

異種金屬電極이 蒸着된 XLPE 필름의 電氣傳導 特性

論 文

48C-8-1

Electrical Conduction Characteristics of XLPE Film evaporated Different Metal Electrode

李 興 圭* · 李 雲 龍** · 林 基 祚*** · 金 容 柱§

(Hung-Kyu Lee · Un-Yong Lee · Kee-Joe Lim · Yong-Joo Kim)

Abstract - Electrical conduction characteristics of XLPE film evaporated with different metal electrode are discussed. The relation between electrical current(I) and Voltage(V) in the M(metal)-I(XLPE)-M(metal) structure are measured in the temperature range from 25[°C] to 90[°C]. Several kinds of metals are used as electrode, such as, Al, Ag and Cu.

From the experimental results, it is concluded that the conduction mechanism at high electric field is SCLC. The dependences of temperature and kinds of metal on the trap filled electric field level can be well explained by this theory.

Key Words : Electrical conduction(전기전도), Interfacial phenomena(계면현상), SCLC(공간전하제한전류), MIM Interfaces(금속-절연체-금속 계면), Critical electric field(임계전계), Trap filled electric field(트랩충만전계)

1. 서 론

최근 들어 송전전압의 초고압화, 전력설비의 대용량화로 송배전계통의 절연체의 성능향상이 요구되고 있는바 이에 따른 고분자재료의 전기적 물성을 검토하는 연구가 많은 연구자들에 의해 수행되고 있다. 그 중에서 가교폴리에틸렌은 양호한 유전특성, 내트리성, 기계적 특성등을 갖고 있어 케이블의 절연체재료로서 상용화되어 있으나, 고분자특유의 결정부와 비결정부가 공존하는등 복잡한 구조를 갖고 있으며, 제조과정에서 혼입되는 불순물이나 첨가제, 화학적 불렌드, 다양한 계면구성, 기계적 응력등에 의해 절연성능에 큰 영향을 미치고 있는 실정이다[1-3].

현재까지의 연구는 절연체자체나 첨가제의 영향등이 주류를 이루고 있으나, 실제적인 절연시스템은 다양한 계면조건을 갖고 있으며, 때로는 약점으로 작용하기도 하므로 이러한 계면현상에 대한 검토는 신뢰성있는 절연설계에 있어서 중요한 인자이다.

Metal/polymer interfaces를 예로 들면 전극으로부터 고분자 bulk중으로 캐리어주입은 첨가제나 절연성 고분자의 노화뿐만 아니라 인접한 금속전극의 재질에 의해 큰 영향을 받으며, 고전계 전도와 절연과괴에 심각한 영향을 미친다고 보고하고 있으나[4], 이러한 계면에 있어서 고분자재료 bulk

중으로의 캐리어주입기구의 검토에는 아직 불분명한 점이 많다. 따라서, 본 연구에서는 전력용 케이블의 주절연체재료로 사용되고 있는 실록산 가교폴리에틸렌에 대해 MIM(Metal-Insulator-Metal)계면현상에 중점을 두어 먼저 실험에 사용된 XLPE Film의 결정구조 및 결정화도를 검토하기 위해 X선 회절분석을 하였고 또한, 금속재질이 상이한 전극구조하에서 금속재질이 전기전도에 미치는 영향을 측정후 주전도메카니즘을 검토하였다.

