

플라즈마 중합 폴리스틸렌의 전기전도 기구해석

○ 박재윤 박종관* 오홍석* 임헌찬** 이덕출*
 ○ 인하대학교 * 인하대학교 ** 포항제철

Electrical conduction mechanism interpretation of
 Plasma-polymerized styrene (PPS)

Park Jae-Youn Park Jong-Kwan* O Heun-Seock Im Hun-Chan** Lee Deok-Chool*
 ○ Inha Univ * Inha Univ ** POSCO

1, 서론

최근 플라즈마 중합법은 유기와 무기물질의 필름형성
 과 표면처리에 광범위하게 이용되고 있다. 이 중에서
 유기모노머 가스중에서 글로우방전을 행하여 유기 고분
 자박막을 생성시키는 방법을 플라즈마 중합법 또는
 글로우방전 중합법이라고 한다. 이 플라즈마 중합법은
 중태의 화학중합법에 필요한 개시제나 촉매가 필요
 없고 기상으로부터 신속균일하게 중합막을 생성할 수
 있으며 저온 플라즈마 상태에서 각각 반응을 일으키기
 때문에 고온에서 실현될 수 없는 기판에서도 중합이
 가능하다. 이렇게 형성된 플라즈마 중합유기박막은
 비정질이며 편율이 거의 없는 고도의 가교 결합구조를
 하고 있어 일반적으로 화학중합법에 의한 고분자박막에
 비해 내열성, 내마모성, 내약품성등의 장점을 갖고 있
 으며 이러한 장점때문에 플라즈마 중합막은 분리막,
 표면보호막, 광학재료, 의료용재료, 전자재료등의 용
 용분야에서 광범위하게 연구되고 있다. 유기박막은
 낮은 인가전압으로 고전계가 형성되며 인가전압이 낮
 기 때문에 코로나방전이 생기지 않는 등의 측정상의
 잇점이 있어 고분자재료의 고전계 전기전도 기구를 규
 명하는 방법으로 주목되고 있다.

본 연구에서는 스티렌 모노머를 사용해서 플라즈마
 중합 스티렌(PPS; Plasma-Polymerized Styrene) 박막
 을 작성하여 온도 및 전계를 변화시켜 시간에 따른 전
 도전류를 측정하고 전계-전류밀도 특성을 얻었으며
 일반적인 화학중합막과 비교하기 위해 동일전계에서
 도전율과 절대온도와의 관계를(Arrhenius)의 식에
 의해서 Plot 하였다. 그리고 전계-전류밀도의 특
 성을 각종 전도이론으로 해석하였고 캐리어의 Trapp-
 ing을 조사하기 위해 열자극 전류(TSC)를 측정하고
 검토하였다.

2, 실험

2-1 플라즈마 중합막의 작성

2-1-1 플라즈마 중합장치

본 연구에서는 작성된 박막의 안정성이 좋고 제조상
 유리한 교류방식의 무전극형을 사용하였으며 이 플라
 즈마 중합장치의 개략도는 그림 1 과 같다.

- 1, 방전관
- 2, 기판
- 3, 전원
- 4, 유량계
- 5, 모노머
- 6, 아르곤
- 7, 배기계

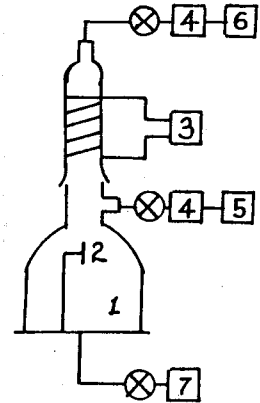


그림 1. 장치의 개략도

글로우방전을 일으키기 위한 전원으로는 국내에서 제
 작한 13.56MHz(1kw) 의 고주파전원을 사용하였다.
 배기는 토마리핀퍼와 확산핀퍼를 사용하여 상호접환이
 가능하도록 하였다. 진공펌프는 일본 OKANO 제 KS 신
 형진공계(10⁻⁴ Torr)를 사용하였다. 그리고 미중합
 모노머가 토마리핀퍼로 유입되는 것을 방지하기 위하
 여 드라이아이스로 쿨드 트랩을 하였다.

2-1-2 시료의 작성

본 실험에서 사용한 유기 모노머는 일본 순정화학제
 순정급 스티렌 모노머를 감압정제법으로 정제를 해서
 사용하였다. 시료의 작성방법은 다음과 같다.

