

汚染 PET의 金屬界面에서 이온舉動과 電氣特性에 關한 研究

The study on the characteristics of the electrical Conduction and in-Behavior in the metallic mterface of contaminated polyethylene terephthalate

국 상 훈

조선대학교

* 고 두 석

목포해양전문대학

1. 서론

고분자 유전재료의 전기전도에 기여하는 공간전하는 전극에서 주입되는 전자성전하뿐만 아니라 재료중의 가동이온에 의해서도 형성되는데¹⁾ 유전체중에는 이온전자(정공) 쌍극자등 여러가지 하전입자가 있는경우가 많고, 이들 하전입자는 유전체의 전기특성에 기여하여 도전성과 절연과피에 영향을 주며^{2) 3)} 이온성전도는 고온에서 열과피에 중요한 역할을 하지만 저온에서도 공간전하의 형성 전극계면상태의 변이등 간접적으로 전자적 과정에 영향을 준다.¹⁾

Polyethylene terephthalate(PET)는 우수한 고분자 재료이지만 이온성 불순물이 함유되어 있으며 고온영역에서 공간전하분극⁴⁾ 중성화현상⁷⁾ 등 복잡한 거동을 나타낸다. 따라서 공간전하전계의 형성과 과피특성 그위에 정량적 하전입자의 농도나 이동도등 아직 불명한 점이 많다. 그러므로 이온전도기구 해명이나 가동이온의 연구는 전기절연공학의 중요한 과제라 하겠다. 본 논문에서는 PET를 금속염화물로 오염시키면 가동이온이 증가되었으므로 이 오염시료를 사용하여 열자극전류(Thermally Stimulated Current TSC) 및 열자극표면전위(Thermally Stimulated Surface Potential TSSP) 등을 측정하여 가동이온의 중성화 제이온화 그리고 drift의 과정에서 舉動을 파악하였고 또 고온영역에서 전도기구를 이온의 舉動적 관점에서 고찰하여 이온의 주기적 운동에 기인한 전기전도 Model의 타당성을 입증하였다.

2. 실험방법

시료는 두께 16 um(Lumerror 東レ製)의 PET Film 을 오염시켜 사용하였으며 1×10^{-5} torr 정도의 Bell Jar 내에서 주로 Au를 증착한 것을 전극으로 하여 실험하였다. 온도제어는 히이터(승온)와 액체질소(냉각)로 하였고 온도는 하부전극(동판)에 동-Constantan 열전대를 접촉시켜 측정하였으며 그림 1의 측정

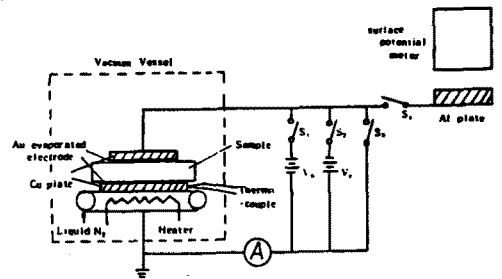


그림 1 熱刺激電流의 측정 회로
Figure 1 A schematic diagram of the TSC measurement

회로개략도로 시료를 소정의 온도(Td)에서 소정의 Bias 전압(Vb)를 소정시간(tb) 인가한 후 즉시 급냉하여 Vb를 제거하고 소정속도로 승온시키면서 TSC와 TSSP를 측정하였다.

3. 실험결과 및 검토

1) 가동이온과 오염효과
PET^{8) 9)}를 촉매의 일종인 CoCl₂로 오염시켜 TSC를 조사하였다.
오염효과를 알아보기 위하여 30(cc)의 CH₃OH에 CoCl₂를 2.5×10^{-3} (mol) 녹인 것과

30(cc)의 H₂O에 HCl을 6.0×10^{-2} (mol) 녹인 것 그리고 CH₃OH등에 50(°C)에서 3시간 담근 오염시료를 Δu로 양면을 증착시켜 1×10^{-5} Torr에서 시험하였는데 이시료의 고온에서 TSC는 그림 2와 같다.

CH₃OH에 담근

시료는 미오염 PET와 거의 같은 특성이며 한편 CoCl₂오염 시료는 특성이 다르며 490(K) 부근에서 TSC Peak가 크게 나타나는데 이것은 오염으로 시료내의 가동이온량이 증가되었기 때문이라 추측된다.

