

高分子 일렉트렛트와 圧電氣

李 準 雄*

■ 차 ■ 레 ■

- | | |
|-----------------------|-----------------|
| 1. 緒 論 | 4. 壓電性 高分子 材料 |
| 2. 熱 Electret | 5. Electret의 應用 |
| 3. 熱 Electret 의 脫分極電流 | 參 考 文 獻 |

1. 緒 論

高分子工業의 發達의 歷史는 電氣의 應用面과 깊은 關係를 갖고 있다. 테크라이트나 P. V. C의 初期生産은 絶緣材料를 위하여 生産되었으며 또 폴리에치렌은 高周波電線被覆(레이다) 등에 주로 쓰였으며 현대 사에도 高分子材料는 대단히 많이 쓰이고 있다.

한편 電氣工學에서 高機能 Transducer 材料로 쓰이는 것으로는 처음에는 無機物이었으나 有機物인 高分子도 가능하게 되어 최근에는 이들 材料로 實用化가 이루어져 Transducer 의 構成材料로서 高分子의 存在가 크로즈업되었고 各種 Devices 設計者의 關心을 고조시키고 있다.

情報處理裝置의 端末機로서의 電氣機械 Transducer는 그역할의 一部를 맡는 것이지만, 電界型 Transducer 를 생각할때 Electret 나 壓電體는 중요한 構成材料라 생각된다.

誘電體에 電界를 印加했을때 永久分極이 생긴 상태를 永久磁石에 對應시켜 Electricity의 Electr 와 Magnet 의 et 를 따서 Heviside 가 合成語로 만들어 낸 Electret 는 지금부터 약 50 년전에 발명되어 오늘에 이르고 있으나 그 安定性의 mechanism은 충분히 解明되어 있지 않으며 이를 시험하려면 대단히 긴 시간을 요하므로 T. S. C (熱刺激電流) 방법을 이용하여 연구하고 있다.

현재 Electret 의 代表的인 材料로는 FFP TEF-LON, 폴리불화비닐렌(PVDF)系 混合物이 使用되고 있으며 壓電性高分子材料로는 PVDF를 많이 사용하고 있다.

Electret 의 기초적인 System을 이해한다는 것은 새로운 응용면을 개척하는데 중요한 요소가 되는데 이런 점을 고려하여 여기서는 프라스틱 Electret 의 現象과 高分子壓電氣에 대하여 그 概要를 소개한다.

2. 熱 Electret

合成高分子로 Electret 를 만들어 이들의 靜電界를 이용하여 마이크, 이어폰, 스피카, 먼지 제거용 필터 및 醫用素子等 여러 곳에 이용하고 있는 것은 주지의 사실이다. Electret 는 여러가지 방법으로 만들 수 있으나 誘電體를 軟化溫度까지 加熱하여 直流高電壓을 印加하여 冷却한후 만든 것이 熱 Electret 이다. 이 熱 Electret 의 表面電荷의 符號, 크기, Hetero 電荷와 Homo 電荷의 性質과 이들 電荷의 감쇄등을 상세히 연구한다는 것은 Electret 解明에 重要한 要素가 된다. 여기서는 熱 Electret 를 例로 들어 설명한다. Electret 를 定性的으로 理解하려면 GUBKIN 의 模型을 理解하면 되며 이 모델에서는 두가지 Electret 가 있는데 하나는 電極에서 注入된 Homo 電荷로 만들어진 Electret 와 誘電體内部의 分極에 의해 만들어진 Hetero 電荷 Electret 를 생각할 수 있는데 前者는 分子가 極性인 경우(PPMA, Nylon, PVDF)

* 正會員 : 光云工大 電氣工學科 教授 · 工博

가 많고 後者は 分子가 無極性인 경우(PE, TEF-LON, PP)가 많은 것으로 알려져 있으며 이들 Homo 電荷와 Hetero 電荷는 각각 減衰時間이 다르다고 提案한 GROSS의 二電荷理論이 有名하다. 即 Homo 電荷는 表面電荷가 만든 電界에 依해 OHM의 法則에 따라서 減衰하는 것으로 알려져 있고 Hetero 電荷는 溫度에 依해 定해진 減衰定數 α 에 依해 指數函數의 形式으로 減衰하는 것으로 알려져 있다. 表面電荷는 Homo 電荷와 Hetero 電荷의 合이며 이들 電荷의 時間的變化는 그림 1 과 같이 Electret 의 電極을 短絡한 경우를 생각한다.

