

Polyvinylalcohol의 전기적 특성

논문
8-2-9

Electrical Property of Polyvinylalcohol

김현철, 구합본*

(Hyun-Cheol Kim, Hai Bon Gu)

Abstract

The electrical property of ultra thin PVA films(several hundreds Å~several μm in thickness) formed by sphere bulb blowing technique, has been studied. The electrical conductivity of relatively thick films(>several thousands Å) has been very high and enhanced by the exposure either to high humidity of air or NH₃, which can be explained in terms of the role of ionic transport. The use of PVA films as NH₃ sensor is also proposed. In ultra thin PVA films less than 1500Å, two conducting states ; high conducting and low conducting states, are observed. The nonlinear current-voltage characteristics in the low conducting state and the switching between these two states are also confirmed. These properties are discussed in terms of electronic conduction processes. The breakdown strength of the ultra thin PVA film is found to be very high(~30MV/cm), supporting the electron avalanche process in a thick polymer films.

Key Words(중요용어) : Ultra thin film(초박막), High conducting state(상위전도상태), Low conducting state(하위전도상태).

1. 서 론

전기산업 분야에서 특히 고압설비 및 기기의 신뢰성, 안정성의 중요성이 부각되고 있는 상황에서, 절연성 고분자의 안정된 전기적 성질이 상당히 중요하다. 그러나 절연성 고분자의 전기적 특성이 여러해 동안 연구되어 오고 있지만, 여전히 밝혀지지 않은 많은 특성들이 있다. 절연성 고분자의 전기적 특성은 고분자 필름에 여러가지 부가적인 불순물이 포함되기 때문에 매우 복잡하다. 또 고분자 재료의 형태학적인 복잡성은 절연성 고분자의 특성을 연구하는데 있어서 상당한 난점이고, 그 해석도 대단히 복잡하다.¹⁾

한편, 최근에 플라즈마 CVD, LB법, 전해 중합법 등과 같은 고분자 필름 제조법이 발전하여, 절연성 고분자도 박막으로의 제조가 가능하여, 절연성 박막에서의 전기적 성질을 이해하기 위해, 박막의 절연 특성에 관한 연구는 많은 관심을 끌고 있다.

본 연구에서는 초박막의 전기적 특성을 연구하

기 위하여 기계적 특성, 내약품성, 생체 친화성 등이 뛰어난 수용성 고분자인 polyvinylalcohol(PVA)은 어느 고분자 보다 초박막으로 제조가 가능하기 때문에, PVA를 선택하여 초박막 PVA의 전기적 특성에 대한 연구 결과를 보고한다.

2. 실험 방법

PVA 필름은 PVA 용액의 높은 표면장력을 이용한 sphere bulb blowing 기술로 제조하였다. 제조법의 세부사항과 절차는 이미 발표되어 있다.²⁾ 즉, vinyl acetate에서 유도되는 상용 PVA_{VAC}, vinyl trifluoroacetate로부터 유도되는 PVA_{VTEFA}가 샘플로 사용되었다. 중합도(DP:Degree of Polymerization)와 syndiotactic diad 함유량은 각각 1700과 45% 였고, PVA_{VTEFA}에 대해서는 1570, 55%였다. 구형 기포막은 다음과 같이 제조되었다. PVA 수용액을 내경(內徑) 1mm 정도의 유리관 끝으로 약간 빨아 올리고, 거기에 5~10초 간격으로 피펫으로 공기를 불었다. 10~100gdm⁻³농도에서 구형 기포막을 형성할 수 없었다. 그러나 PVA_{VTEFA} 수용액 농도 1~35gdm⁻³에서 천천히 공기를 불었을 때에는 구형막이 성공적으로 얻어졌다. 수용액 농

* : 전남대학교 공대 전기공학과

접수일자 : 1994년 12월 12일

심사완료 : 1995년 2월 19일

도 30gdm^{-3} 에서 가장 안정하게 얻어졌다.

