

VDF/TrFE 共重合體의 히스테리시스 및 溫度特性

10-2-9

A Study on hysteresis and Temperature Properties of VDF/TrFE Copolymer

방태찬*, 김종경**, 강대하*

(Tae-Chan Bang, Jong-Kyung Kim, Dae-Ha Kang)

Abstract

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

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, 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.

Key Words(중요용어) : D-E hysteresis(D-E 히스테리시스), Remanent polarization(잔류분극), Coercive field(상전이), Phase transition(항전계)

1. 서 론

고분자 물질의 유전특성에 관한 연구가 그 구조 및 열적 분자운동을 구명하기 위하여 광범위하게 진행되어 왔으며,¹⁻⁴⁾ 이러한 연구들은 인가전계에 비례하여 일어나는 선형특성에 관한 것이다. 그러나 유전물질에 인가되는 전계가 증가할 때 그것에 대응하는 응답특성은 선형성을 잃는다. 자유로이 회전할 수 있는 쌍극자를 함유하는 유전체에 있어서도 그 전기변위 (dielectric displacement)는 Langevin 함수에 따라 고전계에서 포화하는 경향이 있다. 더욱이 극성결정으로 구성되어 있는 물질에서 이러한 비선형성은 현저하게 나타난다. 극성 물질중 그 자발분극이 반전하는 물질을 강유전체라 한다. 강유전체의 개념은 1921년 Valasek에 의해 로셀염에 대하여 확립되었다. 그 후 발견된 많은 강유전체 물질은 자발분극이 결정구성 원자의 변위에서 유래하는 변위형과 질서변수 상호 관계

의 발전 성장에서 유래하는 질서 무질서형으로 대별된다. 티탄산바륨은 전자에 속하며 황산글리신, 이질산나트륨은 후자에 속한다. 일반적으로 미시적 구조로는 이온이나 쌍극자간의 정전적 원거리 상호작용이 중요한 역할을 담당하는 것으로 생각되고 있다. 고 기능성 고분자 물질인 PVDF(poly vinylidene fluoride)는 1960년대부터 고유전율 물질로 알려져 왔으며, 1970년대에 들어와서는 그것의 극화(poling) 시료에서 강한 압전성과 초전성이 주목되었다.^{5,6)} 1980년대에는 PVDF의 자발분극이 반전가능하다는 것이 증명되어^{7,8)} 강유전체로서 인정되었다.

VDF/TrFE(vinylidene fluoride/trifluoroethylene) 공중합체에 있어서도 압전 및 결정학적 연구결과,^{9,10)} PVDF에서와 같은 β-결정형이 존재하며, 압전성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한 이 공중합체는 強誘電-常誘電 상전이를 나타내는 최초의 공중합체라는 점에서 큰 관심거리가 되고 있다. 이 공중합체에 대한 X-선 연구^{11,12)}에서는 이러한 상전이가 극성 트랜스(trans) 상으로부터 무극성 상으로 결정 변환이 일어나는 결과로서 발생하는 분자쌍극자의 무질서와 관련된다는 사실을 발견하였다. 그러나 대부분의 연구가 상온 이상의 온도에서

* : 한국전력공사 부산전력관리처

** : 부경대학교

접수일자 : 1996년 8월 4일

심사완료 : 1996년 12월 10일

진행되어 무정형 영역의 동결상태인 글라스 전이 온도 이하에서의 강유전성에 대한 분석이 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 65/35 mol %의 VDF/TrFE 공중합체에 대하여 강유전성을 대표하는 D-E hysteresis 특성을 글라스 전이온도(-20°C) 이하의 온도를 포함한 광범위한 온도 범위에서 측정, 분석하였다.

2. 시료제작 및 측정

본 실험의 시료로 사용된 재료는 65/35 mol %의 VDF/TrFE (vinylidene fluoride/trifluoroethylene) 공중합체(일본 理化學研究所 제공)이다. 먼저 유리판상에 하부 전극을 위해 알루미늄을 진공 증착하고 VDF/ TrFE 공중합체를 실온에서 메틸에틸케톤에 용해시켜 스퀴드법에 의해 약 1 μ m의 공중합체 박막을 형성시킨후 실온에서 24시간 정도 건조시켰다. 다시 알루미늄을 증착시켜 상부전극으로 하였으며 실험은 질소분위기에서 행하였다. 본 실험에 사용된 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다. 이 장치는 컴퓨터제어 비선형 유전특성 측정장치이다. 먼저 컴퓨터에 의해 디지털화한 정현파를 RAM (12bit, 4096 words)에 써 넣는다. 이 RAM의 데이터는 클럭 (clock) 펄스에 의해 읽히지며 D/A 콘버터를 통하여 아날로그 파형으로 변환된다. 따라서 측정주파수는 클럭 펄스에 의해 결정된다. 본 실험에서는 10Hz의 정현파를 사용하였다. 이렇게하여 발생된 정현파 전압은 고전압 증폭기를 거쳐 시료에 인가된다. 또 이 인가 고전압은 다음 단계의 데이터 수집과정을 위해 $\pm 10V$ 로 낮춘다. 시료에 유도되는 전하는 전하증폭기 (charge amp.)에 의해 얻어진다. 인가전압 신호 및 시료의

응답신호(전하)는 Sample & Hold (SH1, SH2)를 거쳐 A/D 콘버터에 의해 디지털화된 후 컴퓨터의 메모리에 저장된다. 이때 두가지 신호는 동일 클럭 펄스에 의해 샘플링되므로 동시에 정확하게 데이터 취득을 행할 수 있다.

