

일축연신에 따른 Polyphenylene sulfide(PPS)의 전기전도 및 광전도 특성

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

이운용*, 장동욱*, 강성화*, 임기조*, 류부형**

(Un-Yong Lee · Dong-Uk Jang · Seong-Hwa Kang · Kee-Joe Lim · Boo-Hyung Ryu)

Abstract

In this paper, we have investigated how morphology and electrical properties in Polyphenylene sulfide(PPS) are changed by uniaxial elongation. XRD pattern shows that interplanar distance and crystallinities are decreased by increasing elongation ratio. Electrical conduction mechanism of PPS is explained as schottky emission from analysis of electrical current. The electrical current is decreased by increasing elongation ratio. The conductivity is changed remarkably above the glass transition temperature around 82(°C). The band gap of PPS is evaluated as 3.9~4(eV) from the results of photoconductivity. Increment of elongation ratio gives us some information about deep trap formation from photocurrent.

Key Words : Elongation(연신), Schottky emission current(쇼트키방출 전류), Deep trap(깊은 트랩), Ionic conduction(이온성 전도), Electronic conduction(전자성 전도), Photocurrent(광전류)

1. 서론

최근 고온에서 사용할 수 있는 절연재료에 대한 관심이 많아졌다. 엔지니어링 플라스틱은 전기·전자 기기, 정밀 기기 등의 분야에 걸쳐서 널리 사용되고 있는 합성 고분자로 내열성이 일반 고분자들에 비해 매우 우수하다. 폴리이미드(PI), 폴리에테르설폰(PES), 폴리에테르에테르캡톤(PEEK), 폴리에테르이미드(PEI), 폴리페닐렌 설파이드(PPS) 등의 엔지니어링 플라스틱의 전기적 특성에 관한 연구가 그동안 발표되었다.

고분자의 전기적 특성들은 전력기기의 높은 신뢰성과 안정성을 얻기 위해 반드시 규명되어야 할 중요한 요인들이다. 그런데 전기전도, 절연파괴, 열자격 전류, 광전도, 유전특성 등과 같은 전기적 특성들은 그동안 많은 연구가 되었으나 아직까지 명확하게 밝혀지지 않았다[1,2]. 또한 연신에 따른 전기적 특성의 변화도 아직 명확히 밝혀지지 않았다.

높은 용해점을 갖고 있는 폴리페닐렌 설파이드(PPS)는 우수한 절연재료이기도 하며, AsF₅를 도핑하면 높은 도전성을 갖는 도전성 고분자가 되기도 한다. 그러나 PPS의 상세한 전기적 특성도 또한 아직 밝혀지지 않았다[3].

본 논문에서는 먼저 일축연신에 따라 PPS의 결정 구조와 결정화도를 XRD 패턴을 분석하여 알아보았다. 연신비율에 따라 PPS의 전기전도 및 광전도 특성이 어떻게 변화하는지를 알아보았다.

2. 실험

2.1 시편제작

본 실험에서 사용된 시편은 쿠레하 화학에서 제공되었다. 이들 시편은 물연신법으로 200°C에서 일축연신하였다. 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 시편

* 충북대학교 전기공학과

** 동국대학교 산업안전과

의 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

Fig 1은 전도전류를 측정하기 위한 장치이다. 본 장치는 전압원(Keithley 247), 미소전류계(Keithley 616), Damping resistor, 오븐, 시편 등으로 구성되어 있다.

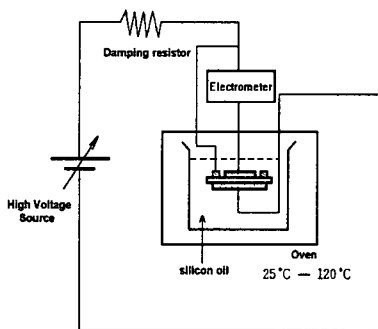


Fig 1. Measuring system of electrical conduction

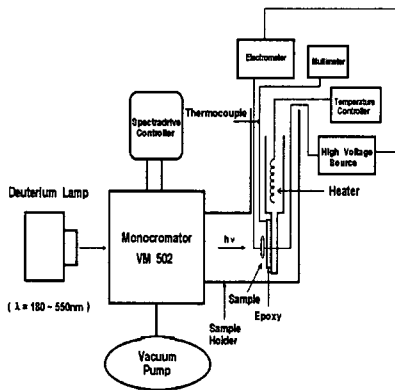


Fig 2. Photoconductivity measurement system

Fig 2는 광전도도를 측정하기 위한 장치이다. Deuterium Lamp(Hamamatsu C3150)를 사용하여 광을 조사하고 spectradrive controller(ARC 748)로 Vacuum monochromator(ARC VM502)를 제어하면서 시편에 광이 도달하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD패턴 분석

