

플라즈마중합에 의한 유기박막합성과 표면개질 : 1. Perfluoropropene의 플라즈마중합에 의한 철판 표면 개질

서 은 덕 · 임 학 상 · 강 영 립

경남대학교 화학공학과

(1991년 4월 25일 접수)

Preparation of Organic Thin Film and Surface Modification by Plasma Polymerization : 1. Modification of Steel Surface by Perfluoropropene-Plasma Polymerization

Eun Deock Seo, Hak Sang Lym, and Young Reep Kang

Department of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

(Received April 25, 1991)

요 약 : 튜브형 반응기를 사용하여 방전출력 25 W, 압력 140 mtorr와 250 mtorr에서 perfluoropropene을 철판상에 플라즈마 중합하였다. 플라즈마중합체의 표면특성과 구조분석을 위하여 ESCA, SEM 및 접촉각측정기를 사용하였으며 생성된 플라즈마중합 박막에 의하여 기질표면이 소수성으로 변성되었다. 계면재료로서 플라즈마중합체의 내부식성능을 60℃, 4% 염수용액에서 조사하였다. 플라즈마중합에 의해서 표면이 코팅된 시료는 코팅되지 않은 시료에 비해서 월등한 내부식성을 나타내었고 140 mtorr에서 중합된 박막이 250 mtorr에서 중합된 박막보다 내부식성이 우수하였다. 이러한 결과는 플라즈마 중합반응조건에 따른 박막조성의 차이로서 설명할 수 있었다. 박막두께의 효과는 두께가 증가할 수록 부식방지 효과가 우수함을 관찰하였다.

Abstract : Perfluoropropene was plasma-polymerized on a steel substrate at the system pressure of 140 mtorr and 250 mtorr with r. f. discharge power of 25 W in a tubular reactor. Polymer deposits were examined with ESCA, SEM and contact-angle goniometer to analyze the surface properties and polymer structure. The surface of substrate was modified hydrophobically by plasma thin film. The protective barrier performances of the plasma polymers as an interfacial material were evaluated in 4% NaCl solution at 60℃. Results of our studies showed that the corrosion resistances of the samples coated with plasma thin film were much better than those of uncoated ones. For the samples coated with thin films at 140 mtorr and 250 mtorr, the former was superior to the latter in anticorrosive performance. This observation was attributed to the structural differences of the plasma polymers formed at different reaction conditions. It was also found that the thicker plasma polymer was more effective on the protection period of substrate in the corrosive environment.

서 론

플라즈마중합에 의한 박막은 일반적으로 고도의 가교결합으로 이루어진 구조를 갖고 있고 pinhole이 없기 때문에 기체와 액체에 대한 우수한 차단특성을 갖는 것으로 알려져 있다.¹ 또한 이들 박막이 기질에 대한 접착성도 우수하기 때문에 기질의 보호용 재료로 이용될 수 있다. 본 연구에서는 perfluoropropene (PFP)을 철판위에 플라즈마중합하여 철판표면을 소수성으로 개질하고 생성된 중합박막의 기질에 대한 보호작용을 철판의 부식정도로서 조사하였다. 중합박막의 기지에 대한 보호효과를 부식의 정도로서 판단하려는 의도는 두 가지 목적에 근거를 두고 있다. 첫째, 플라즈마중합 박막에 의한 금속의 부식방지 연구는 국외에서 Williams, Schreiber등^{2,3}에 의해서 연구된 바 있으나 국내에서는 저자들이 아는 한 본 학회에 보고된 바 없으며 차후 활발한 연구가 기대되는 분야라고 생각되며 철판의 부식방지는 기술적인 면에서나 실용적인 면에서 매우 중요하기 때문이다. 둘째 플라즈마 중합박막이 생체적합성 및 혈액적합성재료⁴로써 사용될 때 수용액에서 박막의 내구성에 대한 기초자료를 얻기 위함이다. PFP를 단량체로 사용한 것은 전보^{5,6}에 보고한 바와 같이 산소 투과계수가 매우 낮고 생성된 박막의 표면성질이 teflon과 유사하여 소수성을 갖기 때문에 내부식 작용을 예상할 수 있기 때문이다.

