

대기압 플라즈마를 이용한 고분자 소재의 접착력 향상 (III)

심동현 · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과
(2007년 11월 22일 접수, 2007년 12월 21일 채택)

Adhesion Enhancement of Polymer Material Using Atmospheric Plasma (III)

Dong Hyun Sim and Soo Duk Seul[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea
(Received November 22, 2007; Accepted December 21, 2007)

요약: 고분자 소재에 평판형 플라즈마 전처리 방식을 적용시켜 표면의 접촉각 및 접착력을 향상시켰다. 분위기 기류를 질소로 하고 유량을 30~100 mL/min, 반응시간은 0~30초로 하여 PU 소재를 주 물질로 하여 EVA foam, Leather (Action), Rubber, Unwoven 소재에 대하여 각 조건별로 플라즈마 처리시켜 처리 전후의 각 소재별 접촉각과 접착박리강도 측정을 통한 소재의 물성변화와 SEM 분석을 이용한 처리 전후의 표면 변화를 측정하여 플라즈마 처리의 영향과 효과를 산출하였다. 대기압 평판형 플라즈마 반응기를 이용하여 최적 조건인 기체유량 100 mL/min, 전처리시간 10초에서 EVA foam, Leather (Action) 및 Rubber 소재의 접촉각 감소와 접착력 향상을 확인하였다.

Abstract: An atmospheric plasma pre-treatment method was applied to EVA foam, Leather (Action), Rubber and Unwoven to improve its contact angle and adhesion using atmospheric plate type reactor. In order to investigate the optimum reaction condition of plasma treatment, type of reaction gas (nitrogen), rate of gas flow (30~100 mL/min), and reaction time (0~30 sec) were examined in a plate plasma reactor. The result of the surface modification with respect to the treatment procedure was characterized by using SEM. Due to a decrease of the contact angle of various materials, the greatest adhesion strength was achieved at optimum condition such as flow rate of 100 mL/min, reaction time of 10 second for an atmosphere nitrogen gas. Consequently, the atmospheric plasma treatment reduced the contact angle of the EVA foam, Leather (Action) and Rubber also resulted in the improvement of the adhesion.

Keywords: plate plasma, contact angle, adhesive strength, surface pre-treatment, peel strength

1. 서 론

고기능성 소재가 개발됨에 따라 그 용도는 자동차, 선박 및 전자장비 등의 많은 산업으로 확대되고 있으며, 단일 성분의 소재에서 복합적인 고분자 소재의 발달 그리고 소재가 가지는 표면 특성에 의해 여러 가지 표면처리의 개발이 요구된다[1,2].

고분자 소재는 가공 시 사용되는 여러 가지 첨가제가 표면에 존재하여 접착 시 물리, 화학적 결합의 방해 요소가 된다. 이를 해결하기 위해서 많은 표면처리 기법이 행해지고 있으나 일반적으로 물 혹은 유기용매를 이용한 표면 세정, 연마제를 이용하여 표면의 유

기물을 제거하고 거칠기를 조절하는 연마, pH조절을 이용하거나 화학 산화제 등을 이용하여 표면을 개질하는 화학적 처리, 접착제 및 소재 양 계면에 친화력을 갖는 물질을 도포하는 프라이머 처리, 마지막으로 플라즈마를 이용하여 표면의 이물질을 제거하고 젖음성을 향상시키는 플라즈마 처리법이 있다[3].

산업용 고분자 소재에 보편적으로 사용되는 표면처리법으로 유기용매를 사용한 표면세정과 프라이머 처리를 들 수 있으나, 환경오염과 2차 공정을 해야 한다는 문제점으로 최근 대기압 방식의 플라즈마를 이용한 표면처리법이 주목을 받고 있으며, 많은 연구가 이루어지고 있다[4].

플라즈마를 이용한 표면 처리법은 비교적 간단한

[†]Corresponding author: e-mail: sdseol@dau.ac.kr

장비를 사용하여 방전에 의해 플라즈마를 발생시켜 화학적 및 물리적으로 표면의 젖음성을 향상시켜 접촉각을 낮추어 주며, 이는 곧 표면에너지의 증가를 의미하여 접착력의 증가로 이루어진다. 대기압 방식의 플라즈마의 경우 진공식에 비해 소규모의 장비를 사용하여도 전처리가 가능하며, 대기압 상태에서 높은 전압을 이용한 방전이 이루어져 초기설비비용을 절감할 수 있다. 또한 연속적인 전처리가 가능해 현재 IT 및 전자산업 등의 고부가가치 산업에 치중되어 있는 플라즈마 전처리 방식을 고분자 소재에 적용할 수 있다[5,6].

