1999년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 1999. 7.19-21

기판온도 제어에 의한 PVDF 박막의 결정화도 제어에 관한 연구

°이선우*, 박수홍*, 정무영*, 임응춘**, 박구범***, 김진수****, 이덕출
*인하대학교 전기공학과, **오산대학 전기과, ***유한대학 전기과, ****한국교원대학교 기술교육과

A study on the controlling degree of crystallinity by controlling substrate temperature

Sun-Woo Lee*, Su-Hong Park*, Mu-Young Chung*, Eung-Choon Lim**, Gu-Bum Park***, Jin-Soo Kim****, Duck-Chool Lee*
*Electrical Engineering Inha University, **Electrical Engineering Osan College,
***Electrical Engineering Yuhan College, ****Technology Education KNU of Education

Abstract - PVDF(Polyvinylidene Fluoride) thin films were prepared by using a physical vapor deposition system. Thin films were studied by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimeter (DSC). The melting point(T_m)of PVDF thin films increases with increasing substrate temperature. It is found that the degree of crystallinity of PVDF thin films increases from 49.8 to 67% with increasing substrate temperature from 30 to 80°C.

1. 서 론

고분자 성형기술의 발달로 인해 산업전반에 사용되는 재료가 동등이상의 성질을 가지는 고분자재료로 대체되어지고 있다. 고분자재료는 기존의 재료가 갖지 못하는 재료의 유연성과 가공의 용이함 때문에 주목받고 있다.[1]

특히, 센서재료분야에서는 재료의 대부분을 차지하는 세라믹을 고분자재료로 대체하려는 연구가 활발히 진행중이다. 고분자재료 중 가장 큰 자발분극을 가지기 때문에 압전성·초전성을 나타내는 Polyvinylidene Fluoride (PVDF)는 압전·초전센서로 각광을 받고 있다.[2]

이제까지 고분자박막의 제조법은 성형압출법과 습식법인 캐스트법 등으로 제한되어 왔었다. 이러한 제조방법들은 여러 단계의 공정을 거치기 때문에 경제성이 낮으며, Dimethyl Fluoride (DMF)와 같은 독성용매를 필요로 하기 때문에 안전성 면에서도 단점이 지적되어 왔었다.[3] 반면에 본 실험에서 사용된 진공증착법은 건식법으로서 용매가 필요치 않으며, 진공중에서 일괄공정이 가능하여 여러 공정을 하나의 공정으로 단순화시켜 경제성을 향상시킬 수 있으며, 박막의 특성도 우수한 장점을 지니고 있다.

PVDF 에서의 압전성 및 초전성은 결정영역에서 기인한다. 따라서 센서재료로 사용하기 위해서는 결정화도의 향상이 요구된다. 현재 시판되고 있는 PVDF 박막의 결정화도는 50%정도인데 반해 진공증착법으로 기판온도를 제어하여 제조한 PVDF 박막의 결정화도는 67%까지 향상되었다.

2. 본 론

2.1 실험방법 및 장치

본 연구에서 PVDF 박막은 진공증착법으로 제조하였으며, 본 연구에 사용된 진공증착장치를 그림 1에 나타내었다. 진공증착장치는 배기부, 검출부, 반응부로 구성되었으며, 배기부는 증착에 요구되는 진공상태(10^{-5} Torr)를 만들고 유지할 수 있는 유회전펌프와 확산펌프로 구성하였고, 검출부는 진공도를 검출하는 TC와 이온게이지 그리고 증착율을 실시간으로 관찰하여 막두께를 조절할 수 있는 Thickness Monitor로 구성하였고, 반응부는 할로겐램프를 발열원으로 한 포트와 할로겐램프로 온도를 제어할 수 있는 기판으로 구성하였다.

