

〈研究論文(學術)〉

알곤저온플라즈마처리된 고분자표면의 모폴로지에 대한 비교연구

서은덕

경남대학교 화학공학부
(2004. 9. 8. 접수/2004. 10. 19. 채택)

Comparative Studies on Morphology of Low Temperature Ar-Plasma-treated Polymer Surfaces

Eun-Deock Seo

Dept. of Chemical Engineering, Kyungnam University
(Received September 8, 2004/Accepted October 19, 2004)

Abstract—Poly(ethylene terephthalate), polyimide(Kapton), and polypropylene surfaces were modified with argon low temperature plasma by RF glow discharge at 240m Torr, 40W to investigate the surface morphological changes due to the plasma treatment using atomic force microscopy(AFM). Analysis of the AFM images and Ra(average roughness) revealed that the plasma treatment resulted in significant ablation on the surfaces. The morphological changes and surface roughness, however, were different depending on material characteristics such as heat stability, presence of amorphous region, swelling phenomenon, and molecular structure of repeating unit. It was assumed that polypropylene due to its tertiary hydrogen was ablated easily compared to poly(ethylene terephthalate), and that polyimide was more resistant to the ablation than PET due to rigid skeleton of imide and stable phenyl ring structure.

Keywords : AFM, PET, PI, PP, Plasma treatment

1. 서 론

환경적인 측면에서 섬유공업은 다량의 수자원과 화학약품을 필요로 하는 산업이라고 인식되고 있다. 따라서 물의 사용을 줄일 수 있는 새로운 섬유 가공법으로서 플라즈마표면처리 및 중합, 코로나 방전, 자외선조사 등의 건식가공법이 주목을 받고 있다. 플라즈마란 이온화된 기체상태를 의미하며 진공에 가까운 낮은 압력에서 기체나 액체유기화합물에 전장을 이용하여 글로방전(glow discharge)을 시키면 거의 대부분의 기체나 유기화합물이 에너지를 받아 이온, 라디칼 등의 활성종으로 된 플

라즈마 상태로 되며 이때 생성된 저온플라즈마는 재료의 표면을 개질하는 데 효과적인 것으로 알려져 있다. 구체적으로 언급하자면, 적절한 단량체를 선택하여 플라즈마로 처리 또는 중합하면 표면성질을 친수성 또는 소수성으로 변성시킬 수 있을 뿐만 아니라 생체적합성이나 기체의 선택적 투과성, 내식성 등과 같은 특성의 기능성을 부여 할 수 있다¹⁻¹³. 특히 고분자표면의 물리화학적 특성은 생체적합성 소재로의 응용이나 섬유의 기능성, 촉감, 가공성, 염착 등에 지대한 영향을 미친다. 이 연구에서는 플라즈마처리된 고분자의 표면 특성을 이해하기 위해서 최근에 급속한 발전을 이룬 원자현미경을 이용하여 PET, PI 및 PP필름표면을 알곤저온플라즈마로 처리한 후 모폴로지의 변화를

¹Corresponding author. Tel. : +82-55-249-2659 ; Fax. : +82-55-249-2655 ; e-mail : seo2659@kyungnam.ac.kr

비교조사하였다. 원자현미경은 섬유표면연구에 많이 이용되는 주사전자현미경(SEM)과 달리 시료표면에 손상을 주지 않고 금이나 백금코팅 같은 전처리과정도 없으며, 나노-스케일의 3차원 영상을 얻을 수 있어 보다 많은 정보를 얻을 수 있는 장점¹²⁾이 있다.

