

대기압 플라즈마 처리에 의한 PMMA의 표면개질 특성

(Surface Characteristics of PMMA by Atmospheric Pressure Plasma Treatment)

이창호 · 진병준 · 이재복 · 이광식*

(Chang-Ho Lee · Byung-Joon Chun Lee · Jae-Bok Lee · Kwang-Sik Lee)

Abstract

본 연구에서는 대기압 플라즈마의 처리 조건에 따른 폴리프로필렌(PMMA)의 접착력 향상을 위한 접촉각 및 표면에너지의 변화를 관찰하였다. 대기압 플라즈마의 처리 변수로는 처리 속도, 방전 전력, 시료와 플라즈마 헤드 사이의 방전 갭이며, 측정된 접촉각을 이용하여 표면에너지 변화를 계산한 후 접촉각 및 표면에너지의 변화를 분석하였다. 그 결과는 방전전력이 증가할수록 접촉각은 낮아지고 표면에너지는 증가하였으며, 시료와 플라즈마 헤드 사이의 방전 간격은 3[mm]에서 접촉각이 낮고 표면에너지가 높게 나타나 PMMA의 접착력 향상을 위한 친수성 물질로 표면 개질됨을 확인할 수 있었다.

1. 서 론

대기압 저온 플라즈마 기술은 발생된 활성입자를 이용해 dry etching, 반도체 분야의 유기 오염물 제거, 산화막 증착, 소재 표면의 활성화에 주로 응용되고 있다.

대기압 저온 플라즈마는 상압 상태의 연속 공정이 가능하기 때문에 산업적인 응용면에서 큰 이점을 지니고 있고 저온 특성으로 인해 피처리물의 열 변형을 일으키지 않고 제품의 품질을 향상시킬 수 있는 친환경적인 처리공정이 가능하다.

폴리프로필렌 필름은 우리가 흔히 접할 수 있는 범용 고분자 필름으로 식품 포장재, 다른 필름의 보호용 필름 등 여러 가지로 활용 빈도가 높은 고분자 재료이다.^[1-2]

낮은 생산 단가와 가볍고 좋은 기계적 물성 때문에 다른 고분자 물질과 복합 또는 블랜드 형태로도 많이 사용된다. 하지만 이러한 많은 장점이 있음에도 불구하고 폴리프로필렌 필름은 기본 구성 성분이 하이드로 카본 형태로 되어있기 때문에 소수성을 띠게 된다.

소수성 필름의 일반적인 단점은 젖음성, 접착성, 인쇄 적성 등이 떨어진다는 점이다.^[3]

특히, 성질이 다른 이종폴리머 간 접촉시 폴리머 표면에서의 계면에너지 차이가 크기 때문에 낮은 접착능을 보이거나 쉽게 탈착되는 현상이 나타난다. 이러한 문제를 극복하기 위한 대안으로 건식 공정의 하나인 대기압 플라즈마를 이용한 연구가 최근 많이 진행되고 있다.^[4]

표면개질이란 재료 표면의 극성을 변화시킴으로써 친수성이나 소수성을 가지도록 하는 것이다. 친수성을 가진 표면은 표면에너지가 높아 다른 물질과 접합을 하거나 코팅을 할 때 접합성능이 우수하게 된다. 따라서 금

속과 폴리머의 접합이나 폴리머의 표면에 페인팅을 하거나 라벨링을 할 때 폴리머의 표면이 친수성을 가지도록 표면개질을 하고 있다. 표면처리 공정에서 처리균일도와 생산성, 표면의 손상정도가 중요한 고려요소로 작용하여 이를 만족시킬 수 있는 대기압 플라즈마 공정으로 점차 대체되고 있는 추세이다. 대기압 플라즈마를 이용해 폴리프로필렌 필름이 별크한 성질의 변화 없이 표면을 처리함으로써 C-C, C-H와 같은 결합을 끊고 극성 관능기를 필름 표면에 도입시킬 수 있다. 폴리프로필렌 필름 표면에 극성 관능기가 도입되면 필름의 젖음성 및 표면 자유에너지가 높아지게 되므로 반대의 성질을 갖는 친수성 고분자 필름과의 접착에 좀 더 용이해지게 된다.

