

# 상압 플라즈마 표면처리에 의한 고분자 재질의 표면특성변화

서 승 호, 장 성 환\*, 유 영 은\*, 정 재 동\*\*

세종대학교 대학원, 한국기계연구원\*, 세종대학교 기계공학과\*\*

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

Seung-Ho Seo, Sunghwan Chang\*, Yeong-Eun Yoo\*, Jae Dong Chung\*\*

Department of Mechanical Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

\*Korea Institute of Machinery and Materials, Deajeon 305-343, Korea

\*\*Department of Mechanical Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

(Received January 22, 2010; revision received February 24, 2010)

**ABSTRACT:** Experiment on the surface characteristics of polymer films treated by atmospheric pressure plasma has been conducted. We chose the process parameters as frequency, gas flow, treatment time, and scrutinized the effects of the process parameters on the surface characteristics of polymer materials by measuring the contact angle and examining SEM. As the result, the surface characteristics highly depends on frequency, reaction gas and treatment time. In the case of PC substrate, the contact angle was changed from 83.5° (before plasma treatment) to 30° (after plasma treatment) at 30 kHz, CDA 0.6%, and number of repeat 7. In the case of PET substrate, the contact angle change was found from 59° to 23.5° at 20 kHz, CDA 0.6%, and number of repeat 7. In the case of EVA substrate, it shows from 84° to 44.2° at 30 kHz, CDA 0.6%, and number of repeat 7.

**Key words:** Atmospheric pressure plasma(상압 플라즈마), Contact angle(접촉각)

### 기 호 설 명

CDA : O<sub>2</sub>-21% + N<sub>2</sub> 가스  
C/A : 접촉각  
EVA : Ethylene-vinyl acetate  
PC : Polycarbonate  
PET : Polyester

### 1. 서 론

최근 고분자 재료의 경우 넓은 응용분야가 가능해지는 이유로 고분자 재료의 기능성 부여, 표면개

질, 기능성 박막 제조 등에 플라즈마 표면처리 기술이 적용되어 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 상압 플라즈마를 이용한 고분자 가공법은 종래의 진공 플라즈마와 마찬가지로 물을 사용하지 않는 건식공정으로 환경오염이 적고 에너지 절약형 공정이며 고분자의 기본 물성은 보호하면서 표면에만 물리-화학적 특성화 반응을 일으켜 표면 접착력 향상 및 불순물 제거 등의 효과를 얻을 수 있으며 연속적 표면처리 공정이 가능한 장점이 있다. 지난 수년 사이에 상압 플라즈마 기술의 활용에 대한 필요성이 국내외에서 크게 증대되고 있다. 적용분야도 디스플레이, 반도체 공정의 세정/ashing 공정 외에도 폴리머, 플라스틱, 섬유, 바이오산업, 환경관련 산업 등에 경제성과 기술경쟁력을 갖춘 공정기술의 제시

† Corresponding author

Tel.: +82-2-3408-3776; fax: +82-2-3408-4333

E-mail address: jdchung@sejong.ac.kr

가 가능하여 다양한 산업분야에서 실용화 기술에 적용 될 것으로 예상된다. 산업계에서 많이 사용되고 있는 고분자 재료에 대하여 많은 연구가 진행되고 있는데, Kim et al.<sup>(1)</sup>은 EVA의 표면 관능기는 접착 에너지와 비례하게 증가하고 EVA와 PU 계면의 접착력을 증가시키는 것을 확인 하였고, Lee, et al.<sup>(2)</sup>은 PS에 대하여 압축공기와 산소 가스로 처리한 경우를 비교하여 접착각이 낮아지고 표면 에너지가 증가함을 확인 하였다. Jung et al.<sup>(3)</sup>은 PLA에 대하여 접착각과 표면자유에너지를 이용하여 공정 변수를 최적화 하는 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 상압 플라즈마를 발생시켜 플라즈마 발생 공정 조건에 의한 고분자 재료의 친수성 표면 변화를 관찰하는 것으로, 고분자 재료는 PC, PET, EVA을 사용하였으며 상압 플라즈마 발생 장치의 공정변수인 출력 주파수, CDA 유량, 반복회수(처리시간)를 변화 시켰다. 고분자 재료의 표면 개질 변화를 관찰하기 위해 Sessile drop 방법에 의해 접착각을 측정하였다. 또한 각각의 재료에 대하여 접착각이 최소가 되는 공정조건에서 시간에 따른 시효성을 조사 하였으며 SEM에 의해 표면 변화를 관찰 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 시편 준비

실험 시편을 준비하기 위하여 3종의 고분자 재질(PC, PET, EVA)을 4cm×5cm의 크기로 잘라 세정제를 이용하여 세정 후 초음파 세척기 및 초순수 물을 이용하여 5분간 세척하였다.

