

## C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마 중합에 의한 금속표면의 소수성 향상

소 현 · 임대재 · 김영채<sup>†</sup>

한양대학교 화학공학과

136-791 서울시 성동구 행당동 17

(2002년 8월 17일 접수, 2002년 12월 20일 채택)

## The Enhancement of Hydrophobicity on Metal Surface with C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> Plasma Polymerization

Hyun Soh, Dae-Jae Yim and Young Chai Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received 17 August 2002; accepted 20 December 2002)

### 요 약

단량체인 hexafluoropropene(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>) 기체를 플라즈마 중합하여 구리표면에 증착된 불소화합물이 표면 소수성 성향의 관점에서 조사되었다. 표면 소수성이 최대가 되는 조건을 찾기 위해 플라즈마 변수를 변화시켰으며 플라즈마 출력과 압력 증가에 따라 증착속도는 최대 60[μg cm<sup>-2</sup>min<sup>-1</sup>]를 나타냈다. 100 W, 1 torr, 10 min의 공정변수에서 표면 자유에너지가 8.8[dyn cm<sup>-1</sup>]로 물과의 접촉각이 127.75°인 소수성 표면을 확인하였다. 플라즈마 증착된 표면은 CF, CF<sub>2</sub> 등의 불화탄소 기능기가 표면에 도포 되었으며 C/F 비가 2이하를 나타내었다. 구리표면에 형성된 불소화합물은 1 μm이하의 두께로 얇고 균일한 형태를 지니고 있으며 표면 조도의 증가가 접촉각을 더욱 상승시켜 구리표면이 합성고분자인 PTFE(108°)보다 소수성이 향상되었다.

**Abstract** – Fluorocarbon, which was deposited on copper surface by plasma polymerization with monomer C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, was investigated from the point of the hydrophobicity. Plasma parameters were changed to find the maximum conditions of the surface hydrophobicity. Rate of deposition with increasing plasma power and pressure showed the value of 60[μg cm<sup>-2</sup>min<sup>-1</sup>]. It was found that the surface energy was 8.8[dyn cm<sup>-1</sup>] and contact angel with water was 127.75° at the optimum conditions, 100W, 1 torr, 10 min. The surface with plasma deposition was coated fluorocarbon groups such as CF, CF<sub>2</sub> and C/F atomic ratio showed the value of less than 2. Deposited fluorocarbon indicated thin and homogeneous film with the thickness of 1 μm. Contact angle of plasma deposited Cu surface showed more hydrophobic than that of synthesis polymer PTFE(108°).

Key words: Plasma, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, Hydrophobicity, Contact Angle, Surface Modification

### 1. 서 론

냉장고, 에어컨과 같은 공조기기는 열전달을 주요 목적으로 열전달 면적에서 대기중의 기체와 표면사이의 온도 차이에 의해 수분 응축이 발생한다. 응축은 표면에 따라 막상응축(filmwise condensation)과 적상응축(dropwise condensation)의 형태로 표면에 존재하는데 일반적으로 전도도 측면에서 적상응축의 열전도도가 효율적이라고 알려져 있다[1, 2].

이러한 표면 응축물은 시간이 지남에 따라 축적되어 열전달 저항의 상승과 함께 불순물로 부착되어 에너지 효율을 감소시키는 원인으로 작용한다. 표면의 물성을 변화시키기 위하여 유기 증진제, 금속도금, 오일 코팅을 하는 기존의 방법들은 내구성의 한계를 지니고 있으며 새로운 표면 개질 방법이 요구 되어지고 있다[3]. 표면의 소수성을 유지하기 위해서는 물의 표면장력보다 낮은 물질로 표면을 코팅하거나 개질하는 과

정이 필요하다. 일반적으로 합성고분자 중 상업적으로 방수의 특성이 가장 좋은 polytetrafluoroethylene(PTFE)의 -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-구조의 불소화합물을 표면에 형성하는 방법이 연구되었으나 고분자 코팅으로 열전도도가 저하되는 어려움이 있었다[4-6]. 표면 위에 얇고 조밀한 막을 형성시켜 물과의 접촉을 최소로 하는 기능을 표면에 부여하는 방법으로 플라즈마 중합 방법을 이용하여 새로운 소재나 표면 개질 공정에 이용할 수 있다[7, 8]. 플라즈마 기술은 기존 방법으로는 불가능한 새로운 소재나 표면 개질 공정에 이용될 수 있으며 플라즈마 처리 공정과 플라즈마 중합으로 구분된다. 플라즈마 처리공정은 금속표면의 세정과 금속산화물의 환원반응에서 효과를 얻을 수 있고 플라즈마 중합의 경우 주입된 단량체가 전기적인 방전에 의해 발생한 라디칼이 직접 금속표면에 얇고 균일한 막을 형성시킨다.

