論 文
36~11~3

폴리에틸렌 텔레프탈레이트중에 트랩된 케리어에 의한 열자격전류의 수치해석

Numerical Analysis of the Thermally Stimulated Currents from Carriers Trapped in Polyethylene Terephalate

金 鳳 洽*·柳 康 植**·李 相 敦***
(Bong-Heup Kim · Kang-Sik Ryu · Sang-Don Lee)

ABSTRACT

It is anticipated that the accuracy of the numerical value obtained by curve fitting is mainly governed by how to evaluate the term of exponential integral involved in the theory of TSC, so that evaluation process of the instegral term concerned is replaced by Romberg numerical integral method instead of the conventional approximation method of asymtotic expansion or Simmons-Tayler with expectation to get the improved accuracy. In order to examine the effectiveness of the proposed method, the new algorithm is tried to adapt to the peak of TSC observed about 356 K im the specimen of polyethylene terephthalate in which carrier is injected by means of corona dischargel. As the results, it is confirmed that the proposed method being cooperated with Romberg numerical intergral is superior to the existing conventional curve fitting method.

1. 서 론

고분자 재료가 지니는 기계적이나 전기적 특성을 근본적으로 이해하기 위해서는 재료의 내부에서 일어나는 분자쇄의 완화현상과 더불어 쌍극자·전자(정공)·이온 등과 같은 하전입자의 거동을 이해하는 것이 기본적이며, 이를 위한 수단으로 종전부터 점탄성 특성 및 유전특성 등의 관측이 이용되고 있으나 근래에는 열자격전류(Thermally Stimulated Current; TSC)법[1] 이 강력한 연구수단으로 인정되어 그 기본이론과 응용에 관한 내용이 여러 방면에 걸쳐 급속도로 발전하고 있다. 특히 관측된 TSC결과로부터 재료내에서 일어나는 하전입자의 거동에 관계된 기본적인 물리적 인자들을 평가할 수 있는 여러가지 해석법이 보고되고 있으나[2] 이들 중에서 Cowell-Woods[3] 에 의해 처음 도입된 이래 지금까지 계속 이용되고 있는 Curve fitting방법은 이와 같은 목적에 부합되는 가장 우수한 해석법으로 평가되고 있다.

이 방법의 요체는 관계된 이론과 실험결과를 일치시키는 과정에서 하전입자와 관련된 인자들을 정밀하게 평가하는 것으로서, 종래의 방법을 더욱 발전시켜 탈분극이나 탈트랩 등과 같은 TSC의 발생원인에 구애받지 않으며 또 실제로 취급되는 유전체에서와 같이 대부분 복합완화 특성이 나타나는 경우에도 적용이 가능한 보다 신뢰성 있는 Curve fitting법에 관한 수치해석법을 이미 보고한 바 있다.[4] 그러나 수치 계산과정에서 필요로하는 이론식중의 지수적분항 $\int_{T_0}^{T} \exp(-E/kT')\,dT'$에 대한 계산 방법으로는 비교적 오차가 큰 점근전개(asymtotic expansion)[5] 나 Simmons-Tayler법[6] 과 같은 근사식 등이 사용되고 있으며, 이 점에 관하여 수치계산을 보다 정밀하게 수행할 수 있는 적분법이

*正 會 員 : 漢陽大 工大 電氣工學科 敎授·工博
**正 會 員 : 漢陽大 理工大 電子工學科 講師·工博
***正 會 員 : 忠北大 工大 電氣工學科 講師
接受日字 : 1987年 3月 10日
1次修正 : 1987年 9月 7日

요망된다.

본 연구에서는 수치계산의 정밀도를 높이기 위하여 종래 사용하던 적분항의 근사계산법을 지양하고 보다 신뢰성있는 계산방법으로 Romberg수치 적분법[7] 을 도입·적용하였으며, 이 방법의 효용성을 확인하기 위한 실험에서 대상재료로서는 일반으로 기계적·전기적 특성이 우수하여 전기절연재료 및 일렉트렛트 재료로서 널리 사용되고 있는 Polyethylene terephthalate (PET)[8,9] 를 선정하여 코로나 방전으로 케리어를 주입시킨 시료에 대해 TSC 특성을 관측·검토하고 그 결과들을 수치계산하여 봄으로서 그의 타당성을 확인하고자 하였다.

