

플라즈마 중합 MMA의 誘電特性 改善에 관한 연구

A Study on the Improvement of the Dielectric Properties
of Plasma Polymerized Methyl Methacrylate

李 德 出* · 朴 球 範**

(Duck-Chool Lee · Goo-Bum Park)

요 약

플라즈마중합 메틸메타아크릴레이트(PPMMA) 박막의 유전특성인 誘電正接($\tan \delta$)과 정전용량(C)을 관측하고 酸化와 열처리 및 플라즈마처리로 인한 PPMMA의 $\tan \delta$ 와 C의 변화에 대하여 연구하였다.

측정온도 25°C, 측정주파수 1KHz에서 1MHz의 범위에서 PPMMA 박막은 CO와 -OH같은 산화물의 생성으로 인하여 $\tan \delta$ 와 C는 증가하고, $\tan \delta$ 는 측정주파수 내에서 피이크를 형성한다. 이는 PPMMA내에 잔류하는 低分子量 성분과 자유라디칼의 존재와 공기중에서의 산화가 그 원인이라 할 수 있다.

본 연구에서는 PPMMA박막의 열처리 및 플라즈마처리를 하여 저분자량 성분과 라디칼을 제거하고 산화를 방지하여 박막의 유전특성을 개선하였다.

ABSTRACT

The dielectric loss($\tan \delta$) and the capacitance(C) of the plasma polymerized Methyl Methacrylate films were measured in the frequency range of 1KHz-1MHz at 25°C. The effect of the oxidation, annealing and plasma treatment for $\tan \delta$ and C were investigated.

Tan δ and C of PPMMA films increased with generating polar groups like CO and -OH, and the small peaks appeared in the dielectric loss curves. This results are caused by the low molecular moieties, free radical in the PPMMA, and oxidation.

In this paper the low molecular moieties, free radical and polar groups were reduced by the annealing and plasma treatment, so that the dielectric properties of PPMMA films were improved.

* 인하대학교 전기공학과

이 논문은 1988년도 文敎部지원 韓國學術振興財團의 자유광모과제 학술조성비에 의하여 研究되었음.

1. 序 論

高分子薄膜 제조법으로써 유기모노머 가스 중에서 글로우放電에 의해 생성되는 低溫플라즈마를 이용한 플라즈마重合法¹⁾은 Linder와 Davis²⁾에 의해 탄화수소의 중합이 행해진 이후 활발한 연구가 행해져 왔다.

플라즈마 重合法은 放電下의 電界로부터 높은 에너지를 받은 전자가 中性分子에 충돌해서 이온, 電子, 라디칼, 活性상태의 분자등 活性種을 생성하고 이들 活性種의 복잡한 반응에 의해 생성물의 일부가 高分子物質로 되는 반응이며³⁾ 종래의 화학적 重合法에 비해 氣相으로부터 신속·균일하게 重合膜을 작성할 수 있으며 低溫플라즈마 상태에서 화학반응을 일으키기 때문에 高溫에서 견딜 수 없는 기관에서도 重合이 가능하다는 특징을 가지고 있다. 또한 플라즈마重合膜은 기계적, 화학적으로 특이한 성질을 가지고 있어서 새로운 有機高分子薄膜의 작성법으로서 크게 주목되고 있다.⁴⁾

그러나 플라즈마重合法은 플라즈마중의 活性種의 反應이 매우 복잡하고 重合된 薄膜에는 低分子量 성분과 自由라디칼이 잔류하여 薄膜의 안정성에 영향을 주고 있다는 것이 알려져있다.⁵⁾ 따라서 分子構造나 固體構成 등에 의한 物性이나 이것에 특히 밀접한 관계를 갖는 誘電特性의 機構解析에 관해서는 아직 不明한 점이 많이 남아있는 실정이다.

