

폴리이미드에서 TSC에 의한 이온성 공간전하분극의 평가

A Estimation of Ionic Space Charge Polarization in Polyimide by TSC

이원재*, 이성일**, 이호식***, 장경욱*, 최명규*, 김태완**, 강도열***

(Won-Jae Lee*, Sung-il Lee**, Ho-Sik Lee***, Kyung-Uk Jang*, Myong-Kyu Choi*, Tae-Wan Kim**, Dou-Yol Kang***)

Abstract

Abstract-In this paper, Thermally Stimulated Current spectra have been measured in the Polypyromellitimide (polyimide). As a result of the investigation, three peaks have been observed : A(50°C), B(120°C), C(200°C). Among three peaks, C peak has been observed in detail. The C peak is shown to be created due to the polarization of ionic space charge from the experimental results which were measured as a function of forming time, forming temperature, forming voltage and collecting voltage. As a result, we have measured the TSC in ion (Na⁺) implanted - Polyimide, also found the peak at 215°C. Therefore, TSC characteristics in the C peak is probably caused by residual impurity. And The activation energy caculated by means of initial rising method 1.8eV, hopping distance, 90Å, and the mobility, 2.88×10⁻¹¹cm²/v.s

Key Wards(중요용어) : TSC, PI, Ion.

1. 서 론

절연물중에는 전기적인 캐리어로서, 전자, 쌍극자, 이온등 여러 가지 혼합 존재하는 경우가 많아, 전기적 특성을 이해하는 데는 이러한 캐리어들의 생성기구나 그 거동기구를 명확히 하는 것이 매우 중요한 일이다.²⁾⁶⁾

J. Nishizaki²⁰⁾ 등은 300°C 이상으로 되면, 주쇄의 부분적인 절단현상이 일어남을 적외선 흡수 스펙트럼을 통해서 고찰하였다. E. Sacher²¹⁾도 AC/DC의 유전특성과 적외선 흡수스펙트럼 연구로서 주쇄 및 측쇄의 거동과정을 추정하였으며, X-Ray 회절 관측으로부터 시료내부에 이온 불순물의 존재를 보고하고 있다.

이와 같이 전기 및 화학적으로 많은 연구가 이루어지고는 있으나, 시료내부의 캐리어 및 거동현상은 아직도 명확히 밝혀지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는, 두께 50μm의 폴리이미드(Polypyromellitimide(polyimide)이하 PI라 함) 필름을 선택해서, 열자극전류(Thermally Stimulated Current ; 이하 TSC라 함)법을 이용하여 특히 이온성공간전하 분극현상을

관측하였으며, 전기적인 물성값을 구하여 검토에 이용하였다.

2. 관계이론

1) 이온성 공간전하의 전기전도와 TSC

공간전하전계의 영향이 적고, 기동이온의 변위가 그다지 크지 않은 분극초기를 생각할 때, 외부전계에 의해 시료내부에서 정(正)이온만이 이동한다면, 이온공간전하가 드리프트(drift)하여 흐르는 전류는¹⁰⁾

$$I_i = qN_i v(E_b) \quad (1)$$

이다. 단 E_b 는 외부에서 인가된 전계이며, N_i 는 이온농도, qN_i 는 이온에 의한 전하 밀도이다. 이때 전류가 시간 t_b 만큼 흘렀을 때 시료내의 분극밀도는

$$P_b = qN_i v(E_b) t_b \quad (2)$$

로 된다. 한편 이온이 그림 1과 같이 전위장벽을 넘어 이동한다면 이온의 이동속도는

$$v(E_b) = 2a\nu \exp(-H/KT) \sinh(qaE_b/2kT_b) \quad (3)$$

이다. 여기서 a 는 이온의 호핑거리, H 는 전위장벽 즉 활성화에너지, ν 는 주파수인자, K 는 볼츠만 정수이다. (2)식과 (3)식을 이용하여 풀면

