

論 文
35~2~4

異種金屬으로 샌드위치된 高分子의 短絡電流에 관한 研究

The Study on Short-circuit Current of Polymeric Material Sandwiched by Two Different Kinds of Metal

李 德 出*·李 能 憲**
(Duck-Chool Lee·Neung-Heon Lee)

Abstract

It is observed that an appreciable short-circuit current (I_s) flows by the time variation of temperature without applying external field in M_1 (metal)-P(polymer)- M_2 (metal) system. In M_1 -P- M_2 (Al) system, I_s flows in the direction from the electrode(Al) having a lower work-function to the counter electrode(M_1) during heating and its magnitude increases as the thickness of polymer is decreased and as the heating rate is raised.

The sign of I_s is reversed in lower temperature region (under glass transition temperature) when the direction of temperature variation is changed during heating and cooling.

From these experimental results, we can suggest that I_s is probably related to the electronic process in the M-P interfacial surface and I_s flows in the external short-circuit during the space charge distribution formed around both interfacial surfaces (M_1 -P and P- M_2) is continuously maintained in the non-equilibrium state but not in equilibrium state.

1. 序 論

高分子 絶緣體에 있어서 bulk內的 電氣傳導 過程은^{1), 2)} 어느 정도 구명되어 지고 있으나 高分子와 金屬과의 접촉으로 인한 界面 電氣현상에 대해서는 아직 불명확한 점이 많이 남아 있다. 高分子의 電氣傳導 특성^{3), 4)} 고분자의 光電流 특성⁵⁾ 고분자의 코로나帶電電流 특성⁶⁾ 등에 高分子-電極 간의 界面 현상 즉, 電極효과가 현저하게 있음이 지적되고 있으며 또한 分極化된 試料(electret)의 성분 중에는 界面현상이 관여되는 것으로 보이는 電流성분이 중

중 관측되고^{7), 8)} 있다. 이와 같이 전극-금속 간의 界面電氣현상을 구명한다는 것은 TSC 해석의 기초로서 뿐만 아니라 電氣傳導 機構의 해석에 있어서도 중요한 과제라 하겠다. Trubin氏⁹⁾ 팀은 M_1 -Diamond- M_2 系에서 5 종류의 금속을 組合시켜 電極으로 하고 昇溫時 短絡電流(I_s)가 흐름을 관측하고 이 때의 I_s 는 加熱에 의하여 금속으로부터 放出되는 熱電子 密度의 구배差 혹은 上·下部 전극의 溫度差로 인하여 Diamond內에 電位差가 형성됨으로써 電流가 흐른다는 機構를 제안하였고 家田氏¹⁰⁾ 팀은 M_1 -Polymer- M_2 系에 있어서 高溫영역에서의 I_s 가 電極反應에 기초를 둔 Galvani電池의 機構에 의하여 발생한다는 것을 제안하고 電極-高分子間 界面에 있어서 ion性 過程의 중요성을 지적하고 있다. 본 연구 팀은 M_1 -Polymer- M_2 系 低溫영역에서 昇溫 및 昇溫-降溫時 흐르는 短絡電流가 Tru-

* 正 會 員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

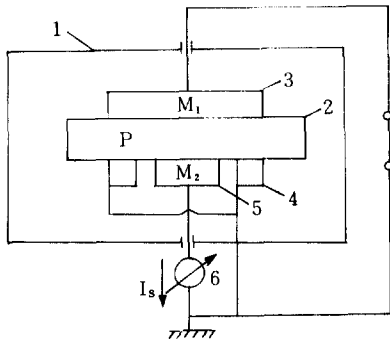
** 正 會 員 : 暎園工專大 電氣科 助教授

接受日字 : 1985年 9月 30日

bin 氏나 家田 氏가 제안한 기구^{8,10)}로서는 해석이 곤란한 두 종류의 短絡 전류 즉, Au-P-Cu系와 Au-P-Al系로 부터의 단락전류 I_s 가 관측된 바 있어 이를 구명하던 중 Au-P-Cu系의 I_s 에 대해서는 M-P 接觸電位差 및 誘電率의 溫度의존성에 기인된다는 기구¹²⁾를 오래 전에 제안한 바 있다. 그러나 M_1 (Au)-P- M_2 (Al)系의 I_s 에 대해서는 부분적으로는 그 機構를 제시^{13, 14)}한 바 있으나 현재 이론적으로나 현상론적으로 매우 미흡한 상태이다. 본 연구에서는 M_1 (Au)-P- M_2 (Al)系의 I_s 특성을 고분자-금속계면의 surface state나 trap상태 등에 관한 定量的인 고찰보다는 고분자 물질 및 전극 금속의 일함수(work-function)에 주목하여 定性的으로 고찰했다. 그 결과 M_1 -P, P- M_2 兩界面에 형성된 空間電荷層이 에너지 밴드론적으로 볼 때 온도변화에 따라 계속해서 非對稱的으로 변화함으로써 이로 인해 외부회로에 短絡電流가 흐를 가능성이 있음을 제시할 수 있기에 보고하고자 한다.

2. 實驗方法 및 試料

실험에 사용된 고분자 시료는 필름狀의 PE(20 μ m), PET(25 μ m), PC(30 μ m), PS(25 μ m), EVA(25 μ m), PVC(20 μ m), Ny66(25 μ m)이며 이들 兩面に 각종 電極 금속 Au, Cu, Ag, Sn, Pb, Zn, Al(純度 99.999%, 日, 三津和社製)을 10⁻⁵Torr 진공 중에서 증착했다. 증착순서는 下部電極(M_2)을 먼저 증착한 다음 上部電極(M_1)을 증착했다. 主電極인 M_2 의 直徑은 7cm이며 電極構造 및 測定裝置



1) 恒溫槽 2) 高分子絶緣體 3) 上部電極
4) guard電極 5) 主電極(下部電極)
6) 振動容量電位計(VRE)

그림 1. 短絡電流 (I_s) 測定回路圖

Fig. 1. Schematic diagram for measuring the short-circuit current.

의 개략도를 그림1에 圖示한다. M_1 -P- M_2 構造로 된 시료는 10⁻³Torr下에서 30分間 眞空 처리한 후 恒溫槽에 넣어 온도가 30℃로 일정하게 되었을 때 시료를 단락시키며 30分 경과 후 연속 溫度制御裝置를 이용하여 일정 昇溫속도 β (0.4℃/m)로 시료 온도를 上昇시켰다. 시료의 加熱방법은 恒溫槽內에 놓인 上·下部 電極의 溫度差를 완전히 없애기 위해 heater 下部로 부터 fan에 의해 熱風을 恒溫槽內에 보내어 上·下部 전극이 均일하게 加熱되도록 했다. 電流의 방향은 M_1 에서 M_2 로 흐를 때 正(+)방향으로 하고(V. R. E. 의 正方向과 일치) 이 와 반대인 경우를 負(-)방향으로 했으며 전류계는 振動容量型 電位計(V. R. E)를 사용했다. 실험치는 오차를 줄이기 위해 昇溫 2미세 부터 考察대상으로 했다.

