

Co⁶⁰- γ 선으로 조사된 이축 연신 폴리프로필렌 필름의 전기전도 현상

Electrical Conduction Phenomena of OPP Film Irradiated by Co⁶⁰- γ Rays

박승협*, 박영제**, 이준웅**

(Seung-Hyub Park, Young-Jae Park, Joon-Ung Lee)

요 약

본 연구에서는 유기절연재료의 내방사선 재료개발을 위한다는 측면에서 두께 15[μm]의 이축 연신 폴리프로필렌 필름을 시료로 선정하여 Co⁶⁰- γ 선으로 조사시켜 온도 25~55[$^{\circ}\text{C}$], 전계 10~250[MV/m] 사이에서 방사선 조사량 변화에 따른 전기전도현상을 연구하였다.

조사된 시료의 전기전도는 온도에 크게 의존하여 전계의 증가와 더불어 각기 다른 전도기구 특성을 갖는 4개의 영역으로 구분되었는데 각 영역별로 조사선량 변화에 따른 하전입자들의 거동상황을 규명하고 기초적인 제 물성정수를 결정하였다.

ABSTRACT

In this study, to improve radiation resistant organic isolating material, oriented polypropylene(OPP) film with a thickness of 15[μm] irradiated by Co⁶⁰- γ rays was measured in the temperature range of 25 to 55[$^{\circ}\text{C}$] and at the field intensity of 10 to 250 [MV/m].

As the results, electrical conduction of irradiated specimen was divided into the four regions as increasing the field intensity, depending upon temperature.

For each region, behavior of carrier with change of radiation dose was examined, and fundamental property constants were determined.

*한국원자력연구소

**광운대학교 전기공학과

1. 서론

최근 원자력 산업의 발전으로 동력용 원자로 수가 늘어나고 또한 γ선, X선 및 전자선 등이 공업, 의료 및 연구분야에 많이 이용되고 있으며 앞으로 그 수요가 더욱 늘어날 전망이다.

이들 γ선, X선 및 전자선과 같은 고에너지 방사선상에 노출된 전기, 전자기기나 부품에 시설되어 있는 유기절연재료는 방사선 조사에 의해 많은 캐리어가 발생되거나 또는 분자쇄의 가교나 분쇄가 일어나 유기 절연재료가 열화되어 사용기기의 수명을 단축시키는 원인이 된다.^{1~4)}

따라서 내 방사선 재료개발을 위해서는 고에너지 방사선과 유기 절연재료의 상호관계를 연구해야 하는데 본 연구에서는 이축연신 폴리프로필렌(Oriented Polypropylene, 이하 OPP라 한다)을 Co⁶⁰-γ선으로 조사시켜 방사선 조사량 변화에 따른 전기전도 전류를 측정분석한 결과를 보고한다.

2-1. 사용시료 및 방사선 조사

내열성이 폴리에틸렌보다 우수한 두께 15(μ m)인 OPP필름[MD(machine direction) : 450%, TD(transverse direction) : 800%, Density 0.93]을 시료로 선정하였다.

Co⁶⁰-γ선량 0, 1, 5[Mrad]을 시료에 조사시 시료로부터 측정된 적외선 흡수 스펙트라를 그림 1에, 그리고 시차 주사열량도(DSC)를 그림 2에 나타냈다. 그림 1로부터 시료의 택티시티(tacticity)가 아이소택틱(Isotactic)구조임이 확인되었고 또 방사선량이 증가함에 따라 결정화도는 점점 증가하고 시료의 용점 감소를 그림 2로부터 확인하였는데 그 결과를 표 1에 나타냈다.^{5, 6)}

폴리에틸렌은 γ선 조사시 용점이 약10[°C]정도 증가한다는 보고와는 상이한데 이는 연구과

제로 생각된다.²⁾

그리고 시료의 단면을 전자현미경으로 관찰하여 사진 1에 나타냈는데 조사선량 증가에 따라 모포로지의 변화를 확인 할 수 있다.

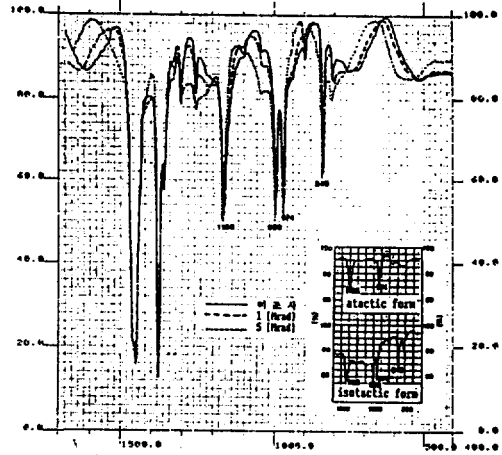


그림 1. OPP필름의 적외선 스펙트라
Fig. 1. Infra-red spectra of OPP film.

