

有機絶縁物の 電氣傳導와 絶縁破壊

(Electric Conduction and Breakdown of Organic insulator)

成 英 權
Yung Kwon Sung

[Abstract]

A physical analysis is applied to the measured phenomena of aromatic organic compounds under the uniform electric field of 0.1 MV/cm through 1.5MV/cm, when they are irradiated or non-irradiated respectively.

Upon the observations about irradiation effects, space charge effects and their temperature dependance, the conditions of lattice defects act conspicuously on electric conductivity, photo conductivity and dielectric breakdown.

Although the qualitative agreement with Fröhlich's high energy criterion theory for the above mechanisms is poor, it is concluded that the phenomena of aromatic compounds may possibly be due to the effect of lattice defects or impurity centers generated by γ -ray irradiations.

1. 緒 言

오늘날에 있어서 電氣機器用絶縁物로서는 無機化合物 뿐만 아니라 實用絶縁物로서 非晶質이나 微晶質有機化合物絶縁體가 많이 使用되어 重要な 位置를 차지하고 있다. 따라서 이들의 非晶質, 微晶質物質等の 有機化合物의 絶縁破壊機構를 明確히 하여야 할 것은 實用上大端히 重要な 것임에도 不拘하고, 이 方面의 理論 및 實驗에서 物性論적으로 信賴될만한 것은 거의 없다. 특히 無機絶縁物の 絶縁破壊機構를 생각할 경우 그 基礎로서 構造가 簡單하고 理論적으로 取扱하기 쉬운 Halogen 化 alkali 單結晶을 使用해서 理論과 實驗을 符合시켜 物性論적으로 많은 成果를 얻고 있으나^{3,4,5} 有機絶縁物에 關해서는 그 基礎로서 構造가 簡單하고 理論적으로 取扱하기 쉬운 것에 對해서의 研究는 아직 많은 研究成果를 보지 못하고 있는 現狀이며, 有機化合物絶縁材料의 開發이라는 工學的인 要求에 報答하기 爲하여 時急히 그 解決이 要望된다. 筆者는 이러한 問題에 對한 實用上的 重要性을 생각하여 比較的 有機化合物로서의 代表的인 性質을 나타내는 Aromatic Compound 의 一種인 Napthalene, Anthracene 等の 單結晶에 對해서 電氣傳導와 絶縁破壊를 調査하여, 그 結果로부터 Fröhlich¹⁾, Lehocre²⁾ O'dwyer³⁾ 等の 高溫破壞理論을 檢討, 批判하여 새로운 立場에서 有機化合物의 絶縁破壊機構를 取扱했다.

2. Aromatic Compound의 特性

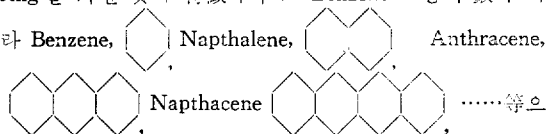
一般的으로 有機化合物은 鎖狀인 것과 環狀인 것이 있어 그것을 構成하는 原子로서는 C, H, O, 등이 主要한 役割을 하고 있다. 그 中에서 炭素原子는 Ethane 과 같은 C-C 重結合, Ethylene 과 같은 C=C 2重結合, Acetylene 과 같은 C≡C 3重結合, 此外로 Bthazene 처럼 1重結合 1個를 사이에 두고 2個以上の 2重結合이 있는 共軛 2重結合等 여러가지 結合型을 가지고 있고, 이들은 各各 여러가지 化學的, 物理的 性質을 나타내고 있다. 이러한 것을 炭素原子의 電子狀態로서 나타내면, 炭素의 2S², 2P²의 4個의 電子가 어떠한 結合을 하느냐에 따라 決定된다. 卽 炭素原子에는 S 軌道와 P 軌道の 混成軌道 (Hybrid Orbital), SP¹, SP², SP 等の Overlap 에 依해 생기는 σ 結合(例: diamond)과 σ 結合方向에 垂直한 π 結合(例: 黑鉛)이 있어서, C-C 1重結合은 σ 結合이고, C=C 2重結合等은 1個의 σ 結合과 1個의 π 結合으로 이루어져 있다. π 結合이 關與하고 있는 黑鉛結晶에서는 π 電子의 非局在性에 依하여 主面(ab面)에 따른 抵抗率이 10⁻⁸Ω-cm 로서 金屬의 抵抗率과 비슷하며, 한편 σ 結合만 으로 이루어진 diamond 는 σ 結合의 강한 局在性 때문에 絶縁體에 屬한다. 따라서 有機化合物의 電氣的性質의 研究는 그 基礎가 되는 各結晶內의 σ 電子와 π 電子의 behavior 를 研究하는데 있다고 생각한다. 그中에서 우리들이 문제로 삼고 있는 aromatic compound 의 特性을

* 正會員 高麗大學校 理工大學 電氣工學科教授

大略 살펴보면 다음과 같다.

