

◆특집◆ 에너지빔 이용 정밀가공 기술

이온빔과 플라즈마를 이용한 고분자 및 금속 표면처리

최성창*, 한재길*

Surface Modification of Polymer and Metal by Ion Beam or Plasma

Sung Chang Choi* and Jea Kil Han*

Key Words : Ion Beam (이온빔), Plasma (플라즈마), Surface Modification (표면개질), Plasma polymerization (플라즈마 고분자 중합)

1. 서론

마이크로사이즈 이하의 정밀 가공에 있어 최근 레이저, 전자빔, 이온빔, Photo lithography 등의 기술이 이용되고 있으며 특히 MEMS 분야에 있어서는 반도체 공정 기술들이 (Photo lithography 기술, 플라즈마 에칭, CVD, Sputter 등) 많이 사용 되어지고 있다. MEMS 소자는 다양한 분야에 응용되고 있으며 주로 자동차용 센서 분야와 바이오 MEMS 소자 분야에서 개발이 활발하게 진행중이다. 특히 바이오 MEMS 분야에서 위에 언급한 가공기술 이외에 표면처리 기술을 필요로 하는데 바이오 MEMS 소자는 고분자를 많이 사용하는데 그 이유는 고분자 물질은 생체친화성이 높고,¹ 기능성 재료들과 통합이 용이하며,² 가격이 저렴하기 때문이다.^{3,4} 기존의 MEMS 관련 이온빔 또는 플라즈마 기술은 주로 에칭에 사용되어져 왔으나 최근 플라즈마나 이온빔을 이용한 표면개질 방법⁵이나 플라즈마를 이용한 고분자 중합을 통한 박막형성 공정이 사용되어지고 있다.^{6,8} 본 연구에서는 이온빔

이나 플라즈마를 이용한 고분자 표면개질 방법과 플라즈마를 이용한 고분자 중합 방법에 대하여 알아보려고 한다.

2. 실험 방법

2.1 이온빔 및 플라즈마 표면처리 방법

우선 본 실험에 사용된 이온빔 표면 개질 방법에 대하여 간략히 소개 하고자 한다. Fig. 1 은 본 실험에서 이온빔을 이용하여 고분자의 표면을 개질하기 위한 실험 장치의 개략도이다. 보통의 이온빔을 이용한 표면 개질은 이온빔만을 시료의 표면에 조사하여 개질하는 반면 본 연구에서 사용된 방법은 이온빔의 조사와 동시에 시료 주위에 반응성 가스를 주입하여 고분자 표면에서 에너지를 가진 이온과 충돌하여 발생한 radical 이 반응성 가스와 반응하도록 하여 고분자의 표면을 개질하는 방법으로 이온보조 반응법이라고 한다. 본 연구에서 진공 챔버의 base pressure 는 1×10^{-5} Torr 이며 가스 주입시 working pressure 는 1.2×10^{-4} Torr 를 유지하였다. 고분자 표면에 조사되는 아르곤이나 산소 가스를 이온화시키기 위하여 5 cm 지름의 cold hollow cathode 이온원을 사용하였으며 이온화된 가스이온은 500 ~ 1500 eV 의 전압을 인가하여 가속시켰다. 이온원의 챔버 내로 유입되는 가스의 양은 1 에서 8 ml/min 으로 변화 시켰다. 보다 자세한 처리조건은 이미 보고된 논문⁹에 표기되어 있

* 숭도테크노파크 나노표면기술실

Tel. 032-260-0735, Fax. 032-260-0834

E-mail : scchoi@step.or.kr

표면처리 기술 및 박막 코팅, 나노입자 제조등에 관하여 연구 활동을 하고 있다.

다.^{9,10} 플라즈마 표면처리의 경우는 두개의 대향 전극을 이용하는 CCP(Capacitively coupled plasma) 방법을 이용하였으며 대향전극의 간격은 12cm 이었고 대향 전극에 13.56 Mhz 의 RF 를 인가함으로써 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마를 발생시키기 위하여 가스 주입량은 진공도에 의하여 조절을 하였으며 working pressure 가 20~30 mTorr 가 되도록 유지하였다. 표면 개질 된 고분자의 물리적 특성을 측정하기 위하여 중류수를 이용하여 표면 처리된 시료 표면의 접촉각 변화를 측정 하였다. 접촉각 측정을 위하여 사용한 물은 3 차 중류수로서 처리된 시료의 표면 위에 0.02 ml의 양으로 세 부분에 떨어뜨린 후 평균값을 측정하였다. 이온빔 또는 플라즈마를 이용하여 표면 처리된 폴리 카보네이트 (Polycarbonate:PC)의 화학적 변화를 조사하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, Surface Science Instrument, Model 2803-S)를 사용하여 분석하였으며, XPS 의 분석은 0.48 eV 의 분해능을 가지는 concentric hemispherical analyzer 를 이용하였고, X-ray 원으로는 단파장의 AlK α ($h\nu = 1486.6$)를 사용하여 초고진공 (Base pressure : 2×10^{-10} Torr)에서 수행 하였다.

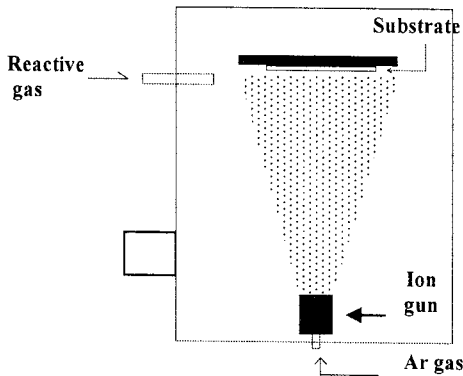


Fig. 1 Schematic diagram of Ion assisted reaction system

2.2 DC 플라즈마를 이용한 고분자 중합 방법

Fig. 2 는 DC/RF 플라즈마를 이용하여 금속 위에 고분자를 중합하기 위한 plasma polymerization system 의 개략도이다. Fig. 2 에서 보는 바와 같이 진공 챔버 내부에 10x10 cm² 의 금속전극을 10 cm 간격으로 설치하고 가스 주입구를 통하여 아세틸렌(C₂H₂) 과 N₂ 를 외부에서 일정 비율로 혼합하여

진공 챔버 내부로 주입하여 챔버의 진공도가 0.3 Torr 가 되게 한 후 DC 파워 서플라이의 전원을 인가하여 플라즈마를 발생시켜 양극과 음극의 금속 위에 고분자가 중합되도록 하였다. 중합된 고분자 막의 물성은 물과의 접촉각 측정과 Scanning electron microscopy (SEM)을 이용한 표면 morphology 관찰 그리고 Fourier transformation Infrared (FT-IR) spectroscopy 을 이용한 고분자 중합 상태 분석등을 통하여 조사하였다.

