

메틸알코올의 플라즈마중합

서 은 덕[†] · 강 영 립 · 김 승 수^{*}

경남대학교 화학공학과, *한국화학연구소

(1995년 6월 3일 접수)

Plasma Polymerization of Methyl Alcohol

Eun-Deock Seo[†], Young-Reep Kang, and Sung-Soo Kim^{*}

Department of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Taejon, Korea

(Received June 3, 1995)

요 약 : RF 방전출력 25 W, 방전압력 100, 140, 200, 300 및 540 mTorr 조건에서 poisoning효과를 나타내는 메틸알코올을 KBr 기질상에 플라즈마중합하여 생성된 박막의 구조와 성분을 적외선 분광기와 ESCA를 이용하여 분석하였고 원자중합 개념을 기본으로 결합해리에너지와 관련하여 박막생성기구를 고찰하였다. 메틸알코올의 플라즈마중합은 산소의 poisoning효과에 의해서 대체로 플라즈마중합이 잘되지 않았으나 반응조건에 따라서 플라즈마중합이 가능하였다. 100, 540 mTorr에서는 플라즈마중합 박막이 생성되지 않았고 140, 200 및 300 mTorr에서는 플라즈마중합박막을 얻을 수 있었다. 플라즈마중합이 가능한 경우에는 O/C비와 step function값이 낮은 값을 보여주었고 산소가 중합과정에서 배제되어야 효과적으로 중합이 됨을 알 수 있었다. 생성된 박막에는 약 12~15%의 산소가 포함되어 있었다.

Abstract : Methyl alcohol, which has a poisoning effect in plasma polymerization, was plasma polymerized on KBr substrate at RF discharge power of 25 W, pressures of 100, 140, 200, 300, and 540 mTorr and then its structures were analyzed by means of IR and ESCA. For the comparison, n-Hexane was also plasma polymerized. Depending upon experimental conditions, different phenomenon was observed : at 100 and 540 mTorr, there was no polymeric deposits and much higher O/C ratio was observed compared to that of n-Hexane plasma polymer, while at 140, 200, and 300 mTorr, it was possible to obtain polymeric thin films and lower O/C ratio was observed. These results were interpreted in relation with atomic polymerization concept and bond dissociation energy of methyl alcohol. It was turned out that oxygen should be excluded during the plasma polymerization in order to obtain polymeric thin film effectively.

Keywords : plasma polymerization, thin film, poisoning effect.

서 론

진공에 가까운 낮은 압력에서 전장을 이용하여 유기화합물을 글로우방전 (glow discharge) 시키면 기체 상태에서 에너지를 받아 이온, 라디칼 등의 활성종으로된 플라즈마 상태로 변화되며 이때

생성되는 저온플라즈마는 재료의 표면을 개질하는데 효과적인 것으로 알려져있다. 적절한 단량체를 선택하여 재료표면을 플라즈마로 처리하면 재료의 표면성질을 친수성 또는 소수성으로 변형시킬 수

있을 뿐만 아니라 생체적합성이나 기체의 선택적 투과성, 내식성 등과 같은 다양한 기능성을 부여 할 수 있다.¹⁻⁸

그러나 이러한 장점에도 불구하고 실제 응용면에 있어서 많은 제약을 받는다. 구조가 알려진 단량체를 사용하여 중합하더라도 방전출력, 반응기형태, 전극형태 등과 같은 반응계의 여러가지 인자들에 의해서 생성되는 중합체의 구조가 민감하게 영향을 받으므로 중합체의 구조를 예측하기가 어렵고 이들의 물리적, 화학적 성질을 쉽게 예상 할 수 없기 때문이다.

플라즈마의 거동은 서로 상반되는 두가지의 유형으로 분류되어 질 수 있는데, 그중 한가지는 polymer-forming에 의한 플라즈마 중합이고 또다른 한가지는 nonpolymer-forming에 의한 삭마(ablation)이다.¹ 플라즈마중합의 경우는 플라즈마상태로 되어진 활성반응종들이 기질상에 재배열 되고 화학결합을 형성하면서 새로운 물질인 플라즈마 중합체로 성장된다. 플라즈마의 삭마작용은 플라즈마에 주어지는 에너지상태 등의 플라즈마변수에 의해서 뿐만 아니라, 사용되는 단량체의 종류에 의해서도 나타나는데, 자신의 순수한 플라즈마로서는 플라즈마중합에 의한 고분자를 형성하지 못하는 산소, 질소 등의 플라즈마가 그러한 것들이다. Yasuda¹는 분자내에 -COOH, -CO-, -OCO-, -OH 및 -O- 같이 산소를 함유하고 있는 유기화합물은 일반적으로 플라즈마중합이 어렵고, 또한 생성된 고분자는 원래의 산소원자를 포함하고 있는 관능기를 거의 내포하지 않는다고 밝혔으며 이러한 현상은 플라즈마 내에서 산소에 의한 중독 효과 때문인 것으로 보고하였다. 본 실험에서는, 분자내에 수산기를 갖고 있는 메틸알코올을 단량체로 사용하여, 플라즈마에 가해지는 에너지 상태를 조절함으로써 메틸알코올을 플라즈마중합하고 반응조건에 따른 메틸알코올 플라즈마중합 박막(이하, MAPP)의 구조 변화를 알아보고자 하였다.

