

VDF/TrFE 共重合體의 強誘電特性

방 태 찬^o 강 대 하
 부산공업대학교 전기공학과

A Study on Ferroelectric Properties of VDF/TrFE copolymer

T. C. Bang D. H. Kang

Dept. of Electrical Eng., Pusan Nat'l Univ. of Tech.

abstract

D-E hysteresis loops have been measured for the 65/35 mole % copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene over wide temperature range. The results were analyzed and discussed.

The remanent polarization and the coercive field at room temperature were estimated to be 75 mC/m² and 55 MV/m respectively. D-E hysteresis loops were observed even below the glass transition temperature(-20°C) and the remanent polarization and the coercive field were larger than larger, as the temperature lower. It seems that the remanent polarization and the coercive field depend on the amorphous region as well as crystalline region in this copolymer. And the ferroelectric-to-paraelectric phase transition was observed at 90°C on heating and 80°C on cooling. Double hysteresis loops were observed at the temperature(85°C) of paraelectric phase.

1. 緒 論

高分子 물질의 誘電特性에 관한 연구가 ⁽¹⁻²⁰⁾ 그 구조 및 열적 분자 운동을 구명하기 위하여 광범위하게 진행되어 왔다. 그러나 이러한 연구들은 인가전계에 비례하여 일어나는 線形特性에 관한 것이다. 유전물질에 인가되는 전계가 증가할 때 그것에 대응하는 응답특성은 線形성을 잃는다. 자유로이 회전 할 수 있는 쌍극자를 함유하는 유전체에 있어서도 그 전기변위는 Langevin 함수에 따라 고전계에서 포화하는 경향이 있다. 더우기 극성결정으로 구성되어 있는 물질에서 이러한 비선형성은 현저하게 나타난다. 극성물질중 그 자발분극이 반전하는 물질을 강유전체라 한다. 高分子에서도 強誘電體가 존재한다. 그 대표적인 물질이 β형 PVDF이다. VDF/TrFE 共重合體에 있어서도, 압전 및 결정학적 연구결과, ^(19,21) PVDF에서와 같은 β형이 존재하며, 압전성을 나타내는 강유전성 물질로 밝혀졌다. 또한 이 共重合體는 強誘電-常誘電 相轉移를 나타내는 최초의 공중합체라는 점에서 큰 관심거리가 되고 있다. 이 共重合體에 대한 X-선 연구⁽²²⁾에서는 이러한 상전이가 극성trans 相으로부터 무극성 相으로 결정 변환이 일어나는 결과로서 발생하는 분자쌍극자의 무질서와 관련된다는 사실을 발견하였다. 본 논문에서는 65/35 mol %의 VDF/TrFE 共重合體에 대하여 強誘電性を 대표하는 D-E hysteresis 특성을 광범

위한 온도 범위에서 측정, 분석하였다.

2. 實 驗

本 實驗의 시료로 사용된 65/35 mol %의 VDF/TrFE 共重合體는 필름상 시료로 두께는 10_μm이다. 실험을 위하여 시료 양면에 직경 5mm의 알루미늄 증착 (진공증착) 전극을 부착하였다. 본 실험에 사용된 실험장치의 개략도는 그림1과 같다. 동시에 샘플링된 인가 전압신호 및 시료의 응답신호는 기본파 주기에 대하여 512개의 데이터 수가 되도록 하였으며, 이것을 다음식에 의해 인가전계E 및 전기변위 D를 계산하였다.

