저온 아르곤 플라즈마처리를 이용한 모재 표면의 오염물 제거

서은덕¹
경남대학교 소방방재공학과

Removal of Contaminants Deposited on Surfaces of Matrices by Using Low-Temperature Argon Plasma Treatment

Eun-Deock Seo¹

Department of Fire and Disaster Prevention Engineering, Kyungnam University,
7 Kyungnamdaehak-ro, Masanhappo-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do, 631-701, Korea

¹Corresponding Author: seo2659@kyungnam.ac.kr, +82-55-249-2659

초 록 귀중한 보존물, 예술품, 증거서류 등의 오염에 의한 훼손을 복원하는 기술의 일환으로 아르곤을 이용한 저온 플라즈마 표면처리법의 적용 가능성을 산소 플라즈마 표면처리법과 비교 조사하였다. 이러한 목적으로 인위적 오염물인 brilliant green으로 염색된 셀룰로오스 아세테이트와 카본으로 코팅된 백상지에 아르곤 플라즈마와 산소 플라즈마로 처리했을 때, 색도계를 이용하여 색도변화를 측정한 후 ΔE^*ab 값의 변화와 표면형태의 변화로써 brilliant green과 카본 제거효과를 조사하였다. 오염물 제거효과는 산화반응에 근거한 산소 플라즈마가 스퍼터링에 의한 아르곤 플라즈마에 비해서 효과적이었으나 모재의 심각한 손상을 유발하였고 플라즈마 후반응에 의한 추가적인 모재의 손상이 예상되었다. 반면에 아르곤 플라즈마는 산소 플라즈마에 비해서 열세하였으나 모재의 손상이나 후반응에 대하여 무시할 수 있었으며 섬세한 복원 작업에 오히려 적합할 것으로 판단되었다.

중심어: 복원, 오염물 제거, 아르곤 플라즈마처리, 산소 플라즈마처리

ABSTRACT The possibility of a low-temperature argon plasma treatment as a mean of restoration technology for contaminated invaluable archive materials and artefacts, and evidencing documents was investigated along with an oxygen plasma treatment for comparison. For this purpose, the degree of color changes, ΔE^*ab , and surface morphological changes due to plasma treatments as an evaluation of removal performance of artificial contaminants such as brilliant green dye and carbon deposit on cellulose acetate and plain paper as matrices, respectively, were measured and analyzed using a spectrophotometer and a field emission scanning electron microscope. Compared to the argon plasma treatment with sputtering characteristic, that of the oxygen plasma with characteristic of an oxidation reaction has shown superior results in removing the contaminants; the oxygen plasma has proven to damage the matrices significantly due to its oxidative characteristic, and post-plasma reactions has anticipated to be also detrimental to the surfaces, whereas, the problems caused by the counterpart has resulted in being negligible and rather has thought to be an appropriate mean for delicate restoration and/or removal operations of contaminants.

Key Words: Restoration, Removal of contaminants, Argon plasma treatment, Oxygen plasma treatment

1. 서 론

보존 가치가 있는 귀중한 문서, 예술품, 증거서류 등의 오염물에 의한 자연적인 또는 인위적인 훼손은 그들의 가치를 현저히 저하시킨다. 이러한 오염물 제거에는 용제를 주로 사용하는 화학적 방법과 적절한 도구를 사용하는 물리적 방법이 있다. 그러나 중요한 것은 원본의 훼손 없이 또는 극소화하여 복원하는 것이라고 할 수 있다. 이러한 방법 중에 본 회지에 최근 보고된 Dry-ice pellet cleaning법 (Lee *et al.*, 2012)은 모재에 손상을 주지 않고 오염물을 제거 할 수 있는 건식 세척기술이라고 할 수 있다. 모재의 bulk property에는 손상을 주지 않고 표면만 처리 할 수 있는 또 다른 건식기술로서는 플라즈마 표면처리법이 있다 (Yasuda, 1985). 플라즈마는 이온화된 기체 상태이므로 용매를 사용하지 않을 뿐만 아니라 표면처리 되는 깊이도 얇고, 모재의 형태가 복잡하더라도 한 번에 처리될 수 있는 장점을 갖고 있다 (Groenewoud *et al.*, 1999). 예를 들면, Andy Warhol의 작품 Bathtub를 훼손한 립스틱 자국을 깨끗이 지워 세계인의 이목을 받은 Glenn Research Center (NASA) 연구자들의 atomic oxygen restoration system도 플라즈마처리법을 이용한 것이다. 이 방법은 산소 플라즈마에서 발생하는 산소 활성종의 반응성을 이용하여 오염물을 산화시켜서 기체 증발물로 제거하는 기술이다.

