

진공증착법을 이용하여 제조한 β -PVDF 유기박막의 압전특성

박수홍^{*}, 이선우^{*}, 임용준^{**}, 김용혁^{***}, 김진수[#], 이덕출^{*}

*인하대학교, **오산전문대학, ***경원전문대학, #한국교원대학교

The Fabrication of β -PVDF Organic Thin Films by Vapor Deposition Method and Their Piezoelectricity

S. H. Park^{*}, S. W. Lee^{*}, E. C. Lim^{**}, Y. H. Kim^{***}, J. S. Kim[#], D. C. Lee^{*}

*Inha Univ., **Osan Jr. Col., ***Kyungwon Jr. Col., #Korea Edu. Univ.

Abstract

In this study, the β -Polyvinylidene fluoride(β -PVDF) organic thin films were fabricated by physical vapor deposition method as one of the dry-processing methods and applying electric field during the vapor deposition.

When the substrate temperature is 80°C, the PVDF organic thin films exhibit the characteristic absorption band of the β forms 510cm⁻¹, 602cm⁻¹ and 1273cm⁻¹, and the fraction of β form crystals in the total crystalline content was 95%.

The molecular structure of PVDF organic thin films were transformed from α to β form with increasing of applied electric field and the control of substrate temperature.

1. 서 론

1969년 Kawai가 PVDF 필름에서 압전성을 발견한 이후에 고분자 필름을 기능적인 층면으로 이용하여 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.[1]

PVDF 결정 형태 중 가장 큰 압전성과 초전성을 나타내는 β -PVDF는 α -PVDF를 강한 전계하에서 분극시키거나 4배 이상의 연신을 행할 경우에 제조될 수 있는 필름 형태로 분자쇄의 배좌는 평면 지그재그형인 TT 형태를 지니고 있다.[2] 그러나 이와 같은 종래의 방법들의 사용은 고전계하에서 수반될 수 있는 필름의 절연파괴와 장시간이 소요된다는 단점을 지니고 있어 고부가가치의 압전특성을 이용한 센서 재료 개발에 그 한계를 나타내고 있는 방법들이다.[3]

이에 본 연구에서는 전식 프로세스의 일종인 진공

증착법을 이용하여 β -PVDF 유기박막을 제조함으로써, 종래의 제조 방법인 습식법이나 성형·압출법에 비해 대면적화와 박막화가 가능하고, 또한 고전계 상태에서 유기박막을 성장시킴으로써 필름 자체의 결함이 적은 고품질의 유기박막을 제조하는데 그 목적이 있다. 이러한 압전재료의 개발을 위해서 기판온도 제어를 통하여 분자배향을 시도하였으며, 분자구조의 분석은 적외선흡수분광기(FT-IR)를, 압전특성은 d₃₃ 측정기를 이용하였다.

2. 실 험

β -PVDF 유기박막 제조를 위한 실험 흐름도를 그림 1에 나타내었다.

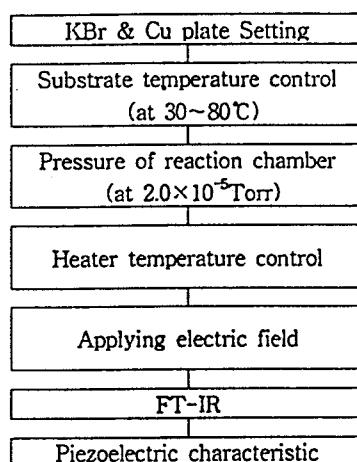


그림 1 실험 흐름도

Fig. 1 Flow chart of experiment

적외선흡수스펙트라 분석을 위하여 단결정의 KBr을 기판으로 사용하였고, 보조 배기펌프로는 유회전 펌프로 반응조내의 진공도를 1.0×10^{-3} [Torr]로 유지시킨 후에 기판의 온도를 먼저 적정 온도로 유지시켰다. 이후 유확산 펌프를 이용하여 반응조의 진공도가 2.0×10^{-5} [Torr]로 될 때 증발원 온도의 상승 속도를 $6\sim8$ [°C/min]으로 천천히 상승시켜 270[°C]로 고정시킨 후 전계를 인가하여 β -PVDF 유기박막을 성장시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVDF 유기박막의 분자구조

