

PET의 電氣傳導現象에 미치는 汚染의 영향

The Influence of Contamination Affected Phenmenon of Electriacl Conduction in PET

국상훈*·고두석**

(Sang-Hun Kook·Doo-Seok Go)

要 約

포리에틸렌, 테레프탈레이트 (polyethylen·Terephthalate (PET) 를 金屬鹽化物로 오염시켜 熱刺戟特性을 중심으로 可動이온의 중성화, 再이온化 및 移動의 過程등에서 이온의 舉動에 관하여 檢討하였다.

PET가 오염이 되면 이온이 증가되고 電極金屬의 영향이 있으면 高溫에서 서브·리니어 特性을 가지며 可動이온의 중성화 현상이 있는 것을 밝혔다.

可動이온의 周期的 運動에 기인한 直流電氣傳導모델로 실험한 결과가 定性的으로 定常電流-電壓 特性과 일치함이 입증되었다.

ABSTRACT

In this paper, behavior of the ions in the PET contaminated with metallic chloride is investigated for the neutralization of movable ion, reionization and drift process etc, in the view of the thermally stimulated characteristics.

As the PET is contaminated with metallic chloride, we observe that movable ions are increased and electrode metal is affected by contaminated PET.

And its characteristics in the high temperature region is sublinear and distinctly phenomenon with neutralization of movable ions.

We prove the current - voltage characteristics qualitatively agree with the experimental result of the DC electrical conduction model based on the periodic motion of movable ion.

*조선대학교 전기공학과

**목포 해양전문대학 기관과

1. 緒 論

高分子絶緣材料의 전기전도와 밀접한 관계가 있는 空間電荷는 전극에서 주입되는 電子性電荷뿐만 아니라 벌크중의 가동이온에 의한 空間電荷分極 때문에 형성된다. 1)2)

고온영역에서 전계를 인가하면 벌크중의 가동이온이 이동되어 최종적으로 이동과 확산이 평행되어 이온공간분극이 형성되며 이는 유전체의 절연과피와 전기전도에 영향을 준다.2)3) 또 고분자중의 이온에 의한 전극계면현상은 공간전하의 형성과 밀접한 관계가 있다.4)5)

폴리에틸렌·테레프탈레이트 (PET) 는 우수한 高分子絶緣材料이지만 未反應基의 解離⁶⁾ 重合縮重合때 混入觸媒殘渣⁷⁾ 등으로 이온성 불순물이 많이 함유하고 있어서 고온에서 傳導現象은 이온전도가 지배적이라 할 수 있다.1)2)

본 연구는 PET를 金屬鹽化物로 오염시키고 이들 시료로부터 전기전도 熱刺戟電流 및 TSSP등을 관측한다. 이들 실험 결과로부터 전도기구를 이온의 舉動的 觀點에서 고찰하여 이온의 주기적 운동에 기인한 電氣傳導의 타당성을 입증하였기에 보고한다.

2. 實驗方法

2-1. 試料 및 電極系

두께 16 μm의 PET(Lumirror) 필름을 시료로 선택하고 실험장치의 재현성을 위하여 500 K 정도에서 1분간 열처리하였다.

汚染效를 알아보기 위하여 PET를 소정 농도로 조제된 금속염화물에 담구어 오염시키고 금속염화물의 메틸알코올용액을 소정량 PET 표면에 滴하시켜 증발시켰다. 이것들을 10⁻⁵

torr의 진공용기내에서 시료양면에 Au(혹은 Al)를 진공증착시켜 전극으로 하였다.

2-2. 측정방법

그림 1 과 같은 측정회로에서 시료를 진공용

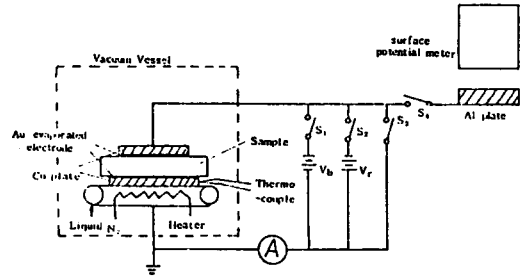


그림 1. TSC 및 SSP의 測定裝置와 回路의 略圖

Fig.1. Schematic diagram of measuring apparatus and circuit for TSC and TSSP

기에 설정하고 시료온도를 T_b로 고정 시키고 전압 V_b를 t_b 시간 인가한 후에 V_b 인가 상태에서 액체질소 급냉시킨 다음에 V_b를 제거하고 0.3K/S의 상승율로 온도를 상승 시키면서 TSC 및 TSSP를 측정하였다. 온도는 하부전극(동판)에 동-콘스탄탄 熱電對를 접착시켜 측정하고 미소전류계는 TR86051(electronic pico Ammeter 1 × 10⁻¹² A ~ 1 × 10⁻² A, ADVANTEST (주))을 이용하였다.