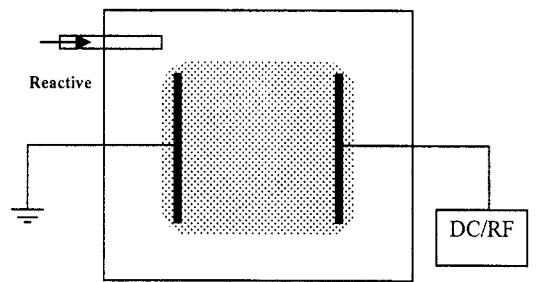


Fig. 2 Schematic diagram of DC/RF plasma polymerization system

3. 결과 및 고찰

3.1 이온빔 보조반응법 및 플라즈마를 이용한 PC 의 표면처리

고분자 표면이 친수성인가 소수성인가를 판단하는 기준으로 가장 널리 사용하는 측정법은 물과 고분자 재료 사이의 접촉각을 이용하는 방법이다. Fig. 3 은 이온빔 가속전압을 1 kV 로 고정하고 가스의 종류와 이온조사량을 변화시켜 가면서 표면 처리된 PC 의 접촉각을 측정한 결과이다. 이온빔을 이용한 표면 개질에서 가장 큰 영향을 주는 요소는 조사된 이온의 양으로 Fig. 3 에서 보는 바와 같이 이온 조사량이 증가할수록 접촉각은 감소하게 되어 이온조사량이 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 일때 최저의 접촉각을 보여 주었으며 이온조사량이 더 증가 할 경우 접촉각이 다소 증가하여는 경향을 보여준다. 조사 이온의 종류 또한 접촉각의 영향을 주며 아르곤 이온만을 이용하여 조사한 경우 보다는 아르곤이나 산소이온을 조사하면서 고분자 주위에 산소를 흘려주는 경우가 표면 개질에 더욱 효과적이었다.

Fig. 4 는 최적의 이온 조사량으로 판단되는

$1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 의 조건에서 이온빔 에너지를 변화시켰을 때의 접촉각의 변화이다. 산소 가스를 주입하지 않은 경우에는 이온빔 에너지가 500eV 까지 증가시킴에 따라 물에 대한 접촉각이 76 도에서 36 도로 감소하였으나 그 이상의 이온빔 에너지를 조사하여도 접촉각의 변화는 크게 일어나지 않았다. 이는 아르곤 가스가 비활성 기체이므로 초기에 고분자 표면의 구조를 변화시키나 그 이상의 에너지를 가하면 스퍼터링의 효과가 일어나 더 이상의 활성화된 표면을 형성하지는 못하고 표면의 물성을 저하시키기 때문이다. 하지만 반응성 가스인 산소를 함께 불어넣어 준 경우는 이온빔만을 조사한 경우에 비하여 현격한 접촉각의 변화를 보이고 있는데 이온빔 에너지가 1 keV 이고 산소가스를 4 ml/min 주입시켰을 때 PC 의 경우는 최저 접촉각인 5 도가 관찰되었으며 이는 표면이 친수성기로 전환하였음을 보여준다. 이러한 접촉각의 급격한 변화는 이온만을 조사한 경우에는 볼 수 없는 결과로서 표면에 불어넣은 산소가 접촉각의 감소에 영향을 주었음을 알 수 있다.

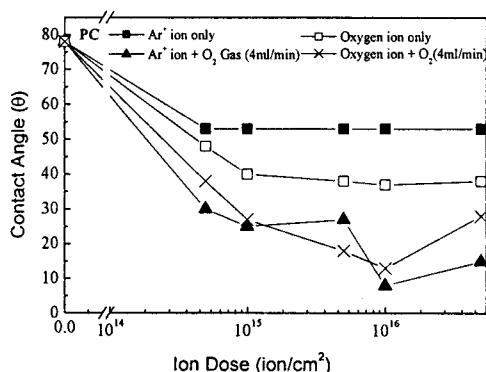


Fig. 3 Changes of contact angles of water on PC as a function of ion dose with or without flowing of oxygen gas at ion energy of 1kV

이러한 이온 보조 반응법에 의해 처리한 시편의 접촉각이 급격하게 감소하는 원인은 다음과 같이 두 과정으로 요약할 수 있다.^{11,12} 첫 번째는 고분자를 구성하는 원소들의 결합 에너지보다 큰 에너지를 갖는 이온들이 표면에 충돌하여 고분자들 구성하고 있는 원소들 간의 일부 결합이 끊기게 되고 표면에 반응을 유도하는 라디칼이나 불안정한 사슬이 형성되는 과정이다. 이어 표면에 형성

된 불안정한 라디칼이나 사슬이 반응성 가스인 산소와 결합하여 고분자의 표면에 새로운 형태의 친수성 작용기를 형성하는 과정이다. 이와 같은 반응 메커니즘을 통하여 고분자 표면에는 아르곤 가스와 같은 에너지를 가진 입자들의 충돌로 인한 활성화된 표면이 생성되고 여기에 산소 가스가 주입되면서 화학적인 반응을 일으켜 표면이 소수성에서 친수성으로 변하며 이들 친수성 작용기는 다른 물질과의 접합력에도 직접적인 영향을 미친다.

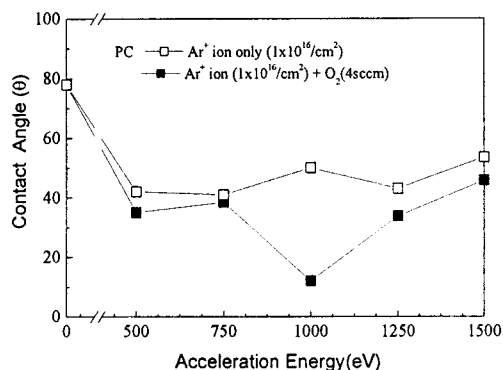


Fig. 4 Changes of contact angles water on PC as a function of ion energy with fixed ion dose ($1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$)

플라즈마 표면 개질 또한 고분자 표면 개질에 많이 사용되어지는 기술로, 이온빔에 비하여 대형화가 용이하기 때문에 많이 사용되는 기술이다. 이온빔 표면 개질에서 주요 변수가 이온빔 에너지, 이온빔 조사량, 가스종류인데 플라즈마 표면개질에서는 플라즈마 파워, 플라즈마 처리시간, 가스종류가 주요 변수이다. Fig. 5 는 플라즈마 파워를 500W 로 고정하고 플라즈마의 종류와 처리시간을 변화시켜 표면 개질을 하였을 때 PC 의 접촉각 변화를 보여준다. 플라즈마 표면처리 시간이 증가할수록 물과의 접촉각은 감소하게 되며 또한 단순한 아르곤 플라즈마를 이용한 경우 보다는 아르곤과 산소의 혼합 가스를 사용하는 경우가 가장 우수한 효과가 나타난다. 이러한 결과는 이온빔 조사에 의한 표면 개질의 경우와 유사한데, 앞의 결과에서도 알 수 있듯이 단순히 아르곤 이온이나, 산소 이온을 이용하여 표면 개질 한 경우 보다는 아르곤 이온을 조사하면서 산소를 기관 주변에 흘려주는 경우가 가장 효과가 뛰어났으며 플라즈마의 경

우에도 산소와 아르곤을 혼합하여 사용하는 경우가 효과가 우수하였다. 이러한 원인은 전하를 가진 입자가 기관에 충돌할 경우 스퍼터링 효과에 의하여 기관의 원자를 떼어내게 되는데 이때 질량이 무거운 원자일수록 효과가 좋기 때문이다.

