

## 고분자의 초전성과 압전성

### Pyroelectricity and Piezoelectricity in Polymers

#### 이 후 성\*

#### 서 론

초전성(pyroelectricity)이란 가열(또는 냉각)에 의하여 전기가 발생하는 현상이며, 압전성(piezoelectricity)이란 변형력(stress)에 의하여 전기가 발생하는 현상이다<sup>1</sup>. 이들 두 현상은 모두 그 물체의 전기적 분극(electric polarization)의 변화에 기인한다. 무기물 중에서 초전성이나 압전성을 가지는 물질은 많이 알려져 있다. 그 예로서 TGS(triglycine sulfate), Rochelle염, KDP(potassium dihydrogen phosphate), 티탄산바륨(barium titanate) 등이 있다<sup>2</sup>.

Cady<sup>1</sup>와 Forsbergh<sup>3</sup>에 의하면 초전성에 관한 이론은 Lord Kelvin에 의하여 처음으로 만 들어졌다. 그는, canton이 1959년에 금방 깨어진 전기석 결정의 신선한 양쪽 표면이 서로 부호가 반대인 전하를 가진다는 사실을 관찰 하였음에 주목하고, 초전성 결정에는 영구 전기분극(permanent electric polarization)이 존재한다고 생각하였다. Heaviside<sup>4</sup>는 1892년에 제안하기를 왁스를 용융상태에서 전기장을 걸어준 채로 응고시키면 영구 분극을 가지게 될 것이라고 예측하였다. 그는 또한 영구 자기 분극을 가지는 물체를 자석(magnet)이라고 하듯이 영구 전기 분극을 가지는 물체에 대하여 “전석(electret)”이라는 말을 도입하였다. 이 말은 오늘날에는 좀 더 광범위한 의미로 쓰여서 저장된 전하를 가지는 모든 절연체에 대하여 사용된다<sup>5</sup>. Eguchi<sup>6</sup>는 1925년에 처음으로 유기물인 왁스와 resin을 가지고 전석을 만들었다. Fukada<sup>7</sup>에 의하면 이 최초의 전석의 분극은 매우 안정하여

오늘날까지도 상당량의 극성을 보유하고 있다 고 한다. Adams<sup>8</sup>는 이러한 왁스 전석으로 부터 초전성과 압전성을 처음으로 관찰하였다. 고분자 중에서의 압전성은 나무나<sup>9</sup> 동물의 뼈<sup>7</sup>와 같은 생체 물질<sup>9~11</sup>중에서 처음으로 발견되었다. poly( $\gamma$ -methyl-L-glutamate)<sup>12</sup>와 poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate)<sup>11</sup>와 같은 고분자는 매우 큰 초전성을 가지는 것으로 알려졌다. Kawai<sup>13</sup>는 1969년 poly(vinylidene fluoride)(약칭 PVF, 또는 PVDF) 박막에서 압전 현상을 관찰하였다. PVF<sub>2</sub>의 초전성이 보고된 것은 1971년에 이르러서이다<sup>14~16</sup>.

#### 분극과 극화(poling)

PVF<sub>2</sub>의 분극은 그 사슬구조-(CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 중의 전기음성도가 큰 F원자로 말미암아 C-F 결합이 큰 극성을 가지기 때문에 생기는 것이다. PVF<sub>2</sub> 박막의 양면에 금속 전극을 부착 시키고, 이 두 전극 사이에 높은 전기장을 걸어 주면(Fig. 1(a)), 필름 내부의 전기 쌍극자(electric dipole)의 상당한 부분이 Fig. 1(b)에서처럼 나열된다. 이와같이 외부 전기장을 영향 하에서 쌍극자들을 나열시키는 과정을 극화(poling)라고 한다. 일단 나열된 전기 쌍극자들은 큐리온도(curie temperature)이하에서는 매우 안정하여, 극화 전기장을 제거시킨 후에도 상당한 부분이 그대로 남아있게 된다<sup>2</sup>. 어떤 물체가 가지는 영구 분극의 크기  $\vec{P}$ 는 다음 식으로 표현된다.

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

\*서강대학교 화학과 (Hoosung Lee, Sogang University, 1-1 Shinsoo-dong, Mapo-ku, Seoul, Korea)

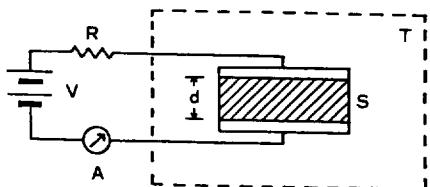


Fig. 1.(a) Circuit diagram for poling.

V : poling voltage, R : the series resistor,  
A : the current, S : the sample, d : thickness of the sample, T : the temperature chamber<sup>18</sup>.

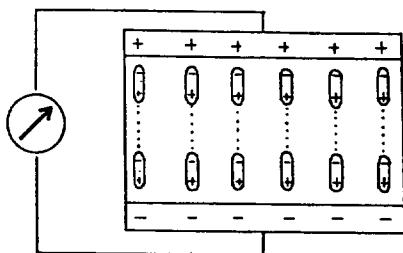


Fig. 1.(b) Aligned dipoles after poling and the surface charges which neutralize the polarization.

