

강유전성 고분자

조 재 환 · 설 창*

서 언

최근 고분자를 기능재료로 이용하려는 연구가 많이 진행되어 오고 있다. 기능재료를 에너지나 정보의 변환기능으로서의 재료로 생각할 때 그 기능의 형태는 광, 전기(전자), 자기, 화학, 열, 기계 등으로 구별될 수 있다. 이들 가운데서 광과 전기를 중심으로 한 기능재료의 개발이 가장 널리 연구되고 있다.

고분자의 전기적 성질은 크게 유전성(dielectricity)과 전도성(conductivity)의 두 가지로 나누어 설명될 수 있다. 유전성은 시료에 전기장(electric field)을 가했을 때 전자, 원자, 쌍극자 배향 및 공간전하 분극을 일으켜 전기를 저장하는 성질이며 전도성은 전기에 의하여 이온이나 전자의 캐리어(carrier)가 이동하여 전기를 흐르게 하는 성질이다. 대부분의 고분자 물질은 전도성이 낮은 유전성 물질로 알려져 있으나 최근에는 도핑된 공액 π 전자계 고분자에서 높은 전도도의 값이 얻어짐으로써 고분자의 전도성에 관한 연구가 매우 활발히 전개되고 있다.

유전성에 관련된 성질로서는 압전성(piezoelectricity)과 초전성(pyroelectricity)을 들 수 있다. 1880년 Pierre & Jacques Curies 형제가 무기물질인 수정(quartz)에서 압전성을 발견한 이후로 무기물질을 중심으로 한 압전성 재료와 이의 성질이 많이 알려져 왔으나 1969년에 Kawai가¹ 합성 고분자인 Polyvinyl-

lidenefluoride(PVDF)에서 높은 압전성을 발견한 뒤로는 고분자의 압전성에 관한 연구가 급격하게 많이 진행되어 왔으며 이에 관한 문헌과 총설도 수없이 많이 나오고 있다.^{2~9} 특히 압전성 고분자 중에서도 전기에 의하여 자발분극(Spontaneous Polarization)의 방향이 바뀔 수 있는 강유전성(Ferroelectric) 고분자는 이의 응용면에서 뿐만 아니라 학문적으로도 큰 흥미를 갖게 한다. 미국에서는 물리학회를 중심



조 재 환

1979 서울대 섬유공학과(학사)
1981 서울대 섬유공학과(석사)
1981~ 동양나ylon 기술연구소
1983 연구원
1985~ 동경농공대학 연구원
1987 서울대 섬유공학과(박사)
현재 전남대 섬유공학과 조교수



설 창

1976 서울대 섬유공학과
(공학사)
1983 동경공업대학 유기재료공
학과 연구원
1984 서울대 섬유공학과
(공학박사)
1989 미국 Pittsburgh 대학교
재료공학과(연구원)
현재 전북대 섬유공학과 부교수

Ferroelectric Polymers

전남대학교 섬유공학과(Jae Whan Cho, Department of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangu 500-757, Korea) *전북대학교 섬유공학과(Chang Seoul, Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea)

으로 PVDF의 특성과 응용에 관하여 Ferroelectrics 잡지에 계속 특집발표가¹⁰ 있어 왔으며 일본에서는 PVDF의 압전성이 자국에서 개발되었다는 점과 함께 이에 관한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 또한 영국에서도 새로운 압전성 및 초전성 고분자 재료의 연구가 최근 IRC (Interdisciplinary Research Center)의 주요 연구테마로 등장하고 있다. 국내에서도 이 분야에 관한 연구가 다수 이루어지고 있으나^{11,12} 이의 응용가치에 비추어 보때 아직 많은 연구가 뒷받침되어야 할 것이다.

따라서 본고에서는 이의 활성화를 기대하면서 PVDF와 이의 공중합체를 중심으로 한 강유전성 고분자의 특성과 응용에 관하여 서술하고자 한다.

강유전성과 Curie 전이

유전체(dielectrics)에 큰 sine파의 전계를 가하면 그 유전체가 극성 또는 비극성에 따라서 나타나는 전류의 파형은 달라진다. Fig. 1에 나타나 있는 바와 같이 비극성 즉 선형 유전체의 경우는 전계와 같은 모양의 sine파가 나타나나 비선형 즉 극성 유전체의 경우는 그 파형이 크게 달라진다. 이 비선형성은 소위 Sawyer-Tower 회로를 이용해서 곧잘 나타내어지는데 이것은 전계를 가했을 때 시료에 형성된 분극(Polarization)의 양을 전계의 함수로 표시하는 것이다. 이때 분극은 시료표면에 형성된 단위면적당의 전하량을 나타낸다. 분극 P와 전계 E와의 관계는 물질의 성질에 따라 크게 Fig. 2에서와 같이 세가지 형태로 나뉘어진다. Fig. 2(a)는 비극성 유전체의 성질을 나타내는 것으로 가해진 전계와 분극량이 서로 비례하며 Fig. 2(b)는 P와 E가 비선형적인 관계를 갖는 극성 유전체의 경우이다. Fig. 2(c)는 P와 E가 hysteresis loop를 갖는 경우로서 Fig. 2(a)와 (b)와는 다른 양상을 보이는데 이 경우 E가 0일 경우에도 이 시료는 분극 P_s 를 갖게 된다. 이것을 자발분극(Spontaneous Polarization)이라고 하며 이것이 곧 압전성과 초전성을 나타내게 한다. 또한 전계의 방향을 바꾸면 유전체 내의 쌍극자의 방향이 바