실 험

본 실험에서 사용된 반응장치는 기발표된 논문⁹에서 보고된 것과 같은, 길이 75 cm, 내경 3.8 cm 인 튜브형의 Pyrex 반응기와 플라즈마 발생장치로서 13.56 MHz의 라디오파 발생기(Auto Electric, ST-350)와 여기에 연결된 부하정합기(LC-500), 유량조절기(MKS MFC1159), 압력측정기(MKS Baratron)로 구성된 용량결합형이다. 플라즈마중합의 전단계로서 공기의 영향을 배제하기 위하여 진공펌프(Welch Model No.1400)를 사용하여 반응기 내의 압력을 5 mTorr 이하까지 배기하였다. 반응기내로 단량체의 주입은 유량조절기로서 행하였으며 일정압력이 되게 조절하였다. 플라즈마중합을 위하여 사용된 단량체는 메틸알코올과 n-헥산이었고 메틸알코올(MeOH, James Burroughs사, 순도 99.85%)은 별도의 정제없이 사용하였고 n-헥산(덱산화학)은 증류하여 사용하였다. n-헥산을 사용한 이유는 분자내에 산소를 갖고있지 않기 때문에 메틸알코올에 의한 플라즈마중합 박막의 구조와 비교하기 위하여 사용하였다. 기질로서는 단결정의 KBr(Jasco사)을 사용하였으며, 규격은 2.5 cm × 1.0 cm × 0.5 cm로 하였다. 그리고 이 KBr을 반응기 내에 넣어 전극과 전극사이의 중앙에 위치하도록 놓고 단량체를 주입하면서 플라즈마중합을 하였는데, 방전출력을 25 W로 고정하고 압력을 100, 140, 200, 300 및 540 mTorr에서 각각 2시간씩 행하였다. 방전출력을 25 W로 고정하고 반응기 내의 압력을 각각 다른 다섯가지 상태인 100, 140, 200, 300 및 540 mTorr로 구분하여 설정한 이유는 에너지 상태(W/FM)의 변화에 따른 효과를 관찰하기 위함이다. KBr상에 생성된 MAPP의 화학적인 구조는 적외선분광기(Jasco사 A-202)와 ESCA(ESCALAB MK II, V. G. Scientific)스펙트럼에 의해서 분석(Al-K at 1487 eV, 300 W)되었고 생성박막의 석출속도는 Inficon XTC(Leybold)로 측정하였다. n-헥산의 석출속도는 100 mTorr, 25 W조건에서 분당 130 Å이었으

나 메틸알코올의 경우에는 측정범위를 벗어나는 미미한 양이었다.

결과 및 고찰

본 실험에서 단량체로서 사용된 메틸알코올은 고분자의 주사슬을 형성할 수 있는 탄소원자와 poisoning 효과를 나타내는 산소원자가 함께 존재하고 있다. 메틸알코올 플라즈마가 기질상에 재배열되면서 고분자의 형태로 성장하기 위해서는 새로운 C-C 결합을 형성하여야 하는데, 이때 C-C 결합을 용이하게 하기 위한 방법중 하나는 중독작용을 하는 활성산소종을 제거하는 것이다. Kay^등^{10,11}은 CF₄를 단량체로 사용하여 플라즈마중합을 유도하기 위한 방법으로서 플라즈마 내에 수소를 첨가하여 불소를 안정한 H-F의 형태로 제거함으로써 고분자로 성장시켰다고 보고하고 있다. 본 실험에서는 Kay가 행한 CF₄ 플라즈마의 경우처럼 외부에서 플라즈마 반응계내로 어떤 물질을 첨가하여 플라즈마중합을 유도하는 방법이 아니라, 메틸알코올의 방전압력을 100에서 540 mTorr로 조절함으로써 플라즈마에 가해지는 에너지 상태를 조절하여 플라즈마중합을 유도했다. Fig. 1은 메틸알코올을 25 W에서 KBr상에 플라즈마중합한 후 얻은 박막의 적외선 흡수 스펙트럼이다. 여기서 A는 다섯가지 상태중 상대적으로 에너지 상태 (W/FM)가 가장 높은 중합 조건인 방전압력 100 mTorr에서 얻은 적외선 스펙트럼이며 E는 다섯가지 상태중 상대적으로 에너지 상태가 가장 낮은 중합 조건인 방전압력 540 mTorr에서 얻은 적외선 스펙트럼인데, C-H 신축진동 영역인 2,800~3,000 cm⁻¹에서 어떠한 흡수진동도 나타나지 않고 있는 것으로 보아 플라즈마중합이 거의 이루어지지 않은 것으로 여겨진다. 이에 반해서 B의 경우에는 2,800~3,000 cm⁻¹에서 C-H 신축진동 흡수띠를 볼 수 있고, C와 D의 경우에는 이 흡수띠를 더욱 분명히 볼 수 있다. 따라서 B, C 및 D의 경우에는 A, E의 경우와 다르게 플라즈마중합이 이루어짐을 알

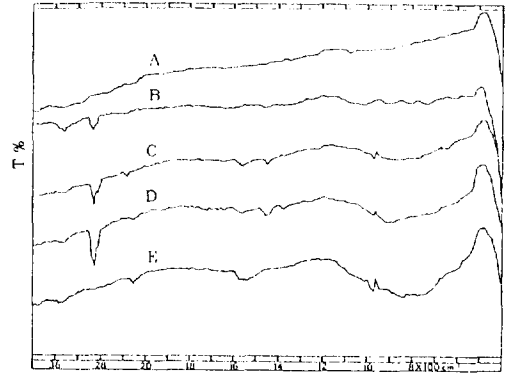


Fig. 1. I. R. spectra obtained by plasma polymerization of MeOH at A : 100 mTorr, 25 W, B : 140 mTorr, 25 W, C : 200 mTorr, 25 W, D : 300 mTorr, 25 W, E : 540 mTorr, 25 W.

