

# 진공증착법을 이용한 PVDF박막의 제작과 유전 특성에 관한 연구

박수홍\*, 임응춘\*\*, 조기선\*\*\*, 이덕출\*

\*인하대학교 전기과, \*\*오산전문대, \*\*\*유한전문대

A study on the manufacture and dielectric of the polyvinylidene fluoride thin films through vapor deposition method

S. H. Park\*, U. C. Im\*\*, K.S. Cho\*\*\*, D. C. Lee\*

\*Inha. Univ., \*\* Osan Jr. Col., \*\*\*Yuhan Jr Col

## ABSTRACT

PVDF (polyvinylidene fluoride) has at least from known crystalline structure ( ; they are referred to as the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\alpha_p$  phase or forms II, I, III and IV<sub>p</sub>). In this study, the manufactured PVDF thin films through vapor deposition method had for II ( ; the substrate temperature at 30°C). The dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride) is affected by orientation and crystal modification. The very high value of the dielectric constant for high temperature conditioned film is believed to be due to the orientation effect. The loss peak caused by molecular motion of the molecules in crystalline regions.

에 반해  $\beta$ -PVDF(사방정계)의 경우에는 유전율이 가장 크며 압전성과 초전성이 존재하는 물질로 알려져 있다. 분자쇄의 배열은 평면 지그재그 형태이다.  $\gamma$ -PVDF의 경우나  $\alpha_p$ -PVDF의 경우는 압전성과 초전성은 존재하지만  $\beta$ -PVDF의 압전·초전성보다는 작다는 차이점이 있다<sup>3)</sup>. 진공증착방법으로 제작된 PVDF박막의 물성조사와 유전율 조사를 통해 박막의 Form을 조사하려고 한다. 진공증착된 박막의 분극을 위해서는 첫째 기판의 온도 제어, 둘째 열처리, 셋째 전제인가가 있다. 이에 착안하여 향후 연구되어질 수 있는 분야인 분자쇄의 배향을 통한 진공증착박막의 특성 개선과 제작된 박막의 물성분석, 전기적 특성인 유전율 특성을 연구하는데 그 목적을 두었다.

## 1. 서론

PVDF에서 1969년 Kawai씨가 압전성을 발견한 이후에 PVDF필름에 대한 연구는 활발히 진행되어져 왔다<sup>2)</sup>. 최근 전자소재의 소형화·경량화 추세에 따른 기존의 PVDF필름을 박막화 하는 연구가 널리 진행되고 있으며, 또한 가공성과 유연성이 뛰어난 PVDF필름을 박막화함으로써 전자 부품의 집적화·소형화·경량화가 가능하다는 목적 하에 널리 연구되어지고 있는 분야이다. 그 예로 PVDF 필름의 압전성질을 이용한 키보드(key board), 마이크로폰(microphone), 스피커, 전화 수신기등에 응용되어지고 있다. PVDF의 구조는 현재까지 알려진 바로는 네개가 있다.  $\alpha$ -PVDF(단사정계)는 분자쇄의 반배향으로 인한 압전성과 초전성이 존재한다. 이

## 2. 실험장치

시료는 PVDF pellet(Kureha사)을 사용하였다. 발열원과 기판온도를 제어하기 위해서 할로젠 램프와 TC(thermoCouple)을 사용하였다. 포트로는 스테인레스 포트를 자체 제작하여 사용하였으며, 증착속도의 균일화와 증착속도를 알아보기 위하여 Thickness monitor( ITS 160. 미국)를 사용하였다. 기판으로는 글라스를 마이크로 용액(5%)과 증류수(95%)를 희석한 용액에 글라스 표면의 유기물을 제거한후에 사용하였다. 측정장치로는 XRD [(X-ray Diffraction), (Philips사, X'pert-MPD DY616)], FT-IR [(Fourier Transform Infrared), (Bio-rad사, 미국)]을 사용하였다.

## 3. 실험

중착박막을 얻기 위해서 초기 chamber진공도는  $1.0 \times 10^{-5}$  torr 이하에서 실시하였다. 발열원의 승온 속도는 6~8°C/min로 하였으며, 발열원의 온도를 770°C로 고정하고 기판의 온도를 30°C로 맞춘 후에 너터를 열었다. 실험중의 진공도는  $10^{-6}$  torr에서 실시하였다. 제작된 박막의 물성조사를 위하여 XRD, FT-IR분석을 하였다. 박막의 두께를 측정하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy, 주사현미경사진)사진을 찍었다. 아래에 실험에 대한 개략도를 실었다.

