

강유전성 고분자인 P(VDF-TrFE) 공중합체의 전기광학계수의 완화현상

임종선[†] · 박광서

서강대학교 물리학과

④ 121-742 서울 마포구 신수동 1번지

이용산

대진대학교 물리학과

④ 487-711 경기도 포천군 포천읍 선단리 산11-1번지

(2001년 3월 8일 받음, 2001년 5월 23일 수정본 받음)

강유전성 고분자인 P(VDF-TrFE) 공중합체의 전기광학계수의 완화현상을 고찰하였다. 이 고분자의 전기광학계수는 단순 반사법에 의해 측정하였고 완화현상은 KWW 확장된 지수 함수꼴로 분석하였다. Tc 균방에서 극화시킨 공중합체들은 시간적으로 더 안정적이었고 온도에 의존하는 완화시간 τ 를 Arrhenius 형태로 분석하여 50 mol%의 TrFE를 가진 공중합체가 28 mol%를 가진 공중합체보다 활성화 에너지가 더 커졌다. 이를 통해 60°C에서 극화시킨 50 mol%의 TrFE를 가진 공중합체가 더 안정적임을 알 수 있다.

분류코드 : NL.010.

I. 서 론

연신된(stretched) poly(vinylidene fluoride)[PVDF]는 1969년과 1971년에 압전(piezoelectric) 및 초전(pyroelectric) 특성이 발견되었다.^[1-3] 이 PVDF는 강유전성 상(ferroelectric phase)인 β -상(all trans)을 형성하기 위해 연신하는 반면에 VDF와 trifluoroethylene (TrFE)를 중합시킨 P(VDF-TrFE) 공중합체(copolymer)는 연신 과정 없이 녹임-급냉(melt-quenching) 과정만으로 직접 β -상을 얻을 수 있다.^[4] 또한 50-80 mol%의 VDF를 가진 공중합체는 강유전성과 상유전성(paraelectric) 구조의 상전이가 관측되었고^[5,6] 연신된 PVDF보다 강한 압전 및 초전 특성을 보였다.^[7]

압전 및 초전 물질은 쌍극자들이 같은 방향과 비슷한 전기적 감응으로 배열되는 미시적 구조가 비중심 대칭인 것이 특징이고 이런 물질은 비등방상(anisotropic phase)을 갖는다. 고분자들의 비중심 대칭 구조는 외부 전기장을 인가하여 쌍극자들이 전기장의 방향에 따라 배열되어 이루어진다. 이 과정을 극화(poling)라고 하는데 극화된 고분자들은 비등방적인 배열을 계속 유지하지 못하고 완화가 일어나기 때문에 실제 응용에는 많은 어려움이 있다. 이런 고분자의 완화현상을 이해하기 위해 제2차 비선형 광학특성을 이용하였다.

극화된 고분자는 비선형 광학에서 최근에 중요하게 다루어지고 있다. 비선형 광학 특성이 좋은 고분자 물질은 광전자기술(광통신, 광메모리 등)에서 그 응용성이 상당한 잠재력을 갖고 있는 것으로 알려지고 있다.^[8,9] 그 기술에서 많이 응용되고 있는 제2차 비선형 광학 특성은 물질이 비중심대칭

(noncentrosymmetry)을 가져야 한다. 자연 상태에서 중심대칭 구조를 가지고 있는 고분자는 전기장을 인가하여 비중심대칭을 갖도록 한다. 극화과정으로 인하여 정렬된 고분자 내의 쌍극자들은 인가한 전기장을 제거하면 시간적, 열적인 불안정성 때문에 쌍극자 분포가 완화(relaxation)되어 제2차 비선형성이 감소하는 현상이 발생한다.

본 논문에서는 제2차 비선형 광학특성 중 선형 전기광학·효과와 그 완화특성을 Teng과 Man이 제시한 방법인 단순 반사법(simple reflection method)^[10,11]으로 알아보고자 한다.

