

기판 바이어스가 플라즈마 중합 고분자 박막에 미치는 영향

임영택*, 임재성*, 신백균*, 이선우**, 임경범***, 유도현****, 이능현****
 인하대학교*, 인하공업전문대학**, 혜천대학***, 신안산대학교****, 경원대학교****

Effect of substrate bias on the properties of plasma polymerized polymer thin films

Y-T Lim*, J-S Lim*, P-K Shin*, S-W Lee**, K-B Lim***, D-H Yoo****, N-H Lee*****
 Inha University*, Inha Technical College**, Hyecheon University***, Shin Ansan University****, Kyungwon University*****

Abstract - 플라즈마 중합 기법에 의해 제작된 고분자 (plasma polymerized polymer) 박막은 단량체(monomer)의 고유의 특성을 유지하며 고분자 박막이 형성됨을 확인하고, 기판 바이어스에 의해 시간에 따른 증착 두께는 선형적으로 증가함을 확인하였다. 자체 제작된 플라즈마 중합 시스템에서 self-bias voltage를 최소화하여 플라즈마 고분자의 증착효율 및 두께 조절이 가능함을 확인하였다. 플라즈마 합성을 이용해 고분자 박막을 제조하고, MIM 소자를 제작하여 통상적인 고분자 합성 기법으로 제조된 고분자 대비 높은 유전상수 값이 확인되었다. 결과적으로 유기박막 트랜지스터 및 유기 메모리 등 플렉서블 유기전자소자용 절연/유전체 박막으로의 응용이 기대된다.

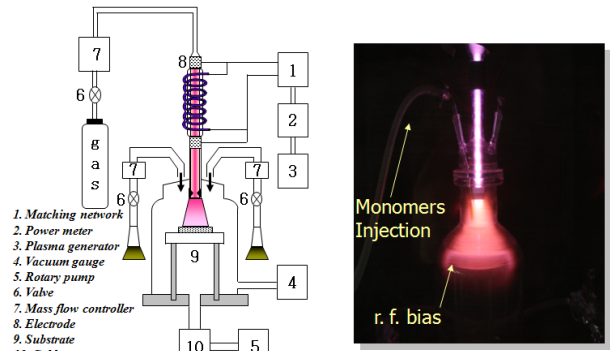
정전용량-전압 측정장비로 Keithly 590을 사용하였다. 측정시스템 구성은 PC와 LabVIEW 프로그램을 이용하여 GPIB 인터페이스를 통해 측정장비의 제어로 성공적으로 데이터를 취득할 수 있었다.

1. 서 론

새로운 유기재료 중합법으로 떠오르는 플라즈마 중합 기법(plasma polymerization, plasma enhanced chemical vapor deposition)은 통상적인 화학적 중합법에 의한 박막과 비교하여 내열성, 내마모성 및 내약품성 등 우수한 특성을 가지고 있어 중간 절연막, 반도체 소자의 보호막, 고분자 특수코팅 소재 등 기능성 박막 응용 개발에 관심이 집중되는 분야이다. 플라즈마 중합은 유기 및 유기 금속의 가스 상태 모노머들이 플라즈마 방전 상태에서 기판 표면에 가교밀도가 매우 높은 박막형태로 합성되는 것을 말한다. 플라즈마 상태에 주입되는 단량체 분자들은 대부분 분의 경우, 플라즈마 에너지에 의해 활성화 입자 상태로 존재하며 주입 단량체의 부분적인 화학적 구조만 보존되고 강력한 가교(cross link) 결합특성과 불규칙적인 구조를 가지게 된다. 플라즈마 고분자의 구조 및 물성은 압력, 모노머 유량, 모노머 종류, 기판 온도, 방전 전압/방식 및 바이어스 전압 등의 플라즈마 공정 인자에 의해서 정밀조절이 가능하며 여러 가지 변수로 제조할 수 있다. 그러나 플라즈마 중합법은 글로우 방전 하에서 이온, 원자, 라디칼 활성화된 여기 분자 등 활성화종의 생성과정과 이들 활성화 종의 중합반응이 매우 복잡하고 동일한 중합장치를 이용해도 반응기내의 압력, 모노머 유량 및 방전 전류의 크기에 따라 중합막의 형태와 분자구조가 달라지기 때문에 특히 분자 구조나 고체 구성에 밀접한 관계를 가진 유전 특성의 기구해석에 대하여는 아직 불명확한 점이 많이 남아있다 [1].

