

플라즈마 중합된 Poly- $\alpha$ -methylstyrene 박막(I)

\*박 상현\* 이 취중\* 한 상우\*\* 임 영훈\*\* 이 덕출\*\*\*  
 \*경남대학교 전기공학과 \*\*충남대학교 전기공학과 \*\*\*인하대학교 전기공학과

Poly- $\alpha$ -methylstyrene Films by Plasma Polymerization(I)

Sang-hyun Park\*, Chwi-cwung Lee\*, Sang-ok Han\*\*, Young-hoon Lim\*\*, Deok-chool Lee\*\*\*  
 \*Kyung-nam Univ., \*\*Chung-nam Univ., \*\*\*In-ha Univ.

## Abstract

A new gas-flow type reactor for plasma polymerization was developed to synthesize functional polymer, which enhances the reaction of radicals activated in discharge.  $\alpha$ -Methylstyrene was used for the polymerization, which are known as starting monomers for the polymer with degradating characteristics. The molecular structure and molecular weight distribution of the polymers were studied.

## 1. 서 론

플라즈마중합의 제어성을 향상 시키기 위하여, 여러가지 방법에서 연구되어 왔다. Buzzard등은 Faraday Cage의 외부에서 방전을 유지하고, 레디칼 또는 활성화된 중성종만을 cage내에 확산시켜 중합을 개시하여 선형 쇠상 고분자(Linearly Chained Polymer)를 형성하였다는 보고가 있었다. 우리들은 지금까지 기능성 고분자 형성에 gas-flow형 반응기를 사용해 왔다. 그러나 이와같은 반응기에서 중합된 고분자는 가교되어 레지스터 박막으로서는 특성이 제한되어 왔다.<sup>1-5)</sup>

따라서 우리들은 모노머의 분해를 가능한 적게하기 위하여 종래의 gas-flow형 반응기를 개량하였다. 새로운 반응기로 Poly- $\alpha$ -Methylstyrene박막을 형성하고, IR, GPC, Py-GC의 측정으로, 형성된 박막의 특성을 조사 하였다.

## 2. 실험

새로이 고안된 gas-flow형 반응기는 그림 1과 같고, 개선된 점은 다음과 같다. 가능한 낮은 전력으로 방전을 안정시키기 위하여 방전전극을 hermetic seal을 사용하여 방전에 노출 시켰다. 이온 입자들이 방전 영역으로부터 반응 영역으로 유입하는 것을 가능한 적게하기 위하여 유리 노즐 대신에 Si노즐을 사용 하였다. 반응기 내의 레디칼을 증가 시키기 위하여 캐리아 가스로서는 Ar과 CH<sub>4</sub>의 혼합가스를 사용 하였으며, 방전전압은 13.56 MHz의 고주파 전원을 사용 하였다. 모노머의 증기는 캐리아 가스 방전의 downstream 영역에 도입 되었으며, 중합된 고분자는 냉각수로 냉각되고 downstream에서 멀리 떨어져 있는 기판위에 축적되었다. 모노머 증기의 유량은 모노머 증기를 유입하였을 때 압력증가를 측정하여 계산하였고, 캐리아 가

스의 유량은 mass flowmeter를 사용하여 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

고주파 전력 20W, 반응관 압력 0.2torr, 캐리아 가스로서 Ar유량 1.0 $\sim$ 2.0 sccm과 CH<sub>4</sub> 유량 1.0 sccm의 혼합가스, 모노머 유량 0.8 $\sim$ 1.0 sccm으로 형성된 PP $\alpha$ -MS(Plasma Polymerized Poly- $\alpha$ -Methylstyrene)성장률은 0.2 $\sim$ 0.3  $\mu$ m/hr가 되었다. 캐리아 가스로서 Ar과 CH<sub>4</sub>를 혼합가스로 사용한 박막은 대부분 벤젠과 아세톤에 용해되었다. 그러나 같은 조건에서 Ar가스만을 캐리아 가스로 사용한 박막은 벤젠 또는 아세톤에 완전히 용해되지 않았다. 따라서 Ar과 CH<sub>4</sub>의 혼합가스를 캐리아 가스로 사용하는 경우, 가교가 적은 PP $\alpha$ -MS 박막을 얻을 수 있다. 그림 2는 방전 전력 20W, 반응관압력 0.2torr에 고정하고 Ar유량과 모노머 유량을 변화 시켰을 때 중합된 박막의 IR스펙트라이다. 그림 2의 (a), (b), (c)를 비교하면, 캐리아 가스에 CH<sub>4</sub>를 혼합한 경우, 3400 CM<sup>-1</sup>과 1700 CM<sup>-1</sup>부근의 피크가 대단히 감소하고, 전반적으로 피크가 예리하게 되었다. 특히 700 CM<sup>-1</sup>, 762CM<sup>-1</sup>의 aromatic = CH와 2962 CM<sup>-1</sup>의 CH<sub>3</sub>피크가 증가 하였다. 이는 캐리아 가스에 CH<sub>4</sub>를 혼합하면 페닐기의 개환이 적어지고, 가교가 적은 박막이 중합 됨을 의미한다. 그러나 반응기에서의 leak가 원인인 1700CM<sup>-1</sup>과 3400CM<sup>-1</sup>의 피크가 감소하는 이유는 확실하 알 수 없으나, CH<sub>4</sub>가 분해되어 CH<sub>3</sub>로 될 때 생긴 H의 영향으로 추정된다.

