

플라즈마 중합법에 의한 헥사메틸디실록산 박막의 전기적 특성

Electrical Properties of Plasma Polymerized Hexamethyldisiloxane Thin Film

이상희 · 이덕출

(Sang-hee Lee, Duck-Chool Lee)

Abstract

Plasma polymerized hexamethyldisiloxane thin film was fabricated by employing an inter-electrode capacitively coupled type apparatus under the following conditions : carrier gas flow rate of 11 sccm, reaction pressure of 0.1 torr, discharge frequency of 13.56 MHz and discharge power of 30~90 W. Polymerization rate of thin film fabricated at the discharge power of 90 W is 32.5 nm/min. Relative dielectric constant and dielectric loss tangent of thin film shows 3.2~3.8 and $2.6 \times 10^{-3} \sim 4.51 \times 10^{-3}$ respectively in the frequency range of 1 kHz~1 MHz. As the annealing temperature is increased, the relative dielectric constant gradually decreases while the dielectric loss tangent increases. The current density increases gradually with increasing annealing temperature and electric field. The electric conduction of the hexamethyldisiloxane thin film shows Schottky effect.

Key Words : plasma polymerization, hexamethyldisiloxane, relative dielectric constant
dielectric loss tangent, Schottky effect

1. 서론

플라즈마 중합법은 일반적인 화학적 중합법에 비해 제조공정이 간단하고, 제작된 박막의 절연성, 접착성, 균일성 및 화학적·물리적 안정성이 우수하여 주로 응용 분야를 중심으로 폭넓게 연구되어오고 있다[1]. 이러한 플라즈마 중합법으로 지난 수 십년간 연구된 대부분의 고분자는 유기 고분자였다. 석유 화학 산업에서 싼 가격으로 얻을 수 있는 유기 고분자는 전기적 및 화학적으로 많은 특징을 가지고 있음은 사실이나 매우 낮은 온도와 같은 극한 상황에서는 유연성을 유지하지 못하며 높은 온도에서 장시

간 가열에 의해 분해되고 또한 의학분야에 적합한 고분자들이 발견되지 않고 있는 등의 단점을 가지고 있다.

따라서 고분자의 화학구조에서 탄소 원자를 무기 성분으로 대체함으로써 유기 고분자의 장점은 그대로 유지하면서 단점을 극복하고자 한 것이 유기금속 화합물이다. 많은 유기금속 화합물중 유기실리콘 화합물이 안정되고 우수한 성질을 나타내므로 많은 연구가 이루어지고 있다[2]. 유기실리콘 화합물은 광학적 응용, 기체 분리막, 표면 보호막, 의용 재료 및 고분자 표면재질 등 다양한 분야의 응용을 위한 목적으로 연구되어지고 있다[3,4]. 그러나 이러한 응용 분야의 연구 이전에 기능성을 나타내기 위한 플라즈마 중합 박막의 제조기술 확립과 중합 박막의 특성에 대한 연구가 선행되어야 할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 유기실리콘 화합물 중에서 헥사메틸디실록산(Hexamethyldisiloxane, HMDSO)

인하대학교 전기공학과
(인천광역시 남구 용현동 253 인하대학교,
Fax : 032-863-5822
E-mail : diamondcvd@orgio.net)
2000년 11월 3일 접수, 2000년 12월 22일 심사완료

을 단량체로 선정하여 플라즈마 중합법으로 고분자 박막을 제조하고 전기적 특성의 변화를 측정하여 분석하였다.

2. 실험

플라즈마 중합장치는 내정전결합 유동가스형이다. 중합막의 성장을 위한 기판은 슬라이드 글라스(Superior, 76×26mm)를 사용하였다. 기판 표면에 있는 불순물을 제거하기 위하여 크로머지 용액($H_2SO_4 <100cc> + K_2Cr_2O_7 <5.5g>$)에 약 20분간 담근 뒤, 아세톤과 증류수에서 각각 20분간 2회씩 초음파로 세척하고, 100℃에서 충분히 건조한 뒤 사용하였다. 상부전극과 하부전극은 알루미늄을 진공증착하여 사용하였다.