2. 시편제작 및 실험방법

실험에 사용된 시편은 금도교역에서 수입한 펠렛상의 Siloxene XLPE를 유압식 Hot press를 사용하여 190[°C], 250[kgf/cm²]의 압력으로 5분간 가열 가압하여 두께 100~130[μm]의 Film상으로 제작한 후 금속전극 종류가 전기전도에 미치는 영향을 고찰하기 위해 진공증착장치(대한진공 Eng.제)를 사용하여 Film의 상, 하부에 Al, Cu, Ag의 3 종류의 금속을 진공증착하여 표 1과 같이 5 종류의 시편을 제작하였고, 연면방전에 따른 측정결과의 왜곡을 방지하기 위해 가드링 전극법을 채용하여 그림 1과 같이 MIM형태로 제작하였다. 또한 시편의 결정구조 및 결정화도를 알아보고자 X선 회절분석을 하였으며, Impedance Gain/Phase Analyzer(HP4194A)를 이용하여 주파수 변화에 따른 XLPE의 비유전율을 측정하였다. 그리고 전극재질이 다른 5 종류의 시편을 실리콘유(100Cst)중에 넣고 직류전압을 인가한 후 10분후의 전류값을 미소전류계(Keithley 617)로 측정하였으며, 전기오븐을 사용하여 25[°C], 50[°C], 70[°C], 90[°C]의 온도범위에서 전압-전류특성을 측정하였다.

* 正 會 員 : 忠北大 電氣工學科 博士課程

** 正 會 員 : 忠北大 電氣工學科 博士課程

*** 正 會 員 : 忠北大 電氣電子工學部 教授 · 工博

§ 正 會 員 : 忠州大 電氣工學科 教授 · 工博

接受日字 : 1998年 11月 16日

最終完了 : 1999年 7月 9日

표 1 제작된 시편의 종류

Table 1 The types of specimens

Metal ₁	Insulator	Metal ₂
Counter Electrode	XLPE Film	Measuring Electrode & Guardring Electrode
Al		Al
Al		Cu
Al		Ag
Cu		Al
Ag		Al

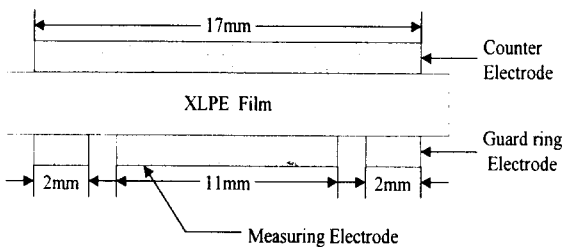


그림 1 시편의 구조

Fig. 1 The structure of specimens

3. 결과 및 고찰

실험에 사용된 X선 회절 패턴 분석 결과 그림 2에 나타난 바와 같이 2θ 가 21.7° , 24.7° 일 때 주피크를 보였으며, 결정면은 (110), (200)이었다. 또한 Natta의 방법을 적용하여 회절각 2θ 와 회절강도 I와의 관계로부터 각각 비정질부($2\theta = 19.3^\circ$), 결정면 (110), (200)의 피크 면적을 구한 후 식(1)에 의거 결정화도(Ψ)를 구한 결과 시료의 결정화도는 58.5[%]였다.

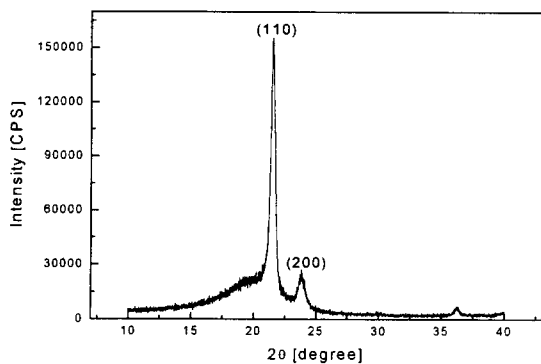


그림 2 시편의 X선 회절 패턴

Fig. 2 X-ray diffractogram of the specimen

$$\Psi = \frac{I_c}{I_a + I_c} \times 100 \quad (1)$$

여기서, I_a : 비정질부 면적, I_c : 결정부의 면적이다.

