

XPS와 표면전위감쇠 통한 PET 필름의 표면분석

임경범¹, 유도현², 이봉주³, 이백수⁴, 이상희⁵, 신태현⁶, 신백균⁷, 이덕철⁸
¹인하대학교, ²안산공과대학, ³특허청, ⁴동해대학교, ⁵유한대학

Surface analysis of PET films by XPS and surface potential decay

K.B. Lim¹, D.H. You², B.J. Lee³, B.S. Lee⁴, S.H. Lee⁵, T.H. Shin⁶, P.K. Shin⁷, D.C. Lee⁸
¹Inha Univ., ²Ansan Tech. Coll., ³KIPO, ⁴Donghae Univ., ⁵Yuhan Coll.

Abstract - In this study, the surface properties of PET film were analyzed after plasma surface treatment. After plasma treatment of surface roughness and XPS were evaluated to analyze the chemical property, while the surface potential decay and surface resistivity was measured to analyze the electrical characteristic. When plasma discharge treatment was conducted for less than 10 minutes, the electrical insulating property was found to be improved through evaporation of low molecular weight materials and cleaning of surface. However, when the treatment was conducted for more than 10 minutes, the insulating property was decreased due to excessive discharge energy. Analysis of chemical characteristics showed that 10-minute treatment resulted in increase of C-O and O=C-O. However, when treated for more than 10 minutes, they were relatively decreased.

1. 서 론

산업의 고도화와 다양화 추세로 인한 전력수요의 증가로 인하여 이러한 유기고분자 재료의 용도와 수요가 매년 급증하고 있다. 이들 고분자 재료 중 poly(ethylene terephthalate, PET) 필름은 절연성, 물리적, 화학적인 우수성과 기계적 특성을 지님으로써 자기테이프, 사진필름, 전기·전자용, 기어휠 등 구조용에 이르기까지 다양하게 사용되고 있으며, 전기·전자용으로는 콘덴서, 모터절연, 전선절연, PCB 회로기판 등에 많이 사용되고 있다.

고분자 표면에 관한 연구도 오래 전부터 여러 분야에서 다양한 형태로 이루어져 왔으나 고분자 표면은 내부와는 다른 결합형태 및 이중매체와의 상호작용으로 인하여 표면에너지에 따른 안정화도 및 화학구조 뿐만 아니라, 표면과 접하는 매체를 고려한 전반적 특성이 내부의 성질과는 전혀 다르게 취급된다. 이로 인하여 표면이 어떠한 환경에 노출되는가가 오히려 어떠한 내부적 성질을 갖는가 보다 훨씬 중요하게 고려되고, 한정적으로 표면을 제3의 영역으로 설정한 다양한 연구 및 응용이 이루어지고 있다. 특히, 고분자 절연재료의 표면분해 및 개질에 대한 표면연구는 표면의 전기적 특성변화 등을 포함하는 다양한 검토가 체계적으로 필요하며 전기절연 계층에서의 고분자 표면연구는 특히 한계치를 극복할 새로운 분석방법이 절실히 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 PET 필름의 장시간 사용에 따른 성능에 영향을 미치는 여러 환경요인 중 플라즈마 환경에서의 표면특성 변화를 조사하여 기기의 수명관리 및 열화양상을 파악하기 위하여 모의 열화된 PET 필름의 표면을 EDX 및 XPS 분석을 통한 화학적 변화 특성과 표면전위감쇠 특성 분석을 통한 전기적 특성을 상호비교하여 플라즈마 처리에 따른 PET 필름의 표면변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료의 처리 및 측정

본 실험은 플라즈마 환경하에서의 특성변화를 조사하기 위하여 PET 필름(SK, SR55 두께 250 μm)을 직경 100 mm로 일정하게 절단한 후 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액으로 세척 후 진공 건조 처리한 후, 플라즈마 처리한다.

시료의 플라즈마 처리는 60 Hz의 220 V의 교류 전원을 사용하고, 리액터 유입 반응가스로 건조공기를 분당 25 ml/min로 주입하였고, 방전시 반응기 내부의 압력은 0.7 torr, 방전전류 10 mA의 플라즈마를 발생시킨다. 처리 시간은 5분, 10분, 15분, 20분으로 설정하여 처리시간의 변화에 따른 특성변화를 측정하였다.