2.2 실험장치

Fig. 1은 상압 플라즈마 발생 장치의 외형도 이다. 플라즈마 발생 장비의 구성은 Table 1에 제시하였다. 상압에서 고전압을 이용하여 플라즈마를 발생시키는 Electrode, Electrode에 고전압을 인가하여 플라즈마를 유도 시키는 Power supply, N<sub>2</sub> 및 CDA 가스의 공급 및 유량을 제어 할 수 있는 Ball flower meter, 시편의 진행 및 반송 그리고 속도 조절이 가능하게 하는 유/공압 실린더 및 펌프 System 등으로 구성 되어져 있다.

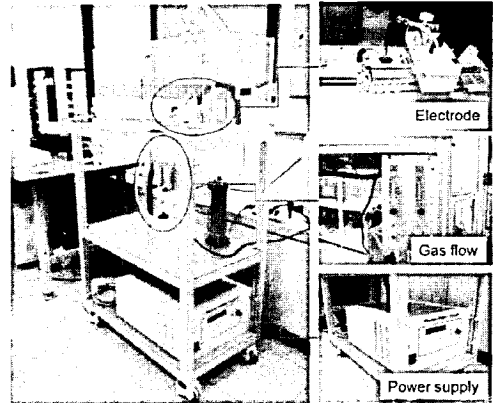


Fig. 1 Atmospheric pressure plasma units.

2.3 접착각 측정

플라즈마 처리된 고분자 재료의 표면 특성 변화를 확인하기 위해 접착각을 측정하였다. 표면처리의 결과로서 접착력 증가 정도가 연구의 대상이므로 플라즈마 처리로 인한 친수성 표면으로의 특성 변화에 관심을 두었다. Fig. 2에서와 같이, 측정 장치는 물방울의 이미지를 얻기 위한 Digital camera (Nikon D60)와 접사용 렌즈, 시편을 상·하로 움직일 수 있는 Jig와 광원으로 구성되어 있다. 그리고 물방울이 수평을 유지 할 수 있도록 Optical table 위에 설치하였다.

접착각 측정은 Sessile drop 방법을 이용하였다. Micropipette을 사용하여 5 μl의 초순수 물을 떨어뜨린 후, CAD 프로그램을 이용하여 접착각을 측정하였다. 신뢰성 있는 접착각 데이터를 취득하기 위해 1개의 플라즈마 처리된 시편 임의의 위치 3곳에

Table 1 Units of AP plasma

No.		Function and Specification
1	Electrode	Origin of plasma
2	Power supply	Input : 3Ø, 60 Hz Output : 6.5 kV_max, 30 kHz Capacity : 2 kw
3	Gas delivery	Flow rate control of N <sub>2</sub> , CDA
4	Exhaust	Exhaust of ozone (upper and lower)
5	Controlling	Control of gas and power

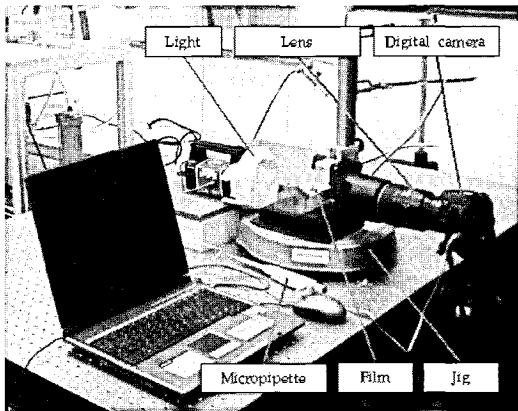


Fig. 2 Measurement of contact angle.

