Appl. Chem. Eng., Vol. 32, No. 1, February 2021, 49-54
https://doi.org/10.14478/ace.2020.1104

Article

원격 플라즈마 중합된 메틸메타크릴레이트 필름의 분광학적 분석

서문규†

청주대학교 에너지·응용화학전공
(2020년 12월 14일 접수, 2020년 12월 29일 심사, 2020년 12월 31일 채택)

Spectroscopic Analysis of the Remote-plasma-polymerized Methyl Methacrylate Film

Kyu Seomoon†

Department of Energy·Applied Chemistry, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea
(Received December 14, 2020; Revised December 29, 2020; Accepted December 31, 2020)

초 록

메틸 메타크릴레이트 분자를 전구체로 사용하여 원격 플라즈마 방식으로 중합체를 합성하는 반응에서 플라즈마 출력, 반응 압력 및 직접-간접 플라즈마 방식이 필름의 성장속도 및 화학결합 구조에 미치는 영향을 조사하였으며, FT-IR, XPS 등 분광학적 분석과 Langmüir 탐침을 사용한 플라즈마 특성 진단 결과와 함께 고찰하였다. 플라즈마 출력과 반응 압력이 증가하면 성장속도가 증가하지만 특정 영역을 넘어서면 식각 효과와 잦은 충돌로 인해 활성화 효율이 낮아져 다시 감소하였다. 중합 필름의 FT-IR과 XPS 분석 결과, 필름 내 탄소/산소 조성비는 플라즈마 출력이 커질수록 증가하였으며, 탄화수소성 C-C 탄소 조성비는 증가하는 반면 에스터성 COO 탄소 조성비는 감소하였다. 직접 플라즈마법이 간접 플라즈마법에 비해 필름의 성장속도는 2~5배 빠르지만, 전구체의 분자 구조를 유지하기 위해서는 간접 플라즈마법이 유리함을 확인하였다.

Abstract

Plasma-polymerized methyl methacrylate (MMA) thin films were synthesized by remote plasma, and effects of plasma power, reaction pressure and direct-indirect plasma on the growth rate and chemical bonding were investigated with alpha-step, FT-IR, XPS and Langmüir probe method. As the plasma power and pressure increased, the tendency of growth rate showed maximum value at a certain range. FT-IR and XPS analyses revealed that composition ratio of C/O and hydrocarbon (C-C) % in the deposited films increased with plasma power, but ester (COO) C % decreased with it. Direct plasma method was effective for fast growth rate, but indirect plasma method was favorable for maintaining the chemical structure of MMA.

Keywords: *Remote plasma polymerization, Methyl methacrylate, Indirect plasma, Langmuir probe*

1. 서 론

저압 플라즈마 방전법으로 고분자 표면의 물성을 변화시키거나 다른 물질 위에 플라즈마법으로 합성한 중합체를 얇게 코팅하는 기술은 다양한 분야에서 많이 사용하고 있다[1-3]. 플라즈마 중합법의 장점으로는 사용할 수 있는 전구체에 특별한 제한이 없고, 원하는 피착체에 얇고 균일한 필름 증착이 가능하다는 점이다.

플라즈마 방전 영역 내에 존재하는 입자들은 수~수십 eV의 높은 에너지 상태로 존재하기 때문에 화학 결합을 끊어 라디칼을 생성하거나 반응 활성화가 충분히 일어난다는 장점이 있지만, 반면 과도한 에너지에 의해 분자 구조가 심하게 파괴된다는 단점도 있다. 따라서 중합체 내에 전구체가 가지는 특별한 작용기나 화학 결합을 유지하고 싶은 경우에는, 실제 증착이 진행되는 기판 위치를 플라즈마 글로우 방전이 일어나는 영역과 따로 분리하는 원격 플라즈마(remote plasma) 방법을 많이 사용한다[4,5]. 즉, 플라즈마 방전 영역에서 생성되는 이온, 전자, 라디칼 등의 여기종 중에서 수명이 짧고 높은 에너지를 가지는 전자와 이온들은 이동 중에 사라지고 비교적 수명이 긴 라디칼이 기판 위치로 이동해서 증착 반응이 진행되는 것이다.

메틸메타크릴레이트[methyl methacrylate, MMA, $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$]는 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA)의 단량체로서, 한 분자 내에 이중결합과 에스터기를 함께 포함하고 있다. MMA 분자를 플라즈마 중합하면 중합체 내에 이중결합과 에스터기 등 친수성 그룹을 도입할 수 있으므로, 아크릴산(acrylic acid, $CH_2=CHCOOH$)과 함께 소수성 표면을 친수성으로 바꾸기 위해서 많이 사용되는 유기물질이다[6-9].

본 연구에서는 MMA를 전구체로 사용하여 원격 플라즈마 화학기상증착법 방식으로 MMA 중합체 필름을 합성하였다. 중합된 필름을

† Corresponding Author: Cheongju University,
Department of Energy·Applied Chemistry, Cheongju 28503, Korea
Tel: +82-43-229-8542 e-mail: smkyu@cju.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2021 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

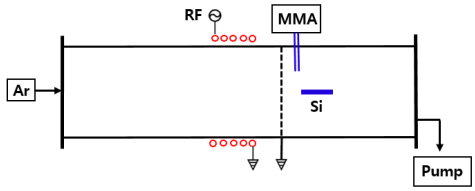

Figure 1. Schematic diagram of the remote plasma apparatus.

