

폴리 불화 비닐덴 박막의 코로나 일렉트레트

Corona Electrets of Polyvinylidene Fluoride Film

김충혁* · 권병휘** · 홍진웅* · 이준웅*

(Chung-Hyeok Kim · Byung-Hwi Kwon · Jin-Woong Hong · Jun-Ung Lee)

요 약

본 논문에서는 두께 50[μm]의 미연신 α 형 폴리비닐덴 후로라이드 (Polyvinylidene Fluoride) 필름을 시료로 선정, $\pm 4 \sim \pm 6$ [kV] 사이의 코로나대전 전압을 인가하여 얻은 코로나 일렉트레트로 부터 온도 범위 -100 [$^{\circ}\text{C}$] \sim 200 [$^{\circ}\text{C}$] 사이에서 열자극전류를 측정할 결과, 저온으로부터 δ, γ, β 및 α 인 4개의 TSC 피크를 얻었다.

이들 피크의 기원을 정성적으로 고찰한 결과, δ, γ 피크는 비정질 영역에서 카보닐기, 주쇄 및 극성기들에 의한 쌍극자의 탈분극으로, 또 70 [$^{\circ}\text{C}$] 부근에서 관측된 β 피크는 비정질 영역 또는 비정질과 결정질의 경계면에서 전극으로부터 주입된 공간전하의 탈트랩으로, 그리고 180 [$^{\circ}\text{C}$] 근방에서 관측된 α 피크는 결정영역에 깊이 트랩된 캐리어들의 탈트랩으로 각각 피크가 나타나는 것으로 사료된다.

δ, γ, β 및 α 인 4개의 TSC 피크에 대하여 초기 상승법으로 얻은 활성화 에너지는 각각 0.54 [eV], 0.24 [eV], 0.99 [eV] 및 1.26 [eV]를 얻었다.

ABSTRACT

An unstretched α -form specimen of 50 [μm], Polyvinylidene Fluoride film charged by voltage of $\pm 4 \sim \pm 6$ [kV] shows four TSC peaks designated δ, γ, β and α in ascending order of temperature in temperature range -100 [$^{\circ}\text{C}$] \sim 200 [$^{\circ}\text{C}$]. The δ, γ peaks may be attributed to the dipole depolarization by virtue of carbonyl groups, main chains and polar radicals in the amorphous regions. Also, the β peak observed at 70 [$^{\circ}\text{C}$] looks to be ascribed to detrapping of the space carriers from electrode in the amorphous regions of the border between the amorphous regions and the crystalline regions. The α peak observed at 180 [$^{\circ}\text{C}$] seems to result from detrapping of the deeply trapped carriers in the crystalline regions.

Activation energies for the δ, γ, β , and α peaks are proved 0.54 [eV], 0.24 [eV], 0.99 [eV] and 1.26 [eV] respectively.

* 광운대학교 전기공학과
** 홍익전문대학 전기과

1. 서 론

최근 코로나 대전에 의하여 고체 유전체 내에 전하의 축적과 방출에 대한 지속적인 연구로 기능성 고분자의 이용이 점점 광범위해지고 있다.

고분자 재료는 무기재료에 비하여 유연성, 가공성 및 경량성이 우수하며, 특히 폴리비닐렌 후로라이드(이하 PVDF라 한다)는 초전, 압전성이^{1)~3)} 뛰어나고 다른 고분자 재료보다 비유전율이 커서 고 에너지 밀도용 콘덴서 재료로도 우수하며 또 마이크로폰,^{4),5)} 수중 음파탐지기 및 온도 검출기 등에 응용되고 있다.

그러나 압전, 초전성에 영향을 미치는 분극의 원인이 결정 고유의 Bulk적 성질에 의한 것인지 혹은 전극을 포함한 표면적 성질에 의한 것인지 현재까지도 정확한 증거를 얻지 못하고 있는데 특히 Pfister⁶⁾ 등은 poling시 체적분극에 의한 것으로 생각하고 있으며 村山⁷⁾ poling시 전극으로부터 주입된 전하가 표면 결정내에 트랩되는 것으로 보고하고 있다.

