

플라즈마 중합된 MST 박막의 전기적 특성에 관한 연구

김성오^{*}, 박복기^{**}, 한상욱^{***}, 박종관[#], 박구범[#], 이덕출[#]

* 인하대학교, ** 전북산업대학교, *** 충남대학교, # 유한전문대학

A Study on the Electrical Properties of Plasma Polymerized MST Films

S. O. Kim^{*}, B. k. Park^{**}, S. O. Han^{***}, J. K. Park[#], G. B. Park[#], and D. C. Lee[#]

* Inha Univ., ** Chonbuk Sanup Univ., *** Choongnam Nat'l Univ., # Yuhan col.

ABSTRACT

MMA-Styrene-Tetramethyltin(MST) thin films were fabricated by plasma polymerization method, and their electrical properties were confirmed by IR and GPC. The electrical conductivity increased with increasing temperature, and the adsorption current hardly appeared.

The high-field electrical conduction mechanism is the electronic one such as schottky, and the activation energy is about 1.1 eV.

1. 서 론

본 연구는 습식성막법에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있는 건식성막법 중에 플라즈마 중합법을 이용하여 박막을 제작하고 전기적 특성을 조사하였다. 플라즈마 중합법은 분위기가스 중에서 유기 및 무기 모노머를 플라즈마에 노출시켜 박막을 생성시키는 방법으로 저온 플라즈마 혹은 글로우 방전 중합법이라고 한다.^[1]

플라즈마 중합법은 종래의 일반적인 중합법에 비하여 개시제가 필요 없고, 기상으로부터 신속, 균일하게 중합막을 작성할 수 있으며 저온 플라즈마 상태에서 반응을 일으키기 때문에 고온에서 불가능한 공정, 특히 반도체 공정 중에서 열로 인한 Al의 여러 가지 문제점들을 극복할 수 있다. 플라즈마 중합법에 의해 제작된 유기박막은 비정질이며 편광이 거의 없고 높은 가시광과 높은 가교 구조 결합을 하고 있어^[2~6] 내열성, 내약품성 및 내마모성이 뛰어나며 마이크로

일렉트로닉스, 태양에너지 산업, VLSI 층간 절연, 반도체 소자의 보호막, 센서용 박막 및 광학용 박막 등의 응용 개발에 활용되고 있으며, 최근에는 반도체 공정중의 리소그래피용 레지스트 박막으로의 응용을 위한 많은 연구가 진행되고 있다.^[7, 8]

2. 실험 및 측정

플라즈마 중합막의 제작은 방전부 양단 외부에 탄소전극이 부착된 내정전결합형을 사용하였다.^[9] 방전 전력을 공급하기 위한 전원으로는 13.56 [MHz]을 사용하는 RF Plasma Generator (AUTO 전기, Model ST-500, Range: incident 600 [W] reflected 150 [W])를 사용하였고 전원과 방전부 사이에는 매칭 시스템 (Load Coupler LC-1000)을 연결하여 양측의 임피던스 매칭을 이루어 주었다.

방전을 일으키는 캐리어 가스로는 Ar 가스를 사용하였고 그 유입량은 유량조절시스템(Model RO-28, Tylan USA)과 유량계 (Model FC-280, Tylan USA)로 조절하여 방전부로 유입하였다. 제작된 박막의 구조분석은 Nicolet사의 FT-IR의 스펙트럼을 관찰하였으며, 전기적 특성조사를 위한 전도전류틀 전류계 (Takeda Riken, TR8461)로 측정하였고, 그 구성은 기록계(Rika denki), 직류전압원(Takeda Riken, TR300C) 항온조로 구성되었다.

중합막의 분자구조를 분석하기 위해 KBr 기판위에 박막을 제작하였다. 그리고 중합막의 전기전도 특성을 측정하기 위한 조건은 온도 20~125[°C], 전계 10²~10⁴ [V/cm]에서 측정하였으며 전류값은 10분후에 나타난 값으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PP(MST)박막의 적외선 분광 스펙트럼을 플라즈마 중합조건에 따라 나타낸 것이다. 방전에너지에 따라서는 피이크의 변화가 거의 없으나 압력에 따라서 피이크의 변화가 심한 것을 알 수 있다. 나타난 피이크들을 살펴보면 CH_2 와 CH_3 를 나타내는 $2800\sim 3000$, $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 에서의 피이크와 $\text{CH}_3\text{-Sn}$ 굽힘 진동을 나타내는 피이크는 1180 과 1215cm^{-1} 로 표시된다. 그리고 방향족 CH인 벤젠고리를 나타내는 피이크는 754cm^{-1} 이다. 이것으로 MST의 고유의 피이크들이 존재하므로 MST 모노머가 고분자화 된 것을 알 수 있다.