2. 적분항의 계산방법

일반으로 TSC는 탈분극전류와 탈트랩전류로 크게 나누어 지며, Bucci-Guiddi[10] 및 Perlman[11] 에 의해 각각 제안된 바 있는 쌍극자에 의한 탈분극 전류식과 트랩된 전하에 의한 탈트랩 전류식을 결론적으로 소개하면 모두 다음에서와 같이 표현할 수 있다.

$$I = A \exp\{-\frac{E}{kT} - B\int_{T_0}^{T} \exp(-\frac{E}{kT'})\,dT'\} \qquad (1)$$

여기서 A와 B는 각각 표 1과 같으며 또한 N, μ_0, E_b, k, T_b, K, β, μ, e, δ, n_{to}, d, ε는 각각 쌍극자 밀도, 쌍극자 모멘트, 바이어스 전계, Boltzman정수, 바이어스 온도, 주파수 인자, 승온 속도, 전자의 이동도, 전자의 전하, 전자의 평균 주입거리, 초기 트랩 밀도, 시료의 두께, 유전율이다. 또 E는 탈분극전류에서는 활성화 에너지, 탈트랩전류에서는 트랩에너지 값이이며, τ_t는 자유전자의 수명으로서 쌍극자의 완화시간 τ와 같은

$$\tau_t = \tau = K^{-1}\exp(\frac{E}{kT}) \qquad (2)$$

이다.

표 1. TSC의 성질에 따른 변수 A, B의 형태

Table 1. Type of the variable A and B in accordance with the nature of TSC.

	Depolarization current	Detrapping current
A	$N\mu_0^2 E_b K/3kT_b$	$\mu e^2\delta^2 n_{to}\tau_t K/2\varepsilon d$
B	K/β	$2K/\beta$

이 식(1)은 Curve fitting방법에 의해 수치계산하는데 필요로 한 기본식이며, 그 계산방법과 알고리듬은 이미 보고된 바가[4] 있으므로 여기서는 식(1) 중에 포함된 지수적분항 $W(T)=\int_{T_0}^{T}(-E/kT')dT'$의 계산방법에 대해서만 고찰하기로 한다. 이 지수적분항은 TSC특성의 물리적 해석에 있어서 매우 중요한 인자이며, 그 계산방법은 많은 연구자들에 의해 제안되고 있으나[12-13] 본 연구에서는 Romberg 수치적분법의[7] 사용을 제안하며, 그 요체를 간단히 소개하면 다음에서와 같다. 지금 Romberg 적분에서의 정적분은

$$W=\int_a^b f(x)\,dx=\frac{h}{2}\{f(a)+f(b)+\sum_{i=1}^{N-1} f(a+ih)\} + C(h)^2+D(h)^4+E(h)^6+\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad (3)$$

단, $h=(b-a)/2^N$

으로 나타낼 수 있으며, 여기서 C, D, E등은 f(x)의 도함수들이다. 이 Romderg수치적분법은 대형공식(trapezoidal rule)을 이용한 근사면적계산, 즉

$$W_{N,1}=\frac{1}{2}[W_{N-1,1}+\frac{b-a}{2^{N-1}}\sum_{\substack{i=1\\ \Delta i=2}}^{2^N-1} f\{a+\frac{(b-a)}{2^N}i\}] \qquad (4)$$

단, $N=1, 2, 3, \cdots\cdots, N_{max}$

$$W_{0,1}=\frac{b-a}{2}\{f(a)+f(b)\} \qquad (5)$$

과 Richardson의 외삽법에 의한 일반외삽공식, 즉

$$W_{N,J}=\frac{4^{j-1}W_{N-1,j-1}-W_{N,j-1}}{4^{j-1}-1} \qquad (6)$$

단, $j=2, 3, 4, \cdots\cdots, j_{max}$

$N=0, 1, 2, \cdots\cdots, N_{max-j+1}$

을 구함으로서 W(T)의 근사해를 구할 수 있다. 여기서 N를 크게할수록 계산된 적분항 W(T)값의 정확도가 높아지며, TSC의 계산에 응용함에 있어서는 적분구간이 크기때문에 계산시간이 길어진다는 결점은 있으나 있으나 이 방법은 피적분 함수의 형태에 관계없이 높은 정확도의 수치해를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

그림 1은 본 Romberg적분법의 수치계산과정을 나타낸 것이며, 여기서 수치계산의 종료는

$$\left|1-\frac{W_{N,j-1}}{W_{N,j}}\right| < e_A \qquad (7)$$

단, e_A는 허용오차

로 하였다.

