

高分子物質의 壓電性和 焦電性

李 德 出
(仁荷大 工大 教授)

■ 차 례 ■

- 1. 서 론
- 2. 高分子의 壓電性和 機構
 - 2.1 壓電현상의 기초
 - 2.2 結晶性 高分子의 壓電性
 - 2.3 일렉트렛트의 壓電性
 - 2.4 壓電性的 機構
- 3. 高分子의 焦電性和 機構
 - 3.1 焦電현상
 - 3.2 焦電性的 기구
 - 3.3 일렉트렛트의 焦電性
- 4. 工業的 응용
 - 參考文獻

1 서 론

電氣분야의 低電壓 절연이나 구조물의 지지등에 初期 高分子 材料가 응용되어온 것은 주로 베그라이트 PVC 이었고 그이후 高周波전선피복으로 레이더용에 PE가 사용할 수 있게되자 그의 특성을 연구한 결과 우수한 諸特性을 가지고 있어서 高電壓絶緣에 이용 가능성이 제안 됨으로서 각종 高分子材料에 대한 관심과 특성에 대한 연구가 활발하게 이루어졌다. 각종 전기절연재료, 콘덴서용 유전재료 및 電子디바이스에서 強度있는 구조재료용 등에 高分子재료가 사용하게되고 이용분야가 확대되자 고분자의 생산이 工業化 되고, 이에 대응하여 高分子工業의 발달과 成形技術이 진보하게 되어 各種 高分子材料가 출현 하게되었다.

그러나 高機能材料로서 이용 되어온 材料는 주로 無機物이었고, 物性論의으로 여러 發見과 無機材料의 제조과정 및 理論의발전이 서로 부합하여 트랜지스터로 대표되는 電子工業에 많이 응용되어 왔다. 최근 電子部品 및 素材의 小形 輕量化 및 경제성의 입장에서 無機材料 대신에 가스성, 가공성이 좋고 박막화 할 수 있는 高分子에 많은 관심이 집중 되고있다. 高分子物質에서 壓電氣를 나타내는 것은 주로 木

材, 섬유류, 고라첸, 骨등의 天然高分子에 조금 출현된다는 것은 알고있지만 合成高分子에서는 전혀 생각지 않았다. 그런데 合成高分子에서 壓電性이 발견된 것은 50年前의 일이다.

高分子의 새로운 物性으로써 壓電性 및 焦電性은 高分子가 絶緣性, 誘電性 및 強度性을 가진 재료의 테두리를 벗어난 高機能材料로서의 역할을 담당할 수 있는 성질이며, 그의 微視的 機構의 解明이란 기초적側面과 새로운 公業적 機能材料의 개발을 목표로 한 응용적側面등으로 매우 주목을 끌고있는 分野이다. 高分子의 壓電性和 焦電性的 연구는 生体高分子에 대하여 종래 행하여져왔다. 高分子의 電氣的 基本物理量인 電氣分極 P는 外部로부터 加하여진 자극 X에 의하여 변한다.

- X가 電界일때 P의 변화는 誘電性이고
- X가 歪力또는 應力일때 P의 변화가 壓電性이고
- X가 溫度일때 P의 변화가 焦電性이다.

上記 각각의 경우 변화율 $\frac{dp}{dx}$ 를 압전율, 초전율이라 한다. 壓電性, 焦電性은 半導性과는 다르지만 그 기구, 응용, 물질 설계 등이란 입장으로보면 半導性과 관련이 깊은 경우가 있다. 압전성과 초전성은 일부분의 結晶의 성질과 깊게 연관된 현상이다. 그러나 구비조건과 인공적으로 조건을 갖추게 하면 결정 이외의 물질에도 인정될 수 있다. 高分子에는 결정성고분자가 많으

나 비결정성고분자라고 하여도 이들을 일렉트렛트화 함으로써 이들 機能性이 나타난다. 그리하여 高分子材料가 高機能材料로써 트랜듀서, 센서등의 응용에 실현화 되어가고 있기에 외국에서 기 발표· 기술된 문헌자료들 1)~4) 인용하여 소개 하여둔다. 각종고분자의 분류와 보기를 표 1에 표시한다.

