

유기 고분자재료의 압전특성에 관한 연구

(A Study on the piezoelectric Properties of organic polymeric materials)

김종석*, 박강식*, 박광현**, 조기선***, 김진식****

요 약

본 연구는 고분자 압전 재료인 PVDF 필름을 시료로 사용하고, 분극 조건을 변화 시켜가며 분극화 시킨후 압전계수를 측정하였다.

또한 X-선 회절 장치와 DSC 장치를 이용하여 결정구조 변화를 조사 하였으며, 또한 분극에 의해 생성된 결정의 용융특성도 관찰 하였다.

분극되지 않은 시료의 용융 온도는 약 175°C 부근에서 나타났으나, 분극된 시료는 분극 전압이 증가함에 따라 184°C 부근에서 새로운 용융점이 나타나기 시작하였으며, 분극 전압이 증가할수록 새로운 용융점이 점차 뚜렷해졌다.

Abstract

In this study, PVDF (poly vinylidene fluoride) film which is organic piezoelectric materials were polarized with various poling conditions.

Piezoelectric coefficient of PVDF on function of poling time and voltage were investigated. The crystal structures and melting properties of PVDF films on poling voltage were investigated using X-ray diffractometer and DSC (Differential Scanning Calorimetry) meter.

The peak of melting Temperature of original PVDF film which is unpolarized is appeared at 175°C, but that of poled film at 184°C, and the peak become greater with poling voltage.

-
- * : 대전공업대학교 전기공학과
 - ** : 삼척산업대학교 전기공학과
 - *** : 유한전문대학교 전기공학과
 - **** : 국방품질관리소

1. 서 론

기능성 고분자재료에 대한 연구는 1882년 Heaviside가 용융된 Wax에 전계를 인가 하면 연구자계를 갖는 자석처럼 인위적인 쌍극자 배열을 가진 일렉트레트(electret)를 만들수 있다는 이론을 제시 하였고 1920년 Eguchi가 Wax 일렉트레트를 실제 제작하여 이를 증명함으로써 기능성 고분자 재료에 대한 연구가 활발히 진행되기 시작하였다. 이와같은 고분자 재료는 분자구조나 고체구성에 대응하는 새로운 기능을 출현시킬 수 있기 때문에 많은 관심의 대상이 되고있다.⁽¹⁾

현재까지 알려지고 있는 여러가지 고기능성 고분자 재료중 PVDF(Poly vinylidene fluoride)는 분자쇄에 CF₂ 쌍극자를 포함하고 있는 불소계의 강유전성 고분자로서 제조공정이나 열처리방법에 따라 α 형, β 형, γ 형 등의 여러가지 결정형태를 가지며 분자를 구성하는 원자, 결정, 극성기의 포함 등에 따라 그 전기적인 성질도 매우 달라지게 된다.

PVDF 고분자재료내의 CF₂ 쌍극자는 poling시 가해지는 인가 전계의 극성 방향으로 회전하여 일정방향으로 배열함에 따라 강한 압전 및 초전 특성을 지니게된다. 이와같이 분극에 의한 쌍극자의 극성 반전은 Kawai씨에 의해 보고 되었으며 이는 분극조건에서 분극 시간이 비교적 긴쪽에서 이루어지고 있다. 그러나 Merz는 100℃ 이상의 고온, 15MV/m의 저전계에서 PVDF 쌍극자의 스위칭 시간 측정 실험을 통해 수분간에 걸쳐 발생하는 느린 상승 시간을 관측하였으며 이러한 특성은 고분자의 긴 분자쇄에 기인 하는것으로 간주하였다. Fukada와 Furukawa도 역시 고온 저전계의 실험 조건하에서 느린 분극 과정을 관측한 바 있다. 고온에서는 시료에 의해 시료의 두께 방향으로 내부에 불균질한 전계가 형성되며 불균일한 쌍극자 분극이 생길 수 있다.

