

에틸, 프로필 및 부틸 알코올의 플라즈마중합

서은덕[†] · 강영립

경남대학교 화학공학과
(1997년 8월 7일 접수)

Plasma Polymerization of Ethyl, *n*-Propyl and *n*-Butyl Alcohol

Eun-Deock Seo[†] and Young-Reep Kang

Department of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan, Korea

[†]e-mail : seo2659@hanma.kyungnam.ac.kr

(Received August 7, 1997)

요약: 수산기, 에스테르, 카보닐, 에테르 등의 기능기를 갖는 플라즈마중합 박막을 얻기 위해서 산소에 의한 poison효과 때문에 플라즈마 중합이 어려운 에틸, 프로필 및 부틸알코올을 RF방전출력 25 W, 방전압력 100, 140, 200 mTorr의 조건에서 플라즈마 중합하고 이들 세가지 알코올-플라즈마 중합 박막의 구조와 구성성분을 IR 및 ESCA스펙트럼을 분석하여 조사하였다. 생성된 박막은 -C-O-, -C=O, 및 -O-C=O 등과 같은 산소화합물을 포함하는 탄화수소로 구성되어 있었으며, 박막 내에 포함된 산소는 10-15% 정도였고 반응조건에 따른 산소의 함량은 큰 차이가 없었으나 박막의 석출속도는 에너지 상태뿐만 아니라 단량체의 산소/탄소 함량비율에도 의존하였다.

ABSTRACT: In order to prepare thin films which have oxygen-containing functional groups, plasma polymerization of ethyl, *n*-propyl, and *n*-butyl alcohol was carried out at RF discharge power of 25 W and pressures of 100, 140, and 200 mTorr in spite of a poisoning effect due to oxygen atom in alcohol. It was observed that the thin films had various kinds of oxygen-containing groups such as -C-O-, -C=O, and -O-C=O from the analysis of IR and ESCA spectra. The amounts of oxygen atom, which were in the range of 10-15%, were not sensitively affected by experimental conditions. The deposition rate, however, depended not only on energy condition but also on O/C ratio of the monomer.

Keywords: alcohol plasma polymerization, thin film, O/C ratio, deposition rate.

서 론

플라즈마중합 메카니즘은 일반적인 고분자 (conventional polymer)의 중합 메카니즘과는 다르다. 플라즈마는 방전출력, 방전압력, 반응기 형태 및 전극형태 등과 같은 반응계에 작용하는 여러 인자들에 의해서 구조가 알려진 단량체를 사용하여 중합하더라도 원자중합 (atomic polymerization)¹ 개념에 의해서 생성된 플라즈마 중합체의 구조는 상이하게 형성될 수 있다. 따라서 중합체의 구조를 예측하거나 이들의 특성을 예상하기에는 상당한 어려움이 있다. 원

자중합의 개념에 의하면 단량체를 구성하고 있는 원자간의 결합은 거의 모두 깨어질 수 있으므로, 비록 단량체의 포화 및 불포화와 같은 구조적 형태로 인하여 플라즈마중합체의 구조적 특성은 달라질지라도 플라즈마중합의 가능 여부는 문제될 것이 없다. 플라즈마 내에서 단량체를 구성하고 있는 원자들은 각각 특정한 거동을 나타내는데, polymer-forming plasma (고분자 형성 플라즈마)에 의한 플라즈마중합과 nonpolymer-forming plasma (고분자 비형성 플라즈마)에 의한 삭마이다. 중합과 삭마는 CAP (competitive ablation and polymerization) 메카니즘으

로¹⁻³ 설명된다. 그러므로 플라즈마중합체의 석출은 기질표면에서 경쟁하는 단계의 최종적인 결과로서 얻어진다. 그리고 플라즈마중합체의 생성에 있어서 두 상반된 작용은 단량체의 종류뿐만 아니라 방전상태 즉 플라즈마의 에너지 밀도에 크게 의존한다. 에너지 상태는 일반적으로 RF방전출력을 나타내는 W , 단량체의 유량 F , 단량체분자의 분자량 M 으로 표시되는 input energy parameter, W/FM (J/Kg), 비로서 평가하고 있다.^{1,4} 일반적으로 중합체의 석출속도와 에너지 값과의 관계에서 낮은 에너지 상태에서는 중합속도가 빠르며 높은 상태에서는 삭마가 우세하다.

한편 Yasuda는^{1,2} 플라즈마중합에 있어서 단량체 분자 내에 산소를 포함하고 있는 유기화합물의 경우 산소의 중독 (poisoning) 작용으로 인하여 플라즈마중합이 어려우며, 만약 플라즈마중합된다고 하더라도 중합체 내에는 원래의 산소를 포함하는 관능기를 내포하지 않는다고 보고하였다.

본 실험의 목적은 분자 내에 산소를 갖고 있는 1차 알코올인 에틸알코올 (EtOH), n -프로필알코올 (PrOH) 및 n -부틸알코올 (BuOH)을 플라즈마중합하여 수산기, 에테르기, 카보닐기, 에스테르기과 같은 기능기를 갖는 플라즈마중합 박막을 제조하고 친수성을 갖는 기능성소재로서 응용될 수 있는 가능성에 대한 기초자료를 얻고자 함이며, 산소원자의 중독 작용을 극복하고 플라즈마중합이 이루어지는 반응과정을 이해하기 위한 기초연구로서 플라즈마반응계에 가해지는 에너지 상태와 단량체의 종류에 따른 생성 박막의 구성성분 및 석출속도를 조사하는 것이다.

