

진공증착법으로 제조된 PVDF 유기박막의 압전 센서 응답 특성에 관한 연구

박수홍*

유닉스 전자 상품개발센터, 서울 140-848

(2008년 7월 20일 받음, 2008년 9월 4일 수정, 2008년 9월 12일 확정)

본 논문의 목적은 진공증착법을 이용한 β -PVDF(β -Polyvinylidene fluoride) 유기 박막의 제조와 제조된 유기 박막의 압전 특성을 연구하는데 있다. 진공 증착은 증발원 온도 270°C, 인가 전계 142.4kV/cm, 진공도 2.0×10^{-5} Torr에서 실시하였다. 기판 온도의 증가에 따라서 β 형태의 PVDF 함유량은 72%에서 95.5%로 증가함을 알 수 있었다. 힘 모우멘트를 1.372×10^{-5} N·m에서 39.2×10^{-5} N·m로 변화시킨 응답특성의 경우, 출력전압은 1.39V에서 7.04V로 증가하였다.

주제어 : β -폴리비닐리덴 플로라이드, 유기 박막, 힘 모우멘트, 출력전압, 압전 특성

I. 서론

현재까지 PVDF의 결정 형태는 α (Form II), β (Form I), γ (Form III), δ (Form IV) 형의 4종이 발견되었으며[1], 가장 큰 압전 특성을 갖는 β -PVDF의 결정 형태를 얻기 위한 기존의 일렉트렛트 제조 방법들은 고전계 하에서 분극을 하거나 4배 이상의 연신을 행하는 방법들이 주로 사용되어 왔다[2]. 그러나 이러한 방법들은 고전계가 인가된 상태에서 필름 표면으로 흐르는 과전류에 의한 절연 파괴와 분자쇄가 필름 표면으로 거칠게 배향되는 경향을 지니고 있기 때문에 고분자 압전 센서 재료로서의 응용을 위한 센서 재료 개발 공정에 한계로 지적되고 있는 방법들이다. 또한 이러한 복잡한 공정은 시간적인 측면에서 비경제적일 뿐만 아니라 공정시 고분자 표면에 불순물이 흡착될 가능성이 있으므로 고분자 일렉트렛트의 물성에 있어 치명적인 악영향을 미칠 수 있는 방법들이다. 특히 이러한 단점들은 고분자 재료가 유연성, 가공성, 가소성 등이 무기질 재료에 비하여 뛰어난에도 불구하고 압전 재료로서 활발히 연구되어지지 못한 원인으로 현재 고분자 압전 재료의 응용면에 있어 단점으로 지적되고 있는 점들이다[3].

그러므로 본 연구에서는 종래의 고분자 일렉트렛트 제조 방법의 단점을 극복하고 좀더 압전 특성이 뛰어난 유기 박

막을 제조하고자 새로운 일렉트렛트 제조 방법 중에 하나인 진공증착법을 이용하여 PVDF 유기 박막을 제조하고 [4], 제조된 PVDF 유기박막의 압전 센서로서의 응용 가능성을 검토하기 위하여 힘 모우멘트의 증가에 따른 센서 응답 특성을 검토 하였다.

II. 실험

2. 1 분자구조 분석

제조된 PVDF 유기 박막의 분자 구조 분석은 KBr 단결정을 기판으로 사용하여 각각의 조건에서 제조한 시편에 대하여 Bio-Rad사의 FTS-165 적외선 흡수 분광 광도기 (FT-IR : Fourier Transform Infrared spectrum)를 이용하여 분해도 8.0, 측정 범위 400cm^{-1} 에서 1400cm^{-1} , 32 scan의 평균치를 채택한 스펙트럼을 데이터로 활용하였다.

