

나일론 6 섬유의 발수성 향상을 위한 RF 플라스마 표면처리

지영연^{*,†} · 정 탁 · 김상식

고등기술연구원 플라스마기술센터, *아주대학교 분자과학기술학과

(2006년 8월 9일 접수, 2006년 12월 21일 채택)

Plasma-Surface-Treatment of Nylon 6 Fiber for the Improvement of Water-Repellency by Low Pressure RF Plasma Discharge Processing

Young-Yeon Ji^{*,†}, Tak Jeong, and Sang-Sik Kim

Plasma team of plasma technical center, Institute for Advanced Engineering,
633-2, Goan-ri, Beagam-myeon, Cheoin-Gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-863, Korea

*Department of Molecular Science and Technology, Ajou University,
San 5 Wonchun-Dong, Yeongtong-Gu, Suwon 443-749, Korea

(Received August 9, 2006;accepted December 21, 2006)

초록 : 플라스마 표면처리는 전체적인 물성은 유지하고 표면의 특성만을 변화시킨다고 전해지고 있다. 이번 연구에서는 플라스마 처리에 의해 높은 발수성을 나타내는 나일론 6 섬유의 개질을 시도하였다. 발수성을 나타내는 나일론 섬유는 가스 종류, 처리시간, 인가 파워를 변수로 하여 RF 진공 플라스마 시스템에서 처리되었다. 플라스마 처리된 섬유의 표면을 scanning electron microscopy(SEM)과 atomic force microscopy(AFM)으로 모폴로지 변화를 살펴보고, 기계적 특성과 고분자 고유의 특성을 인장강도와 Differential scanning calorimetry(DSC), thermogravimetric analysis(TGA)로 각각 분석하였다. 또한 나일론 섬유의 발수성 평가는 물방울 흡수시간으로 테스트를 실시하였다. 이러한 결과들은 플라스마 표면처리로 인해서 나일론 섬유의 발수성이 향상됨을 나타내었다.

Abstract : It has been reported that the surface properties of the plasma treated material were changed while maintaining its bulk properties. In this study, surface modification of nylon fiber by plasma treatment was tried to attain high water-repellency. Nylon fiber was treated with RF plasma under a vacuum system using various parameters such as gas specious, processing time and processing power. Morphological changes by low pressure plasma treatment were observed using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Moreover, the mechanical and inherent properties were analyzed by tensile strength, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The high water-repellency property of nylon fiber was evaluated by a water-drop standard test under various conditions in terms of aging effect. The results showed that the water-repellency of plasma-surface-treated nylon fiber was greatly improved compared to untreated nylon fiber.

Keywords : fluor compounds, functional fiber, plasma treatment, AFM, water-repellency fiber.

서 론

각종 고분자의 발수성 및 소수성 연구는 기능성 고분자가 개발됨으로써 삶의 질 향상과 더불어 최근 관심이 넓어지고 있다.¹

발수제를 이용하여 섬유나 다른 여러 가지 고분자에 발수성을 부여하는 방법으로 제 1세대 발수제로서 wax계가 있고 제 2세대로서 실리콘 고분자가 있으며 제 3세대로서 불소화 알킬아크릴레이트와 염화비닐 등을 함유하는 불소화 알킬아크릴레이트 공중합체 발수제가 이용되고 있다.²

불소계 발수·발유제 합성은 일반적인 유화 중합법과 달리 일정량

의 유기용매를 함께 사용하는데, 이는 과불소알킬아크릴레이트 및 긴 사슬의 *n*-알킬아크릴레이트 단량체들이 스티렌 단량체, 메틸메타크릴레이트, 아크릴산 등의 단량체에 비하여 물에 대한 용해도가 지나치게 낮기 때문이다. 따라서 중합반응 중 단량체로부터 성장 중의 입자로 단량체의 공급을 원활하게 하기위해 일정량의 유기용매를 사용한다.³ 이러한 발수제들은 합성을 위하여 일정량 유기용매를 사용하게 되고 발수제 합성 과정에서 휘발성 유기 화합물(VOC)의 발생을 피할 수가 없게 된다.

