

# 低電界영역에서 $M_1-P-M_2$ 형 高分子材料의 電氣傳導 (I. 電極効果)

論 文
29-11-1

## Electrical Conduction of Polymeric Materials with $M_1-P-M_2$ Structure under Low Field Region (I. Electrode Material Effect)

李 德 出\* · 朴 堯 炫\*\*  
(Deok-Chool Lee · Kwang-Hyun Park)

### Abstract

The main purpose of this paper is to study on the effect of contact state between metal-polymer interface in electrical conduction of polymeric materials under low field region.

The electric conduction of polyethylene (PE) sandwiched in between two gold (Au) electrodes was lower than that of PE sandwiched in between two Aluminium (Al) electrodes under low external field, The discharge current of PE which have been treated by the high field application is also obtained some results under no external field.

The obtained results can suggest that the material of electrode come to influence on the electrical conduction of polymeric materials and are important as a basis for analysing the data on TSC. It is also suggestive that results of observation must be considered in cases of insulation design of electrical machinery.

### 1. 서 론

폭넓은 분야에 이용되고 있는 高分子材料는 高分子物質構成에서 기대되는 우수한 電氣絶緣性 및 광범위하게 변화할 수 있는 기계적 특성과 화학적 안정성이 높게 평가되어 電力케이블을 위시하여 각종 機器의 絶緣分野에 급속히 실용화 되어지고 있는 차체에 高分子재료에 대한 電氣傳導의 연구는 電氣工學의 重要한 前驅過程으로써 重要한 뿐만 아니라 케리아의 生成, 移動 및 蓄積과정의 物性的 이해의 필요성으로도 중요하다고 보겠다.

이와 같이 공학적 요구와 高分子 물성적인 흥미로부터 高分子재료의 電氣傳導에 관한 연구(1-4)는 각 분야에서 활발하게 행하여지고 있다. 이와 같은 활발한 연

구와 병행하여 최근 여러가지 실험기술의 발달 즉 微小電流測定技術의 개발, 나노 세컨드(Nano Second) 高速現象測定技術, 低에너지부터 高에너지까지 電子線을 포함한 放射線 및 光의 이용 그리고 熱的勵起의 방법 등 실험기술의 진보를 배경으로 하여 여러가지 측면에서 電氣傳導에 관한 활발한 연구와 電氣傳導現象에 대한 이해를 깊게 하려는 노력(5-9)등으로 高分子의 電氣傳導에 관하여 기초적으로 완전하게 구명되어질 것으로 기대되나 高分子의 복잡한 분자구조와 고체구성 및 精製순수화의 곤란으로 인하여 금후에도 해결해야 할 문제점이 많이 남아 있다고 하겠다. 최근 熱刺戟電流(10)(Thermally Stimulate Current, 이하 TSC) 기술이 電氣傳導의 重要한 역할을 하는 高分子內 捕獲(11)(Trap)의 기구, 주입된 電荷의 성질(12) 및 쌍극자의 완화과정(13)에 관한 연구등에 수많이 활용되고 있다. TSC 측정에는 종래 高分子의 양면에 급속을 증착시킨 샌드위치형전극 즉  $M-P-M$  구조를 형성하여 측정이 행하여져 왔다. 본연구자는 高電界印加 폴리메티

\* 正會員: 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

\*\* 正會員: 三沙工業專門大學 電氣科 教授

接受日字: 1980年 8月 10日

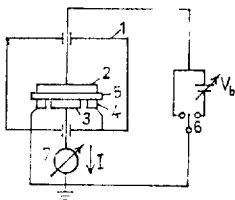
렌의 TSC<sup>(1)</sup>를 측정하던 중 異種金屬으로 전극을 형성시킨 고분자재료를 단락시켰을 때 短絡電流의 흐름이 관측된 바 있어 TSC 측정에는 최소한 금속-고분자 사이의 접촉상태를 고려해야 한다. 금속-반도체(M-S) 구조의 계면에서 접촉의 상태가 반도체의 電氣傳導에 영향을 준다는 사실이 오래전부터 인정되어 폭넓게 실험적으로 그리고 이론적으로 연구가 행하여져서 M-S에 대한 접촉의 성질은 잘 알려져 있으나 M-P 접촉에 대한 연구는 많지 않은 실정에 있다.

본 연구는 上記한 M-P界面에서 접촉의 성질을 구명하기 위한 목적으로 행한 것이며, M<sub>1</sub>-P-M<sub>2</sub> 구조로 형성된 고분자의 傳導電流, 短絡電流 및 熱刺戟電流의 측면으로부터 M-P 접촉상태의 영향을 고찰한 결과이다.