2. 실험

이 실험에서 사용된 반응장치는 이미 발표된 논문^{6,7)}에서 보고된 것과 같은, 길이 75cm, 내경 3.8cm 인 튜브형의 Pyrex반응기와 플라즈마 발생장치로서 13.56MHz의 라디오파 발생기(Auto Electric, ST-350)와 여기에 연결된 부하 정합기(LC-500), 유량조절기(MKS MFC1159), 압력측정기(MKS Baratron)로 구성된 용량결합형이다. 플라즈마처리의 전단계로서 공기의 영향을 배제하기 위하여 진공펌(Welch Model No.1400)를 사용하여 반응기 내의 압력을 10mTorr 이하까지 배기하였다. 반응기내로의 알곤 가스 주입은 유량조절기로서 행하였으며 일정압력이 되게 조절하였다. 저온플라즈마표면개질을 위하여 사용된 기질은 PET(poly ethylene terephthalate, Kolon)필름과 PI(polyimide, Du Pont의 Kapton H)필름 및 상업용 isotactic PP(polypropylene)쉬트이었다.

플라즈마처리조건은 축실렛장치에서 아세톤으로 세척하여 진공 건조된 기질을 튜브형 반응기 내에 넣어 전극과 전극사이의 위치시키고 알곤가

스(순도99.9%)로 퍼지한 후 유량계를 조절하여 40W, 240mtorr의 플라즈마방전조건에서 5분간 PET, PP 및 PI필름을 처리하였다. 알곤저온플라즈마처리(이하 알곤플라즈마로 표기)된 PET, PI 및 PP의 표면모폴로지는 Auto probe CP Research System의 원자현미경(AFM)을 이용하여 non-contacting mode에서 측정하였으며, 주사속도는 PET와 PI의 경우 0.5Hz 속도로, PP의 경우에는 0.7Hz속도로 실온 40% RH에서 측정하였다. PET의 경우, PET가 섬유로 사용될 때 감량처리를 행하는 경우가 있으므로 이를 감안하여 플라즈마 처리된 시료가 감량처리과정에서 표면 모폴로지에 미치는 영향을 조사하기 위해서 NaOH용액에서 알칼리감량처리를 행하였다. 알칼리감량처리의 조건은 95℃ 알칼리용액(농도, 10g NaOH/ℓ H₂O)에서 3시간 처리 후 증류수로 세척하고 진공건조하여 사용하였다. 용매에 의한 PET의 표면상태의 변화를 조사하기 위해서 PET필름을 50 ml의 특급시약 DMF(dimethyl formamide)에 침지시켜서 70℃에서 60분 가열 후 다량의 아세톤 특급시약으로 세척하고 진공건조하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PET표면상태

Fig. 1은 AFM의 이미지를 1 μ m \times 1 μ m 크기로 나

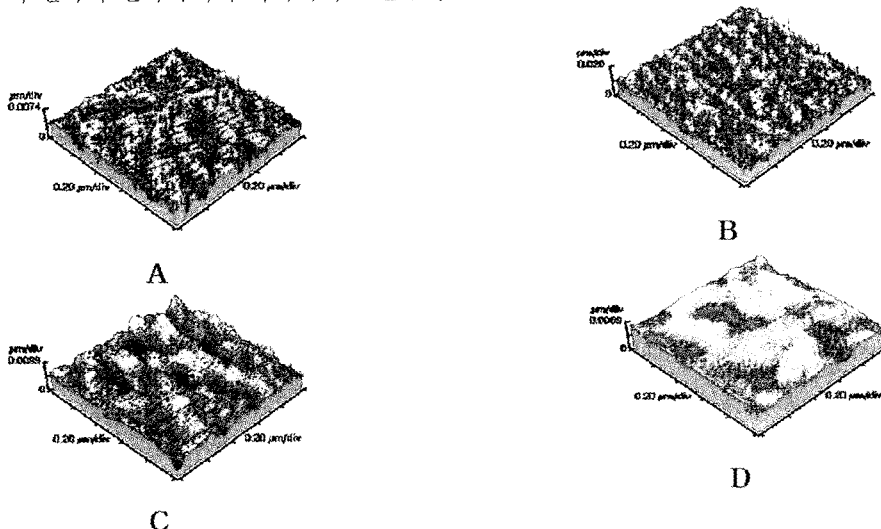


Fig. 1. AFM images of PET films treated at various conditions:

- A: untreated PE
- B: Ar-plasma treated PET for 5 min. at 240mTorr, 40W,
- C: Ar-plasma treated PET for 5 min. at 240mTorr, 40W and followed by alkali-decomposition treatment.
- D: PET treated by DMF.