일반적으로 VOC는 물질 자체로는 유지류를 녹이고 스며드는 성질이 있어 피부에 흡수되기 쉽고, 피부에 직접 닿지 않더라도 호흡기로 흡입되면 중추신경 등 주요기관 장애를 일으키는 발암물질이며, 대기 중으로 쉽게 증발하여 질소산화물과 광화학반응을 일으켜

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: showmeji@empal.com

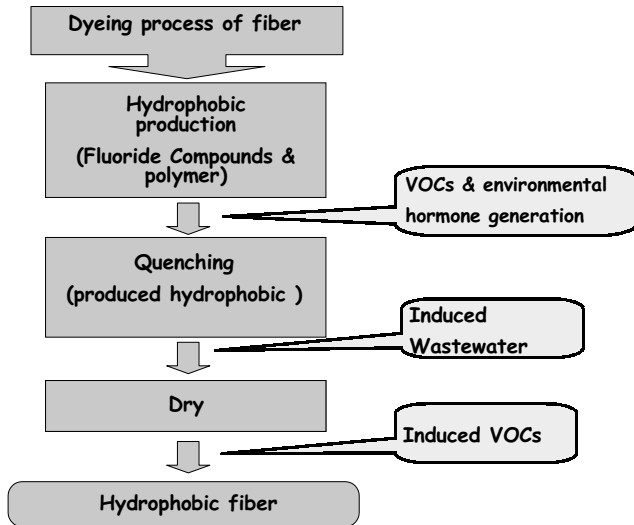


Figure 1. Wet treatment process of water-repellency fiber.

2차적으로 오존 및 PAN 등 광화학 스모그를 일으키는 물질로 알려져 있다. 이러한 VOC는 그 배출원이 불분명(fugitive source)하고, 배출되는 물질이 방향족, 할로겐 화합물 등 종류가 다양하기 때문에 물질별 개별적인 규제가 어려운 실정이다. 또한, 불소화알킬아크릴레이트와 염화비닐을 함유하는 제 3세대 발수제를 섬유에 코팅할 경우 열처리에 의해 염소가 발생하여 염소공해를 초래할 뿐만 아니라 염소의 방출과 동시에 염화비닐 단위에 이중결합의 생성으로 인해서 코팅된 표면에서 황변현상이 나타날 수 있다.²

이러한 여러 가지 문제점을 가지고 있는 전형적인 습식 발수섬유 제조 공정을 Figure 1에 나타내었다.

대부분의 소수 및 발수 특성은 물질의 bulk 특성은 변화하지 않는 범위에서 물질 표면의 특성만을 변화시키기 위한 연구가 필요한 실정이다. 습식 공정의 여러 가지 문제를 해결하기 위하여 플라즈마를 이용한 소수 및 발수 특성에 관한 연구가 광범위하게 진행되어지고 있다.⁴⁻⁸ 또한, 플라즈마 기술을 이용하게 되면 개질하려는 물질의 인장강도, 녹는점, 끓는점 등과 같은 bulk 특성에는 영향을 주지 않고 표면의 특성만을 변화할 수 있는 장점이 있다.⁹⁻¹¹

본 연구에서는 저온 플라즈마를 이용하여 나일론 6 섬유를 일반적으로 발수성 개질에 사용되는 CF_x 등과 같은 플루오르계 가스를 사용하지 않고 Ar, N₂, He, O₂ 가스를 단일 및 혼합하여 소수 및 발수성 섬유로의 개질을 시도하였다. 인가 파워는 25~300 W, 공정시간은 1~30분으로 변수를 두어 실험을 진행하였다. 발수성 평가는 섬유 표면에 물방울을 떨어뜨려 흡수시간으로 확인하였으며 모폴로지 변화를 SEM, AFM으로 관찰 하였다.

이 론

플라즈마 표면처리. 플라즈마 표면처리는 재료 표면의 화학적 또는 전기적 특성을 물리적으로 개질하기 위해 가장 유용하게 이용되는 방법 중 하나이다. 이러한 플라즈마 처리는 플라즈마 방전의 변수(시간, 파워 등), 직접적으로 처리되는 표면, 가스의 구성 등으

로 결정되어진다.

*표면에서의 3가지 주요한 반응

- Adsorption
- Interaction
- Recombination desorption

이중에서 흡착은 여기되어진 종과 표면의 여기되어진 원자의 일 반적인 성질에 의해 결정되어진다. 가스의 경계면과 고체 사이의 에너지 전이는 흡착으로부터 해리되는 과정 동안 전이되는 에너지에 의해 결정된다. 앞서 언급한 과정의 결과는, 유기 재료의 표면은 표면장력의 증가, 자유라디칼과 이온의 형성, 여기된 원자 등에 따라 활성화되어진다. 그리고 이미 알려진 바에 의하면 불활성 가스(보통 Ar 등)의 포격에 의해서 재료의 표면구조가 다른 형태의 구조로 변화하게 된다.

