

플라즈마 重合法에 의한 高分子薄膜의 作成

李 德 出*

차

례

- 1. 서 론
- 2. 플라즈마 重合法에 이용되는 放電
- 3. 플라즈마 重合法反應
- 4. 플라즈마 重合法 成長기구
- 5. 플라즈마 重合法의 應用
- 6. 결 론
- 參考文獻

1. 서 론

近年 電子機器 및 部品の 小形化 및 高信賴性の 要求에 의하여 새로운 素子の 素材開發이 요망되고 있는 차제에 高分子薄膜은 이러한 分野의 實用上 要求와 高電界電導現象 혹은 表面物性에 대한 學問적 研究對象이란 흥미로부터도 매우 관심이 집중되고 있다. 1 μ m이하의 高分子薄膜을 作成하는 수단으로는 종래 真空증착법, 電子빔 법 및 자외선 조사법에 의한 方法^[1] 등이 알려지고 있었으나 有機모노머(monomer; 單量體)가스중에서 그로우放電을 일으켜서 基板上에 高分子薄膜을 作成^[2] 하는 方法(일명 플라즈마 重合法; Plasma polymerization)이 實用화됨에 따라 이 方法이 근래 매우 좋은 평가를 받게 되었다. 物質을 구성하고 있는 分子의 운동에너지가 크게 됨에 따라 物質은 固體, 液體, 氣體로 變化한다. 플라즈마라는 것은 기체 보다도 에너지가 매우 높은 狀態이며 物質의 第4狀態라고 일컬어지고 있다. 이러한 플라즈마 狀態에서 化學反應을 일으키면 종래의 化學反應에서는 얻을 수 없는 새로운 特性을 가진 物質이 형성될 可能性이 있음은 쉽게 이해될 수 있겠다. 플라즈마 重合法에 의한 薄膜 作成은 真空증착법등 다른 수단에서 보다 迅速하게, 매우 얇게, 균

일하게, 그리고 내열성, 내마모성이 우수한 薄膜을 作成할 수 있다.

또한 낮은 溫度에서 反應이 可能하므로 高溫에 견딜 수 없는 基板이나 物質에 있어서도 薄膜化가 될 수 있고, 反應에너지의 조절이 또한 간단하므로 原料를 變化 시킴에 따라 연속적으로 性質이 다른 膜을 重合法로 作成하여 새로운 特性의 物質을 만들 수 있는 것이다.

현재 핀홀이 거의 없고 500 Å인 高分子薄膜의 作成은 플라즈마重合法이 아니고는 不可能하며, 플라즈마 重合法에 의하여 作成된 高分子 薄膜은 薄膜콘덴서의 유전체, 超電導素子絶緣체, 電子部品등의 보호막, 光導波路用薄膜, 固體潤滑膜, 半透膜用코팅 및 기타 各種 코팅으로써의 이용이 제안^[3] 되고 있는 바 같이 薄膜의 응용영역이 폭넓은 분야와 새로운 기술의 要求에 매우 注目되고 있기에 플라즈마 重合法에 이용되는 放電形態, 重合法反應 및 응용에 관하여 外國의 發表文獻을 기초로 하여 간단히 소개하여 두고자 한다.

2. 플라즈마重合法에 이용되는 放電

放電은 重合法反應을 일으키는데는 충분한 에너지가 공급 되어야 하나 重合法反應을 分解시킬만한 에너지를 주지 말아야 한다. 즉 有機가스가 熱分解되지 않도록 가스溫度는 낮으나 電子溫度는 높은 소위 非等溫(非

* 正會員: 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

平衡) 플라즈마가 사용되어야 한다. 이와 같이 비등온 플라즈마를 實現시킬 수 있는 放電은 일반적으로 그로우放電이 지적되고 있다. 그로우放電(glow discharge)이란 현상적으로 네온싸인에서 볼 수 있는 바 처럼 매우 연하게 豊富한 빛을 수반하는 放電이며, 壓力이 수 mmHg 정도인 低壓氣體中에서 일어나기 쉬운 放電이다.