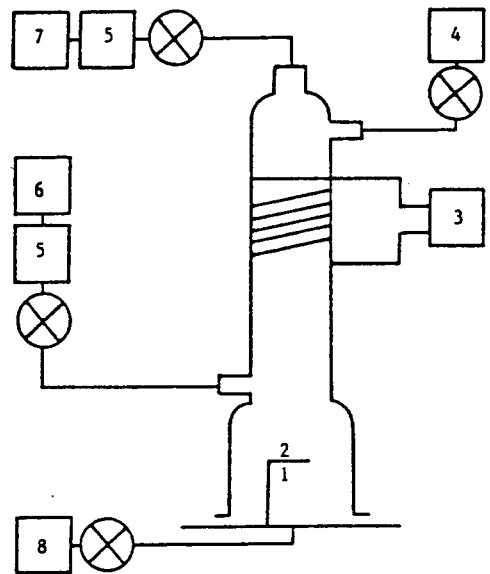
本 研究에서는 誘電材料 및 絶緣材料로의 應用을 위한 기초연구로써 플라즈마重合 메틸메타아크릴레이트(PPMMA Plasma Polymerized Methyl Methacrylate) 薄膜을 제작하고 주로 플라즈마重合膜의 誘電緩和 現狀을 조사검토하였다. 우선 重合된 薄膜의 表面狀

態의 조사, I.R Spectrum의 分析 등을 통하여 高分子薄膜의 일반적 성질을 살펴보았으며, 誘電緩和의 測定에 있어서는 酸化의 영향과 熱處理 및 플라즈마處理 등의 영향을 비교 관찰하였다. 그리고 이들 測定結果를 검토하여 플라즈마 重合有機薄膜의 誘電特性의 機構에 대한 검토를 행하고 薄膜의 安定性 및 誘電的 性質의 改善方法을 모색하였다.

2. 실 험

2-1. 重合膜의 제조

本 研究에서는 제조된 薄膜의 安定性이 양호하고 제조상 유리한 交流方式의 無電極型式을 사용하였으며 이미 보고된 실험장치와 동일하다.⁶⁾ 실험장치의 개략도는 그림1에 나



1. 방전관 2. 기 관 3. 전 원 4. 진공계
5. 유량계 6. 모노머 7. 아르곤 8. 배기계

그림 1. 플라즈마 重合裝置의 概略圖

Fig 1. Schematic diagram of plasma polymerization apparatus.

타내었다. 전원으로서 13.56MHz의 高周波전원을 사용하였고 캐리어가스로 Ar을 流入하였다. 시료로는 日本 純正化學製 純正一級 Methyl Methacrylate를 정제하여 사용하였고 기판으로서 유리기판과 I.R Spectrum 측정용으로 NaCl cell을 사용하였다. 誘電特性을 측정하기 위한 시료의 중합순서는 그림2에 나타

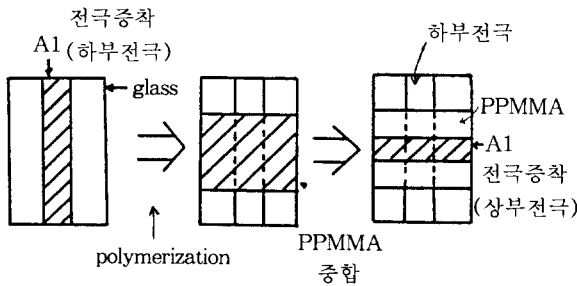


그림 2. 시료의 중합순서

Fig. 2. Formation of specimen for measurement.

내었다. 放電部는 기판삽입용인 직경 70mmφ, 길이 120mmφ의 원통형 下部와 전원인가용인 직경 40mmφ, 길이 350mm의 원통형上部가 서로 연결되도록 하여 Pyrex유리로 제작하였다.

重合膜을 제조하기 위해 로타리펌프와 油擴散펌프를 사용하여 먼저 10^{-4} torr까지 배기하여 잔류하는 불순물을 제거한 후 정제시킨 모노머와 Ar가스를 각각 40cc/min로 反應器에 유입시켜 反應器內의 압력을 1torr로 유지시키면서 전원을 인가하여 重合을 행하였다. 15분간 重合을 행한후 전원 및 가스유입을 차단하고 다시 反應器內部를 10^{-4} torr로 수분간 배기한 후 시료를 꺼내 측정하였다.

