

### 진공증착법을 이용한 PVDF 박막의 제작

박수홍<sup>\*</sup> · 임용춘<sup>\*\*</sup> · 한상옥<sup>§</sup> · 진경시<sup>§§</sup> · 정해덕<sup>!</sup> · 박강식<sup>!!</sup> · 이덕출<sup>\*</sup>

\* 인하대학교, \*\* 오산전문대, §충남대학교, §§울산전문대, # 목포전문대  
## 충남전문대

### The manufacture of poly(vinylidene fluoride) thin film through vapor deposition method

S. H. Park<sup>\*</sup>, U. C. Im<sup>\*\*</sup>, S. O. Han<sup>§</sup>, G. S. JIN<sup>§§</sup>, H. D. Chung<sup>!</sup>, K. S. Park<sup>!!</sup>, D. C. Lee<sup>\*</sup>

\*Inha. Univ, \*\* Osan Jr. Coll, §Chung Nam Univ, §§Wool San, Jr. Coll, # Mok Po Jr. Coll  
# # Chung Nam Jr. Coll

#### ABSTRACT

Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) is one of the most studied polymers in the latest date. The interest in PVDF lies in its remarkable piezoelectric and pyroelectric properties. Also, PVDF has at least four known crystalline structures ( ; they are referred to as the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\alpha_p$  phase or forms II, I, III and IV, ). In this study, the manufactured PVDF thin film through vapor deposition method had form II ( ; the glass at 70°C). This thin film was investigated by x-ray diffraction(XRD), Fourier Transform Infrared(FT-IR) spectroscopy and Differential Thermal Analysis(DTA). XRD and FT-IR indicate crystallization forms from the glass at 70°C into form II.

#### 1. 서론

1960년대 말부터 기능성 고분자 재료로써 PVDF는 다각적으로 연구되어져 왔다. 이 물질은 다른 초전성 고분자 물질들이 그렇듯이 초전성과 압전성을 동시에 지니고 있다.<sup>1)</sup> 이에 그 응용성에 대해서 많은 관심을 가지게 되었고, 이에 따라 여러 방향으로 박막의 제작에 대해서 연구하였다. 최근에는 전자소재의 소형화·경량화의 추세에 따라 가소성과 가공성이 양호하고 유연성 박막화가 가능한 고분자 재료인 PVDF에서 1969년 Kawai 씨가 압전성을 발견한 이후에 PVDF구조에 대한 연구가 급격히 진행되었다. 압전·초전성에 대해서 최초로 알려진 것은 전기석(tourmaline) 이었다. 그 이후로 1824년 Brewster가 처음으로 초전성이라는 말을 사용하였다. 초전성에 대한 확실한 이론은 Lord Kelvine에 의하여 확립되었고, 그는 초전성 물질에는 영구적인 분극(permanent electric polization)이 존재한다고 생각하였다. Heaviside는 1892년에 왁스를 용융상태에서 전장(electric field)을 인가한 채로 응고시키면 영구적인 분극을 갖게 될 것이라고 하였으며 이를 electret라고 명

명하였다.<sup>2)</sup> 현재까지 발견된 PVDF구조는 네개가 있다. PVDF는 두개 이상의 안정한 구조를 가지며 필름의 제조 방법에 따라  $\alpha$ -PVDF,  $\beta$ -PVDF,  $\gamma$ -PVDF, 극성  $\alpha$ -PVDF가 존재한다고 밝혀졌다.<sup>3)</sup> 본 연구에서는 진공증착법을 통해서 제작된 PVDF박막의 물성적 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험장치 및 실험

##### 2-1. 실험장치 및 측정장치

진공장비는 자체 제작한 장비를 사용하였다. 진공장치에 대한 전체적인 그림은 그림 1에 나타내었다. 시료는 PVDF(Kureha사, milk color) resins을 사용하여 증착을 실시하였다. 포트는 석영 글라스로 만들었으며, 실험을 고 진공 상태에서 실시 하려고 Diffusion펌프로 고 진공 상태로 분위기를 조성 하였다. 진공도의 확인을 위하여 이온 게이지(Varian사, Multi-Gauge)를 사용하였다. 발열원과 기판의 온도를 제어하기 위하여 한영전자(DX-4) 온도조절기에 SCR을 연결해서 온도를 제어하였다. 또한 증착속도를 알아보기 위하여 Thickness monitor(INFICON)을 사용하였다. 제작한 박막의 분석을 위하여 XRD(Philips사), FT-IR(Bio-Rad사), SEM, DTA 분석 기기를 사용하였다.