물방울을 떨어뜨려 한 개의 물방울에서 2개의 접촉각을 측정하여 총 6개의 데이터를 얻은 후 최대/최소값을 제외한 값의 평균값으로 결정하였다. 이렇게 얻어진 접촉각을 접촉각 측정기(KRUSS DE/DSA100 DROP SHAPE ANALYZER)와 비교하여 측정의 신뢰성을 확인하였다.

2.4 실험조건 및 공정 변수

고분자 표면 개질에 관련이 있는 요소는 Film의 재료, 플라즈마 발생 출력(Power), 반응 가스의 유량, 처리 시간으로 요약 할 수 있다. 이 요소에 대한 변화 가능한 공정 변수 중 표면 개질 변화에 가장 민감한 4종의 요소를 결정하였다. 그리고 그 값을 변화하며 실험하여 공정 변수에 대한 접촉각의 변화를 관찰하였다. Table 2와 같이, 출력에 관련된 요소는 출력 주파수, 가스 유량에 관련된 요소는 CDA의 N<sub>2</sub> 가스 대비 함량, 처리시간에 관련된 요소는 처리 회수의 반복하며 표면 특성 변화를 관찰하였다. 이런 공정 변수를 3종의 고분자 재료에 대하여 실험하여 고분자 재료에 의한 변화를 관찰 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Polycarbonate(PC)

공정 변수 특성을 PC에 대하여 조사한 결과 주파수 30kHz, CDA 0.6%, 반복회수 7회를 적용 하였을 때가 가장 표면 개질 효과가 우수 하였다. Fig. 3은

Table 2 Experiment condition and Variable

	Parameter	Value	Unit	Remark
Condition	Voltage	6.5	kV	Power
	Duty	50	%	Power
	N <sub>2</sub> gas	50	l/min	Flow
	Cylinder speed	20	mm/s	Time
	Electrode-film gap	3	mm	-
Variable	Frequency	20(1.3) 25(1.7) 30(1.9)	kHz(W)	Power
	CDA	0.2(1) 0.4(2) 0.6(3)	% (cc/min)	Flow
	number of repeat	1(2.5) 3(7.5) 5(12.5) 7(17.5)	(s)	Time
	Substrate	PC, PET, EVA	-	Material

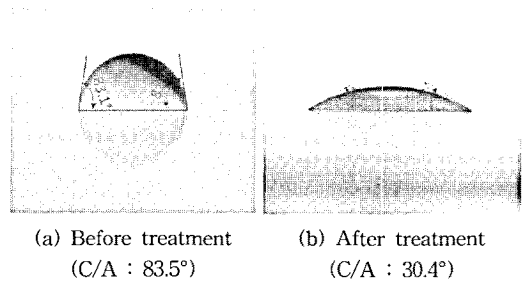


Fig. 3 Change of contact angle(PC).

PC Substrate 에서의 상압 플라즈마 처리 전 후의 물방울 형태를 보여준다. 접촉각은 플라즈마 처리 전 83.5°에서 플라즈마 처리 후 30.4°까지 변화 하였다.

반복회수(처리시간)가 증가할수록 접촉각은 감소하며, 특히 주파수 20 kHz에서는 반복회수에 따라 CDA 함량 0.4%와 0.6%의 경향이 유사하게 감소하고, 25 kHz에서는 CDA 함량에 관계없이 매우 유사한 경향과 접촉각을 갖는다. 30 kHz에서는 CDA 함량 0.2%와 0.4%의 경향이 유사한 결과를 얻었다. 가장 큰 변화는 20 kHz 주파수 출력, CDA 0.4%, 0.6%, 반복회수 7 회 조건에서 접촉각 변화가 약 21° 정도였다.

CDA 함량이 증가할수록 접촉각은 감소했다. 주

파수 20 kHz에서 반복회수 5회, 7회에서 접촉각의 변화가 11° 정도 있었지만 나머지 공정 조건에서는 접촉각의 변화가 크지 않았다. 특히, 25 kHz에서는 CDA 함량에 따른 변화가 거의 없었다.

