

HMDSO와 산소를 이용한 PECVD 증착 SiO_xC_y 필름의 특성연구

김성룡* · 이호영*

삼양사 중앙연구소 화성소재 Gr

*The Woodruff School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology
801 Ferst Drive, NW, Atlanta, GA 30332-0405, U.S.A.

(논문접수일 : 2000년 7월 13일)

Characterization of SiO_xC_y films deposited by PECVD using HMDSO and Oxygen

Sung-Ryong Kim* and Ho-Young Lee*

Polymeric Materials Group, SamYang Central R&D Center, 63-2 Hwaam-Dong, Yusung-Gu, Taejon 305-717, KOREA

**The Woodruff School of Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology*

801 Ferst Drive, NW, Atlanta, GA 30332-0405, U.S.A.

(Received July 13, 2000)

요 약

폴리카보네이트 시트의 내마모성을 향상시키기 위하여 HMDSO 모노머와 산소를 사용하여 플라즈마 기상증착시킨 SiO_xC_y 필름의 특성을 분석하였다. RF출력, 산소투입량, 수소투입량을 변화시키면서 각 증착조건에 따른 생성된 필름의 화학결합구조, 원소조성, 표면조도, 헤이즈 특성에 미치는 영향을 FTIR, XPS, AFM, Hazemeter를 이용하여 알아보았다. HMDSO와 산소를 사용한 박막의 증착은 100 nm/min이상의 높은 증착속도를 가졌고, 증착실험에서 얻은 증착필름의 원소조성을 XPS를 이용하여 구한 결과, 종전의 다른 유기실리콘계 모노머를 사용했을 때보다 박막에 존재하는 탄소잔류물을 효과적으로 감소시키는 것을 확인하였다. 또한, RF출력 200 Watt에서 산소가 100 sccm 투입되었을 때 가장 우수한 헤이즈 특성을 보이는 막을 얻을 수 있었다. 본 연구로부터 HMDSO/ O_2 시스템이 탄소함량이 낮은 박막을 형성시키고 내마모도가 좋은 박막을 증착시키는데 효과적인 것을 알 수 있었다.

Abstract

Thin films of SiO_xC_y deposited by means of PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition) using HMDSO (hexamethyldisiloxane)/ O_2 were characterized. The effects of deposition conditions such as RF power, oxygen flow rate and hydrogen flow rate on the chemical bond structure, atomic composition, surface roughness and wear characteristics of the films were investigated by means of FTIR, XPS, AFM and Hazemeter. The deposition rate of SiO_xC_y was greater than 100 nm/min, which is relatively high rate. The XPS results showed that the carbon content in a deposited film was lower than that of previous studies where different organosilicone materials were used. The optimum wear resistance was attained when RF power was 200 Watt and oxygen flow rate was 100 sccm. This study implies that the HMDSO/ O_2 system is effective in forming a film with a lower carbon content and good abrasion resistance.

1. 서 론

폴리카보네이트 수지는 열가소성 엔지니어링 수

지의 한 종류로서 투명성과 충격성이 아주 우수하여 많은 용도에 쓰이고 있다. 가시광선 투과율이 90%이상으로 높아 투명하기 때문에 유리대체 재료

로서 아크릴 수지와 함께 자동차나 건축재료등의 글레이징 재료로 많이 사용되고 있으나 유리에 비해 내마모성 및 스크래치성, 그리고 탄화수소계의 용매에 대한 내약품성이 좋지 못해 사용상의 많은 문제점이 있었다. 이런 폴리카보네이트의 표면성질을 해결하기 위해 습식방법에 의해 유기계 하드코팅등을 폴리카보네이트 시트위에 입히는 연구등이 진행되어왔고 하드코팅된 시트제품등이 판매되어 사용되고 있다. 하지만 이러한 유기 하드코팅은 내마모성과 스크래치성의 부분적인 향상은 가능하지만 여전히 유리에 비해서는 많은 사용상의 문제점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