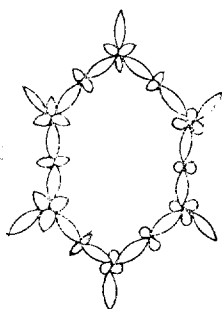
(i) π 電子

Aromatic Compound는 既知된 바와 같이 Benzene ring을 가진 것이 特徵이며 그 Benzene ring의 數에 따라 Benzene, Naphthalene, Anthracene,



Naphthalene, Anthracene, ... 등으로 되어가 이 化學的, 物理的性質은 比較的 結合이 弱한 前記의 π 電子에 依해 說明되고 있다. 只今 Benzene 分子를 例로들어 結合狀態를 說明하면, Benzene 分子 C_6H_6 에는 $4 \times 6 + 1 \times 6 = 30$ 個의 價電子가 存在한다. 炭素는 SP^2 混成軌道를 만들어 隣接하는 炭素의 混成軌道와의 사이에 σ 結合을 만들어 나머지 軌道는 水素의 $1S$ 軌道와 overlap

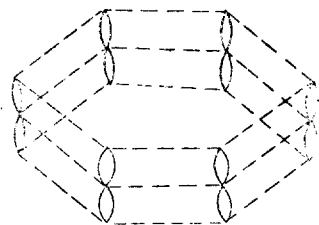
해서 炭素-水素의 σ 結合을 이루고 있다. 이것을 模式的으로 그리면 [그림-1]과 같이 된다. 30個의 價電子中에 $3 \times 6 + 1 \times 6 = 24$ 個가 上記 6個의 炭素-炭素結合 및 6個의 炭素-水素結合에 쓰이고 나머지 6個가 存在



[그림-1] C_6H_6 의 結合

하게 된다. 이 6個의 炭素가 [그림-2] 처럼 啞鈴型으로

6個의 炭素가 만드는 平面의 上, 下에 分布하고 있어 強하게 서로 作用 하면서, 分子全體를 둘러싸는 分子軌道를 形成하고 있다. 이와같은 π 電子의 電子狀態의



[그림-2] (C_6H_6) 電子의 分布型

計算法에는 여러가지 있으나, 只今, 自由電子模型 即, π 電子가 potential 箱子 속에서 運動한다고 생각하는 方法으로 電子狀態를 計算해 보면 다음과 같다. 即 [그림-2]와 같은 正六角形을 圓이라고 생각하고 電子는 그 圓위에 따라 運動하고 있다고 볼 수 있으며, 따라서 그 波動方程式은 x 方向과 y 方向에 限定되어서, 다음과 같이 나타내며,

$$-\frac{\pi^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \phi = E \phi \quad (1)$$

固有值 E_n 은

$$E_n = \frac{h^2}{2ma^2} q^2 \quad (2)$$

로 된다. 여기서 q 는 自由電子模型에서의 軌道量子數이다. 最低 energy 의 0 level 以外는 2重으로 縮退하고 있는 것을 考慮하여, 充滿된 最高 level 과 vacant 의 最低 level 과의 energy gap E 는

$$E = \frac{h^2}{4ma^2} n^2 \quad (3)$$

으로 된다. 여기서 n 은 分子속의 π 電子數, a 는 $1.39 \times n \text{ \AA}$ 이다. 上記의 energy gap 은 獨立된 分子의 optical transition energy 와 같다.

이들 Aromatic compound 는 大體로 다음과 같은 興味있는 性質을 가지고 있다.

① Benzene 核의 數에 따라 優秀한 絶緣物로부터 차츰 半導體로 되고, 最後로 黑鉛과 같은 導體로 된다⁶⁾, 모두 強한 ionic conductivity 는 없다.

