

## 코로나 하전한 고분자의 표면전하감쇄

이 백 수\*, 김 영 봉\*\*, 박 종 국\*\*\*, 김 진 식<sup>1</sup>, 이 진<sup>#</sup>, 이 덕 출<sup>1</sup>

\* 인하대학교, \*\* 인하공업전문대학, \*\*\* 삼척산업대학,

#국방과학연구소, ##목포대학

### The Charge decay characteristics of Polymer surface by Corona discharge

B.S. Lee<sup>\*</sup>, Y.B. Kim<sup>\*\*</sup>, J.K. Park<sup>\*\*\*</sup>, J.S. Kim<sup>1</sup>, J. Lee<sup>#</sup>, D.C. Lee<sup>1</sup>

\* Inha Univ., \*\* Inha Junior Col., \*\*\* Samchuk Industrial Univ.,

# ADD, ## Mokpo Univ.

#### ABSTRACT

Charge decay, thermally stimulated current (TSC), charging and discharging currents (I) are measured for negatively corona-charged Polymers. In this study, we will make an experiment in charge decay on Polymer surface, TSC, polarity effect and the others in order to analysis it's mechanism. Especially Polyvinylidene fluoride (PVDF) film is the best functional material which has been so far. Therefore, It's worthy of notice to investigate it's characteristic. And then some other functional polymers will be focused on. An experimental result was missed out for the shortage of setting. So, this thesis will be explained on the theory and direction of reseach hereafter.

#### 1. 서론

합성고분자는 우수한 기계적 성질, 가공성, 전기절연성, 안정성을 갖기 때문에 구조재료, 섬유재료, 포장재료, 전기절연재료등으로서 현재 널리 사용되어지고 있다. 그러나 그 높은 전기절연성 때문에 한번 축적된 전하는 용이하게 감소되지 않고 고분자 감쇄의 그 과정에 의해 생성되므로, 그 기구 해명에는 개개의 재료에 대한 각각의 과정을 검사할 필요가 있다.

한편, 현재의 과학 기술을 번역시킨 신재료로서, 지금까지의 우수한 특성에 대한 새로운 기능을 갖는 Electret재료, 도전성재료, 레지스트재료등의 개발이 활발하게 행하여지고 있다. Electret는, 범용고분자의 전기절연성을 그대로 이용하고 있고, 또한 고분자에 분극 조작용 가한만큼 얻어지는 간편함이 있고, 음향기기등에 응용이 진전된 전기기능재료중의 하나이다. 최근 음

향기기 뿐만 아니라 집진 필터, 의학용 재료등의 응용이 접사되어지고 있어 각각의 고분자의 Electret의 전하 안정성의 연구가 그 분야의 개발에 필요하다 하겠다. 본 연구에서는 현재까지 출현된 고분자 재료중 가장 좋은 기능성을 가진 고분자 재료인 폴리비닐리덴 후로라이드 (Polyvinylidene fluoride: 이하 PVDF라 함) 및 PVC등을 코로나 하전하고, 그 표면전하의 감쇄기동 및 구조열자극전류(TSC)와 단락전류를 이용한 해석으로 진행하려 한다.

#### 2. 이론

절연물의 전기전도 기구를 연구하는 경우, 체적중을 통과하는 전기전도를 고찰하는 경우가 많고 그 기구는 일반적으로 단결정 중의 전도에 비해서 복잡하다. 이들의 절연재료에 전계를 인가하는 방법으로서 지금까지 금속-절연물-금속의 형태가 많이 이용되고 있다. 이 전극계를 이용하여 단결정중의 전류 혹은 파괴전계를 추정하는 경우 극부적으로 존재하는 결함등에 의해 이론치보다도 상당히 낮은 에너지에서 절연파괴가 일어나고 또 전기전도는 시료의 결함에 지배되어 평균적인 값이 얻어지지 않게 된다. Inuishi와 Powers등이 행했던 얇은 증착금속을 사용한 결과는 절연물의 결함 장소에서 파괴가 일어나고 증착전극이 용해되어 그 이상의 전계가 가해졌지만, 그 결함이 제거되면서 고전계 전도에서 파괴에 이르는 것을 관측할 수 있는 것을 보이고 있다. 본 연구에서는 기중부분 방전에 의해 절연물 표면을 대전되어 대전전하-절연물-금속의 형에 전계를 가하고 이 대전전하에 따르는 전계인가 방법에는, 만약 결함에 대해서 절연파괴가 생기는 것으로서도 전하가 갭을 통해 공급되는 경우 파괴를 발생하여 충분한 전하가 공급되었다. 예를 들어 미소한 고도전료가 가능했을 때, 금속전극의 경우에는 전 전하가 그 부분

