

高分子內 케리아의 트랩핑 現象에 관한 研究

論 文

26~4~4

The Study on Trapping Phenomena of Charge Carrier in Polymer

李 德 出*
(Duck Chool Lee)

Abstract

The main purpose of this paper is to study on the nature of the traps in polymer. The polyethylene is typical of polymer material as to be selected for a sample. The current $I_{t,h}$ are obtained with an small external bias voltage from high density polyethylene which have been treated by the high-field application. Two peaks, P_1 and P_2 with maxima near 85°C , respectively, appeared on the current $I_{t,h}$ spectrum. From the results of experiment, It is clear that The current $I_{t,h}$ arises from the drift, under the external field, of carriers released from the trap sites by the heating and the trap is surrounded by a potential barrier and trapping proceeds during the high-field treatment. The obtained results can suggest that polyethylene contains trap sites which have an important role in the electrical conduction and breakdown of polymeric materials.

1. 序 言

急速한 近代産業의 發展에 수반하여 에너지源으로서 電力需要는 增加일로에 있으며 이로 因한 電力系統의 超高電壓化 및 長期 安定化의 傾向으로, 電氣絶緣系의 綜合的性能과 信賴性的 向上에 대한 조건이 高度多樣化의 추세에 놓이게 되었다. 電氣絶緣素材의 基本的 電氣特性으로 絶緣破壞強度, 抵抗率 및 誘電特性 등의 向上이 바라직란 일이라 하겠고, 일반적으로 誘電體의 電氣傳導와 絶緣破壞機構¹⁾²⁾의 연구는 오래전부터 행하여 왔으며 1930年代 量子力學的 物性論의 發展으로 Von Hippel과 Fröhlich氏의 연구자에 의하여 固體誘電體의 電氣傳導 및 絶緣破壞機構에 대한 物性論的인 基礎的 解明은 完成되었다고 본다. 근래 高分子化學의 發展으로 登場하여 電力케이블로부터 電子部品에 이르기까지 널리 電氣絶緣材料로서 사용하게 된 合成高分子物質의 電氣傳導나 絶緣破壞에 대해서는 現在 미해결된 問題가 많이 남아 있을 뿐아니라 高分子의 복잡한 化學構造로 인한 새로운 독특한 問題가 提起되고

있다. 예를들면 高分子中의 空間電荷生成의 原因으로 되는 케리아의 起源과 트랩프의 實體 및 그 性質의 解明과 트랩프를 消滅시키기 위한 대책에 대한 問題해결이 요망되고 있는 실정이다. 固體誘電體에 있어서 케리아트랩프(Carrier trap)가 電氣傳導特性이나 絶緣破壞特性에 重大한 영향³⁾을 주는 것은 이미 기초적으로 究明되어 있고, 高分子필름의 高電界傳導特性에서도 트랩프가 關여한 空間電荷制限電流機構⁴⁾나 poole-Frenkel 效果에 依한 電流機構⁵⁾⁶⁾ 그리고 絶緣破壞特性에 空間電荷의 영향⁷⁾등 電氣的諸性質⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾에 대한 여러 方面에서의 검토로써 트랩프에 대한 현상적 파악은 되고 있으나 高分子絶緣의 性能向上을 위하여 이들의 性質이나 實體에 대해서는 명확히 하여 들 必要가 있으면서 不明確한 점이 많이 있다. 그리고 특히 트랩프케리아에 依한 空間電荷의 空間的 또는 에너지의 分布狀態를 直接 관측하는 方法이 現在로는 確立 되어 있지 않고 間接的인 實驗方法으로 求하고 있는 형편이다. 본연구에서는 종래 거의 解明된바 없는 室溫以上の 溫度領域에서 포리에티렌에 高電界를 印加하였고, 高電界처리된 폴리에티렌으로부터 흐르는 電流-溫度特性부터 포리에티렌에 케리아가 트랩프 되는 현상을 관측하고 트랩프의 性質에 대한 推定을 할 수 있었기에 그

*正會員: 檀國大 工大 電氣工學科副教授 · 工博(當學會編修委員)

接受日字: 1977年 6月 14日

結果에 대하여 考案하고자 한다.

