

코로나 대전된 PTFE 필름의 열자극 전류

Thermally stimulated currents
of Corona-charged PTFE film

박 건 호*
김 귀 열*
홍 언 구*
이 준 웅

광운대 대학원 석사과정
광운대 대학원 박사과정
광운대 공대 전기공학과 감사
경남대 전문대 전자통신과 교수
광운대 공대 전기공학과 교수

Geon Ho, Park*
Gwi Yeol, Kim
Jin Ung, Hong
Kyu Ho, Yeon
Joon Ung, Lee

Dep. of Elect. Eng. Kwang Woon Gradu.
Dep. of Elect. Eng. Kwang Woon Gradu.
Dep. of Elect. Eng. Kwang Woon Univ.
Dep. of Electro. Com. Eng. Kyung Nam Inst.
Dep. of Elect. Eng. Kwang Woon Univ.

Abstract

In this paper, thermally stimulated currents (TSC) of corona-charged PTFE film were studied. Corona electrets which were formed by applying high voltages $\pm 5 \sim \pm 8$ [kV], to PTFE film of 100 [μ m] thickness, were experimented to measure TSC in the temperature range from -100 [$^{\circ}$ C] to 200 [$^{\circ}$ C]. As the result, four peaks of γ , β_2 , β_1 , and α were obtained at the temperature of -40 [$^{\circ}$ C], 30 [$^{\circ}$ C], 90 [$^{\circ}$ C] and 170 [$^{\circ}$ C], respectively. Speaking of the origins of these peaks, first of all, γ peak is believed to show up by virtue of CF_2 groups. β_2 peak seems to turn up by detrapping of the electrons which are accelerated by the corona exposure. β_1 peak looks to be ascribed to detrapping of the dipole and the trapped electron. Finally, α peak appears to result from detrapping of the electrons which are trapped in the para-crystalline region.

1. 서 론

고분자 물질이 가지고 있는 초전성, 압전성 등과 같은 물성을 이용하여 콘덴서, 케로리지 및 온도검출기와 같은 전기·전자분야의 각종 소자나 센서를 개발하기 위하여 고분자 물질이 광범위하게 연구되어 지고 있다. 특히, 폴리4불화에틸렌(PTFE)은 2차대전후, 미국의 Dupont사에서 개발한 불소계 수지로 화학적, 열적, 전기적 및 기계적인 면에서 다른 고분자 수지가 갖지 않는 우수한 성능을 갖고 있어 첨단산업분야를 위시하여 주방용품에 이르기까지 매우 광범위하게 이용되고 있다. 본 연구에서는 초음파 감지기 소자 개발을 위한 기초자료로 얻기 위하여 100 [μ m]인 PTFE 필름을 시료로 선정하여

상온에서 $\pm 5 \sim \pm 8$ [kV]로 DC인 코로나 전압을 시료에 대전시켜 코로나 일렉트레트를 형성하여 -100 \sim 200 [$^{\circ}$ C] 범위에서 열자극전류를 측정하였다.

2. 사용시료와 실험장치

2-1. 사용 시료

본 실험에 사용된 시료는 열가소성 수지인 Poly-tetrafluoroethylene(PTFE)이며 용점은 327 [$^{\circ}$ C]로 알려져 있다. 일반적으로 PTFE는 절연성, 내화학성 및 비접착성도 우수하고 기계적 강도가 강인한 특징을 갖는 재료이며, 또 C-F 결합력(114.76 [kcal/mole]) 이 크고 F 원자가 C-C 결합(69 \sim 79.8 [kcal/mole]) 주위에서 공간을 회전하면서 조밀하게 충전되어 있기 때문에 내접부성이 매우 우수하다

2-2. 실험 장치

그림1은 코로나 대전장치의 구성도로, 칼날 전극과 시료와의 거리를 일정하고, 정확하게 유지하기 위하여 칼날 전극 상단부에 마이크로미터를 부착하였고, TSC의 측정장치로는 항온조(Toyoseiki사), 온도조절장치(Toyoseiki사, UTP-137-340), 직류전압 발생장치(Peschel Instrument Model H50 <USA>), 전위계(Keithly Electrometer, 610C <USA>) 및 기록계(J.J Lloyd Instrument Ltd. Recorder CR503 <u.k>)를 사용하여 측정하였다.

그림2는 이들 측정장치의 구성도이다.

