

플라즈마 중합된 Trifluoromethane 막의 플라즈마 표면개질

황승노 · 정일현[†]

단국대학교 화학공학과
(1998년 1월 9일 접수, 1998년 5월 8일 채택)

Plasma Surface Modification of Plasma Polymerized Trifluoromethane Films

Seung-No Hwang and Il-Hyun Jung[†]

Dept. of Chem. Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
(Received 9 January 1998; accepted 8 May 1998)

요 약

Ar, O₂, N₂ 등의 플라즈마 처리를 이용한 CHF₃(trifluoromethane) 플라즈마 고분자의 표면개질이 생성된 표면 기능성 그룹과 친수성 성향과의 관점에서 조사되었다. 플라즈마 처리된 CHF₃(trifluoromethane) 플라즈마 고분자 표면은 카보닐, 카복실, 알데히드 등의 산소 기능성 그룹들이 생성되었고, 표면 산소 함유량과 O/C 비의 증가를 나타내었다. 또한 rf-플라즈마 반응기에서 플라즈마 처리된 CHF₃ 플라즈마 고분자의 친수성 표면에 미치는 공정변수의 영향을 결정하였다. CHF₃ 플라즈마 고분자의 접촉각은 rf-출력과 처리시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 플라즈마 처리에 의해 CHF₃ 플라즈마 고분자가 친수성으로 개질되었음을 확인하였으며, 친수성 표면개질 반응의 최적조건은 복합 매개변수[(W/FM)t] 300-400(GJ/kg) 부근임을 알 수 있었다.

Abstract—The surface modification of plasma polymerized CHF₃ by Ar, O₂, and N₂ plasmas treatment was investigated from the point of view of the hydrophilicity and the functionality of the generated surface. The surface treated with plasma was generated carbonyl, carboxyl, and aldehyde groups and showed the increase in the oxygen content and O/C atomic ratio. Also, the effects of process parameters on the hydrophilic surface of the plasma treated plasma polymerized CHF₃ have been determined in rf-plasma reactor. The contact angle of plasma polymerized CHF₃ decreased with increasing rf-power and treatment time. It was found that the plasma polymerized CHF₃ was hydrophilic surface, and the optimum condition for hydrophilic surface modification was 300-400(GJ/kg), in the composite parameter[(W/FM)t].

Key words: Surface Modification, Plasma Treatment, Hydrophilicity, Plasma Polymer of CHF₃

1. 서 론

플라즈마를 이용한 표면개질의 산업적 응용 분야에서 고분자 소재 분야의 적용은 표면에너지가 낮고, 반응성도 거의 없는 재료들의 표면에너지와 반응성을 높이기 위한 방법으로 플라즈마 처리 등의 기술이 연구되고 있으며, 플라즈마 처리는 표면에 극성기를 원래 소재의 성질에 변화없이 도입시켜 친수성 개질을 유도하여 접착성을 향상시킨다[1-5]. 이러한 플라즈마 처리법은 저온 건식방법으로 반응이 얇은 표면층에 국한되어 균일하게 일어나므로 피처리물의 벌크(bulk) 물성에 영향을 주지 않으며, 처리된 표면을 안정하게 만들 수 있음과 동시에 저압에서 안정한 모든 물질을 처리할 수 있어 표면처리 폭이 넓은 장점이 있다. 플라즈마 처리 공정에서 일어나는 고분자 재료의 친수성 표면개질은 플라즈마 상태인 활성종이 고분자 표면과 반응하게 되고 이에 대한 결과로서 카보닐(carbonyl), 카복실

(carboxyl), 하이드록실(hydroxyl), 알데하이드(aldehyde), 아민(amine) 등의 기능성 그룹이 고분자 표면에 생성됨으로 인한 결과이다[6-10].

또한 막분리 공정에서 플라즈마 중합법을 이용하면 다공성 기질 표면에 조직이 치밀한 플라즈마 고분자 박막을 입혀서 투과도의 손실없이 투과 선택도가 향상된 복합막을 제조할 수 있다. 플라즈마 고분자는 중합 특성상 일반 고분자에서 볼 수 있는 단순한 분자들 간의 가교(crosslinking)가 아닌 원자 단위의 높은 가교도가 이루어져, 화학적 안정성이 높고, 높은 온도에서도 잘 견디며, 기계적 특성이 우수하다. 이러한 성질 이외에 기질과 우수한 접착력, 수분 및 기체 차단성 및 표면 안정화(passivation) 등의 특징을 가지고 있어, 각종 금속 소재들이나 광학 소재들의 부식방지용 보호막 또는 전기 절연막으로 적합하여 최근 관심의 대상이 되고 있다[11-15]. 뿐만 아니라 MF(microfiltration)나 UF(ultrafiltration) 공정에서 선택도를 줄이지 않고 투과도를 증가시킬 수 있는 방법은 분리막의 어느 한 성분에 대한 용해도(solubility) 또는 흡습성(wettability)을 높이는 것인데, 실제 분리막 공정에서 통과하는 물질이 물이기 때문에 플라즈마를

[†]E-mail: kangq@unitel.co.kr

이용하여 친수성 표면으로 개질시켜 투과도를 향상시킬 수 있다. 그러나 플라즈마를 이용한 표면개질은 일부 상용 고분자 재료에 연구가 국한되어 왔다[16-21].