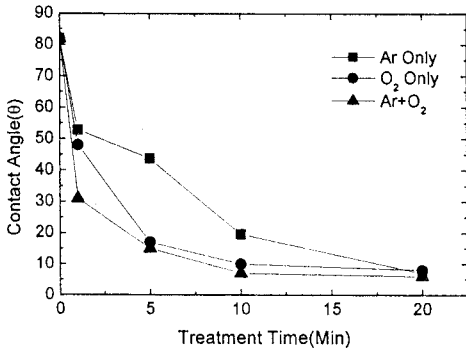


Fig. 5 Changes of contact angles of water on PC as a function of treatment time by using various plasma species at the power of 500 W

Fig. 6 은 아르곤과 산소 혼합 가스를 이용하여 플라즈마 파워와 처리시간을 변화시키면서 표면처리된 PC 의 접촉각의 변화를 보여준다. 플라즈마 파워가 100W 인 경우에는 에너지가 약하여 표면처리 효과가 크게 나타나지 않으며 플라즈마 파워가 증가할수록 표면처리 효과가 크게 나타나게 된다.

이온빔이나 플라즈마 표면처리 후 고체표면에 액체가 젖는 거동은 그 대부분이 표면에너지와 계면에너지와의 관계에 의해 결정된다. 고체 표면 위에 놓여진 액체의 안정한 형상을 생각해보면, 존재하는 모든 상의 계면에 대해서 전 계면에너지가 최소가 되는 평형한 모양이 만들어 진다. 만일 고체-액체의 계면에너지(γ_{st})가 크면 액체는 계면의 면적이 작은 구를 만드는 경향을 나타내며 반대로 고체-증기의 계면에너지(γ_{sv})가 크면 액체는 무제한으로 퍼져서 계면을 없애려고 한다. Owens 등은 극성용액인 물과 포름아마이드(formamide)를 이용하여 표면에너지를 측정하였고 또한 표면에너지(γ_s)를 두 가지 요소인 Dispersion force(γ_s^d)와 Polar force(γ_s^p)로 분리하였다.¹³ Dispersion force 는 영구 쌍극자를 갖는 분자에 의한 Keesom force, 분자 극성에 의한 Debye force, 그리고 분자내의 전

자운동에 의해 발생하는 자발분극에 의한 London force 로 구성되며 주로 London force 에 의해 지배 된다. 반면에 Polar force 는 hydrogen bond 에 의한 dipole-dipole 반응에 의해 발생된다. 따라서 총 표면에너지는 이 두 가지 즉 Dispersion force 와 Polar force 로 구성되며 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

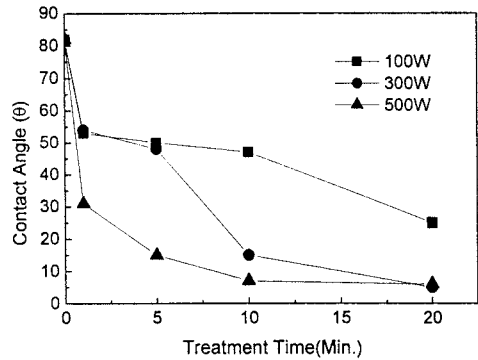


Fig. 6 Changes of contact angle of water on PC as a function treatment time with different plasma power

본 연구에서도 상기 언급한 물과 포름아마이드 용액을 이용하여 이온빔 보조 반응법에 의하여 표면처리 된 시료의 표면에너지 값을 측정하여 보았으며 그 결과는 Fig. 7 에 표시하였다. Fig. 7 에 보는 바와 같이 표면에너지의 변화는 주로 Polar force 의 증가에 의하여 발생하게 됨을 알 수 있고 Dispersion force 는 크게 증가하지 않음을 알 수 있다.

이상에서 본 것같이 이온빔이나 플라즈마 표면처리 후 표면의 친수성 증가는 표면에너지의 증가에 의한 것임을 알 수 있었으며 또한 주 원인은 Polar force 의 증가에 의한 것임을 알 수 있었다. 이러한 Polar force 의 증가원인을 규명하기 위하여 XPS 를 이용하여 표면 개질 후 표면 성분을 측정하여 보았다. 그림 Fig. 8 은 (a) 표면 처리 전, (b) 이온빔을 이용한 표면 처리 후 그리고 (c) 플라즈마를 이용한 표면 처리 후의 PC 의 C1s core level spectra 이다. 표면 처리되지 않은 경우 284.6 eV 의 위치에서 C-C 또는 C-H, 286.0 eV 에서 C-O, 그리고 288.5 eV 에서 C=O 에 해당하는 결합들이 나타

난다. 이온빔 보조반응법을 이용하여 표면 처리

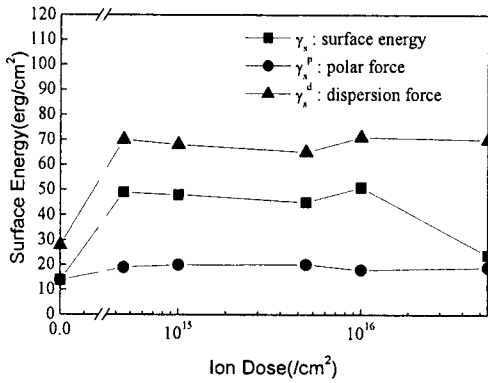


Fig. 7 Changes of surface free energy of PC as a function of ion dose with different plasma power as a function treatment time with fixed ion dose($1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$)

된 경우 XPS C1s 스펙트럼의 peak 의 변화가 발생하며 C-C 결합에 해당하는 peak 의 강도는 감소하며 에테르 그룹인 C-O 결합에 해당하는 286 eV 의 근처의 피크가 증가하며 또한 카보닐 그룹인 C=O 결합에 해당하는 peak 의 강도와 면적이 증가되며 290 eV 근처에 카르복실 그룹인 (C=O)-O 결합이 새로이 형성됨을 알 수 있다. 반면 플라즈마 표면 처리를 한 경우 에테르 그룹인 C-O 결합에 해당하는 286 eV 의 근처의 피크와 카보닐 그룹인 C=O 결합에 해당하는 peak 의 강도와 면적이 이온빔 표면처리에서와 마찬가지로 상당히 증가됨을 알 수 있었으나, 이온빔 표면 개질시 형성되는 카르복실 그룹은 크게 증가하지 아니하였다. 이러한 에테르, 카보닐, 카르복실 그룹들은 극성을 띄고 있으며 이러한 극성그룹의 증가는 표면에너지 성분 중 Polar force 에 해당하는 에너지를 증가시켜 친수성을 향상시킨다.

3.2 이온빔 보조반응법을 이용한 PTFE 의 표면처리

이온빔이나 플라즈마를 이용한 표면 개질은 대부분의 고분자에서 유사한 메커니즘을 통하여 발생하며 고분자 표면이 친수성으로 변환될 경우 대부분 이중 물질과의 접착력을 향상시킨다. 그러나 일부 고분자의 경우 다른 현상이 나타나는데 대표적인 예가 Polytetrafluoroethylene (PTFE)로 일반적으로 테프론으로 알려진 물질이다. Fig. 9는 1 keV 의 에너지를 가지는 아르곤 이온빔과 아르곤 이온빔 조사와 동시에 기판 표면에 산소를 공급하여 주면서 표면 처리 한 PTFE 의 표면 개질 후 물과의 접촉각을 측정한 결과이다. 대부분의 고분자는 이온빔 조사량이 증가할수록 접촉각은 감소하는데 PTFE 의 경우, 그와는 반대로 초기 접촉각이 100 도에서 이온 조사량이 증가함에 따라 접촉각이 약간 감소하다가 이온조사량이 10^{15} 개/cm² 이상 증가하게 되면 접촉각이 급격히 증가하게 되어 최고 138 도의 접촉각을 보여 소수성으로 표면 개질이 됨을 알 수 있다.

