

플라즈마를 이용한 PTFE 수지의 표면 기능화 및 접착강화

서 용 석

1. 서 론

일반적으로 서로 다른 상들 간의 강한 접착은 다 음과 같은 세 경로로 이루어진다.^{1,2} 첫째는 물체의 표면의 거칠은 부분 내에 다른 상의 분자가 채워짐 으로서 상들 간의 상호잠금(interlocking)이 일어나 는 것이고 둘째는 고분자 블렌드의 경우처럼 서로 다른 상들의 분자들 간에 상용성이 있어서 분자들이 경계면에서 엉킴을 이루는 경우, 그리고 셋째는 서로 다른 상들 간에 두 상의 분자들과 상용성을 가 지는 상용화제 또는 접착제가 두 상의 분자들과 엉 킴을 이룸으로써 계면에서 강한 결합을 가지게 하 는 것이다(그림 1). 이런 계면에서의 분자들 간의 결합력은 크게 상호작용에 의한 것과 기계적인 작 용에 의한 것으로 구분할 수 있다.^{3,4} 상호작용에 의 한 것으로는 분자 간의 van der Waals force, 수소 결합, 정전기적 상호작용, 산-염기 간의 작용 등이 있으며 기계적인 작용은 분산효과와 고착(anchor)효과 등을 들 수 있다. 이들 중 어느 것도 독립적으로 계면에서의 결합력을 결정짓는 인자는 아니며 서로 상호관계가 있다.

폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 수지는 내화학 성, 낮은 비유전상수, 고내열성 및 저마찰성 등의 우 수한 특성으로 인하여 엔지니어링플라스틱 재료중 에서도 중요한 위치를 차지하고 있다. 그러나 PTFE 수지의 경우 표면의 낮은 표면에너지 때문에 낮은 접착성을 보이며 이로 인하여 그 다양한 응용성에 제한을 받고 있다. 이 PTFE 수지는 분자내에 아 무런 반응그룹이나 극성그룹을 가지고 있지 않아서

다른 고분자들이나 물질들과 거의 상호작용이 없 다.^{1,5} 이런 PTFE의 특성을 변화시키는 방법으로 는 다른 구조의 분자를 PTFE 중합시 같이 공중합 시키거나 다른 구조의 단량체를 중합시키는 방법이 있다.⁵ 이 경우는 PTFE 수지의 특성자체가 변화되기 때문에 사용목적에 따라서는 바람직하지 않을 수도 있다. 따라서 PTFE의 수지 본연의 특성을 살리면서 다른 물질과의 접착을 좋게 하기 위해서 PTFE 수질의 표면특성을 변화시키는 방법이 많이 제안되 어 실행되고 있다.^{6,7} PTFE의 표면 개질방법으로는 습식방법과 건식방법의 두 가지를 들 수 있는데 습 식방법의 경우 공정의 복잡성과 그에 따른 여러 공 해물질의 처리 및 재활용 등의 문제가 있어서 PTFE 표면처리 방법으로는 건식공정이 많이 선호되고 있 다. 건식방법으로는 화염처리 방법, 오존처리 방법, 레이저주사법, 플라즈마처리법 등이 있는데 여기서 는 최근에 간편하면서도 효율성이 높아져 실제 산



서용석

1977 서울대학교 공업화학(학사)
 1984 University of Texas (Austin),
 화학공학(석사)
 1987 University of Texas (Austin),
 화학공학(박사)
 1987~ University of Texas (Austin)
 1989 Post Doc.
 1993~ University of Wisconsin (Madi-
 1994 son) 화학과 Visiting scholar
 1996~ University of Wisconsin (Madi-
 1997 son) 화학과 Visiting scholar
 1989~ 한국과학기술연구원 (KIST)
 현재 책임연구원

PTFE Surface Functionalization by Various Plasma Treatment and Its Effect on the Enhancement of Adhesion
 한국과학기술연구원 미래기술연구부 (Yongsok Seo, SMSL, Future Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Hawolgokdong 39-1, Sungbukgu, Seoul 130-650, Korea)

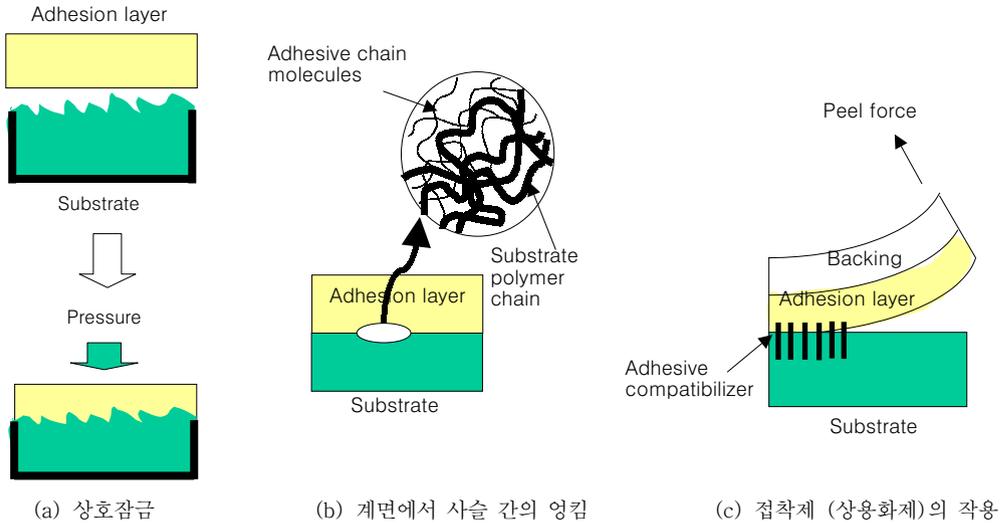


그림 1. 서로 다른 상들 간의 접합강화기구 모식도.