3. 實驗結果

3-1. PET의 電氣傳學

1. 汚染의 영향

PET의 V-I 및 V_b - Q_{TSC} 특성을 그림 2에 표시하였다. 전압의 全領域에서 오염도

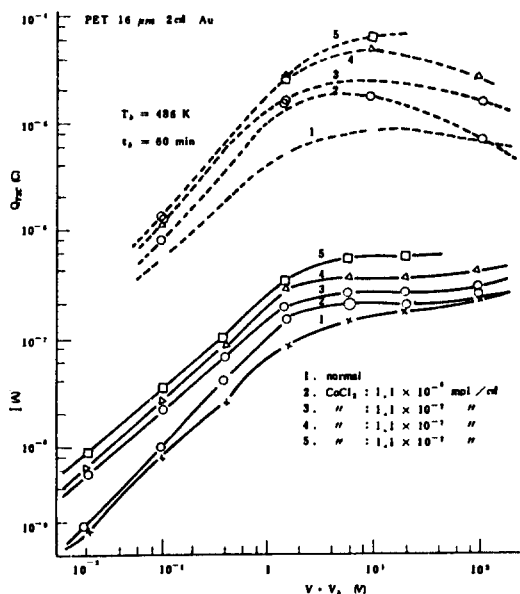


그림 2. 汚染에 의한 V-I 및 V_b - Q_{TSC} 특성
Fig.2. Characteristics of V-I and V_b - Q_{TSC} by contamination

가 클수록 전류가 증가하고 인가전압이 0.1~1.5 V까지는 Q_{TSC} 가 전압에 거의 비례하지만 1.5 V를 초과하면 거의 포화되며 포화 전하량은 汚染度에 크게 의존한다. 인가 전압이 9.6 V를 초과하면 감소하고 있는 것은 PET의 용점관계로 측정온도가 510 K로 제한되기 때문이라고 생각된다. 또 1.5 V를 경계로 서브·리니어 특성이 생기고 고분자중의 이온이 巨視적으로 이동하여 형성하는 이온공간전하 분극의 脫分極에 기인하고 PET-금속계면에서 중성화하는 가동이온의 熱解離에 의한 再이온화로 생기는 D피이크⁹⁾는 포화현상이생겼다.

이상으로 D피이크의 가동이온과 定常 電流 成分으로 되는 캐리어는 같은 것이고 I-V 특성은 이온의 중성화에 의한 것이라고 생각된다

2. 電極材料 의존성

I-V 및 電荷量특성을 그림 3에 표시하였

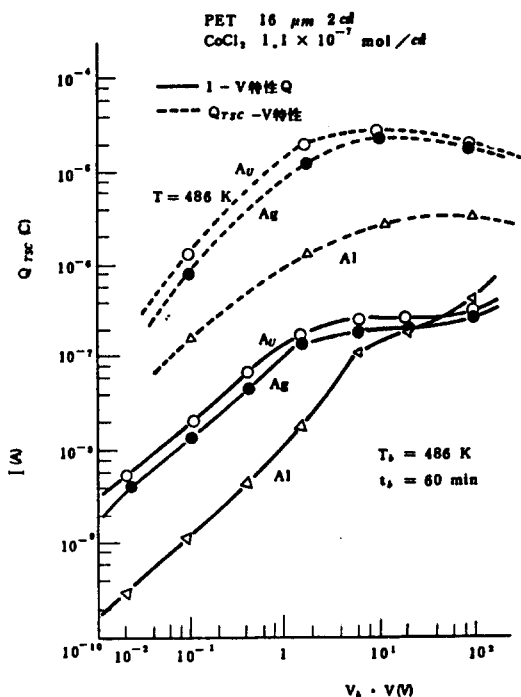


그림 3. 電極金屬에 의한 V-I 및 V_b - Q_{TSC} 특성
Fig.3. Characteristics of V-I and V_b - Q_{TSC} by electrode metals

