

Polymethylmethacrylate (PMMA) 표면개질을 위한 RF 대기압 플라즈마 처리공정의 최적화

남기천 · 명성운 · 최호석[†]

충남대학교 공과대학 화학공학과
(2005년 7월 5일 접수, 2005년 8월 20일 채택)

The Optimization of RF Atmospheric Pressure Plasma Treatment Process for Improving the Surface Free Energy of Polymethylmethacrylate (PMMA)

Ki-Chun Nam, Sung-Woon Myung, and Ho-Suk Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received July 5, 2005; Accepted August 20, 2005)

요약: 본 연구에서는 대기압 플라즈마 공정으로 표면 처리 시 PMMA 시편의 표면 자유 에너지에 영향을 주는 인자인 radio frequency (RF) 플라즈마 전압(W), 처리시간(s), 방전 글로우와 시료와의 간격(mm) 그리고 아르곤 가스의 유량(LPM)에 대해 실험 계획법(Design of Experiment, DOE)을 적용한 최적화 실험을 실시하였다. 실험 결과, PMMA의 표면 자유 에너지 증가에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 플라즈마 방전 글로우와 시료와의 간격(mm), 처리시간(t), 플라즈마 전압(W) 순으로 확인되었다. 또한 표면에 상호 영향을 미치는 플라즈마 전압과 처리시간에 대한 복합매개변수 형태의 power dose (J)에 따른 의존성을 확인했을 때 1500 J에서 최대의 표면 에너지 증가를 보임을 확인하였다. XPS, AFM 분석을 통해 플라즈마 처리 후 PMMA 표면에 새로운 관능기의 도입과 표면 거칠기 변화를 관찰하였다. 플라즈마 처리에 의한 PMMA plate의 표면 자유 에너지의 변화는 플라즈마 처리에 의한 관능기의 도입과 표면적의 변화에 영향을 받는 것으로 생각된다.

Abstract: This study investigated the influence of atmospheric plasma factors such as RF power, treatment time, the gap distance between discharge and sample, and the gas flow rate of Ar on the surface property by using the design of experiment (DOE) method. The plasma treatment time (s), plasma power (W), gap distance (mm) between discharge and sample, and flow rate of Ar gas were in order of important factors for changing the surface free energy of PMMA plates. As a result, the most effective factor for improving the surface free energy of PMMA plates is the distance (mm) from discharge glow to sample plate. Because of the interaction between plasma power (W) and treatment time (s), the power dose (J) factor which multiply plasma power (W) by treatment time (s) should be significantly considered. The optimum condition for maximizing the surface free energy of PMMA plate was found at 1500J of power dose. Through XPS and AFM analysis, we also observed the change of chemical composition, surface morphology and roughness before and after plasma treatment. It is considered that the change of surface free energy of PMMA plate with plasma treatment is influenced by the introduction of polar functional group as well as the increase of surface roughness.

Keywords: PMMA, RF atmospheric pressure plasma, DOE, surface free energy

1. 서 론

Polymethylmethacrylate (PMMA)는 뛰어난 광학적 특성, 높은 성형 특성 및 낮은 원가 등의 이유로 광학적

인 분야에 널리 사용되는 고분자 소재이다. 이러한 광학적인 응용에 있어서 비반사성(antireflection), 내후성의 향상 등의 목적으로 다른 물질을 코팅(coating)할 필요가 있다. 하지만 PMMA의 낮은 표면 에너지(surface free energy)는 다른 유기 화합물의 표면 코팅

[†] Corresponding author: e-mail: hchoi@cnu.ac.kr

에 있어서 부정적인 영향을 미쳐, 표면 코팅에 있어서 주요한 문제 중 하나가 되고 있다[1-2]. PMMA의 본래의 특성을 유지하면서 낮은 표면 에너지를 증가시켜 코팅을 용이하게 할 수 있는 방법 중 하나가 플라즈마(plasma)에 의한 표면 처리 방법이다[3]. 이러한 플라즈마에 의한 표면처리 방법 중에서 대기압 플라즈마에 의한 표면 처리 방법은 사용상의 편리성, 짧은 처리시간, 연속적인 공정 등의 이유로 널리 활용되는 방법 중 하나이다[4]. 이러한 대기압 플라즈마의 처리에 의해 표면에는 -OH, -COOH, -C=O 등의 관능기 도입이 가능해 지고, 이러한 여러 가지 관능기들로 인해 표면에너지가 증가하게 되어 표면 코팅을 용이하게 실시할 수 있게 된다[5].