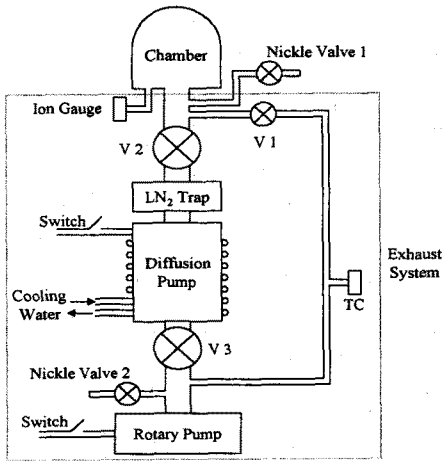

그림 1 진공증착장치의 개략도
Fig. 1 Experimental apparatus

반응부의 자세한 모식도를 그림 2에 나타내었다. 센서재료로 사용하려면 β형 PVDF가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 증착시 메시에 부전계를 인가하여 기판에 정전계를 유도함으로써 전기음성도가 강한 불소기(Fluorine radical)를 기판에 강제로 정렬시켜 β형 PVDF를 제조하였다.[4] 또한, 증착시에 기판온도를 조절하여 PVDF 박막의 결정화도를 제어하였다. 온도조절은 불순물이 적고 온도제어가 용이한 할로겐램프를 이용하였다.

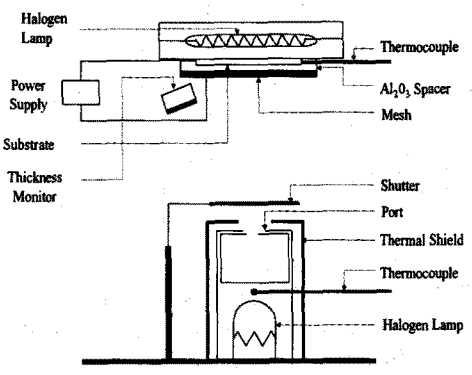

그림 2. 반응부의 상세 개략도

Fig. 2 schematic diagram of reaction chamber

이러한 방법으로 제조한 박막의 결정화도를 조사하기 위해 X-선 회절분석(X-Ray Diffraction)과 시차주사열량분석(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 분석하였다.

2.2 적외선투과스펙트라(FT-IR)

센서재료로써 사용 가능한 β형 PVDF를 제조하기 위해 전계인가법을 이용하여 박막을 제조하였으며, 제조된 PVDF 박막의 분자구조를 통해 상의 판별을 하고자 적외선투과스펙트라를 측정하였다. 그림 3은 PVDF 박막의 제조 시에 0~142.8kV/cm의 전계를 인가하여 제조한 PVDF 박막의 적외선투과스펙트라의 결과이다. 전계를 인가하지 않고 제조한 PVDF 박막은 α형 고유의 피크인 530cm^{-1} 피크가 두드러지고 β형 고유의 피크인 510cm^{-1} 피크[5]는 보이지 않는 반면에, 인가전계가 증가함에 따라 530cm^{-1} 피크는 감소하고 510cm^{-1} 피크는 성장하는 것을 볼 수 있다.

이 결과는 인가전계의 증가에 따라 기판에 수평으로 배향하던 쌍극자가 수직으로 배향하기 때문에 α형에서 β형으로 전이하고 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한 β형에서만 관찰되는 1273cm^{-1} 피크가 성장하고 있는 것으로 보아 위의 결과를 뒷받침할 수 있는 근거가 된다.