업에 많이 응용되는 플라즈마를 이용한 PTFE 처리방법에 대해서 논하기로 한다.

2. 플라즈마에 의한 PTFE 표면처리

플라즈마 표면처리방법은 금속, 플라스틱, 유리 또는 세라믹재료들의 표면의 특성을 관능기를 부여하여 친수성으로 하거나 또는 소수성으로 바꾸어 줄 수 있다.¹ 현재 플라즈마 처리공정은 표면에 관계되는 특성들(인쇄성, 젖음성, 접착성, 결합성, 생체적합성, 표면경화, 표면열저항성)의 개선에 널리 이용되고 있다.^{8,9} 플라즈마가 고분자재료의 표면의 분자들과 작용하면 표면의 유기물질 제거, 불활성기체 플라즈마에 의한 표면활성후 가교반응, 표면분자의 깎아냄(ablation), 표면분자 화학구조 재배치 등의 현상이 일어난다.^{6,7} 표면분자 화학구조 재배치의 경우 표면에 극성그룹을 생성시켜서 표면에너지를 높임으로써 다른 물질들과 상호작용을 일으킬 수 있고, 또 표면분자들을 깎아냄으로써 표면의 거칠기를 증가시키게 되고 이는 표면적을 넓게 하여 서로 상호작용할 수 있는 접촉면적을 넓히게 된다. 플라즈마를 사용하면 다음과 같은 장점이 있다.² 첫째, 개질이 표면에서만 진행되기 때문에 수지 본래의 특성에는 큰 변화가 없다. 둘째, 기체 플라즈마는 모든 고분자재료들의 표면을 개질할 수 있다. 셋째, 사용되는 기체의 종류에 따라 표면에 다른 관능기를

부여할 수 있다. 넷째, 기체 플라즈마는 습식표면 처리시 발생하는 팽윤이나 용매잔류 등의 문제가 없으며 다섯째, 개질이 표면 전체에 걸쳐 고르게 일어난다. 반면에 플라즈마 처리공정은 다음과 같은 단점이 있다. 첫째, 플라즈마 처리는 진공내에서 행해져야 하므로 설비가 많이 들고 증기압이 높은 물질은 처리하기 어렵다. 둘째, 공정변수들이 개개의 시스템마다 달라지므로 모든 체계에 맞는 표준화된 최적공정변수를 정하기가 어렵다. 셋째, 대량생산을 위한 생산규모(시설 및 설비) 확장이 쉽지 않다. 넷째, 플라즈마 공정의 변수들과 표면과의 상호작용은 매우 복잡한 공정이라서 각 변수들이 미치는 영향(Radio Frequency(RF)주파수, 출력수준, 유량, 기체조성, 기체압력, 시료온도, 반응기의 구조 등)을 정확히 결정짓기가 매우 어렵다. 다섯째, 표면에 생성되는 관능기 그룹의 정확한 양을 임의로 조절할 수 없다. 이들 단점들 중의 일부는 최근에 개발되고 있는 상압 플라즈마 공정을 이용하여 해결할 수 있다.

2.1 플라즈마 처리 장치

플라즈마는 일반적으로 이온화된 가스상태를 뜻한다. 플라즈마 상태란 넓게는 서로 다른 전하를 띄고 있는 같은 수의 입자들로 정의할 수 있으며 총전하량은 0인 상태이다. 일반적으로 물질들이 8,000 K 이상이 되면 고체나 액체상태는 존재하지 않게 되며 10,000 K 이상이 되면 모든 원자나 분자들은 전하를 띄게 된다. 사람이 만든 플라즈마는 그 에너지

지원의 종류에 관계없이 물질의 에너지를 높일 수만 있으면 제조할 수 있다.⁶ 그러나 플라즈마는 주위의 다른 분자들이나 원자들과 충돌함으로써 에너지를 잃게 된다. 따라서 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 (참 플라즈마) 또는 평형상태의 플라즈마라고 한다.⁷ 이 경우 전하를 띤 원자나 분자들의 온도는 매우 높으나, 완전한 평형상태의 플라즈마는 주변으로의 에너지 손실 때문에 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. 전기에너지에 의한 찬 플라즈마 상태는 낮은 기압 상태에서 자유전자가 전기장이나 자기장에 의해서 가속되었을 때 발생하게 된다.

가스의 이온화는 다음과 같은 주파수를 가지는 전장을 적용하여 발생시킨다 : 저주파수 (100 KHz 미만), 라디오주파수 (RF) (13.56 MHz), 마이크로파 (MW) (2.45 GHz). 저주파수는 에너지가 약하기 때문에 그리 많이 이용되지 않으며 RF 플라즈마의 경우 전하를 띤 입자의 농도가 높으며 균일한 플라즈마를 생성하기 때문에 가장 많이 쓰인다. MW 플라즈마의 경우는 생성결과 처리실이 다른 하류형 구조로 이루어진 반응기에서 많이 적용된다. 이 경우 대상물질이 이온생성에 민감하면 적용하기 좋다는 이점이 있으나 균일한 플라즈마를 생성하기에는 불리한 단점이 있다. 표면처리에 이용하는 플라즈마는 균일한 플라즈마를 사용하여야 하므로 MW 플라즈마보다는 RF 플라즈마를 사용하는 것이 유리하다.

