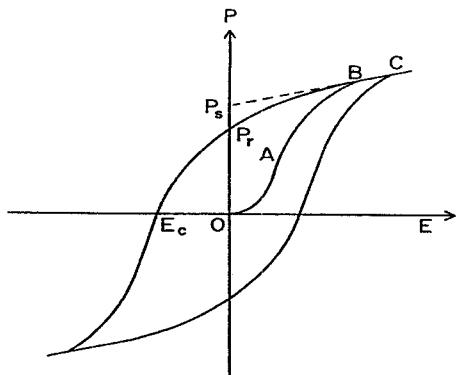


압전성 및 초전성 고분자

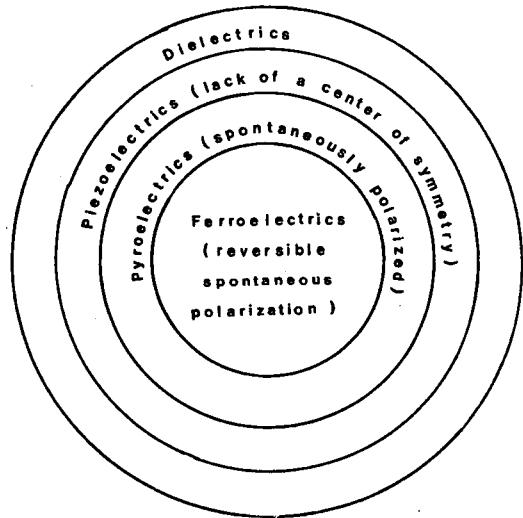
이후성
서강대학교 화학과

I. 분극(polarization)과 초전성(pyroelectricity)

유전체(dielectrics) 결정 중에서 비중심대칭성(non-centrosymmetric) 결정은 압전성(Piezoelectricity)을 나타내며 (Fig.1), 압전성 결정 중에서 자발적 분극(spontaneous polarization)을 가진 것은 초전성(pyroelectricity)을 가진다. 초전성 결정 중에서 자발적 분극의 방향이 외부 전장에 의하여 가역적으로 바뀌는 것을 강유전체(ferroelectrics)라 한다. 강유전성 결정의 분극과 외부 전장과의 관계를 Fig. 2에 보여주었다. 강유



〈그림 2〉 Ferroelectric 이력곡선. P: 분극(polarization), E: 외부 전기장의 세기, Ps: 자발적 분극, Er: coercive field, Pr: remanent (or remnant) polarization.



〈그림 1〉 유전체(dielectrics), 압전체(piezoelectrics), 초전체(pyroelectrics), 및 강유전체(ferroelectrics)의 분류.

전체를 “ferroelectrics”라 부르는 이유도 그 이력곡선의 모양이 강자성체(ferromagnetics)의 자기이력곡선과 유사하기 때문이다. 강유전체에 외부전장을 걸어주면, 전장벡터와 같은 방향의 분극을 가진 영역(domain)이 많아져, 분극의 크기가 Fig. 2의 곡선 OA를 따라 증가한다. 전장의 세기를 계속하여 증가시키면, 분극의 크기는 마침내 거의 포화상태인 B에 이르게 된다. 여기서부터는 분극의 크기는 직선 BC를 따라 완만한 증가를 나타낸다. 직선 BC를 전장의 세기가 영(zero)인 곳까지 외삽하여 P축과 만나는 점에서의 분극의 크기 Ps가 자발적 분극(spontaneous polarization)으로서 이는 단결정이 가지는 분극의 크기이다.

지금 까지 알려진 강유전성 고분자 중에서는 poly(vinylidene fluoride)(PVDF 또는 PVF₂)와 vinylidene fluoride의共聚合체 등이 가장 큰 압전성 및 초전성을 나타낸다고 보고되어 있다.

PVDF 는 $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ 의 반복단위로 이루어진 반결정성(semi-crystalline) 고분자로서 Fig.3에 보여준 바와 같은 여러 가지 결정형과 비정형이 함께 섞여있다¹. 이 중에서 비정형은 쌍극자의 방향이 불규칙적이어서 서로 상쇄되므로 자발적 분극이 0이며, α -phase (또는 Form II)에서는 사슬 각각은 분극을 가지나, 하나의 단위세포 내에 두 개의 사슬이 있어 서로의 분극을 상쇄시키고 있어서, 역시 분극이 0이다. 그러나, β -, δ -, 및 γ -phase 는 자발적 분극을 가지며, 따라서 초전성 및 압전성을 나타낸다.