PVA 필름의 전기적 특성을 연구하기 위해 필름이 대단히 얇기 때문에 필름의 네구석은 두꺼운 층이로 고정시켰다. 이때 사용한 PVA 필름의 두께는 500\AA 에서 $10\mu\text{m}$ 의 영역이었다. 필름 표면에 수직인 방향의 전기 도전율의 측정을 위해 PVA 필름의 양쪽면에 금을 증착하여 이것을 전극으로 사용하였다. 표면 도전율의 측정을 위해 금막의 평행한 stripe를 전극으로 사용하였다. 필름을 통과한 전류는 vibrating read electrometer(TR-84M) 또는 picoameter PV-18을 이용하여 측정하였다. 도전율은 진공상태에서 측정하였고, 가스의 영향을 측정하기 위해 암모니아(NH_3)가스를 사용하였다.

3. 실험결과 및 검토

3.1. 두께 9000\AA 이상인 PVA 필름에서의 도전율

일반적으로 고절연성 물질에서는 전자 전도가 지배적인 반도체인 경우와는 대조적으로 이온과 전자가 도전율에 기여하게 된다. 비교적 두꺼운 PVA 필름의 전류-전압 특성을 그림 1에 나타내었다. 상온에서 측정된 1500\AA 과 $1\mu\text{m}$ 의 PVA 필름은 인가전압의 증가에 따라서 거의 직선적으로 증가

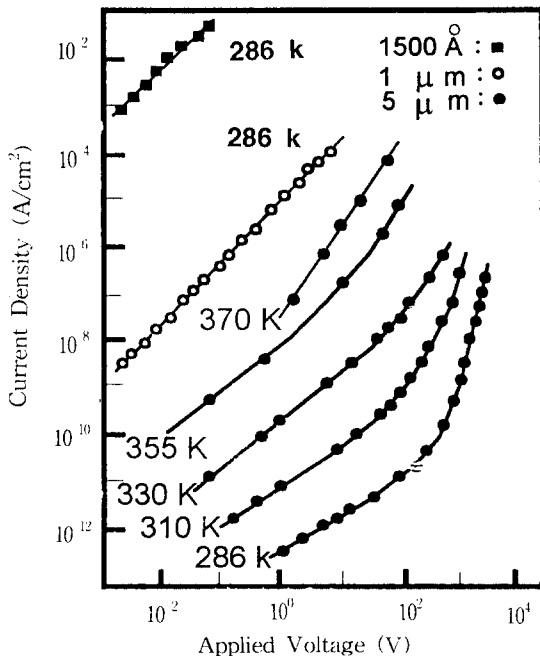


그림 1. 두께에 따른 PVA의 전류-전압특성
Fig. 1. V-I characteristics in various thicknesses of PVA films.

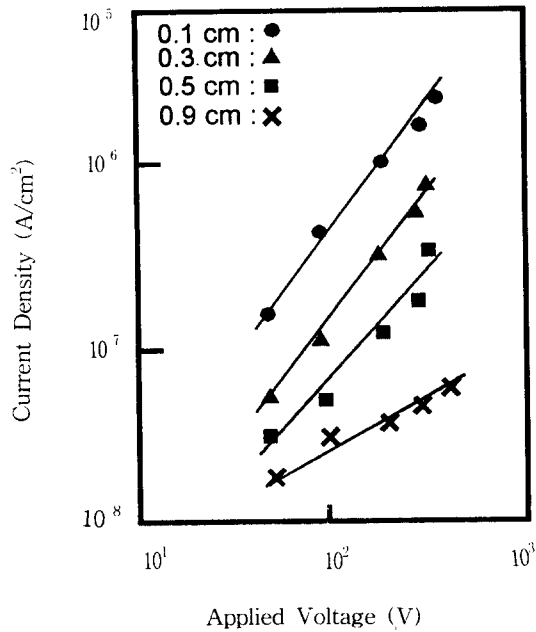


그림 2. 전극 거리에 따른 9000\AA PVA의 전류-전압 특성

Fig. 2. V-I characteristics in PVA film of 9000\AA in thickness along the surface as a function of electrode distance.

