

압전성 및 초전성 고분자

이 후 성

서 론

과거 20여년 동안 고분자 재료로서 고분자 과학자는 물론, 물리학자 및 화학자들의 비상한 관심을 끌 어온 물질 중의 하나가 바로 압전성 및 초전성을 가 지는 고분자이었다. 이러한 초전성 및 압전성 고분자 중 에서 가장 많이 연구된 고분자가 poly(vinylidene fluoride)로서 흔히 PVDF 또는 PVF₂라고 불리기도 한다. 이 물질은 다른 초전성 물질이 그러하듯이 초 전성과 압전성을 동시에 가지기 때문에^{1~4} 그 응용 성이 매우 다양하여 학계, 업계 및 연구소 등에서 많은 관심을 가지고 연구하게 되었다. 압전성 및 초 전성을 나타내는 물질은 무기화합물 특히 세라믹 중 에서 많이 알려져 있지만 고분자로서 실용 가능한 크기의 압전성이나 초전성을 가지는 물질은 그다지 많지 않으며, 고분자 재료가 가지는 여러가지 불성과 가공성이 종래의 재료의 그것과 다르기 때문에 새로 운 방향의 응용 가능성에 대한 관심이 더욱 이 분야 의 연구를 촉진시켰다.

초전성(pyroelectricity)이란 쉽게 말하여 온도의 변화에 의하여 전기가 발생하는 성질을 말하며, 압 전성(piezoelectricity)이란 압력(pressure) 또는 변 형(strain)에 의하여 전기가 발생하는 성질을 말한 다. 초전성 물질의 용도는 매우 다양하다. 그 대표 적인 보기가 열의 검출 장치(heat detector)이다. 즉, 초전성 물질은 적외선이나 가시 광선의 검지기로

사용할 수 있다. 이것은 적외선이나 가시 광선의 에 너지가 열 에너지로 변하면서 발생하는 온도 변화가 초전성 물질에 의하여 전기적 에너지로 변환될 수 있기 때문이다. 이와같이 한 형태의 물리적 신호(signal)를 다른 형태의 물리적 신호로 바꾸어 주는 장 치를 변환자(transducer)라고 하는데, 적외선 분광 기에 사용되는 TGS(triglycine sulfate) 검지기(detector)는 초전성 변환자의 대표적 보기라고 할 수 있다. 또한 군사적 목적으로 사용되는 야간 투시경의 적외선 검지기로도 이용될 수 있다. 압전성 변환자는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 그 하나는 압력이나 변형을 전기적 신호로 바꾸어 주는 경우이고, 다른 하나는 반대 방향의 변환, 즉, 전기적 신호를 변형 이나 압력으로 바꾸어 주는 경우이다. 전자의 경우에 대한 예로서 터치버튼(touch button), 키보드(key board), 마이크로폰(microphone) 등을 들 수 있고,

이 후 성

- 1964 서울대 화학과(학사)
- 1967 서울대 대학원 화학과 (석사)
- 1970~ KIST 연구원
- 1973 Temple University
- 1977 (박사)
- 1977~ Case Western Reserve University(연구원)
- 1980 IBM Lab.(연구원)
- 1983
- 1980~ 서강대학교 화학과 교수



Pyroelectric and Piezoelectric Polymers

서강대학교 화학과 (Hoosung Lee, Dept. of Chemistry, Sogang University, Shinsoo-dong, Mapo-ku, Seoul 121-741, Korea)

후자의 경우에 대한 예로서 스피커, 전화 수신기 등을 들 수 있다.

지금까지 많은 연구가 되어 왔으나, PVDF 및 VDF(vinylidene fluoride)의 공중합체가 가지는 여러가지 독특한 성질은 학술적인 견지에서 많은 관심거리가 되고 있다. 1970년대 중반까지만 하여도 PVDF의 초전성의 근원을 올바로 이해하지 못하였으나, 오늘날에는 그 메카니즘이 비교적 잘 이해되고 있다고 볼 수 있다. PVDF 이외에도 초전성 및 압전성을 가지는 고분자가 알려진 바 있으나, 그 수도 많지 않을 뿐만 아니라 그 크기도 PVDF나 VDF의 공중합체에서 관측된 값에 비하여 매우 작다. 아직 미국, 유럽, 일본 등의 많은 학자들이 새로운 고분자 중에서 이러한 성질을 가지는 것을 찾기 위하여 노력을 하고 있으며, 고분자의 압전성 및 초전성을 그 물질의 다른 물리적 및 화학적 성질과 연관시켜 이해하려고 노력하고 있다.

역사적 고찰

옛날 그리스 사람들은 호박(amber) 조각을 마찰 시켜 주면, 작은 종이 조각과 같은 가벼운 물체를 끌어 당긴다는 사실을 알고 있었다.⁵ 이러한 마찰 전기 현상은 인류가 가장 최초로 관찰한 전기적 현상일 것으로 생각되며, 그것은 역사가 기록되기 이전이었던 것으로 믿어진다. 그후 여러 세기가 지나면서, 인류가 전기에 대하여 더 많은 것을 알게 되면서, 전기는 여러가지 다른 현상으로 관측되게 되었다. 초전성 및 압전성도 이러한 여러가지 전기적 현상 중의 특수한 보기에 지나지 않는다. 초전성 물질 중 최초로 알려진 것은 전기석(tourmaline)이었다.⁵ 기록에 의하면 전기석은 1703년 처음으로 유럽 사람들에게 초전성을 가진다는 사실이 알려졌다.^{6,7} 그 당시 전기석은 보석으로 사용되었으며, 귀부인들이 난로가에서 담소하고 있을 때, 난로의 열을 받기 시작한 보석이 재(ash)를 끌어당기고, 나중에는 다시 밀쳐버리는 현상을 발견하게 되었다. 이 당시 전기석은 Dutch 상인들에 의하여 세일론(Ceylon)으로

부터 유럽으로 수입되었으며,⁵ 이와같은 전기적 현상은 세일론과 인도에서는, 확실한 연대는 알 수 없으나, 훨씬 더 오래전 부터 알려져 있었던 듯 하다. 이러한 연유로 인하여 전기석은 “세일론 자석(Ceylon magnet)”이라는 이름으로 불리워졌다. 초전성(pyroelectricity)이라는 말은 1824년 Brewster가 처음으로 사용하였다.⁵ 그 후 많은 유기물과 무기물 결정이 초전성을 가진다는 것이 알려졌으며, triglycine sulfate(TGS), potassium dihydrogen phosphate(KDP), barium titanate, Rochelle salt 등이 그 예이다.⁸

Cady⁵와 Forsberg⁹에 의하면, 초전성에 관한 최초의 확실한 이론은 Lord Kelvin에 의하여 확립되었다. 그는, Canton이 1959년에 방금 깨어진 전기석 결정의 신선한 양쪽 표면이 서로 부호가 반대인 전하를 가진다는 사실을 관찰하였음에 주목하고, 초전성 결정에는 영구적인 전기 분극(permanent electric polarization)이 존재한다고 생각하였다. 이 이론에 의하면, 초전 효과는 분극의 온도 계수(temperature coefficient of the polarization)에 의하여 나타나는 현상에 불과하다.

Heaviside¹⁰는 1892년에 다음과 같은 제안을 하였다. 즉, 어떤 왁스는 용융 상태에서 전장을 걸어준 채로 응고시키면 영구적 분극을 가지게 될 것이라고 하였다. 그는 또한 자기 분극(permanent magnetic polarization)을 가지는 물체를 “자석(magnet)”이라고 하듯이 영구적 전기 분극(permanent electric polarization)을 가지는 물체에 “전석(electret)”이라는 말을 도입하였다. 이 말은 오늘날에는 저장된 전하를 가지는 모든 절연체에 대하여 사용된다.¹¹ Eguchi¹²는 1952년 처음으로 왁스와 resin으로 부터 전석을 만들 수 있었다. Fukuda¹³에 의하면, 이 최초의 전석은 매우 안정하여 오늘날 까지도 상당량의 극성을 보유하고 있다고 한다. Adams¹⁴는 이러한 왁스 전석으로부터 초전성 및 압전성을 처음으로 관찰하였다. 고분자 물질 중에서는 나무와 뼈와 같은 절연물에서 압전성과 초전성이 처음으로 관찰되었다. Poly(γ -methyl-L-glutamate)¹⁵와 poly(γ -benzyl-L-gluta-

mate)¹⁶ 같은 polypeptide는 몇가지 무기물에서 볼 수 있는 것과 비슷한 크기의 압전성을 나타낸다.

압전 현상은 1880년 Jaques Curie 및 Pierre Curie 형제의 의하여 처음 발견되었다.⁹ KDP(potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4), barium titanate (BaTiO_3), quartz, PZT(lead zirconate titanate) 등의 결정이 압전성 결정으로 알려졌고, 이들 중 많은 것이 perovskite(CaTiO_3)형 결정이라는 것은 매우 흥미로운 사실이다. 이들 중 많은 것들이 초전성도 동시에 가지는데, 이러한 결정들은 강유전체(ferroelectrics)이기 때문이다.

