

진공증착법을 이용한 최적의 압전성 유기 박막의 제조와 스위치 특성에 관한 연구

박수홍* · 이선우* · 김형권* · 정무영* · 임응춘** · 김수정** · 이희규*** · 이덕출*

*인하대학교 전기공학과, **오산대학 전기과, ***부천대학 전자과
(1999년 2월 24일 접수)

A Study on the preparation of optimum piezoelectric organic thin films of PVD method and switch characteristic

Su-Hong Park*, Sun-Woo Lee*, Hyung-Gweon Kim*, Mu-Young Jung*,
Eung-Choon Lim**, Su-Jung Kim**, Hee-Kyu Lee*** and Duck-Chool Lee*

*Inha Univ., Electrical Eng., **Osan Coll., Electrical Eng., ***Bucheon Coll., Electronic Eng.
(Received February 24, 1999)

요 약 - 본 논문에서는 진공증착법으로 β 형 PVDF 유기 박막의 자세한 제조 방법과 압전 특성을 연구하였다. 증착 공정중에 인가 전계와 기판 온도의 적용에 의해서 결정의 분자 배향을 통한 증착 유기 박막을 제조하였다. 진공증착법에 의하여 β -PVDF 유기 박막을 제조 할 때 기판 온도를 80°C 로 유지시키고, 인가 전계를 142.8 kV/cm 로 유지시킬 때 최적의 제조 조건임을 제시하였다. 스위치 특성의 경우, 전압 출력 계수는 힘 모멘트의 증가에 따라 1.39에서 7.04 V로 증가하였다.

Abstract - In this paper studied was the piezoelectric properties of the β -PVDF organic thin films prepared by physical vapour deposition method. The molecular orientation of organic thin films was controlled by the application of an electric field and variation of substrate temperature during the evaporation process. Optimum conditions of manufacturing β -PVDF organic thin film by physical vapor deposition method is to keep at the substrate temperature of 80°C , at the applied electric field of 142.8 kV/cm . The voltage output coefficient increased from 1.39 to 7.04V increasing the force moment.

1. 서 론

1969년 Kawai가 합성 고분자인 PVDF(Polyvinylidene fluoride) 필름에서 압전성을 발견한 이후 종래의 무기질 재료 중심에 국한되어 온 압전성 센서 재료 개발 분야에서 고분자 재료가 갖는 고유의 특성인 가공성, 유연성, 가소성 등을 이용하기 위한 재료 개발이 현재 활발히 진행되고 있는 실정이다[1].

그러나 지금까지 고분자 재료가 무기질 재료에 비해 크게 주목받지 못한 이유는 일렉트레트(electret)화가 매우 어렵다는 이유 때문이다. 현재까지 발견된 일렉트레트화 방법은 고전계 분극법(high electric field method)과 연신 방법(stretching method)이 주로 사용되어 왔다[1-3].

고전계 분극법의 경우 가장 많이 사용되어온 방법이 나 고전계 인가시 필름 표면으로 흐르는 과전류에 의한 절연 파괴가 문제시되었고, 이를 방지하기 위한 방법으로 유전체를 지지판으로 사용하는 방법과 절연유 안에서 수행하는 방법이 사용되었다. 그러나 필름 표면의 불순물에 의한 오염과 유전체 지지판과 필름과의 부착 특성의 차이에 의해서 어느 한 부분에 전계의 집중이 발생하여 작은 면적만 일렉트레트가 된다는 것이다[1-3].

연신 방법의 경우는 장시간이 소요 될 뿐만 아니라 작은 면적만을 사용할 수밖에 없으며, 필름 표면으로 분자쇄가 거칠게 배향되기 때문에 기대할만한 압전 특성을 얻지 못한다는 단점이 있다. 또한 이들 두가지 방법의 경우를 거친 고분자 재료는 높은 결정화도를 얻지 못하

기 때문에 고온에서 열처리 과정을 거쳐야 한다. 그러나 고분자 필름은 고온에서 장시간 열처리 과정을 거치는 동안 열적 호트림에 의해 압전성이 감소한다는 치명적인 단점으로 지적되고 있다[4].