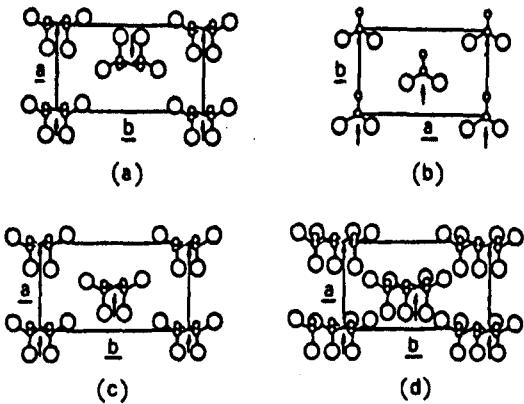


그림 3) PVDF 의 여러 가지 결정 구조¹. C 원자 (작은 동그라미)와 F 원자(큰 동그라미)를 ab 평면 위에 투영한 것. (H 원자는 생략). 화살표는 사슬에 수직인 쌍극자 모멘트의 방향을 나타냄. (a) α -phase (form II), orthorhombic, $a=4.96 \text{ \AA}$, $b=9.64 \text{ \AA}$, $c=4.62 \text{ \AA}$; (b) δ -phase (form I), orthorhombic, $a=8.47 \text{ \AA}$, $b=4.90 \text{ \AA}$, $c=2.56 \text{ \AA}$; (c) δ -phase (form IV), orthorhombic, $a=4.96 \text{ \AA}$, $b=9.64 \text{ \AA}$, $c=4.62 \text{ \AA}$; (d) γ -phase (form III), monoclinic, $a=4.96 \text{ \AA}$, $b=9.67 \text{ \AA}$, $c=9.20 \text{ \AA}$, $=93^\circ$

PVDF 필름의 양면에 전극을 부착시키고 Fig.4에 보여준 바와 같이 두 전극 사이에 높은 전장을 걸어 주면, 쌍극자 중 일부가 Fig.5에서처럼 전장에 따라 나열된다. 이렇게 외부 전장의 영향에 의하여 쌍극자들을 나열시키는 과정을 극화(poling)

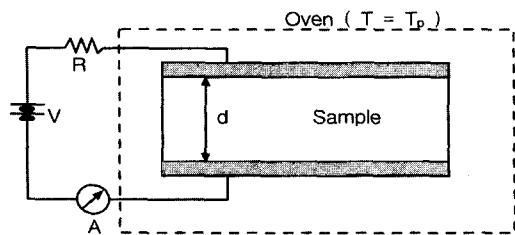


그림 4) 시료의 극화. d =sample thickness, T_p =poling temperature, A =ammeter, R =protection resistor.

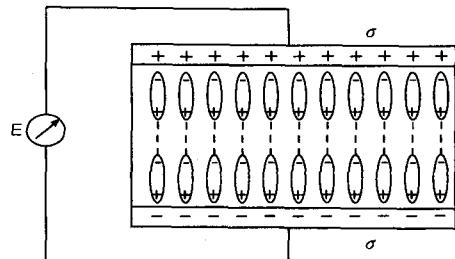


그림 5) 극화된 시료 속의 배열된 쌍극자와 분극을 중화시키고 있는 표면 전하. σ =표면전하 밀도.

라고 부른다. 일단 나열된 쌍극자들은 큐리온도 (Curie temperature) 이하에서는 매우 안정하며, 전장을 제거시킨 후에도 상당한 부분이 그대로 남아 있게 된다^[2]. 어떤 물체가 가지는 영구 분극 (permanent polarization)의 크기 P 는 다음 식으로 표현된다.

$$P = N<\mu>/V \quad (1)$$

여기서 $<\mu>$ 는 한 개의 쌍극자가 가지는 쌍극자 모멘트(dipole moment)의 P 방향 성분의 평균치이고, N 은 부피 V 속에 있는 쌍극자의 수이다. 영구 분극은 Fig.5에서와 같이 표면 전하 Q 에 의하여 중화되어 있으므로

$$Q = A\sigma = AP \quad (2)$$

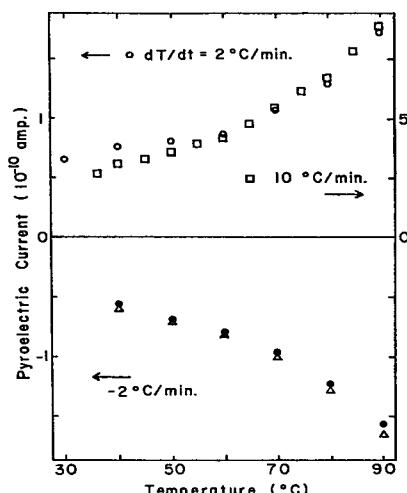
가 성립한다. 여기서 A 는 전극의 면적이고, σ 는 표면 전하 밀도(surface charge density)이다. P 는 온도의 함수이기 때문에 온도가 변하면 Q 도

변한다. 만일 이 때 Fig. 5에서처럼 외부 도선으로 두 전극을 연결하면, 변화가 일어난 만큼의 전류 Q 가 외부 도선을 통하여 흐르게 된다. 이 전류, 즉 온도의 변화에 따른 분극의 변화 때문에 발생하는 전류를 초전성 전류(pyroelectric current)라고 부른다. 초전류의 크기 IP 와 시간에 따른 온도 변화율 (dT/dt) 사이의 관계는 식(2)를 시간에 대하여 미분함으로써 얻을 수 있다.