그림 3은 그림 2의 (a), (b), (c)샘플의 분자량 분포를 조사하기 위하여 GPC(Gel Permeation Chromatography)법으로 조사한 것이다. 이 때 용제는 THF(Tetrahydrofuran)를 사용 하였다. 캐리아 가스에 CH<sub>4</sub>를 혼합한 박막은 gel을 발생하지 않았지만, 혼합하지 않는 박막은 gel이 발생되어, No.5어과지로 gel을 제거 시켰다. CH<sub>4</sub>를 혼합한 박막의 평균분자량은 240, 2800, 45000인 것으로 나타났다. 3개의 피크가 나타나는 이유는 확실히 알 수 없지만, 분자량분포는 반응메카니즘에 의존한다고 생각 되어 진다. 또 반응메카니즘이 단순하다면, 단지 1개의 피크만이 나타나겠지만, 3개의 피크가 있다는 것은 3종류의 반응메카니즘이 존재한다고 추정 되어진다. 따라서 다음과 같은 모델이 고려될 수 있다.

첫째, 제일 적은 분자량은 dimer이고, 기상에서 반응하여 형성된 것이다.

둘째, 두 번째의 분자량은 기판위에 흡착된 dimer가 기판에서 중합된 고분자이다.

Column: 7.5mm(I.D.) X 120cm, 10000Å - G2000Å  
 Temp.: 40.5°C(Oven), 10°C(Detector)  
 Carrier: Tetrahydrofuran  
 Pressure: 1500/cm<sup>2</sup> flow 1.0ml/min  
 Detector: RI X32, 100mV  
 Chart speed: 1mm/min

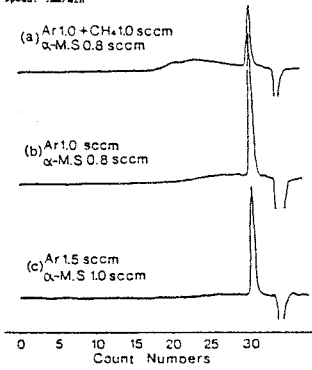


Fig.3 GPC spectra of plasma-polymerized  $\alpha$ -methylstyrene films at different flow rate of carrier gas and monomer, but constant RF power 20W, pressure 0.2torr and substrate temp. room temp.. One treated samples (a), (b) and (c) were generated gel parts, so gel parts were removed by No.5 filter paper.

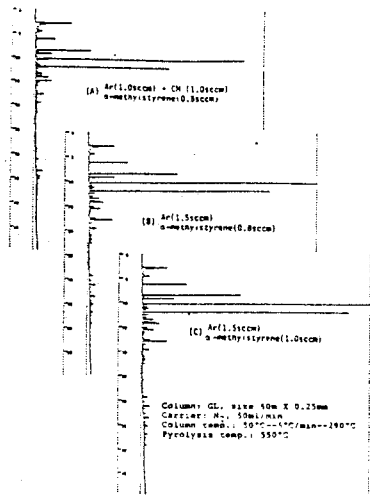


Fig. 4 Chromatograms of pyrolysis products of plasma polymerized  $\alpha$ -methylstyrene films at different flow rate of carrier gas and monomer, but constant RF power 20W, pressure 0.2torr and substrate temp. room temp..

Table 1 Relative intensity of main peaks.