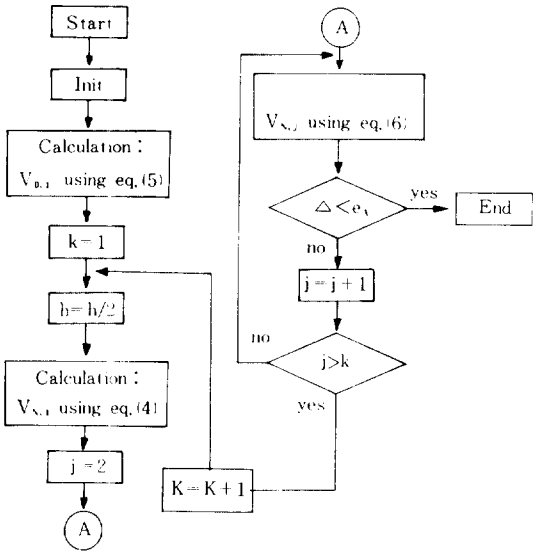

그림 1. Romberg적분법의 계산과정

Fig. 1. Flow chart for Romberg integral method.

3. 실험방법

측정에 사용된 시료는 Du pont사제인 두께 100μm의 PET필름으로서 전극으로부터 시료에 케리어를 주입시키기 위하여 코로나 대전방법을 이용하였다. 코로나 대전장치의 구성도는 그림 2에서와 같으며, 침상전극 B와 일정속도 32 cm/sec로 회전하는 드럼 E에 밀착시킨 시료사이의 간격을 perlman[8] 에 의해 이상적인 거리로 보고된 0.5 mm로 하고 침상전극은 시료에 대하여 −4～−12 kV 사이의 부전압과 +8 kV의 정전압을 인가하였다.

다음으로 대전된 시료를 드럼위에서 떼어내어 시료의 양면에 지름 45 mm의 A1박편 전극을 부착하여 시편으로 하였으며, 이것을 열욕조내에 고정시키고 300～390 K의 온도범위에서 일정한 승온속도 β=0.244 K/sec로하여 TSC를 측정하였다. 그림 3은 코로나 대전 및 TSC측정의 시간적 순서를 도시한 것으로서 V_f는 코로나의 인가전압이고 t_r은코로나로 대전된 시료의 방치시간이며, 또 t_s는 300K까지의 불안정한 완화성분들을 제거하기 위해 일정시간동안 방치하는 시간이다.

4. 실험결과 및 검토

그림 4는 −4～−12 kV 사이의 부코로나와 +8 kV의 정코로나로 상온에서 케리어를 주입시킨 PET필름시료에서 관측한 TSC특성으로서 부코로나의

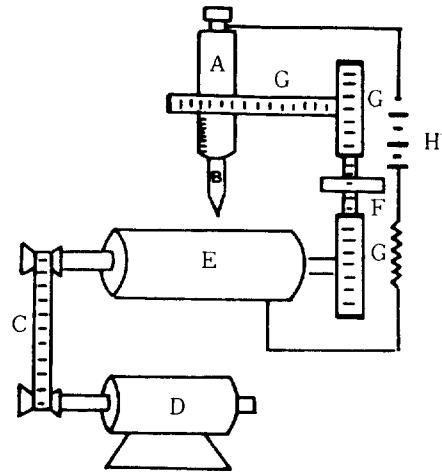

그림 2. 코로나 방전에 의한 케리아 주입 실험장치

Fig. 2. Experimental device for carrier injection by corona discharge.
A : micrometer, B : electrode, C : belt, D : motor, E : specimen roller, F, G : gear, H : dc power supply