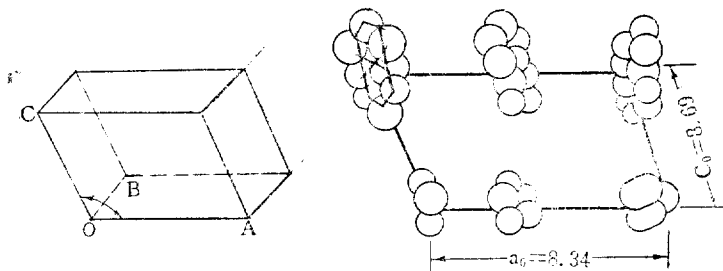
② Benzene 核의 數가 적은 것은 簡單한 結晶形을 가지며 比較的 큰 單結晶을 얻는다⁷⁾

(ii) 結晶構造

結晶은 單斜晶系에 屬하고, $a-b$ 面に 強한 劈開性이 있고 複屈折을 나타낸다. [그림-3]은 各結晶의 unit cell 의 모양이다.

| | OA=a | OB=b | OC=c | LAOC= β |
|-------------|--------|------|-------|---------------|
| Naphthalene | 8.34 Å | 6.05 | 8.69 | 122° 49' |
| Anthracene | 8.58 | 6.02 | 11.18 | 125° 0' |

[표-1]



[그림-3]

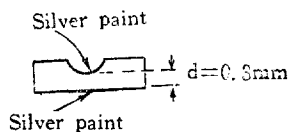
[표-1] 에서 아는 바와 같이, Benzene ring 은 c 軸方向에 나란히 서 있는 것을 알 수 있다.

는 것 같다. 다음에 照射線量에 對한 445m μ 의 peak 値와의 關係는 [그림-6]에서 보는 바와 같이 照射線量에

3. 試驗 및 實驗裝置

(i) 試料

Halogen 化 alkali 單結晶은 Kyropoulos 法에 依해 만들어 지나, Naphthalene 等은 昇華性이 強하기 때문에 아래부터 成長시키는 Bridgmann 法으로 製作하였다. 即, 下部에 가느다란 seed crystal 을 넣어 그 위의 넓은 곳에 熔觸液을 넣은 crucible 을 溫度勾配를 가진 爐속에서 위로부터 徐徐히 降下시켜 結晶化시켰다. 이 方法으로 5cm ω ×5cm 정도의 것이 約 1週日間에 걸쳐서 얻어졌었다. 이러한 單結晶을 seed crystal 의 方向에 따라 圓板狀으로 劈開한 薄板을 試料로서 使用하여 絶縁破壊用으로는 [그림-4] 처럼 中心部를 凹形으로 해서 두께 d=0.3mm 로 成型시킨 것을 使用했다. 電極으로서는 良好한



[그림-4] 絶縁破壊用試料

Ohmic contact 를 지닐 수 있는 silver paint 를 塗布했다.

(ii) 實驗裝置

實驗에 使用한 裝置로서는 光吸收, 電氣傳導, 光電導 및 絶縁破壊等의 各實驗에 따라 다음 세가지를 使用했다.

① 光吸收 : 光電分光光度計 QB-50(測定範圍 220m μ ~900m μ)

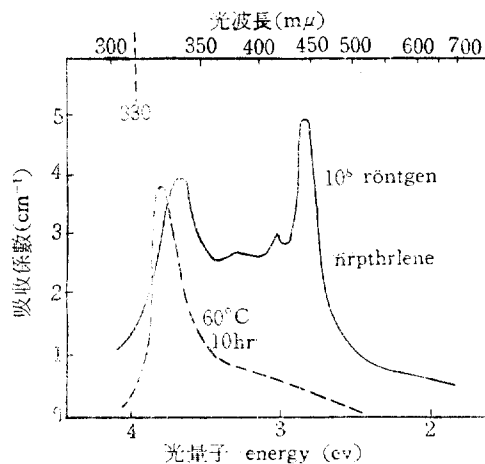
② 電氣傳導 및 光電導 : Electrometer (10⁻¹⁵A), 照射光 : Hg2537Å, 照射電極 : Conducting quartz 100 Ω /cm²

③ 絶縁破壊 : 直流電壓可微少變化用電源(0~50KV) Silicon oil 속에서 印加하여 實驗했다.

