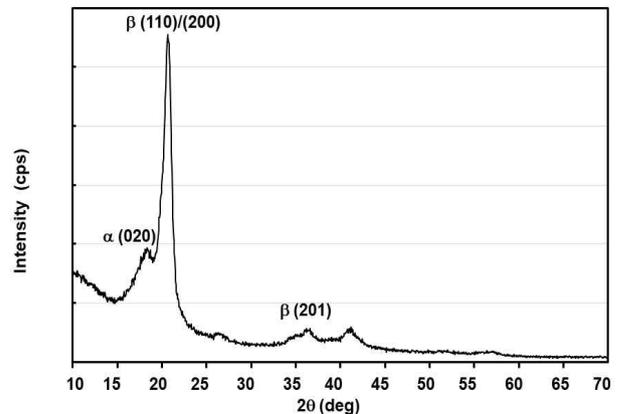


그림 2 정전분무장치로 120분간 코팅한 Ni가 첨가된 PVDF막의 X-선 회절 패턴

Fig. 2 XRD pattern of Ni-doped PVDF layer prepared by ESD for 120 min

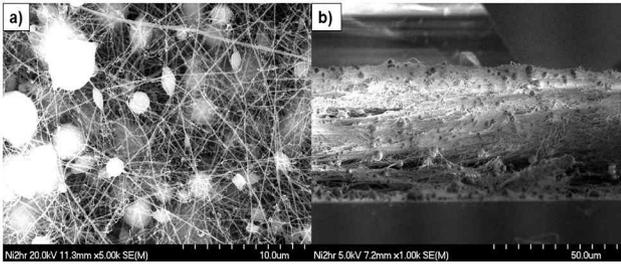


그림 3 Ni가 도핑된 PVDF막의 표면형상(a)과 과단면 형상(b)을 나타낸 전계방사 주사형 전자현미경 사진

Fig. 3 FE-SEM images for the surface (a) and fractured cross section (b) of Ni-doped PVDF layer

중의 하나는 XRD이다. 그림 2에 나타난 바와 같이 정전분무 시간을 2시간으로 하여 Ni가 첨가된 막은  $2\theta = 20.8^\circ$  및  $36.6^\circ$ 에서  $\beta(110)/(200)$ 과  $\beta(201)$  반사면에 기인하는 피크가 관찰되었으며,  $18.8^\circ$ 에서는  $\alpha(020)$  반사면에 해당하는 피크가 관찰되었다. 그러나  $\alpha$ 상에 의한 결정피크 강도는  $\beta$ 상의 결정 피크에 비해 그 강도가 매우 작았으며, 이는 Ni-nitrate가 첨가된 PVDF 용액을 정전분무하여 제조된 막이 강유전성을 발현하는  $\beta$ 상을 많이 보유한 것을 나타내 주고 있다. 한편 소량첨가된 Ni의 석출에 의한 회절피크는 나타나지 않았으며, 이것은 첨가된 Ni-nitrate가 PVDF의 전체적인 결정구조에는 큰 영향을 주지 않고,  $\beta$ 상의 생성에 기여한 것을 나타내고 있다.

전기 방사된 박막의 표면형상을 FE-SEM으로 측정하여 그림 3 (a)에 나타냈다. 그림 3에 나타난 바와 같이 막의 표면은 치밀한 섬유와 구의 결합으로 이루어져 있으며, 그 결과 얻어진 막은 매우 치밀하고 균질한 구조를 나타내고 있다. V. F. Cardoso 등[9] 등에 의하면, 첨가된 용매인 DMF가 실온의 낮은 온도에서 너무 천천히 휘발하면, 막에 기공이 생성될 확률이 높아지며, 이 기공이 막의 표면에 형성되는 전극의 접촉성을 저하시켜, 압전소자의 응용성을 현저히 떨어뜨린다고 보고한 바 있다. 한편, 막의 제조과정 중에  $30\sim 80^\circ\text{C}$ 의 중고온에서 열처리하여 용매의 휘발성을 증가 시키면 박막의 내/외부에 기공의 형성을 방해하여, 치밀하고 균질한 막을 얻을 수 있으며, 본 연구에서는 박막의 코팅 중에 약  $60^\circ\text{C}$ 의 온도로 박막을 열처리하여 줌으로써 DMF의 휘발을 촉진하여, 그림 3에 나타난 바와 같이 표면이 균질한 막을 얻을 수 있었다. Ni가 첨가된 PVDF 막의 두께를 그림 3(b)에 나타냈다. 막은 120분 동안 정전분무로 제조하였으며, 막의 단면을 전자 현미경으로 관찰하였다. 막의 단면은 매우 균질하였고, 막과 하부 알루미늄 호일과의 경계면은 Flat하였으며, 막의 두께는 120분 동안 분무 시, 평균 약  $50\sim 60\ \mu\text{m}$  정도로 측정되었다.