FT-IR과 XPS로 분석하고 검출되는 주요 피크의 강도를 상대적으로 비교하여, 주요 플라즈마 반응 조건(출력과 압력)이 합성된 필름의 화학결합 구조에 미치는 영향을 정량적으로 분석하였다. 또한 플라즈마의 특성 진단에 유용한 Langmuir 탐침을 이용해 플라즈마 반응 조건에 따른 전자밀도와 전자온도 등을 구하여, 실험 결과와 결부시켜 해석하였다. 이를 통해 플라즈마 주요 변수를 조절하여 원하는 화학결합 구조를 갖는 플라즈마 중합체 생성 가능성을 정량적인 분광학적 분석으로 확인하고자 한다.

2. 실 험

본 연구에서 원격 플라즈마 중합체 합성에 사용한 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 직경 60 mm, 길이 600 mm 파이렉스 반응기 중앙에 직경 3 mm의 구리관을 5 바퀴 감아서 유도결합형 반응장치를 구성하였고, 라디오파(13.56 MHz)를 공급해 유도결합형 저온 플라즈마를 발생하였다.

반응 기체로는 플라즈마 발생을 돕는 아르곤과 중합 물질의 전구체로 MMA를 공급하였다. Figure 1에 나타내었듯이, 아르곤은 플라즈마 발생 코일보다 기체 흐름 앞쪽(upstream)으로 공급하여 플라즈마 영역을 지나면서 플라즈마 에너지를 흡수하여 활성화된 후, MMA 분자와의 충돌을 통해 에너지를 전달하도록 하였다. MMA 기체는 플라즈마 코일보다 기체 흐름 뒤쪽(downstream)으로 공급하여 플라즈마 영역을 직접 통과하지 않도록 하여 강한 플라즈마 에너지에 의해 분자 구조가 심하게 파괴되지 않도록 하는, 원격 플라즈마 방식의 반응을 유도하였다. 그러나 플라즈마 글로우는 압력이 낮은 경우 반응기 전체에 넓게 퍼지므로 위와 같은 방식만으로는 MMA 분자가 플라즈마 글로우 영역에서 벗어날 수 없다. 따라서 간접 플라즈마 조건으로 실험하는 경우에는 플라즈마 코일과 기판 위치의 가운데(코일보다 5 cm 뒤쪽 위치)에 스테인리스 철망(메쉬 # 40)을 설치하고 접지하여 플라즈마 글로우가 철망 바깥쪽으로 퍼져 나오지 않게 하였으며, 기판은 접지 철망보다 5 cm 뒤쪽(플라즈마 코일로부터 10 cm)에 위치하게 하였다. 중합체 증착용 기판으로는 Si(100) 기판을 사용하였다.

중합 전구체로 사용한 MMA는 녹는점 -48 ℃, 끓는점 101 ℃의 액체이며, 20 ℃에서 29 mmHg의 비교적 높은 증기압을 가지기 때문에 상온에서 자체 증기압력을 이용해 공급하였다. 아르곤 기체는 질량유량계(MFC)를 통해 원하는 양을 공급하였다. 아르곤과 전구체 MMA의 유량은 4 : 1로 공급하였다. 반응기 총 압력은 13.3~133 Pa (100~1000 mtorr)로, 플라즈마 출력은 20~150 W로 변화시켜 그 영향을 조사하였으며, 반응시간은 모두 30 min으로 동일하게 실험하였다.

플라즈마 특성 진단에 사용한 Langmuir 이중 탐침(외경 0.20 mm, 길이 4 mm, 탐침 간의 간격 5 mm)은 파이렉스 유리관과 텅스텐 선을 이용해 자체 제작하여 사용하였다. 탐침 양단에 -30~+30 V의 직류 전압을 걸어주면서 탐침 사이에 흐르는 전류를 측정하여 I-V 곡선을 얻었고, 관련 식(결과 그림에서 설명)에 의해 전자온도 T_e와 전자밀도 n_e를 구하였다.

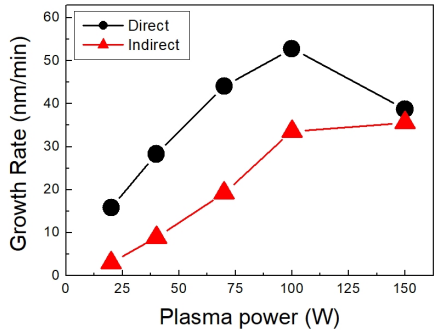

Figure 2. Growth rate of the plasma-polymerized MMA films synthesized at various plasma powers.

얻어진 중합체 필름의 두께는 alpha-step (Tencor instrument model 200)으로 분석하였고, 화학 결합 및 구조에 대한 분석은 FT-IR (Bruker Vertex 70) 및 X-ray photoelectron spectroscope (XPS, VG Scientific EscaLab 210)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 반응 조건에 따른 MMA 중합체 필름의 성장속도

플라즈마 출력이 중합체 필름의 성장속도에 미치는 영향을 Figure 2에 나타내었다. 아르곤 : MMA 혼합비 4 : 1, 반응 압력 53.2 Pa (400 mtorr), 반응시간 30 분으로 일정한 조건에서 플라즈마 출력을 20, 40, 70, 100, 150 W로 변화시켜 실험하였으며, 증착한 필름의 두께를 α-step으로 측정하였다.