플라스틱의 일반적인 내마모 및 내스크래치성 향상방법으로 SiO_2 성분을 진공증착하여 올리는 방법등이 소개되었으나 고온의 필라멘트를 사용해서 SiO_2 성분을 증착시키기 때문에 열에 취약한 플라스틱 기판이 변형되는 문제점이 있고 또한 플라스틱과 SiO_2 성분사이의 다른 열팽창계수로 인해 층간의 박리가 발생하는 문제점을 가지고 있다 [1,2]. 또, 한편으로 실란(SiH_4) 가스를 사용한 화학기상증착에 의해 산화규소 및 질화규소를 입히는 방법이 플라스틱의 표면보호 및 기능성질을 부여하는 목적으로 제안되어 왔다 [3]. 하지만 실란가스는 취급이 위험하고 제조된 코팅의 열 변화에 대한 취약성이 문제점으로 되어 왔으며, 온도차이에 대한 생성중합 필름의 접착력과 크랙킹, 박리현상의 개선이 필요한 것으로 알려져 있다. 또한, Vallon등은 마이크로웨이브 또는 RF(Radio Frequency) 플라즈마 화학기상증착에 의해 폴리카보네이트 수지와 무기 하드코팅간의 접착력 향상 연구를 진행하였다 [4].

본 연구에서는 유기실리콘계 물질로 상온에서 기화가 가능하고 증착된 박막의 물성이 우수한 것으로 알려져 있는 HMDSO(Hexamethyl-disiloxane)를 산소와 같이 투입하여 여러가지 플라즈마 조건에서 폴리카보네이트 기판에 증착된 SiO_xC_y 필름의 조성 및 물성 변화를 관찰하였다. 또한, 플라즈마 RF 출력을 변화시키면서 투입되는 산소, 수소 가스에 따른 박막의 증착속도, 원소조성, 표면조도 및 내마모도에 대한 영향을 살펴보았다.

Yasuda는 플라즈마 반응기에 모노머를 투입하여 막을 생성시킬 경우에, 플라즈마에 의한 모노머의

활성화와 재결합된 고분자의 재활성화는 근본적으로 플라즈마에 의한 분자의 결합절단이나 수소추출(Hydrogen abstraction)이라는 프래그멘테이션(fragmentation) 프로세스로 보고 공정조건 인자로 Watt/(Feedrate \times Molecular Weight)를 제안했다 [5,6]. 여기서 Watt는 RF출력으로 단위는 J/s이고, F는 모노머 투입량으로 단위는 mol/s, M은 모노머의 분자량(kg/mol)을 나타낸다. 결국, 프래그멘테이션 프로세스는 플라즈마를 유지하기 위하여 투입된 전기에너지(RF출력)와 투입된 모노머의 양, 그리고 모노머가 플라즈마 상태에 존재하는 활성화된 종들과의 상호작용에 의해 의존하는데, 본 연구에서는 공정조건 인자로 W/FM을 사용하여 증착물질의 화학결합구조에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

수소는 이온빔에 의해 유사 다이아몬드 막 형성시 생성필름의 물성을 변화시키는 것으로 보고되어 있고[7,8] 수소 플라즈마는 온도가 높기 때문에 분자의 해리에 도움이 되어 증착속도를 향상시킬 수 있는 가능성이 크기 때문에 이에 대한 영향을 확인하고자 사용하였다.

2. 실험 방법

SiO_xC_y 필름은 13.56 MHz RF 제너레이터(Advanced Energy Co.)로부터 발생된 플라즈마 상태에서 3 mm 두께의 폴리카보네이트 기판위에 증착되었다. 실험에서 증착에 사용된 모노머는 HMDSO [$(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$]였으며 산소, 수소와 혼합되어 플라즈마 반응기의 위쪽 부분에 위치한 샤워헤드로부터 유입되었다. HMDSO 모노머는 Aldrich Chemical사의 스펙트랄 등급을 사용하였으며 추가적인 정제 없이 사용하였다. HMDSO의 끓는점은 99°C였으며 밀도는 0.764 g/cm³이었다. 이 실험에 사용된 PECVD장비의 개략도는 그림 1에 나타나 있다. 음극판 위에는 유리판을 놓아 실험중에 플라즈마의 전기적 상태가 변하지 않도록 하였다. 기화기 및 믹서에 투입되는 HMDSO의 양과 캐리어 가스인 아르곤 가스의 유량은 각각 8.4 sccm과 5 sccm으로 고정하였고 RF 출력, 산소의 유량, 수소의 유량을 실험변수로서 사용하였다. 모노머의 응축을 방지하기 위하여 기화기와 미터링 밸브 사이의 연결관의 온도는 60°C로 유지

