

PVDF 의 전기전도와 결정구조

○ 최 용 이 재 민 * 강 대 하 ** 이 덕 출 ***
 ○ 인하대학원 * 인하대학원 ** 부산개방대 *** 인하대학고

Electrical Conduction and crystal structure of PVDF

Yong Choi ○ Jae-Min Lee * Dae-Ha Kang ** Deok-Chool Lee ***
 ○Inha Univ. * Inha Univ. ** Pusan Open Col. *** Inha Univ.

1. 서 론

최근 고분자재료의 기능적 응용이 주목하게 되자 불소계 수지에 대한 전기물성 특히 압전성이나 초전성에 대한 연구가 활발히 수행되고 있는 실정이다. 불소계 수지에는 PVF, PVDF, PTrFE, PTFE 및 중합체인 Teflon FEP 등이 있으나 PVDF는 (-CH₂-CF₂-) 를 모노머 단위로 한 중합체이며 결정성을 가진 유극성 고분자에 속한다.

또한 기능적 응용을 목적으로 하여 압전성, 초전성 및 비선형 광학 효과가 있다는 보고가 있으며, 이들 기구와 결정구조 관계에 대한 흥미는 증대되고 있다.

PVDF 의 결정구조는 많은 연구자에 의하여 조사되고 있으며 실온에서는 주로 두 종류의 안정한 결정 구조가 되고 있다. 이들 결정구조가 전기전도 및 열자극 전류에 주는 영향에 주목하여 실험 하엿기에 보고한다.

2. 실험

(1) 실험장치

본 실험에 사용한 장치들 그림 1에 나타내었으며 미소전류 측정은 일렉트로미터를 사용하였고 그 구성은 정전압원, 온도프로그램 조절기, 기록계, 항온조, 직류고전압원 및 진공부로 구성 되어 있다.

(2) 시료 및 전극

본 실험에 사용한 고분자 재료는 기능성을 나타내는 PVDF 이며 주로 결정구조 영향을 채택하였 으며 두께는 35 μm 이다.

결정구조의 관계를 러보하기 위하여 1 축 연신시킨 β형 인PVDF(25μm) 를 사용하였으며 전극재료로는 주로 탄소 콜로이드 용액(아과탁) 으로 시료양면에 s=4 cm²의 원형으로 도포하였

으며 기구 해석을 위하여 silver paste의 도포 혹은 Al 이나 Au를 전극으로 사용하였다. 전극형성은 필름상 시료양면을 5×10⁻⁵ Torr 정도의 진공상태에서 진공증착시켰다.

(3) 실험방법

시료를 그림 1 (a)에 표시한 장치속에 설정하고 분위기를 일정하게 하기 위하여 진공펌프로 서 배개시켰으며 임의의 온도로 승온시킨 후 약 10 분간 온도를 일정하게 유지한 후 임의의 전압을 인가하고 시료를 흐르는 충전전류 I_c 를 시간의 함수 t₀로 관측하고 이 실험의 목적에 따라 인가전압의 변화, 전극 재료의 변화 및 온도의 변화를 행했다. 그리고 기구 해석을 위하여 열자극 전류를 측정할 경우에는 시료를 소정의 온도로 승온시키고 나서 고전압원으로 시료에 전극시간 t_p를 인가한 후 고전압을 인가한 채로 드라이아이 스 혹은 액체질소를 사용하여 -70°C까지 급냉시킨다. 다음 예고전압을 제거하고 10 min 정도 경과한후 그림 1 (b)의 구조로써 외부 미소전압 V_b=0혹은 V_b=±9(V) 를 인가한채 일정한 승온속도 β=4(°C/min) 로서 열자극 전류를 측정한다.

