

전압인가된 PVDF의 단락전류 특성에 관한 연구

A Properties of Short Circuit Current of Voltage Applied PVDF

김진식* · 김두석** · 이덕출***

(Kim-Jin Sik, Kim-Doo Suk, Lee-Duck Chool)

요 약

PVDF는 현재까지 출현된 고분자 재료중 가장 좋은 가능성을 가진 고분자 재료이다. 시료에 일정시간 전압을 인가한 후 전압을 제거하고 시료양면을 단락하였을때 흐르는 단락전류는 일반적으로 인가 전압의 극성과 반대 방향으로 감소한다.

본 연구에서는 PVDF의 단락전류가 짧은 시간동안 감소하다가 증가한 후 다시 감소하는 특이한 ABNORMAL SHORT CURRENT(I_{sa})를 규명하기 위하여 인가전압, 시료온도 및 고체 구조를 변화시키면서 단락 전류를 관측하고 PVDF의 열자격 전류 특성을 분석하였다.

PVDF의 단락전류 특성은 150°C에서는 특이한 단락전류가 흐르지만 150°C이하의 온도에서는 특이한 단락전류가 흐르지 않는다. 이들 실험결과로부터 특이한 단락전류 I_{sa} 는 시료의 온도가 150°C에서만 나타나고 전계 세기나 결정 구조에는 관계가 없음을 알았다.

그리고 I_{sa} 는 쌍극자의 재배향으로 흐르는 정상적인 단락전류 성분과 가동이온의 확산 혹은 드리프트에 의한 단락전류 성분이 중첩되어 관측된다는 모델을 제시할 수 있다.

ABSTRACT

PVDF is the best functional material which has been so far. After the voltage was applied to polymer and the both sides of the sample was short, the short current was generally decreased to the opposite direction to the polarity of the applied voltage.

In this paper, abnormal phenomenon which short current decreased and increased temporary and then decreased was observed. In order to investigate the abnormal short current phenomenon, short current was observed and thermally stimulated current of PVDF

was analysed in accordance with change of applied voltage, sample temperature and crystal structure.

Short current property of PVDF revealed that abnormal short current flowed above 150°C and it didn't flow below 150°C. The results of the experiment suggested that abnormal short current I_{SA} appeared when the sample temperature was at 150°C and it was not under the influence of intensity of electric field or crystal structure.

In this paper, a model was suggested that I_{SA} was observed by overlapping of short current which was flowed by the recombination of dipole and the diffusion or drift of moving ions.

* 국방품질관리소

** 전북산업대학

*** 인하대학교 전기공학과 교수

1. 서 론

최근 고분자 화학의 급속한 진보와 고분자 성형기술의 발달로 도전성, 압·초전성등을 가진 기능성 고분자 재료가 출현함에 따라 고분자 재료는 능동소자로서 폭넓은 분야에 용도가 확대되어가고 있으며¹⁾, 이로 인하여 기능성 고분자 재료의 전기물성 규명에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 불소계 고분자 재료 폴리비닐덴 프로라이드(PVDF)는 결정화도가 비교적 높고 분자구조가 같으면서 α 형, β 형과 같이 다른 결정 상태를 가지는 등 고체 구조적으로도 흥미가 있는 재료이며, 그리고 매우 우수한 내후성, 내방사방선 및 기계적 특성을 가지며 또한 매우 높은 유전율, 압전성 및 초전성을 가지고 있기 때문에 콘덴서용 필립, 각종 기능소자등에 실용화된 고분자 재료이다^{2,3,3)}. 이러한 PVDF의 압전성 초전성

은 결정구조, 연신조건 및 일렉트렛트 형성시 분극처리 조건 등에 크게 의존한다고 하는등 피에조(Piezo), 파이로(Pyro) 효과 및 유전특성에 관한 연구는^{2,3,5)} 많이 수행되었으나, 전기 전도 특성에 관해서는 소수의 보고^{6,7)}를 제외하고는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 PVDF의 전기물성 규명에서 기초과정인 전기 전도 현상의 충·방전 전류 특성에 초점을 두고 연구하던중 고온 영역의 시료에 일정시간 전압인가 후 전압을 제거하고 시료 양면을 단락하였을때 흐르는 단락전류 특성에 특이한 현상이 관측되었고 이에 대한 기구를 해석할 수 있었기에 보고하고자 한다.

