

플라즈마 중합법에 의해 제작된 PHENYL ISOTHIOCYANATE 박막의 화학적구조와 광전도 특성

김성오*, 박복기**, 김두석**, 박진교**, 최충석***, 이덕출*

*인하대학교 공과대학 전기공학과

**전북산업대 공과대학 전기공학과

***전기안전시험연구소

The Chemical Structure and Photoconductivity Properties of Thin Films Fabricated by Plasma Polymerization Method

Sung-o Kim*, Bok-kee Park**, Du-Seok Kim**, Jin-Kyo Park**,
Chung-Seog Choi***, Duck-Chool Lee*

*Dept. of Electrical Eng., Inha University

**Dept. of Electrical Eng., Chonbuk San-up University

***Elec. Safety Lab. Research Institute

Abstract - The thin films were obtained by plasma polymerization of phenyl isothiocyanate. Polymerizations were carried out in rf(13.56(MHz)) glow discharge generated in an inter-electrode capacitively coupled gas flow system. It was found that this monomer produces uniform films with a wide range of thicknesses, from hundreds of nanometers to tens of micrometers. The deposition rate appeared to be dependent on the substrate distance from the monomer inlet. The IR data revealed significant decrease in -NCS groups content in the polymer as compared with the monomer spectrum and indicated for the appearance of new absorption bands corresponding to the -CN and C-H aliphatic groups. The soluble fraction by GC was found to be composed of numerous low molecular weight compounds.

1. 서 론

정보통신 및 전자부품 분야에 유기박막이 많이 이용됨에 따라 유기박막이 가지고 있는 성능을 다양화해야 할 필요성이 점차

증가되고 있는 실정이다. 이러한 요청에 따라 새로운 기능을 부여하는 기능재료의 설계 및 합성에 대한 활발한 연구가 수행되고 있다. 기능성박막을 형성하는 방법으로는 진공증착법, CVD법 및 플라즈마중합법등 다양한 방법이 제시되고 있다.[1, 2]

플라즈마 중합법(Plasma Polymerization Method)은 글로우방전 상태에 모노머를 주입하여 기판에 박막을 제조하는 방법이며 플라즈마중합법에 의해 제조되는 고분자 박막은 종래의 화학적 중합법에 의한 막보다도 복잡한 가교 결합으로 구성되어 있어 핀홀(Pinhole)이 없고 내열성, 내마모성 및 내약품성이 우수하다는 보고가 제시되고 있어서 유기박막 제조에 플라즈마 중합법이 많이 이용되고 있다.[3, 4] 그러나 플라즈마중합 박막의 특성 규명을 위한 활발한 연구에도 불구하고 플라즈마중합막이 대단히 강하게 가교되어져 있어 유기용매에 잘 용해되지 않고 소량의 중합량으로 인하여 그들의 구조는 아직도 확실히 규명하지 못하고 있다.

본 연구에서는 고분자 제조시, 가교제로

많이 사용되고 있는 아이소티오시아네이트류중 π -전자들의 비국지화(Delocalization)로 인하여 광전도 특성을 가진 페닐 아이소티오시아네이트(Phenyl isothiocyanate-PITC)를 모노머로 채택하고 고주파 플라즈마에 의해 PITC 박막을 제작한 후 이들 박막의 광학응용을 위해 화학적 구조와 광전도 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 페닐 아이소티오시아네이트 박막(PP-PITC)의 제작

그림 1은 방전부 양단에 탄소전극이 부착된 내정전 결합형 플라즈마 중합장치이다. 이는 RF Plasma Generator(13.56(MHz), AUTO 전기, Model ST-500), 매칭 시스템(Load Coupler LC-1000), 캐리어 가스(Ar)의 유량 조절 시스템(Model RO-28, Tylan USA)과 유량계(Mass Flow Controller, Model FC-280, Tylan USA)로 구성되었다. [5] 이를 이용하여 PP-PITC 박막을 제조하였다. 본 실험에서 플라즈마중합 표준조건은 캐리어가스 유량 4[ml/min], 방전주파수 13.56(MHz), 가스압력 0.1[Torr], 방전전력은 200(W)이었다.