산소플라스마의 영향 : 산소플라스마는 일반적으로 유기물 표면의 산화와 분해를 유발시킨다. 산소플라스마를 사용함으로써 포장이나 사출 성형시 묻어나는 이물질 등을 효과적으로 제거하는 역할도 수행한다. 표면처리에 있어서 산소 플라스마를 사용하는 가장 중요한 특성은 인쇄나 도장, 도금을 손쉽게 할 수 있는 친수성 표면을 제공한다는 것이다.

질소플라스마의 영향 : 질소플라스마는 일반적으로 폴리올레핀 표면의 자유라디칼 농도를 증가시킨다. 자유라디칼의 형성은 플라스마에 노출된 시간에 영향을 받는다. 보통 질소를 함유한 단량체는 인쇄 및 친수성을 향상시킨다. 일반적으로 질소플라스마에 사용되는 폴리머는 PMMA, PS, PVC 등에서 사용되며 이들의 표면을 개질시켜 N-C bond를 형성하여 친수성을 제공지만 산소 플라스마와 같이 나무와 같은 물질에 대해서는 친수성을 향상시키지 못한다.¹²

기타 여러 가지 가스의 플라스마 영향 : Ar 플라스마는 불활성 가스를 사용함으로써 화학적인 작용보다 표면을 스퍼터링하는 역할에 주로 사용된다. 스퍼터링 작용으로 인하여 표면을 활성화시키기 때문에 다른 가스와 혼합하여 사용 시 화학적인 작용을 하는데 상승효과를 줄 수 있다. 표면을 소수성으로 만드는 가스로는 CF₄를 사용하는데 CF₄ 플라스마를 사용하였을 경우 폴리머의 표면에 카본과 연결되어있는 작용기 들을 C-F 작용기로 치환시켜 소수성 표면을 형성한다.¹²

실 험

실험재료. 본 실험에서 사용된 실험 재료는 스포츠웨어에 사용되는 나일론 섬유를 스포츠웨어 가공업체인 (주)포인트포에스에서 공급

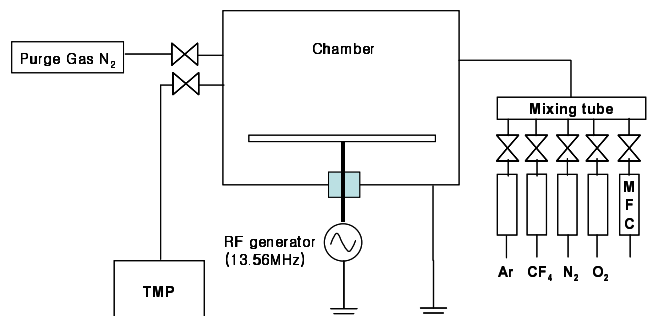


Figure 2. Schematic illustration of RF plasma system.

Table 1. Plasma Process Conditions on Various Parameter

Process parameter	Treatment time (min)	Gas volume (Ar : N ₂ (sccm))
Power (W)	25	3
	50	3
	75	3
	100	3
	200	3
	300	3
Treatment time (min)	1	75
	2	75
	3	75
	4	75
	5	75
	10	75
	20	75
	30	75
	Power (watt)	Gas volume (Ar : N ₂ (sccm))
Gas	Ar	75
	O ₂	75
	N ₂	75
	He	75
	He/N ₂	75
	Ar/N ₂	75
	Gas volume (sccm)	

받았다. 실험 전 섬유의 크기를 20×20 cm로 제작하여 사용하였다.

플라즈마 처리 방법. 플라즈마를 이용한 발수섬유 실험을 위하여 진공 플라즈마 표면개질 장치를 사용하였다. Power supply system 은 공정 안전성 및 균일한 처리효과를 얻기 위해 라디칼 밀도 향상 및 Arc를 방지할 수 있는 고주파 13.56 MHz의 RF(radio-frequency) 전원을 사용하였으며, 인가 파워는 25~300 W, 처리 시간을 1~30분으로 변화시켰다. 또한, 가스로 인한 플라즈마 영향을 알아보기 위하여 Ar, O₂, He, N₂ 등의 가스를 적용하여 플라즈마 실험조건을 최적화하였다(Figure 2). 공정 변수인 적용 가스, 처리시간, 인가 파워는 Table 1에서 보는 바와 같이 변화시키며 실험하였다.