하고, $5\mu\text{m}$ 필름에서는 비선형적으로 증가하였다. 그림 1에서 알 수 있듯이 이들 필름의 도전율은 다른 기존의 절연성 고분자와 비해 상대적으로 높은 도전율이 얻어졌다.

PVA 필름은 에너지 밴드 갭이 클 것으로 예상되므로 전자 캐리어 밀도가 낮을 것으로 생각되어, 그다지 높은 도전율은 기대하지 않았으나, 실험결과는 상당히 높은 도전율을 나타내었다. 즉 두께 $1\mu\text{m}$ 인 경우 $5 \times 10^{10}\text{S/cm}$ 를 나타내었다. 필름 두께가 1500\AA 의 경우 활성화 에너지는 0.45eV 이다.

그림 2는 상온에서 측정된 표면 도전율을 나타내는데, 역시 상대적으로 표면 도전율은 높았다.

그림 2와 그림 3으로 부터 알 수 있듯이, 일정한 전계 하에서 도전율은 전극 거리의 함수이다. 즉, 전극 거리가 짧을 수록 높은 도전율이 나타났다. 그리고 공기중에 오랜시간 동안 노출된 필름은 더욱 높은 도전율을 나타내므로 도전율이 습도와 시료의 보관 상태에 따라서도 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

그림 4는 PVA 필름(9000\AA)에 290mmHg 의 압력으로 암모니아 가스를 넣었을 경우와 다시 진공

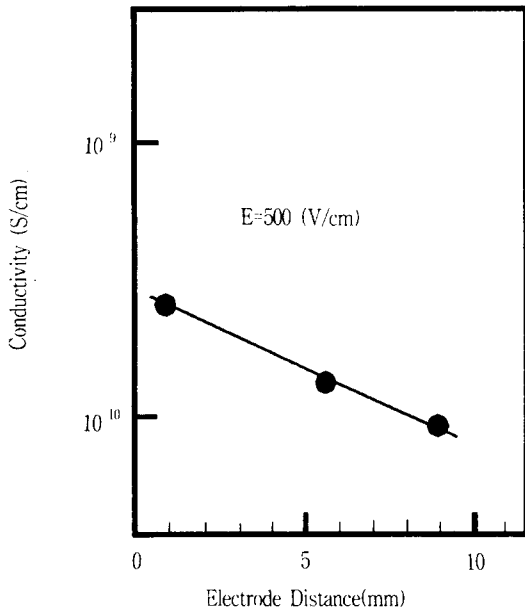


그림 3. 9000Å PVA의 전극거리에 따른 도전율
Fig. 3. Dependence of conductivity in PVA film of 9000Å in thickness on the electrode distance.

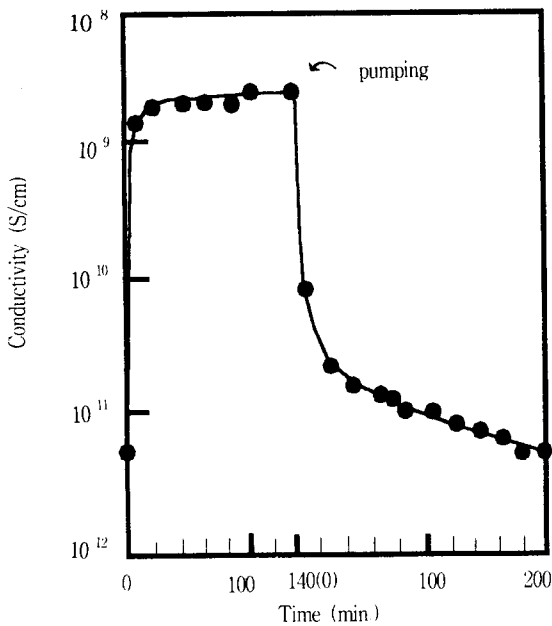


그림 4. NH₃가스의 주입과 제거에 따른 PVA의 도전율 변화
Fig. 4. Changes of electrical conductivity of PVA film exposed to NH₃ gas and then evacuated

