

## 플라즈마 중합막의 기판재질 의존성과 전자선 조사 특성에 대한 연구

김종택 · 박수홍 · 김형권 · 김병수 · 이덕철

인하대학교 전기공학과 기능성박막연구실  
(1998년 6월 13일 접수)

### A study on the dependance of substrate material and the properties of electron beam radiation in plasma polymerized films

Jong-Taek Kim, Su-Hong Park Hyeong-Gweon Kim,  
Byung-Su Kim and Duck-Chool Lee

Functional Thin Films Lab. Electrical Eng. Dept. Inha Univ.  
(Received June 13, 1998)

**요 약** - 본 연구에서는 플라즈마 중합 반응의 기판 재질과 전극 위치에 대한 의존성을 규명하기 위해서 Ar방전의 발광 분석을 행하였으며 제작된 박막의 가교성을 확인하기 위해서 전자빔 노광을 시켜보았다. 기판의 재질이 도체 및 절연체인 양자의 경우를 비교해 보면 전자는 후자에 비해서 전체적으로 발광 스펙트럼의 피크 강도가 크게 나타났으며, 준안정상태에 대한 피크와 이온에 대한 피크를 검토한 결과, 기판이 절연물질일 때는 전극의 위치를 멀게 할수록 이온의 피크 강도가 극단까지 떨어짐을 알 수 있었다. 제작된 중합 스티렌 박막을 통하여 발광 스펙트럼의 변화에 따라서 막의 가교성 변화가 생기는 것을 알 수 있었으며 이 막을 전자빔에 노광하였을 때, 기판이 절연물질인 경우에는 패턴을 제작하는 것이 가능하였다.

**Abstract** - The dependance of substrate material and electrode position were studied by radiation analysis of Ar discharge, and electron beam radiation was applied to confirm the crosslinked structure of the film. Comparing the conductor substrate with the insulator substrate, the former had lager peak density of radiation spectrum than latter. From the result of peak density of metastable state and ion, it was confirmed that the peak density of ion was falling to the down limit with increasing the distance of electrode position in the insulator substrate. The extent of crosslinking reactions of the films was investigated by analyzing the radiation spectrum of polymerized films. When the polymerized styrene films was exposed to electron beam, it was possible to form a pattern with the insulator substrate.

## 1. 서 론

플라즈마 중합은 유기 단량체 가스 중에서 글로우 방전을 일으켜 기능성 유기 고분자막을 제조하는 것으로 전자기기 및 부품의 소형화와 고신뢰성의 요구에 따라 크게 주목되고 있는 박막제조기술이다. 이 기술은 종래의 화학적 중합법에 비해서 제조공정이 간단하고 제작된 박막의 내열성, 내마모성, 내약품성 등이 우수한 장점을 지니고 있으며 입체형상에 대해서 비교적 균일한 증착이 가능한 특징을 가지고 있다[1].

또한 플라즈마 중합법을 이용함으로써 기존의 방법으

로는 중합이 곤란한 포화탄화수소, 방향족 화합물, 유기 금속 화합물 등의 박막도 용이하게 제작할 수 있다. 플라즈마 중합막의 응용 예로는 선택적 가스투과막, 각종 센서의 감지막, 표면 보호막, 광도파로, 액정 배향성막, 반사·굴절을 제어재료, 생체 적합성막, 전자 디바이스 등이 있다[2].

그러나 이와 같은 플라즈마 중합법의 유용성에도 불구하고 지금까지 플라즈마 중합에 관여하는 각종 메커니즘에 대해서 정확히 규명하여 일반산업 분야의 박막 프로세스로서 정착시키고자 하는 노력 보다는 기능성 박막의 제조를 위한 장치의 개발이나 센서, 전자 디바이

스에 대한 응용 가능성에 대한 연구 위주로 진행되어왔던 것이 사실이다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 중합법의 반응 메커니즘들 중에서 기판의 재질이 제작된 유기박막의 특성에 미치는 영향에 대해서 규명하고자 기판재질에 따른 플라즈마 발광 스펙트럼 변화와 실제로 제작된 플라즈마 중합 스티렌 박막의 전자선에 대한 조사 특성에 대해서 검토를 하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 Fig. 1에 표시된 바와 같이, 반응층의 기판표면 부근에 직접 석영 파이버를 설치하여 모노클로메타(Jobin Yvon사, H-20)에서 파장 200 nm~850 nm의 영역에 걸쳐서 분광을 행하였다. 또한 그림과 같이 헤드를 세로로 길게 연장함으로써 전극을 상하로 가변하여 방전하는 위치와 기판의 거리를 20 cm~30 cm로 변화시켜, 그 효과를 관찰하였다.

