

폴리에틸렌의 高電界 電氣傳導 및 캐리어 트랩에 미치는 共重合의 효과

A Effect on the High Field Conduction and Carrier Traps in Polyethylene

유근민*, 이종호*, 이규철*

(Keun-Min Yoo, Jong-Ho Lee, Kyu-Chol Lee)

요 약

각종 monomer를 共重合시킨 PE(polyethylene)의 고전계 전기전도와 X線 誘起 TSC(X-ray induced thermally stimulated current)를 측정하고, 共重合 monomer의 영향에 대하여 검토하였다. 할로젠을 함유한 共重合 PE에서 고전계 전기전도가 억제되는것을 관찰하였다. 또, 할로젠을 함유하는 monomer를 共重合 시킨 PE의 X선 유기 TSC에서는 共重合에 의한 전자 trap은 약 0.4eV정도로 평가 된다. 이들 시료에서 절연 파괴 강도가 상승한 것은 전자 트랩이 전자의 전계가속을 억제하여, 고전계 전기전도를 억제시키고, 절연파괴강도를 향상 시킨 것으로 추측 된다.

Abstract

High field conduction, X-ray induced TSC(thermally stimulated current) and breakdown strength were measured on PE(polyethylene) copolymerized with various monomers. Copolymerization of monomers containing halogen atoms suppressed the high field conduction and increased the breakdown strength. The X-ray induced TSC measurements revealed that the copolymerization introduced electron traps of about 0.4 eV. The increase of breakdown strength and the suppression of high field conduction in comonomers containing halogen atoms were well explained in terms of trapping and scattering of free electron.

* : 울산대학교 전기공학과

1. 서론

폴리에틸렌(이하 PE라 함)은 낮은 전력손실, 높은 절연파괴강도 등 우수한 특성을 갖고 있어, 전선의 절연 등에 넓게 사용되고 있다¹⁻³⁾ 최근에는 500kV용 cable의 개발도 연구중에 있으며, 더욱 높은 절연강도와 신뢰성을 가진 절연재료의 개발에 연구를 집중하고 있다. 이 목적을 달성하기 위하여는 PE의 분자구조, 高次 固體構造를 제어하여, 재료의 본질적인 특성을 향상 시켜야 한다⁴⁻⁸⁾. Ishino등은 할로젠 원

자를 공중합하여 PE의 절연파괴 강도가 향상된다는 연구 결과를 보고하였다⁹⁾.

본 논문은 PE축체의 H원자중 일부를 전기음성도가 높고 화학적, 열적으로 안정한 할로젠 원자인 F 및 Br과 benzene ring으로 치환(comonomer, 共重合)하여, 이들의 역할을 규명하기 위하여 ethylene 共重合 PE 시료의 고전계 전기전도, 절연파괴특성, TSC, X선誘起TSC 등의 실험을 통하여, 공중합 PE의 절연파괴특성, 고

전계 전기전도에 미치는 영향, 공중합의 역할과 캐리어 트랩의 특성에 대한 연구 결과이다.

2. 시료 및 실험방법

사용한 시료는 25 μ m의 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 및 에틸렌 共重合體이다. 시료의 물리적 특성 및 공중합의 분자구조는 표 1과 같으며, Mitsubishi 油化株式会社 제품이다. 사용

표 1. 사용 시료
Tab. 1. List of specimens used.

Name	Comonomer	Content (wt %)	Density (g/cm ³)	M.F.R. (g/10min)
LDPE			0.917	1.0
BM (5)	<chem>CC(=C)OCc1ccccc1</chem>	5	0.929	1.7
PBPM (1)	<chem>CC(=C)OCc1cc(Br)cc(Br)c1</chem>	0.65	0.942	4.0
PBPM (12)	<chem>CC(=C)OCc1c(Br)cc(Br)cc1</chem>	12.2	0.97	4.9
TBPM (1)	<chem>CC(=C)OCc1cc(Br)ccc1</chem>	1.50	0.936	3.6
DBNM (1)	<chem>CC(=C)OCc1cc(Br)ccc1C9H19</chem>	1.0	0.928	3.0
TFMM (1)	<chem>CC(=C)OCc1cc(F)cc(F)c1</chem>	1	0.924	3
TFMM (15)	<chem>CC(=C)OCc1cc(F)cc(F)c1</chem>	15	0.948	3

