

CuS 및 CdS가 도입된 고분자필름의 전기적성질

임 승 순 · 강 은 영

서론

최근 semiconducting metal sulfide가 photoconductor, phosphor, photogalvanic cell의 전극, 촉매등으로 널리 사용되고 있으며, 그 중에서도 CuS와 CdS는 전기전도성, 광전도성 및 형광성 등의 물리적성질이 흥미있기 때문에 가장 유용한 물질로 알려져 있다.^{1~5} 그러나 이러한 metal sulfide는 성형성이 양호하지 못하여 실용성면에서는 많은 저해를 받아왔다. 따라서 이러한 metal sulfide를 고분자화합물에 분산시켜 전도성복합재료를 제조하고, 이러한 전도성복합재료를 electric device에 응용하고자 하는 시도가 행하여 지고 있다. 그중에서 CuS를 함유하는 전도성고분자복합체를 제조하는 방법으로서

1) 고분자재료표면에 동화합물을 흡수시킨 후에 황화합물로 처리하여 고분자 재료표면에 전도성 CuS층을 형성시키는 방법.^{6~8}

2) 고분자화합물과 동화합물의 혼합물을 황화수소로 처리하는 방법.⁹

3) CuS 콜로이드용액에 고분자화합물을 용해시킨 후 그 혼합물로 부터 용매를 제거하는 방법 등이 보고되어 왔다.^{10,11} 위의 3가지 방법중 첫번째 방법은 국내에서도 연구된 바 있으며,^{12~16} 이렇게하여 얻어진 고분자 film은 $10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 에

이르는 높은 표면전도도를 가지나 film 내부로의 체적전도는 일어나지 않는 단점이 발견되고 있다.

따라서 여기에서는 두번째 및 세번째 방법을 중점으로 새로운 CuS 및 CdS 함유 전도성복합재료의 제조, 전기적 성질 및 응용에 대하여 언급하고자 한다.

CuS 및 CdS가 도입된 고분자필름의 제조

Organosol Method

수용성매체중에서 금속화합물과 H_2S 를 반응시켜 metal sulfide를 제조하는 방법은 100년전부터 연구되어왔고, 그 화학적성질도 잘 정립되어 있다. 그러나 유기용매에서 형성된 metal sulfide의 성질뿐만 아니라, 유기용매에서의 금속화합물과 H_2S 의 반응에 대하여는 거의 연구된 바가 없다. Takakazu Yamamoto 등¹⁰은 DMF (*N,N*-dimethylformamide)와 DMSO(dimethylsulfoxide)에서 CdX_2 ($\text{X}=\text{I}, \text{Cl}$) 및 $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$ 와 H_2S 의 반응을 연구하였으며, 이 반응물이 새로운 CdS 및 CuS의 organosol을 형성함을 발견하였다.

T. Yamamoto의 방법은 다음과 같다. 즉 실온에서 무수 cupric acetate($\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$)의 dimethyl sulfoxide(DMSO) 용액에 충분한량의 건조 H_2S 를 첨가하면, dark green색의 용액과 약간의 침전이 생성된다. 반응혼합물을 여과하면 눈으로

Electrical Properties of CuS and CdS Introduced Polymer Films

한양대학교 섬유공학과(Sung Soon Im and Eun Young Kang, Dept. of Textile Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea)