실 험

본 실험에서는 이미 발표된 논문에서⁵ 보고된 것과 같은, 길이 75 cm, 내경 3.8 cm인 튜브형의 Pyrex 반응기, 그리고 플라즈마의 발생을 위한 주파수 13.56 MHz의 라디오파 발생기 (Auto Electric Co., ST-350)와 여기에 연결된 부하정합기 (Model LC-500), 유량조절기 (MKS MFC1159) 및 압력측정기 (MKS Baratron)로 구성된 용량결합형의 반응장치를 사용하였다. 플라즈마중합을 개시하기 전에, 플라즈마에 대한 공기의 영향을 배제하기 위해 반응기 내의 압력을 진공펌프 (WELCH DUO-SEAL, Model

No.1400)로 5 mTorr 이하로 배기한 후 단량체를 주입하였다.

사용된 단량체는 에틸알코올 (EtOH, Hayman사, 순도 99.9%), n -프로필알코올 (PrOH, Yakuri Pure Chemicals사, 순도 99.5%) 및 n -부틸알코올 (BuOH, J.T.Baker사, 순도 99.9%)을 별도의 정제 없이 사용하였다. 이 세가지 알코올은 분자 내에 포함되어 있는 탄소원자의 양이 산소원자에 대하여 2, 3 및 4의 정수배로 구성되어 있다.

플라즈마중합 과정은 다음과 같다: 기질로서 각종 분석기기에 적용하는데 적합한 크기가 되도록 2.5 cm $\times$ 1.0 cm $\times$ 0.5 cm의 KBr (Jasco사) 단결정을 사용하였다. 반응기 내에서 기질의 위치는 전극과 전극사이 중앙에 오도록 하였으며 일정한 방전압력에서 중합반응이 진행되도록 하기 위해서 유량조절기로서 단량체의 양을 조절하여 방전압력을 조절하였다.

생성된 알코올 플라즈마중합 박막의 구성성분 분석은 각각의 실험 조건에서 2시간동안 진행하여 분석기기가 충분히 감응할 수 있는 두께가 되게 하였다. 중합박막의 석출속도는 각각의 실험조건에서 20분간 중합한 후 측정하였다. 중합조건은 방전출력을 25 W로 고정시켰고 방전압력은 100, 140 및 200 mTorr로 구분하였으며, 플라즈마의 에너지 상태는 W/FM 비로 계산하였다. 여기서 W 는 방전출력 (Watt, J/sec)을, F 는 단량체의 유속 (cm³/min)을, 그리고 M 은 단량체의 분자량 (g/mol)을 나타낸다. 방전출력을 25 W로 고정한 이유는 플라즈마 변수를 줄이려는 의도이며 방전압력을 각기 다른 세가지로 구분한 이유는 에너지 상태의 변화에 따른 효과를 관찰하기 위함이다.

KBr상에 알코올-플라즈마중합된 박막의 화학적 조성을 알아보기 위하여 적외선 분광기 (Jasco사 A-202)에 의해 얻어진 스펙트럼과 ESCA (ESCALAB MK11, V.G. Scientific, Al-K α at 1487 eV, 300W)에 의해 얻어진 스펙트럼을 검토 분석하였다. 그리고 알코올-플라즈마중합 박막의 석출속도는 Inficon XTC를 사용하여 측정했다.

결과 및 고찰

중합박막의 동정. Figs. 1, 2 및 3은 EtOH, PrOH

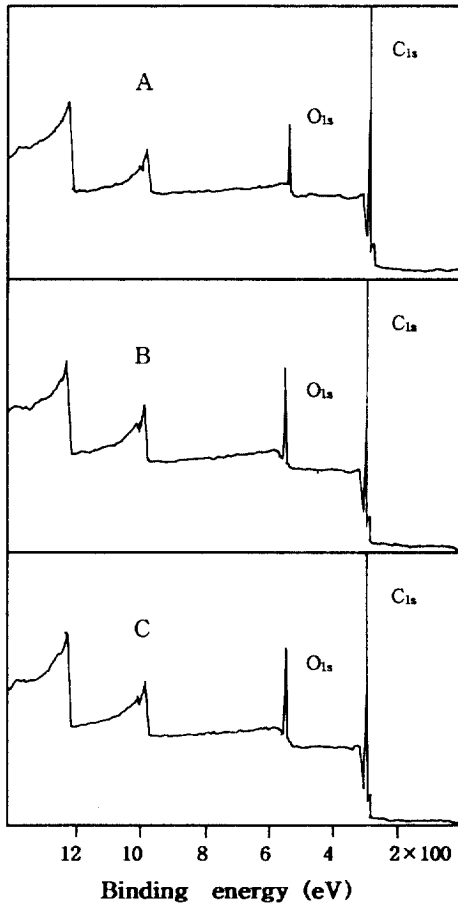


Figure 1. Wide-scan ESCA spectra of EtOH-plasma polymerized films. (A): 100 mTorr, 25 W (B): 140 mTorr, 25 W (C): 200 mTorr, 25 W.

및 BuOH를 KBr 상에 플라즈마중합하여 얻은 박막의 광대역 ESCA 스펙트럼이다. 여기서 A는 플라즈마에 가해지는 에너지가 가장 높은 상태인 방전압력 100 mTorr에서, B는 이보다 낮은 에너지 상태인 140 mTorr에서, 그리고 C는 가장 낮은 에너지 상태인 200 mTorr에서 플라즈마중합된 박막의 스펙트럼이다. 여기서 에너지의 높고 낮음을 방전압력으로 언급한 것은 input energy parameter W/FM 에서 W 와 M 이 일정한 경우 F 에 의해서 반응계에 가해지는 에너지가 좌우되기 때문이다. 이들 세가지 알코올-플라즈마중합 박막에 관한 ESCA 스펙트럼은 단량체로 사용된 알코올의 종류 및 플라즈마의 방전압

