

플라즈마중합에 의한 표면개질 2. 황산용액에서 Perfluoropropene (PFP) 플라즈마중합박막의 부식거동

서 은 덕

경남대학교 화학공학과
(1995년 1월 14일 접수)

Surface Modification by Plasma Polymerization 2. Behavior of Plasma Thin Film of Perfluoropropene in Sulfuric Acid Solution

Eun-Deock Seo

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

(Received January 14, 1995)

요 약 : 140 mTorr, 25 W의 RF방전출력하에서 perfluoropropene을 철표면에 플라즈마중합하여 고도의 소수성 박막을 코팅한 후 0.1 M, 60°C 황산용액에서 플라즈마중합박막의 부식거동을 조사하였다. 박막의 화학적 조성과 표면상태를 조사하기 위하여 ESCA, SEM, IR, UV 및 접촉각측정기를 이용하였으며 박막의 분자구조와 부식과의 상관관계를 조사하였다. Perfluoropropene의 플라즈마중합박막으로 코팅된 시료는 코팅되지 않은 시료에 비하여 내부식성이 우수하였으나 황산용액에서 매우 취약하여 10분 이내에 박막이 모두 부식되었다. 이러한 이유는 박막에 존재하는 내부 응력보다는 불포화결합에 대한 산 촉매 수화반응에 기인함을 알 수 있었다.

Abstract : Perfluoropropene was plasma polymerized on a steel substrate at the system pressure of 140 mTorr with R. F. discharge power of 25 W in a tubular reactor. Polymer deposits were examined with ESCA, SEM, IR, UV, and contact-angle meter to analyze the surface properties and polymer structure. The surface of substrate was modified to be hydrophobic by plasma thin film. The protective barrier performances of the plasma polymers as an interfacial material were evaluated in 0.1M sulfuric acid solution at 60°C. Results of this studies showed that although the corrosion resistances of the samples coated with plasma thin film were much better than those of uncoated ones, the plasma polymerized perfluoropropene polymer (PPFP) from the author's laboratory was very vulnerable in acidic environment. When PPFP coated on a steel substrate was immersed in 60°C, 0.1 M H₂SO₄ solution, the thin film was separated from substrate within 10 min. The reason for this separation is mainly attributed to partial fragmentation of the film by acid catalyzed hydration reaction and partly by internal stress.

Keywords : plasma polymerization, thin film, corrosion, hydration.

서 론

플라즈마중합에 의한 박막은 일반적으로 고도의 가교결합으로 이루어진 구조를 갖고 있고 pin-hole이 없기 때문에 기체와 액체에 대한 우수한 차단특성을 갖는 것으로 알려져 있다.¹ 또한 플라즈마중합박막이 재료의 벌크성에 영향을 미치지 않고 표면의 성질만 적절히 변화¹시키기가 용이하고 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 철판기질에 대한 보호작용을 황산용액에서 부식의 정도를 조사하여 평가하였다. 전보²에서 PFP플라즈마중합박막 (PPFP)으로 코팅한 철판을 염수용액에서 부식시켰을 때 PPFP로 코팅된 시료가 무처리 시료에 비해서 월등한 내부식효과가 있음을 보고하였다. 그러나 이 시료를 0.1M의 황산용액에 담구었을 때 염수용액에서와는 다르게 매우 빨리 부식됨을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 황산용액에서 PPFP가 더 이상의 차단물질이 되지 못한다는 것을 의미하며, PPFP의 표면성질이 teflon과 유사하여^{3,4} 소수성을 갖게 되어 내부식 작용을 예상할 수 있음에도 불구하고 예상과 전혀 다른 양상을 보여주는 것이다. 본 연구에서는 이러한 이유를 플라즈마박막의 분자구조와 관련하여 조사하였으며 황산용액에서 PPFP의 기질에 대한 보호효과를 조사한 의도는 플라즈마중합박막에 의한 금속의 부식방지 연구가 기술적인 면에서나 실용적인 면에서 매우 중요하며 국외에서 Williams,⁵ Schreiber,⁶ Tsai⁷ 등에 의해서 연구된 바 있고 국내에서는 본 저자²에 의해서 보고된 바 있으나 미미한 실정에 있어 차후 활발한 연구가 기대되는 분야라고 생각되고 또한 고도의 표면소수성을 갖는 플라즈마중합박막이 생체적합성 및 혈액적합성 재료⁸등의 표면개질을 위한 재료⁹로써 주목을 받고있으므로 이러한 목적에 적절한 보호물질이 되기 위해서는 다양한 부식 환경하에서도 안정해야하기 때문이다.

