

2層 高分子物質의 傳導電流 特性에 關한 研究

A Study on the Characteristic of the Conduction Current
in two-Layer Polymer Materials

이능헌 * · 최명규 ** · 박종국 *** · 김두석 ****

(Neung-Heon, Lee · Myoung-Kyu, Choi · Chong-Gook, Park · Doo-Suck Kim)

요 약

本 研究에서는 高分子-高分子 및 高分子-金屬-高分子의 構造를 갖는 2層高分子物質에 관한 傳導電流特性이 조사되었다. 그 결과 2層高分子試料의 傳導電流는 印加電壓의 極性에 따라 차이가 있었으며 폴리에틸렌 (PE) 과 酸化폴리에틸렌 (OxPE) 으로 구성되는 2層試料 PE-OxPE의 경우 OxPE의 酸化도가 증대될 수록 傳導電流값이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 2層試料 PE-EVA 에 대한 傳導電流의 極性效果는 (+)極으로부터의 電荷注入性이 뛰어난 EVA의 특성에 기인한다. 2層 高分子試料의 中間에 金屬 (Al) 이 삽입된 PE-Al-EVA 系의 傳導電流特性은 Maxwell-Wagner 모델에 의한 理論에 대체로 부합되지만 이때의 傳導電流는 PE-EVA의 구조보다 낮게 관측되었다.

ABSTRACT

In this study the characteristics of the conduction currents have been investigated in two-layer polymer materials of polymer-polymer and polymer-metal-polymer system. The conduction currents of two-layer polymer films depend on the polarity of the applied voltage.

In proportion to the oxidation-rate the conduction current of the two-layer sample, PE-OxPE (oxidized polyethylene), is greatly dependent on the polarity of the applied voltage. The polarity dependence in the conduction current of the two-layer sample PE-EVA is due to the property of the carrier injection from positive electrode to EVA. When metal plate Al is inserted between PE and EVA (PE-Al-EVA), the characteristic of the conduction current coincides with the values predicted by Maxwell-Wagner model but the conduction current of PE-Al-EVA system is smaller than that of PE-EVA system.

* 경원대학교 전자공학과

** 경원공업전문대학 전기과

*** 삼척공업전문대학 전기과

**** 전북산업대학 전기과

1. 序 論

현재 대부분의 電氣絶緣시스템 중에는 電力系統의 超高壓化 추세에 따른 電氣絶緣耐力의 향상과 기계적특성 등의 개선을 위해 여러 가지 서로 다른 절연물질의 복합체가 이용되고 있다.

복합절연시스템의 해석시 일반적으로 Maxwell-Wagner 모델에 의한 2層誘電體理論¹⁾이 사용되어 왔지만 이理論은 界面현상보다는 단지 벌크특성만을 고려한 것이기 때문에 이를 그대로 적용하는 데에는 한계가 있는 것으로 지적되고 있다.⁶⁾

즉, G. Cai 는 2層誘電體에 관한 T.S.C 연구결과를 통해 界面현상이 2층유전체의 傳導電流특성에 적지않게 기여하고 있음을 제시함으로써 Maxwell-Wagner理論이 항상 성립하는 것이 아님을 부분적으로 규명한 바 있다.^{6),7)}

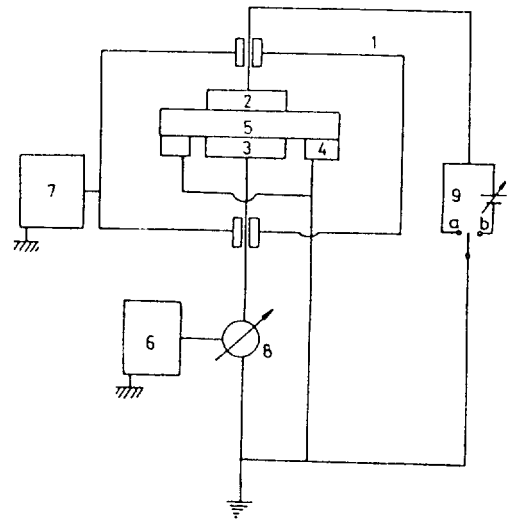
본 연구에서는 2層誘電體에 관한 연구의 일환으로서 高分子-高分子, 高分子-金屬-高分子의 구조를 갖는 2層高分子試料에 대한 傳導電流특성을 규명하기 위하여 電氣의특성이 비교적 잘 알려져 있는 PE와 ethylene 과 vinylacetate의 共重合體로서 여러 電氣의특성이 밝혀지고 있는 EVA를 중심으로 하여 조사하였다. 또한 傳導電流의 極性효과를 규명하기 위해 PE의 酸化에 따른 영향도 검토되었으며 EVA에 대한 正孔注入량을 評價해 봄으로써 EVA에 대한 이러한 특성이 2層高分子試料의 傳導電流에 미치는 영향도 검토되었다.

2. 實驗方法 및 試料

본 실험에는 高分子試料로서 필름狀 (두께:

30 μm)의 PE(LDPE), PVC, PVDF, EVA 및 오존酸化에 의한 OxPE(oxidized polyethylene)가 사용되었고 電極金屬으로는 純度 99.999%, 일函數⁵⁾가 각각 3.74eV, 4.58eV인 Al과 Au가 사용되었다. 각 高分子 필름은 에탄올 중에서 5分間 超音波洗제된 후 10⁻⁶Torr의 진공 중에서 그 위에 직경 3cm의 電極이 증착되었다.

2層高分子試料 (M-P₁-P₂-M)는 한쪽 面만이 電極처리된 두장의 고분자필름을 용기내에서 진공밀착시켜 (0.1기압정도) 제작하였으며 電源으로는 D.C step 電壓을 인가하여 30分 동안 측정하였다. 그림 1은 傳導電流 측정을 위한 장치개략도이며 그림 2는 傳



1. 恒溫槽 2. 上部電極 3. 下部電極 4. Guard電極 5. 高分子試料 6. 計測계 7. 온도조절계 8. 振動容量電位計 (V.R.E) 9. D.C 電源 및 절환스위치

그림 1. 電極構造와 測定回路에 대한 개략도
Fig 1. Schematic diagram of electrode configuration and measuring circuit.