플라즈마 처리에 따른 시료의 분석은 EDX, X-선광전자분광법(XPS)을 이용한 표면의 화학적 특성 분석과 표면전위감쇠측정을 통한 전기적 특성변화를 분석하였다.

처리에 따른 시료표면은 EDX(Energy Dispersive X-ray)를 이용한 C, O성분에 대한 정량분석과 X-선광전자분광법(XPS, Vacuum Science Workshop 영국, ARIESARSC 10MCD 150)을 이용하여 표면의 화학적 성분변화를 분석하였다. X선 source는 Al-Kα선을 이용하고, X선 출력은 15 kV, 진공도는 10⁻¹⁰ torr 이하에서 시료 표면의 화학적 변화를 조사하였다. 또한 시료의 전기적 특성변화를 분석하기 위해 코로나 대전장치를 이용한 시료 표면의 전하축적 및 전하감쇠속도 측정을 통해 열화의 정도를 코로나 대전장치를 이용하여 코로나 대전전극과 그리드전극과의 거리는 45[mm], 그리드전극과 시료표면의 거리는 5[mm]로 설정한 후, 전하주입은 코로나 대전전압(Vc) 10[kV], 그리드전압(Vg) 1[kV], 대전 시간(tc) 1[min]으로 각각 설정하여 시료표면에 정극성 전하를 주입하였고, 대전 종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 간격을 5[mm]로 유지시킨 후 표면전위의 감쇠특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 EDX 및 XPS 분석

플라즈마 처리에 따른 표면의 화학적 특성을 EDX 및 XPS 측정을 통해 분석하였다.

플라즈마 처리된 시료의 EDX 측정에 의한 정량적 분석 결과를 그림 1에 나타낸다. 처리시간이 증가되면서 표면에 C성분과 O성분의 상대적인 Weight Rate [%]와 Atomic Rate [%]로부터 플라즈마 처리 시간 10분까지는 C성분의 함유비율이 점차 감소하고, O성분의 함유비율은 증가하다 처리시간 10분 이후부터는 C성분은 증가하고, O성분은 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 시료가 플라즈마 처리됨으로써 전자친화력이 큰 산소를 포함하는 친수적 극성기가 표면에 증가하여 O성분의 함유비율이 상대적으로 C성분의 함유비율보다 증가하였고, 10분 이후 처리시간에서는 강한 방전에너지에 의해 주쇄인 탄소고리의 절단 및 파괴로 인해 C성분이 상대

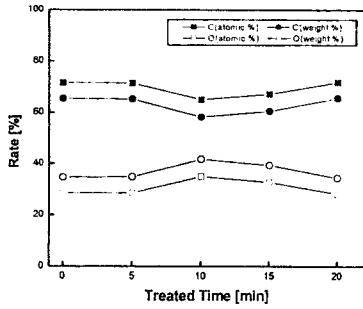


Figure 1. Surface EDX analysis of PET film as plasma treatment.

적으로 증가한 것으로 판단된다.

또한, 플라즈마 처리된 시료의 XPS 측정 결과를 그림 2, 그림 3 및 그림 4에 나타낸다. XPS 측정은 탄소 1s(C1s)와 산소 1s(O1s)의 광 이온화로부터 각각 284.5[eV]와 531.0[eV]에서 피크를 나타낸다. 그림 2에서 알 수 있듯이 처리 시간 10분까지는 C1s 피크는 감소하다 처리시간 10분 이후부터는 C1s 피크는 다시 증가함을 나타내고, O1s 피크는 거의 변화가 없었다. 특히, 그림 3의 Multiflex mode의 탄소피크의 변화에서는 10분 이내의 처리시간에서는 C-OH 및 O=C-O의 발생이 증가하고, 그 이후 처리시에는 다시 감소함을 나타내고 있다. 또한 그림 4에 처리시간에 따른 O1s/C1s의 비율도 같은 결과를 보임을 알 수 있다. 이러한 결과는 10분 이내의 플라즈마 처리시에는 수분층을 제거하여 계면의 결합요인인 weak boundary layer의 형성을 막아 결합이 양호해진 결과로 판단되며, 또한 플라즈마 처리시 표면에 생성된 라디칼이 기중 산소와 화학반응을 하여