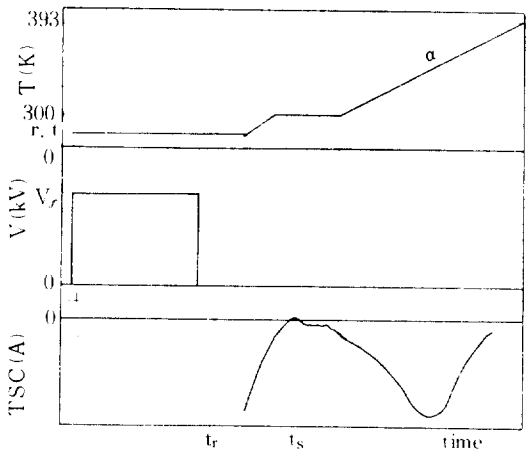

그림 3. TSC측정을 위한 시간적 실험순서

Fig. 3. Time schedule of experimental procedure to measure TSC.

경우에는 인가전압에 관계없이 약 356 K의 온도부근에서 TSC의 최대치 I_m이 나타나고 있으며, 코로나 전압 V_f의 증가와 더불어 −8 kV까지는 I_m의값이 증가하다가 그 이상의 전압에서는 다시 감소하고 있다. 이와 같은 사실은 −8 kV 이상의 인가전압에서는 전압의 상승과 더불어 늘어난 수의 주입전자들이 시료의 표면에서부터 더 먼 곳으로 확산되

어 그곳에 비어있는 트랩들이 충분히 채워지게 되고 영전계면(zero field plan)은 그 중간부위에 생기게 되므로 TSC를 형성하고 있는 탈트랩전하들은 이 영전계면을 기준으로 서로 상반된 전극쪽으로 분류하게 되는 결과로 인하여 그 수의 상대적 차이로 이루어지는 TSC의 값은 분류가 일어나기 전보다 당연히 줄어드는 것으로 생각된다.

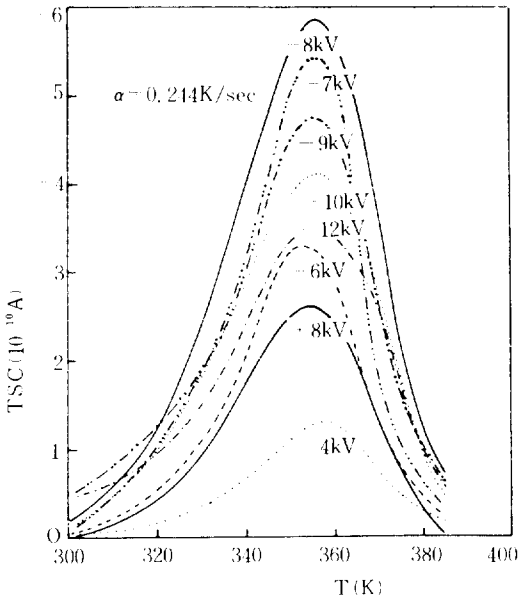

그림 4. 코로나 방전전압 V_f의 변화에 따른 TSC 특성의 변화

Fig. 4. Variational characteristics of TSC in accordance with variation of corona discharge voltage; V_f

또 그림 4에서 −8kV의 부코로나가 같은 전압인 +8kV의 정코로나보다 I_m값이 두배이상 큰 것으로 나타났는데 이것은 일반으로 턴넬(tunnel) 효과에 의존하고 있는 정공주입은 전자주입보다 더 높은 전계에서만 가능하다는 사실로부터 쉽게 이해할 수 있다.

그림 5는 그림 4에서 부코로나인 경우의 TSC 특성으로부터 초기상승법을 이용하여 구한 트랩깊이 E와 코로나 전압 V_f의 관계를 도시한 것으로서 −8kV일 때의 E가 가장 크며, 그 이상에서는 V_f의 증가와 더불어 감소하고 있다.