여기서  $\langle \vec{P} \rangle$ 는 한개의 전기 쌍극자가 가지는 쌍극자 능률(dipole moment)의  $\vec{P}$  방향 성분의 평균치이고, N은 부피 V속에 들어있는 쌍극자의 수이다. 영구 분극은 Fig. 1(b)에서와 같이 표면 전하Q에 의하여 중화되어 있다.

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

여기선 A는 전극의 면적이고  $\sigma$ 는 표면 전하밀도(surface charge density)이다.  $\vec{P}$ 는 온도의 함수이기 때문에 시료의 온도가 변하면  $\vec{P}$ 가 변하고 따라서 Q도 변한다. 만일 이 때 외부 도선에 의하여 두 전극을 연결시켜주면(Fig. 1(b)), 변화가 일어난 만큼의 전하가 외부 도선을 통하여 흘르게 된다. 이것이 초전전류(pyroelectric current)  $I_p$ 이다.

$$I_p = \frac{dQ}{dt} = A \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

만일 온도를 높여줄 때 ( $\frac{dT}{dt} > 0$ )  $I_p$ 가 어느 한 방향으로 흘렀다면, 온도를 낮추어줄 때

$(\frac{dT}{dt} < 0)$ 에는 전류의 방향이 반대가 되어야 한다<sup>17, 18</sup>.

만일 극화된 시료의 분극 P가 변형(strain)에 의하여 달라지는 경우에는 압전성이 나타난다<sup>1</sup>.

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

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

여기서 x는 탄성 변형(elastic strain), E는 전장의 세기, X는 역학적 응력(mechanical stress), d는 변형 압전 계수(piezoelectric strain coefficient),  $\chi$ 는 유전감수율(dielectric susceptibility),  $S^E$ 는 일정한 전기장 하에서의 탄성 컴플라이언스(elastic compliance)이다. 실험에서는 X와 E를 독립변수로 택하는 것이 보통이다. 일반적으로 결정이 비동방형(anisotropic)이라고 하면 식(4)와 (5)는 텐서(tensor)식이 되며 매우 복잡한 모양이 된다.

유전체(dielectrics) 결정 중에서 중심 대칭성이 아닌 결정은 압전성을 가진다(Fig. 2). 압전성 결정 중 자발적 분극(spontaneous polarization)을 가진 것은 초전성 결정이 된다. 초전성 결정 중에서 그 자발적 분극을 외부의 전장에 의하여 가역적으로 뒤바꿀 수 있는 것을 강유전성(ferroelectric) 결정이라 한다. 결정의 종류 32종 중에서 중심 대칭성이 아닌 것이 21종이고, 이 중에서 20종이 압전성 결정이다. 이들 20종 중에서 10종은 자발적 분극을 가지며, 따라서 초전성이다.

강유전성 결정에서 분극과 외부 전장과의 관계는 Fig. 3에 보여준 바와 같은 이력곡선을 나타낸다. “ferroelectric”이라는 명칭도 이 이력곡선의 모양이 “ferromagnetic” 물질의 자기 이력곡선과 유사하기 때문에 붙여진 것이다. 강유전성 물체에 외부 전기장을 걸어주면, 전기장 방향의 분극을 가진 영역(domain)이 많아져서 분극이 Fig. 3의 선 OA를 따라 증가한다. 전기장의 세기가 계속 증가하면 분극이 증가하다가 마침내 거의 포화 상태인 B에 이른다. 여

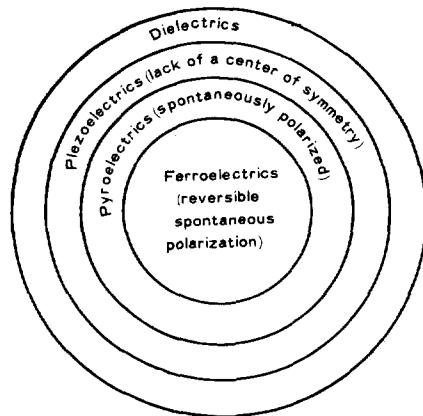


Fig. 2. Categorization of dielectrics, piezoelectrics, pyroelectrics and ferroelectrics<sup>18</sup>.

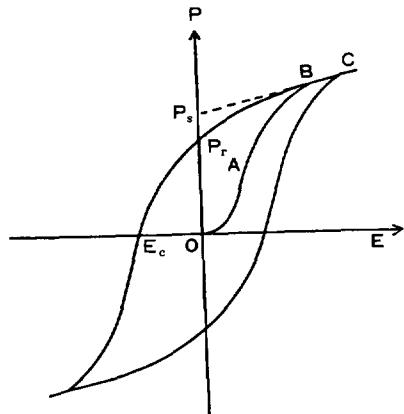


Fig. 3. Ferroelectric hysteresis loop. P : polarization, E : applied electric field,  $P_s$  : spontaneous polarization,  $E_c$  : coercive field.

기서 부터는 전기장에 따른 분극의 증가가 직선 BC에서처럼 완만해진다. 직선 BC를 전기장의 세기가 영인 곳까지 외삽하면 자발적분극  $P_s$ 가 얻어진다.

