

창립
40주년학술대회
논문 87-H-20-11

플라스마중합 PPMMA의 유전특성에 관한 연구

박종관^o 박재윤 박상현 이덕출
인하대 인하대 경남대 인하대

The study on the dielectric properties of plasma-polymerized methyl methacrylate (PPMMA)

Jong-kwan Park^o Jae-Youn Park Sang-Heun Park Deok-Chool Lee
Inha Univ Inha Univ Kyoungnam Univ Inha Univ

ABSTRACT

The dielectric loss (tanδ) and the capacitance (C) of the PPMMA(plasma-polymerized methyl methacrylate) films were measured in the frequency range of 1KHz — 5MHz at 25°C. The effects of the oxidation and the heating and the plasma treatment for tanδ and C of PMMA were investigated.

Dielectric loss of PPMMA films was increased with the oxidized products like CO and OH. As candidates for their origin the existence of low molecular moieties and free radicals in the PPMMA, and the crosslinking made by the heating and plasma treatment have been considered.

1. 서론

유기 모노머 가스 중에서 글로우방전을 일으켜서 유기 고분자 박막을 성장시키는 방법을 플라스마중합법 또는 글로우방전 중합법이라 한다. 이러한 플라스마중합법에 의해 형성된 고분자 박막은 곡률이 거의 없고, 기판에의 전착력이 우수하며, 박막의 두께를 쉽게 조절할 수 있다. 또한 중합의 화학적 중합법에 의한 박막에 비해 내열성, 내마모성 및 내약품성등 여러가지 좋은 특징을 가지고 있어서 반도체소자의 보호막, 다층구조 LSI의 층간절연막 콘덴서용 유전체, 고체 윤활막, 반투막, 광매코미막 등으로의 이용을 위한 연구가 널리 수행되고 있다.

그러나 플라스마중합법은 글로우방전 중에서의 이온, 원자, 라디칼, 활성화된 여기분자등 활성종의 생성과정과 이들 활성종의 견송과정및 중합과정이 매우 복잡하며, 중합된 박막에는 저분자량성분 이라든가 자유라디칼이 잔류하여 박막의 안정성에 영향을 주고 있다는 것이 알려져 있다. 따라서 분자나 고체구조 등에 의한 물

성이나 이것에 특히 민감한 관계를 갖는 유전특성의 기구 해석에 관해서는 아직 불명확 점이 많이 남아있는 실정이다.

본 연구에서는 유전재료및 절연재료의 응용을 위한 기초연구로서 PPMMA 박막을 제조하고 플라스마 중합막의 유전안화 현상을 조사함과 하였다. 우선 중합된 박막의 표면상태를 조사, I.R. spectrum의 분석 등을 통해서 고분자박막의 일반적인 성질을 살펴 보았으며 유전안화의 측정에 있어서는 산화의 영향과 열처리등의 영향을 키고 관찰하였다. 그리고 이들 측정결과를 검토하여 플라스마중합 유기박막의 유전특성의 기구를 조망하고 박막의 안정성및 유전적 성질의 개선방법을 모색하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 실험에서는 교류 방식의 무전극형을 채택하였으며 사용한 플라스마 중합장치의 개략도는 그림 1과 같다.

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

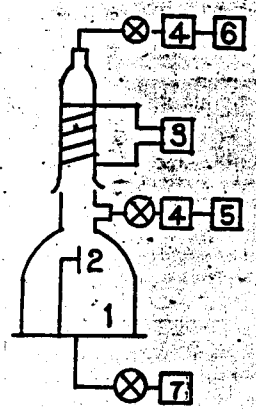


그림 1. 장치의 개략도

전원으로는 13.56MHz(1kW)의 고주파전원을 사용하였으며 진공증축은 일본 OKANO제 KS 실험진공계(10^{-6} Torr)를 사용하였다. 그리고 미증반 모노머가 로라티퍼프의 오일을 휘손시키는 것을 막기 위해 cold tap 을 제거 설치하였다. 또한 가스 유입부에는 니들밸브와 유량계(일본 KUS-ANC 과학기기 제작소)를 사용하여 가스의 유량을 조절하여 유입하였다.

2-2. 시료 제작

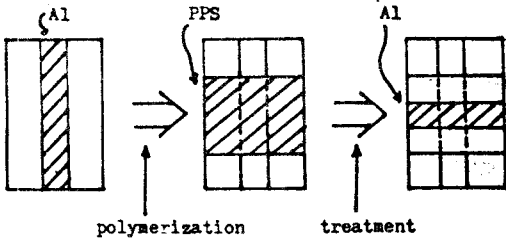


그림2. 시료 작성 순서

- 1) 그림2.와 같이 유리기판 위에 하부전극으로 Al을 진공증착하여 반응기 내부에 고정시킨다.
- 2) 드라이아이스로 모노머를 냉각시킨 상태에서 반응관과 모노머 용기를 10^{-6} Torr 정도로 배기하여 잔류수분을 제거한다.
- 3) 배기계를 차단하고 모노머 가스와 Ar 가스를 유입시키고 진공을 4 Torr 정도로 유지시키면서 증축을 행한다.
- 4) 증축이 끝난후 산화 및 열처리등을 행한후 상부전극으로 Al을 하부전극과 직교하게 진공증착하고 측정한다.