이와 같은 현상은 주입된 전자의 수가 늘어감에 따라 표면부근의 낮은 트랩부터 깊은 트랩까지 순차적으로 채워져 나가며, −8kV이상에서는 이미

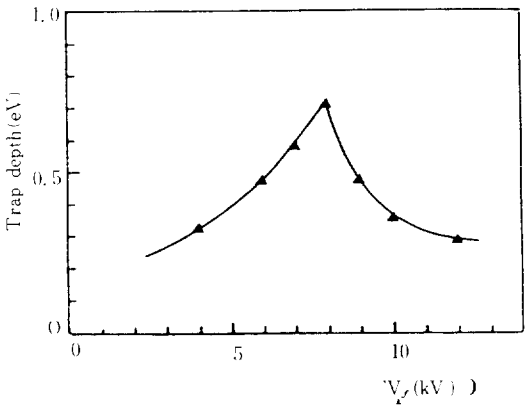

그림 5. 코로나 방전전압 V_f의 변화에 따른 트랩 깊이의 변화

Fig. 5. Variayion of trap depth in accordance with the variation of corona discharge voltage: V_f

언급한 바와 같이 표면부터 더 먼 곳에 있는 낮은 트랩이 그 다음 차례로 채워져 나간다고 가정하였던 사실을 입증한 결과라고 볼 수 있다.

한편 그림 6은 코로나 방전에 의해 주입된 케리어들의 시간의 경과와 더불어 변화하는 양상을 알아보기 위하여 그림 4의 특성중 V_f가 −8kV인 경우의 시료를 상온으로 유지된 암실에서 각각 상이한 일정시간동안 방치한 후의 TSC특성변화를 관측한 것이며, 또 그림 7은 그림 6의 특성들에 대해 초기상승법을 이용하여 구한 트랩깊이 E와 경과시간과의 상관 관계를 표시한 것으로서 그 특징은 방치시간이 길어질수록 최대치 I_m은 줄어들며, 그 발생온도 T_m은 고온측으로 이동하고 있고 트랩깊이는 증가하고 있다.

이와 같은 사실은 방치시간의 경과와 더불어 표면부근의 낮은 트랩에 갇쳐있던 케리어들이 열여기되어 더 안쪽으로 확산·이동하고 거기에 비어 있는 낮은 트랩에서부터 차례로 채워져 나가는 결과로 인해 이미 지적한 바와 같이 영전계면을 기준으로 반대전극쪽으로 향하는 분류현상때문에 I_m의 값은 줄어들고, 또 낮은 트랩에서 열여기되는 케리어들은 분류된 반대방향의 전류를 형성함으로서, 결과적으로 관측되는 TSC는 더 깊은 곳에서 탈트랩된 케리어들로 형성되기때문인 것으로 생각된다.

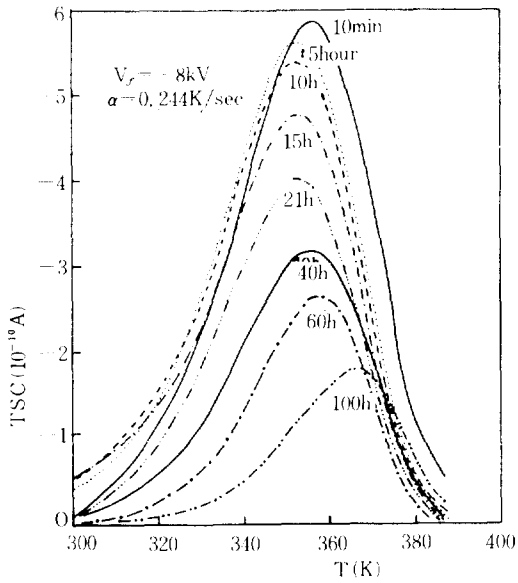

그림 6. 방치시간 경과에 따른 TSC특성의 변화

Fig. 6. Variational characteristics of TSC with increasing deposit time of specimen before experiment.

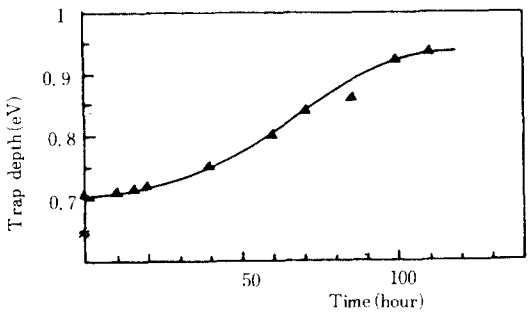

그림 7. 방치시간 경과에 따른 트랩깊이의 변화

Fig. 7. Variation of trap depth with increasing deposit time of specimen before experiment.