이에 본 연구실에서는 새로운 고분자 일렉트렛트 제조 방법의 하나로 진공증착법을 이용한 방법을 제안한 바 있다. 그러나 고전계 인가를 위해서 사용한 망사에 의한 요철 현상이 나타났으며, 또한 저분자화에 의한 결정화도의 감소에 따른 압전 특성이 종래의 방법에 비해 크게 개선되지 못한 것이 사실이다.

따라서 본 연구에서 요철 현상의 방지와 결정화도를 증가시키려는 취지로 기판 온도를 제어하여 PVDF 유기 박막을 제조하여, 주사형전자현미경, 적외선흡수분광기, X선 회절 분석기, d_{33} 메타를 통한 제특성과 압전 특성 및 스위치 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 장치

본 실험에 사용한 진공 증착 장치는 고분자 박막을 제조하면서 일렉트렛트 공정과 열처리 공정을 동시에 수행할 수 있는 구조로 제작하였다. Fig. 1에 반응부의 개략도를 나타내었다.

전계 인가법(applied electric field method)을 이용한 PVDF 유기 박막 제조를 위한 반응부는 증발원으로써 자체 제작한 크누드센 셀(Knudsen cell) 형태의 스텐레스 포트($\phi = 16$ [mm], $h = 85$ [mm])와 증발원과 외부와의 열 차폐를 통한 외부로의 열 전달을 방지하기 위하여 스텐레스 열 차폐 장치($\phi = 25$ [mm], $h = 90$ [mm])를 사용하였으며, 기판의 온도와 증발원의 온도를 일정하게 유지

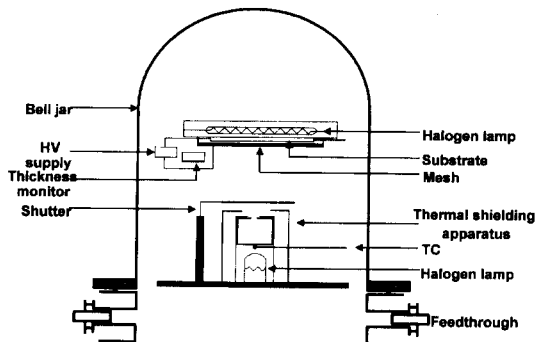


Fig. 1. The schematic diagram of reaction chamber apparatus.

시키고 증발량을 제어하기 위하여 PID(Proportional Integrational Differential) 특성을 이용한 온도 조절기인 DX4-100에 가변저항을 연결하여 사용하였다. 특히 고전계 인가를 통한 분자쇄의 배향을 위해서 스텐레스 망사($\square-0.85 \mu\text{m}$)를 진공 증착 장치와의 절연을 위해서 알루미나와 테프론 판을 이용하였다. 기판은 측정 용도에 따라 유리(Glass, 76×26 [mm]), KBr 등을 사용하였다.

또한 일정한 두께의 PVDF 박막을 제조하기 위하여 수정 진동자식 막두께 측정기(Thickness monitor, INFICON Co., ITM-180)를 기판면에 가까운 곳에 설치함으로써 PVDF 유기 박막 제조에 있어 막두께 재현성을 증가시키려는 목적으로 사용하였다.

