

알칼리 금속 이온이 주입된 폴리스티렌 필름의 전기적 성질

박 동 규 · 이 은 님 · 조 성 진*

부산산업대학교 이과대학 화학과 · * 부산산업대학교 이과대학 물리학과
(1987년 9월 20일 접수)

Electrical Properties of Alkali Metal Ion Implanted Polystyrene Film

Dong Kyu Park, Eun Nim Lee, and Sung Jin Cho

Dept. of Chemistry, Pusan Sanub University, Pusan 608-023 Korea

** Dept. of Physics, Pusan Sanub University, Pusan 608-023 Korea*

(Received September 20, 1987)

요 약 : Li^+ , Na^+ , K^+ 이온이 주입된 폴리스티렌 필름의 전기적 성질을 four-probe 법으로 측정하였다. Li^+ , Na^+ , K^+ 이온이 주입된 폴리스티렌 필름의 전기전도도는 이온량에 따라 증가되었으며, K^+ 이온이 주입된 폴리스티렌 필름의 전기전도도는 Li^+ , Na^+ 이온이 주입된 것 보다 큰 값을 나타내었다. Na^+ 이온이 주입된 폴리스티렌의 활성화에너지는 0.85 eV였고 K^+ 이온이 주입된 필름은 0.78 eV였다.

Abstract : The electrical properties of metal ion-implanted polystyrene films were measured using four-probe method. The electrical conductivities of Li^+ , Na^+ and K^+ ion-implanted polystyrene films were increased with increasing dose of the cations. The electrical conductivity of K^+ ion-implanted polystyrene film was larger than Li^+ and Na^+ ions.

서 론

일반적으로 짝 이중 결합을 갖는 물질은 전도성 고분자로서 알려져 있으며, 이러한 구조를 갖는 고분자 물질에 대한 연구가 진행되어 왔다.^{1~4} 고분자 재료의 전도성을 증가시키는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 그 한가지 방법은 고분자 물질 중에 전도성이 있는 금속이나 무기 물질을 doping 시키는 것이고 다른 한가지 방법은 고분자 물질 자체에 전기전도성을 가지도록 하는 것이다. 고분자 재료로서 전도성을 가지고 있다고

알려진 최초의 화합물은 polysulfurnitrile $(\text{SN})_x$ ⁵ 결정체이다. 이 물질은 처음에는 반도체로 알려졌지만 금속과 유사한 구조를 가지므로 고유한 전기 전도성을 띄고 있음이 그 뒤에 확인되었다. 유기 고분자 물질로서 전기 전도성이 알려진 것은 폴리아세틸렌을 화학처리하면 금속 또는 반도체의 성질을 가지게 되고 전기 전도성을 나타나게 된다.⁶ 이 원리를 이용하여 많은 유도체들이 합성되어 졌다.^{7~12} 또한 R. Rahri^{13,14} 등은 폴리스티렌에 요오드를 doping 시켜 전기적 성질을 측정하였다.

본 연구에서는 폴리스티렌을 중합하고 이를 필름으로 제작하여 Li^+ , Na^+ , K^+ 등 알칼리 금속 이온을 주입하였다. four-probe 법으로 이온 주입 필름의 전기전도성을 측정하였고 온도에 따른 전기전도도를 측정하여 활성화 에너지를 구하였다.

실 험

시 약

본 실험에서는 Wako 제 일급 스티렌을 2% NaOH, 증류수, 2% Na_2SO_3 로 순서대로 추출한 후 증류수로 중성이 될 때 까지 씻어 질소 분위기 하에서 감압증류(b.p. $45.5^\circ C/16mmHg$)하여 사용하였다. 기타 시약 및 용매는 시판되고 있는 일급 또는 특급 시약을 정제하여 사용하였다.