한 comonomer (공중합)은 benzil metacrylate (BM), penta bromo methacrylate (PBPM), tri bromo phenyl methacrylate (TBPM), di bromo nonyl methacrylate (DBNM), tri fluoro methyl methacrylate (TFMM) 과 heptadeca fluoro decyl acrylate (HFDA) 으로, 각각 BM, PBPM, TBPM, DBNM 및 TFMM로 약칭한다. 시료 명칭 뒤의 괄호내 수자는 시료에 함유된 공중합의 wt% 함유량을 의미한다. 상기 필름상 시료의 양면에 Au를 증착하여 사용하였다. 증착 면적은 실험 목적에 적합하게 선택하였다.

고전계 전기전도 측정용은 上部電極 6mm ϕ , 下部電極 12mm ϕ , 절연과피강도 측정용은 上部電極 6mm ϕ , 下部電極 20mm ϕ 로 증착하였다.

전도 측정용 시료는 표면 누설전류를 방지하기 위하여, 전극하부에 guard ring을 설치하여 절연과피강도 측정용 시료에 비하여 하부전극을 작게하였다. 또, 電極端 (electrode edge)은 전계를 완화하기 위하여 상부전극을擴散端形으로 하였다. TSC 측정용 시료는 양면에 30mm ϕ 로 증착하였다.

黃銅製의 球-平板 전극계에 소정의 온도를 유지한 silicon oil에 침적하였다. 일정시간 후 상승시간 2.8GV/S의 impulse의 波頭長 5 μ sec에서 절연과피 시킨 절연과피 세기를 측정하였다. 또 과피까지의 고전계 전기전도의 측정은 직류 ramp 전압 (30V/s)를 인가하여 측정하였다. X線誘起TSC(X-ray induced thermally stimulated current)의 측정은, 진공중 단락 상태에서 -180 $^{\circ}$ C로 냉각한 시료에 X 선(35kV, 20mA)를 20분간 조사하여 캐리어를 트랩시켰다. 그후 90kV/cm의 전계를 인가하여 6 $^{\circ}$ C/min으로 승온하면서 TSC를 측정하였다. 이와 같은 방법에서 X선을 조사하지 않은 조건에서 측정된 TSC와의 差가 트랩된 캐리어에 의한 것이다¹⁰⁻¹⁴.

3. 결과 및 검토

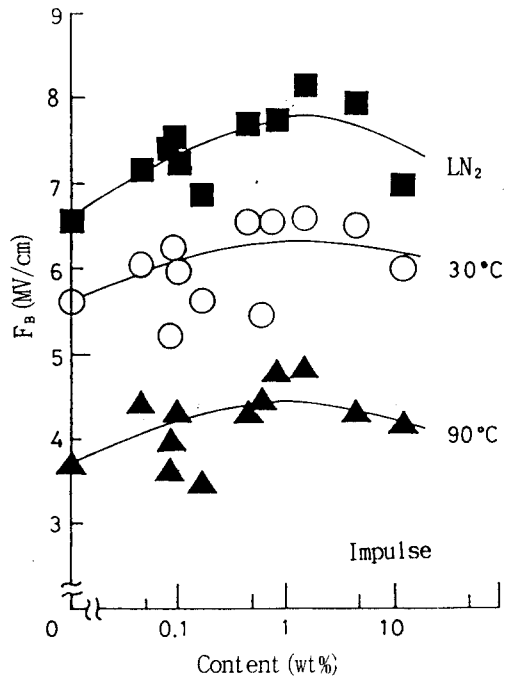


그림 1. PBPM의 절연과피 세기
Fig. 1. F_B for PBPM.

그림 1은 PBPM의 절연파괴의 세기 및 함량의 의존성이다. F_B 는 90°C, 30°C, -180°C 각온도의 1 wt% 부근에서 최대가 된다. F_B 는 그림 2와 같이 공중합의 종류에도 의존한다. 그림 1

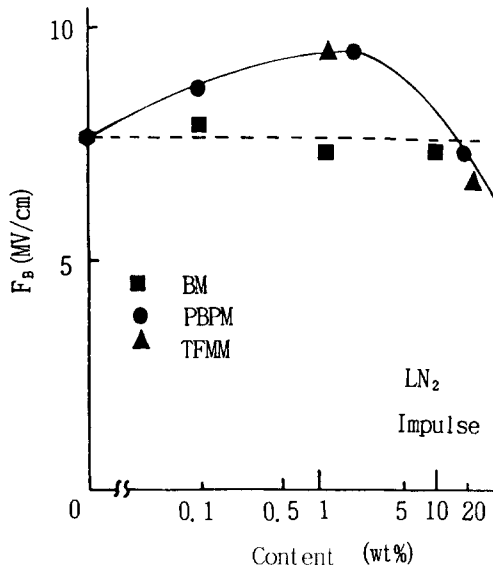


그림 2. 절연파괴세기의 공중합 의존성
Fig. 2. F_B for various copolymer.