2.2. 측정 장치

제조된 PVDF 유기 박막의 결정화도의 분석은 X선 회절 분석기(XRD : X-Ray Diffractometer, Philips Co., X'Pert-MPD DY616)를 이용하여 얻은 값에 Non-linear curve fitting software를 적용시켜 그 결과값을 얻었다. 분자구조 분석은 적외선흡수분광기(FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectra, Bio-Rad Co., FTS-165), 압전 특성은 d_{33} 메타(Berlincourt Co., Piezo d-meter, model CADT)와 종래의 얻어진 비유전율값을 이용하여 압전 전하 계수 g_{33} 을 이론적으로 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기판 온도에 따른 증착 특성

진공증착법을 이용한 PVDF 유기 박막 제조시에 증발원의 온도와 인가 전계를 270°C , 142.8 kV/cm 로 각각 고정시키고, 기판의 온도를 변화시켰을 때의 증착 특성을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2의 결과를 살펴보면 기판 온도를 $30 \sim 130^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 제조할 경우 증착량은 $10.5 \sim 0 \text{ \AA/min}$ 으로 감소함을 알 수 있다. 특히 기판 온도가 105°C 이상에서의 증착량은 급격히 감소하여 130°C 가 될 때 증착막이 거의 성장되지 않았다. 이와 같은 결과를 과포화도와 응집 에너지의 개념을 도입하여 해석하여 보면, 과포화도(단, 과포화도란 기판 면에 입사하는 분자수와 재 증발하는 분자수의 비)가 클 경우 즉, 기판 온도가 낮아 기판 면에서 재 증발하는 입자수가 적을 경우에는 기판 상에 입사된 기체 분자는 병진, 회전 운동을 할 공간적 시간적인 여유가 없으므로 일정한 두께의 박막을 성장시키는데

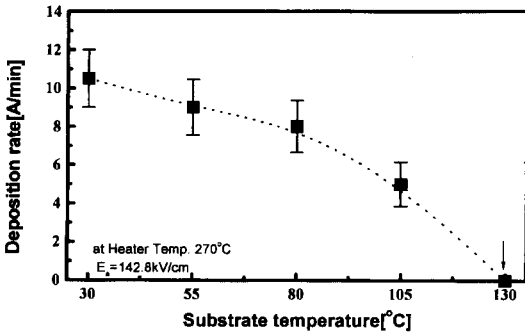


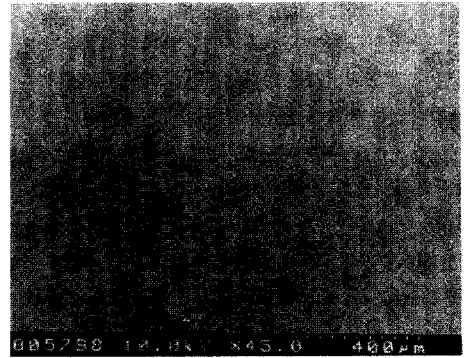
Fig. 2. Effect of substrate temperature on PVDF deposition rate.

소요되는 시간은 감소한다. 반면에 과포화도가 작을 경우에는 기판면 상에 입사된 기체 분자가 병진, 회전 운동을 할 시간적, 공간적인 여유가 존재함으로 재 증발할 가능성이 증가됨으로 일정한 두께의 박막을 제조하는데 상당한 시간이 소요된다는 것이다. 본 실험에서 제조한 PVDF 유기 박막의 경우 용해가 130°C 부근에서 시작하여 141°C에서 최대 피크값을 나타냄을 이미 보고한 바 있다[5]. 즉 용해가 시작되는 영역에서 과포화도와 응집 에너지는 최소값을 가짐으로 기판 면에 입사된 대부분의 기체 분자가 재 증발함으로써 박막이 거의 성장되지 않은 것으로 생각된다. 이와 같은 증착 특성 결과를 토대로 박막 성장의 경제성을 고려하여 기판 온도를 30~105°C로 변화시켜 박막을 제조하였다.

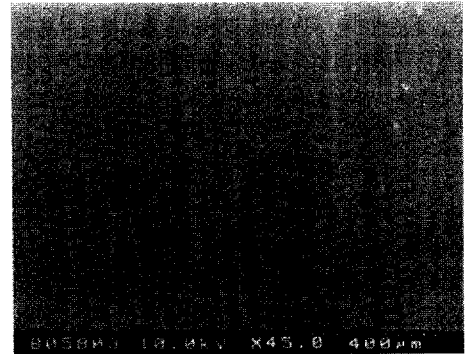
3.2. 표면 분석

기판 온도의 변화에 따라서 제조한 PVDF 유기 박막의 표면을 주사형 전자현미경으로 관찰한 사진은 다음과 같다.