### 2.1 발광종의 측정

지금까지 플라즈마 중합과 관련되어 수행된 대부분의 연구에서는 중합막 자체에 대한 검토만을 주로 행하였으나 본 연구는 그 성막에 이용되는 플라즈마에 대한 관찰에 초점을 두고 검토하였다. 이를 위해 본 실험에서 사용한 플라즈마 진단법은 발광분광분석법이다[3].

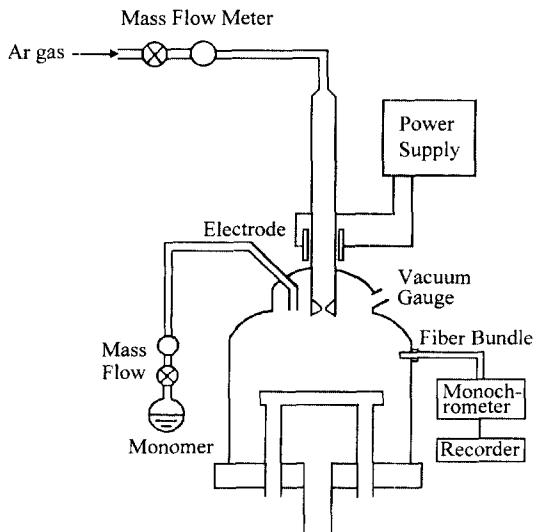


Fig. 1. 플라즈마 중합장치의 개략도.

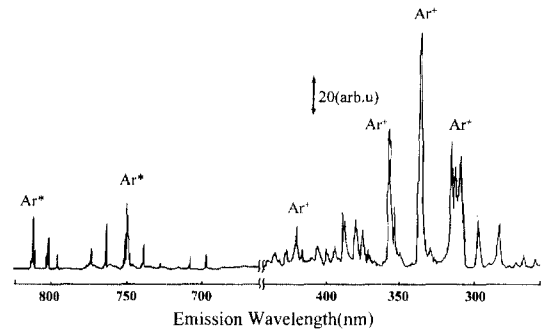


Fig. 2. Ar 플라즈마의 발광 스펙트럼.

반응조 내의 압력을 0.2 torr, 방전전력을 20 W로 설정한 조건하에서 방전을 행했을 때 Ar 플라즈마의 발광 분광스펙트럼을 Fig. 2에 표시하였다[4].

이것에 의해서 700 nm~850 nm 및 420 nm부근에서 검출된 피이크는 준안정상태의 Ar\*에 기인하고, 400 nm부터의 단파장 영역에서 검출된 피이크는 이온 Ar<sup>+</sup>에 기인하는 것을 알 수 있다. 이 조건에 있어서는 준안정 상태의 Ar(Ar metastable)에 비해서 에너지가 높은 이온의 강도가 매우 크게된다.

### 2.2 기판재질의존성 분석

프로세싱 플라즈마의 대부분은 적외선에서 자외선으로 발광하지만 그것은 플라즈마 중에서 종종 과정에 의해 여기된 원자나 분자가 낮은 에너지상태에 천이 할 때 관여하는 준위간의 에너지 차에 상응하는 파장의 광을

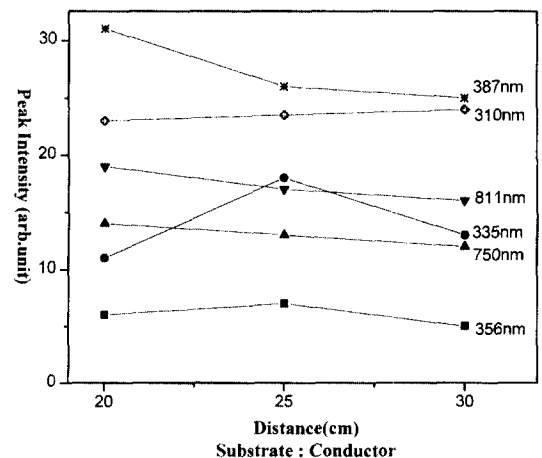


Fig. 3. 전극과 기판간의 거리에 따른 발광강도의 변화(도전체 기판의 경우).