II. 實 驗

1) 試 料

본 실험에 사용된 시료는 기능성고

분자 재료인 PVDF(일본 ORCO, KF film)로서 결정구조는 α 형이며 두께는 $35[\mu\text{m}]$ 이다. 결정구조의 관계를 검토하기 위하여 2軸 연신시킨 $\alpha+\beta$ 형인 PVDF($25\mu\text{m}$)도 사용하였다.

2) 실험장치

미소 전류측정은 일렉트로미터(日, TAKEDA CO)를 사용하였고 그 구성은 定電壓源(영국 FOSTER Co, 入力 96-124V, 出力 $110\pm 0.5\%V$), 온도 프로그램 조절기(日, CHINO Co), 기록계(美 Hewlett Co), 항온조, 직류 고전압 원(日, Hammatu Co, 0-2500V) 및 진공부로 구성되어 있다. 실험 장치의 개략도를 그림 1에 도시한다.

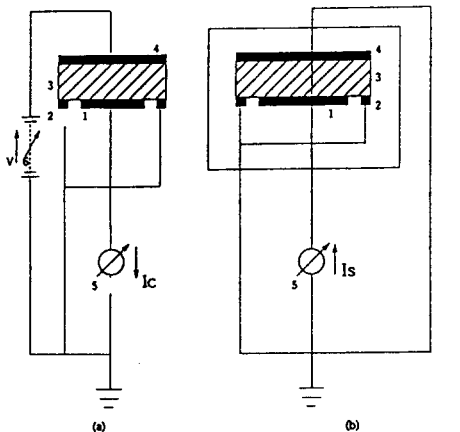


Fig. 1 Block diagram of Experimental apparatus

- 1. MAIN ELECTRODE
- 2. GAUZE ELECTRODE
- 3. SPECIMEN
- 4. UPPER ELECTRODE
- 5. ELECTROMETER
- 6. D.C HIGH VOLTAGE POWER SUPPLY

실험장치의 개략도

3) 실험방법

시료를 장치속에 설정하고 분위기를 일정하게 하기 위하여 진공 펌프로써 배기시킨 상태로 한다. 임의의 온도로

승온시킨후 약 10분간 온도를 일정하게 유지한후 전압을 30분간 인가하고 나서 전압을 제거함과 동시에 양면을 단락하여 단락전류(I_s)를 시간 t 의 함수로써 측정한다.

III. 실험결과

1) 단락 전류 특성

시료온도(T_p)를 30, 60, 100 및 150 $^{\circ}\text{C}$ 로 각각 변화시키고 $+70\text{kV/cm}$ 인 전계를 30분간 인가한 후 단락하였을 때 흐르는 단락전류 특성을 그림2에 나타낸다. T_p 가 100°C 이하에서는 I_s-t 특성이 시간의 경과와 더불어 감소하는 정상적인 현상을 보이거나 150°C 에서는 단락 전류가 짧은 시간동안 감소하다가 다시 증가한 후 감소하는 특이한 현상이 관측된다. 이현상을 규명하기 위하여 이하 몇가지 실험을 하여 본다.

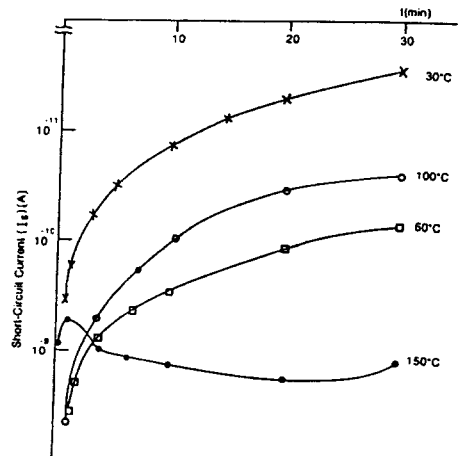


Fig. 2 Dependence of I_s on Temperature

2) 전계 의존성

시료온도(T_p) 150°C 근방에서 단락

전류는 특이한 현상을 나타내기 때문에 T_p 를 150°C 로 일정히 하고 인가전계 E_p 를 3, 70 및 130kV/cm 로 변환시킨 시료로부터 관측된 단락전류 특성을 그림 3에 나타낸다. 시료온도가 150°C 이면 시료에 인가된 전계의 세기에는 관계없이 특이한 I_s-t 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 상세히 관찰하면 변위점이 전계 강도에 따라 장시간 쪽으로 이동하고 있으며 전계 강도가 클수록 빠른 시간에 전류 감소가 많이 일어나고 있다.