인가 전압신호 및 시료의 응답신호는 기본과 주기에 대하여 512개의 데이터 수가 되도록 하였으며, 이것을 다음 식에 의해 인가전계 E 및 전기변위 D를 계산하였다.

$$E = \frac{V}{d} \quad [V/m]$$

$$D = \frac{Q}{S} \quad [C/m^2] \quad (1)$$

- 단, V : 인가전압
- d : 시료두께
- S : 전극면적
- Q : 측정전하

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

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

으로 표현할 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 인가전계를

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

로 표현할 때 E₀ 값은 디지털 푸리에 변환에 의하여 간단하게 계산된다.

$$E_0 = \frac{2}{N} \sum_{I=1}^N E(I) \sin \frac{2\pi I}{N}, \quad N=512 \quad (4)$$

실제로는 n=1에 대한 E(I)의 디지털 샘플링이 임의의 시각에 시작되므로 위상각 θ_0 를 갖는다. 따라서 디지털 데이터 E(I)에 대한 푸리에 계수 E', E'' 및 θ_0 를 다음식에 의하여 계산하고,

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

$$E'' = \frac{2}{N} \sum_{I=1}^N E(I) \sin \frac{2\pi I}{N}, \quad N=512 \quad (6)$$

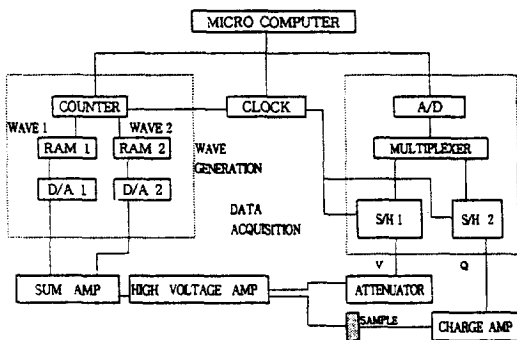


그림 1. 실험장치의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

$$\theta_0 = \tan^{-1} \frac{E''}{E'} \quad (7)$$

E_0 는 다음과 같이 계산된다.

$$E_0 = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (8)$$

한편 비선형 유전응답 $D(t)$ 는 일반적으로

$$D(t) = \sum_{n=1}^{\infty} (D'_n \cos n\omega t + D''_n \sin n\omega t) \quad (9)$$

로 표현할 수 있다.

따라서 제 n 고조파 성분에 대한 푸리에 계수 D'_{no} , D''_{no} 및 θ_n 는 다음과 같이 계산된다.

$$D'_{no} = \frac{2}{N} \sum_{I=1}^N D(I) \cos \frac{2\pi I}{N} \quad (10)$$

$$D''_{no} = \frac{2}{N} \sum_{I=1}^N D(I) \sin \frac{2\pi I}{N} \quad (11)$$

$$\theta_n = \tan^{-1} \frac{D''_{no}}{D'_{no}} \quad (12)$$

본 연구의 실험 장치에서는 $D(I)$ 및 $E(I)$ 가 정확히 동시에 샘플링되므로 다음 식에 의해 D'_n 및 D''_n 를 계산한다.

$$D_n = \sqrt{D_{no}^2 + D''_{no}^2} \quad (13)$$

$$D'_n = D_n \cos(\theta_n - n\theta_0) \quad (14)$$

$$D''_n = D_n \sin(\theta_n - n\theta_0) \quad (15)$$

한편 컴퓨터에 의해 전계를 점차적으로 증가시켜 시료에 인가하고, 측정된 히스테리시스 곡선으로부터 $E=0$ 때의 D 의 값을 계산하여 변화가 없을 때 이 값을 잔류분극 P_r 로 하였다. 또 이때 $D=0$ 시의 E 의 값을 항전계 E_c 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 현상론적 고찰

그림2는 20°C에서 전계 E 에 대한 전기변위 D 의 변화를 도시한 것이다. E_0 가 15 MV/m 이하에

서는 $D-E$ 관계가 거의 선형처럼 나타났으나, 40 MV/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 있는 바와 같이 항전계는 $E_c=55$ MV/m로 나타났으며, 잔류분극은 $P_r=75$ mC/m²로 나타났다. 이 값은 PVDF에 있어서 실온의 잔류분극 65 mC/m²보다 큰 값에 해당된다.

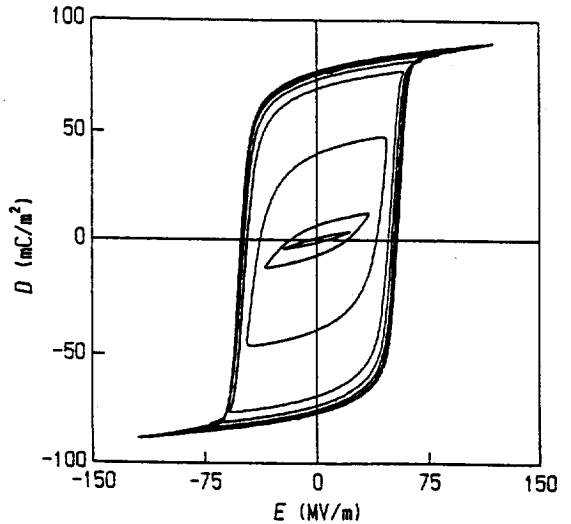


그림 2. D-E 히스테리시스 곡선(20°C)
Fig. 2. D-E Hysteresis loops at 20°C.

