# 진공증착법으로 제조된 PVDF 유기박막의 초음파 응답 특성에 관한 연구

## 박수홍

유닉스 전자 상품개발센터, 서울 140-845

(2009년 4월 15일 받음, 2009년 5월 16일 수정, 2009년 5월 18일 확정)

본 논문의 목적은 진공증착법을 이용한 β -PVDF(β -Polyvinylidene fluoride) 유기 박막의 제조와 제조된 유기 박막의 초음 파 응답 특성을 연구하는데 있다. 진공 증착은 증발원 온도 270℃, 인가 전계 142.4kV/cm, 진공도 2.0×10<sup>-5</sup>Torr에서 실시하 였다. 기판온도의 증가에 따라서 결정화도는 47%에서 67.8%로 증가함을 알 수 있었다. 초음파 응답특성에서 거리를 1cm에서 100cm로 변화시켰을 경우, 출력전압은 0.615V에서 0.4V로 감소하였다.

주제어 : β -폴리비닐리덴 플로라이드, 초음파 응답특성, 결정화도, 출력전압

## I. 서 론

종래의 고분자 재료는 주로 섬유 재료나 구조 재료로써 널리 인식되어 왔다. 그러나 고분자 재료의 우수한 전기적, 기계적 특성은 절연 재료로써의 용도를 확대시키는 계기가 되었으며, 최근 고분자 합성 기술의 급속한 발달은 다양한 구조와 물성을 갖는 재료들의 개발을 가능하게 하였다 [1].

특히 유기 고분자 재료는 무기 재료에 비해 탁월한 가공 성을 지니고 있어, 최근 전자 부품의 소형화 및 경량화 추 세에 부합될 수 있다는 측면에서 활발히 연구되어지고 있 는 분야이다. 또한 이러한 경향은 절연 재료의 (초)박막화, 고신뢰화를 요구하고 있으며, 이에 따른 새로운 유기 합성 박막 기술이 절실히 요구되고 있는 실정이다 [2].

기능성 고분자 재료에 대한 연구는 1892년 Heaviside가 용응된 왁스에 고전계를 인가한 상태에서 고화(Solidification) 시키면 영구 쌍극자를 만들 수 있다는 이론을 제시한 이후 에 1920년에 비로소 Eguchi가 왁스 일렉트렛트를 제조하 면서 시작되었다. 특히 1969년 Kawai가 고전계 처리한 PVDF(Polyvinylidene fluoride, PVF<sub>2</sub>) 필름에서 발견한 압전 특성은 고분자 재료를 단지 수동적인 의미의 절연 재 료로써 뿐만 아니라 능동적인 분야의 기능성 재료에까지 그 응용 분야를 확대시키는 계기가 되었다 [3]. 그러나 종 래에는 압전 특성을 갖는 β-PVDF의 결정 형태를 얻기 위 한 기존의 일렉트렛트 제조 방법들은 고전계 하에서 분극 을 하거나 4배 이상의 연신을 행하는 방법들이 주로 사용 되어 왔다 [4]. 이러한 방법들은 고전계가 인가된 상태에서 필름 표면으로 흐르는 과전류에 의한 절연 파괴와 분자쇄 가 필름 표면으로 거칠게 배향 되는 경향을 지니고 있기 때 문에 고분자 압전 센서 재료로써의 응용을 위한 센서 재료 개발 공정에 한계로 지적되고 있는 방법들이다. 또한 이러 한 복잡한 공정은 시간적인 측면에서 비경제적일 뿐만 아 니라 공정시 고분자 표면에 불순물이 흡착될 가능성이 있 으므로 고분자 일렉트렛트의 물성에 있어 치명적인 악영향 을 미칠 수 있는 방법들이다. 특히 이러한 단점들은 고분자 재료가 유연성, 가공성, 가소성 등이 무기질 재료에 비하여 뛰어남에도 불구하고 압전 재료로써 활발히 연구되어지지 못한 원인으로 현재 고분자 압전 재료의 응용면에 있어 단 점으로 지적되고 있는 점들이다 [5].

