

플라즈마 처리에 의한 PMMA, PET, ABS의 초발수 효과

최경린[†]·노정현^{*}·이준희^{**}·김완두^{**}·임현의^{**}

Plasma treatment on PMMA, PET & ABS for Superhydrophobicity

Gyoung-Rin Choi, Jung-Hyun Noh, Jun-Hee Lee, Wan-Doo Kim, and Hyuneui Lim

Key Words: superhydrophobicity(초발수성), plasma treatment(플라즈마처리), polymer(고분자), vapor SAM deposition(SAM코팅),

Abstract

This paper reports a simple fabrication method for creating the superhydrophobic polymer surface using a plasma etching. Generally, it is necessary for the superhydrophobic surfaces to have a rough structure on surface with the composition of the low surface energy. In this study, Poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(ethylene terephthalate) (PET), acrylonitrile butadiene styrene (ABS) with superhydrophobic surface were fabricated using O₂ plasma etching and vapor deposition with the fluoroalkylsilane self-assembled monolayers. The plasma treated polymer surfaces are covered with the nano-pillar shaped structures after treatment for 1~2 min. And these samples with FOTS SAMs coating are showed the superhydrophobicity having the water contact angle of around 150° and sometimes around 180° depending on the treatment time. Furthermore the nanostructured polymer is transparent for the visible light.

1. 서 론

물체의 젖음성은 매우 중요한 자연 현상 중 하나로 일상생활의 여러 가지 기술에 오래전부터 응용되어 사용되고 있다. 특히, 최근 자연계의 초발수 성질을 갖는 표면들; 나뭇잎의 잎, 곤충의 눈이나 날개 등의 초발수 성질이 마이크로/나노 구조에 기인한다는 것이 밝혀지면서 이를 응용하고자 하는 연구가 많은 과학자들에 의해 활발히 진행되고 있다[1-3].

초발수 표면은 물 접촉각이 150° 이상을 갖는 표면으로 쉽게 오염되지 않으며 오염이 되어도 자기세정효과를 갖고 있어 항상 깨끗한 표면을 유지할 수 있다. 표면이 초발수성을 나타내기 위해서는 표면이 화학적으로 표면에너지가 낮은 화학적인 성분으로 이루어져야 하며 동시에 플렉탈 구조처럼 거친 표면을 가져야 한다[4]. 나노 임프린트, 나노 사출성형 등의 경제적이면서도 대량 생산이 가능한 마이크로/나노구조 가공기술은 거친 표면을 제조하는데 있어 쉽게 응용될 수 있는 기술이다. 하지만 아직 이러한 기술은 대면적에 나노급의 구조물을 만들기에는 기술적인 한계를 가지고 있다. 이에 반면, 플라즈마를 통한 고분자 식각기술은 마스크 없이 잘 정렬된 구조물을 만들지는 못하지만, 초발수 성질을 나타내는 거친 표면을 만드는 데는 적합하다. 본 연구에서는

[†] 회원, 나노기계연구본부, 한국기계연구원

E-mail : kr2000@kimm.re.kr

TEL : (042)868-7936 FAX : (042)868-7933

^{*}회원, (주)이젠크리쳐

^{**}회원, 나노기계연구본부, 한국기계연구원

PMMA, PET, ABS 수지를 O₂ 플라즈마로 처리하여 표면에 나노 크기의 구조물을 만들고, 그 위에 기상증착방법으로 플루오르화합물 SAM 코팅을 행하여 초발수 표면을 제작하였다. O₂ 플라즈마 처리시간에 따른 표면 거칠기가 초소수성에 미치는 영향을 전자현미경과 접촉각 측정으로 살펴보았으며 또한, 3가지 범용 고분자수지의 처리에 따른 차이점과 시간에 따른 초발수성의 안정성을 살펴보았다.