따라서 본 연구에서는 일반 고분자 소재보다 우수한 물성을 가지고 있는 플라즈마 고분자에 플라즈마 표면개질을 적용하였다. 이에 대한 개질특성을 관찰하고자 플라즈마 중합시 열적, 화학적 안정성이 뛰어나지만 플라즈마 중합 후 소수성을 나타내는 CHF₃(trifluoromethane)를 단량체로 사용하여 rf-plasma 반응기에 의한 CHF₃ 플라즈마 고분자를 제조하고, Ar, N₂, O₂ 등의 플라즈마로 제조된 CHF₃ 플라즈마 고분자의 표면처리를 수행하여, 개질에 따른 표면 결합구조 및 원소조성비 등의 물리·화학적 분석을 통하여 CHF₃ 플라즈마 고분자의 표면 흡습성(wettability) 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 연구에서는 주파수가 13.56 MHz, 최대출력이 600 W로 반응기 내 압력은 rotary pump를 이용하여 10 mTorr까지 유지할 수 있고, bell-jar 형으로 설계된 rf-plasma 반응기(아텍 시스템 제작)가 사용되었다. 반응기의 재질은 스테인레스(stainless)이고 직경이 29 cm, 높이가 24 cm이며 기판의 위치가 cathode로부터 4 cm가 되도록 유지 조절하여 사용하였다. 또한 플라즈마 반사파의 증가로 발생될 수 있는 비재현성 문제를 방지하기 위하여 반사파의 세기는 5% 이내로 유지되도록 설계되었으며, 플라즈마 반응기내의 압력을 확인하기 위하여 convectron vacuum gauge(Granville-Phillips Co.)가 사용되었고, 기체의 유량은 MFC(Mass Flow Controller, Hitachi Co.)를 이용하여 조절하였다. Fig. 1에 본 연구에서 사용된 rf-plasma 반응기의 도식적 그림을 나타내었다.

2-2. 실험방법 및 분석

본 연구에서는 플라즈마 중합을 위하여 LDPE(low density polyethylene) 필름이 기질로 사용되었으며, 모든 시료는 반응기에 도입되기 전에 초음파 세척기로 20분간 증류수로 세척하였다. 실험은 플라즈마 중합과 플라즈마 처리 실험으로 나누어지며, 플라즈마 중합 실험

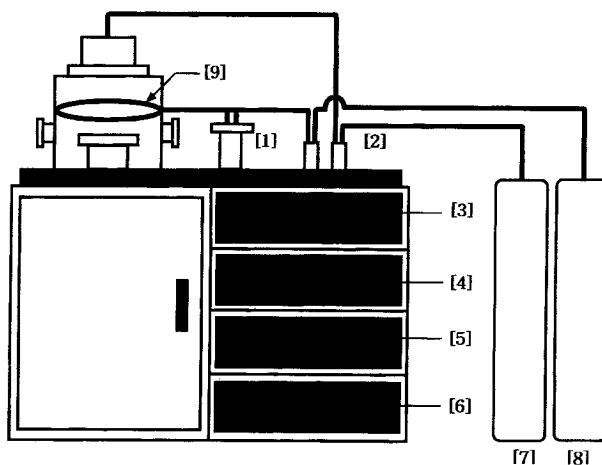


Fig. 1. Schematic diagram of rf-plasma system.

- | | |
|---|---|
| [1] Bubbler | [2] MFC(Mass Flow Controller) |
| [3] Load Coupler | [4] Plasma Generator |
| [5] Gas Flow System | [6] Temperature Controller |
| [7] CHF ₃ (trifluoromethane) | [8] Ar, O ₂ , N ₂ Gas |
| [9] Dispersion Ring | |

Table 1. Typical experimental conditions of the plasma treatment

rf-power	40-200 W
Treatment time	2-30 min
Gas flow rate	5-15 sccm
System pressure	70-120 mTorr
Temperature	28-30 °C
Plasma gas	Ar, O ₂ , N ₂

형의 경우 rotary pump로 반응기의 압력을 30 mTorr로 낮춘 후 반응기 내부의 남아있는 공기 및 수분을 제거하기 위하여 Ar 기체를 5분간 흐르게 한 다음, 기판에 근접해 있는 링을 통하여 단량체인 CHF₃(trifluoromethane, Aldrich Co., 98%)을 분사하고 반응기 압력 90 mTorr에서 플라즈마를 발생시켜, 중합 시간 60분, 단량체 유량 16 sccm, rf-power 160 W의 조건에서 중합을 진행하여 CHF₃ 플라즈마 고분자를 제조하였다. 또한 이렇게 제조된 CHF₃ 플라즈마 고분자의 표면처리 실험은 플라즈마 기체로 아르곤, 산소, 질소(이상 대성산소(주), 순도 99.999%)를 분사하여 반응기 압력 80 mTorr에서 플라즈마를 발생시켜, Table 1에서와 같은 조건으로 24시간안에 rf-플라즈마 반응기에서 CHF₃ 플라즈마 고분자의 표면처리를 수행하였다.

