

## 일축연신에 따른 Polyphenylene Sulfide(PPS)의 전기전도 및 광전도 특성

논문  
11-10-2

### The Properties of Electrical Conduction and Photoconduction in Polyphenylene Sulfide(PPS) by Uniaxial Elongation

이운용\*, 장동욱\*, 신태수\*, 임기조\*, 류부형\*\*

(Un-Yong Lee, Dong-Uk Jang, Tae-Su Shin, Kee-Joe Lim, Boo-Hyun Ryu)

#### Abstract

In this paper, it is investigated how the morphology and electrical properties in Polyphenylene Sulfide(PPS) changed by uniaxial elongation. XRD(X-ray diffraction) pattern shows that interplanar distance and crystallinities are decreased by increasing elongation ratio. Electrical conduction mechanism of PPS is explained as Schottky emission mechanism. The electrical current is decreased by increasing elongation ratio. The conductivity is changed considerably above the glass transition temperature around 82(°C). The band gap of PPS is evaluated as 3.9~4(eV).

**Key Words(중요용어)** : Elongation(연신), Schottky emission current(쇼트키방출 전류), Deep trap(깊은 트랩), PPS film(PPS필름), Electrical conduction mechanism(전기전도기구), Photo-current(광전류)

#### 1. 서 론

최근의 고분자 재료는 전기·전자공학이나 생물공학 등의 분야에도 진출하고 에너지 공학 등에도 포함되고 있으며 첨단 산업으로도 활약무대를 넓히고 있다. 이들 새로운 분야에 있어서 고분자를 사용한 신소재는 경량, 독특한 여러 성질, 그리고 우수한 가공성 등 종래에 있었던 장점을 살리면서 고성능, 고기능성을 가진 재료로서 점점 금속이나 무기 화합물을 사용한 첨단적인 소재로 다가가는 추세를 보이고 있다.

특히, 고분자 재료 중에서 엔지니어링 플라스틱(Engineering Plastic)은 지금까지 사용한 소재를 고성능화하고 우수한 물성을 부여하여 전기·전자기

기, 정밀기기 등의 분야에 걸쳐서 널리 사용되고 있는 합성 고분자로서 내열성이 일반 고분자들에 비해 매우 우수하다.

엔지니어링 플라스틱에는 Polyimide(PI), Polyethersulfone(PES), Polyetheretherketone(PEEK), Polyetherimide(PEI), Polyphenylene Sulfide(PPS) 등이 있으며, 이들에 대한 전기적 특성에 관한 연구가 되었다. 특히 Polyphenylene Sulfide(PPS)는 AsF<sub>5</sub>를 도핑하면 1 S/cm의 높은 도전성을 가지며 도핑하지 않은 상태에서는 우수한 절연특성을 가지는 내열성 고분자이다. 또한 뛰어난 기계적 특성도 가지고 있어 전기, 전자 관련분야를 비롯하여 자동차, 정밀기계 등의 분야에서 이용되고 있다. 그동안 PPS에 대해서 전기전도, 절연파괴, 광전도 등이 연구 되어왔다.<sup>1-3)</sup>

또한 고분자 재료는 결정·비결정 부분이 함께 존재하고 내부구조는 복잡하고 불순물이나 첨가제를 함유하고 있는 것으로 전기물성을 이해하는 것이 대단히 어렵다. 따라서 절연재료의 절연성 향상과 새

\* : 충북대학교 전기공학과

(청주시 흥덕구 개신동 산 48, Fax:0431-261-2424

E-mail : kjlim@trut.chungbuk.ac.kr)

\*\* : 동국대학교 산업안전공학과

1998년 7월 23일 접수, 1998년 9월 30일 심사완료

<’98 춘계학술회의에서 우수논문으로 추천됨>

로운 절연재료를 개발하기 위해서는 고분자의 모폴로지(morphology)가 전기적 특성에 어떻게 영향을 주는가를 해명하는 것이 중요하다. 모폴로지의 변화에 대한 연구는 그 동안 수행되어왔지만 연구자, 시편 등에 따라 그 결과가 다르게 나타나 정확한 현상 규명이 되지 않았다.