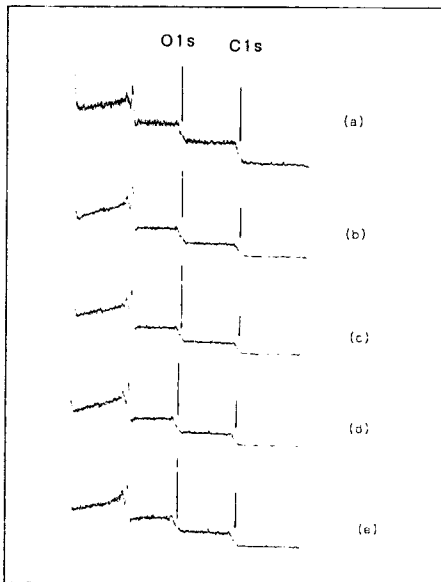


Figure 2. XPS peaks of PET film as plasma treatment. (a) untreated, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min.

극성기를 도입하고 이들 극성기 사이에서 수소결합이 가능한 관능기가 많아짐으로 주쇄인 탄화수소가 재결합을 통해 표면이 안정된 상태로 변화하다가, 처리시간이 증가함에 따라 강한 방전에너지에 의한 결합체의 절단 및 파괴로 표면의 다량의 라디칼 발생으로 표면 유동성 증가로 인한 표면산화가 발생하여 C1s의 피크가 증가된 것으로 판단된다.

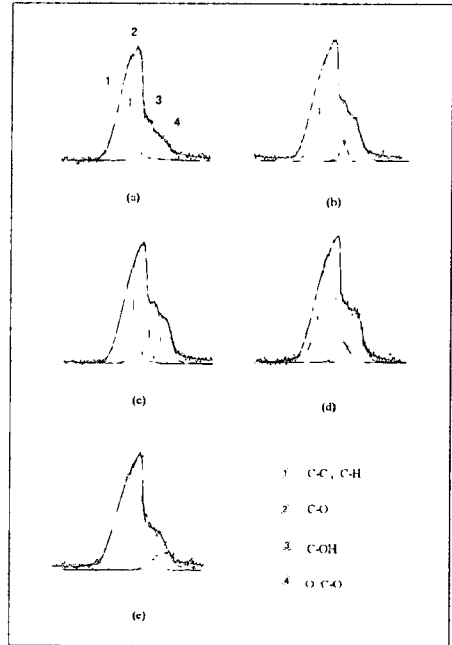


Figure 3. Changes in C1s peaks of PET film as plasma treatment. (a) untreated, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min.

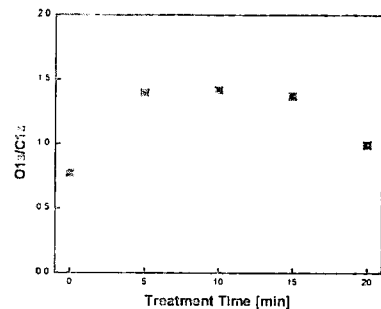


Figure 4. The Change of O1s/C1s of PET film as plasma treatment.

3.2 표면전위 감쇠 특성

플라즈마 처리에 따른 표면의 전기적 특성을 분석하고자 처리된 시료를 코로나 대전장치에 장착하고 정극성의 전하를 주입시킨 후 관측된 표면전위감쇠 특성을 그림 5에 나타낸다. 10분 이내로 처리된 시료는 비 처리 시료와 비교해 표면에 주입된 전하 축적량이 많고 서서히 감

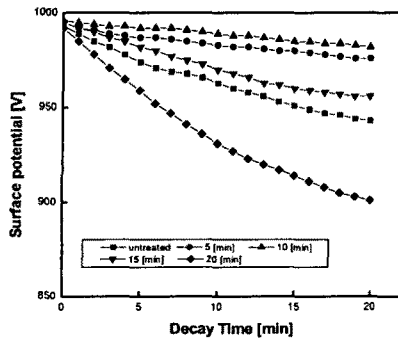


Figure 5. Surface potential decay of PET film as plasma treatment.