2. 2 센서 응답 특성 분석

센서 응답 특성은 각각의 분동을 40cm에서 cantilever의 한 지점에 자유 낙하시킨 후 출력 전압 특성을 측정하였

* [전자우편] pvdf9514@empal.com

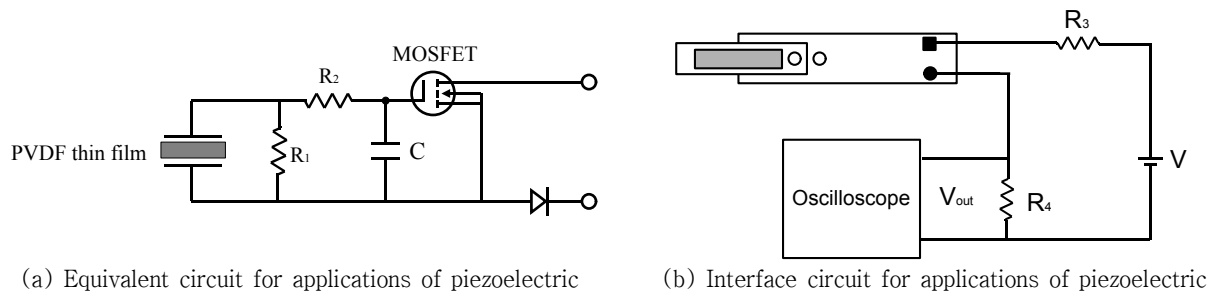


Fig. 1 Equivalent circuit for applications of piezoelectric

다. 분동을 자유 낙하 시킬 때 cantilever의 한 지점에 떨어지게 하였고 또한 분동의 낙하 경로를 줄이기 위해서 석영관(10 ϕ)을 이용하였으며, 각각의 증량에 대해서 20회씩 반복 측정하여 평균값을 구하여 사용하였다. 본 실험에서 제조한 PVDF 유기 박막에 대한 압전 센서로서의 응용 가능성 여부를 분석하기 위해서 센서 응답 특성을 측정하고자 하였으며, 이를 위하여 구성한 회로도를 Fig. 1에 나타내었다.

회로의 구성은 PVDF 유기 박막에서 일정 크기의 전류가 발생되었을 경우에 동작하도록 설계하기 위해서 n-type MOSFET를 사용하였으며, 구동 전압은 15 V로 고정시켰다. Fig. 1의 (b)에서 R₃은 전류를 제한하기 위해서 사용하였으며, 출력 전압은 R₄의 양단에서 발생하는 출력 전압을 오실로스코프(Tektronix Co., TDS 380)를 이용하여 측정하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

3. 1 증착 특성

진공증착법을 이용한 PVDF 유기 박막 제조시에 증발원의 온도와 인가 전계를 270 $^{\circ}$ C, 142.4kV/cm로 각각 고정시키고, 기판의 온도를 변화시켰을 때의 증착 특성을 Fig. 2에 나타내었다.

그림의 결과를 살펴보면, 기판의 온도를 30 $^{\circ}$ C에서 130 $^{\circ}$ C로 변화시켜 제조할 경우 증착량은 10.5 $\text{\AA}/\text{min}$ 에서 0 $\text{\AA}/\text{min}$ 으로 감소함을 알 수 있었다. 특히 기판의 온도가 105 $^{\circ}$ C를 초과하는 온도에서는 증착량이 급격히 감소하였으며, 130 $^{\circ}$ C가 되면 증착막은 성장하지 않음을 알 수 있었다.

이와 같은 결과를 과포화도와 응집 에너지의 개념을 도

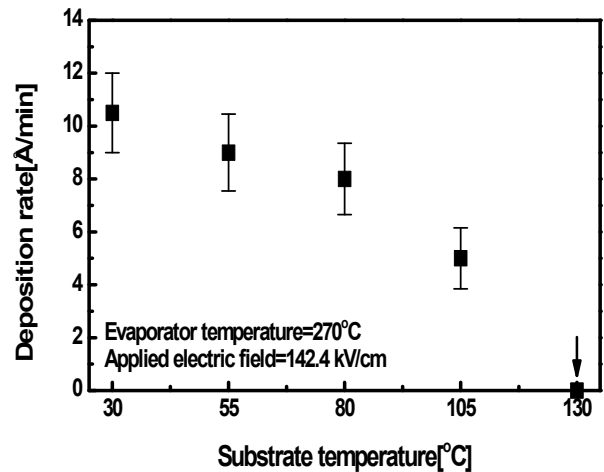


Fig. 2 Vapor deposition characteristics of PVDF pellets as a function of substrate temperature