에 집중되고 큰 파괴손실이 생기기 어렵다. 그러므로 미소 고도전류에 의한 전류 증가는 무시되고 평균적인 전기전도의 측정이 가능케 된다. 이 전류의 문제를 다루는 경우, 절연물의 대전중의 전기전도 과정과 전도 후의 표면전위 감쇄과정과의 연체가 문제된다. 후자에 연계되어 고전위 영역에는 전위 감쇄과정에 교차현상이 있는 새로운 사실이 지적되어 있다. 저자들은 이 같은 전위 감쇄과정은 그 시간의 표면전위에 의해 지배될 뿐만 아니라, 대전중에 흐르는 도전전류의 크기에 지배된다고 생각했다. 이것은 대전 정지후의 전위감쇄과정에서의 전하의 누설완화시간이 대전중의 대전전류에서 구해지는 전하의 누설완화시간과 거의 일치한다는 것으로부터 설명할 수 있다. 본 연구에서는 이 점에 주목해서 고전위 대전의 전하누설현상을 전자 사진의 암감쇄 모델과 비교하여, 그 결과에 의해 대전시와 감쇄시의 경계에서 전하의 누설 전류는 연속적이고, 전위 감쇄의 비율은 대전전류의 크기에 지배된다는 것을 보이게 될 것이다.

대전한 고분자 필름의 표면전하는, 일반적으로 시간의 경과와 함께 감쇄한다. 감쇄기구로서는

- (1) 시료내부에서의 전하의 감쇄
- (2) 공기중으로의 방전
- (3) 공기중에서의 이온의 부착
- (4) 시료표면으로 흐르는 전하의 이동

등이 생각되어지지만, 본 연구에서는 표면전하의 시료 내부로의 감쇄에 기초해 표면전하감쇄에 대한 검사를 행한다.

고분자의 표면을 하전하는 방법으로는, 접촉바리, 마찰, 코로나방전등이 거론되어진다. 코로나 방전에 의한 방법은 용이하게 표면을 대전하는 것이 가능하기 때문에, 해석상 유력해서 본 보고서에서는 이 방법을 이용한다.

특히 시료의 전하감쇄거동을 해석할때, 열 자격전류(TSC)측정은 유력한 방법이다. TSC는 동결되어 있는 이온이나 배향쌍극자가 승온으로 서로 떨어지지 않고 이동하든지, 또는 흩어지는 때의 전류에 있어 탈분극 과정(전하감쇄과정)을 비교적 단시간으로 보는 것이 가능하다. TSC의 해석적인 취급에 관해서는, 배향쌍극자의 수하에 의한 TSC, 공간전하의 재결합에 의한 TSC 등이 있다. Perlman등에 의하면 배향쌍극자의 수하에 의해 탈분극전류 J는 다음식으로 주어진다.

$$J(t) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left\{\frac{-At}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{-AE}{kT}\right) dt\right\}$$

여기에서 P0는 초기분극,  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$ ,  $\Delta E$ 는 활성화 에너지,  $\beta$ 는 승온속도이다. 또 전자, 정공, 이온등에 의해 공간전하의 재결합에 의한 TSC의

해석도 진척되고 있다. Perlman등은 공간전하에 의해 탈분극전류 J로서, 쌍극자에 의한 TSC의 식과 유사한 다음식은 도입했다.

$$J(t) = \frac{\mu e^2 d^2 n_0}{2\epsilon l} \frac{\tau}{\tau_0} \exp\left\{\frac{-At}{kT} - \frac{2}{\beta \tau_0} \int_{t_0}^t \exp\left(\frac{-AE}{kT}\right) dt\right\}$$

여기에서  $\mu$ 는 캐리어의 이동도,  $e$ 는 전하량,  $d$ 는 캐리어가 균일하게 존재하는 때의 존재범위,  $n_0$ 는 초기 트랩밀도,  $\epsilon$ 는 유전율,  $l$ 는 시료의 두께,  $\beta$ 는 승온 속도,  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$ 이다. 위 두식의 어느 경우에서도, TSC의 저온측의 초기에 시작하는 부분에서는 적분항은 무시하고  $\ln J(t) = (\text{정수}) - \Delta E/kT$ 로 되고  $\ln J(t)$ 와  $1/T$ 의 Plot의 기울기에서 탈분극의 활성화 에너지  $\Delta E$ 가 구하여진다. 더한중, TSC의 전류방향에서 탈분극전하중(homo-charge, hetero-charge), Peak온도에서 탈분극 온도를 평가하는 것이 가능하고, 표면전하 감쇄기구를 추정하는 수단으로 된다.

## 2.1 유전체의 전기전도기구

유전체에는 하전입자가 포함되지 않아 절연저항이 무한대로 되는 것이 이상적이지만, 실제로는 제조과정에서 들어가는 불순물등의 해리 또는 전제인가시 전극으로부터 주입되는 전하들 때문에 다소간의 도전성을 갖게된다. 절연체에  $t=0$  일때 직류전압을 인가하면 그림 1에서와 같이 시간과 더불어 변화하는 충전전류( $I_c$ )를 관측할 수 있으며, 이 때 그림에서  $I_c$ 는 전극계의 기하학적 용량 및 유전체 내에서 일어나는 전자 및 원자분극에 기인한 전류성분이며 순간적으로 감소한다.  $I_s$ 는 흡수전류로서 시간에 따라 서서히 감소하는 성분이며