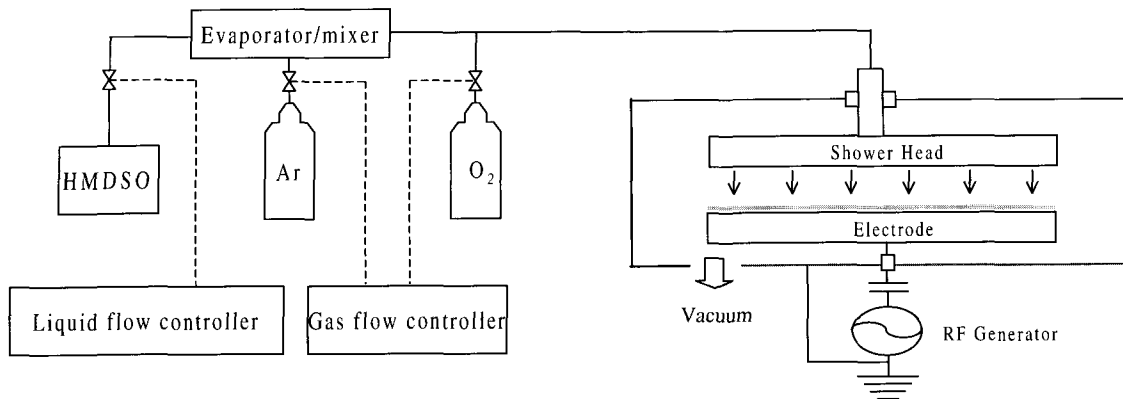


그림 1 실험장치의 개략도.

하였다. RF 출력은 50 W, 200 W, 300 W를 사용하였고, 산소의 유량은 50 sccm, 100 sccm을 사용하였으며, 수소는 실험조건에 따라 투입하지 않거나 15 sccm을 투입하였으며 가스의 공급은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하였다. 진공은 로타리 펌프를 하였으며 진공도는 MKS Baratron 게이지를 사용하여 측정하였다. 플라즈마 증착과정 중 진공도는 0.6 torr이었으며 증착시간은 모두 20분으로 고정하였다.

실험에 사용된 기재로는 100×100×3 mm의 폴리 카보네이트 시트가 사용되었으며 모든 샘플은 구입 시 부착되어있던 표면보호용 마스크 테잎을 떼어내고 증착실험을 하였다. 증착단계는 크게 두단계로 나뉘었는데 첫번째 단계는 증착되어지는 박막과 폴리 카보네이트 기판과의 접착성을 향상시키기 위하여 기판을 산소로 30초간 플라즈마 처리를 하고 두번째 단계에서는 HMDSO와 산소 또는 수소 가스의 혼합가스를 조건에 따라 투입하면서 증착을 하였다.

증착두께는 실리콘 웨이퍼를 함께 넣어 증착한 후 쪼갠 단면을 SEM으로 촬영하여 측정하였고 생성필름의 화학결합구조는 KBr 디스크를 플라즈마 반응기 안에 함께 넣어 필름을 증착시켜서 FTIR 스펙트럼을 얻었다. 이 실험에서 사용된 FTIR기기는 Bio-Rad사의 Model FTS185이었으며, 측정은 흡수(absorbance)모드로 하였고 탐지기는 DTGS를 사용하였다. 스캔간격은 4 cm⁻¹으로 64회 스캔하였다.

플라즈마 증착필름 표면의 원자조성비에 대한 정보는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 측정하였으며 ESCALAB 200R(V.G. Scientific Co.)을 사용하였다. 소스는 Al K-alpha line(300 W)을

사용하였으며 진공도는 1×10⁻¹⁰ torr였으며 Take-off 각도는 90° 이었다. 본 실험에서 사용한 XPS 민감도는 S(C_{1s})=0.25, S(Si_{2p})=0.27, S(O_{1s})=0.66이었다. 증착에 의해 생성된 필름이 절연체이기 때문에 생긴 전하축적 효과를 없애주기 위하여 얻어진 XPS 스펙트럼을 C_{1s} 285 eV를 기준으로 이동하였다.

기판 위에 증착된 플라즈마 필름의 표면조도를 측정하기 위하여 Atomic Force Microscopy(Park Scientific Inc. Model : CP AFM)를 사용하였다. 1 cm×1 cm의 시편을 힘 상수가 2.8 N/m인 피라미드형의 실리콘 나이트라이드 캔틸레버 팁을 사용하여 10 μm×10 μm의 면적에 대하여 스캔하였으며 모든 측정은 상온에서 진행되었고 증착된 박막의 손상을 방지하고 정확한 표면조도 값을 얻기 위하여 비접촉 모드를 사용하였다.

