論 文 13-4-21

Polytetrafluoroethylene의 열자격전류 특성에 미치는 ^{60}Co γ-선 조사효과

Effects of ^{60}Co γ-Ray Irradiation on TSC Characteristics of Polytetrafluoroethylene

류 부 형*·김 기 엽**

Boo-Hyung Ryu · Ki-Yup Kim

(1998년 10월 21일 접수, 1998년 11월 30일 채택)

ABSTRACT

The effects of ^{60}Co γ-ray irradiation on TSC characteristics of TFE type polytetrafluoroethylene(PTFE) were investigated.

The α peak on TSC curve of PTFE was decreased, while the β peak was reversely increased by the increasing of γ-irradiation doses up to 80 krad(0.8 kGy). Moreover, α and β peaks on TSC curve of the irradiated PTFE are changed with the increasing of the forming temperature and forming electric field.

In annealing the irradiated PTFE specimens at room temperature in air, it was shown a continuous recovery of TSC characteristics with time, which is assumed the traped charge carriers are liberated from the shallow traps and undergoes a recombination process during room temperature decay.

1. 서 론

유기 고분자 재료는 절연 또는 구조재 등의 수동소재로써 전기, 전자재료분야에 널리 이용되어왔을 뿐만 아니라 최근에는 도전성, 초전성 및 압전성 등을 이용한 새로운 기능성 재료로 주목을 받고 있으며[1,2], 그 중 일부는 이미 능동소자로 실용화되어 있다.

* 동국대학교 안전공학과

** 한국원자력연구소 방사선응용연구팀

유기 고분자 재료 중 열가소성 불소수지인 polytetrafluoroethylene(상품명 : Teflon, 이하 PTFE라 함)은 polyethylene의 수소를 불소(fluoline)로 치환한 나선형의 분자구조를 갖는 선형 무극성 고분자로서 TFE형과 FEP형으로 구분되며 우수한 내열성, 내약품성 및 저마찰성, 비점착성 등 특이한 표면특성을 갖는 외에 극저온에서도 탄력성 등 기계적 특성이 우수하여 화학공업용 소재 또는 무윤활용 기계부품 등으로 많이 사용되어 왔다.

특히, 고체유전재료 중 유전율과 유전정접이 가장 낮고 체적저항율이 크며 우수한 고주파특성을 갖는 재료로 각종 케이블 및 전선의 절연피복재, 통신기기, 항공기 및 기타 전기, 전자기기의 내부배선용 전선의 절연재, 전기절연용 비점착성 필름 또는 테이프 등으로 사용되고 있으며, 200℃ 이상의 고온이나 -269℃ 정도의 극저온에서도 성능이 우수하므로 고온 및 저온 환경에서 내약품성이 요구되는 화학공업용 제어 케이블, 열전대(thermocouple)용 전선 등으로 널리 사용되는 재료이다[3].

그러나, PTFE는 방사선에 민감하며 내방사선성이 매우 낮기 때문에 대개 TFE형은 50krad, FEP형은 10Mrad 이하에서 사용가능하며 조사선량이 그 이상으로 되면 분자쇄 절단 등 구조적 결함이 일어나므로 사용이 불가능하게 되는 단점을 갖는 재료이다[4].

따라서, 본 연구에서는 원자력발전소를 비롯한 방사선 시설내에서 고온부분의 전기절연용 피복재 등으로 사용되는 TFE형 PTFE의 전기적 특성을 고찰하기 위하여 ^{60}Co γ-선 조사전, 후의 PTFE시료에 대하여 열자격전류(thermally stimulated current, 이하 TSC라함)특성을 관측하여 PTFE의 열자격전류에 대한 γ-선 조사효과를 고찰하고 이로부터 캐리어의 거동에 대한 정보를 도출하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 사용시료

본 연구에 사용한 시료는 대표적인 열가소성 수지인 TFE형 PTFE로 $[-CF_2-CF_2-]$의 단량체(monomer)를 갖는 나선형 구조의 선형결합 무극성 고분자로서 탄소원자와 불소원자가 조밀하게 zig-zag 형태로 꼬인 안정된 배치로 높은 결합력을 가지고 있으므로 90% 이상의 높은 결정화도와 우수한 열적 안정성을 보이고 있으며, 고주파 유전특성과 내화학성 등이 우수하여 극저온 및 고온조건하에서 사용되는 기기의 전기절연재 뿐만 아니라 고주파 기기의 전선 절연용으로도 널리 사용되는 소재이다.