실 험

플라즈마중합은 PFP(Aldrich사)와 n-hexane을 별도의 정제없이 단량체로서 사용하여 13.56 MHz의 RF발진기를 갖춘 튜브형 반응기에서 행하였으며 중합반응기는 직경이 3.8 cm, 길이가 75 cm의 유리관을 사용하였다. 플라즈마중합조건은 반응기의 압력을 5 mTorr 이하로 배기한 상태에서 PFP와 n-hexane 단량체를 도입하여 방전출력 25 W, 압력 140 mTorr에서 행하였다. 이때 반응시간은 코팅되어지는 박막의 두께가 3500 Å으로 동일하도록 PFP의 경우 10분간 이었고 n-hexane의 경우는 16분간이었다. 생성된 중합박막의 두께는 Inficon XTC로서 측정하였다. 기질은 두께가 0.7 mm의 연철을 사용하였고 플라즈마중합 전처리과정으로서 표면을 연마하고 trichloroethylene으로 세척한 후 사용하였다. 황산용액에서의 플라즈마중합박막의 내산성실험은 시료를 60°C, 0.1 M 황산용액에 3분간 침지한 후 증류수로 세척하고 건조하였다. 박막의 접착성 및 내용제성의 조사는 환류장치를 사용하여 벤젠, 톨루엔, 사염화탄소, 아세톤에서 30분간씩 각 용매의 비점으로 가열한 후 표면을 관찰하였다. 표면상태를 관찰하기 위하여 전자현미경 (Jeol model 35CF)을 이용하여 1000배 배율에서 촬영하였다. 중합박막의 화학적 조성을 조사하기 위하여 적외선분광기 (Jasco A-202), 자외선분광기 (Hitachi 330) 및 ESCA (Perkin Elmer PHI-5400)를 사용하여 각각의 스펙트럼을 분석하였고 표면의 소수성의 정도를 측정하기 위하여 Erma제 Contact angle-meter G-1을 사용하여 접촉각을 측정하였으며 측정 오차는 $\pm 1^\circ$ 이었다. 플라즈마중합박막의 적외선스펙트럼은 KBr window에 두께 4 μm 박막을 석출시켜서 얻었고 자외선스펙트럼은 quartz에 두께 4 μm 박막을 석출시켜서 얻었다.

결과 및 고찰

박막의 분석. Fig. 1은 140 mTorr, 25 W에서 PFP를 철판위에 플라즈마중합하여 얻은 박막의 C_{1s}

ESCA스펙트럼이며, Table 1은 PFP의 C_{1s} ESCA스펙트럼을 Clark등의 연구결과^{10,11,12}를 참고로 하여 6개의 성분으로 분해하여 각성분 피크의 상대적 면적비를 수록한 것이다. 박막의 조성이 CF_3 , CF_2 , $CF-CF_n$, CF , $C-CF_n$ 및 $-C-$ 성분으로 되어있어 플라즈마중합박막으로 코팅된 시료의 표면성질은 불소수지의 성질과 유사하리라고 짐작할 수 있다. 이러한 현상은 폴리에틸렌상에 PFP를 플라즈마중합할 때에도 저자에 의해서 보고^{3,4}된 바가 있고 Clark와 Shuttleworth¹³도 보고한 바 있다.

박막의 표면성질이 불소수지의 성질과 유사하리라고 짐작할 수 있는 것을 적외선분광스펙트럼에서도 찾을 수 있다. Fig. 2는 140 mTorr, 25 W에서 KBr상에 PFP를 플라즈마중합하여 얻은 박막의 적외선스펙트럼인데, C-F결합의 존재는 $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ 의 C-F 신축진동흡수띠로서도 확인이 된다. C-F결합의 소수성개질효과를 시각적으로 뒷받침하기 위하여 접촉각을 측정한 결과 무처리 시료의 경우 64° 이었고 140과 250 mTorr에서 중합한 PFP의 중합박막의 접촉각은 각각 109° ,

106° 이었다. 이러한 값은 Rose등¹⁴이 보고한 자료(PTFE/PE 공중합체의 경우 92° , fluorinated ethylene propylene의 경우 96°)보다 다소 큰 값을 나타내고 있으나 시료의 표면성질이 플라즈마중합에 의해서 불소수지와 같이 소수성으로 변성되었음을 나타내는 증거가 된다.