박막처리를 한 샘플의 내마모도를 측정하기 위해 테이버 헤이즈 미터(500 g, CS 10-F Wheels)로 정해진 회전수 마다 헤이즈를 측정하여 평가하였다. 헤이즈 값은 전체 주사광량에 대하여 일정각도 이상으로 산란된 빛의 비율(%)을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

여러가지 실험인자를 변화시키면서 증착시킨 플라즈마 필름의 상태는 가루형태에서부터 얇은 단단한 막의 형태까지 다양하였다. 안정한 상태의 증착 필름을 만들기 위해 본 연구에서 사용한 증착조건

표 1 플라즈마 증착조건에서의 증착속도.

증착조건	증착속도($\mu\text{m}/\text{min}$)
50 W, O ₂ : 100 sccm	0.131
50 W, O ₂ : 100 sccm, H ₂ : 15 sccm	0.112
200 W, O ₂ : 100 sccm	0.115
200 W, O ₂ : 100 sccm, H ₂ : 15 sccm	0.114
200 W, O ₂ : 50 sccm	0.116
300 W, O ₂ : 100 sccm	0.130
300 W, O ₂ : 100 sccm, H ₂ : 15 sccm	0.105

박막의 단면을 SEM으로 관찰하여 얻은 박막의 증착속도로 모든 조건에서 100 nm/min 이상의 높은 증착속도를 나타내었다. 수소를 넣지 않았을 때 200 Watt에서 증착속도가 가장 적었으며, 동일한 RF출력에서 수소를 추가로 투입함에 따라 증착속도가 감소하는 경향이 나타났다.

주사현미경(SEM)을 이용한 증착된 필름의 표면형상 관찰에서는 모든 증착조건에서 아주 평평한 표면을 볼 수 있었으며 각 처리조건마다의 차이를 구분할 수 없어 AFM을 사용하여 미처리 폴리카보네이트 기판 및 플라즈마 증착된 표면의 조도를 측정하였다. 그림 2는 AFM을 이용하여 측정한 미처리된 폴리카보네이트 기판과 여러 다른 증착조건에서 얻어진 필름의 표면조도의 변화를 보여주고 있다. 실험에 사용된 미처리 폴리카보네이트 기판과 2 μm 정도의 필름이 증착되었을 때의 표면의 전형적인 AFM사진이 그림 3(a)와 3(b)에 나타나있다. 폴리카보네이트 기판의 평균제곱근 조도(R_{ms})와 평균조도(R_a)는 각각 4.21 Å, 3.32 Å이었으며 플라즈마 증착필름의 경우에는 각각 4.28 Å, 3.38 Å이었다. 이와 같이 기판과 기판위에 증착된 필름이 유사한 표

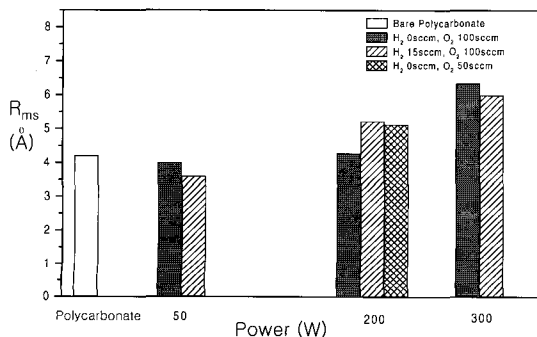
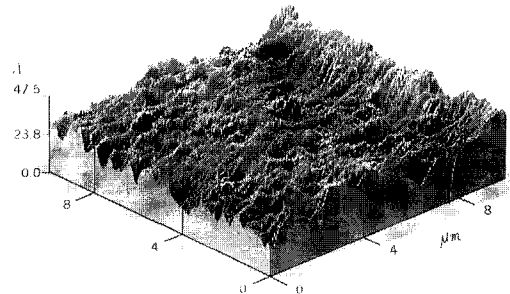
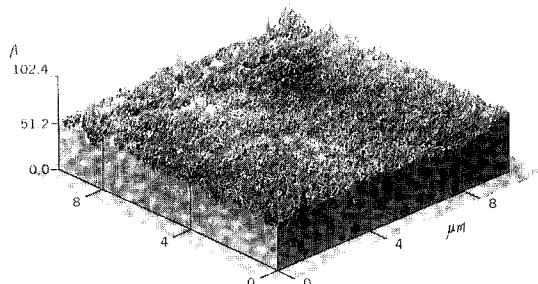


그림 2 플라즈마 증착조건에 따른 표면조도 변화



(a) 미처리 폴리카보네이트의 표면조도($R_{\text{ms}}=4.21 \text{ \AA}$, $R_a=3.31 \text{ \AA}$).