실 험

플라즈마중합 : 단량체가스로서 Aldrich제 PFP를 별도의 정제없이 사용하였고 13.56 MHz의 RF발전기를 사용하여 플라즈마중합하였다. 중합장치는 전보^{5,6}에서 보고한 것과 같은 튜브형으로서 반응기의 직경이 3.8 cm, 길이가 75 cm의 유리관을 사용하였다. 중합조건은 반응기의 압력을 5 mtorr 이하로 배기한 상태에서 PFP 단량체가스를 도입하여 방전출력 25 W에서 행하였다. 이때 단량체 압력은 140 mtorr와 250 mtorr의 두가지 조건에서 행하였는데

두가지 압력에서만 실험을 행한 이유는 전보⁵에 보고한 바와 같이 방전출력이 증가함에 따라서 중합박막의 CF₂, CF₃ 성분이 점진적으로 증가하면서 가교결합이 감소하고 차단특성도 감소하기 때문에 광주 (glow 범위)가 겨우 유지되면서 중합되는 250 mtorr의 경우는 낮은 에너지를 대표할 수 있고 140 mtorr의 경우는 높은 에너지 상태를 대표할 수 있기 때문이다.

플라즈마 처리 시간은 각각의 압력에 대하여 3, 6, 9분 및 12분간 행하였으며 생성된 중합박막의 두께는 Inficon XTC로서 측정하였다.

기질로서는 두께가 0.7 mm의 연철을 사용하였고 플라즈마중합 전처리 과정으로서 표면을 연마하고 trichloroethylene으로 세척한 후 사용하였다.

부식실험을 플라즈마중합된 시료와 미처리된 시료를 60 °C, 4% NaCl용액에 침지하여 행하였고 2시간 간격으로 염수를 교환하였다. 부식의 정도는 철판 표면이 시간에 따라서 검게 변색하는 정도를 관찰하여 내식 성능을 가늠하였다.

중합박막의 화학적 조성을 조사하기 위하여 Perkin Elmer PHI-5400의 ESCA 스펙트럼을 분석하였고 접촉각은 Erma제 Contact anglemeter G-1을 사용하여 물을 철판에 떨어뜨려 측정하였으며 측정 오차는 $\pm 1^\circ$ 이다.

전자현미경 사진은 Jeol model 35 CF을 사용하여 1000배 배율에서 촬영하였다.

결과 및 고찰

박막의 특성

Fig. 1은 PFP를 플라즈마 중합했을 때 생성박막의 C_{1s} ESCA스펙트럼이다. 여기서 A는 25W, 140 mtorr에서 중합된 것이고 B는 25W, 250 mtorr에서 중합된 것이다. 두 스펙트럼을 비교하면 전체적인 윤곽은 대체로 비슷하다. 그러나 낮은 결합에너지 영역에서는 상당한 차이가 있음을 볼 수 있다. 자세한 분석을 위해서 스펙트럼을 6개의 성분으로 분해하였으며 이들의 분석을 위하여 Clark등의 연구결

Table 1. Percentage Contribution of Carbon Groups Depending Upon Polymerization Pressures at 25 W Discharge Power

peak pressure	CF ₃ (1)	CF ₂ (2)	CF- CFn(3)	CF(4)	C- CFn(5)	-C̣-(6)
P, 140 mtorr.	24.30	29.30	18.38	8.67	16.41	2.94
P, 250 mtorr.	23.15	22.57	14.91	13.67	19.50	6.20

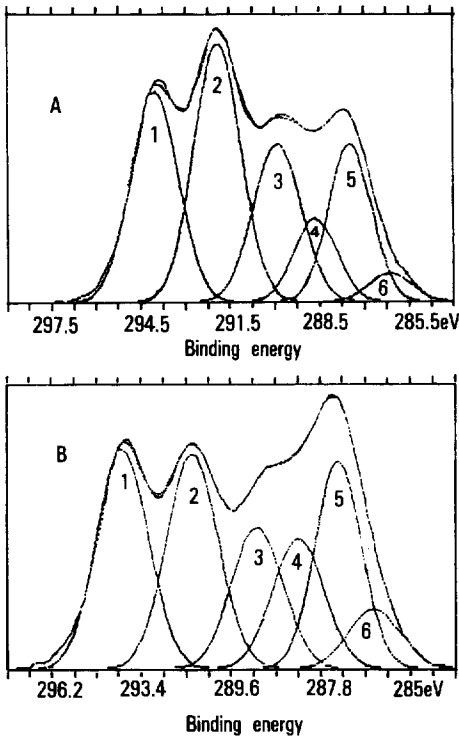


Fig. 1. ESCA spectra of perfluoropropene plasma polymer : (A) plasma polymerized at 140 mtorr, 25W, (B) plasma polymerized at 250 mtorr, 25W.