기판의 온도를 30°C로 유지시켜 제조한 PVDF 유기 박막의 표면에 요철 현상이 생기는 것은 전계 인가법을 위한 망사에 의한 영향으로 이러한 현상은 PVDF 유기 박막의 막두께 균일성을 저해시킴으로써 전기적인 절연 파괴가 쉽게 일어날 수 있는 원인이다. 이에 이번 연구에서는 먼저 이러한 현상을 방지하기 위하여 기판 온도를 증가 시켰다. 기판 온도를 55°C 이상으로 유지시켜 PVDF 유기 박막을 제조할 경우 요철 현상이 나타나지 않음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 기판 온도의 증가에 따라 기판면으로 유입되는 PVDF 유기 분자는 기판면에서 병진 · 회전운동에 의하여 요철 현상이 나타나지 않는 것으로 생각된다.



(a) Substrate temperature 30°C



(b) Substrate temperature 55°C

Photo 1. The surface image of PVDF organic thin film as a function of substrate temperature.

이상의 결과는 지금까지 지적되어 오고 있는 진공증착법으로 PVDF 유기 박막 제조에 있어 박막 두께의 불균일성을 극복 할 수 있는 방법의 하나로 기판 온도 제어법이 유효함을 나타내어주는 결과라 하겠다.

3.3. 분자구조 분석

앞에서 기판 온도를 고온으로 유지 시켜서 유기 박막을 제조 할 경우 요철 현상의 방지 효과를 얻을 수 있음을 보고하였다. 그러나 지금까지 PVDF 필름에서 보고된 바에 의하면 β형태로 일렉트렛트화 된 PVDF 분자쇄는 고온에서 열처리를 할 경우 β형태의 TT형에서 α형태의 안정된 TGTG' 형태나 γ형태의 T₃GT₃G'로 재배열됨으로 압전 특성이 저해된다는 연구 결과 보고가 있었다[6]. 그러므로 기판 온도를 고온으로 유지시킴에 따른 분자구조의 변화 추이를 살펴보기 위해서 증발원의 온도 270°C, 인가 전계 142.8 kV/cm, 기판의 온도를 30~105°C로 가변 시켜서 단결정의 KBr 위에 성장시킨

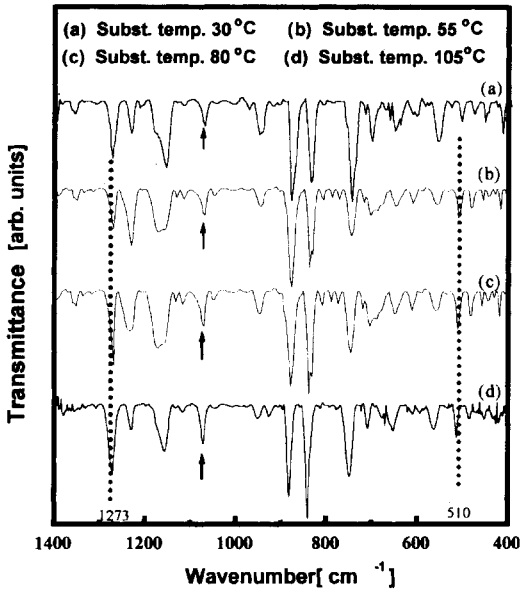


Fig. 3. FT-IR spectra of PVDF organic thin films prepared at different substrate temperatures.