3. 實驗 結果

高分子의 兩面을 동일한 전극금속으로 한 경우 兩極 사이에 電壓을 인가하지 않고 短絡시킨 상태로 온도를 변화시키면 強誘電性 또는 機能性 高分子나 靜帶電된 高分子 물질이 아니면 일반적으로 단락전류는 관측되지 않는다. 매우 미소한 전류가

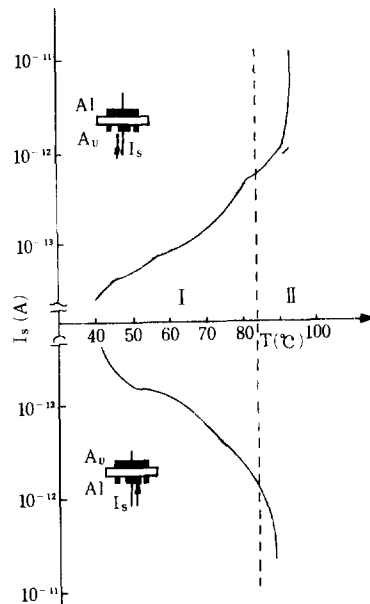


그림 2. Au-PET-Al系의 短絡電流 特性

Fig. 2. Short-circuit current characteristics in Au-PET-Al system.

관측된다하더라도 매회 관측때 마다 전류방향에는 규칙성이 없다. 그러나 고분자시료의 兩面을 異種金屬으로 하였을 때 온도변화에 따라 단락전류가 흐르고 전류방향에도 규칙성이 발견되었다. Au-PET-Al系에 외부에서 電壓을 인가하지 않고 단지 온도만을 변화시켰을 때의 短絡전류 특성을 그림 2에 도시한다. 온도영역에 따라 단락전류는 두 가지(I, II 영역)로 구분된다. PET의 유리(glass)遷移온도 T_g 이상인 II 영역에서 매우 크게 관측되는 단락전류 I_s 에 대해서는 Ieda¹⁰氏가 電氣化學反應 기구로서 구명한 바 있으나 T_g 이하 (I) 영역에서의 단락전류에 대한 기구해석은 아직 구체적으로 구명되지않고 있기에 이들 단락전류특성을 고분자물질과 전극금속의 변화에 따라 현상적으로 구분하고 이론적으로 검토해 보고자 한다.

3.1 $M_1 - P - M_2$ 系에서 昇溫時 흐르는 短絡電流

a) 高分子材料 依存性

각종 고분자시료(P)의 上部전극 M_1 을 Au, 下部전극 M_2 를 Al로 일정하게 한 Au-P-Al系에서 고분자시료만을 PE, PET, PS, PC, EVA 등으로 바꾸면서 외부電壓 인가없이 온도만을 변화시킬때 흐르는 단락전류 I_s 를 그림 3에 도시한다. 고분자물질에 따라 I_s 값은 차이가 있었다. Nylon66과 PVC에서는 다른 고분자와 전류방향은 동일하였으나 전류값이 10^3 배이상 큰 전류가 관측 되었다. I_s 의 방향은 고분자물질에는 관계없이 어느 것이나 일함수 ϕ 가 작은 금속인 Al (M_2)극에서 ϕ 가 큰 Au (M_1)극 쪽으로 관측되었다. 따라서 이들 결과는 전류방

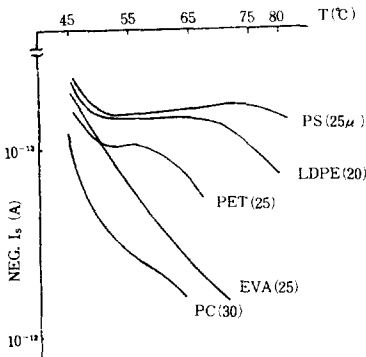


그림 3. Au-P-Al系에서 각종 高分子의 短絡電流 特性

Fig. 3. Short-circuit characteristics for various kinds of polymer in Au-P-Al system.

향이 전극금속 M_1 과 M_2 에 의존한다는 사실을 암시하고 있기에 이하 고분자 P를 일정하게 두고 M_1 과 M_2 금속을 변화시켜 가면서 검토하여 본다.

b) 上部電極 M_1 依存性

高分子物性이 비교적 잘 알려져 있고 Davies^{15,16}가 그 일함수를 측정된 PET를 고분자시료로 택하고 또한 전극금속중 일함수가 가장 작은 Al을 下部전극 M_2 로 고정시킨다. 上部전극 M_1 만을 Au, Cu, Ag, Sn으로 변화시키면서 측정된 I_s 값을 그림 4에 도시한다. I_s 의 크기에 다소 차이가 있었으며 이는 대체적으로 금속간의 일함수차에 기인하는 것으로 생각되나 정확하게 지적하기는 어려운 결과치이다. 그러나 고분자 PET와 일함수차가 큰 金屬인 Al이 M_2 로 된 경우에는 M_1 에는 관계없이 Al극인 $M_2(\phi_A)$ 에서 $M_1(\phi_A)$ 극을 向하여 I_s 가 흐르고 있다는 사실을 알 수 있다. 이러한 현상이 Al만이 가지는 특성인가를 확인하기 위해 M_2 를 변화시켜 가면서 검토하기로 한다.