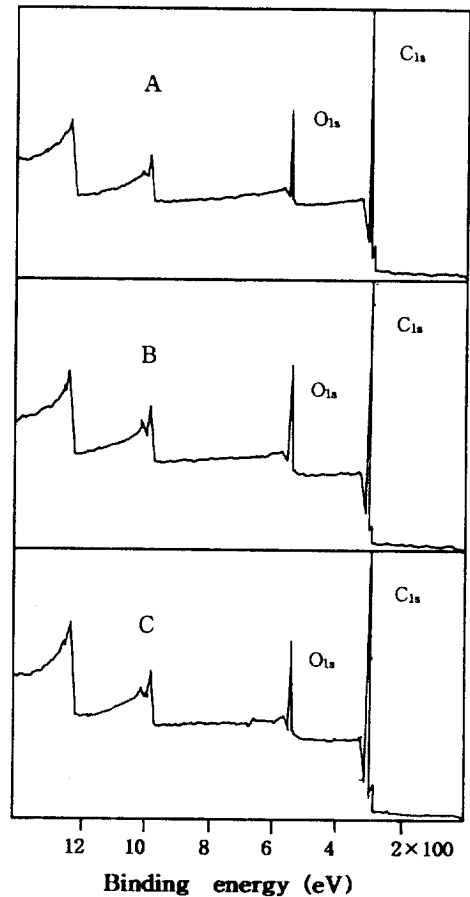


Figure 2. Wide-scan ESCA spectra of PrOH-plasma polymerized films. (A): 100 mTorr, 25 W (B): 140 mTorr, 25 W (C): 200 mTorr, 25 W.

력의 상이함에 관계없이 모두 284 eV 근처의 C_{1s} 와 532 eV 근처의 O_{1s} 에 의한 피크를 나타내고 있다. 그리고 기질로 KBr이 사용되었음에도 불구하고 K 및 Br에 의한 ESCA 스펙트럼은 찾아볼 수 없다. 이러한 분석자료에 근거하여서 세가지 1가 n -알코올들은 알코올의 종류 및 방전압력의 상이함에 관계없이 모두 플라즈마중합되었음을 알 수 있고, 박막의 구성성분은 탄소 및 산소로서 형성되어 있다는 사실과 ESCA의 엑스선이 기질까지 도달하지 못할 정도의 두께로 식출되었음을 알 수 있다.

한편 EtOH, PrOH 및 BuOH를 단량체로 사용하여 KBr 상에 플라즈마중합한 박막에 대한 적외선 분

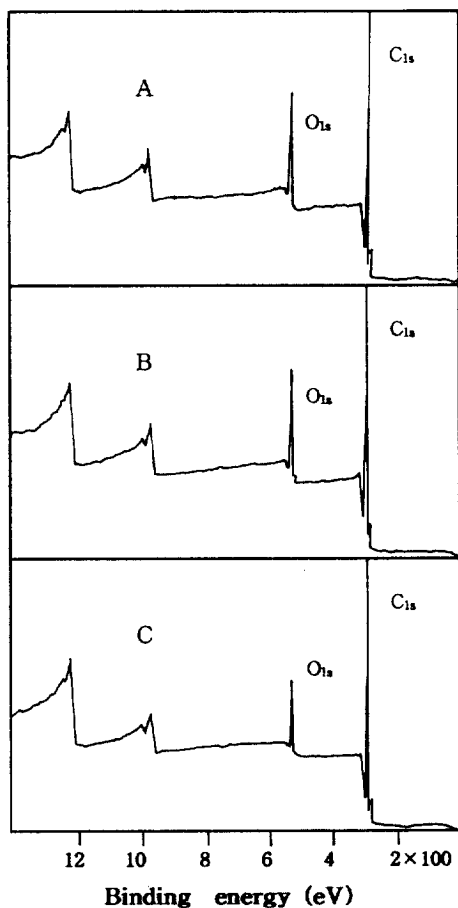


Figure 3. Wide-scan ESCA spectra of BuOH-plasma polymerized films. (A): 100 mTorr, 25 W (B): 140 mTorr, 25 W (C): 200 mTorr, 25 W.

광스펙트럼을 각각 Figs. 4, 5 및 6에 나타내었다. 여기서 A, B 및 C는 방전압력 100, 140 및 200 mTorr에서 플라즈마중합된 것을 나타낸다. EtOH-플라즈마중합 박막의 적외선 분광스펙트럼을 나타낸 Fig. 4에서 방전압력의 상이함에 관계없이 A, B 및 C 모두 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 근처의 C-H신축진동 흡수띠와 1450 cm^{-1} 근처의 CH_2 및 1350 cm^{-1} 근처의 CH_3 에 의한 C-H굽힘 흡수띠가 공통적으로 뚜렷이 나타나고 있으며, 카르보닐 및 수산기에 의한 흡수띠는 C-H 흡수띠에 비하여 그 강도가 비록 약하게 보여지고는 있으나 1700 cm^{-1} 와 3400 cm^{-1} 근처에 위치하고 있음을 볼 수 있다. 카르보닐에 의한

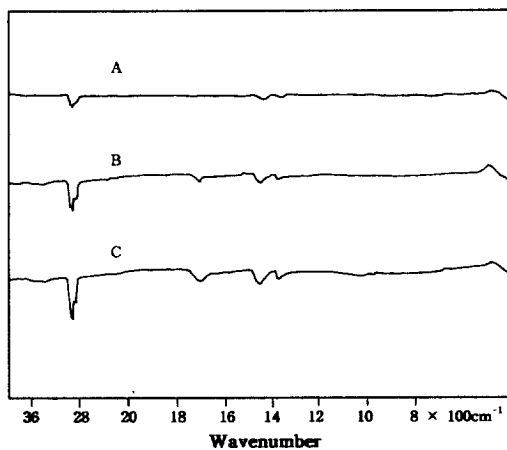


Figure 4. I.R. spectra of EtOH-plasma polymerized films. A: 100 mTorr, 25 W B: 140 mTorr, 25 W C: 200 mTorr, 25 W.

