

# Polyethylene의 電子物性에 미치는 高次構造의 效果

## Effects of Superstructure on Electronic Properties of Polyethylene

*박 대 희	圓光大學校
김 동 옥	金星電線(株)龜尾研究所
강 성 화	忠北大學校
임 기 조	忠北大學校

*Park Dae-Hee	Wonkwang University
Kim Dong-Wook	Kumi Research Institute GoldStar Cable co.,
Kang Sung-Hwa	Chungbuk Nat'l University
Lim Kee-Joe	Chungbuk Nat'l University

### ABSTRACT

In this paper, the relationship between trap properties and the molecular orientation owing to elongation was investigated from TSC, electrical conductivity and X-ray diffraction was investigated. The changes of the stretching direction, from an a-axis orientation(at low elongation) to a c-axis orientation(at high elongation), as the elongation increases, were determined from X-ray diffraction patterns. These results suggest that the tendency for a decrease in the trap density at a higher elongation is consistent with a continuous change of the reorientation from the a-axis to the c-axis as the elongation increases.

### 1. 序 論

유기재료는 전기·전자분야에 재료로서 넓게 이용되어 지고 있으나, 부품의 소형화, 고성능화, 고신뢰도화가 요구되고, 그의 사용환경이 다양화 되어져, 재료의 고성능화 및 새로운 재료의 개발이 요구되고 있다. 일반적으로 고분자재료는 가공이 용이하고, 전기적, 기계적특성이 우수하기

때문에 우주산업분야, Electronic분야에 이르기 까지 넓게 응용이 되고 있다. 재료의 응용적인 측면에서 전기·전자 물성에 관한 평가 및 현상의 연구가 대단히 중요하다고, 인식되어 지고 있다).

특히 고분자재료는 케이블의 절연재료로서 사용되어지고 있으나, 최근에 전력수요의 증가와 함께 케이블의 고전압화 와 대용량화가 추진되고 있어, 이에 따른 우수한 절연재료의 개발 및 절연성능의 개선이 요구되고 있는 실정에 있다.

이와같은 관점에서 지금까지 절연재료의 연구는 수동적인 면으로서 첨가제를 통한 개발 및 개선을 하고 있다. 예를들면, 절연재료의 절연성능을 향상시키기 위하여 전압안정제 등을 첨가시켜 전기적인 물성등을 연구하여 오고 있다. 그러나, 이같은 첨가제는 초고전압에 있어서는 오히려 절연재료내에 불순물로서 작용되어 장기적으로는 성능을 저하시키고 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 따라서 최근에는 절연재료의 능동적인 물성을 도출하기 위하여, 그의 물성을 좌우하는 고체의 구조를 제어하는 연구가 진행되고 있다. 예를들면, 고분자재료의 결정화도에 따라 기계적, 광학적 등의 물성 변화가 전기적인 물성도 영향을 미치는 것의 기초적인 연구가 되고 있다.<sup>2)-6)</sup>

이와같은 관점에서, 본 연구에서는 폴리에틸렌을 고연신에

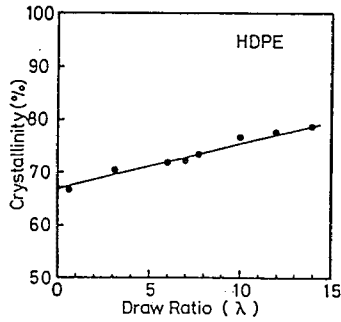


Fig. 3 Dependence of crystallinity as the elongation

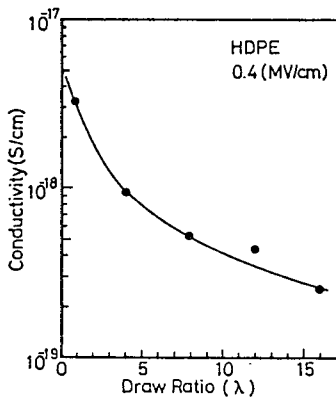


Fig. 4 Dependence of electrical conductivity as the elongation

다음에는 폴리에틸렌의 연신율과 도전율의 관계를 Fig. 4에 나타냈다. 이의 결과로부터 알수 있는 것은 연신율의 증가에 따라 도전율의 감소됨을 알수 있었다. 이와같은 결과는 결정화도의 변화가 전기적물성에 영향을 미치는 것을 알수 있다. 이와같은 전자물성의 변화는 고분자재료의 구조에 깊은 관련성이 있음을 예측할 수 있다. 도전율의 변화는 전하 Carrier의 이동도 혹은 밀도에 의존되는 것으로, 본 시료에서는 농동적인 변화를 준 것으로 전하 Carrier 이동도의 변화(저하)에 의한 것으로 사료되며, 전하의 Trap 밀도 및 깊이에 의한 영향으로도 예측할수 있다. 연신에 의한 결정부와 비결정부의 계면의 증가로 Trap의 밀도가 증가할 가능성도 있다. 다음에는 TSC를 통하여 Trap의 상태를 측정하였다.

