

플라즈마중합법에 의한 헥사메틸디실록산 박막의 제조 및 전기전도특성

박종관^{*}, 이상희^{*}, 이덕출^{*}, 조성욱^{**}, 우호환^{**}, 이종태^{**}, 김보열^{**}

^{*} 인하대학교 전기공학과 ^{**} 인하전문대학 전기과

A study on the fabrication and electric conduction characteristics of Hexamethyldisiloxane thin films by plasma polymerization method

J. K. Park^{*}, S. H. Lee^{*}, D. C. Lee^{*}, S. W. Cho^{**}, H. H. Woo^{**}, J. T. Lee^{**}, B. Y. Kim^{**}

^{*}Inha Univ. ^{**} Inha Jr. College

Abstract

The purpose of this thesis is to fabricate the hexamethyldisiloxane thin film by plasma polymerization method, and to investigate the electric conduction characteristics of plasma polymerized thin film.

Current density was measured in being changed annealing temperature(room temperature~125[°C]) and electric field intensity($10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ [V/cm]). The current density of thin films fabricated at discharge power of 30~90[W] showed $1.3 \times 10^{-11} \sim 3.1 \times 10^{-12}$ [A/cm²] after 10 minutes of permission of electric field. The current density increased gradually with increasing of annealing temperature and electric field intensity. The electric conduction type of thin films fabricated in discharge power of 90[W] agreed with Schottky type.

1. 서론

기능성 고분자박막 작성법중의 하나인 플라즈마중합법은 단량체를 글로우방전 중에서 플라즈마화 하고 이로부터 기판 상에 박막을 제작하는 방법으로 일반적인 화학적중합법에 비해 제조공정이 간단하고, 우수한 물리적·화학적 특성을 나타내므로 현재 광범위하게 연구되어지고 있다.

한편 기존에 사용되는 고분자는 대부분 유기 고분자로서 많은 장점을 갖고 있지만 고온이나 저온에서는 그 성질을 유지하지 못한다. 따라서 고분자의 탄소원자를 무기 성분으로 대체함으로써 유기 고분자의 성질을 유지하는 한편 단점을 극복하고자 한 것이 유기금속 화합물이다. 많은 유기금속 화합물중 유기실리콘 화합물이 안정하고 우수한 성질을 나타낸다.

절연체 및 유전체 박막으로의 응용 가능성을 높이기 위해서는 영구쌍극자 모멘트가 존재하여 비유전율이 증가할 수 있는 단량체들이 고려되었다. 전기 음성도 차가 커서 영구쌍극자모멘트가 존재하면 비유전율이 높아지기 때문에, 절연체 및 유전체 박막으로의 응용 가능성은 더욱 높아진다. 유기실리콘 화합물에 있는 실리콘과 전기 음성도 차가 가장 큰 것은 불소와 산소이나, 불소는 고분자 내에 존재할 때는 안정한 상태로 있지만 에너지를 얻어 대기 중으로 나오면 유독성을 나타낸다.

따라서 본 논문에서는 유기실리콘 화합물 중에서 실리콘과 산소가 결합한 헥사메틸디실록산(Hexamethyldisiloxane, HMDSIO)을 단량체로 선정하여 플라즈마중합법을 이용하여 박막을 제작하고, 전기·전자재료로서 절연체 박막, 콘덴서용 유전체 박막 등으로의 응용을 위한 기초특성인 전기전도특성을 조사하였다.

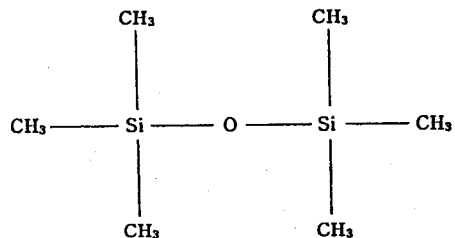
2. 실험

본 실험에서는 헥사메틸디실록산을 단량체로 사용하였으며 단량체의 분자구조나 결합상태는 그림 1과 같다.

Hexamethyldisiloxane(C₆H₁₄O₂Si₂)

F.W. 162.38 b.p. 101 [°C]

n_D^{20} 1.3775 d 0.764



시료 제작은 가스유동형 플라즈마 증합장치를 사용하여 방전전력을 30~90[W], Ar가스 유량을 11 [cc/min], 반응관의 압력은 0.1 torr로 하여 수행하였다.

플라즈마증합 박막의 분자구조 분석을 위하여 적외선 분광분석기(FT-IR Spectrometer, Bruker, IFS-48)를 사용하였으며, 상부전극 증착시 알루미늄의 박막내부로 확산의 정도를 알아보기 위하여 오저 전자 분광장치(Auger, Perkinelmer, PHI- 670)를 사용하였다. 전도전류는 전류계(Electronic Picoammeter, Takeda Riken, TR8461)로 측정하였다.

