

열증착법을 이용한 PVDF 유기박막의 제조와 분자배향특성

임응춘 · 이덕출*

오산전문대학 전기과, *인하대학교 전기공학과
(1996년 11월 26일 접수)

The fabrication of PVDF organic thin films by thermal evaporation deposition method and their molecular orientation properties

E. C. Lim and D. C. Lee*

Osan Junior College, Electrical Eng, *Inha Univ., Electrical Eng.
(Received November 26, 1996)

요 약 - 본 연구는 건식 프로세스의 일종인 열증착법을 이용하여 PVDF 유기박막을 제조하는데 있다. 발열 원과 기관간의 거리는 5 cm로 하였고, 기관의 온도를 30 °C로 유지시키면서 반응조의 진공도가 2.0×10^{-5} Torr로 되었을 때 발열원의 온도를 6~8°C/min로 상승시켜, 발열원의 온도가 270 °C될 때 셔터(shutter)를 열고 증착을 개시하였다. 전계인가 강도의 증가에 따라 α 형 피크들인 530 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 977 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} 피크는 점점 작아지고 β 형 피크인 510 cm^{-1} , 1273 cm^{-1} 피크가 증가함을 알 수 있었다. 전계인가강도 71.4 kV/cm 이하에서는 530 cm^{-1} 피크가 510 cm^{-1} 피크의 강도보다 큰 것을 알 수 있는데 이는 β 형 성분보다 α 형 성분이 필름의 특성을 지배함을 알 수 있다. 이상의 결과로 전계인가 강도의 증가에 따라 PVDF 유기박막의 분자배는 α 형인 TGT 또는 TG'T에서 β 형인 평면지그재그 TT형태로 변화함을 알 수 있다.

Abstract - In this study, the PVDF organic thin films were fabricated by thermal evaporation deposition which is one of the dry-processing methods. The distance from heat source to substrate was 5 cm. The substrate temperature was maintained at 30°C during deposition. The working pressure was about 2×10^{-5} Torr and the temperature of heat source was increased at the rate of 6 to 8°C/min. At 270°C, the shutter was opened and the deposition of PVDF has started. As the electrical field intensity increased, α peaks such 530, 795, 977, 1182 cm^{-1} decreased, and β peaks such as 510, 1273 cm^{-1} increased. The intensity of 530 cm^{-1} peak was stronger than that of 510 cm^{-1} peak below the 71.4kV/cm, intensity of electrical field. This result showed the characteristic of film was mainly due to α -mode. According to these results, the molecular structure of PVDF thin film is transformed from α -mode with TGT or TG'T to β -mode with planar zigzag structure TT, as increasing of intensity of electrical field.

1. 서 론

최근 고분자재료에 대한 합성기술이 발달함에 따라 다양한 구조와 물성을 갖는 재료가 개발되어 전기전도성이나 압전·초전특성과 같은 기능성 재료로서 주목을 받고 있으며, 능동소자로서의 개발 가능성을 인정받아 그 중요성이 날로 더해 가고 있다. 특히 기능성 재료중 박막재료는 집적화, 소형화, 경량화, 대면적화 등의 특성을 갖고 있어서 이에 대한 연구는 새로운 기능을 부여하는 기

능재료의 설계 및 합성에 있어서 매우 중요한 과제로 주목되고 있고 따라서 이러한 기능성 박막재료를 형성하는 방법에 대해서도 많은 관심을 갖게 되었다[1].

기능성 고분자 재료에 대한 연구는 1892년 Heaviside가 용융한 왁스에 전장을 인가하면 영구자계를 갖는 자석처럼 영구전하를 갖는 일렉트렛트를 만들 수 있다는 이론을 제시하였고, 1920년 Eguchi가 왁스 일렉트렛트를 만들면서 시작되었다. 특히 고분자 압전재료에 대한 연구는 1969년 Kawai가 합성고분자인 폴리비닐렌후로

라이드(Polyvinylidene Fluoride: PVDF)에서 높은 압전성을 발견한 뒤로는 고분자의 압전성에 관한 연구가 급격하게 진행되어 왔다[2]. 이 후 여러가지 합성 고분자에 대한 연구가 많이 있었으나 지금까지 알려진 고분자 중에서 PVDF 및 VDF의 공중합체가 가장 우수한 것으로 알려졌다. 일반적으로 PVDF는 결정화도가 50% 정도이며 $-CH_2-CF_2-$ 를 반복단위로 하는 선상고분자로서 기계적·화학적 성질이 우수하고 분자쇄내에 존재하는 강한 C-F 쌍극자기에 의해 고분자 재료중 가장 큰 유전율을 나타낸다[3].