電流 측정을 위한 장치개략도이며 그림2는 傳導電流의 計算을 위한 흐름線圖이다.

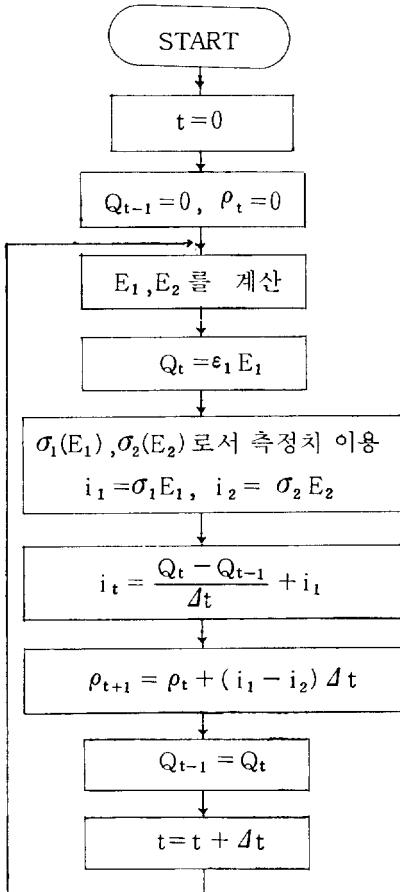
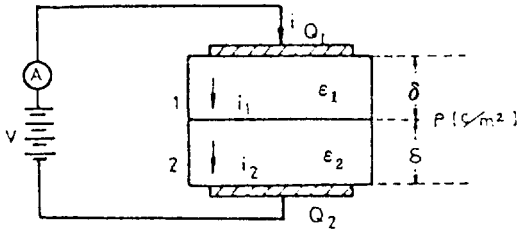


그림 2. 傳導電流計算을 위한 흐름線圖
Fig 2. Flow chart for calculating conduction current.

3. 實驗結果

3.1. PE-Polymer 型 2層高分子試料의 傳導電流

그림 3~6은 70°C (실선), 100 kv/cm의 電界下에서 兩 電極이 Al로 된 2층고분자시료에 대한 30分 동안의 傳導電流특성을 보여주고 있다. 이 때 각각의 2층시료는 電氣의특성이 비교적 잘 알려져 있는 PE에 導電性 및 化學構造上 대조적인 특성을 보이거나 또는 유사한 특성을 갖는 다른 高分子 物質인 PVC, PVDF, EVA 그리고 3時間 동안 酸化시킨 산화PE 즉, OxPE를 조합시킨 것이다.

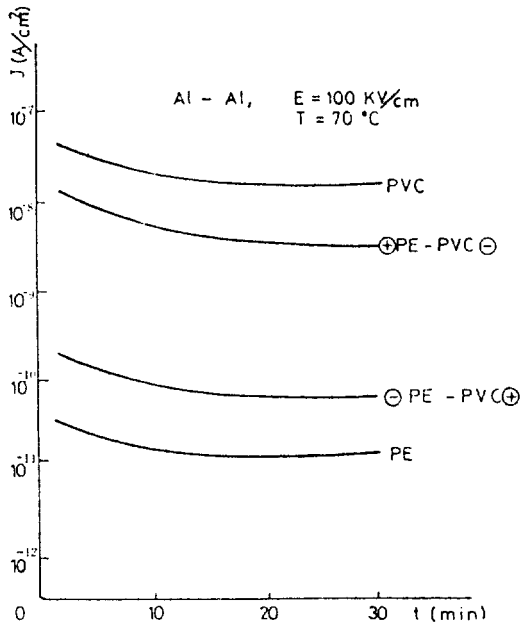


그림 3. PE-PVC系의 電導電流
Fig 3. Conduction current of PVC, PE and PE-PVC two layer sample.

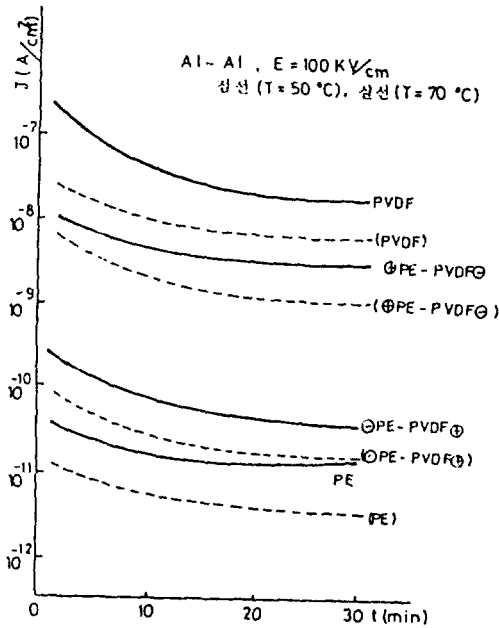


그림 4. PE-PVDF系的 傳導電流
 Fig 4. Conduction Current of PVDF, PE and PE-PVDF two layer sample.

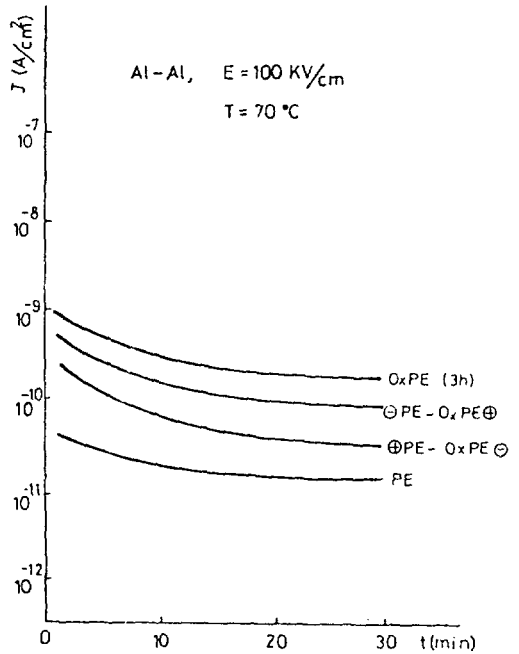


그림 6. PE-OxPE(3hour) 系的 傳導電流
 Fig 6. Conduction currents on OxPE (3 hour), PE and PE-OxPE two layer sample.