보아 매우 균일한 용액을 얻을 수 있다. 이 용액에 acetone 또는 methyl alcohol을 첨가하면 원소분석, 분말 X-ray diffraction pattern 등으로 분석한 결과 cupric sulfide(CuS)가 50%수율로 얻어진다. Argon laser scattering¹⁷ 법에 의해 균일 용액을 분석하면 이 용액은 반지름이 약 67 nm인 상당량의 작은입자를 함유하고 있음을 알 수 있으며, 이 사실은 이 용액이 CuS의 organosol로 간주됨을 시사한다. 이 organosol은 상온에서는 상당히 안정하여, solvent로서 DMF를 사용하여도 이와 유사한 CuS organosol이 형성되지만 DMSO에서의 organol에 비해 안정도가 떨어진다. 또한 DMSO는 여러종류의 고분자를 용해시킬 수 있기 때문에 이 organosol은 여러가지 CuS-polymer composite를 제조하는데 매우 유용하다. poly-acrylonitrile (PAN), poly(vinyl butyral), poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), ABS수지, vinylidene chloride와 acrylonitrile의 공중합체(80:20) 및 poly(vinyl alcohol)을 포함하는 용액은 CuS 침전을 전혀 일으키지 않으며, 이러한 고분자를 함유하는 organosol을 유리판위에 전개한 후 진공하에서 DMSO를 증발시키면 dark green색의 film을 얻을 수 있다. 이때 CuS는 고분자내에 균일하게 분산된다. DMSO와 PAN을 사용하여 얻은 film은 매우 균일하며, 이것은 실험중 CuS입자가 서로 응고하지 않음을 보여준다. CuS-PAN film의 IR스펙트럼에서 관찰하면, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 의 shift가 일어나지 않았음을 볼 수 있으며, 즉 CuS와 PAN의 CN기 사이에는 거의 상호작용이 없음을 알 수 있다.

또한 15°C에서 CdI_2 의 DMF용액에 건조 H_2S 를 첨가하면 침전이 형성되지 않으면서, yellowish orange 색 (CdS의 전형적인 색상)을 띤 용액을 얻을 수 있다. 이 용액은 눈으로 보아 매우 균일하며, 이 상태는 15°C에서는 2일간, -15°C에서는 2일간 유지된다. 가열하거나 빛을 쬌이면 CdS 침전이 생기게 된다. DMF용액에 acetone 또는 methanol을 첨가하면 노란색의 침전이 형성되며, 이 침

전물은 원소분석 및 X-ray diffractometry분석에 의해 CdS임을 알 수 있다(수율=95%). 한번 침전된 CuS와 CdS는 DMF와 DMSO에서 더 이상 안정하지 않으며, 이 CuS와 CdS가 단지 준안정 상태에서만 용해됨을 알 수 있다. Argon laser scattering법으로 CdS의 DMF용액을 분석하면 4 nm의 반지름을 갖는 CdS입자가 상당히 존재함을 알 수 있다. CdS입자의 크기는 제조조건 및 용액의 이력에 영향을 받으며, 예를 들면 CdS 함유 DMF용액을 -15°C에서 2주일 저장하면 평균 반지름이 50 Å인 CdS입자가 형성된다. 이 용액을 166°C에서 laser scattering법으로 측정하면, CdS입자의 반지름은 시간에 따라 증가하여 7시간 후에는 80 Å, 22시간에서 27시간 사이에서는 150 Å에 이르게 된다(Fig. 1). 그러나 30시간 이후에는 침전이 생기기 시작한다. Organosol의 형성은 용매에서의 metal sulfide입자의 표면에너지가 큰 것과 관계가 있는 듯 하며, DMF 및 DMSO의 metal sulfide에의 배위에 대하여는 이미 알려진 바 있다.¹⁸

CdS가 포함된 organosol에 PAN을 첨가하여도 CuS침전은 생기지 않으며, CdS와 PAN을 함유하는 organosol을 유리판위에 전개한 후 진공하에서 DMF를 제거하면 CdS가 골고루 분산된 PAN film을 얻을 수 있다. 같은 방법으로 하면 DMF에서의 ZnS organosol을 얻을 수 있다. 이때 ZnS

