

저밀도 폴리에틸렌에서의 광전도 특성

이운용, 권순석, 임기조, 김덕주*, 박수길**
충북대학교 전기공학과, *LG화학연구소, **충북대학교 공업화학과

Photoconduction characteristics in LDPE

Un-Yong Lee, Soon-Suk Kwon, Kee-Joe Lim, Duc-Ju Kim* Soo-Gil Park**
Dept of EE, Chungbuk Nat'l Univ. *LG Chem. **Dept of IC, Chungbuk Nat'l Univ

Abstract - In this paper, we have investigated the characteristics of electrical conduction and photoconduction in LDPE. The electrical conduction characteristics of LDPE have been investigated at electric fields of 50 to 500 kV/cm and at temperatures of 25, 50°C. The photoconduction in LDPE induced by vacuum ultraviolet light irradiation have been investigated at electric fields 100, 200 kV/cm and at temperatures of 25, 50°C.

2. 실험

2.1 실험방법

사용된 시편은 40 μ m인 LDPE 박막이다. 우선 시편의 결정화도를 알아보기 위해 X선회절을 분석하였으며 그 결과는 그림 1과 같다. 비정질의 기여인 $2\theta = 19.5^\circ$ 에서 피크를 보였고, $2\theta = 21.4^\circ$ 에서 결정 (110)과 $2\theta = 23.6^\circ$ 에서 결정 (200), $2\theta = 36^\circ$ 에서 결정 (020)의 기여로 피크가 나타났다.

1. 서론

최근, 전력수요의 증가에 따른 전력수송계의 고전압화·고전제화에 의해 케이블의 절연성능에 대한 연구가 활발해지고 있다. 특히 절연재료로서 폴리에틸렌은 우수한 전기절연성 및 양호한 성형성 때문에 널리 연구되며 실용화되고 있다. 또한, 폴리에틸렌은 넓은 주파수 범위에서도 우수한 유전특성과 안정된 절연특성을 가지고 있다.

그러나, 폴리에틸렌은 결정부분과 비결정부분이 함께 존재하고 복잡한 고차구조를 가지고 있어 전기적 물성을 설명하는 데 대단히 어렵다. 이러한 폴리에틸렌을 가장 우수하게 사용하기 위해서는 고차구조와 전기적 물성의 관계를 충분히 파악해야 한다.

폴리에틸렌의 전기적 물성에 관해서 이제까지 전기전도, 절연파괴, 열자격전류, 광전도 등의 연구가 행해져 왔지만, 연구자 및 시료에 따라서 다른 것이 있으며, 또 불분명한 점이 많다[1, 2, 3, 4].

따라서, 본 논문은 전력용 케이블의 절연재료로서 많이 사용되고 있는 LDPE에 대해서 전기적 물성을 설명하기 위해 전기전도 및 에너지대 구조 측면에서 분석할 수 있는 광전도도를 진공-자외선영역의 광을 조사해서 전계 및 온도를 변화하면서 측정하였다.

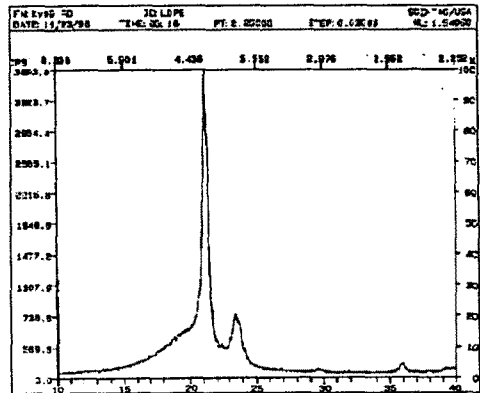


그림 1. XRD 패턴도

결정화도는 Aggarwal과 Tilley가 적용한 $\psi = I_c / (I_c + I_a)$ 식을 이용하여 계산하였는데[5], 약 60%의 값을 얻었다. 그리고, 비저항을 HP 4329A HIGH RESISTANCE METER를 사용하여 측정하였으며 $\rho = 1.79 \times 10^{17} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 인 값을 얻었다.

LDPE의 전기전도 및 광전도도를 측정하기 위해 시편은 초음파세척기를 사용하여 세척한 후 전극은 금을 증착시켰고, 가드링 전극으로 하였으며 시편 고정은 테프론으로 하였다. 전기전도는 전압인가후 30분의 값을 측정하였다. 광전도도는 그림 2와같이 측정장치를 구성하여 진공-자외선영역의 광을 조사

하여 측정하였다. 광원으로는 Hamamatsu사의 Deuterium Lamp, 분광기는 ARC사의 VM 502, 전압원은 Keithley 247 High Voltage Source, 전류계는 Keithley 616을 이용하여 측정하였다. 또한, 온도제어기를 이용하여 온도를 변화시켰고, 시편에 간접적으로 열을 전달하기 위해 열전도가 좋은 에폭시를 사용하였으며, Thermocouple를 이용하여 열기전력을 멀티미터로 측정하였다. 그리고, Spectradrive Controller를 이용하여 파장을 변화시켜 시편에 광을 조사시켰다.

