

아르곤 플라즈마를 이용하여 유리기관에 증착된 PTFE 박막의 초친수 특성 연구

이병로¹, 배 강², 김화민^{2,a}

¹ 경희대학교 물리학과

² 대구가톨릭대학교 전자디스플레이공학과

Hydrophobic Properties of PTFE Film Deposited on Glass Surface Etched by Ar-plasma

Byung Roh Rhee¹, Kang Bae², and Hwa-Min Kim^{2,a}

¹ Department of Physics, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

² Department of Electronics Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

(Received June 30, 2014; Revised July 21, 2014; Accepted July 24, 2014)

Abstract: An excellent hydrophobic surface has a high contact angle over 147 degree and the contact angle hysteresis below 5° was produced by using roughness combined with hydrophobic PTFE coatings, which were also confirmed to exhibit an extreme adhesion to glass substrate. To form the rough surface, the glass was etched by Ar-plasma. A very thin PTFE film was coated on the plasma etched glass surface. Roughness factors before or after PTFE coating on the plasma etched glass surface, based on Wenzel's model were calculated, which agrees well with the dependence of the contact angle on the roughness factor is predicted by Wenzel's model. The PTFE films deposited on glass by using a conventional rf-magnetron sputtering. The glass substrates were etched Ar-plasma prior to the deposition of PTFE. Their hydrophobicities are investigated for application as a anti-fouling coating layer on the screen of displays. It is found that the hydrophobicity of PTFE films mainly depends on the sputtering conditions, such as rf-power, Ar gas content introduced during deposition. These conditions are closely related to the deposition rate or thickness of PTFE film. Thus, it is also found that the deposition rate or the film thickness affects sensitively the geometrical morphology formed on surface of the rf-sputtered PTFE films. In particular, 1,950-nm-thick PTFE films deposited for 30 minute by rf-power 50 watt under Ar gas content of 20 sccm shows a very excellent optical transmittance and a good anti-fouling property and a good durability.

Keywords: PTFE, Rf-magnetron sputtering, Super-hydrophobicity, HCl, Contact angle

1. 서론

a. Corresponding author; hmkim@cu.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

수 세기 동안 동양의 종교들은 연꽃잎의 청초함을 깨달아 왔다. 청초함이란 물방울이 거의 접촉저항 없이 굴러갈 때 먼지 입자를 머금고 있는 수분을 수집하여 거의 구형의 공과 같은 물방울을 형성하는 초발수성에 의해 유래된다. 1997년 생물학자 Barthlott와 Neinhuis [1]은 연꽃잎의 작고, 밀납 형태의 융기들이

초발수 효과를 생성하는 것을 보여 주었다. 이 생물학적 세정 방법을 이해하기에 앞서, 여러 물리학자들은 표면 거칠기를 증가된 소수성에 연계하였으며 이는 지난 40년대에 Cassie, Baxter [2]와 Wenzel [3]들의 선행연구들에 의해 예시되었다. 이들에 의하면 고체 표면의 젖음성 (wettability)은 매우 중요한 성질이며, 이는 표면에 형성되는 기하학적 미세구조 (geometrical microstructure)에 의존하는 것으로 알려져 있다.

현재, 스퍼터링이나 전자-선 증착과 같은 물리적 증착법 또는 화학기상 증착법에 의해 제작된 테프론 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 박막이 발수 특성을 갖는 것으로 알려져 있다 [6-9]. 또한, PTFE는 탄소와 불소로 구성되어, 기계적 강도와 열적 또는 화학적 안정성이 클 뿐만 아니라, 낮은 유전상수를 갖는 우수한 절연성을 갖고 있기 때문에 방오, 발수, 내구성, 내부식성 코팅, 그리고 전기 절연막과 같은 다양한 분야에서 활발하게 연구되고 있다 [10-15].