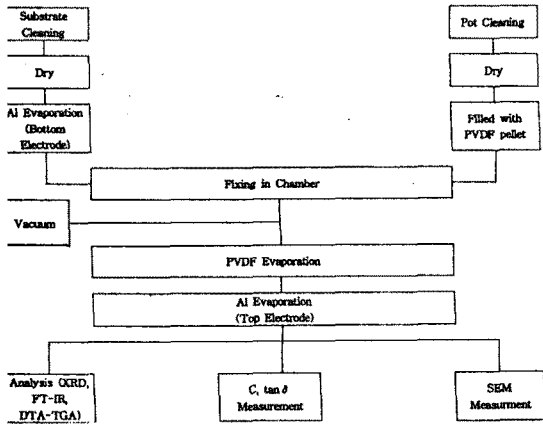


그림 1. 실험 개략도

#### 4. 결과

XRD(X-ray Diffraction)를 측정하는 목적은 고분자물질의 결정화도와 결정구조를 분석하는데 있다<sup>4)</sup>. PVDF의 구조중  $\alpha$ -PVDF의 결정구조는 단사정계로써 XRD피크는 (100), (020), (110)반사가 나타난다. 또한 압전특성을 나타내는  $\beta$ 형 PVDF의 경우 (110)+(200),(020)+(310)반사가 증가하는 형태로 존재한다.

그림2에서 나타난 것과 같이 (100), (020), (110) 반사의 피크가 뚜렷하게 나타났으며, (120), (002)반사의 피크는 broad함을 알 수 있다. 이 결과로 볼 때 결정화가 좀 더 진척되지 않은 것으로 사료된다.

위의 그림 3은 FT-IR분석을 한 것으로 열처리하지 않은 것과 열처리 한 것에 대한 결과이다. 이때의 열처리는 130°C에서 1시간 동안 하였다. FT-IR 분석의 목적은 분자내의 구성원자사이의 진동에 관한 정보를 제공하여 줌으로써 유기화합물이나 고분자의 분석과 그 분자 구조 확인에 이용되고 있다. 분자의 진동은 적외선 영역에서 일어나고 여기에 적외선을 쬐이면 그 진동에 상응하는 파를 흡수함

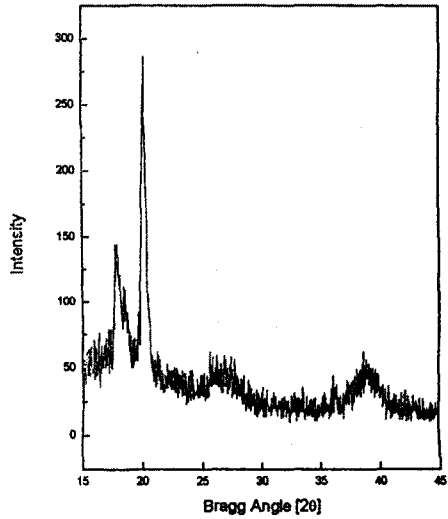


그림 2. PVDF의 XRD 분석

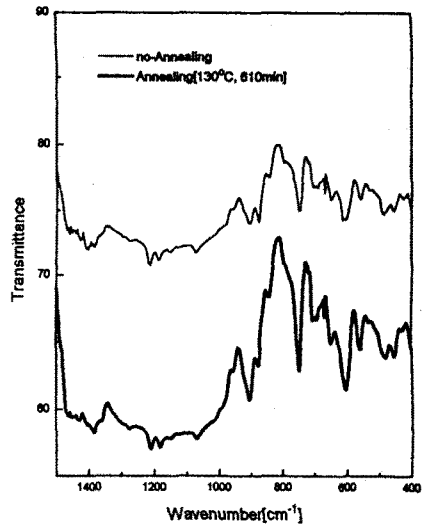


그림 3. FT-IR 분석

으로써 흡수 스펙트럼이 나타나게 된다. 그림 3에서 볼 때 열처리한 피크가 열처리하지 않은 피크보다 좀더 큰 피크를 보였다. 또한  $\alpha$ -PVDF의 특징인  $530\text{cm}^{-1}$ ,  $977\text{cm}^{-1}$  피크가 관측되었다. 그러나 FT-IR분석의 결과로 볼 때  $\alpha$ -PVDF임을 알 수가 있었다.

유전을 실험에 관한 것을 살펴본다면, 전극으로는 알루미늄 전극을 진공중착법으로 제작하고 접착제로는 silver paste를 사용하였다. PVDF박막은 발열원의 온도를 270°C로 하고 기판의 온도를 30°C로 고정 시킨 후에 제작하였다. 유전을 분석을 위하여

Impedance Analyzer( Hewlett Packard, 4192A L F)를 사용하였다. 본 실험은 측정 주파수와 온도를 변화시켜가면서 비유전율과 유전정점  $\tan \delta$ 를 측정 한 결과이다. 막두께는 SEM( Scanning Electron Microscopy)분석을 통하여 1.5 $\mu$ m임을 알았다.

