

Perfluoropropene의 Plasma중합

서 은 덕 · H. Yasuda*

경남대학교 화학공학과 · *Department of Chemical Engineering, University of Missouri-Columbia, U.S.A.
(1990년 3월 12일 접수)

Plasma Polymerization of Perfluoropropene

Eun Deock Seo and H. Yasuda*

Department of Chemical Engineering, Kyungnam University, Masan, Korea.

*Department of Chemical Engineering, University of Missouri-Columbia, U.S.A.

(Received March 12, 1990)

요 약 : 길고 가는 튜브형 반응기를 사용하여 perfluoropropene(PFP)을 polyethylene(PE) 기질에 플라즈마중합 하였다. 방전출력을 달리 했을때 PE 표면에 석출된 중합박막의 화학적 조성을 조사하기 위하여 ESCA 스펙트럼이 이용되었다. 방전출력이 증가함에 따라서 CF_2 기와 CF_3 기가 증가하였으며 teflon-like한 표면을 얻을 수 있었다. 비발광지역에서 방전출력이 충분히 낮을때 중합반응기구는 주로 부가반응에 의해서 진행되는 것으로 생각되며 발광지역에서는 원자중합개념으로 해석되었다. 중합박막의 두께도 방전출력의 영향을 받는데 방전출력이 증가함에 따라서 환산 두께가 점차 감소하였으며 삭마반응이 심하게 됨을 알 수 있었다.

Abstract : Perfluoropropene(PFP) was plasma-polymerized on polyethylene(PE) surface using long and slender tubular reactor. ESCA spectra were used to characterize the surface of PE exposed to PFP plasma at different discharge powers. With increasing discharge power, the intensities of CF_2 and CF_3 group increased and teflon-like coatings could be obtained. At sufficiently low discharge power in nonglow region, the plasma polymerization was considered to proceed via addition reaction. In glow region, however, it was considered to proceed via atomic polymerization concept. The thickness of PFP plasma polymer was affected by discharge power. With increasing discharge power, the reduced thickness of coating decreased gradually and ablation reaction became severe.

서 론

플라즈마중합은 단량체분자가 글로방전(glow discharge)상태에서 중합되어 고분자가 생성되는 반응으로서 글로방전상태에서 단량체분자는 라디칼, 이온 및 여기상태의 분자로 되고 이들 반응활성종이 고분자화되어 반응기내의 기질에 박막, 분말, 또는

점성의 액체상태로 생성되는 반응이다.

플라즈마 중합법을 이용하면 원재료의 특성을 손상시키지않고 재료의 표면만을 변성시킬 수 있다. 즉, 적절한 단량체를 선택하여 플라즈마로 처리하면 표면성질을 친수성 또는 소수성으로 변성시킬 수 있을 뿐만아니라 생체적합성이나 기체의 선택적 투과성, 내식성등과 같이 특정의 기능성을 부여 할 수

있다.¹⁻³ 그러나 이러한 장점에도 불구하고 실제 응용면에 있어서 제약을 받는다. 구조가 알려진 단량체를 사용하여 중합하더라도 방전출력, 반응기형태, 전극형태 등과 같은 반응계의 여러가지 인자들에 의해서 생성되는 중합체의 구조가 민감하게 영향을 받으므로 중합체의 구조를 예측하기가 어렵고 이들의 물리적, 화학적 성질을 쉽게 예상할 수 없기 때문이다. 본연구에서는 polyethylene(PE)기질에 perfluoropropene(PFP)을 플라즈마중합시킬 때 방전출력과 시료의 위치에 따른 생성박막의 구조와 박막석출 양상을 조사하였다.