따라서 본 연구에서는 대기압 플라즈마 처리에 의한 PMMA 필름의 접착력 향상을 위하여 처리 시간, 방전 전력, 시료와 플라즈마 헤드 사이의 간격에 따른 접촉각 및 표면에너지를 측정하여 대기압 플라즈마 처리에 의한 표면개질 특성 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

그림1은 PMMA의 표면 처리를 위해 대기압 플라즈마 헤드의 개략도이다.

플라즈마 헤드 내부에 N₂ 가스를 투입한 후 고전압 전극에 고전압을 인가하면 반응 가스가 세라믹을 통과하여 플라즈마를 발생시키는 형태이다.

대기압 플라즈마 헤드는 고주파 펄스 전원장치(3 [kW], 15~30[kHz])를 사용하여 플라즈마를 발생시키는 (주)MAK 에서 개발한 장비이다. N₂ 반응 가스를 사용

하여 플라즈마를 발생시킬 수 있으며, conveyer의 속도 조절을 통하여 시료의 처리 속도 및 시료와 플라즈마 헤드 사이의 거리 조절을 컴퓨터로 변화시킬 수 있는 다기능성 대기압 플라즈마 장비이다.

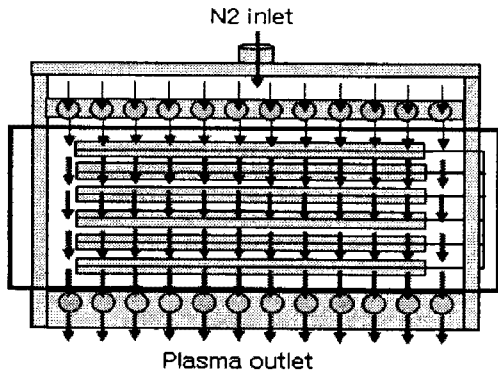


그림 1. 플라즈마 헤드 개략도

본 연구에 사용된 시료는 S사의 휴대폰 module의 window 용으로 사용되는 PMMA(30×40[mm])를 대기압 플라즈마로 표면처리를 하였다. 대기압 플라즈마 장비에 장착된 플라즈마 헤드를 시료와 간격을 조절하고, MFC를 통과한 일정량의 반응가스를 투입하고 대기압 플라즈마 장비에 설치된 conveyer 속도를 조절한 후에 conveyer 위에 시료를 올려놓은 후 플라즈마 영역으로 지나간 시료를 접촉각 측정기를 사용하여 접촉각을 측정하고 표면에너지지를 계산하였다.

PMMA 필름의 표면 특성 변화를 검토하기 위하여 반응 가스 N₂(100[LPM]), 플라즈마를 발생시키기 위해 소비한 전력(0.9, 1.1 및 1.3[kW]) 및 시료와 플라즈마 헤드 사이의 간격(1.0, 2.0 및 3.0[mm])을 변화시켰고, 플라즈마 처리 시간(10, 20, 30 및 40[sec])으로 플라즈마 처리 조건을 최적화 하였다.

대기압 플라즈마 처리 전 후의 시료의 접촉각 측정을 위한 접촉각 측정기기(Portable compact angle measurement)를 사용하였으며, 플라즈마 처리된 시료의 접촉각 측정을 위하여 2차 증류수를 사용하여 1.0[mm]의 probe liquid를 시료위에 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정을 통해 얻은 값을 이용해 PMMA 필름의 표면에너지는 Good-Girifalco method를 사용하였다.

Good 과 Girifalco에 따르면 표면에너지는 분자간 Landons 힘에 인한 분산력과 그 이외의 힘의 합으로 나타낼 수 있다.

계면에너지를 설명하기 위해

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\pi(\gamma_a \gamma_b)^{1/2} \quad (1)$$

아래첨자 a와 b는 액체와 고체의 두 상을 참고하며, π는 system의 계면 사이의 상수이고 다음과 같이 정의된다.

$$-\{ \Delta F_{ab} \} / \{ \Delta F_a \Delta F_b \} = \pi \quad (2)$$

ΔF_{ab}는 cm²당 A상과 B 사이의 계면 흡착 자유에너지 = γ_{ab} - γ_aγ_b 와 같고 ΔF_{nc}는 상 N=2γ_n 인 점착 (cohesion)의 자유에너지와 같다.

