

論 文
1-2-5

이축 연신된 폴리프로필렌 필름의 電荷注入 現象이 絶縁特性에 미치는 영향

Influence of the Insulating Properties on Charge Injection Phenomena of Biaxially-Drawn Polypropylene Film

李準雄* · 金柄泰** · 朴勝協***
(Lee, Joon-Ung · Kim, Byung-Tae · Park, Seung-Hyub)

요 약

고분자 절연재료에 전하주입시 발생하는 캐리어 트랩현상은 재료의 절연성을 저하시키는데 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 절연재료의 전기적 특성을 개선한다는 측면에서 캐리어의 거동을 파악하기 위해 내열성이 폴리프로필렌보다 우수한 이축 연신된 폴리프로필렌 필름(두께 50 μm)을 선정하여 전계변화에 따른 열자격전류 스펙트라를 분석 검토하였다.

온도범위 303~413 [K]와 전계범위 2~80 [MV/m]에서 열자격전류의 변화를 살펴본 결과 전계 12 [MV/m] 이하에서는 전하주입에 의한 효과가 관찰되지 않았으나 전계가 점점 높아지면 트랩된 공간전하와 전극으로부터 주입된 공간전하가 형성되어 Hetero 및 Homo성 열자격전류 스펙트라가 나타나며 이는 결국 절연파괴를 야기시키는 것으로 예측되어진다.

또한 이축 연신된 시료가 미연신 재료보다 우수한 절연특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

The reduction in dielectric strength of insulating polymer material when applying electric field is known to be substantial due to the trapped carrier effect.

In this study, the carrier property of Biaxially-Drawn polypropylene, which has superior heat-resistance compared to ordinary one, is examined to improve electrical characteristics by measuring TSC spectra as a function of electric field applied to a sample of 50[μm] thickness film.

The TSC spectra in the temperature range of 303~413(K) and electric field of 2~80(MV/m) have shown no observable effect below 12(MV/m) but TSC currents of Hetero- and Homo-peaks formed from trapped space charger and space charger injected from electrode have been observed above that point, which seems eventually lead to dielectric breakdown.

Finally, this study has shown the superior dielectric property of Biaxially-Drawn polypropylene film compared to the non-oriented one for electrical insulation.

*正會員: 光元大 電氣工學科 教授, 工博.

**正會員: 韓國에너지研究所

***正會員: 韓國에너지研究所

1. 서 론

고분자는 작고 간단한 화학적 단량체(Monomer)의 쇄상(Linear or Chain), 판상(Plane) 또는 망상(Network) 구조로 연결되어 있는데 그 구조는 대단히 복잡하여 이들의 성질을 규명한다는 것은 매우 어려우나 특히 이들 고분자 물질은 전기적 성질이 우수하여 전기절연재료, 조명배선재료, 단자류, 콘덴서 및 전기전자제품의 주형재료로도 주목을 받고 있어 이들의 이용범위는 더욱 확대되리라 본다¹⁾

한편, 근년에 직류송전이 주목을 받고 있는데 직류송전시 직류케이블의 절연재료로 플라스틱을 사용하는 경우 재료체적내로 전하주입이 생겨서 절연내력을 저하시키는 것으로 알려져 있다.²⁾³⁾

따라서 직류송전시 절연재료내에 주입된 전하량이나 전하의 종류를 추적하는 것은 절연재료의 특성을 개선하는데 매우 중요한 정보를 얻을 수 있는 것으로 사료된다.

본 연구에서는 내열성이 폴리프로필렌 보다 우수한 두께 50(μm)의 이축 연신된 폴리프로필렌(Biaxially-Drawn Polypropylene, 이하 BDPP라 한다) 필름을 선정하여 전계변화에 따른 열자격전류를 측정하여⁴⁾⁵⁾ 사용시료내에 분극 또는 주입된 전하량을 관찰하여 사용시료의 절연특성을 개선하는데 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시료

폴리프로필렌은 비중이 약 0.9로 수지중 가장 가벼우며 항장력도 폴리에틸렌보다 크고 압축강도와 충격강도도 양호한 특성을 갖고 있다.⁶⁾¹⁹⁾ 또한 용점은 약 170(°C)로 내열성이 열가소성 수지중에서 가장 우수하며 증기나 액체의 투과성이 대단히 적고 투명도, 내열성 그리고 내약품성이 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁾⁶⁾⁷⁾¹⁹⁾

최근에는 물리적, 기계적 성질을 향상시키기 위하여 적당한 온도에서 일축이나 이축방향으로⁸⁾⁹⁾ 연신한 필름을 여러가지 용도에 많이 이용하고 있다.

