

PVDF 필름의 초전특성에 공간전하가 미치는 영향

Effect of Space Charge on the Properties of Pyroelectricity of PVDF Films

柳 康 植* · 柳 富 衡** · 金 敬 桓§ · 金 鳳 洽 §§
(Kang-Sik Ryu · Bu-Hyung Ryu · Kyung-Hwan Kim · Bong-Heup Kim)

요 약

PVDF 필름의 초전기구를 검토하기 위하여 적외선 흡수 스펙트럼과 열자격전류 및 초전류 특성을 관측하였다. 그 결과, 상온 이상에서 나타나는 열자격전류 특성은 양극으로부터 주입된 정공에 의한 것으로 판명되었으며, 특히 초전성의 발생원인은 분자쇄중에 존재하는 극성 쌍극자기인 CF의 자발 분극이었으나, 양극에서 주입된 정공은 이 자발분극을 용이하게 하는데 기여하고 있음을 확인하였다.

Abstract- In order to investigate the mechanism of pyroelectricity on polyvinylidene fluoride film, the observations were carried out on the characteristics of infrared spectra, thermally stimulated current and pyroelectric current. As the results obtained from the study, it was concluded that the origin for thermally stimulated current exhibited above room temperature can be attributed to hole injected from anode during poling process. Futhermore it is clarified also that the origin of pyroelectricity observed on the specimen concerned is to spontaneous polarization of CF dipole attached to molecular chain segment, however, the fraction of spontaneous polarization is largely influenced by the amount of hole injected from anode.

1. 서 론

Polyvinylidene fluoride (PVDF)의 분자 구조식은 $-(CF_2-CH_2)_n-$ 이며, 이것은 상온에서 적어도 2 가지 이상의 안정한 결정구조로서 β 형(form I) 및 α 형(form II) 구조를 갖고 있다. 일반적으로 α 형은 TGTG' 구조를 갖는 비극성 결정으로서 자발분극을

나타내지 않으나 β 형은 TTTT 구조를 한 극성 결정으로서 자발분극을 이루고 있으며, α 형 결정구조를 갖는 필름을 90°C 이하에서 연신시키는 경우 β 형 결정구조로 변형되는 특성이 있다.¹⁾ 특히 α 형의 필름에 1MV/cm 이상의 고전계를 인가시키면 α 형 결정에서 새로운 결정구조인 극성 α 형 결정이 생성되는데 이것은 무극성 α 형과 같은 TGTG' 형태를 하고 있으나 자발분극을 형성하는 극성 구조를 하고 있다.²⁾

PVDF는 이와 같은 독특한 결정의 성질과 함께 압전·초전·유전특성등이 우수하여 그 특성을 이용한 응용분야의 연구결과가 많이 보고되고 있으며³⁾, 이미 잡음제거 전화기, 마이크로폰, 입체음향스피커, 도난경보기, Clear bore 초음속 가스 유량 메

*正 會 員 : 韓國電氣研究所 先任研究員 · 工博
**正 會 員 : 韓國에너지研究所 先任研究員 · 工博
§ 正 會 員 : 光云大學 大學院 電氣工學科 博士課程
§§ 正 會 員 : 漢陽大 工大 電氣工學科 教授 · 工博
接受日字 : 1987年 10月 14日
1次修正 : 1988年 3月 4日

터등은 개발되어 상업화가 이루어지고 있고, 이와 더불어 장차 무기세라믹 압전·초전재료와의 복합으로 보다 우수한 압전·초전재료로의 일반적인 실용화가 이루어질 전망이 기대되는 재료이다.^{4), 5)}

PVDF는 이와 같은 이용면에서의 큰 발전과 더불어 그의 전기전도, 유전, 열자격전류 특성 및 압전·초전성에 관한 미시적 기구의 기본적 연구도 활발히 진행되고 있으나,^{6)~11)} 기초적인 압전·초전기구에 대해서는 아직도 불분명한 점이 많다. 지금까지 이에 대한 연구 개요는 압전 및 초전성은 같은 원인에 의해 발생하며¹²⁾, PVDF의 압전·초전성은 당연히 분자쇄중에 존재하는 극성 쌍극자기인 CF기의 자발분극에 의한다고 생각하여 왔으나¹¹⁾ 몇몇 연구자들은 재료내에 존재하는 공간전하와도 유관한 것으로 보고하고 있다.^{13), 14)} 특히 Murayama¹⁵⁾는 공간전하가 PVDF의 유극성에 기여하여 공간전하와 압전성은 밀접한 관계가 있는 것으로 설명하고 있으며, 초전성에 대해서도 Pfister¹⁶⁾은 PVDF 박막에 주입된 공간전하가 초전율을 증가시키는데 큰 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다.