전기 방사된 PVDF 막의 화학적 구조를 FTIR을 이용하여 분석하였다. 그림 4에 나타난 바와 같이 제조된 막에서  $\alpha$ 형 PVDF의 특성으로 나타나는  $489\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  wagging),  $533\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  bending),  $615$ 와  $754\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  bending과 skeletal bending),  $795$ 와  $975\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  rocking) 부근에서 피크가 보이지 않았으며, 반면에  $\beta$ 형 PVDF의 특성 피크가  $475\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  deformation),  $510\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  stretching),  $600\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{CF}_2$  wag),

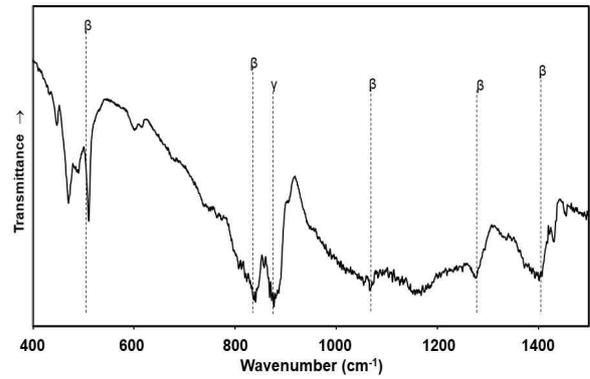


그림 4 정전분무장치로 120분간 코팅한 Ni가 첨가된 PVDF막의 FTIR 스펙트라

Fig. 4 FTIR spectra of Ni-doped PVDF layer prepared by ESD for 120 min

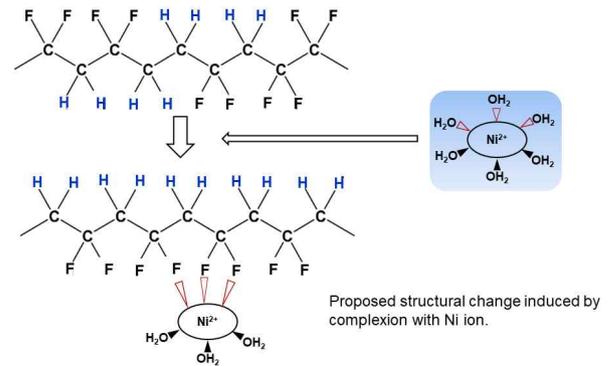


그림 5  $\beta$  상 전이구조의 모식도

Fig. 5 Schematic diagrams of the proposed  $\beta$  phase transformation mechanism

$840\ \text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  rocking,  $\text{CF}_2$  stretching 및 skeletal C-C stretching), 및  $1276\ \text{cm}^{-1}$  (C-F stretching vibration)에서 발견되었다. Ni가 첨가된 막을 ESD법을 이용하여 제조할 경우  $\alpha$ 형이 존재하지 않는 강유전성  $\beta$ 형 PVDF의 제조에 매우 효과적임을 알 수 있었다.