(b) 플라즈마 증착필름의 표면조도($R_{\text{ms}}=4.28 \text{ \AA}$, $R_a=3.38 \text{ \AA}$)

그림 3.

면조도를 보여주는 본 연구의 결과는 폴리카보네이트보다 2배정도 평균제곱근 조도와 평균조도가 큰 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기체에 플라즈마 화학기상 증착을 한 경우에도 관찰된 바 있다 [9]. 각 플라즈마 증착조건에서 R_{ms} 와 R_a 는 3 Å에서 6 Å 사이의 값을 가져 미처리 기판의 표면조도와 비교하여 크게 다르지 않아 평평한 박막이 폴리카보네이트 기판위에 증착되었음을 시사하였다. 본 연구에서 RF출력이 50 W인 경우에는 폴리카보네이트 기판 위에 비교적 평평한 박막이 생겨 R_{ms} 와 R_a 가 작아지나 RF출력이 높아짐에 따라 플라즈마 반응기내에 존재하는 높은 에너지의 입자가 기판과 충돌하여 표면이 거칠게 되어 표면조도값이 증가된 것으로 추정된다.

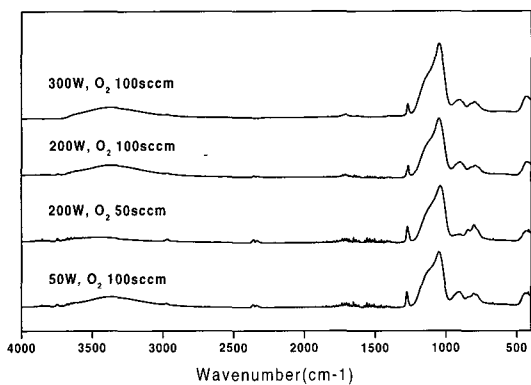
SiO_xC_y 타입의 물질에 대하여 FTIR 스펙트럼을 이용하여 물질의 특징을 설명하는 많은 연구들이 진행되어 왔다 [3,4,9-12]. 그림 4(a)는 HMDSO 투입량을 8.4 sccm으로 고정하고, 산소 투입량을 100 sccm 또는 50 sccm으로 투입하면서 RF 출력을 50 W, 200 W, 300 W로 변화시켜 증착된 플라즈마 필름의 FTIR 스펙트럼으로, 유기실리콘계 화합물을 사용해서 만든

플라즈마 증착필름의 특징적인 피크들이 나타나 있다. 거의 모든 조건에서 나타난 3300 cm^{-1} 부근의 무딘 피크는 Si-OH기로부터 기인한 것이며 2970 cm^{-1} (CH₃), 1710 cm^{-1} (C=O), 1410 cm^{-1} (CH₂, CH₃-C), 1270 cm^{-1} (Si-(CH₃)_n), 1040 cm^{-1} (Si-O-Si, Si-O-C), 900 cm^{-1} (adsorbed H₂O), 840 cm^{-1} (CH), 800 cm^{-1} (Si-CH₃, Si-CH₂), 430 cm^{-1} (Si-O-Si deformation vibration) 등의 피크들이 보인다. 주피크인 1040 cm^{-1} (Si-O-Si, Si-O-C) 피크의 왼편에 보이는 솔더는 탄소나 실라놀기 등의 불순물에 의해 Si-O 네트워크가 변형(distortion)되는데 기인한 것으로 여겨진다 [13]. 따라서 플라즈마에 의해 증착된 필름은 대부분의 Si-O 네트워크 구조와 약간의 Si-OH 및 Si-C 구조로 되어있고 Si-O 구조는 Si-OH와 Si-C에 의해 변형된 것으로 보인다.

