

Casting 법으로 제조된 P(VDF/TrFE) 공중합체 박막의 유전 특성

윤종현, 정무영, 이선우, 박수홍, 김종택, 김병수, 이덕출, 임응준*, 최충석**
 인하대학교 전기공학과, *오산대 전기과, **전기 안전 시험원

Dielectric properties of P(VDF/TrFE) copolymers thin films prepared by Casting method

J. H. Yoon, M. Y. Chung, S. W. Lee, S. H. Park, J. T. Kim, B. S. Kim, D. C. Lee, E. C. Lim*, C. S. Choi**
 Electrical Engineering Inha University, *Electrical Engineering Osan College, **Electrical Safety Lab. Research Institute

Abstract - A study was carried out on the effect of VDF mol%, on the phase transition presented by P(VDF/TrFE) copolymer cast from dimethylformamide(DMF) solution with molar ratios 70/30 and 80/20. The results from dielectric spectrum and differential scanning calorimetry(DSC) showed that the phase transitions from ferroelectric to paraelectric phase(Curie transition) were observed. The Curie point slightly has shifted to high temperature with increasing in VDF mol%, however, the melting point has shifted to low temperature.

1. 서 론

VDF와 이것의 공중합체 VDF/TrFE는 고분자 재료 중 압전성(piezoelectricity)과 초전성(pyroelectricity)이 가장 우수한 강유전체로서, 오래 전부터 압전·초전 센서 재료로 주목받아왔다[4]. 대부분의 강유전 결정의 주된 특성은 규칙-불규칙형이나 변위형 전이를 통해 분극을 잃고 상유전 상으로 전이하는 큐리 전이(Curie transition)를 가진다는 것이다. PVDF(polyvinylidene fluoride)에서는 전이가 나타나기 전에 바로 용해가 개입되기 때문에 이러한 강유전-상유전 전이의 존재가 아직까지 밝혀지지 않았다. 이 큐리 전이를 관찰하기 위해 다양한 VDF/TrFE(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) 공중합체로서 많은 연구가 이루어지고 있다 [1~6].

P(VDF/TrFE)는 비정질 매트릭스에 놓여진 라멜라 결정으로 구성된다고 알려져 있다. 이 고분자는 쌍극자들이 모두 평행하게 정렬하여 all-trans 배좌(conformation)를 취하는 압전성 β -PVDF 구조와 유사한 구조를 가지므로, 연신이나 전계 인가를 필요로 하지 않으며, 큐리 온도가 조성에 따라 변화한다[2, 3, 5, 6].

본 연구에서는 용액 캐스팅법을 사용하여, 70/30과 80/20 mol% P(VDF/TrFE) 공중합체 박막을 제조하였다. 유전 스펙트럼과 DSC(differential scanning calorimetry) 측정을 통하여 VDF 함량에 따른 공중합체의 큐리점과 용점의 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험방법

본 실험에서는 용액 캐스팅법을 사용하여 70/30과 80/20 P(VDF/TrFE) 공중합체 박막을 제조하였다. 평균 두께 7.5 μ m를 가진 박막 샘플이 DMF로부터 70과 80 mol% VDF를 포함하는 P(VDF/TrFE) 공중합체 분말을 녹여서 얻어졌다. 10% 농도의 용액을 50 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 교반기(stirrer)에서 교반한 후에 ITO 기판 위에 뿌려졌다. 용매를 증발시키기 위해 각 샘플들을 글로우 박스 안에서 1시간 동안 보관한 후에, 샘플은 전기로 안에서 120 $^{\circ}$ C의 온도로 2시간 동안 결정화시켰고, 실온으로 서서히 냉각시켰다.

마지막으로 유전 스펙트럼과 DSC 측정을 통하여 제조된 공중합체 박막의 VDF mol%에 따른 큐리 전이점과 용점의 변화를 조사하였다. 유전 특성은 임피던스 분석기(Hewlett Packard Co., 4192 LF)와 항온조를 사용하여 주파수는 1 MHz, 온도 상승은 10 $^{\circ}$ C/min로 고정된 후, 25 $^{\circ}$ C에서 180 $^{\circ}$ C의 온도 범위에서 조사되었다. DSC 측정은 기판으로부터 샘플을 떼어낸 후, 승온 속도 10 $^{\circ}$ C/min, 20 $^{\circ}$ C에서 200 $^{\circ}$ C 온도 범위에서 실시하였다. 본 실험에서의 유전을 측정의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