$$IP = A(dP/dT)(dT/dt) \quad (3)$$

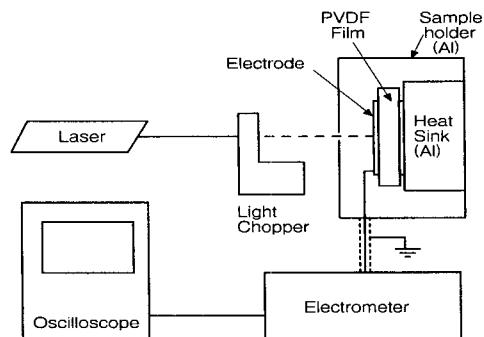
여기서 (dP/dT) 를 초전계수(pyroelectric coefficient)라고 하며, 물질에 따라 고유한 값을 가진다. 식(3)에서 알 수 있는 중요한 사실은 초전성 전류 IP 는 온도 변화율 (dT/dt) 에 비례한다는 것이다. 그러므로, 가열할 때($dT/dt > 0$)와 냉각할 때($dT/dt < 0$) 흐르는 전류의 방향은 반대가 되어야 한다.^[3]

PVDF 필름의 초전류를 단계적 가열법으로 측정한 결과를 Fig.6에 보여주었다.^[3] 여기서 초전류

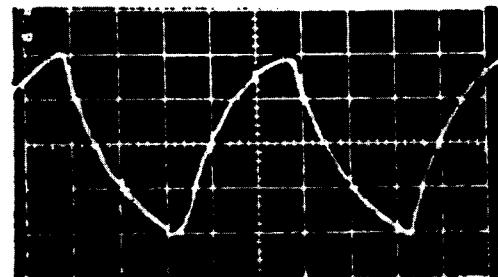


〈그림 6〉 PVDF 필름의 초전류(2축 연신 필름, 두께 6.3 m, Kureha)³. ○, 가열 ($dT/dt=2$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}.$); ●, 냉각 ($dT/dt=-2$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}.$); □, 가열 ($dT/dt=10$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}.$); ▲, 냉각 ($dT/dt=-10$ $^{\circ}\text{C}/\text{min}.$).

IP가 dT/dt 에 정확히 비례함을 볼 수 있으며, 이는 식(3)을 확인하는 것이다. 토막 광선 쪽입법에 의하여 초전성을 측정하는 장치를 Fig.7에 보여주었다. 광원으로부터 오는 빛을 빛살 토막기(light chopper)로 토막내어 시료에 쪘여주면서 흐르는 전류의 크기를 electrometer로 측정한다. 빛이 들어오는 동안에는 시료의 온도가 올라가며 ($dT/dt>0$), 빛이 끊긴 동안에는 온도가 내려간다 ($dT/dt<0$). 따라서, 이 때 발생한 초전류는 빛살 토막기의 주파수와 같은 주파수를 가지는 교류가 되며, 그 모양을 Fig.8에 보여 주었다.



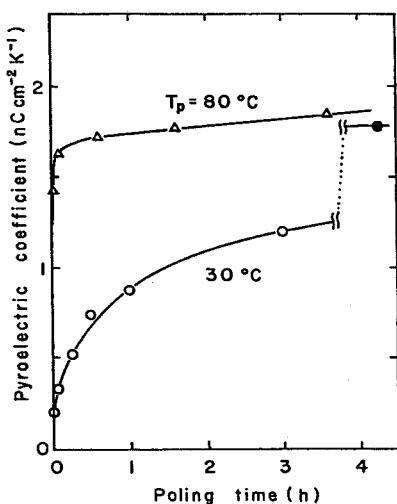
〈그림 7〉 초전성 PVDF 필름을 이용한 laser beam 검지기^{19, 23, 24}.



〈그림 8〉 토막난 빛살을 쪘여줄 때 얻어진 pyroelectric 전류의 과형¹⁹. 빛살 토막기의 주파수=10 Hz, $E_p=1.6$ MV/cm.

II. 극화(poling) 조건에 따른 초전성의 변화

모든 초전성 물체가 그러하듯이 PVDF 의 경우



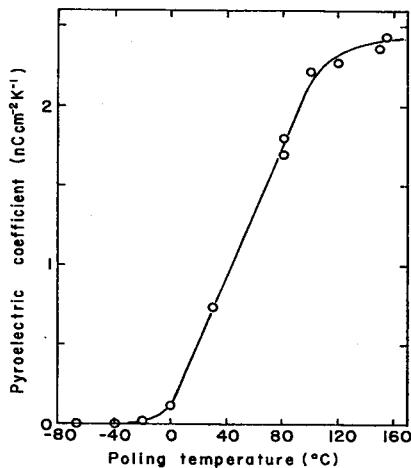
(그림 9) 극화시간에 따른 PVDF 필름의 초전계수의 변화3. EP=1 MV/cm, 2축 연신 필름, 두께 6.3 m, Kureha. ●, 30°C에서 67 hr 동안 극화시킨 시료.