CHF₃ 플라즈마 고분자의 플라즈마 표면개질 특성에 대한 흡습성 실험은 최대 출력 5 mW의 laser radiation source 주사에 의한 static contact angle meter를 사용하여 microsyringe에 의해 5 μ l의 증류수를 채취, 고분자 필름 표면에 주사하여 뒤에 있는 각도계를 읽는 방법으로 5번 이상 반복 측정하여 평균수치로 접촉각을 계산하였다. 또한 접촉각 측정은 rf-plasma 반응기에서 처리실험이 종료된 후 24시간안에 수행하였다. 본 연구에서는 물의 접촉각을 플라즈마 영향에 대한 CHF₃ 플라즈마 고분자 표면의 친수성 개질 척도로 사용하였다.

또한 플라즈마 처리에 의하여 CHF₃ 플라즈마 고분자 표면에 도입된 기능기와 표면 원소 조성비의 확인을 위해 FT-IR ATR(Attenuated Total Reflectance, Shimadzu, 8501)과 XPS(X-ray Photoelectron Spectra, EG Sci., EscaLab 220-IXL)분석을 동시에 수행하였다. FT-IR ATR에서 스펙트럼의 해상도는 4 cm⁻¹, 20 scan으로 기록하여 스펙트럼을 얻었다. ATR 장비의 경우, prism으로 KRS-5[eutectic mixture of thallium bromide and iodide, Tl(BrI)] 결정이 사용되었으며, 빔의 충돌각은 45°로 고정하여 분석하였다. XPS 분석에서 스펙트럼은 AlK α 광전자가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 플라즈마 처리된 CHF₃ 플라즈마 고분자의 물리화학적 표면 분석

3-1-1. FT-IR ATR 분석

플라즈마 중합된 CHF₃의 결합구조를 확인하기 위하여 rf-power 160 W, 처리시간 60분, CHF₃ 유량 16 sccm인 조건에서 제조된 CHF₃ 플라즈마 고분자의 FT-IR ATR(Attenuated Total Reflectance) 흡수 스펙트럼(absorption spectrum) 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 결과에서 처럼 1,220 cm⁻¹ 부근의 CF₂ asymmetric stretching을 포함한 CF₂ 흡수 밴드(absorption band)를 나타내는 1,150-1,250 cm⁻¹ 구간에서 흡수 밴드의 강도를 확인할 수 있다. 일반적으로 플루오르 단량체에 의해 플라즈마 중합된 고분자에서 950-1,250 cm⁻¹ 부근의 밴드 broadening은 CF₂ 흡수 밴드의 높은 가교화를 의미하며, 플루오르 화합물에서 수소에 의한 플루오르에 치환되는 양이 증가함에 따라 가교화의 정도가 증가한다[22]. 따라서 본 연구에서 제조된 CHF₃ 플라즈마 고분

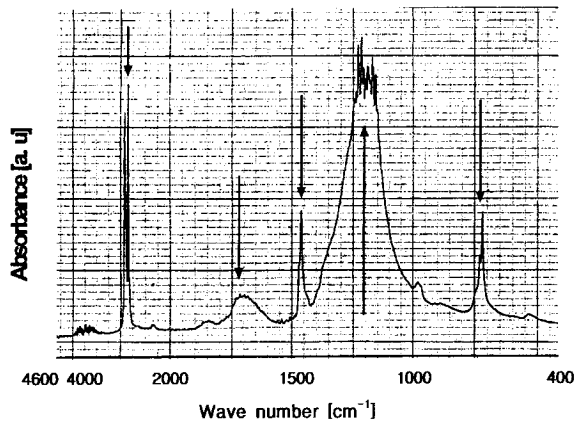


Fig. 2. Typical FT-IR ATR spectra of plasma polymerized CHF_3 on LDPE film (160 W, 60 min, 16 sccm).

