

技 術 解 說

# 高分子 Electret와 그 現象

李 德 出  
〈仁荷大 工大 電氣工學科 教授〉

目 次

- 1. 일렉트렉트의 정의
  - 2. 일렉트렉트의 분류
  - 3. 일렉트렉트의 生成機構 개요
  - 4. 일렉트렉트의 熱分析
  - 5. 일렉트렉트의 응용
- 參考文獻

## 1. 일렉트렉트의 정의

1919년 海軍大學의 교수이었던 日本의 Eguchi氏는 카르나우바 왁스와 松脂를 반반으로 혼합시키고 130°C 정도까지 온도 상승시켜 이들을 녹여서 액체상태로 만든 다음 여기에 高電界를 印加하여 분채 상온에까지 생각하여 固化시키고 인가한 高電界를 제거한 후 고전압인가시의 전극에 접하였던 고화된 물질의 兩端面에 正 및 負의 電荷가 존재하고 있음을 檢知하였다. 이것이 세계에서 처음으로 만들어진 일렉트렉트가 되었다.

兩面に 正이나 負의 영구적 電荷를 가지고 있는 물질을 일렉트렉트란 이름을 붙인것은 인가한 電界의 方向과 직각면으로 돌로 쪼개면 끊어진 면에는 각각 같은 양의 Homocharge가 나타나서 꼭 영구자석의 兩端面을 돌로 분리시킨 경우와 똑같은 결과로 되었다.

이와같이 磁石(Magnet)에 磁氣의 外部分極을 保持한 물질이란 뜻으로 Olive Heaviside氏에 의하여 Electret란 이름이 나오게 되었으며 일본에서는 永久電石이란 이름을 붙이고 있다. 그리고 電源의 正極에 접하였던 일렉트렉트의 표면에 負電荷, 電源의 負極에 접하였던 일렉트렉트의 표면에 正電荷가 축적되는 경우 즉 正電荷의 異種電荷란 뜻으로 Gement氏가 이를 Hetro charge, 上記의 경우와 반대 현상 즉 正電荷의 同種電荷인 경우에는 Homocharge로 표시하였다.

일렉트렉트의 생성기구를 위시하여 電荷 축적 등에 대한 諸現象이 여러 요소에 따라 복잡하게 변화하기 때문에 일렉트렉트가 발견되고 나서 수십년간 많은 연

구자들에 의하여 활발한 연구가 수행되어 왔으나 오늘날까지 완전한 기구해석이 나오지 않고 있는 실정이다. 종래에 일렉트렉트 제작에 사용하였던 Wax류는 매우 전기절연성이 좋은 것이므로 이러한 성질이 일렉트렉트의 수명을 길게 한 것으로 추정된 바 있어 최근에 테프론등 매우 높은 절연성의 고분자가 얻어지고 특히 매우 얇은 film狀 그리고 임의의 모양등이 얻어질 수 있다는 점에서 고분자재료를 사용하게 되었다.

各種의 고분자 필름을 가열시킨 상태에서 直流高電界를 일정시간 인가후 그대로 실온으로 냉각시키는 간단한 조작만으로 반 영구적 電荷를 발생시킬 수 있게 되었다. 이러한 것을 『高分子 일렉트렉트』라 한다. 이와같이 반영구적 靜電界를 얻는 것은 靜電現象의 한 가지 수단이 되지만 학문적으로 아직 미해결된 문제점이 많이 있다. 그럼에도 불구하고 최근 일렉트렉트를 이용한 각종의 응용이 고려되고 있어서 공업적으로 중요한 위치를 점유하게 됨에 따라 선전의극의 연구자들에게는 많은 관심이 집중되고 있다.

## 2. 일렉트렉트의 분류

오늘날 여러 방법에 의하여 각종 유전체를 일렉트렉트로 만들수 있게 되었으며 제작방법에 따라 일렉트렉트를 분류하여 보면 다음과 같다.

### a) Dipolar Electret

이것은 영구쌍극자 모멘트를 가진 물질에서 형성되는 일렉트렉트이다. 정상적인 열평형상태에서는 쌍극자가 랜덤(Random)적으로 배열되어 있어서 Net Dipole Moment는 영이다. 만약 초기 쌍극자가 한 방향으로 배열되고 그 방향으로 고정시킬 수만 있으면 Dipole Moment가 나타나게 된다.

