〈일반논문〉
Journal of the Korean Society of Visualization, Vol. 19, No. 3 (123~129), 2021
(Manuscript received : 2021.11.26./Revised : 2021.12.24./Accepted : 2021.12.27.)
DOI:http://dx.doi.org/10.5407/jksv.2021.19.3.123

ISSN 1598-8430 Print
ISSN 2093-808X Online

플라즈마 에칭 처리된 PTFE 표면의 발수성 연구

강효민[*,**] · 김재형[**] · 이상혁[†] · 김기웅[††]

Study on Water Repellency of PTFE Surface Treated by Plasma Etching

Hyo Min Kang[*,**], Jaehyung Kim[**] , Sang Hyuk Lee[†] and Kiwoong Kim[††]

Abstract Many plants and animals in nature have superhydrophobic surfaces. This superhydrophobic surface has various properties such as self-cleaning, moisture collection, and anti-icing. In this study, the superhydrophobic properties of PTFE surface were treated by plasma etching. There were four important factors that changed the surface properties. Micro-sized protrusions were formed by plasma etching. The most influential parameter was RF Power. The contact angle of the pristine PTFE surface was about 113.8°. The maximum contact angle of the surface after plasma treatment with optimized parameters was about 168.1°. In this case, the sliding angle was quite small about 1°. These properties made it possible to remove droplets easily from the surface. To verify the self-cleaning effect of the surface, graphite was used to contaminate the surface and remove it with water droplets. Graphite particles were easily removed from the optimized surface compared to the pristine surface. As a result, a surface having water repellency and self-cleaning effects could be produced with optimized plasma etching parameters.

Key Words : Hydrophobic Surface(발수성 표면), Plasma Etching(플라즈마 에칭), Contact Angle(접촉각), Self-cleaning(자가세척)

[†] Nuclear Equipment Qualification & Safety Research Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Daejeon, Korea, Senior Researcher
E-mail: sanghyuk@kimm.re.kr
[††] Department of Mechanical Engineering, Hannam University, Daejeon, Korea, Assistant Professor
E-mail: kwkim@hnu.kr
[*] Department of Mechanical Engineering, Hannam University, Daejeon, Korea, MS student
[**] Nuclear Equipment Qualification & Safety Research Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Daejeon, Korea, Senior Researcher

기호설명

θ_Y : 접촉각(Contact angle)
γ_{sv} : 고체-증기 계면 장력
(Solid - vapor interfacial tension)
γ_{lv} : 액체-증기 계면 장력
(Liquid - vapor interfacial tension)

1. 서 론

자연의 여러 동식물에서 초발수성 표면은 쉽게 찾아볼 수 있다. 이러한 표면은 마이크로/나노 구조, 다공성 구조, 그리고 표면의 화학적 구성 등으로 인해서 발현되게 된다. 주변 환경에서 관찰할

수 있는 초발수성 표면에는 연잎 등이 있다. 연잎의 초발수성 표면은 마이크로 구조와 표면의 화학적 구조에 의해 발현된다. 이러한 초발수성 표면은 연잎 뿐만 아니라 소금쟁이, 그리고 일부 조류에서도 관찰이 가능하다.[1,2] 소금쟁이는 발수성을 이용하여 물 위에 떠있을 수 있고, 펭귄 몸의 소수성 코팅은 수중 환경에서 항력을 줄일 수 있어 빠른 속도로 물에서 이동이 가능하도록 한다.

초발수성 표면은 높은 발수성을 나타내기 때문에 자가 세척 효과가 뛰어나다.[3] 따라서 오염으로 인해 성능이 저하되는 등 여러 분야에서 활용이 가능하다. 또한, 표면에 발생하는 부식을 방지하고 표면을 오랫동안 유지할 수 있도록 하기 때문에 선박과 같은 수상 운송수단 등의 표면에 초발수성을 부여하면, 운항 발생하는 항력을 크게 감소시킴으로써 속도를 향상시키고 연료의 소비를 줄이는 것이 가능하다.[4,5]

