

저밀도 폴리에틸렌 필름의 결정화도 및 전기적 특성

The crystallinity and electrical characteristics of low density polyethylene thin film

윤 중 략*, 권 정 열, 이 현 용
명지대학교 전기공학과

Jung-Rag Yoon, Jung-Youl Kwon, Heon-Yong Lee
Dept. of Electrical Eng. Myong Ji Univ.

Abstract

The relation between crystallinity and thermal history in low density polyethylene thin films and their effect on electric conduction phenomena and dielectric breakdown was studied. The low density polyethylene thin films obtained by the solution growth method heat-treated at 140 [°C] for 2 h and subsequently cooling to various ways. The degree of crystallinity was estimated by the X-ray diffraction measurement for the specimen of slowly cooling, ICE quenching and liquid nitrogen quenching. The result shows that the crystallinity decreases become faster as the cooling speed increased, and that conduction phenomenon is governed by the space charge limited current in high field. It was found that the dielectric breakdown field increases with an increase in cooling speed and test number in self-healing breakdown method.

1. 서 론

대표적인 고분자재료인 폴리에틸렌은 분자구조가 간단하고 전기적 특성이 양호하며 극성기를 함유하지 않는 무극성으로서 유전을 및 유전 손실이 작아 통신용 절연재료로 사용하고 있으며 전기 절연성이 우수하여 각종 전기기기 및 전력 케이블 등의 절연기술 향상에 많은 공헌을 하고 있는 유기 고분자재료이다.

본 연구에서는 고분자를 용액상태로 부터 결정화 시키면 구멍이 생성됨을 이용하여 용액 성장법

(solution growth method)에 의해 폴리에틸렌을 1 μm 내외의 얇은 막을 제작하여 폴리에틸렌을 냉각 조건을 달리 함으로써 결정화도를 변화시키고 전극간에 2차원 구멍구조의 폴리에틸렌 박막을 형성하여 XRD을 이용하여 결정화도를 측정하였다. 또한 결정화도의 변화가 고체구조, 전기전도기구에 미치는 영향을 조사하였으며 self-healing 절연과 관련된 특성을 이용하여 절연 특성을 연구하였다.

2. 시료제작 및 실험방법

2-1 시료제작

본 연구에 사용된 시료는 한양화학에서 제작된 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)로서 밀도는 0.922g/mm³이고 용융지수 0.25(Gr/10min)이다. 펠렛상의 저밀도 폴리에틸렌을 기본 원료로 용액 성장법에 의해 다음과 같이 글라스 기판위에 작성하였으며 박막의 작성에 앞서 불순물에 의한 전기적 특성을 배제하기 위하여 Xylene을 용매로 하여 140°C에서 용액으로 만든 다음 진공으로 강제 여과 시킴으로서 산화 방지제나 계면활성제등 각종 첨가제와 분자량이 낮은 저분자량 성분들이 제거된 저밀도 폴리에틸렌을 건조시켰다. 건조한 폴리에틸렌을 1wt% 농도로 140°C로 수습분 용해시켜 슬라이드 그라스 위에 폭 2mm의 AI 하부 전극을 증착하여 준비한 전극위에 수회 적하하여 막을 제작하였다.

막 제작시 열처리하는 막을 140°C로 올린후 2시간 정도 유지 시킨 다음 시편의 냉각 조건을 0.1°C/min, 10°C/min로 서냉하고 얼음 및 액체 질소를 이용하여 급냉시켜 결정화도를 변화시켰다. 제작된 박막의 두께는 적하량 및 적하 온도에 따라

0.77 ~ 1.83 μ m의 두께를 나타냈으며 MIM (Metal-Insulator- Metal)구조를 만들기 위하여 하부전극은 1000~ 2000A 정도의 두께로 증착하였으며 상부전극은 self-healing 절연 특성을 위하여 200 ~ 600 A 정도로 얇게 증착하였다.

2-2 실험방법

열처리 조건에 따른 결정화도 및 결정 영역과 비결정 영역의 구조 및 절연파괴 거동을 보기 위하여 XRD를 이용하여 관찰하였다. 전기 전도는 인가전원으로서 직류를 사용하였고 전류는 미소전류계(Keithley, 610C)로 측정 하였으며 전류치는 전압 인가 후 10분후의 값을 취하였다.

