

## 고전계인가 고분자 절연재료의 전도현상에 관한 연구

### A Study on the Electrical Conduction in Insulation Material with High Voltage Treatment

임 헌 찬\*.정 재 희\*\*.이 덕 출\*\*\*

Hun-Chan Im·Jae-Hee Chung·Duck-Chool Lee

#### ABSTRACT

In this study, Current vs. Temperature characteristics of polyethylene with high-voltage treatment and crystallinity have been studied. The current curve( $I_{th}$ ) shows two peaks at 85[°C] and 50[°C], respectively.

Trapping of carriers proceeds during the high-field treatment, and it is clear that  $I_{th}$  arises from the drift of carriers under the external voltage( $V_b$ ). From the results of TSC of HDPE and LDPE. It is realized that the traps are relation to the crystallinity.

#### 1. 서 론

종래의 전기 및 전자분야에 사용되었던 절연재료는 주로 무기질 재료이었으나, 최근 고분자 화학의 눈부신 발전과 고분자 성형기술의 발달에 의하여 출연된 고분자 재료는 물리적 및 화학적 성질 특히 전기적 성질이 우수하여 전기 절연재료, 유기 반도체 재료, 의료기기의 재료등<sup>1),2)</sup>에 이르기까지 고분자 재료의 이용이 날이 갈수록 확대되고 있으며 특히 최근에는 고분자 재료가 일렉트렛(Electret)

의 재료로 많이 사용되고 있는 추세이다.

기능성 재료로 응용되고 있는 일렉트렛은 1920년경 악스류의 전기 전도에 관하여 연구하고 있던 일본의 Equchi가 처음 발견한 아래 일렉트렛의 특이한 성질에 대하여 많은 연구자들은 관심을 집중하기 시작하였으며, Gross<sup>3)</sup>는 악스 일렉트렛에 관한 연구결과들로부터 일렉트렛의 전하이론을 제시하였다.

그 이후 높은 절연성과 매우 얇은 필름상 그리고 임의의 모양을 얻을 수 있는 고분자 재료를 이용한 고분자 일렉트렛가 출현하게 되었다.

\* 대구공업전문대학 전기과

\*\* 서울산업대학교 산업안전공학과

\*\*\* 인하대학교 전기공학과

제작에 따라 일렉트레트를 분류하면, 시료를 가열한 후 직류 고전계를 인가하여 얻어지는 것(Thermo electret), 광을 조사하여 얻어지는 것(Photo electret),  $\gamma$  선이나 전자선의 조사에 의한 것(Radia electret), 코로나 방전에 의한 것(Electro electret) 등에 의한 여러가지 방법으로 제작하고 있다. 최근 전력수요의 급증에 따라 전력계통의 초고전압화, 대용량화와 더불어 전기, 전자기기의 소형·경량화, 고성능화, 고신뢰화 추세에 따라 절연 설계는 고도 다양화한 가혹한 조건을 요구하게 되었다. 이러한 상황下에서의 절연설계는 종래의 경험적인 검사만으로는 불충분하고 전기 물성론적인 수법으로 미시적 입장에서 절연재료가 갖는 기초적 성질을 충분히 이해한 뒤 그 성질을 제어함으로서 절연 능력의 향상, 사용목적에 맞는 재료의 개발이 바람직하다. 지금까지 고분자의 전기 절연재에 있어서 전기전도기구, 절연 열화기구 등에 대해서는 많은 연구가<sup>4,5)</sup> 행해졌으며 측정기술 및 물성론의 발전에 의해 기본적 성질이 점차 규명되어지고 있으나, 고분자는 복잡한 분자구조를 가지고 있고, 불순물을 함유하고 있기 때문에 고분자중에서의 도전성 캐리어의 생성, 이동 및 축적 과정등의 물성적 해명에 미흡한 점이 많이 남아있다. 본 연구에서는 고분자 시료내의 캐리어의 성질과 실태를 규명하기 위하여 폴리에틸렌의 고전압 인가시와 무인가시의 전류-온도 특성을 검토하였으며, 저밀도 폴리에틸렌과 고밀도 폴리에틸렌을 이용하여 전류-온도특성에 미치는 결정화도의 영향을 분석하였다.

## 2. 고분자 재료의 전도이론

### 2.1 전하 캐리어(Charge Carriers)

고분자 중의 전도전류밀도  $J$ 는  $k$ 종의 캐리어 전하량, 밀도, drift속도 및 이동도를 각각  $q_k$ ,  $n_k$ ,  $v_k$  및  $\mu_k$ 라 하면

$$J = \sum_k q_k n_k v_k = (\sum_k q_k n_k \mu_k) E = \sigma E \quad (1)$$

(단,  $\sigma$ 는 도전율,  $E$ 는 전계이다.)