본 연구에서는 이와 같이 서로 상반되게 보이는 것 같은 결론들을 검토하기 위하여 PVDF에서 분극처리 조건의 변화에 따른 적외선 흡수 스펙트럼, 열자격전류 및 초전특성 등을 관측·검토함으로써 PVDF의 초전기구를 좀 더 명확하게 구명하고자 한다.

2. 실험

2.1 사용시료

본 실험에서 사용된 시료는 일본의 Kureha 화학제품인 PVDF분말(KF-1000)을 사용하여 만든 두께 35 μm 의 미연신 PVDF필름과 이것들과 결정구조가 다르고 상용화된 9 μm (KF-9)와 12 μm (KF-12)의 이축연신 PVDF필름이며, 이 시료들의 결정구조를 파악하기 위하여 미국의 Nicolet사제인 IR Spectroscopy로서 적외선 흡수 스펙트럼을 조사한 결과, 그림 1에서와 같이 미연신 필름은 α 형 결정 특유의 530 cm^{-1} 에서 흡수피크가 나타난 반면 이축연신 필름에서는 530 cm^{-1} 와 β 형 결정 특유의 510 cm^{-1} 파수에서 모두 피크가 관측되어 미연신 필름은 α 형 결정, 이축연신 필름은 α 형과 β 형이 함께 함유된 $\alpha+\beta$ 형 결정의 PVDF필름임을 확인하였다.

한편 적외선 흡수 스펙트럼으로부터 β 형 결정의 정량적 함유율을 구하기 위하여 다음과 같은 방법

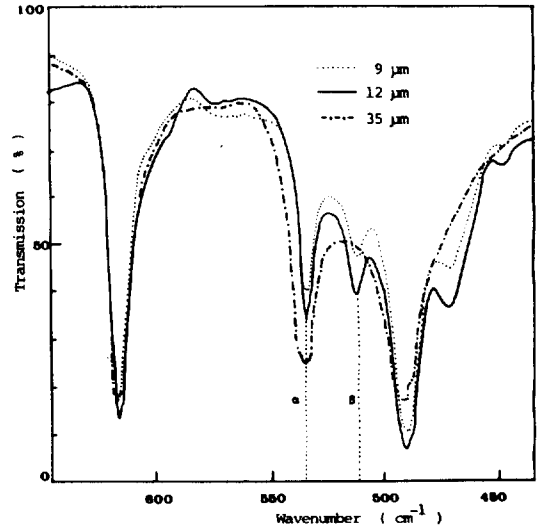


그림 1. 미연신과 이축연신 시료에서 관측한 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 1. Infrared absorption spectrum observed on the unstretched specimen(35 μm) and biaxially stretched specimen(9 μm , 12 μm).

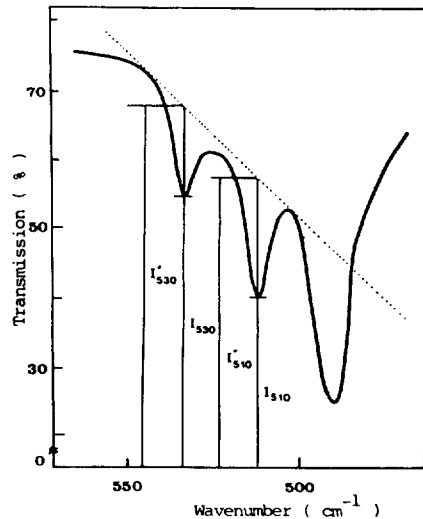


그림 2. β 형 결정의 함유량을 구하기 위한 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 2. Infrared absorption spectrum on the film of polyvinylidene fluoride in order to estimate the fraction of β -form crystal in the total crystalline content.

을 이용하였다. 즉 그림 2에서 관측한 파수 530cm^{-1} 및 510cm^{-1} 의 % Transmission으로부터 흡수율 M 을 구하면

$$M_{530} = \log \frac{I'_{530}}{I_{530}} \quad (1)$$

$$M_{510} = \log \frac{I'_{510}}{I_{510}} \quad (2)$$

가 되며, β 형 결정의 함유율은

$$f(\beta) = \frac{M_{510}}{0.81M_{530} + M_{510}} \times 100\% \quad (3)$$

로 구해진다¹⁸⁾ 공식에 따라 계산된 본 시료의 $f(\beta)$ 는 $9\mu\text{m}$ 의 시료에서는 28.4%이었으며, $12\mu\text{m}$ 의 시료에서는 32.7%이었다.