Samples : opp, 0, 1, 5 [Mrad] Date : 2-SEP-89 10:13:13
 Sizes : 2, 1 MG File : KIM, 20, HPC-LAB,
 Rate : 100 EG/min DSC Operator : KIM, Y, H
 Programs : Interactive DSC V3.0 Plotted : 2-SEP-89 10:35:28

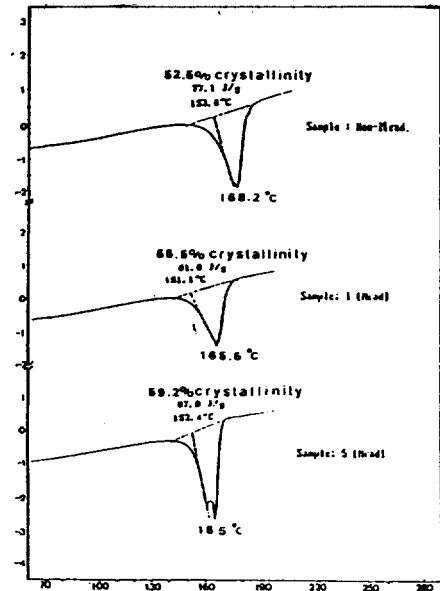
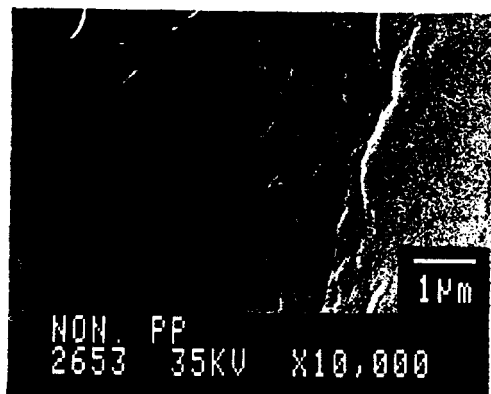
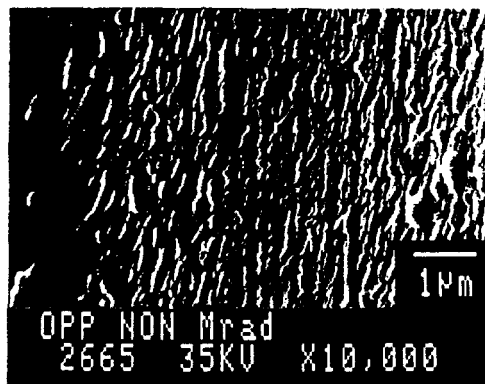


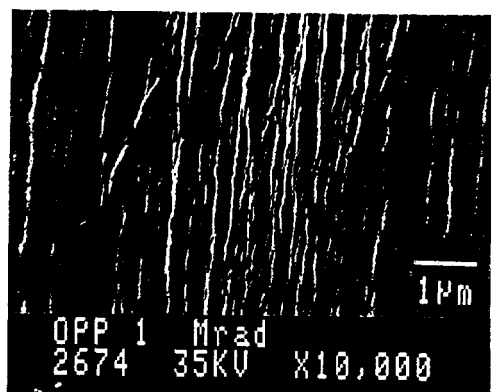
그림 2. OPP필름의 시차 주사 열량도
Fig. 2. The diagram of DSC for OPP film.



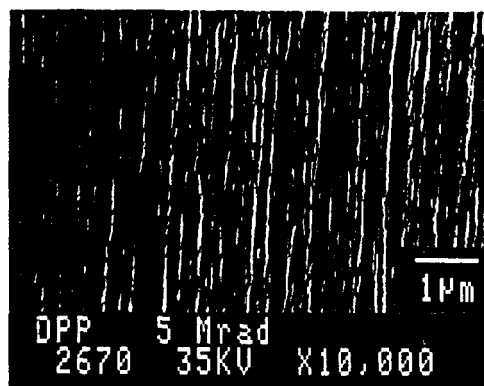
(a)



(b)



(c)



(d)

사진 1. 전자현미경

(a)미조사 (PP) (b)미조사 (OPP)
(c) 1 [Mrad] (d) 5 [Mrad]

Photo 1. Scanning electron micrograph.

(a) non-irradiated PP sample.
(b) non-irradiated OPP sample.
(c) OPP sample irradiated by 1 [Mrad].
(d) OPP sample irradiated by 5 [Mrad].

표 1. 조사선량에 따른 용점 및 결정도
Table 1. The melting point and crystallinity by γ -absorbed dose.

Div.	absorbed dose [Mrad]		
	0	1	5
Melting Point [°C]	168.2	165.5	165
Degree of Crys.[%]	52.5	55.5	59.2

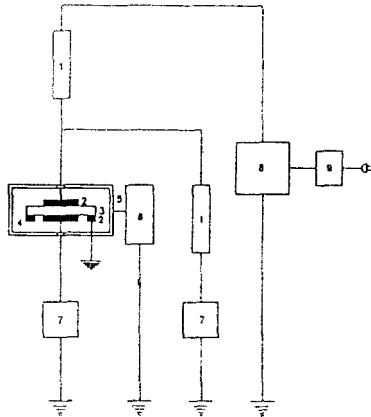
한편 방사선 조사는 한국원자력연구소의

Co^{60} - γ (10,000[Ci])선량을 이용하여 선량율이 2.1×10^4 [rad/hr]가 되는 일정거리(26[cm])에 시료가 부착된 T형기판을 γ 선원 빔 중앙부와 수직으로 고정하고 실온, 공기중에서 흡수선량 (absorbed dose)을 각각 1, 5[Mrad]가 되도록 시간을 변화시키면서 조사하였다.

