

유기(초)박막 형성법

설 창 · 조 재 환*

머 리 말

유기 재료를 박막화하여 사용하는 것은 유기 재료를 구조 재료로 사용하는 것 보다 훨씬 기능적, 효율적, 경제적인 측면에서 유리하다. 이런 연유에서 유기 재료의 표면, 계면 특성의 연구와 함께 박막화에도 관심이 높아졌다. 예전에는 유기 물질이 열에 약하고 쉽게 분해된다는 선입견 때문에 금속, 무기 재료 박막 제조 시 사용되는 방법들을 유기 재료에 적용하기를 금기시 해왔다. 그러나 요즘은 유기 재료에 관한 정확한 정보와 다른 부수적인 기술의 발달과 함께 예전의 방법을 개선하거나 유기 재료에만 적용될 수 있는 독특한 방법들이 고안되어 오고 있다. 최근에는 박막과 같은 2차원 구조 제어뿐만 아니라 박막 내의 구조도 제어하고자 하는 등, 분자 하나하나를 집합체가 아닌 개체로 이용하고자 하는 노력들이 계속되고 있다.

유기 박막(organic thin films)이라고 하면 bulk의 특성이 그대로 유지되는 얇은 유기물 막을 말하며 유기 초박막(organic ultrathin films)은 bulk의 성질 대신에 표면 및 계면의 성질이 그 물질의 특성을 대표할 수 밖에 없을 정도의 얇은 막을 말한다. 즉 유기 초박막의 하한은 유기물 단분자층(organic monolayer)이며 상한은 두께 10~100nm의 유기 분자 집합체막으로 볼 수 있다. 초박막은 역학적으로 자기 자신들을 지지할 정도로 튼튼하지 못하기 때문에 적당

한 기판(substrate) 위에 형성시켜 그 특성을 이용하고 있다.¹

유기(초)박막 형성법의 분류

유기(초)박막을 제조하는 방법에는 액체를 이용하는 습식법(Wet Process)과 고체나 기체를 이용하는 건식법(Dry Process)으로 나눌 수 있고, 초박막 제조 시 화학적인 반응이 수반되는 화학적 방법과 그렇지 않은 물리적 방법으로 나눌 수 있다.^{2~13} 제



설 창

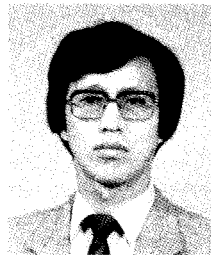
1976 서울대 섬유공학과 (공학사)

1983 동경공업대학 유기재료공학과 연구원

1984 서울대 섬유공학과 (공학박사)

1989 미국 Pittsburgh 대학교 재료공학과 (연구원)

현재 전북대 섬유공학과 부교수



조 재 환

1979 서울대 섬유공학과(학사)

1981 서울대 섬유공학과(석사)

1981~ 동양나이론 기술연구소

1983 연구원

1985~ 동경농공대학 연구원

1987

1987 서울대 섬유공학과(박사)

현재 전남대 섬유공학과 조교수

전북대학교 섬유공학과(Chang Seoul, Dept. of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea) *전남대학교 섬유공학과(Jae-whan Jo, Dept. of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea)

조 방법의 순서에 따라 이런 방법들이 함께 또는 순차적으로 쓰이기도 한다.

습식법

Solution Casting : 고분자 등의 유기물을 용제에 녹인 후 이 용액을 유리판, 금속판, 결정, 고분자 등의 고체 기판이나 수은, 물, glycerol 등의 액상 기재 위에 cast하고 용제를 증발시켜 박막을 제조함. PP의 경우 100nm,¹⁴ collodion이나 Formvar(polyvinyl formal)막의 경우 10~20nm¹⁵의 두께를 갖는 박막 제조 가능.

Dip Coating : 기판을 용액 중에 담그고 일정 속도로 천천히 끌어 올린 후 용매를 증발 시킴.

Spin-on Coating : 분산시키고자 하는 입자, binder polymer를 용제로 잘 녹인 다음 기판위에 방울방울 떨어뜨리고 spinner를 수천 rpm으로 회전시켜 수 micron 이상의 두께를 갖는 균일한 막을 만드는 방법

(Screen) Printing : Ink를 종이나 다른 기재 위에 도포하고 용제가 증발하고 나면 박막이 형성됨.

Spray Coating : 분체 또는 유기물 용액이 어떤 임계 속도 이상의 속도로 나아가면 원자, 분자, 또는 작은 분자 집합체 또는 방울로 화하고 이것들이 기판상에 흡착, 부착되어 박막 형성.

