

플라즈마를 이용한 고분자의 표면 처리

임종민 · 설수덕 · 이내우*

동아대학교 공과대학 화학공학과 · 부경대학교 공과대학 안전공학과

1. 서 론

플라즈마의 표면처리방법은 금속, 플라스틱, 유리 또는 세라믹재료들의 표면에 특성을 관능기로서 부여하여 친수성으로 하거나 또는 소수성으로 바꿀어 줄 수 있다.¹⁾ 현재의 플라즈마 처리공정은 표면에 관계되는 특성들 즉, 인쇄성, 젖음성, 접착성, 결합성, 생체 적합성, 표면강화, 표면 열저항성의 개질 등에 널리 이용되고 있다.^{2),3)} 플라즈마가 고분자재료의 표면에 있는 분자들과 작용하면 표면의 유기물질 제거, 불활성기체 플라즈마에 의한 표면 활성화로 인한 가교반응, 표면분자의 깎아냄(ablation), 표면분자 화학구조 재배치 등의 현상이 일어난다.^{4),5)} 표면분자의 화학구조에 재배치가 일어나는 경우에는 표면에 극성그룹을 생성시켜서 표면에너지를 높임으로써 다른 물질들과 상호작용을 일으킬 수 있고, 또 표면분자들을 깎아냄으로써 표면의 거칠기를 증가시켜 표면적을 넓게 함으로서 상호작용할 수 있는 접촉면적을 넓히게 된다.

플라즈마는 일반적으로 이온화된 가스상태를 뜻한다. 플라즈마 상태란 넓게는 서로 다른 전하를 띠고 있는 같은 수의 입자들로 정의할 수 있으며 충전하량은 0인 상태이다. 일반적으로 물질들이 8,000K 이상이 되면 고체나 액체상태는 존재하지 않게 되며 10,000K 이상이 되면 모든 원자나 분자들은 전하를 띄게 된다. 인위적으로 만든 플라즈마는 그 에너지원의 종류에 관계없이 물질의 에너지를 높일 수만 있으면 제조할 수 있다.⁴⁾ 그러나 플라즈마는 주위의 다른 분자들이나 원자들과 충돌함으로써 에너지를 잃게 되므로, 플라즈마 상태를 유지하기 위해서는 지속적인 에너지의 공급이 있어야 하는데 이것을 가장 쉽게 할 수 있는 길은 전기에너지를 이용하는 것이며 전기방전에 의한 플라즈마가 가장 흔한 이유도 이 때문이다. 완전히 이온화된 플라즈마는 뜨거운 플라즈마 또는 평형상태의 플라즈마라고 한다.⁵⁾ 이 경우에 전하를 띤 원자는 분자들의 온도는 매우 높으나, 완전한 평형상태의 플라즈마는 주변으로의 에너지 손실때문에 얻기 힘들다. 반면에 섬광방전 등에 의한 찬 플라즈마는 그 에너지가 매우 낮은 반면에 이온화율도 매우 낮다($10^{-1} \sim 10^{-3}\%$). 이들은 비평형상태의 플라즈마들이며 그 에너지가 낮기 때문에 유기물질들의 표면처리에 적합하다. 가스의 이온화는 다음과 같은 주파수를 가지는 전장을 적용하여 발생시킨다. 즉, 저주파 (100Hz 미만), 라디오 주파수 (RF) (13.56MHz), 마이크로파 (MW)(2.45GHz)이다. 저주파수는 에너지가 약하기 때문에 그리 많이 이용되지 않으며 RF플라즈마의 경우에는 전하를 띄고 있는 입자의 농도가 높으며 균일한 플라즈마를 생성하기 때문에 가장 많이 쓰인다. MW플라즈마의 경우는 생

성실과 처리실이 다른 하류형 구조로 이루어진 반응기에서 많이 적용된다. 이 경우 대상물질이 이온생성에 민감하면 적용하기 좋다는 이점이 있으나 균일한 플라즈마를 생성하기에는 불리한 단점이 있다.

2. 이 론

1) 유기물 제거

접착시에 문제가 되는 것은 대부분의 접착 표면에 유기물에 의한 오염이 있기 때문이다. 이들은 잔존물이나, 이형체, 산화방지제, 탄화물 또는 기타 여러 유기물 형태로 존재한다. 이들을 제거하는 데에는 산소 플라즈마가 가장 효율적이다. 산소 플라즈마는 표면위의 유기물과 반응하여 이들을 증발시켜서 제거하게 된다. 때로는 유기물을 제거하기보다는 표면을 변화시켜 유기물이 그대로 남아 있을 수 있으므로 이 공정을 택할 때는 표면에서 유기물을 제거하기에 충분한 파워를 사용해야 하지만 유기물이 중합반응을 일으키지 않도록 해야 하며 이를 위해서는 다른 가스를 첨가할 수도 있다.