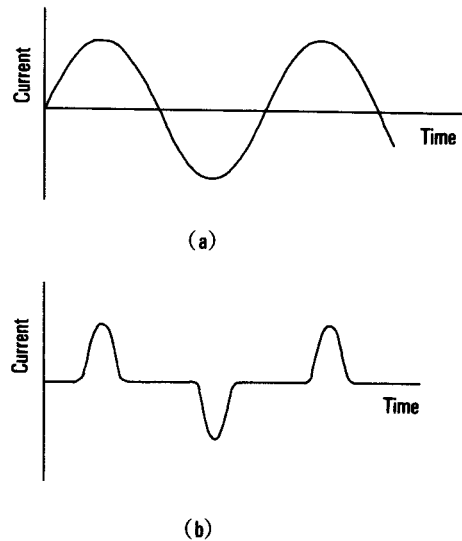


Fig. 1. Current due to large sinewave voltage in (a) a linear material and (b) a non-linear material.

뀌게 되어 P의 값도 그에 따라 부호가 달라지는데 이때 자발분극량이 전계의 방향에 따라 바뀔 수 있는 것을 강유전성이라고 한다. 이와 같은 강유전성을 나타내는 대표적인 고분자로서는 PVDF의 I형 결정, VDF-Trifluoroethylene(TrFE) 공중합체 그리고 VDF-Tetrafluoroethylene(TFE) 등이 있다.^{13~15}

강유전성 고분자는 온도의 상승과 함께 그의 결정 내의 쌍극자가 분자쇄의 규칙바른 배열 즉 TTTT conformation으로부터 TT, TG, TG' 등의 불규칙적인 조합으로 혼재되다가 결국 쌍극자 모멘트의 값을 상실하게 된다. 이때 쌍극자 모멘트의 존재에 의한 분극의 값을 가지는 강유전상(Ferroelectric Phase)으로부터 분극의 값을 잃게 되는 상유전상(Paraelectric Phase)으로 바뀌는 온도를 Curie 온도 또는 강유전 전이온도라고 하고 이 현상을 Curie 전이 또는 강유전 전이라고 한다. Curie 온도는 유전상수의 측정, DSC 열분석, IR 및 X-선분석에 의하여 결정될 수 있다.^{16~19} VDF-TrFE 및 VDF-TFE 공중합체의 Curie 온도는 이들 공중합체의 조성비에 크게 의존하고 있다. Fig. 3은 VDF-TrFE 공중합체의 융점 및 Curie 온도의 조성에 대한 변화를 나타내고 있다.²⁰

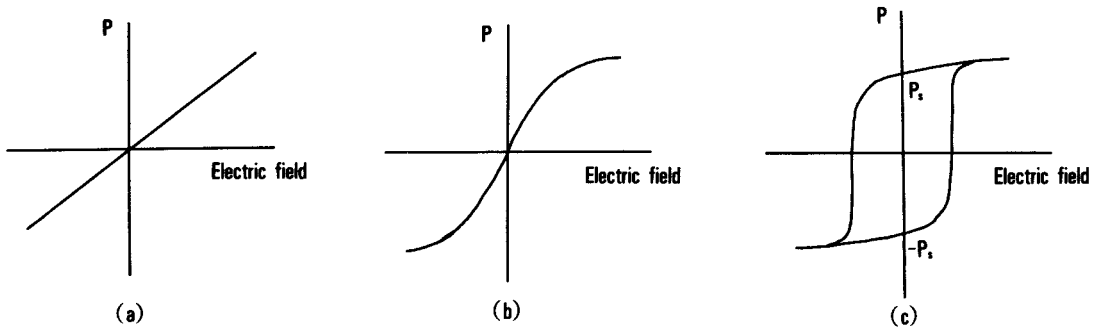


Fig. 2. Polarization versus applied electric field characteristic for (a) a linear dielectric, (b) a polar dielectric, and (c) a ferroelectric materials.