일반적으로 그 배열은 완전치 못한 편이다. 분극 p 즉 단위체적당 전기쌍극자 모멘트는 다음 식으로 표시된다.

$$p=c(m \cos \theta)$$

여기서  $c$ : 초기 쌍극자 집중도

$m$ : 초기 쌍극자 모멘트

$\theta$ : 초기 쌍극자 축과 분극(혹은 평균 모멘트 축) 사이의 각도

### b) Thermo Electret

Dipole Electret를 형성하는 방법과 같은 과정으로 제작되기 때문에 이의 일종에 속하지만 제작방법이 간단하여 실용화에 이바지하고 있는 수단이다. 이는 쌍극자가 자유롭게 회전할 수 있도록 내부 점성을 축소시키기 위하여 시료를 용결(wax) 혹은 연화결(高分子)까지 가열시킨 후 直流高電界(일반적으로  $10^4\text{v/cm}$ )를 인가시키고 형성시간을 일정하게 한후 高電界를 인가시킨 상태를 실온까지 냉각시킨후 전압을 제거하는 방법만으로 얻어지는 일렉트렉트이다.

### c) Electro Electret

유전체를 실온에서 코로나 방전이 발생할 정도의 직류고전압을 인가시켜서 형성되는 일렉트렉트이다. 즉 충분히 높은 전계가 인가될 때 전하가 전극에서 튀어나와 유전체내로 들어가는 일이다.

만일 전극이 유전체와 밀접히 접촉되어 있으면 직접 전하의 이동이 일어나지만 그렇지 않을 경우에는 간격 중에서 코로나 방전이 일어난다. 이러한 수단에 의하여 대전되는 것을 이용한 것이다.

### d) Radia Electret

유전체에  $\gamma$ 선이나 電子線 등 높은 에너지의 방사선을 照射시킴에 따라 형성되는 일렉트렉트이다. 즉 공기중에서 코로나 방전 혹은 진공중에서 전자비임등을 유전체에 Bombard시킴에 의하여 형성된다. 한가지 부호를 가진 전하를 표면에 공급시키고 표면근처에서만 Trap되고 상대편 적극인 접지 전극에는 반대 부호인 전하가 발생치 않도록 한다면 이는 Monopolar System으로 할 수 있는 수단이 된다.

### e) Photo Electret

光電導性 物質에 일정한 빛을 비추면서 비교적 낮은 直流電壓을 인가시켜서 형성되는 일렉트렉트이다.

유전체에 전계를 인가하고 나서 유전체내에 트랩되어있는 電荷를 해방시킬 수 있을 정도의 강한 빛을 시료에 조사시키면 빛의 에너지를 받고 풀려나온 電荷는 전계방향으로 움직이고 만일 재차 Detrap된다면 전극과 유전체의 경계면 근처에서 발생하는 확율이 많아진다(균일 시료의 표면근처) 빛의 조사를 중지한다면 표

면 근처에서 트랩되고 말며, 안정한 Hetrocharge를 형성시키게 된다. 이러한 수단은 無機質 재료를 일렉트렉트로 형성시키는데 가장 적합한 방법의 기구이다.

### f) Magnet Electret

특수한 유전체 가령 카르나우바 왁스등을 응용상태 하에서 강한 靜磁界를 작용하여 분체 徐冷시킬때 형성되는 일렉트렉트이다.

### g) Mechano Electret

각종 합성 고분자 물질을 高溫에서 加壓成型할 때 外力의 작용으로 分子變形이 일어나는 경우에 형성되는 일렉트렉트이다.

특히 加壓成型時에 兩面の 온도구배만으로 電荷의 분리가 일어나는 경우도 있어서 실질적으로 일렉트렉트 제작은 복잡한 양상을 나타낸다.

## 3. 일렉트렉트의 生成機構 개요

일렉트렉트의 機構에 관해서는 2電荷理論에 기초를 두고 여러 物理現象이 설명되고 있는 보고(1-4)가 많다.

2電荷理論이란 것은 일렉트렉트 중에는 分極時 電極과 同符號인 호모電荷와 逆符號인 헤트로電荷가 공존하여 있다고 하는 모델에 의한 理論이다.

실지 일렉트렉트에서는 사용되는 재료에 의하여 이러한 두 종류의 電荷는 여러가지 다른 특성을 가지는 것으로 생각된다.

