

BO-PVDF 필름에서 압전성의 온도 의존성

박 흥 우 임 기 조 김 봉 립
 충북대 대학원 충북대 교수 한양대 교수

DEPENDANCE OF TEMPERATURE ON THE PIEZOELECTRICTY
 IN BO-PVDF FILM

Heung-woo Park* Kee Joe Lim* Bong Heup Kim**

* Chungbuk Nat'l Univ.

**Hanyang Univ.

1. 서 론

생체 또는 일부 합성고분자수지에서 압전성이 인정된 것은 오렉전부러이나 압전효과가 매우 적어서 기계↔전기 변환소재의 소재로서는 별로 주목되지 않았으나 1969년 Kawai 가 polyvinylidene fluoride (PVDF)에서 압전, 초전성 발표후 공업적 응용이 가능한 실용적 농도소재의 소재로서 고분자수지들에 대한 관심이 고조되었다.

고분자 압전체는 기존의 세라믹 압전체에 비하여 유연성, 내충격성, 박막가공성이 우수하고 유전율이 나옴향 임피던스가 작으며 구동전계에 의한 성능열확나 경시 변화가 작은점등의 장점이 있어서 특정 응용 부분에서는 무기 압전제보다 유리한 점이 많다. 현재까지의 연구결과 PVDF, P(VDF-TrFE) 등이 우수한 압전효과를 나타내는 것으로 알려져 있으며 PVDF에 관련된 압전성에 대한 연구는 조직양상, 연신율, poling 조건등등이 압전성에 미치는 효과등으로 많은 보고가 있었으나 무기압전제에 비해서 역사가 일천하여 불명한 점이 많고 압전기구도 견해의 불일치가 많다. 일반적으로 고분자 압전기구는 무기 압전제의 경우와는 상이한점이 많고 압전 특성도 그주파, 저주파 영역에서 많은 차이가 있음은 주지의 사실이다.

본 연구에서는 초음파 변환기등의 응용면을 고려하여 PVDF의 그주파(수십MHz)영역에서 압전성의 온도 특성을 관측하고 압전기구를 검토하여 보고자 한다.

2. 실험

1) 시편 제작

시료는 Kureha의 화학의 Capacitor급의 두께 50 μ m 이 축연신 PVDF(BO-PVDF) 필름을 사용하였으며 이 필름의 결정화도는 52%, β 형결정 함유율은 39%였다. 압전 횡진동 효과와 종진동 효과를 측정하기 위하여 각각 3 \times 30 mm의 직사각형 및 10mm의 원형으로 절단하여 silver paste를 도포 후 온도 20 $^{\circ}$ C, 70 $^{\circ}$ C에서 0.2MV/Cm 0.6MV/Cm의 전계를 각각 1시간씩 인가하여 poling 하였다.

2) 실험 방법

각 poling 조건에서 제작된 시편들의 압전특성을 IRE standard 압전공진법에 의해 수-수십MHz 범위에서 0 $^{\circ}$ -100 $^{\circ}$ C 의 분외기에서 측정하였으며 Sawyer-Tower 법에 의해 동일 온도범위에서의 각 시편들의 D-E 히스 테리시스곡선을 관측하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig 1, 2는 압전공진법에 의해 측정 산출한 횡진동 모드 전기기계 결합계수(k_{31})와 종진동모드 전기기계 결합계수(k_{33})를 온도에 따라 도시한 것이다. 진동 모드에 관계없이 전기기계 결합계수는 0-100 $^{\circ}$ C 범위에서 일정하게 나타나고 있으며 k_{33} 가 k_{31} 보다 훨씬 크게 나타나는 이방성을 보여주고 있다.

Fig 3, 4는 압전변형정수(횡진동 압전변형 정수: d_{31} 종진동 압전변형 정수: d_{33})의 온도 변화를 나타낸 것으로 d_{33} 가 d_{31} 보다 2order 정도 크게 나타나는

이방성을 보이며 0-100°C의 범위에서 d31은 온도에 따른 변화가 거의 없으나 d33는 증가됨을 보여주고 있다. 또한 poling 전계가 높을수록 poling 온도가 높을수록 d31, d33는 크게 나타나며 0.6MV/Cm, 20°C의 poling 조건보다 0.2MV/Cm, 70°C의 경우가 크게 나타나는 poling 온도의 강한 의존성을 보이고 있다.

Fig 5는 압전응력정수 e33를 온도에 따라 도시한 것으로 온도변화에 무관하게 거의 일정함을 알 수 있다. 그 분자 압전체의 압전성의 기원에 대한 것으로 제시된 것은⁴⁻⁶⁾

(1) 변형에 의한 유전율의 변화 (electrostriction effect)

(2) 치수 변화 (dimensional effect)

(3) 체적 변화

(4) 자발분극의 변화

(5) 공간전하분극의 변화효과 등이 제시되어 있으나 공간전하분극에 따른 효과는 maxwell안화시간이 그 주파의 응력변화에 비해서 훨씬 크므로 이에 의한 기여는 본 실험범위에서는 적을 것으로 생각된다.