불소화합물의 특성은 낮은 마찰계수와 표면에너지로 소수성과 동시에 열적 안정성, 화학적 안정성이 매우 우수하여 여러 분야에서 응용되고 있으나, 금속표면 위에 증착속도가 일반 유기화합물보다 현저히 느리고 여기된 불소분자가 금속을 식각하는 부반응을 일으킬 수 있는 단

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yckimy@hanyang.ac.kr

접이 있다[9, 10]. 이러한 문제를 해결하기 위해 탄화수소를 박막 형성 후 불소막을 증착시키는 두 단계 방법이 시도되어 왔다[11, 12]. 그러나 본 연구에서는 불화탄소 막을 직접 형성하기 위해 이중결합을 갖는 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>를 표면 자유에너지가 낮은 CF<sub>2</sub>로 하여 효율적으로 증착하였다. 탄화수소 화합물의 빠른 증착속도와 불화탄소 방수성을 동시에 한 단계로 해결하고 있다. 이중결합은 플라즈마 상의 전자에 의해 에너지가 전달될 때 양방향 활성을 갖는 라디칼이 다량으로 생성되는데 생성된 중간체(-CF<sub>2</sub>-)는 자체적으로 중합과 동시에 금속표면과의 화학적 결합을 형성한다[13].

본 연구에서는 열전도도가 우수한 금속표면에 불소화합물인 hexafluoropropylene(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>) 가스를 단량체로 rf 플라즈마를 이용 박막 형태로 증착시켰다. 따라서 금속의 우수한 열전도도와 더불어 응축되는 물과의 접촉을 최소화 할 수 있는 소수성을 동시에 지니는 우수한 표면을 생성할 수 있었다. 상온에서 rf 플라즈마 출력, 반응압력, 시간 등의 변화로 인한 증착속도 변화를 관찰하고, 각 변수의 변화에 의한 증착속도 변화를 통하여 소수성 표면개질의 성능을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 실험장치 및 방법

플라즈마 중합 장치는 가스 도입부, 진공 장치, 플라즈마 발생기와 반응관으로 구성되어 있고 Fig. 1에 도식화하였다. 반응기에 유입되는 단량체는 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>(Hexafluoropropylene(HFP: Aldrich 99.9%))로 이중결합을 지니고 있으며 반응기 전, 후에 설치 되어있는 needle valve를 통해 일정한 압력과 유량으로 유입된다. 플라즈마는 석영관 외측에 코일을 감아 13.56 MHz의 주파수를 지닌 RF 발생기(ENI, OEM-6)로부터 최고 800 W까지 적용할 수 있으며 matching unit(Hanbit, LC-1,000)으로 제어하였다. 반응기 내부압력은 상태 압력측정기(MKS, Inc., 220-CD)를 사용하여 1 torr 범위에서 측정하였다.

금속 시편인 Cu-sheet(0.4 mm: Nilaco, 99.996%)는 1 cm<sup>2</sup>의 크기로 유기용매에 의해 표면을 세척한 후 건조하여 반응기에 위치시키고 반응기 압력을  $2 \times 10^{-6}$  torr의 진공도를 유지시킨다. 금속의 전처리 방법으로 아르곤과 산소 플라즈마를 사용하여 유기 불순물을 제거하고[14],

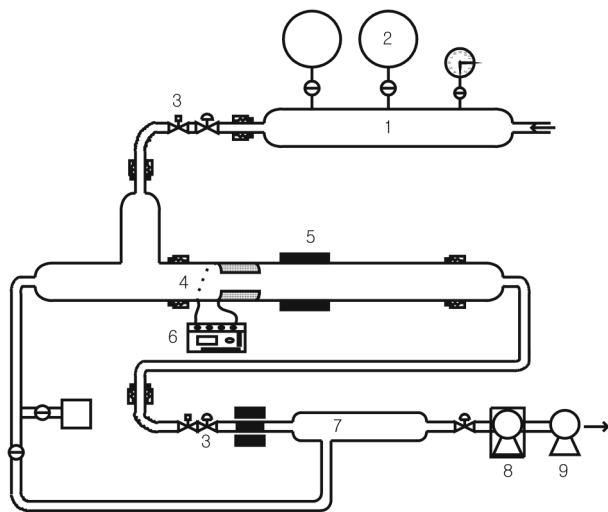


Fig. 1. Schematic diagram of plasma treatment system.

1. Gas manifold
2. Gas storage
3. Needle valve
4. Reactor
5. Heater
6. RF generator
7. Copper wire trap
8. Turbo pump
9. Mechanical pump

Table 1. Pretreatment and experimental conditions

Treatments		Gases	Conditions
Pre-treatment	Cleaning	Ar	100 W, 1.5 torr, 10 min
		O <sub>2</sub>	100 W, 1.5 torr, 10 min
	Reduction	H <sub>2</sub>	100 W, 1.5 torr, 10 min
Plasma polymerization		C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>	0.5-1.5 torr, 25-125 W, 10 min

산화막을 환원시키는 수소 플라즈마 전처리 과정을 각각 100 W, 1.5 torr에서 10분간 적용하였다.