3. 실험 결과

3-1. 코로나 전압 극성 변화에 따른 TSC 스펙트럼

그림1, 2의 실험 장치를 이용하여 상부전극과 PTFE 사이에 0.5 [mm]의 공극을 유지하면서 상온에서 상부전극과 시료 하부전극 사이에 $\pm 5 \sim \pm 8$ [kV]의 코로나 전압으로 시료에 대전시켜 형성한 일렉트레트로부터 관측한 TSC 스펙트럼을 나타낸 것이 그림3, 4인데, 고온에서부터 저온으로 하강하면서 즉, 170, 90, 30, -40 [$^{\circ}$ C]의 온도 부근에서 각각 α , β_1 , β_2 및 γ 피크인 4개의 TSC 스펙트럼이 얻었는데, 이들은 표 1에서와 같이 일렉트레트에서 나타난 피크의 온도영역과 같은 온도영역에서 나타남을 알 수 있는데 이는 본자쇄의 거동과 밀접한 관계가 있음을 암시하여 준다.

한편, 부코로나 전압으로 대전시켜 형성된 부코로나 일렉트레트로부터 관측된 TSC 스펙트라는 Homo성 TSC 있고, 정코로나 전압으로 대전된 일렉트레트로부터 관측된 TSC 스펙트라는 Hetero성 TSC가 관측되었다. Homo성 TSC 스펙트라의 진폭은 Hetero성 TSC 스펙트라의 그것보다 대단히 컸으며, 또 -7 [kV] 이하의 전압으로 대전시키면 β_2 피크의 진폭은 다른 피크의 그것보다 대단히 크나 -8 [kV] 이상의 코로나 전압으로 대전시켰을 때는 γ 피크의 진폭이 가장 큰데 이들의 현상에 대하여는 다음 절에서 검토해 보기로 한다.

3-2. 방전시간 변화에 따른 TSC 스펙트라 그림5는 그림3,4의 실험조건에서 -8 [kV]의 코로나 대전된 양으로 시료를 대전시켜 암실에서 일정시간 동안 방전시킨 후, 관측한 TSC 스펙트라이다. 방전시간이 3시간 지난 후 관측된 TSC 스펙트라의 진폭은 급격히 감소함을 알 수 있다. 또, 방전시간이 3시간 이상되면, 각 피크의 최대 진폭 I_m 의 감소는 분화되며, 또한 방전시간이 증가하여 3시간 이상되면, γ, β_2 피크의 I_m 이 나타나지는 온도 T_m 은 거의 일정하나 β_1, α 피크의 T_m 은 방전시간에 따라 고온측으로 이동함을 알 수 있다. 한편, 그림6은 $+8$ [kV]로 대전시킨 부코로나 일렉트레트로부터 얻은 TSC 스펙트라인데 방전시간이 3시간 이상 되면, γ, β_2 피크의 진폭 I_m 의 감소 비율은 α, β_1 피크의 감소 비율보다 대단히 작는데 반해 각 피크의 T_m 은 거의 변화하지 않았다.

3-3. 전극 재료의 변화에 따른 TSC 스펙트라 ± 8 [kV]로 대전시킨 시료를 Cu, Au, Ag의 전극으로 부터 방전시켜 얻은 TSC 스펙트라가 그림7,8인데, 극성에 관계없이 각 피크의 진폭의 크기는 Cu, Au, Ag의 순으로 적어지고 T_m 이 나타나지는 온도영역은 거의 같다. 특히, Cu전극으로 관측한 TSC의 진폭은 Au 나 Ag 전극으로 관측한 그것보다 대단히 커, 약 4배 정도 큰 진폭을 관찰하였다.

4. 결론

두께 100 [μ m]인 PTFE 시료에 $\pm 5 \sim \pm 8$ [kV]의 코로나 전압으로 대전시켜 형성한 코로나 일렉트레트로부터 $-100 \sim 200$ [$^{\circ}$ C]의 온도범위에서 TSC를 관측한 결과, $-40, 30, 90$ 및 170 [$^{\circ}$ C]에서 각각 γ, β_2, β_1 , 및 α 인 4개의 피크를 관측하였는데, 이들 피크의 기원은

- 1) γ 피크는 시료 표면 부근에 존재하는 $[-CF_2-O-]$ 기가 -40 [$^{\circ}$ C]부근에서 축적 CF_2 기의 회전으로 탈분극되어 나타나며,
- 2) β_2 피크는 코로나 주입으로 가속된 전자가 주쇄와 충돌, 절단된 위치에 트랩되어 있다가 제1차 전이 온도 부근에서 탈트랩되어 나타나며,
- 3) β_1 피크는 절정 전이 온도 부근에서 쌍극자와 트랩 전자들의 기어로 나타나며,
- 4) α 피크는 준절정 영역 내에 트랩된 전자들이 탈트랩되어 나타난다.
- 5) α, β_1, β_2 및 γ 피크의 활성화 에너지는 각각 $1.57, 4.11, 1.61, 0.82$ [eV] 이었다.
- 6) 부코로나로 대전된 일렉트레트의 시정수가 정코로나로 대전된 일렉트레트의 그것보다 대단히 커서 기능성 소자를 제작할 때에는 부코로나 대전 방법이 우수함을 확인 하였다.