가령 호모電荷는 시간이 경과하면 조금씩 감쇠하여 가는 것이 보통이나 헤트로電荷는 비교적 빨리 감쇠하여 없어진다는 사실을 예로 들 수 있다.

최근 일렉트렉트의 機構를 조사하기 위한 방법으로 熱刺戟電流(TSC)의 측정 수단이 이용되고 있다.

코로나 帶電시킨 PET의 TSC스펙트럼은 Creswell과 Perlman(5)에 의하여 측정되었고 PET일렉트렉트의 TSC스펙트럼은 Lilly(6)들에 의하여 측정된 바 있다.

Takamatu나 Fukuda(7)들은 각종의 고분자 Film에서 TSC스펙트럼을 관측하고 TSC중의 피크 값과 고분자의 분자운동이 생기는 온도등을 대응시켜 설명하였고, 경량화도가 다른 폴리에틸렌으로부터 TSC의 피크값의 차이는 결정화도에 관계가 있고 동시에 분자운동에 깊은 관련이 있음을 제시한(8)바 있으며, 코로나 대전한 시료와 고전압 충전한 시료의 단락 전류의 방향이 일반적으로 다른것을 관측(9)하고 전자는 表面電荷 후자는 體積分極에 기인하고 있음을 추정되어진 바 있다. 이밖에도 여러 연구자들에 의하여 수 많은

연구보고가 있으나 이하 일렉트렉트의 생성기구를 쉽게 이해하기 위하여 유전체내에 공간전하나 표면전하가 발생하는 기구에 대해서만 검토하기로 한다.

a) 이온의 이동

유전체를 높은 온도로 가열하면 자유이온의 수가 증가하며 여기에 직류 전압을 인가시키면 이온이 이동하게 되고 正極쪽에는 負이온 負極쪽에는 正이온이 모여서 공간전하를 형성한다. 이들이 온도의 저하와 더불어 동결된다. 이것은 헤트로 전하를 생성시키는 한가지 요인으로 된다고 생각한다.

b) 쌍극자의 배향

유극성 고분자를 높은 온도로 가열시키고 직류전압을 인가하면 쌍극자는 電界방향으로 배향하고 온도의 저하와 더불어 배향된 상태로 동결된다.

c) 유전체의 미시적異質性

Maxwell-Wagner型의 분극으로써 알려져 유전체가 불균일이면 電界를 인가할 때 그의 界電에 電荷가 집적해서 공간전하를 형성한다.

d) 焦電 및 壓電效果

Adams가 제안<sup>(10)</sup>한 바 같이 카르나우바 왁스를 높은 온도에서 電界를 인가하면 電界방향으로 결정의 배향이 일어나고 생각할 때 그대로 동결된다.

이것은 유전체내에 큰 内部歪를 주기 때문에 焦電 및 壓電效果에 의한 분극전하를 발생시킨다.

e) 電極에서 유전체로 電荷의 이동

Gemant<sup>(11)</sup>와 그의 공동연구자 그리고 Gross들이 제안<sup>(12)</sup>한 바와같이 일렉트렉트를 만들때 유전체와 전극간의 電界는 상당히 크게되고 간격에서 코로나 방전이 발생하여 도전성으로 되므로 전극과 同符號의 電荷가 유전체에 이동되어 표면에 전하가 발생한다. 이러한 전하는 표면에서 점차로 물질내부로 침입하여 가는 도중에 여러 트랩에 붙잡혀서 호모 전하로 된다. 이에 관한 연구결과는 많이 있으며 실온에서 코로나방전으로 발생한 전하를 폴리에틸렌위에 균등하게 공급을 시켰을때 전하가 주입되는 현상을 시간 함수로 측정된 것과 폴리에틸렌의 표면상태 변화로써 전하 주입의 난이성을 제시한 보고<sup>(9)</sup>를 참고하더라도 이해할 수 있고 일렉트렉트 형성에 좋은 참고 자료가 될 것으로 사료한다.

