



Aging Effect of Bio-inspired Artificial Basilar Membrane with Piezoelectric PVDF Thin Film

Wan Doo Kim[†], Su A Park, Sang Won Kim, Jun-Hyuk Kwak, Young Do Jung, and Shin Hur

Department of Nature-Inspired Nano Convergence Systems, Korea Institute of Machinery and Materials

(Received October 26, 2015, Revised October 28, 2015, Accepted November 3, 2015)

Abstract: Biomimetic artificial basilar membrane being a core part of artificial cochlear requires performance evaluation through aging test. To evaluate the aging properties of PVDF piezoelectric membrane used for artificial basilar membrane, its mechanical properties such as tensile strength and elastic modulus and piezoelectric property such as piezoelectric constant were measured. The aging test conditions and acceleration constants were calculated based on Arrhenius model. The changes in tensile strengths and elastic moduli measured were less than 10~20% after aging test equivalent for 10 years. The piezoelectric constants were decreased drastically to 80% of its initial value in the early stage of the aging test and expected to decrease slowly down to 65% over 10 years. The experimental results show the reliability of totally implantable novel artificial cochlear and will contribute its commercialization.

Keywords: artificial basilar membrane, PVDF film, aging test, piezoelectricity, Arrhenius relationship

Introduction

인간의 청각기구는 귓바퀴에서 소리를 모아 외이도를 통해 고막을 진동시키는 외이와 고막의 진동을 증폭시켜 달팽이관에 전달하는 중이, 그리고 소리를 적절히 구분하여 청신경을 자극시켜 주는 달팽이관의 내이로 구성되어 있다. 달팽이관 내에는 기저막이라는 얇은 막이 소리의 주파수에 따라 반응하는 위치가 바뀌어 진동하게 되며, 이 진동은 머리카락의 수천분의 일의 굵기를 가진 부동섬모(stereocilia) 다발을 흔들게 된다. 이 흔들림에 따라 청신경을 자극하는 생체전기신호가 발생되어 소리를 감지하게 된다.¹

기저막과 부동섬모의 기능을 모사한 생체모사 인공기저막은 기저막의 주파수 분리 기능과 부동섬모의 생체전기신호 발생 기능을 동시에 부여하기 위하여 압전 특성을 지닌 박막이 사용된다. 여러 종류의 압전박막 중에서 가청 주파수 대역(20 Hz~20 kHz)에서 반응하는 구조로 설계 및 제작이 용이한 압전물질인 PVDF 박막을 인공기저막으로 이용되고 있다.²

생체모사 인공기저막을 이용한 신개념의 인공달팽이관은 장치가 간단하며 귀속에 완전이식이 가능한 기술제품이다.³ 인공달팽이관의 핵심 소자인 인공기저막은 주파수 분리와 전기신호 발생이 균일해야 하므로 시간이 지남에 따른 기계적 강성 변화와 전기 발생 특성 변화를 평가하여야 한다. 인공기저막 소재의 기계적 강성 변화는 주파수 분리 특성을 변화케

하여 인공달팽이관 소자의 특성 변화를 초래하며, 압전 특성 변화는 전기 발생 특성 변화를 초래하여 결국 인공달팽이관의 신뢰성을 떨어뜨리는 요인이 된다.

인공기저막의 노화 특성 변화를 평가하기 위하여 인공기저막으로 사용된 PVDF 압전박막의 기계적 물성인 인장강도와 탄성계수 변화와 압전 특성을 좌우하는 주요 변수인 압전상수 값의 노화도 시험을 실시하여 인공달팽이관 소자의 특성을 예측하고자 한다.

Experimental

1. 아레니우스 가속노화시험 방법

일반적으로 고분자 소재 제품의 가속수명시험법으로 열노화 방법이 흔히 사용된다. 사용되는 온도보다 높은 온도에서 가속 노화 시킨 후 물성의 변화를 측정하여 수명을 예측하는 방법으로 아레니우스 수식이 가장 널리 알려져 있다.³

$$K(T) = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (1)$$

여기서, $K(T)$ 는 절대온도(T)에서의 반응속도, A 는 실험상수, E 는 활성화에너지(kcal/mol), R 은 기체상수(1.987 cal/mol·K)이다.

