Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 31, No. 3, pp. 156-159 March 2018
DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.3.156
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

유도결합플라즈마 표면 처리 및 SnO_2 증착에 따른 폴리카보네이트 특성 연구

엄태영[1], 최동혁[2], 손동일[2], 엄태용[2], 김대일[1,a]
[1] 울산대학교 첨단소재공학부
[2] 동국실업주식회사

Influence of Inductive Coupled Plasma Treatment and SnO_2 Deposition on the Properties of Polycarbonate

Tae-Young Eom[1], Dong-Hyuk Choi[2], Dong-Il Son[2], Tae-Yong Eom[2], and Daeil Kim[1,a]
[1] School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea
[2] Dongkook Ind. Co., Ltd. Ulsan 44252, Korea

(Received November 28, 2017; Revised January 4, 2018; Accepted January 9, 2018)

Abstract: Inductively coupled plasma (ICP) treatment with argon and a mixture of argon and oxygen gases has been used to modify the surface of polycarbonate (PC) substrates. The results showed that the surface contact angle was inversely proportional to the plasma discharge power and that the mixed-gas plasma (gas flow 10:10 sccm, discharge power 60 W) decreased the surface contact angle as low as 18.3°, indicating a large increase in the surface hydrophilicity. In addition, SnO_2 thin films deposited on the PC substrate effectively enhanced the ICP plasma treatment, and could also enhance the usefulness of PC in the inner parts of automobiles.

Keywords: Polycarbonate, Plasma treatment, Contact angle, SnO_2, Magnetron sputtering

1. 서 론

다양한 고분자 재료 중, 폴리카보네이트(polycarbonate, PC)는 우수한 내충격성과 경량성, 광학적 투명성 등으로 플라스틱 용기 및 자동차 전조등 외에도 기타 차량용 내장부품 재료로 활용성이 우수하지만, 낮은 내스크래치성 그리고 자외선에 의한 열화 특성이 차량용 폴리카보네이트의 사용에 대한 제한요소가 되고 있다 [1,2]. 이러한 폴리카보네이트와 같은 고분자재료의 기계적·광학적 특성 개선을 위하여 고밀도 플라즈마 (high density plasma) 표면 처리 [3], 전자-빔 조사 (electron beam irradiation) [4] 및 물리적 기상 증착(physical vapor deposition)을 이용한 건식도금 [5] 및 표면 개질 기술에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. 앞서 언급된 표면 개질 기술 중, 특히 저온 플라즈마 표면 처리는 고분자 폴리카보네이트 모재의 기본물성은 유지하며 표면의 구조적·화학적 특성을 개선하는 친환경 표면 개질 기술로서, 피처리물의 열 변형 없이 저온조건에서도 안정성과 완성도가 높은 표면 처리가 가능한 장점이 있다 [1,2].

따라서 본 연구에서는 고밀도 유도결합형 플라즈마 (inductive coupled plasma, ICP) 발생 장치에 산소 (oxygen)와 아르곤(argon) 혼합기체를 이용하여 폴리카보네이트 표면을 상온 플라즈마 처리하고, 접촉각 (contact angle) 측정을 통하여 효율적인 가스 혼합비

a. Corresponding author; dkim84@ulsan.ac.kr

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

율 및 방전전력(discharge power)을 선정하였다. 또한 플라즈마 표면 처리된 폴리카보네이트 기판에 SnO_2 박막 [6]을 증착하여 가시광 투과도는 유지하며, 자외선 노출에 따른 폴리카보네이트 기판의 열화현상 최소화에 기여하는 방안을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 1 mm 두께의 폴리카보네이트 기판을 3×3 cm^2의 크기로 절단한 다음 이소프로판올과 증류수를 사용하여 초음파세척기로 5분간 세척하고 질소가스로 건조하였다. 고밀도 플라즈마 발생은 외경 80 mm, 길이 200 mm의 원통 석영관에 코일을 감아 13.56 MHz의 라디오 주파수(radio frequency, RF)를 인가하는 유도결합형 플라즈마 방식을 사용하였다. 플라즈마 방전기체로는 아르곤과 산소를 사용하였고, 공정압력은 사전실험을 통하여 1×10^{-2} Torr로 고정하고 방전전력은 30, 60, 90 W 범위에서 변경시키며 실험하였다. 기체유량(gas flow rate) 및 방전 전력 조건은 표 1에 나타내었다.