이러한 표면을 제작하기 위한 방식은 입자 증착 방법[6], Sol-gel 기법[7], 플라즈마 에칭[8], 증기 증착 방법[9], 주조 기법[10] 등으로 다양하다. 이 중에서도 플라즈마 에칭은 표면을 균일하게 처리하는 것이 가능하다. 또한 다른 방식들에 비해 요구되는 사전 준비과정이 단순하며, 화학적인 후처리가 필요하지 않다. 특히 본 연구에서 사용되는 가스(O_2, Ar)는 인체에 무해하기 때문에 다른 방법들에 비해 더 안전하며, 상대적으로 저렴한 방법으로 초발수 표면 제작이 가능하다. 다른 연구들[11]에서는 표면 세척뿐 아니라 화학적인 처리가 필요하여 본 연구에 비해 준비과정에서 긴 시간이 요구된다. 또, 본 연구에서 플라즈마를 생성하는데 사용되는 산소와 아르곤은 CHF_3과 SF_6를 사용하는 공정[12]에 비해서 드는 비용이 저렴하고 인체에 무해하다.

본 연구에서는 플라즈마 에칭을 이용하여 표면을 건식으로 처리하였다. 그리고 플라즈마 에칭 시 조절 가능한 표면 제작 변수에 따라 제작된 표면의 접촉각 및 미끄럼각 특성을 파악하고 이에 따른 발수성, 자가 세척 효과를 확인하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 PTFE 표면 처리 변수 설정

Table 1. Main parameters of plasma treatment

	Variable	Variable level		
		Low	Central	High
A	RF power	125	150	175
B	Exposure time	450	600	750
C	Total gas flow	60	80	100
D	O_2 gas flow	30	40	50

본 실험에서 PTFE에 대한 표면 처리를 위하여 사용한 기체는 산소(O_2)와 아르곤(Ar)이다. PTFE 시편을 처리하기 위한 최적 조건을 찾기 위해서 주요 변수인 RF 전력(RF power), 처리 시간(Exposure time), 총 가스 유량(Total gas flow), 산소 가스 유량(O_2 gas flow)를 Table 1과 같이 선정하고 3수준 직교배열법에 의해 실험을 계획하였다. 3 수준 직교배열법은 최소한의 실험으로 각 변수의 영향력을 확인할 수 있는 실험 계획 방법으로써, 이는 OFAT (One-factor-at-a-time) method에 비해서 실험의 횟수를 크게 줄일 수 있다. 이에 따라서 Table 2와 같이 총 9개의 실험이 계획되었다.

Table 2. PTFE sheets with plasma treatment

Sheet No.	RF Power [W]	Exposure time[s]	Total gas flow [sccm]	O_2 gas flow [sccm]
1	125	450	60	30
2	125	600	80	40
3	125	750	100	50
4	150	450	100	40
5	150	600	60	50
6	150	750	80	30
7	175	450	80	50
8	175	600	100	30
9	175	750	60	40

2.2 PTFE 표면 처리 공정

설정한 표면 처리 변수를 적용한 PTFE 시편을 제작하기 위해 Fig. 1과 같은 플라즈마 에칭 장비인 PE-RIE(AFS-PR6T, ALL FOR SYSTEM)를 사용하였다. PTFE 시편을 플라즈마 에칭 처리를 하기 전, 시편 소독을 위해 에탄올(70%)로 표면 세척했다.

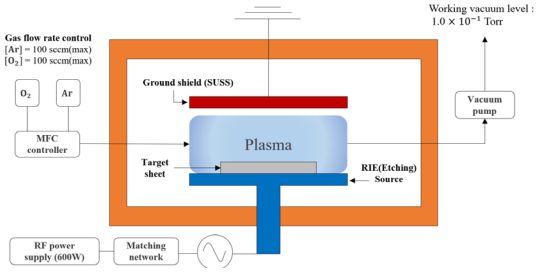

Fig. 1. Schematic diagram of plasma etching system.

세척을 마친 시편은 흄후드 내에서 상온(25℃)으로 건조시켰다. 건조 후 시편은 플라즈마 에칭 장비의 챔버에서 처리과정을 거쳤다. MFC(mass flow controller)로 산소 와 아르곤의 유량을 제어하며 챔버 내부로 유입시키고, 진공 펌프를 이용해서 내부의 압력을 300 mTorr로 유지시켰다. 이후 RF 전력과 처리 시간을 설정한 후 플라즈마를 발생시켰다. 이와 같이 표면 처리를 마친 시편은 상온에서 1시간 동안 안정화 과정을 거친 후 접촉각과 미끄럼각을 측정하였다.