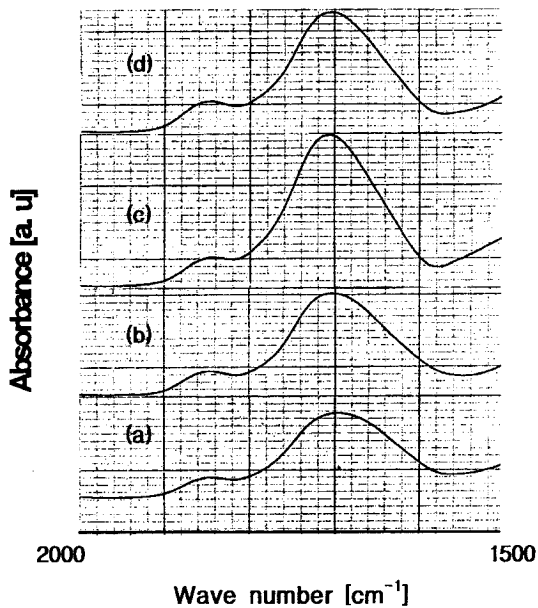


Fig. 3. Typical FT-IR ATR 1,500-2,000 cm^{-1} spectra of the plasma treated plasma polymer of CHF_3 (120 W, 5 min, 10 sccm).
(a) untreated, (b) Ar plasma, (c) N_2 plasma and (d) O_2 plasma.

자의 높은 가교화를 확인할 수 있다. 720 cm^{-1} , $1,460\text{ cm}^{-1}$, $2,600\text{--}2,800\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크(peak)는 본 연구에서 CHF_3 플라즈마 고분자 제조시 FT-IR ATR 측정을 위해 기질로 사용된 LDPE(low density polyethylene) 필름의 흡수 밴드로써 충돌각을 45° 로 고정해 측정된 결과로 나타난 피크들이다.

또한 $1,690\text{--}1,750\text{ cm}^{-1}$ 부근 피크는 C=O 결합 등의 산소 기능성 그룹을 나타내는 것으로서, 이는 단량체인 CHF_3 가 플라즈마 고분자로 중합되면서 표면에 자유라디칼(free radical) 등의 활성종이 존재하여 반응이 종료된 후 대기 중에 존재하는 산소분자와 결합하여 생성된 카복실기(carboxyl), 카보닐기(carbonyl), 알데히드(aldehyde) 그룹 등의 산소 기능기들을 나타낸다[2-5].

Fig. 3은 플라즈마 중합된 CHF_3 에서 Ar, N_2 , O_2 등의 플라즈마 처리에 따른 $1,500\text{--}2,000\text{ cm}^{-1}$ 의 FT-IR ATR 흡수 스펙트럼 분석 결과이다. 그림에서처럼 플라즈마 처리된 CHF_3 플라즈마 고분자의 흡수 스펙트럼은 처리하지 않은 것과 비슷한 흡수 피크를 보이나 카보닐기, 카복실기, 알데히드 그룹 등의 산소 기능기들의 증가에 의하여

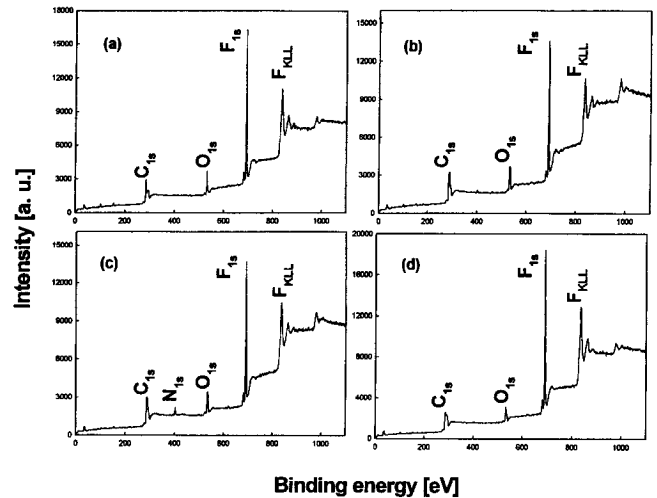


Fig. 4. XPS broad scan spectra of plasma polymer of CHF_3 at different plasma.

(a) untreated, (b) Ar plasma, (c) N_2 plasma, (d) O_2 plasma

나타나는 $1,690\text{--}1,750\text{ cm}^{-1}$ 의 FT-IR ATR 흡수 스펙트럼의 강도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 플라즈마 처리에 의해 CHF_3 플라즈마 고분자의 표면이 더욱 활성화되어 표면에 존재하는 자유 라디칼의 양이 증가하여 대기 중의 산소와 반응하는 양이 더욱 증가함에 따라 나타난 결과로 사료된다.

따라서 본 플라즈마 처리에 의하여 CHF_3 플라즈마 고분자 표면의 산소 기능성 그룹이 증가된 개질 특성을 확인할 수 있다.

