

원격 플라즈마 화학기상증착법에 의해 중합된 아크릴산 필름의 XPS 분석

김성훈* · 서문규†

청주대학교 응용과학부, *충남대학교 화학공학과
(2009년 7월 4일 접수, 2009년 8월 25일 채택)

XPS Analysis of Acrylic Acid Films Polymerized by Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

Seonghoon Kim* and Kyu Seomoon†

Division of Applied Science, Cheongju University, Chungbuk 360-764, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 4, 2009; accepted August 25, 2009)

플라즈마 중합 아크릴산 필름을 원격 플라즈마 방식으로 Si와 KBr 기판 위에 증착하였다. 플라즈마 출력, 반응 압력, 간접 플라즈마 방식이 필름의 성장속도, 화학적 구조 및 화학 결합 상태 등에 미치는 영향을 조사하였다. 화학 구조와 화학적 상태는 FT-IR, XPS 분석과 curve fitting 기법으로 분석하였다. 플라즈마 출력에 따른 필름의 성장속도는 100 W에서 포화값을 보이지만, 압력에 대해서는 300 mtorr에서 최대값을 나타내었다. 플라즈마 출력을 높이거나 압력을 낮추면 단위 입자들에게 가해지는 에너지 값(W/FM)이 증가하여 아크릴산 분자의 파괴가 촉진되었다. XPS curve fitting 분석 결과, W/FM값이 커질수록 카르복실 COO 결합은 감소하지만 에테르 C-O 결합과 카보닐 C=O 결합은 증가하여 서로 반대의 경향을 보임을 확인하였다.

Plasma-polymerized acrylic acid films were deposited on Si wafer and KBr pellet by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Effects of plasma power, reaction pressure, indirect plasma method on the growth rate, chemical structure, and chemical bonding state of the films were investigated. Chemical structure and chemical state of the films were characterized by Fourier transformed infrared (FT-IR) spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis and curve fitting technique. Growth rate of the film increased to a saturation value with plasma power of 100 W, but showed the maximum with reaction pressure at 300 mtorr. Whenever W/FM factor (applied energy per gas molecule) increased by increasing plasma power or lowering pressure, the fragmentation of acrylic acid molecules was promoted. From the XPS curve fitting analyses, we found that the intensity of carboxyl COO bonding peak decreased with W/FM factor, and the tendency of intensity change of carboxylic COO peak was contrary to those of ether C-O and carbonyl C=O peaks.

Keywords: remote PECVD, acrylic acid, XPS, curve fitting

1. 서 론

아크릴산은 분자 내에 이중결합과 카르복실기를 포함하고 있어 플라즈마에 의해 중합시키면 중합체 내에 이중결합 및 친수성기가 다량 존재할 수 있으므로, 소수성 물질 표면의 친수성기 도입 목적으로 많이 사용되는 유용한 전구체이다. 대부분은 필름 표면 위에 아크릴산을 직접 증착 후 접착력을 향상시키거나[1-3], 필름을 플라즈마 처리 후 표면에 생성된 라디칼을 이용하여 아크릴산에 담가 공중합을 하는 등의 실험[4-6]이 주류를 이루고 있으며, 최근에는 생체 적합성 의료 및 나노 분야의 적용 등의 응용[7-10]도 활발히 연구되고 있다.

본 연구에서는 원격 플라즈마 화학기상증착법 방식으로 중합된 아크릴산 필름의 화학적 구조 및 결합이 플라즈마 반응 조건에 따라 어떻게

영향을 받는지 알아보았다. 원격 플라즈마는 필름이 실제로 증착되는 곳이 플라즈마 영역으로부터 분리되어 있는 방식으로, 주된 반응종이나 기체가 직접 플라즈마에 의해 여기되지 않아 플라즈마 영역의 과도한 에너지로 인해 분자 구조가 파괴되지 않고 유지된다는 특징이 있다. 이 공정의 핵심은 라디칼이 풍부한 분위기에서 필름이 형성된다는 것이다. 플라즈마 코일 주위에서 발생된 전자나 이온들에 비해 수명이 긴 라디칼의 경우 기판이 위치한 곳까지 소멸되지 않고 이동하여 많이 존재하기 때문이다. Yamada 등[11]에 의하면 플라즈마 발생 영역으로부터 멀어질수록 전자와 이온은 크게 감소함을 볼 수 있으나, 라디칼의 농도는 크게 변화가 없음을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 원격 플라즈마에 의해 증착된 아크릴산 필름의 화학적 구조를 FT-IR 및 XPS 분석을 통해 상호 연관 고찰하여, 플라즈마 반응 조건에 따라 화학결합 및 구조가 어떻게 변화하는지 정량적으로 분석하였다.