Fig4와5의 압전 정수의 온도 변화 특성은 다음과 같이 생각할 수 있다. PVDF는 반정질이며, 결정부와 비정질부로 구분하여 결정부의 압전정수를 \bar{d} , \bar{e} 라 할 때

$$d_{33} = \frac{\bar{d}_{33}}{1 + \gamma \left(\frac{\epsilon_a}{\epsilon_c} \right)}$$

$$e_{33} = \frac{\bar{e}_{33}}{1 + \gamma}$$

단 r = 정질부에 대한 비정질부의 체적

Ea = 비정질부의 탄성정수

Ec = 정질부의 탄성정수

로 표시 할 수 있는데 정질부의 \bar{d} , \bar{e} 는 온도에 무관하다고 가정하면 -40 - 50°C의 Tg, 175°C Tm을 갖는 PVDF는 0°C-100°C에서는 r는 거의 일정할 것이므로 e는 온도에 따라 변화가 없으나 온도의 증가에 따라 Ea는 Ec에 비해 감소 될 것이므로 d33는 온도가 증가함에 따라 증가 될 것이다.

Fig4,5에서 poling 조건에 관계없이 압전정수의 온도 특성은 유사하나 그 값이 poling 조건에 따라 차이가 있다. 이것을 알아보기 위하여 0.6MV/Cm, 60HZ의 교류전계를 인가하면서 D-E 히스테리시스를 관측하였으며 Fig6은 그 일예이다.

Fig7은 D-E 히스테리시스곡선에서 구한 잔류분극Pr과 압전 변형 정수 d33의 관계를 나타낸 것으로 선형적인 관계임을 알 수 있다.

따라서 그 분자수치의 고주파 영역 압전성은 주로 치수-변형효과와 자발분극-변형효과에 의한 것으로 생각 할 수 있다.

Fig8은 전압 출력계수의 온도 특성을 도시한 것으로 무기압전제(PZT A501)와 비교 할때 3-4배 크게 나타나고 있다.

4. 결론

BO-PVDF 필름의 압전성의 온도 특성을 0-100°C에서 실측한바 압전변형정수 d33은 온도에 따라 증가하는 경향을 보이며 압전응력정수 e33는 온도와 무관하게 나타났는데 이는 반정질재료의 응력에 따른 치수 변화 효과도 각 poling 조건에 따른 d, e의 값의 차이는 자발분극으로 설명 할 수 있었다. 또한 BO-PVDF의 전압 출력계수는 우수한 무기압전제보다 3-4배 큰 값을 보여주었다.

참고 문헌

1. K.R.Brain, Proc. Phys. Soc., 36, 81(1924)
2. I.S.Rez, Sov. Phys.-Crystallogr., 6,521(1962)
3. 大東弘 "압전재료의 제조와 응용" (1984)
4. 川辺和夫 "유전체 현상론"
5. J.Appl. phys. 49(10)October (1978)
6. J.Appl. phys. 56(11) Decembev (1984)
7. J.Appl. phys. 49(8) August (1978)
8. J.Appl. phys. 54(10) October (1983)
9. J.MORT, G. PFISTER, "Electronic Properties of Polymers" (1982)