전체적으로는 플라즈마 출력이 증가함에 따라 중합체 필름의 성장속도도 증가하였다. 반응기 내 시편 앞쪽에 접지 철망을 설치하지 않은 직접 플라즈마 조건의 경우, 플라즈마 출력 20 W에서 15.8 nm/min (0.26 nm/초)의 성장속도를 보이는데, 이는 C-C 결합길이가 0.154 nm임을 고려하면 초당 약 1.71 층의 탄소층이 증착되었음을 의미한다. 플라즈마 출력이 증가하면 성장속도도 크게 증가하여 100 W에서 52.8 nm/min (5.71 탄소층/초)의 성장속도를 보이지만, 150 W에서는 오히려 성장속도가 38.7 nm/min (4.19 탄소층/초)로 크게 감소하였다.

이처럼 플라즈마 출력에 따라 필름의 성장속도가 증가하다 감소하는 경향은 플라즈마 중합체 합성에서 자주 나타나는 현상으로, 플라즈마 출력(W)과 단량체의 유량(F) 및 분자량(M)이 결합된 W/FM 식[10]과, '식각-중합 경쟁'(competitive ablation and polymerization, CAP) 이론[11]으로 설명할 수 있다.

W/FM 식은 H. Yasuda에 의해 제안된 식으로, 플라즈마 방전 영역 내에서 기체 입자들이 받는 에너지는 플라즈마 출력에는 비례하고 유입 기체의 유량과 분자량에는 반비례한다는 이론이다. 기체 유량 및 분자량이 같은 조건에서 플라즈마 출력이 증가하면 W/FM 값도 증가하므로 단위 입자 당 받는 플라즈마 에너지가 커져서 보다 많은 활성종들이 생기게 된다. 그러므로 플라즈마 출력이 증가하면 중합체 필름의 성장속도도 증가하는 것이 일반적인 경향이다.

한편 플라즈마 방전 영역 내에는 증착에 기여하는 활성종 이외에 오히려 중합체 식각에 기여하는 활성종도 존재하며, 일반적으로 산소 원자와 아르곤 이온 등이 대표적인 식각 활성종 역할을 한다. 산소 원자는 증착 필름의 탄소와 결합하여 CO 또는 CO_2 형태로 식각되며, 플라즈마 글로우 영역에서 생성되는 아르곤 이온은 기판 표면을 스퍼

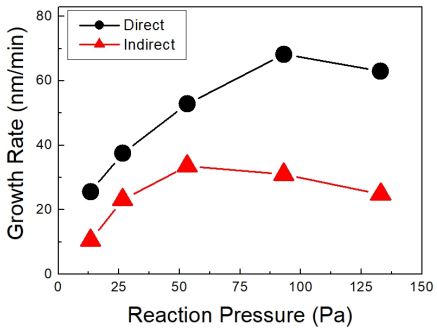

Figure 3. Growth rate of the plasma-polymerized MMA films synthesized at various reaction pressures.

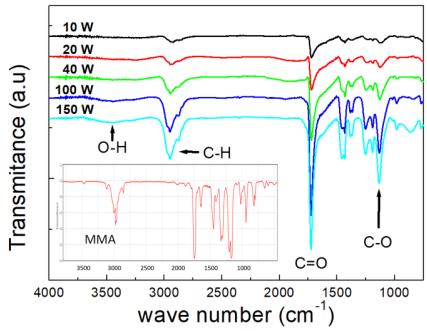

Figure 4. FT-IR spectra of the films synthesized at various plasma powers (insert: FT-IR spectrum of MMA).

터링하여 식각하는 것으로 알려져 있다. 따라서 플라즈마 출력이 일정 수준을 넘어서면 식각 활성종의 에너지가 크게 증가하여 증착되었던 중합체 필름이 깎여 나가는 식각 효과가 커지며, 그로 인해 성장속도가 오히려 감소하는 결과를 보인다. 본 연구에서 사용한 전구체인 MMA 분자 내에는 산소 원자가 포함되어 있으며, 플라즈마 방전 기체로 함께 공급한 아르곤 기체도 이러한 역할을 하게 된다.

Figure 2를 보면, 기판 앞쪽에 접지 철망을 두어 간접 플라즈마 방식으로 실험한 경우에는 직접 플라즈마 방식의 결과에 비해 성장속도가 크게 감소하였다. 플라즈마 출력 20 W에서의 성장속도는 3.0 nm/min (0.32 탄소층/초)로 직접 플라즈마에서의 15.8 nm/min의 20% 정도밖에 되지 않았다. 이는 접지 철망에 의해 플라즈마 에너지가 차단되기 때문에 나타나는 당연한 결과라고 하겠다. 간접 플라즈마 방식에서도 플라즈마 출력이 증가하면 성장속도도 크게 증가하여 100 W의 경우 33.6 nm/min (3.64 탄소층/초)의 결과를 보였는데, 이는 직접 플라즈마에서의 52.8 nm/min의 64%에 해당한다. 그러나 150 W에서는 35.6 nm/min (3.85 탄소층/초)로서 직접 플라즈마 조건의 38.7 nm/min와 거의 비슷한 결과를 보였다. 한 가지 주목할 점은, 직접 플라즈마 조건에서는 150 W의 고출력 영역에서 식각 효과에 의해 성장속도가 오히려 감소하였는데, 간접 플라즈마 조건에서는 고출력 영역에서 성장속도의 증가세가 크게 완화되기는 했지만 여전히 약간 증가하는 경향을 보였다. 이는 접지 철망에 의해 플라즈마 글로우 영역이 차단되어 실제 기판이 위치하는 곳에는 고에너지 입자들의 농도가 크게 감소하였기 때문이며, 그로 인해 고출력 영역에서의 식각 효과도 거의 나타나지 않는 것으로 여겨진다.