본 논문에서는 PVDF 필름의 전기적 성질과 구조의 관계를 명확하게 하는 하나의 수단으로서 코로나 일렉트레트화한 후 코로나대전 전압, 방전시간에 따른 열자극전류(TSC)를 측정된 결과 얻어진 각 피크에 대한 기원과 물성적 기본 자료를 얻어 각종 기능성 변환기를 제작할 때 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 사용시료, 실험장치 및 실험방법

2.1. 사용시료의 구조 및 물성

사용된 시료는 Kureha 화학 제품인 두께 50(μm)의 미연신 필름으로 그 단량체는 $[\text{CH}_2$

$-\text{CF}_2]$ 이다.

PVDF의 결정형태는^{8),9)} α , β 및 γ 의 3종류가 존재하는 것으로 알려져 오다가 최근에는 성극처리(poling)에 의한 제4의 결정구조가 형성된다는 보고가 있다. 일반적으로 이들 결정구조의 구별은 적외선 흡수 스펙트럼에^{10),11)} 의해 측정가능한데 예를들면 α 형과 β 형 결정구조는 각각 530(cm^{-1})과 510(cm^{-1}) 등의 파수에서 고유 흡수 스펙트럼이 나타난다. 그러나 γ 형은 고유의 파수는 없고 430~1417(cm^{-1}) 사이에서 많은 피크를 나타내며 α_p 형은 적외선 흡수 측정으로는 구별이 불가능하며 XRD 등의 관측을 통해 구별이 가능하다. α , β 및 γ 구조의 특징은 다음과 같다.

(a) α 형 구조

α 형(form II) 결정구조는 단사정계(monoclinic)로서 분자쇄는 $\overline{\text{TGTG}}$ 의 형태를 하고 있으며, 단위세포(unit cell) 당 분자쇄의 쌍극자 모멘트와 서로 역평행한 상태로 되어 있어 자발분극을 형성하지 않는 무극성 결정이다.

(b) α_p 형 구조

α 형 결정구조를 가지고 있는 PVDF에 1 [MV/cm] 이상의 DC 고전계를 인가하면 무극성 α 형에서 극성 α 형(form II_p) 또는, β 형 결정으로의 구조적인 변화가 일어난다고 보고되고 있는데 여기서 극성 α 형은 고전계로 인하여 변형된 새로운 극성 결정구조로서 이것은 무극성 α 형과 같이 $\overline{\text{TGTG}}$ 형태를 하고 있으나, 모든 분자쇄의 쌍극자모멘트가 a축의 방향으로 평행하게 되어 자발분극을 형성하는 극성구조를 가지게 된다.

(c) β 형 구조

α 형 결정의 필름을 90~100[$^{\circ}\text{C}$] 정도에서 연신시키는 경우 β 형(form I) 결정으로 변형되는데 이것은 사방정계(orthorhombic)로

서 분자쇄는 평면 지그재그(zigzag) 형인 TTTT의 형태를 하고 있으며, 분자쇄의 쌍극자 모멘트가 b 축으로 평행하게 동일 방향을 향하고 있어 α 형 결정과는 달리 자발분극을 일으키는 극성결정이다.

(d) γ 형(form III) 구조

α 형의 결정구조를 고압에서 열처리 하거나 dimethylsulfoxide 용매에서 산출시킬 때

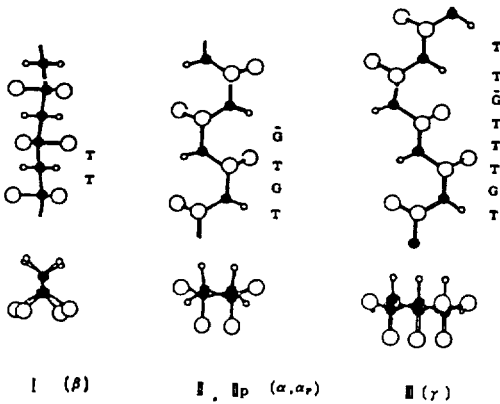


그림 2-1. PVDF의 분자구조
Fig 2-1. Molecular structure of PVDF.

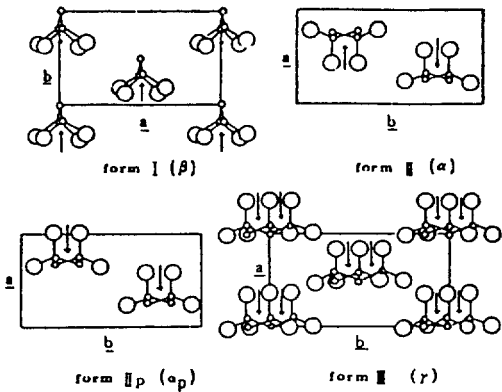


그림 2-2. PVDF의 결정구조
Fig 2-2. Crystal structure of PVDF.

