

● 技術解說

高分子材料의 電氣傳導

李 德 出*

— 차례 —

- 1. 서 론
- 2. 電氣傳導現象
- 3. 電氣傳導機構
- 1) 電子性傳導
- 2) 이온性傳導
- 4. 결 론

1. 서 론

最近, 高分子化學의 急速한 進歩와 高分子成形技術의 發達에 수반하여 등장한 高分子材料의 用途는, 폭 넓은 分野에 걸쳐 널리 이용되고 있는 실정이다. 특히 電氣絶緣材料의 分野에 있어서는 高分子物質構成에서 期待되는 우수한 電氣絶緣性과 광범위하게 변화할 수 있는 機械의特性 및 化學的安定性이 높게 평가되어, 各種機器의 絶緣分野에 高分子材料가 급속히 이용되어지고 있다. 더욱이 高分子의 分子構造나 固體構成에 대응한 特異한 特性, 즉 焦電性 혹은 壓電性을 나타내는 것도 出現하게 되어, 能動素子로서의 용도로도 검토 중에 있으며, 한편 高分子中의 電荷의 移動 혹은 蓄積性을 적극적으로 利用하여 實用化된 電子사진이나 에렉트레트마이크로폰등 機能的應用에 까지 高分子材料에 대한 電氣傳導의 研究는 電氣工學的으로 보아 絶緣破壞의 前驅過程으로써 중요할뿐 아니라, 케리아의 生成, 移動 및 蓄積過程의 物性的 理解의 必要性으로도 重要하다 하겠다. 이와같이 工學的要求와 高分子物性的인 興味로부터 高分子의 電氣傳導에 관한 研究는 各分野에서 활발하게 행하여지고 있다. 結晶에 대한 Band model이나 非晶質物質에 대한 Band端에 있어서 局在準位の 存在와 hopping傳導의 概念에 대한 展開는 高分子物質의 電氣傳導를 고찰하는데 重要한 基礎를 주고있으며, 高分子의 分子構造上의 不規則性이나 高次構造의 解明, 그리고 微量殘留不純物의 檢出이나 그 存在狀況을 파악하는 것은 또한 高分子의 電氣傳導를 理解하는데 도움이 된다. 이와관련해서 高分子의 電氣傳導에 대하여 많은 研究報告와 理論的解說^{1,2)}이 發表되고 있다. 이와같은 활발한 연구와 병행하여, 최근 여러가지 실험기술의 발달 즉 微小電流測定技術의 開發, nanosecond高速現象測定技術, 低에너지부터 高에너지까지 電子線을 포함한 放射線, 光의 利用熱的 勵起의 方法등등 實驗技術의 進歩를 배경으로 하여 여

러가지 측면에서 電氣傳導에 관한 활발한 研究와, 電氣傳導現象에 대한 理解를 깊게 하려는 努力 등으로 高分子의 電氣傳導에 관하여 基礎的으로 完全하게 究明할 수 있게 되었다. 그러나 高分子의 복잡한 分子構造와 固體構成 및 精製純化의 곤란, 즉 高分子材料에 관한 characterization정립의 어려움과 電氣傳導자체가 복잡한 物性인 것으로 오랫동안 高分子의 電氣傳導에 대하여 활발한 연구가 있었음에도 불구하고 今後에도 究明해야할 문제점이 많이 남아 있다고 하겠다. 以下 高分子物質全般에 걸쳐 電氣傳導에 관한 最近의 話題 및 문제점을 삽입기술하면서 지금까지 理解되고 있는 點에 대하여 주로 설명하고자 한다.

2. 高分子의 電氣傳導現象

高分子材料에 $t=0$ 에서 電界E를 印加하면 任意時刻 t 에서 관측되는 全電流密度 $J_c(t)$ 는 擴散電流成分을 無視하면 傳導電流密度 $J_c(t)$ 와 變位電流密度 $J_d(t)$ 의 合으로되며 다음式으로도 表示된다.

$$J_c(t) = J_c(t) + J_d(t) \dots\dots\dots (1)$$

여기서 各種類의 케리아가 傳導에 기여한다고 간주하면 傳導電流密度 $J_c(t)$ 는

$$J_c(t) = qn(x,t) E(x,t) \mu(x,t) \dots\dots\dots (2)$$

로 주어지며 또한 變位電流密度 $J_d(t)$ 도

$$J_d(t) = \partial D(x,t) / \partial t \dots\dots\dots (3)$$

로 된다. 여기서 q ; 케리아電荷量, n ; 케리아密度, μ ; 케리아移動度, D ; 電氣變位, x ; 거리이다. 그림 1에 비교적 低電界(2KV/cm)에서, 高密度폴리에틸렌에 흐르는 電流의 時間的존성³⁾을 圖示하였다. 低溫에서는 時間의 경과에 대하여 급히 減少하는 部分(短時間側)과 완만하게 減少하는 部分(長時間側)으로 나눌 수가 있다. 일반적으로 低電界에서 급격하게 變化하는 電流成分은 (3)式에 해당하며, 이는 配向分極, 계면분극 및 空間電荷형성에 의한것등 비교적 완만한 分極現象에 基因한 電流成分으로 소위 吸收電流(absorption current)라 한다. 한편 時間의 경과에 완만하게 감소하는 部分은 吸收電流가 없어진후에 나타나며, (2)式