식 (1)에 로그를 취하면 $\ln K(T)$ 와 $1/T$ 는 $-E/R$ 의 기울기를 가진 선형적인 관계를 가지게 되며, 각 온도에서의 반응속도

[†]Corresponding author E-mail: wdkim@kimm.re.kr

(K)를 알게 되면 활성화에너지(E)를 구할 수 있게 된다. 노화 온도에서의 가속계수(AF; acceleration factor)는 식 (2)와 같다.

$$AF = \frac{K_{test}}{K_{field}} = \frac{N_{field}}{N_{test}} = \exp \left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{field}} - \frac{1}{T_{test}} \right) \right) \quad (2)$$

여기서, T_{field} 와 T_{test} 는 사용온도와 노화온도, K_{field} 와 K_{test} , N_{field} 와 N_{test} 는 각각의 온도에서의 반응속도와 수명 값이다.

2. 기계적 물성 시험

Figure 1은 달팽이관 속의 기저막을 펼친 모습을 닮은 사다리꼴의 생체모사 인공기저막의 단면 형상과 인장실험을 위한 시편의 형상을 보여준다. 압전박막은 Table 1에 보는 바와 같이 Kynar사에서 제조된 25 μm 두께의 PVDF 필름을 사용하였다. 인공기저막은 전극 제작을 위해 표면에 10 nm의 크롬층을 증착하여 전극으로 사용될 금과 PVDF 필름과의 접착력을 향상시켰다. 이후 100 nm 두께의 금을 증착하여 전기신호를 획득할 수 있는 전극을 형성하였다. Figure 2는 실험에 사용된 미소인장시험기로서 용량은 20 N, 인장속도는 10 mm/min이다.

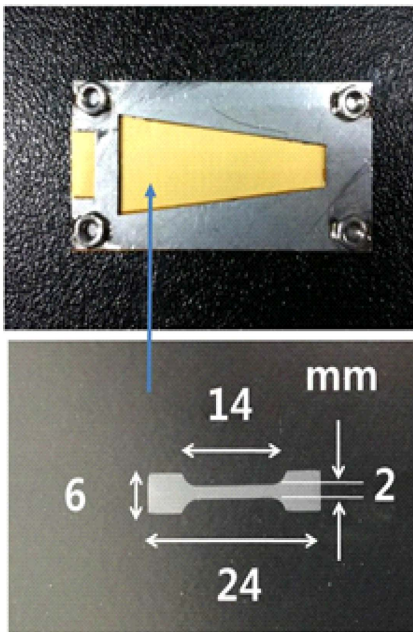


Figure 1. Test specimen for mechanical properties of PVDF film.

Table 1. Preparation of Test Specimens

Test Specimen	
PVDF Film	Kynar®, 25 μm
Fabrication Process	E-beam evaporation
Material Deposition	Cr/Au (10 nm/100 nm)
Aging Tester	Heat Treatment Furnace

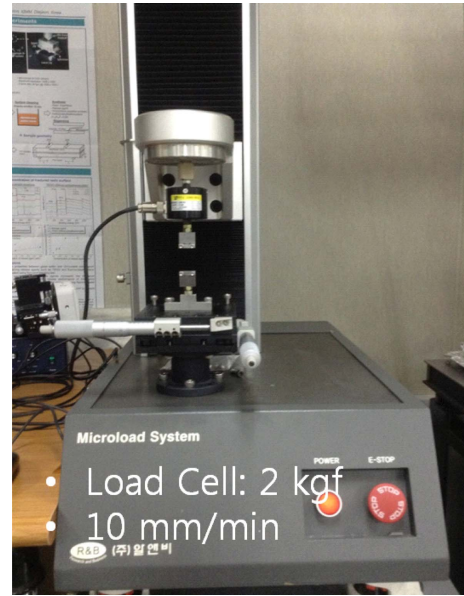


Figure 2. Tensile tester for mechanical properties of PVDF Film.

시간 경과에 따른 기계적 물성 변화 실험을 위해 PVDF 박막 자체와 금이 증착된 PVDF 박막 시편을 이용하여 고온에서 노화시킨 후 꺼내어 인장시험을 수행하였다.

