

온도 및 주파수 변화에 의한 PVF₂ 필름의 전기적 특성 연구

김기준*, 김상진, 전동근
 시립 인천전문대학 제어계측과

N. Korobova, S. Park
 Kazakh National Univ.

A Study on the Electrical Characteristics of PVF₂ Film by the Variation of Temperature and Frequency

K.J. Kim, S.J. Kim, D.K. JEON
 Dept. of Control & Instrumentation Eng.
 Junior College of Incheon

N. Korobova, S. Park
 Kazakh National Univ.

Abstract

This study presents the results of an investigation on the electrical characteristics of PVF₂ film, to be regarded as the excellent piezo and pyroelectricity, using dielectric relaxation technique by the variation of temperature and frequency.

As one of the results, we confirmed that crystal form with Infrared absorption and XRD was α type and its crystalline was 59[%]. Also, the results of observation conformed to Debye theory for frequency variation of relative permittivity and dielectric relaxation. Especially, we confirmed each constant values in comparison with equation related to diffusion behavior of ion, so we obtained that activation energy was computed 17.25[kcal/mole] from the relation curve with frequency and temperature.

I. 서론

고기능성 고분자 재료는 전자 소재의 소형, 경량화 및 경제적 측면에서 가소성 및 가공성이 우수하기 때문에 각광을 받고 있다. 더우기 합성 기술의 발달에 따라 다양한 구조와 물성을 갖는 재료가 개발되어 전기 전도성이나 압전, 그리고 초전 특성과 같은 기능성 재료가 많은 연구자에 의하여 개발되어지고 있다. 특히 여러가지 고기능성 고분자 재료중 PVF₂(Polyvinylidene Fluoride)의 초전 및 압전 특성이 뛰어난 특성을 이용하여 이테리 피사 대학에 의지한 자동화 센터에서는 접촉각 다중 피부를 개발하여 목표물의 형상을 인식하는 용도로 실험을 하고 있다^[1]. 또한, 1988년에 미국의 Bauer는 대용량의 충격파를 측정하기 위하여 PVF₂를 이용하여 압전 응력 게이지를 개발하였는데 응답 특성이 매우 우수한 것으로 분석되었다^[2]. 이와 같은 고기능성 고분자 재료의 전기적 특성을 조사하기 위한 방법은 전기 전도, 절연 파괴 및 유전 특성 실험 등을 통하여 전자, 이온, 그리고 쌍극자 등 여러 가지 하전

입자의 미시적 거동을 관찰 할 수 있다^[3]. 따라서 본 연구에서는 PVF₂ 필름을 선정하여 사용 시료를 분석하였으며 주파수 및 온도 범위에 의한 유전 완화 특성 실험을 수행하였다. 또한, 이온의 확산 거동에 관한 표현식과의 비교를 통하여 각 상수의 값을 확인하고자 하였다.

II. 시료

본 실험에 사용된 PVF₂ 필름은 결정 화도가 50~70 [%] 정도인 반결정성 고분자(Semicrystalline Polymer)로서 결정 형태는 α , β , 그리고 γ 의 3종류가 존재하는 것으로 알려졌는데, 최근 들어 극성 처리(Poling)에 의한 제 4의 결정 구조가 형성된다는 결과가 발표되어^[7] Form I (β), Form II (α), Form II_p (α_n), 그리고 Form III (γ)형으로 구분할 수 있다^[4].

본 시료의 용점은 170[°C]로서 특히, 압전 및 초전 효과의 우수성을 다른 물질의 특성과 비교하여 분석한 결과는 표 1과 같다^[5].

표 1. 압전 및 초전 효과의 특성 비교

내 용	종 류				
	PVF ₂	BaTiO ₃	PZT	Quartz	TGS
Density(x10 ³ Kg.m ⁻³)	1.78	5.7	7.5	2.65	1.69
Elastic Module (x10 ¹⁰ N.m ⁻²)	0.3	11	8.3	7.7	3
Electromechanical Coupling (%)	11	21	30	10	-
Pyro-Constant (x10 ⁻⁵ cm ² K ⁻¹)	4	20	27	-	30
Piezoelectric Constant(x10 ¹² CN ⁻¹)	d ₃₁ =20 d ₃₂ =2 d ₃₃ =-30	78	110	2.3	25
Acoustic Impedance (x10 ⁶ kgm ⁻² s ⁻¹)	2.3	25	25	14.3	-