그림 5에 첨가된 금속이온이  $\beta$ 형 PVDF막의 형성에 미치는 영향을 도식화 하였다. OH<sup>-</sup>기를 함유한 금속 무기염이 PVDF 용액에 첨가되면, OH<sup>-</sup>기의 높은 극성 때문에 강력한 수소결합 (O-H...F-C)이 형성된다. 결정화 과정에서 무기염은 무기 이온의 높은 활동성 때문에 고분자 물질에 비해 항상 빨리 결정화가 일어난다[6, 10]. 결과적으로 PVDF의 결정화 과정에서 수산기를 보유한 무기염은 결정핵으로 작용한다. PVDF와 DMF 사이에 형성되는 극성 인력이  $\beta$ 상 형성과 관련성을 가진 부분적으로 배향된  $\text{CF}_2\text{-CF}_2$  분극의 packing을 만들어 냄과 동시에, 수화된 금속 무기염과 PVDF 분자 사이에 강한 수소결합 (O-H...F-C)이 형성된다. 이러한 이유로 수화된 금속 무기염이 첨가된 PVDF 용액은  $\beta$ 형의 결정상으로 나타나게 된다[6, 10].

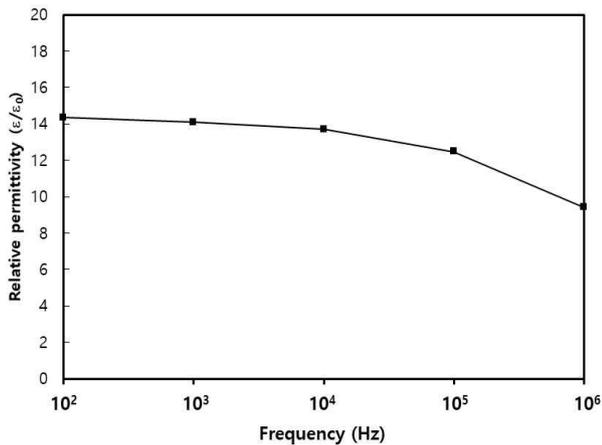


그림 6 주파수 변화에 따른 Ni가 첨가된 PVDF 막의 유전율( $\epsilon$ ) 변화

Fig. 6 Variation in relative dielectric permittivity ( $\epsilon$ ) of Ni-doped PVDF layer as a function of frequency change

제조된 PVDF막의 유전특성을 LCR 미터를 이용하여 측정하였다. LCR 미터로 얻어진 정전용량 (C)값을 아래의 공식을 이용하여 계산하였다.

$$C = A\epsilon_r\epsilon_0 / d \quad (1)$$

식 (1)에서, C= capacitance,  $\epsilon_r$ =유전체의 유전상수,  $\epsilon_0$ =진공의 유전상수, A = 전극의 면적, d = 유전체의 두께이며, 여기에 얻어진 값들을 대입하여 비유전율 ( $\epsilon_r$ ) 값을 계산하였다. 그림 6에 나타난 바와 같이 낮은 주파수 영역대에서는 막에 존재하는 분극의 배향성이 크게 영향을 받지 않으므로, 비교적 높은 유전율 값을 보이고 있지만, 높은 주파수 영역에서는 막 내부의 분극이 방향성을 유지하기 힘들고, 이에 따라 유전율의 감소를 보이고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 강유전성 물질의 일반적인 특성이며, 유전상수는 물질의 분극성과 관련되어 있다는 Clausius-Mosotti 관계에 의해 설명될 수 있다[11].

#### 4. 결 론

다양한 조성의 균질 혼합이 가능한 화학적 용액법과 대면적 및 다양한 형상 위에 막의 형성이 가능한 ESD법을 이용하여-, 강유전성  $\beta$ 형 PVDF 막을 제조하였고, PVDF에 금속염 (Ni-nitrate)을 첨가하여 첨가제가 막의 제반 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 결정화된 막은  $\beta$ 형 PVDF의 특성을 나타냈으며, 20.8°에 존재하는  $\beta$ 형 PVDF 피크가 뚜렷하게 확인되었다. FE-SEM 결과에서 나타난 바와 같이, 박막의 코팅 중에 약 60°C의 온도로 박막을 열처리하여 줌으로써 DMF의 휘발을 촉진하여, 표면이 균질한 막을 얻을 수 있었다. OH<sup>-</sup>기를 함유한 금속 무기염이 PVDF 용액에 첨가되면, OH<sup>-</sup>기의 높은 극성 때문에 강력한 수소결합 (O-H...F-C)이

형성되며, 이러한 이유로 수화된 금속 무기염이 첨가된 PVDF 용액은  $\beta$ 형의 결정상으로 나타나게 된다. 제작된 박막의 유전율은 10~15 사이의 값을 나타냈다.