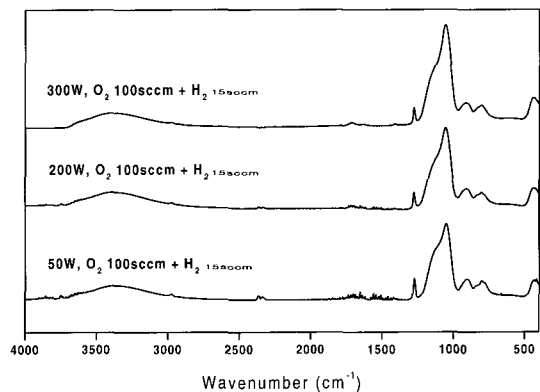
그림 4(a)의 조건과 동일한 조건에 수소를 15sccm 추가 투입해서 증착된 플라즈마 증착필름의 FTIR 스펙트럼의 변화를 그림 4(b)에 나타내었다. 동일한 조건에서 50 W, 200 W의 경우에는 수소를 사용하지 않은 경우와 거의 유사한 스펙트럼을 보여주었지만 300 W출력에서는 1040 cm^{-1} (Si-O-Si, Si-O-C) 피크의 왼쪽 솔더가 증가하였고 3300 cm^{-1} (Si-OH), 1270 cm^{-1} (Si-(CH₃)_n), 900 cm^{-1} (adsorbed H₂O), 800 cm^{-1} (Si-CH₃, Si-CH₂), 430 cm^{-1} (Si-O-Si deformation vibration)의 크기도 수소를 투입하지 않은 경우보다 증가하였다. 이는 높은 RF출력에서 수소를 투입함에 따라 탄소나 실라놀기등의 불순물에 의해 Si-O 결합이 좀더 변형이 많이 된 것으로 볼 수 있다. 이에 대한 정확

한 원인은 알 수 없다.

수소 투입여부에 관계없이 RF 출력이 올라감에 따른 FTIR 스펙트럼의 뚜렷한 변화는 1270 cm^{-1} (Si-(CH₃)_n) 피크가 작아지는 것이고, 2970 cm^{-1} (CH₃), 2900 cm^{-1} (CH₂), 1710 cm^{-1} (C=O) 피크도 작아지고, 840 cm^{-1} (CH), 800 cm^{-1} (Si-CH₃, Si-CH₂) 두 피크도 상대적으로 작아지고 모양도 무디어진다. 또 1040 cm^{-1} (Si-O-Si, Si-O-C) 피크의 왼편에 보이는 솔더의 크기가 작아지는 것을 볼 수 있다. 즉, RF 출력이 올라가면 박막 내에 존재하는 변형된 Si-O 네트워크의 양이 적어지고 탄소화합물의 양과 관련된 2970 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} 피크가 감소하여 상대적으로 적어지는 것이다. 본 연구에서 상대적으로 RF출력이 낮은 50 W에서 나타나는 2000 cm^{-1} ~1400 cm^{-1} 영역의 노이즈(noise)는 불순물에 의한 것으로 보인다. 그림 4(a)는 200 W에서 산소투입량을 100 sccm일때와 산소투입량을 50 sccm으로 줄였을 때의 FTIR 스펙트럼도 보여주고 있는데 산소투입량을 50 sccm로 적게 투입하였을 경우에 2000 cm^{-1} ~1400 cm^{-1} 영역에서 불순물에 의한 것으로 보이는 노이즈가 심하게 나타났으며, 산소투입량이 적을 때 탄소와 관련된 803 cm^{-1} (Si-CH₃, Si-CH₂), 846 cm^{-1} (C-H), 1270 cm^{-1} (Si-(CH₃)_n) 피크들이 산소를 100 sccm 투입할 때 보다 상당히 커진 것을 알 수 있다. 하지만 410 cm^{-1} (Si-O-Si deformation vibration), 900 cm^{-1} (adsorbed H₂O), 3300 cm^{-1} (Si-OH) 피크의 크기는 작아졌다. 이는 공정 조절인자인 W/FM가 비록 같다 하더라도 Si 혹은 C와 매우 강한 결합을



(a) 수소를 혼합하지 않은 경우의 플라즈마 증착 필름의 FTIR 스펙트럼



(b) 수소를 투입한 경우의 플라즈마 증착 필름의 FTIR 스펙트럼

그림 4.

표 2 사용재료 및 플라즈마 증착조건에서의 원소 비율.

Sample	O/Si	C/Si	O/C
Polycarbonate			0.18
HMDSO Monomer*	0.50	3.00	0.17
200 W, O ₂ : 100 sccm	2.37	1.38	1.72

* : 분자구조에서 얻어진 이론 값

가지는 산소투입량에 따라 화학결합구조가 다른 필름이 만들어지는 것을 의미한다. 산소의 투입양에 따라 같은 RF출력과 같은 양의 모노머를 투입할 때에도 다른 종류의 활성화 종들이 생기고 또한 농도도 다르게 되어 궁극적으로 다른 화학결합의 물질이 만들어 졌음을 의미한다.