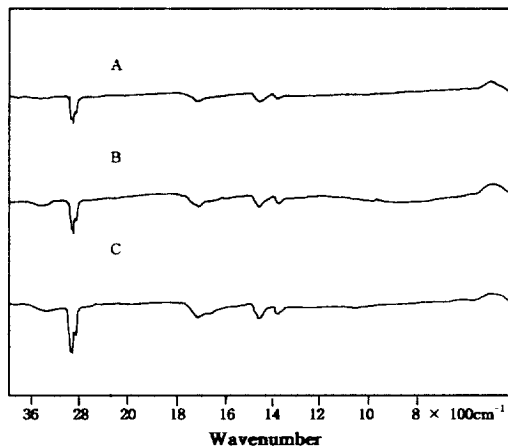


Figure 5. I.R. spectra of PrOH-plasma polymerized films. (A): 100 mTorr, 25 W (B): 140 mTorr, 25 W (C): 200 mTorr, 25 W.

흡수띠는 식별이 어려우나 이를 5배 확대하여 보았을 때 쉽게 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 PrOH와 BuOH-플라즈마중합 박막의 적외선 분광스펙트럼에서도 3000 cm^{-1} 근처의 C-H신축진동 흡수띠, 1450 cm^{-1} 근처 및 1350 cm^{-1} 근처의 C-H굽힘 흡수띠, 그리고 카르보닐 및 수산기에 의한 흡수띠가 1700 cm^{-1} 와 3400 cm^{-1} 근처에서 모두 공통적으로 나타나 있음을 Figs. 5, 6에서 볼 수 있다. 이 세가

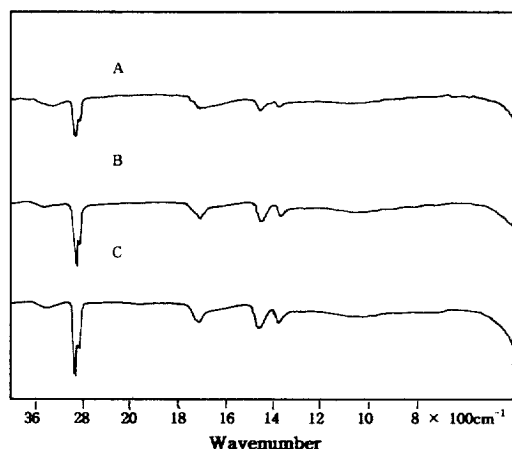


Figure 6. I.R. spectra of BuOH-plasma polymerized films. (A): 100 mTorr, 25 W (B): 140 mTorr, 25 W (C): 200 mTorr, 25 W.

지 알코올-플라즈마중합 박막에 대한 적외선 분광스펙트럼들의 모습을 비교하였을 때 알코올의 종류 및 플라즈마의 방전압력이 상이함에도 불구하고 EtOH, PrOH 및 BuOH-플라즈마중합 박막의 스펙트럼들이 모두 상호간에 매우 유사한 모습을 보이고 있을 뿐만 아니라, 흡수띠가 같은 위치에서 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 관점에서 세가지 알코올-플라즈마중합 박막들은 상호 유사한 구성성분으로 형성되었음을 알 수 있으며, 더우기 산소화합물에 의한 흡수띠가 대부분 뚜렷함으로 미루어 보아 세가지 알코올-플라즈마중합 박막은 산소를 포함하는 탄화수소로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

덧붙여 박막 내에서 산소-탄소의 결합상태를 Fig. 7의 ESCA C_{1s} 스펙트럼에 의해서 자세히 살펴볼 수 있다. Fig. 7은 EtOH-플라즈마중합 박막에 대한 ESCA C_{1s} 스펙트럼을 deconvolution한 것이며 이들 피크의 위치와 상대적인 면적비로서 산소-탄소 결합상태와 이들의 상대적인 함량을 비교할 수 있다. PrOH와 BuOH의 ESCA C_{1s} 스펙트럼은 EtOH 스펙트럼과 대동소이하므로 생략하였다. 여기서 A, B 및 C는 방전압력이 각각 100, 140 및 200 mTorr에서 실험이 행해진 것을 나타낸다. 단량체의 종류와 방전압력이 각각 상이한 상태에서 중합된 알코올-플라즈마중합 박막임에도 불구하고 모두 284.5 eV 근처에서 $-C-$, 286 eV 근처에서 $-C-O-$, 287.5 eV 근

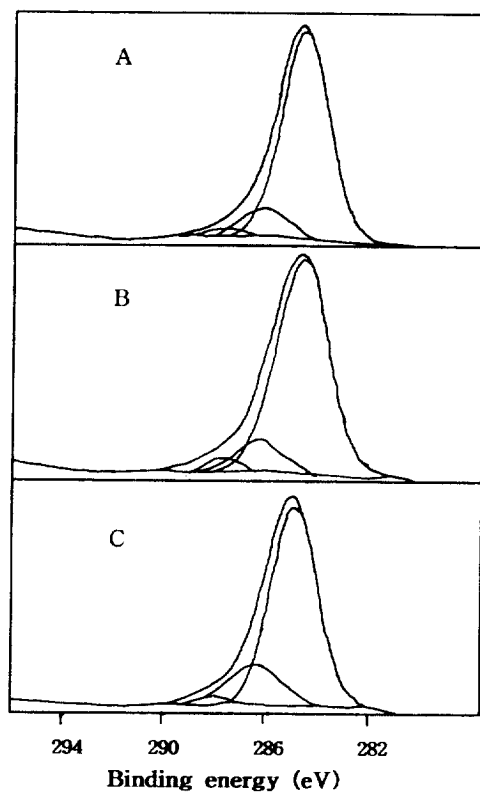


Figure 7. Deconvolution peaks of C_{1s} spectra for EtOH-plasma polymerized films. (A): 100 mTorr, 25 W (B): 140 mTorr, 25 W (C): 200 mTorr, 25 W.