본 연구는 전보[7]에 설정된 분위기 기류로 질소를 사용하고 유량을 30~100 mL/min, 반응시간을 0~30 초로 변화시켜 소재 표면을 대기압 플라즈마를 이용하여 개질 후 접착력 향상에 목적을 두고 있다. 실험에 사용된 소재는 동아화학으로부터 공급받은 EVA foam, Rubber, Leather (Action), Unwoven을 그대로 사용하였다. 처리 후 접촉각의 측정과 SEM을 이용하여 표면변화를 알아보고, 용제형 접착제에 대한 각 소재의 접착박리강도의 측정을 통해 피착소재에 대한 최적의 플라즈마 처리조건을 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치 및 시약

실험에 사용된 플라즈마 발생장치와 접착제는 전보와 동일한 MW플라즈마 발생 장치와 동성NSC의 용매형 접착제인 Bond Ace 5100U와 Rubber용 표면 선처리 PR-502를 2%로 희석한 후 사용하였다.

표면처리용 소재는 사제 Rubber (경도: 60 ± 5 , 종류: BR), Leather (Action), EVA foam (경도: 60~70, 종류: Mid-sole type), Unwoven을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 플라즈마 전처리

플라즈마 방전 시 높은 방전 전압으로 인한 표면의 황변 및 변형을 막기 위해 소재별 표면 전처리 시 플라즈마 발생장치의 출력 전압을 13,000~16,000 volt로 설정 후 전처리를 하였다. 표면개질을 하고자 하는 각 소재를 100×150 mm의 사이즈로 재단한 뒤 feeding bed 부분에 놓고 일정한 반응온도에서 분위기 기류인 질소의 주입량을 30~100 mL/min로, 반응시간을 0~30초의 조건하에서 대기압 평판형 플라즈마로 표면처리하였다.

소재별 플라즈마 전처리 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Plasma reactor condition of different polymer material

	EVA foam	Leather (Action)	Rubber	Unwoven
Input voltage (volt)	15,000	14,000	16,000	13,000
Frequency (KHz)	2.45			
Treated time(s)	Contact angle measurement			0~30
Treated time(s)	Peel strength measurement			10
Discharge electricity distance = 3 mm				

2.2.2. 접착 박리강도 측정

표면 처리된 피착소재의 접착 실험은 한국 산업규격(KS)의 접착제의 박리접착강도 시험방법(M 3725)에 의해 이루어졌다. 표면 처리된 소재를 25×150 mm의 사이즈로 재단 후 $150 \sim 250$ g/m²의 접착제를 솔도포법을 이용하여 도포하였다. Open time은 약 1분으로 하였으며 접착 면을 합친 후 약 5 kgf의 하중으로 10분간 압착하여 30 min, 24 h, 그리고 48 h 방치 후 박리강도 시험을 실시하여 각각을 초기, 후기, 및 상태접착박리강도로 하였다.

2.2.3. 접착각 측정

플라즈마 전처리에 의한 소재 표면의 접착각 변화를 확인하기 위해 독일 KRUSS사의 DSA10-MK2 모델을 이용하여 접착각을 측정하였다. 플라즈마 표면처리된 소재를 5분간 대기 중에 방치한 다음 측정하였다. 소재를 30×30 mm의 사이즈로 재단 후 소재 표면에 증류수 5 mL를 떨어뜨려 1초당 5회 측정이 되도록 프로그램 설정한 후 10초간 측정하여 평균값을 취하여 접착각으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 접착각의 변화

전처리 시 소재의 외형변화 및 황변현상이 생기지 않게 Table 1과 같이 전 처리된 소재들의 표면 젖음성 변화를 확인하기 위해 물에 대한 표면 접착각을 측정하여 Figures 1~4에 나타내었다.

Figure 1은 EVA foam 표면의 접착각 변화를 나타낸 것이다. EVA foam 역시 전보에 의해 다루어진 PU foam과 같은 비전도성인 발포소재이기 때문에 플라즈마 처리로 인한 효과가 없을 것이라는 것이 일반적일 것이다. 하지만 그림에서 확인할 수 있듯이 초기 접착각은 115°를 나타내었으나 전처리 시 분위기 기류의 유량과 전처리 시간이 늘어날수록 접착각이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 특히 기류의 유량이 100 mL/min이

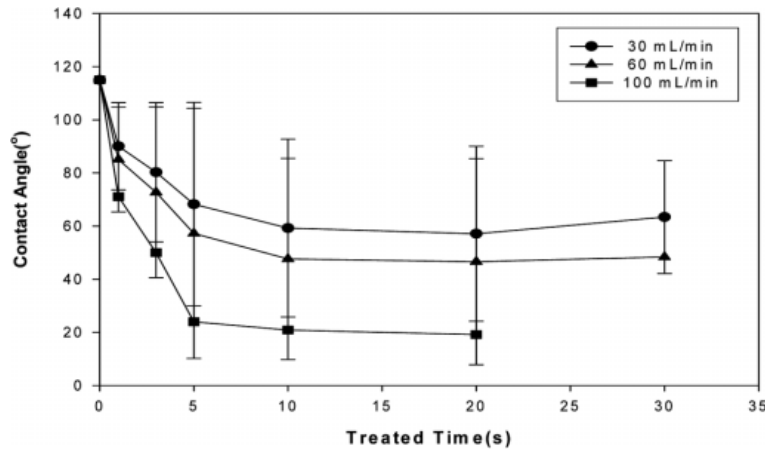


Figure 1. Comparison of contact angles at various treated time with nitrogen gases for EVA foam.