로 표시된다<sup>6)</sup>. 일반적인 고분자에서 저전계에서는  $\sigma$ 가  $E$ 에 의존하지 않고 ohm의 법칙을 만족하지만 고전계에서는  $\sigma$ 가 특유한 전계 의존성을 나타내며 비 ohm적인 전도를 나타내는 경우가 많다. Carrier

의 종류에 의해서 전자성전도(전자 또는 정공)와 이온성 전도(정, 부이온)으로 크게 나누어지며, 캐리어는 전극으로부터의 주입과 고분자 내부에서 얻어진다. 고분자 내부에서 캐리어의 발생은 분자구조, 고분자 합성시의 촉매잔사(殘查)라든가 혼입첨가제 및 고분자의 분자구조 중의 불규칙 부분이 관계한다.

전자성 전도에 있어서는 전극과 고분자의 전자상태에 의해 ohmic성 접촉 또는 blocking성 접촉으 나타내며 고전계에서는 전극계면의 전위장벽을 Schottky효과나 Tunnel효과에 의하여 전자가 고분자에 주입하게 된다.

한편, 이온성전도의 경우 보통 고분자에서는 전극으로부터 이온의 공급이 없기 때문에 전류를 흐르게 하면 완만하지만 이온농도는 감소하고 또한 고분자 내부에서 발생하여 이동한 이온은 전극계면에서 충분히 전하고 환이 될 수 없을 때 전극계면 부근에서 분극을 일으킨다.

고분자 시료에  $t = 0$ 에서 전계  $E$ 를 인가하면 임의의 시간  $t$ 에 관측되는 단위면적당 전전류  $J(t)$ 는 확산전류를 무시하고 캐리어를 Single Carrier라 하면,

$$J(t) = g_n(x, t) \mu(x, t) E(x, t) + \frac{(dD)(x, t)}{dt} \quad (2)$$

(단,  $D$ 는 전기변위밀도,  $x$ 는 거리이다.)

와 같이 전도전류에 의한 1항과 변위전류에 의한 2항의 합으로 표시된다<sup>6)</sup>.

저온에서는 시간에 대하여 급속히 변화하는 부분과 완만하게 감소하는 부분으로 구성되며 일반적으로 저전계에서 급속히 변화하는 부분은 2항에 대응하는 것으로 소위 흡수전류라 부른다. 그리고 배향분극, 계면분극 및 공간전하 형성에 관련되는 전류성분은 비교적 완만하게 변화하는 전류성분이다.

이 이외에 전계인가 직후에는 전극간의 기하학적 용량을 충전하는 전류 및 전자·원자분극에 의한 성분이 흐른다. 전기전도의 대상은 제1항의 전도성분이며 이의 특성을 밝히는 것이 실험상으로 매우 중요한 것이다.

### 2.2 여러가지 고전계전도 기구

고전계도전 기구는 다음의 Table 1과 같이 전극제한형과 bulk제한형으로 나눌 수 있다.

Table 1 Various mechanism for high field conduction

Mechanism	Field Dependence
Electrode-limited type	
Schottky	$J = J_0 e \times P(\beta_s \sqrt{F}/kT)$
Tunnelling	$J = A_e \times P(-B/F)$
Bulk-limited type	
Poole-Frenkel	$J = J_0 e \times P(\beta_{PF} \sqrt{F}/2kT)$
Hopping	$J = J_0 \text{Sinh}(e F \lambda/2kT)$
SCLC	$J = (9/8) \epsilon \mu e V^2/d^3$

### 3. 실험

시료는 필름상 고분자인 고밀도 폴리에틸렌(H-DPE, Yukalon PX40)과 저밀도 폴리에틸렌(L-DPE, Yukalon LK-50)을 사용하였으며 두께는  $20\ \mu\text{m}$ 이고 물리적 특성은 Table 2에 표시하였다. 폴리에틸렌은 합성고분자중에서 가장 간단한 분자구조를 가진 것 중에 속하며 무정형부분과 결정부분이 존재하고 있다고 할 수 있다. 전극으로 써는 주로 고분자필름상 양면에 금(Au)을  $5 \times 10^{-5}\ [\text{torr}]$  정도의 진공상태에서 진공증착하였다. 전극단에서 전계를 완화시키기 위하여 확산단으로 하였고, 상부전극의 직경은  $9.5\ [\text{cm}]$ , 주전극의 직경은  $7\ [\text{cm}]$ 이며, 주전극 외측에는 보호환 전극을 설치하였다.