플라즈마 반응 압력이 증착 필름의 성장속도에 미치는 영향을 Figure 3에 나타내었다. 아르곤 : MMA 혼합비 4 : 1, 플라즈마 출력 100 W, 반응시간 30 min의 동일한 조건에서 반응기 압력을 13.3~133 Pa (100~1000 mtorr)로 변화시켰다.

모든 압력 영역에서 직접 플라즈마 조건에서 증착된 필름의 성장속도가 간접 플라즈마 조건에 비해 약 2 배 빠른 결과를 보였다. 압력이 증가하면 성장속도도 따라서 증가하지만, 직접 플라즈마의 경우 93 Pa에서 68.2 nm/min, 간접 플라즈마의 경우 53.2 Pa에서 33.6 nm/min의 최고점을 보인 후 그 이상의 압력에서는 오히려 감소하였다. 이는 앞에서 언급했던 W/FM 인자로 설명할 수 있는데, 압력이 증가하면 기상에 존재하는 전구체의 농도가 증가하여 성장속도가 빨라지는 요인과, 일정한 플라즈마 출력 에너지를 흡수하는 전구체 분자수가 증가하여 분자당 활성화 효율이 떨어져 성장속도가 감소하는 요인이 서로 상반된 영향을 미치기 때문이다. 이처럼 플라즈마 반응 조건이 성장속도에 미치는 영향은 본 연구 뒷부분의 Langmuir 탐침 분석 결과와 연계하여 다시 살펴보기로 하겠다.

3.2. MMA 중합체 필름의 분광학적 분석: FT-IR, XPS

플라즈마 중합체의 화학 결합과 구조에 대한 정보를 얻기 위해, 다양한 플라즈마 출력 조건에서 증착된 중합체 필름의 FT-IR 및 XPS 분석을 수행하였다. 감쇄전반사(ATR) 법으로 수행한 FT-IR 분석 결과를 Figure 4에 도시하였다. 비교를 위해, 전구체로 사용한 MMA 분자의 스펙트럼도 Figure 4에 함께 나타내었다. FT-IR 스펙트럼에 나타난 여러 피크 중 특징적인 4 종류의 피크, 즉 탄화수소의 C-H 결합 (2900 cm^{-1}), 알코올성 O-H 결합 (3450 cm^{-1}), 카보닐성 C=O 결합 (1750 cm^{-1}), 에테르성 C-O 결합 (1200 cm^{-1}) 피크의 위치를 Figure 4에 화살표로 표시하였다.

Figure 4를 보면, 중합 전 MMA 분자의 스펙트럼과 플라즈마 중합체의 스펙트럼은 주요 피크의 검출 위치는 비슷하지만, 피크 강도 면에서는 상당한 차이를 보였다. 이는 플라즈마 에너지에 의해 MMA 분자의 결합이 여기저기 끊어진 후 다시 결합되기 때문으로, 플라즈마 중합물의 일반적인 현상이다.

플라즈마 출력이 커질수록 피크 강도는 전체적으로 증가하였는데, 이는 Figure 2에서 보듯이 플라즈마 출력이 커지면 성장속도가 증가하여 증착체 필름의 두께가 증가하기 때문이다. 플라즈마 반응 조건에 따른 MMA 중합체의 화학 결합의 변화를 알아보기 위해, 위 4 종류 주요 피크의 강도를 구한 후 각 피크의 상대적 강도비를 구해 Figure 5에 나타내었다. 편의상 특성 피크 중 알코올성 O-H, 카보닐성 C=O, 에테르성 C-O 등 산소를 포함하는 결합과 탄화수소성 C-H 피크 사이의 강도 비를 구하였다.

Figure 5의 직접 플라즈마 조건을 보면, 플라즈마 출력이 증가함에 따라 C=O/C-H 피크 비는 플라즈마 출력 20 W의 4.14에서 150 W의 2.66로 크게 감소하는 반면, C-O/C-H 피크 비는 같은 조건에서 1.04에서 1.58로, O-H/C-H 피크 비는 0.3에서 0.36으로 약간 증가한 결과를 보였다. 이는 플라즈마 출력이 증가함에 따라 성장속도는 증가하지만, 과도한 플라즈마 에너지에 의해 MMA 분자의 파괴가 일어나며 특히 산소에 의한 식각 효과가 증대되어 나타나는 현상으로 이해할 수 있다. 그중에서도 C=O 이중결합의 피크 비가 크게 감소하였고, 파괴된 C=O 이중결합이 C-O 또는 O-H 결합의 증가로 나타났다고 볼 수 있다.

한편 간접 플라즈마의 결과를 보면, 전체적인 경향은 직접 플라즈마에서와 비슷하지만 플라즈마 출력 증가에 따른 변화는 크게 줄어들었다. C=O/C-H 피크 비는 플라즈마 출력 20 W의 4.35에서 150 W의 3.42로, C-O/C-H 피크 비는 같은 조건에서 1.35에서 1.52로, O-H/C-H 피크 비는 0.21에서 0.23으로 변화하였다. 이는 직접 플라즈마의 같은

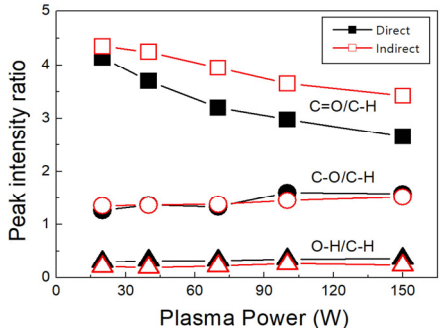

Figure 5. Peak intensity ratios calculated with FT-IR data of Figure 4.