에도 초전성의 크기는 극화 조건에 따라 다르다. 또한 측정시의 시료의 온도에 따라서도 다른 값을 나타내는데, 측정 온도에 대한 의존성은 Fig.6에 잘 나타나 있다. 초전계수가 극화시간에 따라 증가하는 모양을 Fig.9에 보여주었다. 이 결과에 의하

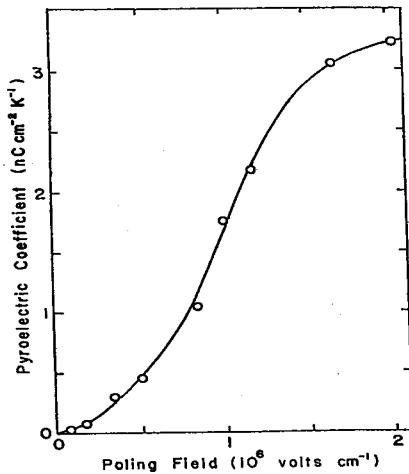
면, 80°C에서 극화 전장의 세기가 1 MV/cm 일 때, 초전계수는 약 30분 이내에 거의 포화 값에 도달한다. 그러나 30분 이후에도 매우 느리기는 하지만 조금씩 증가하고 있다. 극화 온도가 30°C일 때에는 초전계수는 매우 느리게 증가나 67시간 동안 극화시키면 초전계수가 거의 80°C에서 얻을 수 있는 값까지 올라간다.

극화 온도가 PVDF의 초전계수에 미치는 영향은 Fig. 10에 나타내었다. 극화 온도가 PVDF의 유리 전이 온도(T_g)인 -40°C보다 낮은 경우에는 초전계수는 사실상 0인 것으로 나타났으며, 이것은 유리 전이 온도 이하에서는 극화가 사실상 일어나지 않았음을 의미한다. 그보다 높은 온도에서는 온도에 따라 급격히 증가하며, 약 120°C 근처에서 포화 값에 도달한다. 이는 T_g 보다 낮은 온도에서는 고분자 사슬의 운동이 동결되어 있기 때문에 전장에 의한 쌍극자의 재정렬(reorientation)이 불가능한 까닭이다. 이보다 높은 온도에서는 PVDF 사슬의 열운동이 쌍극자의 재정렬을 가능하게 해준다. 이것은 Fig.9에서 보듯이, 30°C에서의 극화 속도가 80°C에서의 극화 속도보다 느리다는 사실과도 잘 일치한다. 이는 PVDF의 초전성의 근원이 쌍극자의 재정렬에 의한 분극에 기인한다는 사실을 잘 뒷받침해 준다.

PVDF의 초전계수가 극화 전기장의 세기에 따라 변화는 모양을 Fig.11에 도시하였다. 이 곡선의 모양은 Fig.2에서 처녀 시료에 대한 이력 곡선 부분(OAB)과 비슷함을 알 수 있다. 이 곡선은 약 2 MV/cm 정도에서 포화 값에 이른다. PVDF 이외에도 초전성인 고분자가 있으나, 그 초전계수의 크기가 PVDF의 그것에 미치지 못하고 있다. 이러한 고분자들의 목록은 문헌을 참고하기 바란다.^[3] PVF (poly(vinyl fluoride))는 PVDF보다 매 반복 단위마다 한 개씩의 F 원자가 수소로 바뀐 것으로서, 초전계수의 크기는 PVDF에서 보다 약 1/3정도밖에 안된다. 이것은 분극의 크기가 쌍극자 모멘트의 크기 이외에도 결정도(crystallinity) 및 결정형 등과 같은 여러 가지 요인에 의하여 지배 받기 때문이다. 나일론-11의 초전계수도 비교적 높은 편이다.



(그림 10) 극화온도에 따른 PVDF 필름의 초전계수의 변화3. EP=1 MV/cm, tP= 30 min. 2축 연신 필름, 두께 6.3 m, Kureha.



(그림 11) 극화 전기장의 세기에 따른 PVDF 필름의 초전계수의 변화3. $T=80^\circ\text{C}$, $t_p=30\text{ min}$. 2축 연신 필름, 두께 6.3 m, Kureha.

공중합 고분자 중에서는 P(VDF-TEE) [poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)]가 비교적 높은 초전계수를 가진다.^[3,4] 이 고분자는 그 공중합 비율에 따라 초전계수도 달라진다. VDF(vinylidene fluoride) 단량체의 비율이 95%인 경우가 70%인 경우 보다 더 높은 초전계수를 보여준다. 이 95% 공중합체를 순수한 PVDF와 비교하면, 같은 극화 조건에서 더 높은 초전계수를 가지나, 전기적 파열이 훨씬 낮은 전장에서 일어나기 때문에, 달성할 수 있는 가장 높은 초전계수의 값은 오히려 PVDF의 그것에 비하여 낮다. P(VDF-TrFE) [poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)]도 초전성을 가진다는 것이 보고되었다.^[5,6] PVDF와 PVF의 블렌드(blend)는 PVF의 함량이 11.5%일 때 가장 높은 초전성을 보인다.^[3,7] 이는 혼합 비율이 11.5%일 때 초전성 결정인 form-I 및 form-III의 함량이 가장 높기 때문이다.

