

대기압 플라즈마 처리에 의한 TAC 필름의 표면에너지 변화

(The Surface Energy Change of TAC Film Treated by an Atmospheric Pressure Plasma)

이창호* · 정도영 · 박영직 · 송현직 · 이광식**

(Chang-Ho Lee · Do-Young Jung · Young-Jik Park · Hyun-Jig Song · Kwang-Sik Lee)

요 약

표면의 친수성 작용기 형성과 접촉각 향상을 위하여 대기압 플라즈마를 이용하여 Tri-acetyl-cellulose(TAC) 필름에 대한 표면개질을 연구하였다. TAC 필름의 표면개질 목적으로 대기압에서 플라즈마를 발생시키기 위한 Dielectric barrier discharge(DBD) 구조의 플라즈마 반응기 내에서 이온화된 질소 플라즈마를 사용하였다. 플라즈마 처리 공정변수인 처리속도, 방전전력, 방전 갭 및 질소 가스 유속을 변화시켜가며 접촉각을 측정하여 접촉각과 표면에너지 변화를 검토하였다. 대기압 플라즈마 처리속도 100[mm/sec], 방전 전력 1.5[kW], 방전 갭 2[mm] 및 N₂ 가스유량 140[LPM] 에서 가장 높은 접촉각과 표면에너지 값을 보였다. 표면친수화의 정도는 플라즈마 방전 전력과 처리 시간에 의존하였다.

Abstract

Tri-acetyl-cellulose(TAC) film surface was modified by atmospheric-pressure plasma technique to obtain the hydrophilic functional groups and improve the contact angle. TAC film was modified with N₂ plasma ionized in dielectric barrier discharge(DBD) reactor under atmospheric pressure. We measured the change of the contact angle and the surface energy with respect to the plasma treatment conditions such as plasma treatment power, discharge gap and N₂ gas flow rate. As the plasma treatment speed of 100[mm/sec], the plasma treatment power of 1.5[kW], discharge gap 2[mm] and the N₂ gas flow rate 140[LPM], the best contact angle and the highest surface energy were obtained. The degree of hydrophilization depended strongly on the plasma-treating time and discharge power.

Key Words : Atmospheric Pressure Plasma, Tri-Acetyl-Cellulose(TAC), Surface Energy, Dielectric Barrier Discharge, Hydrophilic

* 주저자 : 영남대학교 대학원 전기공학과 박사과정

** 교신저자 : 영남대학교 전기공학과 교수

Tel : 031-695-7732, Fax : 031-695-7734

E-mail : chlee@emak.co.kr

접수일자 : 2009년 9월 15일

1차심사 : 2009년 9월 17일

심사완료 : 2009년 9월 29일

1. 서 론

최근 들어 대기압 플라즈마에 대한 관심이 높아지고 있다. 기존의 플라즈마 공정은 대부분 대기압보다 낮은 압력에서 행해져 고가의 진공 시스템이 구비되어야 한다. 따라서 디스플레이 산업의 경우 대면적

의 기판을 처리하기 위한 플라즈마 공정장비의 가격은 처리 면적이 증가함에 따라 기하급수적으로 증가한다[1-4]. 반면 모든 공정이 대기압에서 진행되는 대기압 플라즈마의 경우 진공시스템이 필요 없어 전체 시스템의 구조를 단순화하고 시스템의 제작, 유지 및 보수비용을 대폭 절감시키는 효과가 있다[5]. 또한 진공환경이 필요 없기 때문에 공정 적용에 제약이 받았던 물질의 프로세서나 다양한 형상의 대상물의 처리도 가능해져 플라즈마의 응용분야를 확대할 수 있다.

표면개질이란 재료 표면의 극성을 변화시킴으로써 친수성이나 소수성을 가지도록 하는 것이다. 친수성을 가진 표면은 표면에너지가 높아 다른 물질과 접합을 하거나 코팅을 할 때 접합 성능이 우수하게 된다. 따라서 금속과 폴리머의 접합이나 폴리머의 표면에 페인팅을 하거나 라벨링을 할 때 폴리머의 표면이 친수성을 가지도록 표면개질을 하고 있다.

표면처리 공정에서 처리균일도와 생산성, 표면의 손상 정도가 중요한 고려요소로 작용하여 이를 만족시킬 수 있는 대기압 플라즈마 공정으로 점차 대체되고 있는 추세이다[5].

