

플라즈마 공중합 MMA-스티렌박막의 전기적 특성에 관한 연구

A Study on the Electrical Properties of Plasma Copolymerized MMA - Styrene Thin Films

이 덕 출* · 박 구 범*

Duck - Chool Lee · Gu - Bum Park

요 약

본 연구에서는 플라즈마공중합(메틸메타아크릴레이트 + 스티렌) 박막의 전기적 특성을 도전전류, 고전계전기전도기구, TSC, 등의 측정을 통하여 분석하였다. 박막의 도전전류는 진공 중 열처리에 의해 감소되고 아르곤 플라즈마처리 및 산화에 의해 증가하였다. 고전계전기전도 기구는 전자성전도중 공간전하제한전류형과 잘 일치하였다. 열자극전류 특성에서 두개의 피크 P_1 , P_2 가 관측되었으며 이는 쌍극자의 탈분극에 의한 것으로 사료되며 열처리에 의해 열자극 전류는 감소하였다.

ABSTRACT

This paper is about electrical properties of PP(Methylmethacrylate+Styrene) thin film investigated from the measurement of conduction current, mechanism of high field conduction and TSC.

The conduction currents are decreased by increasing heat but increased by doing oxidation and the Argon plasma treatment.

The mechanism of high field conduction shows the results as good as those of SCLC (Space Charge Limited Current) model of the electronic conduction. In TSC (Thermally Stimulated Current) characteristics, the two TSC peaks P_1 , P_2 are due to the dipolar depolarization. The TSC is decreased by annealing.

* 인하대학교 전기공학과

1. 서 론

최근 반도체분야의 절연막이나 보호막 그리고 의용생체분야의 인공장기등 신물질의 제조에 있어서 플라즈마를 이용하는 기술의 개발이 활발히 연구되고 있으며 그것에 대응해서 재료공업계에 커다란 기술혁신을 가져다 주고 있다.

플라즈마를 구별해보면 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 나눌 수 있다. 전자는 고온, 고열을 이용하는 것이며 플라즈마 용접, 플라즈마 절단 등에 이용되고 후자는 어떤 물질의 플라즈마 여기반응을 이용하여 플라즈마 CVD, 플라즈마 에칭, 플라즈마 중합 등에 응용되고 있다.^{1,2)}

이중 플라즈마 중합은 유기계 모노머가스 중에서 글로우방전을 일으켜 유기고분자 박막을 제작하는 것으로 전자기기 및 부품의 소형화와 고신뢰성의 요구에 따라 크게 주목되고 있는 박막 제조기술이다.³⁾

플라즈마 중합 유기박막은 가장 큰 특징으로 고도로 가교결합된 망목구조를 가지고 있으며, 핀 홀(pin-hole)이 거의 없고 비정질이며 기관에의 접착력이 우수하고 박막의 두께를 쉽게 조절 할 수 있으며 종래의 방법으로 제작한 고분자 박막에 비해 내열성, 내약품성, 내마모성등이 우수한 특징을 지니고 있다.^{4~8)}

이러한 특징을 이용하여 다층구조 LSI의 층간절연 및 박막콘덴서용 유전체, 보호막, 반투막, 광메모리막 등으로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁹⁾ 요즘은 전기가기가 고압화 되고 전자 디바이스에 쓰이는 재료가 박막화 됨에 따라 유전재료도 대단히 높은 고전계에 쓰이는 경우가 많게 되었다. 그래서 전도전류는 증가하게 되고 절연과피에 이르게 되기도 한다. 따라서 유전재료의 전기전도에 대한 이해가 매우 중

요시 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 중합법중 무전극방식을 이용해 메틸메타아크릴레이트와 스티렌을 공중합시켜 박막을 작성했으며 도전전류, 고전계전기전도기구, TSC의 분석을 통하여 박막의 전기적 특성을 검토하였다.