플라즈마 중합에는 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>를 사용하였으며 단량체의 유량에 따라 플라즈마의 발생조건이 상이하었는데 반응 초기 압력 0.5-1.5 torr, 방전 출력 25-150 W에서 플라즈마 노출시간 10 min으로 하여 실험하였다. 처리 조건과 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

증착속도는 반응전과 후의 무게차이를 비교하여 측정하였다. 전처리 과정을 거친 시편은 전자저울(Mettler, AB104)을 이용하여 시편의 무게를  $\mu$ g단위로 측정하였으며 플라즈마 공정변수를 변화하여 증감을 나타내는 증착량을 비교하여 단위시간, 단위면적으로 환산하여 증착속도( $\mu$ g cm<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>)로 나타내었다.

### 2-2. 분석

표면 접촉각과 표면에너지 변화를 관찰하기 위해 서로 다른 극성을 지닌 액체(증류수, 요오드 메틸렌)를 각각 2  $\mu$ l씩 떨어뜨려 접촉각 측정기(ERMA Inc., G-1)로 표면과의 접촉각을 측정하고, 두 용매의 접촉각으로부터 표면에너지로 환산하여 개질 성능을 비교하였다. 중합된 박막의 화학적 결합상태 확인을 위해 FT-IR(Bruker, IFS66)을 이용하여 분석을 하였고, 플라즈마 처리된 표면의 조성, 정량 분석을 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, OMICRON-UHV, VG)분석으로 조성변화를 분석하였으며 박막의 표면 형상을 SEM과 AFM(Atomic force microscopy) 측정으로 표면 형상이 접촉각에 미치는 영향에 대한 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 플라즈마 증착 공정

금속표면의 소수성 특성을 부여하기 위해 불소 화합물인 HFP(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>) 기체를 단량체로 플라즈마 중합반응을 유도한 박막을 형성하였다. 단량체를 유입하여 반응기 내의 압력을 변화시키면서 10분 동안 플라즈마

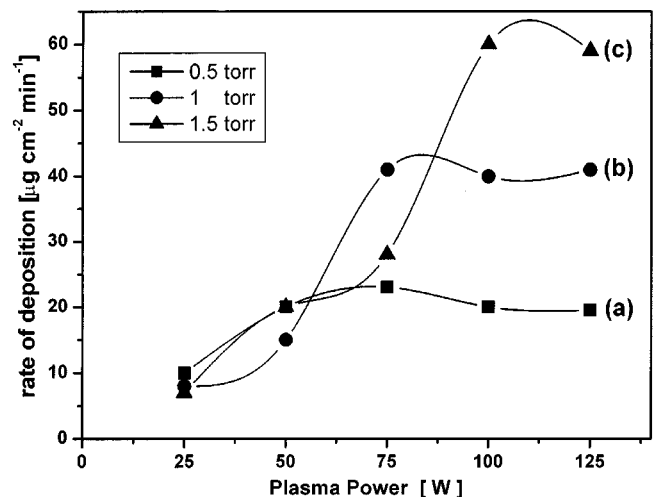


Fig. 2. Rate of deposition by plasma power and monomer pressure for 10 min (a) 0.5 torr, (b) 1 torr and (c) 1.5 torr.

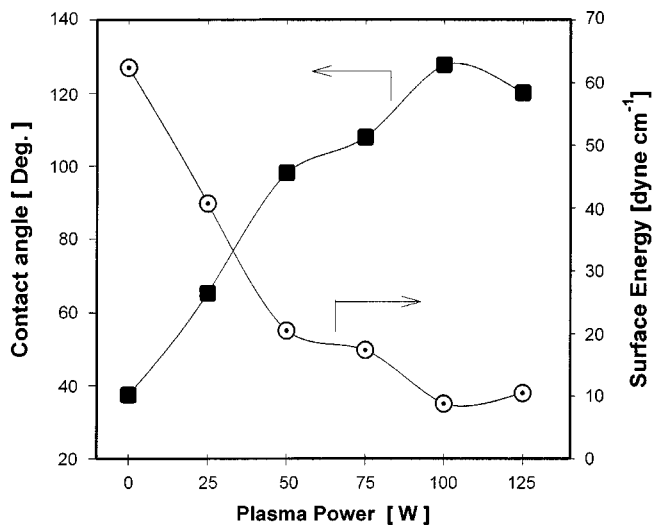


Fig. 3. Changes of contact angle and surface energy with plasma power.

출력을 25 W에서 125 W까지 25 W씩 증가시켜 증착된 시편의 무게를 단위시간, 단위 면적당 증가한 무게로 증착 속도를 산출하였으며 Fig. 2에 비교하였다.  $C_3F_6$  단량체의 유량변화는 반응기 내의 압력변화를 나타내며 반응기 압력이 각각 0.5, 1과 1.5 torr 일 때 유량이 각각 7.5 sccm, 12.5 sccm 그리고 18.4 sccm이었다. 0.5 torr에서  $20[\mu g\ cm^{-2}\ min^{-1}]$ 의 증착속도를 나타내며 플라즈마 출력의 변화에 의한 변화가 크지 않았으나 반응기 압력을 증가시킬수록 증착속도는 증가하여 최대  $60[\mu g\ cm^{-2}\ min^{-1}]$ 의 증착속도를 보였다. 그러나 플라즈마 출력이 증가할수록 구리 표면에서의 증착은 증가하다 125 W의 부근에서 증착량이 일정한 상태를 나타내었다. 플라즈마 출력이 높아져도 증착속도가 일정한 상태를 유지하는 이유는 단량체인  $C_3F_6$ 는 탄소원자에 기인한 중합반응(polymerization)과 불소원자의 식각반응(etching)이 경쟁적으로 동시에 발생할 수 있고 이들 두 공정들간의 균형은 플라즈마 공정변수에 의해 좌우되며 출력이 100 W 이상에서 전반적인 증착속도는 정상상태에 도달하게 된다.