스티렌 중합

스티렌 $5g(0.048 mol)$ 과 AIBN $8.21 \times 10^{-4}g$ ($1 \times 10^{-3}mol/1$)을 벤젠 35ml에 녹인 후 파이렉스 중합관에 넣고 $60 \pm 0.1^\circ C$ 로 유지되는 항온조 속에서 8시간 동안 중합시켰다. 반응 용액의 15배에 상당하는 메탄올을 부어 중합을 정지시키고 미반응된 단량체와 개시제를 제거하기 위하여 침전된 중합체를 soxhlet extractor을 사용하여 3시간 환류시킨 후 무게가 변하지 않을 때까지 진공 건조시켰다. 얻어진 폴리스티렌의 분자량은 점도를 측정하여 계산하였다(벤젠용액, $25^\circ C$). 측정된 고유점도는 2.44이었고 분자량은 Mark-Houwink 식으로 계산되었다.

필름 제작 및 이온 주입

폴리스티렌 필름은 벤젠을 용매로 사용해서 필름 캐스팅 방법으로 제조하였다. 준비된 필름에 이온을 주입하는 장치는 가속계와 진공계로 나누어 지는데 가속계의 상세도는 Fig. 1과 같다. 가속계의 텅스텐 필라멘트에 이온원을 부착하고 필라멘트에 고전압을 걸어 이온을 주입하였다. 이때 주입되는 에너지에 대한 각 이온의 dose량은 electrometer로서 Faraday cup에 흐르는 전류를 측정하여 구하였다.

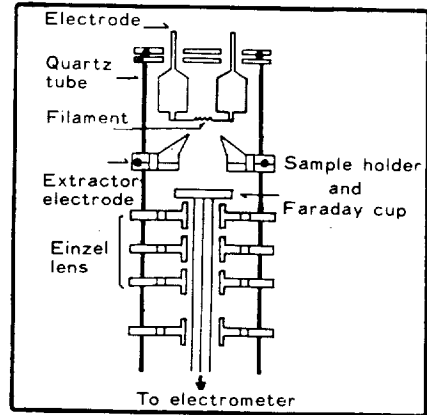


Fig. 1. Acceleration tube for ion implantation.

이온을 발생시키는 Li^+ 이온원으로는 $Al_2O_3 + 4SiO_2 + Li_2O$, Na^+ 와 K^+ 이온원 경우는 각각 $Al_2O_3 + 4SiO_2 + Na_2O$, $Al_2O_3 + 4SiO_2 + K_2O$ 를 가공한 시료를 사용하였다. 가공된 시료를 아세트산 아밀로 텅스텐 필라멘트에 바른 후 고온으로 가열하면 각각 Li^+ , Na^+ , K^+ 이온이 발생된다. 발생한 이온을 가속시켜서 시료에 주입하였는데, 주입되는 이온의 에너지와 dose량은 각각 주어진 전압과 주입시간으로 조절하였다. 이온이 주입된 필름의 전기전도도는 four-probe 장치를 이용하여 측정하였다. 사용한 electrometer는 TAKETARIKEN TR 8652 였다.

결과 및 고찰

전기 전도도

5KeV의 에너지로 Li^+ , Na^+ , K^+ 이온을 폴리스티렌 필름에 주입하였다. 각 이온의 주입량은 Faraday cup에 의해 검출된 이온 전류를 electrometer로 측정하였다.

시료에 주입되는 단위 면적당의 이온 농도 N의 계산식은 다음과 같다.

$$N = \frac{\text{이온의 전류}}{\text{이온의 전하량}} \times \text{시간} \times \text{면적} (\text{sec} \cdot \text{cm}^2)$$

본 실험에서는 다음과 같이 알칼리 이온을 주입하였다.

Li⁺ 이온 : 1.2×10^{17} 개

Na⁺ 이온 : 1.0×10^{16} , 4.5×10^{16} , 3.19×10^{17} 개

K⁺ 이온 : 6.0×10^{15} , 5.6×10^{16} , 3.17×10^{17} 개

이때 이온 주입 깊이는 L. S. S. 이론¹⁵ 으로 계산하였으며 실제 주입된 이온 주입 깊이 X는 다음과 같이 나타내어진다.

