

## 저에너지 고풍력 이온빔을 이용한 polyvinylidene fluoride 표면의 초친수성화

박종용 · 정연식 · 최원국<sup>†</sup>

한국과학기술연구원, 박막재료연구센터

### Superhydrophilic Surface Modification of Polyvinylidene Fluoride by Low Energy and High Flux Ion Beam Irradiation

Jong-Yong Park, Yeon-Sik Jung and Won-Kook Choi<sup>†</sup>

Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Cheongryang P.O. Box 131

(2005년 5월 9일 받음, 2005년 6월 3일 최종수정본 받음)

**Abstract** Polyvinylidene fluoride (PVDF) surface was irradiated and became superhydrophilic by low energy (180 eV) and high flux ( $\sim 10^{15}/\text{cm}\cdot\text{s}$ ) ion beam. As an ion source, a closed electron Hall drift thruster of  $\phi=70$  mm outer channel size without grid was adopted. Ar, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O were used for source gases. When N<sub>2</sub>O<sup>+</sup> and O<sub>2</sub><sup>+</sup> reactive gas ion beam were irradiated with the ion fluence of  $5\times 10^{15}/\text{cm}^2$ , the wetting angle for deionized water was drastically dropped from 61° to 4° and 2°, respectively. Surface energy was also increased up to from 44 mN/m to 81 mN/m. Change of chemical component in PVDF surface was analyzed by x-ray photoelectron spectroscopy. Such a great increase of the surface energy was intimately related with the increase of hydrophilic group component in reactive ion irradiated PVDF surfaces. By using an atomic force microscopy, the root-mean-square of surface roughness of ion irradiated PVDF was not much altered compared to that of pristine PVDF.

**Key words** polyvinylidene fluoride, closed electron Hall drift thruster, surface energy, surface modification by low energy ion beam, x-ray photoelectron.

### 1. 서 론

압전-폴리머(piezoelectric polymer)인 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride)는 화학적, 열적 안정성, 전기적 절연성 등으로 인하여 적외선 센서,<sup>1)</sup> 마이크로 액츄에이터,<sup>2,3)</sup> 초음파 트랜듀서,<sup>4)</sup> 비휘발성 기억 소자,<sup>5)</sup> 멤브레인<sup>6)</sup> 등의 소재로 많이 사용된다. PVDF를 재료로 한 ultrafiltration 멤브레인<sup>7)</sup>으로 사용시 소수성 성질로 인하여 단백질의 부착에 의한 퇴적 현상으로 생체 물질 분리 등에 문제점이 있는 등, 이러한 낮은 표면에너지로 인하여 금속 및 세라믹 재료, 타 고분자 물질과의 접착력 떨어져서 표면 처리를 통한 표면 에너지의 증대가 반드시 필요하다. PVDF는 증류수에 대한 접촉각이 대부분 61~90° 정도를 나타내고 있으며, 초기 표면 에너지가 44 mN/m 정도로 낮아서, 표면 처리를 통하여 금속, 세라믹 또는 다른 기능성 화학기들과의 접착력을 증대하는 전처리 방식이 많이 연구되어왔다. 이러한 소수성 특성을 향상 시키는 방식으로는 화학적 방식 및 에

칭,<sup>7,8)</sup> 방사화학적 grafting<sup>9)</sup> 등의 방법과 dip coating 방식<sup>10)</sup> 또는 물리적으로 전자, 감마선, X-선을 이용하는 방식과 최근에는 플라즈마 및 이온빔을 이용하는 방식들이 보고 되고 있다.

