

70/30 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체 박막의 주파수에 따른 유전특성

Dielectric properties of 70/30 mol% P(VDF-TrFE) copolymer thin films with frequency

윤종현*, 정무영*, 박수홍**, 임응춘***, 이상희#, 박상현##, 이덕출*
(J. H. Yoon*, M. Y. Chung*, S. H. Park**, E. C. Lim***, S. H. Lee#, S. H. Park## D. C. Lee*)

Abstract

In this study, 70/30 mol% P(VDF-TrFE) copolymer thin films were prepared by physical vapor deposition, and dielectric properties with frequency were investigated. From results of TA(Thermal Analysis), the Curie transition temperature and melting temperature were observed at 118.8°C and 146°C, respectively. Therefore, while thin films were prepared, the substrate temperature was varied from 30°C to 90°C. The dielectric constant decreased with increasing frequency. At measuring frequency of 1kHz, the relative dielectric constant increased from 3.643 to 23.998 with increasing substrate temperature from 30°C to 90°C. As a result of dielectric loss factor, α -relaxation and β -relaxation were observed near at 100Hz and 1MHz, respectively. And the magnitude of α -relaxation decreased and that of β -relaxation increased with increasing substrate temperature.

Key Words : P(VDF-TrFE) copolymer, TA(TG-DTA), Curie transition, α -relaxation and β -relaxation,

1. 서론

1969년 Kawai가 의해 연신된 PVDF(poly vinylidene fluoride)필름에서 압전성(piezoelectricity)을 발견한 후 강유전성(ferroelectricity) 고분자에 대한 연구가 활발히 이루어져왔다[1,2]. 이러한 강유전성 고분자 재료중에서 PVDF 및 이것의 공중합체는 압전성과 초전성(pyroelectricity)이 가장 우수한 것으로 알려져 있으며, 오래 전부터 압전·초전 센서 재료로 주목

받아왔다[3].

강유전성 재료의 가장 큰 특징중의 하나는 압전성과 초전성 외에 용점 아래의 온도에서 강유전상에서 상유전상(paraelectric)으로 전이는 큐리 전이(Curie transition)가 발생한다는 것이다[4]. 그러나 PVDF 동종 고분자에서는 큐리 전이점이 용점과 매우 근접해 있어, 큐리 전이가 발생하기 전에 용융이 바로 일어나기 때문에 큐리 전이점은 지금까지 발견되지 않았다. 1980년대 초에 VDF-TrFE 공중합체(vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer) 및 VDF-TeFE(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene) 공중합체에서 큐리 전이가 발견되어진 후 강유전성 고분자의 큐리 전이에 대한 연구가 지금까지 진행되어져왔다[4].

강유전성 고분자를 압전·초전 센서재료로 사용하기 위해서는 PVDF의 경우 필름으로 제조시 분극이 나 연신 등의 방법에 의해 자발 분극이 가장 큰 β

* 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253번지)
FAX) 032-863-5822
E-mail : diabest@freechal.com
** 유닉스 전자 연구원
*** 오산대 전기과
한국생산기술 연구소 연구원
경남대학교 전기공학과

형 결정으로 제조하여 사용되어져 왔다[5]. 반면에 VDF 공중합체의 경우 PVDF보다 압전성과 초전성이 우수할 뿐만 아니라 연신이나 분극의 과정 없이도 β 형 결정으로 직접제조할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 그러나 PVDF보다 큐리 전이 온도가 낮기 때문에 그 응용 범위는 제한되어진다.

본 연구에서는 진공증착법으로 70/30 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체 박막을 제조하였고, 압전 및 초전 센서 재료로 응용하기 위한 기초 단계로서 주파수 변화에 따른 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 시료는 미국 MSI(Measurement Specialties Inc.)사에서 제공받은 분말 형태의 70/30 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체를 진공 증착법으로 제조한 박막이다.

