

대기압 저온 플라즈마 처리에 의한 폴리이미드의 친수화 효과

Hydrophilic Effect of the Polyimide by Atmospheric Low-temperature Plasma Treatment

조중희³, 강방권³, 김경수³, 최병규¹, 김세훈², 최원열^{1,a}
(J.-H. Cho³, B.-K. Kang³, K.-S. Kim³, B.-K. Choi¹, S.-H. Kim², and W.-Y. Choi^{1,a})

Abstract

Atmospheric low-temperature plasma was produced using dielectric barrier discharge (DBD) plate-type plasma reactor and high frequency of 13.56 Hz. The surfaces of polyimide films for insulating and packaging materials were treated by the atmospheric low-temperature plasma. The contact angle of 67° was observed before the plasma treatment. The contact angle was decreased with decreasing the velocity of plasma treatment. In case of oxygen content of 0.2 %, electrode gap of 2 mm, the velocity of plasma treatment of 20 mm/sec, and input power of 400 W, the minimum contact angle of 13° was observed. The chemical characteristics of polyimide film after the plasma treatment were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and new carboxyl group bond was observed. The surfaces of polyimide films were changed into hydrophilic by the atmospheric low-temperature plasma. The polyimide films having hydrophilic surface will be very useful as a packaging and insulating materials in electronic devices.

Key Words : Plasma, Atmospheric, Low-temperature, Polyimide, Hydrophilic

1. 서론

플라즈마 응용 기술은 1980년대부터 학교와 연구소를 중심으로 전 세계적으로 많은 연구가 이루어져 왔다[1-3]. 이는 플라즈마가 비 반응성 물질들을 쉽게 활성화시켜 원하는 반응생성물을 형성 시키는데 탁월한 성질을 갖고 있기 때문이었다. 특히, 각종 소재의 표면만을 처리해 줌으로써 소재의 내부의 물성을 그대로 유지시켜주면서 소재의 표면에만 원하는 기능성을 부여할 수 있는 장점 때문이었다. 플라즈마 기술의 대표적인 응용분야를

열거하면, 표면의 기능성 관능기 및 거칠기 도입을 통한 이종 소재들 간의 접합(접착)성 향상과 반도체 식각 및 증착 공정 등을 포함한 각종 미세 소재의 표면 세정 효과, 소재 표면 인쇄성의 향상, 합성 소재 표면에 생체적합성 물질 도입을 통한 생체소재 산업에의 적용, 고분자 및 세라믹 분리막의 분리효율 증대, 각종 화학 산업에서 환경친화적인 전구체의 사용가능성 확대, 디스플레이 분야 적용 등 다양하다. 이러한 산업적인 수요와 플라즈마 자체의 장점에도 불구하고, 플라즈마 발생을 위해서는 고도의 진공상태가 필요하기 때문에 플라즈마의 산업적인 응용은 반도체 및 평판 디스플레이 등 특정 산업에만 한정되었으나, 최근 대기압 하에서의 플라즈마 발생이 가능해 짐으로써 고진공 장비의 불필요로 인한 연속개념의 생산 공정 개발 가능성과 새로운 개념의 플라즈마 기술 적용을 통한 신산업 창출 가능성 등 그 응용은 더욱 다양한 영역으로 확대되리라 예상된다[4].

1. 강릉대학교 금속재료공학과
(강원도 강릉시 지변동 123)
2. 강릉대학교 세라믹공학과
3. (주) 창조 엔지니어링
a. Corresponding Author : cwy@kangnung.ac.kr
접수일자 : 2004. 10. 18
1차 심사 : 2004. 12. 10
심사완료 : 2004. 12. 29