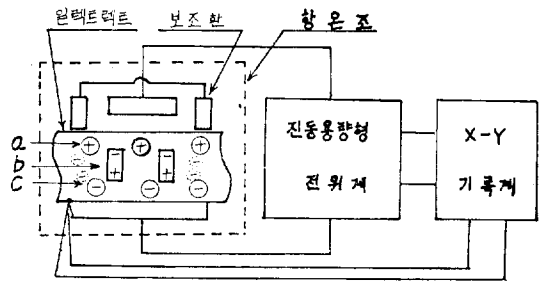
이상과 같이 다섯가지 기구에 기초를 두고 일렉트렉트에 대한 物性的 이론이 제시되고 있는 실정이나 유

전체의 종류 物理수단 및 실험조건의 차이로 말미암아 발생하는 여러 문제점을 감안한 일반적인 이론은 아직까지 제시되고 있지 않다.

4. 일렉트렉트의 熱分析

일렉트렉트의 兩面을 단락하고 온도를 상승시켜 가면 단락한 회로에 電流가 흐른다. 이것은 일렉트렉트의 제작분위기 즉 분극전제( $E_p$ ), 형성시간( $t_f$ ), 형성온도( $T_f$ ) 및 조성기체나 진공도 등에 따라 달라지고 있다. 실온에서 전제를 인가한 후 단락한 상태의 TSC는 미소하였으나 미소 외부바이아스 전압을 인가한 상태의 TSC는 2개의 피크 값을 가졌고 이는 전위장벽으로 둘러싸인 trap의 기구<sup>(13)</sup>를 추정하고 여러 연구자가 발표한 바있는 미소의부 바이아스 전압의 인가로 인한 폴프렌젤 효과와 분자운동에 의한 것임을 확인한 바 있으며 코로나 대전한 경우와는 다른 특성을 나타내고 있음을 관측한 바 있다. 실온에서 단락하면 처음에는 미소한 전류가 흐르다가 영으로 되어버리나 이것을 조금씩 가열하면 흐르지 않던 전류가 다시 흐르게 된다.

(단락회로의 電流를 脫分極 電流라고도 부른다)일렉트렉트의 TSC를 측정하여 고분자의 物性を 보고한 연구는 수 많이 있기에 여기서는 많은 연구자에 의해서 몇가지 보고된 기본적인 실험결과 만을 선택하여 소개하기로 한다. Contactless 전극에 의한 TSC측정을 위한 개략도와 일렉트렉트의 2전하 Model을 그림 1에 참고로도 시하였다.



a) 호모전하 b) 쌍극자 배향에 의한 헤테로 전하  
c) 범위에 의한 이온헤테로전하

그림 1. Contactless 전극에 의한 TSC측정 개략도

Film상 고분자(LDPE)의 兩面에 銀漆트를 페인트 하던가 또는 Al을 증착하여 전극으로 하고 일정한 형성온도( $T_f$ )를 유지한채 직류전압을 인가하면서 액체질소를 사용하여  $-170^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시킨후 電壓을 제거한 후 양단을 미소전류계에 접속시킨 상태로 가열시켰을 때 나타나는 脫分極 電流 혹은 TSC를 온도의 함수로써

측정한 것을 그림 2에 도시하였다. 高分子를 액체질소 온도로부터 응결까지 천천히 가열시켜가면 여러가지 다른 종류의 分子運動이 각각의 온도에서 시작하고

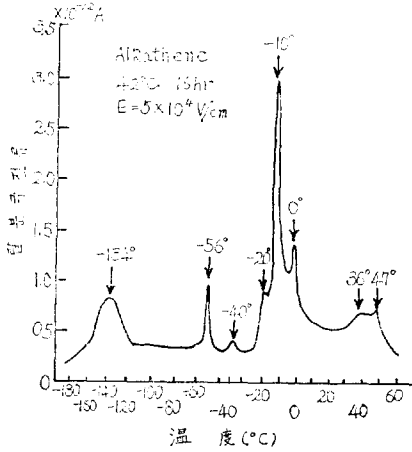


그림 2. 저밀도 폴리에틸렌 일렉트렉트의 탈분극 전류와 온도 특성

있다고 볼 수 있으며 이에 대한 구명도 여러 연구자에 의하여 의견을 달리하고 있는 보고도 있다.

그리고 저밀도 폴리에틸렌 필름을 일정한 온도에서 전압  $1.2 \sim 1.8 \times 10^5 \text{ v/cm}$ 를 인가하여 분극시킨 후 잔류표면전하밀도( $\sigma$ )를 측정하고 이를 형성온도  $T_f$ 에 대한 결과를 그림 3에 도시하였다.

