

## 이온 보조 반응법 (Ion-assisted-reaction)을 이용한 Polymethylmethacrylate (PMMA)의 표면개질

정 선 · 조준식 · 최성창 · 고석근  
한국과학기술연구원, 박막기술연구소

### Surface Modification of Polymethylmethacrylate(PMMA) by Ion-assisted reaction

Sun Jung, Jun-Sik Cho, Sung Chang Choi and Seok-Keun Koh

Thin Film Technology & Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650

(1998년 9월 22일 받음, 1999년 2월 22일 최종수정본 받음)

초 록 고분자 Polymethylmethacrylate (PMMA)의 표면에 친수성을 가지게 하기 위하여 600 eV에서 1000 eV의 이온빔과 반응성 분위기 기체를 이용하는 이온 보조 반응 (ion assisted reaction)법으로 개질 하였다. 아르곤 이온빔만을 조사한 시료의 접촉각은 68°에서 35°까지 접촉각이 낮아졌으며, 산소기체 분위기로 불어 넣어주며 아르곤 이온빔으로 처리된 시료는 19°까지 접촉각이 감소하였다. 산소 이온만으로 처리한 경우는 산소 분위기에서 아르곤 이온으로 조사한 경우와 비슷한 접촉각 변화를 나타내며, 산소 분위기에서 산소이온을 이용하여 시료를 처리한 경우 68°이던 표면 접촉각이  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>의 이온 에너지 조사 후에 14°까지 감소하였다. 표면에너지는 아르곤 이온만으로 조사된 경우에 비하여 산소 분위기에서 조사한 경우와 산소 이온을 이용하여 조사한 경우에서 증가하였으며 산소 분위기에서 산소 이온으로 조사된 경우가 초기 46 dyne/cm에서 72 dyne/cm로 증가하였으며 표면에너지의 증가는 dispersion force의 증가보다는 polar force의 증가에 의한 것으로 보인다. 이온빔으로 처리된 시료의 접촉각 감소와 표면에너지의 증가는 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)의 spectra 결과로부터 PMMA의 표면에 C-O 결합의 증가로 인한 친수성 작용기가 표면에 형성되었기 때문이라고 생각된다. 이온빔 조사 후 대기 중에 보관된 시료의 접촉각은 시간이 경과함에 따라 증가하지만, 물 속에 보관된 시료의 경우는 이온빔 처리된 후의 접촉각을 그대로 유지하였다. 또한 표면에너지의 경우도 대기 중에 보관된 시료의 경우는 시간의 경과함에 따라 polar force의 감소에 의해 표면에너지는 감소하였으나, 물 속에 보관된 경우는 표면에너지에 큰 변화가 없었다. 이로부터 접촉각과 표면에너지의 시간에 따른 변화도 이온빔 조사에 의해 형성된 친수성기에 크게 의존함을 알 수 있다.

**Abstract** Surface of Polymethylmethacrylate (PMMA) was modified by ion assisted reaction in which ion beam of Ar or O<sub>2</sub> is irradiated on polymer in reaction gas environment. Ion beam energy was changed from 600 to 1000 eV, and ion doses were varied from  $5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> to  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Contact angle and surface energy of modified PMMA were measured by contact angle micrometer using distilled water and formamide. In the case of Ar<sup>+</sup> ion irradiation only, the contact angle reduced from 68° to 35° and the surface energy was changed from 46 dyne/cm to 60 dyne/cm. The contact angle significantly decreased to 14° and the surface energy increased to 72 dyne/cm when the surface of PMMA was modified by oxygen ion irradiation in oxygen gas environment. Improvement of wettability results from the formation of new hydrophilic group which is identified as C-O chain by XPS analysis. Recovery of wettability in dry air and maintenance of it in water condition were explained in view of the formation of hydrophilic group.

### 1. 서 론

고분자는 금속, 세라믹과는 다른 기계적, 화학적 특성을 가지고 있어 전기 재료, 포장 재료, 기계 재료, 생체 재료 등의 산업 전반에서 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 대부분의 고분자는 표면의 소수성 특성으로 인하여 다른 종류의 물질과의 약한 접착력으로 인하여 사용에 제약을 받아 왔다.<sup>1)</sup> 현재 안경 재료나 하드 콘택트 렌즈 재료로써 사용되는 Polymethylmethacrylate (PMMA)는 저 반사코팅과 하드코팅용으로 사용되는 SiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 물질간의 약한 접착력으로 인하여 산화법에 어려움이 있어왔다. 따라서 PMMA를 포함한 많은 고분자의 표면을 소수성에서 친수