*正會員: 檀國大工大 電氣工學科副教授(工博)

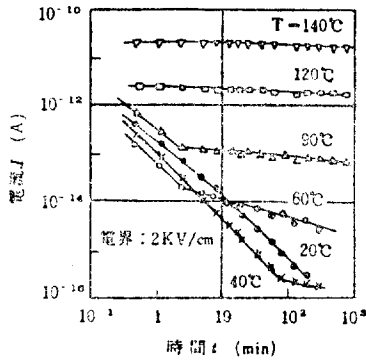


그림 1. 전류-시간 특성⁴⁾

에 해당하는 傳導電流成分이다. 이것이 누설電流(leakage current)과 관계하고 거의 時間依存性을 나타내지 않으나, 空間電荷의 蓄積이라든가 電極에서 케리아의 掃引이 현저한 경우에는 이 누설電流의 감소현상이 계속되는 일이 있다. 電氣傳導現象의 대상은 式 2의 傳導成分이며, 그림 1에서 아는바같이 室溫부근에 있어서 이의 電流值을 確定하려면 數時間以上の 時間이 要하게 된다. 그리고 高分子에서는 여러 理由에 의하여 $n(x,t)$, $\mu(x,t)$ 및 $E(x,t)$ 가 長時間경과에 따라 變化하는 경우가 많아서, 이것이 電氣傳導機構의 解明에 하나의 장애로 되고 있다. 高分子固體는 電氣材料의 分野에서는 주로 絕緣材料로써 이용되는바, 일반적으로 高分子의 導電率이 $10^{-15} \sim 10^{-12} \text{mho-cm}^{-1}$ 로 극히 적다, 이리하여 測定系에 충분한 注意가 要求되며, 이것 또한 傳導機構의 解明을 困難하게 하여온 理由의 하나이다. 上記한바 같이 導電率이 낮기 때문에 발생하는 解析의 困難을 타개하기 위하여 最近, 外部로부터 光⁵⁾이나 高에너지放射線⁶⁾등 刺激에 의하여 인위적으로 케리아를 生成시켜서 電流의 測定을 행하는 誘起電氣傳導(Induced Conduction)에 대한 연구가 활발하게 행하여지고 있다. 그러나 電氣絕緣材料로써 이용하는 경우 外部로부터 特히 刺激을 주지않는 自然的인 狀態에 있어서 電氣傳導(natural conduction)의 特性을 명확하게 하는 것이 바람직한 일이라 생각한다. natural conduction의 傳導電流에 對하여는 高分子固體中에 m 種인 케리아가 存在하고, 各種의 케리아密度, 移動度 및 電荷를 각각 n_i , μ_i 및 q_i 라 하면 一定한 電界E를 印加한 경우의 傳導電流密度 J_c 는

$$J_c = \sum_{i=1}^m q_i n_i \mu_i E = \sigma E \dots \dots \dots (4)$$

로써 表示된다. 여기서 σ 는 導電率이다.

周圍溫도와 試料의 두께등이 一定한 조건 밑에서 印加電壓을 增加시킬때 電流의 變化상황인 電壓電流特性

은 高分子의 絕緣性能을 評價하고 電氣傳導機構를 決定하는데 重要的 要素라 하겠다. 高分子材料에서 일반적으로 電壓電流特性은 그림 2에 圖示한바같이 3領域으로 나누어진다. (4)式에서 σ 가 電界E에 關係하느냐 아니하느냐에 따라 그림 2의 3領域의 區分이 설명되며, 비교적 低電界領域인 (I)部分에서는 σ 가 E에 依存치 않고 電流가 電壓增加에 따라 直線의 으로 上昇하여 $I \propto V$ 인 옴(ohm)則을 만족하나, 高電界領域(II)部分으로 되면 導電率 σ 가 支配의 으로 傳導機構를 정