PVDF 유기 박막에 대한 적외선 흡수 분광 분석 실험을 하였다. 이때 분석 조건은 분해능(resolution)은 8, 주사 회수(scan number) 50, 파동수의 범위는 400~1400 cm^{-1} 으로 측정하였다. 제조한 PVDF 유기 박막의 적외선 흡수 스펙트라의 결과를 Fig. 3에, β -PVDF 함유 비율을 Fig. 4에 나타내었다.

그림의 결과에서 살펴보면 지금까지 보고된 경향과 상반되는 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 즉, 기판 온도 증가에 따라 β 형태의 결정에서 나타나는 특성 피크인 [7] CF_2 굽힘 진동 형태(bending mode)의 510 cm^{-1} 피크가 증가함을 알 수 있었고, 반면에 α 형태의 결정에서 나타나는 530 cm^{-1} 피크는 감소하였다. 이와 같은 결과는 기판 온도의 증가에 따라 β 형태로 상전이가 더욱더 활발히 일어나고 있음을 나타내어 주는 결과이며, 또한 Fig. 4에서 기판 온도의 증가에 따라 전체 결정 형태중 β 형태의 함유 비율이 72~95.5%로 증가한다는 사실은 기판 온도의 증가에 따라 PVDF 유기 박막 성장시 분자구조가 더욱더 많은 양이 β 형태로 상전이가 이루어지고 있음을 의미하는 결과라 하겠다.

이와 같은 결과는 기판까지 도달한 유기 분자가 박막으로 성장시 기판에서 다시 분자 재배향이 이루어짐을 나타내어 주는 결과라 하겠다. 즉, 열적 요란에 의하여 안정된 구조인 α 형태의 박막으로 성장하기보다는 기판

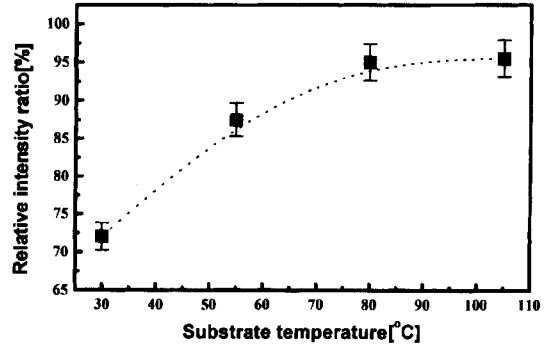


Fig. 4. The fraction of β -PVDF thin films in the total crystalline content as a function of substrate temperature.

면의 양단에 인가된 전계에 의하여 강제로 β 형태로 상전이가 일어난다는 것이다. 이러한 고찰은 분극 처리를 위한 고전계 인가시 고분자 물질의 분극 온도 의존성으로 고찰하여 볼 수 있는데 고분자 물질의 경우 일반적인 분극도는 분위기 온도에 비례하는데, 이것은 고무상에 가까울수록 분절(segments)들의 회전이 전계 방향으로 용이해진다는 기구 해석으로 분석할 수 있다[8].

이상의 적외선 흡수 분광기를 이용한 분자구조 분석을 한 결과 인가 전계를 142.8 kV/cm, 기판 온도를 고온으로 유지시켜서 PVDF 유기 박막을 제조할 경우 일반적인 필름의 열처리 효과와 상반되는 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 즉, 기판 온도와 β 형 결정 함유 비율은 비례한다는 것이다.

3.4. 결정 구조 분석

PVDF 압전성의 기원은 결정 영역안의 쌍극자의 배향에 의한 것으로 PVDF 유기 박막 제조시 결정화도를 증가시키는 것이 압전 특성을 향상시키는데 가장 중요한 요소로 작용한다[8]. 그러나 진공증착법의 경우 PVDF 주쇄의 열분해에 의해 분자량이 현격히 감소하는 것이 사실이다. 일반적인 분자량이 185,000의 PVDF 필름의 결정화도는 약 55%인데 반하여 기판 온도를 30°C로 유지시켜 제조한 PVDF 유기 박막의 결정화도는 약 47%로 오히려 감소하는 것을 알 수 있었다. 이에 결정화도의 증가를 목적으로 기판 온도를 가변 시켜서 제조한 각각의 PVDF 유기 박막의 상변화와 결정화도의 변화를 분석하기 위해서 X선 회절 분석기를 이용하였으며, 분석된 값의 결정화도는 non-linear curve fitting법을 이용하여 분석하고 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다.