다. Al 전극의 I-V 특성은 Au Ag 때보다全 電壓에서 작고 0.4~6V에서 ohm則이며 6 V를 넘으면 서브·리니어특성이 생기는데 이 특성 ($I \propto V^n$ or $n < 1$)은 AuAg는 전압전류비 n가 1/10 정도인데 Al은 1/3 정도이고 고전압에서는 전 전류값이 Au Ag Al가 거의 같고 전하량은 전 전압에서 Au Ag의 1/10 정도이다

이것은 Al가 Au Ag보다 전하량이 작거나 이온이 중성화되기가 어려워서 그 중성화차이가 I-V특성에 영향을 주며 이 특성들은 금속

의 이온화 경향과 관련이 있다고 생각된다.

3-2. PET의 TSC

1. 汚染效果

PET를 합성할때 공업적 제법에서는 촉매로 $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, Sb_2O_3 등의 金屬鹽이 이용된다.⁸⁾ 그러므로 이들 일부가 남아서 可動이온源이 된다. 그러나 이들 觸媒가 PET에 미치는 영향은 아직 충분히 파악되지 못하고있으므로 $CoCl_2$ 7.7×10^{-2} mol/l의 알코올 용액과 HCl 1.9 mol의 수용액 또 CH_3OH 용액을 $50^\circ C$ 에서 3시간 담구어 오염시킨 PET를 고온에서 측정 한 TSC곡선은 그림 4와

같다. CH_3OH 오염시료는 미오염시료의 특성과 거의 같으며 可動이온의 중성화가 관여된⁹⁾ D피이크는 극히 작지만 고온과 고전압에서는 크게 관측되었다. $CoCl_2$ 오염시료는 490 K 부근에서 큰 TSC피이크가 생겼는데 이는 오염으로 가동이온량이 증가되었기 때문이며 $CoCl_2$ 오염시료가 HCl 오염시료 보다 큰 것으로 보아 Co이온의 효과가 큰 것을 알 수있다.

2. 汚染濃度 의존성

試料의 오염 의존성을 파악하기 위하여 未汚染PET와 오염도 $CoCl_2$ 7.7×10^{-2} mol/l 및 7.7×10^{-1} mol/l의 수용액 ($50^\circ C$)에 3시간 담군 오염 PET의 TSC를 그림 5에표