분자쇄의 결정형에는 α 형, β 형, γ 형, 극성 α 형의 4가지 형태가 알려져 있으며 이들의 결정구조 및 특성은 많은 연구자들에 의해서 연구 되어지고 있다. 결정형태에 대한 상변환으로 가장 안정되어 있는 결정 형태는 분자쇄의 입체구조체에서 트랜스(T) 및 고쉬(G)의 합성에 따라 주로 TT, TGTG' 및 T₃GT₃G'의 3형태의 존재가 알려져 있다[4].

가장 안정된 α 형태는 TGTG'을 반복단위로 하는 분자쇄가 결정에서 쌍극자 모우멘트를 상쇄하는 형으로서 무극성결정이다. 이에 반해 β 형 결정은 분자쇄의 쌍극자모우멘트가 한방향으로 배열되어 있기 때문에 결정 자체가 강한 극성을 갖고 있어 압전성 및 초전성, 강유전성을 나타낸다. 박막제조법으로서 진공증착법을 이용하는 장점은 성형·압출법이나 캐스트법에 의해 제조된 필름의 경우 제조시 소자의 집적화, 소형화, 경량화가 불가능하며, 용매에 의해 인체에 많은 해를 미치게 된다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 진공상태인 깨끗한 환경에서 박막화 할 수 있는 진공증착법을 이용함으로써 수분 및 불순물이 없는 고품질인 박막을 얻을 수 있다[1].

이에 본 연구에서는 진공증착법을 이용하여 PVDF 유기박막을 제조하고, 공정의 단축을 위하여 박막 제조시 전계인가법을 이용한 분자배향제어를 통하여 PVDF의 구조중 압전특성이 가장 크다는 β 형태의 PVDF 유기박막을 제조하는데 있다.

2. 실험

2.1 전계인가법

진공증착시 전계인가법을 이용하였을 때의 분자배향의 모식도를 그림 1에 나타냈다.

전계인가법은 증착막의 분자배향 제어법으로서 기관

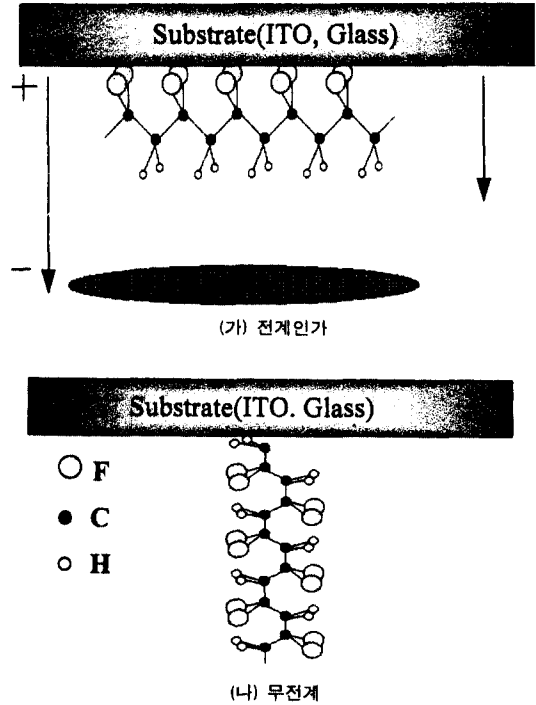


그림 1. 전계인가법에 의한 분자배향.