과^{7~9}를 참고하였다. Table 1은 각 성분 피크의 상대적 면적비를 수록한 것이다. Fig. 1의 스펙트럼과 Table 1에서 볼 수 있듯이 박막의 조성이 CF₃, CF₂, CF-CFn, CF, C-CFn 및 -C̣-성분으로 되어 있어 단량체 분자들이 플라즈마중합 과정에서 결합의 절단(fragmentation)과 재배열 및 가교결합이 되었음을 알 수 있다. 그리고 스펙트럼 A는 스펙트럼 B에 비해서 CF₃, CF₂, CF-CFn성분이 많은 반면에 CF,

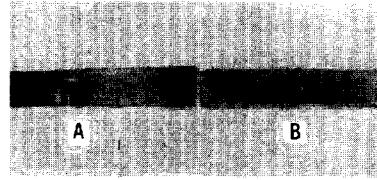


Fig. 2. Water contacting with steel substrate : (A) substrate coated with plasma polymer, (B) untreated substrate.

C-CFn, -C̣-성분이 적다. 이러한 현상은 반응계에 가해지는 에너지가 증가(압력이 감소)할 때 관측되는 현상으로서 polyethylene상에 PFP를 플라즈마 중합할 때에도 저자에 의해서 보고된 바가 있고 Clark와 Shuttleworth¹⁰도 보고한 바 있다. 또한 가교결합과 관련된 C-CFn, -C̣-성분¹⁰의 경우에도 압력이 낮은 140 mtorr에서 중합된 것이 압력이 높은 250 mtorr에서 중합된 것보다 가교결합이 적다는 것을 알 수 있다.

플라즈마 중합박막으로 코팅된 시료의 표면성질을 불소수지의 성질과 유사하리라고 짐작할 수 있다. 이와같은 사실을 뒷받침하기 위하여 PFP의 중합박막의 접촉각을 측정한 결과 무처리시료의 경우 64°이었고 140 mtorr와 250 mtorr에서 중합한 경우 각각 109°, 106°이었다. 이러한 값은 Rose등¹¹이 보고한 자료(PTFE/PE 공중합체의 경우 92°, Fluorinated ethylene propylene의 경우 96°)보다 다소 큰값을 나타내고 있는 것으로서 시료의 표면성질이 플라즈마 중합에 의해서 불소수지와 같이 소수성으로 변성되었음을 나타내는 증거가 된다. 또한 접촉각이 플라즈마 중합조건에 따라서 차이가 있음을 볼 수 있다. 이는 생성된 중합박막의 구조의 차이에서 유래한다고 유추할 수 있는데 Fig. 1과 Table 1에서 보는 바와 같이 140 mtorr에서 중합된 것은 250 mtorr에서 중합된 것보다 상대적으로 CF₃, CF₂기가 많기 때문에 더욱 소수성을 나타내는 것으로 생각되고 따라서 접촉각이 다소 증가되는 것으로 판단된다. Fig. 2는 시각적인 효과를 나타내기 위한 것으로 플라즈마 중합박막으로 코팅된 시료 A와 무처리시료 B에 같은

양의 증류수를 소량 떨어뜨렸을 때의 모습인데 플라즈마처리를 한 것과 하지 않은 것의 차이가 현저함을 알 수 있으며 플라즈마 처리된 시료가 훨씬 소수성으로 표면이 변성되었음을 시각적으로 확인 할 수 있다.

Hammermesh등¹²에 의하면 플라즈마 중합박막의 기질에 대한 접착성은 기질과 중합막의 본성에 의존한다고 하였다. 철판에 acrylonitrile과 styrene을 플라즈마 중합할 때 acrylonitrile은 접착되지만 styrene은 그렇지 않다고 보고하였다. 만약 플라즈마 중합박막이 기질과 접착성이 없어 쉽게 박리 된다면 기질표면을 충분히 보호, 차단할 수 없으므로 본 연구의 경우 기질에 대한 박막의 접착성 및 내용제성을 조사하기 위하여 환류(reflux)장치를 사용하여 벤젠, 톨루엔, 사염화탄소, 아세톤에서 30분간씩 각 용매의 비점에서 환류하였으나 이들 용제에는 녹지 않았고 박막이 기질로부터 박리되지도 않았다. 따라서 플라즈마 중합된 PFP 박막은 유기용제에 대한 내용제성과 우수한 접착성을 갖는 것으로 생각할 수 있다.