Table 2 Sample description

	Melt Index	Melting point	Density g/cm <sup>3</sup>	Crystallinity
LDPE (Yukalon-LK50)	4	115°C	0.924	46~47%
HDPE (Yukalon-px40)	1.6	135°C	0.960	82~84%

시료를 Fig. 1(a)로 표시한 장치에 설정하고,  $10^3\ [\text{torr}]$  정도의 진공으로 한 다음  $O_2 20\ [%]$ 와  $N 80\ [%]$ 의 혼합가스를 이용기에 넣고, 그 분위기중 일정온도( $T_e$ )에서 고전계( $F_e$ )를 일정시간( $t_e$ )동안 인가하여 시료가 고전계 처리되도록 하였다. 이와 같이 고전계가 일정시간 인가된 다음 고전계를 제거하고 일정시간( $t_e$ ) 경과한 후 시료를 Fig. 1(b)에 표시한 항온기내에 설정하고, 시료가 일정한 온도로 되었음을 확인하고 나서 실험목적에 따라 외부에서 미소 바이어스 전압( $V_b$ )의 인가 혹은  $V_b = 0$ 의 경우를 취하였다.  $V_b$ 를 인가하는 경우 흡수전류가 거의 관측되지 않는점에서 외부 미소 전압이 인가한 그대로 일정한 승온속도( $\beta$ )로써 온도를 상

승시키면서 전류를 측정하였다.  $V_e = 200\ [\text{V}]$ ,  $T_e = 25\sim30\ [\text{°C}]$ ,  $\beta = 0.4\ [\text{°C}/\text{min}]$ , 고전계 인가시의 분위기로써 진조  $O_2 20\% + N 80\%$ 의 상태를 주로 본 실험에서 표준 실험 조건으로 하였다.

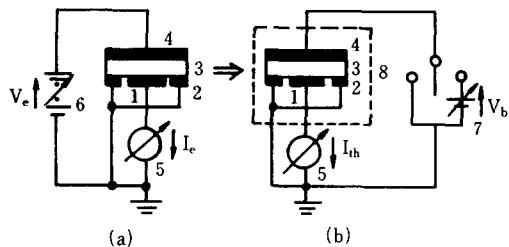


Fig. 1 Schematic diagram of Experimental apparatus for the measurement of thermally stimulated current; (1) main electrode of 7cm diameter ; (2) guard electrode ; (3) sample ; (4) counter electrode ; (5) vibrating-reed-electrometer ; (6) (7) batteries ; (8) shield ;  $V_e$  : applied voltage,  $I_e$  : electric current during subjecting the sample to the voltage  $V_e$ ,  $V_b$  : applied voltage during thermal stimulation,  $I_{th}$  : thermally stimulated current

### 4. 실험결과

#### 4.1 고전계 처리된 시료의 전류-온도 특성

Fig. 1(a)에서 표준 실험 조건으로 고전계 처리

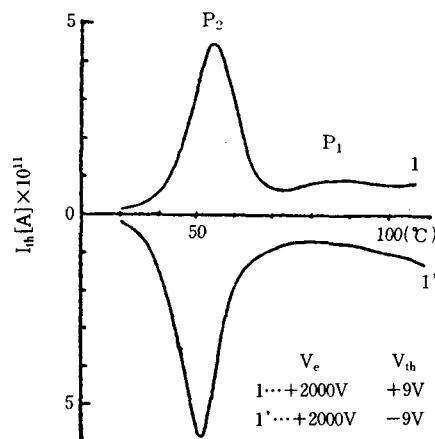


Fig. 2 Current vs. temperature characteristics from HDPE which have been treated by a high-field application

된 HDPE 시료를 Fig. 1(b)와 같은 장치를 이용하여 외부 바이어스 전압( $V_b$ )를 인가하고, 일정한 온도 상승율로 온도를 변화시키면서 측정한 전류( $I_{th}$ )를 Fig. 2에 도시하였다. 곡선 1은 인가전압  $V_e$ 를 2000V로 하고 미소 바이아스 전압  $V_b$ 를 9V로 한 것이고, 곡선 1'는  $V_e = 2000[V]$ 이나  $V_b$ 의 극성만을 바꾼 특성곡선이다.  $V_b$  극성 방향으로 전류  $I_{th}$  가 흐르고, 방향에는 의존하지 않음을 알 수 있다. 이들 곡선은 50[°C] 부근에서 피크가 한개 나타나고, 세심히 관찰하면 85[°C] 부근에서 또 한개의 피크가 있음을 알 수 있다.