본 연구에서는 모재의 bulk property에 손상 없이 모재의 표면에 노출된 오염물을 제거하는 방법으로서 산소 플라즈마 대신에 아르곤 플라즈마를 사용하여 보존 가치가 있는 귀중한 문서나 예술품, 문화재 등을 비롯하여 일반 소재의 오염원을 제거하거나 복원하는데 있어 응용 가능성

여부를 조사하였다. 아르곤 플라즈마를 사용한 이유는 아르곤이 불활성 기체이므로 산소 플라즈마와 다르게 산화반응(oxidative etching)에 의존하지 않고 플라즈마 상태에서 아르곤 원자 및 아르곤이온(Ar^+)이 오염물질의 분자 성분과 충돌하여 운동량 교환(momentum exchange)에 따른 스퍼터링(sputtering)에 의해서 오염 물질을 제거하는 원리 (Yasuda, 1985)임을 고려할 때 산소 플라즈마에 비해서 모재의 표면 손상을 크게 줄일 수 있을 것으로 예상되고, 섬세한 오염제거 작업에 효과적이며 오염 물질 제거법의 선택 폭을 넓힐 수 있는 방법에 기여할 수 있을 것으로 판단되기 때문이다.

2. 연구 방법

2.1. 실험재료

모재 표면에 인위적으로 오염물질을 염색 또는 코팅한 후 아르곤 및 산소 플라즈마로 제거시키기 위하여 두 가지 모재를 사용하였다. 즉, 셀룰로오스 아세테이트(직경 1.3 cm, Toyo Roshi Kaisha)와 일반 백상지인 복사용지(80 g/m², Double A)이다. 셀룰로오스와 그 유도체들을 사용한 이유는 이들이 귀중한 문서의 지류나 예술품 등의 기본 소재 또는 부재들로 사용되고 있음을 감안한 것이다. 한지를 사용하지 않은 이유는 양지에 비해서 섬유소인 셀룰로오스가 장섬유이어서 훨씬 질기고 강하기 때문에 소재의 손상 정도를 파악하는데 어려움이 예상되었기 때문이었다. 인공적인 오염물로서 사용된 것은 염료인 brilliant green (C. I. 42040; Basic Green 1, Sigma-Aldrich, 이하 BG)와

Figure 1. Chemical structures of brilliant green(A) and cellulose acetate(B).

흑색 토너(Sindoh 리코) 성분인 카본이었으며, 각각 셀룰로오스 아세테이트와 백상지에 사용되었다. Figure 1은 BG과 셀룰로오스 아세테이트의 구조를 도시한 것이다.

2.2. 시료제작

셀룰로오스 아세테이트 모재의 BG 염색은 1×10^{-3} M BG용액에 직경 1.3 cm인 모재를 함침 시킨 후 실온에서 6 일간 교반하면서 염색하고, 진공 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

가연물질의 연소에 의해서 생성되는 검댕 제거를 위한 가상 실험시료는 복사용지에 복사기를 이용 토너에 의한 카본과 용착제가 코팅되게 하여 검댕 대용물(이하 카본)로 사용하였다. 이때 시료의 크기는 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 이었으며, 코팅 두께는 $1 \times 10^{-3} \text{ mm}$ 의 정도를 갖는 디지털형의 두께측정기(absolute thickness gauge, Mitutoyo, Model ID-C112)로 측정하였고 그 두께는 $2 \mu\text{m}$ 이었다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 플라즈마처리 장치