$$X = R_p + \Delta R_p$$

R_p: projection range

ΔR_p : 편차

$$R_p = \frac{R}{1 + \frac{M_2}{3M_1}}$$

$$\text{단, } R = \frac{60 \cdot E}{g} \cdot \frac{M_2}{Z_2} \cdot \frac{M_1 + M_2}{M_1} \cdot \frac{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}{Z_1}$$

g : 스티렌의 밀도

E : 주입 이온의 에너지

M₁, Z₁ : 이온의 질량수 및 원자수

M₂, Z₂ : 스티렌의 유효 질량수 및 원자수

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\sum n_i A_i Z_i}{\sum n_i A_i} \quad A_{\text{eff}} = \frac{\sum n_i A_i A_i}{\sum n_i A_i}$$

$$\Delta R_p \cong \frac{1.1 R_p + \frac{2(M_1 M_2)^{1/2}}{M_1 + M_2}}{2.5}$$

표면 비저항은 geometrical factor를 고려하여 측정해 보면 다음과 같고

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2 + \ln \left(\frac{(D/S)^2 + 3}{(D/S)^2 - 3} \right)} \cdot \frac{V}{I} = 3.149 \frac{V}{I}$$

이온이 주입된 시료의 전기전도도 σ 는 아래식과 같다.

$$\sigma = 1 / \rho = (1 / \rho_s \cdot X)$$

이온이 주입된 시료의 전기전도도는 Table 1에 나타냈으며 dose량과 전기전도도 관계는 Fig. 2에 나타내었다. 이온이 주입된 폴리스티렌의 전기 전도도는 dose량에 따라 증가되었으며 같은 농도로 주입한 경우 Li⁺, Na⁺, K⁺의 순서로 전기 전도도가 증가되었다.

온도 변화에 따른 시료의 전기 전도도를 Table 2 및 3, Fig. 3에 나타냈으며 전도도로 부터 활성화 에너지를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{KT}$$

$\ln \sigma$ 와 $1/T$ 의 관계로 부터 구한 기울기에서 활성화 에너지를 구하였다. Na⁺이온을 주입한 시료의 활성화 에너지는 0.85 eV 이고 K⁺이온의 경우는 0.78 eV였다. 여기서 활성화 에너지는 donor

Table 1. The Electrical Conductivity of Li⁺, Na⁺ and K⁺ Ion-Implanted Polystyrene.

Ion species	Concentration (g / ions)	V(V)	I(A)	Conductivity (Ω Cm)
Li ⁺	1.20×10^{17}	17.70	1.75×10^{-10}	2.8×10^{-7}
Na ⁺	1.00×10^{16}	12.20	2.50×10^{-10}	2.1×10^{-6}
	4.50×10^{16}	5.00	2.80×10^{-10}	5.4×10^{-5}
	3.19×10^{17}	0.78	1.50×10^{-9}	2.0×10^{-4}
K ⁺	6.00×10^{15}	1.50	2.20×10^{-10}	2.5×10^{-5}
	5.60×10^{16}	0.23	4.50×10^{-10}	3.5×10^{-3}
	3.17×10^{17}	0.45	2.00×10^{-9}	8.1×10^{-3}

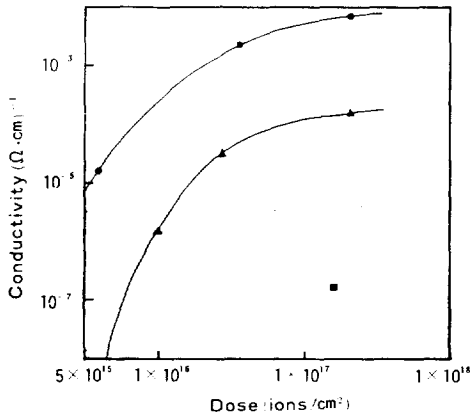


Fig. 2. The electrical conductivity of Li⁺, Na⁺ and K⁺ ion implanted polystyrene.
 -■- : Li⁺ ion implanted polystyrene
 -▲- : Na⁺ ion implanted polystyrene
 -●- : Na⁺ ion implanted polystyrene

Table 2. The Electrical Conductivity with Temperature of Na⁺ Ion Implanted Polystyrene.

100 / T(°K) V(V)	I(A)	Conductivity(Ωcm) ⁻¹
3.11	0.66	6.71 × 10 ⁻¹¹
3.15	0.64	6.73 × 10 ⁻¹¹
3.20	0.63	6.89 × 10 ⁻¹¹
3.24	0.61	6.94 × 10 ⁻¹¹
3.28	0.60	7.03 × 10 ⁻¹¹
3.33	0.58	7.10 × 10 ⁻¹¹
3.38	0.56	7.15 × 10 ⁻¹¹

Table 3. The Electrical Conductivity with Temperature of Na⁺ Ion-Implanted Polystyrene.

