

## 대면적 대기압 플라즈마-용액 시스템을 이용한 폴리프로필렌 표면 처리

트란 꺾시 · 최호석<sup>†</sup>

충남대학교 바이오응용화학과  
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220  
(2010년 10월 1일 접수, 2010년 10월 27일 채택)

### Surface Treatment of Polypropylene using a Large Area Atmospheric Pressure Plasma-solution System

Chinh Quoc Tran and Ho-Suk Choi<sup>†</sup>

School of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University,  
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
(Received 1 October 2010; accepted 27 October 2010)

#### 요 약

대면적 대기압 플라즈마 반응 장비를 플라즈마-용액 시스템에 적용하여 액상 내부에 잠입된 폴리프로필렌(PP) 필름의 표면손상 없이 관능기 도입 가능성을 탐색하였다. 액상으로 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 이온성 액체 수용액을 사용한 경우, 안정적으로 플라즈마를 발생시킬 수 있었다. PP 필름의 플라즈마 처리 결과, PP 표면에 다양한 산소 함유 관능기들이 도입되었음을 확인할 수 있었다. 플라즈마 처리 후 PP의 표면 자유에너지는 처리시간, 전압의 증가에 따라서 증가하며, 1.5 M 이온성 액체 수용액 농도에서 가장 큰 값을 나타내었다. ATR-FTIR 분석 결과, 다양한 카르보닐 기(1,726 cm<sup>-1</sup>, 1,643 cm<sup>-1</sup>)와 하이드록시 기(3,100~3,500 cm<sup>-1</sup>)의 흡광도가 증가하였고, XPS 분석은 ATR-FTIR 분석 결과를 뒷받침하여 주었다.

**Abstract** – We investigated the possibility of introducing functional groups without damaging surface polymeric chains through the treatment of a polypropylene(PP) film immersed in liquid phase using an atmospheric pressure plasma with large area. The ionic liquid of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> was successfully applied for generating stable plasmas in the plasma-solution system. We successfully treated the film surface using the plasma-solution system and confirmed various oxygen-containing functional groups formed on the surface of PP film. The surface free energy of PP film was increased with increasing plasma treatment time and power. It also showed a maximum value at the PP sample treated in the ionic liquid solution of 1.5 M. ATR-FTIR analyses revealed the increase of various carbonyl groups(1,726 cm<sup>-1</sup>, 1,643 cm<sup>-1</sup>) and OH groups(3,100~3,500 cm<sup>-1</sup>) after plasma treatment of PP film, and XPS also supported the ATR-FTIR result.

Key words: Plasma-Solution System, Ionic Liquid, Atmospheric Pressure Plasma, Polypropylene, Surface Free Energy

#### 1. 서 론

최근 대기압 플라즈마 발생 장치는 다양한 공정(표면 개질[1-5], 소재의 접합[6-8], 반도체 및 박막소재의 세정 공정[9] 등)의 개발을 위하여 적용되고 있고, 특히 고분자[1-4], 금속[6-8] 및 탄소 재료[5-7] 등의 표면 개질에 적용되어 그 응용 범위를 넓혀가고 있다. 그러나, 고분자 소재의 표면에 기능성 관능기를 도입하기 위한 목적으로 대기압 플라즈마를 소재의 표면처리에 적용할 경우, 여전히 해결해야 할 문제점들이 있다. 그중 하나는 대기압 플라즈마 표면 처리 시 플라즈마와 소재 표면의 직접적인 접촉으로 인한 고분자 사슬 분해

의 결과로써 표면에 형성되는 저분자량 유기물질(LMWOM: low molecular weight organic matter)들이다. 이렇게 형성된 저분자량 유기물질들은 세척에 의하여 쉽게 제거되는데, 세척 후 표면처리 효과를 저하시키는 단점이 있다[4]. 세척 전에는 플라즈마 표면처리의 결과로 표면자유에너지가 상당히 높아지지만, 세척을 통하여 저분자량 유기물질들이 제거된 후 저분자량 유기물질들 아래의 미처리된 부분들이 노출됨으로써 표면처리의 효과가 저하된다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마의 직접 접촉에 의한 소재 표면의 파손 및 불균일 처리를 방지할 목적으로 소재를 액상에 잠입한 후 대기압 플라즈마를 통하여 표면을 개질하는 방법에 관한 기초 연구를 하였다. 액상은 낮은 압력에서 쉽게 기화하기 때문에 저압 플라즈마 반응기 내부에는 액상을 도입하는 것이 불가능하지만, 대기압에서는 액상의 존재 하에서도 소재의 처리가 가능하며, 소재를 액상 내부에

