

오존으로 산화된 이축연신 폴리프로필렌에서 열자극 전류에 의한 이온성 공간전하 분극의 평가

이영준 이원재 강도열
홍익대학교 전기공학과

Estimation of Ionic Space Charge Polarization by TSC in the Oriented Polypropylene Oxidated with Ozone.

o Young Jun Lee Won Jae Lee Dou Yol Kang
Department of Electrical Engineering, Hong Ik University

1. 서론

오늘날 고분자 재료가 전기절연 재료로서 차지하고 있는 비중에 대해서는 더 설명할 필요를 느끼지 않는다. 그러나 이를 더 좋은 품질로 개량하기 위한 연구는 꾸준히 계속되고 있다.

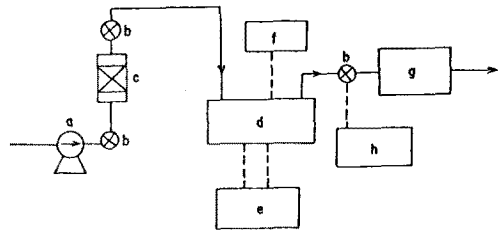
더 좋은 품질로 개량하기 위해서는 도전기구에 기여하고 있는 캐리어가 무엇인가를 판별할 수 있는 기술이 먼저 필요하다. 그리고 재료가 열화됨으로서 생성되는 캐리어가 무엇이며, 이들이 어떠한 거동을 하는지를 알아내는 미시적인 물성적 연구는 품질개량 연구에 중요한 과제가 될 것이다.

최근 이들을 판별해 낼수 있는 방법의 하나로 열자극 전류 (Thermally Stimulated Current : 이하 TSC 라함)의 측정법⁽¹⁾을 이용하고 있는데 활용하는 면에서는 아직 미숙한 점이 없지 않다.

본 연구에서는 TSC 측정법을 활용하여 쌍극자 분극 현상을 판별할 수 있는 방법을 제시한 바 있다.⁽²⁾ 금년에는 개속적인 연구의 하나로 이온성 분극 현상을 판별할 수 있는 방법을 제시하고자 하였다. 그리고 오존으로 산화 시키어 이온성 공간전하가 열화과정에서 어떠한 변화를 하는지를 관측 하였다.

2. 시편제작

시편은 두께 40 (μm)의 OPP 필름 (서동화학(주))을 선택하였다. 시편을 오존 산화장치(그림 1)로 0.24, 48, 72, 96, 120 시간 별로 각각 산화 시키고, 전극은 도전성 접착제 (Silver paste)를 연형 (직경 20 mm)으로 도포 하였다.



(a) Blow Motor (b) Valve (c) Gas dryer
(d) Ozone generator (e) Cooling Unit
(f) High Voltage device (g) Material box
(h) Ozone detector

그림 1. 오존 산화 장치의 블록선도

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 관측된 TSC 스펙트럼인데 0.80, 120 (°C) 부근에서 각각 A, B, C 세개의 피크를 관측 하였다. 이중 본 연구에서는 고온측 80(°C) 부근에 나타나는 B 피크에 중점을 두었다.

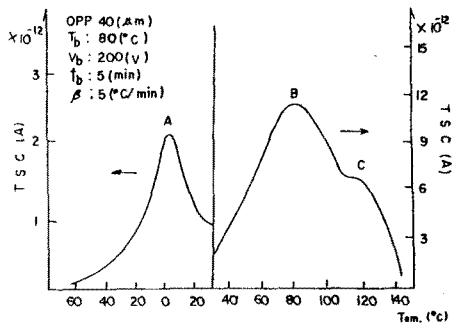


그림 2. OPP 의 TSC 스펙트럼

고온측에서 관측되는 TSC 피크들은 여러가지 종류의 캐리어들 (쌍극자성, 트랩성, 이온성 등) 이 복합적으로 작용하기 때문에 이들을 분리하여 판별해 내기란 용이한 일이 아니다.

TSC 의 B 피크가 이온성 공간전하 분극에 기인하는 것이라고 가정할 때 적어도 다음과 같은 조건을 만족해야 할것이다.