† 교신저자(e-mail: smkyu@cju.ac.kr)

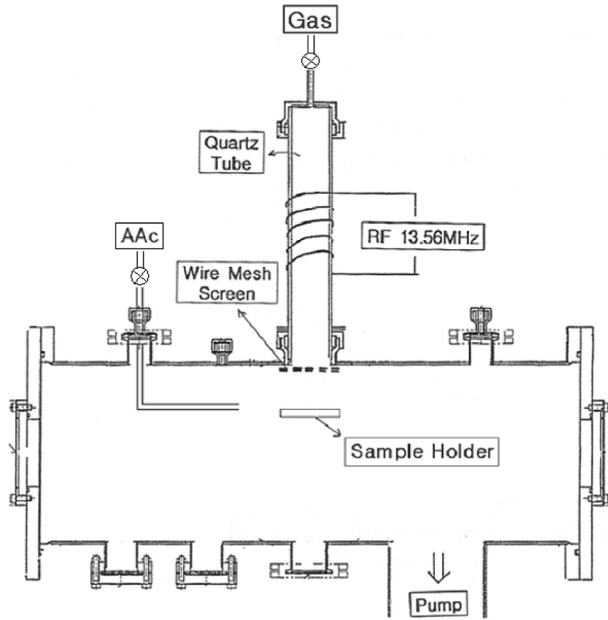


Figure 1. Schematic diagram of the PECVD system.

Table 1. Experimental Parameters

Parameters	Contents
Plasma Power	20 ~ 100 W
Pressure	50 ~ 600 mtorr
Inlet Gas	AAc, Ar, O ₂
Treatment Time	30 min
Treatment Method	Direct, Indirect

2. 실험

본 연구에서 사용한 remote PECVD 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 장치는 상단 석영관(직경 50 × 길이 30 m/m)과 하단 스테인레스 강으로 이루어진 반응기(직경 250 × 길이 650 m/m)의 두 부분으로 구성된다. 석영관 중앙에 1/8" 구리관을 5회 감아 주파수 13.56 MHz의 라디오파를 공급해 유도 결합형 플라즈마를 발생시켰다. 필름 증착을 위한 기판 위치는 수직으로 세워진 석영관의 밑면보다 약간 아래인 곳으로 플라즈마 발생용 코일로부터는 약 20 cm 정도 아래로 떨어진 곳이다. 간접 플라즈마 방식을 위해서 석영관과 스테인레스 반응기 사이에 철망(스테인리스스틸 #18)을 설치하여 접지시켜, 발생된 플라즈마 glow가 아래쪽으로 내려오지 않도록 하였다.

아크릴산은 상온에서의 자체 증기압이 충분히 높아 이송 기체 없이 vaporizer를 통해 반응기 내로 유입시켰다. 플라즈마 반응 기체는 아크릴산과 Ar을 4:1의 비율로 공급하였다. Ar은 석영관 반응기 위쪽으로 공급하여 플라즈마 코일 영역을 직접 지나며 에너지를 공급받게 하였고, 아크릴산 증기는 석영관 반응기 아래쪽으로 공급하여 플라즈마 코일 영역을 지나지 않도록 하였다. 이처럼 기체를 나누어서 공급한 이유는 플라즈마 영역은 그 에너지가 매우 커서 대부분의 기체 분자들의 구조를 파괴시키기 때문이다. 따라서 아크릴산 분자의 이중결합 및 카르복실기 구조가 유지될 수 있도록 하기 위한 방법으로, 플라즈마 내에서 쉽게 활성화되는 Ar 기체를 충돌 매개체로 사용하였다. 즉 플라즈마 코일 영역을 지나며 활성화된 Ar^{*} 원자가 기판 위치로 내

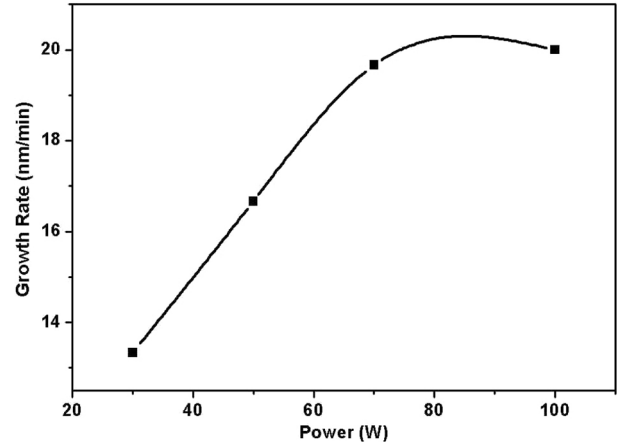


Figure 2. Effect of plasma power on the growth rate of plasma-polymerized(acrylic acid) films.

려와 그 부근의 아크릴산 분자, 또는 기판 표면에 흡착된 아크릴산 분자와의 충돌을 통해 에너지를 전달하는 방법이다. 기타 주요 반응 조건을 Table 1에 나타내었다.

증착된 필름 증착용 기판으로는 두께 측정과 XPS 측정을 위해 Si 웨이퍼를, FT-IR 측정을 위해 KBr pellet을 이용하였다. 증착된 필름의 두께를 alpha-step (Tencor instrument 200)으로 측정하였으며, 측정된 두께로부터 필름의 성장속도를 구하였다. 증착된 필름의 화학 결합의 변화를 알아보기 위해 KBr pellet에 필름을 증착시켜 FT-IR (BRUKER IFS-66)을 이용하여 조사하였다. XPS (EscaLab 210)를 이용하여 필름의 화학적 상태를 분석하였으며, XPSPEAK 프로그램을 이용해 C1s 피크의 화학결합 상태를 curve fitting하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 출력의 영향

증착된 필름의 성장속도 분석 결과를 Figure 2에 실었다. 그림을 보면 30 W에서는 13.3 nm/min의 성장 속도를 보이다가 출력이 더 증가할수록 필름의 성장 속도가 증가하여 70 W 이상에서는 19.7 nm/min으로 거의 일정해짐을 볼 수 있다.