III. 압전성(piezoelectricity) 및 그 측정

압전성의 측정은 크게 두 가지로 나누어 생각할

수 있다. 압전성 결정에 stress(또는 strain)를 줄 때 전기장이 생기는 현상을 직접 효과(direct effect)라고 하고, 반대로 전기장을 걸어줄 때 strain(또는 stress)이 일어나는 현상을 반대 효과(converse effect)라고 한다. 만일 압전성 결정의 아래쪽 끝에 추를 매달았다면, 추의 무게에 의하여 결정은 tension을 받게 된다. 그리고 추의 무게가 너무 크지 않다면, 결정의 내부에 추의 무게에 비례하는 전기장 E 가 발생하게 된다. 전기장은 개회로 전압(open circuit voltage)으로 나타난다. 그래서 이 것을 개회로에 대한 직접 효과(direct effect for open circuit voltage)라고 한다. 만일 이 결정을 절연체 위에 놓고 추를 올려놓으면, stress의 방향이 앞에서와는 반대가 되므로, 발생한 전기장의 방향도 반대가 된다. 개회로에 대한 직접 효과는 다음의 두 식 중의 하나를 써서 규정할 수 있다.

$$g_{mi}=-(\partial E_m / \partial X_i)_D = (\partial x / \partial D_m)_X \quad (4)$$

$$h_{mi}=-(\partial E_m / \partial X_i)_D = (\partial x / \partial D_m)_X \quad (5)$$

여기서 X 는 stress, D 는 전기적 이동(electric displacement), x 는 변형, 첨자 i 및 m 은 직교 좌표계의 축을 나타내며, 이들이 1, 2, 3이면 각각 x, y, z 축을 뜻하고, 4, 5, 6이면 각각 x, y, z 축을 중심으로 한 엇밀기(shear)를 나타낸다. 만일 추가 없는 상태에서 압전성 결정에 전극을 증착시키고, 전기장 E 를 걸어주면, 걸어준 전기장의 크기가 너무 크지 않을 경우, 전기장의 세기에 비례하는 변형이 일어난다. 한 방향의 전기장에 대하여 결정의 길이가 줄어든다면, 반대 방향의 전기장에 대하여는 길이가 늘어난다. 이것을 free converse effect라고 하며, 다음의 식으로 표현된다.

$$d_{mi}=-(\partial x / \partial E_m)_X = (\partial D_m / \partial X_i)_E \quad (6)$$

만일 결정의 양끝을 클램프(clamp)에 물려서 길이의 변화가 일어나지 못하도록 하면($x=\text{constant}$), 전장을 걸어줄 때 길이의 변화 대신 stress가 생길 것이다. 이를 clamped converse

effect라고 하며, 다음의 식으로 표현된다.

$$e_{mi} = -(\partial X_i / \partial E_m)_x = (\partial D_m / \partial x)_E \quad (7)$$

여기서 χ , E , X 등은 vector 이드로 d_{mi} (변형 압전 상수; piezoelectric strain constant) 및 e_{mi} (응력 압전 상수; piezoelectric stress constant)는 tensor가 된다. g_{mi} 의 단위로는 $m^2 C^{-1}$ (또는 $V \cdot m \cdot N^{-1}$), h_{mi} 의 단위로는 $N \cdot C^{-1}$ (또는 $V \cdot m^{-1}$), d_{mi} 의 단위로는 $m \cdot V^{-1}$ (또는 $C \cdot N^{-1}$), e_{mi} 의 단위로는 $N \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$ (또는 $C \cdot m^{-2}$) 등이 흔히 쓰인다.

압전 상수(piezoelectric constant)의 각 성분은 여러 가지 변형 방식(deformation mode)에 대한 전기적 응답을 측정하여 알 수 있다. 그러므로 시료에 x -축 방향의 stress X_1 를 가하고 z -축 방향의 전기적 이동(electric displacement) D_3 를 측정하면 $d_{31} = D_3/X_1$ 을 구할 수 있다. 그런데 이때 x -축 방향의 변형 이외에 y -축 및 z -축 방향의 변형도 유발되는데, 비동방성(anisotropic) 결정에서는 이들의 크기가 Poisson's ratio 21 및 31에 의하여 결정된다. C_{2v} 나 C_{1v} 대칭성을 가지는 결정에서는 d_{31} 은 e 상수와 다음과 같은 관계가 있다.

$$d_{31}/s_{11} = e_{31} - e_{32} v_{21} - e_{33} v_{31} \quad (8)$$

여기서 s 는 elastic compliance이다. 대부분의 문헌에 나타난 e_{31} 값은 d_{31} 에 Young's modulus $Y_{11} = 1/s_{11}$ 을 곱하여 얻은 것이다. 이러한 계산은 물론 식(8)에서 뒤의 두 항이 첫 항에 비하여 무시할 수 있을 경우에 성립하는 것이므로 근사적인 계산법이다. 그래서 이것을 “겉보기(apparent)” e_{31} 이라고 한다. 한 쌍의 유리판 사이에 얇은 시료 필름을 끼우고 유리판에 가해진 z -축 방향의 stress X_3 에 의하여 발생하는 응답 D_3 를 측정할 때는 상황이 약간 다르다. 이 경우에는 가해준 stress X_3 가 시료와 유리판 사이의 마찰로 인하여 shear stress를 유발시키기 때문에 변형에 있어서만 단일축 성질이 유지되고 stress에 있어서는 단일축 성질만 있다고 할 수 없다. 따라서 D_3/X_3 는 참된 e_{33} 값이지만 D_3/X_3 에서는 참

된 d_{33} 가 아닌 “겉보기 (apparent)” d_{33} 가 얻어진다.