Reference

1. Furakwa, Uematsu, Asakawa, Wada; Piezoelectricity, Pyroelectricity and Thermolectricity of Polymer Films, J. Appl. Polymer Sci., 12, pp. 2675-2689 (1968).
2. K. Miyairi and M. Ieda; Nonlinear Electrical Conduction and Space Charge Effect in Polyethylene Terephthalate, JIEE., 96, 1, pp. 25-30 (1976).
3. C. Lacabanne and D. Chatain; Depolarization thermocurrents in Amorphous Polymers, J. Polymer. Sci., 11, pp. 2315-2328 (1973).
4. Fred W. Billmeyer; "Textbook of Polymer Science" Inter. Sci. Pub., John Wiley and Sons, New York (1980).
5. G. Lengyel; Schottky Emission and Conduction in some Organic Insulating Materials, J. Appl. Phys., 37, 2, pp. 807-810 (1966).
6. Y. Araki; Transitions of Polytetrafluoroethylene at 90 and 130 [C] Studied by X-Ray Diffraction and Infrared Spectra, J. Appl. Poly. Sci., 11, pp. 953-961 (1967).
7. D. E. Kline, J. A. Sauer; Nuclear Radiation Effect in Polytetrafluoroethylene, J. Poly. Sci., Part A, 1, pp. 1621-1626 (1963).

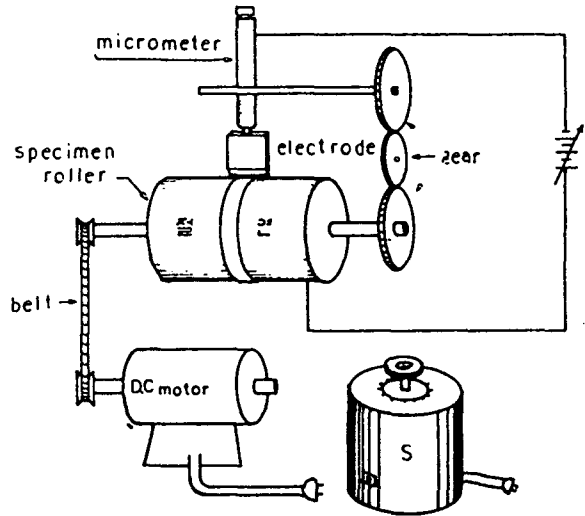


그림1. 코로나대전장치
Fig.1. Corona Charge Control Device

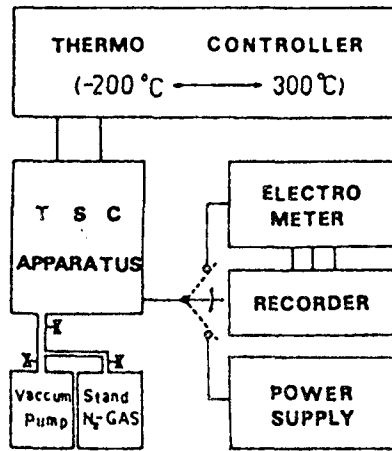


그림2. 실험장치의 블록선도
Fig.2. Block Diagram of Experimental Device

표 1. 코로나 일렉트렛트와 열 일렉트렛트의 비교

구분	피크	α 피크 온도 [°C]	β_1 피크 온도 [°C]	β_2 피크 온도 [°C]	γ 피크 온도 [°C]
코로나 일렉트렛트		170	40	30	-40
열 일렉트렛트		170	90	30	-25

