

유도 결합형 저온 플라즈마 처리에 따른 폴리카보네이트 표면 특성 변화

원동수 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과
200-701 강원도 춘천시 강원대학길 1
(2010년 1월 29일 접수, 2010년 3월 6일 채택)

Influence of Inductively Coupled Plasma on Surface Properties of Polycarbonate

Dong Su Won and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 192-1 Hyoja-dong, Chuncheon-si, Gangwon-do 200-701, Korea
(Received 29 January 2010; accepted 6 March 2010)

요 약

유도 결합 저온 플라즈마를 사용하여 폴리카보네이트 시료를 처리한 후 표면 특성 변화를 분석하였다. 표면 거칠기는 플라즈마 공정조건에 상관없이 표면 처리 후에 모두 증가하였으나, 산소 분위기에서 플라즈마 처리했을 때 가장 크게 증가하였다. 표면의 화학 결합 분석에서 플라즈마 처리 전 시료의 산소 함량이 산소 플라즈마 처리 후에 43% 증가하여 표면에 친수성 극성기의 형성이 촉진되었다. 공정 변수 중, 처리 시간에 따른 접촉각 변화는 산소 분위기에서 가장 낮은 접촉각 9.17°을 얻을 수 있었고, 방전 전력의 증가는 같은 처리 시간에서 빠르게 접촉각의 감소를 보여 플라즈마 표면처리 시간을 단축시키는 효과를 주었다. 그러나 방전기체 유량의 증가에 대한 접촉각 변화에 대한 영향성이 크지 않았다.

Abstract – Inductively coupled low temperature plasmas with oxygen, argon, mixture of oxygen and argon, and nitrogen have been used to modify polycarbonate(PC) films at the various process conditions. All plasma treatments generally had a tendency to increase the surface roughness of PC regardless of process conditions. The treatment of oxygen plasma showed the highest value in the surface roughness and mostly enhanced the generation of oxygen containing polar groups as much as 43% in comparison of untreated PC. The contact angle of untreated PC decreased from 82.31° to the lowest value of 9.17° after oxygen plasma treatment. The increase of RF delivered power had an effect on the rapid reduction of contact angle, but gas flow rates did not effect to reduce contact angles so much.

Key words: Polycarbonate, Inductively Coupled Plasma, Surface Modification, Contact angle, Surface Roughness

1. 서 론

폴리카보네이트(Polycarbonate, PC)는 우수한 투명성과 내 충격성, 양호한 내구성의 특성을 가지고 있으나, 표면의 낮은 표면에너지에 의한 낮은 접착력 때문에 기판 위의 여러 기능성 박막 층 형성의 어려움과 이들 박막 층이 쉽게 박리가 일어나는 문제점을 가지고 있어, 고부가 가치의 응용성과 기능성을 확대하는데 상당한 제약이 있다 [1-3].

낮은 표면에너지를 갖는 고분자 재료의 표면 기능성 향상을 위하여 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 플라즈마 표면처리, 표면 박막코팅 및 커플링제 처리, U.V 처리등과 같은 여러 가지 표면처리방법에 대한 연구가 이루어져 왔다[4-7]. 이러한 고분자 소재 표면 물성을 개선하는 방법들 중에 고분자 모재의 기본 물

성에는 영향을 주지 않고 표면 특성을 변화시키는 방법으로 플라즈마 표면처리 기술을 들 수 있는데, 이 방법은 기체물질의 물성에는 영향 없이 특성 변화가 표면 층에 국한되어 균일하게 일어나므로 처리된 표면을 안정하게 다룰 수 있음과 동시에 저온에서 안정한 모든 물질을 처리할 수 있어 표면처리의 폭 넓은 장점을 지니고 있다[8-11]. 현재 플라즈마 공정 기술은 재료의 기능성 부여, 표면 개질을 위한 기능성 박막 증착 등에 적용하는 많은 연구들이 활발히 진행되고 있으며, 고분자 표면처리 가공에서 에너지 절약특성을 갖는 무공해 건식 공정으로 각광 받고 있는 첨단 가공기술이다[12-14].