실 험

반응기는 길이 148cm, 내경 3.2cm의 파이렉스 유리관을 사용하였고 전극은 구리밴드로 제작하였는데 이동할 수 있도록 바퀴를 부착하였다(Fig. 1). 플라즈마 발생장치는 13.56MHz에서 300W의 출력을 낼 수 있는 Tegal제 Model RFG를 사용하였다. 단량체가스는 PCR제 PFP를 사용하였고 압력은 MKS Baratron ABS gauge로서 측정하였다. 단량체의 유량과 압력은 metering valve를 사용하여 조정하였으며 각각 0.36cm³(STP)/min과 60 mtorr이었다. 기질로 사용된 PE는 Studsvik Energiteknik Ab에서 제조한 저밀도 PE pipe(외경 3cm 길이 60cm)이었으며 플라즈마 중합은 전극을 이동시키면서 중합하는 이동전극방식과 전극을 반응기 중앙에 고정시켜 행하는 고정전극방식으로 행해졌다. 이동전극에서 반응시간은 전극이 반응기를 일주하는데 소요되는 시간으로서 3분이었고 고정전극에서도 역시 3분이었다.

중합박막의 화학적 조성은 Physical Electronics

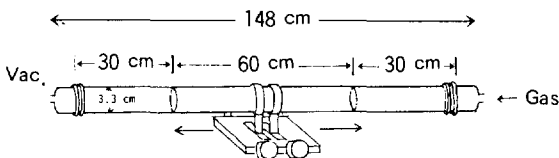


Fig. 1. The tubular reactor.

Model 548의 ESCA스펙트럼을 이용하여 분석하였다. 이때 탄소 1s 스펙트럼은 curve fitting 프로그램을 이용하여 6개의 성분으로 분해되었는데 스펙트럼을 분해할 때 Clark 등의 연구결과⁴⁻⁷를 참고하였으며 시료의 charge 효과도 고려되었다. 박막의 두께는 Inficon XTM을 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

플라즈마 중합박막의 ESCA스펙트럼

Fig. 2는 전극을 반응기 중앙에 고정시키고 PE기질상에 PFP단량체를 플라즈마 중합했을 때 생성된 중합박막의 탄소 1s ESCA스펙트럼을 방전출력과 시료의 위치에 따라서 도시한 것이다. Table 1은 탄소 1s 스펙트럼을 각성분으로 분해했을 때 각성분 피크의 상대적인 강도를 수록한 것이다. 박막의 화학적 조성은 Fig. 2와 Table 1에서 알 수 있듯이 플라즈마 방전출력과 시료의 위치에 따라서 서로 상이하다. 즉, 방전출력이 같더라도 시료의 위치가 다른 대응하는 ESCA스펙트럼이 상이하며 같은 위치라도 방전출력이 변화하면 대응하는 출력에서 생성된 중합박막의 스펙트럼이 다름을 알 수 있다. 그러나 Fig. 2에서 두가지 뚜렷한 경향을 볼 수 있다. 그중의 한 가지는, 방전출력을 증가시킬수록 낮은 결합에너지 성분피크의 상대적 강도가 감소하고 CF₃, CF₂기와 같이 높은 결합에너지성분이 현저하게 증가하는 것을 알 수 있고 다른 한가지는, 전극을 중심으로 시료의 위치가 좌우로 멀어질수록 낮은 결합에너지 성분피크의 강도가 대체로 증가하는 경향을 나타내고 있다.

이와같은 사실은 단량체 PFP가 플라즈마중합 될 때 위치와 방전출력에 따라서 중합반응기구가 각각 상이함을 뜻하며 단량체의 탄소-탄소 이중결합의 부가반응에 의한 일반적인 부가중합이나 기능기의 축합에 의한 축합중합과는 전혀 다른 반응기구를 통하여 박막이 생성됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 본연구의 공동저자인 Yasuda¹가 제안한 원자중합(atomic polymerization)개념으로 설명될 수 있다.