Kawai는¹ 1969년 PVDF 필름에서 큰 압전 현상을 관측하였는데, 이것이 합성 고분자에서 발견된 최초의 압전 현상이며, 1971년에 이 고분자에서 초전 현상이 관찰되었다.²⁻⁴ 그 후 여러가지 합성 고분자에 대한 연구가 많이 있었으나, 지금까지 알려진 고분자 중에서 PVDF 및 VDF의 공중합체가 가장 우수할 것으로 알려졌다.

이 론

유전체(dielectrics) 결정 중에서 비중심대칭성인(non-centrosymmetric) 결정은 압전성을 나타낸다(Fig. 1). 압전성 결정 중에서 자발적 분극(spontaneous polarization)을 가진 것은 초전성을 나타낸다(Fig. 1). 초전성 결정 중에서 그 자발적 분극을 외부의 전장에 의하여 가역적으로 뒤바꿀 수 있는 것을 강유전체(ferroelectrics)라 한다. 결정의 종류 32종 중에서 비중심대칭성인 것이 21종이 있는데, 그 중에서 20종의 결정이 압전성을 가진다. 이들 20종의 압전성 결정 중에서 10종의 결정이 자발적 분극을 가지므로 초전체이다.

강유전성 결정에서 분극과 외부 전장과의 관계는 Fig. 2에 보여준 바와 같은 이력 곡선(hysteresis loop)을 나타낸다. 강유전체를 "ferroelectrics"라 부르는 이유도 그 이력 곡선의 모양이 강자성체(ferromagnetics)의 자기 이력 곡선과 유사하기 때문이다. 강유전체에 외부 전장(electric field)을 걸어주면,

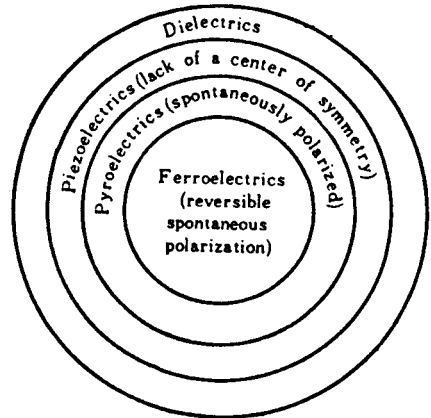


Fig. 1. Categorization of dielectrics, piezoelectrics, pyroelectrics, and ferroelectrics(Reference 18).

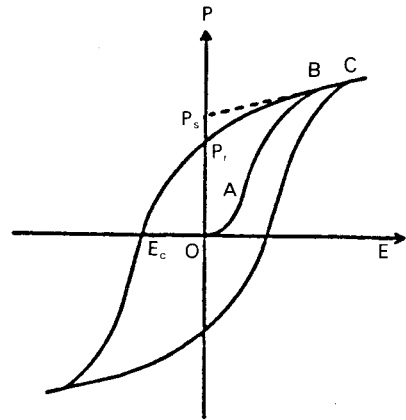


Fig. 2. Ferroelectric hysteresis loop : P : polarization, E : applied electric field, P_s : spontaneous polarization, E_r : coercive field, P_r : remnant(=remanent) polarization.

전장 벡터와 같은 방향의 분극을 가진 영역(domain)이 많아져, 분극의 크기가 Fig. 2의 곡선 OA를 따라 증가한다. 전장의 세기를 계속하여 증가시키면, 분극의 크기는 마침내 거의 포화상태인 B에 이르게 된다. 여기서부터는 분극의 크기는 직선 BC를 따라 완만한 증가를 나타낸다. 직선 BC를 전기장의 세기가 영(zero)인 곳 까지 외삽하여 P축과 만나는 점을 구하면 자발적 분극 P_s 가 얻어진다. 자발적 분극은 하나의 단결정(single crystal)이 가지는 분극에 해

당한다.

PVDF는 $-\text{CH}_2-$ $-\text{CF}_2-$ 의 반복 단위를 갖는 고분자로서, C-F bond가 큰 극성을 가진다. 이 고분자는 form-I(β -form), form-II (α -form), form-III (γ -form) 및 form-IV등의 결정형과 amorphous phase를 가진다.¹⁷ 이들 결정형들의 구조를 Fig. 3에 보여주었다. 이 중에서 form-II는 하나의 단위 세포(unit cell)안에 극성이 서로 반대 방향으로 향한 두 개의 사슬이 존재하기 때문에, 전체적으로 비극성 결정이며, 다른 것들은 모두 극성을 가진다. PVDF 박막의 양면에 금속 전극을 부착시키고, Fig. 4에 보여준 바와같이 두 전극 사이에 높은 전장을 걸어 주면, 필름 내부의 전기 쌍극자들(electric dipoles) 중 상당한 부분이 Fig. 5에서처럼 전장 방향으로 나열된다. 이와같이 외부 전장의 영향에 의하여, 쌍극자들을 나열시키는 과정을 극화(poling)라고 부른다. 일단 나열된 전기 쌍극자들은 큐리온도(Curie temperature) 이하에서는 매우 안정하여, 극화 전기

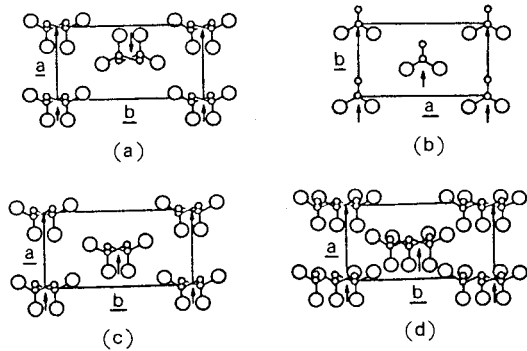


Fig. 3. Crystal structures of various crystalline forms of PVDF. Projections of C(small circles) and F(large circles) atoms of PVDF onto the ab planes of four of the five known crystal forms. (H's have been omitted). (a) α -phase(II), orthorhombic, $a=4.96\text{\AA}$, $b=9.64\text{\AA}$, $c=4.62\text{\AA}$ (b) β -phase(I), orthorhombic, $a=8.47\text{\AA}$, $b=4.90\text{\AA}$, $c=2.56\text{\AA}$ (c) δ -phase(IV), orthorhombic, $a=4.96\text{\AA}$, $b=9.64\text{\AA}$, $c=4.62\text{\AA}$ (d) γ -phase(III), monoclinic, $a=4.96\text{\AA}$, $b=9.67\text{\AA}$, $c=9.20\text{\AA}$, $\beta=93^\circ$ Arrows indicate dipole moment perpendicular to chain axis. See reference 17 for complete documentation.

장을 제거시킨 후에도 상당한 부분이 그대로 남아 있게 된다.⁵

어떤 물체가 가지는 영구 분극(permanent polarization)의 크기 \vec{P} 는 다음 식으로 표현된다.

$$\vec{P} = N \langle \vec{\mu} \rangle / V \quad (1)$$

여기서 $\langle \vec{\mu} \rangle$ 는 한 개의 전기 쌍극자가 가지는 쌍극자 능률(dipole moment)의 \vec{P} 방향 성분의 평균치이고, N은 부피 V 속에 들어 있는 쌍극자의 수이다. 영구 분극은 Fig. 5에서와 같이 표면 전하 Q에 의하여 증화되어 있다.

$$Q = A\sigma = AP \quad (2)$$

여기서 A는 전극의 면적이고, σ 는 표면 전하 밀도(surface charge density)이다. P는 온도의 함수이기 때문에 시료의 온도가 변하면 P가 변하고 따라서 Q도 변한다. 만일 이때, Fig. 5에서와 같이, 외부 도선으로 두 전극을 연결시켜 주면, 변화가 일어난 만큼의 전하가 외부 도선을 통하여 흐르게 된다. 이 전류가 초전성 전류(pyroelectric current) I_p 이고,

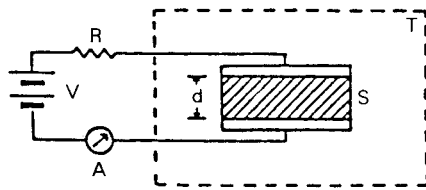


Fig. 4. Shape of the sample and the circuit diagram for poling.

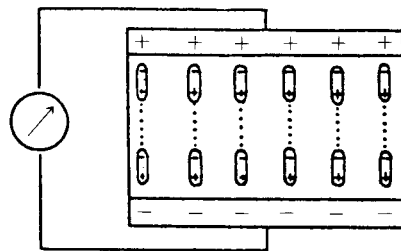


Fig. 5. Aligned dipoles after poling and the surface charges with neutralize the polarization.