본 연구에서는 새로운 PVDF 유기 박막의 제조 방법 중 에 하나인 진공 중착시 전계 인가법의 활용을 통하여 종래 의 고분자 일렉트렛트 제조 방법들이 지니고 있는 단점들 을 극복하고, 지금까지 진공증착법의 단점으로 지적되고 있는 요철 현상과 분자량 감소에 의한 낮은 결정화 문제를 극복하는 최적의 제조 조건을 설정하고 제조된 PVDF 유기 박막의 초음파 응답특성을 검토하는데 있다.

<sup>\* [</sup>전자우편] pvdf9514@empal.com

#### 표.실 험

#### 1. 표면 분석

제조된 PVDF 유기 박막의 표면분석은 주사형 전자 현미 경(SEM, Hitachi Co., X-650)를 이용하여 표면을 관찰하 였다. 이때 가속 전압은 25 kV로 유지 하였으며, 시료 표면 에 전하의 축적(Charge-up) 현상을 방지하기 위해서 IB-2 coater를 이용하여 시료 표면을 금(Au)으로 ioncoating하였다.

또한 분역폭과 평탄도를 분석하기 위하여 원자간력 현미 경(AFM, Topomatrix Corporation: Accurex II)을 이용 하였다.

#### 2. 결정 형태 분석

결정 형태 분석은 X-선 회절 분석기(XRD, Philips Co., X 'Pert-MPD DY616)를 이용하여 측정 범위 Bragg angle 20가 15°에서 30°까지 측정하였으며, 또한 결정화도 와 반사피크는 Non-linear curve fitting법을 이용하였다.

## 3. 초음파 수신 특성

초음파 특성은 28 배의 발진자를 초음파 발생원으로 사 용하고 PVDF 유기 박막에 수신된 진동 주기와 출력 전압 의 크기를 검토하였다. 이때 매질은 공기를 사용하였으며, PVDF 유기 박막 트랜스듀서와 초음파 발진자와의 거리를 1 cm에서 100 cm까지 단계적으로 변화시켜 가면서 출력 전압의 변화를 분석하였다. 특히 초음파 수신 특성의 분석 은 공기 중에 노출된 초음파 발진자의 과열에 의한 소손을



Figure 1. Equivalent circuit for applications of piezoelectric.

방지하기 위하여 약 5초간의 짧은 시간 동안 측정하였으 며, 초음파 응답 특성의 정량적 분석을 위해서 20회씩 반복 측정한 후 평균값에 가장 가까운 값을 본 연구의 데이터로 사용하였다.

초음파 응답 특성의 분석을 위해서 회로의 구성은 Fig. 1과 같이 구성을 하였다. 회로의 구성을 간단히 설명하면 PVDF 유기 박막에서 일정 크기의 전류가 발생되었을 경우 에 동작하도록 설계하기 위해서 n-type MOSFET를 사용 하였으며, 구동 전압은 15 V로 고정시켰다. Fig. 1에서 R<sub>3</sub> 은 전류를 제한하기 위해서 사용하였으며, 출력 전압은 R<sub>4</sub> 의 양단에서 발생하는 출력 전압을 오실로스코프(Tektronix Co., TDS 380)를 이용하여 측정하였다.

### Ⅲ. 실험 결과 및 고찰

#### 1. PVDF 펠릿의 증착 특성

본 실험에 사용한 PVDF 원시료(Aldrich chemical Co.) 는 원형으로 우유 빛을 띠며, 융점은 170℃, 중량-평균 분 자량이 180,000을 갖는 펠릿상의 고분자를 이용하였다.

증발량과 반응조 내의 진공도 측정은 증발원의 온도를 분당 6℃에서 8℃로 상승시켜 270℃로 유지되었을 때 셔 터를 열고 수정 진동자식 막두께 측정기와 B-A형 전리 진 공계를 이용하여 각각 측정하였다. 이때 증발원과 기판간 의 거리는 10 cm로 고정시켰다.

Fig. 2의 결과는 수정 진동자식 막두께 측정기를 이용하



Figure 2. Deposition rate and pressure characteristics of PVDF pellet as a function of deposition time.