2. 연구 방법

2.1 초발수 표면 제조

고분자 표면에 나노크기의 구조물을 형성시키기 위해 O₂ 플라즈마 식각을 하였다. 플라즈마는 Plasmart사의 miniplasma-station을 사용하였다. O₂ 플라즈마 처리조건은 30mtorr, 40sccm, 100W로 동일조건을 사용하였다. 처리 시간은 30초부터 180초 까지 30초 간격으로 실험하였다. 표면에너지를 낮추기 위하여 나노구조물이 형성된 고분자를 밀폐용기에 넣고 N₂ 분위기하에서 Trichloroperfluorooctyl silane (Aldrich)를 사용하여 15분 동안 기상증착방법으로 SAMs 코팅을 한 후 100℃ 오븐에 1시간 건조하였다.

2.2 측정

처리된 고분자의 초발수 표면구조의 형태와 세장비를 분석하기 위해 Nova사의 전자주사현미경을 사용하였고, 물접촉각 측정을 위해 SEO사의 접촉각 측정기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

고분자 표면은 다양한 종류의 플라즈마에 의하여 식각이 가능한데 특히, O₂ 플라즈마는 화학적·물리적인 작용을 통해 수 초의 식각만으로도 고분자 표면에 나노 거칠기를 형성할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 식각율이 높으면서도 많이 사용되고 있는 O₂ 플라즈마를 사용하였다. 본 연구에서 사용된 O₂ 플라즈마의 PMMA에 대한 식각율은 200nm~300nm/min로 시간이 증가함에 따라 식각율이 증가함을 그림 1에서 볼 수 있다. 이는 처리시간이 길어짐에 따라 고분자 표면의 온도가 상승하고 표면의 활성화가 쉬워지기 때문

인 것으로 사료된다.

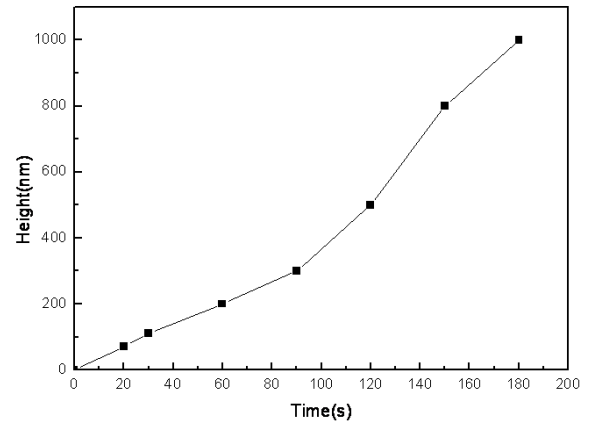


Fig. 1 O₂ plasma etching rate of PMMA

그림 2는 O₂ 플라즈마로 180초간 식각된 PET 표면의 전자현미경 사진이다. 플라즈마 처리시간이 증가할수록 표면구조물은 기둥의 모양을 보이면서 높이가 증가함을 볼 수 있다. 그러나 처리시간이 길어지면 고세장비의 구조물이 형성되면서 고분자의 낮은 정도와 공기 중의 수분 등에 의해 나노기둥들이 구조가 무너지거나 서로 달라붙는 현상을 보였다. 이와 같은 현상은 PMMA와 ABS에서도 나타났으나 현상이 관찰되는 시간에는 약간의 상이함을 보였다.

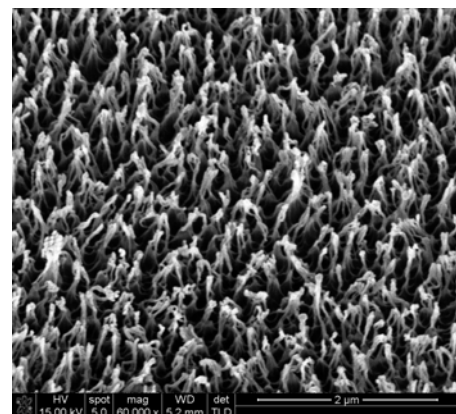


Fig. 2 SEM images of O₂ plasma treated PET surfaces for 180s

그림 3은 처리시간에 따른 O₂ 플라즈마로 식각된 고분자 표면의 물 접촉각 측정결과이다. 접촉각 측정 시 사용된 물의 양은 중력을 받지 않는 4ul

를 사용하였다. 물 접촉각 측정결과 처리시간이 90초 일 때 거의 180°의 접촉각을 보이면서 물방울이 달라붙지 않는 초발수성을 보였다. 하지만, 접촉각 측정 시 사용하는 물의 양을 증가시키면 90초 이상 처리된 고분자 표면에서도 물이 맺힘을 관찰할 수 있었다. 이에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.