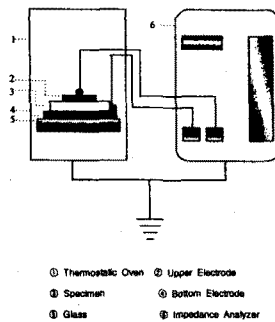


Fig. 1 Schematic diagram of dielectric constant measurement apparatus

2.2 실험 결과

Fig. 2와 Fig. 3은 캐스팅법으로 제조된 70/30과 80/20 mol% P(VDF/TrFE) 공중합체 박막의 온도 변화에 따른 유전율과 유전 손실을 측정된 그림이다. 강유전 상에서 상유전 상으로 변화하는 큐리 전이점은 그

림에서 유전율과 유전 손실이 변화하는 온도로서, 유전율과 유전 손실이 변화하는 온도를 측정함으로써 관찰할 수 있었다. 그림에서 보듯이 VDF mol%가 증가함에 따라 큐리 전이점은 고온쪽으로 증가하고, 용점은 저온쪽으로 약간 감소한다는 것을 볼 수 있다. 그리고 실온에서 PVDF 동종 고분자의 유전 손실 값은 보통 0.5에서 1.5 사이에서 나타나는 것에 반해[7], P(VDF/TrFE)에서 유전 손실 값은 0.05에서 0.1 사이의 값

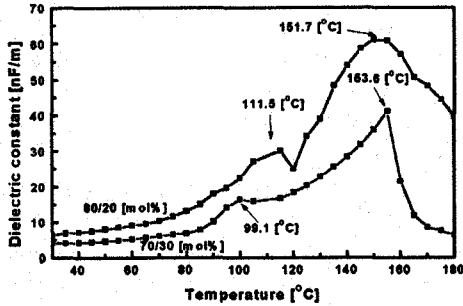


Fig. 2 Temperature dependence of dielectric constant in films prepared by casting method

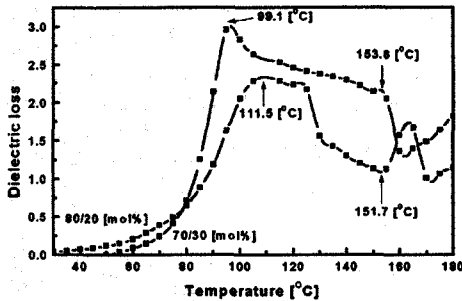


Fig. 3 Temperature dependence of dielectric loss in films prepared by casting method

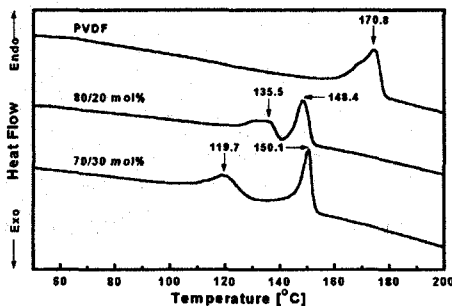


Fig. 4 DSC curves of original samples of PVDF homopolymer, 70/30 and 80/20 mol% P(VDF/TrFE) copolymers

으로 측정되었다. 유전 손실 값이 낮은 것이 전력 손실이 더 적기 때문에 센서 디바이스 응용에는 P(VDF/TrFE) 공중합체가 보다 더 적합하다고 예상할 수 있다.

Fig. 4는 큐리 전이 점을 조사하기 위해 DSC 측정을 통한 PVDF 동종 고분자와 70/30과 80/20 mol% P(VDF/TrFE) 공중합체의 원시료에 대한 열 분석을 측정한 그림이다. 70/30과 80/20 mol% P(VDF/TrFE) 공중합체에서는 각각 119.7°C와 150.1°C, 그리고 135.5°C와 148.4°C에서 두 개의 흡열 피크가 관찰되었다. 반면에, PVDF 동종 고분자에서는 단지 한 개의 흡열 피크만이 관찰되어졌다.

공중합체에서 첫 번째 흡열 피크는 강유전 상에서 상유전 상으로의 상태 전이를 나타내는 큐리 전이 점이 고, 두 번째 피크는 용점에 관계되어진다. PVDF 동종 고분자에서는 170.8°C에서 용융에 관계되어지는 흡열 피크만이 관찰되어지는데, 이것은 큐리 전이가 발생하기 전에 바로 용해가 개입되어지기 때문이라 생각되어진다.