따라서 본 논문에서는 대기압 플라즈마 처리를 위한 플라즈마 헤드 개발을 통하여 편광필름인 PVA 필름의 양면에 접착하여 강도를 향상하고 열이나 습도로부터 보호하는 역할을 하는 TAC 필름의 접착력 향상을 위하여 처리 속도, 방전 전력, 시료와 플라즈마 헤드 사이의 간격 및 N₂ 가스 유량에 따른 접착각 및 표면에너지를 측정하여 대기압 플라즈마 처리에 의한 TAC 필름의 표면 개질 특성을 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

그림 1은 TAC 필름의 표면 처리를 위해 (주)MAK사가 개발한 대기압 플라즈마 헤드의 개략도이다.

플라즈마 헤드 내부에 N₂ 가스를 투입한 후 고전압 전극에 고전압을 인가하면 반응 가스가 세라믹을 통과하여 플라즈마를 발생시키는 형태이다.

대기압 플라즈마 헤드는 고주파 펄스 전원장치(2[kW], 15~25[kHz]: (주)MAK社)를 이용하여 N₂ 반응 가스를 투입하여 플라즈마를 발생시킬 수 있으며, conveyer의 속도 조절을 통하여 시료의 처리 속도 및 시료와 플라즈마 헤드 사이의 거리 조절을 컴퓨터로 변화시킬 수 있는 다기능성 대기압 플라즈마 장비이다. 본 연구에 사용된 시료는 D사의 TAC 필름을 60×60[mm]로 일정하게 절단한 후 플라즈마로 표면처리를 하였다. 대기압 플라즈마 장비에 장착된 플라즈마 헤드와 시료의 간격을 조절한 후 conveyer 속도 변화에 따라 플라즈마 영역을 지나간 시료의 접착각을 측정하여 표면에너지를 계산하였다.

TAC 필름의 표면 특성 변화를 검토하기 위하여 반응 가스 N₂의 가스유량(60, 80, 100, 120 및 140[LPM]), 플라즈마를 발생시키기 위해 방전 전력(0.9, 1.1, 1.3 및 1.5[kW]) 및 시료와 플라즈마 헤드 사

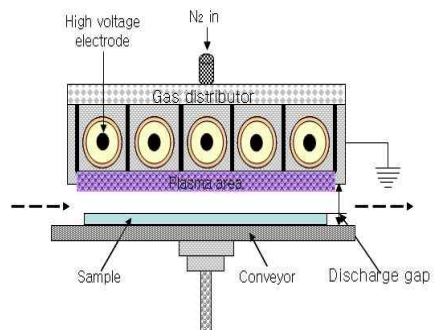


그림 1. 플라즈마 헤드 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of plasma head

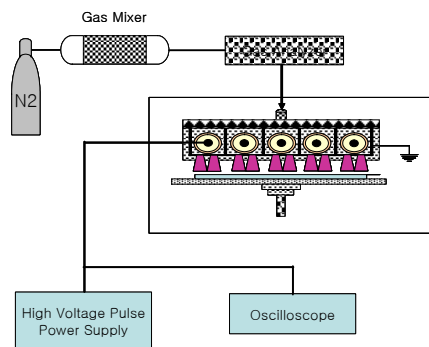


그림 2. 대기압 플라즈마 처리 장치의 배치도
Fig. 2. Arrangement Diagram of atmospheric pressure plasma treatment apparatus

대기압 플라즈마 처리에 의한 TAC 필름의 표면에너지 변화

이의 간격(2.0 및 4.0[mm])을 변화시켰고, 플라즈마 처리 속도는 100[mm/sec]로 고정하여 플라즈마 처리 조건을 최적화하였다.

대기압 플라즈마 처리전과 처리후의 시료에 접촉각을 측정하였으며, 접촉각 측정기(Portable contact angle measurement)에 2차 증류수를 투입하여 1.0 [mm]의 probe liquid를 시료위에 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하였다.

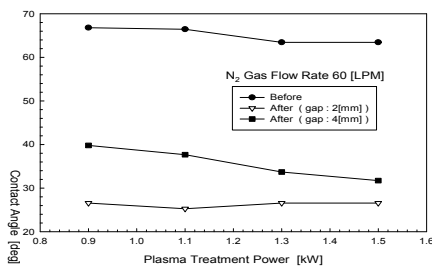
접촉각 측정을 통해 얻은 값을 Good-Girifalco method를 이용하여 TAC 필름의 표면에너지를 계

산하였다.