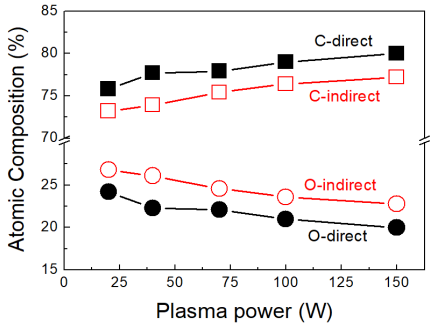

Figure 6. Atomic composition of the films deposited at various plasma powers.

조건에서 C=O/C-H 피크 비가 4.14에서 2.66으로 변한 결과에 비하면, 초기 저출력 영역에서의 피크 비가 크게 나타날 뿐만 아니라 플라즈마 출력 증가에 따른 피크 비 감소량도 크게 줄어든 결과이다. 즉, 플라즈마 방전 영역과 기판 사이에 접지 철망을 설치한 간접 플라즈마의 경우 MMA 분자의 파괴가 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

중합체 필름의 원소 조성과 화학 결합에 대한 구체적인 확인을 위해 XPS 분석을 시행하였으며, Figure 6에 플라즈마 출력을 변화시켜 합성한 필름의 XPS 원소 조성 분석 결과를 나타내었다. 직접, 간접 플라즈마 조건에서 공통적으로 플라즈마 출력이 증가하면 탄소 함량은 증가하고 산소 함량은 감소하였으며, 직접 플라즈마 조건에서 합성한 필름의 산소 감소량이 더욱 크게 나타났다. 구체적으로 살펴보면, 직접 플라즈마 출력 20 W에서 합성된 필름 내 C : O 원소 조성은 75.8 : 24.2였으며, 플라즈마 출력이 커지면 필름 내 탄소는 점차 증가하고 산소는 점차 감소하여 150 W에서는 80 : 20의 비율로 검출되었다. MMA 분자($C_5H_8O_2$) 내 C : O의 비는 71.4 : 28.6인 점을 고려하면, 플라즈마 중합체의 조성은 산소 분율이 8.6% 감소한 결과이다. 이는 앞에서 언급한 CPA 이론, 즉 일반적인 플라즈마 반응에서 활성화된 산소에 의한 식각 현상이 증가하여 성장속도가 오히려 감소하였던 Figure 2의 고찰과도 잘 부합되는 결과이다. 간접 플라즈마 조건에서는 20 및 150 W에서의 C : O 원소 조성은 각각 73.2 : 26.8과 77.2 : 22.8로 검출되었다. 이는 직접 플라즈마 조건에 비해 산소 함량이 약 10% 정도 높은 결과로서, 접지 철망에 의해 과도한 이온 에너지가 차단되어 산소에 의한 식각 효과가 감소한 것으로 추정된다.

XPS 분석 결과 중, 직접 플라즈마 조건에서 플라즈마 출력을 20~150 W로 변화시켜 증착한 필름의 C_{1s} 피크 분석 결과를 Figure 7에 나타내었다. 잘 알려진 바와 같이, XPS 분석에서는 분석하고자 하는 원소가 어떤 원소와 결합하였는지에 따라 결합에너지에 미세한 차이

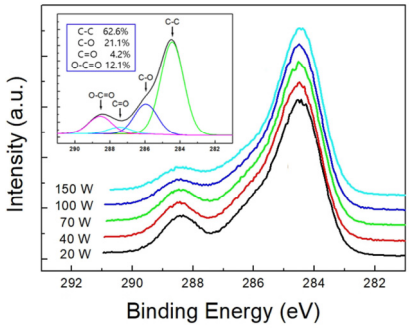

Figure 7. XPS C_{1s} spectra of the films deposited at various plasma powers (insert: example of curve fitting simulation result of 20 W).

가 나타나며, 이를 화학적 이동(chemical shift)이라 한다. MMA 플라즈마 중합체에서 검출되는 탄소 원자의 주요 화학적 이동 위치를 Figure 7에 화살표로 나타내었다. 일반적인 C-C 또는 C-H 결합 피크 위치(284.5 eV)에 비해 에테르성 C-O 결합(285 eV), 카보닐성 C=O 결합(287.5 eV), 에스터성 O-C=O(288.5 eV) 등 산소와 결합한 탄소 원자의 1 s 전자 결합에너지는 산소와의 결합수에 따라 약 1.5~4 eV 증가하는 것으로 알려져 있다[12]. Figure 7의 스펙트럼을 보면, 플라즈마 출력이 증가할수록 에스터성 O-C=O 피크 부분이 확연히 감소하며, 다른 피크의 강도도 일부 변화가 있음을 볼 수 있다. XPS peak 프로그램을 이용하여 C_{1s} 스펙트럼을 curve fitting하여 4 종류의 화학적 환경의 피크로 분리하였고, 그중 직접 플라즈마 출력 20 W의 결과를 Figure 7의 삽입 그림으로 함께 보였다.