결과 식은

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2\pi(\gamma_S \gamma_{LV})^{1/2} \quad (3)$$

또는

$$\gamma_S = \{ \gamma_{LV} (1 + \cos \theta)^2 \} / 4\pi^2 \quad (4)$$

π값은 액체와 고체의 한 쌍의 검사로 알려진 것으로 가정하고 γ_s 는 식(4)과 접촉각 data로부터 계산 할 수 있다. 그림2는 PMMA의 표면 처리를 위해 대기압 플라즈마 시스템 개략도이다.

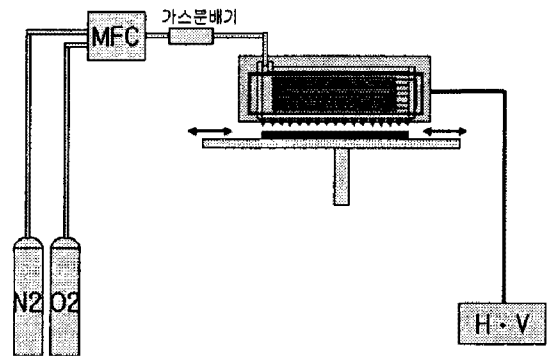
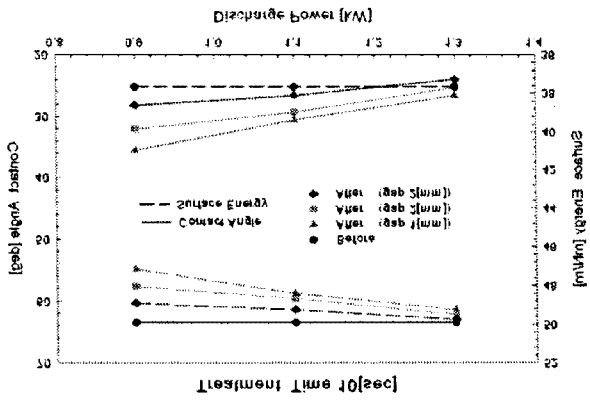


그림 2 대기압 플라즈마 시스템 개략도

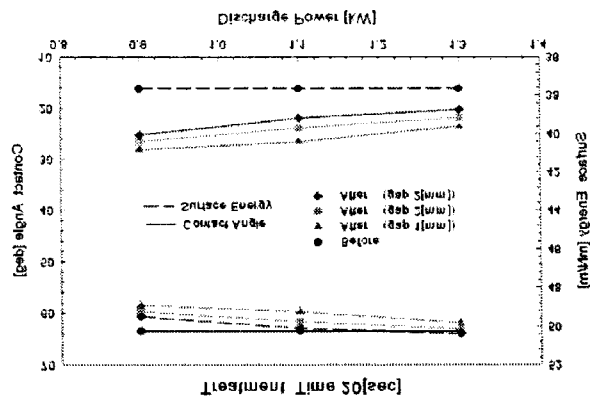
3. 실험결과 및 고찰

그림3은 시료와 플라즈마 헤드사이의 방전 갭(1.0, 2.0 및 3.0[mm]) 및 방전전력(0.9, 1.1 및 1.3[kW])일 때, 플라즈마 처리 시간(10, 20, 30 및 40[sec])의 변화에 따른 접촉각 및 표면에너지의 변화를 나타내었다.