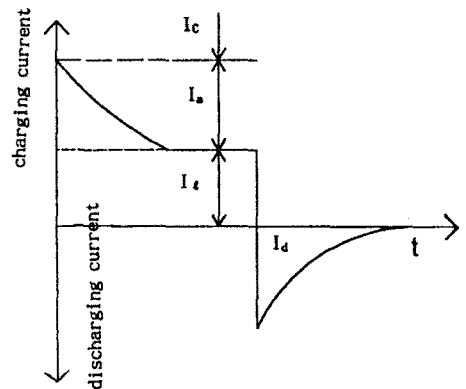


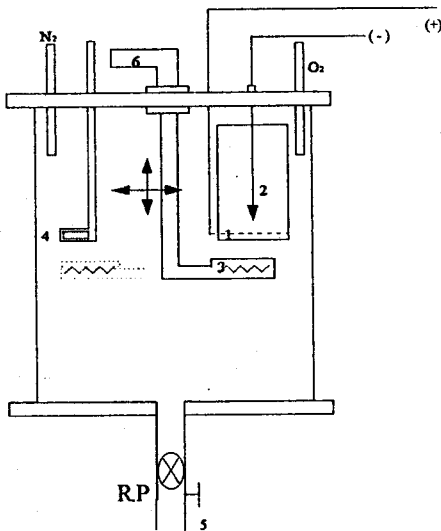
그림1. 유전체 내에서의 전류의 시간변화

fig 1. Time variation of current for dielectric  
 $I_t$ 는 일정한 크기를 갖는 누설전류 성분이다. 일반적으로  $I_s$ 는 서로 종류가 다른 하전입자의 기여로 이루어지며, 예를 들어 쌍극자 배향분극이나 계면분극등 유전특성에 관계되는 것과 전극에서 주입된 전자(정공)

의 트랩 과정이나 또는 가동이온이 절연체 내부를 거시적으로 변위하므로 형성되는 이온 공간전하분극등의 현상에 기인한다고 볼 수 있다.  $I_s$ 은 자유 캐리어인 전자, 정공, 이온등에 관련된 전류 성분이며 방전전류 ( $I_d$ )는 주로 쌍극자의 탈분극 또는 트랩된 전자(정공)의 탈트랩에 기인한 것으로 간주되고 있다.

### 3. 실험 방법

실험방법으로는 코로나 방전 Chamber를 진공도  $10^{-3}$  Torr정도로 한 후  $N_2$ 와  $O_2$ 를 분배로 부터 조절변을 통하여 4:1 비율로 방전부에 유입시킨다. 시료의 온도를 연구목적에 따라 소정의 온도치로 온도조절부를 사용하여 일정하게 유지시키고 스크린 그리드전압  $V_g$ 을 인가한 후 코로나 방전개시전압  $V_c$ 를 인가하여 필름 표면 위에 기중 부분방전에 의해 전하를 대전시키고 소정의 온도를 일정하게 유지하면서 코로나 방전한 상태로 일정시간동안 즉, 대전전류의 포화상태에 이른뒤 코로나 대전된 상태로 시료의 온도조절부와 전열선의 입력 스위치를 끄고 즉시 냉각수를 순환시켜 시료의 온도를 실온(R.T)까지 냉각시킨 다음 코로나 방전부의 전원 스위치를 끈다. 그리고 나서 방전된 시료의 표면전위감쇄를 표면전위계로 소정의 시간동안 등온적으로 측정하고 아울러 온도를 일정한 비율로 상승시키면서 표면전위감쇄 특성을 보고 또한, 전자 친화력에 기인하는 정,부극성 효과와 열자극전류(TSC)도 측정한다.



1. 그리드 전극
2. 칠 전극
3. 히터의 냉각수 순환
4. 전위감쇄 Probe
5. R.P
6. T.C. 전류측정선 및 냉각수 배출

그림2. 실험장치의 개략도

fig 2. Schematic diagram of charging apparatus

### 4. 결론

본 실험을 통하여 고분자 재료 즉, PVDF 필름의 코로나 대전에 대한 표면전하감쇄 특성을 분석하여 그에따른 기구해석을 할 수 있으며, 이하 electret를 형성하여, 초전특성 및 그와 연계된 열자극전류 와 단락전류에 대한 사항들의 전반적인 해석을 정량적으로 검토할 수 있다.

### 참고문헌

- [1] D.k.Gupta et al, "Corona charging and the piezoelectric effect in polyvinylidene fluoride" J. Appl. phys.(1978)
- [2] Donald A. seanor.: Electrical properties of polymer, chap.5, pp.215-221(1983)
- [3] 加藤順 et al: 機能性 高分子材料 日本 ohm社 (1984)
- [4] 이덕출 의 3인: "코로나 帶電된 폴리스티론의 表面電位 減衰에 관한 實驗的 考察", 電氣學會誌 (1984)
- [5] K. Ohara: J.Electrostat.,18(1986)179
- [6] J.van Turnhout: Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, Elsevier, Amsterdam(1975)