2.2 실험방법

측정시편으로는 PVDF 필름의 양면에 면적 0.244cm^2 의 Al (또는 Ag) 전극을 진공증착한 것을 사용하였으며, 열자격전류와 초전류 특성의 관측은 온도 조절장치(Oyo Denshi, UTP-137-340), Electrometer (Takeda Rinken, TR9651), X-Y Recorder (YEW 3036), 직류전압 발생장치 및 측정부분체로 구성되어 있는 Toyoseiki 사제 열자격전류 측정장치를 이용하였다. 한편 실험과정에 대한 시간적 순서는 그림 3에서와 같이 시료의 내부적 불안정 요인을 제거하기 위하여 일정 온도 383K에서 5시간동안 열처리한 다음, 분극의 균일성을 기하기 위하여 바이어스 온도 383K에서 1시간동안 바이어스전계 $E_b(1-3\text{MV/cm})$ 를 인가한 후 계속 전계를 인가한 상태에서 5분동안 상온까지 냉각한 뒤 전계를 제거하고 이 상태에서 18시간동안 시료를 방치한 후 측정을 시작하였다. 이때 열자격전류 특성은 일정한 속도 0.083K/sec 로 승온시켜 가면서 실온에서부터 373K까지의 온도범위에서 관측하였으며, 초전류 특성은 그 후 바로 실온까지 냉각한 뒤 다시 실온에서부터 368K까지 승온과 냉각을 반복하면서 관측하였다. 이 실험과정에서 개입된 초전류 이외의 성분을 제거하기 위하여 약 10회 이상에 걸쳐 반복 측정한 후 전회에서 관측한 전류값과 동일한 전류값일 때를 초전류로 하였으며, 이 초전류를 I_p 라하면 I_p 는 다음식으로 주어진다.

$$I_p = A\alpha_p \frac{dT}{dt} = A\alpha_p\beta \quad (4)$$

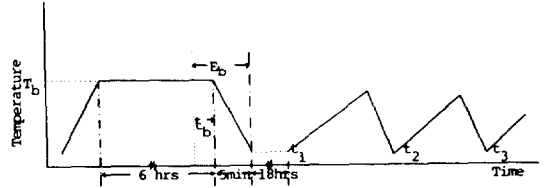


그림 3. 열자격전류와 초전류 측정을 위한 실험 과정의 시간적 순서

Fig. 3. Sequence of time schedule for the experimental procedure to measure thermally stimulated current and pyroelectric current.

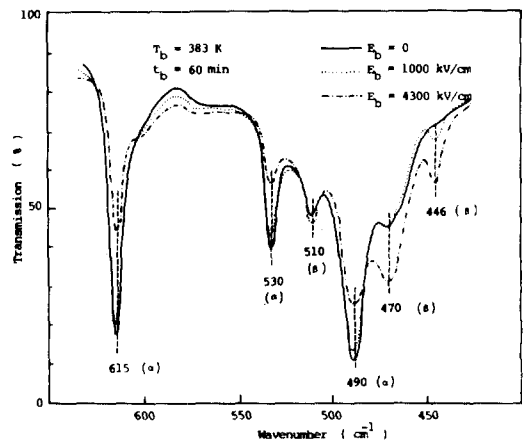


그림 4. 바이어스 전계의 변화에 따른 이축연신 시료의 적외선 흡수 스펙트럼의 변화

Fig. 4. Characteristics changes occurred on typical peaks on infrared absorption spectrum of biaxially stretched specimen in accordance with the increased bias field intensity applied (thickness; $9\mu\text{m}$)

여기서 A는 전극의 면적, α_p 는 초전계수, T는 절대온도, t는 시간, β 는 승온속도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인가전계에 의한 결정구조의 변화

그림 4는 두께 $9\mu\text{m}$ 의 PVDF시료에서 바이어스 전계의 증가에 따른 결정의 구조적인 변형을 알아보기 위하여 관측한 적외선흡수 스펙트럼을 도시한 것으로서 전계의 증가와 더불어 α 형과 관계된 490,

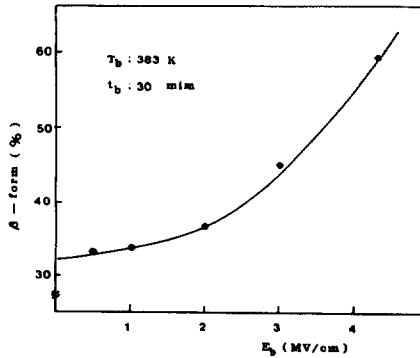


그림 5. 바이어스 전계의 변화에 따른 β 형 결정의 함유량

Fig. 5. Fraction of β -form crystal in the total crystalline content with varying bias field.