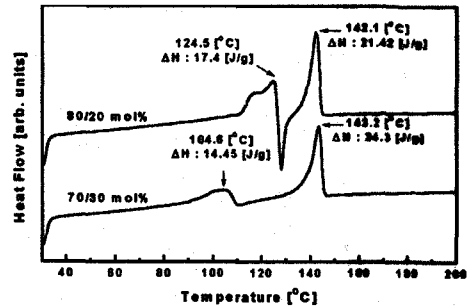


Fig. 5 DSC curves of 70/30 and 80/20 mol% P(VDF/TrFE) copolymers films prepared by casting method

Fig. 5는 캐스팅 법으로 제조된 70/30과 80/20 공중합체 박막의 DSC 측정 결과를 나타낸 그림이다. 120°C와 150°C 부근에서 상태 전이와 용점에 각각 관계되는 흡열 피크가 관찰되어졌다. 그러나 분말 형태의 원시료에 대한 DSC 측정 결과와 비교할 때, 두 흡열 피크는 더 낮은 온도에 위치한다. 이것은 박막 제조시 제조 공정에 의한 영향으로 분자량 분포의 차이 때문에 발생하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 4와 Fig. 5에서 큐리 전이 점과 용점은 앞선 유전 스펙트럼의 결과와 마찬가지로, VDF mol%가 증가함에 따라 큐리 전이 피크는 고온 쪽으로 이동하고 용융 피크는 저온 쪽으로 약간 이동한다는 것을 관찰할 수 있었다.

3. 결 론

용액 캐스팅법으로 70/30과 80/20 mol% P(VDF/TrFE) 공중합체 박막을 제조하였다. VDF mol%에 따른 큐리 전이 점과 용점의 온도 의존성을 조사하기 위해, 유전 스펙트럼과 시차 주사 열량 분석을 실시하였다. 유전 스펙트럼 조사 결과, 70/30과 80/20 mol% P(VDF/TrFE) 공중합체의 큐리 전이 점은 각각 99.1°C와 111.5°C 부근에서, 용점은 153.6°C와 151.7°C 부근에서 관찰되어졌다.

원시료의 시차 주사 열량 분석 결과, P(VDF/TrFE)

공중합체에서는 큐리 전이에 관계되는 흡열 피크와 융점에 관계되는 흡열 피크가 관찰되었던 것에 반해, PVDF 동종 고분자는 170.8°C 부근에서 융점에 관계되는 흡열 피크만이 관찰되어졌다. 이것은 PVDF에서는 큐리전이가 발생하기 전에 바로 융해가 개입되어지기 때문이라 생각되어진다. 캐스팅 법으로 제조된 공중합체 박막의 시차 주사 열량 분석에서, 70/30 mol%와 80/20 mol% P(VDF/TrFE) 공중합체에서 큐리 전이점은 104.6°C와 124.5°C 부근에서, 융점은 143.2°C와 142.1°C 부근에서 관찰되어졌다.

본 연구 결과 VDF% 함량이 증가함에 따라 큐리 전이 점은 고온 쪽으로, 융점은 저온 쪽으로 약간 이동한다는 것을 관찰할 수 있었고, 시차 주사 열량 분석을 통해, 박막 제조 공정시 분자량 분포의 차이 때문에 제조된 박막의 큐리 전이 점과 융점은 원시료에 비해 낮았다. 유전 손실 측정 결과, 실온에서 P(VDF/TrFE) 공중합체가 PVDF 동종 고분자보다 유전 손실 낮게 관찰되었던 것으로 보아 센서 디바이스 응용에서는 P(VDF/TrFE) 공중합체가 더 적합하다는 것을 예상할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] Hari Singh Nalwa, "Ferroelectric Polymers", Marcel Dekker, Inc., pp. 1~232, 1995
- [2] Rinaldo Gregorio Jr., Marcello Varino Botta, "Effect of Crystallization Temperature on the Phase Transition of (PVDF/TrFE) Copolymers", J. of Polymer Sci., pp. 403~414, 1997
- [3] Jaewu Choi, P.A. Dowben, Shawn Pebley, A.V. Bune, and Stephen Ducharme, "Changes in Metallicity and Electronic Structure Across the Surface Ferroelectric Transition of Ultrathin Crystalline Poly(vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene) Copolymers", The American Physical Society, Vol. 80, No. 6, pp. 1328~1331, 1998
- [4] T.T. Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass, "The Applications of Ferroelectric Polymers", Blackie, pp. 1~117, 1998
- [5] Andrew J. Lovinger and T. Furukawa, "Crystallographic changes characterizing the Curie transition in three ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene: As-crystallized samples", Polymer, Vol. 24, 1225-1232, (1983)
- [6] Beatrix Ploss and Bernd Ploss, "Influence of poling and annealing on the nonlinear dielectric permittivity of PVDF-TRFE copolymers", IEEE T.D.E.I., Vol. 5, No. 1, 91-95, (1998)
- [7] Koichi Nakagawa and Yoichi Ishida, "Dielectric relaxations and molecular motions in Poly(vinylidene Fluoride) with crystal form II", J. Polymer Sci. : Polymer Physics Edition, Vol. 11, 1503-1533, (1973)
- [8] G. Teyssedre, A. Bernes and C. Lacabanne, "Cooperative movement associated with the curie transition in P(VDF/TrFE) copolymers", J. of Polymer Sci. B : Polymer Physics, Vol. 33, 879-890, (1995)