여 5분 간격으로 측정한 증발량에 대해서 최종적으로 증착 된 PVDF 유기 박막의 두께를 엘립소메타, 주사형 전자 현 미경과 a-step을 이용하여 정확히 산출한 후 증착량으로 비례적으로 계산해서 나타낸 것이다.

Fig. 2의 결과를 살펴보면, 증착량과 진공도는 증착을 실시한 후 초기 30분과 끝내기 20분전에서 매우 불안정함 을 알 수 있었다. 이러한 현상은 증발원 안의 펠릿이 녹는 상태에 의해서 기인한다고 할 수 있으며, 초기의 현상은 포 트의 하부 온도와 상부 온도의 열적 불균일에서 발생을 한 다고 생각을 한다. 반면에 증착이 완료되기 30분전에 발생 을 하는 것은 펠릿의 급격한 탄화에 의하여 일어난다고 생 각을 한다. 그러므로 본 연구에서는 초기 30분과 종료 20 분 동안에는 셔터를 닫아서 증착이 되지 않도록 제어를 하 였다.

진공증착법으로 PVDF 유기 박막을 제조 할 때 분자 배 향을 통한 유극성 유기 박막을 얻고자 전계인가법을 사용 하였다. 유기 박막 제조시 전계 인가에 따른 형태학적 관찰 을 위하여 주사형 전자 현미경을 이용하여 분석을 하였으 며, 이때 기판의 온도는 30℃로 고정시켜 제조를 하였다.

Photo. 1의 (a)는 142.4 kV/cm, (b)는 171 kV/cm로 인 가하여 제조한 PVDF 유기박막의 사진이다.





(a) Applied electric field : 142.4 kV/cm

(b) Applied electric field : 171 kV/cm

Photo 1. The surface image of PVDF organic thin films prepared as a function of applied electric field.

사진의 결과를 살펴보면 142.4 kV/cm로 인가하여 제조 한 PVDF 유기 박막의 경우 격자 형태가 관찰이 되는 반면 에 171 kV/cm로 인가하여 제조한 PVDF 유기 박막의 경우 는 격자와 격자 사이에 절연파괴가 일어난 것을 알 수 있었 다. 이로서, 중착시 높은 고전계에 의한 절연파괴 현상이 발생을 하였다는 것을 알 수 있었으며, 이에 본 실험에서는 인가전계를 142.4 kV/cm로 인가하여 PVDF 유기박막을 제조하였다.

## 원자간력 현미경을 이용한 PVDF 유기 박막의 표면 분석

Photo. 2에는 기판 온도 변화에 따라서 제조한 PVDF 유 기 박막의 표면 형상을, Fig. 3에는 분역폭을, 그리고 Fig. 4에는 표면의 거칠기를 나타내었다. Photo. 2의 결과를 살 펴보면 육안으로도 기판 온도의 증가에 따라 분역폭이 증 가함을 알 수 있었다.





(b) Substrate temp. : 55°C

(a) Substrate temp. : 30 ℃

1000 ren 1000 ren Dre

(c) Substrate temp. : 80 °C

(d) Substrate temp. : 105 ℃

Photo 2. AFM images of PVDF organic thin film as a function of substrate temperature.



Figure 3. Domain width as a function of substrate temperature.

위의 결과를 더욱더 정밀하게 분석하기 위해서 Topomatrix 안에 내장되어 있는 소프트웨어를 이용하여



Figure 4. Roughness as a function of substrate temperature.