본 연구에서는 유도 결합형 저온 플라즈마 장치에서 산소, 아르곤, 산소와 아르곤의 혼합 기체, 질소를 사용하여 플라즈마 표면처리를 했을 때 폴리카보네이트 표면 특성 변화를 분석하였다. 처리된 폴리카보네이트 시편에는 탈이온수와의 접촉각 변화, 표면 거칠기(AFM) 및 형상 변화를 관찰하고, 시료 표면의 화학 결합 상태를 분석하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wglee@kangwon.ac.kr

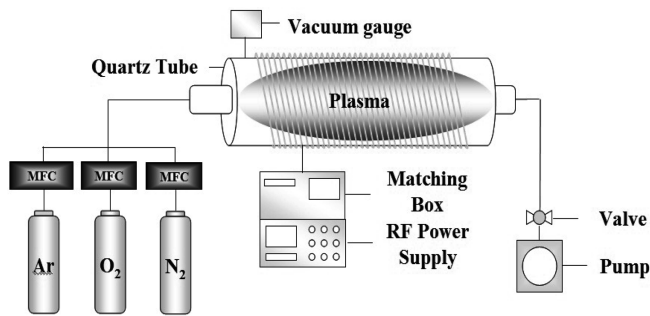


Fig. 1. Schematic diagram of inductively coupled plasma system.

2. 실험

1 mm 두께의 폴리카보네이트 평판을 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단한 다음 표면 개질 공정 중에 영향을 줄 수 있는 유기물이나 이물질 등을 제거하기 위해서 증류수와 에틸알코올을 담은 초음파 세척장치에서 10분간 처리 후 질소를 분사하여 건조시켰다. 저온 플라즈마 장치 구성은 Fig. 1과 같이 구성되었다. 플라즈마 발생은 외경 65 mm, 길이 555 mm, 두께 3 mm의 수평 석영관에 코일을 감아 RF를 인가하는 유도 결합형 플라즈마(inductively couple plasma) 방식을 사용하였다. 방전 기체로는 산소, 아르곤, 산소와 아르곤의 혼합기체, 질소를 사용하였으며, 방전전력은 50~200 W 범위에서 변화시키고, 방전 압력을 400 mTorr로 고정하였다. 방전 기체의 유량은 20~60 sccm 범위로 주입하였으며 처리시간은 조건에 따라 변경하였다.

여러 가지 공정 조건에서 플라즈마 처리 후에 접촉각을 통한 폴리카보네이트의 표면특성 변화를 분석하기 위하여 접촉각 측정기 SEO 300A(60%의 상대습도, 20°C)로 탈이온수 0.025 ml 물방울을 이용하여 표면 접촉각을 측정하였다. 플라즈마 처리 전 후의 폴리카보네이트의 표면 화학결합 성질의 변화를 측정하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, MultiLab 2000)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 플라즈마 처리에 따른 표면 거칠기 및 화학 결합 특성 변화

플라즈마 처리에 따른 표면 거칠기의 변화를 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 공정 조건은 산소, 아르곤, 산소와 아르곤 혼합기체, 질소를 방전기체로 이용하고 방전 전력은 150 W로 유지하고 각각의 방전 기체 유량을 40 sccm, 압력을 400 mTorr로 고정한 후에 처리 시간을 2분씩 증가시키며 폴리카보네이트 시편을 처리한 후 각각의 시편의 표면 거칠기를 측정하였다. 산소와 아르곤 혼합 기체인 경우 각각의 부피 비율을 1대1로 하였다. 플라즈마 처리 전 폴리카보네이트의 표면 거칠기 값은 0.933 nm 값을 나타냈지만 산소, 산소와 아르곤의 혼합기체, 아르곤, 질소 플라즈마에서 2분간 처리 후에 각각 4.069, 2.527, 3.054, 2.130 nm로 증가하였으며 처리 시간에 따라 거칠기가 단조 증가하는 경향을 나타내었다. 방전기체 종류에 따른 표면 거칠기 변화 효과 분석에서는 산소 분위기에서 처리했을 때 표면 거칠기가 가장 크게 변화함을 알 수 있었는데, 일반적으로 방전 기체를 산소로 사용하였을 때 주로 탄소와 수소원자로 구성된 고분자 재료에 대한 표면에서의 화학적 식각(etching)과 용발(ablation)현상