Fig. 5는 연신시료의 TSC 측정 Peak 결과의 예이다. TSC 곡선을 통하여 3개의 피크 a, b, c가 나타나는 것을 알수 있었으며, 각각의 피크 온도는  $-83^{\circ}\text{C}$ ,  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $42^{\circ}\text{C}$  부근의 온도에서 나타나며, 또한 3개의 TSC 피크에 대응한 Trap의 Energy Level을 구하기 위하여 Thermal clearing법<sup>7)</sup>을 이

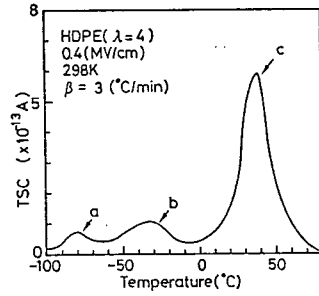


Fig. 5 TSC Peak of elongated polyethylene

이용하여 이 3개의 피크 각각 a, b, c로 부터 Trap의 깊이를 계산하면 0.1eV, 0.3eV, 0.5eV이 됨을 알수 있었고, 연신율에 따라 나타내면 표 1과 같다. 또한 a, b, c 피크의 위치는 연신의 증가에 따라 거의 변하지 않는 것도 알수 있었다.

Table 1

(單位 : eV)

$l / l_0$	a	b	c
1	0.1	0.32	0.5
4	0.12	0.29	0.48
8	0.09	0.3	0.52
12	0.13	0.25	0.5

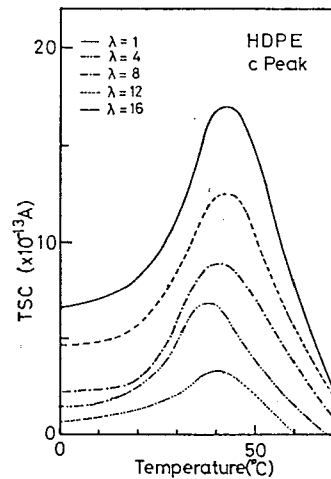


Fig. 6 C Peaks as the elongation

TSC의 C 피크면적을 연신율의 증가에 따라서 보면 Fig. 6과 같다. 이 결과를 통하여 연신율의 증가와 함께 Trap의 밀도는 증가하는 것을 알수 있었다.

의한 결정률 고차구조로 변화시킨후, 열자극전류와 전기전도도의 물성을 조사 하고, 결정구조와 전자물성의 관련성을 보고한다.

## 2. 實驗方法

사용한 시료는 고밀도폴리에틸렌으로서 114°C에서 가열하여 16배까지 연신시켰다. 이와같이 연신시킨 필름을 결정화 및 구조를 해석하기 위하여 X-선회절장치(理學社, Geigerflex型)를 사용하고, 장치의 발생 X 선은  $Cu K\alpha$  은 1.4518 Å의 단색 X선이다.

이와같이, 측정된 필름의 전기적인 물성을 파악하기 위하여 도전율 및 열자극전류를 각각 측정하였다. 도전율의 측정은 필름의 양면에 금으로 진공증착하여 전극으로 하고, 진공에서 일정한 DC전압을 60분간 인가한후의 전류를 미소전류계(Keithley-616)로 측정하였다. 열자극전류(TSC)는 일정온도에서 일정한 전압을 인가한후, 액체질소 온도까지 급냉시킨후, 일정한 온도속도 (4°C/min)로 승온시키면서 방전의 전류를 측정하였다.

## 3. 實驗結果 및 考察

고분자를 연신하면, 배향상태, 결정화도가 현저하게 변화를 일으키며, 이 성질은 재료의 물성을 결정하는 중요한 인자이다. 이러한 의미에서 고분자의 연신은 실용에 중요한 의미를 갖는다. 또한 전기적성질과의 관련성을 조사하는 것은 대단히 흥미가 있는 것으로 사료 되어, X선 패턴과 X선회절의 사진을 통하여 결정의 배향상태 및 결정화도를 조사하였다.

Fig. 1은 폴리에틸렌을 연신에 따른 XRD의 회절 결과이다. 미연신의 폴리에틸렌의 X선회절 도형 (a)는, 4개의 피크가 각각  $2\theta$ 가 21.5, 23.8, 26.6, 36.2°의 부분에서 나타나는 것을 알수 있었다. 또한 연신시료의 X-선회절 피크(b)(c)(d)에서는  $2\theta$ 가 26.6°의 피크가 없어지고,  $2\theta$ 에서 30.1°에서 새로운 피크가 나타나 결국 4개의 피크가 보였다. 이와같이 연신에 따라 결정 피크가 샤프하게 변화됨을 알수 있다. 다음에는 연신에 의한 시료의 배향상태를 조사하기 위하여 광각 X선 사진을 촬영하였다.