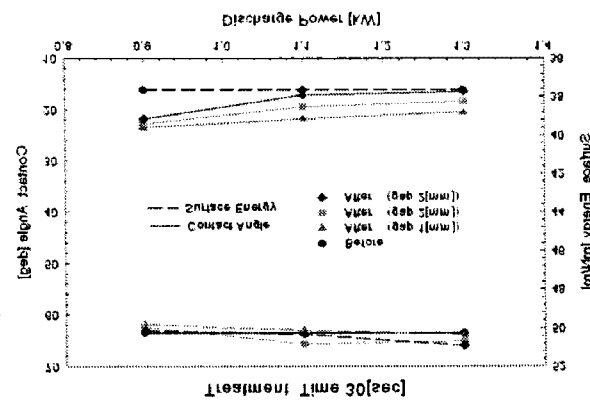
방전전력 1.3[kW]에서 방전 갭3[mm] 및 처리시간 40 [sec]일 때, 플라즈마 처리 전 접촉각 63.43[°]에서 처리 후 15.37[°]의 가장 낮은 접촉각을 보였으며, 처리 전 표면에너지 37.63[mN/m]에서 처리 후 51.07[mN/m]의 가장 높은 표면에너지를 나타내었다. 플라즈마 처리 방전 전력이 증가할수록 접촉각은 작은 값을 나타냈으며, 표면에너지는 높게 나타났다. 그리고 시료와 플라즈마 헤드사이의 방전 갭이 3[mm]에서 접착력 향상에 미치는 표면의 친수성이 증가하였다. 각각의 방전 전력에서 유량이 작고, 시료와 플라즈마 헤드의 방전 갭이 클수록 접촉각 및 표면에너지의 변화가 작게 나타났다. 탄소 또는 탄소 위주의 원자로 구성된 대부분의 고분자들은 플라즈마에 의해 표면의 커다란 구조 변화가 일어나고 휘발성의 물질을 형성하게 된다. 고분자의 표면 개질은 이온전류의 밀도, 이온에너지, 인가되어지는 원자물질의 농도, 고분자의 온도, 고분자 물질의 열용량, 점성도, 분자량과 같은 인자들에 의해 조절될 수 있다.



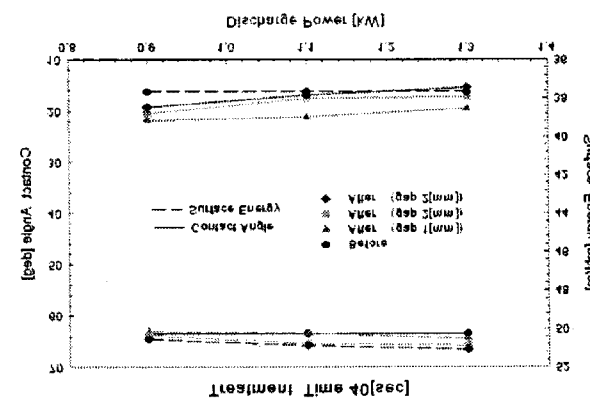
가. Treatment time 10[sec]



나. Treatment time 20[sec]



다. Treatment time 30[sec]

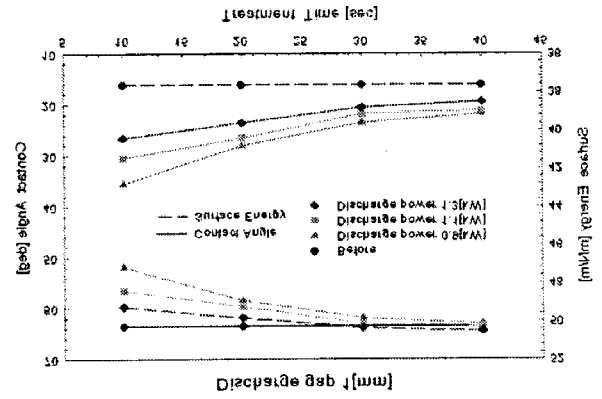


라. Treatment time 40[sec]