노화시험은 65°C, 75°C, 85°C, 100°C, 120°C의 온도로 셋팅된 열처리로에서 0, 1, 2, 7, 15, 30, 60일 경과 후 시편을 꺼내어 인장강도와 탄성계수의 변화를 측정하였다. 노화 시 균일한 온도 분포를 위해 열처리로에 실리콘 오일(Shinetsu, KF-96-10CS)을 넣어 사용하였다.

3. 압전상수 값 측정

PVDF는 폴링 공정을 거쳐 압전 특성을 나타내게 된다.⁴ Figure 3은 폴링 공정을 위한 장치를 보여준다. 압전 특성은 일반적으로 압전상수(pC/N)로 표현되며 노화 후의 압전상수 값의 변화를 각 채널에서 측정하였다. Figure 4는 실험에 사

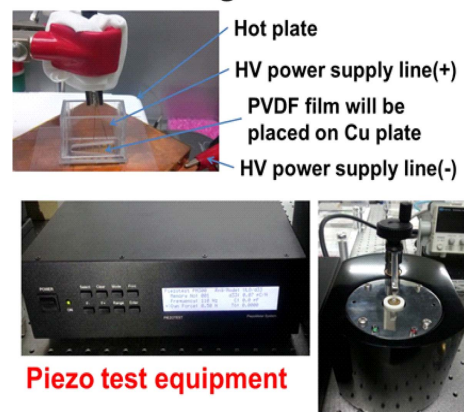


Figure 3. Poling process equipment.

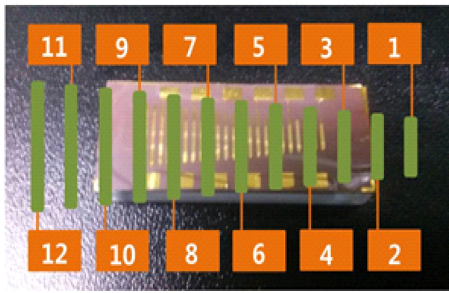


Figure 4. PVDF artificial basilar membrane.

용된 인공기저막의 모습이다.

PVDF 필름을 약 80~85°C로 달궈진 Cu plate상에 위치시킨 후 고전압 발생기를 통해 5~7.5 kV의 전압을 PVDF 필름위에 이격되어 위치한 바늘과 PVDF와 접촉하고 있는 Cu plate 사이에 가하는 방식의 Corona 플링 공정을 통해 PVDF의 분극을 정렬하여 압전특성을 활성화시켰다.

Results and Discussion

1. 아레니우스 가속노화시험

열노화에 의한 가속계수는 식 (2)에서 보는 바와 같이 활성화에너지(E) 값을 알면 간단히 구할 수 있다. 아레니우스 선도는 x-축이 절대온도의 역수($1/T$)이고 y-축은 반응속도(K)로 구성되며, 반응속도 K 는 수명(N)과 반비례 관계를 가진다. E 값은 아레니우스 선도의 기울기로부터 계산된다.

노화시험 데이터로부터 경과일수와 물성의 변화 선도를 구한 후에 초기 물성 값 대비 특정한 변화율을 보이는 때의 시간을 수명으로 결정한다. 노화시험 결과, 물성 변화에 대한 경향성을 잘 보이는 경우 수명을 정의하기가 용이하다. 그러나 온도 변화에 따른 물성 변화 폭이 너무 작거나 데이터가 큰 산포는 보이는 경우 수명 산출 자체가 어렵게 되어 아레니우스 선도의 변화가 불가능하여 활성화에너지 값을 구할 수 없게 된다.

이 경우 온도 10°C 상승에 따라 노화 속도가 2배 빨라진다는 근사적인 방법으로서 가속계수를 계산할 수 있으며,⁵ 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$AF \approx 2^{\Delta T/10} \tag{3}$$

여기서, $\Delta T = (T_{test} - T_{field})$ 이며, T_{field} 는 인공기저막이 사람 귀속에 장착되는 점을 감안하여 36.5°C로 계산하였다. Table 2는 노화시험 온도와 경과 일수에 따른 가속계수 값과 해당 조건에 대한 상당일수를 보여준다.