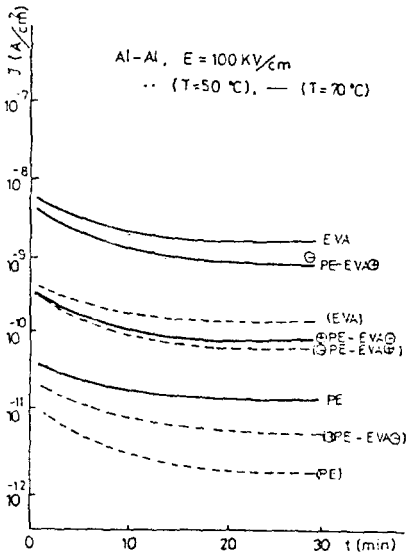


그림 5. PE-EVA系的 傳導電流
 Fig 5. Conduction currents on EVA, PE and PE-EVA two layer sample.

각 특성 그래프에 있어서 2層試料 양단의 正(+), 負(-) 부호는 시료의 그 부분에 인가된 電壓의 極性を 의미하며 비교를 위해 2층시료를 구성하는 각 成分高分子試料에 대한 傳導電流 특성을 함께 나타내었다. 각 2층시료의 전도전류값을 비교해 보면 PE-PVC, PE-PVDF, PE-EVA 系的 경우 極性 의존현상이 크게 관측되었다. 그러나 어느 경우에도 2층시료의 전류값이 導電性이 낮은 것으로 알려져 있는 PE보다 대체로 큰 값을 보이고 있다. 2층시료 양단의 極性を 달리함에 따라 傳導電流에 차가 나는 현상은 2層誘電體에 관한 Maxwell-Wagner 모델에 의한 理論¹⁾ 으로서는 설명하기 어렵다. 이는 Maxwell-Wagner의 理論이 2層試料系에 존재하는 界

面특성은 무시한 채 각 成分 誘電體의 벌크특성만을 고려했기 때문에 생각된다. 그러므로 印加電壓의 極性에 따른 傳導電流의 極性의 존현상이나 極性에 관계없이 2層試料의 PE 보다 대체로 크게 관측되는 현상은 2層試料系에 존재하는 界面電氣現象에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. PE를 기준으로 할 때 2層試料의 極性依存特性은 두 그룹으로 분류되었다. 즉, PE-PVC, PE-PVDF系의 경우는 PE 측에 正(+) 電壓이 인가될 때의 傳導電流값이 PE 측에 負(-) 電壓이 인가될 때 보다 크게 관측되었지만 PE와 유사한 化學構造를 갖는 PE-EVA, PE-OxPE系의 경우는 PE 측에 負電壓이 인가되었을 때의 傳導電流가 正電壓이 인가되었을 때 보다 크게 관측되었다. 그림 4, 5 에는 2層高分子試料에 있어서 傳導電流의 溫度依存性을 알아보기 위해 동일 電界下에서 $T = 50^{\circ}\text{C}$ 일때의 電流값을 점선으로 나타내었다. 두 경우 모두 $T = 70^{\circ}\text{C}$ 일때 보다 낮은 傳導電流가 관측되었으며 이는 高分子物質에 있어서 일반적으로 관측되는 현상이다.

3.2. PE-OxPE系 傳導電流의 酸化效果

低密度 폴리에틸렌(LDPE)을 酸化시키면 산화에 의해 PE의 結晶部 또는 非晶質部에 카-보닐基($\text{C}=\text{O}$ 基)가 도입됨으로써 導電率이 증대된다는 보고²⁾에 의해 前節에서의 2層試料에 대한 傳導電流의 極性依存現象을 좀 더 확인해 보기 위해 산화시간을 6시간, 9시간으로 길게한 OxPE와 PE로 구성된 2층시료의 傳導電流 特性을 각각 그림7, 8에 나타내었다.

酸化時間에 따른 OxPE의 傳導電流를 비교해 볼 때 그림 6에서의 3時間 酸化時의 OxPE의 傳導電流에 비해 酸化時間이 길어질 수

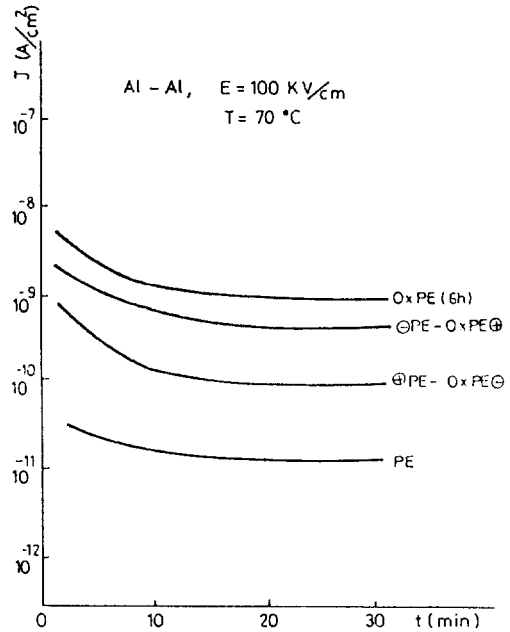


그림 7. PE-OxPE(6hour)系의 傳導電流
Fig 7. Conduction currents on OxPE (6 hour), PE and PE-OxPE two layer sample.

록 OxPE의 전도전류가 크게 관측되었다. 2층시료 PE-OxPE의 傳導特性은 두 경우 모두 前節에서와 同一特性 즉, 전도전류의 크기에 있어서 $\text{OxPE} > \ominus\text{PE-OxPE} > \oplus\text{PE-OxPE} > \text{PE}$ 의 경향을 보이고 있다. 그러나 그림 6~8에서의 2층시료에 대한 전류값을 비교해 보면 酸化時間이 길어져서 OxPE의 傳導性이 증대될 수록 전도전류의 極性依存性이 보다 커지는 경향이 있음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 前節에 있어서 PVC, PVDF, EVA등이 PE보다 傳導性이 비교적 큰 高分子物質이었음을 상기할 때 이는 酸化時間이 길어질 수록 PE-OxPE系의 極性依存性이 커지는 것과 同一한 특성으로 생각된다. 따라서 2層高分子試料의 極性依存現象은 일단은 各構成高分子物質間의 傳導性의 差가 主要要因이 되는 것으로 추정된다.