## 2. 시료 및 시험방법

본 실험에 사용한 고분자재료는 분자구조가 가장 간단한 폴리에틸렌(PE, 두께 20 $\mu$ m, 결정화도 46~47%)을 주르 택하였고 전극재료가 TSC에 주는 영향을 검토하기 위하여 폴리에틸렌테레프타렛(PET, 두께 25 $\mu$ m)도 시료로 택하였다.

전극재료는 금(Au, 순도 99.999% 일함수 4.58 eV)과 알루미늄(Al, 순도 99.999%, 일함수 3.74 eV)를 사용하였고, 전극형성은 필립狀高分子兩面に 전극재료를 5 $\times 10^{-5}$  Torr 정도의 진공상태에서 진공증착하였으며, 전극의 구조 및 측정장치의 개략도를 그림 1에 도시하였다. 실험을 하기 전에 준비된 시료는 진공기에 넣어 20분간 10<sup>-3</sup> Torr로 진공처리하였고, 측정시 계절적 온도차와 분위기의 영향을 감소시키기 위하여 항온조내에 넣어 30°C까지 온도를 상승시킨 후 항온조용



- (1) shield (2) counter electrode
- (3) main electrode of 7cm dia.
- (4) guard electrode (5) sample (6) switch
- (7) vibrating-reed electrometer

그림 1. 傳導電流 및 短絡電流 측정을 위한 실험장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for the measurement of electrical conduction and short-circuit current.

온도조절기를 이용하여 30°C의 온도가 일정히 유지 되도록 하였으며, 실험목적에 따라 외부 바이아스전압(V<sub>b</sub>)을 인가하여 傳導電流를 측정하거나 혹은 단락하여 短絡電流를 측정하였다. 시료를 高電界인가 처리시킬 때는 이미 설명한 바와<sup>(1)</sup>와 동일한 실험 방법을 택하였다. 그리고 TSC를 측정할 때는 30°C에서 65°C까지 전류연속제어장치에 의하여 일정한 昇溫速度( $\beta = 0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ )로 시료의 온도를 변화시키면서 TSC를 측정하였다.

## 3. 실험결과

(i) M-P-M 구조의 傳導電流

(a) PE의 電流(I)-시간(t) 특성의 온도 의존성.

Au를 PE의 양면에 증착시킨 Au-PE-Au 구조에 외부바이아스電壓(V<sub>b</sub>=9V)을 인가하고 상온 그리고 온도를 40°C, 60°C, 80°C로 변화시키면서 측정된 I-t 특성을 그림 2에 도시하였다. 일정한 V<sub>b</sub>에서도 온도 상승과 더불어 전류의 값이 증가하고 있으며, 高溫으로 됨에 따라 시간의 경과와 더불어 감소하는 電流成分이 완만하게 됨을 알 수 있다.

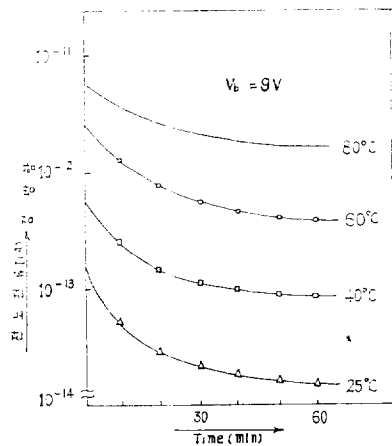


그림 2. 電流-시간 특성의 온도 의존성.

Fig. 2. The dependence of I-t characteristics on temperature.

(b) I-t 특성의 電極材料 의존성,

PE의 양면에 전극으로 Au를 증착시킨 Au-PE-Au 구조와 Al를 증착시킨 Al-PE-Al 구조의 兩極에 電壓(V<sub>b</sub>=90V T=30°C 일정) 인가시의 I-t 특성을 그림 3에 도시하였다. Al-PE 구조의 전류값이 Au-PE 구조의 전류값보다 큰값으로 관측되었다. 印加電壓의 극성을 바꾼 상태에서 측정된 I-t 특성을 도시한 그림 4에서 보는바와 같이 그림 3에서 얻은 결

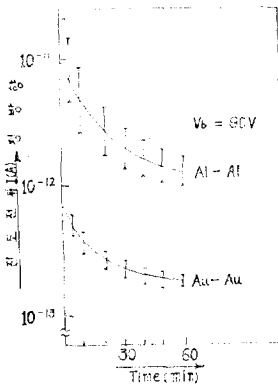


그림 3. 電流-시간 특성의 電極材料 의존성.  
Fig. 3. The dependence of  $I-t$  characteristics on electrode materials.