온도 등의 증착조건 외에 새롭게 전계를 제어변수로 택하는 것이다. 전계에 의한 배향제어는 종래의 강유전성 고분자 재료인 PVDF, 폴리염화비닐르텐, 산화비닐 공중합체 및 나일론 등에서의 쌍극자 배향을 위해서 이용된 분극처리의 개념을 응용한 것으로, 분극처리는 전계에 의해 쌍극자를 일축 배향시킨 후 강유전성을 얻는 것이지만 이 분극 처리는 전극이 얇은 증착막에 대해서는 적용이 곤란하고 또한 처리 후 고분자의 배향전환의 문제가 있다.

Sakai 등의 실험에 의하면[5], 증착시 탄소기의 말단에 붙어 있는 수소가 먼저 기관면에 증착되기 때문에 분자쇄의 배좌는 α 형태와 동일한 TGTG'로 비극성의 물질로 제조된다는 연구 결과가 보고된 바 있다.

이에 본 실험에서는 그림 1(가)와 같이 증착시 전계인가법을 이용하여 기관상에서 분자가 증착막을 형성하고 있을 때 고전계를 인가해서 분자쇄내의 불소를 먼저 증착시킴으로써 그 반대편에 수소가 부착되도록 하여 쌍극자모우멘트를 기관면과 수직 배향 시킴으로써 평면지그재그 형태의 분자쇄를 지니며, PVDF의 형태중 가장 큰 자발분극을 갖는다는 β 형태의 PVDF 유기박막을 제조하는데 그 이론적 배경을 두었다.

2.2 PVDF 유기박막의 제조공정

진공증착법을 이용한 PVDF 유기박막의 제조공정을 그림 2에 나타냈다.

글라스(76×26 mm) 표면에 묻어 있는 유기용매의 제거를 위하여 마이크로 용액(5%)과 증류수(95%)를 이용하여 초음파세척기를 이용하여 20분간 초음파 세척을 한 후에 마이크로 용액을 제거하기 위하여 증류수에서 20분씩 5회의 반복 세척을 하였다. 마지막으로 아세톤에서 세척을 한 후 건조시켜 사용하였다. 기관으로는 소다글라스와 적외선 흡수분광기와 주사형전자현미경 측정을 위해서 KBr을 사용하였다. 진공증착 후 탄화된 PVDF의 잔류성분은 DMF(Dimethyleformamide)로 녹여 제거시킨 후, 아세톤에 넣고 초음파 세척을 하였다. 또한 포트의 열차폐를 위하여 스테인레스를 원통형으로 제작하여 사용하였으며, 기관을 발열원과 5 cm 떨어진 곳에 고정시켰다.

실험에 사용된 시료는 Kuraha사 제품인 원형의 PVDF 펠렛을 이용하였다. 먼저 로타리 펌프로 반응부의 진공을 1.0×10^{-3} Torr로 유지 시킨후, 디퓨전 펌프를 작동시켜 2.0×10^{-5} Torr에서 기관의 온도를 30°C 로 유지시켰고, 발열원의 온도를 $6 \sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온시켜 270°C 가 될 때

고전압 발생장치를 이용하여 전계를 인가했다. 진공상태와 기관의 온도, 발열원의 온도가 일정하게 유지 될 때 셔터를 열고 증착을 실시하였다. 증착량의 제어는 수정 진동자식 막두께측정기를 이용하여 증착완료시간을 설정하였다. 증착이 완료된 PVDF 유기박막은 기초물성분석을 위해서 주사형전자현미경사진, 적외선흡수분광기, 오저스펙트라 실험을 행하였다.

2.3 측정장치

시료의 구조적 물성을 분석하기 위해서 사용한 장비는 적외선흡수분광기(FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectra, Bio-Rad Co., FTS-165)를 사용 하였으며, 또한 박막의 두께 측정을 위하여 주사형전자현미경사진(SEM: Scanning Electron Microscope, X-650)과 엘립소메타(Ellipsometer, PLAS MOS Co., SD2302)를 사용하였다. PVDF 필름 상으로 전극의 침투깊이를 계산하기 위하여 오저 스펙트라(Auger Spectra, Perkinelmer, PHI-670)와 물질표면의 구성원소비를 조사하기 위해서 X선 광전자분광장치(X-ray Photoelectron Spectroscopy, SSI Co., 2803-S)를 이용 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PVDF 펠렛의 증착특성

PVDF 펠렛은 우유빛을 띠며, 아세톤과 같은 용매에 잘 녹지 않는 내화학성이 뛰어난 특성을 지니고 있었다. 증착 가능온도를 알기 위하여 포트의 온도를 단계별로 증가시켜 가면서 반응조내의 진공도와 상관관계를 그림 3에 나타냈다.