Fig. 3은 단량체 1 torr에서 10분간 플라즈마 출력에 따라 증착된 표면의 물에 대한 접촉각 변화와 표면에너지를 환산하여 비교한 결과를 나타내었다. 표면 에너지는 고체구조와 성분에 따라 달라지는 고체 표면의 고유 특성이다[15]. 따라서 특정 고체와 액체의 젖음 정도를 판단할 때 접촉각 보다 표면 자유에너지를 사용하는 것이 정확하고 좀더 편리한 방법으로 간주된다. 따라서 고체 표면 자유에너지가 액체의 표면장력보다 낮으면 고체는 액체에 의해 젖지 않게 되고 drop형태를 유지할 수 있다. 표면 자유에너지는 Owens and Wesndt 식[16]에 의해 서로 다른 극성을 지닌 두 용매( $H_2O$ ,  $CH_2I_2$ )의 접촉각을 통해서 환산 가능하다.

$$\gamma_s^h = \left[ \frac{137.5 + 256.1 \cos \theta_{H_2O} - 118.6 \cos \theta_{CH_2I_2}}{44.92} \right]^2 \quad (1)$$

$$\gamma_s^d = \left[ \frac{139.9 + 181.4 \cos \theta_{CH_2I_2} - 41.5 \cos \theta_{H_2O}}{44.92} \right]^2 \quad (2)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^h + \gamma_s^d \quad (3)$$

여기서  $\gamma_s$ 는 표면 자유에너지를 나타내고  $\theta$  첨자 h는 수소결합에 의한 이중 쌍극자작용에 기인한 표면 에너지, d는 무극성에 기인한 분산력,  $\theta_{H_2O}$ 와  $\theta_{CH_2I_2}$ 는  $H_2O$ 와  $CH_2I_2$  각각의 접촉각을 나타낸다.

플라즈마 출력의 증가에 따라 증착된 표면의 접촉각이 증가하는 경향을 보이고 있다. 출력의 증가는 플라즈마 내 활성종의 수를 증가시키고 반응성이 높은 입자들의 충돌빈도가 높아져 표면과의 반응속도를 증가

Table 2. Comparison of contact angle and surface energy by plasma deposition

Samples	Angle[°]	Surface energy [dyne $cm^{-1}$ ]	Waterdrop images[1 mm]
Cu-untreated	37.45	62.4	
Cu-75W	107.81	17.4	
Cu-100W	127.75	8.8	

시킨다. 구리표면은 초기 물과의 접촉각이  $37^\circ$ 였으나 불화탄소의 증착으로 그 접촉각이 증가하여 75 W에서  $107.81^\circ$ 를 나타냈으며 100 W에서는 물과의 접촉각이  $127.75^\circ$ 로 합성고분자인 PTFE( $108^\circ$ ) 보다 높은 소수성 표면을 나타냄을 알 수 있다. 현존하는 합성고분자 중 최대의 소수성 특성을 나타내는 PTFE의 경우 표면에너지는  $18[\text{dyne}\ cm^{-1}]$ 를 지니고 있어 물의 표면장력인  $72.8[\text{dyne}\ cm^{-1}]$ 보다 현저히 적은 에너지를 지니므로 소수성을 나타낸다. 플라즈마 중합에 의한 금속표면에 증착된 박막의 경우 PTFE 보다 적은  $8.8[\text{dyne}\ cm^{-1}]$ 의 표면에너지로 소수성 특성을 향상시키고 있다. Fig. 2의 불소화합물 증착량의 증가경향과 같이 표면 위에 형성된 박막은 표면 자유에너지가 감소하였고 이에 따른 접촉각은 상승되었다. Table 2는 접촉각과 개질된 표면 에너지를 정리했으며  $2\ \mu l$ 의 물방울이 표면과 접촉할 때 현저하게 증가하는 접촉각으로 금속 표면에 물이 막상 응축을 이루는 형태를 나타낸다.