본 실험에서 사용된 플라즈마처리 장치는 길이 75 cm, 내경 3.8 cm인 튜브형의 Pyrex 유리관, 플라즈마 발생을 위한 13.56 MHz의 라디오파 발생기(Auto Electric, ST-350) 및 부하 정합기(LC-500), 유량 조절기(MKS MFC1159), 진공 펌프(Welch Model No.1400) 및 압력 측정기(MKS Baratron)로 구성된 용량 결합형이다(Seo and Yasuda, 1989).

2.3.2. 플라즈마 표면처리

모재를 Pyrex 유리관 반응기 중앙에 위치시킨 후 플라즈마처리의 전단계로서 반응기 내의 압력을 2 mTorr 이하까지 배기하여 공기의 영향을 배제하였다. 이후에 반응기 내로 산소 또는 아르곤 가스를 주입(퍼징)하면서 플라즈마 방전 출력을 50 W에서, 방전 압력은 유량 조절기를 조작하여 일정 압력(380 mTorr)이 되게 조절하였다. 플라즈마 처리 시간은 셀룰로오스 아세테이트의 경우에는 30초, 45초, 60초, 90초 및 120초이었고, 카본의 경우에는 압력 380, 530, 및 880 mTorr에서 10분간 처리하였다. 이 경우, 압력의 폭을 넓게 한 이유는 플라즈마 방전출력에 따른 제거 효과를 조사하기 위함이었다. 플라즈마처리에 사용한 가스는 고순도의 아르곤 및 산소(Praxair)이었다.

2.3.3. 색도측정

모재 상에 착색된 인공 오염물인 BG과 카본이 아르곤이나 산소 플라즈마처리에 의해서 어느 정도 제거되는지를 측정하기 위하여 색도계(Spectrophotometer, CM-3500d, Minolta)를 사용하였으며, 국제조명위원회의 측정기준인 CIE L^*, a^*, b^* 에서 전체 색차인 ΔE^*_{ab} 를 계산하여 색도 변화를 판단하였다.

2.3.4. 표면분석

플라즈마처리에 따른 모재의 표면 상태 변화와 EDS 스펙트럼 분석을 위해서 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, S-4200, Hitachi, 이하 SEM)을 사용하였다. SEM 사진은 7.0 kV, 표면의 성분은 10 kV, 300초 조건에서 일정 면적을 조사하여 자료를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마처리에 따른 색상변화

플라즈마처리에 의한 오염물의 제거가 가능한 지를 확인하기 위하여 인위적 오염물질인 BG로 염색된 셀룰로오스 아세테이트 시료를 아르곤 플라즈마로 120초 처리한 것과 산소 플라즈마로 45초 처리한 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2에서 알 수 있듯이 플라즈마처리에 의해서 청록색의 BG가 거의 퇴색되어 모재의 바탕색인 흰색이 드러나고 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 플라즈마처리에 의해서 오염물질을 제거할 수 있음을 단적으로 보여주는 것이라고 할 수 있다.

Table 1은 산소 및 아르곤 플라즈마처리에 의한 오염 제거 정도를 색상의 변화로서 나타내기 위하여 CIE Lab 표색계 방법으로 측정한 색상변화를 처리시간의 함수로서 나타낸 것이다. 처리시간에 따른 L^* 의 변화는 명도의 차이, a^* 의 변화는 적색과 녹색도 차이, b^* 의 변화는 황색과 청색도의 차이를 나타내며, a^* 는 +값이 클수록 적색을, - 값이 클수록 녹색을 나타내며, b^* 의 경우에는 +값이 클수록 황색을, - 값이 클수록 청색을 나타낸다. 산소 플라즈마의 경우에는 90초, 120초의 자료를 제시되지 않았는데 그 이유는 산소 플라즈마의 강력한 산화력 때문에 60초 이상에서 모재가 손상을 받아서 부스러지는 결과를 얻었고 따라서 색상변화의 측정이 무의미하기 때문이다. Figure 2에서 플

Table 1. Changes of CIE L^* , a^* , b^* values by argon and oxygen plasma treatments with different treatment times at 380 mTorr, 50 W.