誘電率 ϵ , 導電率 γ 인 誘電體를 두께 L , 誘電體와 電極과의 空隙의 두께를 d_1 , 空隙의 誘電率을 ϵ_1 , 이라한다. 誘電體의 한 면에는 金屬을 蒸着해서 電極으로 한 경우에는 다른 면의 경우에는 空隙을 생각하면 된다. 이때 誘電體 表面電荷를 $+Q$ 및 $-Q$ 라 하고 誘電體 内部의 電界를 E_i , 空隙의 電界를 E_g 라 하면 電氣變位の 境界條件으로 부터

$$\epsilon E_i + \epsilon_g E_g = 4\pi \bar{Q} \quad (1)$$

表面電荷 \bar{Q} 는 Homo 電荷 Q_h 와 Hetero 電荷 Q_i 의 合

$$\bar{Q} = Q_h + Q_i \quad (2)$$

로 된다. 兩電極이 短絡되어 있으므로

$$E_g d_1 + E_i L = 0 \quad (3)$$

되며 이들式으로부터 内部電界 E_i 는

$$E_i = \frac{4\pi \bar{Q}}{\epsilon + \frac{\epsilon_g L}{d_1}} = 4\pi A \bar{Q} \quad (4)$$

여기서

$$A = \frac{1}{\epsilon + \frac{\epsilon_g L}{d_1}} \quad (5)$$

은 Electret 의 短絡度를 나타내는 파라메터이다. 理想的으로 短絡된 경우는 $d_1 = 0$ 이므로 $A = 0$ 이 되어 $E_i = 0$ 即 内部電界는 零이 된다. 完全히 短絡되어 있지 않는 경우에는 $d_1 = \infty$ 이므로

$$A = \frac{1}{\epsilon} \text{ 되어 内部電界 } E_i = \frac{4\pi \bar{Q}}{\epsilon} \text{ 가 된다.}$$

Homo 電荷 Q_h 의 減衰는 内部限界 E_i 에 의해 Ohm의 法則에 따라서 일어나는 것으로

$$-\frac{dQ_h}{dt} = \gamma E_i = 4\pi A \gamma \bar{Q} \quad (6)$$

되며 또 Hetero 電荷 Q_i 의 減衰는 指數函數의 形式으로 減衰하고 減衰定數 α 를 導入하면

$$Q_i = Q_{i0} e^{-\alpha t} \quad (7)$$

되는데 여기서 α 는 대단히 적으며 Q_{i0} 는 Hetero 電荷의 初期值이다. 식(2)(6)(7)을 組合하면

$$\frac{dQ_h}{dt} + \frac{\epsilon}{RC} A Q_h + \frac{\epsilon}{RC} A Q_{i0} e^{-\alpha t} = 0 \quad (8)$$

을 얻는다.

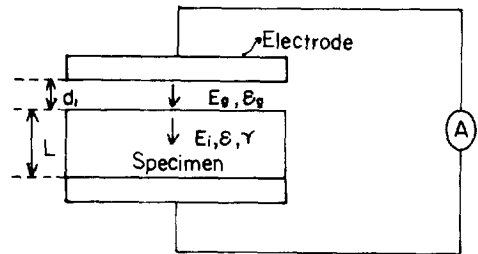


그림 1. Electret

여기서

$$\frac{1}{RC} = \frac{4\pi \gamma}{\epsilon} \quad (9)$$

이다. 식(8)을 풀어 Q_h 를 구하여 여기에 Q_i 를 더하면 表面電荷 \bar{Q} 는

$$\bar{Q} = Q_h + Q_i$$

$$= \frac{\alpha RC}{\epsilon A} (e^{-\alpha t} - e^{-\frac{\epsilon A}{RC} t}) + \bar{Q}_0 e^{-\frac{\epsilon A}{RC} t} \quad (10)$$

을 얻는데 \bar{Q}_0 는 \bar{Q} 의 초기치이다. 電極을 短絡하지 않는 경우에는 $A = \frac{1}{\epsilon}$ 이므로 식(10)은

$$\bar{Q} = \frac{\alpha RC Q_{i0}}{\alpha RC - 1} (e^{-\alpha t} - e^{-\frac{t}{RC}}) + \bar{Q}_0 e^{-\frac{t}{RC}} \quad (11)$$

된다. 電極이 完全히 短絡된 경우에는 $A = 0$ 即 $E_i = 0$ 이기 때문에 식(10)으로부터 表面電荷 \bar{Q} 는

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + Q_{t0} e^{-\alpha t} \quad (12)$$

된다. 内部電界 $E_i = 0$ 이기 때문에 初期의 Homo 電荷 Q_{h0} 는 감쇄가 일어나지 않고 Hetero 電荷는 減衰定數 α 로 감쇄한다. 即 Electret 를 매우 긴 시간 보존하기 위해서는 箔으로 싸서 兩面을 실드하여 저온에 두면 실드에 의해 兩面사이의 電界가 영으로 되어 電荷의 감쇄가 거의 생기지 않는 것으로 생각된다.