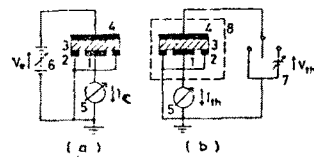


그림 1. 실험장치의 개략도

3. 실험결과 및 고찰

1) I_c-t 특성고 전계의존성

M-P- α 구조의 α 형 PVDF 를 항온조에 설정하고 시료 온도를 60 °C로 일정하게 하고 전계를 3, 20, 70, 130KV/cm 로 변화시키면서 측정한 전도전류를 그림 2 에 도시한다.

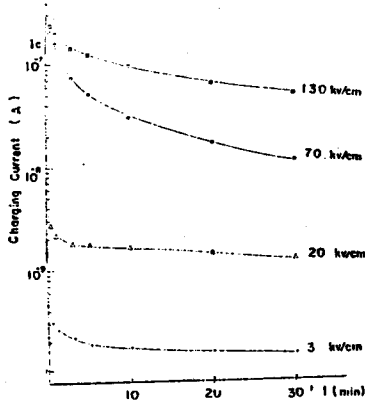


그림.2 I_c 의 전계의존성 (60 °C)

저온 영역인 60°C에서는 전류 I_c 가 인가전계 $E^{1/2}$ 에 비례한다. 시료온도를 120 °C로 하는 경우에는 전계증가에 따라 포화하는 경향이 있다.

2) I_c -t 특성과 결정구조

α 형 PVDF 를 1 축연신 (β) 혹은 2축연신 ($\alpha+\beta$) 한 시료의 I_c -t 특성은 α 형 PVDF 보다 일반적으로 큰 전류값을 보인다.

3) I_c -t 특성과 온도 의존성

인가전계 E 를 70 KV/cm 로 일정하게 하고 시료온도 T_p 를 R.T., 60, 100, 120 로 변화시키면서 측정한 전도전류 I_c 를 그림 (3) 에 도시한다.

대체적으로 온도가 상승함에 따라 I_c 는 증가하는 경향이 있다.

전압인가시간 t_c 가 30 (min) 경과된때의 I_c 값을 온도 T 의 역수로 plot 한 것을 그림 (4) 에 도시한다. 대체적으로 J_c 와 온도가 비례관계에 있고 아레니우스 식 $J_c \propto \exp(-H/kT)$ 를 적용하여 계산하면 겹보기 활성화 에너지 H 는 0.5 eV 정도로 평가되며 β 형 PVDF 는 비교적 높은 온도 의존성이 있으며 H 는 0.8 eV 정도이다.

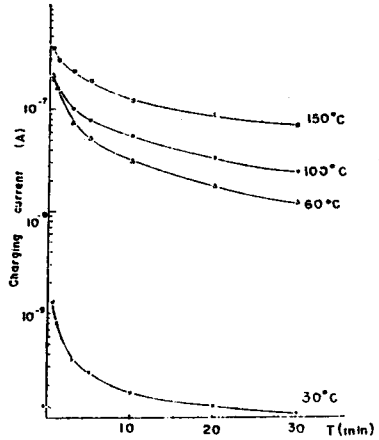


그림 3. I_c 의 온도 의존성 (70 KV/cm)

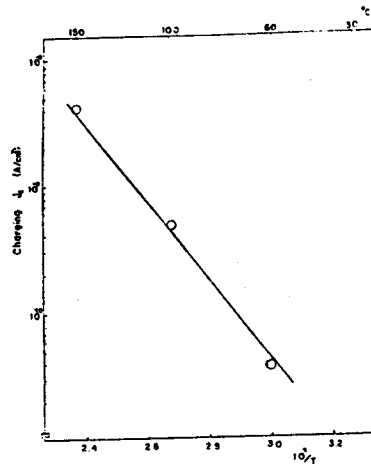


그림 4. $J_c - 1/T$ 특성

1) 일차극전류와 결정구조

(a) 전계 의존성

본극온도 T_p 를 60°C로 일정하게 하고 본극전계 E_p 를 520, 320, 160, 80, 8, (KV/cm) 로 본극화시킨 시료로부터 관측된 일차극전류 특성을 그림 5 에 도시한다.