2-2 측 정

PPMMA薄膜의 狀態 및 分子構成을 알아보기 위해서 glass기판과 NaCl cell에 薄膜을

作成하고 glass기판에 중합된 薄膜의 表面을 SEM으로 관찰하였으며, NaCl cell에 作成된 薄膜의 I.R Spectrum을 JASCO-A202 赤外線分光器로 測定 分析하였다.

誘電緩和現狀을 알아보기 위한 靜電容量 C 및 誘電正接 $\tan \delta$ 의 測定에는 LCR meter (Japan Ando, AG4303)을 사용하였으며, 常溫에서 周波數를 변화시키면서 測定하였다. 測定用 시료로는 未處理상태의 PPMMA외에도 대기중 노출시킨것과 熱處理 및 플라즈마處理를 통해 狀態를 변화시킨 것도 採擇하여 이에 따른 誘電緩和現象의 變化를 檢討하였다. 이때 중합막의 두께는 약 4000Å이 되도록 重合하여 실험을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. PPMMA의 形態와 I.R Spectrum

플라즈마重合 폴리메틸메타아크릴레이트 (PPMMA) 薄膜의 表面을 SEM으로 1,500배 확대한 것을 사진 1에 나타내었다. 사진에서

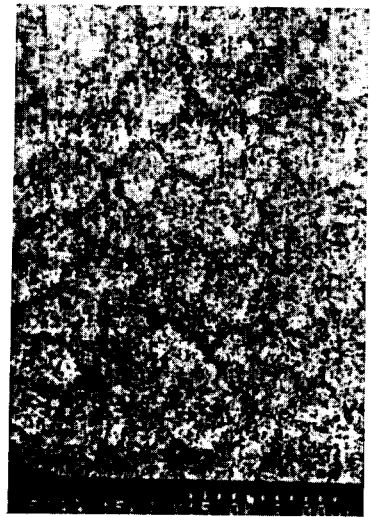


사진 1. PPMMA의 表面
photo 1. Surface of PPMMA.

PPMMA는 편홀이 없고 표면이 상당히 치밀하여 비교적 規則的인 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

NaCl cell에 重合시킨 PPMMA 薄膜의 I.R Spectrum을 종래의 화학적 重合 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)와 비교하여 그림 3에 도시하였다. (a)의 PMMA와 (b)의 PPMMA의 스펙트럼을 비교하면 (b)의 경우 대체로 단순하게 나타나고 있다. 이것은 플라즈마중합과정이 매우 복잡함을 암시하고 따라서 생성된 薄膜이 매우 복잡한 架橋結合構造를 하고 있음을 나타낸다. (b)의 경우 3,000~3,060cm⁻¹의 방향족 CH와 1,600cm⁻¹, 1,450cm⁻¹의 페닐환 C=C 및 906cm⁻¹의 면외 각진동 CH의 흡수가 감소하였다. 여기서 1,450cm⁻¹의 C=C가 감소한 것은 페닐환의 이중결합이 개환되면서 라디칼을 생성하여 重合에 기여한 것으로 볼 수 있다. 그리고 (a)에는 없는 3,400cm⁻¹ 부근의 히드록실기 OH와 1,500cm⁻¹ 부근의 CH₂의 생성을 볼 때 모노머分子的 -OCH₃에서 H가 떨어져 나오면서 라디칼을 형성하고 이때 H는 反應器內的 잔류하는 산소와 결합하여 OH를 형성하는

것으로 생각되며 이 OH는 H-O-H 형태로 존재하는 수분의 형태인 것으로 고찰된다. 한편 PPMMA에는 이러한 히드록실기와 1,740cm⁻¹ 부근의 카아보닐기와 같은 酸化物 極性基가 존재하는데 이러한 極性基가 誘電的 성질에 영향을 주고있다고 생각된다.