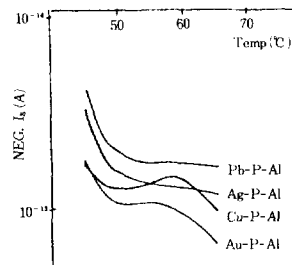


그림 4. $M_1 - PET - Al$ 系에서 I_s 의 M_1 依存性

Fig. 4. Short-circuit current for $M_1 - PET - Al$ system as a function of temperature.

c) 下部電極 M_2 依存性

앞의 b)에서와 같은 조건하에서 일함수가 가장 큰 Au를 M_1 전극으로 고정시키고 M_2 전극만을 Cu, Ag, Sn, Al로 바꾸어 가면서 外部電壓 印加없이 온도만을 변화시킬때 흐르는 I_s 를 그림 5에 도시한다. 이 경우 두 가지 현상이 관측 된다. 즉, Au-P-Cu(or Ag)系에서는 昇溫時 $M_1(\phi_A) \rightarrow M_2(\phi_A)$ 의 방향으로, Au-P-Sn(or Al)에서는 $M_2(\phi_A) \rightarrow M_1(\phi_A)$ 의 방향으로 흐르는 I_s 가 관측 되었다. 여기서 Au, Cu, Ag의 일함수는 PET의 일함수보다 크며 Sn, Al의 일함수는 PET의 일함수보다 작다는 사실로부터 Au-P-Cu(Ag)系는 Blocking [B]-PET-[B] 접촉을 이루고 있고 Au-P-Sn(Al)系는 [B]-PET-Ohmic [O] 접촉을 이루고 있

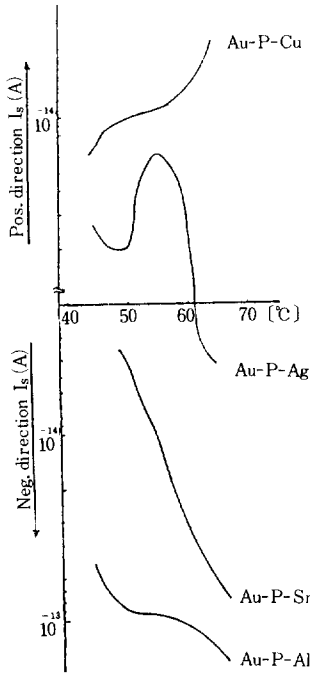


그림 5. Au-PET-M₂系에서 I_s의 M₂ 의존성
 Fig. 5. Short-circuit current for Au-PET-M₂ system as a function of temperature.

음을 알 수 있다. 이들 결과로부터 M-P 접촉시 전극금속의 일함수(ϕ_M)와 고분자의 일함수(ϕ_P) 간의 차이(ϕ_{MP})에 관련되는 계면현상이 M₁-P-M₂계의 I_s 특성에 큰 영향을 미치고 있다는 사실을 제시할 수 있다.

d) 昇溫速度 β 의존성

앞의 c)에 있어서 Au-PET-Cu계의 I_s에 대한機構는 이미 구명¹²⁾된 바 있으나 본 실험의 온도영역(I)에서 Au-PET-Cu계와 반대 방향의 특성을 보이는 Au-PET-Al계에 있어서의 I_s起源에 대해서는 불명확한 점이 많이 있다. 그러나 앞의 a), b)항으로부터 M-P 계면에 있어서 電子性 空間電荷의 형성이 I_s에 중요한 역할을 하고 있음을 추정할 수 있기에 이를 실험적으로 확인하기 위하여 昇溫速度 β [°C/min]를 달리 하였을 때 이에 따른 단락전류 I_s 특성을 그림 6에 도시한다. 이 경우 β 를 2배로 함에 따라 I_s의 크기도 거의 이에 비례하고 있음을 알 수 있다. 이러한 사실은 고분자물질과 전극간의 계면현상에 있어서 溫度變化에 따른 電子性 空間電荷의 형성이 중요한 역할을 할 수 있다는

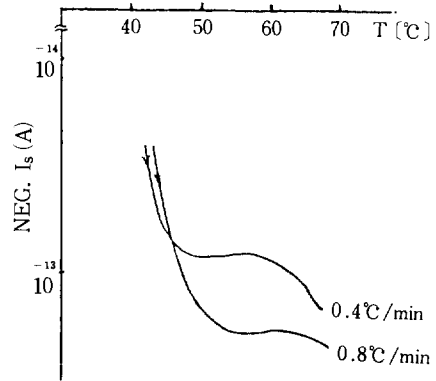


그림 6. Au-PET-Al系에서의 昇溫速度 β 의존성
 Fig. 6. The dependence of I_s for Au-PET-Al system on a heating rate β .

추정을 지지해 주는 것이다.

e) 高分子試料의 두께 의존성

高分子試料의 두께가 I_s에 미치는 영향을 알아보기 위해 6, 25, 75 μ m인 PET에 대하여 동일한 실험조건하에서 측정된 I_s 특성을 그림 7-a에 도시한다. 이러한 특성이 有極性인 PET에서만 나타나는가를 확인하기 위해 두께 10, 20, 80 μ m인 無極性 PE에 대해서도 동일 실험조건으로 측정된 바 그림 7-b에 도시된 것처럼 PET와 같이 두께가 얇아질수록 I_s가 크게 관측되었다. 이 경우도 고분자試料의 두께가 달라짐으로써 M-P界面에 형성되

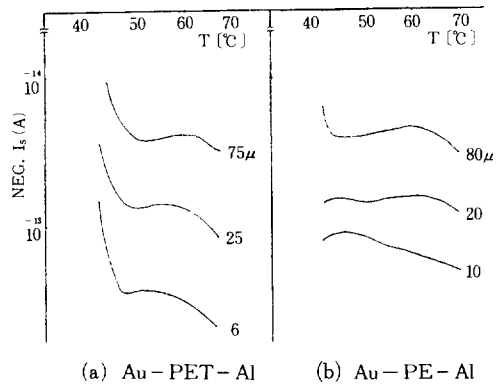


그림 7. Au-PET-Al系(a)와 Au-PE-Al系(b)에서의 試料두께 의존성

Fig. 7. The dependence of I_s on the thickness of polymer for Au-PET-Al system(a) and Au-PE-Al system(b).

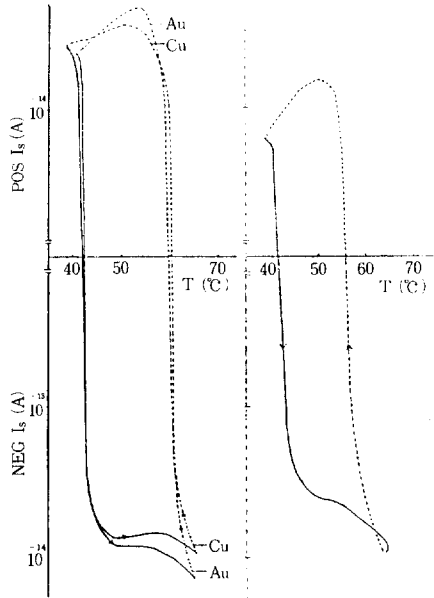
는 電子性 空間電荷層과 관련된 界面상태의 변화가 역시 系의 I_s 에 영향을 미칠 수 있다는 추정을 뒷받침 해준다.

