

A Study on the Surface Analysis of Plasma-Treated PET Film

林 暉 範<sup>†</sup> · 崔 勳 永<sup>\*</sup> · 李 哲 賢<sup>\*\*</sup> · 李 德 出<sup>\*\*\*</sup>

(Kyung-Bum Lim · Hoon-Young Choi · Seok-Hyun Lee · Duck-Chool Lee)

**Abstract** - In this study, the surface properties of PET film were analyzed after plasma surface treatment. After plasma treatment of surface roughness and XPS were evaluated to analyze the chemical property, while the surface potential decay and surface resistance rate was measured to analyze the electrical characteristic. When plasma discharge treatment was conducted for less than 10 minutes, the electrical insulating property was improved by evaporation of low molecular weight materials and cleaning of surface. However, when the treatment was conducted for more than 10 minutes, the insulating property was decreased due to excessive discharge energy. Analyses of chemical characteristics showed that 10-minute treatment resulted in increase of C-O and O=C-O bonds. However, when treated for more than 10 minutes, they were relatively decreased.

**Key Words** : PET, Plasma, XPS, Surface Potential Decay, Surface Resistance

1. 서 론

산업의 고도화와 다양화 추세와 더불어 고분자 화학의 발전이 급속히 진행되고 있다. 또한 우수한 특성을 가진 다양한 절연재료가 지속적으로 개발되어 왔으며, 산업의 고도화로 인한 전력수요의 증가로 인하여 이러한 유기고분자 재료의 용도와 수요가 매년 급증하고 있다. 이들 고분자 재료 중 poly(ethylene terephthalate) (PET) 필름은 절연성, 물리적, 화학적인 우수성과 기계적 특성을 나타내고 있기 때문에 자기테이프, 사진필름, 전기·전자용, 기어휠 등 구조용에 이르기까지 다양하게 사용되고 있으며, 전기·전자용으로는 콘덴서, 모터절연, 전선절연, PCB 회로기판 등에 많이 사용되고 있다[1,2].

고분자 표면에 관한 연구도 오래 전부터 여러 분야에서 다양한 형태로 이루어져 왔으나 고분자 표면은 내부와는 다른 결합형태 및 이종매체와의 상호작용으로 인하여 표면에너지에 따른 안정화도 및 화학구조 뿐만 아니라, 표면과 접하는 매체를 고려한 전반적 특성이 내부의 성질과는 전혀 다르게 취급된다[3,4]. 이로 인하여 표면이 어떠한 환경에 노출되는가가 오히려 어떠한 내부적 성질을 갖는가 보다 훨씬 중요하게 고려되고, 한정적으로 표면을 제3의 영역으로 설정한 다양한 연구 및 응용이 이루어지고 있다[5,6]. 특히, 고분자

절연재료의 표면분해 및 개질에 대한 표면연구는 표면의 전기적 특성변화 등을 포함하는 다양한 검토가 체계적으로 필요하며 전기절연 계통에서의 고분자 표면연구는 특히 한계치를 극복할 새로운 분석방법이 절실히 요구되고 있다[7]. 하지만 고분자 재료에 대한 대부분의 연구는 단편적으로 전기적, 화학적 또는 기계적인 개개의 특성만을 분석한 연구가 행하여지고 있다[8,9]. 그러나 고분자 재료에 관한 연구는 개개의 변화요인에 대한 분석과 함께 복합적 상관관계를 도출하는 것은 고분자 표면의 특성변화에 대한 메커니즘 해석에 매우 유용할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 poly(ethylene terephthalate) 필름의 장시간 사용에 따른 성능에 영향을 미치는 여러 환경요인 중 플라즈마 환경에서의 표면특성 변화를 조사하여 기기의 수명관리 및 열화양상을 파악하기 위하여 모의 열화된 PET 필름의 XPS 분석 및 표면전위감쇠 및 표면저항률 분석을 통한 플라즈마 처리에 따른 PET 필름의 표면변화를 고찰하고자 한다.