3-2. 酸化의 영향

대기중에 각각 5日, 20日 동안 노출시킨 PPMMA와 重合직후의 PPMMA에 대한 靜電容量 C 및 誘電正接 tan δ의 주파수특성을 그림4와 그림5에 도시하였다. 그림4의 tan δ 곡선은 전반적으로 配向分極에 의한 分散의 과정이며, 4×10⁴Hz와 4×10⁵Hz 부근의 피크는 각각 메틸기와 酸化物에 의한 것으로 생각된다. 대기중의 노출시간이 길어지면 그림4에서 보는바와 같이 tan δ는 커지며, 靜電容量도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이렇게 tan δ 및 C값이 증가하는 경우의 I.R Spectrum을 조사한 결과 1,740cm⁻¹ 부근의 카아보닐(C=O)과 3,400cm⁻¹ 부근의 히드록실(-

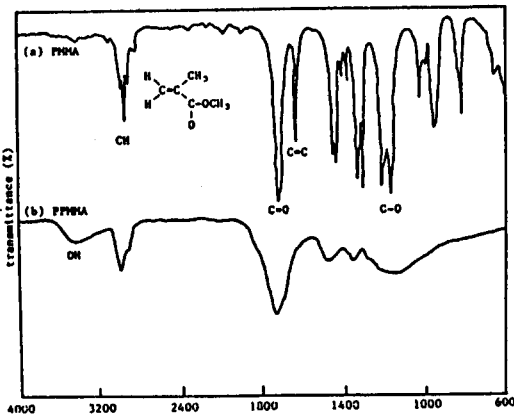


그림 3. PMMA와 PPMMA I.R Spectrum
Fig 3. I.R.Spectrum of PMMA and PPMMA.

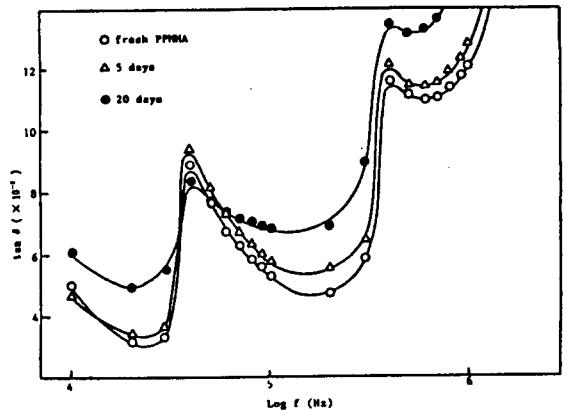
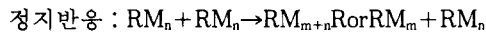
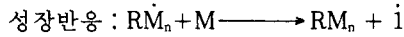
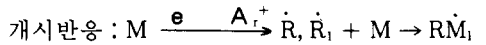


그림 4. 대기중에 노출한 PPMMA의 주파수-tan δ 특성
Fig 3. Freq. vs tan δ of PPMMA exposed to air.

OH)의 흡수가 증가하고 있다.

여러가지 處理시료의 I.R Spectrum을 그림6에 나타내고 있는데 PPMMA가 쉽게 酸化된다는 것과 酸化에 의해 PPMMA의 C 및 tan δ가 증가됨을 알 수 있다.

일반적으로 高分子의 酸化란 主鎖 -CH₂-가 酸化에 의하여 CO(carbonyl), -OH(hydroxyl), -COOH(carboxyl), -CHO(aldehyde) 등을 형성하는 것으로 이렇게 생성된 酸化物은 雙極子로 작용한다. 그런데 PPMMA의 경우에는 단시간의 대기노출에 의해서도 쉽게 酸化되는데 이는 플라즈마重合時 高分子의 重合過程인



등이 공존하는 상태에서 重合이 중지되므로 작성된 薄膜중에 低分子量成分과 라디칼이 많이 잔류하는 結果이다.⁷⁾ 다시말해 薄膜에 잔류하는 라디칼이 쉽게 산소와 結合하여 酸化物을 생성하고 이것이 雙極子로 작용하여 誘電率과 誘電損을 증가시키는 것으로 볼 수 있다.