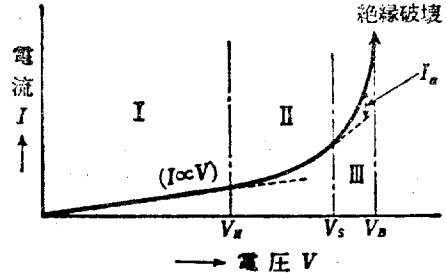


그림 2. 전압-전류특성¹⁾

하는 特有的 電界依存性을 나타내게되어 非옴적인 傳導 즉 電流가 非直線의인 增大를 보이는 경우가 많다. 결국 電氣傳導現象의 解明은 q_i , n_i , 및 μ_i 의 內容을 明確하게 하는 것이 과제라 하겠다. 高分子에서 이온傳導의 경우 n 는 電極에 掃引으로 減少하고, E도 空間電荷形成에 의하여 變化할 수 있다. 한편 電子傳導의 경우에도 電極부터 케리아가 注入될때는 n 가 時間的, 場所的으로 變化하고 이터랄미암아 E도 變化한다. μ 는 電子에너지에 의하여 變化한다고 보면 實效的인 μ 도 時間的으로 變化할 可能性이 있기에 電氣傳導現象의 究明에 어려운 문제점으로 간주된다. 電氣傳導現象의 대상인 式 (2)와 (4)로 나타나는 高分子의 누설전류는 일반적으로 Tunnel에 依한 電流를 除外하고 一定한 電壓印加下에서 高分子의 溫度가 上昇하면 누설전류는 급격히 增加하는 溫度依存性을 나타낸다. 一定한 온도영역내에서 電流와 絕對溫度 $T(k)$ 와의 사이에는 $I \propto \exp^{-U_a/kT}$ 가 만족한다. 高分子內의 微量의 不純物, 分子構造中의 결합, 媒質등 不確定要素의 영향으로 導電率 σ 의 크기뿐만 아니라 活性化에너지 U_a 의 크기에도 研究者에 의하여 다른값이 提示되고 있는 事實이다. 그림 (3)을 폴리에틸렌에서 σ 의 溫度依存性($\sigma = \sigma_0 \exp^{-U_a/kT}$, σ_0 : 定數, k : 볼츠만定數)인 $\log \sigma_0$ 와 U_a 의 關係⁷⁾를 圖示한 것이다. 보통 U_a 는 高分子에 대해서 0.5~數電子볼트 以內의 값을 취함을 알 수 있다. 이러한 현상이 電氣傳導에 관한 究明에 큰 문제점으로 사로 되며 종합적인 연구점토로써 해석함이 바람직한 일이다.

表 1. 電子性 및 이온性傳導의 특성

Phenomena	Conduction	
	Electronic	Ionic
mass transfer	no	yes
crystallization	enhance	depress
crosslinking	(enhance)	depress
glass transition	(insensitive)	sensitive
applying pressure	(enhance)	depress
plasticization	(depress)	enhance

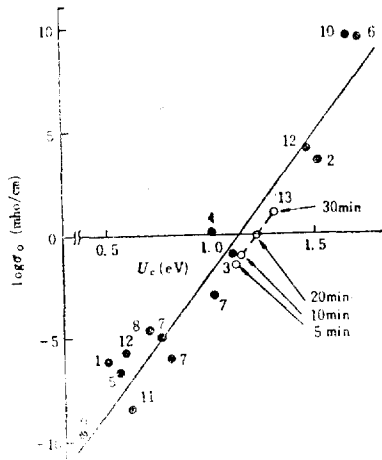


그림 3. $\log \sigma_0 - U_c$

3. 高分子의 電氣傳導機構

高分子材料의 電氣傳導機構는 케리아의 種類에 依하여 이온性傳導와 電子性傳導로 大別된다. 이온은 單一種類라고 限定할 수 없고, 또한 電子도 그에 依하여 서로 다른 移動過程²³⁾을 나타내며, 이들 모두가 많고 적음간에 電流에 기여하게 된다. 이들 케리아의 性質은 高分子의 分子構造는 물론이고 그 固體構成, 不純物, 電極조건 및 印加電界나 溫度에 依하여 變化한다. 一般의 低溫高電界에서는 電子性傳導가 우세하게 된다고 생각되나, 室溫以上의 高溫領域, 低電界에 있어서는 케리아로써 電子 혹은 이온중 어느쪽이 主體로 되고 있는가는 개개 高分子材料에 依存한다고 추정할 수 있으나 確實히 斷定하기에는 困難한 狀況이다.

從來 高分子固體中 케리아種類를 區別하는데 有效한 수단으로써, 이온性傳導를 直接으로 確認하는 電極析出物質에 대한 Faraday則의 成立²³⁾, 以外에 導電率의 壓力依存性²⁴⁾이나 結晶化度依存性²⁵⁾ 등 間接으로 判別하여 왔다. 또한 응시分子集合狀態의 變化에 수반하는 導電率의 減少로 부터 이온性傳導라고 支持하는 報告도 있으며, 表 1에 케리아의 種類를 判別하는데 도움이 되는것을 現象으로 시사한 것을 整理한 例이다. 그러나 trap의 性質이나 케리아의 移動에 分子運動이 關여할때는 一般적으로 電子性傳導 및 이온性傳導의 兩者에 現象으로 差異를 나타내지 않음으로 종합적인 견지에서 判斷해야 할 과제이다.

3-1. 電子性傳導

高分子內를 電子(正孔)가 移動하고 있다는 實驗的 현

상으로 飽和結合을 主體로한 絕緣性高分子에서, 光傳導性이나 電極效果의 관측으로 부터 電子性傳導의 가능성을 추정할 수 있다.