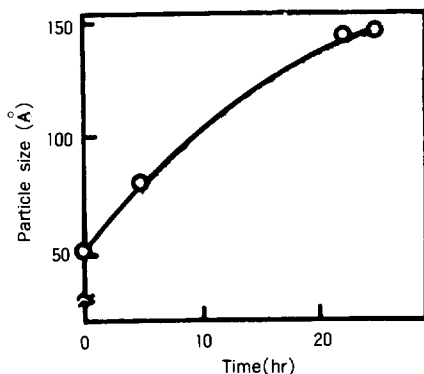
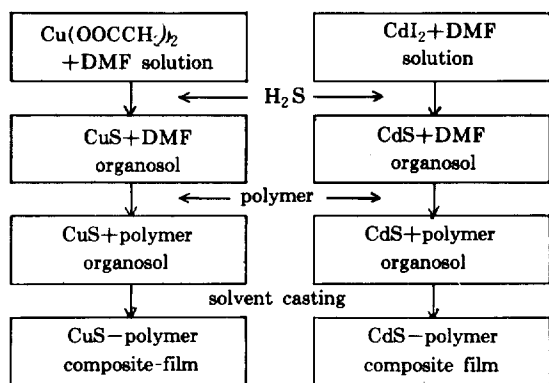
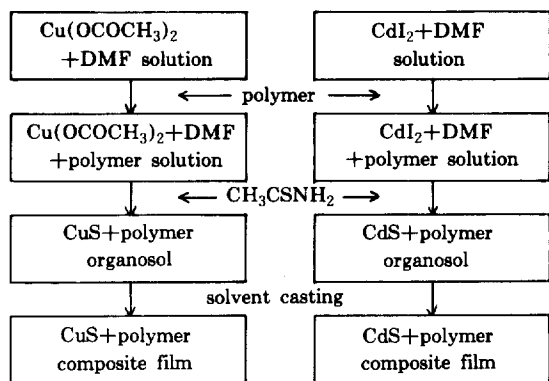


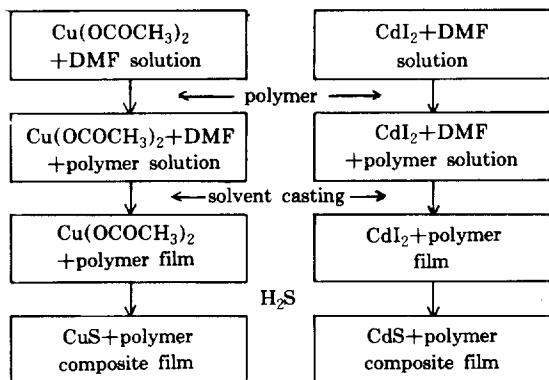
Fig. 1. Increase in particle size(radius) of CdS with time on standing of DMF-sol of CdS at 16.6°C under irradiation of Ar laser



(A)



(B)



(C)

Fig. 2. Schematic diagram of process of polymer-metal sulfide composite film preparation.

(A) organosol method by T. Yamamoto.

(B), (C) new organosol method by Im.

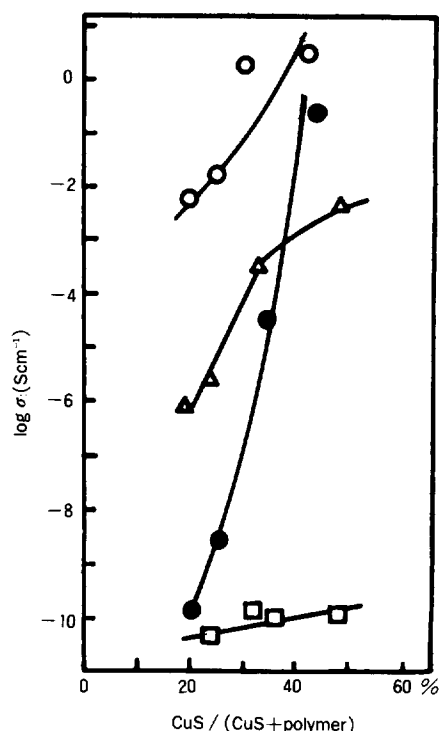


Fig. 3. Dependence of electric conductivity (σ in Scm⁻¹) of the CuS-polymer composites on the wt% CuS ($\text{CuS} / (\text{CuS} + \text{polymer})$) in this figure) at 20°C : (○) polymer=polyvinyl butyral, (●) PAN, (△) copolymer of vinylidene chloride and acrylonitrile (80 : 20), and (□) poly(N-vinyl-pyrrolidone).

입자의 반지름은 약 14 nm이며, 47분후에는 240nm 가 된다. 그러나 ZnS의 경우는 보다 낮은 온도에서만 안정성을 갖게 된다.