출력 주파수가 증가할수록 접촉각은 감소했다. CDA 0.2%인 경우 및 반복 회수 1회, 3회인 경우는 출력 주파수가 커질수록 접촉각은 작아지지만, 나머지의 경우 출력 주파수 25 kHz에서는 출력 주파수 20 kHz와 비교하여 오히려 접촉각이 커지는 경향을 얻었다.

접촉각 변화에 큰 영향을 미치는 공정 변수는 특정 조건에서, 반복회수이다. 그러나 전체적인 변화량의 평균값은 반복회수에 의한 변화는 12°, CDA 함량에 의한 변화는 4.6°, 출력 주파수에 의한 변화는 14.1°로서 일반적으로 반복 회수 Fig. 4(a)와 출력 주파수 Fig. 4(b)의 변화가 공정에 가장 큰 영향

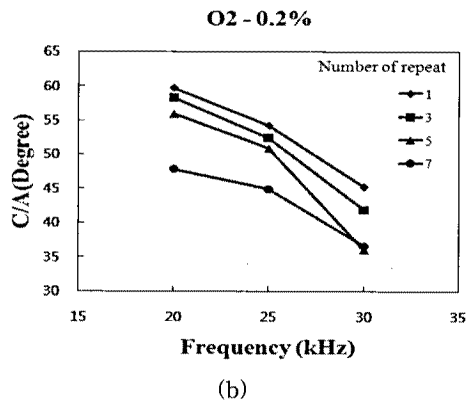
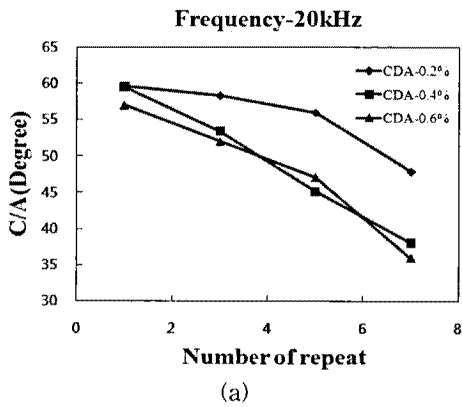


Fig. 4 Effect of (a) number of repeat and (b) frequency, on the contact angle for the case of PC substrate.

을 미치는 것을 알 수 있다.

### 3.2 Polyester(PET)

공정 변수 특성을 PET에 대하여 조사한 결과, 출력 주파수 20 kHz, CDA 0.6%, 반복회수 7회 적용했을 때와 출력 주파수 30 kHz, CDA 0.6%, 반복회수 7회를 적용 하였을 때가 유사하게 표면 개질 효과가 우수한 것을 알 수 있었다. 전자의 조건에서의 접촉각이 플라즈마 처리 전 59.3°에서 플라즈마 처리 후 23.5°까지 변화 하였다.

반복회수가 증가할수록 접촉각은 선형적으로 감소하는데 변화의 폭은 적은 편이고 변화량이 가장

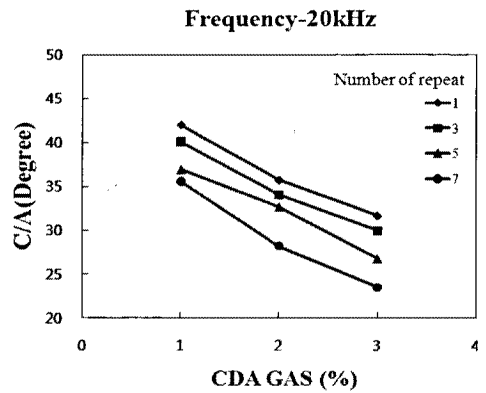


Fig. 5 Effect of (a) number of repeat and (b) frequency, on the contact angle for the case of PET substrate.

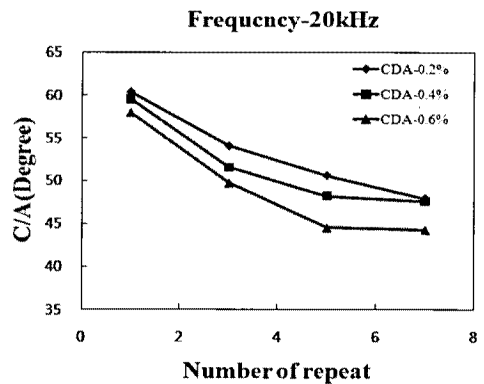


Fig. 6 Effect of (a) number of repeat and (b) frequency, on the contact angle for the case of EVA substrate.