PVDF는 선상고분자로서[6] 단량체와 달리 어느 시점에서 증착이 이루어지지 않고 그들의 체인들이 서서히 풀리면서 증착이 진행되는 특성을 지니고 있었다. 일반적으로 알려져 있는 PVDF의 녹는점은 약 170°C 정도로 보고 되었지만, 그 온도에서는 증착이 거의 이루어지지 않았다. 이러한 결과는 진공증착법이 열교환과정이라는 점에서 충분한 열에너지를 가진 분자들만이 기관까지 도달하여 증착막을 형성함을 뒷받침하여 주는 결과라 할 수 있겠다. 포트의 온도가 $240 \sim 270^{\circ}\text{C}$ 가 되었을 때 비로서 증착막이 형성되었으며, 진공도는 $1.2 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ Torr로 비교적 안정된 상태를 유지하였다. 포트안의 PVDF 펠렛은 용융되어 투명한 빛에서 시간이 지나면서 다갈색으로 변하기 시작하였다. 증착률은 $9 \sim 12.5 \text{ \AA}/\text{min}$

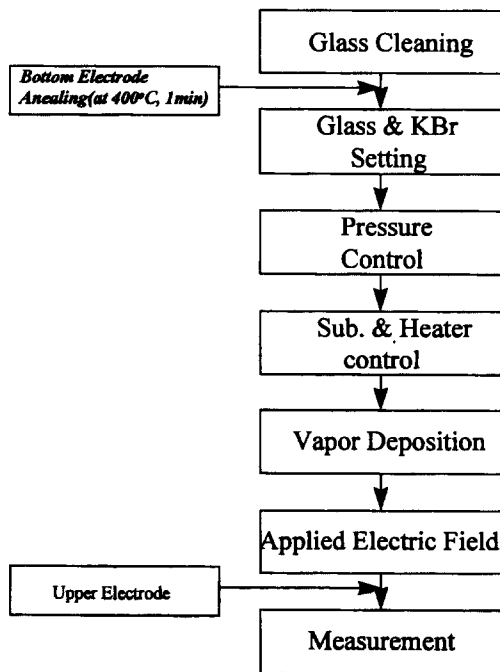


그림 2. 실험순서도.

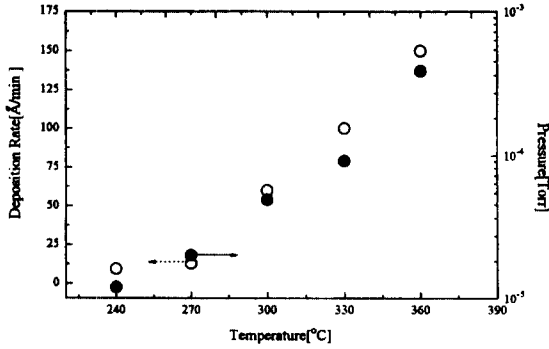


그림 3. PVDF의 진공증착특성.

min였으며, 증착된 박막은 투명한 색깔을 띠고 있었다.

반면에 300°C 이상의 온도에서는 반응조내의 진공도는 매우 불안정한 상태로 $4.9 \times 10^{-5} \sim 3.9 \times 10^{-4}$ Torr였다. 또한 PVDF 펠렛의 색깔이 검정색으로 변하면서 증착률은 급격히 증가하였다. 증착률은 60~150 Å/min였으며, 증착된 박막은 다갈색의 빛을 띠고 있었다. 이상의 결과로 시료의 온도가 300°C 이상에서 PVDF는 급격히 열분해가 일어남을 알았고, 본 실험에서는 증착률과 진공도를 고려하여 적정 실험온도를 270°C로 고정시켜 진공증착박막을 제작하였다. 이와같은 조건으로 제조한 진공증착박막의 분자량을 겔투과크로마토그래프를 이용하여 분석한 결과 수평균분자량은 2148 이었으며, 분자량분포는 1.07로 비교적 균일한 분자량분포를 나타내고 있었다. 진공증착박막을 분자량으로 구분하여 볼 때 고분자보다는 유기박막에 가까운 상태로 막이 성장되었음을 알 수 있었다.

