

Polyetherimide의 전기전도 특성

서 광 석[†] · 남 진 호 · 이 미 경

고려대학교 재료공학과
(1995년 10월 10일 접수)

Electrical Conduction Characteristics of Polyetherimide

Kwang S. Suh[†], Jin H. Nam, and Mikyung Lee

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, Korea

(Received October 10, 1995)

요약: 0-100 °C의 온도와 0.9-27 MV/m의 전기장에서 polyetherimide (PEI)의 전기전도 특성을 알아 보았다. 전기장과 온도가 증가함에 따라 PEI의 전류밀도가 증가하며 열적으로 활성화된 이온호핑거구에 의하여 전기전도가 일어남을 알았다. 또한 온도가 50 °C에서 100 °C로 증가함에 따라 이온의 호핑거리는 5.69 nm에서 3.34 nm로 감소하는데, 이는 온도가 증가함에 따라 분자운동이 활발해지기 때문인 것으로 추정된다. 측정온도 범위에서의 전기전도에 대한 활성화에너지는 0.74 eV 이었다.

ABSTRACT: Conduction characteristics of polyetherimide (PEI) were investigated at the electric fields of 0.9-27 MV/m and the temperatures of 50-100 °C. It was found that the current densities of PEI increased with the increase of the electric field and the temperature and that the conduction of PEI was governed by the thermally activated ionic hopping process. The hopping distance of ions in the PEI decreased from 5.69 nm at 50 °C to 3.34 nm at 100 °C, which was attributed to the increase of molecular motions with the increase of temperature. The activation energy for the conduction was calculated to be 0.74 eV.

Keywords: electrical conduction, PEI, ionic hopping process, activation energy.

서 론

대부분의 고분자는 자체로서 좋은 전기절연체로서 각종 전기기기의 절연에 많이 사용되고 있으나 고분자의 다른 물리적 성질에 대한 연구에 비하여 전기적 성질에 대한 연구가 미진한 실정이다.

특히, 최근 전기기기가 고온 또는 가스분위기 등의 혹독한 조건에서 사용되는 예가 점차로 늘면서 이에 적합한 절연재료의 개발이 필요한 실정이다. 그러나 대부분의 연구는 낮은 온도에서 주로 사용되는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 범용수지에 대한 연구에 치중되어 있고 엔지니어링 플라스틱의 전기적 특성에 대한 연구가 미진하여 일부분의 엔지니어링

플라스틱에 대한 결과만이 발표된 실정이다.¹⁻⁵

엔지니어링 플라스틱 중에서 polyetherimide (PEI)는 에테르기와 이미드기가 규칙적으로 반복되므로 기계적 물성이 좋으면서도 가공성이 좋은 고분자이다. 또한 유리전이온도가 220 °C 정도로서 열안정성이 매우 좋다. 특히 PEI는 반복단위 내에 많은 산소를 포함하고 있기 때문에 암모늄염을 이용한 개질을 통하여 전도성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

이와 같이 PEI는 내열성이 좋은 엔지니어링 플라스틱 절연체로서의 사용 가능성이 높으므로 PEI 자체의 전기적 특성에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 PEI의 전기전도 특성에 대한 연구

를 통하여 전기전도기구 및 전하이동에 따른 호핑거리 등 PEI의 전기 전도 특성에 대하여 고찰하였다.

실 험

본 실험에서는 GE Plastic사의 polyetherimide (PEI : Ultem 1000)를 사용하였으며 화학구조식은 Fig. 1에 나와 있는 바와 같다.

먼저 PEI를 Cl_2Cl 을 이용하여 용매 주형한 후 이를 hot press에서 압력을 가하여 $55\mu m$ 두께의 필름 시편을 제조하였다. 이 필름시편을 에탄올로 표면을 세척한 후 진공증착기를 이용하여 $0.3\mu m$ 두께의 은 전극을 증착하였다.

전기전도도 측정장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 측정시편의 직경은 50 mm이었고 counter electrode의 직경은 40 mm이고 측정전극의 직경은 28 mm이었다. 시료표면을 흐르는 전류의 영향을 배제하기 위하여 guard ring을 설치한 후 이를 접지시켰다. High voltage supplier (Keithley 247)를 이용하여 50 V에서 1000 V까지 단계별로 전압을 가하였고 electrometer (Keithley 617)로 측정된 전류값은

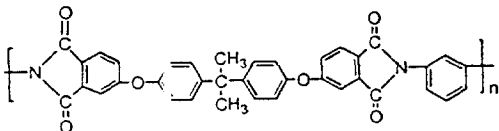


Fig. 1. Chemical structure of PEI.