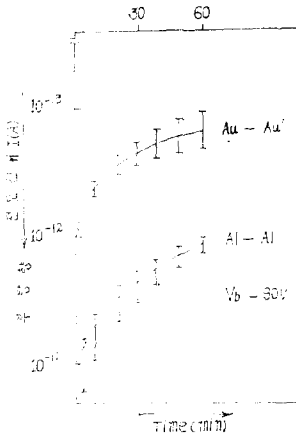


그림 4. 電流-시간 특성의 電極材料 의존성.  
Fig. 4. The dependence of  $I-t$  characteristics on electrode materials.

과와 같은 현상을 얻었다. 이 결과로부터 電極 上下部の 온도차로 인하여 발생할 수 있는 電流에 기인한 것이나, 측정장치 및 표면누설전류등으로 인한 것이 아니라 전극금속의 종류에 기인한 것임을 확인할 수 있었다.

(c) 電極構成 의존성

전극구조를 Hetro 전극으로 구성한 즉 Au-PE-Al과 Al-PE-Au 구조에  $V_b=90V$  인가시의  $I-t$  특성은 그림 5에 도시 하였다.

Al극이 유극인 경우가 Au극이 유극인 경우보다 電流의 값이 큰 것을 알 수 있다. 즉 Al극에 正極性電壓을 인가한 경우가 負極性電壓을 인가한 경우보다 電流가 흐르기 어려운 비리칭성을 나타낸다. 그리하여 그림 3과 그림 5로부터 低電界 영역에서 電流는 陽極의 재료에 의존하지 않고 陰極의 재료에 의존하고 있다는

결과를 제시할 수 있다. 그래서 금속(M)와 고분자재료(P)의 계면에서 접촉의 성질이 Au와 Al과는 서로 다를 수 있고, M-P 계면에서 電子性空間電荷의 형성이 한가지 큰 원인으로 됨을 추정할 수 있다.

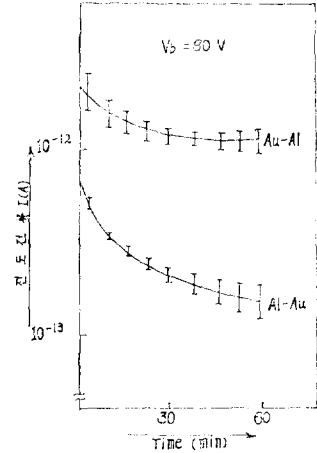


그림 5. 電流-시간 특성의 電極構成 의존성.  
Fig. 5. The dependence of  $I-t$  characteristics on electrode structure.

(ii) 高電界처리된 M-P-M 구조의 短絡電流

(a) 高電界인가시의  $I-t$  특성

Au-PE 구조와 Al-PE 구조의 시료를 진공기에 넣어서  $10^{-3}$  Torr 정도의 진공으로 한 후  $N_2 80\% - O_2 20\%$ 의 분위기로 하고 나서 高電壓( $V_b = -2000V$ )을 인가할 때 흐르는 電流( $I_s$ )와 인가시간( $t_s$ )와의 특성을 그림 6에 도시하였다. 그림 3에서 관측된 바 같이 低電界(4.5KV/cm)인 경우 전극재료의 효과가  $I-t$  특성에서 인정되었지만 高電界(1MV/cm)에서는 그 효과가 나타나지 않음을 알 수 있다.

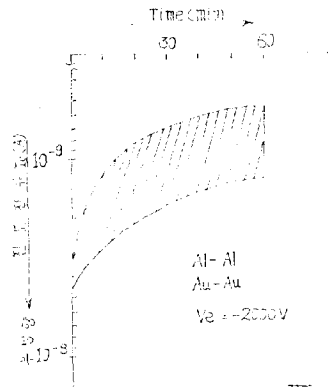


그림 6. 高電壓 인가시의 電流-시간 특성.  
Fig. 6. Current ( $I_s$ )-time characteristics under high voltage application.