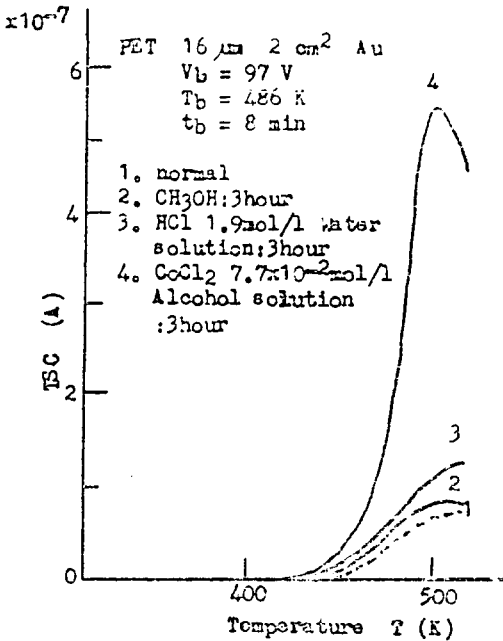


그림 4. PET의 TSC에 대한 汚染의 영향
 Fig.4. Effect of contamination to TSC of PET

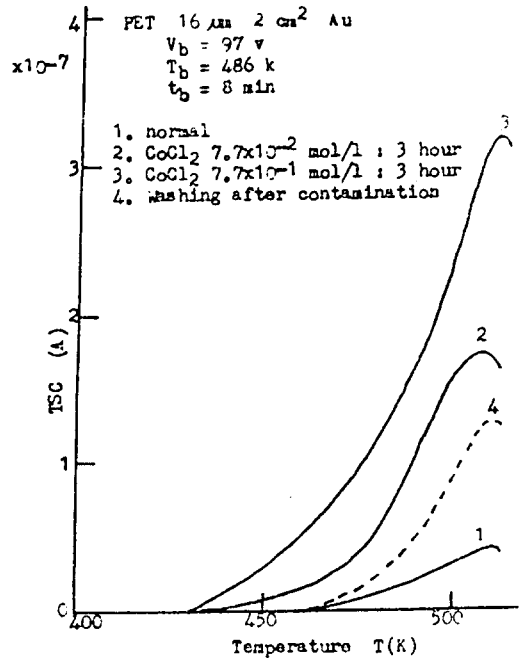
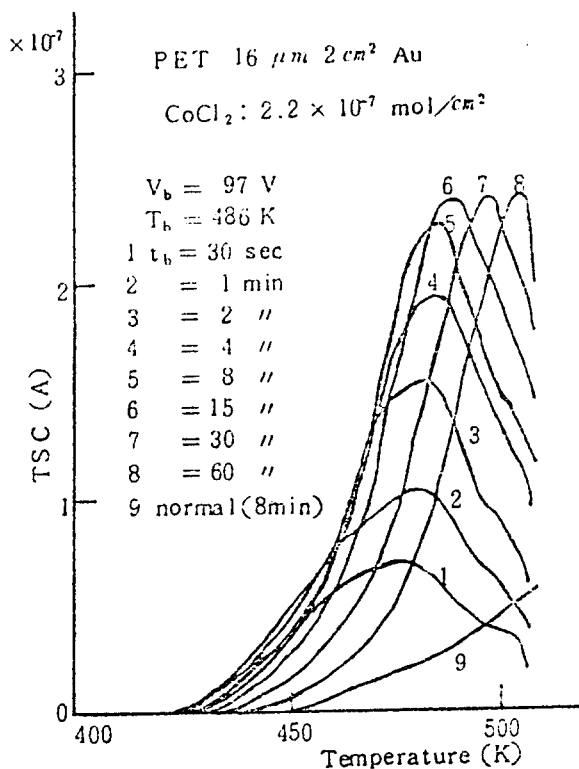


그림 5. PET의 TSC에 대한 $CoCl_2$ 汚染의 영향
 Fig.5. Effect of $CoCl_2$ contamination to TSC of PET

시하였다. 오염량이 많을수록 피이크가 커졌으며 D피이크의 크기는 Co 이온량에 대응함을 알 수 있다.

3. 分極時間 의존성

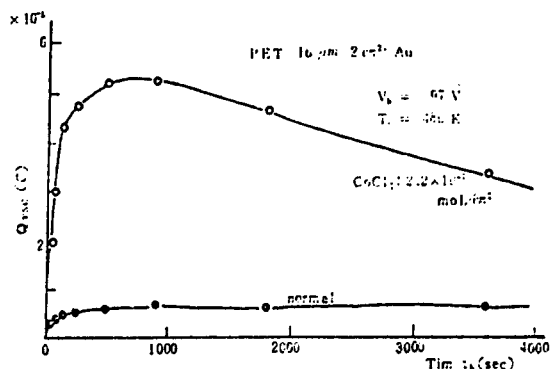
汚染試料의 TSC D피이크의 t_b 의존성을 그림 6 (a) 에 표시하였다. t_b 가 길어질수록



(a) 汚染 PET의 TSC時間特性

피이크는 커지며 15분에서 거의 포화되고 피이크온도 T_m 은 시간과 더불어 고온쪽으로 이동하는데 미오염시료는 510K 이하에서는 피이크가 생기지 않는 것으로 보아 510 K 보다 높은 온도에서 피이크가 있는 것으로 생각된다.

이 사실에서 오염되면 피이크가 低溫쪽으로 이동시키는 새로운 캐리어가 도입된 것으로 생각된다. TSC電荷量 Q_{TSC} 의 t_b 특성을 그림 6 (b) 에 표시하였다. t_b 가 길어지면 Q_{TSC} 가 감소하는 것은 피이크가 고온쪽으로 이동하여 510 K이하에서는 전하가 충분히 해방되지 못했기 때문이다.



(b) 汚染 PET의 TSC電荷量 時間特性

그림 6. 汚染 PET의 TSC와 TSC電荷량의 時間特性

Fig.6. Characteristics of time for TSC and charge quantity of contaminated PET

4. 熱刺戟表面電位特性

$CoCl_2$ $1.6 \times 10^{-7} mol/cm^2$ 로 표면을 오염시킨 시료의 TSC와 TSSP특성을 그림 7에 표시하였다.