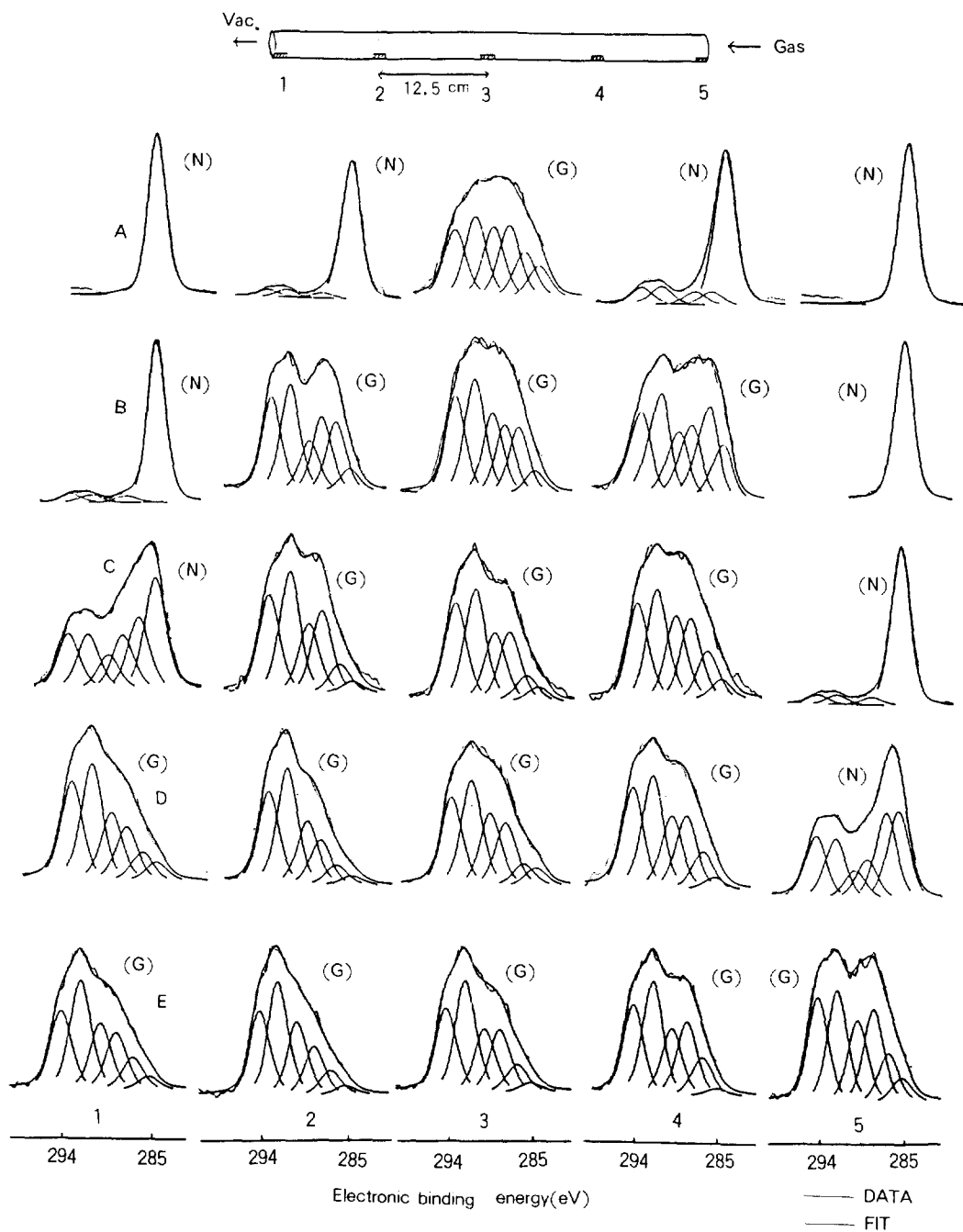


Fig. 2. The carbon 1s spectra at various discharge powers and sample locations in fixed electrode system : (A) 10W, (B) 30W, (C) 50W, (D) 80W, (E) 100W, (G) glow region (N) nonglow region.