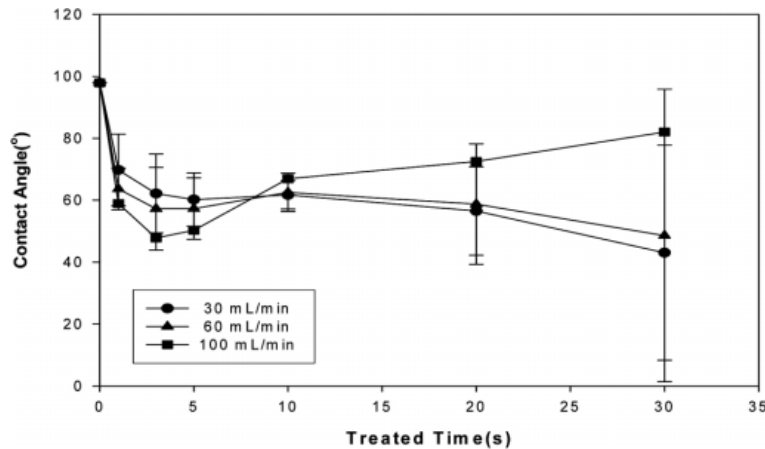


Figure 2. Comparison of contact angles at various treated time with nitrogen gases for Rubber.

고 전처리 시간이 30초일 때 접촉각을 측정할 수 없을 정도로 빠르게 물방울이 EVA표면으로 흡수되어 측정이 불가능하였다. 이 같은 현상은 플라즈마 처리로 인해서 표면의 관능기 증가와 같은 화학적 변화라기보다는 플라즈마 발생 시 높은 방전 방전에 의해 소재 표면의 세척 및 구성 foam의 물리적 변화에 의한 결과로 사료된다.

Figure 2는 Rubber의 접촉각 변화를 나타낸 것이다. Rubber는 비전도성 소재이기 때문에 전처리로 인한 화학적 변화보다는 플라즈마 발생 시 높은 방전전압으로 인해 표면 세척 및 에칭효과 같은 물리적 변화에 의해 접촉각의 감소를 나타내었다. 하지만 질소의 유량이 100 mL/min, 처리시간 10초 이상일 때 접촉각이 증가하는 현상을 보였다. 접촉각은 표면의 친수성 및 소수성을 나타내는 것으로 플라즈마 전처리로 인한 접촉각 감소는 산소를 포함한 OH (하이드록시기), C=O (카르보닐) 등의 관능기의 부여 및 증가로 인한 표면의 친수성이 향상되었다는 것을 뜻하며, 접촉각의

증가는 친수성의 감소를 나타낸다. Figure 2의 Rubber는 분위기 기류인 질소의 유량이 100 mL/min이고, 전처리 시간이 3초일 때 초기 값 97.9°에서 47.8°로 접촉각의 감소를 보여 표면의 친수성이 증가 되는 것을 볼 수 있었으나, 분위기 기류의 유량이 100 mL/min, 5초 이상 표면 전처리 시 5초 50.3°, 10초 66.9°, 20초 72.5°, 30초 82.0°로 오히려 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 플라즈마 방전 시 가해지는 N₂의 유량이 높아질수록 플라즈마 처리로 인해 제거되어진 유기물이 외부로 원활히 방출되지 못해 소재표면으로 다시 흡착되어 나타난 결과로 보인다. 이러한 결과를 보았을 때 최적의 질소의 유량은 60 mL/min임이 확인되었다.

Figure 3은 Leather (Action)의 접촉각 변화를 나타낸 것이다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 전처리 전 92.4°의 접촉각을 나타내었으나 표면 세척 및 에칭효과에 의해 분위기 기류의 유량이 100 mL/min에서 10초 동안 전처리했을 때 37.7°의 접촉각 수치를 나타내어 플라

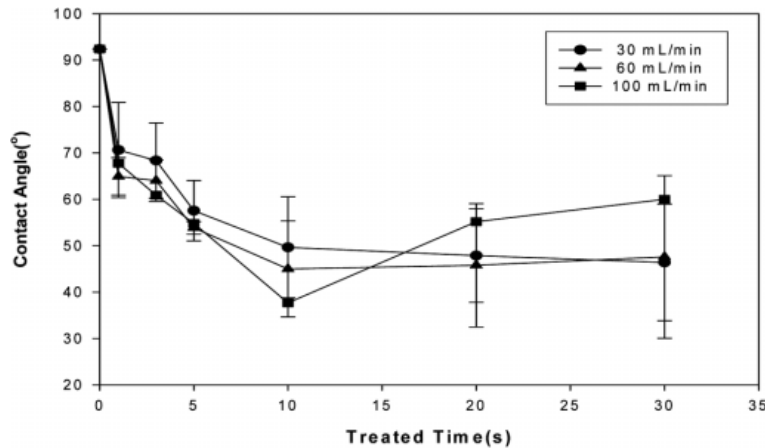


Figure 3. Comparison of contact angles at various treated time with nitrogen gases for Leather (Action).