대기압 플라즈마를 사용하는 경우, 고가의 진공 장치 없이 효율적인 플라즈마를 대기압 하에서 발생시키기 때문에 비용절감의 효과가 크며, 열린 공간에서 공정이 진행되므로 플라즈마가 적용되는 공간의 제약이 없고, 실시간 연속공정이 가능하다는 큰 장점을 가지고 있다[5]. 이러한 장점 등의 이유로 최근 국내외에서 상압 플라즈마를 이용한 표면처리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 현재 상압 플라즈마에 대한 기초적인 연구가 선행되지 않은 상황에서 여러 응용분야에 적용되고 있어서 많은 문제점들이 야기되고 있는 실정이다. 상압 플라즈마의 경우 기존의 저압 플라즈마와는 매우 다른 물리적 특성을 가지고 있기 때문에, 적용하고자 하는 공정분야에 알맞게 상압 플라즈마를 조정해주는 것이 매우 어렵다. 따라서 플라즈마 변수들, 즉 플라즈마 전자온도, 전자 밀도, 기체 온도 등을 입력전압이나 기체유량 등의 방전조건을 조정하여 상압 플라즈마의 상태를 제어할 수 있다면 응용하고자 하는 분야에 최적의 효율을 가지고 적용시킬 수 있다. 폴리이미드는 현재까지 실용화 되고 있는 고분자 재료 중에서 최고의 내열성을 가지며 내산화성, 기계적특성, 내약품성, 내방사선성, 저온특성등이 탁월하므로 구조재료용 뿐만 아니라, film, coating solution, 발포제, 접착제 형태로 전기/전자, 반도체, 정보통신용 소재로서 응용성이 확대되고 있는 실정이며, 특히 film 형태는 FPCB, TAB, 리드프레임 고정용, Die 부착용 접착제로 많이 사용되고 있다.

이런 폴리이미드 film은 표면상태를 친수화시켜 물질간의 접합성을 증가시키는 것이 요구되며, 이에 따라 본 연구에서는 대기압 저온 플라즈마의 처리속도, 산소함량, 입력전력을 변화시키면서 폴리이미드의 표면 상태 변화 및 친수화 정도를 관찰하였다.

2. 실험 장치 및 실험 방법

대기압 저온 플라즈마를 발생시키기 위한 전형적인 방법인 dielectric barrier discharge (DBD)반응기 구조 및 13.56 Hz의 고주파를 사용하였다. DBD 방전은 양 전극 사이에 절연물질인 한개 혹은 두개의 유전체를 끼워 넣은 것으로 대기압에서 발생하기 쉬운 arc 방전을 제어한다.

그림 1은 DBD 방전을 하기 위한 평판형 플라즈마 반응기의 개략도를 보여주고 있으며, 200

mm 길이의 전극 및 1 mm 두께의 유전체를 이용하여 헤드를 제작하였다. 이런 전극 평판 길이를 증가시킴으로써 대면적의 기판처리가 가능하다.

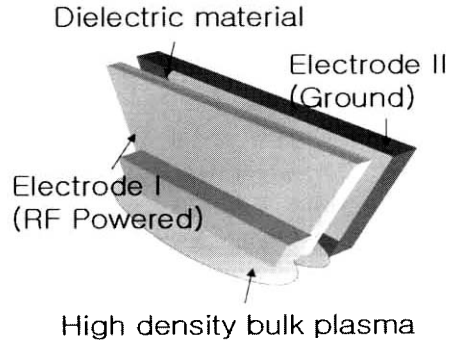


그림 1. DBD 구조의 평판형 플라즈마 반응기 구조도.

Fig. 1. The structure of DBD plate-type plasma reactor.

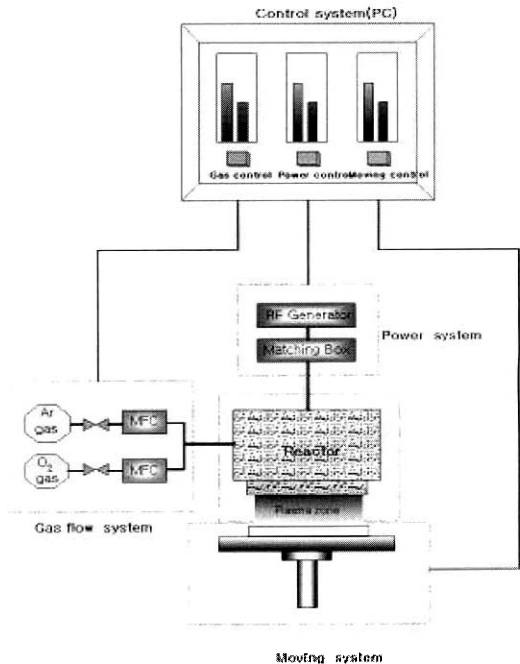


그림 2. 대기압 저온 플라즈마 발생장치 개략도.

Fig. 2. Schematic diagram of atmospheric low-temperature plasma.