상태로(암모니아 가스 배출한 상태) 한 경우 도전율의 시간적 변화를 나타낸다. 비교적 짧은 시간에 도전율은 3승 정도 증가되어, 그 후는 거의 포화상태가 된다. 포화상태에서 진공 시킴으로서 도핑할 때 보다 약간 긴 시간에 걸쳐 도전율이 원래의 상태로 돌아온다.

그림 5는 도전율의 암모니아 가스의 압력 의존성을 나타낸다. PVA 필름의 도전율이 암모니아 가스의 압력에 크게 의존함을 알 수 있고, 이때 1기압에서의 도전율은 중성상태 보다 약 5승이 증가한 약 10⁻⁷S/cm까지 증가 하였으며, 또한 가역적이다.

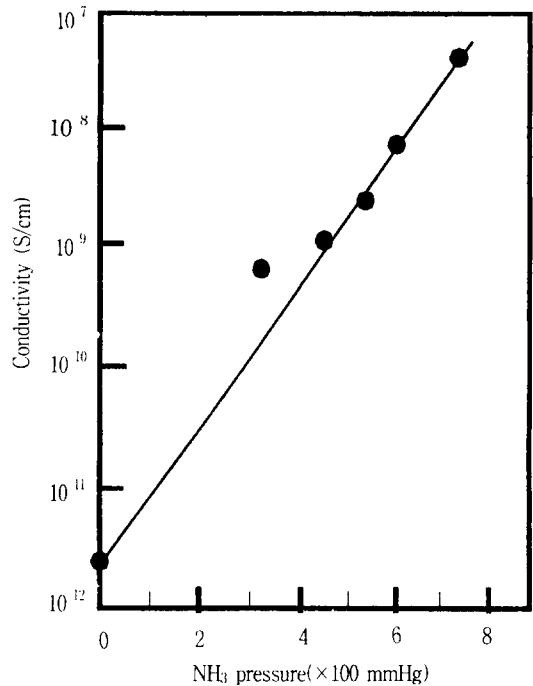


그림 5. 9000Å PVA의 NH₃ 가스압력에 따른 도전율 변화
Fig. 5. Dependence of electrical conductivity of PVA film of 9000Å in thickness on the NH₃ gas pressure.

이러한 실험 결과는 이 두께의 PVA 필름의 도전율이 주로 이온 전도에 의해서 제어된다고 생각할 수 있다. 즉, PVA는 공역계 고분자가 아니므로 전자 전도에 암모니아 가스가 크게 영향을 미친다고는 생각하기 어렵고, 또 PVA의 필름에 PVA 수용액으로부터 sphere bulb blowing 기술로 제조되었기 때문에 H₂O 분자들을 포함하게 된다. 따라서 두께가 9000Å 정도의 PVA 필름에서는 이온 전

도가 중요한 역할을 하는 것으로 생각이 되어진다. 그리고 PVA 필름은 암모니아 가스에 의해서 도전율이 급격히 변화함으로써, 도전성 고분자인 Poly(p-phenylene)와 Polyacetylene¹⁾과 함께 가스 센서로 이용될 수 있는 가능성을 시사하고 있다.

3.2. 두께 1500Å 이하의 PVA박막에서 도전을

1500Å 이하의 두께를 갖는 필름에서는 흥미로운 전류-전압특성, 즉 780Å과 1240Å의 두께를 갖는 필름에서는 그림 6과 그림 7에 나타낸 것처럼 두 개의 전도상태가 얻어졌다.