대부분의 플라즈마 처리장치는 기본적으로 1) 반응을 위한 진공실, 2) 가스 이온화를 위한 에너지원, 3) 가스유량 및 에너지 조절 장치, 4) 저압을 위한 진공시스템으로 이루어져 있다 (그림 2). 일반적으로 진공실은 유리나 금속으로 만든다. 마이크로 이하의 작은 입자 발생이 문제가 될 경우 (반도체 및 의료용 장비)에는 석영유리용기를 쓰기도 한다. 산업체에서 사용하는 경우에는 금속으로 된 반응기를 사용하며 스테인레스 용기가 많이 사용되지만, 알루미늄 용기의 경우 표면에 산화층을 만들어 2차 반응이 일어나지 않기 때문에 산화후 부식이 일어날

수 있는 스테인레스 용기보다 유리하다. 최근에는 산업체에 적용되는 경우 연속식으로 처리하는 플라즈마 장치도 많지만 진공반응기의 경우 압력을 효과적으로 낮추기 위해 회분식으로 처리하는 경우가 많다. 시편의 크기에 따라 반응기의 크기가 정해지며 자동차범퍼나 다른 대형구조물같은 경우에는 반응기의 크기가 직경이 몇 m가 되는 경우도 있다.

2.2 플라즈마와 표면의 반응

플라즈마가 표면에 주사되면 표면에서는 다음과 같은 반응들이 일어나며 (그림 3) 이들은 다른 물질과의 접촉에 영향을 미친다.

2.2.1 유기물 제거

접착시 많은 문제가 되는 것은 대부분의 접착 표면에 유기물에 의한 오염이 있기 때문이다. 이들은 잔존물이나, 이형체, 산화방지제, 탄화물 또는 기타 여러 유기물 형태로 존재한다. 이들을 제거하는데에는 산소플라즈마가 가장 효율적이다. 산소플라즈마는 표면위의 유기물과 반응하여 이들을 증발시켜서 제거하게 된다 (그림 4). 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. RF 주파수의 전장에 노출되면 산소는 산소원자로 분해되어 0.1 torr 이상의 압력에서는 플라즈마 상태에서 가장 반응성이 강하게 되고, 다른 탄화수소 화합물들과 쉽게 결합하여 수증기, CO, CO₂ 등을 생

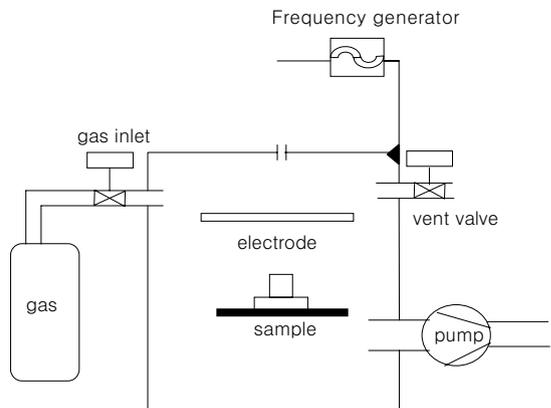


그림 2. Typical capacitive coupling system for surface modification of polymers.¹

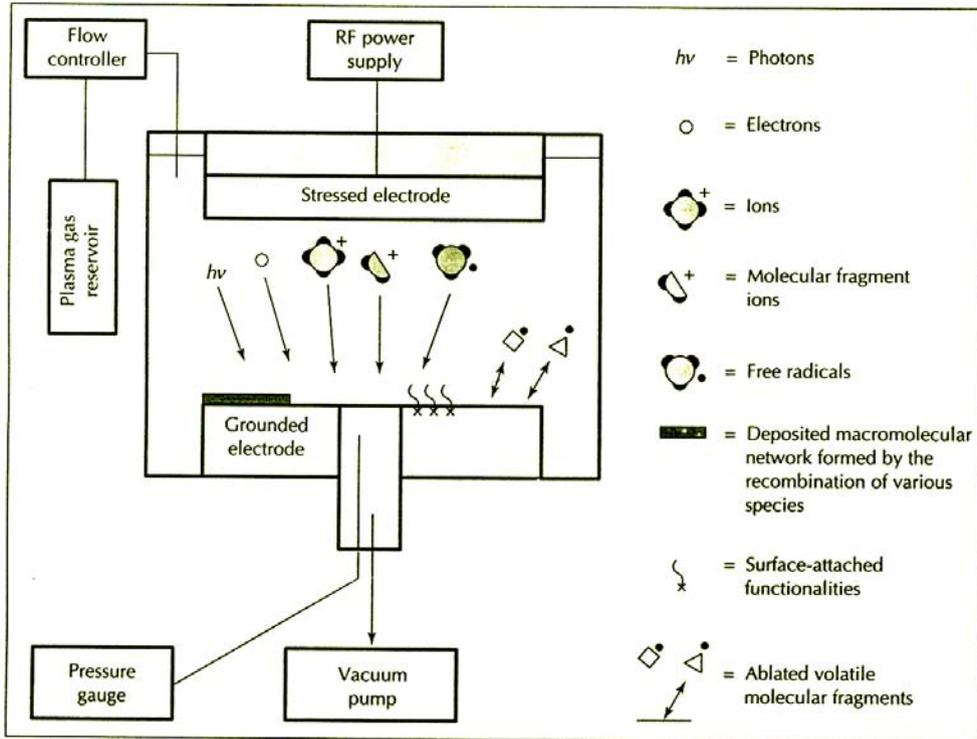


그림 3. Schematic diagram of capacitively coupled RF plasma reactor. The interaction of plasma species with the substrate is illustrated symbolically.¹⁴

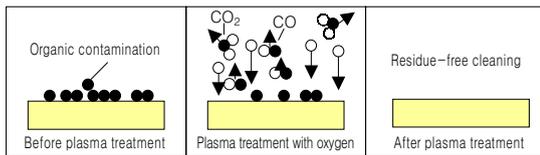


그림 4. Degreasing with plasma treatment.