2.2 PP-PITC 박막의 물성 분석

PP-PITC를 구성하는 성분 중에는 클로로포름(CHCl_3)에 가용성인 물질과 불용성인 물질로 분류된다. 구성성분을 분석하기 위하여 가스 크로마토그래피(Gas chromatography)와 질량 분석기[Mass spectrometry] LKB 2091 gas chromatograph-10% OV 101 Column(L=2.7m, id=2mm)]를 사용하였다.

PITC와 PP-PITC의 IR 스펙트럼 분석(Bio-Rad win-IR FTS-165)을 위하여 KBr 기판위에 박막을 제조하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PP-PITC 박막의 중합량

PP-PITC 박막은 중합 표준조건 200(W), 0.1[Torr], 4[ml/min]을 일정히 유지하고 방전시간만을 조절함으로써 박막두께를 수백 나노미터(nanometer)에서 수십 마이크로미터(micrometer)까지 폭 넓게 얻을 수 있었다.

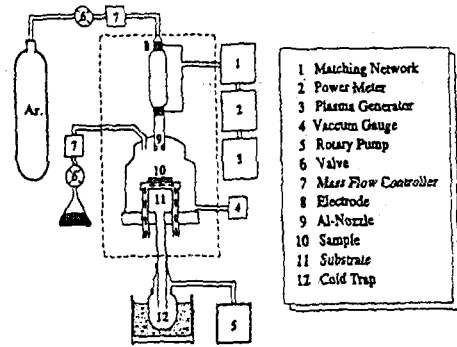


그림 1. 플라즈마 중합장치의 개략도
Fig.1. Schematic diagram of plasma polymerization apparatus.

그림 2는 동일 방전조건 하에서 모노머 주입구와 기판 간의 거리를 변화시켰을 중합물 특성이다. 주입구와 기판간의 거리 L이 10[cm]인 경우가 L=3[cm] 및 L=17[cm]인 경우보다 매우 높은 중합률을 보이고 있다. 그리고 시간이 2분까지는 거의 같은 특성을 나타내고 있으며 이는 반응관에 모노머가 유입됨에 따라 반응관의 압력이 낮아지고 다시 안정상태로 되돌아가기 위한 것으로 L의 효과가 없는 시간으로 생각된다. 그리고 기판의 위치에 따라 중합률이 변화함을 알 수 있었으며 L이 3[cm] 이하의 범위에서는 유성의 생성물, L이 17[cm] 이상의 범위에서는 분말에 가까운 생성물이 각각 얻어졌으며 L이 3~17[cm]의 범위에서는 균일한 막이 형성됨을 알았다.

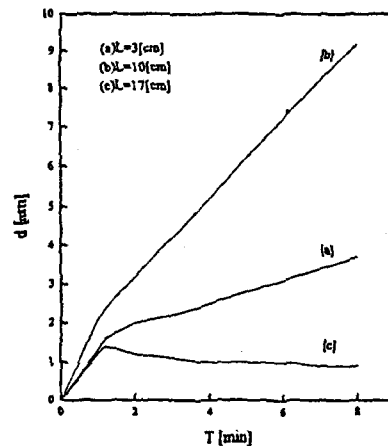


그림 2. 반응관에서 기판의 위치에 따른 PP-PITC막의 시간의존성
Fig. 2. Time dependance of PP-PITC film thickness for different substrate positions in the reactor.

3.2 박막(PP-PITC)의 화학적 구조

그림 3은 모노머 주입구와 기판 간의 거리 L를 변화시켰을 때 PP-PITC 박막을 구성하고 있는 원소 성분함유량을 나타낸다.

L이 증가함에 따라 탄소성분은 급격하게 증가하다가 감소하는 경향이고, 또한 황성분은 급격하게 감소, 수소와 질소성분은 서서히 증가하는 경향이다. 황 성분이 급격히 감소하는 반면에 탄소성분 함유량이 최대치를 나타내는 이러한 특성들로부터 $-N=C=S$ 족이 플라즈마에 의해 강하게 분열되었다는 사실을 알 수 있고 또한 질소성분과 황성분의 특성들로부터는 막이 생성되는 과정에서 질소를 함유한 분자들과 황을 함유한 분자들이 집단적으로 활동하는 것이 아니라 각각 독립적으로 활동한다는 것을 알 수 있다.