타낸 것으로 A는 순수한 PET의 표면을, B는 240mTorr, 40W, 5분간 저온알곤플라즈마(이하 알곤플라즈마로 표기)로 처리된 PET표면을 나타낸 것이다. C는 240mTorr, 40W, 5분간 알곤플라즈마로 처리된 PET필름을 다시 NaOH 용액에서 알칼리감량처리했을 때를 나타낸 것이며 D는 순수한 PET필름을 DMF용제에서 70°C, 60분간 침지한 후의 이미지를 나타낸 것이다. PET표면에 대한 처리 조건에 따라서 모폴로지가 크게 달라짐을 한눈에 알 수 있다.

Table 1은 그림 1의 이미지들에 대한 거칠기의 척도로서 평균거칠기 Ra(average roughness) 값을 나타내었다. Ra는 표면 상태를 나타내는 정량적 파라미터로서 AFM탐침이 주사한 1 μm × 1 μm 면적의 평균거칠기로서 아래와 같이 정의된다. 여기서 N은 측정 데이터의 수, \bar{Z} 는 높이 Z의 평균나타낸다. 여기서 높이 Z는 이미지의 수직방향의 거리이다.

$$Ra = \sum_{n=1}^N \frac{|Z_n - \bar{Z}|}{N}$$

Table 1. Ra values of PET surfaces shown in Fig. 1

Sample	Ra(nm)
A	1.01
B	2.98
C	2.21
D	0.95

Fig. 1에 대한 분석은 크게 세가지 관점에서 언급할 수 있다. 첫째는 알곤플라즈마의 영향이며, 둘째는 용매의 영향이고 셋째는 플라즈마처리표면에 미치는 알칼리감량처리 영향이다.

따라서 알곤플라즈마의 영향을 나타내는 것은 B이며 오직 용매만의 효과를 나타내는 것은 D이며, 폴리머의 감량분해와 플라즈마영향을 복합적으로 나타내는 것은 C이다.

우선 플라즈마가 기질의 모폴로지에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 무처리시료인 A와 240mTorr, 40W에서 5분간 알곤플라즈마처리된 시료인 B를 비교하면 평활하던 A의 표면상태가 알곤플라

즈마에 의해서 표면이 불균일하게 깊게 식각(abrasion)되었음을 B에서 볼 수 있다. 만약 알곤플라즈마가 표면상태에 관계없이 전체 표면에 대하여 균일하게 식각작용한다면 플라즈마처리된 B의 경우는 A와 거의 동일한 모폴로지를 나타내어야 할 것이다. 따라서 이러한 결과는 알곤플라즈마가 결정영역과 무정형영역과 같은 표면상태에 대한 식각의 정도가 다르기 때문에 유래하는 것¹⁴⁾으로, 이 연구에서 표면상태가 달라진 것은 플라즈마식각작용에 강하게 저항하는 결정영역과 상대적으로 쉽게 식각되는 무정형영역이 PET표면에 혼재하고 있음을 의미하며 전보¹⁵⁾에 보고한 바와 같이 이 실험에 사용된 PET필름에 구멍이 많이 분포되어 있는 결정성고분자라는 사실이 이를 뒷받침하고 있다. 따라서 A의 경우에는 무정형영역이 플라즈마에 의해서 우선적으로 식각되어 매우 거칠고 날카로운 봉우리들을 나타내고 있다고 판단할 수 있다.

