

플라즈마 중합된 유기박막의 유전특성과 산화의 영향

Dielectric Properties and Oxidation Effects of
Plasma Polymerized Organic Thin Films

박 상 현 *	경 남 대 학 교
박 구 범	인 하 대 학 교
권 혁 삼	인 하 대 학 교
이 덕 출	인 하 대 학 교

1. 서 론

유기 모노머 가스 중에서 글로우방전을 행하여 고분자 박막을 성장시키는 방법을 플라즈마 중합법 또는 글로우방전 중합법이라고 한다. 이러한 플라즈마 중합에는 개시제나 촉매가 필요없고, 형성된 고분자 박막의 구조가 복잡한 가교결합상이며 편축이 없어서 화학적, 전기적, 기계적으로 우수한 특성을 갖는 등의 장점을 가지고 있다. 그리고 이러한 특성을 반투막, 광학제품의 보호막, 절연막, 박막콘덴서로 응용할 수가 있다.

본 연구에서는 주파수 13.56 MHz 의 전원을 사용하고 유도결합형의 반응기로 박막을 작성하여 그 유전성을 조사하였던 바 그 유전손율이 일반적인 박막의 값보다 큰 값으로 나타났으며 정전용량도 온도에 불안정한 경향을 보였다. 이는 플라즈마 중합시 고분자의 중합반응과정인 개시, 성장, 정지반응이 공존하는 도중에 중합을 완료시키는데 따라 중합막의 표면에 저분자량 성분 및 라디칼이 잔류하는 결과, 그 잔류 라디칼이 쉽게 산화하여

극성기를 만들고 이것들이 쌍극자로 작용하는 까닭이라고 생각된다. 이에따라 PPS (Plasma Polymerized Styrene) 막의 유전특성에 미치는 대기 및 오존에 의한 산화의 영향과 공기중의 가열처리의 영향을 조사, 고찰하여 보고한다.

2. 실험

2-1. 장치

본 실험의 중합장치는 1) 전원부 2) 방전부 3) 배기 및 진공거출부 4) 가스유입부로 구성되어 있다. 그리고 반응기는 유도결합형을 채택하여 간접법으로 시료를 채취하였으며 전원은 주파수 13.56 MHz 인 것을 사용하였다. 이 장치의 개략도를 (그림1)에 도시하였다.

2-2. 시료의 작성

- 1) 15x25 mm² 의 유리기판 위에 하부전극으로 알루미늄을 폭 3mm 되도록 진공증착하여 반응기 내부에 고정시킨다.
- 2) 트라이아이스톤 모노머를 냉각시킨 상태

- 1. 방전관
- 2. 기관
- 3. 전원
- 4. 유량계
- 5. 모노미
- 6. 아르곤
- 7. 배기계

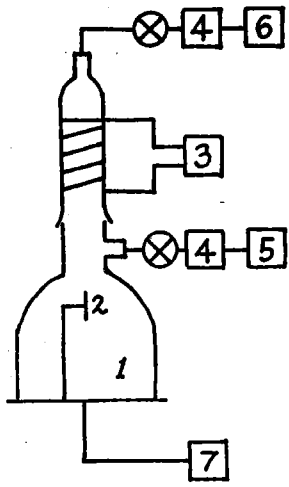


그림 1. 장치의 개략도

에서 배기계를 확산펌프와 토터리펌프가 직결된 상태로 하여 반응기와 모노미 Chamber 를 10^{-4} Torr 정도로 배기시켜 잔류불순물을 제거한다.

- 3) 배기계를 차단하고 Ar 가스와 $40 - 50^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 증기압을 높은 모노미 가스를 도입시키면서 방전을 개시하고 배기를 토터리펌프로 전환한다. 진공도를 0.5 Torr 정도로 유지시키면서 3분간 중합한다.
- 4) 전원 및 가스도입을 차단하고 다시 반응기를 10^{-4} Torr 정도로 수분간 배기한 후 반응기를 열고 기관을 꺼낸다. 중합막 위에 하부전극과 직교하도록 폭 3mm 의 알루미늄을 진공 증착하여 전극-중합막-전극 상태로 sandwich 된 시료를 얻어낸다.

2-3. 측정

시료는 반응기에서 방금 꺼낸것 (시료 1), 작성 후 대기중에 노출시킨것 (시료 2), 오존

처리한것 (시료 3), 공기중 가열처리한 것 등의 4종류로 준비한다. 각 시료의 IR Spectrum 을 조사한다. 시료를 각각 온도 조절이 가능한 Sample Chamber 에 넣고 승온율을 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 하여 250°C 까지 승가시키면서 정전용량 C 및 유전손을 $\tan\delta$ 를 측정한다.