이와 같은 결과는 W/FM 인자로 설명할 수 있다. W/FM 인자는 Yasuda[12]에 의해 제안된 것으로, 플라즈마 내의 개개 입자들이 활성화되는 정도는 반응기에 인가된 플라즈마 출력(W)과 기체나 전구체의 유량(F), 그리고 이들의 분자량(M)에 의해 결정된다는 이론으로, 플라즈마 증합에서 중요하게 사용되는 인자이다. 즉, 동일한 압력에서 플라즈마 출력이 증가하면 Ar 원자를 Ar^{*}로 활성화시키는 빈도가 증가하며, Ar과 같은 비활성 기체는 수명이 긴 준안정 종을 많이 생성한다. 이렇게 생성된 Ar의 여기종과 준안정 종들에 의해 아크릴산의 결합이 절단되어 라디칼이 생성되면 증착반응이 활발해지므로 출력에 따라 성장속도도 증가하게 된다. 그러나 일정한 출력을 넘어서면 플라즈마에 의해 여기된 Ar과 준안정 종들이 많이 생성되더라도 아크릴산의 공급이 한정되어 더 이상 증가하지는 않는다.

Morosoff 등[13]의 실험에서도 ESR 분석을 통해 플라즈마 출력이 증가할수록 라디칼의 신호 강도가 강해짐을 확인한 바 있다. 출력에 따른 필름 두께의 경향은 Yasuda 등[12]에 의한 tetramethyldisiloxane의 증착 실험과 Palumbo 등[14]에 의한 아크릴산을 이용한 증착 실험에서와 같은 결과를 보여주고 있다. 하지만, Cho 등[15]이 보고한 바

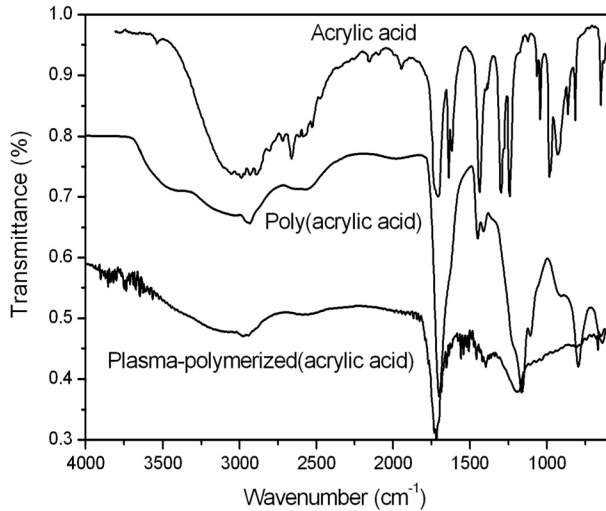


Figure 3. FT-IR spectra of acrylic acid, poly(acrylic acid), and plasma-polymerized(acrylic acid) films.

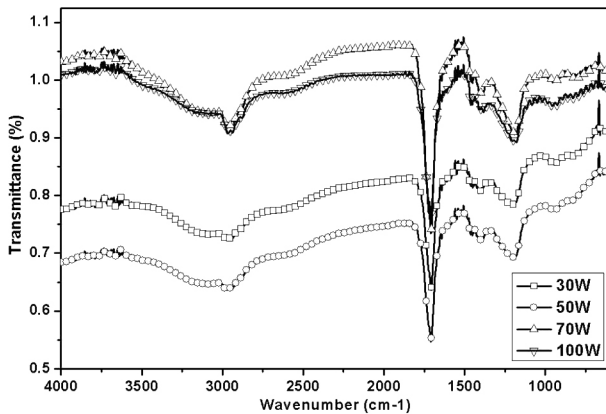


Figure 4. FT-IR spectra showing the effects of plasma power.

에 의하면 아크릴산을 이용하여 증착시 출력이 증가하면 오히려 두께가 감소하여 본 연구에서와 반대의 결과를 나타내는 경우도 존재하고 있다. Cho 등은 이를 아크릴산 분자의 활성화가 포화되는 출력까지는 필름의 두께가 증가하지만, 이후에는 오히려 식각에 의해 필름의 두께가 감소하는 것으로 설명하였다.