$$P_b = P_0 \sinh(qaE_b/2kT_b) \quad (4)$$

이며, P_0 는 $2qN_i a \nu \exp(-H/kT_b) \cdot t_b$ 이다. 이 분극

* 경원전문대학

** 충주대학교

*** 홍익대학교

P_b 의 탈분극전류가 TSC라고 생각할 때 단위면적당 TSC전하량 Q_{TSC} 는

$$Q_{TSC} \approx P_b = Q_o \sinh(qaE_b/2kT_b) \quad (5)$$

로 된다. (5)식에서 보면 전계가 낮은 범위에서는 \sinh 함수로서 나타내게 되고, 특히 고전계에서는 $\ln Q_{TSC}$ 가 $E_b (= V_b/d)$ 와 직선 비례 관계가 되어 그 기울기에서 호핑거리를 구할 수 있다.

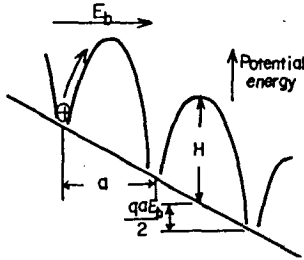


그림 1. 이온의 호핑 모델

그리고 이 Q_{TSC} 와 V_b 에 대한 포화특성으로부터 전극단위 면적당 이온 총수 $N_i d$ 를 구할 수 있게 된다. 따라서 이온 총수 N_i 는

$$N_i = Q_i / qd \quad (6)$$

이며, 여기서 Q_i 는 Q_{TSC} 의 포화값이다.

이때 (2)식을 이용하여 이동도 μ 를 풀면

$$\begin{aligned} \mu &= v \cdot d / V_b = P_b \cdot d / qN_i t_b V_b \\ &= Q_o d \sinh(qaV_b/2kT_b) / qN_i t_b V_b \end{aligned} \quad (7)$$

로 나타낼 수 있다.

2) 컬렉팅전압 특성⁹⁾¹⁰⁾

V_c 에 의해 분극이 탈분극되지 못하고 남기 때문에 (5)식을 이용하여 유도하면

$$\begin{aligned} Q_{TSC} &= Q(V_b) - Q(V_c) \\ &= Q_o \sinh(AV_b) [1 - \sinh(AV_c) / \sinh(AV_b)] \end{aligned} \quad (8)$$

이 된다. 단 A 는 $qa/2kt_b d$ 이다. 위 식은 $V_b = V_c$ 일때는 $Q_{TSC} = 0$ 이고, V_c 에 대해서 Q_{TSC} 는 $-\sinh AV_c$ 의 특성으로 나타나게 될 것이다.

3. 실험 결과 및 검토

3.1 이온성공간전하의 평가

그림 2는 형성전압을 $V_b = 200V$, 형성시간 $t_b = 1$ 분으로 하여 형성온도를 변화시켜 가면서 승온속도 $\beta = 5^\circ C/min$ 로 관측한 TSC곡선 들이다. 저온으로부터 A(50°C),

B(120°C), C(190°C)의 3개의 피이크가 관측되었다. A 피이크와 B 피이크는 포화되는 형이고 있다. 본 연구에서는 A, B 피이크를 Thermal Cleaning 방법으로 제거한 후 C 피이크에 중점을 두어 연구 검토하고자 하였다.