Treatment time(s)	L^*		a^*		b^*		ΔE^*_{ab}	
	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂
0	80.89		-29.63		-5.50		0	
30	83.18	90.47	-23.07	-12.58	-3.12	-2.84	7.34	19.74
45	84.05	90.78	-18.99	-12.13	-3.52	-2.83	11.27	20.28
60	84.06	91.29	-17.65	-10.96	-2.31	-2.21	12.80	21.62
90	86.52	-	-12.67	-	1.80	-	19.30	-
120	85.35	-	-10.74	-	3.93	-	21.58	-

Figure 2. Photographs of matrices before(A) and after plasma treatments by argon(B) for 120 s and oxygen(C) for 45 s at 380 mTorr, 50 W.

라즈마처리 전후의 사진을 나란으로 보면 명도가 크게 증가한 것으로 보이지만 Table 1의 자료가 의미하는 바와 같이 명도는 큰 차이가 없으며 주로 청록색이 거의 사라짐에 기인하고 있음을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 플라즈마 처리에 따른 색상의 변화는 주로 a^* 값의 변화에 큰 영향을 받는다는 것을 나타내고 있다. 플라즈마처리에 따른 전체 색차(ΔE^*_{ab})는 처리시간에 따라서 크게 변화함을 나타내고 있으나 산소 플라즈마가 아르곤 플라즈마에 비해서 인공오염 물질인 BG의 제거 능력이 우수함을 나타내고 있다. 예로서 산소 플라즈마인 경우, 60초 처리결과($\Delta E^*_{ab}=21.62$)와 아르곤 플라즈마의 120초 처리결과($\Delta E^*_{ab}=21.58$)가 거의 동일함을 나타내고 있기 때문이다. 따라서 색상의 변화 정도로만 오염 제거 능력을 평가하자면 산소가 우수함을 알 수 있다.

3.2. 플라즈마처리에 따른 모재의 표면상태 변화

Figure 3은 플라즈마처리에 따른 표면 상태의 변화를 조사하기 위하여 SEM을 이용하여 얻은 셀룰로오스 모재의 표면 이미지를 나타낸 것으로, 무처리 시료(A)와 아르곤 플라즈마처리 시료(B)를 비교하면 근본적인 차이가 없으나 아르곤 플라즈마처리 시료는 약간 깎여서 표면이 다소 평평함을 나타내고 있다. 이러한 현상은 고분자 재

Figure 3. SEM images of matrices: untreated(A); treated with argon-(B), and oxygen-plasmas(C) for 30 s at 380 mTorr, 50 W.

Table 2. Elemental analysis of cellulose acetate matrices(atomic ratio, %) treated by argon and oxygen-plasmas for 30 s at 380 mTorr, 50 W.

Treatments	C	O	S	O/C
Ar	62.04	37.78	0.18	0.61
O ₂	61.53	38.30	0.17	0.62
No plasma	58.49	41.30	0.21	0.71