캐리어가스는 아르곤을 사용하였으며, 방전조건은 캐리어가스 유량 11 sccm, 반응 압력 0.1 torr, 방전 주파수 13.56 MHz로 하였다.

플라즈마 중합막의 두께측정을 위해 α -step 200(AJU EXIMINC)을 사용하였다.

유전율은 임피던스 분석기(Impedance analyzer, Hewlett packard, 4192A LF)로 정전용량을 측정한 후 계산되었고, 유전정점은 임피던스 분석기를 이용하였다. 측정값들은 교류주파수 인가 후 1분 후에 나타난 값으로 설정하였다. 방전전력의 변화에 따른 효과를 알아보기 위해 방전전력을 30~90 W까지 변화시키며 박막을 만든 후 측정하였고, 열처리 효과를 알아보기 위하여 박막을 제작한 직후 대기중 상온에서 125℃까지 변화시키며 열처리한 후 측정하였다.

전도전류는 전류계(Electronic Picoammeter, Takeda Riken, TR8461)로 측정하였으며, 전계는 $10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ V/cm를 인가하여 전계 의존성을 보았고, 전류값은 전계를 인가한 다음 10분 후에 나타난 값으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유전특성

HMDSO 모노머로부터 플라즈마 중합법으로 제작된 플라즈마 중합 헥사메틸디실록산(PPHMDSO) 박막의 방전전력 변화에 따른 중합특성을 그림 1에 나타내었다.

방전전력이 증가하면 반응 에너지가 증가함에 따라 중합율이 증가되는 것으로 볼 수 있다. 플라즈마 중합시 방전전력을 30~90 W로 변화시키면서 각각

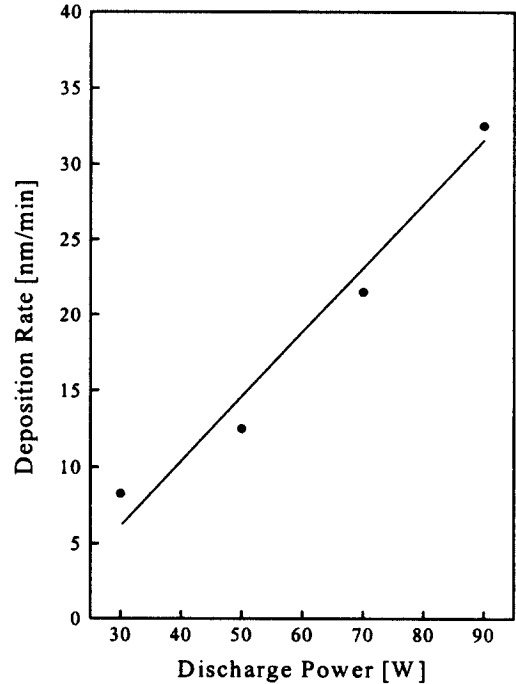


그림 1 방전전력에 따른 중합률

Fig. 1 Deposition rate at various discharge power

제작한 박막의 주파수-비유전율, 유전정점을 그림 2에 나타내었다. 주파수가 100 kHz이하에서는 비유전율과 유전정점이 거의 일정하나 그 이상이 되면 급격히 증가한다. 또한, 방전전력을 증가시켜 시료를 제작하면 비유전율은 증가한다. 이는 높은 방전전력에서 제조한 중합 박막일수록 고에너지의 입자들에 의하여 박막이 더욱 조밀하게 형성되며 불안정한 요소로서 작용하는 잔류라디칼 등의 성분감소로 인하여 비유전율이 증가되는 것으로 생각된다.