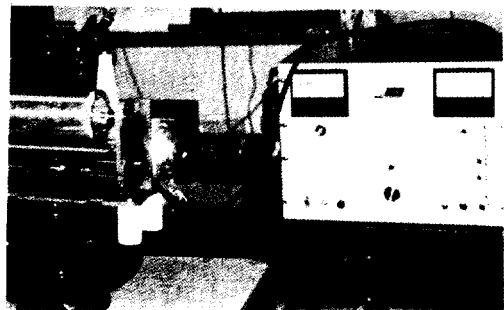
생성되며 그 압전성에 대하여는 현재까지 충분하게 연구되어 있지 않고 있다. Hasegawa에¹²⁾ 의하면 이 γ 형 결정형태는 β 형 결정

격자가 약간 변형한 단사정계($\beta=97^\circ$)이며 분자쇄는 β 형과 같다고 하였다. PVDF의 분자구조 및 결정구조는 그림 2-1, 2-2와 같다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

상부칼날 전극과 시료와의 거리를 0.5[mm]로 유지하여 시료 밑면에 붙인 직경 2[cm]의 하부전극 사이에 $\pm 4 \sim \pm 6$ [kV]의 코로나 전압을 상온에서 대전시켰으며 이 대전된 시료의 일렉트렛트가 외부와의 접촉으로 방전되는 것을 방지하기 위하여 시료의 보관은 빛이 완전히 차폐된 어두운 상자속에 넣어 보관하였다. 열자격전류의 측정장치로는 향온조(Toyo Seiki사), 온도조절장치(Toyo Seiki사, UTPP-137-340) 및 직류전압 발생장치(Peschel Instrument Model H50<U.S.A>)를 이용하였으며 기록계(J.J Lloyd Instrument Ltd. Recorder CR 503<U.K>)와 전위계(Keithly Electrometer, 610 C<U.S.A>)를 사용하였다.

TSC장치를 이용하여 코로나 대전된 시료를 $-100 \sim 200$ [$^\circ\text{C}$] 사이에서 5[$^\circ\text{C}/\text{min}$]로 승온하면서 열자격전류를 측정하였으며 20~800 시간의 방전시간을 두고 TSC를 측정하여 방전시간에 따른 TSC스펙트럼을 관찰하였다. 코로나 대전장치는 사진 1과 같다.



사 진 1. 코로나 대전장치
Photo 1. Corona charge device.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 실험결과

3.1.1. 코로나 대전전압 변화에 의한 TSC 스펙트라

그림 3-1은 칼날전극과 PVDF 필름 사이의 공극거리를 0.5[mm]로 유지하여 하부전극에 대하여 상부칼날전극에 $\pm 4 \sim \pm 6$ [kV]의 코로나대전전압을 인가하여 형성시킨 코로나 일렉트레트로 부터 관측한 TSC 스펙트라로서 저온측으로 부터 고온측, 즉 -38 [C], -15 [C], 70 [C] 및 180 [C]의 온도에서 나타나는 δ, γ, β 및 α 인 4개의 피크를 얻었다. $+4 \sim +6$ [kV]의 정코로나 대전전압을 인가할 때는 80 [C] 이하에서 Hetero 성 피크가 나타나다가 80 [C] 이상에서는 Homo 성 피크가 관측되었다. 또한, -4 [kV] \sim -6 [kV]의 부코로나 대전전압 인가시는 정코로나 대전전압을 인가하여 얻은 TSC 스펙트라와 반대의 TSC 스펙트라가 관측되었으며 이들 정·부코로나대전전압 인가시 관측된 TSC 피크들은 온도측에 대하여 완전히 대칭을 이루었다.