박막의 내부식성

철의 부식은 산소와 물의 존재하에서 전기화학적 인 반응을 통해서 진행되는 것으로 전해질이 존재할 때는 더욱 가속되는 것으로 알려져 있다.¹³ Fig. 3은 전해질로서 60℃ 4% 염수에 시료를 4시간 담구었을 때 시료의 표면상태를 보여 주는 것이다. 여기서 A는 25W, 140 mtorr에서 3분간 플라즈마 처리하여 박막의 두께가 1010 Å인 시료를 나타낸 것이고 B는 플라즈마 처리를 하지 않은 무처리 시료이다. 플라즈마 처리하지 않은 무처리시료 B는 전표면이 검게 부식되었으나 시료 A는 훨씬 그 정도가 경미함을 알 수 있다. 실제로 시료 B는 염수에 담구자마자 표면이 검게 부식되면서 약 1시간 30분 정도 경과하면 시료의 전표면이 부식된다. 그러나 A의 경우에 있어서 1시간이 경과할 때까지는 전연 부식이 일어나지 않거나 육안으로 관찰할 수 있을 정도의 부식(ASTM D 610-85의 rust grade 9)이 진행되지 않으며 4시간이 경과하더라도 시료 B처럼 전체적으로 부식되지 않고

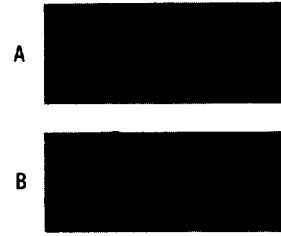


Fig. 3. Plasma coated sample after 4 hr immersion in salt water at 60 °C : (A) plasma coated(1010 Å), (B) uncoated.

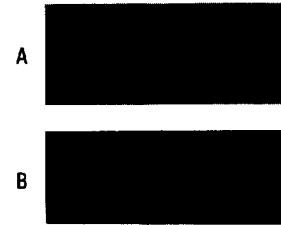


Fig. 4. Plasma coated sample after 20 hr immersion in salt water at 60 °C : (A) plasma coated(1010 Å), (B) uncoated.

모서리 부분에서 약간 변색되었음을 보여주고 있다.

Fig. 4는 상기 시료가 염수에서 20시간 경과했을 때의 시료 상태를 나타낸 사진이다. 처리시간이 경과할 수록 부식된 부위가 점점 확대되고 표면이 검게 변하면서 시료 B의 상태와 같이 되지만 보는 바와 같이 20시간이 경과하여도 무처리시료와 '같은 정도'로 부식되지 않음을 관찰할 수 있다.

Fig. 5는 박막두께에 따른 부식의 정도를 나타낸 것으로 시료를 60℃ 염수에서 4시간 처리했을 때의 결과이다. 여기서 A, B, C 및 D는 박막의 두께가 각각 4200, 3150, 2100, 1010 Å으로 코팅된 시료이며 E는 코팅되지 않은 무처리 시료이다. 예상되는 바와 같이 박막의 두께가 두꺼울수록 부식된 면적이 감소하고 있으며 박막의 내부식성이 증가함을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 플라즈마중합에 의해서 생성된 박막이 부식환경에서 시료의 표면을 보호하여 시료의 수명을 연장시킬 수 있음을 보여주는 것으로서 이는 플라즈마 박막이 산소, 물 그리고 전해

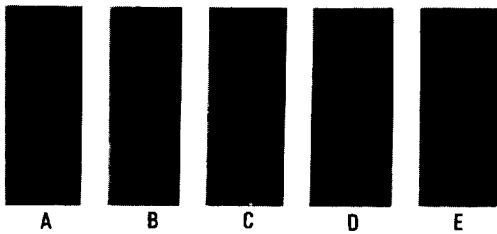


Fig. 5. Effect of coating thickness of plasma polymer after 4 hr immersion in salt water at 60 °C : (A) 4200 Å, (B) 3150 Å, (C) 2100 Å, (D) 1010 Å, (E) untreated.