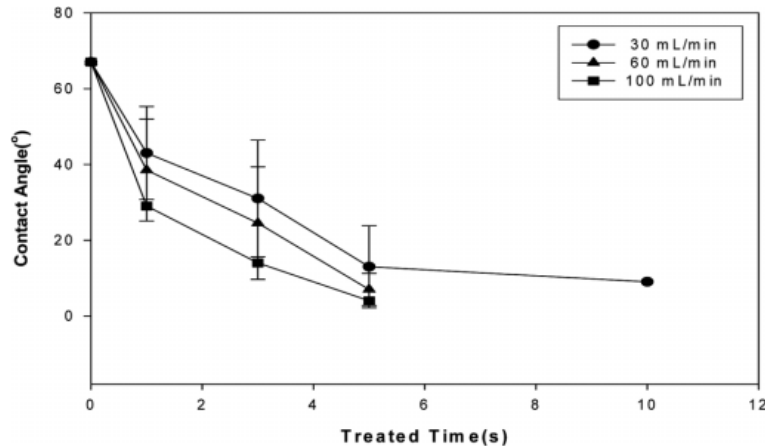


Figure 4. Comparison of contact angles at various treated time with nitrogen gases for Unwoven.

즈마 처리로 인한 표면 젖음성 향상을 확인할 수 있었다. 하지만 분위기 기류의 유량이 100 mL/min에서 10초 이상 전처리했을 때 Rubber와 마찬가지로 20초일 때 55.2°, 30초일 때 60°로 오히려 증가하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 최적의 질소의 유량이 60 mL/min임을 확인하였다.

Figure 4에 나타낸 Unwoven 소재는 타 소재와 다르게 nylon, polyester 등의 내열성이 약한 소재가 쉬트 상으로 되어 있기 때문에 플라즈마 방전 시 발생하는 열과 에칭효과로 인해 분위기 기류의 유량이 30 mL/min 경우 전처리시간이 10초 이후, 60~100 mL/min일 때는 전처리 시간이 5초 이후 물이 소재 표면으로 빠르게 흡수되어 접촉각을 측정할 수 없었다.

결과적으로 플라즈마를 이용한 전처리를 함으로써 표면세정 및 에칭과 같은 효과로 인한 소재표면의 젖음성 향상을 접촉각 감소를 측정함으로써 확인할 수 있었다. Figures 2~3에 나타낸 Leather, Rubber의 경우 플라즈마 처리 시 가해지는 N₂기류의 유량이 100

mL/min일 때 플라즈마 처리로 인해 제거되어진 물질(소수성을 띠는 유기물)들 중 일부가 가시 표면에 흡착되어 접촉각이 증가되는 것을 확인함으로써 최적의 전처리 조건을 산출할 수 있었다.

3.2. 접착박리강도 변화

평판형 플라즈마 반응기를 이용하여 전보에 의해 결정되었던 최적의 전처리 조건에서 전처리시킨 PU foam 소재와 각 소재별 접착박리강도를 확인하여 Figures 5~8에 각각 나타내었다. 플라즈마 전처리에서 소재의 변형과 변색을 막기 위해 Table 1과 같은 조건으로 전처리 실험을 하였다.

Figure 5는 질소가스의 유량을 100 mL/min로 하고 10초간 전처리 후 EVA foam 소재의 플라즈마 처리 전후의 접착박리 강도 변화를 나타낸 것이다. PU/EVA 접착의 경우 전처리 전 초기접착박리강도 1.24 kg/2.5 cm, 후기접착박리강도 1.67 kg/2.5 cm, 상태접착박리강도 1.93 kg/2.5 cm를 나타내었으나 플라즈마 처리

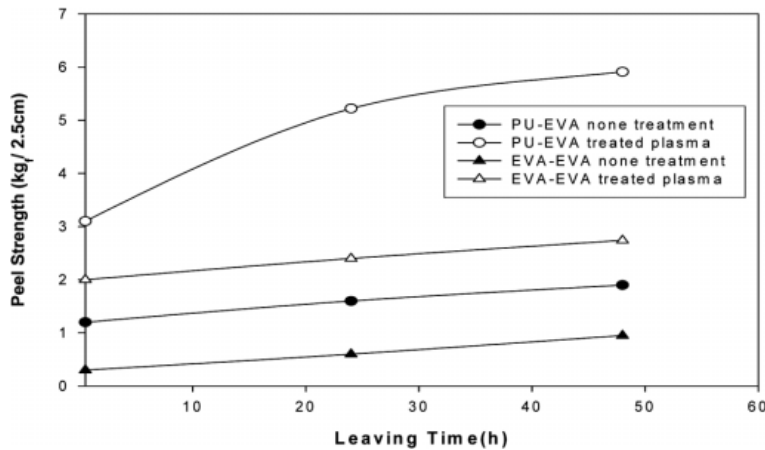


Figure 5. Comparison of peel strength for PU/EVA, EVA/EAV technique with treated plasma at 100 mL/min nitrogen gas flow.