처에서 $-C=O$, 그리고 288.5 eV 근처에서 $-O-C=O$ 에 의한 피크가 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 세가지 알코올-플라즈마중합 박막 내에는 산소가 에테르, 카르보닐 등과 같은 산화물 상태로 포함되어 있음을 알 수 있다.

그러나 이들 ESCA C_{1s} 스펙트럼을 분석한 자료에서 알코올의 종류의 상이함에 따라, 그리고 동일한 단량체일지라도 방전압력의 상이함에 따라 박막 내에 포함된 각각의 관능기가 갖는 면적비가 다소 다르며, 산소 및 탄소원자의 함량비율에 있어서도 근소하나마 차이가 나타나고 있다.

Table 1은 세가지 알코올-플라즈마중합 박막의 ESCA C_{1s} 스펙트럼에 관한 분석자료로서 $-C-$, $-C-O-$, $=C=O$, 및 $-O-C=O$ 의 면적비를 수록한 것이다. Table 1에서 EtOH, PrOH 및 BuOH-플라즈마중합

Table 1. Deconvolution Data of C_{1s} Spectra for EtOH, PrOH, and BuOH-Plasma Polymerized Films

C _{1s} component	plasma condition	plasma polymerized film		
		EtOH	PrOH	BuOH
		area (%)	area (%)	area (%)
-C-	100 mTorr, 25 W	85	80	77
	140 mTorr, 25 W	83	76	73
	200 mTorr, 25 W	80	76	81
-C-O-	100 mTorr, 25 W	11	14	17
	140 mTorr, 25 W	12	19	19
	200 mTorr, 25 W	17	18	15
-C=O	100 mTorr, 25 W	3	4	4
	140 mTorr, 25 W	3	3	5
	200 mTorr, 25 W	2	3	3
-O-C=O	100 mTorr, 25 W	1	2	2
	140 mTorr, 25 W	2	3	3
	200 mTorr, 25 W	1	3	1

박막은 그들 자신을 구성하고 있는 성분이 단량체의 종류에 관계없이 모두 산소화합물을 포함하고 있는 탄화수소로서 상호 유사한 구성성분으로 형성된 것을 알 수 있으나, 세가지 알코올-플라즈마중합 박막 내에 존재하고 있는 관능기들의 면적이 각각의 박막에서 서로 다르게 나타나고 있다. 또한 이 세가지 알코올-플라즈마중합 박막은 동일한 종류의 단량체를 사용하여 플라즈마중합된 박막이라도 플라즈마중합 조건이 서로 상이함에 따라서 각각의 관능기가 갖는 면적비가 다소 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 동일한 종의 알코올-플라즈마중합 박막일지라도 플라즈마의 조건이 다르면 박막에 포함된 관능기 종도 그 함량이 각각 다른 것으로 나타나고 있다. 그러나 각각의 관능기의 함량을 비교해 보면 모든 박막에서 -C-O-가 약 10~20% 정도이며, -C=O 및 -O-C=O는 5% 이내로 포함되어 있다. 탄소와 산소간의 결합이 포화 결합으로 이루어진 -C-O-가 불포화결합으로 이루어진 -C=O 및 -O-C=O의 경우보다 월등히 많이 포함된 이유는 결합보다 상대적으로 약한 결합은 잘 깨어질 수 있으므로 플라즈마에 계속적으로 가해지는 에너지에 의해 불포화결합의 생성이 어려웠기 때문인 것으로 여겨진다.

Table 2는 알코올의 종류 및 방전압력의 상이함에 따른 플라즈마중합 박막 내의 산소원자와 탄소원자의

Table 2. Elemental Composition of Oxygen and Carbon, and O/C Ratio of EtOH, PrOH and BuOH-Plasma Polymerized Films

films plasma condition	EtOH			PrOH			BuOH		
	O	C	O/C	O	C	O/C	O	C	O/C
	(%)	(%)		(%)	(%)		(%)	(%)	
100 mTorr, 25 W	10.62	89.14	0.12	12.83	87.02	0.15	14.14	85.16	0.17
140 mTorr, 25 W	12.31	87.54	0.14	14.17	85.60	0.17	13.95	86.05	0.16
200 mTorr, 25 W	11.93	87.75	0.14	12.52	87.26	0.14	9.85	90.15	0.11

함량 및 이들의 O/C의 비율을 나타낸 것이다. 단량체와 방전압력의 상이함에 따라 산소 및 탄소의 함량과 O/C비율이 대동소이하지만 근소하나마 차이가 있는 것을 볼 수 있다. 이 자료에 근거하여 알코올-플라즈마중합 박막에 포함되어 있는 탄소 및 산소원자의 함량비율이 단량체의 종류나 플라즈마에 가해지는 에너지 상태에 따라 각기 다르게 나타나 있음을 확인할 수 있으며, 따라서 박막의 미세구조도 각각 상이하게 형성되어졌음이 확인된다.