그림 1에서 보는 바 같이 기체를 수 mmHg의 壓力으로 봉입한 放電管 T를 수 KΩ의 安定抵抗 R를 통하여 直流電源에 접속하고 전원電壓을 500~700 V 정도까지 상승시키면 방전관에 그로우放電이 안정하게 나타난다. 發光의 空間分布^[4]를 보면 그림 1

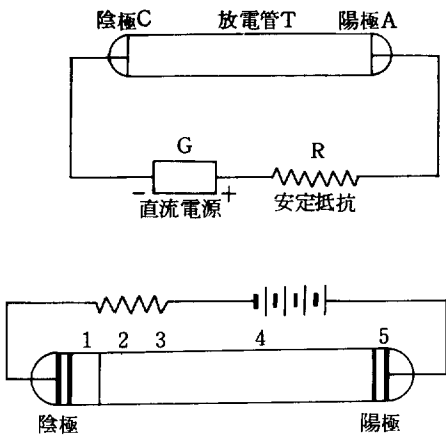


그림 1. 放電管의 接續回路 및 發光현상

에 도시된 바 같이 電界가 存在하는 管軸方向에 대하여 현저하게 다른 狀態가 나타나며, 1부분-음극暗部(Cathode glow, Crook's dark space), 2부분-負그로우(Negative glow), 3부분-파라데이 暗部(Faraday's dark space), 4부분-陽光柱(Positive column, plasma), 5부분-양극그로우(Anode glow) 등으로 이름 부치고 있다. 가스壓, 放電주파수 및 放電전류밀도의 제어에 따라 Negative glow 및 파라데이 暗部가 분리 陽光柱만의 放電이 관측될 수 있다. 네온싸인은 Positive column을, 그리고 네온燈은 Negative glow의 빛을 이용한 것이며 플라즈마重合法에 의한 高分子薄膜의 作成도 그로우放電의 에너지를 化學反應에 이용한 보기이다. 비등온 플라즈마를 形成하는에는 일정한 범위의 放電파라미터에서만 存在하기 때문에 플라즈마重合을 행하기 위해서는 放電파라미터를 正確하게 설정하여 둘 필요가 있다. 이들 파라미터로써는 가스壓力^{[5][6]},

가스流量, 放電주파수, 放電電力 등을 열거할 수 있고 이 이외에 基板온도, 펄스化放電 및 케리아가스^[6] 流入등의 수단도 고려해야 한다.

순수 단일기체와 混合가스중에서 그로우放電의 특성을 가스壓, 가스流量, 放電주파수 및 放電電力을 變化시키면서 연구한 결과^{[6][7]}의 몇가지 보기를 그림 2와 3에 도시하여 둔다. 가스壓力 증가에 따라 그로우放電중 電子溫度가 저하하는 경향이 있고 가스의 電離電壓에 影響이 있었다.(각종 가스의 전리電壓을 表 1에 參考로 기재한다) 또한 가스流量變化에 따라 역시 電子溫度가 低下하나 混合가스의 경우가 현