큰 조건은 출력 주파수 20 kHz, CDA 0.6% 함량이며 접촉각 변화량은 약 8° 정도이다. CDA 함량이 증가할수록 접촉각이 매우 일정하게 감소하며, 가장 큰 변화량의 조건은 출력 주파수 20 kHz, 반복회수 7회에서 약 12° 정도이다. 출력 주파수가 증가할수록 접촉각이 일정하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 가장 큰 변화량의 조건은 CDA 함량 0.2%, 반복회수 3회에서 약 7° 정도이다. 접촉각 변화량의 평균값은 반복회수에 의한 변화는 5.9°, CDA 함량의 변화는 7.2°, 출력 주파수의 변화는 3.9°로서 일반적으로 CDA 함량의 변화 Fig. 5가 공정에 가장 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

### 3.3. Ethylene-vinyl acetate(EVA)

공정 변수 특성을 EVA에 대하여 조사한 결과 출력 주파수 30 kHz, CDA 0.6%, 반복회수 7회 적용하였을 때 표면 개질 효과가 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 이 조건에서 플라즈마 처리 전의 접촉각이 84°에서 플라즈마 노출 후 44.2°까지 변화하였다.

20 kHz, CDA 0.6% 함량의 조건에서 반복회수에 따라 접촉각의 변화가 13.7° 정도 있고 나머지 공정 조건에서는 서로 다른 공정이지만 접촉각은 유사한 값을 가지며 그 변화량도 크지 않았다. CDA 함량 변화에 따른 접촉각의 변화는 거의 없으며 모든 출력 주파수 대역에서, 반복회수 5회와 7회는 접촉각이 매우 유사하였다. 출력 주파수에 따른 접촉각의 변화는 CDA 함량 변화에 따른 변화와 유사하게 접촉각의 변화가 거의 없으며 모든 출력 주파수 대역에서, 반복회수 5회와 7회는 접촉각의 값이 매우 유사하였다. 접촉각 변화에 큰 영향을 미치는 공정 변수는 특정 조건에서 반복회수이다. 그리고 변화량의 평균값은 반복회수에 의한 변화는 10.3°, CDA 함량의 변화는 2.6°, 출력 주파수의 변화는 3.3°로서 일반적으로 반복회수의 변화 Fig. 6가 공정에 가장 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

### 3.4 시간에 따른 접촉각의 변화

플라즈마 처리에 의한 친수성 표면특성의 발달은 표면에서 고분자의 연결고리가 플라즈마 처리에 의해 절단되어 불안정한 상태의 고리가 형성된 후 불안정한 상태의 고분자들이 반응성 기체인 산소와 반응하여 친수성 작용기가 형성된다는 사실로 설명

된다. 이러한 고분자의 친수성은 시간이 지남에 따라 감소하는 것으로 알려져 있다. 이는 고분자 고리의 자유로운 유동성이나 처리된 고분자 표면에 다른 원자의 흡착에 기인한다. Fig. 7 (a)은 고분자 재료를 접촉각이 가장 낮게 나온 공정 조건으로 플라즈마에 노출 시킨 후 공기 중에 노출시켜 접촉각의 변화 추세를 관찰한 결과이다. 플라즈마 처리 후 PC substrate의 접촉각은 35.5°, PET substrate의 접촉각은 26.9°, EVA substrate의 접촉각은 47.5°로 측정되었으며, 이는 플라즈마 처리 전 접촉각인 83.5°(PC), 59.3°(PET), 84°(EVA)의 각각 42%, 45%, 57% 수준이다. 그리고 시간이 지남에 따라 2시간 후에는 43.6°(PC), 31.3°(PET), 54.8°(EVA)로 증가하였고, 10시간 후에는 59°(PC), 55.9°(PET), 74.3°(EVA)로 증가하여 처리 전 접촉각의 71%(PC), 94%(PET),