다음의 식으로 표현된다.

$$I_p = (dQ/dt) = A(dP/dT) (dT/dt) \quad (3)$$

여기서 (dP/dT) 를 초전 계수(pyroelectric coefficient)라고 하며, 물질에 따라 다른 고유한 값을 가진다. 그러므로 초전성 전류 I_p 는 온도 변화율(dT/dt)에 비례하게 된다. 만일 온도를 높여줄 때($dT/dt > 0$) I_p 가 한 방향으로 흘렀다면, 온도를 낮추어줄 때($dT/dt < 0$)에는 전류의 방향이 반대가 되어야 한다.¹⁸

만일 극대화된 시료의 분극 P가 변형(strain)에 의하여 달라지는 경우에는 압전성이 나타난다.⁹ 압전성은 다음의 두 식으로 나타낼 수 있다.

$$P = -dX + \chi E \quad (4)$$

$$x = -S^E X + dE \quad (5)$$

여기서 x 는 탄성 변형(elastic strain), E 는 전장의 세기, d 는 변형 압전 계수 또는 상수(piezoelectric strain coefficient or constant), X 는 역학적 응력(mechanical stress), χ 는 유전 감수율(dielectric susceptibility), S^E 는 일정한 전기장 하에서의 탄성 컴플라이언스(elastic compliance)이다. 실험에서는 X 와 E 를 독립 변수로 택하는 것이 보통이다. 일반적으로 결정이 비등방형(anisotropic)이라고 하면 식(4)와 (5)는 텐서(tensor) 식이 되어 매우 복잡한 모양을 가진다.

극화(Poling) 및 측정 방법

극화(Poling)

고분자 박막의 극화 과정은 Fig. 6에 나타나 있다. 시간 $t=0$ 에서 필름의 양면에 부착된 전극에 전장 $E_p = V/d$ 를 걸어 주고(여기서 d 는 시료의 두께임), 시료 S의 온도를 상승시키기 시작한다. 실온(r.t.)에서 부터 시작하여 시간 $t=t_1$ 에서 시료의 온도가 T_p (poling temperature)에 도달하면 온도를 일정하게 유지시킨다. 이 온도에서 일정 시간(극화 시간: t_p ,

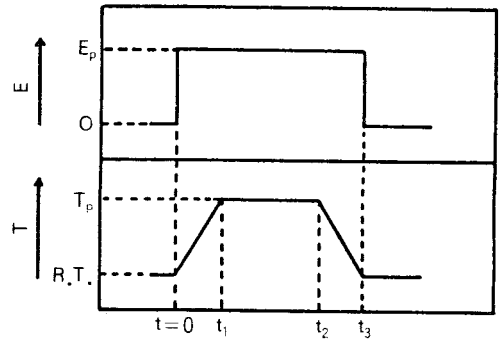


Fig. 6. Poling procedure. E_p =poling field, T_p =poling temperature, $t_p=t_2-t_1$ =poling time.

poling time) 동안 기다린 다음, 시간 $t=t_2$ 에서 전장을 걸어준 채로 실온까지 식혀 준다. 시료의 온도가 실온에 도달하면(시간 $t=t_3$ 에서) 걸어준 전장을 제거한다. 이와같이 극화된 고분자 박막은 압전성 또는 초전성을 가지며, Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 초전성을 가지는 경우에는 압전성도 동시에 가진다.

초전성의 측정

초전성 전류를 측정하는 방법에는 몇 가지가 있다. 여기서는 단계적 가열법(stepwise heating method)과,¹⁸ 토막 광선 조임법(chopped radiation method)을^{19,20} 소개하겠다. 단계적 가열법에 의하여 초전성을 측정하기 위하여는 Fig. 5에 보여준 것과 같은 간단한 회로가 필요한데, 전류의 크기가 nA 정도이기 때문에 전류계로는 electrometer를 사용하는 것이 좋다. 전기 회로에 대한 재능이 있으면 국내에서도 쉽게 구할 수 있는 FET 트랜지스터나 FET input 연산 증폭기(operational amplifier)를 가지고싼 값으로 쉽게 측정 회로를 만들 수 있다.

단계적 가열법으로 초전류(pyroelectric current)를 측정할 경우, 극화된 시료를 처음으로 가열하여 보면 비교적 큰 전류(약 $10^{-9} A cm^{-2} K^{-1}$)가 흐르는데, 이 중에는 초전류도 들어 있지만 대부분이 열 자극 전류(thermally stimulated current)이다.¹⁸ 이것은 극화시에 전극으로부터 고분자 시료 속으로 주입된 전하가 함정(trap)에 잡혀 있다가, 시료를 가열하여 주면 풀려나와 흐르기 때문에 발생한 전류로

서, 시간에 따라 감소하며, 비가역적이다. 이러한 TSC의 크기는 극화 후 첫번째 가열 과정에서 가장 큰 값을 나타내며, 초전류 보다 훨씬 큰 경우도 흔히 있기 때문에 TSC의 방해 없이 초전류만 측정한다는 것은 그리 쉬운 일이 아니다. 고분자의 초전성에 관한 논문이 이러한 판단 없이 발표되고 있는 것을 가꿈 볼 수 있다. 식 (3)에 의하면, 초전류의 크기 I_p 는 온도 변화율(dT/dt)에 비례해야 한다는 것은 이미 앞에서 언급한 바 있다. 극화된 PVDF 박막을 가열할 때 나오는 전체 전류를 Fig. 7에 보여 주었다. 첫번째 가열 과정(first heating cycle)의 전류에 비하여 두번째 가열 과정(second heating cycle)의 전류가 매우 작은 이유는, 처음 가열하는 동안 함정에 잠혀있던 대부분의 전하가 풀려나서 방전되어 버렸기 때문이다. 두번째 가열에서도 전체 전류 속에 섞여 있는 TSC의 크기는 초전성 전류의 크기와 비슷할 때도 있다.

단계적 가열 또는 냉각(stepwise heating or cooling)법에 의한 초전류의 측정에서는 Fig. 8에 보여

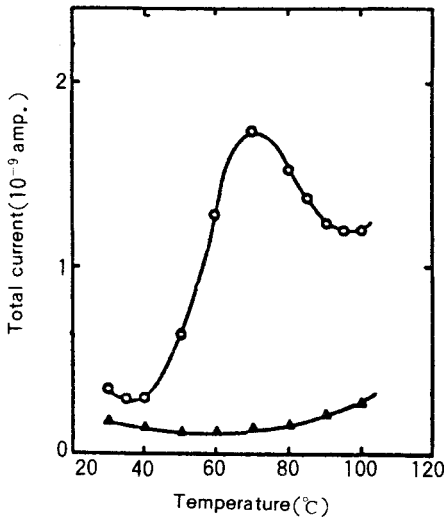


Fig. 7. Total current in the first and second heating cycles (biaxially stretched PVDF, $6\mu\text{m}$ thick; $E_p=1$ MV/cm, $T_p=80^\circ\text{C}$, $t_p=60\text{min}$). \circ , first heating cycle ($dT/dt=2^\circ\text{C}/\text{min}$); \triangle , second heating cycle ($dT/dt=2^\circ\text{C}/\text{min}$). (Reference 18).

준 바와 같이 처음에는 일정한 온도에 있던 시료를 시간 $t=t_0$ 에서 일정한 속도로 가열을 시작하면, $t<t_0$ 에서는 $dT/dt=0$ 이기 때문에 $I_p=0$ 이던 것이, $t>t_0$ 에서 부터는 $dT/dt>0$ 이 되기 때문에 전체 전류가 I_p 의 크기 만큼 갑자기 증가한다. 만일 시간 $t=t_1$ 에서 가열을 멈추었다면, 같은 이유로 인하여 전체 전류가 가열 이전의 수준으로 되돌아가기 때문에, I_p 만큼의 감소가 발생한다.

만일 시간 t_2 에서처럼 일정한 속도로 냉각을 시작하면, $dT/dt<0$ 이 되기 때문에, 초전류의 방향이 가열할 때와는 반대가 되어 전체 전류에 I_p 만큼의 감소가 나타날 것이며, 냉각을 정지하면 $dT/dt=0$ 이 되므로 전체의 전류가 원래의 수준으로 되돌아갈 것이다. 그러므로 시간 t_0, t_1, t_2, t_3 등에서 일어난 전체 전류의 변화의 폭이 초전류의 크기가 된다.

PVDF 박막의 초전류를 단계적 가열법으로 측정된 결과를 Fig. 9에 보여 주었다. 여기서 초전류 I_p 가 dT/dt 에 정확히 비례함을 보여주고 있으며, 이는 식

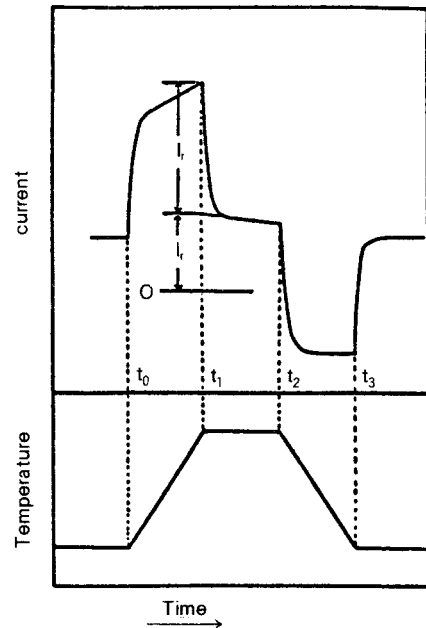


Fig. 8. Separation of the pyroelectric current, I_p , from the residual background current, I_r , in the stepwise heating and cooling method. (Reference 18).