2-2. 실험 장치

그림 3은 본 연구에서 사용된 실험장치의 블

력선도이며 직류고전압발생장치(Peschel Instrument Model, #H50 <U.S.A>), 전위계(Keithly Electrometer, 602 <U.S.A>), 온도조절장치(Shimaden Co. <Japan>), 자동전압조절기(Sola Electric, No. 4012 <U.S.A>)를 이용하였다.



1. Resistors 2. Electrodes 3. Specimen
4. Oil 5. Oven 6. Temperature Controller
7. Electrometer 8. D.C Generator 9. A.V.R

그림 3. 실험장치의 블록선도
Fig. 3. The block diagram of experimental apparatus

전도전류의 측정방법은 시료의 양면을 벤젠으로 깨끗이 세척한 다음 Al-foil전극(주전극 50 [mm], 가드링전극 내경 70[mm], 외경 90[mm])을 부착하여 항온조내에 설치된 파라핀유 속의 금속 전극장치 사이에 시료를 삽입하고, 각 측정 온도에서 미리 설정된 시간동안 일정온도로 유지한 다음, 전계를 단계적으로 증가시키면서 일정시간 전계 인가후 전도전류의 값을 측정하였다.

3. 실험 결과 및 검토

그림 4, 5, 6은 미조사 및 1, 5[Mrad]로 조사된 시료를 온도 25[°C], 35[°C], 55[°C], 전계 10~250[MV/m] 사이에서 관측한 전도전류이다.

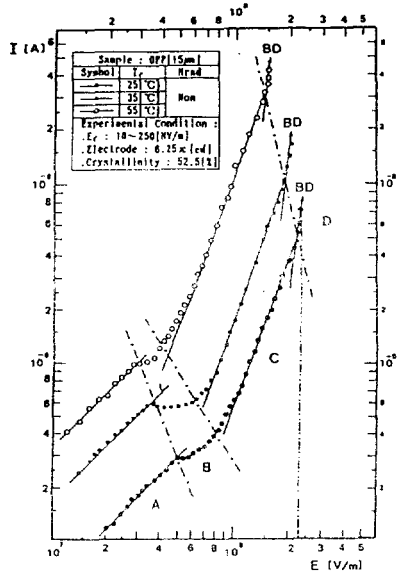


그림 4. OPP필름에 있어서 전도전류의 온도의 존성(미조사)

Fig. 4. Temperature dependence of Conduction current on OPP film of non-irradiated sample.

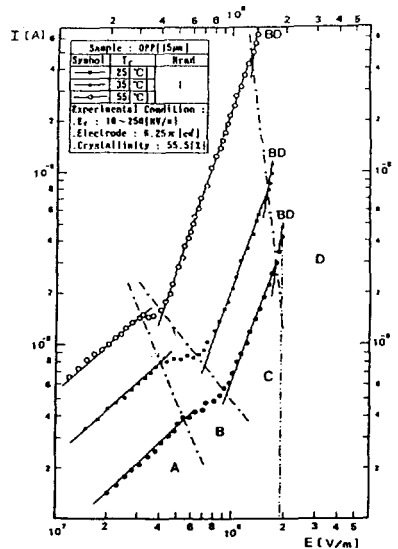


그림 5. OPP필름에 있어서 전도전류의 온도의 존성(1[Mrad])

Fig. 5. Temperature dependence of Conduction current irradiated by 1 [Mrad] on OPP film.

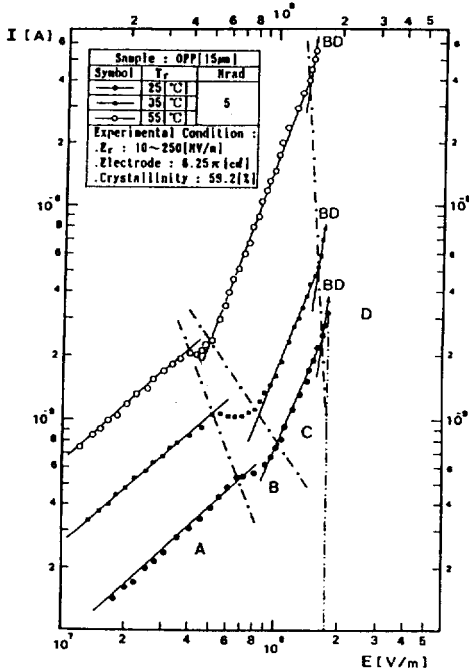


그림 6. OPP필름에 있어서 전도전류의 온도의존성(5[Mrad])

Fig. 6. Temperature dependence of Conduction current irradiated by 5 [Mrad] on OPP film.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 전도전류는 온도에 크게 의존하여 전계의 증가와 더불어 각기 다른 기구에 의한 특성을 갖는 4개의 영역으로 구분할 수 있다.