2.3 표면 접촉각 및 미끄럼각 측정

제작된 초발수 표면은 표면장력 측정기(SmartDrop plus_HS, Femtobiomed)를 이용해서 표면 접촉각과 미끄럼각을 측정하였다. 표면장력 측정기에서 접촉각(θ_Y)를 구하는 식은 다음과 같다.[13]

$$\cos\theta_Y = -1 + 2\sqrt{\frac{\Upsilon_{sv}}{\Upsilon_{lv}}}\, e^{-\beta(\Upsilon_{lv}-\gamma_{sv})^2}$$

$$\beta = 0.0001247(m^2/ml)^2$$

위의 식에 따라서 표면의 고체-증기의 계면장력과 액체-증기의 계면 장력을 통해 접촉각을 측정할 수 있다. 이 때, 는 재료에 대한 상수이다.

본 연구에서 사용된 표면 장력 측정기는 자유계면의 액적을 분석하기 위해 FSG(Free Surface Goniometry)방식 및 GEM engine을 사용한다. 기존의 장비는 접촉선에서 임의의 점 3-4개 정도를 이용하거나 원형 또는 타원을 사용하여 근사 접촉각을 측정한다. 하지만 이 경우 중력이나 왜곡으로 인해 측정에 오차가 발생하게 된다. 반면에 FSG 방식은 왜곡이 발생하지 않도록 자유 계면 영역의 300-600개의 점들을 지정하여 왜곡을 차단한다.

측정에 사용되는 액체는 초순수(DI water)이며 주사기에 채워 넣어서 장비에 부착한다. 주사기 끝은 시편 표면에서 3 mm 떨어지게 위치시킨 후 10-11μL크기의 액적을 표면에 위치시켜서 접촉각을 측정하였다. 미끄럼각의 측정을 위해 장비는 3초에 1°만큼 기울어진다. 표면의 액체가 움직이기 시작하면 장비가 정지한다. 이때의 각도를 표면장력 측정기를 이용해서 측정하였다.

2.4 발수성 및 자가세척 효과 평가 방법

표면의 발수성을 검증하기 위해서 Fig. 2와 같은 실험 장치를 설계하였다. 삼각형 형태의 받침대에 시편을 부착하였다.

이 때, 시편 받침대의 기울기(θ)는 45°이며 시편에서 니들까지의 높이(H)는 10 mm로 설정하였다. 니들에서 나오는 물의 유량(Q)은 시린지 펌프(PC6 70-3311, Harvard Apparatus)를 이용하여 10 mL/h으로 적용하였다. 그 후, 표면에 물방울이 떨어질 때, 표면에서의 물방울의 움직임을 관측하고 처리 전/후 시편을 비교하였다.

이어서 표면 자가세척 효과를 확인하였다. 미세입자로 오염된 표면에 물방울을 10-11μL의 크기로 떨어뜨리고 표면의 입자가 제거되는지를 확인하였다. 이 때 표면을 오염시키기 위해 소수성 특성을 가지는 흑연을 사용하였다. 사용된 흑연 입자

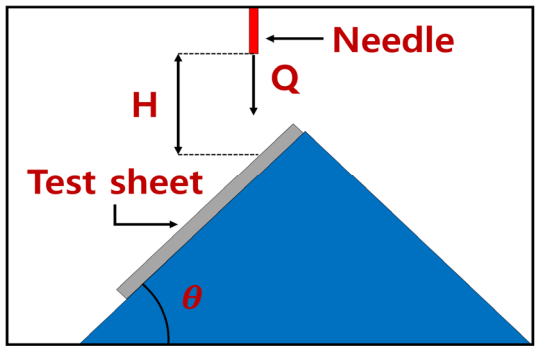

Fig. 2. Schematic diagram for investigation of surface water repellency.

의 크기는 45 μm 이하이다. 표면에 물방울을 떨어뜨리고 시편의 각도를 변화시킴으로써 물방울이 제거되는 시점을 확인하였다.

3. 실험 결과

3.1 접촉각 및 미끄럼각 측정 결과

본 연구에서 PTFE 시편을 대상으로 플라즈마 에칭 표면 처리 변수에 따라 측정한 접촉각 및 미끄럼각은 Fig. 3과 같다.