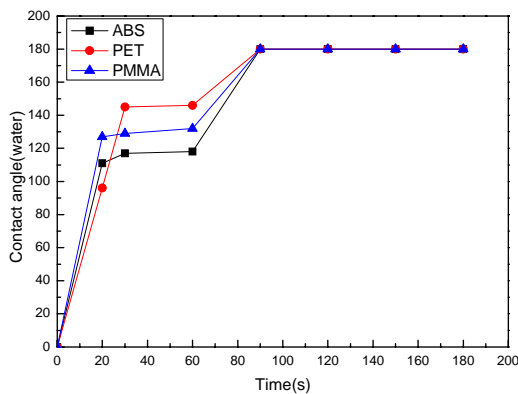


Fig. 3 Water contact angle of O₂ plasma treated polymers

이처럼 제작된 초발수 표면의 안정성을 측정하여 표 1에 정리하였다. 처리된 시간에 따른 물 접촉각과 3일 후에 측정된 물 접촉각을 측정할 결과 약간의 감소가 관찰되었으나, 초발수를 보이는 표면은 그 성질이 유지됨을 알 수 있다.

Table 1 Water contact angle of O₂ plasma treated polymers after 3 days

처리 시간	ABS/3일후		PET/3일후		PMMA/3일후	
	111°	108°	96°	90°	127°	120°
20	117°	115°	145°	120°	130°	125°
30	120°	118°	147°	123°	133°	128°
60	180°	180°	180°	180°	180°	180°
90	180°	180°	180°	180°	180°	180°
120	180°	180°	180°	180°	180°	180°
150	180°	180°	180°	180°	180°	180°
180	180°	180°	180°	180°	180°	180°

또한 초발수를 보이는 나노구조물 고분자 표면의 광 투과성을 간단히 살펴보았다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 O₂ 플라즈마 처리된 고분자표면은 나노구조물을 가지고 있기에 초발수성을 보이면서도 광 투과에는 문제가 없음을 확인할 수 있

다.

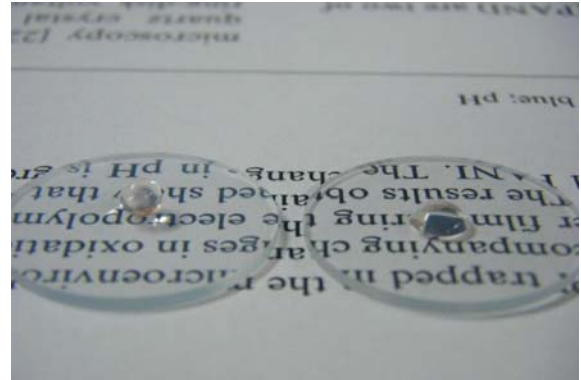


Fig. 4 The picture of water on the fabricated superhydrophobic PMMA and untreated PMMA

4. 결 론

본 논문에서는 간단하면서도 쉽고, 경제적으로 다양한 고분자의 초발수성 표면을 제작하였다. 각각의 고분자의 특성에 맞게 플라즈마 처리 조건을 조절하면, 우수한 초발수 표면을 제작할 수 있고, 이를 바탕으로 다양한 제품에 응용될 수도 있다.

참고문헌

- (1) W. Barthlott, C. Neinhuis, 1997 "Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces" *Planta* Vol. 202 No. 1, pp. 1~8.
- (2) Z. Guo, W. Liu, 2007, "Biomimic from the Superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure" *Plant Sci.* Vol. 172 pp. 1103~1112.
- (3) X. Gao, L. Jiang, 2004, "Biophysics Water-repellent legs of water striders" *Nature* Vol. 432 pp. 36~36.
- (4) L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, 2002, "Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial" *Adv. Mater.* Vol.14 No. 24, pp. 1857~1860.