본 연구에 사용된 이축 연신된 폴리프로필렌 필름(서통화학(주) 제품, MD(Machine Direction) : 450(%), TD(Transverse Direction) : 800(%), 밀도 : 0.93)은 적외선 스펙트라를 측정한 결과 그림 1을 얻었는데 이는 아이소택틱(Isotactic)임이 판명되었다.

2.2 실험방법

그림 2는 본 연구에서 사용된 시료(BDPP)의 열자격전류 실험장치의 블럭선도이며, 이들의 실험장치의 배치도는 사진 1과 같다.

항온조(Toyo Seiki 사), 온도조절장치(Toyo Seiki 사, UTP-137-340) 및 직류전압발생장치(Peschel Instrument Model # H50<U.S.A>)을 이용하였으

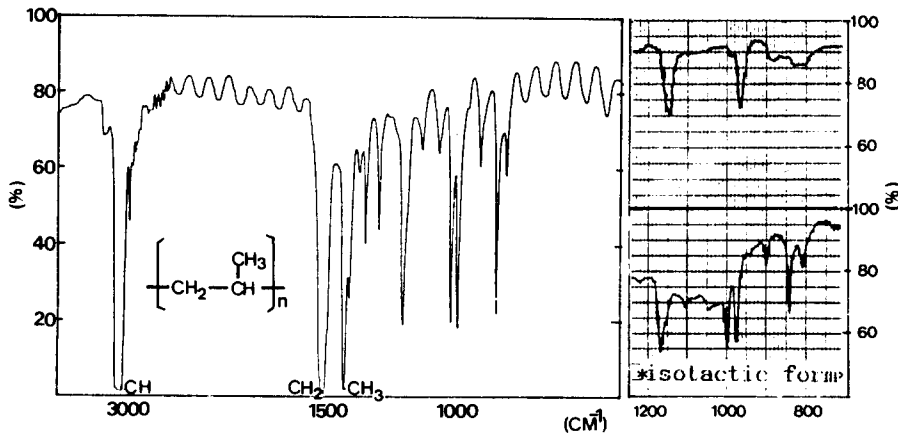
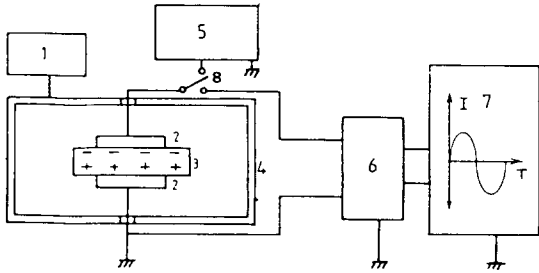


그림 1. BDPP(아이소택틱)의 적외선흡수 스펙트라

Fig. 1. Infrared Spectra of BDPP(primarily isotactic measured by <IR-435 V-03>).



1. Temperature controller 2. Electrodes 3. Specimen
4. Oven 5. D.C Generator 6. Electrometer
7. Recorder 8. Switch

그림 2. 열자격전류 실험장치의 개략도
Fig. 2. Schematic Diagram of Experimental device for TSC.

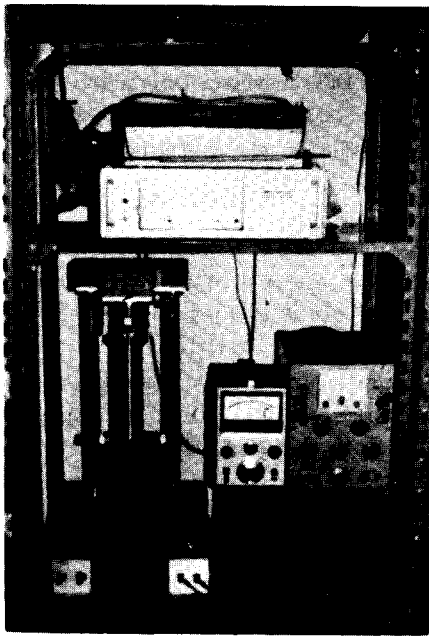


사진 1. 실험장치
Photo. 1. Experimental device.