II. 실험방법

P(VDF-TrFE) 공중합체는 용매로 사용된 methyl ethyl ketone (MEK)에 녹여 14 wt% 농도의 용액을 만든 후, 투명 전극으로 사용할 유리 기판(ITO coated glass substrate) 위에 1500 rpm의 속도로 약 30초 동안 회전 증착(spin coating)하여 박막을 제작하였다. 이 박막은 용매를 제거하기 위해 60°C에서 건조하였고 건조된 시료는 약 200°C에서 10분간 녹여 남아있을 수 있는 용매를 완전히 제거한 후 냉각수에서 급냉하였다. 이렇게 제작된 박막 위에 알루미늄(Al)을 증착하였다. 유리 기판과 증착된 알루미늄은 박막을 극화뿐만 아니라 단순 반사법에 의한 전기광학 실험에서 변조(modulation) 전압을 인가하기 위하여 양 전극으로 사용하였다.

단순 반사법에 의한 전기광학 실험 장치는 그림 1에 나타내었다. 이 실험에 사용한 광원으로 He-Ne 레이저(Melles)를 사용하였다. 이 레이저 빛은 ITO, 고분자 박막 및 상부전극으로 쓰여진 알루미늄에서 반사되어 나온다. 이때 빛의 평형성분(p-파)과 수직성분(s-파)의 세기가 같도록 하기 위해 편광자

[†]E-mail: jslim@sogang.ac.kr

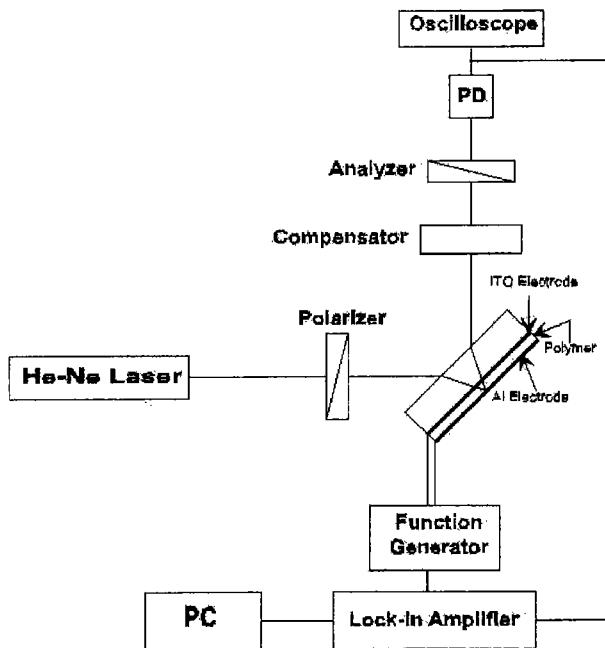


그림 1. 단순 반사법에 의한 전기광학 실험 장치도.

(polarizer)를 45° 로 맞추었다. 이 반사된 빛은 Soleil-Babinet 보정기(compensator), 검광자(analyzer)를 거쳐 검지기로 검지하였다. 변조된 빛은 미세 신호 증폭기(lock-in amplifier, EG&G 7260)로 측정하였다.

III. 결과 및 논의

P(VDF-TrFE) 공중합체는 DSC를 이용한 열분석도를 나타낸 그림 2에서 상전이가 있음을 알 수 있었고 50 mol%와 28 mol%의 TrFE를 가진 공중합체는 상전이 온도 T_c 가 각각 65.5°C 와 131.1°C 로 측정되었다. 이로부터 TrFE의 몰비율이 증가할

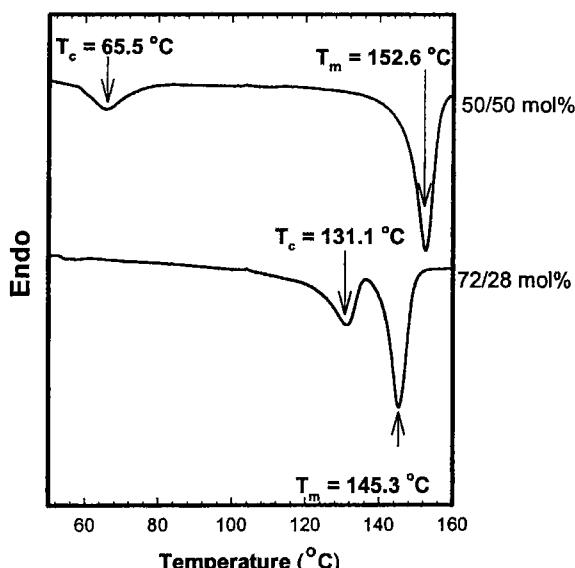


그림 2. P(VDF-TrFE) 공중합체의 몰비율별 열분석도.