표 1. 고분자의 분류와 보기

	無機고분자	有機고분자
천연고분자	석 면 운 모 石 墨	섬유소 전 분 담배질 고 무
합성고분자	수소화베리리움 (BeH ₂) _n 탄화 규소 석영그라스 폴리시란 (SiH ₂) _n	열가소성수지 폴리에틸렌 폴리프로필렌 폴리스틸렌 열경화성수지 에폭시수지 요소수지 메랄렌수지 우레탄수지

② 高分子의 壓電性과 機構

2.1 압전현상의 기초

高分子의 압전성, 초전성은 비교적 최근에 관측한 분야이지만 現象의 本質 자체는 거의 解明되어 있으며 단지 力, 溫度등을 電氣信號로 변환시키는 새로운 材料개발에 注目되어있음과 동시에 高分子의 구조나 物性에 대한 연구수단으로도 활용될 가능성이 있음에 흥미로운 분야이다.

그림 1-(a)에 보인 結晶은 가령 左, 右로 당겨 伸張시키든가 上, 下로 압축하여도 분극은 일어나지 않으나 그림 1-(d)와 같은 결정에서는 角 θ가 넓어지므로 上이 +, 下가 -로 분극한다.

이와 같이 물질에 의해서는 적당한 應力을 주면 分極이 일어난다. 이러한 성질을 壓電性 (Piezoelectricity)라 한다.

壓電性을 나타내기 위해서는 대칭中心이 없는 것이 필요하다.

응력을 T, 분극을 P 라 하면

$$P = a \cdot T \tag{1}$$

인 관계과 있으며 여기서 a 는 壓電歪形상수이다.

위에 기술한 경우와 반대로 이 물질에 電界 E를 가하면 그림 1-(b)의 각電荷는 전계에 끌려서 變

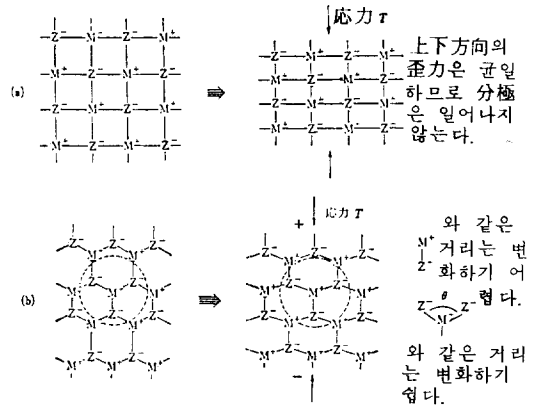


그림 1. 結晶의 壓電性

形하고 歪形S를 발생한다. 이러한 현상을 逆壓電性이라 한다. 그리고

$$S = dE \tag{2}$$

의 관계로 된다.

식(1)의 d 는 그대로 식(2)에서도 歪形을 주는 계수로 된다. 이를 壓電歪形상수라고 부르는 것은 이러한 逆壓電效果의 입장에서 명칭이 붙게 되었다.

應力 T를 줄 때 식(1)에 따라서 P 인 분극이 일어나는 것은 應力 T로인하여 생기는 물질의 歪形の 원인이 된다. 단위 크기의 T에 의해서 얼마 만큼의 분극이 일어나는 가를 나타내는 것이 d 라 할 수 있다.

S인 크기의 歪形을 줄 때 발생하는 분극 P는 역시 S에 비례해서 일어나므로

$$P = eS \tag{3}$$

로 된다. G를 탄성율이라 하면 應力과 歪形 과는 양-그 법칙에 의해 식(4)와 같이 나타나므로 (5)식이 성립한다.

$$T = G S \tag{4}$$

$$d = e/G \tag{5}$$

逆壓電現象을 인가한 전계 E와 발생된 應力과의 관계로써 표시하면

$$T = eE \tag{6}$$

로 되며 이는 식(2), (4), (5)로부터 유도된다.