그림 4는 PITC 모노머와 플라즈마 중합법으로 제작된 중합막(PP-PITC)의 IR 스펙트럼 특성을 나타낸다. PITC의 스펙트럼의 경우 $3100[\text{cm}^{-1}]$ 피크는 CH 신축진동이며, $2000 \sim 1700[\text{cm}^{-1}]$ 에서의 4개의 약한 피크는 페닐(C_6H_5)기, $2160[\text{cm}^{-1}]$ 피크는 C=N 신축진동, $2050[\text{cm}^{-1}]$ 피크는 $-N=C=S$ 기, $650[\text{cm}^{-1}]$ 피크는 S-CN 신축진동을 나타낸다. 그런데 PP-PITC의 스펙트럼에서는 PITC의 스펙트럼에서 볼 수 없는, C-H 지방족 결합을 나타내는 새로운 피크가 $2900[\text{cm}^{-1}]$ 에서 나타나

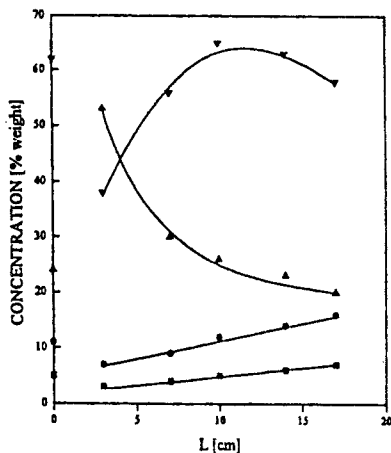


그림 3. 모노머 주입구로부터의 거리에 대한 막의 구성원소 함유량: (▼)탄소, (▲)황, (●)질소, (■)수소.

Fig. 3. Polymer film composition contents as function of the distance from monomer inlet: (▼)carbon, (▲)sulfur, (●)nitrogen, (■)hydrogen.

고 있다. 또한 PITC에서 $-N=C=S$ 기를 나타내는 $2050[\text{cm}^{-1}]$ 의 흡수 피크가 PP-PITC에서는 $2200[\text{cm}^{-1}]$ 피크로 변위하여 나타났다. 이는 아이소티오시아네이트기가 플라즈마로 인하여 변환하였음을 나타내며, 또한 C-H 지방족 피크의 출현($2900[\text{cm}^{-1}]$)과 $1600, 1400$ 그리고 $1000[\text{cm}^{-1}]$ 에서 방향족 피크들이 넓어진 것도 플라즈마에 의해 변환하였다는 좋은 증거이다. 그림 5는 PP-PITC막 구성성분중 CHCl_3 에 가용성인 성분과 불용성인 성분의 IR 스펙트럼이다. 이 스펙트럼들은 그림 4의 PITC의 스펙트럼과는 확연히 다른 특성을 나타내고 있는데, CHCl_3 에 가용성인 성분의 스펙트럼에서는 $N=C=S$ 기를 나타내는 $2200[\text{cm}^{-1}]$ 피크가 감소했을 뿐만이 아니라 다른 피크들을 볼 때 플라즈마에 의해 완전히 변환하지 못했음을 알 수 있다. CHCl_3 에 불용성인 성분의 스펙트럼에서는 흡수 피크들이 넓어진 것으로부터 플라즈마에 의해 방향족 물질들이 강하게 분열하여 고분자로 생성되었다는 것을 알 수 있다. 이렇듯이 PP-PITC에서는 PITC에서 볼 수 있는 피크 뿐만이 아니라 새로운 피크들이 관측되므로 PP-PITC가 생성될 때 플라즈마에 의해 새로운 화학결합과 재결합이 일어나고 있음을 알 수 있다. [6, 7, 8]

PP-PITC는 CHCl_3 에 가용성인 성분과 불용성인 성분으로 이루어지고 각각의 구조가 다를 수 있다. 가용성인 성분을 가스 크로마토그래피(GC)에 의해 분석한 결과를 표 1에 나타낸다. 가스 크로마토그래피에 의한 분석 결과로부터 CHCl_3 에 가용성인 성분들은 저분자량을 가진 성분들임을 알 수 있다. 이러한 저분자량을 가진 생성물들을 형성시키는 반응들은 고분자(PP-PITC)를 형성시키는 반응들과 매우 비슷할 뿐만 아니라, 고분자를 형성시