3.1.2. 방전시간의 변화에 의한 TSC 스펙트라

다음에 그림 3-2는 상온에서 코로나 대전전압 -5 [kV]를 PVDF 필름에 대전시켜 일렉트레트를 형성하고 암실에서 일정한 시간동안 방치한 후 관측한 TSC 스펙트라로서 방전시간이 20 시간 정도되면 80 [C] 이하에서 관측된 Homo 성 δ, γ, β 피크의 진폭은 급히 감소하나 방전시간이 20 시간 이상이 되면 이들 피크의 진폭감소는 둔화되어 대단히 적으며, 특히 γ, β 피크의 형태는 점점 뚜렷해진다. 그리고, 80 [C] 이상에서 나타났던 Hetero 성 피크는 방전시간이 20 시간 후가 되면 Homo 성 피크로 반전되면서 이 피크의 I_m 은 줄어

들고 방전시간의 증가와 더불어 T_m 은 저온측으로 이동함을 알 수 있다.

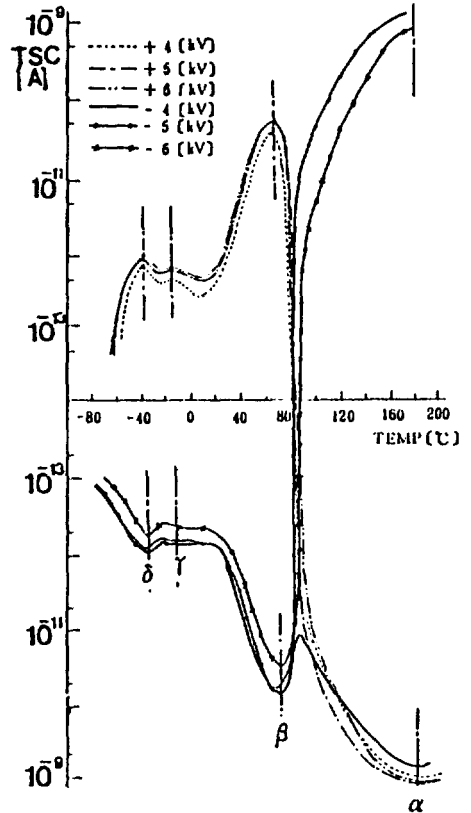


그림 3-1. 코로나 전압변화에 의한 TSC 스펙트라

Fig 3-1. TSC spectra obtained by corona-voltage variation.

그림 3-3은 $+5$ [kV]로 코로나 대전된 시료로 방전시간이 20 시간 정도되면 4개의 피크 모두가 Homo 성으로 나타나며 -5 [kV]의 경우와 마찬가지로 방전시간에 따라서 α 피크는 점점 저온측으로 이동하며 전체 전하량의 변화에 있어서도 -5 [kV]와 매우 비슷하다.

방전시간에 따른 전하량의 변화는 그림 3-4와 같다.

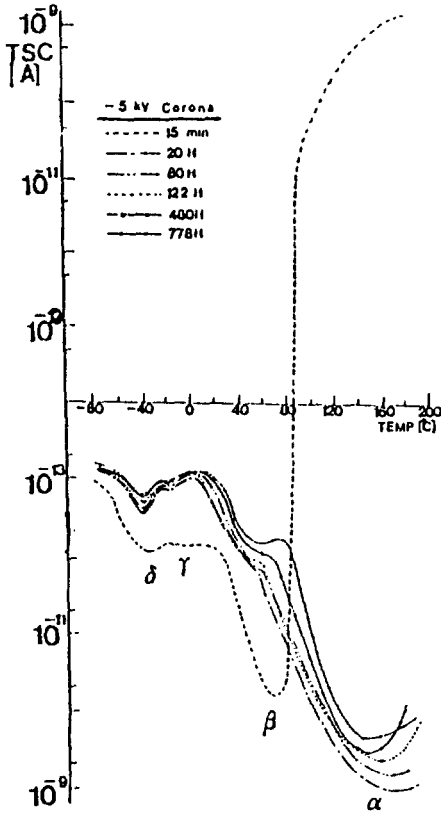


그림 3-2. 방전시간에 따른 부 (negative) 코로나의 TSC 스펙트라
 Fig 3-2. TSC spectra according to discharge time in negative corona.