EtOH, PrOH 및 BuOH는 알코올 분자를 구성하고 있는 탄소원자와 산소원자 사이의 함량비율은 일정한 배수관계에 놓여 있는 반면에, 이들 단량체가 플라즈마중합된 후에는 박막을 구성하고 있는 산소원자와 탄소원자 사이에는 이러한 비례관계를 찾을 수 없다. 즉 EtOH, PrOH 및 BuOH의 분자 내에는 산소원자에 대하여 탄소원자가 각각 2, 3 및 4배로 포함되어 있으나, 단량체의 종류 및 플라즈마 조건의 상이함에 관계없이 생성된 플라즈마중합된 박막 내에서는 이러한 배수비율이 적용되지 않고 있다. 그리고 방전압력 별로 구분하여 비교한 박막 내의 O/C 함량비율 관계에서, 방전압력이 각각의 단량체에 대하여 일정한 비율로 변화되어졌음에도 알코올-플라즈마중합 박막 내의 산소원자 및 탄소원자는 상호간에 어떤 배수비율 관계도 찾아볼 수 없으며 각각의 알코올-플라즈마중합 박막 내에 포함되어 있는 O/C 비율은 0.14 ± 0.03 정도에 머무르고 있다. 결과적으로 세가지 알코올-플라즈마중합 박막 내에 함유된 산소의 절대량은 단량체의 종류 및 방전압력의 상이함에 관계없이 모두 10~15% 정도로 수렴되어진 것을 발견할 수 있다. 이러한 양은 Kulkarni 등이⁶ 보고한 결과와

는 상당한 차이가 있다. 이들은 methyl methacrylate를 플라즈마중합했을 때 good polymer인 것으로 나타난 필름들은 그 속에 함유된 C/O의 함량비율이 2.5(본 연구의 방식으로 환산하여 O/C ratio=0.4) 정도가 된다고 보고하였다. 그러나 이경우에는 단량체가 탄소-탄소이중결합을 갖고 있기 때문에 불포화결합을 전혀 갖고 있지 않은 본 연구결과와는 같은 맥락에서 비교하기가 곤란하다. 한편 Seo 등은⁷ MeOH를 플라즈마중합했을 때 플라즈마중합 박막 내에 포함되어 있는 산소의 함량도 본 연구와 마찬가지로 12~15% 정도에 한정됨을 보고한 바가 있다. 이와 같이 알코올-플라즈마중합 박막 내의 산소함량이 어떠한 비율에 국한되는 사실에 관한 원인이나 메커니즘은 아직 정확하게 밝힐 수는 없으나 알코올 분자들이 플라즈마 상태로 되었다가 기질상에 재배열하며 플라즈마중합될 때 탄소사슬에 산소가 포함될 수 있는 기회는 제한되며, 그 한계에 수렴하는 경향을 알 수 있다. 한편 분자내에 산소를 함유하고 있는 유기화합물은 산소의 중독작용 때문에 일반적으로 플라즈마중합이 어렵고 또한 생성된 중합체는 원래의 산소를 포함하고 있는 관능기를 거의 내포하지 않는다는 Yasuda의 연구결과^{1,2} 본 실험에서도 일반적으로 적용되어야 한다고 할 수 있다. 그러나 본 실험에 의하면 세가지 알코올-플라즈마중합 박막 내에는 산소가 10~15% 정도로 상당량 포함되어 있으며, 따라서 구성성분은 탄화수소로 구성되어 있으나 상당부분이 산소와 결합되어 생성된 수산기, 에테르 및 카르보닐 등의 기능기를 상당량 포함하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 플라즈마중합체에서 수산기, 카르보닐기의 존재는 플라즈마중합체 내의 갇힌 라디칼(trapped radical)과 공기와의 반응에 의해서 야기되는 것으로 알려져 있다. 그러나 알코올-플라즈마중합 박막 내에 포함된 산소는 플라즈마처리 후 갇힌 라디칼에 의한 플라즈마 후반응(post reaction)으로 공기 중의 산소나 수분을 흡착한 것이 아니라 알코올 분자 내에 포함되어 있는 산소원자가 플라즈마중합체의 구성에 관여한 것이라는 것을 저자들이 앞서 보고한 논문에서⁷ 밝힌 바와 같이 여기에서도 적용이 된다. 즉 *n*-헥산을 플라즈마중합했을 때에는 MeOH의 플라즈마중합 경우보다도 훨씬 산소의 함량이 적음(*n*-헥산의 1/4~1/5)을 보고하였다. 결국 세가지

알코올-플라즈마중합 박막이 모두 산소화합물을 포함한 탄화수소로 형성된 이유는 단량체로 사용된 세가지 알코올들의 분자가 탄소, 산소 그리고 수소로 이루어져 있다는 공통성 때문이며, 또한 플라즈마중합에 있어서 '원자중합'의 개념에 기인하기 때문인 것으로 판단할 수 있다.

박막 석출속도와 플라즈마반응 조건. 본 실험에서 알코올-플라즈마중합 박막 내에 포함된 산소원자의 함량은 플라즈마에 가해지는 에너지 상태 및 단량체 내의 O/C의 비율에 의존하지 않음을 보이고 있으나, 기질상에서 알코올-플라즈마중합체가 석출되는 속도는 단량체의 종류 및 플라즈마의 에너지 상태에 따라 많은 차이를 보이고 있다. 즉, Figs. 4, 5 및 6에서 단량체 종류가 상이함에 따라서, 그리고 동일한 단량체인 경우일지라도 방전압력의 상이함에 따라서 적외선 분광스펙트럼의 흡광도의 강도가 상호 다른 것을 볼 수 있다. 이런 현상은 플라즈마 상태에 의존하여 알코올-플라즈마중합 박막이 석출되는 속도가 서로 다르다는 것을 의미하는 것이다. 단량체에 따른 석출속도를 비교해 보면 EtOH, PrOH 및 BuOH-플라즈마중합 박막의 순서로 C-H신축진동에 의한 2800~3000 cm⁻¹ 영역의 적외선 분광스펙트럼의 강도가 증가하고 있다. 한편 단량체가 동일한 경우 플라즈마의 방전압력 별로 구분하여 비교하면 100, 140 및 200 mTorr의 순서로서 방전압력이 높을수록 알코올-플라즈마중합 박막의 적외선 분광스펙트럼의 강도가 더욱 강하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 그 원인은 단량체 분자의 탄소수가 증가할수록, 에너지 상태가 낮을수록 박막의 석출속도가 빨라져서 동일한 플라즈마중합 시간동안 많은 양이 석출되므로 적외선의 흡수량이 많기 때문인 것으로 판단된다.