성으로 바꾸려는 많은 노력이 진행되어 왔다. 현재까지는 plasma,<sup>2-4)</sup> ion beam mixing, corona 방전<sup>5,6)</sup>과 discharge<sup>7-10)</sup> 같은 방법을 이용하여 고분자 표면의 친수성을 증대시키고자 하는 많은 노력이 진행되어 왔다. 그러나 이러한 방법들은 처리하고자 하는 고분자의 표면에 강한 에너지가 가해져 고분자 표면의 탄화현상, 표면 거칠기의 증가, 그리고 가교 및 결합의 파괴 등을 초래하여 고분자 자체가 가지고 있는 고유한 특성을 변화시키는 단점이 있다.<sup>11,12)</sup> 현재 많이 사용되고 있는 plasma 방법의 경우에도 우수한 양산성을 가지고 있으나 재현성이 떨어지는 단점을 가지고 있으며, 기존의 고 에너지 이온 빔 생성의 경우에는 장비의 복잡성과 경제적 문제 등으로 인하여 많은 문제점이 있어

왔다.

최근 본 실험실에서는 1000 eV 영역의 낮은 에너지를 이용하여 재현성이 우수하고 표면의 손상을 최대한으로 줄일 수 있는 이온 보조 반응 (ion assisted reaction) 법을 개발하였다. 산소 분위기에서 아르곤 이온빔을 고분자에 조사하여 PC, PMMA, PET, PTFE 등의 여러 가지 고분자의 표면의 친수성을 증가시킬 수 있었으며 고분자/고분자, 또는 고분자/금속 등의 접착력을 증가시켰다.<sup>13-15)</sup> 이러한 실험을 통하여 산소 분위기 하에서 아르곤 이온빔을 이용한 고분자 표면 개질시 고분자의 표면에 친수성 작용기 (hydrophilic group) 가 생성됨을 알 수 있었다.<sup>16)</sup>

본 실험에서는 지금까지 이온 보조 반응법에 사용된 아르곤 이온빔 대신 산소 이온빔을 이용하여 PMMA의 표면을 개질하였다. 개질된 PMMA의 친수성과 표면에너지의 변화를 조사하고 기존의 아르곤 이온빔을 이용하여 조사된 PMMA와의 차이를 비교하였다. 또한 개질된 시료를 대기 중과 물 속에서 각각 보관하여 시간에 따른 친수성의 변화를 측정하고 XPS 분석을 통하여 생성된 친수성기의 결합 상태를 확인하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 상업용인 PMMA (Plaskolite Inc.)를 20 mm × 20 mm × 1.5 mm의 크기로 절단하여 사용하였다. 시료는 순도 99.9999%의 메탄올 (J. T. Baker. Inc.)을 이용하여 1차 세척한 후, 다시 3차 증류수로 5분간 세척하였다. 클리닝 후에 시료의 표면에 남아있는 유기용매는 N<sub>2</sub> 기체로 건조시켰다. 물과 처리된 시료표면과의 접촉각 변화를 알아보기 위하여 접촉각 측정기 (Tantec angrometer)를 사용하여, 처리된 시료의 표면 접촉각을 측정하였다. 측정을 위하여 사용한 물은 3차 증류수로서 처리된 시료의 표면 위에 0.02 ml의 양으로 세 부분에 떨어뜨린 후 평균값을

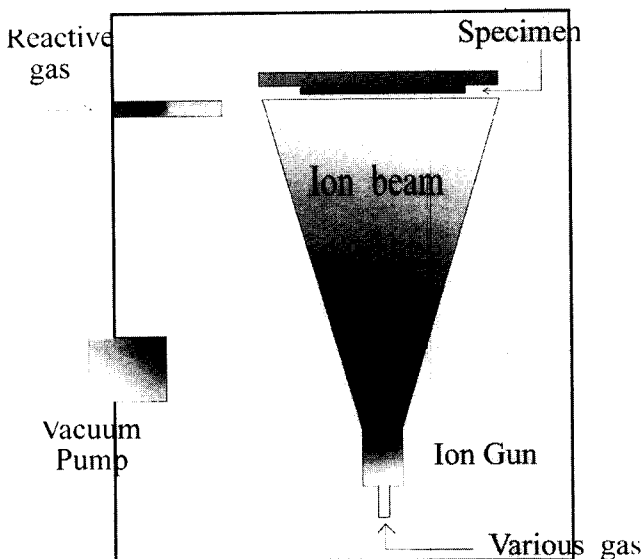


Fig. 1. Schematic diagram of Ion-assisted reaction (IAR) system.