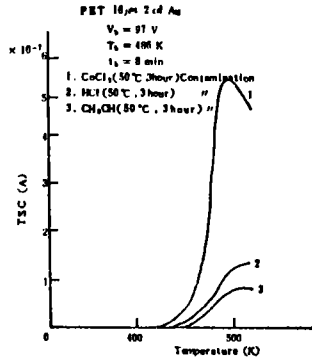


그림 2 오염된 PET의 TSC
Fig. 2 TSC of contaminated PET

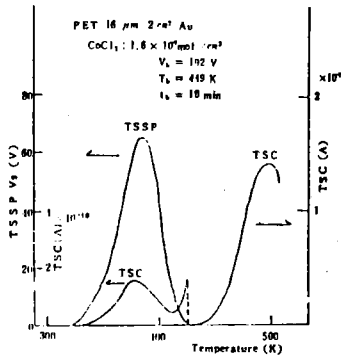


그림 3 오염된 PET의 TSC와 TSSP
Fig. 3 TSSP and TSC of contaminated PET

그림 3은 CoCl₂ 1.6×10^{-7} (mol/cm²)로 표면오염시킨 시료의 TSC 및 TSSP 특성인데 TSC의 D peak에 대응하는 TSSP가 나타나지 않는 것은 가동이온의 중성화현상이 생긴 것이며 오염으로 커진 TSC peak도 미오염 PET의 TSC와 같은 성질을 갖는다는 것을 알았다.

오염시료의 TSC bias 인가시간 (tb)특성에서 D peak는 bias 시간이 길어짐에 따라 peak 전류값이 커지고 15분에서 거의 포화되며 peak 온도 (Tm)는 bias 시간과 더불어 고온으로 이동하는데 같은 조건의 미오염 PET

는 D peak가 극히 높은 온도 영역에 있어 새로운 Carrier가 도입 되었다고 생각된다. 또 용접관계로 510(K) 이하에서 실험한 TSC 전하량 Q TSC의 (tb)특성에서 tb가 길어지면 Q TSC가 감소하는 성질을 가지고 있는데 이는 전하의 해방이 충분히 되지 못했기 때문이다.

2) 극성반전전류와 이온거동

(1)극성반전전류와 오염효과

그림 5 (a)와 같이 오염량의 증가에 따라 극성반전전류가 증가되며 peak는 미오염시료에는 생기지 않았다. 오염도가 낮으면 새로 생

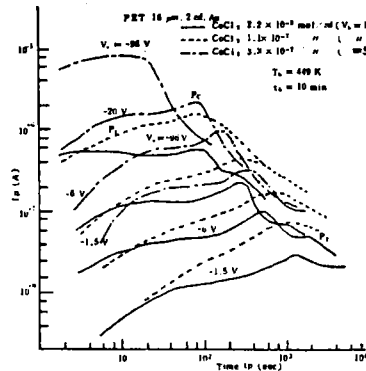


Fig. 5 I-t characteristics of contaminated PET
polarity reversal current of contaminated PET sample

긴 peak Pc (Contaminated peak)가 오염량과 더불어 증가하고 오염이 3.3×10^{-7} (mol/cm²)때 Pc가 비교적 단시간 생기는데 이것은 오염량 효과 보다는 bias 전압이 낮기 때문에 시료내의 가동이온이 모두가 전극면에 모여있지 않으며 중성화가 불충분하기 때문이다.

(2)극성반전전류에 대한 전극금속효과 그림

8은 오염시료의 금속전극에 대한 극성반전전

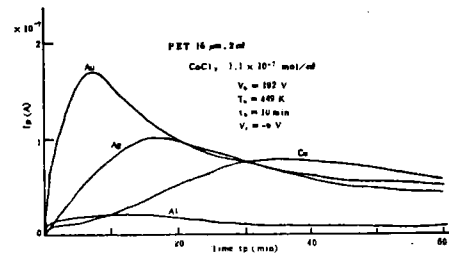


그림 8 전극금속의 영향에 따른 극성반전전류
Fig. 8 polarity reversal current by electrode metals

류이고 peak 발생순서는 Au < Al < Ag < Cu 이고

peak 전류값은 $Al < Cu < Ag < Au$ 이다. 금속의 성질을 나타내는 요소로서 이온화경향이나 일함수가 있는데 peak 발생시간 특성은 이들 성질로는 설명되지 않는다. 그러나 peak 전류값은 금속의 이온화경향과 일치하며 전극금속이 이온화되기 어려울수록 반전전류 peak 는 커지는 것이 예상된다.

이상의 실험결과를 근거로 중성화가 포함된 반전전류특성을 간단한 Model 과 비교 검토한다.