TSC D피이크에 대응하는 TSSP가 나타나지 않는 것은 可動이온의 중성화 현상이 생긴 것이다.9)

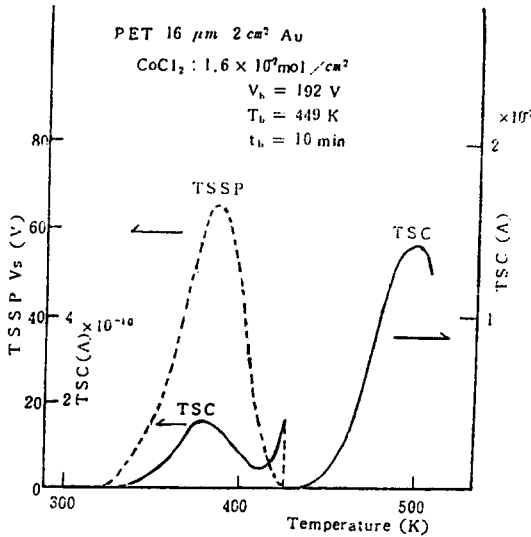


그림 7 汚染 PET의 TSC와 TSSP
Fig.7. TSC and TSSP of contaminated PET

4. 檢 討

4-1. 汚染效果와 可動이온

金屬鹽化物로 오염시킨 PET에서 可動이온의 中性화에 關여된 TSC D피이크가 커진 것은 表面에 汚染된 物質이 열처리로 PET의 高분자 속으로 침투되며 高온이 될수록 自由 體積이 커져 이온이 이동하기 쉽기 때문이다.¹⁰⁾

일반으로 可動이온의 起源은 重合 縮重合과정에서 混入 觸媒殘渣⁷⁾⁸⁾인데 실험결과에서 오염으로 TSC 피이크가 온도에 의해서 차이가 생겼다.

이것은 오염으로 中性이온의 解離現象에서 새로운 再이온화 레벨이 생긴 것이다. 다시말하면 내부에 침투된 汚染物質이 可動이온을 증가시키는 과정에서 汚染物質 자신이 분해되며

正·負이온 즉 本 실험에서는 金屬이온과 鹽素이온이 PET속 導入된 것이다.

이렇게 導入된 이온은 TSC D피이크가 저온쪽으로 이동하는데 既存이온 보다 얇은 再이온화 레벨을 갖는다고 생각된다.

4-2. 定常電氣傳導機構와 汚染效果

고온에서 PET의 전기전도에 關여하는 荷電粒子는 주로 벌크속 到는 이온이지만 總量은 限定이 있다고 본다. 즉 전개 때문에 이동된 이온이 電極界面에서 中性화되여 축적된다면 可動이온은 시간이 지나면 高갈되여 전류는 흐르지 못할 것이지만 실험결과 是 可動이온이 公급되고 到다.

여기서는 中性화이온이 확산으로 내부에 到돌아가 재차 解離되여 可動이온으로 되는 周期的 과정을 고려하여 定常電氣傳導機構를 검토한다.

그림 8에서 유전체중 到 새로운 粒子의 발생

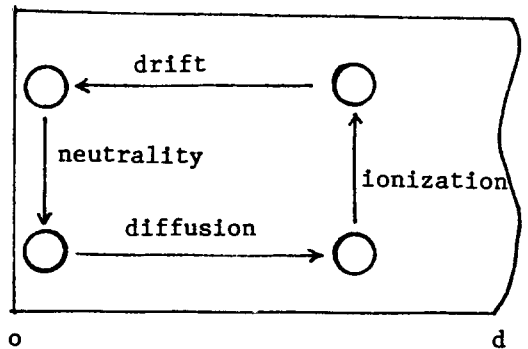


그림 8. 이온의 電氣傳導 모델
Fig.8. Electrical conduction model of ion

이나 소멸이 없다면 단위면적당 到 이온과 中性입자의 總수 N_T 는 일정하므로 $N^T = \int_0^d n_i(x) dx$

$+ \int_0^d n_0(x) dx$ 이고 低電界와 高電界에서 電流의 近似解는

$$\left. \begin{aligned} I &= \gamma \frac{e N_T}{d} u_i E \\ I &= e N_T W_i \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

단, γ : 중성화율 W_i : 이온화율로 되어 低電界에서는 ohm則이고 高電界에서는 서브·리니어 특성이다.