본 연구에서 사용한 시편은 적외선 흡수분석 결과 Fig. 1과 같이 파수 1,100~1,300cm^{-1}의 범위에서 CF_2기의 강한 주흡수 피크가 나타나고 FEP형에서 특징적으로 나타나는 950~1,000 cm^{-1}의 흡수 피크가 없는 것으로부터 TFE형 PTFE임을 확인할 수 있었으며, 차동열량분석(DSC) 및 기타 측정 등을 통해 확인한 물리적 특성이 Table 1과 같은 두께 100μm의 TFE형 PTFE(체적저항율:$>10^{18}\Omega$㎝, 유전율:<2.1 at 60 Hz)필름에 silver paste를 사용하여 직경 15mm의 전극을 형성한 후 시료로 사용하였다.

Table 1 Physical properties of PTFE

Parameter	Unit	Value
Thickness	μm	100
Density	g/cm^3	2.14~2.20
Dielectric Strength	MV/m	15.7~19.7
Volume Resistivity	Ω·cm	$>10^{18}$
Tensile Strength	kgf/cm^2	280~350
Elongation	%	200~400
Thermal Conductivity	cal/cm·s·℃	5.9×10^{-4}
Degree of Crystallinity	%	90~92
Melting Point	℃	327

2.2 실험장치 및 방법

PTFE 시료의 방사선 조사전,후의 특성변화를 확인하기 위하여 동일 시편에 대하여 방사선 조사전 및 조사후의 TSC 특성을 측정하였으며, 방사선 조사는 10,000Ci의 ^{60}Co γ-선 선원장치(γ-ray source)를 이용하여 ^{60}Co γ-선 조사선량을 각각 5, 40, 80krad 로 조절하였다.

TSC 측정은 Fig. 2와 같이 직류고전압발생장치, 미소전류의 측정과 기록을 위한 electrometer(Takeda Riken, TR8651), X-Y recorder

