

# 상압 플라즈마 표면처리에 의한 고분자 재질의 접착특성 변화<sup>§</sup>

서승호\* · 장성환\*\* · 유영은\*\* · 정재동\*<sup>†</sup>

\* 세종대학교 기계공학과, \*\* 한국기계연구원

## Adhesion Characteristics of Polymer Material Treated by Atmospheric Pressure Plasma

Seung Ho Seo<sup>\*</sup>, Sunghwan Chang<sup>\*\*</sup>, Yeoung-Een Yoo<sup>\*\*</sup> and Jae Dong Chung<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup> Dept. of Mechanical Engineering, Sejong Univ.,

<sup>\*\*</sup> Korea Institute of Machinery and Materials

(Received May 24, 2010 ; Revised February 8, 2011 ; Accepted February 8, 2011)

**Key Words:** Atmospheric Pressure Plasma(상압 플라즈마), Surface Free Energy(표면자유에너지), Adhesion Characteristic(접착 특성)

**초록:** 본 연구에서는 상압 플라즈마를 발생시켜 고분자 재료의 표면 자유에너지와 접착력의 변화를 조사하였다. 고분자 재질은 PC, PET, EVA 를 사용하였으며 표면자유에너지 변화를 관찰하기 위해 Di water 와 diiodomethane 을 사용하여 접촉각을 측정하였다. 플라즈마 처리에 따른 접착력의 변화를 관찰하기 위해 PET 필름에 고분자 필름을 부착시켜 180° peel test 를 수행하였다. 그 결과 PET 필름의 표면자유에너지 및 접착력이 가장 큰 것을 확인할 수 있었으며, 상압 플라즈마 표면처리 공정은 필름 계면의 접착력을 크게 증가시켜 주는 것을 확인하였다.

**Abstract:** We studied the adhesion characteristics of polymer films (PC, PET, EVA) treated by atmospheric pressure plasma. The process parameters were the frequency, gas flow, and treatment time; we studied the effects of these parameters on the adhesion characteristics of the polymer materials. We used de-ionized water and diiodomethane as the polar and nonpolar solvents, respectively, for measuring the contact angles, and subsequently calculated the surface free energy of each polymer film. The adhesion characteristics were studied by carrying out a 180° peel-off test. The polymer films treated with plasma developed a hydrophilic surface, which led to increased surface free energy and improved adhesion properties. From the results for contact angle, surface free energy, and adhesion strength, we obtained the optimal plasma-treatment conditions.

- 기호설명 -

$\gamma^d$  : 표면자유에너지 분산성분

CDA : O<sub>2</sub>-21% + N<sub>2</sub> 가스

C/A : 접촉각

EVA : Ethylene-vinyl acetate

PC : Polycarbonate

PET : Polyester

$\gamma_S$  : 고체의 표면자유에너지

$\gamma_L$  : 액체의 표면자유에너지

$\gamma^p$  : 표면자유에너지 극성성분

### 1. 서론

최근 고분자 재료의 고기능성 소재가 개발되고 반도체 공정, 바이오, 자동차, 환경관련 산업에 적용되어 짐에 따라 경제성과 기술 경쟁력을 갖춘 공정 기술개발이 요구되고 있다.<sup>(1)</sup> 그 중 플라즈마 표면처리 기술은 고분자 재료의 기능성 부여, 표면개질, 기능성 박막 제조 등에 적용하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 에너지 절약, 무공해 건식 공정으로 알려져 있는 첨단가공기술 분야이다.<sup>(2)</sup> 특히, 대기압 방식의

§ 이 논문은 2010년도 대한기계학회 열공학부문 춘계학술대회 (2010. 5. 13.-14., 전북대) 발표논문임.