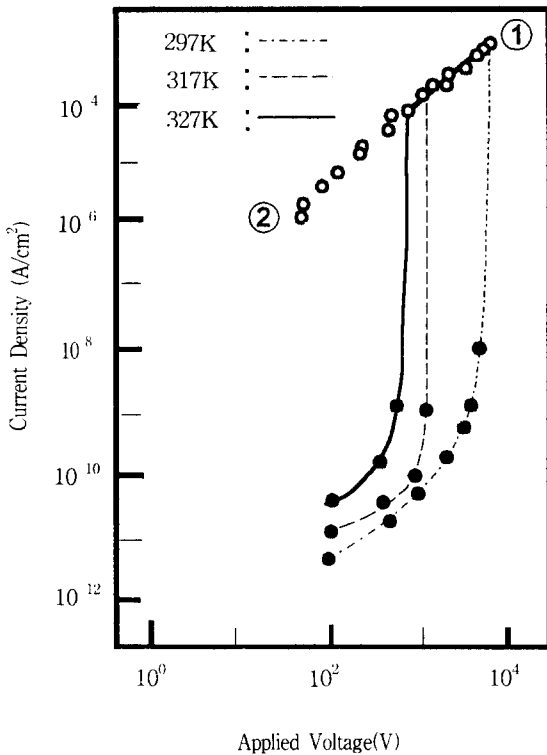


그림 6. 780Å PVA의 온도에 따른 전류-전압 특성

Fig. 6. V-I characteristics in PVA film of 780 Å in thickness at various temperature.

도전율에는 두개의 상태가 있음이 이들 그림을 통해 명백히 알 수 있다. 하위 전도상태(도전율이 낮은 상태)에서 인가전압을 증가 시켰을 때, 도전율은 증가하여 수V 전압에서 전류 밀도는 8층 정도 증가하여, 그때 상위 전도상태(도전율이 높은 상태)에 이르게 된다. 한편 그 상위 전도상태가 달성되면 전압을 감소시켜도 전류밀도는 그림에 표시한 ①에서 ②로 감소하여, 높은 도전율을 유지하

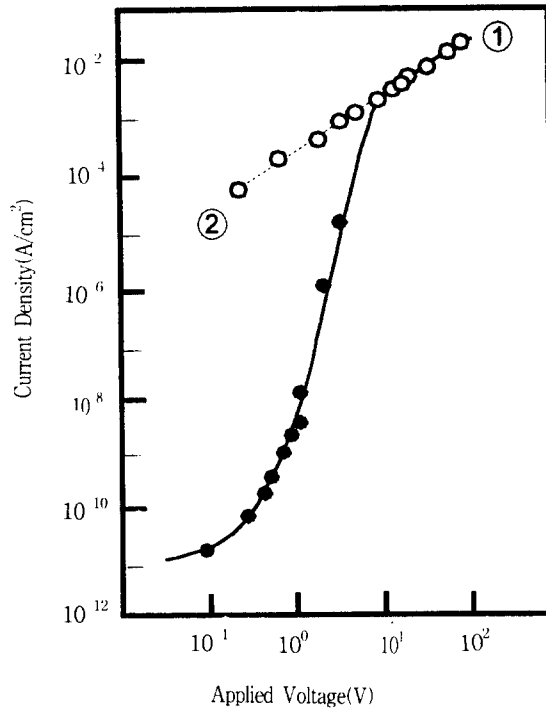


그림 7. 1240Å PVA의 전류-전압 특성

Fig. 7. V-I characteristics in PVA film of 1240 Å in thickness.

였다. 원래의 하위 전도상태로 복귀하기 위해서는 높은 펄스전압 또는 시료의 가열이 필요하다. 두 상태간의 천이가 그렇게 쉬운것 만은 아니지만, 하위 전도상태에서 상위 전도상태로, 상위 전도상태에서 하위 전도상태로 천이를 반복하는 것이 가능하다. 그림 6으로 부터 하위 전도상태의 도전율이 온도가 상승함에 따라서 증가하는 것을 알 수 있고, 하위 전도상태에서 상위 전도상태로 천이하는데 있어서 온도가 높을수록 낮은 전압으로도 가능하게 된다.