2. 실 험

2-1. 플라즈마 중합막의 작성

플라즈마 중합장치는 이미 국내외에서 많이 보고되어진 고주파 무전극방식을 사용하였으며 사진 1에 중합장치를 나타내었다. 공중합 박막의 작성방법은 다음과 같다.

- ① 메틸메타아크릴레이트와 스티렌(일본순정화학제)모노머를 정제하여 각각 50%의 비율로 혼합하여 반응기에 유입시킨다.

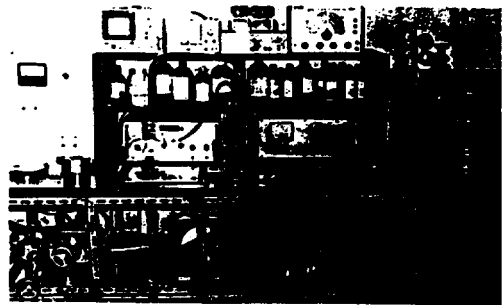


사진 1. 플라즈마 중합장치

Photo 1. Plasma polymerization apparatus.

- ② 그림 1과 같이 유리기관 위에 하부전극으로 Al을 폭 3mm되도록 진공 증착하여 반응관 내부에 고정시킨다.
- ③ 드라이아이스로 모노머를 냉각시킨 상태에서 로타리 펌프와 확산 펌프로 반응관과 모노머 용기를 10^{-4} torr정도로 배기하

여 잔류 불순물을 제거한다.

- ④ 배기계를 차단한 후 가열하여 증기압을 높은 모노머 가스와 아르곤 가스를 각각 50cc/min로 반응관 내로 유입시키고 반응관 내의 압력을 0.7torr로 유지시킨다.

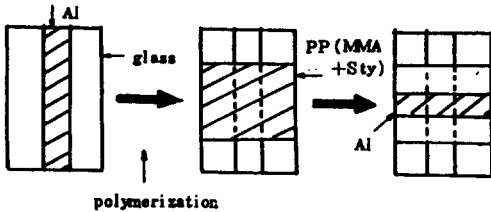


그림 1. 시료의 작성순서

Fig.1. Formation of specimen for measurement.

1. shield chamber
2. upper electrode
3. specimen
4. lower electrode
5. switch
6. recorder
7. temperature controller
8. electrometer
9. D.C power supply
10. guard electrode

- ⑤ 70분간 중합을 한 후 전원 및 가스유입을 차단하고 다시 반응관 내부를 10^{-4} torr 정도로 수분간 배기한 후 시료를 꺼낸다.

- ⑥ 다시 Al을 폭 3mm되도록 하부전극과 직교하게 진공증착하여 상부전극을 입힌다.

플라즈마 중합막의 표면상태와 분자구조를 알아보기 위해 유리기관과 NaCl기관에 박막을 작성하고 박막의 표면을 전자주사현미경(SEM)으로 관찰하였으며 NaCl기관에 작성된 박막의 적외선 스펙트럼을 적외선분광기(Shimadzu I.R-435)로 측정 분석하였다.

2-3. 전기전도의 측정

2-3-1. 측정장치

본 연구에 사용된 측정장치의 개략도를 그림 2에 나타낸다. 미소전류의 측정은 진

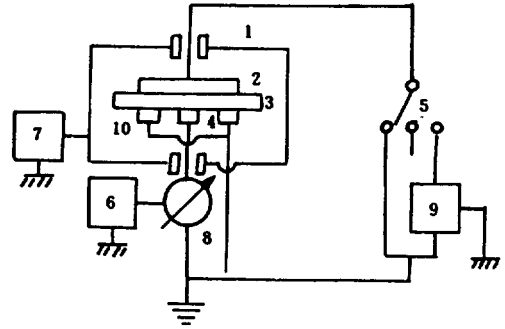


그림 2. 전기전도 측정장치의 개략도

Fig.2. Schematic diagram of measuring apparatus for electric conduction properties.

