

고분자 소재의 플라즈마 가공 기술

김봉태

1. 서론

플라즈마 기술은 초기 조명산업에서 금속 표면가공 그리고 반도체를 비롯한 전자재료 박막가공에 이르기 까지 폭넓은 응용분야에 적용되고 있다. 최근에는 나노 바이오 기술에 까지 적용되는 지속기술(sustainable technology)로 확고한 자리를 잡아 가고 있다.

플라즈마 기술은 응용분야 각각의 고유 조건들을 충족시킬 뿐만이 아니라 플라즈마 소스의 스케일업, 플라즈마 변수들의 재현성 그리고 경제적 측면에서의 실현 가능성 등이 고려되어야 한다. 이러한 것들이 충족될 때에, 적절한 플라즈마 가공기술이 적용된 고기능성 고분자 소재 산업은 더 많은 응용분야를 찾을 수 있을 것이다.

본고에서는 저온 플라즈마 가공기술을 소개하고, 고분자 소재 분야에서의 최근 동향을 다루고자 한다.

또는 펄스형 DC 글로우방전, 용량 또는 유도 결합형 RF 방전, 헬리콘 방전, MW 방전, 유전체 방전(dielectric barrier discharges, DBD) 그리고 빔(beam)형 플라즈마 등이 있다.¹ 이들은 대부분 고분자 가공 분야에 응용될 수 있는 플라즈마로서 저온 비평형 플라즈마로 분류할 수 있다. 플라즈마 내에서 전자의 온도는 E/N (전기장세기/기체밀도) 변수와 기체 조성에 지배되지만, 일반적으로 전자는 온도가 주위의 이온이나 중성입자보다도 약 수천~수만 K 정도 이상으로 높아서 열적으로 비평형을 이룬다.

DC 방전은 내부에 전도성 전극을 갖고 있으며, 방전 축을 따라 공간전하(+) 쉬스(sheath) 영역인 Crooke 암영부(dark space)와 방전이 자체적으로 지속될 때에 필요한 영역인 음 글로우(negative glow), 음 글로우와 양광주의 연결 영역인 Faraday 암영부 그리고 플라즈마를 확장시키는 영역인 양광주(positive column)로 나뉘어 진다.² 각 영역에서 빛의 세기, 플라즈마 전위 그리고 전

2. 저온 플라즈마 기술

2.1 저온 플라즈마 발생장치

산업용 저온 플라즈마는 외부로부터 직류(DC), 교류(AC, <100 kHz), 고주파(RF, 13.56 MHz, 100 kHz~100 MHz) 그리고 마이크로파(MW, 2.45 GHz, >100 MHz)와 같은 전자기 에너지를 받은 기체 내에서 전자와 입자들과의 충돌로 발생하며 유지된다. 이러한 플라즈마에는 연속형(CW)



김봉태

1989 한양대학교 섬유공학과 (학사)
1991 한양대학교 섬유공학과 (석사)
2001 University of Wuppertal
화학과 (박사)
2001~2003 Forschungszentrum fuer
Mikrostrukturtechnik (fmt)
선임연구원
2003~ LG화학/기술연구원 선임연구원
현재

Advanced Plasma Processing for Polymeric Materials

(주)LG화학 기술연구원 (Bong Tae Kim, LG Chem, Ltd./Research Park, #104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea) e-mail: drkim@lgchem.com

기장이 특징적으로 변화한다. DC 방전에는 내부 전도성 전극이 필요하기 때문에 부식 및 반응성 가스들과의 반응 여부가 고려되어야 한다. 이와는 대조적으로 RF 방전은 절연 또는 외부 전극으로 작동되어서 금속 전극과의 반응을 피할 수 있으며, 수명이 길다. RF 방전에서 전자는 주로 여기, 해리 그리고 이온화와 같은 비탄성 충돌로 에너지를 잃는다. 다시 말해서 공급 기체의 라디칼을 형성하는 해리 (dissociation)는 전적으로 전자에 의해서 이뤄진다. 그러므로 전자 에너지 분포 함수 (electron energy distribution function, EEDF)가 중요한 변수가 된다.³

RF 전원 (sources)이나 MW 전원은 수 Pa 범위에서 대기압에 이르기 까지 폭넓은 압력 범위에서 작동될 수가 있으며, 특히 MW 전원은 고밀도의 플라즈마를 생성시킬 수가 있다. 대표적인 예가 MW 전원 공급 장치와 우회기 (circulator), 공동 (cavity) 그리고 석영 유전체로 구성된 SLAN (slot antenna) 소스이다 (그림 1).

SLAN MW source는 공동의 MW에너지가 슬롯 (slot) 안테나를 통하여서 석영 내벽으로 전이되어서 플라즈마를 발생시키며, 진공에서 대기압에 이르는 폭넓은 압력 범위에서 전자밀도가 10^{12} cm^{-3} 에 이르는 플라즈마를 발생시킬 수가 있다.⁵

플라즈마 공정에서는 외부로부터 제어하는 power, 압력과 시간 등에 못지않게, 플라즈마 밀도나 전자온도와 같은 내부의 플라즈마 변수들을 측정하며 제어하는 것이 필요하다. 플라즈마 변수들 중의 하나인 플라즈마 하전 입자들의 밀도 (plasma density)와 전자온도는 랑뮤어 탐침법 (Langmuir-Probes)으로 측정이 가능하다. 그러나 이 측정법은 플라즈마 중합막을 형성하는 장치에서는 측정이 곤란하다. 이러한 단점을 개선한 측정 방법들이 개

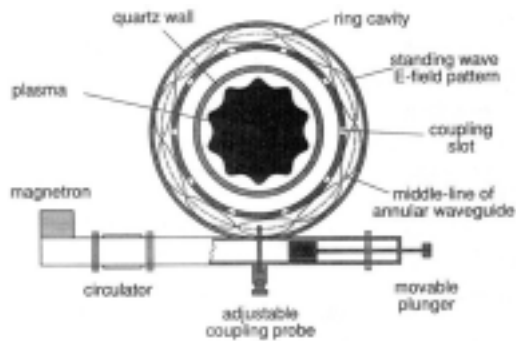


그림 1. SLAN MW 플라즈마 발생장치.⁴

발되었는데, 그 중의 하나가 POP (plasma-oscillation probe) 방법이다. 이 방법은 고온의 필라멘트에서 나오는 전자가 플라즈마 내부로 보내져 플라즈마 진동을 일으키며, 이때에 발생된 스펙트럼을 측정하는 것이다. 플라즈마 진단기술을 교란식 (invasive)과 비교란식 (not invasive)으로 나누어 볼 때에, POP법은 교란식에 속한다 (표 1).

DBD와 대기압 글로우 방전 (APGD, atmospheric pressure glow discharge)은 대기압 부근에서 작동될 수가 있으며, DBD에 의해 생성된 플라즈마는 심한 비평형을 이루고, 비교적 용이한 스케일-업 특성을 지닌다. 진공을 요구하지 않기 때문에 고분자 소재의 표면처리, 세정 및 개질에 다양하게 응용될 수가 있다.