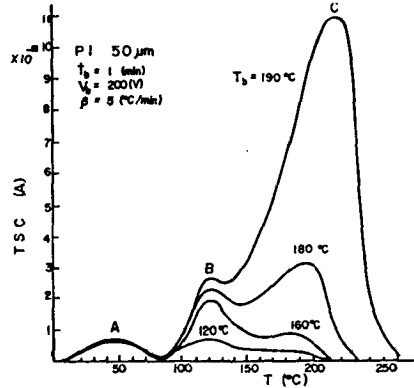
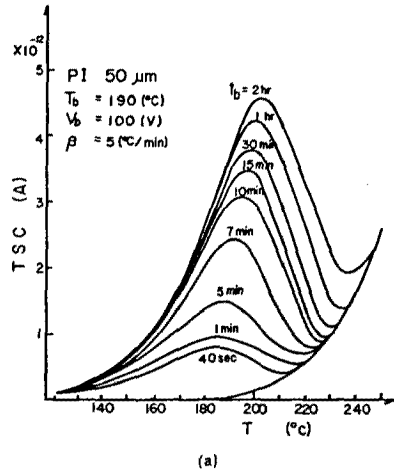
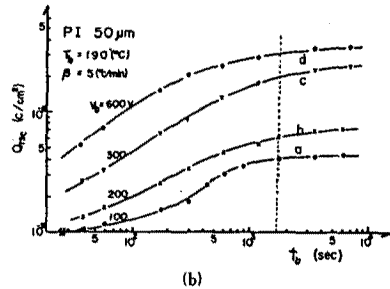


그림 2 열자극전류의 형성온도 의존성



(a)



(b)

그림 3 C 피이크에 대한 형성시간 의존성

(1) 형성시간에 대한 포화 특성

그림 3(a)는 $V_b = 100V$ 에서 형성시간 t_b 를 변화시키면서 관측한 TSC곡선들이다. 이로서 TSC 전하량 Q_{TSC} 와 t_b 의 관계로서 그린 것이 그림3(b)의 a곡선이며, 동시에 200, 300, 600V의 것도 동시에 그렸다.

한편 여러 연구자들이 보고한 바에 의하면, 쌍극자에 대한 TSC 특성은 형성시간을 변화시켜도 최대 피이크가 나타나는 온도 T_m 이 일정하며, 또 포화되는 시간도 수십초 이내라고 하였다.⁷⁾

그러나 본 연구에서 관측된 그림 3(a)의 특성 즉 형성시간 증가에 따라 피이크의 위치가 고온측으로 이동하는 현상과, 그림 3(b)에서 30분이 되어도 완전히 포화되지 않는 현상은 쌍극자에 의한 특성이라고 볼 수가 없다. 따라서 피이크는 쌍극자 이외의 다른 캐리어에 의한 것이라고 생각된다.

(2) 형성전압 의존성

그림 4(a)는 형성시간을 짧게 40초로 하여, 형성전압을 변화시켜 가면서 관측한 TSC곡선들이다. 이 곡선들의 최대 전류 I_m 와 형성전압 V_b 의 관계를 양대수로서 그린 것이 그림 4(b)의 a곡선이다.

만약 형성시간이 짧은 a곡선이 쌍극자에 의한 것이라면, 형성전압이 증가함에 따라 최대전류 값은 직선 비례하여야 하며, 최대가 되는 피이크 온도는 일정하여야 한다.⁷⁾ 그러나 본 연구에서 관측된 C 피이크는 그림 4(b)에서와 같이 비직선적으로 나타나고 있으며, 피이크의 온도도 저온측으로 약간씩 이동하고 있음을 보이고 있다. 따라서 형성전압의 의존성에서도 쌍극자분극 특성과는 다른 이온성 공간 전하, 혹은 외부 주입전하에 의한 것이라고 생각된다.