3.2 $M_1 - P - M_2$ 系에서 昇溫—降溫時의 短絡電流

$M_1 - P - M_2$ 系 昇溫時의 I_s 특성은 前節 c)항에서 보듯이 [B]-P-[B]系와 [B]-P-[O]系로 분류됨을 알 수 있다. [B]-P-[B]系의 I_s 는 금속간의 일함수차에 해당되는 接觸電位差와 高分子物質의 온도변화에 따른 誘電率의 변화로써 그 機構를 구명¹²⁾ 하였으나 [B]-P-[B]系와 I_s 방향이 반대가 되는 [B]-P-[O]系에서의 I_s 특성은 昇溫時에는 일단 電氣化學反應의 기구¹⁰⁾로서도 설명이 가능하다. 그러나 降溫時의 I_s 방향이 昇溫時의 방향과 逆轉됨을 볼 때 이는 電氣化學反應기구로서는 해석이 곤란하다. 따라서 [B]-P-[O]系의 低溫영역에서의 I_s 기구는 [B]-P-[B]系에서의 기구¹²⁾나 [B]-P-[O]系의 高溫영역(그림 2의 II 영역)에서의 기구¹⁰⁾와는 다른 기구임을 알 수 있다. 이하 前節 a), b), c)항에서 M-P界面에 있어서의 電子性 空間電荷가 I_s 에 중요한 역할을 한다는 사실을 現象론적으로 확인해 보고자 한다.

a) M_1 [B]-P- M_2 [O]系의 短絡電流

典型的인 [B]-P-[O]系라 할 수 있는 Au-PET-Al系를 昇溫한 후 임의의 온도에서 昇溫을 중지하고 자연냉각에 의하여 降溫할 때의 短絡전류 특성을 그림 8-a에 도시한 바 昇溫時의 전류방향과는 逆轉되는 I_s 가 관측되었다. 다시 말해 昇溫時에는 M_1 극에서 M_2 극을 향하여 흐르나(실선부분) 降溫時에는 M_2 극에서 M_1 극으로 흐른다(점선부분). Au대신 같은 블록킹성 접촉을 나타내는 Cu를 M_1 으로한 Cu-PET-Al系의 昇溫—降溫時의 I_s 특성도 Au-P-Al系와 크기에 조금 차이가 있을뿐 같은 특성을 보임이 관측되었다. M_2 가 움익성접촉을 나타낸다고 하더라도 PET의 일함수 ϕ_p 와 금속의 일함수 ϕ_w 사이에 差가 작은 S_n 을 M_2 로 한 Au-PET- S_n 系의 昇溫—降溫時의 I_s 특성은 그림 9에 도시한 바와 같이 Au-PET-Al系의 I_s 특성과는 전혀 다르다. 이와 같은 사실로부터 동일한 M_1 [B]-P- M_2 [O]系라 하더라도 P와 M 간의 일함수차($\Delta\phi_{PM}$)가 클 때에 그림 8-a와 같은 I_s 특성이 나타나며 差가 작을 때는 I_s 특성이 나타나지 않음을 알 수 있다. 다음에 M_2 인 Al과 일함수가 비슷한 Zn을 M_2 로 한 Au-PET-Zn系의 I_s 특성도 그림 8-b에 도시된 것처럼 역시 같은 모양을 보이고 있는 것으로 보아 M-P의 일함수차 $\Delta\phi_{PM}$ 가 I_s 에 크게 관여하고 있음을 확인할



(a) Au(Cu) - PET - Al (b) Au - PET - Zn

그림 8. 昇溫(실선)—降溫(점선)時 Au(Cu) - PET - Al系(a)와 Au - PET - Zn系(b)에서의 I_s 특성

Fig. 8. I_s characteristics for Au(Cu) - PET - Al system(a) and Au - PET - Zn system (b) during heating and cooling.

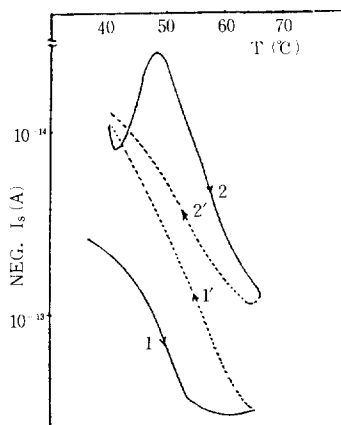


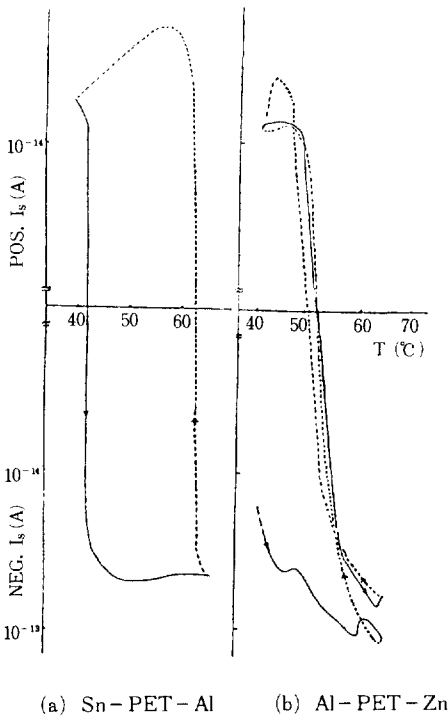
그림 9. Au - PET - Sn系에서 昇溫—降溫時의 I_s 특성

Fig. 9. I_s characteristic for Au-PET-Sn system during heating and cooling.

수 있다.

b) $M_1[O]-P-M_2[O]$ 系の 短絡電流

그림 8-a, b의 I_s 특성이 $M_1[B]-P-M_2[O]$ 系만의 특성이거나 확인해 보기 위해 $M_1[O]-P-M_2[O]$ 系에 속하는 Sn-PET-Al 系의 昇溫-降溫時 I_s 특성을 그림 10-a에 도시한 결과 그림 8-a, b와 동일 특성을 보이는 것으로 보아 이는 한쪽 面이 불록킹성일 때만 국한되는 I_s 특성이 아님을 알 수 있다. 같은 $M_1[O]-P-M_2[O]$ 系라 하더라도 M_1 과 M_2 의 일함수가 같은 Al-PET-Al 系에서는 그림 10-a와 같은 I_s 특성은 볼 수 없으며, 또 Al과 일함수가 거의 비슷한 Zn을 M_2 로 사용한 Al-P-Zn 系의 경우 I_s 는 그림 10-b에 도시한 바와 같이 그림 10-a와 같은 특성이 나타나지 않는다. 이와 같은 사실로 미루어 볼때 P와 M간의 일함수差 $\Delta\phi_{PM}$ 이 크다 하더라도 兩界面에서 $\Delta\phi_{PM}$ 이 거의 같을 때는 I_s 특성이 나타나지 않고, 한 쪽 界面의 $\Delta\phi_{PM}$ 이 클 때에 I_s 특성이 나타남을 알 수 있다.