일반적으로 발수특성은 물방울 접촉각이 90° 이상이면, 소수성 (hydrophobicity), 110° 와 150° 사이면, 고 소수성 (high hydrophobicity) 그리고 150° 이상이면 초소수성 (super hydrophobicity)으로 구분되는데, PTFE 박막의 발수 특성은 증착 방법, 증착 조건 그리고 기판에 따라 크게 의존한다 [15]. 그러나 대부분의 증착방법에 의한 PTFE 박막은 유리표면에 대한 부착력이 매우 열악하여 실용화에 많은 걸림돌이 되고 있다.

본 연구에서는 Ar 플라즈마에 의한 기판 표면에 에칭 공정을 채택하여 표면에 미세구조를 형성하여 그 위에 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 낮은 표면에너지를 갖는 PTFE 박막을 증착하여 플라즈마 전처리에 의한 유리표면의 거칠기를 수학적 관계식이 Wenzel의 모델과의 관계를 구조적으로 분석하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용되는 스퍼터링 타겟은 PTFE powder (F7 type, Solvay)를 2시간의 불밀 과정과 300°C 의 공기 중에서 2시간 동안 소성과 11 N/m^2 의 압력으로 지름 2인치 두께 5 mm의 원판 형태의 펠렛 (pellet)으로 압착 과정을 통하여 고형화시켰다. 기판으로는 $25 \times 70\text{ mm}^2$ 의 크기와 두께 2 mm의 직사

각형 유리기판 (slide glass)을 증류수, 알코올 그리고 아세톤을 이용하여 연속적으로 초음파 세척하여 표면의 잔류 먼지 또는 유기물들을 제거하였으며, 세척된 유리기판들은 PTFE 박막을 증착하기 전에 rf-sputtering 챔버 내에서 10^{-3} Torr의 아르곤 가스분위기에서 플라즈마 처리 (plasma etching)되었다.

Ar 플라즈마에 의해 표면 처리된 유리기판들은 스퍼터링 챔버 내의 기판홀더에 부착한 후, 2×10^{-3} Torr의 순수한 Ar 가스 분위기에서 스퍼터링 증착을 실시하였다. 이 때 기판과 타겟 간의 거리는 60 mm를 유지하였으며, 인가 전력은 50 W였다. 증착된 PTFE 박막의 발수 특성은 contact angle analyzer (Kruss Co.)를 사용하여 물방울에 대한 접촉각과 접촉각 hysteresis를 각각 측정하였다.

PTFE 박막의 표면 미세구조를 관찰을 위해 Jeol사의 전계방출형 주사현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM)에 의해 분석되었으며, 박막의 두께 측정에는 α -step과 위의 FESEM (Jeol Co.)을 사용하였다. 그리고 PTFE 박막의 부착력 특성으로는 아세톤을 사용한 초음파 세척기에 의해서 PTFE 박막의 박리 특성이 조사되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 서로 다른 인가전력 하에서 Ar 플라즈마에 의해 10분 동안 식각된 유리표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 인가 전력이 증가할수록 3차원 구조의 표면 돌기가 뚜렷해지면서 그 농도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 고체 표면의 젖음성 (wettability)은 고체 표면에 형성된 미세구조, 즉 거칠기와 밀접한 관계가 있다. 그림 2(a)에서 보여주는 바와 같이 물방울 크기보다 작은 거칠기 (details)의 크기를 갖는 고체 표면을 고려했을 때, 공기 주머니 없이 거친표면과 접촉하고 있는 물방울 (즉, homogeneous interface)에 대한 접촉각은 Wenzel에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0 \quad (1)$$

여기서, θ 는 거친표면에 대한 접촉각, 그리고 θ_0 는 매끄러운 표면에 대한 접촉각이다. 그리고 R_f 는 거칠기 요소로서 고체-액체 접촉면의 평평한 면에 대한 투영 (A_f)에 대한 실제 접촉면 (A_{st})의 비율을 나타낸다.