절연파괴 특성은 self-healing 절연파괴를 이용함으로써 동일시료에 대해 다수의 시험을 행할 수 있고 또한, 약점(weak spot)이 제거된 저밀도 폴리에틸렌의 고유특성과 관련된 파괴 특성을 추구할 수 있는 절연파괴 방법을 행하였으며 상부전극에 (+)전압을 하부 전극에 (-)전압을 인가하고 100 [V/sec]의 ramp voltage을 인가하여 전류가 10[mA]일때 회로를 차단하게 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 열처리 조건에 따른 결정화

결정성 고분자인 폴리에틸렌의 주위 온도, 가열 및 서냉, 연신 등에 따라 배향상태, 결정화도가 현저하게 변화를 일으키며, 이 성질은 재료의 물성을 결정하는 중요한 인자로서 이러한 고분자의 처리는 실용상 중요한 의미를 가지며 전기적 성질에도 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁽³⁾

결정화도 과정은 처음에는 구형상으로 된 라멜라 즉 구정이 성장하고 난 후 느리게 완전 결정으로 나타난다. 그리고 구정은 결정화될 때 유리전이 온도보다 높으면 잘 발달하고 온도가 낮으면 잘 발달되지 않는다.

그림 1은 용액법에 의해 성장하지 않은 원시료와 용액법으로 성장시킨 시료의 냉각조건에 따른 XRD 회절 결과로서 $2\theta = 21.4[^\circ]$ 에서 결정 (110) 피크와 $2\theta = 23.6[^\circ]$ 에서 결정 (200) 피크가 나타나는 것을 알수 있다. 또한 냉각속도가 빠를수록 결정피크가 감소함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 기존의 결과와 동일하며 냉각속도가 증가할수록 분자쇄의 배열이 순조롭지 못하고 무질서하게 운동이 급히 동결되므로 비정질 부분이 증가함으로써 β 피크는 커지고 α 는 작아짐을 볼 수 있

다.

그림 2는 XRD 회절결과로부터 계산한 결정화도로서 원시료의 경우 결정화도가 57%로서 기존에 보고된 저밀도 폴리에틸렌의 결정화도와 유사함을 볼 수 있으며 냉각속도가 증가할수록 결정화도가 감소함을 볼 수 있다.

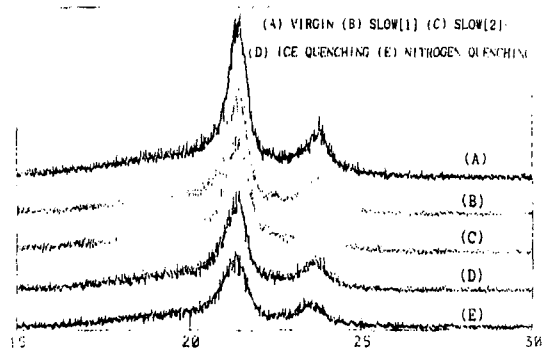


그림 1. 저밀도 폴리에틸렌 열처리 조건에 따른 XRD 결과

Fig.1 The XRD result of low-density polyethylene as a function of annealing conditions

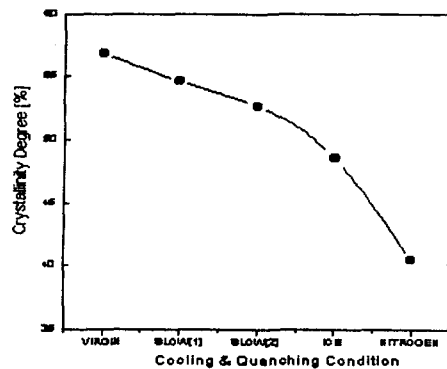


그림 2. 저밀도 폴리에틸렌 열처리 조건에 따른 결정화도

Fig. 2 The crystallinity of low-density polyethylene as a function of annealing conditions

3-2. 전기전도특성

그림 3은 냉각 조건에 따른 전류-전압 특성으로 냉각속도가 증가할수록 전도전류가 증가함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 결정영역에 비하여 비결정영역이 비중이 작고 구조적 결함이 적으

로 주입된 캐리어들의 평균자유행정이 결정영역보다 길어 결국 이동도나 캐리어수가 증가된다. 또한 냉각조건에 의하여 결정영역과 비결정영역의 증가하면 캐리어의 쉽게 트랩 되므로 전도전류가 증가하는 것으로 예상되며 결정화도의 변화가 전기적 물성에 영향을 미치는 것을 알수 있다.