수 있다. 이러한 사실은 ESCA 분석자료에서도 알 수 있다. Fig. 2는 ESCA의 C_{1s} 스펙트럼으로서 A는 100, B는 140, C는 200, D는 300, E는 540 mTorr의 조건에서 얻은 것이다. 스펙트럼의 모양이 반응조건에 따라서 차이가 남을 볼 수 있다. 즉, A와 E의 경우에는 B, C와 다르게 C_{1s} 피크의 강도가 훨씬 약하게 나타나고 있어 140, 200 및 300 mTorr의 경우에 비해서 탄소성분이 매우 적음을 판단할 수 있다. 이러한 사실은 탄소 대 산소의 원자함량비 값에서 뒷받침된다. Table 1은 ESCA의 분석자료에서 얻은 탄소와 산소의 함량비를 나타낸 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 A의 경우에는 탄소 대 산소의 원자함량비 값 (O/C ratio)이 1.82이며 B와 C의 경우에는 각각 0.12, D는 0.15, E는 0.40이었다. 뿐만 아니라 Fig. 3에서 보는 바와 같이 A와 E의 경우에는 0에서 1400 eV까지의 광대역스펙트럼에서 기질로 사용된 KBr의 K_{2s}에 의한 피크가 377 eV에서 관찰된다. ESCA에 의한 검출가능한 시료의 두께가 10~20 Å (시료와 분석기기조건에 따라서 200 Å)^{12,13}인 사실을 고려하면 중합이 되었다하더라도 수십 Å 이하가 된다는 것을 알 수 있다. 결국 100과 540 mTorr의 경우, 원자함량비가 각각 1.82와 0.40인 사실과 ESCA 스펙트럼상에서 K_{2s}

