

논문 21-5-16

## 저온프로세스를 이용한 고분자필름의 플라즈마 표면처리

### Plasma Surface Treatment of the Polymeric Film with Low Temperature Process

조 옥<sup>1</sup>, 양성채<sup>1,a</sup>

(Wook Cho<sup>1</sup> and Sung-Chae Yang<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

The plasma processing is applied to many industrial fields as thin film deposition or surface treatment technique. In this study, we investigated large-area uniformed surface treatment of PET film at low temperature by using Scanning Plasma Method(SPM). Then, we measured difference and distribution of temperature on film's surface by setting up a thermometer. We studied the condition of plasma for surface treatment by examining intensity of irradiation of uniformed plasma. And we compared contact angles of treated PET film by using Ar and O<sub>2</sub> plasma based low temperature. In our result, surface temperature of 3-point of treating is low temperature about 22 °C, in other hands, there is scarcely any variation of temperature on film's surface. And by using Ar plasma treatment, contact angle is lower than untreatment or O<sub>2</sub> plasma treatment. In case of PET film having thermal weak point, low temperature processing using SPM is undamaged method in film's surface and uniformly treated film's surface. As a result, Ar plasma surface treatment using SPM is suitable surface treatment method of PET film.

**Key Words** : PET film, Low temperature process, SPM, E×B drift, Contact angle

#### 1. 서 론

플라즈마는 많은 분야에 응용되어 발전하고 있다. 특히, 재료과학분야에서는 고온의 플라즈마를 이용하여 다이아몬드 박막의 증착이나 특수금속의 가공뿐만 아니라 기체레이저의 발진매체, 반도체 박막 형성의 스퍼터링(sputtering), 태양전지용 박막 형성의 화학기상 증착법(Chemical Vapor Deposition: CVD)등의 새로운 표면 가공기술(plasma processing)의 분야로써 넓은 영역에서 응용되고 있다[1-4]. 그 중에서 플라즈마 프로세싱은 박막형성기술이나 고체표면처리 가공기술로 정착하여 많은 산업분야로 응용되고 있다. 표면처리는 기상화된 플라즈마 내의 라디칼과 이온의 고체표

면과의 반응성을 이용하여 표면의 성질을 변화시키는 것이다. 이러한 표면 처리는 지극히 단시간의 플라즈마 조사에 의해서 가능하고, 고체의 벌크 특성, 합성 고분자, 천연 고분자 표면에서의 친수성, 인쇄성, 접착성, 도장성(염색성), 내마모성 부여의 기술적 과제해결의 중요한 역할을 하고 있다. 그러나 플라즈마 표면처리는 플라즈마 조사에 의해서 생성되는 표면 라디칼종의 반응으로 알려져 있지만 라디칼종 자신의 직접적인 구조결정 및 반응특성들이 해명되고 있지 않다. 예를 들면 플라즈마 표면처리에 의한 접착성 개선, 표면의 친수성 개선이나 고분자 구조간의 차이나 플라즈마 표면처리 효과에 대한 플라즈마의 조사시간 의존성에 대한 미해결점이 많다[5-12]. 표면처리 대상이 열에 약한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름과 같은 고분자 필름의 경우에는 저온 프로세싱에 의한 표면 처리가 필요하고 이에 따른 균일·대면적의 표면처리가 가능한 방법의 개발이 필요하다. 본 논문에서는 기존의 대면적·균일 수소화 아몰퍼스 실리콘

1. 전북대학교 전기공학과

(전북 전주시 덕진동 1가 664-14)

a. Corresponding Author : yangsc@chonbuk.ac.kr

접수일자 : 2008. 3. 13

1차 심사 : 2008. 4. 22

심사완료 : 2008. 4. 25

(Hydrogenated Amorphous Silicon: a-Si:H)박막 제작법으로 연구된 주사 플라즈마법(Scanning Plasma Method)[13]을 표면처리분야에 적용하여 대면적·균일 표면처리에 응용 가능성의 유무와 저온 프로세싱에 의한 표면처리에 대한 가능성을 실험하였다. 피 처리물로서는 포장재로 많이 사용되는 PET 필름을 이용하여 플라즈마 저온 프로세싱에서의 대면적·균일 표면처리에 따른 접촉각[14,15]의 변화에 대해 기술한다.