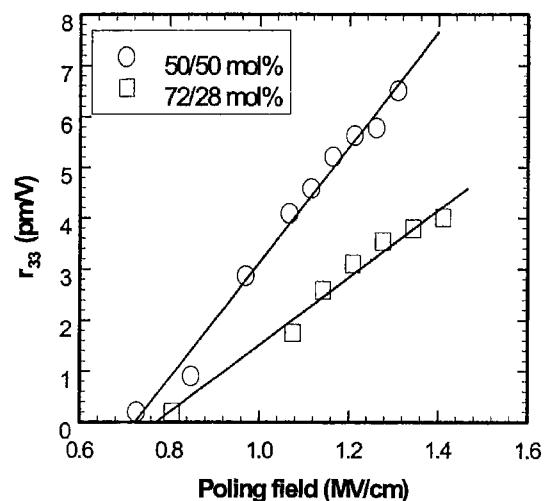


그림 3. P(VDF-TrFE) 공중합체의 극화 전기장 세기에 따른 전기광학 계수의 변화.

수록 T_c 는 감소함을 알 수 있었다.^[12]

P(VDF-TrFE) 공중합체의 극화 전기장에 대한 전기광학 계수의 변화를 그림 3에서 나타내었다. 이 변화는 선형적으로 변하고 이는 문헌 [13]에서 제시한 낮은 전기장 근사와 일치함을 알 수 있었다. 또한 공중합체에 대한 전기광학 계수는 극화 전기장이 0.7 MV/cm 이상에서부터 측정되어 문턱 값(threshold value)이 존재함을 알 수 있었다.

극화된 고분자 내의 쌍극자들은 인가한 전기장을 제거하면 시간적, 열적인 불안정성 때문에 쌍극자 분포가 완화된다. 이 완화현상을 이해하기 위해 각기 다른 극화온도에서 1 MV/cm 로 극화시키고 극화 전기장을 유지하면서 온도를 상온으로 내린 후 극화 전기장을 제거하였다. 또한 60°C 에서 극화하고 다른 온도에서 전기장을 제거하였다. 먼저, 극화온도가 다른 50 mol%와 28 mol%의 TrFE를 가진 공중합체의 전기광학 계수의 완화현상을 그림 4, 5에서 나타내었다. 50 mol%의 TrFE를

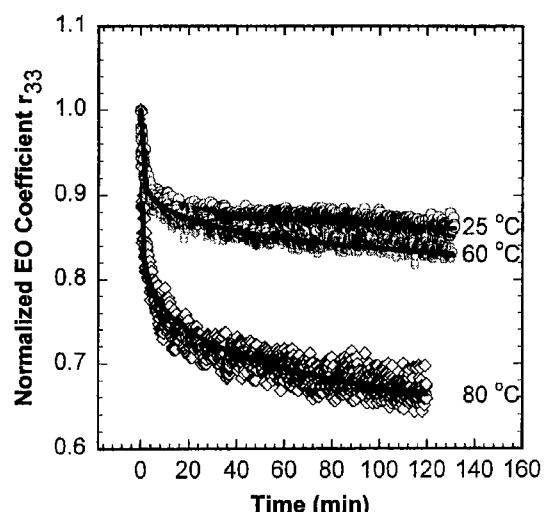


그림 4. 극화온도가 다른 50/50 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체의 전기광학 계수의 완화현상.

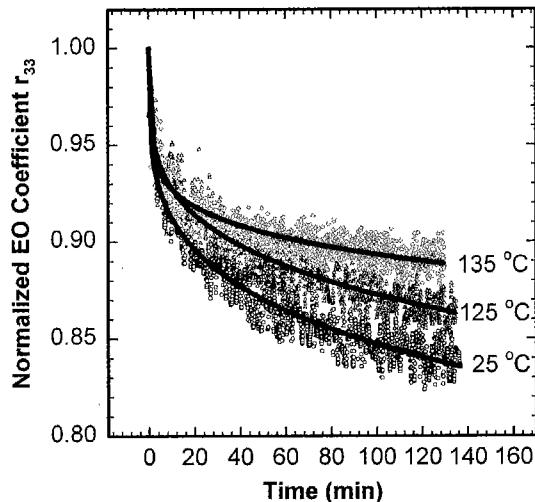


그림 5. 극화온도가 다른 72/28 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체의 전기광학 계수의 완화현상.