인공달팽이관의 안전, 성능 및 신뢰성에 관한 AAMI (Association for the Advancement of Medical Instrumentation) 규정에 따르면 10년의 보증기간을 요구하고 있다.⁶ Table 2에서 보는 바와 같이 노화온도 100°C에서 60일과 노화온도 120°C에서 15일은 동일하게 사람의 체온인 36.5°C에서의 13년이 넘는 상당일수에 해당된다.

2. 기계적 물성 변화

Figures 5와 6은 노화온도와 경과일수에 따른 PVDF 박막

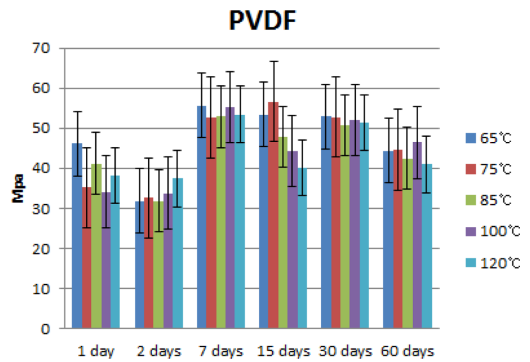


Figure 5. Tensile strengths of aged PVDF film.

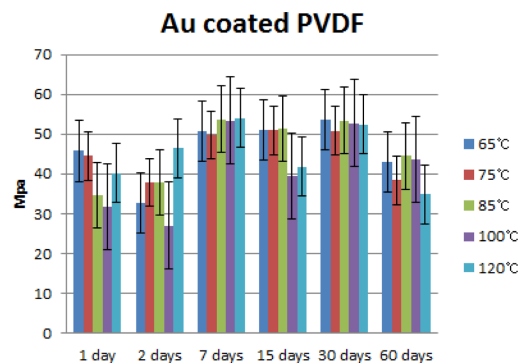


Figure 6. Tensile strengths of aged Au coated PVDF film.

Table 2. Equivalent Days for Each Aging Temperatures and Days

Aging Temp.	ΔT (°C)	Acceleration factor	Aging 1 day	Aging 2 days	Aging 7 days	Aging 15 days	Aging 30 days	Aging 60 days
65°C	28.5	7.21	7	14	50	108	216	432
75°C	38.5	14.42	14	29	101	216	432	865
85°C	48.5	28.84	29	101	202	432	865	1730
100°C	63.5	81.57	82	163	571	1224	2447	4894
120°C	83.5	326.29	326	653	2284	4894	9789	19577

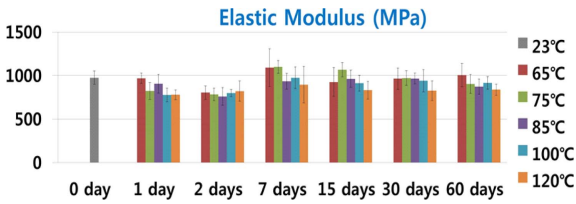


Figure 7. Elastic moduli of aged PVDF film.

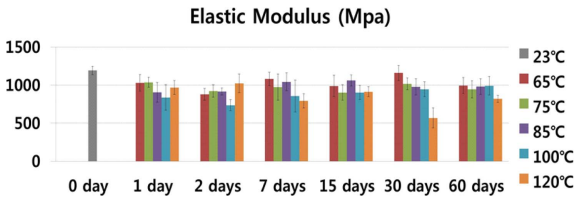


Figure 8. Elastic moduli of aged Au coated PVDF film.

시편과 금이 증착된 PVDF 박막 시편의 인장강도 변화를 보여준다. PDVDF 박막 시편과 금이 증착된 PVDF 박막시편의 인장강도는 큰 차이를 보이지 않았다. 인장강도는 주파수 분리 특성에는 큰 영향을 끼치지 않지만 소자가 사용되는 동안 손상되지 않아야 하므로 강도 유지도 중요한 변수 중의 하나이다. 시간이 경과함에 따라 인장강도 값이 초기에는 약간 감소하다가 일주일 경과 후부터 커진 후 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 노화 온도가 높을수록 인장강도 값이 약간 더 감소하는 경향을 보이고 있으나 현저한 차이는 나타나지 않았으며, 초기 값 대비 10~20% 이내의 변화를 나타내어 PVDF 박막을 인공기저막으로 수명기간동안 사용하는데 인장강도 측면에서 큰 문제가 없음을 알 수 있다.

