

초전성 PVDF 박막을 이용한 레이저 검지기의 특성

류 근 상 · 이 후 성

서강대학교 화학과
(1986년 2월 3일 접수)

Characteristics of Pyroelectric PVDF Laser Beam Detector

Kunsang Ryoo and Hoosung Lee

*Department of Chemistry, Sogang University, 1-1 Shinsoodong,
Mapoku, Seoul 121, Korea*

(Received February 3, 1986)

Abstract: A laser beam detector has been constructed using a piece of pyroelectric PVDF film and the response characteristics have been measured as a function of the chopper frequency and the poling field. The frequencies corresponding to the maximum current response appeared at around 80 Hz for the films poled at 33 kV/cm and at around 30 Hz for the films poled at 333 kV/cm to 1.6 MV/cm. This is an indication that films poled under a higher poling field attain lower inhomogeneity in the spatial distribution of polarization. When the positive electrode was irradiated, the magnitude of the response signal was higher by a factor of about four than that obtained by irradiating the negative electrode. This is a good indication of the inhomogeneous distribution of polarization in the thickness direction. With a light absorbing layer coated on the irradiated electrode, the magnitude of the current response increased by a factor of about ten, while the maximum response frequency shifted below 10 Hz. This is attributed to the time delay for the heat to reach the pyroelectric polymer layer. A possibility of using the detector system in measuring the pyroelectric coefficient has been studied.

서 론

고분자의 초전성(pyroelectricity)과 압전성(piezoelectricity)이 알려진 것은 약 15년 전의 일이다^{1,2}. 이러한 성질을 가지는 고분자 중에서 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는 가장 큰 초전계수(pyroelectric coefficient)를 가지는 것으로 알려졌다^{3~6}. 초전성 PVDF 필름을 이용하여 레이저(laser)광선 검지기를 만들 경우, 그 응답 특성은 레이저의 빛살자르개(light chopper)의 주파수와, 고분자의 이완특성, 빛을 받는 전극면의 극성(polarity), 극화조건 등과 같은 여러가지 인자들의 함수로 나타난다^{7~9}. 과

거의 연구들은 대부분 PVDF의 물성을 알고 있었던 것^{3,4,10}, 몇 개의 논문이 빛살자르개의 주파수와 전극의 극성에 대한 영향을 보고한 바 있다^{7~9,11}. PVDF에 있어서 초전성의 근원은 극화(poling)에 의하여 나열된 쌍극자(dipole)에 의한 분극(polarization)의 온도의존성($P(T)$)에 기인한다³. 초전계수란 이 분극의 온도에 대한 변화율을 나타내는 것으로서 $\frac{dP}{dT}$ 로 표시된다. 이 분극은 보통 고분자 박막의 두께 방향에 대하여 균일한 크기를 가지는 것이 아니라, 두께 방향의 위치에 따라서 다른 경우가 많다¹². 초전계수가 이 위치에 따라 지수함수적으

로 변하는 경우에는 다음의 식으로 표현될 수 있다⁸.

$$\frac{dP}{dT} = P_0 \cdot e^{-\epsilon x/L} \quad (1)$$

여기서 ϵ 를 불균일 상수 (inhomogeneity parameter)라 하고, x 는 빛을 쏘여주는 면으로부터 두께 방향의 거리이다. P_0 는 $x=0$ 에서의 초전계수이고, L 은 필름의 두께이다. 초전성 레이저 검지기의 전류응답, $J(t)$ 은 초전성 전류(pyroelectric current)의 두께 방향의 평균과 같으므로,

$$J(t) = \frac{1}{L} \int_0^L dx \frac{dP}{dT} \cdot \frac{dT(x,t)}{dt} \quad (2)$$

가 된다. 여기서 t 는 시간이다. 이 적분의 형태는 $T(x,t)$ 즉 온도의 두께방향 분포와 그 시간에 대한 의존성에 따라서 달라진다⁸. Peterson⁸ 등은 사인파형 (sinusoidal) 열 입력에 대하여 $J(t)$ 를 계산한 바 있으며, Labes⁷등도 $J(t)$ 를 계산하고 측정하였다. Korn¹³등의 측정결과에서는 최대응답 주파수가 10Hz 이하일 것으로 예측되나 Labes⁷등의 결과에서는 이 주파수가 1KHz 이상에서 나타나고 있음을 볼 수 있다. PVDF 박막의 초전성 응답의 주파수 특성과 극성의 영향등을 연구함으로써 레이저 검지기의 효율적 작동조건을 찾아내고, 극화된 (poled) PVDF의 성질을 연구하는 것이 본 연구의 목적이다.