전계를 인가할 때 식(2)에 따라서 응력을 주는 계수란 의미로 e를 壓電應力상수라고 한다. 그림 2에 압전상수의 定義조건을 나타낸다.

2.2 結晶性 高分子의 壓電性

強誘電體 結晶의 압전성에는 다음과 같이 두가지 종류가 있다.

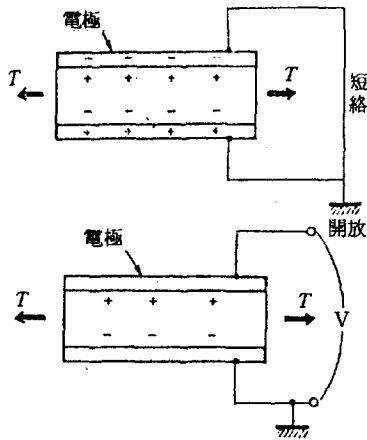


그림 2. 각종 壓電상수의 정의 조건

⑦ 루셀염 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 와 같이 영구 쌍극자 능력을 가진 결정으로 응력을 주면 dipole이 변위하여 질서있게, 때로는 무질서하게 분극을 형성한다.

큐리온도 이상에서는 쌍극자의 配向 질서가 없어지기 때문에 압전성도 감소한다.

⑧ 티탄산바리움 (BaTiO_3) 등 영구 쌍극자를 가지지 않은 이온결정으로 이를 變位型이라고도 하며 큐리온도 이하에서는 結晶格子 中에서 이온의 内部變位가 일어나서 自發分極을 형성한다.

세라믹스와 같이 多結晶體의 경우에는 外部電界를 인가하여 분극시키면 自發分極이 電界의 方向으로 우선적으로 配向한다.

強誘電體와 유사해서 壓電性 高分子에도 두 종류로 대별된다. 하나는 延伸配向만을 하고 분극조작을 필요로 하지 않는 것으로는 셀룰로오스, 단백질, 합성 폴리 티드 등의 光學活性을 가진 高分子이고, 다른 하나는 電界를 인가하여 일렉트렛트화 할때 壓電性을 보이는 高分子이다.

즉 PVDF, PVC 등은 光學活性이 아닌 極性 高分子이며 공간전하의 存在나 쌍극자의 배향등이 壓電性의 원인으로 된다.

셀룰로오스, 고라젠 (骨) 등 生體 高分子의 대부분이 分子구조 中에 不齊炭素를 가져 光學活性을 나타내고, 分子 配向상태 혹은 結晶상태 에서는 左, 右像의 대칭을 가진다. 예를들면 셀룰로오스의 경우 OH 등의 쌍극자가 内部變位를 일으키는 것이 壓電性의 원인이라 생각된다.

d 상수의 온도변화 혹은 측정 진동수에 대한 변화는 각각 고분자 특유의 성질을 나타낸다. Poly- γ -methyl-L-glutamate (PMLG) 와 같은 結晶性高

分子가 나타내는 壓電性의 본질은 필름에 주어진 巨視的 歪形에 의해서 한개의 分子鎖의 全体를 보면 巨視的 歪形과 같이 움직이고 있는데 分子鎖 内에서는 N-H 나 C=O 가 다른 움직임을 하고있다. 즉 이것은 원래 分極 하고있지 않는 高分子을 歪形을 준 경우 巨視的 歪形과 内部歪形이 틀리기 때문에 分極이 생기는 本來의 압전성이다. (그림 3 참조)