PVA 필름의 두께가 대단히 얇은 경우에 나타나 는 독특한 전류-전압 특성을 간단히 설명하는 것은 쉬운 일이 아니다. 고전계에서 하위 전도상태 전류 밀도의 현저한 증가는 쇼트키 효과, 프랭켈 효과, 공간전하 제한전류 또는 터널효과 등에 의해서 발생한다. 수백Å의 두께를 갖는 PVA필름은 이와같은 낮은 전압에서 터널효과가 나타나기에는 필름이 너무 두껍다고 생각되며, 특히 터널 전류는 온도에 의존하지 않는 것이 특징이다.³⁾ 쇼트키 효과나 프랭켈 효과에서 계산된 유전상수는 30이상 이었다. 따라서 아래와 같이 생각할 수 있다.

위의 경우와 같이 특별하게 깨끗한 공간이 아닌

상황에서 제조된 PVA 필름에 대해서 제조되는 동안 먼지 압자가 존재하기 때문에 수백Å 이하의 두께에서는 약간의 이물질이 존재할 수가 있고, 그러한 불순물이 비교적 낮은 전압에서 상대적으로 높은 전류를 흐르게 할 수 있고, 일단 임계전압 이상의 전압이 인가되면, 필름 내부의 이 작은 영역은 아마도 터널전류에 기인한 강한 전계 의존성을 보이게 되고 결과적으로 상위 전도상태에 돌입하게 된다. 충분히 높은 펄스 전압을 인가하거나 가열에 의해 상위 전도상태는 자기 회복작용(self-healing) 때문에 효력을 잃게되고 다시 하위 전도상태가 된다. 그리고 하위 전도상태에서 전압을 인가하면 다시 독특한 전류-전압 특성을 나타내었다. 이러한 상위 전도상태와 하위 전도상태의 전이가 반복되는 이유는 앞으로 해결 해야할 과제이지만, PVA 필름의 본질적인 효과의 가능성과 대단히 얇은 필름이기 때문에, 특수한 결함 등이 원인이 될 가능성이 있다고 생각이 되어진다.

하위 전도상태와 상위 전도상태간 전이를 반복함으로써 마침내 우리는 비교적 낮은 전압에서 하위 전도상태에서 상위 전도상태로의 스위칭이 발생하지 않는 것을 알았다. 이와같은 상황에서 전류-전압의 특성을 그림 8에 나타내었다. 이 그림으로부터 전류 밀도는 그림 6, 7의 경우에 비해 높은 전압영역을 제외하고 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 수V 이하의 낮은 전압 영역에서, 우리는 하위 전도상태에서 상위 전도상태로의 어떠한 전이도 관찰할 수 없었다.

이 전류-전압 특성은 앞으로 쇼트키 효과, 프랭켈 효과, 터널효과 및 공간전하 제한전류에 의해서도 토의 되어야 할 것이다.

그러나 이와같은 얇은 필름은 매우 높은 전계를 받는다는 것을 알았다. 예를 들면, 이 경우에 절연 파괴 전계는 좀 더 두꺼운 다른 고분자 필름에 비해 매우 높은 30MV/cm 정도이다. 이것은 이 고분자에서 절연파괴는 전자사태의 과정에 의해 결정된다는 것을 뒷받침 한다. 이 사실은 또 필름의 전도가 이온 전도가 아닐 경우에는 전자 전도의 개념으로 설명될 수 있다는 해석을 뒷받침 하는 것으로 생각된다. 이와같은 해석은 대단히 얇은 필름의 물 분자는 비교적 짧은 시간내에 제거될 수 있기 때문에 결과적으로 이온성 전도를 억제한다고 생각이 된다.