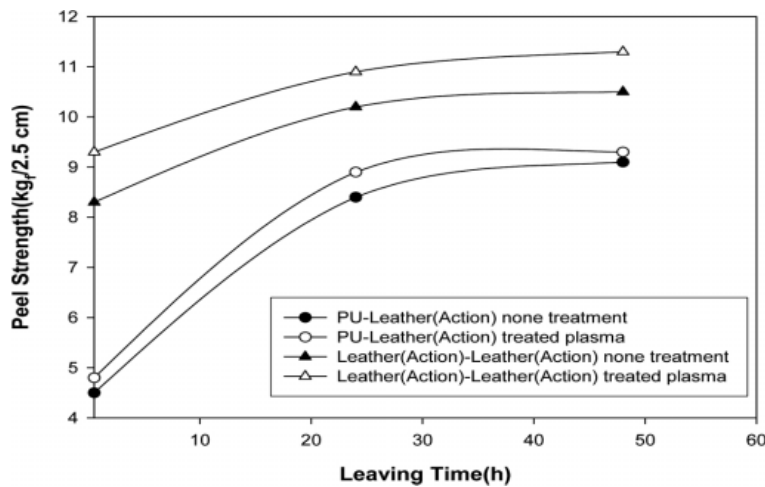


Figure 6. Comparison of peel strength for PU/Leather, Leather/Leather technique with treated plasma at 100 mL/min nitrogen gas flow.

후 초기접착박리강도 3.13 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강도 5.24 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 5.81 kgf/2.5 cm를 나타내었으며, EVA/EVA 접착은 초기접착박리강도 0.36 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강도 0.64 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 0.97 kgf/2.5 cm이었으나 플라즈마 처리 후 초기접착박리강도 2.04 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강도 2.40 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 2.74 kgf/2.5 cm로 3배 이상 증가된 접착박리강도를 나타내어 전체적으로 PU/EVA 접착이 EVA/EVA보다 접착박리강도가 향상되었다. 이는 전보에 의해 확인한 PU foam과 마찬가지로 EVA foam 역시 비전도성 소재이면서 매우 평활한 표면을 가진 발포체이기 때문에 표면의 물리적 변화에 의한 결과이다.

Leather의 경우 표면이 polyurethane으로 coating이 되어 있기 때문에 이를 제거 후 접착박리강도를 측정하였다. Figure 6에 나타낸 것처럼 플라즈마 처리로

인해 PU/Leather (Action) 및 Leather (Action)/Leather (Action)의 접착력에서 Leather (Action) /Leather (Action)의 접착력이 많이 향상됨을 알 수 있다.

Figure 7은 Rubber의 접착박리강도를 나타낸 것이다. PU/Rubber간 접착의 경우 플라즈마 전처리 전 초기접착박리강도 0 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강도 0.83 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 1.21 kgf/2.5 cm를 나타내었으나 플라즈마 전처리 후 초기접착박리강도 0.41 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강도 0.92 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 1.41 kgf/2.5 cm로 향상되었으며, Rubber/Rubber간 접착 역시 플라즈마 전처리 전 초기접착박리강도 0.12 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강도 0.45 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 0.74 kgf/2.5 cm에서 플라즈마 전처리 후 초기접착박리강도 0.51 kgf/2.5 cm, 후기접착박리강도 1.32 kgf/2.5 cm, 상태접착박리강도 1.64 kgf/2.5 cm로 향상된 접착박리강도를 볼 수 있었다.

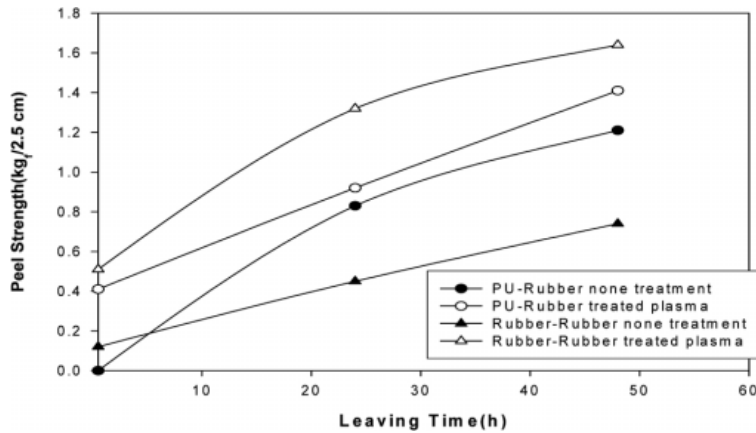


Figure 7. Comparison of peel strength for PU/rubber, rubber/rubber technique with treated plasma at 100 mL/min nitrogen gas flow.