분역폭을 계산한 결과, 기판 온도의 증가에 따라 분역폭이 0.7 µm에서 1.44 µm으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이 와 같은 결과는 기판면으로 입사된 PVDF 기체 분자가 기 판면에서 재배향 되기 때문에 기판 온도의 증가에 따라서 분역폭이 증가하는 것으로 생각된다. 메커니즘을 통해서 쉽게 고찰할 수 있다. 또한 이러한 현상은 유기 박막 성장 유기 박막 성장 메커니즘은 크게 증발 과정, 부착 과정 및 재배열 과정으로 나눌 수 있다. 그러나 본 실험 특성상 재 배열 과정만을 고찰한다면 재배열 과정은 부착 분자가 기 판상에서 운동을 하면서 응집해 가는 것으로 이때 규칙적 인 배열에 의한 결정성 유기 박막과 무정형 유기 박막을 형 성하는 과정이다. 그 과정으로서 기판상에서 표면의 확산 에 의한 클러스터 형성, 결정의 임계핵 형성, 결정 성장 등 이 고려되어진다. 기판에 부착한 긴 분자쇄는 기판상에서 회전 운동을 일으키면서 응집해 가는데 이때 기판 온도 및 증착 속도에 의해 배향이 결정된다. 또한 기판 온도의 증가 에 따라서 제조한 PVDF 유기 박막일수록 평탄도는 68 nm 에서 26.6 nm로 감소하는 것을 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 기판 온도의 증가에 따라 증착 속도가 10.5 nm/min에서 5 nm/min으로 감소함에 따라서 결정 성장 시간이 길어진다는데 그 원인이 있다. 즉, 기판면에 입사된 기체 분자는 기판 온도가 저온에서 보다 재배향 되 기가 쉬워짐으로써 분역폭이 증가하고 이에 따라 평탄도가 감소한 것으로 생각된다. 또한 본 결과는 유기 박막 제조에 있어 제조 파라미터의 하나인 기판 온도 제어를 통하여 유 기 박막 표면을 좀 더 안정적으로 제조할 수 있다는 가능성 을 제시하여 주었다. 이상의 표면 특성을 검토하여 본 결과 기판온도를 80℃ 초과해서 제조할 경우 평탄도가 감소하 는 현상이 나타남을 알 수 있었으며, 이는 유기 박막 제조 시 재증발에 의한 현상으로 해석을 할 수 있을 것으로 사료된 다. 그러므로 최적의 PVDF 유기 박막을 제조 할 때의 기판온 도 조건은 80℃가 최적이라는 결론을 도출 할 수 있었다.

#### 3. X-선 회절 분석

PVDF 압전성의 기원은 결정 영역안의 쌍극자의 배향에 의한 것으로 PVDF 유기 박막 제조시 결정화도를 증가시키 는 것이 압전 특성을 향상시키는데 가장 중요한 요소로 작 용한다 [6]. 그러나 진공증착법의 경우에는 PVDF 주쇄의 열분해에 의해 분자량이 현격히 감소하는 특성이 있다. 이 와 같은 분자량 감소는 결정화도를 감소시키는 요인으로 작용하나 진공증착법을 이용하여 분자량을 증가시키는 방 법에는 한계가 있다. 왜냐하면 분자량을 증가시키기 위해 서 증발원의 온도를 높일 경우 분자 배향이 문제시되기 때 문이다. 그러므로 결정화도를 증가시킬 수 있는 또 다른 방 법인 열처리 과정을 고려하여야만 한다. 이에 PVDF 유기 박막 제조시 열처리 과정을 동시에 수행하고자 기판 온도 제어법을 선택하였으며, 제조된 시편의 결정화도와 현재 시중에 시판되고 있는 PVDF 필름과의 결정화도를 비교· 분석하였다. 일반적으로 PVDF 필름의 결정화도는 약 52 %인데 반하여 기판 온도를 30℃로 유지시켜 제조한 PVDF 유기 박막의 결정화도는 약 47%로 오히려 감소하는 것을 알 수 있었다. 이에 기판 온도를 가변 하면서 제조한 각각 의 PVDF 유기 박막의 상변화와 결정화도의 변화를 분석하 기 위해서 X-선 회절 분석기를 이용하였으며 Fig. 5에 그 결과를 나타내었다. 또한 분석된 값의 결정화도는 PVDF 유기 박막이 결정 영역과 무정형 영역이 혼재된 상태로 존 재함으로 Fig. 6과 같은 비-선형 곡선 정렬법을 이용하여 분석하고 식(3-1)를 이용하여 계산한 결과를 Fig. 7에 나 타내었다 [6].

Crystallinity [\%] = 
$$\frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 [\%]$$
 (3-1)

여기서 *I* 는 결정성 영역의 면적, *I* 는 무정형 영역의 면적을 나타낸다. 또한 비-선형 곡선 정렬법시 분석의 정 확도를 위하여 약 97% 이상의 신뢰도를 갖는 값을 데이터



Figure 5. X-ray diffraction patterns of PVDF organic thin films prepared as a function of substrate temperature.