一般的으로 兩電極이 不完全하게 短絡되어 있으므로 $0 < A < \frac{1}{\epsilon}$ 이며 이 경우에는 그림 2 와 같이 時間의 경과와 더불어 表面電荷의 符號는 反轉하고 결국 최대치에 도달한다. 이들 사이의 시간을 τ_1, τ_2 라 하면

$$\tau_1 = \frac{RC/\epsilon A}{1-\alpha RC} \ln \left[\left(Q_{t0} + Q_{h0} \left(1 - \frac{\alpha RC}{\epsilon A} \right) \right) \times \frac{\epsilon A}{\alpha RC} \cdot \frac{1}{Q_{t0}} \right] \quad (13)$$

$$\tau_2 = \tau_1 + \frac{RC/\epsilon A}{1 - \frac{\alpha RC}{\epsilon A}} \ln \left(\frac{\epsilon A}{\alpha RC} \right) \quad (14)$$

Carnauba Wax Electret 의 實測值을 取하면 $\epsilon = 2.8, \gamma = 10^{-18} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}, \bar{Q}_0 = 0.3 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2, \tau_1 = 1.5 \times 10^4 \text{sec} (4 \text{days}), \tau_2 = 6 \times 10^5 \text{sec} (7 \text{days})$ 이다. 空隙의 두께 $d_1 = 10^{-3} \text{cm}$ 를 가정하면

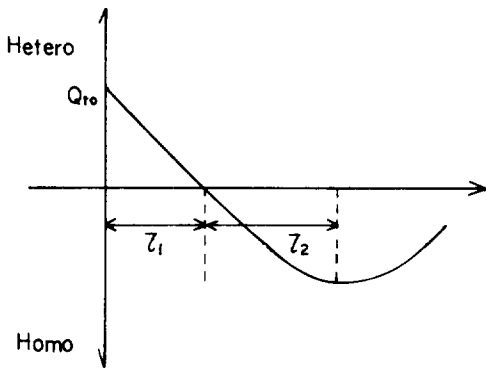


그림 2. Electret 의 電流

$$\frac{RC}{\epsilon A} = 7.5 \times 10^6 \text{ s (3 months)}, \frac{1}{\alpha} = 1.4 \times 10^5$$

$$\text{s (36 hours)} \quad Q_{h0} = 3 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2,$$

$Q_{t0} = 3.3 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2$ 을 얻는다. 電極의 短絡效果를 적당하게 假定함에 따라 다른 材料의 Electret 에 대해서도 定性的인 설명을 할 수 있다.

高分子 Electret 를 실제로 사용하는 경우에는 短絡을 하지 않는 경우가 많다. 이때는 식 (11) 을 이용한다. Hetero 電荷가 雙極子의 配向에 따라서 일어나는 경우는 그 減衰定數 α 는 대단히 적은 것으로 생각된다. 따라서 누설에 의한 RC보다도 $\frac{1}{\alpha}$ 이 큰 경우는 $\frac{1}{\alpha} \gg RC$ 로서 식 (11) 은

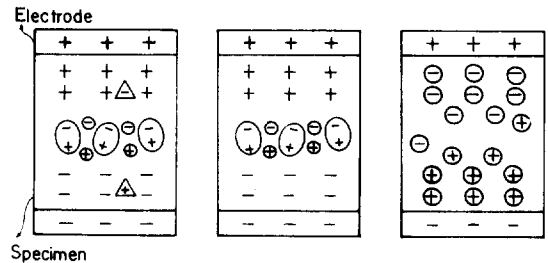
$$\bar{Q} = (\bar{Q}_0 + Q_{t0}) e^{-\frac{t}{RC}} - \alpha RC Q_{t0} e^{-\alpha t} \quad (15)$$

된다. 여기서 第1項은 比較的의 빨리 減衰하고 第二項은 永續한다. $Q_{t0} < 0$ 이므로 \bar{Q} 의 부호는 正으로 Homo 電荷가 永續하는 것이 된다. Electret 生成中에 만들어진 雙極子의 配向에 의한 反電界가 Homo 電荷가 擴散하면서 소멸하는 것을 방해하는 것으로 생각된다. $|Q_{h0}| > |Q_{t0}|$ 의 경우에는 Homo 電荷만의 감쇄가, $|Q_{h0}| < |Q_{t0}|$ 의 경우에는 Hetero 電荷로부터 Homo 로 反轉이 일어난다. 誘電體의 絶緣抵抗이 큰 경우에는 $\frac{1}{\alpha} \ll RC$ 가 되어 식 (11) 은

$$\bar{Q} = Q_{t0} e^{-\alpha t} + Q_{h0} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (16)$$

되며 RC가 대단히 큰 경우에는

$$\bar{Q} = Q_{t0} e^{-\alpha t} + Q_{h0} \quad (17)$$



(a) 分極直後 (b) Homo 電荷 (c) Hetero 電荷

- +, - : 전극에서 주입된 전하,
- △△ : 거시적으로 변위된 이온
- ⊕⊖ : 미시적으로 변위해서 Trap 된 이온,
- Ⓜ : 배향쌍극자

그림 3. Electret 電荷模型

된다. 또 Hetero 가 ion의 微視的 變位와 Trap 에 의해 생기고, 또 $|Q_{to}| > |Q_{ho}|$ 이라면 Hetero 電荷가 α 의 減衰定數로 永續하는 것이 된다.