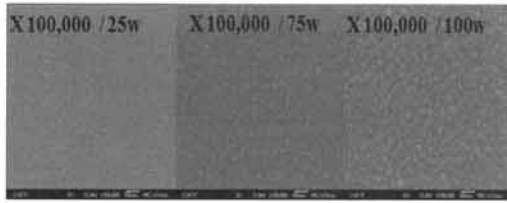


Fig. 1. Typical SEM images for the glass surfaces etched for 10 min by Ar plasma under various rf-powers.

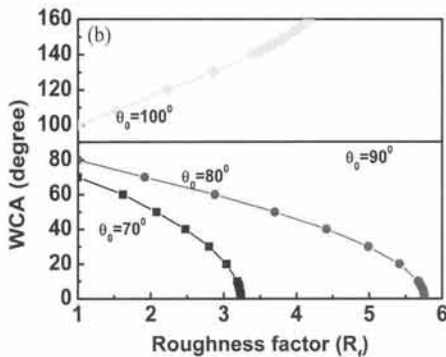
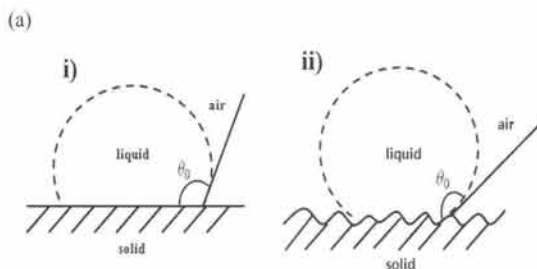


Fig. 2. (a) Schematic of a liquid droplet in contact with (i) a smooth solid surface (contact angle, θ_0) and (ii) a rough solid surface (contact angle, θ), and (b) the dependence of the contact angle on the roughness factor is predicted for various values of θ_0 , based on Wensel's model.

$$R_f = \frac{A_{SL}}{A_f} \tag{2}$$

식 (2)에 기초한 다른 여러 θ_0 값들에 대해 거칠기 요소 (R_f)에 대한 접촉각 의존성을 그림 3에 나타내었다. 이 모델은 발수표면 ($\theta \geq 90^\circ$)에 대해서는 거칠기 요소가 증가할수록 더 점점 더 발수가 되고, 친수표면 ($\theta_0 \leq 90^\circ$)은 R_f 가 증가할수록 더 친수가 되는 것을 예측케 한다.

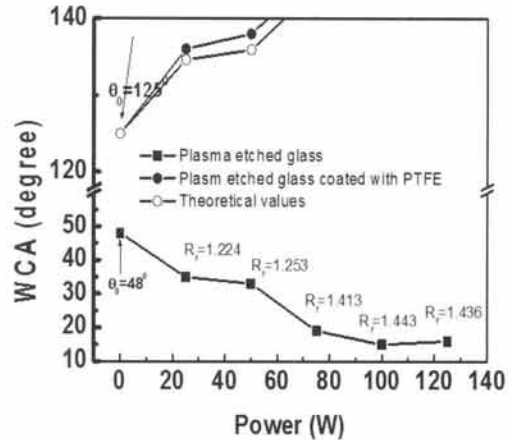


Fig. 3. WCA changes as a function of rf-power for the plasma etched glass (rectangular) and for the plasma etched glass coated with PTFE (open circles: theoretical values, solid circles: measured values).

그림 3은 플라즈마 에칭 후, PTFE를 코팅하기 전과 후의 유리표면에 대한 접촉각의 변화를 예칭 시킨가된 RF-전력의 함수로서 나타낸 것이다. PTFE를 코팅하기 전에는 유리표면의 접촉각이 rf-power가 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 에칭 전 약 48°의 접촉각을 나타내던 유리표면이 에칭이 진행되면서 접촉각이 25 W의 식각 후에는 35°로 감소하였으며, 50 W에서는 33°, 75 W에서 19°, 그리고 100 W 이상에서는 가장 낮은 15°의 접촉각에서 거의 포화되는 것을 볼 수 있었다. 이와 같이 인가 전력에 따른 접촉각의 감소는 그림 1의 SEM 사진에서도 알 수 있듯이 표면의 거칠기가 증가할수록 점점 더 친수성향을 나타내는 Wensel의 모델에서 예측된 결과 그림 2(b)와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