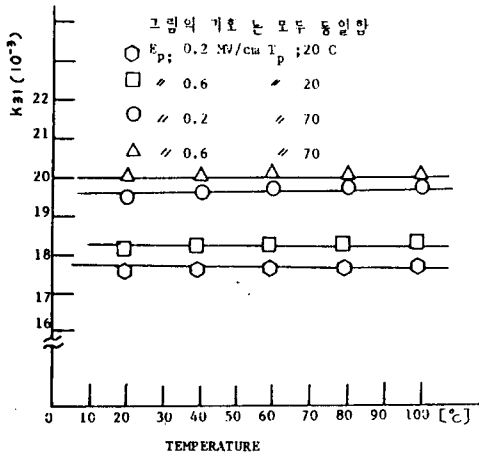


Fig. 1 Temperature dependence of electromechanical coupling factor, k_{31}

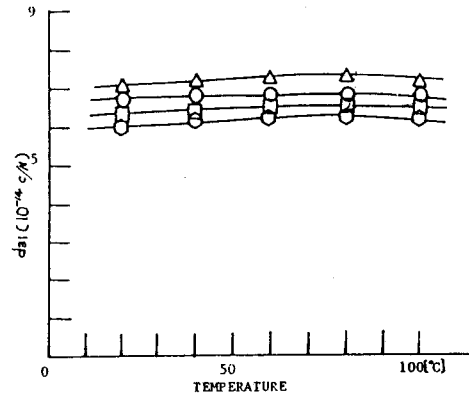


Fig. 3 Temperature dependence of the piezoelectric strain constant, d_{31}

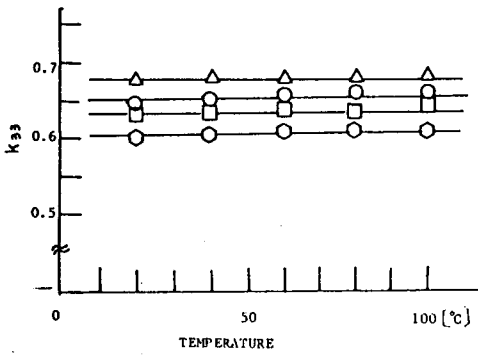


Fig. 2 Temperature dependence of electromechanical coupling factor, k_{33}

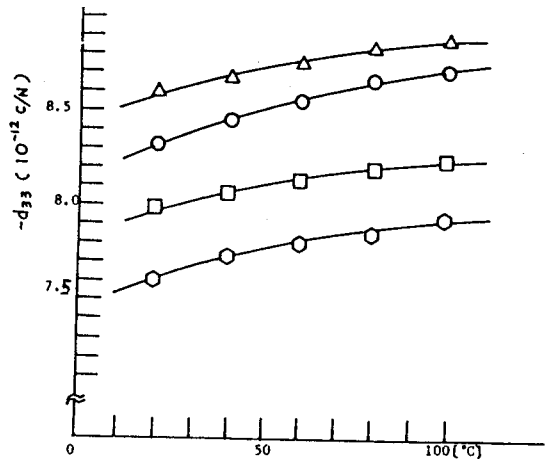


Fig. 4 Temperature dependence of piezoelectric strain constant, d_{33}

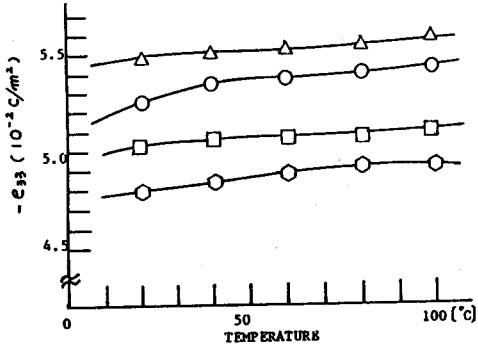


Fig. 5 temperature dependence of the piezoelectric stress constant e_{33}

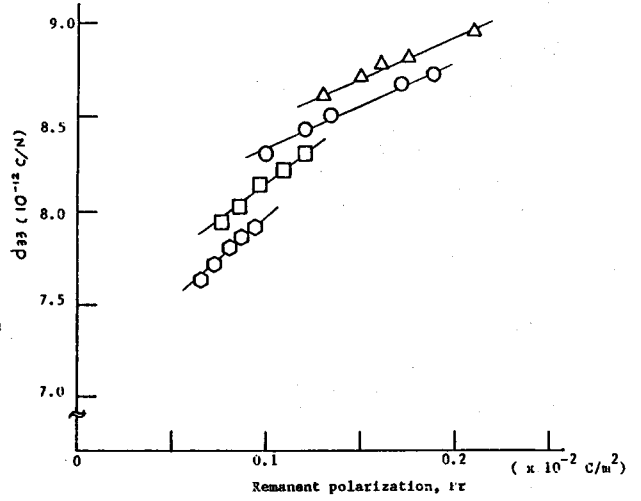


Fig. 7 The relation between d_{33} and P_r

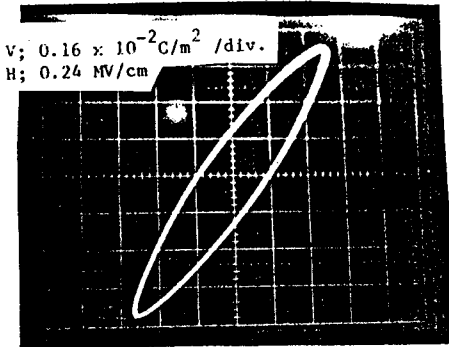


Fig. 6 D-E Hysteresis curve

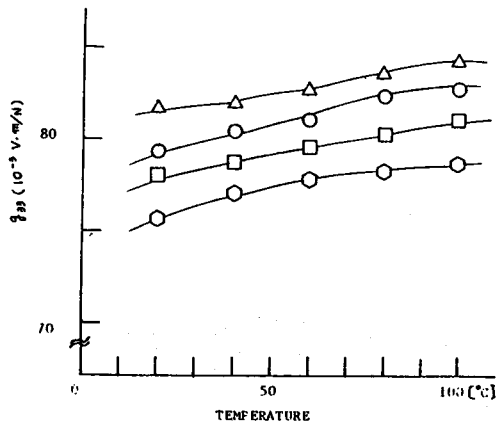


Fig. 8 Temperature dependence of E_{33}