본실험에서는 전극 분극에 의한 영향을 최소화 하기 위하여 온도를 상승 시키지 않는 실온의 상태에서 코로나 방전에 의한 단시간 분극 방법을 택하였고, 분극조건에 따른 쌍극자의 극성반전 현상과 분극도를 나타내는 압전계수를 측정하고 또한 조건변화에 따른 결정형태나 구조변화를 상호 비교하면서 응용 확대를 위한 기초물성을 고찰하였다.

2. 실 험

1) 시편의 제작

본실험에서 사용된 시료는 2축 연신 처리된 ($\alpha + \beta$ 형) PVDF 필름이며 두께가 25 μ m이고 전극 재료는 상온용의 도전성 실버페이스트(Silver paste)를 이용하였다. 전극은 지름을 16mm와 22mm로 하였으며, 전극의 형태는 원형으로 도포하였다. 전극을 시료의 한면에 밀착되도록 도포한후 상온에서 30분이상 건조시켰다. 전극을 부착한 면이 corona 방전 장치의 하부전극쪽으로 향하도록 하고, 전극을 도포하지 않은 쪽이 상부의 침전극 쪽으로 향하도록 설치한다. 이 시료에 DC 10KV의 고전압을 인가하여 corona 방전을 이용, 분극을 시켰으며, 조건에 따라 분극전압이나 분극 시간을 변화시켰다. 분극처리가 끝난시료는 전극을 부착하지 않은면을 다시 실버 페이스트를 이용하여 전극을 도포하여 건조시킨후 분극시 전극표면에 주입된 전하에 의해 일어나는 초기특성을 제거하기 위하여 전극의 양면을 24시간이상 단락시켜 시료 표면에 축적된 전하를 방전시켰다.

또한 초음파 변환기를 제작하기 위해 압전특성의 실험이 끝난 시료를 지름 22mm의 원통형 파이프의 한쪽에 접착제를 이용하여 고정시켰다.

2) 측 정

D₃₃메타를 이용하여 압전계수를 측정 하였으며 측정위치에 따른 부정확성을 배제 하기 위하여 측정 위치를 바꾸어 가며 5회 측정하여 평균치를 구하였다. 또한 분극조건에 따른 결정구조변화를 조사하기 위하여 시료로부터 전극을 제거한후 Cu-K α X-선 회절장치로 PVDF 시료의 결정구조를 조사 하였으며, 결정구조 변화에 따른 시료의 용융특성을 조사하기 위하여 DSC장치(Differential scanning calormeter:DSC)를 이용하여 시료에 승온속도 10℃/min로 온도를 증가 시켜가면서 측정하였다. 또한 변환기의 초음파 특성을 조사하기 위하여 펄스 폭을 50ns-수 ms까지 변화시킬 수 있는 펄스 발생기(pulse generator)를 이용하여 본 실험에서 제작한 변환기에 임펄스를 가한후 역전압 효과에 의해 압전 진동자의 양 전극에 나타나는 응답파형을 Storage oscilloccpe를 이용하여 관측 조사 하였다.

3. 결 과

3-1. X-선 회절실험

그림 1은 분극 처리하지 않은 $\alpha + \beta$ 형 PVDF 시료의 X-선 회절 실험의 결과이다. 분극처리하지 않은 $\alpha + \beta$ 형 시료의 X-선 회절 실험결과 피크는 2θ (θ : Bragg degree) $16-26^\circ$ 인 범위에서 모두 5개가 관측되었다.

이들 피크는 2θ 가 각각 $17.8^\circ, 19.4^\circ, 20.1^\circ, 20.8^\circ$ 에서 관측된 4개의 피크는 (100), (020), (110), (120) 결정면으로 β 형 결정을 나타내는 것으로 알려져 있다.

