

高電界印加처리된 高密度 폴리에틸렌의 열자극電流

論 文
27~3~1

Thermally Stimulated Current from High Density Polyethylene Treated by a High Field Application

李 德 出*
(Duck Chool Lee)

Abstrace

In this paper, in order to clarify the nature of traps in polymer, the thermally stimulated current (TSC) measurements were made on high density polyethylene by changing the condition of the high-field treatment such as the strength of the field (F_e), the treatment time (t_e) and the heating rate (β).

In addition, the TSC measured from the HDPE was compared with that from LDPE having different crystallinity.

The obtained results can suggest that the trapping proceeds during the high-field treatment and the trap associated with the peak P_2 may have the closed relation to crystallinity and the release of trapped charge is enhanced by the molecular motion.

1. 서 론

高分子材料의 기능적 응용면의 하나인 에렉트레트(electret)의 안정성이나 直流전력케이블의 절연파괴 특성등에 직접적으로 관련있는 케리아트랩프가 高分子재료내에 존재하고 있음은 명백하게 되었다. 이러한 트랩프를 調査하기 위하여는 트랩프된 케리아를 熱勵起에 의한 熱刺극電流(TSC)와 熱發光(TL) 및 熱刺극에 의한 電荷의 감쇠(TSCD) 등의 측정이 이용되고 있으며, 케리아를 미리 高分子내 트랩프 시키는 방법으로는 光, 放射線(γ 線, X線)의 照射, 코로나 放電²⁾ 등에 의한 注入, 그리고 熱에 벡트레트³⁾에서 처럼 高温에서 電界를 인가하는 방법등이 있다. TSC측정은 오래전부터 반도체분야에서 에너지準位를 구하는데 이용되어져 왔으나 절연체의 연구분야에서의 응용은 새로운 측정기술이라 볼 수 있으며, 최근 TSC측정기술을 이용하여 高分子내 트랩프의 성질이나 실태를 구명하려는 연구가 많이 행하여지고 있다. 이와같이 TSC방법은 트랩프의 성질이나 실태 이외에 쌍극자의 완화시간의 분포등 誘電緩和現象⁴⁾을 상세히 검토 하는데도

이용되고 있다. 高分子재료에 있어서 TSC측정기술의 대부분은 外部바이아스電壓(V_b)을 인가하지 않는 경우가 많고, 그 결과는 쌍극자의 재배향이나 공간전하電界에 의한 케리아의 드리프트(drift)에 기인한 것이라고 해석한 보고⁵⁻⁶⁾가 많다. 또한 폴리에틸렌에 대한 TSC측정에서 실온 이상에서는 피크가 존재하지 않는다는 보고²⁻³⁾가 있다. 이에반하여 본연구에서는 시료를 특히 高温으로 가열하지 않고, 실온에서 高電界를 인가처리 한후 시료에 微小바이아스電壓을 인가하면서 TSC를 측정하였다. 前報에서는 高電界인가에 의하여 시료에 케리아가 트랩프되는 현상과 실온 이상에서도 두개의 피크가 있음을 관측하였고, 이로부터 트랩프의 성질에 대한 一考를 보고⁷⁾한바 있으나, 本報告에서는 高電界下에서 트랩프의 성질과 실태를 상세히 구명하기 위하여 光照射와 結晶化도가 다른 高密度폴리에틸렌(HDPE) 低密度폴리에틸렌(LDPE)와의 비교 및 몇가지 실험을 행하였던바 트랩프의 실태를 추정할 수 있었기에 그 결과에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 시료 및 실험방법

실험에 사용한 시료는 두께 20 μ m인 필립狀 고밀도폴

* 正會員 : 仁荷大工大教授 · 工博(當學會編修委員)
接受日時 : 1978年 3月 21日

표 1. 시료의 물리적 성질
Table. 1. Sample description

	Melt Index	Melting point	Density g/cm ³	Crystallinity
LDPE (Yukalon-LK50)	4	115°C	0.924	46-47%
HDPE (Yukalon-PX40)	1.6	135°C	0.960	82-84%

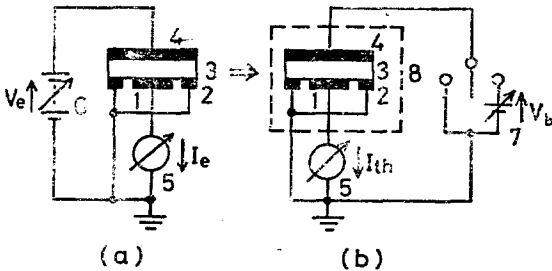


그림 1. TSC 측정용 위한 실험장치의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of Experimental apparatus for the measurement of thermally stimulated current; (1) main electrode of 7cm diameter; (2) guard electrode; (3) sample; (4) counter electrode; (5) vibrating-reed-electrometer; (6) and (7) batteries; (8) shield; V_e : applied voltage and I_e : electric current during subjecting the sample to the voltage V_e ; V_b : applied voltage during thermal stimulation and I_{th} : thermally stimulated current.

