

PVDF의 결정구조가 압전특성에 미치는 영향

The Effect of Crystal Structure on the Piezoelectric Properties of PVDF Film

이덕출* · 박강식**

(Duck-Chool Lee · Kang-Sik Park)

요 약

PVDF 필름의 압전성과 결정구조와의 관계를 조사하기 위하여 X선 회절과 압전계수를 측정하였다. 코로나 분극처리된 PVDF의 압전계수는 분극전압에 비례하여 증가하고 결정구조도 α 형, 극성 α 형, β 형의 순으로 변화하였다. 이와같은 결과로부터 PVDF의 압전특성은 결정영역내의 쌍극자 배향에 의한 결정구조변화에 기인됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The X-ray diffraction spectra and piezoelectric coefficient (D_{33}) of poly vinylidene fluoride (PVDF) were measured to investigate the relation between piezoelectricity and crystal structure.

The piezoelectric coefficient of PVDF films poled by a corona discharge were increased with increasing corona voltage and the crystal structure of PVDF films was changed with in the order of α form, polar α form, β form.

From the result, it has been proved that the origin of piezoelectricity of PVDF films due to the change of crystal structure, resulting from dipole orientation in crystal region.

* 인하대학교 전기공학과

** 대전공업대학 전기공학과

1. 서 론

합성고분자 재료에 대한 전기적 특성은 주로 전기절연성이나 유전특성에 대하여 연구가 진행되어 왔으나 점차 고분자 합성기술이 발달함에 따라 다양한 구조와 물성을 갖는 재료가 개발되어 전기전도성이나 압전, 초전특성과 같은 기능성 재료로서 주목을 받고 있으며 능동소자로서의 개발 가능성을 인정받아 그 중요성이 날로 더해가고 있다.

기능성 고분자 재료에 대한 연구는 1982년 Heaviside가 용융된 왁스에 전장을 인가하면 영구자계를 갖는 자석처럼 영구전하를 갖는 일렉트레트(Electret)를 만들 수 있다는 이론을 제시하였고, 1920년 Euchi가 왁스 일렉트레트를 만들면서 시작되었다. 특히 고분자 압전재료에 대한 연구는 1969년 Kawai에 의해 각종 고분자 재료의 압전계수를 측정 보고된 이후 활발한 연구가 수행되었다.

PVDF (Polyvinilidene fluoride)는 $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)$ 를 반복단위로 하는 선상고분자로서 기계적 화학적 성질이 우수하고 분자쇄내에 존재하는 강한 C-F 쌍극자기에 의해 고분자 재료중 가장 큰 유전율을 나타내어 콘덴서 재료로서 실용화 되고 있으며 무기물 압전재료와의 복합화에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

일반적으로 PVDF 고분자 재료는 분극처리에 의해 분자의 결정구조가 변화하며 연신이나 열처리등 시료의 이력에 의해 분자쇄의 배향이나 결정화도가 달라지는 것으로 알려지고 있다.¹⁾

PVDF의 압전성에 대한 기원은 주입된 공간전하에 의해 일어난다는 이론과 결정성 영역의 쌍극자 재배향에 의해 일어난다는 두가지 이론이 지배적이나 아직까지 PVDF 고분

자 재료의 압전성에 대한 기원은 불명확한 점이 많이 남아 있는 실정이다.

본 연구에서는 이축연신된 ($\alpha+\beta$)형과 미연신 (α)형 PVDF 시료를 이용하여 코로나 방전에 의해 분극(일렉트레트화)시켜 유전율과 압전계수를 측정하고 압전계수와 결정구조와의 관계를 규명하기 위하여 X-선회절 스펙트럼을 조사하였다.

2. 사용시료 및 실험

2-1. 사용시료

본연구에 사용한 시료는 일본Kureha사 제품의 미연신 (α 형 : 35 μm), 이축연신 ($\alpha+\beta$ 형 : 25 μm) PVDF 필름을 사용하였다.

PVDF는 두개 이상의 안정한 구조를 가지며 필름의 제조방법에 따라 α 형, β 형, 극성 α 형, γ 형의 결정구조를 갖게 된다.

α 형 결정은 단사정계 (monoclinic)로서 분자쇄는 TGTG의 배좌를 이루고 있으며 단위포에는 두개의 분자쇄가 들어가게 된다. α 형 결정은 분자쇄 내에 존재하는 C-F 쌍극자가 서로 반대 방향으로 배치되어 있어 비극성으로 자발분극을 갖지 않는다.