동형 미소전류계(Takeda Riken Co, TR8401)와 증폭기(Takeda Riken Co, Tr8401/8401)를 사용하였고, 그 구성은 정전압원(FORSTER Co, 입력 96-124(v), 출력 $110 \pm 0.5(\%)$), 온도 프로그램 조절기(CHINO Co), 기록계, 항온조, 직류전압원(Takeda, TR-300C) 및 진공부로 구성되어 있다.

2-3-2. 측정방법

1) 도전전류 측정

시료를 그림 2표시된 실드 챔버(shield chamber)에 세트시킨 후 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C 등 각 온도에서 전계를 단계적으로 증가시키면서 도전전류를 측정하였다. 전류값은 전계인가 후 10분되는 값으로 설정하였다.

2) TSC 측정

분극온도(T_p) 160°C에서, 분극전계(E_p)를 3.6×10^5 (V/cm)로 40분간 인가한 후 전계를 인가한 채로 드라이아이스로 -10°C까지 냉각시킨 후 전계를 제거하고 승온속도 $\beta=4^\circ\text{C}/\text{min}$ 로써 TSC를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. I.R 스펙트럼 및 SEM분석

NaCl기판에 중합시킨 플라즈마 공중합 [이하 PP(MMA+Sty)]박막의 I.R스펙트럼을 그림 3에 나타내었다.

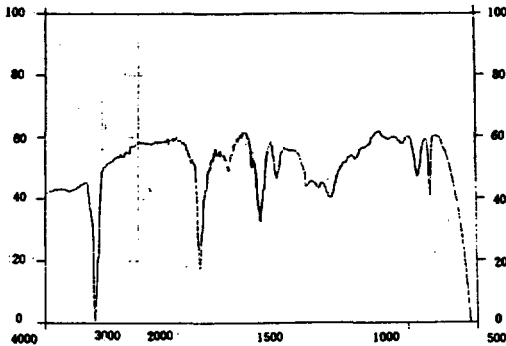


그림 3. PP(MMA + Sty) 박막의 I.R.스펙트럼

Fig.3. I.R.Spectrum of PP(MMA + Sty) thin films.

300cm^{-1} 의 강한 흡수피크로부터 지방족 C-H의 구조가 있음을 알 수 있다. 그리고 1720cm^{-1} 에서 카르보닐기 (C=O)의 흡수가 나타났으며 1620cm^{-1} , 1480cm^{-1} 에서의 흡수는 방향족 고리가 있음을 강하게 나타내 주고 있다. 1380cm^{-1} 에서 메틸기(-CH₃)의 흡수가 나타났고 760cm^{-1} , 700cm^{-1} 의 두개의 흡수피크는 방향족고리에 한개가 치환되어 있음을 암시하고 있다. 따라서 메틸메타아크릴레이트와 스티렌의 공중합은 잘 이루어진 것으로 사료되며 고도로 가교 결합된 비정질의 구조를 가지고 있는 것으로 생각된다.

PP(MMA+Sty) 박막의 표면을 전자주사현미경 (SEM)으로 5000배 확대한 것을 사진 2에 나타내었다.

사진에서 보면 편홀이 거의 없고 표면이 상당히 조밀한 구조를 가지고 있음을 알수

있다.

3-2. 전류-시간특성

플라즈마 중합 MMA-Styrene을 진공중 140°C 에서 1.5시간 열처리한 시료, 동일한 시료를 30분간 아르곤 플라즈마 처리한 시료 및 미처리한 시료를 온도 75°C 에서 $4.8 \times 10^5\text{V/cm}$ 인 전계를 인가한 경우의 전류-시간 특성을 그림 4에 나타낸다. 일반적으로 흡수전류가 완만하게 감소하다가 일정하