Fig. 3은 철판에 n-hexane의 플라즈마중합박막을 코팅했을때 그 박막의 구조를 분석하기 위하여 n-hexane을 KBr상에 플라즈마중합하여 얻은 박막의 적외선스펙트럼이다. 이스펙트럼에서 CH_2 , CH_3 의 bending vibration을 1450 과 1357 cm^{-1} 에서 각각 볼 수 있고 C-H 신축진동띠를 $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ 에서 볼 수 있어 탄화수소로 이루어진 박막임을 알 수 있고 3000 cm^{-1} 이상에서 나타나는 흡수띠가 없으므로 탄소-탄소의 불포화 결합 (특히 이중

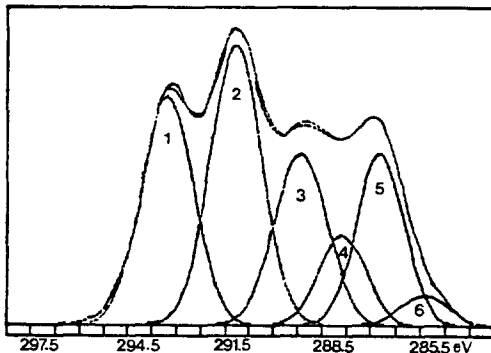


Fig. 1. ESCA spectrum of PFP plasma polymer.

Table 1. Percentage Contribution of Carbon Groups Plasma Polymerized at the Pressures of 140 mTorr and Discharge Power of 25 W

Component	CF_3	CF_2	$CF-CF_n$	CF	$C-CF_n$	$-C-$
Percentage	24.30	29.30	18.38	8.67	16.41	2.94

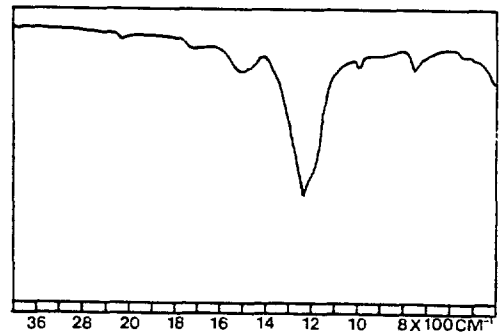


Fig. 2. IR spectrum of PFP plasma polymer deposited on KBr.

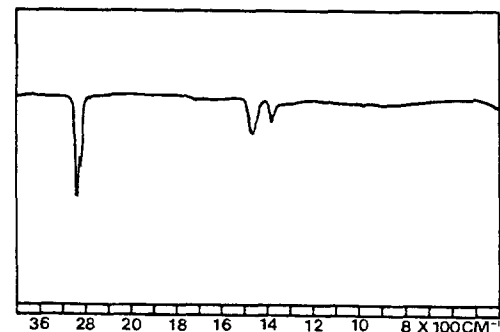


Fig. 3. IR spectrum of n-hexane plasma polymer deposited on KBr.

결합)이 없음을 알 수 있다. 따라서 철판에 n-hexane 플라즈마중합박막 (이하 n-hexane박막)을 코팅했을 때 생성된 박막의 구조는 폴리에틸렌과 유사한 포화탄화수소의 박막임을 알 수 있다.

박막의 부식. 전보²에서 PFPF로 코팅된 철판시료를 60℃ 염수용액에서 부식시켰을 때 코팅되지 않은 철판시료에 비해서 월등한 내부식효과가 있음을 보고하였다. 즉 140 mTorr, 25 W에서 1010 Å의 PFPF로 코팅된 철판시료를 60℃ 염수용액에서 4시간 담구어도 거의 부식이 일어나지 않았고 박막의 두께가 두꺼울수록 내부식성이 우수하였다. 그러나 이러한 결과는 산용액에서는 전혀 다르게 된다. 이 실험조건에서는 황산용액에 담근후 오래지 않아서 부식이 진행됨을 시각적으로 확인할 수 있으며 약 10분 이내에 박막이 박리되었다. 따라서 황산용액에서의 부식작용은 염수용액에서의 그것과는 다르다는 것을 뜻한다. Fig. 4는 PFP를 25 W, 140 mTorr에서 10분간 플라즈마 처리하여 박막의 두께가 3500 Å인 시료를 60℃, 0.1 M 황산용액에서 3분간 담구었을 때 시료의 표면상태를 보여 주는 SEM사진이다.