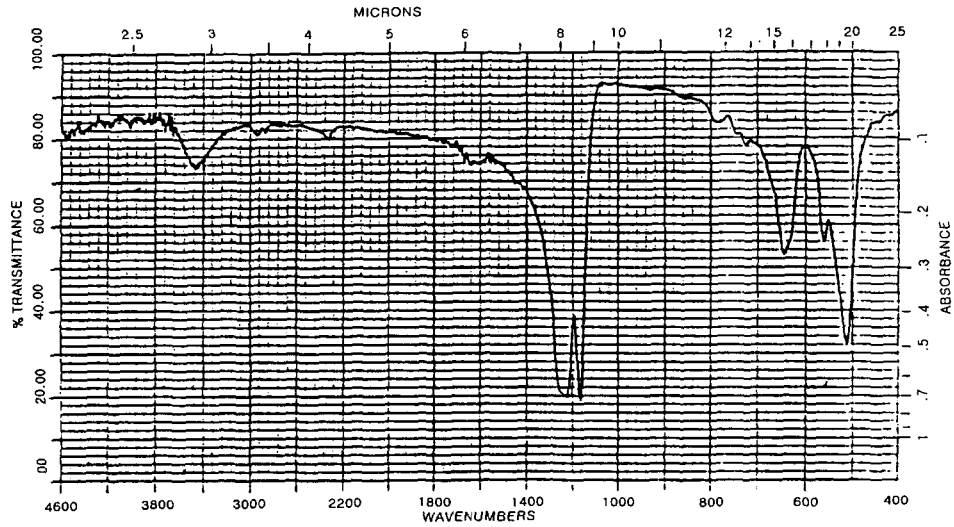

Fig. 1 Infra-red spectra of PTFE

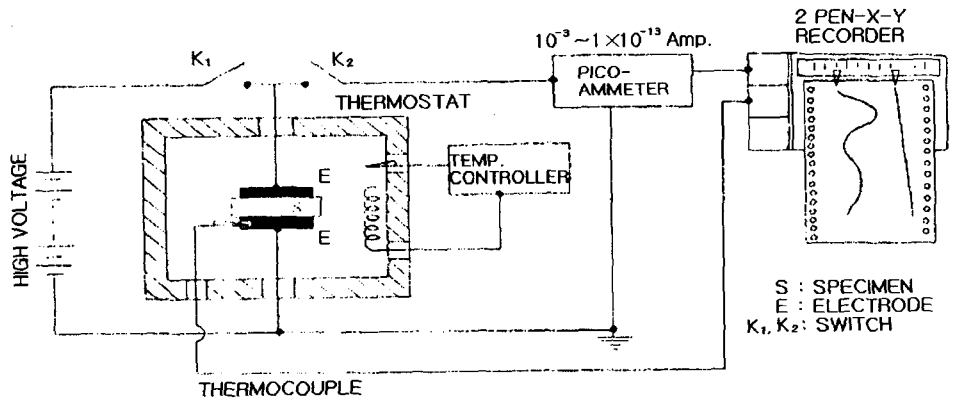

Fig. 2 Block-diagram of experimental system

(YEW, 3036), 자동전압조절기 및 자동온도조절장치(Oyo Denshi, UTP-137-340)를 갖춘 항온조(Toyo Seiki, No.650)로 구성하였으며, 항온조 내의 전극장치사이에 시편을 고정시키고 항온조 내부를 1×10^{-3}Torr. 이하의 진공으로 유지한 상태에서 Fig. 3에서와 같이 바이어스 온도(T_b)로 가열한 상태에서 전계인가시간(t_b)동안 바이어스 전계(E_b)를 인가하여 분극을 형성(forming)시키고 시료의 내부적 불안정요인을 제거하기 위해 일정시간(t_a)동안 열처리(annealing)한 후, 질소가스를 대기압까지 충진한 상태에서 열자격전류 특성을 측정하였다.

방사선 조사선량이 각각 다른 시료들에 대하여 E_b=50~200kV/cm, T_b=152~242℃, t_b=2~30min.의 범위에서 변화시키면서 분극을 형성하고 E_b가 인가된 상태에서 시료를 상온까지 급냉시킨 후 전계를 제거하였으며, TSC 측정은 승온속도 β=5℃/min. 로 일정하게 유지하고 실온에서 240℃까지 승온시키면서 실시하였다.

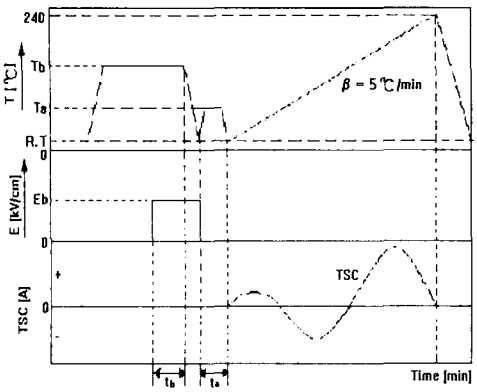

Fig. 3 Time schedule and temperature control for TSC measurement

3. 결과 및 검토

3.1 열자격전류의 조사선량 의존성

Fig. 4는 ^{60}Co γ-선을 5, 40, 80krad로 조사한 PTFE시료와 미조사 시료를 192℃의 온도에서 10분간 100kV/cm의 전계를 가하여 분극을 형성(성극)시키고 급냉시킨 후 승온속도 β=5℃/min