가진 공중합체는 T_c 근방의 온도와 상온에서 극화시켰을 때, 전기광학 계수가 약 15% 감소하였고 T_c 위에서는 약 35% 감소하였다. 또한 28 mol%의 TrFE를 가진 경우는 각 극화 온도에서의 극화시켰을 때 전기광학 계수가 11~16% 사이에 놓여있었다. 많은 문헌^[8,13-15]에서 알려진 바와 같이 대부분의 비정질 전기광학 고분자가 T_g 보다 높은 온도에서 극화시킨 것이 더 안정적이다. 이 공중합체들은 매우 낮은 T_g (약 -25°C)를 가짐으로 선택한 극화온도는 T_g 보다 높은 온도에서 극화시켰다. 그림 4,5의 결과로부터 공중합체는 T_c 근방 이하의 온도에서 극화시킨 공중합체가 더 안정적임을 알 수 있었다. 이 완화 현상의 분석은 다음과 같은 Kohlrausch-Williams-Watts[KWW]의 확장된 지수함수(stretched exponential function) 꼴을 이용하였다.^[16]

$$P(t) = P_0 \exp\{-[\alpha(T)t]^\beta\} \quad (1)$$

여기서 P 는 비선형 분극이고 α 는 완화시간 τ 의 역수($\tau = 1/\alpha$)이다. 또한 β 는 $0 \leq \beta \leq 1$ 인 매개변수이고 분포의 폭을 결정하는데 β 가 작아질수록 더 넓은 분포를 가진다. 그림 4,5에서 나타낸 공중합체의 전기광학 계수의 완화현상은 식 (1)으로 곡선맞춤하여 얻은 완화시간 τ 와 매개변수 β 는 표 1에서 보

표 1. KWW 확장된 지수함수의 완화시간 τ 와 매개변수 β

(a) 50/50 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체		
극화온도	τ (min)	β
25°C	3.3×10^9	0.11
60°C	3.7×10^6	0.16
80°C	2.1×10^4	0.17

(b) 72/28 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체		
극화온도	τ (min)	β
25°C	1.3×10^5	0.23
125°C	2.3×10^5	0.25
135°C	2.6×10^7	0.17

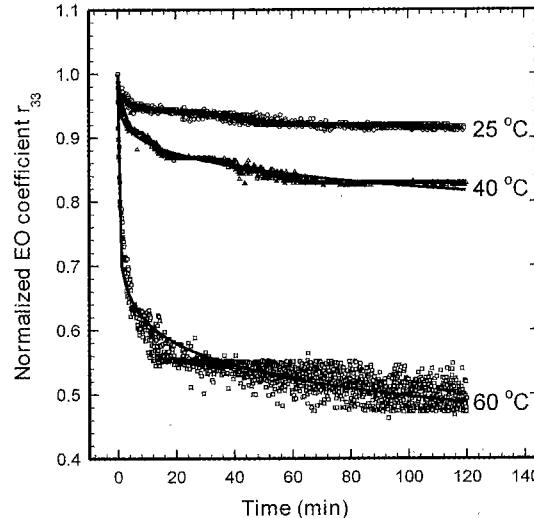


그림 6. 각 온도에서의 50/50 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체의 전기광학 계수의 완화현상.