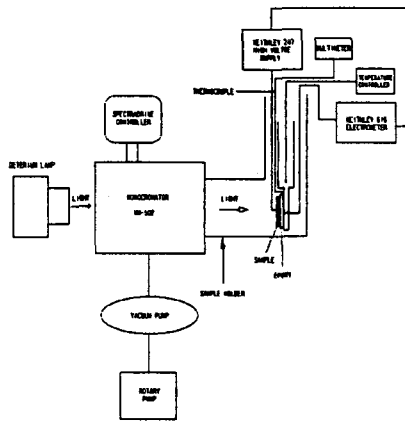


그림 2. 광전도도 측정장치

2.2 실험결과 및 고찰

그림 3은 LDPE 40 μ m 시편을 25 $^{\circ}$ C(298K)와 50 $^{\circ}$ C(323K)에서 전압인가후 흡수전류가 감소한 30분 뒤에 측정하여 얻은 전기전도 특성이다.

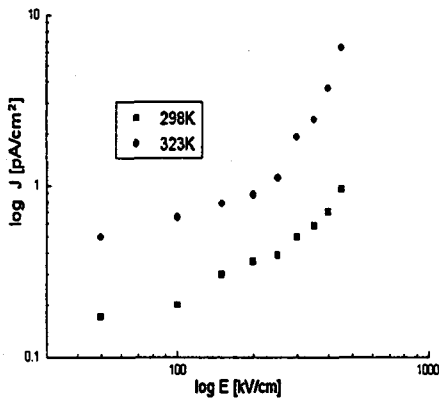


그림 3. LDPE에서의 전기전도특성

그림에서 알 수 있듯이, 저전계 영역에서는 선형적으로 증가하다가 고전계 영역에서 지수 함수적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 또, 온도가 증가함에 따라 전류도 같은 경향으로 증가하였다. 이 실험에서는 LDPE내의 전도 메카니즘이 이온성 전도인

것으로 사료된다[6, 7]. 이온성 전도는 저전계와 고전계 두영역으로 분류되는데, 각각에 해당되는 근사식은 다음과 같다[8].

$$\text{저전계 ; } eEa \ll kT, \quad j \approx enav \cdot \frac{eEa}{kT} \cdot e^{-U/kT} \quad (1)$$

$$\text{고전계 ; } eEa \gg kT, \quad j \approx enav \cdot e^{eEa/2kT} \cdot e^{-U/kT} \quad (2)$$

여기서 a 는 이온 도약거리, v 는 이온 이동속도, n 은 전하밀도이다. 즉, 저전계에서는 $j \propto E$ 하여 옴의 법칙이 성립하고, 고전계에서는 $\ln j \propto E$ 로 된다. 실험결과와 $\ln j$; E 그래프의 기울기가 $ea/2kT$ 이므로 이것에 따라 이온 도약거리 a 를 구할 수 있다. 이온 도약거리는 일반적으로 수~수백[Å]인 것으로 보고되었는데[9], 본 실험에서는 30 $^{\circ}$ C(298K)에서 31.8Å, 50 $^{\circ}$ C(323K)에서는 61.4Å인 값을 얻었다.

진공-자외선영역의 광을 조사해서 유기된 전류는 그림 4와 같이 느린 rising time(t_r)을 보이고 있다. 일반적으로 rising time은 포화 전류값 $\times 0.9$ 인 부분까지의 시간이므로 t_r 은 약 4분정도의 값을 갖는 것으로 추정된다[10].

