

플라즈마 중합

플라즈마 중합(plasma polymerization, plasma enhanced chemical vapor deposition)은 유기 및 유기 금속의 가스 상태 모노머들이 플라즈마 방전 상태에서 기체 표면에 가교밀도가 매우 높은 박막이나 분말형태로 합성(증착)되는 것을 말한다. 탄소, 황, 실리콘 등과 같은 사슬을 형성시키는 원자들을 포함하는 화합물질의 모노머 존재하에서 발생한다. 플라즈마 상태에 투입되는 모노머 분자들은 대부분의 경우 플라즈마 에너지에 의해 활성화 입자들로 부서져 투입 모노머의 부분적인 화학적 구조만 보존되고 가교화되고 불규칙적인 구조를 가지게 된다(그림 참조). 합성물질의 구조 및 성질은 압력, 가스 투입량, 가스의 종류, 전압, 전압 bias 등의 플라즈마 공정 인자에 의해서 정밀하게 조절될 수 있는데 이런 성질을 이용하여 두께 방향에 대하여 물성을 점차적으로 변화하는 구배층 구조를 제조할 수 있다.

플라즈마 중합은 수십여년 전에 소개된 이후 재료공학의 중요한 부분이 되어 왔다. 화학분야(특히, 고분자의 플라즈마 화학)의 경계를 넘어 물리학분야(플라즈마 물리, 박막 및 표면 물리, 진공물리)를 포함하고 있으며, 응용분야로 광학, 전자, 재료 개질 등의 응용분야를 포함하고 있다. 플라즈마 중합은 플라즈마 화학의 한 타입이며 플라즈마 종들간의 반응이다. 자유라디칼 중합의 관점에서 플라즈마 중합을 본다면 “plasma-induced polymerization” 또는 “plasma-state polymerization”으로 정의 될 수 있다. 전자는 불포화된 탄소-탄소 결합을 포함하는 전통적인 자유라디칼 유도 결합을 의미한다. 후자에서는 플라즈마 중합으로 이끄는 주요공정은 분자의 결합을 깨기에 충분한 에너지를 갖는 전자나 다른 플라즈마 종들의 존재에 의존한다. 중합공정 인자나 장비의 구조들에 따라서 만들어지는 막의 성질에 대한 많은 연구들이 진행되고 있다. 플라즈마 중합에 의해 형성된 필름들은 통상적으로 복합재료에 사용되는 섬유의 표면개질을 할 경우처럼 재료의 전체 특성은 변화시키지 않고 표면 성질만을 개질 할 수 있다는 장점이 있으며, 일반적으로 플라즈마 합성에 의한 응용분야는 다음과 같은 특성들을 갖는다.

1. 플라즈마 중합에 의해 500Å-1000Å 정도의 필름 두께를 형성한다.
2. 유리나 금속 등의 기재와의 접착력이 매우 우수하다.
3. 플라즈마 중합에 의해 생성된 필름 코팅은 핀홀이 없고 가교도가 높다.
4. 다층필름이나 정밀하게 물리적, 화학적 특성의 구배를 갖는 필름제조가 가능하다.
5. 플라즈마 폴리머는 보다 높은 탄성율을 보이고 뚜렷한 유리전이온도를 보이지 않는 경우가 많다.

보편적으로 플라즈마를 발생시키는 방법은 전기장의 발생에 의한다. 플라즈마는 사용된 사용 전원 및 주파수 대역에 따라 직류 글로우 방전, 교류전기(50~60Hz) 플라즈마, 오디오(kHz)-라디오(MHz) 주파수 플라즈마, 마이크로와 플라즈마(GHz) 방전으로 나눌 수 있다. 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 벤젠 등은 수소화 카본 필름을 합성시키기 위하여 많이 이용하는 탄화수소 원료물질이며, 생성된 플라즈마 폴리머 들은 향상된 마이크로경도, 굴절율, 내마모성 등을 갖으며, 불소, 불화수소, 삼불화질소, 삼불화브롬, 사불화황, 육불화황 모노머 들은 소수성 고분자를 박막을 제조하는데 사용된다. 유기실리콘이나 할로카본, 금속포함 카본을 원료물질로 사용하여 중합된 플라즈마 폴리머에 대한 연구도 활발히 진행되어 왔다. 유기실리콘 모노머들을 사용하여 생성된 플라즈마 폴리머 들은 우수한 열적, 화학적 안정성, 우수한 전기적, 광학적, 생체친화성 성질을 보인다. 주로 많이 연구된 유기실리콘 모노머로는 silane, disiloxane(SiOSi), disilazane(SiNHSi), disilthiane(SiSSi) 등이 있다. 플라즈마 중합 반응은 글로우 방전 전에 모노머가 투입되는 경우가 많으며 보통 10 Torr 이하의 낮은 압력하에서 전기장에 의해서 글로우 방전이 형성된다. 플라즈마에 접한 원자, 라디칼, 이온들의 조각(fragment)들은 표면과 활성화가 강하다. 비록 이온화정도는 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 정도로 낮지만 하전된 입자들은 증착속도와 중합생성물의 화학구조를 결정하는데 매우 중요하다. 전자들은 가스분자들과 열역학적 평형을 이루지 않는 비평형 혹은 “Cold” 플라즈마를 만들기 때문에 결과적으로 가스 분자들의 온도는 상온과 유사하다. 따라서 반응물이나 생성물의 열화가 발생하지 않기 때문에 열에 취약한 고분자 소재의 표면개질에 적용할 수 있다.