IV. 여러 가지 압전성 고분자들

고분자의 압전성에 영향을 주는 인자들 중에 가장 뚜렷한 영향을 주는 것이 잔여 분극(Pr, remanent polarization)이다. 단축 연신시킨 PVDF (draw ratio=4)에 대하여 3 가지 압전 상수 d_{31} , d_{32} , d_{33} 는 Pr에 대하여 매우 좋은 직선 관계를 가진다.^[4]

극화된(poled) VDF/TrFE 공중합체는 극화 과정에서 기계적 성질이 많이 단단해지기 때문에 Pr과 d_{31} 이 비선형 관계를 보여준다는 것이 알려진 바 있다. 그러나 겉보기 $e_{31} = d_{31}/s_{11}$ 과 Pr은 직선적 관계를 보여준다.^[9-14] 이 그림은 또한 연신시키지 않은 시료에서는 공중합 비율에 관계없이 실험치가 모두 직선 $d_{31}/s_{11} = 0.4\text{Pr}$ 위에 있음을 보여 준다. 연신 시킨 시료에서는 이 직선의 기울기가 공중합 비율에 따라 달라진다. 그 중에서도 가장 낮은 큐리온도를 가지는 VDF/TrFE(52/48) 공중합체가 주어진 Pr에서 가장 높은 압전성을 보인다.

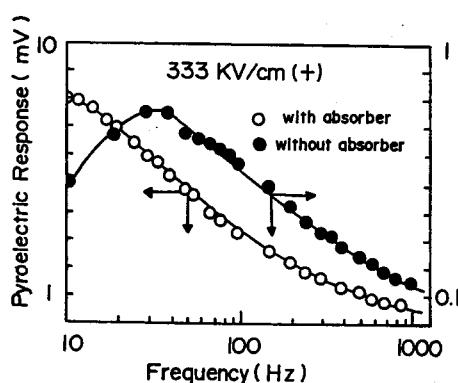
Kawai⁹가 PVDF에서 압전성을 처음 발견하였을 때 d_{31} 가 5 pC/N이라고 보고하였으나, 그 후 25 pC/N 까지 개선되었다.^[10] PVDF 필름을 연신시키거나 rolling 하여주면 극성 결정의 정렬이 일어나서 압전 상수가 증가한다.^[15] 이 고분자의 d_{31} 값으로서 보고된 것 중 가장 높은 것은 40 nC/N이다. Rolling 하여준 VDF/TrFE(52/48) 공중합 고분자는 더 높은 Pr 값을 가지며, 따라서 높은 d_3 값을 가진다.^[16] VDF의 함량이 70-80%인 공중합체들은 매우 높은 ($>100 \text{ mC/m}^2$) 잔여 분극(remanent polarization)을 가진다. 이는 이들이 높은 결정도(crystallinity)를 가지기 때문이다. 그러나 이들 공중합체는 비교적 높은 영율(Young's modulus)를 가지기 때문에 다소 낮은 d 값을 나타낸다. 그럼에도 불구하고 VDF 함량이 높은 공

중합체들은 전기 역학적(electromechanical) 결합 인자(coupling factor)가 0.3이나 되기 때문에 16초음파 발생이나 검지기로서 전망이 매우 좋다. 전기 역학적 결합 인자란 전기 에너지가 역학적 에너지로 전환되는 효율 또는 그 반대 방향의 전환 효율을 말하며 보통 k 로 나타낸다. 단축 연신 시킨(uniaxially drawn) PVDF에 대하여 10 Hz에서 측정한 d_{31} 과 k_{33} 의 온도 의존성이 보고된 바 있다.^[17,18] 강유전체를 감도 높은 변환자(transducer)로 사용하려면 이러한 온도 및 주파수 특성을 고려하지 않으면 안된다.

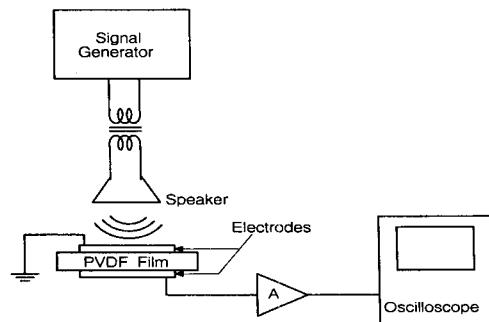
어떤 물질들은 극화를 거치지 않아도 압전성을 나타낸다. 이러한 물질을 태고난(intrinsic) 압전 물질이라 하며, 극화에 의하여 압전성을 갖게 되는 것을 electret 형 압전성 물질이라 한다. 태고난 압전성 물질과 electret 형 압전성 물질의 목록은 문헌을 참고하기 바란다.^[3]

V. 압전성 및 초전성 고분자의 응용

압전성 및 초전성을 갖는 고분자 박막은 각종 센서(sensor)로 사용할 수 있다. 초전성 박막은 IR이나 가시광선 같은 열선(heat radiation)을 검



