

Study of surface modification and contact angle by electrospun PVdF-HFP membrane with DLC coating

Tae Dong Lee, Hyun Cho*, Su Jong Yoon** and Tae Gyu Kim*†

Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

**Department of Nanomechanics Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea*

***Department of Nanomaterials Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea*

(Received December 13, 2013)

(Revised February 10, 2014)

(Accepted February 11, 2014)

Abstract Poly vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVdF-HFP) membrane were prepared by the electrospinning technique. We had applied a DLC coating process and then the surface of the membrane and the contact angle change was investigated. Electrospun fibrous PVdF-HFP membrane surface became to wrinkled shape by Ar plasma treatment and treatment conditions. The wrinkled surface of PVdF-HFP membrane became super-hydrophilic. However, after DLC coating process, it became super-hydrophobic. The resulting surfaces were characterized by water contact angle measurement, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Resultantly it was recognized that the wettability characteristics of the membrane surfaces depended on the chemical composition and surface morphology.

Key words PVdF-HFP, Electrospinning, RF-PECVD, DLC, Si-DLC, Water contact angle

DLC 코팅에 의한 PVdF-HFP 막의 표면변화 및 접촉각 연구

이태동, 조현*, 윤수종**, 김태규*†

부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 627-706

*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 밀양, 627-706

**부산대학교 나노소재공학과, 밀양, 627-706

(2013년 12월 13일 접수)

(2014년 2월 10일 심사완료)

(2014년 2월 11일 게재확정)

요 약 전기방사법(Electrospinning technique)을 이용하여 PVdF-HFP(Poly vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) 멤브레인을 제조하고, 그 멤브레인 표면위에 DLC(Diamond-like carbon) 코팅공정을 적용하여 멤브레인의 표면변화 및 접촉각 변화를 조사하였다. Ar 플라즈마 처리시간 및 처리조건에 따라 PVdF-HFP 멤브레인 파이버 표면이 주름(wrinkles)형태로 변화 하였다. 이러한 Ar 플라즈마 처리가 된 PVdF-HFP 멤브레인은 초친수성(super-hydrophilic) 특성으로 변했지만, 초친수성 PVdF-HFP 멤브레인에 DLC 코팅공정을 적용하면 반대로 초소수성(super-hydrophobic) 특성으로 변화되었다. 이러한 특성을 가진 표면을 접촉각 측정과 XPS, FE-SEM 측정으로 분석하였다. 따라서 화학적 조성과 표면 형상에 의해 접촉각 특성을 가지는 것으로 확인하였다.

1. 서 론

폴리머를 이용한 멤브레인은 이미 산업 여러 분야에서 많이 사용되고 있다. 특히 전기방사법을 이용하여 제작한 멤브레인은 솔루션에 따라 다양한 특성을 가지는 멤

브레인을 만들 수 있어서 여러 분야에서 연구가 많이 진행되고 있다. 일반적으로 불소계 고분자는 탄소-불소간 결합거리가 작고 결합 에너지가 매우 크고, 내약품성, 내열성, 내화학적, 내구성 등이 우수한 특징을 가지고 있다. 그 중에서 PVdF-HFP는 불소 함유 비율이 60% 이하로 위와 같은 특성을 지니면서 용매(DMF, DMAc 등)에 쉽게 용해될 수 있어서 많이 적용되는 물질이다[1, 2]. 또한, 가공성이 우수하고 높은 이온 전도성과 압전특성을 가지고 있어서 이차 리튬이온 전지의 음극활성 물질로도

†Corresponding author
Tel: +82-55-350-5282
Fax: +82-55-350-5282
E-mail: tgkim@pusan.ac.kr

연구가 활발히 진행되고 있다[3, 4].

DLC 박막은 비정질 고상 카본 필름의 하나로 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성, 윤활성, 전기 절연성, 화학적 안정성을 가지고 있는 물질이다. 이러한 우수한 특성 때문에 DLC는 박막의 형태로 여러 종류의 보호막이나 마찰부품에 많이 응용되고 있다[5]. DLC는 구조적으로는 다이아몬드나 흑연과는 달리 비정질이지만, 물리적, 화학적 특성은 다이아몬드나 흑연과 비슷하며, 카본의 결합형태는 sp^3 , sp^2 , sp^1 등이 단일결합 및 이중, 삼중결합이 혼재한 형태이다[6]. 특히, 플라즈마 공정인 RF-PECVD(Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition)법으로 DLC 박막을 성장시킬 경우, 탄화수소 가스인 C_2H_2 , CH_4 , C_6H_6 등을 사용하기 때문에 수소화된 비정질 탄소 박막의 형태(a-C:H)를 가지게 된다[7]. 이러한 박막 내에서 수소는 탄소와 sp^3 결합을 하고 있으며 band gap을 증가시키고 광학적, 전기적 특성을 향상시키는 역할을 한다. 하지만 수소원자의 결합으로 인해서 기계적물성인 표면경도는 오히려 감소하는 것으로 알려져 있다. 그렇지만, DLC는 공정온도가 $200^\circ C$ 이하의 저온합성이 가능하며 유리나 폴리머 등 다양한 종류의 기재표면에 증착할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다[8, 9].