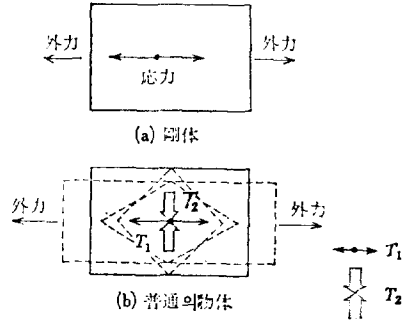


그림 3. 고체에 생기는 응력

2.3 일렉트렛트의 壓電性

일렉트렛트에 압전성이 있을 것이라는 것은 오래전부터 알고 있었다. 최근 많은 일렉트렛트에서 큰 壓電率이 관찰되어 일렉트렛트의 압전성을 인정하고 실용화 시키려는 단계에 있다. 폴리메탈크릴酸메탈 (PMMA)이나 폴리염화비닐 (PVC)에 대해서 소련에서 선구적으로 연구 되었으며 크고 安定한 正逆의 효과가 발견되어 壓電性 일렉트렛트라 命名 하였다. 최근 日本 KAWAI氏에 의하여 延伸 高分子의 일렉트렛트가 조직적으로 연구 되고 있다.

일렉트렛트의 압전성에서는 필름狀 일렉트렛트가 필요하고 필름의 上下面 方向(Z方向)에 일렉트렛트화한 필름을 左右로 당겨 伸張이 되도록 응력을 줄 때 上下面에 나타나는 분극이 압전현상에 크게 관여한다. (그림 4 참조)

PVDF는 $\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)}_n$ 의 분자식을 가지며 합성수지중 가장 큰 극성을 가진 고분자이며 α 型和 β 型 및 γ 型的 결정성을 가진 고분자이며 α 型和 β 型은 CF_2 의 쌍극자가 同一 方向으로 향하여있는 자발분극을 가지는 결정이다. (그림 5 참조)

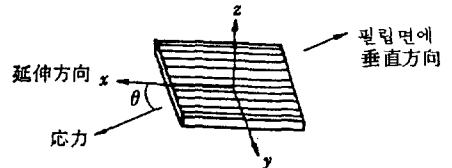


그림 4. 압전성의 좌표

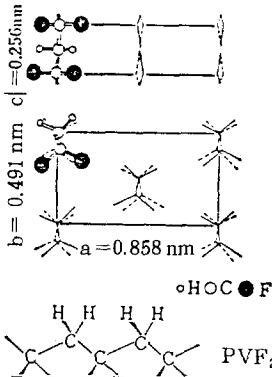


그림 5. PVDF의 β 型 결정

실온에서 코로나 放電을 이용하여 100 MV/cm 이상의 전계를 인가하면 분극이 현저하게 일어나며 X線 회절의 측정으로부터 분극과 더불어 PVDF의 결정 구조가 변화한다. (그림 6 참조)

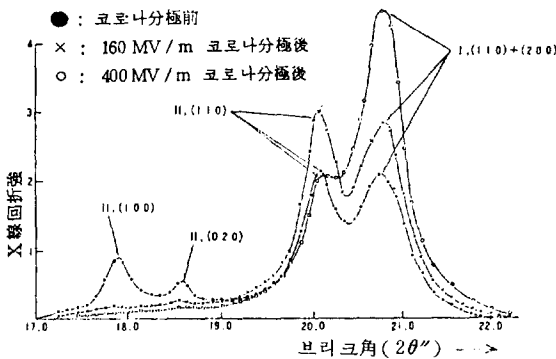


그림 6. 코로나 分極에 의한 X線 회절의 변화

일반적으로 溶融物으로써 結晶化한 PVDF 필름은 α 型 (II型이라고도 함)의 결정형을 가지고 (결정형이 점유하는 부분은 대체로 50%이며 나머지는 비정역) 이를 60°C 정도에서 1軸연진 (-方向으로 끌어당겨 塑性變化를 시킨 것)하면 α 型 결정의 대부분이 β 型 (I型) 결정으로 변하여 分子는 延伸軸 (Z軸) 방향으로 配向한다.