그림 2에는 측정된 접촉각과 유리평면에 대한 접촉각 ($\theta_0 = 48^\circ$)을 사용하여 Wensel 방정식 (1)에 근거하여 계산된 거칠기 요소(R_f)에 대한 값들을 각각의 접촉각에 대응하도록 나타내었으며, 인가 전력이 증가할수록 증가하는 것을 볼 수 있다. 한편, 친수성을 갖는 유리표면은 PTFE를 코팅함으로써 발수 표면으로 변화시킬 수 있다.

그림 3에는 플라즈마에 의해 식각된 유리표면 위에 PTFE를 코팅한 후, 측정된 접촉각의 변화도 나타내었다 (open circles). 이때 영향을 주지 않을 두께인 30 nm로 코팅하였다. 따라서 PTFE가 코팅된 후에도 식각된 유리표면의 거칠기 인자가 변하지 않는다면,

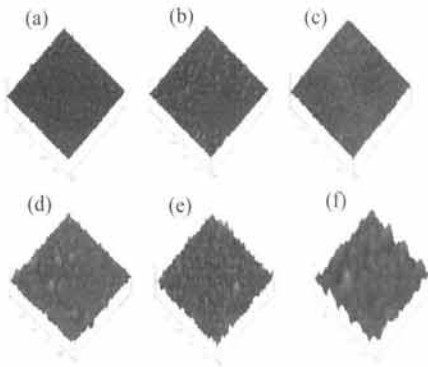


Fig. 4. Typical SEM images before (a), (b), (c) or after (d), (e), (f) PTFE coating on the plasma etched glass surfaces by (a), (d) 50 W, (b), (e) 70 W, and (c), (f) 100 W.

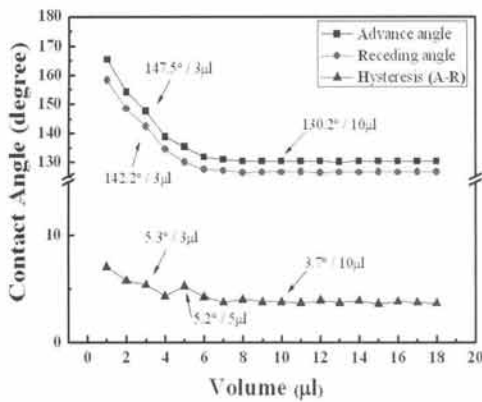


Fig. 5. Water contact angle hysteresis for the plasma etched glass surface coated with 40 nm-thick PTFE.

이번에는 역으로 PTFE가 코팅된 유리표면들의 접촉각들을 Wenzel의 모델에 의해 계산할 수 있으며, 계산된 측정값들은 그림 3에 나타내었다. 즉, $\theta_0 = 125^\circ$ 와 각각의 인가전력에 해당하는 계산된 거칠기 요소들을 사용하여, Wenzel의 모델에 의해 계산된 측정값들도 그림 3에 나타내었다 (solid circles).

그림 4는 인가 전력을 달리하여 식각된 유리표면에 대하여 PTFE를 코팅하기 전 (a, b, c)과 후 (d, e, f)의 표면에 대한 AFM이미지를 나타낸 것이다. 먼저 PTFE를 코팅하기 전의 경우, 인가전력이 증가 할수록 표면에 형성된 거칠기가 증가하는 동시에 구 형태의 미세 구조의 결정 크기가 더 커지는 것을 볼 수 있으며, PTFE를 코팅한 후에도 이는 비슷한 현상을 나타내고 있으며 또한, 각각의 인가전압에 대하여