실 험

검지기에 사용된 물질은 고분자 박막으로서 두께가 $6 \mu\text{m}$ 인 PVDF 박막(Kureha, biaxially stretched)이다. 박막의 양면에 면적이 1 cm^2 인 Al 원형전극을 진공 증착시키고, 전도성 에폭시를 써서 전선을 접착시켰다. 80°C 에서 20분 동안 전장을 걸어줌으로서 PVDF박막을 극화시켰다. 극화에 사용된 전장의 세기는 0.033, 0.33, 1.0 및 1.6 MV/cm 였다.

이와 같이 만든 초전성 PVDF박막을 사용하여 Fig. 1에 보여준 바와 같은 레이저 광선 검지장치를 제작하였다. 광원으로는 He-Ne 레이

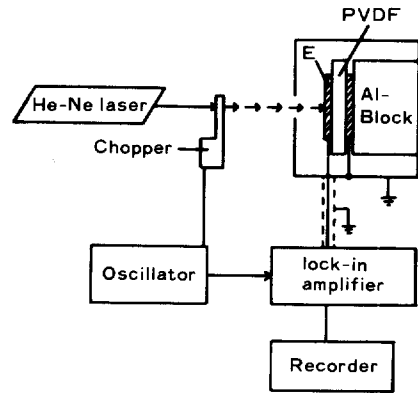


Fig. 1. A schematic diagram of the laser beam detector constructed using pyroelectric PVDF film (E : Electrode).

저 (1.5 mW)를 사용하였다. Al-block은 heat sink로 사용하였고, 열적 접촉을 증가시켜 주기 위하여 초전성 박막과 Al-block 사이에 소량의 mineral oil을 발라주었다.

측정에 사용한 lock-in amplifier (EG & G, Model 5204)의 reference 신호와 시료 신호는 서로 동위상이 되도록 조절하여 주었으며 lock-in amplifier의 출력(output)을 초전성 응답으로 측정하였다. 극화 당시 (+) 전극이었던 면을 레이저로 쏘여줄 때와 (-) 극이었던 면을 쏘여줄 때 얻어진 응답을 각각 측정함으로써 초전계수의 비균일성이 레이저 검지기의 응답에 미치는 효과를 관찰하였다. 금속전극의 표면은 매우 큰 반사율을 가지고 있기 때문에, 빛 흡수층에 의한 효과를 알아 보기 위하여, 금속전극 위에 검은색 매직잉크를 칠해 줌으로서 초전성 응답의 크기가 증가하는 효과를 관찰하였다.

실험결과 및 고찰

여러가지 다른 빛살자르기의 주파수에서 얻어진 초전성 응답의 파형을 Fig. 2에 보여 주었다. 이 파형은 Das-Gupta 및 Doughty⁹에 의하여 계산된 파형에서 예측될 수 있다. Fig. 3(a)는 33 KV/cm 에서 극화된 PVDF의 +극을 쏘여줄 때 얻어진 응답의 chopper 주파수에 따른 변

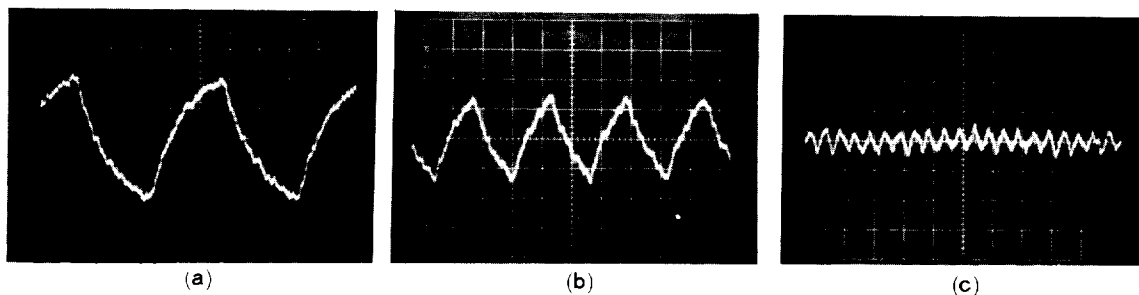


Fig. 2. Wave forms of pyroelectric response at various chopper frequencies. Poling field (E_p) = 1.6 MV/cm, (a) 10Hz, (b) 20Hz, (c) 100Hz

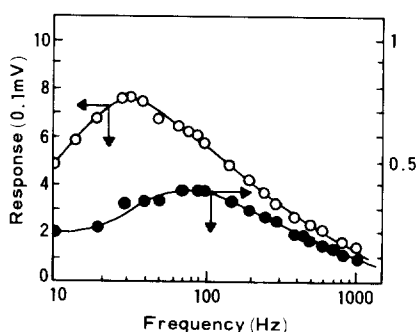


Fig. 3. Magnitude of the pyroelectric response of PVDF film.