PVDF 시료의 각 결정 구조는 필름의 면 방향으로 C축(분자쇄 방향)을 가지고 있으며, C축은 (100) (020) (120)에 평행하기 때문에 X-선 회절의 reflection mode에서 관측되는 피크들은 모두 필름 면과 평행한 결정만 나타내게 된다.

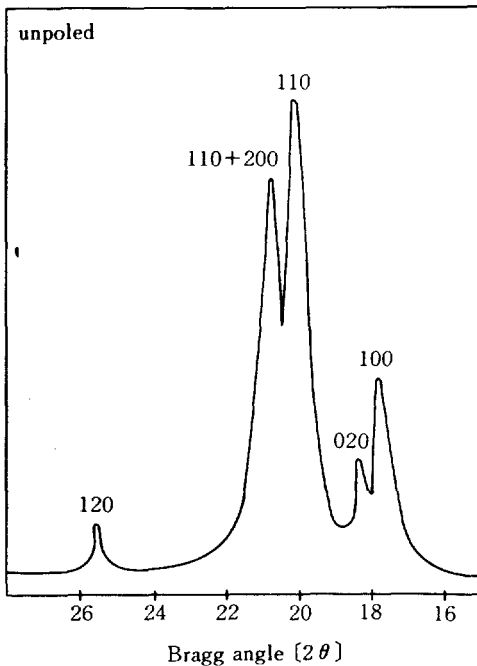


그림 1. 분극처리하지 않은 PVDF 필름의 X선 회절도.

Fig 1. X-ray diffractometer spectrum of unpoled PVDF film.

그림 2는 코로나 전압 10KV로 분극 처리한 시료의 X-선 회절 실험결과로서 분극처리하지 않은 시료에서 나타났던 α 형 결정의

(100), (020), (120) 피크가 완전히 사라지고 β 형 결정을 나타내는 (110+200) 피크가 크게 증가하는 것을 관측할 수 있었으며, 이와 같은 사실로부터 분극처리에 의해 결정의 구조가 α 형에서 β 형으로 변화하고 있음을 알 수 있다. 그러나 분극전압 10KV에서도 α 형 결정을 나타내는 (110) 피크가 완전히 없어지지 않는 것으로 보아 모든 α 형 결정이 β 형 결정으로 바뀌었다고 볼 수 없다. 이것은 미소결정(Crystallites)들이 제각기 다른 방향으로 향하고 있어서 전계 인가시 쌍극자가 전계방향으로 회전하기 위해 필요한 에너지는 각기 다르기 때문인 것으로 생각된다.

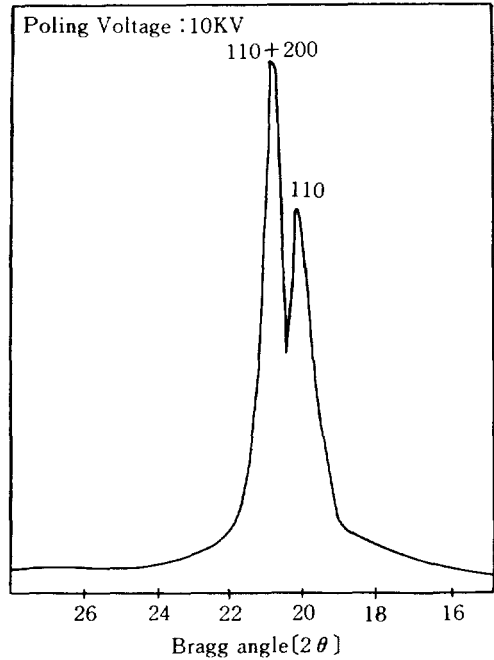


그림 2. 분극처리한 PVDF 필름의 X선 회절도.

Fig 2. X-ray diffractometer spectrum of poled PVDF film.

3-2. DSC 특성곡선

그림 3-6은 PVDF 고분자 시료를 코로나 분극 처리한 후 $120-200^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 온도를 변화시켰을 때의 DSC 측정 결과로서 분극조건 변화에 따른 각 시료내의 용융특성을 나타내고 있다.