그림3은 각각의 E_0 값에 대하여 20°C의 $D-E$ 히스테리시스 테이터를 푸리에 변환하여 그 결과를 도시한 것이다. 푸리에 계수중 우수차의 계수는 기수차의 경우보다 매우 작았으므로 무시하였다. D' 는 저전계 (30 MV/m이하)에서 직선적으로 증가한 후, 다시 E_c (55 MV/m) 부근에서 급격하게 증가하며 더욱 높은 전계에서는 포화현상을 나타낸다. 그 밖의 다른 계수들은 전계의 변화에 따라 양과 음의 값을 복합적으로 나타낸다. 또 각 계수의 크기는 차수가 증가함에 따라 작은 값을 나타내고 있다.

그림4는 정현파 전계 인가시 이상적인 경우를 가정한 직사각형의 히스테리시스를 고려한 경우이다. 분극은 전계가 $-E_c$ (E_c)를 통과하여 지날 때 P_r ($-P_r$)에서 $-P_r$ (P_r)로 반전한다. 즉 $E < E_c$ 일 때는 변화가 없으며, 전기변위의 위상각은 δ_0 만큼 지연된다.

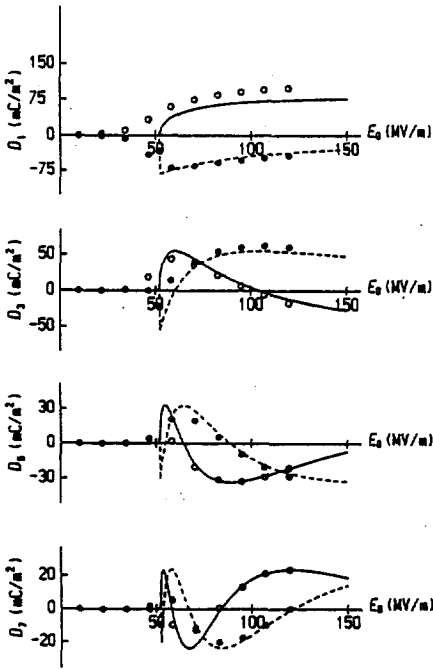


그림 3. 푸리에 계수의 전계의존성
 ○ : D_n' ● : D_n''
 Fig. 3. Dependence of Fourier Coefficients on electric field;
 ○ : D_n' ● : D_n''

1주기에 대하여 전기 변위는

$$D = \begin{cases} P_r, & \frac{\pi}{2} + \delta_0 \leq \omega t < \frac{\pi}{2} + \delta_0 \\ -P_r, & \frac{\pi}{2} + \delta_0 \leq \omega t < \frac{3}{2}\pi + \delta_0 \end{cases} \quad (16)$$

로 나타낼 수 있다. 또 E_c 와 δ_0 의 관계는

$$E_0 \cos\left(\frac{\pi}{2} + \delta_0\right) = -E_c \quad (17)$$

로 된다. 따라서 식(16)의 푸리에 변환은

$$D_n' = \frac{P_r}{n\pi} \cos n\delta_0 \quad (18)$$

$$D_n'' = \frac{P_r}{n\pi} \sin n\delta_0 \quad (19)$$

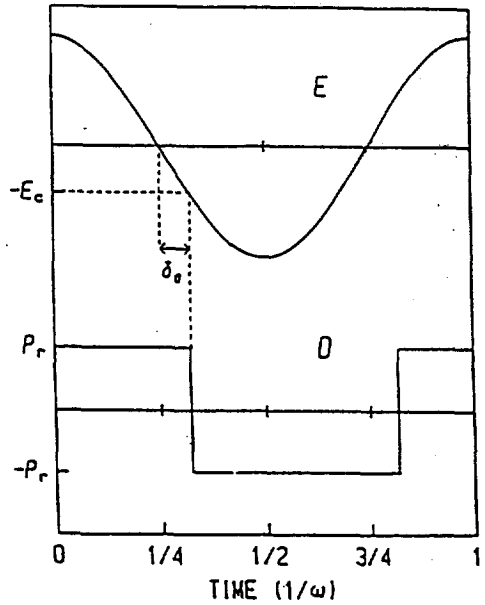


그림 4. 정현파 인가전계 E 및 이상적인 구형파 유전응답 D
 Fig. 4. Applied Sinusoidal electric field E and ideal Square dielectric response D

로 주어진다. 이 식에서 알 수 있는 바와 같이 D_n 의 크기는 P_r 가 일정할 경우 인가전계 E에 관계없이 n 에 역비례함을 알 수 있다. 그림3의 실선과 점선은 식(16)~식(19)에 $E_c=55$ MV/m, $P_r=75$ mC/m'를 대입하여 계산한 D_n' 및 D_n'' 를 나타낸다. $E_0 > E_c$ 에 있어서 D_n' 및 D_n'' 의 E_0 에 대한 의존성은 예측한 것과 계략적으로 일치함을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 고전계를 인가함으로써 얻어진 전기변위의 푸리에 계수가 주로 E_c 및 P_r 에 관련됨을 의미한다. D_n' 가 예측값보다 큰 값으로 나타난 것은 가역적 분극에 기인한다. 가역적 분극의 원인중의 하나는 전자분극 및 이온분극과 무정형 영역의 쌍극자 회전에 의한 선형 유전응답에 관련된다. 더욱이 강유전 분극은 쌍극자들의 원거리질서(long range order)가 전계의 함수이므로 그 크기가 전계에 대하여 가역적일 수 있다.