530, 615 cm^{-1} 에서의 흡수피크는 줄어들고, β 형 결정과 관계된 446, 470, 510 cm^{-1} 에서의 피크는 조금씩 늘어나고 있다. 그림 5는 그림 4로부터 인가 전계의 증가와 더불어 증가하는 β 형 결정의 함유율을 식 (3)에 의해 계산하여 도시한 것이며, 여기서 T_b 와 t_b 는 각각 전계를 인가할 때의 온도와 인가 시간이다. 이로부터 알 수 있는 바와같이 전계의 증가에 따라 β 형 결정이 서서히 증가하다가 3MV/cm 이상의 전계부터는 β 형 결정이 급증하는 것을 알 수 있으며, 이상과 같은 현상은 인가전계의 증가에 의해 α 형 결정에서 β 형 결정으로 변형되고 있음을 의미하는 것이다. 그러나, 줄어든 α 형 결정이 모두 β 형 결정구조로 전환되는 것이 아니고, 적외선흡수 스펙트럼을 통해서도 관측할 수는 없지만, 극성 α 형 결정으로도 변형된다.

한편 그림 6은 α 형 결정으로 이루어진 미연신 P-VDF 필름에서 일본의 Rigagu사제 XRD(X-ray diffraction) 측정장치에 의해 관측한 바이어스 증가에 따른 XRD스펙트럼의 변화를 도시한 것으로서 전계의 증가와 더불어 17.9°와 18.4°에서의 피크는 줄어들고 있는 반면 20.1°와 20.8°에서의 피크는 늘어나고 있다. 일반적으로 PVDF에서 관측한 XRD에서 17.9°와 18.4°에서의 피크는 α 형 결정구조와 관련된 피크이고 20.1°에서의 피크는 비극성 α 형 또는 극성 α 형이 함께 관련된 피크이며, 20.8°에서의 피크는 β 형 결정과 관계된 피크인 것으로 알려져 있다.^{3), 16)} 따라서 그림 6과 같은 현상은 전계의 인가에 의해 비극성 α 형에서 극성 α 형 또는 β 형 결정으로의 구조적인 변형이 일어났음을 의미하는 것

이다.

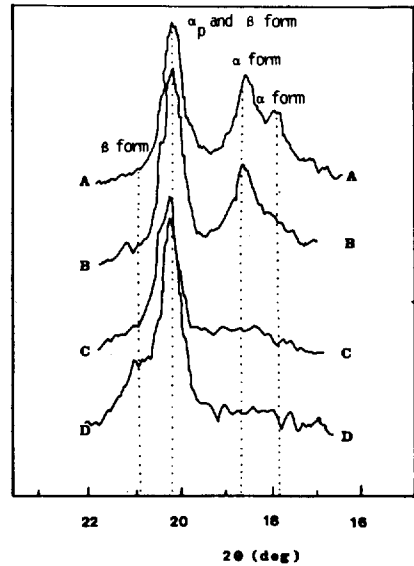


그림 6. 바이어스 전계의 변화에 따른 미연신 시료에서의 XRD스펙트럼의 변화

Fig. 6. XRD spectrum of unstretched specimen poled varying bias field, T_b ; 363K, t_b ; 30min, E_b ; 0 (A), 500kV/cm (B), 1000 kV/cm (C), 1500kV/cm (D).

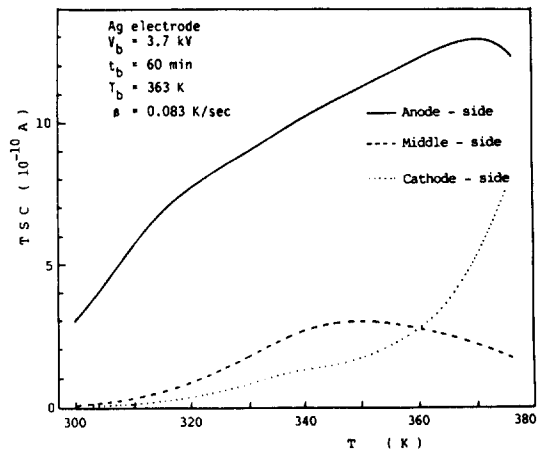


그림 7. 3층 시료에 대한 열자극전류의 특성

Fig. 7. Characteristics of thermally stimulated current for the anode side, the middle and cathode side film composing a three-layer specimen. (thickness; 12 μm)

