

온도변화에 따른 폴리에틸렌텔레프탈레이트 박막의 체적고유저항 특성

윤정일, 고길영, 신현택, 신종열*, 이충호**, 홍진웅

광운대학교, * 삼육의명대학, ** 충주대학교

Volume Resistivity Properties of Polyethylene Terephthalate Film due to Temperature Variation

J.I. Youn, K.Y. Ko, H.T. Shin, J.Y. Shin*, C.H. Lee**, J.W. Hong
Kwangwoon Uni., * Sahmyook College, ** Chungju Uni.

Abstract

In this paper, we have investigated the physical properties and electrical conduction properties of polyethylene terephthalate film due to temperature variation, and the measurement of volume resistivity used to highmegohm meter is measured from 1 to 10 minutes when the specimen applied the voltage according to the step voltage applying method. From FT-IR spectrum as an analysis of physical properties, the strong absorption in wavenumbers 1019[cm⁻¹], 1266[cm⁻¹] and 1752[cm⁻¹] observed by the C=O and benzene ring. From the analysis of DSC, the crystalline melting points of the specimen observed in the temperature 80[°C] and 263[°C], respectively.

Key Words : polyethylene terephthalate, volume resistivity, temperature dependence, PET

1. 서 론

최근 산업의 급속한 발달로 물리·화학적 그리고 기계적 성질과 전기적 특성이 우수한 고분자 재료가 수요의 요구에 따라 새로운 특성을 갖는 박막 소재가 생산 개발되어 여러 산업분야에서 넓게 사용되고 있다. 이런 고분자 재료의 수요가 많아짐에 따라 고분자 재료에 대한 연구개발 및 물성연구가 계속 되어지고 있다.

이들 고분자 재료 중 폴리에틸렌텔레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, 이하 PET)는 폴리프로필렌(Polypropylene, 이하 PP)등과 함께 우수한 전기적, 기계적 성질, 내수성 및 내유성을 가진 고분자 화합물로써 산업용, 콘덴서 전기절연용, 포장용, 의료용 등 각종 소재(절연 및 유전재료)로 활용되어지고 센서재료로도 연구개발 되고 있다. 따라서 고분자 재료 중 가벼우면서도 높은 절연파괴 강도를 가지고 있으며 우수한 광학투명성과 같은

전기적, 물리·화학적 장점 때문에 최근에는 커패시터 유전재료로 유전체 손실이 적고 저주파 특성이 우수하고 내 펄스 특성이 우수하며 자기 회복능력이 있어서 콘덴서 재료로 많이 사용되고 있다. 본 논문에서는 최근 주목받고 있는 PET박막을 시료로 선정해서 전기적 특성 중 체적고유저항 특성을 인가전압과 온도변화에 따라 실험한 결과를 소개한다.

2. 시료 및 실험

2.1 시료

열가소성 폴리에스테르는 지카르본산과 디오르와의 축중합에 의해서 만들어지고 테르프탈산과 에틸렌그리콜로 축중합된 폴리에틸렌텔레프탈레이트가 대표적인 고분자이다. PET는 강인성, 내열성, 내약품성, 크기안정성, 투명성, 전기절연성 등이 우수하여 커패시터의 유전재료나 변환기(transducer)용 재료로 폭넓게

사용되고 있다. 보통은 원료로서 테레프탈산과 디메틸을 사용하고 에스테르 교환반응으로서 중합체를 얻는다. PET는 260[°C]에서 용융되는 유극성 고분자인데 비정질의 유리전이온도는 67[°C]이며, 결정질은 117[°C]에서 나타내는데, PET의 구조식은 그림 1처럼 Polyethylene terephthalate의 단량체 구조식에서 $(\text{CH}_2)_x$ 에서 $x=2$ 의 경우에 해당된다. 본 실험에 시료로 사용한 PET 박막은 한 쪽 면을 크롬으로 증착한 두께 80[μm]를 사용하였다.