New Organosol Method

T. Yamamoto 등에 의한 organol method에 의하면 물성면에서 매우 brittle하며, 물리적성질에 관하여도 전혀 언급된 바가 없다. 따라서 여기에서는 기존의 organosol method를 약간 변형하여 물성면에서 어느정도 안정한 새로운 organosol method를 창안한 것을 소개하고자 한다. 또한 H₂S gas는 인체에 매우 유독하므로, H₂S 대신 thioacetamide (CH₃CSNH₂)를 황함유화합물로 사용하여 같은 효과를 얻었다. T. Yamamoto에 의

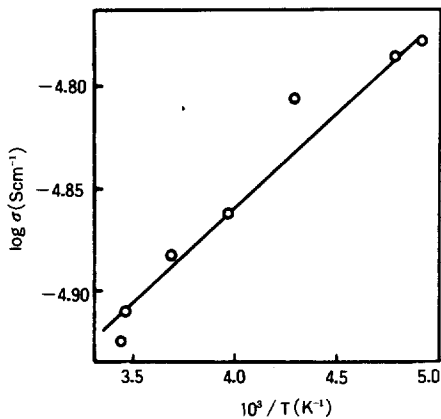


Fig. 4. Temperature dependence of $\log \sigma$ of the CuS-PAN composite (31.5 wt% CuS).

한 organosol method와 여기에서 언급하는 new organosol method의 차이점을 나타내면 다음 Fig. 2와 같다.

CuS 및 CuS가 도입된 고분자필름의 전기적 성질

Fig. 3은 CuS의 wt %에 따른 CuS-polymer composite의 온도의존성을 나타내고 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 poly(vinyl butyral) 및 PAN은 CuS가 약 40 wt%인 곳에서 전기전도도가 매우 높은 반면에 ($\sigma = 10^{-1}$ to 10^1 S/cm), poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)은 매우 낮은 전기전도도를 나타내고 있다. Vinylidene chloride와 acrylonitrile의 공중합체는 10^{-6} ~ 10^{-2} S/cm의 전기전도도를 나타내는 composite를 형성한다. ABS 수지를 사용하여도 유사한 전기전도도를 나타낸다. 시판되는 CuS를 mortar에 갈아 PAN의 DMSO 용액과 혼합하면 CuS와 PAN의 composite (44 w% CuS)를 얻을 수 있지만 organol법으로 만든 composite에 비하여 전기전도도가 10^3 ~ 10^4 배 감소함을 알 수 있다 (5×10^{-6} S/cm). 이는 CuS가 PAN에 분산되는 정도가 낮기 때문이라고 생각된다. CuS의 wt %가 증가함에 따라 전기전도도가 급격히 증가하는 것은 carbon-polymer composite에서 carbon

함량이 증가함에 따라 전기전도도(σ)가 급격히 증가하는 것과 유사하다.² 이러한 것은 전기전도성이 있는 CuS network가 형성되어 CuS-PAN composite의 전기전도특성에 기여하는 것으로 생각되어 진다. Fig. 4는 전기전도도를 arrhenius plot한 것으로 활성화에너지는 CuS가 31.5, 44 w%인 경우에 각각 -1.8, -3.8 KJ/mol로써 음의 부호를 나타낸다. 이는 전기전도가 CuS channel을 통하여 이루어짐을 시사한다. organosol로부터 회수한 CuS의 전기전도도의 온도의존성을 활성화에너지가 -11.8 KJ/mol로서 CuS가 half metallic character를 나타내고 있음을 알 수 있다. 반면에 대부분 고분자의 전기전도의 활성화에너지는 양의 부호를 나타낸다. 그러나 CuS의 wt%가 19% 이하로 낮아지면 활성화에너지가 양의 부호를 갖게 된다 (CuS가 19w%인 경우 2.9 KJ/mol). CuS-PAN composite (44 w% CuS)의 hall effect는 이 composite가 p-type 반도체이며, hole mobility가 $41 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 임을 보여준다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / RT)$$

