

# 폴리프로필렌 필름의 전도현상

論 文
34~9~2

## Conduction Phenomena of the Polypropylene Film

李 準 雄\* · 金 容 柱\*\* · 金 鳳 洽\*\*\*  
 (Joon-Ung Lee · Yong-Joo Kim · Bong-Heup Kim)

### Abstract

The conducting currents of polypropylene Film was measured a function with electric fields at temperature of 25, 35, 45 (°C). It appears that there are four regions of conducting currents, depending upon the strength of the applied electric field; ohmic region based on ionic conduction, Poole-Frenkel region, Schottky region and negative resistance region. Several information of dielectric constant and potential barrier height were obtained.

### 1. 서 론

최근 송전전압의 초고압화, 신뢰성향상 및 전력기의 소형화로 우수한 절연재료의 개발이 요구되며 고분자 화학의 급속한 진보와 고분자 합성기술의 발달은 우수한 고분자 절연재료를 생산하게 되었다. 이들 고분자 물질은 유기반도체 재료<sup>1)</sup>, 능동소자<sup>2)</sup> 및 전기절연재료<sup>3,4)</sup> 등 광범위한 분야에서 이용되고 있으며 특히 전기절연분야에서의 응용은 기대되는 바 큰대 이를 위한 고분자 전기절연 성질에 대한 이해가 요망된다.

근래에는 박막유기반도체<sup>5),6)</sup> 및 방사선 조사<sup>7),8)</sup> 효과 등의 문제와 관련하여 고분자내의 전기전도 현상도 활발히 연구되고 있으나, 분위기, 전극 및 불순물등에 따라서 전도현상<sup>9),10)</sup>은 매우 다른데, 아직까지 전제인가시의 캐리어 종류, 농도 및 이동도 등의 전기전도에 관한 기본과정에 대해서도 불명한 점은 대단히 많다. 또 근래에 반도체에서 나타나는 부성 저항특성이 고분자 재료<sup>11)</sup>에서도 존재한다고 보고가 있어, 큰 관심을 끌고 있으며, 대단히 흥미있는 현상으로 생각된다. 고분자재료중 구조가 가장 간단

한 폴리에틸렌은 유전율이나 유전정점이 양호하며 고압케이블의 절연층 등 실용적으로는 가장 많이 이용되고 있으나 두께가 일정치 않아 폴리에틸렌 박막으로 고전계 전도현상을 연구하는데 많은 문제점이 있어 본 연구에서는 두께 40 ( $\mu\text{m}$ )의 폴리프로필렌 필름을 시료로 선정하여 온도 25 [°C] 35 [°C] 45 [°C]에서 전계 16~150 [MV/m]를 인가하여 전도전류를 측정, 각영역에서 전도전류의 성질을 분석검토한다.

### 2. 사용시료와 실험장치

#### 2.1 사용시료

폴리프로필렌은 폴리에틸렌과 같이 무극성 탄화수소 고분자로서 고주파 전압에 대한 절연성이 우수하고 비유전율과 유전손실이 대단히 적으며 양호한 고주파 특성을 갖고 있다.

폴리프로필렌의 외관은 폴리에틸렌과 같이 유백색 반투명한 플라스틱이며 용점은 폴리에틸렌보다 35~55 [°C] 높은 약 170 [°C]로 내열성이 우수하며, T V 나 녹음기의 외함, 세탁기 냉장고의 내조, 단자류 및 콘덴사 등에 많이 이용된다. 본 연구에서는 두께 40 ( $\mu\text{m}$ )의 미연신 폴리프로필렌 (동일 화학 제품)을 직경 50 (mm)로 준비하여 전도전류를 측정하였는데, 단량체는 그림 1과 같다.

\*正 會 員 : 光云大 電氣工學科 教授 · 工博  
 \*\*正 會 員 : 漢陽大 大學院 電氣工學科 博士課程  
 \*\*\*正 會 員 : 漢陽大 工大 電氣工學科 教授 · 工博  
 接受日字 : 1985年 4月 2日

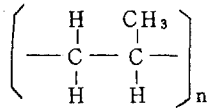


그림 1. 폴리프로필렌의 단량체  
Fig. 1. Monomer of polypropylene.