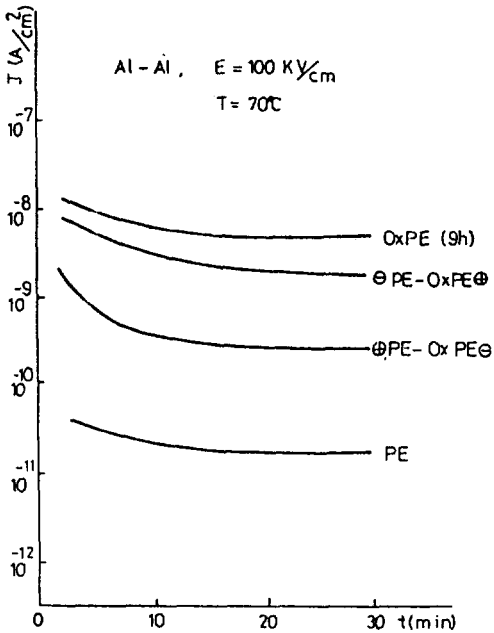


그림 8. PE-OxPE(9hour) 系의 傳導電流
Fig 8. Conduction currents on OxPE (9 hour), PE and PE-OxPE two layer sample.

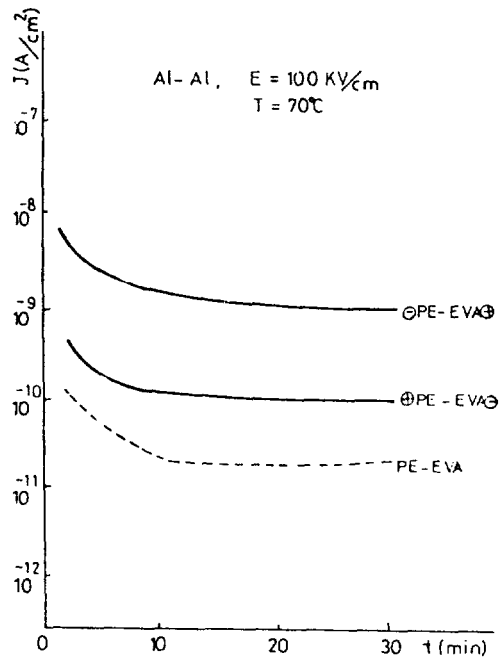


그림 9. PE-EVA 傳統電流(實驗值)와 理論值 (계산값 : 점선) 의 비교
Fig 9. Comparison conduction current on PE-EVA with calculated value.

3.3. PE-EVA 系의 界面現象

前節에서는 제한된 조건이기는 하지만 몇 가지 2層試料系에 대한 傳導電流의 極性依存現象을 볼 수 있었다. 본節에서는 PE와 共重合體로서 최근 여러가지 電氣的 特性이 발견되고 있는 EVA와 2층시료 PE-EVA 系에 대한 界面現象과 導電特性 등에 대해 알아보기로 한다.

3.3.1. PE-EVA 系의 傳導電流

그림 9는 70°C, 100kv/cm 下에서의 PE-EVA 系의 傳導電流와 同一條件下에서 Maxwell-Wagner 모델의 理論에 의한 이론치 傳導電流 (계산값) 와의 비교를 나타내고 있다. 同그림에서 ⊖PE-EVA⊕, ⊕PE-EVA⊖系 모두 이론치보다 전류값이 1~2자리 정도 크

며 EVA층에 (+)극이 인가된 ⊖PE-EVA⊕系의 傳導電流가 EVA층에 (-)극이 인가된 ⊕PE-EVA⊖系의 傳導電流보다 1자리 정도 크게 관측되는 極性依存性을 보이고 있다. 여러 고분자물질에 대한 코로나帶電 實驗에 있어서 正·負 코로나帶電後의 表面電位의 減衰特性을 비교해 볼 때 EVA는 두 경우 모두 PE보다 감쇠특성이 큰 것으로 나타났으며 EVA의 경우만을 비교했을 때는 EVA의 표면에 正코로나를 帶電시켰을 때의 表面電位의 감쇠특성이 負코로나를 帶電시켰을 때보다 더 크게 관측되었다는 보고^{3),4)}가 있다. 이 보고를 검토해 보면 前者의 경우 EVA가 PE보다 고분자 벌크중으로의 電荷注入이 용이함을 의미하며 이는 통상 電極으로부터 벌크중으로의 電荷注入이 어려운 것으로 알려져 있는 PE의 傳導

特性을 확인해 주는 것이라 할 수 있다. 반면에 後者의 경우는 EVA가 (+)電極으로부터의 電荷(正孔) 注入性이 우수함을 암시해 준다. EVA에 대한 電極으로부터의 電荷注入特性을 알아보기 위해 EVA의 兩面에 일함수差가 큰 Au와 Al로서 同種 또는 異種電極을 만든 후 兩端의 極性을 바꾸어가면서 측정한 傳導電流特性을 그림 10에 나타내었다. 同그림을 보면

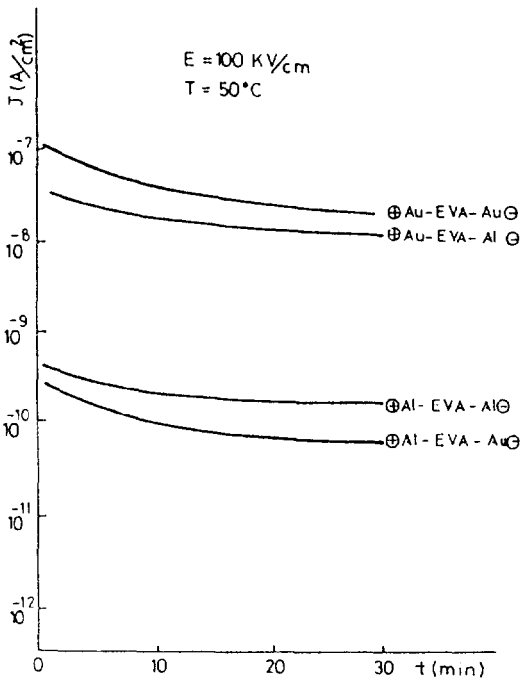


그림 10. EVA에 대한 傳導電流의 電極金屬 依存性

Fig 10. Electrode metal dependence of conduction current in EVA.

