

OPP필름의 부정저항 특성과 발진 현상

Negative Resistance Characteristics and Oscillation Phenomena of Oriented Polypropylene Film

金 貴 烈* · 李 準 雄**
(Gwi-Yeol Kim · Joon-Ung Lee)

Abstract - In this paper, the electrical conduction phenomena of oriented polypropylene film were studied. Especially, as for the range of negative characteristics, it is observed that as increasing ambient temperature, the characteristics are shifted gradually towards the low intensity side of applied field with the decreasing width of the range as well as the fact that the current oscillation takes place at the both transition points of the characteristics. Finally, it is also suggestive that the oscillation characteristics observed on the negative resistance range of the biaxially oriented specimen show the possibility to utilize it as active element materials.

Key Words : · **Oriented Polypropylene**(이출 연신 폴리프로필렌) · **Negative Resistance**(부정저항)
· **Electrical Conduction**(전기전도) · **Oscillation**(발진)

1. 서 론

폴리프로필렌은 1953년 이탈리아 Natta교수와 Montecatini사의 공동연구에 의해 만들어진 고분자수지이며, 비극성 탄화수소로서, 뛰어난 전기절

연성과 다른 범용수지에 비해 비교적 우수한 내열성 및 우수한 유전특성을 지닌 수지로서 현재는 전력용 콘덴서, 조명기구 및 배선재료, 전선과 전화선의 피복용등 그 사용처가 점차로 넓어지고 있는 재료이다[1, 2]

한편 근간에는 수종의 고분자재료에서 전기전도 현상 중 어느 임계전계 값에서 매우 흥미로운 부정저항 특성과 발진 현상이 관측된 사례가 있으며, [3, 4, 12, 13]재료에 따라 이 현상에 대해 약간의 물성적 해석들이 단편적으로 소개되고 있는

*正 會 員 : 韓國電氣研究所 電氣材料研究部 絶緣材料研究室 先任研究員 · 工博

**正 會 員 : 光云大 工大 電氣工學科 教授 및 産業情報大學院長 · 工博

接受日字 : 1991年 9月 30日

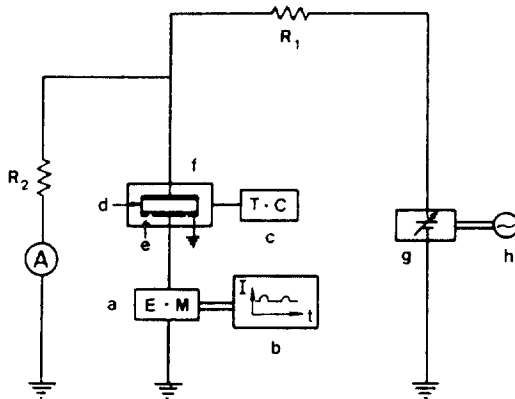
1次修正 : 1992年 1月 23日

데, 즉 1964년 Weinreb[5], 1967년 Swan[6] 및 1976년 Toureille[7] 등이 PE, PS, PMMA 등의 시료에서 이와같은 현상들을 관측하고 연구결과를 각각 보고하였다.

본 논문에서는 특히 부성저항 영역과 더불어 나타나는 발진현상의 존재에 대해서도 관심을 갖고 연구한 결과, oriented polypropylene 필름에서도 이와같은 현상이 확인되었으며, 특히 발진현상은 부성저항 영역의 시·종점에서 관측된다는 사실이 명백하였고, 부성저항영역의 해석에 대하여는 새로운 이론적용을 제안하였다. 이축연신 폴리프로필렌에 대한 이와같은 연구보고는 아직 없는 것으로 사료되며, 이 부성저항 특성과 발진현상은 무엇보다도 이 재료가 장차능동소자로서의 이용 가능성이 크게 기대된다는 견지에서 매우 주목이 되므로 이것에 대한 물성적 근거를 규명하는 일은 시기에 적절한 중요한 문제로 생각된다.