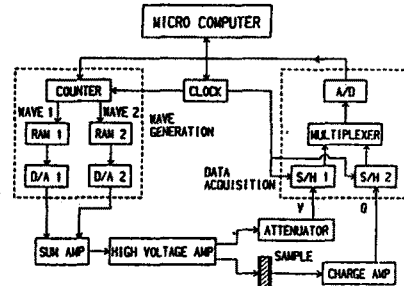


그림 1. 실험장치의 개략도

$$E = \frac{V}{d} \text{ (V/m)}, \quad D = \frac{Q}{S} \text{ (C/m}^2\text{)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

단, V : 인가전압, d : 시료두께, S : 전극면적

각각 512개의 데이터로 구성되어 있으므로 각각의 디지털 신호는 기본파 주기에 대하여

$$E(i), D(i), i = 1, 2, 3, \dots, 512 \quad \dots\dots\dots (2)$$

으로 표현 할 수 있다. 따라서 E(i)의 변화에 대하여 히스테리시스 곡선을 관측할 수 있다. 일정주기의 클럭 펄스를 사용하여 샘플링 하였으므로 샘플링 시간 간격은 512개의 데이터에 대하여 동일하다. 그러므로 정현파 인가 전계를

$$E(t) = E_0 \sin \omega t \quad \dots\dots\dots (3)$$

로 표현할 때 실제로는 E(i)의 디지털 샘플링이 임의의 시각에 시작되므로 인가전계의 디지털 푸리에변환은 위상각 θ_0 를 갖는다. 따라서 디지털 데이터 E(i)에 대한 푸리에 계수 E', E'' 및 θ_0 를 다음식

에 의하여 계산하고,

$$E' = \frac{2}{N} \sum_{l=1}^N E(l) \cos \frac{2\pi l}{N}, \quad N=512 \dots\dots\dots (4)$$

$$E'' = \frac{2}{N} \sum_{l=1}^N E(l) \sin \frac{2\pi l}{N}, \quad N=512 \dots\dots\dots (5)$$

$$\theta_0 = \tan^{-1} \frac{E''}{E'} \dots\dots\dots (6)$$

E_0 를 다음식에 의해 계산할 수 있다.

$$E_0 = \sqrt{E'^2 + E''^2} \dots\dots\dots (7)$$

한편 비선형 유전응답 $D(t)$ 는 일반적으로

$$D(t) = \sum_{n=1}^{\infty} (D_n' \cos n\omega t + D_n'' \sin n\omega t) \dots\dots\dots (8)$$

따라서 제 n 고조파 성분에 대한 푸리에 계수 D_n' ,

D_n'' 및 θ_n 는 다음과 같이 계산된다.

$$D_n' = \frac{2}{N} \sum_{l=1}^N D(l) \cos \frac{2\pi l}{N} \dots\dots\dots (9)$$

$$D_n'' = \frac{2}{N} \sum_{l=1}^N D(l) \sin \frac{2\pi l}{N} \dots\dots\dots (10)$$

$$\theta_n = \tan^{-1} \frac{D_n''}{D_n'} \dots\dots\dots (11)$$

본 연구의 실험 장치에서는 $D(l)$ 및 $E(l)$ 가 정확히 동시에 샘플링 되므로 다음식에 의해 D_n' 및 D_n'' 를 계산한다.

$$D_n = \sqrt{D_{n0}'^2 + D_{n0}''^2} \dots\dots\dots (12)$$

$$D_n' = D_n \cos(\theta_n - n\theta_0) \dots\dots\dots (13)$$

$$D_n'' = D_n \sin(\theta_n - n\theta_0) \dots\dots\dots (14)$$

한편 컴퓨터에 의해 전계를 점차적으로 증가시켜 시료에 인가하고, 측정된 히스테리시스 곡선으로부터 $E=0$ 때의 D 의 값을 계산하여 이 값에 변화가 없을 때 이 값을 전류분극 P_0 으로 하였다. 또 이때의 히스테리시스 곡선에서 $D=0$ 시의 E 의 값을 항전계 E_c 로 하였다.

3. 結果 및 考察

그림2는 20°C에서 전계 E 에 대한 전기변위 D 의 변화를 도식한 것이다. E_0 가 15 MV/m 이하에서는 D - E 관계가 거의 선형처럼 나타났으나 40MV/m 이상에서는 비선형성이 급격히 증가하여 $E_0=120$ MV/m에서는 거의 직사각형에 가까운 히스테리시스 곡선을 나타내고 있다. 인가전계가 특정값 즉 항전계 (coercive field)를 초과할 때 분극 반전을 일으키게 된다. 그림에서 알 수 있는바와 같이 $E_c=55$ MV/m로 나타났으며, $P_r=75$ mC/m 로 나타났다. 이 값은 PVDF의 60mC/m보다 큰 값에 해당된다.

