

김 충 혁* 김 귀 열* 홍 진 용** 이 준 용***

*광운대학 대학원 **광운대학 강사(공박) ***광운대학 이공학부 교수

Thermally Stimulated Current of
Corona-Charged PVDF Film

C. H. Kim* G. Y. Kim* J. W. Hong** J. U. Lee***

*Dep. of Elect. Kwang Woon Gradu. **, *** Dep. of Elect. Engin. Kwang Woon Univ

Abstract

It has been shown that the thermally stimulated current technique can be one of the most powerful methods for evaluating the electrical properties. An unstretched α -form specimen of corona-charged, 50[μ m], Polyvinylidene Fluoride shows four TSC peaks designated δ, γ, β and α in ascending order of temperature in temperature range - 100 ~ 200°C. The δ, γ peaks may be attributed to the dipolar depolarization in the amorphous regions and β, α peaks are associated with the detrapping from trapped carriers in the crystalline regions.

본 연구에서는 칼날 전극으로 코로나 일렉트렛트를 형성하여 온도범위 -100~200[°C] 승온속도 5°C/min로 관측한 열자극 전류로부터 사용시료의 여러가지 전기적 특성을 얻어 각종 기능성 변환기를 제작할때 기초 자료로 이용하고자 한다.

1. 서 론

고분자 재료는 주로 절연분야인 전기 재료로서의 특성을 개선하기 위하여 연구 되어 왔으나 최근 초전, 압전 및 전도등의 기능성 고분자 재료의 개발로 그 광범위한 응용성이 입증되고 있다.

예를들면 폴리불화 비닐덴(PVDF)이나 폴리불화비닐(PVF)은 폴리4불화 에치렌(PTFE)에 비하여 전기 절연성은 뒤떨어지나 PTFE에 나타나지 않는 압전성과 초전성이^{1,3)} PVDF에서 그리고 PVF에서는 압전성이 나타난다는 보고가 되어 있는데 과거에 압전 재료로는 수정이나 세라믹등의 무기질로 만이 가능한 것으로 알려져 오다가 PVDF나 PVF 필름의 초전 압전성에 관한 보고이후 이를 응용한 마이크로 콘, 수증 습파 탐지기 및 온도검출기등의 개발이 이루어 졌다. 무기 재료에 비하여 고분자 재료는 유연성, 가공성 및 경량성이 우수하며 특히 PVDF는 다른 고분자 재료보다 비 유전율이 커서 고 에너지 밀도용 콘덴서 재료로도 우수하기 때문에 관심이 많은 고분자이지만 PVDF의 물성연구는 완전하게 이루어져 있지 않는 상태이다.

2. 사용 시료 및 실험 방법

2-(1). 사용 시료의 구조 및 물성

사용된 시료는 Kureha 화학 제품인 두께 50[μ m]의 미연신 필름으로 그 단량체는 $\{CH_2 - CF_2\}_n$ 이다. PVDF는 실온에서 안정한 두 종류의 결정구조⁴⁾ α 및 β 형이 존재하며, α 형을 50 °C 이하의 온도에서 일축 혹은 이축 연신하거나, 200 °C에서 용해한 후 165~175°C의 온도 범위에서 등온 결정화 하면 β 형구조로 변화하는 것으로 알려져 있는데 이들 두 결정 구조를 갖는 PVDF의 전기적 성질은 매우 다르다.

본 연구에 사용된 시료는 그림1.에서 α 형 결정 구조⁵⁾로 되어 있음을 확인하였다.

2.(2). 실험 방법

칼날 전극과 시료와의 거리를 0.5mm로 일정하게 유지하여 시료 밀면에 붙인 직경 2[cm]의 알루미늄 호일(foil)전극과 칼날 전극 사이에 $\pm 1 \sim \pm 6$ [Kv]의 전압을 상온에서 인가하여 코로나 대전시켰으며 이 대전된 시료의 일렉트렛트가 외부와의 접촉으로 방전되는 것을 방지하기 위하여 시료의 보온은 빛이 완전히 자폐된 어두운 상자속에 넣어 보관하였다.

대전된 시료를 Toyoseiki 사제의 TSC 장치를 이용하여 $-100 \sim 200^\circ\text{C}$ 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 열자극 전류를 측정하였으며, 7~120 시간의 방전시간을 두고 TSC를 측정하여 방전시간에 따른 TSC 스펙트럼을 관찰하였다.