2. 실 험

2.1 시료의 처리 및 측정

본 실험에서는 플라즈마 환경하에서의 특성변화를 조사하기 위하여 PET 필름(두께 250[ $\mu$ m])을 직경 100[mm]로 일정하게 절단한 후 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액으로 세척 후 진공 건조 처리한 후, 플라즈마 처리한다.

시료의 플라즈마 처리는 60[Hz]의 220[V]의 교류 전원을 사용하고, 리액터 유입 반응가스로 건조공기를 분당 25[ml/min]로 주입하였고, 방전시 반응기 내부의 압력은 0.7[Torr], 방전전류 10[mA]의 플라즈마를 발생시킨다. 처리시간은 5분,

<sup>†</sup> 교신저자, 正會員 : 韓國消防安全協會 · 工博  
E-mail : kblim69@empal.com  
<sup>\*</sup> 學生會員 : 三星 SDI 中央研究所 · 工博  
<sup>\*\*</sup> 正 會 員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 教授 · 工博  
<sup>\*\*\*</sup> 正 會 員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 名譽教授 · 工博  
接受日字 : 2004年 10月 24日  
最終完了 : 2004年 11月 9日

10분, 15분, 20분으로 설정하여 처리시간의 변화에 따른 특성 변화를 측정하였다.

플라즈마 처리에 따른 시료의 질량변화와 표면거칠기, EDX(Energy Dispersive X-ray), X-선광전자분광법(XPS)을 이용한 표면의 화학적 특성 분석과 표면전위감쇠 및 표면저항을 측정을 통한 전기적 특성변화를 분석하였다.

처리에 따른 시료의 표면 거칠기는 원자간력 현미경(AFM, Atomic Force Microscopy, TopoMetrix ACCUREX, USA)을 이용하여 표면 특성을 분석하였다. 또한 EDX(Energy Dispersive X-ray)를 이용한 C, O성분에 대한 정량 분석과 X-선광전자분광법(ESCA, Vacuum Science Workshop 영국, ARIESARSC 10MCD 150)을 이용하여 표면의 화학적 성분변화를 분석하였다. X선 source는 Al-K<sub>α</sub>선을 이용하고, X선 출력은 15[kV], 진공도는 10<sup>-10</sup>[Torr] 이하에서 시료 표면의 화학적 변화를 조사하였다.

시료의 전기적 특성변화를 분석하기 위해 코로나 대전장치를 이용한 시료 표면의 전하축적 및 전하감쇠거동 측정을 통해 열화의 정도와 표면에 형성된 극성기의 종류 및 전기적 인 측면에서의 재료의 변화 양상을 파악할 수 있는 수단으로서 코로나 대전장치를 이용하여 표면전위를 측정하였다. 자체 제작한 코로나 대전장치를 이용하여 코로나 대전전극과 그리드전극과의 거리는 45[mm], 그리드전극과 시료표면의 거리는 5[mm]로 설정한 후, 전하주입은 코로나 대전전압(Vc) 10[kV], 그리드전압(Vg) 1[kV], 대전시간(t<sub>c</sub>) 1[min]으로 각각 설정하여 시료표면에 정·부극성 전하를 주입하였고, 대전 종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 간격을 5[mm]로 유지시킨 후 표면전위의 감쇠특성을 측정하였다 [10]. 또한 표면전위 측정이 끝난 시료를 대상으로 표면저항률을 측정하였다. 표면저항률 측정은 JIS. K-6911(열경화성 플라스틱의 일반시험방법) 규정에 준하여 AI를 진공증착하여 실버페이스트로 3단자 전극을 형성시켰다. 측정시료를 25[°C]로 설정된 항온조에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley. Co)를 사용하여 직류전압 500[V]를 인가하여 30분이 경과된 후 측정된 누설전류값을 측정하여 최종적으로 표면저항률을 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 표면거칠기

플라즈마 처리에 따른 시료의 원자간력 현미경(AFM)으로 관측한 표면의 거칠기를 그림 1에 나타내었다. 플라즈마 방전에너지에 노출됨으로서 세정작용에 의해 처리 전 표면에 잔존하던 미세 입자와 저분자 물질이 증발하고, 장시간 고에너지에 노출됨에 따라 플라즈마상에서 충돌하는 강한 에너지로 인하여 결합체의 파괴가 발생되어 형태학적인 개질이 발생하여 깊게 패인 cave 형태의 크랙을 표면 전반에 발생시키며 거친 표면 형상을 나타내고 있다[11,12].