그림 1의 반응기를 탑재한 대기압 저온 플라즈마 발생장치의 시스템 구성도는 그림 2에서 보이고 있으며, 13.56 Hz의 고주파를 발생시키기 위한 RF 발생기와 matching box가 내장되어 있다. 대기압 저온 플라즈마를 이용한 폴리이미드의 친수화 효과를 관찰하기 위해서, (주)창조 ENG의 IZ-PLASMA를 사용하여 플라즈마를 발생시켰으며, 반응가스로는 Ar을 주로 사용하였으며, O₂의 첨가량을 변화시키면서 표면의 친수화 정도를 관찰하였다. 친수화 정도의 변화는 접촉각을 측정하였으며, 표면 거칠기 변화와 화학결합 상태는 원자간력 현미경 (AFM)과 X-선 광전자 분광법 (XPS)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 플라즈마 처리 전 폴리이미드 film의 접촉각 및 AFM을 이용해 표면 거칠기를 측정함으로써 67°의 접촉각과 27 Å의 rms 표면 거칠기가 관찰되었다.

플라즈마 처리속도에 따른 폴리이미드 필름의 친수화 정도를 관찰하기 위해, 입력 전력을 300 W, 전극공간을 2 mm, 산소 함량을 0.2 %로 고정하

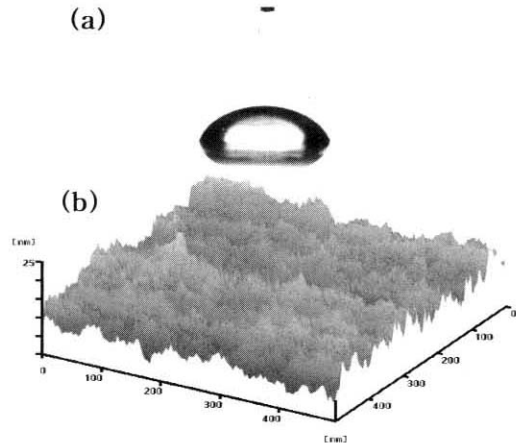


그림 3. 플라즈마 처리 전 폴리이미드 film의 (a) 접촉각 관찰 광학현미경 사진과 (b) 3D AFM 관찰 사진.

Fig. 3. (a) Optical microscope photograph showing the contact angle and (b) 3D AFM photograph of polyimide film before plasma process.

였다. 그림 4는 폴리이미드 필름의 플라즈마 처리 속도에 따른 접촉각 측정 광학현미경 사진이며, 플라즈마 처리속도가 증가할수록 접촉각이 20°, 23°, 61°, 62°로 증가함을 알 수 있다. 처리속도가 늦어 충분히 플라즈마에 의해 표면이 개질 될 경우에 접촉각이 플라즈마 처리전의 67°에서 20°로 감소하여 친수화 됨을 알 수 있다.

또한 그림 5는 플라즈마 처리속도에 따른 AFM을 이용한 표면 거칠기 관찰사진이다. 그림에서 보여주는 것처럼 플라즈마 처리 속도가 10 mm/sec, 20 mm/sec, 50 mm/sec, 100 mm/sec 인 경우에 rms 표면 거칠기는 각각 1.9 nm, 2.3 nm, 2.4 nm, 2.7 nm로 플라즈마 처리 속도가 감소할수록 플라즈마에 의한 표면 개질 효과가 증가하여, 표면 거칠기가 감소함을 알 수 있었다.

산소함량에 따른 변화를 관찰하기 위해, 입력전력을 300 W, 전극공간을 2 mm, 플라즈마 처리 속도를 20 mm/sec로 고정하여, 폴리이미드 필름에 대해 친수화도를 측정하였다. 그림 6은 폴리이미드 필름의 산소 함량에 따른 접촉각 측정 광학현미경 사진이며, 플라즈마의 산소함량이 증가함에 따라 접촉각이 61°, 37°, 23°, 34°로 변화함을 알 수 있다. 그림에서처럼 산소함량이 0.2 %일 경우에 최소의 접촉각을 보이고 있으며, 친수화 정도가 우수함을 알 수 있다.

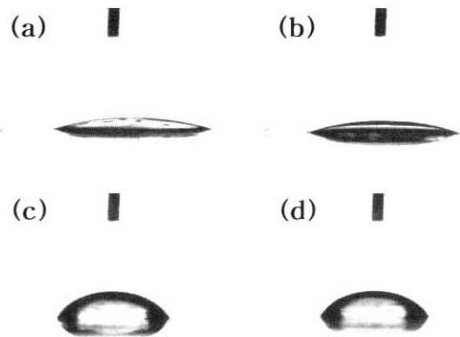


그림 4. 플라즈마 처리속도 변화에 따른 폴리이미드 필름의 접촉각 관찰 광학현미경 사진. (a) 10 mm/sec (b) 20 mm/sec (c) 50 mm/sec (d) 100 mm/sec.