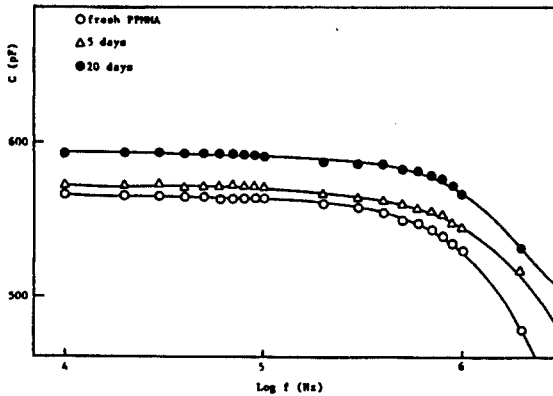
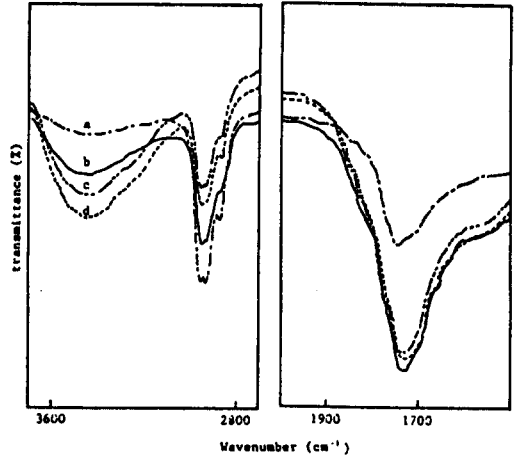


그림 5. 대기중 노출한 PPMMA의 주파수-C특성
Fig 5. Freq vs C of PPMMA exposed to air.



a : 진공중 열처리 b : Fresh PPMMA
c : Ar 플라즈마 처리 d : 대기중 노출

그림 6. 각 시료의 I.R. Spectrum

Fig 6. I.R. Spectrum of various specimen.

3-3. 熱處理이 영향

PPMMA에 잔류하는 低分子量成分 및 잔류 라디칼의 제거를 목적으로 또한 高温에서의 熱에 의한 상태의 변화를 알아보기 위하여 熱處理를 하였다. 熱處理는 眞空熱處理와 氣中熱處理로 나누어 200°C에서 10분간 행하였다. 熱處理한 시료를 주파수를 변화시키면서 tan δ와 C를 측정된 결과를 그림7과 그림8에 나타내었다. 진공중에서 熱處理한 시료의 C는 전반적으로 낮아지고 안정한 값을 나타내지만 공기중 熱處理한 시료의 값은 커지고 불안정함을 나타내고 있다. 또한 진공중 熱處理한 시료의 tan δ 곡선에서 피크값이 상당히 감소하였다. 이와같이 C 및 tan δ의 값이 熱處理 분위기에 따라 차이가 있는 것은 공기중에서 熱處理를 할 때 酸化가 진행된 결과로 생각된다. 즉, 진공중에서 熱處理한 시료에서는 薄膜중의 低分子量分子의 高分子化 내지는 自由라디칼의 중발과 더불어 架橋되

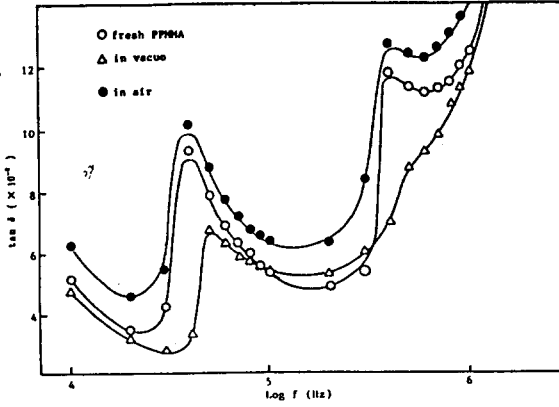


그림 7. 열처리한 PPMMMA의 주파수-tan δ 특성
Fig. 7. Freq. vs tan δ of PPMMMA treated by annealing.