Table 1. Percentage Contribution of Each Carbon Group at Various Discharge Power and Sample Position for Fixed Electrode System

Position 1					
Percent Peak Area					
Peak	10W(N)	30W(N)	50W(N)	80W(G)	100W(G)
CF ₃	0	5	14	25	23
CF ₂	0	5	14	30	31
CF-CFn	0	0	9	18	19
CF	0	4	14	14	16
C-CFn	0	0	19	8	8
=C=	100	86	29	5	4

Position 2					
Percent Peak Area					
Peaks	10W(N)	30W(G)	50W(G)	80W(G)	100W(G)
CF ₃	5	22	26	27	24
CF ₂	5	25	29	33	32
CF-CFn	0	12	18	18	21
CF	4	18	18	13	14
C-CFn	0	17	7	6	7
=C=	86	6	4	3	3

Position 3					
Percent Peak Area					
Peaks	10W(G)	30W(G)	50W(G)	80W(G)	100W(G)
CF ₃	17	22	24	24	24
CF ₂	20	26	29	28	32
CF-CFn	17	18	17	20	18
CF	21	15	20	17	17
C-CFn	17	15	7	6	7
=C=	10	5	3	5	2

Position 4					
Percent Peak Area					
Peaks	10W(N)	30W(G)	50W(G)	80W(G)	100W(G)
CF ₃	7	18	22	25	23
CF ₂	8	22	25	18	29
CF-CFn	0	14	19	18	17
CF	6	16	19	18	19
C-CFn	6	20	11	9	10
=C=	71	11	4	3	2

Position 5					
Percent Peak Area					
Peaks	10W(N)	30W(G)	50W(G)	80W(G)	100W(G)
CF ₃	0	0	5	17	23
CF ₂	0	0	5	16	24
CF-CFn	0	0	0	8	17
CF	0	0	4	11	20
C-CFn	0	0	0	24	10
=C=	100	100	86	25	5

G, Glow region N, Non-glow region

Yasuda는 플라즈마상태에서 단량체가 활성화되어 fragment로 깨어지고 이들이 다시 결합과 재배열하여 고분자로서 기질에 석출한다고 하였다. 본실험의 결과에서 위치와 방전출력에 따른 ESCA스펙트럼의 차이는 플라즈마중합에 의해서 생성되는 박막의 화학적 조성이 각각의 반응환경에서 fragment들이 어떻게 결합하느냐에 따라서 달라지기 때문이라고 판단할 수 있다.

한편 Sharma⁸는 플라즈마 중합기구를 입력에너지로서 판단하는 견해를 제안하였는데 대부분의 단량체의 경우 W/FM값이 10¹⁰J/Kg 이상일때 원자중합기구로 진행된다고 하였다. 그러나 본연구에서는 2.5×10⁸J/Kg(10W)에서도 원자중합기구로 중합이 진행됨을 ESCA 스펙트럼을 통해서 알 수 있다. 이와같은 중합반응기구로 진행되는 플라즈마 중합은 발광(glow)지역에만 국한된 것이 아니라 비발광(non-glow)지역에서도 마찬가지로이다. 방전출력이 10W에서 50W로 증가할 때 비발광지역인 1번 위치와 5번위치의 스펙트럼을 비교하면 역시 CF₂, CF₃기가 증가함을 볼 수 있다. 결과적으로 방전출력을 높이면 위치나 발광 및 비발광지역에 관계없이 CF₂기와 CF₃기가 증가하게되며 실용적인 면에서 teflon-like하게 PE의 표면을 변성시킬 수 있음을 나타낸다. 이러한 현상은 전극을 이동시키면서 중합하는 이동전극방식에서도 관찰됨을 전보⁴에 보고한 바가있다. 이와 비슷한 결과가 O'Kane 등에 의해서 보고⁹된 바 있다. 그러나 이결과와 상반된 연구결과도 보고되었다.

Yasuda¹⁰는 비교적 직경이 작은 유리관(약 1.4cm)에서 tetrafluoroethylene을 플라즈마 중합했을 때 방전출력을 증가시키면 오히려 CF₂기와 CF₃기가 감소함을 보고한바가 있고 Shen² 등은 본연구에서와 동일한 단량체 PFP를 Al foil에 플라즈마 중합했을 때도 역시 CF₂기와 CF₃기가 감소하는 결과를 발표한 바 있다.