측정하였다. 본 실험에서 사용한 진공조는 Fig. 1에 나타내었다. 진공조는 유확산 펌프와 유회전 펌프로 배기 되며, 탄화수소의 오염을 방지하기 위해 water baffle과 액체질소 트랩을 설치하였다. 진공조의 최고 진공도는  $2 \times 10^{-6}$  Torr이며, 본 실험시 진공도는  $1.5 \times 10^{-4}$  Torr를 넘지 않도록 하였다. 이온빔의 조사는 직경 5 cm-cold hollow cathode 이온원 (ion source)을 사용하였는데, 기관으로 반응성 기체를 흘려주기 위하여 가스 투입관을 시료의 바로 밑에 설치하였고, 기체의 양은 MFC를 사용하여 0 sccm (ml/min)부터 8 sccm (ml/min)까지 변화시켰다. 이온빔의 에너지는 600 eV부터 1000 eV까지 증가시켜 실험을 하였으며, 이온 전류밀도는 Faraday cup을 이용하여 측정하였다. 이온 조사량은  $5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>로 변화를 시켜 실험을 진행하였다. 친수성의 지속성을 알아보기 위하여 시간 경과에 따른 개질된 시료의 물과 대기 중에서 접촉각 변화를 관찰하였으며, 표면 에너지를 구하기 위하여 포름아마이드 용액 (Junsei Chemical Co. Ltd)을 사용하여 접촉각을 측정하였다. 물과 포름아마이드로 측정된 접촉각 결과로부터 dispersion force 와 polar force를 각각 계산하였으며, 이 값들의 합인 표면 에너지를 구하였다.<sup>17)</sup>

이온빔으로 표면 처리된 PMMA의 화학적 변화를 보기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, Surface Science Instrument, Model 2803-S)를 사용하여 분석하였으며, XPS의 분석은 0.48 eV의 분해능을 가지는 concentric hemispherical analyzer, AlK<sub>α</sub> X-ray ( $h\nu = 1486.6$ )와 X-ray monochromator를 이용해 초고진공 (base pressure:  $2 \times 10^{-10}$  Torr) 속에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 PMMA의 표면에 1000 eV의 에너지로 아르곤 이온만을 조사한 경우와 산소 분위기에서 아르곤 이온을 조사한 경우, 산소 이온만으로 조사한 경우 그리고 산소 분위기에서 산소이온을 조사한 경우에 이온 조사량에 따른 각 시료의 물과의 접촉각 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 아르곤 이온만을 조사하였을 때의 접촉각은 이온빔으로 처리를 하기 전에는 68°를 유지하고 있던 시료가  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>의 이온조사 후에는 35°까지 접촉각이 낮아지는 현상을 볼 수 있으며, 이는 아르곤 조사에 의한 surface cleaning 효과로 생각된다.<sup>18)</sup> 같은 조건에서 산소를 불어 넣어주었을 때의 변화곡선에서는, 반응성 산소의 유입으로 아르곤 이온빔만으로 처리된 시료의 접촉각보다 낮은 19°의 접촉각을 가지게 됨을 확인할 수가 있었다. 산소 이온 전만으로 처리한 경우는 산소 분위기에서 아르곤 이온으로 조사한 경우와 비슷한 접촉각 변화를 나타내며, 산소 분위기에서 산소이온을 이용하여 시료를 처리한 경우  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>의 이온 조사후에 표면 접촉각은 14°까지 감소하였다. 반응성 기체인 산소를 불어넣으며 이온을 조사한 경우의 큰 접촉각 감소는 표면에 형성된 친수성 작용기에 의한 것으로 보인다. 친수성기 형성은 크게 두 과정으로 나누어 생각할 수 있다. 첫 번째는 고분자 표면에 에너지를 가

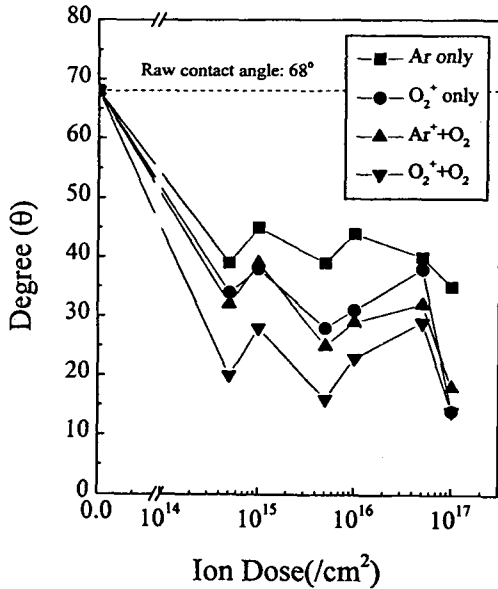


Fig. 2. Changes of wetting angles of PMMA as a function of ion dose at various modes; (■) Ar<sup>+</sup> ion only, (●) oxygen ion only, (▲) Ar<sup>+</sup> ion + O<sub>2</sub>(8 sccm), (▼) oxygen ion + O<sub>2</sub> (8 sccm).