(i) 電子性케리아의 供給源: 케리아의 起源으로써는 電極부터의 注入과 高分子內를 생각할 수 있다. 케리아供給源으로써 電極부터의 케리아注入을 생각할 경우 電極과 高分子를 接觸시킬때 界面부근의 電子상태를 알아둘 必要가 있다. 理論으로 비교적 취급이 용이한 單結晶(非晶質半導體)에서마져 界面에 대한 情報에 不明確한 點이 많이 提示되고 있는만큼 有機高分子에 대하여는 더욱 不明確한 點이 많다하여도 과언이 아닐 것이다. 一般적으로 金屬과 絕緣體가 接觸한 상태에서 電壓을 印加하면 絕緣體의 band構造는 그림 4(c)에 圖示한바 같이 되며 低電界에서는 熱的으로 內

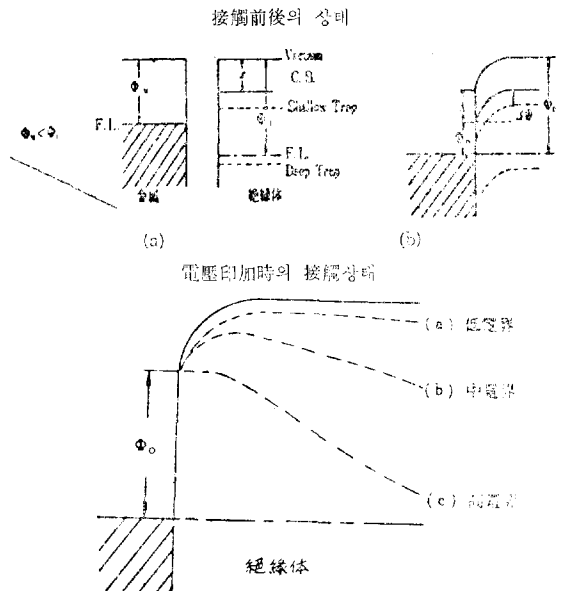


그림 4. 金屬-高分子 接觸상태

에 存在하는 캐리어가 主體로 되어 옴의인 電流가 흐르며 電界가 높게 되면 電子가 注入되어 소위 空間電荷制限傳導로 되며, 더욱 電界가 높게 되면 schottky效果나 tunnel效果에 依하여 電極으로부터 電子가 放出하게 된다. 따라서 高電界의 傳導를 고려하는 경우 blocking接觸인 경우도 포함하여 電極界面的 障壁 ϕ_0 가 重要的 物理的意味를 가진다. 異種金屬으로 sandwich된 高分子의 兩端에 導線을 接觸한 구조 즉 $M_0|M_1-P-M_2|M_0$ 는 高溫側에서 一種의 Galvani電池⁹⁾를 形成하고, 電極에서 化學反應에 基因한 起電力이 發生한다는 事實을 家田氏는 發表하고, 이온傳導의 可能性을 提示하였다. 그림 5에 Al-PET-Au系의 개방전압과 온도의 관계를 도시하였다.

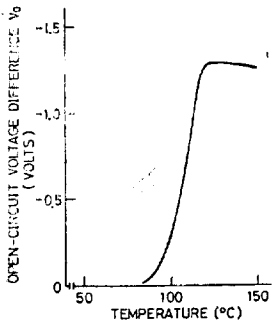


그림 5. 개방電壓과 溫度와의 관계⁹⁾

(Al-PET-Au系) 6의 특성에 반대현상을 나타내는 특성에 대하여는 Conduction band edge (penetration depth)의 過渡의 變化에 基因한 결과^{11,12)}임을

筆者는 上記와 똑같은 構造로써 glass transition 以下の 低溫영역에서 電子性傳導가 支配的인 事實을 提示하였으며^{10,11)}, 그 機構로써 그림 6에 圖示한 特性에 대하여는 接觸電位差와 誘電率의 溫度變化에 基因한 것과 그리고 그림

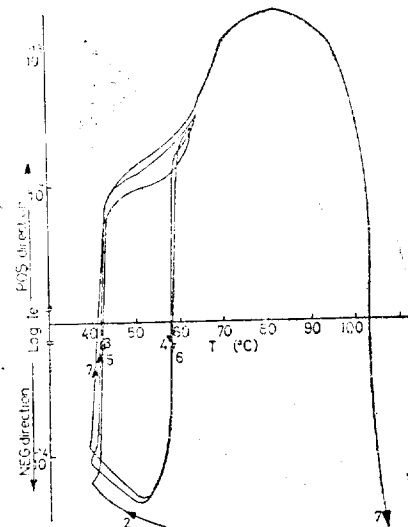


그림 6. 短絡電流와 溫度와의 관계¹⁰⁾(Cu-PET-Au系)