2.2 실험장치

그림 2와 사진 1은 본 연구에 사용된 실험장치의 블록다이하그램으로 고전압 발생장치는 Peshel Instrument (U. S. A)를 사용했으며 고저항은 직접 제작하였다. 온도는 0~200[°C]를 제어할 수 있는 장치(SHIMADEN Co, 日)를 이용하고 전극은 Al-Foil을 사용하였다.

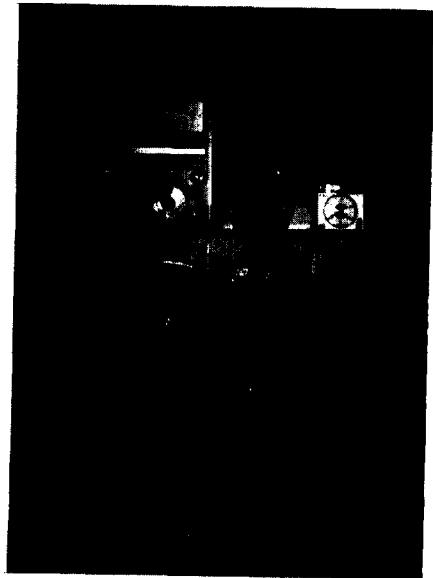


사진 1. 실험장치  
Photo. 1. Experimental device

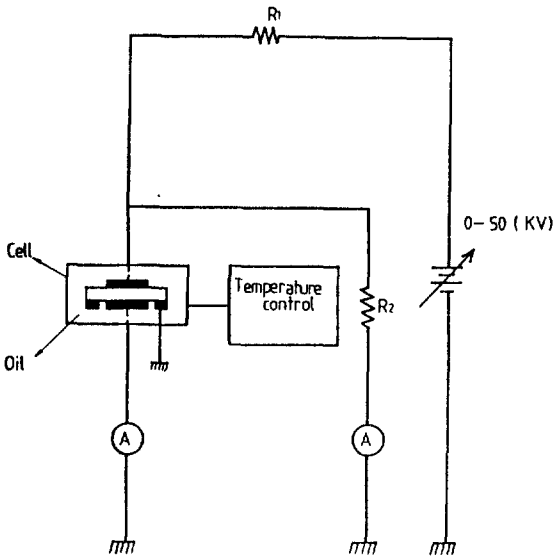


그림 2. 실험장치의 블록다이하그램  
Fig. 2. Block diagram of experimental device.

3. 실험 결과와 검토

3.1 실험 결과

그림 3은 두께 40[μm]전극면적 6.25π[cm²]의 폴리프로필렌 필름을 온도 25, 35, 45[°C]전계 16~150[MV/m]사이에서 측정한 전도전류인데 4개의 영역으로 나눈다.

일반적으로 영역II 이상을 고전계 영역이라 칭하며 이부분의 전기전도특성은 매우 복잡한 것으로 알려져 있으며, 온도가 25(°C)에서 45(°C)로 상승할

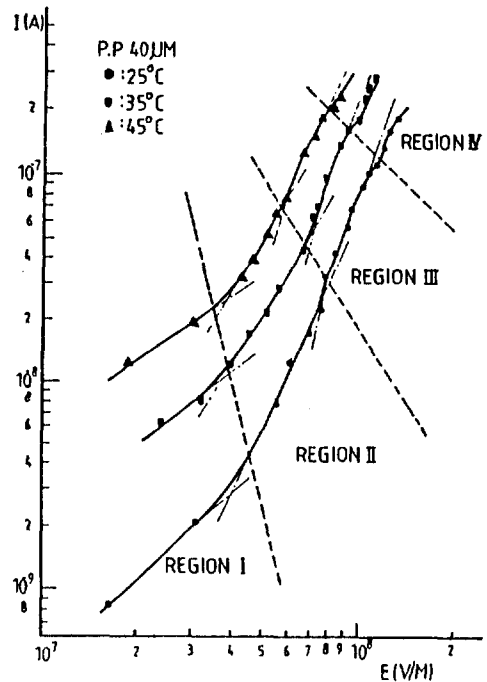


그림 3. 폴리프로필렌 필름의 전도전류  
Fig. 3. Plot of Ln I vs E for polypropylene film of thickness 40[μm] (electrode=AL, electrode area= 6.25π cm²).