5. 수치계산결과 및 검토

그림 8은 실험적으로 얻은 그림 4의 특성중에서 -8kV의 부코로나로 대전시킨 경우의 특성곡선과 Curve fitting법에 의해 수치계산하여 얻은 곡선과를 비교·표시한 것으로서의 0.645 eV의 단일 트랩깊이에서 실험결과와 계산결과가 곡선 전체에 걸쳐 좋은 일치를 보이고 있다. 여기서 수치계산 과정에 사용된 적분항의 계산은 Romber수치적분법을 이용하였으며, 또 계산 당초에 참고한 트랩깊이 E로서

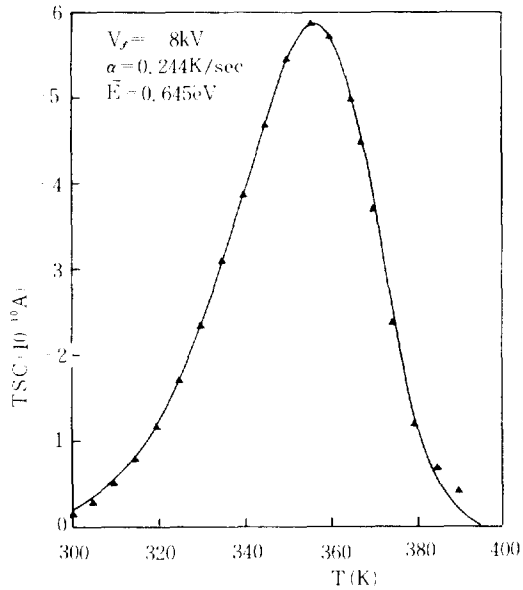

그림 8. Romberg적분법을 사용한 경우의 OCF에 의해 수치계산된 특성과 관측된 실험특성과의 비교

Fig. 8. Comparison of the experimental characteristics (▲) observed with the numerically calculated characteristics (solid line) by means of Optimal curve fitting procedure in which Romberg integral method is used.

는 초기상승법에서 얻은 0.71 eV를 이용하였다.

또 그림 9는 Romberg적분법과 점근전개근사식을 그림 10은 Romberg적분법과 Simmons-Tayler근사식을 사용한 결과들을 비교한 것이며, 실선은 Romberg적분법에 의한 것이고 계산에 필요한 파라메터는 Romberg적분법에서 얻어진 값들을 사용하였다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 피크점부근에서 곡선이 조금씩 어긋나 있으며, 이것은 각각의 방법에 의해 평가된 E값에 약간씩의 차이가 있음을 암시한다.

표 2는 이들 각각의 방법들에 의하여 구한 트래핑 파라메타와 실험값들과의 오차 및 TSC 피크에 대한 이론적 T_m, I_m의 값들을 일괄하여 나타낸 것이며, 여기서 오차는 온도 T_i (i=1, 2, 3,…… N)에서의 TSC의 이론치를 $I(T_i)$, 측정치를 I_i 할때

$$\text{Error}=\frac{\sum_{i=1}^{N}|\ I(T_i)-I_i|}{\sum_{i=1}^{N}|\ I(T_i)|}\times 100 \qquad (8)$$

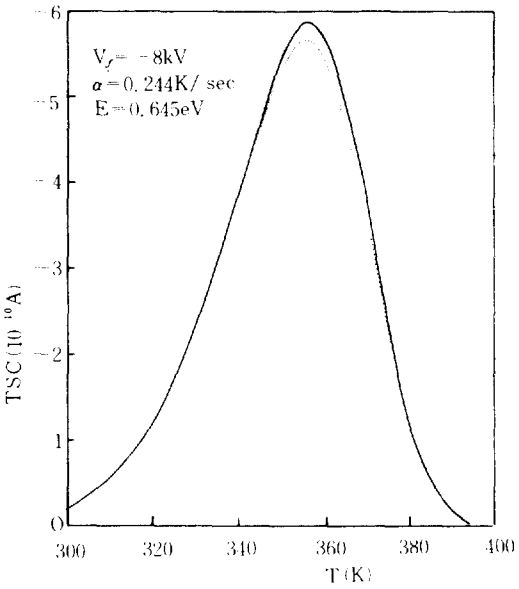

그림 9. Romberg적분법과 점근전개근사법에 의해 계산된 TSC특성의 비교

Fig. 9. Comparison of the characteristics calculated by asymtotic series approximation (dot line) with that obtained by Romberg integral method (solid line).