4. 결 론

초박막의 절연성 고분자인 PVA의 전기적 특성

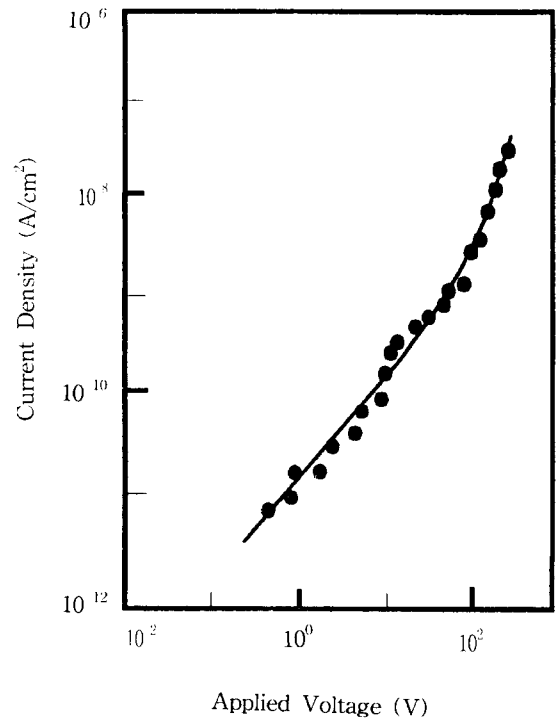


그림 8. 780Å PVA를 반복 전이한 후 전류-전압 특성

Fig. 8. V-I characteristics PVA film of 780Å in thickness after many cycles of transition between low and high conducting states.

을 연구한 결과를 요약하면 아래와 같다.

- (1) Sphere bulb blowing 기술로 제조된 PVA 필름의 전기 전도는 필름의 두께에 따라서 영향을 크게 받는다.
- (2) PVA 필름의 두께가 9000Å인 경우에는 이온 전도의 가능성이 크다고 생각되어진다.
- (3) 9000Å의 두께에서 필름의 도전율은 NH₃ 가스에 노출됨으로써 도전율이 향상 되는데, 이것은 NH₃ 가스 센서로서의 응용도 생각해 볼 수 있다.
- (4) 1500Å 이하의 PVA 박막은 두개의 전도상태를 나타냈다. 하위 전도상태의 도전율은 전계에 따라 선형적으로 증가하여, 상위 전도상태로 전이하며, 상위 전도상태에서 가열 혹은 펄스 전압의 인가에 의해서 하위 전도상태로 다시 되돌아 올 수 있다.
- (5) 780Å에서의 절연파괴 전계는 매우 높은 30 MV/cm 정도이다. 이것은 조금 두꺼운 필름의 경우보다 큰 값으로 생각된다. 이 사실은 절연

성 고분자의 절연파괴에서는 전자사태가 중요한 역할을 담당하는 것을 시사하고 있다.

참 고 문 헌

- 1) K. Yoshino and Y. Inuishi, *Oyobuturi*, 49, pp. 212-217, 1980.
- 2) K. Yamaura, T. Tanigami and S. Matsuzawa, "Sphere Bubble Film of Poly(vinylalcohol)", *Polymer Journal*, vol. 15, No. 11, pp. 845-846, 1983.
- 3) 大石嘉雄, 中島達二, 川邊和夫, 家田正之, 誘電體現象論, pp. 229, 1984.
- 4) Katsmi Yoshino and Hal Bon Gu, "Effect of Ammonium Gas on Electrical Property of Conducting Polymers", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 25, 7, pp.1064-1068, 1986.

저자소개



김현철
 1968년 12월 17일생. 1994년 2월 전남대학교 전기공학과 졸업. 1995년 현재 전남대학교 대학원 재학중.



구활본
 1951년 10월 24일생. 1974년 2월 영남대학교 전기공학과 졸업. 1976년 2월 영남대학교 전기공학과 석사. 1988년 3월 일본 Osaka 대학 전기공학과(공박). 1993년 6월-8월 일본 Osaka 대학 파견교수. 1995년 현재 전남대학교 전기공학과 조

교수.