분석 방법 및 평가.

흡수시간 평가 : 발수성을 확인하기 위해 sessile drop 방법을 사용하여¹³ 섬유의 표면에 물방울을 떨어뜨려 섬유내부로 완전히 흡수되어 물방울이 사라지는 시간을 측정하였다. 사용되는 액체는 정제된 증류수를 사용하였으며 섬유 표면과 실린지 사이의 거리는 5 cm 이며 물방울의 지름은 2 mm이다

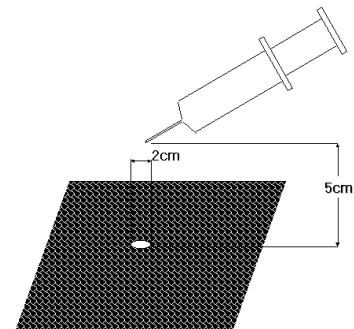
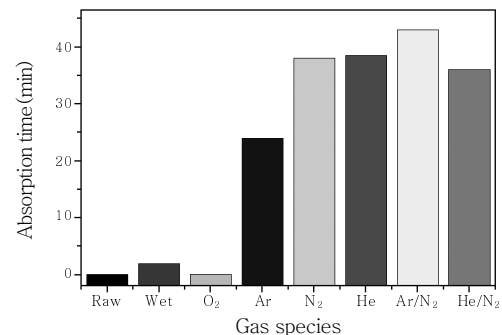
열분석 : 플라즈마 처리로 인한 나일론 섬유의 손상 및 특성 변화를 관찰하기 위하여 열적거동 및 열분해 분석을 DSC와 TGA로 분석 하였다. 열적 거동 분석은 TA instrument의 DSC를 이용하여 질소하에서 승온속도를 10 °C/min로 300 °C까지 열적특성을 측정하였고 열분해 분석은 TA instrument의 TGA를 이용하여 질소 분위기에서 승온속도를 10 °C/min로 하여 700 °C까지 측정하였다.

결과 및 토론

플라즈마 표면처리를 이용한 나일론 섬유의 발수성으로의 개질은 증류수를 이용한 흡수시간 변화로 측정을 하였다. 본 연구에서는 Figure 3에 제시한 방법과 같이 나일론의 표면을 발수성으로 개질시키기 위한 최적화 조건을 얻기 위하여 공정 파워, 처리시간, 가스 종류를 변화시켜 발수성 향상을 확인하였다.

가스 종 변화에 따른 플라즈마 표면처리. 가스 종류를 변수로 한 플라즈마 실험은 인가 파워 75 W, 공정 시간 3분, 초기 압력 6 mTorr, 공정압력은 300 mTorr로 고정하여 플라즈마 실험을 진행하였다. 플라즈마 처리되는 가스는 Ar, O₂, N₂, He, He/N₂, Ar/N₂를 사용하였다(Table 2).

Figure 4에 나타난 바와 같이 가스 종류 별 플라즈마를 처리한 결과 흡수율에서 큰 차이를 나타내었다. 특히 Ar/N₂ 혼합 가스를 사용한 플라즈마 처리에서 가장 높은 발수 특성을 나타내었으며 산

**Figure 3.** Test apparatus of absorption time.**Figure 4.** Change of absorption time on plasma gas species.**Table 2. Change of Absorption Time on Plasma Gas Specious**

Code	Power (W)	Time (min)	Gas volume (SCCM)	Absorption time (min)
Raw material				0.016
Wet treatment				2
O ₂ plasma	75	3	100	0.016
Ar plasma	75	3	100	24
N ₂ plasma	75	3	100	38
He plasma	75	3	100	38.5
Ar/N ₂ plasma	75	3	100 : 100	43
He/N ₂ plasma	75	3	100 : 100	36

소를 사용한 플라즈마에서 가장 낮은 발수성을 나타내었다.

산소 플라즈마를 사용할 경우 표면에 COOH 작용기 및 친수성 작용기가 다른 종류의 가스를 사용하였을 때보다 섬유표면에 많이 생성되고 부착되므로 섬유가 친수성으로 개질되었다. 그러나 Ar/N₂ 가스를 사용할 경우 섬유 표면에서 화학적인 작용보다는 플라즈마로 인한 물리적인 작용으로 인하여 모폴로지가 변화하게 되어 발수 특성이 나타내게 되었다. 표면의 모폴로지 변화를 Figure 5에 나타내었다.