### 초전성의 측정법

고분자 박막의 극화 과정은 Fig. 4에 잘 나타나 있다<sup>18</sup>. 시간  $t=0$ 에서 시료 S의 온도를 상승시키기 시작한다. 보통은 이 때부터 직류 극화 전장  $E_p=V/d$ 를 걸어준다. 시료의 온도가 극화온도  $T_p$ 에 도달하면 ( $t=t_1$ ) 온도를 일정하게

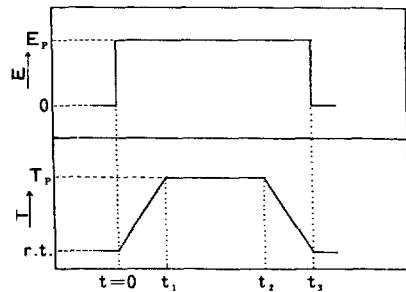


Fig. 4. Poling procedure.  $E_p$  = poling field,  $T_p$  = poling temperature,  $t_p = t_2 - t_1$  = poling time<sup>18</sup>.

유지시키면서 일정한 기간(극화시간 :  $t_p$ ) 동안 기다린 다음 전장을 걸어준 채로 실온까지 식혀 준다. 실온에서 외부전장을 제거한다. 이와 같이 극화된 고분자 박막은 압전성 또는 초전성 또는 양쪽을 다 가진다.

이제 초전성의 측정 방법부터 기술하여보자.

Fig. 1(b)에서와 같이 엘렉트로미터(electrometer)를 연결한다. 극화된 시료를 처음으로 가열하여 보면 비교적 큰 전류( $\sim 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \text{ sec}$ )가 흐르는데 이 중에는 초전 전류도 들어있지만 대부분이 열자극전류(thermally stimulated current : TSC)이다<sup>17,18</sup>. 이것은 극화시에 전극으로부터 주입된 전하가 함정에 빠져(trapped) 있다가 시료를 가열하여줄 때 풀려나온 것으로서 시간에 따라 감소하며 비가역적이다. 이러한 TSC의 방해없이 초전 전류만을 측정한다는 것은 그리 쉬운 일이 아니다. 고분자의 초전성에 관한 논문이 이와같은 판단 없이 발표되고 있음을 가끔 볼 수 있다. 여기서 식(3)을 상기하여 볼 필요가 있다. 식(3)에 의하면 초전 전류  $I_p$ 는 온도 변화율( $dT/dt$ )에 비례해야 한다는 것은 이미 기술한 바 있다. 극화된 PVF<sub>2</sub> 박막을 가열할 때 나오는 전체전류를 Fig. 5에 도시하였다. 처음 가열할 때(first heating cycle)의 전류에 비하여 두 번째 가열할 때(second heating cycle)의 전류가 매우 적은 이유는 처음 가열하는 동안 대부분의 함정에 빠졌던 전하가 풀려나서 방전되어 버렸기 때문이다<sup>18</sup>. 두 번

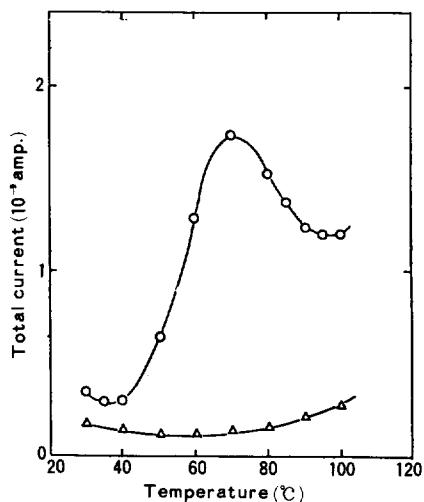


Fig. 5. Total current in the first and second heating cycles (biaxially stretched  $\text{PVF}_2$ ,  $6 \mu$ ,  $E_p = 10^4$  volts  $\text{cm}^{-1}$ ,  $T_p = 80^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 60\text{min.}$ ). ○, first cycle ( $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ) ; △, second cycle ( $2^\circ\text{C min}^{-1}$ )<sup>18</sup>.

째 가열에서도 전체전류 속에 섞여있는 TSC의 크기는 초전 전류의 크기와 비슷할 때도 있다.

전체전류속의 초전 전류만 분리해 내는 간단한 방법은 몇 가지 문헌에 자세히 기록되어 있다<sup>10~20</sup>. 여기서는 단계적 가열 또는 냉각(step-wise heating or cooling) 법에 의한 측정법<sup>17,18</sup>을 설명하기로 한다. Fig. 6에 보여준 바와 같이 처음에 일정한 온도에 있던 시료를 시간  $t=t_0$ 에서 일정한 속도로 가열하면,  $t < t_0$ 에서는  $dT/dt = 0$ 이던 것이  $t > t_0$ 에서는  $dT/dt > 0$  이므로 전체 전류가  $I_p$ 만큼 갑자기 증가한다. 이제 시간  $t_1$ 에서 가열을 멈추었다면, 같은 이유로 인하여 전체 전류에  $I_p$ 만큼의 감소가 발생한다. 만일 시간  $t_2$ 에서처럼 일정한 속도로 냉각을 시작하면  $dT/dt < 0$ 이 되므로 전체 전류에  $I_p$ 만큼의 감소가 나타날 것이며, 냉각을 정지하면  $dT/dt = 0$ 가 되므로 전체 전류의 크기가 원래의 수준으로 되돌아갈 것이다. 이 때  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  등에 처 일어나는 전체전류의 변화폭이 초전 전류의 크기가 된다.