- (a) ●, $E_p = 33\text{KV/cm}$, (+) electrode irradiated,
(b) ○, $E_p = 333\text{KV/cm}$, (+) electrode irradiated

화로서 약 80Hz 근처에서 가장 높은 감도를 가짐을 볼 수 있다. Fig. 3 (b)는 333KV/cm에서 극화된 시료의 (+)극을 쏘여줄 때 얻어진 응답의 주파수 특성으로서 약 30Hz 근처에서 가장 높은 감도를 보여준다. Fig. 4(a)는 1 MV/cm에서 극화된 시료의 (+)극을 쏘여줄 때 얻어진 응답의 주파수 특성으로 감도의 최대치는 30Hz보다 약간 낮은 곳에서 나타났다. Fig. 4(b)는 1.6MV/cm에서 극화된 시료의 (+)극을 쏘여줄 때 얻어진 응답의 주파수 특성으로 비슷한 주파수에서 감도의 최대치를 나타낸다. Fig. 3 및 Fig. 4에서 극화전장이 증가함에 따라서 최대감도를 보여주는 주파수는 서서히 낮은 주파수 쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Hu 등⁷의

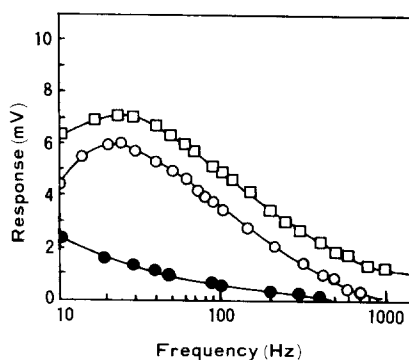


Fig. 4. Magnitude of the pyroelectric response of PVDF film.

- (a) ○, $E_p = 1.0\text{MV/cm}$, (+) electrode irradiated, (b) □, $E_p = 1.6\text{MV/cm}$, (+) electrode irradiated, (c) ●, the same sample as in (a), but the (-) electrode was irradiated.

실험에서 관측된 사실과 일치하고 있으며, 높은 극화 전장하에서는 불균일 상수가 감소한다는 것을 의미한다^{7,8}. Fig. 4(c)는 1 MV/cm에서 극화시킨 PVDF의 (-) 전극면을 레이저로 쏘여줄 때 얻어지는 초전성 응답의 주파수 특성이다. 이것을 Fig. 4(a)와 비교하여 볼 때 (+) 면을 쏘여줄 때에 비하여 전체적으로 응답의 크기가 약 1/4 정도로 감소 하였으며, 최대 감도를 보여주는 주파수가 (+) 전극을 쏘여줄 때에 비하여 낮은 주파수 쪽으로 이동하여 10~100Hz 범위내에서는 관측되지 않고 있다. 이것은 PVDF의 초전계수가 두께 방향으로 불균일하게 분포되어

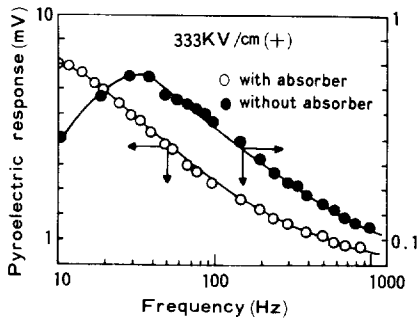


Fig. 5. Effect of light absorbing layer (Black magic marker).

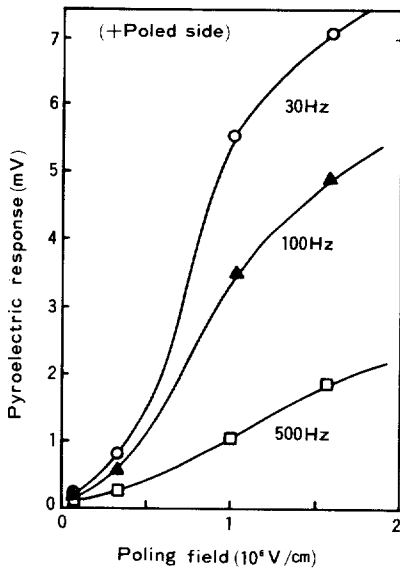


Fig. 6. Maximum pyroelectric response vs. the poling field.