그림 3은 코로나 분극전압이 7KV인 경우이며, 시료의 용융 온도를 나타내는 위치가 175.68°C 임을 알 수 있으며 시료의 용융특성

을 나타내는 최소 위치의 폭이 비교적 좁게 나타남을 관측할 수 있었다. 그림4는 코로나 전압 9KV로인 경우이며, 용융 온도를 나타내는 위치는 크게 변화하지는 않았으나 약 2°C 정도 고온 측으로 이동하였으며, 그 크기도 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 최소점의 위치의 폭이 상당히 넓어지고 있음을 관측할 수 있음을 알수 있다.

분극전압 11KV에서는 용융점의 위치의 이동현상은 더이상 일어나지 않으나 그폭은 더욱 넓어지고 있으며 또한 기존의 용융점에서

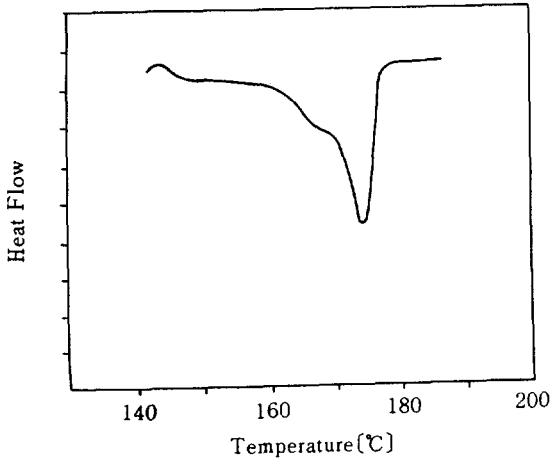


그림3. DSC 곡선(분극전압 7KV)
Fig 3. DSC curve(Poling voltage:7KV)

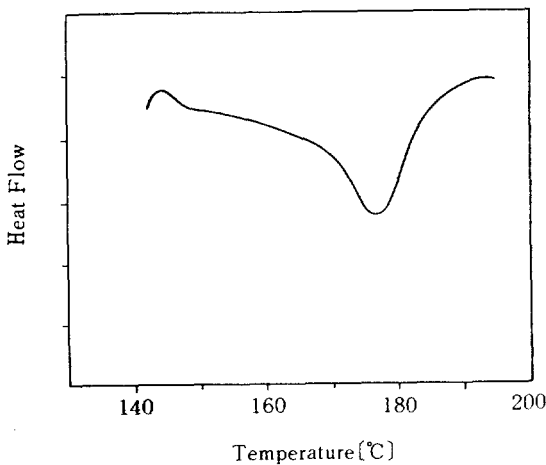


그림4. DSC 곡선(분극전압 9KV)
Fig 4. DSC curve(Poling voltage:9KV)

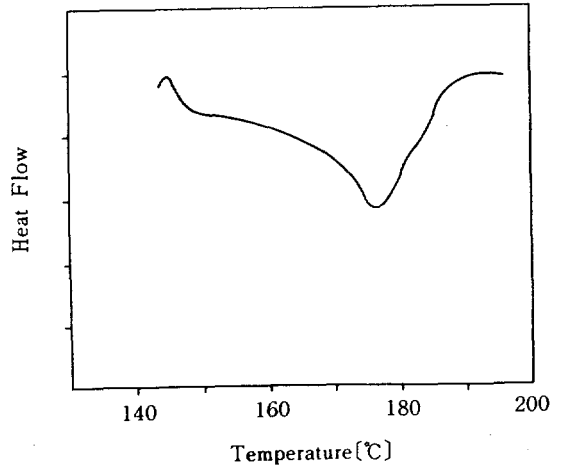


그림5. DSC 곡선(분극전압 11KV)
Fig 5. DSC curve(Poling voltage:11KV)