즉, A영역은 전도 전류가 전계 E에 비례하는 오옴영역, B 영역에서는 전계의 증가와 더불어 전류가 일시적으로 감소하는 부정저항 특성이 관측되었고 C영역 이후에서는 쇼트키의 전류를 거쳐 터널전류가 흐르다가 파괴되는데 이들 각 영역을 전계별로 구분하여 표 2에 수록하였다.

한편, 그림 7, 8, 9는 그림 4, 5, 6에서 조사선량별로 도시한 것인데 그림에서 알 수 있는 바와같이 조사선량이 증가하면 각 전계의 경계

표 2. 전계에 의한 각 영역의 구분

Table 2. Each region divided by electric field.

Region(Mrads)	A			B			C			D		
Temp.(°C)	25	35	55	25	35	55	25	35	55	25	35	55
Type	(o)	(c)	(s)	(o)	(c)	(s)	(o)	(c)	(s)	(o)	(c)	(s)
non-irradiated	150	137	131	50-80	38-60	31-40	80-210	60-180	40-140	210x	180x	140x
I [Mrad]	55	40	32	55-90	40-65	32-40	90-180	65-150	40-130	180x	150x	130x
δ [Mrad]	158	150	140	68-100	50-80	40-50	100-170	80-150	50-140	170x	150x	140x

점은 고전계 측으로 이동하고 동일전계에서의 전도전류의 크기는 저전계측에서는 증가하지만 고전계측에서는 온도 25[°C]에서 조사선량에 관계없이 동일하게 전계증가와 함께 증가하다가 온도가 35[°C]에서 55[°C]로 상승하면 조사선량에 반비례하여 감소함을 관측할 수 있다.

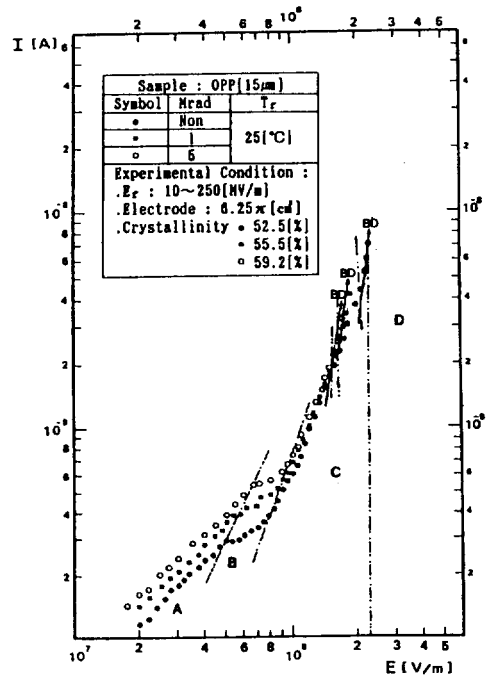


그림 7. 25[°C]에서 OPP(미조사) 필름의 전계 대 전도전류 곡선

Fig. 7. Conduction current versus electric field in OPP film non-irradiated at 25(°C).

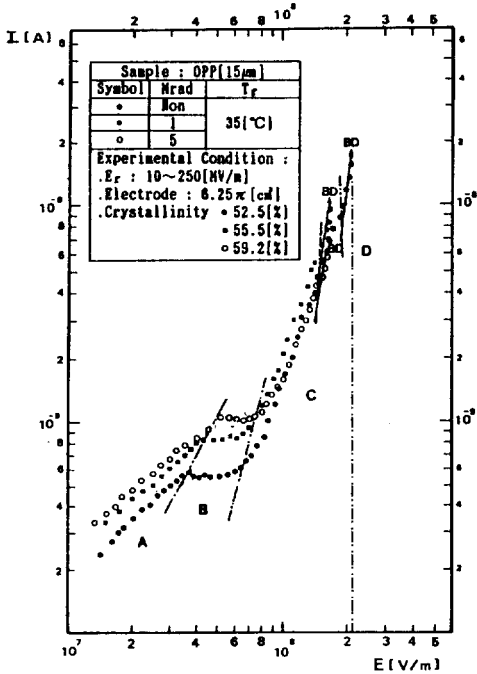


그림 8. 35[°C]에서 OPP(1[Mrad])필름의 전계 대 전도전류 곡선
 Fig. 8. Conduction current versus electric field in OPP film irradiated by 1 [Mrad] at 35(°C).

각 영역의 전도기구를 설명하면 다음과 같다.