그림 2에서 미오염 및 1.1×10^{-7} 오염시료의 可動이온량을 Q_{TSC} 의 포화치라 하면 $e N_T = 4 \times 10^{-6}$ 및 $1 \times 10^{-5} C/cm^2$ 가 얻어진다. 또 $\gamma = 1$ 이고 중성입자 및 이온의 확산정수 D, D_i 가 같다면 식(1)과 실측특성에서 $\mu_i = 2.8 \times 10^{-8} cm^2/Vs$ $W_i = 1.3 \times 10^{-2} I/S$ 이 된다. 이 정수를 이용하여 계산한 $I-V$ 특성이 그림 9 (점선)이다. 실측 특성은 고전계에서 전류가 스텐딩·업 (Standing up) 하는 것 외는 계산특성과 잘 맞는다.

고전계측의 스텐딩·업은 W_i 에 Poole Frenkel 형의 전계의존성을 도입하면 설명된다.¹¹⁾¹²⁾

그런데 그림 3 (실선)에서 Al 전극때의 전류가 Au Ag 때 보다 작은 이유는 界面에서 중성화율이 금속에 따라 다르기 때문이다.

電荷量이 Al은 Au의 0.1 배이므로 계면에서 중성화도 같은 정도로 어렵다고 보고 $\gamma = 0.1$ $eN_T = 1 \times 10^{-6} C/cm^2$ 로 계산하여 그림 9 (실선)에 표시하였다. 고전계에서 전류 증가를 독립된 전자성 전도로 보고 $I = 1 \times 10^{-8} V$ 를 가산하여 해석한 것인데 그림 3의 실험결과와 잘 맞는다. 그래서 유전체의 이온이동위의 모델에 따른다고 보고 Au Al 전극에 대응해서 $\gamma = 1.0$ 및 0.1 때의 粒子分布를 비교한다.

그림 9는 ohmic에서 서브·리니어 특성 까

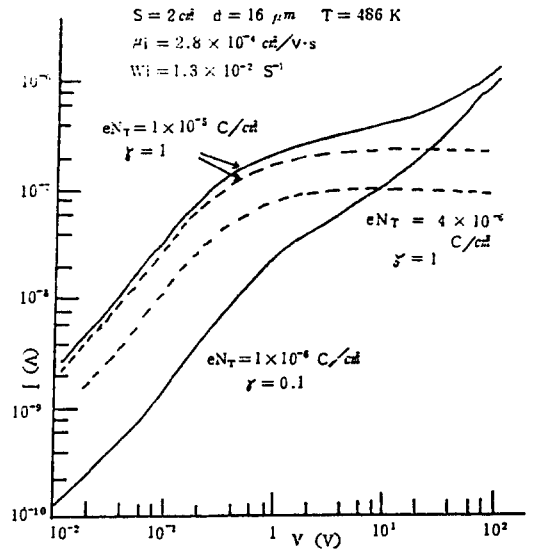
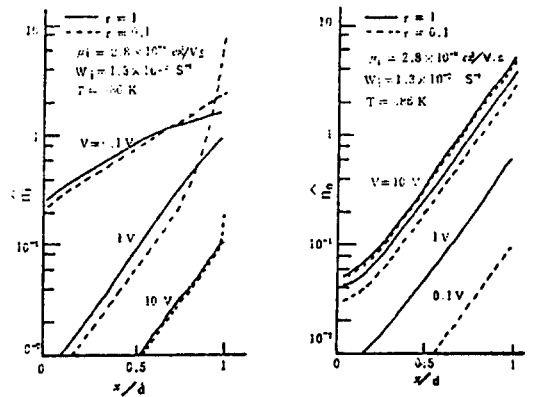


그림 9. $V-I$ 特性의 實驗曲線
Fig.9. Experimentation curve and calculation curve for characteristics of $I-V$



(a) 이온分布 (b) 中性分布

그림 10. 이온 및 中性粒子的 分布圖
Fig.10. Distribution diagram of ions and neutral particles

지 $V=0.1, 1, 10V$ 때의 이온 및 중성입자 분포인데 低電壓에서는 이온분포가 거의 균등하지만 전압이 높아지면 계면에 치우치며 더 높아지면 이온이 중성화되어 감소하였다. 이온 분포차는 $x=d$ 에 가까울수록 뚜렷하며 입자분포는 低電壓에서는 γ 의 차가 확실하지만 高電壓에서는 차가 없어졌다.

이온전류는 식 (1)에서

$$I = \gamma en_i(d)\mu_i E \quad (2)$$

로 쓸 수 있다.