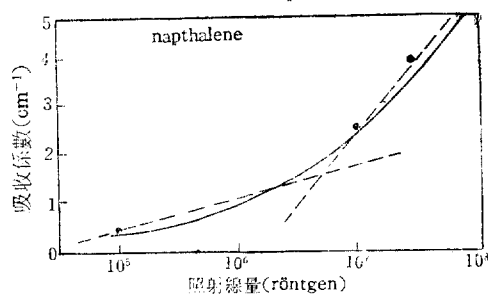
4. 實驗結果

(i) 光吸收

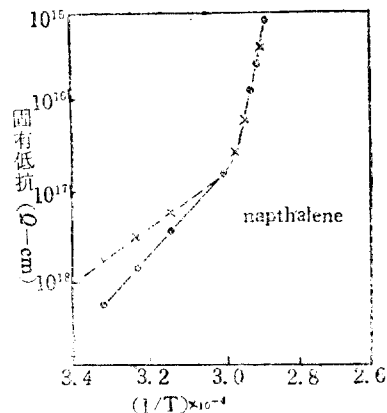
光吸收의 實測結果는 [그림-5]에서 보는 바와 같고, 그림에서부터 結晶의 光吸收에 있어서의 吸收端은 330m μ 이며, 이러한 結晶에 γ 線(Co⁶⁰, 100 Curie)을 照射하면 黃色으로 着色하여 445m μ 과 340m μ 에서 吸收 peak 를 나타낸다. 또 結晶의 溫度를 上昇시켜서 放置하여 두면 bleaching 되어서 445m μ 의 peak 値는 顯著하게 減少한다. 이러한 bleaching 現象은 單純히 光照射만으로는 일어나지 않고 溫度와 光効果가 重疊되며 일어나고 있



[그림-5] 光吸收特性



[그림-6] 光吸收特性의 r線照射效果



[그림-7] 電氣傳導度의 溫度特性

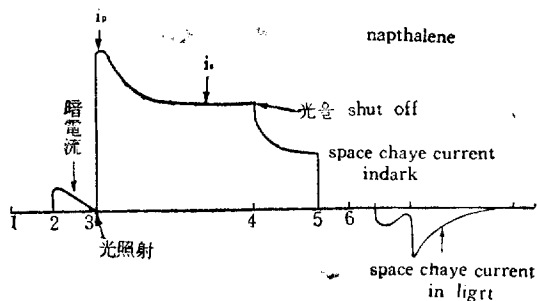
依한 吸收係數의 飽和現象은 나타나지 않고, alkali halide

結晶과는⁵⁾ 反對로 照射量初期에서의 slow stage와 照射量後期에서의 fast stage 로 나누어지는 現象이 나타난다.

(ii) 電氣傳導 및 光電導

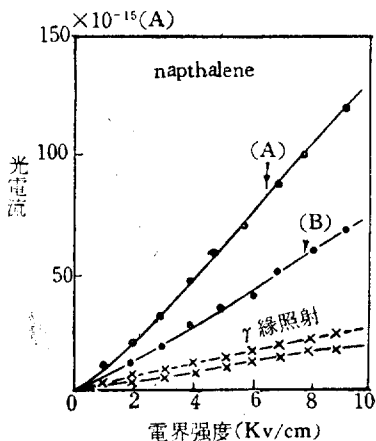
結晶의 電氣傳導의 溫度依存性은 [그림-7]에서 나타낸 것처럼 電氣傳導도는 溫도와 더불어 急激히 變化하여 活性化 energy 는 約 1.0ev 로 된다.

한편 光電流는 定常狀態에 達하기에 約 1分間이나 걸리더, 光電流의 space charge effect 를 살펴보기 위해 照射光을 交互로 on-off 시켜서 그에 對한 光電流의 時間特性을 實測하면 [그림-8]과 같다. 卽 光照射時



[그림-8] Space charge 効果

의 光電流는 peak 值 i_p 에서부터 차츰 減少해서 定常狀態의 電流 i_s 로 落着된다. 다음에 照射光과 印加電界를 除去하면 逆方向電流가 흘러, 그 狀態위에 光照射를 하면 이 逆方向電流가 增加하여 space charge effect 에 因한 것임을 나타내고 있다. 또 이들 光電流의 電界依存性을 살펴 보면 [그림-9]에서 보는 바와 같이 光電流는 陽極에 光照射한 경우보다 陰極에 照射한 경우보다 훨씬 크다. 따라서 Naphthalene 에 있어서의 光電導는 positive hole 이 dominant 로 나타나며, 所謂 正孔傳導임을 示唆하고 있다. γ 線照射에 依한 試料는, 各各 陰極과 陽極에 光照射한 두 경우