3.2 표면분석

PVDF 유기박막의 표면미세 구조, 증착막의 균일성과 두께측정을 위하여 주사형전자현미경을 이용하였다. 이때, 인가전압은 25 kV로 하였고, PVDF 유기박막 표면에서의 전하축적현상(charge-up)을 방지하기 위해서 금(Au)으로 시료 표면을 ion-coating 하였다.

PVDF 유기박막의 표면구조를 그림 4(가)에 측면구조를 통한 막질의 구별은 그림 4(나)에 나타냈다.

그림 4(가)에서 볼 때 비교적 단순한 모양으로 원자의 긴사슬로 이루어진 선형고분자(linear polymer) 형태를 띠고 있으며, 분자의 주쇄가 곧게 뻗은 직선형보다 불규칙하게 자유로이 휘어진 형태를 지니고 있음을 알 수 있다. 그림 4(나)의 결과에서 PVDF 유기박막의 두께는



(가) Surface state of PVDF thin film



(나) Side structure of PVDF thin film

그림 4. PVDF 유기박막의 주사형전자현미경사진.

약 2600 Å 정도였으며, 막이 비교적 균일하며 육안으로는 두께의 불균일성을 발견하기가 어려웠다.

3.3 알루미늄산화 측정

전기적 특성평가를 위해서 진공증착법으로 제조된 PVDF 유기박막 사이에 상·하부전극을 형성시킬 경우, 박막내부의 확산을 예상해 볼 수 있다. 또한 이러한 현상으로 정확한 고분자 필름의 두께를 산출해 내기가 곤란하여 오저스펙트라를 이용하여 확산 깊이를 산출하여 보았다.

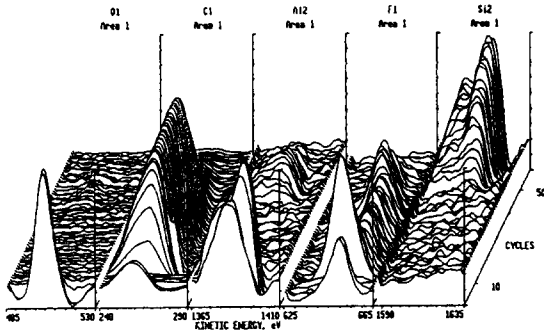


그림 5. 오제전자분광법에 의한 박막 내부에서의 구성원소 변화.

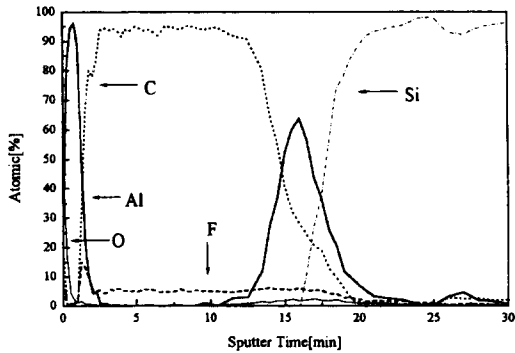


그림 6. 오제전자분광법에 의한 스퍼터 시간에 대한 구성원소 변화.

전계 5 keV를 가하여 측정한 결과를 그림 5와 6에 나타냈다.