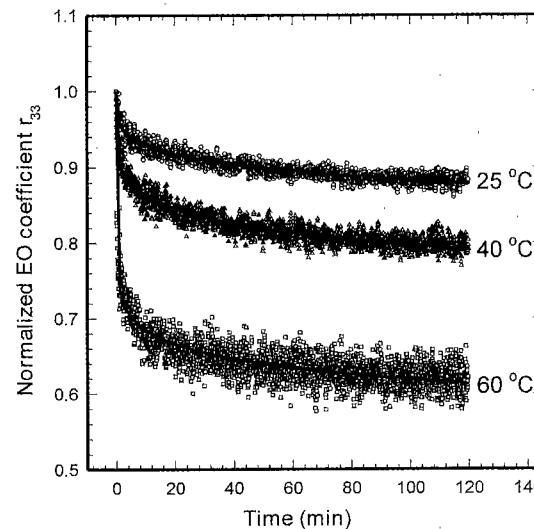


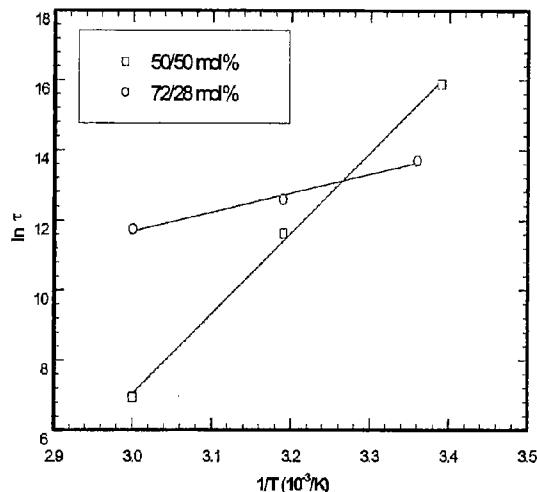
그림 7. 각 온도에서의 72/28 mol% P(VDF-TrFE) 공중합체의 전기광학 계수의 완화현상.

여주었다. 식 (1)에서 완화시간 τ 는 온도에 의존하므로 τ 의 온도 의존성을 알아보기 위해 각 공중합체를 60°C에서 극화시킨 후, 상온, 40°C 및 60°C에서 극화 전기장을 제거한 후 완화현상을 관찰하였다. 50 mol%와 28 mol%의 TrFE를 가진 공중합체에 대한 이 결과는 그림 6,7에서 각각 나타내었다. 또한 이 결과들을 KWW 확장된 지수함수로 곡선맞춤하여 얻은 완화시간 τ 는 Arrhenius 형태를 따른다는 것을 그림 8로부터 알 수 있었다. 이 Arrhenius 형태는 다음과 같다.^[17,18]

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp(-E/k_B T) \quad (2)$$

식 (2)에 완화시간 τ 를 대입하고 로그를 취하면

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_0 + \frac{E}{k_B T} \quad (3)$$

그림 8. $1/T$ 에 대한 $\ln \tau$.

이고 여기서 τ_0 는 활성화 엔트로피(activation entropy)에 관련된 상수이고 E 는 활성화 에너지(activation energy)이다. 로그 τ 와 역(reciprocal)의 온도를 식 (3)으로 곡선맞춤하여 50 mol% 와 28 mol%의 TrFE를 가진 공중합체의 활성화 에너지는 각각 3.88 eV와 0.47 eV을 얻을 수 있었다. 이로부터 TrFE가 50 mol%인 P(VDF-TrFE)공중합체는 60°C에서 극화시킬 경우 28 mol%의 공중합체보다 더 안정적임을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 논문에서는 압전 및 초전 특성이 우수한 강유전성 고분자인 P(VDF-TrFE) 공중합체에 대한 전기광학 계수의 완화현상을 알아보았다. 먼저 50 mol%와 28 mol%의 TrFE를 가진 공중합체들의 상전이 온도 T_c 는 각각 65.5°C와 131.1°C로 측정되었고 극화 전기장에 대한 전기광학 계수는 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 공중합체들의 전기광학 계수의 완화현상은 KWW 확장된 지수함수로 분석하였고 T_c 근방에서 극화시킨 공중합체들은 시간적으로 안정하였다. 또한 온도에 의존하는 완화시간 τ 를 Arrhenius 형태로 분석하여 50 mol%의 TrFE를 가진 공중합체가 28 mol%를 가진 공중합체보다 활성화 에너지가 더 커졌다. 이를 통해 60°C에서 극화시킨 50 mol%의 TrFE를 가진 공중합체가 더 안정적임을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단(KRF-2000-015-DP0135)의 지원에 의하여 연구되었음을 알려드립니다.