RF파워 변화에 따른 플라즈마 표면처리. RF파워 변화에 따른 표면처리 실험은 다음과 같은 조건에서 진행하였다. 가스는 Ar/N₂, 유량은 100/100 sccm, 처리시간 3분, 초기압력 6 mTorr, 공정압력 300 mTorr로 고정시켰으며 인가 파워를 25~300 W로 변화시켜 실험을 진행하였다(Table 3).

Figure 6에서 알 수 있듯이, 인가 파워의 변화가 발수성에 큰 영향을 미치는지 알 수 있었다. 또한 초기에 파워를 75 W까지 증가 시키고 동시에 발수성도 인가 파워 증가와 함께 증가하다가 75 W 이상의 파워를 인가하게 되면 발수성이 현저하게 떨어지는 것을 볼 수 있다.

이는 인가된 파워가 75 W 이하의 저파워에서는 플라즈마 밀도가 작기 때문에 섬유 표면에 미치는 영향이 적으므로 낮은 발수성

을 나타내는 반면에 75 W 이상의 고파워에서는 플라즈마 밀도가 크고 고파워에 따른 열이 발생하여 섬유 표면이 손상되어 발수성이 저하되는 것으로 판단된다.

Figure 7의 AFM 결과, 75 W의 플라즈마처리에서 가장 높은 Rms(root mean square) 값을 나타내어 높은 발수성을 나타내는 반면에 300 W의 고파워를 인가할 경우 낮은 Rms 값을 나타내므로 발수성이 저하된 것으로 판단된다.

처리시간 변화에 따른 플라즈마 표면처리. 시간변화에 따른 발수 특성을 평가하기 위하여 Ar/N₂ 가스, 유량은 100/100 sccm, power 75 W, 초기압력 6 mTorr, 공정압력 300 mTorr로 고정시켰으며 처리시간은 1~30분으로 변화시켜 실험을 진행하였다(Table 4).

Figure 8에 나타난 바와 같이 처리시간이 3분 이하일 경우 초기 발수성은 높으나 플라즈마 처리 후 시간이 경과됨에 따라 발수성이 확연히 감소되는 것으로 나타났다. 처리시간이 3분에서 20분까지는 비슷한 발수성을 나타내지만 20분 이상의 처리시간에서는 발수성이 감소함을 볼 수 있었다.

Figure 8과 같이 처리시간을 변화시켜 발수처리한 결과, 2분 동안 플라즈마 처리된 섬유는 실험한 날로부터 5일의 시간이 경과 후에 24.8 분 흡수시간을 나타내었으며 13일 후에는 10.13분을 나타내었다. 이와 비교하여 3분 동안 플라즈마 처리된 섬유는 5일의 시간 경과 후에 28.5분의 물방울 흡수시간을 나타내었으며 13일

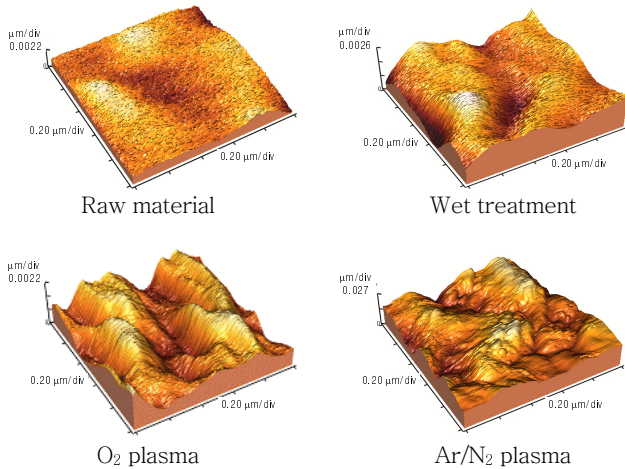


Figure 5. Surface morphology on plasma gas species.

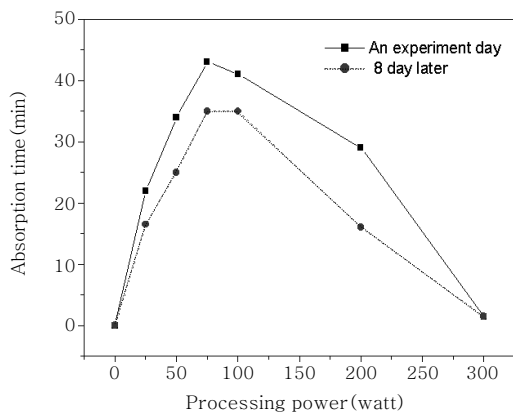


Figure 6. Change of absorption time on RF plasma power.