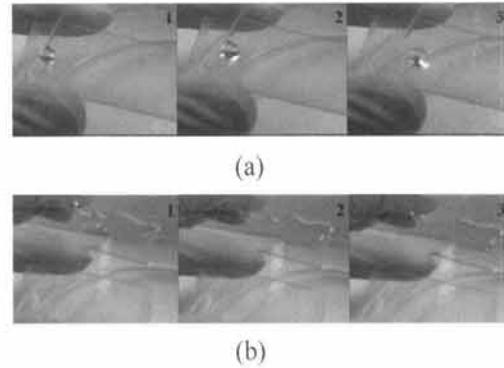


Fig. 6. Typical photographic images for droplet placed on the PTFE layer after ultrasonic cleaning for 1) 10 min, 2) 30 min, and 3) 60 min in acetone for (a) the plasma etched glass and (b) bare (unetched) glass coated with PTFE.

PTFE 코팅 후가 코팅 전보다 표면이 더 거칠어진 것을 알 수 있다.

그림 5는 접촉각 측정 장비를 사용하여 기판에 니들을 가까이 위치시키고 물의 양을 일정 속도로 늘려가면서 전진각 (advance angle)을 측정하고 반대로 물의 양을 일정 속도로 감소시켜 가면서 후진각 (receding angle)을 측정하였다. 측정된 값인 전진각과 후진각의 차이 값인 히스테리시스 (hysteresis)값, 총 세 가지 값을 그래프로 나타내었다. 일반적으로 전진각이 후진각 보다 크게 나타나는데 이들의 차이를 접촉각 히스테리시스라 한다. 그림 5에서 보듯이 히스테리시스 곡선은 이상적인 것과 비이상적인 것의 편차를 알려주는 척도로 사용된다. 모든 물질의 표면은 히스테리시스 값을 가진다. 이상적이고 완벽한 표면이 있다면 히스테리시스는 나타나지 않을 것이다. 따라서 접촉각 히스테리시스는 물방울의 중력에 의해 생기는 것이 아니라, 표면의 거칠기와 화학적 불균질성에 기인하는 것으로 알려져 있다. 따라서 측정된 접촉각 히스테리시스가 약 3.7°로서 초발수 특성을 나타내는 히스테리시스 값인 5°보다 낮은 값이 측정 되었다. 이 결과로 볼 때 100 W로 식각된 유리 기판에 증착된 PTFE는 기판에 빈틈이 없이 고르게 잘 덮여 있으며, 거의 초발수에 가까운 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 비록 초발수 표면에 대한 접촉각을 나타내지는 못했지만 3 μl의 물방울에 대한 접촉각이 147.5°로서 초발수 특성에 거의 가까운 것을 그림 5에서 확인할 수 있다.

그림 6은 유리기판 위에 증착된 PTFE의 부착력을

조사하기 위하여 아세톤 용액으로 초음파 세척한 후 세척시간에 따라 유리기관 위에 형성된 물방울의 형태를 사진으로 나타낸 것이다. 우선 플라즈마 에칭된 유리에 증착된 PTFE의 경우, 아세톤 용액으로 세척한 후에도 유리기관 위에 놓여진 물방울은 흩어지지 않으며, 거의 구와 같은 형태를 유지하고 있는 반면, 플라즈마 처리되지 않은 유리표면에 형성된 PTFE 박막 위에 놓여진 물방울은 구의 형태가 전혀 형성되지 않으며 넓게 퍼져 버리는 것을 볼 수 있는데, 이는 초음파 세척에 의해 PTFE가 벗겨져 유리 원래의 친수성 때문인 것으로 판단된다.

이 결과로부터 유리기관에 대한 플라즈마 처리는 PTFE 박막의 부착력을 크게 향상시키는데 기여한 것으로 간주할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 유리기관 위에 PTFE 박막을 제작하였다. 제작된 PTFE 박막들의 발수 특성은 증착 조건과 기관의 전 처리 (플라즈마 에칭)에 의해 크게 의존하는 것이 관측되었다. 평면의 유리에 증착된 PTFE 박막의 최대 접촉각은 123° 로서 우수한 발수 특성을 나타내지만 PTFE의 유리기관에 대한 열악한 부착력은 지문 또는 먼지 방지를 위한 방오 코팅 층 (anti-fouling coating layer)으로 적용하는 데는 큰 걸림돌이 될 것이다.