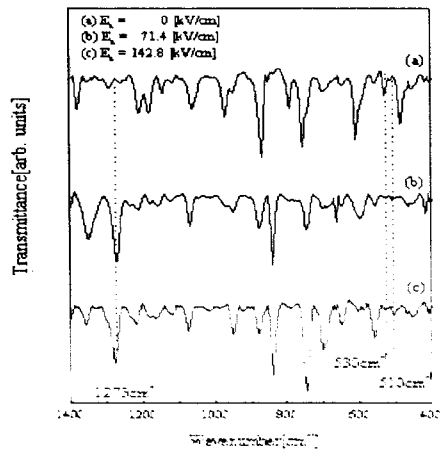

그림 3 전계인가에 따른 적외선투과스펙트라
Fig. 3 FT-IR spectra as a function of electric field

2.2 X-선 회절분석(XRD)

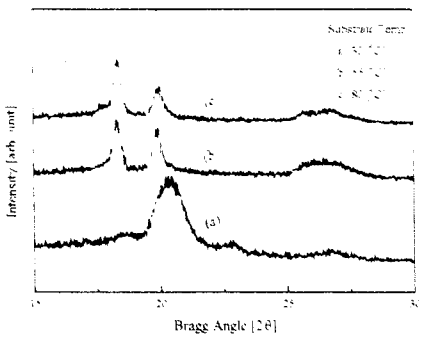

그림 4 기판온도에 따른 XRD 스펙트라
Fig. 4 XRD spectra as a function of substrate temperature

그림 4는 증착시 기판온도를 변화시켜가며 제조한 PVDF 박막의 X-선 회절패턴이며, 기판온도를 증가시킴에 따라 결정영역의 피크의 넓이가 증가하고 있다. 따라서 결정화도의 증가를 예상할 수 있다.[6]

위의 결과로부터 비선형 곡선 정렬 방법을 이용하여 결정화도를 산출한 결과를 그림 5에 나타내었다. 기판온도가 30~80℃까지 증가할수록 결정화도가 49.8~67%까지 증가하는 것을 확인할 수 있다. 시판되고 있는 기존의 PVDF 박막의 결정화도는 열처리공정을 거쳐 제조한 결과 50% 정도에 그치는 반면에 진공증착시 기판온도의 제어를 통해 보다 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

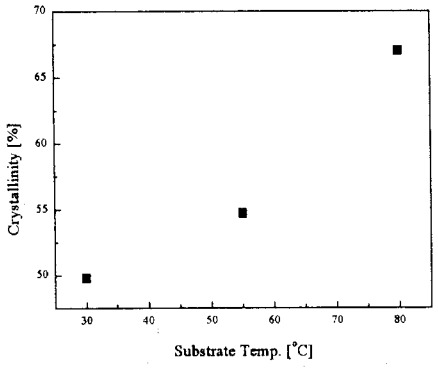

그림 5. 기판온도의 변화에 따른 결정화도
Fig. 5 Degree of crystallinity as a function of substrate temperature

고분자의 결정은 $9/10\times T_m(K)$의 온도에서 가장 잘 형성되는데[7], PVDF 박막이 100~150℃ 부근에서 융해하므로 80℃의 기판온도에서 가장 큰 결정화도가 얻어진다.

2.3 시차주사열량분석(DSC)

그림 6은 기판온도를 변화시켜가며 제조한 PVDF 박막의 시차주사열량분석의 결과이다. (a)는 기판온도 30℃, (b)는 기판온도 55℃, (c)는 기판온도 80℃로 고정시켜 증착한 PVDF 박막의 DSC 분석결과이다.

흡열반응이 나타나는 온도에서 융점이 나타나며, 기판온도가 증가함에 따라 105.3~147℃의 범위에서 융해하던 것이 118.4~158.2℃의 온도범위에서 융해하여 융점의 증가가 관찰되었다. 이러한 결과는 결정화도의 증가로 인해 발생한다. 그러므로 분자간 결합에너지로 해석할 수 있는데, 분자간 결합에너지는 비정질영역에서보다 결정영역에서 더 크다[8]. 따라서 결정영역의 증가로 인한 결합에너지의 증가가 보다 큰 융해에너지를 필요로 하기 때문에 융점이 증가하게 된다.

기판온도가 높아질수록 박막의 결정화도가 증가하여 융점이 증가한다. 그러므로 기판온도의 증가에 따라 결정화도가 증가한다는 X-선 회절분석의 결과와 동일하다.