#### 3.2 EDX 및 XPS 분석

플라즈마 처리에 따른 표면의 화학적 특성을 EDX 및 XPS 측정을 통해 분석하였다. 플라즈마 처리된 시료의 EDX 측정에 의한 정량적 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 처리

시간이 증가되면서 표면에 C성분과 O성분의 상대적인 중량

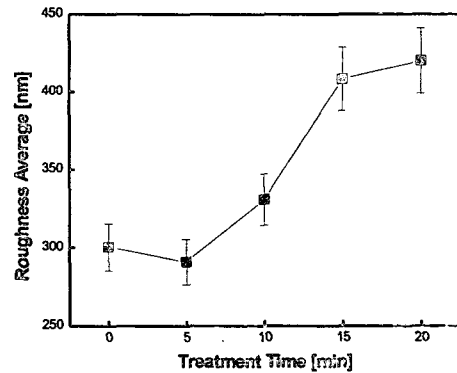


그림 1 플라즈마 처리에 따른 PET 필름의 표면거칠기  
Fig. 1 Surface roughness of PET film as plasma treatment

비(weight rate) [%]와 원자비(atomic rate)[%]로부터 플라즈마 처리 시간 10분까지는 C성분의 함유비율이 점차 감소하고, O성분의 함유비율은 증가하다 처리시간 10분 이후부터는 C성분은 증가하고, O성분은 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 시료가 플라즈마 처리됨으로써 전자친화력이 큰 산소를 포함하는 친수적 극성기가 표면에 증가하여 O성분의 함유비율이 상대적으로 C성분의 함유비율보다 증가하였고, 10분 이후 처리시간에서는 강한 방전에너지에 의해 주쇄인 탄소고리의 절단 및 파괴로 인해 C성분이 상대적으로 증가한 것으로 판단된다.

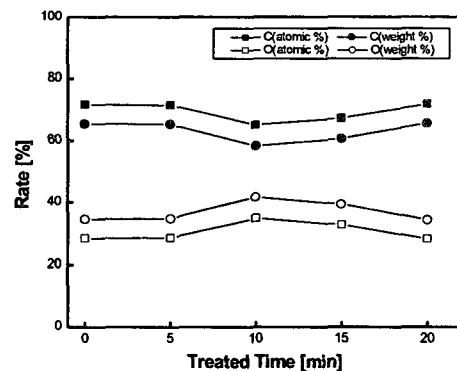


그림 2 플라즈마 처리에 따른 PET 필름의 표면 EDX 분석  
Fig. 2 Surface EDX analysis of PET film as plasma treatment

또한, 플라즈마 처리된 시료의 XPS 측정 결과를 그림 3, 그림 4 및 그림 5에 나타내었다. XPS 측정은 탄소 1s(C1s)와 산소 1s(O1s)의 광 이온화(photoionization)로부터 각각 284.5[eV]와 531.0[eV]에서 피크를 나타내었다. 그림 3에서 알 수 있듯이 처리 시간 10분까지는 C1s 피크는 감소하다 처리시간 10분 이후부터는 C1s 피크는 다시 증가함을 나타내고, O1s 피크는 거의 변화가 없었다. 특히, 그림 4의