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

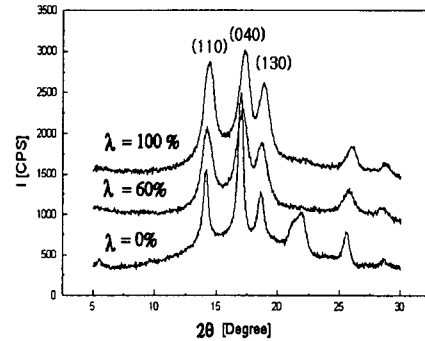


Fig 3. XRD patterns as uniaxial elongation ratio

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.

Table 1. Interplanar distances

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

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[4]. 즉 연신비율의 증가에 따라 결정화도가 감소하였다.

3.2 전기전도

Fig 3에 100~300(kV/cm)에서의 I-V특성을 보인다.

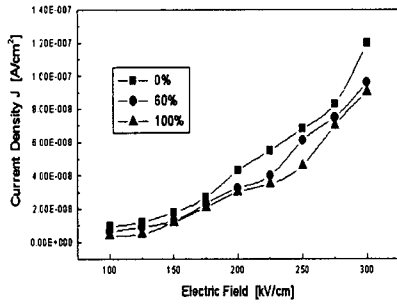


Fig 4. Current as a function of Applied electric field at 25°C

이 I-V특성은 비선형적이다. 이 곡선은 쇼트키 효과, 풀푸랭켈 효과, 또는 공간전하제한전류로 해석할 수 있다. 그림 5는 그림 4의 데이터를 쇼트키 plot한 것이다.

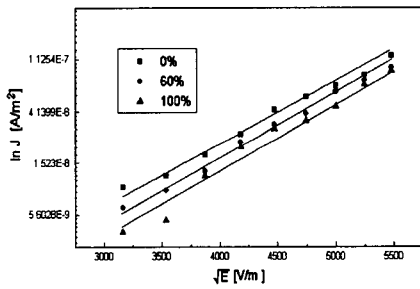


Fig 5. Schottky plot of the data at 25°C

이 plot으로부터 PPS의 I-V 특성은 쇼트키 또는 풀푸랭켈 효과로 해석될 수 있다. 이 곡선의 기울기는 다음 식으로부터 비유전율 ϵ_r 와 관계된다.

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

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

여기서 k , e , ϵ_0 은 각각 볼츠만 정수, 전자성 전하, 진공 유전율이다[5]. 먼저 쇼트키 효과라 가정하고 비유전율을 평가하였더니 0, 60, 100%에서 3.2, 3.5, 3.8이었다. 풀푸랭켈 효과라 가정했을 경우는 비유전율값이 6.8, 7.3, 7.9로 나왔다. 실제 PPS의 유전율이 약 3이기 때문에 쇼트키 효과라 가정했을 때의 비유전율값과 유사하다. 따라서 PPS의 전도기구는 쇼트

키 효과인 것으로 생각된다. 또한 전도전류는 연신 비율이 증가함에 따라 점점 감소하였다. 이와같은 결과는 연신에 의해 결정구조가 변화하고 PPS 내부의 엔트로피가 감소하였으며, 존재해 있던 트랩이 깊은 트랩이 되고 또한 새로운 트랩이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다[6].