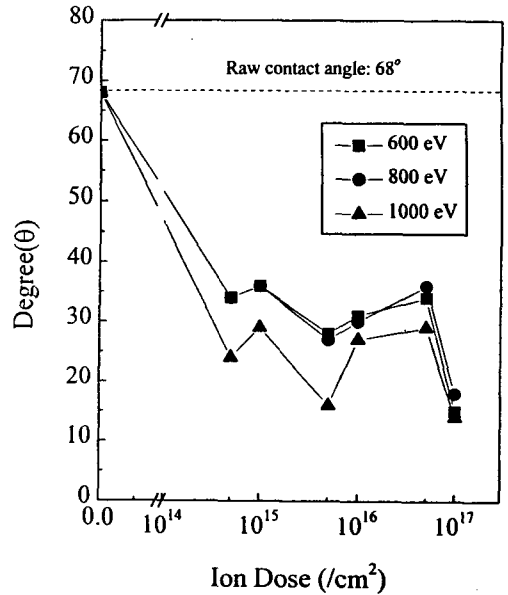


Fig. 4. Wetting angles of PMMA with the dose of oxygen ion and the ion beam potential and fixed oxygen flow rate(8 sccm).

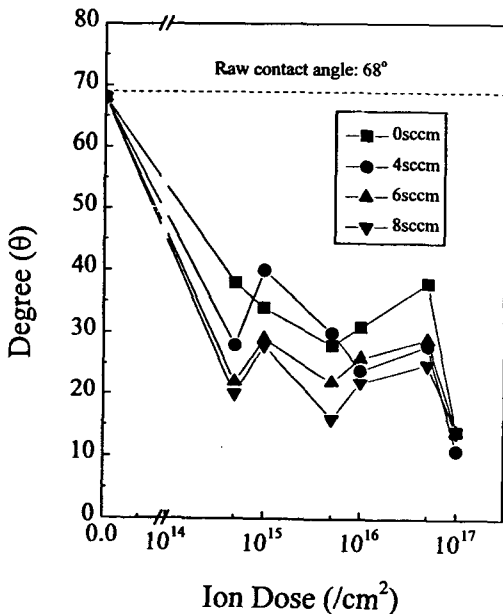


Fig. 3. Wetting angles of PMMA with the dose of oxygen ion and the flow rate of oxygen gas. Ion beam potential was fixed at 1000 eV.

진 이온이 조사되어 고분자의 연결고리나 말단기가 절단되어 불안정한 상태의 고리나 branch가 형성되는 과정이며, 두 번째는 불안정한 상태의 고분자 분자들이 반응성 기체인 산소와 반응하여 친수성 작용기를 형성하는 과정이다. 산소 이온으로만 조사된 경우가 산소 분위기에서 아르곤 이온으로 조사된 경우와 비슷한 접촉각 변화를 보이는 것은 아르곤 이온은 불활성 기체로 고분자의 연결 고리만을 절단하는 역할을 하는 반면에 산소 이온은 고분자 연결고리를 절단하고 절단된 고리들과 반응하여 분위기 기체와 동일한 역할을 하기 때문으로 생각된다. 또한 산소 분위기에서 산소 이온

을 조사하는 경우는 산소와의 결합 가능성을 증가시켜 가장 많은 친수성기를 형성하는 것으로 보인다. 따라서 산소 이온을 이용하는 것이 아르곤 이온을 이용하는 것보다는 PMMA의 친수성 증가에 더욱 효과적인 것으로 생각된다.

친수성기를 생성시키는 반응성 산소의 양에 따른 PMMA의 접촉각 변화를 알아보기 위하여 1000 eV의 에너지로 산소량의 변화와 이온조사량의 변화에 따른 접촉각의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 분위기 기체의 양과 이온 조사량에 따라 접촉각의 크기가 다양하게 변화하였으며 산소 분위기 기체의 양이 8 sccm인 경우 1 × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>의 이온조사량에서 접촉각은 최대 14°까지 감소하였다.