#### 4.2 고전압( $V_e$ )인가 의존성

고전압( $V_e = 2000V$ ) 처리를 하지 않고,  $V = 9[V]$ 를 인가하여 측정한  $I_{th}$  특성을 Fig. 3에 나타내었다. 이때 시료는 HDPE를 사용하였다.  $I_{th}$  특성은 곡선 1과 같이 피크가 존재치 않을 뿐 아니라, 그 크기도 대단히 적었다. 이 사실은 고전압을 처리함에 따라 캐리어가 시료내에 트랩(trap)됨을 시사하고 있다. 고전압 인가 처리된 시료라도 외부 바이아스 전압  $V_b = 0$ 인 경우에는 곡선 2와 같이  $I_{th}$ 의 크기가 Fig. 2의 곡선(1, 1')인 경우에 비해 극히 적다. 이 결과로부터 Fig. 2의  $I_{th}$ 는 쌍극자의 재배향이나 공간 전하 전계에 의한 캐리어 드리프트(carrier drift)가 아니라  $V_b$  인가로 인한 캐리어 드리프트 성분임을 추정할 수 있다.

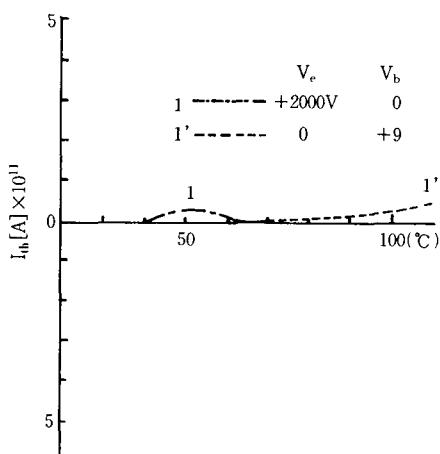


Fig. 3 The dependence of  $I_{th}$ -T characteristics on  $V_e$  and  $V_b$

#### 4.3 결정화의 영향

표준실험조건으로 고전계인가 처리된 LDPE와 HDPE에 대한 열자극 전류(TSC)를 Fig. 4에 나타내었다. LDPE에서는 50°C 및 85°C 부근에 2개의 피크가 존재하고, 그 위치는 HDPE의 경우와 같으며, 다른점은 50°C의 피크  $P_2$ 의 값보다, 85°C 부근의 피크  $P_1$ 의 값이 크다는 점이다. 이러한 사실로부터 피크  $P_2$ 는 결정화도에 관계함을 알 수 있다.

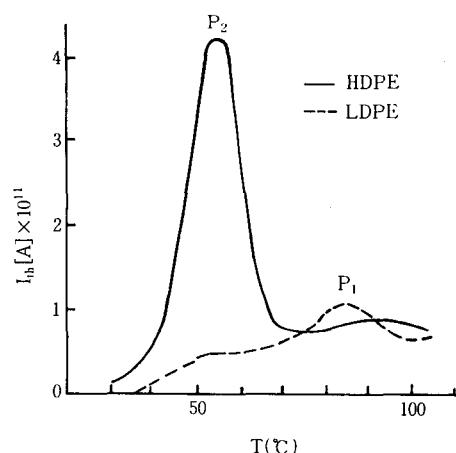


Fig. 4 Influence of crystallinity (Comparision between the TSC's from HDPE and LDPE)

#### 5. 실험결과의 고찰

고전계 인가 처리한 시료에 미소바이아스 전압을 인가하면서 측정한 열자극 전류는 전극 재료에 따라 변화하며, Al 전극인 경우 특히 전류( $I_{th}$ )의 방향이 역전현상을 일으킨다. 이 현상은 동일한 실험 조건이라도 재현성이 좋지 않은 경향이 있다. 또한, 실험치가 산재하고 있기 때문에 역전현상을 규명하기는 어려운데, Al의 일함수가 Au에 비하여 적은점과, Al이 산화하기 쉬운점 등의 원인도 고려할 수 있으나 최근 家田氏가 보고한 바 있는 고분자 일금속간의 산화 환원 작용인 화학반응에 의한 것이 지배적 요인으로 추정되어지므로 TSC측정에는 전극의 선택에 주의를 요한다고 볼 수 있다.