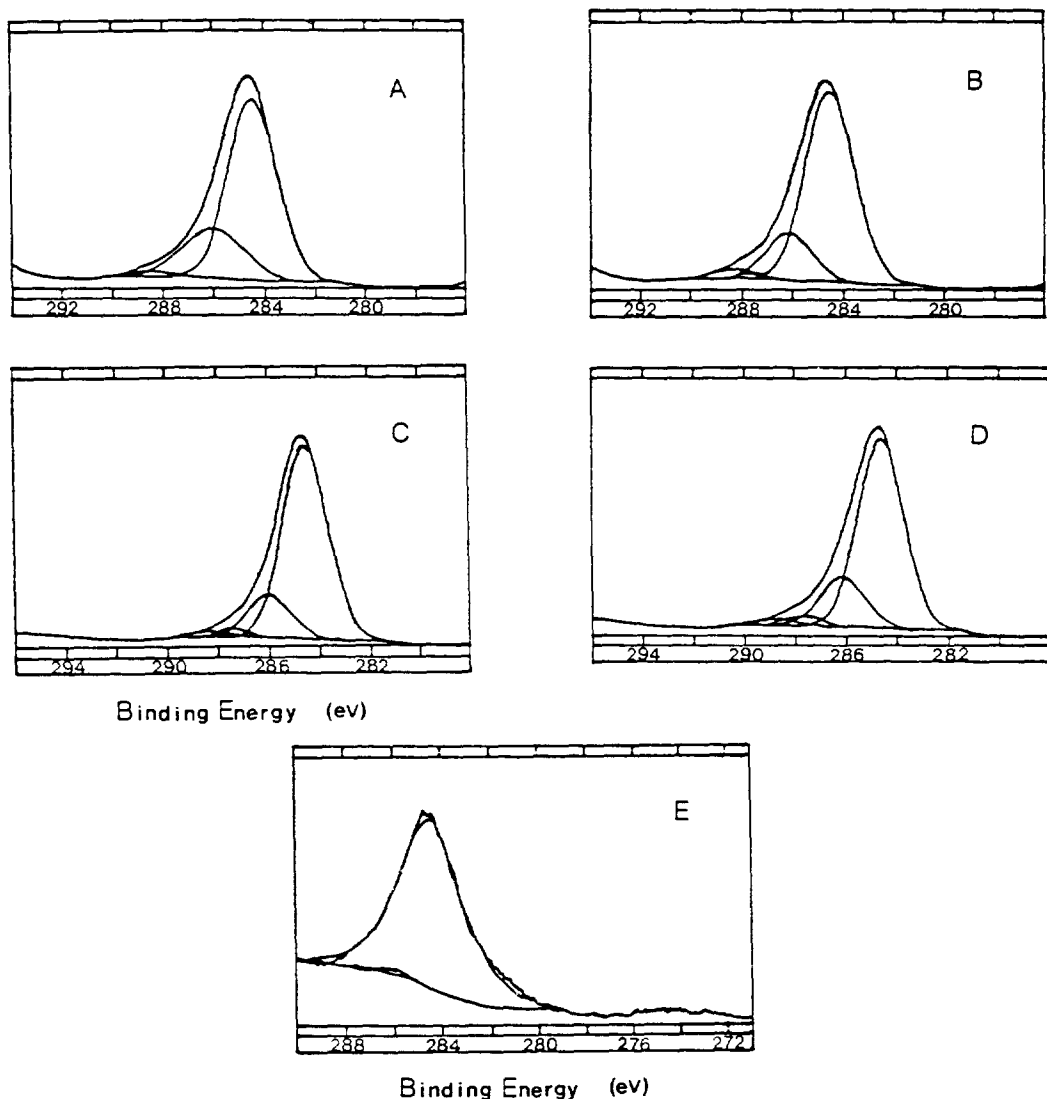


Fig. 2. ESCA C_{1s} spectra obtained by plasma polymerization of MeOH at A : 100 mTorr, 25 W, B : 140 mTorr, 25 W, C : 200 mTorr, 25 W, D : 300 mTorr, 25 W, E : 540 mTorr, 25 W.

피크를 확인할 수 있다는 사실과 탄소의 양이 매우 적다는 사실을 고려할 때 기질상에 플라즈마에 의한 중합박막이 생성되지 않고 KBr 결정체 표면에 탄소의 산화물이거나 저분자량물질의 매우 얇은 막으로서 불포화결합을 갖고있는 것으로 판단할 수 있다. 중합박막이 아니고 저분자량물질이라는 사실은 이 시료를 물에 적시면 별다른 저항없이 곧 바

로 녹는 것을 관찰할 수 있기 때문이다. 본연구와 같이 플라즈마중합에 의해서 반드시 고분자가 생성되는 것이 아니고 저분자나 올리고머가 석출된다는 연구 결과¹⁰가 보고되어 있다.

플라즈마에 가해지는 에너지 상태가 100 mTorr의 경우보다 상대적으로 조금 낮은 상태인 140 mTorr의 경우에 있어서, Fig. 1의 B에서 나

Table 1. O/C Ratio of MAPP with Plasma Conditions

Plasma Condition	O/C Ratio
100mTorr, 25W	1.82
140mTorr, 25W	0.12
200mTorr, 25W	0.12
300mTorr, 25W	0.15
540mTorr, 25W	0.40

타넨 바와 같이 $2,800\sim 3,000\text{ cm}^{-1}$ 의 C-H 신축진동에 의한 흡수띠가 아주 약하게 나오고 있다. 더우기 $1,450\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 근처의 CH_2 및 CH_3 에 의한 굽힘흡수진동띠를 5배 확대했을 때 CH_2 및 CH_3 에 의한 흡수진동띠를 확인할 수 있었으며 원자함량비가 0.12이고 377 eV에서 나타난 K_{2s} 에 의한 피이크의 강도가 100 mTorr의 경우보다 훨씬 약한 것을 알 수 있다. 따라서 140 mTorr의 경우에 있어서는 KBr 기질위에 메틸알코올에 의한 플라즈마중합 박막이 형성되기는 하였으나 ESCA의 엑스선이 중합박막을 통과하여 박막아래의 KBr을 감지할 수 있는 정도의 플라즈마중합 박막인 것으로 판단할 수 있다.

에너지가 상대적으로 낮은 상태인 200, 300 mTorr의 경우, Fig. 1의 C와 D에서 나타낸 바와 같이 $2,800\sim 3,000\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H 신축진동에 의한 흡수띠가 나타나고 있으며, $1,450\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 CH_2 및 CH_3 에 의한 흡수진동띠가 나타나고 있음을 볼 수 있고 100 mTorr의 경우보다 투과도가 훨씬 증가했음을 보여 주고 있다. 그리고 이들 박막의 원자 함량비가 각각 0.12와 0.15이고 100 mTorr와 140 mTorr에서 관찰되는 K_{2s} 에 의한 피이크를 찾아 볼 수 없다. 따라서 200과 300 mTorr의 경우에 있어서는 앞에서 언급한 140 mTorr의 경우보다 KBr 기질위에 MAPP 박막이 잘 형성되었음을 증명해 주고 있다. 이러한 사실은 결국 산소를 함유하여 플라즈마중합이 어려운 메틸알코올도 적당한 반응조건에서는 플라즈마중합이 가능함을 나타내고 있으며, 반응계에 가해지는 에너지의 상태에 따라서 플라즈마중합 양