○ A영역

캐리어의 기원으로는 전극으로부터 주입되는 것과 고분자 벌크내에서 공급되는 것으로 생각할 수 있는데 특히 후자의 경우는 고분자 분자 구조와 이들의 성형가공시 혼입첨가되는 불순물, 열과 방사선에 의한 고분자 말단부의 분해 및 흡습등이 그 원인으로 생각되며⁷⁻¹²⁾ 저전계 영역에서는 이들이 전도에 많은 기여를 할 것으로 생각되는데, 특히 방사선을 유기고분자 재료에 조사하면 전리작용에 의해 생성된 하전 입자들은 대부분 재결합 등으로 없어지지만 그 일부는 고분자내에 잔류하여 대기중의 산소와 결합하여 과산화기가 생성되어 시간경과와 함께 산화붕괴가 일어날 것이다.¹⁻⁴⁾

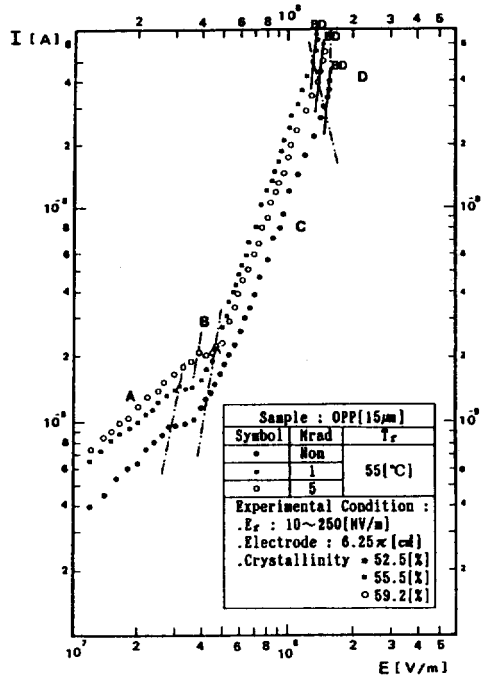


그림 9. 55[°C]에서 OPP(5[Mrad])필름의 전계 대 전도전류 곡선
 Fig. 9. Conduction current versus electric field in OPP film irradiated by 5 [Mrad] at 55(°C).

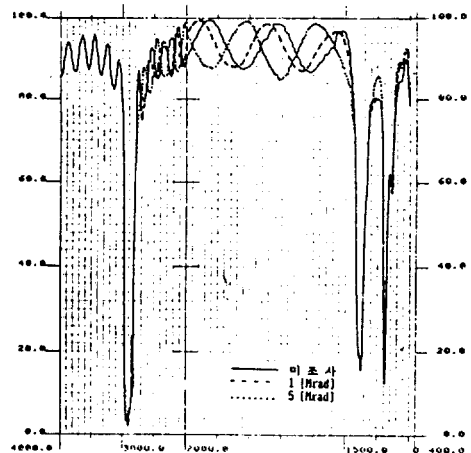


그림 10. 적외선 흡수 스펙트라(미조사, 1, 5 [Mrad])
 Fig. 10. IR spectrum for non-irradiated sample and samples irradiated by 1 and 5 [Mrad].

그림 10에서와 같이 적외선 스펙트럼을 관측한 결과 파수 1500~2250[cm⁻¹] 범위에서 IR 흡수특성이 심하게 변동하는 것을 볼 수 있으며, 이는 γ 선 조사시료의 주흡수피크 파수 1720 [cm⁻¹]부근에서 관측되는 것으로 볼때 주로 카르보닐기("C=O")의 Stretching Vibration이라고 할 수 있다.¹³⁾

이 반응의 결과로 저전계 영역에서의 전도전류는 원료 단량체에 존재하는 불순물과 축, 중합과정에서 혼입된 촉매 그리고 가열성형과정에서 들어간 각종 첨가제 및 흡습 등의 외적요인과, 고분자 자신의 분해 또는 해리등의 내적요인으로 생성되는 각종 캐리어(하전입자)가 주로 기여하는 것으로 생각된다. 여기에 조사선량 증가에 비례하는 카르보닐기("C=O")도 전도전류에 기여하여 절연내력을 약화시켜 기기의 수명을 단축시키는 원인으로 작용하는 것으로 생각된다.

그리고 조사선량이 증감함에 따라 각 전계의 경계점이 고전계측으로 이동하는 것은 조사선량의 증가에 따라 비정질영역이 상대적으로 줄어들고 결정질 영역이 증가하여 고전계쪽으로 이동하는 것으로 생각된다.¹⁴⁾

그림 11은 그림 4, 5, 6의 오옴영역에서의 In J와 1/T의 관계를 도시한 것인데 이 Arrhenius Plot으로 부터 활성화에너지를 구하여 정리하면 표 4와 같으며 조사선량이 증가함에 따라 활성화에너지는 조금 감소함을 알 수 있다.