유전정점은 방전전력 증가에 따라 감소하는 경향이이며 1 MHz에서 급격한 증가를 보인다. 이것은 쌍극자 배향분극에 기인하는 현상으로 쌍극자 배향분극이 1 MHz의 주파수에서 제대로 회전하지 못하며, 주위의 원자와 분자들과의 마찰로 인해 유전정점이 증가하는 것으로 생각된다. 1 kHz~100 kHz범위에서는 동일 방전전력으로 제조된 박막의 유전정점은 비슷한 값을 나타내고 있으므로 주파수의 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다.

플라즈마 중합막에 잔류하는 저분자량 성분 및 잔

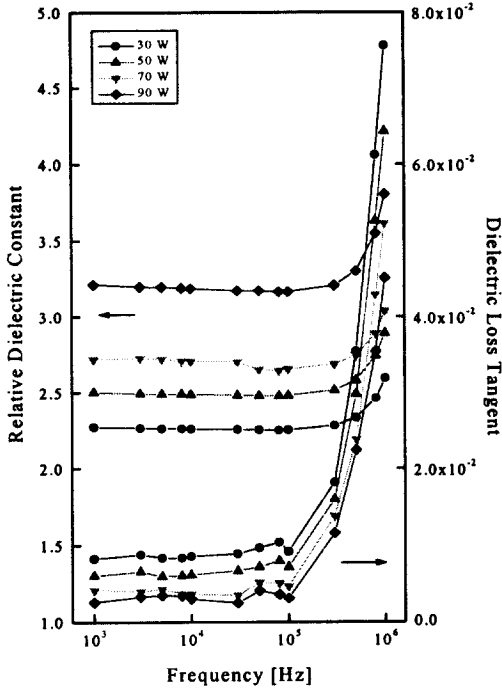


그림 2 방전전력에 따른 박막의 ϵ_r 과 $\tan \delta$
 Fig. 2 ϵ_r and $\tan \delta$ of thin films at various discharge power

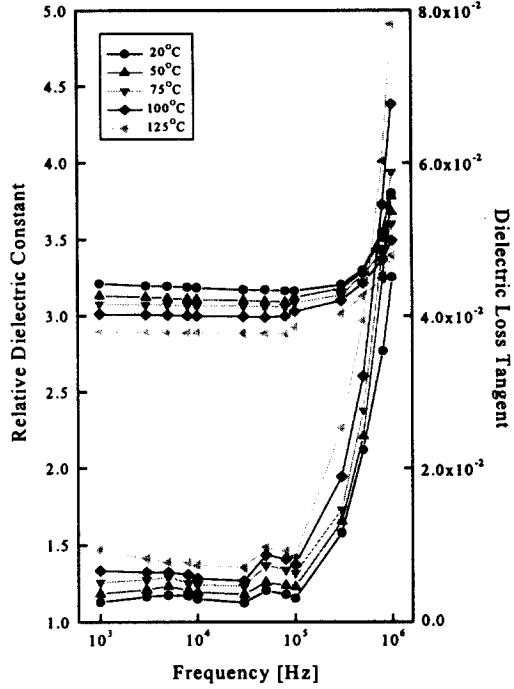


그림 3 열처리 온도에 따른 박막의 ϵ_r 과 $\tan \delta$
 Fig. 3 ϵ_r and $\tan \delta$ of thin films at various annealing temperature

류라디칼의 제거와 고온에서 열에 의한 상태의 변화를 알아보기 위해 시료를 열처리 하였다. 방전전력 90 W에서 제조된 시료를 상온에서부터 125 °C까지 대기 중에서 30분간 열처리한 후 상온에서 비유전율과 유전정점을 측정하였고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 열처리 온도를 증가시킬수록 중합막의 비유전율은 조금씩 감소하고 유전정점은 조금씩 증가하였다. 이는 열처리 온도의 증가에 따라 박막내의 결합밴드가 파괴되어 비유전율은 감소하고 유전정점은 증가되는 것으로 생각된다.