수록 전도전류는 온도에 크게 의존하나 영역 IV에서 전도전류는 다시 II, III 영역보다 증가비율은 감소한다. 또 25(°C) 100(MV/m)의 전계 부근에서는 부정저항특성이 뚜렷히 나타나는데 이러한상은 매우 관심있는 것으로 생각된다. 각 영역에서의 결과는 다음절에서 검토한다.

3.2 실험 결과의 검토

(1) I 영역

그림 3의 I 영역만을 다시 그린 것이 그림 4인데 이영역에서는 오옴의 법칙이 성립한다.

일반적으로 고분자의 전기전도는 캐리어의 종류에 따라 다르며, 또 이들의 판정은 대단히 어렵다. 그러나 캐리어의 기원으로는 전극으로 부터 주입되는 전자성 전도와 고분자내의 벌크에서 공급되는 이온성 전도 등이 있다.

일반적으로 온도 25(°C), 50(MV/m)이하의 전계에서는 전자가 전극으로 부터 주입되기는 어려운 것으로 알려져 있으며<sup>12)</sup> 따라서 이영역에서 전도전류에 기여하는 주된 것은 전자성이라기 보다는 이온성인

것 같으며, 이온이 고분자내에서 생기는 원인은 다음과 같은 이유때문으로 생각할 수 있다. 즉, 고분자 자체의 분자구조, 고분자 합성 및 가공시에 혼입 첨가되는 불순물, 고분자의 열 또는 방사선에 의한분해, 고분자 말단부의 광에너지 흡수등으로 고분자내에서 생긴 이온들은 전계인가시에 서서히 이동하여 저전계에서는 온도 에너지가 전계에너지보다 대단히 크기 때문에 오옴의 법칙이 성립하는 것 같다. 그림 4에서 온도가 상승하면 전도전류는 온도에 크게 의존하여 증가한다.

25(MV/m)의 전계하에서 이온전류를 Arrhenius

$$\text{Plot} \left[ J = J_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \right]$$

(단, k : 볼츠만 상수 T : 절대온도 U : 전위장벽)으로 나타낸것이 그림 5인데, 이 그림에서 전위장벽을 구한 결과 1.21(eV)를 얻었으며, 이 수치는 다른 고분자에서 얻은 값과 비슷하다.<sup>11), 13), 16)</sup>

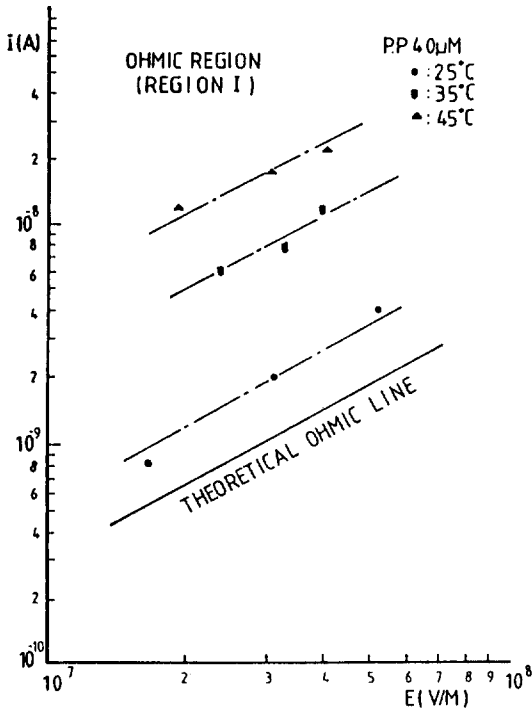


그림 4. 오옴 영역(영역 I)에서의 전도전류  
Fig. 4. Plot of Ln I vs E for 40(μm) at ohmic region (region I).