산소 이온조사시 이온빔 에너지에 따른 접촉각의 변화를 알아보기 위하여 전압 변화에 따른 접촉각의 변화를 조사하여 보았다. 분위기 기체는 8 sccm로 고정을 시켰다(Fig. 4). 이온빔 에너지가 1000 eV인 경우에 가장 좋은 접촉각의 변화를 나타내었으나 600 eV와 800 eV의 경우와 큰 차이 없이 유사하게 변화하는 경향을 보이며, 이러한 변화는 이온빔의 에너지보다는 이온 조사량에 더욱 크게 의존하는 것으로 보인다.

일반적으로 친수성기의 형성은 고분자 재료의 표면에너지를 증가시키며 이러한 증대된 표면에너지로 인하여 다른 물질과의 접착력 증가에도 기여하는 것으로 알려져 있다. 따라서 앞에서 이온빔 조사에 의하여 처리된 시료들의 표면 에너지를 물과 폼아마이드의 접촉각으로부터 계산하여 보았다.<sup>17)</sup> Fig. 5 (c)에서 보는 바와 같이 이온빔으로 조사된 PMMA의 표면에너지는 아르곤 이온만을 조사한 경우 초기의 46 dyne/cm에서 최대 60 dyne/cm까지 증가하였다. 산소 분위기에서 아르곤 이온으로 조사한 경우는 이온 조사량 1 × 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>에서 표면에너지가 69 dyne/cm까지 증가한다. 산소 이온만으로 조사된 경우도 산소 분위

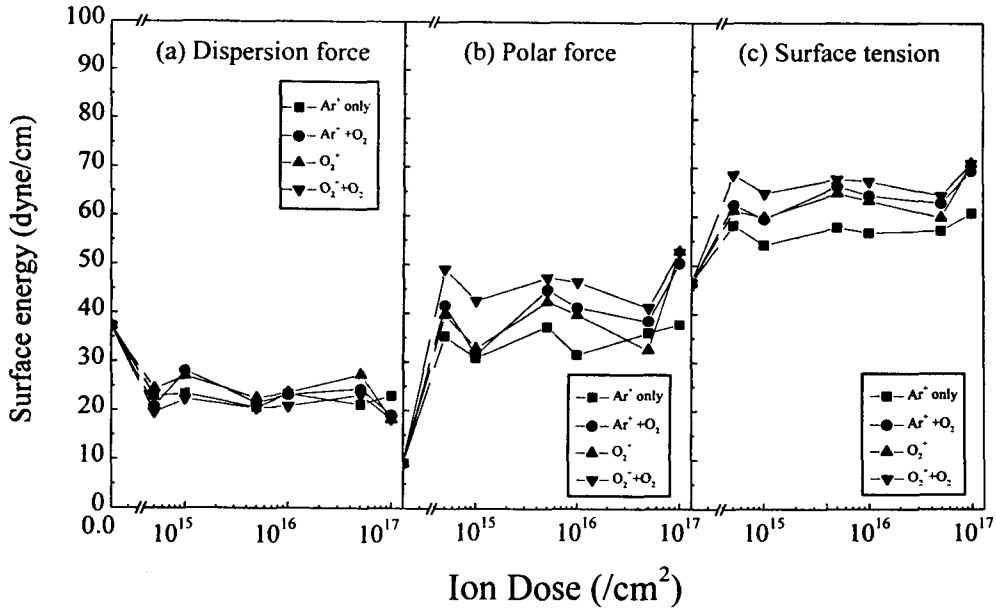


Fig. 5. Change of surface energy for PMMA surface as a function of ion dose at various modes; (■) Ar<sup>+</sup> ion only, (●) Ar<sup>+</sup> ion + O<sub>2</sub> (8 sccm), (▲) oxygen ion only, (▼) oxygen ion + O<sub>2</sub> (8 sccm).

기에서 아르곤 이온을 조사한 경우와 유사한 변화를 나타낸다. 산소 분위기에서 산소 이온으로 조사한 경우의 표면에너지는 이온 조사량이  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>까지는 다른 처리 조건에 비하여 증가한다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 dispersion force는 각각의 이온빔 처리 조건에 따라 큰 변화는 보이지 않았다. 그러나 polar force는 아르곤 이온만을 조사한 경우 초기 10 dyne/cm에서 최대 35 dyne/cm까지 증가하지만 산소 분위기에서 아르곤 이온을 조사하는 경우는 이온 조사량  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>에서 최대 50 dyne/cm까지 증가한다. 산소 이온빔만으로 조사한 경우도 산소 분위기에서 아르곤 이온으로 조사한 경우와 유사한 변화를 보이며 산소 분위기에서 산소 이온으로 조사한 경우의 polar force는 이온빔 조사량에 따라 다른 처리조건에 비하여 증가하며 이온빔 조사량  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>에서 최대 52 dyne/cm의 값을 갖는다. 따라서 이온빔 조사에 따른 표면에너지의 변화는 dispersion force보다는 polar force의 변화에 의한 것으로 보인다. 접촉각의 변화와 표면에너지의 변화로부터 polar force 증가에 따른 표면에너지의 증가는 이온 조사에 의해 PMMA 표면에 형성된 불안정한 고리들이 반응성 기체인 산소와 반응하여 생성된 친수성 작용기의 증가에 의한 것으로 생각되며 친수성기의 형성에는 산소 분위기에서 산소 이온을 이용하는 경우가 가장 효과적인 것으로 보인다.