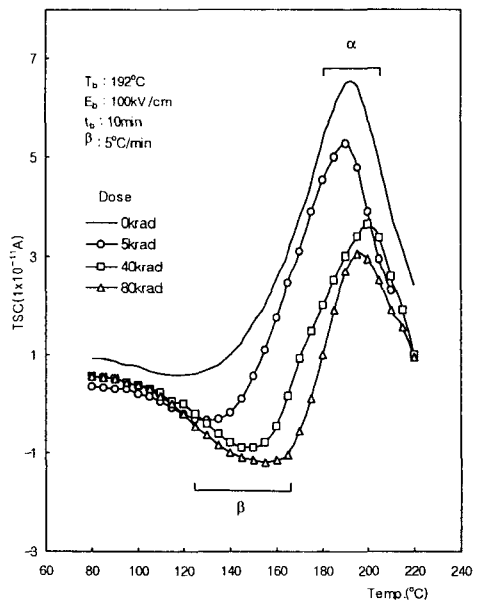

Fig. 4 TSC curves of PTFE before and after γ-ray irradiation

로 온도를 증가시키면서 측정한 TSC곡선이다.

그림에서 TSC 피크를 고온측으로부터 각각 α, β 피크라 하면, α피크의 크기는 조사선량의 증가에 따라 감소하고 있으며 조사선량에 관계없이 194℃부근에서 피크가 발생하고 있음을 확인할 수 있었다.

PTFE의 비정질영역에서의 완화현상과 관련된[5] α피크의 크기가 감소하는 것은 $[-CF_2-CF_2-]_n$의 분자구조를 갖는 PTFE에 수 krad 이상의 γ-선이 조사되면 주쇄(main chain)의 파단으로 인하여 생성된 분자쇄들이 결정 격자 내에서 반복거리가 짧아져서 비정질 영역에서 -CF=CF- 또는 $-CF=CF_2-$와 같은 이중결합(double bonds)으로 쉽게 재결정화하므로 조사선량의 증가에 비례하여 결정화도가 증가하기 때문이다[6].

일반적으로 PTFE의 결정질 영역에서 발생하는 β피크는 미조사 시료에서는 나타나지 않던 전류역전(current reversal ; 부(-) TSC peak 발생)현상이 방사선 조사 시료에서 관측되었으며 조사선량의 증가에 따라 β피크의 크기(절대값)가 증가하였고 피크발생온도는 120~160℃의 범위에서 고온측으로 이동하는 경향을 나타내었다.

이러한 전류역전현상은 FEP형 PTFE의 방사선 조사전, 후의 TSC특성에서도 확인된 바와 같이[7] ^{60}Co γ-선 조사에 의해 TFE형 PTFE 내부에 발생하는 트랩 위치의 변이에 따른 내부전계의 변화와 내부전계의 변화로 인한 영전위면(zero field plane)의 이동에 기인하는 것으로 볼 수 있으며, 조사선량이 증가할수록 영전위면의 이동거리가 크게 되어 TSC 곡선의 부(-)의 방향으로 증가하게 되는 것이다.

즉, ^{60}Co γ-선 조사로 PTFE 내부에 트랩되는 총 전하량은 증가하지만 시료내부의 전하밀도가 전극부분보다 비교적 적게되어 전하밀도의 극소점이 시료내부에 존재하는 공간전하 분포형태인 R-분포가 되어 다음 식을 만족하게 될 때,

$$\rho_0(x)=\frac{b_1}{\left(\frac{x}{d}+\frac{d_1}{d}\right)^2}+\frac{b_2}{\left(\frac{x}{d}-1-\frac{d_2}{d}\right)^2}$$

영전위면의 위치를 결정하는 정수인, 트랩전하의 평균위치와 전하밀도의 극소점 사이, 평균

위치 또는 극소점과 시료 양단의 전극과의 거리 b_1, b_2, d_1, d_2 사이에 적당한 관계를 가지면 전극에서의 주입전하가 전극 부근에 집중되는 blocking 효과와 함께 열자격전류의 율속(rated process)방향이 반전되어 전류역전현상이 발생하는 것으로 이해할 수 있다[8]. 이와 같은 전류역전현상은 주입전하를 전극에서 blocking하는 경우에도 발생하지만 ^{60}Co γ-선 조사에 의해 시료내부에 트랩되는 트랩전하들의 깊이가 위치에 따라 달라지게 되며 이들의 위치변화가 영전위면의 위치를 이동시키기 때문에 전류의 역전현상이 발생되고 역전전류의 크기가 증가하는 것이다.