사진에서 보는 바와 같이 황산용액에서 박막이 부식됨으로 인하여 박막의 일부가 박리되어 타원형

의 상흔을 보여주고 있고 박막자체가 상당히 팽윤되었음을 보여주고 있으며 또한 밑부분에는 여러개의 금(crack)과 부풀음(blister)을 볼 수 있다. 따라서 본실험에서 PFPF는 내용제성은 우수하지만 산성용액에서 매우 취약한 것을 알 수 있으며 보호 차단성 코팅이나 표면개질물질로서 안정한 물질이 되지 못한다는 사실을 알 수 있다. 일반적으로 플라즈마중합박막은 내부응력에 의하여 두께가 두꺼울 때(1 μm 이상) 금이 발생할 수 있기 때문에 플라즈마중합박막의 안정성을 상실하는 원인의 하나는 내부응력효과에 기인할 수 있다. Yasuda¹와 Clark 및 Abraham¹⁵은 플라즈마중합박막의 두께가 두꺼워질 때 내부응력에 의해서 금이 생긴다고 보고한 바 있다. 그러나, 본 연구에서 Fig. 4과 같은 현상은 단순히 내부응력에 의한 것으로만 보기 어렵다. 이러한 이유로서는 같은 조건으로 제조된 시료자체의 SEM사진에서 금을 찾아볼 수 없으며 벤젠, 톨루엔 등과 같은 용매에서는 영향이 없고 산성용액의 경우에만 Fig. 4와 같은 현상이 관찰되기 때문이다. 또한 박막의 두께가 0.35 μm (3500 Å)에 불과하여 내부응력이 크지 않다고 생각되고 Fig. 4에서 금뿐만 아니라 막의 일부가 타원형으로 떨어져서 박막이 상하로 분리되었음을 볼 수 있기 때문이다. 이에 비해서 같은 조건으로 처리한 시료를 물에 넣고 4시간 동안 끓여도 박막이 박리되지 않음을 전보²에서 보고한 바 있다. 따라서 막의 일부가 떨어져서 분리되는 현상은 내부응력이나 접착력의 상실 등과 같은 물리적인 작용이라기보다는 박막의 불포화결합에 대한 황산의 화학적 작용에서 유래하는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 주장에 대한 근거는 Fig. 1의 ESCA스펙트럼, Fig. 2의 적외선분광스펙트럼과 Fig. 5의 자외선분광스펙트럼에서 불포화결합을 확인함으로써 가능하다. 우선 Fig. 1의 ESCA스펙트럼에서 285 eV에 나타나는 피이크성분은 탄소-탄소의 결합을 의미하며 탄소의 sp^3 , sp^2 , sp 배도가 단독으로 또는 혼합되어 있는 것을 의미하므로 불포화결합의 존재가능성을 확인할 수 있다. 한편 Fig. 2에서 C-F

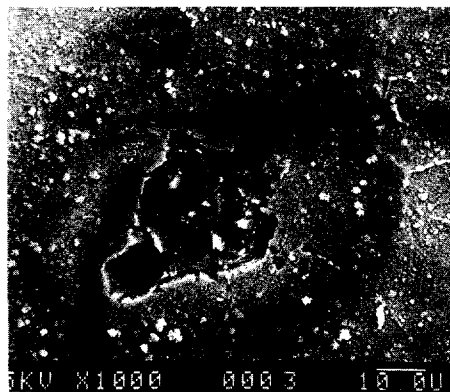


Fig. 4. SEM photograph of plasma polymerized PFP film deposited on steel plate after treatment in 0.1M sulfuric acid solution for 3 minutes.