이온빔 조사에 의하여 친수성이 증가된 PMMA 표면의 화학적 결합상태를 알아보기 위하여 이온빔 처리전의 시료와 산소 분위기 하에서 이온빔 처리된 시료를 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 이용하여 분석하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이, 이온 조사전 PMMA는 C-C 결합 (284.6 eV), C-O 결합 (285.9 eV), 그리고 C=O-O 결합 (288.5 eV)으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 산소 분위기에서 산소 이온으로 조사된 시료의 경우, 284.6 eV

Table 1. XPS analysis of PMMA surface : raw PMMA and PMMA treated by O<sub>2</sub><sup>+</sup> + O<sub>2</sub>

	Untreated PMMA	PMMA treated by O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub>
C-O/C-C	0.31	0.68
C=O-O/C-C	0.21	0.14

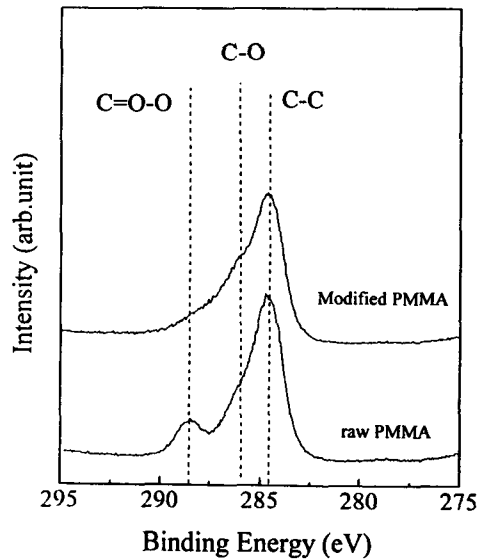


Fig. 6. Evolutions of Cls spectra of the PMMA surface: before oxygen ion irradiation (raw PMMA) and after oxygen ion irradiation with oxygen flow rate of 8 sccm.

의 C-C 결합과 288.5 eV의 C=O-O 결합은 다소 감소하는 경향을 보이는 반면 285.9 eV의 C-O 결합은 증가하는 것을 알 수 있다. 각각의 결합에 따른 위치에서 peak 분리를 수행하였으며 그 상대적인 면적비를 표 1에 나타내었다. 표 1의 결과로부터 이온조사전 PMMA의 C-O/C-C의 비는 0.31이었으나 이온 조사후에는 0.68로 증가하였으며 C

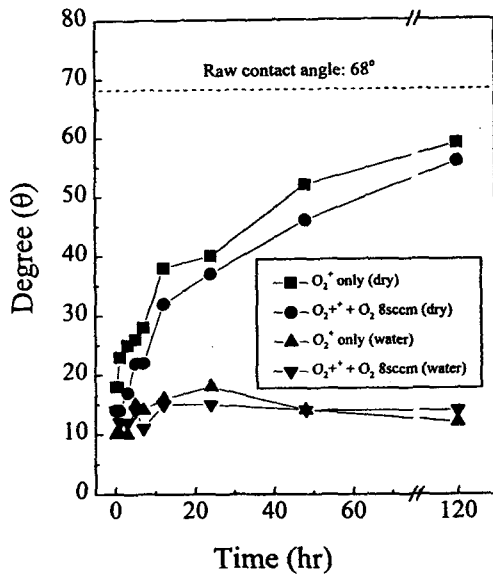


Fig. 7. Change of wetting angles of PMMA with exposure time in air and water conditions. (The tested samples were irradiated at oxygen ion dose of  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> with blowing 8 sccm oxygen gas)

=O-O/C-C의 비도 0.21에서 0.14로 감소함을 알 수 있다. 따라서 이온 조사에 의하여 생성된 친수성기는 C-C 결합이나 C=O-O 결합으로부터 생성된 불안정한 결합들이 반응성 산소와 결합하여 C-O 결합을 새로이 형성함을 확인할 수 있었다.