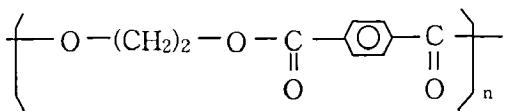


그림 1. PET의 단량체

Fig. 1. Monomer of PET

2.2 실험

폴리에틸렌텔레프탈레이트 박막의 온도변화에 따른 체적 고유저항을 측정하기 위하여 체적고유저항의 측정은 미소전류계 Highmegohm meter(ANDO Co. Model VMG-1000)를 사용하였으며, 시료의 가열은 온도 조절 장치를 내장한 오븐(ANDO Co. TO-9B)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료의 물성분석

(1) Fourier Transform Infrared Spectrum

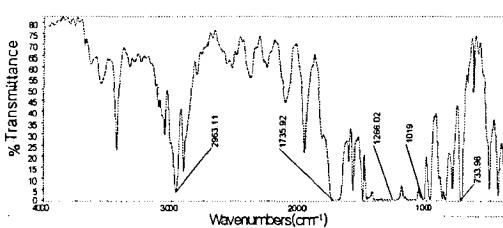


그림 2. 시료의 적외선 분광

Fig. 2. Infrared spectra of specimen

본 시료의 FTIR 특성도에서 그림 2와 같이 파수 1752[cm^{-1}]에서는 C=O기의 신축운동 기여로 피크가 나타나고 파수 1266[cm^{-1}]에서는 =C-O기의 신

축운동 기여와 그리고 1019[cm^{-1}]에서 벤젠환의 진동 기여로 피크가 나타남을 확인 할 수 있었다.

(2) Differential Scanning Calorimetry

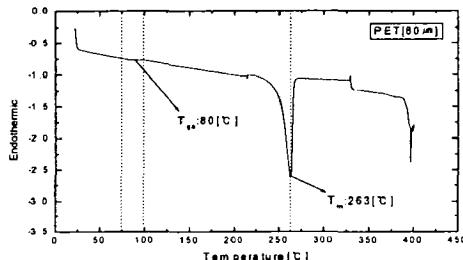


그림 3. 시료의 차동열량계

Fig. 3. DSC of specimen

그림 3은 시료의 열 분석을 하여 융점(T_m)과 유리전이온도(T_g)를 조사하기 위한 것으로 시료의 조사량은 7.7[mg]을 공기 중에서 측정온도 25[°C]부터 400[°C]까지 승온속도 5[K/min]으로 조사한 결과 T_{ga} 는 약 80[°C] 부근에서 나타나고 융점 T_m 은 263[°C]에서 나타남을 확인하였다. 일반적인 보고의 융점실험은 20[K/min]으로 하고 있으나, 본 시료의 경우는 5[K/min]으로 하여 일반적인 값보다 약간 높은 온도에서 나타남을 확인하였다.

3.2 체적고유저항의 온도의존성

그림 4, 5는 인가전압이 100, 1000[V]일 때 온도에 따른 체적고유저항의 온도의존특성을 나타낸 그림이다.

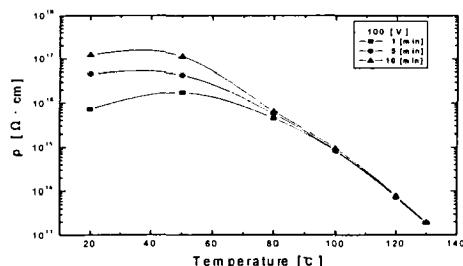


그림 4. 체적 고유저항의 온도의존성(100 [V])

Fig. 4. Temperature dependence of volume resistivity (100 [V]).

그림 4는 시료에 전압을 100[V] 인가하고 이것

을 전계로 환산하면 $12.5[\text{kV}/\text{cm}]$ 가 된다. 이 전계 에너지는 낮기 때문에 저온영역($60[^\circ\text{C}]$ 이하)에서는 전자성 전도보다는 이온성 전도가 주 기여를 이루므로 체적고유저항은 약간 상승하거나 포화되는 영역임을 확인 할 수 있다. 그리고 측정온도가 $70[^\circ\text{C}]$ 이상으로 높아지면 체적 고유저항 특성은 측정 온도의 증가에 따라 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 이 같은 특성은 시료인 PET의 비정질 유리전이온도(T_{ga})가 일반적으로 $67[^\circ\text{C}]$ 이기 때문에 T_{ga} 를 경계로 전도 메카니즘이 다르고 또한 전계 에너지 보다 열에너지가 크기 때문에 고온 영역에서는 선형적으로 감소하는 것으로 사료된다.