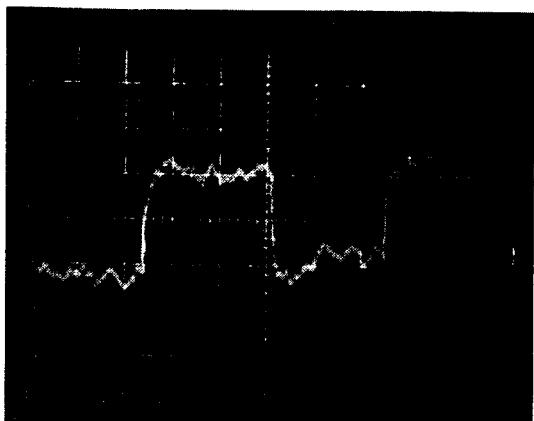
〈그림 12〉 토막난 빛살의 토막 주파수에 따른 PVDF 필름의 초전성 응답의 변화^{19,23,24}. (+) 표시는 극화시 양전극이었던 면을 쪼여주었음을 나타냄.



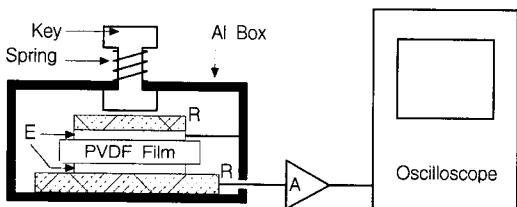
〈그림 13〉 압전성 음파 검지 회로^{19,23,24}. A=amplifier.

출하는데 사용할 수 있으며, Fig.7의 장치는 이러한 목적으로도 사용할 수 있다. PVDF 박막의 초전성 응답을 빛살 토막기의 주파수의 함수로 나타낸 것이 Fig. 12이다. 표면에 검은 색 빛 흡수막을 입혀 주면 초전성 응답의 크기는 10 배정도 증가하나 최대 응답을 주는 주파수가 낮은 쪽으로 이동한다.^[19] 이것은 빛 흡수막이 빛 에너지를 열 에너지로 전환시키는 효율을 높이는 반면, 빛 흡수막의 열용량에 의하여 응답이 느려지기 때문이다. 이러한 장치는 IR 검지기^[20], 레이저(laser) 광선 검지기^[19], videcon^[21, 22] 등에 사용할 수 있다. 특히 videcon 등으로 사용할 경우 야간 투시경과 같은 것은 군사적 목적으로 사용할 수 있으며^[21], 전자회로 기판의 열 발생 부위를 찾아냄으로써 이상을 발견(troubleshooting)하는 목적으로도 이용된다.^[21]

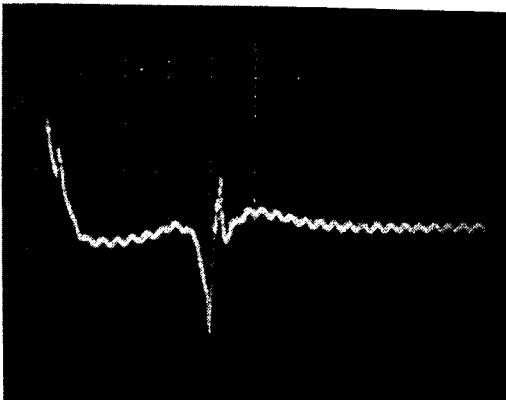
압전성을 이용한 센서에는 두 가지가 있다. 그 하나는 전기적 신호를 역학적 신호로 바꾸는 기능을 갖는 것이고, 다른 하나는 역학적 신호를 전기적 신호로 바꾸는 기능을 갖는 것이다. 전자의 보기로는 합정용 음파 탐지기(sonar)의 송신 장치(transmitter), 전화의 수화기, 이어폰(earphone) 등을 들 수 있다. 후자의 보기로는 수중 음파 탐지기의 hydrophone, 마이크로폰(microphone), 터치 버튼, 전자계산기의 키-보드 등을 들 수 있다. Fig. 13은 압전성 PVDF 박막을 마이크로폰(microphone) 또는 음파 검지기(acoustic detector)로 사용한 실험 장치로서²³, speaker에 사각파(square wave)를 걸어주고, 이 때 얻어진 압전성 신호(piezoelectric signal)를 증폭하여 오



〈그림 14〉 스피커에 사각파 교류를 걸어 발생된 음파를 압전성 음파 검지회로(Fig. 16)에 보내어 발생한 압전성 응답의 과형.^{19, 23, 24}



〈그림 15〉 압전성 PVDF 필름을 이용한 무접점 touch-button.^{19, 23, 24} R=rubber pads, E=electrodes, a=amplifier.



〈그림 16〉 앞의 Fig. 15 에 보여준 touch-button의 응답 과형. 첫 번째 펄스는 키를 손가락으로 누르는 순간 나타났으며, 두 번째 펄스는 키에서 손가락을 떼는 순간 나타났다.^{19, 23, 24}

100 Hz 의 사각파(square wave)를 speaker에 걸어줄 때 발생하는 음파로부터 얻어진 압전성 신호를 Fig. 14에 보여 주었다.^[23, 24] 압전성 PVDF 박막을 이용한 무접촉 스위치 또는 터치버튼의 구조를 Fig. 15에 보여 주었고^[23, 24], 이 장치를 이용하여 얻은 펄스 모양의 압전성 신호를 Fig. 16에 보여 주었다. Fig. 16에 나타난 바와 같은 펄스를 게이트(gate) 회로에 입력시켜 사용하면 홀륭한 무접촉 스위치가 될 수 있다.