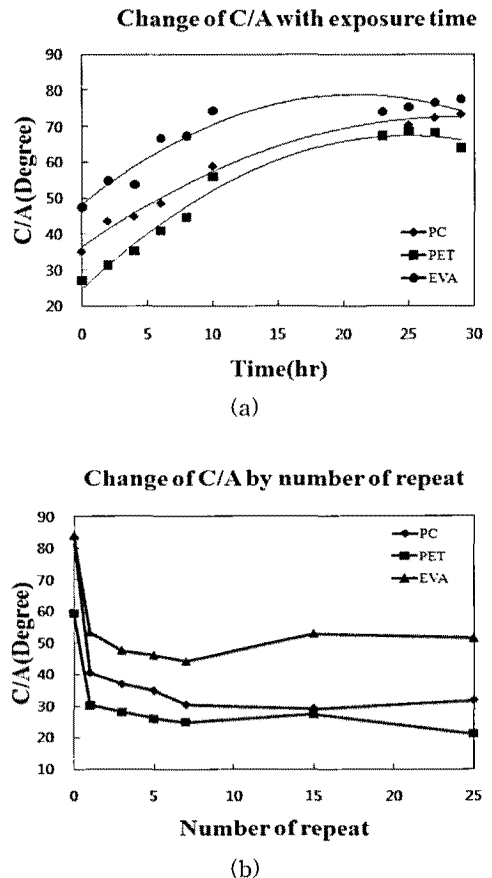


Fig. 7 Change of contact angle of polymer materials according to (a) exposure time and (b) maximum number of repeat.

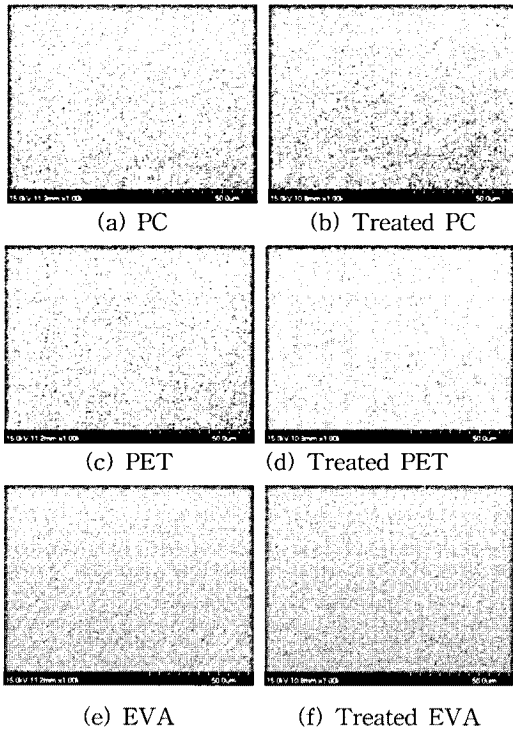


Fig. 8 Etching effect of AP plasma.

88%(EVA)까지 회복하였다. 증가율은 10시간 후 접촉각을 기준으로 PET가 2.9°/hr로 가장 빨랐으며 EVA는 2.7°/hr, PC가 2.4°/hr이다.

Fig. 7(b)은 접촉각의 변화가 가장 큰 조건인 출력 주파수 30 kHz, CDA 0.6%인 경우 플라즈마 처리시간을 변화하였을 때(최대 반복회수 25회) 고분자 재질별 접촉각의 변화를 보여준다. 이 결과로부터 3.1절-3.3절에서 수행한 재질별 플라즈마 처리시간(반복회수 7회)은 충분한 정도로 평가된다. 주의할만한 결과로는 EVA 재질은 플라즈마 처리 초기에는 접촉각이 감소하다가, 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라 접촉각이 약간(~5°) 증가하는 것이 관찰된다. 반복실험에서도 동일한 거동을 보였으며, 이는 플라즈마 방전 시 플라즈마 처리로 인해 제거되어진 유기물이 외부로 원활히 방출되지 못하고 다시 소재 표면으로 흡착되어 나타난 결과로 보인다.