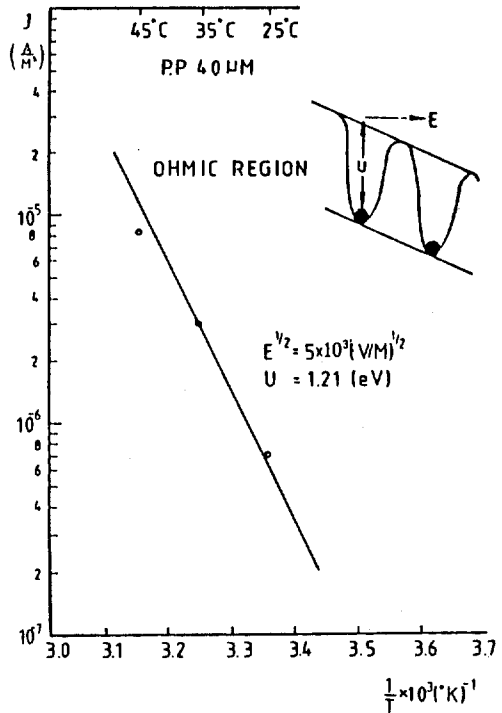


그림 5. 오옴 영역에서의 활성화 에너지 곡선  
Fig. 5. Arrhenius Plot of Ln J vs T<sup>-1</sup> to obtain energy at ohmic region.

(2) II 영역

그림 3의 II 영역을  $J/E \propto E^{1/2}$  로 플롯한 것이 그림 6이다. 확실히 직선관계가 나타나며, 따라서 이

영역은 폴-프렌켈 효과 ( $\sigma = A \exp \frac{\beta_{PF} E^{1/2} - \phi_D}{2KT}$ )  
 $\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon}}$  에 의한 전도 전류가 흐름을 암시하여 준다.

즉 절연체내의 쿨롱 전위장벽  $\phi_D(x)$ 는 (그림 7참조) 고전계 E를 인가할때  $\Delta \phi$ 만큼 감소되어 실제 실효전위장벽 ( $\phi_f = \phi_D - eE$ )로되어 전류는 오믹영역보다 더 증가하며 25(°C)때 그림 6의 직선구배로부터 폴-프렌켈법칙의 이론적 기울기와 비유전율을 각각 구한 결과  $\beta_{PF} = 8.06 \times 10^{-24}$ 와 비유전율  $\epsilon_r = 2.27$ 을 얻었다. 여기서 얻은 비유전율 2.27은 문헌에 알려진 수치<sup>14)</sup> 2.2~2.6과 잘 일치하나 Toureille<sup>11)</sup> 씨는 이부분을 쇼트키 전도전류가 흐르는 것으로 보고하고 있다. 폴-프렌켈 전도 전류와 쇼트키 전도 전류를 분리하여 측정하기란 어려운 것으로 생각되나, 실험결과로부터 전극에서 전자가 주입되기전에 시료내 캐리어들의 이동이 일어나는 것으로 사료되므로 이 영역은 폴-프렌켈 전도 전류가 흐르는 영역이라 생각된다. 또 그림 7은  $7 \times 10^3$  [MV/m]<sup>1/2</sup>의 전계에서  $\ln J_{PP} \sim 10^3/T$ 를 Plot한 것인데, 이 기울기로부터 전위장벽의 깊이  $\phi_D = 2.05$  (eV)를 얻었다. 이 값은 수긍할 수 있는 수치로 생각된다.<sup>13)</sup>

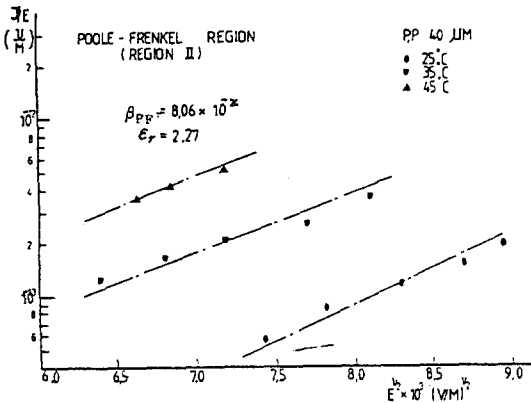


그림 6. 폴-프렌켈 영역(영역II)에서의 전도전류  
 Fig. 6. Plot of  $\ln J/E$  vs  $E^{1/2}$  for P.P Film of thickness 40  $\mu\text{m}$  at Poole-Frenkel region (region II).