PVDF의 연신조건, poling 조건에 따라 압전성이 크게 좌우된다. 포링전계 E_p , 포링온도 T_p 의 증대에 따라 d의 변화를 그림(7)에 도시한다.

2.4 壓電性的 機構

壓電性 高分子는 폴리페프티드등 光學活性 高分子의 一軸延伸 필름과 고분자 일렉트렛트 및 복합체등으로 분류할 수 있다. 光學活性 高分子는 分子의 구조가 복잡하고 施光性 (光의 偏光面이 回轉하는 性質)을 가진

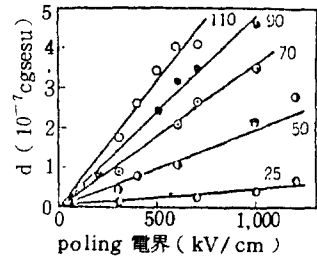


그림 7. B型 PVDF의 Poling 電界 와 온도 변화에 압전율 특성

것을 말하며 대부분의 生体高分子도 光學活性이다. 生体조직 중에서도 뼈, 근육, 모발 등 압전성을 나타내는 것이 많으며 木材도 강한 압전성을 나타낸다.

이들은 吸濕性 등 때문에 이러한 종류의 압전성 물질은 실제의 응용에는 그다지 이용되지 않고있다. 일렉트렛트는 高分子 등의 절연체 중에 임의的方法으로 自發分極 ($E=0$ 때의 분극) P_s 를 발생케한 것이며 따라서 兩面을 단락하면 電極上에 P_s 에 해당하는 電荷가 생긴다. 여기서 분극에는 分子쌍극자의 配向에 의한 분극의 경우도 있으나 孤立한 電荷의 分布에 의한 分極도 있다. 어느 것이든 일렉트렛트의 壓電性은 이들 自發分極 (P_s)에 기인한다. 이들 P_s 에 기인한 압전성에는 다음과 같이 두 종류를 생각할 수 있다.

- ㉑ P_s 가 歪形에 의하여 변화 함으로써 생기는 압전성.
- ㉒ P_s 가 歪形에 의하여 변화 하지 않으나 유전율 ϵ 이나 필름의 두께 l 가 歪形에 의하여 변화 하기 때문에 생기는 압전성.

高分子 필름의 압전성을 생각할때 한가지 중요한 문제가 있다.

- ㉑의 기구에 의한 압전율은 필름이 균일한 물질의 경우에는 이론적으로 Mason의 式이라고 하는 식 (7)로 기재 할 수 있다.

$$e = \frac{K}{\epsilon - 1} P_s \quad (7)$$

여기서 K는 유전율 ϵ 의 歪形 의존성을 나타내는 電氣歪形상수

㉒의 기구에 의한 압전율은 모든 물리량이 두께 方向의 좌표 x 만의 함수로한 경우에 대하여 일반적으로 구할 수 있다.

그림 8을 참조하여 다른 표현으로 설명한다.

고분자 중에 한개의 전하Q를 생각하면 전극상에 유기되는 電荷 g_1, g_2 는 전기학적으로

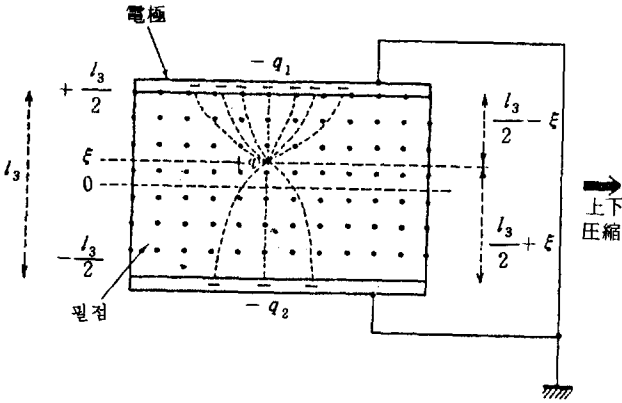


그림 8. 불균일한 歪력에 의한 압전성

$$g_1 = -Q \frac{C_1}{C_1 + C_2} \quad g_2 = -Q \frac{C_2}{C_1 + C_2} \quad (8)$$