3. 실험 결과

그림 2.는 칼날 전극과 PVDF 필름 사이의 공극거리를 0.5mm로 유지하여 칼날 전극과 칼날 전극이면의 시료 하단 사이에 $\pm 4 \sim \pm 6\text{Kv}$ 의 코로나 전압을 인가하여 형성시킨 코로나 일렉트렛으로부터 관측한 TSC 스펙트럼으로서 저온측에서 부터 고온측, 즉 -38°C , -15°C , 70°C 및 180°C 의 온도에서 나타나는 δ , γ , β 및 α 인 4개의 피크를 얻었다. $+4 \sim +6\text{Kv}$ 의 Positive 코로나 전압을 인가하는 80°C 이하에서 Hetero성 피크가 나타나다 80°C 이상에서는 Homo성 피크가 관측되었다. 또한, $-4[\text{Kv}] \sim -6[\text{Kv}]$ 의 Negative 코로나 전압 인가하는 Positive 코로나 전압을 인가하여 얻은 TSC 스펙트럼과 반대의 TSC 스펙트럼이 관측되었으며 이들 Positive, Negative 코로나 전압 인가시 관측된 TSC 피크들은 온도측에 대하여 완전히 대칭을 이루었다.

다음에 그림 3.은 상온에서 코로나 전압 $-5[\text{Kv}]$ 를 PVDF 필름에 대전시켜 일렉트렛을 형성하고 암실에서 일정한 시간동안 방제한 후 관측한 TSC 스펙트럼으로서 방전 시간이 20시간 정도 되면 80°C 이하에서 관측된 Homo성 δ , γ , β 피크의 진폭은 급히 감소하나 방전 시간이 20시간 이상이 되면 이들 피크의 진폭의 감소는 둔화되어 대단히 적으며 특히, γ , β 피크의 형태는 거의 소멸된다. 그리고 80°C 이상에서 나타났던 Hetero성 피크는 방전 시간이 20시간 후가 되면 Homo성 피크로 반전되면서 이 피크의 I_m 은 줄어들고 방전 시간의 증가와 더불어 T_m 은 저온 측으로 이동함을 알 수 있다.

이들 4개의 피크들을 분석한 결과 실온 이하에서 나타나는 δ , γ 피크는 탈본국의 기여로, 또 실온 이상에서 나타나는 β , α 피크는 탈트랩의 기여로 각각 나타남을 확인 하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 두께 $50[\mu\text{m}]$ 의 polyvinylidene Fluoride Film을 선정하여 $\pm 4 \sim \pm 6[\text{Kv}]$ 사이의 전압을 인가하여 코로나 대전시켜 온도 범위 $-100 \sim 200^\circ\text{C}$ 사이에서 열자극 전류를 측정할 결과 저온에서 부터 δ , γ , β 및 α 피크를 관측 하였는데,

- 1) δ , γ 피크는 유리전위 온도 부근에서 카보닐기, 주쇄 및 측쇄 와 극성 라디칼기의 극부진동에 기인하여 일어나는 탈본국인것 같으며,
- 2) β , α 피크는 전극으로부터 주입된 공간전하의 탈트랩의 기여로 나타남을 확인 하였다.
- 3) Positive 코로나로 형성된 일렉트렛의 TSC는 정공의 주입으로 Positive TSC가 나타나며, Negative 코로나로 형성된 일렉트렛의 TSC는 전자의 주입으로 인한 Negative TSC가 각각 나타남을 확인하였다.
- 4) Negative 코로나로 형성된 TSC 스펙트럼이 80°C 이상에서 Positive TSC가 나타나는 현상은 시료내에 형성된 영전위 준위 때문으로 사료된다.

References

1. Pfister, Abkowitz., 'Pyroelectricity in PVDF' J. Appl. Phys, Vol. 44, 1973
2. K. Nakamura, Y. Wada. 'Piezo-, Pyro-, and the Electrostriction of PVDF' J. Poly. Sci: Part A-2, 9, 161, 1971
3. G. M. Sessler., 'Piezoelectricity in PVDF' J. Acoust. Soc. Am. 70, 1981
4. D. K. Dasgupta., K. Doughty. 'A Study of Structural and Electrical Properties of Stretched PVDF Film' J. Electrostatics 7. 1979
5. ENOMOTO, Kawai, Sugita 'Infrared Spectrum of PVDF', J. Poly. Sci. Vol. 6, 1968
6. YANO, 'Dielectric Relaxation and Molecular Motion in PVDF' J. Poly. Sci. Vol. 8, 1970
7. Mizutani, Yamada. Ieda. 'Thermally Stimulated Currents in PVDF: I. Unstretched' α -form PVDF. J. Phys. D 1981