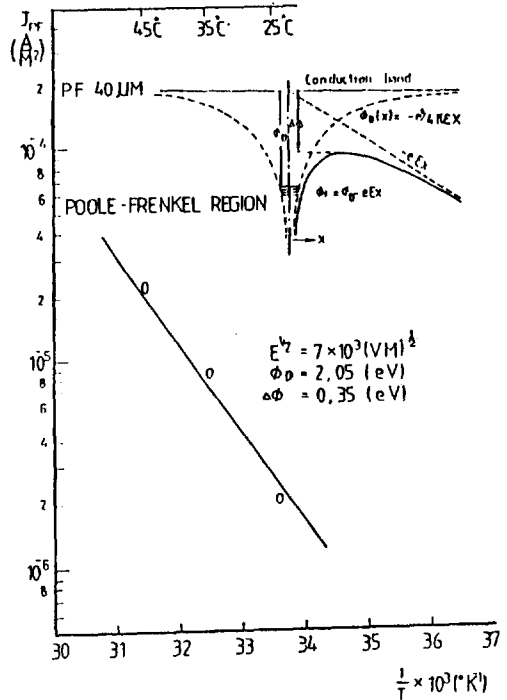


그림 7. 폴-프렌켈 영역에서의 활성화에너지 곡선  
 Fig. 7. Richardson Plot to obtain activation energy at Poole-Frenkel region.

(3) III 영역.

그림 8은 그림 3의 III 영역을  $\ln J_s \propto E^{1/2}$ 로 플롯한 것인데 100(MV/m)이하에서는 쇼트키 법

칙  $\left[ J_s = AT^2 \exp \frac{\beta_s E^{1/2} - \phi_D}{KT} \cdot \beta_s = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon}} \right]$ 를 잘만

족한다. 즉 금속에 고전계가 인가되면 실제적으로 전위장벽이 저하되어 금속으로부터 고분자 물질내로 많은 수의 전자가 주입되어 전도전류는 증가한다.<sup>11)</sup> 이 기울기로부터  $\beta_s = 4.06 \times 10^{-24}$ 와 비유전율  $\epsilon_r = 2.23$ 을 얻었는데 이론에서와 같이 실험 결과도  $\beta_s = \beta_{PF}/2$ 이 매우 잘 성립하며 비유전율도 폴-프렌켈영역에서 얻은 값과 거의 같다. 따라서, 이영역은 전극에서 주입되는 전자에 의한 전도전류라 생각되며 Toureille 씨도 이 전계 영역에서는 쇼트키 전도 전류가 흐른다고 인정하고 있다.<sup>11)</sup> 금속의 유전체에 대한 실효 일함수  $\phi_b$ (그림 9참조)를 구하기 위하여 81(MV/m)의 전계때  $\ln J_s/T^2 \sim 10^3/T$ 를

Plot 한 것이 그림 9 인데 기울기로 부터  $\phi_b = 1.07$  [eV] 를 얻었고 또  $81$  [MV/m] 의 전계를 인가했을 때  $0.22$  [eV] 만큼 전위장벽이 감소되어 전자가 전극으로 부터 쉽게 주입되는 것 같고, 이들 값은 믿을 수 있다고 생각된다.<sup>3)</sup>

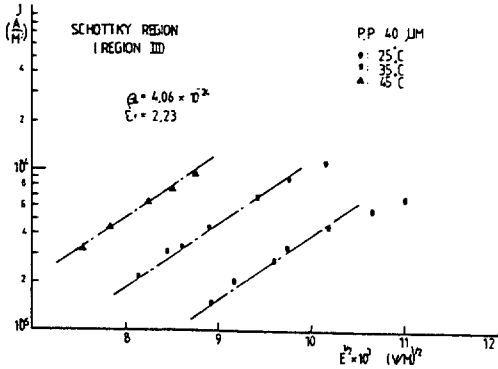


그림 8. 쇼트키 영역(영역Ⅲ)에서의 전도전류  
Fig. 8. Plot of  $\text{Ln } J_s$  vs  $E^{1/2}$  for P.P film of the thickness  $40$  ( $\mu\text{m}$ ) at schottky region (re-gion III).