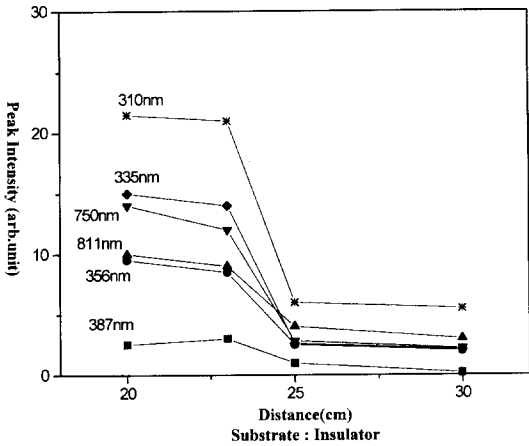


Fig. 4. 전극과 기판간의 거리에 따른 발광강도의 변화(절연체 기판의 경우).

발생하기 때문이다. 따라서 이 광을 분광 분석하여 플라즈마중의 광발생종을 측정하는 것이 가능하다. 발광종의 피크 강도에 따른 중합막의 성질이 매우 민감하게 변화한다고 보고되고 있다[5].

전극의 위치와 기판까지의 거리를 파라미터로 하는 플라즈마 발광중 중의 피크 강도를 측정하였으며 Fig. 3에 그 측정결과를 표시하였다.

발광중의 강도는 전극의 위치변화에 따른 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있었다. 플라즈마 여기종의 수명에 있어서 발광강도가 전극의 위치변화에 영향을 받지 않는 이유는 다른 어떠한 것에 의해 발광중의 강도가 유지되고 있는 것으로 예상된다. 실제로 방전중의 발광상태를 육안으로 관찰하면 기판부근의 발광강도가 높게 되는 것을 알 수 있다. 이것은 기판재질이 도전성인 스테인레스(STS 304)를 이용하고 있기 때문에 기판과 전극간에 얼마간의 전위차가 생기는 것에 의한 것으로 생각되어진다.

그래서 기판에 절연물인 폴리에틸렌을 이용하여 이 효과를 제거하는 실험을 해보았다. 이렇게 하여 기판 부근의 발광강도가 매우 약하게 되는 것을 관찰할 수 있었다. 이 조건에서 도체의 기판을 이용할 때에 같은 형태의 전극 위치를 변화시켜 플라즈마의 발광분광을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

육안으로 관찰한 바와 같이 기판이 도체인 경우에 비해서 발광 피크의 강도가 약하게 되는 것을 알 수 있었다. 또 이 그림에 의해서 거리의 증가에 반하여 발광 강도의 피크가 감소하는 것도 알 수 있었다. 특히 이

온의 감소는 준안정상태와 비교하여 매우 크게 나타났다. 이것은 이온의 수명이  $10^{-8}$ 초 이하로 매우 짧은 것에 비해서 준안정상태의 수명은  $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 초 정도로 길기 때문인 것으로 고려할 수 있다[6].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 증착 속도

실제로 실리콘 기판을 설치하여 플라즈마 중합 스티렌막의 증착을 행하였다. 전극의 위치변화에 대한 증착 속도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

기판이 절연물인 경우에는 거리의 증가에 따라 발광 강도가 감소하는 현상을 보였으며 증착속도도 감소하였다. 이에 반해서 기판이 도체인 경우에는 발광강도의 변화는 거의 볼 수가 없었으며 거리가 증가함에 따라 증착 속도가 증가하는 현상을 나타내었다. 이것에는 여러 가지의 이유를 생각할 수 있으며, 그 중에서도 가장 큰 이유는 기판과 전극의 위치가 부근 플라즈마의 강도가 강한 것에 의해 스퍼터링 현상이 강하게 되는 것이나 거리의 변화에 따라 기상중의 반응이 변화가 생기는 것 등이