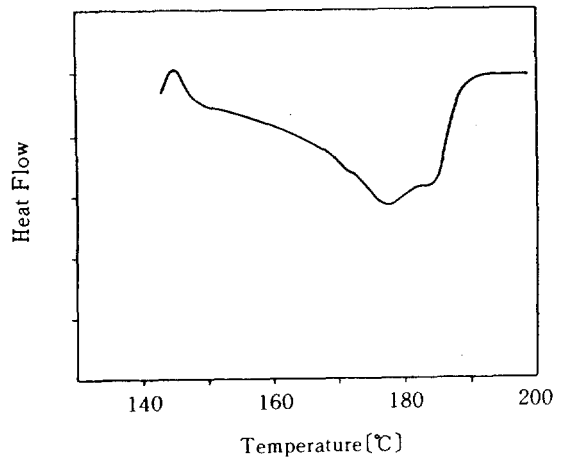


그림6. DSC 곡선(분극전압 13KV)
Fig 6. DSC curve(Poling voltage:13KV)

는 볼 수 없는 다른 DSC 특성이 약 184°C 부근에서 생성되고 있음을 관측할 수 있었다.

이 새로운 특성은 분극전압 13KV로 증가함에 따라 더욱 뚜렷이 나타나고 있음을 관측할 수 있으며, 최소점의 크기도 기존의 최소점과 거의 같아짐을 알수 있다. 이와 같은 특성은 X-선 회절 실험의 결과와 비교하여 볼때 분극처리에 의해 생성된 β형 결정의 용해 온도에 의한 피크로 추정된다.

또한 위치의 폭이 175°C 이하인 온도 부근에서 넓어지는 현상은 무정형 영역의 분자쇄

가 분극에 의해 일정 방향으로 배열함에 따라 생성된 준 결정들에 의한 것으로 생각된다.

3-3. 압전계수의 분극시간 의존성

분극 온도를 일정하게 유지한후 코로나 방전 전압을 각각 11KV, 13KV, 15KV로 하였고 분극 시간을 5초에서 30초 까지 분극시간을 매우 짧게 하여 electret를 제작한 후 압전계수를 측정하였을 것을 그림7에 나타냈다. 압전계수는 분극전압이 비교적 낮을 경우에는 잘 측정되지 않았다. 즉 코로나 분극전압이 7KV, 9KV일 경우에는 분극시간을 최대 30초 까지 하여도 PVDF 시료의 압전계수는 측정되지 않았다. 이것은 시료의 분극이 그다지 이루어지지 않았거나 측정된 압전 계수가 작기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 코로나 분극전압을 점차 증가시켜가면 압전계수가 나타남을 관측할 수 있었다.

한편 코로나 분극전압의 인가 시간을 5초로 했을때, 분극전압을 증가 시켜도 압전계수는 거의 관측되지 않았다. 분극 시간이 5초 일때 압전계수가 거의 관측되지 않은것은 시료 표면의 전위상승이 느리게 일어나기 때문인것을 생각해 볼 수 있다.

분극전압이 높을 경우 (11KV, 13KV, 15KV)의 압전계수가 거의 포화 상태로서 더욱 증가하지 않는 것으로 분극에 요하는 시간은 극히 짧다는 것을 추측해 볼 수 있다. 이와 같은 추측은 Dvey-Aharon의 이론에 의하면 분극시 일어나는 쌍극자의 회전은 고분자 분자쇄의 어느 한부분에서 쌍극자가 전계방향으로 반전을 하게 되면 그 반전현상은 분자쇄를 따라 양쪽으로 아주 빠르게 전파되어 가며, 전파되어가는 시간은 100Å°의 분자 길이당 수 pico sec 정도라고 하고 있다. 따라서 Dvey-Aharon씨의 이론대로라면 분극형성의 완료시간이 이보다도 훨씬 짧은 시간으로도 충분할 것으로 생각된다.