리에티렌(일본三菱油化製 Yukalon PX-40)을 주고 사용하였으며, 결정화도와와의 관계를 비교하기 위하여 저밀도폴리에티렌(Yukalon LK-50, 두께 20 μ m)도 사용하였고, 사용한 시료의 물리적 성질을 표 1에 표시하였다. TSC 측정을 위한 개략도를 그림 1에 도시하였으며, 시료를 그림 1(a)에 표시한 장치속에 설정하고, 진공펌프를 사용하여 공기를 충분히 배기한 다음 O₂ 20%와 N₂80%의 건조한 혼합가스중 실온에서 시료에 고電界를 일정時間(t_e)동안 인가한 다음 제거하고 일정時間(t_d) 경과한후, 그림 1(b)의 장치내에 설정하고 외부바이아스電壓(V_b)을 인가하고나서 일정한 昇溫속도(β)로서 溫度를 상승시키면서 TSC를 측정하였다. $Fe=1MV/cm$, $t_e=1hr$, $T_e=실온(25\sim 30^\circ C)$ 및 $\beta=0.4^\circ C/min$ 고電界인가시의 분위기로서 건조 O₂20% + N₂80%의 상태를 본실험의 표준실험조건으로 하였으나, 電極의 영향, Fe 및 β 의 의존성, 그리고 고電界인가시간의 영향등의 실험에서는 각각의 향만 변화시키고 나머지 조건은 모두 표준실험조건인 일정한 상

태로 통일시키면서 비교 측정하였다.

3. 실험결과

(a) 電極材料의 영향

Au를 電極으로하고 高電界처리한 시료로부터 측정 한 TSC의 개관도는 50°C 및 85°C 부근에서 피크가 존재하였다. Au電極 대신에 Al을 電極으로 증착시킨 시료에 高電界를 처리하고 외부바이아스電壓 $V_b=+9V$ 로 하고 $\beta=0.4^\circ C/min$ 로 溫度上昇하였을 때의 熱刺극電工특성을 그림 2에 도시하였다. Au電極인 경우와

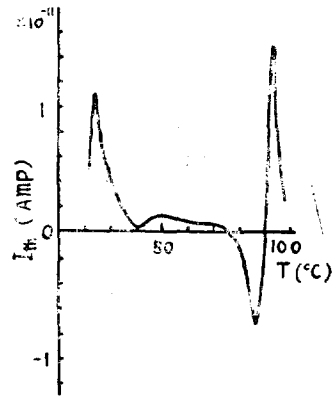


그림 2. TSC의 電極효과(Al전극)
Fig. 2. The effect of electrode materials on the TSC(Al electrode)

는 달리 溫度領域에 의하여 電流의 方向이 逆轉함을 알 수 있다. 그리고 電極으로 silver paint를 도포할 때는 高電界처리를 하지않고 $V_b=0$ 인 경우라도 그림 3

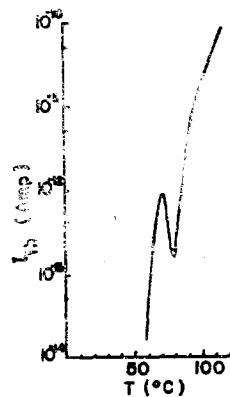


그림 3. TSC의 電極효과(silver paint전극)
Fig. 3. The effect of electrode materials on the TSC (silver paint electrode)

에 도시한 것처럼 90°C 이상의 溫度영역에서 매우 큰 電流가 관측되었다. 이러한 사실은 일반적으로 TSC를 측정할 때 電極선택에 대하여 충분히 주의를 해야함을 시사한다. 그리하여 본실험에서는 비교적 再現性이 좋고, 복잡한 現象이 內包하고 있지않는 Au증착電極으로만 이하의 실험을 하기로 한다.