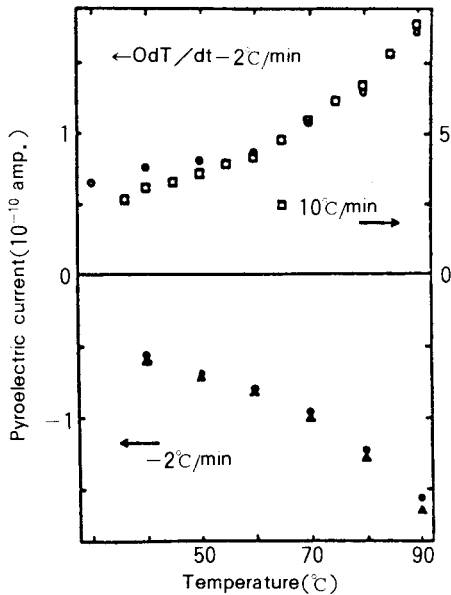


Fig. 9. Pyroelectric current of PVDF film(biaxially stretched, 6 μ m thick, Kureha). \circ , second heating cycle ($dT/dt=2^{\circ}C/min$); \bullet , second cooling cycle($-2^{\circ}C/min$); \square , third heating cycle($10^{\circ}C/min$); third cooling cycle($-2^{\circ}C/min$). (Reference 18).

(3)을 확인하는 것이다.

토막 광선 조임법에 의하여 초전성을 측정하는 장치를 Fig. 10에 보여 주었다. 광원으로부터 오는 빛을 빛살 토막기(light chopper)로 토막내어 시료에 쬐어주면서 흐르는 전류의 크기를 electrometer로 측정한다. 빛이 들어오는 동안에는 빛 에너지가 열 에너지로 변하면서, 시료의 온도가 올라가며($dT/dt > 0$), 빛이 끊긴 동안에는 온도가 내려간다($dT/dt < 0$). 따라서, 이 때 발생한 초전류는 빛살 토막기의 주파수와 같은 주파수를 가지는 교류가 되며, 그 모양을 Fig. 11에 보여 주었다. 일정한 시료의 모양과 크기에 대하여, 같은 실험 조건 하에서는 초전류의 진폭은 그 시료의 초전 계수에 비례하게 된다. 따라서 초전류의 진폭을 초전 계수의 크기에 대하여 도식한 검량선을 이용하면 초전 계수를 측정할 수 있게 된다.

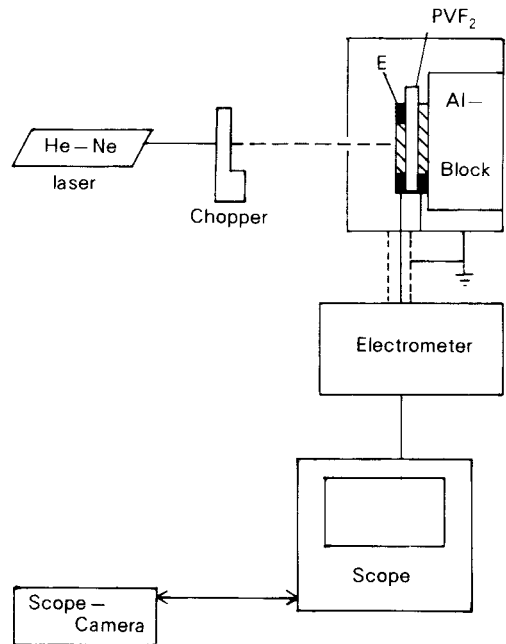


Fig. 10. Schematic diagram of a laser beam detector using pyroelectric PVDF film(Reference 19).

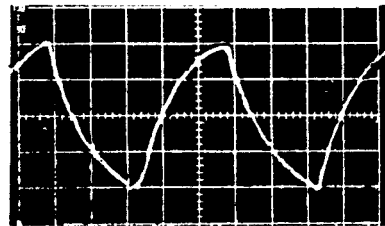


Fig. 11. Wave form of the pyroelectric current obtained by irradiating chopped light on the sample. Chopper frequency=10Hz, $E_p=1.6MV/cm$ (Reference 19).

PVDF 및 기타 초전성 고분자들

PVDF 와 VDF의 공중합체들이 지금까지 알려진 초전성 고분자 중에서 가장 높은 초전성을 가진다는 것은 이미 앞에서 말한 바 있다. 모든 초전성 물체가 그러하듯이, 이 고분자의 경우에도 초전성의 크기는 극화 조건에 따라 다르다. 또한 측정시의 시료의 온도에 따라서도 다른 값을 나타내는데, 측정시의 온

도에 대한 의존성은 Fig. 9에 잘 나타나 있다. 초전 계수가 극화 시간에 따라 증가하는 모양을 두 가지 다른 극화 온도에서 측정한 것을 Fig. 12에 보여 주었다. 이 결과에 의하면, 80°C에서 극화 전장의 세기가 1MV/cm 일 때, 초전 계수는 약 30분 이내에 거의 포화값에 도달한다. 그러나 30분 이후에도 매우 느리기는 하지만 조금씩 증가하고 있다. 극화 온도가 30°C일 때에는 초전 계수는 처음부터 매우 느리게 증가하고 있음을 알 수 있으며, 3시간이 지난 후에도 초전 계수의 크기는 80°C에서 극화된 시료의 그것에 비하여 약 2/3밖에 안된다. 그러나 30°C에서도 극화 시간을 충분히 길게 잡아서 67시간 동안 극화시키면 초전 계수가 거의 80°C에서 얻을 수 있는 값까지 올라간다.

극화 온도가 PVDF의 초전 계수에 미치는 영향은 Fig. 13에 나타내었다. 극화 온도가 PVDF의 유리 전이 온도인 -40°C보다 낮은 경우에는 초전 계수는 사실상 0인 것으로 나타났으며, 이것은 유리 전이

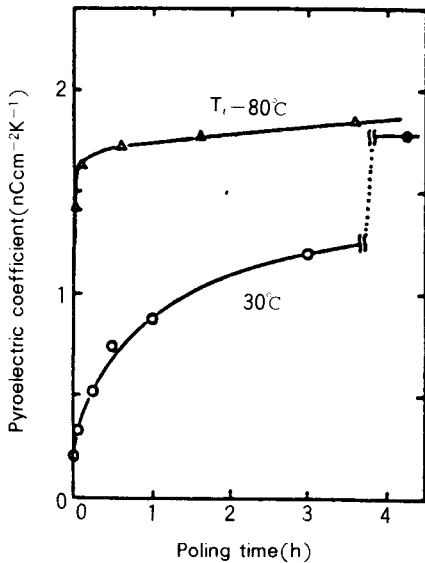


Fig. 12. Pyroelectric coefficient of PVDF film as a function of the poling time at 30°C and 80°C. $E_p=1$ MV/cm. Biaxially stretched film, 6 μ m thick, Kureha. The dark circle was obtained after poling for 67 hours at 30°C(Reference 18).

온도 이하에서는 극화가 사실상 일어나지 않았음을 의미한다. 그 보다 높은 온도에서는 온도에 따라 급격히 증가하며, 약 120°C 근처에서 포화 값에 도달한다. 이는 T_g 보다 낮은 온도에서는 고분자 사슬의 운동이 동결되어 있기 때문에 전장에 의한 쌍극자의 재정렬(reorientation)이 불가능한 까닭이다. 이보다 높은 온도에서는 PVDF 사슬의 열운동이 쌍극자의 재정렬을 가능하게 해준다. 이것은 Fig. 12에서 보듯이, 30°C에서의 극화 속도가 80°C에서의 극화 속도보다 느리다는 사실과도 잘 일치한다. 이는 PVDF의 초전성의 근원이 쌍극자의 재정렬에 의한 분극에 기인한다는 사실을 잘 뒷받침해 준다.

PVDF의 초전 계수가 극화 전기장의 세기에 따라 변화는 모양을 Fig. 14에 도시하였다. 이 곡선의 모양은 Fig. 2에서 처너 시료에 대한 이력 곡선 부분(OAB)과 비슷함을 알 수 있다. 이 곡선은 약 2MV/cm 정도에서 포화 값에 이른다. 그러므로 높은 초전 계수를 얻기 위하여는 PVDF 박막은 2MV/cm 정도의 높은 전기장과, 120°C 정도의 극화 온도 및 약

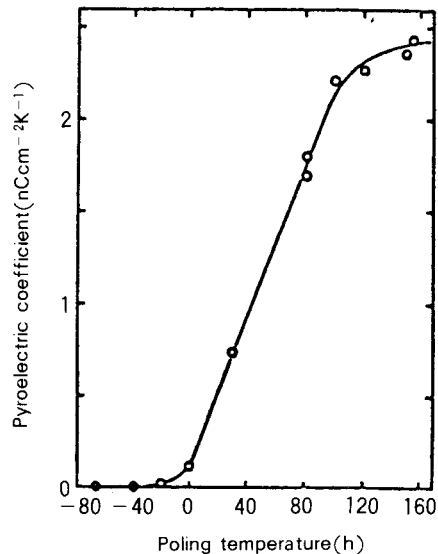


Fig. 13. Pyroelectric coefficient of PVDF film as a function of poling temperature. $E_p=1$ MV/cm. $t_p=30$ min. Biaxially stretched film, 6 μ m thick, Kureha(Reference 18).

