

폴리프로필렌 필름의 負性抵抗特性에 관한 연구

A Study On the Negative Resistance Characteristics of Polypropylene Films

金鳳治* · 金容柱** · 柳康植*** · 金貴烈*** · 李準雄****

(Bong-Hep Kim · Yong-Joo Kim · Kang-Sik Ryu · Gwi-Yeol Kim · Joon-Ung Lee)

Abstract

In the course of the investigation to the field dependent electrical conduction mechanism in polypropylene, an abnormal conduction phenomena such as voltage controlled negative resistance characteristics has been observed at the junction of two regions characterized by Schottky effect and space charge effect respectively.

This abnormal characteristics was observed initially about 110MV/m of the field strength and at 25°C, however, the field strength where it observed was decreased and the apparent feature of negative characteristics was less pronounced as increasing ambient temperature.

Although the observations of analogous characteristics in other materials such as polyethylene, polymethylmethacrylate, and polystyrene have already been reported together with plausible explanation by Toureille and others, however, it was found that the proposed concept by those authors was little use to the present observations for quantitative discussions.

Accordingly we tried to adapt another conceptual discussion based on Gibbons's formulation pertaining to the saturation trend of the field dependent drift velocity of carriers towards the thermal velocity corresponding to the ambient temperature so that the quantitative explanation on the observed facts has been succeeded to some extent of reasonable acceptance.

1. 서론

Polypropylene 은 무극성 무정형 고분자이며 내마모성이 우수하고 고주파특성도 뛰어난 편이다.^{1,2)} 그 응용으로는 Polyethylene-propylene 의 共重合物 형태로서 통신용전선의 피복용으로 이용되고 있으며,³⁾ 근래에는 우수한 유전특성을 이용한 콘덴서

재료⁴⁾ 또는 정전계에서 나타내는 특이한 성질등을 이용한 능동소자재료로도 이용이 확대될 전망이다.

그러나 Polypropylene 과 같은 절연성 고분자재료는 구조나 조직양상이 매우 복잡하며, 또한 体積抵抗率이 크고 케리아 밀도가 작으므로 재료내에서 일어나는 電氣傳導過程을 고찰하는 데에는 많은 어려움이 뒤따르며 그의 電氣傳導機構나 絶緣破壞機構^{5,6)}에 관한 많은 연구에도 불구하고 재료의 전기적 물성에 관한 지식에 대해 아직도 불분명한 점이 많이 남아 있다.

특히 근간에는 고분자재료에서도 電氣傳導現象중 어느 임계전계값에서 매우 흥미로운 負性抵抗特性이 관측되고 있는데⁷⁾ 지금까지는 다른 재료들에서 일어나는 유사한 현상에 대해 약간의 물성적 해석

* 正會員 : 漢陽大 工大 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 : 光云大 大學院 電氣工學科 博士課程

**** 正會員 : 光云大 電氣工學科 教授 · 工博

授受日字 : 1987年 2月 12日

1次修正 : 1987年 5月 17日

을 시도한 견해들이 소개되고 있으나 이에 대하여 기본적 견해에 입각한 정량적인 해석이 제안된 사례는 없는 것으로 사료된다. 그러나 이와 같은 현상의 해석은 무엇보다도 장차 고분자재료가 능동소자재료로서 보다 더 적극적으로 이용될 수 있는 계기가 되어 준다는 면에서 매우 주목되고 있으며, 이러한 현상이 연유되어 일어나는 물성적 근거를 구명하여 밝혀두는 일은 시기에 적합한 중요한 문제로 생각된다.