Park 등<sup>11)</sup>에 의하면 화학적으로 활성화된 플라즈마와 이온빔을 이용하는 경우, 아르곤, 수소, 산소 원거리 플라즈마를 rf 영역에서 활성화한 후, 그 인가 전력을 25-100 W까지 증대시켜 가면서 PVDF 표면을 처리한 경우 각각 처리하기 전과의 증류수에 대한 접촉각의 변화를 조사한 결과 처리전 90°에서 55°, 53°, 71° 정도까지만 감소시킬 수 있었다. 한편 Duca 등<sup>12)</sup>에 의하면 Ar 가스를 rf 플라즈마를 이용하여 5 cm 정도 떨어진 PVDF 표면을 직접 처리하면 초기 증류수에 대한 접촉각이 71°에서 36°까지 감소시킬 수 있어서 표면에너지를 33 mN/m에서 60 mN/m 까지 증대시킬 수 있었다는 보고가 있다. 또한 최근 Han 등<sup>13)</sup>에 의하면, 약 1 keV 정도의 아르곤 이온빔을 PVDF 표면에 조사하면 75°의 초기 접촉각이 50° 정도까지만 감소하지만 PVDF 표면에 반응성 가스인 산소가스를 불어넣어주면 30°까지 접촉각을 낮출 수 있는 이온보조반응법 (ion assisted reaction, IAR)

<sup>†</sup>E-Mail : wkchoi@kist.re.kr

을 보고한 바 있고, 이렇게 처리된 PVDF 표면에 Pt 박막을 스퍼터링법으로 증착하면 그 접착력이 우수함을 보고한 바 있다.

하지만 현재까지 30° 미만의 접촉각을 보이며 표면에 손상이 거의 없는 표면 개질 방법은 보고 되고 있지 않다. 본 연구에서는 200 eV 미만의 아주 낮은 에너지를 가지나, 그리드가 없고 플라즈마 밀도가  $10^{12}/\text{cm}^3$  이상으로 매우 높은  $10^{15}/\text{cm} \cdot \text{s}$  정도의 이온선속(ion flux)을 가지는 폐쇄 전자-홀 표류 방식(closed electron-Hall drift) 이온원을 이용하여 PVDF 표면에 아르곤, 산소, 그리고 아산화질소 이온빔을 조사하여 접촉각과 표면 에너지 변화를 조사하였고, 표면 거칠기의 변화를 원자력현미경으로 자세히 조사하여 PVDF 표면의 초친수성화 개질에 대하여 연구하였고, 금속, 전도성 고분자, 및 투명 전도막을 증착하여 접착력 증대를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

폐쇄 전자-홀 표류 방식(closed electron-Hall drift) 이온원은 정전 플라즈마 추력기(stationary plasma thruster)로 잘 알려져 있는 것으로, 동심원형 세라믹 채널(외경 70 mm)의 구심방향으로 형성된 150-300 Gauss 정도의 자기장에 의해 외부 음극으로부터 입사하는 전자가 채널 입구 부분에서 포획되어 싸이클로트론 운동을 하면서, 채널 하부 양극 근처에서 입사하는 가스를 이온화시킨다. 이 때 전자는 채널 벽면과 충돌한 후 운동에너지를 잃으면서 양극 쪽으로 방전 전압(보통 200~300 eV) 가속되면서, 가스의 이온화 에너지와 같은 운동 에너지에서 resonance scattering에 의해 가스를 최대 90% 이상까지 이온화를 할 수 있어, 매우 높은 플라즈마 밀도를 확보할 수 있는 방식으로 알려지고 있으며, 이온화된 양이온은 채널 바깥쪽으로 가속되게 된다. 에너지 분포는 방전 전압 ( $V_d$ )의 2/3~3/4 정도를 갖게 된다.<sup>14)</sup> 한편 음극에서 발생된 일부 전자는 양이온의 진행 방향으로 같이 합체되어 이동함으로써, 공간 전하 효과(space-charge effect)를 상쇄하여 이온 전류 밀도를 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라, 시료 표면에서의 전하 축적 형상을 감소시킬 수 있는 우수한 특성을 가지고 있다.