3. 결 론

센서재료로 사용하기 위해 진공증착법으로 PVDF 박막을 제조할 때 전계를 인가하여 β형으로 제조하였으며, 박막의 결정화도를 향상시키기 위하여 기판온도를 제어하였다.

전계를 인가하여 제조한 PVDF 박막을 적외선투과스펙트라를 이용하여 분석한 결과, 인가전계가 증가함에 따라 α형에서 β형으로 전이하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 기존의 연신이나 분극 등의 방법 외에 전계인가법이

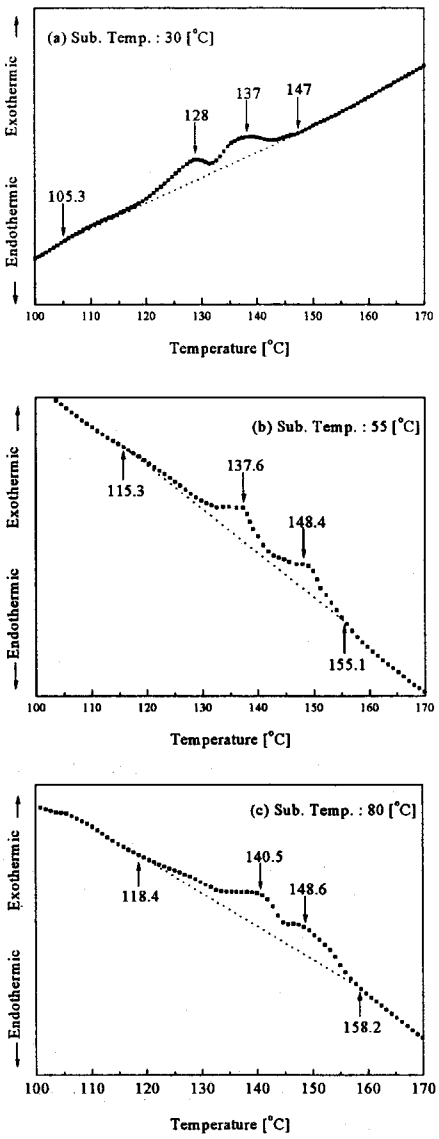

그림 6 기판온도에 따른 시차주사열량 분석
Fig. 6 DSC spectra as a function of substrate temperature

유용한 수단이라 할 수 있다.

X-선 회절분석의 결과와 시차주사열량분석의 결과로부터 기판온도를 제어하여 증착한 PVDF 박막의 결정화도가 기판온도의 증가에 따라 증가한다는 결론을 얻었으며, 기존의 열처리와 같은 방법에 비해 그 효율이 우수하게 평가되었다. 따라서 센서재료로써 사용하기 위해 필요한 결정화도의 향상은 본 연구에서 사용된 기판온도 제어방법이 효과적이라 할 수 있다.

[참 고 문 헌]

[1] S. Hurmila et. al., "Ultrasonic Transducers using PVDF", Ferroelectrics, Vol. 115, pp. 267~278, 1991

[2] G. M. Sessler, "Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride", J. of Acoustic soc. Am., Vol. 70, pp. 1596, 1981

[3] 材山直康 外, "高分子 壓電材料と その 應用", 應用物理, Vol. 46, pp. 705, 1977

[4] 이선우, "진공증착법으로 제조한 PVDF 박막의 전기전도현상과 열자격전류에 관한 연구", 인하대학교, p. 7, 1999

[5] A. M. Glass et. al., "Pyroelectric properties of Polyvinylidene fluoride and its use for infrared detection", J. of Appl. Phys., Vol. 42, No. 13, pp. 5219~5222, 1971

[6] B. A. Newman, "Piezoelectric activity and field induced crystal structure transitions in poled Polyvinylidene fluoride films", J. of Appl. Phys., Vol. 50, No. 10, pp. 6095~6100, 1979

[7] 金在汶, "高分子化學", 東明社, pp. 18~40, 1987

[8] Tim A. Osswald, "Materials science of polymers for engineers", Hanser Publisher, pp. 79~81, 1995