성해서 진공시스템에서 쉽게 증발하게 된다. 이 공정은 유기물의 경우는 쉽게 제거할 수 있으나 비유기물 (다른 염)의 경우는 쉽게 제거되지 않는다. 이때 RF에너지는 충분히 공급되어야 하며 그렇지 않을 경우 표면은 제거되지만 내부에서는 중합이 일어나거나 가교반응이 일어나게 되어 오히려 안정하며 제거되기 어려운 유기물 층을 형성하게 된다.

2.2.2 가교반응

비활성 가스(헬륨이나 아르곤)를 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 이루

게 된다. 표면에서의 결합강도는 가교와 함께 높아지게 된다. 이 가교반응은 오랫동안 생존하는 라디칼들에 의해서 진행되는데 이들 라디칼들은 후반응도 진행할 수 있어서 PTFE의 경우에는 표면기능화에 응용할 수 있다.

2.2.3 식각(또는 삭마(깎음))반응 (Etching)

플라즈마를 이용하면 표면을 깎아낼 수 있다 (그림 5). 표면이 거칠으면 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 비활성가스 둘 다 이용할 수 있으며 과다하게 노출될 경우 다공성의 표면을 만들 수도 있다. 반도체 제조공정에서는 플라즈마를 에칭의 수단으로 오랫동안 이용하여 왔다. 또한 회로판 제조에서 작은 구멍으로 스며들어난 고분자를 깎아내는데 플라즈마를 이용하고 있다.

2.2.4 표면화학반응에 의한 화학구조 변화

플라즈마 처리의 효과로 가장 잠재력이 큰 것은 화합물 표면의 화학구조를 변형하는 것이다 (그림 6).

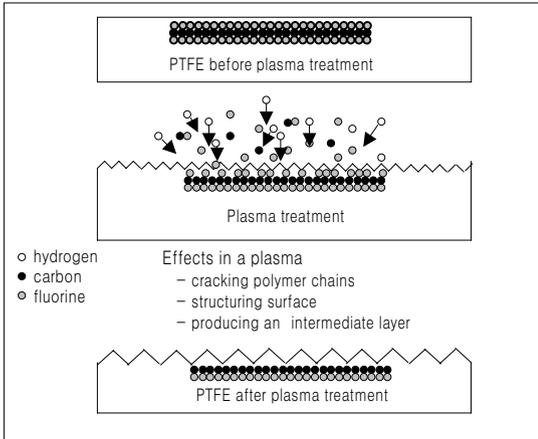


그림 5. Plasma etching of PTFE.

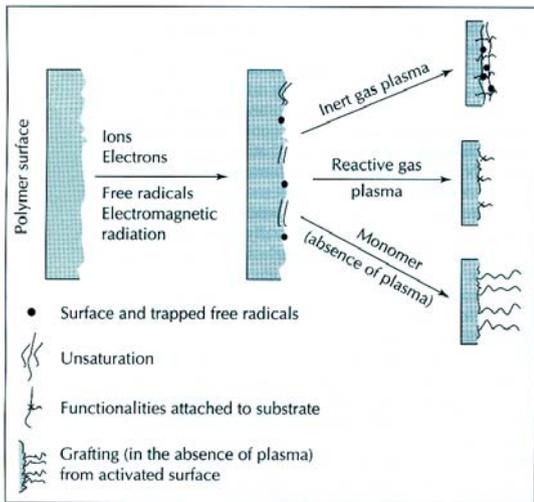


그림 6. Schematic representation of possible plasma-induced polymer-surface functionalization mechanisms.¹⁴

이는 표면에 극성을 가진 화학 그룹을 도입함으로써 표면에너지를 높일 수 있으며 따라서 다른 물질과의 접착을 증대시킬 수 있기 때문이다. 플라즈마를 이용하면 코로나방전가공이나 화학가공의 경우보다 훨씬 더 균일하게 표면을 산화시킬 수 있으며 지나치게 표면이 처리되는 것도 방지할 수 있다. 플라즈마처리는 페인트접착을 위하여 선취제(프라이머)를 사용할 필요가 없기 때문에 자동차의 범퍼 또는 판넬의 도장 전처리에 아주 유용하게 사용되고 있다. 극성그룹을 표면에 도입하면 소수성표면을 친수성표면으로 바꾸게 하여 접착력을 증대시킬 수 있는 반면 비극성그룹을 표면에 도입함으로써 친수성

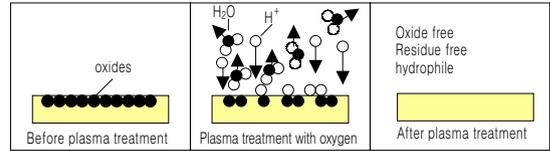


그림 7. Plasma reduction.

표면을 소수성표면으로 바꾸는 것도 플라즈마 처리에 의하여 가능하다.^{5,6,8} 이는 화학약품 저장조나 섬유 등의 표면을 소수성으로 처리할 때 사용할 수 있다.

플라즈마 처리시의 반응은 화학반응과 기계적 반응으로 대별할 수 있는데, 화학적 반응은 산소, 불소, 염소 등의 가스를 플라즈마원으로 사용함으로써 플라즈마가 표면의 분자들과 반응하여 일어나게 되며 기계적 반응은 비활성가스(헬륨이나 아르곤)의 플라즈마를 사용하며 이들은 단원자 분자가이므로 운동에너지를 전달하는 분자수준에서의 모래폭풍같은 효과를 얻을 수 있다. 분리된 표면의 오염물이나 표면분자들은 다시 표면에 다시 침적되기 이전에 진공상태에서 빨리 나가게 된다. 이들은 특히 표면이 산화되기 쉬운 은이나 구리 등의 표면에서 오염물을 제거하는데 유용하다 (그림 7).