고분자의 친수성은 시간이 지남에 따라 감소하는 것으로 알려져 있다. 이는 고분자 고리의 자유로운 이동성이나 처리된 고분자 표면에 다른 원자의 흡착에 기인한다. 또한 플라즈마나 고 에너지 이온빔을 이용하여 처리된 고분자들의 친수성기는 물에 의한 세척에 의해 쉽게 떨어져 나가며 이

는 이온조사에 의한 고분자 고리의 절단이 원인이 된다. 따라서 위의 처리 조건중 낮은 접촉각과 높은 표면에너지를 나타내는 시료 중 1000 eV의 산소 이온만을 이용한 경우와 8 sccm의 산소 분위기 하에서 산소 이온으로 처리된 두 가지 시료를 물과 대기 중에 각각 보관하여 시간에 따른 접촉각의 변화를 관찰하였다. 시편들은 측정하기 전에 질소기체로 표면에 남아있는 수분과 불순물을 완전히 제거하였다. 산소 이온만으로 처리된 시편과 산소 분위기 하에서 산소 이온으로 처리된 시편은 모두 대기 중에 보관하였을 경우, 시간이 경과함에 따라 접촉각이 점차로 증가하였으나 산소 이온만으로 처리된 시편의 접촉각이 산소 분위기에서 산소 이온으로 처리한 경우에 비하여 빠른 증가의 경향을 나타내었다 (Fig. 7). 이는 앞서 설명한 바와 같이 유동성을 갖는 고분자 고리에 의하여 친수성기를 갖고 있는 고리들이 고분자의 표면에서 내부로 이동하기 때문이다. 그러나 물 속에 보관된 시료의 경우는 시간의 경과에도 불구하고 접촉각은 이온빔 처리된 후의 값을 유지하였으며 이는 물과 친수성기의 반응에 의해 고분자의 표면에 생성된 친수성기가 그대로 유지되기 때문이다.<sup>16)</sup> 또한 낮은 에너지의 사용으로 고분자에 주는 손상이 작으므로 물 속에 보관되어도 친수성기는 용출되지 않고 그대로 고분자의 표면 위에 유지되는 것으로 보인다.

Fig. 8은 시간에 따른 이온 조사된 PMMA의 표면 에너지 변화를 나타낸 것이다. 대기 중에 노출된 시료의 경우 시간이 지남에 따라 polar force와 surface energy가 감소하는 것을 볼 수 있으며 (Fig. 8(b)), 물 속에 넣어둔 시료의 경우는 시간이 지나도 표면 에너지가 처음과 동일하게 유지되는 것을 알 수 있다 (Fig. 8(a)). 대기 중에 보관된 시료의 polar force의 감소는 앞에서의 접촉각 증가와 같이 표면에서의 친수성기 감소에 기인하며 물 속에 보관된 경우

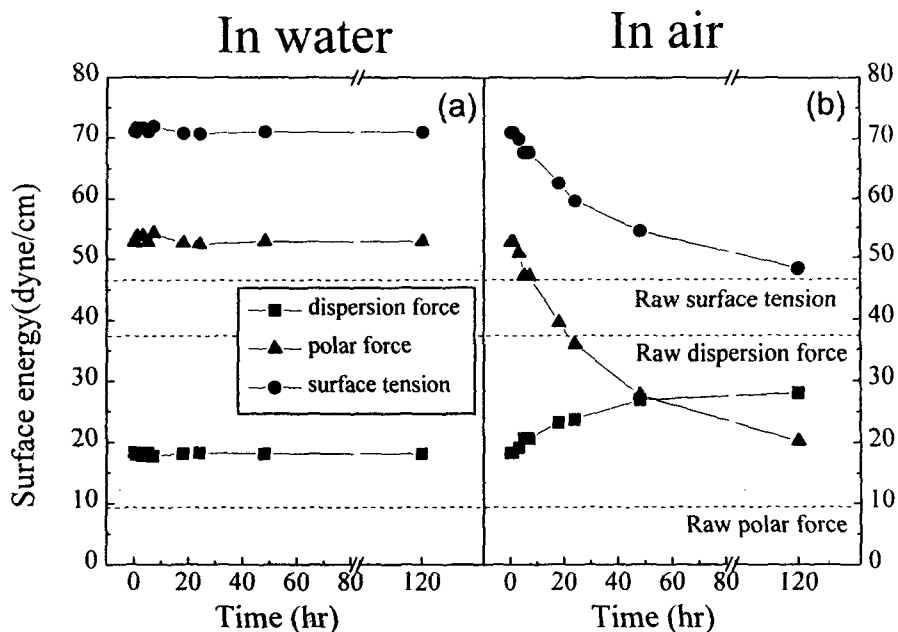


Fig. 8. Change of surface energy of PMMA with exposure time in air and water conditions. (The tested samples were irradiated at oxygen ion dose of  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> with blowing 8 sccm oxygen gas)