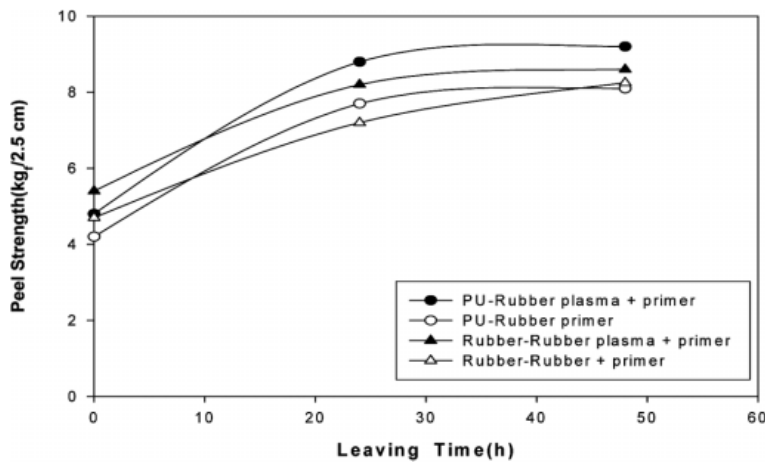


Figure 8. Comparison of peel strength for PU/rubber, rubber/rubber technique with treated plasma at 100 mL/min nitrogen gas flow.

Figure 8은 Rubber 표면에 선처리제를 적용한 후 PU/Rubber 및 Rubber/Rubber 소재의 접착박리강도를 측정하는 것이다. PU의 경우 전보에서 확인할 수 있듯이 선처리제를 사용하지 않고 플라즈마 처리만으로도 표면의 젖음성 향상을 확인할 수 있었기 때문에 선처리제를 사용하지 않았다. Figure 8에서 볼 수 있듯이 소재 표면에 플라즈마 전처리를 하지 않고 선처리제를 사용했을 때의 PU/Rubber 간 상태접착박리강도는 8.1 kgf/2.5 cm를 나타내었으나 플라즈마 전처리 후 선처리제를 적용했을 때 9.2 kgf/2.5 cm를 나타내어 향상된 접착박리강도를 보였다. Rubber/Rubber 소재간 상태접착박리강도 역시 플라즈마 처리 후 선처리제를 적용했을 때 8.25 kgf/2.5 cm에서 8.60 kgf/2.5 cm로 증가된 접착박리강도를 나타내었다. 이러한 결과는 플라즈마 전처리로 인해 표면 유기물이 제거되어 선처리제도포 시 균일하게 도포되어 나타난 결과로 판단된다.

PU foam과 Unwoven의 접착박리강도 비교를 Figure

9에 나타내었다. Unwoven의 경우 타 소재와 다르게 플라즈마 처리를 했을 때 접착박리강도가 감소되는 결과를 보였다. Pu/Unwoven의 경우 플라즈마를 처리하지 않았을 경우 6.89 kgf/2.5 cm의 상태접착박리강도를 나타내었으나, 플라즈마 처리 후 3.41 kgf/2.5 cm의 상태접착박리강도를 나타내어 플라즈마 처리 후 감소된 접착박리강도를 나타내었다. 또한 Unwoven/Unwoven 소재 간 상태접착박리강도의 경우 플라즈마 처리 전 4.70 kgf/2.5 cm였으나 플라즈마 처리 후 2.20 kgf/2.5 cm로 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이 같은 결과는 소재자체 특성으로 Unwoven 소재는 섬유를 직접 짜지 않고 쉬트 상으로 만든 것이기 때문에 플라즈마 전처리 시 에칭 효과로 인해 unwoven 소재를 구성하고 있는 구성성분의 부분적인 절단현상이 발생하여 도포된 접착제가 소재 표면에서 빠르게 흡수되어 나타난 결과이며 플라즈마 전처리가 Unwoven 소재의 접착력 향상에 도움이 되지 않는다는 것을 확인

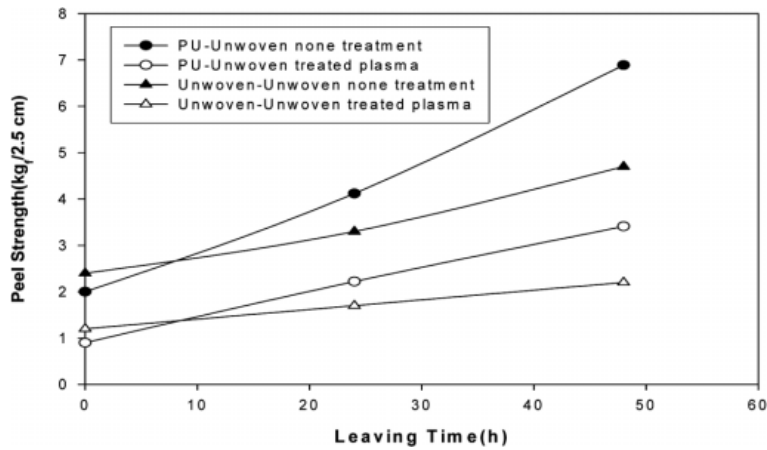


Figure 9. Comparison of peel strength for PU/unwoven, unwoven/unwoven technique with treated plasma at 100 mL/min nitrogen gas flow.