측정에 사용된 시료는 두께 100[μm]인 2축 연신된 PVF₂ 필름으로서 결정 형태를 파악하기 위해서 적외선

흡수를 조사하여 본 결과 파수 $530[\text{cm}^{-1}]$ 에서 흡수 스펙트럼이 나타났는데, 이로부터 α 형 결정 구조로 되어 있음을 확인하였다. Rigaku사(日) 제품인 Model명 D/Max-3C를 이용하여 측정된 X선 회절의 결과는 $2\theta=19.92, 18.36, 17.74$ 에서 강한 결정질의 산란이 일어났으며, 비정질의 산란은 $2\theta=14.22$ 에서 발생하기 시작하였다. 또한 $2\theta=119.92$ 에서 결정질과 혼합되어 발생하는데 % 결정도를 얻기 위해 Rigaku사에서 제공되는 D/Max System Application Software인 Texture Analysis Program을 이용하였다⁶⁾. 계산된 결과는 B. A. Newman 등에 의하여 측정된 결과⁷⁾와 거의 유사한 것으로 확인되었는데, 이때 격자 거리는 $4.453[\text{Å}]$ 이었다. 또한 Background와 Net 적분 밀도를 통하여 구한 결정도는 $58.8[\%]$ 이었다.

III. 실험

본 연구에서는 유전율이나 유전 손실을 측정하기 위한 장치로 Q-meter를 이용하였으며, 그림 1과 같이 구성하였다. 이러한 유전체 실험 장치는 발진기(Oscillator: $30\sim 3 \times 10^6[\text{Hz}]$)와 검출기(NULL Detector), 유전 손실 측정 장치(Dielectric Loss Measuring Device: $\tan \delta: 1 \times 10^{-1}\sim 1 \times 10^{-5}$), 그리고 항온조(Oven: $-70\sim 200[\text{°C}]$)로 구성되어 있으며, 시료를 항온조(Oven) 내의 표준 전극 사이에 넣고 일정한 온도에서 유전율(ϵ)과 $\tan \delta$ 를 측정하였다.

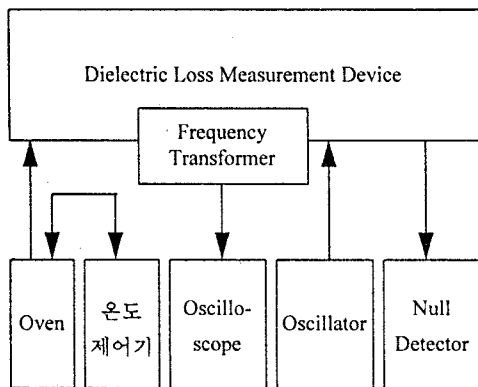


그림 1. 유전 손실 실험 장치의 블록 선도

IV. 실험 결과 및 검토

1. 온도 및 주파수 특성 결과

주파수를 $30[\text{Hz}]\sim 100[\text{kHz}]$ 까지 변화시키고 전압 $3[\text{V}]$ 와 $6[\text{V}]$ 를 각각 인가하여 얻은 유전율(ϵ_r')과 유전 손실($\tan \delta$)을 온도 함수로 도시하였는데, 이들의 유전 특성은 인가 전압에 관계없이 거의 유사함을 보이고 있다.

유전율은 다음과 같이 온도 변화에 따라 다음과 같이 세가지의 부류로 특성이 나누어진다.

○ $30[\text{°C}]$ 이하

인가 전압과 주파수에 관계하지 않고 온도가 상승함에 따라 유전 분산의 폭이 작게 나타남.

○ $30[\text{°C}]$ 와 $70[\text{°C}]$ 사이

고온으로 이동하여도 유전 분산은 거의 발생하지 않음.

○ $70[\text{°C}]$ 이상의 영역

분산이 크게 발생.