## 2. 실험장치 및 방법

본 논문에서 쓰인 실험장치는 그림 1에서 보는 바와 같이 길이 261 cm, 직경 60 cm의 원통형 챔버 안에 5×100 cm의 알루미늄 전극을 이용하였다. 챔버 안에는 표면처리를 위한 필름을 감는 장치를 설치하여 필름이 전극의 아래를 지나가도록 배치하였다. 필름의 감는 장치는 SCR모터의 회전수 컨트롤에 의해서 0~6 M/min까지 속도를 조절할 수 있다.

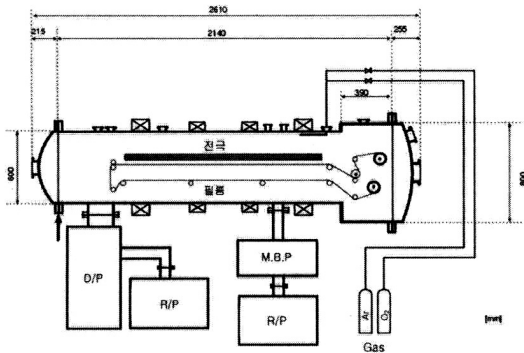


그림 1. 실험장치의 개략도.  
Fig. 1. Schematic of the chamber.

진공 배기계로서는, 실험용의 로터리 펌프와 메카니컬 부스터 펌프가 1조, 고 진공의 확산 펌프와 로터리 펌프 1조가 각각 이용되었다. 표면처리 가스로서는 아르곤 가스, 산소 가스가 사용되었다. 표면처리용 고분자 필름으로서는 PET 필름이 사용되었다.

이러한 열에 약한 고분자 필름을 표면처리 하기 위해서는 저온프로세싱에 의한 표면처리를 할 필요가 있다. 또한 대면적의 표면처리가 가능한 방법이어야 한다. 그래서 본 논문에서는 기존의 a-Si:H

박막 제작법으로 제안된 주사 플라즈마법을 이용한다.

주사 플라즈마법은 그림 2에서 나타낸 E×B 드리프트를 이용한 증착방법이므로 저온 프로세스로 대면적 표면처리가 가능하다.

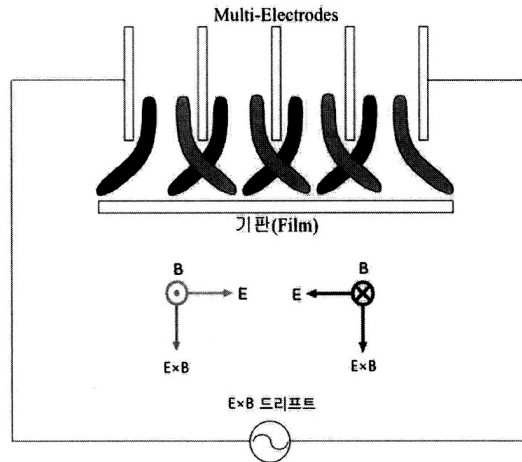


그림 2. 주사 플라즈마법의 원리도.  
Fig. 2. Principle of the scanning plasma method.

대면적으로 균일한 표면처리를 위해서는 대면적·균일 플라즈마가 필요로 하는데 본 연구에서는 균일한 플라즈마를 얻기 위하여 자계의 강도에 대한 플라즈마의 발광강도 측정으로 균일한 플라즈마 발생조건에 대해 실험하였다. 발광강도의 측정은 이미지 인텐시파이어(Image Intensified) CCD (Charge Coupled Device)카메라를 챔버의 옆에 배치하고 챔버 반경 방향에 대한 플라즈마의 발광강도를 측정하였다. 산소와 아르곤 가스를 이용하여 실험 하였고 측정 조건은 P=0.05 Torr, V=500, 600 V, B=0~48 Gauss를 6 Gauss 마다 나누어 측정하였다. 플라즈마에 의한 처리용 필름 표면의 온도 변화에 대한 조사를 하였고 표면처리의 균일성을 평가하기 위하여 필름의 접촉각을 측정하였다.