이러한 원인을 살펴보기 위하여 이온 보조반응법을 이용하여 표면처리 한 후 PTFE 표면을 XPS 를 이용하여 관찰하여 보았다. Fig. 10 은 이온 보조 반응법을 이용하여 표면 처리 된 PTFE 표면의 C1s 와 O1s 의 XPS core level spectra 이다. PTFE 의 C-F 에 의한 결합 피크는 292 eV 근처에서 관

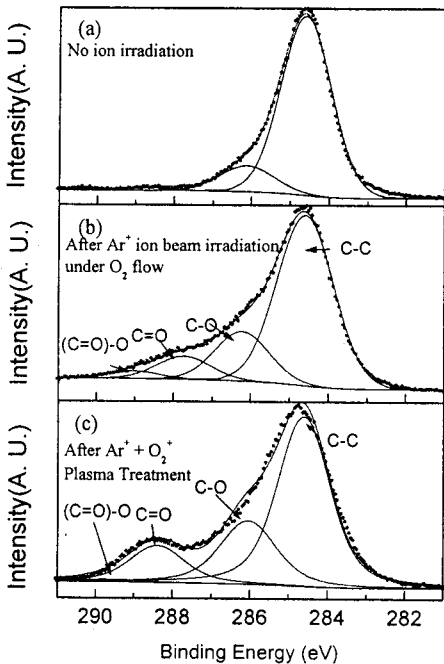


Fig. 8 C1s core level spectra of PC. (a) bare PC (b) Ar⁺ ion beam irradiated with dose of $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ under O₂ flow (c) Plasma surface modified by using Ar⁺ + O₂⁺ gas mixture with plasma power of 500 W for 10 min.

찰되며, 이온조사량이 증가할수록 292 eV 근처의 피크가 넓어지면서 전체적인 강도가 감소하고 에티르기와 카보닐기에 의한 285 eV 근처의 피크가 증가함을 알 수 있다. 즉 표면처리를 통하여 C-F 결합이 깨어지고 새로이 C-O 나 C=O 결합이 증

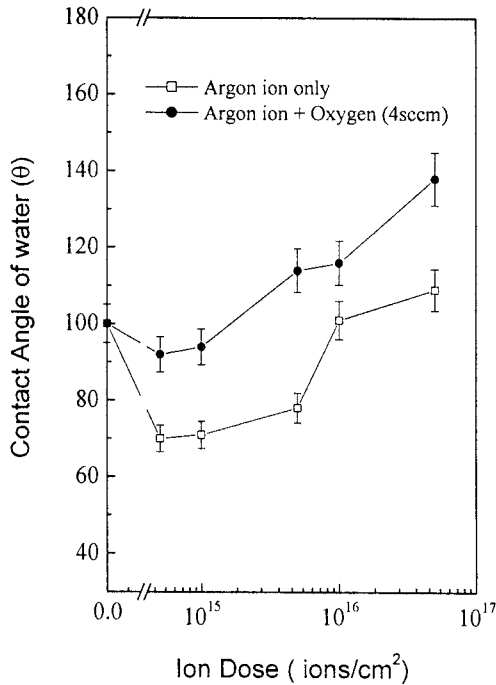


Fig. 9 The changes of contact angle of water on PTFE as a function of ion dose with/without O₂ flow at ion energy of 1 keV

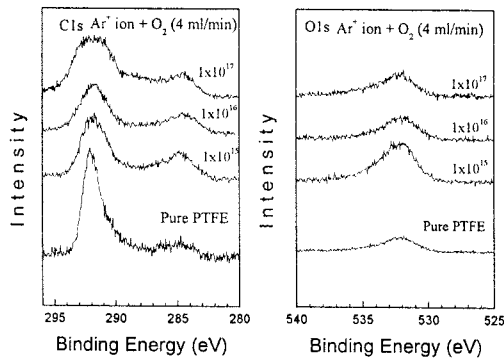


Fig. 10 XPS core level spectra of PTFE modified by 1 keV Ar⁺ ion beam under O₂ flow

가함을 볼 수 있다. 그러나 이런 산소와 결합한 탄소의 양은 이온조사량이 10¹⁵ 개/cm² 일때 최대가 되고 이온조사가 더 진행될수록 감소하는 경향을 보여 초기 접촉각의 감소는 새로이 형성된 친수성 그룹인 C-O 나 C=O 결합의 영향으로 판단되나, 접촉각 측정 결과에서 보여주는 접촉각 증가 메카니즘을 설명할 수는 없다.

앞에 언급한 것처럼 접촉각은 표면에너지와 밀접한 관계를 가지고 있고 표면에너지는 표면의 morphology 와도 연관이 있다. Fig. 11 은 이온조사에 따른 PTFE 의 표면의 morphology 를 보여준다. PTFE 는 이온 조사에 의하여 매우 특이한 morphology 를 보여주는데 이온빔이 조사될 경우 Fig. 11 에 보는 바와 같이 표면이 수많은 바늘 형태의 모양이 형성된다. 이러한 현상은 일반적인 고분자의 표면처리 후 표면 morphology 와는 매우 다른 모습이다. 앞에 접촉각 측정 결과에서 이온조사량이 증가하게 되면 접촉각이 크게 증가하는 이유는 표면에 이러한 나노 크기의 바늘형태의 모양이 형성되었기 때문이다. 물방울이 표면 개질된 시료의 표면에 떨어지게 될 경우 물방울이 시료

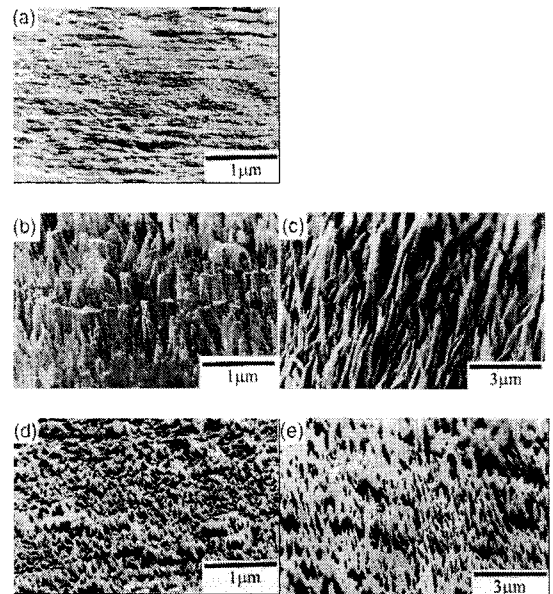


Fig. 11 SEM images of PTFE surface of (a) before ion irradiated, (b) after Ar⁺ irradiated with 1x10¹⁶, (c) after Ar⁺ irradiated with 1x10¹⁷, (d) after Ar⁺ irradiated with 1x10¹⁶ + O₂ and (e) after Ar⁺ irradiated with 1x10¹⁷ (ions/cm²) + O₂ (4ml/min)

표면과 접촉되는 부분은 매우 제한적이어서 물방울은 자체 표면에너지에 의하여 원형을 유지하려 하기 때문에 이 경우 앞에 설명한 Owen 의 모델로는 설명할 수 없다.