3-1-2. XPS(X-ray Photoelectron Spectra) 분석

Fig. 4에 rf-power 120 W, 처리시간 5분, 기체 유량 10 sccm인 조건에서 플라즈마 처리 전후의 CHF_3 플라즈마 고분자의 XPS(X-ray Photoelectron Spectra) broad scan spectrum($0\text{--}1,100\text{ eV}$) 분석 결과를 나타내었다. 그림에서처럼 플라즈마 처리되지 않은 CHF_3 플라즈마 고분자와 Ar, O_2 플라즈마로 표면 처리된 CHF_3 플라즈마 고분자의 경우 탄소, 산소, 플루오르의 표면 존재에 의해 나타나는 XPS broad scan 스펙트럼의 core level 피크들인 288, 692, 837 eV와 Auger 피크인 837 eV가 나타나고 있음을 확인할 수 있다[22]. 그리고 앞서 언급된 FT-IR ATR 분석결과에서와 마찬가지로 본 연구에서 사용된 rf-plasma내에서의 CHF_3 플라즈마 고분자와 플라즈마와의 반응에 의하여 표면에 생성된 자유라디칼(free radical) 등의 활성점이 존재하여 대기 중에 존재하는 산소분자와 반응함으로써 생성된 카복실기(carboxyl), 카보닐기(carbonyl), 알데히드(aldehyde) 그룹 등의 산소 기능기들에 의한 692 eV의 산소원소 피크에 대한 강도차이를 확인할 수 있다. 또한 Fig. 4(c)의 N_2 플라즈마 처리된 CHF_3 플라즈마 고분자의 경우, 질소 원소가 검출되고 있음을 알 수 있다. 질소는 불활성 기체이기 때문에 대기 중에서 플라즈마 표면 반응에 의해 생성된 CHF_3 플라즈마 고분자 표면 활성점과 반응할 수 없다. 따라서 rf-plasma 반응기내에서 N_2 플라즈마 활성종과 CHF_3 플라즈마 고분자 표면반응이 이루어졌다고 할 수 있다.

각 실험변수에 따라 플라즈마 처리된 CHF_3 플라즈마 고분자 표면 원소 조성 결과를 알아보기 위하여 XPS(X-ray Photoelectron Spectra) broad scan spectrum 분석결과에서 C_{1s} , N_{1s} , O_{1s} , F_{1s} 의 피크 강도(intensity)를 적분(integration)하여 얻어진 원소조성 결과를 Table 2에 나타내었다.

결과에서처럼 플라즈마 처리되지 않은 CHF_3 플라즈마 고분자막 표면의 산소 함유량은 8.1%로 나타났으나, 중합된 CHF_3 막을 O_2 , N_2 , Ar 등의 플라즈마로 처리하였을 때 막 표면에 함유된 산소량은 14.8

Table 2. Elemental composition of plasma polymer of CHF₃ at different plasma(120 W, 5 min, 10 sccm)

	Carbon (%)	Fluorine (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)	O/C	Empirical formula
Untreatment	42.6	49.3	8.1	-	0.19	CF _{1.16} O _{0.19}
Ar treatment	43.4	41.7	14.8	-	0.33	CF _{0.96} O _{0.33}
N ₂ treatment	45.3	41.1	12.2	1.4	0.27	CF _{0.91} O _{0.27} N _{0.03}
O ₂ treatment	39.0	50.6	10.4	-	0.28	CF _{1.30} O _{0.28}

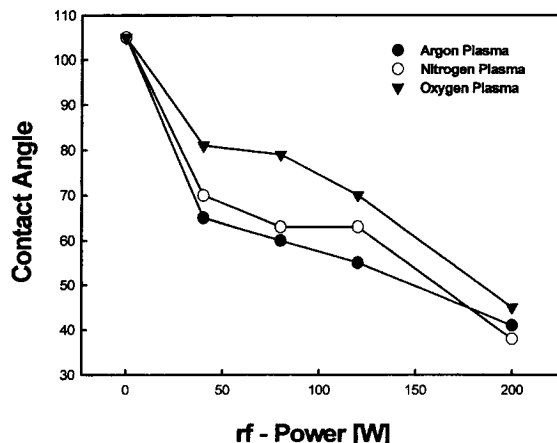
%, 12.2 %, 10.4 %로 나타내고 있다. 이는 FT-IR ATR 분석결과에서와 마찬가지로 플라즈마 처리에 의해 CHF₃ 플라즈마 고분자막의 표면이 더욱 활성화되어 표면 자유 라디칼의 양이 증가하기 때문에 대기 중에 존재하는 산소와 반응하여 나타난 결과라 할 수 있다. 또한 CHF₃ 플라즈마 고분자 표면의 탄소에 대한 산소의 원소 비(O/C)에서도 비처리된 CHF₃ 플라즈마 고분자 표면(0.19)에 비해 O₂(0.28), N₂(0.27), Ar(0.33) 등의 플라즈마 처리에 따라 증가하는 결과를 나타내고 있는데, 이는 고분자 표면에 직접 기능기가 도입되는 반응성 플라즈마인 산소, 질소보다 단지 표면을 활성화시켜 이에 따른 연속 반응을 유도하는 비반응성 플라즈마인 아르곤에 의해 CHF₃ 플라즈마 고분자 표면이 더욱 활성화되어 대기 중 산소와 결합하는 양이 증가함으로 인하여 나타난 결과라 할 수 있다.