Langmuir-Blodgett Films(LB막) : LB법은 탄

소수가 15~20개 정도되는 직쇄 지방산이나 단백질, 고분자 등의 친수기와 소수기를 갖는 분자들을 휘발성 용제에 녹인 다음, 이 용액을 수면 위에 떨어뜨려 분산시키고(기체막) 그 점유 면적을 점차로 줄여나가 친수기는 수면에 접하게 되고 소수기는 공중으로 배향된 단분자막(고체막)을 형성시킨 후 이 단분자막을 수직 침적법이나 수평 부착법으로 기판에 옮겨 규칙적인 구조를 갖게하는 제막법.⁸

Electrophoretic Coating⁵ : 용액 중에 분산되어 있는 하전 입자들이 전계 하에서 한쪽 전극 상에 퇴적되는 것. 퇴적시키고자 하는 물질의 colloide상 suspension을 만드는 과정에서 입자 표면에 흡착된 ion들 때문에 colloide 입자는 전기를 띠게되고, 여기에 전계를 가하여 반대 전하를 갖는 전극으로 이동한 다음 전기적으로 중화되며 퇴적됨. 보통 대전 Colloid 입자들이 분산되어 있는 전해질 용액에(보통 물) 전계를 가하여 음ion으로 바뀐 colloid 입자가 anode(양전극)로 이동하고 양전극에 전자를 방출하고 막을 형성. 금속 전선의 절연을 위하여 PTFE를 피복하거나 장갑에 고무를 피복할 때 사용.

Electrodeposition² : 전해질에 전류를 통과시켜 화학 반응이 일어나는 것을 전해(electrolysis)라고 하며 전해 결과 전극 상에 어떤 물질이 선택적으로 퇴적되는 것을 electrodeposition이라고 한다. Electroplating 또는 단순히 plating이라고도 한다. 우리나라에서는 주로 장식용, 방식용, 내마모용, 윤활용 등의 금속 피막을 얻기 위한 방법으로 전해 도금으로 잘 알려져 있다. 동, 니켈 등의 금속을 +극에, 기판을 -극에 연결하고 피복하고자 하는 금속이 전리, 이동할 수 있는 전해질 속에 넣고 직류 전류를 일정 시간 흘려 박막을 얻는 방법이다. 요즘은 촉매 표면에만 환원 작용이 일어나 외부 전원이 없이 금속이 석출되는 무전해 도금 (Electroless deposition or Electroless plating)이 많이 사용되고 있다.¹⁶

최근 Takayanagi 등이 PPTA를 DMSO에 녹여 polyanion으로 만든 다음 전해액 속에서 통전시켜 PPTA gel을 얻고 이것을 건조시켜 3~16 micrometer의 박막을 얻었다.¹⁷

Table 1. Wet Processes in Organic Thin Film Formation

형 성 법	비 고
Langmuir-Blodgett법	물리적
Solution casting	
Dip coating	
Spin-on coating	
(Screen) Printing	
Spray coating	
Electrophoretic coating	화학적
Electrodeposition(Electroplating)(plating)	Electrochemical Deposition(ECD)
Electrochemical synthesis(Electrolytic synthesis)	라고 함
Anodization	

Electrochemical Synthesis : 전해 중합 또는 전기화학 중합이라고 한다. pyrrole, thiophene, aniline 등의 복소환 화합물을 acetonitrile 등의 용매 용액 중에서 $N(Bu)_4BF_4$ 등을 전해질로 하여 수 V의 전압을 가하면 +의 작용 전극 상에 전도성 고분자가 film상으로 형성된다.

Anodization^{2,4} : 적당한 전해질 용액 속에 있는 anode(양극) 금속의 표면이 전해질의 음ion과 반응하여 산화되는 것. 산이나 염기 하에서는 산화물, thiourea를 사용하면 황화물, NH_3 를 사용하면 그 금속의 질화물로 바뀜. Al을 황산 전해액 속에서 anodization 시키면 생성된 산화막이 무색 투명할 뿐만 아니라 다공성 구조를 이루는 구멍들이 생성된 순간에는 매우 활성이 강하여 염료나 다른 유기 물질을 강하게 흡착하는 특성을 보이므로 Al의 착색이 가능함. 특히 산성 염료의 흡착이 쉬움. 그 후 활성을 없애기 위하여 끓는 물 처리를 함.

전식법

전식법에 의한 박막 제조 방법에는 크게 물리 증착법(Physical vapor deposition ; PVD)과 화학 증착법(Cheical vapor deposition ; CVD)으로 나눌 수 있다.

PVD법

기본적으로 분자를 물리적으로 증기 또는 기상으로 만들고 이것을 기판에 부착시켜 박막을 얻는 방법으로 금속, 무기, 반도체 재료의 박막화 기술로 잘 정립이 되어 있는 것을 유기 물질에 적합하게 사용하고 있다. PVD는 증기화하는 방법에 따라 많은 방법이 개발되어 있으며 그 예를 Table 2에 요약하였다.

이 중에서도 유기 물질에 대하여 대표적인 방법 5가지를 Table 3에 나타내었다.

진공 증착법 : 가장 일반적인 방법으로 외부 가열 도가니 방식을 Fig. 1에 나타내었다. 원리는 어느 정도의 진공 하에서 유기 재료를 가열, 증기화하여 기판에 부착시키는 방식이다.