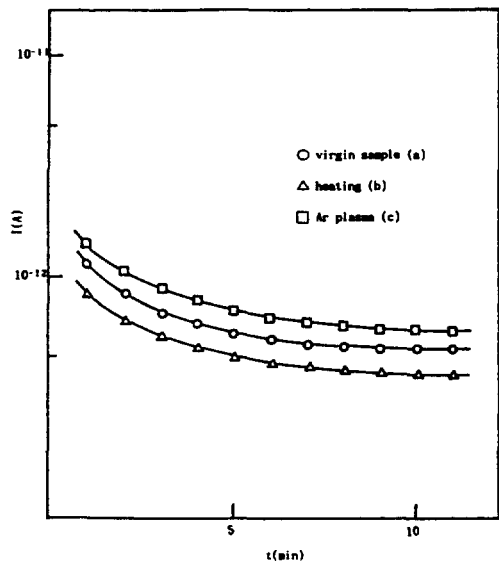


그림 4.전류-시간 특성

Fig.4. log I-t characteristics.

게 되는 경향을 보이고 있으며 시료를 열처리하면 미처리 시료에 비하여 전류가 감소하나 표면을 아르곤 플라즈마 처리하면 전류가 증가하는 특성을 나타냈다.

이들 결과는 열처리하면 라디칼이 감소하나 플라즈마 처리는 플라즈마로부터 조사된 높은 에너지의 U.V 광에 의해 라디칼이 증가한다는 사실을 암시하고 있다.

3-3. 산화의 영향

PP(MMA+Sty) 박막을 대기중에서 5일간 노출시킨 후 시료를 온도 75°C 에서 3.

6×10^5 V/cm인 전계를 인가한 경우의 전류-시간 특성을 그림 5에 나타낸다. 실험결과로부터 산화한 시료의 전류가 미처리 시료보

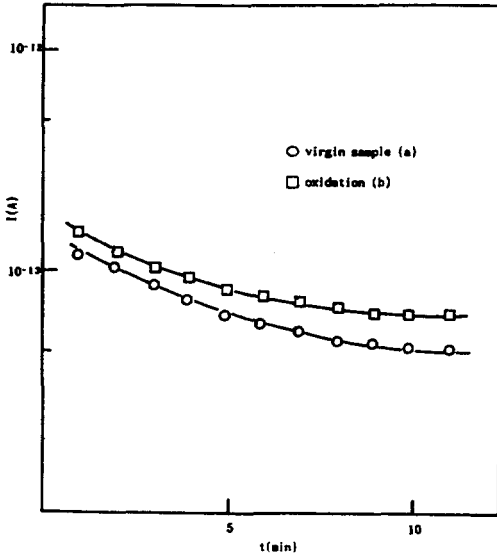


그림 5. 산화의 전류-시간 특성
Fig.5. log I-t characteristics of oxidation.

다 증가하고 있음을 볼 수 있으며 이는 산화에 의해 COOH, CHO등 극성기가 증가한 결과로 사료되며 3.2에서 전류의 증가가 라디칼에 의존한다는 추정을 지지하는 실험결과로 사료된다.

3-4. 전류-온도 특성

PP(MMA+Sty) 박막을 열처리, 산화처리 및 미처리한 시료에 3.6×10^5 V/cm 전계를 인가하고 온도 변화에 의한 전류 특성을 그림 6에 나타낸다. 결과에서 보면 진공중 열처리한 시료의 전류값이 감소한 현상이 나타나는데 이는 막 내 라디칼의 상호결합에 의해 라디칼의 감소¹¹⁾ 또는 라디칼을 포함한 저분자량 성분들의 증발에 의한 분자간 가교결합이 이루어진 결과로 사료된다.