$30[\text{Hz}]$ 부터 $1[\text{kHz}]$ 주파수의 범위에서 유전 손실의 경우는 $30[\text{°C}]$ 이하의 영역에서는 유전 흡수는 거의 일정하지만 $30[\text{°C}]$ 를 넘어 고온으로 이동할수록 유전 흡수가 매우 크게 나타났다. $3[\text{kHz}]$ 와 $10[\text{kHz}]$ 에서는 유전 흡수 피크가 전압 $3[\text{V}]$ 인가시 $117[\text{°C}]$ 와 $122[\text{°C}]$ 에서 피크가 나타났으며, $6[\text{V}]$ 일때에는 $110[\text{°C}]$ 와 $120[\text{°C}]$ 에서 각각 나타났다.

온도 특성을 기초로 하여 측정 온도를 $10[\text{°C}]\sim 130[\text{°C}]$ 로 변화시켜 얻은 유전율과 유전 손실은 역시 인가 전압에 관계없이 유사한 특성을 보이고 있다. 유전율은 측정 온도가 $10[\text{°C}]\sim 70[\text{°C}]$ 사이에서는 인가 전압에 관계없이 유전 분산의 범위가 $3.2\sim 3.49$ 정도로 거의 직선적으로 변화하고 $90[\text{°C}]$ 일 때에는 $1[\text{kHz}]$ 까지는 거의 직선적으로 변화가 일어났다. 특히 인가 전압이 $3[\text{V}]$ 일 때 주파수 $1[\text{kHz}]$ 에서 $3[\text{kHz}]$ 범위까지는 분산이 크게 일어났으며, 인가 전압이 $6[\text{V}]$ 일 때에는 $3[\text{V}]$ 에 비해 더욱 크게 분산이 일어났다. $3[\text{kHz}]$ 이상일 때에는 인가 전압에 관계없이 고주파쪽으로 이동하면서 거의 분산이 일어나지 않음을 확인하였다. $110[\text{°C}]$ 와 $130[\text{°C}]$ 에서 유전율은 각각 $1[\text{kHz}]$ 와 $3[\text{kHz}]$ 이상에서 $3.09\sim 3.31$ 과 $3.13\sim 3.34$ 로 변화한다.

유전 흡수 현상은 $70[\text{°C}]$ 이하의 경우는 측정 주파수 범위를 벗어난 주파수 영역에서 유전 흡수가 일어나는 것으로 사료되며, 측정 온도 110 와 $130[\text{°C}]$ 에서만 유전 손실 곡선의 최대값이 관측되었으나 손실 진폭의 크기는 매우 작은 흡수폭을 갖는 것으로 사료된다.

2. 검토

인가 주파수가 $3[\text{kHz}]$ 와 $10[\text{kHz}]$ 에서 나타난 유전 흡수 피크는 비유전율과 비유전손의 주파수 변화에 대해서 주파수 증가에 따라 유전율이 감소한다는 Debye 이론과 잘 일치하고 있다. 이러한 유전 흡수 피크가 고주파수에서 일어나는 것은 주체보다는 측체가 많이 흔들려 내부 마찰 손실이 크기때문인 것으로 사료된다. 또한 유전 정점은 측정 온도 $110[\text{°C}]$ 와 $130[\text{°C}]$ 범위에서 유전 흡수의 최대값이 나타나는데 이것은 Kabin 등이 연구 발표한 결과인 $500\sim 8 \times 10^6[\text{C/s}]$ 의 주파수 범위에 해당하는 유전율과 $500\sim 8 \times 10^6[\text{C/s}]$ 에 주파수에 해당하는 유전 정점의 온도의존성의 결과 곡선^[14]으로부터 주파수가 $500[\text{Hz}]$ 일 때 측정 온도가 약 $50[\text{°C}]$ 이상에서는 유전 흡수가 빠르게 나타나 측정 범위를 벗어났으며, $20[\text{kHz}]$ 의 주파수를 사용하여 측정 온도가 약 $130[\text{°C}]$ 부근에서 유전 흡수 피크가 나타난다는 결과값과 잘 일치하고 있다. 주파수에 의한 유전