3.2 전기전도 특성

방전전력을 변화시키면서 제작한 박막들에 2×10^5 V/cm의 전계를 인가하였을 때의 전류밀도 특성을 그림 4에 나타내었다. 전도전류는 전압 인가 후 바로 순시충전 전류값에 도달한 후 약 10분 후까지 지수함수적으로 감소하는 흡수전류를 보였다. 이러한 흡수전류는 쌍극자들이 전계방향으로 배열하는 과정

에서 나타나는 전류이다. 흡수전류 후에 나타나는 평형누설전류는 전계인가 약 10분 후에 나타남을 알 수 있다.

PPHMDSO 박막의 전도현상이 이온성 전도인지 전자성 전도인지를 알아보기 위하여 방전전력 90 W에서 제작한 시료를 열처리 온도와 인가 전계를 변화시키며 전도전류를 측정하였다. 열처리 온도는 상온에서부터 125 °C까지, 전계는 $10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ V/cm로 변화시켰다. 열처리 온도를 높게 할수록 전도전류는 미소한 증가를 나타낸다. 이는 박막이 열에너지를 받아 동결된 상태로 있던 결합의 밀도가 증가되고, 전도전류에 영향을 미치는 구성성분(전자, 이온 등)이 증가한 것으로 생각된다.

이온성 전도는 그 이동에 물리적 공간이 필요하며, 고분자중의 이온은 주위의 원자에 의한 전위장벽에 둘러싸인 안정위치에 존재해서 안정위치 사이를 무질서하게 이동한다[5].

전자성 전도는 쇼트키 효과(Schottky effect), 플-

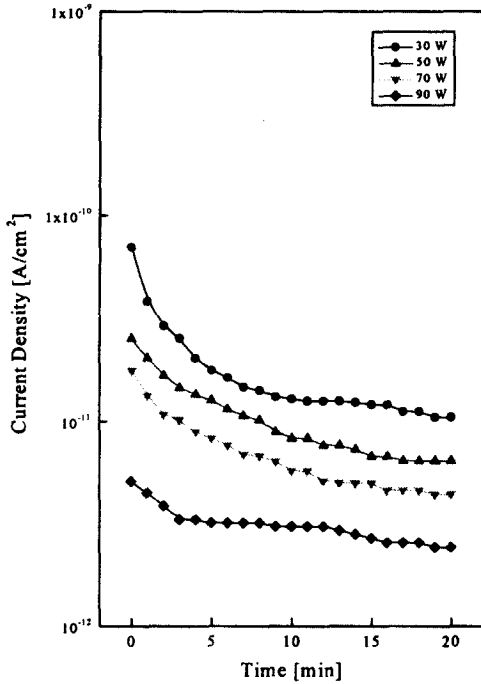


그림 4 시간경과에 따른 박막의 전류밀도 (log J - t)

Fig. 4 Current density of thin films on aging time (log J - t)

프렌켈 효과(Poole-Frenkel effect), 터널 효과(Tunnel effect), 공간전하 제한 효과(Space charge limited effect)에 의한 전도 메커니즘으로 나눌수 있다[6,7].

금속이나 유전체 속에서 방출되는 전자는 금속체와 유전체의 양 계면에서 생기는 전위장벽에 의하여 제한을 받게된다. 그러나 전계를 인가하면 장벽이 낮아져서 전자의 방출이 용이하게 되는데 이를 쇼트키 효과라 한다.

쇼트키 효과는 전계에 의한 전극의 실효전위장벽의 저하에 의한 방출전류의 증가이지만 이 같은 효과가 절연체 내에서도 일어난다. 이것을 풀-프렌켈 효과라고 하는데, 도너준위에 있는 전자가 전도대로 여기할 때 전계에 의해 전위장벽이 낮아져 전자의 여기가 용이하게 되는 현상을 말한다.

터널 효과는 전자가 자신의 에너지 보다 높은 전위 장벽을 통과하는 현상으로 터널 입자의 질량이 크고 장벽의 높이와 폭이 클수록 투과율은 낮아진다.