Fig. 1은  $V_d=230$  V에서 아르곤 가스를 이온화시킨 후 이온원에서 15 cm 떨어진 곳에서 감쇄 전장 분석기(retarding field analyzer)를 이용하여 측정된  $\text{Ar}^+$  이온빔의 에너지 분포 측정 결과이다. 평균 에너지는 178 eV 정도이고 에너지 분산 정도는  $\sigma E = \pm 20.5$  eV 정도였다. 이온빔 조사 후 표면 에너지의 변화는 증류수와 에틸렌 글리콜을 사용하여 자동 접촉각 측정기(Goniostar)를 사용하여 접촉각으로부터 Owens-Went<sup>15)</sup>의 식으로부터 계산하였다. 표면 거칠기 변화는 Nanoscope IV (DI3100)

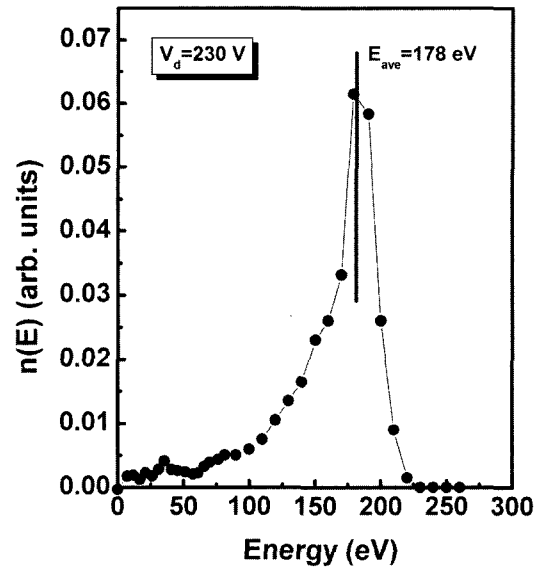


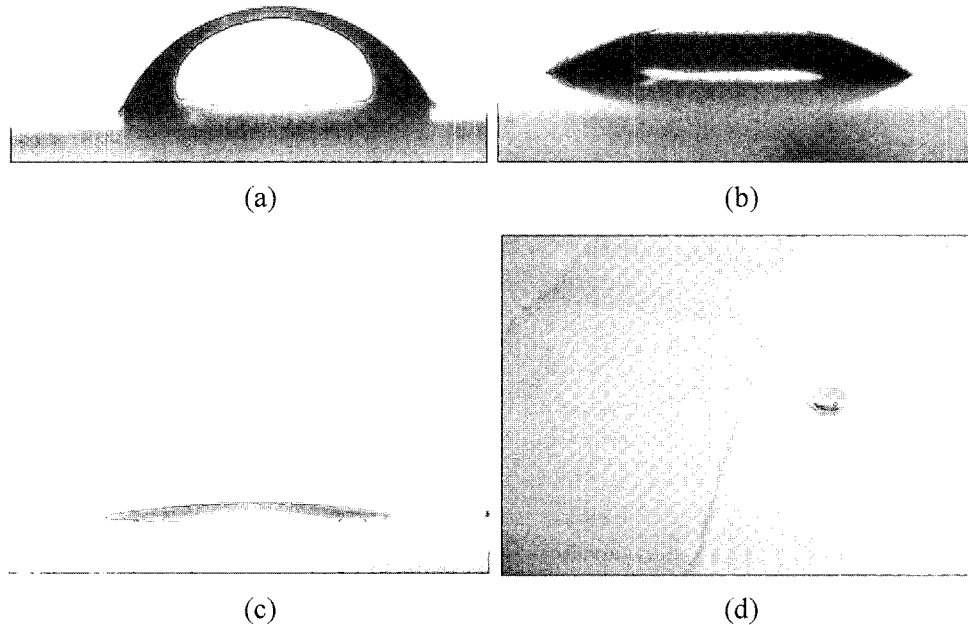
Fig. 1. Average energy of  $\text{Ar}^+$  ion generated from closed electron Hall drift thruster by energy analyzer ( $E_{\text{ave}}=180$  eV,  $E_d = \pm 15$  eV).