본 실험에서는 여러 변수를 효과적으로 조절하면서 실험의 양을 줄이고 동시에 실험의 재현성도 얻을 수 있도록 중심합성계획(Central Composite Design) 방법에 의한 반응표면분석(Response Surface Analysis, RSM) 실험계획법을 도입하였다[6,7]. PMMA의 표면 에너지에 영향을 미치는 대기압 플라즈마의 여러 조절 인자들 중 처리시간, 플라즈마 전압, 방전 글로우로부터 시료까지의 거리, 아르곤(Ar) 가스의 유량에 대한 영향 및 상호 관계를 파악하고, 그 특성을 점검하고자 한다. 또한 모델링을 통해 실험 영역에서 결과를 예측하여 실제 실험값과 비교하여 설정된 모델식의 적합성을 점검하였다. 본 실험을 통해 플라즈마 전압과 처리시간을 동시에 고려한 새로운 인자인 power dose의 개념을 도입하여 power dose의 변화에 따른 PMMA의 표면 자유 에너지 변화에 대해 살펴보고자 한다. 또한 플라즈마 처리 전후의 PMMA시편에 대한 XPS와 AFM 분석을 통해 표면에서의 화학적, 물리적 변화에 대해 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 실험에 사용된 PMMA 시편은 (주)LG MMA에서 제공받은 광 투과율 94, 굴절률 1.49, 비중 1.18, 흡수율 0.3, 성형 수축율 0.2~0.6인 특성을 갖는다. 19 mm × 25 mm 크기의 PMMA 시편을 3차 증류수로 1 h 동안 Ultrasonic Cleaner (BRANSON) 초음파 세척기로 세척한 후 진공 데시케이터에서 건조하였다. 접촉각 측정을 위한 탐침 액체(probe liquid)는 3차 증류수와 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich)에서 구입한 99+%의 diiodomethane (DIM)을 사용하였다.

2.2. 대기압 플라즈마

PMMA 시편의 표면 처리를 위해 사용한 대기압 플라즈마 장치는 13.56 MHz의 radio frequency (RF) 전원으로 0~300 W의 비교적 낮은 전력을 사용해 플라즈마를 형성시키는 저온 평판형 장치로 (주)창조엔지니어링에서 개발한 장비이다[8]. 시편 홀더와 glow discharge 사이의 높이 조절이 가능하고 처리시간, 시료 홀더 유동 거리, 속도 조절 및 사용되는 아르곤 가스의 유속 조절이 용이한 특징을 갖는다.

2.3. 접촉각 측정

접촉각 측정 기기(Drop shape analyzer, DSA100, Krüss, Germany)를 이용해 플라즈마 처리 전 후의 시료의 접촉각을 측정하였다. 각 조건에서 플라즈마 처리한 시료는 접촉각 측정하기 전 대기 중에 5 min 동안 노출시킨 후 측정하였다.

2.4. PMMA 시편의 표면 자유 에너지 계산

접촉각 측정을 통해 얻은 값들을 이용해 PMMA시편의 표면 자유 에너지를 계산하였다. 본 실험에서는 Fowkes의 식을 더 일반적인 형태로 확장시킨 Owens-Wendt-geometric mean equation을 사용해 표면 자유 에너지를 계산하였다[9].

2.5. 실험 계획법

본 실험에서는 중심합성계획(Central Composite Design) 방법에 의한 반응표면분석(Response Surface Analysis, RSM) 실험계획법을 도입하였다. 반응표면분석법이란 실험계획법의 하나로 여러 개의 독립변수 x_1, x_2, \dots, x_k 가 어떤 종속변수 y 에 복합적인 영향을 주어서 y 값에 변화가 있을 때, 이들 간의 함수관계를 나타내는 반응표면을 통계적인 방법으로 분석하는 것을 말한다[6,7]. 반응표면분석의 주요 목적은 y 를 가장 좋게 하는 x_i 들의 최적조건을 찾거나, 임의의 x_i 값으로 y 를 예측하고자 하는데 있다. 일반적으로 반응표면분석은 독립변수의 수가 2~4개 정도이고, 변수들의 함수관계가 2차 다항 회귀 모형(Second Order Polynomial Regression Model)인 경우에 주로 사용된다. 중심합성계획(Central Composite Design) 방법은 반응표면분석을 위하여 사용되는 실험계획법으로 적은 실험횟수에서 각 독립변수에 대하여 5개 수준에서 실험할 수 있는 장점이 있으며, 2차 다항 회귀 모형을 적용하는데 적합하다.

2.5.1. 주요 인자 및 반응값 선정

본 실험에서는 현재 사용 중인 플라즈마 장치의 주요 인자 중 조절이 가능한 RF 플라즈마 전압(W), 처

Table 1. The investigated variables and their levels

	Axial point	Low level	Medium level	High level	Axial point
P (W)	70	90	110	130	150
t (s)	3	12	21	30	39
d (mm)	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Q (LPM)	3	4	5	6	7

P : RF Power, t : Treatment time, d : Distance between sample holder and plasma glow, Q : Flow rate of Ar gas, LPM : liter per minute

Table 2. The design of experiment and test results

Run order	Plasma process factors				Water contact angle (deg.)	Diidomethane contact angle (deg.)	Surface free energy of PMMA (mJ/m ²)
	P (W)	t (s)	d (mm)	Q (LPM)			
23	90	12	2.5	4	51.10	45.22	51.79
18	130	12	2.5	4	44.30	43.35	56.31
15	90	30	2.5	4	44.16	42.06	56.64
25	130	30	2.5	4	40.54	39.42	59.26
19	90	12	3.5	4	41.18	45.42	57.83
22	130	12	3.5	4	38.06	43.66	59.98
2	90	30	3.5	4	38.86	43.66	59.51
28	130	30	3.5	4	40.64	40.82	58.95
12	90	12	2.5	6	52.86	38.70	52.32
14	130	12	2.5	6	43.90	42.48	56.72
7	90	30	2.5	6	42.32	41.74	57.80
8	130	30	2.5	6	39.50	43.38	59.18
5	90	12	3.5	6	42.60	44.26	57.17
4	130	12	3.5	6	39.98	43.60	59.26
1	90	30	3.5	6	38.92	41.24	59.78
20	130	30	3.5	6	41.20	41.82	58.23
13	70	21	3	5	42.64	43.04	57.38
24	150	21	3	5	41.24	42.94	58.55
11	110	3	3	5	50.80	38.33	53.57
27	110	39	3	5	39.72	40.14	58.92
26	110	21	2	5	53.20	44.16	51.52
16	110	21	4	5	40.58	41.16	58.56
21	110	21	3	3	36.40	43.24	61.08
17	110	21	3	7	40.90	42.80	58.43
10	110	21	3	5	42.02	42.90	58.00
3	110	21	3	5	40.46	41.60	58.46
6	110	21	3	5	40.88	43.68	58.31
9	110	21	3	5	40.60	41.54	58.85
Pristine PMMA surface					75.71	45.00	39.73

