Porous Pol mer lectret 의 열 안정성 및 압전효과 연구
tud on Thermal ta ilit and Piezoelectricit for Porous Pol mer lectrets

*김필기 [1], 김영식 [1] #석종원 [2]
*P. Kim[1], Y. S. Kim[1], #J. Seok(seokj@cau.ac.kr)[2]
[1] 중앙대학교 대학원, [2] 중앙대학교 기계공학부

Key words : Thermal stability, Piezoelectric constant, Porous PTFE, Porous PP, Electrets

1. 서론

일렉트릿(Electet)은 반영구적 분극에 의하여 열전(Pyroelectric) 및 압전(Piezoelectric) 효과를 나타내는 물질로써, 대표적인 일렉트릿 제조 방법에는 코로나 방전(Corona Discharging)을 이용하여 대상 물질에 극성을 인가하는 방법[1)]과 유리화 온도에서 물질 표면의 전극을 통하여 전계를 가하는 방법[1)]이 있다. 이와 같이 형성된 일렉트릿은 제조 방법 및 물질의 종류와 구조에 따라 열전/압전 효과, 열 안정성(Thermal Stability) 등에 대한 다양한 특성을 지닌다. 과거 폴리머 박막의 뛰어난 유전특성이 밝혀진 후 Polytetrafluoroethylene(PTFE), Polyvinylidene fluoride (PVDF), Polypropylene(PP) 등의 폴리머 박막 일렉트릿에 대한 연구가 진행되어 왔으며, 최근에는 수많은 밀폐형 Cell 을 갖는(이하 'Cellular') PP 박막 일렉트릿과 개방형 Pore 로 구성된(이하 'Porous') PTFE 박막 일렉트릿의 압전효과와 열 안정성에 대한 연구가 새로운 이슈로 대두되고 있다[2)]. Cellular PP 박막은 높은 정적/동적 압전효과를 나타내기 때문에 센서 및 액츄에이터로써 그 활용성이 기대되고 있으며, Porous PTFE 박막은 정적 압전효과와 열 안정성 면에서 탁월함이 입증되었다[2)]. 본 연구에서는 Porous PTFE, PP 박막을 이용한 일렉트릿의 열 안정성과 동적 압전효과에 대한 연구를 수행하였다. 또한, 이들의 압전효과를 개선하기 위하여 Porous 층을 포함하는 다층 박막 일렉트릿에 대한 실험을 수행하였다.

2. 실험

2.1 코로나 방전에 의한 일렉트릿 제작

열 안정성 및 압전효과에 대한 실험을 위하여 Porous PTFE 박막(Good Fellow Co., FP301265), Porous PP 박막 (Celgard LLC., 2400) 그리고 Cellular PP 박막(Treofan Germany GmbH & Co KG, VHD40)을 코로나 방전을 통하여 일렉트릿으로 제작하였다.

Figure1 은 코로나 방전 장치의 개념도이다. 20x20 ㎟ 크기로 준비된 각 박막을 전극핀에서 약 40 ㎜ 하단에 위치한 평판 전극 위에 고정시키고 60 초간 코로나 방전에 노출시켰다. 코로나 방전이 일어나면 시편의 표면에는 전극핀과 동일한 극성의 전하가 축적된다. Cellular 박막의 경우, 상승한 표면전위(Surface Potential)가 박막 내 기공층의 절연파괴(Breakdown)를 유발하여 각 Cell 에 전기 쌍극자와 유사한 형태의 분극을 형성하게 된다[2)]. Cellular 박막과 달리, Porous 박막은 (+)극의 코로나 방전 후 박막의 반대 표면에 추가적으로 (-)극의 코로나 방전을 실시하여 박막 양단에 서로 다른 극성의 전하층을 형성시켰다.

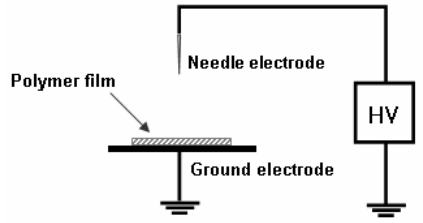

Fig. 1 Schematic of the setups for corona discharging method

다층 박막 일렉트릿은 Fig. 2 와 같이 Porous PTFE, PP 박막과 Non-porous PTFE, PP 박막의 3 층 구조로 이루어져 있으며, 각 층은 총 아홉개 지점에서 실리콘 접착제에 의해 물리적으로 결합되어 있다. 이러한 다층 박막은 단층 Porous 박막과 달리 Non-porous PTFE, PP 박막의 표면에 전하를 인가하였다.