2. 實 驗

a) 試料 및 電極系

본실험에 사용한 시료는 필립狀高分子인 高密度폴리에틸렌(HDPE, Yukalon PX40)이며 두께는 20 μ m이고, 物理的特性은 表1에 표시하였다. 폴리에틸렌은 合成高分子中에서 가장 간단한 分子構造를 가진것 중에 속하여 無定形部分과 結晶部分이 存在하고 있음을 알 수 있다. 電極으로써는 主로 高分子필립狀 兩面에 金(Au)를 5 $\times 10^{-5}$ Torr 정도의 眞空상태에서 眞空蒸着하였다. 電極端에서의 電界를 緩和시키기 위하여 擴散端으로 하였고, 上部電極의 直徑은 9.5cm, 主電極의 直徑은 7cm이며, 主電極外側에는 保護環電極을 설치하였다.

表 1. 試料의 物理的特性
Table 1. Sample description

	Melt Inde	Melting point	Density	Crystallinity
HDPE(Yukalon-PX40)	1.6	135	0.960	82-84

b) 實驗方法

시료를 그림 1(a)로 표시한 장치에 設定하고, 10⁻³ Torr 정도의 眞空으로 한다음 O₂ 20%와 N₂ 80%의 混合 乾燥한 가스를 이 容器에 넣고, 그 雰圍氣中 一定溫度(T_s)에서 高電界(F_s)를 一定時間(t_s)동안 印加하여 試料가 高電界처리 되도록 하였다. 이와같이 高電界가 一定時間 인가 된다음 高電界를 除去하고 一定時間(t_d) 經過한 후 試料를 그림 1(b)에 표시한 恒溫槽內에 設定하고, 試料가 一定한 溫度로 되었음을 확

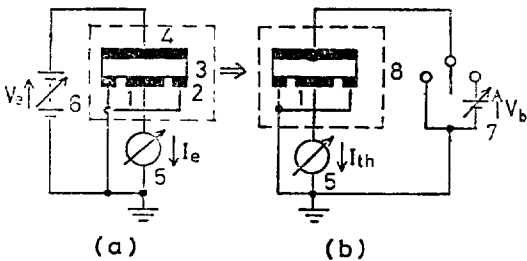


그림 1. 실험장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of Experimental apparatus

(1) main electrode of 7cm diameter; (2) guard electrode; (3) sample; (4) counter electrode; (5) vibrating-reed electrometer; (6) and (7) batteries; (8) shield;

인하고나서 實驗目的에 따라 外部에서 微小바이아스電壓(V_b)의 印加 혹은 V_b=0의 경우를 취하였다. V_b를 인가하는 경우 吸收電流가 거의 관측되지 않는 점에서 外部微小電壓이 印加한 그되로 一定한 昇溫速度(β)로써 溫度를 上昇시키면서 電流를 測定하였다. F_s=1MV/cm t_s=1hr, T_s=室溫(5 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ C) β =0.4 $^{\circ}$ C/min, 高電界印加時의 雰圍氣로써 乾燥 O₂20%+N₂80%의 상태를 주로 본실험에서 標準實驗조건으로 하였다.

3. 實驗結果

a) 高電界처리된 試料의 電流-溫度特性

그림 1(a)에서 표준실험 조건으로 高電界처리된 試料를 그림 1(b)와 같은 장치를 이용하여 外部微小바이아스電壓(V_b)를 印加하고 一定한 溫度上昇率로 溫度를 變化시키면서 측정한 電流(以下 I_{th}, 熱刺激電流)를 그림 2에 圖示하였다. 그림 2 중에서 곡선 1은 印加高電壓 V_s=2000V로 하고 微小바이아스電壓 V_b=9V로 한 것이고, 1'는 V_s=2000V이나 V_b의 극성만을 바꾼(즉 V_b=-9V) 특성곡선이다. V_b 극성의 방향으로 電流 I_{th}가 흐르고, V_s 方向에는 依存치 않음을 알 수 있다. 이들 곡선은 50 $^{\circ}$ C 부근에서 피크(peak)가 한 개 나타나고, 세심히 관찰하면 85 $^{\circ}$ C 부근에서 또 한개의 피크가 있음을 알 수 있다. 편의상 두개의 피크를 高溫側으로부터 P₁ 및 P₂라 이름 붙이기로 하고, 이들 특성을 구명하기 위하여 以下 高電界처리 有無, 外部微小바이아스電壓依存性 및 活性化에너지의 측정을 시도하였다. 본실험에서는 주로 再現性이 좋은 P₂에 대하여 검토하였다.