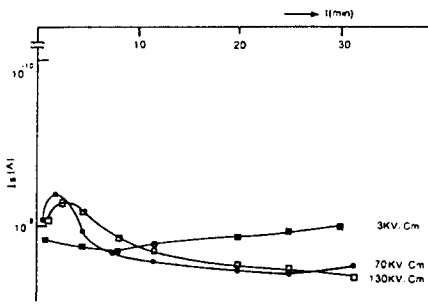


Fig 3 Dependence of I_s on electric field(at 150°C)

3) 온도 의존성

시료온도가 150°C 에서는 전계강도에 관계없이 특이한 I_s-t 특성을 나타내므로 시료온도를 60°C 로 변화시키고 전계강도를 변화시켰을 때 I_s-t 특성을 그림 4에 나타낸다. 시료온도 150°C 이하에서는 전계 강도에 관계없이 특이한 단락 전류 현상은 전계강도에는 상관없이 시료의 온도가 크게 관여하고 있음을 알 수 있다.

4) 고체 구조와의 관계

시료온도 150°C 에서 α 형 PVDF의 I_s 에서 특이한 현상이 관측되었기에

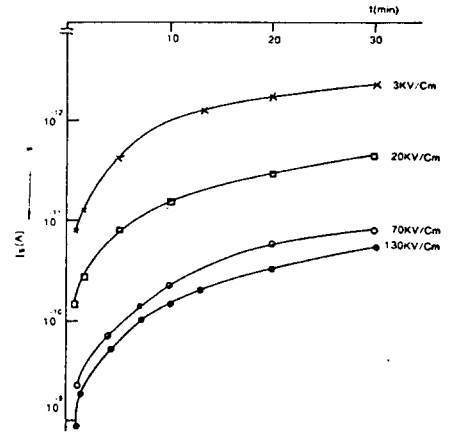


Fig. 4. Dependence of I_s on electric field(at 60°C)

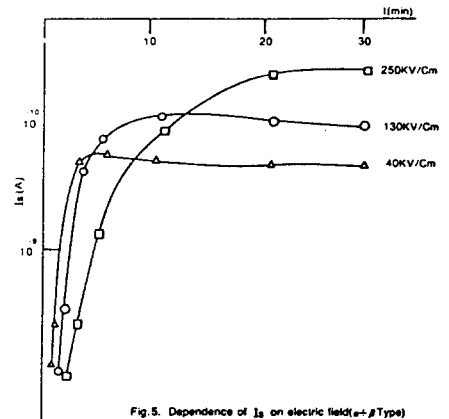


Fig. 5. Dependence of I_s on electric field($\alpha+\beta$ Type)

PVDF를 2축 연신시킨($\alpha+\beta$)형 PVDF 즉 β 성분이 내포된 PVDF의 단락 전류 특성을 측정하여 그림5에 나타낸다. 본 실험 범위의 조건에서는 거의 근사한 값의 전류가 흐르고 저전계쪽에서 역시 특이한 단락 전류가 흐르고 있기 때문에 대체적으로 구조에는 관계가 없음을 알았다.