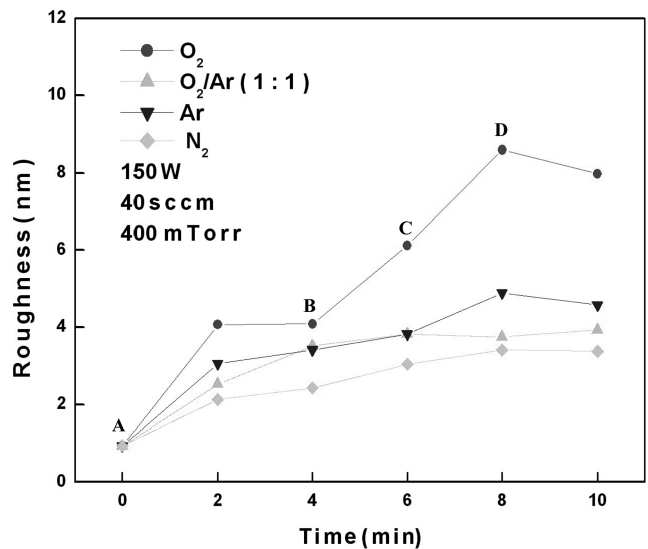
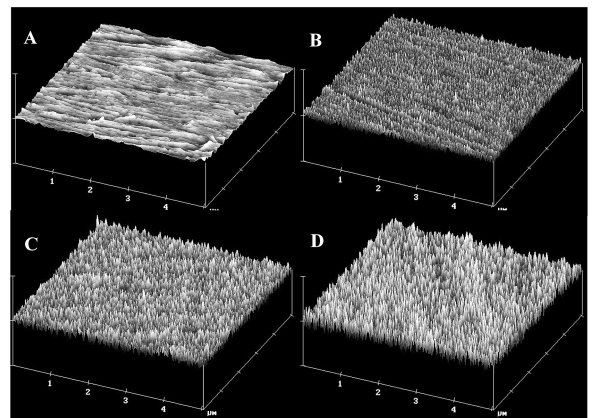


Fig. 2. Variation of surface roughness (RMS) of polycarbonate treated by inductively coupled plasma according to the process time. Upper figure shows the AFM images of polycarbonate specimens, which were treated by oxygen plasmas and labeled in the lower figure.

이 가장 잘 일어날 수 있기 때문이다[15]. 다만 산소와 아르곤의 혼합 기체의 경우 표면 거칠기 변화가 아르곤 분위기와 비슷한 결과를 보여 주는 것은 혼합 기체 상태에서는 아르곤의 이온 충돌 효과와 산소의 식각 효과가 엇 비슷한 상태를 유지하는 것을 보여주는 것으로 해석할 수 있다. 아르곤과 질소의 비교에서는 아르곤 플라즈마에서 표면 거칠기가 더 커짐을 보였다. 이것은 아르곤과 질소의 분자량 차이에 의해 아르곤의 경우가 플라즈마 내에 형성된 이온이 폴리카보네이트 표면에 보다 세게 충돌하는 효과를 갖기 때문에 표면 거칠기가 더 증가하는 것으로 해석된다.