그림 5 및 그림 6은 승온시 및 강온시에 있어서 전계 E_0 에 대한 D_n' 의 변화를 각각 온도별로 도시한 것이다. 일반적으로 유전을 ϵ 은 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 저전계 부분에서 전기변위 D의 고조파 성분이 거의 0에 가까우므로 전계 E_0 에 대한 D_n' 의 기울기 즉,

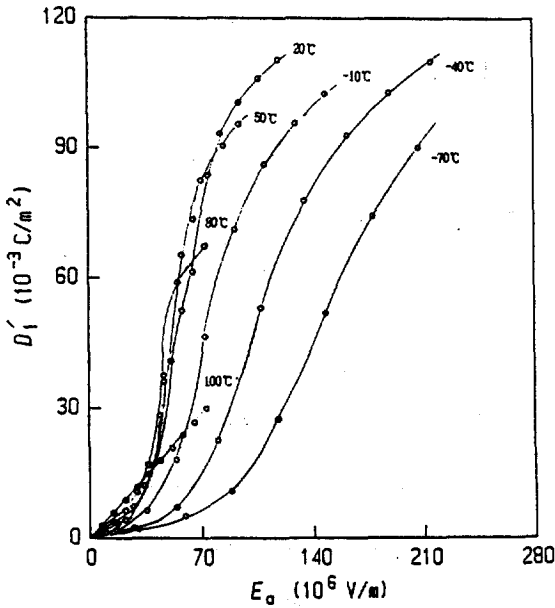


그림 5. 승온시 각 온도에 있어서 D_1' 의 전계 E_0 의 의존성

Fig. 5. Dependence of D_1' on electric field E_0 at each temperature on heating.

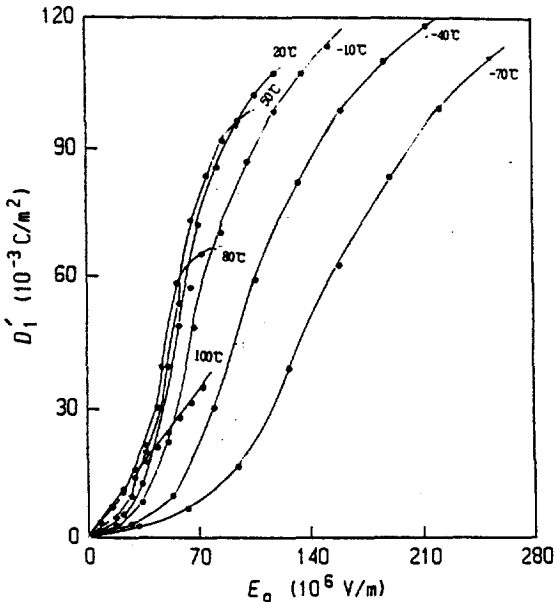


그림 6. 강온시 각 온도에 있어서 D_1' 의 전계 E_0 의 의존성

Fig. 6. Dependence of D_1' on electric field E_0 at each temperature on cooling.

$$\epsilon = \frac{dD_1'}{dE_0} \quad (20)$$

으로 주어진다. 따라서 저전계 영역에서의 기울기는 이 공중합체의 유전율을 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 저전계에서의 기울기 즉 유전율은 온도가 높을수록 증가함을 알 수 있다. 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 전 전계 영역에 걸쳐 선형성을 나타내고 있으며 이것은 강유전성이 존재하지 않음을 반영하고 있다.

그림 7 및 그림 8은 70°C 이상에서 얻어진 D_1' 의 결과를 승온시 및 강온시에 있어서 좀 더 세밀한 온도 간격으로 도시한 것이다. 승온시의 경우 저전계 영역의 기울기는 온도의 증가와 함께 점점 커지며, 고전계영역에서는 저온일수록 그 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 피크 현상을 수반하고 있음을 알 수 있다. 또 고전계 영역에 있어서 80°C 이하에서는 승온시의 경우와 동

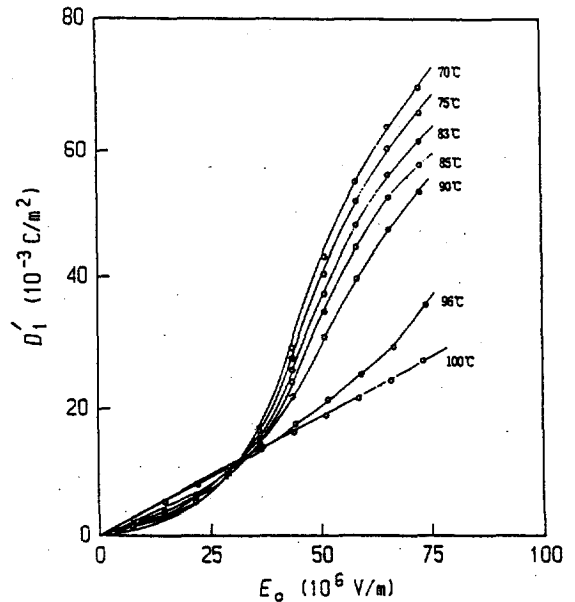


그림 7. 승온시 70°C 이상의 온도에 있어서 D_1' 의 전계 E_0 의 의존성

Fig. 7. Dependence of D_1' on electric field E_0 at each temperature above 70°C on heating.

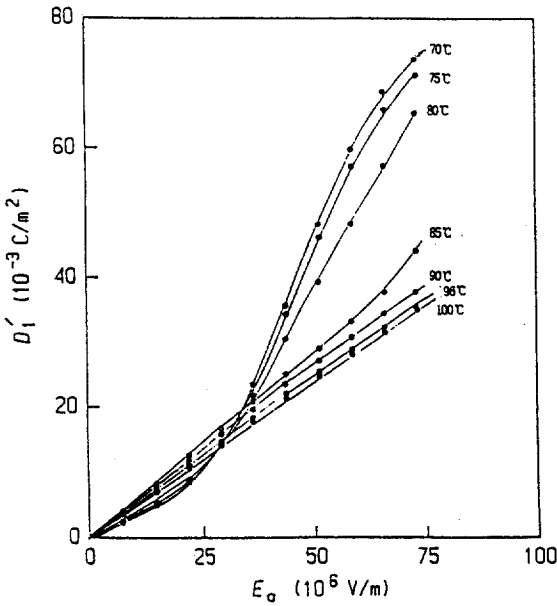


그림 8. 강온시 70°C이상의 온도에 있어서 D_1' 의 전기계 E_0 의 의존성

Fig. 8. Dependence of D_1' on electric field E_0 at each temperature above 70°C on cooling.