또한 N₂ 플라즈마 처리의 경우 질소 원소(1.4 %)가 표면에 검출되었는데 이는 앞서 언급했듯이 rf-plasma 내에서 N₂ 플라즈마와 CHF₃ 플라즈마 고분자 표면과의 반응에 의해 질소 기능기가 생성됨을 의미한다고 할 수 있고[4], O₂ 플라즈마 처리의 경우 비처리된 표면에 비해 표면탄소의 함유량(39 %)이 감소하였음을 알 수 있는데, 이는 O₂ 플라즈마 영향에 의한 탄소 일부가 제거되는 용삭현상(ablation)이 일어남으로 인해 나타난 결과로 사료된다[13].

3-2. CHF₃ 플라즈마 고분자의 플라즈마 처리에 따른 표면 흡습성 변화

3-2-1. rf-Power의 영향

Fig. 5에 기체 유량 10 sccm, 처리시간 5분인 플라즈마 처리조건에서 rf-power의 증가에 따른 CHF₃ 플라즈마 고분자 표면의 물에 대한 정접촉각(static contact angle) 변화를 나타내었다. 그림에서처럼 플라즈마 처리 기체종류에 관계없이 rf-power의 증가에 따라 접촉각이 감소하는 경향이 나타났으며 Ar, N₂, O₂ 플라즈마 처리 순으로 접촉각

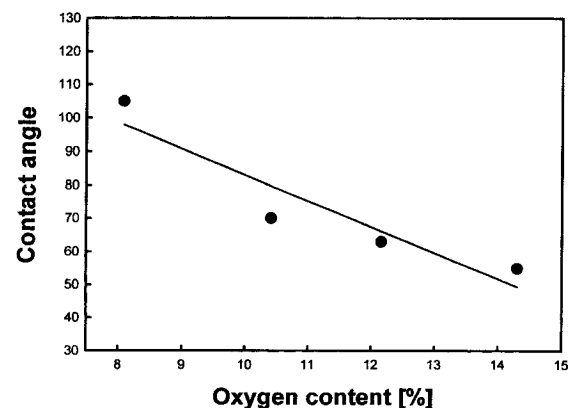
**Fig. 5. rf-Power dependence of contact angle on the plasma polymer of CHF₃(5 min, 10 sccm).**

변화율이 감소하는 것을 알 수 있음과 동시에 소수성인 CHF₃ 플라즈마 고분자(105°)가 플라즈마 처리에 의해 친수성으로 표면개질이 이루어짐을 확인할 수 있다. 일반적으로 rf-power의 증가는 플라즈마내의 활성종의 수를 증가시키고 반응성이 높은 입자들을 활동적하게 하며 이에 대한 결과로 고분자 표면과의 반응 속도를 증가시킨다[13]. 또한 플라즈마 기체 종류에 따른 표면 접촉각 결과는 Wakida[23] 등에 의한 O₂, Ar 플라즈마를 이용한 플루오르게 화합물인 PTFE(polytetrafluoroethylene) 필름의 저온 플라즈마 표면개질 실험결과와도 일치하고 있음이 확인되었다. 앞서 언급하였듯이 Ar 플라즈마는 비반응성 플라즈마로 분류되며 N₂, O₂ 플라즈마와 같이 기능성기가 직접 고분자 표면에 도입되는 반응성 플라즈마와 달리 단지 표면을 활성화시켜 자유 라디칼을 형성하거나 표면을 가교화하는데, 이로 미루어 보아 본 실험에서 제조된 CHF₃ 플라즈마 고분자는 카보닐이나 카복실 같은 극성기가 직접 도입된 N₂, O₂ 플라즈마 처리의 영향보다 표면 활성화에 의한 Ar 플라즈마 처리에서 rf-power의 증가에 따른 접촉각 변화가 크게 나타났다고 할 수 있다. 또한 이러한 결과는 XPS 표면 원소조성 결과에서 표면의 산소 함유량이 비처리된 CHF₃ 플라즈마 고분자, O₂, N₂, Ar 플라즈마 처리된 CHF₃ 플라즈마 고분자 순서로 나타난 것과도 일치하는데, 이는 CHF₃ 플라즈마 표면 처리 후 대기 중 산소와 활성화된 플라즈마 고분자 표면과의 반응이 Ar 플라즈마 처리에서 가장 효과적이었음을 나타낸 결과라 할 수 있다.