β 형 결정은 사방정계 (orthorhombic)로서 분자쇄의 배좌는 평면 지그재그형태를 이루며 분자쇄 내의 쌍극자가 서로 같은 방향으로 거의 나란히 배치되어 있어 극성을 가지며 쌍극자 모멘트는 2.1 D ($D=3.33 \times 10^{-28} \text{C}\cdot\text{m}$)이다. 극성 α 형 결정은 α 형에 고전계를 인가하게 되면 서로 반대방향으로 향하고 있던 쌍극자가 전계방향으로 회전하여 극성을 띠며 자발분극을 갖는다. 그러나 α 형으로 구조가 변화하여도 결정의 격자상수는 변하지 않고 그대로이다.

γ 형은 α 형을 용융점 부근의 고온으로 열

처리 하거나 또는 화학적인 방법에 의해 얻어지며 분자쇄의 배치는 TG TG이다.

γ 형에 대해서는 현재까지 그다지 알려지지 않고 있으나 최근 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

2-2. 시료의 제작

α 형 (35 μ m) 과 $\alpha + \beta$ 형 (25 μ m) PVDF 를 4 cm \times 4 cm의 크기로 잘라서 시료의 한쪽면에 실버페이스트를 이용, 전극을 원형으로 도포하였으며 전극의 면적은 2 cm²로 하였다.

전극을 도포한 시료는 미리 일정온도로 조절되어 있는 코로나 방전장치의 챔버내에 고정시킨후 필요에 따라 코로나 방전전압과 온도를 변화시켜가며 분극처리 하였다.

이때 침전극과 평판전극의 간격은 10 mm로 하였으며 시료에 걸리는 전계의 조절은 침전극의 전압을 변화시키는 방법을 이용하였다.

코로나 방전에 의해 분극처리한 시료는 전극표면의 전하를 제거하고 초기 특성을 없애기 위해 시료의 양면을 단락시켜 실온상태에서 24 시간 이상 에이징 시킨후 유전율과 압전계수를 측정하였으며 압전계수의 측정은 측정위치를 변화시켜가며 5회 반복 측정후 평균값을 취하였다.

2-3. 실험장치

분극장치로서는 직류고전압장치 (일본, TAKEDA Co), 온도프로그래머, 온도 콘트롤러와 주문제작한 코로나 대전장치를 이용하였다. 유전율 측정은 LCR meter (일본, ANDO)를 이용하여 주파수를 변화시켜가며 측정하였으며 압전계수는 D meter를 이용하였다. 결정구조의 조사는 cu-K α X-ray Diffractometer (Philips Co)를 이용하였다.

3. 실험결과

3-1. PVDF의 유전특성

쌍극자를 포함하고 있는 분자쇄의 배열에 따라 유전율에 어떠한 영향을 미치는가 알아보기 위해 α 형과 $\alpha + \beta$ 형 시료를 온도 30 $^{\circ}$ C로 일정하게 유지하고 주파수를 변화시켜가며 유전율을 측정 그림 1에 도시하였다. 1 KHz의 주파수에서 시료의 유전율은 α 형이 8.1 β 형이 12.2로서 다른 고분자 재료에 비해 수배 이상 큰 값을 나타냈다.

이와같이 PVDF의 유전율이 다른 고분자보다 원등히 큰것은 분자쇄 내에 있는 C-F 쌍극자의 쌍극자모멘트가 다른 고분자보다 크기 때문이라고 생각된다. 그림 1에서 시료를 120 $^{\circ}$ C에서 24 시간 열처리하였을 경우의 유전율을 보면 α 형 시료는 유전율이 약간 감소한 반면 $\alpha + \beta$ 형은 현저히 감소하였다. 이

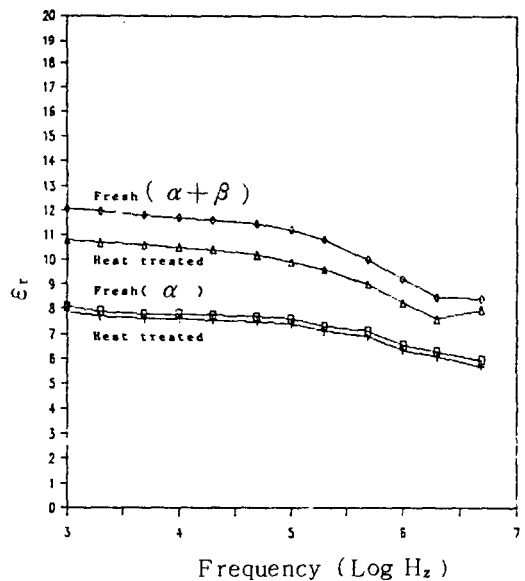


그림 1. α 형과 $\alpha + \beta$ 형 PVDF에 대한 유전율의 주파수 의존성

Fig 1. Frequency dependence of dielectric constants for α form and $\alpha + \beta$ form PVDF