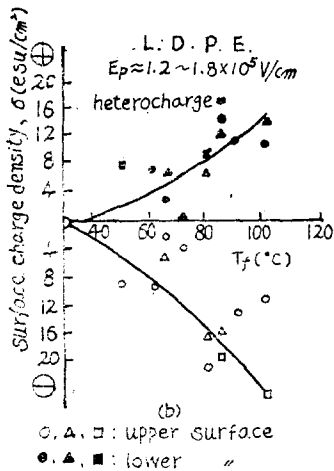


그림 3. The residual surface charge density,  $\sigma$ , VS. polarizing temperature  $T_f$ , observed for low density polyethylene (LDPE) electret films. The polarizing field  $E_p$  is  $1.2 \sim 1.8 \times 10^5 \text{ v/cm}$ .

실은 정도에서의 분극은 거의 전하를 발생시키지 않으나  $40^\circ\text{C}$  이상으로 되면 헤테로 전하가 나타난다.

첨가물을 포함한 폴리에틸렌을  $65^\circ\text{C}$ 로 유지한채 인가전압을 변화시키면서 측정한  $\sigma$ 와 분극전압  $E_p$ 의 관계를 그림 4에 도시한다.

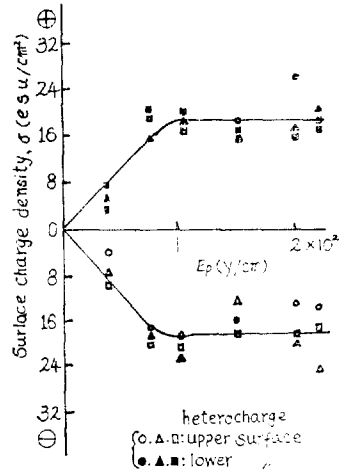
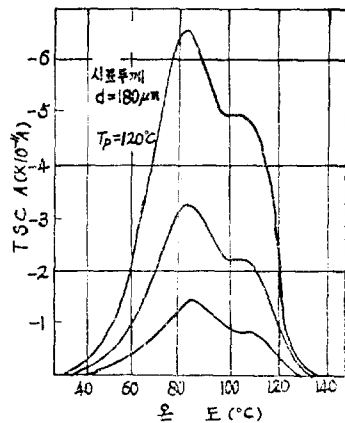


그림 4. The surface charge density,  $\sigma$ , VS. The polarizing field  $E_p$ , for pp electret films containing additives. The polarizing Temp.  $T_f$  is  $65^\circ\text{C}$

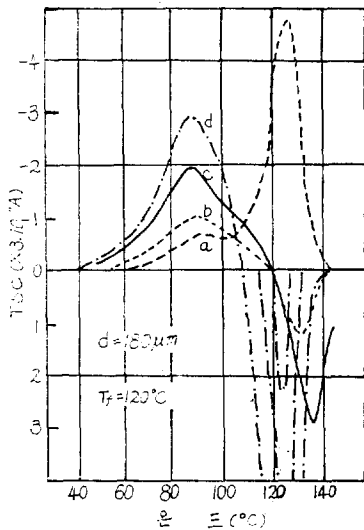
헤테로 전하는  $E_p$ 가  $7 \times 10^4 \text{ v/cm}$ 이하에서는  $E_p$ 에 비례하여 증가하나  $E_p$ 가 高電壓으로 되면  $\sigma$ 는 포화되는 경향이 있다. Film의 두께  $180 \mu\text{m}$ 이고 결정화도가 약 40%인 폴리에틸렌 테레프타트 (PET)를  $120^\circ\text{C}$ 로 가-



a : 分極電壓  $V_p = -0.8 \text{ kV}$ , 表面電荷密度  $Q_s = +1.1 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$   
 b :  $V_p = -1.5 \text{ kV}$ ,  $Q_s = -0.5 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$   
 c :  $V_p = -3.0 \text{ kV}$ ,  $Q_s = -1.7 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2$