따라서 본 논문에서는 우수한 고분자를 갖는 PPS의 전기적 특성이 일축연신에 따라 어떻게 변화하는지 알아보았다. 우선 일축연신 후, XRD로 결정구조를 조사하고 전기전도도 및 광전도도를 측정하여 그 특성들을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시편제작

본 실험에서 사용된 시편은 일본 Kureha Chemistry에서 제작한 것으로 상품명인 Fortron KPS인 PPS를 사용하였다. 이들 시편은 롤연신법으로 200℃에서 일축연신하였다. 무연신 시편은 두께가 200 $\mu$ m이었고 연신된 시편의 폭길이는 25mm이었다. 일반적으로 연신비율은 다음과 같이 정의된다.

$$\lambda = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

여기서  $l_0$ 와  $l$ 은 각각 원 시편길이 및 연신된 시편의 길이이다. 본 실험에서는 연신비율이 0%, 60%, 100%인 시편들을 제작하였다. 전기전도 및 광전도를 측정하기 위해 먼저 시편을 에탄올로 세척한 후, 시편양단에 금을 진공증착하였다.

### 2.2 측정장치

그림 1은 전도전류를 측정하기 위한 장치이다. 본

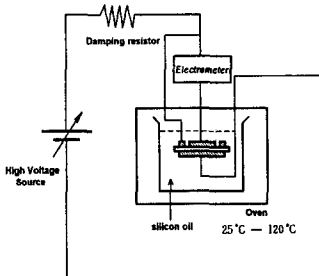


그림 1. 전도전류 측정장치

Fig. 1. Measuring system of electrical conduction

장치는 전압원(Keithley 247), 미소전류계(Keithley 616), Damping resistor, 오븐, 시편 등으로 구성되어 전도전류를 측정하였다. 그림 2는 광전도도를 측정하기 위한 장치이다. Deuterium Lamp(Hamamatsu C3150)를 광원으로 사용하고 spectradrive controller(ARC 748)로 Vacuum monochromator(ARC VM502)를 제어하여 단색광을 시편에 조사시키면서 광전류를 측정하였다.

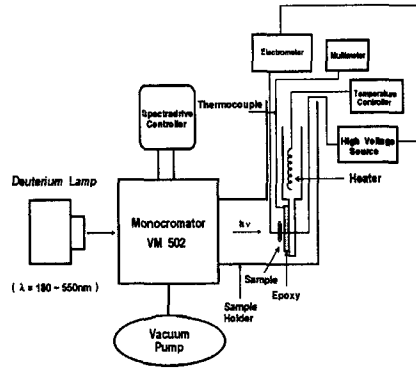


그림 2. 광전도도 측정장치

Fig. 2. Photoconductivity measurement system

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 X선 회절(X-ray diffraction : XRD) 패턴 분석

먼저 각 시편의 결정구조 및 결정화도를 알아보기 위해 XRD패턴을 분석하였다. 그림 3은 일축연신된 시편들의 XRD패턴을 보인다.

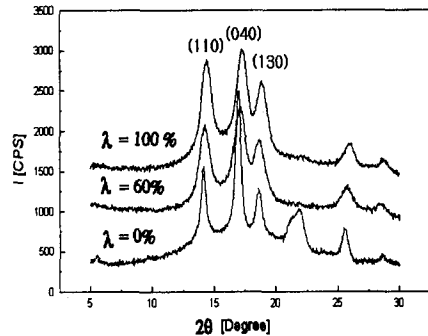


그림 3. 일축연신에 따른 XRD 패턴

Fig. 3. XRD patterns as a function of uniaxial elongation ratio

그림에서 무연신 시편은 주요피크가 14.15°, 17°, 18.59° 에서 나타났다. 이들 피크들은 각각 (110), (040), (130)를 나타낸다. 연신비율이 60%인 시편은 주요피크가 14.24°, 17.09°, 18.71° 에서 나타났다. 또한 100%인 시편은 14.45°, 17.21°, 18.8° 에서 나타났다. 브래그 반사조건을 이용하여 각 시편들의 결정면간 거리를 계산한 결과를 표 1에 보인다.

계산된 결과를 보면 연신비율이 증가함에 따라 결정면간 거리가 감소되었다. 또한 식  $\Psi = I_c / (I_c + I_a)$ 를 이용하여 각 시편의 결정화도를 구한 결과 0, 60, 100%에서 각각 59.47, 58.78, 58.65%이었다<sup>4)</sup>. 즉 연신비율의 증가에 따라 결정화도가 감소하였다.

표 1. 결정면간의 거리

Table 1. Interplanar distances

Crystal surface	Interplanar distance [Å]		
	$\lambda = 0\%$	$\lambda = 60\%$	$\lambda = 100\%$
(110)	6.25	6.21	6.12
(040)	5.21	5.18	5.14
(130)	4.77	4.74	4.71

3.2 전기전도

그림 4에 100~300(kV/cm)에서의 I-V특성을 보였 다. I-V특성은 비선형적으로 나타나고 있는데, 쇼트키 효과, 풀푸랭켈 효과, 또는 공간전하제한전류 입장에서 전기전도 기구를 검토해 보고자 한다. 그림 5는 그림 4의 데이터를 쇼트키 plot한 것이다. 직선 관계에 있음을 알 수 있다.