2. 실험

본 연구에 사용된 실험장치는 그림1과 같으며 시편으로는 먼저 두께 15[μm]인 Oriented Polypropylene(MD : 450[%], TD : 800[%]) film 을 시료로 선정하여 양면을 벤젠으로 깨끗이 닦은 다



- (a) Electrometer
- (b) Recorder
- (c) Tem. Controller
- (d) Specimen
- (e) Oil
- (f) Cell
- (g) DC H.V. Power Supply
- (h) A·V·R

그림 1 실험장치의 블럭선도
 Fig. 1 The block diagram of experimental apparatus.

음 Al전극을 사용하였다.

다음 oven내에 설치된 Paraffin Oil속에 장치된 전극사이에 시료를 삽입하고 온도 0~200[°C]까지 조절 가능한 Temperature Controller(Shimaden, Japan)를 사용하여 원하는 온도에 조정후, DC HV Power Supply(Peschel Instrument, USA)로부터 전계를 인가한 후 Electrometer(Keithley, USA)로서 전도전류를 관측하며, Recorder에 기록하였다.

3. 결 과

그림2는 두께 15[μm]의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 온도 15[°C]와 25[°C], 전계 10~300[MV/m]사이에서 관측한 전도전류인데, 이때 사용된 전극면적은 19.63[cm²]이다. 이 그림에서 보면, 전도전류는 온도에 크게 의존하고 있으며, 전계의 증가와 더불어 각각 다른 전도기구에 의한 특성을 갖는 영역으로 나뉘어지고, 제Ⅲ영역은 부성저항 특성이 나타나는 것으로 확인되었다.

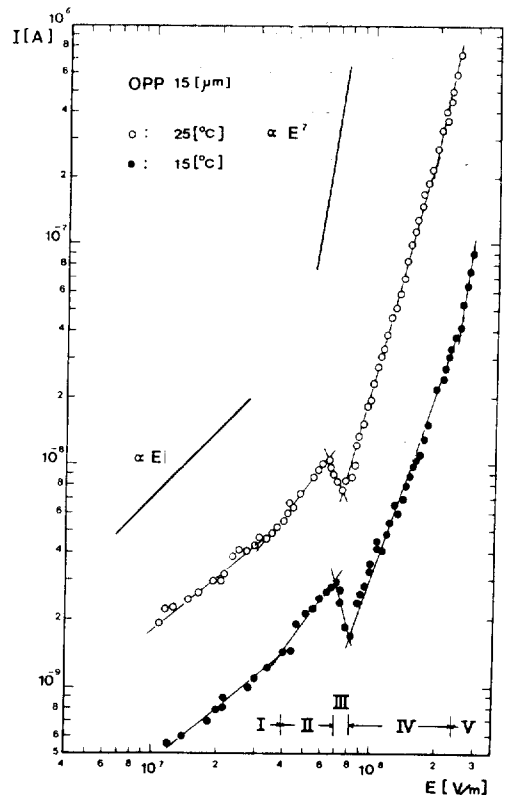


그림 2 OPP의 전도전류
 Fig. 2 Conduction current of OPP.

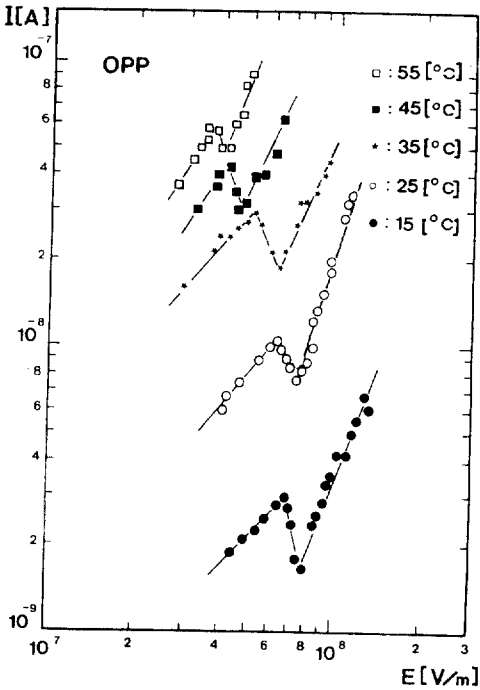


그림 3 OPP의 부정저항 영역
Fig. 3 Negative resistance region of OPP.