본 연구는 현재 고분자수지의 국내생산에 있어서 Polyvinyl Chloride 에 이어 많이 쓰이고 있으나 다른 고분자재료에 비하여 전기적 특성의 연구가 아직 뒤떨어져 있는 Polypropylene 을 사용시료로 하여 고전계에서 나타나는 負性抵抗特性을 관측하고 이것에 대한 정량적 해석방법을 제안하였으며 관계되는 사항들을 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 시료는 국내에서 생산되는 서통(주)제품인 두께 40 μ m의 Polypropylene 필름이며, 그의 입체구조를 알아보기 위하여 그림 1 과 같은 적외선(Infrared) 흡수스펙트럼과 그림 2와 같은 핵자기공명(Nuclear magnetic resonance) 흡수스펙트럼의 관측을 통하여 isotactic의 입체구조를 가지고 있음을 확인하였다. 여기서의 핵자기공명 흡수스펙트럼은 NMR Spectrometer(Model Bruker 200)을 사용하여 Frank A. Bovey의 방법¹⁾에 따라 용매 orthodichrolobengen 에 용해된 시료를 165 $^{\circ}$ C에서 관측하였다.

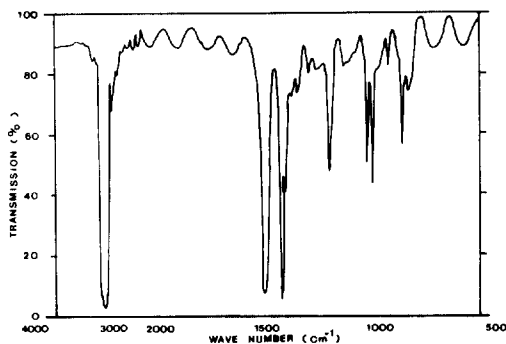


그림 1. 폴리프로필렌 필름의 적외선 흡수 스펙트럼

Fig.2. Infrared absorption spectrum of polypropylene film

이와 같은 시료의 電氣伝導特性의 전계 의존성을 조사하기 위하여 측정조건으로 25, 35, 45 $^{\circ}$ C의 온도에서 16~150 MV/m 사이의 전계를 인가하였을 때의 伝導電流를 측정하였다. 이를 위하여 사용한 기기들은 직류고전압 발생장치(Perschel Instrument

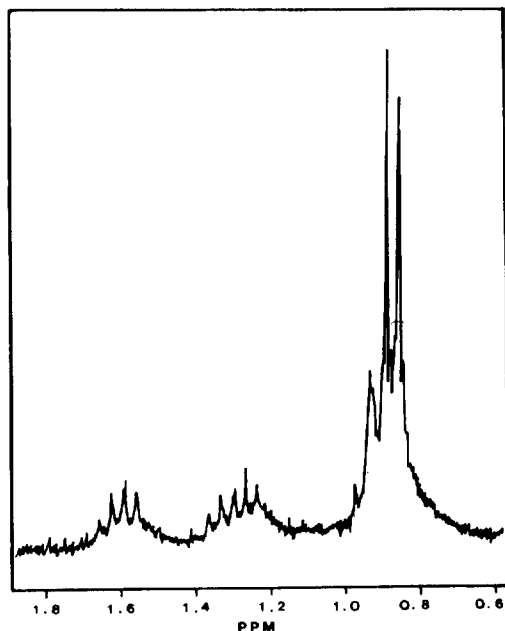


그림 2. 폴리프로필렌 필름의 핵자기공명 흡수 스펙트럼

Fig.2. Nuclear magnetic resonance absorption spectrum of polypropylene film

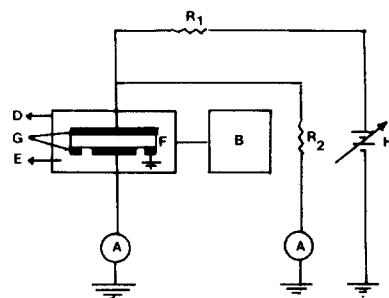


그림 3. 실험기기의 결선도

Fig.3. Connection diagram of experimental instruments

A : electrometer, B : temperature controller
D : cell, E : oil, F : specimen, G : electrode,
H : dc high voltage generator.