및 그림 2와 같이 할로젠 원자를 함유하는 PBPM이나 TFMM은 F_B 를 향상 시키지만, 할로젠을 함유하지 않는 BM은 F_B 를 향상시키지 않는다. 이는 할로젠 원자의 존재가 PE의 F_B 의 향상에 큰 역할을 하는것을 시사한다.

할로젠 원자의 역할을 더욱 상세히 검토하기 위하여, 이들 共重合體의 고전계 전기전도, X선 유기 TSC의 측정을 하였다. 그림 3은 LDPE와 PBPM(1)의 전류-전계(J-F) 특성이다. PBPM의 共重合에 의하여 고전계에서의 전기전도가 현저하게 억제되어, 저전계에서의 전기전도가 약간 증가하였다. 또 그림 4는 Br을 함유하는 다른 共重合體에서도 같은 경향을 보였다. 그림 5는 TFMM의 J-F의 특성이다. 이 경우에도 공중합의 함량이 1 wt%에서는 고전계의 전기전도가 억제되었다. 그러나 15 wt%에서는 고전계 전기전도의 억제 효과는 없었으며, LDPE와 같은 정도의 전기전도를 나타냈다. 이와 같이 그림 1, 그림 2에 표시한 F_B 와 그림 3, 그림 4 및 그림 5의 고전계 전기전도의 결과는 서로 잘 대응하며, 모두 약 1 wt%에서 효과가 가장 크다.

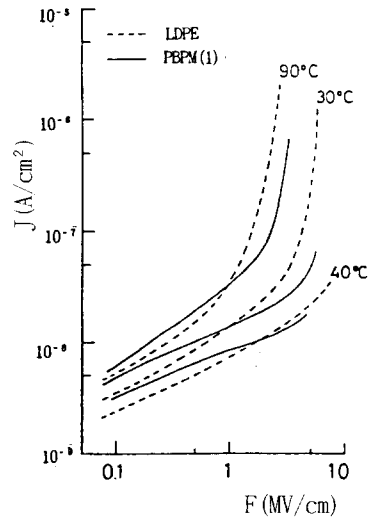


그림 3. PBPM(1)의 J-F 특성
Fig. 3. J-F characteristics for PBPM(1)

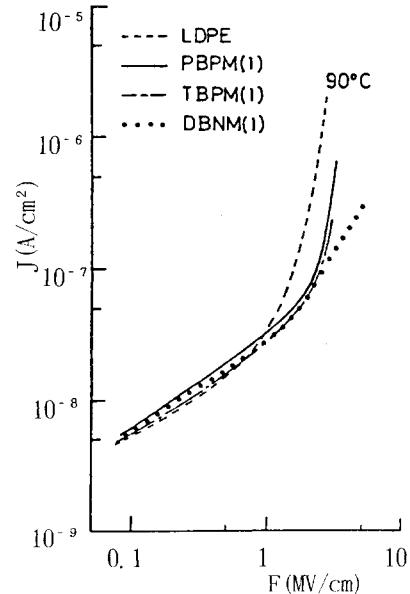


그림 4. bromo 공중합의 J-F특성
Fig. 4. J-F characteristics for bromo comonomer.