2.2 진공 플라즈마와 대기압 플라즈마 기술

최근까지 고부가 가치의 소재산업을 제외한 대부분의 산업은 진공 플라즈마 설비에 필요한 진공장비와 낮은 생산성으로 산업현장에 직접 활용하지 못해왔다. 예를들어 섬유산업, 고분자 필름, 산업용 세정 또는 가스정화 등은 비용 한계선을 넘었거나 증기압 한계선을 벗어난 분야들이다 (그림 2).

이러한 근거로 in-line 고속공정과 대면적화가 용이한 대기압 저온 플라즈마에 관심이 집중되고 있다. 대기압 플라즈마는 고가의 진공장비가 필요하지 않는 open system이며, in-line으로 높은 생산성과 대면적화가 용이하다. 아울러서 라디칼의 농도가 매우 높다 ($10^{13} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). 최근에 주요 연구 활동이 이뤄지고 있는 대기압 플라즈마 분야는 코로나 (corona)와 같은 필라멘트상의 방전에서 APGD

표 1. 플라즈마 진단 방법들

구분	방법 및 주요 측정값
교란식 (invasive)	Langmuir-Probes (plasma density, EEDF)
	Counter field analysers (ion energy)
	Plasma-oscillation method (electron density)
	Quadrupol-mass spectrometry
	(QMS, neutral particles density, ion density)
비교란식 (notinvasive)	Microwave-interferometry (electron density)
	Optical emissions spectroscopy (OES, particle density, -energy)
	Optical absorptions spectroscopy (particle density, -energy)
	Laser induced fluorescence (LIF, particle density, -energy)
	Thomson scattering (electron density, -temperature)

로 전환하는 것이다. 대기압 플라즈마에서는 전극의 형상을 어떻게 설계하느냐에 따라서 안정성이 좌우된다. Napartovich는 빠른 공기흐름에서도 APGD가 안정하게 유지되는 전극 구조를 개발했다.⁷ Kunhardt는⁸ 한쪽 전극이 수직의 모세관 배열로 이뤄진 개량된 DBD를 제안했으며, Barankova는⁹ RF 전원으로 작동되는 fused hollow cathode 대기압 플라즈마 장치를 제안했다. 대기압 플라즈마의 특징들을 **표 2**에 간략히 나타내었다.

한편 대기압 플라즈마 원리를 유용하게 설명해주는 Paschen의 법칙을 살펴볼 때에, 전극 간격은 전압에 의존적이며, 정비례하는 관계이다. 그러므로 플라즈마 기술에서 상대적으로 압력이 높은 대기압에서는 전극간의 거리가 수 mm 정도로 제한되며, 대략 10 kV 정도로 높은 breakdown 전압을 갖는다.

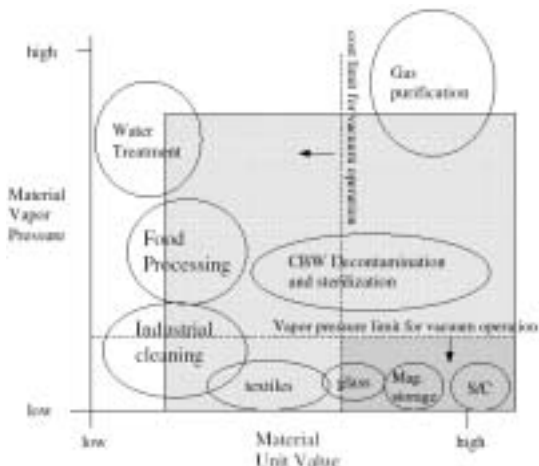


그림 2. 진공과 대기압 공정의 비교:우측 하단-진공 공정의 증기압과 비용의 허용 영역.⁶

표 2. 대기압 플라즈마 발생장치들

구분	특징
Corona Discharge	전극 끝부분의 높은 전기장에 의해 발생 non-arcing 불균일 플라즈마
Dielectric Barrier Discharge (DBD)	두 전극 사이의 공간에서 급속한 생성과 소멸을 반복하는 arc들로 구성
Surface-(SD) and Coplanar (CD) Discharges	두 금속 전극사이에 절연체 삽입 CD는 두전극이 하나의 절연체 표면에 존재하도록 디자인된 형태
Micro-Hollow-Cathode Discharges (HCD)	기존의 진공 HCD 플라즈마의 스케일-다운 (μm 범위) 형태
Gliding Arc Discharge	대향면 전극 사이에서 생성 비교적 빠른 기체 유속 ($> 10 \text{ m/sec}$)
Plasma Torch	삼차원의 기체에 적절한 국부적인 플라즈마

대기압의 DBD 또는 글로우 방전 플라즈마는 코로나 방전처리 기술과 유사한 표면 개질 기술이지만, 보다 더 제어가능하며, 보다 우수한 균일성과 높은 효율성을 갖는다.

2.3 DBD 기술

DBD기술은 1857년 W. Siemens가 유도된 전류를 사용하여 산소를 오존화시키는 실험장치를 제작한 이래 한 세기가 넘는 긴 역사를 가지고 있다. 초기에는 오존 발생기에 방전기술이 적용되었지만, 표면 개질, 플라즈마 CVD, NOx 또는 VOC 제거, CO₂ 레이저의 여기 (excitation), 엑시머 램프 등으로 확대되었다. 최근에는 이 방전기술이 대면적 플라즈마 디스플레이 패널 (plasma display panels, PDP)에도 성공적으로 적용되어서 PDP 단일 품목만으로도 2005년에는 100억 달러 이상의 시장이 형성될 것으로 예측하고 있다.⁵

산업계에서 일반적으로 사용되는 코로나 방전도 DBD 기술의 일부라고 할 수 있다. 코로나 방전은 가는 선이나 막대 또는 칼날 형태의 전극에 인가된 강한 전기장에 의해서 생성된다. 코로나 방전은 전기장이 기체의 breakdown 전기장과 동등한 영역에서 발생되며, 주로 전기장이 강한 끝부분에 방전이 일어난다. 코로나 방전의 영역은 DBD에 의한 방전 영역보다도 훨씬 더 작다. 결과적으로 코로나 방전에서의 활성종들 (active species)의 농도와 흐름은 DBD에서 보다도 훨씬 더 작다.

DBD는 절연체로 쌓여진 평형 평판이나 둥근 실린더형 전극 사이에서 생성되는 플라즈마이다. V. Ermel은¹⁰ 한쪽이 평판인 전극과 다른 쪽이 실린더형인 DBD 장치에서 마이크로 방전이 나노초 범위의 수명을 갖으며, 직경이 약 10~100 μm 범위임을 보고했다. 또한 두 전극이 가장 짧게 놓인 공간에는 보다 더 미세하며 균일한 방전이 발생하고, 전극 간격이 멀어짐에 따라 크고 불균일해지는 것을 관찰했다. DBD는 부피 (volume, VD)-, 면 (surface, SD)- 그리고 coplanar (CD) 방전과 같이 방전 영역과 전극형상에 따라 구별되어 진다 (**그림 3**).