플라즈마 조사에 의한 표면처리용 필름 표면의 온도변화는 저온 프로세싱에 있어서 중요한 파라미터이므로 처리중의 필름의 각 부분의 온도를 그림 3과 같이 온도계를 설치하여 측정하였다. 측정 조건으로는 P=0.05 Torr, V=600 V, B=12, 18, 24, 30, 36, 42, 48 Gauss, f=1.0 Hz이고 기판은 PET를 사용하였다.

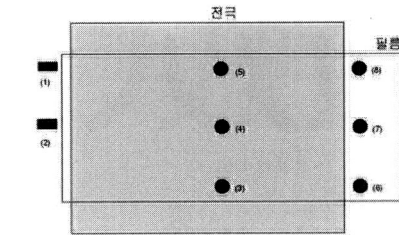
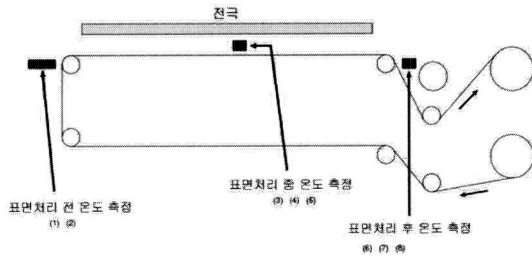


그림 3. 장치 개요와 온도계 설치장소.  
Fig. 3. Outline of equipment and set up point of thermometer.

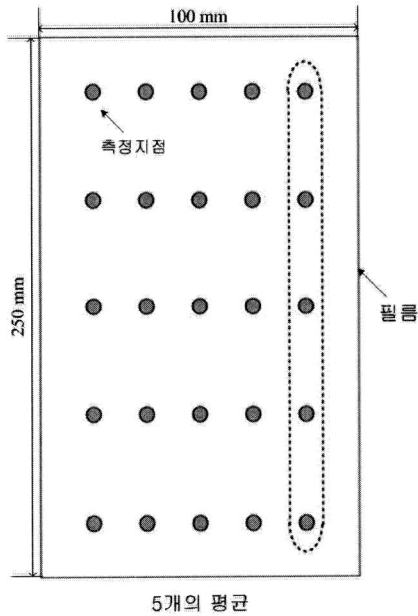


그림 4. 접촉각 측정지점 및 횟수.  
Fig. 4. Measurement points and a number of times.

균일성을 알아보기 위한 필름표면의 접촉각의 측정은 교와 계면화학의 접촉각계(CA-Z형)을 이

용하여 측정하였다. B=0, 18, 24, 30, 36, 42, 48 Gauss, f=1 Hz, P=0.05 Torr, V=600 V의 조건에서 실험된 필름을 대상으로 측정하였고 그림 4에서 보는 바와 같이 그림의 가로방향은 챔버내의 전극의 위치를 나타내는데 전극의 위치인 가로방향의 5점을 얻어 그 평균치를 폭 방향으로 취한 5점으로부터 폭방향의 균일성 평가를 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

필름 표면의 온도 변화 측정은 그림 3에서 나타내고 있듯이 처리 전에 2개[(1),(2)] 처리 중에 3개[(3),(4),(5)] 처리 후에 3개[(6),(7),(8)] 합계 8개소에서 시행하지만 모든 처리 조건에 대하여 처리 전과 처리 후는 필름의 폭에 대하여 큰 차이는 없고 균일한 값을 얻을 수 있으므로 표면 처리 중에 측정된 3개에서의 온도 변화를 비교한다.

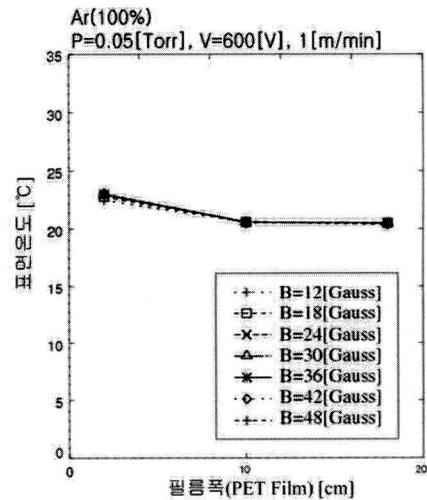


그림 5. 필름 폭 방향의 온도분포(Ar).  
Fig. 5. Distribution of temperature with film's width(Ar).