것은 α 형 결정이 연신에 의해 β 형 결정으로 변화된 영역이나, 또는 연신처리에 의해 분자쇄가 배향되어 결정 영역과 비슷한 상태를 이루고 있는 준결정 영역이 열처리에 의해 연신에 의한 분자쇄의 배열상태가 열적으로 완화되기 때문에 유전율의 감소가 일어나는 것으로 생각된다.

그림 2는 분극처리한 시료와 분극처리 하지않은 $\alpha + \beta$ 형 시료를 이용하여 주파수를 10 KHz로 일정히 유지하고 온도를 30 C에서 150 C로 증가시켜 가며 유전율을 측정하는 것이다. 분극처리하지 않은 시료의 유전율은

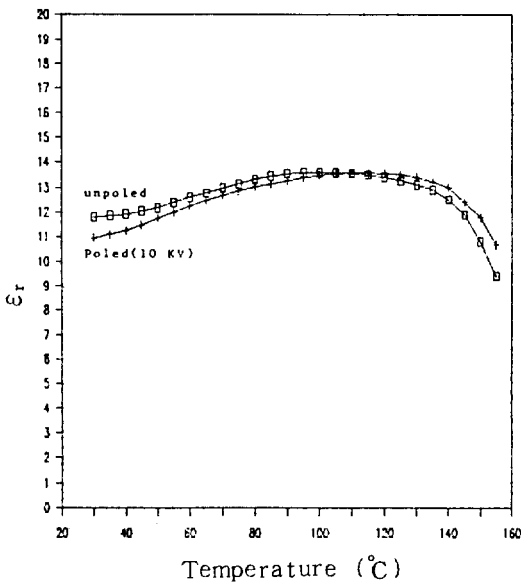


그림 2. $\alpha + \beta$ 형 PVDF에 대한 유전율의 온도 의존성

Fig 2. Temperature dependence of dielectric constnt for $\alpha + \beta$ form PVDF

30 ~ 95 C의 범위 내에서 온도가 증가함에 따라 증가하게 되며 이는 온도가 증가함에 따라 분자쇄의 운동이 활발해져 쌍극자의 완화 시간이 짧아지기 때문인 것으로 생각된다.

Debye 식에 의하면

$$\epsilon_r = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{ro} - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau_0}$$

$$\tau_0 = \frac{\epsilon_{ro} + 2}{\epsilon_{\infty} + 2} \tau = \frac{\pi}{\omega_0} \frac{\epsilon_{ro} + 2}{\epsilon_{\infty} + 2} e^{H/KT}$$

$$\tau = \frac{\pi}{\omega_0} e^{H/KT}$$

로 되어 완화시간 τ 는 온도 T가 증가함에 따라 감소하여 유전율이 증가하게 되며 이러한 증가추세는 어느정도 계속되어 완만한 피크를 나타낸후 다시 감소하며 온도가 더욱 높아지면 유전율이 급격히 감소하였다.

그림에서 분극처리 하지 않은 시료의 유전율 피크는 90 ~ 100 C인 반면 분극처리한 시료의 유전율의 피크온도는 110 ~ 120 C로서 분극처리를 함에 따라 피크온도가 고온 쪽으로 이동한다. 이는 분극 처리에 의해 쌍극자들이 전장방향으로 배향하게 됨에 따라 쌍극자들간의 결합력이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

3-2. 압전 특성

a) 결정구조의 영향

일반적으로 압전성은 결정성물질에서 주로 나타나며 이들의 결정구조는 압전특성과 아주 밀접한 관계를 갖고 있는 것으로 알려지고 있다.²⁾ PVDF에서도 분극조건에 따라 압전계수와 결정구조가 크게 달라지는 것을 알 수 있었다. 그림 3은 분극처리 하지않은 시료와 코로나 분극전압이 각각 6 KV, 8 KV, 10KV인 시료를 Bragg angle $2\theta = 16 \sim 28^\circ$ 의 범위에서 X선 회절을 나타낸 것이다. 분극처리하지 않은 시료에서 5개의 피크가 얻어졌으며 이들 피크의 위치는 $2\theta = 17.8, 18.4, 20.1, 20.8, 25.8$ 에서 나타나며 이 결과는 Das-Gupta와 Doughty의

실험결과³⁾와 잘 일치한다.