(a) Sn-PET-Al (b) Al-PET-Zn

그림 10. 昇溫-降溫時 Sn-PET-Al 系(a)와 Al-PET-Zn 系(b)의 I_s 特性

Fig. 10. I_s characteristics for Sn-PET-Al system(a) and Al-PET-Zn system(b) during heating and cooling.

4. 理論的 考察

未處理 高分子시료의 兩面에 異種金屬을 電極으로 한 M_1-P-M_2 系에 외부電壓을 인가함이 없이 온도만을 변화시켰을 경우 전류방향에 규칙성이 있는 I_s 가 단락회로에 흐르는 현상이 관측되었다. 종래 외부電壓을 인가하지 않은 상태에서 短絡回路에 電流가 흐를 수 있는 원인으로서는 1) 제에벡(Seebeck) 효과로 인한 熱電(Thermal Electric) 현상^{17), 18)} 2) 壓電(Piezo Electric) 및 焦電(Pyro Electric) 현상¹⁹⁾ 3) 接觸電位差¹²⁾ 4) 電極化學反應¹⁰⁾ 등의 기구를 열거할 수 있다.

그림 2에서 처럼 上·下部 전극위치를 바꾸어 놓았을 때 I_s 가 반대방향이 되는 사실로부터 본 연구 대상이 되고 있는 短絡전류는 上·下部전극의 溫度差로 인한 上記 1) 번과 같은 熱電流라고는 볼 수 없다. 또 사용된 高分子시료가 미 처리시료이며 強誘電體에 속하지도 않으며 有極性은 물론 無極性 고분자시료에서도 동일한 현상이 나타난다는 사실로부터 上記 2) 번의 壓電 및 焦電현상에 속한다고 할 수도 없다. 金屬과 高分子間의 接觸상태에 따라 昇溫時 전류방향이 그림 5에서 처럼 Au-P-Cu 系와 Au-P-Al 系가 서로 다르기 때문에 Au-P-Al 系는 上記 3) 번으로 그 기구해석이 가능했던 Au-P-Cu 系와는 달리 다른 機構에 의한 해석이 요구된다. 그림 2의 (II) 영역인 高溫영역에서 Au-P-Al 系의 I_s 특성은 高分子물질에 관계없이 上記 4) 번의 電極化學反應 기구로서 해석될 수 있다. 그러나 그림 2의 (I) 영역인 低溫영역에서 Au-P-Al 系를 임의의 온도(PET의 경우 70°C)까지 昇溫 후 냉각시키면 I_s 의 방향이 A) 동일한 경우와 B) 逆轉되는 경우로 구분된다. P가 EVA, Ny66 및 PVC인 경우는 前者 A) 에 속하고 PET(有極性), PE(無極性), PS(無定型)인 경우는 後者 B) 에 속한다. 昇溫-降溫時 I_s 방향이 동일한 A) 의 경우는 上記 4) 번의 電極化學反應 기구로서 해석될 수 있으나 I_s 방향이 逆轉되는 B) 의 경우는 이 기구로서는 해석하기 어렵다. 따라서 低溫영역에서 典型的인 $M_1(Au)-P-M_2(Al)$ 系에 흐르는 I_s 기구는 上記한 바 종래의 1), 2), 3), 4) 기구와는 명확하게 다른 기구가 존재함을 알 수 있다. 앞 節의 실험결과로부터 I_s 의 기구에 대하여 現象論에 입각하여 定性的으로 考察하고자 한다.

4.1 M-P界面에서 空間電荷 形成에 관한 검토

Au-P-Al 系 內에서 昇溫時 I_s 특성은 고분자 P에 관계없이 Al극에서 Au 극으로 흐른다(즉, 전극급속

일함수 $\phi_A \rightarrow \phi_A$ 그림 3 참조).

그러나 Au-P-M₂系에서 M₂를 변화시키면 Au-P-Cu(Ag)系와 Au-P-Al(Sn, Zn)系로 분류되며 Au-P-Cu(Ag)系에서는 Au-P-Al系와는 반대로 Au극에서 Cu극으로 흐른다 (즉, $\phi_A - \phi_C$ 그림 5 참조). 이 결과로부터 볼 때 M-P間的 계면현상이 앞의 I_s 특성에 크게 작용하고 있음을 추정할 수 있으므로 P와 M의 일함수에 주목하고자 한다. Davies^{15), 16)}가 提示한 高分子물질 P의 일함수와 아그네 주기율表에 의한 電極金屬 M의 일함수를 표 1에 도시한다. PET를 主 시료로 택하였기 때문에 PET의 일함수 ϕ_P 와 전극금속의 일함수 ϕ_M 의 크기를 비교하면 Au, Cu, Ag의 ϕ_M 은 ϕ_P 보다 크고 Sn, Zn, Al의 ϕ_M 은 ϕ_P 보다 작음을 알 수 있다. 따라서 $\phi_M > \phi_P$ 이면 M-P 접촉²³⁾은 불록킹 접촉[B]이 되고 $\phi_M < \phi_P$ 이면 음익접촉[O]이 된다.

이와같은 일함수의 관점에서 보면 Au-P-Cu(Ag)系는 [B]-P-[B]系이고 Au-P-Al(Zn, Sn)系는 [B]-P-[O]系, Sn(Zn)-P-Al系는 [O]-P-[O]系임을 알 수 있다. 이중 본 실험에서 주 대상이 되는 I_s 특성은 [B]-P-[O]系나 [O]-P-[O]系에서 관측되는 것으로 적어도 한쪽 面의 M-P접촉상태가 음익성을 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 Au-P-Sn [O]系에서는 한쪽 面이 음익성(혹은 저항성) 이라 해도 I_s 특성은 다르다(그림 8, 9 참조). 즉 $\phi_{PET} - \phi_{Sn}$ 과 $\phi_{PET} - \phi_{Al}$ 은 각각 0.14[eV], 0.51[eV]가 되며 음익성 접촉이라 해도 P-M의 일함수差 $\Delta\phi_{PM}$ 가 클 때에만 I_s가 관측됨을 알 수 있다. 또한 $\Delta\phi_{PM}$ 이 크다 해도 양쪽이 동일하거나(Al-P-Al系). 거의 비슷한系(Zn-P-Al)에서는 I_s 특성은 관측되지 않는다. 결국 한쪽 面의 접촉상태가 음익성이고 M-P間的 일함수差 $\Delta\phi_{PM}$ 가 비교적 크며 상대쪽 面의