(3) 콜렉팅 전압 의존성

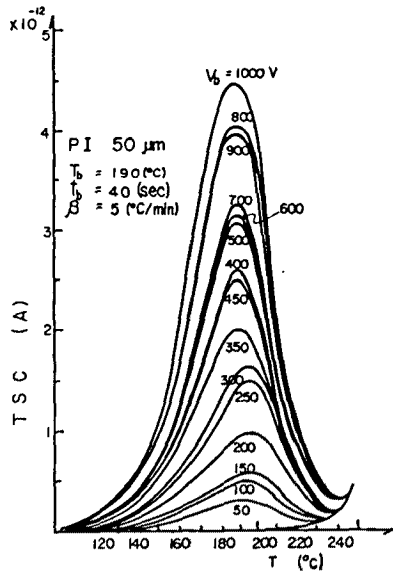
그림 5(a) $V_b = 200V$ 에서 분극시킨 후, 콜렉팅전압 V_c 를 0V에서부터 200V까지 변화시켜 관측한 TSC곡선들이다. V_c 가 증가함에 따라 점차 TSC진폭이 감소해감을 알 수가 있으며, 이를 좀더 자세히 관측하기 위하여 Q_{TSC} 와 V_c 관계로서 그린 것이 그림 5(b)이다. V_c 에 따라 직선적이 아닌 오목한 특성을 갖고 있다. 이 결과를 쌍극자 분극에 의한 V_c 특성이라고 하면, 이미 보고된 다음 식에 일치되어야 한다.⁷⁾

$$Q_{TSC} \approx I(T) = N \cdot \mu_d^2 V_b / 3kT_b \cdot d(1 - V_c/V_d)$$

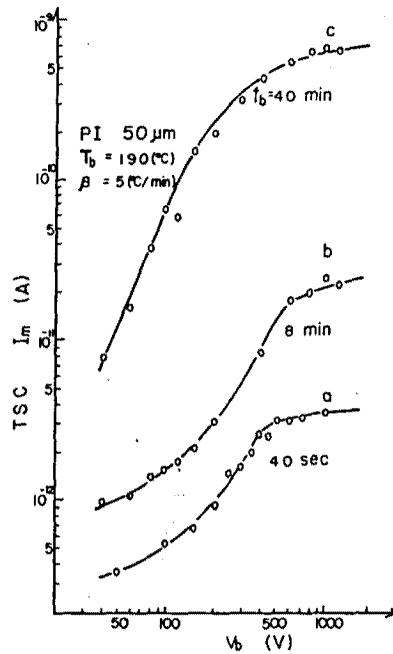
$$\exp(-H/kT) \times \exp\left\{-\frac{1}{\beta} \frac{1}{\tau_0} \int_{T_0}^T \exp(-H/kT) dT\right\} \quad (9)$$

즉 TSC $I(T)$ 나 Q_{TSC} 는 V_c/V_b 에 직선 비례하여야 한다 (점선). 그러나 실험 결과는 (9)식과는 다른 것임을 알 수 있다. 한편 외부 주입 전하에 의한 것이라면

$V_c/V_b=1$ 보다 훨씬 낮은 전압에서 포화되어야 하나 또한 실험결과와는 크게 다르게 나타나고 있어, 이 C 피이크에 기여하는 캐리어는 쌍극자 혹은 주입전하에 의한 것이 아닌 이온성 공간전하분극에 의한 것이라고 생각된다.



(a)



(b)

그림 4. C 피이크에 대한 형성 전압 의존성

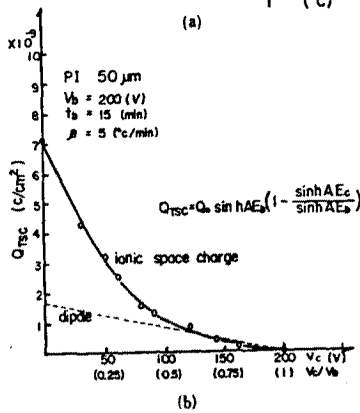
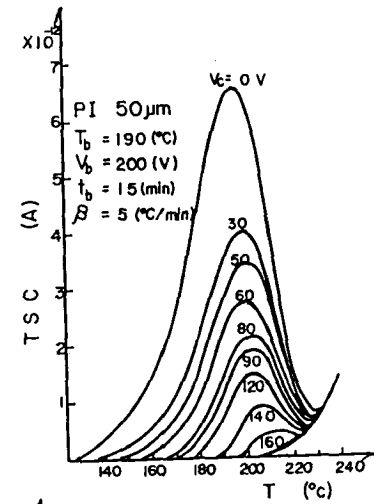