또한 본연구와 Yasuda 및 Shen의 연구결과와도 서로 상이한 결과도 보고된 바 있다. Clark⁵ 등은 perfluorobenzene을 플라즈마 중합했을 때 방전출력을 증가시키더라도 ESCA스펙트럼의 별다른 변화를 관찰할 수 없었다. 이러한 차이들은 플라즈마중합 반응 시스템의 변수들이 본연구의 그것과 상이하기 때문으로 생각된다. 즉, 반응기의 형태, 기질, 단량체의 종류 및 방전출력, 전극형태, 전극위치등이 다르기 때문이라고 판단된다.

단량체의 이동방향에 따라라도 박막의 화학적 조성이 변화함을 알 수 있다. 전극이 위치하고 있는 3번을 중심으로 1번과 5번, 그리고 2번과 4번은 각각 좌우로 동일한 거리에 떨어져 위치하고 있다. 그러나 방전출력이 증가함에 따라서 1번, 2번위치의 스펙트럼이 각각 대응하는 5번, 4번 위치의 스펙트럼과 다르며 또한 5번, 4번에 비해서 CF₃, CF₂기가 많음을 나타내기 때문이다. 이것은 단량체가 이동하는 방향의 상류(4,5번위치)보다 하류(1,2번)가 보다 더 에너지가 크고 따라서 CF₂, CF₃기가 박막을 형성하는데 보다 많은 기여를 하고 있다는 것을 알 수 있다. 이와같은 사실은 반응기 중앙에서 플라즈마가 발광하는 범위를 고려할 때 분명해진다. 방전출력이 80W일 때 전극위치에서 반대편으로 같은 거리에 위치한 하류쪽 1번과 상류쪽 5번을 비교하면 하류는 플라즈마가 발광상태인데 비하여 상류는 비발광상태임을 Fig. 2에서 볼 수 있다. Fig. 2에서 주목할 다른 한가지는 에너지가 낮은 비발광지역인 10W 2번, 4번위치 30W 1번위치, 50W 5번위치의 스펙트럼을 비교하면 CF₃, CF₂, CF기의 강도비가 1:1:1이거나 이에 준하는 값을 나타내고 있는 사실이다. 이와같은 현상은 약한 에너지 상태에서 이중결합의 부가

반응에 의한 plasma induced polymerization이 지배적으로 일어나서 생성되는 박막의 조성이 단량체의 조성고 같기 때문이라고 생각된다.

박막 석출양상

플라즈마 중합 박막의 석출양상을 이동전극과 고정전극에서 조사하여 방전출력변화에 따른 생성박막 두께를 각각 Table 2, 3에 수록하였다. Table 2, 3에서 겉보기 두께(apparent thickness)라 함은 PE상에 석출된 박막두께 그자체를 의미하며 환산두께(reduced thickness)라 함은 겉보기 두께를 가해진 출력으로 나눈 단위출력당의 박막두께를 뜻한다. Table 2의 자료는 시료의 위치가 1번에서 수집된 것만을 수록하였는데 이는 박막의 겉보기두께가 시료의 위치에 관계없이 이동전극방식에서는 약 10 Å의 범위내에서 균일하기때문에 다른위치의 자료는 생략하였다. 따라서 이동전극방식은 균일한 박막을 얻기 위한 방법으로 이용될 수 있음을 알 수 있다. Fig. 3은 Table 2에 수록된 이동전극에서의 박막석출 자료를 도시한 것이다. Fig. 3에서 방전출력이 10W에서 50W로 증가함에 따라 겉보기두께도 증가하다가 50W를 지나면서 급격히 감소하였다. 이와같은 현상은 Yasuda가 보고한 CAP기구¹¹로 설명될 수 있는데, 단량체가 박막을 형성할 때 삭마(ablation)반응과 중합반응이 경쟁적으로 일어남을 보여주는 것으로 50W부근 까지는 중합반응이 우선하다가 방전출력이 보다 증가함에 따라서 삭마반응이 우세함을 보여주는 것이다. 이러한 효과는 방전출력이 증가함에 따라서 환산두께가 급격하게 감소한다는 사실에서

Table 2. Thickness of Plasma Polymer Coatings Depending upon Discharge Powers of Plasma at Position 1 in Moving Electrode System

Discharge Power	10W	30W	50W	80W	100W
Apparent Thickness	105	235	335	260	205
Reduced Thickness	10.50	7.83	6.70	3.25	2.05

Unit of apparent thickness is angstrom.