시사하였다. 캐리어供給源으로 高分子內를 생각할 경우에는 高分子自身の 分子構造, intrinsic한 Band間的 遷移 그리고 不純物이나 缺陷에 基因(Extrinsic)한 것이 열거되겠다. 高分子에서는 band gap가 대단히 크므로 intrinsic한 Band間的 遷移보다 extrinsic한 것이 支配的이라 생각된다. 폴리에틸렌에 대한 band gap는 理論的으로 6.2~7.0eV라 推定¹³⁾되고 있으나 光吸收부터 7.4~7.6eV¹⁴⁾의 값이 얻어지고 있다. Charlesby氏들은 γ 線照射폴리에틸렌의 熱發光(TL)를 調査하고 트랩이나 發光中心의 개념에 대한 報告¹⁵⁾가 있다. 그림 7은 低溫에서 1 Mrad γ 線照射한 폴리에티

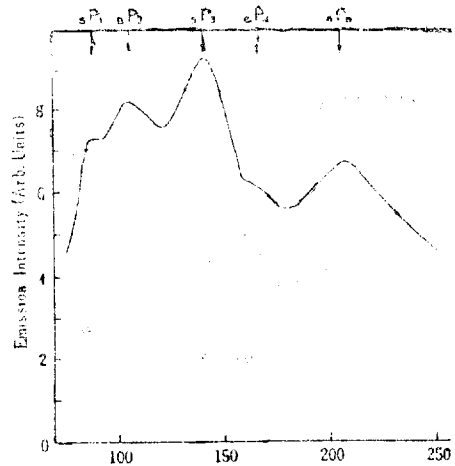


그림 7. 1 Mrad γ 線照射 LDPE(Alkathencz)의 熱發生¹⁶⁾

렌의 熱發光을 圖示하고 低溫부터 5p₁~5p₅인 5개의 peak를 관측하였고 이들 發光機構를 trap부터의 電子의 熱勵起와 再結合에 의한것으로 해석하고 있다.

(ii) 電子移動度: 非晶質에서는 結晶의 禁止帶에 相當하는 領域($E_c > \epsilon > E_v$)에도 連續的으로 局在準位가 分布한다. 이以外에 禁止帶에는 도나(약세프타)準位나 트랩準位가 存在하는 경우가 있다. 이와같은경우 電子의 移動形態은 電子의 에너지 ϵ 에 심하게 依存하고, 에너지가 높은 순으로 band傳導, 브라운運動에 依한 移動, hopping傳導의 形態를 취한다. 따라서 移動度 μ 도 ϵ 에 의하여 크게 變化하며, 傳導電流 J 는 $J = qE \int_0^\infty n(\epsilon)\mu(\epsilon)d\epsilon$ 로 주어진다. 一般的으로 電界 E 를 印加하면 에너지帶中の 電子(正孔)은 브라운運動을 하면서 電界와 反對(同)方向으로 drift速度 $V_d = \mu E$ 로써 흐른다. 高分子에서는 電子性의 移動도가 매우 적어서 hall 효과나 Seebeck效果에 依한 移動도의 推定은 困難하

며, 現在까지 提示되어온 方法으로는 케리야의 足行時間을 測定하는 方法과 表面電荷의 減衰를 解析하는 方法이 이용되고 있다. 電子가 高分子中을 電界가 印加된 상태에서 移動하는 實態는 band model과 hopping model로 分類해석된다. 移動度 μ 가 $1\text{cm}^2/\text{V.S}$ 를 境界로 하여 이보다 큰 경우는 band model, 적은 경우는 hopping model를 적용하는 것이 보통이며, 또한 hopping model에서 熱的活性호핑의 μ 가 band model에서의 μ 에 비하여 溫度依存성이 크기 때문에 上記 두 model의 적용여부判定에 이용¹⁷⁾되었다. 그리고 高分子의 高電界가 印加될때 非음성의 電子性傳導는 空間電荷制限形, 電界放出形, schottky形 및 poole-Frenkel形으로 分類하여 검토된다.

3-2. 이온성傳導

高分子의 電氣傳導가 電子性인가, 이온性인가, 그리고 그 들중에서 어느것이 支配的인가하고 결정함에는 많은 문제점이 있다. 이온性傳導는 物質粒子的 移動을 수반하기 때문에 faraday의 電解法則²³⁾을 확인하는 것이 이온性傳導를 支持하는 直接的인 증거가 되겠으나, 우수한 絕緣體에서는 通過電流가 극히 적으므로 析出物質도 적어서, 定量的인 解析은 어려우며, 일반적인 方法으로는 될수 없다. 最近 導電率의 壓力效果²⁴⁾는 電子性傳導와 이온性傳導를 區別하는데 효율적인 方法이 되고있다. 直接的인 方法이 곤란한 경우에는 이온성傳導를 確定하는 方法에 電流의 電界, 溫度 및 時間依存性, 分子構造나 固體構成(특히 glass轉移나 結晶性, 極性基의 有無등)과의 關係, 不純物效果, 放射線照射效果 및 측정분위기의 영향등 넓은 方向에서 結果를 解析하여 電氣傳導에 관한 微視的 諸量의 타당성에 대하여 충분히 검토하는 것이 바람직하다.