며 열자격전류는 전위계(Keithly Electrometer, 610 C(U.S.A))와 기록계 (J.J. Lloyd Instrument Ltd. Recorder CR 503(U.K))를 사용 기록하였다.

또한 열자격전류의 실험방법은 금속전극사이에 시료를 삽입하여 항온조내에 고정시켜 형성온도 60 [°C]까지 승온시켜 미리 설정된 시간동안 일정온도로 유지한 다음, 형성온도에서 형성시간 (t_f) 동안 형성전계(E_f)를 인가한다.

형성전계가 인가된 상태에서 상온까지 시료를 급냉시켜 분극상태를 동결한 후 형성전계를 끊고 양전극을 단락시켜 전위계와 기록계에 연결한다. 이때 항온조내의 온도를 일정한 가열속도 β [°C/S]로 승온하여 전위계로 열자격전류값을 측정하면서 기록계에 기록한다.

3. 실험결과와 검토

3.1 형성전계의 변화에 의해 관찰한 열자격전류의 성질

열자격전류의 이론에 관해서는 이미 많이 소개되어(4)(5)(12) 있으므로 여기서는 생략한다.

그림3은 형성온도 60 [°C]에서 2~80 [MV/m]의 전계를 2분동안 인가하여 승온속도 5 [°C/min]로 측정 한 열자격전류 스펙트라인데 80 [°C] 부근에서 관측

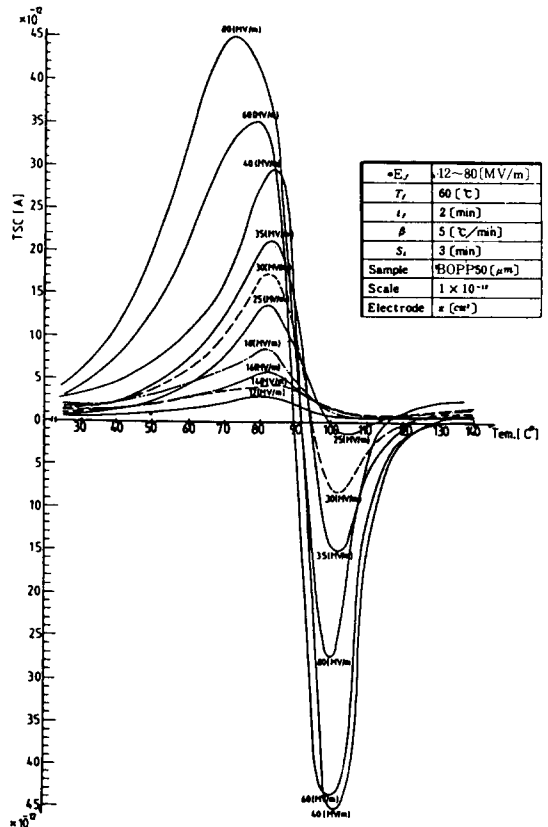


그림 3. 형성전계에 대한 열자격전류
Fig. 3. TSC Spectra Versus forming electric field.

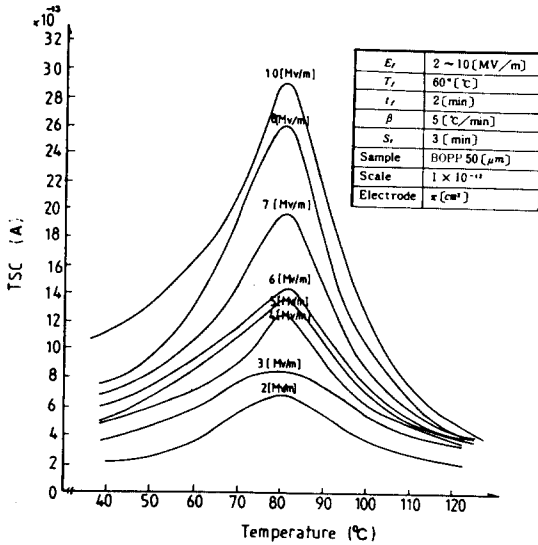


그림 4. 형성전계에 대한 열자격전류
Fig. 4. TSC Spectra Versus forming electric field.