분자식이 $C_5H_8O_2$ [CH_2=C(CH_3)-COO-CH_3]인 MMA 분자의 탄소 원자 5개 중 3개(60%)는 C-C 결합, 1개(20%)는 에스터 COO 결합, 1개(20%)는 에테르 C-O 결합을 하고 있다. XPS 스펙트럼 데이터를 피크 분리 시뮬레이션한 결과, 직접 플라즈마 출력 20 W에서 합성된 필름 내의 탄소는 62.6%가 C-C 또는 C-H 결합, 21.1%는 에테르 C-O 결합, 4.2%는 카보닐 C=O 결합, 12.1%는 에스터 COO 결합을 하는 것으로 나타났다. 즉, 전통적인 중합법에 의해 합성된 PMMA에 비해 플라즈마 중합체는 플라즈마 에너지에 의해 에스터 COO 결합이 파괴되어 크게 감소하며, 그중 일부는 원래 MMA 분자 구조에는 존재하지 않았던 카보닐 C=O 결합을 생성하는 것으로 나타났다. 한편 FT-IR 스펙트럼 분석에서는 피크의 분해능이 좋지 않아 에스터성 C=O 피크와 카보닐성 C=O 피크를 분리하기는 어려웠다.

직접, 간접 플라즈마 출력 20~150 W 조건에서 합성된 필름의 XPS 스펙트럼을 같은 방법으로 curve fitting 하여 4 종류의 탄소 결합 비율을 구하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다.

직접, 간접 플라즈마 모두 플라즈마 출력이 커질수록 에스터성 COO 탄소는 감소하고, 일반 탄화수소성 C-C 탄소는 증가하였다. 직접 플라즈마의 경우, 플라즈마 출력 20, 150 W에서의 C-C 탄소의 조성은 각각 62.6, 66.2%이며, 같은 조건에서 COO 탄소의 조성은 각각 12.1, 8.5%로 나타났다. 한편 간접 플라즈마의 경우, 같은 조건에서 C-C 탄소의 조성은 각각 60.3, 63.6%이며, COO 탄소의 조성은 각각 15.8, 12.0%로 나타났다. 즉, 간접 플라즈마에 비해 직접 플라즈마에서 COO 결합이 더 많이 파괴됨을 확인할 수 있었다. 에테르성 C-O 결합과 카보닐성 C=O 결합도 플라즈마 에너지에 의해 파괴되겠지만 XPS 분석 결과에서는 변화량이 크게 나타나지는 않았는데, 그 이유는 에스터 COO 결합이 파괴되면 그중 일부가 에테르성 C-O 결합과 카보닐성 C=O 결합으로 변하기 때문으로 여겨진다.

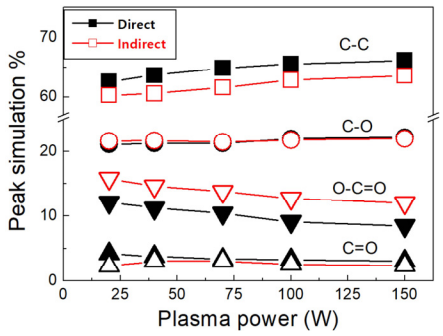

Figure 8. Peak simulation % calculated with XPS C_{1s} spectra of Figure 7.

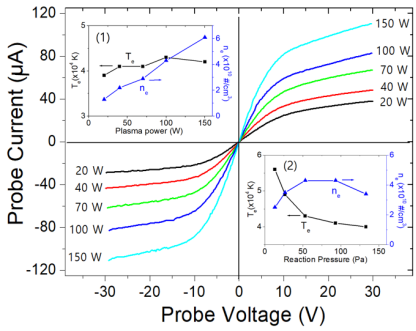

Figure 9. I-V curves obtained with Langmuir probe at various plasma powers. Insert (1): T_e & n_e in various plasma powers. Insert (2): T_e & n_e in various reaction pressures.

3.3. Langmuir 탐침을 이용한 플라즈마 진단

Langmuir 이중 탐침을 플라즈마 방전 영역에 두고 두 탐침 사이에 직류 -30~+30 V (X-축) 전압을 인가하면 플라즈마 영역에 존재하는 이온, 전자들에 의한 수십~수백 μA의 전류(Y-축)가 흐른다. 이 V-I 곡선으로부터 탐침 주변 영역에 존재하는 전자온도(T_e)와 전자밀도(n_e)를 구할 수 있으며, 이를 Langmuir 탐침 진단법이라 부른다. 실험 장치에서 기판이 위치하는 곳(플라즈마 코일로부터 10 cm 거리)에 탐침을 두고 V-I 곡선을 구했으며, 아르곤을 공급하여 53.2 Pa의 동일한 압력에서 플라즈마 출력을 20~150 W로 변화시켜 얻은 결과를 Figure 9에 나타내었다.

T_e와 n_e는 V-I 곡선으로부터 다음 식을 이용해 구할 수 있다[13].

$$T_e = \frac{e}{k}\frac{(I_1 I_2)}{(I_1 + I_2)}\frac{dV}{dI} \tag{1}$$

$$n_e = \frac{Ii,sat}{A\,e\sqrt{\frac{kT_e}{m_i}}} \tag{2}$$

여기서, e: 전자 전하량, k: Boltzmann 상수, I_1, I_2: 두 탐침의 ± 이온 포화전류, dV/dI는 원점에서 곡선의 기울기의 역수, A: 탐침의 단면적, m_i: 이온의 질량, $I_{i,sat}$: $(I_1 I_2)$ / I_1 + I_2에 각각 해당한다.