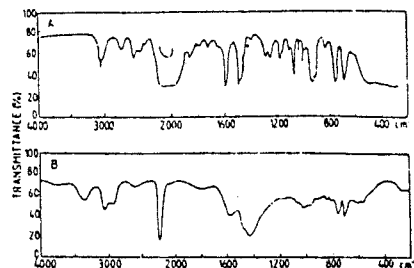


그림 4. PITC 모노머(A)와 PP-PITC막(B)의 스펙트럼.

Fig. 4. IR spectra of PITC-monomer(A) and PP-PITC film(B).

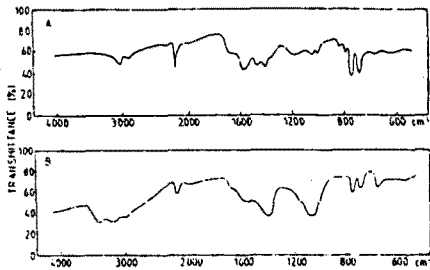


그림 5. PP-PITC막 중에서 클로로포름에 가용성인 성분(A)과 불용성인 성분(B)의 IR 스펙트라.

Fig. 5. IR spectra of soluble in CHCl_3 fraction(A) and insoluble fraction(B) of PP-PITC thin films.

키는 기본단위를 나타내므로 PITC가 플라즈마에 의해 어떠한 형태로 변화하여 PP-PITC로 형성되었는가를 나타내는 중요한 증거이다. 즉 GC-MS 분석으로부터 우리가 연구에 초점을 맞춘 박막형성 과정과 중합막의 구조, 그리고 광학특성에 영향을 미치는 황성분의 제어가 가능하다는 사실에 주목해야 한다.

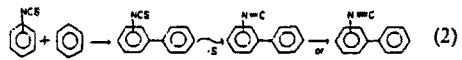
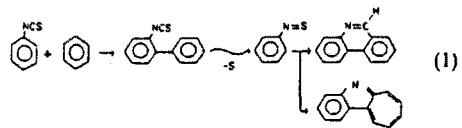
분자식	분자량	λ (nm)				이성화도 (%)	구조
		3	7	10	14		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$	110	①→
$\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$	124	②→
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NS}$	138	③→
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NS}$	136	④→
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	142	⑤방향족 비만충
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	142	⑥→
C_{10}H_8	154	⑦→
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	156	⑧→
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}$	178	⑨→
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}$	184	⑩→
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2$	186	⑪→
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$	218	⑫→
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	228	⑬→
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$	238	⑭→
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NS}$	243	2 방향족
$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$	270	17 방향족
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$	286	17 방향족-CN-H
?	470	방향족

표 1. PP-PITC막 중에서 가용성인 성분의 저분자량.

Table 1. Low - molecular weight identified in soluble fraction of PP-PITC thin films.

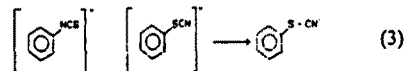
분자량이 110, 124, 135, 154, 179, 184, 218, 228인 경우의 합성물에서는 기존의 참고문헌 데이터(9,10)와 비교하였을 때 그들의 질량 스펙트라와 잘 일치한다. 그리하여 합성물들의 특성들에 대하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

1. GC-MS에 의해 제시된 합성물들의 구조적 PITC가 플라즈마에 의해 분열하여 $\phi\text{-NCS}\cdot$, $\text{CN}\cdot$, $\phi\cdot$ 과 같은 라디칼을 포함한 분자들을 형성하는 증거이며 라디칼들의 재결합과 플라즈마 내에서 중성분자들을 포함한 분자들의 반응은 표 1에서 보듯이 저분자량을 가진 생성물들의 형성을 잘 설명해 주고 있다. 예를들면 $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ 의 이성체 형성이다.