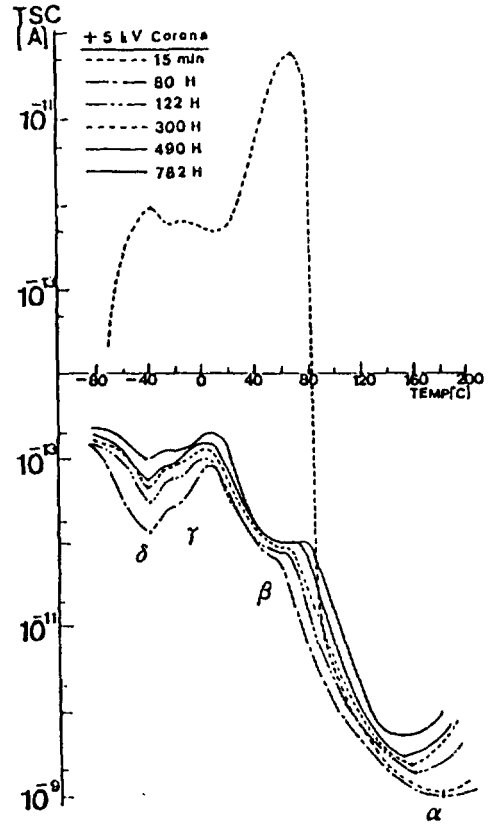


그림 3-3. 방전시간에 따른 정 (positive) 코로나의 TSC 스펙트라
 Fig 3-3. TSC spectra according to discharge time in positive corona.

3.2. 실험결과와 검토 및 고찰

3.2.1. 코로나대전전압 변화에 의한 TSC 스펙트라

± 4 [kV] ~ ± 6 [kV] 의 코로나대전전압을 PVDF 필름에 대전시켰을 때 -38 [C], -15 [C], 70 [C] 및 180 [C] 의 온도범위에서 각각 δ , γ , β 및 α 인 4 개의 TSC 피크를 관측하였는데 δ, γ 피크의 T_m 은 코로나대전 전압에 의존하지 않는다.

또한, δ, γ 피크의 I_m 은 V_f 에 비례하나 β, α 피크의 I_m 은 V_f 에 비례하지 않고 고전계 영역에서 포화하는 경향을 보이고 있다.

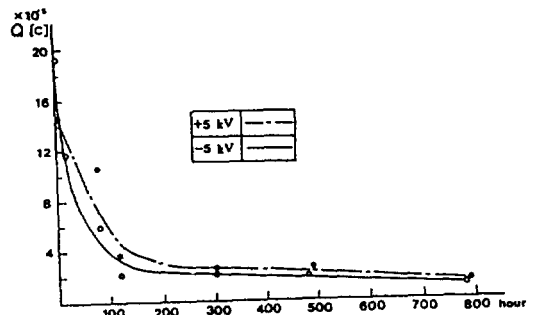


그림 3-4. 방전시간에 따른 전 전하량의 변화
 Fig 3-4. Total charge quantity according to discharge time.

따라서 δ, γ 피크는 쌍극자의 탈분극 과정에서¹³⁾ 나타나는 피크라 생각되며 β, α 피크는 전극에서 주입된 공간전하의 탈트랩 과정에서¹⁴⁾ 생기는 피크로 사료된다.

한편, 부코로나 대전시 PVDF에서 쌍극자나 trap sites의 기원에 대하여 화학 구조적으로 알아보면, 부코로나에 의해 음극으로부터 튀어나온 전자가 공기중에 존재하는 산소분자(O_2)와 충돌하면 오존(O_3)이 생성된다. 이 불안정한 O_3 는 $O_2 + O$ 로 분리되어 시료의 표면에 정착하게 되는데 이때 산소원자는 전자에 비하여 크고 무거우므로 시료내로 침투하기는 어려운 것으로 사료되며 이 산소원자는 그림 3-5와 같이 PVDF의 말단기에 존재하는 $:C=C:$ 의 이중 결합과 화학적 반응을 일으켜 카보닐기가 생성되고 이 카보닐기는 T_g 부근에서 체인의 말단기들의 운동으로 탈분극되어 δ 피크에 기여하는 것으로 사료된다.

다음에 높은 에너지를 가진 전자들이 시료내로 주입되면 그림 3-6과 같이 고분자를 구성하고 있는 분자들과 충돌하여 이들 측쇄나 주쇄가 끊어지게 되고 충돌로 인하여 속도가 줄어드는 전자들은 끊어진 측쇄나 주쇄와 반응하여 음이온, 중성기 또는 중성원자를 생성하게 되며 이들 극성기들의 전하방출은 T_g 이상의 부근인 $-15[^\circ C]$ 에서 주쇄나 측쇄의 운동으로 인하여 γ 피크에 기여하는 것으로 사료된다.