Fig. 2는 미연신 시료와 연신시료의 X 선회절 사진이다. 이 사진의 중심으로부터 (110), (200), (210), (020)면으로 회절 Ring이 나타나는 것을 알았다. 연신함에 따라서 회

절의 Ring이 점점 중심부로 수렴되는 것을 얻었다. 이와같은 것은 배향의 축이 변화하는 것을 의미한다. 즉 연신배율의 증가에 따라 a 축의 배향으로부터 c축의 배향으로 변하는 것을 말하며, 이같은 변화는 결정화도에도 크게 영향을 미치는 것으로 사료되어, 결정화도를 측정하였다

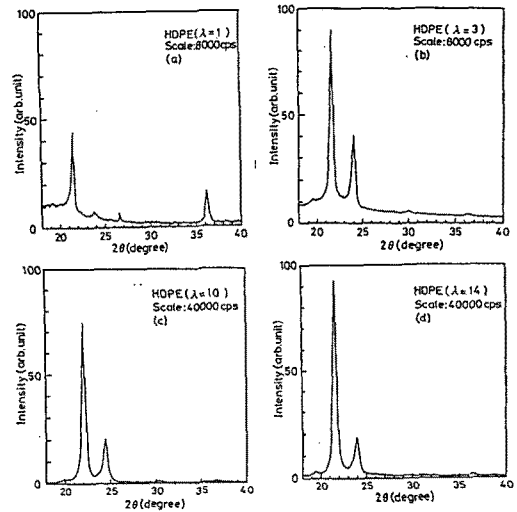


Fig. 1 XRD patterns of Polyethylene as the elongation

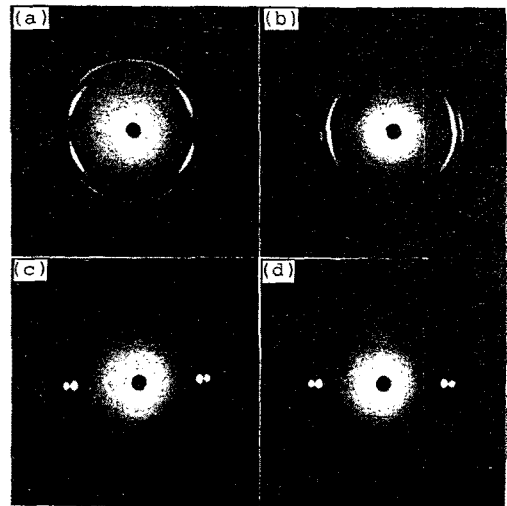


Fig. 2 XDR pattern photographs of Polyethylene as the elongation

폴리에틸렌의 연신에 따른 결정화도의 변화는 Fig. 3와 같다. 그림에서 알수 있는 바와 같이 결정화도는 미연신의 경우 67.1%를 나타내고, 연신함에 따라 증가하고 있음을 알수 있다. 이같은 결정화도의 변화는 전기전도도에도 영향을 미칠것으로 사료되어 전기전도도를 측정하였다.

이들의 3개의 피크는 시료의 역학적손실(Mechanical  $\tan \delta$ )<sup>1)</sup>의 측쇄의 완화에 관련한  $\gamma$ 분산, 비정질역에서의 분자쇄운동에 관련한  $\beta$ 분산, 결정영역에서의 분자쇄운동에 관련한  $\alpha$ 분산으로 약간의 어긋남이 있으나, 이미 보고된 것<sup>2)</sup>과 일치한다.

Fig.6에서 TSC면적은 연신의 비율의 증가와 함께 증가하는 것으로, 특히 C의 피크가 크게 증가함은 결정역에서의 분자쇄운동에 관련한 비결정부, 결정계면의 Trap에 기인한 가능성으로 사료된다. 따라서, 연신율의 증가에 따라서 도전율의 감소는 전하Trap의 밀도의 증가에 기인한 것으로도 예측할 수 있다.

#### 4. 結 論

폴리에틸렌을 연신시켜 고체구조를 변화 시킴으로서, 도전율의 변화를 일으키는 것을 알 수 있었으며, 보통 도전율은  $\sigma = e n \mu$  (S/cm)의 식으로 나타내어진다. 여기서,  $n$ : Carrier밀도( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\mu$ : 이동도( $\text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ ),  $e$ : 전하(C)이다. 도전율은 Carrier의 밀도와 이동도의 양방에 의존하므로, Carrier가 어느정도 있는가, 혹은 어느정도 빠른가를 통하여 알수 있다. 따라서 이와같은 변화는 Carrier이동도의 변화(저하) 혹은 산란에 의한 것으로 사료되고, 결정부와 비결정부의 계면에 기인한 Trap의 밀도및 깊이에 의한 영향으로서 Trap깊이보다도 Trap밀도에 의한 것으로도 사료된다.

#### 參考文獻

1. 電氣學會技術報告, (II)部 第441號(1992)
2. K. Iida et al, Jpn. J. Appl. Phys., 28, No. 12, 2552(1989)
3. P. J. Philips, IEEE Trans., EI-13, 69(1978)
4. S. N. Kolesov, IEEE Trans., EI-15, 382(1980)
5. K. Yahagi et al, Jpn. J. Appl. Phys., 16, 1259(1977)
6. L. E. Amoborski, J. Polym. Sci., 62, 331(1962)
7. M. M. Perlman et al, J. Appl. Phys., 45, 2389(1974)
8. D. E. Kline et al, J. Polym. Sci., 22, 455(1956)
9. 西谷, 他, 電氣學會論文集, 96-A, 381(1976)