또한, Impedance Gain/Phase Analyzer(HP4194A)를 사용하여 상용주파수에서 10[MHz]의 주파수범위까지 가변시키면서 비유전율을 측정 한 결과 약 2.2~2.1이었다. 따라서 실험에 사용된 가교폴리에틸렌은 비교적 넓은 주파수대역에서 안정적인 유전특성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

다음으로 XLPE의 전기전도에 미치는 전극금속재질의 영향을 검토하였다. 그림 3은 약 30~800[kV/cm]의 전계범위에서 전극금속재질을 Al, Ag, Cu로 달리하였을 경우의 $\ln J$ - $\ln E$ curve를 나타낸 것이다.

그림에서 보는바와 같이 Region I에서는 전류밀도 J가 인가전계 E에 비례하는 특성을 보이고 있는데, 이것은 시료내부의 可動이온 또는 偶存電子의 기여로 Ohmic전도전류가 흐르는 것으로 생각되며, Region II에서는 전류밀도 J가 인가전계 E의 n승에 비례하는 즉, 일정 전계 이상에서 비선형적인 증가를 보이고 있으며, 저전계 특성에서 고전계 특성으로 이행하는 임계전계는 음극측의 전극금속재질이 Cu인 경우가 가장 높았으며, Al, Ag의 순이었다. 또한, XLPE의 전기전도에 미치는 온도의 영향을 검토하였다.

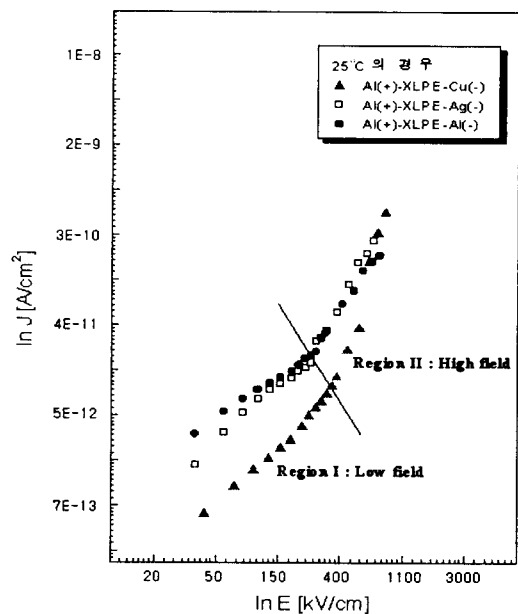


그림 3 전극금속재질에 따른 XLPE의 $\ln J$ - $\ln E$ 곡선 (온도 25°C)

Fig. 3 $\ln J$ vs. $\ln E$ curve in XLPE according to electrode metals (Temp. 25°C)

그림 4는 Al-XLPE-Al시편의 온도변화에 따른 $\ln J$ - $\ln E$ curve를 나타낸 것으로 저전계 영역에서는 Ohmic전도경향을 보이고, 고전계로 이행함에 따라 전도전류가 비선형적으로 증가되며, 저전계에서 고전계로 전이하는 임계전계가 온도증가에 따라 고전계측으로 이동하는 것을 알 수 있었다.

고분자절연재료에 있어서의 전기전도는 이온성 전도이거나 전자성 전도이다.

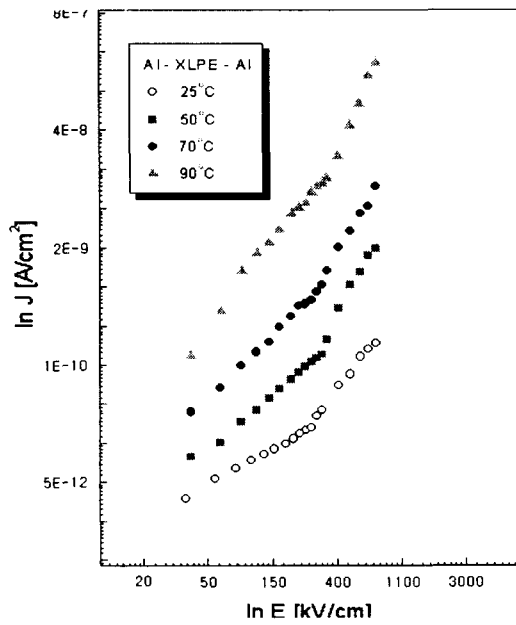


그림 4 온도상승에 따른 Al-XLPE-Al시편의 lnJ-lnE곡선
Fig. 4 lnJ vs. lnE curve in Al-XLPE-Al specimen according to Temperature