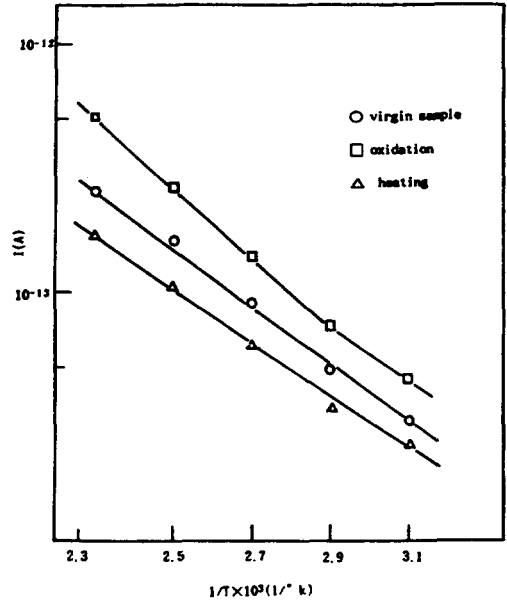


그림 6. 전류-온도 특성
Fig.6. log I-1/T characteristics.

3-5. TSC 특성

미처리시료 및 진공중 150°C에서 1.5시간 열처리한 시료에 대하여 분극온도(T_p) 160°C, 분극전계(E_p) 3.6×10^5 V/cm, 분극시간(T_b) 40분, 승온율(β) 4°C/min로 TSC를 측정하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다.

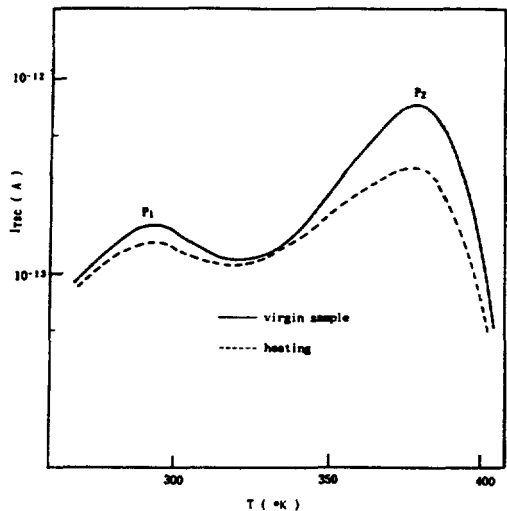


그림 7. 열자극 전류 특성
Fig.7. TSC characteristics.

결과에 의하면 P_1, P_2 의 2개의 피크가 성립되면 각각 20°C , 110°C 에서 나타난다. 이들 피크는 쌍극자의 탈분극현상에 의해 나타나는 것으로 추정된다.

또 열처리한 시료에서 보면 P_1, P_2 의 각 피크치가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 열처리에 의해 막 내에 존재하는 극성기의 소멸, 저분자량의 증발등에 의한 분자간 가교결합이 이루어진 결과로 사료된다.

3.6. J-E 특성

PP(MMA+Sty) 박막의 고전계전기전도기구의 해석에는 이온성 전도 및 전자성 전도로 구분해서 분석해야 한다. 이온성 전도를 직접적으로 확인하는데는 파라데이법칙

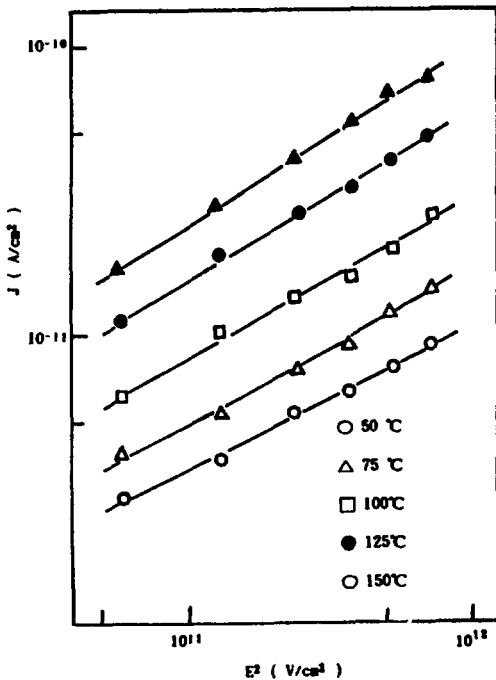


그림 8. 공간전하제한전류형 ($\log J - \log E^2$)
Fig.8. SCLC plot ($\log J - \log E^2$).