한편, 그림3으로 부터 부정저항 특성은 온도 상승과 더불어 저전계로 이동하여 가며 그 폭은 점차 감소하고, 절연 파괴전압도 온도상승과 더불어 낮아짐을 알 수 있다. 그림5(b)은 온도 25[°C], 부정저항 특성 영역인 전계 74[MV/m]에서 관측된 전류의 발진현상이다. 이 발진의 형태는 측정 온도 및 인가한 전계에 따라 독특한 형태를 나타냄을 알 수 있었으며, 전도기구의 전이점이 되는 즉 부정저항 특성 영역이 시작되는 점과 끝나는 점에서 쉽게 관측되었고, 전류발진의 주기는 전계가 상승할수록 감소하였다.

4. 토 의

4.1 부정저항 특성

그림2의 제Ⅲ영역에서는 온도 15[°C], 전계 70[MV/m]에서 부정저항특성이 나타나고 있으며, 이와 같은 현상은 주지하는 바와 같이 tunnel 다이오드, Gunn다이오드와 같은 반도체 소자에서도 관측되며, 이 특성은 바로 고속스위칭, 초고주파 발진등에 이용될 수 있는 중요한 현상이다.

따라서 본 연구에서는 고분자 재료에서 나타나는 부정저항 특성에 관심을 두고 자세히 살펴보기 위해 OPP필름에서 보이는 이 현상을 전계와 온도에 따라 특성들이 어떻게 변화하는지를 그림3에 나타내었다. Toureille씨는 다음과 같은 원인으로 인해 부정저항이 나타난다고 설명하고 있다. 즉 MIM (Metal-Insulator-Metal) 구조의 유전체에 인가전압이 높아짐에 따라 전극에서의 접촉주입전류가 시료내의 벌크전류보다 많으면, 다시 말해서 음극으로부터 시료내로 전자의 주입이 과다할 때는 음극부근의 공간전하 밀도가 증가하므로 전도전류는 공간전하제한전류로 되어, 이때의 전류치는 트랩의 존재에 민감한 영향을 받기 때문에 결과적으로 전계의 증가와 더불어 전류값은 줄어들게 되어 부정저항 특성이 나타난다고 보고하고 있다. [7]

그러나 부정저항이 나타나는 원인에 대하여 다른 이론을 생각해 볼 수도 있다. [12] 즉 부정저항 특성이 나타난다는 것은 인가 전압에 의해 제어될 도전율의 감소를 의미하며, 또한 도전율 $\sigma=en\mu$ 에서 공간전하전류라 하더라도 전하의 밀도 n 의 값이 일정하다면 결과적으로는 이동도 μ 의 감소로 설명되어야 한다. 따라서 μ 의 감소가 크게 일어날 때에는 그 정도에 따라 부정저항도 나타날 수 있다고 생각된다. 지금 이와같은 견해에 따르면 그림3의 부정저항 특성은 이동도 μ 의 급격한 감소를 의미한다고 해석하고, 그 이유에 대하여 고찰해보고자 한다.

반도체에서 Gibbons의 이론에 의하면 전계의 증가와 더불어 고전계에서 전자들 사이나 또는 전자와 격자원자 진동과의 충돌에 의한 상호 작용의 급격한 증가로 인하여, 전자의 드리프트 속도 v_d 가 전자의 열운동속도 v_{th} 보다 더 커지려고 할때, 열용량이 큰 주위온도에 지배되어 v_d 의 상한은 v_{th} 로 제한받게 된다. [8] 따라서

$$v_d = v_{th} \{1 - \exp(-E_n/E_c)\} = \mu E \quad (4-1)$$

단, E_c =임계전계 (critical field)

에 따라 포화값에 접근하게 된다고 한다.