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

놓음으로써 소재와 플라즈마의 직접적인 접촉을 방지하면서 플라즈마에서 발생된 전자 및 이온들을 활용하여 소재의 표면을 개질할 수가 있다. 플라즈마-용액 시스템은 1887년 Gubkin[10]에 의해 처음 보고된 이후, 펄스-스트리머[11], 아크[12], 마이크로 플라즈마 제트[13], 직류 방전[14], 마이크로웨이브[15,16], 라디오파(RF) 방전[17]과 같은 다양한 방전 방식으로 변화되어 왔다. 그러나, 플라즈마의 주요 성분인 전자들이 물분자의 하이드록시기에 쉽게 흡수되기 때문에 대기압 하에서 물을 용액으로 사용하여 방전하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있었다[18]. 더욱이 대기압 하에서는 이온들의 평균자유비행거리가  $1 \mu\text{m}$  이하로 매우 짧아서 이온 행태의 조절이 매우 어려울 뿐만 아니라 물의 높은 증기압으로 인하여 플라즈마와 액상간의 경계층이 불분명한 어려움이 있었다[19]. 최근 전해질 액상 양극을 사용한 대기압 플라즈마 직류 방전 방식으로 용액 중에 놓인 폴리프로필렌(PP)의 표면 산화에 대한 연구결과가 보고되었고, 산화 반응의 결과로써 카르복시기, 카르보닐기, 하이드록시기 등이 PP 표면에 도입되며, 이는 하이드록시 라디칼로 인하여 형성되는 것으로 알려졌다[14]. 그러나, 위의 플라즈마 반응 장비는 코로나 방전과 유사하며, 특히 방전 영역이 작은 영역에 국한되는 단점이 있어서, 소재 표면의 균일 표면처리를 위한 대면적의 효율적인 액상 플라즈마 반응 장비의 개발이 요구된다. 더욱이 코로나 방전의 경우, 주요 반응성 기체들이 오존이며 반응성 산소 원자 및 불안정 산소 분자의 농도는 매우 작을 뿐만 아니라 플라즈마 발생을 위한 임계전압이 매우 크면서 전류는 매우 작고, 글로우 영역에서 약간 벗어나도 전자 밀도가 급격히 떨어지는 단점이 있다.

반면에 본 연구에서 사용한 대기압 플라즈마 반응 장비는 생성 플라즈마의 특성이 소재 가공에 적합한 저압 글로우 방전 플라즈마와 거의 유사한 특성들을 갖고 있다. 즉, 낮은 임계 전압(<500 V), 넓고 안정된 정상 글로우 방전 영역, 분자를 해리시키기 위해 충분한 에너지의 전자 온도(운동에너지), 낮은 중성 기체 온도, 상대적으로 높은 이온 및 라디칼 농도, 대용량의 균일한 글로우 형성 등의 많은 장점들 뿐만 아니라 대면적으로 안정된 플라즈마를 형성시킬 수 있는 장점을 보유하고 있다[1-9]. 그러나 아직까지 이러한 플라즈마를 액상에 적용한 예는 보고된 바가 없고, 이렇게 풍부하게 형성된 플라즈마가 액상내부에서 반응성 물질들을 형성하며, 형성된 반응성 물질들이 어떠한 전달 및 반응 메커니즘으로 소재의 표면을 개질하는 지는 연구된 적이 없다. 한편, 플라즈마-용액 시스템에서 안정적으로 플라즈마를 발생시키기 위해서는 낮은 증기압을 갖고 있는 이온성 액체가 적합하다고 알려졌다[20,21]. 이온성 액체는 알려진 바와 같이 양이온과 음이온으로 구성되어 있고, 낮은 증기압, 높은 열용량, 난연성과 같은 흥미로운 특성을 갖고 있다. 따라서, 본 연구에서는 대면적 대기압 플라즈마 장비를 이온성 액체 수용액상에 적용하여 액상 내부에 잠입된 소재를 처리함으로써 소재의 표면층을 파괴함이 없이 기능성 관능기들을 도입할 수 있는 가능성을 탐색하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 재료

플라즈마-용액에 사용한 액체로는 증기압이 낮은 이온성 액체 수용액을 사용하였다. 이온성 액체로는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) (C-Tri Co., Korea)를 사용하였다. 표면처리에는 두

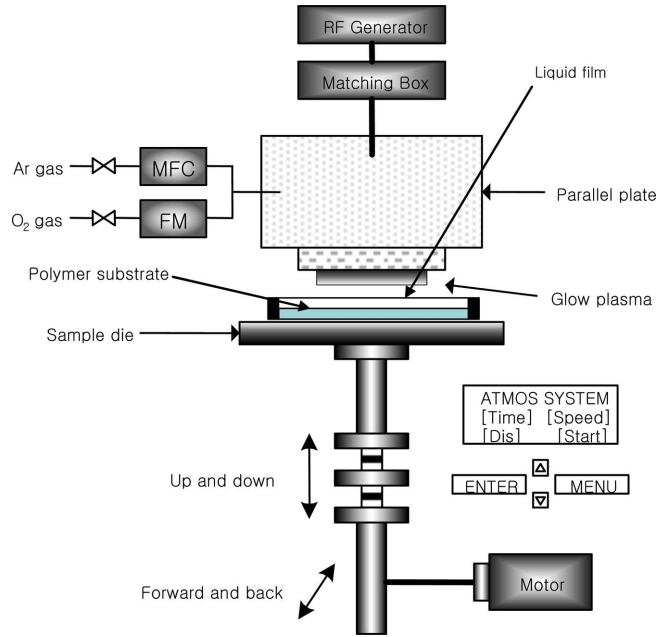


Fig. 1. Schematic diagram of plasma-solution system.