입하여 해석하면, 과포화도(단, 과포화도란 기판면에 입사하는 분자수와 재 증발하는 분자수의 비)가 작을 경우 즉, 기판 온도가 낮아 기판면에서 재 증발하는 입사수가 적을 경우에는 기판상에 입사된 기체 분자는 병진, 회전 운동을 할 공간적, 시간적인 여유가 없으며, 또한 응집 에너지가 크기 때문에 일정한 두께의 유기 박막을 성장시키는데 소요되는 시간은 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 반면에 과포화도가 클 경우에는 기판면 상에 입사된 기체 분자가 병진, 회전 운동을 할 시간적, 공간적인 여유가 존재함으로써 재 증발할 가능성은 증가되기 때문에 일정한 두께의 유기 박막을 제조하는데 상당한 시간이 소요된다는 것이다[5]. 즉 용해가 시작되는 105.3 $^{\circ}$ C 영역에서 과포화도는 최대로, 반면에 응집 에너지는 최소값을 나타냄으로 기판면에 입사된 대부분의 기체 분자가 재 증발함으로써 유기 박막이 거의 성장되지 않은 것으로 생각된다.

이와 같이 PVDF 유기 박막 증착 특성의 결과와 유기 박막 성장의 경제성을 고려하여 기판 온도를 30 $^{\circ}$ C에서 105 $^{\circ}$ C로 변화시켜 유기 박막을 제조하였고 제조된 PVDF 유

기 박막의 분자 구조 분석을 검토 하였다.

3. 2 분자구조 분석

본 연구는 PVDF의 분자 구조 형태 중 압전특성이 가장 뛰어난 β-PVDF 유기 박막을 제조하고 제조된 유기박막 내부의 분자구조 상태를 정량적으로 분석하고자 FT-IR을 이용한 분석을 하였다. 일반적으로 여러 가지의 상이 혼합된 PVDF 구조 중 β-PVDF의 분자구조를 분석하기 위해서 아래의 세가지 방법을 주로 사용한다[6].

① α형태의 특성 피크인 CF₂ 굽힘 진동의 영향에 의한 530cm⁻¹ 피크와 β형태의 510cm⁻¹ 피크의 상대 강도비(Relative intensity ratio)를 비교하는 방법

② PVDF 전체의 결정상에서 모두 나타나는 CH₂와 CC 신축 진동에 의한 880cm⁻¹ 피크와 CH₂ 면내 좌우 흔들 진동과 CF₂ 신축 진동에 의해서 나타나는 β형태의 특성 피크인 840cm⁻¹ 피크의 상대 강도비를 비교하는 방법

③ β형태의 1273cm⁻¹ 피크의 유무로써 상을 구별하는 방법

등이 있다. 그러나 본 연구에서는 ①, ③을 상의 분석법으로 사용하였고, β형태 결정의 정량적 함유 비율은 다음과 같은 식으로 구할 수 있었다.

$$f(\beta) = \frac{D_{510}}{0.81D_{530} + D_{510}} \times 100 [\%] \quad \text{식(1)}$$

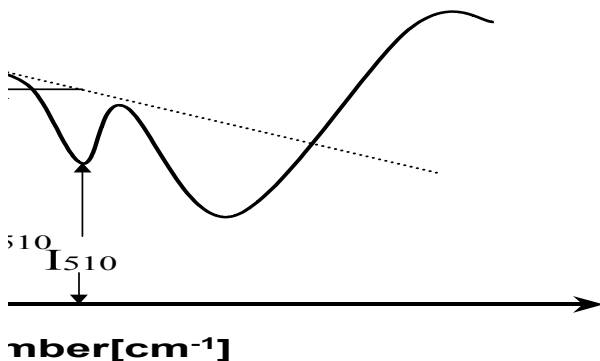


Fig. 3 FT-IR spectrum on the film of PVDF in order to estimate the fraction of β-form in the total crystalline content

여기서 D₅₃₀과 D₅₁₀은 각각의 기준점에서 530cm⁻¹과 510cm⁻¹까지의 피크 강도이며, Fig. 3은 기준선 설정 방법을 나타낸 것이다.