료의 플라즈마 표면처리 과정에서 일반적으로 일어나는 것으로 잘 알려져 있다. Seo는 아르곤 플라즈마로 처리했을 때 표면 거칠기(surface roughness)를 조사하여 스퍼터링에 의한 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 표면에서 진행된 식각 현상을 보고한 바 있다(Seo, 2002; Seo, 2004). 반면에 산소 플라즈마처리 시료(C)는 표면에 상당한 손상이 있음을 보여주고 있다. 즉, 공극(pore)을 둘러싸고 있는 조직이 가늘어지고 끊어져서 표피층의 공극이 사라짐을 나타내고 있다. 따라서 이 연구실험 조건은 복원 과정에서 모재를 손상시키지 않거나 또는 최소화해야 한다는 견지에서 판단할 때는 산소 플라즈마처리는 아르곤 플라즈마에 비해서 적합성이 떨어진다는 것을 나타내고 있다. 아르곤 플라즈마와 산소 플라즈마에 따른 표면상태의 변화는 플라즈마 특성에 기인한다고 할 수 있다. 아르곤 플라즈마는 불활성 기체이므로 산소와 같이 표면을 산화시켜 제거하는 것이 아니고 운동량 교환에 의한 스퍼터링 작용으로 표면을 변형시킴이 잘 알려져 있다(Yasuda, 1985).

Figure 4은 아르곤 및 산소 플라즈마처리(30초, 380 mTorr, 50W)에 따른 모재의 표면 원소 성분을 조사한 EDS 스펙트럼을, Table 2는 산소와 아르곤 플라즈마처리에 따른 표면 원소 성분 변화를 조사한 자료이다.

Figure 4에서 탄소, 산소 및 백금 성분은 뚜렷이 나타나고 있으며 미약하게 황 성분이 있음을 나타내고 있다. 백금 성분은 전도성을 위해서 백금을 코팅 물질로 사용한데에서 유래한 것이다. 산소 플라즈마처리의 EDS 스펙트럼은 아르곤의 그것과 시각적으로 큰 차이가 없으나 원소 성분에 대한 Gaussian분석 자료는 그 차이를 보여주고 있으며 이를 Table 2에 수록하였다.

Table 2에서 한 가지 주목할 것은 O/C비 값이다. 플라즈마처리가 아니더라도 박물관 소장품들 중에서 셀룰로오스 아세테이트는 자연 상태에서 탈아세틸화반응으로 열화(Ballany *et al.*, 2001)하므로 플라즈마처리에 따른 화학적 열화의 영향을 조사하는 것이 중요하기 때문이다. 무처리 시료의 값은 0.7 정도이나 플라즈마처리된 시료의 경우에는 0.6 수준으로 감소함을 나타내고 있다. 이러한 현상은

(A)

(B)

Figure 4. EDS spectrum of matrix dyed with BG, then treated with argon(A) and oxygen(B) plasmas.

모재의 에스터 작용기(Figure 1 B)의 산소가 탄소에 비해서 쉽게 손상됨을 의미하는 것으로 France와 Short의 연구 결과와 일치함을 알 수 있다. 이들은 산소 플라즈마처리 과정에서 고분자 주쇄(main chain)에 산소를 갖고 있는 경우 모재에서 산소가 쉽게 제거 되는 현상은 주로 etching에 의한 것이며, 아르곤 플라즈마처리의 경우에는 카복시기(carboxylate moiety)가 공격의 우선 대상이 됨을 밝혔다(France and Short, 1997; France and Short, 1998; Groenewoud *et al.*, 1999). 그러나 플라즈마 종류에 따라서 O/C비 값이 차이가 있음을 알 수 있다. 산소 플라즈마의 경우에는 아르곤 플라즈마에 비해서 O/C비 값이 큼을 나타내고 있는데 이는 플라즈마 후반응(post plasma reaction, Yasuda, 1985)에 의해서 산소가 모재와 반응하여 수산화, 카보닐기, 에터기 등의 생성하기 때문이라고 판단된다. 플라즈마 표면처리에 따른 후반응은 일반적으로 널리 알려져 있다. 일례로서 Seo는 폴리프로필렌을 아르곤과 산소로 플라즈마처리했을 때 산소 플라즈마의 경우에 이들의 작용기들이 증가함을 보고한 바 있다(Seo, 2004). 그러나 플라즈마 후반응은 오염물 제거 후에 모재의 표면을 변형시킴을 의미하므로 처리조건에 따라서 모재에 악영향을 미칠 수 있으므로 주의가 필요하다고 판단된다. 한편 X-선의 침투깊이가 1 μm 정도(Feldman and Meyer, 1986)임을 감안할 때, Table 2에 수록된 O/C비 값이 모재의 최상층에서 1 μm 정도 두께 층의 O/C비 값 모두가 반영된 것이므로 최상층의 표면 변형은 내부 보다 심할 것으로 판단되고, 산소 플라즈마처리에서 60초 이상의 처리한 경우 모재가 쉽게 부스러지는 현상도 이러한 효과와 더불어 주쇄의 손상에 따른 영향도 반영된 것으로 판단된다. 결국 이러한 결과는 산소 및 아르곤 플라즈마처리에 의해서 모재 상의 오염물을 효과적으로 제거할 수 있음을 의미하지만 플라즈마 후