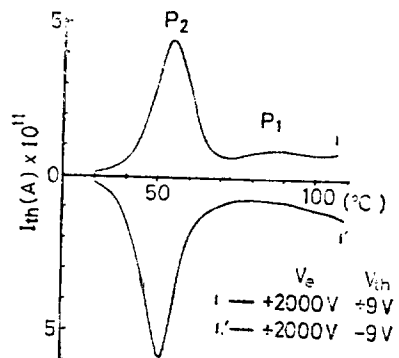


그림 2. 電流(I_{th})-溫度特性

Fig. 2. Current. VS temperature characteristics from HDPE which have been treated by a high-field application.

b) 高電壓(V_e) 印加依存性

前記 (a)의 그림 2에서는 高電壓 $V_e=2000V$ 처리한 시료에 $V_b=\pm 9V$ 印加한 I_{th} 의 특성곡선이었으나 V_e 처리하지 않은 試料에서는 $V_b=+9V$ 를 印加하여 측정 한 I_{th} 의 특성은 그림 3의 곡선 1과 같이 피크가 存在 치 않을뿐 아니라 그 크기도 대단히 적었다.

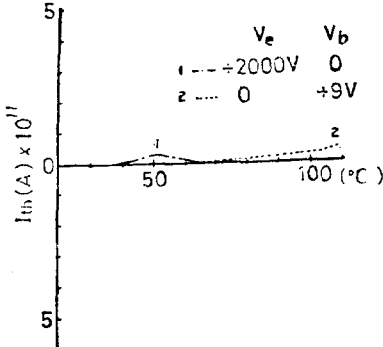


그림 3. 電流(I_{th})—溫度 特性의 V_e 와 V_b 依存性
Fig. 3. The dependence of I_{th} -T characteristics on V_e and V_b .

이 事實은 高電界를 처리함에 따라 캐리어가 試料內에 트랩트(trap)됨을 시사하고 있다. 高電壓印加 처리된 試料라도 外部微小바이아스電壓 $V_b=0$ 인 경우에는 그림 3의 곡선 2와 같이 I_{th} 의 크기가 그림 2의 곡선 (1, 1')인 경우에 비하여 극히 적다. 이 결과로 그림 2의 I_{th} 는 雙極子の 再配向이나 空間電荷電界에 의한 캐리어 드리프트(Carrier drift)가 아니라 V_b 印加로 인한 캐리어 드리프트成分임을 추정할 수 있다.

c) 外部微小바이아스電壓(V_b) 依存性

高電壓 $V_e=2000V$ 를 一定한 조건으로 처리된 시료에 V_b 를 $-45V$ 에서 $+45V$ 까지 變化시켰을 때 低溫側의 피크 P_2 의 最大値 I_{thP_2} 의 變化를 그림 4에 圖示하였다. 두개의 피이크 P_1 P_2 에 대하여 피크값과 V_b 와의 관계는 V_b 극성의 正方向과 負方向에 있어서 原點에 대하여 대칭적인 變化를 보이고 있었으며 특히 피이크 P_2 의 피이크값은 그림 4에서처럼 V_b 에 거의 완전히 比例함을 알 수 있다. 따라서

$$I_{thP_2} = \Delta \sigma S F_b, \quad \Delta \sigma = q n_c \mu$$

여기서 $\Delta \sigma$ 는 피이크電流에 해당하는 試料의 導電率 S 는 斷面積, F_b 는 微小 바이아스電壓 V_b 에 의한 電界 q 는 캐리어의 電荷量, n_c 는 캐리어의 密度, μ 는 캐리어의 移動度이다. 高電界처리에 의한 I_{th} 의 흐름은 高電界印加에 의한 μ 의 增加라고는 생각하기 어려움으로 高電界처리에 의하여 n_c 가 增加한 것이라 추정할 수 있다.