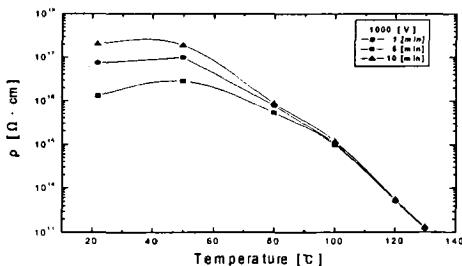


그림 5. 체적 고유저항의 온도의존성(1,000 [V])
Fig. 5. Temperature dependence of volume resistivity (1,000 [V]).

그림 5는 전기절연성을 조사한 것으로 전체적인 경향은 비슷하나 저온영역에서는 인가시간이 짧은 경우는 절연특성이 크게 차이가 나지만 인가시간이 길어지면 체적고유저항 값은 거의 일치함을 확인 할 수 있다. 이것은 시료에 직류전압을 인가하면 초기의 충전전류는 크게 차이가 나지만, 흡수전류는 인가시간에 따라 지수 함수적으로 감소하기 때문에 인가시간이 짧은 경우 절연특성의 차이는 전계 에너지의 차이에 의해서 전기전도기구에 따른 전도전류의 기여로 사료된다.

3.3 도전률의 온도의존성

그림 6은 전압인가 1분 후 도전성을 조사한 그림으로 결정유리전이온도 T_g 이하에서는 인가전압의 상승에 따라 도전률이 낮아지지만 유리전이온도 이상에서는 반대로 인가전압이 높아지면 도전률이 증가되는 것을 확인 할 수 있다.

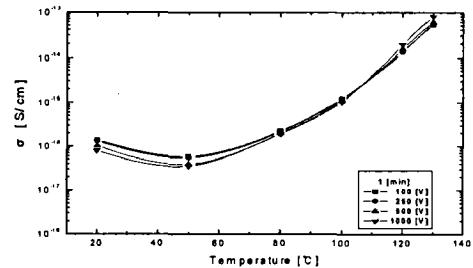


그림 6. 도전률의 온도의존특성(1 [분])

Fig. 6. Characteristics of temperature dependence of electrical conductivity (1 [min]).

특히 $50[^\circ\text{C}]$ 이하 저온영역에서는 인가시간이 짧은 1분의 경우 측정온도가 높아짐에 따라 감소하는데 이것은 시료의 절연성이 우수하여 흡수전류의 시정수가 길어짐으로 인하여 누설전류에 이르는 과정으로 감소되는 특성을 나타낸다.

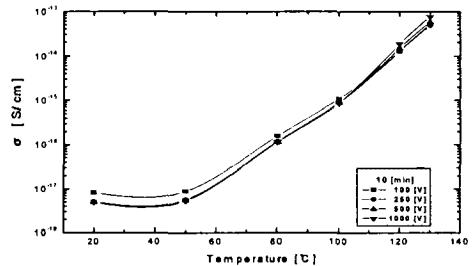


그림 7. 도전률의 온도의존특성(10 [분])

Fig. 7. Characteristics of temperature dependence of electrical conductivity (10 [min]).

그림 7은 유리전이온도 영역이상의 전기 전도도는 유리전이온도 미만의 전도특성과 반대특성이 나타나는데 이것은 전도기구가 저온 저전계에서는 이온이 전기전도에 주 기여하고 고온 고전계에서는 전자의 기여로 전극으로부터 전자의 주입이 용이해지고 인가 전계의 상승으로 이동도의 증가로 캐리어의 이동이 용이해지기 때문이다.