$\text{PVF}_2$  박막의 초전 전류를 위의 방법으로 측

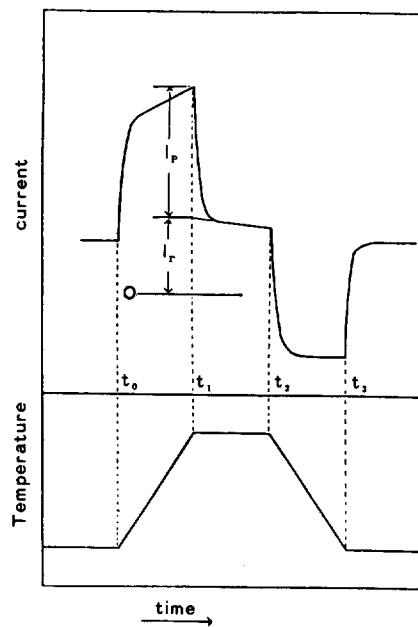


Fig. 6. Separation of pyroelectric current,  $I_p$ , from the residual current,  $I_r$ <sup>18</sup>.

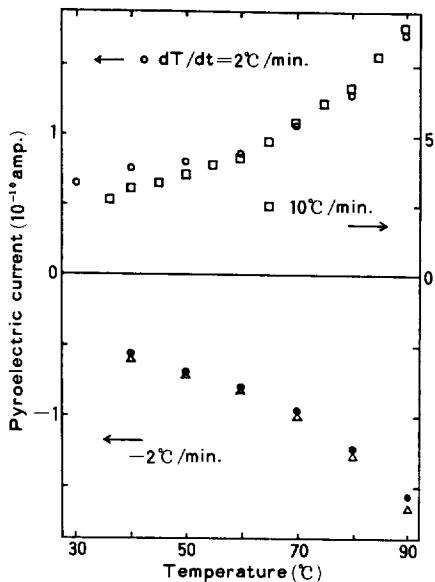


Fig. 7. Pyroelectric current of  $\text{PVF}_2$  film. ○, second heating cycle ( $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ) ; ●, second cycle cooling ( $-2^\circ\text{C min}^{-1}$ ) ; □, third cycle heating ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ) ; △, third cycle cooling ( $-2^\circ\text{C min}^{-1}$ )<sup>18</sup>.

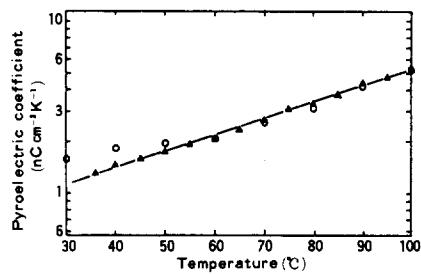


Fig. 8. Pyroelectric coefficient of PVF<sub>2</sub> film plotted on a semilogarithmic scale (The same sample as in Fig. 11)<sup>18</sup>.

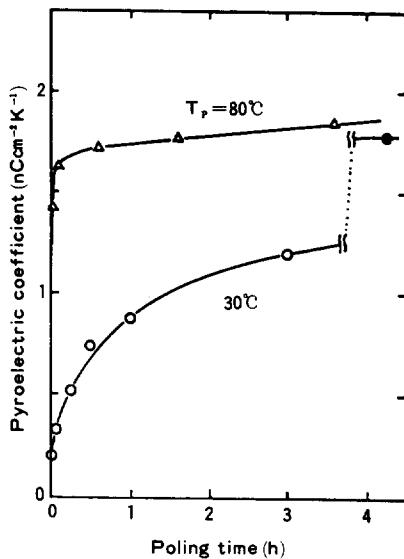


Fig. 9. Pyroelectric coefficient of PVF<sub>2</sub> film as a function of poling time for  $T_p = 80^\circ\text{C}$  ( $\Delta$ ) and  $30^\circ\text{C}$  ( $\circ$ ). (biaxially stretched  $6\ \mu$  PVF<sub>2</sub>,  $E_p = 10^6\ \text{volts cm}^{-1}$ ). ● was obtained after poling for 67 hours at  $30^\circ\text{C}$ <sup>18</sup>.

정한 결과를 Fig. 7에 도시하였다<sup>18</sup>. 여기서 초전 전류  $I_p$ 가  $dT/dt$ 에 정확히 비례함을 보여주며, 이는 식(3)을 확인하는 것이다.

### PVF<sub>2</sub>의 초전성

PVF<sub>2</sub>의 초전계수의 온도 의존성을 Fig. 8에 반대수 눈금상에 도시하였다<sup>18</sup>. 이는 적어도  $30^\circ\text{C}$ 에서  $100^\circ\text{C}$  사이에서는 PVF<sub>2</sub>의 초전계수는

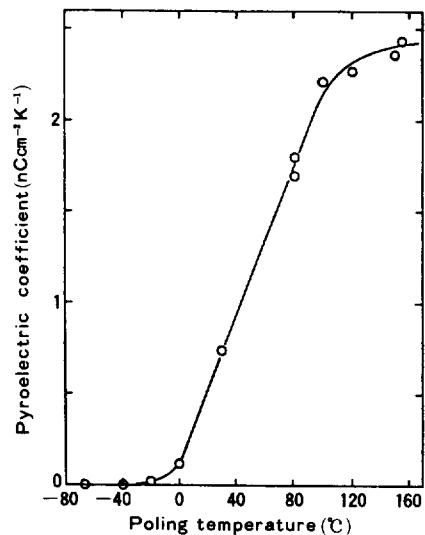


Fig. 10. Pyroelectric coefficient of PVF<sub>2</sub> film as a function of poling temperature (biaxially stretched  $6\ \mu$  PVF<sub>2</sub>,  $E_p = 10^6\ \text{volts cm}^{-1}$ ,  $t_p = 30\ \text{min}$ )<sup>18</sup>.