참고문헌

- [1] H. Kawai, "Piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 8, pp. 975-976, 1969.
- [2] J. G. Bergman, J. H. McFee, and C. R. Crane, "Pyroelec-

- tricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18, no. 5, pp. 203-205, 1971.
- [3] A. M. Glass, J. H. McFee, and J. G. Bergman, "Pyroelectricity properties of polyvinylidene fluoride and its use for infrared detection," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 5219-5224, 1971.
- [4] T. T. Wang, J. M. Herbert, and A. M. Glass, *The Applications of Ferroelectric Polymers* (Chapman and Hall, New York, 1988), Chapter 4.
- [5] Y. Tajitsu, A. Chiba, T. Furukawa, M. Data, and E. Fukada, "Crystalline phase transitions in the copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 36, pp. 286-288, 1980.
- [6] R. Gregorio Jr. and M. M. Botta, "Effect of crystallization temperature on the phase transitions of P(VDF/TrFE) copolymers," *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, vol. 36, pp. 403-414, 1998.
- [7] G. T. Davis, T. Furukawa, A. J. Lovinger, and M. S. Broadhurst, "Structural and dielectric investigations on the nature of the transition in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene (52/48%)," *Macromolecules*, vol. 15, pp. 329-333, 1982.
- [8] F. Kajzar, P. A. Chollet, I. Ledoux, J. Le Moigne, A. Lorin, and G. Gadret, in J. Messier, F. Kajzar and P. Prasad, *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics* (Kluwer, Dordrecht, 1991), pp. 403-524.
- [9] P. Gunter, *Nonlinear Optical Effects and Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 2000), Chapter 3.
- [10] C. C. Teng and H. T. Man, "Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 18, pp. 1734-1736, 1990.
- [11] S. H. Han and J. W. Wu, "Single-beam polarization interferometry measurement of the linear electro-optic effect in poled polymer films with a reflection configuration," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 14, no. 5, pp. 1131-1137, 1997.
- [12] A. J. Lovinger, *Developments in Crystalline Polymers 1* (Applied Science, London, 1982), Chapter 5.
- [13] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear optical Effects in Molecules and Polymers* (Wiley, New York, 1991), Chapter 6,7.
- [14] N. Tsutsumi, O. Matsumoto, and W. Sakai, "Orientational relaxation of transversely aligned nonlinear optical dipole moments to the main backbone in the linear polyurethane," *Macromolecules*, vol. 30, no. 16, pp. 4584-4589, 1997.
- [15] J. Y. Huang, C. L. Liao, W. T. Whang, and C. J. Chang, "Thermal stability of second-order nonlinearity in poled polymeric films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 1, pp. 139-144, 1995.
- [16] K. D. Singer and L. A. King, "Relaxation phenomena in polymer nonlinear optical materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 6, pp. 3251-3255, 1991.
- [17] I. Teraoka, D. Jungbauer, B. Reck, D. Y. Yoon, R. Twieg, and C. G. Willson, "Stability of nonlinear optical characteristics and dielectric relaxations of poled amorphous polymers with main-chain chromophores," *J. Appl. Phys.*, vol.

- 69, no. 4, pp. 2568-2576, 1991.
- [18] T. Verbiest and D. M. Burland, "The use of the Wagner function to describe poled-order relaxation processes in electrooptic polymers," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 236, pp. 253-258, 1995.

Relaxation phenomena of electro-optic coefficient in P(VDF-TrFE) copolymers

Jongsun Lim[†] and Gwangseo Park

Department of Physics, Sogang University C.P.O. Box 1142, Seoul 100-611, KOREA

[†]E-mail: jslim@sogang.ac.kr

Yongsan Lee

Department of Physics, Daejin University, Kyonggi-do 487-711, KOREA

(Received March 8, 2001 ; Revised manuscript received May 23, 2001)

Relaxation phenomena of the electro-optic coefficient in ferroelectric copolymer P (VDF-TrFE) were studied. The electro-optic coefficient of copolymers was measured by simple reflection method and the decay curves were fitted by KWW stretched exponentials. The copolymers poled near Tc. Were shown to be more stable than the copolymer poled at lower temperatures. Further, the relaxation time t depending on temperature was found to follow Arrhenius behavior and it was found that the activation energy of 50/50 mol% P (VDF-TrFE) copolymer is larger than that of 72/28 mol% copolymer. As a result, the ferroelectric copolymer with VDF of 50 mol% is was more stable.

Classification code : NL.010.