正負이온의 쿠름력이 규칙정연하게 結晶構造가 배열된 完全이온結晶에서는 어떠한 이온도 格子點에 安定하게 연결되어 있음으로 대단히 큰 電界를 印加하지 않으면 이것을 格子位置에서 移動시키는 것은 어려우며, 거의 이온傳導를 나타내지 않는다. 그러나 실지의 結晶에서는 거의 不完全성이기에, 이로인하여 電氣傳導가 일어난다. 이들의 不完全性을 格子缺陷(lattice defect)라하며, 여기에는 Frenkel defect와 Schottky defect의 두종류가 있다. 高分子材料에 있어서 이온의 인 케리야는 不純物이온인 경우가 많고, intrinsic 이온傳導로써 일어날 수 있는 것은 최근 proton 傳導라 시사되고 있다. 프로톤傳導에 있어서도 吸着水分이, extrinsic케리야의 공급원이 되므로 주의를 요하는 문제점이라 하겠다. 高分子의 폴리아미드에서 amid proton이 直接移動하는 가능성이 시사된후 Nylon 10

—10의 導電率이 N-methylated Nylon 10—10의 σ 보다 10배정도 높은 事實을 提示, 아미드프로톤이 케리야로 될 可能性을 지적하고 있다.

(i) 이온密度: 高分子에서 이온의 供給源은 복잡하나 이것을 大別하여보면 外的要因[④ 原料 monomer中の 中純物(이온解離性), ⑤ 重合, 縮重合과정에서 混入觸媒殘渣, ⑥ 加熱成型과정에서 各種配合劑 및 吸濕], 內的要因[⑦ 高分子自身の 分解 또는 解離 등]이 속한다. 一般的으로 高分子中の 可動이온密度 n_i 는 高分子中에 凍결된 遊離이온密度 n_1 와 熱的으로 解離되어 平衡상태로 있는 熱解離이온密度 n_2 로 나누어진다. 즉 $n_i = n_1 + n_2$ 로 주어진다. 이온解離性物質의 密度를 n_0 , 高分子中 이온解離에너지를 W 라하면, n_i 는 다음식으로 된다.

$$n_i = A\sqrt{n_0}\exp(-W/kT) = n_{i0}\exp(-W/2kT) \dots (5)$$

解離에너지는 正誘電率 ϵ_r 인 媒質中에서 結合力的의 主體인 쿠름력이 $1/\epsilon_r$ 로 되므로 $W \approx W_0/\epsilon_r$ (W_0 : 眞空中의 解離에너지)로 된다. n_{i0} 를 無視하고 μ 를 一定하다고 하면 導電率 σ 는 n_0 의 $1/2$ 乘에 比例하고, $\log\sigma$ 와 $1/\epsilon_r$ 의 關係는 直線으로되며 그 경사로부터 W_0 가 얻어진다¹⁸⁾. 現在까지 이온傳導가 支配的인 高分子에서는 自由體積이 적을수록 이온의 擴散이 방해되어서 一般的으로 導電率 σ 의 壓力係數는 負로 된다. 電子性傳導에서는 分子간격이 電子의 移動에 영향을 미치지 때문에 外部에서 加壓하여 分子간격을 감소시키면 電子移動이 容易하게 된다. 導電率의 壓力係數가 正으로 되. 理由이다. 이와같이 導電率의 壓力依存性²⁴⁾은 傳導機構

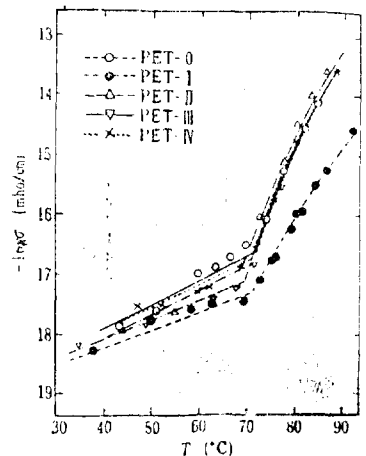


그림 8. 導電率과 重合觸媒¹⁹⁾와의 關係

의 判別에 有力한 수단으로 되고 있다. 高分子固有의 σ 를 決定하는 것은 어려운 문제점이다. 그림 8은 polyethylene terephalato의 σ 가 觸媒殘留物의 영향¹⁹⁾을 받는것을 圖示하고 있다.

(ii) 이온移動度: 高分子中의 이온은 周圍의 原子에 依하여 만들어진 전위장벽에 둘러싸인 安定位置에 存在하며, 이온이 옆에 있는 安定位置로 移動하기 爲하여는 이전위장벽을 넘지않으면 안된다.

이 障壁의 높이를 U 라하고, 이 상태에서 x 方向으로 電界 E 가 印加되던, 그림 9에 圖示한바같이 電界方向과 그 反對方向과에 實効電位障壁은 각각 $U - \frac{1}{2}qaE$ 와 $U + \frac{1}{2}qaE$ 로 되어, 그 사이에 差가 생긴다.