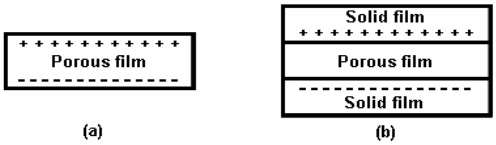

Fig.2 Schematics of single (a) and multi-layer (b) thin film electrets

2.2 실험 방법

Pore 가 존재하는 PTFE 및 PP 박막 일렉트릿의 열적 특성을 확인하기 위하여 온도에 따른 일렉트릿의 표면전위의 변화를 측정하였다. 표면전위는 각 시편을 30℃에서 180℃까지 가열하면서 약 20℃ 간격으로 측정하였으며, 네 가지 경우의 코로나 방전전압(5kV, 10kV, 15kV, 20kV)에 대하여 동일한 실험을 진행하였다. 온도제어 및 표면전위 측정에는 Oven(JEIOTECH, OF-02GW)과 비접촉식 표면전위계(Trek, Model 344)가 사용되었다. 또한, 단층/다층 Porous 박막 일렉트릿 및 Cellular 박막 일렉트릿의 동적 압전효과를 비교하기 위하여 5 Hz~1 kHz 범위의 가진 주파수에 따른 압전상수(Piezoelectric Constant) d_{33}를 측정하였다. 이를 위하여 가속도계(B&K, Type 4383), Shaker(B&K, Type 4389) 그리고 Sample Chuck 을 포함하는 실험장치를 구성하였다[3)]. 열적 특성실험을 토대로 Porous 박막의 방전전압은 비교적 높은 표면전위를 나타내는 10kV 로 정하였으며, Cellular 박막의 방전전압은 기공층의 절연파괴 효과를 유발할 수 있는 32kV 로 고정하였다[4)].

3. 결과

3.1 Porous 박막 일렉트릿의 온도에 따른 표면전위

Porous PP 의 표면전위는 Fig. 3 에서 보여지는 바와 같이 약 60℃에서 급격하게 감소하기 시작하며, 160℃까지 일정한 감소율을 보인다. 따라서 Porous PP 일렉트릿은 약 60℃ 이하의 온도에서 안정적인 압전효과를 유지할 수 있다고 판단된다.

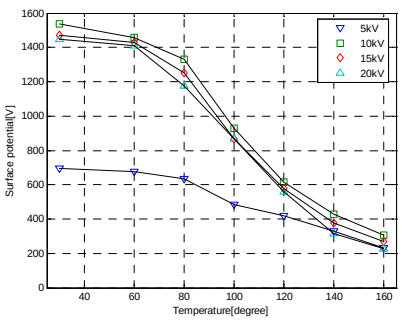

Fig. 3 Surface potential decay trends for a porous PP film electret

실험 결과, 비록 코로나 방전전압과 초기 표면전위 사이에서 유의성 있는 상관 관계는 관찰되지 않았지만 표면전위는 코로나 방전전압이 5kV~ 10kV 사이에서 급격하게 상승하였고 10kV 이상에서는 일정 수준으로 유지되었다. 따라서 5kV~10kV 구간에서 임계 전압이 존재할 것으로 예상된다.

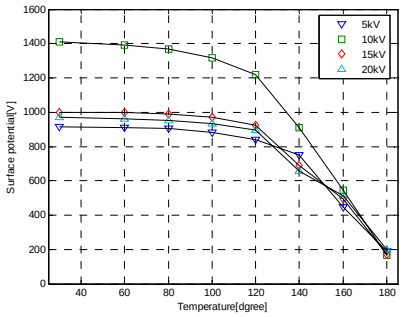

Fig. 4 Surface potential decay trends of a porous PTFE film electret

Porous PTFE 박막의 열 안정성은 Porous PP 박막에 비해 월등히 뛰어나다. 실험결과, 120℃에서 초기 표면전위의 약 90% 정도로 감소하고 Porous PP 박막과 마찬가지로 일정한 감소율을 보인다. Figure 4 는 Porous PTFE 박막 일렉트릿의 온도에 따른 표면전위의 변화를 나타낸 것이다. PTFE 의 경우에는 10kV 외의 방전전압에 대하여 표면전위의 큰 차이는 나타나지 않았다. PP 박막과 PTFE 박막 모두 가장 큰 표면전위는 방전전압이 10kV 에서 동일하게 발생되었다.

3.2 단층/다층 Porous 박막의 동적 압전효과

단층 Porous 박막의 양 표면은 개방형 Micro-pore 를 통하여 서로 연결되어 있기 때문에 양단 전극 사이의 단락 현상이 문제가 되고 있으며, Porosity 가 높은 박막일수록 단락 현상이 일어나기 쉽다 [5]. 이러한 단락 현상은 전극 형성 시 영구적으로 발생하거나 Porous 박막 일렉트릿이 동적 변형을 반복할 때 일시적으로 발생하기도 한다. 또한 Porous PTFE 박막의 경우 국부적으로 발생할 수 있는 응력 집중은 Porous 박막의 급격한 구조적인 변형을 유발할 수 있기 때문에 취급함에 있어 세심한 주의를 기울여야 한다.