결합의 특성흡수띠를 $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ 에서 찾을 수 있을 뿐만 아니라 탄소-탄소의 삼중결합과 이중결합 흡수띠를 각각 2180 cm^{-1} 과 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 에서 찾을 수 있다. 이중결합과 삼중결합에 대한 증거는 자외선스펙트럼을 나타내는 Fig. 5에서도 찾을 수 있는데, A는 박막의 스펙트럼이고 B는 cell자체의 스펙트럼으로서 A는 B에 비해서 폭넓은 흡수띠를 보여주고있다. 이러한 사실은 Osada 등¹⁶이 보고한 바와 같이 π -전자의 광범위한 비국제화에 기인하는 것이다.

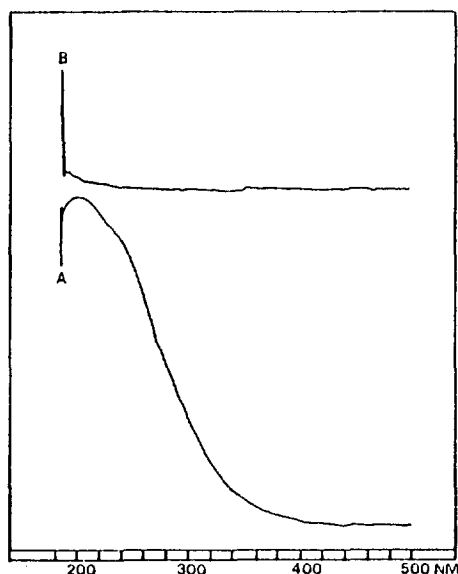


Fig. 5. UV spectra of plasma polymerized PFP film deposited on quartz (A) and uncoated quartz itself (B).

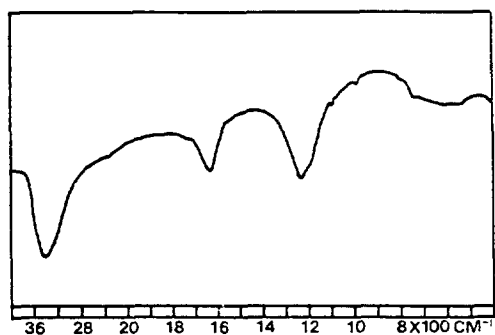


Fig. 6. IR spectrum of PFP plasma polymer after treatment in $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ solution for 1 day.

또 다른 증거는 Br_2/CCl_4 용액에 KBr 상에 석출된 박막을 하룻동안 침지했을 때 2180 과 $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 흡수띠가 사라지고 $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-Br의 신축진동¹⁷에 의한 새로운 흡수띠를 Fig. 6에서 볼 수 있는데 이는 브롬이 불포화결합에 첨가되었기 때문이며 불포화결합의 존재를 증명하는 것이다. 플라즈마중합체에 존재하는 불포화결합은 대기중의 습기나 공기에 의해서 쉽게 산화된다고 알려져있다.¹⁸ 따라서 불포화결합이 박막에 존재한다면 황산에 의한 산촉매 수화반응을 예상할 수 있고, 수화반응이 일어난다면 박막이 팽윤된다고 생각할 수 있다. 박막이 팽윤되었다는 사실은 SEM 사진에서 확인이 된다. SEM 사진에서 보는 것처럼 떨어져나간 두께가 약 $1.5\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ 정도임을 알 수 있는데 박막의 두께가 $3500\text{ }\text{\AA}$ 임을 고려하면 약 5배이상 팽윤되었음을 보여주는 것이다. 따라서 박막의 부식은 내부용력에 의한 것보다 박막의 불포화결합에 대한 황산의 산촉매 수화반응이 주도적 역할을 한 것으로 판단이 된다. 이러한 사실은 PFP 박막 대신에 n-hexane 박막으로 코팅된 철판시료를 황산용액에 담구었을 때, 그 결과와 서로 비교함으로써 보다 확실히 알 수 있다. Fig. 7은 140 mTorr, 25 W에서 16분간 n-hexane의 플라즈마중합에 의하여 철판에 PPFP와 같은 두께의 n-hexane 박막을 코팅시켜 60°C 0.1 M 황산용액에 3분간 담군 후에 증류수로 세척, 건조시켜 얻은 시료의 SEM 사진이다. n-hexane 박막은 Fig. 3과 관련한 앞서의 논의에서와 같이 불포화결합이 없기 때문에 황산의 수화반응에 의한 부식작용이 일어나지 않을 것으로 예견할 수 있다. 예상된 바와 같이 n-hexane 박막은 거의 부식이 되지 않으며 부식이 진행된 부분도 PPFP의 그것과 확연히 다르다는 것을 Fig. 7의 SEM 사진과 Fig. 4의 SEM 사진을 비교함으로써 알 수 있다. Fig. 7의 SEM 사진에서 중앙의 부식된 부분 이외에는 기질과 잘 코팅되어 있음을 알 수 있고 Fig. 4의 경우에는 부식되어 떨어져 나간 부분의 주위에도 부식이 진행되었음을 알 수 있다.