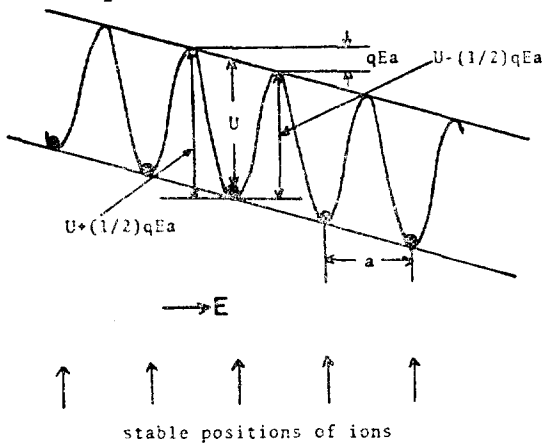


그림 9. 이온성전도의 모델(Hopping-like model)

이 결과로써 이온의 移動確率이 境加하여 電流가 흐른다. 이온이 電位障壁을 단위시간당 넘어가는 回數는 이온振動數 ν_0 와 볼츠만確率 $e^{-U/kT}$ 와의 積으로 주어진다. 따라서 이온移動速度 v 는 式 6로 된다.

$$v = a\nu_0 \left\{ e^{-\frac{U+qa/2}{kT}} - e^{-\frac{U-qaE/2}{kT}} \right\}$$

$$= 2a\nu_0 e^{-U/kT} \sinh \frac{qaE}{2kT} \dots\dots\dots (6)$$

式 6의 移動速度를 가진 電荷密度가 n_i 이면 電流密度 j 는

$$j = 2qn_i a \nu_0 \exp(-U/kT) \sinh \frac{qaE}{2kT} \dots\dots\dots (7)$$

여기서 a ; 인접안정위치간의 거리(이온跳躍거리), U ; 電位장벽의 높이를 나타낸다.

電壓—電流特性이 \sinh 에 依存하게 되며 低電界($qaE \ll kT$)와 高電界($qaE \gg kT$)에서 電流 j 는 다르게 됨을 알수 있다. 高電界에서 近似的으로 指數함수를 나타내는 實驗結果는 많이 報告되고 있으며, 電子의 熱勵起 hopping傳導도 같은 電界依存性을 나타내므로, 이것

만으로 이온傳導인지 아닌지를 斷定할 수 없으며 이온도 약거리 a 등 微視量의 物理的檢討가 바람직하다. 電界下에서 drift電流와 濃度擴散에 依한 擴散電流의 合이 이온移動에 의한 電流로 되며, 한종류의 캐리어가 存在한다고 가정하고, 볼츠만분포측을 사용하면 Nernst-Einstein-Townsend(NET)의 關係式

$$\mu = qD/kT \quad (D; \text{擴散係數}) \dots\dots\dots (8)$$

이 成立하며, 式 8와 Stokes-Einstein의 關係式 $D = kT/6\pi r_i \mu(r_i; \text{이온半徑}, \eta; \text{粘性係數})$ 로부터 Walden則 $\mu\eta = q/6\pi r_i$ (一定)가 얻어지며 일반적으로 $\sigma\eta^m = \text{const.}$ 라는 報告²⁰⁾가 있다. 高分子中 移動度の 測定 또는 試價法을 表 2에 정리·열거하여 보았다. 이온移動도를 實驗的으로 確定하는 一般的方法은 確立되어 있지않으나, 特別한 경우 電壓極性反轉法²¹⁾이나, 電流의 時間變化²²⁾, 다시 이온의 擴散係數²³⁾로부터 NET關係式을 사용하여 求하는 方法이 있다.

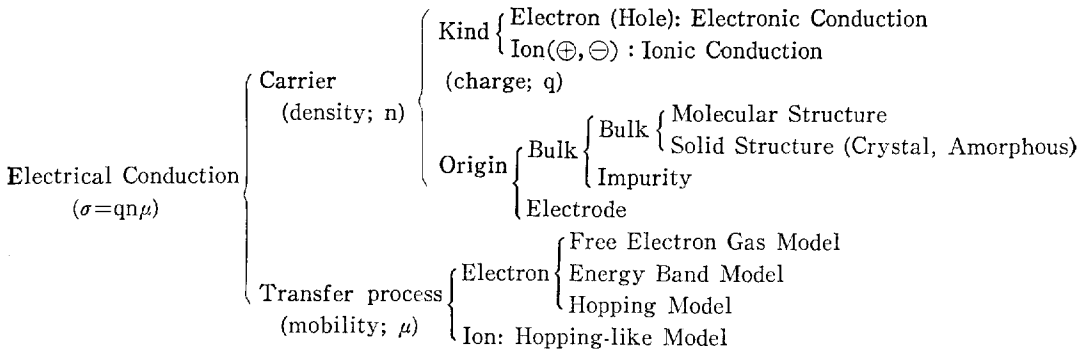
表 2. 移動度測定法

A. Hall effect
B. Seebeck effect
C. Time of flight
C-1 Transient space charge free current (pulse generation)
C-1-1 Surface excitation
Electron beams (relatively low energy)
UV light
C-1-2 Bulk excitation
X rays, γ rays.
C-2 Transient space charge limited current (continuous generation)
Electrode injection
UV light
Electron beams
C-3 Single avalanche breakdown (formative time lag)
C-4 Polarity reversal of applied voltage-ionic conduction
D. Measurements of diffusion constant of carrier
E. Others
E-1 Analysis of surface charge decay process
E-2 Analysis of I-t characteristic