Fig. 5의 결과를 살펴보면 기판 온도를 고온으로 유지

시킴에 따라 α 형태의 (100) 반사와 극성 α 형태의 (020) 반사의 크기가 감소함을 알 수 있었다[9]. 반면에 α , β , γ , 극성 α 형태에서 나타나는 (110) 반사와 β 형태에서만 나타나는 (110)+(200) 반사는 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 기판 온도를 고온으로 유지시킴에 따라 상전이가 더욱더 용이해진다는 결과를 나타내며, 앞에서 밝힌 분자구조 분석과 일치함을 알 수 있다.

또한 Fig. 6을 살펴보면 결정화도는 기판 온도가 고온으로 될수록 47~67.8%로 증가함을 알 수 있는데 이와 같은 결과는 일반적으로 반결정성 고분자에 열처리 과정을 거치면 결정화도가 증가하는 과정과 동일한 현상이라고 생각한다. 또한 PVDF 유기 박막의 용점은 105~159.7°C의 광범위한 영역에 걸쳐서 일어남을 이미 보고한 바 있다[5]. 이러한 용점의 변화를 통한 기구 해석으로 최대 결정화 온도가 용점의 90%에서 형성된다는[10] 측면에서 본 실험에서 제조한 PVDF 박막의 최대 결정화 온도는 67.2~116.4°C의 범위에 있는 기판 온도가 80°C와 105°C에서 최대가 됨을 알 수 있었다.

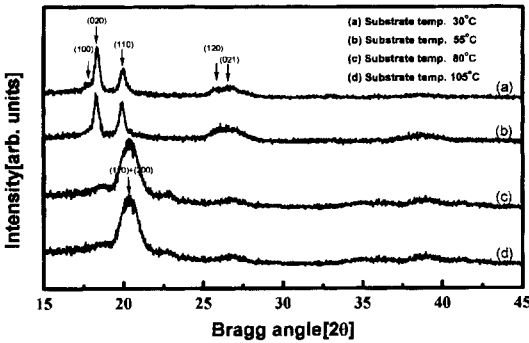


Fig. 5. X-ray pattern of PVDF organic thin films prepared at different substrate temperatures.

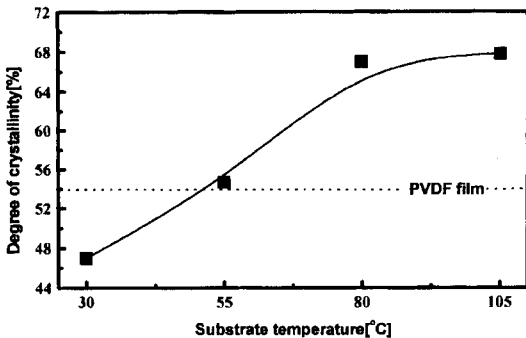


Fig. 6. The crystallinity of PVDF organic thin films prepared as a function of substrate temperature.

3.5. 압전 특성

황동제(직경 27[mm], 두께 0.025[mm]) 기판위에 기판의 온도 30~105°C 변화시키고, 인가 전계 142.8 kV/cm로 고정시켜서 제조한 PVDF 유기 박막을 성장시키고 상부 전극을 알루미늄으로 증착한 후 d_{33} 메타를 이용하여 각각의 압전 계수(d_{33})를 검토하였고, 또한 압전 전하 계수(g_{33})는 이미 보고한바가 있는 비유전율값을 바탕으로 이론상으로 도출하였다[11]. 각각의 얻어진 압전 특성을 Fig. 7과 8에 나타내었다.