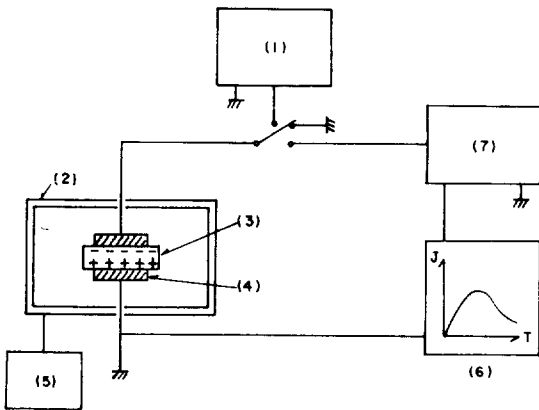
Electret 内の 電荷를 모형적으로 나타내면 그림 3과 같다.

그림 3 (a)는 分極直後의 狀態이며 이 경우는 Hetero 電荷는 (i) 試料内の ion의 巨視的 變位 (ii) 雙極子의 配向 (iii) ion이 微視的으로 變位하여 Trap 된 경우를 들 수 있고, Homo 電荷로서는 (iv) 電極에서 注入된 電荷等 4 種類의 分極이 같이 存在한다.

Homo 電荷로 安定된 Electret 는 그림 3 (b)와 같이 巨視的으로 移動한 ion에 依한 Hetero 電荷는 比較的 쉽게 減衰하고 配向雙極子 및 Trap 된 ion에 依한 内部電界에서 固定된 注入電荷가 殘存하고 있다. Hetero 電荷로 安定된 Electret 는 그림 3 (c)와 같이 雙極子는 거의 없고 Trap 안된 ion은 比較적 빨리 減衰하지만 길게 Trap 된 ion이 安定하게 存在하고 있다.

3. 熱Electret의 脫分極電流 [9] [11] [12]

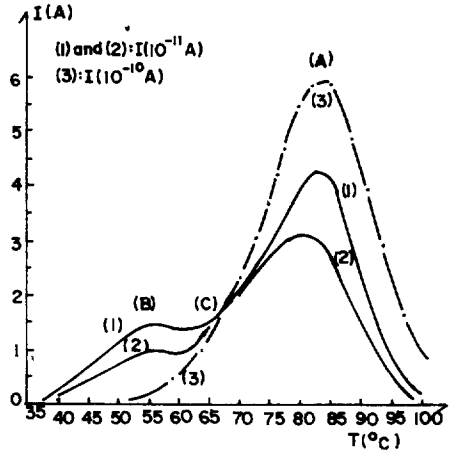
그림 4와 같이 Electret 를 OVEN 內에 넣고 온도를 상승하면 脫分極電流를 Electrometer 를 거쳐 Y-t Recorder 에 측정할 수 있다.



- (1) Gen
- (1) Generator (0~6 KV) (2) Oven
- (3) Specimen (4) Electrode
- (5) Control System for temperature
- (6) X-Y recorder (7) Electrometer

그림 4. 열자격전류 측정장치

그림 5는 Polyethylene Electret의 脫分極電流를 100 °C/h의 昇溫속도로 측정한 결과이다. 2개의 피이크가 포함된 電流 Spectrum을 관측하였는데 이는 2개의 방전전류의 중첩 즉 Hetero 전류와 매우 적은 Homo 電流의 重疊으로 2개의 피이크가 관찰되는 것으로 생각된다.



$T_f = 70 \text{ }^\circ\text{C} ; t_f = 3 M_n ; \alpha = 100 \text{ }^\circ\text{C/h}$

- (1) electrodes : Silver Paste ; Sample dia meter ; 35 mm ; $E_f = 6.15 \text{ MV/m}$
- (2) electrodes : Colloidal graphite ; Sample diameter ; 35 mm ; $E_f = 6.15 \text{ MV/m}$
- (3) electrodes : teflon sheathed aluminium ; sample diameter ; 30 mm ; $E_f = 4 \text{ MV/m}$

그림 5. P.E Electret의 脫分極電流

만일 Electret의 分極이 雙極子의 配向만으로 생기는 것이라면 Debye의 雙極子理論으로부터 分極의 크기는

$$P = \frac{N\mu^2 E_p}{3KT_p} \quad (18)$$

되며 여기서 N 은 1cm³中的 雙極子의 數, μ 는 雙極子 能率, E_p 는 分極電界, K 는 Boltzman의 定數, T_p 는 分極溫度이다.