(b) 인가高電界(Fe)의 의존성

Fe를 0, 250, 500 및 750KV/cm로 변화시켰을 때 TSC의 곡선으로부터 피이크 P₂값의 변화를 Fe에 대하여 그린곡선은 그림 4이다. P₂가 쌍극자에 의한 것

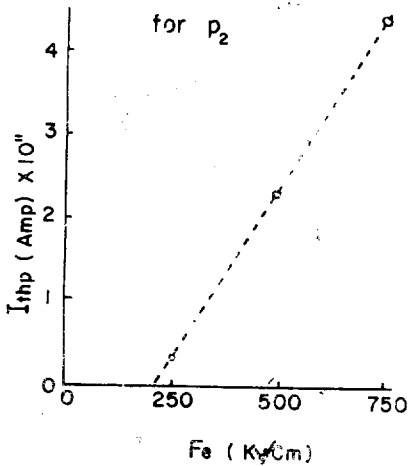


그림 4. P₂에 대한 I_{thp}의 印加高電界 Fe依有性
Fig. 4. The dependence of peak Current I_{thp} on Fe

이라던 Fe에 비례하여 증가할 것으로 생각하나 그림 4에서 알 수 있듯이 250KV/cm 부근에서 피이크 P₂의 값이 갑자기 증대하고 있으나, 250KV/cm 앞에서는 관측되지 않았다. 이러한 결과는 P₂가 쌍극자에 의한 것이 아니고 케리아라핀에 의한 것임을 지지할 수 있다. 그리고 P₂의 값은 Fe의 증가와 더불어 증가함을 알 수 있다. Fe가 증가 될 수록 케리아라핀이 보다 충분히 일어나는 때문이라고 생각할 수 있다.

(c) 高電界인가時間(t_e)의 의존성

高電界인가 時間(t_e)를 변화시켰을때 관측된 TSC곡선을 그림 5에 나타내었다. 低溫쪽피이크 P₂의 크기는 t_e의 증가와 더불어 계속 증가하고 있다. 高溫側피이크 P₁은 인가시간이 길게됨에 따라 포화하는 경향이 있으나 전반적으로 TSC스펙트럼 전체가 크게 되고 있다. 高電界인가한 시료를 양만 短絡하여 실온에서 건조 테스트케이터중에 보관한 후 이들 시료에 V_b를 인가하면서 TSC를 측정한 결과 P₂는 10³hr 정도까지 거의 감소하지 않았으며, 또한 高電界인가 時間을 1hr로 일

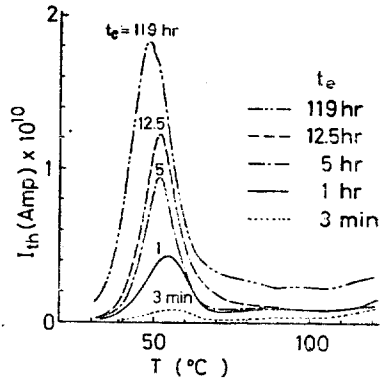


그림 5. TSC곡선의 高電界인가 時間t_e의 의존성
Fig. 5. The dependence of TSC spectra in HDPE on parameter of t_e.

정하게 한 시료에 光照射⁽¹¹⁾를 한후 TSC를 측정하였으나 모양과 크기에 변화가 거의 없었다.

(d) 昇溫속도(β)의 의존성

昇溫속도를 0.4°C/min, 및 1°C/min로 변화시켰을 때의 TSC곡선은 그림 6에 나타내었다. 低溫쪽피이크 P₂는 β의 증가에 수반하여 55°C로부터 60°C로 高溫쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있고, 高溫쪽피이크 P₁도 高溫쪽으로 이동하는 경향이 있고 각각 피이크의 값도 크게 증가하는 결과를 얻었다.