이와같은 관계 때문에 부정저항영역에서와 같은 고전계에서는 이동도가 급격히 줄어들기 시작할 수도 있다.

또 이 그림들로부터, 이 부정저항영역은 온도에 크게 의존하여 OPP필름의 온도 15[°C]일때 전계 70[MV/m]에서 나타났던 것이 온도 55[°C]로 상승함에 따라 부정저항 영역이 시작되는 전계는 38[MV/m]로 변화함을 알 수 있다. 한편 온도상

승과 더불어 부정저항 특성이 나타나는 전계영역의 폭도 좁아지고 있음을 관측할 수 있다.

이와같은 현상을 자세히 고찰하기 위해서 Gibbons의 이론을 다시 검토해 보기로 한다. 부정저항특성은 식(4-1)에서 $v_a = \mu E$ 가 포화되어 일정해지는 전계부근에서 일어나며, 임계전계 E_c 가 일정할때, 열운동속도 $v_{th} = \sqrt{3kT/m}$ 이므로 식(4-1)은

$$\text{const}/\sqrt{T} = 1 - \exp(-E_n/E_c) \quad (4-2)$$

단, E_n : 부정저항이 나타나는 전계로 표시할 수 있다.

식(4-2)로 부터 온도 T 의 증가는 부정저항이 나타나는 전계 E_n 이 감소하여야 함을 알 수 있다.

또한 이를 근거로 어떤 온도에서 나타나는 부정저항 영역을 기준으로하여 온도상승에 따른 부정저항영역을 예측하기 위하여 온도 T 의 미소변화분 ΔT 와 E_n 의 미소변화분 ΔE_n 과의 관계식을 구하면 다음과 같다.

즉, 식(4-2)에서 양변의 대수를 미분하면

$$\Delta E_n = -\frac{\Delta T E_c}{2T} \left\{ \exp\left(\frac{E_n}{E_c}\right) - 1 \right\} \quad (4-3)$$

이 되는데, $\exp(E_n/E_c) \gg 1$ 이라 볼 수 있으므로, 식(4-3)은 식(4-4)로 다시 쓸 수 있다.

$$\Delta E_n \approx -\frac{\Delta T E_c}{2T} \exp\left(\frac{E_n}{E_c}\right) \quad (4-4)$$

따라서 본 연구에서 부정저항 영역의 전계를 이론적으로 알아보기 위해서 V_a/V_{th} 의 실험적 오차를 3[%] 정도로 가정하면 $\exp(E_n/E_c) = 0.03$ 이 되며, 그림3에서 온도가 15[°C]일때, E_n 의 값 70[MV/m]를 기준으로 하면 25[°C]일때, 식(4-4)로 부터 $\Delta E_n = -11.18$ [MV/m]이므로 $E_n = 58.8$ [MV/m]가 얻어진다.

또 동일한 방법으로 계산하면, 온도 35[°C]일때, 55.8[MV/m]가 된다. 따라서 온도 45[°C]와 55[°C]에서는 각각 44.2[MV/m] 및 35.9[MV/m]의 전계를 예측할 수 있다.

OPP필름에서 부정저항영역의 전계값을 실험적으로 얻은 값과 이상에서와 같은 이론적으로 구한 값을 표1에 나타내었다.

그리고 그림3에서 온도의 증가와 더불어 부정저항 특성이 나타나는 전계영역의 폭이 좁아지고 있음을 알 수 있다.

이와같은 현상은 부정저항 특성영역에 이어서 Schottky전도전류가 흐르므로, 쇼트키의 방출전류식

표 1 온도에 따른 부정저항 개시전계의 이론치와 실험치

Table 1 Theoretical and experimental electric field of negative resistance appearance due to temperature.