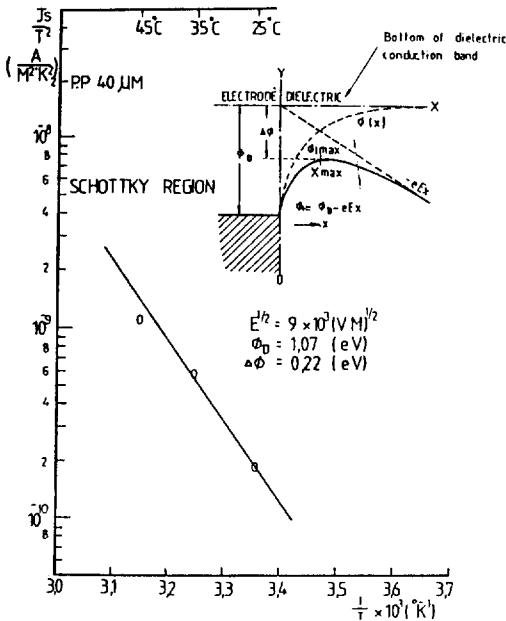


그림 9. 쇼트키 영역에서의 활성화에너지 곡선  
Fig. 9. Richardson plot to obtain activation energy at Schottky region.

(4) 부정저항 영역

그림 10 은 그림 3 의 Ⅲ,Ⅳ 경계 영역을 다시 그린 것으로 온도  $25$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), 약  $100$  [MV/m] 근방에서 부정저항 특성이 나타남을 알 수 있다. Toureille<sup>11)</sup>씨는 폴리에틸렌필름에서 약  $100$  [MV/m]의 전계 부근에서 동일한 현상이 나타난다고 보고 하였는데 그는 시료내의 벌크전류( $I_b$ )가 접촉전류( $I_c$ )보다 적으면 전극으로부터 캐리어가 주입되어 캐리어 밀도가 증가되는데 어느순간에 이들 주입은 제한되며 이때 일단 주입된 전자군은 낮은 이동도로 서서히 양극(陽極) 쪽으로 이동하여  $I_b$ 는  $I_c$ 보다 적어지므로 처음 상태로 돌아가 이 현상이 반복되어 이 영역에서 부정저항 특성이 나타난다고 보고하고 있으며, 이 반복 전류를 측정하여 이동도를 구하였다. 이 부정저항 특성은 온도에 크게 의존하여  $25$  ( $^{\circ}\text{C}$ )때 나타나는 부정저항 영역이  $45$  ( $^{\circ}\text{C}$ )때는  $88$  [MV/m]의 전계에서 나타남을 알 수 있으며, 만일 부정저항 영역에서 시료내에 흐르는 전도전류를 기록계기로 측정한다면 시료내 캐리어들의 이동도와 기타 물리정수등을 구할 수 있을 것이다.

(5) Ⅳ영역

그림 3에서 부정저항 특성이 일어난 다음인 제Ⅳ영역에서 전도전류의 증가비율은 Ⅱ, Ⅲ 영역보다 약하다. Toureille<sup>11)</sup>씨는 이 부분의 전도전류는 캐리어들이 금지대에 국부적이면서 지수함수적으로 트랩되기 때문에 감소하며, 트랩으로 전류감소비율은  $\frac{V^n}{L^{2n-1}}$  (단  $L$ : 두께,  $n$ : 계수  $n > 2$ )로 되는데 이 사실은 실험결과와 잘 일치한다고 보고하고있다. Gutman<sup>16)</sup>

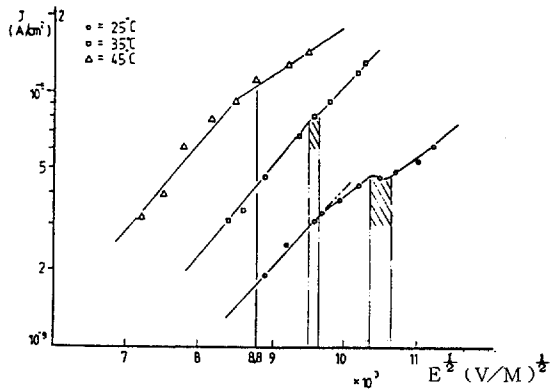


그림 10. Ⅲ, Ⅳ 경계에서 나타나는 부정저항 특성  
Fig. 10. Negative resistance curve between III and IV region.