Multiflex mode의 탄소피크의 변화에서는 10분 이내의 처리 시간에서는 C-OH 및 O=C-O의 발생이 증가하고, 그 이후 처리시에는 다시 감소함을 나타내고 있다. 또한 그림 5에 처리시간에 따른 O1s/C1s의 비율도 같은 결과를 보임을 알 수 있다. 이러한 결과는 10분 이내의 플라즈마 처리시에는 수분층을 제거하여 계면의 결합요인(weak boundary layer)의 형성을 막아 결합이 양호해진 결과로 판단되며, 또한 플라즈마 처리시 표면에 생성된 라디칼이 기중 산소와 화학반응을 하여 극성기를 도입하고 이들 극성기 사이에서 수소결합이 가능한 관능기가 많아짐으로 주쇄인 탄화수소가 재결합을 통해 표면이 안정된 상태로 변화하다가, 처리시간이 증가함에 따라 강한 방전에너지에 의한 결합쇄의 절단 및 파괴로 표면의 다량의 라디칼 발생으로 표면 유동성 증가로 인한 표면산화가 발생하여 C1s의 피크가 증가된 것으로 판단된다[13].

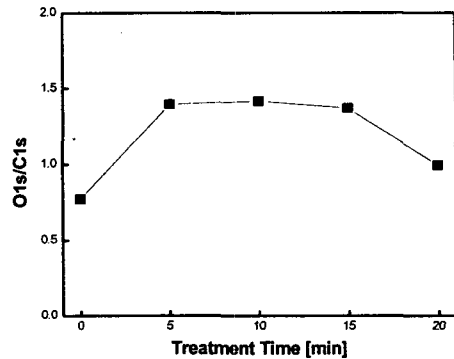


그림 5 플라즈마 처리에 따른 PET 필름의 O1s/C1s 변화  
Fig. 5 The Change of O1s/C1s of PET film as plasma treatment

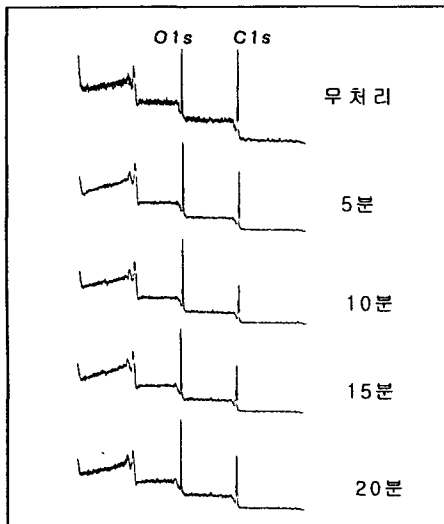


그림 3 플라즈마 처리에 따른 PET 필름의 XPS 피크  
Fig. 3 XPS peaks of PET film as plasma treatment

### 3.3 표면전위감쇠 특성

플라즈마 처리에 따른 표면의 전기적 특성을 분석하고자 처리된 시료를 코로나 대전장치에 장착하고 정극성의 전하를 주입시킨 후 관측된 표면전위감쇠 특성을 그림 6에 나타내었다. 10분 이내로 처리된 시료는 미 처리 시료와 비교해 표면에 주입된 전하 축적량이 많고 서서히 감쇠하는 현상을 나타내고 있으나, 15분 이상의 처리시간에서는 주입된 전하 축적량의 감소 및 급격한 전하 감쇠를 나타내고 있다. 이러한 결과는 표면처리 초기에는 플라즈마 처리로 인해 시료 표면에 잔존하던 유동적 극성 저분자 물질이 증발하고 재가교가 진행되어 표면에 공급되거나 유기된 전하의 유동이나 결합이 크게 어려워져 오히려 표면의 전기절연 특성이 향상되어 전하 감쇠가 서서히 나타나고 있으나, 처리시간이 15분 이상 증가함에 따라 플라즈마상에서 발생하는 라디칼이 더욱 증가하고, 원자간 또는 분자간의 결합을 파괴하여 다량의 결합쇄가 절단되어 표면전하의 포집능력이 급격히 저하함에 따라 주입된 전하의 축적량이 초기 시료에 비하여 감소를 나타내고, 표면전위감쇠도 급격히 나타내고 있으며, 이러한 경향은 표면 절연특성의 감소를 의미한다.