(b) 短絡電流( $I_s$ )—短絡時間( $t_s$ ) 특성

高電壓  $V_s$ 를 제거한 후 항온조에 넣어 兩極을 단락 하였을 때 흐르는 短絡電流 ( $I_s$ )와  $t_s$  특성을 그림 7에

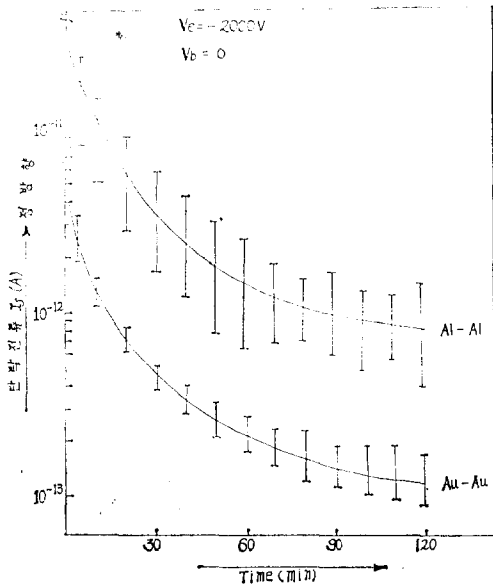


그림 7. 단락전류 ( $I_s$ )—시간 특성의 전극재료 의존성  
Fig. 7. The dependence  $I_s-t_s$  characteristics on electrode materials.

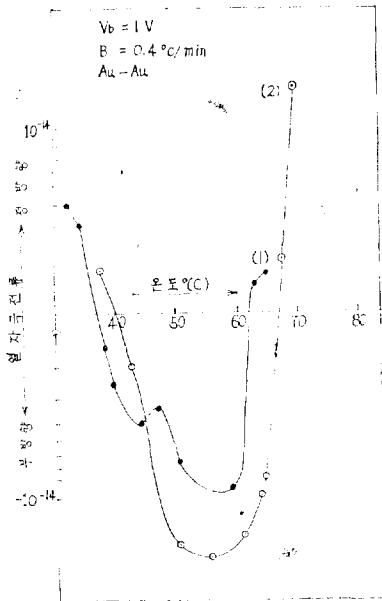


그림 8. (a). Au-PET-Au 구조의 열자극전류.  
Fig. 8. (a). TSC spectrum from Au-PET-Au structure.

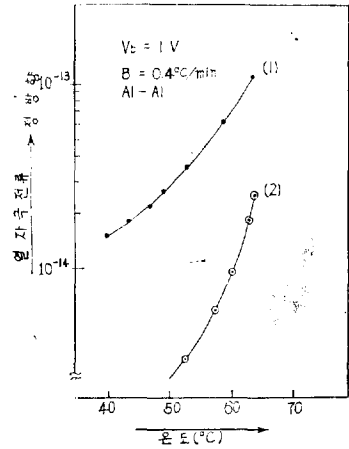


그림 8. (b). Al-PET-Al 구조의 열자극전류.  
Fig. 8. (b). TSC spectrum from Al-PET-Al structure.

도시하였다. 高電界인가시의 충전전류에는 전극의 효과가 인정될 수 없었으나 그림 7에서 보는 바 같이  $I_s-t_s$  특성에서는 Al 전극의 쪽이 Au 전극의 쪽보다 큰 값의  $I_s$ 가 관측되었기에 (i)항에서 추정된 M-P접촉상태의 영향이 있다는 사실을 인정할 수 있게 되었다. 그리고  $V_b$ 를 인가하지 않고 ( $V_b=0$ 인 경우) 단락 상태에서 電流가 흐르는 여러원인에 대해서는 외국의 여러 연구자 및 필자<sup>(14-15)</sup>에 의하여 일부 구명되어지고 있는 실정이다.

(iii) M-P-M 구조인 PET의 열자극전류

고분자와 금속과의 접촉에서 電氣傳導에 차이가 있다는 (i), (ii)항의 결과들을 재확인 하기 위하여 Au-P 구조와 Al-P 구조에 低電界를 인가한 채 온도를 상승-냉각-상승하였을 때 TSC를 측정 한 것을 그림 8. (a, b)에 도시하였다. 이 결과로부터 Au-PET 구조와 Al-PET 구조의 계면상태에는 차이가 분명히 있음을 알 수 있었다. Au-PET 구조에서는 印加電壓의 극성과 반대방향의 電流가 흐르고 있음이 관측되었으나 Al-PET 구조에서는 이러한 현상이 나타나지 않으므로 M-P계면에서 電荷의 축적성인 블록킹접촉인가, 혹은 발산성인 오믹성접촉인가를 아는데 크게 기여할 것으로 추정된다.