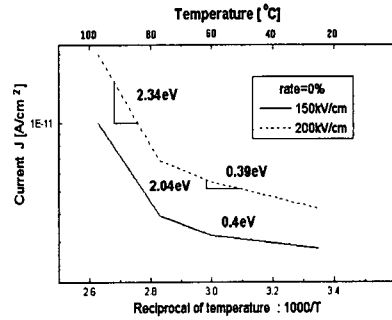


Fig 6. Current as a function of temperature at $\lambda=0\%$

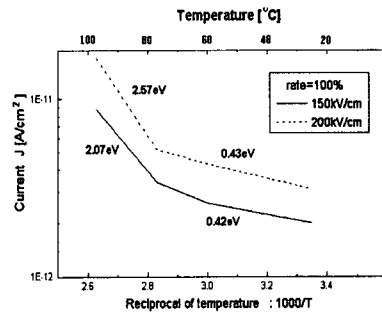


Fig 7. Current as a function of temperature at $\lambda=100\%$

Fig 6과 7은 각각 무연신 시편과 100% 연신시킨 시편에서 전도전류의 온도의존성을 보인 것이다. 이 그림에서 보면 알수 있듯이, 활성화에너지는 약 82°C부근에서 현저히 변화한다. 이 임계온도(82°C)는 PPS의 유리전이 온도(85~90°C)와 비슷하다. 따라서 Fig 6과 Fig 7에서의 활성화에너지 크기를 고려해볼 때, 유리전이 온도아래에서는 주 전도메카니즘은 전자성 전도로 생각되며, 유리전이 온도 이상에서는 비정질 영역에 의한 이온성 전도로 생각된다[7].

3.3 광전도

그림 8은 조사광(파장=300nm)에 의한 광전류의 시간의존성이다.

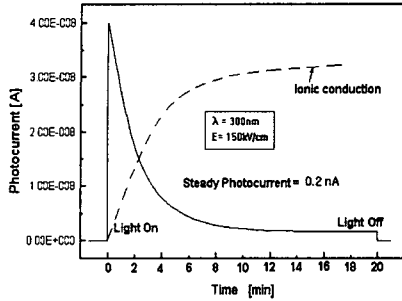


Fig 8. Photocurrent as a function time at 25°C

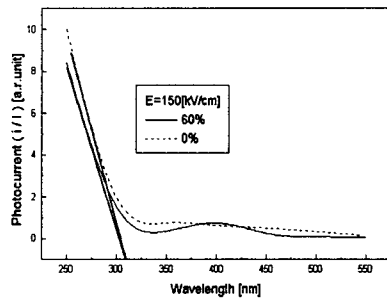


Fig 9. Photocurrent vs Wavelength
(E=150kV/cm, 25°C)

광조사후 유기된 광전류의 응답특성은 그림에서와 같이 quick-rising 신호를 보였다. 일반적으로 응답 특성이 quick-rising 신호인 경우는 캐리어가 전자이고 slow-rising 신호인 경우는 이온을 가리킨다. 따라서 PPS의 주캐리어가 전자임을 알수 있다[8]. Fig 9는 조사파장과 유기된 광전류의 관계를 보인다. 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 [9]. 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[5].

4. 결론

우수한 내열성을 가진 폴리페닐렌 설파이드(PPS)를 일축연신시킨 후 XRD, 전기전도, 광전도 특성을 분석한 결과

1. XRD패턴을 분석한 결과 연신에 의해 결정면간 거리가 감소하였고 결정화도가 줄어들었다.
2. PPS의 전기전도 메카니즘은 쇼트키방출 효과로 판명되었다.
3. 연신비율의 증가에 따라 전도전류가 감소하였는데 이런 현상은 연신에 의해 결정구조가 변화하여 PPS 내부의 엔트로피가 감소하고, 존재해 있던 트랩이 깊은 트랩이 되고 또한 새로운 트랩이 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.
4. 유리전이 온도 전후로 전도 메카니즘이 전환되는 것을 확인하였다.
5. PPS의 금지대폭은 약 3.9~4eV로 평가되었다.
6. 연신비율이 60%인 시편에서 광전류의 작은 피크가 나타났는데 이것은 깊은 트랩에 의한 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] M. Ieda, "Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials", IEEE Trans., Vol. EI-19, No.3, June, 1984
- [2] Y. Takai et al, "Electrical Properties of High-Molecular-Weight Polyphenylene sulfide Films, I. Photoconduction", JJAP, Vol.23, No.12, Dec, 1984
- [3] K. Yoshino et al, "Electrical Transport and Breakdown of Polyphenylene sulfide", JJAP, Vol.22, No.10, Oct, 1983
- [4] F.J. Balta'-Calleja, "X-ray Scattering of Synthetic Polymers", 1989
- [5] Inuishi et al, "Phenomena in dielectrics ", IEEJ (in Japanese)
- [6] T.J. Lewis, "Some recently observed conduction phenomena in insulating solids", 9th DEI Symposium, 1976
- [7] K. Miyairi et al, "Influence of Electrode Materials on Electrical Conduction in Polyphenylene sulfide Film in the High Temperature Region", IEEJ, Vol.114-A, No.12, 1994
- [8] K. Yoshino et al, "Temperature Dependence of Photoconduction in Polyethylene Induced by Vacuum-Ultraviolet Light", JJAP, Vol.21, Feb, 1982
- [9] ARK et al, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol 5, 1986