그림 6은 LDPE, PBPM(1), BM(5) X선 유기 TSC 실험결과이다. 그림과 같이 PBPM을 共重合에 의하여 -10°C 부근에서 피크가 나타나지만, BM을 共重合한 시료는 피크가 없었다. 이러한 피크의 존재는 PBPM의 共重合에 의하여 PE내에 캐리어 트랩이 도입된것으로 생각된다

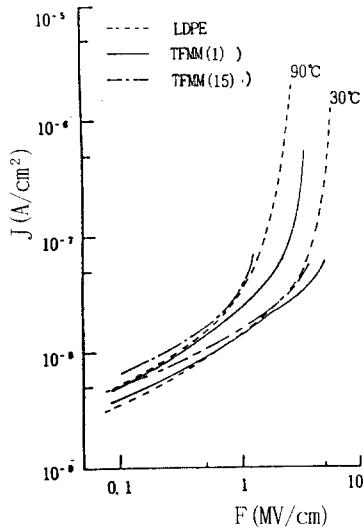


그림 5. TFMM의 J-F특성
Fig. 5. J-F characteristics for TFMM

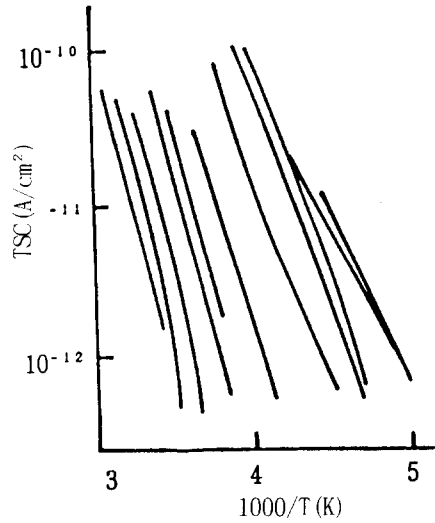


그림 7. PBPM의 partial heating 곡선
Fig. 7. Partial heating curves for PBPM.

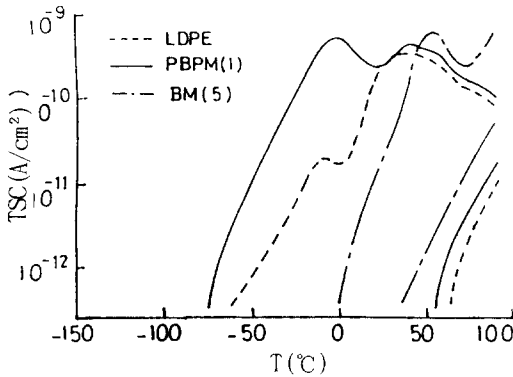


그림 6. LDPE, PBPM 및 BM의 X선 誘起 TSC.
Fig. 6. X-ray induced TSC for LDPE, PBPM and BM.

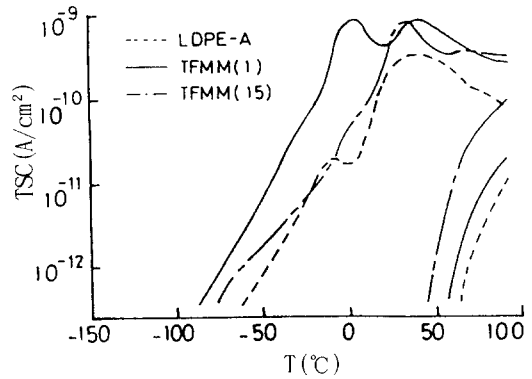


그림 8. TFMM의 X선 誘起 TSC
Fig. 8. X-ray induced TSC for TFMM.

^{12, 13}). 그림 7과 같이 이 피크를 partial heating법을 적용하여¹⁴⁾ 트랩 깊이를 평가하면 약 0.4eV가 된다.

그림 8은 TFMM의 TSC 측정 결과이다. PBPM (1)의 경우처럼 TFMM (1)에서도 약 -10°C에서 피크가 보이는 것은 電氣陰性도가 큰 F 원자가 트랩으로서 기여한것을 시사한다. 또한 이 경우에도 함량 15 wt%에서는 피크가 없었다.

이상과 같이 할로젠 원자를 함유하는 공중합은 적당량(약 1wt%)을 共重合 시키므로써 캐리어 트랩으로서 유효하게 기여되는 것을 파악하게 되었으며, 이는 공중합 함량이 고전

계 전기전도를 현저하게 억제하여 F_B 가 향상되는 것으로 추측된다. 이 결과에 의하여, 할로젠 원자를 함유하는 공중합의 작용은 다음과 같이 설명 할 수 있다. 공중합의 깊이는 약 0.4eV의 전자성 트랩으로 기여하며, -10°C 부근의 TSC 피크의 원인이 되며, 또 고전계 전기전도를 억제한다. 전자의 trapping. 또는 공중합에 의한 자유전자의 산란이 전자의 가속을 방해. 전자사태가 지배적으로 생각되는 저온영역의 F_B 가 향상된다¹⁵⁾. 한편, 고온 영역에서는 熱的원인과 전자성 파괴기구가 명확하지 않지만¹⁵⁾, 고전계 전기전도의 억제에