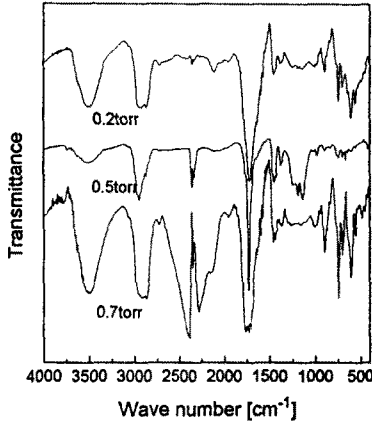


그림1. MST 박막의 FT-IR 스펙트라

그림 2와 3은 플라즈마 중합시 중합조건에 따른 박막의 성장율을 나타낸 것으로 방전에너지가 높아짐으로서 박막의 성장율은 선형적으로 증가하고, 압력이 높아짐으로서 박막의 성장이 둔화되는 것으로 보아 저진공 상태에서는 전자의 평균자유행정이 짧아져 충분한 에너지를 얻지 못한 상태에서 다른 입자들과의 충돌에 의한 에너지손실로 중합이 잘 이루어지지 않아 성장율이 감소한다.^[10]

그림 4는 MST 박막을 SEM에 의해 살펴본 것이다. 역시 불균일한 막이 생성되더라도 이 부분에 전기장이 걸려 높은 가교도를 가지므로서 편축이 거의 없는 상태를 확인 할 수 있다. 분자량분포를 나타내는 것으로는 중량평균분자량과 수평균분자량의 비 (M_w/M_n)이다.^[11] MST박막의 분자량분포를 평가하기 위해서 겔투과크로마토그래피 분석을 통해 얻어진 중량 평균분자량, 수 평균분자량 및 분자량분포의 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

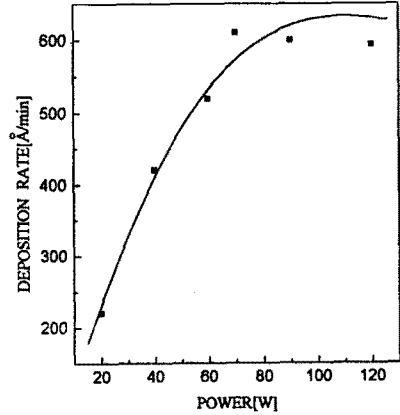


그림2. 방전에너지에 대한 성장율의 변화

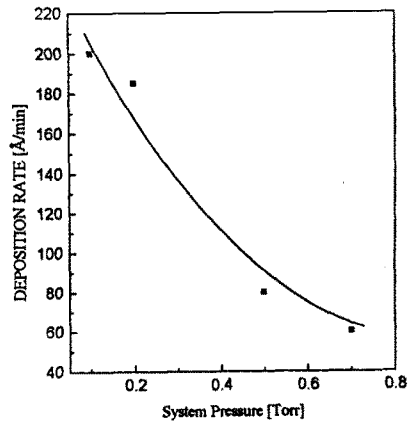


그림3. 압력의 변화에 대한 성장율의 변화

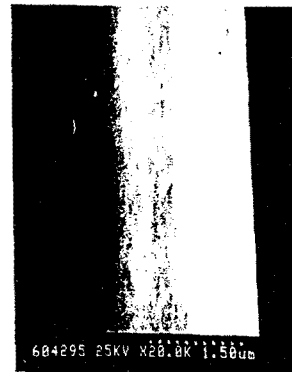


그림 4 MST 박막의 전자현미경사진

중합시의 방전전력	중량평균분자량 (M_w)	수평균분자량 (M_n)	분자량분포 (M_w/M_n)
20[W]	4931.6	1755.0	2.81
30[W]	6340.1	2278.9	2.78
50[W]	7821.1	2539.3	3.08

표 1 방전전력에 따른 MST 박막의 분자량분포

그림 5와 6은 플라즈마 중합한 MST박막의 전기전도기구를 나타낸 것이다. 전도전류는 전압인가후 바로 순시충전전류값에 도달한후 쌍극자들이 전계방향으로 배열하면서 발생하는 흡수전류가 나타나고 있으며 쌍극자들의 배열이 완전히 이루어진후 평형누설전류가 나타나는데 이는 박막내의 결함이나 불순물에 기인한다. 측정온도가 증가하면서 평형누설전류가 증가하며 이 때문에 흡수전류가 작아지고 있음을 알 수 있다. 고전계 전기전도 기구는 전자성 전도의 형태인 쇼트키형으로 나타났다.