2) 가교반응

헬륨이나 아르곤과 같은 비활성 가스를 플라즈마 제조에 사용하면 표면의 탄소-탄소 결합이나, 탄소-수소 결합이 이온 또는 진공자외선에 의해 끊어지게 되어 자유라디칼을 생성하게 되며 이 자유라디칼들이 표면에서 결합하게 되어 안정한 가교층을 이루게 된다. 표면에서의 결합강도는 가교와 함께 높아지게 된다. 이 가교반응은 오랫동안 생존하는 라디칼들에 의해서 진행되는데 이들 라디칼들은 후 반응도 진행할 수 있어서 고분자의 경우에 표면기능화에 응용할 수 있다.

3) 식각반응(Etching)

플라즈마를 이용하면 표면을 깎아낼 수 있다. 표면이 거칠면 거칠수록 다른 상의 분자들이 와서 반응할 수 있는 면적이 넓어지게 되므로 표면의 거칠은 정도는 접착에서 특히 중요하다. 에칭은 가스의 선정과 플라즈마에 노출되는 시간에 따라 달라진다. 이를 위해서는 활성가스나 비활성가스들의 두 종류에도 이용할 수 있으며 과다하게 노출될 경우 다공성의 표면을 만들 수도 있다. 반도체 제조공정에서는 플라즈마를 에칭의 수단으로 오랫동안 이용하여 왔다. 또한 회로판 제조에서 작은 구멍으로 스며 들어간 고분자를 깎아내는데 플라즈마를 이용하고 있다.

4) 표면화학반응에 의한 화학구조 변화

플라즈마 처리의 효과로 잠재력이 가장 큰 것은 화합물 표면의 화학구조를 변형하는 것이다. 이는 표면에 극성을 가진 화학그룹을 도입함으로써 표면에너지 높일 수 있으며 따라서 다른 물질과의 접착을 증대시킬 수 있기 때문이다. 플라즈마를 이용하면 코로나 방전가공이나 화염가공의 경우보다 훨씬 더 균일하게 표면을 산화시킬 수 있으며 지나치게 표면이 처리되는 것도 방지할 수 있다. 플라즈마 처리를 페인트 처리에 사용할 때는 선처리제(프라이머)를 사용할 필요가 없기 때문에 자동차의 범퍼 또는 패널

도장의 전처리에 아주 유용하게 사용되고 있다. 극성그룹을 표면에 도입하면 소수성표면을 친수성표면으로 바뀌게 하여 접착력을 증대시킬 수 있는 반면 비극성그룹을 표면에 도입함으로써 친수성 표면을 소수성 표면으로 바꾸는 것도 플라즈마 처리에 의하여 가능하다.^{5),6),7)} 이는 화학약품 저장조나 섬유 등의 표면을 소수성으로 처리할 때 사용할 수도 있다.

3. 실험

1) 실험장치

본 실험에서 사용된 플라즈마 발생기는 주파수가 높은 MW플라즈마로 주파수가 2.45GHz이고 그 출력이 2000W의 상온에서 저압의 진공시스템으로 운영되는 회분식 기기를 사용하였다. Chamber는 알루미늄 재질에 약 100L의 공간에서 플라즈마 표면처리가 이루어지며 냉각은 수냉식으로 별도의 Chiller를 통하여 이루어졌다. Chamber 내의 압력은 0.45 ~ 0.9 Torr를 유지한 상태에서 플라즈마 전처리를 시행하였다.

2) 실험방법

가) 플라즈마 전처리

Chamber에 지지대를 사용하여 일정한 위치에 샘플을 위치시키고 감압을 실시한다. 감압은 가스의 유입과 플라즈마 발생시에 압력이 올라가는 것을 감안하여 최대한 실시하도록 한다. 일정 압력이하로 감압이 되면 기체를 유입하고, 압력과 가스 유입량이 일정하게 유지가 되며 플라즈마를 발생시켜 표면처리를 하게 된다. 이때 Chamber의 기압이 상승하게 되는데 실험 압력값을 이로 정하여 표기한다. 표면처리가 되면 유입가스를 잠그고, 가압하여 대기압과 같아질 때까지 대기한 후 시료를 회수하여 접착시험을 실시한다.