(1) Q_{TSC} (TSC 전하량) - V_b (바이어스 전압)

특성에서

(a) t_b (바이어스시간)가 짧은 경우 :

$$Q_{TSC} \propto \sinh v_b$$

(b) t_b 가 긴 경우

Q_{TSC} 는 v_b 에 포화특성

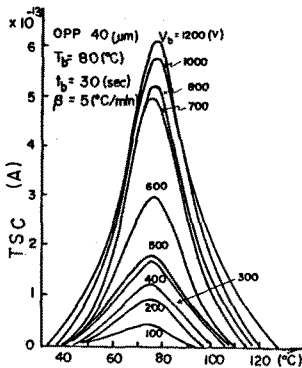
(2) Q_{TSC} - t_b 특성에서 : Q_{TSC} 는 t_b 에 포화되는 데 시간이 길다.

(3) V (전압) - I (전류) 특성에서

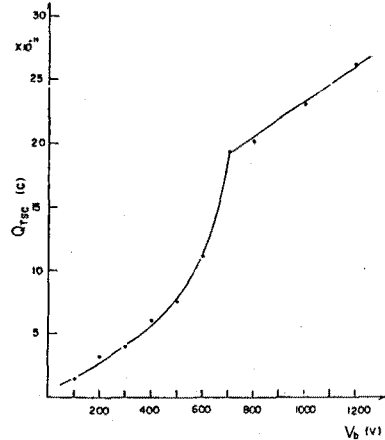
(a) 저전계일때 : ohmic 특성

(b) 고전계일때 : $\ln I \propto v$

그림 3 (a) 는 B 피크에 대하여 분극의 초기특성, 즉 바이어스 시간 t_b 가 짧은 경우 ($t_b=30$ sec)로서 TSC 가 바이어스 전압 v_b 에 의존하는 관계를 관측한 것이다. 이를 근거로 하여 TSC 전하량 Q_{TSC} 와 v_b 와의 관계를 그리면 그림 3 (b) 와 같이 된다. v_b 가 작은범위에서는 $Q_{TSC} \propto \sinh v_b$ 의 쌍곡선 함수관계를 보이고 있다. 이는 이온성 전도에서 포밍 모델을 적용할 경우 (1)의 (a) 조건과 잘 들어맞게 된다.



(a)

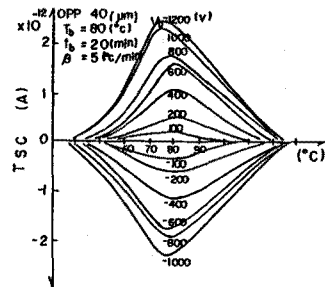


(b)

그림3. TSC 및 Q_{TSC} 의 v_b 의존성 (t_b 가 짧은 경우)

그리고 v_b 가 큰범위에서 Q_{TSC} 가 포화되어가는 현상을 보이는 것은 가동이온의 한계성을 나타내는 것이거나 다른 캐리어들의 영향 때문일 것으로 생각할 수 있을 것이다.

한편 그림 4(a) 는 분극이 충분히 이루어졌다고 생각되는 분극의 포화특성을 알아보기 위한 t_b 가 긴 경우 ($t_b=20$ min)로 TSC 의 v_b 의존성을 관측한 스펙트럼이다. 그림 4 (b) 는 그림4(a) 에서 Q_{TSC} 를 계산하여 v_b 와의 관계를 나타낸 것이다. Q_{TSC} 는 v_b 의 증가와 더불어 비례적으로 증가하다가 결국 포화되는 경향을 보이고 있는데 이 역시 이온성 분극에서 나타나는 하나의 특성 (1)의(b) 가 된다.