Figure 9의 결과로부터 구한 전자밀도와 전자온도를 삽입 그림 (1)에 보였다. 먼저 전자밀도를 보면, 플라즈마 출력이 커짐에 따라 전자밀도도 증가하는 경향을 보였으며, 플라즈마 출력 20, 150 W에서 각각 전자밀도는 1.3 × 10^{10}, 6.1 × 10^{10} #/cm^3로 나타났다. 반응기 압력 53.2 Pa에서의 기체 밀도는 1.31 × 10^{16} #/cm^3임을 고려하면 본 연구에서의 이온화 효율은 10^{-5}~10^{-6} 정도이다. 이 값은 일반적인 저온 플라즈마의 이온화 효율이 10^{-4}~10^{-5} 정도인 것에 비하면 1 order 정도 낮은데, 이는 본 연구에서 기판의 위치가 플라즈마 코일로부터 10 cm 떨어져 있다는 점을 고려하면 비교적 합리적인 결과라고 볼 수 있다. 반응 영역에서 전자밀도가 증가하면 주변의 분자들과의 충돌을 통해 이온, 라디칼, 여기상태 등의 활성종들을 만들어 내므로 필름의 성장속도가 증가할 것으로 예상할 수 있고, 이는 Figure 2의 성장속도 결과와 잘 일치한다.

한편 Figure 9의 전자온도의 경우, 플라즈마 출력이 증가하면 전자온도도 약간 증가하는 경향을 보이기는 하지만 전자밀도 증가율에 비하면 미미한 정도이었다. 플라즈마 출력이 20~150 W로 증가하여도 전자온도는 3.9 × 10^4~4.3 × 10^4 K로 비슷한 수준의 값으로 나타났다.

Figure 9(1)의 전자온도, 전자밀도의 경향은 W/FM 인자와 평균 자유이동거리(mean free path)로 설명할 수 있다. 동일한 유량, 압력 조건에서 플라즈마 출력이 증가하면 W 값이 커지므로 플라즈마 영역에서 입자 당 흡수하는 에너지가 증가한다. 그로 인해 아르곤 원자의 전자가 쉽게 떨어져 나오므로, Figure 9에서 보는 바와 같이 전자밀도가 증가하게 된다.

이온화 과정에서 나온 전자는 플라즈마의 라디오파 진동에 따라 전, 자기적 에너지를 흡수하여 가속되는 한편, 주변의 입자들과 충돌하여 이온화, 활성화하는 에너지를 전달하고 감속하는데, 충돌횟수 압력에 정비례한다. 따라서 동일한 압력에서는 평균 자유이동거리와 충돌 빈도가 같으므로, 전자의 평균 에너지, 즉 전자온도 T_e는 비슷하게 유지될 것이다.

한편 100 W의 동일한 플라즈마 출력 조건에서 압력을 13.3~133 Pa로 변화시켜 측정한 전자밀도, 전자온도 경향을 Figure 9의 삽입 그림 (2)에 나타내었다. 13.3 Pa에서 전자밀도는 2.5 × 10^{10} #/cm^3이었으며, 압력이 증가함에 따라 전자밀도도 증가하여 53.2~93.1 Pa에서 4.3 × 10^{10} #/cm^3의 최대값을 보이고, 그 이후 압력에서는 다시 감소하여 133 Pa에서는 3.4 × 10^{10} #/cm^3의 값을 보였다. 반면 전자온도는 압력이 13.3~133 Pa로 증가할 때 5.6 × 10^4~4.0 × 10^4 K로 계속 감소하였으며, 낮은 압력 영역에서의 감소율이 더욱 크게 나타났다.

이는 압력에 따른 입자들의 평균 자유이동거리 변화로 설명할 수 있다. 즉 압력이 증가하여 평균 자유이동거리가 짧아지면 단위 시간당 충돌 횟수가 커지므로 이온화 반응이 증가하고 전자밀도도 증가한다. 그러나 플라즈마 영역 내의 전자는 충돌 사이의 시간 동안 플라즈마 전·자기장으로부터 에너지를 흡수하여 가속되는데, 압력이 증가하면 충돌 사이의 시간이 짧아지므로 충분한 가속이 되지 않은 채로 충돌하게 되어 이온화 효율이 다시 감소하게 될 것이다. 같은 이유로 반응 압력이 증가함에 따라 잦은 충돌로 인해 전자온도도 감소하였다.

이상의 Langmuir 탐침 실험을 통해, 동일한 압력에서 플라즈마 출력이 증가하면 전자밀도는 증가하지만 전자온도는 비슷한 경향을 보이며, 동일한 출력 조건에서 압력이 증가하면 전자밀도는 증가하지만 전자온도는 감소함을 확인할 수 있었다.

한편 플라즈마 코일과 기판 사이에 접지 철망을 설치한 간접 플라즈마의 경우에는 V-I 곡선측정에서 전류값이 매우 미약하여 측정하기 어려웠다. 접지 철망이 있는 경우 플라즈마 글로우가 접지 철망 내부로 제한되며, 기판 위치에서는 플라즈마 글로우가 나타나지 않았다. 플라즈마 영역 내에 전자가 존재하면, 주변의 다른 분자와의 충돌을 통해 분자를 활성화시킨 후 다시 바닥상태로 이완되면서 글로우가 나

타나게 된다. 직접 플라즈마에서는 플라즈마 글로우가 반응기에 넓게 퍼져 나타나는데 비해, 간접 플라즈마에서는 글로우가 접지 철망 내부로 제한되며 기판 위치에서는 플라즈마 글로우가 나타나지 않았다. 즉, 간접 플라즈마 조건에서는 접지 철망에 의해 이온, 전자가 소멸되기 때문에 전자밀도를 측정할 수가 없었다. 그러나 라디칼은 접지 철망 장벽을 통과하기 때문에 간접 플라즈마의 약한 에너지 상태에서도 플라즈마 중합체 생성은 가능하였고, 직접 플라즈마에 비해 분자 구조를 유지하는데 도움이 되는 방법임을 분광학적 분석과 플라즈마 특성 진단을 통해 확인할 수 있었다.