그림 5. Contact전극에 의한 PET일렉트렉트의 TSC

열하고  $E_p = -0.8 \sim -3.0 \text{ kV}$ 를 약 1시간 인가하고 나서 전압을 인가한채 실온까지 냉각시켜서 분극을 일으킨후 인가 전압을 제거하고 금 증착막으로 된 전극을 Contact Electrode 구조로서 TSC를 관측한 것이 그림 5이다. 이 곡선에서는 두개의 피이크를 보이나 한개는  $85^\circ\text{C}$  부근에서 거의 일정하나 이보다 고온쪽에 보이는 피이크 값은 그위치가 다소 변화함을 알았다. 다음에 같은 조건에서 형성된 시료를 Contactless Electrode 구조에 의하여 관측된 TSC스펙트럼을 그림 6에 도시하였다. 저온쪽의 피이크는 上記의 두결과 모두 전류의 방향 및 온도위치는 일치한다. 단지 피이크의 크기만이 감소한 편이다. 그러나 고온쪽의 피이크는 Contact Electrode인 경우와는 몇가지 다른점이 있다.



- a :  $V_p = -0.8 \text{ kV}$ ,  $Q_s = +1.2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$
- b :  $V_p = -1.5 \text{ kV}$ ,  $Q_s = +0.2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$
- c :  $V_p = -2.0 \text{ kV}$ ,  $Q_s = -0.3 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$
- d :  $V_p = -3.0 \text{ kV}$ ,  $Q_s = -1.4 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$

그림 6. Contactless 전극에 의한 TSC

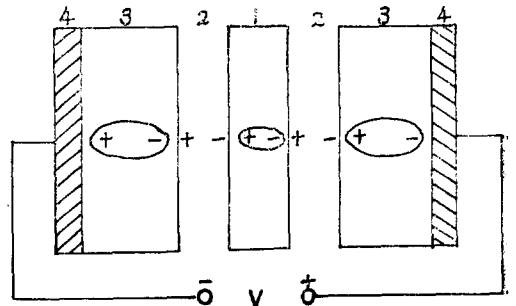
잘 관찰하여 보면 逆方向인 전류의 크기는 호모전하가 증가함에 따라 증가하고 있음을 알 수 있고 고온쪽 피이크가 생기는 온도는 Contact전극의 경우보다도 높다.

이들은 표면전하가 처음에는 적은 헤테로 전하를 표시하고 있으나 온도 상승과 더불어 헤테로 전하로부터 호모전하로 변화한다. 그래서 TSC의 방향이 변하는 온도에서 호모전하는 피이크의 값을 가진다.

다시 말하면 표면전하의 변화에 대한 미분곡선이 꼭 TSC 스펙트럼과 定性的으로 대응하고 있음을 알 수 있다.

이와같이 Contact와 Contactless전극을 사용함에 따라 Hetro와 Homo전하를 분리하여 그의 특성을 관측

할 수 있는 실험수단이 됨을 알 수 있고, 또한 Perlmara<sup>(14)</sup>들이 이용한 전극 구조를 그림 7에 도시하고 이를

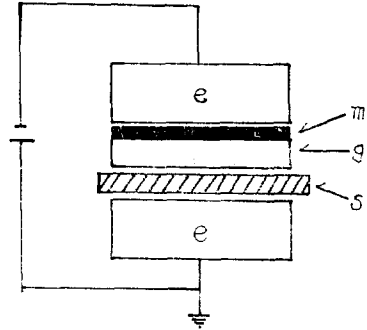


- 1 : film,
- 2 : air gaps,
- 3 : inserts.
- 4 : metal electrodes.

그림 7. Five-layer capacitor with dielectric inserts.

은 시료와 전극사이에 삽입물을 사용하므로써 호모전하가 삽입물이 없을 때보다 15배정도나 큰 값이 나타남을 관측하였다.

그리고 Ikezaki<sup>(15)</sup>들은 그림 8와 같은 전극 구조를 사용하여 역시 일렉트레트 형성 과정에서 아-크 방전 없이 많은 Homocharge를 얻을 수 있음을 제시하였다.



- e; brass electrode,
- g; glass disk
- m; metal layer

그림 8. Electrode assembly.

호모전하의 생성기구를 조사하기 위하여 여러 진공도 중에서의 분극에 의하여 생성된 호모전하량을 측정하는 것을 그림 9에 도시하였다.

이에 의하면 호모전하 성분은 진공도가 높게 됨에 따라 감소하고 있다. 그리고 각종의 가스중에서 분극시킨 경우의 표면전하량을 분극전압의 함수로 표시한 것이 그림 10이다.