4. 이론적고찰

금속과 고분자물질이 접촉하면 (表面準位를 무시한 경우) 금속의 일함수( $\phi_M$ )과 고분자의 일함수( $\phi_P$ )와의 차이에 해당하는 電荷가 界面을 통하여 이동 하여지고

이로 인하여 오믹형, 불록킹형 및 중성형인 접촉 상태를 이루게 된다. 오믹형접촉이든, 불록킹형 접촉이든 간에 이동하는 電荷量에 의하여 界面의 절연층(電氣二重層)이 분리형, 중첩형 및 低空間電荷 조건형 등으로 분류된다. 오믹형에서는 금속에서 고분자로 電子性케리아가 이동되며 M-P 계면에 電子性空間電荷를 형성하게 되므로 이러한 쪽이 음극으로 되었을 경우에는 電流源이 되는 電子가 많고 금속에서 고분자로 쉽게 電子가 공급될 것으로 추정된다. 그러므로 음극이 되는 금속과 고분자의 일함수의 차이에 의한 접촉의 상태에 따라 電流-시간 특성이 결정 되어진다는 사실을 그림 3, 4, 5의 특성으로부터 확인할 수 있다. 그러나 高電界로 되면 上記의 성질은 高電界傳導特性에 억제되어서 나타나지 않으리라는 것은 당연한 사실로써 그림 6에서 알 수 있다. 高電界를 高分子에 인가 처리하면 절연체인 고분자내에 電荷의 트랩핑(trapping)이 촉진되며 그 이후 트랩으로부터 열적으로 풀려나는 電荷가 空間電荷電界를 형성하므로써 그림 7에서처럼 高分子兩面을 단락할 때 短絡電流가 상온에서 흐르게 하는 요인이 될 수 있음을 시사한다.

이러한 현상은 필자가 코로나 放電에 의하여 발생한 電荷를 주입시킨 PE를 단락할 때 異常放電電流特性을 관측하고 그 機構를 구명<sup>(15)</sup>한 바 있기에, 그 결과를 인용하여 이를 해석할 수 있을 것으로 사료된다. 充電電流, 短絡電流의 각각의 방향이 일반적으로 定常的인 電流方向을 나타내는 것은 단락전류(I<sub>s</sub>)가 식 1로 표시할 수 있기 때문이다.

$$I_s = -S\rho(x_0, t) \frac{dx_0}{dt} \quad (1)$$

여기서  $\rho(x_0, t)$ 는 Zero field plane에서의 電荷密度  $t$ 는 time,  $x_0$ 는 Zero field plane의 위치, 및  $S$ 는 전극면적이다.

식 1을 이용하여  $\frac{dx_0}{dt}$ 의 방향이 正方向으로 되면 정상 단락전류가 흐르게 될 것이다. Au-PET 구조에서 외부바이아스電壓  $V_b$ 를 인가한 채 승온 시키면서 측정된 電流-온도 특성인 TSC로부터 [그림 8(a, b) 참조] 알 수 있듯이 승온 함에 따라 외부전압  $V_b$ 의 극성과 반대방향인 異常電流가 흐르다가 고온 쪽으로 됨에 따라  $V_b$ 의 극성과 같은 방향인 定常電流가 흐르는 현상을 관측 하였다. M-P-M 구조인 시료는 일반적으로 R-C 병렬회로로 구성된 등가회로인 parallel plate condenser를 표시한다.

이와 같은 등가회로에 외부전압  $V_b$ 를 인가하였을 때 흐르는 電流(I)는 식 2로 유도될 수 있다.

$$I = K\sigma_{(r)}V_b + V_b \frac{dC}{dT} \beta \quad (2)$$

여기서  $\sigma_{(r)}$ : 도전율  $C$ : 커패시턴스( $\epsilon_0\epsilon_r \frac{S}{d}$ )

$\beta$ : 승온속도를 표시한다.

식 2의 오른쪽 첫째항이  $V_b$ 의 극성과 같은 방향, 둘째항이  $V_b$ 의 극성과 반대방향의 전류를 나타내는 항이라고 간단히 추정할 수 있다. 이로써 그림 8의 TSC의 현상을 해석할 수 있다. 그러나 Al-PET 구조에서도 식 2가 적용되나 M-P 界面에서의 접촉상태가 불록킹형 성질이면 드리프트(Drift)된 電荷가 계면부근에 축적되어 容量性を 나타낼 수 있으나 오믹형성질이면 容量性에 의한 電流보다도 傳導性成分이 크게 관여하기 때문에 Au-PET 구조와 Al-PET 구조의 TSC 특성이 다르게 나타나는 요인이 될 것으로 고찰할 수 있다. 이와 같이 금속과 고분자의 접촉상태에 따라 高分子의 전기전도현상에 많은 영향을 준다는 사실을 명백히 提示할 수 있게 되었다.