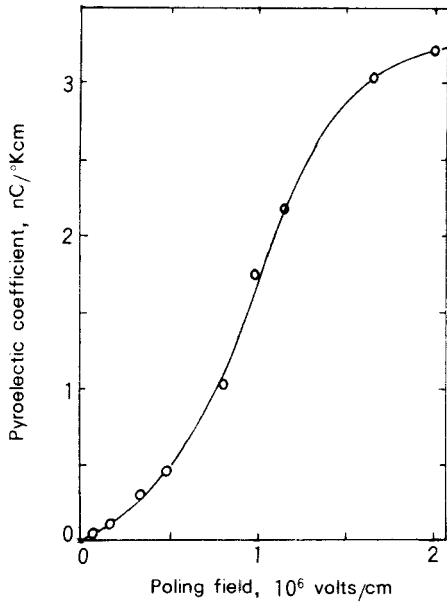


Fig. 14. Pyroelectric coefficient of PVDF film as a function of poling field at 80°C for $t_p=30$ min. Biaxially stretched film, 6 μ m thick, Kureha(Reference 18).

30분 정도의 극화 시간이 필요한 것으로 보인다. 그러나 이와 같이 심한 극화 조건 밑에서는 고분자 박막의 전기적 파괴(electric breakdown)가 일어날 가능성이 높기 때문에, 실제로는 80°C, 2MV/cm, 30 min의 극화 조건이 실용적이라는 것이 제안되었다.¹⁸ PVDF 이외에도 초전성인 고분자가 있으나, 그 초전계수의 크기가 PVDF의 그것에 미치지 못하고 있다. 이러한 고분자들을 Table 1에 열거하였다. 여기서 같은 PVDF라 할지라도 그 박막의 제조 방법에 따라서 상당한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. PVF는 PVDF보다 매 반복 단위마다 한개 썩의 F 원자가 수소로 바뀐 것으로서, 초전 계수의 크기는 PVDF에서 보다 약 1/3정도 밖에 안된다. 이것은 분극의 크기가 쌍극자 능률의 크기 이외에도 결정화도(crystallinity) 및 결정형 등과 같은 여러가지 요인에 의하여 지배받기 때문이다. 나일론-11의 초전 계수도 비교적 높은 편이며, 이는 나일론-11의 극성기(polar group)의 재정렬에 기인한다.

공중합 고분자 중 P(VDF-TFE) [poly(vinylidene

Table 1. Pyroelectricity in Various Polymers

Polymer	Pyroelectric Coefficient (nCcm ⁻² K ⁻¹)*	References
PVDF(solution cast)	1**	18,21
(laser evaporated)	1.5	23
(uniaxially stretched)	0.7	24
(biaxially stretched)	2.4	24
(biaxially stretched)	4.1	25
PVF(solution cast)	0.3**	18,21
(laser evaporated)	1.8	23
Polypropylene	0.002	26
PAN(solution cast)	0.1	23
(laser evaporated)	0.1	23
Polyacrylamide	0.1	23
PVC(laser evaporated)	0.1	23
PVCl ₂ (laser evaporated)	none	23
Poly(4-nitrostyrene)		
(laser evaporated, atactic)	0.06	23
Nylon-11	0.2~0.8	27
Leaves of the plum-like plant	0.0013	28
P(VDF-VF)(88.5%-11.5%)	1.5**	21
(solution cast)		
P(AN-VCL)(20-80%)	-0.003	18,29

*The pyroelectric coefficients listed here are $-(dP/dT)$ rather than (dP/dT) . The same convention is used throughout the text.

**measured at 35°C.

fluoride-co-tetrafluoro-ethylene)]가 비교적 높은 초전 계수를 가진다.^{18,22} 이 고분자는 그 공중합 비율에 따라 초전 계수도 달라진다. VDF(vinylidene fluoride) 단량체의 비율이 95%인 경우가 70%인 경우보다 더 높은 초전 계수를 보여준다. 이 95% 공중합체를 순수한 PVDF와 비교하면, 같은 극화 조건에서 더 높은 초전 계수를 가지나, 전기적 파괴가 훨씬 낮은 전장에서 일어나기 때문에, 달성할 수 있는 가장 높은 초전 계수의 값은 오히려 PVDF의 그것에 비하여 낮다. 그 뿐만 아니라 이 공중합 고분자에서는 전하의 주입(injection)이 많이 일어나기 때문에 배경 전류가 커서 순수한 초전 전류를 분리하기가 힘들다. 또한 분극이 안정하지 못하여 50°C

이상에서는 빠른 속도로 극화 상태가 소멸된다. 공중합 고분자 중에서 P(VDF-TrFE) [poly(vinylidene fluoride-co-trifluoro-ethylene)]가 초전성을 가진다는 것이 비교적 근래에 보고되었다.^{30,31} 매우 높은 초전성을 가지는 이물질의 단점은 70°C 이상에서는 초전성이 소멸된다는 것이다. 학자들은 이 온도가 이 물질의 큐리온도(Curie temperature)일 것으로 추측하고 있다. PVDF와 PVF[poly(vinyl fluoride)]의 혼합물(blend)은 PVF의 함량이 11.5%일 때 가장 높은 초전성을 보인다.^{18,21} 이는 혼합 비율이 11.5%일 때 초전성 결정인 form-I 및 form-III의 함량이 가장 높기 때문이다. 이 물질의 단점은 순수한 PVDF보다 역학적 특성이 다소 나쁘기 때문에, 1축(uniaxial) 또는 양축(biaxial)으로 늘여주기가 어려워져서, PVDF에서 처럼 연신에 의하여 초전성을 향상시키는 것이 어렵다는 것이다.

압전성의 측정

압전성 결정에 stress(또는 strain)를 줄 때 전장이 생기는 현상을 직접 효과(direct effect)라 하고, 반대로 전장을 걸어줄 때 strain(또는 stress)이 일어나는 현상을 반대 효과(converse effect)라고 한다. 만일 압전성 결정을 Fig. 15에서처럼 설치하고 아랫쪽 끝에 추를 매달았다면, 추의 무게가 너무 크지 않다면, 결정의 내부에 추의 무게에 비례하는 크기의 전장 E가 발생하게 된다. 이 전장의 방향에 대하여는 조금 뒤에 설명하기로 한다. 이 전장은 개회로 전압(open circuit voltage)으로 나타난다. 만일 이 결정을 절연체 위에 세워놓고 추를 올려 놓으면, 전장의

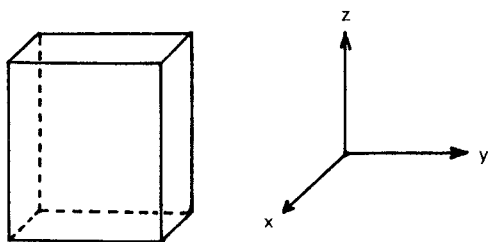


Fig. 15. Piezoelectric crystal.

방향이 반대가 된다. 이러한 것을 개회로에 대한 직접 효과(direct effect for open circuit)라고 하며, 다음의 두 식 중의 하나를 써서 규정할 수 있다.

$$g_{mi} = -(\partial E_m / \partial X_i)_D = (\partial x_i / \partial D_m)_X \quad (6)$$

$$h_{mi} = -(\partial E_m / \partial x_i)_D = -(\partial X_i / \partial D_m)_X \quad (7)$$

여기서 X는 stress, S는 strain이다.

만일 추가 없는 상태에서 이 압전성 결정에 전극을 증착시키고, 이 전극을 통하여 전장 E를 걸어주면, 걸어준 전장의 크기가 너무 크지 않을 경우, 전장의 세기에 비례하는 길이의 변화가 일어난다. 한 방향의 전장에 대하여 결정의 길이가 줄었다면, 반대 방향의 전장에 대하여는 길이가 늘어난다. 이것을 free converse effect라고 하며, 다음의 식으로 표현된다.

$$d_{mi} = -(\partial x_i / \partial E_m)_X = (\partial D_m / \partial X_i)_E \quad (8)$$

만일 이 결정의 양 끝을 클램프(clamp)에 물려서 길이의 변화가 일어나지 못하도록 하면(x=constant), 전장을 걸어줄 때 길이의 변화 대신 stress가 생길 것이다. 이것을 clamped converse effect라고 하며, 다음의 식으로 표현된다.

$$e_{mi} = -(\partial X_i / \partial E_m)_x = (\partial D_m / \partial x_i)_E \quad (9)$$

식 (8) 및 (9)에서 x, E, X는 vector이므로 d (piezoelectric strain constant라고 부름) 및 e (piezoelectric stress constant 라고 부름)는 tensor가 된다. 여기서 첨자 i 및 m은 직교좌표계의 축을 나타내며, 이들이 1, 2, 3이면 각각 x, y, z축을 뜻하고, 4, 5, 6이면 각각 x, y, z축을 중심으로 한 엇밀기(shear)를 나타낸다. g의 단위는 $m^2 \cdot C^{-1}$ (또는 $V \cdot m \cdot N^{-1}$), h의 단위는 $N \cdot C^{-1}$ (또는 $V \cdot m^{-1}$), d의 단위는 $m \cdot V^{-1}$ (또는 $C \cdot N^{-1}$), e의 단위는 $N \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$ (또는 $C \cdot m^{-2}$) 등이 흔히 쓰인다.