### 3.4 표면저항률 특성

플라즈마 처리된 시료에 직류전압 500[V]를 인가하여 30분 경과 후 측정된 누설전류치로부터 계산된 표면저항률을 그림 7에 나타내었다. 미 처리된 시료는 표면저항률이  $10^{13}$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ] 범위에 있으나 처리시간이 10분 이내까지는 표면저항률이 증가하여  $10^{14}$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ] 범위를 나타내고, 그 이상의 처리시간에서는 감소하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 표면전위 감쇠 특성의 결과에서 나타나고 있는 현상과 상호 일치하고 있다. 따라서 플라즈마 방전에 노출된 PET 필름의 표면 분자쇄는 방전에너지로 인하여 일정시간까지는 오히려 표면 활성화가 지연되며, 표면 정전하 축적이 증가하여 표면의 전기적 절연특성이 향상되나, 처리시간이 증가함에 따라 과다한 방전 에너지로 인하여 분자간 결합력이 감소하고 표면의 결합쇄가 파괴되어 표면이 급격히 활성화되고 표면의 전

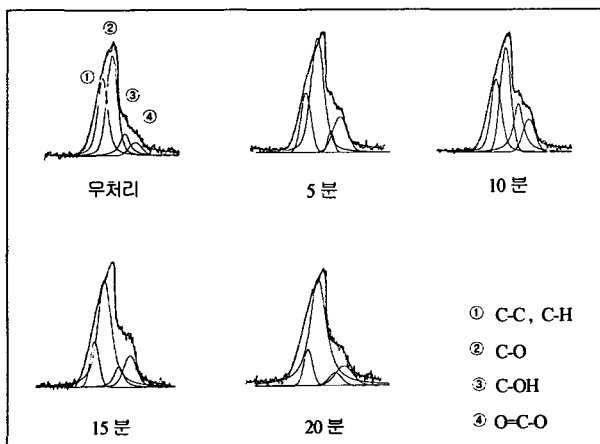


그림 4 플라즈마 처리에 따른 PET 필름의 C1s 피크 변화  
Fig. 4 Changes in C1s peaks of PET film as plasma treatment

4. 결 론

플라즈마 환경상에서의 PET 필름 표면의 특성변화를 조사하여 기기의 수명관리 및 표면에서의 열화양상을 파악하기 위하여 플라즈마 처리에 따른 PET 표면에서의 전기적, 화학적 특성변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① PET 필름을 플라즈마 처리시켰을 때 표면거칠기는 처리시간이 증가에 따라 플라즈마 상의 강한 에너지로 인하여 거친 표면 형상을 나타내었다.
- ② PET 필름을 플라즈마 처리하면 10분 이내의 처리시간에서는 플라즈마내 라디칼의 표면 충돌에 의한 세정작용과 플라즈마 에너지에 의한 표면의 저분자 극성물질의 증발로 인해 미처리 시료보다 표면전위감쇠 특성이 양호하였고, 표면저항률도  $10^{14}[\Omega/\text{cm}^2]$  정도를 나타내어 결과적으로 전기절연특성이 향상되나, 장시간 처리에는 다량의 라디칼 발생과 강한 에너지에 의한 분자간 결합력의 감소에 따른 결합체의 절단 등으로 전기적 절연특성이 감소하였다.
- ③ 플라즈마 처리로 인한 PET 필름의 화학적 변화는 10분 이내의 처리시간에서는 산소의 O-H 및 O=C-O 라디칼이 증가하고, 10분 이상의 처리시간에서는 다시 감소하는 결과를 나타내었다.