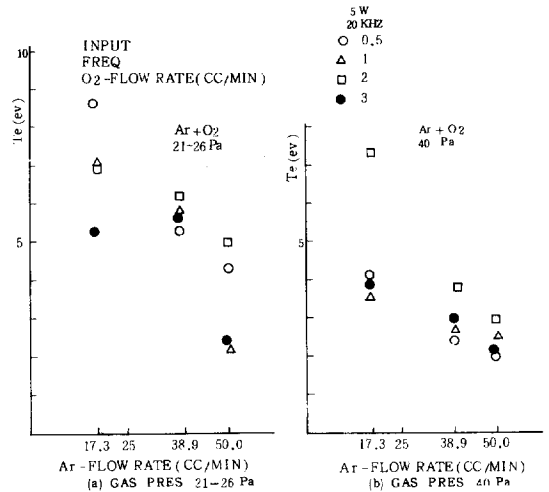


그림 2. 純粹 Gas에서 壓力에 대한 Te 特性

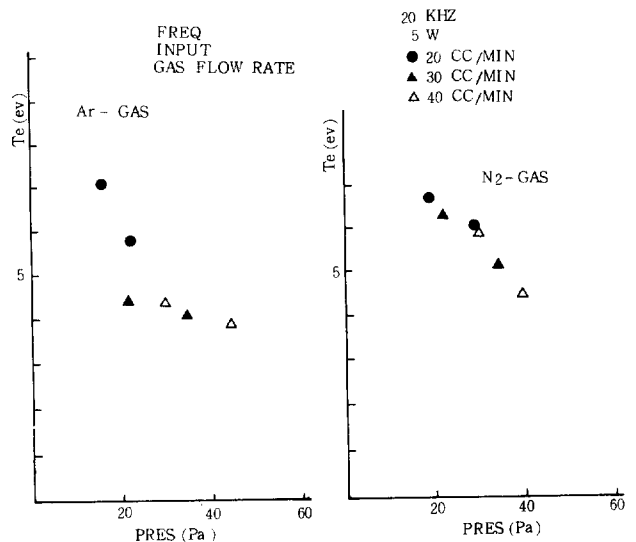


그림 3. 混合 Gas에서 Ar 流量에 대한 電子溫度 Te 特性(Ar+O₂)

표 1. 各種 기체分子의 電離電壓

기체分子	電離電壓 (V)
Ar	15.8
H ₂	15.4
O ₂	12.1
H ₂ O	12.8
CH ₄	13.0
C ₂ H ₂	11.4
C ₂ H ₄	10.5
C ₂ H ₆	11.7
C ₆ H ₆	9.1
C ₂ H ₅ -CH=CH	8.9
CH ₃ Cl	11.5
CH ₃ I	9.7

저하였다. 이는 電子付着계수에 關聯이 있음을 알았다.

가스압이 수 mmHg 인 低壓이 아닌 大氣壓에서 安定한 지속放電을 행하려면 큰 放電電流가 必要하게 된다. 또한 이러한 放電은 等溫플라즈마이다. 따라서 大氣壓에서 高分子合成을 행하려면 특별한 장치와 고안이 必要하게 된다.

Wydeven 氏의 연구그룹^[8]은 Tesla變壓機를 이용하여 2 μsec 정도의 短펄스放電을 행하고 高分子膜의 合成을 大氣壓에서 행하여 眞空을 사용하지 않는다는 점으로 公業적으로 큰 이점이 있음을 제시하였다. 이의 회로도를 그림 4에 도시한다.

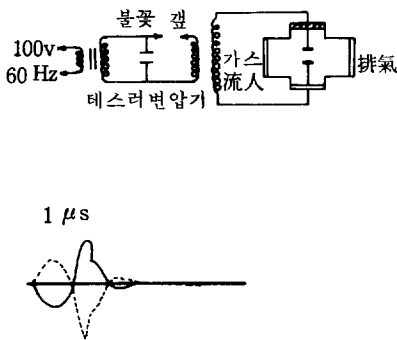


그림 4. 테슬러放電 反應구조와 放電電壓파형

3. 플라즈마重合反應

플라즈마 重合反應은 無機가스인 일산화탄소, 질소 및 수소의 混合가스중에서도 靚^[9]되나 일반적으로

電離空間에서 행하여지는 化學反應이다. 이러한 反應으로 固體材料위에 축적되는 重合物의 표면은 에너지를 가진 플라즈마粒子에 接하고 있으므로 活發한 重合과 가교가 계속 進行하지만 일단 새로운 표면층으로 덮여지면 重合反應은 정지하게 된다. 플라즈마 重合反應에 必要한 反應容器는 重合膜을 作成하는 기관형상 및 크기를 우선 精算과, 아울러 必要한 重合膜의 特性을 미리 豫測하고 이들의 결과를 기초로 하여 플라즈마 重合의 制御性과 여러 生産과정의 關聯을 고려하고 放電電力의 公급방식을 選擇한 다음 反應容기의 모양과 크기를 결정해야 한다. 이의 한보기^[10]를 그림 5에 도시하다