따라서 코로나 분극시간이 5초인 경우 시편의 압전계수가 나타나지 않는것은 코로나 방전장치에 전압을 인가한후 시편의 표면전위상승 속도와 전원의 전압상승속도가 일치 않는 것으로 생각된다.

코로나 방전 장치를 이용하여 분극을 시킬 경우 짧은 시간동안 고전압을 인가할 수 있어 시료의 절연 파괴를 일으키지 않고도 높은 압전계수를 얻을 수 있었다. 또한 분극의 포화도 매우 빠르게 나타나서 그림상으로 거의 구별이 되지 않을 정도로 미소한 증가를 하였다.

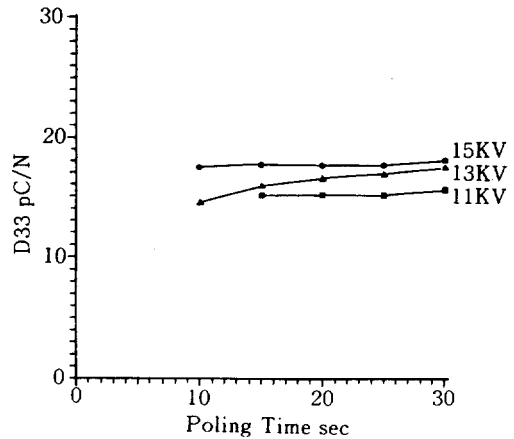


그림7. 압전계수의 분극시간 의존성

Fig 7. Dependence of piezoelectric coefficient on poling time.

3-4. 압전계수의 분극전압 의존성

코로나 방전을 이용 고전압으로 분극처리하면 분극의 포화가 매우 빨리 일어나므로 분극 시간을 30초로 일정하게 하고 각 시료에 분극전압을 5KV에서 15KV까지 변화시켜 가면서 인가한후 압전계수를 측정하여 그림8에 나타내었다. 이로부터 비교적 저전압으로 분극시킨 시료의 압전계수는 잘 측정되지 않음을 알 수 있다. 분극전압이 증가할 수록 압전계수도 점차 증가 하였으나, 고전압측에서는 분극전압이 증가 하여도 압전계수의 증가율은 둔화되고 있음을 관측할 수 있었다.

3-5. 초음파 변환기의 펄스 응답특성

PVDF 압전필름을 이용하여 제작한 변환기의 진동 특성을 조사하기 위하여 변환기에 펄스 파형의 신호를 인가한 후 그에 대한 응답을 그림9에 표시했다. 펄스 응답특성은 초음파 변환기의 설계시 또는 성능평가에 중요한 방법이며 변환자의 진동 형태가 압전현상에 의해 양 전극에 발생한 전하가 전압 형태로 검출되어 오실로 스코우프로 관측할 수 있었다. 그림9는 필름 두께가 25µm이고 지름 16mm 변환자의 펄스 응답파형으로 발생된 응답파형은 감쇠가 매우 빨리 일어나서 약 2사이클 이후에는 거의 관측이 불가능할 정도로 감쇠가 일어남을 알 수 있다.

응답파형에서 진동의 감쇠가 크게 일어나는것은 고분자 재료 고유의 탄성 특성에 기인되는 기계적인 손실과 큰 유전체의 손실을 갖는 PVDF의 tan δ에 기인하는 전기적인 손실

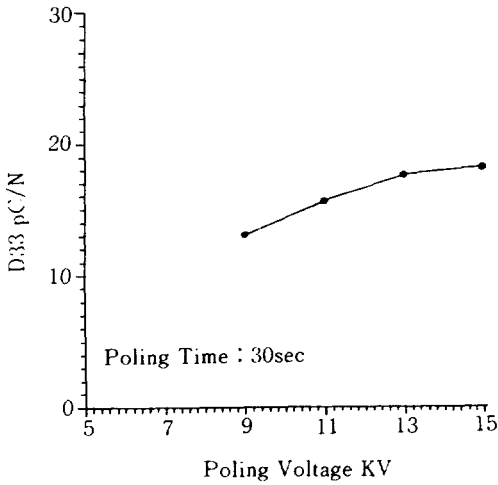


그림8. 압전계수의 분극전압 의존성
Fig 8. Dependence of piezoelectric coefficient on poling voltage.