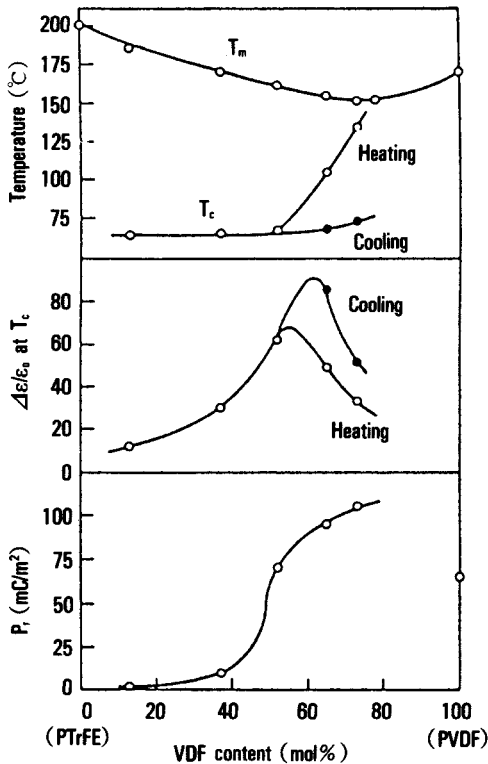


Fig. 3. Multiple plots of melting point T_m and Curie point T_c , relaxation strength $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ at T_c and remanent polarization P_r as functions of VDF mole fraction in the VDF/TrFE copolymers.

Curie 온도는 VDF의 조성비가 큰 경우 승온과 강온에 따라 큰 온도 차이를 나타낸다. 또한 PVDF의 경우는 Curie 온도가 용점보다 다소 높은 온도에 존재

하고 있는 것으로 알려지고 있다.

한편 고분자의 Curie 전이의 본성은 결정구조를 이루는 분자쇄에서의 conformation의 변화에 기인하고 있다. 따라서 강유전성은 고분자의 고차구조와 크게 관계되어 결정화 및 열처리 조건, 연신방법 및 조건, 용액결정화 경우의 용매의 종류 그리고 분극 (Poling) 조건 등에 크게 의존한다. Fig. 4는 VDF-TFE 공중합체와 PMMA의 블렌드에서의 상도 (Phase Diagram)를 나타낸 것인데²¹ 여기서 T_m 과 T_m' 는 시료가 Curie 온도 이하와 이상에서 각각 결정화되었을 때에 해당되는 용점으로써 Curie 온도와 결정화 온도가 어떤 관계를 갖고 있음을 보여주는 것이다. 또한 Fig. 5는 여러가지 용매로부터 준비된 VDF-TrFE 공중합체의 Curie 온도를 용해도 파라미터의 값으로 나타낸 것으로²² 이때의 용매의 용해도 파라미터의 Polar Term이 Curie 온도에 영향을 미치고 있음을 가리키고 있다.

강유전성의 열역학적 고찰

자유에너지 G 를 분극 P 의 멱함수로 나타낸다면 분극반전(Polarization Reversal)에 따른 자유에너지의 변화는 없기 때문에 G 는 (1)식과 같이 P 의 우함수로만 나타내어진다. 여기서 $G_0(T)$ 는 온도 T 에서 상유전 상태의 자유에너지이다.

$$G(T, P) = G_0(T) + (\alpha P^2)/2 + (\gamma P^4)/4 + (\delta P^6)/6 \quad (1)$$

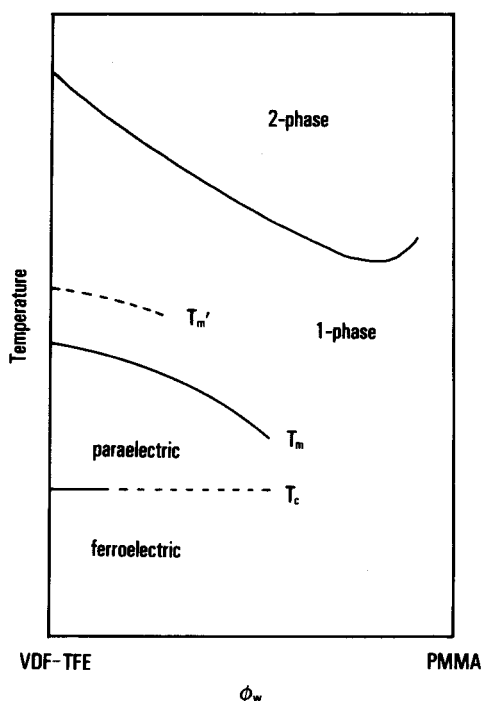


Fig. 4. Phase diagram of blend of VDF-TFE copolymer and polymethylmethacrylate.

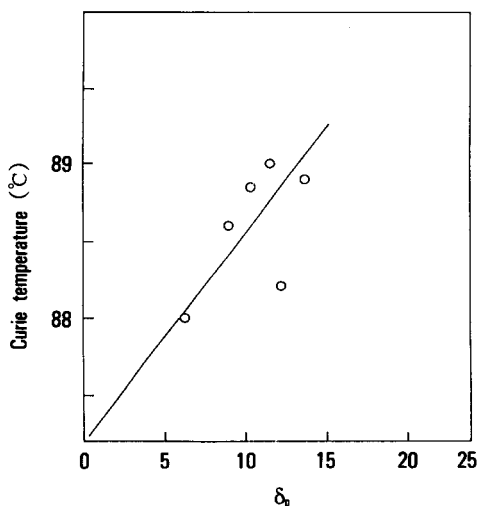


Fig. 5. Curie temperature of VDF-TrFE copolymer films cast from various solvents versus polar term of solubility parameter.