### 3-2. 증착막의 화학적 표면 분석

#### 3-2-1. FR-IR 분석

단량체인  $C_3F_6$ 를 이루는 C=C, C-F, C-C 결합의 해리에너지는 각각 318, 536 그리고 607 kJ/mol이다. 저온 플라즈마는 전자 충돌에 의해 에너지 전달이 일어나며 초기 단량체는 이중결합의  $\pi$ 결합이 분해되면서 중합 가능한 양방향 라디칼(difunctional radical)이 생성된다. 플라즈마 증착된  $C_3F_6$ 의 결합구조를 확인하기 위해 1 torr, 100 W, 10 min인 조건에서 증착된 박막의 FT-IR 스펙트럼의 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

$1,220\ cm^{-1}$ 의 넓은 피크는  $CF_3$ ,  $CF_2$ , CF에 기인한 CF asymmetric stretching을 나타낸다.  $1,160\text{--}1,220\ cm^{-1}$  범위에서 높은 투과 강도를 확인 하였으며, 이는  $CF_x$ 의 높은 가교화를 의미한다. 이것은 단량체의 이중결합이 끊어지면서 새로운 중합체를 이루고 있음을 알 수 있고, 단량체가 파쇄되면서 재배열되는 복잡한 경로를 거쳐 중합되면서 치밀한

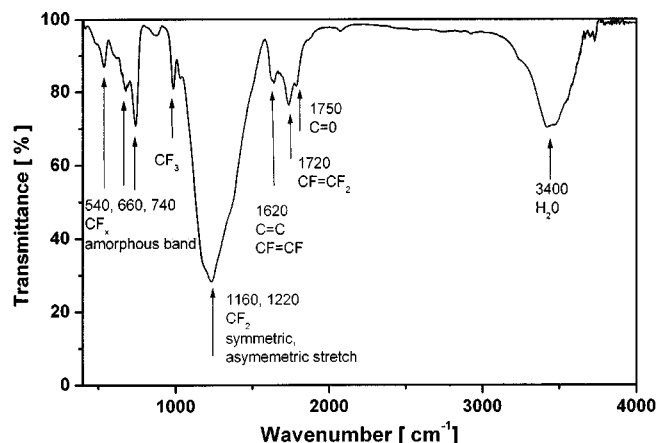


Fig. 4. Typical FT-IR spectra of plasma polymerized  $C_3F_6$  on Cu surface (100 W, 1 torr and 10 min).

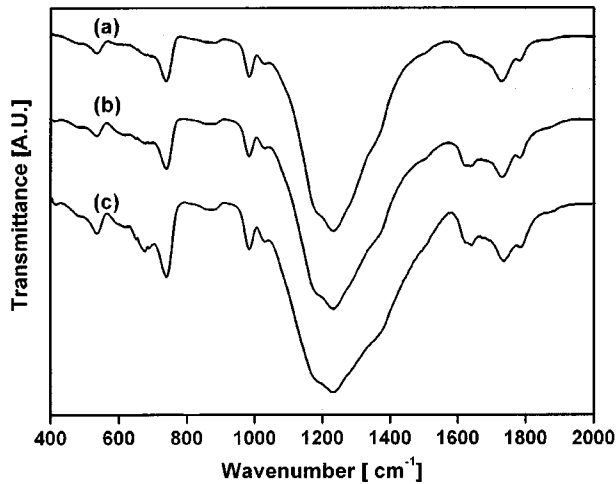


Fig. 5. FT-IR 400-2,000  $\text{cm}^{-1}$  spectra of the Cu surfaces plasma-treated with  $\text{C}_3\text{F}_6$  (a) 25 W, (b) 75 W and (c) 100 W.

crosslinking임을 짐작할 수 있다. 낮은 파장( $746, 900 \text{ cm}^{-1}$ )은 비정형의 C-F결합이며, 높은파장  $1,720$ 과  $1,620 \text{ cm}^{-1}$ 은  $\text{CF}=\text{CF}$ ,  $\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{C}=\text{C}$ 의 이중결합의 존재를 나타낸다.  $3,400, 1,750 \text{ cm}^{-1}$ 은 몰과 C=O결합을 대기 중의 몰과 표면에 형성된 박막과의 결합에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 5는 플라즈마 출력에 따른  $400\text{-}2,000 \text{ cm}^{-1}$ 의 투과 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것으로 출력이 증가함에 따라  $1,200 \text{ cm}^{-1}$  부분의 강도가 증대함을 알 수 있고 비정형의  $\text{CF}_x$  또한 증가한다. 이것은 플라즈마 출력의 변화에 의해 형성되는 플라즈마 고분자의 표면이 더욱 활성화되어 표면에 존재하는 라디칼의 양이 증가하여 플라즈마 중합으로 반응하는 양이 더욱 증가함을 나타내는 결과로 사료된다.

따라서 플라즈마 처리에 의하여 구리표면의 기능성 그룹이 증가된 개질 특성을 확인할 수 있었다.

### 3-2-2. XPS 분석

플라즈마 중합으로 형성된 막의 XPS 측정결과를 Fig. 6에 비교하였다. Fig. 6(a)는 플라즈마 처리 전 구리표면을 나타내는 것으로  $953, 933 \text{ eV}$ 에서  $\text{Cu}_{2p}$ 에 해당하는 split 피크와  $123 \text{ eV}, 77 \text{ eV}$ 의  $3s$ 와  $3p$  피크 그리고  $486, 476, 335 \text{ eV}$ 의 Cu auger의 특성피크가 확연히 나타나고 있다. 또한  $530 \text{ eV}$ 와  $285 \text{ eV}$ 의 미세 피크는 구리표면에 미량 잔존하고 있는 산화막과 탄소 성분을 의미한다. Fig. 6(b)는 플라즈마 처리에 의해 몰과의 접촉각이 최대인  $127^\circ$ 를 나타낼 때의 표면으로  $685 \text{ eV}$ 의  $\text{F}_{1s}$ 와  $599 \text{ eV}$ 의 불소 auger 피크 그리고  $285 \text{ eV}$ 의  $\text{C}_{1s}$  성분에 해당하는 피크로 극표면의 화학적 구성이 플라즈마 중합에 의한 증착으로 완전히 피복되어 전혀 다른 화학적 상태를 이루고 있음을 의미한다.