방전전력의 변화에 따른 효과를 알아보기 위해 방전전력을 30[W]에서 90[W]까지 변화시키며 박막을 만든 후 측정하였고, 또한 열처리 효과를 알아보기 위하여 대기 중에서 상온서부터 125[°C]까지 변화시키며 열처리한 시료를 측정하였다. 전계는 $10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ [V/cm]로 변화시키며 측정하였다. 또한 전류 값은 전계를 인가한 다음 10분 후에 나타난 값으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적인 화학적증합법으로 제작한 박막은 단량체의 분자구조가 그대로 유지되지만, 플라즈마증합법은 고에너지의 입자들에 의해 단량체가 분해되면서 박막이 형성된다. 따라서 플라즈마증합 박막의 분자구조가 단량체에 비해 얼마만큼 변화하였는가를 알아보기 위해 측정된 적외선 분광분석 스펙트럼을 그림 2에 나타낸다. 단량체 스펙트럼은 $660 \sim 800 \text{cm}^{-1}$ 에서 Si-C band가 나타나고, $2956 \sim 2965 \text{cm}^{-1}$, $2898 \sim 2909 \text{cm}^{-1}$, $1254 \sim 1259 \text{cm}^{-1}$, $842 \sim 867 \text{cm}^{-1}$ 에서 Si-CH₃의 band가 나타난다. 또한 1068cm^{-1} 에서 Si-O-Si band가 나타난다. 플라즈마증합 박막의 스펙트럼에서는 단량체와 부합되는 band뿐만이 아니라 새로운 band로 구성된 것을 알 수 있다.

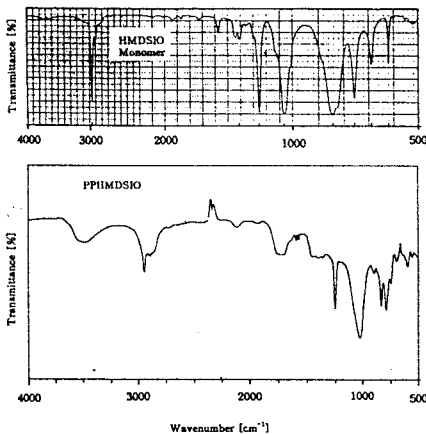


그림 2. HMDSIO와 PPHMDSIO의 FT-IR 스펙트럼

플라즈마증합 박막 위에 상부전극을 증착할때 고온의 상태에 있는 알루미늄 입자들이 박막내부로 침투해 들어갈 것으로 생각된다. 따라서 어느 정도나 침투하는지를 알아보기 위해 오저 전자 분광법으로 측정해 보았다. 전계는 10[kV]를 가하였다. 이에 대한 것을 그림 3에 나타낸다. 그림 3은 스퍼터시간에 대한 구성원소의 양적 변화를 나타낸다. 스퍼터시간에 대한 두께감소는 기준이 되는 SiO₂에서 150[Å/min]이다. 이것으로 미루어 보아 상부전극 표면에서부터 약 150[Å]정도 까지는 알루미늄과 산소가 존재함을 알 수 있다. 그 이하 600[Å]까지는 알루미늄만이 나타나며, 그 이하에서는 알루미늄은 서서히 줄어들며 실리콘, 탄소, 산소는 증가한다. 이렇게 겹치는 부분이 바로 상부전극 증착시 알루미늄이 확산해 들어간 부분이다. 박막 내로 확산해 들어간 알루미늄의 두께는 약 300[Å]임을 알 수 있다.

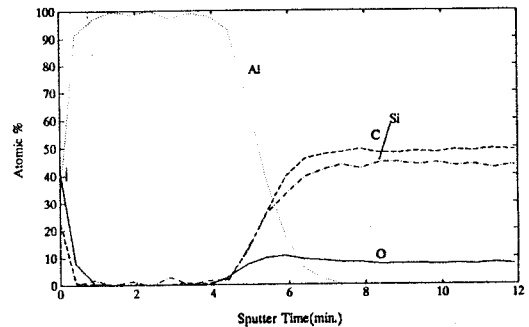


그림 3. Auger 전자분광 스펙트럼

방전전력을 변화시켜 제작한 시료들에 2×10^5 [V/cm]의 전계를 인가했을 때의 시간-전류밀도 특성을 그림 4에 나타낸다. 전도전류는 전압 인가후 바로 순시중전류값에 도달한 후 약 10분 후까지 지수 함수적으로 감소하는 흡수전류를 보인다. 이러한 흡수전류는 쌍극자들이 전계방향으로 배열하는 과정에서 나타나는 전류이다. 흡수전류후에 나타나는 평형누설전류는 쌍극자들이 전계방향으로 완전히 배열한 후에 나타나며, 박막내의 불순물, 결함 등에 기인한다. PPHMDSIO박막의 평형누설전류는 전계인가후 약 10분 후에 나타남을 알 수 있다.