폴리카보네이트 표면 처리에서 산소와 아르곤 플라즈마를 사용하여 플라즈마 표면처리된 폴리카보네이트 시료 표면의 화학적 결합 형태를 XPS로 분석해 Fig. 3에 나타내었다. 플라즈마 처리 전의 폴리카보네이트 시료 보다 플라즈마 처리 후 폴리카보네이트 시료에서의 O1s peak이 높게 나타났으며 C1s peak은 감소함을 확인하였다.

PC의 특징적 기능기인 O-(C=O)-O 특성의 O1s peak[3]들을 확인할 수 있는데, 플라즈마 표면처리를 할 경우 C=O의 이중결합을 나타내는 532.9 eV peak 증가하고 C-O의 단일 결합을 나타내는 534.3 eV peak는 감소함을 알 수 있었다. 이는, 탄소와 산소원자간의

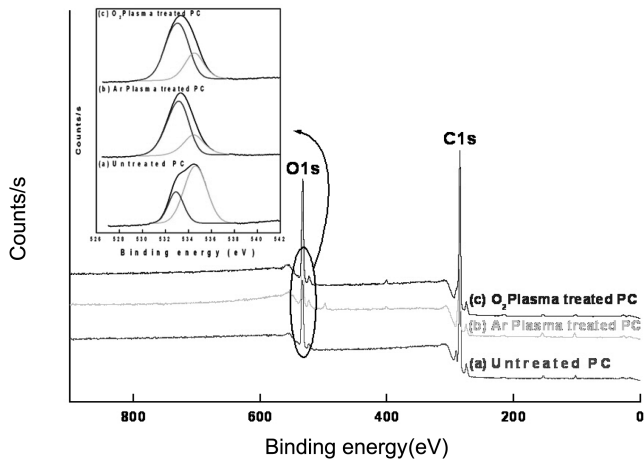


Fig. 3. XPS analysis for polycarbonate films treated by oxygen and argon plasma.

단일 결합이 끊어지고, 끊어진 반응기들이 새로운 산소와의 결합으로 판단된다. 또한, 플라즈마 표면처리 전 후의 산소함량을 O1s/C1s의 비로 계산하여 비교 했을 때, 산소 함량은 산소 분위기에서 27.06%, 아르곤 분위기에서 24.26%를 나타내었으며 플라즈마 처리 전 폴리 카보네이트 시료 표면에서의 산소함량 18.93%보다 증가함을 보인다. 특히, 산소 분위기에서 플라즈마 처리를 할 경우 표면의 산소 경우 함량이 상대적으로 높았으며, 플라즈마 처리에 의해 절단된 고리들이 산소와 결합하여, 폴리카보네이트 표면에 극성 작용기가 상대적으로 많이 생성되었음을 알 수 있었다.

3-2. 공정 조건에 따른 접촉각 변화

플라즈마 처리 시간에 따른 접촉각 변화를 방전 기체 별로 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 공정 조건은 Fig. 2와 동일한 상태에서 실시 하였다. 폴리카보네이트의 처리 전 접촉각은 82.31°의 높은 소수성의 성질을 나타내었지만, 플라즈마 처리 2분 후 산소, 아르곤, 산소와 아르곤의 혼합 기체 및 질소 분위기에서의 접촉각은 각각 12.64°, 17.21°, 16.48°, 21.69°로 감소함을 알 수 있었다. 플라즈마 처리 시간