된 헤테로(Hetero) 스펙트라를 β 피크, 105[°C] 부근에서 관찰한 호모(Homo) 스펙트라를 α 피크라 각각 명명하기로 한다.

18(MV/m) 이하의 전계에서는 그림3, 그림4와같이 80[°C] 부근에서 하나의 헤테로 열자격전류 스펙트라인 β 피크만 관측되었으나, 25(MV/m) 이상의 전계에서는 헤테로와 호모 열자격전류 스펙트라인 β , α 피크가 관측되었다. 또한 헤테로 열자격전류 β 피크의 최대 온도 T_m 은 인가전계가 높아지면 저온측으로 이동하는 경향이 있으나 호모 열자격전류인 α 피크의 최대 온도 T_m 은 약 105[°C]로 일정함을 알 수 있다.

많은 고분자 연구자들은 폴리프로필렌의 유전 특성과 기계적 특성에 관하여 연구하였는데 Kramer 등은¹⁰⁾ 온도 범위 -70~150[°C], 주파수 150~3×10⁵ [Hz] 사이에서 폴리프로필렌의 유전 특성을 60 [°C]와 120[°C] 부근에서 β 피크와 α 피크를 각각 얻었는데 β 피크는 비정질 영역에서 α 피크는 결정질 영역에서 각각 나타나며, β 피크와 α 피크의 활성화 에너지는 각각 28[kcal/mole](=1.2[eV])과 150 [kcal/mole](=6.52[eV])라 보고하고 있다.

또 McCrum 등도¹⁰⁾ 폴리프로필렌의 기계적 완화현상에 관하여 연구하였는데 0[°C]와 100[°C] 부근에서 각각 β 피크와 α 피크를 얻었다.

특히 α 피크는 열처리하면 고온측으로 이동함을 알 수 있는데, 이는 열처리로 결정질의 조직양상이 변

화하기 때문이라고 보고하고 있는데, Kramer의 유전완화현상에서 나타나는 α 피크가 결정질에서 나타나는 것과 같은 현상으로 나타나는 것으로 사료된다.

그런데 그림3, 4에서 얻은 열자격전류 스펙트라의 주 피크는 12(MV/m) 이하 저전계인 경우, 비정질 영역에서 하나의 β 피크만이 나타나나 전계 25~40(MV/m) 사이에서는 비정질 영역에서 헤테로 β 피크와 결정질 영역에서 호모 α 피크가 각각 나타나며, 전계 60~80(MV/m) 사이에서는 T_m 가 저온측으로 이동하는 대단히 큰 헤테로 β 피크와, 호모 α 피크가 각각 비정질 영역과 결정질 영역에서 나타나는 것으로 사료된다. 또 호모전류가 나타나는 T_m 는 105 [°C]로 일정하며 호모전류의 진폭은 40(MV/m) 일 때 가장 크고 그 이상의 전계 영역에서의 호모전류의 진폭은 점점 적어짐을 알 수 있다.

(1) 2(MV/m) < E_f < 12(MV/m)

그림5는 그림4에서 전류밀도(J)를 계산하여 전계의 함수로 도시한 것인데 서로 비례관계를 나타내고 있다.

폴리프로필렌은 원래 무극성으로 알려져 있으며 이축으로 연신된 시료를 밀도구배법에⁷⁾ 의해 약 80%의 결정화도를 얻었는데 이는 미연신시료보다 결정화도가 매우 높아서 β 피크는 비정질 영역에서 산화로 생긴 "OH"기(基) 또는 "CO" 극성기(極性基)가 그림5에서와 같이 저전계에서 서서히 배향 및 이동하기 시작하여 약 10(MV/m)에서는 배향 또는