Fig. 4와 5에는 기판 온도의 변화에 따라서 제조한 PVDF 유기 박막의 적외선 흡수 분광 광도 스펙트럼과 전체 결정 형태 중 β형태의 결정 함유 비율에 대해서 각각 나타내었다.

기판 온도 증가에 따라 β형태의 결정에서 나타나는 특성 피크인 CF₂ 굽힘 진동 형태의 510cm⁻¹ 피크가 증가함을 알 수 있었고, 반면에 α형태의 결정에서 나타나는 530cm⁻¹ 피크는 감소하였다.

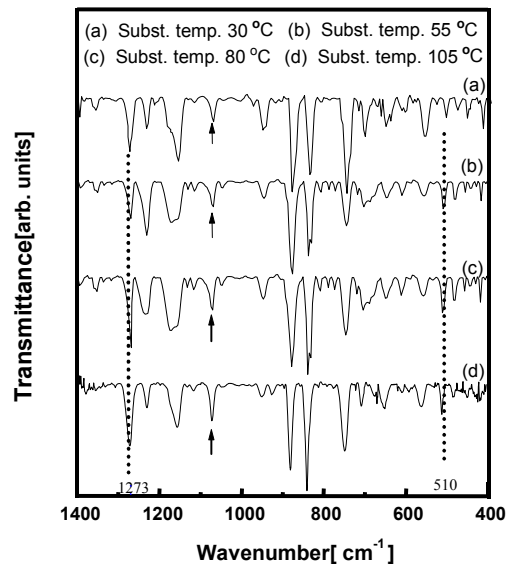


Fig. 4 FT-IR spectra of PVDF organic thin films prepared as a function of substrate temperature

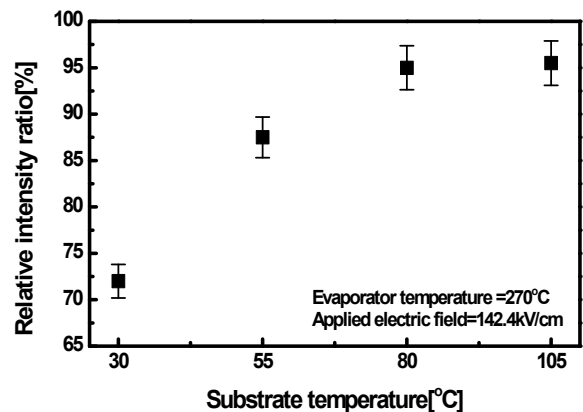


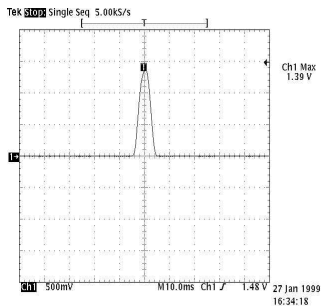
Fig. 5 The fraction of β-PVDF organic thin films in the total crystalline content for PVDF organic thin films prepared as a function of substrate temperature

이와 같은 결과는 기판 온도의 증가에 따라 β형태로의 상전이(transition)가 더욱 더 활발히 일어나고 있음을 나타내어 주는 결과라 할 수 있겠다. 또한 Fig. 5의 결과를 살펴볼 때, 전체 결정 형태 중 β형태의 결정 함유 비율은 72 %에서 95.5 %로 증가하였음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 기판 온도의 증가에 따라서 PVDF 유기 박막을 제조하는 것이 기판 온도를 저온으로 유지시켜서 제조하는 것 보다 β형태로 상전이를 시키는데 쉽다는 것을 의미하는 것이라 하겠다.