그림 5는 상부전극의 표면(cycle 0)에서부터 박막내부로 들어갈 때 구성원소들을 3차원으로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 상부전극의 표면은 알루미늄과 산소가 주종을 이루고 있었다. 이것은 증착된 알루미늄의 산화에 의한 현상으로 추정되며, 점차 박막내부로 가면서 알루미늄은 없어지고 PVDF의 구성성분인 C(carbon)와 F(fluorine)이 나타나기 시작하였다. 그림 6는 스퍼터 시간에 대한 구성성분비를 나타낸 것이다. 스퍼터 속도는 SiO₂에서 161 Å/min였다. 그림에서 알 수 있듯이 상부 알루미늄의 고분자 표면으로의 확산은 약 110 Å 정도였다. 또한 X선 광전자분광장치를 이용하여 C와 F의 상대원자 구성비를 분석하여 본 결과 C 45.81%와 F 54.19%의 비를 지님을 알 수 이었다.

3.4 시료의 분자구조

발열원의 온도를 270°C로 고정시키고, 기관의 온도를

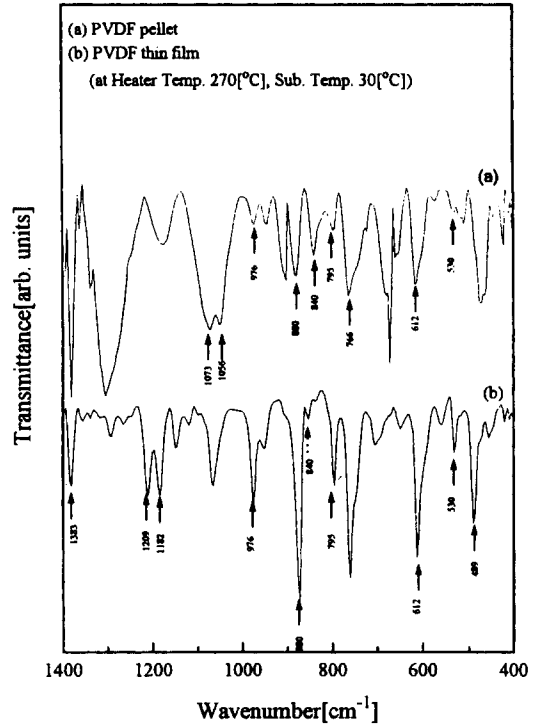


그림 7. PVDF 펠렛과 유기박막의 적외선흡수스펙트라.

30°C로 유지시켜 단결정의 KBr 위에 성장시킨 PVDF 유기박막과 PVDF 펠렛을 가루 형태로 만들어 KBr 가루와 혼합하여 적외선흡수분광기로 분석한 결과를 그림 7에 나타냈다.

이때 분해도는 8, 주사횟수(scan number), 파동수(wavenumber)의 범위는 400~1400 cm⁻¹으로 고정하여 측정하였다. 그림에서 (a)는 원시료에 대한 스펙트라이고, (b)는 PVDF 유기박막에 대한 결과이다.

원시료의 경우 PVDF 유기박막과는 달리 넓은(broad) 형태의 피크들로 이루어졌음을 알 수 있었다. 이것은 진공증착시 열에너지를 가진 원자들의 결합각이나 결합거리가 원시료와 비교해 변화가 생겼음을 나타내며, 두 개의 스펙트라에서 특이한 성분변화는 찾아볼 수 없었다. 원시료의 적외선흡수스펙트라를 살펴보면, α형태의 PVDF[7, 8, 9]에서 나타나는 CF₂ 굽힘 진동(bending mode)의 530 cm⁻¹ 피크와 CH₂ 꼬임 진동에 의해서 나타나는 976 cm⁻¹ 피크가 관찰되었다. 또한 α형태의 612 cm⁻¹, 766 cm⁻¹, 795 cm⁻¹ 피크와 β형태의 945 cm⁻¹, 1073 cm⁻¹ 피크도 나타났다. 원시료의 경우 α와 β형태가 혼재된 상태이나 정량적으로 피크들의 점유 비율만을 놓고 본다면