진공 증착막의 구조는 기판, 진공도, 증발원과 기판 사이의 거리, 증발원 온도, 막의 성장 속도 등에

Table 2. Classifications of PVD Methods²

Thermal Vapor deposition	Resistance heating Direct electrical heating Crucibles heated by external heat source Radiation heating RF induction heating Electron beam heating
Codeposition	
Flash evaporation	
Serial or alternative deposition	
3 temperature method	
Vapor deposition	Molecular beam epitaxy Hot hollow cathode discharge beam (Hot wall epitaxy) Arc evaporation RF ion plating DC ion plating Ion beam deposition Laser beam evaporation Ion beam mixing (Activated) Reactive evaporation Evaporation deposition with a gas Diode glow discharge
Glow-discharge sputtering	DC diode sputtering Bias sputtering Asymmetric AC sputtering Getter sputtering RF sputtering Magnetron sputtering Assisted or Triode sputtering Beam bombardment
	Reactive ion plating Ionized-cluster beam Reactive ion plating Ionized-cluster beam

Table 3. PVD Methods for Organic Thin Films

PVD방법	진공도(Torr)	유기물질
진공증착법	10^{-6}	Phthalocyanine, Anthracene, PE, PVDF, PAN, Polycarbonate, Stearic acid, TCNQ, 2-methyl-4-nitroaniline
Sputtering	$10^{-1} \sim 10^{-3}$	PE, PPS, PVDF, PTFE, PAN, Phthalocyanine
Ion beam deposition	$10^{-2} \sim 10^{-9}$	C, SiC
Molecular beam epitaxy	$10^{-2} \sim 10^{-9}$	Naphthalene, Phthalocyanine,
Ion plating		
Ionized cluster beam	$10^{-6} \sim 10^{-9}$	Anthracene, Phthalocyanine, PE
RF ion plating	$10^{-2} \sim 10^{-5}$	Phthalocyanine, Nylon 6

의존한다. 증발원을 여러개 사용하여 동시 증착시키면 분자들의 hybrid막을 제조할 수도 있다. 유기 재료는 열에 약하므로 열 분해가 일어나지 않도록 주의하여야 한다. 기판에 부착만 된 상태에서는 무정형막이 되기가 쉽고 구조를 발전시키기 위하여 증착기 속에서 열 처리하는 것이 좋다. 고분자 시료에 대해서는 주쇄의 절단이 일어나 분자량이 현저히 감소한다.¹⁸

고주파 Sputtering막 : Sputtering법은 증착하고자 하는 물질(Target)을 가속시킨 ion 입자로 충돌시키면 표면으로 부터 target 분자들이 튀어 나오게 되고 이 분자들이 기판에 부착되는 방식이다. sputtering 때 사용되는 ion은 잘 알려진 glow discharge

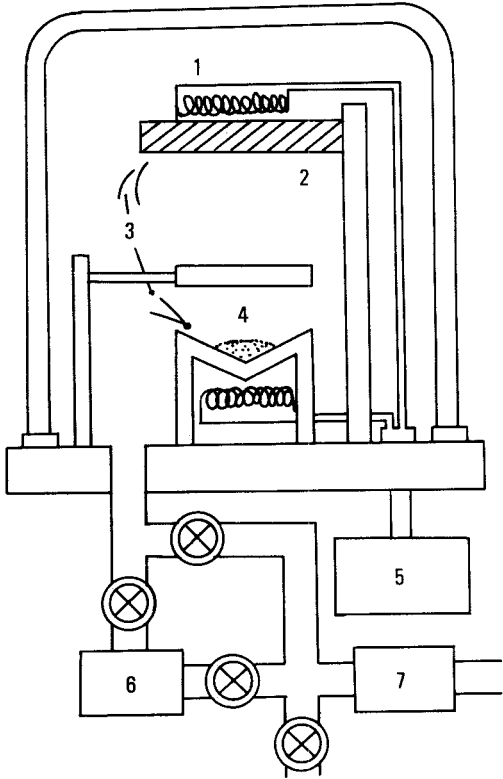


Fig. 1. Apparatus for vacuum evaporation deposition of organic materials²⁰; (1) heater, (2) substrate, (3) thermocouple, (4) organic material powder, (5) temperature controller, (6) diffusion pump, (7) rotary pump.

현상에 의해서 만들어 진다. 즉 비교적 낮은 진공도 하에서 전계를 걸면 존재하는 기체들이 전리되며, 이때 생긴 ion과 전자는 가속되며 가속된 +ion gas가 음극판에 충돌하고 이로 인하여 2차 전자가 방출되고 가속되며 다른 기체 분자를 ion으로 변하게 하고 이 ion이 음극 판을 두드리게 되는(sputtering) 절차가 계속된다. Sputtering의 기본 원리는 운동량 교환이기 때문에 합금이나 분체 혼합물도 sputter 속도나 sputter율을 잘 조절하면 같은 조성비로 박막화할 수 있다. sputtering 법에도 여러가지 방법이 있으나 유기 재료처럼 부도체의 경우에는 RF sputtering법이 효율적이다. Fig. 2에 RF sputtering 장치를 나타내었다.

고분자 박막을 이 방법으로 만드는 경우 불활성 gas(Ar or Xe)를 RF로 ion화 하고 target를 -, 기판 축을 +로 하여 bias 전압을 인가하면 불활성 gas ion이 target에 충돌하고 target 분자가 튀어 나온다. 이 때 고분자 쇠는 절단되며 절단 부분에 radical을 갖고 있는 채로 기판 상에 도달하기 때문에 기판 상에서 짧은 사슬 상태로 재중합이 일어나 치밀한 network 구조를 갖는 박막이 형성된다.