VD는 기체 공간을 연결하는 수많은 작은 마이크로 방전으로 구성되어 있고, 마이크로 방전의 수는 전압에 의존한다. SD는 낮은 점화 (ignition) 전압을 갖으며, 전압이 증가할 때에 방전은 유전체 표면에서 단계적으로 성장한다. CD는 짧은 전극 간격이 특징이며, VD와 SD의 장점을 합한 것이다. CD는 VD에서와 같이 수많은 마이크로 방전을 갖지만,

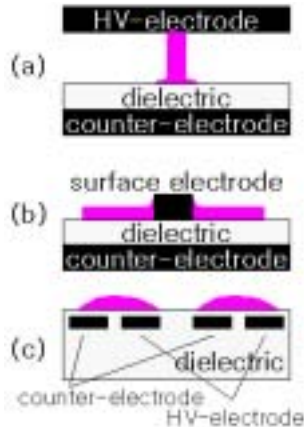


그림 3. DBD 전극의 형상 : (a) volume discharge (VD), (b) surface discharge (SD), and (c) coplanar discharge (CD) arrangement.¹¹

유전체 층으로 전극이 덮여 있어서 전위분포가 SD에서 보다 더 균일하다. 각각의 전극 사이에는 전류의 흐름을 제어하는 단일 또는 복수의 절연체 층이 놓여지게 된다. 이때에 절연체는 이중적인 역할을 한다. 각 마이크로 방전에 부과되는 전하와 에너지의 양을 제한하여서 방전 간격에서 spark 또는 arc가 발생되지 않도록 한다, 동시에 마이크로 방전을 전체 전극 면으로 균일하게 확산 분포시킨다. 절연체는 금속 산화물 (예, SiO_2 또는 Al_2O_3)이나 실리콘 또는 불소계 고분자들이 주로 사용된다. 또한 몇몇 경우에는 보호 층이나 기능성 코팅 층이 부가적으로 사용된다. VD의 경우에 있어서 스트리머 (streamer) 또는 마이크로 방전은 전극과 유전체에 수직이며, SD의 경우에는 평행하다. SD는 활성종들을 우수한 효율로 생성하며, 방전영역과 기체의 접촉이 용이하다. 퍼지는 스트리머의 반경은 가스 밀도와 이온화 특성에 의존하며, 스트리머 채널들 (channels)의 반경은 산소 < 이산화탄소 < 공기 < 질소 < xenon < 헬륨의 순서로 정렬된다. Power density를 올리는 것은 마이크로 방전을 단위 시간당 그리고 단위 전극 면적당 더 많이 개시하는 것을 의미하지만, 각각의 마이크로 방전 고유 특성은 스케일-업 동안에는 변하지 않는다.¹² DBD 기술이 산업용도로 사용되고 있는 주된 이유는 대기압에서 가동할 수 있는 용이성과 비평형 플라즈마의 장점을 결합하였기 때문이다. DBD에서 사용되는 주파수 범위는 1 kHz~10 MHz 정도이며, 압력은 10~500 kPa 정도이다.

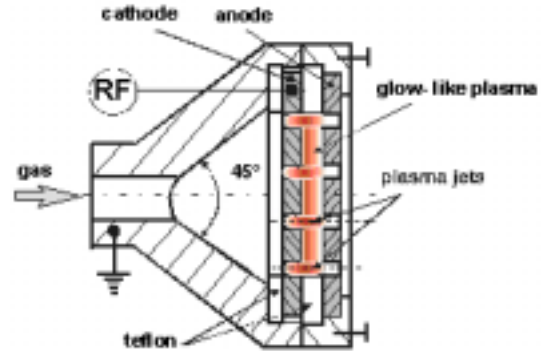


그림 4. 대기압 RF 플라즈마 발생 장치.¹³

최근 다수의 연구기관들은 DBD와 APGD (RF 또는 MW)에 기초를 둔 대기압 플라즈마 시스템을 개발하였다. 아울러 기존 진공 플라즈마에서 작동되는 RF HCD(hollow cathode discharge) Multi-jet 플라즈마 소스도 대기압에서 작동되도록 새롭게 개발되기도 했다 (**그림 4**). DBD에 관한 연구에서는 특징적인 가스의 성질을 이용하여 마이크로 방전의 특성을 조절하고, 압력과 온도를 조정하거나 유전체의 성질과 전극의 형상을 최적화하는 것이 현재의 주요 연구 과제들이다.

3. 플라즈마 공정 기술

3.1 원거리 플라즈마 (Remote Plasma) 공정

플라즈마 중합기술에 사용되는 기존의 방식은 피처리 기체가 플라즈마 내부에 위치하게 되는 직접 플라즈마 중합 (direct plasma polymerization)이었다. 그러므로 플라즈마 속으로 주입되는 단량체는 비교적 높은 입자에너지에 의해서 분말상의 입자로 형성되기도 하고, 피처리 기체가 높은 열로 변형되기도 하였다. 이와는 반대로 원거리 플라즈마 중합에서는 피처리 기체가 플라즈마와 떨어진 영역 (flowing afterglow, remote- 또는 downstream region)에 놓이게 된다. 그러므로 플라즈마는 운반 기체에 의해서 유지되고, 중합되는 단량체는 플라즈마 영역에서 떨어진 기체 부근에서 도입된다. 이렇게 함으로써 기체의 열적 부담은 줄고 기체에 대한 MW나 RF파의 직접적인 영향도 현저히 줄게 되었다. 원거리 영역에는 플라즈마 내의 영역에서 보다 현저히 적은 자유 전자들이 있지만, 충돌 과정을 거쳐서 단량체의 절단 (fragmentation)과 metastable

입자와 반응형 라디칼을 형성시킨다. 특히 비활성 기체로 플라즈마를 발생시킬 때에 수명이 긴 *me-tastable* 입자들이 많이 생성되어 입자들의 이온화와 사슬의 절단에 기여하게 된다. 운반 기체로 반응형인 산소나 질소를 사용할 때에는 산화물이나 질화물의 막이 각각 형성된다.

3.2 펄스 플라즈마 (Pulsed Plasma) 공정

플라즈마에는 다양한 중성입자, 양/음이온, 전자, 라디칼 또는 활성화된 분자나 원자 등이 이온화와 재결합을 반복하지만, 각자의 수명과 반응하는 거동에는 차이가 있다. 그러므로 펄스 주파수 (pulse frequency)와 duty cycle과 같은 전기적 신호로 기존의 화학공정 조건들에서 제어할 수 없는 플라즈마 변수들조차도 수 마이크로초 (μ s) 범위에서 제어할 수 있다. 산소가 DBD 내에서 생성과 소멸되는 시간 범위 (time scales)를 살펴보면, 전자가 나노초 (ns) 정도의 수명을 갖고 있고, 산소의 음/양이온은 μ s 이내에서 소멸된다. 그와는 반대로 오존은 수 밀리초 (ms) 이상까지 존재한다. 일반적으로 라디칼 화학반응은 수 ms 범위에서 진행되고, 플라즈마 내에서의 화학반응은 초단위 또는 분단위까지 진행될 수도 있다.¹⁴