17.8, 18.4, 20.1, 25.8에서 나타나는 피크는 각각 100, 020, 110, 120의 결정면으로 α 형 결정을 나타내고 20.8에서 나타나는 피크는 110 + 200의 합성피크로서 β 형 결정을 나타낸다. 코로나 분극전압이 6KV인 경우 020 피크와 120 피크는 코로나 분극처리하지 않은 시료와 비교하여 약간 감소하는 경향이 나 100 피크는 보다 많이 감소하며 이들 피크가 같은 α 형 결정에 의해 나타나는 것이지만 분극전압에 의해 그 변화 정도가 다른

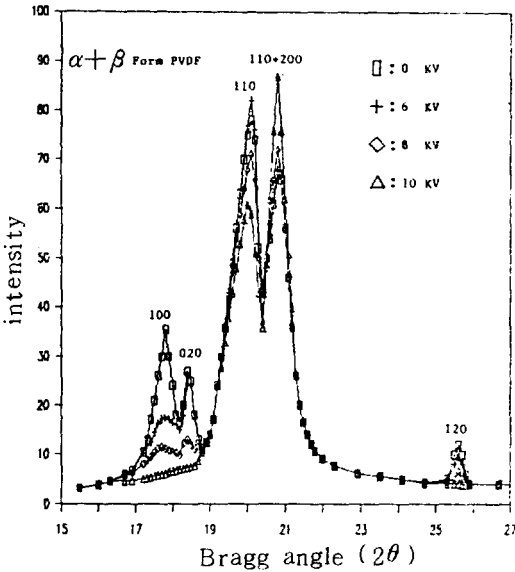


그림 3. 코로나 전압변화에 따른 $\alpha + \beta$ 형 PVDF의 X-선 회절도

Fig 3. X-ray diffraction spectra of $\alpha + \beta$ form PVDF as a function of corona voltage

것으로 보아 100 피크는 거의 대부분 α 형 결정에 의해 일어나는 것으로 볼 수 있으나 020, 110, 120 피크는 100 피크의 근원과 달리 극성 α 형 결정이 관여하고 있다고 볼 수 있으며 특히 극성 α 형 결정이 110 피크에 기여하는 정도는 다른 피크에 비해 더 클 것으로

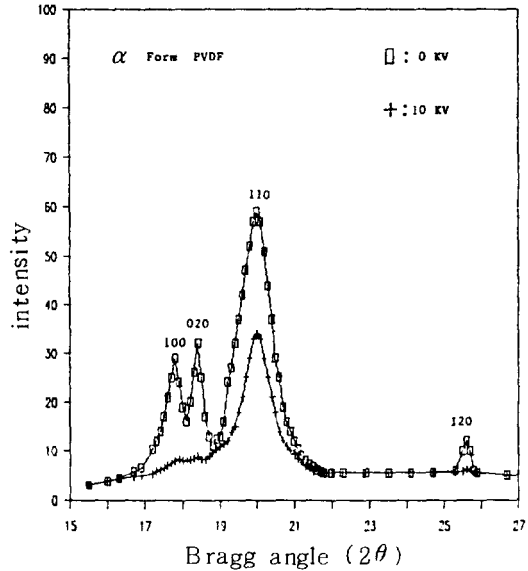


그림 4. 코로나 전압 변화에 따른 α 형 시료의 X-선 회절도

Fig 4. X-ray diffraction spectra of α form PVDF as a function of corona voltage

생각된다. 코로나 분극전압이 8 KV인 경우 100, 020, 120 피크는 6 KV의 경우와 비교하여 보다 더 감소하였으며 6 KV때 증가했던 110 피크도 감소하였다. 반면에 β 형 결정을 나타내는 110 + 200의 합성피크는 약간 증가하는 것이 관측되었다.

분극전압이 10 KV로 되면 110 피크는 현저히 감소하였으며 100, 020, 120 피크는 거의 관측할 수 없을 정도로 감소하였다. 그러나 β 형 결정에 의해 일어나는 110 + 200 피크는 상당히 증가하는 것이 관측되었다.