† Corresponding Author, jdchung@sejong.ac.kr

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

플라즈마(Plasma) 처리법은 진공식 장비에 비해 구조가 간단하고 높은 전압을 이용한 방전이 이루어져 초기 설비비용이 작고, 고분자의 기본 물성은 보호하면서 표면에서만 물리-화학적 반응을 일으켜 표면 접촉력 향상 및 불순물 제거 등에 뛰어나다. 또한, 연속적인 처리 공정이 가능하여 생산성 및 경제성을 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>(3)</sup> 이 때문에 상압플라즈마를 이용한 표면처리에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. Kim et al.<sup>(4)</sup>은 EVA 재질에 대해 플라즈마 표면처리를 하여 표면 관능기는 접촉 에너지와 비례관계를 가지며 증가하고, EVA와 PU 계면의 접촉력을 크게 증가시키는 것을 확인하였다. Jung et al.<sup>(5)</sup>은 PLA 필름에 대하여 접촉각 및 표면자유에너지를 최적화 할 수 있는 플라즈마 공정 조건을 조사하고 화학적 관능기의 변화를 분석하는 연구를 수행하였다. 또한 Choi et al.<sup>(6)</sup>과 Sim and Seul<sup>(7)</sup>은 여러 고분자 재료에서의 표면 접촉각 및 접촉력을 향상시키기 위한 조건을 찾기 위해 EVA 폼(foam), 가죽(Leather), 고무(Rubber), 무직포 소재에 대하여 표면 개질의 특성 및 변화를 관찰하는 연구를 수행하였다. 냉연강관에 대해서도 상압 플라즈마가 표면특성에 미치는 영향을 살펴본 연구가 수행되었다.<sup>(8)</sup>

본 연구에서는 산업계에서 많이 사용되는 고분자 재질 중 PC, PET, EVA를 사용하여 상압 플라즈마를 발생시켜 고분자 재료의 표면을 친수성 표면으로 변화시키고, 그에 따른 표면자유에너지를 구하고 접촉력의 변화를 관찰하였다. Di water와 diiodomethane 용액을 사용하여 sessile drop 방법에 의해 접촉각 측정한 후 표면 자유에너지를 계산하였다. 또한 PET 필름에 3 가지 종류의 다른 필름을 접착하여 고분자 재질 별 플라즈마 처리 전 후의 접촉력 변화를 관찰하였다. 연구결과를 기초로 생산공정 및 설비에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

## 2. 실험방법

### 2.1 표면처리

고분자 표면 개질에 관련 있는 요소는 필름의 재료, 플라즈마 발생 출력, 반응 가스의 유량, 처리 시간이다. 본 실험에서는 출력은 출력주파수, 가스 유량은 N<sub>2</sub> 가스 대비 CDA의 함량, 처리시간은 반복횟수를 변화시켜 가면서 고분자 재료의 표면 특성 변화를 관찰하였으며, 구체적인 실험조건은 Table 1과 같다. 접촉각 측정을 위해 Fig. 1과 같이 Digital camera(Nicon D90), 광원 등을 구성하였다.

### 2.2 표면자유에너지

실험에 사용된 고분자 필름의 재질은 PC, PET, EVA이다. 실험을 위해 4cm x 5cm로 준비한 후 세정 및 초음파 세척기를 이용하여 세정하였다. 접촉각을 측정하기 위해 Di water와 diiodo-methane 용액을 사용하였으며, sessile drop 방법을 사용하여 플라즈마 처리된 시편 위에 3개의 물방울을 떨어뜨려 총 6개의 데이터를 얻은 후 최대 및 최소값을 제외한 값의 평균값으로 결정하였다.

표면 자유에너지는 Young-Dupre 식 (1)에서

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_L^{LW})^{\frac{1}{2}} + 2[(\gamma_s^- \gamma_L^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{\frac{1}{2}}] \quad (1)$$

Table 1 Experiment conditions

Parameters	Value	Remark
Frequency(kHz)	20, 25, 30	Power
CDA(%)	0.2, 0.4, 0.6	Flow
No. of repeat	3, 5, 7	Time
Substrate	PC, PET, EVA	Materials

Table 2 Surface free energy, dispersion, polar components, measured at 20°C

Liquids	$\gamma_L$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Water	72.8	21.8	51.0
Diiodomethane	50.8	50.8	0.38 ≈ 0

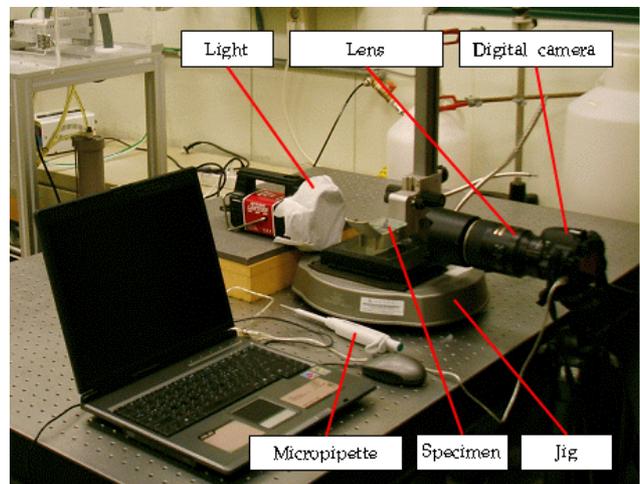


Fig. 1 Measurement of contact angle

로 표현되지만 고체 표면자유에너지를 구하기 위해 일반적으로 강화재 표면과 기지재 사이의 접착일에 영향을 주는 분산(dispersive)과 극성(polar) 성분의 합으로 표시할 수 있다. 표면 자유에너지의 극성과 분산성을 측정하기 위해 다음과 같은 Owens-Wendt 식 (2)을 사용하였다.