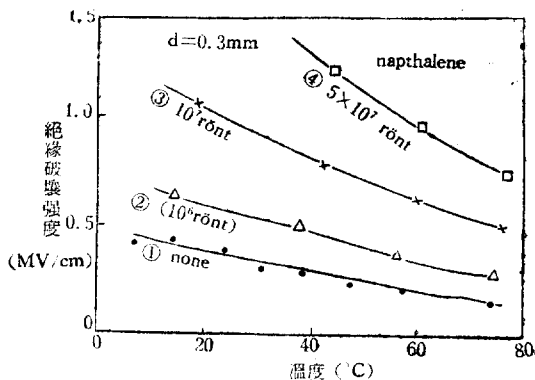


[그림-9] 光電流의 電界依存性
 (A) 陽極에 光照射
 (B) 陰極에 光照射

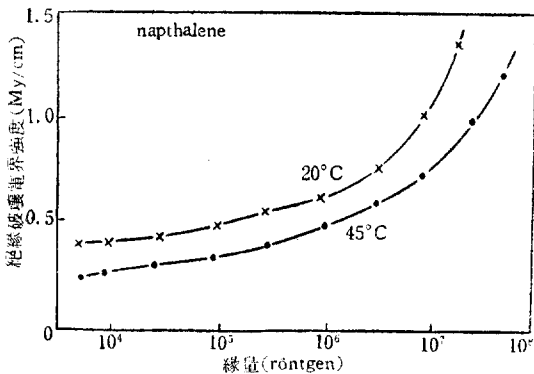
모두 顯著하게 減少한다.

(iii) 絶緣破壞

γ 線을 照射하지 않은 것과 γ 線照射量을 parameter 로 한 試料와를 가지고 絶緣破壞強度의 溫度依存性을 實測한 結果는 [그림-10]과 같다. 卽 未照射結晶에 比해 照射量이 많을수록 絶緣破壞強度는 높아지며, 그 溫度依存性은 一般的으로 溫度가 높을수록 破壞強度는 漸次 低下해가나, 照射量이 많을수록 그 現象이 顯著하게 나타난다. 한편 絶緣破壞強度의 γ 線照射效果를 詳細하



[그림-10]

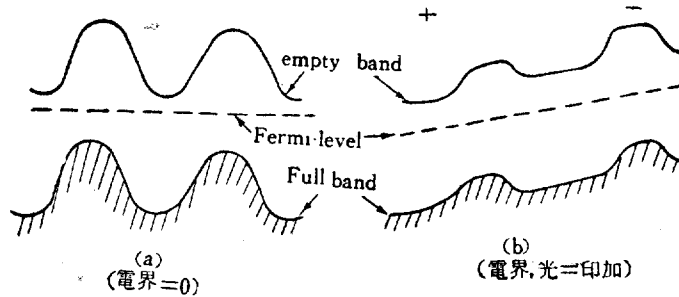


[그림-11]

게 살피기 爲해, 照射線量과 絶緣破壞強度와의 關係를 實測한 結果 [그림-11]에서 보는 바와 같이 前述의 [그림-6]의 光吸收現象에 對應하는 것처럼 照射量이 적은 範圍에서는 slow stage 로, 照射量이 많은 範圍에서는 fast stage 로서 絶緣破壞強度가 上昇해가는 現象이 나타난다.

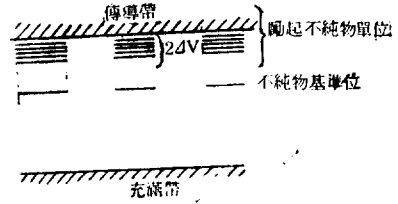
5. 理論的인 考察 및 結論

一般的으로 誘電體의 電氣傳導나 光電導에서는 大體로 space charge effect는 無視 못하며, 特히 低電界光電導에서는 [그림-8]에서 보는 바와 같이 space charge effect는 如實히 나타나고 있다. 그러나 筆者가 既報한 바와 같이 모든 傳導度를 Transient method로^{4,5)} 測定하면 어느程度 space charge effect는 除去할 수가 있다. 本報에서 行한 定常狀態에서의 space charge effect를 說明하기 爲해서는 Wannier가 提案한 energy帶構造模型⁶⁾으로서 考察할 수가 있다. 即 [그림-12](a)처럼 電界 및 光을 印加하지 않는 경우에는, Fermi level에 對해 平衡狀態를 取하나, 電界를 印加하면 結晶內나 結晶과 電極과의 境界面에서 barrier의 높이나 幅이 變