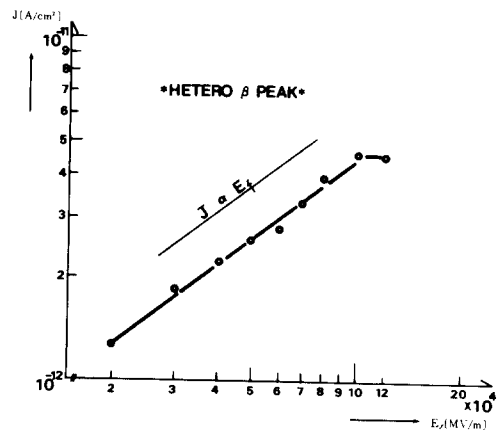


그림 5. 헤테로 β 피크 전류의 형성전계(2(MV/m) < E_f < 12(MV/m))의존성

Fig. 5. Forming field(2(MV/m) < E_f < 12(MV/m)) dependence of Hetero β peak current.

이동이 완료되어 포화하기 때문인 것으로 사료되며, 이들이 탈분극되면서 열자격전류 스펙트라가 나타나는 것 같다.

또한 전계 12[MV/m]이하에서 측정한 열자격전류 스펙트라의 최대온도 T_m 는 형성전계에 의존하지 않고 일정하였는데 이는 특정식 $P_0 = \frac{m^2}{3kT_f} E_f$ 에¹¹⁾¹²⁾ 잘 일치함에 따라 일정한 에너지를 갖는 쌍극자의 기여임을 확인할 수 있었다.

즉 형성온도 60(°C), 12[MV/m]이하의 전계영역에서는 쌍극자의 기여로 분극현상이 나타나며, 이 경우 전하의 주입은 어려울 것으로 예측할 수 있다.

(2) 12[MV/m] < E_f < 40[MV/m]

(1) β 피크

그림6은 그림3의 80(°C)부근에서 나타나는 β 피크를 12[MV/m] < E_f < 40[MV/m]사이의 전계영역에서 얻은 최대온도 T_m 와 전류밀도 J의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 나타낸 바와 같이 형성전계 12[MV/m]이하에서는 T_m 이 일정하나 그 이상의 전계에서는 T_m 이 높아짐을 알 수 있는데 이들의 메커니즘은 상이함을 암시하여 준다.

일반적으로 트랩공간전하에 의한 열자격전류의 성질은 시료내의 한정된 트랩밀도 때문에 형성전계의 인가와 더불어 전극으로부터 주입된 전하가 트랩되기 시작하여 모든 트랩준위에 다 채워진 후에는 더 증가하지 못하며 전계가 그 이상으로 증가하여도 포

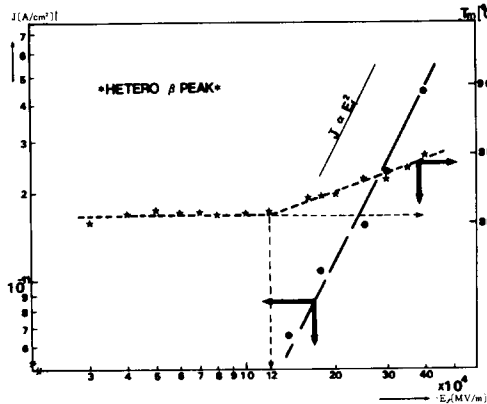


그림 6. 헤테로 β 피크 전류의 형성전계(12[MV/m] E_f < 40[MV/m]) 의존성과 최대온도 관계
Fig. 6. Relationship of forming field(12[MV/m] E_f < 40[MV/m]) dependance and maximum temperature Hetero β peak current.

화하는 특성이 나타날 것이다. 따라서 그림6에서의 피크들의 기원은 비정질내 주입된 트랩공간전하의 영향으로¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ 나타나는 것으로 사료된다.

(2) α 피크

그림3의 105(°C)부근에서 나타나는 α 피크를 12[MV/m] < E_f < 40[MV/m]사이의 전계영역에서 얻은 최대온도 T_m 과 전류밀도 J의 변화를 나타낸 것이 그림7이다.

그림7에서 알 수 있는 바와 같이 전계의 변화에 상관없이 α 피크의 T_m 가 일정한 것은 결정질 내의 같은 준위에 트랩된 하전입자들이 탈트랩되면서 나타나는 스펙트라로 사료된다.

그런데 형성전계 12[MV/m]로 부터 전계를 점점 증가시켜가면 전위장벽이 쇼트키효과로¹³⁾ 매우 낮아져서 전자주입이 쉽게 이루어져 시료내의 호모성 공간전하가 형성된 것이 α 피크로 나타나는 것으로 생각된다.