Fig. 4. Optical microscope photographs showing the contact angle of polyimide film with plasma treatment speed. (a) 10 mm/sec (b) 20 mm/sec (c) 50 mm/sec (d) 100 mm/sec.

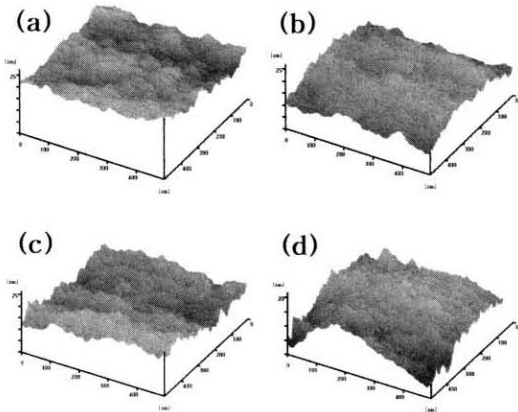


그림 5. 플라즈마 처리속도 변화에 따른 폴리이미드 필름의 rms 표면 거칠기 3D AFM 관찰 사진. (a) 10 mm/sec (b) 20 mm/sec (c) 50 mm/sec (d) 100 mm/sec.

Fig. 5. 3D AFM photographs showing rms surface roughness of polyimide film with plasma treatment speed. (a) 10 mm/sec (b) 20 mm/sec (c) 50 mm/sec (d) 100 mm/sec.

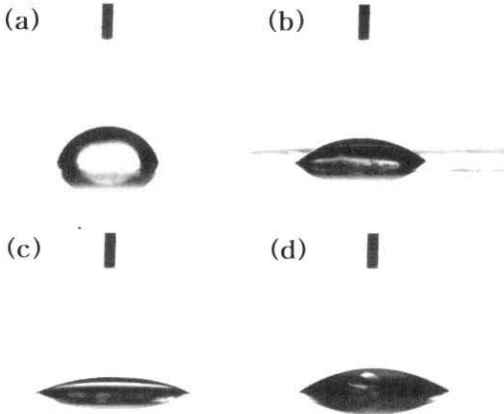


그림 6. 반응 기체 내의 산소 함량 변화에 따른 폴리이미드 필름의 접촉각 관찰 광학현미경 사진. (a) 0 % (b) 0.1 % (c) 0.2 % (d) 0.3 %.

Fig. 6. Optical microscope photographs showing the contact angle of polyimide film with oxygen content in reaction gas. (a) 0 % (b) 0.1 % (c) 0.2 % (d) 0.3 %.

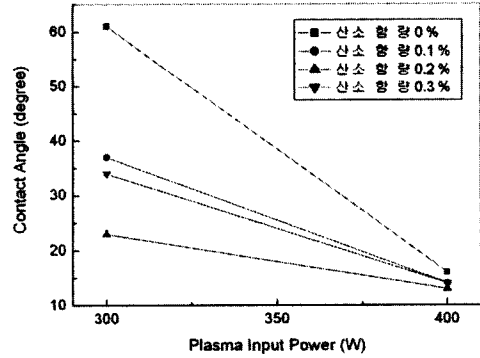


그림 7. 플라즈마 입력 전력변화에 따른 접촉각.
Fig. 7. Contact angle with plasma input power.

전극공간이 2 mm, 플라즈마 처리속도가 20 mm/sec, 산소함량이 0~0.3 %의 범위인 경우에 폴리이미드 필름의 입력전력에 따른 접촉각의 변화는 그림 7에서 보여주는 것과 같이 300 W의 경우보다 400 W의 경우에서 더 작은 접촉각이 관찰되었으며, 산소함량이 0.2 %의 경우 13°의 매우 작은 접촉각이 관찰되었다. 이런 결과로부터 입력전력이 증가할수록 플라즈마의 효율이 증가하여 접촉각이 급격히 감소함을 알 수 있었으며, 이런 입력전력의 증가는 실제 공정 응용 시 생산단가 상승이나 온도 상승에 따른 문제점을 야기시킬 수 있어 적절한 플라즈마 발생 조건의 확립이 필요하다.