플라즈마처리와 감량처리의 복합적인 효과는 B와 C의 이미지를 비교함으로써 알 수 있다. C는 B는 같은 조건으로 플라즈마처리한 후 알칼리분해 처리한 PET의 표면 모폴로지를 나타내었다. 알칼리처리 결과, B의 날카로운 봉우리들이 무디어져 있다는 것을 뚜렷이 보여 주고 있다. 이러한 결과는 NaOH에 의한 감량처리가 결정영역을 분해시키고 팽윤시킴에 따라서 발생한 결과로 판단할 수 있으며, 아래에 언급한 바와 같이, 용제에 의해서 표면상태가 팽윤되는 현상에서 이러한 주장이 뒷받침된다.

용제에 의해서 표면조각이 팽윤되면서 표면상태가 평활하게 되는 효과를 D에서 볼 수 있다. D는 DMF용제처리한 PET의 표면 상태로서 예상대로 매우 평활한 표면상태를 나타내고 있으며 전체가 부풀려져 있는 상태이다. Table 1은 표면처리에 따른 표면거칠기의 변화를 나타낸 것이다. AFM이미지에서 처리조건에 따른 변화를 시각적으로도 확연히 알 수 있지만 표면의 거친 정도를 정량적으로 나타낼 수 있는 평균거칠기 Ra값도 PET의 처리조건에 따라서 확연히 달라지게 된다. 즉, 무처리 PET의 Ra값이 1.01에서 알곤플라즈마처리에 의해서 2.98로 크게 증가하다가 감량처리의 경우에는 2.21로 감소하고 있다. DMF용제처리된 D의 경우는 0.95로서 무처리시료 1.01 보다도 낮은 값을 나타내며 더욱 표면상태가 평활해졌음을 수치로서도 분명히 알 수 있다.

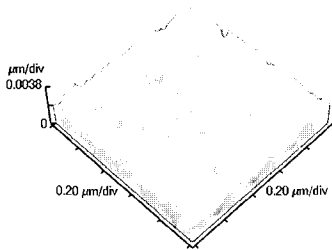
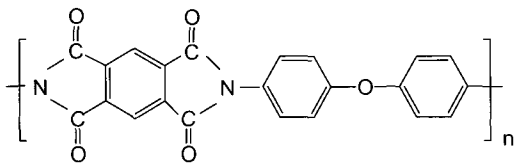
3.2 PI의 표면상태

Fig. 2는 PI필름의 모폴로지를 나타낸 것으로 A는 무처리시료이며 B는 240mTorr, 40W조건에서 5분간 알곤플라즈마처리한 시료이다.

Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 플라즈마처리에 의해서 표면이 상당히 거칠게 되었음을 나타내고 있다. 평활한 A의 표면상태가 알곤플라즈마에 의해서 표면이 불균일하게 식각되어 많은 작은 봉우리들이 생기면서 거칠게되었음을 B에서 볼 수 있다. PET의 경우 플라즈마처리 전후의 Ra 값이 1.02에서 2.98로 약 292% 크게 증가한 결과와 마찬가지로 PI의 경우에도 표 2에 나타난 것과 같이 0.77에서 1.20으로 약 56% 증가하였다. 비록 거칠기의 정도는 다르지만 알곤플라즈마 식각작용이 PI의 표면을 거칠게 변화시키는 원인임을 단정할 수 있다.

그러나 PI에 대한 플라즈마처리조건이 PET의 경우와 동일하기 때문에 거칠기의 변화정도도 알곤플라즈마의 기질에 대한 상대적인 식각 능력을 나타내는 것으로 판단할 수 있다. 따라서 PET에 비해서 PI의 거칠기가 작은 값을 나타내는 것은 아래에 나타난 PI의 구조에서 알 수 있는 바와 같이 분자구조적인 특성에 유래하는 것으로 생각할 수 있다.