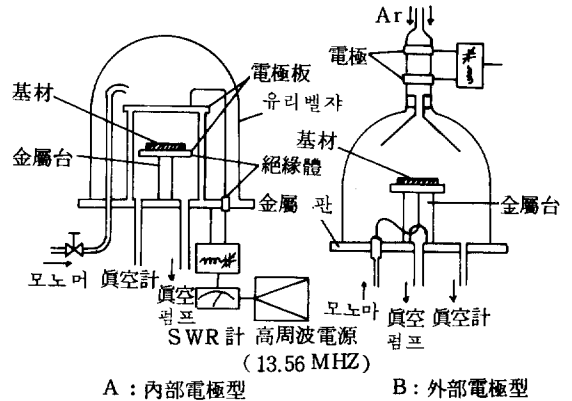


그림 5. 플라즈마 重合장치의 개략도

重合反應이 反應容器的 어느 부분에서 행하여 지는가에 따라 直接法과 間接法으로 나눈다. 直接法은 放電電極上에 薄膜을 作成시키는 것이고 間接法은 基板이 일반적으로 放電플라즈마중에 놓여지게 되므로 플라즈마^[11]이라고도 부른다. 이는 基板으로써 절연체인 경우에도 重合膜을 作成시킬 수 있는 特徵을 가지고 있으므로 매우 活用分野가 많다.

플라즈마 空間中에서 重合反應된 물질은 固體膜이나 粉末의 形態로써 電極이나 反應容器的 기벽에 도포하게 된다.

有機가스중에서의 플라즈마 重合反應은 알콘이나 헬륨과 같은 불활성가스와는 달리 가스分子의 분해를 수반하기 때문에 분해가스의 存在를 고려한 해석이 必要하다. 重合物을 모아 化學구조를 스펙트럼 해석하면 수많은 Chain의 호트트짐을 가진다. 플라즈마 重合 폴리에틸렌은 그림 6의 赤外스펙트럼^[12]에서 보는바같이 市中에 나와 있는 直鎖폴리에틸렌에 비하여 메틸렌連鎖(ν CH₂; 720 cm⁻¹)를 거의 잃어버린다. 膜物質에 대한 X線回折像을 취하면 結晶페턴

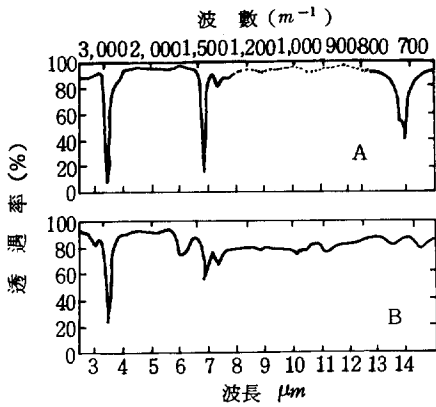


그림 6. 폴리에틸렌의 赤外吸收스펙트럼

은 전혀 관측되지 않으며 有機용매에도 不溶이고 比重이 높고 300 °C에서 軟化하지 않는 高耐熱性을 가지고 있다. 반면 고분자재료로서는 딱딱하고 부서지기 쉬운 결점이 있으며, 重合物中에 꽤 많은 자유라디칼(free radical 혹은 遊離基)을 보유하고 있어서 反應器에서 重合物을 外氣로 끄집어내면 산소나 수분과 反應하며 카보닐基(Carbonyl 基: C와 O로 구성되는 二重結合)나 수산基를 표면 근처에서 형성시키고 만다. 에틸렌모노머의 水素-炭素의 比 즉, H/C = 2.00 인데 플라즈마 重合 폴리에틸렌의 H/C는 1.49로 수소부족을 볼 수 있다. Tibbitt氏^[13]는 여러 가지 實驗結果로부터 플라즈마 重合 폴리에틸렌의 部分構造를 그림 7로 추정하고 있다. 그리고

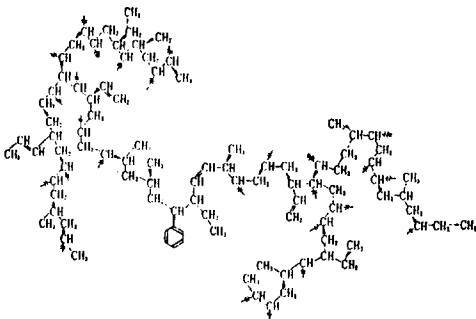
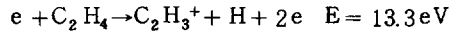
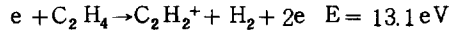
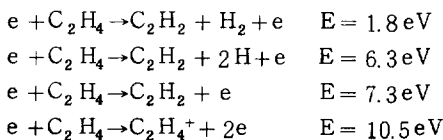


그림 7. 플라즈마 重合 PE의 部分構造.