Component	A	B	C	
low boiling point	11.0%	7.9%	6.3%	—
toluene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	2.8%	4.5%	4.4%	<chem>Cc1ccccc1</chem>
ethylbenzene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	6.0%	8.1%	7.9%	<chem>CCc1ccccc1</chem>
styrene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub> )	2.0%	2.6%	2.7%	<chem>C=Cc1ccccc1</chem>
cumene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	23.1%	23.5%	24.3%	<chem>CC(C)c1ccccc1</chem>
alpha-methylstyrene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> )	15.0%	17.2%	18.1%	<chem>C=C(C)c1ccccc1</chem>
recovery factor	18.0%	21.0%	24.0%	

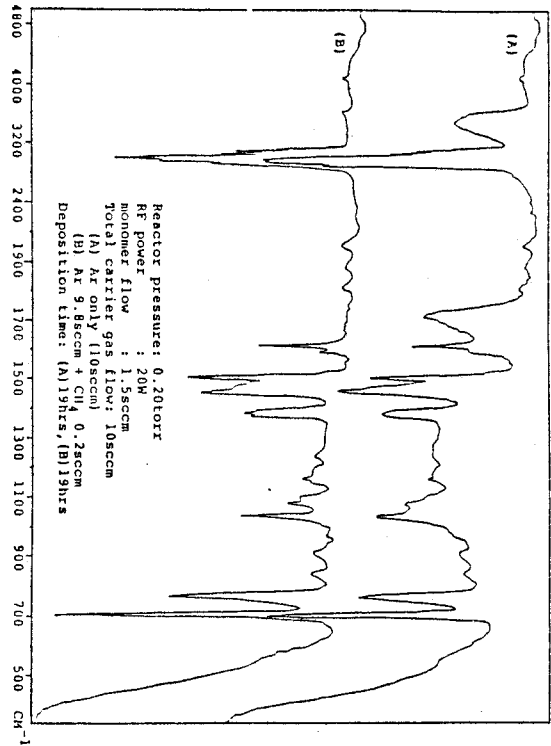


Fig.5 IR spectra of plasma polymerized  $\alpha$ -methylstyrene films deposited on NaCl substrate.

셋째, 세 번째의 제일 큰 피크의 분자량은 중합분자가 방전으로부터 조사등에 의하여 막 형성 후 중합된 것으로 생각된다.

그림 4는 그림 2의 (a), (b), (c) 샘플의 구조적인 특성을 조사하기 위하여 Py-GC (Pyrolysis-Gas Chromatography)를 사용하여 얻어진 pyrogram이다. 이 때 사용된 캐리어가스는  $N_2$ 가스이고, 열분해 온도는  $550^\circ C$ 로 하였다. 표 1은 그림 4의 pyrogram에서의 주된 피크의 상대강도를 나타낸 것이다. Ar 캐리어가스에  $CH_4$ 의 유량이 많기 때문에 활성종의 에너지가 낮게되어, PP- $\alpha$ -MS 박막내에 결합되지 않은 저분자량 분자가 상대적으로 많은 것으로 생각되어진다. 또 toluene, ethylbenzene, styrene 및 cumene 성분은 Ar 캐리어 가스에  $CH_4$ 를 혼입한 경우가 혼입하지 않은 경우보다 적게 나타났다. 그러나  $\alpha$ -MS의 회수율은  $CH_4$ 를 혼입한 경우가 적게 나타났지만, 이는 저비점성분이 상대적으로 많기 때문인 것으로 생각된다. 따라서  $CH_4$ 의 유량을 조절하면 저비점성분을 줄이고,  $\alpha$ -MS의 회수율을 증가시킬 수 있을 것으로 생각된다.

그림 2, 3, 4의 결과를 검토한 결과, Ar 캐리어가스에  $CH_4$ 를 혼입하는 경우가 PP- $\alpha$ -MS 박막내에 가교를 줄일 수 있으나, 저비점성분이 많기 때문에 이를 개선하기 위하여서는 캐리어가스 유량을 증가시키고  $CH_4$ 의 농도를 적게 하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 따라서 그림 5는 반응관압력 0.2torr, 고주파전력 20W, 모노머유량 1.5sccm 및 캐리어가스유량 10sccm (Ar 98% +  $CH_4$  2%)로 하여 중합된 PP- $\alpha$ -MS 박막의 IR 스펙트럼이다. 그림 2의 (a)와 비교하면 박막의 구조가 많이 개선된 것을 추측할 수 있고, 개선된 박막의 GPC 및 Py-GC의 분석은 다음에 보고하고자 한다.