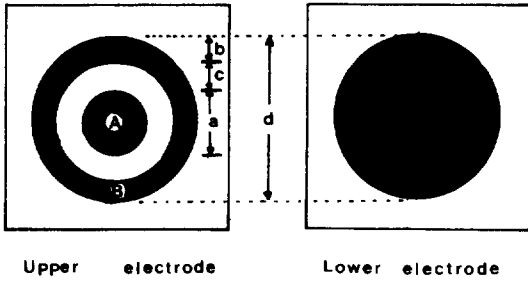


그림 4. 전극의 구성도

Fig.4. Conformation diagram of electrode

A : main electrode, B : gurdring electrode
(a = 50 mm, b = 15mm, c = 5 mm, d = 90mm)

No.50), 미소전류계 (Keithly 602) 및 온도조절장치 (Shimaden Co. 日) 이었으며 그 결선도는 그림3과 같다. 또한 실험방법의 구체적인 순서로는

1. 시료의 양면을 벤젠으로 깨끗이 세척한 다음 그림 4에 표시하는 바와 같은 형태로 A θ 호일 (foil) 전극을 부착하여 시편을 형성하였으며

2. 시편을 20~50 $^{\circ}$ C 까지 조절이 가능한 oven 내에 설치된 paraffin oil 속의 전극장치사이에 삽입하고 그림 3에서와 같이 외부회로와 연결하였다

3. 다음 oven 내의 온도를 측정하고자 하는 온도로 맞춘 다음 약 10분 경과후에 전계를 계단형으로 증가하기 시작하였으며

4. 伝導電流의 값은 전계인가후 일정시간(약 5분)이 경과한 후에 측정된 값으로 하였다.

3. 실험결과 및 검토

그림 5는 2장에서 서술한 바와 같은 실험방법에 의해 관측한 伝導電流의 전계의존성을 도시한 것이다. 이로부터 伝導電流는 온도에 크게 의존하며 전계의 증가와 더불어 각기 다른 특성을 갖는 4개의 영역으로 구분됨을 알 수 있다.¹⁹⁾

즉 電氣伝導理論^{10, 15)}과 비교·고찰하여 볼 때 電流密度 J가 전계 E에 비례하는 Ohm 영역인 제1영역과 導電率 σ 가 \sqrt{E} 에 비례하는 Poole-Frenkel 영역인 제2영역, $\ln J$ 가 \sqrt{E} 에 비례하는 Schottky 영역인 제3영역 및 J가 E²에 비례하는 Child 영역인 제4영역으로 구분되었다. 특히 또한 제3영역과 4영역 사이에서 전계의 증가와 더불어 전류가 일시적으로 감소하는 소위 負性抵抗特性이 나타났는데 이들 영역을 구분하여 보면 표 1에서와 같

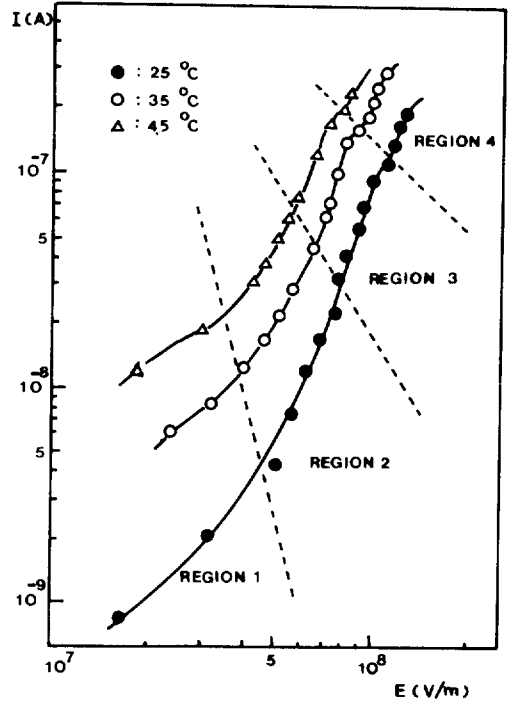


그림 5. 폴리프로필렌에 대한 전도전류의 전계의존성

Fig.5. Electric field dependance of conduction current for polypropylene film (plot of $\ln I$ vs. $\ln E$)

으며, 이중 Ohm과 Poole-Frenkel 및 Schottky, Child 영역에 대한 특성은 이미 저자들에 의해 자세히 보고¹⁹⁾된 바가 있으므로 본 연구에서는 반도체에서 흔히 나타나는 負性抵抗特性에 대해서만 특히 주목하여 고찰하기로 한다.