께  $750 \mu\text{m}$ 인 PP 필름을 에틸알콜과 증류수로 세척 후, 0.1 Pa에서 진공건조한 후 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

대면적 대기압 플라즈마-용액 시스템의 개요도는 Fig. 1에 도시하였다. 액상내부에 잠입된 PP 필름을 표면처리하기 위한 반응기의 재원은 길이 90 mm, 너비 20 mm, 높이 6 mm이고, 기-액 계면과 PP 간의 거리는 2 mm이다. 액상으로는 이온성 액체를 사용하였다. 이온성 액체는 물과 혼합하여 사용하였으며, 각각 1, 1.5, 2 M의 농도로 혼합하여 사용하였다. 플라즈마 발생 전극은 기-액 표면 위로 3 mm 지점에 위치하도록 하였다. 13.56 MHz 라디오파(RF: radio frequency)의 교류 전압은 100~200 W의 범위에서 실험하였다. 플라즈마 발생 기체로는 Ar/O<sub>2</sub>(=10 lpm/6 sccm) 혼합기체를 사용하였다. 처리 샘플의 크기는 길이 70 mm, 너비 20 mm이고, 액상의 용적은 10 ml을 사용하였다. 플라즈마 처리 후 샘플은 증류수로 세척하였고, 세척된 샘플은 필터 페이퍼로 건조하고, 50 °C의 온도, 1 Pa의 압력에서 진공 건조하였다.

### 2-3. 표면분석 및 해석

처리 전후의 고분자 샘플의 표면 성분 및 관능기 분석은 ATR-FTIR (Nicolet 750 FTIR spectrometer, USA)과 XPS(MULTILAB, ESCA 2000, VG Micro Tech, USA)를 사용하였다. 고분자 샘플의 표면 자유에너지를 계산하기 위해서 접촉각 측정기(Kruss, DSA 100, Germany)를 사용하였고, 사용 용매로는 증류수와 에틸렌 글리콜을 사용하였다. 표면자유에너지와 극성/비극성기의 기여도는 Fowkes 모델에 기반한 Owens-Wendt 법을 사용하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 플라즈마 처리에 따른 이온성 액체의 변화

이온성 액체와 접촉하는 플라즈마는 교류 전압 180 W와 이온성



Fig. 2. Typical photographs of ionic liquid solution color (Left: the pristine ionic liquid, Right: the ionic liquid solution after plasma treatment).

액체 농도 1 M 이상일 때, 안정적으로 플라즈마를 발생시킬 수 있었다. 본 연구에서 사용된 RF-플라즈마 시스템은 250 W 정도까지 교류전압을 증가시킬 수 있다. 이온성 액체 수용액의 농도는 1, 1.5, 2 M를 사용하였고, 이때 플라즈마는 안정적으로 발생되었다. 이온성 액체의 농도가 너무 낮을 경우(< 1 M), 증기압이 이온성 액체보다 상대적으로 높은 수증기와 전극하단으로 분출되는 플라즈마의 활성종들 간의 순간적 반응으로 인하여 플라즈마의 글로우가 사라졌다. Fig. 2는 플라즈마 처리 후 이온성 액체의 색 변화를 보여주고 있다. 이는 고에너지 플라즈마 이온들이 액체 표면에서 쉬스 전기장을 형성하면서 이들이 이온성 액체 수용액으로 조사(irradiation)되어 이온성 액체의 일부 구조가 분해되어 일어나는 현상으로 플라즈마 처리시간이 지남에 따라서 이온성 액체 수용액은 짙은 노란색으로 변하며, 이러한 변화에도 불구하고 안정된 플라즈마가 유지되었고, 도호쿠 대학 연구팀도 같은 결과를 보고한 바 있다[15]. 플라즈마 처리 후 이온성 액체를 FTIR로 분석한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 그림에서 1은 플라즈마 처리 전의 이온성 액체의 스펙트럼이고, 2는 처리 후의 스펙트럼이다. 그림에서 보는 것처럼 OH-그룹(3,000~3,700

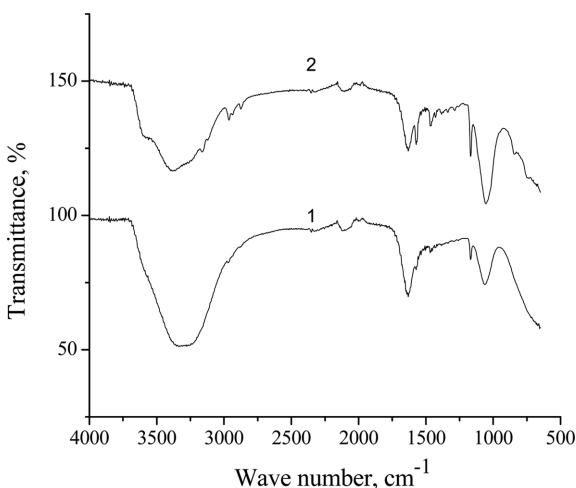


Fig. 3. FTIR spectra of original ionic liquid solution (1) and ionic liquid solution after plasma treatment (2).