Fig. 12 는 표면 처리된 PTFE 에 접착제(epoxy resin)를 도포한 후 인장테스트를 한 결과이다. 표면 처리하지 않았을 경우 접착력은 190 kg/cm² 으로 측정되었고 표면처리를 하였을 경우 접착력은 750kg/cm² 로 4 배 가량 증가 되었음을 알 수 있다. 일반적으로 고분자를 친수성을 표면 처리할 경우 이중 물질과의 접착력이 증가하는데 대부분의 경우 표면에 형성된 극성그룹(에테르 그룹, 카보닐 그룹, 카르복실 그룹)들이 접착력 향상에 기여하는데 반하여, PTFE 의 경우 표면에 형성된 극성 그룹의 영향보다는 표면 morphology 변화에 의한 cross link 에 의한 메카니즘이 주도적으로 작용한다.¹⁴

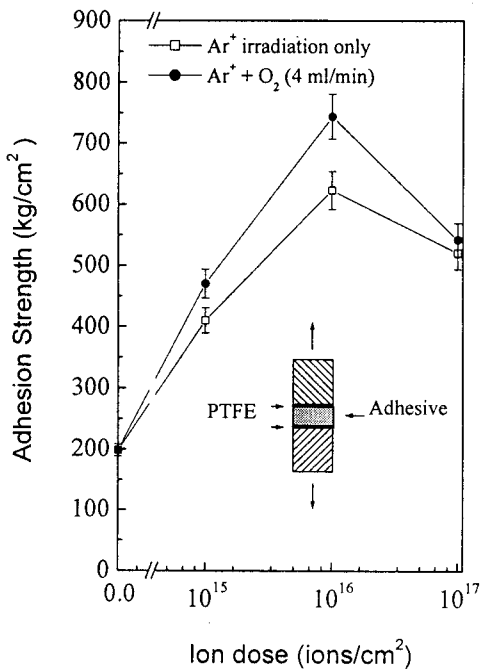


Fig. 12 The changes of adhesion strength of crystal bond to PTFE with the variation of ion dose and spices.

3.3 이온빔 보조반응법을 이용한 PS 의 표면 처리

고분자 표면을 친수성으로 개질는 기술은 바

이오 분야에도 응용된다. 고분자는 저렴하고 생체 친화도가 높은 재료이기 때문에 바이오 분야에서 활발히 연구되고 있다. 많은 고분자 중에서 Polystyrene (PS)는 매우 저가의 재료로 특히 세균 배양접시의 재료로 널리 사용되고 있다. 일반적으로 배양접시에 세균을 배양할 경우 배양접시의 상태에 따라 배양되는 세균의 상태가 달라진다. 특히 호기성 세균의 경우 배양접시를 친수성으로 처리하면 세균 배양이 매우 빨라지게 된다. PS 에 대한 친수성 표면처리 방법으로는 γ - ray irradiation 에 의한 방법,¹⁵ 화학적 처리방법,¹⁶ 플라즈마 표면 처리 방법¹⁷ 등이 연구되어 왔으며 이온빔을 이용하여서도 동일한 표면처리가 가능하다. PS 에 대한 이온빔 보조 반응법을 이용한 친수성 처리에 관한 방법 및 표면처리 후 접촉각 변화와 표면의 물리적 화학적 상태에 관하여는 S. C. Choi et al. 의 논문에서 자세히 기록되어 있다.¹⁸ 이온빔 보조반응을 이용한 PS 의 표면처리는 PC 나 PMMA, PET 등의 결과와 유사하다. 이렇게 표면 처리된 PS 위에 호기성 세균인 PC12 세포를 이용하여 배양 실험하였다. 세포 배양실험을 하기 위하여 초기에 2.5x10⁵ 개의 세포를 직경이 5cm 인 배양접시에 주입하였다. 아무 처리도 하지 않은 배양접시의 경우, 하루 배양 후 대부분의 세포가 배양접시 표면에 고착하지 못하고 소수의 세포만이 생존하였다. 반면, 이온빔 보조반응법을 이용하여 표면 처리한 시료의 경우 대부분의 세포가 배양접시 표면에 고착되어 생존할 수 있었다. Fig. 13 은 (a) 표면 처리되지 않은 배양접시와 (b) 산소를 8 ml/min 로 주입하면 1 keV 의 에너지를 가지는 아르곤 이온을 이용하여 이온 조사량을 5x 10¹⁶/cm² 으로 표면

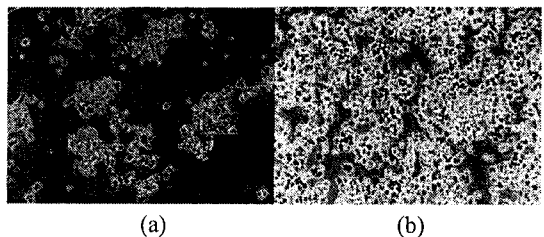


Fig. 13 Optical microscopic images of PC12 cells 2 days after seeding. (a) non-treated and (b) IAR treated petri-dishes modified by 1 kV Ar⁺ ion with a dose of 5x 10¹⁶/cm² and an oxygen flow rate of 8 ml/min

처리 된 배양 접시 위에 2 일 배양 후 성장한 PC12 cell 의 광학현미경 사진이다. Fig. 13 에서 보는 바와 같이 이온보조 반응법을 이용하여 표면처리한 경우가 PC12 cell 이 월등히 많이 성장하였음을 알 수 있다. 5×10^{16} ions/cm² 와 1×10^{15} ions/cm² 개의 이온이 조사된 배양 접시에 배양된 PC12 세포수는 2 일 경과 후 2.0×10^5 cells/cm² 과 1.4×10^5 cells/cm² 로 증가하였고 사흘 경과 후에는 1.6×10^5 cells/cm² 과 1.9×10^5 cells/cm² 이었다. 최고점 도달 후 객체의 감소는 배양 미디어의 고갈에 의한 것이다.

이상에서 본 것과 같이 고분자 표면개질은 고분자화 금속간의 접합력 향상,^{19,20} 이중 물질간의 접합력 향상,¹⁴ 친수성에 의한 세포 배양,¹⁸ 그리고 가스 분리막의 성능 향상²¹ 등에 응용될 수 있다.