100 / T(°K) V(V)	I(A)	Conductivity(Ωcm) ⁻¹
3.15	0.300	8.05 × 10 ⁻¹⁰
3.20	0.290	8.10 × 10 ⁻¹⁰
3.22	0.286	8.11 × 10 ⁻¹⁰
3.25	0.280	8.12 × 10 ⁻¹⁰
3.27	0.276	8.13 × 10 ⁻¹⁰
3.29	0.272	8.14 × 10 ⁻¹⁰
3.31	0.270	8.20 × 10 ⁻¹⁰

band에서 conduction band의 차로써 정의되는데 K⁺이온의 경우가 Na⁺이온의 경우보다 활성화 에너지가 작아 전자가 쉽게 conduction band로 여

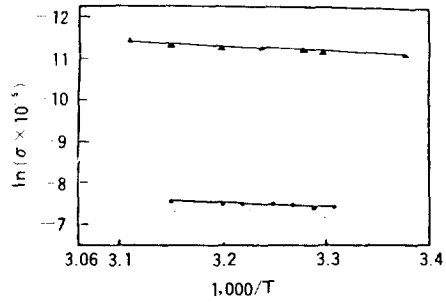


Fig. 3. The electrical conductivity VS. temperature for Na⁺ and K⁺ ion-implanted polystyrene.
 -▲- : Na⁺ ion implanted polystyrene
 -●- : Na⁺ ion implanted polystyrene

기되므로써 K⁺이온이 주입된 폴리스티렌 필름이 Na⁺이온보다 전기 전도도가 증가됨을 알 수 있다.

결론

필름 캐스팅 법으로 제조한 폴리스티렌 필름에 Li⁺, Na⁺, K⁺ 이온을 주입시켜 전기전도도 현상을 조사하였다.

전기전도도는 각 이온들의 dose량의 증가에 따라 증가하였으며 주입한 이온의 종류에 따라 전기전도도의 기여도는 Na⁺이온이 주입된 시료보다 K⁺이온이 주입된 시료의 전기전도도가 더 컸다. 온도 변화에 따른 전기전도도의 측정에 있어서 Na⁺ 이온이 주입된 시료의 활성화 에너지는 0.85eV이며, K⁺이온이 주입된 시료의 경우는 0.78eV을 나타내었다.

알림 : 본 논문은 87년도 본 재단 연구비에 의한 것임.

참고 문헌

1. E. P. Goodings, *Chem. Soc. Rev.*, 5, 96 (1976).
2. A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, *Synth. Meth.*, 1, 101 (1980).
3. R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance,

- H. Eckhardt, R. L. Elsembaumer, D. H. Ivory, G. G. Miller, A. F. Preziosi, and L. W. Shacklett "Conductive Polymers", R. B. Seymer, Ed., p137, Plenum press, New York, 1981.
4. G. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 361 (1981).
 5. V. V. Walakata, M. H. Labes, and Jerome H. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1131 (1973).
 6. H. Shirakawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **578**, 159 (1977).
 7. A. F. Diaz, Keiji Kanazawa, and Gien Piero Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).
 8. K. Keiji Kanazawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 854 (1979).
 9. D. M. Lovory and G. G. Miller, *J. Chem. Phys.*, **71**, 506 (1979).
 10. G. E. Wnek and James C. W. Chien, *Polym.*, **20**, 1441 (1979).
 11. R. R. Chance, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 348 (1980).
 12. Keiichi Kaneto, Kasumi Yoshino, and Yoshio Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L567 (1982).
 13. R. Bahri, *J. Phys., Appl. Phys.*, **15**, 677 (1982).
 14. R. Bahri, *J. Phys., Appl. Phys.*, **15**, 689 (1982).
 15. G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson, and J. Stephen, "Ion Implantation" p.492-499, p. 525-537. North-Holland Publishing Co. Amsterdam, 1973.