4. 결 론

MMA 분자를 전구체로 사용하여 원격 플라즈마 방식으로 중합체를 합성하는 반응에서 플라즈마 출력, 반응 압력 및 직접-간접 플라즈마 방법의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 플라즈마 출력이 증가하면 성장속도가 증가하지만, 직접 플라즈마의 경우에는 100 W 이상의 출력에서는 식각 효과가 나타나 다시 감소하였다. 간접 플라즈마 방식으로 증착된 필름의 성장속도는 직접 플라즈마 방식의 20~64%이었다.

(2) 반응 압력이 증가하면 53.2~93 Pa에서 최고 성장속도를 보였으며, 그 이상의 압력에서는 충돌횟수의 증가로 인해 활성화 효율이 낮아져 다시 감소하였다. 간접 플라즈마 방식으로 증착된 필름의 성장속도는 직접 플라즈마 방식의 약 50%이었다.

(3) 중합 필름의 FT-IR 분석 결과, 플라즈마 출력이 커질수록 C=O/C-H 피크 강도비가 감소하였으며, 직접 플라즈마 방식에서의 감소폭이 더 크게 나타났다.

(4) 중합 필름의 XPS 분석 결과, 필름 내 C/O 조성비는 플라즈마 출력이 커질수록 증가하였다. Curve fitting 시뮬레이션 결과, 플라즈마 출력이 커질수록 탄화수소성 C-C 탄소는 증가하고 에스터성 COO 탄소는 감소하였다.

(5) Langmuir 탐침을 이용해 플라즈마 특성 분석한 결과, 플라즈마 출력이 증가하면 전자밀도는 증가하지만 전자온도는 비슷한 경향을 보였으며, 반응 압력이 증가하면 전자밀도는 증가하지만 전자온도는 감소함을 확인할 수 있었다.

(6) 이상 분광학적 분석과 전기적 특성 진단을 통해, 직접 플라즈마 방식이 간접 플라즈마 방식에 비해 필름의 성장속도는 빠르지만, 간접 플라즈마 방식이 전구체의 분자 구조를 유지하는데 도움이 되는 방법임을 확인하였다.

감 사

이 논문은 2019~2020년에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

References

1. R. Wolf and A. Sparavigna, Role of plasma surface treatments on wetting and adhesion, *Engineering*, **2**, 397-402 (2010).
2. S. Kaplan, Plasma surface treatment of plastics to enhance adhesion, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **11**, 109-113 (1991).
3. B. Cho, G. Han, K. Oh, S. Chung, and B. Chun, The effect of plasma polymer coating using atmospheric-pressure glow discharge on the shear bond strength of composite resin to ceramic, *J. Mater. Sci.*, **46**, 2755-2763 (2011).
4. A. Wróbel, A. Pietrzykowska, Y. Hatanaka, S. Wickramanayaka, and Y. Nakanishi, Oligomerization and polymerization steps in remote plasma chemical vapor deposition of silicon-carbon and silica films from organosilicon sources, *Chem. Mater.*, **13**, 1884-1895 (2001).
5. M. Kahoush, N. Behary, A. Cayla, B. Mutel, J. Guan, and V. Nierstrasz, Surface modification of carbon felt by cold remote plasma for glucose oxidase enzyme immobilization, *Appl. Surf. Sci.*, **476**, 1016-1024 (2019).
6. M. Okada, K. Matsuda, T. Sato, K. Yamada, K. Matsuda, and T. Hiaki, Polymerization of methyl methacrylate initiated by atmospheric pressure plasma jet, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **28**, 461-464 (2015).
7. B. Li, Q. Sun, G. Li, and X. Hou, Plasma initiated emulsion polymerization of MMA, *Plasma Sci. Technol.*, **1**, 67-71 (1999).
8. R. Bitar, P. Cools, N. Geyter, and R. Morent, Acrylic acid plasma polymerization for biomedical use, *Appl. Surf. Sci.*, **448**, 1, 168-185 (2018).
9. O. Carton, D. Salem, S. Bhatt, J. Pulpytel, and F. Khonsari, Plasma polymerization of acrylic acid by atmospheric pressure nitrogen plasma jet for biomedical applications, *Plasma Processes Polym.*, **9**, 984-993 (2012).
10. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, 1st ed., 169, Academic Press, NY, USA (1985).
11. H. Yasuda and T. Yasuda, The competitive ablation and polymerization (CAP) principle and the plasma sensitivity of elements in plasma polymerization and treatment, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 943-953 (2000).
12. D. Briggs and M. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1st ed., 425-426, John Wiley & Sons, NY, USA (1983).
13. A. Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication*, 1st ed., 160-161, John Wiley & Sons, NY, USA (1994).

Authors

Kyu Seomoon; Ph.D., Professor, Department of Energy·Applied Chemistry, Cheongju University, 298 Daeseongro, Cheongwon-gu, Cheongju, 28503, Korea; smkyu@cju.ac.kr