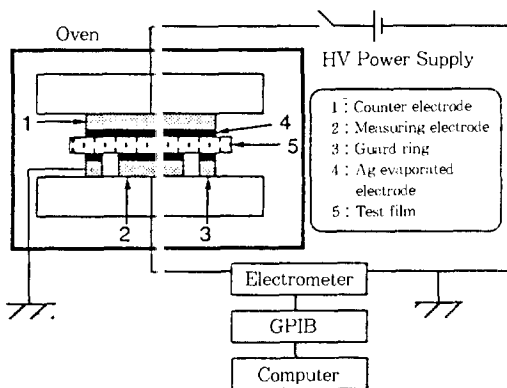


Fig. 2. Schematic diagram for measuring the charging current.

GPIB를 통하여 컴퓨터로 전송되도록 하였다. 시편에 전압을 가한 후 30분이 지난 후 100초간의 전류값을 평균하여 이 값을 정상상태 전도전류 (steady state conduction current)로 하였다.⁶ 전도전류 측정은 air convection oven을 이용하여 50, 85, 100 °C에서 수행하였다.

결과 및 고찰

본 시료에 전압을 가할 때 나타나는 전류의 변화가 Fig. 3과 4에 나와 있다. Fig. 3은 100 °C에서 각기 다른 전기장을 가할 때 얻은 시간에 따른 전류변화를 보여 주고, Fig. 4는 26.5 MV/m의 전기장에서 각각 다른 온도에서 측정된 시간에 따른 전류변화를 보여 준다. 이 두 그림을 보면 알 수 있듯이, PEI에 전기장을 가하면 시간에 따라 전류값이 감소하는데 그 감소폭은 온도가 증가할수록 작아진다. 또한 전기장이 7-27 MV/m인 경우 PEI는 100 °C에서 대략 $10^{-11}A$ 정도의 전류값을 나타내며 측정온도가 증가하면 전류값도 증가한다. Fig. 5에 각 온도 및 전기장에서 측정된 정상상태 전도전류값을 전기장의 함수로 도시하였는데, 이 i-V 특성곡선으로부터 전기장이 높아질수록 전도전류가 증가하며 또한 측정온도가 증가할수록 전도전류가 증가함을 알 수 있다.

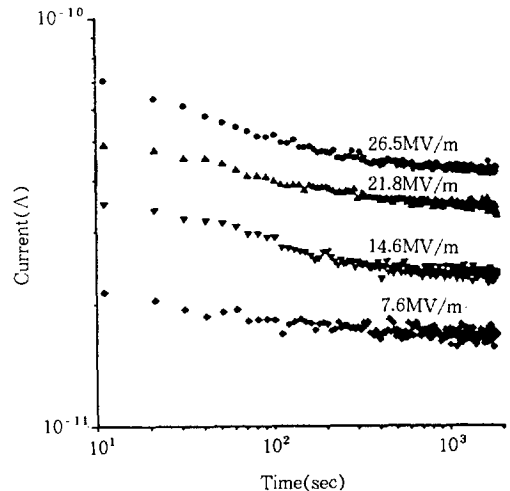


Fig. 3. Decay profiles of charging current at 100 °C at various electric fields.

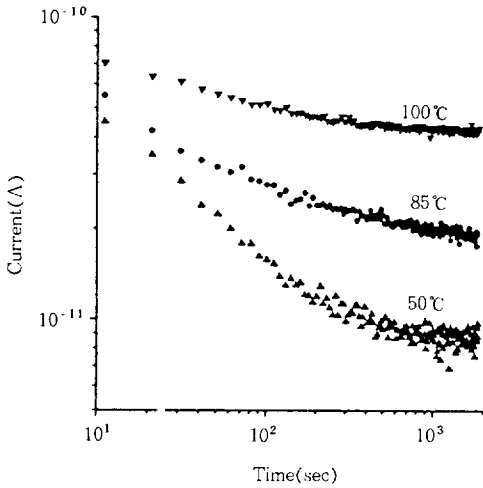


Fig. 4. Decay profiles of charging current at 26.5 MV/m at various temperatures.

유전체의 전기전도는 여러 기구에 의하여 이루어지는데, 가장 대표적 인 전기전도기구는 공간전하제한 전도 (space charge limited conduction : SCLC), Schottky 효과에 의한 전기전도, Poole-Frenkel 효과에 의한 전기전도, Fowler-Nordheim 전도로 대표되는 tunneling 전도기구 또는 이온호핑 전도기구 등이 있다.⁷ 이들 각 기구를 구분하는 방법은 먼저 i-V 특성곡선의 기울기를 확인하는 것인데, 전류와 전기장이 직선적인 관계를 따르고 기울기가 1이면 ohmic 전도라고 할 수 있으며 기울기가 2-6이면 SCLC 전도일 가능성이 높다. 그러나 전류와 전기장이 직선적인 관계를 따르지 않는다면 전류의 전기장 의존성을 이용하여 전도기구를 구분한다.