이다. 여기서 C_1, C_2 는 각각 q 를 포함하는 면과 상하의 전극과의 사이에 나타나는 정전용량이다. 필름을 伸張시킬때 C_1 나 C_2 가 변화하여도 그의 비 C_1/C_2 가 변화 하지 않으면 q_1, q_2 는 변화 하지 않는다. 따라서 압전성은 생기지 않는다. C_1/C_2 가 변화하기 위해서는 필름을 引伸하였기 때문에

(a) q 가 本來의 面 밖으로 이동하거나

(b) q 는 本來의 面內에 정지 하지만 面의 上下에서 불균일 하여 C_1/C_2 가 변화 하든가 이들중 어느 것이 있기 때문이다.

(a) (b)가 前述의 (7) (8)에 대응한다. (b)가 일어나기 위해서는 電氣歪形상수가 不均-이든가 포아슨비가 不均-하든가가 필요하다.

③ 高分子의 焦電性和 機構

3.1 焦電현상

초전성이란 일부 결정에서 온도변화에따른 분극의 변화이며 이는 반복 현상이 가능하다. 이경우 昇溫時와 降溫時 電流의 方向은 逆轉한다. 넓은 뜻에서는 일렉트렛트에 온도가 상승 하여 가면 脫分極이 일어나며 이로 인한 分極變化(열자극전류)도 포함된다. 이경우에는 반복 현상은 없다.

Primary 焦電性이라는 것은 結晶을 完全히 固定시키고 어떤 形狀變化(巨視의 歪形)를 허락치 않고 온도변화 할때의 分極이다. 이경우는 全体 로써의 열변형은 억제되고 있으나 발생한 内部 歪形에 의하여 分極이 발생된다.

Secondary 焦電性은 결정의 變形歪으로 인한 壓電性에 기초를 둔 것, 온도가 변하면 結晶은 變形 하

기 때문에 壓電에 기초로 둔 分極을 생성한다. 結晶이 자유롭게 변형될 수 있는 사항에서 溫度變化시키면 Primary 焦電性 위해 Secondary 焦電性이 증첩되어 일어나게 된다.

이와 같이 壓電性이 외부로부터 가하여진 歪形에 의하여 일어나는 分極인 것에 반하여 焦電性은 온도를 매개로 하여 가하여지는 歪形으로 인하여 일어나는 現象이다.

3.2 焦電性的 기구

이는 前記한 壓電性的의 機構설명중 歪形을 온도로 바꾸어 생각하면 된다.

즉,

(a)自發分極 P_0 가 溫度에 의한 變化(온도에 의한 필름의 거시적 열팽창과 相似가 아닌 變化)

(b) P_0 는 온도에 의해서 필름의 열팽창과 相似로 변화하나 필름중 ϵ 의 온도계수 두께의 온도변화(열팽창)에 불균일한 경우

(a)의 간단한 경우로써 필름이 열팽창하여도 P_0 가 전혀 변화하지 않고, 일정하게 유지한다는 모델을 취하면 초전율 P 는 다음식 (9)와 같이 된다.

$$P = -\epsilon_{\infty} \beta P_0 \quad (9)$$

여기서 ϵ_{∞} 는 주파수 무한대 일때 유전율, β 는 線 열팽창율이다. 쌍극자의 열진동도 초전성의 원인으로 된다.

3.3 일렉트렛트의 焦電性

일렉트렛트가 열에 의하여 脫分極過程이 증첩하여 일어나므로 兩者를 구별하는 것은 어렵다. 脫分極 과정에 의존하지 않는 焦電性은 PVDF, 폴리불화비닐등이 제시 되고있다. PVDF의 분극이 電界에 대해서 히스테리시스곡선을 그린다.