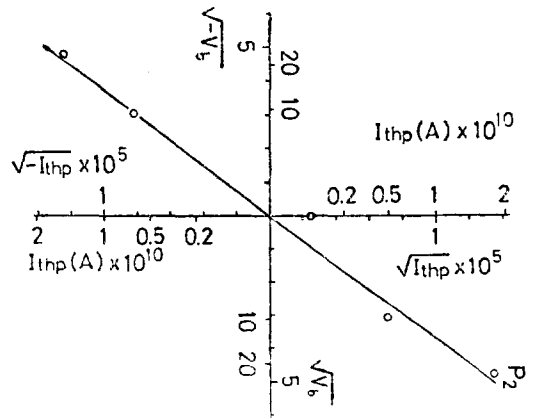


그림 4. 피이크電流值 I_{thP_2} 와 V_b 의 관계
 4. Relation between peak Value I_{thP_2} and bias Voltage V_b .

d) 部分加熱法의 結果

그림 5는 部分加熱의 結果를 圖示한 것이다. 그 결과는 다음 순서로써 얻었다. 우선 高電界 처리한 試料를 $30^\circ C$ 一定하게 한다. 그 후 V_b 를 印加하여 1時間 經過後 V_b 를 印加한 그대로 처음 $45^\circ C$ 까지 溫度를 上昇시킨다. $45^\circ C$ 로 되면 外部電壓 V_b 를 印加한체로 急冷하고, 再次 $50^\circ C$ 까지 溫度上昇을 行한다. 以下 그 순서로 반복하면서 各部分加熱時의 到達 最高溫度를 $5^\circ C$ 씩 올려간다. 그림 6은 그림 5의 各部分加熱의 스펙트럼의 경사로부터 求한 活性化에너지를 各部分加

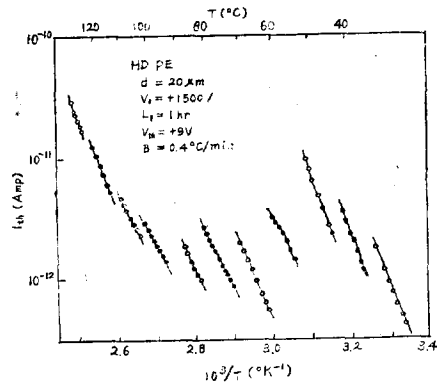


그림 5. 部分加熱의 結果
Fig. 5. Results of partial heating

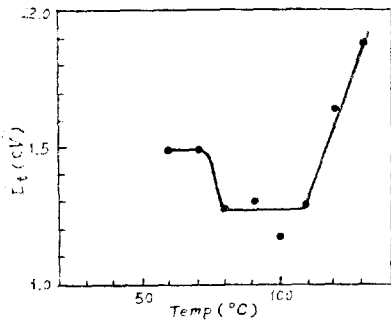


그림 6. 部分加熱法에서 求한 活性化 에너지
Fig. 6. Apparent activation energy Calculated by partial heating method

熱時의 到達最高溫度에 대하여 plot한 것이다.

60°~70°C에서 活性化에너지가 1.4~1.5 eV, 80~120°C에서는 1.2~1.3eV로 減少한다. 그래서 다시 高溫에서는 增加하는 경향이 있다. 部分加熱과 같은 요령으로 두개의 피이크를 피이크크리닝(peak cleaning)하는 과정에서 피이크 P₂가 거의 없어졌다고 생각되는 온도 65°C까지 온도를上昇시킨 후 試料를 急冷 그 후 다시 高溫側의 피이크가 거의 없어졌다고 생각되는 95°C까지 온도를上昇하고 같은 순서를 반복하고 最後로 용융직전까지 온도를上昇하면서 I_{ik}를 측정한다. 이와같이 하여 얻어진 I_{ik}의 스펙트럼의 경사로부터 前項에서 求한 活性化에너지와 거의 같은 값을 얻을 수 있었다.