PVDF처럼 주쇄에 영구 쌍극자를 갖는 고분자의 경우에는 sputtering시 가해지는 직류 bias 전압 때문에 poling 효과가 나타나서 분자의 배향이 일정한 방향(기판면에 수직인 방향)으로 배열되는 효과가 나타난다.¹⁹

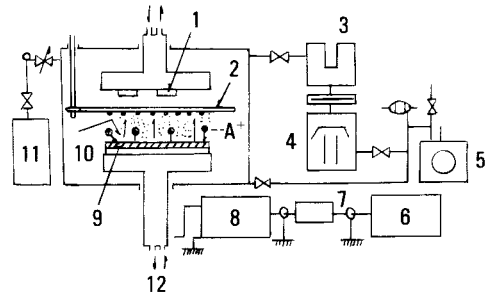


Fig. 2. Apparatus for RF sputtering²¹; (1) substrate, (2) shank, (3) LN₂ trap, (4) diffusion pump, (5) rotary pump, (6) target power source, (7) power meter, (8) matching box, (9) target, (10) sputtered molecules, (11) Ar, (12) cooling water.

Ionized Cluster Beam법 : Ionized cluster beam 법의 원리는 재료를 도가니 내에서 기화시키고 고진공 중에 분사시키면 이 때 분자들이 단열 팽창에 의하여 응축되어 cluster(수백, 수천개의 분자들이 모인 집단적 덩어리)를 이루고, 이것들이 전자들에 의해 ion화 되고 전계에 의해 가속되어 기관 상에 부착되는 것이다. 이 방법에 사용되는 장치를 Fig. 3에 나타내었다. 기화된 물질이 nozzle 상부의 고리상 emitter 부분을 통과할 때 전리가 행해진 cluster ion들이 ion 가속 전압(수10V-3KV)에 의해 가속되고, 중성의 여기된 cluster와 함께 기관면 상에 부착된다. cluster는 단독 원자나 분자에 비해 전리시 충돌 단면적이 크기때문에 ion화율이 높다. 이 방법의 특징은 다음에 나오는 ion beam deposition법과 비

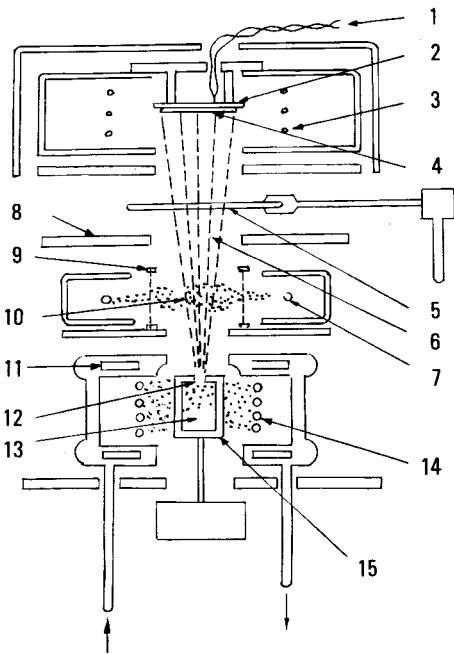


Fig. 3. Apparatus for ionized-cluster beam deposition²² : (1) thermocouple, (2) substrate holder, (3) heater, (4) substrate, (5) shutter, (6) ionized cluster, (7) electron emitting electrode for ionization, (8) accelerating electrode, (9) grid, (10) ionization region, (11) cooling water, (12) nozzle, (13) organic material, (14) electron emitting filament for heating crucible, (15) crucible.

교해 기관에 입사하는 입자의 energy가 수백 또는 수천 분의 1 정도로 작아 기관면 상에서의 분자는 충분히 활성을 갖고 있을 정도는 되나, 기관면에 손상을 줄 정도는 아니라는 것이다. 이 방법은 PE, anthracene, phthalocyanine 등에 시도되었고 X선 측정 결과 결정성이 뚜렷한 박막이 형성되었다는 보고가 있다.²²

Ion Beam Deposition : Fig. 4에 장치의 원리를 나타내었다. 증착하고자 하는 물질이 들어 있는 증발원으로부터 기관 쪽으로 막의 증착이 진행되며 동시에 arc 방전이나, gas 방전 등으로 발생시킨 ion beam이 조사되어 -로 인가(-40V 정도)되어 있는 기관에 충돌된다. 이 때 증착하고자 하는 물질의 cluster가 한개의 ion 처럼 행동한다. ion 충격으로 인하여 물질의 정제 효과가 있을 뿐만 아니라 충분한 에너지에 의해 막이 형성되므로 표면이 평탄하며 잔