일한 현상을 나타내나, 85°C 이상에서는 전 전기영역에 걸쳐 선형성을 나타내고 있다.

그림 9는 이 공중합체에 있어서 유전율의 온도 분산을 나타낸 것으로¹³⁾ 승온시 및 강온시에 -20°C에서 급격한 유전율의 증가를 나타내며, 승온시의 100°C 및 강온시의 70°C에서 피크현상을 나타내고 있다. 이 경우 -20°C (글라스전이온도)에서 급격한 유전율의 변화는 분자쇄의 마이크로 브라운 운동(micro Brownian motion)과 관련된 현상이며, 고온시의 피크는 강유전 결정상에서 상유전상으로의 전이를 반영하는 현상으로서 승온시와 강온시에 열이력 특성을 나타낸다. 본 실험에서는 저온의 경우 그 온도 간격을 크게하여 측정 하였으므로 글라스전이온도 T_g 와 관련된 유전율의 증가는 발견하지 못하였으나, 승온시의 100°C 및 강온시의 85°C 근방에 있어서 유전율의 피크는 상전이를 반영한다고 할 수 있다. 강온시 상전이 온도가 그림 9의 경우보다 높은 것은 본 실험에서 히스테리시스 곡선의 재현성을 위해 각 온도에서 정현파의 강전계를 반복하여 인가한 결과로 사료된다.

3-2. 히스테리시스 현상의 온도특성

그림10은 승온시에 있어서 각 온도별로 나타낸

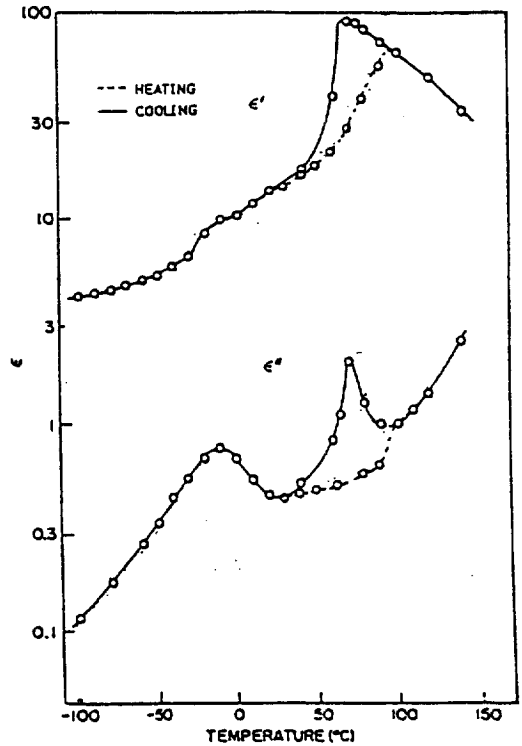


그림 9. 유전율의 온도분산

Fig. 9. Temperature dispersion of dielectric constants.

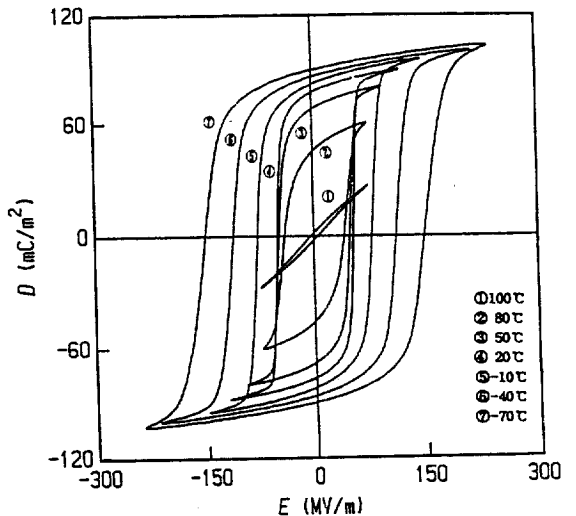


그림 10. 승온시 각 온도별 D-E 히스테리시스 곡선

Fig. 10. D-E hysteresis loops at each temperature on heating.

D-E 히스테리시스 곡선을 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 저온일수록 잔류분극 P_r 및 항전계 E_c 가 크다.

60°C 이하의 온도에서는 승온시 및 강온시의 히스테리시스 곡선이 일치하였으나 보다 높은 온도에서는 그 모양 및 크기에 있어서 상당한 차이를 나타냈다.

그림 11 및 그림 12은 각각 65°C 이상 온도에 대하여 승온 및 강온시의 D-E 히스테리시스 곡선을 온도 별로 도시한 것이다. 승온시의 경우는 일반적으로 자주 관찰되는 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 이중 히스테리시스의 특이한 히스테리시스가 관측되었다.