에틸렌의 경우 다음과 같은 反應이 고려된다.



에틸렌의 이온화 에너지는 10.5eV 인데 대하여 분해에너지는 7.3 eV 이하로 적다.

따라서 多數의 아틸렌이 生成되며 重合은 아세틸렌을 매개도 하여 행하여지는 경우가 많을 것으로 생각된다. 또한 水素原子도 活性粒子로써 重合反應에 기여 한다. 그러므로 有機모노머에 混合하는 가스의 種類나 모노머에 함유되고 있는 原子의 種類 혹은 모노머의 分子구조의 차이에 의하여 플라즈마 重合기구나 重合膜의 특성에 큰 차이가 생기는 경우가 있다. 가령 질소는 重合膜에 들어가기 쉽고 산소는 들어가기 힘든 경향이 있다. 또한 할로겐化合物이 탄화수소가스에 混入되면 重合反應속도가 증가한다. 放電中에 生成되는 活性粒子, 예컨대 펜닝效果로 인한 2次生成物들은 放電현상 자체나 重合反應에 미치는 影響도 매우 크게 작용함을 고려해야 한다.

4. 플라즈마重合膜 成長기구

기관위에 막 형성기구는 아직 不明한 점이 많으나 현재 일치한 해석은 우선 基材表面에 모노머가 吸着하고 이것이 電子충격이나, 다른 活性粒子의 공격에 의하여 라디칼화하는 과정 즉 라디칼反應으로 설명되는 일이 많으나 이온反應이 전혀 없다고는 말할 수 없다. 이는 直流放電하에서는 음극에서 주로 重合膜의 형성이 이루어지는 것을 근거를 두고 있다. 그러나 高周波放電에서는 모노머의 이온화전위와 막 성장속도 사이에 상관이 없고 라디칼 생성에너지는 이온화 에너지 보다 매우 적고 플라즈마 공간중의 라디칼 밀도의 10⁸ 배 정도 되리라는 생각과 생성 高分子 막중에 라디칼의 잔유량이 많이 있다는 결과로부터 역시 重合의 주역은 라디칼 기구가 지배적임을 豫測할 수 있다. 플라즈마 重合膜의 成長과정은 모노머 분자가 放電에 의한 여기 과정, 勵起分子의 수송과정 및 이들의 重合과정으로 나누어 성장과정을 考察하게 된다. 放電空間中에는 電子, 正負이온, 프리라디칼 및 活性粒子가 모노머分子와 함께 混在하고 있으며 그로우放電中에서의 이들의 活性化과정은 이미 많이 알려졌다.

이들 諸粒子는 濃度확산이나 電界中の 드리후트에 의하여 이동하고 放電전극 방전용기 및 放電空間에 놓여진 基板에 충돌하게 된다. 이와 같이 重合은 固體表面에서 행하여지고 이들 反應은 短時間에서 끝마치게 되므로 플라즈마 重合 속도는 주로 수송과정

으로 결정 되겠다. 수송과정은 荷電粒子인가 中性粒子인가에 따라 매우 차이가 있다. 하전입자는 放電電界나 空間電荷分布의 影響을 받으나 中性粒子는 확산 또는 가스流에 크게 의존한다. 특히 하전입자가 高 에너지 입자인 경우 그로우放電中에서 수송과정은 방전전제하에서의 드리프트에 의한 성분, 플라즈마중에서 이온 시-스(ion sheath)를 형성하고 空間電荷 성분 및 플라즈마중 확산에 의한 성분이 관여하게 된다. 이들 세 成分이 플라즈마 重合에 대한 기여도는 放電파라미터, 特히 방전주파수에 의존한다. 直流放電에서는 주로 放電電界下에서의 드리프트성분에 의하여 重合膜 成長속도가 결정되나 주파수가 증가하면 주파수에 비례해서 이온시-스 형성 공간전하에 의한 기여가 증가한다. 매우 높은 高周波영역에서는 이온 또는 電子의 관성효과로 말미암아 드리프트 및 이온시-스 형성공간전하에 의한 성분은 감소하고 양