표면처리 변수에 따른 영향을 분석한 결과, 실험 설계 단계에서 결정한 4가지 변수 중에서 가장 영향력이 큰 요인은 RF 전력이었다. RF 전력은 플라즈마의 발생 비율, 밀도, 충돌 에너지 등에 차이를 만드는 변수이다. 이에 따라 식각 정도가 변하게 되며, RF 전력 값이 증가함에 따라서 표면의 구조는 침상 형태를 가지게 된다. Fig. 6의 FE-SEM 이미지에서 RF 전력 값의 증가에 따라서 더 큰 돌기가 생성된다는 것을 확인할 수 있다. 이 때, 처리 시간도 전체 표면이 깎이는 정도에 영향을 미치게 되며 RF 전력과 마찬가지로 변수 값이 증가할 때 접촉각이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 총 가스 유량의 경우 변수 값이 증가할수록 접촉각이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이를 포함한 처리 변수의 영향으로 접촉각이 결정되었다.

이 때, 미끄럼각이 1-4번 시편과 5-9번 시편에서 큰 차이를 보인다. 1-3번 시편의 경우 4-9번 시편에 비해 낮은 RF 전력(1-3번:125W, 4-6번:150W, 7-9번:175W)으로 처리하였다. 이로 인해 표면에 생성된 돌기가 작게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 차이로 인하여 미끄럼각이 큰 차이를 보이는 것으로 생각된다. 4번 시편의 경우 1-3번 시편과 다른 RF 전력으로 처리하였으나, 가장 낮은 처리 시간(450s)을 가졌다. 이에 따라서 5, 6번 시편과 다르게 미끄럼각이 크게 형성되었다.

이와 같은 플라즈마 에칭을 통한 초발수 표면 제작에 있어 접촉각 및 미끄럼각에 큰 차이를 보이는 1번 시편과 9번 시편 그리고 처리하지 않은 시편을 비교하면서 특성을 분석하였다. 표면 처리 방법에 따른 시편 별 접촉각 이미지인 Fig. 4를 보면, 처리하지 않은 시편의 접촉각이 약 113.8 ± 1.4°일 때, 1번 시편의 접촉각은 146.8 ± 2.3°로 측정되었다. 그리고 9번 시편의 접촉각은 170.6 ± 2.5°으로 앞의 두 시편에 비해 높은 접촉각을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

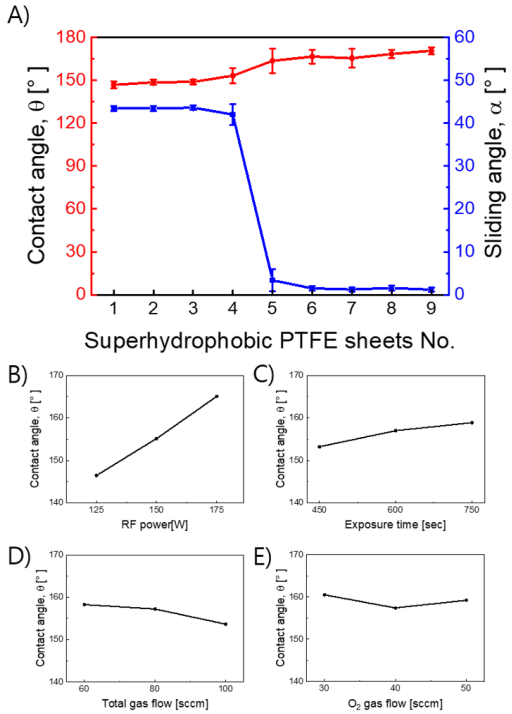

Fig. 3. A) Contact angle and sliding angle of treated samples. B, C, D, E) Changes in contact angle for RF power, exposure time, total gas flow and O_2 gas flow.

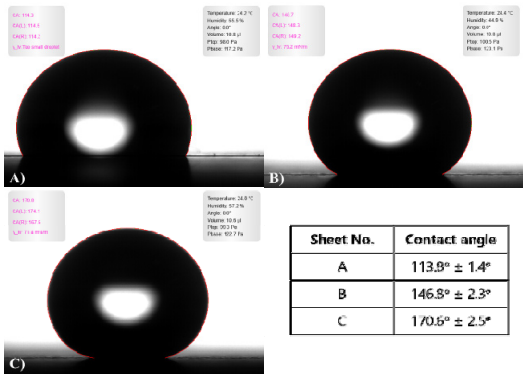

Fig. 4. Contact angle for each sheet. A) Pristine sheet, B) Sheet No.1, C) Sheet No. 9.