플라즈마 표면 처리 후에 방전전력 및 아르곤 산소 혼합기체의 유량에 따른 폴리카보네이트 기판의 친수성 변화는 상대습도(60%) 및 실온(20℃)조건에서 접촉각측정기(Phoenix-300)를 이용하여 측정하였다.

플라즈마 표면 개질된 기판의 자외선 노출에 따른 열화 특성을 최소화하기 위하여 라디오파 마그네트론 스퍼터(radio frequency magnetron sputter)를 이용하여 SnO_2 박막을 증착하고 두께 변화에 따른 자외선 반사율(측정파장 300~400 nm)과 가시광 투과율(측정파장 380~780 nm) 변화를 자외선-가시광 분광기[Cary 100 Cone, 한국기초과학지원연구원(KBSI), 대구센터]를 이용하여 측정하였다. 표 2에 SnO_2 스퍼터링 타겟 및 증착 조건을 나타내었다.

Table 1. Argon and oxygen gas plasma treatment parameters.

Plasma treatment parameters	
Base pressure	7.0×10^{-7} Torr
Deposition pressure	1.0×10^{-2} Torr
ICP power	30, 60, 90 W
Treatment time	5 minutes
Substrate temperature	Room temperature
Argon/Oxygen gas flow rate	20:0, 15:5, 10:10, 5:15 sccm

Table 2. SnO_2 deposition parameters by RF magnetron sputtering.

SnO_2 deposition parameters	
Base pressure	7.0×10^{-7} Torr
Deposition pressure	1.0×10^{-3} Torr
RF Power	2.5 W/cm²
Target	SnO_2 (Purity 99.99%, 3 inch)
Substrate temperature	Room temperature
Argon/Oxygen flow rate	10/10 sccm
Film thickness	100, 150 nm

3. 결과 및 고찰

그림 1에 유도결합 플라즈마 방전전력에 따른 폴리카보네이트 기판의 표면접촉각 변화를 나타내었다. 플라즈마 방전기체로는 단일 아르곤 가스를 사용하였고, 방전전력을 30, 60, 90 W까지 증가시키며 플라즈마 처리를 실시하였다. 가스유량 및 공정압력은 각각 20 sccm과 1×10^{-2} Torr를 유지하였다. 플라즈마 표면 처리 이전에 폴리카보네이트 기판의 표면접촉각은 71.0°의 높은 소수성을 나타내었지만, 방전전력이 증가함에 따라 표면접촉각이 감소하여 30 W에서는 52.6°, 60 W에서는 39.1°, 90 W 조건에서 최소 표면접촉각 38.9°가 측정되었다.

그림 1의 결과와 같이 아르곤 플라즈마 방전전력이 증가할수록 기판표면의 친수성기 생성이 향상됨을 알 수 있었으며, 60 W 이상의 방전전력[그림 1(d) 90 W]에서 접촉각의 큰 변화가 측정되지 않아서, 방전전력을 60 W로 고정하고 아르곤과 산소의 혼합조건에 따른 표면접촉각의 변화를 측정하고 그림 2에 나타내었다. 공정압력 및 처리시간은 동일하게 유지하였으며 아르곤과 산소의 혼합율(20:0, 15:5, 10:10, 5:15 sccm)을 달리하였다.

그림 2에서 단일 아르곤 플라즈마 표면 처리 이후의 표면접촉각 39.1°에서 산소와 아르곤 혼합기체 플라즈마 처리 후, 접촉각은 26.1°와 18.3°로 감소함을 알 수 있었다. 산소와 아르곤 10:10 sccm 혼합율 조건에서 가장 낮은 접촉각이 측정되었고, 산소와 아르곤 5:15 sccm 혼합율 조건에서는 표면접촉각이 오히려 증가하여 단일 아르곤 플라즈마 표면 처리와 유사한 접촉각 결과를 보였다. 그림 2(c)와 같이 아르곤과 산소 혼합기체 사용에 의한 표면접촉각 감소는 플라즈마 처리에 의하여 불안정해진 기판 표면의 고분자들이 산소가스와 반응하여 형성된 친수성 작용기에 의한 것이며, 그림 2(d)의 표면접촉각 증가 현상은 아르곤의 양이 감