90년대 중반부터는 펄스 플라즈마 (pulsed plasma 또는 time-modulated plasma excitation) 기술이 보편화되면서 표면의 화학 구조 제어가 보다 용이해졌다. 이 기술에 의해서 비교적 복잡한 구조를 띄거나 헤테로원자를 지닌 방향족 단량체도 플라즈마 중합반응을 시킬 수가 있게 되었다. 출발 물질인 단량체의 구조가 플라즈마 내에서 절단되지 않고, 최종 생성되는 박막의 화학구조에 까지 유지되도록 하는 기술은 최근 플라즈마 제어기술의 중요한 축이다. 일반적으로 W/FM으로 표현되는 Yasuda-factor의 특정 한계치 이하에서만 출발 물질은 유지되고 그 이상에서는 중합보다는 사슬의 절단이 우세하다. 그러므로 낮은 W/FM 값을 유지하는 펄스 플라즈마 기술은 플라즈마내의 분자들을 제어하는 플라즈마 화학 (plasma chemistry)의 유용한 도구이다.¹⁵⁻¹⁷ 이 방법은 power가 ms 범위에서 power on과 off가 반복되는 것이다. 이렇게 함으로써 power on일 때에만 기상의 단량체에 에너지가 공급되어 제한적으로 사슬이 절단되고, 나머지는 기재상의 중합에 그대로 참여하는 것이다. 이때에 power on 기간 뿐만 아니라 power off도 중합 속도에 영향을 미친다. 낮은 power와 duty cycles

의 조절로 단량체 작용기의 구조가 잘 유지된 플라즈마 중합 표면을 얻을 수 있다 (그림 5의 40 W와 1 ms/5 ms 그리고 1 ms/2 ms).

펄스식 플라즈마가 연속공정 (cw)과 비교해서 이온밀도, 전자온도 또는 라디칼 농도 등에 어떻게 영향을 미치는 가를 조사했을 때에, 펄스식 플라즈마는 더 높은 전자 및 라디칼 밀도를 갖도록 한다는 연구 결과도 보고되고 있다.¹⁹

4. 플라즈마 공정의 고분자 소재 응용

일반적으로 플라즈마 내에서 이온과 중성입자의 온도가 저온 상태를 유지하기 때문에, 열에 의해서 손상을 입기 쉬운 대부분의 고분자가 기재로 사용

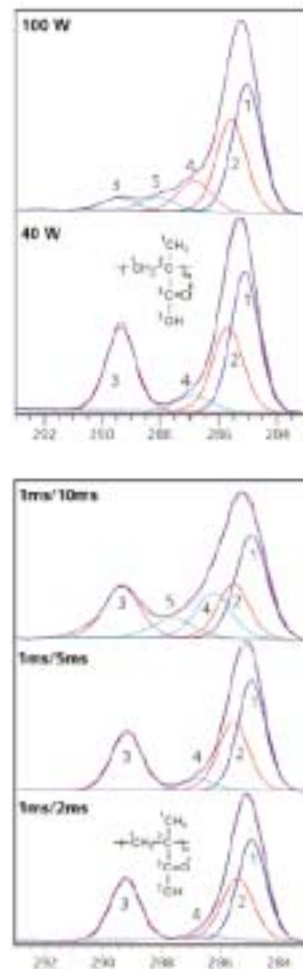


그림 5. 아크릴산 플라즈마 개질된 표면의 XPS C (탄소) 스펙트럼.¹⁸

될 수가 있다. 심지어 수백도 이상의 고온 공정이 필요한 CVD (chemical vapor deposition)법을 개선한 기술 (PACVD, plasma assisted CVD 또는 PECVD, plasma enhanced CVD)도 개발되어서 적극적으로 활용되고 있다.

플라즈마 공정 기술에 의한 전반적인 표면 개질 분야는 플라즈마 세정과 표면 기능화 그리고 표면 증착 등을 대표적으로 들 수가 있다 (표 3).

4.1 고분자 소재의 접착성과 친수성

고분자 소재의 플라즈마 기술에 의한 접착력 향상은 다양한 문헌에서 보고되어 있다.²⁰⁻²² 고분자 소재에서의 계면 접착은 거친 표면으로 인해서 서로 기계적으로 맞물리거나 이온-, 공유- 또는 이차결합 (수소결합, van der waals 결합, 극성 상호작용, 산-염기 상호작용)이 있을 때가 유리하다. 아울러서 계면에서의 전기 이중층 (electric double layer)의 형성에 의한 정전기적 인력과 분자량이나 극성에 의존하는 내부확산 (interdiffusion) 또는 열역학적인 흡착 등이 있을 때가 유리하지만, 대부분의 고분자는 이러한 접착 환경이 잘 갖추어져 있지 않다. 그러므로 공유결합이나 이차결합이 가능하도록 하이드록시기 또는 카르보닐기나 카르복실기 또는 아미노기와 같은 작용기를 도입하는 플라즈마 증합 기술이 바람직하다.

최근에 접착 메카니즘에 참여하는 이차결합력은 XPS 분석으로 아크릴산 플라즈마 처리에 의한 COOH/C 비율과²³ 암모니아 플라즈마 처리에 의한 NH₂/N 비율과²⁴ 접착성과의 상관관계로 밝혀졌다. 한편 접착 메카니즘에 참여하는 Lewis 산-염기 상

호작용과 관련하여서 Createore는 알루미늄과 RF 암모니아 플라즈마 처리된 PET 계면에서의 산-염기 작용을 연구했다 (그림 6).

암모니아 처리법은 산소 플라즈마 전처리에서 보다 전처리 시간이 50배 정도 짧지만 (0.1초, roll-to-roll 처리 방식에서 line speed가 600 m/min에 해당) 3배 이상으로 접착력이 향상됨을 밝혔다. 이것은 PET와 알루미늄 (Al)을 접착시킬 때에 Al 원자가 PET의 에스테르 (ester) 작용기와 -COO⁻Al⁺를 형성시키는 산소 플라즈마 전처리 메카니즘과는 구별된다.