그림 6은 Mylar Film의 분극전계에 대한 열자격 전류인데 이로부터 그림 7을 얻을 수 있다. 사용시료의 단량체무게는 192 g/mole이며 분극될 수 있는 극성기를 ($C=0$)로 보면 이 $C=0$ 극성기는 단량체당 2개 있으므로 1 kg당 단량체수는 $5.2 \times 6.02 \times 10^{23} \times 2 = 6.3 \times 10^{24}$ 개이며 따라서 cm³당

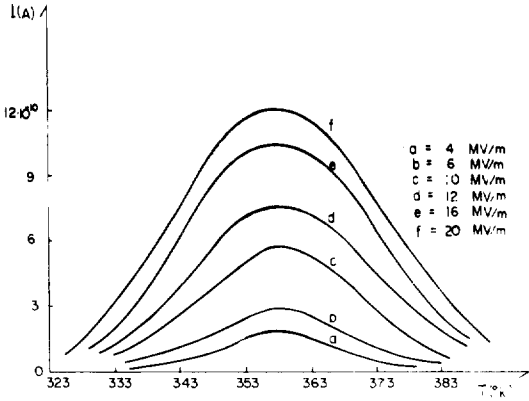


그림 6. 분극 전계에 대한 열자극 전류
 $T_p = 343 \text{ }^\circ\text{K}$; $t_p = 1 \text{ Mn}$ electrodes; Silver paste
 Sample diameter = 40 mm, $\alpha = 0.224 \text{ }^\circ\text{K/S}$

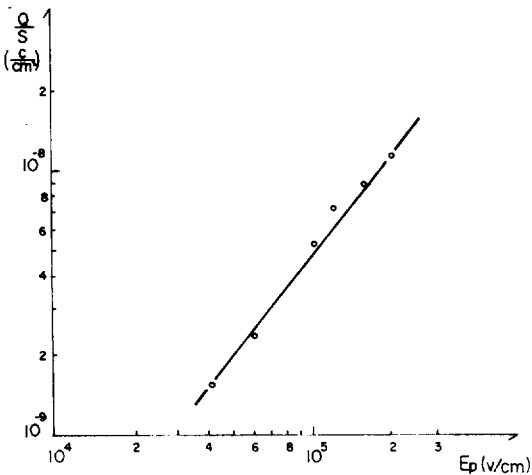


그림 7. 분극전계에 대한 α 피크의 전전하량
 $T_p = 343 \text{ }^\circ\text{K}$, $t_p = 1 \text{ Mn}$, electrodes =silver
 paste
 Sample diameter = 40 mm $\alpha = 0.224 \text{ }^\circ\text{K/S}$

의 쌍극자수는 비결정도를 70%로 보면 약 7×10^{21} 개/cm³를 얻을 수 있고 식 (18)로부터 $T_p = 343 \text{ }^\circ\text{K}$ 때 쌍극자 능률 $\mu_p = 0.47 \text{ Pebye}$ ($1D = 1 \times 10^{-18} \text{ esu} = 3.33 \times 10^{-30} \text{ cm}$)를 얻는다. 이로부터 쌍극자 거리는 약 0.1 \AA 을 얻을 수 있는데 수소원자의반경이 0.5 \AA 을 생각하면 이 수치는 수긍할 수 있다. 그런데 Carnuba Wax의 主成分은 알키에스텔로 알려져 있는데 만약 평균 분자량 $M = 1000$, 밀도를 0.998 g/cm^3 이라 하면 $N = 6 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 를 얻는데 $\mu =$

$2D$, $E_p = 1 \text{ KV/cm}$, $T_p = 343 \text{ }^\circ\text{K}$ 라 하면 식 (18)에서 $P = 2 \times 10^{-11} \text{ C/cm}^2$ 가 얻어지며 실측된 분극치는 10^{-9} C/cm^2 의 ORDER이다. 따라서 Hetero電荷의 경우에도 雙極子の 配向만으로 分極을 설명하는 것은 불가능하다고 생각할 수 있다.

다음에 脫分極電流를 구하여 보기로 한다.

Hetero電荷를 發生시키는 分極 P 는 어떤 온도에서는 緩和時間 τ 로 감쇄한다고 가정하면

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} \quad (19)$$

되며 승온하면 τ 가 온도 T 의 函數로 되고 또 T 는 시간 t 와 같이 변화한다. 식 (19)의 解는

$$P = P_0 \exp\left(-\int \frac{dt}{\tau}\right) \quad (20)$$

인데 P_0 는 雙極子の 配向이나 ion이 移動하면서 Trap되어 생긴다. 脫分極電流 J 는

$$J = -\left(\frac{P_0}{\tau}\right) \exp\left(-\int \frac{dt}{\tau}\right) \quad (21)$$

된다. ion이 어떤 平衡狀態로부터 다음의 平衡狀態로 점프할때 필요한 平均時間 τ 는

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (22)$$

인데 여기서 τ_0 는 정수, ΔE 는 ion이 점프하는데 필요한 活性化 에너지이다. 試料가 一定한 승온속도 α 로 加熱되면

$$T = T_0 + \alpha t \quad (23)$$

되며 따라서 식 (20) ~ (23)으로부터

$$J = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[-\frac{\Delta E}{KT} - \frac{1}{\alpha\tau_0} \int_{T_0}^T e \times P\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) dT\right] \quad (24)$$