3.4 플라즈마 고분자 중합

이온빔이나 플라즈마를 이용한 고분자 표면개질은 고분자의 특수한 성질에 의하여 발생한다. 앞에서 언급한 바와 같이 고분자에 에너지를 가진 분자가 입사하게 되면 고분자 결합이 끊어지면서 불안정한 결합을 이루는 radical 들이 형성되고 이러한 radical 들은 화학적으로 매우 불안정하기 때문에 결합을 이루지 못하고 있는 이웃한 radical 과 결합하여 가교 반응을 하거나 외부의 원자와 결합하여 보다 안정한 상태가 되고자 하며 외부에서 산소나 질소와 같은 반응성 가스가 주입될 경우 극성 그룹을 고분자 표면에 형성하게 되어 친수성이 발생하게 된다. 반면 금속의 경우 이온이 입사되어 sputtering 이 발생하여 원자가 떨어져 나가게 되고 금속특유의 성질로 인하여 radical 이 형성되지 않는다. 이는 금속에 구속된 전자가 자유전하이기 때문이다. 따라서 금속에 이온빔이나 플라즈마를 조사할 경우 표면이 스퍼터링 되는 효과에 의하여 표면 클리닝이 이루어진다. 따라서 금속을 이온조사나 플라즈마 표면처리 후에 접촉각 실험을 하게 되면 5 도 미만의 매우 낮은 접촉각이 측정 되는데 이는 금속 위에 있던 산화물이 제거 됨에 따라 순수한 금속이 표면에 노출되기 때문인데 대부분의 금속은 표면에너지가 매우 높아 물이 쉽게 퍼지게 된다. 그러나 이러한 산화물이 없는 금속 표면은 매우 불안정하기 때문에 공기중의 탄소나 산소등과 결합하여 새로운 표면을 재구성하게 되고 표면처리 효과는 매우 빠른 시간

에 사라지게 된다. 이러한 금속표면을 영구적으로 친수성으로 표면 개질 할 수 있는 방법은 금속 표면에 얇은 친수성 고분자 막을 형성하여 주는 방법이다. 금속 위에 고분자 막을 형성하는 방법은 진공증착법, 스펀코팅등 다양한 방법이 있으며 플라즈마를 이용한 고분자 중합 방법 또한 많이 이용된다. 이중 플라즈마 고분자 중합 방법은 진공증착방법에 비하여 다양한 고분자막 형성이 가능하고 화학적 방법에 비하여 상대적으로 얇은 박막 형성이 가능하다. 플라즈마 고분자 중합방법은 Yasuda et al. 에 의하여 집중적으로 연구되었다.²² 플라즈마 고분자 중합방법은 RF 플라즈마, DC 플라즈마, ECR 플라즈마등 다양한 플라즈마를 이용하는 방법에 개발되어 있으며 본 연구에서는 DC 플라즈마를 이용한 고분자 중합 방법을 사용하였다. Fig. 14, 15 는 아세틸렌과 질소 혼합 가스를 주입하면서 10×10 cm² 의 크기를 가지는 대항 전극에 DC 전압을 인가하여 discharge 전류가 200 mA 가 되도록 하여 대항 전극 표면에 중합된 고분자 막과 물과의 접촉각을 측정한 데이터이다. 기본적으로 DC 플라즈마를 사용하기 때문에 양극과 음극에 형성되는 고분자는 비록 동일한 반응가스를 사용하였다 할지라도 표면에 고분자가 중합되는 과정에 차이가 있어 화학적 성질이나 물리적 성질은 조금 다르다. 아세틸렌 가스와 질소가스의 혼합비를 변화시켜 보면 아세틸렌 가스 대 질소가스의 비율이 9:1 일 경우 접촉각은 초기에 증가하다가 조금 감소하는데 접촉각 값이 매우 높은 소수성의 특징을 보여 준다. 반면 아세틸렌 가스와 질소

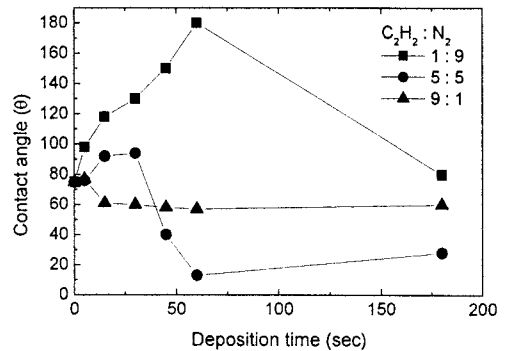


Fig. 14 Changes of contact angles of water on plasma polymerized film on anode as a function deposition time

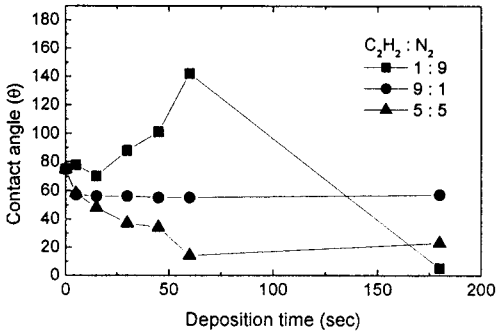


Fig. 15 Changes of contact angles of water on plasma polymerized film on Cathode as a function deposition time

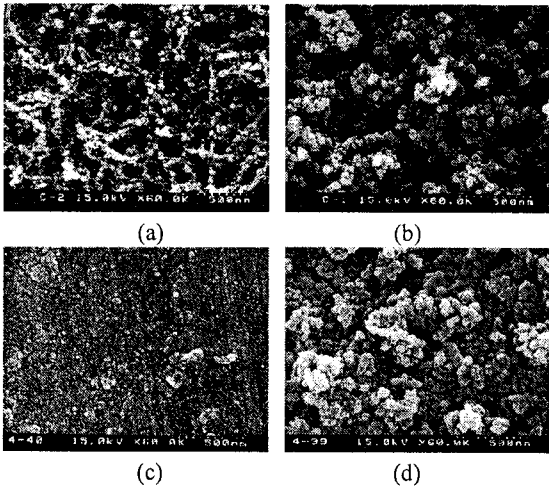


Fig. 16 Surface morphologies of plasma polymerized films which is processed by mixing an acetylene gas and a nitrogen gas at a ratio of 1:1 and using the DC plasma discharge under the discharge conditions of 1 kV and 200 mA. (a) Anode, Depo. time =60 s (b) Cathode, Depo. time =60 s (c) Anode, Depo. time =1200 s (d) Cathode, Depo. time =1200 s

가스 비율이 1:1 인 경우 증착시간이 60 초를 경과하게 되면 접촉각이 급격히 감소하여 친수성의 특징을 보여준다. 질소가스의 비율이 더 증가하여 아세틸렌과 질소가스의 비율이 1:9 인 경우 접촉각은 조금 감소하는 경향을 보여주며 접촉각 측면에서 보면 양극과 음극이 거의 비슷한 경향을 보

여 준다.

Fig. 16 은 DC discharge 전류를 200mA 진공도 0.3 Torr 에서 아세틸렌과 질소의 혼합비를 9:1 로 하여 금속 전극 위에 증합한 고분자 막의 표면 SEM 이미지이다. Fig. 16 에서 보는 바와 같이 고분자 증합시간이 60 초 미만일 경우에는 양극과 음극 모두 매우 porous 한 막이 얻어지며 증합시간이 길어지면 막이 매우 조밀해 짐을 알 수 있다. 그러나 표면 morphology 상으로 보면 양극과 음극에 형성된 막의 형태가 매우 다를 수 있다. 양극에 성장한 막은 네트워크를 이루면서 비교적 균일한 막이 형성되었고 음극의 경우 그레인 형태가 모여 있는 막이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 표면 morphology 의 차이가 접촉각의 영향을 미치는 것으로 판단된다. 특히 고분자 증합 초기 접촉각의 증가는 초기 성장막의 porous 한 구조를 가지기 때문이며 이는 PTFE 의 결과에서 살펴본 바와 같이 물이 기판 표면과 충분한 접촉을 이루지 못하였기 때문으로 판단된다.