3.2 열자격 전류의 특성

일반으로 PVDF의 열자격전류 특성 중 실온이상의 고온영역에서의 피크들은 전극으로부터 결정과 비정질 또는 결정내에 주입·트랩된 공간전하의 탈트랩에 의한 것으로서, 이들에 대한 내용은 저자에 의해 이미 보고된 바가 있으므로^{8), 9)} 여기서는 이들 피크의 기원이 공간전하중 전자인지 또는 정공인지에 대해서 고찰하기로 한다.

그림 7은 두께 12 μ m의 이축연신 PVDF 필름을 각각 박리할 수 있도록 만든 3층 시료에 3.6kV의 직류전압을 1시간동안 인가시킨 뒤 서로를 분리하고 각각의 시료에 대해 실온에서부터 380K 까지의 온도범위에서 일어나는 열자격전류 특성의 차이를 나타낸 것으로서, 음극(cathode)쪽의 시료에서 관측한 전류값의 크기가 제일 적고 중간의 시료는 음극쪽보다 크며, 양극쪽은 이 두 경우보다 상당히 큰 값을 갖고 있다. 이와 같은 사실은 이 피크들의 기원이 양극쪽에서 주입·트랩된 정공에 의한 것임을 의미하는 것으로서, 정공만을 캐리어로 생각하고 양극쪽에서 정공이 주입될 때의 3층 시료에 대한 전하의 분포를 도식적으로 표시한 그림 8과 같은 모델을 생각하면 쉽게 이해할 수 있다.

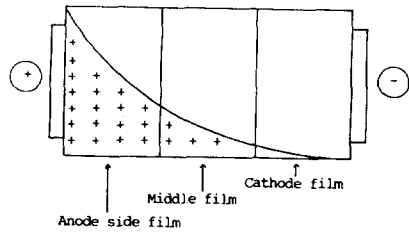


그림 8. 3층 시료에서의 공간전하 분포 모델
Fig. 8. Model of space charge distribution in a three-layer specimen.

3.3 초전류 특성

그림 9는 이미 언급한 바와 같은 방법으로 두께 12 μ m의 PVDF 필름을 사용하여 383K에서 5시간동안 열처리를 한 후 이 온도에서 1MV/cm의 바이어스 전계 E_b 를 약 1시간동안 인가한 시료에 대해서 승온온도 β 를 0.083K/sec와 0K/sec로 하여 관측한 초전류 특성을 도시한 것이다. 초전류는 식(4)에서 알 수 있는 바와 같이 이론상 $\beta=0$ 일 때는 0이 되어야 하나 실제의 실험에 있어서는 그림 9에서와 같이 0이 되지 않으며, 일정한 값을 가지고 있다. 이 성분의 원인에 대해서는 아직 분명히 밝혀지고 있지 않으나, Das-Gupta등은 열전류(thermal current)라고만 보고하고 있다.¹⁷⁾

본 연구에서는 이 $\beta=0$ 일 때 관측되는 전류성분을 background로 보고 이것을 뺀 전류만을 순수한 초전류로 간주하였다. 그림 10은 이와같은 방법에 의해 순수한 초전류 성분만을 분리하여 승온속도의 변화와 더불어 관측한 초전류 특성을 도시한 것으로서 식(4)의 조건, 즉 초전류가 승온속도에 비례한다는 특성과 잘 일치하고 있다.

일반으로 PVDF에서의 초전류는 분자쇄중에 존재하는 강한 극성 쌍극자기를 갖는 극성 α 형 결정

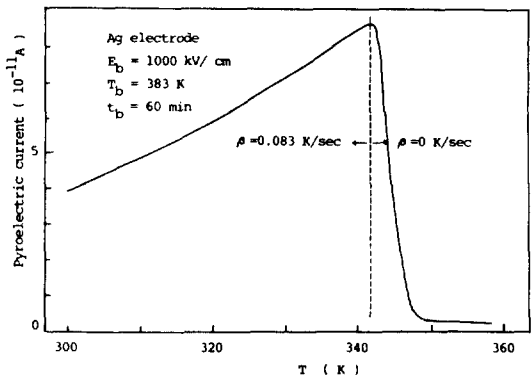


그림 9. $\beta=0$ 과 $\beta=0.083$ 에서의 초전류 특성
Fig. 9. Characteristics of pyroelectric current at $\beta=0$ and 0.083. (thickness ; 12 μ m)