먼저 이온성전도에 대한 가능성을 검토하였는데, 이온성 전도의 경우는 식 (2)와 같이 전류는 전계의 쌍곡선함수로 표현된다[5, 6]. 식으로부터 알 수 있듯이 전류는 저전계일 때 선형적인 전류(Ohm성 전류)가 흐르다가 고전계에서는 전계의 지수함수로 표현되기 때문에 고전계에서의 비선형성이 잘 나타난다.

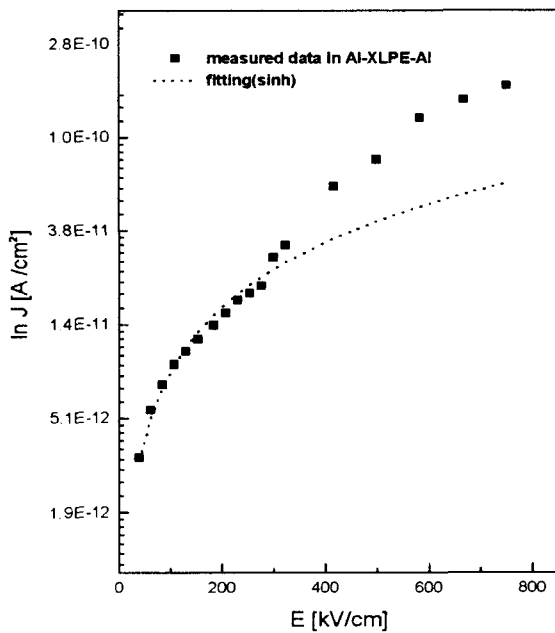


그림 5 Al-XLPE-Al시편의 ln J-E 곡선
Fig. 5 ln J vs. E Al-XLPE-Al specimen

그림 4의 Data를 식 (2)에서 $2ena\nu e^{-u/kT}$ 를 A로, ea/kT 를 B로 치환하여 Curve fitting을 시도한 결과 A는 약 1.18이었고, B는 약 7×10^{-14} 이었으며, 결과를 그림 5에 점선으로 나타내었다.

$$j = 2ena\nu e^{-u/kT} \sinh(eEa/2kT) \quad (2)$$

여기서, u는 전위장벽의 높이, a는 이온의 도약거리, n은 이온농도, ν 는 이온의 진동수이다.

그림 5로부터 알 수 있듯이 저전계 영역에서는 Curve fitting법으로 계산된 점선이 실측 데이터와 약간 일치하다가 고전계로 이행할수록 크게 상이함을 보이고 있다. 따라서 본 연구의 전기전도 실험결과를 이온성 전도로 해석하는 것은 무리하다고 생각되며, 전자성 전도로 보는 것이 타당할 것으로 사료된다. Y. Inuishi[7] 또는 T. Mizutani[8], K. Iida[9]의 연구에서도 XLPE에서 저전계 영역의 전도기구를 전자성 전도로 보고하고 있다. 전자성 전도에 대한 가능성을 검토해 보면 앞서 그림 3에 나타난 바와 같이 저전계 영역의 전도전류는 선형적인 Ohmic특성을 보이는데 이것은 bulk내의 偶存自由電子가 캐리어가 되는 전자성 전도로 생각되며, 수송과정은 에너지대 모델이나 호핑모델로 설명이 가능할 것이다.