Specimen Temp.	OPP	
	Experimental	Theoretical
15[°C]	70[MV/m]	70
25	66	58.8
35	52	55.8
45	42	44.2
55	38	35.9

$$J_s = AT^2 \exp\left(\frac{\beta_s E^{1/2} - \phi_D}{kT}\right) \quad (4-5)$$

단, $\beta_s = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$

로 부터, 전류 J 가 일정하다고 가정하면,

온도 T 의 증가는 전계 E 의 감소와 등가적 효과를 가지므로, 따라서 부정저항특성이 나타나는 전계의 값은 줄어들고 그 폭도 좁아지는 것으로 생각된다.

4.2 발진 현상의 검토

고분자 재료에 직류전압을 인가한 경우 전류발진이 나타나는 현상은 이미 지적한 바와 같이 Weinreb와 Swan등과 같은 학자들에 의해 보고되고 있다. 즉, 1964년 Weinreb등은 시판되고 있는 스티렌 단량체를 정제하여, 산소를 제거하고 중합시킨 폴리스티렌(polystyrene)에 직류고전계를 인가하면 1[MV/m]의 전계부근에서 전류발진이 일어남을 관측하였고, 1967년 Swan은 첨가물을 포함하지 않은 시판되고 있는 폴리에틸렌에서 옥화나트륨 수용액에 옥소를 가한 전해액을 전극으로 사용하여 측정을 하였다.

또 1970년 Tanaka는 PE에서 광전류의 관측에서 발진현상을 확인하였으며, 1976년 Toureille는 PE, PMMA, PS등의 고분자물질에서 전기전도현상의 연구로부터 발진현상이 부정저항특성 및 절연과괴적전의 영역에서 나타남을 보고하고 있다.

한편 고분자 재료에서 나타나는 이와 유사한 전류의 발진현상은 1966년 M. Kikuchi가 Si반도체에서 deep level의 존재에 관련하여 발생한다는 사실을 확인하였고, T. Yasukawa등은 DdS의 도전과정에서도 확인하고 있다. [9, 10]

이미 그림2의 OPP필름의 전기전도현상에서 부

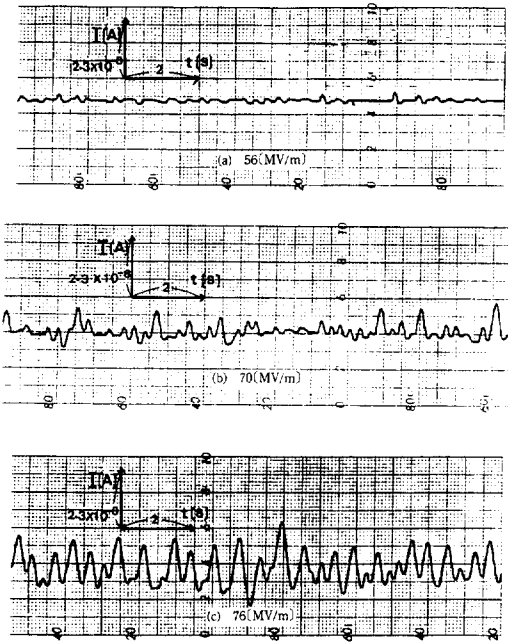


그림 4 15[°C]에서 OPP필름의 전류발진
 Fig. 4 Current oscillations for OPP film at the temperature of 15[°C].