4. 결 론

모노머의 분해를 최소화 시키기 위하여 설계된 새로운 반응기를 사용하여 poly- $\alpha$ -methylstyrene 박막을 중합하였다. 중합된 PP- $\alpha$ -MS 박막을 IR, GPC, Py-GC로 분석을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 캐리어 가스에 소량의  $CH_4$ 를 혼입 함으로써 가교가 매우 적은 PP- $\alpha$ -MS 박막을 얻을 수 있다.
- 2) 캐리어 가스에 소량의  $CH_4$ 를 혼입 함으로써 leak에 의한 산소의 영향을 줄일 수 있다.
- 3) GPC 분석에 의하면 새로운 반응기의 중합메커니즘은 고가치가 존재한다.

References

- 1) S. Morita, J. Tamano, S. Hattori and M. Ieda, "Plasma polymerized methylmethacrylate as an electron beam resist," *J. Appl. Phys.*, Vol. 51(7) pp. 3938-3941, July 1980.
- 2) S. Morita, S. Hattori et al., "Plasma Polymerized Resist and Plasma Etching Development in a Vacuum Lithography" *Kobunshi-ronbunshu*, 38(10) pp. 657-664, 1981.
- 3) M. Hori et al., "Plasma-Polymerized Dry(0)Developable Resist for Synchrotron Radiation Lithography" *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 134(3) pp. 707-711, 1987.
- 4) P.D. Buzzard, D.S. Soong and A.T. Bell, "Plasma Polymerization of Tetrafluoroethylene in a Field-Free Zone" *J. Appl. Polymer Sci.*, Vol. 27, pp. 3965-3985, 1982.

5) T. Tashiro et al., "Effect of the Carrier Gas on Plasma Polymerization by Gas Flow Type Reactor" 7th Symp. on Plasma Process, Jan. 24-27, 1990.

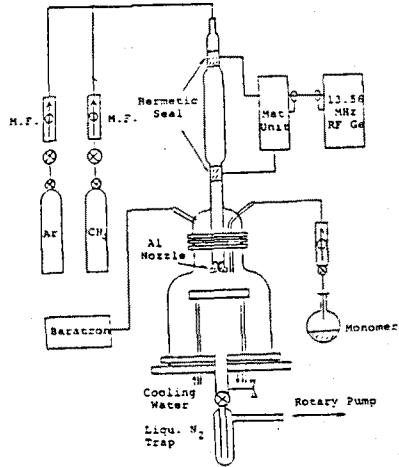


Fig.1 Scheme of the deposition system.

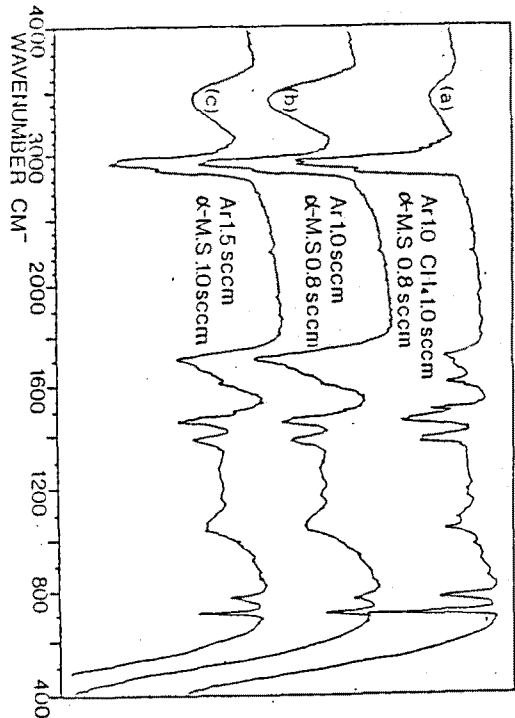


Fig.2 IR spectra of plasma-polymerized  $\alpha$ -methylstyrene films on NaCl substrate deposited at different flow rate of carrier gas and monomer, but constant RF power 20W, pressure 0.2torr and substrate temp. room temp..

- (a) carrier gas : Ar 1.0sccm +  $CH_4$  1.0sccm,  $\alpha$ -methylstyrene : 0.8sccm
- (b) carrier gas : Ar 1.0sccm  $\alpha$ -methylstyrene : 0.8sccm
- (c) carrier gas : Ar 1.5sccm  $\alpha$ -methylstyrene : 1.0sccm