兩 電極物質이 同種金屬인 경우 Au전극일 때 보다 더 큰 전류가 흐르며, 兩 電極이 異種金屬인 경우는 (+)極物質이 Au인 경우가 Al인 때보다 훨씬 큰 電流가 관측되고 있다. 요컨대 (+)極物質의 종류에 따라 傳導電流값이 크게 구분되는 경향을 보이고 있음을 알 수 있으며 이와같은 사실은 EVA의 傳導機構가 (+)

極으로부터 注入되는 正孔에 의해 지배되고 있음을 암시해 주며 앞에서의 코로나帶電을 통한 表面電位減衰特性에 대한 보고 4)와도 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.3.2. PE-EVA系 傳導電流의 電界依存性

그림 11은 2층시료인 PE-EVA系와 더불어 單體로서의 PE, EVA에 대한 傳導電流의 電界依存性을 보여주고 있다. 그림에서 보는

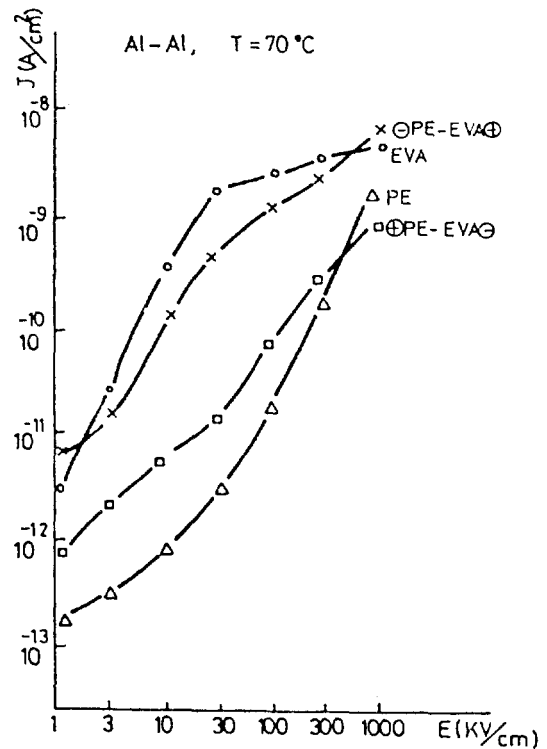


그림 11. EVA, PE, PE-EVA에 대한 傳導電流의 電界依存性

Fig 11. Dependence of conduction currents in EVA, PE and PE-EVA on electric field.

바와 같이 印加電界의 증가에 따라서 傳導電流도 증가추세를 보이며 주어진 電界領域인 1~30kv/cm에서 전도전류는 대체로 EVA > ⊕PE-EVA > ⊕PE-EVA > PE와 같은 순

서를 보이고 있으며 이는 그림 5에 있어서의 결과와 동일현상을 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 同 그림에서 電界의 증가에 따른 각각의 傳導電流의 증가추이를 보면 EVA의 경우 $E = 30\text{kv/cm}$ 이상에서 거의 포화상태에 접근하고 있으며 PE의 경우는 電界의 증가에 따라 傳導電流가 급격히 증가하는 추세를 보이고 있기 때문에 高電界領域으로 갈 수록 이와 같은 極性依存現象은 점점 희박해지거나 소멸될 것으로 추정된다.

3.4. PE-Metal-EVA系의 傳導電流

Maxwell-Wagner 모델에 의한 理論^{8),9)}에 부합되는 2層誘電體系로서 PE-Metal (Al)-EVA系를 가정하고 이에 대한 傳導電流 특성을 그림 12에 나타내었다. 同 그림을

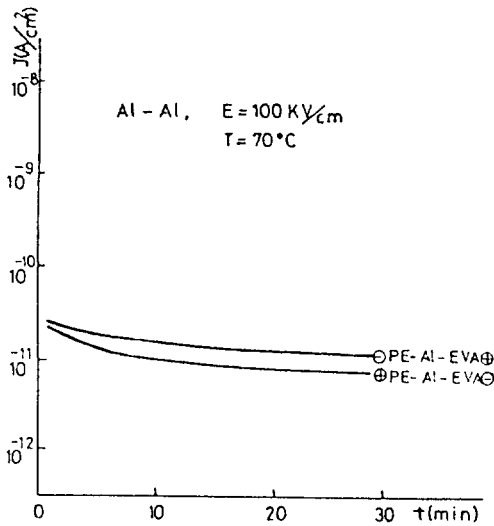


그림 12. PE-Al-EVA系의 傳導電流
Fig 12. Conduction currents of PE-Al-EVA system.

보면 \ominus PE-Al-EVA \oplus 系의 傳導電流가 \oplus PE-Al-EVA \ominus 系의 전류보다 약간 크게 관측되고는 있지만 그다지 두드러진 極性依存現象은 보이지 않고 있으며 그림 9에서의 理論的인

계산값과 同條件(70°C, 100kv/cm)下에서의 PE의 전류값(그림 11)에 근접해 있음을 알 수 있다. 이와같은 사실들은 PE-Al-EVA系가 2層誘電體에 관한 Maxwell-Wagner 모델에 잘 부합하고 있음을 시사해 준다. 주목해야 할 또하나의 사실은 PE-Al-EVA系의 傳導電流가 그림 9에서의 PE-EVA系의 電流보다 1~2자리 정도 작다는 사실로서 이는 PE-Al-EVA系의 中間界面 즉, EVA-Al 또는 Al-PE의 界面에는 비교적 많은 電荷가 축적되는 반면 PE-EVA 界面에는 電荷축적이 적게 이루어지고 있음을 추정케 해준다. 이때 PE-EVA界의 지배적 캐리어를 (+)極으로부터의 正孔으로 간주한다면 PE-Al-EVA系의 中間界面에는 正孔이 축적되고 있는 것으로 볼 수 있다.