Table 3의 자료는 Inficon XTC의 센서를 반응기 속에 넣어 각각의 단량체 및 방전압력에 관하여 20 분간씩 알코올-플라즈마중합한 후 센서 위에 석출된 박막의 두께를 1분간 석출된 두께로 환산한 것이다. 이 자료에 의하면 일정한 반응압력에서 EtOH, PrOH 및 BuOH의 순서에 따라 석출된 박막의 두께가 증가하는 것으로 나타나 있으며, 각각의 단량체에서 반응압력이 증가할수록 석출된 박막의 두께가 증가하는 것으로 나타나고 있다. 이러한 현상은 플라즈마중합에서 삭마반응과 중합반응이 경쟁적으로 일어

Table 3. Deposition Rate (Å/min) of EtOH, PrOH, and BuOH-Plasma Polymerized Films

films plasma condition	EtOH	PrOH	BuOH
100 mTorr, 25 W	10	52	91
140 mTorr, 25 W	18	88	120
200 mTorr, 25 W	59	110	133

난다고 하는 CAP 메커니즘에¹ 기인하는 것으로서, 방전압력이 일정한 상태에서 EtOH, PrOH 및 BuOH의 순으로 갈수록 알코올단량체의 탄소수가 증가하여 분자량이 증가하므로 input energy parameter W/FM 에서 M 이 증가하는 결과가 되어 상대적으로 플라즈마의 에너지 상태가 낮아지기 때문이며 그리고 동일한 단량체의 조건에서는 방전압력이 높아질수록 에너지 상태는 낮아지기 때문으로 판단된다.

일정한 방전압력 하에서 단량체의 분자량이 증가하는 순으로 비교해 보거나 또는 동일한 알코올 단량체에서 방전압력이 높아지는 순서로 비교해 보았을 때, 세가지 알코올-플라즈마중합 박막의 석출속도는 낮은 에너지 상태에서 빠른 석출속도를 나타내고 있으므로, 플라즈마반응계에 가해지는 에너지 상태에 의존함을 알 수 있다. 그러나 좀 더 면밀히 분석해 보면 알코올-플라즈마중합 박막의 석출속도가 전적으로 에너지 상태에만 의존하는 것은 아니며, 그리고 에너지 상태의 증가율 만큼에 비례적으로 증가되지 않는다는 것이 관찰된다. 이러한 사실은 Table 3의 알코올-플라즈마중합 박막의 석출속도를 Table 4에 수록되어 있는 W/FM 값에 의해 결정된 플라즈마의 에너지 상태와 연관지어 비교해 보면 확연히 알 수 있다. 단량체의 산소에 대한 탄소의 함량비가 2인 EtOH의 경우, 방전압력이 100에서 200 mTorr로 증가했을 때 (에너지 값이 6.70×10^9 J/Kg에서 1.80×10^9 J/Kg으로 약 3.7배 감소되었을 때) 박막 석출량의 증가율은 약 6배이며, 산소에 대한 탄소의 함량비가 3인 PrOH의 경우는 약 2배로, 그리고 산소에 대한 탄소의 함량비가 4인 BuOH의 경우는 1.5배로 박막 석출량이 증가되었다. 즉, 알코올 분자내에 포함되어 있는 O/C의 비율이 낮을수록 석출속도의 절대량은 크게 증가하지만 에너지 감소율에 비하여 석출속도의 증가율은 둔화되는 현상을 보이고 있다. 뿐

Table 4. Input Energy (W/FM , J/Kg) for the Plasma Polymerization of EtOH, PrOH, and BuOH

monomer plasma condition	EtOH (MW=46.07)	PrOH (MW=60.10)	BuOH (MW=74.12)
100 mTorr, 25 W	6.70×10^9	5.14×10^9	4.17×10^9
140 mTorr, 25 W	3.28×10^9	2.51×10^9	2.04×10^9
200 mTorr, 25 W	1.80×10^9	1.38×10^9	1.12×10^9

만 아니라 더욱 관심을 고조시키는 것은 알코올의 종류와 에너지 상태를 동시에 고려하여 입체적으로 박막의 석출속도를 비교하면 상대적으로 높은 에너지 상태의 플라즈마에서 더 빠른 박막 석출속도를 보이는 현상이 나타나는 것이다. 에너지 값이 3.28×10^9 J/Kg인 방전압력 140 mTorr의 EtOH-플라즈마와 에너지 값이 5.14×10^9 J/Kg인 방전압력 100 mTorr의 PrOH-플라즈마를 비교해 보면 PrOH는 EtOH보다 약 1.6배나 높은 에너지 값을 갖는 상태지만 박막의 석출속도는 O/C 비율이 낮은 BuOH의 경우가 오히려 약 2.9배정도 더 빠르게 나타나고 있다. 또한 EtOH-200 mTorr와 PrOH-140 mTorr, PrOH-140 mTorr와 BuOH-100 mTorr, EtOH-200 mTorr와 BuOH-100 mTorr 그리고 PrOH-200 mTorr와 BuOH-140 mTorr 등을 비교해 보면 비록 낮은 에너지 값을 갖는 상태에서 중합되어진 경우일지라도 O/C의 비율이 높은 단량체인 경우에 석출된 박막의 두께가 오히려 더 얇은 것으로 나타나 있다. 이런 현상은 낮은 에너지 상태에서 석출속도가 증가한다는 견해와는 상반되는 결과를 나타내고 있다. 이러한 사실에 대한 원인은 본 실험에 사용된 알코올이 플라즈마중합되는 과정에서 단량체 내에 포함되어 있는 산소원자가 얼마만큼의 중독효과를 나타내는가 하는 정도에 의한 것이며, 중독작용의 정도는 O/C의 비율에 따라 달라지는 것으로 판단된다. 각각의 단량체에 관하여 방전압력의 변화율이 같은 경우에도 O/C의 비율이 낮을수록 (C/O의 비율이 높을수록) 플라즈마중합 박막의 석출속도의 비가 둔화되는 결과와 더 낮은 에너지 상태의 플라즈마에서 중합되어진 경우일지라도 O/C의 비율이 높은 단량체의 플라즈마중합 박막의 두께가 더 얇게 석출되어진 현상은 중독작용을 하는 산소원자의 함량비율이 낮은 경우에는 중독작용의 정도가 작기 때문이며, 높은 함