Fig. 5에 나와 있는 i-V 특성곡선을 보면 모든 측정온도에서 전류와 전기장이 직선적인 관계를 갖지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서 SCLC 기구는 배제될 수 있다. Schottky 기구는 전류밀도 (ln J)를 전기장의 제곱근 ($E^{1/2}$)에 대하여 도시한 후 직선적인 관계를 갖는 것을 확인하고 기울기로부터 Schottky 상수를 계산하고 이로부터 다시 유전상수를 구하여 이를 이미 알려진 값과 비교하는 방법이다. 이 방법을 이용하여 유전상수를 계산한 결과 50 °C에서는 3.5, 85 °C에서는 5.97, 그리고 100 °C에서는 8.60를 얻었는데, 이들은 PEI의 유전상수인 3.1

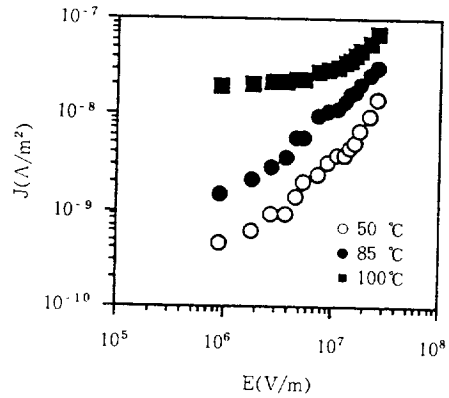


Fig. 5. J-E curves of PEI film.

과는⁸ 큰 차이가 나므로 Schottky 기구도 배제할 수 있다. Poole-Frenkel 기구를 확인하기 위하여 전기전도도 (ln σ)를 전기장의 제곱근 ($E^{1/2}$)에 대하여 도시한 결과 기울기가 음의 값을 갖는 것으로 밝혀졌다. 따라서 Poole-Frenkel 기구도 PEI 전기전도기구가 될 수 없다. 또한 tunneling 효과에 의한 전도는 절연효과가 일어날 정도로 높은 전기장에서만 가능한 전도기구이므로 본 실험에서 사용한 전기장 범위에서는 일어날 수 없는 전기전도기구이므로 배제하였다.

이온호핑 전도기구는 고분자내에 존재하는 이온들이 열적으로 활성화되어 호핑기구에 의하여 전도를 일으키는 전도기구이다. Fig. 4를 보면 측정온도가 높으면 전도전류값이 증가한다는 것은 전도가 열적으로 활성화되었다는 것을 의미하므로 이온전도의 가능성을 관찰하였다. 만일 이온이 열적으로 도움을 받아 호핑한다면 전류밀도 J는 식 (1)과 같이 표현될 수 있다.⁹

$$J = 2na\nu \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \times \sinh\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

여기에서 e는 전자의 전하량, n은 전하운반자 밀도, a는 호핑거리, ν는 attempt to escape frequency, U는 활성화 에너지, k는 Boltzmann 상수, 그리고 T는 절대온도이다. 이 관계는 Mott와 Gurney가¹⁰ 낮은 전기장에서의 이온전도에 대해 처음 발견하였는데, 높은 전기장에서는 식 (2)와 같이 표현될 수 있다.¹¹

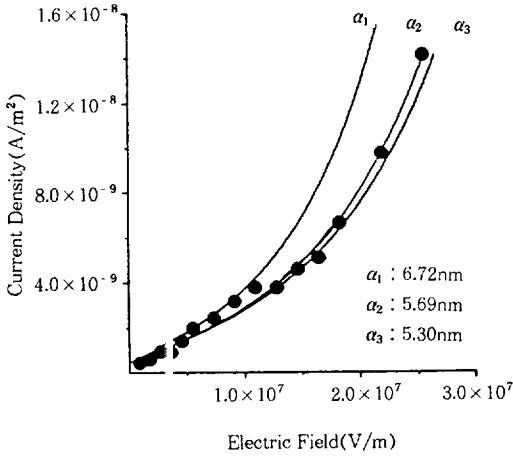


Fig. 6. Current densities at various hopping distances.

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \times \exp\left(\frac{eEa}{2kT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

식 (2)에서 $J_0 \exp(-U/kT)$ 는 전기장에 대하여는 상수로 처리될 수 있는 항이며 이는 전류밀도 J 와 전기장 E 의 대수그래프에서 y 축상에서의 전류밀도값을 의미한다.