또한, 저전계영역(200kV/cm)에서의 활성화에너지는 식 (3)과 같이 전류와 절대온도의 역수와의 관계로부터 알 수 있는데

$$I \propto e^{-U_a/kT} \quad (3)$$

여기서, U_a : 활성화에너지, k : 볼츠만 상수, T : 절대온도이다.

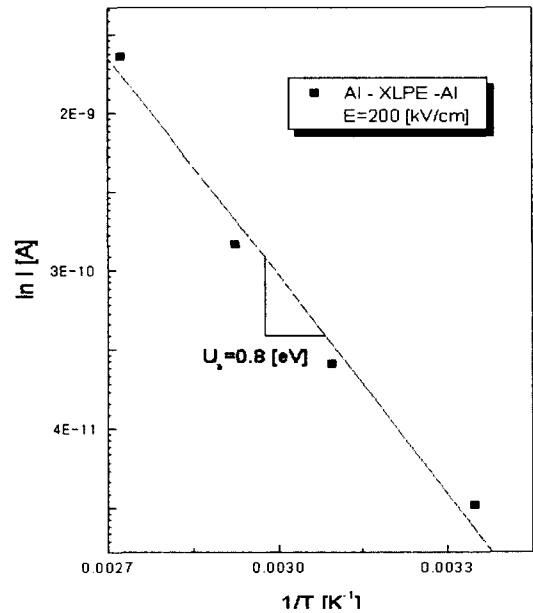


그림 6 저전계영역에서 Al-XLPE-Al시편의 아레니우스 플롯(E=200kV/cm)
Fig. 6 Arrhenius plot in Al-XLPE-Al specimen at low electric field(E=200kV/cm)

그림 6의 $\ln I - 1/T$ 플롯으로부터 기울기를 구하여 활성화에너지를 평가한 결과 0.8~0.98[eV]이었다.

다음으로 고전계영역에서 나타나는 전류의 비선형적인 기구에 대하여 검토하고자 한다. 우선, 쇼트키 방출전류의 입장에서 고찰하여 보면,

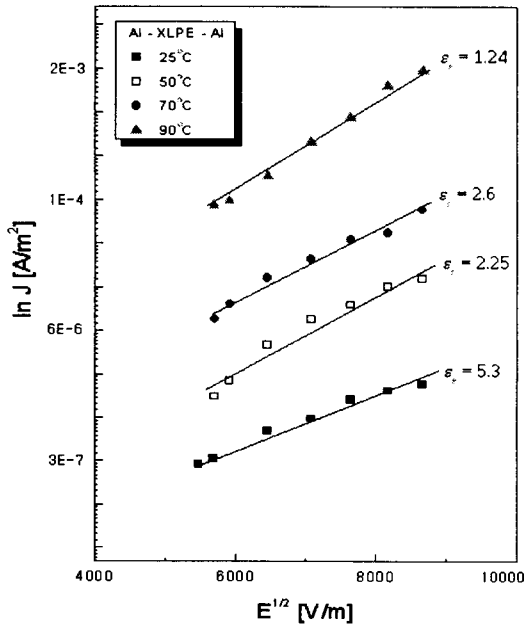


그림 7 고전계영역에서 Al-XLPE-Al시편의 쇼트키 플롯
Fig. 7 Schottky plot in Al-XLPE-Al specimen at high electric field

