

오염PET의 금속계면에서 가동이온의 중성화와 이온화  
Neutralization and Ionization of Movable Ion in the  
Metallic Interface of Contaminated Polyethylene Terephthalate

* 고	두	석	목포해양전문대학
국	상	훈	조선대학교
Ko	Du	seok	Mokpo Merchant Marine
Kuk	Sang	Hun	Junior College
			Chosun University

I. 서론

고분자절연체로써 공간전하는 전극에서 주입되는 전지성전자뿐만 아니라 재료중의 가동이온에 의한 공간전하분극 때문에도 형성된다. 1)2) 이온공간전하분극은 고온에서 전계를 인가하면 재료중의 가동이온이 이동하여 최종적으로 drift 와 확산이 평형되는 상태까지 이동해서 형성되며 유전체의 도전성과 절연피괴에 영향을 준다. 2)3)

또 저온에서도 공간전하 생성이나 전극계면상태의 변화로 전자적 과정에 영향을 준다. 2)

PET는 우수한 고분자절연체이지만 이반응기의 해저 중합 축중합때의 혼입촉매잔사등으로 이온성 불순물을 함유하기 고온에서 전도현상은 이온전도가 지배적이다. 1)2)

고온에서 공간전하분극 중성화현상등 복잡한 거동을 나타내는 데 공간전하의 형성 하전입자의 농도 이동도 이온 및 중성입자 분포등 아직 불분명한 점이 많은데 고분자재료의 가동이온의 연구는 전기절연기구가 기초적 과제라 하겠다.

본 연구는 PET를 금속산화물로 오염시키면 가동이온이 증가 되었으므로 이 시료의 열자극전류(TSC) 및 열자극표면전위(TSSP)등을 측정하여 전극계면에서 가동이온의 중성화 재이온화 역전계 및

이동과정에서 거동을 파악하였다.

II. 실험방법

시료는 두께 16 $\mu$ m의 PET 필름을 각종 용액에 단구어 오염시킨 것과 노정농도로 조지된 금속산화물의 알코올용액을 일정량 수평한PET 표면에 더러뜨린 알코올용 증발시킨 후 양면에Al Au등을 증착시켜 전극으로 하였으며 500k 정도로 얇게 처리한 것이다. 이 시료를 10<sup>-5</sup> torr 정도의 진공중에서 실험하였으므로 온도는 하부전극에 동-코스탄탄 열전대를 접촉시켜 측정하였다. 측정할 때 이 시료를 온도 T<sub>b</sub>로 고정시키고 전압 V<sub>b</sub>를 가시게 인가하여 그 상태에서 액체질소로 급냉(25<sup>o</sup>K/9)시켜 소정온도로 되면 전원을 제거하고 히터로 승온(0.3<sup>o</sup>/S)시키면서 TSC 와 TSSP 를 측정하였으며 극성비전류는 TSC 측정과 같은 방법으로 극성반전전압 V<sub>r</sub>를 인가하면서 측정하였다.

III. 실험결과 및 검토

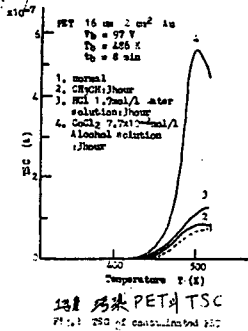
1. 오염PET의 TSC 와 오염효과

PET를 합성할 때 공업적 제법에서는 촉매로서 CoCl<sub>2</sub> Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 금속이온이 이용된다.

따라서 PET에서는 이들 일부가 남아서 가동이온원이 된다. 그러나 이들 촉매가 PET에 주는 영향은 아직 충분히 파악되지 않고 있으므로 CoCl<sub>2</sub>

를 오염시켜 TSC 특성을 조사하였다.

$\text{CoCl}_2 \cdot 7.7 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 의 알코올용액과  $\text{HCl} \cdot 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 의 수용액 그리고  $\text{CH}_3\text{OH}$  용액이 각각  $50^\circ\text{C}$ 에서 3시간 단구어 오염시킨 시료를 고온에서 측정할 TSC를 그림(1)에 표시하였다.



181 汚染PET의 TSC  
Fig. 1 TSC of contaminated PET

$\text{CH}_3\text{OH}$  오염시료는 특성이 미오염시료와 거의 같으며 가동이온의 중성화가 관여된 D 피이크는 극히 작지만 고온 고전압에서는 크게 관측되었다.

$\text{CoCl}_2$  오염시료는 490K 부근에 큰 TSC 피이크가 생기는데 오염으로 가동이온량이 증가되었기 때문이라고 생각된다. 이극성반전과기<sup>6)</sup>때문인지 Cl<sup>-</sup> 때문인지는 피이크 크기로 보아 알 수 있다.