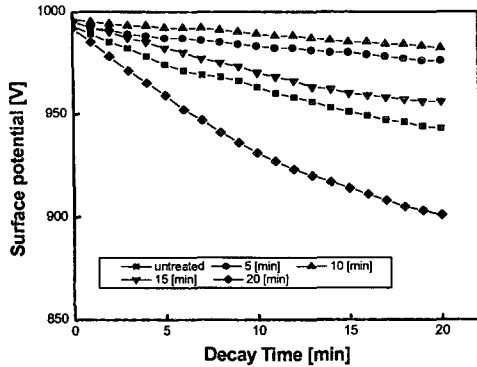


그림 6 플라즈마 처리에 따른 PET 필름의 표면전위감쇠  
Fig. 6 Surface potential decay of PET film as plasma treatment

하 축적량이 감소하여 표면의 절연 특성이 오히려 감소하는 결과를 나타내고 있다.

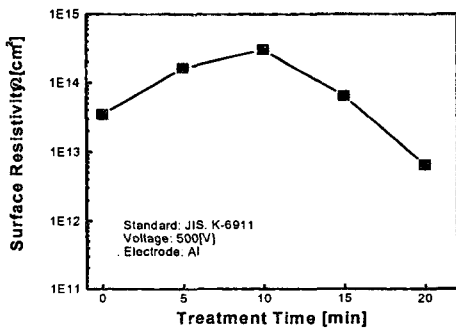


그림 7 플라즈마 처리에 따른 PET 필름의 표면저항률  
Fig. 7 Surface resistivity of PET film as plasma treatment

3.5 표면처리 모델링

플라즈마 방전처리에 따른 표면의 전기적, 화학적 특성변화를 바탕으로 표면 열화과정을 모델링한 결과를 그림 8에 나타내었다. 플라즈마 방전에 따른 PET 표면의 열화과정은 초기 플라즈마 상에서 발생된 고에너지의 전자 및 전자에 고분자가 충돌되면서 표면에서 수분층 등을 제거하는 세정작용에 의해 표면의 절연특성이 향상된다. 그러나 처리시간이 증가함에 따라 다량의 라디칼이 표면에 충돌하여 고분자 주쇄 및 측쇄의 결합체 파괴가 일어나고 파괴된 결합체를 시작으로 파괴점이 하나의 weak point로 작용되면서 연쇄적인 결합체 파괴 및 결합체의 저분자화와 절단체의 증발이 지속적으로 발생되면서 표면에 cave 형태의 크랙을 표면전반에 발생시키며 내부로 진행된다. 처리 종료 후, 플라즈마 처리된 표면을 대기중에 노출시키면 높은 분자쇄 유동에 의해 열역학적 반전이 빠르게 나타나 극표면으로 극성기의 반전이 형성된다[14,15].

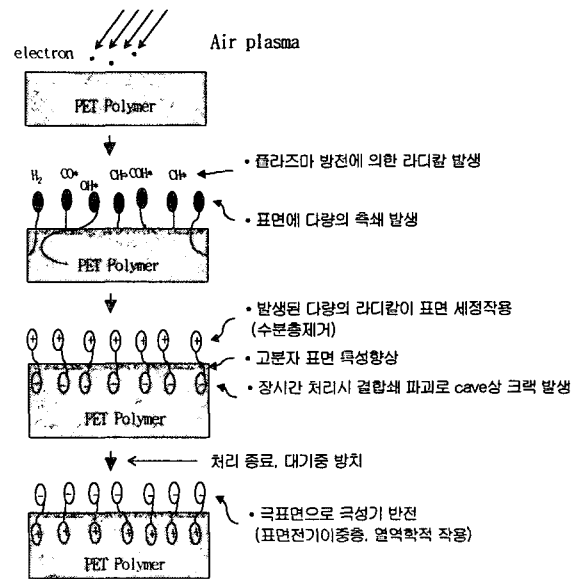


그림 8 플라즈마처리에 따른 PET 필름의 표면열화과정 모델링

Fig. 8 Modeling on the surface degradation process of PET film as plasma treatment

**감사의 글**

이 논문은 2003년도 인하대학교 박사후 연구과정(Post-Doc.) 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

[1] M. Paci, F. P. La Mantia, "Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 61, pp. 417-420, 1998.

[2] Wei Chen, Thomas J. McCarthy, "Chemical Surface Modification of Poly(ethylene terephthalate)", *Macromolecules*, Vol. 31, pp. 3648-3655, 1998.