를 이용하여 측정하였으며, 이온 조사된 표면의 화학적 조성 변화는 x-선 광전자 분광법( $h\nu=1245.8$  eV(Al K $\alpha$ ), PHI 5700)을 이용하여 C1s, O1s, N1s, 그리고 F1s의 코어 전자 준위의 결합 에너지 변화를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 표면 처리하지 않은 PVDF 표면과  $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  가스를 이용하여 저에너지 이온빔을 생성한 후 평균 에너지 180 eV에서 PVDF 표면에  $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 의 이온선량으로 조사한 후 증류수(deionized water)를 사용하여 측정된 접촉각을 접촉각측정기를 사용하여 컴퓨터 자동화 프로그램을 통하여 측정된 접촉각 사진이다. 이온 조사를 하지 않은 PVDF의 경우 61° 정도의 큰 접촉각을 보이나,  $\text{Ar}^+$  이온을 조사한 경우 40° 정도까지 낮아짐을 알 수 있다. 한편 질소와 산소를 동시에 포함하고 있는  $\text{N}_2\text{O}^+$  이온을 조사한 경우 4° 미만으로 급격히 감소하고 있음을 알 수 있고,  $\text{O}_2^+$  이온만을 조사한 경우 2° 미만으로 거의 접촉각 측정기로 측정할 수 없을 정도로 증류수가 퍼짐을 알 수 있다. 에틸렌 글리콜 용액을 동시에 사용하여 측정된 표면 에너지의 경우, 표면 처리하지 않은 PVDF의 경우 44 mN/m 정도 이었으나, 아르곤 이온빔으로 처리하면 68 mN/m로 증대하고 아산화질소와 산소 이온으로 처리한 경우 81 mN/m까지 증가하고 있음을 알 수 있으나, 산소 이온의 경우 증류수와 에틸렌 글리콜 모두 정확히 측정할 수 있는 범위를 벗어나고 있어서, 실제로는 그 이상의 값을 보일 것으로 예상된다.

Fig. 2(a)는 미처리 PVDF, (b)와(c)는 각각  $\text{Ar}^+$ 와  $\text{N}_2\text{O}^+$



**Fig. 2.** Wetting angle measurement of PVDF surfaces induced at (a) non-treatment, (b)  $\text{Ar}^+$  ion, (c)  $\text{N}_2\text{O}^+$ , (d)  $\text{O}_2^+$  ion and non-treatment.

이온으로 처리된 경우이며,  $\text{O}_2^+$  이온으로 측정된 경우 (Fig. 2(d)), 접촉각 측정을 위하여 사용한 증류수는 시린지를 통하여 자동으로  $0.9 \mu\text{L}$  만큼 PVDF 표면에 천천히 떨어지게 되는데, 산소 이온빔만으로 처리한 경우 증류수 방울이 접촉한 지 약 10초 후에 측정해 보면 약 30-40 mm 이상으로 퍼짐을 알 수 있고, 이로부터 PVDF 표면이 초친수성로 변화되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 여러 가지 조건에서 처리된 PVDF의 표면 화학성분 변화를 측정된 x-선 광전자 스펙트럼이다. Fig. 4(a)의 경우 결합에너지가 0~1400 eV 영역에서 얻은 스펙트럼이다. 처리하지 않은 PVDF의 경우  $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]$  결합으로만 이루어진 고분자 구조로 인하여 C1s, F1s 피크만이 관찰되고 있다. 한편  $\text{Ar}^+$  이온빔으로 처리된 PVDF에서는 C1s 피크 강도가 굉장히 증가하고 있는데, 이는  $\text{Ar}^+$  이온빔이 PVDF 표면에 충돌시 큰 질량에 의한 운동량 전달로 가벼운 F 원소 진공내로 이탈하는 탈불소화(defluoridation)가 많이 발생하여, 탄소 원자들의 양이 상대적으로 증대하여 C1s 피크가 증대됨을 알 수 있다. 즉 탄소화가 많이 진행된 것으로, 이는 고분자 표면에 불활성 가스 이온빔을 조사하면 이온선량의 증대에 따라 더욱 증대되거나 포화되는 현상으로 수 keV 또는 수 백 keV의 이온빔 조사 시 흔히 관측되는 결과와 일치