또한 Fig. 6의 결과에서 CHF₃ 플라즈마 고분자 표면의 산소 원소 함유량의 증가에 따라 접촉각이 감소하는 경향을 나타내고 있음을 확인할 수 있는데, 이는 앞서 언급된 플라즈마 처리에 의한 표면 활성화 정도가 많을수록 산소와 반응하는 양이 증가하여 표면에 산소 기능기 등의 친수성 그룹 생성이 증가함에 따라 나타난 결과로 볼 수 있다.

3-2-2. 처리시간의 영향

Fig. 7은 기체 유량 10 sccm, rf-power 120 W인 플라즈마 처리조건에서 시간에 따른 CHF₃ 플라즈마 고분자 표면의 물에 대한 접촉각 변화를 나타내었다. rf-power에 대한 경향에서와 달리 플라즈마 처리시간 10분 이상에서는 접촉각이 아르곤 플라즈마 처리보다 질소 플라즈마 처리에서 접촉각이 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 플라즈마 처리는 플라즈마와 고분자 표면 반응, 플라즈마 내의 원자 기체와 기질 표면의 탄소 원자간의 반응을 통해 휘발성 반응 생성물들을 만드는 용삭(ablation) 또는 식각(etching) 공정이 동시에 일어나며 이들 두 공정들간의 균형은 실험 파라미터들에 좌우되며 반응시간에 따라 정상상태에 도달한다[13]. 따라서 본 연구 결과에서 처리시간이 증가함에 따라 Ar 플라즈마 처리는 CHF₃ 플라즈

**Fig. 6. Effect of oxygen content on contact angle of the plasma polymerized CHF₃(120 W, 5 min, 10 sccm).**

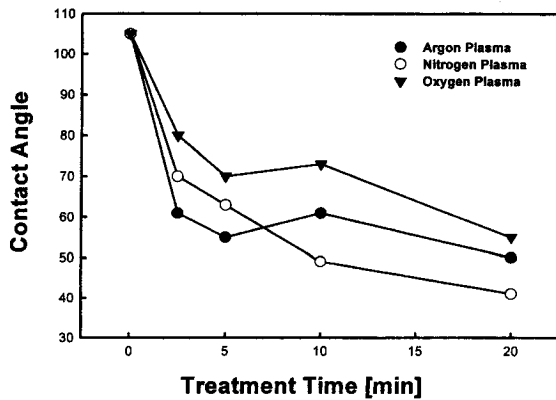


Fig. 7. Treatment time dependence of the contact angle on the plasma polymer of CHF_3 (120 W, 10 sccm).

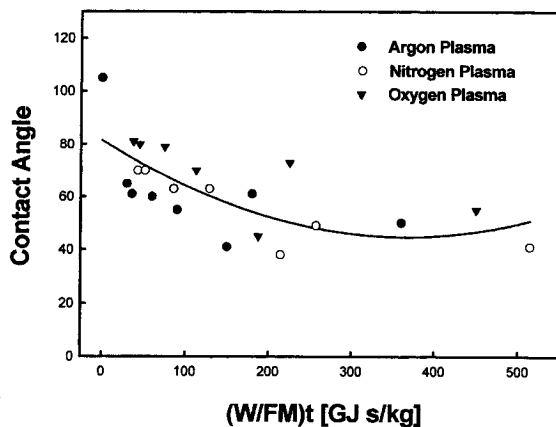


Fig. 8. (W/FM)t dependence of the contact angle on the plasma polymer of CHF_3 .

마 고분자 표면과 플라즈마와의 표면반응이 과도하게 일어남으로 인한 degradation 현상이 발생되고, N_2 플라즈마 처리는 계속되는 표면 기능기의 도입으로 인하여 접촉각이 더욱 감소하였다고 할 수 있다.

3-2-3. 복합 매개변수 [(W/FM)t]의 영향

Fig. 8은 플라즈마 표면개질 공정에 있어서 기체 단위 질량당 전체 에너지 유입량을 나타내는 복합 매개변수(composite parameter)인 [(W/FM)t]에 따른 CHF_3 플라즈마 고분자 표면에서의 접촉각 변화를 총괄적으로 나타낸 결과이다. 여기서 W, F, M, t는 각각 rf-power, 기체의 유량, 기체의 분자량, 처리시간을 나타낸다. 그림에서처럼 본 연구에서 사용된 Ar, O_2 , N_2 플라즈마에 관계없이 복합 매개변수인 [(W/FM)t]의 증가에 따라 접촉각이 선형적으로 감소하다가 350(GJ/s/kg) 부근을 정점으로 약간 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있는데, 이러한 경향은 [(W/FM)t]가 300(GJ/s/kg) 이전에는 표면반응이 주로 일어나고 [(W/FM)t]가 400(GJ/s/kg) 이후에는 식각이나 degradation 등의 용삭 공정이 주도적으로 일어남으로 인해 나타난 현상으로 설명될 수 있다. 결과적으로 본 연구에서 사용된 플라즈마와 CHF_3 플라즈마 고분자 표면과의 반응에 의해 유입에너지의 대부분이 소모되어 고분자 표면이 개질되었음을 알 수 있음과 동시에 rf-plasma 반응기에 의해 고분자 표면의 흡습성(wettability)이 증가하여 친수성 표면으로 전환되었음을 확인할 수 있고, 복합 매개변수인 [(W/FM)t]가 300-400(GJ/s/kg) 부근에서 가장 효과적인 CHF_3 플라즈마 고분자의 친수성 플라즈마 표면개질 반응이 이루어짐을 확인할 수 있다.