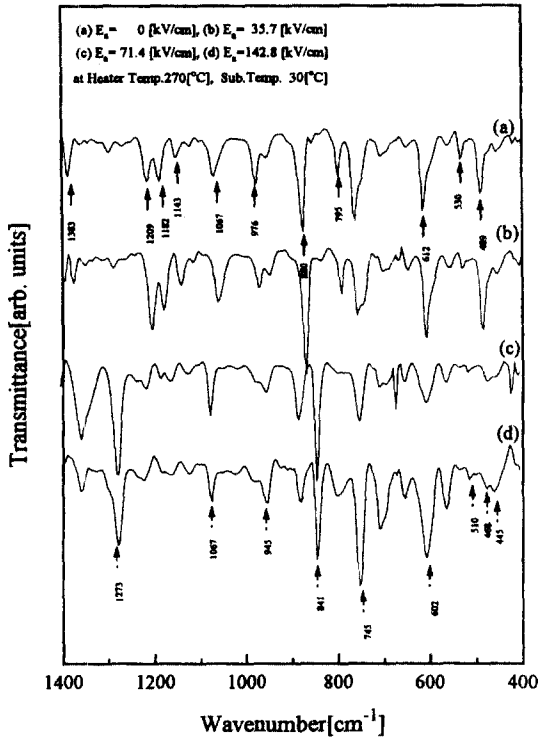


그림 8. 인가전계에 따른 PVDF 유기박막의 적외선흡수스펙트럼.

α 형태에 가깝게 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한 PVDF 유기박막의 경우에도 원시료에서 넓은 형태로 분포되었던 피크들의 위치에서 보다 선명한 피크들이 관찰되었는데, α 형태의 1143 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} , 1209 cm^{-1} 피크와 β 형태의 945 cm^{-1} 피크가 나타났다[7, 8, 9]. 이와 같은 결과로 PVDF는 단일상으로 존재하는 것이 아니라 다상으로 존재함을 알 수 있었다. 일반적으로 사용되고 있는 상의 구별법인 ① α 형태의 530 cm^{-1} 피크와 β 형태의 510 cm^{-1} 피크의 상대강도비를 비교하는 방법과, ② 각상에서 보이는 880 cm^{-1} 피크와 β , γ 형태에서 나타나는 840 cm^{-1} 피크의 상대강도비를 비교하는 방법, ③ β 형태의 1273 cm^{-1} 피크의 유·무로써 상을 구별하는 방법이 거론되고 있으나 본 실험분석에서는 ①, ③을 사용하여 분석하였다.

3.5 전계 제어

진공증착법으로 제조한 PVDF 유기박막의 경우 기판과 쌍극자가 수평배향을 한다는 연구결과가 보고 되었으며[5], 반면에 제조된 필름에 전계를 인가하여 분극을 시

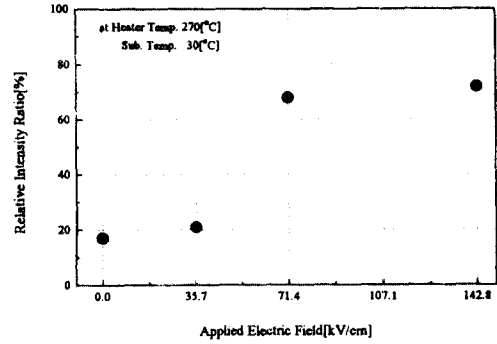


그림 9. 인가전계에 따른 510 cm^{-1} 비.

킬 경우에는 기판면과 쌍극자가 수직배향을 한다는 연구 결과를 토대로 진공증착법으로 필름 제조시 메시에 부극성의 전계를 인가시켜 기판에 부극성을 유도시킴으로써 분자배향을 기판면에 대해서 쌍극자를 수직배향시키고자 전계의 강도를 35.7 kV/cm , 71.4 kV/cm , 142.8 kV/cm 로 변화시켜가며 박막을 성장시켰다. 진공증착시 발열원의 온도를 270°C , 기판의 온도를 30°C 로 유지시켜 각각의 전계를 인가하여 제조한 PVDF 유기박막의 적외선흡수스펙트럼을 그림 8에 나타냈고, β 형태를 나타내는 510 cm^{-1} 피크와 α 형태를 나타내는 530 cm^{-1} 피크의 상대강도비를 그림 9에 나타냈다.