반응 조건이 필름의 화학결합 상태에 미치는 영향을 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였다. 먼저 시약급 아크릴산, 시중에서 판매하는 폴리(아크릴산) 필름 및 본 연구에서 플라즈마 중합된 아크릴산 필름 중 전형적인 예의 FT-IR 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3을 보면 아크릴산의 주요 특성 피크들이 아크릴산 중합체에서는 넓은 밴드로 변하며 특히 플라즈마 중합된 필름에서는 더욱 단순하게 변하였다. 그중 일반 중합체와 플라즈마 중합체의 스펙트럼을 비교하면, 797 cm^{-1} 의 피크를 제외하면 전체적인 피크 패턴이 유사하여 플라즈마 중합된 필름의 결합 구조가 아크릴산 중합체와 상당히 유사함을 시사한다. 그러나 플라즈마 반응 조건에 따라서 약간씩의 차이가 검출되었는데, Figure 4에 200 mtorr의 일정한 압력에서 플라즈마 출력을 30~100 W까지 변화시켜 증착한 필름의 FT-IR 분석 결과를 나타내었으며, 주요 피크 중 O-H (3200 cm^{-1}), C-H (2950 cm^{-1}), C=O (1720 cm^{-1}), C-O (1190 cm^{-1}) 피크의 강도를 구해, O-H/C-H, C=O/C-H, C-O/C-H의 상대적인 피크 강도 비를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. FT-IR Analysis Data of Films Deposited at Various Plasma Powers

Power (W)	Peak intensity ratio		
	O-H/C-H	C=O/C-H	C-O/C-H
PAA	6.2	20.6	13.6
30	3.4	10.3	4
50	3.1	9.6	3.9
70	2.4	7.4	2.7
100	1.6	5.6	2.1

Table 2를 보면, 플라즈마 중합 필름의 C-H 피크에 대한 O-H, C=O, C-O 피크의 상대적인 강도는 폴리(아크릴산) 필름의 강도에 비해 현저히 감소하였으며, 플라즈마 출력이 증가할수록 더 크게 감소하였다. 이는 출력이 증가함에 따라 입자당 받는 에너지가 증가하게 되어 아크릴산의 -COOH 기의 결합이 파괴되면서 중합되어 새로운 작용기가 생성되기 때문이다. 그 중에서도 산소를 함유하는 작용기가 더욱 크게 감소하는 이유는, 고출력의 에너지로 인해 산소의 식각 효과가 증대되기 때문으로 여겨진다. 따라서 플라즈마 중합에서 아크릴산의 사용 목적인 이중결합과 카르복실기의 결합 파괴가 상대적으로 많이 일어나는 고출력에서의 플라즈마 중합은 큰 의미가 없을 것으로 사료된다.

전통적인 중합법에 의해 합성된 폴리(아크릴산) 필름 및 플라즈마 증착된 필름의 화학적 조성 및 화학적 상태를 알아보기 위해 XPS 분석을 수행하였으며, 그 결과 중 C 1s 피크의 모습을 Figure 5에 보였다. 그림 중 (a)는 C 1s 피크 모습이고, 각 피크의 curve fitting 결과를 Figure 5의 (b)~(d) 및 Table 3에 나타내었다.

Figure 5(a)를 보면 아크릴산 중합체의 C 1s 피크는 285 eV와 289 eV의 2 피크가 주로 검출되는데, 그중 285 eV의 피크는 일반적인 C-C 또는 C-H 결합탄소를 의미하고 289 eV의 피크는 COO 카르복실탄소를 의미한다. 플라즈마 중합 필름은 289 eV 피크가 점차 줄고 286~288 eV의 중간 영역 피크가 증가함을 알 수 있다. 검출된 C 1s 피크를 예상 가능한 결합 형태인 C-C (285 eV), C-O (286.5 eV), C=O (288 eV), O-C=O (289.2 eV) 등으로 분리하여 curve fitting한 결과 (Figure 5(b)와 Table 3)를 보면, PAA는 C-C 결합과 O-C=O 결합이 약 2:1로 존재하고, C:O의 비는 약 3:2로 분석되어 단량체의 구조와 잘 일치한다. 그러나 C-O 결합이 약 8% 정도 존재하였으나 이는 자연적인 표면 산화에 의한 것으로 여겨진다.

플라즈마 중합된 아크릴산 필름의 curve fitting 결과를 보면, 플라즈마 출력이 커질수록 아크릴산 본래의 카르복실 -COOH와 C-C 혹은 C-H의 비율은 점점 감소하지만 에테르 C-O와 케톤 C=O 피크는 대체적으로 증가하였다. 이는 높은 출력에서 아크릴산의 분자결합 파괴가 심해져 본래 갖고 있던 카르복실기가 감소하고 새로운 작용기(에테르 C-O, 케톤 C=O)가 생성됨을 보여주는 결과이다. 왜냐하면, 카르복실 O-C=O 결합 중 어느 한쪽 결합이 끊어지면 에테르 또는 케톤으로 바뀌기 때문이다. 또한 케톤 C=O에 비해 에테르 C-O가 더 크게 증가하는 이유도 결합에너지 관점에서 설명이 가능한데, C-O 단일결합과 C=O의 2중 결합 중에서는 상대적으로 가장 약한 결합인 C=O의 π 결합이 쉽게 파괴되기 때문이다.