일반적으로 PVDF는 단일상으로 존재하지 않고 다상으로 존재함이 여러 연구자들에 의해 밝혀졌다. 이에 다상으로 존재된 상태를 정량적으로 분석하기 위해 제안된 방법은 ① α 형태의 CF_2 굽힘 진동(bending mode)에 의한 530cm^{-1} 피크와 β 형태의 510cm^{-1} 피크의 상대강도를 비교하는 방법, ② 각상에서 모두 나타나는 880cm^{-1} 피크와 β 형태에서 나타나는 840cm^{-1} 피크의 상대강도비를 비교하는 방법, ③ β 형태의 1273cm^{-1} 피크의 유·무로써 상을 구별하는 방법 등이 있다.[4]

그러나 본 연구에서는 ①, ③을 상의 분석법으로 사용하였고, 전체의 결정형태중 β 형태 결정의 경량적 함유비율은 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

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

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

기판온도를 $30\sim80$ [°C]로 변화시켜 가며 유기박막을 제조하였고, 제조한 PVDF 유기박막의 적외선흡수스펙트라의 결과를 그림 2에, β 형태의 결정 함유비율은 그림 3에 나타내었다.

그림의 결과에서 살펴보면 기판온도를 상승시킴에 따라 β -PVDF의 함유비율이 $72\sim95\%$ 로 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 기판까지 도달한 유기분자가 박막으로 성장시 기판에서 다시 분자 재배향이 이루어짐을 나타내어 주는 결과라 하겠으며, 이러한 결과는 분극 처리를 위한 고전계 인가시 고분자 물질의 분극 온도 의존성으로 고찰하여 볼 수 있다. 즉 고분자 물질의 경우 일반적인 분극도는 분위기 온도에 비례하는데, 이것은 고무상에 가까울수록 분절(Segments)들의 회전이 전계 방향으로 용이해진다는 기구해석으로 분석할 수 있다.

이와 같은 실험 결과를 토대로 PVDF 유기분자의

분자배향을 위한 기판 온도는 80[°C]가 최적임을 알 수 있었다.

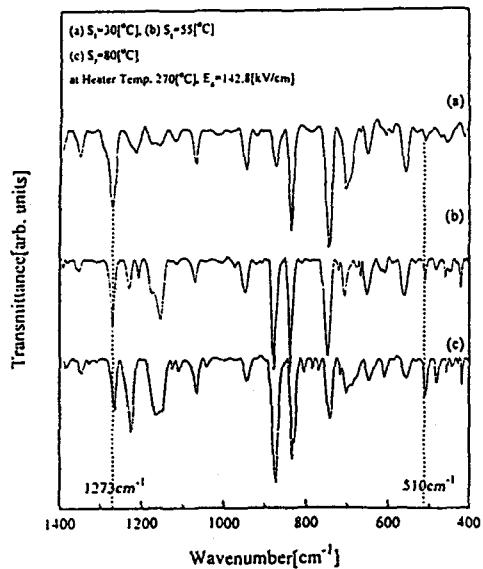


그림 2 기판 온도에 따른 PVDF 유기박막의 적외선흡수 스펙트라

Fig. 2 FT-IR spectra of PVDF organic thin films with substrate temperature

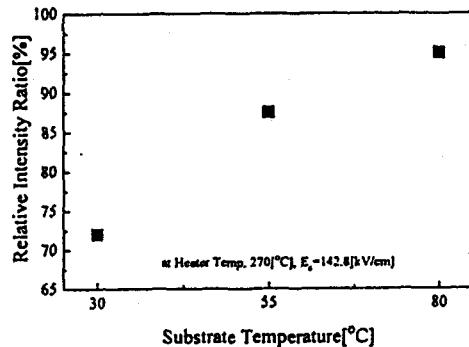


그림 3 기판 온도에 따른 β -PVDF 유기박막의 함유비율

Fig. 3 The fraction of β -PVDF organic thin films in the total crystalline content with substrate temperature

3.2 PVDF 유기박막의 압전계수

PVDF 유기박막의 압전계수를 측정할 목적으로 기판으로 황동판(직경 27[mm], 두께 0.025[mm])을 사용하였고, 이때의 유기박막 제조 조건을 기판의 온도 $30\sim80$ [°C], 인가전계 $0\sim142.8$ [kV/cm]로 변화시켜 PVDF 유기박막을 성장시켰다. 또한 제조된 PVDF 유기박막의 상부전극은 알루미늄으로 형성시켰다. 이와 같이 제조한 PVDF 유기박막을 d_{33} 메타

를 이용하여 측정한 압전계수를 그림 4~6에 나타내었다.

그림 4는 인가전계, 그림 5는 기판온도, 그림 6은 두께를 변화시켜가며 제조한 시료의 압전계수의 결과이다.