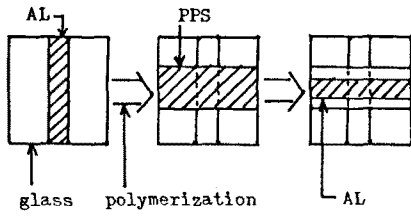


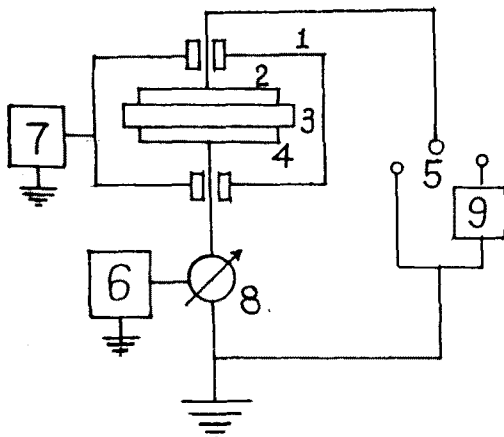
그림 2. 시료작성 순서

- 1) 그림2와 같이 유리기판위에 하부전극으로 알루미늄을 폭3mm 되도록 진공증착하여 반응관 내부에 고정시킨다.
- 2) 트라이아이스로 모노머를 냉각시킨 상태에서 톨타리핀피와 황산피프로 반응관과 모노머 용기를 10^{-4} Torr 정도로 배기하여 잔류 불순물을 제거한다.
- 3) 배기계를 차단한 후 가열하여 증기압을 높은 모노머 가스와 아르곤 가스를 각각 50 cc/min로 반응관 내로 유입시키고 반응관 내부의 압력이 0.5 Torr 이 유지되면 중합을 시작한다.
- 4) 15분간 중합을 한후 전원 및 모노머 유입을 차단하고 다시 반응관 내부를 10^{-4} Torr 정도로 수분간 배기한 후 시료를 꺼낸다.
- 5) 알루미늄으로 폭3mm 되도록 하부전극과 직교하게 상부전극을 증착시킨다.

2-2 측정

2-2-1 측정 장치

본 실험에서 사용한 측정장치의 개략도는 그림3과 같다.



1. Shield chamber 2. Upper electrode 3. Specimen
4. Down electrode 5. Switch 6. Recorder

7. Temperature controller 8. Electrometer 9. D.C P.

그림 3, Structure of measurement apparatus

2-2-2 측정 방법

1) 전도전류 측정

전계를 인가하고 총전전류 I_c 를 온도를 변화시키면서 측정하였다.

2) 두께 측정

시료를 몰드에 삽입한 후 그 표면을 갈아서 SEM

적어 두께를 측정하였다.

3. 결과

본연구의 결과는 다음과 같다.