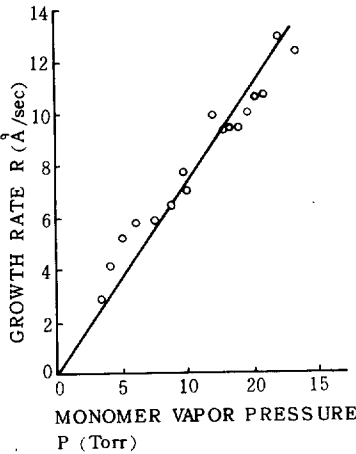


그림 8. 가스压力變化에 의한 薄膜成長 특성

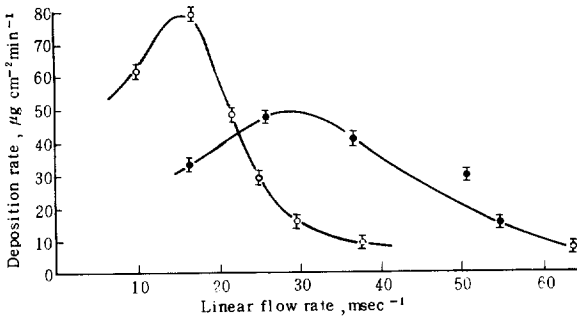


그림 9. 가스流量變化에 의한 薄膜成長 특성

극성 확산에 의한 성분이 지배적으로 작용한다.

有機가스중에서 그로우放電의 放電파라미터를 變化시키면서 플라즈마 重合膜 成長 특성의 연구발표 중^[14]에서 그림 8에 가스压力變化, 그림 9에 가스流量變化, 그림 10에 방전전류變化로 인한 薄膜 成長 과정을 도시 하였다.

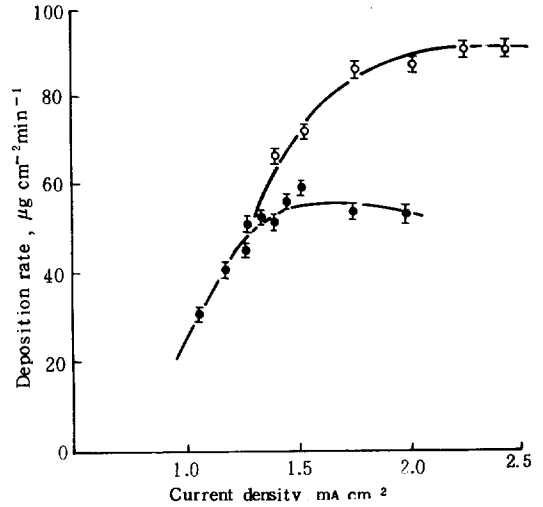


그림 10. 放電電力變化에 의한 薄膜成長 특성

그리고 重合反應이 放電가스相 또는 固體表面에서 이루어지므로 基板온도, 모노머分子와 基板과의 결합에너지 및 가스 压力을 파라미터로 한 조건도 고려하여야 하므로 플라즈마 重合膜成長기구는 複雜한 요소가 많이 함유되고 있어 明確하게 그의 기구를 해석하기에는 금후 많은 검토가 要된다.

5. 플라즈마 重合法의 應用

플라즈마重合法으로 作成된 高分子薄膜은 電子部品등의 보호막용, 薄膜콘덴서용, 光導波路用 및 半透膜코팅용 각종 이용이 제안^[3]되고 있으며 특히 최근 레이저核융합의 에너지 드라이바로서 Pellet코팅과 같이 微小球에 均一한 코팅이 必要한 경우 플라즈마重合法^[15]이 적합하다. 많은 수단의 코팅법은 코팅에 방향성을 가지고 있기 때문에 均一한 코팅을 하기 위해서는 球基體를 회전 시킬 對策이 必要하나 플라즈마 重合法은 이를 생략할 수 있다. 그리고 LSI⁶ 제조는 종래 사진제판기술(Lithography)를 기초로 하여 발전하였으나 高密度集積化의 요청으로 빛 대신에 電子線이나 X線에 의한 리소그라피의 개발이