즉, 유연성을 갖는 PET의 에틸렌구조에 비해서 PI의 경우는 주연쇄분자골격에 딱딱한 이מיד고리와 페닐고리 분자구조, 그리고 페닐고리의 공명안정화 등이 식각작용에 대하여 효과적으로 저항하는 것으로 판단할 수 있다.



A

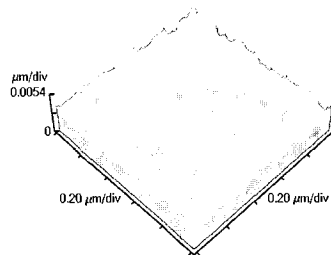
실제로 PI는 분자구조의 특성으로 인하여 우수한 내열성과 기계적 특성을 갖고있는 것으로 잘 알려져 있으며 특히 고에너지 방사선에 대한 저항성¹⁶⁾이 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 이런 특성은 관련고분자의 각 결합에 대한 결합해리 에너지를 비교하지 않더라도 고분자 자체의 열안정성을 비교하여도 쉽게 판단할 수 있다. Table 3은 200시간 연속사용가능한 최고온도범위¹⁷⁾를 나타내었다. 이 자료에서 열안정성의 순서는 polyimide > PET > polyolefin임을 알 수 있고 PI가 PET에 비해서 무려 150℃ 정도 높은 것으로 나타나고 있으므로 PI가 PET에 비해서 알곤플라즈마의 식각작용에 잘 견딜 수 있다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Ra values of PI surfaces shown in Fig. 2

Sample	Ra(nm)
A	0.77
B	1.20

Table 3. Heat stability of polymers¹⁷⁾

Polymer	Ultimate end-use temp. in 200h(℃)
polyolefin	70 ~ 100
PET	140 ~ 200
polyimide	300 ~ 350



B

Fig. 2. AFM images of PI

A: untreated PI, B: Ar-plasma treated PI for 5 min. at 240mTorr, 40W.

3.3 PP의 표면상태

Fig. 3은 PP에 대한 알곤플라즈마처리 영향을 관찰한 것으로 A는 무처리 PP의 모폴로지이며, B는 알곤플라즈마로 처리된 PP의 모폴로지를 나타낸 것이다.

Fig. 3의 B를 같은 조건으로 플라즈마처리된 PET(Fig. 1 B)와 PI(Fig. 2 B)와 비교하면 PP의 경우에는 PET 및 PI와는 다른 방식으로 표면이 식각되었음을 나타내고 있다. 즉, PET와 PI의 경우는 플라즈마처리에 의해서 표면이 거칠어져 Ra값이 증가하였으나 무처리PP의 경우 굽은 줄기형상의 조직이 플라즈마처리에 의해서 작고 오돌오돌한 돌기형태로 변화되면서 표면상태가 오히려 평활해짐을 볼 수 있다. 이러한 사실은 Table 4의 Ra값을 비교하여도 확인할 수 있다. 무처리시료의 Ra값이 2.40에서 0.97로 대폭 감소(59.6%)한 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 PP가 아소탁틱구조로서 결정성고분자이지만 PET 및 PI와 비교했을 때 유연한 분자골격을 갖고있다는 사실과 열안정성이 PET와 PI에 배해서 열세하다는 사실이 복합적으로 작용한 것으로 판단된다. 앞서 언급한 열안정성의 순서, polyimide > PET > polyolefin, 와 내열온도를 상기하면 PP가 PET에 비해서 70~100℃ 정도 낮으므로 PP가 PET에 비해서 알곤플라즈마의 식각작용이 쉽게 이루어질 것이라고 판단할 수 있다. 무정형 PE(polyethylene)에서도 비슷한 결과를 나타냄을 전보¹⁸⁾에 이미 보고한 바 있다.

PP가 보다 쉽게 식각작용이 일어나는 것은 PP의 분자구조에 기인하는 것으로 예상할 수 있다.