Figures 7과 8은 노화온도와 경과일수에 따른 PVDF 박막 시편과 금이 증착된 PVDF 박막 시편의 탄성계수 값의 변화를 보여준다. 탄성계수 값은 주파수 분리 특성에 직접적인 영향을 주는 중요한 변수이다.

금 증착 PVDF 박막의 초기 탄성계수는 1194 MPa로서, PVDF 박막 만의 탄성계수인 976 MPa에 비해 약 20% 정도

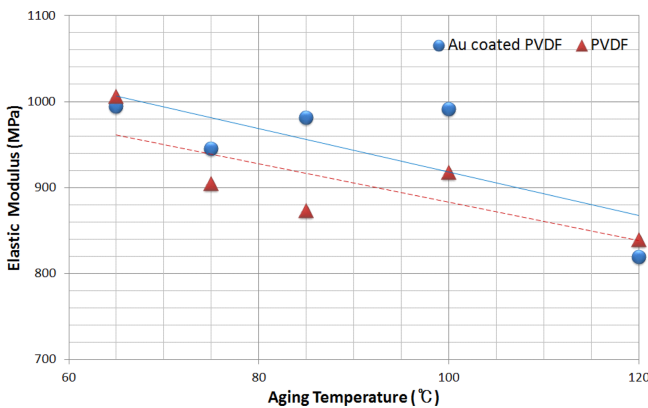


Figure 9. Variation of the elastic moduli with the aging temperature.

큰 값을 나타내고 있다. 이는 금 증착에 따른 탄성계수 증가의 영향으로 분석된다. Figure 9는 60일 경과 시 노화온도에 따른 탄성계수 값 변화를 보여주는 선도이다. 데이터에 산포는 있지만 전체적으로 노화온도가 올라갈수록 탄성계수가 감소되는 경향을 보이고 있으며, 노화온도 100°C에서 60일 경과 시 각각 920 MPa과 880 MPa로서 초기 값 대비 10~20% 정도 감소하여 주파수 분리 대역에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

3. 압전 특성 변화

인공기저막에 사용되는 PVDF 박막을 이용하여 4개 시편에 대해 압전 특성 노화시험을 실시하였다. 인공기저막은 주파수 분리를 위해 12 채널이 필요하며, 각 채널에서 압전상수 값을 측정하였다. Figure 10은 60°C 노화온도에서 경과 일수에 따라 압전상수 변화 값을 나타낸다. Table 3은 각 채널에서는 초기 상태의 압전상수 값으로 폴링공정의 영향 등으로 인해 2~3배 정도의 차이를 보이고 있으며, 3번 시편의 경우가 가장 우수한 압전 특성을 보이고 있다.

Figure 11은 3번 시편의 노화시간에 따른 채널별 압전상수 값의 노화율을 보여주는 그림이다. 노화시간 경과에 따른 압전상수 값은 각 채널에서 평균적으로 모두 첫째 날 80% 내외로 감소한 이후로 75일 후에는 약 70%로 완만하게 감소하는 경향을 보였다.

식 (3)에 의하면 60°C의 노화 온도 조건은 가속계수가 5로

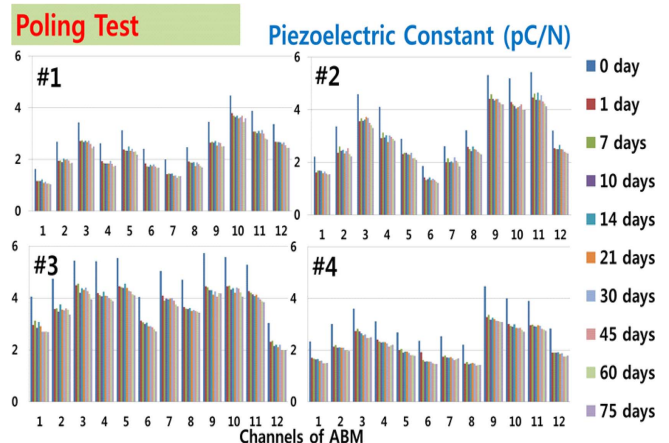


Figure 10. Piezoelectric constants of each sample.