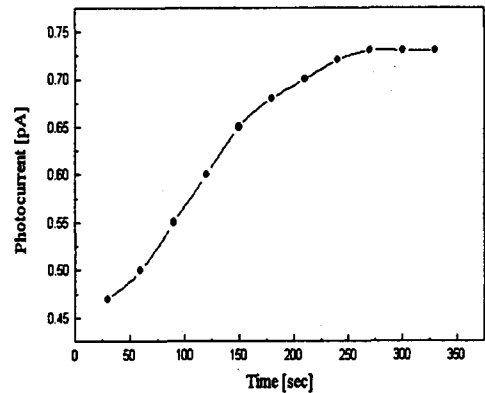


그림 4. 광조사시 유기된 광전류

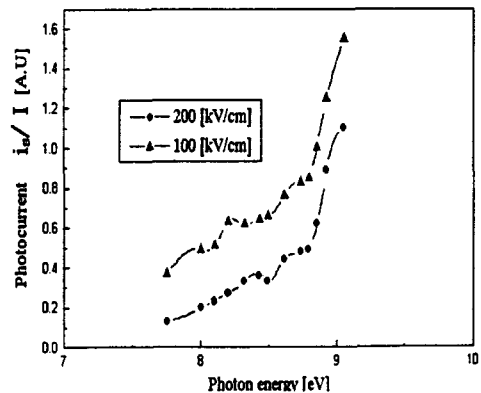


그림 5. 전계에 따른 광전류(i_s/I)와 광자에너지

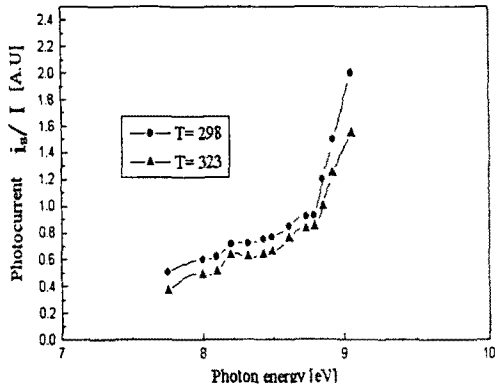


그림 6. 온도에 따른 광전류 (i_s/I)와 광자에너지

광전류의 rising time은 $t_r = d/\mu E$ 와 같이 표현된다. 이 식을 이용하여 캐리어 이동도를 계산하였다. $8.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이었다. 이 값은 기존에 보고된 5×10^{-11} , $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 값과 비슷하다. 그림 4와 같이 느린 경향을 보이는 rising time은 전기전도 특성에서 밝혀진 바와같이 LDPE내에 이온 캐리어들의 영향과 비정질 부분의 자유체적들에 의한 것으로 사료된다. 실제로 HDPE의 경우는 60°C 까지의 낮은 온도에서 rising time이 짧은 특성을 가지다가 온도가 약 70°C 까지 올라가면 rising time이 길게 나타나는 것으로 보고되고 있다[1]. 이 이유는 고온에서는 절연체내에서 주요한 역할을 이온 캐리어가 하기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 온도가 올라갈수록 HDPE에 자유체적이 증가하여 rising time을 길게 하는 원인이 되는 것으로 사료된다.

그림 5와 그림 6은 광전류 i_s/I 와 광자에너지와의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 i_s 는 광전류이며 I 는 light intensity를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 LDPE의 band gap은 약 8.85eV 로 나왔다. 이 값은 기존에 보고된 값과 비슷하다.[1, 11, 12]

그림 5에 나타난 것처럼 전계를 100 [kV/cm] 와 200 [kV/cm] 에서 측정된 결과, 전계에 따라서 광전류는 어느 정도 증가하였지만 band gap은 변화가 없었다. 그리고, 그림 6은 온도를 25°C (298K)와 50°C (323K)에서 측정된 것인데 역시 광전류는 증가하였지만 band gap의 값은 거의 변화가 없었다.

3. 결 론

본 연구를 통해서 얻은 결과는 다음과 같다.

1. XRD 패턴을 분석하여 LDPE의 결정화도를 구하였는데 약 60%로 나왔으며, 비저항률은 $\rho = 1.79 \times 10^{17} \text{ } [\Omega \cdot \text{cm}]$ 였다.

2. LDPE의 전기전도 특성은 저전계 영역에서는 선형적으로 증가하다가 고전계 영역에서 지수 함수적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 또, 온도가 증가함에 따라, 전류도 같은 경향으로 증가하였다. 이러한 결과로 볼 때, LDPE내의 전도 메커니즘은 이온성 전도로 사료된다. 또한, 이온 도약거리는 $30, 50^\circ\text{C}$ 에서 각각 $31.8, 61.4\text{\AA}$ 인 값을 얻었다.

3. 진공-자외영역의 광을 조사하여 LDPE에서 나타난 유기전류의 rising time은 약 4분으로 느리게 나타났으며, 그 이유는 LDPE내에 주요 역할을 하는 것으로 추정되는 이온캐리어들의 영향과 비정질 부분에 존재하는 자유체적의 영향인 것으로 사료된다. 캐리어 이동도 μ 는 $8.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이었다.

4. LDPE의 band gap은 약 8.85eV 로 나왔고, 전계 및 온도에 따라 어느 정도 광전류의 증가는 있었으나 band gap의 변화는 없었다.

(참 고 문 헌)

- [1] I. Kitani, Katsumi Yoshino Jpn. J. Appl. Phys. 21, 1982
- [2] M. Ieda, IEEE Trans. EI-19, 1984
- [3] Kazuo Iida, Jong Suk Kim, IEEE Trans. EI-27, 1992
- [4] Kwang S. Suh, John Tanaka, IEEE Trans. DEI, Vol. 1, 1994
- [5] Aggarwal, S.L and Tilley, G.P., J. Polym. Sci. 8, 17, 1955
- [6] T. Mizutani et al : J. Phys. D : Appl. Phys. 13, 1980
- [7] 中林昌治, 所 哲郎, 昭和 59年 電氣學會
- [8] 家田正之 外 3人 “誘電體 現象論”, 電氣學會
- [9] 日本分析化學會 : “高分子 分析 handbook” 朝倉書店
- [10] N.V. Joshi, Photoconductivity Art, Science, and Technology, 1990
- [11] I. Kitani, Katsumi Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 1982
- [12] K. J. Less, and E. G. Wilson, J. Phys., C : Solid St. Phys., Vol. 6, 1973