플라즈마 폴리머의 합성 메커니즘을 볼 때 다양한 용도에 적용할 수 있는 특별한 성질의 물질을 만들 수 있으며, 플라즈마 중합의 응용분야는 표면보호 코팅이나 passivation 코팅, optical beam recording, electrophotography, microelectronics, 고분자 표면개질, 생체재료, 투과막 등이다. 플라즈마 중합에 의하여 polyvinylidene fluoride 코팅과 세포의 접착성과 phosphorous glass-like 코팅에 의한 non-fouling 성질을 갖는 코팅을 제조에 대한 연구가 소개되었고 폴리아크릴산의 플라즈마 그래프팅 중합과 콜라겐의 그래프팅으로 실리콘 고무 멤브레인을 처리하였으며 세포의 이동과 접착, 성장에 적합한 폴리머 표면을 가지는 것을 확인하였다. 또한, 플라즈마 중합에 의해 인공 각막과 intraocular implanted 렌즈를 효과적으로 개질하는 연구도 많이 진행되고 있다. 플라즈마 처리에 의하여 표면의 젖음성을 향상시킬 수는 있지만 이런 표면들은 시간에 지남에 따라 불안정해지므로 많은 연구들이 렌즈 표면의 젖음성을 플라즈마 중합에 의해서 폴리에틸렌 글리콜과 같은 친수성 고분자를 그래프팅 시킴으로서 젖음성을 지속시키려는 노력을 하고 있다. 한편, 플라즈마 중합공정은 마스크 기술을 적용할 수 있기 때문에 마이크로 패터닝이 일반화되어 있는 전기전자 부분에 쓰여질 수 있다. 또 다른 적용가능 분야는 환경감시와 관리, 농업, 식품, 제약업계에서의 실시간 화학적 측정들에 사용되는 바이오 센서 기재 위의 전도성 전극제작에 플라즈마 중합이 사용되어 바이오센서 인터페이스 디자인에 새로운 방법을 제시할 것으로 기대되고 있다. 이 경우 장점은 우수한 접착성을 갖는 1 μm 이하의 박막 제조가 가능하다는 것이다. Sidel사는 수년 전 아세틸렌 가스를 플라즈마 중합하여 PET병 내부에 무정형카본 박막을 증착시켜 일반 PET병의 가스차단 특성을 향상시켜 유리병과 유사한 정도의 산소차단성을 유지하는 플라스틱 맥주병을 상품화 하였으며, GE 연구소는 멀티 구배를 이용하여 산소 및 수분차단성을 획기적으로 개선시켜 유리를 대체할 수 있는 플라즈마 중합 기술을 개발하여 디스플레이 패널 적용을 서두르고 있다. 플라즈마 중합 내스크래치 코팅은 주로 PMMA, PC, PS, PET등과 같은 투명한 플라스틱의 보호에 쓰여질 수 있으며, 일반적인 하드 라커 타입 코팅의 성능이 충분치 못할 경우에 쓰여진다. 플라스틱 기재위에 증착된 플라즈마 중합 코팅은 경량성, 디자인의 자유도, 높은 크랙발생 스트레인, 충돌시 안전성 등을 확보할 수 있어 유리를 대체하는 자동차용 플라스틱 글레이징 용도로 유망하다. Exatec사는 플라스틱 시트의 내마모성이나 내스크래치 한계를 플라즈마 중합을 통하여 향상시켜 유리를 대체한 플라스틱 자동차 창 의 용도전개를 앞두고 있다. 그 외에 플라즈마 중합에 의하여 발수성 코팅 혹은 쉽게 오염물질을 제거가 가능한 내오염 방지 코팅(anti-soiling) 코팅 제조가 가능하며, 이와 같은 코팅은 발수성 직물, 자동차 리어뷰 거울, 건물의 유리창, 이형성을 갖는 몰드, 식품제조 분야에 응용 될 수 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 플라즈마 중합 기술은 고분자 소재가 가지고 있는 결점을 극복할 수 있는 중요한 대안이 될 수 있으며, 가격이 상대적으로 저렴하고 기재 종류에 관계없이 적용할 수 있고 접착력이 우수할 뿐만 아니라 3차원적인 형태의 기재를 처리할 수 있기 때문에 향후 많은 분야에 적용이 가능할 것으로 예상된다.

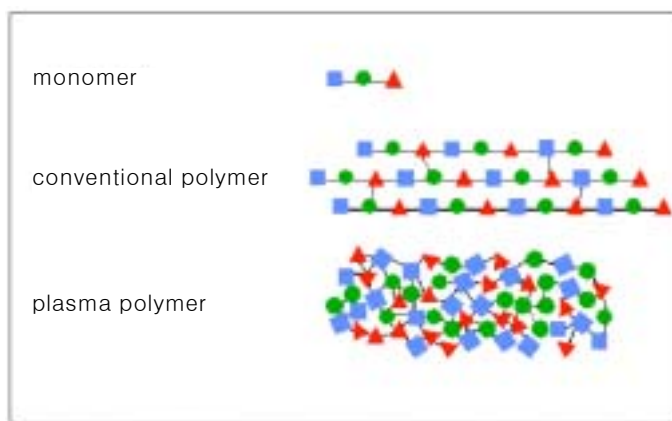


그림 1. 일반 고분자와 플라즈마 고분자의 개략적인 구조.

<충주대학교 고분자공학과 김성룡, e-mail: srkim@chungju.ac.kr>