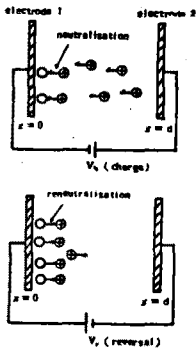


그림 11 과 같이 충전 때는 전극 1 ($X=0$) 에서 가동이온이 중성화되어 축적되어 있다하고 인가전압을 반전시키면 반전전류는 전극금속에 강하게 의존하므로 전극면에만 중성입자가 축적되어 있고 Bulk 속에는 가동이온이 없는 상태를 초기상태로 생각한다.

이온의 이온화 및 재중성화 모델
Fig. 12 form of polarity reversal current model

이온은 전계 E 에 의해서 이동하며 확산효과를 무시하고 이온 이동도를 u_i 전류밀도를 i 라 하면

$$i = en\mu_i E \quad (n_i \text{ 가동이온입자밀도}) \quad (1)$$

가 성립된다. 계면의 이온입자밀도 n_i 와 이온발생함수 $f(t)$ 와의 관계는

$$i(t) = eA \int_0^d E n_i(x, t) dx = e f(t) \quad (2)$$

가 되고 이 때 전류 I 는

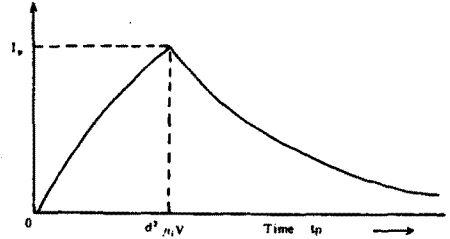
$$I = \frac{e}{d} \int_0^d \alpha N_0 e^{-\alpha(x-\frac{t}{\tau})} dx \quad (3)$$

로 된다. 이와 같이 반전전류는 그림 12 와 같은 제형으로 된다. $t = \frac{d^2}{\mu_i V}$ 에서 peak 가 생기는데 확산효과 poisson 장을 고려하면 각이 무디게 될 것이다. (5) $t = \frac{d^2}{\mu_i V}$ 부근에서 peak 가 생기는데 시간은 이온이 Bulk 속을 주행하는데 필요한 시간과 일치한다.

$$I_2 = \frac{eV}{d} N_0 \frac{k_1 - k_2}{k_1 - k_2} \left[\frac{1}{k_2} \left(\frac{k_2 d}{v} - 1 \right) e^{-k_2 t} \frac{1}{k_1} \left(\frac{k_1 d}{v} - 1 \right) e^{-k_1 t} \right] \quad (4)$$

(4) 에서 반전전류 peak 시간 t_p 는

$$t_p = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{e^{-k_1 t_p} - 1}{e^{-k_2 t_p} - 1} \quad (5)$$



제 12 Model 에 의한 이온의 이온화 및 재중성화 모델
Fig. 12 form of polarity reversal current model

로 되며 이것을 이온발생이 충분히 빠른 조건에서 구사시키면

$$t_p \approx \frac{d}{v} = \frac{d^2}{\mu_i V} \quad (6)$$

로 이온의 drift 시간과 일치한다. 또 이온의 주행시간이 발생보다 충분히 짧은 조건에서는

$$t_p \approx \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2} = t_i \quad (7)$$

로 된다. 이것은 이온발생 peak 시간에 일치하며 정수 (k_1, k_2) 가 전극금속에 의해서 변화된다면 이들 결과는 정성적으로 실험결과와 잘 맞는다.

4. 결론

본논문에서 PET를 금속염화물로 오염시켜 TSC 및 TSSP를 측정하였던바 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 오염 PET의 열자극전류는 그 온도에서 D peak 가 나타난다.
- 2) $CoCl_2$ 와 같은 촉매로 오염시켰을 때 미오염 PET 보다 열자극전류가 크게 나타난다.
- 3) 고온에서 TSC에 대응한 TSSP가 가동이온의 중성화현상이 생겨 나타나지 않는다.
- 4) 오염된 PET의 TSC peak도 미오염된 PET와 같은 성질을 가지고 있다.
- 5) 극성반전전류에 새로운 peak 가 생김을 알았다.

참 고 문 헌

1. A Von Hippel et al 91.568 (1953)
2. 電氣學會雜誌 (日) 特輯 95 (1975)
3. A Von Hippel et al in New York (1954)
4. 金子, 山下, 日野, 電氣學會論誌 100A197(1980)
5. 村松, 井本谷: 朝倉書店 (1971)
6. 特許公報 昭 32-6291