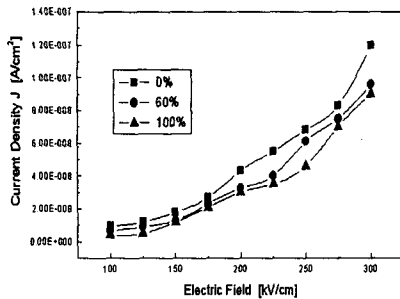


그림 4. 전계에 따른 전류 특성  
Fig. 4. Current as a function of applied electric field at room temperature

이 plot으로부터 PPS의 I-V 특성은 쇼트키 또는 풀푸랭켈 효과로 해석될 수 있으며, 이 직선의 기울기는 다음 식으로 표현되며 비유전율  $\epsilon_r$ 을 산출할 수 있다.

$$\text{Schottky Effect : } n = \frac{1}{kT} \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (2)$$

$$\text{Poole - Frenkel Effect : } n = \frac{1}{kT} \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$$

여기서  $k, e, \epsilon_0$ 은 각각 볼츠만 정수, 전자성 전하, 진공 유전율이다<sup>5)</sup>. 먼저 쇼트키 효과라 가정하고 비유전율을 평가하였더니 0, 60, 100%에서 각각 3.2, 3.5, 3.8이었다. 풀푸랭켈 효과라 가정했을 경우는 비유전율 값이 6.8, 7.3, 7.9로 나왔다. 실제 PPS의 유전율이 약 3이기 때문에 전도기구는 쇼트키 효과인 것으로 생각된다. 또한 전도전류는 연신비율이 증가함에 따라 점점 감소하였다. 이와 같은 결과는 연신에 의해 결정구조가 변화하고 PPS 내부의 엔트로피가 감소하였으며, 존재해 있던 트랩이 깊은 트랩이 되고 또한 새로운 트랩이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다<sup>6)</sup>.

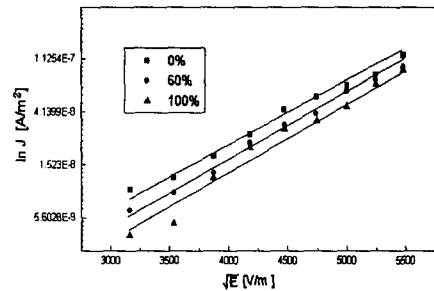


그림 5. 쇼트키 플롯  
Fig. 5. Schottky plot of the data at room temperature

그림 6과 7은 각각 무연신 시편과 100% 연신시킨 시편에서 전도전류의 온도의존성을 보인 것이다. 이 그림에서 보면 알 수 있듯이, 활성화에너지는 약 82℃부근에서 현저히 변화하였다. 이 임계온도(82℃)는 PPS의 유리전이 온도(85~90℃)와 비슷하다. 따라서 그림 6과 그림 7에서의 활성화에너지 크기를 고려해볼 때, 유리전이 온도아래에서는 주 전도메카

니즘은 전자성 전도로 생각되며, 유리전이 온도 이상에서는 비정질 영역에 의한 이온성 전도로 생각된다<sup>7)</sup>.

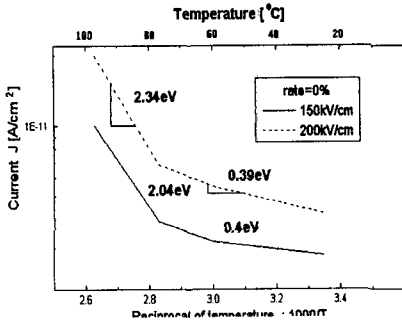


그림 6. 전류의 온도의존성 ( $\lambda=0\%$ )  
 Fig. 6. Current as a function of temperature at  $\lambda=0\%$

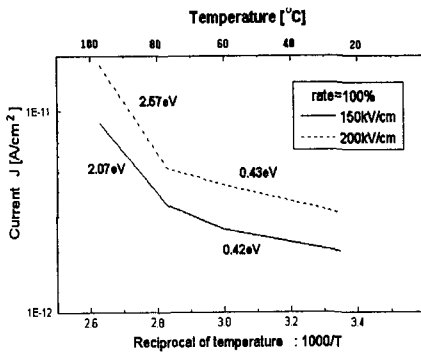


그림 7. 전류의 온도의존성 ( $\lambda=100\%$ )  
 Fig. 7. Current as a function of temperature at  $\lambda=100\%$

### 3.3 광전도

그림 8은 조사광(파장=300nm)에 의한 광전류의 시간 의존성이다.