$\Delta\phi_{PM}$ 와 차이가 있으면 상대쪽 面의 접촉상태가 음익성이든 불록킹성이든 관계없이 I_s는 昇溫時 M₁(ϕ_A)에서 M₂(ϕ_C)로, 降溫時에는 M₂(ϕ_C)에서 M₁(ϕ_A)으로 흐르는 특성을 갖는다. Chowdry²⁰⁾氏 연구팀은 帶電量과 일함수의 差 $\Delta\phi$ 의 관계를 高分子 bulk內 trap의 分布를 고려해서 계산하고 trap이 에너지적으로 균일하게 분포하는 경우 帶電量은 $\Delta\phi$ 에 비례함을 제시하였고 Garton氏²¹⁾ 팀은 接觸電位差에 의해서 M-P 사이에 이동되는 電荷계산식을 유도해 내고 이것이 Davies가 측정된, 실험결과와 잘 일치한다는 사실을 보고한 바 있다. 또한 금속과 절연물界面에서 이동되는 電子의 총 數는 M-P間的 일함수差($\Delta\phi_{PM}$)에 비례한다는 보고^{15), 16), 22)}를 인용하여 검토해보면 「低溫영역에서 주 대상이 되고 있는 Au-PET-Al系의 I_s는 P-M₂間的 $\Delta\phi_{PM_2}$ 가 큰 음익성 접촉상태를 가져야 관측된다」는 사실은 電極 M으로부터 高分子 P로 電子가 多量 이동되어 M-P계면에 空間電荷層이 형성됨으로써 에너지 밴드론적으로 볼때 P의 傳導帶가 크게 굽어지게 됨을 암시해 준다.

즉, $\Delta\phi_{PM_2}$ 가 클수록 band-bending 폭²³⁾(또는 accumulation region) λ 가 크게 된다. 결국 $\Delta\phi_{PM_2}$ 가 커야 I_s가 관측된다는 사실은 I_s에 λ 가 관여 되고 있음을 시사해 주며 이는 또한 I_s의 昇溫速度 β 의 존재와 시료두께 의존성으로부터도 지지되고 있다. 空間電荷 축적층의 폭 λ 가 온도의 시간적 변화에 따라 변화된다면 에너지 밴드 구조는 M₁-P-M₂系의 兩界面에서 不平衡상태로 되고 따라서 계속해서 平衡상태로 되고자 하는 遷移過程에서 I_s가 흐를 가능성이 있다. 이러한 사실은 兩極界面상태가 같거나 별로 다름이 없는 경우 온도가 변하더라도 兩界面의 공간전하 분포가 계속 平衡상태로 유

表 1. 試料 및 電極物質

Table 1. List of materials.

시 료		두께(μm)	ϕ [eV]. (work function) by Davies
LDPE	low density polyethylene	10, 20, 80	4.7
PET	polyethylene terephthalate	6, 25, 75	4.25
PS	polystyrene	25	4.22
PC	polycarbonate	25	4.26
EVA	ethylene-vinylacetate copolymer	30	/
PVC	polyvinyl chloride	20	4.85
Ny 66	nylon 66	25	4.08

電極	Au	Cu	Ag	Sn	Pb	Zn	Al
純度	99.999%	99.999%	99.999%	99.999%	99.999%	99.999%	99.999%
ϕ [eV]	4.58	4.47	4.28	4.11	4.02	3.74	3.74

지되기 때문에 I_s 가 관측되지 않는 현상으로도 확인될 수 있다. 이상과 같은 사실들은 誘電緩和電流 (dielectric relaxation current)^{24) 25)}의 개념과도 잘 일치하는 것으로 볼 수 있으며 λ 가 온도에 따라 변화한다는 사실이 이해되면 M_1 -P- M_2 系의 I_s 는 M-P界面에서의 電子의 過程에 의하여 흐른다는 기구를 제안하여도 모순이 없다고 생각된다. 이하 畝穢 접촉시 M-P界面에서의 空間電荷 (space charge) 영역 폭 λ 와 온도 T 의 관계를 Simmons의 보고²³⁾를 토대로 간략히 검토해 본다.

4.2 M-P界面에서 空間電荷 영역 폭 λ 와 溫度 T 와의 관계에 대한 검토

金屬 (M)과 高分子 물질 (P)의 일함수 (work function) 차이로 因해서 M-P界面에 形成되는 空間電荷 영역 폭 λ 와 온도 T 와의 관계를 검토하기 위해 그림 11의 a), b)와 같은 畝穢接觸인 경우를 생각한다. M과 P가 接觸되면 M으로 부터 P로 電子가 이동하여 熱的 平衡狀態로 되면서 그림 11-b)에 도시된 것처럼 Fermi level이 같아지게 된다. 이때 注

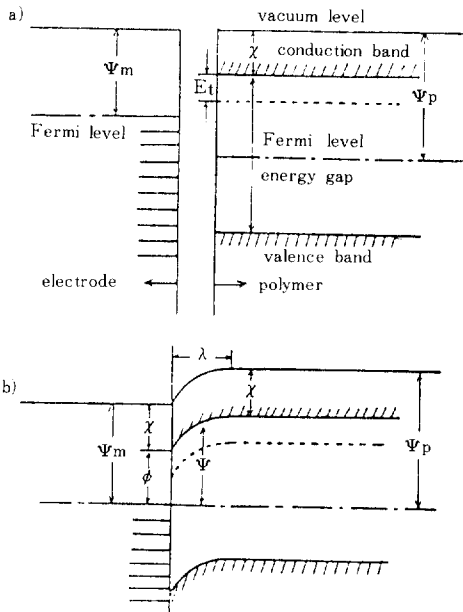


그림 11. 電極金屬 (M)과 polymer (P)의 接觸 前 (a), 後 (b)의 에너지 다이어그램

Fig. 11. Energy diagram illustrating metal electrode and polymer (a) before contact, (b) after contact.