나) 접착박리강도실험

표면처리된 피착제는 한국공업규격(KS)에 “접착제의 박리접착강도 시험방법(M 3725)”에 의해 이루어졌다. 표면처리된 피착제는 150 × 150mm 사이즈로 제단된 것으로 솔도포로 하여 접착제를 150 ~ 250g/m²의 양을 도포하고, 그 시간은 약 1분으로 하여 접착면을 합친 후 약 5Kg_f의 하중으로 10분정도 압착을 하여 30분, 24시간 방치하고 인장 속도를 매분 200mm로 하여 T형 박리강도 시험을 실시한다.

4. 결과 및 고찰

1) 노출시간의 영향

플라즈마를 통하여 표면처리된 각 피착제들은 일정한 유량에서 처리시간을 다르게 하여 접착박리강도 실험을 실시하여 얻은 결과이다. 유입가스 O₂를 50 sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 하였을 경우 가죽(action leather)은 30초의 처리시간

에서 초기접착강도(30분 경과)가 6.5Kgf/2.5cm의 접착력을 나타내었고, 상태접착강도(24시간 경과)에서는 9.385Kgf/2.5cm의 결과를 나타내었다. MEK를 사용하여 세척하였을 경우에는 초기접착강도와 상태접착강도가 각각 2.35Kgf/2.5cm, 3.675Kgf/2.5cm로 나타났고 Primer를 도포하고 접착하였을 때는 각각 4.1Kgf/2.5cm와 4.355Kgf/2.5cm의 결과를 얻었다. 이외 다른 피착제들도 일정한 경향을 확인할 수 있었다.

플라즈마에 의한 표면처리 방법에 의하면 기존의 전처리 방법보다 좋은 접착력을 얻을 수 있었다. 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 높은 접착력을 얻을 수 있고, 일정 시간 이상이 되면 그 값에 차이가 줄어들고 피착제에 과도한 에너지를 가하게 되어 피착제의 변형이 이루어졌다.

2) 유입가스의 영향

유입가스는 O₂만을 사용하고 유량을 30, 50, 80, 100 sccm으로 하여 30 초간 처리를 하였을 경우의 가죽(action leather)은 유량 100sccm에서 7.03Kgf/2.5cm의 초기접착력을 얻을 수 있었다. 일정한 처리시간에서 유입가스의 양이 늘어남에 따라 높은 접착력을 얻을 수 있으나 200sccm이상에서는 별다른 차이가 없어 최대 150sccm으로 하여 처리가 이루어졌다.

유입가스 O₂ 100%에서 알곤을 5%로 하여 유입가스에 변화를 주어 표면처리를 할 경우에는 유량 100sccm에서 처리시간을 30s로 하여 4.63Kgf/2.5cm의 초기접착강도를 얻었다.

5. 결론

플라즈마를 이용한 표면처리를 하였을 경우 기존의 용제를 사용하여 피착제의 유기물을 제거하는 전처리 방법과 Primer를 사용하여 전처리가 이루어진 방법 그리고 이 두 가지 혼용하여 사용하였을 때보다 동일하거나 높은 접착력을 유지할 수 있었으며 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 플라WM마를 이용한 표면처리를 실시한 결과 유입가스를 O₂로 하여 가죽(action leather)가 50sccm에서 30초, Splite leather가 50sccm에서 50초, PU foam이 50sccm에서 35초, EVA foam이 50sccm에서 40초의 최적 조건에 대한 전처리 데이터를 얻을 수 있었다.
- 2) 유입가스의 양과 표면처리 시간을 늘려주면 좀 더 높은 접착력을 얻을 수는 있지만 일정이상의 조건에서는 피착제의 변형이 일어나고, 플라즈마로부터 고에너지를 받은 고분자물의 표면에서 필요이상의 화학반응을 하여 피착제에서 발생하는 가스에 대한 연구가 필요하다.