한편 이 결과는 플라즈마 출력이 커질수록 O-H, C=O, C-O 피크가 모두 감소하였던 FT-IR 분석 결과(Table 2)와는 부분적으로 일치하지 않는 것처럼 보이는데, 그 이유는 두 분석의 특성 차이에서 일부 기인하는 것으로 여겨진다. 예를 들면 1700 cm^{-1} 부근의 카르복실기의 -C=O와 케톤기의 -C=O가 FT-IR 분석에서는 거의 구별되지 않지만

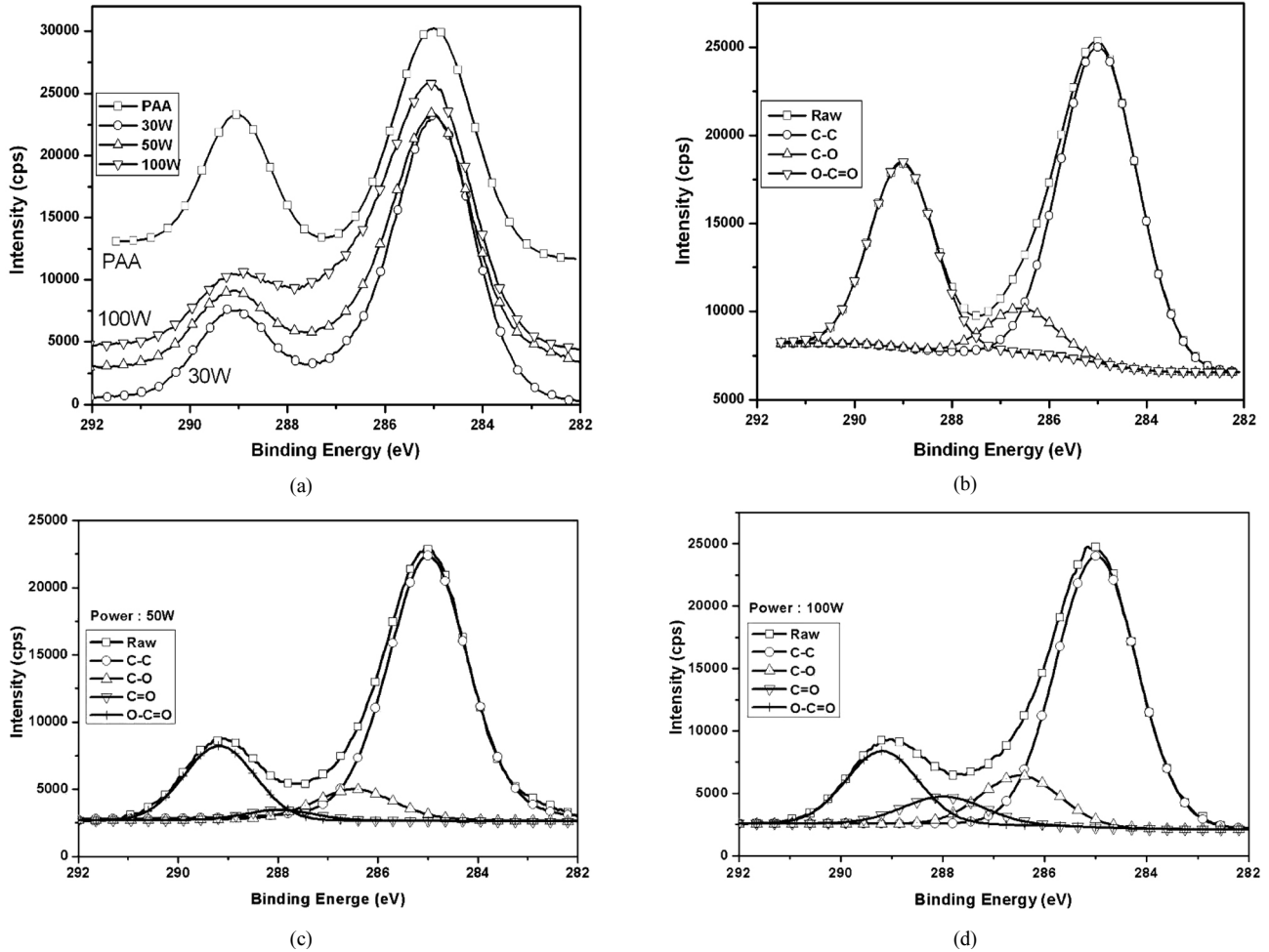


Figure 5. XPS spectra of (a) C 1s peaks and curve fitting results of the film deposited at plasma power of (b) untreated poly(acrylic acid) (PAA), (c) 50 W, (d) 100 W.

Table 3. Simulation Results of XPS Curve Fitting of Films Deposited at Various Plasma Powers

Power	Atomic %		Curve fitting			
	C	O	C-C	C-O	C=O	O-C=O
PAA	56.9	43.1	61.4	7.7	-	30.9
30 W	65.6	34.4	69.7	8	3.4	18.9
50 W	64.4	35.6	72.5	8.8	2.4	16.2
100 W	66.5	33.5	63.3	16.3	6.7	13.7

XPS fitting에서는 chemical shift의 크기가 서로 확연히 다르기 때문에 각각 289.2, 288 eV의 피크로 분리된다. 또한 두 분석법의 분석 깊이의 차이에서도 기인한다. XPS는 5 nm 정도의 최상층 표면만을 분석하는데 비해 FT-IR에서는 수백 nm의 전체 필름층을 분석하기 때문으로 여겨진다. 그러나 공통적인 점은 FT-IR 분석에서 산소를 함유하는 피크의 상대적 강도가 변화하는 경향이 XPS curve fitting에서 분석된 카르복실성 COO 피크의 변화 경향과 동일하며, 이는 뒤에서도 일관되게 나타난다.