쇠하는 현상을 나타내고 있으나, 15분 이상의 처리시간에서는 주입된 전하 축적량의 감소 및 급격한 전하 감쇠를 나타내고 있다. 이러한 결과는 표면처리 초기에는 플라즈마 처리로 인해 시료 표면에 잔존하던 유동적 극성 저분자 물질이 증발하고 재가교가 진행되어 표면에 공급되거나 유기된 전하의 유동이나 결합이 크게 어려워져 오히려 표면의 전기절연 특성이 향상되어 전하 감쇠가 서서히 나타나고 있으나, 처리시간이 15분 이상 증가함에 따라 플라즈마상에서 발생하는 라디칼이 더욱 증가하고, 원자간 또는 분자간의 결합을 파괴하여 다량의 결합쇄가 절단되어 표면전하의 포집능력이 급격히 저하함에 따라 주입된 전하의 축적량이 초기 시료에 비하여 감소를 나타내고, 표면전위감쇠도 급격히 나타나고 있으며, 이러한 경향은 표면 절연특성의 감소를 의미한다.

4. 결 론

플라즈마 처리에 따른 PET 필름 표면의 전기적, 화학적 특성변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 플라즈마 처리로 인한 PET 필름의 화학적 변화는 10분 이내의 처리시간에서는 산소의 O-H 및 O=C-O 라디칼이 증가하고, 10분 이상의 처리시간에서는 다시 감소하는 결과를 나타낸다.
- ② PET 필름을 플라즈마 처리하면 10분 이내의 처리 시간에서는 플라즈마내 라디칼의 표면 충돌에 의한 세정작용과 플라즈마 에너지에 의한 표면의 저분자 극성물질의 증발로 인해 표면전위감쇠 특성, 표면저항률이 향상되어 결과적으로 전기절연특성이 향상되나, 장시간 처리시에는 다량의 라디칼 발생과 강한 에너지에 의한 분자간 결합력의 감소에 따른 결합쇄의 절단 등으로 전기적 절연특성이 감소한다.

[참 고 문 헌]

- [1] T.Sakai, M. Nakao, S. Hoshino, M. Yumoto, "Processing of Polymer Surface by Low Pressure Discharge in Gases", T. IEE Japan, Vol. 112-A, No. 8, pp. 718~724, 1992.
- [2] J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, K. Barucki, "Plasma diagnostics for surface modification of polymers", Surface and Coatings Technology, Vol. 98, pp. 1565~1571, 1998.
- [3] 日本學術振興會プラズマ材料科學第153委員會, プラズマ材料科學ハンドブック, オーム社, pp. 4~63, 1992.

- [4] Kyung-Bum Lim, Duck Chool Lee, "Study of the Surface Degradation Mechanism of an Epoxy Insulator Exposed to Water", J. of the Korean Physical Society, Vol. 37, No. 1, pp. 49~54, 2000.
- [5] Chen Jie Rong, Wang Xue Yan, Wakida Tomiji, "Wettability of Poly(ethylene Terephthalate) Film Treated with Low Temperature Plasma and Their Surface Analysis by ESCA", J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 72, pp. 1327~1333, 1999.
- [6] 임경범, 이백수, 정부영, 이덕출, "열처리에 따른 Epoxy 복합재료의 표면 소수성증가에 관한 해석", 전기학회논문집, 제50C권, 4호, pp. 153~160, 2001.
- [7] Fabio Garbassi, Marco Morra, Ernesto Occhiello, POLYMER SURFACE, John Wiley & Sons Ltd, pp. 223~237, 1994.
- [8] R. Yosomota, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada, T. Suzuki, "Adhesion and Bonding in Composites", Marcel Dekker Inc., pp. 49~81, 1989.