그림 5 C 피이크에 대한 콜렉팅전압의존성

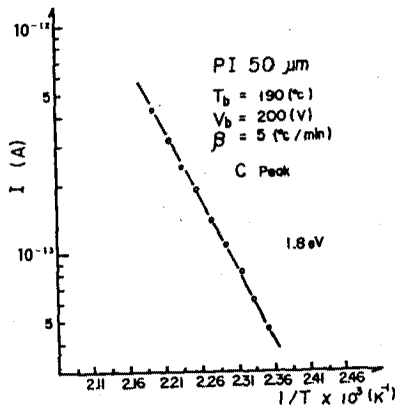


그림 6. 초기 상승법에 의한 C 피이크의 활성화 에너지 계산

4.2 수식적 해석

(1) TSC곡선의 수식적 해석

(a) 활성화 에너지의 계산

그림 6은 그림 4(a) 즉 형성전압 의존성을 관측한 TSC곡선들 중에서, $V_b=200V$ 로서 측정된 TSC곡선의 초기상승부분을 $\ln I$ 와 $1/T$ 로 아레니우스 플롯(Arrhenius plot)으로부터 활성화 에너지를 구한 결과 약 $1.8eV$ 를 얻었다.

(b) 이온의 호핑거리 계산

이온이 드리프트 하여 분극된, 분극밀도식은 (5)식의 다른 값은 이미 알고있는 값으므로 (5)식을 시뮬레이션 할 수 있다.

그림 7은 그림 4(a)의 곡선으로부터 $\ln Q_{TSC}$ 와 V_b 의 관계로서 그린 것인데, 고전압(고전계) 부분의 기울기에서 호핑거리 $a=90\text{\AA}$ 를 구할수 있었으며, 동시에 $Q_0=2.1 \times 10^{-9}c/cm^2$ 도 얻었다. 이 호핑거리와 Q_0 는 실험에 의해 계산된 것이고, $q=1.602 \times 10^{-19}c$, $T_b=463K$, $k=1.38 \times 10^{-23}J/K$ 를 이용하여 계산하면

$$Q_{TSC} = 2.1 \times 10^{-9} \sinh(2.256 \times 10^{-3} \times V_b) \quad (10)$$

이다. 위 식에서 V_b 를 변화시켜 계산하면 그림8의 점선과 같이 되는데, 약 $400V$ 이하에서는 실험 결과와는 약간의 차이가 있기는 하나 거의 일치하는 것으로 볼 수 있다.

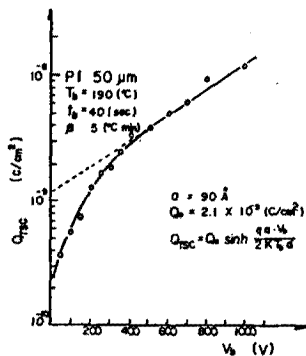


그림 7 $\ln Q_{TSC}$ 와 V_b 의 관계

(c) 이온의 이동도 계산

형성전압 인가시간을 길게주면, 전계에 의해 이온이 드리프트하여 대향 전극까지 이동하게 된다. 전계를 계속 증가시키면, 이온은 보다 대향 전극 근처로 편재(偏在)하게되고, 이 결과로서 TSC 전하는 점점 크게 된다. 한편 그림 10은 형성전압 인가시간을 40분으로 하였을 때, 정, 역방향의 Q_{TSC} 와 V_b 의 관계이다. 전압이 증가하여 감에 따라 정, 역방향 모두 포화되고 있다. 이 결과는 앞에서 생각한 것과 일치 한다고 보아도 될 것이다. 따라서 C피이크에 관여하는 이온의 충전하밀도는 그림 9로부터 $Q_1=5.753 \times 10^{-8}c/cm^2$ 로 계산되었고 또 (6)식으로