P : RF Power, t : Treatment time, d : Distance between sample holder and plasma glow, Q : Flow rate of Ar gas, LPM : liter per minute

Table 3. Statistical analysis results of effects of the each factors on the surface free energy of PMMA plates

Term	Coefficients (coded)	T value	P value	Coefficients (uncoded)
Constant	58.3136	205.070	0.000	-19.71730
P	0.7246	4.934	0.000	0.32072
t	1.1946	8.135	0.000	1.37276
d	1.4488	9.866	0.000	32.90290
Q	-0.2129	-1.450	0.165	-4.23089
t * t	-0.4757	-3.346	0.004	-0.00587
d * d	-0.7770	-5.465	0.000	-3.10781
Q * Q	0.4018	2.826	0.012	0.40180
P * t	-0.7044	-3.917	0.001	-0.00391
P * d	-0.6744	-3.750	0.002	-0.06744
t * d	-0.8444	-4.695	0.000	-0.18764

P : RF Power, t : Treatment time, d : Distance between sample holder and plasma glow, Q : Flow rate of Ar gas

리시간(s), 시편 홀더와 방전 글로우 사이의 간격(mm), 아르곤 가스의 유량(liter per minute, LPM)을 주요 인자로 고려하였으며, 그에 대한 반응 값으로는 표면 자유 에너지(mJ/m^2)에 대하여 점검하였다.

2.5.2. 주요 인자의 실험 범위 선정 및 실험 계획

주요 인자들의 실험 범위는 본 실험에 사용된 플라즈마 장비의 기계적 한계치에 영향을 받는 범위로 선정이 되었다. 시편 홀더와 방전 글로우 사이의 간격은 1 mm 이내의 경우 시료와 방전 글로우 사이의 간격이 좁아 정상적으로 시편을 처리하기 어렵고 4 mm 이상의 경우 플라즈마 불꽃(plasma flame)이 불안정해지는 문제가 있다. 따라서 시편 홀더와 방전 글로우 사이의 간격은 1 mm 이상 4 mm 이내의 범위에서 실험을 실시하였다. 아르곤 가스 유량의 경우 3 LPM 미만 또는 8 LPM을 초과할 경우 플라즈마 불꽃(plasma flame)이 불안정해지는 문제가 있다. 또한 기계적인 한계로 인해 플라즈마 전압(W)도 영향을 받아 70~150 W로 그 범위가 제한이 되었다. 이러한 조건을 만족시키는 각 인자들의 최대값(maximum point), 최소값(minimum point), 중간값(center point), 축점(axial point)에 대하여 정리하면 Table 1과 같으며, 선정된 인자들의 실험 범위를 고려한 실험 계획은 Table 2와 같다.

2.5.3. 반응값에 대한 모델링

본 실험에 사용된 반응값인 PMMA 시편의 표면 자유 에너지에 대한 모델식은 다음 식과 같이 표현될 수 있다.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i \geq j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (1)$$

여기서, y = PMMA의 표면 자유 에너지

x_1, x_2, x_3, x_4 = 플라즈마 전압, 처리시간, 방전 글로우와 시편 거리, 아르곤 가스의 유량

2.6. 표면분석

플라즈마 처리 전후 표면에 대한 분석은 X-ray photoelectronic spectrometer (XPS, ESCALAB MK II, V.G Scientific LTD, East Grinstead UK, Mg Ka 1253 eV)를 이용하여 PMMA 시편의 표면 구성 원소와 그 화학적 결합상태를 정성, 정량 분석하였다. 표면형태 및 거칠기는 Atomic Force Microscope (AFM, nanoscopeIII, Instrument INC. SANTA BARBARA, CA)을 이용하여 관찰하였다. $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 영역을 측정 범위로서 RMS (root mean square) 거칠기를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 표면 자유 에너지에 대한 주요 인자의 영향 및 모델링 결과

실험 계획법에 의해 설정된 각 조건에서 실험을 통해 얻어진 PMMA 시편의 표면 자유에너지 결과를 Table 2에 표시하였다. 또한 반응 값인 표면 자유에너지에 대한 각 인자들의 분산 분석(ANOVA)을 실시하였다. 분산분석은 어떠한 변수인자가 각 특성치의 값에 가장 큰 영향을 미치는지를 알 수 있게 해준다. 분산 분석 시 나타난 P-Value 값이 0.05보다 작은 경우에 95% 유의수준에서 그 인자가 특성치에 유의하다고 하며, 그 값이 작을수록 영향력이 있다고 인정된다 [7,10].