인 脫分極電流를 얻을 수 있고 이 電流는

$$\frac{dJ}{dT} = 0 \text{에서 최대가 되며 이 조건은} \quad (25)$$

$$\alpha\tau = \frac{KT^2}{\Delta E}$$

되며 따라서 最大電流 J_m 은

$$J_m = \frac{Q_R}{\tau} = \frac{\alpha Q_R \Delta E}{KT_m^2} \quad (26)$$

된다. 여기서 Q_R 는 최대전류 J_m 까지 측정된 電荷다. 식 (26)으로부터 活性化 에너지 ΔE 를 직접 구할수 있다.

만일 그림 5에서와 같이 Peak가 중첩되어 있으면 이들 Peak의 분리는 部分加熱法으로 하여各分離된 Peak로부터 앞에서 구한 방법으로 活性化 에너지를 구할수 있다.

ion이 Trap된 곳은 결정내부의 결함이나 結晶粒子的境界에 Trap된 것으로 생각된다.

4. 壓電性 高分子材料 [4]~[8]

高分子材料的 壓電性이 發明되기는 처음에는 Adams와 Meissner의 보고로부터였으며 이 高分子의 壓電性을 利用하여 새로운 Transducer의 개발이 점점 加速化되고 있다. 여기서는 壓電性의 原理에 대하여 그 개요를 소개한다.

그림 8과 같이 高分子誘電체兩面に 電極을 蒸着하고 이를 短絡하여 誘電체에 張力을 加하면 外部回路에는 應力 또는 찌그러짐의 變化速度에 比例한 電流가 흐른다. 이것이 壓電電流(Piezoelectricity)이며

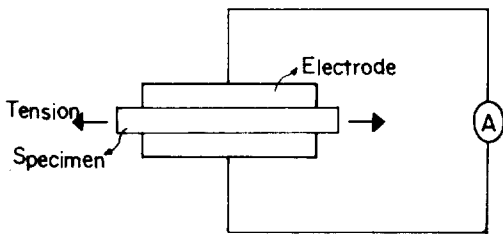


그림 8. 고분자 Film의 壓電氣

또 壓電체의 溫度를 變化시키면 溫度速度에 比例하여 電流가 흐르는데 이것이 焦電電流(Pyroelectricity)이다. 물론 壓電체를 꾸부려도 壓電性이 나타나는데 이같이 不均一한 壓電체의 變化에 대한것은여기서는 생략한다. 이들 電流는 壓電체內的 分極 P가 應力이나 溫度에 따라서 變化하기 때문이다. 일반적으로 誘電체分極 P는 다음 4가지 分極의 合으로 나타난다. 即

$$P = \text{殘留分極} + \text{誘電分極} + \text{壓電分極} + \text{焦電分極} \\ = P_r + \epsilon_0(\epsilon - 1)E + dX + P(T - T_0) \quad (27)$$

여기서 第一項 殘留分極 P_r 는 電界 $E = 0$, 應力 $X = 0$, 溫度 $T = 0$ 일때 即 自然狀態의 分極이고 第

二項은 電界 E에 의한 분극인데 여기서 ϵ 은 誘電率, ϵ_0 는 眞空의 誘電率이다. 壓電性이 있는 物質에서는 ϵ 을 $X = 0$ 일때 誘電率과 찌그러짐 $S = 0$ 일때의 ϵ 과 區分할 필요가 있으나 高分子壓電性의 경우 電氣機械結合係數가 낮아 약 20% 정도이므로 여기서는 간단히 하기 위하여 兩者를 區別하지 않는다. 第3項은 電壓分極으로 d는 壓電찌그러짐정수(d定數)라 부른다. 第4項은 焦電分極이다.

식 (27)에서 P를 (E, X, T)의 函數로도 나타낼 수 있다. S는 찌그러짐이지만 만일 물질이 殘留分極 S_r 를 가질때는 S는 찌그러짐의 S_r 에서의 增分이 된다. 이때

$$P = P_r + \epsilon_0(\epsilon - 1)E + es + p'(T - T_0) \quad (28)$$

된다. 여기서 ϵ 은 $s = 0$ 일때의 誘電率이며 e는 壓電應力定數(e定數)라 부르는 일종의 壓電率이다. p' 는 $S = 0$ 일때의 焦電率이 된다. 식 (27)의 d와 식 (28)의 e사이에는

$$d = \frac{e}{G} \quad (29)$$

의 관계가 성립하는데 여기서 G는 彈性率이다. S.I.단위계에서 d의 單位는 Cou/N , e의 單位는 C/m^2 인데 實用的으로는 Cgsesu로 나타내는 경우가 많다. 換算하면 $d(C/N) = d(Cgsesu)/3 \times 10^4$, $e(C/m^2) = e(Cgsesu)/3 \times 10^5$ 이다.