직접 효과의 측정: 압전 상수(piezoelectric constant)의 각 성분은 여러가지 변형 방식(deformation mode)에 대한 전기적 응답을 측정하여 알 수 있다. 그러므로 정방향의 시료에 x-축 방향의 stress X_1 를

가하고 z-축 방향의 전기적 이동(electric displacement) D_3 를 측정하면 $d_{31} = D_3/X_1$ 을 구할 수 있다. 그런데 이 때 x-축 방향의 변형 x_1 이외에 y-축 및 z-축 방향의 변형도 유발되는데, 비등방성(anisotropic) 결정에는 이들의 크기가 Poisson's ratio ν_{21} 및 ν_{31} 에 의하여 결정된다. C_{2v} 나 C_{1v} 대칭성을 가지는 결정에서는 d_{31} 은 e 상수와 다음과 같은 관계가 있다.

$$d_{31}/s_{11} = e_{31} - e_{32}\nu_{21} - e_{33}\nu_{31} \quad (10)$$

여기서 s 는 elastic compliance이다. 대부분의 문헌에 나타난 e_{31} 값은 d_{31} 에 Young's modulus $Y_{11} = 1/s_{11}$ 을 곱하여 얻은 것이다. 이러한 계산은 물론 식 (10)에서 뒤의 두 항이 첫항에 비하여 무시할 수 있을 경우에 성립하는 것이므로 근사적인 계산법이다. 그래서 이것은 흔히 "겉보기(apparent)" e_{31} 이라고 불린다. 한쌍의 유리판 사이에 얇은 시료 필름을 끼우고 유리판에 가해진 z-축 방향의 stress X_3 에 의하여 발생하는 응답 D_3 를 측정할 때는 상황이 약간 다르다. 이 경우에는 가해진 stress X_3 가 시료와 유리판 사이의 마찰로 인하여 shear stress를 유발시키기 때문에 변형에 있어서만 단일축 성질이 유지되고 stress에 있어서는 단일축 성질만 있다고 할 수 없다. 따라서 D_3/x_3 는 참된 e_{33} 값이지만 D_3/X_3 에서는 참된 d_{33} 가 아닌 "겉보기(apparent)" d_{33} 가 얻어진다.

PVDF 및 기타 압전성 고분자들

고분자의 압전성에 영향을 주는 몇 가지 인자들 중에서 가장 뚜렷한 영향을 주는 것이 잔여 분극(P_r , remanent polarization)일 것이다. 단축 연신시킨 PVDF(draw ratio=4)에 대하여 3가지 압전 상수 d_{31} , d_{32} , d_{33} 를 Fig. 16에서 P_r 의 함수로 나타내었다.³³ 매우 좋은 직선 관계가 3가지 압전 상수 모두에서 관찰되었다. d_{31} 및 d_{32} 는 모두 양수(positive)이며, 전자가 후자에 비하여 약 10배 가량 크다. d_{33} 는 음(negative)의 값을 가지며, 그 크기는 d_{31} 의 약 1.5배 가량 된다.

극화된(poled) VDF/TrFE 공중합체는 극화 과정

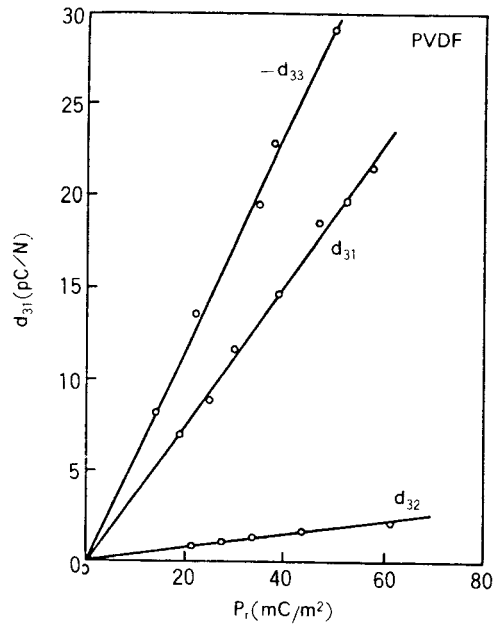


Fig. 16. Plots of d_{31} , d_{32} , and d_{33} as functions of remanent polarization P_r for a uniaxially stretched PVDF.³³

에서 기계적 성질이 많이 단단해지기 때문에 P_r 과 d_{31} 이 비선형 관계를 보여준다는 것이 알려진 바 있다. 그러나 겉보기 e_{31} 인 d_{31}/s_{11} 과 P_r 은, Fig. 17에서 볼 수 있듯이, 직선적 관계를 보여준다.^{1, 32, 34~36} 이 그림은 또한 연신시키지 않은 시료에서는 공중합 비율에 관계없이 실험치가 모두 직선 $d_{31}/s_{11} = 0.4 P_r$ 위에 있음을 볼 수 있다. 연신시킨 시료에서는 이 직선의 기울기가 공중합 비율에 따라 달라진다는 것을 볼 수 있다. 그 중에서 가장 낮은 큐리 온도를 가지는 VDF(52)/TrFE(48) 공중합체가 주어진 P_r 에서 가장 높은 압전성을 보인다.

Kawai¹가 PVDF에서 처음으로 압전성을 발견하였을 때 d_{31} 가 5pC/N이라고 보고하였으나, 그 후 극화 기술의 발전으로 인하여 25pC/N까지 개선된 바 있다.³² PVDF 필름을 연신시키거나 rolling 하여주면 극성 결정의 정렬이 일어나는데, 이러한 방법으로 압전 상수를 증가시킬 수 있다.³⁷ 또 높은 온도 및 고압 하에서 시료를 뜸들여줌으로써(annealing),³⁸ 또는 연신과 극화를 동시에 하여줌으로써,³⁹ 압전성

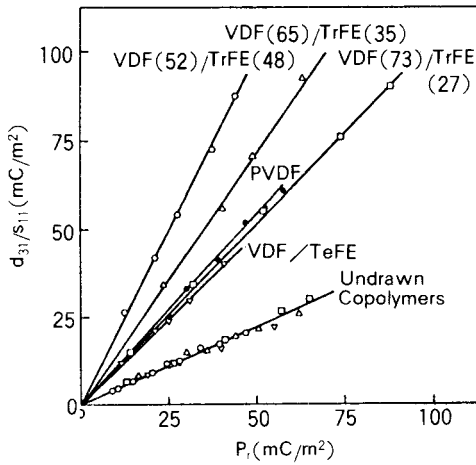


Fig. 17. Plots of piezoelectric constant d_{31}/s_{11} as a function of the remanent polarization P_r for an drawn and undrawn ferroelectric polymer.³²

을 높일 수 있다. 이 고분자의 d_{31} 값으로서 보고된 것 중 가장 높은 것은 40nC/N이다.

Rolling 하여준 VDF(52)/TrFE(48) 공중합 고분자는 더 높은 P_r 값을 가지며, 따라서 높은 d_{31} 값을 가진다.⁴⁰ VDF의 함량이 70~80%인 공중합체들은 매우 높은 (>100mC/m²) 잔여 분극(remanent polarization)을 가진다. 이는 이들이 높은 결정도(crystallinity)를 가지기 때문이다. 그러나 이들 공중합체는 비교적 높은 영율(Young's modulus)를 가지기 때문에 다소 낮은 d 값을 나타낸다. 그럼에도 불구하고 VDF 함량이 높은 공중합체들은 전기 역학적(electromechanical) 결합 인자(coupling factor)가 0.3이나 되기 때문에⁴⁰ 초음파 발생이나 검지기로서 전망이 매우 좋다. 전기 역학적 결합 인자란 전기 에너지가 역학적 에너지로 전환되는 효율을 또는 그 반대 방향의 전환 효율을 말하며 보통 k 로 나타낸다.

단축 연신시킨(uniaxially drawn) PVDF에 대하여 10Hz에서 측정된 d_{31} 과 k_{33} 의 온도 의존성을 Fig. 18에 보여주었다.^{41,42} d_{31} 의 실수 성분은 온도에 따라 계속적인 증가를 보이며, 특히 β -이완(relaxation) 영역에서는 빠르게 증가한다. 허수 성분은 이 영역에서 봉우리(peak)를 가진다. 그러나 k_{33} 는 전 영역에서 거의 일정한 값을 보여준다. 강유전체를 감도

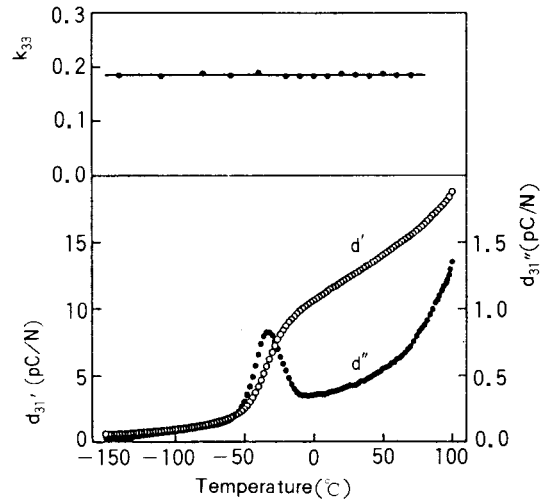


Fig. 18. Plots of complex piezoelectric constant d_{31} and electromechanical coupling factor k_{33} of PVDF as a function of temperature.^{41,42}

높은 변환자(transducer)로 사용하려면 이러한 온도 및 주파수 특성을 고려하지 않으면 안된다.