3.2. 반응 입력의 영향

Figure 6은 일정한 출력(50 W)에서 반응 압력에 따른 성장속도를

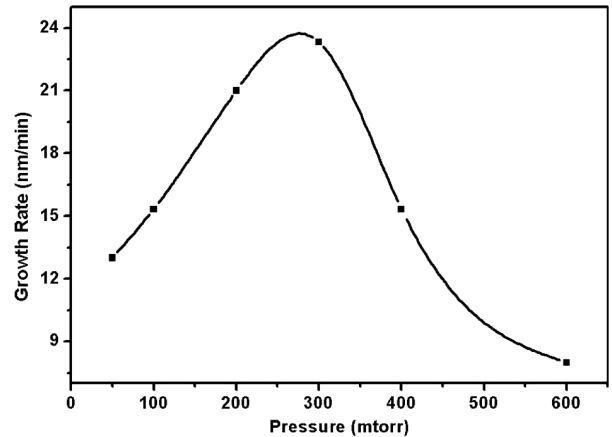


Figure 6. Effect of reaction pressure on the growth rate.

α -step으로 측정된 결과로서, 50 mtorr에서 13 nm/min의 성장속도를 보이다가 300 mtorr에서 23.3 nm/min의 속도를 정점으로 이후 그 이상의 압력에서는 필름의 두께가 급격히 감소함을 볼 수 있다.

압력이 증가함에 따라 필름 두께가 증가 후 감소하는 이유는 출력에 따른 영향에서 설명한 것과 같은 맥락으로 설명이 가능하다. 압력

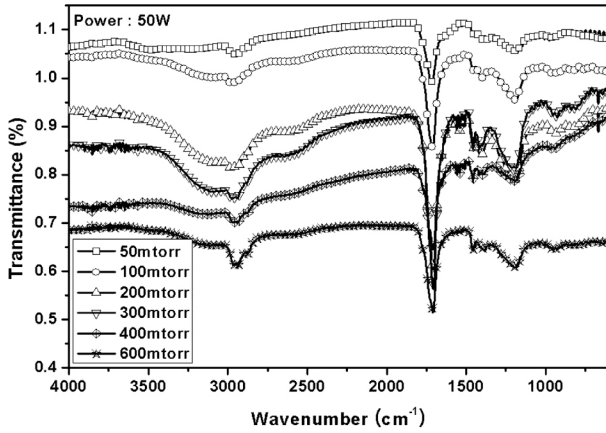


Figure 7. FT-IR spectra showing the effects of reaction pressure.

이 증가하게 되면 플라즈마 글로우 내의 전자 밀도가 커지게 되며 이로 인해 투입 기체인 Ar의 여기종과 준안정종 밀도 역시 증가할 것이다. 따라서, 아크릴산의 결합 파괴가 증가해 더욱 더 많은 라디칼이 생성되므로 증착속도가 증가한다. 하지만, 압력이 어느 수준을 넘어 더욱 증가하면 입자들의 평균자유이동거리가 짧아지고 충돌횟수가 증가하여 입자 당 에너지가 작아지기 때문에 라디칼 생성이 줄어들고 필름의 두께가 다시 감소한다.

일정한 출력(50 W)에서 압력의 변화에 따른 FT-IR 분석 결과를 Figure 7에, Table 4에 C-H와 O-H, C=O, C-O 피크의 상대적인 비를 나타내었다. 피크 강도 비는 약 300 mtorr까지는 산소를 포함하는 모든 피크강도가 증가하지만 그 이상의 압력에서는 감소하여, 성장속도와 유사한 경향을 보였다.

이는 압력이 커질수록 실제 입자당 받는 에너지가 감소하게 되어 아크릴산 단량체의 파괴가 완화되어 단량체 본래의 구조로 바뀌고 있기 때문이다. 또한 각 결합에 대한 결합에너지가 각기 다르기 때문에

Table 4. FT-IR Analysis Data of Films Deposited at Various Pressures

Pressure (mtorr)	Peak intensity ratio		
	O-H/C-H	C=O/C-H	C-O/C-H
PAA	6.2	20.6	13.6
50	1.2	5.6	2.2
100	2.3	8.3	3.2
200	3.1	9.6	3.9
300	3.6	11.9	4.2
400	1.1	5.5	1.8
600	0.8	3.6	1.2

입자 당 받는 에너지가 감소함에 따라 각 결합에 대한 선택적인 파괴가 일어나기 때문이다. 즉, 입자 당 받는 에너지가 작아져 결합에너지가 큰 결합에 비해 비교적 작은 결합에너지를 갖는 결합이 끊어질 것이다.

일정한 출력(50 W)에서 50~600 mtorr의 압력에서 증착된 필름의 XPS 분석 결과를 Figure 8에, atomic %와 curve fitting한 결과를 Table 5에 나타내었다. Figure 8의 결과를 보면, 압력이 증가함에 따라 결합에너지가 큰 영역의 탄소 피크가 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타냈으며, curve fitting 결과에서도 2가지 상반된 경향이 나타났다. 즉 C-C (또는 C-H) 결합과 카복실 -COO 결합은 압력에 따라 증가하여 200~300 mtorr일 때 각각 72.5%, 18%의 최고치를 보인 후 다시 감소하지만, C-O와 C=O 결합은 반대로 압력에 따라 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 COO 결합과 C-O/C=O 결합의 상반된 변화 경향은 앞의 플라즈마 출력의 영향에서도 동일하게 나타난 바 있다.