반응과 공격적인 산소 플라즈마의 특성을 고려하면 산소 플라즈마에 비해서 아르곤 플라즈마가 오염물의 섬세한 제거작업에 적절함을 나타내고 있다.

3.3. 플라즈마처리에 따른 카본 제거

Figure 5는 연소에 의해서 생성되는 검댕 제거를 위한 모사실험으로서 복사용지 상에 용착된 카본을 아르곤 및 산소 플라즈마로 처리했을 때의 표면 상태의 변화를 나타내는 사진이다. A는 무처리 시료이며 B와 C는 각각 아르곤과 산소 플라즈마로 처리한 것으로서 380 mTorr, 50 W 조건에서 10분간 처리한 것이다. 플라즈마처리에 의해서 카본이 제거됨을 검정색의 변화에서 볼 수 있고, 그 변화의 정도는 산소 플라즈마처리가 효과적임을 나타내고 있다. 그러나 산소 플라즈마의 경우에는 카본이 모재인 종이에서 박리(사진에서 흰 점)되며, 모재인 종이 자체도 손상되었다.

이러한 현상은 Figure 6의 SEM 이미지에서 자세히 관찰할 수 있다. 무처리 시료(A)와 아르곤 플라즈마처리 시료(B)를 비교하면 아르곤 플라즈마처리 시료는 약간 깎여 나가서 움푹 들어갔으나 무처리 시료의 표면조직 형태를

Figure 5. Photographs of carbon deposits: before plasma treatment(A), argon plasma treated(B), and oxygen plasma treated(C) for 10 minutes at 380 mTorr, 50 W.

Figure 6. SEM images of carbon deposits: untreated(A); treated with argon(B), and oxygen(C) plasmas for 10 minutes at 380 mTorr, 50 W.

Table 3. Elemental analysis of carbon deposits(atomic ratio, %) treated by argon and oxygen plasmas for 10 minutes at 380 mTorr, 50 W.

Treatments	C	O	Ca	O/C
Ar	70.44	18.45	9.43	0.26
O ₂	43.11	32.66	22.46	0.76
No plasma	82.45	14.65	1.36	0.18

Table 4. Changes of CIE Lab values by argon and oxygen plasma treatments for 10 minutes, 50 W with different discharge pressures.

Discharge pressure	L*		a*		b*		ΔE^*_{ab}	
	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂
No plasma	27.90		0.60		-0.61		0	
380 mTorr	29.45	43.21	0.72	0.47	1.71	-0.91	2.79	15.31
630 mTorr	27.1	62.06	0.71	0.12	1.09	-0.30	1.88	34.16
880 mTorr	27.73	50.40	0.42	0.28	0.44	-0.78	1.07	22.50

상당히 유지하고 있다. 반면에 산소 플라즈마처리 시료(C)는 시료의 표면조직 자체가 크게 손상되었음을 나타내고 있을 뿐만 아니라 내부로 깊이 플라즈마가 침투하였음을 나타내고 있다.