Fig. 6(c)와 (d)는 구리표면과 증착표면의  $\text{C}_{1s}$  스펙트럼으로 기능기에 의한 결합에너지 변화를 세분화한 것으로 C-C, C=C, C-F, CF-CF<sub>n</sub>, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>에 해당하는 화학적 상태를 각각 1부터 6까지 표시하였으며 불소기능기의 표면 도포를 확인하였다. 세분화한 피크의 면적을 계산하여 C/F 비가 2 이하의 결합상태로 형성되었음을 알 수 있고 이는 FT-IR 분석 결과와 마찬가지로 중합에 의해 형성된 CF<sub>x</sub> 막이었음을 확인하였다.

### 3-3. 표면 형태의 변화

Fig. 7(a)는 플라즈마 출력  $100 \text{ W}, 1 \text{ torr}$ 에서 10분간 단량체를 증착한 구리표면의 SEM 사진을 나타낸다. 구리표면에 증착된 불소화합물은  $1 \mu\text{m}$  크기로 표면이 일정한 방향성을 지닌 형태로 증착되었음을 나타내고 Fig. 7(b)는 증착된 박막의 두께(화살표)를 표시한 것으로  $1 \mu\text{m}$  이하 두께로 균일하게 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 방향성은 기체의 유입되는 흐름방향에 의해 형성되었고 일정한 조도(roughness)를 지니므로서 표면 형상의 영향이 소수성을 증대시킬 수 있다고 사료된다.

Fig. 8은 AFM(atomic force microscopy)을 통해 박막형성으로 인한 표면 구조를 나타낸 것으로 반응전의 구리 표면은 평균 높이가  $0.27 \mu\text{m}$ , rms(root mean square)값이  $0.2 \mu\text{m}$ 를 나타내는 미세하게 거친 표면으로

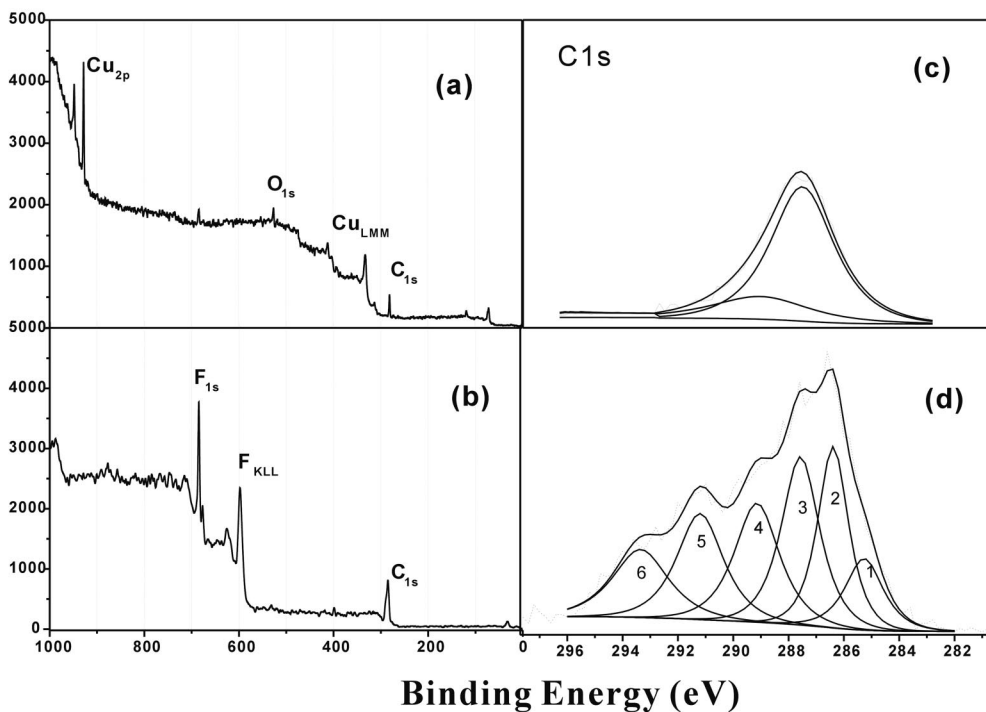


Fig. 6. XPS spectra in the plasma treatment (a) Untreated Cu surface, (b) Plasma deposition with  $\text{C}_3\text{F}_6$ , (c)  $\text{C}_{1s}$  of untreated Cu surface and (d)  $\text{C}_{1s}$  of plasma deposition with  $\text{C}_3\text{F}_6$ .