3. 결과

1) 대기중의 노출시간과 함께 정전용량값이 증가하는 경향을 보이며, 온도변화에 대하여 안정하지 못한 결과를 나타낸다. 손실율은 상온에서부터 점차로 증가하는 경향을 나타내다가 $150^{\circ}\text{C} - 170^{\circ}\text{C}$ 부근에서 peak 를 나타내고 증가하게되며, 이 peak 값은 대기중의 노출시간이 길어짐에 따라 커지는 경향을 나타낸다.

이때의 IR spectrum 을 조사한 결과 일 반적인 IR 2100에서 나타나지 않는 흡수인 1720cm^{-1} (카아보닐기), 3400cm^{-1} (수산화기) 의 흡수가 나타났으며 이 흡수의 경향은 대기중의 노출시간과 함께 현저해진다.

2) 시료를 오존발생장치에서 2시간, 10시간, 처리하여 산화에 따른 1720cm^{-1} 과 3400cm^{-1} 의 흡수가 존재하며 산화시간에따라 현저해진다는 것을 확인하였다. 이때 시료의 C 및 $\tan\delta$ 를 측정한 결과 대기중에 노출된 시료와 비슷한 경향을 나타내는 것이 확인되었다.

3) 240°C 부근에서 5분간 열처리한 시료에서도 산화에 의한 흡수 spectra 가 나타나지만 이때 정전용량값은 온도변화에 대해 안정한 값을 보인다. 그리고 유전손율의 값은 전반

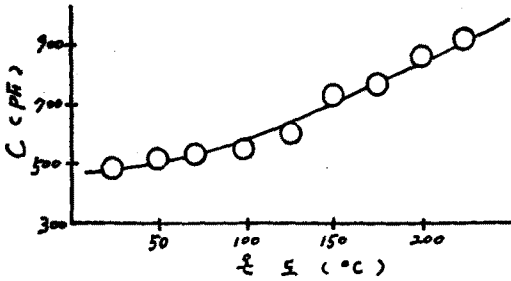


그림2. PPS의 온도 - 점전용량 특성

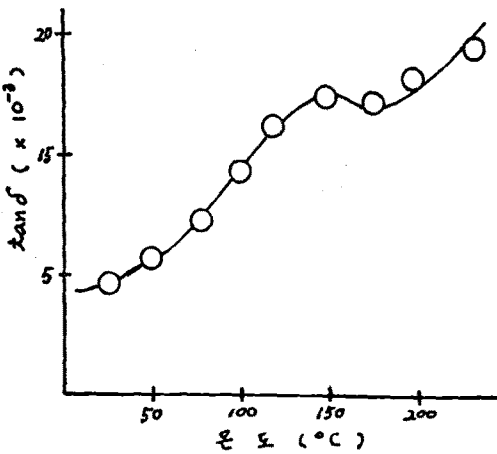


그림3. PPS의 온도 - tanδ 특성

적으로 상승한 값을 보이나, peak 값이 나타나지 않으며 고온측에서 급격히 증가하는 경향을 보인다.

4. 고찰

본 실험을 통하여 PPS 박막이 대기중에 노출될 때 일반적인 PS film에 비해 그 유전적 성질에 큰 영향을 받는다는 것을 알수 있었다. 이는 IR spectrum에서부터, 인위적인 산화를 통하여 그 유전손실 값과 분산의 peak가 증대하는 것을 통하여 산화에 따른 쌍극자의 생성에 기인하는 것이라고

생각할 수 있다. 즉 산화의 진행에 따라 고분자의 주쇄 -CH가 -COOH, -CHO, -CO, -OH로 되고 이렇게 생성된 산화극성기들의 존재가 쌍극자로 작용하여 점전용량을 크게하며 일반적인 PS film보다 큰 보다 큰 tanδ 값을 갖게 한다는 것이다.

이렇게 PPS film이 산화의 영향을 크게 받는 것은 PPS 박막에 잔존하는 라디칼과 저분자량성분에 기인하는데 이는 공기중 열처리와 결과 반복 그 값은 클지라도 온도에 안정한 tanδ 및 점전용량치를 얻어낸 것에서 개선의 가능성이 제시되고 있다. 다시 말해 열처리 과정에서 도출된 결과가 열에너지에 의해 증합이 진행된 결과라고 생각한다면 산화를 배제시킨 열처리 등의 사후처리를 통하여 PPS 박막의 유전특성이 개선될 수 있을 것이다.

- 참고 문헌 -

- 1) S.Sar, K.Valentin, and Bui AI, J.Appl. Polym. Sci., 24, 503 (1979)
- 2) S.Morita, C.Sawa, and M.Ieda, Jpn. J. Appl. Phys., 14, 1459 (1975)
- 3) F.Burg, J.Smith & H.Bdeon, J.Polym. Sci., 13, 535 (1954)
- 4) S.Ukeda, Jpn. J. Apply. Phys., 20, 1219 (1981)
- 5) C.Sawa, S.Yamanaka, S.Nakamura, and S. Yamamuchi, Jpn.J.Appl.Phys., 20, L201 (1981)
- 6) 이덕출, 전기학회지, Vol.34, No.9, 355 (1985)