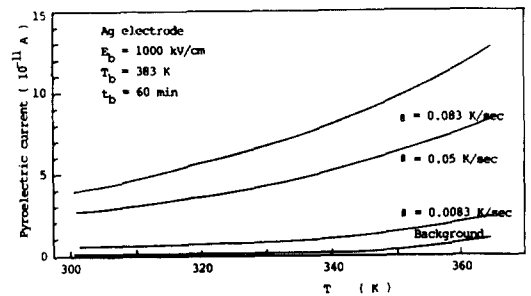


그림 10. 승온속도의 변화에 따른 초전류 특성
Fig. 10. Characteristics of pyroelectric current with varying heating rate. (thickness ; 12 μ m)

이나, β 형 결정의 자발분극 때문으로 믿어지고 있으나, Murayama등에 의하면 PVDF에 PET를 부착하여 전하의 주입을 억제시킨 실험을 통해 초전류는 전극에서 주입된 공간전하의 영향에 의한 것으로 보고하고 있다.¹³⁾ 이와 같이 상반되게 보이는 결론들을 검토하기 위하여 그림 11에서와 같은 바

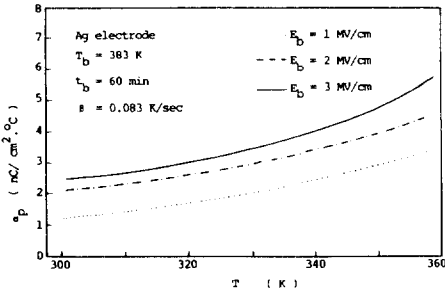


그림11. 바이어스 전계의 변화에 따른 초전계수
Fig. 11. Pyroelectric coefficient with varying bias field. (thickness ; $12\mu\text{m}$).

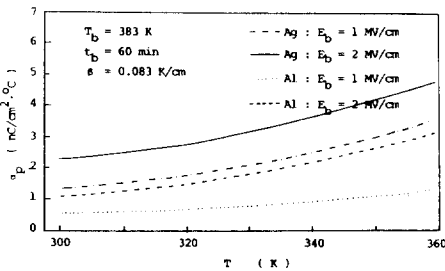


그림12. 전극재료의 변화에 따른 초전계수
Fig. 12. Pyroelectric coefficient with varying electrode materials. (thickness ; $12\mu\text{m}$)

이어서 전계의 증가에 따른 초전류특성을 관측하였는데, 이로부터 전계의 증가와 더불어 초전계수는 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 따라서, 이와 같은 사실과 바이어스 전계의 증가에 따라 변화하는 β 형 결정의 함유율을 도식한 그림 5 와를 비교하여 보면 다음과 같은 결론이 가능하다. 즉 그림 5 에서 2MV/cm까지는 그다지 β 형 결정이 증가하지 않았으나, 그림11에서는 1MV/cm, 2MV/cm 에서의 초전계수가 이미 상당히 큰 값을 가지고 있으므로, 이 전계에서는 α 형 결정보다는 인가전계에 의해 변형된 극성 α 형 결정이 주로 초전계수의 증가원인인 것으로 간주되며, 3MV/cm이상에서는 β 형 결정이 초전류의 원인이 되는 것으로 생각할 수 있다. 이와 같은 관측결과로부터 PVDF에서의 초전류 기원은 우선 쌍극자의 자발분극에 기인한 것으로 결론할 수 있다.

그러나, 초전류가 단지 쌍극자의 자발분극 때문이라고만 보면 초전류특성이 전극의 재료와는 무관하여야 할 것이나, 그림12에서와 같이 전극 재료에 따라 초전계수가 매우 민감한 영향을 받는 것으로 보아 초전류가 쌍극자의 자발분극뿐만 아니라, 트