Table 4. Predicted values vs. observed values for the surface free energy of PMMA plates at different conditions

	P (W)	t (s)	d (mm)	Q (LPM)	Predicted values (mJ/m ²)	Observed values (mJ/m ²)
1	70	35	3.5	3	62.5	60.62
2	150	10	3.5	3	61.7	59.50

P : RF Power, t : Treatment time, d : Distance between sample holder and plasma glow, Q : Flow rate of Ar gas, LPM : liter per minute

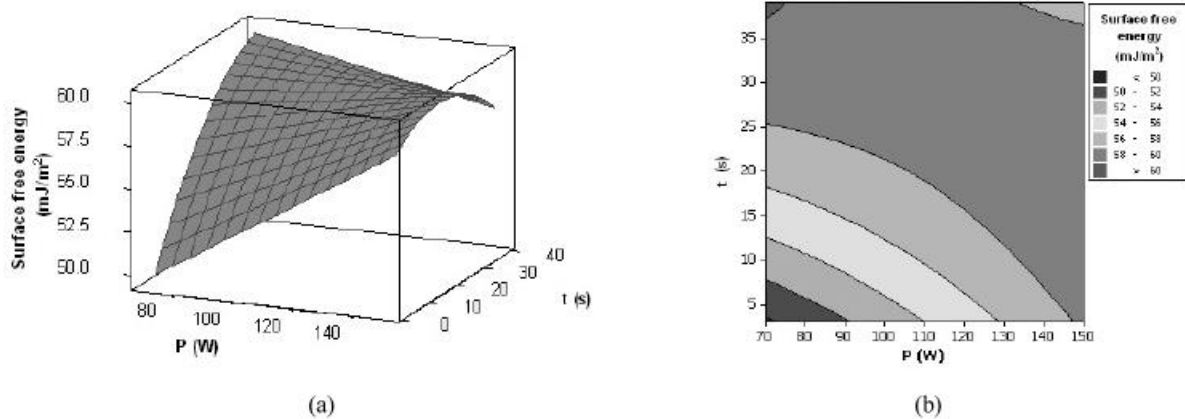


Figure 1. (a) 3-D surface plot and (b) contour plot of the effect of the RF power ; P (W) and the treatment time; t (s) on the surface free energy of PMMA plates (distance set at 3 mm, flow rate of Ar gas set at 5 LPM; and aging time set 5 min).

95%의 신뢰 수준으로 각 인자들에 대한 유효성을 점검하여 그 중 유의한 인자들에 대한 분산 분석 결과와 이를 통해 모델식에 대입될 대기압 플라즈마의 각 인자들에 대한 상수 값을 얻어 이를 Table 3에 표시하였다.

분산 분석 결과를 보면, 시편 홀더와 방전 글로우 사이의 거리에 대한 항의 상수는 1.4488로 표면에너지 증가에 있어서 가장 큰 영향을 미치는 인자로 파악되었다. 또한 처리시간에 대한 항의 상수는 1.1946, 플라즈마 전압에 대한 항의 상수는 0.7246으로 그 다음으로 큰 영향을 미치는 인자로 파악되었다. 또한 PMMA의 표면자유에너지를 증가시킬 수 있는 인자로 아르곤 가스 유량의 제공 항에 대한 상수는 0.4018로 표면에너지 증가에 영향을 미치는 것으로 파악되었다.

PMMA 시편의 표면에너지를 증가시킬 수 있는 인자로 플라즈마 전압, 처리 시간, 시편 홀더와 방전 글로우 사이의 거리의 경우는 플라즈마 세기(plasma intensity)에 영향을 주는 인자로 판단될 수 있다. 따라서 플라즈마 전압의 증가 또는 처리시간의 증가 그리고 시편 홀더와 방전 글로우 사이의 거리의 감소는 모두 플라즈마 세기(plasma intensity)를 증가시킬 수 있는 요인이 될 수 있다.

실험계획법에 의해 계산된 PMMA의 표면자유에너지에 대한 모델식의 적합성에 대한 검증을 위해 특정의 처리조건에서 모델식에 의한 예측값과 실제 실험

에 의한 실측치를 측정하여 그 결과를 Table 4에 비교하였다. 결과를 보면 모델식에 의한 예측값과 실제 실험에 의한 실험값이 유사한 경향을 보이고 있어 설정된 모델식의 사용이 적합할 것으로 판단된다.

다음은 PMMA 표면자유에너지에 영향을 미치는 각 인자들 간의 상호 관계에 대해 점검하였다.

3.2. 플라즈마 전압과 처리시간의 상호 관계

플라즈마 전압과 처리시간에 대한 반응 표면 도표(respond surface plot) 및 등고선 도표(contour plot)를 Figure 1에 표시하였다. 결과를 보면 플라즈마 전압이 증가할수록 표면 자유 에너지를 최대로 하는데 소요되는 처리시간이 짧아지는 것을 알 수 있다. 또한 일정한 플라즈마 전압에서 처리시간을 증가시킬 경우 표면에너지가 증가하다가 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이것은 처리시간이 길어짐에 따라 식각 효과(etching effect)의 증가로 인해 구조 변화가 발생하게 되고 이로 인해 표면에너지가 증가하다가 감소하게 되는 것으로 판단된다. 또한 일정한 시간에서 플라즈마 전압을 증가시키면서 시편을 처리할 경우에도 표면에너지가 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있는 것도 같은 이유로 설명이 될 수 있다. 따라서 낮은 전압으로 긴 시간 처리하는 것이 PMMA 시편 표면의 표면에너지를 증가시키는 방법이 될 수 있을 것으로 판단된다.