2-3. 측정

PPMMA 박막의 상태 및 분자구성을 알아보기 위해 NaCl cell 에 박막을 작성하여 I.R. spectrum을 JASCO - A202 적외선분광기로 측정, 분석하였다.

유전완화현상을 알아보기 위한 정전용량(C) 및 유전정접(tan δ)의 측정에는 LF Impedance analyzer (U.S.A Hewlett packard, 4192A)를 사용하였으며, 상온에서 주파수를 1kHz - 5MHz 의 범위에서 측정하였다. 측정용 시료로는 미처리 상태의 PPMMA 외에도 대기중에서 산화시킨 것과 열처리한 것을 제작하여 비교, 검토하였다.

3. 실험결과

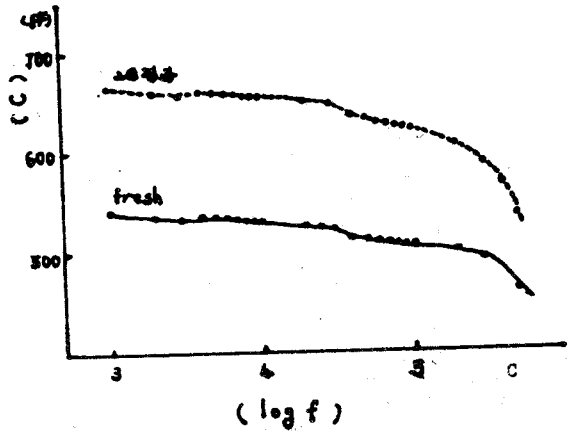


그림3. 대기중 노출한 PPMMA 의 주파수-C 특성

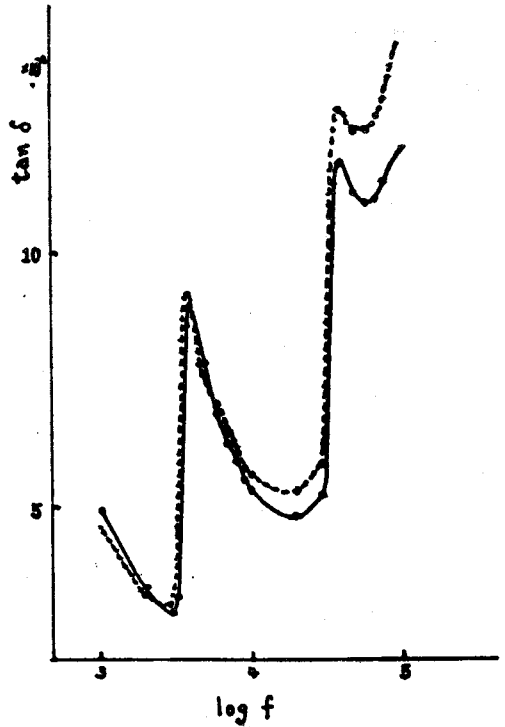


그림3. 대기중 노출한 PPMMA 의 주파수-tan δ 특성

4. 결론

미처리 상태의 플라즈마중합 유기박막은 대기중에 노출할 경우에 $\tan \delta$ 가 증가한다. 일반적으로 PPMMA박막이 대기중에 노출되는 경우에 PPMMA보다 그 유전적 특성이 큰 영향을 받는다는 것을 알수있고 이렇게 PPMMA박막이 산화영향을 받는 것은 박막에 잔존하는 라디칼과 저분자성분에 기인된 것으로 보인다. 하지만 이를 없애버릴 경우에 저분자성분과 잔류 라디칼이 더욱 가교결합 되므로서 안정되고 감소된 $\tan \delta$ 및 정전용량의 값을 얻을수 있기 때문에 없애버린 후과가 PPMMA의 유전특성을 개선할수 있음을 제시한다.

참 고 문 헌

- 1) T. Hiroi, O. Nakada : Japan. J. Appl. Phys. 7, 112 (1968)
- 2) P. White, Electrochem. Tech. 4, 468 (1966)
- 3) G.W.Hill, Microelectron. Reliability. 4 109 (1965)
- 4) B.Chapman ; Glow discharge process, a.Willey (1980)
- 5) P.J.Ozawa ; "Organic thin film capacitor" IEEE Trans. Vol.2, 112 (1969)
- 6) J.R.Hollahn, et al ; Thech. and Appl. of Plasma Chemistry A. Willey (1976)
- 7) R.P.Auty, R.H.Cole, Journ. Chem. Phys. 20, 1309 (1952)
- 8) B.Waldie and G.Farnell ; Sympodium processings, ISPC-5, 1,2, Edinburgh Scotland (1981)
- 9) J.Goodman ; "Theformation of thin polymer films in the gas discharge", J. Polym. Sci., 44, 551 (1960)
- 10) R.Liepins, et al ; "Organic coating" Plastic Chem., 40, 175 (1975)
- 11) 이덕출외 "유기가스중 고주파 글로우방전에 관한 연구" 대한전기학회지 Vol.34, No.9,
- 12) 일본전기학회, "유전체현상론", (1976) P.P 220 - 241
- 13) 동경화학동인, "플라즈마중합" (1986) P.P 129 - 212