랩된 공간전하에 의해서도 상당한 영향을 받는 것으로 보인다. 이와 같은 사실을 뒷받침하기 위하여 3층 시료에 대한 열자격전류 특성의 실험에서와 같은 조건의 3층 시료에서 관측한 초전류특성을 그림13에 도시하였다. 지금 그림 12에서와 같이 금속의 일함수가 큰 Ag전극의 경우가 Al보다 더 큰 초전계수값을 갖고 있다는 사실과 그림 13의 3층 시료에 대한 실험에서 양극쪽에서의 초전계수가 다른 쪽보다 현저하게 크다는 사실들은 3층 시료의 열자격 특성에서와 마찬가지로 초전류 특성에서도 양극에서 주입된 정공의 영향이 크다는 사실을 입증한 것이며, 또한 초전류의 기원이 단순히 극성 쌍극자기의 자발분극에만 의한 것이라 가정하면 3층

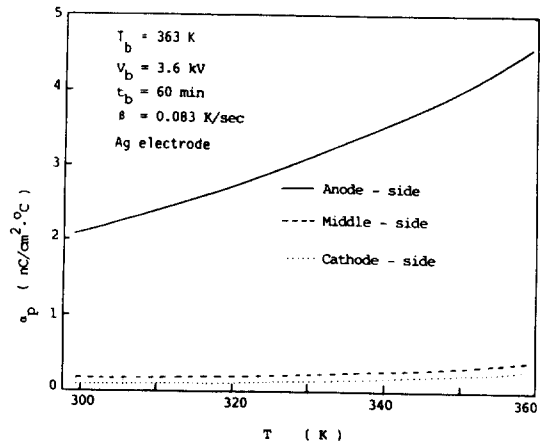


그림13. 3층 시료에 대한 초전계수
Fig. 13. Pyroelectric coefficient for the anode side, the middle and cathode side film composing a three-layer specimen. (thickness ; $12\mu\text{m}$)

시료에서 분리한 3 장의 시료는 모두 같은 크기의 초전계수를 가져야 할 것이라는 논리부터서라도 초전류에 대한 주입전하의 영향력의 존재를 인정하지 않을 수 없다.

다음, 이와 같은 주입전하의 구실을 좀 더 자세히 알아보기 위하여 그림 14에서와 같이 3층 시료에 대한 적외선흡수 스펙트럼을 관측하였는데, 이로부터 양극쪽은 다른 쪽보다 β 형 결정이 상당히 증가하고 있음을 알 수 있다. 만약 전계에 의해서만 α 형에서 β 형 결정으로의 변환이 일어난다면, 3층 시료의 어느 것이나 모두 같은 양의 β 형 결정이 포함되어야 하나, 실제로는 그림14에서도 알 수 있는 바와 같이 양극쪽에서는 다른 쪽보다 β 형 결

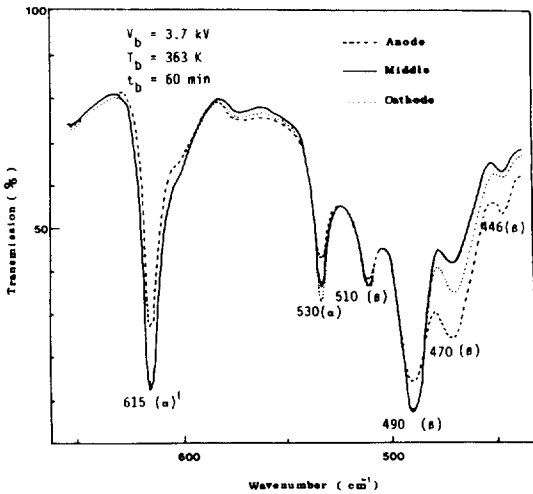


그림14. 3 층 시료에 대한 적외선 흡수 스펙트럼
 Fig. 14. Infrared absorption spectrum for the anode side, the middle and cathode side film composing a three-layer specimen. (thickness ; 12 μ m)

정이 더 많이 늘어나고 있으며, 또 이 때의 전계가 그림 5에서 나타난 것처럼 β 형 결정으로의 변환이 미약하게 일어나는 약 1MV/cm이므로 결과적으로 주입된 정공이 β 형 결정으로의 변환에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이상의 결과로부터 초전특성의 기원은 당연히 극성 쌍극자기의 자발분극에 의한 것임은 주지된 사실이지만 전극에서 주입된 정공에 의해 형성된 양극부근의 공간전하가 쌍극자의 배향도를 증가시켜 분극현상을 강화하는데 크게 기여할 뿐만 아니라, β 형 결정으로의 변환에도 큰 영향을 미치는 것으로 간주할 수 있으며, 주입정공이 이와 같이 배향도를 강화시킬 수 있는 이유로서는 주입된 전하는 주로 결정과 비정질 영역의 계면에 많이 트랩될 것이고, 트랩된 정공은 그 주변에서 분자쇄가 가지는 CF쌍극자와 CH사이의 수소결합력을 약화시켜 쌍극자의 전계방향으로의 배향도를 더 큰 β 형 결정의 분극현상을 유발하는 것으로 결론된다.