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p) \quad (2)$$

여기서  $\gamma_L, \gamma_L^d, \gamma_L^p$  은 실험에 사용되는 액체에 대한 물성값이며 Table 2 에 제시하였다. 그리고  $\gamma_S^d$  와  $\gamma_S^p$  는 접촉각 측정을 통해 계산되어 지어  $W_a$  값을 계산할 수 있다.

### 2.3 접착력 시험

플라즈마 처리에 따른 접착력 변화를 관찰하기 위해 재질마다 폭 25mm x 길이 200mm (접착길이 150mm, 고정부분 50mm)의 크기로 준비하였다. 사용할 접착제는 동성 NSC사에서 판매하는 수용성 PU 접착제인 Aquace W-01 와 경화제 ARF-40 를 사용하여 무게비가 100:5 의 비율을 10 분간 200~300RPM 으로 혼합하여 접착제를 만들었다. 시편에 접착제를 도포 후 60°C oven 에서 3~5 분간 경화 시킨 후 48 시간 대기 중에서 건조 시켰다. 그리고 PET 필름을 기본 재료로 하여 PC, PET, EVA 재질을 접착하여 시편을 준비하였다. 이렇게 제작 된 시편으로 만능시험기를 이용하여 Fig. 2 와 같이 180° peel test 를 수행하였다. Cross head 를 10mm/min 의 속도로 접착길이 150mm 가 떨어질 때까지 측정하였으며 동일 조건에서 5 회 시험 반복하였다. 최소 100mm 의 박리 길이에 대하여 기록된 곡선으로부터 평균 및 최대 접착력을 구했다.

## 3. 결과 및 고찰

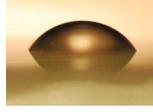
### 3.1 접착각의 변화

DI water 와 diiodomethane 의 2 중 용액을 사용하여 측정된 접촉각과 물방울의 그림은 Table 3 과 같다. 3 종의 고분자 필름에서 플라즈마 처리 후 접촉각의 각도는 감소 하였으며, PET 필름인 경우, DI water 용액일 때 59.3°, diiodomethane 용액일 때 23.5°로서 가장 작은 결과를 얻었으며 diiodomethane 이 DI water 에 비해 접촉각이 작은 결과를 얻었다.

### 3.2 표면자유에너지의 변화

Fig. 3, 4 는 출력 주파수 30kHz 일 때, 반복횟수와

Table 3 Change of contact angle

Liquid	Film	No treated	Treatment
DI water	PET	 59.3°	 24.9°
	PC	83.5°	30.4°
	EVA	84.0°	44.2°
Diiodomethane	PET	 30.8°	 16.6°
	PC	36.4°	17.4°
	EVA	43.6°	21.9°