질의 철표면에 대한 침투를 효과적으로 저지하고 있음을 뜻하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 250 mtorr(A)와 140 mtorr(B)에서 중합하여 염수에 20시간 처리했을 때의 모습이다. A와 B를 비교하면 250 mtorr에서 중합된 것이 140 mtorr의 그것보다 훨씬 빨리 부식이 진행되며 12분 동안 중합된 것도 상당히 부식되었음을 볼 수 있고 박막의 두께가 증가할 수록 내부식성은 향상됨을 볼 수 있는데 A의 1, 2, 3과 4의 두께는 각각 8640, 6480, 4320 및 2160 Å로서 박막의 두께가 증가할 수록 내부식성이 있음을 보여주고 있다. 그러나 두께가 비슷한 A의 3번(4320 Å)과 B의 1번(4200 Å)을 비교하면 A의 3번이 B의 1번보다 훨씬 부식이 심함을 볼 수 있다. 따라서 중합박막의 기질보호효능은 140 mtorr에서 중합된 것이 250 mtorr에서 중합된 것보다 우수함을 뜻한다.

이러한 내부식성에 대한 성능의 차이는 첫째, 박막의 기질에 대한 접착성과 둘째, 투과물질에 대한 막 자체의 차단성에 의해서 평가될 것이라고 생각할 수 있다. 그러나 Yasuda¹⁴는 기질에 대한 접착성과 막의 차단성 중에서 기질에 대한 접착성이 결정적 요인이 된다고 하였다. 따라서 본 연구의 경우에도 140 mtorr에서 중합된 것이 250 mtorr에서 중합된 것보다 기질에 대한 접착성이 더 우수하다고 판단된다. 이러한 이유는 첫째, 250 mtorr에서보다 140 mtorr에서 중합할 때에 삭마반응(ablation)의 효과가 크기 때문⁶에 기질표면의 세척효과가 클 것이고

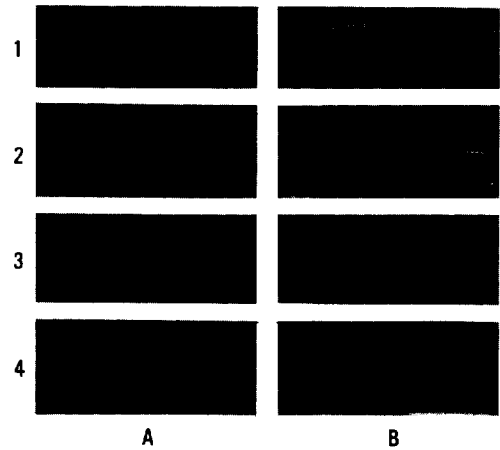


Fig. 6. Plasma coated sample after 20 hr. immersion in salt water at 60 °C : (A) plasma polymerized at 250 mtorr, 25W 1 ; 8640, 2 ; 6480, 3 ; 4320, 4 ; 2160 Å, (B) plasma polymerized at 140 mtorr, 25W 1 ; 4200, 2 ; 3150, 3 ; 2100, 4 ; 1010 Å.

따라서 기질에 대한 접착력이 크게 되리라고 예상할 수 있으며, 둘째 250 mtorr에서 중합된 것은 ESCA 스펙트럼 분석에 의한 박막의 특성에서 논의한 바와 같이 140 mtorr에서 중합된 것보다 가교결합이 많음으로 인하여 내부응력(internal stress)이 증가하여 crack이나 기질로부터 박리^{15,16}가 보다 쉽게 진행될 것이라고 예상할 수 있기 때문이다. 이런 의미에서 플라즈마 중합반응 조건에 따라서 박막의 물성에 상당히 차이가 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 수용액에서 중합박막의 접착상태의 변화를 조사하기 위해서 3분간 플라즈마 중합한 시료(1010 Å)를 100 °C 증류수에서 4시간 가열했을 때 박막의 표면상태를 SEM으로 촬영한 것이다. 사진의 중앙 좌측에서 약 0.3-0.5 μm 크기의 blister들을 볼 수 있는데 이러한 blister는 부식이 상당히 진행되더라도 육안으로 식별할 수 있을 정도로 크지 않는 것으로서 플라즈마 중합박막도 일반 코팅막과 마찬가지로 blister에 의해서 중합박막이 기질에서 박리됨을 보여주는 증거이다. 그리고 이러한 자료제시는 저자들이 알고 있는 한 보고된 적이 없는 것으로 풀



Fig. 7. SEM showing blisters of plasma polymer which was treated in hot water for 4 hr.