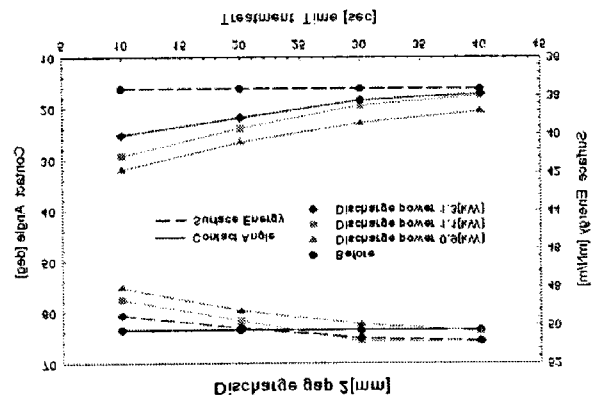
그림 3. 처리시간에 따른 접촉각 및 표면에너지

플라즈마 기체의 종류에 상관없이 PMMA의 에스테

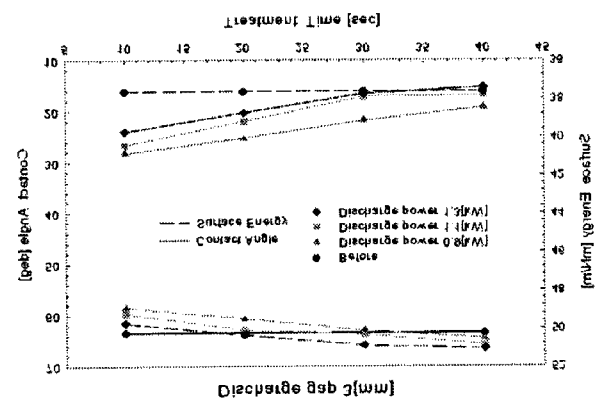
르 반응성기는 분해되어 이온을 형성한다. 이온화된 플라즈마가 시료 표면 분자와 반응을 일으켜 활성화 되어 화학적인 Radical을 형성하여 공정 중에 결합이 약한 물질 등이 에칭 및 화학반응에 의해 증발되어 고친화성 및 극성 기여도에 의해 표면에너지의 상승에 의해서 접착력이 향상이 될 것으로 사료된다.



가. Discharge gap 1[mm]



나. Discharge gap 2[mm]



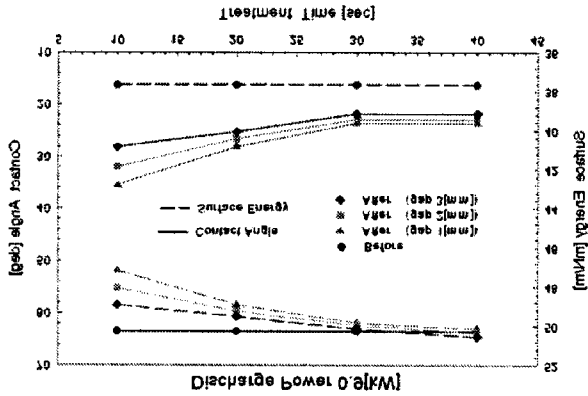
다. Discharge gap 3[mm]

그림 4. 방전 갭에 따른 접촉각 및 표면에너지

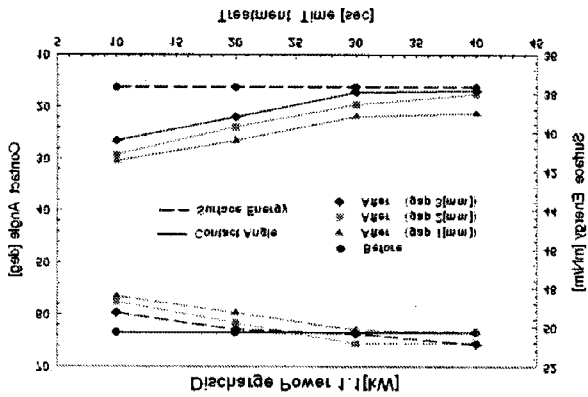
그림4는 플라즈마 처리 시간(10, 20, 30 및 40[sec]) 및 방전전력(0.9, 1.1 및 1.3[kW])일 때, 시료와 플라즈마 헤드사이의 방전 갭(1.0, 2.0 및 3.0[mm])의 변화에 따른 접촉각 및 표면에너지의 변화를 나타내었다. 방전전력 1.3[kW], 처리시간 40[sec] 및 방전 갭3[mm]일

때, 플라즈마 처리 후 48[°]의 접촉각 감소를 보였으며, 표면에너지는 13.4[mN/m] 만큼 증가하였다.

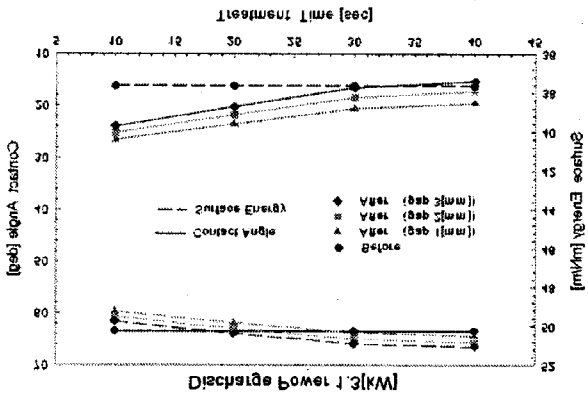
플라즈마 처리 방전 전력이 증가할수록 접촉각은 작은 값을 나타냈으며, 표면에너지는 높게 나타났다. 그리고 시료와 플라즈마 헤드사이의 방전 갭이 3[mm]에서 접착력에 미치는 표면의 젖음성이 가장 우수하게 나타났다. 방전 갭 변화에 따라 플라즈마 처리 후 접촉은 약 4[°] 차이를 나타냈고, 표면에너지는 1.0[mN/m]의 변화를 보였다. 다른 요인 보다 간격의 의한 접촉각 및 표면 에너지의 변화는 작았다.