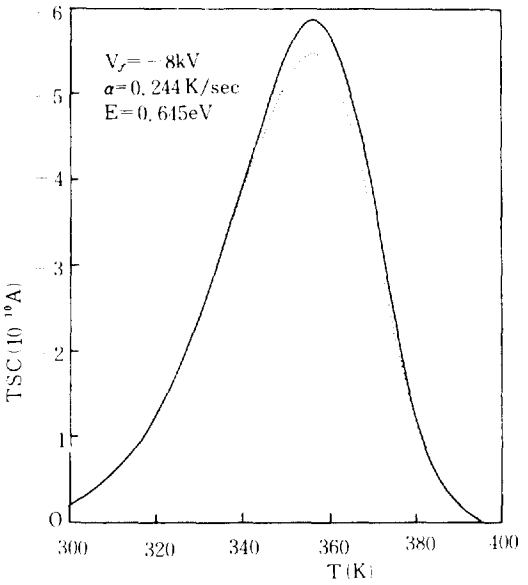

그림 10. Romberg적분법과 Simmons-Tayler 근사법에 의해 계산된 TSC특성의 비교

Fig. 10. Comparison of the characteristics calculated by Simmons-Tayler approximation (dot line) with that obtained by Romberg integral method (solid line).

	Romberg	Asymtotic siries	Simmons-Tayler	Comparison
Trap depth E_t(eV)	0.645	0.664	0.687	0.71 (initial rise method)
Frequency factor; K(sec)	9.67×10^{-6}	1.91×10^{-7}	6.065×10^{-7}	8.933×10^{-7} (initial rise method)
T_m(K)	355.984	355.643	355.210	356 (experimental value)
I_m($\times10^{-10}$A)	-5.897	-5.874	-5.836	-5.9 (experimental value)
Error (%)	5.32	6.843	9.08	

표 2. Ronberg와 점근전개 및 Simmons-Tayler 적분법을 사용하여 수치계산된 피크 파라메터

Table 2. Table of numerically calculated peak parameters by means of the method such as Romberg integral, asymtomtotic series approximation, Simmons-Tayler approximation, respectivily.

인 오차식을 사용하여 구하였다. 이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 Romberg적분법과 점근전개근사식을 사용하여 구한 트랩깊이 E값들의 그 차이는 0.019 eV 정도이었으나, Romberg적분법과 Simmons-Tayler근사식에 의한 E값의 차이는 0.047 eV로서 비교적 큰 차이를 보이고 있다. 또 수치계산 과정에서 구한 TSC피크의 이론적 I_m과 T_m값에 대해서는 Romberg적분법으로 구한 값과 관측된 실험값과는 잘 일치하고 있으나, 점근전개나 Simmons-Tayler근사식으로 계산된 결과들은 관측된 값과는 조금씩 차이를 보이고 있다. 또 식(8)을 이용하여 전 온도범위에서 계산된 오차도 Romberg적분법의 경우가 5.32%로 가장 적은 것으로 판명되었다.

한편, 그림 8에서 Romberg적분법을 이용하여수

치계산으로 구한 트랩깊이 E, 주파수인자 K 값과 초기상승법에 의해 구한 그 값들과 비교하여 보면, 수치계산값을 기준으로 하여 각각 E는 10.08%, K는 90.85% 정도의 큰 차이를 보이고 있다. 이것은 초기상승법이[14] 초기상승 부분에서의 온도를 $T=T_0$로 보고, 적분항을 0으로 가정하여 승온 초기 부분에서의 온도 T와 TSC와의 기울기로부터 트랩깊이를 평가하는데 비하여 Curve fitting법은 승온 초기 부분만이 아닌 전 온도범위에서의 곡선전체를 이론식과 일치시키는 과정에서 정도 높은 트래핑 파라메터를 구하는 방법이기 때문이다.

이와 같은 사실로부터 TSC이론중에 포함되어 있는 지수적분항의 계산 방법으로는 Romberg수치적분법이 가장 신뢰성있는 것으로 평가되며, TSC 측정법을 이용하여 반도체 및 유전체, 절연체 등에서 하전입자와 관련된 기본적 물리량을 정확하게 평가하고자 할 때는 본 연구에서 제안하는 Curve fitting법에 의한 수치계산이 매우 강력한 평가법이 된다고 생각된다.