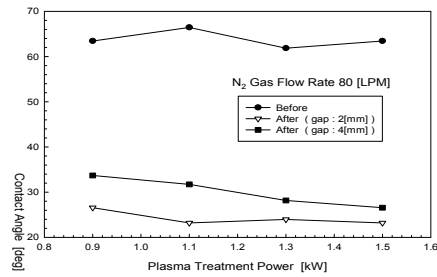
3. 실험결과 및 고찰

3.1 방전 전력에 따른 접촉각 및 표면 에너지

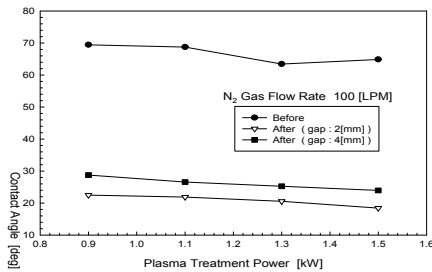
그림 3과 그림 4는 시료와 플라즈마 헤드사이의 간격(2 및 4[mm])과 N₂ 가스의 유량(60, 80, 10, 120 및 140[LPM])에 플라즈마 처리 방전 전력(0.9, 1.1,



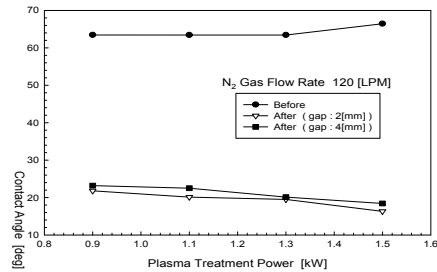
(a) N₂ gas flow rate 60(LPM)



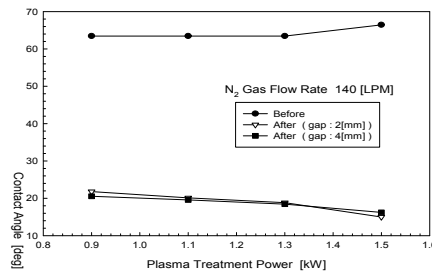
(b) N₂ gas flow rate 80(LPM)



(c) N₂ gas flow rate 100(LPM)



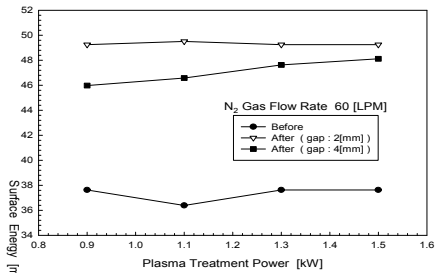
(d) N₂ gas flow rate 120(LPM)



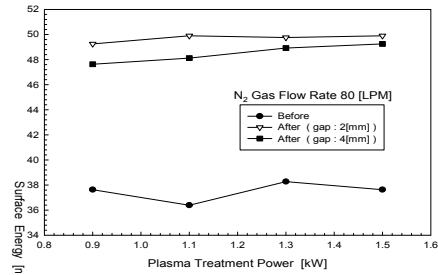
(e) N₂ gas flow rate 140(LPM)

그림 3. 방전 전력에 따른 접촉각 변화

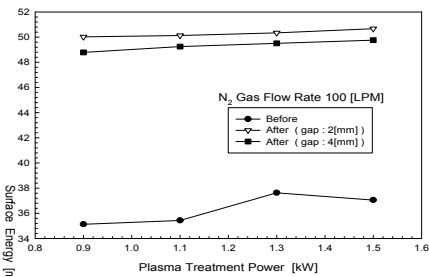
Fig. 3. Change of the contact angle with respect to plasma treatment power



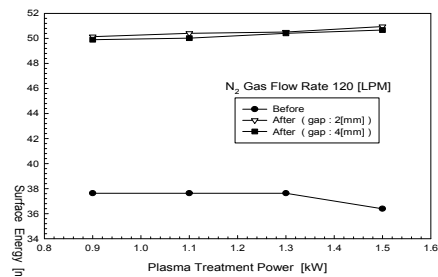
(a) N₂ gas flow rate 60(LPM)