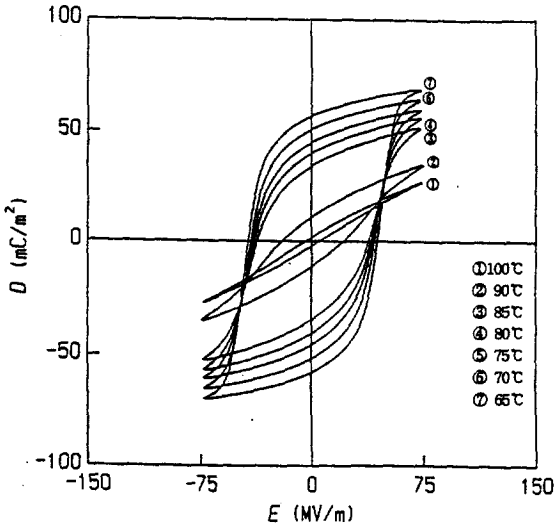


그림 11. 승온시 65°C 이상의 각 온도별 D-E 히스테리시스 곡선

Fig. 11. D-E hysteresis loops at each temperature above 65°C on heating

그림 13은 잔류분극 및 항전계를 온도 변화에 따라 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 잔류분극 및 항전계는 온도의 감소와 함께 증가하고 있으며, 승온시는 약 90°C, 강온시는 약 80°C에서 급격한 변화를 나타내고 있다. 본 절에서는 이러한 결과를 중심으로 분석 검토하고자 한다.

불화비닐리덴(VDF)과 3불화에틸렌(TrFE)의 공중합에 의한 VDF/TrFE 공중합체는 VDF가 12~85 mol %인 경우 그 특성이 PVDF의 β -결정형과

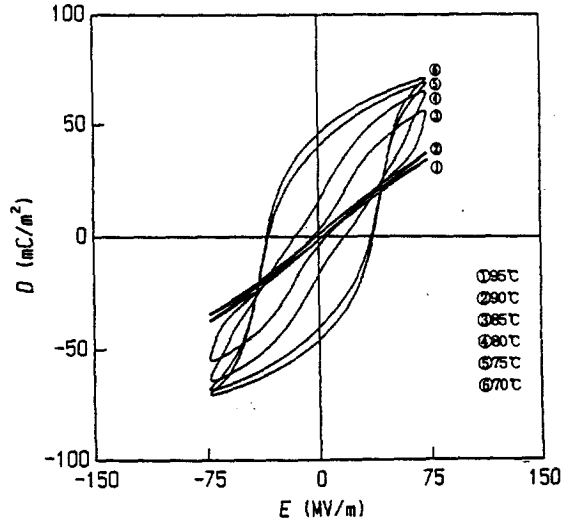


그림 12. 강온시 70°C 이상의 각 온도별 D-E 히스테리시스 곡선

Fig. 12. D-E hysteresis loops at each temperature above 70°C on cooling

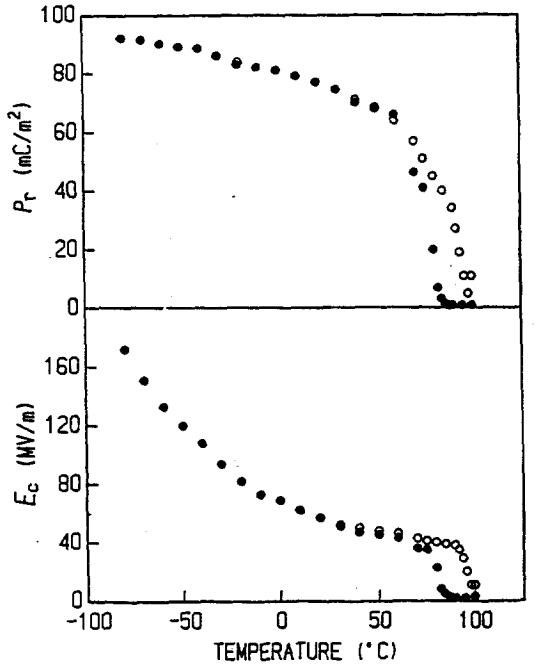


그림 13. 잔류분극 P_r 및 항전계 E_c 의 온도의존성
Fig. 13. Dependence of polarization P_r and coercive field E_c on temperature.

매우 비슷하며 주쇄(main chain)는 트랜스 콘포메이션(trans conformation)을 취한다. 이와 같이 트

랜스 콘포메이션을 취하는 물질은 세그먼트(segment)의 전 쌍극자가 한쪽 방향으로 배향하고 있으므로 매우 큰 자발분극을 갖는다. 또한 분자쇄의 미시적 구조는 $-CF_2-CF_2-CFH-CF_2-$ 를 나타내는 특징이 있다¹⁴⁾. 이 공중합체의 열적 구조변화는, 융점으로부터 냉각해갈 경우, 고온에서 헬리컬 콘포메이션(helical conformation)의 세그먼트로 구성되는 결정상을 취하며, 70 °C 이하에서는 평면 지그재그의 전 트랜스 콘포메이션을 취한다. 분자쇄가 헬리컬 콘포메이션을 취할 경우 무극성이고, 트랜스 콘포메이션을 취할 경우는 유극성으로 된다¹¹⁾. 따라서 고온 영역에 있어서 유전율의 피크 현상(그림 9)과 본 실험에 있어서 그림 11, 그림 12 및 그림 13의 잔류분극의 급격한 감소현상은 유극성 콘포메이션에서 무극성 콘포메이션으로의 상전이 현상에 기인한다고 볼 수 있다. 한편 강유전상에 고전계를 인가하면 결정 부분의 극화(poling) 효과가 나타난다. 즉, 고전계를 인가하기 전에는 분극방향 분포가 무질서한 상태로 되지만, 고전계가 인가 되면 쌍극자들이 전계방향으로 편향되어 새로운 분자간력을 형성, 질서를 유지하게 된다. 따라서 이 효과는 더욱 높은 온도에 까지 강유전상을 지속시키는 작용을 하므로 그림 13과 같이 승온시의 경우가 강온시보다 상전이온도가 높게 나타나는 것으로 사료된다.