○ B영역

부성저항특성연구는 여러학자들에 의해서 PMMA, PE, PS 및 수은 등과 같은 재료에서 연구되어 그 결과들이 보고되고 있는데^{8, 15-17)}

부성저항이 나타나는 현상에 대하여는 MIM

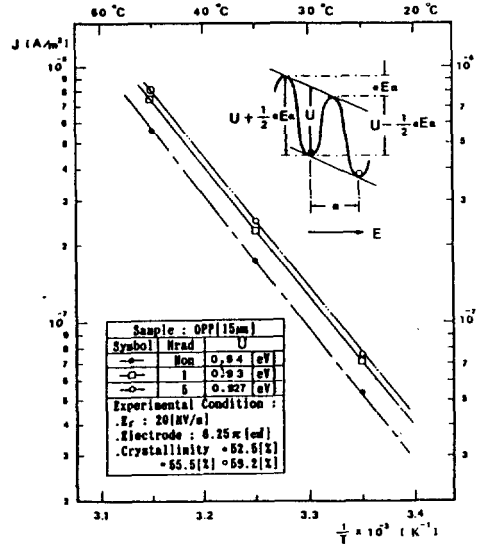


그림 11. 오옴영역에서의 활성화에너지 곡선 (20[MV/m])

Fig. 11. Plot of activation energy in the Ohmic region of non-irradiated sample and samples irradiated by 1 and 5 [Mrad] at forming electric field of 20 [MV/m].

(Metal-Insulator-Metal)구조에 전압을 인가, 음극으로부터 시료내로 많은 전자의 주입이 일어날 때는 음극부근의 공간전하 밀도가 증가하므로 전도전류는 공간전하제한전류로 되어 이때의 전류치는 트랩의 존재에 민감한 영향을 받기 때문에 전계의 증가와 더불어 전류값은 줄어들게 되어 부성저항 특성이 나타난다고 보고되고 있다.^{8, 15)}

그러나 부성저항특성은 도전율 $\sigma = en\mu$ 에서 전하의 밀도 n가 일정하다면 이동도 μ 의 감소로 볼 수 있으므로 μ 의 감소가 크게 일어날 때는 그 정도에 따라 부성저항도 나타날 수 있을 것

이며 그림 4, 5, 6에서 나타난 부정저항은 온도의 상승에 따라 저전계측으로 이동하는데 이 현상에 대하여는 이미 자세히 보고되어 있다.¹⁶⁾

이를 근거로 이론치를 구하여 표 3에 수록하였는데 이는 실험치와 거의 일치하고 있다.

표 3. 부정저항 영역이 나타나는 전계
Table 3. Electric field at which negative resistance appeared.

Temp.[C]	25[t]		35[t]		55[t]	
	Experimental	Theoretical	Experimental	Theoretical	Experimental	Theoretical
non-irradiated	50	50	38	42.2	31	31.6
1 [Mrad]	55	55	40	46	32	34
5 [Mrad]	68	68	50	57.4	40	42

○ C영역

이 영역에서의 전도전류는 전계의 1/2승에 비례하는데 전계의 세기로 보아 폴-프렌켈 전도전류보다는 캐리어가 전극으로부터 주입되는 쇼트키 전도전류가 흐르는 것으로 생각되며 Sussi 등은 PTFE의 전도전류를 측정보고하고 있는데 50°C 이하 동일전계 영역에서 쇼트키 전류로 보고하고 있다.¹⁷⁾

쇼트키 전도전류는

$$J_s = AT^2 \exp \frac{\beta_s E^{1/2} - \phi_D}{kT} \dots\dots\dots (1)$$

표시되는데 여기서 $A = 1.2 \times 10^6 [A \cdot m^{-2} \cdot deg^{-2}]$, ϕ_D 는 유전체에 대한 금속의 일함수, $k = 1.38 \times 10^{-23} [J/K]$, $\beta_s = \sqrt{e^3 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r}$ 이다

이 영역에서는 전극으로부터 전자가 잘 주입되어 고전계가 인가되면 전위장벽이 쇼트키 효과^{17, 18)}로 매우 낮아져서 전도전류가 증가하고

또 조사선량이 증가하면 전위장벽은 조사선량에 의존하여 감소하는 것 같다.

그림 4, 5, 6의 제 C영역을 $\ln J \sim E^{1/2}$ 로 도시한 그림 12로부터 β_s 를 구하였고 또 금속의 유전체에 대한 금속의 일함수 ϕ_D 는 C영역을 $\ln J_s / T^2 \sim 1/T$ 로 도시한 그림 13으로부터 구하였는데 이 계수들을 표 4에 수록하였다.

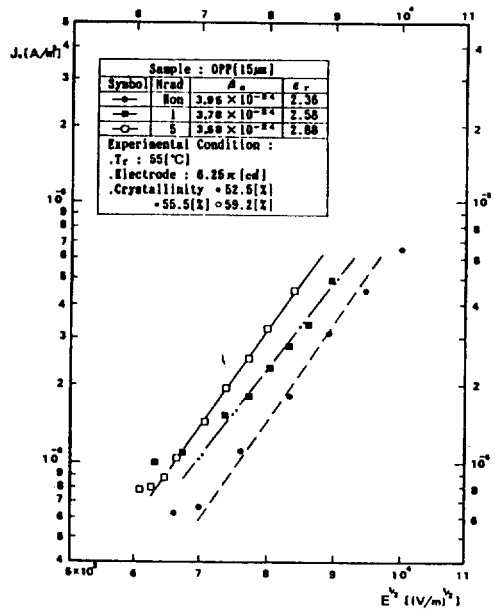


그림 12. 쇼트키 영역에서 $\ln J_s \sim E^{1/2}$ 의 곡선(55 [°C])

Fig. 12. Plot of $\ln J_s \sim E^{1/2}$ in Schottky region of non-irradiated sample and samples irradiated by 1 and 5 [Mrad] at the temperature 55 [°C].