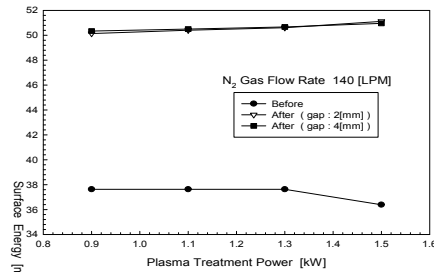
(b) N₂ gas flow rate 80(LPM)



(c) N₂ gas flow rate 100(LPM)



(d) N₂ gas flow rate 120(LPM)



(e) N₂ gas flow rate 140(LPM)

그림 4. 방전 전력에 따른 표면에너지 변화

Fig. 4. Change of the Surface Energy with respect to plasma treatment power

1.3 및 1.5[kW] 변화에 따른 접촉각 및 표면에너지의 변화를 나타내었다.

방전 전력 1.5[kW]에서 간격 2[mm], N₂ 가스 유량 140[LPM]일 때, 플라즈마 처리전 접촉각 63.43[°]에서 처리후 14.99[°]의 가장 낮은 접촉각을 보였으며, 처리전 표면에너지 37.63[mN/m]에서 처리 후 51.12 [mN/m]의 가장 높은 표면에너지를 나타내었다.

방전 전력의 증가는 표면 반응을 일으킬 수 있는 활성종의 운동에너지 증가를 가져와 표면과 충돌하는 확률을 높이기 때문에 그에 따른 임계전력에 해

당하는 충분한 방전 전력이 필요하다.

방전 전력에 대한 표면의 친수성 효과는 인가전압이 증가함에 따라 접촉각이 낮아지는 경향을 나타내지만 ablation이 우세해지는 방전 전력에서는 표면에 생성된 산소 함유 화학종인 C=O나 COO가 소실되어 오히려 친수성이 소수성으로 변환될 수 있다.

플라즈마 처리 방전 전력이 증가할수록 접촉각은 작을 값을 나타냈으며, 표면에너지는 높게 나타났다. 그리고 시료와 플라즈마 헤드사이의 간격이 2[mm]에서 접착력 향상에 미치는 표면의 친수성이 증가하였

대기압 플라즈마 처리에 의한 TAC 필름의 표면에너지 변화

다. 각각의 방전 전력에서 유량이 작고, 시료와 플라즈마 헤드의 간격이 클수록 접촉각 및 표면에너지의 변화가 작게 나타났다.

이온화된 플라즈마가 시료 표면 분자와 반응을 일으켜 시료 표면에 화학적인 radical을 형성이 활성화된다. 따라서 시료 표면의 분자 반응 중에 결합력이 약한 물질은 에칭 및 화학반응에 의해 증발되고, 고친화성 및 극성 기여도 물질에 의해 표면에너지가 상승하여 접착력이 높게 되는 것으로 사료된다.

3.2 N₂ 가스 유량에 따른 접촉각 및 표면에너지

그림 5와 그림 6은 시료와 플라즈마 헤드사이의 간격(2 및 4[mm])과 방전 전력(0.9, 1.1, 1.3 및 1.5[kW])에 N₂ 가스의 유량(60, 80, 100, 120 및 140[LPM]) 변화에 따른 접촉각 및 표면에너지의 변화를 나타내었다.

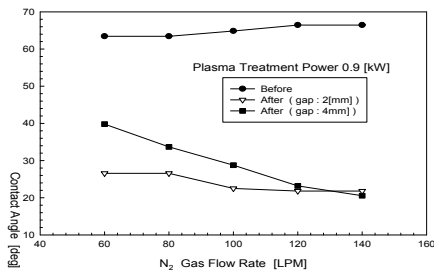
그림 3과 그림 4의 결과처럼 시료와 플라즈마 헤

드사이의 간격이 2[mm], 플라즈마 처리 N₂ 가스의 유량이 증가할수록 접촉각은 작은 값을 나타냈으며, 표면에너지는 높게 나타났다.

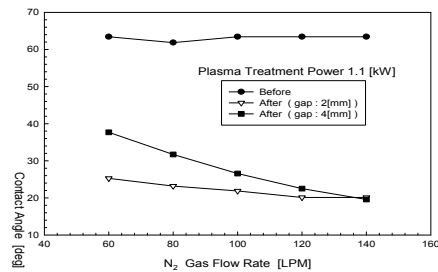
그림 5와 그림 6에서 보는 바와 같이 120[LPM]까지는 접촉각 감소하는 폭과 표면에너지의 증가 폭의 변화가 크고 그 이상의 유량에서는 변화 폭이 감소한다.