을 이용하는 것이 가장 좋지만 유기물질에 대해서는 실험적으로 곤란한 경우가 많으므로 일반적으로 이론식으로 부터 (a) $\log J \propto E$ 의 특성으로 해석하고 있다. 그리고 전자

성 전도에서 Schottky 방출형은 (b) $\log J \propto \sqrt{E}$ 특성, Poole-Frenkel형은 (c) $\log \sigma \propto \sqrt{E}$ 특성, Tunnel형은 (d) $\log J/E^2 \propto 1/E$ 특성 및 공간전하제한전류(SCLC)형은 (e) $\log J \propto \log E^2$ 특성으로 해석한다¹²⁾. 본 연구의 PP(MMA+Sty)박막에 대해서 위의 특성들을 분석한 결과 (a) (b) (c) (d) 특성은 만족하지 않았으나 공간전하제한전류형의 $\log J \propto \log E^2$ 특성과 잘 일치하고 있었으며 $\log J \propto \log E^2$ 특성을 그림 8에 도시한다. 이로부터 PP(MMA+Sty) 박막의 고전계 전기전도기구는 전자성전도에 의한 공간전하제한전류형과 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

플라즈마중합법에 의해 스티렌과 메틸메타아크릴레이트의 공중합박막을 작성하여 도전전류, 고전계전기전도기구, TSC등의 측정을 행하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 열처리에 의하여 도전전류는 감소되며 이는 막 내 라디칼의 상호결합, 라디칼을 포함한 저분자량성분 등의 증발에 의한 분자간 가교결합이 그 원인으로 사료된다.
- 2) 도전전류는 산화 및 아르곤 플라즈마처리에 의해 증가된다. 이는 산화에 의한 극성기가 증가되고 아르곤 플라즈마에 의해 플라즈마로부터 조사된 높은 에너지의 U.V광에 의하여 라디칼이 증가한 결과로 사료된다.
- 3) 고전계전기전도기구는 전자성 전도중 공간전하제한전류 (SCLC)형과 잘 일치한다.
- 4) 두개의 TSC피크 P_1, P_2 는 쌍극자의 탈분극에 의하여 나타나며 열처리에 의한

막 내 라디칼의 감소로 TSC는 감소하는 현상이 나타난다.

참고 문헌

- 1) 長田義仁 外：“プラズマ重合”東京化學同人 (1986)
 - 2) 土手敏彦 外：“プラズマ反應による物質合成と材料處理”理化學研究所 (1983)
 - 3) H.Yasuda : *Plasma Polymerization* Academic Press (1985)
 - 4) P.J.Ozawa : IEEE Trans. on Parts Materials and Packaging, **PMP-5**, (2), 112~116 (1969)
 - 5) U.Hetzler, Eric Kay : *J.Appl.Phys.* **49**(11), 5617~5623 (1978)
 - 6) Y.Takal, M.Ieda etal : *J.Phys.D: Appl.*, **17**, 399~406 (1984)
 - 7) M.Ieda : *J.J.Appl.Phys.*, **21**, (3), 475~482 (1982)
 - 8) 日本學術振興會 第131委員會 第1回 薄膜スクール資料 99~108 (1980)
 - 9) 電子材料編輯部：“超LSI時代のプラズ마化學”工業調査會 (1983)
 - 10) 이덕출 외：대한전기학회논문지, **36**, (4), 273~279 (1987)
 - 11) 武田伸一：“プラズマ重合ポリスチレン薄膜誘電特性の機構”UDC **678.746**. (22~416) 40~45 (1983)
 - 12) 澤五郎, 水谷照吉：靜電氣學會誌, **7**, (6), 375~390 (1985)
- (1991년 7월 5일 접수)