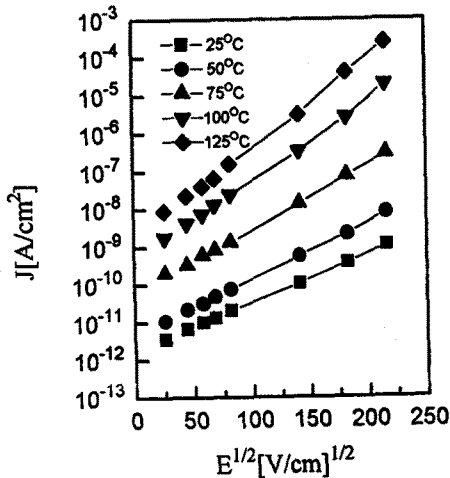


그림 5. 쇼트키형 곡선

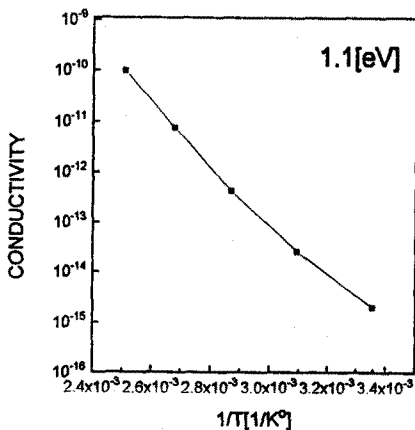


그림 6 MST박막에서 전기전도의 온도의존성

4. 결 론

본 실험에서는 플라즈마 중합법에 의해 제작된 MST 박막의 전기전도 특성에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 박막의 성장은 IR과 GPC로 확인한 결과 고분자임을 확인 하였다. 또한 SEM으로 본 표면상태는 편홀이 거의 없는 조밀한 구조 이었다.
- (2) 고온영역으로 갈수록 전기전도도는 증가하였고, 흡수전류는 거의 나타나지 않았다. 고전계 전기전도 기구는 전자성 전도인 쇼트키형으로 나타났다.
- (3) 아레니우스식을 이용하여 얻어진 활성화에너지는 상당히 높은 약 1.1 eV 정도이었다.

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소에서 수행하는 1995년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

- [1] J. Goodman : "The Formation of Thin Polymer Films in the Gas Discharge", J. Poly. Sci., Vol. XLIV, pp.551-552, 1960
- [2] P. J Ozawa : " Organic thin film capacitor" IEEE Trans. on Parts and materials Packaging, Vol PMP-5, no.2 (1969), pp.112-116
- [3] Y.Tadai, M Ieda et al: "Electronic Conduction in plasma Polymerized p-xylene thin film" J. phys.D: Appl. phys., 17(1984), pp.399-406
- [4] U. Hetzler, Eric Kay : "Conduction Mechanism In Plasma Polymerized Tetrafluorethylene films" J.Appl.phys, 49(11) (1978), pp.5617-5623
- [5] Masayude Ieda: "Electrical breakdown of plasma polymerized styrene thin films" J. J. Appl. pgys. Vol.21, no.3(1982), pp.485-482
- [6] 日本學術振興會 第131委員會 第1會 薄膜 ステール 資料, pp. 99-108
- [7] J.R Hollagan, H. Kobayashi et al : "Low temperature plasma chemistry", pp.77
- [8] W.D. West wood, S. M. Rossmagel, J. J. Cuomo, "Hand-book of Plasma processing technology", Noyes publication, pp.196-228, 1990
- [9] 이덕출의 5인, "플라즈마 중합법에 의해 제작된 폴리스티렌의 레지스트특성 조사", 대한전기학회 하계학술대회 논문집, pp.1400-1402, 1994
- [10] Alfred Grill , "Cold Plasma in Materials Fabrication", IEEE press, pp.3-4
- [11] E.D.Feit and L.E.Stell wayer polym. Eng. Sci. Vol.20. pp. 1058, 1980