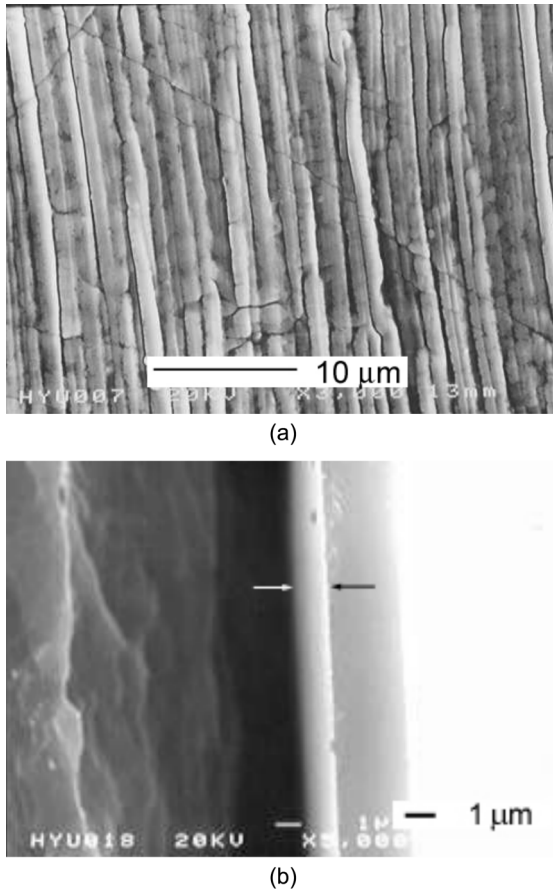


Fig. 7. SEM images of deposited film surface (a) top and (b) cross-section.

되어있다(Fig. 8(a)). Table 2에 언급한 것과 같이 이때 물과의 접촉각은  $37^\circ$ 를 나타낸다. 플라즈마 출력에 따른 불소 화합물이 거친 표면 위에 완전히 덮으면서 매끈하고 평탄한 형태로 표면 위에 형성하게 되고 75 W 표면(Fig. 8(b))의 rms 값이  $0.13 \mu\text{m}$ 로 증가하고 접촉각은 합성고분자의 PTFE와 유사한  $108^\circ$ 를 나타냈다.  $\text{C}_3\text{F}_6$  단량체의 플라즈마 중합에 의한 막으로 평탄한 상태를 유지하여 소수성을 증대시키는 최대의 각은 불소화합물 성분 에 의한  $108^\circ$ 의 각이 최대이지만 출력이 증가하면서 100 W일 때 rms 값이  $0.9\text{--}1.2 \mu\text{m}$  크기의 원형 입자가 많아짐으로 해서 조도(roughness)는 더욱 상승하였고 접촉각 또한 증가한 결과를 얻었다. 이러한 원인은 표면 조도와 물과의 접촉관계를 제안했던 Wenzel 식 (17)으로 해석할 수 있다.

$$\gamma \cos \theta = \cos \theta' \quad (4)$$

여기서  $\gamma$ 는 실제 면적과 겉보기 면적의 비,  $\theta$ 는 실제 접촉각,  $\theta'$ 는 겉보기 접촉각이다.

조도의 증가는 면적비( $\gamma$ )의 값이 크게 된다. 따라서 겉보기 접촉각  $\theta'$ 은 더욱 증가되어 표면과의 실제 접촉각보다 겉보기 접촉각은 증가하게 된다. 그러므로 평탄한 표면구조보다 일정한 크기의 조도를 지니고 있는 표면이 물과의 접촉각을 더욱 상승시킬 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 재료표면의 화학적 구조 변화에 의해 표면에너지를 제어함으로써 얻을 수 있는 최대 접촉각은  $110^\circ$ 를 넘지 못하지만 증착되는 불소 화합물의 일정한 표면 요철을 두어 최대  $127^\circ$ 의 접촉각으로 표면 소수성을 얻을 수 있었다.