3.3. 산소 혼입 및 간접 플라즈마의 효과

기타 변수로는 산소를 추가로 혼입한 경우와 석영관 아래쪽에 철망을 설치하여 플라즈마 glow가 아래쪽으로 내려오지 못하게 하는 간접

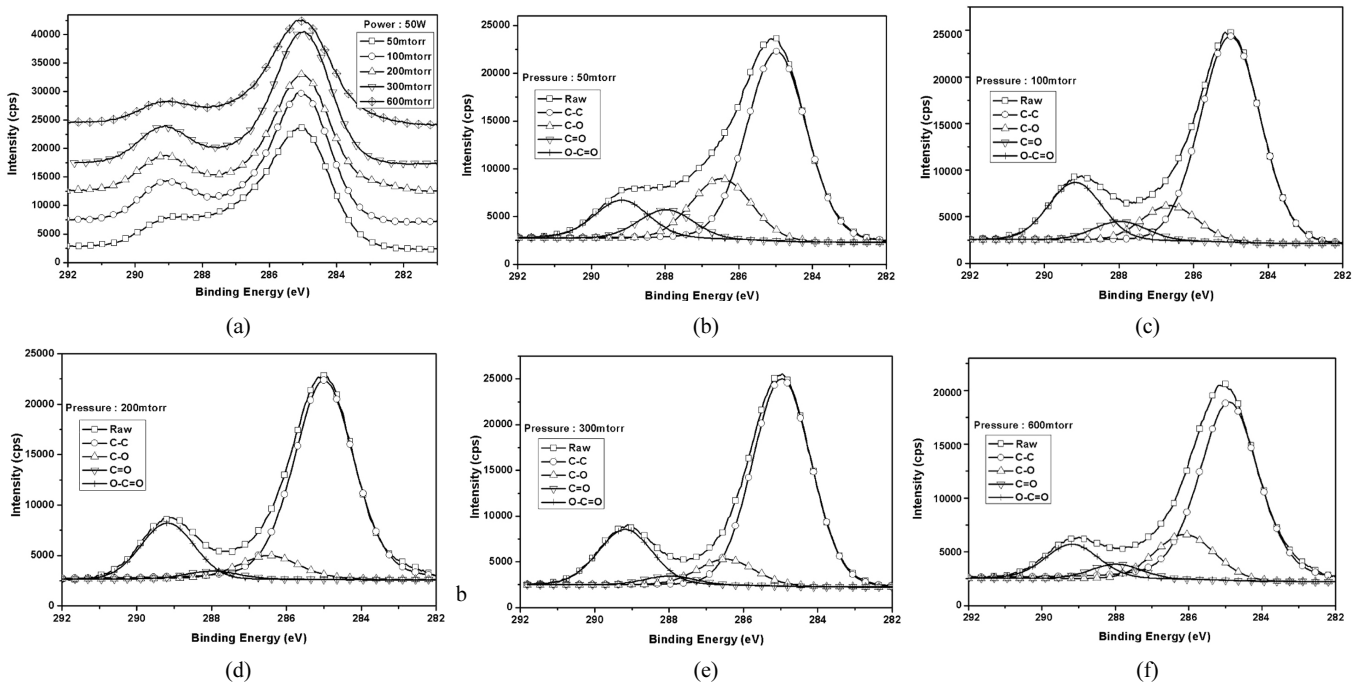


Figure 8. XPS spectra of (a) C 1s and curve fitting results of the film deposited at pressure of (b) 50 (c) 100 (d) 200 (e) 300 (f) 600 mtorr.

Table 5. Simulation Results of XPS Curve Fitting of Films Deposited at Various Pressures

Pressure (mtorr)	Atomic %		Fitting			
	C	O	C-C	C-O	C=O	O-C=O
PAA	56.9	43.1	61.4	7.7	-	30.9
50	67.7	32.3	61.4	18.8	8.2	11.6
100	65.5	34.5	67.9	10.4	5.3	16.4
200	64.5	35.5	72.5	8.8	2.4	16.2
300	67.5	32.5	70.6	8.8	2.6	18
600	69.9	30.1	69.5	15.3	4.2	11

Table 6. FT-IR Analysis Data of Films Deposited at Various Conditions

Conditions	Peak intensity ratio		
	O-H/C-H	C=O/C-H	C-O/C-H
standard	3.1	9.6	3.9
+O ₂ 16 mtorr	6.4	19.8	9.7
Indirect	4.3	15	3.9

※ Standard : 50 W, 200 mtorr (AAc : Ar =160 : 40)

플라즈마의 효과를 조사하였다. 표준 실험 조건은 플라즈마 출력 50 W, 반응 압력 200 mtorr, 반응 시간 30 min이었다.