Table 4. Ra values of PP surfaces shown in Fig. 3

Sample	Ra(nm)
A	2.40
B	0.97

알곤플라즈마의 식각작용은 물리적 스퍼터링¹⁾에 의해서 일어나므로 PP의 반복단위구조에서 수소가 제거¹⁹⁾되면 고분자라디칼이 생성되는 데 이때 생성가능한 고분자라디칼의 종류는 아래의 반응과 같이 1차, 2차 및 3차 라디칼이다. 결합해리에너지 관점에서 3차 라디칼이 가장 쉽게 생성¹⁹⁾되므로 PP의 경우 쉽게 수소가 제거될 것이며 PET와 PI에 비해서 쉽게 식각될 것임을 예상할 수 있다.

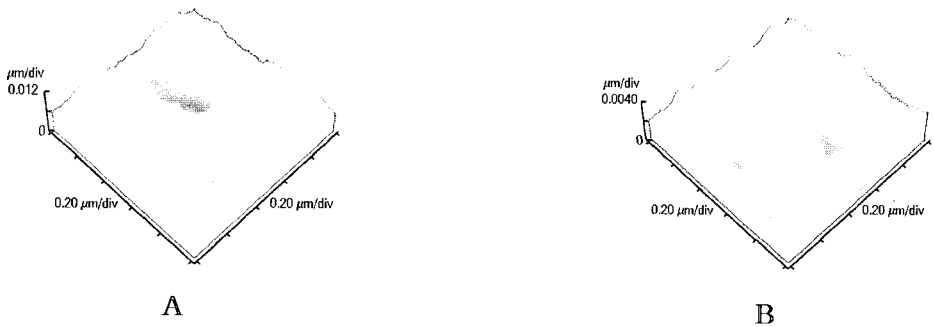
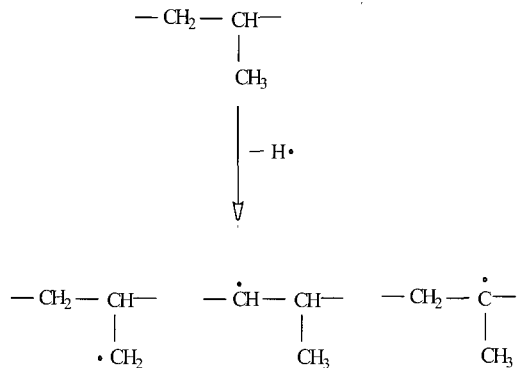


Fig. 3. AFM images of PP
 A: untreated PI, B: Ar-plasma treated PI for 5 min. at 240mTorr, 40W.

4. 결 론

원자현미경을 이용하여 알곤플라즈마처리한 PET, PI 및 PP의 표면모폴로지와 평균거칠기(Ra)를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PET와 PI의 경우 알곤플라즈마의 식각작용이 무정형영역에 효과적으로 작용되면서 표면거칠기가 증가함을 볼 수 있었고, 작고 날카로운 봉우리들이 생성되면서 표면상태가 크게 변화하였다. 식각작용에 대한 저항성은 PET에 비해서 PI가 우수하였으며 그 이유는 분자골격의 안정성에 기인하는 것으로 판단되었다.
2. PET를 알칼리감량처리 하거나 DMF로 용제 처리했을 때 무처리 PET 표면보다도 더욱 평활해 짐은 용제에 의한 팽윤현상에 기인함을 알 수 있었다.
3. PP의 경우, 알곤플라즈마처리에 의해서 표면 거칠기가 감소하면서 평활한 표면으로 개질됨을 알 수 있었으며 이는 분자골격의 유연성, 상대적으로 낮은 열안정성 및 3차 라디칼 구조에 의한 영향이 큰 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 경남대학교 학술논문게재연구비 지원에 의한 것임. PI필름을 제공해 주신 SKC와 김성원박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
2. A. W. Hahn, D. H. York, M. E. Nichols, G. C. Armomin, and H. Yasuda, "Biocompatibility of Glow-discharge Polymerized Films and Vacuum Deposited Parylene", *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **38**, 55-64 (1984).
3. H. B. Lee, *Polymer Science & Technology(Korea)*, **5**, 566(1994).
4. E. D. Seo and H. Yasuda, The Protective Barrier Characteristics of PE-pipe by PFP Plasma Treatment, *Polymer(Korea)*, **13**, 359(1989)
5. E. D. Seo and H. Yasuda, Plasma polymerization of PFP, *Polymer(Korea)*, **14**, 378(1990)
6. E. D. Seo, Y. R. Kang and H. S. Lym, Pre-