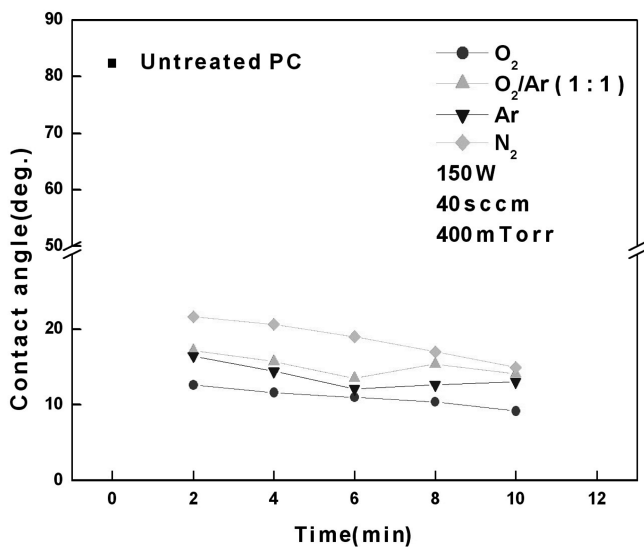


Fig. 4. Contact angle of de-ionized water on polycarbonate film after plasma treatment with process time.

이 증가할수록 점차적으로 접촉각이 감소하는 경향을 보였으며, 10 분 후 각각의 방전기체로 처리한 후의 접촉각은 9.17°, 14.13°, 13.04°, 14.96°로 모두 감소하였다. 또한, 방전기체의 종류에 따라 산소, 아르곤, 산소와 아르곤의 혼합 기체, 질소 순으로 낮은 접촉각을 나타내었다. 일반적으로 산소와 아르곤의 혼합 기체로 플라즈마 처리 인 경우 아르곤 플라즈마 처리보다 다소 큰 접촉각을 나타내었다. 접촉각 감소의 차이는 표면에 형성된 친수성 작용기에 의한 것으로 볼 수 있는데, 친수성기 형성은 크게 두 과정으로 나누어 생각할 수 있다. 첫 번째는 고분자 표면에 에너지를 가진 플라즈마 처리에 의한 고분자의 연결고리나 말단기가 절단되어 불안정한 상태의 고리나 branch가 형성되는 과정이며, 두 번째는 불안정한 상태의 고분자들이 반응성 기체인 산소와 반응하여 친수성 작용기를 형성하는 과정이다[16]. 본 실험 결과 산소 외 기체로 처리했을 때 고분자의 연결 고리만 절단하는 반면 산소가스로 처리한 경우에는 고분자에 절단된 고리들과 반응하여, 산소와의 결합 가능성을 증가하여 많은 친수성기를 형성했기 때문에 가장 낮은 접촉각을 나타내었다. Fig. 2의 결과와 비교했을 때, 접촉각의 감소는 표면 거칠기의 증가와 밀접한 연관성을 가지고 있음을 확인하였고[17], Fig. 3의 결과를 통해 플라즈마 처리 시 표면 극성 작용기 생성으로 접촉각의 감소하는 현상을 알 수 있었다.

Fig. 5는 플라즈마 방전 전력에 따른 접촉각의 변화를 나타낸다. 공정 조건은 산소, 산소와 아르곤의 혼합 기체, 아르곤, 질소를 이용하여 방전 기체 유량, 압력 및 처리 시간을 40 sccm, 400 mTorr, 20 sec로 유지하였으며 방전 전력을 50~200 W까지 50W씩 증가시키며 플라즈마 처리를 하였다. 방전 전력의 증가에 따라 폴리카보네이트의 표면 접촉각은 감소하는 경향을 보이고 있으며, Fig. 2의 결과와 같이 산소, 아르곤, 산소와 아르곤의 혼합기체 및 질소 분위기 순으로 접촉각이 감소하였다. 방전 전력의 증가할수록 플라즈마 내에서 폴리 카보네이트 표면에 친수성기 생성에 영향을 미치는 극성 작용기를 생성시키는 화학종들의 반응성이 높아지기 때문에 폴리카보네이트 표면 개질 시 처리 시간을 단축시키는 효과를 볼 수 있었다.