Table 3. Change of Absorption Time on RF Plasma Power

Code	Power (Watt)	Time (min)	Gas volume (sccm)	Absorption time (min)
Raw material				0.016
Wet treatment				2
Ar/N ₂ plasma	25	3	100 : 100	22
Ar/N ₂ plasma	50	3	100 : 100	34
Ar/N ₂ plasma	75	3	100 : 100	43
Ar/N ₂ plasma	100	3	100 : 100	41
Ar/N ₂ plasma	200	3	100 : 100	29
Ar/N ₂ plasma	300	3	100 : 100	1.5

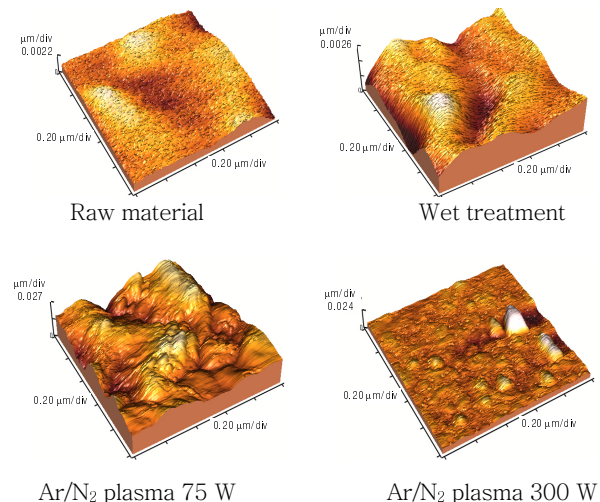


Figure 7. Surface morphology of nylon 6 on RF plasma power.

후에는 25분을 나타내었다. 이러한 결과로 인해 3분 동안 플라즈마를 처리하는 것이 발수특성을 지속시키는데 더 효과적임을 알 수 있었다.

Figure 9의 SEM 결과에서 나타나듯이 처리시간에 따른 표면 손상은 거의 나타나지 않았다. 이는 플라즈마 발수처리 시 처리시간보다 공정 파워의 조건이 섬유표면에 더 큰 영향을 줄 수 있음을 알

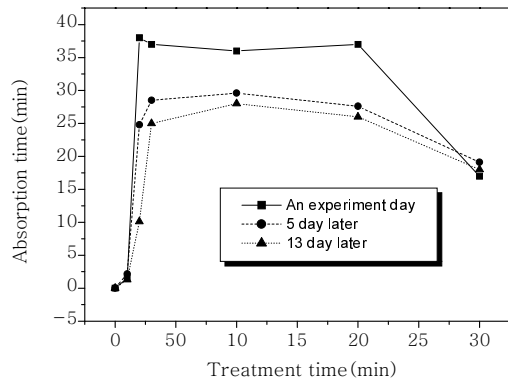
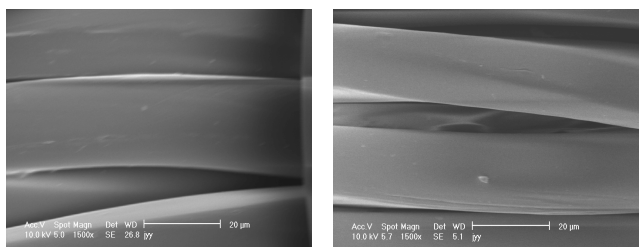


Figure 8. Change of absorption time on treatment times.

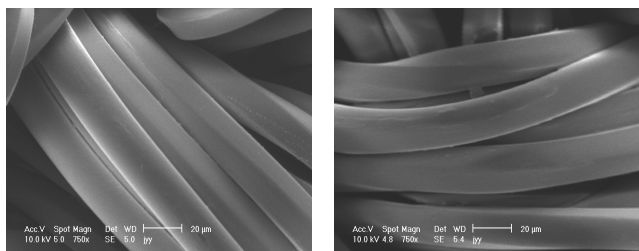
Table 4. Change of Absorption Time on Treatment Times

Code	Power (Watt)	Time (min)	Gas volume (sccm)	Absorption time (min)
Raw material				0.016
Wet treatment				2
Ar/N ₂ plasma	75	1	100 : 100	1.5
Ar/N ₂ plasma	75	2	100 : 100	38
Ar/N ₂ plasma	75	3	100 : 100	37
Ar/N ₂ plasma	75	10	100 : 100	36
Ar/N ₂ plasma	75	20	100 : 100	37
Ar/N ₂ plasma	75	30	100 : 100	17



Raw material

Wet treatment



Raw material

Wet treatment

Figure 9. SEM images of nylon 6 fiber on treatment times.