Table 3에 수록된 EDS 스펙트럼의 원소분석 자료도 이러한 분석의 타당성을 제시하고 있다. 무처리 시료의 O/C 비 값이 0.18에서부터 아르곤 플라즈마처리에서는 0.26으로 증가하며, 산소 플라즈마의 경우에는 0.76으로 급격히 증가함을 나타내고 있다. 즉, 플라즈마처리에 의해서 카본의 비율이 감소하여 상대적으로 산소가 많음을 의미하므로 결국 탄소를 용이하게 제거할 수 있음을 나타내며, 산소 플라즈마가 아르곤 플라즈마에 비해서 카본 제거능력이 뛰어나 있음을 나타내고 있다. 그러나 산소 플라즈마의 단점도 역시 보여주고 있다. 종이 제조의 한 성분인 칼슘 원자 함량이 1.36 %인 무처리 시료에서 아르곤 플라즈마와 산소 플라즈마의 경우 각각 9.43 %, 22.46 %로 크게 증가함을 보여주고 있다. 이러한 이유는 산소 플라즈마의 경우, 모재 자체까지 도달하는 과정에서 카본이 쉽게 제거되므로 카본 코팅의 두께가 얇아져서 X-선의 침투깊이가 증가한 사실과 모재 자체의 손상에 따른 칼슘 함량의 상대적인 증가를 반영하는 것이라고 할 수 있다.

Table 4은 플라즈마 방전압력에 따른 카본의 제거 정도를 관찰하기 위해서 색상 변화를 CIE Lab 표색계 방법으로 나타낸 것이다. 방전압력에 따른 L*, a* 및 b*의 자료를 살펴보면 우선 플라즈마의 종류에 따른 카본 제거효과가 확연히 차이가 있음을 볼 수 있다. 산소 플라즈마의 경우는

아르곤 플라즈마에 비해서 카본의 제거 능력이 큼을 나타내며, 이는 Figure 5에서 보여주는 시각적 변화와 일치함을 나타내고 있다. 다른 한 가지는 동일한 방전압력 조건에서 L*이 가장 큰 변화를 보이고 있는 반면에 a*와 b*의 변화는 상대적으로 미미함을 보여주고 있다. 계에 가해지는 에너지 측면에서 볼 때 산소 플라즈마와 아르곤 플라즈마는 상이한 경향을 나타내고 있다. 계에 가해지는 에너지의 차이를 복합에너지 파라미터(composite parameter, Yasuda 1985)인 $W/(F \times M)$ 으로 판단할 수 있다. 에너지 크기는 방전출력 W, 유량 F, 및 가스 질량 M으로 정의되므로 유량이 증가하면 방전압력도 증가하게 되고 계에 가해지는 에너지는 감소하게 된다. 따라서 이 실험에서 계에 가해진 에너지의 크기는 $380 > 630 > 880$ mTorr이다. 아르곤 플라즈마의 경우에는 방전압력이 낮아질수록 ΔE^*_{ab} 가 증가함을 나타내고 있다. 반면에 산소 플라즈마인 경우에는 630 mTorr에서 ΔE^*_{ab} 가 가장 큰 변화를 나타내고 있다. 이는 플라즈마 반응 내의 산소량이 증가하면서 산화작용이 증가함에 기인하는 것으로 판단되며, 880 mTorr의 경우에는 산소가 630 mTorr보다 증가함에도 불구하고 ΔE^*_{ab} 가 낮은 것은 복합에너지 파라미터 값이 감소함에 산소량의 증가에 의한 효과를 상쇄하여 카본 제거 능력을 감소시키는 것을 의미한다고 판단된다. 이러한 해석은 이 실험의 경우 880 mTorr에서 산소 플라즈마가 거의 소멸되다시피 하면서 겨우 유지됨을 관찰할 수 있어 충분한 산화력을 갖지 못함에 기인한다고 판단된다.