전계를 인가하지 않거나 35.7 kV/cm 로 인가하여 성장시킨 박막의 경우 α 형태의 피크를 나타냈고, 510 cm^{-1} 와 530 cm^{-1} 피크의 상대강도비는 $17\sim 21\%$ 로 α 형태에 가까운 형태를 띠고 있었다. 그러나 전계의 강도를 71.4 kV/cm 이상으로 인가하여 제조한 PVDF 유기박막의 경우 CF_2 굽힘진동(bending mode)에 의해서 나타나는 510 cm^{-1} 피크가 530 cm^{-1} 피크의 상대강도는 $68\sim 72\%$ 로 β 형태에 가까운 형태를 띠고 있었다. 또한 α 형태에서 나타나는 CH_2 꼬임진동에 의한 976 cm^{-1} 피크의 경우 전계의 증가에 따라 감소하였다. 특히 β 형태에서만 나타나는 CF_2 와 CC 신축진동과 CCC 굽힘진동의 1273 cm^{-1} 피크는 전계가 71.4 kV/cm 이상에서 나타난 것으로 보아 β 형태의 상 변화는 그 이상의 전계에서 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.

전계강도를 증가시켜 더욱더 β 형태의 필름을 성장시키기 위해서 142.8 kV/cm 를 초과해서 성장시킨 필름의 경우 하부전극으로 증착된 알루미늄이 손상을 입어 그 이상의 전계를 인가해서 PVDF 유기박막을 성장시키는 것은 본 고분자증착장치에서는 불가능하였다.

4. 결 론

진공증착법을 이용하여 PVDF 유기박막을 제조하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVDF 유기박막을 제조하기 위한 최적의 조건은 발열원온도 270°C, 기관의 온도 30°C로 유지시켜 제조하여야 하며, 기능성 재료로써 활용을 위하여 β -PVDF 유기박막을 얻기 위해서 전계인가강도를 142.8 kV/cm로 유지시키고, 발열원과 기관간의 거리를 5 cm로 유지시켜 제조할 경우 가장 좋은 특성을 나타냈다.

2. 적외선흡수분광기를 이용한 분석에서 전계인가강도의 증가에 따라 α -PVDF에서 β -PVDF로 상전이가 이루어짐을 알 수 있었으며, 특히 α -PVDF에서 나타나는 530 cm^{-1} 피크와 977 cm^{-1} 피크가 전계인가강도의 증가에 따라 감소함을 알 수 있었다. 또한 β -PVDF에서 나타나는 510 cm^{-1} 피크와 1273 cm^{-1} 피크는 점점 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 崔斗鎭, "박막프로세스의 基礎", 半島出版社, pp. 31-57 (1992).
2. H. Kawai, "The Piezoelectricity of poly (vinylidene

fluoride)", Jpn., J. Appl. Phys, Vol. 8, pp. 975-976 (1969).

3. 丸山統雄, "機能性高分子 エレクトレット(とくに PVDF系)の新しい電界", 靜電氣學會誌, 11, 6, pp. 422-439 (1987).
4. M. A. Bachman and W. L. Gordon., "An infrared study of phase-III poly (vinylidene fluoride)", J. Appl. Phys, Vol. 50(10), pp. 6106-6111 (1979).
5. A. Takeno, N. Okui, T. Hiruma, M. Muraoka, S. Umemoto, and T. Sakai "Crystal Form and Molecular Orientation of Poly (vinylidene fluoride) Thin Films Prepared by Vapor Deposition", Kobunshi Ronbunshu, 48(7), pp. 405-410 (1991).
6. Robert W. Cahn, "The Encyclopedia of Advanced Materials", pp. 811-815 (1994).
7. C.C Hsu and P.H. Geil, "Morphology-Structure-Property relationships in Ultraquenched Poly (vinylidene fluoride)", J. Appl. Phys., 56(9), pp. 2404-2411 (1984).
8. S. Enomoto, Y. Kawai, and M. Sugita, "Infrared Spectrum of Poly (vinylidene fluoride)", J. Polymer. Sci., Part-A, Vol. 6, pp. 861-869 (1968).
9. M.A. Kobashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro, "Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly (vinylidene fluoride)", Macromolecules, Vol. 8, No. 2, pp. 158-176 (1975).