$\text{cm}^{-1}$ )과 이미다졸리움 링내의 C=C 그룹( $1,632 \text{ cm}^{-1}$ )은 감소하고,  $\text{CH}_2$ -그룹( $2,962 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{BF}_4^-$ -그룹( $1,054 \text{ cm}^{-1}$ )과 C-N 그룹( $1,572 \text{ cm}^{-1}$ )들은 증가하였다. 이로부터 플라즈마 처리를 통하여 액상 이미다졸리움 링이 일부 깨어졌음을 알 수 있다. 그러나, 이온성 액체 수용액의 부분적인 해리는 용액 내부에 잠입된 PP 시료의 플라즈마 표면처리에는 큰 영향을 주지는 않았다.

3-2. 플라즈마-용액 시스템을 이용한 PP의 표면 처리 결과

3-2-1. 표면자유에너지 변화

플라즈마 처리 후 PP 필름의 표면 특성 변화를 분석하기 위하여 표면 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정에는 증류수와 에틸렌 글리콜을 사용하였고, 이 두 용매를 사용한 접촉각으로부터 플라즈마 표면 처리 후의 PP의 표면자유에너지 변화를 Fowkes 모델에 기반한 Owens-Wendt 법을 사용하여 계산하였다. Table 1에서 보는 것처럼 플라즈마 처리 이후에 증류수와 에틸렌 글리콜 두 용매 모두에서 접촉각의 감소가 관찰되었고(물: 104.6→91.5; 에틸렌 글리콜: 87.2→71.7), 이로부터 계산된 극성기여도의 증가(1.56→4.24)와 비극성기여도의 증가(13.42→17.55)를 보여주며 그 결과로써 표면자유에너지는 증가하였다. 특히 플라즈마 처리 이후의 극성기여도는 플라즈마 처리 전에 비하여 약 3배 정도로 증가하는 것을 알 수 있었고, 대기압 플라즈마 직접 접촉에 의한 표면자유에너지 변화에서도 관찰된 것[3]처럼 비극성기여도도 약 30% 정도 증가한 것으로 관찰되었다. 따라서 플라즈마-용액 시스템을 이용한 PP의 표면처리결과 PP의 표면자유에너지 변화는 대기압 플라즈마 직접 접촉에 의한 표면자유에너지 변화와 유사한 변화를 보여주었다. 다만 플라즈마-용액 시스템에서는 플라즈마 활성종의 용액 내에서의 전달속도가 전체 반응속도를 좌우하기 때문에 플라즈마 직접 접촉 방식에 비하여 플라즈마 처리시간은 다소 오래 소요되었다. 한편 플라즈마 처리 조건에 따른 표면 특성의 변화를 플라즈마 처리 후 샘플의 표면 물접촉각 측정을 통하여 조사하였다. Fig. 4는 플라즈마 처리 시간에 따른

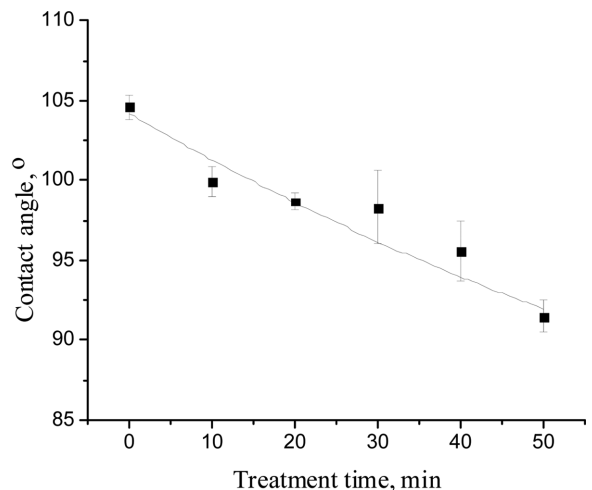


Fig. 4. The change of water contact angle with respect to plasma treatment time. 1 M [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> solution. Plasma power of 200 W.

Table 1. Surface free energy ( $\gamma$ ), polar component ( $\gamma_p$ ), dispersion component ( $\gamma_d$ )

Treatment condition	Water	Ethylene glycol	Polar component ( $\text{mN/m}^2$ )	Dispersion component ( $\text{mN/m}^2$ )	Surface free energy ( $\text{mN/m}^2$ )
Untreated	104.6	87.2	1.56	13.42	14.98
IL, 200W, 1M, 50 min	91.5	71.7	4.24	17.55	21.79

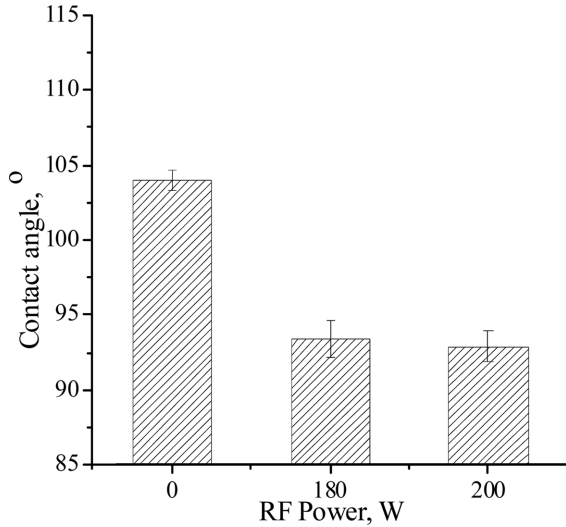


Fig. 5. The change of water contact angle with respect to plasma power. 1 M [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> solution. Plasma treatment time of 40 min.

