

유기분자막을 이용한 고분자 (PET, PC) 표면의 기능성 부여에 관한 연구
 A Study of Functionalized Polymer Surface using Organic Self-assembled Layers

이경황^{1,*}, Murase Kuniaki², Sugimura Hiroyuki²

(1) 포항산업과학연구원, 울산산업기술연구소

(2) Kyoto University, Materials Science and Engineering

초 록 : 고분자는 다양한 산업 분야에 응용되고 있으며, 표면의 기능화 처리로 그 응용 분야를 넓히는 것이 가능하다. 본 연구에서는 고분자 (PC, PET) 표면에 N - (2 - aminoethyl) 3 -aminopropyl trimethoxysilane (AEAPS) 분자막을 Thermal CVD법에 의해 형성시키고, XPS와 수적접촉각을 이용하여 표면 상태를 측정하였다. 또한, AEAPS 분자막에 Carboxy acid과 Pd 이온의 흡착 실험을 통해 고분자 표면에서의 amino기 작용에 대한 연구를 하였다.

1. 서 론

고분자 재료는 전기적, 광학적 특성과 더불어 내열성과 강도 등의 특성을 갖고 있어 전기전자 산업 분야에서 자동차 산업에 이르기까지 다양한 형태로 이용되고 있으며, 그 응용분야의 확대를 위한 연구가 활발하게 진행 중에 있다. 특히, 최근 주목을 받고 있는 분야 중 하나는 고분자 표면 개질을 통한 기능성 부여에 관한 연구가 진행 중에 있다. 표면개질 방법은 코로나 방전처리를 비롯하여 화염처리, 오존처리, 플라즈마 처리, 자외선 처리 등 다양한 기술이 검토되고 있다.

본 연구에서는 고분자 (PET, PC) 표면을 진공자외선 (VUV: Vacuum Ultraviolet) 조사를 통해 표면을 친수성으로 처리한 후, Thermal CVD법을 이용하여 amino 기를 갖는 AEAPS 분자막을 고분자 표면에 형성시키고, amino기 작용에 대한 검증을 카르복산 분자와 팔라듐 이온을 통해 연구하였다. 또한, 무전해 도금에 있어서 촉매작용을 하는 팔라듐 이온을 고분자 표면에 흡착시킨 후 니켈 무전해 도금을 통해 고분자 (PC)에 니켈 박막을 제작하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

AEAPS 분자막은 열 CVD법을 이용하여 제작하였다. 고분자 표면의 전처리는 Eximer lamp ($\lambda=170$ nm)를 이용하여 20분간 광조사를 하여 표면을 깨끗이 하고, 친수성 표면으로 만들었다. 이때의 고분자 시편과 램프의 거리는 5 mm 였다. 질소 치환을 통해 상대습도 13% 이하로 제어된 Glove box 내에서 준비된 고분자 시편과 AEAPS 분자 원료를 담은 앰플병을 PFA 용기 (0.3 cm^3)에 넣고, 밀봉하여 온도를 $60 \text{ }^\circ\text{C} \sim 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 가열된 전기로에 넣고 30분 ~ 8시간 동안 유지하여 시간에 따른 AEAPS 분자막을 얻었다.

AEAPS가 제작된 시편은 PFA 용기에서 꺼내 에탄올과 초순수에서 각각 10분 초음파 세정을 하였다. AEAPS 시편 표면의 Amino기 작용은 염기 ($-\text{NH}_2^+$ 혹은 $-\text{NH}_3^+$) 와 산 ($-\text{COO}^-$)의 산염기반응과 amino기와 Pd 이온의 착체형성 반응 실험으로 확인하였다. 산염기반응은 상온 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)에서 5mM의 nanadecafluorodecanoic acid (NDFDA, 98%)을 넣은 에탄올 용액에 AEAPS 시편을 1시간 침적하여 NDFDA 분자를 흡착시켜 표면의 수적접촉각과 F원자의 흡착 검출을 통해 확인하였다. 또한, Pd 이온을 이용한 착체형성은

농도 10mM의 PdCl_2 과 농도 0.01 ~ 10mM의 염산 (35%) 용액을 제조하여, AEAPS 시편을 상온에서 1시간 용액에 침적하여 얻었다. 각각의 실험에서 얻어진 시편은 용액에서 꺼내어 초순수 중에서 10분간 초음파 세척을 하였다. 전처리 전후 및 분자막의 형성 전후의 시편 표면은 수적접촉각 측정을 통해 상태를 분석하였다. 또한, 분자막이 형성된 시편은 Atomic Force Microscope (AFM)을 이용하여 표면을 관찰하였고, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 이용하여 원소의 정량분석 및 피크 분리를 통해 화학적 결합 상태를 측정하였다.