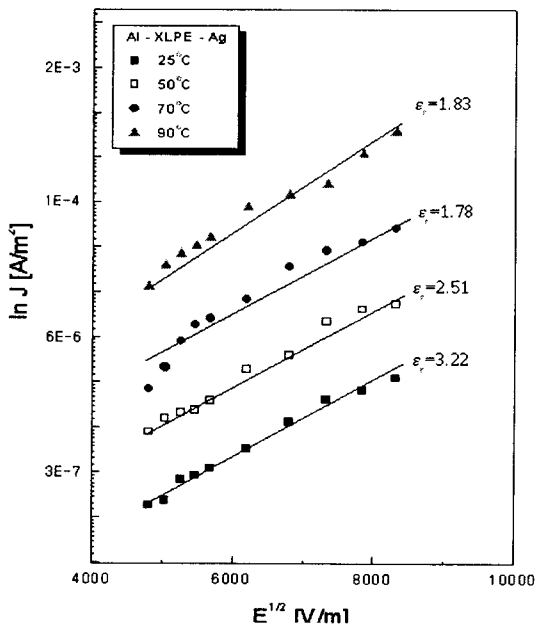


그림 8 고전계영역에서 Al-XLPE-Ag시편의 쇼트키 플롯
Fig. 8 Schottky plot in Al-XLPE-Ag specimen at high electric field

$$j = AT^2 e^{(\beta_s E^{1/2} - \phi_b)/kT}, \quad \beta_s = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon}} \quad (4)$$

측정결과와 식 (4)의 일치여부를 확인하기 위해 $\ln J - E^{1/2}$ 플롯을 그림 7, 8에 나타내었다. 고전계 영역에서 $\ln J$ 와 $E^{1/2}$ 은 양의 기울기를 보이는 직선으로 나타나고 있다. 좀더 자세히 검토하기 위하여 기울기로부터 비유전율을 산출해보았다.

그림 7의 Al-XLPE-Al시편의 경우 평가된 비유전율값이 1.24~5.3이었으며, 그림 8의 Al-XLPE-Ag시편의 경우도 1.83~3.23이었다. 따라서 측정된 비유전율 2.2와는 차이가 나므로 고전계영역의 전류의 비선형적인 증가를 쇼트키방출전류로 보는 것은 타당치 않다.

다음으로 식 (5)를 이용하여 고전계영역에서 공간전하제한전류(SCLC)의 가능성을 검토하였다.

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (5)$$

여기서, ϵ_r : 비유전율, μ : 이동도, d : 두께이다.

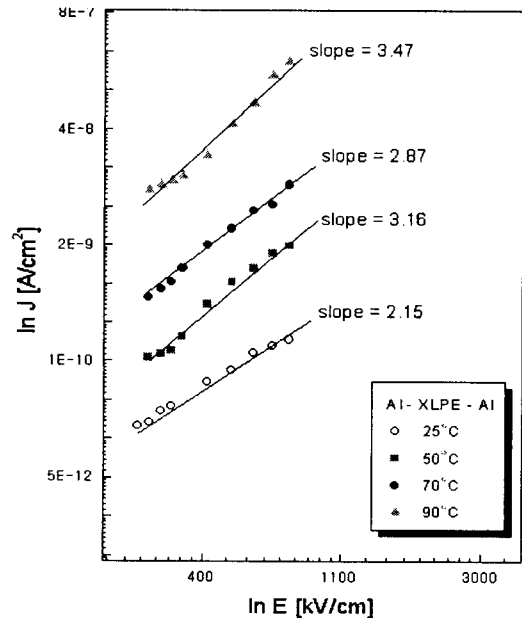


그림 9 고전계 영역에서 Al(+)-XLPE-Al(-)시편의 $\ln J - \ln E$ 곡선

Fig. 9 $\ln J$ vs. $\ln E$ curve of Al(+)-XLPE-Al(-) specimen in high electric field

그림 9와 그림 10에서 보는 바와 같이 $\ln J - \ln E$ 의 플롯으로부터 구한 기울기가 Al(+)-XLPE-Al(-)의 전극구조일 때는 2.15~3.47이며, Al(+)-XLPE-Ag(-)일 때는 2.56~3.25의 값을 얻었다. 따라서 두 전극구조 모두 기울기는 2.15~3.47의 범위를 가지고 있는데 트랩의 분포 및 주입캐리어의 종류(전자, 정공)에 따라 이론적인 기울기 2보다 커질수 있는 점을 감안해볼 때, 고전계 영역의 전기전도기구는 공간전하