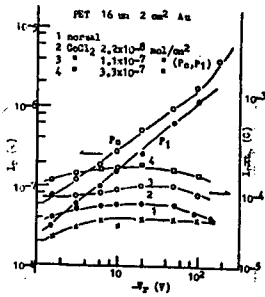
시료의 오염상태를 알아보기 위하여 알코올로 씻은 PET와  $\text{CoCl}_2 \cdot 7.7 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ,  $7.7 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 의 수용액에 각각  $50^\circ\text{C}$ 에서 3시간 단구어 오염시킨 PET의 TSC를 관찰한 결과 오염량이 많을수록 피이크가 커졌으며 피이크의 크기는  $\text{Co}^{2+}$  이온량 즉 오염량에 대응함을 알 수 있다.

### 2. 극성반전류에 오염효과

극성반전류 특성에서 오염량과 더불어 극성반전류가 증가하였으므로 피이크는 미오염 PET에서는 생기지 않았고 저오염 때는 새로운 피이크가 생겼고 오염량이 많을수록 증가하여  $1.1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$  이상에서는 피이크들이 새로운 피이크에 거의 순기지는 것으로 보아 새로운 피이크는 오염이온 때문이라고도 생각된다.

$3.3 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$  때는 새로운 피이크가 비교적 짧은 시간에 생기는데 이것은 오염량의 효과보다  $V_b$ 가 낮기 때문일 것으로 생각된다. 고온 고전압에서 전극 개면이 되어 있지 않아 중성화가 불충분하기 때문이라고 생각된다. 6) 7)

그림 2는 극성반전류의 피이크 전류 및 전하량이 가능이 되는  $I_p \times t_p$  이 오염 특성이다.



182 汚染濃度 및 전압特性的汚染效果  
Fig. 2 Contamination effect for characterization of peak current and  $t_p$

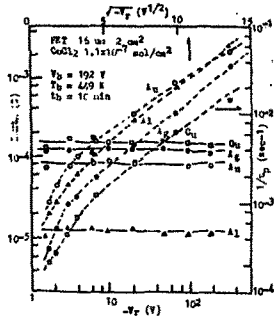
$P_1$ 은 전압에 비례하여 증가하고  $t_p$ 는 고전압에서 스텝업이 생기는데 이것은 피이크에 관여된 전하량이 일정하므로 피이크 시간이 대응하여 전류 값이 변화되기 때문이라고 생각된다.

$I_p \times t_p$  값은 배전전압에 대하여 거의 일정하며 오염도 및 D 피이크 전하량과 잘 대응한다. 즉 하전 입자는 D 피이크와 같은 것이고 오염으로 도입된 가동이온이라 할 수 있다.

### 3. 극성반전류에 대한 이온이동 및 전극극속 효과

반전전압인가시의 TSC 및 TSSP의 발생기구와 하전입자의 거동의 특성에서 TSC는 전압극성음 반전한 직후부터 시간과 더불어 D 피이크가 작아서  $t_r=8$ 분쯤부터 역방향에 D 피이크를 형성하는데 이것은 D 피이크에서 재이온화된 가동이온이 전개에 이해서 drift 되어 반대전극에 닿아서 다시 중성화하는 모형을 지지하며<sup>4) 5)</sup> 반전후에는 TSSP가 거의 생기지 않는 것으로 보아서도 알 수 있다. 즉 C 피이크에 대한 이온이동 과정이 가동이온의 전극간 주행시간보다 늦고 이온이동속도는 전압에 의존하며  $v \propto \sin h \sqrt{V/V_b}$  이고 중성입자의 재이온화현상에 지배되는 피이크는  $\log(1/t_p) \propto V - V_r$  관계가 있다. 또 고전압에서 이온이동이 빠르기 때문에 재이온화특성이 피이크이 윤택과정이며  $P_1$  특성이 저전압에서 굽어지는 것이다.

피이크 시간은  $\text{Au}(\text{Al}(\text{Ag}(\text{Cu})))$  이고 전류는  $\text{Al}(\text{Cu}(\text{Ag}(\text{Au})))$  인데 피이크 전류는 금속의 이온화경향과 같으며 이온화되기 어려울수록 반전전류 피이크는 커진다. 그림 3은  $I_p \times t_p$  및 피이크 시간 특성이 전하량이  $\text{Au}(\text{Ag}(\text{Cu}))$ 는 비슷하나 Al가 1단위쯤 작은 원인은 중성화를 지어나 전극극속 효과라고 본다.

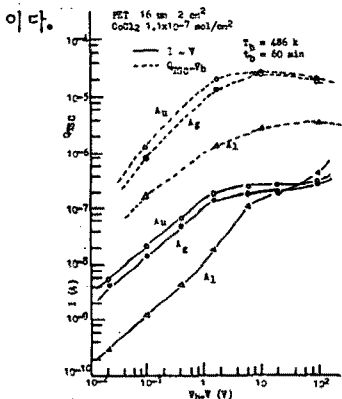


11 銅硫化物에 대한 전압특성 및 Log I-V 특성  
Fig. 11 Characterization of PET and Log I-V for electrode metal.