Vinogradov는²⁶ 불소계 가스를 DBD 장치를 사용하여 섬유 기체에 소수성의 고분자 표면을 얻었다. 실험에 사용된 DBD 장치의 고압전극은 세라믹으로 쌓여진 사각형의 전극이고, 접지 전극은 실리콘 고무로 쌓여진 금속 전극이었다. 전극 간격은 0.5~4 mm, 고주파 (40 kHz) 그리고 전압은 3~18 kV였다. 이때에 사용된 불소계 가스는 CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₃HF₇ 그리고 c-C₄F₈이었다. DBD에서 주로 생성되는 라디칼은 CF₂와 CF₃ 라디칼임을 확인했다. 또한 CF₄ 보다는 c-C₄F₈에서 CF₂의 밀도가 수십배 높았고, 증착 속도도 상응하게 높았

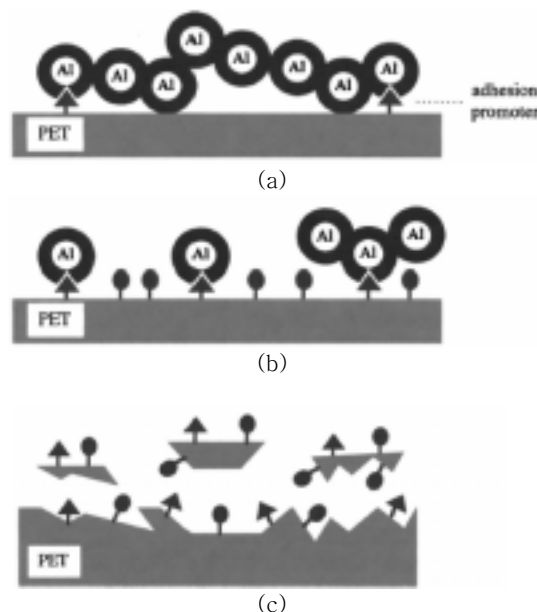


그림 6. 암모니아 플라즈마 전처리된 PET위의 알루미늄 코팅막 성장 : (a) 최적의 Al 코팅 (암모니아 플라즈마 전처리 시간 (TT) 0.1~0.5 s), (b) Al 코팅이 불균일해짐 (1 < TT < 30 s), and (c) Al 코팅이 되지 않음 (TT > 30 s).²⁵

표 3. 플라즈마 공정에 의한 표면 가공 기술^{1,5}

구분	세부항목
에칭	Structuring (microelectronics, micromechanics)
	Cleaning (assembly lines)
기능화	Hydrophilization, Hydrophobization Graftability, Adhesability, Printability
침입형 개질	Diffusion (bonding)
	Implantation (hardening)
증착	Change of properties
	Mechanical (tribology)
	Chemical (corrosion protection)
	Electrical (integrated circuits)
	Optical (antireflecting coating)
Architecturing	Crystallographics (lateral diamonds)
	Morphologic (scaffolds for cells)

다. 불소 증착된 고분자의 표면에너지는 매우 소수성을 띠는 20~22 mN/m였다. 불소는 전기음성도가 크고 전자 밀도가 높으며 원자 반경이 작아서 불소 함유 화합물은 내약품성, 내열성, 전기절연성, 발수성, 내후성 등이 탁월하며, 낮은 표면장력과 굴절률을 갖고 있는 소재이다.²⁷ 한편으로는 극히 미비한 계면 접착성과 나쁜 인쇄성 그리고 코팅작업의 어려움으로 인해서 불소계 화합물은 표면의 친수화가 필요하다. 플라즈마 처리는 코로나-, 이온빔-, 전자빔 처리와 같은 물리적인 표면 친수화 기술 중의 하나이지만, 개질 효과가 약하거나, 경시변화로 인해서 바람직하지 않은 경우도 있다.

Wilson은²⁸ 산소, 알콘, 질소 그리고 암모니아 RF 플라즈마로 PTFE 표면을 처리하여서 표면의 불소 성분의 감소가 알콘 플라즈마일 때에 가장 효과적이며, 산소 플라즈마는 효과가 미비한 것을 밝혔다. 친수성은 표면의 화학적 구조 변화와 밀접한 관계가 있음을 밝혔다.

코팅 공정의 전처리 공정으로 신발산업에서는 할로젠 화합물이 사용되는데, 환경문제나 과다한 사용시에 표면 크랙이나 산화 그리고 열화를 일으킬 수가 있다. Romero-Sanchez는²⁹ 이러한 문제의 해결 방안으로 코로나 방전처리를 제시했다. 그는 가죽신발에 사용되는 styrene-butadiene-styrene 고무 (S6)를 접착 공정에 앞서서 코로나 전처리를 행했다. 고주파 전원과 같고리형 (hook-shaped) 스테인레스 전극 (폭 30 mm)의 코로나 장치를 이용했으며, 고무의 코로나 방전 처리시간은 1~11 초였다. 코로나 처리로 기체의 세정효과와 실리콘 계열의 오염물 제거와 극성기의 도입으로 인한 친수성과 접착성 향상을 얻었다.

4.2 고밀도 아미노기 (-NH₂) 함유 고분자 소재

고밀도로 정교하게 제어된 작용기를 갖는 고분자 필름은 분리/여과막, 생체 재료, 센서 또는 접착 등에서 유용하게 사용된다. 특히 아미노기 (amine) 함유 표면은 polysaccharide의 고정화 기술 (immobilization)에서와 같은 의료용 코팅에 유용하다.^{30,31} 바이오 분야에서는 경우에 따라서 음이온성 표면이 요구되기도 하고, 단백질의 흡착성이 요구될 때는 양이온성 표면을 선호하게 된다.

금속이나 유리의 표면에 아미노기를 도입하는 방법은 여러가지 방법이 있을 수가 있으며, 대표적인 방법은 아미노기를 실란화 (silanization) 처리로 유리위에 도입하는 방법이거나 (그림 7), mercap-

toundecanoic acid로 개질된 Au에 poly(allyl-amine)을 아미드 (amide) 결합시켜서 얻는 방법이다 (그림 8).

이들 방법외에도 단순한 건식법이면서도 pinhole이 없는 막을 형성시키는 플라즈마 기술도 많이 연구되고 있다. 일반적으로 일차 아미노기를 갖고 있는 알릴아민 (allylamine) 단량체는 전이상태에서 공명 안정화가 부족하고 이분자 결합 (bimolecular combination)이 지배적이어서 전통적인 라디칼 중합 방법으로는 고밀도 작용기를 갖는 고분자량의 소재를 얻기 어렵다. 그러나 플라즈마 기술을 사용하여서 고밀도의 일차 아미노기를 얻을 수가 있다. 플라즈마 기술로 아미노기를 도입하는 방법에는 두가지 방법이 있다. 첫번째는 질소 (N₂)나 암모니아 (NH₃) 기체 또는 수소/질소 혼합기체로 플라즈마를 발생시켜서 아미노기를 도입하는 방법이다. 두번째 방법은 일차 아미노기를 갖는 단량체들을 플라즈마 증착시키는 것이다.

Beck은³⁴ 알루미늄 판위에 알릴아민과 1,7-octadiene으로 RF 플라즈마 공중합을 행하였다. 단량체 공급 비율 (flow ratio)을 조절하여 아미노기 함량이 조절된 표면을 제조했다. 한편 표면이 대기

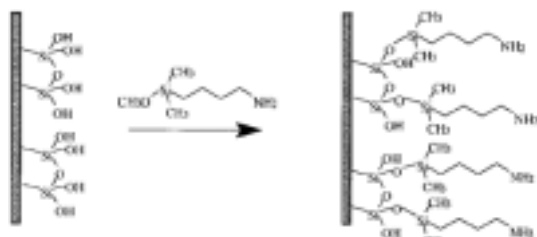


그림 7. 유리 위에 (4-aminobutyl) dimethyl-methoxy-silane에 의한 실란화.³²

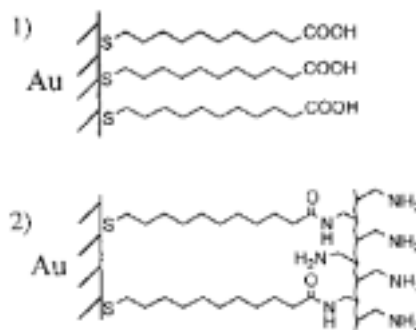


그림 8. Mercaptoundecanoic acid로 개질된 Au 기재에서 poly(allylamine)의 반응.³³

중의 산소와 결합하는 것도 관찰하였다.