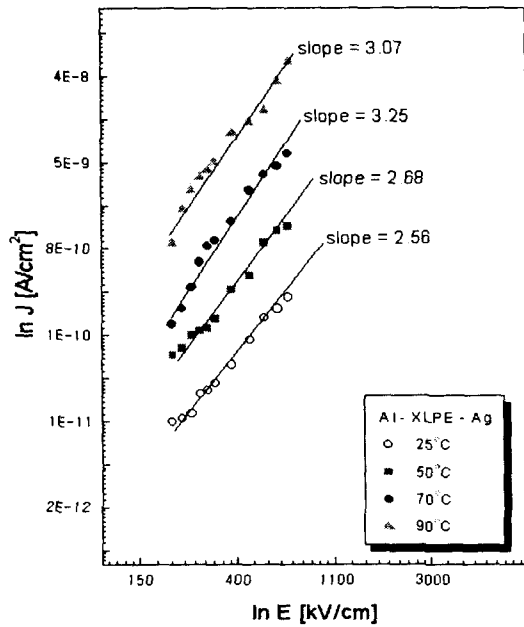


그림 10 고전계영역에서 Al(+)-XLPE-Ag(-)시편의 lnJ-lnE 곡선

Fig. 10 lnJ vs. lnE curve of Al(+)-XLPE-Ag(-) specimen in high electric field

제한전류(SCLC)로 생각된다

또한, 전기전도특성에 미치는 온도효과 실험결과인 그림 4에서 볼수 있듯이 저전계특성에서 고전계특성으로 전이되는 임계전계가 온도의 증가에 따라 증대되고 있는데, 이 임계전계는 E_{TFL} (Trap filled electric field level)로 생각되며 온도가 증가할수록 트랩에서 여기되는 전자가 많기 때문에 트랩이 완전히 충전되는 전계는 높아질것으로 생각되므로 SCLC로서 실험결과를 잘 설명할 수 있다. 그림 3에서 볼수 있듯이 $E_{TFL}/Cu > E_{TFL}/Al > E_{TFL}/Ag$ 순으로 일함수가 작은 금속을 음극측에 사용할 경우 전극으로부터 전자방출이 용이해져 트랩충만전계(E_{TFL})가 낮아지는 것으로 생각된다.

이상에서 검토한 바와 같이 lnJ-lnE에서 평가된 기울기, 온도에 따른 E_{TFL} 의 변화 양상 및 음극측 금속재질에 따른 E_{TFL} 의 변화 경향으로부터 고전계 영역에서의 전류의 비선형적 증가는 공간전하제한전류(SCLC: space charge limited current)로 해석할 수 있는 근거라고 사료된다.

3. 결론

본 논문에서 실록산 가교 폴리에틸렌필름의 기초물성 및 전기전도특성과 전극금속재질이 전기전도에 미치는 영향등을 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 실험에 사용된 Siloxene XLPE의 X선 회절분석결과, 결정화도는 58.5[%]였으며 시료의 비유전율은 약 2.2~2.1이었다.
- 2) 이중전극 Al, Ag, Cu에 대한 전기전도를 알아본 결과 저전계 영역에서는 금속재질에 영향을 받기보다는 시료

내부의 偶存 自由電子에 의한 Ohmic전도전류가 흐름을 확인하였다.