3.5. EVA-EVA系의 界面現象

前節에서는 PE-EVA系의 傳導機構의 지배적 캐리어로서 (+)極으로부터 注入되는 正孔을 추정해 볼 수 있었다. 본 節에서는 (+)極으로부터 EVA에 주입되는 正孔의 量을 界面現象에 입각하여 定量的으로 평가해 봄으로써 그 방법상의 타당성을 조사해 보고 더불어 同種試料인 EVA-EVA系에 대한 導電現象에 대해 조사해 보기로 한다.

3.5.1. 界面現象에 의한 注入電荷量의 評價

中間電極 M(Al)이 삽입된 2층시료 EVA-Al-EVA系를 그림 13과 같이 장치하고 (I)의 영역에 正(+)의 電壓 $V(=600\text{v})$ 를 인가하면 중간전극 M의 電位는 (+)極으로부터의 正孔注入으로 인해 상승될 것이다. 그러나 正孔이 중간전극에 도달하기 까지의 시간 동안에는 중간전극의 존재는 電荷의 注入, 移動에 영향을 미치지 않을 것으로 추정되기 때문에 다음과 같은 注入電荷量에 대한 평가식이 제시될 수

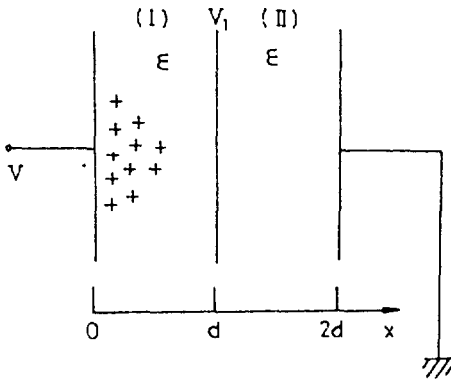


그림 13. 一次元近似모델
Fig 13. Approximated model of first dimension.

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \dots\dots\dots (1)$$

가 되며 여기에 경계조건

$$\begin{cases} x=d : E=V_1/d \\ x=0 : \psi=V \end{cases}$$

을 대입해서 풀면

$$\psi = -\frac{\rho}{2\epsilon} x^2 + \left(\frac{\rho}{\epsilon} d - \frac{V_1}{d}\right) x + V \dots (2)$$

다시 $\psi = V_1$ ($x=d$) 를 대입하면

$$\rho = \frac{2\epsilon}{d^2} (2V_1 - V) \dots\dots\dots (3)$$

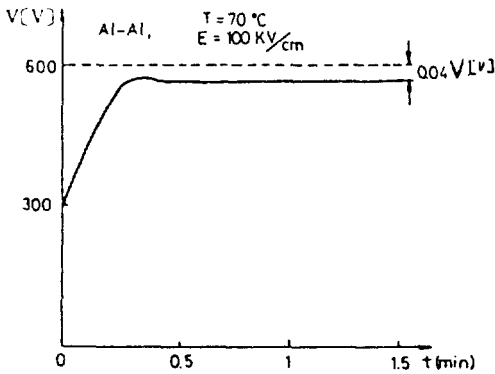


그림 14. EVA-Al-EVA系에서의 中間電極 Al의 電位變化
Fig 14. Electric potential variation of middle electrode Al in EVA-Al-EVA system.

있다. 즉, 그림 13에 나타낸 것과 같은 平行平板 구조에서 1次元 近似가 可能한 두개의 영역 (I), (II)를 생각한다. 左端의 電極을 電位 V로 유지하고 영역 (I)에 正電荷가 밀도 ρ 로 일정하게 분포하고 있는 것으로 가정한다. 誘電率을 ϵ , 電位分布을 ψ 라 하면 Poisson의 방정식은

와 같은 注入電荷密度의 계산식이 제시될 수 있다. 그림 14에 70°C에서 전압 ($V=600V$) 인가후 시간변화에 따른 中間전극 M (Al)의 電位를 나타내었다. 同 그림을 보면 中間전극 M의 電位는 대략 30초만에 정상상태에 달하고 있으며 이 때 電位의 값은 全 印加電壓의 96%정도가 되고 있다. 이는 그림 13에 있어서 영역 (I)의 電壓분담이 매우 작은 약 4%가 됨을 의미한다. (I)영역의 電壓분담 저하는 (+)極 Al로부터 高分子試料 EVA에 正電荷가 多量 注入되고 있음을 암시해 줌과 동시에 앞에서 PE-EVA系의 傳導機構의 지배적 캐리어가 正孔이라는 사실을 간접적으로 시사해 준다. 식 (3)에 의해 電荷密度 ρ 를 계산해 보면 $\rho \approx 10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 가 되며 이를 密度로 환산해 보면 $n = \frac{\rho}{e} = 10^{13}/\text{cm}^3$ 의 order가 된다. 電壓 印加後 電荷가 (+)極으로부터 中間전극의 前面까지 일정하게 도달한다고 가정하면 그때의 移動度 μ 는

$$\mu \approx \frac{v}{V/2d} = \frac{30\mu\text{m}/30\text{sec}}{600\text{V}/60\mu\text{m}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$$

가 된다 (단, 여기서 v 는 drift 속도이다).

PE 중의 캐리어의 移動度에 대해서는 여러 보고가 있지만 대략 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{s}$ 라고 보고되고 있기 때문에 여기서 구해진 값은 타당한 값이 될 수 있다. 본 실험에서 구해진 電荷密度, 移動度를 이용해서 EVA 傳導電流의 값을 계산해 보면 $J = \rho\mu E \approx 10^{-9} \text{A}/\text{cm}^2$ 가 된다. 이와같이 중간전극의 電位를 측정함으로써 구해진 電荷密度 ρ , 移動度 μ 를 이용해서 계산한 전류값은 EVA 傳導電流의 측정값인 그림 11에서의 EVA의 전류값과 자리수에 있어 일치하고 있다. 이상과 같은 결과는 본 節에서 제시된 界面 電氣現象에 대한 注入 電荷量의 평가 방법이 타당함을 보여주는 것이다.