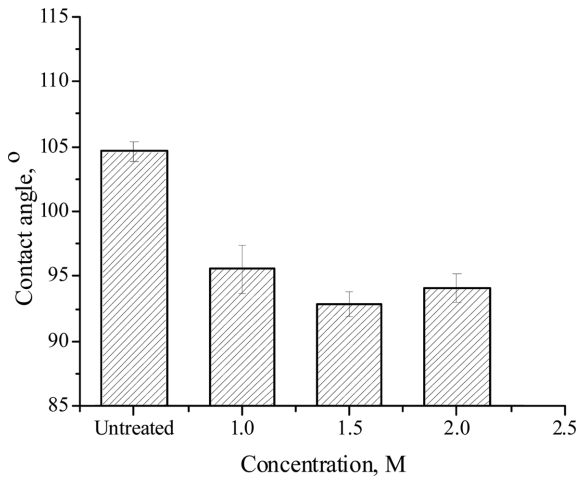


Fig. 6. The change of water contact angle with respect to the concentration of ionic liquid solution. Plasma treatment time of 40 min. Plasma power of 200 W.

PP 표면의 물접촉각의 변화를 도시한 그림이다. 그림에서 보는 것처럼 플라즈마 처리시간의 증가에 따라서 표면 접촉각은 단조롭게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 물 접촉각의 감소는 PP 표면의 친

수화, 즉 극성관능기의 증가로 인한 것으로 사료되어, 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 표면의 극성 관능기가 일정하게 증가하는 것으로 여겨지지만, 이는 표면 분석 결과와 함께 뒤에서 다시 고찰하고자 한다. 또한 플라즈마 처리시간의 증가에 따른 경향성 있는 물 접촉각의 감소는 플라즈마 처리시간의 증가함에도 불구하고 이온성 액체의 우수한 열안정성으로 인하여 액상 내부로 침투한 반응성 화학종들이 PP의 표면으로 효과적으로 전달되어 표면개질에 이용되었음을 보여 준다. Fig. 5는 플라즈마 처리 전압의 증가에 따른 PP 표면의 물접촉각의 변화를 도시한 그림이다. 저전압(180 W) 샘플과 고전압(200 W) 샘플들은 플라즈마 미처리 샘플의 접촉각보다는 낮은 접촉각을 보여주었고, 고전압 샘플은 저전압 샘플보다는 약간의 접촉각 감소를 보여주었다. 이때 다른 처리 조건은 1.5 M 이온성 액체 용액 농도와 40 분의 처리시간으로 고정하였다. Fig. 6는 이온성 액체 수용액의 농도에 따른 플라즈마 처리된 샘플의 물 접촉각 변화를 도시한 그림이다. 그림에서 보는 것처럼 1.5 M에서 가장 낮은 물 접촉각을 보여주었고, 이로부터 이 조건에서 PP의 표면에 친수성기가 가장 많이 도입되었음을 알 수 있었다. 이온성 액체의 농도가 2 M의 경우, 용액의 점성 증가와 용액중 물 함량의 감소로 인하여 플라즈마 처리효과가 감소하였을 것으로 사료된다.

### 3-2-2. ATR-FTIR 분석

플라즈마 처리 전후 PP 필름의 표면 변화를 ATR-FTIR로 관찰하여 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 1은 플라즈마 처리 전 샘플의 스펙트럼이고 2는 1 M 이온성 액체 수용액 내의 PP 샘플을 200W에서 40분간 처리한 샘플의 투과(a)/흡수(b,c) 스펙트럼이다. Fig. 7(a)의 스펙트럼은 PP의 주 사슬에 있는 CH<sub>2</sub>-그룹을 나타내는 피크(2,946 cm<sup>-1</sup>)의 높이가 같도록 표준화하여 도시하였다. 처리하지 않은 시편은 2,800~3,000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 네 개의 큰 피크(2,944 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>3</sub>-asymmetric stretching vibration; 2,862 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>3</sub>-symmetric stretching vibration; 2,912 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>2</sub>-asymmetric stretching vibration; 2,834 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>2</sub>-symmetric stretching vibration)를 보여주고, 1,460 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>-asymmetric deformation vibration 또는 CH<sub>2</sub>-scissor vibration)과 1,378 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>-symmetric deformation vibration)에서 두 개의 강한 피크를 보여주었다. 이외에도 750~1,200 cm<sup>-1</sup> 범위에서 여러 개의 작은 피크들(1,165 cm<sup>-1</sup>: C-C asymmetric stretching, CH<sub>3</sub>-asymmetric rocking and C-H wagging vibrations; 996 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>3</sub>-asymmetric rocking vibrations; 971 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>3</sub>-asymmetric rocking and C-C asymmetric stretching vibrations; 897 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>3</sub>-asymmetric rocking, C-C asymmetric and symmetric stretching vibrations; 840, 808 cm<sup>-1</sup>: CH<sub>2</sub> rocking