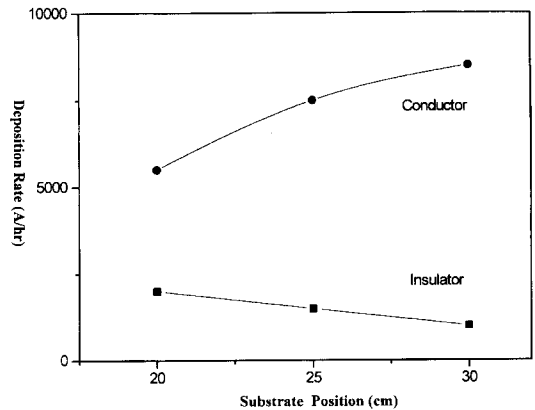


Fig. 5. 전극 위치 변화에 따른 증착률의 변화.

Table 1. 플라즈마 중합막의 용해 특성

기판	거리	용해도	
		에탄올	벤젠
도전체	20 cm	불용	불용
	25 cm	불용	가용
	30 cm	불용	가용
절연체	20 cm	가용	가용
	25 cm	가용	가용
	30 cm	가용	가용

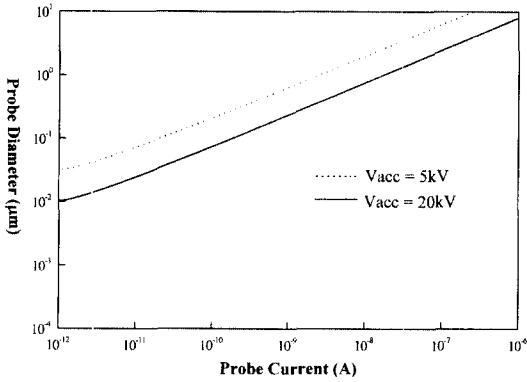


Fig. 6. 프로브 전류와 전자선 전류와의 관계.

들 수 있다.

### 3.2 용해특성

본 실험에서 제작된 박막에 대해서 에탄올과 벤젠, 2종류의 유기용매에 대한 용해특성을 조사하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 기판을 절연체로 사용한 경우에는 어떤 조건에서도 에탄올, 벤젠 모두에 가용한 특성을 보였지만, 기판을 도체로 사용한 경우에는 전자에 비해 가교가 진행되어 어떠한 조건에서도 에탄올에는 녹지 않고 기판과 전극의 거리가 제일 짧은 20 cm의 조건에서는 벤젠에도 녹지 않는 성질을 보였다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 절연체는 도체에 비해서 활성종의 밀도가 낮기 때문에 스티렌 모노

Table 2. 전자빔 장치의 사양

항목	사양	내용
성능	방식	백터 조사
	전자선조사영역	0.5 mm
	최소도형폭	0.1 μm
	시료 크기	2"ψ
전자선	형상	구형
	강도 분포	가우스 분포
	치수	0.05~1.0 μm
	가속 전압	1~30 kV, 1 kV
	전자선 전류	5 × 10 <sup>-12</sup> ~1 × 10 <sup>-6</sup> A
	음극	텅스텐페어핀 전자식, 3단
조사, 블랭킹	조사 영역	0.5 mm (1 mm □ 가능)
	조사 속도	1.0~3276.7 μs/dot
	블랭킹 상승-하강시간	0.5 ms 이하
	조사 DAC분해능	4000 × 4000 / Flame

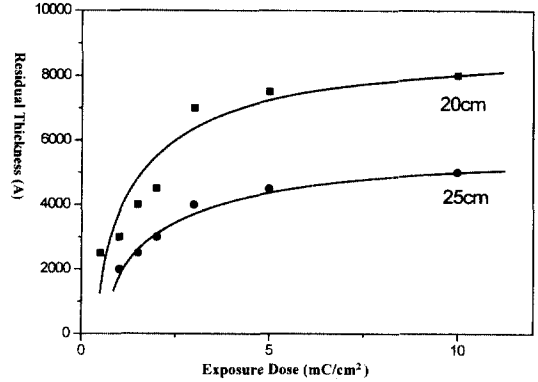


Fig. 7. 전자빔 조사량 변화에 따른 잔막물 변화.

머의 분해가 거의 진행되지 못하므로 용매에 용해되지 쉬운 저가교성의 구조로 되는 것으로 생각할 수 있다.