플라즈마 표면 처리에서 유량의 차이는 표면과 접촉하는 ion flux의 차이를 의미하므로 적은 유량에서 보다 많은 유량에서 충분한 방전 전력이 인가되었을 때 더 많은 활성입자들의 충돌에 의해 표면 반응을 일으킬 수 있는 확률이 늘어나므로 표면에 radical 증가되어 친수성이 향상된다.

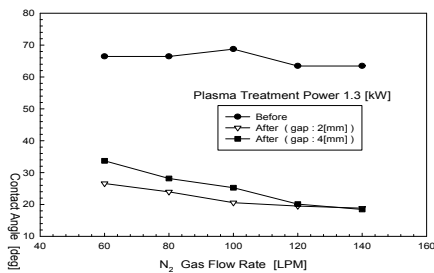
플라즈마에 의해 처리된 TAC 필름은 처리전과 비교하여 친수성과 표면에너지가 증가함을 볼 수 있는데 이것은 시료 표면에 과산화물이나 산소 함유 극성 관능기 그룹이 도입되어 표면이 친수화되었기 때문에 나타나는 현상으로 사료된다. 플라즈마가 표면의 분자들과 작용하면 표면이 활성화되거나 표면



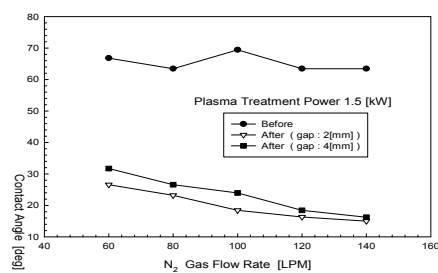
(a) Plasma treatment power 0.9[kW]



(b) Plasma treatment power 1.1 [kW]



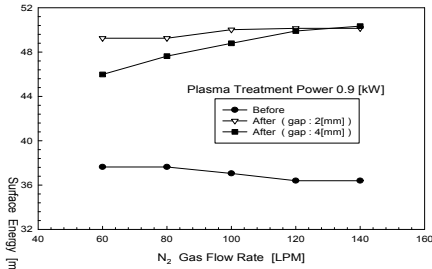
(c) Plasma treatment power 1.3[kW]



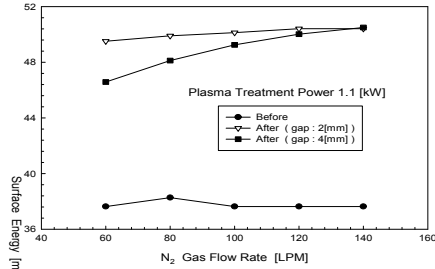
(d) Plasma treatment power 1.5[kW]

그림 5. N₂ 가스 유량에 따른 접촉각 변화

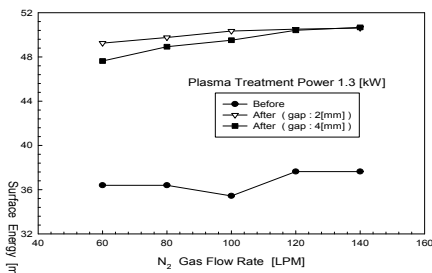
Fig. 5. Change of the contact angle with respect to N₂ gas flow rate



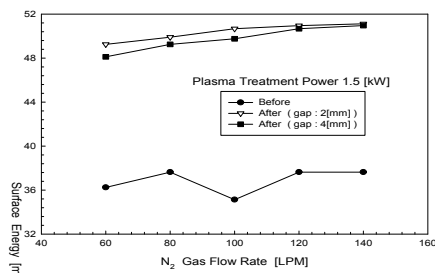
(a) Plasma treatment power 0.9(kW)



(b) Plasma treatment power 1.1(kW)



(c) Plasma treatment power 1.3(kW)



(d) Plasma treatment power 1.5(kW)

그림 6. N₂ 가스 유량에 따른 표면에너지 변화
Fig. 6. Change of the Surface Energy with respect to N₂ gas flow rate

분자의 깎아냄, 표면 분자 화학구조 재배치 등의 현상이 일어난다. 표면 분자 화학구조 재배치의 경우 표면에 극성 그룹이 도입되어 표면에너지를 높이고 표면 분자들을 깎아내는 경우 표면의 거칠기를 증가시켜 표면적을 넓게 하여 서로 상호작용을 할 수 있는 접촉 면적이 넓어지게 된다.