광조사 후 유기된 광전류의 응답특성은 그림에서와 같이 quick-rising 신호를 보였다. 일반적으로 응답특성이 quick-rising 신호인 경우는 캐리어가 전자이고, slow-rising 신호인 경우는 이온이다. 따라서 PPS의 주캐리어가 전자임을 알 수 있다<sup>8)</sup>. 그림 9는 조사파장과 유기된 광전류의 관계를 보인다.

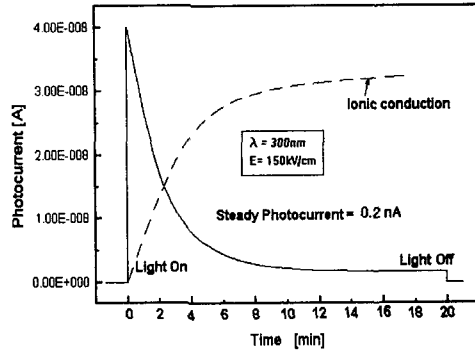


그림 8. 광전류의 시간의존성  
 Fig. 8. Photocurrent as a function time at room temperature

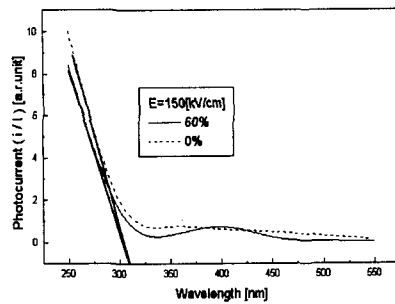


그림 9. 광전도와 파장의 관계  
 Fig. 9. Photocurrent vs Wavelength ( $E=150kV/cm, 25^\circ C$ )

그림에서의  $i$ 는 광전류이고  $I$ 는 입사광 강도이다. 약 314nm에서 광전류가 급증하는 모습을 보이고 있다. 따라서 PPS의 금지대폭을 약 3.9~4eV로 평가할 수 있다. 이 값은 거의 이론적인 값(4eV)과 일치한다<sup>9)</sup>. 연신비율이 60%인 경우, 금지대폭은 3.95eV로 평가되며 광전류가 무연신 시편에 비해 감소하였다. 또한 400nm주위에서 작은 피크를 보이고 있다. 이 피크는 PPS에 존재하는 깊은 트랩의 영향에 의해 나타난 것으로 생각된다<sup>5)</sup>.

#### 4. 결 론

우수한 내열성을 가진 폴리페닐렌 설파이드(PPS)를 일축연신 시킨후 XRD, 전기전도, 광전도 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PPS의 연신효과는 분자구조의 결정화도가 변하고, 이는 격자 거리의 계산으로부터 확인 할 수 있었으며, 이와 같은 고체구조의 변화는 전기전도와 광전도등의 전자물성의 관련성을 통하여 고분자재료의 물성을 능동적으로 응용할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 각 전자전도와 그의 온도의존성으로부터 전도현상의 기구가 변하는 것을 확인 할 수 있었으며, 연신에 따른 전자물성의 변화는 트랩형성의존성에 의한 결과로 추정 할 수 있었다.

#### 5. 참 고 문 헌

1. M. Ieda, "Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials", IEEE Trans., Vol. 19, No.3, pp. 162-178, 1984
2. Y. Takai et al., "Electrical Properties of High-Molecular-Weight Polyphenylene sulfide Films, I. Photoconduction", Jpn J. Appl. Phys., Vol.23, No.12, pp. 1614-1618, Dec, 1984
3. K. Yoshino et al., "Electrical Transport and Breakdown of Polyphenylene sulfide", Jpn J. Appl. Phys., Vol.22, No.10, pp. 1510-1514, Oct, 1983
4. F.J. Balta'-Calleja, "X-ray Scattering of Synthetic Polymers", pp. 183~184, 1989
5. Inuishi et al., "Phenomena in dielectrics ", IEEJ (in Japanese)
6. T.J. Lewis, "Some recently observed conduction phenomena in insulating solids", 9th Jpn DEI Symposium, p. 1, 1976
7. K. Miyairi et al., "Influence of Electrode Materials on Electrical Conduction in Polyphenylene sulfide Film in the High Temperature Region", IEE Jpn, Vol.114-A, No. 12, pp. 892-897, 1994
8. K. Yoshino et al., "Temperature Dependence of Photoconduction in Polyethylene Induced by Vacuum-Ultraviolet Light", Jpn J. Appl. Phys., Vol.21, pp. 363-367, 1982
9. F. MARK et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol 5, pp. 493~497, 1986