2. 실험

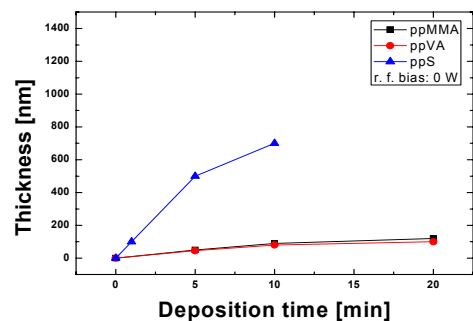
12Ω/□의 면 저항을 가진 ITO(유리기판) 표면을 acetone, ethanol, decorex, DI water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척하였고, 세척한 ITO 기판은 진공 챔버로 이동되었다. ITO 기판의 플라즈마 표면처리와 플라즈마 중합은 한 장비로 수행되었다. 플라즈마를 발생시키는 전원으로는 13.56 MHz의 RF 플라즈마 발생기(RF Plasma Generator(AUTO ELECS. ST-500, 600 W))를 사용하였고, 임피던스 매칭을 위해서 매칭 박스(Matching Box(Load Coupler LC-1000))를 설치하였으며, 방전부에 공급되는 전력을 측정하기 위해서 RF 방전전력계(RF Power Meter(Collins 30K-3))를 연결하였다. 진공의 검출은 진공계이지(Pirani Gauge(Model PG-1S 23593 Okano, 10~10⁻³ torr))를 사용하였다. 그리고 요구되는 진공도를 확보 및 로터리 펌프의 오염 방지를 위해서 액체 질소를 사용하는 콜드트랩(Cold Trap)을 설치하였다. 가스의 유입은 방전관 내부로 캐리어 가스가 유입될 수 있도록 하고, 반응기 안으로 모노머 가스가 유입될 수 있도록 하기 위해 두 개의 가스공급원을 각각 설치하였으며, 유량조절장치(Mass Flow Controller, FC-280, Tylan)를 사용하여 아르곤 캐리어가스 유량을 조절하여 방전관으로 유입되도록 하였다. 또한 증착효율을 향상하기 위해 기판 self-bias를 제거 목적으로 기판거치대에 RF bias를 인가하였다. 제조된 ppS 박막을 핫플레이트로 100 °C로 5분간 베이킹 하였다. 후속 공정으로 Au를 상부전극으로 두께 센서를 사용하여 1 Å/s의 증착 속도로 약 100 nm 두께로 2X2 mm²의 크기로 소자를 제작하였다.