위에서 검토한 바와 같이 PTFE에 조사되는 γ-선 선량의 증가에 따라 α, β피크의 크기가 변하는 것은 조사선량 증가와 더불어 주쇄의 파단에 의한 분자쇄의 증가 즉, C=O 및 C-F와 같은 자유기(free radical)의 생성량 증가에 따른 공간전하량의 증가로 인해 전기적 특성 특히, 절연특성이 저하하고 이와 함께 주쇄파단에 의한 구조적 결함으로 기계적 인장특성이 현저하게 저하하는 것으로 판단된다[6,12].

3.2 분극형성 조건에 따른 TSC의 변화

Fig. 5는 ^{60}Co γ-선을 80krad 조사한 PTFE 시료에 대하여 분극형성 조건중 인가전계와 전계인가시간은 각각 E_b=100kV/cm, t_b=10min.로 일정하게 유지하고 형성온도 T_b만을 152~242℃의 범위에서 변화시키면서 분극을 형성한 시료를 대상으로 승온속도 β=5℃/min로 온도를 증가시키면서 측정한 TSC 곡선이다.

α피크는 $T_b \geq 172$℃의 조건하에서 분극을 형성하였을 때 안정된 피크를 나타내고 152℃에서 분극을 형성하였을 때는 피크 발생이 불분명해지는 것으로 확인되었으며, 이것은 PTFE의 유리천이온도(T_g)가 126℃인 점을 고려할 때 $T_b \geq$ 152℃에서는 분극형성이 활발하지 않음을 알 수 있다[3]. 그러나, $T_b \geq 172$℃의 조건에서는 형성온도의 증가에 비례하여 α피크의 최대치가 증가하였으며 피크 발생온도(T_m)은 큰 변화를 보이지 않고 거의 일정하였다.

한편, β피크는 α피크와는 반대로 T_b=152℃에서 최대값을 나타내었으며 형성온도(T_b)의 증가에 따라 감소하여 T_b가 242℃이상인 경우에는 관측되지 않았다. β피크의 발생온도는 분극형성 온도(T_b)의 증가에 따라 저온측으로 이동하는 경향을 보였다.

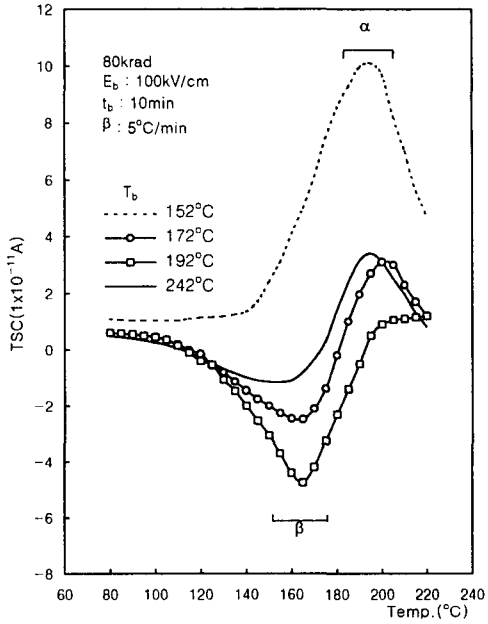

Fig. 5 Dependence of forming temperature(T_b) on TSC for irradiated PTFE(80krad)

이는 Maxwell-Wagner형의 공간전하 분포를 갖는 시료내에 전극으로부터 전하를 주입할 경우 바이어스 온도(T_b) 증가에 따라 트랩된 공간전하가 증가하는 사실과 상관성을 갖는 현상으로 볼 수 있으며, ^{60}Co γ-선 조사에 의해 PTFE내부에 트랩된 공간전하의 분포가 Maxwell-Wagner형의 공간전하 분포와 유사한 분포를 하고있는 상태에서 분극형성을 위해 형성온도(T_b)를 증가시키면 외부전계에 의해 전극으로부터 주입되는 주입전하 중 시료내 비정질영역의 깊은 준위에 트랩되는 전하량이 낮은 준위에 트랩되는 전하량에 비해 상대적으로 크기 때문에 이들의 탈트랩시에 위와 같은 열자격전류 피크가 나타나는 것이다[7,9].