4. 결 론

지금까지 보고된 PVDF에서의 초전특성의 기원은 PVDF의 분자쇄중에 존재하는 극성 쌍극자인, CF기의 자발분극 또는 전극에서 주입된 공간전하인 것으로 알려져 왔다. 본 연구에서는 이와 같이

상반되게 보이는 결론들을 검토하기 위하여 적외선 흡수 스펙트럼의 측정과 3 층 시료에서의 초전특성 및 초전특성의 전극 의존성을 검토한 결과로부터 초전특성은 당연히 극성 쌍극자기의 자발분극에 의한 것이지만, 전극으로부터 주입된 정공이 쌍극자의 배향도를 도와 분극현상을 강화하는데 크게 기여하는 것으로 판명되었다. 이때 트랩된 정공이 분자쇄가 가지는 CF쌍극자와 CH사이의 수소결합력을 약화시켜 쌍극자의 전계방향으로의 배향도와 더 큰 β 형 결정의 분극현상을 초래하는 것으로 결론되며, 쌍극자나 공간전하가 각각 단독으로 초전특성에 기여하는 것이 아니고, 전극에서 주입된 정공이 쌍극자의 배향에 영향을 미치는 것으로 입증되었다.

참 고 문 헌

- 1) K. Nakamura et al., "Piezoelectricity, Pyroelectricity and the Electrostriction Constant of Poly(vinylidene Fluoride)", J. Polym. sci., A-2, 9, 161(1971).
- 2) D. K. Das-Gupta et al., "A Study of Structure and Electrical Properties of Stretching", J. Electrostatics, 7, 267 (1979).
- 3) G. M. Sessler, "Piezoelectricity in Polyvinylidene Fluoride", J. Acoust. Soc. Am., 70, 1596(1981).
- 4) 류강식·김봉흡외, "PVDF/PZT 3-0 복합재료의 초전특성에 대한 연구", 대한전기학회, 창립40주년 기념 학술대회 논문집, 210(1987).
- 5) T. Furukawa et al., "Piezoelectric properties in the composite system of polymer and PZT ceramic", J. Appl. phys., 50, 4904(1979).
- 6) Y. Masayuki et al., "Electrical Conduction of Polyvinylidene Fluoride", JIEE, 96, 479(1976).
- 7) A. Callens et al., "Relaxation Behavior of Polyvinylidene Fluoride", 1 θ Nuovo Cimento, 33, 11(1976).
- 8) 김봉흡, 류강식, "PVDF 일렉트렛트의 공간전하에 의한 TSC", 전기학회논문지, 36, 9(1987).
- 9) 류강식, 김봉흡, "PVDF 필름에서의 Optimal Curve Fitting에 의한 TSC의 수치해석", Polymer(Korea), 11, 268(1987).
- 10) 류강식, 김봉흡외, "PVDF 필름의 초전특성에 있어서 공간전하가 미치는 영향", 전기재료, 반도체 및 CAD 학술대회는 논문집, (1987).
- 11) 류강식, "PVDF 및 PET 필름에서 열자적전류의 기원과 그 특성의 수치해석에 관한 연구", 한양대학교, 박사학위논문, 1987. 6

- 12) N. Murayama et al., "Persistent Polarization in Poly(vinylidene Fluoride), III. Depolarization and Pyroelectricity of Poly(vinylidene Fluoride) Thermoelectrets", *J. Polym. sci., Polym. Phys. Ed.*, 14, 989(1976).
 - 13) N. Murayama, "Persistent Polarization in Poly(vinylidene Fluoride). I. Surface change and Piezoelectricity of Poly(vinylidene Fluoride) Thermo-Electrets". *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 13, 929(1975).
 - 14) G. Pfister et al., "Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride", *J. Appl. Phys.*, 44, 2064(1973).
 - 15) T. Yamada et al., "Thermally Stimulated currents in Polyvinylidene Fluoride: II. Effect of Stretching", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 15, 289(1982).
 - 16) G. T. Davis et al., "Electric field induced phase change in poly(vinylidene fluoride)", *J. Appl. Phys.*, 49, 4998(1978).
 - 17) D. K. Das-Gupta, "On the Nature of Pyroelectricity in Polyvinylidene Fluoride", *Ferroelectrics*, 33, 75(1981).
-