또한 CdS organosol을 이용하여 제조한 CdS-PAN composite는 상온에서 CdS가 58.8 wt%인 경우에 10^{-6} S/cm의 전기전도도를 나타낸다. CdS가 74 wt%로 증가하면 전기전도도는 2×10^{-5} S/cm까지 증가하게 된다. 이 전도도값은 PAN의 전도도값에 비해 상당히 향상된 것이며, organosol로부터 회수한 CdS보다도 10^2 ~ 10^3 배 정도 높은 값이다. 이와 같이 CuS-, CdS-PAN composite는 polymer에 CuS 및 CdS가 균일하게 분산되어 있으므로 electric device에 사용할 수 있다. Fig. 5 및 6은 CuS-PAN composite(p-type)와 n-type silicon (Fig. 5) 및 CuS-PAN composite(p-type)와 CdS-PAN composite(n-type) (Fig. 6)로 구성된 p-n junction의 i-V 곡선을 나타내고 있다. p-n junction은 rectification을 보여주고 있다. 또한 이러한 device는 photogalvanic cell로 유용함

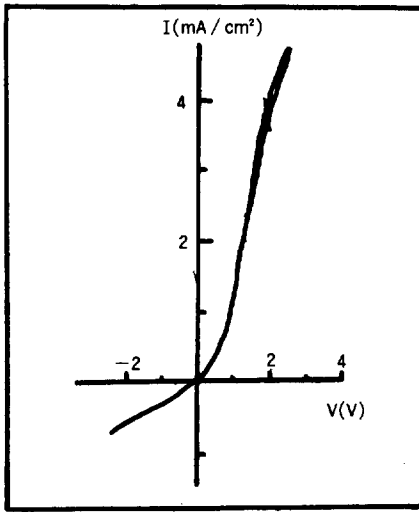


Fig. 5. I-V curve of p-n junction consisted of the CuS-PAN composite (wt% of CuS=44, $\sigma = 1.9 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$, thickness = 0.07 mm) and n-type silicon semiconductor ($R=1.1 \sim 1.6\Omega$, $n=5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, thickness=0.625 mm). At 25 °C. Scanning rate=4 mV/sec.

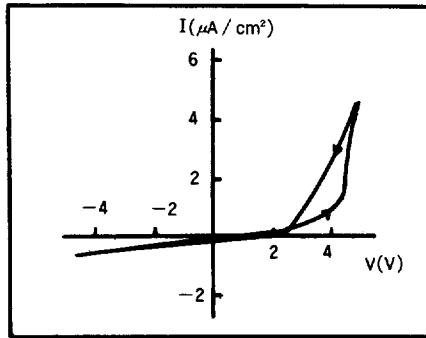


Fig. 6. I-V curve of p-n junction consisted of the CuS-PAN composite and CdS-PAN composite (wt% of CdS=0.74, $\sigma=2.1 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ thickness=0.05 mm) At 25°C, scanning rate = 4 mV/sec.

을 알 수 있다.

여러종류의 고분자가 DMF 및 DMSO에 녹기 때문에 여러가지 반도체 MS(M=Cd, Cu)-polymer composite를 얻을 수 있을 것이다.

Fig 2의 (B)방법에 의해 제조한 CuS-PAN composite film의 표면전도도의 시간의존성을 Fig.

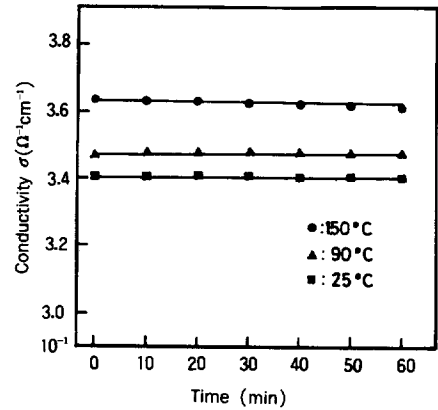


Fig. 7. Time dependence of surface conductivity for CuS-PAN composite film at various temperature.

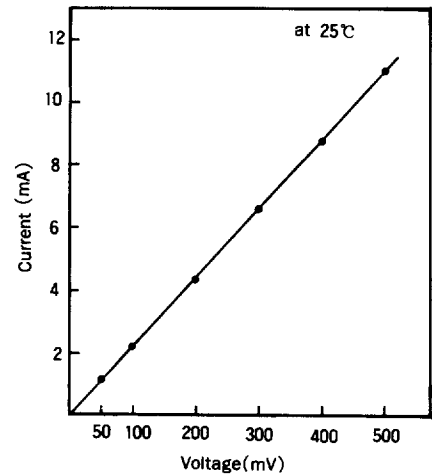


Fig. 8. Dependence of current on applied potential for CuS-PAN composite film at 25°C.