Unit of reduced thickness is angstrom/W.

Table 3. Thickness of Plasma Polymer Coatings Depending upon Discharge Powers and Positions in Fixed Electrode System

Position	1		2		3		4		5	
Power	A	A/W	A	A/W	A	A/W	A	A/W	A	A/W
10W	0	0	0	0	590	59.0	5	0.5	0	0
30W	0	0	130	4.33	950	31.67	70	2.33	0	0
50W	5	0.1	205	4.10	735	14.7	165	3.3	0	0
80W	80	1	190	2.38	540	6.75	405	5.06	40	0.5
100W	95	0.95	90	0.9	370	3.7	445	4.55	55	0.55

A : thickness in angstrom

A/W : thickness in angstrom/discharge power

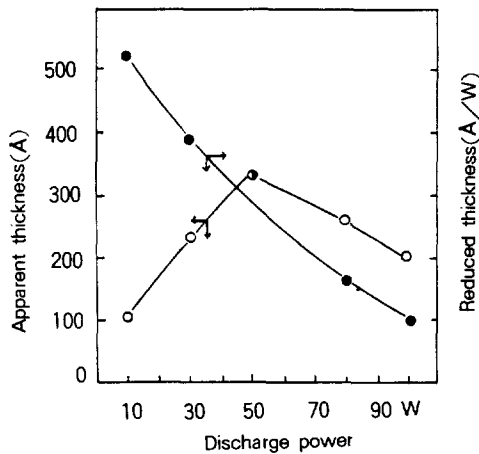


Fig. 3. The apparent film thickness and reduced film thickness at various discharge powers in moving electrode system.

분명하게 나타나고 있고 방전출력의 증가가 삭마반응을 지배하는 인자가 됨을 알 수 있다. Table 3은 고정전극에서 방전출력과 시료의 위치에 따른 박막 석출 자료를 수록한 것이다. 이 경우에는 이동전극에서와 달리 발광지역과 비발광지역으로 나누어지므로 석출된 박막의 두께의 값이 위치에 따라서 확연히 구분이됨을 알 수 있다. 비발광지역에서의 박막두께는 80W의 5번위치에서 40Å을 제외하면 영이거나 거의 영에 가까운 값을 보여주고 있다. 따라서 실질적인 플라즈마중합은 발광지역에서 일어남을 알 수 있다. 방전출력이 같고 발광지역에서 중합반응이 일어

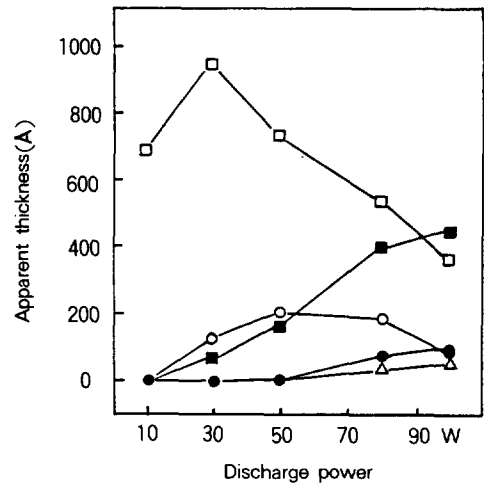


Fig. 4. The apparent film thickness at various discharge powers and sample positions in fixed electrode system : (●) position 1, (○) position 2, (□) position 3, (■) position 4, (△) position 5.

나는 경우라도 위치에 따라서 박막두께의 값이 큰 차이를 보이고 있다. 전극이 위치한 3번위치에서 겉보기두께가 가장 큰값을 나타내며 에너지가 낮은 2번 4번 위치는 상대적으로 적은 값을 보여주고 있다.