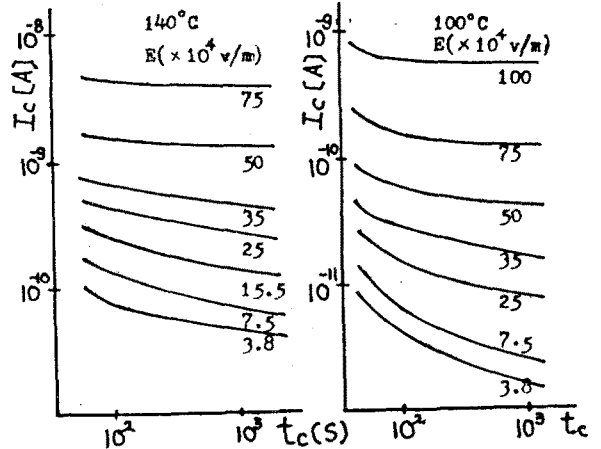


그림 4, Transient conduction currents

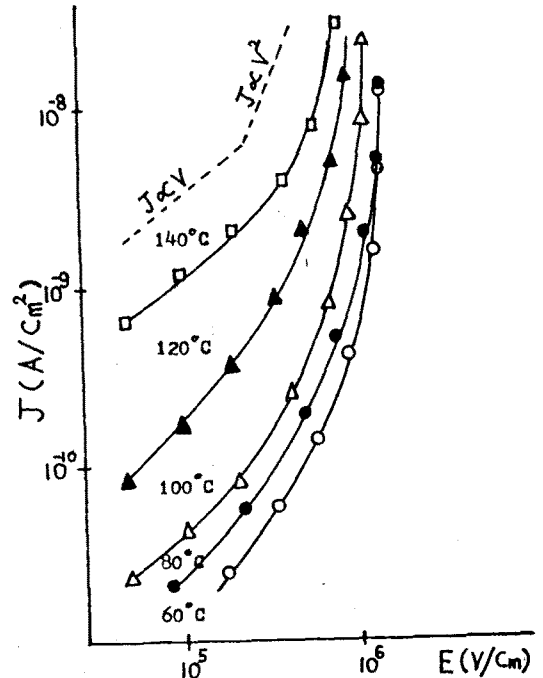


그림 5, Field(E)-Current density(J) Characteristics

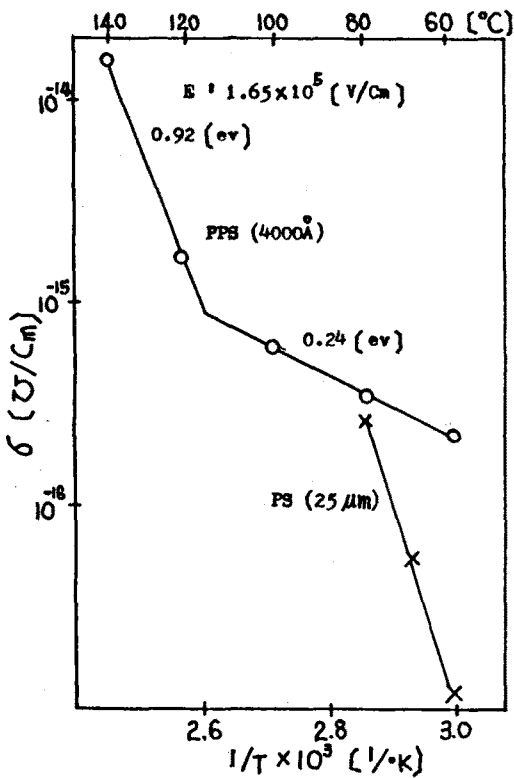


그림6, Arrhenius Plots of electrical conductivity

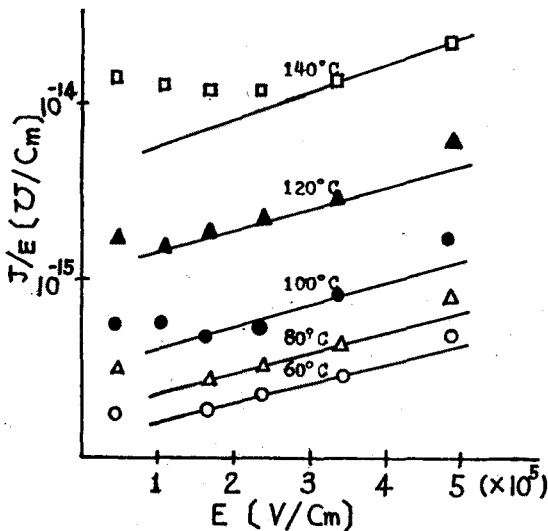


그림7, Poole-Frenkel Plot

1. 결론

- 1) 시간에 따른 전류는 고온도, 고전계에서는 전압이 가 후 단시간내에 전류가 일정치에도달하였고 저온도, 저전계에서는 전류가 시간이 지남에 따라 계속 감소하는 경향을 보였다.
- 2) PPS 박막은 PS 필름 보다 활성화에너지가 작았으며 고전계 전도 기구에 의한 PPS 박막의 전도 기구는

공전하 제한전류형이 지배적인 것으로 나타났다.

3) TSC 측정에서 두 개의 피크가 나타났으며 50°C

부근의 피크는 서로 내부에 트랩된 전하의 방출로 인하여 생긴 것으로 볼수 있으며 120°C 부근의 피크는 TSC의 T_g 부근의 분자쇄의 운동에 의해 기인된다.

참고 문헌

- 1) S. Morita, S. Hattori and Ieda, "Plasma Polymerization and its Application" ISIAT'82, 6th Symposium, 253.
- 2) Jerome Goodman, "The Formation of Thin Polymer Films in the Gas Discharge", J. poly. Sci. Vol XLIV, ISSUE 144(1960)
- 3) M. Minumi, H. Kobayashi et al, "Morphology of Plasma-polymerized ethlene" J. Appl. Phys, Vol 44, No.10, october, 1973
- 4) S. Nakamura, T. Murata, G. Sawa, "Dielectric properties of plasma polymerized styrene film" J. Appl. Phys, Vol 54(12), December. 1983
- 5) M. Ieda, "electrical conduction and carrier traps in polymeric materials, "IEEE . Trans. EI, Vol. EI-19 No.3, June 1984
- 6) Teruo Miyamoto and Kyoichi Shibayama, "Free-Volume model for ionic conductivity in polymers" J. Appl. Phys, Vol. 44, No. 12, December 1973
- 7) 이 덕 출외 2, "플라즈마 중합법에 의한 유기박막의 성장기구에 관한 연구", 대한전기학회 논문지, Vol.36, No.29(1987)
- 8) 이 덕 출외1, 플라즈마 중합법에 의한 유기박막의 유전특성에 관한 연구", 대한전기학회 논문지, Vol.36, No.4 (1987)
- 9) 일본전기학회, "유전체 현상론", (1976) P.P 220 - 241
- 10) 동경화학동인, "플라즈마 중합" (1986) P.P 129 - 212