그림 5와 6은 표면처리 중 PET기판에서의 필름 폭 방향에 따른 표면온도의 변화를 나타내고 있다. 방전 조건은 압력 P=0.05 Torr, 방전전압 V=600 V 이고 아르곤과 산소 가스를 사용하였다.

그림에서 보듯이 PET기판에서 전체적으로 (3)의 온도가 (4),(5)의 온도 보다 높은 값을 갖고 (4)와 (5)는 거의 균일한 값을 갖는 것을 알 수 있다.

또한 인가 자계의 강도에 대한 표면 온도에서는 큰 변화는 얻을 수 없었다. 이러한 결과는 설치되어 있는 온도계와 필름표면과의 거리가 미묘하게 달라 챔버의 지름 방향에 대한 온도계의 차이에 의한 인가자계로부터 영향의 차이 등에 기인한다고 생각된다.

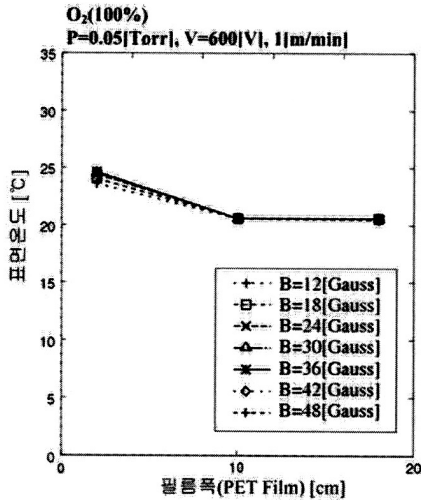


그림 6. 필름 폭 방향의 온도분포(O<sub>2</sub>).  
Fig. 6. Distribution of temperature with film's width(O<sub>2</sub>).

PET기판에서의 온도변화의 측정에서 아르곤과 산소와의 가스 종류에 의한 온도차는 큰 차이는 없기는 하지만 아르곤 가스로 표면처리를 하였을 경우보다 산소가스로 표면처리를 하였을 때 더 높은 값을 나타낸다.

균일한 플라즈마를 만들기 위한 조건을 알아보기 위하여 우선 ICCD카메라를 이용하여 측정된 발광강도를 통한 균일한 플라즈마 발생영역을 조사하였다. 그림 7은 아르곤 가스에서 P=0.05 Torr, B=30 Gauss, V=600 V의 조건에서 발생하는 플라즈마를 측정된 것이다. 그림에서 보면 전극간의 거리에 따른 플라즈마의 균일성을 알 수 있다. 전극에서 플라즈마가 발생하고 20 mm의 거리에서의 플라즈마 발광 강도와 30 mm에서의 플라즈마 발광 강도를 비교했을 때, 20 mm의 거리에 있을 때의 플라즈마가 대면적·균일한 플라즈마의 발광강도를 보이는 것을 알 수 있다.

실제로 표면처리를 행한 고분자 재료 필름 표면의 물에 대한 접촉각을 각 방전조건과 가스의 중

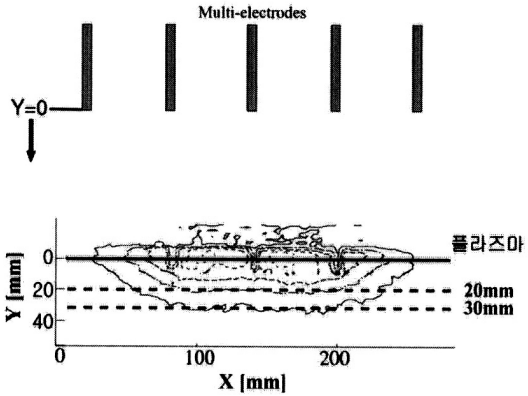


그림 7. Ar 플라즈마 발광강도(P=0.05 Torr, V=600 V, B=30 Gauss).  
Fig. 7. Radiation intensity of Ar plasma (P=0.05 Torr, V=600 V, B=30 Gauss).