α 형 또는 극성 α 형 결정에 의해 나타난다고 생각되는 110 피크가 분극전압 10KV에서도 완전히 없어지지 않고 남아있는 것은 각각의 미소결정 (crystallites) 들이 각각 다른 방향으로 향하고 있으므로 외부에서 어떤 크기의 전장이 인가될때 모든 결정이 동

일한 배향도를 갖는 것은 아닐 것이다.

따라서 이들 미소 결정들이 전장으로부터 받는 회전 토크도 각각 다르게 되어 결과적으로 이들 각 결정이 결정구조의 변화를 일으키는데 필요한 외부에너지(전장)도 달라질 것이므로 분극 전압 10 KV에서 β 형으로 구조의 변화가 일어나는 결정이 있는 반면 아직 구조의 전이가 일어나지 않고 있는 결정이 있기 때문에 110 피크가 관측되는 것으로 생각된다.

분극처리하지 않은 순수한 시료와 10KV에서 분극처리한 α 형 시료(35 μ m)의 X-선 회절을 그림 4에 도시하였다. 분극처리하지 않은 시료에서는 $\alpha + \beta$ 형 시료의 결과와 마찬가지로 α 형 결정의 피크들이 관측되지만 α 형 시료가 미연신 시료이므로 β 형 결정이 존재하지 않아 β 형 결정에 의해 나타나는 110 + 200의 합성피크는 관측되지 않았다.

코로나 분극전압이 10KV인 경우 100 피크는 현저히 감소하는 경향이나 100, 02 $^\circ$, 120 피크는 관측할 수 없을 정도로 거의 완전히 감소하였다.

이와같이 α 형 결정에 의해 나타나는 피크들이 거의 사라지고 있지만 110 + 200 합성 피크(β 형)는 아직 나타나지 않고 있는 것은 $\alpha + \beta$ 형 시료의 두께가 25 μ m인 반면 α 형 시료의 두께는 35 μ m 로써 시료에 걸리는 코로나 전압을 전계로 환산하면 $\alpha + \beta$ 형 시료에 걸리는 전계는 400 MV/m이고 두께가 35 μ m인 α 형 시료에서는 환산전계가 285 MV/m이다.

따라서 사실상 α 형 시료에 걸리는 전계는 $\alpha + \beta$ 형 시료에 걸리는 전계에 비해 훨씬 작기 때문으로 $\alpha + \beta$ 형 시료는 분극전압 10 KV에서 β 형 결정이 증가하였지만 α 형 시

료에서는 극성 α 형 결정에서 β 형으로의 구조변화가 아직 일어나지 않고 있음을 시사한다.

b) 분극전압 의존성

분극시간 t 를 8분, T_p 를 30 $^\circ$ C로 일정히 하고 코로나 분극전압 V_c 를 변화시켜가며 분극처리한 시료의 압전계수를 그림 5)에 도시하였다. 그림에서 압전계수는 코로나 분극전압이 증가함에 따라 크게 증가하였으나 완전히 비례적으로 되지 않고 세 영역으로 나뉘어지는 것을 관측할 수 있었다. 이와같은 결과는 Wang, sondhi 등이 4.5) PVDF의 Hysteresis 실험에서 β 형 시료의 항전계(Coercive field)가 $\alpha + \beta$ 형 시료의 항전계보다 더 크다고 한 사실과 연관지어 볼 때 α 형 결정에 비해 β 형 결정의 쌍극자가 전장방향으로 회전하는데 더 큰 전계를 필요로 한다는 가정을 뒷받침하여 주고 있으며 이러한 가정하에서 볼 때 그림 5)에서 저전압 영역의 압전계수는 주로 극성 α 형에 의해 나타나며 고전압 영역의 압전계수는 주로 β 형 결정에 의해 나타나는 것으로 생각된다.

c) 분극시간 의존성

분극온도 T_p 를 30 $^\circ$ C로 일정히 유지하고 분극시간을 변화시켜 가며 측정된 압전계수를 그림 6에 도시하였다. 압전계수는 분극전압 인가후 1분 이내의 짧은 시간에 일어나는 그림에 나타나지 않는 빠른 상승부분과 수분간에 걸쳐 느리게 일어나는 느린 상승부분으로 나뉘어 지는 것을 알 수 있다. 실험결과로부터 코로나 분극처리된 시료의 압전계수의 대부분(79~92%)은 분극초기에 일어나는 것을 알 수 있으며 압전계수가 포화되는 시간도 6~8분 정도로서 비교적 빠른 시간내에 이루어 짐을 알 수 있다.