지금 그림 6은 그림 5의 제 3, 4 영역을 다시 확대하여 도시한 것으로 25 $^{\circ}$ C일 때 약 110MV/m 부근에서 負性抵抗特性이 확실하게 나타나고 있다.

이와 같이 고분자에서 負性抵抗이 나타나는 현상은 Polyethylene, Polymethylemethacrylate, Polysty-

표 1. 전계영역의 구분

Table 1. Division of field region.

Temperature($^{\circ}$ C)	Region(MV/m)				Negative resistance
	1	2	3	4	
25	< 50	50 - 80	80 - 110	110 <	110
35	< 40	40 - 65	65 - 93	93 <	93
45	< 40	40 - 54	54 - 77	77 <	77

rene 등에 대하여 Toureille¹¹⁾에 의해서 보고된 바가 있는데 그는 Polyethylene 필름에 있어서 약 100MV/m 부근에서 나타나는 負性抵抗現象에 대해 다음과 같은 해석을 시도하고 있다. 즉 시료내의 벌크 전류가 전극에서의 접촉주입전류보다 적으면 (음극으로부터 시료내로 전자의 주입이 과다할 때) 음극 부근의 空間電荷密度가 증가하므로 傳導電流은 空間電荷制限電流로 되어 Child법칙에 따르게 되며, 이때의 전류치는 트랩의 존재에 민감한 영향을 받기 때문에 결과적으로 전계의 증가와 더불어 전류값은 Schottky영역에서의 값보다 줄어들게 되어 負性抵抗特性이 나타나는 원인이 된다고 보고있다.

그러나 부성저항이 나타나는 원인에 대하여 정량적인 해석을 내리고자 할 때 이와 같은 설명은 대단히 부족함을 알 수 있게 되어 본 연구에서는 다음에서와 같이 아주 다른 이론의 측면에서 검토하고자 한다.

즉 負性抵抗特性이 나타난다는 사실은 인가전압에 의해 제어될 傳導率의 감소를 의미하며, 또한 傳導率 $\sigma = ne\mu$ 에서 전하의 밀도 n 의 값은 경계면에서의 장벽효과의 영향으로 제한되어 아직 일정값에 머물러 있는 것으로 가정하면 결과적으로는 移動度 μ 의 감소로 설명되어야 하고 경우에 따라 μ 의 감소가 크게 일어날 때에는 그정도에 따라 負性抵抗도 나타날 수 있다고 생각된다. 지금 이와 같은 견해에 따를 때 그림 6에서와 같이 $10^7 \sim 10^8$ V/m의 고전계에서 負性抵抗特性이 나타난다는 사실은 移動度 μ 의 급격한 감소를 의미한다고 볼 수 있으므로 여기서 μ 가 급격히 줄어들기 시작하는 이유는

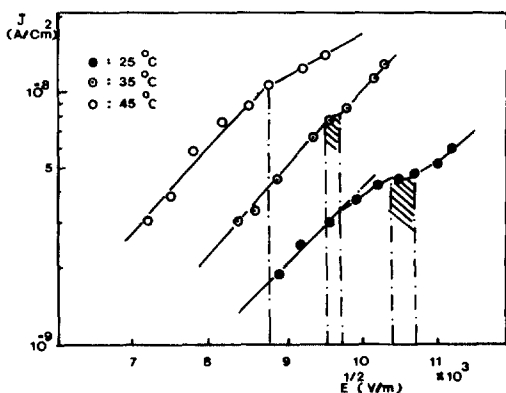


그림 6 폴리프로필렌 필름의 부성저항특성
Fig.6. Negative resistance characteristics of polypropylene film

대단히 중요한 문제로 야기된다.