상이 각기 다르며, 540 mTorr의 경우를 제외하면 플라즈마에 가해지는 에너지 상태가 높은 것보다 낮은 상태의 것이 중합이 더 잘 되고 있는 것을 알 수 있다. 에너지상태가 낮을 때 중합이 용이한 것은 플라즈마중합에 있어서 삭마반응과 중합반응이 경쟁적으로 일어난다고 하는 CAP (competitive ablation and polymerization) 메카니즘¹⁴에 의한 것으로서 에너지가 높은 상태의 플라즈마에서 보다는 낮은 에너지 상태의 플라즈마에서 삭마작용이 적다는 것을 의미하며 이러한 결과는 다른 연구에서도 보고되고 있다.^{1,9} 한편 Yasuda¹는 분자내에 산소를 함유하고 있는 유기화합물은 산소의 독성 효과 때문에 일반적으로 플라즈마중합이 어렵고, 또한 생성된 고분자는 원래의 산소원자를 포함하고 있는 관능기를 거의 내포하지 않는다고 밝혔다. 이러한 연구결과는 본연구에서도 일반적으로 적용이 된다고 할 수 있다. Fig. 4는 비교적 플라즈마중합이 용이한 n-헥산을 플라즈마중합했을 때 얻은 적외선 스펙트럼인데 Fig. 1의 MAPP스펙트럼의 C-H 신축진동강도를 서로 비교했을 때 MAPP의 경우가 훨씬 작다는 것을 판단할 수 있으므로 Yasuda의 주장과 같이 메틸알코올의 플라즈마중합은 잘 되지 않는다는 것을 판단할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 반응변수를 조절함으로써 플라즈마중합반응 자체가 가능하다는 결과 이외에도 플라즈마중합이 이루어진 140, 200 및 300 mTorr의 경우, 탄소에 대한 산소의 원자함량이 각각 12, 12, 15%이며 C_{1s} 스펙트럼에서 C-O결합성분의 면적비값이 각각 23, 22, 25%이므로 비교적 많은 양의 산소를 함유하고 있는 것으로 나타나고 있다. 따라서 MAPP의 구성성분은 박막이 대부분 포화탄화수소로 구성되어 있으나 상당부분이 산소와 결합된 것으로 보여진다. 다시 말하자면 메틸알코올 플라즈마가 기질상에 재배열하면서 분자내에 있던 산소원자가 탄소원자와 결합하여 수산기, 에테르, 카르보닐 등의 기능기를 상당량 포함하고 있다고 판단할 수 있다. 이러한 사실은 적외선 분광스펙트럼의 $3,400\sim 3,600\text{ cm}^{-1}$ 에서 약하게 나타나는

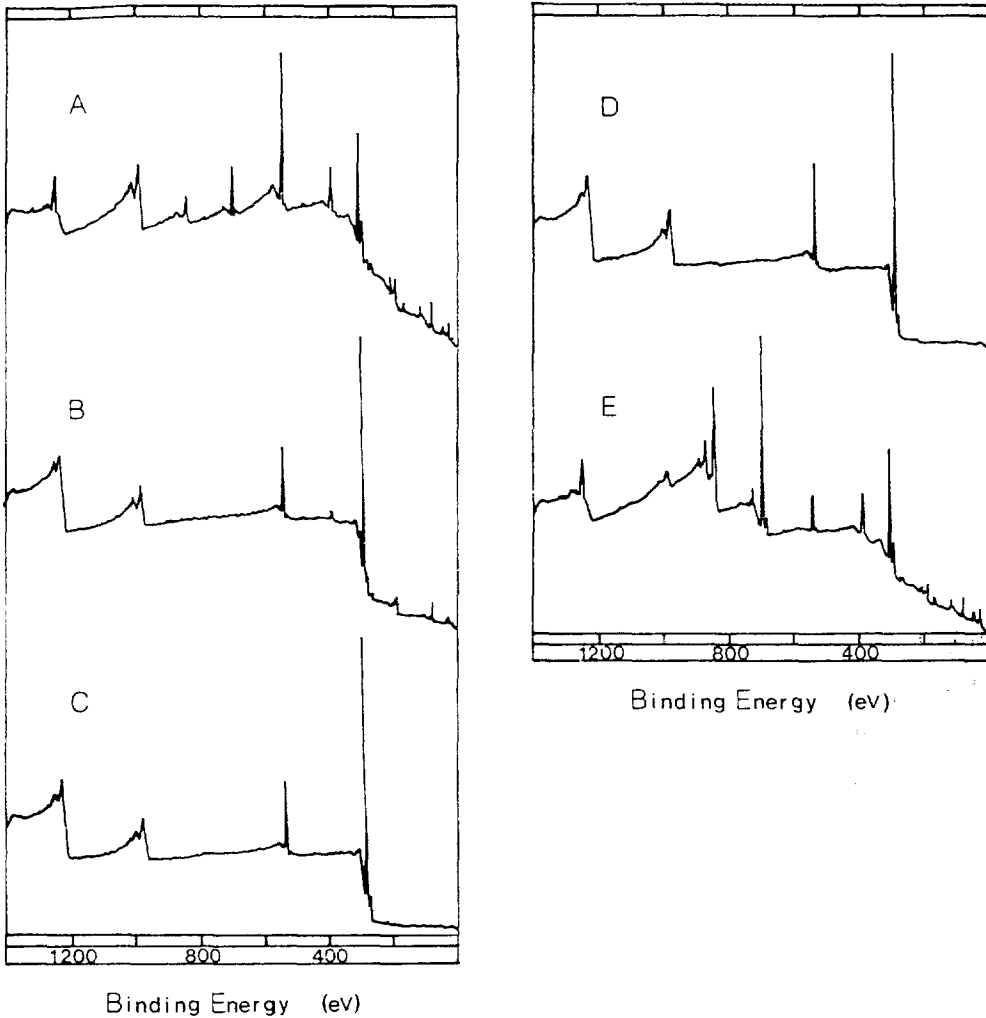


Fig. 3. Wide-scan ESCA spectra obtained by plasma polymerization of MeOH at A : 100 mTorr, 25 W, B : 140 mTorr, 25 W, C : 200 mTorr, 25 W, D : 300 mTorr, 25 W, E : 540 mTorr, 25 W.