(a)

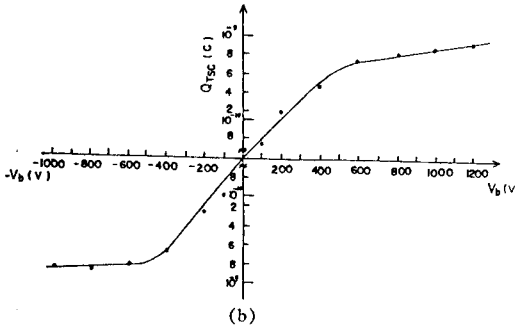
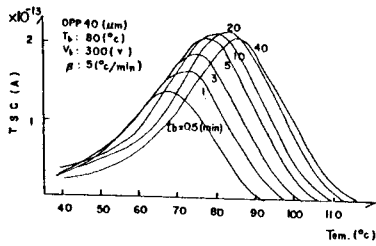
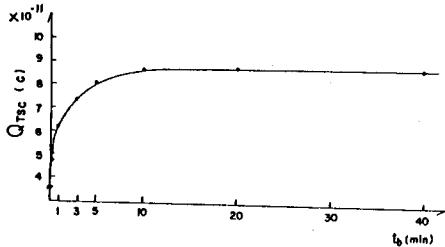


그림 4. TSC 및 Q_{TSC} 의 V_b 의 의존성 (t_b 가 긴 경우)

그림 5 (a)는 TSC 의 바이어스 시간 t_b 의 의존성을 관측한 것이다. 이를 근거로 하여 Q_{TSC} 를 계산하여 t_b 의 의존관계를 나타내면 그림 5 (b)와 같이 된다. Q_{TSC} 는 10 (min) 부근에서 포화되는 현상을 보이고 있다. 이는 이온성 분극의 조건 (2) 와 잘 들어맞게 된다.



(a)



(b)

그림 5. TSC 및 Q_{TSC} 의 t_b 의 의존성

그림 6은 B 피크가 나타나고 있는 온도 80(°C) 에서 I (전류) - V (전압) 특성을 네번 반복 측정 한 결과 인데 크게 두개의 영역, 즉 약 10 (MV/m) 이하의

영역에서는 $I \propto V$ 의 오옴의 법칙이 성립하고 있고, 약 10 (MV/m) 이상의 영역에서는 $\ln I \propto V$ 의 관계가 성립하고 있다. 이는 이온성 분극의 조건(3)에 잘 들어맞게 된다.

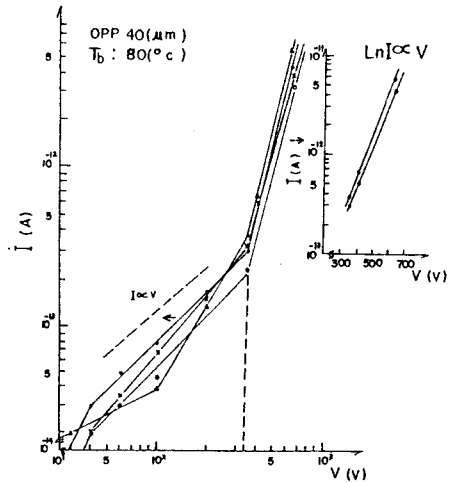


그림 6. I - V 특성

위와같은 측정결과 들은 이온성 공간전하 분극의 현상에서 잘 나타나는 특성들 이다. 쌍극자 분극의 경우를 생각할때 Q_{TSC} 는 V_b 에 비례(3)하는가 하면, 이온성 공간전하 분극인 경우에는 t_b 가 짧을 때 $\sinh V_b$ 에 비례(4)하게되고, t_b 가 충분히 긴 경우에는 V_b 에 대하여 포화특성(4)을 나타내게 된다.

또한 Q_{TSC} 의 포화시간으로 볼때도 쌍극자분극인 경우 수십초(2)인데 반하여, 이온성 공간전하 분극의 경우에는 이보다 훨씬 긴 시간(4)이 된다.