6. 결 론

1) 본 연구에서는 Curve fitting법에 의해 TSC를 수치계산하는데 있어서 좀 더 그 정밀도를 높이기 위한 방법으로 점근전개나 Simmons-Tayler 근사식과 같은 종래의 지수적 분항의 계산방법을 지양하고 Romberg수치적분법을 도입·적용함으로서 종래의 방법보다 더 정도를 높일 수 있었다.

2) 이와 같은 방법을 확인하기 위하여 코로나 대전방법으로 케리어를 주입시킨 PET시료를 사용하여 침전극의 인가전압 변화와 방치시간 변화에 따른 TSC특성변화들을 관측하였으며, 이것들은 다중트랩의 분포와 시간의 경과에 따라 케리어가 열여기 확산 이동한다는 모델로서 일관된 설명이 가능하였다.

3) 특히 −8kV의 전극전압으로 주입된 시료의 특성에 대하여 수치계산을 적용함에 있어서 지수적분항의 계산 방법으로 종전의 근사식들을 적용하는 것보다 Romberg수치적분법을 사용하는 것이 I_m, T_m 등의 실측치에 더 잘 일치함을 검증할 수 있었다.

4) 또 이론적 계산특성과 관측된 특성들을 광범위에 걸쳐 일치시키는 과정은 Romberg적분법이 제일 적당하였으며, 이때 얻어지는 트랩깊이 E와 관례적인 초기상승법으로 얻어지는 값은 큰 차이가 있음이 확명되었다.

본 연구는 과학재단의 연구비 지원으로 수행되었음을 알리며, 관계당국에 심심한 사의를 표하는 바이다.

REFERENCE

1) J. Van Turnhout, "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electret", Elsevier Sci. Pub. Com., Amsterdam (1975).

2) 前田成欣·阪口清和, "熱刺激電流による トラップのエネルギ深さの 評價ついての 考察", 電氣學會論文誌, Vol. 100, pp. 162−168(1980).

3) T.A.T. Cowell, J. Woods, "The Evaluation of Thermally Stimulated Current Curves", Brit. J. Appl. Phys. Vol. 18, pp. 1045−1051(1967).

4) Kang sik Ryu and Bong Heup Kim, "Numerical Analysis of TSC Peaks by the Optimal Curve Fitting in Polyvilidene Fluoride", Polymer(Korea), Vol, 11, pp. 268−277(1987).

5) R. Chen, Y. Kirsh, "Analysis of Thermally Stimulated Process", Pergamon Press, pp. 322−325(1981).

6) J.S. Simmons and G.W. Tayler, "High−Field Isothermal Current and Thermally Stimulated Currents in Insulating Having Discrete Trapping Le−vel", Phys. Rev. B., Vol. 5, pp. 1619−1629(1972).

7) S. Kuo, "Computer Application of Numerical Method", Addison Wesley, pp. 282−298(1972).

8) P.A. Creswell, M.M. Perlman, "Thermal Currents from Corona charged Mylar", J. Appl. Phys., Vol. 41, pp. 2365−2375(1970).

9) 金子·日野, "ポリエチレン テレプタレートの イオン空間電荷分極", 電氣學會論文誌, Vol. 98, pp. 101−107 (1978).

10) Bucci, C., Fieshi, R and Guidi, G., "Ionic thermocurrents in dielectrics", Phys. Rev., vol. 148, pp. 816 (1966).

11) Robert A. Creswell and M.M. Perlman, "Thermal Current from Corona Charged Mylar", J. Appl. Phys., Vol. 26, pp. 2365(1970).

12) T.R. Jenkins, "On Computing the Integral of Glow Curve theory", J. Comput. Phy., Vol. 29, pp. 302 (1978).

13) M. Balarin, "Improved Approxiations of the Expontial Integral in Tempering Kinetics", J. Therm. Anal., Vol. 12, pp. 169(1977).

14) G.F. Garlic and A.F. Gibson, "The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors", Pro. Phys. Soc., Vol A60, pp. 574(1948).