(3) 40[MV/m] < E_f < 80[MV/m]

그림8에서 나타낸 바와 같이 이 영역에서 형성전계에 따른 전류밀도의 기울기는 E_f < 40[MV/m] 이하의 전계영역에서의 그것보다 감소하는데,

이 사실은 주입된 전하들이 시료내에 존재하는 헤

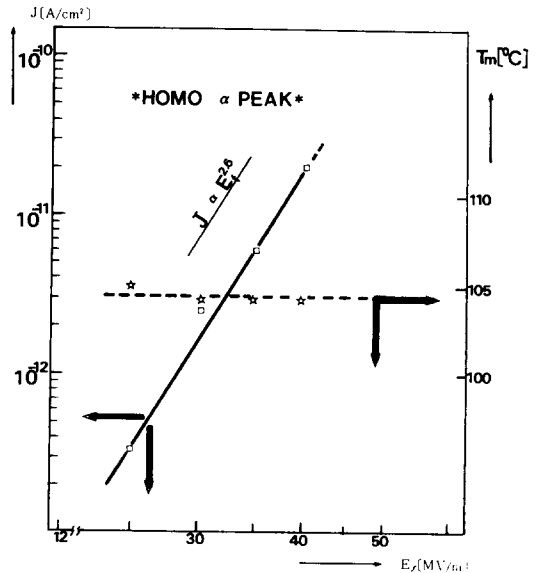


그림 7. 호모 α 피크 전류의 형성전계(12[MV/m] < E_f < 40[MV/m]) 의존성과 최대온도 관계
Fig. 7. Relationship of forming field(12[MV/m] E_f < 40[MV/m]) dependance and maximum temperature of Homo α peak current.

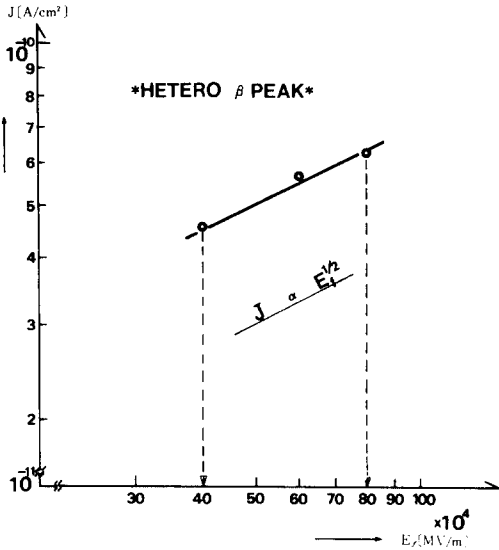


그림 8. 헤테로 β 피크 전류의 형성전계(40(MV/m) <math>\langle E_f \rangle < 80(MV/m)</math>) 의존성

Fig. 8. Forming field(40(MV/m) <math>\langle E_f \rangle < 80(MV/m)</math>) dependance of Hetero β peak current.

테로 전하들과 재결합함을 암시하여 준다. 따라서 이 전계영역에서는 시료내에 주입된 헤테로 및 호모성 전하가 절연과파를 야기시킬 것으로 사료된다.

3.2 폴리프로필렌(PP)필름과 이축

연신된 폴리프로필렌 (BDPP) 필름의 전하량

PP 필름과 BDPP 필름의 전하량을 전계의 함수로 나타낸 것이 그림9이다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 각 영역의 경계전계는 BDPP 필름이 PP 필름보다는 높음을 알 수 있는데, 이는 이축 연신으로 결정화도가 높아지기 때문으로 사료되며 동일전계에서 PP의 전하량은 BDPP의 그것보다 큰 데, 이들 전하들은 비정질 내에 존재하는 쌍극자 또는 비정질내에 트랩된 하전 입자가 주된 기여로 나타나기 때문에 쉽게 탈분극 또는 재결합될 것으로 생각되며, 이와는 반대로 BDPP인 경우에는 결정화도가 높으므로 재결합이 쉽게 이루어지지 않을 것으로 사료된다.

결국 절연재료나 능동소자의 재료로는 BDPP가 PP보다 우수함을 예측할 수 있다.