결 론

량비율에서는 중독작용의 정도가 크기 때문인 것으로 판단된다. 알코올이 플라즈마 중합되기 위해서는 플라즈마 상태에서 새로운 C-C 결합을 해야 하는데, 이때 산소가 수소 및 탄소와 더불어 산화물 상태로 되어 제거되면서 산소에 의한 중독작용이 얼마만큼 상쇄되느냐 하는 것이 박막의 석출속도에 많은 변화를 주게 되는 것으로 판단된다. 수소 가스를 첨가한 hexafluoroethane 플라즈마에서 고분자 형성이 가속되었다는 보고와⁸ 낮은 F/C비율의 fluorohydrocarbon이 플라즈마중합되기가 용이하다고 보고한 논문의⁹ 결과도 본 실험에서의 결과와 유사한 경향인 것으로 보여진다. 알코올-플라즈마의 석출속도를 Table 5에 수록한 원자간의 결합해리 에너지에¹⁰ 의한 측면에서 보면 C-C의 결합보다 C-O의 결합이 더 용이함을 알 수 있다. 그러므로 플라즈마 내에서 산소원자가 탄소원자와 더불어 -C-O-, -O-C=O 등의 산화물 상태로 제거된 다음에 얼마나 많은 양의 탄소수가 존재하느냐에 따라 박막의 석출속도가 영향을 받게 될 것이다. O/C의 비가 낮은 단량체는 높은 단량체에 비하여 산소가 탄소와 더불어 산화물 상태로 쉽게 제거될 수 있는 기회를 갖게 되므로 산소원자에 의한 중독작용이 활발하지 못하게 될 뿐만 아니라 제거된 다음에도 플라즈마중합되어질 수 있는 상당 양의 탄소가 존재할 수 있다. 그러므로 방전압력의 변화율에 비하여 박막 석출속도의 변화율이 적을 뿐더러 절대적인 박막의 석출량도 많아지게 된 것으로 판단된다. 반면에 O/C 비율이 높은 단량체는 이와는 반대의 논리로 박막 석출속도의 변화율이 크며 절대적인 석출량도 적게 된 것을 알 수 있다. 따라서 O/C의 비율이 낮은 경우가 높은 것보다 더 많은 박막 석출 기회를 갖게 되며 상대적으로 산소의 비율이 높은 것은 산소의 중독작용 때문에 중합되기 어렵고 따라서 더 낮은 박막석출 기회를 갖게 되는 것으로 판단된다.

Table 5. Bond Dissociation Energy

bond	ΔH^0 (KJ/mol)
H-O	463
H-H	436
H-C	415
C-O	356
C-C	348

분자내에 산소원자를 포함하고 있어서 플라즈마중합에서 중독효과를 나타내는 에틸, *n*-프로필, 및 *n*-부틸알코올을 $1.12 \times 10^9 \sim 6.70 \times 10^9$ J/Kg의 실험조건하에서 플라즈마중합하였다. 생성된 세가지 알코올-플라즈마중합 박막은 산소를 -C-O-, -C=O 및 -O-C=O 등과 같은 산화물 상태로 포함하고 있는 탄화수소중합체이며 단량체의 종류 및 에너지 상태의 상이함에 관계없이 상호 유사한 구성성분으로 이루어져 있다. 박막 내에 포함된 산소는 플라즈마 후반응에 의해서 생성된 것이 아니고 알코올 분자를 구성하는 산소원자가 관여된 것으로서 알코올의 종류 및 플라즈마의 조건에 관계없이 10~15% 정도 포함되어 있었다. 세가지 알코올-플라즈마중합 박막의 석출속도는 에너지 상태뿐만 아니라 단량체를 구성하고 있는 O/C의 함량비율에도 의존하였는데, O/C의 값이 낮은 단량체는 높은 단량체에 비하여 석출속도가 증가하였다.

참 고 문 헌

1. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
2. H. Yasuda and T. Hsu, *Surf. Sci.*, **76**, 232 (1978).
3. M. Shen and A. T. Bell, ACS Symposium Series 108, American Chem. Soc., Washington, D.C., 1979.
4. H. Yasuda and T. Hirotsu, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **16**, 743 (1978).
5. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **14**(4), 378 (1990).
6. B. A. Kuruvilla, M. Zambre, S. Corwadkar, A. Datta, and S. K. Kulkarni, *J. Polym. Sci.: part A: Polym. Chem.*, **32**, 2275 (1994).
7. E. D. Seo, Y. R. Kang, and S. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **19**(6), 743 (1995).
8. T. Masuoka and H. Yasuda, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2633 (1982).
9. H. Schonhorn and R. H. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1461 (1967).
10. James E. Brady, "General Chemistry Principle and Structure", 5th. Ed., John Wiley & Sons Inc., 1990; J. E. Brady, "Lange's Handbook of Chemistry", 14th Ed., McGraw-Hill Inc., 1992.