부터 단위체적당 이온 농도 N_i 를 알면 이동도 μ 를 구할 수 있다. 지금 N_i , Q_0 , a 는 이미 계산된 것이고, T_b , t_b , V_b 는 알고 있는 값이므로 이동도 μ 는

$$\mu = \frac{Q_0 d \sinh(qa v_b / 2k t_b d)}{q N_i t_b V_b} = 2.88 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{v} \cdot \text{s} \quad (13)$$

를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 얻었던 활성화 에너지 1.8eV는, Idea, Sawa 등이 150~250°C에서 얻은 1.1~2.8eV임을 감안하면 중간정도의 값이며, 또한 호핑거리를 계산한 결과 약 90Å이다. 또한 E. Sacher씨는 폴리이미드에서 이동도는 $10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{v} \cdot \text{s} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{v} \cdot \text{s}$ 의 범위라고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서 계산된 이동도 $2.88 \times 10^{-11} / \text{v} \cdot \text{s}$ 는 E.Sacher씨가 보고한 값과 비교하면 이해될 수 있는 값이라고 생각된다.

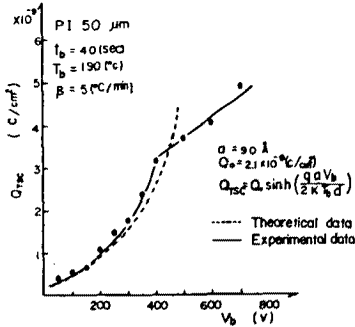


그림 8 이론값과 실험값의 비교

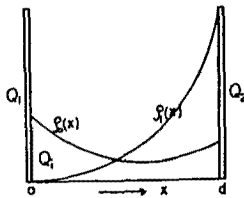


그림 9 이온공간전하의 이동 모델

(2) 이온성 캐리어의 근원

Sacher PI시료로서 X-Ray 회절 곡선을 관측한 결과 PI내에 잔류불순물로서 Na^+ , C^+ , K^+ 등이 이온 캐리어로서 작용하리라고 추정하고 있다. 그림 11의 실선은 PI시료내에 Na^+ 이온을 입자가속기로서 주입한 것¹¹⁾을 Open TSC로서 관측한 것이며, 그리고 점선은 주입시키지 않은 시료의 Open TSC¹¹⁾이다. 특히 그림 11의 특성은 외부전압의 가함이 없이 순수 내부 포이슨 전계만에 의해 승온과정에서 나타난 것이다. 이결과 이온을 주입한 시료의 피이크의 진폭은 주입하지 않은 시료보

다 매우 크게 나타났다. 또한 앞 절에서 관측한 TSC의 피이크 온도가 190 210°C인데 반하여, 이온주입시료는 약 10°C정도 고온에서 나타났다. 이는 일반적으로 먼저 드리프트에 의한 피이크가 발생하고, 이어서 확산에 의한 피이크가 생성됨을 참고하면 이해할 수 있을 것이다.⁹⁾

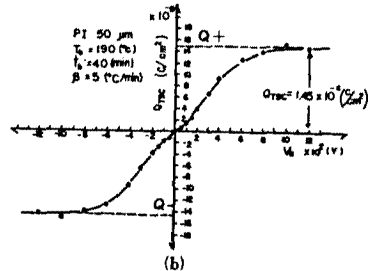
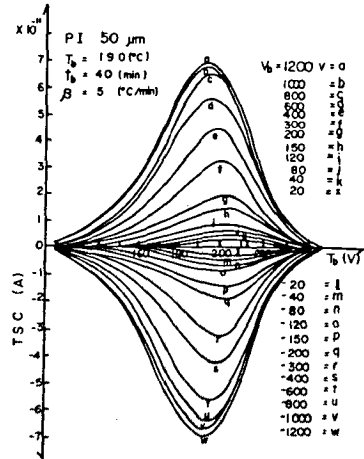