2.3 플라즈마에 의한 PTFE 표면처리

2.3.1 일반적인 플라즈마 처리

플라즈마 처리한 고분자표면의 특성분석은 표면성분을 분석하는 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) (흡착성분의 정량적인 화학분석과 관능기의 분석, 깊이 방향에서의 성분분석 등), SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) (변형된 표면의 구조분석), 그리고 접촉각변화 및 ESR (Electron Spin Resonance Spectroscopy)에 의한 라디칼 농도측정과 결과로서 나타나는 접촉력측정 등으로 이루어진다.

플라즈마로서 PTFE 표면을 처리할 때 여러 공정 변수 및 물질변수가 플라즈마 처리효과에 영향을 미치게 된다 (그림 8). 이들중의 하나가 사용하는 플라즈마 가스종류이다. 사용된 가스로는 He, Ar, CF₄, C₂F₆, H₂, N₂, NH₃, O₂, H₂와 N₂의 혼합가스 등이 있다. 표면에 에너지가 높은 극성그룹을 형성하기 위해서는 산소 플라즈마가 많이 이용되지만 다른 플라즈마의 경우에도 표면에서의 라디칼들이 비교적 오랜 시간 잔존하여 공기중의 산소와 반응하여 극성그룹을 형성한다. 암모니아 플라즈마는 PTFE 표면에 아민그룹을 도입할 수 있으며 아민그룹을 형성

표 1. XPS Composition of Oxygen-Plasma Treated PTFE as a Function of Treatment Time³²

Treatment time (min)	Chemical composition (wt%)		
	C	F	O
0.0	39.8	60.4	0.8
0.5	44.6	48.9	6.4
1.0	42.7	51.1	7.1
2.0	42.6	50.9	6.5
5.0	40.9	57.0	2.1
10.0	38.3	60.5	1.2
15.0	38.3	61.4	0.3

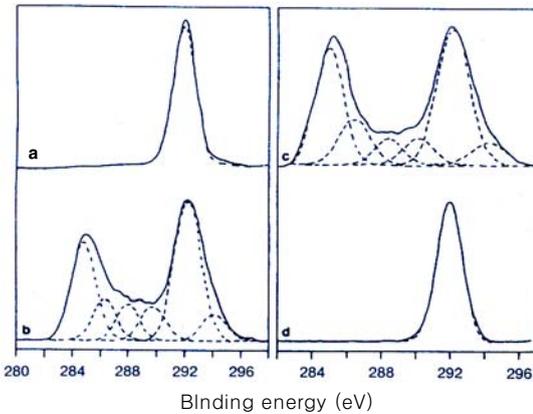


그림 11. XPS C 1s spectra of PTFE : (a) untreated, (b) exposed to an oxygen plasma for 0.5 minutes, (c) exposed to an oxygen plasma for 2 minutes, and (d) exposed to an oxygen plasma for 15 minutes.³²

같이 된다. 질소를 함유하는 플라즈마도 전술한 바와 같이 고분자표면의 인쇄성, 젖음성, 결합성, 생체적합성 등을 개선하기 위해서 많이 사용된다.^{17,18} 암모니아와 질소 플라즈마는 고분자 표면에 아민그룹을 생성시켜 이들 아민그룹과 반응할 수 있는 다른 관능기를 가진 고분자와의 접착이나 접착제 응용 등에 사용되어 왔다.¹⁹ 일반적으로 질소 플라즈마와 암모니아 플라즈마를 사용할 경우 서로 다른 관능기를 표면에 갖게 된다. 질소 플라즈마로 처리한 고분자표면은 언제나 산소를 함유하는 관능기가 동반 생성되는데 이는 플라즈마 처리 후 표면에 존재하는 라디칼들이 산소와 반응하기 때문이다. 암모니아 플라즈마에 의한 PTFE 표면구조 변화는 불소기의 제거와 함께 여러 복잡한 경로를 통하여 아민기가 표면에 형성되며 동시에 불포화그룹 및 이민그룹 등도 생성이 된다.¹⁷

2.3.2 원격플라즈마 처리

플라즈마를 생성한 분위기 하에서 바로 시료를 처리하는 경우와는 달리 플라즈마를 생성하는 곳에서 떨어진 곳에서 시료를 처리하는 것이 원격플라즈마 방법이다.^{17,19-22} 관능기를 도입하는 공정에서는 고분자사슬 중의 불소가 먼저 추출되어 라디칼을 형성하게 되고 고분자의 라디칼이 플라즈마 가스의 라디칼과 반응하여 산소나 질소를 함유하는 관능기를 형성하게 된다. 이온들보다는 라디칼이 형성되는 것이 원격플라즈마 처리공정의 핵심과정이다. 다양하게 생성된 라디칼들이 플라즈마에서 분리되어 고분자표면 라디칼과 직접 반응하면 반응효과는 훨씬 높아지게 된다.¹