분극의 평형치 P_s 는 자유에너지를 최소화시키는 P 의 값이므로

$$\partial G/\partial P = \alpha P + \gamma P^3 + \delta P^5 = 0 \quad (2)$$

로부터 자발분극 P_s 가 구해질 수 있다. Curie 온도 근처에서 α 가 온도와 선형관계가 있다는 Devonshire 이론은 (3)식으로 표시된다.

$$\alpha = \beta (T - T_0) \quad (3)$$

따라서

$$G = G_0(T) + (\beta (T - T_0) P^2)/2 + (\gamma P^4)/4 + (\delta P^6)/6 \quad (4)$$

이 된다. 모든 강유전체에서 β 와 δ 는 양의 값을, γ 는 양 또는 음의 값을 갖는다. $\partial G/\partial P = 0$ 로부터

$$P_s^2 = (-\gamma + (\gamma^2 - 4\delta\beta(T - T_0))^{1/2})/(2\delta) \quad (5)$$

가 된다.

$T = T_0$ 에서 γ 가 양의 값을 갖는 경우 P 는 부드럽게 0의 값에 도달하기 때문에 T_0 에서의 상전이 (Phase Transition) 즉 Curie 전이는 2차 전이가 된다. 그러나 γ 가 음의 값을 갖게 되면 Curie 전이는 1차 전이가 된다. 이를 나타낸 것이 Fig. 6이다. PVDF나 이의 공중합체에서와 같은 강유전성 고분자의 경우는 모두 1차 전이거동을 하고 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 7은 VDF-TrFE 공중합체의 DSC 곡선을 나타낸다. 승온 및 강온시의 흡열 및 발열피크는 각각 2개씩 나타나는데 승온의 경우 고온측에

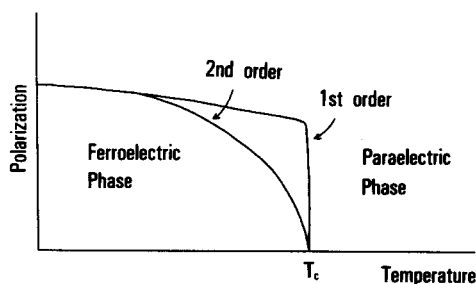


Fig. 6. The first and second order transitions of ferroelectric materials.

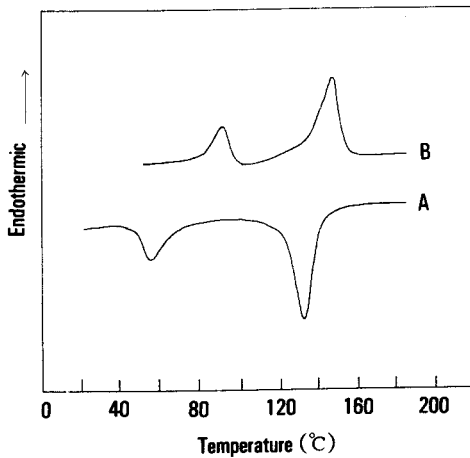


Fig. 7. DSC thermograms of VDF-TrFE copolymer during cooling at 10°C/min from the melt (A) and the second heating at 20°C/min(B).

나타나는 피크는 시료의 융점을 나타내며 저온측의 피크는 Curie 온도에 해당된다. 강온의 경우에는 고온측의 피크가 결정화 온도를, 저온측의 피크가 Curie 온도를 나타낸다. 즉 Curie 온도를 통하여 강유전상이던 극성의 I형 결정이 상유전상의 무극성 II형 결정으로 바뀌게 되는데 이 전이가 DSC 곡선상에서 1차전이로 나타나게 됨을 보인다.

한편 이러한 상전이시에는 유전이상도 관측된다. 고온측의 상유전상에서의 비유전율(Relative Dielectric Constant)은

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + C/(T - T_0) \quad (6)$$

로 표현되는데 이것이 곧 Curie-Weiss 법칙이다. 여기서 ϵ_{∞} 는 충분히 높은 온도 ($T \gg T_0$)에 있어서의 ϵ 의 값이고 T_0 는 상유전 Curie 온도 (Paraelectric Curie Point) 또는 Curie-Weiss 온도이다. 또한 C는 Curie 상수이다. 이차의 상전이를 나타내는 강유전체는 T_0 가 Curie 온도와 일치하지만 1차 전이의 경우에는 일치하지 않는다. Fig. 8은 1차전이를 갖는 VDF-TrFE 공중합체의 경우 비유전율의 역수를 온도의 함수로 나타낸 것이다.²³