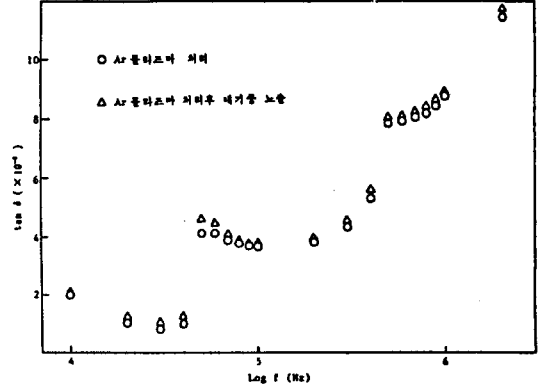


그림 9. 플라즈마 처리한 PPMMMA의 주파수-tan δ 특성
Fig. 9. Freq. vs tan δ PPMMMA treated by plasma.

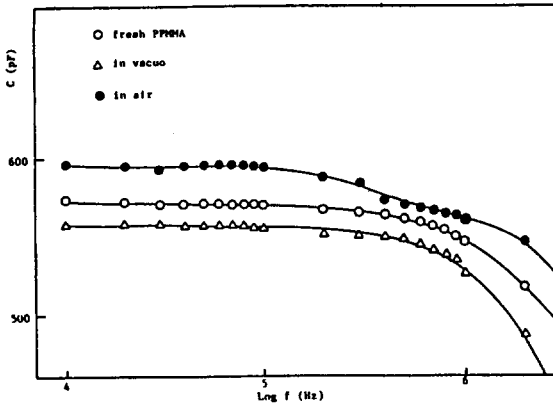


그림 8. 열처리한 PPMMMA의 주파수-C 특성
Fig. 8. Freq. vs C of PPMMMA treated by annealing.

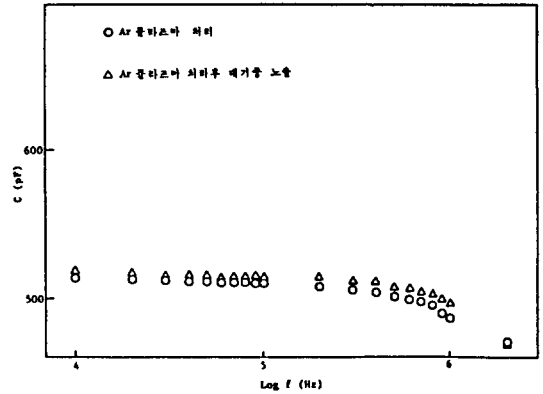


그림 10. 플라즈마 처리한 PPMMMA의 주파수-C 특성
Fig. 10. Freq. vs C of PPMMMA treated by plasma.

여 $\tan \delta$ 는 감소하지만 공기중에서 熱處理한 시료는 酸化에 의해 CO와 OH를 생성하여 이것이 $\tan \delta$ 를 증가시키는 원인이라고 생각된다. C값에 대해서는 配向에 기여하는 雙極子는 低分子量 分子의 自由라디칼에 의해 형성되기 때문에 진공중 加熱로 인한 低分子量 分子의 감소에 의해 比誘電率이 감소하는 것

으로 생각된다. 따라서 주로 比誘電率의 감소에 의해 C가 감소하는 것으로 고찰된다.

3-4. 플라즈마처리와 架橋의 영향

플라즈마重合된 薄膜을 反應器에서 꺼내기 전에 反應器의 내부를 10^{-4} torr로 배기한 후 Ar플라즈마로 5분간 처리하였다. 이렇게 플라즈마처리한 시료의 측정 결과와 플라즈마

처리후 다시 酸化처리한 시료의 측정결과를 그림9와 그림10에, 그리고 공기중 熱處理한 시료의 측정결과를 그림11과 그림12에 나타내었다. 플라즈마처리한 PPMMA의 $\tan \delta$ 와 C값이 전반적으로 낮아지고 $\tan \delta$ 의 피이크도

상당히 완화되어 플라즈마처리에 의하여 PPMMA의 誘電的 성질을 개선할 수 있음을 알 수 있다. 이는 重合의 에너지源인 플라즈마가 잔류하는 低分子量 成分을 高分子化시키고 또한 重合된 高分子의 分子鎖를 開환하여 不規則한 架橋結合 망상구조를 형성시킨 결과라고 보여진다. 또한 플라즈마처리한 시료는 대기중의 노출이나 熱處理를 하여도 $\tan \delta$ 나 C값이 거의 영향을 받지않고 있다. 이것은 플라즈마처리에 의하여 薄膜의 표면이 복잡하게 架橋되어 대기중 산소의 침입이 어렵게 된 결과라고 생각된다. 그러나 플라즈마 처리의 경우 플라즈마에너지는 薄膜의 표면을 架橋할 뿐 아니라 分子鎖를 깨뜨려 라디칼을 더욱 많이 생성시킬 수도 있으므로 기체의 선택이나 제반 放電條件 등에 관하여 좀더 명확한 연구가 이루어져야 할 것이다.