이론적으로 플라즈마에서 라디칼 종류를 분리하는 데에는 다음의 두 가지 방법이 있다. 첫째는 전기적 분리 방법이다. 라디칼은 이온이나 전자들과 전기적 특성이 다르다. 라디칼은 전기적으로 중성적 입자인 반면 이온과 전자들은 전기적으로 양전기 또는 음전기를 띤다. 따라서 플라즈마 가스의 흐름내에 양전하와 음전하를 띤 망상형 전극을 설치하면 이온이나 전자들은 전기적 반발 때문에 이곳을 통과하지 못하지만 라디칼은 통과할 수 있다. 이것이 전기적 분리방법의 원리이다. 또 다른 방법은 이온이나 전자보다 수명이 긴 라디칼을 분리하는 것이다. 라디칼은 일반적으로 이온이나 전자들보다 재결합율이 낮아 플라즈마 영역에서 오래 존재한다. 따라서 플라즈마 영역에서 거리가 멀수록 라디칼류가 지배적으로 많게 된다. 이것이 라디칼의 수명을 이용하여 분리하는 원리이며 이런 플라즈마를 원격플라즈마라고 한다. 원격플라즈마도 라디칼의 공급원이므로 고분자 사슬 내에 라디칼을 형성할 수 있다. 이 라디칼은 공기 중의 산소와 반응하여 수산화기, 카보닐기, 카르복실기 등을 형성한다. 이런 의미에서 원격플라즈마를 이용하여 라디칼을 형성하는 것은 고분자광화학 반응과 비슷하다. 다만 원격플라즈마에서는 광화학반응시 필요한 크로모포어(색소)가 필요하지 않다. **표 2**는 동일한 조건 아래서 수소 플라즈마로 직접처리한 PTFE 표면과 원격플라즈마로 바로 처리한 PTFE 필름의 접촉각 측정을 비교한 것이다. 원격플라즈마 처리한 것은 아세톤으로 세정하기 전과 하고 난 후에 접촉각의 차이가 별로 없는데 이는 원격플라즈마에 의해서 표면에서 분해반응(사슬절단 및 저분자량의 PTFE 생성)이 거의 일어나지 않음을 의미한다. 반면에 직접 수소 플라즈마로 처리한 경우에는 세정

표 2. Contact Angle Changes on Remote and Direct Hydrogen Plasma-Treated PTFE Surfaces by Rinsing with Acetone²¹

Treatment time (s)	Remote Hydrogen Plasma Treatment			Direct Hydrogen Plasma Treatment		
	Before Rinsing	After Rinsing	Difference	Before Rinsing	After Rinsing	Difference
0.0	118	118	0	118	118	0
10	92	88	-4	62	90	+28
20				67	84	+17
40				67	84	+17
60	87	83	-4	64	84	+20
90	84	80	-4	67	86	+19
120	78	77	-1	67	88	+21

하기 전과 하고 난 후에 접촉각에 많은 차이가 있다. 직접 플라즈마로 처리한 경우에는 접촉각이 62-67⁰로 원격플라즈마로 처리한 경우 (78-87⁰)보다는 낮으나 아세톤으로 표면 세정한 후에는 84-90⁰로 증가한다. 이는 표면에 남아있던 분해물이 제거되었기 때문이다.²¹ 증착된 구리와의 접촉력은 7.5 mN/m (비처리 PTFE)에서 92 mN/m (120초 원격플라즈마 처리)로 현저하게 증가하였다.

2.3.3 이온빔처리 공정

플라즈마는 이온화된 가스이므로 이들 주위에 다른 전장을 작용시킬 경우 일정한 부호의 전하를 가지는 이온들을 추출해 낼 수 있으며 이 때 적용하는 전장의 세기에 따라 이온들을 가속화시킬 수 있다. 이렇게 추출해 낸 이온빔들을 이용하여 고분자 표면을 처리하는 방법도 80년대부터 개발되어 왔다.²³⁻²⁷ 이온빔은 표면충돌 시 전기에너지 이외에 운동에너지가 높기 때문에 표면의 고분자사슬을 절단하거나 라디칼을 생성시키는데 더 효과적일 수 있다.^{25,27} 이온빔으로 표면을 처리하면서 이때 처리 시편 주위에 다른 가스를 첨가하면 일부 이온빔들이 첨가 가스와 충돌하면서 가스라디칼 및 이온들을 생성시켜 이들이 표면에 흡착 또는 반응하게 되어 기능화가 이루어진다 (그림 12).

PTFE를 이온빔으로 처리하면 표면 기능화 이외에 불소원자의 사슬절단에 의한 이탈이 쉽게 일어나며 이런 반응이 깊게 진행되어 표면의 형태가 변화하게 된다 (그림 13). 금속과의 접촉시에는 기능화된 표면에 의한 화학적 반응 이외에 이들 토폴로지 변화에 의한 영향도 매우 크다. 이온빔으로 표면처리를 할 경우 표면 토폴로지의 변화는 상호작용할 수 있는 면적을 넓히게 된다. 특히 금속들을 증

착시킬 때에는 이들 금속들이 거칠어진 표면내의 홈 사이를 채우면서 서로 상호잠금 형태를 이루게 되어 결합이 더욱 강해진다. 이온빔으로 처리한 PTFE를 증착된 구리와의 접촉력을 측정 한 결과

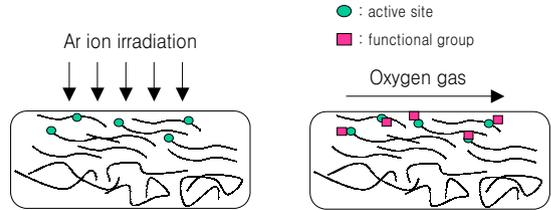


그림 12. Schematic representation of ion-beam assisted reaction.²⁵

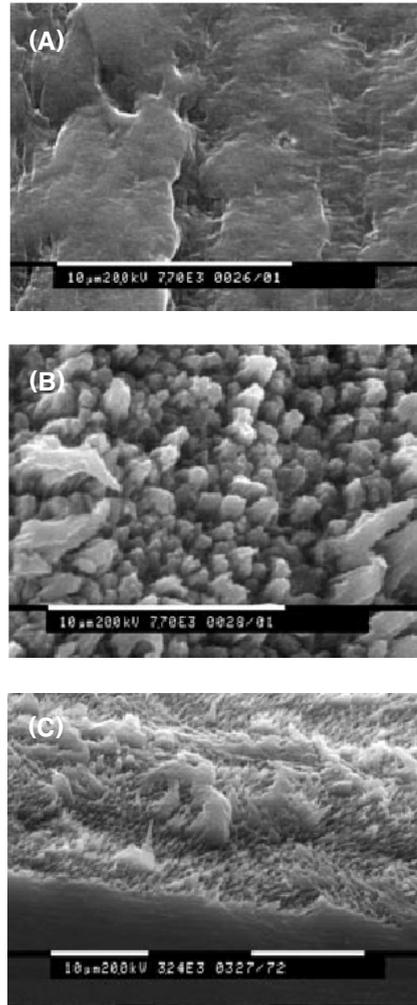


그림 13. SEM images of (A) untreated PTFE, (B) Ar/O₂ ion-beam treatment, and (C) pure Ar ion-beam treatment (×7,000).