그림 10 열자격전류의 $\pm V_b$ 의존성

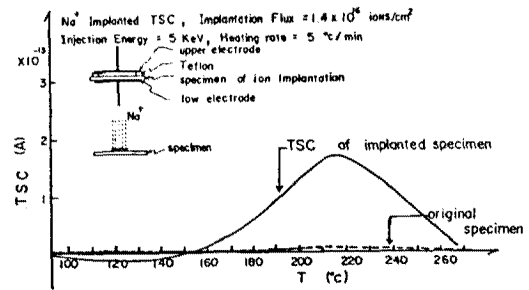


그림 11 이온 주입된 시료의 열자격전류

5. 결 론

폴리이미드의 열자극 전류 피이크중에서 고온(200℃ 부근)에서 나타나는 C 피이크에 중점을 두어 관측 검토하였는데

1) C 피이크는 형성시간 t_b , 형성전압 V_b , 형성온도 T_b , 콜렉팅전압 V_c 등의 의존성을 관측하여, 검토한 결과 이온성공간전하가 드리프트 이동하여 분극되었다가, 탈분극과정에서 나타나는 것임을 평가하였고,

2) 활성화에너지는 1.8eV, 이온의 호핑거리는 약 90Å 을 얻었으며, 이온의 이동도는 $2.88 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{v} \cdot \text{s}$ 를 얻었다.

3) 폴리이미드 시료에 Na^+ 이온을 주입한 시료의 Open TSC를 측정하여, C 피이크가 시료 내부에 존재하는 잔류 불순물 즉 이온성 공간전하의 거동에 의한 것임을 입증하였다.

상온에서 나타나는 A 및 B 피이크에 대해서도 계속 연구 중이며 추후 발표할 예정이다. 특히 폴리아민에서 폴리이미드으로의 탈수 과정에서, 수분 흡수가 많은 경우에는 전기적 특성이 큰 영향을 받게 된다고 보고하고 있어 앞으로 이방면의 연구가 요망된다.

[참 고 문 헌]

1) L.E.Amborski, "H- film- A new High Temperature Dielectric" Ind. Eng. Chem., vol.2, p.189(1963)
 2) L.B.Rothman, "Properties of Thin Polyimide Film" J.Electrochem. Soc., vol. 127, p.2216(1980)

3) R.Edward. Barker. JR, "Mobility and Conductivity of ions in and into Polymeric Solids" Pure & Appl. Chem., vol.46, pp. 157~170 (1976)
 4) T.Umemura, T.Szuki, and T.Kashiwazaki, "Impurity Effect of the Dielectric Properties of Isotactic Polypropylene" IEEE. Trans. Elect. Insul., vol.EI-17, no.4, pp.300~305 (1982)
 5) D.A.Seanon, "Electronic and Ionic Conductivity in Nylon 66" J.Polym. Sci., vol.6, pp.463~477 (1968)
 6) N.Klein, P.Solomon, "Current runaway in insulators affected by impact ionization and recombination" J.Appl. Phys., vol.47, no.10, pp.4364-4372 (1976)
 7) C.Bucci, R.Fieschi, G.Gudi, "Ionic Thermocurrents in Dielectrics" Phs.Rev., vol.140, p.816 (1966)
 8) A.Servini,A.K. Jonscher "Electrical Conduction in Evaporated Silicon Oxide Films." Thin Solid Films, vol.3, p.341 (1969)
 9) 日野太郎, 金子雙男, "ポリエチレンテレフタレート の イオン 空間電荷分極", 日本電氣學會論文誌. A, Vol. 6, No. 6, PP. 463~477, 1978
 10) 日野太郎 外, 電氣絶緣材料의 熱刺激電流, 日本電氣學會技術報告(II部), 194號, pp.10~15 (1985)
 11) 康勝彦, Li^+ 이온 注入 및 電子線 조사시킨 폴리에스테르의 熱刺戟過程에 관한 연구, 東國大學校大學院, 博士學位論文, pp.19~40 (1981)
 12) 西崎, "耐熱性 高分子はいかに われているか", 高분자, vol.26, p.348(1977)