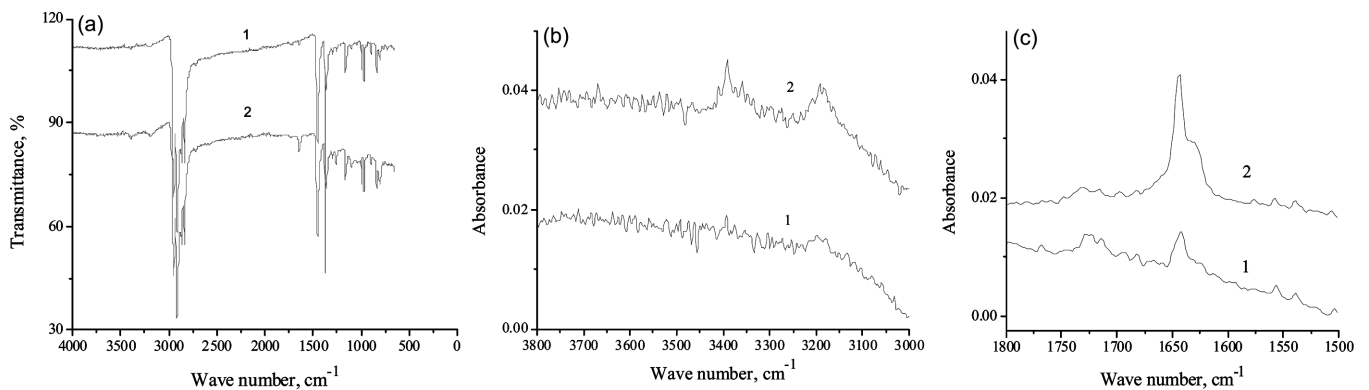


Fig. 7. ATR-FTIR spectra of PP samples(1: untreated; 2: treated by RF plasma in contact with 1 M IL solution. RF power is 200 W and treatment time is 40 min.) (a) overall range, (b) OH-group range, (c) carbonyl group range.

vibrations)이 관찰되었다. 이 결과는 물을 용액 상으로 사용한 직류 방전으로 처리한 고분자 필름의 결과들과 유사한 결과를 보여주었다 [22,23]. 플라즈마 처리 효과를 명확하게 보기 위하여  $3,100\text{--}3,500\text{ cm}^{-1}$  범위에서 흡수 피크를 확대하여 Fig. 7(b)에 도시하였다. 그 결과 OH-stretching vibration을 나타내는 넓은 흡수 피크들이 관찰되었고, 플라즈마 처리 이후에 대응하는 피크들의 세기가 크게 증가하였음을 알 수 있었다. Fig. 7(c)는  $1,500\text{--}1,800\text{ cm}^{-1}$  범위에서 피크 변화를 보여주며, 키톤이나 알데히드, 카르복시산 내부에 있는 카르보닐(C=O)기로 인한 넓은 흡수 피크( $1,726\text{ cm}^{-1}$ )와 키톤이나 알데히드, 카르복시기를 나타내는 피크( $1,643\text{ cm}^{-1}$ )가 관찰되었고, 플라즈마 처리 후에 이들 피크의 세기는 증가하였다. 또한 그림에 도시하지는 않았지만, 플라즈마 처리이후에  $900\text{--}1,400\text{ cm}^{-1}$  범위(O-H deformation vibration, C-O stretching vibration)의 피크 세기들도 증가하였다. 이로부터 이온성 액체 용액 내에 놓인 PP를 플라즈마로 처리한 결과, 산소 함유 관능기들의 함량이 증가한 것을 알 수 있었고, 이는 앞서 관찰된 플라즈마 처리에 따른 물질축각의 감소와 PP 표면자유에너지의 증가를 설명해 준다.

### 3-2-3. XPS 분석

한편, 플라즈마 처리된 샘플의 최외각 표면의 변화만을 조사하기 위해서 XPS를 사용하여 표면 분석을 시도하였다(Fig. 8). 전반적으로 XPS의 결과도 ATR-FTIR의 결과와 일치하는 결과를 보여주었다. 특히 XPS 결과는 ATR-FTIR에서 관찰된 것과 같은 산소 함유관능기의 형성을 뒷받침해 주었다. XPS는 표면 관능기의 변화를 ATR-FTIR보다 더 민감하게 관찰할 수 있기 때문에, ATR-FTIR에서는 관찰하지 못한 몇몇 산소함유관능기와 질소함유관능기들도 자세히 관찰할 수 있었다. Fig. 8은 XPS의 전체 wide spectrum을 도시하고 있다. 상단의 스펙트럼이 처리이후의 스펙트럼이다. 그림에서 보는 것처럼 산소함유관능기가 증가하였음을 알 수 있고, PP에 필러로 첨가한 Si의 피크도 관찰되었고, 처리이후 이 피크의 증가도 관찰되었다. Fig. 8의 스펙트럼을 정량 분석하여 계산된 각 성분의 함량을 Table 2에 도시하였다. 그 결과 전체 산소, 질소, 실리콘의 함량은 처리 전 PP 샘플의 경우 각각 7.23, 2.65, 3.43%였는데, 처리 이후에는 각각 11.13, 1.61, 7.31%로 나타났다. 이 중에서 Si 피크의 증가가 관찰되었는데 이는 표면처리 과정에서 친수성인 Si입자들이 용액 내의 물