인가 고전계 의존성의 실험 결과인 피크  $P_2$ 와  $F_c$ 의 관계곡선에서 TSC가 쌍극자의 재배향에 의한

것이라면  $F_e$ 에 대하여 오믹(ohmic)성을 보일 것이다. 그렇지 아니하고 또한 바이아스 전압  $V_b$ 에 민감하게 변하는 점등으로 50°C의 피이크  $P_2$ 를 가진 TSC는 쌍극자의 재배향에 기인한 것이 아니고 트랩된 전하가 열적으로 해방되어 흐르는 결과임을 확인 할 수 있다. 그러나 트랩된 캐리어의 감쇠과정의 결과에서 캐리어는 단지 열에너지만으로 방거(放去)되는 것이 아니고, 온도상승에 수반하여 분자진의 운동에 다소 영향을 받는다는 것을 예측할 수 있다.

트랩된 전하가 전자성인가 이온성인가 그리고 어떠한 형태로 존재하고 있을 것인가라는 트랩의 실태에 대해서는 아직 명확한 것을 알 수 없으나 1MV/cm의 고전계를 인가한 시료를 실온에서 1.5~4eV의 광을 조사하여도 트랩된 캐리어의 감쇠가 관측되지 않았던것과 고전계 인가시의 분위기의 의존성으로 수분의 영향이 있다는 사실등에서 트랩된 전하는 이온성일 가능성을 추정할 수 있으나 확정하기에는 광량의 변화등 상세한 검토가 요망된다. 실온이상의 온도영역에서 TSC의 곡선중 50°C 피이크  $P_2$ 는 Fig. 4의 결정화도로부터 결정완화가 일어나는 위치와 대응하고 있으므로 피크  $P_2$ 는 결정의 분자운동과 관계하리라는 것을 이론적으로 우선 생각할 수 있다. 이은 결정화도가 다른 LDPE과 HDPE와의 비교에서  $P_2$ 의 피크값이 HDPE의 쪽이 LDPE보다 큰 값을 가진점으로 부터  $P_2$ 의 트랩은 결정에 깊은 관련이 있음을 알 수 있다. 그러나, HOPE의 결정화도는 LDPE의 결정화도보다 거의 2배 정도이나, HOPE의  $P_2$ 의 크기는 LDPE의 것보다 10배 정도로 증가하고 있는 현상은 단지 결정화도의 차이만으로는 설명할 수 없다. 이러한 점으로 앞에서 예측한 바 있듯이  $P_2$ 에 기여하는 트랩은 분자운동에 조장되어 방출될 가능성이 있음을 알 수 있다.

## 6. 결 롬

본 연구에서는 폴리에틸렌의 인가 고전압 의존성 및 결정화도 의존성을 조사하였으며, 그의 결과는

다음과 같다.

- 1) 두개의 피이크를 가진  $I_{th}$  곡선은 승온시에 외부 미소 바이아스전압  $V_b$ 를 인가함에 의하여 관측되며, 인가 고전압( $V_e$ )의 극성 방향에는 의존하지 않고 인가  $V_b$ 의 극성과 같은 방향으로 흐르고  $V_b$ 의 크기에 의존한다. 따라서 이를 피이크가 쌍극자의 재배향이나 공간전하 전계에 의한 캐리어 드리프트에 의한 것이 아님을 알 수 있다.
- 2) 고전계 처리를 하지 않은 미처리의 폴리에틸렌에  $V_b$ 를 인가하여 얻어진  $I_{th}$ 는 피이크가 관측되지 않았고, 그 크기도 대단히 적다. 따라서 고전계 처리에 의하여 캐리어 트래핑이 성장됨을 알 수 있다.
- 3) 결정화도가 서로 다른 HDPE와 LDPE에서 측정한 TSC로 부터 트랩(trap)은 결정성에 관련이 있음을 알 수 있다. 그리고 결정화도의 크기차 보다 매우 큰 차이가 있는 점으로 부터 트랩이 결정계면에 존재할 확률이 많고, 트랩에서 열적으로 방출되는 전하는 열적 에너지 이외에 분자운동이 중첩되고 있음을 추정할 수 있다.

## 참 고 문 헌

- 1) T. Tanaka; Optical absorption and electrical conduction in Polyethylene, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 5, pp. 2430~2433, 1973.
- 2) G. M. Sessler et al; Foil-electret microphones, J. Acoustical Soc, Vol. 40, No. 6, pp. 1433~1450, 1966.
- 3) B. Gross; Charge of electret, chem. phys, 17 or J. A. Phys., 43, 51, 1949.
- 4) J. J. O'Dwyer; Electrical conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, Oxford university Press., 1973.
- 5) Murray A. Lampert and Peter Mark; Current injection in solids, Academic Press Inc., 1970.
- 6) M. Ieda; Electric conduction and carrier traps in polymeric materials, IEEE Trans. EI, Vol. EI-19, No. 3, pp. 162~178, 1984.