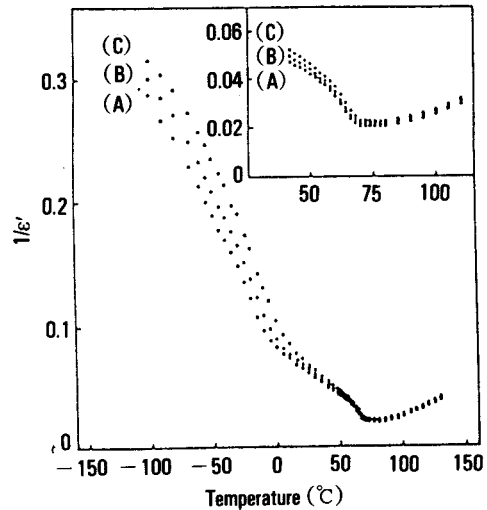


Fig. 8. Temperature characteristics of the reciprocal of dielectric constant at (A) 120 Hz, (B) 1 kHz, and (C) 10 kHz.

강유전성 고분자의 응용

압전 및 초전 효과

강유전성 고분자는 압전성과 초전성을 나타낸다. 압전성은 어떤 물질에 힘 또는 변형을 가했을 때 전기가 흐르는 현상이며 초전성은 온도의 변화에 따라 전기가 흐르는 현상이다. 결국 힘 또는 온도의 변화에 따라 시료 내에 존재하는 자발분극의 변화가 전기를 흐르게 해 준다. 압전성과 초전성은 각각 (7)식과 같이 정의된 압전응력상수 e , 압전변형상수 d 와 초전상수 p_y 의 값으로 나타내어진다.

$$e = (\partial P / \partial x)_T, d = (\partial P / \partial \sigma)_T, p_y = (\partial P / \partial T)_x \quad (7)$$

여기서 P, x, σ 및 T는 각각 분극, 변형율, 응력 및 온도를 나타낸다. 이들 e , d 와 p_y 의 값은 시료의 결정화도, 결정의 크기 등과 같은 결정화 조건, 연신 비나 연신온도와 같은 연신조건, 그리고 가해주는 전계나 분극온도 등의 분극조건에 따라 크게 영향을 받는다. 그리하여 높은 압전효과를 얻기 위하여 연신/분극 동시처리, 결정의 이중배향 효과를 위한 고상압출법, Roll 연신과 열처리 등이 행하여지기도

Table 1. Manufacturing Procedure of Polymeric Piezo-electrics

	Method	Variables
Bulk Polymer	—	—
Film	Extrusion, Calendering, Hot-Pressing, Blow Moulding	Temperature, Temperature Gradient, Stress
Drawing	Uniaxial-Drawing, Biaxial-Drawing, Rolling	Draw Ratio, Drawing Temperature, Drawing Velocity
Annealing	Annealing	Temperature, Time, Pressure
Electrode	Vacuum Evaporation, Sputtering Paste Coating	Electrode Material
Poling	DC Thermal Poling, Corona Poling	Electric Field, Time, Pressure, Temperature, Void
Piezoelectrics	—	—

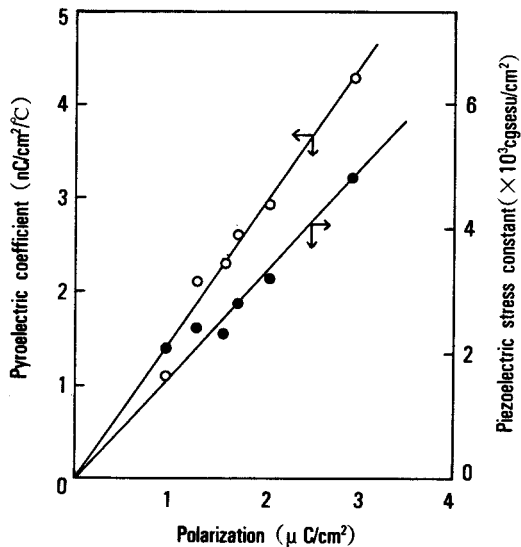


Fig. 9. Piezoelectric stress constant and pyroelectric coefficient versus polarization of PVDF film.

한다.^{24~27} Table 1은 고분자 압전재료의 제조방법을 나타낸 것으로서 보통 필름화, 연신, 열처리, 전극형성, 분극처리 등의 순으로 압전체를 만든다. Fig. 9는 분극량에 따른 PVDF 필름의 압전 및 초전