3.3 활성화에너지와 완화시간

그림3에서 나타난 열자격전류 스펙트라에 초기상

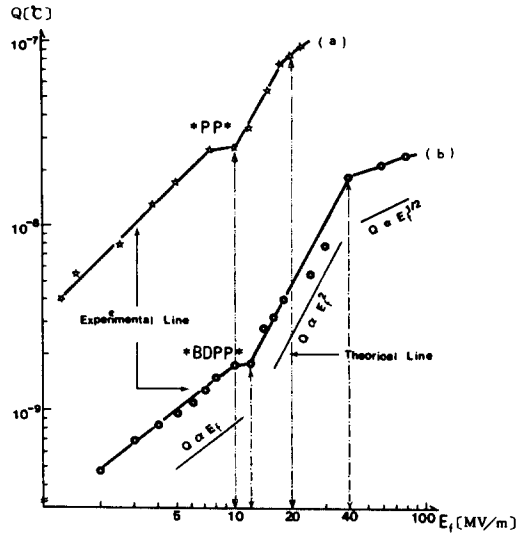


그림 9. 형성전계에 대한 전하량 Q 비교

Fig. 9. Comparison of Stocked charged Q Versus forming electric field.

(a) Curve : $T_f = 60(^{\circ}C)$, $t_f = 1(M_n)$.

$\beta = \frac{130(^{\circ}C)}{30(M_n)}$, electrode = Silver paste,

Sample dia = 42(mm), $d = 40(\mu m)$

(b) Curve : $T_f = 60(^{\circ}C)$, $t_f = 2(M_n)$,

$\beta = 5(^{\circ}C/min)$, electrode = Silver paste,

Sample dia = 20(mm), $d = 50(\mu m)$

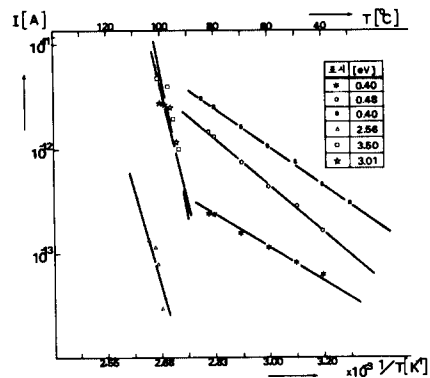


그림10. 초기상승법에 의한 활성화에너지

Fig. 10. Activation Energy Obtained by initial rise method.

$T_f = 60(^{\circ}C)$, $t_f = 2(M_n)$, $\beta = 5(^{\circ}C/min)$,

electrode = Silver paste, Sample dia = 20

(mm), $d = 50(\mu m)$

표 1. 열자격전류 스펙트럼에서 얻은 결과
Table 1. Summary of results obtained TSC spectra

구 분	표 시	전하별	최대온도(T_m)	활성화에너지 및완화기간	초기상승법
2(MV/m) < E_f < 12(MV/m)	*	हे테로	82(°C)	E (eV)	0.40
				τ_0 (day)	7.9×10^{-9}
12(MV/m) < E_f < 40(MV/m)	o	हे테로	82(°C)	E (eV)	0.48
				τ_0 (day)	4.81×10^{-10}
	Δ	호 모	105(°C)	E (eV)	2.56
				τ_0 (day)	4.81×10^{-38}
40(MV/m) < E_f < 80(MV/m)	s	हे테로	85(°C)	E (eV)	0.40
				τ_0 (day)	8.96×10^{-9}
	□	호 모	101(°C)	E (eV)	3.50
				τ_0 (day)	3.17×10^{-51}
	☆	호 모	100(°C)	E (eV)	3.01
				τ_0 (day)	1.15×10^{-44}

승법 즉, $I(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp(-\frac{H}{kT})$ 식으로부터⁽¹⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

$\ln I(T) \sim \frac{1}{T}$ 의 관계를 도시한 것이 그림 10인데, 이 그림의 기울기로부터 활성화에너지 H를 구할 수 있으며, 또 식 $\tau = \tau_0 \exp(\frac{H}{kT})$ 에 대입하면 결국 완화시간도 구하여진다. 이 결과를 표 1에 수록하였다.