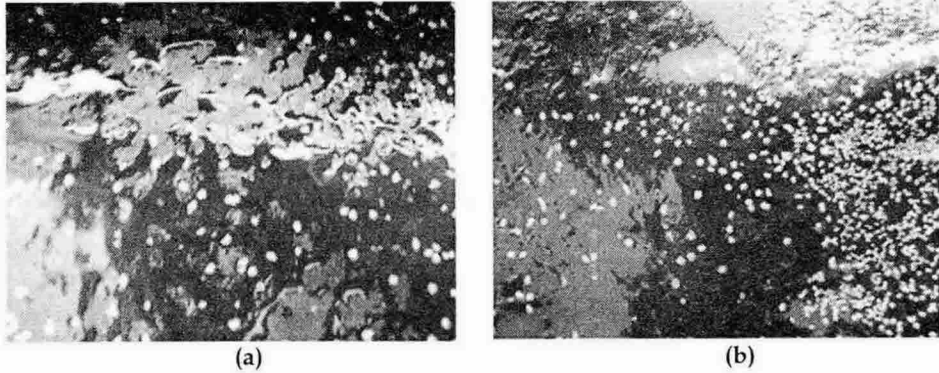


Fig. 1. Rubber surface Wet ability of untreated (a) treated with plasma (b).

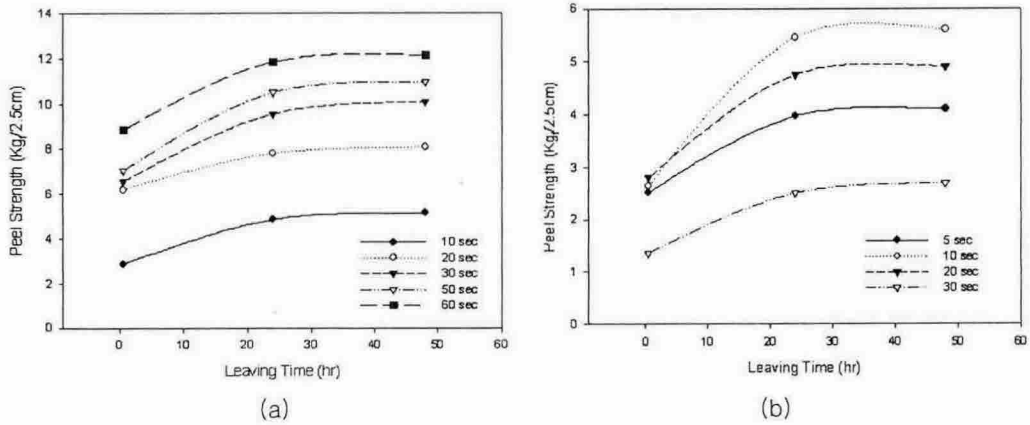


Fig. 2. Peel strength of Leather (a) and PU foam (b) follow Preprocessing method.

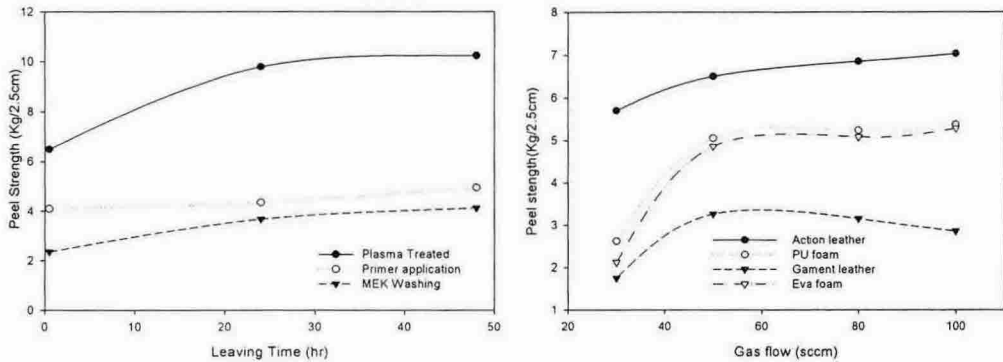


Fig. 3. Peel strength of Action leather follow Preprocessing method.

Fig. 4. Peel strength of Material follow gas(O₂) flux.

참고문헌

1. N. Inagaki, "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization", Technomic, Lancaster, 1996.
2. Y.Babukty, R.Pratt, K. Endo, M.Kogoma, S.Ozaki. and M.Kodama, Langmuir, 15, 7055. 1999.
3. J.Y.Jeong, J. Park, and I.Hennins, J.Phys. Chem. A, 104, 8027.2000.
4. M.A. Libermann and A.J.Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharge and Materials Processing", John Wiley, New York, 1994.
5. I. Ichimaru, "Basic Principles of plasma Physics: A Statistical Approach", Harper Collins, New York, 1973.
6. M.A. Libermann and A.J.Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharge and Materials Processing", John Wiley, New York, 1994.
7. Y.Babukty, R.Pratt, K. Endo, M.Kogoma, S.Ozaki. and M.Kodama, Langmuir, 15, 7055 (1999).