4. 결 론

본 논문에서는 대기압 플라즈마 처리에 의한 TAC 필름의 접착력 향상을 위하여 처리 속도, 방전 전력, 시료와 플라즈마 헤드 사이의 간격 및 N₂ 가스 유량에 따른 접착각 및 표면에너지를 측정하여 대기압 플라즈마 처리에 의한 표면 특성 변화를 검토하였다.

플라즈마 처리 유량이 많고, 방전 전력이 증가할수록 접착각은 작은 값을 나타냈으며, 표면에너지는 높게 나타났다. 그리고 시료와 플라즈마 헤드사이의 간격이 2[mm]에서 접착력 향상에 미치는 표면의 친

수성이 증가하였다. 각각의 방전 전력에서 유량이 작고, 시료와 플라즈마 헤드의 간격이 클수록 접착각 및 표면에너지의 변화가 작게 나타났다.

본 연구에서는 대기압 플라즈마의 처리 조건에 따른 Tri-acetyl-cellulose(TAC) 필름의 접착력 향상을 위한 접착각 및 표면에너지의 변화를 관찰하였다. 대기압 플라즈마의 처리 변수로는 처리 속도, 방전 전력 및 N₂ 가스 유속이며, 각각의 처리 변수가 TAC 필름의 표면 특성 변화에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과 방전전력 및 N₂ 유량이 증가할수록 접착각은 낮아지고 표면에너지는 증가하였다. 그리고 시료와 플라즈마 헤드 사이의 방전 간격은 2 [mm]에서 접착각이 낮고 표면에너지가 높게 나타나 TAC 필름의 접착력 향상을 위한 친수성 물질로 표면 개질됨을 확인할 수 있었다.

References

- [1] C. Liu, N. M. D. Brown, and B. J. Meenan, Surf. Sci., 575,273(2005).
- [2] H. S. Joo, D. H. Lim, Y. J. Park, and H. J. Kim, J. Adh. Inter.,6, 19 (2005).
- [3] M. Noeske, j. dEGENHARDT, S. Strudthoff, and U. Lommntzsch, Int. J. Adhes., 24, 171 (2004).
- [4] Y. M. Chung, M. J. Jung, J. G. Han, M. W. Lee, and Y. M. Kim, Thin Solid Films, 447-448, 354 (2004).
- [5] 양인어, 명성운, 최호석, 김인호, "대기압 플라즈마에 의한 폴리우레탄 필름의 표면 개질", polymer(korea), Vol.29, No.6, pp581-587, 2005.

◇ 저자소개 ◇

이창호 (李昌昊)

1974년 11월 11일생. 2002년 경주대학교 전자공학과 졸업. 2004년 영남대학교 전기공학과 졸업(석사). 2006년 동대학원 박사과정. (주)MAK 책임연구원.

정도영 (鄭道永)

1956년 8월 13일생. 1981년 영남대 전기공학과 졸업. 1984년 서울대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 영남대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1996~1997년 오하이오 주립대학교 방문교수. 1984~2006년 삼척대학교 전기제어공학부 교수. 2006년 3월~현재 강원대 방재전문대학원 교수

박영직 (朴榮職)

1957년 8월 29일생. 1984년 서울산업대 전기공학과 졸업. 2007년 강원대학교 방재전문대학원 졸업(석사). 2004년 /2006년 대통령표창 및 산자부장관 표창. 1997년 4월~현재 (주)서광전기건설링 대표이사/회장.

송현직 (宋炫直)

1968년 7월 30일생.1991년 영남대 전기공학과 졸업. 1993년 동 대학원 졸업(석사). 1997년 동 대학원 졸업(박사). 2001~2004년 구미1대학 컴퓨터응용전기과 교수 역임. 현재 영남이공대학 전기자동화과 교수. 본 학회 편수이사.

이광식 (李廣植)

1948년 10월 25일생. 1971년 영남대 전기공학과 졸업. 1987년 동 대학원 졸업(박사). 1988~1989년 Nagoya Institute of Technology 초빙교수. 대한전기학회 방전 고전압연구회 간사장 역임. 본 학회 편수위원장. 부회장 역임. 영남대학교 산업대학원 원장역임. 현재 영남대학교 전기공학과 교수. 본 학회 회장.