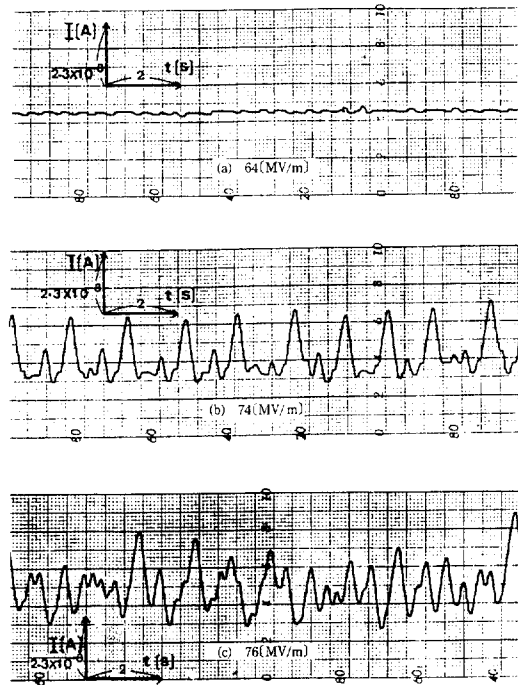


그림 5 25[°C]에서 OPP필름의 전류발진
 Fig. 5 Current oscillations for OPP film at the temperature of 25[°C].

성저항특성이 나타남을 확인하였으며, 부성저항특성의 온도의존성을 좀더 확실히 살펴 보기 위하여 관측하던중 각 부성저항특성 영역의 각 부분에서 나타나는 전류 발진현상을 수록한 것이 그림 4~8이다.

지금 그림4은 15[°C]에서 관측한 결과이며, 부성저항 특성이 나타나기 직전의 전계 56[MV/m]에서는 (a)에서 알 수 있는 바와 같이 전류의 발진은 거의 나타나지 않으나, 부성저항이 시작되는 70[MV/m]의 전계에서는 (b)에서와 같이 발진이 일어나고 있으며, 또 (c)는 전계 76[MV/m]에서의 발진전류형태인데, 이 특성들로 부터 발진전류의 진폭은 전계상승과 더불어 상당히 커져 나감을 알 수 있다.

또 그림5은 25[°C]에서 관측한 결과이며, (b)에 표시되어 있는 바와 같이 전계 74[MV/m]에서 관측된 전류의 진동은 거의 규칙적인 주기를 나타내고 있으며, 76[MV/m]에서 관측된 (c)의 특성에서는 전계의 상승과 더불어 주기는 상당히 감소될

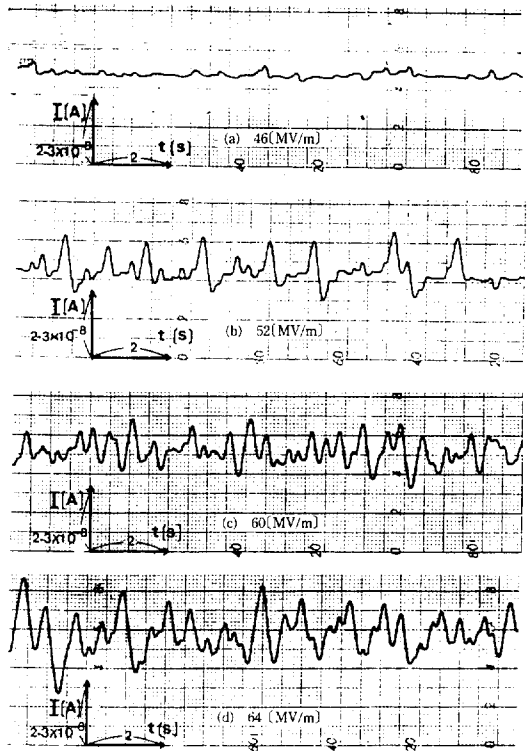
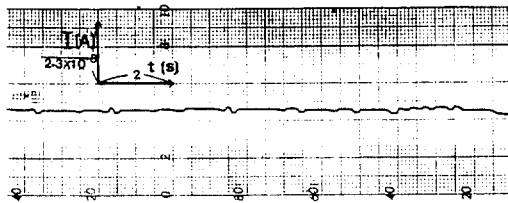
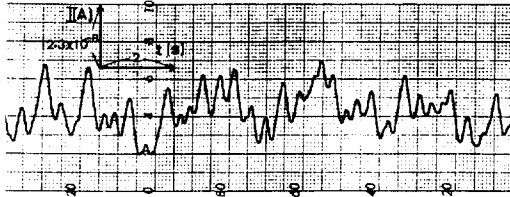


그림 6 35[°C]에서 OPP필름의 전류발진
 Fig. 6 Current oscillations for OPP film at the temperature of 35[°C].