Figure 6. The non-linear curve fitting results of Figure 5 (c) and (d).

로 채택하였다. Fig. 5의 결과를 살펴보면 기판 온도를 고 온으로 유지시켜 제조할수록 α형태의 (100)반사와 극성 α 형태의 (020) 반사 [7-8]의 크기가 감소함을 알 수 있었다. 반면에 α, β, ɣ, δ형태에서 나타나는 (110) 반사와 β 형태 에서만 나타나는 (110)+(200) 반사는 증가함을 알 수 있었 다. 이와 같은 결과는 기판 온도를 고온으로 유지시킴에 따 라 상천이가 더욱더 용이해진다는 것을 나타낸다. 또한 Fig. 7를 살펴보면 결정화도는 기판 온도가 고온으로 될수 록 47%에서 67.8%로 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 결 과는 일반적으로 반결정성 고분자에 열처리 과정을 거치면 결정화도가 증가하는 과정과 동일한 현상이라고 생각된다 [9]. 또한 PVDF 유기 박막의 융점은 105.3℃에서 159.7℃



Figure 7. The degree of crystallinity of PVDF organic thin films prepared as a function of substrate temperature.

의 광범위한 영역에 걸쳐서 일어남을 이미 보고한바 있다 [10]. 이러한 융점의 변화를 통한 실험적 해석으로 최대 결 정화 온도가 융점의 90 %에서 형성된다는 측면에서 본 실 험에서 제조한 PVDF 유기 박막의 최대 결정화 온도는 67.2℃에서 116.4℃의 범위에 있는 즉, 기판 온도가 80℃ 와 105℃사이에서 최대가 됨을 알 수 있었다.

#### 4. 초음파 진동 특성

기판의 온도를 80℃로 유지하고 인가 전계를 142.4 kV/ cm로 고정시켜서 제조한 PVDF 유기 박막에 대하여 초음 파 수신 특성을 분석하였다. 초음파 수신 특성은 일정한 진 동 주기를 지니는 초음파의 측정을 위해서 발진 주파수 28 ㎢의 진동 주파수를 지니는 발진기를 이용하여 발진자와 압전 소자와의 거리를 일정 간격씩 변화시킨 후의 출력 전 압 특성을 분석하였다. 이때 측정 분위기는 공기 중에서 실 험을 하였고, 발진자가 과열에 의해서 소손되는 것을 방지 하기 위하여 약 5초간 반복 측정하였다. 그리고 초음파 발 진자와 PVDF 유기 박막 트랜스듀서의 거리 변화에 따른 결과는 각각의 거리에서 20회씩 반복 측정 한 후 평균값에 가장 가까운 데이터를 사용하였으며, 그 결과는 Fig. 8에 나타내었다.

그림의 결과를 살펴보면, 수신 된 신호가 일정한 주기를 나타냄을 알 수 있었고, 이때 각각의 주기는 약 35.798 #s





로 발진자의 진동 주파수 28 ₩ 와 일치함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 PVDF 유기 박막의 수신 특성이 뛰어나 다는 것을 나타내어 주는 것이다. 또한 거리의 변화에 따른 출력 전압 특성을 고찰하여 볼 때, 발진자와의 거리가 1 cm 일 때 출력 전압은 0.615 V이었으며, 거리의 증가에 따라 최대 100 cm에서의 출력 전압은 0.4 V로 비교적 안정된 특 성이 나타남을 알 수 있었다. 특히 50 cm 이상의 발진자와 PVDF 유기 박막 트랜스듀서와의 이격 거리에서는 출력 전 압 특성이 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있었다. 이상의 초음파 수신 특성을 검토하여 볼 때, 본 실험에서 제조한 PVDF 유기 박막 트랜스듀서는 초음파 수신 장치로써 응용 이 가능함을 알 수 있었다.

## Ⅳ.결 론

최적의 압전성 PVDF 유기 박막의 제조 조건을 설정하기 위하여 물리적 특성 분석은 PVDF 유기 박막의 표면 분석 과 결정 구조 분석을 하였으며, 압전 특성과 센서로써의 응 용·가능성 여부를 검토하였다.