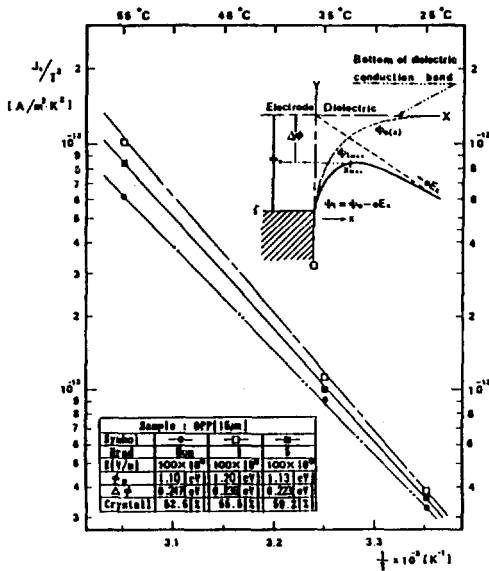


그림 13. 쇼트키 영역에서 $1n J/T^2 \sim 1/T$ 의 곡선($E=100$ [MV/m])

Fig. 13. Plot of $1n J/T^2 \sim 1/T$ in Schottky region of non-irradiated sample and samples irradiated by 1 and 5 [Mrad] at forming electric field 100[MV/m].

표 4. 각 영역별 활성화에너지와 전위장벽의 높이

Table 4. Activation energy and barrier height ϕ obtained from each region.

Type	A(Ohm)		C (Schottky)				D (F-N)	
	E [MV/m]	U [eV]	β	ϵ	E [MV/m]	ϕ_b [eV]	$\Delta\phi$ [eV]	ϕ_{sc} [eV]
non-irradiated	20	0.94	3.95×10^{-20}	2.36	100	1.10	0.247	0.29
1 [Mrad]	20	0.93	3.78×10^{-20}	2.58	100	1.20	0.236	0.295
5 [Mrad]	20	0.927	3.58×10^{-20}	2.88	100	1.13	0.223	0.295

또 온도가 35[°C]에서 55[°C]로 상승하면 조사선량이 1[Mrad]때보다 5[Mrad]때의 전도전류가 감소하는데 이는 결정도가 증가하게 되면 결정질이 많아지므로 결정영역에서는 비정질영

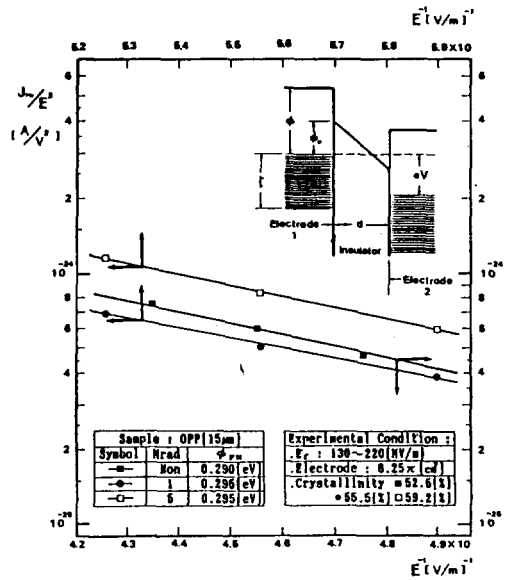


그림 14. Folwer-Nordheim전류영역에서 $1n J_{FN}/E^2 \sim 1/E$ 의 곡선

Fig. 14. Plot of $1n J_{FN}/E^2 \sim 1/E$ in the Fowler-Nordheim current region of non-irradiated sample and samples irradiated by 1 and 5 [Mrad].

역에 비하여 밀도가 크고, 구조적 결함을 많이 포함하므로 주입된 캐리어들의 평균자유행정이 비정질영역보다 짧아 결국 이동도가 감소하게 되고 또 방사선 조사선량의 증가에 의하여 결정영역, 비정질영역의 재배열등이 일어나고, 캐리어의 산란이 증가하기 때문에 전도전류는 감소하는 것으로 생각된다. 따라서 동일전계에서 같은량의 캐리어가 주입되더라도 5[Mrad]가 1 [Mrad]보다 결정질내의 결함에 더 깊게 트랩되어 탈트랩하기 어려우므로 전도전류는 감소되는 것으로 추측된다.