접착강도는 비처리시의 강도보다 10^2 배 이상 높아지며 여기에는 표면관능기의 작용과 함께 표면 토폴로지 변화가 큰 영향(접착강도의 80% 이상)을 미친다.²⁵ 표면 토폴로지 변화는 이온빔주사 시간에 비례하며 (log-log 관계) 관능기의 작용은 주사시간에 따른 관능기 농도변화에 비례한다. 증착된 구리 필름의 접착강도 측정 결과 산소를 함유하는 관능기그룹 (카르복실 그룹이나 카보닐 그룹 등)의 영향보다는 질소를 함유하는 관능기 (아민 그룹 등)가 더 효과적이었다.²⁵

2.3.4 상압플라즈마 처리공정

플라즈마가 소재가공공정에 응용되지는 30년이 지났다. 그러나 대부분의 이런 공정들은 선택적인 고가제품을 위한 공정들, 즉 반도체 제조공정, 자기기록체, 에너지절약필름 제조 등에 국한되어 왔다. 이 공정에서 플라즈마는 표면과 반응하는 화학 활성을 지니는 성분들 또는 표면에 박막을 형성하기 위한 전구체 등을 제공하는 원천이 되었다. 플라즈마공정이 성공한 이유는 물론 다른 공정으로 얻을 수 없는 비파괴 처리공정이라는 점이다. 그러나 플라즈마 처리공정은 대부분 진공에 가까운 저압에서 진행되므로 그 기본설비비용 및 응용성면에서 제약이 있었다. 대형 진공장비를 만들기에 비용이 많이들어 경제적으로 문제가 있을 뿐더러 증기압이 높은 물질의 경우에는 처리할 수 없었다. 최근에 들어서 이런 플라즈마 공정의 단점을 보완하여 그 응용성을 넓히고자 한 것이 상압플라즈마 처리공정이다.^{9,28-30} 상압플라즈마의 경우, 상압에서 처리하므로

일반 플라즈마의 저압공정에서처럼 복잡한 설비가 필요없으며, 연속적인 공정 적용이 가능하고, 어떤 형태나 크기의 시료도 처리가 가능하며, 증기압이 높거나 유연한 물질들에도 쉽게 적용할 수 있으며, 비용이 적게 들고 쉽게 처리할 수 있기 때문에 다양한 분야에 응용 가능한 장점을 가지고 있다. 방전가공도 일종의 상압플라즈마 처리공정이나 처리시료에서의 균일성 및 철리시 발생하는 오존가스 등의 문제가 있어서 이를 개선하여 최근에 개발된 상압플라즈마는 플라즈마를 전극 사이에서 생성시킨 후 이를 대기중으로 방출시키는 방법이다 (그림 14). 즉, 원격플라즈마공정과 비슷하며 다만 방출을 대기중으로 한다는 것이다. 이 공정은 플라즈마가 대기에 노출될 때 소멸되는 것 때문에 효율이 낮으며 전달가스로 비싼 헬륨가스를 쓴다는 단점이 있으나 고효율 플라즈마 생성원 개발과 사용 헬륨가스의 재활용 및 다른 가스 (질소, 수증기, 공기) 등을 이용하는 방법을 개발중에 있으며 그 응용가능성 및 응용범위를 넓히고 있다.²⁸⁻³⁰

3. 결 론

이상에서 살펴본 바와 같이 플라즈마를 이용한 PTFE 처리시 다른 고분자의 경우와 마찬가지로 표면에 관능기를 생성시킴으로써 표면의 젖음성, 인쇄성, 생체적합성 및 접착성 등을 개선할 수 있다. PTFE의 경우에는 약한 탄소-불소 결합의 파괴로