호핑거리를 6.72-5.30 nm로 변화시킬 때 식 (2)로부터 얻을 수 있는 전류밀도와 전기장과의 관계를 Fig. 6에 도시하였는데, 이 그림을 보면 호핑거리가 5.69 nm일 때 측정치와 가장 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 PEI는 이온호핑 전도기구를 따른다고 할 수 있다. 이러한 결과는 polyetheretherketone (PEEK)과 polyethersulfone (PES) 등과 같은 엔지니어링 플라스틱이 이온호핑 전도기구를 갖는다는 기존의 결과와 잘 일치한다.¹⁻³ 이와 같은 방법을 이용하여 본 연구에서 사용한 PEI에 대한 호핑거리를 계산한 결과, 50 °C에서는 5.69 nm, 85 °C에서는 4.01 nm, 그리고 100 °C에서는 3.34 nm임을 알았다. 이 결과를 보면 온도가 올라감에 따라 분자운동이 활발하여 호핑거리가 감소하여 결국 전류밀도가 증가함을 알 수 있다.

측정 온도 범위에서 전기전도기구가 변하는 지는 전류밀도의 온도의 민감성을 관찰하면 된다. 호핑거리를 알면 식 (1)을 이용하여 $\ln[J/\sinh(eEa/2kT)]$ 와 $1/T$ 의 관계를 도출할 수 있으며 일반적으로 직선적인

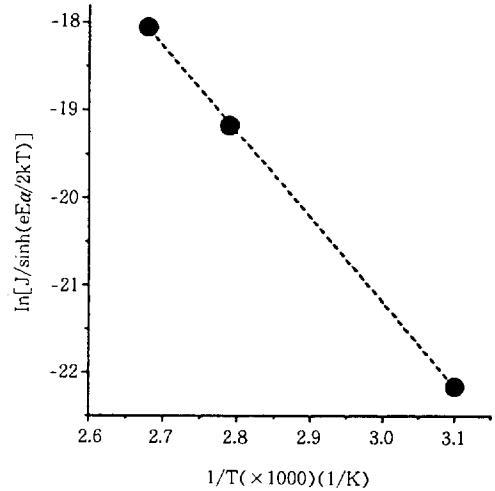


Fig. 7. Temperature dependence of conduction process in PEI films.

관계를 갖는다. Fig. 7에 이 두 관계가 나와 있는데, Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 일정한 기울기를 갖는 직선적인 관계를 갖는다. 따라서 50-100 °C의 온도범위에서는 하나의 기울기를 갖는다는 것은 전도기구의 변화가 없음을 의미한다. Fig. 7의 직선적인 관계의 기울기로부터 활성화에너지를 계산할 수 있는데, 각 전기장에 대하여 구한 평균 활성화에너지는 0.74 eV 이었다.

기존의 연구결과에 의하면 엔지니어링 플라스틱에 있는 수분 또는 반응잔류물 등이 이온전도를 유발하는 주요 원인인 것으로 알려져 있다.^{2,3} 그러나 본 연구에서 사용한 시료의 이온호핑 전도에 대한 주요 원인에 대하여는 아직 밝혀진 바 없으므로 이에 대한 연구가 필요하다.

결 론

본 연구를 통하여 PEI의 전류밀도는 전기장과 온도가 증가함에 따라 증가하며 열적으로 활성화된 이온호핑기구에 의하여 전기전도가 일어남을 알았다. 열적으로 활성화된 이온호핑기구에 의한 호핑거리를 계산한 결과 온도가 50 °C에서 100 °C로 증가함에 따라 이온의 호핑거리는 5.69 nm에서 3.34 nm로 감소하는 것으로 관찰되었는데, 이는 온도가 증가함에 따라 분자운동이 활발해지기 때문인 것으로 추정된

다. 50-100 °C에서의 활성화에너지는 0.74 eV이며 이 온도범위에서 전기전도 기구는 변하지 않는다.

감사의 글: 본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌음.

참 고 문 헌

1. D. K. Das Gupta and K. Daughy, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-22**, 1 (1987).
2. E. J. Kim and Y. Ohki, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-2**, 74 (1995).
3. T. Takeda, E. J. Kim, and Y. Ohki, *Proc. 8th International Symposium on High Voltage Engineering*, Yokohama, Japan, 143 (1993).
4. S. Nakamura, G. Sawa, and M. Ieda, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-17**, 194 (1982).
5. K. Higashibata and T. Miyamoto, *Trans. Inst. Electr. Eng. Jpn. A*, **112-A**, 805 (1992).
6. K. S. Suh, C. R. Lee, J. S. Noh, J. Tanaka, and D. H. Damon, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **DEI-1**, 224 (1994).
7. J. J. O'Dwyer, "The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics", Clarendon Press, London, 1973.
8. I. I. Rubin, "Handbook of Plastic Materials and Technology", Robinson Plastics Coporation, New York, 1990.
9. R. Bartnikas and R. M. Eichhorn, "Engineering Dielectrics", vol. II A, p. 286-288, ASTM STP 783, Philadelphia, 1983.
10. N. F. Mott and R. W. Gurney, "Electronic Process in Ionic Crystals", Oxford Univ. Press, London, 1940.
11. W. G. Lawson, *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1805 (1965).