Fig. 17 은 가스혼합 조건을 변화시켜가면서 증합된 고분자 막의 FT-IR 측정 결과이다. FT-IR 결과에서 보면 Wave number 2927 에서 나오는 피크는 C-H stretching 에 의한 피크로 증합된 고분자가 폴리에틸렌과 매우 유사한 구조임을 보여 준다. C-H stretching 에 의한 피크 이외에도 1376 부분의 CH₂ Bending 모드에 의한 피크, 752 부분의 CH₂ rocking 모드에 의한 피크 들도 관찰되어 기본적으로는 폴리에틸렌의 구조와 매우 유사함을 알 수 있다. 2927 부분의 피크의 크기는 실험 조건에 따라 매우 다르게 나타나며 특히 양극(Anode) 에 증합된 고분자막에서 크게 나타나는데 이는 양극(Anode) 에 증합된 고분자의 체인의 길이가 긴 것을 의미한다. 양극(Anode)에 증합된 고분자의 경우에도 질소의 비율이 높아질수록 2927 부분에서 나타나는 피크의 길이가 감소하게 되는데 이는 증합과정에서 질소의 비율이 높기 때문에 C-C 결합보다는 C-N 결합이 활발하게 진행되어 체인이 길게 연결되지 못하기 때문으로 판단된다. 음극(Cathode) 에 증합된 고분자의 경우 2927 부분의 피크가 양극(Anode)에 비하여 상대적으로 짧는데 이는 고분자 증합 과정에서 발생한 플라즈마 내부의 양이온이 음극쪽으로 이동하여 기판 표면에 충돌하기 때문에 체인 절단이 프로세스가 많이 발생하기 때문으로 판단되며 반면 양극의 경우 전자가 충돌하기

때문에 체인반응이 촉진되기 때문으로 판단된다. Fig. 18 은 아르곤과 질소의 혼합비율을 1:1 로 하여 플라즈마 고분자 중합을 실시한 후의 FT-IR 스펙트럼으로 앞에 언급한 폴리에틸렌에서 관찰되는 2927, 1376, 752 부분의 피크들 이외에도 3400 부분의 O-H stretching 에 의한 피크 및 3301 부분의 N-H stretching 에 의한 피크 2206 부분의 $C=C, C\equiv N$ 에 연관된 피크, 1700 과 1650 부분의 $C=O$ 피크 (aldehyde 기, Ketone 기 및 amide 기) 및 1265 부분의 C-O 진동 피크(alcohol 기) 및 1542 부분의 C-N 진동 피크(amide 또는 amine 기) 등이 관찰되었다. 특히 산소 관련 피크들은 반응 가스내에는 포함되어 있지 않지만 반응 챔버 내부에 남아있는 잔유 산소와 결합하거나 반응 후 대기 노출시 불완전한 radical 들이 공기 중의 산소

와 결합하여 형성된 것으로 판단된다. 이상의 결과를 보면 중합된 고분자가 기본적으로는 폴리에틸렌과 유사 구조지만 부분적으로는 친수성 작용기인 C-O, C=O, C-N 과 같은 극성 그룹을 포함하고 있음을 의미한다.

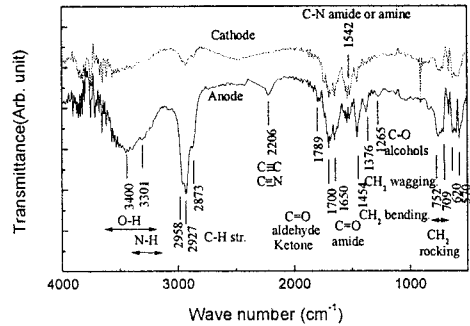


Fig. 18 FT-IR spectra of polymerized films. Each spectrum obtained from the polymerized film on an anode and a cathode with acetylene to nitrogen gas mixture ratio of 1:1 for 1 min. The plasma was discharged under the conditions of applied power of 200 W and vacuum pressure of 0.3 Torr

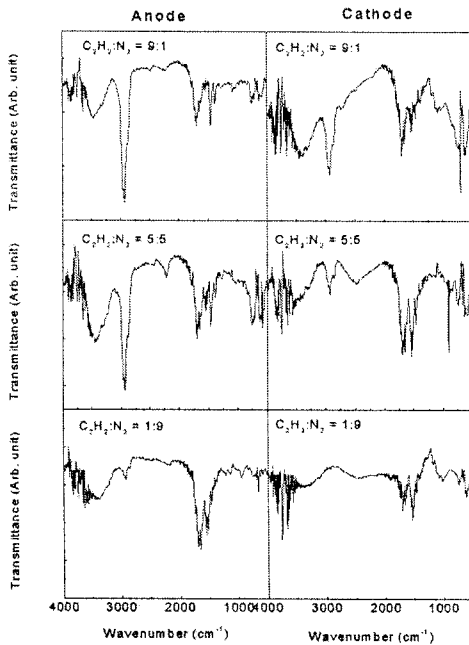


Fig. 17 FT-IR spectra of polymerized films. Each spectrum obtained from the polymerized film on an anode and a cathode with different gas mixture for 1 min. The plasma was discharged with applied power of 200 W and vacuum pressure of 0.3 Torr. (a) anode, $C_2H_2:N_2=9:1$ (b) cathode, $C_2H_2:N_2=9:1$ (c) anode, $C_2H_2:N_2=1:1$ (d) cathode, $C_2H_2:N_2=1:1$ (e) anode, $C_2H_2:N_2=1:9$ (f) cathode, $C_2H_2:N_2=1:9$

Fig. 19 는 아세틸렌과 질소의 혼합비 변화에 따른 양극에 중합된 고분자의 성분 변화를 보여준다. 아세틸렌과 질소의 혼합비가 9:1 일 경우 탄소가 90% 정도를 차지하며 산소가 10% 정도의 구성비를 보여주며 질소의 양은 매우 미미하다. 질소의 양이 증가할수록 막 내부에 질소의 양이 증가하여 혼합비가 1:9 인 경우 질소의 양이 약 12% 정도이며 탄소의 양은 77% 정도로 혼합된 질소의 양에 비례하여 질소성분의 양이 증가하지는 않는다. 막내의 산소의 양은 혼합비율에 관계없이 거의 일정한 비율을 보이는데 이는 앞에 언급한 것과 같이 반응 챔버 내부에 남아있는 잔유 산소와 결합하거나 반응 후 대기 노출시 불완전한 radical 들이 공기 중의 산소와 결합하여 형성되었기 때문이다.

이상에서 보는 바와 같이 금속의 표면에 고분자 플라즈마 중합 방법을 이용하여 친수성으로 개질 할 수 있었으며 이러한 표면 개질 방법은 금속에 친수성을 요하는 냉각핀, 바이오 응용 제품등

에 이용될 수 있다.