진공 증착시 유화산 펌프와 유희전 펌프를 이용하여 반응부의 진공을 고진공 상태(10^{-5} Torr)로 유지하였다. 발열원은 증착시 시료의 오염을 방지하기 위하여 할로겐 램프를 사용하였고, 발열원의 온도는 300°C로 유지하였다. 기판의 온도는 30°C와 90°C로 고정된 다음 기판과 발열원의 간격은 10[cm]로 하여 3 μ m 두께의 박막을 제조하였다.

원시료의 열적 특성을 분석하기 위해 30[°C]에서 650[°C] 온도 범위에서 10°C/min의 가열 속도로 열중량분석(TG : Thermogravimetry, 951 Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments)과 시차 열분석(DTA : Differential thermal analysis, DTA 1600, TA Instruments)을 실시하였다.

제조된 공중합체 박막의 주파수 변화에 따른 유전 특성을 측정하기 위해 제작된 시편의 구조를 Fig. 2-1에 나타내었다. 이와 같이 제조된 시편의 상부 전극과 하부 전극에 리드선을 부착한 후, 임피던스 분석기(Hewlett Packard Co., 4192 LF)와 항온조(Ando Co., TO-19)를 이용하여 유전 특성을 조사하였다. 이때 주파수 범위는 10Hz에서 10MHz까지, 측정시 분위기 온도는 30°C에서 150°C까지의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

70/30 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체의 원시료에 대한 시차 열분석과 열중량 분석 결과를 그림 3-1에 나타내었다. 시차 열분석 결과 146°C 부근과 538°C 부근에서 각각 시료의 용융점과 탄화점에 해당하는 흡열 반응(Endothermic)과 발열 반응(Exothermic)이 일

어났다. 그리고 열중량은 400°C 이상에서 급격히 감소함을 알 수 있다. 특히 120°C 부근에서 PVDF에서는 관찰되어지지 않는 흡열 반응이 나타나는데, 이것은 공중합체의 상전이에 의해 나타나는 큐리 전이 점임을 알 수 있다.

Fig. 3-2와 3-3은 기판 온도를 30°C와 90°C까지 변화시켜 가며 제조한 70/30 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체 박막의 주파수 변화에 따른 비유전율과 유전 손실의 측정 결과이다.

Fig. 3-2에서 비유전율 값은 측정 주파수가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 주위의 매질이나 다른 쌍극자들로부터 속박을 받고 있는 공중합체 박막 내부의 쌍극자가 외부 교번 전계의 극성 변화에 빠르게 대응하지 못하여 발생하는 이상 분산(Anomalous dispersion)의 형태를 띄고 있다[6].

측정 주파수 1kHz, 측정 온도 30°C에서 기판 온도를 30°C와 90°C로 변화시켜 가며 제조된 공중합체 박막의 비유전율 값은 3.643에서 23.998로 증가함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 기판 온도가 증가함에 따라 전체 결정 형태 중에서 β 형 결정의 함유 비율이 증가하기 때문이라 생각되어진다. 또한 이러한 결과는 열처리 효과와 마찬가지로 공중합체 박막을 큐리 온도 이하의 온도에서 고온으로 유지시켜 제조할 경우 β 형 결정 부분의 증가에 따른 압전 특성의 증가를 기대할 수 있을 것이라 생각되어진다.

그리고 측정 온도가 증가함에 따라 비유전율 값이 증가함을 알 수 있는데, 이는 Kirkwood의 방정식을 해석하여 볼 때 분자간과 분자간 내의 상호 작용은 온도가 높아지면 쌍극자의 방향을 불규칙하게 하려는 열에너지보다 더 크기 때문에 나타나는 현상이라 생각되어진다[7].

Fig. 3-3의 주파수 변화에 따른 유전 손실 측정 결과를 살펴보면, 100Hz와 1MHz 부근의 주파수에서 유전 흡수(Dielectric absorption)가 발생함을 알 수 있다. 일반적으로 유전 흡수가 일어나는 원인은 이상 분산이 발생하는 원인과 마찬가지로 쌍극자들이 빠른 교번 전계에 대응하지 못하기 때문에 나타나는 현상이다.