분극형성 온도 T_b=192℃, 분극형성 전계 인가시간 t_b=10min.로 일정하게 유지하고 분극형

성 전계의 크기 E_b를 50-200kV/cm로 변화시키면서 분극을 형성한 80krad 조사 시료를 대상으로 TSC특성에 대한 분극형성 전계의 영향을 관

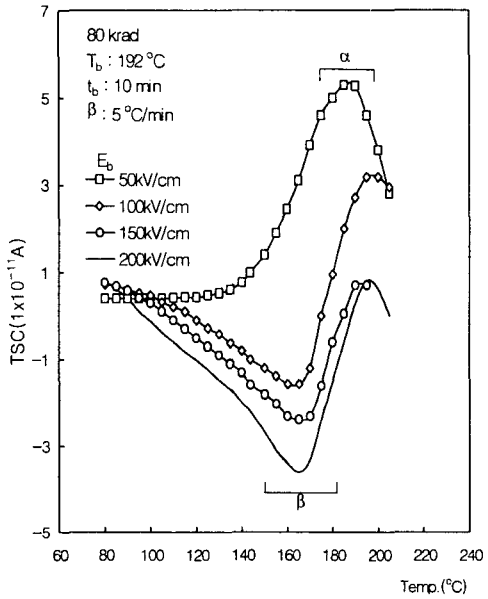

Fig. 6 Effect of forming fields(E_b) on TSC for irradiated PTFE(80krad)

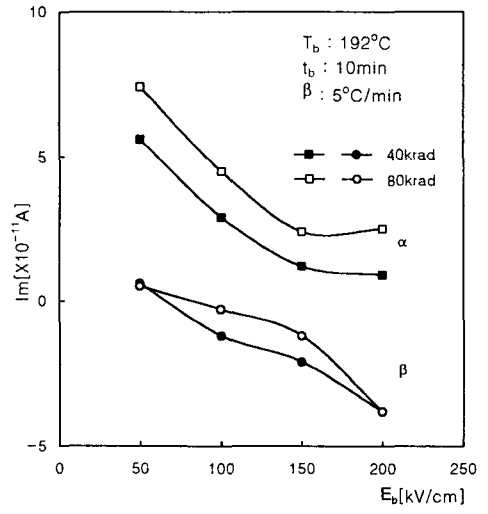

Fig. 7 Field (E_b) dependence of peak values (I_m) on TSC for irradiated PTFE(40, 80krad)

측한 결과 Fig. 6과 같이 α피크의 크기 즉, 최대전류치(I_m)가 형성전계의 증가에 따라 감소하였고 β피크의 크기는 형성전계의 증가에 따라 증가하였으며, 형성전계와 피크 크기와의 관계는 Fig. 7과 같이 된다.

α, β피크의 발생온도(T_m)는 형성전계가 증가할수록 고온측으로 이동하였다. α, β피크의 발생온도가 고온측으로 이동하는 현상은 PTFE의 온도에 따른 내부마찰 특성을 고찰한 연구결과[10]와 일치하고 있으며, 이것은 γ선 조사에 의해 시료 내부에 생성된 공간전하와 분극형성시에 전극으로부터 주입된 전하가 전계의 작용으로 결정영역내의 깊은 준위에 트랩되어 있다가 온도증가에 의해 탈트랩되기 때문으로 볼 수 있다[11].