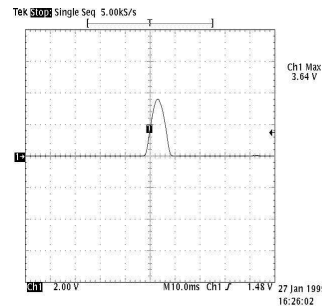
이상의 결과는 기판까지 도달한 유기 분자가 유기 박막

으로 성장할 때, 기판에서 분자 재배향이 이루어짐을 나타내어 주는 것이라 하겠다. 즉, 열적 요란에 의하여 안정된 구조인 α형태나 γ형태로 상전이 되기보다는 기판면의 양단에 인가된 전계에 의하여 강제로 β형태로 상전이가 된다는 것이다.

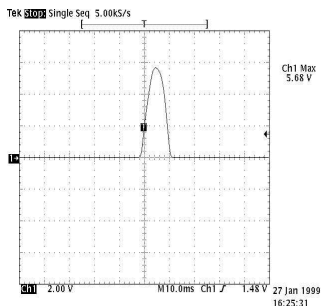
이러한 결과는 분극 처리를 위한 고전계를 인가할 때 고분자 물질의 분극 온도 의존성으로 고찰하여 볼 수 있다. 고분자 물질의 경우 일반적인 분극도는 분위기 온도에 비례하며, 이러한 특성은 고무상에 가까울수록 분극도의 회전이 전계 방향으로 용이해진다는 기구 해석적 측면으로



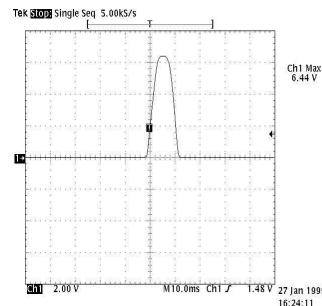
(a) Force moment : 1.372×10^{-5} N·m
(at x-axis : 10 ms/div, y-axis : 500 mV/div)



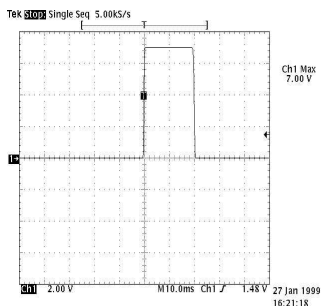
(b) Force moment : 1.962×10^{-5} N·m
(at x-axis : 10 ms/div, y-axis : 2 V/div)



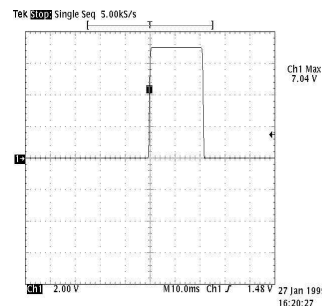
(c) Force moment : 3.92×10^{-5} N·m
(at x-axis : 10 ms/div, y-axis : 2 V/div)



(d) Force moment : 7.84×10^{-5} N·m
(at x-axis : 10 ms/div, y-axis : 2 V/div)



(e) Force moment : 19.6×10^{-5} N·m
(at x-axis : 10 ms/div, y-axis : 2 V/div)



(f) Force moment : 39.2×10^{-5} N·m
(at x-axis : 10 ms/div, y-axis : 2 V/div)

Fig. 6 The output voltage characteristic as a function of force moment

분석할 수 있다[7].