이를 극복하기 위해 본 연구에서는 PTFE를 코팅하기 전에 유리표면을 플라즈마 처리하여 PTFE박막의 부착력 향상을 꾀하였다. Ar 플라즈마에 의해 표면 처리된 유리기관은 3차원 구형의 작은 돌기가 형성되었으며 이러한 돌기들의 밀도는 플라즈마 발생 전력이 증가함에 따라 증가하였다. 즉, 표면 거칠기가 증가하는 것이 SEM 사진을 통해서 관측되었다.

한편, 유리표면은 거칠기가 증가할수록 점점 친수성을 보여 줌으로써, 접촉각과 표면 거칠기 사이의 수학적 관계를 나타낸 Wenzel의 식과 잘 일치하였다. 플라즈마 처리된 유리표면은 PTFE를 코팅함으로써 표면 처리하기 전보다 훨씬 큰 접촉각이 측정되었으며, 특히, 100 W의 Ar 플라즈마에 의해 식각된 유리표면에 40 nm의 두께로 PTFE를 코팅했을 때 유리표면은 거의 초발수 표면에 가까운 최대 147.5° 의 접촉각을 보여 줄 뿐만 아니라 유리표면에 대한 부착력

또한 크게 향상되었으며, 이는 taping test와 아세톤 용액에 의한 테스트에서도 확인되었다. PTFE 박막은 아세톤 용액에 의해 30분 간 초음파 세척하였음에도 박리가 일어나지 않는 것이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역 혁신인력양성사업으로 수행된 연구 결과임.

REFERENCES

- [1] L. Jiang, R. Wang, B. Yang T. J. Li, D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Hashimoto, and D. B. Zhu, *Pure Appl. Chem.*, 72, 73 (2000).
- [2] R. Wang K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature*, 388, 434 (1977).
- [3] A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photo Catalyst, Fundamental and Applications BMC*, (Tokyo, 1999)
- [4] A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Adv. Mater.*, 11, 1365 (1977).
- [5] P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.*, 15, 505 (1980).
- [6] L. Jiang, R. Wang, B. Yang T. J. Li, D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Hashimoto, and D. B. Zhu, *Pure Appl. Chem.*, 72, 73 (2000).
- [7] R. Wang K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature*, 388, 434 (1977).
- [8] P. Machetta, M. Lazzarino, S. Carrato, C. Schmidt, and G. Canil, *Mater. Sci. Semicond Process.*, 5, 285 (2003).
- [9] P. J. Rae and E. N. Brown, *Polymer*, 45, 8128 (2005).
- [10] L. Ylianttila and J. Schreder, *Opt. Mater.*, 27, 1811 (2005).
- [11] Y. W. Yang, C. W. Chen, Y. Z. Wu, and Y. C. Chen, *Elec. Sci. Stat. Lett.*, 8, 1 (2005).
- [12] C. J. Rong and T. Wakida, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1733 (1997).
- [13] Y. Okuda, F. Hayashi, H. Sakurai, and M. Shiotani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 923 (2004).
- [14] J. W. Son, H. O. Yoon, K. Bae, S. Y. Sohn, and H. M. Kim, *J. KIEEME*, 23, 1 (2010).

- [15] J. P. Badey, E. Espuche, D. Sage, B. Chabert, Y. Jugnet, C. Batier, and T. M. Duc, *Polymer*, 37, 1377 (1996).
- [16] D. S. Bodas, A. B. Mandale, and S. A. Gangal, *Appl. Surf. Sci.*, 245, 202 (2005).
- [17] C. Z. Liu, J. Q. Wu, L. Q. Ren, J. Tong, J. Q. Li, N. Cui, N. M. D. Brown, and B. J. Meenan, *Mater. Chem. Phys.*, 85, 340 (2004).