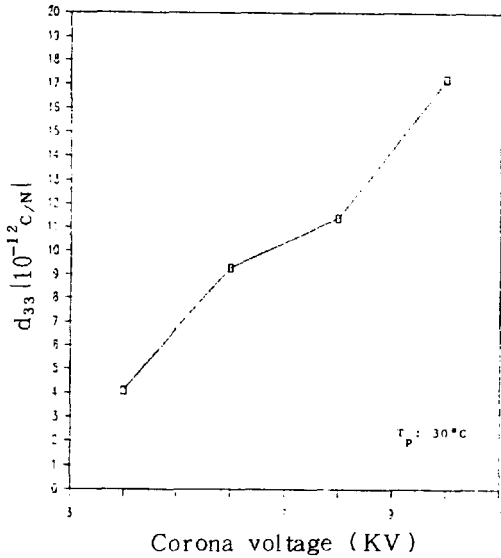


그림 5. $\alpha + \beta$ 형 PVDF에 대한 압전계수의 분극전압 의존성

Fig 5. corona voltage dependence of piezoelectric coefficient for $\alpha + \beta$ form PVDF

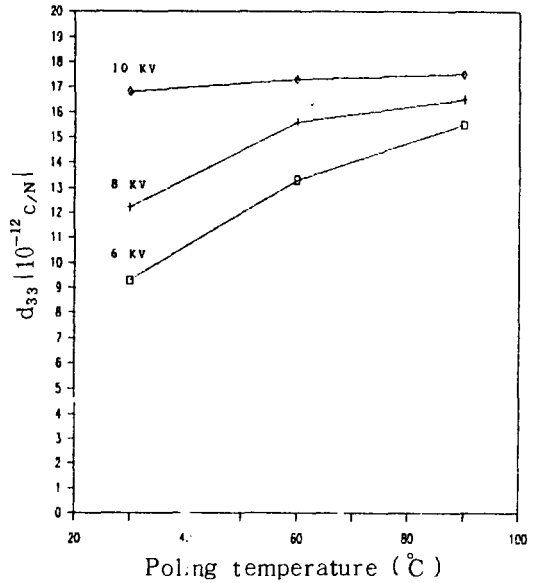


그림 7. $\alpha + \beta$ 형 PVDF에 대한 압전계수의 분극온도 의존성

Fig 7. Poling temperature dependence of piezoelectric coefficient for $\alpha + \beta$ form PVDF

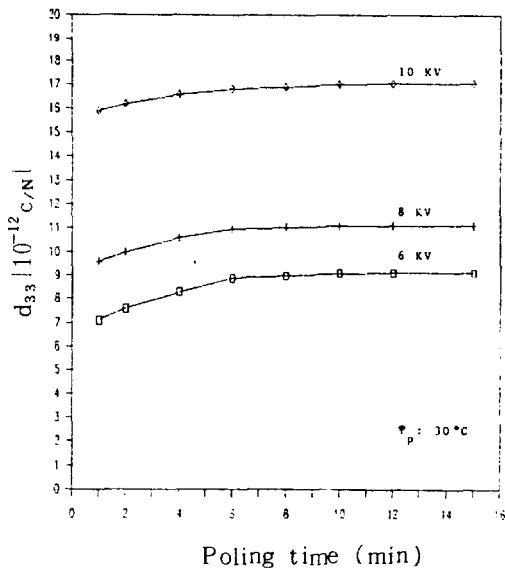


그림 6. $\alpha + \beta$ 형 PVDF에 대한 압전계수의 분극시간 의존성

Fig 6. Poling time dependence of piezoelectric coefficient for $\alpha + \beta$ form PVDF

일반적으로 PVDF와 같이 결정영역과 비결정영역이 혼재되어 있는 불균질 물질에 전압을 인가하면 분극초기의 짧은 시간동안은 두께 방향의 전계분포가 직선적으로 되지 않으나 시간이 지남에 따라 점차 균일하게 된다고⁶⁾ 한다. 이것은 전극으로부터 주입된 전하가 시료의 제조공정시 우연히 또는 인위적으로 생성된 공간전하를 상쇄시키기 때문으로 알려지고 있다.