그림3은 각각의 E_0 값에 대하여 20°C의 D - E 히스테리시스 데이터를 푸리에 변환하여 그 결과를 도식한 것이다. 푸리에 계수중 우수차의 계수는 기수차의 경우보다 매우 작았으므로 무시 하였다. D_1' 는 저전계 (30MV/m이하)에서 직선적으로 증가한후, 다시 E_c (55MV/m)부근에서 급격하게 증가하며 더욱 높은 전계에서는 포화현상을 나타낸다. 그 밖의 다른 계수들은 전계의 변화에 따라 양과음의 값을 복합적으로 나타낸다. 또 각 계수의 크기는 차수가 증가함에

따라 작은 값을 나타내고 있다.

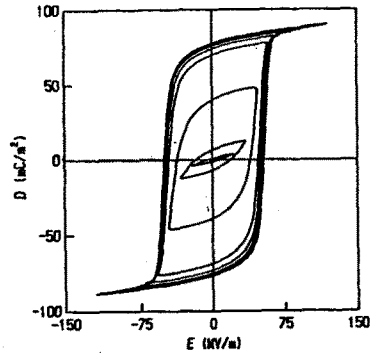


그림 2. D-E 히스테리시스 곡선(20°C)

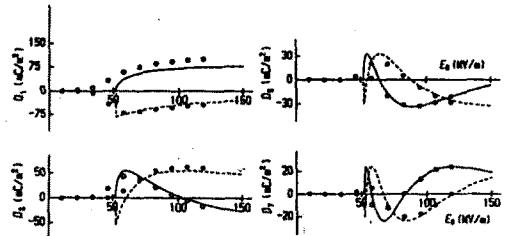


그림 3. 푸리에 계수의 전계의존성 ○ : D_n' ● : D_n''

그림4는 정현파 전계 인가시 이상적인 경우를 가정한 직사각형의 히스테리시스를 고려한 경우이다. 분극은 전계가 $-E_c$ (E_c)를 통하여 지날 때 P_r ($-P_r$)에서 $-P_r$ (P_r)로 반전한다. 즉 $E < E_c$ 일때는 변화가 없으며, 전기변위의 위상각은 δ_0 만큼 지연된다.1주기에 대하여 전기 변위는

$$D = \begin{cases} Pr, & \frac{\pi}{2} + \delta_0 \leq \omega t < \frac{\pi}{2} + \delta_0 \\ -Pr, & \frac{\pi}{2} + \delta_0 \leq \omega t < \frac{3}{2}\pi + \delta_0 \end{cases} \dots\dots\dots (15)$$

로 나타 낼 수 있다. 또 E_c 와 δ_0 의 관계는

$$E_0 \cos \left(\frac{\pi}{2} + \delta_0 \right) = -E_c \dots\dots\dots (16)$$

로 된다. 따라서 식(16)의 푸리에 변환은

$$D_n' = \frac{4Pr}{n\pi} \cos n\delta_0 \dots\dots\dots (17)$$

$$D_n'' = \frac{4Pr}{n\pi} \sin n\delta_0 \dots\dots\dots (18)$$

로 주어진다. 이식에서 알 수 있는 바와 같이 D_n 의 크기는 P_r 가 일정할 경우 인가전계 E 에 관계 없이 n 에 역비례 함을 알 수 있다. 그림3의 실선과 점선은 식(15)~식(18)에 $E_c=55$ MV/m, $P_r=75$ mC/m를 대입하여 계산한 D_n' 및 D_n'' 를 나타낸다. $E_0 > E_c$ 에 있어서 D_n' 및 D_n'' 의 E_c 에 대한 의존성은 예측한 것과 재략적으로 일치함을 알 수 있다. D_1' 이 예측값보다 큰값으로 나타난 것은 강유전분극에 있어서 선형유전성과 switch back 요소에 기인하며, E_c 근처에서 예측값은 급격히 변화 하지만 실측값에서는 분극이 점차적으로 진행되므로 이 두 곡선이 일치하지 않는다고 할 수 있다.