Table 2. Piezoelectric and Pyroelectric Applications of PVDF

Applications	References
1. Audio-frequency transducers	
Microphone	36, 37
Noise-canceling microphones	38
Telephone transmitter	36
Bimorph and multimorph transducers	39, 40, 6
Headphone	36
Loudspeakers	41
Accelerometer	
Medical sensors	37, 42, 43
2. Ultrasonic and underwater transducers	
Ultrasonic transmitters and receivers	44, 45
Bulk-wave transducers	50
Nondestructive testing transducers	46
Stack transmitters	36, 40
Delay lines	
PVDF-MOSEFET	51
Hydrophones	47, 48
Light modulator	
Variable-focus transducer	
Anti-fouling transducer	
3. Electromechanical transducers and devices ²	
Phonograph cartridges	
Contactless switches	49
Telephone dial	49
Typewriter and computer keyboard	
Bimorphs	
Display device	
Light shutter	
Air flow fan	
Variable-focus mirrors	40
Mechanical transformer	6
Coin sensor	
Impact detector	
Fiber optic switch	
4. Pyroelectric and optical devices ²	
Infrared detector	6,52
Intrusion detector	
Vidicons	
Laser-beam profile system	
Infrared-to-visible converter	
Photocopying machine	
Reflectivity detector	

상수의 값을 나타내고 있다.²⁸

고분자의 경우 무기재료에 비하여 압전 및 초전상수의 값은 작으나 고분자의 특징인 성형성, 유연성, 박막가능성, 내충격성이 뛰어나며 특히 음향임피던스가 생체나 물의 그것에 거의 가까운 값을 갖고 있어 인체의 진단이나 수중탐지 등에 유용하다. 압전 및 초전효과의 응용은 Table 2에 잘 나타나 있다.⁶ 이들 중 일부는 이미 상품화되어 있거나 상품화가 시도되고 있다. 압전성 및 초전성 고분자로 주로 사용되는 PVDF의 제조회사가 Table 3에 나타나 있다.

비선형 광학효과

광과 물질의 상호작용은 보통 선형적인 관계를 가져 광의 주파수도 변화하지 않으며 굴절율이나 흡수계수도 광의 강도에 의존하지 않는다. 그러나 레이저 광과 같이 아주 센 광에서는 더 이상의 선형적인 관계가 성립되지 않는다. 따라서 비선형 광학효과는 어떤 물질에 강도가 센 레이저광을 투과시키면 이에 대한 분극응답효과가 비선형적으로 나타나는 것을 말한다. 이에선 광파장변환(2차고주파발생(SHG), 3차고주파발생(THG), 광혼합), 증폭, 전기광학효과 변조, 스위칭, 동적메모리 등의 현상이 나타날 수 있다. 광의 전계 E에 대하여 나타나는 분극 P는

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E \cdot E + \chi^{(3)}E \cdot E \cdot E + \dots + \chi^{(n)}E^{(n)} \quad (8)$$

로 표시되어 제1항은 선형분극, 제2항 이상은 비선형분극으로 불리운다. 이때 계수 $\chi^{(n)}$ ($n > 1$)을 비선형감수율이라고 하며 유기된 분극의 크기의 척도가 된다. 입사광의 강도가 적을 경우에는 $\chi^{(1)}$ 만이 관계되나 레이저 광과 같이 전계가 아주 클 경우에는 고차의 항이 무시되지 않아 2차 이상의 비선형 응답이 나타난다. 이러한 비선형광학 재료로는 KDP, Li-NbO₃ 등의 무기결정들이 많이 이용되어 왔으나 2-methyl-4-nitroaniline 등의 저분자 유기결정이나 Polydiacetylene 등의 고분자에서 각각 큰 2차 및 3차의 비선형광학 효과가 얻어지는 등 최근 유기화합물, 고분자, 색소-고분자 복합체 등에서 급속도로 많은 연구가 이루어지고 있다.²⁹ PVDF에서도 수정결정의 2차비선형광학계수 d_{11} 에 비교할만한 값이 얻어지기도 하였으나³⁰ 아직 상품화된 고분자 재료는 나오고 있지 않다. 그러나 비선형광학 고분자 재료가 차세대의 중요한 광기술의 역할을 담당할 것으로 보여 앞으로의 그 기대가 크다고 할 수 있다.

광기억소자

강유전성 물질의 광메모리에의 응용은 시료의 분극의 방향을 전계에 의하여 자유로이 바꿔줄 수 있다는 점을 이용한 것인데 이는 레이저 광의 조사와 함께 정보의 기록, 판독, 소거 등을 행할 수 있다.³¹ 시료에 항전계(Coercive Electric Field) 이상의 전

Table 3. Producers of PVDF

Nation	Manufacturer	Trade name	Form
USA	Penwalt	Kynar	Resin
Japan	Kureha	KF-polymer	Sheet, Film
Japan	Kureha	Kureha	Resin, Moulding Compound
Belgium	Solvay	Solef	Resin
France	Atochem	Forafion	Resin
Germany	Dynamit Nobel	Dyflor	Resin
Germany	Suddeutsche Kalkstickstoff	Vidar	Resin
USA	Chemplast	Chemfluor	Pipe, Sheet, Tube, Rod
USA	Whitford	Xylan	Resin
Germany	Georg Fischer AG	Sygef	Pipe, Tube, Rod
USA	Peabody Dove	Fluoroblu	Moulding Compound

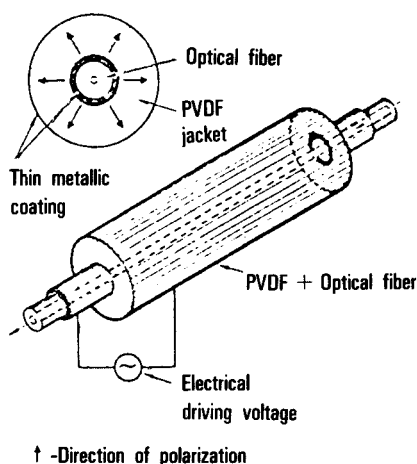


Fig. 10. Sketches of a radially poled PVDF jacketed fiber.