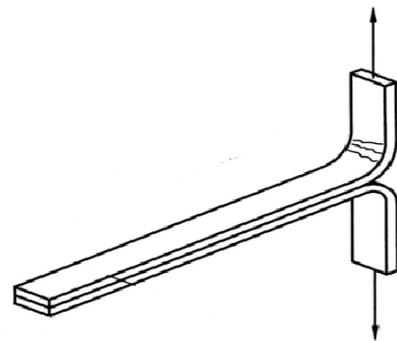


Fig. 2 Schematic of 180° peel test

CDA 유량에 따른 표면자유에너지를 측정한 결과이다. 플라즈마 처리 시간이 길수록, 반응 가스의 유량이 많을수록 자유에너지는 크게 나왔으며, 3 개 재질 중 PET 재질의 자유 에너지가 가장 큰 것을 확인 할 수 있다. 이것을 Table 3 에서의 접촉각 결과와 비교하면, 접촉각은 EVA, PC, PET 순으로 작아지나, 표면자유에너지는 EVA, PC, PET 순으로 커진다. 접촉각의 변화와 표면자유에너지의 변화는 반비례하다는 것을 알 수 있다. 또한, 플라즈마 처리 전후의 에너지 변화량을 보면 PC 가 30mJ/m<sup>2</sup>, PET 가 20 mJ/m<sup>2</sup>, EVA 가 25 mJ/m<sup>2</sup> 이며, Fig. 5 는 반복 횟수(처리시간, 3~7 회) 및 CDA 유량 변화(0.2~0.6%)에 대한 표면자유에너지의 변화량 또한 PC 재질이 모두 4.4mJ/m<sup>2</sup> 로서 PET, EVA 보다 큰 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Di water 의 접촉각에서는 PC 재질이 53°, diiodomethane 의 접촉각에서는 EVA 재질이 21.7°로서 가장 큰 접촉각 변화를 보였다. 이는 표면자유에너지의 각 성분에 영향을 주어 PC 재질의 극성성분의 변화량은 22.2mJ/m<sup>2</sup>, EVA 재질의 분산성분의 변화량은 9.5 mJ/m<sup>2</sup> 로서 가장 큰

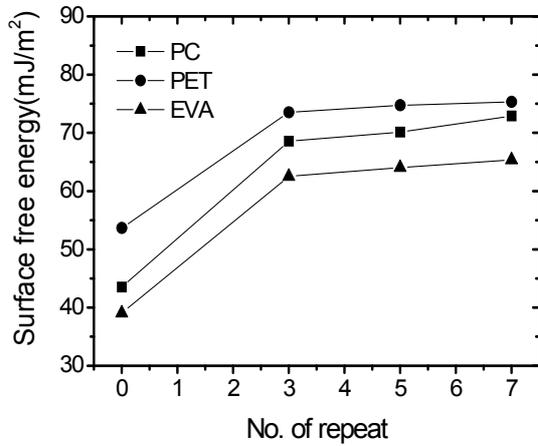


Fig. 3 Effect of Plasma treatment time on surface free energy

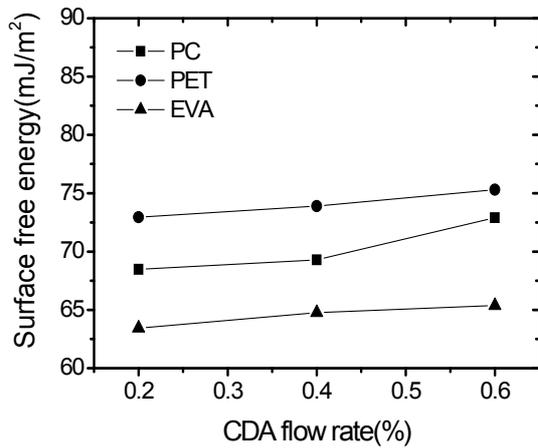


Fig. 4 Effect of CDA flow rate on surface free energy

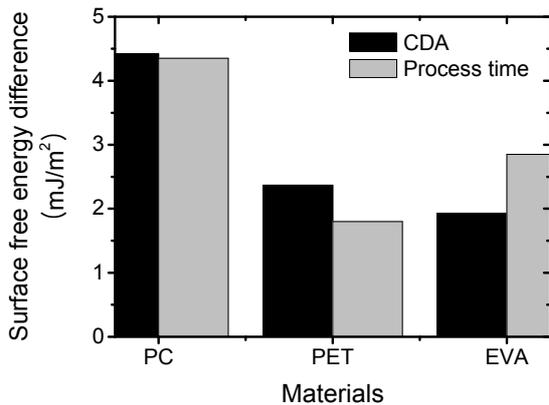


Fig. 5 Change to surface free energy by process conditions (CDA & No. of repeat)

값을 얻었다. 이는 재질에 따라 의존 하는 자유에너지의 성분이 다르다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6~Fig. 8 에서는 재질에 따라 표면 자유에너지를 분산 및 극성성분으로 구분하여 보여준다.