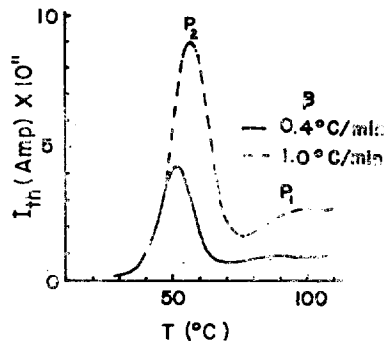


그림 6. 昇溫속도 β의 의존성
Fig. 6. The dependence of TSC in HDPE on heating rate β

(e) 結晶化度の 영향

표준실험조건으로 高電界인가 처리한 LDPE와 HDPE에 대한 TSC를 그림 7에 도시한다. LDPE에서도 50°C 및 85°C 부근에 2개의 피이크가 존재하고, 그 위치는 HDPE의 경우와 같으며, 다른점은 50°C의 피이크 P₂의 값보다 85°C 부근의 피이크 P₁의 값이 크다는 점이

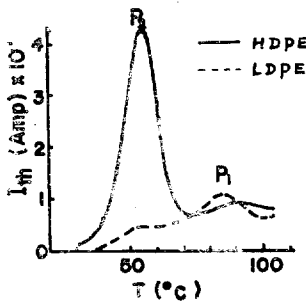


그림 7. TSC의 結晶化度の 영향

Fig. 7. Influence of crystallinity (Comparison between the TSC'S from HDPE and LDPE)

다. 이러한 사실로부터 피이크 P_2 는 結晶化도에 관계함을 알 수 있다.

4. 실험결과와 고찰

高電界인가 처리한 시료에 미소바이아스 電壓을 인가하면서 측정된 熱刺극電流는 電極재료에 따라 變化하며, Al電極인 경우 특히 電流(I_{th})의 方向이 逆轉現象을 일으킨다. 이 현상은 동일한 실험조건이라도 再現성이 좋지않는 경향이 있다. 再現성이 나쁜 경향은 天川の 보고⁽⁶⁾와 일치한다. 또한 실험치가 散在하고 있기 때문에 逆轉現象을 구명하기는 어려우나, Al의 일함수가 Au에 비하여 적은결과, Al이 酸化하기 쉬운 점등의 원인도 고려할 수 있으나 최근 家田氏가 보고⁽⁹⁾한바 있는 高分子-金屬간의 酸化환원작용인 化學反應에 의한것이 지배적 요인으로 추정되어 지므로 TSC측정에는 電極의 선택에 주의를 요한다고 볼 수 있다. 인가高電界의존성의 실험결과인 피이크 P_2 와 Fe의 관계곡선에서 TSC가 雙極子の 再配向에 의한 것이라면 Fe에 대하여 오직성을 보일것이나 그렇지 아니하고 또한 바이아스電壓 V_b ⁽⁷⁾에 민감하게 變하는점 등으로 50°C의 피이크 P_2 를 가진 TSC는 쌍극자의 再配向에 기인한 것이 아니고 트랩프된 電荷가 熱的으로 解放되어 흐르는 결과임을 확인할 수 있다. 그러나 트랩프된 케리아의 감쇠과정의 결과⁽¹⁰⁾에서 케리아는 단지 熱에너지만으로 放去되는 것이 아니고, 溫度上昇에 수반하여 分子鎖의 운동에 다소 영향을 받는다는 것을 예측할 수 있다. 트랩프된 電荷가 電子性인가 이온性인가 그리고 어떠한 형태로 존재하고 있을 것인가라는 트랩프의 실태에 대해서는 아직 명확한 것은 알 수 없으나 1MV/cm의 高電界를 인가한 시료를 실온에서 1.5~4eV의 光을 照射⁽¹¹⁾하여도 트랩프된 케리아의 감쇠가 관측되지 않았던 것과 高電界인가시의 분위기의

依存性으로 水分의 영향이 있다는 사실등에서 트랩프된 電荷는 이온性일 가능성을 추정할 수 있으나 확정하기에는 光量의 변화등 상세한 검토가 요망된다. 실온이상의 溫度領域에서 TSC의 곡선중 50°C의 피이크 P_2 는 分散地圖⁽¹¹⁾로부터 結晶緩和가 일어나는 위치와 대응하고 있음으로 피이크 P_2 는 結晶의 分子運動과 관계하리라는 것을 이론적으로 우선 생각할 수 있다. 이는 結晶化도가 다른 LDPE와 HDPE와의 비교에서 P_2 의 피이크값이 HDPE의 쪽이 LDPE 보다 큰값을 가진 점으로부터 P_2 의 트랩프는 結晶에 깊은 관련이 있음을 알 수 있다. 그러나 HDPE의 結晶化도는 LDPE의 結晶化도보다 거의 2배 정도이나, HDPE의 P_2 의 크기는 LDPE의 것보다 10배 정도로 증가하고 있는 현상은 단지 結晶化도의 差異만으로는 설명할 수 없다. 이러한 점으로 앞에서 예측한바 있듯이 P_2 에 기여하는 트랩프는 分子運動에 助長되어 放出될 가능성이 있음을 알 수 있다.