진행되고 있으나, 리소그래피의 效率이나 信賴性의 向上을 目的으로 Wet 式 리소그래피를 dry 式化가 要望되었고 이러한 方式이 플라즈마 重合法으로 完成되어 이를 眞空리소그래피^[16]라고 부르고 있다. 이외에도 高分子表面 처리에도 應用되고 있다. 그로 우방전은 전형적인 低溫플라즈마이며, 고분자표면을 각종의 氣로 장시간 처리할 수 있고 코로나放電에 비하여 表面改質의 質과 量을 매우 廣範圍하게 制御可能하여 dry etching 등을 행할 수 있다. 그리고 無定形 실리콘薄膜의 제조에도 應用되고 있다. 종래 이들 薄膜의 작성법으로는 진공증착법, 고주파 스프레이링法 혹은 液相急冷法 등에 의한 것이었으나 이들 수단으로 제조된 무정형 薄膜에는 수많은 未結合手가 포함되어 局在準位間의 호핑전도가 전기전도에 지배적 역할을 하게 되어 電子材料로서 큰 制約을 받고 있었으나 플라즈마 重合法으로 作成된 무정형 실리콘薄膜은 이들 결점을 補完하게 되었다.

6. 결 론

플라즈마 重合法은 重合된 薄膜의 特性和 重合反應의 特徵으로부터 새로운 기술의 요청에 만족시킬 수 있는 수단으로 주목되고 있는 분야이며, 플라즈마 重合法으로 作成된 高分子薄膜의 용도는 實用上으로 폭넓은 分野에 活用빈도가 증가 되어지고 있다. 그러나 아직도 플라즈마 重合은 原理面에서나 應用面에서 미해결, 미개발된 부분이 많이 남아 있어서 금후 이 方面의 연구 개발이 절실히 要望된다. 이 원고에

대한 기초자료의, 일부분은 한국과학재단의 후원으로 이루어졌음을 알리고 관계당국에 사의를 표한다.

參 考 文 獻

- [1] P. White; insulation, 5 (1967) p. 52.
- [2] J. Goodman: J. poly sci. 44, 144 (1960) p551.
- [3] J.R. Hollahan. et al; Tech. and Appl. of plasma chemistry, J.Wiley (1976).
- [4] G. HONDA; 氣體放電現象, 東電大 (1964)
- [5] 李德出, 森田; 日本12回プラズマ化學研究會 (1982. 7)
- [6] 李德出, 森田; 日本電氣學會 東海支部 講演集 (1982. 10)
- [7] 李德出, 金英一 外 2人; 大韓電氣學會 論文誌 투고중
- [8] K.G. Donohoe, et al; J.A. poly, sci. 23 (1979).
- [9] J.R. Hollahan, et al; Chem. Reac. in Electrical reaction Acs, 272 (169).
- [10] T. Hirai, et al; J.J.A.P 7.2, (1968).
- [11] P.J. Ozawa; IEE Trans. PMP-5, 2 (1969).
- [12] H. Kobayasi et al.; J.A. Polym, Sci 7, 767 (1969).
- [13] J.M. Tibbitt et al; J. Mac. Sci. A-10 (1976).
- [14] A.R. wesewood; E. polym. J. 7, (1971).
- [15] S. Morita et al; ISAT 80 at Tokyo V-9 (1980).
- [16] S. Hattori & S. Morita; 6th Gordon. Rea. conf. of P. Ch, New Hampshire (1980).

原 稿 募 集

아래와 같이 會員여러분의 玉稿를 기다립니다.

技術資料, 技術展望, 技術解説, 技術報告, 技術情報, 製品紹介, 現場經驗談, 海外旅行記 등 많은 投稿 있으시기 바랍니다.

아 래

內 容 : 論文, 技術解説, 技術展望, 技術情報, 技術資料, 技術報告, 講座, 現場經驗談, 製品紹介, 國內外動靜, 國內外旅行記, 會員消息 等

要 領 : 200字 原稿用紙 30枚~50枚 內外

마 감 : 隨時接受(但 論文은 期日前이라도 接受順에 따름)

送付處 : 大韓電氣學會(編修委員會) 서울特別市 中區 水標洞 11-4 電氣會館 3C6號
273-2253, 267-0213

參 考 : ① 原稿 投稿時는 會誌投稿規程에 따를 것

② 論文提出時는 國文要旨도 꼭 提出하시되 本文中의 圖面은 바로 印刷에 들어갈 수 있도록 紙으로 깨끗이 그리시어 提出하시기 바람

③ 그림의 說明文句들은 축소할 경우를 고려하여 글자를 삽입하시기 바람