한편, 고체 표면 위에서 형성되는 물질의 접촉각은 화학적 요인과 물리적 요인에 의해서 결정된다. 화학적 요인으로는 고체의 표면에너지나 액체방울의 표면장력에 의해서 접촉각이 형성되어진다. 즉, 물질의 표면에너지가 낮으면 접촉각이 커지는 소수성 표면이 되고 반대로 표면에너지가 높으면 접촉각이 작아지는 친수성 표면이 된다. 이와 같은 접촉각과 힘의 상관관계를 수식으로 정리한 Young's equation이 많이 표현된다[10]. 물리적 요인으로는 고체 표면의 거칠기 즉, 표면의 거친 정도에 따라서 접촉각이 변할 수 있다. 이러한 물리적 요인들에 의해 변화하는 접촉각은 Wenzel과 Cassie-Baxter의 모델을 통하여 설명된다[11]. 먼저 Wenzel모델은 고체 표면 위에 거칠기를 주는 요철들을 액체 방울이 완전히 뒤덮는 경우를 가정한 모델이며, Cassie-Baxter모델은 고체 표면의 요철들이 액체 방울을 떠받치고 있는 경우를 가정한 모델이다[12, 13].

이렇게 연구되어진 접촉각의 모델들 중 일반적으로 물과의 접촉표면에서 접촉각이 150° 이상이 되는 표면일 때 초소수성(super-hydrophobic)이라 칭하고, 반면에 접촉각이 5° 이하일 때는 초친수성(super-hydrophilic) 표면이라 칭한다[14]. 이러한 초소수성 및 초친수성 표면은 펄스레이저증착(PLD)을 이용한 나노입자 코팅이나 기계

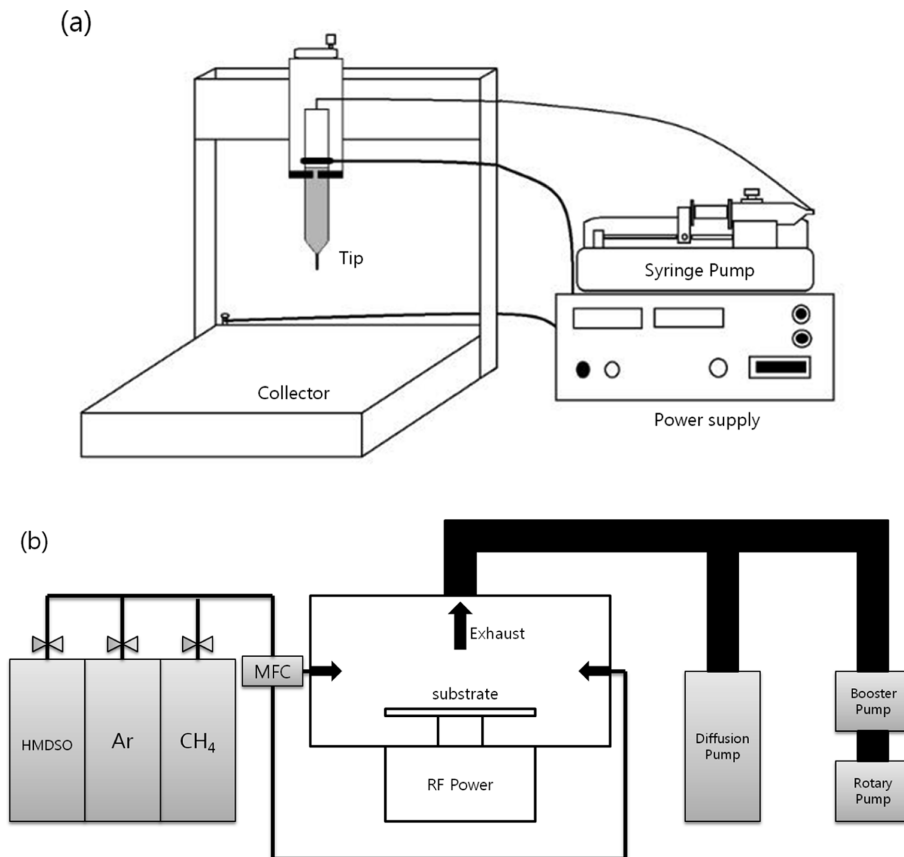


Fig. 1. Schematic of (a) Electrospinning system and (b) RF-PECVD system.