이밖에

- 1) TSC 의 컬렉팅전압 (Collecting Voltage) V_c

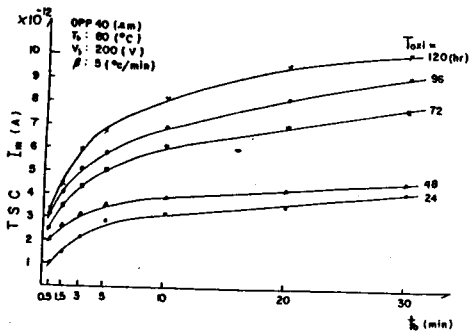
의존성,

- 2) 흡수전하량 Q_a 와 방전전하량 Q_d , 그리고 TSC 면적으로 부터 구한 Q_{TSC} 가 모두 같음을 나타내는 현상등으로 볼때 B 피크가 이온성 공간전하로 분극 되었다가 탈분극 되는 과정에서 나타나는 것임을 쉽게 추정해 낼수 있다.

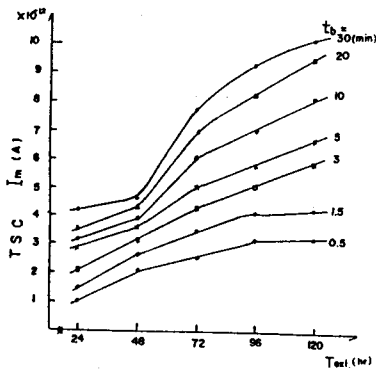
이러한 추정하에서, 오존 산화가 이온성공간전하

본극에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 오존산화 시간에 따라 TSC 를 관측 하였다.

그림 7 (a) 는 오존으로 산화시킨 시료에서 산화 시간별로 TSC 의 t_b 의존관계를 관측한 스펙트럼으로부터 TSC 전류의 피크값 TSC I_m 의 t_b 의존관계를 나타낸 것이다. 그리고 그림 7(b) 는 그림 7 (a) 에서 각 t_b 시간별로 TSC I_m 가 오존산화 시간 T_{oxi} . 에 어떻게 의존하게 되는가를 나타낸 그림이다.



(a)



(b)

그림 7. 오존산화시간에 따른 TSC I_m 의 t_b 와 T_{oxi} . 의존성

측정결과로부터 오존산화 시간이 증가함에 따라 TSC I_m 의 값은 즉 이온성분극량은 증가되고, 이들이 포화되는 시간이 점점 늦어지고 있음을 관측할 수 있다.

이와같은 현상은 80°C 부근에서 나타나는 B 미크가 이온성공간전하 분극에 의한 것이 지배적 이라고 할때

이온의 생성기구가 어떠한 것인가에 대한 연구는 별도의 과제가 될 것이나 오존산화로 인하여 가동성 이온이 증가하고 있음을 암시하고 있다.⁽⁵⁾

4. 결론

- 1) 본 연구에서는 TSC 의 측정으로 이온성 공간전하 분극 현상을 판별할 수 있는 방법을 제시하였다. 그 결과로 80(°C) 부근에 나타나는 TSC 의 B 미크가 이온성 공간전하 분극에 의한 것으로 추정하였다.
- 2) 오존으로 산화시키어 산화시간의 증가와 더불어, 즉 열화가 증가됨에 따라 가동성 이온이 증가하고 있음을 관측 하였다.

참고 문헌

1. 日野 太郎 外 ; 電氣絶縁材料の熱刺激電流, 日本電氣学会 技術報告 (II部), 194号, pp.2-14 (1985)
2. 김익동, 이원재, 강도열 ; 자외선으로 조사된 이축연신 폴리프로필렌에서 쌍극자에 의한 열자극 전류, 電氣材料, 半導體 및 CAD 學術大會 論文集, pp. 36-39 (1987)
3. Taro Hino, kenji Suzuki and ken YAMASHITA; A Measurement of Relaxation Time of Dipole and Dielectric Loss Factor in Very Low Frequency by Thermally Stimulated Current, J. Appl. Phys., Vol. 12, No.5, pp. 651-656 (1973)
4. 山下 建 ; 熱刺激法による絶縁体の誘電現象に關する荷電粒子の挙動についての研究, 東京工業大学 博士學位 論文集, pp.97~101 (1976)
5. A.A. POPOV, N.N. BLINOV et al; "Oxidative Destruction of Polyolefins under stress. The Action of Ozone on Polypropylene and Polyethylene," J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed, Vol. 21, pp. 1017-1027 (1983)