(a) 36(MV/m)



(b) 42(MV/m)

그림 7 45[°C]에서 OPP필름의 전류발진
Fig. 7 Current oscillations for OPP film at the temperature of 45[°C]

뿐만 아니라 형태도 상당한 변조를 받고 있음을 보이고 있다.

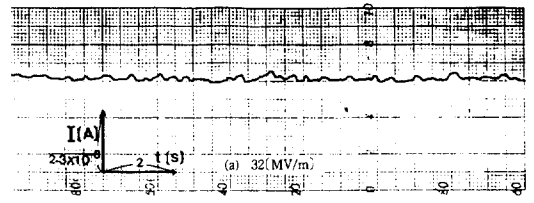
따라서 전계가 높아질수록 저전계에서 나타난 규칙적인 전류발진이 불규칙하게 진동하는 것을 알 수 있다.

다음 그림 6~8은 온도 35[°C], 45[°C] 및 55[°C]에서 관측된 전류발진특성들의 형태이며, 앞서 검토한 결과들에서와 같이 전계의 증가와 더불어 발진의 주기는 감소하고 진폭은 증가해감을 알 수 있으며, 전류-전계특성의 기울기에서 대단히 갑작스런 변화가 생기는 전이점 즉, 부성저항 특성이 시작되는 점과 끝나는 점에서 발진의 관측이 용이함을 확인하였다.

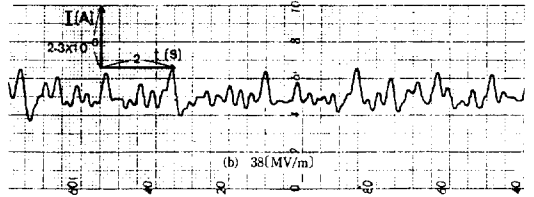
일반적으로 부성저항특성영역에서 전류발진현상이 일어나는 이유로서는 시료내의 벌크전류(I_b)가 주입전류(I_c)보다 적어지면 전극으로부터 주입된 캐리어는 전극부근에서 전극과 같은 극성의 공간전하를 형성하며, 결과적으로 전극의 전위는 변동을 받아 전극으로부터의 주입은 제한되며 동시에 일단 주입된 공간전하는 낮은 이동도이나 서서히 반대편 전극쪽으로 이동하여 감소로써 공간전하효과는 감소되어 다시 주입이 왕성하게 된다.

이와같은 과정의 반복이 일어남으로써 이 영역에서 발진현상이 발생하는 것으로 해석된다.

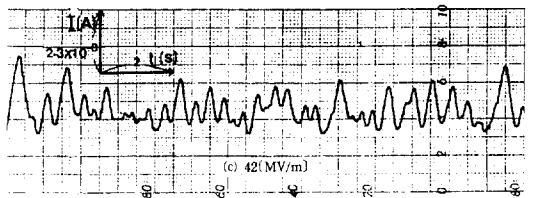
고분자 재료에서 이동도의 측정은 그 값이 대단히 적기 때문에 어려운 문제의 하나이다. 그러나



(a) 32(MV/m)



(b) 38(MV/m)



(c) 42(MV/m)

그림 8 55[°C]에서 OPP필름의 전류발진
Fig. 8 Current oscillations for OPP film at the temperature of 55[°C].

그림5 (b)에서와 같이 전류발진이 일어난 경우, 캐리어 이동도(μ)와 주기(T)와의 관계식으로 부터

$$\mu = \frac{d}{T \cdot E} [\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$$

단, $T : 1.4\text{s}$, $d = 15\mu\text{m}$

로 구할 수 있다.

OPP필름의 온도 25[°C], 전계 74[MV/m]에서 $\mu = 1.44 \times 10^{-13} [\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$ 를 얻었는데, 이 값은 L. Brehmer[11]가 LDPE에서 구한 $\mu = 4 \times 10^{-13} [\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$ 와 Toureille가 PE에서 보고하고 있는 $\mu = 10^{-13} [\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$ 와 잘 일치하는 값으로 평가된다.