7에 나타내었다. 이 경우 상온, 90°C, 150°C의 각각의 온도에서 모두 시간에 따라 전기전도도 값이 거의 변하지 않음을 볼 수 있는데 만약 ionic conduction이 우수하다면 전류는 시간이 지남에 따라 감소할 것이다. 따라서 전도 mechanism은 electronic conduction이 우세하게 일어남을 증명해주고 있다.

Fig. 8은 위의 사실을 좀더 확인하기 위하여 표면전도도의 I-V 특성실험을 상온에서 조사한 것으로, 인가전압을 변화시킴에 따라 전류의 변화가 직선관계 즉 ohmic한 관계를 나타내므로

역시 electronic conduction이 우세하게 일어남을 확인할 수 있었다.

(c)방법에 제조한 CdS-PAN composite의 경우와 이와 매우 비슷한 결과가 나타난다(Fig.9,10).

CuS 및 CdS가 도입된 고분자필름의 물리적 성질

앞에서 언급한 바와 같이 organol method로 제조한 MS-polymer composite의 물리적인 성질에 대하여는 전혀 논의된 바가 없다. 따라서 여기에서는 Fig. 2의 (B) 및 (C) 방법, 즉 새로 고안한 new organol method에 의해 제조한 CuS- 및 CdS-PAN composite film의 형태학적 및 기계적성질에 관하여 논하려 한다.

Fig. 11은 CuS-PAN film에 대한 표면 및 단면 전자현미경사진으로 (A), (B)는 표면사진이고

(C)는 단면사진이다. (A)는 casting한 film의 윗 표면으로 어느 정도 pore가 형성됨을 확인할 수 있었는데 이는 solvent casting 한 후 진공건조기에서 DMF가 증발될 때 생긴것으로 생각할 수 있다. (B)는 casting한 film의 밑표면으로 일반적으로 CuS 결정체 형태인 brain-like¹⁹한 형태를 발견할 수 있었으며 CuS가 많이 밀집되어 잘 도입되었음을 알 수 있다. 또한 단면사진 (C)에서도 표면사진과 마찬가지로 CuS 결정체들이 많이 도입됨을 확인할 수 있다. 이와같이 film의 표면뿐만 아니라 film 내부로의 체적전도도까지도 거의 10⁻¹S/cm 정도까지 향상되었음을 알 수 있었다.

Fig. 12는 CdS-PAN film의 전자현미경 사진으로서 CdS가 60 wt% 될때까지는 CdS가 골고루 밀집되어 분포되다가 80 wt%가 되면 CdS가 불균일하고 서로 멀리 떨어져 분포되어 있음을 볼 수 있다. 따라서 60 wt% 이후에는 오히려 전기전

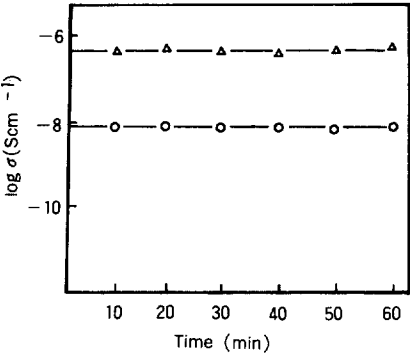


Fig. 9. Time dependence of conductivity for CdS-PAN under constant applied voltage (1.5V) : (○) : 45 wt%, (△) : 55 wt% of CdS.

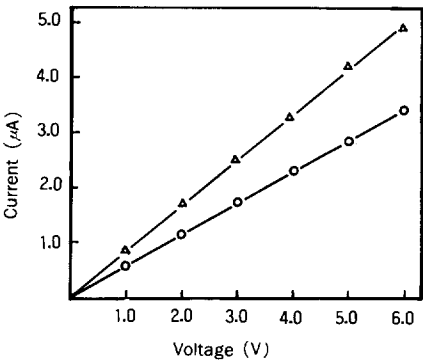


Fig.10. Dependence of current on applied potential for CdS-PAN : (○) : 45 wt%, (△) : 55 wt% of CdS.