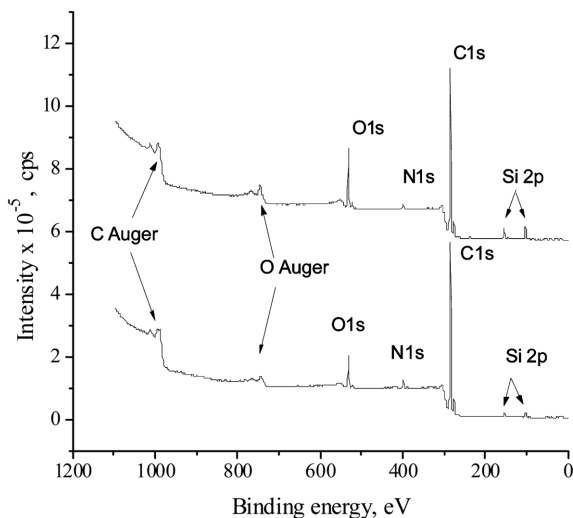


Fig. 8. XPS survey spectra of original (lower curve) and plasma treated PP (upper curve) samples.

Table 2. Atomic percent concentrations of PP samples

Sample	Atomic concentration (%)			
	Carbon	Oxygen	Nitrogen	Silicon
Untreated	86.69	7.23	2.65	3.43
IL, 200 W, 1 M, 50 min	79.95	11.13	1.61	7.31

Table 3. Percent peak area of XPS C1s core level spectra of PP samples

Sample	Concentration of chemical groups (%)		
	CH <sub>2</sub>	C-O	O=C-O
Original PP	90.96	6.48	2.56
Treated PP	87.84	9.64	2.52
Peak (eV)	285	286.2	288.6

과 이온성 액체와의 상호작용으로 벌크내부에서 표면으로 이동한 것으로 사료된다. 앞서 ATR-FTIR 스펙트럼에서도 관찰된 것처럼 표면 산소성분의 함량증가가 크게 나타났다. 표면에 형성된 산소함유 관능기에 대한 더 자세한 정보를 얻기 위하여 대표 원자 그룹을 확대하여 세부 성분들로 분해한 후 피크해석을 수행하였다. 가장 많은 성분인 C1s 피크를 분해한 결과를 Table 3에 도시하였다. 이 결과는 이온성 액체 수용액 농도 2 M에서 200 W의 전압 하에서 50분 동안 처리한 샘플의 C1s 피크를 분해한 결과이다. 결합에너지 285 eV, 286.2 eV, 288.6 eV에 대응하는 관능기들은 각각 -CH, C-O, O=C-O 그룹이며, 이중 산소 함유 관능기 그룹인 OH/ether 그룹과 ester/carboxylic 그룹의 비율은 100 탄소 원자당 각각 9.64와 2.54로 계산되었다. 이로부터 플라즈마를 처리한 PP는 처리하지 않은 PP에 비하여 OH/ether 그룹의 증가가 두드러지게 관찰됨을 알 수 있었고, 이는 ATR-FTIR의 분석결과와도 일치하였다.

## 4. 결 론

대면적 대기압 플라즈마 반응 장비를 액상에 적용하여 액상 내부에 잠입된 PP 필름 소재 표면 처리 가능성을 탐색하였다. 증기압이 낮은 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 이온성 액체 수용액을 사용한 경우 액상 표면 위에서 안정적으로 플라즈마를 발생시킬 수 있었고, 이 수용액에 PP 필름을 잠입시킨 후 플라즈마로 처리한 결과 표면에 다양한 산소 함유 관능기들이 성공적으로 도입되었음을 ATR-FTIR 및 XPS 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 특히, 플라즈마를 처리한 PP는 처리하지 않은 PP에 비하여 -OH/ether 그룹의 증가가 두드러지게 관찰되었다. 본 플라즈마-용액 시스템에서는 1.5 M 이온성 액체 용액 농도, 50 min의 처리시간, 200 W 플라즈마 교류전압 하에서 PP 표면을 처리하였을 때, 가장 높은 PP 표면자유에너지 값을 보여주었다.

## 감 사

본 논문은 유승곤 교수님 정년기념논문으로 제출합니다. 본 논문은 2009년도 한국연구재단지원 일반연구지원사업(과제관리번호 2009-0075568)의 지원에 의한 것으로 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. Myung, S. W., Yeom, Y. H., Jang, Y. M., Choi, H. S. and Cho, D.