각 시편별 접촉각 및 미끄럼각은 Table 3에 정리되었다. 1번 시편은 높은 미끄럼각(43.4 ± 0.6º)을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 9번 시편은 1번 시편에 비해서 현저히 낮은 미끄럼각(1.2 ± 0.5º)을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 시편 별 접촉각 및 미끄럼각의 차이로 인해서 표면에 액체가 떨어질 때 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 차이는 Fig. 5으로 확인할 수 있다. 접촉각이 낮고 미끄럼각이 큰 1번 시편의 경우 표면에 액체가 떨어질 때, 곧장 부착되는 것을 확인할 수 있었다. 반대로 접촉각이 크고 미끄럼각이 낮은 9번 시편의 경우, 표면에 부착되지 않고 튕겨져 나가는 현상을 확인할 수 있었다.

Table 3. Contact angle and sliding angle of PTFE sheets.

Sheet No.	Contact angle	Sliding angle
1	146.8 ± 2.3	43.4 ± 0.6
2	148.5 ± 1.8	43.4 ± 0.6
3	148.8 ± 1.7	43.6 ± 0.6
4	153.2 ± 5.4	42.0 ± 2.5
5	163.5 ± 8.5	3.4 ± 2.6
6	166.5 ± 4.8	1.5 ± 0.6
7	165.4 ± 6.5	1.3 ± 0.5
8	168.3 ± 2.9	1.6 ± 0.6
9	170.6 ± 2.5	1.2 ± 0.5

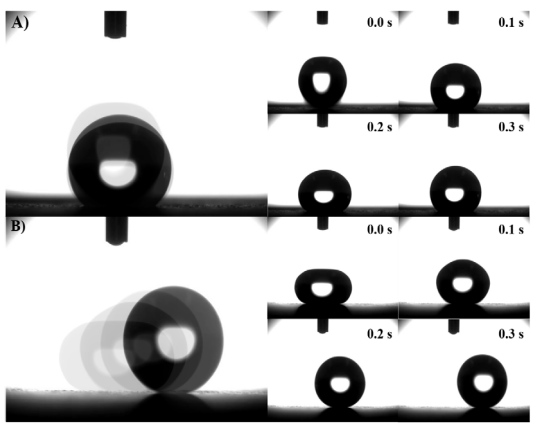

Fig. 5. Droplet behavior on the surface. A) Sheet No.1, B) Sheet No.9.

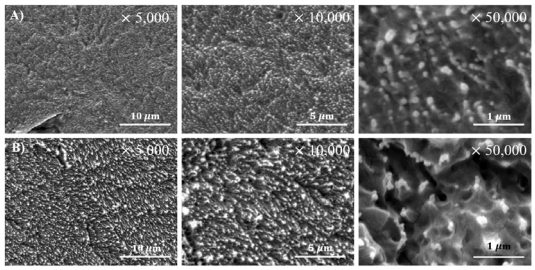

Fig. 6. Morphological features of plasma etched surface. A) Sheet No.1, B) Sheet No.9.

이러한 현상은 플라즈마 에칭을 통해 발생한 표면 형상의 변화에 따라 나타난 것으로 보인다. 해당 시편의 FE-SEM 이미지인 Fig. 6을 확인해 보면, 9번 시편이 1번 시편에 비해서 보다 큰 돌기를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 돌기의 형성은 Cassie-baxter Eq.에 따르면, 접촉각의 형성에 영향을 준다.[14,15] 이를 통해서 플라즈마 에칭에 사용된 변수들의 값에 따라서 표면에 상대적으로 더 큰 돌기 구조를 형성시킬 수 있음을 확인하였다. 이러한 표면 돌기의 크기와 형상에 따라서 표면 발수성에 영향을 미친다는 것은 타 연구에서도 확인할 수 있었다.[16]

3.2 표면 발수성 및 자가 세척 효과 검증

제작된 시편의 발수 성능을 확인하기 위해 표면에 물방울을 떨어뜨려 거동을 살펴보았다. 이는 Fig. 7과 같이 보여진다.