류에 대하여 알아보자. 그림 8은 압력에 대한 접촉각의 변화를 나타내고 있다. 표면처리 때의 방전 조건으로서는 방전전압 V=500 V로 일정하게 하고 아르곤과 산소 가스에 의해서 PET기판에 표면처리를 하였다. 처리된 기판들 모두, 접촉각은 압력이 낮아질수록 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 이 결과는 압력이 낮을 때 인가 크로스 필드 자계에 의한 E×B드리프트로 인해 더욱 균일한 플라즈마의 밀도 분포가 보다 효과적으로 균일하게 분포한다고 생각 할 수 있다. 또한 산소와 아르곤의

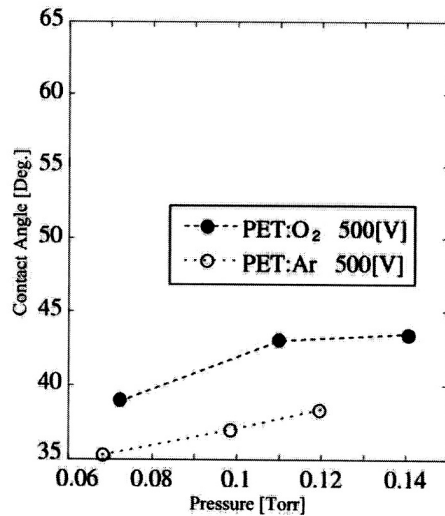


그림 8. 압력—접촉각의 특성.  
Fig. 8. Characteristic of pressure - contact angle.

처리결과를 비교하였을 때 같은 인가전압의 조건에서 산소 플라즈마를 이용한 표면처리보다 아르곤 플라즈마에 의한 표면처리가 더욱 효과적인 결과를 갖는 것을 알 수 있다.

이러한 결과는 PET 필름에서의 표면처리 시 화학적인 조성변화를 이루는 산소 플라즈마보다 물리적으로 표면의 거칠기를 개선하는 아르곤 플라즈마에 의한 표면처리가 더욱 효과적인 것을 알 수 있다.

그림 9는 압력 P=0.1 Torr인 조건에서 인가전압의 변화에 따른 접촉각의 변화를 보여준다. 그림에서 보면 표면처리 된 PET기판의 접촉각은 방전전압이 높아지면 낮아지는 것을 알 수 있다.

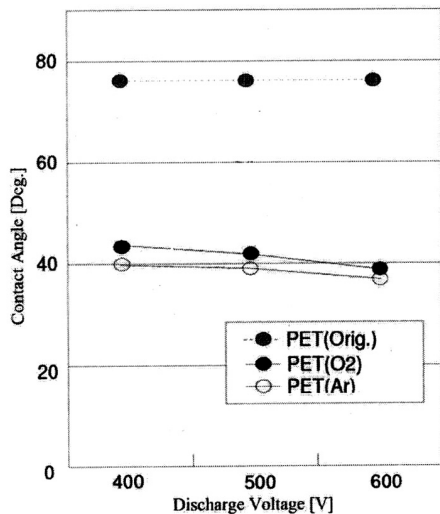


그림 9. 방전전압—접촉각의 특성.  
Fig. 9. Characteristic of discharge voltage - contact angle.

그림 8과 그림 9의 결과로 알 수 있듯이 E×B 드리프트는 낮은 압력과 높은 인가전압의 조건에서 더욱 효과적으로 기인하는 것으로 생각한다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 주사 플라즈마법을 이용한 저온 프로세싱으로 고분자 필름의 균일·대면적의 표면 처리에 대해 연구를 실시하였다.

주사 플라즈마법을 이용하게 되면 이전 자계를 인가하지 않고 표면처리를 하였을 때의 온도변화

와 비교해 보았을 때 필름의 폭 방향에 대해 한 면의 온도가 약간 높기는 하지만 전체적으로 거의 균일한 온도분포를 보이는 것을 알 수 있었다. 즉, 주사 플라즈마 법을 이용함으로써 저온 프로세싱의 표면처리가 가능하게 된다.

필름 폭에 따른 온도 분포에서 약간의 차이가 나는 것은 온도 측정용의 온도계의 설치상 필름과의 거리나 챔버의 지름 방향에 대한 위치의 차이에 기인한다고 생각되어 향후 필름의 균일한 온도 분포를 알아보기 위해서는 온도계의 설치에 대하여 보다 정확한 컨트롤을 필요로 한다고 생각된다.