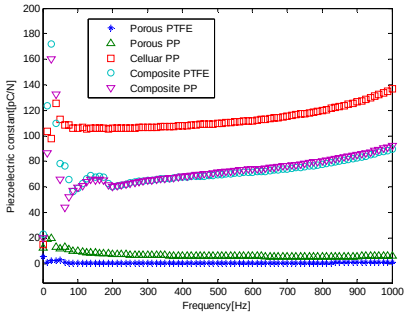

Fig. 5 Piezoelectric constant trends of various polymer electrets

단층 Porous PP, PTFE 박막 일렉트릿의 동적 압전상수를 측정한 결과, 두 경우 모두 20 pC/N 미만의 d_{33} 를 나타내었으며, 이는 약 120 pC/N 으로 문헌에 나와있는 압전상수(이 경우는 정적 압전상수) [6]와 비교하여 매우 낮은 수준이다. 또한 Cellular PP 박막 일렉트릿의 d_{33} 측정치와 6 배 이상의 차이를 나타내었다. 한편, Porous 박막의 단락현상 방지와 구조변형을 감소시키기 위하여 Porous 박막을 중간층으로 하는 다층 박막 일렉트릿에 대한 압전상수를 측정하였다. Porous 구조의 변형으로 발생할 수 있는 탈분극을 최소화하기 위하여 Fig. 2(b)와 같이 전하를 인가하였다. 다층 박막의 d_{33} 는 약 40 ~ 80 pC/N 으로 측정되었고, 다층 Porous PP 박막은 단층 박막에 비해 약 4~15 배 높은 개선효과를 확인할 수 있었다. 이에 비해 다층 Porous PTFE 박막은 약 70~150 배의 높은 개선 효과를 나타내었다. Figure 5 는 단층 및 다층 Porous 박막 일렉트릿과 Cellular PP 박막 일렉트릿의 가진 주파수에 따른 동적 압전상수의 변화를 나타낸 그림이다.

4. 결론

Porous 구조의 PTFE 박막과 PP 박막에 대한 열 안정성과 동적 압전효과를 평가하기 위하여 온도에 따른 표면전위와 주파수에 따른 d_{33} 를 측정한 결과, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있다.

1. 실험결과, 비록 코로나 방전전압과 Porous 박막의 표면전위 사이에서 유의성 있는 상관 관계가 나타나지 않았지만, Porous PP 박막, Porous PTFE 박막 각각의 표면전위가 변화되는 경향에서 확인할 수 있듯이 높은 표면전위를 유발하는 임계 방전전압 및 최적 방전전압이 존재할 것으로 추정된다. 이들은 효율적인 코로나 방전조건을 도출하는데 가장 중요한 인자라고 할 수 있다.
2. Porous 박막 일렉트릿의 표면전위감소 경향에서 확인할 수 있듯이, Porous PP 박막과 Porous PTFE 박막은 각각 약 60℃ 미만, 약 100℃ 미만에서 안정적인 압전효과를 유지할 수 있으며, PP 보다 PTFE 의 열 안정성이 우수하다는 것을 알 수 있다.
3. 다층 Porous 박막 일렉트릿의 동적 압전상수를 측정하여 단층 Porous 박막 및 Cellular 박막 일렉트릿과 비교한 결과, 단층 박막 일렉트릿에 비해 다층 PP 일렉트릿과 다층 PTFE 일렉트릿의 압전효과는 각각 최고 15 배, 150 배의 개선효과를 나타내었다. 이는 구조의 변경을 통해 Porous 박막 일렉트릿의 동적 압전효과를 개선할 수 있는 가능성을 보여주는 결과라 할 수 있다.

후기

이 논문은 2007 년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R01-2006-000-10358-0).

참고문헌

1. G.. M. Sessler, Ed., “Electrets, 3rd ed Vol.1”, Morgan Hill, CA : Lplacian Press, 1999.
2. Gerhard-Multhaupt, R., “Less can be more : Voids in Polymers lead to new paradigm of piezoelectricity and to useful electret transducers,” IEEE Trans. Dielectr. Electr. Isul., , 850-859, 2002.
3. Hillenbrand, J., Sessler, G. M., “Quasistatic and Dynamic Piezoelectric Coefficients of Polymer Foams and Polymer Film Systems,” IEEE Trans. Dielectr. Electr. Isul., , 72-79, 2004.
4. X Zhang, G. M. Sessler, “Improvement of piezoelectric activity of cellular polymers using a double-expansion process,” J. Phys. D : Appl. Phys., **3** , 2146-2150, 2004 .
5. Michael Wegener, Werner Wires, Brigitte Tiersch, “Porous polytetrafluoroethylene(PTFE) electret films : porosity and time dependent charging behavior of the free surface,” J. Porous Mater., **14**, 111-118, 2007.
6. W. Kunsler, Z. Xia, T. Weinhold, “Piezoelectricity of porous polytetrafluoroethylene single- and multiple-film electrets contaning high charge densities of both polarities,” Appl. Phys. A, 70, 5-8, 2000.