4. 實驗結果의 考察

앞절의 實驗結果로부터 高電界처리한 高密度폴리에틸렌(HDPE)에 微小바이아스 電壓을 印加하고 온도를 變化시키면서 측정된 I_{ik}의 특성은 피이크를 보이는 現象을 관측하였고 이 現象은 50°C 및 85°C 부근에서 두개의 피이크를 나타내고 있음을 알았다. 이 특성은 同一조건으로 高電界처리한 試料라도 微小바이아스 電壓(V_b)를 印加치 않은 경우(V_b=0)에는 관측될 수 없을 정도로 미소하다는 점과 V_b의 극성과 크기에 I_{ik}의 극성과 크기가 비례한다는 점으로부터 두개의 피이크를 나타내는 I_{ik}는 雙極子の 再配向이나 空間電荷電界에 의한 케리아드리프트가 아니고 V_b印加에 의하여 흐르는 케리아드리프트 成分인 것을 추정할 수 있다. 그리고 V_b를 印加한 경우라도 高電界 처리하지 않는(V_e=0)인 시료에서는 피이크가 存在하지 않을뿐 아니라 I_{ik}의 크기도 대단히 적다는 점으로부터 高電界를 처리함에 의하여 케리아가 試料內에 트랩프됨을 시사하며

트랩프된 케리아가 熱的으로 勵起되어서 自由케리아로 變과 동시에 V_b의 印加로 인하여 케리아드리프트가 일어나서 I_{ik}가 관측됨을 확인할 수 있다. 트랩프된 케리아를 解放함에 必要한 活性化에너지 E_i는 partial heating法¹²⁾, initial rise法, 積分에 의한 方法 및 溫度上昇率과 熱刺激電流가 最大로 되는 溫度 T_m과의 관계를 이용하는 方法등에 의하여 求할 수 있다. 그림 6은 partial heating(部分加熱)法에 의하여 얻어진 活性化에너지를 표시하였고(본고에서는 部分加熱法에 의하여 E_i가 얻어졌기 때문에 기호의 복잡성을 피하기 위하여 E_i를 E_p로 쓰겠다). 家田氏가 傳導電流의 測定으로부터 求한 活性化에너지 Eσ¹³⁾¹⁴⁾와는 거의 같은 값을 나타낼을 알 수 있다. 폴리에틸렌의 移動度(μ)의 溫度依存성은 現在 여러가지 不明確한 점이 있으나 여기서 hopping model를 고려하면

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_\mu}{kT}\right)$$

로 적을 수 있다.

여기서 μ₀는 溫度에 관계치않는 定數 Eμ는 hopping에 대한 電位障壁, T는 絕對溫度, k는 볼츠만 定數이다. 케리아를 電子라 가정하면

$$E\sigma = E\mu + E_F$$

그리고

$$E_p = E\mu + E_i'$$

로 표시할 수 있다. Eσ와 E_p의 比較에서 피이크 P₂에 대하여는 E_i' ≃ E_p이므로, 이 피이크에 대응하는 트랩프는 熱平衡時에 상당히 채워져 있을 것이며 高電界(F_e)의 印加有無에 상관없이 피이크가 나타날 것이다. 그러나 實驗結果에서는 (그림 2와 3) 그렇게 되고 있지 않다. 이러한 것은 傳導帶로부터 트랩프깊이 E_i는 E_p보다도 적은 것을 시사한다. 이러한 사실을 理解하

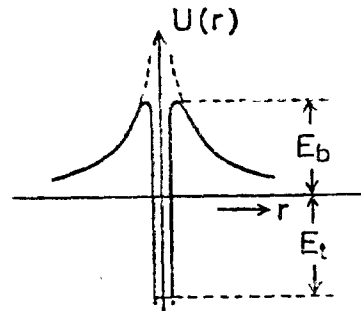


그림 7. 電位障壁으로 둘러싸인 트랩프의 모델
Fig. 7. Illustration of the model in which a trap is surrounded by a potential barrier for freeing under no external field,

기 위하여 그림 7에 도시한 모델¹²⁾¹⁵⁾을 도입하여 電位障壁 E_b 로 둘러싸인 트랩프를 생각하여 E_i' 가

$$E_i' = E_i + E_b$$

E_b 는 傳導帶下端에서 障壁의 높이, E_i 는 傳導帶下端에서 트랩프의 깊이로 形成되어 있다고 생각하면 본실험의 피이크에 대응하는 트랩프의 성질을 定性的으로 理解할 수 있다. 그러므로 본실험의 결과로부터도 上記의 그림 7과 같은 電位障壁으로 둘러싸인 트랩프의 모델을 지지할 수 있다. 이 모델을 사용하므로써 여기에 高電界를 印加하면 實効障壁(ΔE)가 低下하여 캐리어의 트랩프에 대한 實効的인 障壁의 높이가 減小하게 된다. 이와같이 생각하면 본 실험결과와 高電界印加 依存性으로부터(그림 2의 곡선 1과 그림 3의 곡선 2) 高電界印加에 依하여 트랩핑(trapping)이 助長된다는 推定을 잘 說明할 수 있다.