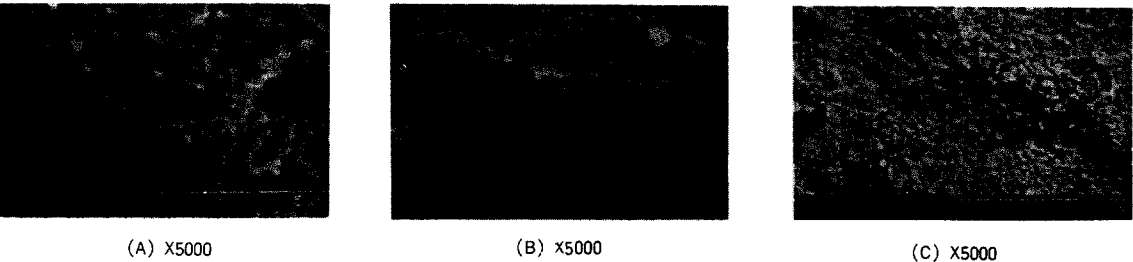
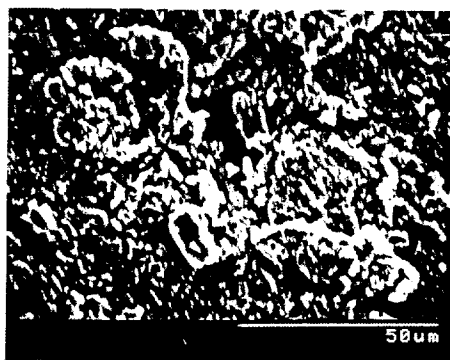
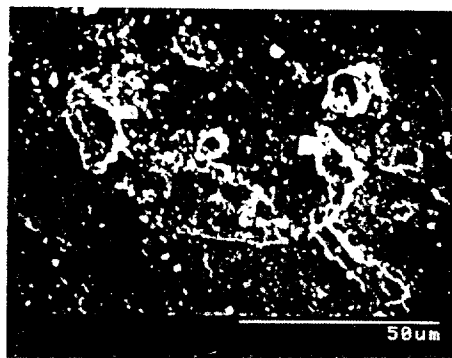


Fig. 11. SEM for surface and fracture of PAN-CuS film by method B.



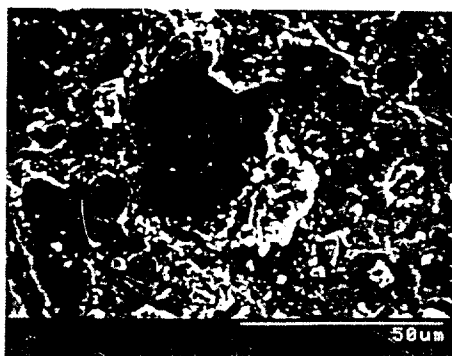
(A) 20 wt% of CdS



(C) 60 wt% of CdS



(B) 40 wt% of CdS



(D) 80 wt% of CdS

Fig. 12. SEM for CdS-PAN film by method (C).

Table 1. Tensile Strength and Modulus of CuS-PAN Composite Film.

Sample	Tensile strength	Tensile modulus
Original (PAN)	44.81 MPa	1296 MPa
CuS-PAN film (10 wt%)	42.26 MPa	1112 MPa
CuS-PAN film (20 wt%)	39.75 MPa	1075 MPa
CuS-PAN film (30 wt%)	37.45 MPa	1026 MPa
CuS-PAN film (40 wt%)	22.93 MPa	893 MPa
CuS-PAN film (50 wt%)	12.13 MPa	708 MPa

도도가 떨어질 것으로 예상되는데 전기전도도 측정 결과로부터도 65 wt% 이후에는 전기전도도가

10^{-5} S/cm에서 10^{-7} S/cm로 급격히 감소하는 현상을 볼 수 있다.