Fig. 4는 Table 3의 겉보기두께를 방전출력의 변화에 따라서 위치별로 도시한 것이다. 가장 강하게 플라즈마의 영향을 받는 3번위치에서 박막의 두께는 이동전극에서와 마찬가지로 방전출력이 증가하면 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그

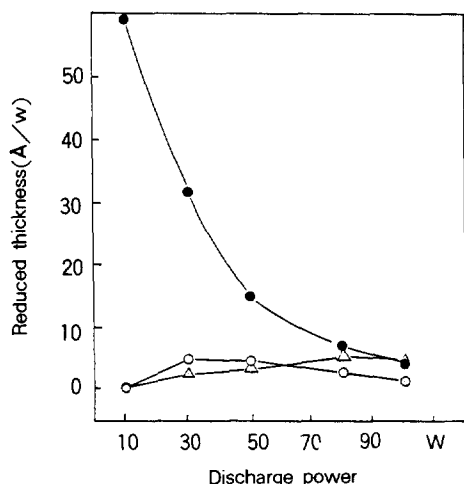


Fig. 5. The reduced film thickness at various discharge powers in fixed electrode system : (○) position 2, (●) position 3, (△) position 4.

그러나 50W 부근에서 최대값을 보여주는 이동전극에서와는 다르게 고정전극에서는 30W 부근에서 최대치를 나타내고 있다. 이와같은 현상은 이동전극에서보다도 고정전극에서 삭마반응의 영향을 많이 받고 있음을 뜻한다. 그렇다하더라도 3번위치에서 환산두께가 Fig. 5에서 보듯이 방전출력이 증가할수록 계속적으로 감소하고 있음을 볼 때 방전출력의 증가는 전극의 이동 유무에 관계없이 삭마반응을 증가시키고 있음을 분명히 알 수 있다. 그러나 플라즈마의 영향을 적게받는 1, 4, 5번위치에서 걸보기 두께 (Fig. 4)가 방전출력이 증가함에 따라서 계속 증가하는 경향을 보이고 있어서 앞서의 논의가 모순되는 것 같으나 환산두께 (Fig. 5)가 방전출력이 증가함에 따라서 감소한다는 사실로 부터 앞서의 논의가 역시 타당하다고 결론지을 수 있다. Fig. 5에서 1, 5번위치의 값은 Table 4에서 볼 수 있듯이 대단히 작은 값이므로 생략하였다.

결 론

이상의 논의에서 몇가지 결론을 얻을 수 있다.

1. 플라즈마 방전출력이 증가할수록 생성되는 중합박막의 화학적 조성은 CF_2 및 CF_3 기가 증가하게 되며 teflon-like한 박막을 얻을 수 있었다.
2. 중합반응기구는 시료의 위치와 방전출력에 따라서 각기 상이함을 ESCA스펙트럼분석을 통해서 알 수 있었다.
3. 발광지역에서는 원자중합기구로서 플라즈마중합반응이 진행되고 비발광지역에서는 방전출력이 낮은 경우에 plasma induced polymerization이 일어난 것으로 판단된다.
4. 방전출력이 증가할수록 박막석출반응보다 삭마반응이 증가함을 알 수 있었다.

감사의 말 : 본연구는 1989년 문교부 학술연구비 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, Florida, 1985.
2. M. R. Pender, M. Shen, A. T. Bell, and M. Millard, "Plasma Polymerization", ACS Symposium Series, No 108, ACS, Washington D. C. 1979.
3. N. Inagaki and H. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1803 (1987).
4. E. D. Seo and H. Yasuda, *Polymer(Korea)*, **13**, 359 (1989).
5. D. T. Clark and D. Shuttleworth, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 27 (1980).
6. D. T. Clark and D. R. Hutton, *ibid*, **25**, 2643 (1987).
7. M. S. Munro and C. Till, *ibid*, **22**, 3933 (1981).
8. K. Sharma, *ibid*, **24**, 3077 (1986).
9. D. F. O'Kane and D. W. Rice, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A 10**, 567 (1976).
10. H. Yasuda, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* **16**, 199 (1981).
11. H. Yasuda and T. Hsu, *Surf. Sci.*, **76**, 232 (1978).