○ D영역

전계가 약 10^8 [V/m]이상의 고전계 영역에서는 터널링전류가 흐르는 것으로 알려져 있는데^{7, 8)} 이 터널링 전류 J_{FN} 은

$$J_{FN} = \frac{2.2e^3E^2}{8\pi h\phi_{FN}} \exp \left[-\frac{8\pi}{2.96heE} (2m)^{1/2}\phi_{FN}^{3/2} \right] \quad (2)$$

이다. 여기서, $h=6.625 \times 10^{-34}$ [J.s], $e=1.602 \times 10^{-19}$ [C], $m=9.1 \times 10^{-31}$ [kg]이다. 그림 4, 5, 6의 제 D영역을 식(2)를 참조하여 $\ln(J_{FN}/E^2) \sim 1/E$ 의 관계를 도시한 그림 14로부터 전위장벽의 높이 ϕ_{FN} 을 구하여 표 4에 나타냈다. 그런데 식(2)에서 알수 있는 바와 같이 터널링 전류는 온도에는 무관하나 그림 4, 5, 6의 실험결과온도에 의존하고 있다.

원래 터널링 전류는 전극에서 전도대로 직접 터널링하는 경우인데 먼저 금지대내 불순물 준위로 터널되었다가 열여기로 다시 탈트랩되어 전도대로 터널링하여 전도전류에 기여하는 간접터널 효과가 원인으로 되어 온도에 의존하는 것으로 생각된다.

4. 결 과

두께 15[μ m]의 이축연신 폴리프로필렌 필름을 시료로 선정하여 실온 공기중에서 Co⁶⁰- γ 선량을 0, 1, 5[Mrad]로 조사한 다음 온도 25~55[$^{\circ}$ C], 전계 10~250[MV/m]사이에서 측정된 전도전류의 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 오음영역에서의 전도전류는 다량체에 존재하는 각종 불순물등의 주기여로 흐르고, 조사선량 증가에 비례하는 카르보닐기("C=O"기)도 기여하여 흐른다.
- 2) 각 전계영역의 경계점은 조사선량이 증가하

면서 결정도가 증가하여 고전계측으로 이동하였다.

- 3) 부성저항이 나타나는 영역에서는 조사선량에 관계없이 온도의 상승에 따라 저전계측으로 이동함을 확인할 수 있었다.
- 4) 쇼트키 전류가 흐르는 고전계영역에서는 5 [Mrad] 조사된 시료내에 트랩된 캐리어들이 1[Mrad] 조사된 시료내에 트랩된 캐리어보다 더 깊게 트랩되어 있어 활성화에너지는 더욱 컸다.
- 5) 쇼트키 전류영역에서 이론적으로 얻은 비유전율은 55[$^{\circ}$ C]때 2.36~2.88이었으며 도너준위는 1.10~1.20[eV]이었다.
- 6) 터널링 전류영역에서의 도너준위는 약 0.3 [eV]이었다.

참 고 문 헌

- 1) Chales, Wert, Robb M. Thomson : *Physic of Solids(2nd)*, McGrow-Hill Book Company INC, 456~466(1973)
- 2) 김봉흡 : 전기학회지, 23, (4).28~31, 88(1971)
- 3) 中村修平外 : *Trans. I.E.E.J.*, 94, 477~484 (1974)
- 4) K.Yahagi et al : *J.Appl.Phys.*37, 310~315 (1966)
- 5) M.Mucha and M.Kryszweski : *Colloid & Polymer Sci.*, 258, 743~752 (1980)
- 6) 高本謙行外 : *ポリプロピレン*, 日刊工業新聞社, 11~94 (1980).
- 7) 家田正之 外 : *電氣學會誌*, 89, 812~825 (1969)

- 8) A.Tourelle : *J.Appl.Phys.*, 47, (7) 296~2965 (1976).
- 9) M. Leda : *IEEE Trans. Elect. Insul, EI-19*, 162~178 (1984)
- 10) G. Sawa et al : *J.I.E.E.J.*, 89, 28~41 (1969)
- 11) 日本電氣學會 : “誘電體 現像論”, 203~242, (1975)
- 12) H.Nagasaka et al : *Jap. J. A. P.*, 17 1719~1725 (1978)
- 13) A.N. Hammound : *IEEE Trans. Nucl.Sci.* 35, (3)1026~1029 (1988)
- 14) K.Ikezaki et al : *Jap.J.Appl.Phys.* 20(3), 609~615 (1987)
- 15) T.W Hickmott : *J. Appl. Phys.*, 36, 1885~1896 (1965)
- 16) N.Swaroop and Paul Predecki : *J. Appl. Phys.*, 42, 863~864 (1971)
- 17) L. Bremmer and M. Pinnow : *Phys.Stat. sol.* (a) 50, K239~K242 (1978)
- 18) Joon-Ung, Lee et al : *IEEE(CEIDP)*, 1990 Annual Report, 152~158 (1990)
- 19) J.G.Simmons : *Phys. Review*, 115, 657~660 (1967)
- (1991년 5월 3일 접수)