또한 주입된 전하는 분자쇄간 또는 쌍극자간의 수소결합을 약화시켜 압전계수와 직접적인 관계가 있는 분극의 형성을 돕는다는 이론도 제시되고 있다.

d) 분극온도 의존성

분극시간 t 를 8분으로 일정히 하고 코로나분극전압 6 KV, 8 KV, 10 KV에서 분극온도를 변화시켜가며 분극처리한 시료의 압

전계수를 그림 7)에 도시하였다. 코로나 분극전압이 6 KV, 8 KV일때 압전계수는 분극온도에 크게 영향을 받는것을 알 수 있으며 이는 고온 저전계법에 의한 분극방법과 마찬가지로 분극온도가 높을수록 분자쇄의 운동이 자유로워지기 때문으로 생각된다.

그러나 코로나 분극전압이 10 KV로 되면 분극온도의 영향이 매우 작아짐을 알 수 있는데 이는 분극온도가 비록 낮을지라도 코로나 분극전압이 매우 높기 때문에 쌍극자가 전장으로 부터 받는 회전력이 매우 커서 쌍극자가 주위 분자들로 부터 받는 구속력을 극복할 수 있기 때문으로 생각된다.

4. 검토 및 고찰

유전율이 압전성에 어떠한 상관관계를 가지고 일어나는지 아직까지 명확히 알려지지 않고 있으나 압전성은 대부분 강유전체 (ferroelectrics)에서 나타나는 것으로 비추어 볼때 유전성과 압전성은 아주 밀접한 관계를 가지고 있음을 짐작할 수 있다. 그림 1에서 PVDF의 유전율은 주파수가 증가함에 따라 급격히 감소하게 되는데 이것은 일반적으로 전자분극 또는 원자분극은 전원의 극성 변화에 매우 빠르게 응답하는데 비해 쌍극자 분극은 주위 분자로 부터 받는 속박으로 인해 극성변화가 상당히 느리기 때문으로 주파수가 증가할수록 쌍극자 분극이 이를 따라가지 못하기 때문이며 특히 α 형 보다 $\alpha + \beta$ 형의 유전율이 급격히 감소하는 것은 전체 분극중 쌍극자 분극이 차지하는 비율이 α 형의 시료보다 $\alpha + \beta$ 형 시료가 더 크다고 추측해 볼 수 있다. 또한 유전율은 온도가 증가함에 따라 증가하다가 다시 감소하는 완만한 피크를 보이고 있다. 이와 같이 피크가 나타나는

온도가 분극처리하지 않은 시료에 비해 분극 처리한 시료의 피크온도가 고온쪽으로 이동하는 것은 분극처리에 의해 쌍극자 간의 결합력 즉 반데르 발스 결합력이나 쿨롱력이 작용하여 분자간의 결합력이 증가하여 열에 의해 산란되는 온도도 고온쪽으로 이동하게 되는 것으로 추측된다. 또한 이 피크온도를 PVDF의 Curie 온도라 하면 110 ~ 120 C부근으로 생각되지만 무기물 압전재료에서 처럼 유전율의 급격한 변화는 없기때문에 이 피크점을 PVDF의 Curie 온도로 보기에는 다소 무리가 없지 않다. PVDF에 대한 Curie 온도의 존재에 대해서는 아직까지 명확히 알려지지 않고 있으나 PVDF와 다른 공중합체에서 Curie 온도를 관측하였다는 보고도 있다.⁷⁾

그림 3에서 극성 α 형 결정은 α 형 결정과 달리 서로 반대방향으로 배열되어 있던 쌍극자가 전장에 의해 180° 회전하여 동일 방향으로 되어 있는 상태로서 단위격자의 격자상수는 α 형과 동일하기 때문에 그림 3의 X선 회절로 α 형과 극성 α 형의 구별은 어렵지만 분극전압에 따라 피크의 변화정도가 다르다는 사실로 부터 020, 110 피크는 α 형 결정은 물론이고 극성 α 형 결정이 기여하고 있다고 가정할 수 있다.

분극전압 8 KV에서 100 피크는 물론 020, 110, 120 피크도 상당히 감소한 반면 20.8에서 나타나는 β 형의 110 + 200 합성피크는 오히려 약간 증가하였으며 10 KV에서 다른 피크가 거의 완전히 사라진 반면 β 형의 피크는 크게 증가를 보임으로서 10 KV이상의 코로나 분극처리에 의해 PVDF의 결정구조는 α 형 또는 극성 α 형으로 부터 β 형으로 구조가 변화되었음을 의미한다. 이와함께

그림 5에서 압전계수가 분극전압이 증가함에 따라 증가한다는 사실과 결부시켜 볼때 PVDF의 압전성은 결정구조변화와 깊은 관련이 있음을 알 수 있다.