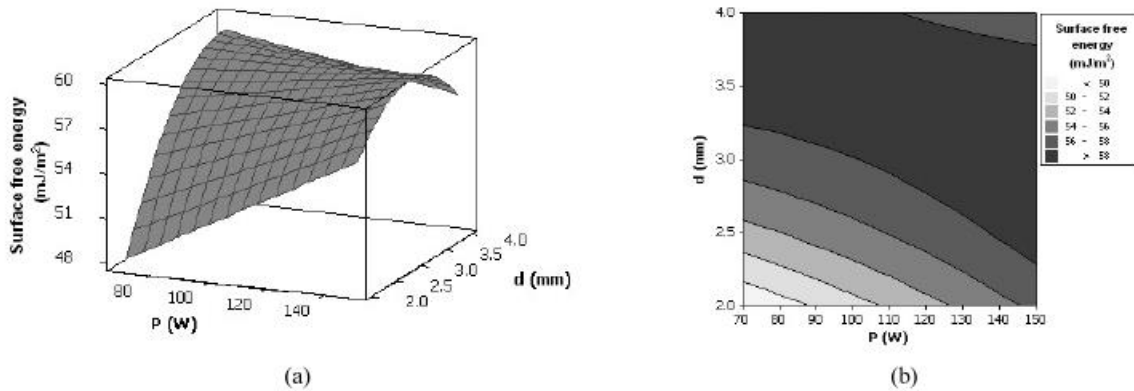


Figure 2. (a) 3-D surface plot and (b) contour plot of the effect of the RF power; P (W) and the distance; d (mm) on the surface free energy of PMMA plates (treatment time set at 21 s, flow rate of Ar gas set at 5 LPM ; and aging time set 5 min).

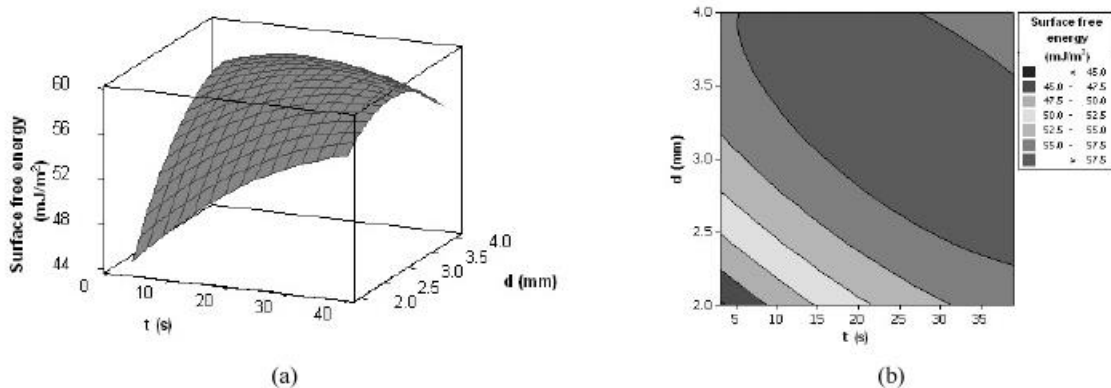


Figure 3. (a) 3-D surface plot and (b) contour plot of the effect of the distance; d (mm) and the treatment time; t (s) on surface free energy of PMMA plates (RF power set at 110 W, flow rate of Ar gas set at 5 LPM ; and aging time set 5 min).

3.3. 플라즈마 전압과 방전 글로우로부터 시료까지 간격의 상호 관계

플라즈마 전압과 방전 글로우로부터 시료까지 간격 사이의 상호 관계를 Figure 2에 표시하였다. 일정한 플라즈마 전압에서 시료와 방전 글로우 사이의 간격을 증가시키면서 처리할 경우에 표면에너지가 증가하다가 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이것은 시료와 방전 글로우 사이의 간격이 가까워질수록 플라즈마 세기(plasma intensity)가 증가하게 되어 표면에너지를 증가시킬 수 있기 때문이다. 그러나 시료와 방전 글로우 사이의 간격이 지나치게 가까워진 경우 아르곤 가스의 유속이 빨라지게 되므로 플라즈마 처리에 의한 효과가 감소되어 표면에너지가 감소되는 결과가 발생하는 것으로 판단된다. 플라즈마 전압이 높아질 경우, 표면자유에너지를 최대로 하기 위한 시료와 방전 글로우 사이의 간격은 짧아져야 하며, 플라즈마 전압이 낮아질 경우에는 시료와 방전 글로우 사이의 간격이 길어져야 한다는 것을 알 수 있다. 또한 낮은 플라즈마 전압으로 긴 간격의 조건으로 처리해 주는 것이

표면자유에너지를 높이는데 보다 더 효과적이라는 것을 알 수 있다.

3.4. 처리시간과 방전 글로우로부터 시료까지 간격의 상호 관계

처리시간과 방전 글로우로부터 시료까지 간격 사이의 상호 관계를 Figure 3에 표시하였다. 두 인자 사이의 관계를 살펴보면, 일정한 조건에서 표면자유에너지를 최대로 하는 최적점을 얻을 수 있다. 또한 이러한 조건은 플라즈마 전압의 변화에 따라 이동하는 것을 알 수 있다. 플라즈마 세기(plasma intensity)가 가장 강해지는 간격과 PMMA 표면의 구조 변화가 발생하지 않는 정도의 처리 시간을 적절히 조절한 조건에서 표면에너지를 최대로 하는 최적의 조건을 얻을 수 있다.