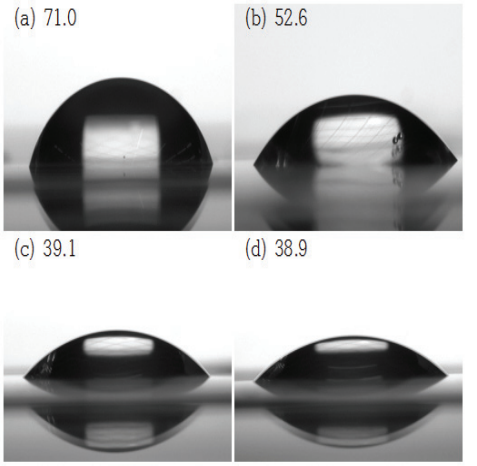

Fig. 1. The contact angle of argon plasma treated polycarbonate substrate at different RF power condition. (a) Before plasma treatment, (b) 30 W, (c) 60 W, and (d) 90 W (Argon gas flow rate: 20 sccm).

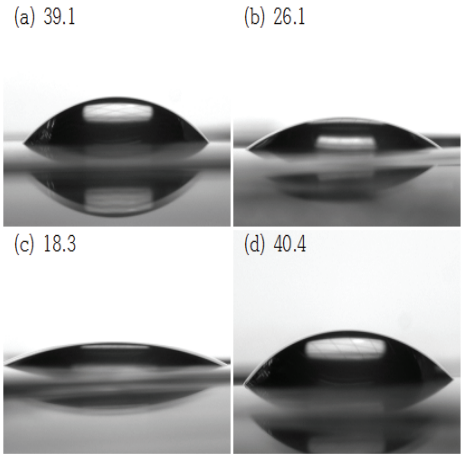

Fig. 2. The contact angle of plasma treated polycarbonate substrate at different argon and oxygen gas flow rate. (a) 20:0, (b) 15:5, (c) 10:10, and (d) 15:5 (RF power condition; 60 W).

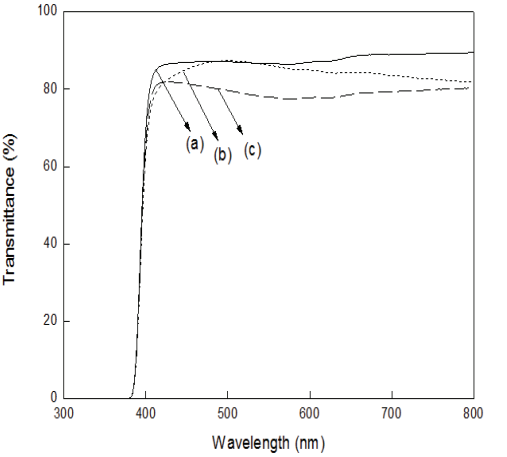

Fig. 3. The visible transmittance of Sn_{O2} thin film deposited polycarbonate (PC) substrate. (a) Bare PC substrate, (b) 100 nm thick SnO_2 film, and (c) 150 nm thick SnO_2 film.

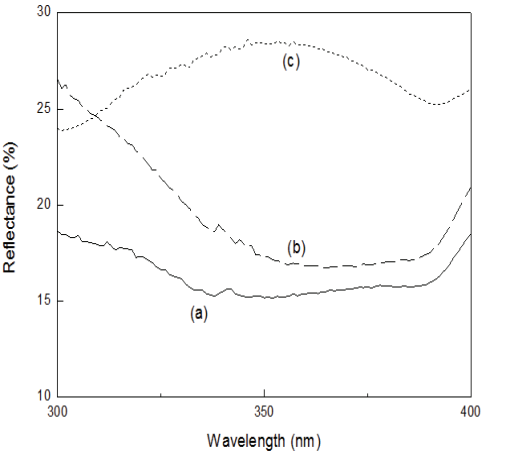

Fig. 4. The ultraviolet reflectance of SnO_2 thin film deposited polycarbonate (PC) substrate. (a) Bare PC substrate, (b) 100 nm thick SnO_2 film, and (c) 150 nm thick SnO_2 film.