이와 같은 사실은 β피크가 발생되기 위한 전계가 분극형성온도의 증가에 따라 160℃이상의 T_b에서는 50kV/cm, 160℃에서는 100kV/cm 정도, 220℃에서는 150kV/cm 이상으로 증가하는 측정결과에서도 확인할 수 있었다.

3.3 조사손상의 회복과 측정전압에 따른 TSC의 변화

Fig. 8은 80krad의 ^{60}Co γ-선을 조사한 PTFE시료를 전계를 인가하지 않은 상태로 공기중에서 annealing한(경과시간: 150일, 보관온도: 20℃) 후, 측정시 시료에 인가한 측정전압(collecting전압) V_c를 변화시키면서 측정한 TSC 곡선의 α피크만을 나타낸 것이다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 V_c가 증가함에 따라 α피크가 증가하고 피크발생 온도(T_m)가 고온측으로 이동하는 경향을 보이고 있으며, V_c가 비교적 낮은 범위(V_c<61V)에서는 V_c 증가에 따른 α피크 크기의 증가율이 큰 값을 갖지만 61V 이상에서는 증가율이 점점 감소하여 $V_c \geq$ 197V 이상에서는 α피크 값이 포화하는 것을 확인할 수 있다.

또한, 동일 시료를 대상으로 동일한 분극형성조건(T_b=192℃, E_b=190kV/cm, t_b=10min)과 측정조건(β=5℃/min, V_c=35V)을 적용하여 ^{60}Co γ-선을 조사한 직후에 측정한 Fig. 4의 결과(그림의 △)와 조사후 150일이 경과한 시점에서 측정한 Fig. 8의 결과(그림에서 V_c=35V)를 비교해

보면, 조사 직후에 비해 조사후 150일이 경과한 경우가 α피크의 크기(I_m)는 약 5×10^{-12} A 감소하고 T_m은 8℃정도 증가하였다.

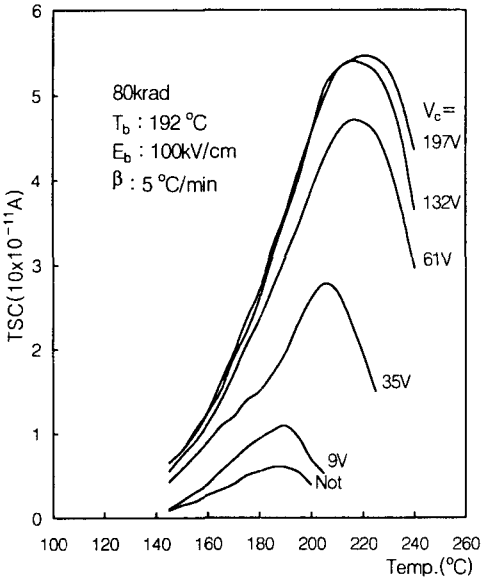

Fig. 8 Dependence of collecting voltage on TSC for annealed PTFE(150days)

위와 같은 현상은 carbonyl기(C=O) 및 C-F기와 같은 자유기(free radical)들이 ^{60}Co γ-선 조사에 의해 PTFE내부에 생성되고[12] 이들이 트랩되어 공간전하를 형성하게 되며, ^{60}Co γ-선 조사 직후의 TSC측정에서는 온도 증가에 따라 트랩되어 있던 공간전하들의 탈트랩(detrapping)과 재트랩(retrapping)이 활발히 일어나므로 α, β피크의 크기가 증가하지만 γ-선 조사후 150일이 경과한 시편에서는 시료내의 얕은 에너지 준위(shallow level)에 트랩된 전하들이 실온(20℃) 정도의 열에 의해서도 충분히 재결합하여 감쇄하기 때문에 조사손상의 회복이 방사선이 조사된 폴리에틸렌에서의 열처리 효과[13,14]와 같이 진행되어 TSC 피크의 크기를 감소시키게 되는 것으로 이해된다. α피크의 크기가 증가하고 피크발생온도 T_m도 고온측으로 이동하는 것은, TSC 측정시에 V_c를 증가시키면 승온에 의해 시료에 가해지는 온도증가와 함께 내부전계가 증가하여 상대적으로 깊은 에너지준위(deep level)에 잔존해 있던 트랩전하들까지도 승온과정에서 가해지는 열과 전계에 의해 여기되어 탈트랩되기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