지금부터 Electret 試料의 壓電性을 다룬다. 그림 9에 나타낸 것과같이 Film面과 直角인 面을 x軸으로 잡아 x軸方向으로 電界를 印加한다. Film이 一軸延伸이 된 경우 延伸方向을 Z軸으로 하면 壓電率中 $d_{1i}, e_{1i} (i = 1, 2, \dots, 6)$ 만이 문제가 된다.

처음의 1은 分極의 x成分을 의미하고 $i = 1, 2,$

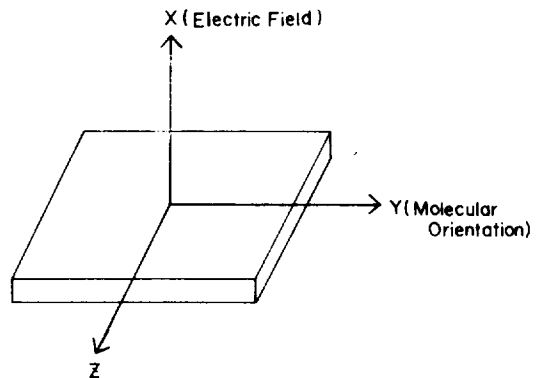


그림 9. 座標軸

3은 각각 xx, yy, zz 즉 xyz 방향의 伸張應力 (또는 伸張 歪力), $i = 4, 5, 6$ 은 각각 yz, zx, xy 즉 밀리는 방향의 應力 (또는 歪力)을 나타낸다. 예를 들면 d_{13} 은 z 방향으로 單位伸張應力を 加했을 때 x 방향의 分極을 나타낸다.

다음에 高分子 Film의 壓電性高分子은 대별하여 (i) 光學活性高分子의 一軸延伸 Film (ii) 高分子 Electret (iii) 高分子複合系 Electret 등의 三種類로 大별한다.

(i)의 光學活性高分子은 骨, 筋肉, 머리털 木材 등이 이에 속하는데 이들은 吸溫性때문에 壓電性은 있어도 거의 使用하지 않고 (ii) (iii)을 壓電性材料로 應用하고 있다.

高分子 Electret는 高分子内를 어떤 方法으로 電界 $E=0$ 때의 分極 即 自發分極 P_s 를 발생하게 하는 것으로 兩面을 短縮하면 自發分極과 같은 크기의 電荷를 發生한다.

여기서 分極이란 分子雙極子의 配向에 依한 分極外에 孤立된 電荷分布에 依한 分極도 있다. 어쨌든 Electret의 壓電性은 그 自發分極에 起因하는 것인데 이 分極에 起因한 壓電性에는 다음 二種類가 있다. 即 (a) 自發分極 P_s 가 찌그러짐의 變化에 따라 생기는 壓電性

(b) P_s 는 찌그러짐에 따라서 變化하지 않지만 誘電率 ϵ 이나 Film의 두께가 變化하기 때문에 생기는 壓電性 등의 2가지가 있다.

高分子 Film의 壓電性을 생각할때에 중요한 문제가 있는데 그것은 壓電性의 測定은 그림 8에 나타낸 것과같이 Film위에 固定된 電極上의 電荷의 變化를 測定하는 것이다. 電極의 面積은 一定하지 않고 Film의 伸縮에 따라서 變化한다. P_s 가 Film의 巨視的 變形에 아주 비슷하게 變化해도 壓電性은 安생진다.

(a)의 정확한 의미는 巨視的 찌그러짐과 비슷하지 않는 即 内部의 P_s 의 變化를 의미하며 (b)도 ϵ 이나 두

께가 일정하게 變化해도 壓電性은 생기지 않고 Film内에서 유전율 ϵ 이나 두께가 不均一하게 變化하는 경우에만 壓電性은 發生한다.

(a)의 壓電率은 Film이 均一한 物質인 경우에는

$$e = \frac{K}{\epsilon - 1} P_s \quad (30)$$

되는데 이식을 MASON式이라 부른다. 여기서 K 는 誘電率 ϵ 의 찌그러짐에 따라 달라지는 電氣찌그러짐 定數이다.

壓電性을 다른 表現으로 생각하여 보면 그림 10과 같이 高分子内의 電荷를 Q 라 하고 電極에 誘起된 電荷를 各各 q_1, q_2 라 하면

$$q_1 = -Q \frac{C_1}{C_1 + C_2}, \quad q_2 = -Q \frac{C_2}{C_1 + C_2} \quad (31)$$

된다. 그런데 Film을 引張하였을때 $C_1 C_2$ 가 變化해도 그比 C_1/C_2 가 變化하지 않으면 $q_1 q_2$ 가 變化하지 않아 壓電氣는 일어나지 않는다. C_1/C_2 가 變化하기 爲해서는 Film을 늘려야 하기 때문에

(ㄱ) q 가 본래의 面밖으로 이동하던가

(ㄴ) q 는 본래의 面내에 있지만 面의 상하에서 물질이 不均一하고 C_1/C_2 가 變化해야 한다. 이들

(ㄱ) (ㄴ)이 前述한 (a) (b)에 對應한다.