M. T. van Os는 아미노기 함유 단량체로 플라즈마 중합을 수행하면서 각종 변수들의 영향을 조사하였다.^{35,36} 이들은 알릴아민 이외에 6개의 아미노기 함유 단량체 (*n*-heptylamine, cycloheptylamine, *n*-butylamine, 1,2-diaminopropane, ethylenediamine과 methylamine)를 조사하였다. 이 연구팀은 N/C 비율이 0.09~0.61까지 다양한 범위에 걸쳐도록 단량체와 증착 조건들을 변경하면서 저밀도에서 고밀도에 이르기까지 아미노기를 얻을 수 있었다.

Calderon은³⁷ 플라즈마 기술로 중합된 알릴아민 필름의 고압로 (autoclaving)에서의 살균소독 안정성을 조사하였다. 펄스 플라즈마에서 duty cycles 이 3/45일때에 더 많은 아미노기를 갖음을 밝혔고, 조직배양을 증가시키는 높은 효율을 위해서는 플라즈마 중합된 알릴아민 필름이 표면 아미노기 형성에 있어서 암모니아 플라즈마보다도 더 좋은 선택임을 밝혔다.

I. Gancarz는 시료와 플라즈마 사이의 간격을 다양하게 변화시켜 가면서 암모니아와 *n*-butylamine 그리고 알릴아민을 polysulfone 필름위에 플라즈마 중합을 하였다.³⁸ 아미노기가 도입된 표면에 효소 (glucose isomerase)를 고정화할 때에, 가장 좋은 효소 활성을 나타내는 시료는 알릴아민 단량체의 사용과 Ar 플라즈마의 가장자리에 놓여진 시료임을 밝혔다.

Hamerli는³⁹ 알릴아민을 PET 막 (membrane)에 플라즈마 중합으로 도입하여 좋은 세포 접착성을 얻었음을 보고했다. 이때에 사용된 플라즈마 장치는 외장형 펄스 발생기 (펄스 주파수 0.2~10 kHz, duty cycle 10~90%)가 MW (2.45 GHz) 플라즈마 발생장치의 슬롯 안테나에 연결된 SLAN I 모델이다. 알릴아민 단량체는 Ar을 운반 기체로 사용하여 반응기 내의 원거리 플라즈마 영역에 도입되었고, 기판은 생성된 필름의 안정성을 부여하기 위해 60 °C에 고정하였다. 50 nmol/cm² 정도의 비교적 고밀도의 아미노기가 균일하면서도 pinhole없이 PET 표면에 중합된 것을 확인하였으며, 친수성과 혈액 적합성이 향상된 것을 보고하였다.

Choukourov는⁴⁰ diaminocyclohexane (DACH)을 사용하여 RF 플라즈마 중합했다. Power on 시간이 감소함에 따라 증착률은 증가하였고, 높은 고밀도의 아미노기를 얻는 조건은 Power on 시간이 0.5 ms이하일 때임을 보고했다.

4.3 바이오 분야에서의 고분자 소재

플라즈마 기술에 의한 표면의 접착성 및 친수성 제어 기술은 바이오 기술에도 적용될 수 있다. 플라즈마 기술로 고분자 소재의 표면에 각종 작용기를 도입하여 cell adhesion을 증대시킬 수도 있으며, PEO와 같은 물질을 도입하여 세포와 박테리아 또는 단백질 흡착이 잘되지 않는 non-fouling 표면으로 가공할 수도 있다.

Ramires는⁴¹ PET 표면을 산소와 암모니아 플라즈마 처리를 했고, endothelial cell growth에 대한 영향을 조사했다. 생체 적합성은 human umbilical vein endothelial cells (HUVEC)의 거동으로 평가했다. RF 플라즈마 처리된 PET 표면은 HUVEC에 대한 독성을 띄지 않으며, SEM 분석 결과 표면에 골고루 평활하게 cell이 배양됨을 보였다 (그림 9).

Oehr는 플라즈마 처리된 ECTFE(ethylene-chlorotrifluoroethylene) 공중합체가 플라즈마 처리되었을 때에 cell의 성장이 향상된 것을 관찰했다 (그림 10). 피부의 cell인 ceratinocytes와 눈의 각막 세포(cornea cell)가 전혀 접착되지 못하는 불소계 섬유이지만, 플라즈마 처리로 조직배양이 가능함을 보여줬다. 이러한 재질은 화재 사고로 인한 피부 손상을 치료하는 인공피부나 화장품에서의 동물실험 대안으로 사용될 수 있는 의료용 재료이다.⁴²

플라즈마 기술로 바이오 물질의 흡착을 억제하여 생체 적합성 조절이나 항균성 부여도 가능하다. 고분자 소재로 만들어진 인공 카테터 (artificial catheters)는 혈전 형성 (thrombus formation)과 보체 활성화 (complement activation)이 진행되지 않아야 한다. 이러한 이유로 표면에너지가 낮아서 흡착된 단백질이 변성되기 전에 제거될 수 있는 불소계나

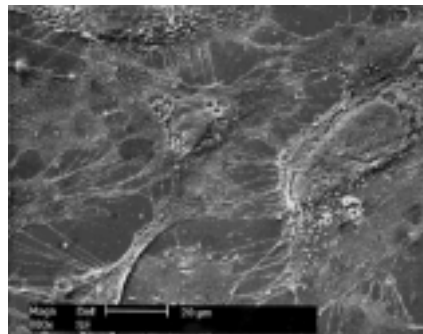


그림 9. RF 플라즈마 처리된 PET 표면에서 4일 동안 배양된 HUVEC의 SEM사진 : 처리조건 (10 W, NH₃/H₂=5:5, 처리시간 120초).⁴¹

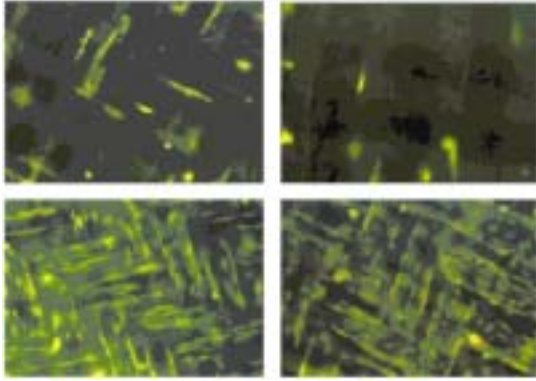


그림 10. 플라즈마 표면처리에 의한 조직배양 : 미처리 ECTFE Textile (상단), 플라즈마 처리된 ECTFE (하단); 작 (ceratinocytes), 우 (cornea cells).⁴²