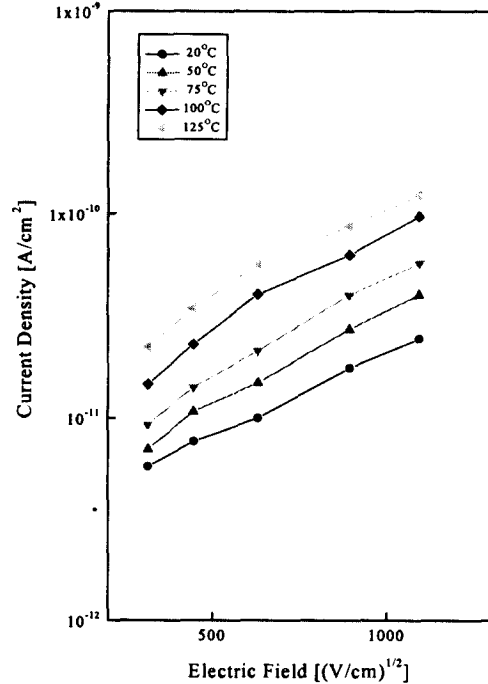


그림 5 전계인가에 따른 박막의 전류밀도 (log J - √E)

Fig. 5 Current density of thin films on electric field (log J - √E)

공간 전하 제한 전류형은 유전체 내의 자유전자 밀도가 전극으로부터 주입된 전하에 비해 적으면 유전체 내에 공간 전하가 형성된다. 이와 같이 축적된 공간전하 때문에 제한을 받게 되는 전류를 공간 전하 제한 전류형이라 한다.

전기전도에 대한 이론식과 실험결과를 비교해 보았을때 PPHMDSO 박막은 그림 5에 나타난 바와같이 log J와 √E 사이에 비례 관계가 성립되는 것으로 미루어 PPHMDSO 박막의 전기전도는 전자성 전도의 쇼트키형과 가장 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문은 플라즈마 중합법으로 유기 실리콘계 핵사메틸디실록산(PPHMDSO) 박막을 제조하고 전기적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PPHMDSO 박막은 플라즈마 중합시 방전전력을 증가시키면 비유전율은 증가하나 유전정점은 감

소한다. 그리고 주파수가 100 kHz 까지는 거의 일정하나, 1 MHz 이상에서 유전특성이 급변하는 특성을 가진다.

2. PPHMDSO 박막을 열처리하면 처리 온도의 상승에 따라 비유전율은 감소하고 유전정접은 증가하는 특성을 가진다.

3. PPHMDSO 박막의 전기전도 현상은 전류밀도 ($\log J$)와 전계(\sqrt{E}) 사이에 비례 관계가 성립되고 있으므로, 전자성 전도형태에 속하는 쇼트키형과 가장 잘 일치하고 있다.

참고 문헌

- [1] H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, pp.1~10, 1985.
- [2] H. R. Allcock, F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", Prentice Hall, pp.196~231, 1981.
- [3] K. Montasser, S. Hattori, S. Morita, "Characterization of hard transparent B-C-N-H thin films formed by plasma chemical-vapor deposition at room temperature", J. Appl. Phys., Vol.58, No.8, pp.3185~3189, 1985.
- [4] 石川善英, 本田憲治 外, "グロー放電處理した軟質ポリ鹽化ビニルの表面構造と血小板との相互作用", 高分子論文集, Vol.38, No.10, pp.709~715, 1981.
- [5] 水谷照吉 外, "高分子の電氣傳導", 靜電氣學會誌, Vol.7, No.6, pp.375~390, 1983.
- [6] Kwan C. Kao, Wei Hwang, "Electrical Transport in Solids", Pergamon Press, pp.303~308, 1981
- [7] Masayuki Ieda, Goro Sawa, Sousuke Kato, "A Consideration of Poole-Frenkel Effect on Electric Conduction in Insulator", J. Appl. Phys., Vol.42, No.10, pp. 3737~3740, 1971.