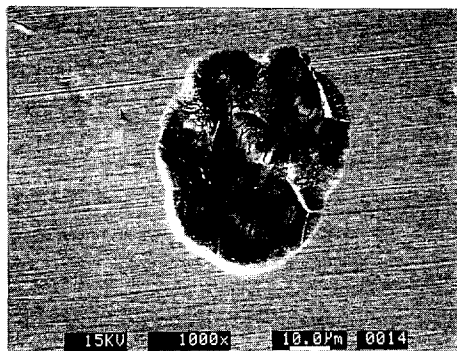


Fig. 7. SEM photograph of plasma polymerized n-hexane plasma polymer deposited on steel plate after treatment in 0.1M sulfuric acid solution for 3 minutes.

Fig. 4에서 한가지 더 언급할 중요한 것은 박막 자체에서 상하간의 결합력에 대한 정보이다. SEM 사진에서 보는 것처럼 박막이 떨어져 나가고도 철판에 일부가 남아있음을 볼 수 있다. 만약 박막의 상하가 공유결합으로 단단히 결합되었다면 철판에 직접 결합된 부분이 박리되었어야 한다. 그러나 박막의 일부가 남아있으므로 박막이 석출될 때 박막의 상하의 결합이 반드시 공유결합에 의한 것 이외에도 물리적인 석출도 있음을 보여준다. 플라즈마 중합박막의 부식기구가 막자체의 산화매 수화반응에 의하여 진행되는 연구결과는 저자가 아는 한 보고된 적이 없으며 보호성 차단재료나 표면개질재료, 생체적합성재료 등으로서 플라즈마중합박막이 사용될 때 그것들의 성능과 기능 평가의 중요한 요인이 된다고 판단된다.

참 고 문 헌

1. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
2. E. D. Seo, H. S. Lym, and Y. R. Kang, *Polymer (Korea)*, **15**, 570(1991).
3. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **13**, 359(1989).
4. E. D. Seo and H. Yasuda, *ibid*, **14**, 378(1990).
5. T. Williams and W. H. Edwards, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **44**, 119(1966).
6. H. P. Schreiber, M. R. Wertheimer, and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films*, **72**, 487(1980).
7. Y. M. Tsai, U. R. Aggarwal, F. J. Boerio, B. D. Zeik, S. J. Clarson, W. J. Van Oolj, and A. Sabata, "Spectroscopic Characterization of Plasma Polymerized Films of Ethane, Ethylene, and Acetylene on Metal Substrate", *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **54** 3,(1994).
8. 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., Appl. Polym. Symp.*, **38**, 55-64 (1984).
9. H. B. Lee, *Polymer Science & Technology(Korea)*, **5**, 566(1994).
10. D. T. Clark and D. Shuttleworth, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 27(1980).
11. D. T. Clark and D. R. Hutton, *ibid*, **25**, 2643 (1987).
12. N. Inagaki and J. Ohkubo, *J. Membrane Science*, **27**, 63(1986).
13. D. T. Clark and Shuttleworth, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 407(1980).
14. P. W. Rose and E. M. Liston, *Plastic Engineering*, pp 40-44, October, 1985.
15. D. T. Clark and M. Z. Abrahamman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1729(1982).
16. Y. Osada, Q. S. Yu, H. Yasunaga, and Y. Kagami, *ibid*, **27**, 3799(1989).
17. D. J. Pasto and C. R. Johnson, "Organic Structure Determination", Prentice-Hall, Inc., 1976.
18. F. Denes, A. M. Sarmadi, C. E. C. A. Hop, and R. A. Young, "Plasma Polymerization of Methylmethacrylate", *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **54**, 56(1994).