즉 전극 금속이 달라지면 D 피크 전하량과 곡성반전전류의 전하량과는 상관관계가 있으며 중성화된 가동 이온이 비전전류에 기여함을 일 수 있고 고전압에서 거의 직선이 되는 것도 이온화 과정에 지배된다고 생각된다.

4. 정상전류-전압특성과 오염효과

그림 4는 I-V 및 전하량특성인데 Al 전극 때의 I-V 특성은 저전압에서 Au Ag 보다 대단히 작고 0.4~0.6 V 이서는 오목이며 6V 를 넘으면 Sublinear 특성이 생긴다. 이 Sublinear 특성  $I \propto V^{0.1}$  인 Au Ag는 전압전류비 n가 1/10 정도인데 Al 은 1/3 정도이고 고전압에서는 전류값이 Au Ag Al가 거의 같으며 전하량은 저전압에서 Au Ag보다 1/10 정도



13 I-V 특성 및 Qsc-V 특성에 대한 중성화 효과  
Fig. 13 Effect of electrode metal for characterization of PET and Cu<sub>2</sub>S.

이것은 전하량이 Al 가 Au Ag 보다 작거나 이온의 중성화 되기가 이력해서 그 중성화속도가 I-V 특성에 영향을 주며 이 특성들은 금속의 이온화 경향과 관련이 있다고 생각된다.

5. 오염효과와 가동 이온의 거동

금속연화물로 오염시킨 PET에서 가동 이온의 중성화에 관여된 TSC D 피크가 커진 원인은 표면에 오염된 PET가 여차치로 오염물질이 고분자속으로 침투되어 고분자 내 자유 전하량이 커져 이온이 이동하기 쉽게 되기 때문이다. 일반적으로 가동 이온의 거동은 중합중축화 과정에서의 혼입속도(잔사인데 8)9) 실험결과에서 오염으로 TSC 피크 온도에 차이가 생기며 곡성반전전류에 새로운 피크가 생긴다. 이것은 오염으로 중성 이온의

거동현상에서 새로운 저이온화 레벨이 생긴 것이다. 즉 내부에 침투된 오염물질이 가동 이온을 증가시키는 과정에서 오염물질 자신이 분해되며 정부 이온으로 될 것이다. 본 실험에서는 금속 이온과 연소 이온의 PET속 에 도입되었다고 생각된다.

이렇게 도입된 이온은 TSC TSSP 곡성반전전류 특성으로 볼 때 중성화현상과 저이온화현상이며 TSC D 피크가 저온 쪽으로 이동하는 것이나 곡성반전전류에 생긴 P0가 미오염시료의 P2보다 짧은 시간에 나타나는 것은 도입된 이온이 기존 이온보다 약한 저이온화 레벨을 가진다고 생각된다.

결론

본 논문은 열자극 특성을 중심으로 금속연화물로 오염시킨 PET중 이온 거동들을 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 금속연화물에 오염된 PET와 TSC D 피크가 증가되는 것은 오염으로 도입된 가동 이온이 중성화 현상에 기인된 것이다.
- (2) 전극 계면현상이 미오염시료에 비해서 두드러지게 관측되었다.
- (3) 곡성반전전류와 TSC D 피크는 같은 전자가 관여하고 있는 가동 이온이며 오염으로 곡성반전전류에 새로운 피크가 생기고 피크시간은 전극 금속의 영향을 많이 받았다.
- (4) 고온에서 오염PET는 정상전류-전압특성이 Sublinear 특성이며 가동 이온의 중성화현상과 밀접한 관계가 있다.
- (5) 비전전류 피크에 대한 전하량은 비전압에 불구하고 거의 일정하며 이것은 TSC D 피크 전하량과 밀접한 관계가 있다.

참고 문헌

1. "A. Von Hippel, E P Grass et al: "photo Current space-charge Buildup, and Field Emission in Alkali Halide Crystals" phys Rev. 91. 568(1953)
2. A. Von Hippel: "Dielectric and Waves" Jhon Willy and Jons New York NY 1954 p 228
3. 電気学会雑誌「最近の絶縁材料」特集 95-5 1975
4. J. R Maldonald: "Static Space-Charge and Capacitance for Two Blocking Electrodes" J. chem phys 30 806 1959
5. 宮入友田; "ポリエチレンテレフタレートによる空間電荷の形成と電極効果" 第7回絶縁材料シンポジウム I-2. 51. 1974
6. 矢作; "電気伝導と空間電荷" 第7回絶縁材料 シンポジウム I-1 47 1974
7. S Nakamura G. Sawa et al: "Behavior of Ionic Carriers at Plasticized polyvinylchloride-metal Interface" JJ Appl phys 18 1625 1979
8. 日野敏本 "熱刺激電流による双極子緩和時間の分布測定" 電気学論誌93-A 449 1973
9. 中野, 中西: 「特許公報」 昭 32-6291