등에 의한것으로 추정된다.

펄스방식을 이용한 탐촉자(probe)에 사용되는 경우 변환기에 수신된 음파의 잔향이 오랫동안 지속되는 것보다 감쇠가 빨리 일어나는 것이 초음파 영상장치의 해상도 증진에 효과적이기 때문에 PVDF 초음파 탐촉자가 세라믹 탐촉자에 비해 유리한것을 알 수가 있다.

PVDF 고분자 초음파 변환기와 세라믹 초음파 변환기의 펄스 응답파형을 비교하기 위하여 비파괴 검사용 장비에 사용되고 있는 5MHz용 세라믹 초음파 변환기의 펄스 응답파형을 관측하여 그림10에 나타내었다. 세라믹 초음파 변환기의 경우 응답파의 진동(ringing)이 고분자 압연재료인 PVDF의 경우보다 상당히 길어지고 또한 응답파에 많은 왜형이 나타남을 관측할 수 있었다.

이와같이 세라믹 변환기의 진동이 수 사이클 동안 계속되는 현상은 초음파 영상 장치에서 해상도를 높이기 위해 높은 주파수의 펄스 신호원을 사용할 경우 각 펄스에 의한 응답파의 중복이 발생하게 될것이므로 수 MHz 이상의 높은 주파수에서 사용하기에는 세라믹 초음파 변환기가 PVDF 고분자 초음파 트랜스듀서에 비해 불리함을 알 수가 있다.

이때 나타나는 응답파의 왜형은 신호원과 변환기와의 전기적인 임피던스 매칭이 이루어지지 않았기 때문으로 실험결과 나타내지 않았지만 진동자에 인덕터를 삽입하여 전기적 임피던스 매칭을 개선시키면 왜형 특성이 사

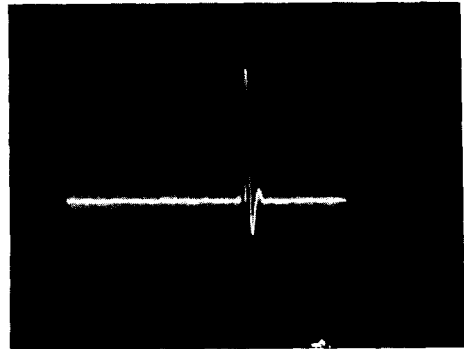


그림9. PVDF 초음파 변환기의 펄스 응답특성 (25 μm, 16mm)
Fig 9. Pulse response of PVDF ultrasonic transducer(25 μm, 16mm)
H:0.5 μS/div V:0.2V/DIV

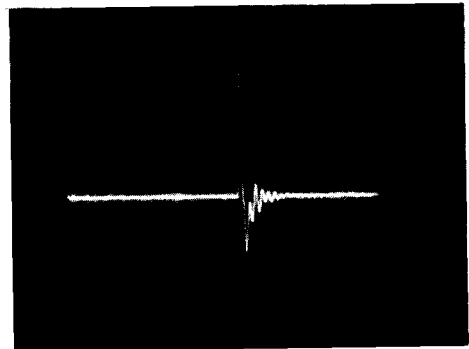


그림10. 세라믹 초음파 변환기의 펄스 응답특성 (5MHz용)
Fig 10. Pulse response of ceramic ultrasonic transducer(25 μm, 16mm)

라지고 진동 주기도 길어짐을 관측할 수 있었다.