### 3.3 전자선 조사 특성

시판되는 폴리스티렌을 전자빔 조사에 의해 가교반응을 일으키면 네가티브상을 나타낸다. 또한 스티렌을 플라즈마 중합하여 얻어진 박막에 전자빔을 조사하여 네가티브 상을 얻는 것에 대해서도 보고되고 있다[5-7].

앞에서 용매로서 사용한 에탄올과 벤젠을 현상액으로 하여, 중합막에 전자빔 노광을 함으로써 패턴을 작성하는 실험을 행하였다. 전자빔 장치에 있어서의 파라미터는 가속전압, 스폿 사이즈, 조사량 등이 있으며 전자빔 장치(Elionix : ELS-3300)의 사양은 Table 2에 나타내었다.

본 실험에서 사용한 대물 슬릿의 구멍 직경은 0.2 μm이고 이 때의 전자선 치수 및 전자선 전류의 관계는 Fig. 6에 나타내었다.

전자빔의 Dose를 최대 10 mC/cm<sup>2</sup>까지 조사한 결과, 기판을 도체로 사용한 경우의 전극과 기판의 거리가 25 cm, 30 cm의 시료는 모두 미세형상의 패터닝이 불가능하였다. 한편 절연체를 기판으로 사용한 시료는 에탄올 현상으로 패턴의 제작이 가능하였다. 그러나 패턴의 선 폭이 좁게되면 홈 부분이 완전히 용해되지 않았다.

Fig. 7에 0.1 mC/cm<sup>2</sup>에서 10 mC/cm<sup>2</sup>까지 전자빔 도즈량을 변화시켜 노광한 때의 잔막물 변화를 나타내었다.

50% 잔막시의 도즈량이 공칭 감도이기 때문에 이 중합막은 약 4 mC/cm<sup>2</sup>의 감도를 가지고 있다고 볼 수 있다.

## 4. 결 론

본 실험에서는 플라즈마 중합에 이용되는 Ar방전의

발광분석을 행하여 그 전극위치 의존성과 기판 재질의 존성에 대한 조사를 하였다. 재질이 도체인 경우, 기판 부근에 있어서의 발광 스펙트럼은 전극의 위치변화에 거의 영향을 받지 않았으나 재질을 절연물로 하였을 경우에는 발광 스펙트럼의 피크 강도에 큰 영향을 발생시키는 것을 알 수 있었다.

또한 기판이 절연체인 경우와 도체인 경우를 비교하면 전자는 후자에 대해서 전체적으로 피이크의 강도가 크게 나타났으며, 준안정상태에 대한 피이크와 이온에 의한 피이크를 검토한 경우, 기판이 절연물일 때는 전극의 위치를 멀게 할수록 이온의 강도가 극단에 떨어지는 것을 알 수 있었다.

실제로 플라즈마 중합 스티렌막을 제작한 경우, 발광 스펙트럼의 변화에 따라서 막의 가교성에 변화가 생기는 것을 알 수 있었으며 작성한 막에 전자빔 노광을 행했을 때, 기판에 절연물을 이용한 경우에는 패턴을 제작하는 것이 가능하였다. 그러나 에탄올 현상을 위해서 패턴의 강도가 낮은 등의 문제점이 있었다. 이러한 것들의

개선을 위해서 발광분광법만이 아닌 다른 계측기술을 이용한 보다 상세한 분석을 행하는 것이 앞으로의 과제인 것이다.

## 참고문헌

1. “플라즈마 反應による 物質合成と材料處理”, 理化學研究所.
2. K. Machida and H. Oikawa, *J. Vac. Sci. & Technol. B*(4) Jul (1986) pp. 818.
3. R. A. Gottscho and T. A. Miller, “Optical Techniques in Plasma Diagnostics”, *Pure and Applied Chem.*, **56**, 189 (1984).
4. F. O. Fong, H. C. Kuo, J. C. Wolfe and J. N. Randall, *J. Vac. Sci. & Technol. B*, **6**(1), 375 (1988).
5. 谷本充司 電氣學會誌 **107**(11), 1089 (1987).
6. G. N. Tayler, T. M. Wolf and M. Moran, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(4), (1981).
7. M. Yamada, S. Hattori and S. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**(10), 1520 (1982).