FT-IR 분석 결과 각 피크의 상대적 강도비를 Table 6에, XPS 분석의 curve fitting 결과를 Table 7에 실었다. Table 6을 보면, 표준 조건에 산소를 추가로 10% 혼입한 경우 산소를 함유하는 각 피크 비가 모두 증가하여, 추가로 혼입된 산소가 중합 필름에 결합되었음을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, 간접 플라즈마 방식에서도 산소 함유 피크가 증가하여, 석영관과 시편 사이에 설치한 철망 스크린에 의해 과도하게 큰 에너지를 가지는 입자의 이동이 차단되었음을 알 수 있었다. Table 7의 XPS 분석 결과에서도, 산소를 혼입한 경우 모두 표준 상태보다 산소 관련 피크들이 C-C (혹은 C-H)보다 증가하였으며, 그중에서도 C-O, C=O 결합이 크게 증가하였다. 즉, O₂ 분자로 공급되는 산소는 플라즈마 영역을 지나면서 활성화되어 기판 표면으로 도달한 후 중합 필름에 혼입되는데, 카르복실 -COO 기 형태가 아닌 C-O나 C=O의 형태로 결합됨을 확인할 수 있다.

또한 간접 플라즈마의 경우, 탄소:산소 비가 61:39로서 아크릴산 분자 내의 비 60:40과 거의 비슷한 결과를 보였다. 이는 아크릴산 분자 구조가 크게 깨지지 않고 중합체를 형성하였다는 의미로서, curve fitting 결과에서도 카르복실성 -COO 피크가 24.3%로 가장 크게 분석되었다. 즉, 이온이나 전자 등 과도한 에너지 입자를 줄이고 라디칼만을 이동시켜 기판 표면에서 반응을 일으키는 간접 플라즈마의 효과가 확실히 나타난 결과이다.

4. 결 론

아크릴산을 전구체로 사용해 원격 플라즈마 화학기상증착법으로 Si wafer와 KBr pellet 위에 증착하였다. 플라즈마 출력, 반응 압력, 산소 혼입, 간접 플라즈마 등을 주요 변수로 실험을 수행하였으며, 성장속도와 FT-IR, XPS 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

Table 7. Simulation Results of XPS Curve Fitting of Films Deposited at Various Conditions

Conditions	Atomic %		Fitting			
	C	O	C-C	C-O	C=O	O-C=O
standard	64.4	35.6	72.5	8.8	2.4	16.2
+O ₂ 16 mtorr	64.9	35.1	65.2	12.8	4.8	17.1
Indirect	61	39	68	3.9	3.7	24.3

1) 중합 필름의 성장속도는 플라즈마 출력에 따라 증가하다가 포화 값을 보이지만, 반응 압력은 약 300 mtorr에서 최고치를 보인 후 다시 감소하였다.

2) FT-IR과 XPS 분석을 통해 플라즈마 중합체의 화학결합 및 원소 조성비를 구한 결과, 높은 플라즈마 출력이나 낮은 반응 압력에서는 아크릴산 분자의 결합 파괴가 증가하고, 그 결과 카르복실 COO 기는 감소하지만 C-O와 C=O는 증가하였다. 따라서, 개개 입자에게 가해지는 에너지 값(W/FM)을 바꾸면 중합 필름의 물성을 적절히 조절할 수도 있을 것이다.

3) 플라즈마 영역과 시편 위치 사이에 접지 철망 스크린을 두는 간접 플라즈마 방식의 경우, 이온이나 전자 등 과도한 에너지 입자를 줄이고 라디칼만을 이동시켜 반응기체 화합물의 결합구조를 거의 파괴하지 않고 기판 표면에서 반응을 일으킬 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. C. Vilani, D. E. Weibel, R. R. M. Zamora, A. C. Habert, and C. A. Achete, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 131 (2007).
2. M. Dhayal, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **24**, 1751 (2006).
3. S. N. Hwang, B. J. Jeon, and I. H. Jung, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **9**, 383 (1998).
4. B. Gupta, J. G. Hilborn, I. Bisson, and P. Frey, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2993 (2001).
5. S. Subramanian and S. G. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1001 (1998).
6. H. X. Sun, L. Zhang, H. Chai, and H. L. Chen, *Desalination*, **192**, 271 (2006).
7. Q. Lv, C. Cao, and H. Zhu, *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, **15**, 607 (2004).
8. F. Rossi, F. Bretagnol, A. Valsesia, and P. Colpo, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **43**, 277 (2008).
9. S. Cho and M. Dhayal, *J. Biomed. Nanotechnol.*, **2**, 137 (2006).
10. D. Shi, P. He, J. Lian, L. Wang, and W. J. van Ooij, *J. Mater. Res.*, **17**, 2555 (2002)
11. Y. Yamada, T. Yamada, S. Tasaka, and N. Inagaki, *Macromolecules*, **29**, 4331 (1996).
12. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, Orlando (1997).
13. N. Morosoff, B. Crist, M. Bumgarner, T. Hsu, and H. Yasuda, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A**, **10**, 451 (1976).
14. F. Palumbo, P. Favia, A. Rinaldi, M. Vulpio, and R. d'Agostino, *Plasmas Polym.*, **4**, 133 (1999).
15. D. L. Cho, P. M. Claesson, C-G. Golander, and K. Johansson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1373 (1990).