적 가공을 이용하여 표면에 미세 구조를 제작하는 등 선행 연구가 많이 되어져 왔다[15]. 또한, 이러한 표면들은 오염방지, 습기방지, 부식방지 및 자체세정(self cleaning) 기능을 가지고 있기 때문에 산업적용을 위한 활발한 연구가 계속 진행되고 있다.

본 연구에서는 우수한 화학적 안정성과 낮은 표면에너지를 가지고 있는 PVdF-HFP 폴리머를 전기방사법으로 멤브레인을 제작한 뒤, 플라즈마 CVD 공정으로 DLC 코팅공정을 적용하여 그에 따른 표면변화 및 물과의 접촉각 변화에 따른 친수성, 소수성 표면변화를 확인하고 실용화 가능성에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

PVdF-HFP 멤브레인을 만들기 위해 PVdF-HFP(Sigma-aldrich)와 DMF(Daejung)를 26~28 wt%로 약 12시간 마그네틱 스틸러를 이용하여 상온에서 교반한 후 사용하였다. 전기방사법을 이용하여 7 kV의 전압 하에서 2 ml/h의 유량으로 노즐 팁과 콜렉터사이 거리 12 cm에서 알루미늄(Al6061)평판에 3시간 동안 방사하여 파이버를 가지는 PVdF-HFP 멤브레인을 제조하였다. 그 후 상온에서 24시간 건조과정을 가졌다.