는 친수성기가 표면에 유지되므로 시간이 경과하여도 polar force의 변화는 나타나지 않는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

이온보조 반응법을 이용하여 PMMA의 표면을 산소 분위기에서 산소 이온빔을 이용하여 개질하여 친수성을 증가시켰다. 아르곤 이온빔만을 이용하는 경우 표면의 접촉각은 68°에서 35°로, 표면에너지는 46 dyne/cm에서 60 dyne/cm로 변화되었으나, 산소 분위기에서 산소 이온을  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>로 조사한 경우가 가장 낮은 14°의 접촉각과 가장 큰 72 dyne/cm의 표면에너지 값을 나타내어 산소 분위기에서 아르곤 이온빔을 이용하는 경우의 19°와 69 dyne/cm 보다는 친수성을 증가시키는데 더 좋은 결과를 나타내었다. 이온빔 처리되지 않은 시료와 산소 분위기에서 산소 이온빔으로 처리된 시료의 XPS 결과 분석으로부터 이온빔의 처리에 의해 PMMA의 표면에 형성된 친수성기는 C-O 결합으로 확인되었다. 대기 중에 보관된 시료는 시간의 경과에 따라 친수성과 표면에너지가 점차로 감소하였으나, 물 속에 보관된 시료는 이온빔으로 처리된 초기값을 시간에 경과에 무관하게 일정하게 유지하였다. 한편 대기중에 놓아두어 접촉각이 증가한 시료를 다시 물 속에 넣고 24 시간 동안 보관후 접촉각을 측정한 결과 표면 처리 직후의 값과 유사하게 나타남을 알 수 있었다. 이로부터 이온빔 처리에 의하여 생성된 친수성 작용기가 접촉각의 감소와 표면 에너지의 증가시키는 주된 요인임을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. P.Mazzold and G.W.Arnold, Ion Beam Modification of Insulators (Elsevier Science), 585, (1987).
2. D.W. Fakes, J.M. Newton, J.F. Watts and M.J. Edgell, Surface and Interface Analysis., 10, 416 (1987).
3. D.Briggs, D.G. Rance, C.R. Kendall and A.R. Blythe, Polymer., 21, 895 (1980).
4. A.M. Wrobel, M.Kryszewski, W.Rakowski, M. Okoniewski and Z. Kubacki, polymer., 19, 908 (1978).
5. B.Leclercq, M. Sotton, A. Baszkin and T.M. Suraga, Polymer., 18, 675 (1977).
6. J. Amouroux, M. Goldman and M.F. Revoil, J.Polymer Sci., 19, 1373 (1982).
7. C.R. Wie, C.R. Shi, M.H. Mendenhull, R.P. Livi, T. Vreeland, Jr and T.A. Tombrello, Nuclear Inst. & Meth., B9, 20 (1985).
8. R.P. Livi, Nuclear Inst. & Meth., B10/11, 545 (1985).
9. S. Jacobson, B. Jonsson and B. Sundqvist, Thin Solid Films., 107, 89 (1983).
10. J.E. Griffith, Y. Qiu and T.A. Tombrello, Nuclear Inst. & Meth., 198, 607 (1982).
11. M.C. Wintersgill, Nuclear Inst. & Meth., B1, 595 (1984).
12. R. Schalek, M. Hlavacek and D.S. Grummon, Mat. Res. Soc. Symp proc., 236, 335 (1992).
13. J.S. Cho, W.K. Choi, K.H. Yoon, H.J. Jung and S.K. Koh, Mat. Res. Soc. Symp proc., 396, 341 (1996).
14. J.w. Seok, S.C. Choi, H.G. Jang, H.J. Jung, W.K. Choi and S.K. Koh, Journal of the korean vacuum society., 6, 200 (1997)
15. S.K. Koh, W.K.Choi, J.S. Cho, S.K. Song and H.J. Jung, Mat. Res. Soc. Symp proc., 354, 345 (1995).
16. S.K. Koh, W.K.Choi, J.S. Cho, Y.M. Kim, H.J. Jung and S.K. Song, J. Mater. Res., 11(11), 2933 (1996).
17. D.K. Owens and R.C. Wendt, J. Appl. polym. Sci., 13, 1741 (1969).
18. J.S. Cho, W.K. Choi, H.J. Jung, K.H. Yoon and S.K. Koh Mat. Res. Soc., 12(1), 277 (1997).