하고 있다.<sup>15-17)</sup> 이러한 탄소화 이외에 산소와의 결합이 관찰되는데, 이는 아르곤 이온빔 조사 시 탈불화 과정 이외에 이온빔에 조사에 의해 끊어진 고분자 결합은 불안정한 상태로 존재하게 되고, 진공 챔버 내의 잔여하는 산소 가스, 물 등과의 결합에 의해 약간의 O1s 피크가 관찰되고 있다. 아산화질소( $\text{N}_2\text{O}$ )로 처리한 경우  $\text{Ar}^+$  이온빔의 경우에 비하여 탈불소화가 적게 일어나 F1s/C1s의 비율이 아르곤 이온 조사 시에 비하여 상대적으로 높으며, 탄소와 결합하고 있는 산소뿐 만 아니라 질소와 결합하고 있는 성분들이 관찰되고 있다. 한편 아산화질소에 비하여 질량이 작은 산소 이온빔을 조사한 경우, 탈불소화가 아산화질소 이온 조사 시에 비하여 적게 일어나나, 질소와의 결합은 관측되지 않으나 탄소와 결합하고 있는 산소의 양은 많이 증가하였음을 잘 알 수 있다. Fig. 3은 위의 결과를 좀 더 정확하게 알아볼 수 있도록 각각의 경우 C1s, O1s, N1s, 그리고 F1s의 코아전자 결합 에너지 스펙트럼이다. C1s 스펙트럼으로부터 아르곤 이온빔의 조사 시 285 eV의 결합 에너지를 가지는 C-C 결합 피크의 강도가 크게 증가하고 있는 것으로부터 탄소화가 잘 진행되는 것으로 보이고 있다. 산소 이온의 조사 시 287.6-288 eV 근처의 피크 강도가 많이 증가한 것으로부터 카보닐 C=O 결합<sup>18,19)</sup>이 많이 생