온도에 대하여 지수함수적으로 증가함을 의미한다. 그러나 이것은 어디까지나 실험적 결과임을 알아둘 필요가 있다.

초전 계수는 극화조건에 따라서 다른 값을 가진다. Fig. 9는 PVF<sub>2</sub>의 초전 계수가 극화 시간에 따라 증가하는 모양을 도시한 것이다<sup>18</sup>. 이 결과에 의하면  $80^\circ\text{C}$ 에서 극화전기장의 세기가  $10^6\ \text{volts/cm}$ 일 때 초전 계수는 약 30분 이내에 거의 포화값에 도달한다. 30분 이후에도 매우 느리기는 하지만 조금씩 증가하고 있다. 그러나 극화 온도가  $30^\circ\text{C}$  일 때에는 파이로 전기 계수는 매우 느리게 증가하고 있음을 알 수 있으며 3시간이 지난 후에도 초전계수의 크기가  $80^\circ\text{C}$ 에서 극화된 그것에 비하여 약  $2/3$ 정도 밖에 안된다.  $30^\circ\text{C}$ 에서도 극화시간을 충분히 길게 잡아서 67시간동안 극화시키면 초전 계수가 거의  $80^\circ\text{C}$ 에서 얻을 수 있는 값까지 올라간다. 극화 온도가 PVF<sub>2</sub>의 초전 계수에 미치는 영향은 Fig. 10에 보여주었다<sup>18</sup>. 극화 온도가 PVF<sub>2</sub>의 유리 전환 온도  $T_g = -40^\circ\text{C}$  보다 낮은 경우에는 초전 계수는 사실상 영이나, 그보다 높은 온도에서

는 온도에 따라 급격히 증가하며, 약 120°C 근처에서 포화 값에 도달한다. 이는  $T_g$ 보다 낮은 온도에서는 고분자 사슬의 운동이 동결되어 있기 때문에 전기장에 의한 쌍극자의 재정렬(re-orientation)이 불가능한 까닭이다<sup>18</sup>.  $T_g$ 보다 높은 온도에서는 PVF<sub>2</sub> 사슬의 열운동이 쌍극자의 재정렬을 가능하게 해준다. 이것은 Fig. 9에서 30°C에서의 극화 속도가 80°C에서의 극화 속도보다 낮다는 사실과도 잘 일치한다. 이는 PVF<sub>2</sub>의 초전성의 균원이 쌍극자의 재정렬에 의한 분극에 기인한다는 사실을 잘 뒷받침해 준다<sup>18</sup>. PVF<sub>2</sub>의 초전계수가 극화 전기장의 세기에 따라 변하는 모양을 Fig. 11에 도시하였다<sup>18</sup>. 이 곡선의 모양은 Fig. 3에서 처녀시료의 이력곡선 부분과 비슷함을 알 수 있다. 이 곡선은 약  $2 \times 10^6$  volts/cm 정도에서 포화값에 이른다는 것을 보여준다. 그러므로 높은 초전 계수를 얻기 위하여는 PVF<sub>2</sub> 박막은  $2 \times 10^6$  volts/cm 정도의 높은 전기장과, 120°C 정도의 온도가 필요하며 시간은 약 30분 정도가 필요한 것으로

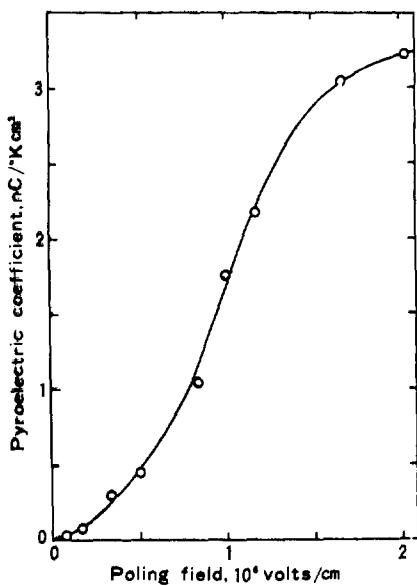


Fig. 11. Pyroelectric coefficient of PVF<sub>2</sub> film as a function of poling field(biaxially stretched 6 μ PVF<sub>2</sub>,  $T_p=80^\circ\text{C}$ ,  $t_p=30$  min.)<sup>18</sup>.

보인다. 그러나 이와같이 심한 극화조건 밑에서는 고분자 박막의 전기적 파괴(electric breakdown)이 일어날 가능성이 높기 때문에 실제로는 80°C,  $2 \times 10^6$  volts/cm, 30min.의 극화조건이 제안되었다<sup>18</sup>.