Gibbons¹⁶⁾ 등에 의하면 이와 같은 현상이 일어나는 원인으로는 인가전계가 높아져서 전자의 드리프트속도 v_d 가 열운동속도 v_{th} 보다 더 커질려고 할 때 전자들사이 또는 전자와 격자원자의 열진동 즉 포논 (phone)사이의 상호작용이 급속도로 늘어나 결국 v_d 의 상한속도는 v_{th} 로 제한되어 그림 7에서와 같이 드리프트속도 v_d 가

$$v_d = v_{th} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{E}{E_c} \right) \right\} \quad (1)$$

단 $E_c =$ critical field
에 따라 포화값에 접근하여 가는 현상때문으로 설명하고 있다

지금 이와 같은 이론의 적합성을 확인하기 위하여 그림 6에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 25, 45, 45°C일 때 電壓制御 負性抵抗이 나타나는 전계는 각각 110, 93, 77MV/m로서 온도의 증가와 더불어 저전계쪽으로 이동하고 있는 현상에 대해 Gibbons 이론을 적용하여 정량적으로 설명하여 본다 즉 負性抵抗特性이 식(1)에서 $v_d = \mu E$ 가 포화되어 일정해 지는 전계부근에서 일어나며, 임계전 E_c 가 일정할 때 $v_{th} = \sqrt{3kT/m}$ 이므로 식(1)은

$$\frac{\text{const}}{\sqrt{T}} = 1 - \exp \left(- \frac{E_n}{E_c} \right) \quad (2)$$

로 표현된다. 여기서 E_n 은 負性抵抗이 나타나는 전계이다. 이로부터 온도T의 증가는 E_n 이 감소하여야 함을 알 수 있으며, 또 이를 근거로 어떤 온도에서 나타나는 負性抵抗領域을 기준으로 하여 온도상승에 따른 負性抵抗領域을 예측하기 위한 온도T의 미소변화분 ΔT 와 E_n 의 미소변화분 ΔE_n 과의 관계식을 구하여 보면 다음과 같다. 지금 식(2)에서 양변의 대수를 미분하면

$$\Delta E_n = - \frac{\Delta T E_c}{2T} \left\{ \exp \left(\frac{E_n}{E_c} \right) - 1 \right\} \quad (3)$$

이 되는데 그림 7에서 $\exp(E_n/E_c) \gg 1$ 이라 볼 수 있으므로 결국 식(3)은

$$\Delta E_n = - \frac{\Delta T E_c}{2T} \exp \left(\frac{E_n}{E_c} \right) \quad (4)$$

로 표현할 수 있다.

따라서 본 연구에서 $v_d/v_{th} = 97\%$ 정도를 관측되는 포화상태라 가정하면 $\exp(E_n/E_c) = 0.03$ 이므로 그림 6에서 온도가 25°C일 때의 E_n 값 즉 110

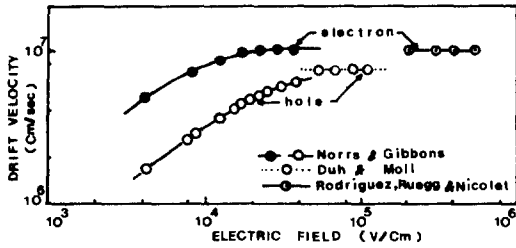


그림 7. 전자와 정공에 대한 속도와 전계의 관계⁷⁾
 Fig. 7. Relation of the velocity and electric field for electron and hole

MV/m를 기준으로 할 때 35°C에서의 이론적인 E_n 의 값을 구하기 위하여 $\Delta T = 10K$, $E_c = 31.4 MV/m$ 의 값들을 식(4)에 대입하면 $\Delta E_n = -17.5 MV/m$ 를 얻음으로서 $E_n = 92.5 MV/m$ 가 되어야 하며, 또 하나의 경우 45°C에서의 이론적인 E_n 값을 35°C일 때와 같은 방법으로 계산하면 76.2MV/m가 되어야 한다. 이 값들은 실제로 그림 6 으로부터 각각 35°C와 45°C에서 실험적으로 얻은 93MV/m와 77 MV/m와 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며, 또한 이로부터 본 연구에서 負性抵抗特性을 설명하기 위하여 제안할 Gibbons의 이론에 바탕을 둔 정량적 해석방법은 매우 적합한 것으로 간주된다.