5. 結 論

從來 명확치 않았던 室溫 以上の 溫度領域에서 高電界下에 있어서 캐리어트랩프의 性質에 注目하고, 高電界에서 처리된 폴리에틸렌의 電流 I_{th} 를 측정된 결과 두개의 피이크가 存在함을 알았고, 이들의 性質은 실험결과와 고찰에서 얻어진 것을 정리하여 보던

(1) 두개의 피이크를 가진 I_{th} 곡선은 昇溫時에 外部 微小마이크로아스電壓 V_b 를 印加함에 의하여 비로써 관측되며, 印加高電界(F_b)의 極性方向에는 依存하지 않고 印加 V_b 의 極性和 같은 方向으로 흐르며 V_b 의 크기에 依存한다.

따라서 이들 피이크가 雙極子の 再配向이나 空間電荷電界에 의한 캐리어드리후트에 의한 것이 아님을 명백히 하였다.

(2) 高電界처리를 하지 않은 미처리된 폴리에틸렌에 V_b 를 印加하여 얻어진 I_{th} 는 피이크가 관측되지 않고, 그 크기도 대단히 적었다.

따라서 高電界처리에 의하여 캐리어트랩핑이 助長됨을 알 수 있었다.

(3) 活性化에너지의 측정으로부터, 트랩프의 性質으로써 電位障壁으로 둘러싸인 트랩프임을 파악할 수 있다. 이와같이 본 연구에서 얻어진 현상은 특히 高電壓케이블 등 高電壓下의 電力機器의 絕緣設計 등에 고려하여야 할 결과라 생각한다. 그러나 高分子內 存在가 확인된 트랩프가 電子性的 것인지 이온성의 것인지 그리고 트랩프가 高分子中의 鎖中 어디에, 어떠한 形으로 存在하는가 등 트랩프의 實態에 대해서는 아직도 明確한 것을 전연 알지 못하고 있으나, 필자의 實驗結果의 現

象에서부터 推定되는 사항이 얻어져 있기에 여러면으로 검토한 위에 추후 발표하기로 하겠다.

參考文獻

- 1) H. Fröhlich: On the Theory of Dielectric Breakdown Solids. Proc. Roy. Soc. A160 230 (1937)
- 2) A. Von Hippel & R.S. Alger: Breakdown of Ionic Crystals by Electron Avalanches. Phys. Rev. Vol 76 No.6 pp.127~133 (1949)
- 3) J.J. Odwyer: The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics. pp.110~136. Carendon Press. Oxford (1973)
- 4) 天州, 大石: 폴리에틸렌의 電氣傳導と絶緣破壊 (日)電學誌 84 129(39)
- 5) M. Ieda, etc: A Consideration of Poole-Frenkel Effect on Electric Conduction in Insulator. J.A.P Vol.42 No.10 (1971)
- 6) 田中: 高電界電氣傳導に對する空間電荷の影響 電中研技報告 No.67091(43)
- 7) D.B. Watson & Some Aspects of Dielectric Breakdown Solid K.C. KAO: IEEE Trans. on EL (1965)
- 8) 家田外: 日電學誌 95A-6 (1975)
- 9) 日野外: 日電學誌 95A-2 (1975)
- 10) 家田外: 日電學誌 96A-6 (1976)
- 11) Y. Yahagi etc: Effect of Carrier Traps in Polyethylene under γ ray Irradiation. J.A.P. 37, 1 (1966)
- 12) R.A. Creswell M.M. perlman: Thermal Currents from Corona Charged Mylar. J.A.P 6 41 (1970)
- 13) G. Sawa, M. Ieda: Pre Exponential Exponential Factor in Electrical Conductivity of Irradiated Polyethylene. J.J.A.P 11 46 (1972)
- 14) M.Ieda etc: Relation Between Pre-Exponential Factor and Activation Energy in dark Conductivity of Polyethylene. Electronics Letter. Vol. 10 No.5 (1974)
- 15) R.H. Bube etc: Determination of Electron Trapping Parameters. J.A.P 37 1 (1966)