다음에 高分子焦電性機構는 壓電性機構中에서 “찌그러짐”을 온도로 바꾸어 적용하면 된다. 即 自然分極 P_s 의 溫度에 依한 變化

(B) P_s 가 온도에 따라 Film의 열팽창과 비슷하게 變하지 않지만 Film内의 ϵ 의 溫度係數, 두께의 온도변화에 不均一이 있는 경우인데 (A)의 간단한 경우로서 Film이 열팽창해도 P_s 가 완전히 變하지 않고 一定하게 유지한다는 것으로 생각하면 焦電氣 P 는

$$P = -\epsilon_\infty \beta P_s \quad (32)$$

가 된다. 여기서 ϵ_∞ 는 주파수 ∞ 때의 誘電率, β 는 線熱膨脹率이다.

(B)의 경우는 여기서는 논하지 않는다. 이상에서 壓電氣와 焦電氣에 對해 그 뜻을 알아보았는데 다음에는 그 應用面을 알아보자.

5. Electret의 應用

Electret는 電池와 같이 큰 電流를 얻기는 힘이 드나 電壓을 얻기는 용이하여 高分子 Electret의 靜電荷 또는 靜電界는 헤드폰, 픽업카드리지와 같은 音響機器의 素子나 靜電모터, Coulomb計 및 靜電電

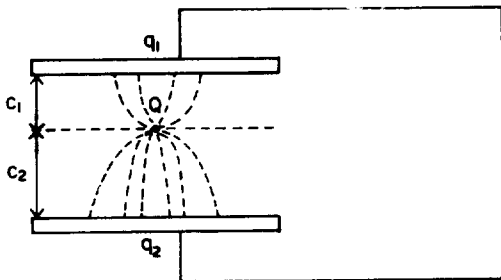


그림 10. 點電荷 Q 에 의한 電束

應計等 그 利用은 다양하며 最近에는 生体工學等 醫用材料로도 利用하고 있다. 폴리플화비닐렌 (PVDF) 은 $(CH_2-CF_2)_n$ 의 分子式을 갖는 結晶性의 高分子이다. 외관이나 機械的性質은 Polypropylene 과 비슷하나 高分子中에서 가장 큰 極性을 갖기 때문에 特異한 電氣的性質을 나타낸다. 誘電率도 다른 高分子誘電體에서 찾아 볼 수 없을 만큼 크지만 $(PVDF의 \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 13, PVDF와 PZT의 複合誘電體의 \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 118)$ PVDF의 壓電性이 대단히 커서 주목을 받고 있다. 이 材料는 複合物壓電體시트를 붙인 壓電性프린트配線基板, PVDF-軸延伸 Film에 붙인 프릴트基板, 一軸延伸 Film에 여러개의 스위치를 集積한 漢字키보드, 血壓測定時의 生体用 Transducer 및 超音波 探미경용의 Transducer 등 그 利用은 多機하므로 우리나라에서도 이 분야의 연구가 활발히 이루어져야 하겠다.

參 文 考 獻

[1] B. GROSS; "Charge Storage in Solid Dielectric," Elsevier, Amsterdam (1963).
 [2] J. Van Turnhout; "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets," Ph. D. Thesis. Elsevier, Amsterdam (1975).
 [3] LEE, Joon-Ung; "Contribution a letude des Courants Thermostimules d'electret de PE"

Ph. D Thesis, Montpellier University, France (1979).
 [4] 田村雅彦; "高分子の 電氣物性" 高分子, Vol., 22, №257, 1973.
 [5] 早川禮之助; "高分子の 壓電性と 焦電性" 說分子 Vol. 25, 10月號, 1976.
 [6] 和田八三久; "壓電性および 焦電性 高分子材料と 其の 應用" 電子通信學會誌, Vol. 61, №1, 1978.
 [7] R. CHEN et Y. KIRSH; "Analysis of Thermally Stimulated Processes" Wheaton & Co. England, 1981.
 [8] V.M. Fridkin et al; "Photoelectrets and the Electrophotographic Process," D. Van Nostrand (1966).
 [9] C. Bucci et al; "Ionic Thermocurrents in Dielectrics" Phys. Rev., 148, 816 (1966).
 [10] G.M. Sessler; "Electrostatic Microphone with Electret Foil," J. Acoust. Soc. Amer., 35, 1354 (1963).
 [11] 李準雄; "低密度 PE 電壓 트래트에 있어서 캐리어의 性質과 Trap 깊이 解析" 대한전기학회, 1 Vol. 29, 511, (1980).
 [12] 李準雄外; "폴리에틸렌 테레프탈레이트의 活性化 에너지와 雙極子모우먼트의 評價" 대한전기학회, Vol. 31, № 9(1982)