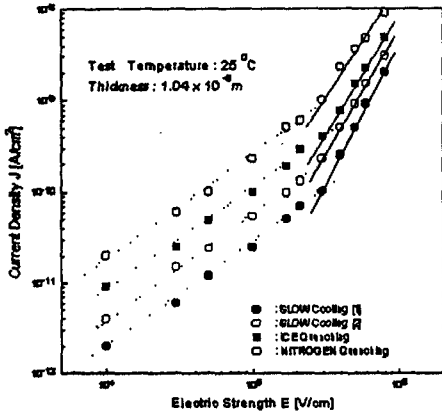


그림 3. 저밀도 폴리에틸렌 열처리 조건에 따른 전압 - 전류 특성

Fig. 3 The V-I characteristics of low-density polyethylene as a function of annealing conditions

저전계에서는 오음영역은 전기전도전류는 캐리어의 거시적인 변위로서 생기는 드리프트(drift) 전류와 확산전류를 의미하는 데 일반적으로 고분자 절연체에서는 캐리어 밀도가 작으므로 드리프트 전류에 비하여 확산전류가 무시되며 3×10^5 [V/cm] 이하의 저전계영역에서 전도전류에 기여하는 것은 전자성이라기 보다는 이온성인 것으로 생각된다. 또한 저전계영역에서는 냉각조건에 상관없이 전계에 비례하는 오음 특성이 나타나는데 이와 같은 결과는 25°C에서 측정의 경우 전계에 의한 활성화 에너지가 열에 의한 활성화 에너지보다 크지 않기 때문에 고분자 제조과정에서 들어간 여려가지 불순물에 의해서 생긴 이온들이 전계 인가시 서서히 이동하여 오음전류가 흐르는 것으로 생각된다. 3×10^5 [V/cm] 이상의 고전계영역에서는 전압-전류특성이 2승 법칙을 만족하고 있어 이 시료의 전기전도기구는 고분자 물질의 전기전도기구로서 가장 유력시 되는 공간전하제한전류(Space charge limited current)이론이 지배되는 것 같다. 절연체에서 고전계가 인가되면 전극으로부터의 캐리어 주입 전류가 벌크내의 캐리어에 의

한 전류보다 클때는 바로 앞에 동전하가 축적된 공간전하가 형성되고 이것에 의해 캐리어의 주입이 억제되어 전류는 시간적으로 감소되지만 최종적으로 Child's law에 따른다.

실험결과로부터 구한 활성화 에너지는 그림 4로서 0.66 [eV]에서 0.74[eV]의 값을 나타내고 있으며 급냉시료의 활성화 에너지의 분포가 서냉시료에 비해 작게 나타남을 볼 수 있다.

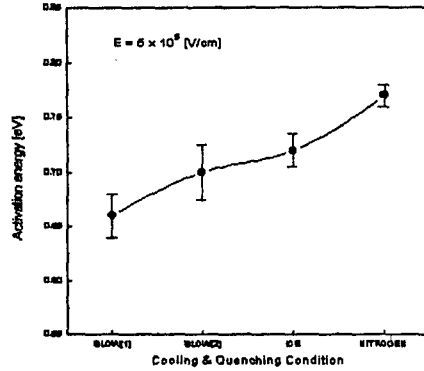


그림 4. 저밀도 폴리에틸렌 열처리 조건에 따른 활성화 에너지

Fig.4 The activation energy of low-density polyethylene as a function of annealing conditions

일반적으로 활성화 에너지는 트랩위치의 깊이에 관계되는 데 앞에서 설명한 바와 같이 결정영역과 비결정영역의 증가하면 캐리어의 쉽게 트랩됨으로서 전도전류가 증가하는것과 같이 활성화 에너지가 증가되는 것으로 예상된다. 고전계영역에서의 활성화 에너지와는 달리 저전계영역에서의 활성화에너지는 냉각조건에 따라 0.34 ~ 0.36[eV]로서 큰 차이를 보이지 않았으며 기존의 보고와 유사한 결과를 보였다.⁽²⁾