그 결과 처리하지 않은 시편은 표면에 물방울이 떨어졌을 때, 표면에 물방울이 붙는 것을 확인할 수 있었다. 이대로 물방울을 2~3회 떨어뜨릴 경우, 물방울이 하나로 모여 미끄러지듯이 표면에서 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 반대로 9번 시편에서는 표면에 물방울이 붙지 않고 그대로 튕겨져 나가는 것을 확인할 수 있었다.

제작된 시편의 자가 세척 효과를 검증하기 위해서 표면에 흑연 입자를 뿌리고 표면에 물방울을 떨어뜨려 자가세척 효과를 확인해 보았다. 결과적으로 처리하지 않은 표면과 9번 시편 모두 표면에 물방울이 맺히는 것을 확인할 수 있었다. 이 때, 9번 시편에서는 1-2º의 각도 변화에 따라 표면의 물

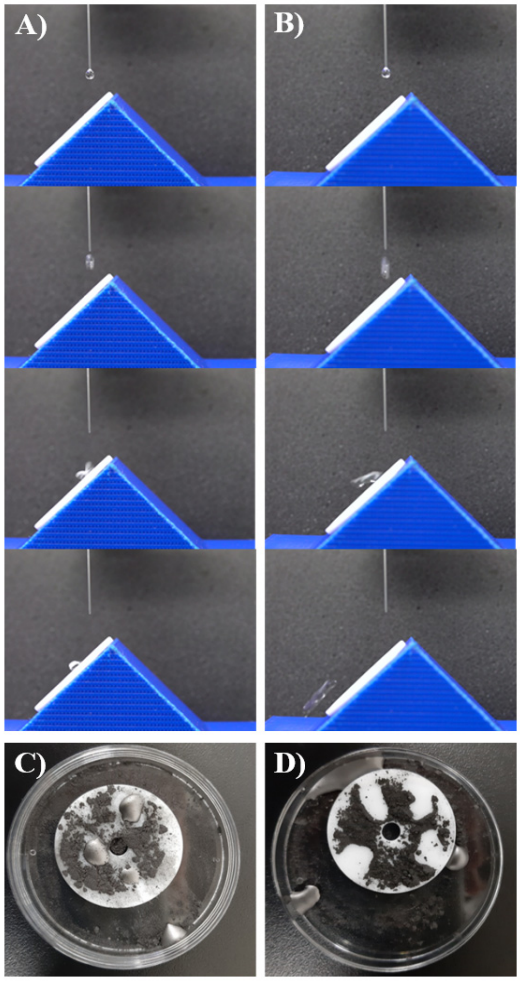

Fig. 7. Water repellency of sheets. A) Droplet collision on pristine sheet. B) Droplet collision on Sheet No.9. A droplet dropping onto a dirty surface with graphite. C) Pristine sheet, D) Sheet No.9.

방울이 제거되었다. 이 때, 물방울이 지나가는 방향에 위치한 입자들도 물방울에 부착되어 함께 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 처리하지 않은 표면에 경우, 물방울이 표면에서 쉽게 제거되지 않았다. 이 표면을 30° 이상 기울였을 때, 물방울이 완전히 제거되지 못하고 표면에 남아있는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 플라즈마 에칭을 이용한 초발수 표면을 제작하고 성능을 검증해 보았다. 또한 발수성과 자가 세척 효과를 확인했다. 그러나 초발수 표면의 구조적인 단점인 표면의 내구성과 유지력에 관한 추가적인 연구가 필요할 것이다. 추후 연구의 예로 SLIPS(Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces) 등이 있다. SLIPS는 내구성과 유지력이 뛰어나다. 따라서 처리하지 않은 표면과 플라즈마 에칭을 통해 제작한 표면, 그리고 SLIPS 처리한 표면을 비교하는 것으로 기존 초발수 표면의 내구성 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 에칭을 이용한 초발수 표면 제작에 관한 실험을 수행하였다. 안전한 초발수 표면을 제작하기 위해서 PTFE를 소재로 하여 플라즈마 에칭을 통해 표면을 가공하였다. 이 때, 표면에 미세한 마이크로/나노 구조의 돌기가 생성되었으며 이로 인해서 표면의 접촉각이 크게 증가하였으며, 미끄럼각이 크게 줄어들었다.