씨도 이 사실을 시인하고 있다. 또 Tanaka 씨는 PE의 에너지 밴드에 대해 연구하였는데 전도대 아래 약 1[eV] 근방에는 거의 비어있는 에너지대가 있음을 제시하고 있으며, 고전계때 주입된 전자군은 이곳에 트랩되는 것으로 생각된다.<sup>3)</sup>

4. 결 론

두께 40[μm]의 폴리프로필렌 필름을 시료로 하여 온도 25, 35, 45[°C], 전계 16~150[MV/m] 사이에서 전도전류를 측정한 결과

(1) 온도 25[°C]때 50[MV/m] 이하의 전계(I 영역)에서는 이온 전도에 의한 오음의 범칙이 성립하였고, 전계 25[MV/m]때 전위장벽 1.21[eV]를 얻었다.

(2) 온도 25[°C]때 50~80[MV/m] 사이의 전계(II 영역)에서는 폴-프렌켈효과에 의한 전도 전류가 흘렀으며, 전계 49[MV/m]때 전위장벽의 높이는 2.05[eV]만큼 저하 하였다.

(3) 온도 25[°C]때 80~100[MV/m]사이의 전계(III 영역)에서는 쇼트키 효과에 의해 전극으로부터 주입되는 전자성 전도 전류가 주로 기여하고 있음을 확인 하였고 전계 81[MV/m]때 전위장벽의 깊이는 1.07[eV]에서 0.22[eV]만큼 저하함을 확인하였다.

(4) 100[MV/m] 근방의 전계에서는 부성 저항 특성이 나타나는 것을 확인하였고, 부성 저항이 나타난 다음인 제IV영역에서는 캐리어들이 금지대내에 트랩되어 전도 전류의 증가 비율은 감소하는 것을 확인하였다.

參 考 文 獻

1) A. Servini and A.K. Joncher; Electrical conduction in evaporated Silicon oxide film. Thin Solid Film,

3, 341 (1969).  
 2) J. Von Turnhout; "Thermally stimulated discharges of polymer electrets" Ph.D Thesis ELSEVIER AMSTERDAM (1975).  
 3) T. Tanaka; Optical absorption and electrical conduction in polyethylene (E), Japan, J. Appl. Phys., 44(5), 143, (1973).  
 4) P. Mark; On distinguishing between the Schottky and Poole-Frenkel Effects in insulator, J. Appl. Phys, 39, 2163 (1968).  
 5) H.T. Mann; J. Appl. Phys, 35, 2173 (1964).  
 6) R.W. Christy; J. Appl. Phys, 35, 2179 (1964).  
 7) P. Hedvig; J. Plymer: Scio, A2, 4097 (1964).  
 8) B. Gross; J. Appl. Phys, 36, 1635 (1965).  
 9) J.F. Fowler et F.T. Farmer; Nature 175, 590 (1955).  
 10) L..E. Amborski; Structural dependence of the Electrical Conductivity of PET. J. Polymer Sci. 62, 331 (1962).  
 11) A. Tourelue and J.P. Reboul; "High-Field Conduction Phenomena in polymers", Ann. Soc. Sci., Bruxelles, 89, 190, (1975).  
 12) 加藤文彦外; "電氣絶縁にける 強化 プラスチック의 應用について", "電氣學會 雜誌, 89,804, (1969)  
 13) A.C. Lilly et al.; High-Field Conduction in Films of Mylar and Teflon, J. Appl. Phys. 39, 141 (1968).  
 14) 静電氣學會; "静電氣 Hand book" オーム社, p. 933 (1981)  
 15) F. Gutman; Some Comments on Carrier Generation and Transport in Short-Range order systems, J. Polym. Sci. C. 17, 41 (1967).  
 16) M.M. Perlman; "electrets Charge Storage and Transport in Dielectrics" The electro chemical Society Inc. p. 288 (1973).