Table 1은 상온에서 original CuS-PAN film과 CuS wt%에 따른 CuS-PAN film들에 대한 tensile strength 및 initial modulus를 측정한 것으로 original PAN film의 경우에 비하여 CuS가 30wt% 정도까지는 tensile strength 및 initial modulus가 거의 일정하다가 CuS가 40 wt% 이상이 되면 감소현상을 보이고 있다. 그러나 이 정도의 물성 변화는 모체고분자인 PAN의 기계적성질에서 크게 벗어나지 않는 것이라고 생각된다. 따라서 CuS-PAN film에서의 이러한 높은 전기전도도와 전도도의 대기안정성 및 양호한 기계적성질 등은 어느정도 실험목적에 도달한 것이라고 할 수 있을 것이다.

Fig. 13은 (c)방법에 의해 제조한 CdS-PAN

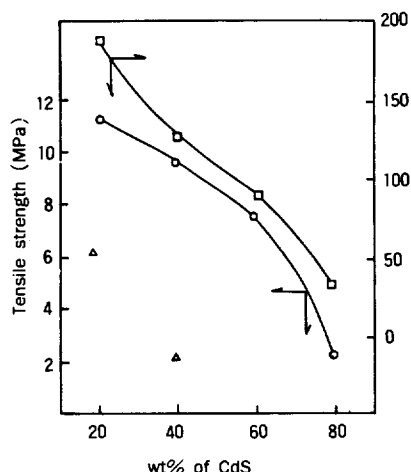


Fig. 13. Dependence of modulus and tensile strength of CdS-PAN film on wt% of CdS (D).

composite film의 CdS wt% 변화에 따른 modulus 및 tensile strength의 변화를 나타낸 것으로 modulus 및 tensile strength가 CdS 함량이 증가함에 따라 점차로 감소함을 볼 수 있으며, 역시 60 wt%이후가 되면 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이는 앞에서 SEM사진의 결과와도 일치함을 알 수 있으며, CdS 함량이 40 wt%까지는 물성의 커다란 변화없이 실용적인 면에 응용할 수 있을 것이다.

결 언

최근 전도성고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만 이제까지의 전도성고분자재료는 대기불안정 및 물성의 brittleness 등으로 인하여 실용적인 면에서는 많은 문제점을 갖고 있다. 이런 점에서 이러한 MS-polymer composite를 개발한다면 electric device등에 광범위하게 사용할 수 있을 것이다.

금후 상세한 전도 mechanism의 규명 및 상용성고분자에의 응용에 대한 연구가 절실히 요구된다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. H. K. Henish, "Electrochemiluminescence"

(Pergamon, Oxford, 1962).

2. N. B. Hannay, "Semiconductors" (Reinhold, New York).
3. B. R. Nag, "Electron Transport in Compound Semi-conductors" (Springer, Berlin, 1980).
4. R. K. Willarson and A. C. Beer (eds), "Semiconductors and Semimetals", Vol. 2(1966), Vol. 3(1967), Vol. 4(1968), Vol. 11(1975), Vol. 18(1980) (Academic Press, New York).
5. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" (Wiley, New York, 1981).
6. Tomibe, R. Gornibuchi and K. Takahachi, Japan Kokai, 80-51873(1980); U. S. Patent, 4378226(1983).
7. 松川公洋, 田中光秋, 高分子學會予橋集, **34**, 738(1985).
8. T. Yamamoto and E. Kubota, *Chem. Ind.* 531 (1986).
9. 長谷川昭, 關野修, 高分子論文集, **42**, 311(1985).
10. T. Yamoto, E. Kubota, and A. Taniguchi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 132(1986); *Inorg. Chim. Acta*, **104**, L1(1985).
11. 久保田悅雄, 谷口敦, 高分子學會予橋集, **35**, 2586(1986).
12. 박재일, 강은영, 임승순, 김진우, 한국섬유공학 회지, **9**, 13(1985).
13. 강은영, 이승구, 임승순, 한국고분자학회지, **10**, 165(1986).
14. 강은영, 임승순, 한국고분자학회지, **10**, 354 (1986).
15. E. Y. Kang, E. J. Chung, and S. S. Im, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 317(1987).
16. E. Y. Kang and S. S. Im, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 475(1988).
17. R. D. Engelken and H. E. McCloud, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 567(1985).
18. J. Massaux and G. Duyckaerts, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **84**, 399(1977).