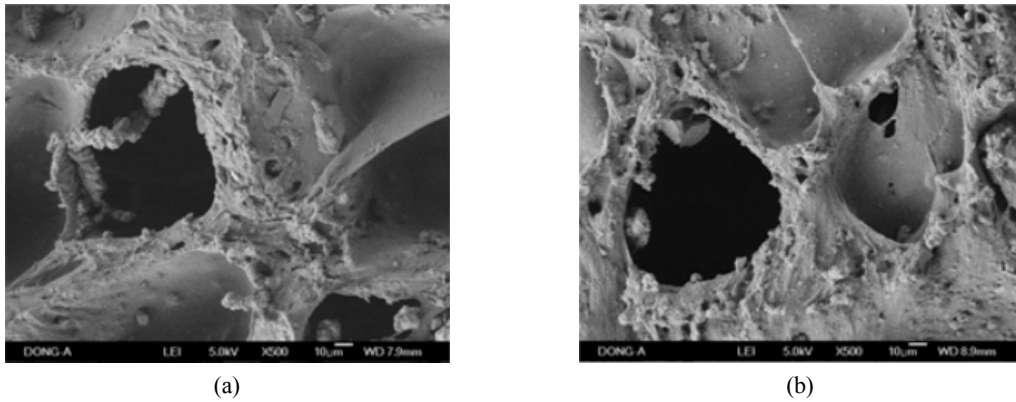


Figure 10. SEM images of EVA foam (a) untreated $\times 500$, (b) treated $\times 500$.

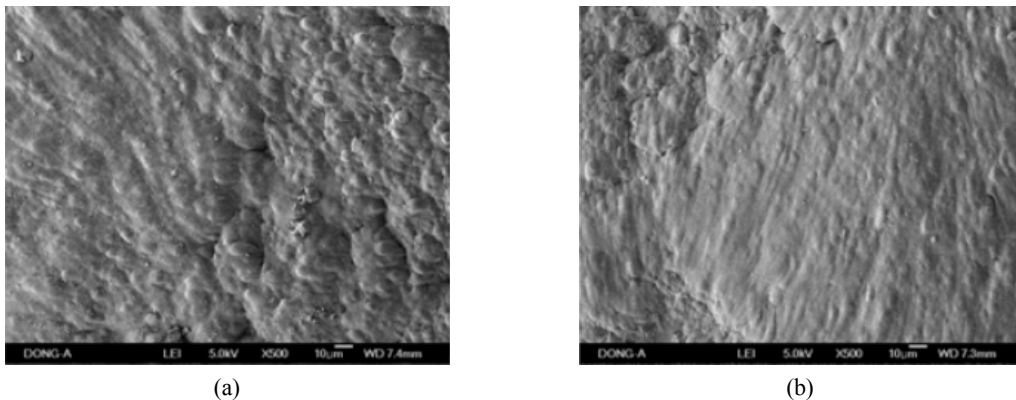


Figure 11. SEM images of Leather (Action) (a) untreated $\times 500$, (b) treated $\times 500$.

할 수 있다.

위 언급한 EVA fom, Rubber, Leather (Action) 및 Unwoven 소재의 플라즈마 처리로 인한 접착박리강도 변화를 보았을 때 Unwoven을 제외하곤 플라즈마 처리로 인해 표면 유기물이 제거되어 향상된 접착박리 강도를 나타내었다.

3.3. SEM에 의한 표면 관찰

플라즈마 처리 전후 표면변화를 SEM 분석을 이용하여 500배 배율로 측정 후 Figures 10~13에 나타내었다. Figure 10은 EVA foam의 처리전후 표면 상태를 나타낸 것으로 Figure 10에서 보듯이 플라즈마 처리로 인해 표면에 구멍이 생기는 약한 물리적 변화가 생긴

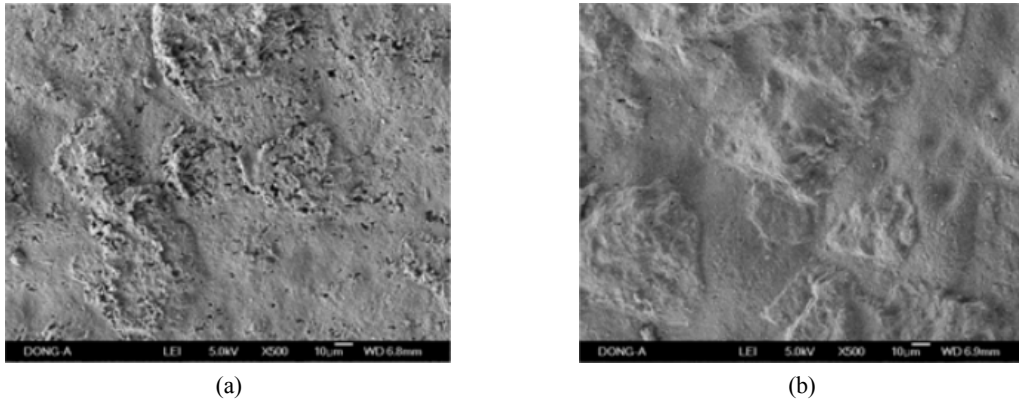


Figure 12. SEM images of rubber (a) untreated $\times 500$, (b) treated $\times 500$.