3.5.2. EVA-EVA 系의 傳導電流

그림 15는 70°C , $100\text{kv}/\text{cm}$ 의 電界下에서 2층시료 EVA-EVA 系에 電壓 印加後 시간변화에 따른 傳導電流의 변화를 중간전극 Al이 있는 경우와 없는 경우에 대해 나타낸 것이다. 이 경우도 PE-EVA 系에서와 마찬가지로 EVA-Al-EVA 系의 傳導電流값이 EVA-EVA 系의 그것보다 훨씬 작게 관측되고 있는데 이 역시 중간전극 Al이 존재함으로써 EVA-Al 界面에 보다 많은 電荷축적이 이루어져서 그 결과 이 축적된 電荷가 系의 導電性을 저하시키는 것으로 볼 수 있다. 그림 15를 보면 30초 이하의 시간에서 이미 두개의 전류값은 서로 다른 값을 보이고 있다. 그림중의 두개의 曲線을 短時間측으로 연장해서 서로 만나는 시간을 추정해 보면 전압 인가후 數초가 됨을 알 수 있다. 電荷가 중간전극에 도달하기가

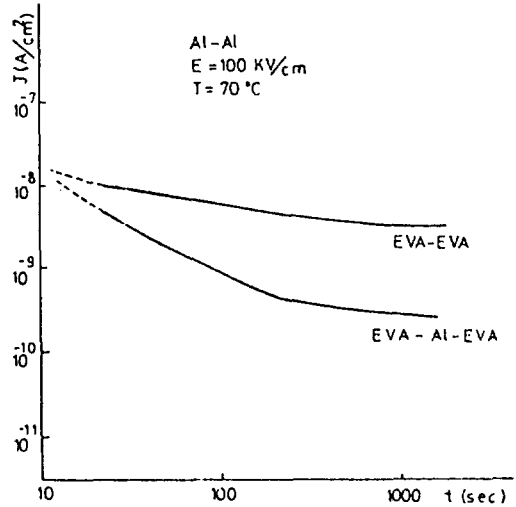


그림 15. EVA-EVA와 EVA-Al-EVA系에 대한 傳導電流의 비교

Fig 15. Comparison of conduction current in EVA-EVA and EVA-Al-EVA system.

지 두 시료의 전류치는 같을 것이다. 따라서 수초만에 電荷가 중간전극에 도달함으로써 중간전극 前面에서의 空間電荷 축적의 효과가 나타나기 시작한다고 생각된다.

4. 考 察

2層高分子試料 (PE-Polymer)에 대한 전도전류 특성을 조사해 본 결과 제한된 電界 領域이긴 하지만 Maxwell-Wagner 모델에 의한 2層誘電體의 理論으로서 해석하기 어려운 極性效果가 있음이 관측되었고 또한 極性에 관계없이 2층시료의 전도전류값이 單體로서의 PE보다 모두 큰 값으로 관측되었다. 2층시료 PE-EVA의 경우 EVA측에 (+)電壓이 인가될 때의 전도전류가 EVA측에 (-)電壓이 인가될 때의 전도전류보다 훨씬 크게 관측된다는 사실은 PE-EVA 2층시료에 있어서 PE층의 抵抗率이 單體로서의 PE에 비해 감소됨

을 시사해 준다. PE가 통상 높은 저항률을 가진다는 것은 표면층 또는 전극 금속으로부터 bulk 층으로 電荷注入이 어렵기 때문이며 일단 벌크층으로 주입된 電荷는 印加電界에 의해 가속되어 벌크층을 용이하게 이동할 수 있는 것으로 보고⁴⁾ 되고 있다. 2층시료 PE-EVA에 있어서 PE 층의 저항률이 낮아진다는 것은 EVA 층의 電極金屬으로부터 주입된 正電荷(正孔)가 界面에 있어서의 EVA의 표면층과 EVA-PE 간의 界面 그리고 PE의 표면층을 용이하게 통과하여 PE의 벌크內로 주입되는데 기인하는 것으로 볼 수 있다. EVA에 대한 (+)極으로부터의 正電荷注入特性에 대해서는 코로나帶電에 의한 表面電位減衰效果에 대한 보고³⁾ 외에도 EVA 전도전류에 대한 電極物質依存性的 실험결과(그림 10) 및 2층시료 EVA-EVA에 대한 界面電氣現象의 考察로부터도 확인한 바 있다. 이와같이 EVA는 (+)極으로부터의 正電荷 주입성이 뛰어나기 때문에 EVA 층의 (+)電極으로부터 EVA 층으로 주입된 多量의 正孔이 EVA-PE 界面을 통과할 때 일부는 界面에 축적 또는 트랩되지만 나머지는 界面을 통과함으로써 電導電流에 크게 기여하게 된다. 그러나 EVA 층에 (-)電壓이 印加될 때는 전극으로부터 試料의 벌크內로 주입되는 電荷量이 앞의 경우보다 적기 때문에 이와같은 효과는 기대할 수 없으며 그 결과 전도전류는 작게 나타나는 것으로 추정된다. 이와같은 전도전류의 極性效果 外에 (+)PE-EVA(-) 系의 전도전류도 單體로서의 PE보다 크게 관측되는 현상 역시 EVA와 PE의 電荷注入 能力의 差에 기인하는 것으로 생각된다. 高分子物質의 코로나帶電後의 表面電位 감쇠효과에 대한 보고³⁾ 에서 언급된 바와 같이 正코로나 帶電時나 負코로나 帶電時 어느 경우에도 EVA 층의 電位減衰 效果가 PE