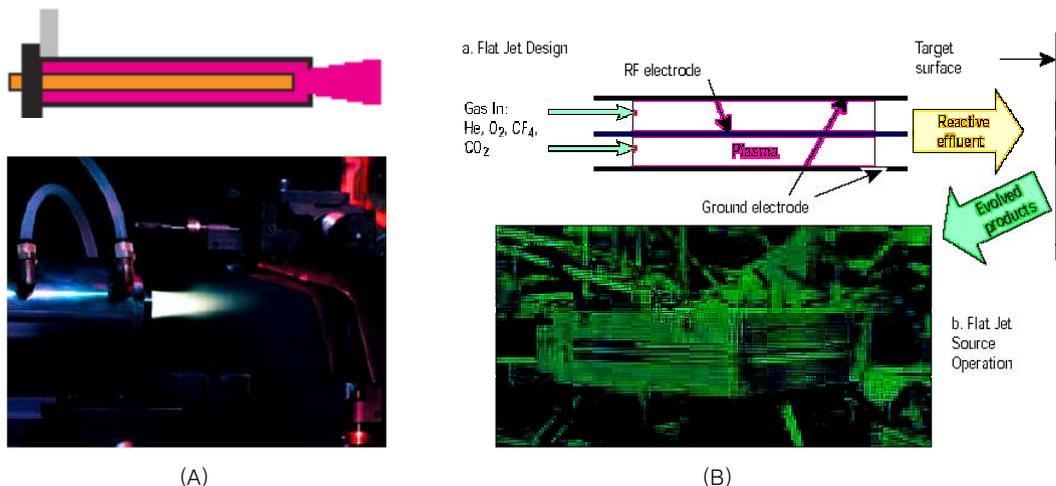


그림 14. (A) 상압플라즈마원 (위)과 상압플라즈마 작동과정 (아래). (B) 상압플라즈마분출의 모식도와 작업사진^{29,30}

인하여 쉽게 표면에 라디칼이 생성될 수 있지만 그 생성 경로는 사용되는 플라즈마 종류 및 처리 조건에 따라 다르게 된다. 표면젖음성이나 인쇄성 개량을 위한 표면 기능화에는 산소 함유 관능기보다는 질소함유 관능 그룹이 더 효과적이다. 그 외 다른 여러 종류의 플라즈마들도 사용목적에 따라 적용될 수 있으며 무엇보다도 플라즈마 표면처리는 PTFE의 특성은 변화시키지 않고 표면특성만 바꾸어 줌으로써 계면특성을 바꾸어 줄 수 있다는데 그 장점이 있다. 이는 PTFE를 다양한 복합소재 제조에도 응용할 수 있는 길을 제공한다.

PTFE와 금속과의 접착의 경우에는 표면 기능화 이외에 표면 토폴로지의 변화 또한 중요하다. 이온빔의 경우는 단순 플라즈마보다 토폴로지의 변화가 더 심하게 일어나며 이는 금속 등의 화학중착시 접착면적을 넓히는 유리한 점을 제공한다. 원격플라즈마는 플라즈마 분위기 아래서 직접 처리하는 경우보다 표면분해가 덜 일어나며 표면분해반응에 민감한 PTFE와 같은 고분자를 처리할 경우 더 효과적일 수 있다. 플라즈마는 이런 여러 특성 때문에 PTFE를 비롯한 여러 고분자재료의 표면처리에 유용하지만 진공에 가까운 저압장비를 이용해야 한다는 제약이 있다. 최근 들어서 플라즈마의 이런 단점을 개선하고자 여러 다양한 상압플라즈마가 개발되고 있으며 이의 실제 공정 전망도 매우 밝은 편으로 가까운 시일 내에 이런 다양한 플라즈마 표면처리기술이 보편화되어 여러 생산현장에서 적용될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- N. Inagaki, "Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization", Technomic, Lancaster, 1996.
- C.M. Chan, "Polymer Surface Modification and Characterization", Hanser, Munich, 1994.
- M. Kawabe, Ph.D. Thesis, Shizuoka University, 1999.
- M. Kawabe, S. Tasaka, and N. Inagaki, *J. Adhesion Sci. Tech.*, **13**, 573 (1999).
- H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, 1997.
- M. A. Libermann and A. J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharge and Materials Processing", John Wiley, New York, 1994.
- I. Ichimaru, "Basic Principles of Plasma Physics: A Statistical Approach", HarperCollins, New York, 1973.
- Y. Babukutty, R. Prat, K. Endo, M. Kogoma, S. Ozaki, and M. Kodama, *Langmuir*, **15**, 7055 (1999).
- J. Y. Jeong, J. Park, and I. Hennins, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8027 (2000).
- X. Xie, T. R. Gegenbach, and H. J. Griesser, *J. Adhesion Sci. Tech.*, **6**, 1411 (1992).
- D. T. Clark and A. Dilks, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2321 (1977).
- S. D. Pringle, V. S. Joos, and C. Jones, *Surf. Interface Anal.*, **24**, 821 (1996).
- D. Youxian, H. J. Griesser, A. Mau, R. Schmidt, and J. Liesegang, *Polymer*, **32**, 1126 (1991).
- F. Denes, *TRIP*, **5**, 23 (1997).
- E. Kay, J. Coburn, and A. Dilks *Top. Curr. Chem.*, **94**, 1 (1980).
- P. Chevallier, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12490 (2001).
- J. P. Badey, *et al.*, *Polymer*, **37**, 1377 (1996).
- C. I. Butoi, M. L. Steen, J. R. D. Peers, and E. R. Fisher, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5957 (2001).
- P. Poncin, J. C. Brosse, and T. Falher *Macromolecules*, **30**, 4415 (1997).
- J. S. Brinen, S. Greenhouse, and L. Pinatti, *Surface Interface Anal.*, **17**, 63 (1991).
- N. Inagaki, S. Tasaka, and T. Umehara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 2191 (1999).
- Y. Yamada, T. Yamada, S. Tasaka, and N. Inagaki, *Macromolecules*, **29**, 4331 (1996).
- K.W. Paik and A. L. Ruoff, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **119**, 2 (1988).
- H. J. Kim, K. Lee, Y. Seo, S. Kwak, and S. Koh, *Macromolecules*, **34**, 25 (2001).
- Sehyun Kim, Ph. D. Dissertation, Seoul National University, 2003.
- H. J. Kim, K. Lee, and Y. Seo, *Macromolecules*, **35**, 1267 (2002).
- S. Kim, K. Lee, and Y. Seo, *Langmuir*, **18**, 6185 (2002).
- K. Tanaka, T. Inomata, and M. Kogoma, *Thin Solid Films*, **386**, 217 (2001).
- J. Park, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **89**, 15 and 20 (2001).
- J. Park, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 288 (2000).
- K. Lunkwitz, W. Burger, U. Lappan, H. J. Brink, and A. Ferse, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **9**, 297 (1995).
- M. Morra, E. Occhielle, and F. Garbassi, *Surface Interface Anal.*, **16**, 412 (1990).