수산기의 존재와 ESCA의 C_{1s} 스펙트럼 (Fig. 2)에서 286 eV의 C-O, 288.6 eV의 O=C=O성분을 확인함으로써 가능하다. 일반적으로 플라즈마중합체에서 수산기의 존재는 플라즈마중합체내에 존재하는 라디칼과 산소의 반응에 의해서 야기되는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서는 반응기에서 꺼내자마자 적외선 스펙트럼을 얻기 때문에 대기중에 노출시간이 매우 짧아 공기중의 산소나 수분과의 반응에 의해서 생성된 수산기가 아니라고 판단

할 수 있다. 따라서 $3,400 \sim 3,600 \text{ cm}^{-1}$ 에서 약하게 나타나는 수산기는 메틸알코올내에 포함된 산소가 플라즈마중합반응시에 관여하여 생성된 것이라고 판단할 수 있는데 이러한 주장에 대한 증거는 MAPP와 n-헥산플라즈마중합 박막을 비교함으로써 분명해진다. 본 실험과 같은 조건인 25 W, 100 mTorr와 75 W, 100 mTorr에서 n-헥산을 단량체로 사용하여 KBr상에서 플라즈마중합한 n-헥산플라즈마중합 박막의 적외선 스펙트럼을 Fig. 4

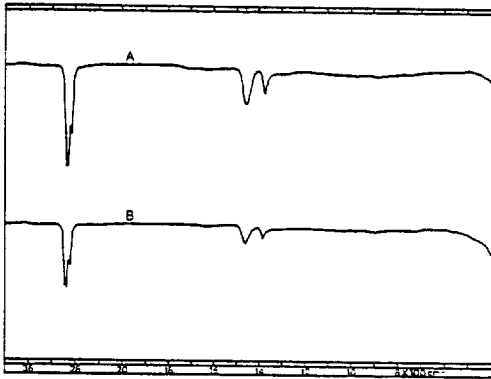


Fig. 4. I. R. spectra obtained by plasma polymerization of n-hexane at A : 100 mTorr, 25 W, B : 100 mTorr, 75 W.

에 나타내었는데, MAPP의 그것과 비교해 볼 때 $3,400\sim 3,600\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 수산기의 존재를 확인할 수 없다. 공기중의 수분이나 산소가 MAPP의 잔류라디칼과 반응하여 수산기를 생성케 한다면 n-헥산의 경우에도 같은 논리를 적용할 수 있으므로 상당량의 수산기가 관찰되어야 할 것이다. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 n-헥산의 경우, $3,400\sim 3,600\text{ cm}^{-1}$ 에서 수산기를 찾을 수 없다. 더욱이 이들의 원자함량비 값은 Table 2에서 나타난 바와 같이 모두 0.03으로써 메틸알코올의 그것들과 비교하면 $1/4\sim 1/5$ 밖에 되지 않는다. n-헥산의 경우에는 분자내에 산소가 없기 때문에 원자함량비 값이 0.03이 된다는 것은 결국 공기중의 산소에 의한 후반응(post reaction)것으로 볼 수 있다. 따라서 메틸알코올의 경우에는 n-헥산의 경우보다 4~5배나 높은 값을 나타내고 있는 사실은 메틸알코올내에 포함된 산소원자가 중합반응에 참여하여 생성된 것으로 결론지을 수 있으며 결과적으로 $3,400\sim 3,600\text{ cm}^{-1}$ 에서 약하게 나타나는 수산기의 존재는 메틸알코올내에 포함된 산소가 플라즈마중합반응시에 관여하여 생성된 것임을 알 수 있다. 이러한 사실은 메틸알코올의 플라즈마중합에 의해서 수산기를 함유하는 박막을 제조할 수 있기 때문에 재료의 친수성 표면개질시에 유용하게