층의 감쇠효과보다 크다는 사실은 (+)PE-EVA(-) 系의 傳導特性 역시 電極으로부터 EVA 층에 주입되는 電荷에 의해 지배됨으로써 PE 층의 저항률이 감소되는데 기인하는 것으로 추정된다. 극히 제한된 電界($E=100\text{kv/cm}$) 下에서 관측된 것이기는 하지만 2층시료 PE-PVC, PE-PVDF 및 PE-OxPE에 있어서도 PE-EVA의 특성과 같은 傳導電流 특성이 관측되고 있다. 본 研究에서는 2층시료 PE-EVA에 대해 중점적으로 전도특성을 알아보았지만 PE와 2층시료를 구성하고 있는 PVC, PVDF, OxPE가 EVA와 마찬가지로 비교적 傳導性이 큰 물질이라는 사실(그림 3~6)과 PE가 전도성이 큰 OxPE와 2층시료를 구성할 때일 수록 보다 큰 極性依存性이 관측된다는 사실을 감안한다면 2층시료에 대한 전도전류의 極性依存性 및 極性에 관계없이 PE 층의 傳導率이 증대되는 현상등은 PE-EVA에서와 마찬가지로 2층시료를 구성하고 있는 각 成分試料에 대한 전극으로부터의 상대적인 電荷注入能力의 差 또는 각 성분시료간의 傳導性的 差가 주요 요인으로 작용하고 있을 것으로 추정된다. 그러나 이와같은 極性依存現象은 PE-EVA에 대한 傳導電流의 電界依存性에 대한 조사에서도 제시된 것처럼 조건(특히 電界領域)이 확대되었을 때에도 반드시 기대된다고 단정하기는 어려울 것이다. PE와 EVA 사이에 전극 M(Al)이 삽입된 PE-Al-EVA 系의 傳導特性은 별로 두드러진 極性효과가 관측되지 않으며 이들의 전류값이 2층시료 PE-EVA에 대한 전도전류의 冢산값(이론치)에 근접해 있는 것으로 보아 Maxwell-Wagner 모델에 의한 이론에 부합되는 것으로 볼 수 있다. 또한 이 때의 PE-Al-EVA 系의 전류값이 單體로서의 PE값에도 거의 근접해 있다는 사실은 PE-Al-EVA 系의 전도전류특

성이 Maxwell-Wagner 모델에 의한 이론에 잘 부합하고 있음을 다시한번 확인해 주는 것이라 할 수 있다. Maxwell-Wagner의 2層誘電體理論에 의하면 PE와 EVA가 직렬접속된 것으로 볼 수 있는 PE-Al-EVA系에 있어서 EVA의 전도전류는 PE보다 70℃에서 약 2자리 정도 크므로(그림 5) PE-Al-EVA系の 導電性은 PE에 의해서 결정되어야 하기 때문이다. 이상과 같은 실험결과 및 검토내용을 종합해 보면 Maxwell-Wagner의 2層誘電體理論^{8),9)}은 PE-M-EVA系와 같은金屬-誘電體界面을 포함하는 2層誘電體系에서는 유효하지만 PE-EVA와 같이 유전체-유전체界面을 갖는 2層誘電體系에서는 이를 그대로 적용하는 데는 다음과 같은 몇 가지 문제점이 있음을 지적할 수 있다. 즉,

i) 誘電體의 벌크특성만이 고려되고 界面으로 인한 영향 등은 고려되지 않고 있다.

ii) 거시적인 導電性에만 관심을 갖고 界面에서의 캐리어 발생 및 電荷 교환과정 등 물리적인 과정이 무시되었다.

iii) 導電性에 관여하는 캐리어의 종류를 구분하지 않고 誘電體-誘電體界面에 축적되는 電荷의 能力이 같은 것으로 간주했다.

중간에 電極金屬이 삽입된 PE-Al-EVA 및 EVA-EVA系에서의 전도전류는 電極이 삽입되지 않은 PE-EVA, EVA-EVA系에 비해 1~2자리 정도 낮게 관측되었는데 이는 중간전극(Al)의 존재로 인해 형성되는 PE-Al, Al-EVA界面에 보다 많은 電荷가 축적되어 이것이 2層試料의 導電性을 저하시키는데 기인하는 것으로 생각된다.

5. 結 論

2層高分子物質에 대한 이상의 실험 및 고찰로부터 다음과 같은 結論을 얻을 수 있었다.

아울러 이들은 高分子 부식과 같이 복합적인 電氣絶緣 시스템을 설계하는 경우 기초자료로서 이용될 수 있을 것이다.

i) 2層高分子試料의 極性依存現象은 대체로 두 고분자물질의 傳導性에 있어서 차이가 클수록 두드러진 현상을 보이는 것으로 추정된다.

ii) PE와 酸化폴리에틸렌(OxPE)으로 구성되는 2層高分子試料 PE-OxPE에 있어서 OxPE의 酸化度가 증대될 수록 印加電壓의 極性에 따른 傳導電流값에 큰 차이가 있었다.

iii) 2層高分子試料 PE-EVA에 대한 傳導電流는 300kv/cm이하의 電界領域에서 EVA측에 (+)電壓이 印加될 경우 (-)電壓이 印加될 때보다 1자리 이상 크게 관측되었으며 이는 Maxwell-Wagner 모델에 의한 理論으로는 설명되지 않는다.

iv) 2層高分子試料의 중간에 金屬 M(Al)이 삽입된 PE-Al-EVA系的 傳導電流特性은 Maxwell-Wagner 모델에 의한 理論에는 대체로 잘 부합되지만 이 구조의 傳導電流는 2層試料의 PE-EVA의 구조보다 낮게 관측되었다.

參 考 文 獻

- 1) 岡, 中田; 固體誘電體論 p.161, p.80, 岩波, (1959)
- 2) 塚原俊通; "日本名古屋大學 修士論文(1981)
- 3) 大村哲郎; 日本名古屋大學 修士論文(1982)
- 4) 小오憲三; 日本名古屋大學 博士論文(1983)
- 5) T.Inoue et al; *Periodic table for solid-state science*, AGNE, Tokyo, (1962)
- 6) G.Cai Y, Suzuoki, T.Mizutani, & M.Ieda; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 1759, (1982).
- 7) G.Cai, Y.Suzuoki, T.Mizutani, M.Ieda; Report on General meeting of Electrical Society of

- Japan, No.331, (1982)
- 8) J.C.Maxwell: *Electricity and Magnetism*.
Oxford University Press, (1982).
- 9) K.W.Wagner: *Arch. Electrotech.* 2, 371 (1974)
(1988년 5월 3일 접수)