고분자 박막은 무기재료에 비하여 가공성이 우수하며 다른 역학적 및 전기 역학적 특성을 지니며, 무게가 가볍다는 장점이 있는 반면, 초전계수나 압전 계수가 아직은 무기 재료의 그것 보다 다소 열등하다는 단점이 있다. 또한 사용할 수 있는 온도 영역도 무기 재료에 비하여 좁다. 따라서 이들은 상호 보완적인 특성을 가지고 있는 것이다. 특히 고분자 박막은 무기 재료로서는 얻기 어려운 넓은 면적을 가지면서 매우 얇게 만들 수 있다는 것이 큰 장점 중의 하나이다. 이러한 모양의 초전성 막박에 어떤 물체의 영상을 갖는 빛을 쪼여줌으로써, 그 영상과 같은 모양의 전하를 띤 표면이 얻어진다. 이러한 원리를 이용하면 새로운 형태의 복사기를 만드는 것이 가능할 것으로 보인다.

참 고 문 현

- [1] A. J. Lovinger in "Developments in Crystalline Polymers-I", ed. D. C. Basset, Applied Science Publisher, London, 1982.
- [2] W. G. Cady, "Piezoelectricity", McGraw-hill, New York, 1946.
- [3] (a) H. Lee, "Pyroelectricity of Homo- and Co-Polymeric Vinylidene Fluoride and Blends", Ph.D. dissertation, Temple University, 1978. (b) 이후성, "압전성 및 초전성 고분자", 고분자 과학과 기술, 1, 342 (1990).
- [4] A. Baise, H. Lee, B. K. Oh, R. E.

- Salomon, M. M. Labes, *Appl. Phys. Lett.*, 26, 428 (1975).
- [5] K. Tashiro, M. Nakamura, M. Kobayashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, 17, 1452 (1984).
- [6] H. Ymazaki, J. Ohwaki, T. Yamada, and T. Kitayama, *Appl. Phys. Lett.*, 39, 772 (1981).
- [7] H. Lee, R. E. Salomon, and M. M. Labes, *Macromolecules*, 11, 171 (1978).
- [8] E. Fudaka, "Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics", p.486 (M. Perlman, ed.), *The Electrochem. Soc.*, Princeton, N.J. 1973.
- [9] H. Kawai, *Jap. J. Appl. Phys.*, 8, 975 (1969).
- [10] T. T. Wang, J. M. Herbert, and A. M. Glass, "The Applications of Ferroelectric Polymers", Blacie and Son Ltd., London, 1988.
- [11] R. G. Keplar and R. A. Anderson, *J. Appl. Phys.*, 49, 4490 (1978).
- [12] T. Furukawa, J. X. Wen, K. Suzuki, Y. Takashina, and M. Date, *J. Appl. Phys.*, 56, 829 (1984).
- [13] T. Furukawa and J. X. Wen, *J. Appl. Phys.*, 23, L677 (1984).
- [14] J. X. Wen., *Polym. J.*, 17, 399 (1985).
- [15] T. T. Wang., *J. Appl. Phys.*, 50, 6091 (1979).
- [16] T. Yagi, Y. Higshihata, K. Fukuyama, and J. Sako, *Ferroelectrics*, 57, 327 (1984).
- [17] H. Ohigashi, *J. Appl. Phys.*, 47, 949 (1976).
- [18] T. Furukawa, J. Aiba, and E. Fukada, *J. Appl. Phys.*, 50, 3615(1979).
- [19] K. Ryoo and H. Lee, *Polymer(Korea)*, 10, 22 (1986).
- [20] M. Tamura, S. Hagiwara, S. Matsumoto, and N. Ono, *J. Appl. Phys.*, 48, 513 (1977).
- [21] T. Coklin and E. H. Stupp, *Optical Eng.*, 15, 513 (1976).
- [22] A. Hadni, J. M. Bassia, X. Gerbaus, and R. Thomas, *Appl. Optics*, 15, 2150 (1976).
- [23] 이후성, "고분자 필름의 Piezo- 및 Pyro-electricity 와 그의 응용", 연구 결과 보고서 (학술 진흥 재단, 1984.11월).
- [24] 류근상, Poly(vinylidene fluoride) 필름에서의 Pyroelectricity 와 Piezoelectricity 및 그 응용, 석사 학위 논문, 서강대학교, 1985.

저자 소개



李 厚 成

1941年 7月 2日生 1964년 2월 서
울대학교 文理科大學化학과, 이학
사, 1967년 2월 서울대학교 대학
원 화학과, 이학석사, 1978년 1월
Temple University(미국), PhD in
Chemistry, 1977년 11월~1980
년 1월 Case western Reserve University, 1980년 2월~
1983년 8월 IBM Almaden Research Labs, 1983년 9월
~현재 서강대학교 화학과 교수, <주관심 분야: 전기 및
광학특성 고분자, 전도성고분자, 타 EL 및 PL 고분자,
고분자 광산란>