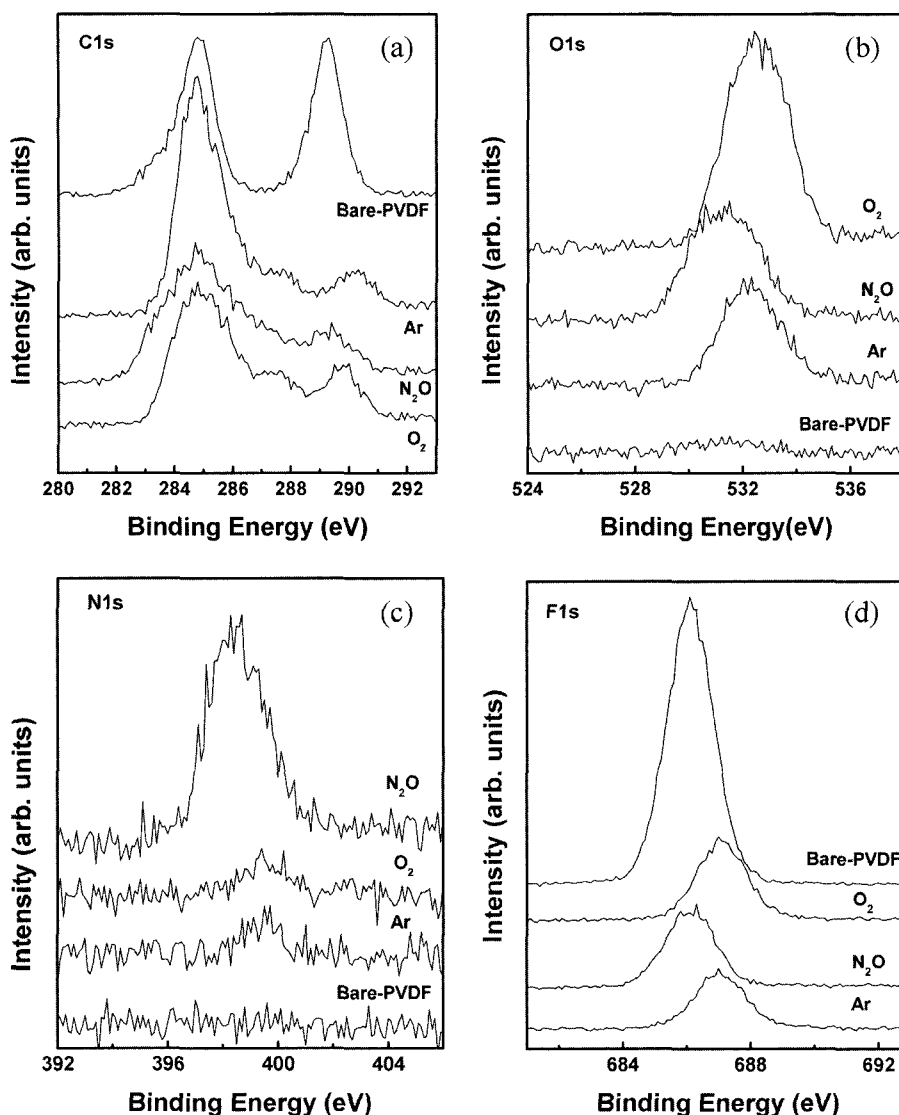


Fig. 3. XPS core-level spectra of PVDF surfaces by various ion gases.

성되었음을 알 수 있다. 아산화질소 이온빔의 조사 시 탄소와 관련한 피크의 반폭치가 많이 증가하고 있는데 특히 카보닐 결합보다는 286-286.5 eV 근처의 C-O-N, C-O 등의 결합이 증대하고 있는 것으로 보인다. O1s 스펙트럼에서도 확인할 수 있듯이 산소 이온빔 조사 시 532 eV 정도의 카보닐 산소 결합의 증대를 뚜렷이 관측할 수 있으며, 질소 이온 조사 시 530 eV 근처의 N-O 결합<sup>20)</sup>의 증가를 알 수 있다. 이는 N1s 스펙트럼에서 질소 이온 조사 시 398.5 eV에서 강도가 높은 결합의 형성으로부터 재확인할 수 있다. 이로부터 아산화질소의 경우 탄소-산소와의 결합뿐만 아니라 질소와의 결합도 같이 형성되나 접촉각 측정과 표면 에너지 증가 결과로부터 탄소-산소 결합, 정확하게는 친수성기로 잘 알려진 카보닐 결합의 증대가 초친수성화의 직접적인 원인으로 여겨진다. Table 1에 Fig. 3(a),(b)로부터 각각의 PVDF 표

Table 1. Reactive C, N, O and F atomic concentration on PVDF surfaces treated at various ion beam irradiation.

Ion species	C	N	O	F
As-received	51.19	0	1.03	47.79
Ar <sup>+</sup>	79.5	0.28	7.31	12.91
N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	67.13	5.99	10.11	16.78
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	64.5	3.76	14.74	17.0

면에 존재하는 원소의 양을 백분율로 비교하여 표시하였다.

Fig. 4는 표면처리하기 전 및 여러 가지 활성화빔을 이용하여 처리한 PVDF의 표면원자적력간 현미경(atomic force microscopy) 사진으로 표면 거칠기의 변화를 보여주고 있다. 처리하지 않은 PVDF의 표면 거칠기는 약 5.5 nm이며, 아르곤과 아산화 질소 이온빔을 이용한 경