표 2는 HMDSO 모노머의 이론적인 원소비율과 미처리 폴리카보네이트와 본 연구의 특정조건에서 얻어진 박막의 원소비율 값을 보여주고 있다. 폴리카보네이트의 경우에는 분자구조에서 유추할 수 있는 원소비율(0.187)과 유사한 원소조성값을 XPS 측정으로 얻었다. 200 Watt에서 O₂를 100 sccm 투입한 조건에서 XPS 분석을 하여 얻어진 플라즈마 증착 필름의 C/Si, O/Si비는 각각 0.59, 1.95였다. HMDSO 모노머의 분자구조에서의 C/Si가 3인것을 감안할 때 대부분의 탄소원소는 플라즈마 반응에 의해 없어지고 일부의 카본 잔류물만이 박막에 포함된 것으로 추정되는데, 이와 같이 플라즈마 반응에 의해 작은 카본함량이 존재하는 박막은 Inagaki등이 다른 유기실리콘계 모노머를 사용하여 플라즈마 증착을 하였을 때의 결과와 유사하며 [9], 100℃이하의 저온에서 플라즈마 처리를 했을 때 HMDSO에서 분해된 알킬잔류물의 불완전한 열분해(pyrolysis)에 의해 카본 잔여물들이 SiO_x 필름안에 들어간 것을 확인해 주는 결과이다. 하지만 본 실험의 C/Si비율이 0.59인데 비해 Inagaki의 결과는 TEOS(tetraethoxysilane)의 경우에 C/Si=3.2였고, TMOS(tetramethoxysilane)의 경우에 C/Si비율이 1.5인 것과 비교한다면, 본 실험에서는 상대적으로 아주 적은 탄소함량만이 박막에 존재하여 HMDSO 모노머를 사용한 본 연구의 플라즈마 처리조건에서 보다 SiO₂에 가까운 구조를 가지는 것으로 볼 수 있다. 이는 본 실험에서 얻어진 박막이 상대적으로 유리와 유사하여 우수한 헤이즈

특성을 가질 수 있는 가능성을 시사하는 결과이다.

플라즈마에 의해 증착된 물질안에서 Si 원소의 화학적인 결합상태는 산소가 플라즈마 증착물에 어떻게 들어있는냐에 따라 다르다. 그림 5는 103.5 eV 근처에서 나타나는 Si_{2p}의 XPS 바인딩 에너지에 대한 값을 보여주고 있다. Si_{2p}의 바인딩 에너지는 원소의 산화상태에 따라 SiO₂, SiO, SiC는 각각 103.3 eV, 102.1 eV, 100.4 eV의 바인딩 에너지에 나타나는 것으로 알려져 있다 [14]. 따라서 본 실험에서 얻은 증착필름의 대부분이 SiO₂의 형태로 존재함을 알 수 있고, 플라즈마 상태에서 산소가 HMDSO와 혼합되어 카본잔류물을 효과적으로 제거한 것으로 볼 수 있다.

그림 6은 테이블러 마모운의 회전수에 따른 폴리카보네이트 시트와 플라즈마 증착물질의 헤이즈를 표시한 것이다. 필름을 증착하지 않은 폴리카보네이트는 아주 적은 회전수에서부터 헤이즈가 급격히

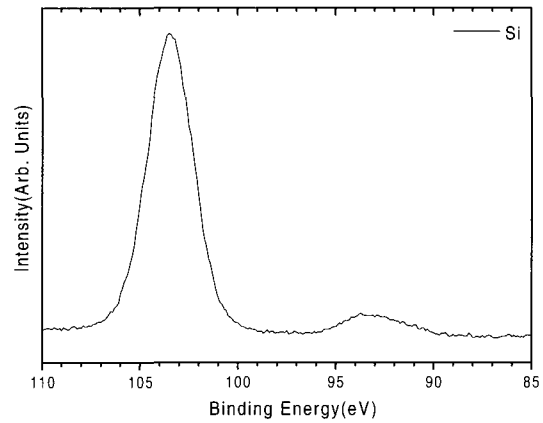


그림 5 XPS 스펙트럼(Si_{2p}).

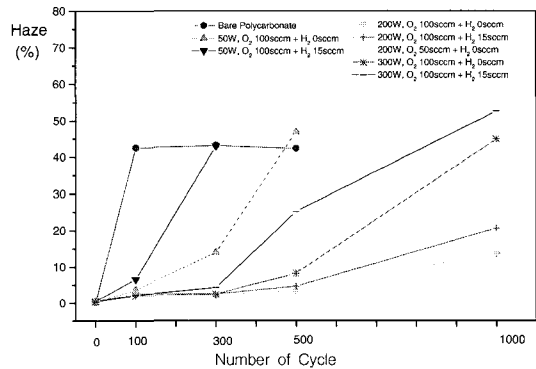


그림 6 플라즈마 증착조건에 따른 헤이즈 결과.