플라즈마 처리 시 방전 기체의 유량이 접촉각에 미치는 영향을

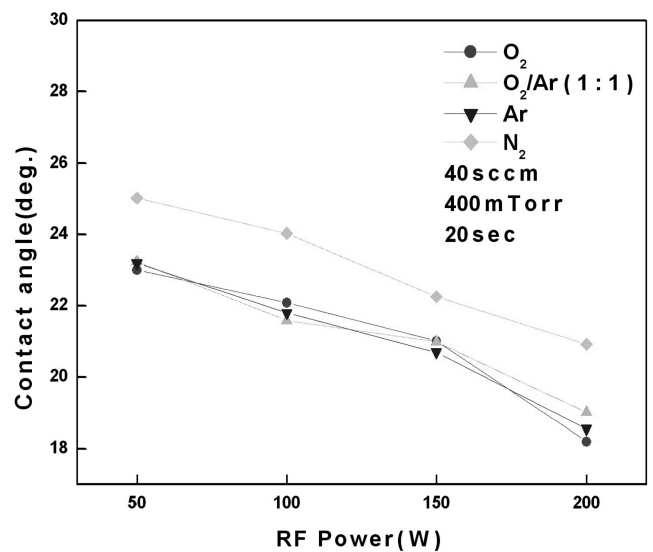


Fig. 5. Contact angle of de-ionized water on polycarbonate film after plasma treatment with delivered RF power.

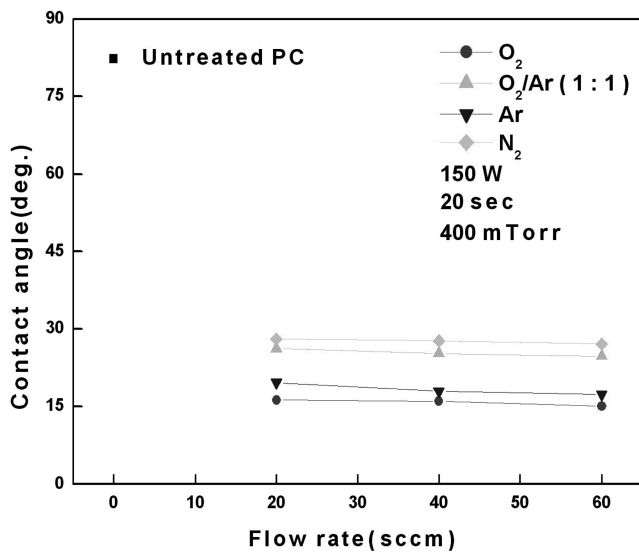


Fig. 6. Contact angle of de-ionized water on polycarbonate film after plasma treatment with gas flow rate.

Fig. 6에 나타내었다. 공정 조건은 방전 전력 150 W 고정하고 방전 기체 유량을 20~60 sccm까지 20 sccm 증가시킨 것을 제외하면 Fig. 5와 동일하게 하였다. 방전 유량이 20 sccm일 때 다양한 가스 분위기에서 접촉각은 전체적으로 감소하였지만, 산소, 산소와 아르곤의 혼합 기체, 아르곤, 질소 분위기에서 유량이 증가할수록 접촉각은 크게 변화가 없어 본 연구에서는 방전 기체의 유량 증가는 폴리카보네이트 표면의 접촉각 변화에 다른 공정 변수에 비하여 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

4. 결 론

산소, 산소와 아르곤의 혼합기체, 아르곤, 질소 분위기에서 유도 결합형 저온 플라즈마 처리에 따른 폴리카보네이트의 표면 거칠기는 플라즈마 처리 전에 비하여 일반적으로 증가하는 특성을 보였으며, 특히 산소 플라즈마로 처리 할 경우 표면 거칠기의 증가 정도가 가장 컸다. 산소 플라즈마 처리 후 폴리카보네이트 표면의 화학 결합 분석에서 처리 전 18.93% 산소함량이 처리 후 27.06%으로 증가하여 친수성 극성기가 생성됨을 확인하였다. 초기 폴리카보네이트의 접촉각인 82.31°은 여러 공정조건의 플라즈마 처리로 탈이온수의 접촉각이 모두 감소한 결과를 보였으며, 특히 산소 분위기에서 가장 낮은 접촉각 9.17°를 얻을 수 있었다. 접촉각 감소는 표면 거칠기 증가와 극성 작용기 생성에 밀접한 관계가 있음을 확인하였다. 방전 전력의 증가는 극성 작용기에 영향을 미치는 화학종들의 반응이 높아져 접촉각의 감소를 가져왔으며, 플라즈마 처리 시간을 단축시키는 효과를 볼 수 있었지만, 방전기체의 유량에 증가 시 접촉각 변화에 대한 영향성이 크지 않았다.