3.5. Power dose에 대한 고찰

위의 결과를 보면 플라즈마 전압(W)과 처리시간(t)은 플라즈마 세기에 영향을 미치는 인자로 상호 영향을 미치고 있는 것으로 파악되었다. 복합매개 변수

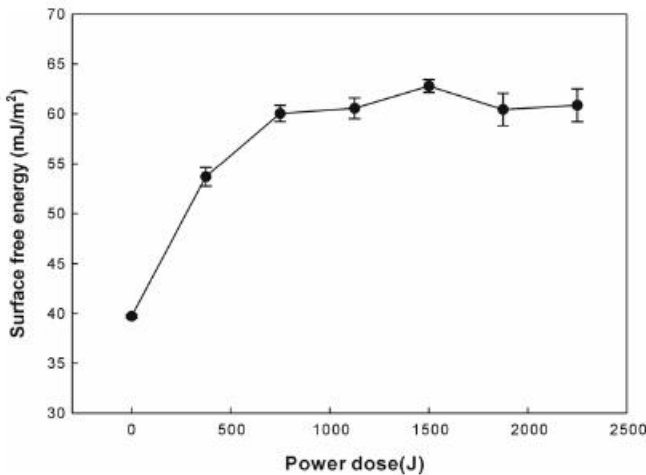


Figure 4. The effect of the power dose (J) on the surface free energy of PMMA plates.

Table 5. RMS roughness of PMMA plate with respect to plasma treatment time

Treatment time (s)	RMS roughness (Å)
0	39.0
3	39.9
10	71.0
15	22.0
20	23.2

Table 6. Atomic contents and relative XPS peaks intensity for the differently treated samples

	C	O	N	O/C	N/C
Untreated	73.1	26.3	0.6	0.359	0.008
10 s treatment	65.5	28.6	5.9	0.436	0.09

power dose 형태로 에너지 주입량에 대하여 알아보았다. 두 인자를 하나의 인자로 표현함으로써 power dose의 변화에 따라 PMMA의 표면 자유 에너지를 최대 높일 수 있는 최적의 조건을 찾을 수 있었다. 플라즈마 처리공정에서 낮은 복합매개 변수에서는 표면반응이 우세하고 높은 복합매개 변수에서는 에칭공정이 표면반응보다 우세하게 되어 탈착 등의 반응들이 일어나게 되어 개질 반응에 역효과를 미친다. 따라서 효과적인 표면개질 공정을 위해선 이들 두 공정의 균형이 필요하다. Power dose와 PMMA의 표면 자유에너지에 대한 결과를 Figure 4에 표시하였다. 결과에서 보면 power dose가 높아질수록 표면 자유에너지가 증가하다 1500 J 부근에서 최대값을 나타내고, 그보다 power dose가 증가할 경우 표면 자유 에너지가 낮아지는 결과를 얻었다. 표면자유에너지가 최대가 되는 power

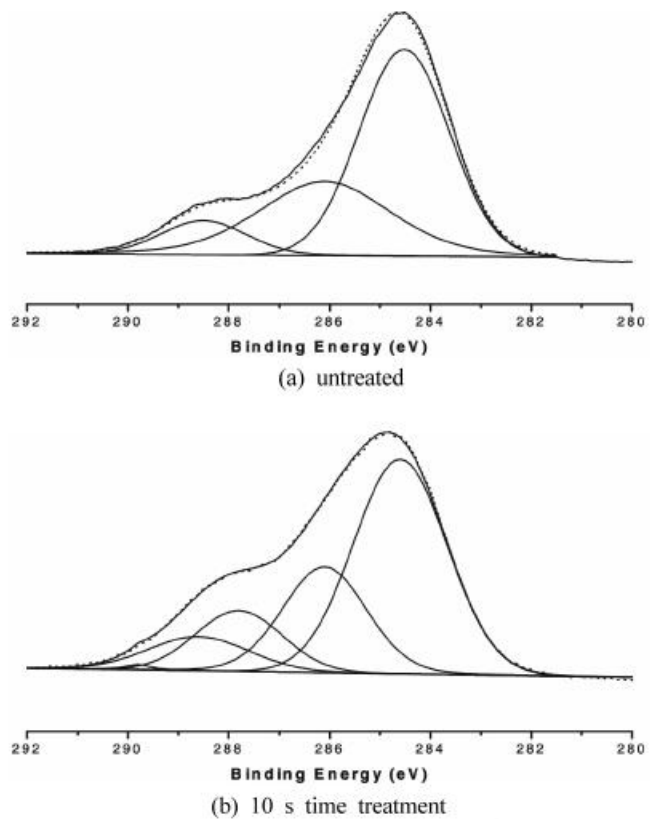


Figure 5. Decomposition of the C1s peak of PMMA: (a) untreated, (b) argon atmospheric plasma treated for 10 s at 150 W.

dose 영역에서 PMMA 표면의 변형 없이 관능기를 최대 도입할 수 있을 것으로 판단된다.