그림5에 있어서 일반적으로⁽²³⁾ D - E 히스테리시스 곡선의 AB(A'B') 부분은 절대적 안정상태를 나타내며, 반면에 BC (B'C')

부분은 준안정 상태를 나타낸다. 준안정상태로부터 절대적 안정상태로의 전이는 전계가 어떤 특정값 (항전계)을 초과할 때 일어난다. 이러한 전이를 반전 (switching) 이라 하며, 일률적 형태로는 일어나지 않고 반평행 분역 (antiparallel domain)의 생성과 이것의 성장을 거쳐 연속적인 형태로 일어난다. 절대적 안정상태에서는 E에 대한 D의 변화가 근본적으로 가역적이다.

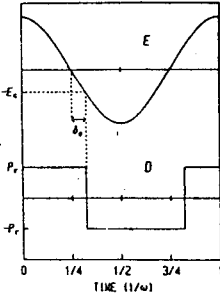


그림 4. 정현파 인가전계 E 및 이상적인 구형파 유전응답 D

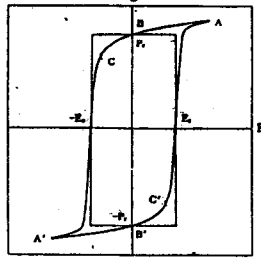


그림 5. 전형적인 D-E 히스테리시스 곡선

그림 6 및 그림 7은 승온시 및 강온시에 있어서 전계 E₀에 대한 D₁'의 변화를 각각 온도별 (20°C 또는 30°C 간격)로 도시한 것이다. 일반적으로 유전율 ε은 그림 3에서 알 수 있는바와 같이 저전계 부분에서 전기변위 D의 고조파 성분이 거의 0에 가까우므로 전계 E₀에 대한 D₁'의 기울기 즉,

$$\epsilon = \frac{dD_1'}{dE_0} \dots \dots \dots (19)$$

으로 주어진다. 따라서 저전계 영역에서의 기울기는 이 공중합체의 유전율을 나타낸다. 또 강유전성을 반영하는 고전계 영역에서는 고온일수록 그 증가율은 높으나 포화현상의 전계가 낮다. 이와 같은 사실은 고온일수록 쌍극자의 분극반전이 낮은 전계에서 이행되어 그 항전계가 낮고, 잔류분극도 낮음을 의미한다. 특히 100°C의 경우는 소전계영역에 걸쳐 선형성을 나타내고 있으며 이것은 강유전성이 존재하지 않음을 반영하고 있다.

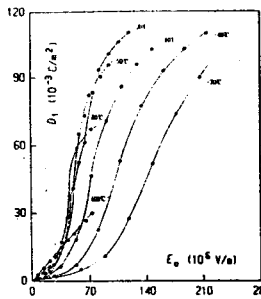


그림 6. 승온시 각 온도에 있어서 D₁'의 전계 E₀의 의존성

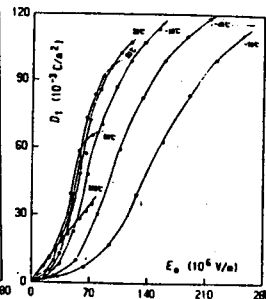


그림 7. 강온시 각 온도에 있어서 D₁'의 전계 E₀의 의존성

그림 8 및 그림 9는 70°C 이상에서 얻어진 D₁'의 결과를 승온시 및 강온시에 있어서 좀 더 세밀한 온도 간격으로 측정된 것이다. 승온시의 경우 저전계 영역의 기울기는 온도의 증가와 함께 점점커지며, 고전계영역에서는 저온일수록 그 기울기 즉 증가율이 크다. 강온시의 경우는 저전계 영역의 기울기가 85°C, 90°C, 96°C, 100°C, 80°C, 75°C, 70°C의 크기순으로 나타나고 있어 85°C 근방에서 유전율에 peak 현상을 수반하고 있음을 알 수 있다. 또 고전계 영역에 있어서 80°C

이하에서는 승온시의 경우와 동일한 현상을 나타내거나 85°C 이상에서는 소전계 영역에 걸쳐 선형성을 나타내고 있다.