100Hz와 1MHz 부근에서 나타나는 유전 흡수를 각각 α -완화와 β -완화라 칭한다. α -완화는 고분자 결정 중의 주쇄의 큰 회전에 의한 것으로 고분자 결정은 부드럽고 약한 결정을 분절(segment)들이 움직이게 되는데, 저주파수 영역에서 하나의 주쇄가 점성 매체 중에서 큰 폭의 열운동을 하기 때문에 완화의 형태로 나타나는 현상이다. 그리고 β -완화는 일반적인

으로 고분자의 주분산에 의한 형태로서 쌍극자 배향 분극에 의한 유전 흡수 현상이다[8].

유전 손실의 측정 결과, 기판 온도가 증가할수록 α -완화의 크기는 작아지고 고분자의 주분산 형태인 β -완화의 크기는 증가함을 알 수 있다. 이것은 일반적으로 α -완화는 결정 영역의 분자 운동 진동과 재배향에 의한 것으로서, α -완화의 크기는 결정 영역의 라멜라 두께에 반비례하는 특성을 지니고 있다는 Yano의 이론과 일치한다[9].

이러한 결과로부터 공중합체 박막을 제조시 기판 온도를 고온으로 유지시켜 제조한 박막이 결정화도의 증가에 의해 보다 우수한 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

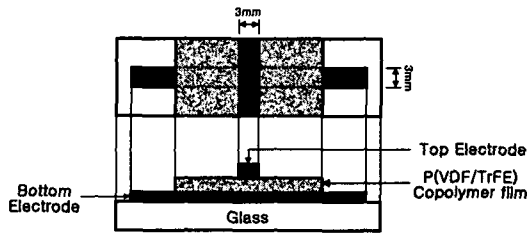


Fig. 2-1. Structure of specimen

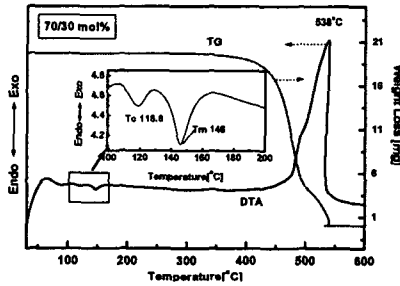
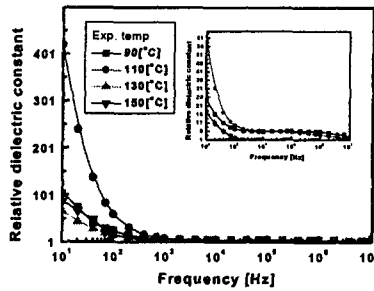
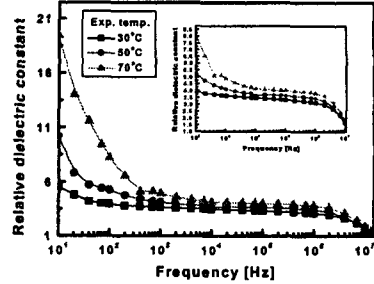
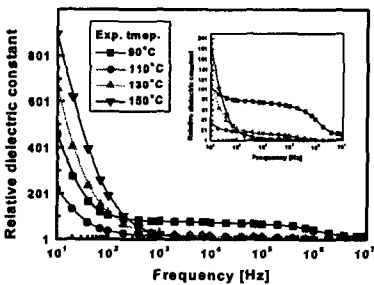
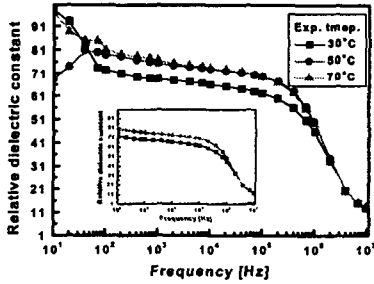