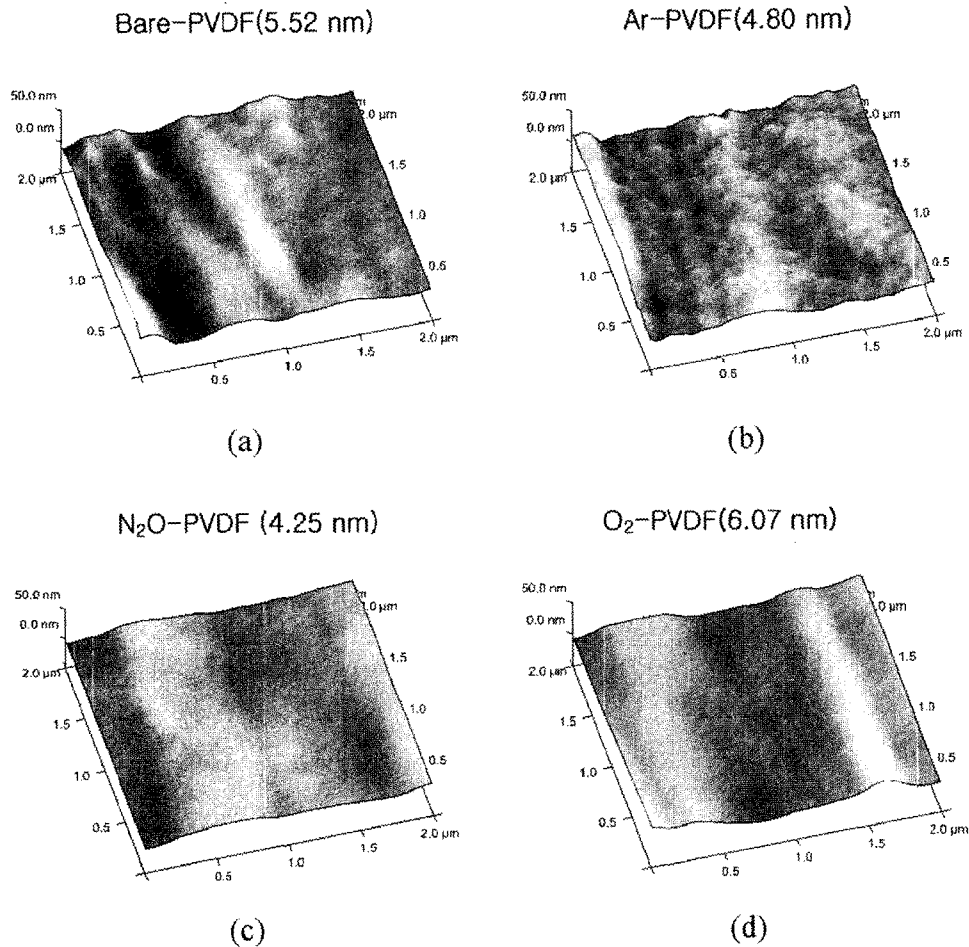


Fig. 4. AFM images of PVDF surfaces by various ion gases.

우 각각 약 4.5 nm, 4.25 nm로 표면 거칠기가 약간 감소함을 알 수 있다. 한편 산소 이온빔으로 처리한 경우 6 nm 정도로 약간 증가하나 모든 경우 표면 처리하지 않은 PVDF의 표면 거칠기에 대하여  $\pm 1$  nm 정도 이내의 변화만을 보여주는 것으로 저에너지, 고에너지 밀도 이온빔을 빔을 이용한 PVDF 표면처리의 경우 표면에 손상이 거의 없음을 알 수 있다. 즉 이온빔 처리에 의해 표면 거칠기의 증가로 인한 표면 에너지의 증가 보다는 산소나 아산화질소 이온 등의 반응성 가스의 이온 조사 시 탈분해와 동시에 끊어진 고분자 사슬들은 매우 불안정한 상태로 존재하게 되고, 이 때 반응성가스와 결합하여 C-O, C=O, C-N, C-O-N 등의 새로운 화학적 결합들이 동시에 형성되게 된다. 이러한 새로운 친수성기의 형성은 표면 에너지 중 극성 에너지(polar energy)를 증대하여 PVDF 표면을 초친수화시키는 직접적인 원인이 된다.