의한 Joule 가열의 감소, 전자 가속의 억제에 의한 열 파괴, 전자성 파괴의 세기가 향상된다. 또, 어느 공중합의 경우에도 1 wt%부근에서는 F_B 를 향상 시키지만, 약 10 wt% 이상의 고함량에서는 그 효과가 현저하지 못한것은 다음과 같이 생각된다. 이들 공중합은 PE의 비晶質部分에만 局在하지만, 고함량의 경우는 비晶質部分에 多量의 공중합 집중으로 인하여 비晶質部分의 전기적 성질이 변화하기 때문으로 생각된다. 이 점에 대하여는 계속 연구하여 규명되어야 할 부분이다.

4. 결론

PBPM, TFMM등 할로젠 원자를 함유한 공중합 PE의 고전계전기전도, 절연파괴 및 X線誘起 TSC 실험을 통하여 얻은 결과는 다음과 같다.

- (1). 폴리에틸렌에 할로젠 원자인 F 및 Br를 공중합 하므로서, 절연파괴강도는 향상되었고, 고전계 전도가 억제 되었다. 이는 공중합이 전자를 트랩 또는 산란하는 결과로 추측된다.
- (2). 공중합의 함량이 1 wt%정도에서 최대 효과가 있었다.
- (3). 공중합의 함량이 10 wt%인 多量의 공중합에서는 폴리에틸렌 비정질부분의 전기적 성질을 변화 시킴으로서 F_B 가 저하되는 것으로 추측한다.
- (4). 공중합 PE의 캐리어 트랩은 약 0.4eV로 밝혀졌다.

참고문헌

1. K. Yahagi et al: IEEE Trans. Ins. EI-18, (2), 138 (1983)



류근민

1949년 10월 28일생. 1977년 2월 홍익대 전기공학과 졸업. 1979년 8월 홍익대 전기공학과 석사. 1984년 9월 The Univ. of Alberta 연수. 1985년 12월 나고야 대학 연수. 1990년 2월 울산대학 박사 수료. 1993년 현재 경남대학 조교수.

2. T. Miztani et al: IEEE Trans. Ins, EI-21, (6), 833(1986)
3. G. Sawa et al: IEEE Trans. Ins, EI-21, (2) 841 (1983)
4. 윤문수: 고분자절연재료의 절연파괴기구에 대한 연구, 한국전기연구소(1986)
5. 윤문수: 극저온에서 절연재료의 기계적, 전기적 성질에 대한 연구, 한국전기연구소 (1986)
6. 李德出 et al: 大韓電氣學會論文誌, 36, (5) 31(1987)
7. M. Ieda et al: Memorirs of Faculty of Eng. Nagoya University, 35, 205(1983)
8. K. Yahagi et al: IEEE Trans. Ins. EI-15, 241(1980)
9. I. Ishino et al: 2nd Int. Con, Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (Erlangen, 1986)
10. 日野太郎: (日本)電氣學會雜誌, 95卷 2號, 17, (昭和 50-2)
11. M. Ieda et al:Memoris of Faculty of Eng. Nagoya University, 32, 173(1980)
12. 유근민 et al: 전기전자학회지, 4, (1) 12 (1991)
13. 家田正之 et al: (日本)電氣學會論文誌 A, 91卷 9號, 23(昭和 51-9)
14. M. Ieda et al: Japanese J. App. Phy, 20, (12), 2319(1981)
15. (日本) 電氣學會技術報告 (11部) 第 194號 (昭和60年)
16. 家田正之 et al: (日本)靜電氣學會誌, 7, (6) 375(1983)

(1992년 9월 29일 접수)



이종호

1953년 10월 16일생. 1979년 부산 대학 공대 전기공학과 졸업. 1982년 동 대학원 전기공학과 졸업. (공박). 1993년 현재 울산대학 공대 전기공학과 부교수.



이규철

1947년 11월 21일생. 1973년 연세 대 공대 전기공학과 졸업. 1981년 동 대학원 전기공학과 졸업(공박) 1983년 8월-1984년 8월 미국 Virginia Univ. 객원교수. 1993년 현재 울산대학 공대 전기공학과 교수.