5) 열자격 전류(TSC)와의 관계

분극온도 T_p 를 60°C 로 일정히 하고 분극전계 E_p 를 520, 160 및 70kV/cm 한 시료로부터 관측된 TSC 특성을 그

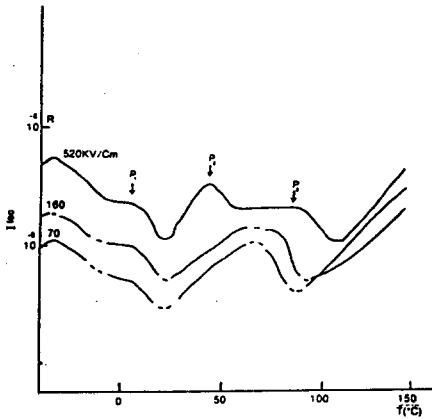


Fig. 6. (Dependence of PVDF TSC on the poing electric field at 60°C)

림6에 나타낸다. 대체적으로 4개의 피이크가 관측되고 150°C 근방에서부터 고온쪽으로 전류가 급증하는 경향이 있다. 본 연구에서는 특이한 단락 전류 I_{sa} 특성을 분석하려는 것임으로 4peak에 대한 것은 추후 규명하기로 하고 I_{sa} 에 크게 관여하고 있는 온도 150°C 근방에서 급증하는 전류 성분에 초점을 둔다.

이는 고온영역에서 bulk內 캐리아가 생성되고 온도와 밀접한 관계가 있는 ion이 크게 관여하고 있음을 시사하고 있다. 이러한 사실로부터 전압 인가후 시료를 단락할 때 흐르는 단락 전류 특성은 주로 쌍극자의 재배향으로 인한 성분이 지배적으로 작용하지만 본 연구에서 관측된 특이한 단락 전류 특성은 고온영역에서만 나타난다는 실험 결과로부터 쌍극자의 재배향 이외에 이온의 발생 및 이동으로 인한 전류성분이 중첩되어 나타나는 것이라 추정할 수 있다.

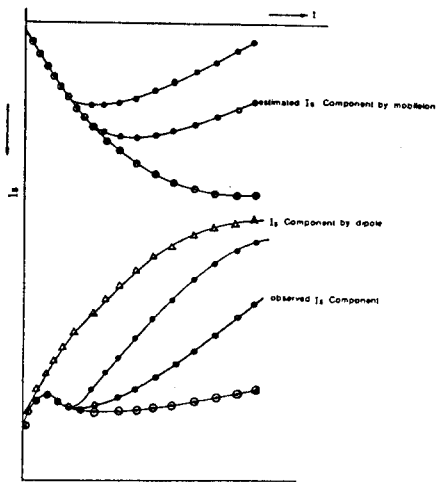
IV, 고 찰

일반적으로 절연체에 전압을 인가하면 시간의 경과와 더불어 감소하는 충전전류가 흐르며 이를 단락하면 전압 인가시의 전류방향과 반대방향으로 감소하면서 흐르는 전류가 전형적인 단락전류⁸⁾이다. 단락시 전류가 흐르는 원인으로서는 쌍극자의 재배향⁹⁾으로 인한 것, 고전계 인가에 의하여 내부적으로 여기된 전하가 반대극성의 전극을 향하여 이동함으로써 공간 전하의 형성으로 인한 것 및 고전계 인가중 캐리아가 트랩되고 단락시 이들 트랩으로부터 풀려나온 캐리아가 내부공간 전하 전계에 의하여 드리프트 혹은 확산에 기인되는 것으로 생각된다.

PVDF를 150°C에서 전압을 인가후 단락하였을때 흐르는 전류가 그림 2와 같이 감소하다가 증가 후 다시 감소하는 특이한 단락전류 특성을 나타낸다. 이러한 특성은 온도(150°C이상 고온영역)에 크게 좌우되나 인가 전압의 크기에는 관계가 없다. 일반적으로 고분자 재료에서 분극온도가 낮으면 이온의 발생 및 이동이 어렵고 온도가 높아지면 이온의 발생 및 이동이 쉽게 일어난다는 것은 잘 알려진 사실이고 폴리에틸렌 테레프타레이트(PET)¹⁰⁾나 폴리스폰의 열자적 전류¹¹⁾ 특성에서 고온영역에 나타나는 피이크가 가동이온의 이온성 공간전하 또는 전압인가시 전극으로부터 주입된 전자가 bulk內 생성된 이온과 전극 부근에서 결합하여 中和되어 중성 입자로 존재하게 되고 시료를 단락하여 TSC측정할 때 이들 중성입자가 다시 전리되어 이온화 함

으로써 피이크가 나타난다는 기구를 제시하고 있다. 이들의 기구를 도입하면 고온영역에서 전압을 인가한 시료를 단락하였을때 흐르는 특이한 단락전류의 특성은 분석될 수 있다.