즉 $x=d$ 에서의 이온밀도가 이온 전류를 결정한다. 이 계면에서 粒子密度를 계산한 것이 그림 11인데 低電壓에서는 거의 일정 하

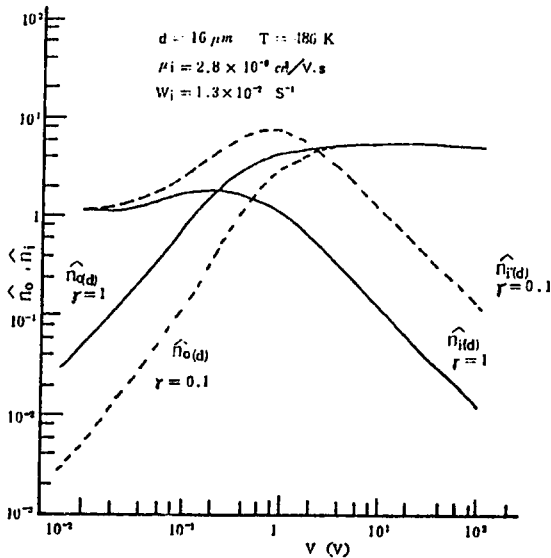


그림 11. 電極界面 ($x=d$)와 粒子密度
Fig.11. Particle density at electrode interface($x=d$)

로 전류는 電界에 비례하고 중간 영역에서는 전압과 더불어 이온밀도가 증가하며 $\gamma=0.1$

때 뚜렷하고 식 (2)에 대입하면 ohm則 이상의 전류-전압 특성이 된다. 이것은 그림 3의 Al 전극특성을 설명한다고 생각된다. 高電壓에서는 $n_i(d) \propto V^{-1}$ 으로 이온밀도가 감소되므로 전류는 전압에 대해서 일정하게 되며 또 $n_0(d)$ 는 $V > 1V$ 에서 거의 일정한데 이것은 중성화이온에 기인하는 D피크 전하량이 $V > 1.5V$ 에서 거의 포화되는 실험결과와 잘 대응되므로 이 모델로 실험특성을 定性的으로 설명할 수가 있다. 즉 可動이온의 周期的 運動에 기인하는 定常電氣傳導機構의 타당성은 입증되었다.

4. 結 論

본 논문은 전기전도 현상을 중심으로 金屬鹽化合物로 오염시킨 PET 중의 이온의 거동과 汚染의 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 金屬鹽化合物에 오염된 PET의 TSC D 피크가 증가된 것은 오염으로 導入된 可動이온의 중성화 현상에 기인된 것이다.

2. 電極界面에 도달한 이온은 중성화 하는데 이 現象은 未汚染試料보다 두드러지게 관측되었다.

3. 高溫에서 오염 PET는 定常電流-電壓特性이 서브·리니어 특성이며 可動이온의 중성화 현상과 밀접한 관계가 있다.

4. 可動이온의 周期的 運動에 기인한 電氣傳導 모델의 타당성이 입증되었다.

5. 高分子속에 비교적 쉽게 이온이 導入되는 것은 각 방면의 연구 응용에 유용해야 할 것이다. 그러나 物理化學의 分析方法을 併用해야 될 것으로 생각된다.

參 考 文 獻

- 1) A. Van., Hipped, E.P. Gross et al; *Phys. Rev.* **91**, 568(1953)
- 2) A. Van., Hipped; "*Dielectric and Wates*" John Willy & Sons, New York NY, p. 228(1954)
- 3) 電氣學會雜誌, 「最近の絶縁材料」特集, 95-5(1975)
- 4) 宮入; (日) 電氣學論誌, **103-A**, 203(1983)
- 5) L.E. Amohorski; *J. Polym. Sci.* **62**, 331 (1962)
- 6) 金子, 日野; (日) 電氣學會全國大會誌, 240, 241(1980)
- 7) 日野, 金木; (日) 電氣學論誌, **93-A**, 449 (1973)
- 8) 三宅, 中西; 「特許公報」昭 32-6291
- 9) 金子, 山下, 日野; (日) 電氣學論誌, **100-A**, 197(1980)
- 10) T J. Somonstime, M.M. Perlman; *Phys. Rev.* **B-12**, 4434(1975)
- 11) 宮本, 紫山; 「高分子化學」 **29**, 301(1971)
- 12) 金子, 日野; (日) 電氣學論誌, **101-A**, 117 (1981)

(1987년 12월 31일 접수)