그림 6에서 압전계수와 분극의 크기를 같은 차원으로 놓고 볼때 각각의 분극조건에서 분극의 포화가 일어나는 시간은 상당히 짧다는 것을 알 수 있다. Kawai 씨에 의해 일반화 되어있는 분극조건 (고온 저전계에 의한 장시간)에 의하면 합성고분자 재료에서 분극이 포화되는 시간은 수십분 또는 그 이상의 상당히 긴 시간으로 보고있다.

그러나 본 실험결과로 부터 분극(P)의 상당 부분은 수십초 또는 그보다 더 짧은 시간에 이루어지는 빠른 상승 영역과 수분간에 걸쳐 비교적 완만히 상승하는 느린 상승영역으로 나뉘어지며, 코로나방전에 의한 분극의 포화는 비교적 빠른 시간에 이루어짐을 알 수 있다.

반면에 Furukawa 등이 $7 \mu\text{m}$ 의 $\alpha + \beta$ 형 PVDF로 20°C , 200 MV/m 의 분극조건에서 분극반전시간 (switching time)이 수 $\mu \text{ sec}$ 정도라고 발표한 것⁸⁾과 비추어 볼때 본 실험결과와 다소 차이가 있음을 알 수 있다. 그러나 Furukawa 씨의 switching time은 순수한 쌍극자의 극성반전만을 고려한 것이기 때문에 그러한 차이가 생기는 것으로 생각된다.

본 실험에서 완만히 상승하는 영역의 분극은 전극으로 부터 주입되는 전하에 의해서, 쌍극자분극에 비해 비교적 서서히 일어나는 공간전하 분극이나 결정영역과 비결정영역 (amorphous region)의 계면에서 일어나는 계면 분극의 형성²⁾에 시간이 다소 걸리기 때문으로 추정된다.

이와 같은 가정으로 볼때 빠른 상승영역에

서 일어나는 분극은 주로 쌍극자의 재배향에 의해 일어나는 영역이고 느린 상승영역에서 일어나는 분극은 주로 공간전하분극 또는 계면분극에 의해 일어나는 것으로 추측해 볼 수 있다.

5. 결 론

1. PVDF의 유전율은 온도의 증가에 따라 증가하여 피크값을 나타낸후 다시 감소하며 분극처리한 시료의 피크온도는 순수한 시료의 피크온도보다 고온쪽으로 이동한다.
2. PVDF의 압전계수는 분극전압이나 분극 온도에 크게 영향을 받으나 분극전압이 높아질수록 분극온도의 영향은 줄어든다.
3. 압전계수의 분극시간 의존성은 빠른 상승영역과 느린 상승영역으로 나뉘어지며 빠른 상승영역은 결정영역의 구조변화에 기인되며 느린 상승영역은 전극으로 부터 주입되는 전하가 분극에 기인하기 때문이다.
4. PVDF의 압전성은 주로 결정영역의 쌍극자 배향에 기인되며 분극전압이 증가함에 따라 결정구조는 α 형에서 극성 β 형의 순으로 변화된다.

참 고 문 헌

- 1) W.M.Prest, Jr. and D.J.Luca : *J.phys.* **46**, 10, 4136~4143(1975).
- 2) B.A. Newman, C.H. Yoon, K.D. Pae and J.I. Scheinbeim : *J. Appl. Phys.* **50**, 10, 6095~6100(1979).

- 3) D.K.Das-Gupta and K.Doughty : *J. Phys.*, **11**(1978).
- 4) T.T. Wang, M.M. Sondhi, H. von Seggern and S.Tasaka : *J. Appl. Phys.* **62, 11**, 4514~4517(1987).
- 5) J.I. Scheinbeim, C.H. Yoon, K.D. Pae, and B.A. Newman : *J. Appl. Phys.* **51, 10**, 5156~5160(1980).
- 6) J. Mort, G. Pfister : *Electronic properties of polymers*, 123~150, John wiley and sons, New York
- 7) Y. Tajitsu and A. Chiba, T. Furukawa et.al : *Appl. Phys Lett.* **36(4)**, 15(Feb, 1980).
- 8) T. Furukawa and M. Date, G.E. Johnson : *J. Appl. Phys.*, **54, 3**, 1540~1546(1983).