실리콘 계열의 고분자 소재를 생체 재료용 소재로 사용하였다. 보다 적극적인 방법으로는 플라즈마 공정으로 혈전응고 (thrombogenicity)를 최소화하기 위하여 혈액응고 방지제 (blood anticoagulants) (예, 헤파린, heparin) 등을 도입시키는 것이다. Brynda는⁴³ 헤파린이 도입된 표면의 혈액응고 방지효과는 트롬빈 (thrombin)과 기타 응고 프로테아시나제 (coagulation proteinases)를 억제하는 antithrombin을 결합하는 헤파린의 능력에 의존함을 보고하였다. Kang은⁴⁴ 폴리우레탄 (PU)을 RF 산소 플라즈마로 처리한 후에 1-acryloyl benzotriazole (AB)을 그라프트 중합하여 일차 아미노기를 가진 PU-NH₂와 카르복실기를 가진 PU-COOH를 제조했다. 이 표면에 혈액 적합성이 우수한 헤파린을 PU-NH₂에 2.0 µg/cm²와 PU-COOH에 1.4 µg/cm²를 결합시켰음을 보고했다.

불소계 고분자는 우수한 기계적 성질과 화학적 불활성 그리고 낮은 표면에너지로 생체 재료로 이용되지만, 강한 소수성으로 인하여서 원하지 않는 단백질의 흡착이 있다. 이것을 개선하기 위해서 anti-fouling성질이 있는 PEO계 물질이 표면에 도입되었다. Nitschke는⁴⁵ poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) 공중합체를 MW Ar 플라즈마로 전처리된 불소계 필름에 재현성 있게 고정화 (immobilization) 시켰다. 이때에 PEO-PPO-PEO 공중합체 구조는 플라즈마 공정 중에서 대부분 유지되었음을 보고했다.

플라즈마 기술로 PE 필름 표면에 항균성을 부여할

수도 있다. 항균처리에 응용하는 개념은 biophob-, biostatic- 그리고 biocidal-treatment이다. J. Thome⁴⁶ 연구팀이 사용한 방법은 RF 헬륨 플라즈마로 PE 필름 표면을 활성화시킨 후에 post-plasma graft 중합법으로 항균성의 polyammonium을 2 nm 두께로 얇게 도입하거나, 산소 함유 작용기들을 먼저 PE 필름 표면에 플라즈마법으로 도입한 후에 항균성의 공중합체 (antibacterial copolymers)를 공유결합시키는 것이었다. 이러한 표면은 식중독의 원인이 되는 대장균 (escherichia coli)이나 미구균 (Micrococcus luteus)과 같은 박테리아의 흡착을 감소시킨다고 보고했다 (**그림 11**).

4.4 기타 고분자 소재 분야

플라즈마로 고분자 소재의 표면을 개질할 때에, 고분자의 구조와 반응성에 따라서 각기 다른 효과가 나타난다. 수소 플라즈마 처리는 불소계나 올레핀계 소재를 모두 개질시키지만, 산소 플라즈마는 올레핀계 소재만 선택적으로 개질한다고 알려졌다. Inagaki는 PTFE를 수소 플라즈마로 60초 처리하였을 때에 40° 정도의 접촉각 감소를 보이지만, 산소 플라즈마로 처리하였을 때에는 감소 효과가 20° 이내임을 보여줬다. 그리고 수소나 산소 플라즈마로 PE 표면을 처리하였을 때에는, 소수성의 PE 표면이 40° 전후의 친수성으로 변화되었음을 보고했다 (**그림 12**).

또한 Inagaki⁴⁸ 연구팀은 플라즈마 표면 개질에 의한 폴리에스터 (PLA, PET 그리고 PBN) 필름의 방향족 구조의 영향을 조사했다. 폴리에스터에 방향족 성분이 있을 때에 (PBN), 플라즈마 처리에 의한 중량감소가 덜하였고, 지방족 구조 (PLA)가 보

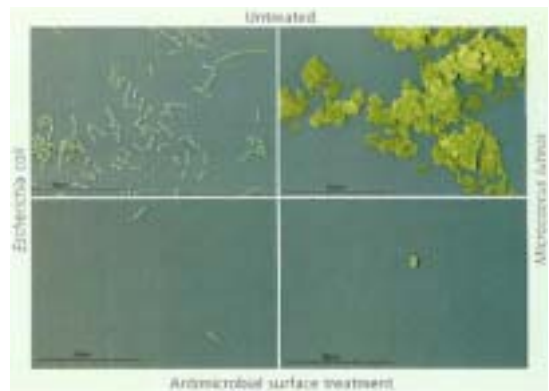


그림 11. 플라즈마 처리된 시료의 escherichia coli (좌측)과 micrococcus luteus (우측)에 대한 흡착억제 효과.⁴⁶

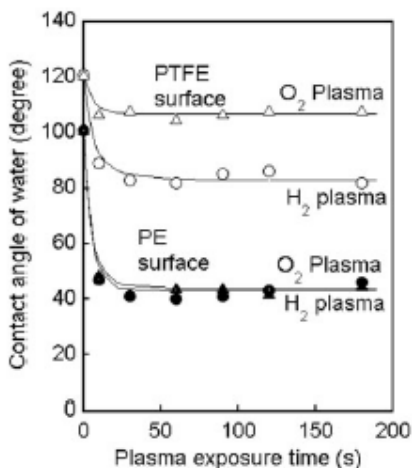


그림 12. PE와 PTFE의 수소와 산소 플라즈마 처리 시간에 따른 접촉각 변화.⁴⁷

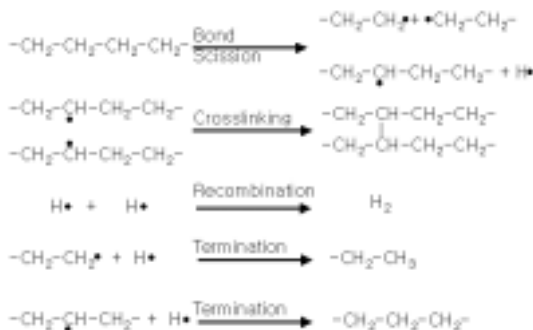


그림 13. PE 사슬의 VUV에 의한 광분해 반응 경로.⁴⁹

다 더 플라즈마 처리에 민감하고 중량감소가 많았음을 보고했다.

Wheale⁴⁹ PE 기재에 대한 질소와 산소 플라즈마 개질을 비교했다. 플라즈마와 고분자 PE 계면의 반응 경로를 mass spectrometry (MS)로 조사하여 중성입자, 이온, 양자 그리고 전자에 의한 표면 직접 반응과 VUV 조사에 의한 표면 간접반응을 연구하였을 때에, 1~10 μm 깊이 까지 침투하는 VUV 광화학 반응이 중요함을 확인했다. VUV 조사로 고분자 사슬은 절단되고 수소원자가 형성됨을 밝혔다 (그림 13).