3-3. self-healing 절연파괴 특성

self-healing 절연파괴법은 동일한 시료에 전압을 서서히 증가시키면 불순물 혼입에 의한 절연의 약점부에서 저전압에서도 상하 전극간에 방전이 발생하며, 방전시 발생하는 열로 방전을 일으킨 지점을 중심으로 높은 열이 발생하게 된다. 이때 방전이 발생하는 순간 전류를 신속히 차단하면 높은 열은 방전부분에만 국한 되고 넓은 범위로 확산되지 않고 방전부분만 국소적으로 전극이 용융, 기화 됨으로서 그 부분의 전극이 자동적으로 제거 되도록 하는 방법이다. 이와 같은 방법에 의해 절

연이 취약한 부분만의 전극을 제거한 후 동일한 시료에 다시 인가전압을 저전압으로 점차 증가시켜 가면 이전에 전극이 제거된 절연 약점부는 다음번 파괴시 작용을 하지 못하게 되며, 다른 불순물 입자에 의한 새로운 절연 약점부에서 방전이 발생하고 그 부분의 전극이 제거된다.^{(5),(6)} 이와 같은 동작을 수십회 이상 반복해 가면 불순물이 자리한 부분이 순차적으로 제거되어 절연파괴를 일으키는 전압은 점차 상승하게 되고 파괴전압은 더 이상 증가하지 않고 포화되게 되며 이때 순수한 폴리에틸렌만의 파괴전계를 얻을수 있다. 이때 자기절연회복 파괴는 상하부 전극의 두께와 전류 및 전류의 차단시간에 영향을 받게 되어 전극의 두께가 너무 두꺼울 경우에는 전극이 제거되지 못하는 결과를 가져 오게 된다. 그림 5는 두께가 1.37 μm 의 시료에 대해 전압상승율 100 [V/sec]로 하여 냉각 조건을 달리한 시편의 절연파괴전계 E_b 와 시험횟수 N 과의 관계를 나타낸 측정 결과로서 냉각속도가 증가할 수록 절연파괴전계가 증가하고 있으며 증가폭은 적게 나타난다. 이와같은 결과는 T_g 이하에서는 급냉 조건이 빠를수록 즉, 결정화도가 낮을수록 절연파괴전계가 높아지고 있는데, 결정성의 저하는 불순물 준위폭의 증가를 초래하며 에너지 변환 과정에서 비결정부에 존재하는 불순물 준위에 트랩된 전자와 전도 전자 사이의 상호작용에 의해 에너지를 잃게 되어 저온부에서는 결정화도가 낮은 쪽이 전자 가속이 활발히 진행되지 못하므로 전자 사태에 의한 절연파괴 전계가 높아지는 것으로 예상된다.⁽⁷⁾ 또한 시험 횟수가 증가함에 따라 절연파괴전계가 증가함을 볼 수 있으며 대략 30여회 이상 반복하면 파괴전계가 거의 포화되어 일정한 값을 나타낸다.

절연파괴 곡선이 포화된 상태에서의 파괴전계가 불순물의 영향이 개입되지 않은 순수한 저밀도 폴리에틸렌의 절연파괴전계를 나타낸다. 이때 파괴전계가 포화되는 횟수는 시료에 따라 다소 편차를 보이는데 이와 같은 결과 시료의 제작시 혼입되는 불순물의 농도에 따라 달라지는 것으로 볼 수 있다. 또한 포화구간에서의 절연파괴전계의 상승은 고전계 인가에 의해 전기전도현상에서 고찰한 바와 같이 전극 바로 앞에 동전하가 축적된 공간전하의 형성에 의해 캐리어의 주입이 억제되고 전극간의 전계가 완화되므로써 나타나는 결과로 예상된다.^{(8),(9)}

그림 6은 얼음 냉각한 시료의 두께에 따른 절연파괴전계 의존성을 나타낸 것으로 시료의 두께

가 클수록 절연파괴전계는 얇은 쪽의 시료에 비해 낮게 나타났으며 시험 횟수가 증가함에 절연파괴

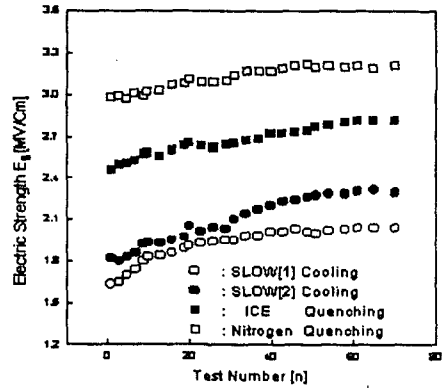


그림 5. 저밀도 폴리에틸렌의 절연파괴 횟수에 따른 절연파괴전계 특성

Fig.5 The dielectric breakdown field properties characteristics of low-density polyethylene on the number of breakdown test

강도가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이와 같은 특성은 동일한 전계가 시료에 인가된다 하여도 두꺼운쪽의 시료의 전극부분에서의 전계가 보다 높아져 전극부분의 부분방전에 의해 파괴전계가 낮아지는 것으로 생각된다.