Table 3. Piezoelectric Constants at Each Channel

pC/N	Min	Max	Max/Min
#1	1.63	4.48	274%
#2	1.86	5.43	291%
#3	3.04	5.73	188%
#4	2.21	4.48	202%

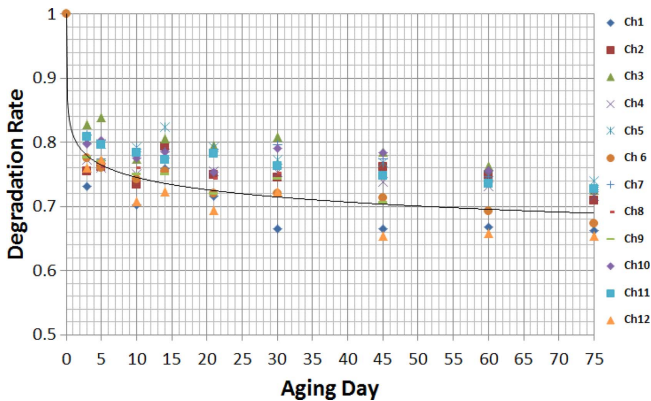


Figure 11. Degradation rate of piezoelectric constant of specimen #3.

써 75일간의 노화 조건은 약 1년의 상당일수에 해당된다. 인공달팽이관의 보증 기간인 10년 경과 후의 압전상수 값의 노화율은 Figure 11의 선도로부터 외삽법으로 예측하면 평균 약 65%로서 2.0~3.7 pC/N 범위의 값을 가질 것으로 예측된다.

Conclusion

생체모사 인공기저막은 인공달팽이관의 핵심 부품으로 사용되기 위해서 노화시험을 통한 성능 평가가 필수적이다. 인공기저막의 소재로 사용되는 PVDF 압전박막의 노화 특성을 평가하기 위해 기계적 물성인 인장강도와 탄성계수 변화와 압전 특성을 좌우하는 주요 변수인 압전상수 값의 노화도 시험을 실시하였다. 아레니우스 가속노화시험 방법에 기반하여 노

화시험 조건과 가속계수를 산출하였으며, 인공기저막의 보증 수명 기간인 10년 동안 인장강도와 탄성계수 값의 변화율이 10~20%에 지나지 않아 기계적 성능에는 큰 문제없이 안정적으로 사용될 수 있음을 확인하였다. 압전특성 노화시험 결과로부터 압전 상수 값의 노화율은 초기에 80% 정도로 감소했다가 노화 시간이 경과됨에 따라 점점 완만한 감소율을 보이며, 10년에 경과 시에는 약 초기 값 대비 약 65% 정도로 감소될 것으로 예측되었다. 본 연구 결과는 완전이식이 가능한 신개념의 인공달팽이관의 신뢰성이 확보되어 실용화에 기여할 것으로 기대된다.

References

1. G. von Békésy, "Some Biophysical Experiments from Fifty Years Ago", *Annu. Rev. Physiol.*, **36**, 1 (1974).
2. Y. D. Jung, J. H. Kwak, Y. H. Lee, W. D. Kim, and S. Hur, "Development of a multi-channel piezoelectric acoustic sensor based on an artificial basilar membrane", *Sensors*, **14**, 117 (2014).
3. 플라스틱의 가속수명시험법 개발, 한국건설생활환경시험연구원 (2012).
4. 생체청각기구를 모사한 인공감각계 원천기술개발 보고서, 한국기계연구원 (2015).
5. R. P. Brown, "Practical Guide to the Assessment of the Useful Life of Rubbers", *RAPRA* (2001).
6. "Cochlear Implant Systems-Safety, Performance and Reliability", *ANS* (2015).