특성을 살펴보면 측정 온도가 10[°C]~70[°C] 사이에서는 인가 전압에 관계없이 유전 분산은 거의 직선적으로 변화하고 측정 온도가 90[°C]일 때에는 1[kHz]까지는 거의 직선적으로 변화가 일어났다. 특히 1[kHz]와 3[kHz]에서 인가 전압이 3[V_{p-p}]일 때는 분산이 크게 일어났으며, 인가 전압이 6[V_{p-p}]일 때에는 3[V_{p-p}]에 비해 더욱 크게 분산이 일어났다. 3[kHz] 이상일 때에는 인가 전압에 관계없이 고주파쪽으로 이동하면서 거의 분산이 일어나지 않음을 확인하였다. 유전 흡수 현상은 70[°C] 이하의 경우는 측정 주파수 범위보다 높은 주파수 영역에서 유전 흡수가 일어나는 것으로 사료되며, 그림 9, 10에서와 같이 측정 온도 110와 130[°C]에서만 유전 손실 곡선이 관측되었으며 손실 곡선의 크기는 10⁻¹ 정도로 매우 작은 흡수폭을 갖는 것으로 사료된다.

한편, S. Uemura는 초저주파수에서 유전 특성을 고찰하였는데 최근 이온의 확산 거동에 대하여 식으로 표시하는 것이 가능함을 식 (1), (2)와 같이 시사하였다⁸⁾.

$$\epsilon' = (2\nu\omega q^2/\pi)^{(1/2)}(kT)(D_0/f)^{(3/2)} - e^{-(3Ed^2/W/2\epsilon_0/kT)} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = (2\nu\omega q^2/kT)(D_0f) - e^{-(Ed^2/W/2\epsilon_0/kT)} \quad (2)$$

이 식에서 Ed는 활성화 에너지이며, W는 이온 기여시의 분리 에너지를 의미한다. 또한, ν 는 mobile ion Concentration, D는 Diffusion Coefficient, q는 이온 전하, l은 전극간 거리, k는 Boltzmann 상수, T는 절대 온도이며, f는 주파수이다. 따라서 이 두식의 값을 2차 연립 방정식으로 계산하므로써 활성화 에너지의 값을 구할 수 있었다. 따라서 유전 정접이 최대가 되는 주파수와 온도에 대한 관계 곡선에서 온도 의존성의 손실 원인이 되는 활성화 에너지의 값은 17.25[kcal/mole] 정도이었으며, S. Uemura가 제안한 활성화 에너지 계산 결과와 잘 일치하였다.

V. 결론

본 연구에서는 가소성 및 가공성이 우수하고, 특히 압전 및 초전 특성이 뛰어난 PVF₂ 필름을 선정하여 결정 형태를 파악하였으며, 온도 및 주파수 변화에 따른 유전 특성 분석 결과 나타난 피크는 비유전율과 유전 정접의 주파수 변화에 대한 Debye 이론과 잘 일치함을 확인하였다. 또한 주파수와 온도의 상관 곡선에서 구한 물리적 정수와 이온의 확산 거동식으로 부터 구한 물리적 정수의 값은 서로 일치함을 확인하였다

참고 문헌

- 1 김태윤, 김홍복, "메카트로닉스 산업용 로봇," 성능, pp.259~260(1991).
- 2 F. Bauer, R. A. Graham, L. M. Lee, and R. P. Reed, "Standardized Bauer PVDF Piezoelectric Polymer Shock Gauges," SAND-87-3049C
- 3 Fred W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, Inter. Sci. Pub., John Wiley and Sons, New York, pp.141~184(1980)
- 4 K. Tashiro, H. Tadokoro, and M. Kobayashi, "Structure and Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride)," Ferroelectrics, Vol. 32, pp.167~175(1981)
- 5 R. G. Kepler and R. A. Anderson, "On the Origin of Pyroelectricity in Poly- vinylidene Fluoride," J. Appl. Phys., Vol. 49, No. 9, pp.4918~4921(1978)
- 6 RIGAKU Corp., Instruction Manual for D/Max System Application Software Texture Analysis Program, Manual No. ME201RE
- 7 B. A. Newman, C. H. Yoon, K. D. Pae, and J. I. Scheinbeim, "Piezoelectric Activity and Field-induced Crystal Structure Transitions in Poled Poly(vinylidene fluoride) Films," J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 10, pp.6095~6100(1979)
- 8 S. Uemura, "Low-Frequency Dielectric Behavior of Poly(vinylidene fluoride)," J. Poly. Sci.:Polymer Physics Edition, Vol. 12, pp.1177~1188(1974)