있음을 말해준다^{7,8}. 또한 (+) 전극으로부터 hole injection이 일어나서 분극을 간접적으로 도와 준다는 사실과도^{3,10} 관련이 있는 것으로 보인다. 이와 같은 현상은 다른 극화전장에서도 공통적으로 나타나는 현상이다. 초전성 레이저 검지기의 제작시 이와 같은 주파수 특성을 이용하면, (-) 또는 (+) 전극면을 쪼여주도록 제작함으로써, 좀 더 넓은 주파수 영역에서 높은 감도를 나타내도록 할 수 있게 된다. Fig. 5는 전극

위에 빛 흡수막을 입혀준 경우 초전성 응답이 약 10배 가량 증가함을 보여준다. 그러나 최대 응답 주파수가 낮은 주파수 쪽으로 이동하였음을 볼 수 있다. 이것은 흡수막의 존재로 인하여 흡수된 빛에너지량은 증가하였으나 열이 초전성 고분자층에 도달하는데 시간적인 지연이 발생하였기 때문이다. Fig. 6은 여러가지 극화전장의 변화에 따른 초전성 응답의 크기의 변화를 보여준다. 이 결과는 문헌에¹⁰ 나타나는 초전계수의 극화전장에 따른 변화와 같은 경향을 보여주고 있다. 만일 본 실험에서 측정된 응답의 크기와 초전계수와의 관계를 결정할 수 있다면, 본 실험의 방법을 초전계수의 측정에 사용할 수 있을 것으로 생각한다.

본 실험에서 사용한 레이저 빔살의 직경은 0.8mm로서 면적이 1 cm²인 검지기의 전 면적을 다 이용할 필요가 없었다. 0.5cm² 전극 면적으로 줄인 경우의 초전성 응답의 크기는 1cm² 전극 면적을 가진 것보다 더욱 증가함을 볼 수 있었다. 그러므로 목적에 따라서는 면적이 작은 검지기를 가지고도 본 실험에서 얻은 것과 같은 효과를 얻을 수 있을 것이며, 불필요한 면적에서 일어나는 capacitive loss⁹까지 감안 한다면 오히려 더 효과적인 검지기를 제작할 수도 있을 것으로 기대된다.

본 실험에서 얻은 최대 응답 주파수는 Hu⁷ 등의 결과에 비하여 낮은 값을 보여주며, 오히려 Peterson 등⁸이나 Das-Gupta 등⁹, 그리고 Korn 등¹³의 관측값과 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. Korn 등¹³에 의하면 초전성 검지기의 응답의 시간상수(time constant)가 물질의 상수 뿐만 아니라 계측장치의 상수에도 의존한다. Hu 등⁷의 결과가 본 실험의 결과와 다른 이유는 이러한 실험조건의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

결 론

초전성 PVDF를 이용한 레이저 검지기의 최대 응답 주파수는 대개 10~100범위에 들어오고,

극화전장이 높을수록 낮은 주파수에서 나타났다. (－)전극보다 (＋)전극을 쪼여줄 때 최대 응답주파수는 더 높은 주파수에서 나타난다. 이러한 현상은 극화된 PVDF박막내의 분극의 두께방향 분포가 균일하지 못하기 때문에 나타나는 현상이다. 빛 흡수막을 입혀줄 경우 응답의 크기가 10배정도 증가하지만, 최대 응답 주파수가 낮아지는 현상은 흡수된 열 에너지가 흡수막을 지나 초전성 고분자층까지 전달되는데 시간적 지연이 일어나기 때문인 것으로 보인다. 이 장치를 잘 검정(calibration)하면 초전체수의 측정장치로도 사용이 가능하다.

감사의 말씀 : 이 연구는 1984년도 문교부 학술 연구 조성비에 의하여 수행되었기에 관계기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Kawai, *Jap. J. Appl. Phys.*, **8**, 875 (1969).
2. J. G. Bergman, Jr., J. H. McFee, and G. R. Crane, *J. Appl. Phys. Lett.*, **18**, 203 (1971).
3. H. Lee, R. E. Salomon, and M. M. Labes, *Macromolecules*, **11**, 171 (1978).
4. N. Murayama, K. Nakamura, H. Obara, and M. Segawa, *Ultrasonics*, **15** (1976).
5. M. Tamura, S. Hagiwara, S. Matsumoto, and N. Ono, *J. Appl. Phys.*, **48**, 513 (1977).
6. M. Tamura, K. Ogasawara, N. Ono, and S. Hagiwara, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3768 (1974).
7. L. F. Hu, K. Takahashi, R. E. Salomon, and M. M. Labes, *J. Appl. Phys.*, **50**, 2910 (1979).
8. R. L. Peterson, G. W. Day, P. M. Gruzensky, and R. J. Phelan, Jr., *J. Appl. Phys.*, **45**, 3296 (1974).
9. D. K. Das-Gupta and K. Doughty, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1733 (1980).
10. H. Lee, "Pyroelectricity of Homo and Copolymeric Vinylidene Fluoride and Blends", Ph. D. dissertation, Temple University, 1978.
11. G. W. Day, C. A. Hamilton, R. L. Peterson, R. J. Phelan, Jr., and L. O. Mullen, *Appl. Phys. Lett.*, **24** (10), 456 (1974).
12. F. I. Mopsik and A. S. DeReggi, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 65 (1984).
13. U. Korn, Z. Rav-Noy, and S. Shtrikman, *Appl. Optics*, **20**, 1980 (1981).