TFE형 polytetrafluoroethylene(PTFE)에 ^{60}Co γ-선을 조사하고 조사전, 후의 열자격전류를 관측하고 그 결과로부터 PTFE의 열자격전류에 대한 γ-선 조사효과를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) γ-선 조사선량의 증가에 따라, 분자쇄가 이중결합으로 재결정화하여 결정화도가 증가하므로 PTFE의 비정질영역에서 발생하는 α피크의 크기는 감소하였으며 내부트랩의 변위에 따라 영전위면의 이동거리가 증가하므로 β피크는 역전되어 고온측으로 이동하고 크기가 증가하였다.
2) γ-선을 조사한 PTFE에서 분극형성 온도가 증가함에 따라 비정질영역내의 깊은 준위에 트랩되는 전하량이 증가해서 α피크의 크기는 증가하고 상대적으로 β피크의 크기는 감소하였다.
3) 분극형성 전계를 증가시키면 γ-선 조사로 형성된 공간전하가 전계의 작용으로 주로 결정질영역내에 트랩되기 때문에 β피크의 크기가 증가하고 α피크는 감소하였다.
4) γ-선을 조사한 PTFE 시료를 실온, 공기 중에서 annealing하면 자유기와 이중결합의 극성기들이 재결합, 감쇄하는 손상회복 현상이 진행되어 TSC 피크의 크기가 감소하는 것으로 추정된다.

본 연구는 동국대학교 전문학술지 논문게재 연구비 지원과 과학기술부 원자력연구 개발사업의 협조로 수행되었음.

참 고 문 헌

1) G.M. Sessler, "Electrets", Springer-Verlag, pp. 285~315, 1982.

2) D.A. Seanor, "Electrical Properties of Polymers", Academic Press, pp. 242~279, 1983.
3) J. Brandrup & E.H. Immergut ed., "Polymer Handbook", 2nd ed., Wiley, pp. V-29~V-36, 1975.
4) M.H. Van de Voorde, "Effects of Radiation on Materials and Components", CERN 70-5, CERN, pp. 7~20, 1970.
5) N.G. McCrum et al., "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", Wiley, pp. 450~458, 1967.
6) F.W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science", 2nd ed., Wiley, pp. 526~533, 1971.
7) B. Gross et al., "TSC studies of carrier trapping in electron- and γ-irradiated Teflon", J. of Appl. Phys., Vol. 47, No. 3, pp. 968~976, 1976.
8) 金子双男, "誘電體中のキやリアの擧動とその界面現象に關する硏究", 博士學位論文, 東京工業大學, pp. 76~79, 1980.
9) 絶緣材料の熱刺激電流と空間電荷調査專門委員會, "電氣絶緣材料の熱刺激電流", 電氣學會技術報告(II部) 第194号, 電氣學會, pp. 36~38, 1985.
10) R.K. Eby & K.M. Sinnot, "Transitions and Relaxations in Polytetrafluroethylene", J. of Appl. Phys., Vol. 32, No. 9, pp. 1765~1771, 1961.
11) H. von Seggern, "Identification of TSC peaks and surface-voltage stability in Teflon FEP", J. of Appl. Phys., Vol. 50, No. 4, pp. 2817~2821, 1979.
12) P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy of Polymers", Adam Hilger(Bristol), pp. 362~365, 1977.
13) 中村修平 外, "熱·放射線環境下におけるポリエチレンの電氣絶緣劣化", 電氣學會論文誌 A, Vol. 103, No. 4, pp. 217~221, 1983.
14) S.K. Youssef et al., "Induced Effects of γ-Rays and Fast Neutrons on the DC Electric Resistivity of Polyethylene for High Level Dosimetry", Polymer Degrad. and Stability, Vol. 24, pp. 7~15, 1989.