[3] T. Sakai, M. Nakao, S. Hoshino, M. Yumoto, "Processing of Polymer Surface by Low Pressure Discharge in Gases", *T. IEE Japan*, Vol. 112-A, No. 8, pp. 718-724, 1992.

[4] J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, K. Barucki, "Plasma diagnostics for surface modification of polymers", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 98, pp. 1565-1571, 1998.

[5] Kyung-Bum Lim, Duck-Chool Lee, "Study of the Surface Degradation Mechanism of an Epoxy Insulator Exposed to Water", *J. of the Korean Physical Society*, Vol. 37, No. 1, pp. 49-54, 2000.

[6] 임경범, 이백수, 정무영, 이덕출, "열처리에 따른 Epoxy 복합재료의 표면 소수성증가에 관한 해석", *전기학회논문집*, 제50C권, 4호, pp. 153-160, 2001.

[7] Chen Jie-Rong, Wang Xue-Yan, Wakida Tomiji, "Wettability of Poly(ethylene Terephthalate) Film Treated with Low-Temperature Plasma and Their Surface Analysis by ESCA", *J. of Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, pp. 1327-1333, 1999.

[8] T. K. Markkula, J. A. Hunt, F. R. Pu, R. L. Williams, "Surface chemical derivatization of plasma-treated PET and PTFE", *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, Vol. 34, pp. 583-587, 2002.

[9] R. W. Paynter, "XPS studies of the ageing of plasma-treated polymer surface", *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, Vol. 29, pp. 56-64, 2000.

[10] 高田達雄, 界孝夫, 鳥山四男, "ポリエステルフィルムの帯電特性と漏れ現象の相關", *JIEE*, Vol. 91, No. 2, pp. 85-90, 1971.

[11] 稱垣訓宏, "プラズマを用いる表面改質技術", *表面*, Vol. 30, No. 3, pp. 249-253, 1992.

[12] G. Poletti, F. Orsini, C. Riccardi, A. Raffaele-Addamo, R. Barni, "Atomic force microscopy investigation of cold-plasma-treated poly(ethyleneterephthalate) textiles", *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, Vol. 35, pp. 410-412, 2003.

[13] R. Yosomota, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada, T. Suzuki, "Adhesion and Bonding in Composites", *Marcel Dekker Inc.*, pp. 49-81, 1989.

[14] 김명룡, "코로나방전에 의한 Polyethylene Terephthalate 필름의 표면처리", *전기전자재료학회지*, 제8권, 제3호, pp. 316-323, 1995.

[15] Chi-Ming Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser Pub., pp. 1-4, 1994.

저 자 소 개



임 경 범(林 暉 範)

1969년 9월 18일생. 1993년 2월 인천대 산업안전공학과 졸업. 1999년 2월 인하대 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2002년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 2004년~현 한국소방안전협회  
 Tel : (032)860-7393, Fax : (032)863-5822  
 E-mail : kblim69@empal.com



최 훈 영(崔 勳 永)

1970년 3월 10일생. 1996년 인하대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2003년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 2004년~현 삼성 SDI 중앙연구소 책임연구원  
 Tel : (031)288-4783, Fax : (031)288-4777  
 E-mail : hypdp.choi@samsung.com



이 석 현(李 哲 賢)

1963년 2월 3일생. 1985년 서울대 전기공학과 졸업, 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1993년~1995년 현대전자 반도체연구소 선임연구원. 1995년~현 인하대 전자전기공학부 교수  
 Tel : (032)860-7392, Fax : (032)863-5822  
 E-mail : plasma@inha.ac.kr



이 덕 출(李 德 出)

1939년 1월 22일생. 1963년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1966년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1976년 9월 일본 나고야대학 전기공학과 졸업(공학박). 1978년~2004년 인하대학교 전기공학과 교수. 2004년~현 인하대 명예교수  
 Tel : (032)860-7393, Fax : (032)863-5822  
 E-mail : leedc39@daum.net