참고문헌

- Kim, J. T. and Lee, D. C., "A Study of the Surface Modification of Polyimide Film by Ion Implantation," *J. KIEEME*, **11**(4), 293-297(1998).
- Han, S. H., Lee, Y. H., Kim, H. D. and Kim, G. H., "Polymer Surface Modification by Plasma Source Ion Implantation," *Surf. Coat. Technol.*, **93**(2), 261-264(1997).
- Kang, S. M., Yoon, S. G., Jung, W. S. and Yoon, D. H., "The Plasma Modification of Polycarbonate and Polyethersulphone Substrates for Ta₂O₅ Thin Film Deposition," *J. Korea Ceram. Soc.*, **43**(1), 38-41(2006).
- Kim, Y. H. and Wool, R. P., "A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface," *Macromolecules*, **16**(7), 1115-1120(1983).
- Jia, W. and Chen, X., "Effect of Polymer Filler interaction on PTC Behaviors of LDPE/EPDM Blends Filled with Carbon Blacks," *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**(10), 1885-1890(1997).
- Papirer, E. and Wu, D. Y., "Study of the Behavior and Conformation of Linear Hydrocarbon Chains Grafted on the Surface of Carbon Black," *Carbon*, **28**(2-3), 393-399(1990).
- Park, S. J. and Kim, J. S., "Modifications Produced by Electrochemical Treatments on Carbon Blacks: Microstructures and Mechanical Interfacial Properties," *Carbon*, **39**(13), 2011-2016(2001).
- Kang, E. T., Tan, K. L., Kato, K., Uyama, Y. and Ikada, Y., "Surface Modification and Functionalization of Polytetrafluoroethylene Films," *Macromolecules*, **29**(21), 6872-6879(1996).
- Nihlstrand, A., Hjertberg, T. and Johansson, K., "Plasma Treatment of Polyolefins: Influence of Material Composition: 1. Bulk and Surface Characterization," *Polymer*, **38**(14), 3581-3589(1997).
- Chen, J. R. and Wakida, T., "Studies on the Surface Free Energy and Surface Structure of PTFE Film Treated with Low Temperature Plasma," *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**(13), 1733-1739(1997).
- Good, R. J., "Contact Angle, Wetting, and Adhesion : A Critical Review," *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**(12), 1269-1302(1992).
- Roth, J. R., *Industrial Plasma Engineering, 1: Principles*, Institute of Physics, London, (2001).
- Roth, J. R., *Industrial Plasma Engineering, 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing*, Institute of Physics, London, (2001).
- Khler, M., *Etching in Microsystem Technology*, Wiley-VCH, Weinheim(1999).
- Yasuda, H., "Plasma Polymerization," Academic Press, Orlando, FL(1985).
- Lee, J. S., Sin, H. S., Seok, J. W., Jang, G. W. and Beag, Y. H., "Surface Modification of Polystyrene (PS) by Atmospheric Pressure Plasma," *J. Korea Vac. Soc.*, **18**(1), 1-8(2009).
- Bae, K. S., Eom, J. S., Lee, I. S., Kim, S. H., Ko, Y. B. and Kim, D. W., "Adhesion of Cu on Polycarbonate with the Condition of Surface Modification and DC-Bias Sputtering Deposition," *J. Korea Inst. Surf. Eng.*, **37**(1), 5-12(2004).