저온 프로세싱을 기반으로 하는 균일한 플라즈마로 표면처리를 하였을 때 측정되는 고분자 필름의 접촉각은 반응과정에 따라서 약간의 차이가 있지만 PET기판에서는 아르곤 플라즈마 표면처리가 좀 더 효과적인 것으로 나타났다.

이상의 결과에서 입증하듯이 고분자 물질의 표면처리시 저온 프로세스를 기반으로 하는 주사 플라즈마법이 균일·대면적의 표면처리 시 적절한 표면처리법이라는 것을 알 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구의 일부는 2단계 BK 21 사업단, 에너지관리공단의 지원을 받았음.

#### 참고 문헌

- [1] 박희련, 임종민, 설수덕, 이내우, 문진복, “플라즈마를 이용한 고분자물질의 표면처리에 관한 연구”, 한국안전학회지, 20권, 1호, p. 94, 2005.
- [2] 김형석, “저온/상압 플라즈마 표면처리기술”, 과학기술학부, 2단계보고서, 2004.
- [3] 양성채, 김근호, “플라즈마 일렉트로닉스”, (주)교학사, 2006.
- [4] S. Marais, Y. Hirata, C. Cabot, S. Morin-Grognet, M.-R. Garda, H. Atmani, and F. Poncin-Epailard, “Effect of a low-pressure plasma treatment on water vapor diffusivity and permeability of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and polyethylene films”, Surf. Coat. Technol., Vol. 201, p. 868, 2006.
- [5] A. Bellel, S. Sahli, Z. Ziari, P. Raynaud, Y. Segui, and D. Escaich, “Wettability of

- polypropylene films coated with SiOx plasma deposited layers”, *Surf. Coat. Technol*, Vol. 201, p. 129, 2006.
- [6] M. Lehocný, H. Drnovská, B. Lapčiková, A. M. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, and L. Lapčík, Jr, “Plasma surface modification of polyethylene”, *Coll. Surf. A : Physicochemical. Eng. Aspects*, Vol. 222, p. 125, 2006.
- [7] A. Nihlstrand, T. Hjertberg, and K. Johansson, “Plasma treatment of polyolefins: Influence of material composition: 1. Bulk and surface characterization”, *Polymer*, Vol. 38, No. 14, p. 3581, 1997.
- [8] N. Sprang, D. Theirich, and J. Engemann, “Plasma and ion beam surface treatment of polyethylene”, *Surf. Coat. Technol*, Vol. 74-75, p. 689, 1995.
- [9] M. R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, and R. Balart, “Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low Pressure O<sub>2</sub> plasma treatment”, *European Polymer Journal*, Vol. 42, p. 1558, 2006.
- [10] J. Lai, B. Sunderland, J. Xue, S. Yan, W. Zhao, M. Folkard, B. D. Michael, and Y. Wang, “Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment”, *Appl. Surf. Science*, Vol. 252, p. 3375, 2006.
- [11] A. Collazo, M. Izquierdo, X. R. Nóvoa, and C. Pérez, “Surface treatment of carbon steel substrates to prevent cathodic delamination”, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, p. 7513, 2007.
- [12] Y.-P. Huang, T.-K. Chen, L.-C. Row, and F. L. Chen, “Effect of surface treatment and wetting behavior on fiber surface and resulted yarn property”, *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 307, p. 108, 2007.
- [13] Y. Maemura, T. Yamaguchi, S.-C. Yang, and H. Fujiyama, “a-Si:H film deposition using same phase modulated scanning plasma method”, *Thin solid films*, Vol. 374, p. 274, 2000.
- [14] 김형권, 이봉주, 김종택, 김영봉, 이덕출, “진공증착중합법에 의해 제작된 폴리아미드 박막의 플라즈마 처리에 의한 표면의 변화”, *전기전자재료학회논문지*, 11권, 5호, p. 340, 1998.
- [15] 임경범, 이백수, 이덕출, “플라즈마 처리에 따른 에폭시 복합재료의 표면특성”, *전기전자재료학회논문지*, 14권, 10호, p. 821, 2001.