Table 2. O/C Ratio of n-Hexane with Plasma Conditions

Plasma Condition	O/C Ratio
100 mTorr, 25 W	0.03
100 mTorr, 75 W	0.03

이용될 수 있다. 표면수산기는 공기중의 수분과 수소결합을 하여 재료표면을 보다 더 친수성을 띄게 할 수 있기 때문이다. 특히 나일론, 폴리에스테르, 아크릴과 같이 동절기에 정전기로 인한 불편함이 따르는 합성섬유들의 표면개질⁶이나 제전성이 요구되는 고분자재료의 표면을 개질하는데 응용될 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 2의 ESCA 스펙트럼 분석에서 MAPP의 구조와 관련하여 한가지 더 언급할 중요한 사실은 C_{1s} 스펙트럼의 높은 결합에너지영역에서 shake-up satellite에 의한 step현상을 관찰할 수 있는 것이다. Fig. 5에 step현상의 정도를 나타내는 step function ($h/\Delta h$)에 대하여 도시하였다. Munro등¹⁵은 이 step현상을 불포화결합의 공액구조에 의한 것으로 규정하고 있다. 따라서 본연구에서 KBr기질상에 석출된 물질이 고분자 박막이든지 저분자물질이거나 간에 공액된 불포화결합을 갖고 있음을 알 수 있으며 반응조건(방전압력)에 따른 결과는 Table 3에서 나타난 바와 같이 100 mTorr가 140, 200 mTorr에 비해서 step function의 강도가 약 3배 정도, 300 mTorr에 비해서는 7배, Table 4에 나타난 n-헥산의 약 9배나 큼을 보여 주고 있으므로 불포화결합이 더 많을 것으로 판단할 수 있다. Fig. 6은 방전압력에 대한 O/C비와 $h/\Delta h$ 값의 관계를 도시한 것이다. 그림에서 방전압력에 대한 O/C비의 변화 관계와 방전압력에 대한 $h/\Delta h$ 값의 변화 관계가 서로 비슷한 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. 플라즈마중합이 되지 않는 100과 540 mTorr에서는 O/C비와 $h/\Delta h$ 값이 높고 플라즈마중합이 이루어지는 140, 200 및 300 mTorr에서는 이들 값들이 매우 낮게 나타남을 보여주고 있다. 결국 중합이 이루어지는 반응조건(140, 200 및 300 mTorr)에서는 생성된 박막의 산소함유량도 낮고 불포화결합의 정

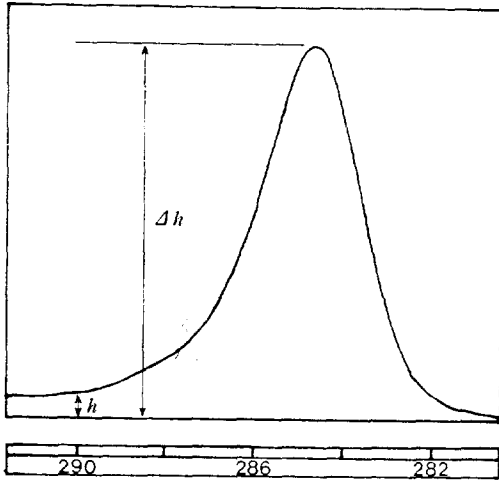


Fig. 5. Schematic diagram of step function ($h/\Delta h$).

Table 3. Step Function ($h/\Delta h$) Values of MAPP with Plasma Conditions

Plasma Condition	$h/\Delta h$ Value
100 mTorr, 25 W	0.35
140 mTorr, 25 W	0.13
200 mTorr, 25 W	0.11
300 mTorr, 25 W	0.05
540 mTorr, 25 W	0.31

도도 현저하게 낮게 됨을 의미하고 있다. 따라서 메틸알코올의 플라즈마중합은 단량체내에 포함된 산소가 배제되면서 C-C의 결합을 형성함으로써 박막이 생성됨을 보여주는 결과가 된다. n-헥산의 경우에는 Table 2와 Table 4에서 나타난 바와 같이 O/C비가 0.03이고 $h/\Delta h$ 값 0.04로서 메틸알코올에 비해서 매우 낮은 값을 나타내고 있으므로 박막의 화학적 조성은 산소와 불포화결합이 거의 없는 C-C, C-H의 결합으로 이루어진 포화탄화수소로서 유사 폴리에틸렌의 구조를 갖는 박막임을 알 수 있다. 이러한 사실은 Fig. 4의 적외선 스펙트럼에서 확인할 수 있다.

플라즈마중합반응이 원자중합 (atomic polymerization)¹기구에 의해 진행될때 단량체를 이루고 있는 원자들간의 결합은 거의 모두 해리되어 질 수 있다. 만약 탄소-산소-수소 원자로 구성된 메틸알

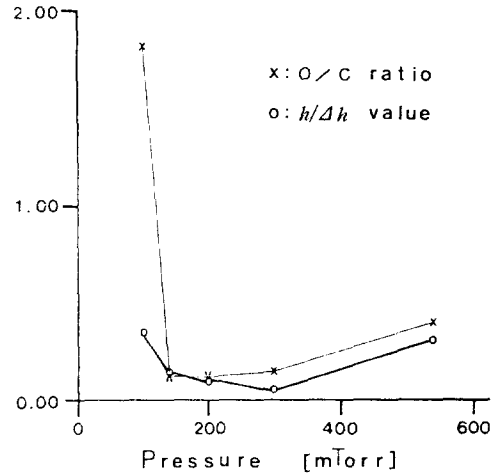


Fig. 6. Variation of O/C ratio and $h/\Delta h$ value with discharge pressures.

Table 4. Step Function ($h/\Delta h$) Value of n-Hexane with Plasma Conditions

Plasma Condition	$h/\Delta h$ Value
100 mTorr, 25 W	0.04
100 mTorr, 75 W	0.04

코올이 충분한 에너지를 받아 원자들간의 결합이 모두 해리된다면 이때 생성될 수 있는 원자들은 C, H, O이다. 그리고 이 원자들이 기질상에서 재결합하여 중합체로 생성되는 방법은 원자들의 결합에너지에 기인할 것이다. 불행하게도 반응기내의 실제 플라즈마 구성성분을 조사할 수 없으므로 반응기구를 단정적으로 말하기 어려우나 반응이 주로 라디칼에 의해서 진행이 된다는 일반적인 견해^{1,16}에 따라서, 플라즈마중합반응시에 생성가능한 탄소-탄소, 탄소-수소, 탄소-산소, 산소-산소, 산소-수소 그리고 수소-수소로 결합들이 어떻게 생성될 것인가 하는 방법은 주어진 반응조건에서 어떤 결합이 우선적으로 생성되는가에 달려 있으며 이는 반응경로에 관계없는 상태함수인 생성엔탈피의 상대적인 크기에 의존 할 것이다. 이들값의 크기를 비교하기 위하여 Table 5에 생성가능한 결합의 결합해리에너지¹⁷를 수록하였다. 결합에너지의 크기와 플라즈마반응계에 가해지는 에너지의 상대적인 크기와 관