入된 電子의 量에 따라서 界面으로 부터 高분자의 안 쪽으로 空間電荷 영역 (accumulation region) 폭 λ 가 形成되고 金屬의 表面에는 같은 量의 正電荷가 帶電됨으로써 界面에 局部電界 (local electric field)가 形成된다. M-P界面으로 부터 거리 x 와 畝穢電界 F 사이에는 다음과 같은 관계가 成立된다.

$$F = -\nabla V = -\frac{dV}{dx} \text{ 와 Poisson 定理로 부터}$$

$$\frac{dF}{dx} = -\nabla^2 V = -\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon} = \frac{\rho_f + \rho_t}{K\epsilon_0} \quad (1)$$

- 여기서, $\rho_f = eN_c \exp\left(-\frac{\Psi}{kT}\right)$: free space charge density
- $\rho_t = eN_t \exp\left(\frac{\Psi - E_t}{kT}\right)$: trapped space charge density
- N_c : conduction band의 effective state density
- N_t : trapping level의 effective state density
- Ψ : electron의 potential
- E_t : conduction band와 trapping level과의 potential difference
- k : Boltzmann's constant
- K : dielectric constant
- ϵ_0 : free space permittivity
- T : absolute temperature

일반적으로 $\rho_t \gg \rho_f$ 이고 또 $\Psi = -eV$ 이므로

$$\text{式 (1)은 } \frac{dF}{dx} = \frac{1}{e} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{eN_t}{K\epsilon_0} \exp\left(\frac{\Psi - E_t}{kT}\right) \text{로 나타낼 수 있다.} \quad (2)$$

$$\text{式 (2)에 境界조건 } \left(\Psi = \Psi_p - \chi \text{에서 } \frac{d\Psi}{dx} = 0 \right) \text{ 및 } x=0 \text{에서 } \Psi = \Psi_m - \chi \text{을 적}$$

용하면

$$x = \left(\frac{2kTK\epsilon_0}{e^2 N_t} \right)^{1/2} \left\{ \sin^{-1} \left[\exp\left(\frac{\Psi - \Psi_p + \chi}{2kT}\right) \right] - \sin^{-1} \left[\exp\left(\frac{\Psi_m - \Psi_p}{2kT}\right) \right] \right\} \exp\left(\frac{\Psi_p - \chi - E_t}{2kT}\right) \quad (3)$$

이 된다.

일반적으로 Ohmic Contact의 특성이 나타나기 위해서는 $\Psi_p - \Psi_m \gg 2kT$ 인 관계가 되어야 하며 따라서 式 (3) 중에서

$$\sin^{-1} \left[\exp\left(\frac{\Psi_m - \Psi_p}{2kT}\right) \right] \approx \frac{\Psi_m - \Psi_p}{2kT} \text{가 되며}$$

유사한 방법으로 近以처럼하면

式 (3)은 $\Psi_m - \chi + 4kT < \Psi < \Psi_p - \chi - 4kT$ 인 영역에서는

$$x = \left(\frac{2kTK\epsilon_0}{e^2N_t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\Psi - E_t}{2kT} \right) \quad (4)$$

가 된다. 그리고, $\Psi > \Psi_p - \chi - 4kT$, 즉 $\Psi \approx \Psi_p - \chi$ 인 영역에서는 近치리하면

$$\text{式 (3)은 다시 } x = \left(\frac{2kTK\epsilon_0}{e^2N_t} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^{-1} \left[\exp\left(\frac{\Psi - \Psi_p + \chi}{2kT} \right) \right] \cdot \exp\left(\frac{\Psi_p - \chi - E_t}{2kT} \right) \dots (5) \text{로 표현되며 이 式은 (4)}$$

의 영역에서도 당연히 성립되어 결국 式 (5)는 M-P界面부근 즉, $\Psi \approx \Psi_m - \chi$ 인 영역을 제외한 전영역 다시 말해 $\Psi > \Psi_m - \chi + 4kT$ 인 영역에서도 유효하다 할 수 있다.

Polymer 内の 空間電荷 축적영역폭 λ 를 결정하기 위해 경계조건 ($x = \lambda$ 에서 $\Psi = \Psi_p - \chi$)을 式 (5)에 代入하면

$$\lambda = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2kTK\epsilon_0}{e^2N_t} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{\Psi_p - \chi - E_t}{2kT} \right) \quad (6)$$

가 되며 또 일반적으로 $\Psi_p - \chi \approx \frac{E_g}{2}$ (E_g : forbidden band gap)인 관계가 있으므로 式 (6)은 trap이 있는 경우라면 $\lambda = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2kTK\epsilon_0}{e^2N_t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_g/2 - E_t}{2kT} \right)$ (7)

trap이 없는 경우는

$$\lambda = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2kTK\epsilon_0}{e^2N_c} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_g}{4kT} \right) \quad (8)$$

이 되며,

Blocking Contact의 경우에도 마찬가지로 방법으로 이와 비슷한 式을 유도해낼 수 있을 것이다. 式 (7) (8)에서 N_t , N_c , E_g , E_t 가 결정되면 式 (7), (8)은 모두

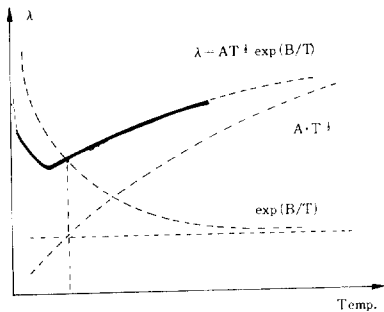


그림 12. 空間電荷영역폭 λ 와 溫度 T와의 관계 概略圖

Fig. 12. A diagram illustrating λ (space charge region width) as function of temperature T

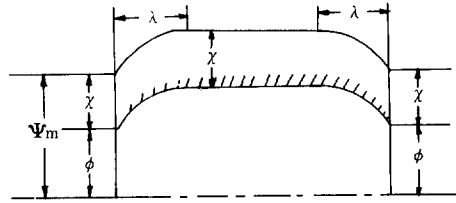


그림 13. 兩 M-P界面에서 對稱的인 에너지 밴드 構造를 갖는 例

Fig. 13. An example of energy diagram having symmetrical energy band structure at both M-P interfacial surfaces.

$$\lambda = AT^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{B}{T} \right) \quad (9)$$

의 형태를 갖는 T의 함수로 대표될 수 있다.

결국 그림 12에서 보는 바와 같이 M-P界面의 空間電荷영역폭 λ 는 온도 T에 따라 달라진다 할 수 있다.

또 그림 13과 같이 M-P 접촉상태가 兩界面에서 대칭형인 경우는 溫度 T가 변하더라도 空間電荷영역폭 λ 가 역시 좌·우 대칭적으로 변화하기 때문에 外部回路에는 短絡電流가 흐르지 않음을 前節의 실험결과로부터도 확인해 볼 수 있다.