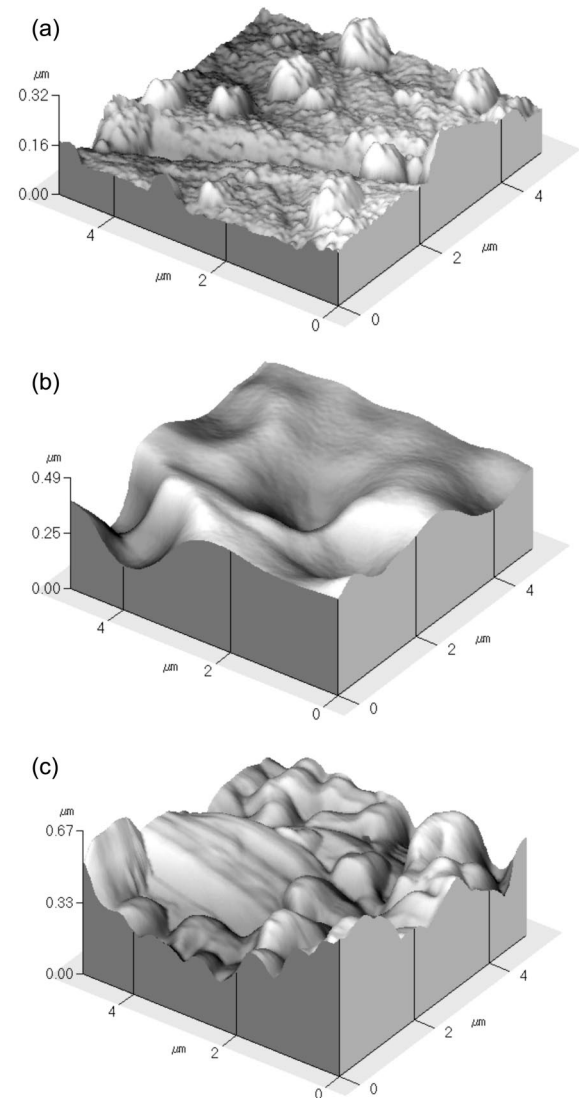


Fig. 8. AFM images of the deposited film surface (a) 25 W, (b) 75 W and (c) 100 W.

#### 4. 결 론

RF 플라즈마 반응기에서 단량체인  $\text{C}_3\text{F}_6$ 를 플라즈마 중합으로 금속표면에 증착하였다.

플라즈마 공정변수에 따른 증착 성향은 플라즈마 출력과 압력이 증가할수록 불소화합물의 증착속도는 증가하여 최대  $60[\mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}]$ 을 나타냈다. 또한, 표면의 소수성 특성은 물과의 접촉각이  $127.75^\circ$ 인 소수성 표면으로 그 표면 에너지는  $8.8[\text{dyne cm}^{-1}]$ 의 낮은 소수성 특성의 박막형성을 확인하였다. 증착된 박막은 100 W, 1 torr, 10 min의 공정조건에서 최적의 상태를 나타냈으며 증착된 표면은 C/F비가 2이하의 화학적 결합상태를 나타냈다. 증착된 표면의 형상이 일정한 조도를 지니므로써 합성고분자인 PTFE 표면보다 소수성이 증가한 결과를 얻었다.

#### 감 사

본 연구는 2000년 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Wang, H. Z., Rembold, M. W. and Wang, J. Q., "Characterization of Surface Properties of Plasma Polymerized Fluorinated Hydrocarbon Layers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 701-710(1993).
2. Holden, K. M., Wanniarachchi, A. S. and Marto, P. J., "The Use of Organic Coating to Promote Dropwise Condensation of Steam," *J. Heat Transfer*, **109**, 768-774(1987).
3. Merfeld, G. D. and Petrich, M. A., "Plasma Fluorination of Graphite," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**(2), 365-368(1994).
4. Takai, O. and Hozumi, A., "Preparation of Ultra Water-Repellent Films by Microwave Plasma-Enhanced CVD," *Thin Solid Films*, **303**, 222-225(1997).
5. Biederman, H. and Osada, Y., "Plasma Polymerization Process," 1<sup>st</sup> ed., Elsevier, New York, NY(1992).
6. Kusano, "Surface Treatment Method," U.S. Patent No. 5,041,304(1991).
7. Kim, T. U., Park, N. C., Chung, S. T. and Nam, S. J., "Effects of Plasma Treatment on Gas Permeation Properties of Polyimide Membrane," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(2), 110-115(1997).
8. Kim, K., Jeon, B. J. and Jung, I. H., "Preparation of CHF<sub>3</sub> Plasma Polymeric Composite Membrane and Characteristics of Surface Modification," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(1), 33-40(2000).
9. Sohn, W. I., Koo, J. K. and Oh, S. J., "Permeation of Single and Mixed Gases through Composite Membranes Prepared by Plasma Polymerization of Fluorocarbon Compounds," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(6), 678-683(2000).
10. Kersten, H., Steffen, H. and Behnke, J. F., "Investigations on Plasma-Assisted Surface Cleaning of Aluminum Contaminated with Lubricants," *Surf. & Coating Tech.*, **87**, 762-768(1996).
11. Chen, R. and Gorelik, C., "Plasma Polymerization of Hexafluoropropylene: Film Deposition and Structure," *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 615-621(1995).
12. Lucovsky, G. and Kim, S. S., "Formation of Device Quality Si/SiO<sub>2</sub> Interfaces at Low Substrate Temperatures by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiO<sub>2</sub>," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**(4), 822-831(1990).
13. Tsubokawa, N. and Satoh, M., "Surface Grafting of Polymers onto Glass Plate: Polymerization of Vinyl Monomers Initiated by Initiating Groups Introduced onto the Surface," *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2165-2172(1997).
14. Owens, D. K., "Estimation of The Surface Free Energy of Polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1746(1969).
15. Agositino, R. and Cramarossa, F., "Diagnostics and Decomposition Mechanism in Radio-Frequency Discharges of Fluorocarbons Utilized for Plasma Etching or Polymerization," *J. Appl. Phys.*, **54**, 1284-1292(1983).
16. Fowkes, F. M., McCarthy, D. C. and Mostafa, M. A., "Contact Angles and the Equilibrium Spreading Pressures of Liquids on Hydrophobic Solids," *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 200-206(1980).
17. Wenzel, R. W., "Resistance of Solid Surface to Wetting by Water," *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994(1936).