수 있었다.

플라즈마 발수처리 섬유의 물성 분석.

나일론 6의 열적특성 분석 : 플라즈마 처리 후 나일론 6 섬유의 손상을 알아보기 위하여 고분자 고유특성인 열적 성질을 TGA와 DSC로 측정하였다.

TGA 측정 결과 나일론 6의 열분해 온도가 플라즈마 처리 후 열분해 온도인 412 °C로 일정한 결과를 나타내었으며(Figure 10) 또한 DSC 결과 나일론 6의 melting peak가 220 °C로 모두 동일한 결과를 나타내었다(Figure 11). 이는 플라즈마 처리로 인한 고분자 고유 특성인 열적특성에 변화가 없음을 보여준다.

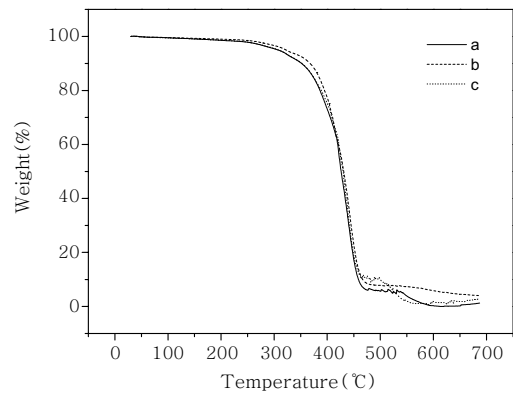


Figure 10. TGA thermograms scanned at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition : (a) Raw nylon 6, (b) wet treatment, and (c) Ar/N₂ plasma treatment.

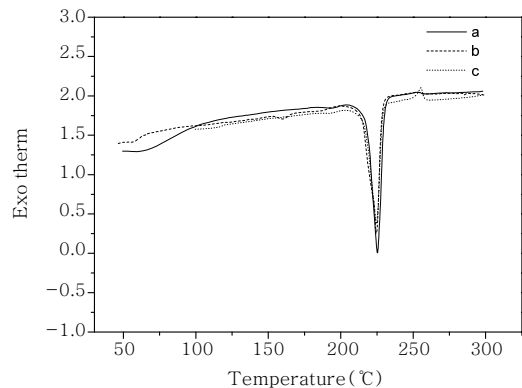


Figure 11. DSC thermograms scanned at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen condition : (a) Raw nylon 6, (b) wet treatment, and (c) Ar/N₂ plasma treatment.

Table 5. Tensile Strength of Plasma Treated Nylon 6

Specimen #	Width (mm)	Thickness (mm)	Peak load (N)	Peak stress (MPa)
Raw nylon	20.0	1.00	229.8	11.5
Wet treatment	20.0	1.00	115.8	5.8
Ar/N ₂ plasma 3 min, 75 W	20.0	1.00	193.0	9.7

플라즈마 발수처리 섬유의 기계적 특성 분석: 일반적으로 습식발수 처리공정 후 기계적 강도가 저하되게 된다. 따라서 플라즈마 처리 후 기계적 성질 저하 및 변화를 분석하기 위하여 인장강도를 측정하였다.

인장강도 측정 결과 플라즈마 발수처리 후 플라즈마 처리하지 않은 나일론 6 섬유보다 30 N 정도 강도가 감소하였으며 습식발수 처리한 섬유보다 75 N 정도 강한 인장강도를 얻을 수 있었다(Table 5). 이는 플라즈마를 이용한 표면처리가 물질의 표면 성질만 변화시키고 bulk 특성에는 크게 영향을 주지 않음을 나타낸다.

결 론

본 연구에서는 플라즈마 표면처리가 발수 특성 향상을 위한 친환경적이고 효과적인 방법임을 나타내었다.

1) 나일론 섬유의 발수성 향상을 위하여 플라즈마 처리를 하였다. 실험변수로는 파워, 가스 종류, 처리시간을 변화시켜 실험을 진행하였다. 변수에 따른 플라즈마 발수처리 결과는 다음과 같이 나타내었다.