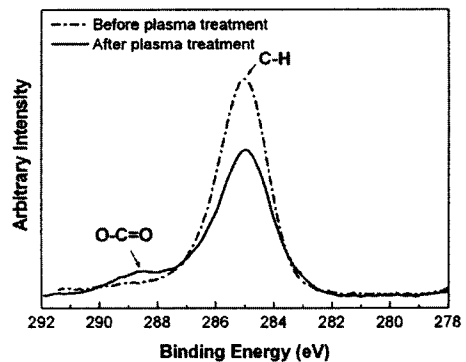


그림 8. 플라즈마 처리 전후의 폴리이미드 필름으로부터 얻어진 탄소 1s의 XPS 스펙트럼.

Fig. 8. Carbon 1s core-level XPS spectra obtained from polyimide film before and after the treatment.

그림 8은 플라즈마 처리전후의 X-선 광전자 분광법을 이용해 얻은 탄소 1s의 에너지 스펙트럼 결과이다. 그림에서 보여주는 것처럼 플라즈마 처리 전의 폴리이미드 필름에서는 $E_b = 285.0$ eV에서 탄화수소의 결합상태만을 잘 보여주고 있으나, 플라즈마 처리후에는 $E_b = 285.0$ eV의 탄화수소(C-H)의 결합은 줄어들고, 더 큰 결합에너지를 갖는 카르복실기의 결합(O-C=O)을 $E_b = 288.5$ eV에서 보여주고 있다[6]. 이는 공기중이나 폴리이미드 표면에 존재하는 탄소, 산소, 일산화탄소등이 플라즈마에 의해 결합이 끊겨서 새로운 결합상태인 카르복실기를 형성함을 알 수 있으며, 이런 새로운 결합에 의해 표면의 자유에너지가 증가하고 이로 인해 친수화 됨을 알 수 있다[7,8].

4. 결 론

DBD 평판형 플라즈마 반응기를 이용하여, 대기압 저온 플라즈마를 생성하였고, 이를 이용하여 범용의 폴리이미드 필름의 표면을 개질하였다. 플라즈마의 표면처리 속도가 감소할수록 접촉각은 계속 감소하였으며, 산소함량이 0.2 %일 경우에 최소의 접촉각을 보였다. 특히, 플라즈마 처리 전의 67°의 접촉각을 갖는 폴리이미드 필름을, 2 mm의 전극공간, 20 mm/sec의 플라즈마 처리속도, 0.2 %의 산소함량, 400 W의 입력전력의 플라즈마 처리조건일 경우에 접촉각이 13°로 매우 작은 접촉각이 관찰되었으며, 친수화 됨을 알 수 있다. 이런 친수화 효과는 XPS분석 결과, 플라즈마 처리후에 발생하는 카르복실기 결합에 기인한다. 대기압 플라즈마에 의한 폴리이미드의 친수화 효과는 전자소자 제작용, 패키징용, 절연물질용으로 사용시, 소재들 사이의 접합성을 향상시킬 수 있어서 향후 응용성이 매우 크다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 강릉대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, "Stable glow plasma at atmospheric pressure", J. Phys. D: Appl. Phys.,

Vol. 21, p. 838, 1988.

- [2] Y. Tsuchiya, K. Akutu, and A. Iwata, "Surface modification of polymeric materials by atmospheric plasma treatment", Progress in Organic Coatings, Vol. 34, p. 100, 1998.
- [3] E. Kunhardt, "Generation of large-volume, atmospheric-pressure, nonequilibrium plasma", IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 28, p. 189, 2000.
- [4] S. Moon, W. Choe, and B. Kang, "A uniform glow discharge plasma source at atmospheric pressure", Applied Physics Letters, Vol. 84, No. 2, p. 188, 2004.
- [5] Y. Guo and F. Hong, "Radio-frequency microdischarge arrays for large-area cold atmospheric plasma generation", Applied Physics Letters, Vol. 82, No. 3, p. 337, 2003.
- [6] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc., United States of America, 1995.
- [7] N. Cui and N. Brown, "Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma", Applied Surface Science, Vol. 189, p. 31, 2002.
- [8] M. Kim, D. Song, H. Shin, S. Baeg, G. Kim, J. Boo, J. Han, and S. Yang, "Surface modification for hydrophilic property of stainless steel treated by atmospheric-pressure plasma jet", Surface and Coatings Technol., Vol. 171, p. 312, 2003.