[그림-12] energy帶構造

하기 때문에, 그 平衡狀態가 亂雜해져서 새로운 平衡狀態가 이루어 지기 때문에, [그림-8]에서의 (2-3)과 같은 過渡的인 暗電流가 흐른다. 여기에 光을 照射하면 各 center carrier가 excite되어서 많은 電子와 hole이 생겨, 이들이 電界에 依해 結晶內를 흘러서 光電流가 생긴다. 그러나 이들 carrier의 運動은 그 바로 옆의 potential barrier에 依해 制限되어 이에 이겨나가지 못하면 trap되어서 電界와 反對方向의 space charge field를 만들어 energy帶는 [그림-12](b)처럼 된다. 印加電界와 光을 除去하면 space charge field에 依하여 反對方向의 電流가 흐르나, 이 電流는 shallow trap에서의 thermal release에 依해 생긴 것이며, deep trapping carrier는 恒常 trap되어 있어서 space charge field를 形成한다. 이 space charge field는 筆者의 實驗結果에 依하며 數日後에도 남아 있었다. 그러나 光을 照射하면 deep trap에서 carrier가 release되어서 space charge는 없어진다. 이와같이 해서 Wanier의 帶構造模型을 使用하면, 光電導나 電氣傳導에서의 space charge effect는 어느程度 解明된다. 이러한 space charge effect는 高電界 即 破壞前驅 電界나 破壞電界에서는 모두 그 高電界에 依해 sweep out되어 space charge effect는 살아진다.



[그림-13] energy帶

[그림-9]에서 보는 바와 같이 光電流는 γ 線照射效果로 因해 急激히 減少하나, 이것은 γ 線照射로 因해 結晶內에 여러 trap準位가 생기므로 말미암아 光電流가 減少하는 것이라고 볼 수가 있다.

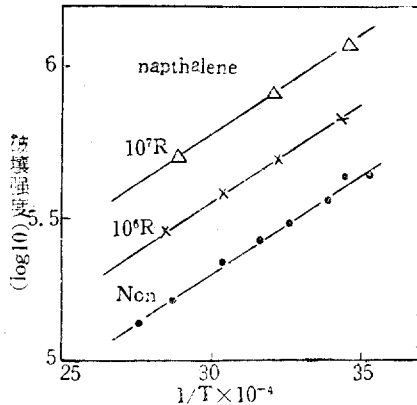
Napthalene의 絶縁破壞強度는 [그림-10]에서 보는 바와 같이 溫度上昇과 더불어 低下해 가는데, 이와 같은 現象의 解

明으로서의 Fröhlich 등의 高溫理論^{1,2)}을 들 수가 있다. 即 그 要點은 結晶 속에는 lattice imperfection이 있어, 여기에 trap되고 있는 電子는 熱的으로 傳導帶에 올라간다. 高溫度에서는 [그림-13]에서 보는 바와 같이 不純物準位에서의 傳導電子의 供給이 無視 못하게 된다. 即 高電界에서는 傳導帶의 電子는 加速되어서 電子溫度가 높아지나, 강한 電子間의 相互作用 때문에 直時그 energy를 不純物準位電子에 주어 이를 勵起시켜 電離한다. 電離되어서 傳導帶에 올라간 電子는 電界에 依해 加速되어 더욱 電子系의 energy를 增加시켜 電子溫度를 올린다. 한편 勵起된 不純物電子는 phonon을 放出해서 周圍의 原子에 energy의 一部를 주면서 平衡을 이루게 되나, 어느 電子溫度以上으로 되면, 電界에서 얻는 energy와 放出하는 energy와 均衡을 잃고 드디어 破壞가 일어나게 된다. 이러한 關係를 適當한 式으로 풀면 다음과 같이 破壞強度와 溫度와의 關係는 電界強度를 F 라고 하면

$$\log F = \text{const} + \frac{\Delta V}{2kT} \quad (4)$$

로 된다. 여기서 ΔV 는 不純物energy gap이다. 지금 [그림-10]을 (4)의 關係式과 關聯시켜서 그리면 [그림

-14]처럼 되며, ΔV 로서 0.3eV을 얻는다.