인가 전계 142.8 kV/cm로 고정시키고 기판의 온도를 증가시킴에 따라 압전 계수(d_{33})는 15.8~25.8 pC/N로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 기판 온도가 80°C 이상에서는 증가폭이 작은 포화상태의 경향을 보이고 있었다. 또한 압전 전압 계수 g_{33} 는 162.9~283.2 $\times 10^{-3}$ V·m/N로 증가하였다. 즉 분자쇄의 형태가 β 형으로 상전이 됨에 따라 압전 특성은 증가한다는 것을 나타내어주는 결과라 하겠다. 압전 계수의 경우 무기질 재료에 비해 작은 값을 지니고 있으나 압전 전압 계수의 경우 무기질

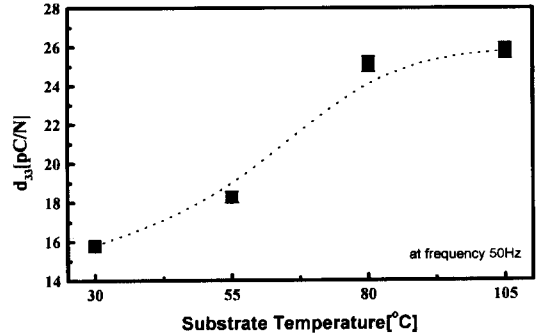


Fig. 7. The piezoelectric coefficient of β -PVDF thin films prepared as a function of substrate temperature.

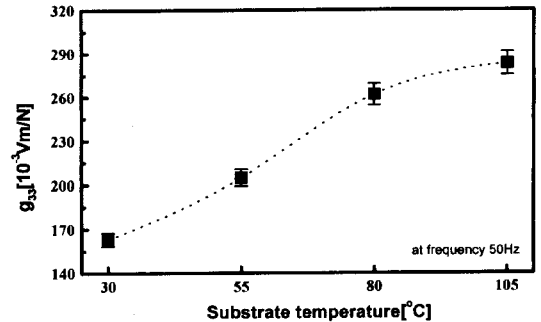


Fig. 8. The piezoelectric voltage coefficient of β -PVDF thin films prepared as a function of substrate temperature.

재료에 비해 뛰어난 특성을 나타냄을 알 수 있었다[12]. 이러한 특성은 PVDF 유기 박막의 비유전율값이 무기질 재료에 비해 현격히 작기 때문에 나타나는 결과로써 향후 PVDF 유기 박막의 응용에 있어 무기질 재료에 비해 현격히 작은 구동 전압의 사용으로도 동일한 출력 전압을 얻을 수 있다는 장점을 지닌 특성이다.

본 연구실에서 PVDF 유기 박막의 제조에 있어 최적의 제조 조건을 설정하기 위한 실험에 있어 기판의 온도가 80°C와 105°C에서 제조한 시편의 경우 β 형 결정 함유 비율과 압전 특성의 향상 효과는 크게 증가하지 않은 반면에 증착량은 1.6배 이상의 차이를 나타냄으로 PVDF 유기 박막 제조의 경제성을 고려하여 기판의 온도를 80°C로 고정시켜 제조하는 것이 최적의 조건임을 결론 지었다.

3.6. 응용

제조된 시편의 응용을 위하여 압전 스위치 회로를 구성하여 전압 출력 특성을 검토하였다. 압전 스위치의 등가 회로를 Fig. 9에 나타냈다.

입력 전압은 직류 30 V를 인가하였으며, 정량적 분석을 위한 방법으로 일정한 힘 모멘트의 인가가 필요함으로 각각의 중량의 분동을 40 cm에서 압전 스위치의 한곳에 떨어뜨리는 실험을 하였다. 전압 출력치는 10회

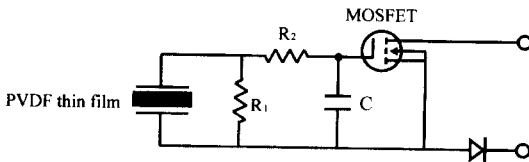


Fig. 9. Equivalent circuit of the piezoelectric switch.