증가함을 보여주고 있으며, 플라즈마 증착필름의 경우에는 플라즈마 증착조건에 따라 많은 헤이즈 변화를 보여주고 있다. 증착된 필름의 내마모도는 산소를 100 sccm 동일하게 투입하고 수소를 첨가하지 않은 경우에 상대적으로 향상되어, 투입가스중의 산소의 비율이 높은 경우에 우수한 내마모도를 부여하는 것으로 보인다. 50 W에서 수소를 추가적으로 투입해서 증착한 플라즈마 필름의 300회 회전시의 헤이즈는 폴리카보네이트 자체를 테스트 했을 때 보다 큰 값을 가지는데, 이는 증착된 필름이 마모윤을 사용한 헤이즈 샘플 준비 도중에 깨져 헤이즈 측정 테스트 중 입사광선의 빛을 더욱 산란시키기 때문인 것으로 추정된다.

본 실험에서 200 W(W/FM=2.0×10⁸ J/kg) 출력에서 생성된 막이 가장 내마모도가 우수한 것으로 나타났다. 표면조도와 헤이즈 결과와의 연관성은 찾을 수 없었다.

4. 결 론

유기화합물인 HMDSO모노머와 산소를 이용하여 여러가지 조건에서 플라즈마 증착을 하여 SiO_xC_y 필름을 얻었다. 증착과정의 RF출력 혹은 W/FM과 산소투입량의 영향을 살펴보고, 수소의 혼입에 따른 영향을 살펴보았다.

본 연구에서 선정한 여러 실험조건에서 증착속도는 100 nm/min이상의 값을 가졌고 이는 기존의 RF 플라즈마 증착에서 얻은 값과 비교해 볼 때 높은 증착속도이다. 수소의 추가 투입에 대한 생성필름 구조에 대한 영향을 보면, 높은 출력인 300 W에서만 증착필름의 구조가 약간 바뀌었는데, 이는 Si-O변형이 좀더 많이 생긴것으로 FTIR 결과로부터 확인되었으며, 나머지 조건에서는 영향을 주지 못하였다. FTIR 측정결과로부터 RF 출력이 올라가면 박막 내에 존재하는 Si-O 변형 솔더 피크의 크기가 작아지고 탄소화합물의 양과 관련된 피크의 크기도 작아지는 것을 확인하였다. 산소 유량의 증가는 탄소화합물의 양을 줄이는 효과보다는 1160 cm⁻¹ 나

타나는 변형된 Si-O 피크 솔더 크기를 높이는 역할을 하였다.

RF출력이 200 W에서 산소를 100 sccm 투입하였을 때 가장 우수한 헤이즈 성질을 가지는 박막이 얻어졌고, 그 샘플을 XPS를 사용하여 분석한 결과 원소구성이 SiO_{1.95}C_{0.59}임을 알 수 있었으며 기존의 연구결과와 비교할 때 매우 적은 탄소잔류물이 박막내에 존재함을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] US Patent 3,713,869.
- [2] US Patent 4,186,221.
- [3] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (3), 689 (1986).
- [4] S. Vallon, B. Drevillon, C. Senemaud, A. Gheorghiu, V. Yakovlev, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **64/65**, 849 (1993).
- [5] H. Yasuda, and T. Hirotsu, *J. Polym. Sci. Chem.* **16**, 743 (1978).
- [6] N. Inagaki, *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*, Technomic Publishing Company, Inc. (1996).
- [7] S. R. Kim, J. S. Song, Y. J. Choi, and J. H. Kim, *J. of Kor. Vac. Sci. & Tech.* **2**, 2 (1998).
- [8] K. H. Kim, Private Communications.
- [9] N. Inagaki, S. Tasaka, and M. Makino, *J. of App. Pol. Sci.* **64**, 1034 (1997).
- [10] E. B. Priestley, and P. J. Call, *Thin Solid Films* **69**, 39 (1980).
- [11] M. R. Wertheimer, J. E. Klemberg-Sapieha, and H. P. Schreiber, *Thin Solid Films* **115**, 109 (1984).
- [12] M. R. Wertheimer, J. E. Klemberg-Sapieha, and R. Corriveau, *Can. J. Phys.* **60**, 628 (1982).
- [13] C. Rau, and W. Kulisch, *Thin Solid Films* **249**, 28 (1994).
- [14] R. Alfonsetti, L. Lorzi, M. Passcantando, P. Piscozzi, and S. Santacci, *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 222 (1994).