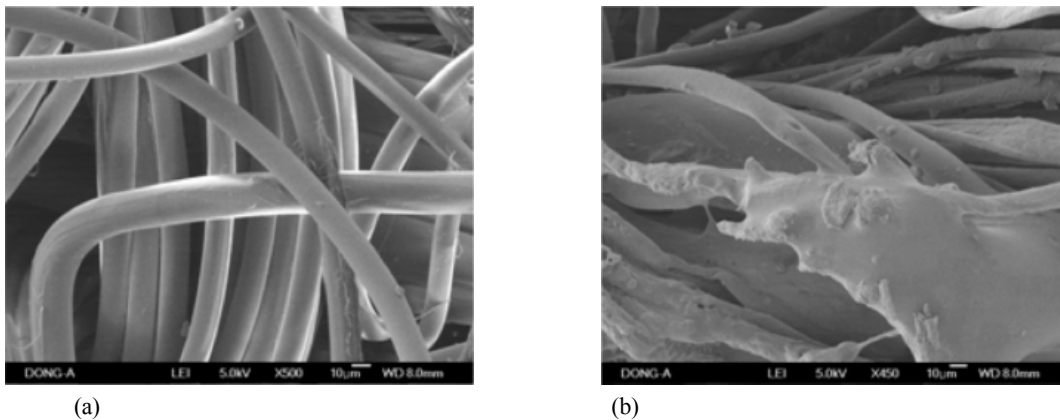


Figure 13. SEM images of unwoven (a) untreated $\times 500$, (b) treated $\times 500$.

것을 볼 수 있고, Figure 11의 Leather와 Figure 12에 나타낸 Rubber는 표면이 모두 매끈하게 되어 표면세척 효과뿐만 아니라 에칭의 효과를 보이고 있다. 이는 소재 표면의 저분자량의 유리물들이 플라즈마 전처리에 의해 산화됨으로써 제거되어 일어나는 현상이다. 그러나 Figure 13의 Unwoven의 경우 플라즈마 처리로 구성 섬유소가 녹아서 엉켜 있는 모습을 확인하였다. 이러한 현상으로 인해 쉬트 상의 Unwoven 소재의 표면 모공이 더욱 넓어져 접착제 도포 후 소재표면으로 더욱 빠르게 흡수되어 접착박리강도 측정값이 감소되는 것이다.

4. 결 론

고분자 산업 소재의 접착력을 향상시키기 위해 대기압식 평판형 플라즈마 반응기로 분위기 기체를 질소로 하고, 유속변화(30~100 mL/min), 반응 처리시간 변화(0~30초)에 따라 EVA foam, Leather (Action), Rubber, Unwoven 소재의 표면을 플라즈마 처리 후 젖음성 평가, PU foam 소재 및 각 소재별 접착박리강도를

측정 및 표면변화를 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EVA foam은 플라즈마 처리로 인해 표면의 물리적 변화가 일어나 접촉각의 감소를 보였으며, 플라즈마 처리 후 PU/EVA 접착이 EVA/EVA 접착박리강도보다 향상된 접착박리강도를 나타내었다.

2) PU/Leather와 Leather/Leather와의 접착박리강도 측정에서 기체유량 100 mL/min, 처리시간 10초에서 이중 Leather/Leather와의 접착력이 플라즈마 처리만으로 접착력이 향상되었다.

3) Rubber의 경우 플라즈마 처리로 인해 표면세척 및 에칭효과로 인해 접촉각의 감소와 접착박리강도의 향상을 확인하였고, 선처리제 적용 시 플라즈마 처리로 인해 선처리제가 균일하게 도장되어 향상된 접착박리강도를 확인하였다.

3) Leather의 경우 플라즈마 처리로 인해 접촉각의 감소를 보이나, 분위기 기류의 유량이 100 mL/min, 처리시간 10초 이상일 때 접촉각이 증가하는 현상을 나타내어, 최적의 기류는 60 mL/min이라는 것을 확인할 수 있었고, 전처리 효과로 인해 접착박리강도의 증가

를 확인할 수 있었다.

4) Unwoven 소재는 전처리 시간이 길어질수록 접촉각의 감소를 나타냈으나 소재가 가지는 표면 특성에 의해 접착박리강도가 감소하는 경향을 보여 플라즈마 처리가 Unwoven 소재의 접착력 향상에 도움이 되지 않는다는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. J. M. Grace and L. J. Gerenser, "Plasma Treatment of Polymers", *J. Dispersion Sci. Tech.*, **24**(3), 305 (2003).
2. C. Y. Hung and C. L. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, **153**, 194 (2002).
3. 하선희, 장유진, 설수덕, *접착 및 계면*, **6**(2), 8 (2005).
4. R. V. Dabhade, D. S. Bodas, and S. A. Gangal, "Plasma-treated polymer as humidity sensing material a feasibility study", *Sens. B-Chemical*, **98**(1), 37 (2004).
5. R. Seebock, H. Esrom, M. Charbonnier, and M. Romand, *Plasmas and Polymers*, **5**, 103 (2000).
6. N. Y. Cui and N. M. D Broun, *Applied Surface Science*, **189**, 31-38 (2002).
7. 심동현, 설수덕, *접착 및 계면*, **8**(3), 1 (2007).