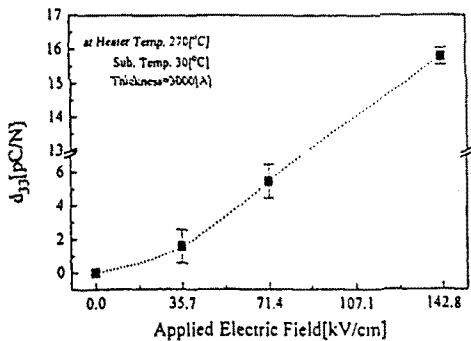


그림 4 인가전계에 따른 PVDF 유기박막의 압전계수
Fig. 4 The piezoelectric coefficient of β -PVDF organic thin films with applied electric field

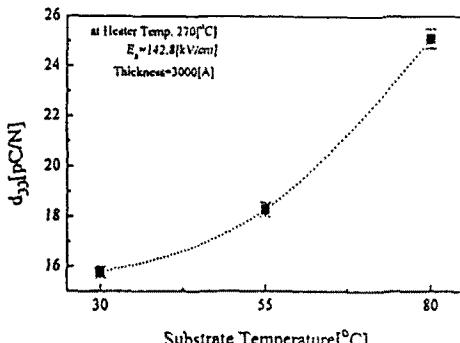


그림 5 기판온도에 따른 PVDF 유기박막의 압전계수
Fig. 5 The piezoelectric coefficient of β -PVDF organic thin films with substrate temperature

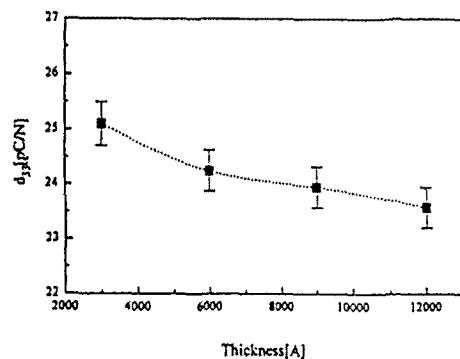


그림 6 두께에 따른 PVDF 유기박막의 압전계수
Fig. 6 The piezoelectric coefficient of β -PVDF organic thin films with thickness

제조한 PVDF 유기박막의 각각의 두께는 3000[\AA]이었으며, 이때의 압전계수는 0~15.8[pC/N]으로 압전계수가 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 그림 5에서 설명한 것처럼 인가전계의 증가에 따라 α 형에서 β 형으로 상전이 됨에 따라 나타나는 현상이라고 생각된다. 또한 인가전계를 142.8[kV/cm]로 고정시키고 기판의 온도를 증가시킴에 따라 β 형 결정의 함유 비율은 72~95[%]로 증가하였고, 이때의 압전계수는 15.8~25.8[pC/N]으로 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 살펴보면 전공증착법으로 PVDF 유기박막 형성시 인가전계 142.8[kV/cm], 기판의 온도 80[°C], 증발원 온도 270[°C]로 재조조건을 설정할 경우 압전계수가 일반적으로 제조되어 시판되고 있는 Kureha사 제품인 β -PVDF의 압전계수 10[pC/N]에 비해[5] 약 2.5배 가량 압전 성능이 개선 되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

전공증착시 전계인가법을 이용하여 β -PVDF 유기박막을 제조하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

전계 142.8[kV/cm], 기판의 온도를 80[°C]로 유지시켜 제조한 PVDF 전체 결정형태중에서 β 형태의 결정구조가 95[%]를 함유한 유기박막으로 성장되었음을 알 수 있었다. 이와 같이 제조한 PVDF 유기박막의 압전계수는 Kureha 필름보다 약 2.5배의 양호한 특성인 25.8[pC/N]을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 8, pp. 975~976, (1969)
- [2] W. M. Prest, Jr. and D. J. Luca, "The formation of the γ phase from the α and β polymorphs of Polyvinylidene fluoride", J. Appl. Phys., Vol. 49(10), pp. 5042~5049, (1978)
- [3] 丸山 純雄, "機能性高分子 エレクトレト(とくに PVD系)の新しい電界", 静電気學會誌, Vol. 11, No. 6, pp. 422~439, (1987)
- [4] 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)
- [5] K. T. Chung, B. A. Newman, J. I. Scheinbeim and K. D. Pae, "The Pressure and Temperature dependence of Piezoelectric and Pyroelectric response of Poled Unoriented Phase I Poly(vinylidene fluoride)", J. Appl. Phys., Vol. 53 (10), pp. 6557~6562, (1982)