이상의 적외선 흡수 분광 광도기를 이용한 분자 구조 분석 결과, 기판 온도를 고온으로 유지시켜서 PVDF 유기 박막을 제조할 경우 일반적인 필름의 열처리 효과와 상반되는 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 즉, 전체 결정 형태 중 β 형태의 결정 함유 비율은 제조시 기판 온도와 비례한다는 것이다. 하지만 기판온도가 80°C에서 105°C 일 경우 β -PVDF의 분자 구조 함유비율은 95%에서 95.5%로 약간 증가하는 반면에 증착특성은 8 Å/min에서 5 Å/min으로 40%가량 감소하는 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 그러므로 본 연구에서는 PVDF 유기 박막 제조의 경제성을 고려하여 기판온도를 80°C로 고정시켜 제조한 유기박막에 대해서 압전 센서로서의 응용 가능성 여부를 판단하기 위하여 센서 응답특성을 검토하였다.

3. 3 센서 응답 특성

Fig. 6에는 각각의 힘 모우먼트(Force moment)의 변화에 따른 출력 전압 특성을 나타내었다.

이때 인가된 힘 모우먼트는 다음 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$W = mgh \quad (2)$$

여기서 m 은 질량, g 는 중력 가속도, h 는 거리이다.

제조된 시편의 경우 폴리에틸렌 필름 위에 하부 전극을 형성시키고, 그 위에 PVDF 유기 박막을 성장시켰기 때문에 작은 미세 진동에도 반응할 가능성이 있으므로 폴리에틸렌 필름 밑에 cantilever로써 탄성이 좋은 스텐레스 판을 부착시켰다. 또한 전극으로 사용한 알루미늄 표면이 외부 압력 신호에 의해 손상되는 것을 방지하기 위하여 상부 전극 위에 다시 폴리에틸렌 필름을 접착제를 이용하여 부착시켰다. 그림의 결과를 살펴보면, $1.372 \times 10^{-5} \text{ N}\cdot\text{m}$ 의 힘 모우먼트를 인가하였을 경우 최소 출력 전압 1.39 V를 얻을 수 있었으며, $39.2 \times 10^{-5} \text{ N}\cdot\text{m}$ 에서 7.04V의 최대 출력 전압을 얻을 수 있었다. 특히 $7.5 \times 10^{-5} \text{ N}\cdot\text{m}$ 이상에서는 출력 전압 특성이 포화 상태가 됨을 Fig. 7의 결과로 알 수 있었다. 반면에 $1.372 \times 10^{-5} \text{ N}\cdot\text{m}$ 미만의 힘 모우먼트를 인가하였을 경우에는 어떠한 출력 전압도 나타나지 않았는데, 이것은 힘 모우먼트가 cantilever로 사용한 스텐레스

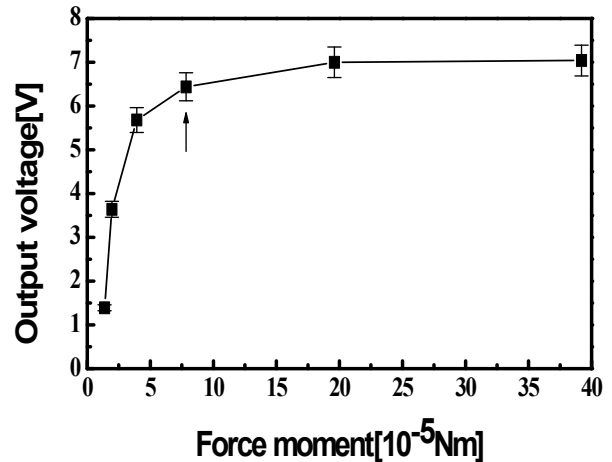


Fig. 7 The output voltage characteristic as a function of force moment

판의 탄성에 어떠한 영향도 미치지 않아서 압전 소자에 외부적 압력 전달이 이루어지지 않았기 때문에 나타나는 결과라고 생각된다.