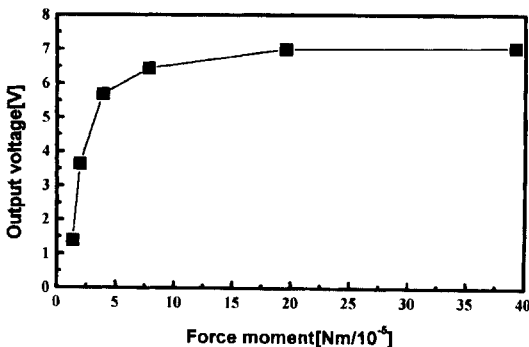


Fig. 10. The output voltage of piezoelectric switch as a function of force moment.

의 반복 측정을 한 후 평균값을 채택하였다. Fig. 10은 각각의 힘 모멘트가 인가되었을 때의 전압 출력치를 나타낸 것이다.

Fig. 10의 결과를 살펴보면 힘 모멘트의 증가에 따라 출력 전압이 1.39~7.04 V로 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 7.84×10^{-5} N·m의 힘 모멘트 이상에서는 포화상태로 일정한 출력 전압 특성을 얻을 수 있었다. 또한 응답 상승 시간과 감쇠 시간이 매우 짧음으로 정밀한 스위치 소자로의 응용이 가능할 뿐만 아니라 아주 미소한 힘 모멘트의 변화에도 출력 전압이 변하는 특성을 이용한 센서 개발이 가능하리라고 생각된다.

4. 결 론

본 논문에서 우리는 진공증착법을 이용하여 PVDF 유기 박막 제조하고 제조시 최적의 증착 조건의 설정과 스위치 특성을 검토하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 압전 특성의 향상과 표면 두께의 균일성을 위해서 각각 기판 온도를 105°C, 인가 전계 142.8 kV/cm의 조건에서 PVDF 유기 박막을 제조할 때 기대할 만한 특성을 얻을 수 있었으나 증착량과 압전 특성의 포화 특성을 검토할 때는 최적의 PVDF 유기 박막의 제조 조건은 기판 온도 80°C로 결론을 내렸다.

(2) 제조된 PVDF 유기 박막의 응용을 위해서 스위치 특성을 검토 한 결과 힘 모멘트의 증가에 따라 출력 전압은 1.39 V에서 7.04 V로 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] H. Kawai, *Jpn., J. Appl. Phys* **8**, 975 (1969).
- [2] T. T. Wang and J. E. West, *J. Appl. Phys.* **50**, 6552 (1982).
- [3] T. T. Wang and Heinz von Seggern, *J. Appl. Phys.* **54**, 4602 (1983).
- [4] A. J. Lovinger, *Science*, **22**, 1115 (1983).
- [5] 이덕출, 박수홍, 임응춘, 최충석, *대한전기학회지* **45**(11), 1573 (1996).
- [6] K. Tashiro, "Ferroelectric Polymers", ed. by H. S. Nalwa, p. 63, Dekker, New York 1995.
- [7] S. Enomoto, Y. Kawai and M. Sudita, *J. Polym. Sci. : Part a-2*, **6**, 861 (1968).
- [8] 이덕출, 박강식, *전기전자재료학회지*, **2**(2), 127 (1989).

- [9] G. T. Davis, J. E. Mckinney, M. G. Broadhurst, and S. C. Roth, *J. Appl. Phys.* **49**, 4998 (1978).
- [10] J. M. Kim, "Polyner Chemistry", ed by K. J. Choi, p. 71, Dong-Myung Publishers, Korea 1985.
- [11] 박수홍, 이덕출, *고분자학회지*, **23**(1), 66 (1999).
- [12] 사공건, 최현일, *대한전기학회 학술대회 논문집*, 727 (1992)