일반적으로 강유전체에 있어서 강유전성의 기원으로서 로렌츠의 국부전계(local field)가 옛부터 지적되어 왔다. 그러나 고분자 물질인 PVDF의 β -결정에 대하여, 한 개의 쌍극자가 존재하는 위치에 주위의 쌍극자가 만드는 국부전계를 계산하면 극히 작다는 보고¹⁵⁾가 있다. 따라서 고분자 강유전체에 있어서 자발분극을 유지하는 원인은 국부전계 뿐만 아니라 인접하는 분자쇄 간의 분자간력과, 쌍극자가 분자쇄에 따라 화학결합에 의해 연결되어 있다는 점에 있다. 그러므로 분자쇄의 운동을 일으키기 위하여는 분자간력보다 큰 열 에너지 또는 전계 에너지를 외부로부터 인가하여야 한다. 이러한 분자간력은 결정영역에서 강하며 무정형 영역에서 약하다. 동일 온도에서 전계를 인가할 경우 쌍극자는 전계방향으로 배열하려는 힘을 받으므로 분자간력이 비교적 약한 무정형 영역부터 분자쇄가 세그먼트 단위로 회전하게 된다. 따라서 저전계를 인가할 경우는 무정형 영역에서, 보다 약한 분자간력의 분자쇄가 회전하여 쌍극자가 전계방향으로 배향하게 된다. 이러한 분극은 전계에 대하여 가역적이며, 그림 5 ~ 그림 8의 저전계 영역에서와 같이 선형성을 나타낸다고 할 수 있다.

그러나 무정형 영역이라 할지라도 분자간력이 클 경우, 분자쇄를 회전시키기 위하여는 고전계를 인가해야 하며, 이와 같이 하여 회전된 분자간에는 전계방향으로 배열된 쌍극자들의 상호작용에 의해 새로운 분자간력이 형성된다. 이와 같이 새로이 형성된 분자간력을 이겨 반대방향으로 분극반전을 일으키기 위하여는 그에 상응하는 반대방향의 전계를 인가하여야 한다.

그러나 고분자 강유전체에 있어서 결정 격자 내에서의 분극반전은 격자 에너지(결정내의 분자간력)를 이겨서 일어나는 것이 아니고 반전핵의 생성과 그것의 성장에 의한 축차적 기구에 의해 일어나며, 이러한 반전핵은 격자에너지보다 낮은 에너지로 생성되는 것으로 추정되고 있다^{16,17)}. 따라서 반전핵의 생성은 결정영역이라기 보다는 무정형 영역에서 일어날 가능성이 더 높다고 할 수 있다. 그러므로 VDF/TrFE 공중합체에 있어서, 고전계를 인가할 경우 무정형 영역에서 반전핵이 발생하여 먼저 무정형 영역의 트랜스 세그먼트에 킹크(kink)가 전파된 다음 결정라멜라에 전파되어 분극반전이 완료되는 것으로 사료된다. 이 때 무정형 영역의 쌍극자들에 의한 분자간력은 결정영역보다 불안정하므로 전계가 반전하기 전에 무질서한 상태로 되돌아가는 쌍극자들이 있을 것이며, 전계가 반전된다 하더라도 항전계에 도달하기 전에 이미 반전을 완료하는 쌍극자들도 있을 것으로 생각된다. 이러한 무정형 영역의 분자간력은 온도의 감소와 함께 증가하고 점차 안정하게 되어 그림 13과 같이 항전계 및 잔류분극의 증대를 가져온다고 할 수 있다. 따라서 잔류분극에는 결정영역의 기여분에 무정형영역의 기여분이 추가되는 것으로 사료된다.

강온시 85 °C, 80 °C에서 이중 히스테리시스 현상이 관측되었으며, 그림 14는 85 °C에서 관측된 이중 히스테리시스 곡선을 나타낸 것이다. 이러한 이중 히스테리시스 현상의 출현은 쌍극자 배향이 두 단계로 일어남을 의미한다. 즉 결정내부가 몇 개의 분역으로 나뉘어 각 분역에서는 자발분극 P_S 가 일정한 방향을 향하게 되며, 시료 전체로서는 P_S 방향이 불규칙하므로 $\sum P_S = 0$ 이다. 이 경우 전계를 인가하면 쌍극자들은 전계 방향으로 배열하며, 고전계영역에서 강유전특성의 분극은, 상전이 온도에서와 같이 분자간력이 약할 경우, 전계에 대한 가역적 요소의 증가로 잔류분극이 작고 자발분극 때문에 발생한 반전계¹⁸⁾에 의한 반대방향의 공간전하분극이 발생한다. 따라서 반대방향의 인가전계에 대하여 분극이 빨리 소실되는 비대칭 히스테리시스가 형성된다. 또한 반대 방향의 강전계에 대

하여도 이상과 똑같은 현상이 발생하므로 전체적인 D-E 히스테리시스 곡선의 형상은 두 개의 히스테리시스 곡선이 결합된 이중 히스테리시스를 나타낸다고 할 수 있다. 그러나 승온시의 경우는

(4) 강온시 85 °C, 80 °C에서 이중 히스테리시스 현상을 발견하였으며, 이는 쌍극자 배향이 두 단계로 일어남을 의미한다.