2. 상대적으로 티오펜올(thiophenol)과 디설파이드(disulphide) 함유량에 비하여 소량인 비페틸(biphenyl)과 디페닐 설파이드(diphenyl sulphide)는 페닐 티오시아네이트로 되기 위해 필요한 여기된 PITC 분자들의 이성화를 야기한다. 이 과정은 분자 내에서 빠르게 이루어지며 고도의 반응성을 가진 티(thiyl)과 나이트릴(nitryl) 라디칼들로 되는 티오시아네이트 분자와도 깊은 관련이 있다.

플라즈마에서 이성화는 분자 하나의 과정들이다. 여기된 페닐 티오시아네이트 분자들의 빠른 분해는 활동적인 여러 가지의 반응들을 야기한다. 반응(3)은 저분자량을 가진 생성물의 형성에서 주요한 초기 과정들 중의 하나이다.



3. 표 1에서 높은 황 함유량을 가진 합성물들은 반응관의 초기 부분에서 생산되는데 그림 3에서 보면 거리가 멀어질수록 30wt% S 보다 많은 양을 가지지 못했다. 이는 황이 재료 안에 원소나 폴리설파이드 형태로 이미 존재하는 것으로 해석된다. 황을 나타내는 $470(\text{cm}^{-1})$ 의 약한 피크가 고분자 막에서 추출된 카본 디설파

이드에서는 관측 된다는 것이 이를 뒷받침 한다.

4. PP-PITC막 중에서 가용성인 성분 중에서 분자량이 124와 142인 두 개의 지방족 합성물들은 플라즈마에 의한 방향족 물질들의 분열로 판명되며 개환(open ring) 성분들은 강하게 가교되어져 불용성인 고분자로 생성되므로 추출물에서 발견할 수가 없다.

4. 결 론

PITC 모노머를 사용하여 플라즈마 중합막(PP-PITC)을 만들고, 그의 화학적 구조와 전기적 특성들을 분석한 결과를 다음과 같이 요약한다.

(1) 플라즈마에 의한 모노머 변환의 초기적 상황은 모노머로부터 황원자가 제거되어지는 반응과 킬과 나이트릴 라디칼이 빠르게 형성되어지는 결과인 이성화를 가진다. 방향족성이 파괴되어지는 반응은 고분자 형성에 크게 기여한다.

(2) 박막의 구성이 반응관에서 기판의 위치에 따라 강하게 의존함을 나타내는데 $L=10$ (cm)에서 얻어진 박막이 가진 균일하게 얻어졌다.

(3) PP-PITC 박막의 분석과 저분자량을 가진 생성물들의 구성들은 모노머가 플라즈마에 의해 변환되어 박막이 되는 메카니즘을 이해하는데 유익한 정보를 제공하므로 앞으로 플라즈마 중합 박막을 제작하여 특성들을 연구할 때 플라즈마 조건들을 조절하는데 상당한 도움을 줄 것으로 기대된다.

[참고문헌]

[1] 이덕출외 4인, "플라즈마중합법에 의한 폴리스티렌의 분자구조제어 및 레지스트 특성조사", 대한전기학회 논문지, 제45권 3호, pp. 438~443, 1996. 3.

[2] D. P. Kerm, P. J. Coane, and T.H.P. Chang, "Practical aspect of microfabrication in the 100nm region", Solid State Technol., Vol. 27, No. 2, pp. 127, 1984.

[3] W. D. Westwood, S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, "Handbook of plasma processing technology", Noyes publication, pp. 196~228, 1990.

[4] L. F. Thompson, L. E. Stillwagon & E. M. Doerries, J. Vac. Sci.

Technol., Vol. 15, No. 3, 1978.

[5] 이덕출외 5인, "플라즈마중합법에 의해 제작된 폴리스티렌의 레지스트 특성조사", 대한전기학회 하계학술대회 논문집, pp. 1400~1402, 1994.

[6] H. Yasuda, "Plasma polymerization", Academic press, New York, 1985.

[7] K. Jesh, J. E. Bloor, and P. L. Kronick, J. Polym. Sci. A-1, Vol. 4, pp. 1487, 1966.

[8] L. F. Thompson and K. G. Maychan, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 16, pp. 2317, 1972.

[9] E. Stenhagen, Ed., Registry of Mass Spectral Data, Wiley, New York, 1974.

[10] Katalog Sokrashtshiennykh Mass-Spiektrow-Izd. Nauka, Novosybirsk, 1981.