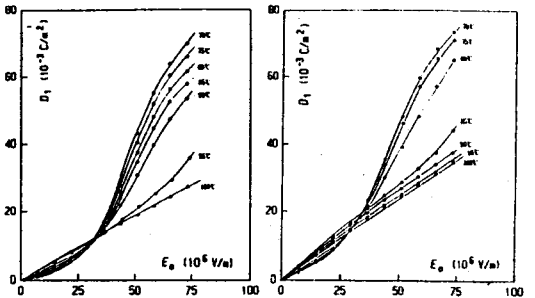


그림 8. 승온시 70°C 이상의 온도에 있어서 D₁'의 전계 E₀의 의존성

그림 10은 이 공중합체에 있어서 유전율의 온도분산을 나타낸 것으로⁽¹⁵⁾ 승온시 및 강온시에 -20°C에서 급격한 유전율의 증가를 나타내며, 승온시의 100°C 및 강온시의 70°C에서 Peak 현상을 나타내고 있다. 고온시의 Peak는 강유전 결정상에서 상유전상으로 전이를 반영하는 현상으로서 승온시와 강온시에 열역학 특성을 나타내며, 그림 8 및 그림 9의 유전율 변화를 그대로 반영함을 알 수 있다. 그림 11은 승온시에 있어서 각 온도 별로 나타낸 D-E 히스테리시스 곡선을 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 저온일수록 잔류분극 Pr 및 항전계 Ec가 크다. 60°C 이하의 온도에서는 승온시 및 강온시의 히스테리시스 곡선이 일치하였으나 보다 높은 온도에서는 그 모양 및 크기에 있어서 상당한 차이를 나타냈다.

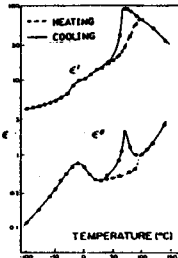


그림 10. 유전율의 온도분산

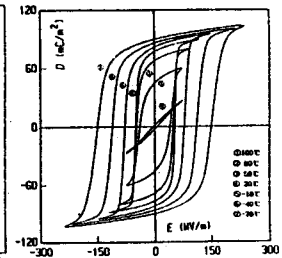


그림 11. 승온시 각 온도별 D-E 히스테리시스 곡선

그림 12 및 그림 13은 65°C 이상 온도에 대하여 승온 및 강온시의 D-E 히스테리시스 곡선을 온도별로 도시한 것이다. 승온시의 경우 정상적인 히스테리시스 현상을 나타내며, 잔류분극 및 항전계는 90°C, 100°C에서 급격히 작아지고 있다. 반면에 강온시는 95°C, 90°C에서 거의 히스테리시스 현상을 나타내지 않으며, 85°C 및 80°C에서 이종 히스테리시스의 특이한 히스테리시스가 관측되었다. 이와 같이 고온 (승온시의 90°C 이상 및 강온시의 80°C 이상)에서 잔류분극 및 항전계가 급속히 감소하여 사라지는 것은 상전이 현상에 기인한다.

그림 14는 잔류분극 및 항전계를 온도 변화에 따라 도시한 것이다. 잔류분극 및 항전계는 온도의 감소와 함께 증가하고 있으며 고온 영역에서 승온시 및 강온시에 열역학 특성을 나타내고 있다. 또한 승온시는 약 90°C, 강온시는 약 80°C를 기점으로 급격한 변화를 나타내고 있다. 이것은 trans 콘포메이션에서 헬리컬 콘포메이션으로의 전이 즉 강유전상에서 상유전상으로의 상전이를 반영하고 있다.