다음 그림 6에서 T의 증가와 더불어 負性抵抗特性이 나타나는 전계영역의 폭이 좁아지고 있음을 알 수 있으며, 이와 같은 현상은 전술한 바와 같이 負性抵抗特性이 v_a 가 포화되어 일정해 지는 전계 부근에서 일어난다고 볼 때 온도 T의 증가는 負性抵抗特性이 나타나는 전계 E_n 의 감소를 초래하므로 $v_a = \mu E_n = \text{const}$ 로부터 移動度 μ 가 증가하여 결국 負性抵抗領域의 폭이 좁아지는 것으로 설명된다.

4. 결 론

이상과 같이 두께 40 μm 의 isotactic Polypropylene 필름시료에서 일어나는 電氣傳導特性을 고찰하는 과정에서 전계의 증가와 더불어 Schottky와 Chrld 영역 사이에서 負性抵抗特性이 관측되었으며, 이와 같은 특성은 전계의 증가와 더불어 고전계에서 전자들 사이나 또는 전자와 격자원자 진동과의 충돌에 의한 상호작용의 급격한 증가로 인하여 전자의 移動度가 급격히 저하한다는 Giddons의 이론을 인용하여 정량적 설명이 가능하였다. 즉 負性抵抗

領域이 온도의 증가와 더불어 저전계측으로 이동한다는 사실과 실험에 의해 관측된 바와 같이 온도의 증가에 따라 負性抵抗現象이 나타나는 전계의 값이나 또는 외견상 이 영역의 특성모양이 변하는 사실들이 본 연구에서 근거한 이론식을 검토하여 봄으로서 대략 정량적으로 설명이 가능하다.

References

- 1) Hans-Georg Elias, "Macromolecules-2", Plenum Press(New York and London), 1977, pp.874
- 2) 高木謙行·佐々木平三, "ポリプロピレン樹脂", 日刊工業新聞社, 1974, pp.242
- 3) R. Parker, "Technological development of high energy density capacitors", Report of NASA, No. NASA CR, 124926(1976).
- 4) G. M. Sessler and J. E. West, "Foil Electrets and Their Use in Condenser Microphones", J. Electrochem. Soc: Solid State Science, Vol.115, pp.863 (1968).
- 5) John E. Jacobs and Scott A. Remily, "Optimized PVF₂ targets for infrared vidicon camera tubes", Infrared Physic, Vol. 19, pp.1(1979).
- 6) C. W. Reedyk, "Noise-cancelling electret microphone for lightweight head telephone sets", J. Acoust. Soc. Am., Vol.53, pp.1609(1973).
- 7) K. Ikezaki, T. Kaneko, T. Sakabara, "Effect of crystallinity on electrical conduction in polypropylene", J. J. Appl. Phys., Vol.20, pp.609(1981).
- 8) T. Tanaka, "Optical absorption and electrical conduction in polyethylene", J. J. Appl. Phys., Vol.44, pp.143(1973).
- 9) Yoshio Inuishi, "High field conduction and breakdown in solid dielectrics", IEEE transaction on electrical insulation, Vol. EI-15, pp.139(1980).
- 10) J. J. O. Dwyer, "The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics", Clarendon Press (1973).
- 11) A. Tourelle and J. P. Reboul, "High-Field Conduction Phenomena in Polymers", Ann. Soc. Sci., Bruxelles, Vol.89, pp.190(1975).
- 12) F. A. Bovey, "High resolution NMR spectroscopy of polymer", Polymer, Vol. 19, pp.866(1970).
- 13) 李準雄·金容柱·金鳳治 "폴리프로필렌 필름의 전도 현상", 電氣學會論文誌, 第3卷, pp.349(1985).

- 14) 犬石嘉雄・中島達二・川邊和夫・家田正之, "誘電體現象論, 電氣學會(日本), 1973, pp.226
- 15) 家田正之, "高分子の電氣傳導", 電氣學會雜誌(日本), Vol. pp.812(1969)
- 16) J. F. Gibbons, "Carrier drift velocity in silicon at high electric field strengths", IEEE. Trans. Electron device, Vol.14, pp.37(1967).