5. 結 論

M_1 -Polymer- M_2 系에 외부에서 電壓인가 없이 온도만을 시간적으로 변화시킬 경우 電極金屬 M_1 , M_2 의 組合 방식에 따라 방향에 규칙성이 있는 短絡電流 I_s 가 흐름이 관측되었다. 이들 短絡電流 특성에 대한 실험결과를 정리해 보면

(1) M_1 -P- M_2 系에서 M_2 를 Al로 고정시키는 경우 전극금속 M_1 이나 고분자물질 P의 변화에는 관계없이 昇溫時 I_s 는 M_2 극에서 M_1 극을 향해 흐른다.

(2) Au-PET- M_2 系에서 M_2 극을 변화시키는 경우 昇溫時 I_s 의 방향은 Au-PET-Cu系와 Au-PET-Al系로 분류되며 Au-PET-Cu系는 M_1 (Au)극에서 M_2 극을 향해 흐른다.

(3) M_1 -P- M_2 系에서 昇溫-降溫時 I_s 특성은 한쪽 面인 P- M_2 접촉이 움직임 ($\phi_p > \phi_m$)을 이루고 P- M_2 의 일함수差 ($\Delta\phi_{PM_2}$)가 큰 Au-PET-Al(Zn)系에서는 降溫時 I_s 방향은 昇溫時와 逆轉되나 $\Delta\phi_{PM_2}$ 가 작은 Au-PET-Sn系에서는 降溫時 I_s 가 逆轉되지 않고 동일방향을 보인다.

(4) $M_1 - P - M_2$ 系에서 한쪽 面인 $P - M_2$ 접촉이 움직이고, $P - M_2$ 의 일함수差 $\Delta\phi_{PM_2}$ 가 큰 경우에는 상대측 $M_1 - P$ 의 접촉상태가 불록킹성이든 움직성이든 상관없이 昇溫-降溫時 I_s 는 逆轉되지만 $M_1 - P$ 간의 일함수差 $\Delta\phi_{PM_1}$ 이 $\Delta\phi_{PM_2}$ 와 거의 비슷한 $Zn - PET - Al$ 系에서는 I_s 특성이 관측되지 않는다.

결국 이상과 같은 I_s 특성들은 $M - P$ 界面에서의 電子的過程 (electronic process)에 관련되고 $M_1 - P$ 와 $P - M_2$ 兩 界面에 형성된 空間電荷분포가 온도의 시간적 변화로 인하여 平衡상태로 되지 못하고 항상 不平衡상태로 유지되기 때문에 外部回路를 통하여 短絡電流 I_s 가 흐를 가능성이 있음을 제시할 수 있다.

〈謝意〉

1985年 1~2月 동안 本 研究의 補完실험수행에 協 助해준 名古屋大學 家田 教授와 家田 研 諸位에 감사 를 드린다.

- 1) J.J. O'Dwyer, "The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics", 1973. Clarendon Press (Oxford).
- 2) D.R. Lamb, "Electrical conduction mechanism in thin insulating film", 1967. Methuend Co., Ltd.
- 3) M. Ieda et al., "Effects of electrode Materials on photo-currents in PET", Japan-J.A.P. 14 No. 4 p. 473 (1975).
- 4) 矢作 et al, "室溫 付近にあける 眞空中と空氣中のポリエチレン의 電氣傳導의 相異について", 日本電氣學會誌 90-4, 45-39 (1970)
- 5) 李德出 外, "低電界영역에서 $M_1 - P - M_2$ 型 高分子材料의 電氣傳導(電極效果)", 大韓電氣學會誌. 29-11-1(1980)
- 6) 李德出 外, "合成高分子 材料의 帶電現象에 관한 기초연구", 大韓電氣學會誌 28-10-3(1979)
- 7) J. Roos, "Electrets, semi-permanently charged capacitors", J.A. Phys. 40, 3135 (1969).
- 8) K. Amakawa et al., Electrets, p.115 (1973) Electrochemical Soc. Princeton.
- 9) V.I. Trubin et al, "Thermal current arising at M-diamond-M contact", Soviet Physics-Doklady 19, 50 (1974).
- 10) M. Ieda et al., "A spontaneous current from the metal (1) - polymer - metal (2) system", J.A. Phys. 46, 2796 (1975).
- 11) G. Sawa et al., "Short-circuit current induced by temp. change from $M_1 - PET - M_2$ system", Jap. J.A. Phys. 15, 10 (1976).
- 12) 李德出, " $M_1 - P - M_2$ 型 接觸으로 因하여 생기는 短絡電流", 大韓電氣學會誌 25-1-2(1976)
- 13) 李, 澤, 家田, "異種金屬質 電極にした 高分子의 溫度上昇 にと なり 放出電流", 日本 電氣學會 東海連合 論文誌 p. 54(1975)
- 14) 李, 澤, 家田, "高分子電極界面의 電子的過程に 基ん 加熱冷却時의 短絡電流", 日本 電氣學會 關西連合 論文誌 G156(1975)
- 15) D.K. Davies, "Charge generation and dielectric surfaces", J. Phys. D. Appl. Phys 2, 1533 (1969).
- 16) D.K. Davies, "The generation and dissipation of static charge on dielectrics in vacuum", Static Electrification Conf. London p. 29 (1967).
- 17) E.L. Frankevich et al., "Thermoelectricity in irradiated dielectrics", J. of Chem. Phys. 42, 9 (1965).
- 18) E.L. Frankevich et al., T.S. Emf. Arising in Irradiated Solid Hydrocarbon in the presence of a temp. gradient.
- 19) G. Pfister et al., "Pyroelectricity in polyvinyliden fluoride", J.A. Phys. 44, 5 (1973).
- 20) A. Chowdry et al., "The role of bulk traps in metal-insulator contact charging", J. Phys. D. Appl. Phys. 7, 713 (1974).
- 21) C.G. Garton, "Charge transfer from metal to dielectrics by contact potential", J.A. Phys. D. 7, 1814 (1974).
- 22) R.G.C. Arridge, "The static electrification of nylon 66", Brit. J.A. Phys. 18 (1967).
- 23) J.G. Simmons, "Theory of metallic contacts in high resistivity solids (I, II)", J. Phys. Chem. Solid 32.
- 24) J.G. Simmons et al., "Stimulated-dielectric relaxation currents in thin film Al-CeF₃-Al samples", Phy. Rev. 6, 12 (1972).
- 25) J.G. Simmons et al., "Dielectric relaxation and its effect on thermal electric characteristics of insulator", Phy. Rev. 6, 12 (1972).