### 기타 초전성 고분자들

PVF<sub>2</sub> 이외에도 초전성인 고분자가 있으나, 그 초전 계수의 크기가 PVF<sub>2</sub>의 그것에 미치지 못하고 있다. 이러한 고분자들을 Table 1에 열거하였다. 여기서 같은 PVF<sub>2</sub>라 할지라도 그 박막의 상태에 따라서 상당한 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. PVF는 PVF<sub>2</sub>보다 매 반복

Table 1. Pyroelectricity in Polymers

Polymer	pyroelectric coefficient ( $\text{nC cm}^{-3} \text{K}^{-1}$ )*	References
PVF <sub>2</sub> (solution cast)	1**	18, 21
(laser evaporated)	1.5	22
(uniaxially stretched)	0.7	23
(biaxially stretched)	2.4	23
(biaxially stretched)	4.1	24
PVF (solution cast)	0.3**	18, 21
(laser evaporated)	1.8	22
Polypropylene	0.002	25
PAN (solution cast)	0.1	22
(laser evaporated)	0.1	22
Poly(acrylamide)	0.1	22
PVC (laser evaporated)	0.1	22
PVC <sub>2</sub> (laser evaporated)	none	22
Poly(4-nitrostyrene)		
(laser evaporated), atactic	0.06	22
Nylon-11	0.2~0.8	26
Leaves of the palmlike plant	0.0013	27
P(VF <sub>2</sub> -VF) (88.5% - 11.5%), solution cast	1.5**	21
P(AN-VCl <sub>x</sub> ) (20~80%),	-0.003	18, 28

\*The pyroelectric coefficients listed here are  $-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$

rather than  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$  as defined in the text. The same convention is used throughout the paper.

\*\*measured at 35°C

단위마다 한 개의 F원자가 작은 것으로서, 초전계수의 크기는 PVF<sub>2</sub>에서보다 약 1/3 정도밖에 안된다. 이것은 분극의 크기가 쌍극자 능률의 크기 이외에도 결정도(degree of crystallinity), T<sub>g</sub>, 형태학(morphology) 등의 여러가지 요인에 의하여 지배받기 때문이다<sup>18</sup>. 나일론-11의 초전 계수도 비교적 높은편이며<sup>26</sup>, 이는 나일론-11의 극성기(polar group)의 재정렬에 기인한다. 공중합 고분자 중 P(VF<sub>2</sub>-TFE)[poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)]이 비교적 높은 초전 계수를 가진다<sup>17,18</sup>. 이 고분자는 그 공중합 비율에 따라 초전 계수도 달라진다. vinylidene fluoride 단량체의 비율이 95%인 경우가 70%인 경우보다 더 높은 초전 계수를 준다. 이 95%-공중합체를 순수한 PVF<sub>2</sub>와 비교하면 같은 극화조건에서 더 높은 초전계수를 가지나, 전기적 파열이 훨씬 낮은 전기장에서 일어나기 때문에, 탈성할 수 있는 가장 높은 초전 계수의 값은 오히려 PVF<sub>2</sub>의 그것에 비하여 낮다. 그 뿐만 아니라 이 공중합 고분자에서는 전하 주입이 많이 일어나기 때문에 배경전류가 커서 순수한 초전 전류를 분리하기가 힘들다. 또한 분극이 안정하지 못하여 50°C 이상에서는 빠른 속도로 감소한다. P(VF<sub>2</sub>-TrFE)[poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)]에서의 초전성이 근래에 보고되었다<sup>29,30</sup>. 매우 높은 초전성을 가지는 이 물질의 단점은 70°C 이상에서는 초전성이 소멸된다는 것이다. 이 온도가 아마도 큐리 전환온도인 것으로 보인다. PVF<sub>2</sub>와 PVF<sub>2</sub>의 혼합물(blend)에서는 PVF<sub>2</sub>가 11.5%일 때 가장 큰 초전성을 보인다<sup>18,21</sup>. 이것은 이 혼합 비율에서 초전성 결정형인  $\beta$ 형과  $\gamma$ -형의 함량이 함량이 가장 많이 생기는 까닭이다. 이 물질의 단점은 순수한 PVF<sub>2</sub>와는 달리 매우 끊어지기 쉬워서 한 방향 또는 두 방향으로 늘려 줌으로서 초전성을 증가시키는 것이 불가능하다는 것이다.

### 압전성 고분자들

압전성의 측정은 Fig. 12와 같은 장치를 이용

폴리머 제10권 제2호 1986년 4월

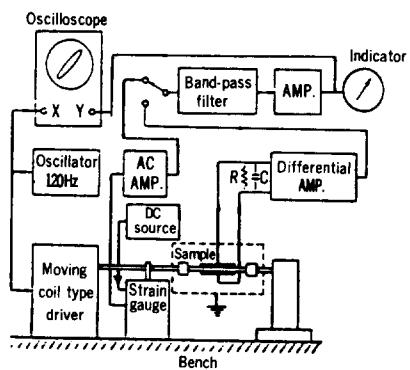


Fig. 12. Schematic representation of apparatus for elongational piezoelectricity<sup>5</sup>.