PPHMDSIO박막이 이온성전도인지 전자성전도인지를 알아보기 위하여 90[W]의 방전전력에서 제작한 시료를 열처리온도와 전계를 변화시키며 전도전류를 측정하여 그림 5에 나타내었다. 열처리온도는 상온에서부터 125[°C]까지 변화시켰으며, 전계는 $10^5 \sim 1.2 \times 10^6$ [V/cm]로 변화시키며 시료를 측정하였다. 높은 열처리온도 일수록 전도전류는 미소한 증가를 보였다. 이는 박막이 열에너지를 받아 동결된 상태로 있던 결합의 밀도가 증가

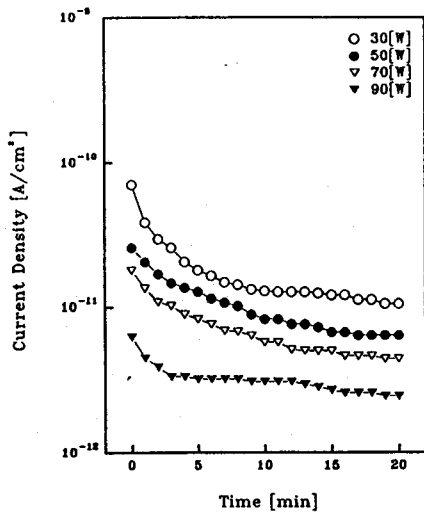


그림 4. 전류밀도-시간 특성 ($\log J - t$)

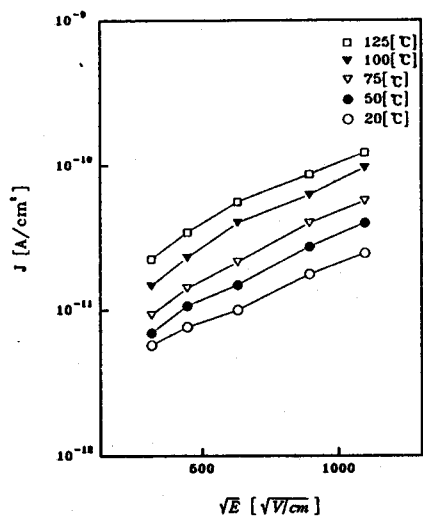


그림 5. 전압-전류 특성 ($\log J - \sqrt{E}$)

되고, 전도전류에 영향을 끼치는 구성성분(전자, 이온 등)이 증가한 것으로 사료된다.

전기전도에 대한 이론식과 실험결과를 비교해 보았을 때 PPHMDSIO 박막은 그림 5에 나타낸바와 같이 $\log J \propto \sqrt{E}$ 를 만족하는 전자성전도의 쇼트키형과 가장 잘 일치함을 알 수 있었다.

4. 결과

본 연구는 플라즈마중합법을 이용하여 제작된 핵사메틸디실록산 박막의 전기전도 및 유전특성을 살펴봄으로써 유전체 박막으로의 사용 가능성에 초점을 두고 수행하였다.

적외선 분광분석기로 PPHMDSIO 박막의 분자구조를 분석해 본 결과 성공적으로 플라즈마중합 박막이 제작되었음을 알 수 있었다.

방전전력을 변화시키면서 제작한 시료중 90[W]에서 제작한 박막이 가장 높은 비유전율과 가장 낮은 유전정접, 전류밀도를 나타내었고, 전기전도에 대한 이론식과 실험결과를 비교해 보았을 때 PPHMDSIO 박막은 전자성전도의 쇼트키형과 가장 잘 일치함을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] J. Mort, F. Jansen, "Plasma Deposited Thin Films", CRC Press, pp. 2~19 (1986)
- [2] H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, pp. 1~10 (1985)
- [3] 長田義仁 外, "플라즈마重合", 東京化學同人, pp. 27~54 (1986)
- [4] H. R. Allcock, F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", Prentice Hall, pp. 196~231 (1981)
- [5] M. Ieda, "Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials", IEEE Trans. on Electrical Insulation, 19 (3), pp. 162~178 (1984)
- [6] 水谷照吉 外, "高分子の電氣傳導", 靜電氣學會誌, 7 (6), pp. 375~390 (1983)