플라즈마 에칭을 위해 사용된 기체는 산소와 아르곤이며, 플라즈마 에칭에 대해 4가지 변수를 선정하여 실험을 계획하였다. 초발수 표면 제작에 가장 큰 영향력을 가지는 변수는 RF 전력이었다. 측정된 접촉각 및 미끄럼각을 바탕으로 변수 값을 최적화한 표면을 찾을 수 있었다. FE-SEM 이미지를 비교했을 때, 이러한 최적화 표면에서 보다 큰 미세 돌기가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이 미세 돌기의 크기 차이로, 처리된 시편끼리의 접촉각 차이가 발생하였다. 또한, 최적화 표면은 처리 전 표면보다 발수성이 훨씬 뛰어난 것으로 확인되었으며 이로 인해서 표면을 임의로 더럽혔을 때, 기존의 표면에 비해서 손쉬운 제거가 가능했다.

후 기

이 논문은 2021학년도 한남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음

REFERENCE

1) Samaha, M. A., Tafreshi, H. V., & Gad-el-Hak, M. (2012). Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine. *Comptes Rendus Mecanique*,

340(1-2), 18-34.

2) Wang, S., Yang, Z., Gong, G., Wang, J., Wu, J., Yang, S., & Jiang, L. (2016). Icephobicity of penguins Spheniscus Humboldti and an artificial replica of penguin feather with air-infused hierarchical rough structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(29), 15923-15929.

3) Blossey, R. (2003). Self-cleaning surfaces—virtual realities. *Nature materials*, 2(5), 301-306.

4) Mohamed, A. M., Abdullah, A. M., & Younan, N. A. (2015). Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. *Arabian journal of chemistry*, 8(6), 749-765.

5) Dong, H., Cheng, M., Zhang, Y., Wei, H., & Shi, F. (2013). Extraordinary drag-reducing effect of a superhydrophobic coating on a macroscopic model ship at high speed. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19), 5886-5891.

6) Rezayi, T., & Entezari, M. H. (2016). Toward a durable superhydrophobic aluminum surface by etching and ZnO nanoparticle deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 463, 37-45.

7) Lakshmi, R. V., Bharathidasan, T., Bera, P., & Basu, B.J. (2012). Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol–gel nanocomposite coating. *Surface and Coatings Technology*, 206(19-20), 3888-3894.

8) Balu, B., Breedveld, V., & Hess, D. W. (2008). Fabrication of "roll-off" and "sticky" superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing. *Langmuir*, 24(9), 4785-4790.

9) Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K. K., & Rutledge, G. C. (2005). Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition. *Macromolecules*, 38(23), 9742-9748.

10) Peng, C.-W., Chang, K.-C., Weng, C.-J., Lai, M.-C., Hsu, C.-H., Hsu, S.-C., Hsu, Y.-Y., Hung, W.-I., Wei, Y., & Yeh, J. M. (2013). Nano-casting technique to prepare polyaniline surface with biomimetic superhydrophobic structures for anticorrosion application. *Electrochimica Acta*, 95, 192-199.

11) Xie, L., Tang, Z., Jiang, L., Breedveld, V., & Hess, D. W. (2015). Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition. *Surface and coatings technology*, *281*, 125-132.

12) Lee, W. K., Engel, C. J., Huntington, M. D., Hu, J., & Odom, T. W. (2015). Controlled three-dimensional hierarchical structuring by memory-based, sequential wrinkling. *Nano letters*, *15*(8), 5624-5629.

13) Kwok, D. Y. H. (1998). Contact angles and surface energetics (Doctoral dissertation).

14) Cassie, A. B. D. (1948). Contact angles. *Discussions of the Faraday society*, 3, 11-16.

15) Kreder, M. J., Alvarenga, J., Kim, P., & Aizenberg, J. (2016). Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nature Reviews Materials*, 1(1), 1-15.

16) Cansoy, C. E., Erbil, H. Y., Akar, O., & Akin, T. (2011). Effect of pattern size and geometry on the use of Cassie–Baxter equation for superhydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 386(1-3), 116-124.