4. 결 론

rf-플라즈마 반응기를 이용하여 CHF_3 플라즈마 고분자를 제조하고 각 실험 변수에 따른 플라즈마 표면개질을 수행한 결과로부터 물리·화학적 특성변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 대기 중 산소와 플라즈마 처리에 의해 활성화된 CHF_3 플라즈마 고분자 표면과의 반응으로 생성된 카복실, 카보닐 등의 산소 기능성 그룹 등의 증가로 CHF_3 플라즈마 고분자 표면 산소 함유량과 O/C 비가 증가함을 확인할 수 있었으며, 비반응성 플라즈마인 Ar 처리가 CHF_3 플라즈마 고분자 표면에 가장 큰 표면 산소 함유량과 O/C 비 증가율을 나타내었다. 또한 rf-power와 처리시간의 영향에서, 플라즈마 처리에 의한 CHF_3 플라즈마 고분자 표면의 극성 기능기 도입으로 고분자 표면의 흡습성이 증가하여 소수성에서 친수성으로 전환이 확인되었고, CHF_3 플라즈마 고분자 표면에서 산소 함유량의 증가에 따라 접촉각이 선형적으로 감소하였으며, 복합매개 변수인 [(W/FM)t]가 300-400(GJ/s/kg) 부근에서 가장 효과적인 친수성 표면개질 반응이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 단국대학교 연구비에 의해 수행된 연구결과이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Inagaki, N., Tasaka, S. and Kawai, H.: *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2001(1995).
2. Nihlstrand, A., Hjertberg, T. and Johansson, K.: *Polymer*, **38**, 1557 (1997).
3. Inagaki, N., Tasaka, S., Kawai, H. and Yamada, Y.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 831(1997).
4. Marchant, R. E., Chou, C. J. and Khoo, C.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **42**, 125(1988).
5. Kita, H., Inada, T., Tanaka, K. and Okamoto, K.: *J. Mem. Sci.*, **87**, 703(1994).
6. Borisov, S., Khotimsky, V. S., Rebrov, A. I., Rykov, S. V., Slovetzky, D. I. and Pashunin, Y. M.: *J. Mem. Sci.*, **125**, 319(1997).
7. Kawagami, M., Yamashita, Y., Iwamoto, M. and Kagawa, S.: *J. Mem. Sci.*, **19**, 249(1984).
8. Mohr, J. M., Paul, D. R., Mlsna, T. E. and Lagow, R. J.: *J. Mem. Sci.*, **55**, 131(1991).
9. Walker, M., Baumgartner, K.-M., Ruckh, M., Kaiser, M., Schock, H. W. and Rauchle, E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 717(1997).
10. Lin, X., Xiao, J., Yu, Y., Chen, J., Zheng, G. and Xu, J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 231(1993).
11. Cho, D. L. and Yasuda, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 233(1988).
12. Schreiber, H. P., Wertheimer, M. R. and Wrobel, A. M.: *Thin Solid Films*, **84**, 487(1980).
13. Yasuda, H.: "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, FL, 1985.
14. Kramer, P. W., Yeh, Y. S. and Yasuda, M.: *J. Mem. Sci.*, **46**, 1 (1989).
15. Cho, D. L., Claesson, P. M., Golander, C.-G. and Johansson, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1373(1990).
16. Golander, C.-G., Rutland, M. W., Cho, D. L., Johansson, A., Ringblom, H., Johansson, S. and Yasuda, H. K.: *J. Appl. Polym. Sci.*,

- 49, 39(1993).
17. Sakata, J. and Yamamoto, M.: *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **42**, 339(1988).
18. Nomura, H., Kramer P. W. and Yasuda, H.: *Thin Solid Films*, **118**, 187(1984).
19. Wang, H. Z., Rembold, M. W. and Wang, J. Q.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 701(1993).
20. Occhiello, E., Morra, M., Morini, G., Garbassi, F. and Humphrey, P.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 551(1991).
21. Park, S. H. and Kim, S.-D.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 243(1997)
22. Doucoure, A., Guizard, C., Durand, J., Berjoan, R. and Cot, L.: *J. Mem. Sci.*, **117**, 143(1996).
23. Jie-Rong, C. and Wakida, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1733(1997).