4. 결 론

기능성 고분자인 PVDF의 DSC 특성과 압전특성을 분극전압을 변화시켜 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. PVDF의 용융온도는 분극전압이 증가할수

- 특 α 형에서 β 형으로 변화하며, 압전계수도 이에 비례하여 증가하였다.
2. PVDF의 용융온도는 분극전압이 증가할수록 고온측 이동 및 다른형태의 DSC 특성이 나타난다. 이러한 현상은 β 형 결정 성분의 증가와 관련됨을 알수가 있다.
 3. PVDF의 압전계수는 분극전압이 낮을때는 나타나지 않으며, 분극전압 증가에 비례적으로 증가하다가 포화 하는 경향이 있다. 분극전압을 증가 시키면 분극시간을 짧게 하여도 됨을 알았다.
 4. PVDF 초음파 변환기의 펄스응답은 파형이 매우 sharp하게 나타났으며 그 감쇠도 매우 빨리 일어난다.

※ 본 연구는 교육부 학술진흥재단의 일반 연구비로 이루어졌음.

참고 문헌

1. Kako Furukawa, Yasaku Wada et al, "Piezoelectricity, Pyroelectricity, thermoelectricity", J.appl. Poly science, vol, 12, 1968.
2. J. I. Scheinbeim et al, "Ferroelectric hysteresis effects in PVDF".
3. R. G. kepier and R. A. Anderson, "Ferroelectricity in PVEF", J. Appl. PHYS, 49(3),1978.
4. G. M. Sessler, "piezoelectricity in poly vinylidene fluoride", J. Acoust, Soc., Am., 70(6), 1981.
5. M. Gordon. "High Polymers (Structure and physical properties)" Iliffe Books ltd, 1963.
6. D. K. Das-gupta and K. Doghty, "Piezoelectricity in uniaxilly stretched and corona poled PVDF"., J. Phys. D;Appl. Phys., 13,1980.
7. Jeffrey. H. Goll, "The design of broadband fluid-Loaded ultrasonic Transducers", IEEE trans. on Sonic and Ultrasonics, Vol. SU-26, No.6, Nov. 1979.
8. Gordon S. Kino, "Acoustic waves:Devices, Imaging, and Analogy signal processing", Prentice-hall, Inc. New Jergy, 1987.
9. P. N. T. Wells, "Biomedical Ultrasonics", Academic press, 1977.
10. Jeffrey. H. GOLL, "The design of broadband fluid-loaded ultrasonic Transducers", IEEE trans. on Soinc and Ultrasonics, Vol. SU-26, No.6, Nov. 1979.
11. Kuniko Kimura, Nobuo Hashimoto, and Hiroji Ohigashi, "Performance of a linear array Transducer of Vinylidene Fluoride Trifluoroethylene Copoiymer", IEEE Trans. on sonic and Ultrasonics, Vol. SU-32, No. 4, July, 1985.
12. LE N. BUI, Herbert J. Shaw, and Louis T. Zitelli, "Study of acoustic wave Resonance in Piezoelectric PVF2 Film", IEEE Trans. on sonics and Ultrasonics, Vol. SU-24, No.5, SEP, 1977.
13. H. W. Persson and C. H. Herzt, "Acoustic impedance matching of medical ultrasound transducers", Ultrasonincs, pp.83-89, March, 1985.
14. C. S. Desilets, J. D. Fraser, and G. S. Kino, "The desion of effeicient broadband piezoelectric transducers", IEEE trans. Snics and Ultrasonics, Vol. SU-25, No.3, May, 1978.
15. S. J. H. van Kervei and J. M. Thijssen, "A calculation scheme for the optimum design of uitrasonic transducers", ultrasonics, May, 1983.
16. G. C. Low and R. V. Jones, "Design and construction of short pulse ultrasonic probes for nondestructive testing", Ultrasonics, Vol.22, March, 1984.

(1992년 4월 8일 접수)