#### 4. 결 론

초저에너지(180 eV), 고이온전속( $10^{15}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ )를 가지는 아

산화 질소 및 산소 이온을 소수성인 PVDF 표면에  $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 의 이온전량으로 조사하여 초기 접촉각  $61^\circ$ 에서 각각  $4^\circ$ ,  $2^\circ$ 로 낮추는 초친수성화 표면 개질이 가능하였다. 이온빔의 조사에 따른 표면 거칠기의 변화는 매우 적었으나, x선 광전자 분광법으로 분석한 표면 성분의 경우 아르곤 이온의 경우 탄소화가 주로 이루어졌으나, 아산화질소 및 산소 이온빔의 경우 C와 N, 그리고 O과의 화학 결합의 형성이 관측되었으며, 특히 산소 이온조사 시 산소의 농도가 14% 정도까지 증가하였다. 저 에너지이지만  $10^2$  정도의 높은 이온전류밀도를 가지는 반응성 이온빔 조사는 고분자 표면의 친수성화 개질에 매우 유용하며, 기존의 이온빔 공정에 비하여 매우 짧은 공정 시간으로 생산성이 우수한 공정임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 Flextronics 소재 및 공정 원천기술개발-정책과제(2N27700)의 지원하에 이루어졌음에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. E. Bormashenko, R. Pogreb, Y. Socol, M. H. Itzhaq, V. Streltsov, S. Sutovski, A. Sheshnev and Y. Bormashenko, *Optical Materials*, **27**, 429 (2004).
2. J. K. Sinha and P. M. Mujumdar, *J. Sound Vibration*, **265**, 681 (2003).
3. S. J. Kim and K. W. Yoon, *J. Sound Vibration*, **202**(4), 461 (1997).
4. X. R. Zheng, P. T. Lai, B. Y. Liu, Bin Li and Y. C. Cheng, *Sensors and Actuators*, **A63**, 147 (1997).
5. T. J. Reece, Stephen Ducharme, A. V. Sorokin and Matt poulsen, *J. Appl. Phys. Lett.*, **82**, 142 (2003).
6. Mohamed Khayet, Geeta Chowdhury and Takeshi Matsuura, *AIChE J.*, **48**, 12 (2002).
7. F. F. Stengnard, *J. Membrane Sci.*, **36**, 257 (1988).
8. A. Khodai-Joopary et al, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **15**, 167 (1988).
9. H. Iwata et al, *J. Membrane Sci.*, **38**, 38 (1988).
10. S. Kristensen, in: L. Cecille, J.C. Toussaint(Eds.), *Future Industrial Prospects of Membrane Process*, Elsevier, London, 118 (1989).
11. Y. W. Park and N. Inagaki, *Polymer*, **44**, 1569 (2003).
12. M. D. Duca, Carmina L. Plosceanu and Tatiana Pop, *Polymer Degradation and Stability*, **61**, 65 (1998).
13. S. Han, W. K. Choi, K. H. Yoon, S. K. Koh, *J. Appl. Poymer Sci.*, **72**, 41 (1997).
14. A. I. Morozov and I. V. Melikov, *J. Tech. Phys.*, **44**, 544 (1974).
15. L. J. Gerenser, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 2897 (1998).
16. K. Sahre, K. -J. Eichhorn, F. Simon, D. Pleul, A. Janke and G. Gerlach, *Surface and Coatings Technol.*, **139**, 257 (2001).
17. V. Svorcik, E. Arenholz, V. Rybka and V. Hnatowicz, *Nucl. Instrum. Meth.*, **B122**, 663 (1997).
18. W. K. Choi, S. K. Koh and H. J. Jung, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**, 2366 (1996).
19. S. K. Koh, S. K. Song, W. K. Choi, H. J. Jung and S. N. Han, *J. Mater. Res.*, **10**, 2390 (1995).
20. R. Flitsch and D-Y. ShiH, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**, 2376 (1990).