Table 5. Bond Dissociation Energy

Bond	ΔH° (KJ/mol)
H-O	463
H-H	436
H-C	415
C-O	356
C-C	348
CH ₃ O-H	427
CH ₃ -OH	383

련하여 예상되는 메틸알코올의 결합의 해리유형을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

A단계 (383 KJ/mol의 에너지 범위); $\text{CH}_3\text{-OH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$

B단계 (415 KJ/mol의 에너지 범위); $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2$ (or and C, CH) + H

C단계 (427 KJ/mol의 에너지 범위); $\text{CH}_3\text{O-H} \rightarrow \text{CH}_2$ (or and C, CH) + O + H

D단계 (463 KJ/mol의 에너지 범위); $\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}$
여기서 알 수 있는 바와 같이 반응계에 가해지는 에너지가 증가할수록 O의 생성이 상대적으로 증가함을 알 수 있고 반면에 반응계에 가해지는 에너지가 감소할수록 $\text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ 반응이 우세하게 됨을 알 수 있다. 플라즈마에 가해진 에너지 상태가 가장 높은 100 mTorr의 경우, 원자함량비가 1.82라는 사실로부터 박막을 형성하는 단계에서 C에 비해서 O의 수가 월등히 많아야 하기 때문에 O가 많이 생성될 수 있는 C, D 단계가 되어야 할 것이고 따라서 O의 수가 증가하게 되면 산소의 중독 효과에 의해서 플라즈마중합이 방해하게 될 것이다. 반면에 에너지상태가 낮은 200, 300 mTorr의 경우에 있어서, 플라즈마 반응계에 공급되는 에너지가 낮기 때문에 박막이 형성되는 단계는 B단계가 C, D단계에 비해서 상대적인 기여도가 클 것을 예상할 수 있고 B단계에서 생성된 탄소가 C-C결합을 형성하는데 주도적인 역할을 할 것이다. 이러한 주장은 실제로 200과 300 mTorr의 경우에서 원자함량비가 1.82에서 0.12, 0.15로 대폭 감소하면서 C-C의 결합을 갖는 중합박막이 됨을 앞서의 논의에서 언급한 적외선 스펙트럼과

ESCA 스펙트럼에서 확인할 수 있다. 540 mTorr의 경우에는 반응계에 가해진 에너지가 중합이 일어나지 않을 정도의 값이므로 다른반응에 우선하여 $\text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ 반응이 우세하게 될 것이고 이러한 경우에 플라즈마상태에서 깨어진 CH_3 과 OH 가 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, CH_3OH , HO-OH 등으로 배기 되면서 실질적인 플라즈마중합반응이 이루어지지 않을 것을 예상할 수 있다.

참 고 문 헌

1. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
2. M. R. Pender, M. Shen, A. T. Bell, and M. Millard, "Plasma Polymerization", ACS Symposium Series 108, ACS, Washington D. C., 1979.
3. N. Inagaki and H. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1803 (1987).
4. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer (Korea)*, **13**, 359 (1989).
5. E. D. Seo, H. S. Lym, and Y. R. Kang, *Polymer (Korea)*, **15**, 570 (1991).
6. E. D. Seo, H. S. Lym, and Y. R. Kang, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **2**, 38 (1992).
7. H. B. Lee, *Polymer Science & Technology (Korea)*, **5**, 566 (1994).
8. A. W. Hahn, D. H. York, M. E. Nichols, G. C. Armomin, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **38**, 55 (1984).
9. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer (Korea)*, **14**, 378 (1990).
10. Y. Iriyama and H. Yasuda, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **30**, 1731 (1992); E. Kay, *Invited Pap. Int. Round Table Plasma Polym. Treat., IUPAC Symp., Plasma Chem.* (1978).
11. E. A. Truesdale and G. Smolinsky, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6594 (1979).
12. J. D. Andrade, "Surface and Interfacial Aspects of Biomaterial Polymers", vol. 1, Surface Chemistry and Physics, Plenum Press, New York, 1985.
13. W. Klopffer, "Introduction to Polymer Spectroscopy", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984.

14. H. K. Yasuda, in "Plasma Polymerization", Eds. by M. Shen and A. T. Bell, p. 37, ACS Symposium Series 108, ACS, Washington, D. C., 1979.
15. H. S. Munro and H. Grunwald, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 479 (1985); A. Dilks, Ph. D. Thesis, Durham (1977) and D. R. Hutton, Ph. D. Thesis, Durham (1983).
16. J. M. Tibbit, A. T. Bell, and M. Shen, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A11**(1), 139 (1977).
17. J. E. Brady, "General Chemistry Principle and Structure", 5th Ed., John Wiley & Sons Inc., 1990; J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 14th Ed., McGraw-Hill Inc., 1992.