[그림-14] 破壊強도의 온도特性

한편 結晶에 放射線을 照射하면, 既知된 바와 같이 結晶속에서 어떤 imperfection이 생겨서 着色을 된다. 또 [그림-5]와 같이 어떤 特定波長에 있어서 光吸收에 의한 peak 値를 나타내는 것은 어떤 電子狀態를 가진 中心이 많이 存在하고 있는 것이며, 이를 假令, Naphthalene의 着色中心이라고 생각한다면 이 中心濃度는

$$n = 1.31 \times 10^{17} \frac{n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \alpha_{\max} W \quad (5)$$

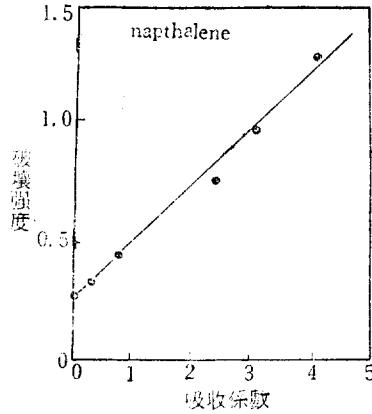
$$\approx 5 \times 10^{15} \text{個/cm}$$

로 된다⁹⁾. 여기서 n_0 는 光屈折率, α_{\max} 는 吸收係數의 最大値, W 는 그 吸收 peak 値의 半值幅이다. 또 $340\text{m}\mu$ 의 中心은 α , β , Naphtokinon의 吸收現象과 비슷하기 때문에, 結晶속에서 $C=0$ 結合이 생겼다고 생각되나, 赤外線領域의 吸收 spector에서 $C=0$ 는 檢出되지 않기 때문에 이러한 現象은 現段階에서 中心濃度不足에 因한 것인지, 또는 全然 다른 格子不整에 因해서인지 不明하다. 그러나 이러한 着色中心濃도와 破壊強도와의 關係는 [그림-15]에 나타난 것처럼 相互間에 比例關係에 있기 때문에, 이러한 實驗事實에서 본다면 Naphthalene에 대해서는 低溫에서 Fröhlich의 低溫理論^{1), 3)} 成立된다고 假定할 수가 있다. 即 non-polar 속에서 dipolar의 것이 들어간 경우에 破壊強도가 上昇한다는 생각이 적용되어

$$F = (F_p^2 + F_p F_D (b + b^{-1}) + F_D^2)^{1/2} \quad (6)$$

$F_D = KNb$ (dipolar 單의 경우의 破壊強度)

$$\left(\begin{aligned} K &= 1.4 \times 10^8 \text{ e}_1^2 / 2M\nu_0^2 \\ b &\approx \lambda_D^{-1} \log 13\lambda_D \end{aligned} \right)$$



[그림-15] 破壊強도의 着色濃도와의 關係

로서 나타난다. 假令 지금 $b=1$ 이라고 하면, $F = F_p + F_D = F_p + KN$ 이 되고, 1cm^3 當의 dipole 數에 比例하여 增加하게 된다. 또 $q=1$ 로부터 $\lambda_D=4\mu$ 이 얻어져서 이것은 $C=0$ 의 6μ 과는 조금 다르다 (이 경우 $b=0.85$).

以上으로서 電氣傳導, 光傳導의 結果에 對한 考察은 矛盾없이 說明되었다고 생각하나, 아직은 低溫領域에서의 特性이 不明하기 때문에, π 電子의 behavior를 充分히 考察하지 못했으나, 有機絶緣物의 絶緣破壊特性의 概念은 어느程度 說明되었다고 생각한다.

[參考文獻]

- ① Fröhlich; Proc. Roy. Soc. A. 188, 532 (1947).
- ② Lehovec; Phys. Rev. 96, 921 (1954).
- ③ O'Dwyer; The Theory of Dielectric Breakdown of Solids (1964).
- ④ Sung & Inuishi; J. Phys. Soc. Japan 18, Suppl. II, 288(1963) 外數編.
- ⑤ Sung; Thesis of Ph. D (Osaka Univ. Japan 1995).
- ⑥ 赤松; 科學(日本) 24, 282 (1954).
- ⑦ Curan; Luminescence and Scintillation Counter (1953).
- ⑧ Wanier; Phys. Rev. 76, 438 (1949).
- ⑨ Smakula; Zeits. f. Physik. 59, 603 (1930).