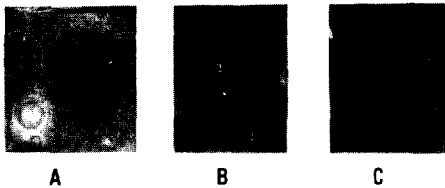


Fig. 8. Lacquer coated samples (14 μm thick) after immersion in hot water for 40 hr : (A) bare steel, (B) 350 $\text{\AA}$ thick plasma polymer, (C) 1010 $\text{\AA}$ thick plasma polymer.

라즈마 중합박막의 보호성 차단작용도 일반도장 페인트의 도막과 같이 보호막과 기질의 접착성 상실에 의하여 그 기능이 상실되는 것으로 생각된다. 이러한 주장은 접착성의 상실이 부식의 시작이라는 Dickie와 Floyd¹³의 주장과 접착이 부식방지의 결정적인 요인이라는 Parker와 Gerhart¹⁷에 의해서 뒷받침된다.

또한 이러한 blister가 육안으로 관찰할 수 없이 미소하다는 사실은 플라즈마 중합박막과 기질의 접착성이 일반도장법에 의한 보호막의 코팅보다 훨씬 우수하다는 것을 뜻한다고 할 수 있다.

Fig. 8은 시료에 락카를 두께 14 μm 로 코팅한 후 염수에서 40시간 처리했을 때의 결과를 나타낸 것으로서 A는 플라즈마 처리하지 않고 락카만을 코팅한 시료이며 B, C는 각각 1분(두께 350 $\text{\AA}$), 3분(두께 1010 $\text{\AA}$) 플라즈마 처리후 락카로 코팅한 것이다. 사진에서 알 수 있듯이 플라즈마 중합박막으로 코팅되지 않은 시료 A가 가장 심하게 부식되었음을 볼 수

있고 blister의 발생 정도도 역시 가장 심함을 알 수 있다. 반면에 플라즈마 처리된 시료는 무처리 시료보다 내부식효과가 크고 blister의 발생도 억제됨을 알 수 있고 또한 1분 보다 3분 처리된 시료가 훨씬 효과가 있음을 알 수 있다. 일반도장의 경우 페인트의 두께를 1-1000 μm 로 가정할 때 플라즈마 박막의 두께가 그것의 1/10-1/10000 정도에 불과하다는 사실에 비추어보면 놀라운 결과라고 생각되며 그리고 이러한 효과는 기술적인 면에서 플라즈마 중합박막을 용도에 따라서 밀도장(primer) 또는 상부도장(top coat)으로 이용할 때 도장의 신뢰성과 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 1990년도 과학재단의 지원에 의해서 수행되었기에 이에 감사를 드립니다(과제번호 901-03 07-015-1). ESCA사용의 편의를 제공한 포항공대 박 찬언 교수님과 산업과학기술연구소의 정 성욱씨께 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
2. T. Williams and W. H. Edwards, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **44**, 119 (1966).
3. H. P. Schreiber, M. R. Wertheimer, and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films*, **72**, 487 (1980).
4. A. W. Hahn, D. H. York, M. E. Nichols, G. C. Armomin, and H. Yasuda, "Biocompatibility of glow-discharge polymerized films and vacuum deposited parylene" *J. Appl. Polym. Sci.*, Applied Polymer Symposium, **38**, 55-64 (1984).
5. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **13**, 359 (1989).
6. E. D. Seo and H. Yasuda, *ibid*, **14**, 378 (1990).
7. D. T. Clark and D. Shuttleworth, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 27 (1980).
8. D. T. Clark and D. R. Hutton, *ibid*, **25**, 2643

- (1987).
9. N. Inagaki and J. Ohkubo, *J. Membrane Science*, **27**, 63 (1986).
 10. D. T. Clark and Shuttleworth, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 407 (1980).
 11. P. W. Rose and E. M. Liston, *Plastic Engineering* p 40-44, October 1985.
 12. C. L. Hammermesh and L. W. Crane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2395 (1978).
 13. R. A. Dickie and F. L. Floyd Editor, "Polymeric Materials for Corrosion Control" ACS symposium series 322, American Chemical Society, Washington DC, 1986.
 14. H. Yasuda, *J. Membrane Sci.*, **18**, 273 (1984).
 15. M. Kawakami, Y. Yamashita, M. Iwamoto and S. Kagawa, *ibid*, **19**, 249 (1984).
 16. H. Yasuda, T. Hirotsu and H. G. Olf, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3179 (1977).
 17. E. Parker and H. Gerhart, *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 53 (1967).