가. Discharge power 0.9[kW]



나. Discharge power 1.1[kW]



다. Discharge power 1.3[kW]

그림 5. 방전전력에 따른 접촉각 및 표면에너지

그림5는 플라즈마 처리 시간 (10, 20, 30 및 40[sec]) 및 시료와 플라즈마 헤드사이의 방전 갭(1.0, 2.0 및

3.0[mm])일 때, 방전전력(0.9, 1.1 및 1.3[kW])의 변화에 따른 접촉각 및 표면에너지의 변화를 나타내었다.

방전전력이 9[kW]일 때, 플라즈마 처리 후 처리시간이 증가할수록 방전 갭 1[mm]에서 접촉각 및 표면에너지는 약 12[°] 및 약 3.0[mN/m] 변화를 나타냈으며, 각각의 간격에서는 10[sec]에서 접촉각 및 표면에너지 7.38[°] 감소 및 1.76[mN/m] 증가를 보였다.

방전전력이 1.1[kW]일 때, 플라즈마 처리 후 처리시간이 증가할수록 방전 갭 2[mm]에서 접촉각 및 표면에너지는 약 11.7[°] 및 약 2.1[mN/m] 변화를 나타냈으며, 각각의 간격에서는 40[sec]에서 접촉각 및 표면에너지는 4.3[°] 감소하였고, 10[sec]에서 표면에너지 0.9[mN/m] 증가를 보였다.

방전전력이 1.3[kW]일 때, 플라즈마 처리 후 처리시간이 증가할수록 방전 갭 3[mm]에서 접촉각 약 8.6[°] 감소하였고, 2 [mm]에서 표면에너지는 약 0.9[mN/m] 증가를 나타냈으며, 각각의 간격에서는 40[sec]에서 접촉각 및 표면에너지는 4.1[°] 및 0.6[mN/m] 증가를 보였다.

따라서 방전전력이 0.9[kW]일 때, 각각의 처리시간 및 간격에 의한 접촉각 및 표면에너지 변화가 크게 나타났다.

3. 결론

본 논문에서는 대기압 플라즈마 처리에 의한 PMMA 필름의 접착력 향상을 위하여 처리 속도, 방전 전력, 시료와 플라즈마 헤드 사이의 간격에 따른 접촉각 및 표면에너지를 측정하여 대기압 플라즈마 처리에 의한 표면 특성 변화를 검토하였다.

플라즈마 처리 방전 전력이 증가할수록 접촉각은 작은 값을 나타냈으며, 표면에너지는 높게 나타났다. 그리고 시료와 플라즈마 헤드사이의 방전 갭이 3[mm]에서 접착력 향상에 미치는 표면의 친수성이 증가하였다. 각각의 방전 전력에서 시료와 플라즈마 헤드의 방전 갭이 클수록 접촉각 및 표면에너지의 변화가 크게 나타났다.

참고 문헌

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS, (2002)
- [2] Louis, D., Nier, M.E., Fery, C., Heitzmann, M., Papon, A. M. and Renard, S., " Poly-Si Gate Patterning Issues for Ultimate MOSFET," Microelectron. Eng., 61-62, 859-865(2002)
- [3] Jung, J. K. and Lee, W. J., "DC Etching Characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ Films in CF₄ and Cl₂/CF₄ Inductively Coupled Plasmas", Jan. J. Appl. Phys., 40(3), 1408-1419(2001)
- [4] K. H. Becker, K. H. Schoenbach, and J. G. Eden, Journal of Physics D: Applied Physics 39, R55(2006)
- [5] S. J. Pa가, J. G. Eden, J. Chen, and C. Liu, Applied Physics Letters 85, 4869-4871(2004)
- [6] J. P. Boeuf, L. C. Pitchford, and K. H. Schoenbach, Applied Physics Letters 86, 071501 (2005)]