계를 가하여 쌍극자를 모두 같은 방향으로 배열한 후 항전계 이하의 전계를 역방향으로 가하면서 정보를 입력시키고자 하는 위치에 레이저광을 조사한다. 이때 레이저광을 받은 부분은 가열된 상태이기 때문에 항전계 이하에서도 쌍극자의 방향은 바뀔 수 있어 정보의 입력이 가능하게 된다. 또한 입력된 정보의 판독은 약한 레이저광의 조사에 의하여 초전류를 측정함으로써 할 수 있고 정보의 소거는 항전계 이상의 높은 전계를 가함으로써 이루어질 수 있다. 강유전성 고분자는 단순한 구조, 쉬운 가공 및 경제적 이점 등으로 인하여 현재 많이 쓰이고 있는 강자성 재료 (Ferromagnetic Material)의 메모리에의 응용과 마찬가지로 앞으로 유망한 광메모리소자로 이용될 수 있다.

광섬유에의 이용

광섬유는 Core, Cladding, Jacket의 세부분으로 구성되어 있는데 광의 전달은 Core와 Cladding의 굴절율의 차이에 의하여 이루어진다. Jacket의 재료는 대개의 경우 고분자를 이용하고 있는데 최근에는 압전성 고분자를 이용함으로써 이것이 광위상변조기 (Optical Phase Modulator), 위상보정기 (Phase Compensator), 분극조절기 (Polarization Controller) 등의 역할을 해주게 한다. 즉 광섬유요소에 압전고분자를 코팅 (Coating) 하거나 접착시켜 만든 경

우 이 Jacket에 가해진 전계가 변형을 일으켜 이것이 광섬유에로 전달됨으로써 광의 위상변조가 이루어질 수 있다. 이러한 목적의 압전성 고분자로 PVDF와 이의 공중합체가 이용되고 있다.^{32,33} 1982년 Donalds 등은³⁴ Transversely Poled PVDF Jacket 섬유를 제작하였는데 이는 PVDF를 광섬유의 표면에 코팅하고 이를 한쪽방향으로 분극시켜줌으로써 얻어졌다. 또한 Jarzynski 등은³⁵ Fig. 10에서와 같이 PVDF Jacket의 분극방향을 광섬유의 중심으로부터 반지름방향으로 행하여 광섬유로 사용하였다.

결 언

PVDF 및 이의 공중합체와 같은 강유전성 고분자는 앞에서 잘 서술되었듯이 정보변환재료로 앞으로 각광을 받을 수 있는 포텐셜있는 고분자재료이다. 사실 PVDF는 Polyethylene 다음으로 많이 다루어진 고분자중의 하나이며 또한 본고에서는 취급되지 않았던 강유전성 액정에 관한 연구도 아주 흥미있는 대상이 될 수 있을 것이다. 앞으로 강유전성 고분자에 대한 연구가 보다 더 활발해지기를 기대한다.

참 고 문 헌

1. H. Kawai, *Jpn. J. App. Phys.*, **8**, 975 (1969).
2. T. T. Wang, J. M. Herbert, and A. M. Glass Ed., "The Applications of Ferroelectric Polymers", Blackie, 1988.
3. R. G. Kepler, *Am. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 497 (1979).
4. A. J. Lovinger, *Science*, **220**, 1115 (1983).
5. D. C. Bassett Ed., "Developments in Crystalline Polymer-1"; A. J. Lovinger, Poly(vinylidene-fluoride), Applied Science Pub., 1982.
6. G. M. Sessler, *J. Acoust. Soc. Am.*, **70**, 1596 (1981).
7. J. Mort and G. Pfister Ed., "Electronic Properties of Polymers"; Y. Wada, Piezoelectricity and Pyroelectricity, John Wiley & Sons, 1982.