2.2 AEAPS 분자막 형성의 영향

그림 1은 VUV 전처리 전후와 AEAPS 분자막 형성 시편의 XPS 스펙트럼의 N1s 피크와 Si2p를 보인다. 전처리 전후의 고분자에서는 AEAPS 분자에서 기인하는 질소와 실리콘 피크가 검출되지 않았지만, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 AEAPS 분자막을 형성시킨 시편에서는 amino기와 silane에서 기인하는 질소와 실리콘 피크를 얻었다. 이것은 고분자 표면에 AEAPS의 분자가 흡착되었음을 나타낸다.

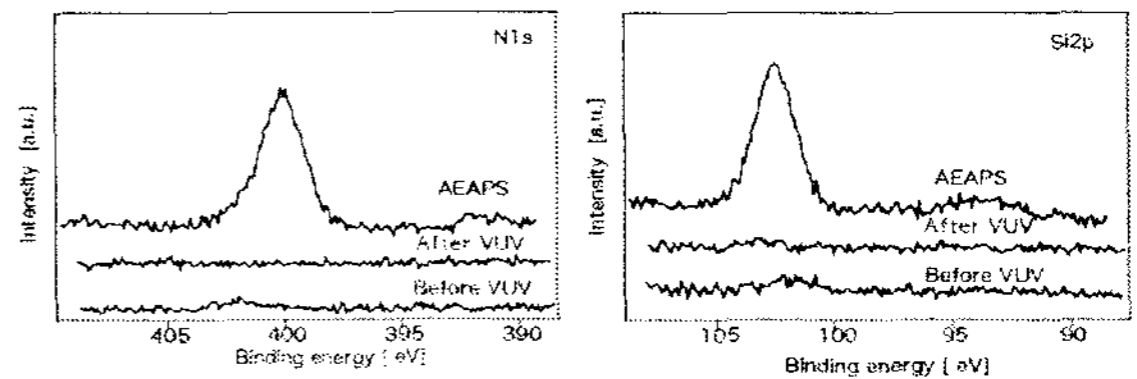


그림 1 . AEAPS 분자막의 N1s와 Si2p의 XPS Spectrum

2.3 AEAPS 분자막에의 NDFDA 분자와 Pd 이온의 흡착

그림 2는 AEAPS 분자막에 NDFDA 분자와 Pd 이온의 흡착 시험 후 측정된 XPS의 F1s와 Pd3d의 피크를 나타낸다. VUV 전처리 전후의 시편에서는 NDFDA 분자에서 유래하는 F1s 피크가 검출되지 않았지만, AEAPS 분자막 시편은 NDFDA의 분자 흡착에 의해 F가 검출되었다. AEAPS 분자막에의 Pd 이온 흡착은 염산의 농도에 따라 흡착의 정도가 달랐으며, 본 실험에서는 농도 10mM의 HCl 용액에서 가장 많은 Pd 이온의 흡착을 나타내었다.

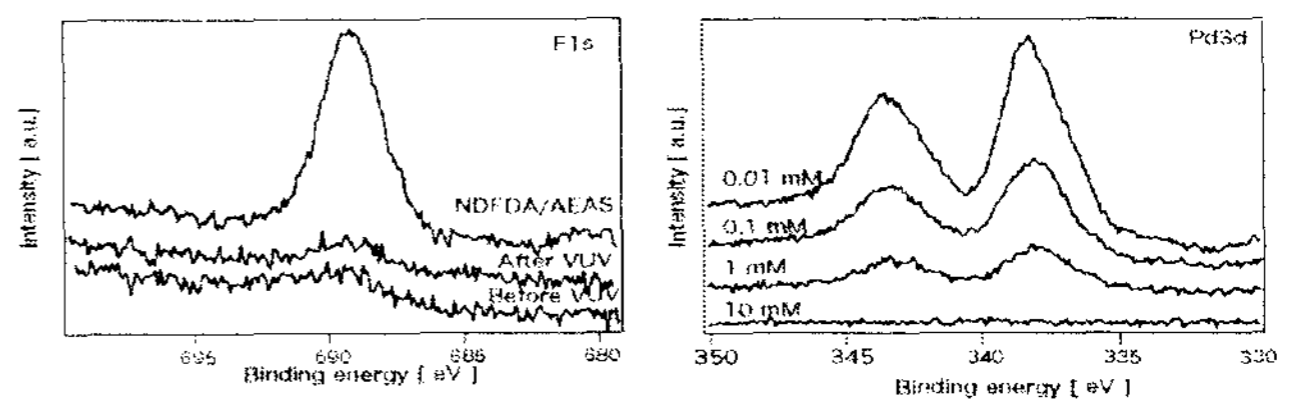


그림 2 . Amino기 확인을 위한 F1s와 Pd3d의 XPS Spectrum

3. 결 론

고분자 표면에 amino기를 갖는 분자막을 열 CVD법에 의해 형성시켰다. 형성된 분자막은 표면에 amino기를 갖고 있는 것을 산염기반응과 착체형성 반응에 의해 확인하였다. 고분자 (PC) 표면의 기능성 부여를 통해 금속막 도금의 가능성을 보였다. 본 발표에서는 PC와 더불어 PET 표면의 amino 분자막 형성에 대하여 발표한다.