- C., "Preparation of a Reticulated Polyurethane Foam Grafted with Poly(acrylic acid) through Atmospheric Pressure Plasma Treatment and its Lysozyme Immobilization," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **16**, 745-751(2005).
2. Kwon, O. J., Tang, S., Myung, S. W., Lu, N. and Choi, H. S., "Surface Characteristics of Polypropylene Film Treated by an Atmospheric Pressure Plasma," *Surf. Coat. Technol.*, **192**, 1-10 (2005).
  3. Kwon, O. J., Myung, S. W., Lee, C. S. and Choi, H. S., "Comparison of the Surface Characteristics of Polypropylene Films Treated by Ar and Mixed gas (Ar/O<sub>2</sub>) Atmospheric Pressure Plasma," *J. Colloid Interface Sci.*, **295**, 409-416(2006).
  4. Zhao, Y., Tang, S., Myung, S. W., Lu, N. and Choi, H. S., "Effect of Washing on Surface Free Energy of Polystyrene Plate Treated by RF Atmospheric Pressure Plasma," *Polymer Testing*, **25**, 327-332(2006).
  5. Tang, S., Lu, N., Wang, J. K., Ryu, S. K. and Choi, H. S., "Novel Effects of Surface Modification on Activated Carbon Fibers Using a Low Pressure Plasma Treatment," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1820-1829(2007).
  6. Tang, S., Kwon, O. J., Lu, N. and Choi, H. S., "Surface Free Energy Changes of Stainless Steel after One Atmospheric Pressure Plasma Treatment," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 1218-1223(2004).
  7. Tang, S., Kwon, O. J., Lu, N. and Choi, H. S., "Surface Characteristics of AISI 304L Stainless Steel After an Atmospheric Pressure Plasma Treatment," *Surf. Coat. Technol.*, **195**, 298-306(2005).
  8. Tang, S., Lu, N., Myung, S. W. and Choi, H. S., "Enhancement of Adhesion Strength between Two AISI 316 L Stainless Steel Plates through Atmospheric Pressure Plasma Treatment," *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 5220-5228(2006).
  9. Jung, M. H. and Choi, H. S., "Photoresist Etching Using Ar/O<sub>2</sub> and He/O<sub>2</sub> Atmospheric Pressure Plasma," *Thin Solid Films*, **515**, 2295-2302(2006).
  10. Gubkin, J., "Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung," *Ann. Physik.*, **32**, 114-115(1887).
  11. Lisitsyn, I. V., Nomiya, H., Katsuki, S. and Akiyama, H., "Streamer Discharge Reactor for Water Treatment by Pulsed Power," *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 3457-3462(1999).
  12. Hieda, J., Saito, N. and Takai, O., "Exotic Shapes of Gold Nanoparticles Synthesized Using Plasma in Aqueous Solution," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **26**, 854-856(2008).
  13. Ichiki, T., Koidesawa, T. and Horiike, Y., "An Atmospheric-pressure Microplasma Jet Source for the Optical Emission Spectroscopic Analysis of Liquid Sample," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **12**, S16-S20(2003).
  14. Titov, V. A., Rybkin, V. V., Shikova, T. G., Ageeva, T. A., Golubchikov, O. A. and Choi, H. S., "Study on the Application Possibilities of an Atmospheric Pressure Glow Discharge with Liquid Electrolyte Cathode for the Modification of Polymer Materials," *Surf. Coat. Technol.*, **199**, 231-236(2005).
  15. Ishijima, T., Hotta, H., Sugai, H. and Sato, M., "Multibubble Plasma Production and Solvent Decomposition in Water by Slot-excited Microwave Discharge," *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 121501(2007).
  16. Ryzhkov, V. A., "Carbon Nanotube Production by a Cracking of Liquid Hydrocarbons," *Physica B*, **323**, 324-326(2002).
  17. Kazuhiko, H., Takeru, O., Toshiro, K. and Rikizo, H., "Development of a Plasma Source Using Atmospheric-Pressure Glow Discharge in Contact with Solution," *J. Plasma Fusion Res.*, **81**, 417-418(2005).
  18. Baba, K., Okada, T., Kaneko, T., Hatakeyama, R. and Yoshiki, H., "Investigation of Gas-liquid Interface in Atmospheric-pressure Micro Plasma with Solution," *Thin Solid Films*, **515**, 4308-4311(2007).
  19. Baba, K., Kaneko, T. and Hatakeyama, R., "Ion Irradiation Effects on Ionic Liquids Interfaced with rf Discharge Plasmas," *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 201501(2007).
  20. Kaneko, T., Baba, K. and Hatakeyama, R., "Gas-liquid Interfacial Plasmas: Basic Properties and Applications to Nanomaterial Synthesis," *Plasma Phys. Control. Fusion*, **51**, 124011(2009).
  21. Kaneko, T., Baba, K., Harada, T. and Hatakeyama, R., "Novel Gas-Liquid Interfacial Plasmas for Synthesis of Metal Nanoparticles," *Plasma Process. Polym.*, **6**, 713-718(2009).
  22. Choi, H. S., Rybkin, V. V., Titov, V. A., Shikova, T. G. and Ageeva, T. A., "Comparative Actions of a Low Pressure Oxygen Plasma and an Atmospheric Pressure Glow Discharge on the Surface Modification of Polypropylene," *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 4479-4488(2006).
  23. Choi, H. S., Shikova, T. G., Titov, V. A. and Rybkin, V. V., "Surface Oxidation of Polyethylene Using an Atmospheric Pressure Glow Discharge with Liquid Electrolyte Cathode," *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, 640-647(2006).