3.6. XPS 분석

플라즈마 처리 전후 필름 표면의 화학적 결합상태와 원소의 조성 변화를 XPS분석을 통해 조사하였다. Table 6은 각각의 survey scan 피크에 속하는 원소들 % 함량과 O/C 그리고 N/C 비율로 나타낸 표이다. PMMA의 repeating unit에서 탄소와 산소의 비는 2.5:1으로 결과값의 2.7:1과 비슷하다. 플라즈마 처리한 시편의 경우 플라즈마 처리하지 않은 시편에 비해 O/C와 N/C의 비율이 높아진 것을 볼 수 있다. 이것은 대기압 플라즈마로 처리함에 의해 공기 중에 존재하는 산소와 질소가 화학적으로 활성화된 시편의 표면에 결합한 것으로 판단된다. 이는 플라즈마 처리에 의해 시편의 표면에 극성 관능기가 도입되었음을 의미한다. 이러한 결과는 접촉각 측정을 통한 표면자유에너지 데이터와 유사한 경향을 나타낸다. Figure 5는 XPS C1s와 피크 세기를 플라즈마 처리 전후에 나타낸 그래프다.

XPS C1s level curve fitting을 통해 플라즈마 처리

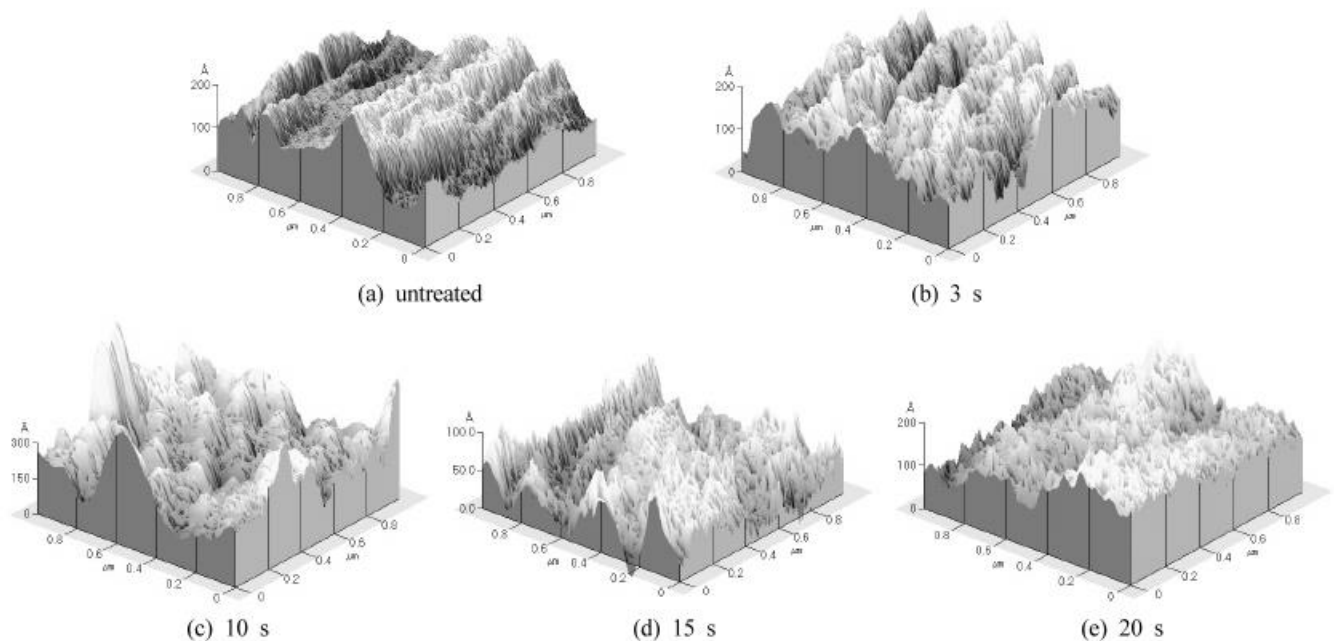


Figure 6. AFM three-dimensional ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) topographic structure of PMMA of pre- and post plasma treatments with respect to differential treatment time, (a) untreated (b) 5 s (c) 10 s, (d) 15 s, (e) 20 s (RF power : 150 W, distance : 3.5 mm).

전후의 표면의 성분의 결합상태를 비교하였다. XPS의 C1s level curve fitting을 위해 C-C/C-H (284.60 eV), C-O (286.2 eV), C=O (288.5 eV)에 해당하는 관능기 결합에너지를 참조하였다[11]. PMMA의 표면은 아르곤 이온 충격에 의해 에칭되어 side chain의 CH_3 , CO, CO_2 , HCOOCH_3 부분이 떨어져 나가거나(에칭되거나) 산소를 포함하는 새로운 관능기가 도입이 된다[12,13]. C1s에 대한 curve fitting 결과를 보면 대기압 플라즈마로 처리한 PMMA 시편의 표면에 C=O(287.2 eV)와 $\text{O}_2\text{C=O}$ (289.8 eV) 등의 새로운 관능기들이 도입된 것을 알 수 있다. 플라즈마 처리 후 PMMA 시편의 표면에는 새로운 관능기가 도입되어 화학적 조성이 변화하였음을 알 수 있다.

3.7. AFM 분석

Figure 6은 플라즈마 처리하지 않은 필름, 아르곤 플라즈마 처리 시간별 PMMA 시편의 표면 형상의 AFM image를 나타낸 것이다. 아르곤 플라즈마에 의해 10 s 간 처리했을 때 거칠기가 증가하고[14], 20 s 동안 길게 처리했을 때 거칠기가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 아르곤 플라즈마의 뛰어난 에칭 효과로 인해 처음에는 고분자의 작은 결합력을 가진 구조를 ablation시킨 것이고, 더 긴 시간 처리 시에는 에칭이 더욱 일어난 것이다.