##### 2-2. 실험

실험은 진공도  $3.0 \times 10^{-5}$  torr에서 실시하였다. 기판의 온도를 70°C로 고정시켰으며, 발열원의 온도를 400°C로 고정시킨 후 셔터를 열었다. 발열원의 승온속도는 5~6 °C/min으로 일정하게 유지시켰다. 증착 속도는 1A/s의 상태로 증착 됨을 알았다. 제작된 박막의 결정화를 위하여 열처리를 행하였다. 열처리 온도는 전기로에서 130°C 분위기에서 1시간 동안 실시하였다. 열처리한 박막에 대해서 XRD분석, FT-IR분석, SEM분석, DTA분석을 행하였다.

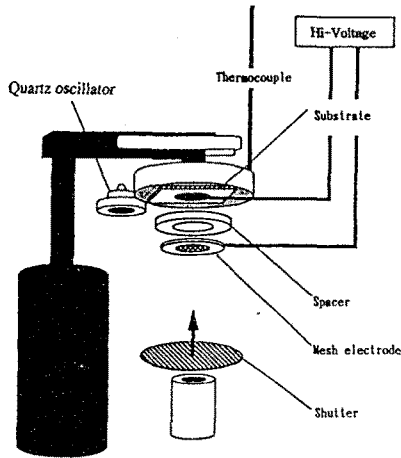


그림 1. 진공챔버 구조  
Fig 1. Schematic of vacuum chamber

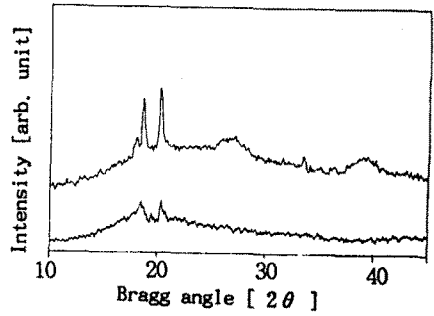


그림 2. PVDF X선 회절도  
Fig 2. X-ray diffractometer spectrum of PVDF

### 3. 결과 및 고찰

XRD분석을 통하여 제작된 박막의 결정방향과 결정성을 확인하였다. 둘째로 FT-IR분석을 통하여 유기화합물이나 고분자의 분석과 그 분자구조에 대한 확인에 이용하였다. 셋째로 SEM분석을 통한 증착시 박막의 균질성에 대한 분석에 이용하였다. 넷째로 DTA(Differential Thermal Analysis)분석을 통한 증착된 박막에서 얻은 시료의 녹는점의 차이에 대하여 분석을 하였다. XRD분석 결과는 그림 2에 나타났다. 발열원 온도 400℃, 기판의 온도 70℃, 열처리하는 산소 분위기에서 130℃에서 1시간 행한 PVDF박막의 XRD분석은 그림에서 나타낸 것과 같이 a)에서  $2\theta=18.4^\circ$ ,  $20.1^\circ$ 에서  $\alpha$ 형 고유 피크가 나타났다. 표 1에 PVDF 고유피크에 대한 것을 나타냈다.

$2\theta=18.4^\circ$ 는 (020) 방향의 피크이고,  $2\theta=20.1^\circ$ 는 (110) 방향의 피크로  $\alpha$ -PVDF고유의 피크임을 알 수 있었다.<sup>4)</sup> b)의 경우 열처리를 130℃에서 30분간 행한 것이다. 그러나 피크의 강도가 크지 않은 것으로 보아 열처리가 결정화도에 미치는 영향이 큰 것으로 사료된다. 그림 3에는 FT-IR에 대한 분석결과를 나타내었다.  $605\text{cm}^{-1}$ 의 피크는  $\text{CF}_2$  wagging mode이고  $760\text{cm}^{-1}$ 도  $\text{CF}_2$  wagging mode이다.  $879\text{cm}^{-1}$ 은 기판면과 수직으로 배향된  $\text{CF}_2$  stretching mode이다.  $1210\text{cm}^{-1}$ 은  $\text{CF}_2$  antisymmetric stretching mode이다. 위의 결과로 살펴볼 때 증착막은  $\alpha$ -PVDF임을 알 수 있었다.<sup>5)</sup>

표 1. PVDF의 X-ray 회절표  
Table 1. X-ray diffractometer spectrum table of PVDF

Bragg angle( $2\theta$ )	Crystalline form	Crystalline plane
17.9	$\alpha$	(100)
18.4	$\alpha$	(020)
20.1	$\alpha$	(110)
20.85	$\beta$	(110)+(200)