Table 2. Piezoelectric Strain Constants of Polymers which have Intrinsic Piezoelectricity

	$d_{14} = -d_{35}$ (PCN <sup>-1</sup> )	references
Wood	-0.1	9
Cellulose diacetate	-0.67	11
Cellulose triacetate	-0.1	11
Bone	-0.2	10
Tendon	-2.0	7
Ligament	-0.3	7
Muscle	-0.4	7
Silk	-1.0	7
Deoxyribonucleic acid	0.01	7
Poly(D-propylene oxide)	-0.02 (0 °C)	32
Poly( $\gamma$ -methyl-L-glutamate)		
$\alpha$ -helix	-3.3	12
$\beta$ -helix	-0.5	12
Poly( $\gamma$ -methyl-D-glutamate),		
$\alpha$ -helix	1.7	12
Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate)	-4	11
Poly( $\beta$ -benzyl-L-aspartate)	-0.17	11

Axis 3//direction of molecular orientation.

Axis 1 and 2 are equivalent and  $\perp$  axis 3.

하여 측정할 수 있다<sup>21</sup>. 여기서 moving coil type driver는 발진기의 신호에 따라 시료에 응력을 걸어주고, 이에 의한 변형을 strain gauge로 측정한다. 여기서 발생한 압전 신호가 differential amplifier에 의하여 증폭된다. 어떤 물질들은 극화를 거치지 않아도 압전성을 나타

**Table 3.** Piezoelectric Strain Constant of Polymer Electrets

	$d_{31}$ (PCN <sup>-1</sup> )	References
Carnauba wax	*	8
Wax and rosin	*	33
Anthracene(photoelectret)	0.16	34
PMMA	0.43	35
PVC	0.33~0.5 -0.89 11~80	36 37 38
Nylon-11	0.5	36
Polycarbonate	0.1	36
PFV	1~1.3 7~70	13, 36 38
Polyacrylonitrile	1	7
PFV <sub>2</sub>	6.7	13
P(VKCN-VAc)	5.0	39
P(VF,-TrFE)	20	40, 41

Axis 3//direction of poling field.

Axis 1//direction of orientation.

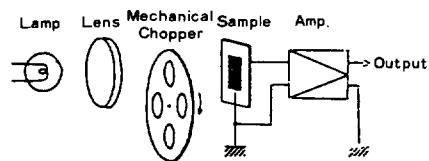
Axis 2  $\perp$  axis 1 and 3 ( $d_{31}=d_{32}$  for unstretched samples).

\*Observed.

낸다. 이들을 내재성 (intrinsic) 압전 물질이라 부른다. 몇 가지 내재성 압전 물질을 Table 2에 수록하였다. 또 Table 3에는 극화에 의하여 압전성을 갖게되는 물질들을 수록하였다. 여기서  $d_{14}$  또는  $d_{31}$ 등은 식(5)의 변형 압전계수이고, 하단 침자의 첫 수는 전기장의 방향을, 둘째수는 변형의 방향을 표시한다. 여기서 x, y, z 축 방향을 1, 2, 3으로 각각 나타내며, x, y, z 축 방향의 엇밀기 (shearing) 성분을 4, 5, 6으로 각각 나타낸다. 압전성의 극화조건에 대한 의존성은 Fig. 9, 10, 11에서와 비슷한 모양을 가진다.

### 초전성 및 압전성 고분자의 응용

초전성 및 압전성을 갖는 고분자 박막은 다른 초전성 및 압전성 물질과 마찬가지로 각종 센서 (sensor)로 사용할 수 있다. 초전성 박막은 열선을 검출하는데 사용할 수 있으며, Fig. 13은 이러한 장치의 일개를 보여준다<sup>42</sup>. 이러한 장치는 IR 검지기<sup>42</sup>, 레이저 (laser) 광선 검지기<sup>19</sup>, videcon<sup>43, 44</sup> 등에 사용할 수 있다. 특히 videcon



**Fig. 13.** Schematic diagram for measuring the pyroelectricity dynamically<sup>42</sup>.

등으로 사용할 경우 야간 투시경과 같은 것은 군사적 목적에 쓸 수 있으며<sup>43</sup>, 전자 회로 기판의 열 발생 부위를 찾아냄으로서 이상을 발견 (trouble shooting)하는 목적으로도 이용된다<sup>43</sup>. 압전성을 이용한 센서로서는 두 가지가 있다. 그 하나는 전기적인 신호를 역학적 신호로 바꾸는 기능을 갖는 것이고, 다른 하나는 역학적 신호를 전기적 신호로 바꾸는 기능을 갖는 것이다. 전자의 보기로는 합정용 음파탐지기 (SONAR)의 송신기 (transmitter), 전화의 수화기, 이어폰 (earphone) 등을 들 수 있다. 후자의 보기로는 음파탐지기의 수신기, 마이크로폰, 터치버튼, 전자 계산기의 키-보드 등을 들 수 있다<sup>45</sup>. 고분자 박막은 무기 재료에 비하여 가공성이 우수하고 무게가 가볍다는 장점이 있는 반면, 초전 계수나 압전 계수가 아직은 무기 재료의 그것보다 다소 떨어진다는 단점이 있다. 또한 사용할 수 있는 온도 영역도 무기 재료보다 열등하다. 따라서 이들은 서로 상호 보완적인 기능을 가지고 있는 것이다. 특히 고분자 박막은 무기 재료로서는 얻기 어려운 넓은 면적을 가지고, 매우 얇게 만들 수 있어서, 여기에 어떤 물체의 영상 (image)을 갖는 빛을 쪼여줌으로서 그 영상과 같은 모양의 하선된 표면이 얻어진다. 이러한 원리를 이용하면 새로운 형태의 복사기를 만드는 것이 가능할 것으로 생각된다.