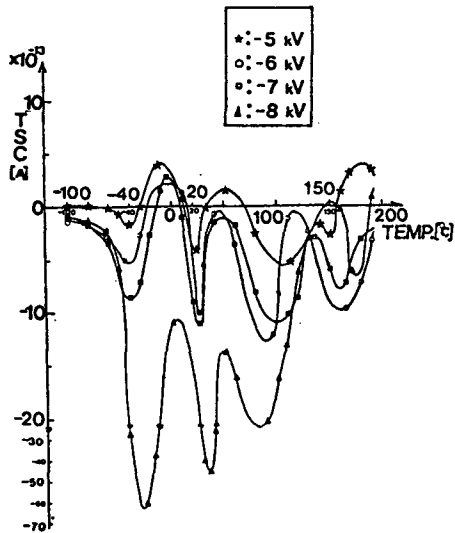


그림3. 부코로나 일렉트렛트의 전압 의존성
Fig.3. Dependence of negative corona-electret on voltage

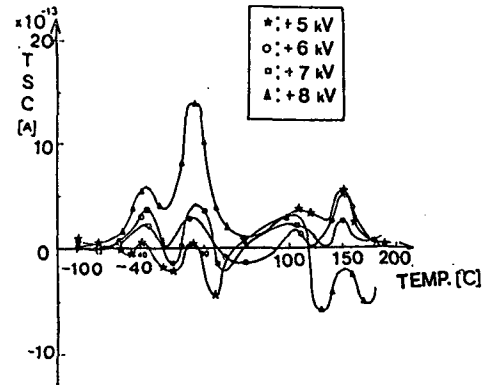


그림4. 정코로나 일렉트렛트의 전압 의존성
Fig.4. Dependence of positive corona-electret on voltage

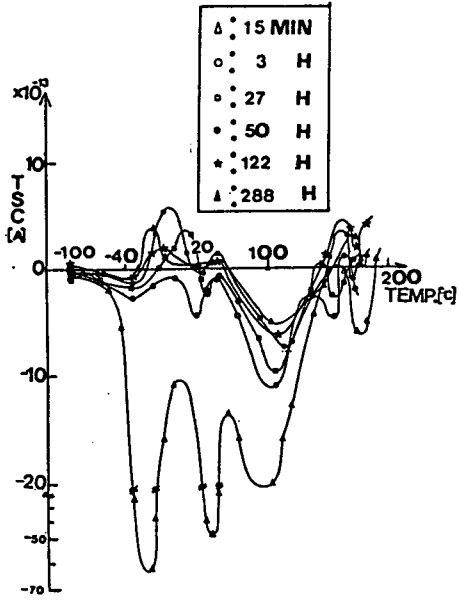


그림5. 부코로나 일렉트렛트의 방전시간 의존성
Fig.5. Dependence of negative corona-electret on discharging time

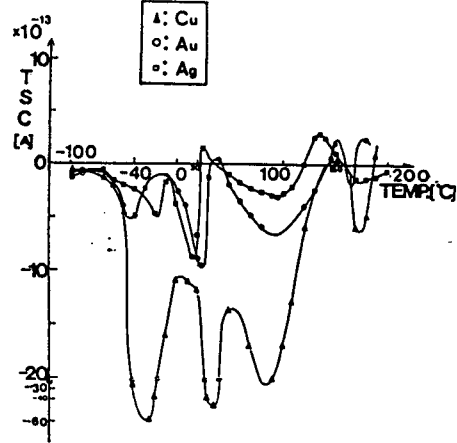


그림7. 부코로나 일렉트렛트의 전극 의존성
Fig.7. Dependence of negative corona-electret on electrode

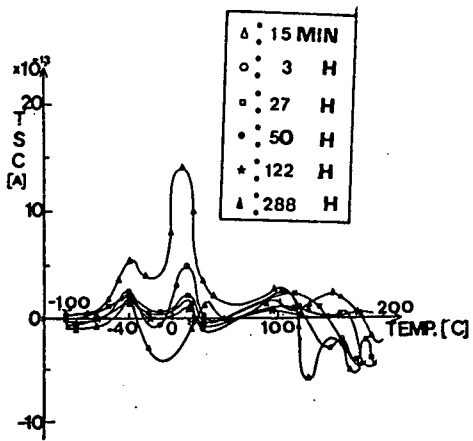


그림6. 정코로나 일렉트렛트의 방전시간 의존성
Fig.6. Dependence of positive corona-electret on discharging time

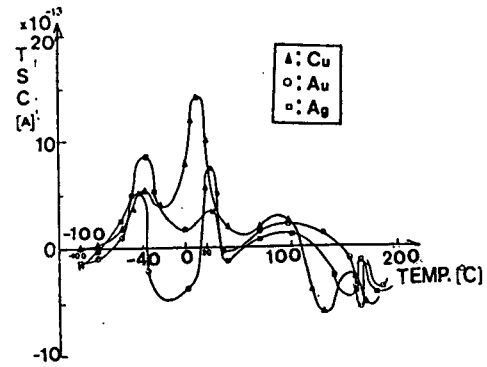


그림8. 정코로나 일렉트렛트의 전극 의존성
Fig.8. Dependence of positive corona-electret on electrode