5. 맺음말

플라즈마 가공 기술을 장치와 공정 그리고 응용으로 나누어서 간략하게 기술했다. 플라즈마 기술은

조명산업에서 금속가공 그리고 반도체를 비롯한 전자재료 가공에 이르기 까지 폭넓은 응용분야에 적용되었다. 최근에는 나노 바이오 기술에 까지 적용되는 환경 친화적인 지속기술 (sustainable technology)로 확고한 자리를 잡아 가고 있다.

응용분야가 급격히 확대되어가는 고분자 소재에 적절한 플라즈마 가공기술이 덧붙여질 때에 고기능성 고분자 소재 산업은 꽃을 활짝 피울 수 있을 것이다.

참고문헌

1. H. Conrads and M. Schmidt, *Plasma Sources Sci. T.*, **9**, 441 (2000).
2. N St J Braithwaite, *Plasma Sources Sci. T.*, **9**, 517 (2000).
3. W. J. Goedheer, *Plasma Sources Sci. T.*, **9**, 507 (2000).
4. D. Korzec, F. Werner, R. Winter, and J. Engemann, *Plasma Sources Sci. T.*, **5**, 216 (1996).
5. R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, and K. H. Schoenbach, *Low Temperature Plasma Physics*, Berlin, Wiley-VCH, 2001.
6. G. S. Selwyn, H. W. Herrmann, J. Park, and I. Henins, *Contrib. Plasma Phys.*, **6**, 610 (2001).
7. Yu. S. Akishev, A. A. Deryugin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, and N. I. Trushkin, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **26**, 1630 (1993).
8. E. E. Kunhardt, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **28**, 189 (2000).
9. H. Barankova and L. Bardos, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 285 (2000).
10. V. Ermel, F. Foerster, M. Lindmayer, and E. Prinz, *Vakuum in Forschung und Praxis*, **15**(3), 128 (2003).
11. G. J. Pietsch, *Contrib. Plasma Phys.*, **41**, 620 (2001).
12. U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma P.*, **23**(1), 1 (2003).
13. fmt, Forschungszentrum fuer Mikrostrukturtechnik, Germany, 2003.
14. U. Kogelschatz and B. Eliasson, *Phys., Bl.*, **52**, 360 (1996).
15. L. M. Han and R. B. Timmons, *Chem. Mater.*, **10**, 1422 (1998).
16. C. B. Labelle and K. K. Gleason, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **17**(2), 445 (1999).
17. L. M. Han, R. B. Timmons, and W. W. Lee, *J. Vac.*

- Sci. Technol. B*, **18**(2), 799 (2000).
18. C. Oehr, D. Hegemann, M. Mueller, V. Sciar-ratta, and U. Vohrer, *Proceedings of the 14th Int. Symp. Plasma Chem.*, 1747 Prag (1999).
 19. St. Behle, A. Brockhaus, and J. Engemann, *Plasma Sources Sci. T.*, **9**, 57 (2000).
 20. V. L. Vakula and L. M. Pritykin, *Polymer Adhesion : Physico-chemical Principles*, Ellis Horwood Ltd., 1991.
 21. D. L. Cho, *Polymer Science and Technology*, **6**(5), 499 (1995).
 22. M. Tatouliau, F. Arefi-Khonsari, N. Shahid-zadeh-Ahmadi, and J. Amouroux, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **15**(3), 177 (1995).
 23. F. Palumbo, P. Favia, A. Rinaldi, M. Vulpio, and R. d'Agostino, *Plasma Polym.*, **4**, 133 (1999).
 24. P. Favia, M. V. Stendardo, and R. d'Agostino, *Plasma Polym.*, **1**, 91 (1996).
 25. M. Creatore, P. Favia, G. Tenuto, A. Valentini, and R. d'Agostino, *Plasma Polym.*, **5**, 201 (2000).
 26. I. P. Vinogradov, A. Dinkelmann, and A. Lunk, *Surf. Coat. Tech.*, **174-175**, 509 (2003).
 27. Y.-T. Hong, J. H. Lee, and Y. S. Kim, *Polymer Science and Technology*, **14**(2), 206 (2003).
 28. D. J. Wilson, R. L. Williams, and R. C. Pond, *Surf. Interface Anal.*, **31**, 385 (2001).
 29. M. D. Romero-Sanchez, M. M. Pastor-Blas, and J. M. Martin-Martinez, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **23**, 49 (2003).
 30. A. J. Beck, S. Candan, R. D. Short, A. Goodyear, and N. St. J. Braithwaite, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5730 (2001).
 31. K. Schroeder, A. Meyer-Plath, D. Keller, W. Besch, G. Babucke, and A. Ohl, *Contrib. Plasma Phys.*, **41**(6), 562 (2001).
 32. D. Beyer, T. M. Bohanon, W. Knoll, H. Ringsdorf, G. Elender, and E. Sackmann, *Langmuir*, **12**, 2514 (1996).
 33. R. J. Russell, K. Sirkar, and M. V. Pishko, *Langmuir*, **16**, 4052 (2000).
 34. A. J. Beck, F. R. Jones, and R. D. Short, *Polymer*, **37**(24), 5537 (1996).
 35. M.T. van Os, B. Menges, R. Foerch, G. J. Vancso, and W. Knoll, *Chem. Mater.*, **11**, 3252 (1999).
 36. M. T. van Os, B. Menges, R. B. Timmons, W. Knoll, and R. Foerch, *ISPC-13, Symp. Proc.*, **3**, 1298 (1997).
 37. J. G. Calderon, A. Harsch, G. W. Gross, and R. B. Timmons, *J. Biomed. Mater. Res.*, **42**, 597 (1998).
 38. I. Gancarz, G. Pozniak, M. Bryjak, and W. Tylus, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1937 (2002).
 39. P. Hamerli, Th. Weigel, Th. Groth, and D. Paul, *Biomaterials*, **24**, 3989 (2003).
 40. A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, M. Trchova, and A. Hollander, *Surf. Coat. Tech.*, **174-175**, 863 (2003).
 41. P.A. Ramires, L. Mirengi, A. R. Romano, F. Palumbo, and G. Nicolardi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **51**, 535 (2000).
 42. C. Oehr, B. Janocha, D. Hegemann, U. Vohrer, and H. Brunner, *Vakuum in Forschung und Praxis*, **5**, 313 (2000).
 43. E. Brynda, M. Houska, M. Jirouskova, and J. E. Dyr, *J. Biomed. Mater. Res.*, **51**, 249 (2000).
 44. I.-K. Kang, O. H. Kwon, Y. M. Lee, and Y. K. Song, *Biomaterials*, **17**, 841 (1996).
 45. M. Nitschke, A. Menning, and C. Werner, *J. Biomed. Mater. Res.*, **50**, 340 (2000).
 46. J. Thome, A. Hollaender, W. Jaeger, I. Trick, and C. Oehr, *Surf. Coat. Tech.*, **174-175**, 584 (2003).
 47. N. Inagaki, K. Narushima, S. K. Lim, Y. W. Park, and Y. Ikeda, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2871 (2002).
 48. N. Inagaki, K. Narushima, and S. K. Lim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 96 (2003).
 49. S. H. Wheale, C. P. Barker, and J. P. S. Badyal, *Langmuir*, **14**, 6699 (1998).