이의 예들그림 9 에 도시한다.

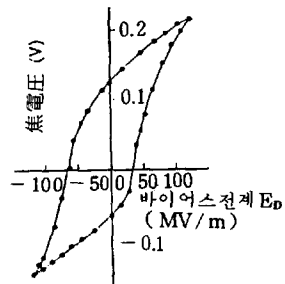


그림 9. 초전율이 분극 전계에 의한 히스테리시스 특성

4 工業的 응용

고분자재료는 다른 單結晶材料 가령 수정 이라든가 유산그리신등과 비교하면 다음과 같은 특징이 있다.

- (1). 大面積의 소자를 용이하게 만들 수가 있다.
- (2). 매우 좋은 박막상으로 할 수 있다.
- (3). 유연성을 가진다.
- (4). Poling에 의하여 active로 되므로 全體의 素子面上 active인 部分과 그렇지 않은 部分을 만들 수 있다.

그러나, 高分子재료의 압·초전율이 충분치 않기 때문에 새로운 高分子재료의 개발이나 복합방식의 개량등으로 성능을 향상 시켜야 할 여지가 많다고 생각된다.

高分子의 壓, 焦電性的 응용은 PVDF를 재료로 해

서 상품화 되어 工業生産의 단계까지 발전하여 왔다. PVDF 압전필름의 특징은 伸縮型的의 壓電性이고 電氣-音響變換器가 5)~7) 그림 9와 같이 제안되고 있다. 그리고 얇은필름을 대면적으로 만들 수 있기 때문에 高周波의 초음파 발생 및 검출소자로서도 이용되며 의학용 압력검출, 水中 압력검출, 위치차표 입력장치 등에 이용될 수 있다. (그림 10 참조)

高分子焦電필름 앞에 초-퍼를 놓고 단속적으로 熱線을 쬐이면 變調주파수의 交流를 발생한다. 열용량이 적고 受光面積이 크고 박막이라도 가능하기 때문에 좋은 특징을 가지고 있다. 그리고 赤外線검출기(7) 가 이미 실용화 되었고 기억장치, 반사율의 측정, 화재검출기, 靜電복사기 등에 이용성이 제안되고 있다. 이와 같이 高分子의 壓·焦電性的의 工業的응용은 장래 중요한 과제라 볼 수 있다.

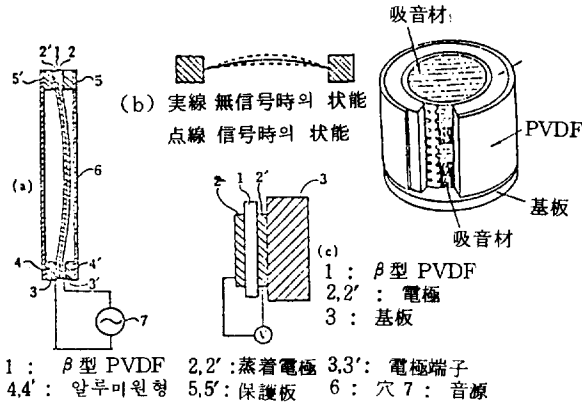


그림 10. 音響 변화기의 보기

參考文獻

- 1) Y. Wada et al; Jpn. J.A.P Vol.15, No. 11 (1976).
- 2) Y. Fukuda; Jpn J.I.E. Static, E 3.2. (1979).
- 3) N. Murayama; J. Poly Sci. Poly Phys. Ed. 13(1975).
- 4) R. Hasegawa; Jpn. J. Poly Sci. 25, 10 (1976).
- 5) R. Hasegawa; Poly. J. 3, (1972).
- 6) H. Sussner et al; Phys. letters 45 A (1973).
- 7) R.J. Phelan et al; Appl. Phys. letter. 19 (1971).
- 8) M. Tamura et al; J.A.P. 45 (1974).