Table 5는 각각의 처리 조건에 대한 RMS 거칠기를 나타낸다. 플라즈마 처리하지 않은 시편과 플라즈마로

10 s 간 처리한 시편의 RMS 거칠기는 각각 39.0 Å과 71.0 Å으로 큰 차이를 나타내고 있다. 플라즈마로 10 s 간 처리하는 조건은 앞에서 언급된 표면 자유 에너지가 power dose인 1500 J에서 증가되는데, 거칠기의 증가로 접촉각이 감소하는 것과 관련된다[15].

4. 결 론

본 실험 결과에 의하면 PMMA의 표면 자유 에너지에 영향을 줄 것으로 예측된 여러 인자 중, 시료와 방전 글로우 사이의 간격, 처리시간, 플라즈마 전압의 순서로 큰 영향을 미치는 인자로 파악되었다. 그리고 아르곤 가스의 유량은 표면 자유 에너지 증가에 가장 적은 영향을 미치는 인자로 파악되었다. 그러나 동적 에너지(kinetic energy)와 관련이 있는 아르곤 가스 유량의 제곱 항은 표면 자유 에너지의 증가에 영향을 주는 인자로 파악되었다.

플라즈마 처리에 의해 PMMA 표면 자유에너지를 높일 수 있는 조건으로 플라즈마 전압을 높이면서 처리시간, 시료와 방전 글로우 사이의 간격을 짧게 하는 조건과 플라즈마 전압을 낮추면서 처리시간과 시료와 방전 글로우 사이의 간격을 길게 하는 조건이 있다는 것을 알 수 있었다. 하지만 보다 높은 표면에너지 증가를 위해서는 플라즈마 전압을 낮추면서 처리시간과 시료와 방전 글로우 사이의 간격을 길게 가져가는 조

건으로 처리하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

PMMA의 표면 자유에너지를 변화시킬 수 있는 인자 중 플라즈마 전압과 처리시간의 경우, 플라즈마 세기의 측면에서 서로 영향을 준다고 판단된다. 따라서 두 인자에 대한 곱의 형태인 power dose라는 새로운 인자를 고려하여 1500 J 부근에서 PMMA 시편의 표면 자유 에너지를 최대로 할 수 있는 최적 조건을 찾을 수 있었다.

플라즈마 처리 전 후의 표면의 화학적 변화를 점검하기 위한 XPS 분석을 통해 O/C비율과 새로운 관능기가 도입되었음을 알 수 있었다. 또한 AFM 분석을 통해 플라즈마 처리 시간에 따른 표면의 RMS거칠기 변화를 점검하여 1500 J의 power dose에서 최대의 RMS거칠기를 보였다. 따라서 PMMA의 표면 자유 에너지의 변화는 플라즈마 활성종에 의해 표면에 도입된 관능기와 플라즈마 처리의 에칭효과에 의한 표면적의 변화에 의해 영향을 받는 것으로 판단된다.

또한 본 실험에서는 실험 계획법을 활용한 모델식에 의해 실험 결과에 대한 예측이 가능했으며, PMMA의 표면 개질을 위해 사용되는 대기압 저온 플라즈마의 각 인자간의 상호 관계 및 그의 특성을 파악하였다. 또한 보다 효율적인 실험 횟수로 보다 정량적이며 신뢰성 높은 결과를 얻을 수 있었다.

감 사

본 과제(결과물)는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석·박사 연구인력 양성사업의 연구 결과입니다.

참 고 문 헌

1. Ph. Duchatelard, G. Baud, J. P. Besse, and M. Jacquet, *Thin solid Films*, **250**, 142 (1994).
2. L. Salvati Jr., T. J. Hook, J. A. Gardella Jr., and R. L. Chin, *Polymer engineering and science*, **27**, 939 (1987).
3. U. Schulz, P. Munzert, and N. Kaiser, *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 507 (2001).
4. R. Dorai and M. J. Kushner, *J. Physics D, Appl. Phys.*, **36**, 666 (2003)
5. S. B. Amor, G. Baud, M. Jacquet, G. Nansé, P. Fioux, and M. Nardin, *Applied Surface Science*, **153**, 172 (2000).
6. R. H. Myers and D. C. Montgomery, *Response Surface Methodology*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1995).
7. D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York, (1997).
8. S. Tang, O. J. Kwon, N. Lu, and H. S. Choi, *Korea J. Chem. Eng.*, **21**, 1218 (2004).
9. O. J. Kwon, S. Tang, S. W. Myung, N. Lu, and H. S. Choi, *Surf. Coat. Technol.*, **192**, 1 (2005).
10. A. I. Khuri and J. A. Cornell, "Response Surfaces; Design and Analysis", second edition, Marcel Dekker, New York (1996).
11. S. B. Amor, B. Gaud, M. Jacquet, G. Nansé, P. Fioux, and M. Nardin, *Applied Surface Science*, **153**, 172 (2000).
12. U. Schulz, P. Munzert, and N. Kaiser, *Surface and Coatings Technology*, **142-144**, 507 (2001).
13. B. Pignataro, M. E. Fragalà, and O. Puglisi, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **131**, 141 (1997).
14. A. Valsesia, M. M. Silvan, G. Ceccone, and F. Rossi, *Surface Science*, **560**, 121 (2004).
15. C. Liu, N. Cui, N. M. D. Brown and B. J. Meenan, *Surface and Coatings Technology*, **185**, 311 (2004).