그리고, 주입 전자들의 거동을 정성적으로 고찰하여 보면 주입된 전자들은 충돌로 속도가 줄어드는데 이들 전자들은 비정질내에 존재하는 구조적 결함이나 또는 비정질과 결정질의 경계면 및 결정질내의 결함 등에 트랩되어 있다가 실온 이상의 고온 영역에서 주쇄의 진동이나, 결정질의 융해로 인하여 탈트랩

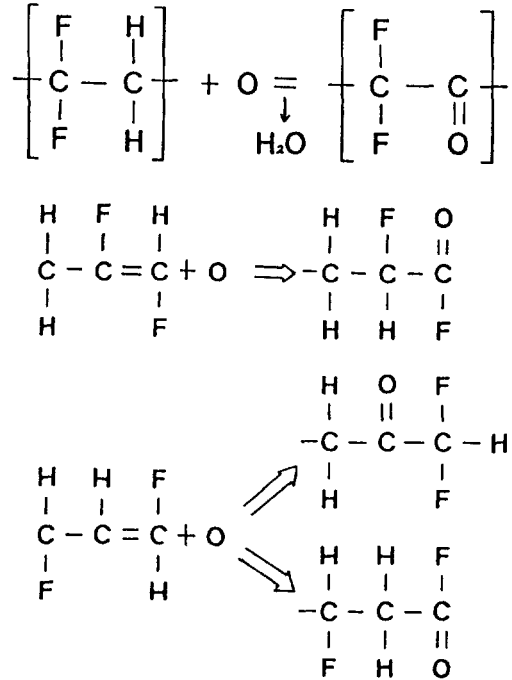


그림 3-5. 코로나 대전시 카보닐기의 생성과정
Fig 3-5. Appearance process of carbonyl groups obtained by corona charge.

되면서 β, α 피크에 기여하는 것으로 사료된다.

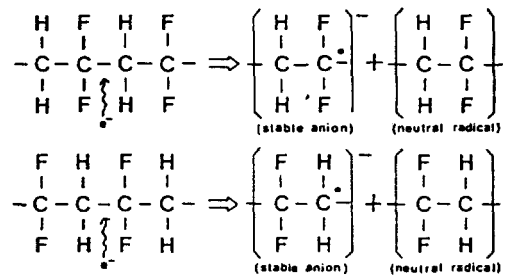


그림 3-6. 부(negative) 코로나 대전시 음이온, 중성기의 생성과정

Fig 3-6. Appearance process of anion, neutral radicals obtained by corona charge.

그런데 80[$^{\circ}$ C] 이상의 고온 영역에서 나타나는 α 피크의 극성이 정·부의 극성에 관계 없이 δ, γ, β 피크의 극성과 반전되는 현상은 전극 가까이에 주입 전자들로 형성된 공간전하들이 서서히 시료내로 이동하여 낮은 트랩으로부터 차례로 채워져 나가다가 어느 순간 양 전극을 단락하면 시료내에 영전위면이¹⁵⁾ 형성되고 이 영전위면은 온도에 따라 이동하여 낮은 온도에서 주입 전하가 탈트랩되면서 TSC에 기여하며 80[$^{\circ}$ C] 이상이 되면 영전위가 주입전극 쪽으로 이동되는데 이는 공간전하에 의한 전계가 주입전극 측이 높아 주입전하들이 빠른 속도로 탈트랩 되기 때문에 온도 상승에 따라 낮아지고 반대로 적은 분포로 형성된 반대쪽 전하들은 시료 내부의 높은 저항 값으로 재결합이 이루어지기 어려워 방향이 역전되면서 외부 회로를 통하여 TSC가 나타나는 것으로 사료된다.

3.2.2. 방전시간의 영향

그림 3-2에서 방전시간의 증가와 더불어 각 피크들의 진폭은 감소하는데 특히 α, β 피크의 진폭 감쇄는 δ, γ 피크의 그것보다 뚜렷하게 나타나고 있다. α 피크의 진폭은 방치시간이 길면 전하의 감쇄는 아주 느린데 이는 결정질내에 트랩된 캐리어들의 탈트랩에 기인하여 나타나기 때문인 것으로 사료되며, 또 α 피크는 방치시간이 길면 T_m 이 저온측으로 이동하는데 이는 공간전하의 탈트랩에 기인하기 때문인 것을 뒷받침하여 준다.