- (1) 기판의 온도를 상승시켜 제조한 PVDF 유기 박막의 평탄도는 기판 온도의 증가에 따라서 68 nm에서 26.6 nm로 감소하는 것을 알 수 있었다..
- (2) X-선 회절 분석기를 이용한 결정 구조 분석에서 기 판 온도의 증가에 따라서 결정화도는 47%에서
  67.8%로 급격히 증가함을 알 수 있었다. 또한 기판 온도를 고온으로 유지시켜 제조할수록 α형태의 (100)반사와 극성 α형태의 (020) 반사의 크기가 감 소함을 알 수 있었다. 반면에 α, β, ɣ, δ형태에서 나타나는 (110) 반사와 β 형태에서만 나타나는 (110)+(200) 반사는 증가함을 알 수 있었다.
- (3) 기판의 온도를 80℃로 고정시켜 제조한 PVDF 유기 박막의 28 ₩2의 진동 주파수를 갖는 발진자와 PVDF 유기 박막 트랜스듀서와의 거리에 따른 출력 전압 특성을 검토한 결과 진동 주기는 35.798 #s로 진동 주파수와 일치하였다. 출력 전압 특성은 발진 자의 거리를 1 cm에서 100 cm로 변화시킬 때 0.615 V에서 0.4 V로 감소하였다.

## 참고문헌

- S. Hurmila, H. Stubb, J. Pitkanen, K. Lahdenpera, and A. Penttinen, "Ultrasonic Transducers using PVDF" Ferroelectrics, Vol. 115, pp. 267-278 (1991).
- [2] 奥居 徳昌, "有機蒸着薄膜の分子配向特性"日本 高分子學會誌, Vol. 26, No. 10, pp. 695-704 (1988).
- [3] H. Kawai, "The Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)" Jpn. J. Appl. Phys., 8, pp. 975-976 (1969).
- [4] 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).
- [5] 佐藤 裕亮, 丸山 統雄, "機能性高分子エレトレツト(とくにPVDF系)の新しい展開"日本靜電氣學 會紙, Vol. 11, No. 6, pp. 422-430 (1987).
- [6] 徐日焕, "X-線 回折 分析" 半島出版社, pp. 226-228, 1993.
- [7] G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporticcio, and E. Torti, "Isomorphism Phenomena in Systems Containing Fluorinated Polymers and in New Fluorinated Copolymers" J. Polym. Sci. : Part A, Vol. 3, pp. 4263-4278 (1965).
- [8] P. D. Southgate, "Room-temperature Poling and Morphology Changes in Pyroelectric Poly (vinylidene Fluoride)" Appl. Phys. Lett., Vol. 28, No. 5, pp. 250-252 (1976).
- [9] 金在汶, "高分子化學" 東明社, pp. 71-73, 1985.
- [10] 朴修弘, 李德出, "진공증착법을 이용하여 제조한 PVDF 유기 박막의 열적·전기적 안정 특성에 관한 연구"韓國眞空學會誌, Vol. 8, No. 2, pp. 93-101, 1999.

## A Study on the Ultrasonic Response Characteristic of PVDF Organic Thin Film by Physical Vapor Deposition Method

Soo Hong Park\*

Strategic Planning Dept/General Manager, Seoul 140-845

(Received April 15, 2009, Revised May 16, 2009, Accepted May 18, 2009)

The purpose of this paper is to discuss the fabrication of  $\beta$ -PVDF( $\beta$ -Polyvinylidene fluoride,  $\beta$ -PVF2) organic thin films through the vapor deposition method and to investigate the ultrasonic response 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<sup>-5</sup> Torr, respectively. The results showed that the degree of crystallinity increased from 47% to 67.8% with an increase in the substrate temperature. In the case of a sensor response characteristic by varying the distance from 1cm to 100cm, the output voltage decreased from 0.615V to 0.4V.

- Keywords : β-PVDF, Ultrasonic response properties, The degree of crystallinity, Output voltage
- \* [E-mail] pvdf9514@empal.com