- 3) 저전계 영역에서 평가된 활성화에너지는 약 0.8~0.98[eV]이었다.
- 4) 일정전계이상에서 전도전류는 E^n 승에 비례함을 보였고, $n=2.15\sim 3.47$ 의 범위로서 주전도메카니즘은 공간전하제한전류(SCLC)로 생각된다.
- 5) 전도전류의 온도효과 실험결과 저전계 특성에서 고전계 특성으로 이행하는 임계전계가 온도가 상승할수록 증가하였는데 이 임계전계는 트랩 충전전계(E_{TFL})로 여겨지며, 이 전계는 온도가 상승할수록 증가하였는바 고전계 전도기구가 공간전하제한전류임을 입증하는 사실이다.
- 6) 음극측 전극금속 재질을 Al, Ag, Cu로 바꿔 전기전도에 미치는 영향을 고찰한 결과 $E_{TFL}/Cu > E_{TFL}/Al > E_{TFL}/Ag$ 순으로 낮아지고 있는데, 이것은 금속의 일함수가 낮을수록 전극으로부터 전자방출이 용이해져 트랩을 충전시킬 수 있는 전계가 낮아지는 것으로 이해할 수 있으며, 고전계영역의 전류의 비선형적인 증가가 SCLC기구임을 뒷받침하고 있다.

참 고 문 헌

- [1] S. Yoda, S. Shimizu, K. Miyairi, "Effect of Electrode Metals on Electrical Conduction in Polyimide Thin Film prepared by Vapor Deposition Polymerization", *International symposium on Electrical Insulating Materials*, pp. 93-96, 1995.
- [2] M. Ieda, "Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. 19, No.3, pp. 162-178, 1984.
- [3] K. Miyairi et al, "Influence of Electrode Materials on Electrical Conduction in Polyphenylene Sulfide Film in the High Temperature Region", *T. IEE Japan* Vol. 114-A, No.12, pp.892-897, 1994
- [4] T. Ditchi, C. Alquie, J. Lewiner, "Electrical Properties of Electrode/polyethylene/Electrode structures", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol.24, No.3, pp. 403-408, 1989.
- [5] 家田正之 他 3, 誘電體現象論, 電氣學會, 昭和 48年, pp. 203-242.
- [6] L.A. Dissado, J.C. Fothergill, *Electrical Degradation and Breakdown in Polymer*, Peter Peregrinus, London, 1992, pp. 207-241.
- [7] Y. Inuishi, "High Field Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol.15, No.3, pp. 139-151, 1980.
- [8] T. Mizutani, "High Field Conduction and Breakdown in Insulating polymers", *T. IEE Japan*, Vol.112-A, No.3, pp. 166-172, 1992.
- [9] K. Iida et al, "Effects of Molecular Structure on Electrical Conduction in Low density polyethylene above its Melting point", *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol.27, No.2, pp. 391-398, 1992.

저 자 소 개



이 흥 규 (李興圭)

1967년 12월 1일 생. 1995년 2월 충주대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1998년 8월 충북대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1999년 8월 현재 동대학교 대학원 전기공학과 박사과정 재학

Tel : 0441-841-5141, Fax : 0441-841-5140

e-mail : hglee@gukwon.chungju.ac.kr



이 운 용 (李雲龍)

1973년 8월 4일 생. 1996년 2월 충북대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1998년 2월 동대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1999년 8월 현재 한국전기연구소 위촉연구원. 1999년 8월 현재 동대학교 대학원 전기공학과 박사과정 재학

Tel : 0431-261-2424, Fax : 0431-261-2424

e-mail : uylee@power.chungbuk.ac.kr



임 기 조 (林基祚)

1973년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1980년 2월 동대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1986년 3월 동대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1977년 2월 국방과학연구소. 1981년 3월-현재 충북대학교 공대 전기전자공학부 교수. 주관심분야 : 유전/절연재료 및 초음파모터, 플라즈마 디스플레이

Tel : 0431-261-2424, Fax : 0431-261-2424

e-mail : kjlim@trut.chungbuk.ac.kr



김 용 주 (金容柱)

1934년 9월 30일 생. 1958년 3월 한양대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1970년 2월 동대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1987년 2월 동대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1964~1978 충주공업초급대학 교수. 1979~1984 충주공업전문대학장. 1998~1999 한국전기전자재료학회 회장 역임. 현재 충주대학교 전기공학과 교수

Tel : 0441-841-5142, Fax : 0441-841-5140

e-mail : yjkim@gukwon.chungju.ac.kr