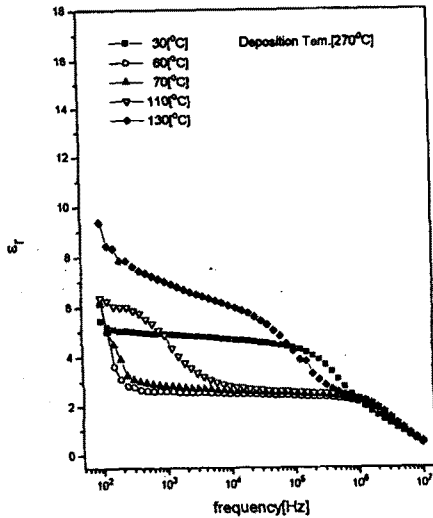


그림 4. PVDF의 주파수-비유전율 특성

위의 그림 4는 주파수와 비유전율과의 관계를 나타낸 것으로 10<sup>6</sup> [Hz]에서 비유전율 값이 급격히 감소하였다. 측정온도가 30 $^{\circ}$ C의 경우에는 측정온도가 110 $^{\circ}$ C의 경우보다 낮은 주파수에서 유전분산(Dielectric dispersion)이 발생한 것을 알 수가 있다. 또한 측정온도가 130 $^{\circ}$ C의 경우에는 주파수에 따라 비유전율 값이 감소하는 경향을 보인다. 즉 온도가 높아질수록 분자들의 점성저항은 작아지고 완화시간의 감소에 따른 유전분산의 점은 고주파 쪽으로 이동한다.

옆의 그림 5을 살펴보면 주파수와 유전정점  $\tan \delta$ 와의 관계를 도시한 것으로 저온영역에서의 유전흡수는 측정주파수의 범위를 넘어선 것으로 보인다. 따라서 측정온도가 110 $^{\circ}$ C의 경우에는 10<sup>3</sup> [Hz]부근에서 유전흡수( Dielectric Absorption)가 일어났고, 130 $^{\circ}$ C 경우에는 10<sup>5</sup> [Hz]에서 유전흡수가 일어났다. Debye의 이론에 의하면 유전정점  $\tan \delta$ 는 온도의 증가에 따라 점성저항이 감소하고 또한 완화시간의 감소에 따른 유전정점의 유전흡수가 고주파 쪽으로 이동한다는 이론과 일치한다<sup>5)</sup>.

이상의 실험에서 진공증착박막은  $\alpha$ -PVDF형임을 알 수가 있었다. 또한 FT-IR분석에서  $\alpha$ -PVDF형의 반사가 현저했으며, DTA-TGA분석에서는 T<sub>m</sub>점이 원시료보다 30 $^{\circ}$ C가량 앞당겨짐을 알 수가 있

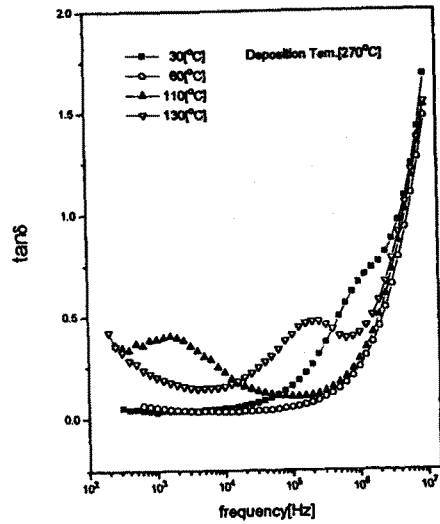


그림 5. PVDF의 주파수-유전정점 특성

었다. 이러한 결과로 볼 때 증착한 박막의 분자량은 저분자량 성분이 고분자량 성분의 비보다 많음을 알 수 있었다. 유전율 분석을 통하여 본 진공증착박막의 특성은 Debye식과 일치하였으며,  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 유전흡수가 나타남을 알 수가 있었다.

### 5. 참고문헌

- 1] C. C. Hsu and P.H.Geil, J.Appl.Phys. 56(9),(1984)
- 2] H. Kawai, Jpn.J. Appl.Phys, Vol.8,pp975, (1969)
- 3] Enomoto, S., Kawai, Y.and Sugita, M.J.Polym. Sci. (A-2)(1968), 6, 861
- 4] R. Hasegawa, et al,Polym.J.,3,600(1972)
- 5] J. Strathdee, et al, J. Appl. Phys. 53.1.(1982)