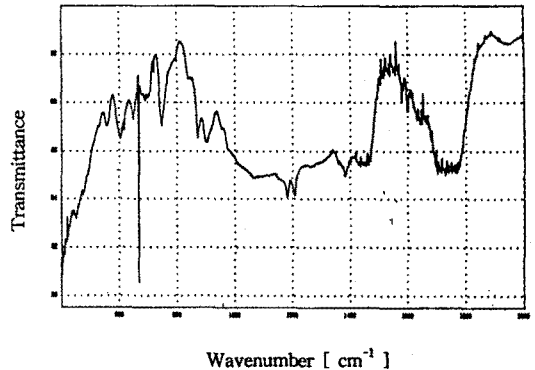


그림 3. PVDF의 적외선 스펙트럼  
Fig 3. Infrared spectra of PVDF

SEM분석에 대한 결과는 그림 4에 나타났다. 증착된 기판을 수직으로 놓고 막두께와 막의 균질성에 대한 분석을 위하여 사용하였다. 그림에서 나타낸 것과 같이 기판면에 균일한 막이 증착되었음을 알 수 있다. 그림 5는 증착된 시료의 열차이 분석에 대한 결과를 나타낸 것이다.



그림 4 주사현미경 사진  
Fig 4. SEM Photograph

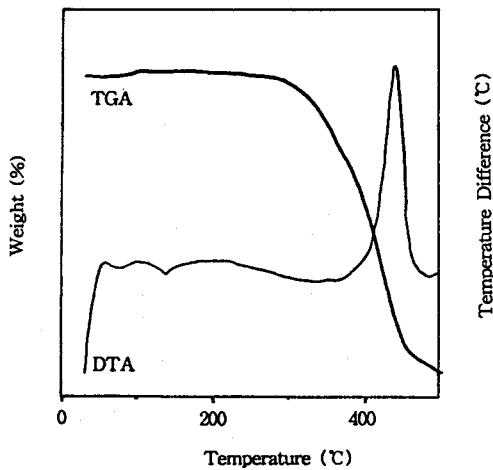


그림 5. DTA 곡선  
Fig 5. DTA curve

원시료의 경우 170°C에서 흡열반응이 일어났고, 다시 478°C에서 발열반응이 일어났다. 원시료의 경우의 녹는 점이 170°C에서 형성되고, 탄화되는 점이 478°C에서 원시료의 탄화가 일어나는 것으로 생각된다. 증착된 시료의 DTA분석은 60°C부근에서 작지만 흡열반응이 일어났고, 또한 170°C부근에서도 흡열반응이 일어났다. 이상의 결과로 진공증착으로 제작한 PVDF박막의 구조는  $\alpha$ 형임이 확인되었다. 증착시 PVDF시료가 다갈색에서 흑색으로 변화해 가면서 증착이 되었다. 발열원의 온도를 고온으로 실시하면 할수록 증착속도는 증가되었다. 그러나 500°C정도의 고온에서는 증착량이 일정해지지 않고 시간에 따른 불균일 증착이 되었다. 또한 증착 온도를 고온으로 할수록 기관의 색깔은 노란색을 띠는 것으로 보아 열분해가 일어나는 것으로 사료된다. 반면에 증착온도를 저온으로 해서 증착을 시행할 경우 증착막은 균일해졌지만 증착속도가 너무 적어서 장시간 증착

을 하지 않으면 안된다. 기관의 온도를 50°C이상으로 할 경우 기관에 증착된 양이 적은 것으로 보아 PVDF박막의 경우 기관의 온도 제어를 할 경우 증착량을 제어할 수 있을 것으로 본다. 발열원과 기관간의 간격을 변화시켜가면서 실험을 실시할 경우 증착량의 차이는 고분자 물질과 저분자 물질은 발열원과 기관간의 간격의 이동에 의해서 제어할 수 있을 것이라고 본다.

#### 참고문헌

- [1]. H. Kawai, Jpn., J. Appl. Phys, Vol. 8, pp.975, 1969
- [2]. J. J. Crosner, et al: Pyroelectricity induced by space charge injection in polymer eletret J. Appl. pp. 47, 11(1976)
- [3]. C. C. Hsu and P. H. Geil, J. Appl. Phys. 56(9), (1984)
- [4]. D. K. Das-Gupta and J. S. Duffy, "Pyroelectricity in polyvinylidene fluoride" J. Appl. phys. 50, pp. 561, 1979
- [5]. S. ENOMOTO, Y. KAWAI, and M. SUGITA, J. Polymer Sci., Part A-2 VOL. 6, 861-869 (1968)