#### 감사의 글

This research was supported by Korea Electric Power Corporation (Grant number: R17XA05-29).

본 연구는 한국전력공사의 2016년 선정 기초연구개발과제 연구비에 의해 지원되었음(과제번호: R17XA05-29).

#### References

- [1] M. Mai, V. Fridkin, B. Martin, A. Leschhorn, and H. Kliem, "The thickness dependence of the phase transition temperature in PVDF", *Physica B*, Vol. 421, pp. 23-27, 2013.
- [2] B. Charlot, S. Gauthier, A. Garraud, P. Combette, and A. Giani, "PVDF/PMMA blend pyroelectric thin films", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, Vol. 22, pp. 1766-1771, 2011.
- [3] M. Li, H. J. Wondergem, M. J. Spijman, K. Asadi, I. Katsouras, P. W. M. Bolm, and D. M. de Leeuw, "Revisiting the  $\delta$ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin film", *Nature Mater.*, Vol. 12, pp. 433-438, 2013.
- [4] N. Chen and L. Hong, "Surface phase morphology and composition of the casting films of PVDF-PVP blend", *Polymer*, Vol. 43, pp. 1429-1436, 2002.
- [5] D. M. Dhevi, A. A. Prabu, and K. J. Kim, "FTIR studies on polymorphic control of PVDF ultrathin films by heat-controlled spin coater", *J. Mater. Sci.*, Vol. 31, pp. 3619-3627, 2016.
- [6] S. Hwangbo, J. M. Kang, G. T. Kim, Y. S. Jeon, and K. S. Hwang, "Direct formation of  $\beta$ -poly(vinylidene fluoride) thin films by electrostatic spray deposition", *J. Nanosci. and Nanotech.*, Vol. 17, pp. 7706-7710, 2017.
- [7] H. P. Xu, and Z. M. Dang, "Electrical property and microstructure analysis of poly(vinylidene fluoride)-based composites with different conducting fillers", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 438, no. (4-6), pp. 196-202, 2007.
- [8] R. Song, G. Xia, X. Xing, L. He, Q. Zhao, and Z. Mad, "Modification of polymorphisms in polyvinylidene fluoride thin films via water and hydrated salt", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 401, pp. 50-57, 2013.

- [9] V. F. Cardoso, G. Minas, C. M. Costa, C. J. Tavares, and S. Lanceros-Mendez, "Micro and nanofilms of poly (vinylidene fluoride) with controlled thickness, morphology and electroactive crystalline phase for sensor and actuator applications", *Smart Mater. and Struc.*, Vol. 20, pp. 087002, 2011.
- [10] K. Fontaine, W. Popez, E. Crisman, J. Derov, and W. B. Euler, "Doping of polyvinylidene difluoride with cobalt nitrate: structural, electrical, and magnetic properties", *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.*, Vol. 50, pp. 3970, 2012.
- [11] Md Rajib, M. A. I. Shuvo, H. Karim, D. Delfin, S. Afrin, and Y. Lin, "Temperature influence on dielectric energy storage of nanocomposites", *Ceram. Int.*, Vol. 41, pp. 1807, 2015.



**황 보 승 (Seung Hwang-Bo)**

학력: 서울대학교 전기공학 박사 학위  
전공: 전기공학과  
경력: 호남대학교 미래자동차공학부/교수



**노 형 갑 (Hyeonggap No)**

학력: 호남대학교 석사과정  
전공: 전자공학과  
경력: 호남대학교 전자공학과 졸업

저 자 소 개



**황 규 석 (Kyu-Seog Hwang)**

학력: 동경이과대학/공학박사  
전공: 광전자 박막  
경력: 남부대학교 전기공학과/교수



**김 명 윤 (Myung-Yun Kim)**

학력: 남부대학교 통합의료학과/공학사  
전공: 강유전 박막  
경력: 남부대학교 광전자기술연구소/연구보조원



**손 병 래 (Byeongrae Son)**

학력: 남부대학교 박사과정  
전공: 강유전 박막  
경력: 호남대학교 겸임 교수