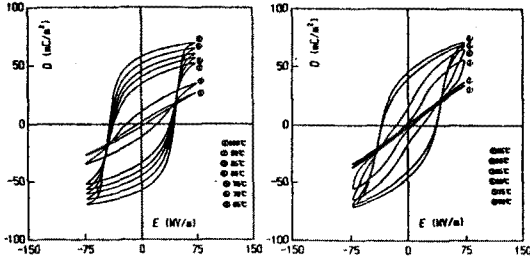


그림 12. 승온시 65°C 이상의 각 온도별 D-E 히스테리시스 곡선

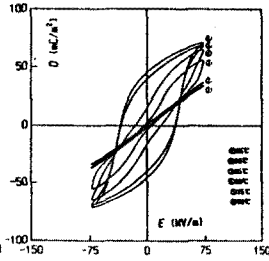


그림 13. 강온시 70°C 이상의 각 온도별 D-E 히스테리시스 곡선

그림 15은 강온시 85°C에서 관측된 D-E 히스테리시스 곡선을 나타낸다. 이러한 히스테리시스 곡선을 이중 히스테리시스(double hysteresis)곡선이라하며 쌍극자 배향이 두 단계로 일어남을 의미한다.

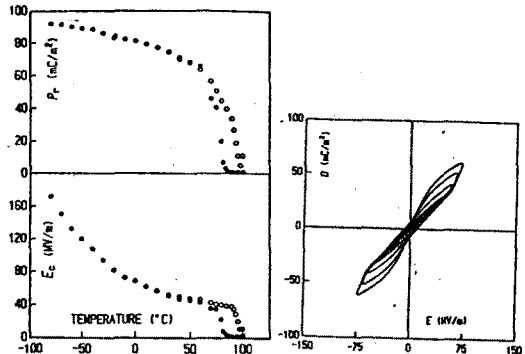


그림 14. 잔류분극 Pr 및 항전계 Ec의 온도의존성

그림 15. 강온시 85°C에서 관측한 이중히스테리시스 곡선

4. 結 論

強誘電體로 알려져 있는 VDF/TrFE 共重合體에 대하여 D-E 히스테리시스 현상을 온도별로 측정하였으며, 이를 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 상온 (20°C)에서의 잔류분극 및 항전계는 각각 75nC/cm² 및 55MV/m 로 나타났다.
- (2) 상온 이하의 온도 특히 T_g 이하의 온도에서도 D-E 히스테리시스를 발견하였으며 그 잔류분극 및 항전계는 온도가 낮을수록 큰값으로 나타난다.
- (3) 이 共重合體의 잔류분극 및 항전계는 결정영역 뿐만 아니라 무정형영역의 분자간력에 의해 영향을 받는 것으로 사료된다.
- (4) 이 共重合體의 잔류분극 및 항전계는 승온시에 약 90°C, 강온시에 약 80°C에서 급격히 변화하며 고온영역에서 극히 작은값으로 나타났다. 이것은 이 共重合體의 강유전-상유전 상전이 이를 반영한다.
- (5) 강온시 85°C에서 이중 D-E 히스테리시스 곡선을 발견하였다

참 고 문 헌

1. S.Yano, "Dielectric Relaxation and Molecular Motion in Poly(vinylidene Fluoride)" J. Polym. Sci. A-2, 8, pp 1067-1072, 1970
2. H.Kakutani, "Dielectric Absorption in Oriented Poly(vinylidene Fluoride)" J. Polym. Sci. A-2, 8, pp 1177-1186, 1970
3. S.Osaki and Y.Ishida, "Dielectric Behavior Poly(vinylidene Fluoride) in the Melt in the Solution-Grown Crystal Mat" J. Polym. Sci. Vol.16, pp