DLC 코팅공정을 적용하기 위해서 플라즈마 증착장비

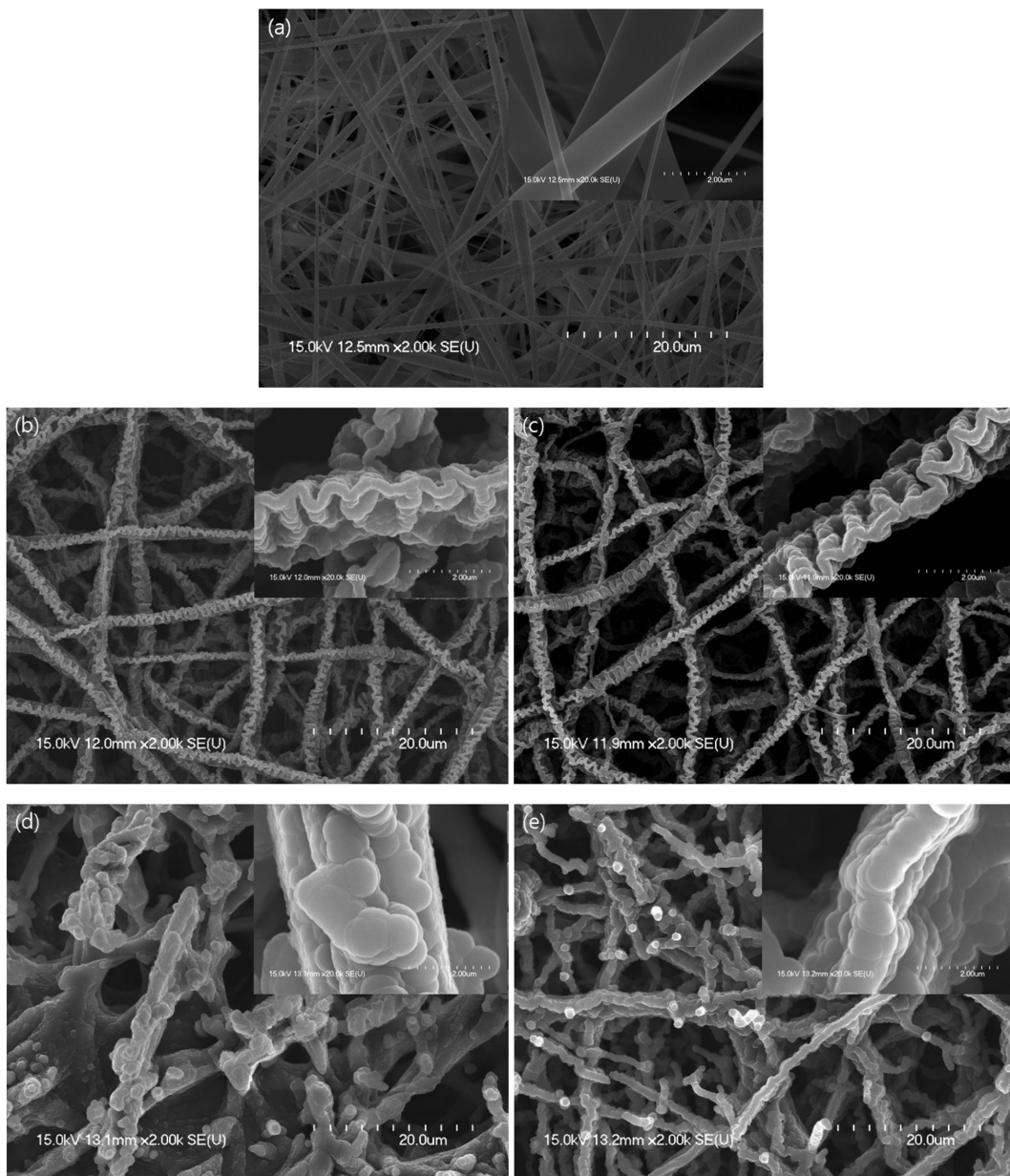


Fig. 2. FE-SEM images of (a) PVdF-HFP membrane and (b) Ar plasma treatment for 15 min/DLC thin film (c) Ar plasma treatment for 30 min/DLC thin film, (d) Ar plasma treatment for 15 min/Si-DLC thin film and (e) Ar plasma treatment for 30 min/Si-DLC thin film.

인 RF-PECVD법으로 박막을 합성하였다. DLC 전처리공정으로 Ar 가스를 50 sccm 넣고 RF Power 1000 W로 15분 단위로 30분까지 표면을 전처리한 샘플을 제작한 후, 두 가지 타입의 DLC 박막코팅을 적용 하였다. 첫 번째 코팅샘플은 CH₄ Gas를 50 sccm 주입하고 RF Power를 100 W 인가한 후 30분간 DLC 증착하였고, 두 번째 코팅샘플은 Si 프리커서인 HMDSO(Hexamethyldisiloxane) 10 sccm과 CH₄ Gas를 50 sccm을 주입하고 RF Power 100 W를 인가하여 Si-DLC로 증착하였다.

이때의 표면형상과 코팅 층의 두께는 FE-SEM으로 측정하였다. 또한, 멤브레인 표면 및 DLC 코팅층에 대한 접촉각 측정은 Easy Drop(KRUSS)를 사용하여 Sessile drop mode로 증류수(DI water)를 10 μ l 떨어뜨려 시험편 표면의 임의 위치에서 5회 측정된 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 전기방사된 PVdF-HFP 멤브레인의 표면을 FE-SEM으로 측정한 결과로서 전기방사 된 파이버 직경은 평균 1~2 μ m이다. Fig. 2(b), (c)는 전기방사된 PVdF-HFP 멤브레인에 DLC 코팅한 표면의 FE-SEM 결과이다. DLC 코팅공정을 수행하기 전에 PVdF-HFP 멤브레인 표면에 이물질을 제거하기 위하여 1000 W의 Ar 플라즈마로 전처리를 실시하였다. 이때 직경 1 μ m 이하의 PVdF-HFP 파이버들은 플라즈마에 의한 표면에칭이 되었으며, 직경 1 μ m 이상의 파이버들은 주름형상으로 변형하였고, 전처리 시간이 증가 할수록 주름은 점점 치밀해지는 형태로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 1000 W의 높은 RF Power로 발생한 열에 의해 PVdF-HFP 멤브레인의 수축 및 압축으로 주름이 생긴 것으로 판단된다 [16]. 이렇게 형성된 주름위에 플라즈마가 형성되어 상부만 DLC가 코팅되었음을 알 수 있었다. Fig. 2(d), (e)는 PVdF-HFP가 전기방사된 멤브레인 표면에 HMDSO를 주입하여 각각 15분, 30분간 Si-DLC 코팅한 표면의 FE-SEM 결과이다. 이때의 파이버 표면은 더 이상 주름형상으로 변하지 않고 주름형태에서 각각의 작은 구가 결합된 형태로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ar 플라즈마 처리로 형성된 주름에 Si-DLC 박막의 반응에 의한 결과로 판단된다. PVdF-HFP 파이버에 증착된 DLC 및 Si-DLC 코팅 층의 두께를 측정하기위해서 동일조건으로 실리콘기판에 코팅박막을 증착한 단면의 두께를 FE-SEM으로 간접측정 하여 멤브레인을 형성한 파이버에 증착된 DLC 두께를 제시하였다. 측정결과 DLC 박막의 두께는 약 150~200 nm로 측정되었고, Si-DLC 박막의 두께는 약 750~800 nm로 측정 되었다.