5. 結 論

실온에서 高電界인가 처리한 HDPE으로부터 微小바이아스電壓을 인가하면서 측정된 TSC는 두개의 피이크 P_1, P_2 가 관측되었다. 이들 피이크에 대하여 電極재료의 영향, 인가高電界의존성, 印加時間의존성, 昇溫速度의 영향 및 結晶化도의존성을 調査하여 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

① 高電界처리한 Au-PE系와 Al-PE系 및 Agpaint-PE系的 시료로부터 관측한 TSC는 差異가 있음으로 트랩프의 성질이나 실태를 검토하는데 有力한 수단인 TSC측정에는 電極系의 선택에 주의를 해야한다.

② 低溫側피이크 P_2 와 인가高電界Fe의 관계로부터 TSC는 쌍극자의 再配向에 의한것이 아니고 트랩프된 電荷가 熱的으로 解放됨에 기인한다는 종전의 보고서와 실을 확인할 수 있었다.

③ 高電界처리한 시료에 光照射를 하여도 트랩프된 電荷의 감쇠가 없었고, 高電界인가시의 분위기중 수분의 효과가 있었다. 이 사실로부터 시료에 트랩프된 電荷는 이온性일 가능성이 있음을 추정할 수 있었다.

④ 結晶化도가 서로 다른 HDPE와 LDPE에서 측정된 TSC로부터 트랩프는 結晶性에 관련이 있음을 알 수 있다. 그리고 結晶化도의 크기差보다 매우 큰 차이가 있는 점으로부터 트랩프가 結晶界面에 存在할 확률이 많고, 트랩프에서 熱的으로 放出되는 電荷는 熱的 에너지 이외에 分子運動이 助長되고 있음을 추정할 수 있었다.

이와같이 본연구에서 얻어진현상은 高分子絶緣材料

의 電氣傳導나 絶緣破壞의 機構를 解析하는데 고려해야 할 결과이며, 특히 電子部品으로써 에렉트레트作成에 중요한 정보를 제공할 것으로 생각한다. TSC측정은 트랩핑파라미터의 평가에 대하여 유력한 수단으로 되나, 그 결과의 해석이나 트랩프의 존재장소 및 트랩프의 성질이나 실태를 명백히 구명하려면 TSC이외에 電氣傳導, 光勵起, TL 및 TSCD등의 결과를 종합적으로 검토해야 할 필요가 있다고 보며, 추후 이온을注入한 경우에 대한 검토 및 電極과 高分子와의 界面현상에 관한 검토를 각각 상세히 고찰한 후에 트랩프의 실태와 성질에 대하여 종합적으로 구명할 예정이다.

참 고 문 헌

(1) 家田, 中材外: γ 線照射ポリエチレン의 熱刺激電流, 日本電氣學會誌 94-A, 477(1974)

(2) R.A. Creswell et al: Dielectric Properties of Polymer (plenum publ. Co., New York, 1972) p. 295

(3) M.M. perlman et al: Electrets-Charge Storage and Transport in Dielectrics (Electro-chem. soc., princeton, 1973) p. 105

(4) 日野外: 熱刺激電流による雙極子緩和時間の分布測定 日本電氣學會誌 93-A, 10(1973)

(5) J. H. Ranicar et al: Thermoluminescence and Thermally Stimulated Conductivity in Polymer, J. Polymer Sci, 10, 1979(1972)

(6) P.K.C. pillai, et al: Thermal Current Measurement in Pvc Electret Phys. Letter 39. 3(1972)

(7) 李德出: 高分子內 케리아의 트랩핑現象에 관한 연구, 大韓電氣學會誌 26-4-4(1977)

(8) K. Amakawa et al: Electrets-Charge Storage and Transport in Dielectrics (Electro-chem. soc. Princeton 1973) p. 115

(9) 家田, 澤外: 高分子一電極界面によはる電氣化學的現象 日本電氣學會誌 96-A, 48(1976) p. 373

(10) 家田, 李外: ポリエチレン中によはる Trap された キャリアの減衰過程 日本電氣學會 全國大會論文集, 179 p. 224(1974)

(11) 和田: 高分子の固體物性(培風館, 1971年) 383