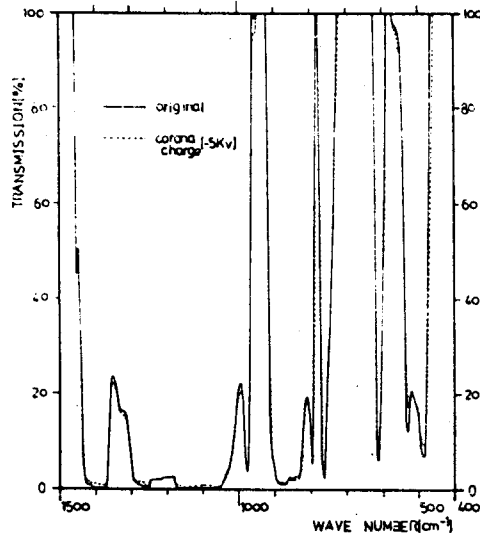


그림 1. PVDF 필름의 I.R 스펙트럼

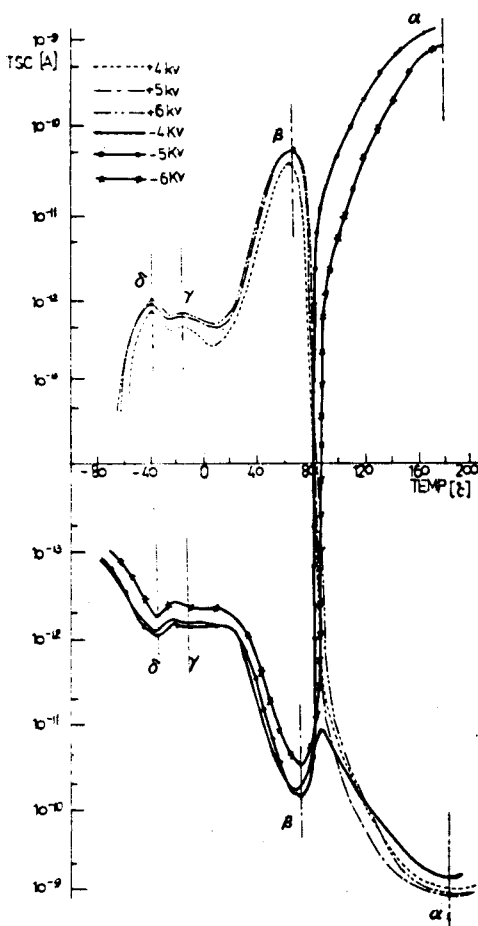


그림 2. PVDF 필름의 TSC 스펙트럼

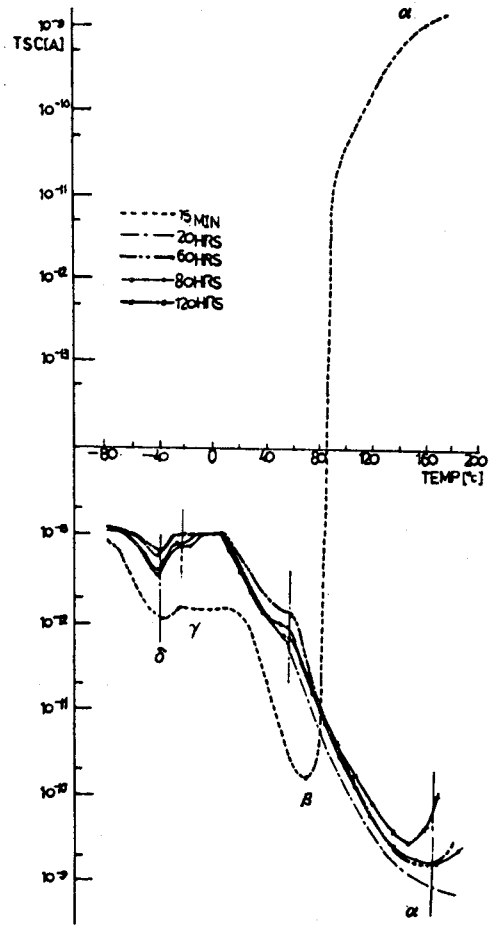


그림 3. 방전시간에 따른 TSC 스펙트럼