β 형 PVDF 에 있어서도 α 형 PVDF 와 같은 실험 방법으로 TSC 특성을 관측하였다.

β 형 PVDF 의 TSC 와 본극전계 의존성을 그림 6 에 도시하고 그림 6 을 보면 α 형 PVDF 와는 달리 β 형 PVDF 에서는 2 개의 피크만 존재

함을 볼수 있다.

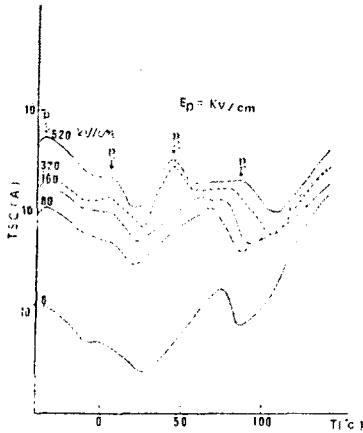


그림 5. α -PVDF TSC의 분극전계의존성 (60 °C)

같이 비정질 부분의 쌍극자에 의한 탈분극에 의한 것으로 생각되며, 또한 P_3' 피이크도 α 형에서 P_3 피이크와 같이 캐리어의 트랩에 의한 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

- 1) 저온영역에서는 I와 E관계가 대체적으로 넓은 범위까지 $E^{1/2}$ 에 비례하는 경향이 있으나 고온영역에서는 저전계에서 $I \propto E^{1/2}$ 이 되나 고전계로 되면 I가 $E^{1/2}$ 에 비례하지 않고 포화하는 경향이 있다.
- 2) 일반적으로 β 형 PVDF가 α 형보다 큰 전도전류를 나타내며 활성화 에너지도 β 형이 크다.
- 3) PVDF의 TSC특성은 결정구조에 따라 다르다. 즉 α 형 PVDF와 β 형 PVDF의 TSC에 나타나는 피이크의 수가 다르다.

REFERENCES

1. H.Kawai: Japan J.A.P., 8, 975, (1969)
2. N.Murayama et al: J. Poly.Sci. poly. Phys. 13, 1033 (1975)
3. G.Pfister et al L J. A. P. 44, 2064, (1973)
4. J.B. Lando et al : J. Poly. Sci. A-2 941 (1966)
5. K. Okuda et al : Poly. Letter, 5 465, (1967)
6. T.Mizutani et al : J. Phys. D, 14, (1981)
7. T. Mizutani et al : J. Phy D, 17, (1984)

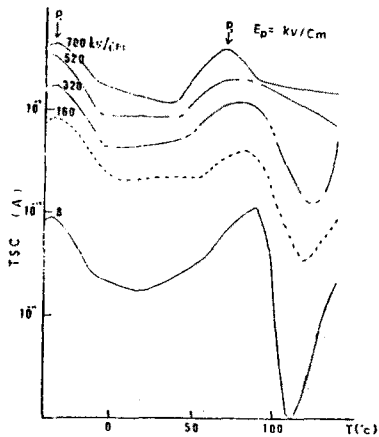


그림 6. β -PVDF TSC의 분극전계의존성 (60 °C)

즉 α 형 PVDF에서 측세의 탈분극으로 출현되는 P_2 피이크가 β 형 PVDF의 TSC특성에서는 관측되지 않았다. 또한 α 형 PVDF의 TSC 특성에서 나타나는 P_4 피이크가 β 형 PVDF에서는 관측되지 않았다. 이는 α 형 PVDF의 P_4 피이크는 분극전계가 고전계인 경우 결정구조의 변화로 측정되는 것이라고 제시하였기에 P_4 피이크가 나타나지 않는 β 형 PVDF는 결정구조의 변화가 없다는 사실을 지적할수 있다.

그리고 β 형 PVDF의 TSC 특성에서 피이크 P_1' 는 α 형 PVDF의 TSC 특성에서 P_1 피이크와