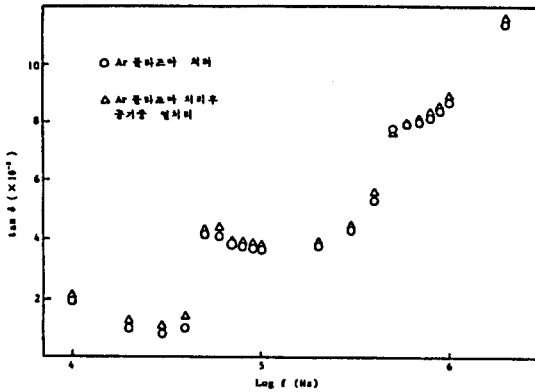


그림 11. 플라즈마 처리한 PPMMA의 주파수- $\tan \delta$ 특성

Fig 11. Freq. vs $\tan \delta$ of PPMMA treated by plasma.

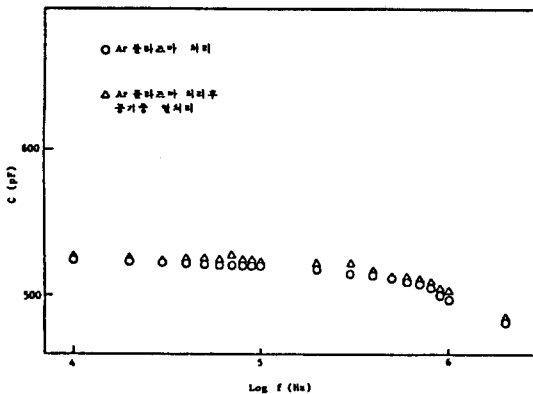


그림 12. 플라즈마 처리한 PPMMA의 주파수-C 특성

Fig 12. Freq. vs C of PPMMA treated by plasma.

4. 결 론

- (1) 未處理상태의 플라즈마重合膜은 잔류하는 자유라디칼의 영향으로 쉽게 酸化되어 雙極子모멘트를 갖는 酸化物 極性基인 카아보닐 및 히드록실을 생성하며 이에따라 $\tan \delta$ 와 C값이 증가한다고 생각된다.
- (2) 플라즈마重合膜에 잔류하는 라디칼과 低分子量成分은 진공중 熱處理 및 플라즈마處理에 의하여 증발 또는 高分子化하게 되며 플라즈마처리된 重合膜은 표면이 高度로 架橋되어 酸化되지 않는 경향을 보이고 있다.
- (3) 플라즈마처리 및 眞空熱處理에 의한 C의 안정화 및 $\tan \delta$ 의 감소가 이루어졌으며 이를 통하여, 誘電材料 및 絶緣材料의 性能改善을 이룰 수 있다고 생각된다.

하지만 이들 처리에 있어서 제반조건과 정확한 기구의 규명이 요구된다.

참 고 문 헌

- 1) J. Goodman; *J. polym. Sci*, **44**, 551(1960)
- 2) E. G. Linder, A. P. Davis; *J. Phys, Chem.*, **35**, 3649(1984)
- 3) 野村興雄; “플라즈마化學” 日本工業新聞社(1931)
- 4) 日本學術振興會薄膜第131委員會: “薄膜
 ハンドブック” オーム社(1984)
- 5) Keiichi Ohno et al ; *J. J. Appl. phys.* **22**. (4) 636(1983)
- 6) 李德出 外; 대한전기학회논문지, **36** 29~35(1987)
- 7) 長田義仁 外; “플라즈마重合”, 東京化學東人(1986)

(1990년 1월 30일 접수)