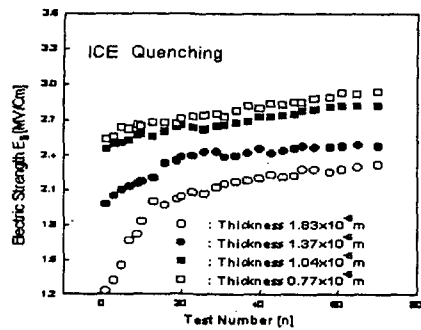


그림 6. 저밀도 폴리에틸렌 박막의 두께에 따른 절연파괴전계 특성

Fig.6 The dielectric breakdown field operties characteristics of low-density polyethylene films as a function of thickness

4. 결 론

용액 성장법에 의해 작성한 저밀도 폴리에틸렌 박막의 냉각 속도에 따른 결정화도, 전기전도기구 및 절연파괴특성으로 부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 냉각 조건에 따른 XRD로부터 결정화도를 구한 결과 냉각 속도가 증가할수록 감소하고 결정의 크기 및 비결정 부분이 작아짐을 볼 수 있다.
2. 저전계 영역에서의 냉각 조건에 따른 전기전도기구는 오옴의 법칙을 따르며 활성화에너지는 냉각 조건에 따라 큰 차이를 보이지 않고 냉각 속도가 증가할수록 전도 전류가 감소함을 볼 수 있다.
3. 고전계 영역에서는 냉각조건에 따른 전기전도기구는 공간제한전류특성을 보이며 활성화 에너지는 냉각 속도가 증가할수록 0.66 [eV]에서 0.74 [eV]로 증가함을 볼 수 있다.
4. self-healing 절연파괴시험 결과 시험 횟수가 증가할수록 절연파괴전계가 증가하여 점점 포화되는 경향을 나타냈으며 냉각속도 증가할수록 증가하고 두께가 두꺼울수록 감소한다.

참고문헌

- [1] D.K. Das Gupta & M .K .Barbarez; " On Electronic Conduction in PE Films" J.Phys. D.: Appl.Phys., Vol.6, p.867 (1973).
- [2] D.M Taylor & T. J. Lewis; "Electrical Conduction in PE Terephthalate and PE Films" J. Phys. D.: Appl. Phys., Vol.4, p.1346 (1971).
- [3] A .keller; " Morphology of Crystalline Polymers", in R. H. Doremus, B. W. Roberts and .D.Turnbull,eds. ; Growth and Perfection of Crystals,John Wiley & Sons : New York, p.449 (1958)
- [4] Kazuo Iida, Jong Suk Kim "Effects of Molecular Structure on Electrical Conduction in Low-density Polyethylene above its Melting Point", IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol.27.2, p.391, April (1992)
- [5] Keiichi Kitagawa, Goro Sawa and Kasayuki Idea, " Observation of

- Dielectric Breakdown sites in Polyethylene Thin Film" Jpn.J.Appl.Phys., Vol. 19, No.2, p. 389, (1980)
- [6] Keiichi Kitagawa and Masayuki Idea, " Electric Breakdown of Solution-Grown Polyethylene Films without Spherulite" Jpn.J.Appl.Phys.Vol.21, No.8, p.1117, (1982)
- [7] Masayuki Nagao, Takashi Kimura," Detection of Joule Heating before Dielectric Breakdown in Polyethylene Films" IEEE Trans. on Electrical Insulation ,Vol.25, NO.4, p.715, April(1991)
- [8]Masayuki Ieda, " Dielectric Breakdown Process of Polymers, " IEEE.Transactions on Electrical Insulation, Vol.EI-15, NO.3, p.2064, June (1980)
- [9] Yasuhiro Tanaka, Norihro, "Effects of Crystallinity and Electron Mean-free-path on Dielectric Strength of Low-density Polyethylene " IEEE. Tran. on Electrical Insulation, Vol.26, NO.2. p.258, April (1991)