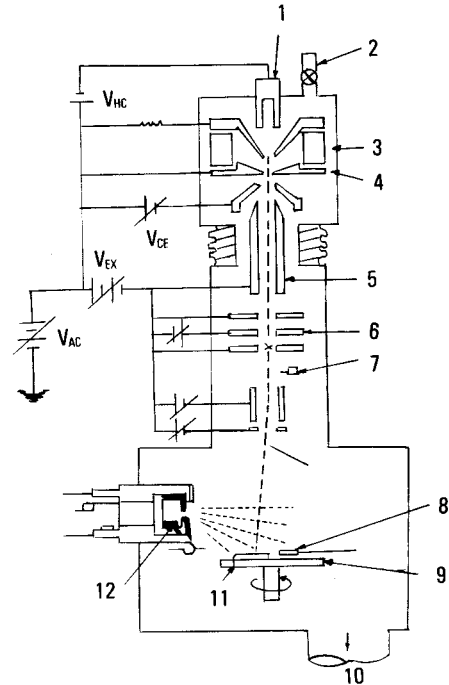


Fig. 4. Apparatus for ion-beam-assisted deposition²³ : (1) cathode, (2) gas inlet, (3) magnet, (4) anode, (5) guiding electrode, (6) lens system, (7) Faraday cup, (8) thickness monitor, (9) substrate holder, (10) vacuum, (11) substrate, (12) organic material.

류 응력이 적어 부착성이 높고 밀도도 높으며 고순도, 고결정성으로 결정의 배향 특성도 좋은 막을 제조할 수 있다. ion의 energy는 sputtering 효과에 의해 막의 형성이 방해되지 않을 정도로 낮아야 한다.

Ion beam deposition법은 증발 분자에 ion을 조사하여 결정 배향성을 높이는 방법으로 ionized cluster beam법에서는 가속된 ionized cluster이 직접 막을 형성하지만, ion beam deposition법에서는 막을 구성하는데 도움만 주는 것이 다른 점이다. 이 방법으로 부분적으로 diamond 구조를 갖는 무정형 탄소 박막이 제조되었다.²

Organic Molecular Beam Epitaxy(OMBE)¹³ : Molecular beam epitaxy법은 진공 증착법이 일종으로 원리는 10^{-10} torr 정도의 초고진공 하에서 재료를 증발시켜 분자선의 형태로 한 다음 기판 상에 epitaxy로 성장시키는 방법이다. 보통은 증착에서 증착막의 구조, 조성, 적층 형태, 표면 상태 등을 monitor할 수 있는 장치들(질량 분석계, 전자선 회절 장치, Auger photoelectron spectroscopy, Ion sputter gun 등)이 부착되어 있어 막을 성장시키면서 computer를 통한 제어가 가능하게 설계되어 있다. 또 보통의 진공 증착법 보다 막의 성장 속도가 매우 느리기 때문에(0.1~10 micron/h), 막 제조 시 막의 형태, 조성 등을 임의로 제어하기가 쉬운 이점이 있다. 따라서 보통 복수개의 고압용 Knudsen effusion 증발원을 사용하여 막의 두께를 제어해 가며 서로 다른 성분의 초격자나 다층막을 제조할 수 있으며, 또 mask나 shutter들을 사용하여 3차원 구조의 박막을 제조할 수도 있다. 분자선은 매우 작은 구멍을 통해서 분사되므로 지향성이 뛰어나고 분자선의 직경을 매우 작게 하면 (~10 micron) 바로 그림을 그리듯이 pattern 형성이 가능해진다. 이 장치의 개략도를 Fig. 5에 나타내었다.

Sasabe는 금속 phthalocyanine을 이 방법으로 Si wafer 상에 박막으로 형성시킨 결과 표면 요철이 1nm 이하로 매우 평탄하며 결함이 적은 박막을 얻었다고 한다.¹ 유기 물질의 경우에는 Knudsen cell로 분자선을 만들 때 열분해를 억제하는 것이 중요

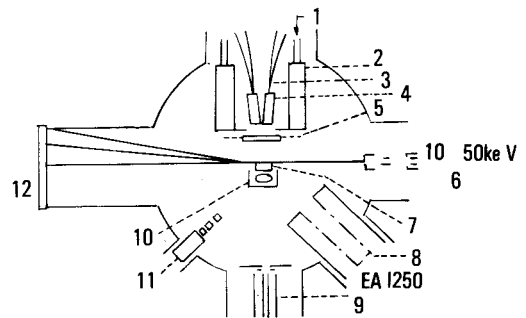


Fig. 5. Apparatus for molecular beam epitaxy⁶; (1) LN₂, (2) LN₂ cooling jacket, (3) thermocouple, (4) Knudsen cell, (5) shutter, (6) electron gun, (7) substrate, (8) Auger electron spectroscopy, (9) quadrupole mass spectrometer, (10) heating stage, (11) ion sputtering gun (12) fluorescent screen.

하며 또 유기 분자의 격자 상수가 무기물의 그것에 비해 매우 크기 때문에 여하히 match시켜 양호한 epitaxy를 얻을 수 있는가 하는 것이 중요한 point이다.

CVD법(화학적 기상 성장법)

CVD(Chemical vapor deposition)법은 PVD법에 대응하는 형태로 구분되며 박막을 형성시키고자 하는 성분을 갖는 1종 또는 그 이상의 화합물 gas를 기판 상에 공급하고, 기상 또는 기판 표면에서의 화학 반응에 의하여 박막을 형성하는 방법이다. PVD법과는 다르게 꼭 진공이 필요한 것은 아니며 보통 수 기압으로 부터 비교적 낮은 진공도가 채택된다. CVD에서는 빛, 열, RF field, X-ray, 전기 arc, glow discharge, 전자선 또는 기판상에 존재하는 촉매 등에 의해서 화학 반응이 진행된다. CVD를 분류하면 Table 4와 같다.

열 CVD : 열 CVD법은 열 에너지를 이용하여 원료 gas를 활성화하고 기판 상에 증합시키는 방법으로 감압 CVD법은 반응계를 감압 상태(0.1~수 Torr)로 하여 반응을 진행시키고 상압 CVD는 대기압 하에서 반응 gas를 공급하는 방법이다. 요즘은 저압법이 주로 많이 사용된다. 이 방법의 장치를 Fig. 9에 나타내었다. 도입된 기체는 heater로 가열된 기판의

Table 4. Classifications of CVD Methods

	Normal-pressure thermal CVD
Thermal CVD	Low-pressure thermal CVD
	DC plasma CVD
Plasma-enhanced CVD (Plasma polymerization)	Commercial-AC plasma CVD
	RF plasma CVD
	Microwave plasma CVD
Photochemical vapor deposition	Photolytic
	Pyrolytic
Vapor deposition polymerization	
Chemical vapor phase polymerization	

표면에서 분해, 산화, 환원 등의 반응이 일어나 박막을 형성하게 된다. 높은 온도에서 일어나는 반응을 이용하는 만큼 주로 금속 (W, Al) 박막을 만드는 데 사용되어 왔으나 최근에는 유기물에도 적용하여 poly (p-xylene) 등의 양호한 박막을 만들었다. 이 막을 만드는 방법을 살펴보면, 약간 진공으로 뽑은 유리관 속에서 di-p-xylylene를 120~130°C에서 승화시키고 650°C 정도의 고온 영역에서 열분해시켜 양단에 radical을 갖는 활성 p-xylene monomer를 만들고 이것이 실온에 있는 기관 상에서 자연적으로 중합되며 퇴적되어 박막을 형성한다(Gorham method).²⁴

Plasma Polymerization : Plasma CVD법은 저압의 원료 gas 중에서 glow discharge(저온 plasma)를 일으키게 하고 이로 인한 원료 gas의 여기(ion화 또는 여기)를 이용하여 박막을 제작하는 방법이다. 주로 반도체 제조 시 필요한 무기 박막 제조 시 많이 사용되어 왔으나, 요즘에는 유기 박막 제조에도 많이 사용되고 유기 재료의 경우에는 plasma 중합이라고 한다. plasma를 발생시키는 전원으로 radio파(RF : 13.56 MHz), micro파(2.45 GHz), 상업용 주파수 파(60 또는 50 Hz) 또는 직류를 사용하고 있으나 주로 RF 파를 많이 사용한다. Fig. 6에는 RF용 Plasma CVD용 장치로서 유도 결합형과 용량 결합형의 예를 나타내었다. 또 전극의 위치에 의해 내부 전극형과 외부 전극형으로 구분되기도 한다.

발생하는 plasma의 상태는 전자 온도가 수만 K, ion 온도가 수백 K 정도의 비평형 상태의 저온 plasma이다.

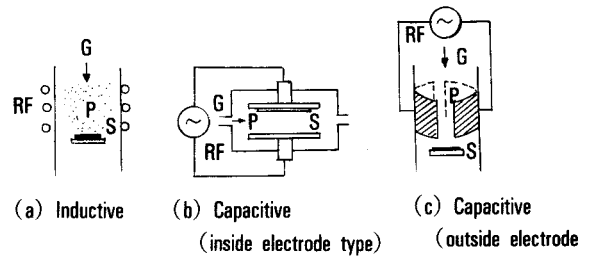


Fig. 6. Apparatus for RF plasma CVD¹¹ : (P) plasma, (S) substrate, (G) monomer gas, (RF) RF power source.

유기 monomer를 사용하는 경우에는 500 K 이상의 온도에서는 중합 반응보다 분해 반응이 우세하게 일어나므로, carrier gas(Ar, H₂ 등)의 방전이 일어나는 영역 후방에 monomer gas를 도입하여 중합시키는 방법이 직접 monomer gas를 방전 영역에서 여기시키는 방법보다 더 양질의 박막을 얻을 수 있다. Plasma 중합은 많은 유기 monomer gas로부터 중합막을 제조할 수 있으므로 보통의 중합 방법으로는 만들기 곤란한 유기 박막이나 여러가지 화합물의 혼합 박막을 제조하기가 용이하다. 그 충돌에 의해서 만들어 지는 ion, radical 및 여기 상태의 원자, 분자 등의 활성종의 종류, energy 분포도 다양하게 되므로 중합에 관여하는 반응들의 종류나 단계가 복잡하게 진행된다. 이런 이유로 박막 형성 과정을 제어하는 것이 어려운 단점으로 남아 있다.

수 Torr의 진공도에서 ethylene과 수소 혼합 gas plasma를 이용하여 700~1000°C의 온도를 갖는 기관 상에 diamond 상 박막을 제조할 수도 있어 종래의 초고압 고온의 방법과 비교하여 plasma CVD의 유용성을 짐작할 수 있다. Yasuda 등²⁵은 여러가지 monomer gas에 plasma 중합을 시도하고 다음과 같은 경향을 보고하고 있다. 방향족 group, 질소(-NH, -NH₂, -CN), Si 및 불포화 group을 포함하는 monomer는 중합하기 쉽고, 산소(-C=O, -O-, -OH 등), 염소, 지방족 및 환상 탄화수소를 포함하는 monomer는 분해하기 쉽다고 한다. Plasma CVD로 만든 고분자 박막은 일반적으로 가교도가 높은 network 구조를 가지고 있고 또한 내열

성도 우수하다.

광 CVD : 광 CVD는 광 energy를 이용하여 monomer를 활성화시켜 중합막을 제조하는 방법으로 plasma 중합법에 비하여 고 energy 입자에 의한 손상이나 결함이 적으며 또 광 energy를 손쉽게 바꿀 수 있는 장점이었다. monomer 분자를 직접 여기시키는 직접 광 CVD법과 Hg 등의 증감제를 이용하여 분자를 여기시키는 증감 CVD법으로 구별되기도 한다.

광 CVD 장치는 매우 간단하다. 광원으로는 수은 lamp나 laser 등이 이용된다. Mask를 이용하여 광이 조사되는 부분만 선택적으로 박막을 형성할 수 있을 뿐 아니라 조사하는 광의 파장에 따라 막 성장 과정, 반응 속도를 제어할 수 있기 때문에 박막 제조가 용이한 장점이 있다. 이 방법은 기본적으로 광 중합이나 광 분해를 이용하는 감광성 고분자나 photoresist와 같은 mechanism을 이용하므로 이들 분야의 연구 결과를 쉽게 이용할 수 있다. 중합 속도 및 막의 성장 속도가 느린 단점이 있다. 이 방법으로는 MMA, hexafluorobutadiene, phenylacetylene 등에 시도되었다. Phenylacetylene을 광 CVD로 중합 박막을 제조할 때에는 phenylacetylene의 3중 결합부가 광으로 활성화되고 중합이 이루어지므로 공액 이중 결합이 존재하는 고분자 막이 형성되고 이 막을 다시 doping하면 도전성이 현저히 증가 한다고 한다.²⁶

증착 중합법 : 증착 중합법은 박막화 하고자 하는 고분자 재료를 구성할 수 있는 화합물 (주로 monomer)로 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torr의 진공도를 사용하여 동시에 2종류 이상 증착시켜 고분자 박막을 형성시키는 방법이다. 이 방법에 사용되는 장치를 Fig. 7에 나타내었다. Plasma나 광 중합법과는 다르게 반응에 필요한 여기 energy가 필요하지 않아 가열을 할 필요가 없는 새로운 방법이라고 한다.²⁷ 고분자를 형성시키기 위해서는 monomer를 화학 양론적으로 반응시킬 필요가 있으므로 monomer의 공급 속도를 제어하기 위하여 공급 속도를 monitoring할 필요가 있다. 증착 중합의 제1단계는 monomer의 기화이고 보통의 경우 증발원의 온도가 200°C 이하로 낮기 때문에 보통 사

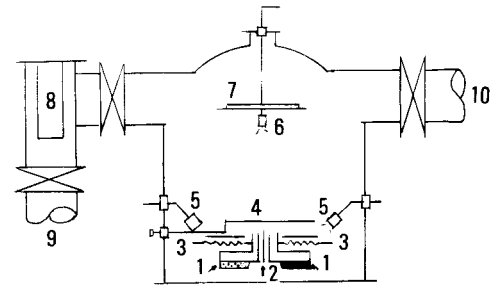


Fig. 7. Apparatus for vapor deposition polymerization²⁷ ; (1) monomer, (2) blocking plate, (3) halogen lamp, (4) shutter, (5) rate monitor, (6) thickness monitor, (7) substrate, (8) monomer recollection trap, (9) vacuum, (10) path for manipulation.

용하는 저항 가열법이나 EB법 등은 사용할 수가 없고, 또 monomer는 주로 승화하는 것이 많기 때문에 가열 방식은 주로 적외선 lamp에 의한 복사 가열이 적당하다고 한다. 제2단계는 화학 양론적 비로 중합이 되도록 하는 것이다. 원료 monomer의 제 물성 뿐만 아니라 진공 중에서의 성질, 예를 들면 기화 과정이 증발인가 승화인가 등의 기초 data가 없는 상태라 기초적인 연구가 필요하다.

증착 중합법은 이후 발전을 거듭하여 polyimide, polyamide, polyurethane, polyurea 등의 박막 형성도 가능하게 되었다. 증착 중합막의 특징으로는 박막의 생성 속도가 매분 1 micron/분으로 빠르고 monomer를 항상 기화시킨 상태에서 이용하므로 monomer 상태로는 기관 부착이나 성장이 어렵고 고분자화해야만 성장이 가능하므로 박막 내 monomer 함량이 적고 고분자량화가 가능하다. 용액 중합에서는 고분자량이 얻어지지 않는 불용성 고분자의 경우에도 고중합도의 고분자 박막을 얻을 수도 있다는 것이다. Plasma나 sputtering 법에 비하면 가교 구조가 아닌 고분자 막을 얻을 수 있는 것이 특징이다 (공중합체도 가능).

Chemical Vapor Phase Polymerization : 이 방법은 gas 상태의 monomer를 중합 촉매를 도포한 용기 중이나 중합 촉매를 함침시킨 고분자 막에 도입하여 고분자 박막 또는 고분자 복합막을 형성하는

방법이다. Polyacetylene의 중합에 이 방법이 사용되고 있으며 최근에는 도포하는 촉매에 액정을 혼입하여 고배향성 polyacetylene을 중합하였다.²⁹ 염화제2철 수용액에 pyrrole을 도입하면 beaker 표면에 polypyrrole막이 형성된다. 최근 Miyata 등은 수용액 대신에 휘발성이 강한 methanol 용액에 촉매와 pyrrole monomer를 넣고 용제를 증발시킴과 동시에 중합막이 형성되는 화학 증발 중합법을 개발하였다.³⁰

맺 음

앞에서 본 것처럼 많은 방법이 개발되어 있으나 아직도 유기 분자의 배향을 임의대로 제어하는 박막 기술은 그렇게 신통하지 못한 것 같다. 현재로서는 방위를 선택한 단결정 기관 위에서 epitaxy하게 성장시키는 방법이 있고³¹ 또 최근에는 LB막 기술을 응용하여 상분리를 일으키는 두가지 계면 활성 분자를 단분자층으로 만들어 단분자층 내의 구조를 제어하고자 하는 연구³²들이 시도되고 있다. 후자의 방법이 가장 가능성이 있는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. H. Sasabe, *Ouyou Butsuri*, **56**, 146 (1987).
2. Nihhon Gakuzutsu Sinkokukai Hakumaku Dai 131 Iinkai, "Hakumaku Handbook", Ohm Sha Ltd., Tokyo, 1984.
3. S. Miyata and T. Nishikawa, *Sen-i Gakkaishi*, **41**, 360 (1985).
4. K. L. Chopra and I. Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum Press, New York, p. 37 (1983).
5. R. F. Bunshah, et. al., "Deposition Technologies for Films and Coatings", Noyes Publications, New Jersey, 1982.
6. Y. Harazaki, et. al., "Coating Technologies", Sohgo Gizutsu Center Ltd., Tokyo, 1984.
7. K. K. Schuegraf Ed., "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques", Noyes Publications, New Jersey, 1988.
8. Nihhon Hyomen Kagakukai, "Hyomen. Hakumaku Bunshi Sekei Series", Vol. 1-9, Kouritz Shutpan, Tokyo, 1988.
9. K. Saito and M. Sugi, *J. IEE Japan*, **107**, 874 (1987).
10. K. Hara and H. Hiramoto, *J. IEE Japan*, **107**, 879 (1987).
11. T. Mizutani, *J. IEE Japan*, **107**, 885 (1987).
12. T. Asamaki, *Denki Kagaku*, **55**, 293 (1987).
13. M. Hara, H. Sasabe and A. Yamada, *Sen-i Gakkaishi*, **45**, P210 (1989).
14. J. Petermann, *Kagaku to Kougyo*, **64**, 78 (1990).
15. K. Sakaoku, *Sen-i Gakkaishi*, **31**, 253 (1975).
16. O. Takano, *Nihhon Setchaku Kyoukaishi*, **25**, 579 (1989).
17. M. Takayanagi, "Proceedings of PPS International Regional Meeting", Seoul, Korea, Sep. 26-29, The Korean Society of Rheology, pp 23, 1990.
18. K. Mita, M. Yudasaka, N. Minami and K. Nakaniishi, *Denki Kagaku*, **53**(3), 209 (1985).
19. Y. Hanzawa, Y. Wachi, K. Kamisako and H. Sasabe, *Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn*, **26**, 393 (1983).
20. K. Sanzubi, S. Tasaka, S. Miyata and H. Sasabe, *Nihhon Kagaku Kaishi*, **6**, 763 (1983).
21. M. Takahashi, I. Kawahune and H. Toyuki, *Kagaku to Kougyo*, **64**(2), 72 (1990).
22. T. Takagi, *Ouyou Butsuri*, **55**(8), 746 (1986).
23. S. Aisenberg and R. W. Chabot, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 104 (1973).
24. W. F. Gorham, *J. Polym. Sci.*, A-1, **4**, 3027 (1966).
25. H. Yasuda and C. E. Lamaze, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1533 (1973).
26. M. Inoue, Y. Takai, T. Mizutani and M. Ieda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**, L716 (1986).
27. M. Iijima, *Polyfile*, **24**(3), 16 (1987).
28. M. Iijima, Y. Takahashi, K. Inagawa and A. Itoh, *Sinkuh*, **28**(5), 437 (1985).

29. K. Araya, A. Mukoh, I. Narahara and H. Shirakawa, *Chem. Lett.*, 1141 (1984).
30. S. Miyata, at "Symposium on Polymer Thin Films held on Oct. 23-24, 1990, KIST, Seoul, Korea.
31. M. Okada, *Ouyou Butsuri*, 56(5), 587 (1987).
32. M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, *Langmuir*, 5, 1410 (1989).