표면 전하량은 가스의 종류에 의존성이 있음을 알수

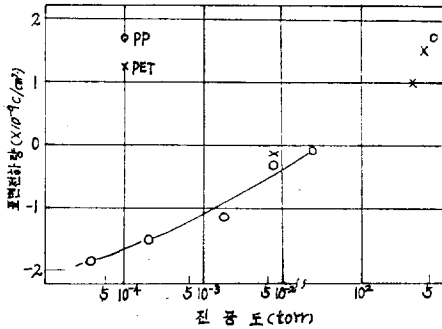


그림 9. 表面電荷量과 분극시진공도 의존성

있다. 이와같이 일렉트렉트의 熱分析에 의하여 전하의 생성, 고정 및 감쇠의 기구를 해석하는 수단이 되고 있으므로 이를 적용하여 일렉트렉트에 대한 기구를 명확히 구명되어질 것으로 기대된다.

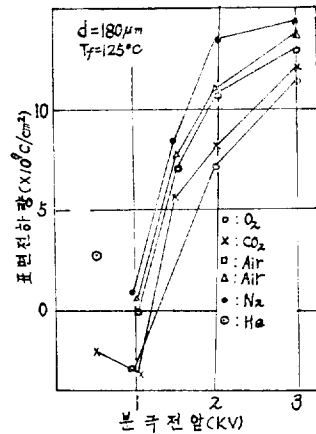


그림 10. 각종 가스중에서 분극시킨 시료의 표면 전하량의 변화

### 5. 일렉트렉트의 응용

일렉트렉트가 가지고 있는 영구적인 靜電界를 이용하여 電子部品으로부터 각종의 機器에 이르기까지 機能的 응용에 이용되고 있다.

가령 기계신호 혹은 음향신호로부터 電氣로 변화시키는 部分, 반대과정으로 電氣신호로부터 음 또는 기계신호로 변화시키는 트랜듀서등 出力이 적은 變換素子로서의 개발이 이미 되었으며(마이크로폰, 헤드폰등) 이 이외에도 放射線量計, 高電壓發生器, 靜電電位計,

및 電子비임의 편광용, 등에 이용이 되고 있을뿐 아니라 최근에는 의료기기에까지 실용화 시키려는 연구가 활발히 진행되고 있는 중이다.

### 參 考 文 獻

1. V.M. Fidkin & I.S. Zheludev; "Photo Electrets and the Electro-photographic Process." Consultants Bureau, New York. 1961.
2. G.G. Wiseman & G.R. Feaster; "Experiments on the polarization and Decay of Electrets", J. Chem. Phys, 26, No. 3, p.521, 1957.
3. M.M. Perlman and J.L. Meunier; "Charge Decay of Carnuba Wax Electrets." J. appl. phys, 36 No. 2, p.420, 1965.
4. D.E. Tilley; "A Phenomenological Theory of Dielectric Response", J. appl. phys, 38, No. 6, 1967.
5. M.M. Perlman and R.A. Creswell; "Thermal Currents from Corona Charged Mylar." J.appl. phys. 41, No. 6, 1970.
6. A.C. Lilly et al; "Thermally Stimulated Currents in Mylar", J. appl. phys, 41, No. 5, 1970.
7. T. Takamatsu et al; "Thermal Change of Depolarization Current in Polymer Electrets", pol. J. 1 No. 1, p.101, 1970.
8. 李德出: "高電界印加 처리된 高密度폴리에틸렌의 열자극電流", 대한전기학회지 27-3-1 1978.
9. 李德出外: "合成高分子材料的 帶電現象에 관한 基礎研究", 대한전기학회지 28-10-3 1979.
10. E.P. Adams; J. Franklin Inst. 204, 409 1927.
11. A. Gemant; Phil. Mag. 20, 929 1935.
12. B. Gross; Brit. J. Appl. phys. 1, 259, 1950.
13. 李德出: "高分子內 케리아의 트랩핑現象에 관한研究", 대한전기학회지 26-4-4 1977.
14. M.M. Perlman et al; "Production and Charge Decay of Film Electrets". J. Electrochem. Soc. 115, No. 1, 1968.
15. K. Ikezaki et al; "Temperature Dependence of Characteristics of Plastic film Thermoelectrets". J. Electrochem. Soc. 122, No. 10, 1975.