시료에 전압을 인가하는 사이에는 시료내 내포된 가동이온이 전극주변에 이동되어 트랩되므로써 Hetro 공간 전하를 형성하거나 또는 전극으로부터 주입된 전자와 가동이온과의 재결합으로 중성입자로 있든것이 고온영역에서 단락시 이온화한다. 이로부터 단락시 특이한 단락전류 성분은 이온에 의한 전류성분과 쌍극자의 재배향에 의한 전류성분의 합으로 구성되어 있을 것으로 추정된다. 이러한 기구를 그림 7에 제시한다.



(그림 7) 단락전류 특성의 모델

이온에 의한 전류 성분의 분석은 이온의 양은 시간과 더불어 증대하고 곧바로 전극에 도달하여 감소할 것으로 생각되지만 이온이 전극에 도달하기까지 시간이 걸리면 그림 7에서와 같이 감소하다가 증가하는 변위점이 점점 긴 시간쪽으로 Shift된다는 사실은 그

림 3으로써도 확인될 수 있다. 이들의 사실로부터 그림 7에 제시한 모델과 같이 특이한 단락전류 특성은 이온에 의한 전류 성분과 쌍극자의 재배향으로 인한 전류성분이 중첩되므로써 나타날 수 있음을 제시할 수 있다.

V. 結 論

기능성 고분자인 PVDF에 전압을 30분동안 인가한 후 전압을 제거함과 동시에 단락하고 30분동안 단락전류(I_s)를 측정하였던 바 특이한 단락전류 현상이 관측되었다. 이들 단락전류 특성을 온도, 인가전압 및 결정구조의 영향으로부터 얻은 결과를 요약하면

(1) 단락전류 특성은 시료의 온도가 고온영역 $150[^\circ\text{C}]$ 인 경우에는 감소하다가 증가하는 특이한 현상을 보인다.

(2) 단락전류 특성은 온도가 $150[^\circ\text{C}]$ 의 영역에서는 인가 전압의 강도에는 관계없이 특이한 단락전류 현상을 나타내나 150°C 이하인 온도인 60°C 에서는 나타나지 않는다.

(3) 시료의 결정구조가 다른 α 형과 $\alpha+\beta$ 형에서 단락전류는 큰차이가 없고 또한 특이한 단락전류 특성이 나타난다.

(4) 단락전류 특성은 쌍극자에 의한 정상 단락전류 성분과 가동이온의 확산 혹은 드리프트에 의한 단락전류 성분이 중첩되므로써 특이한 단락전류가 관측된다는 모델을 제시할 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) 加藤順 et al : 機能性 高分子材料
日本 ohm社((1984).
- 2) Y. Wada, et al : prezoelectricity and
pyroelectricity of polymer japan, J.A.
P 15, 11(1970).
- 3) J.J Crosner, et al : Pyroelectricity in-
duced by space charge injection in
polymer eletret J.A.P 47 11(1976)
- 4) 黒川外 : 弗素樹脂 日刊 工業社
- 5) M.G. Broadhurst et al : piezoelec-
tricity and pyroelectricity in PVDF J,
A,P, 49, 10(1978).
- 6) D.K.Das-Gupta et al : Charging and
discharging Currents in PVDF, J.
Phy. D.Aphys. 13(1980).
- 7) T.Mizutani, et al : TSC due to space
charge in PVDF, J.phys.D, Appl,
Phys 17(1984).
- 8) 日本 電氣學會 : 誘電體 現象論
(1976).
- 9) G.Pfister et al : Dipole reorientation
in PVDF, J.A.P. 45, 3(1974).
- 10) 金子 外 : PET中 可動 ion의 電極
系における 中性化 と 再 ion化
日本 電氣 學會誌 100券 4號 55-
A25(1980).
- 11) 이덕출 외 : 高溫영역에서 耐熱性
高分子內 가동이온의 舉動 : 大韓
電氣學會誌 31券 11號(1982).

(1991년 7월 23일 접수)