어떤 물질들은 극화를 거치지 않아도 압전성을 나타낸다. 이러한 물질을 본성적(intrinsic) 압전 물질이라 한다. 몇 가지 본성적 압전 물질을 Table 2에 열거하였다. 또는 Table 3에는 극화에 의하여 압전성을 갖게 되는 electret형 압전성 물질들을 수록하였다.

초전성 및 압전성 고분자의 응용

압전성 및 초전성을 갖는 고분자 박막은 다른 초전성 및 압전성 물질과 마찬가지로 각종 센서(sensor)로 사용할 수 있다. 초전성 박막은 열선(heat radiation)을 검출하는데 사용할 수 있으며, Fig. 10의 장치는 이러한 목적으로도 사용할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 Fig. 10의 장치를 써서 측정된 초전성 신호는 빛살 토막기의 주파수로 변조된(modulated) 교류이므로, lock-in amplifier를 써서 측정하면, 초전성에 의한 성분과 다른 위상을 갖는 신호를 제거할 수 있기 때문에 좀 더 순수한 초전성 전류를 측정할 수 있다. PVDF 박막의 초전성 응답을

Table 2. Piezoelectric Strain Constants of Some Intrinsically Piezoelectric Polymers (Reference 18)

Materials	$d_{14} = -d_{25}$ (pC/N)	References
Wood	-0.1	43
Cellulose Diacetate	-0.67	16
Cellulose Triacetate	-0.1	16
Bone	-0.2	44
Tendon	-2.0	13
Ligment	-0.3	13
Muscle	-0.4	13
Silk	-0.1	13
Deoxyribonucleic Acid	0.01	13
Poly(D-propylene oxide)	-0.02(0°C)	45
Poly(γ -methyl-D-glutamate), α -helix	-3.3	15
β -helix	-0.5	15
Poly(γ -methyl-D-glutamate), α -helix	1.7	15
Poly(γ -benzyl-L-glutamate),	-4	16
Poly(β -benzyl-L-aspartate),	-0.17	16

Axis 3 is parallel to the direction of molecular orientation. Axis 1 and 2 are equivalent and perpendicular to axis 3.

lock-in amplifier로 측정된 것을 Fig. 19에 빛살 토막기의 주파수의 함수로 나타내었다. 표면에 빛 흡수막을 입혀줌으로써 초전성 응답의 크기는 10배 정도 증가하였으나 최대 응답을 주는 주파수가 낮은 주파수로 이동하였음을 볼 수 있다.¹⁹ 이것은 빛 흡수막이 있음으로써 빛 에너지를 열 에너지로 전환시키는 효율은 높아졌으나, 빛 흡수막의 열용량에 의하여 응답이 느려지기 때문인 것으로 이해된다. 이러한 장치는 IR 검지기,⁵⁵ 레이저(laser) 광선 검지기,¹⁹ videcon^{56,57} 등에 사용할 수 있다. 특히 videcon등으로 사용할 경우 야간 투시경과 같은 것은 군사적 목적으로 사용할 수 있으며,⁵⁶ 전자 회로 기관의 열발생 부위를 찾아냄으로써 이상을 발견(trouble shooting)하는 목적으로도 이용된다.⁵⁶

압전성을 이용한 센서에는 두 가지가 있다. 그 하나는 전기적 신호를 역학적 신호를 바꾸는 기능을

Table 3. Piezoelectric Strain Constants of Polymer Electrets(Reference 18)

Materials	d_{31} (pC/N)	References
Carnauba Wax	*	14
Wax and Rosin	*	46
Anthracene(photoelectret)	0.16	47
PMMA	0.43	48
PVC	0.03 to 0.5	49
	-0.89	50
	11 to 80	51
Nylon-11	0.5	49
Polycarbonate	0.1	49
PVF	1 to 1.3	49
	7 to 70	29
Polyacrylonitrile	1	13
P(VDCN-VAc)	5.0	52
P(VDF-TrFE)	20	53, 54

* : Observed. Axis 3 is the direction of the poling field. Axis 1 is the direction of orientation. Axis 2 is perpendicular to axis 1 and 3. $d_{31} = d_{32}$ in unstretched samples.

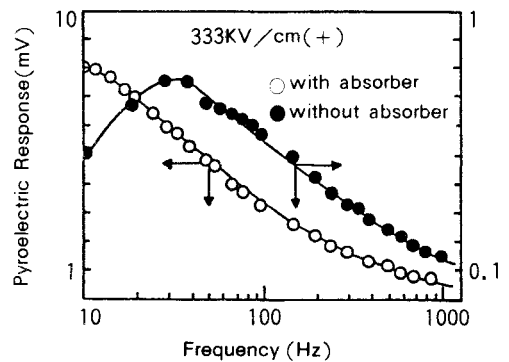


Fig. 19. Effect of light absorbing layer on the pyroelectric response of pyroelectric PVDF film irradiated with chopped light. The (+) mark indicates that the positively poled electrode was irradiated.¹⁹

갖는 것이고, 다른 하나는 역학적 신호를 전기적 신호로 바꾸는 기능을 갖는 것이다. 전자의 보기로는 함정용 음파 탐지기(sonar)의 송신 장치(transmitter), 전화의 수화기, 이어폰(earphone) 등을 들

수 있다. 후자의 보기로는 수중 음파 탐지기의 hydrophone, 마이크로폰(microphone), 터치버튼, 전자계산기의 키-보드 등을 들 수 있다. Fig. 20은 압전성 PVDF 박막을 마이크로폰 또는 음파 검지기

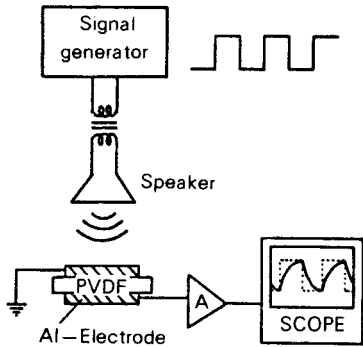


Fig. 20. Circuit diagram for piezoelectric sound-wave detection(Reference 58, 59).

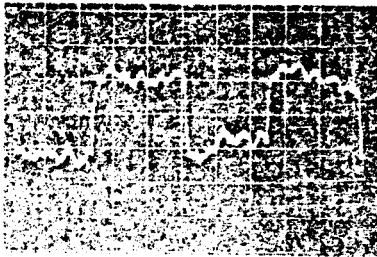


Fig. 21. Response of the piezoelectric sound-wave detector shown in Fig. 20 when square-wave voltage is applied to the speaker(Reference 58, 59).

(acoustic detector)로 사용한 실험 장치로서,⁵⁸ speaker에 사각파(square wave)를 걸어주고, 이 때 얻어진 압전성 신호(piezoelectric signal)를 증폭하여 오실로스코프로 볼 수 있도록 한 것이다. 주파수 100Hz의 사각파를 speaker에 걸어줄 때 얻어진 압전성 신호를 Fig. 21에 보여 주었다.⁵⁸ 압전성 PVDF 박막을 이용한 무접촉 스위치 또는 터치버튼의 구조를 Fig. 22에 보여 주었다.⁵⁸ 키를 누를 때 발생하는 압전성 신호를 오실로스코프로 볼 수 있는 장치이다. 이 장치를 이용하여 얻은 펄스 모양의 압전성 신호를 Fig. 23에 보여 주었다. 이러한 펄스를 게이트(gate) 회로에 입력시켜 사용하면 훌륭한 무접촉 스위치가 될 수 있다.

고분자 박막은 무기 재료에 비하여 가공성이 우수

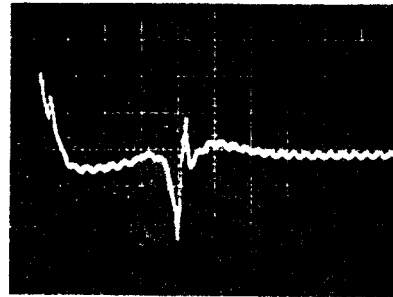


Fig. 23. Response of the touch-button shown in Fig. 22. The first pulse appeared upon applying finger pressure on the key and the second pulse upon releasing the finger pressure(Reference 58, 59).