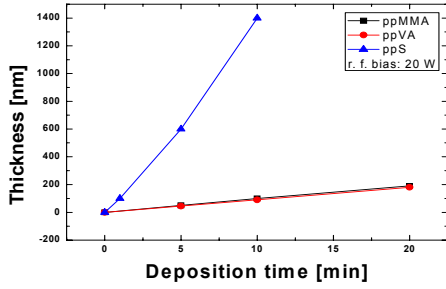


<그림 1> 자체 제작된 플라즈마 중합 시스템

3. 결과 및 고찰

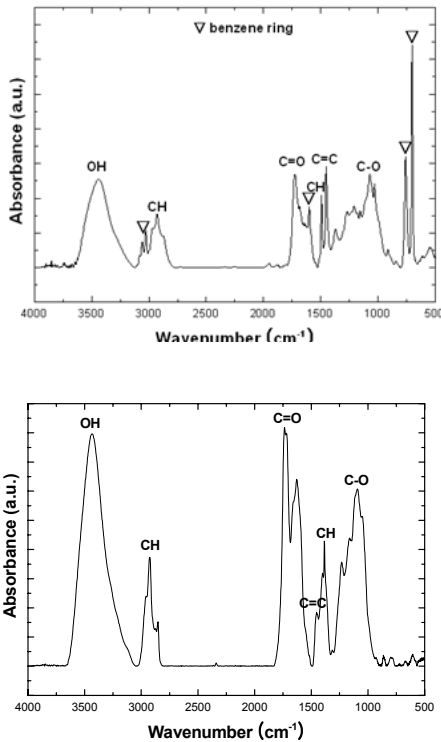
그림 2는 플라즈마 고분자의 기판 바이어스의 유무에 따른 증착 두께를 나타내고 있다. ITO가 코팅된 글라스 위에 플라즈마 고분자의 증착효율을 향상하기 위해 증착시 기판에 유도되는 self bias voltage(Vdc)/DC offset 제거 목적으로 기판거치대에 r.f. bias를 인가하였다. 글라스나 증착되는 플라즈마 고분자에 축전성분이 있으면 전하가 축적되고 그 전하는 대부분 전자에 의한 음전하로서 그 전하가 축적된 지점의 표면 전위가 self bias voltage이다. 이 현상은 플라즈마 내의 전자/이온의 유동도 차이로 인해서 플라즈마 생성 후 일정 시간이 지나면 기판 표면의 부유전위는 점차 낮아짐을 예상하고, 대부분 전자의 수가 많음으로 절연체 표면에는 전자들이 쌓이게 된다. (부도체임으로 전하들이 쉽게 접지 못 빠져나가지 못함). 따라서 쌓이는 전자들은 인가되는 r.f.의 주파수와는 상관없는 직류적인 성질을 띄게 되며 음으로 낮은 전위를 형성하게 되는데, 본 연구에서는 기판에 r.f. 바이어스를 인가함에 따라 최대한 self bias가 플라즈마 고분자 박막의 식각 및 표면 테미지를 최소화 하여 증착 효율을 높였다고 사료된다. 결과적으로 시간에 따른 증착 두께는 선형적으로 증가함을 확인하였고, 증착 시간으로 두께 조절이 가능함을 확인하였다.





〈그림 2〉 기관 바이어스 유무에 따른 플라즈마 고분자의 두께 곡선

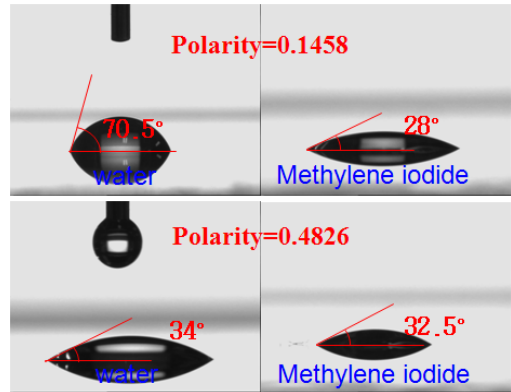
그림 3은 플라즈마 고분자 박막의 각 반응기들을 분석하기 위해 KBr 단결정 기관 위에 성장시킨 후 진공 적외선 흡수 분광기(FT-IR : Fourier Transform-Infrared Spectra)를 사용하여 측정하였다. 본 실험에서는 100 nm 정도의 두께로 플라즈마 고분자를 형성하였다. 제조된 고분자 박막을 진공 FT-IR로 측정하여 각 반응기를 분석하였다. ppS 박막의 경우, 900-650 cm^{-1} 및 3080-3010 cm^{-1} 범위는 Aromatic compound (방향족 화합물)의 결합은 단량체인 styrene monomer의 고유 특성을 보여주고 있다. 또한 1625-1430 cm^{-1} 범위의 C-C bonds로 방향족 링의 결합을 보여준다. 따라서 플라즈마 중합 기법으로 styrene monomer의 고유특성을 지닌 고분자를 성공적으로 제조할 수 있었다. 또한, ppVA 박막에서도 VA monomer의 고유특성을 확인할 수 있었다.