참고 문헌

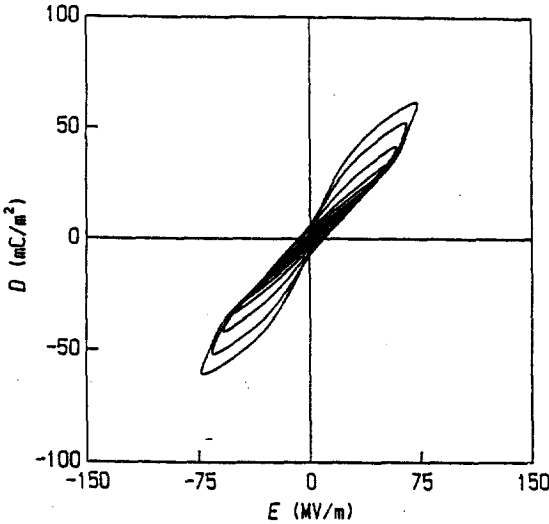


그림 14. 강온시 85°C에서 관측한 이중히스테리시스 곡선
 Fig. 14. Double hysteresis loops observed at 85 °C on cooling.

이중 히스테리시스 곡선이 관측되지 않아, 이것에 대한 것은 추후 연구과제로 남는다.

4. 결 론

강유전체로 알려진 VDF/TrFE 공중합체를 박막으로 제작하여 D-E 히스테리시스 현상을 온도별로 측정하였으며, 이를 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 상온에서의 잔류분극 및 항전계는 각각 75 mC/m² 및 55 MV/m 로 나타났다.
- (2) 상온이하의 온도 특히 글라스 전이온도(-20°C) 이하에서도 D-E 히스테리시스 현상을 발견하였으며, 그 잔류분극 및 항전계는 온도가 낮을수록 큰 값으로 나타났다. 따라서 이 공중합체의 잔류분극 및 항전계는 결정영역 뿐만 아니라 무정형 영역의 분자간력에 의해 영향을 받는다고 할 수 있다.
- (3) 이 공중합체의 잔류분극 및 항전계는 승온시에 약 90 °C, 강온시에 약 80 °C에서 급격히 변화하여 고온 영역에서 극히 작은 값으로 나타났다. 이것은 강유전상에서 상유전상으로의 상전이를 반영한다.

1. S.Yano, "Dielectric Relaxation and Molecular Motion in Poly(vinylidene Fluoride)", J. Polym. Sci. A-2, 8, pp 1057-1072, 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. Kolda 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. Tse et al, " Mechanical and dielectric relaxations in polytrifluoroethylene", 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.Furukawa et al, " Hysteresis Phenomena in polyvinylidene fluoride under high electric field", J.appl. Phys. 51(2), February 1980.
8. T.Furukawa and G.E. Johnson, "Measurements of ferroelectric switching Characteristics in Polyvinylidene Fluoride, "Appl. Phys. Lett., Vol. 38, No. 12, pp.1027-1059, June 1981
9. Jian xun wen, " Piezoelectric Poperties in Uniaxially Drawn Copolymers of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene," Jpn. J. Appl. Phys. Vol.23, No.11, pp.1434-1439, November 1984
10. T. Yamada et al, "Ferroelectric-to-paraelectric pahse transition of Vinylidene Fluoride - Trifluoroethylene copolymer," J.Appl. Phys. 52(2), pp. 948-952, February 1981.

11. K.Jashiro et al, "Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene random copolymers." Polymer, Vol. 2, pp.1312-1314, October 1981
12. M. Ohuchi et al, "Ferroelectric Relaxation in a 65/35 mol % copolymer of vinylidene fluoride and Trifluoroethylene," Jpn. J.Appl. Phys, vol. 22, No., pp. 1267-1270, August 1983.
13. T.Furukawa et al, "Dielectric Relaxation and Molecular Motions in Homopolymers and Copolymers of Vinylidene fluoride and Trifluoroethylene," Macromol. 17, pp. 1384-1390, 1984
14. T.Yagi et al, "Transition Behavior and Dielectric Properties in Trifluoroethylene and Vinylidene fluoride copolymers", Polym, J. Vol. 12, Vo.4, pp.209-223, 1980
15. R. Al-Jishi and P.L. Taylor, "Field sums for extended dipoles in ferroelectric polymer", J.Appl. phys. 57, pp.897-902, 1985
16. 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.
17. Y.Tajitsu et al "Switching Phenomena in Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymers near the Curie Point," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 26, No.10, pp.1749-1753, October, 1987.
18. 이경희 역, "세라믹 誘電體 工學", 대광문화사, pp. 230~248, 1994.

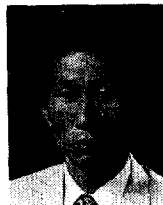
저자소개



방태관

1955년 11월 23일생. 1991년 2월 부산공업대학교 전기공학과 졸업. 1996년 8월 부경대학교 산업대학원 전기공학과 졸업(석사). 1974년 4월-'88년 6월 한전부산전력관리처 변전분야 설계·시공감독. 1988년 7월-'89년 6월 울산변전소장.

1989년 7월-'90년 5월 주례변전소장. 1990년 6월-1993년 6월 한전부산전력관리처 공무부 급전운영 과장. 1996년 3월-현재 한전부산전력관리처 변전부 변전자동화 과장



김종경

1943년 1월 8일생. 1967년 부산대 공대 전기공학과 졸업. 1982년 동아대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 부산대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1997년 현재 부경대 공대 전기공학과 부교수.



강대하

1948년 12월 17일생. 1975년 부산대 공대 전기공학과 졸업. 1975년-1980년 한국전력 근무. 1980년 부산대 공대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1987년-1988년 일본 이화학연구소 초형연구원. 1990년 인하대 공대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 부경대학교 전기공학과 교수.