## 5. 결 론

고분자물질의 電氣傳導에 미치는 M-P 접촉상태의 영향을  $I-t$  특성, 短絡電流 특성 및 TSC의 측정등에서 얻은 결과로부터 요약하면 다음과 같다.

(i) 低電界영역에서 고분자물질의 電氣傳導은 M-P 계면의 전극금속에 의존한다.

(ii) 異種(Hetro) 전극을 구성할 때는 음극에 인가하는 전압의 극성에 의하여 비대칭전류를 나타낸다.

(iii) 高電界 영역으로 되면 上記 (i), (ii)항에서 관측되는 전극재료의 효과가 高電界電氣傳導에 억제되어 그 영향을 무시할 수 있게 된다.

(iv) 高電界처리한 M<sub>1</sub>-P-M<sub>2</sub> 구조의 M<sub>1</sub>과 M<sub>2</sub>를 단락하였을 때 흐르는 短絡電流는 M-P 접촉시 전위장벽의 차이에 관계가 있음을 알 수 있다.

(v) M-P 접촉에서 접촉성질이 불록킹성인가 오믹성인가에 의하여 승온시의 電流方向이 인가전압의 극성방향으로 흐르지 않고 逆轉現象을 일으킬 수가 있다.

以上の 몇가지 실험결과로부터 절연재료로써 우수한 성질을 가지고 있는 고분자의 電氣的物性を 특히 低電界電氣傳導 및 열자극전류를 측정하여 그 機構를 해명하고자 할 경우 금속(M)-고분자절연체(P) 사이의 界面에서의 접촉성질을 고려해야 할 필요가 있음을 제시할 수 있다.

아직도 실험결과에 대한 명백한 機構를 구명 제시하지 못하고 미비한 점이 많이 있을 줄 사료되나 電氣絶緣分野에서 지금까지 고려하지 못하였던 사항을 제시할 수 있기에 금후 세밀한 고찰과 연구실험을 수행 하여

서 이론적으로 상세히 究明하여 추후 발표 하고자 한다.

끝으로 本研究의 일부는 現代研究活動助成費로 이루어졌음을 부연하고 關係당국에 사의를 표하는 바이다.

參 考 文 獻

1. S. Matsumoto & et al.: Electrical Conduction of PET Films. J.J.A. Phys. Vol.15, No.1, 1976.
2. S. Burgres & et al.: The Low-Temperature Thermal Conductivity of PE. J. Phys, C.; Solid S. Phys, Vol.8, 1975.
3. D.K., Das Gupta, & et al.: On Electronic Conduction in PE films. J. Phys, D.: Appl, Phys, Vol.6, 1973.
4. H. Sasabe & et al: Effects of Catalysts on Dielectric Properties D.C. Conduction in PET. P. Journal Vol.2, No.4 1971.
5. D.R. Lamb: Electric Conduction Mechanism in Thin Insulating Films. 1967, Methuend Co., Ltd.
6. J.J. O'Dwyer: The Theory of Electrical

Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics. 1973, Oxford Co., Ltd.

7. 家田 澤; 高分子の電氣傳導 J.I.E.E.J. 89-5, No. 968, 1969.
8. 犬石 ; 高分子の電氣傳導現象 J.I.E.E.J. Vol.94, No.9, 1974.
9. 李德出; 高分子材料의 電氣傳導 J.K.I.E.E. Vol. 26, No.1, 1977.
10. 姜道烈; 絶緣體의 熱刺戟電流의 應用 J.K.I.E.E. Vol.28, No.8, 1979.
11. M.E. Haine & et al: Extensions to The Method of Trap Analysis by Thermally Stimulated Conductivity Curves. Bri, J.A.P. Vol.1, 1968.
12. M.A. Lampert: Injection Current in Insulator. Proc. I.R.E. Vol.50, No.8, 1962.
13. J. Hino: Measurement of Dipolar Relaxation Times and Dielectric Constant Using TSC. J.A.P. Vol.46, No.5, 1975.
14. 李德出; 高電界印加 처리된 高密度PE의 熱刺戟電流 J.K.I.E.E. 27-3-1, 1978.
15. 李德出; 合成高分子材料의 帶電現象에 관한 기초 연구. J.K.I.E.E. 28-10-3, 1979.