참고문헌

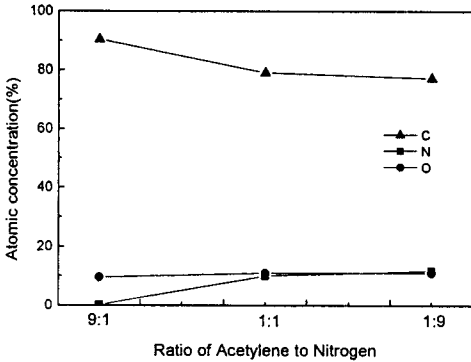


Fig. 19 Change of atomic concentration of polymeric films depending on the gas mixture ratio

4. 결론

이온빔을 이용하여 고분자 표면 개질하는 방법과 플라즈마를 이용하여 고분자 표면을 개질하는 방법 그리고 플라즈마 고분자 중합 방법을 이용하여 금속표면을 개질하는 방법 등에 대하여 살펴 보았다. 이온빔이나 플라즈마를 이용한 고분자 표면의 친수성 증가 메카니즘은 에너지를 가진 입자가 고분자 표면의 원자를 떼어내어 불완전한 radical을 형성하고 형성된 radical에 반응성 가스가 결합하여 극성 그룹을 형성함으로써 친수성 표면을 형성하게 되는데 이러한 친수성 표면은 친수성을 직접 이용하는 분야나 이종 물질과의 접착력 향상에 주로 응용될 수 있다. 반면 금속표면 개질은 단지 에너지를 가진 입자를 충돌시켜 개질하기는 어려우며 플라즈마 고분자 중합을 통하여 표면에 친수성 고분자막을 형성하여 줌으로써 고분자 표면 개질시 발생하는 효과를 동일하게 구현할 수 있으며 이 또한 동일한 응용분야에 적용할 수 있다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대신기술개발사업 "고효율 에너지빔 응용 초미세 부품 제조용 In-line 시스템 개발"의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

1. Jacobson, S., Johnson, B. and Sundqvist, B., "The use of fast heavy ions to improve thin film adhesion," *Thin Solid Films*, Vol. 107, No. 1, pp.89-98, 1983.
2. Griffith, J. E., Qiu, Y. and Tombrello, T. A., "Ion-beam-enhanced adhesion in the electronic stopping region," *Nucl. Instrum. Methods*, Vol. 198, No. 2, 607-609, 1982.
3. Flitsch, R. and Shi, D. Y., "A study of modified polyimide surfaces as related to adhesion," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 8, No. 3, pp. 2376-2381, 1990.
4. Mitchell, I. V., Williams, J. S., Smith, P. and Elliman, R. G., "Thin-film adhesion changes induced by electron irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 44, No. 2, pp. 193-194, 1984.
5. Kim, Y. I., Park, T. S., Kang, J. H., Lee, M. C., Kim, J. T., Park, J. H. and Baik, H. K., "Biosensors for label free detection based on RF and MEMS technology," *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 119, No. 2, pp. 592-599. 2006.
6. Torrisi, L., Calcagno, L. and Foti, A. M., "Mev helium ion beam etching of polytetrafluoroethylene," *Nucl. Instrum. Methods B*, Vol. 32, No. 1-4, pp. 142-144, 1988.
7. Schiestel, S., Ensinger, W. and Wolf, G. K., "Ion bombardment effects in conducting polymers," *Nucl. Instrum. Methods B*, Vol. 91, No. 1-4, pp. 473-477, 1994.
8. Cuomo, J. J., Rossnagel, S. M. and Kaufman, H. R., "Handbook of ion beam processing technology," Noyes publications, p. 315, 1989.
9. Choi, S. C., Han, S., Choi, W. K., Jung, H. J. and Koh, S. K., "Hydrophilic group formation on hydrocarbon polypropylene and polystyrene by ion-assisted reaction in an O₂ environment," *Nucl. Instrum. Methods B*, Vol. 152, No. 2-3, pp 291-300, 1999.
10. Koh, S. K., Choi, S. E., Han, S., Cho, J., Choi, W. K., Jung, H. J. and Hur, H. H., "Surface modification of Polymer by ion assisted reaction," *Key Eng. Mater.*, Vol. 137, pp. 107-110, 1998.
11. Lau, W. M., "Ion beam techniques for

- functionalization of polymer surfaces," Nucl. Instrum. Methods B, Vol. 131, No. 1-4, pp. 341-349, 1997.
12. Mesyates, G. A., Klyachkin, Y. S., Gavrillov, N. V., Mizgulin, V. N., Yakushev, R. N. and Kondyurin, A. V., "Ion beam modification of polyethylene and adhesion to epoxy adhesive," Vacuum., Vol. 47, No. 9, pp.1085-1087, 1996.
 13. Owens, D. K. and Wendt, R. C., "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers," J. Appl. Polym. Sci., Vol. 13, No. 8, pp. 1741-1749, 1969.
 14. Koh, S. K., Seok, J. W., Choi, S. C., Choi, W. K. and Jung, H. J., "Enhancing Adhesion between Metal or Epoxy and PTFE by ion assisted Reaction," J. Mater. Res., Vol. 13, No. 5, pp. 1363-1367, 1998.
 15. Onyiriuka, E. C., Hersh, L. S. and Hertl, W., "Surface Modification of Polystyrene by Gamma-Radiation," Appl. Spectrosc., Vol. 44, No. 5, pp. 808-811, 1990.
 16. Olano, T., Nishiyama, S., Shinohara, I., Akaike, T., Sakurai, Y., Kataoka, K. and Tsuruta, T., "Effect of hydrophilic and hydrophobic microdomains on mode of interaction between block polymer and blood platelets," J. Biomed. Mater. Res., Vol. 15, No.3, pp. 393-399, 1981.
 17. Piglowski, J., Gancarz, I., Staniszewska-Kus, J., Paluch, D., Szymonowicz, M. and Konieczny, A., "Influence of plasma modification on biological properties of poly(ethylene terephthalate)," Biomaterials, Vol. 15, No. 11, pp. 909-916, 1994.
 18. Choi, S. C., Yoon, Y. S., Jung, H. J., Park, J. G., Chung, B. C., Yoo, Y. S. and Koh, S. K., "Relation between hydrophilicity and cell culturing on polystyrene petri-dish Modified by ion assisted reaction," J. Appl. Polym. Sci., Vol. 73, No. 1, pp. 41-46, 1999.
 19. Han, S., Choi, S. C., Choi, W. K., Koh, S. K., Yoon, K. H. and Lee, H. K., "Enhancing adhesion of Pt/poly(vinylidene fluoride) by a keV Ar⁺ irradiation in O₂ environment," J. Mater. Sci. Lett., Vol. 18, No. 7, pp. 509-513, 1999.
 20. Choi, S. C., Kim, K. H., Jung, H. J., Whang, C. N. and Koh, S. K., "Ion Assisted Reaction in Polymer and Ceramics," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 504, pp. 437-442, 1998.
 21. Won, J., Kim, M. H., Kang, Y. S., Park, H. C., Kim, U. Y., Choi, S. C. and Koh, S. K., "Surface modification of polyimide and polysulfone Membranes by ion beam for gas separation," J. Appl. Polym. Sci., Vol. 75, No. 12, pp. 1554-1560, 2000.
 22. Yasuda, H., Hirotsu, T., Bemgarner, M. O. and Morosoff, N., "Polymerization of organic compounds in an electrodeless glow discharge. VI. Acetylene with unusual comonomers," J. Appl. Polym. Sci., Vol. 19, No. 10, pp. 2845-2858, 1975.