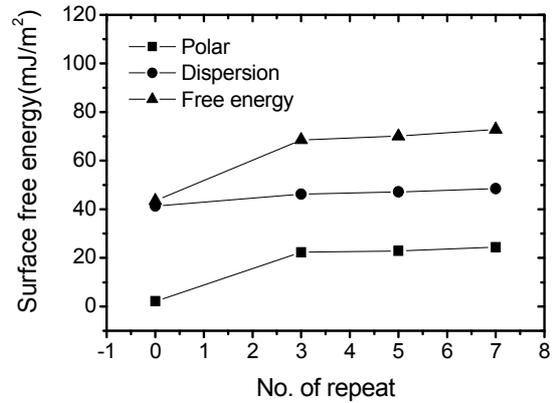


Fig. 6 Surface free energy for PC film

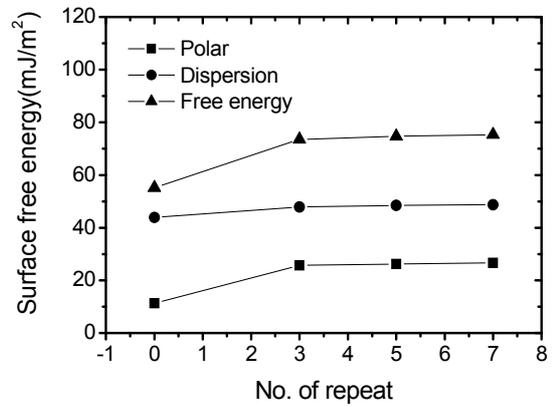


Fig. 7 Surface free energy for PET film

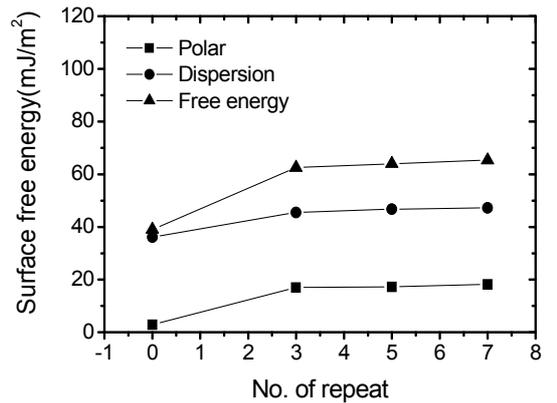
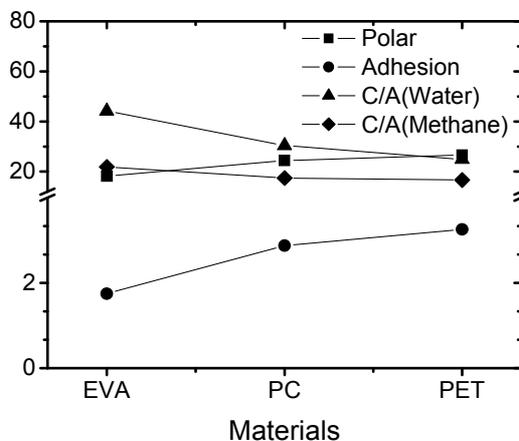


Fig. 8 Surface free energy for EVA film

표면 처리 전 PET 필름의 경우는 극성 성분이 11.33mJ/m<sup>2</sup> 으로 표면 관능기가 발달되어 있는 소재임을 알 수 있다. 그리고 PC 와 EVA 필름의 경우 극성성분이 2.1mJ/m<sup>2</sup> 과 2.6mJ/m<sup>2</sup> 으로 표면 관능기가 발달하지 않은 재질임을 알 수 있다. 또한 PC 및 PET 재질은 표면처리 후 분산 성분은 증가하지 않고 극성 성분이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 표면처리에 의한 표면 관능기의 특성

**Table 4** Comparison of adhesion strength

Films	No treated(kgf)		Treated(kgf)	
	Aver.	Max.	Aver.	Max.
PC	0.19	0.3	0.29	0.34
PET	0.11	0.18	0.33	0.4
EAV	0.03	0.08	0.18	0.22



**Fig. 9** Comparison of contact angle, adhesion and polar energy

이 발달됨을 알 수 있다. 그러나 EVA 재료의 경우, 표면처리 후 분산성분 및 극성 성분 모두 증가 하여 자유에너지를 증가 시키는 것을 알 수 있다. 이는 표면 에칭 효과와 표면 관능기가 동시에 영향을 미치는 것으로 생각된다