3.4 전류밀도의 전계의존특성

그림 8은 시료의 전기전도특성을 조사하기 위하여 인가 전계 범위 $1.25 \times 10^4[\text{V}/\text{cm}]$ 에서 $1.25 \times 10^5[\text{V}/\text{cm}]$ 까지의 전도전류밀도를 조사한 것으로 온도

범위 실온 ~ 130[°C]에서 전계 인가 1분 후의 전류밀도의 전계의존성을 조사한 그림으로 저전계에서는 전계의 증가에 따라 전도전류밀도는 매우 급하게 증가하다가 고전계로 되면 전도전류밀도는 서서히 증가함을 확인 할 수 있다.

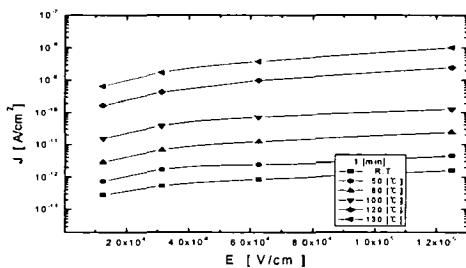


그림 8. 전류밀도의 전계의존특성(1 [분])

Fig. 8 Current density due to the characteristics of electric field dependence (1[min]).

3.5 인가전계에 따른 활성화에너지

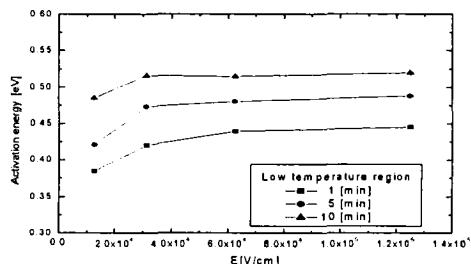


그림 9. 저온영역에서 활성화 에너지

Fig. 9 Activation energy of low temperature region

그림 9와 10은 전도특성의 저온영역과 고온영역에서 전계에 따른 활성화 에너지의 크기를 나타낸 것으로 저온 저전계의 활성화는 매우 급하게 증가하다가 전계가 높아지면 포화되는데 이것은 전도의 특징으로 사료되며, 고온영역에서는 활성화 에너지는 인가 전계에 따라 선형적으로 급하게 커지는 것을 확인 할 수 있는데 이것은 이온성 보다 전자성 전도가 주 기여되기 때문으로 사료된다.

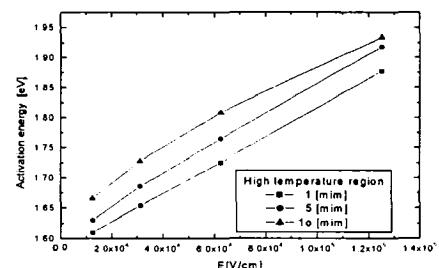


그림 10. 고온영역의 활성화 에너지

Fig. 10 Activation energy of high temperature region

4. 결 론

온도변화에 따른 폴리에틸렌텔레프탈레이트 박막의 체적고유저항특성을 조사하기 위하여 측정온도 상온에서 130[°C], 인가 전계 12.5 [kV/cm]에서 125 [kV/cm] 범위에서 실험한 결과,

1. 시료의 비정질 유리전이온도는 80[°C], 그리고 융점은 263[°C] 임을 확인하였다.
2. 70[°C]이하 저전계 영역에서는 비정질내 이온성 전도로 인가시간에 따라 저항률이 커지는 것을 확인하였다.
3. 온도 80[°C]이상 고온영역에서 저항률은 선형으로 감소하고 전계의 증가에 따라 저항률은 약간 증가한다.
4. 저온 영역의 활성화 에너지는 전계 증가에 따라 상승되다가 포화되고, 고온 영역에서는 전계에 따라 직선적으로 상승됨을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] Sadtler : "The ARED SPECTRA ATLAS of MONOMERS and POLYMERS" p. 413, 1990
- [2] 日本 分析化學會 : "新版高分子 分析 バンドブック" pp. 733-746, 1995.
- [3] 化工教育圖書研究會 : "高分子化學", 二友社, pp. 156-157, 1987.
- [4] 日本工業技術員 : "赤外分光分析方法通則", JIS. K 0117, pp. 1-34, 1990
- [5] F. W. Billmeyer : "Textbook of polymer science", Inter. Sci. Pub., John Willy & Son, New York, pp. 141-184, 1980