4. 결 론

인공적인 오염물질로서 BG염료로 염색된 셀룰로오스 아세테이트와 카본으로 코팅된 종이를 산소 플라즈마와 아르곤 플라즈마로 처리 했을 때 색도 변화 정도와 모재의 표면 특성의 변화 정도, EDS 스펙트럼의 O/C비, 칼슘의 함량을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산화기구에 근거한 산소 플라즈마처리가 스퍼터링기구에 의한 아르곤 플라즈마처리에 비해서 오염물 제거가 우수함을 나타내었다.

2. 모재의 손상 정도는 산소 플라즈마의 경우가 훨씬 심각하였으며 아르곤 플라즈마의 경우에는 미미함을 SEM 사진으로 알 수 있었다.

3. 플라즈마 종류에 따라서 O/C비 값이 차이가 있음을 알 수 있었다. 모재가 셀룰로오스 아세테이트인 경우 플라즈마처리에 의해서 O/C비 값이 감소하여 에스테르기가 손상을 받는 부위로 판단되었고, 산소 플라즈마가 아르곤 플라즈마에 비해서 약간 큰 값을 나타내었는데 이는 플라즈마 후반응에 의해서 산소가 모재와 반응하여 수산화, 카보닐기, 에터기 등을 생성하기 때문이라고 판단되었다.

4. 모재가 종이인 경우 O/C비 값이 크게 증가함으로써 탄소가 제거됨을 확인할 수 있었고, 산소 플라즈마처리의 경우 칼슘함량이 크게 증가함으로써 모재인 종이가 손상받음을 알 수 있었다.

5. 종합적으로, 섬세한 복원 작업에는 물리적인 스퍼터링에 의한 아르곤 플라즈마처리법이 화학적 산화에 의한 산소 플라즈마처리법이 모재의 손상을 최소화하면서 오염물 제거에 적합한 것으로 판단되었다.

REFERENCES

- Ballany, J., Littlejohn, D., Pethrick, R.A., and Quye, A., 2001, Probing the factors that control degradation in museum collections of cellulose acetate artefacts, Historic textiles, papers, and polymers in museum, ACS symposium series 779, American Chemical Society, Washington, DC., 145-165.
- Feldman, L.C. and Mayer, J.W., 1986, Fundamentals of surface and thin film analysis, Elsevier Science Publishing Co., Inc. North-Holland, New York, Amsterdam, London, 264.
- France, R.M. and Short, R.D., 1997, Plasma treatment of polymers: Effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of polystyrene, and low density polyethylene, polypropylene and poly(ethylene terephthalate), J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 3173- 3178.
- France, R.M. and Short, R.D., 1998, Plasma treatment of polymers: The effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of polystyrene, and polypropylene. A high-energy resolution X-ray photoelectron spectroscopy study, Langmuir, 14, 4827-4835.
- Groenewoud, L.M.H., Terlingen, G.H.M., and Feijen, J., 1999, Removal of pendant groups of vinyl polymers by argon plasma treatment, Langmuir, 15, 5396-5402.
- Lee, J.E., Cho, N.C., Lee, J.M., and Yu, J.E., 2012, Application study of dry-ice pellet cleaning for removing oil paint and lacquer of outdoor metal artifacts, Journal of conservation science, Korea, 28, 217. (in Korean with English abstract)
- Seo, E.D. and Yasuda, H., 1989, The protective barrier characteristics of polyethylene pipe by perfluoropropene plasma treatment, Polymer(Korea), 13, 359-364. (in Korean with English abstract)
- Seo, E.D., 2002, Surface modification studies by atomic force microscopy for Ar-treated polyethylene, Macromol. Res., 10, 291-295. (in Korean with English abstract)
- Seo, E.D., 2004, Atomic force microscopy and specular reflection infrared spectroscopic studies of surface structure of polypropylene treated with argon and oxygen plasmas, Macromol. Res., 12, 608-614. (in Korean with English abstract)
- Yasuda, H., 1985, Plasma polymerization Academic Press, Inc., Orlando, Florida, 184-185.