**3.3 접착력의 변화**

플라즈마 표면처리가 접착력에 미치는 영향을 조사하기 위해 출력 주파수 30kHz, CDA 유량 0.6%, 처리횟수 7 회의 조건으로 필름표면을 처리한 것과 처리 하지 않은 것을 비교하였다. Table 4 은 표면처리 전과 후에 대한 실험 결과를 보여준다. PC 및 EVA 에 비해 PET 재질이 평균 접착력이 0.33kgf 로서 가장 우수 했으며, 접촉각(Di water : 24.9°, Diiodomethane : 16.6°)은 가장 작고, 표면자유에너지(75.3 mJ/m<sup>2</sup>, 극성성분: 26.6mJ/m<sup>2</sup>, 분산성분: 48.7 mJ/m<sup>2</sup>)는 가장 우수한 결과와도 유사한 결과를 얻었다. 이것은 PET 재질은 표면 관능기가 발달되어 있는 소재의 특성으로서 표면에너지가 크게 확인 되었다. 그리고 평균 접착력의 증가가 가장 많은 재질은 EVA 로서 0.03kgf 에서

0.18kgf 로 6 배 정도 증가 한 것을 확인 할 수 있다. EVA 재료의 변화량이 가장 우수한 항목은 diiodomethan 에서의 접촉각(21.7°)과 표면자유에너지의 분산성분(9.5mJ/m<sup>2</sup>) 이다. 이것은 재질이 표면자유에너지의 분산성분과 극성성분이 함께 증가함에 따라 얻은 결과로 생각된다.

Fig. 9 에서는 고분자 재료 별 접착력, 자유에너지의 극성성분 그리고 접촉각을 표시하였다. 표면자유에너지의 극성성분이 증가할수록 접착력이 증가하는 경향이 있어 자유에너지의 극성성분이 접착력에 주도적인 역할을 하는 것을 확인하였다.

**4. 결론**

본 연구에서는 산업적으로 많이 사용되는 고분자 재료인 PC, PET, EVA 를 대상으로 상압 플라즈마 처리를 하여 표면의 특성을 변화시키고, 그에 따른 표면 자유에너지를 구하고 접착력에 미치는 영향을 실험적으로 연구하였다.

- (1) 측정된 표면 자유에너지와 접착력은 재질에 따라 EVA, PC, PET 순으로 커지고,
- (2) 플라즈마 처리 전후의 표면자유에너지의 변화량은 PET, EVA, PC 순으로 큰 값을 보이며,
- (3) 플라즈마 처리 전후의 접착력의 변화량은 EVA 재질이 가장 큰 6 배의 변화를 보이고 다음으로 PET, PC 순으로 변화를 보인다.
- (4) 표면자유에너지의 변화는 PC, PET 재질의 경우 극성성분에 의존하며, EVA 재질의 경우 극성 및 분산성분 모두 영향을 준다.
- (5) 이를 적용하여 생산 설비 및 공정에 적용이 가능 할 것으로 예상 된다.

**후 기**

본 연구는 한국기계연구원의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

**참고문헌**

- (1) Grace, J. M. and Gerenser, L. J., 2003, "Plasma Treatment of Polymers," *J. Dispersion Sci. Tech.*, 24(3), 305
- (2) Roth, J. R., 2001, "Industrial Plasma Engineering," Vol. 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing, Institute of Physics, London
- (3) Inagaki, N., Tasaka, S. and Park, Y. W. 1998, "Effects of the Surface Modification by Remote Hydrogen Plasma on Adhesion in the Electroless Copper/Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene Copolymer

- (FEP) System,” *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 12, 1105
- (4) Kim, J. S., Uhm, H. S. and Kim, H. S., 2004, “Atmospheric-Pressure Plasma Treatment of Ethylene-Vinyl Acetate(EVA) to Enhance Adhesion Energy between EVA and Polyurethane,” *Elastomer*, Vol. 39, No. 1, pp. 3~11
- (5) Jung, J. S., Liu, X. Choi, H S., 2009, “Surface Characteristics of PLA(Polylactic acid) Film Treated by Atmospheric Pressure Plasma,” *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 47, No. 1 pp. 59~64
- (6) Choi, M. J., Kim, D. H. and Kim, G. N., 2008, “Studies on the Surface Changes and Adhesion of EVA Foam by Plasma Treatment,” *J. Adhesion and Interface*, Vol. 9, No. 1, pp. 9~15
- (7) Sim, D. H. and Seul, S. D., 2007, “Adhesion Enhancement of Polymer Material Using Atmospheric Plasma(3),” *J. Adhesion and Interface*, Vol. 8, No. 4, pp. 23~31
- (8) Lee, C. J., Lee, S. K. and Kim, B.M., 2008, “The Evaluation of Surface and Adhesive Bonding Properties for Cold Rolled Steel for Automotive Treated by Ar/O<sub>2</sub> Atmospheric Pressure Plasma,” *Trans. of the KSME A*, Vol. 32, No. 4, pp. 354~361.