소됨에 따라서 아르곤이온(Ar^+)의 충돌에 의한 기판의 고분자 연결고리 절단이 감소되어 상대적으로 적은 친수성기가 형성되었기 때문에 접촉각이 증가된 것으로 사료된다 [2,3]. 따라서 앞서 보고된 C. W. Cheong의 고분자 기판의 친수성 제고에 따른 금속박막의 접착력 증가 현상 연구 [7]와 그림 2에서 확인된 산소와 아르곤 10:10 sccm 혼합기체 플라즈마 표면 처리 조건이 조합되면 보다 개선된 폴리카보네이트 기판과 금속박막과의 접착력 제고 조건이 유도될 것으로 사료된다.

그림 3과 4에 혼합기체 플라즈마(산소:아르곤 = 10:10 sccm, 방전파워 60 W) 처리된 폴리카보네이트 기판과 SnO_2 박막 증착된 폴리카보네이트 기판이 갖는 가시광 투과도(그림 3)와 자외선 반사율(그림 4)을 나타내었다. 폴리카보네이트 기판의 평균 가시광 투과도는 88.68%이었으며, SnO_2 박막의 두께가 증가함에 따라 SnO_2 100, 150 nm 박막의 가시광 투과도는 감소하여 각각 83.49%와 79.19%인 것으로 분석되었다.

반면에 SnO_2 박막의 자외선 반사율은 그림 4와 같이 두께 증가에 따라 비례하며 제고되었다. 폴리카보네이트

기판의 자외선 평균 반사율은 16.3%이었으나. SnO_2 박막의 두께가 증가함에 따라서 자외선 평균 반사율 또한 증가하여, SnO_2 100, 150 nm 박막의 자외선 반사율은 각각 19.49%, 26.74%로 향상되었다.

4. 결 론

1) 아르곤 플라즈마 방전전력(30~60 W)의 증가는 폴리카보네이트 표면접촉각의 전반적인 감소를 가져왔으나, 방전전력의 지속적인 증가(90 W)시 접촉각 변화에 대한 영향력은 감소함을 알 수 있었다.
2) 산소와 아르곤의 혼합기체 분위기(10:10 sccm)에서 플라즈마 처리에 따른 표면접촉각은 효과적으로 감소하였으나, 산소 대비 아르곤의 혼합비율이 감소할 경우(5:15 sccm)에는 표면접촉각이 오히려 증가하여 플라즈마 방전기체의 혼합비율이 극성 작용기 생성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.
3) SnO_2 박막의 두께 증가에 따라서 폴리카보네이트의 자외선 반사율 또한 16.3%에서 26.74%로 제고되었다.

이상의 연구결과를 통하여 산소와 아르곤 혼합기체 플라즈마 표면 처리 및 SnO_2 증착을 통하여 폴리카보네이트의 가시광 투과도를 유지하며, 표면친수성을 강화하고 자외선 노출에 따른 열화를 최소화시킴으로 폴리카보네이트의 자동차 내장재로서의 활용성을 높일 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업 육성사업(R0004677, 수지역류 가스인젝션 기술 및 이를 이용한 차량용 어시스트 핸들 다품 생산기술 및 부품 개발)으로 수행된 연구결과입니다.

REFERENCES

[1] D. S. Won and W. G. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 355 (2010).
[2] D. S. Won, T. K. Kim, and W. G. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 98 (2010).
[3] H. C. Chae and J. W. Hong, *Korean J. Met. Mater.*, **50**, 545 (2012). [DOI: https://doi.org/10.3365/kjmm.2012.50.7.545]
[4] H. W. Park and I. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **308**, 311 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.163]
[5] C. G. Kuo, C. Y. Hsu, S. S. Wang, and D. C. Wen, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 6952 (2012). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.142]
[6] Y. H. Song, H. J. Moon, and D. Kim, *J. Kor. Soc. Heat Treat.*, **29**, 109 (2016). [DOI: https://doi.org/10.12656/jksht.2016.29.3.109]
[7] D. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 704 (2010). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.038]
[8] C. W. Jeong, Y. J. Sung, S. Y. Lim, G. W. Shin, C. H. Shin, S. K. Kim, J. H. Kim, Y. Z. You, and D. I. Kim, *J. Kor. Soc. Heat Treat.*, **23**, 17 (2010).