1727-1731, 1974

4. R.R.Kokda and J.B.Lando, "The Effect of Hydrogen-Fluoride Defects on the Conformational Energy of Polytrifluoethylene chains" J.Macromol. Sci. Phys. B11(1), 21, pp 21-39, 1975
5. C.I. Choy, Y.K. Tseet al, " Mechanical and dielectric relaxations in polytrifluoethylene " Polym. Vol.16, pp. 501-504, July, 1975
6. K.Nakamura and Y.Wada, " Piezoelectricity Pyroelectricity and the electrostriction Constant of Poly(vinylidene Fluoride) " J. Polym. Sci. A-2, Vol.9, pp 161-173, 1971
7. T.Yagi, "Transitions and Relaxations in Poly(trifluoro ethylene)," Polym. J., pp.711-719, 1979
8. M.Date, T.Furukawa and E.Fyjadam "Dipolar Orientation and Polyvinylidene Fluoride," J.Appl. Phys. 51(7), pp. 3830-3832, July 1980
9. T.Furukawa and G.E. Johnson, "Measurements of ferroelectric switching Characteristics in Polyvinylidene Fluoride, " Appl. Phys. Lett., Vol. 38, No. 12, pp.1027-1029, June 1981
10. T. Ysamura et al, " Ferroelectric - to - paraelectric phase transition of Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene copolymer," J.Appl. Phys. 52(2), pp. 948-952, February 1981.
11. T.Furukawa and G.E.Johnson, " Dielectric relaxation in a copolymer of Vinylidene Fluoride - Trifluoro ethylene," J.Appl. Phys. 52(2), pp. 940-943, February 1981
12. T.Furukawa et al, " Hysteresis Phenomena in polyvinylidene fluoride under high electric field," J.appl. Phys. 51(2), February 1980.
13. M.Ohuchi et al, "Ferroelectric Relaxation in a 65/35 mol % copolymer of vinylidene fluoride and Trifluoro ethylene," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 22, No., pp.1267-1270, August 1983
14. Jian xun wen, " Piezoelectric Properties in Uniaxially Drawn Copolymers of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene," Jpn. J. Appl. Phys. Vol.23, No.11, pp.1434-1439, November 1984
15. T.Furukawa et al, "Dielectric Relaxation and Molecular Motions in Homopolymers and Copolymers of vinylidene fluoride and Trifluoroethylene," Macromol. M, pp.1384-1390, 1984
16. Andrew J.Lovinger et al, "Crystal Forms in a Copolymer of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene(52/48mol%)," Macromol, 15, pp.323-328, 1982
17. G.T. Davis et al, "Structural and Dielectric Investigation on the Nature of the Transition in a copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene(52/48mol%)," Macromol. 15, pp. 329-333, 1983
18. T.Yagi et al, "Transition Behavior and Dielectric Properties in Trifluoro-ethylene and Vinylidene fluoridomers," Polym. J. Vol. 12, No.4, pp.209-223, 1980
19. H.Dvey-aharon et al, " Kink propagation as a model for poling in poly(vinylidene fluoride)," Physical Review B, Vol. 21, No. 8, pp.3700-3707, April 1980.
20. V.J. McBrierty et al, "Nuclear Magnetic Relaxation and Molecular Motion in Poly(Vinylidene Fluoride)," J.Polym. Sci., Vol. 14 pp. 1271-1286, 1976
21. Y.Tajitsu et al "Switching Phenomena in Vinylidene Fluoride / Trifluoroethylene Copolymers near the Curie Point," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 25, No.10, pp.1749-1753, October, 1987.
22. K.Jashiro et al, " Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene random copolymers," Polymer, Vol. 2, pp.1312-1314, October.1981
23. T.Furukawa et al, "Dielectric Hysteresis and Nonlinearity in 52/48 mol% Copolymer of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene," Macromol. Vol.16, No.12, pp.1885-1890, 1983
24. R. al-Jishi and P.L. Taylor, " Field sums for extended dipoles in ferroelectric polymer," J.Appl. phys. 57, pp.897-902, 1985