이와 같은 결과는 압전 특성에 의한 출력 전압이 인가된 힘에 비례한다는 것을 나타내어 주는 결과이며, 또한 제조된 시편이 힘 특성이 뛰어난 유기 고분자라는 점은 cantilever의 선정에 있어 좀더 외부적 압력에 민감하게 반응하는 재질로 구성한다면 힘 모우먼트가 $1.372 \times 10^{-5} \text{ N}\cdot\text{m}$ 미만의 아주 미세한 외부의 압력 변화에 대해서도 출력 전압을 얻을 수 있을 것이라고 생각된다. 또한 이러한 특성은 앞으로 정밀도를 요구하는 미세 중량계나 유량계로의 응용과 또한 기계적인 스위치 센서로의 응용을 가능하게 해 주는 결과라 할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구는 진공증착법을 이용한 PVDF 유기박막 제조시에 전계인가법과 기판온도 제어법을 이용하여 제조한 PVDF 유기 박막을 압전 센서로서의 응용가능성을 검토하기 위한 것이다.

분자 구조 분석에서 기판온도를 30~105°C로 증가시켜 제조한 PVDF 유기 박막의 β 형태의 결정 함유 비율은 72%에서 95.5%로 증가함을 알 수 있었다. 하지만 기판온도를 105°C로 유지시켜 제조한 PVDF 유기박막의 증착특성과 β 형태의 분자 구조 함유 비율을 고려할 때 최적의 증

착조건은 기판온도가 80°C 조건이라는 결론을 얻었다.

또한 센서 응답 특성 분석에는 인가된 힘에 따라서 출력 전압이 1.39V에서 7.04V로 증가함을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 향후 중량 센서와 기계적 스위치로의 활용이 가능하다는 결론을 얻을 수 있었다.

참고문헌

- [1] J. Lovinger and H. D. Keith, "Electron Diffraction Investigation of a High-Temperature Forms Poly(vinylidene fluoride)", *Macromolecules*, Vol. **12**, No. 5, pp. 919~924(1979)
- [2] T. T. Wang and Heinz von Seggern, "High electric field poling of electroded poly(vinylidene fluoride) at room temperature", *J. Appl. Phys.*, Vol. **54**, No. 8, pp. 4602~4604(1983)
- [3] 金鎮洙, "PZT系 壓電 變換機의 超音波 및 音響 特性에 관한 연구", 仁荷大學校 博士學位 論文, pp. 64~128, 1992
- [4] 朴修弘, 李德出, "열증착법으로 제조한 PVDF 유기 박막의 전기적 특성에 관한 연구", 韓國高分子學會誌, Vol. **23**, No. 1, pp. 66~72(1999)
- [5] N. Okui, "有機蒸着薄膜の分子配向特性", 日本高分子論文集, Vol. **12**, No. 10, pp. 695~704(1988)
- [6] S. Osaki and Y. Ishida, "Effect of Annealing and Isothermal Crystallization upon Crystalline Forms Poly(vinylidene Fluoride)". *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Edition*, Vol. **13**, pp. 1071~1083(1975)
- [7] 朴康植, "PVDF 일렉트릿트의 壓電 特性에 관한 研究", 仁荷大學校 碩士學位論文, pp. 35~39, 1988

A Study on the Piezoelectric Sensor Response Characteristic of PVDF Organic Thin Film by Vapor Deposition Method

Soo Hong Park

UNIX B/D 41, Wonhyoro, Yongsan-Gu, Seoul, Korea

(Received July 20, 2008, Revised September 4, 2008, Accepted September 12, 2008)

The purpose of this paper is to discuss the fabrication of β -PVDF(β -Polyvinylidene fluoride, β -PVF₂) organic thin films through the vapor deposition method and to investigate the piezoelectric properties of the organic thin films produced. Vapor deposition was performed under the following conditions : the temperature of evaporator, the applied electric field and the pressure of reaction chamber were 270°C, 142.4 kV/cm and 2.0×10^{-5} Torr, respectively. The results showed that the amount of β -form PVDF increased from 72 % to 95.5 % with an increase in the substrate temperature. In the case of a sensor response characteristic by varying the force moment from 1.372×10^{-5} N·m to 39.2×10^{-5} N·m, the output voltage increased from 1.39V to 7.04V.

Keywords : β -PVDF, Organic thin films, Force moment, Output voltage, Piezoelectric properties

* [E-mail] pvd9514@empal.com