한편, PVdF-HFP 멤브레인과 DLC 코팅박막 표면에

대한 친수성, 소수성 특성을 분석하기위해서 PVdF-HFP 멤브레인에 Ar 플라즈마처리 및 DLC 코팅된 시험편 표면에 대해서 물과의 접촉각 시험을 실시하여 그 측정결과를 Fig. 3에 모두 나타내었다. 측정 결과 Fig. 3(a), (f) 및 (g) 샘플을 제외하고는 모두 접촉각이 150° 이상인 초소수성 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 Fig. 2(b), (c), (d) 및 (e)와 같이 파이버 표면의 주름으로 인해 표면 거칠기가 높아진 PVdF-HFP 파이버에 DLC를 코팅하여 물방울이 멤브레인 속으로 침투하지 못하여 생겨난 결과로 판단된다. 반면, Fig. 3(f) 및 (g)의 접촉각 측정결과는 PVdF-HFP 파이버 표면에 Ar 플라즈마를 15분, 30분으로 처리한 멤브레인 표면으로 접촉각이 약 5° 이하인 초친수성 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 이러한 초소수성과 초친수성 특성이 내구성을 갖는지를 확인하기 위하여 시간경과에 따른 접촉각

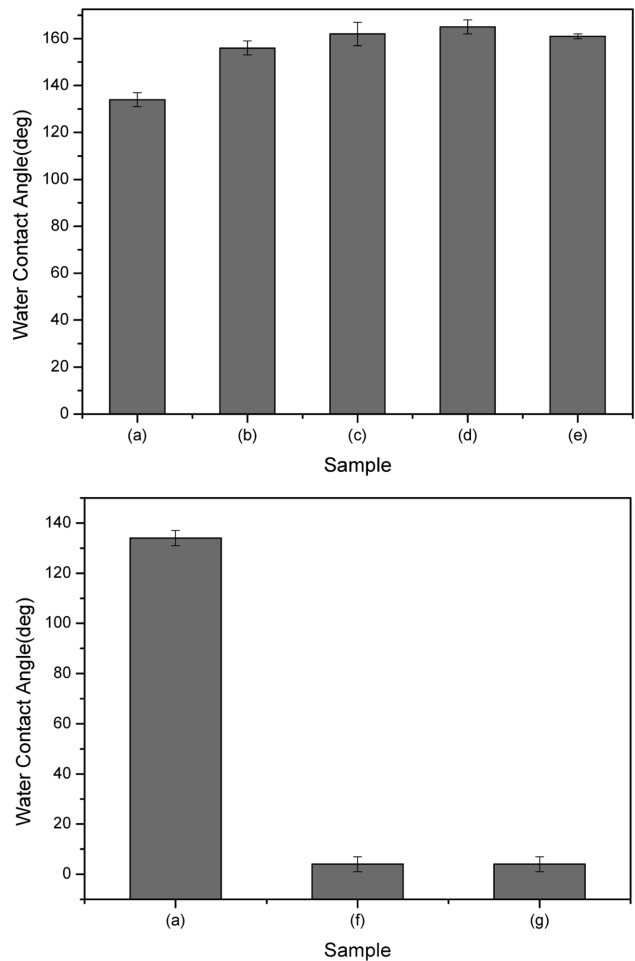


Fig. 3. Water contact angle of (a) PVdF-HFP membrane (b) Ar plasma treatment for 15 min/DLC thin film, (c) Ar plasma treatment for 30 min/DLC thin film, (d) Ar plasma treatment for 15 min/Si-DLC thin film, (e) Ar plasma treatment for 30 min/Si-DLC thin film, (f) Ar plasma treatment for 15 min and (g) