

플라즈마 중합 폴리에틸렌의 구조와 유전특성

(The Structures and Dielectric Properties of Plasma Polymerized Polyethylene)

김두석

(Du-Seok Kim)

요 약

플라즈마 중합박막은 내정전 플라즈마 중합장치에 의해서 제조되었다. 증착률은 40[W]에서 100[W] 사이에서 최대값을 나타내었다. ESCA 분석에서는 285.4와 285.5[eV]에서 $-CH_2$, $-C-$ 를 나타내는 피크들을 보였다. 무시할 수 없는 양으로 산소와 그룹화 되어 있는 532.8[eV]에서의 C-O와 533.8[eV]에서의 C-O[C/O=8]를 확인하였다. ESR 분석에서 강한 진폭이 나타나는 곡선은 매우 약한 방전전력에 영향을 받은 포화상태를 나타낸다. 알릴기를 함유한 $-CH-CH=CH-$ 구조로 사료된다. 제조된 플라즈마 중합박막은 100[Hz]~200[kHz]의 주파수에서 비유전율이 3.5정도를 보이고 유전정점은 0.008의 낮은 값을 나타내었다.

Abstract

Plasma polymerized thin films were manufactured by inter-electrode coupled plasma polymerization apparatus. The deposition rate reached its maximum between 40[W] and 100[W]. In the ESCA analysis, peaks revealing $-CH_2$, $-CH$, $-C-$ were present at 285.4 and 285.5[eV] respectively. The C=O peak at 532.8[eV] and the C-O peak at 533.8[eV], which were grouped with an unignorable amount of oxygen were conformed. In ESR analysis, the curve revealing strong amplification was in saturation, which was affected by weak power. This is considered as a $-CH-CH=CH-$ structure containing the Allyl group. The relative permittivity of the plasma polymerized thin films was about 3.5 at a frequency of 100[Hz]~200[kHz]. The dissipation factor showed allow value of 0.008.

1. 서 론

플라즈마는 고분자 화학에서 3가지 기본적인 영역에 사용되는데 고분자의 개질[1], 열화[2], 금속이나 실리콘의 세척(cleaning), 액체나 고체 모노머(Monomer)의 중합[3~5]에 사용된다. 모노머 원소들에 의해서 이루어지는 플라즈마 중합은 진공에 의해

모노머 원소들을 진공배기에 의한 힘에 의해 강제적으로 빼앗기고, 다시 고에너지의 플라즈마에 의해 변환한다. 그리하여 가스상과 기판 상에서 동시에 중합반응이 일어나 기판에 박막이 형성되는 메커니즘이다.

폴리에틸렌과 같은 고분자들은 열화가 진행되는 과정 중에 고분자 조직 내에 라디칼들을 다량 포함하게 되는데 시간이 경과함에 따라 주위의 가스들과 함께 서로 반응(재결합을 하거나 변환되는 작용)을 한다. 그러므로 열화과정의 메커니즘을 이해하기 위

* 정희원 · 호원대학교 전기공학과 교수
접수일자 : 2000년 2월 1일

해서는 라디칼들의 기본적인 구조와 농도 등의 이해가 필수적이다. 그러나 지금까지 이 부분에 대한 어떠한 보고나 논문이 발표되지 않았다.

따라서 본 연구는 폴리에틸렌을 플라즈마 중합에 의해 박막(Plasma Polymerized Polyethylene-PPPE)을 제작하고 기본적인 분석법인 적외선분광기(IR: Infra-Red Spectroscopy), 겔침투 크로마토그래피(GPC: Gel Permeation Chromatography)와 엑스레이 광전자분광기(ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 및 전자스핀공명(ESR: Electron Spin Resonance)을 이용하여 플라즈마 중합박막의 구조와 농도를 조사하였다. 그리고 전자소자의 응용성을 타진하기 위해서 제조된 박막의 유전특성을 평가하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 플라즈마 중합장치의 구조는 크게 3가지의 부분으로 이루어졌다. 0~500[W]의 범위로 13.56[MHz]를 사용하는 플라즈마 발생기와, 기판이 위치하고 플라즈마가 유기 되는 부분인 내열성 유리 반응관과 진공펌프와 같이 반응관의 진공도를 유지하는 부분으로 구성되어 있다. 모노머로는 에틸렌(RPC Research Chemicals)을 사용하였으며 박막의 증착은 아세톤으로 세척하고 건조시킨 두랄루민 위에 형성시켰다. IR측정을 위한 기판으로는 KBr을 사용하였다. 또한 유전특성을 평가하기 위한 시료는 슬라이드 글라스 위에 박막을 형성하였다. 분자의 질량은 GPC에 의해 측정하였다. 사용된 기구는 100, 500이나 1000[Å]의 다공성 마이크로스티라겔(Microstyrigel)로 채워진 균으로 구성하였다. 제조된 플라즈마 중합박막의 비유전율과 유전정점을 측정하기 위해 슬라이드 유리기판 위에 3[mm]의 폭으로 알루미늄을 하부전극으로 사용하기 위해 열증착하였고, 전극화된 알루미늄을 안정화시키기 위해서 400[°C]에서 10분간 열처리를 하였다. 그리고 박막을 증착시킨 후에 상부전극을 증착시켰다. 제조된 플라즈마 중합박막의 유전특성을 평가하기 위해서 임피던스 분석기(Hewlett Packard Co., 4192 LF)로 각각의 온도 -80~100[°C]와 주파수 10[Hz]~10[MHz]범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

모노머는 단일 가스형태로 존재하거나, 플라즈마를 유기할 때 불활성가스로 사용되는 질소, 아르곤, 혹은 헬륨 가스상에서 고분자화 될 수 있다는 것은 보고되었다[6~10]. 이러한 경우에 우리들은 종종 특히 질소와 플라즈마 화학 반응에 의한 원소들의 결합을 관찰 할 수 있다.

플라즈마에 의해 생성된 물질들은 일반적인 용매에 용해되지 않는 가루형태와 필름 형태이었다. 그림 1에 플라즈마 방전전력에 대한 증착률을 나타내었다. 증착률은 40[W]에서 100[W] 사이에서 최대값을 나타내었다. 이 값들의 상대적인 증가는 모노머의 해리 에너지와 관계가 있다. 다음 식에 모노머의 해리에너지 값을 나타냈다.

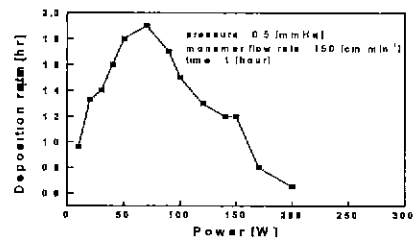


그림 1. 방전전력에 대한 증착률 : 압력 0.5 (mmHg), 모노머의 양: 150 (cm³ min⁻¹), 시간 1 (hour), (STP)

Fig. 1. Deposition rate as a function of power : pressure 0.5 (mmHg), flow rate : 150 (cm³ min⁻¹), time 1 (hour), (STP)

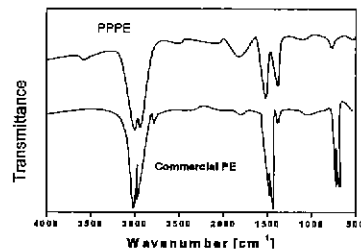


그림 2. 플라즈마 중합박막(PPPE)과 상업적인 폴리에틸렌의 IR 스펙트럼

Fig. 2. IR spectra of plasma polymerized thin films (PPPE) and commercial polyethylene

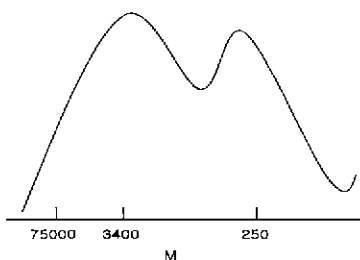
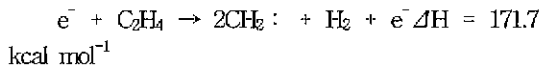
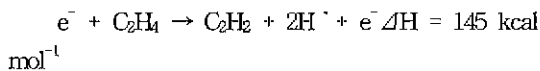
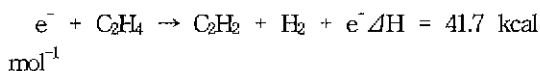


그림 3. 플라즈마 중합박막(PPPE)의 GPC 분석 : 방전전력 50 [W], 압력 4 [mmHg], 모노머의 양 400 [cm³ min⁻¹], (STP)
 Fig. 3. GPC analysis of plasma polymerized thin films(PPPE) : power 50 [W], pressure 4 [mmHg], flow rate 400 [cm³ min⁻¹], STP



이 중에서 세 번째 반응이 플라즈마 중합을 유발 시키는데 유용하게 사용된다. 그림에서 보듯이, 100[W] 이상에서 증착률은 플라즈마의 방전전력이 더욱 증가함에 따라 모노머 원소들에 과도한 에너지를 부과하여 오히려 박막의 증착률이 감소한다.

플라즈마에 의해 생성된 폴리에틸렌 원소의 분석에 의한 C/H 비는 7.9에서 9.5로 변화되었다. 이론적으로 적절한 C/H 비는 6.0이다. 그러나 이것은 수식에서 보여진 것과 같이 심한 수소 부족 현상을 보여 준다[6-9]. 관련된 공식은 다음과 같다 :

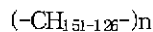


그림 2에 플라즈마 중합된 폴리에틸렌과 시중의 상업적인 폴리에틸렌의 IR 스펙트럼 분석을 나타내었다.

상업적인 폴리에틸렌에 비해 플라즈마 중합된 폴리에틸렌(PPPE)의 IR 스펙트럼에서 720과 730[cm⁻¹] 부근의 피크는 CH₂-CH₂-CH₂-와 같은 고분자 사슬들이 플라즈마에 의해 파괴되었음을 의미한다. 또한 C=C를 나타내는 1600~1700[cm⁻¹]의 피크와 OH기를

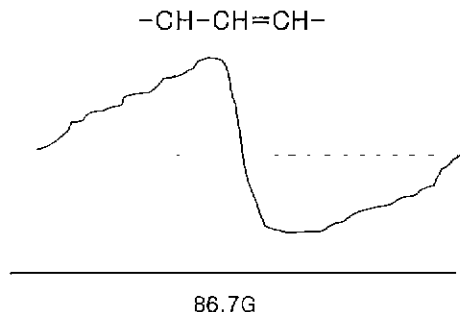


그림 4. 플라즈마 중합박막(PPPE)의 ESR 분석 : 방전전력 50 [W], 압력 0.5 [mmHg], 모노머의 양 100 [cm³ min⁻¹], (STP)
 Fig. 4. ESR analysis of plasma polymerized thin films(PPPE) : power 50 [W], pressure 0.5 [mmHg], flow rate 100 [cm³ min⁻¹], (STP)

나타내는 3200~3600[cm⁻¹]의 피크, C=O를 나타내는 1700~1740[cm⁻¹]의 피크 그리고 CH₃를 나타내는 1360[cm⁻¹]의 피크들이 나타났다. 이는 에틸렌 모노머 원소들이 플라즈마에 의해 변환하여 기관에서 고분자화 되었다는 것을 의미한다.

ESCA분석에서는 285.4와 285.5[eV]에서 -CH₂, -CH, -C-를 나타내는 피크들이 나타났다. 또한, 무시할 수 없는 양으로 산소와 그룹화 되어 있는 532.8[eV]에서의 C-O와 533.8[eV]에서의 C-O-[C/O = 8]를 확인하였다[5~12]. 표면 위의 고분자 분석에서는 특별한 것을 발견하지 못하였다.

특정한 실험 조건(방전전력 = 50[W], 압력 = 4[mmHg], 공급량 = 400[cm³ min⁻¹])에서 수행된 플라즈마 중합에 의해 얻어진 폴리에틸렌 중에서 THF에 용해된 가용성 물질들의 GPC 분석의 결과를 그림 3에 나타내었다. 그래프에서 보는 것과 같이 2개의 형태로 진행되는 스펙트럼을 보여주며 두개의 정점들은 폴리스티렌의 표준에 맞춘 250에서 3400까지의 고분자의 것과 일치한다. 첫번째 피크 : Mn = 2700 (다분산율 = 2.7), 두번째 피크 : Mn = 250 (다분산율 = 1.5)이었다. 두 개의 집합(소량체와 고분자)들은 같은 수의 갯수를 갖는다. 75000은 고분자들을 나타낸다. 또한 THF 용액에 불용성인 성분들은 플라즈마에 의해 초고분자가 되어 용해되지 않아 측정할 수가 없었다.

전자스핀공명(Electron Spin Resonance-ESR)은 기본적으로 기(group)들을 보다 쉽게 검출, 분류 그리고 기들의 함유량을 알기 위한 방법이다. 모든 종류에 따라 정확하게 검출된 스펙트럼에 의한 기의 생성과 과정을 ESR에 의해 정확히 분류해야 한다. PPPE는 기관 위에 증착되고 이때의 온도는 약 30~50[°C] 상태의 플라즈마 상태를 유지하였다. 중합이 완료된 후(50[W], 0.5[mmHg], 100[cm³ min⁻¹]에틸렌, STP)에 시료는 영하 170[°C]로 다시 냉각하여 ESR 측정을 하였다. 그림 4에 관측된 그래프를 나타내었다. 그래프에서 강한 진폭이 나타나는 곡선은 매우 약한 방전전력에 영향을 받은 포화상태를 나타낸다. 곡선의 넓이는 85-90[G]이며, 알릴기를 함유한 -CH-CH=CH- 구조로 생각된다[13]. 포화 상태의 ESR 곡선의 중요한 부분은 이미 탄화수소를 함유한 폴리이소부틸렌(Polyisobutylene)의 경우에서도 발표되었다[14]. 그리고 매우 얇은 구조의 물질을 관측하는 것은 상당히 어렵다.

시료 온도의 증가에 따라 농도(물질의 극소량의 스핀 상태)는 영하 170[°C]에서 37.1018, 영하 150[°C]에서는 13.1018, 영하 90[°C]에서는 7.1018을 초과하였다. 영상 30[°C]에서는 결과 값이 나타나지 않았다.

표 1에 에틸렌의 플라즈마 중합 동안에 자유로운 라디칼들의 농도를 나타내었다. 자유로운 라디칼 상태의 농도는 중합 동안의 작용에 의해 결정되어지므로 증착되어진 얇은 박막의 두께가 중요하다. 표에서 보듯이 농도가 영하 170[°C]의 온도에서 알릴을 함유한 기의 절반정도가 30분 정도에서 최대값을 나타낸다.

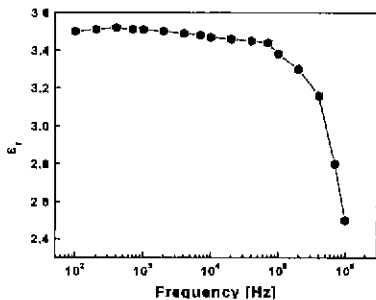


그림 5. 플라즈마 중합박막(PPPE)의 주파수와 비유전율 특성

Fig. 5. Relative permittivity and frequency characteristics of plasma polymerized thin films(PPPE)

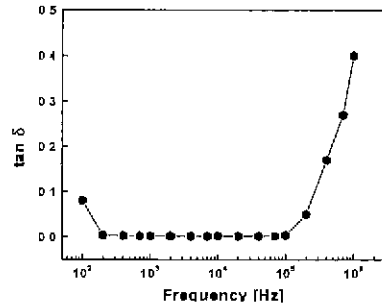


그림 6. 플라즈마 중합박막(PPPE)의 주파수와 tanδ 특성

Fig. 6. Frequency and dissipation factor of plasma polymerized thin films(PPPE)

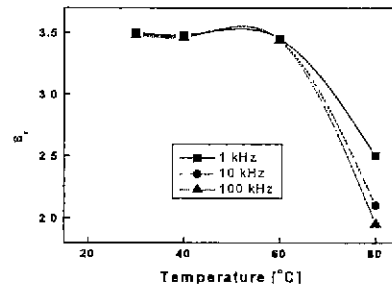


그림 7. 주파수에 대한 온도와 비유전율 특성

Fig. 7. Relative permittivity and temperature characteristics as a function of frequencies

표 1. 플라즈마 중합과정에서 자유상태의 기의 농도 측정:방전전력 50 [W], 압력 0.5 [mmHg], 모노머의 양 100 [cm³ min⁻¹], 온도 -170 [°C], (STP)

Table 1. Determination of the concentration of groups with free radicals in plasma polymerization: power 50 [W], pressure 0.5 [mmHg], flow rate 100 [cm³ min⁻¹], temperature -170 [°C], (STP)

중합시간	polyethylene	
	증착두께[μ]	스핀의 농도 (-CH-CH=CH-)
15[min]	0.15	ε
30[min]	0.30	37.10 ¹⁸
45[min]	0.45	29.10 ¹⁸
1[hr]	0.60	6.7.10 ¹⁸
2[hr]	1.20	29.10 ¹⁸

ESR 스펙트럼은 원활히 분해되지 못한 구조로 여겨지는 조금 격렬한 선을 보여준다. 이 선들은 아마

플라즈마 중합 폴리에틸렌의 구조와 유전특성

도 알지 못하는 라디칼들이 섞여 있는 것을 암시한다. 불행히도 조합은 불가능하다. 시료의 온도가 영하 180[°C]에서 영상 40[°C]로 증가할 때, 곡선의 강도는 민감하게나마 동일한 상태를 유지하려 한다. 이것은 기질이 모노머의 질량 안에 갇혀 있다는 것을 의미하며, 이것은 약 90분 동안의 측정시간 동안 모노머에서 작은 양의 재결합 반응이 발생하였다는 것을 시사한다.

주파수 변화에 따른 비유전을 특성과 유전정점 특성을 그림 5와 그림 6에 나타냈다. 측정 분위기 온도는 상온이다. 측정주파수가 증가함에 따라 200[kHz]까지는 비유전율이 3.5 정도로 일정한 경향을 나타내고 그 이후의 주파수에서는 감소되는 경향을 볼 수 있다. 이는 박막 내에 존재하는 쌍극자의 재배열이 주파수 변화를 따라가지 못하는 유전분산현상에 기인하는 것으로 추정된다. 유전정점은 200[Hz]~20[kHz]까지는 0.008의 낮은 값을 보이고 있으며 200[kHz] 이상의 주파수 영역에서 유전정점이 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 분극의 원인이 되는 하전 입자의 고유 진동수보다도 주파수가 높게 되면 분극이 잘 이루어지지 못하여, 주위의 원자, 분자들과의 마찰로 인해 유전 흡수가 일어나 유전정점이 증가하는 것이라고 생각된다.

플라즈마 중합박막에 대한 온도 변화에 따른 비유전을 변화 특성을 그림 7에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 비유전율은 60[°C] 부근까지는 일정하나 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 갖는다. 이는 정전용량이 분극에 관계하기 때문이라 생각된다. 즉 유전체에 전계를 가했을 때 그 각 분자들은 전계의 방향으로 배향하려는데 온도가 증가하면 분자들이 열진동을 하여 이 열진동이 쌍극자의 배향을 방해하여 분극을 감소하고, 따라서 정전용량은 감소하여 비유전율이 감소하는 특성을 보인다고 생각된다. 또한, 주파수가 변화하여도 비슷한 경향이 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 에틸렌을 모노머로 사용하여 플라즈마 중합박막을 제작하고 제조된 박막(PPPE)의 구조와 유전특성을 조사한 결과를 다음과 같이 얻었다.

(1) 플라즈마 중합박막의 증착률은 40[W]에서 100[W] 사이에서 최대값을 나타내었다.

(2) ESCA 분석에서는 285.4 와 285.5[eV]에서 -CH₂, -CH, -C-를 나타내는 피크들이 나타났다. 또한, 무시할 수 없는 양으로 산소와 그룹화 되어 있는 532.8[eV]에서의 C=O와 533.8[eV]에서의 C-O-를 [C/O = 8] 확인하였다.

(3) ESR 분석에서 강한 진폭이 나타나는 곡선은 매우 약한 방전전력에 영향을 받은 포화상태를 나타낸다. 알릴기를 함유한 -CH-CH=CH- 구조로 생각된다.

(4) 제조된 플라즈마 중합박막의 100[Hz]~200[kHz]의 주파수에서 비유전율은 3.5정도를 보이고 유전정점은 0.008의 낮은 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] C. Salomon et F. I. Van Bloois, Rev. Gen. Caout. Plast. 47, 1417 (1970).
- [2] D. T. Clark, A. Dilks et H. R. Thomas, Developments in Polymer Degradation - 1 (Edited by N. Grassie). p. 87. Applied Science, London (1977).
- [3] H. Yasuda, Plasma for modification of Polymers, Plasma Chemistry of Polymers (Edited by M. Shen). Marcel Dekker, New York (1976).
- [4] H. Yasuda et T. Hiratsu, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 16, 313 (1978).
- [5] J. C. Brosse, F. Epailard et G. Legeay, Brevet Francais no. 2,527,616 (26 mai 1982). Eur. Polym. J. 19, 381 (1983), 19, 743 (1983); 19, 749 (1983).
- [6] Hollahan et Bell, Techniques and Applications of Plasma Chemistry. Wiley, New York (1974).
- [7] Plasma Chemistry of Polymers (Edited by M. Shen). Marcel Dekker, New York (1976).
- [8] H. V. Boenig, Plasma Science and Technology. Verlag, Berlin (1982).
- [9] J. M. Tibbit, M. Shen et A. T. Bell, J. Macromol. Sci. Chem. A 10, 1623 (1976).
- [10] H. Yasuda et T. Hirotsu, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 16, 743 (1978).
- [11] H. Kobayashi, M. Shen et A. T. Bell, J. Macromol. Sci. Chem. A8, 1345 (1974).
- [12] J. C. Boeda, These du CNAM, Universite du Maine (1981).
- [13] K. Tsuji, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 11, 1407, (1973).
- [14] K. Toriyama et M. Iwasaki, J. phys. Chem. 73, 2919 (1969).

위의 논문은 교내 연구비에 의해 연구되었습니다.

◇ 저자소개 ◇

김 두 석 (金斗錫)
1943년 7월 20일, 67년 전북대학교 전기공학과 졸, 94년 숭실대학교 전기공학과 졸(박사), 현재 호원대학교 전기공학과 교수.