4. 결 론

본 연구에서는 두께 50[μ m]의 PVDF 필름을 선정하여 $\pm 4 \sim \pm 6$ [kV] 사이의 전압으로 코로나 대전시켜 온도범위 $-100 \sim 200$ [$^{\circ}$ C] 사이에서 TSC를 측정하여 결과 저온에서

부터 δ, γ, β 및 α 피크를 관측하였는데,

1) δ, γ 피크는 유리전이온도 부근에서 코로나 주입으로 인해 절단된 주쇄의 일부와 카보닐기, 측쇄 및 극성기의 국부진동에¹⁶⁾ 기인하여 일어나는 쌍극자의 탈분극으로 확인되었으며,

2) β 피크는 비정질 영역에서 전극으로부터 주입된 공간전하의 탈트랩의 기여로, α 피크는 결정 영역에서의 탈트랩에 기인한 것으로 확인되었다.

3) 정성 코로나로 형성된 일렉트렛트의 TSC는 정공의 주입으로 정성 TSC가 나타나며, 부정성 코로나로 형성된 일렉트렛트의 TSC는 전자의 주입으로 인한 부정성 TSC가 각각 나타남을 확인하였다.

4) 부정성 코로나로 형성된 TSC 스펙트라가 80[$^{\circ}$ C] 이상에서 정성 TSC가 나타나는 현상은 시료내에 형성된 영전위준위 때문인 것으로 사료된다.

5) α, β, γ 및 δ 피크에서 초기상승법으로 얻은 활성화에너지는 각각 1.26[eV], 0.99[eV], 0.24[eV] 및 0.54[eV]를 얻었다. 본 연구의 수행은 한국학술진흥재단의 후원으로 이루어졌으며 관계당국에 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. Bamji, Kao, Perlman; Piezoelectricity and Pyroelectricity of PVDF Corona-poled Elevated Temperature, *J. Poly. Sci.* **18**, 1945-1954(1980)
2. Broadhust, Davis, Mckinney; Piezoelectricity and Pyroelectricity in PVDF-A model, *J. Appl. Phys.* **49**(1978)
3. Pfister, Abkowitz, crystal; Pyroelectricity in PVDF, *J. Appl. Phys.* **44**(1973)
4. G.M.Sessler; Electrostatic microphones with electret foil, *J. Acoust. Soc. Am.* **35**, 1354(1963)

5. 小田島・晟, 吉田明章; ポリフッ化 ビニ
リ덴と そのエレクト레트의構造, 應
用物理, **48**(1979)
6. Pfister, Abkowith; Dipole reorientation
in PVDF, *J. Appl. Phys*, **45**, 3(1973)
7. Murayama, Hasizume; Persistent polariza-
tion in PVDF, III. Depolarization and
pyroelectricity of PVDF Thermoelectrets,
J. Poly. Sci. **14**, 989-1003(1970)
8. 里川孝臣; ふっ素 樹脂, 244-262, 1969.
日刊工業新聞社
9. G.Pfister, W.M.Prest, D.T.Luca; Influence
of γ Phase upon TSC spectra in PVDF,
Appl. Phys. Lett. **27**, 486-488 (1975).
10. Enomoto, Kawai, Sugita; Infrarad Spec-
trum of PVDF, *J.Polymer. Sci.* part
a-2, **6**, 861-869(1968)
11. M.A.Bachmann, W.L.Gorden; An infrared
study of phase-III PVDF, *J. Appl. Phys.*
50, 6106-6111.
12. R.Hasegawa; *Polymer J.* **3**, 600 (1972)
13. 高松; 폴리四フッ化 エチレン及び 폴리フ
ッ化 ビニリ덴에 에レクト레트의 熱刺
激 電流, 高分子 **23**(1974)
14. Creswell, Perlman; Thermal currents from
Corona charged Mylar, *J. Appl. Phys.*
41 2365-2375 (1970).
15. Gross, Perlman; Short-Circuit Current in
Charged Dielectrics and Motion of Zero-
Field plane, *J. Appl. phys*, **43**, 853-855
(1972)
16. Yano; Dielectric Relaxation and Mole-
cular Motion in PVDF, *J. Poly. Sci.* part
A-2, **8**, 1057-1072(1970)