4. 결 론

두께 50(μm)의 이축 연신된 폴리프로필렌 필름을 형성온도 60(°C), 형성전계 2~80(MV/m)를 2분간 인가하여 제작한 BDPP 필름의 열자격전류를 관측한 결과 2개의 피크를 얻었는데,

(1) 105(°C) 부근에서 나타난 호모(Homo) α 피크는 결정질내에 깊게 트랩(trap)된 하전입자의 기여로 생기는 것 같다.

(2) 80(°C) 부근에서 나타난 헤테로(Hetero) β 피크는 12(MV/m) 이하의 전계에서는 쌍극자분극에 의한 기여로 생기나, 전계가 점점 높아지면 트랩된 공간전하와 전극으로부터 주입된 공간전하가 형성되는 것을 확인하였다.

(3) β 피크와 α 피크의 활성화에너지는 약 0.4~0.48(eV)와 약 2.56~3.50(eV)를 각각 얻었다.

(4) $E_f < 12$ (MV/m), 60(°C)에서는 전하의 주입이 일어나지 않으나, 그 이상의 전계에서는 헤테로 및 호모성 전하가 주입됨을 확인하였다.

(5) 이축 연신된 재료가 미 연신 재료보다 우수한 절연특성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 高木謙行·佐 木平三, "ポリプロピレン樹脂", 日刊工業新聞社, pp. 242(1974).
- 2) A. C. Lilly and J. R. McDowell, High-Field Conduction in Film of Mylar and Teflon, J. Appl. Phys., 39, 1, pp. 141-147(1968).
- 3) A. Bradwell et al; Proc. Instr. Elect. Engrs 118, 247(1971).
- 4) R.A. Cresswell et M.M. Perlman, Thermal Current from Corona charged Mylar, J. Appl. Phys., 41, pp. 2365-2375(1970).
- 5) J. Van Turnhout, "Thermally stimulated discharge of Polymer Electrets" Elsevier Sci. Pub. Co. (1976).
- 6) 高木謙行 外, "ポリプロピレン"樹脂, 日刊工業新聞社, pp. 11-94(1969).
- 7) F.W. Billmeyer, JR, "Textbook of polymer science" wiley inter sci. 2nd ed., pp. 159-180 (1971).
- 8) 박 정후 외, "이축 연신 PET의 내부구조 변화와 전기적 절연 강도 특성" 대한전기학회, 34, pp. 97-106(1985).
- 9) K. Yahagi, "Dielectric properties and morphology in polyethylene" IEEE Trans. Elec. Insul. Vol. EI-15, pp. 241-250(1980).
- 10) N. G. McCrum, B.E. Read et G. Williams, Anelastic and Dielectric effects in Polymeric solids, John Wiley et Sons, pp. 377-387(1967).
- 11) C. Bucci, R. Fiesh et G. Guidi, "Ionic Ther-

- mocurrents in Dielectrics"; Phys. Rev.148, pp. 816-823(1966).
- 12) T. Hino, A Method for Measurement of Distribution of Dipole Relaxation Times by TSC, J.J.Appl. Phys., 12, 4, pp. 611-612(1973).
- 13) 日本電氣學會, "誘電體 現象論" pp. 203-242 (1975).
- 14) 이 준웅외, "저밀도 폴리에틸렌 일렉트레트에 있어서 캐리어의 성질과 Trap 깊이 해석에 대한 연구" 대한전기학회, 29, pp. 511(1980).
- 15) S. Meata and K. Sakaguchi, A new Method for Determining the Trap Depth from Thermally Stimulated Current, J. Appl. Phys. 19. 4. pp. 587-606(1980)
- 16) G.F.J.Garlick et A.F.Gibson, The electron trap mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors, Proc. Phys. Soc., A-60, pp. 574(1948).
- 17) A.J.Dekker, Electrical Engineering Materials(Ed by prentice - Hall Inc., U.S.A.) pp.39 (1959).
- 18) Heinz von Seggern, Identification of TSC Peaks and Surface-Voltage Stability in Teflon FEP, J. Appl. Phys, 50, 4, pp. 2817-2821 (1979).
- 19) Van Vlack, "Materials science for Engineers" Addison-wesley Com., pp.100-148(1970).