8. Y. Wada and R. Hayakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2041 (1976).
9. A. L. Robinson, *Science*, **200**, 1371 (1978).
10. For examples, (a) B. A. Newman, J. I. Scheinbeim, and A. Sen, *Ferroelectrics*, **57**, 229 (1984), (b) T. Itoh, S. Kunumura, and K. Sakaoku, *Ferroelectrics*, **65**, 95 (1985), (c) M. Platte, *Ferroelectrics*, **75**, 327 (1987), and (d) R. Gerhard-Multhaupt, *Ferroelectrics*, **75**, 385 (1987).
11. J. W. Cho, S. Y. Kim, and S. Miyata, *J. Kor. Soc. Text. Eng. & Chem.*, **26**, 154 (1989).
12. S. Y. Kim, Y. D. Kwon, and J. W. Cho, *J. Kor. Soc. Text. Eng. & Chem.*, **24**, 488 (1987).
13. A. J. Lovinger, D. D. Davis, R. E. Cais, and J. M. Kometani, *Polymer*, **28**, 617 (1987).
14. A. J. Lovinger, D. D. Davis, R. E. Cais, and J. M. Kometani, *Macromolecules*, **21**, 78 (1988).
15. T. Yagi and M. Tatemoto, J.-i. Sako, *Polym. J.*, **12**, 209 (1980).
16. A. J. Lovinger, T. Furukawa, G. T. Davis, and M. G. Broadhurst, *Polymer*, **24**, 1225 (1983).
17. T. Yamada and T. Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6859 (1981).
18. V. J. McBrierty, D. C. Douglass, and T. Furukawa, *Macromolecules*, **17**, 1136 (1984).
19. T. Furukawa, M. Ohuchi, A. Chiba, and M. Date, *Macromolecules*, **17**, 1384 (1984).
20. A. J. Lovinger, T. Furukawa, G. T. Davis, and M. G. Broadhurst, *Ferroelectrics*, **50**, 227 (1983).
21. J. W. Cho, *Polymer International*, **24**, 173 (1991).
22. J. W. Cho, *Polymer(Korea)*, **15**, 67 (1991).
23. T. Yamada, T. Ueda, and T. Kitayama, *J. Appl. Phys.*, **52**, 948 (1981).
24. S. Tasaka, K. Shiraishi, K. Murakami, and S. Miyata, *Sen-i Gakkaishi*, **39**, T-456 (1983).
25. K. Matsushige and T. Takemura, *J. Polym. Sci.*, **16**, 921 (1978).
26. T. T. Wang, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6091 (1979).
27. S. Tasaka, J. Niki, T. Ojio, and S. Miyata, *Polym. J.*, **16**, 41 (1984).
28. J. W. Cho and S. Y. Kim, *J. Kor. Soc. Text. Eng. & Chem.*, **25**, 23 (1988).
29. T. Kobayashi, *Sen-i Gakkaishi*, **45**, P-68 (1989).
30. J. H. McFee, J. G. Bergman, Jr., and G. R. Crane, *Ferroelectrics*, **3**, 305 (1972).
31. G. Kaempf, H. Lower, and M. W. Witman, *Polym. Eng. & Sci.*, **27**, 1421 (1987).
32. M. D. Mermelstein, *Appl. Optics*, **22**, 1006 (1983).
33. J. Jarzynski, *J. Appl. Phys.*, **55**, 3243 (1984).
34. L. J. Donalds, W. G. French, W. C. Mitchell, R. M. Swinehart, and T. Wei, *Electron. Lett.*, **18**, 327 (1982).
35. R. P. De Paula and E. L. Moore, *Pro. SPIE* **478**, 3 (1984).
36. F. Micheron, P. Ravinet, D. Guillou, and C. Claudépierre, *Ferroelectrics*, **51**, 803 (1983).
37. N. Murayama and H. Obara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, Suppl. 22-23, 3 (1983).
38. J. F. Sear and R. Carpenter, *Electronics Letters*, 113 (1975).
39. J. K. Lee and M. A. Marcus, *Ferroelectrics*, **32**, 93 (1981).
40. M. Toda, *Ferroelectrics*, **32**, 127 (1981).
41. M. Tamura, K. Ogasawara, N. Ono, and S. Hagiwara, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3768 (1974).
42. P. Dario, D. DeRossi, C. Giannotti, F. Vivaldi, and P. C. Pinotti, *Ferroelectrics*, **60**, 199 (1984).
43. A. Pedotti, R. Assente, G. Fusi, D. DeRossi, P. Dario, and C. Domenici, *Ferroelectrics*, **60**, 163 (1984).
44. P. A. Th. Klasse, *Ferroelectrics*, **60**, 215 (1984).
45. H. Ohigashi, R. Shigenari, and M. Yokoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 1085 (1975).
46. A. S. DeReggi, S. C. Roth, J. M. Kenney, S. Edelman, and G. R. Harries, *J. Acoust. Soc. Am.*, **69**, 853 (1981).

47. J. C. McGrath, L. Holt, D. M. Jones, and T. Emi, *Ferroelectrics*, **50**, 339 (1983).
48. T. A. Henriquez, *Ferroelectrics*, **50**, 365 (1983).
49. G. T. Pearman, J. L. Hokanson, and T. R. Meeker, *Ferroelectrics*, **28**, 311 (1980).
50. H. Sussner and K. Dransfeld, *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 591 (1979).
51. R. G. Swartz and J. D. Plummer, *IEEE Trans. Electr. Devices*, **26**, 1921 (1978).
52. H. Meixner, *Ferroelectrics*, **75**, 345 (1987).