Fig. 3-1. TG-DTA of 70/30 mol% P(VDF-TrFE) copolymer

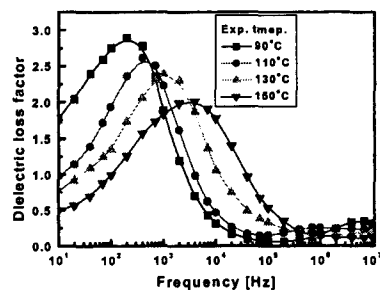
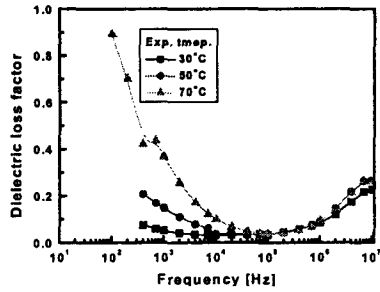


(a) Substrate temperature 30°C

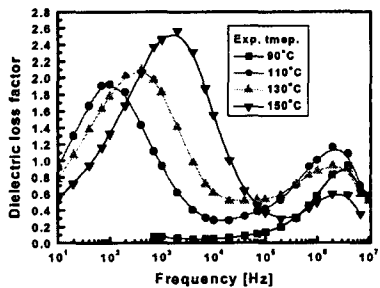
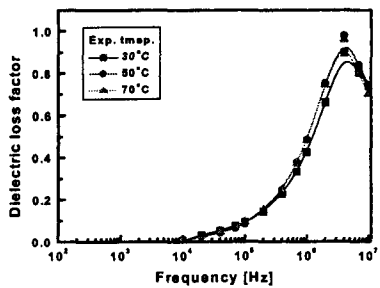


(b) Substrate temperature 90°C

Fig. 3-2. Relative dielectric constant of 70/30 mol% P(VDF-TrFE) copolymer thin films as a function of frequency



(a) Substrate temperature 30°C



(b) Substrate temperature 90°C

Fig. 3-3. Dielectric loss factor of 70/30 mol% P(VDF-TrFE) copolymer thin films as a function of frequency

4. 결론

시차 열분석 결과 70/30 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체 박막의 큐리 전이점과 용융점은 각각 120°C와 146°C 부근에서 관찰되어졌다.

비유전율 측정 결과, 비유전율 값은 주파수의 증가에 따라 감소하는 이상 분산 형태를 나타내었고, 기판 온도가 30°C에서 90°C로 증가함에 따라 결정화도의 증가에 의해 비유전율 값은 3.643에서 23.998까지 증가하였다.

유전 손실 측정 결과, 100Hz와 1MHz 부근에서 각각 α -완화 형태와 β -완화 형태의 유전 흡수가 관찰되어졌고, 기판 온도가 증가함에 따라 α -완화의 크기는 감소하고, β -완화의 크기는 증가하였다.

이상의 결과로부터 공중합체 박막을 제조시 기판 온도를 고온으로 유지시켜 제조한 박막이 보다 우수한 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] H. Kawai, "The piezoelectricity of Poly (vinylidene fluoride)", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 8, pp. 975~976, 1969
- [2] A. J. Lovinger, "Development in crystalline polymers", Chap 5, Applied Science, 1982
- [3] T. T. Wang, T. M. Herbert and A. M. Glass Ed., "The Applications of Ferroelectric Polymer", Blackie, pp. 1~117, 1998
- [4] R. Gregorio Jr. and M. M Botta, "Effect of crystallization temperature on the phase transition of P(VDF-TrFE) copolymers", J. Poly. Sci., Part-B Polymer Sci., No.3, pp. 403~414, 1998
- [5] 박 수 흥, "진공증착법을 이용한 PVDF 박막의 제조와 분자 배향 특성에 관한 연구", 인하대학교 석사 논문, pp. 1~6, 1997
- [6] 姜 衡 蓄, "電氣·電子材料", 清文閣, pp. 316~376, 1986
- [7] C. C. Ku and R. Liepins, "Electrical properties of Polymers", Hanser Publishers, pp. 54~55, 1993
- [8] 和田八三久 外, "高分子の 電氣物性", 裳華房, pp. 48~50, 1987
- [9] S. Yano, "Dielectric relaxation and molecular motion in Poly(vinylidene fluoride)", J. Polymer Sci., Part A-2, Vol.3, pp. 1057~1072, 1970