### 참 고 문 헌

1. W. G. Cady, "Piezoelectricity", McGraw-Hill, New York, 1946.
2. E. Fatuzzo and W. J. Merz, "Ferroelec-

- tricity", North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1967.
3. P. W. Forsbergh, Jr., "Handbuch der Physik, Vol. 17, Dielektrika", S. Flügge, ed., Springer-Verlag, Berlin 1956.
  4. O. Heaviside; "Electrical Papers", Mcmillan, London, 1, 488 (1892).
  5. M. M. Perlman, "Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics", P. xvii, Ed. by M. M. Perlman, The Electrochem. Soc, Princeton, N. J., 1973.
  6. M. Eguchi, *Phil. Mag.*, **49**, 178 (1925).
  7. E. Fukada; "Electrets, Change Storage and Transport in Dielectrics", P. 486, Ed. by M. M. Perlman, The Electrochem. Soc., Princeton, N. J., 1973.
  8. E. P. Adams, *J. Franklin Inst.*, **204**, 469 (1927).
  9. V. A. Bazhenov, "Piezoelectric Properties of Wood", Consultants Bureau, New York, 1961.
  10. E. Fukada, *Biorheology*, **5**, 199 (1968).
  11. E. Fukada, M. Date, and T. Emura, *J. Soc. Mat. Sci. Japan*, **17**, 335 (1968).
  12. M. Date, S. Takasita, and E. Fukada, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 8, 61 (1970).
  13. H. Kawai, *Jap. J. Appl. Phys.*, **8**, 875 (1969).
  14. K. Nakamura and Y. Wada, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 9, 161 (1971).
  15. J. G. Bergman, Jr., J. H. McFee, and G. R. Crane; *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 203 (1971).
  16. A. M. Glass, J. H. McFee, and J. G. Bergman, Jr., *J. Appl. Phys.*, **42**, 5219 (1971).
  17. A. Baise, H. Lee, B. K. Oh, R. E. Salomon, and M. M. Labes; *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 428 (1975).
  18. H. Lee; "Pyroelectricity of Homo- and Copolymeric vinylidene fluoride and blends", Ph.D. dissertation, Temple University, 1978.
  19. 류근상, 이후성, 폴리머(투고).
  20. M. Simphony 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. W. Stephens, A. W. Levine, J. Fech, Jr., T. J. Zrebiec, A. V. Cafiero, and A. M. Garofalo, *Thin Solid Films*, **24**, 361 (1974).
  23. J. H. McFee, J. G. Bergman, Jr., and G. R. Crane, *Ferroelectrics*, **3**, 305 (1972).
  24. G. W. Day, C. A. Hamilton, R. L. Peterson, R. J. Phelan, Jr., and L. O. Mullen, *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 456 (1974).
  25. J. J. Crosnier and F. Micheron, G. Dreyfus, and J. Lewiner, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4798 (1976).
  26. M. H. Litt, C. Hsu, and P. Basu, *J. Appl. Phys.*, **48**, 2208 (1977).
  27. S. B. Lang, *Science*, **196**, 985 (1977).
  28. H. Lee, R. E. Salomon, and M. M. Labes, *J. Appl. Phys.*, **50**, 3773 (1979).
  29. K. Tashiro, M. Nakamura, M. Kobayashi, Y. Chatani, and H. Tadokoro, *Macromolecules*, **17**, 1452 (1984).
  30. H. Yamazaki, J. Ohwaki, T. Yamada, and T. Kitayama, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 772 (1981).
  31. T. Furukawa, Y. Uematsu, K. Asakawa, and Y. Wada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2675 (1968).
  32. T. Furukawa and E. Fukada, *Nature*, **221**, 1235 (1969).
  33. A. Meissner and R. Beckman, *Z. Tech. Physik*, **9**, 430 (1928).
  34. I. S. Zheludev and V. M. Fridkin, *Kristallografiya*, **3**, (1958).
  35. Kocharyan, *Dokl. Akad. Nauk, Arm., SSSR*, **36**, 277 (1963).
  36. H. Kawai, *Oyo Buturi*, **38**, 1133 (1969).
  37. M. G. Broadhurst, C. G. Malmberg, F. I. Mopsik, and W. P. Harris, "Electrets, Charge Storage and Transport in Dielectrics", p. 492, Ed. by M. M. Perlman, The Electrochem. Soc., Princeton, N.J., 1973.
  38. J. Cohen and S. Edelman, *J. Appl. Phys.*, **42**, 3072 (1971).
  39. S. Miyata, M. Yoshikawa, S. Tasaka, and M. Ko, *Polymer J.*, **12**, 857 (1980).
  40. T. Yamada, T. Ueda, and T. Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **52**, 948 (1981).
  41. T. Yamada, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6335 (1982).
  42. M. Tamura, S. Hagiwara, S. Matsumoto, and

- N. Ono, *J. Appl. Phys.*, **48**, 513 (1977).
43. T. Conklin and E. H. Stupp, *Optical Eng.*, **15**, 513 (1976).
44. A. Hadni, J. M. Bassia, X. Gerbaux, and R. Thomas, *Appl. Optics*, **15**, 2150 (1976).
45. 이후성, 제 6 회 고분자 학계대학, 경주코오롱 호텔, 1984.