· 가스 종류 별 플라즈마를 처리한 결과 O_2 를 제외한 Ar, N_2 , He, Ar/N_2 , N_2/He 에서 높은 발수특성을 나타내었다. O_2 를 사용하였을 경우 다른 가스를 사용하였을 때보다 친수성기가 표면에 형성되므로 표면이 친수성으로 변한 반면 Ar, N_2 , He, Ar/N_2 , N_2/He 의 가스들을 사용한 결과 섬유표면에서 화학적인 작용보다는 플라즈마로 인한 물리적인 작용으로 인하여 표면의 모폴로지가 변화되어 발수 특성이 나타나게 되었다. 특히 Ar/N_2 혼합 가스를 사용한 플라즈마 처리에서 가장 높은 발수 특성을 나타내었다.

· 파워에 따른 플라즈마 발수처리 시 초기 모재의 물방울 흡수율이 0.016분이었으나 75 W에서 플라즈마 발수처리 시 43분으로 급격히 증가하였다. 파워를 300 W까지 증가시켜 실험을 진행한 결과 200 W부터 흡수시간이 감소하였는데 이는 파워 증가에 따른 섬유의 손상에 의해 흡수율이 증가되는 것으로 판단되어진다.

· 처리시간에 따른 플라즈마 발수처리한 결과 2분과 3분에서 높은 발수성을 나타내었다. 2분 동안 플라즈마 발수처리한 섬유는 38분으로 물방울 흡수시간을 나타내었으며 3분 동안 발수처리한 섬유는 37분의 물방울 흡수시간을 나타내었다. 2분 동안 플라즈마 처리된 섬유는 실험한 날로부터 5일의 시간이 경과 후에 24.8분 흡수시간을 나타내었으며 13일 후에는 10.13분을 나타내었다. 이와 비교하여 3분 동안 플라즈마 처리된 섬유는 5일의 시간 경과 후에 28.5분의 물방울 흡수시간을 나타내었으며 13일 후에는 25분을 나타내었다. 이러한 결과로 인해 3분 동안 플라즈마를 처리하는 것이 발수특성을 지속시키는데 더 효과적임을 알 수 있었다.

2) 앞서 실험한 결과에 의한 섬유 발수를 위한 플라즈마 공정의 최적의 조건은 파워는 75 W, 시간은 3분, 가스는 Ar/N_2 를 사용하였을 때 가장 좋은 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 이번 실험에서는 나일론 섬유를 사용하여 표면의 화학적 변화가 아닌 표면의 모폴로지를 변화하여 발수성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 논문은 2004년도 환경부 차세대 핵심 환경기술 개발사업 연구비 지원으로 수행된 연구 결과로서 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Blossey, *Nat. Mater.*, **2**, 301 (2003).
2. C.-H. Baek, J.-Y. Kong, S.-H. Hyun, Y.-J. Lim, and W.-S. Kim, *Polymer(korea)*, **29**, 433 (2005).
3. D. O. Kim and J. H. Kim, *Polymer(korea)*, **27**, 523 (2003).
4. I. Woodward, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, and J. P. S. Badyal, *Langmuir*, **19**, 3432 (2003).
5. J. K. Evju, P. B. Howell, L. E. Locascio, M. J. Tarlov, and J. Hickman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2038 (2003).
6. S. M. Mukhopadhyay, P. Joshi, and S. Datta Macdaniel, *J. Appl. Surf. Sci.*, **201**, 219 (2002).
7. C. L. Rickette, A. E. Wallis, J. C. Whitehead, and K. Zhang, *J. Phys. Chem.*, **108**, 8341 (2004).
8. W. Leahy, V. Barron, M. Baggy, T. Young, A. Mas, F. Schue, T. McCabe, and M. Bridge, *J. Adhesion*, **77**, 251 (2001).
9. P. Favia, E. Sardella, R. Gristina, A. Mile, and R. d'Agostino, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 341 (2002).
10. P. Favia, E. Sardella, R. Gristina, and R. d'Agostino, *Surf. Coat. Technol.*, **169**, 707 (2003).
11. R. Daw, T. O'Leary, J. Kelly, R. D. Short, M. Cambray-Deakin, A. J. Devlin, I. M. Brook, A. Scutt, and S. Kothari, *Plasma Polym.*, **4**, 113 (1999).
12. Herman V. Boenig, *Fundamentals of Plasma Chemistry & Technology*, Technomic, Lancaster, 1988.
13. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., Wiley, New York, Chapter 10 (1990).