4. 결 론

以上 高分子材料의 電氣傳導에 대하여 概說하였고, 表 3에 電氣傳導의 過程을 정리하여 보았다. 電氣傳導

表 3. 고분자에 대한 전기전도 과정



의 研究에서는, 導電率 σ 의 決定, 移動과정, 케리아種類的 判定 및 그 起源, 케리아가 物質속을 外力場(電界)에서 여하히 移動할 것이며, 高電界로 되던 어떠한 수단으로 케리아가 增加하느냐고 하는 點등에 대하여 많은 연구자에 의하여 검토 되어지고 있으나 不明確한 點이 아직도 많이 남아 있다. 특히 高分子에 포함하는 不純物의 영향이라든가, 高分子內 電界分布의 變遷에 관하여 定量的으로 判定하는 것은 容易하지 않으며, 提示되어온 여러가지 理論은 대단히 단순화한 모델을 기초로 한것임을 알아야 한다. 高分子材料의 電氣傳導에 대하여 統一의인 理論體系를 確立하기 위하여 今後, 高分子의 分子構造, 殘留不純物에 관한 情報(添加와 溶出처리)의 精詳, 分子凝集상태와의 關係 및 放射線, 光, 熱勵起등에 의한 定常 혹은 過渡電流의 測定, 壓力效果, 熱勵起效果의 검토등 다방면의 研究를 바탕으로 電子移動過程에 미치는 分子運動의 影響에 대한 理論의 高찰, 電子性傳導에서 트란프의 性質 및 實體의 觀析, 表面準位(界面을 포함)의 實體에 대한 解明 및 이온의 電極反應에 대한 究明 등등에 관하여, 高分子物性에 흥미를 가진 諸位의 활발한 研究점토로서 종합적으로 究明함이 바람직한 과제이겠다.

本稿는 筆者의 淺學非才로 高分子材料의 電氣傳導를 광범위하게 취급하였기에 부분적으로 설명 부족과 미비한點이 많을 것으로 사료하면서, 이 分野에 관심인 있는 研究者諸位나 研究하려는 諸位에게 조금이라도 도움이 되고 참고가 되었으며 그이상 기쁨이 없겠으며 아울러 先輩諸位의 많은 지도편달 있으시기를 바라면서.

參 考 文 獻

(1) 家田, 澤 : (日)電學誌 89, 812 (1969)
 (2) 犬石 : (日)電學誌 94, 779 (1974)
 (3) J.J. O'Dwyer: The theory of electrical conduction and Breakdown in solid dielectrics.

Oxford (1973)
 (4) 家田, 篠原 : (日)電氣學會 S6-3 (1968)
 (5) 水谷, 家田 : (日)電學誌 93-A 290 (1973)
 (6) K.W. Böer: J. Non, Cryst, Solid. 4, 583 (1970)
 (7) G. Sawa, M. Ieda: Electronics Lett 10, 50 (1974)
 (8) M. Ieda et al: J. Appl Phys, 46, 6 (1975)
 (9) 澤, 家田 : (日)電學誌 A. 96-4 (1976)
 (10) 李德出 : (韓)電學誌 25-1-2 (1976)
 (11) 李, 澤, 家田 : (日)電氣學會 2-220 (1976)
 (12) 澤, 李, 家田 : 투고중 (1976)
 (13) W.L. McCubbin, et al: J. Chem, Phys. 43, 983 (1965)
 (14) T. Tanaka: J. Appl. Phys, 44, 2430 (1973)
 (15) A. Charleshy et al: Proc, Roy, Soc, A. 283, 312, 329 (1965)
 (16) I. Boustead: Proc, Roy, Soc, A. 319, 291, 459 (1970)
 (17) D.J. Gibbons, et al: J. Phys, Chem, 27, 1917 (1966)
 (18) R.E. Baker et al: 1967 Ann, Rept, Conf, on elect, insul, p. 1 (1967)
 (19) H. Sasabe, et al: Polymer J. 2, 518 (1971)
 (20) I.H. Kallwait: J. Polymer Sci. A1-4, 337 (1966)
 (21) M. Kosaki, [M. Ieda et al; J. Phys, Soc, 29, 1012 (1970)
 (22) 山本 : (日)誘電材料資料, EI-43-2 (1968)
 (23) D.A. Seanor: J. Polymer Sci. A-2 6, 1297 (1968)
 (24) H. Sasabe: J. Polymer Sci, A-2 6, 1401 (1968)
 (25) B.I. Zazbin, et al: Soviet, Phys-solid State 6 1755 (1965)