〈그림 3〉 플라즈마 고분자의 FT-IR 측정 (상)ppS (하)ppVA

ITO-glass 위에 증착된 ppS를 접촉각 측정 장비를 이용하여 표면에너지 값을 구할 수 있었다. 본 연구에서는 phenyl 기가 많이 포함되어 표면에너지의 감소를 확인하였고, hydroxyl 기가 포함되어 있는 VA의 경우 표면에너지가 높게 측정되었다. 플라즈마 고분자 박막에 DI-water 및 methylene iodide 두 가지 용액을 이용하여 접촉각 측정을 하였고, 통상적인 플라즈마 고분자들은 높은 표면에너지 값을 갖는데, 아래 식으로 계산되어진 ppS 및 ppVA 박막의 표면에너지는 각각 47 mJ/m^2 , 64 mJ/m^2 정도임을 확인하였다 [2]. 또한, 플라즈마 고분자 박막의 polarity가 ppS 대비 ppVA가 3배 정도 증가함을 확인되었다.

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{pl} = 2(\gamma_s^d \gamma_{pl}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{pl}^p)^{1/2}$$



〈그림 4〉 플라즈마 고분자의 접촉각 측정 (상)ppS (하)ppVA

표 1에서는 MIM (metal-insulator-metal) 소자를 제작하여 절연특성을 확인하였다. 1×1 mm 및 2×2 mm의 전극면적을 사용하여 비교적 정확한 각각의 유전상수 약 k=3.7, 5.84 값을 산출하였고, 이 수치는 통상적인 고분자 합성기법으로 제작되는 polystyrene 및 PVA 고분자 보다 높은 수치이다 [3].

〈표 1〉 플라즈마 고분자의 표면에너지 및 유전체 특성

Plasma polymerized polymers ^a	Insulator			
	Surface energy (mJ/m^2)	Dielectric constant ^b	C_i (nF/cm^2)	Contact angle (deg.)
ppS	47	3.66	32	70.5
ppVA	64	5.84	51	34

4. 결 론

본 합성법은 단량체의 고유의 특성을 유지하며 고분자 박막이 형성됨을 알 수 있었다. 유전상수가 통상적인 합성법 대비 높았으며, 기관 바이어스가 증착효율의 증가시키는 것으로 확인 되었고, 시간에 따라 박막 두께 조절이 가능함이 판명되었다. 앞으로도 단량체의 고유 특성을 유지하고 외부 환경에 강한 가교 구조를 지닌 기능성 박막의 제작이 가능하여 유기전자소자로의 응용이 가능하다는 것을 확인하였다. 본 연구에서 사용되었던 기관 바이어스 파라미터 이외에도 기관의 온도 조절, 다양한 단량체 사용, 이중 단량체의 사용 등에 따른 박막의 기능성 부여에 필요한 최적 조건을 결정하고 그 조건들을 변화시킴에 따라서 제작되어지는 플라즈마 고분자 박막의 분자구조와 반도체 및 금속과의 계면 특성의 제어를 통해 그 응용에 대한 연구가 계속되어 질 것이라 사료된다.

[참 고 문 헌]

- [1] 이덕출, 박구범, “플라즈마 중합 MMA의 유전특성 개선에 관한 연구”, 전기전자재료학회, 3, 2, 1990.
- [2] H.L. Luo, J. Sheng, and Y.Z. Wan, Appl. Surf. Sci. **253**, 5203 2007.
- [3] H. Klauk, Organic electronics, materials, manufacturing and applications, Weinheim, Ger., 2006.