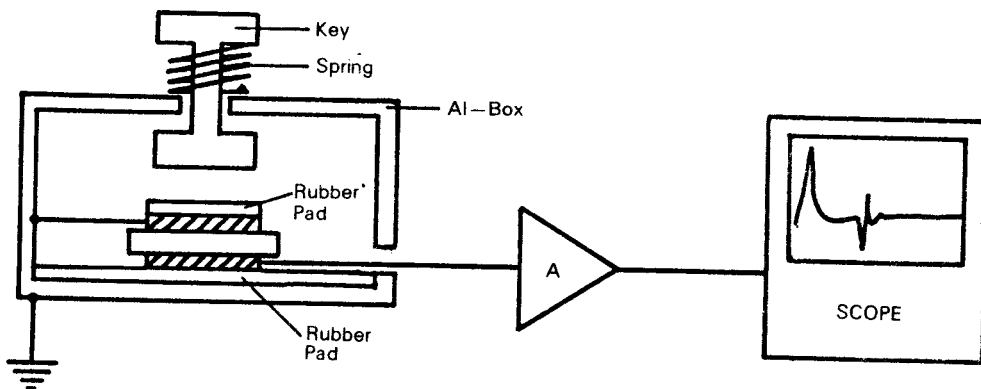


Fig. 22. Contactless touch-button using a piezoelectric PVDF film.(Reference 58, 59).

하며 다른 역학적 및 전기 역학적 특성을 지니며, 무게가 가볍다는 장점이 있는 반면, 초전 계수나 압전 계수가 아직은 무기 재료의 그것 보다 다소 열등하다는 단점이 있다. 또한 사용할 수 있는 온도 영역도 무기 재료에 비하여 좁다. 따라서 이들은 상호 보완적인 특성을 가지고 있는 것이다. 특히 고분자 박막은 무기 재료로서는 얻기 어려운 넓은 면적을 가지면서 매우 얇게 만들 수 있다는 것이 큰 장점 중의 하나이다. 이러한 모양의 초전성 박막에 어떤 물체의 영상을 갖는 빛을 쬐어줌으로써, 그 영상과 같은 모양의 하전된 표면이 얻어진다. 이러한 원리를 이용하면 새로운 형태의 복사기를 만드는 것이 가능할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. H. Kawai, *Jap. J. Appl. Phys.*, **8**, 975 (1969).
2. K. Nakamura and Y. Wada, *J. Polym. Sci., A-2*, **9**, 161 (1971).
3. J. G. Bergman, Jr., J. H. McFee, and G. R. Crane, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 203 (1971).
4. A. M. Glass, J. H. McFee, and J. G. Bergman, Jr., *J. Appl. Phys.*, **42**, 5219 (1971).
5. W. G. Cady, "Piezoelectricity", McGraw-Hill, New York, 1946.
6. S. B. Lang, "Sourcebook of Pyroelectricity", Gordon and Breach Science Pub., New York, 1974.
7. J. G. Schmidt, "Curiose Speculations Bey Schlaflosen Naechten (Chemnitz und Leipzig., 1707), in Saechsische Landesbibliothek, Dresden.
8. E. Fatuzzo and W. J. Merz, "Ferroelectricity", North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1967.
9. P. W. Forsberg, Jr., "Handbuch der Physik, Vol. 17, Dielektrika" (S. Fluegge, ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1956.
10. O. Heaviside, "Electrical Papers", McMillan, London, 1, 1892.
11. M. M. Perlman, "Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics", p. xvii (M. M. Perlman, ed.), The Electrochem. Soc., Princeton, N. J., 1973.
12. M. Eguchi, *Phil. Mag.*, **49**, 178 (1925).
13. E. Fukada, "Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics", p. 486 (M. M. Perlman, ed.), The Electrochem. Soc., Princeton, N. J., 1973.
14. E. P. Adams, *J. Franklin Inst.*, **204**, 469 (1927).
15. M. Date, S. Takasita, and E. Fukada, *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 61 (1970).
16. E. Fukada, M. Date, and T. Emura, *J. Soc. Mat Sci., Jpn.*, **17**, 335 (1968).
17. A. J. Lovinger in "Developments in Crystalline Polymers-I", ed. D. C. Bassett, Applied Science Publisher, London, 1982.
18. H. Lee, "Pyroelectricity of Homo-and Co-polymeric Vinylidene Fluoride and Blends", Ph. D. dissertation, Temple University, 1978.
19. K. Ryoo and H. Lee, *Polymer(Korea)*, **10**, 22 (1986).
20. M. Simhony and A. Shaulov, *J. Appl. Phys.*, **42**, 3741 (1971).
21. H. Lee, R. E. Salomon, and M. M. Labes, *Macromolecules*, **11**, 171 (1978).
22. A. Baise, H. Lee, B. K. Oh, R. E. Salomon, M. M. Labes, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 428 (1975).
23. A. W. Stephens, A. W. Levine, J. Fech, Jr., T. J. Zrebiec, A. V. Cafiero, and A. W. Garofalo, *Thin Solid Films*, **24**, 361 (1974).
24. J. H. McFee, F. G. Bergman, Jr., and G. R. Crane, *Ferroelectrics*, **3**, 305 (1972).
25. G. W. Day, C. A. Hamilton, R. L. Peterson, R. J. Phelan, Jr., and L. O. Mullen, *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 456 (1974).
26. J. J. Crosnier, F. Micheron, G. Dreyfus, and J. Lewiner, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4798 (1976).
27. M. H. Litt, C. Hsu, and P. Basu, *J. Appl. Phys.*, **48**, 2208 (1977).
28. S. B. Lang, *Science*, **196**, 985 (1977).
29. H. Lee, R. E. Salomon, and M. M. Labes, *J. Appl.*

- Phys.*, **50**, 3773 (1979).
30. K. Tashiro, M. Nakamura, M. Kobayashi, Y. Chantani, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **17**, 1452 (1984).
 31. H. Ymazaki, J. Ohwaki, T. Yamada, and T. Kitayama, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 772 (1981).
 32. T. T. Wang, J. M. Herbert, and A. M. Glass, "The Applications of Ferroelectric Polymers", Blackie and Son Ltd., London, 1988.
 33. R. G. Kepler and R. A. Anderson, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4490 (1978).
 34. T. Furukawa, J. X. Wen, K. Suzuki, Y. Takashina, and M. Date, *J. Appl. Phys.*, **56**, 829 (1984).
 35. T. Furukawa and J. X. Wen, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L677 (1984).
 36. J. X. Wen, *Polym. J.*, **17**, 399 (1985).
 37. T. T. Wang, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6091 (1979).
 38. K. Matsushinge, N. Nagata, S. Imada, and T. Takemura, *Polymer*, **21**, 1391 (1980).
 39. T. Furukawa, T. Goho, M. Date, T. Takamatsu, and E. Fukada, *Kobunshi Ronbunshu*, **36**, 685 (1979).
 40. T. Yagi, Y. Higshihata, K. Fukuyama, and J. Sako, *Ferroelectrics*, **57**, 327 (1984).
 41. H. Ohigashi, *J. Appl. Phys.*, **47**, 949 (1976).
 42. T. Furukawa, J. Aiba, and E. Fukada, *J. Appl. Phys.*, **50**, 3615 (1979).
 43. V. A. Bazhenov, "Piezoelectric Properties of Wood", Consultants Bureau, New York, 1961.
 44. E. Fukada, *Biorheology*, **5**, 199 (1968).
 45. T. Furukawa and E. Fukada, *Nature*, **221**, 1235 (1969).
 46. A. Meissner and R. Beckman, *Z. Tech. Physik*, **9**, 430 (1928).
 47. I. S. Zheludev and V. M. Fridkin, *Kristallografiya*, **3**, (1958).
 48. Kocharyan, *Dokl. Akad. Nauk, Arm., SSSR*, **36**, 277 (1963).
 49. H. Kawai, *Oku Buturi*, **38**, 1133 (1969).
 50. M. G. Broadhurst, C. G. Malmberg, F. I. Mopsik, and W. P. Harris, "Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics", p. 492 (M. M. Perlman, ed.), The Electrochem. Soc., Princeton, N. J., 1973.
 51. J. Cohen and S. Edelman, *J. Appl. Phys.*, **42**, 3072 (1971).
 52. S. Miyata, M. Yoshikawa, S. Tasaka, and M. Ko, *Polymer J.*, **12**, 857 (1980).
 53. T. Yamada, T. Ueda, and T. Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **52**, 948 (1981).
 54. T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6335 (1982).
 55. M. Tamura, S. Hagiwara, S. Matsumoto, and N. Ono, *J. Appl. Phys.*, **48**, 513 (1977).
 56. T. Coklin and E. H. Stupp, *Optical Eng.*, **15**, 513 (1976).
 57. A. Hadni, J. M. Bassia, X. Gerbaus, and R. Thomas, *Appl. Optics*, **15**, 2150 (1976).
 58. 이후성, "고분자 필름의 Piezo- 및 Pyro-electricity와 그의 응용", 연구결과 보고서(학술진흥재단, 1984. 11월).
 59. 류근상, "Poly(vinylidene fluoride) 필름에서의 Pyroelectricity와 Piezoelectricity 및 그 응용, 석사학위논문, 서강대학교, 1985.