paration of Organic Thin Film and Surface Modification by Plasma Polymerization: I. Modification of steel surface by perfluoropropene-plasma polymerization, *Polymer(Korea)*, **15**, 570 (1991)

7. E. D. Seo, Y. R. Kang and H. S. Lym, Hydrophobic Modification of Fiber Surface by Plasma Polymerization of Perfluoropropene, *J. of Kor. Soc. of Dyer & Finishers*, **3**, 231(1991)
8. H. Cho, B. R. Chang, D. S. Chang, M. W. Huh, I. S. Cho, and K. W. Lee, A Study on Bathochromic Finish of Poly(ethylene Terephthalate) Fabrics by Low Temperature Plasma(O₂) Treatment, *J. of Kor. Soc. of Dyer & Finishers*, **4**, 1(1992)
9. Y. S. Jeon, S. W. Nam, and I. H. Kim, Modification of Dying Property of Wool Fabrics by UV Irradiation, *J. of Kor. Soc. of Dyer & Finishers*, **16**, 10(2004).
10. S. Y. Mo, T. I. Chun, and S. C. Choi, Acrylic Acid in Vapour Phase onto Poly(ethylene terephthalate) by Cold Plasma, *J. of Kor. Soc. of Dyer & Finishers*, **1**, 7(1989).
11. J. G. A. Terlingen, J. Feijin, and A. S. Hoffman, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed., Mechanism of the Immobilization of Surfactants on Polymeric Surfaces by Means of an Argon Plasma: influence of the chemical structure of surfactant and substrate*, *J. Polym. Sci., Part A*, **36**, 1829-1846(1998)
12. R. Mahlberg, H. E. M. Niemi, F. S. Denes, and R. M. Rowell, Application of AFM on the Adhesion Studies of Oxygen-Plasma-Treated PP and Lignocellulosics, *Langmuir*, **15**, 2985-2992 (1999).
13. T. Wakida, L. Han, H. Kawamura, T. Goto, and T. Takagkshi, Changes in Surface Properties of Poly(ethylene terephthalate) Treated with Low Temperature Plasma, *Senii Gakkai-shi*, **42**, 69(1986).
14. M. Aouinti, P. Bertrand, and F. poncin-Epaillard, Characterization of Polypropylene Surface Treated in a CO₂ Plasma, *Plasma and Polymers*, **8**, 225 (2003).
15. E. D. Seo, AFM and Specular Reflectance IR

- Studies on Surface Structure of Poly(ethyleneterephthalate) Film by Argon and Oxygen Plasma Treatment, *Macromol. Res.*, 12, 134(2004).
16. J. A. Brydson, *Plastics Materials* 6th Ed., Butterworth Heinemann, 1995, p.501, 504.
17. D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymer-their estimation and correlation with chemical structure*, 524, 1976.
18. E. D. Seo, *Surface Modification Studies by Atomic Force Microscopy for Ar-Plasma Treated Polyethylene*, *Macromol. Res.*, 10, 291(2002).
19. R. M. France and R. D. Short, *Plasma Treatment of Polymers: The Effects of Energy Transfer from an Argon plasma on the Surface Chemistry of Polystyrene, and Polypropylene. A High Energy Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study*, *Langmuir* 14, 4287(1998).