### 3.5 표면의 변화

Fig. 8은 3종의 고분자 시편의 상압 플라즈마 처리 전·후의 표면 상태를 나타내는 SEM(Hitachi,

S-4700) 사진이다. PC 재질은 표면의 변화가 크지 않지만 PET, EVA의 표면은 플라즈마에 의한 표면 변화가 뚜렷이 관찰되고 있다. 플라즈마 처리에 의해 고분자 표면에서의 탄소와 화학반응하여 탄소가 etching된다. 이런 고분자 표면에서의 cleaning 및 etching 효과는 탄소의 분율이 감소하고 산소의 분율을 증가시켜 친수성 표면 특성 관능기를 발달시키는 것으로 사료된다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 상압 플라즈마를 이용하여 고분자 필름류(PC, PET, EVA)에 대한 표면 특성변화를 조사하였다. 플라즈마 발생 시 공정 변수인 주파수, 가스 유량, 처리시간에 따른 표면 특성 변화를 관찰하였고, 공기 중에서 노출 후 시간에 따른 표면 특성 변화를 관찰 하였다. 실험결과 일반적으로 고주파수, 대량의 반응가스, 처리 시간이 길수록 모든 재질에서 표면개질 효과가 크게 있었다.

- (1) PC 재질의 경우 플라즈마 처리 공정조건 30 kHz, CDA 0.6% 함량, 반복회수 7회에서 접촉각이 플라즈마 처리 전 83.5°에서 플라즈마 처리 후 30.4°로 53.1°의 변화량을 확인하였고, 영향이 가장 큰 공정 조건은 특정 조건에서는 반복회수였으나 전체적으로 반복회수와 출력 주파수의 변화가 표면 개질에 영향이 많이 미치는 것을 확인하였다.
- (2) PET 재질의 경우 플라즈마 처리 공정조건 20 kHz, CDA 0.6% 함량, 반복회수 7회에서 접촉각이 플라즈마 처리 전 59°에서 플라즈마 처리 후 23.5°로 35.5°의 변화량을 확인하였고, 주어진 조건에서 표면 개질에 영향이 가장 큰 공정 조건은 CDA 함량의 변화이다.
- (3) EVA 재질의 경우 플라즈마 처리 공정 조건 30 kHz, CDA 0.6% 함량, 반복회수 7회에서 접촉각이 플라즈마 처리 전 84°에서 플라즈마 처리 후 44.2°로 39.8°의 변화량을 확인하였고, 주어진 조건에서 표면 개질에 영향이 가장 큰 공정 조건은 반복회수(처리시간)의 변화이다.
- (4) 플라즈마 처리 후 고분자 재료의 시간에 따른 친수성 변화는 2시간 후는 PC 재질은 43.6°, PET 재질은 31.3°, EVA 재질은 54.8°로 증가하였고 플라즈마 처리 전 접촉각의 52%, 53%,

65% 까지 회복하였으며, 10시간 후에는 PC 재질은 59°, PET 재질은 55.9°, EVA 재질은 74.3°로 증가하여 처리 전 접촉각의 71%, 94%, 88% 까지 회복하였다.

### 후 기

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

### 참고문헌

1. 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, pp.3-11.
2. Lee, J. S., Shin, H. S., Seok, J. W., Jang, G. W. and Beag, Y. H., 2009, *Surface modification of polystyrene by atmospheric pressure plasma*, *Journal of the Korean Vacuum Society*, Vol. 18, pp. 1-8.
3. Jung, J. S., Liu, X. and Choi, H. S., 2009, *Surface characteristics of PLA(Polylactic acid) film treated by atmospheric pressure plasma*, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 47, pp. 59-64.
4. Shim, D. H. and Seoul, S. D., 2007, *Adhesion enhancement of polymer material using atmospheric plasma*, *Journal of Adhesion and Interface*, Vol. 8, pp. 23-31.
5. Choi, M. J., Kim, D. H. and Kim, G. N., 2008, *Studies on the surface changes and adhesion of EVA foam by plasma treatment*, *Journal of Adhesion and Interface*, Vol. 9, pp. 9-15.
6. Jang, J. H., Kim, P. G., Kim, S. J. Wang, Z. J., Park, J. M. and Yoon, D. J., 2008, *Self-sensing and interfacial property of carbon nanofiber/epoxy composites with different aspect ratios*, *Journal of Adhesion and Interface*, Vol. 9, pp. 3-8.