5. 결론

두께 15[μm]의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 시료로 선정하여 온도와 전계의 변화에 따른 부성저항과 발진현상으로부터,

1. 온도의 증가에 따라 부성저항의 폭은 감소하고, 그 영역은 저전계로 점점 이동하였으며
2. 부성저항 특성영역에서 전류발진이 관측되었고, 전계의 상승과 더불어 전류 발진의 주기

는 감소하였으며, 이 발진현상은 전류-전계 특성곡선의 전이점에서 쉽게 관찰되었다.

3. 온도 25[°C], 전계 74[MV/m]일때, 전류발진의 주기로부터 구한 이동도는 1.44×10^{-13} [m²/V.s]이다.

참 고 문 헌

[1] Y. Inuishi et al, "Electrical Conduction in Polymers," Jap. J. Appl. Phys, Vol. 49, No. 3, pp. 212~227, 1980

[2] M. Mucha and M. Kryszewski, "The Effect of Morphology on Thermal Stability of Isotactic Polypropylene in Air," Colloid & Polymer Sci., Vol. 258, pp. 743~752, 1980

[3] N. Swaroop and Paul Predecki, "Low-Frequency Current Oscillation in Polymer Films at High DC Fields," J. Appl. Phys., Vol. 42, No. 2, pp. 863~864, February, 1971

[4] T.W. Hickmott, "Electron Emission, Electroluminescence, and Voltage-Controlled Negative-Resistance in Al-Al₂O₃-Au Diodes," J. Appl. Phys., Vol. 36, No. 6, pp. 1885~1896, June, 1965

[5] A. Weinreb, N. Ohana, and A.A. Braner, "Current Oscillations in Solid Polystyrene and Polystyrene Solutions," J. Chem. Phys., Vol. 37, No. 2, pp. 701~703, July, 1965

[6] D.W. Swan, "Electrical Conductivity of Iodine-Doped Polyethylene," J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 13, pp. 5051~5057, December, 1967

[7] Alain Tourelle, "High-Field Conduction and Oscillation in Polymers," J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 7, pp. 2961, 2965, July, 1976

[8] J.F. Gibbons, "Carrier Drift Velocity in Silicon at High Electric Field Strengths," IEEE. Trans. Electron Device, Vol. 14, pp. 37, 1967

[9] M. Kikuchi, "Localized Nature of the Current Oscillation in Semiconductor due to Deep Levels," J. Appl. Phys., Vol. 37, No. 11, pp. 4285~4286, October, 1966

[10] T. Yasukawa et al, "Low Frequency Oscillation in CdS Single Crystals," J. Appl. Phys., Vol. 37, No. 8, pp. 3301~3303, July, 1966

[11] L. Bremmer and M. Pinnow, "Estimation of the Charge Carrier Mobility in Low Density Polyethylene by Means of Current Oscillations," Phys. Stat. Sol. (a) 50, pp. K239~K242, 1978

[12] Kim, B-H et al. "A Study on the Negative Resistance characteristics of Polypropylene Films" KIEE Vol. 36, No. 6, pp. 38~43, June 1987.

[13] Lee, J-U et al, "Negative resistance and oscillation and Phenomena in oriented polypropylene," Conference on Elect, Insul, and Dielectric Phenomena IEEE, Oct, 1990

저 자 소 개



김귀열(金貴烈)

1959년 4월 20일생. 1982년 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1985년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 현재 한국전기연구소 전기재료연구부 절연재료연구실 선임연구원.



이준웅(李準雄)

1940년 10월 24일생. 1964년 한양대 공대 전기공학과 졸업. 1970년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1979년 France국립 Montpellier대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1990~91년 미국 Mississippi주립대 전기전산기공학과 교환교수. 현재 광운대 공대 전기공학과 교수 및 산업정보 대학원장. 당학회 평의원.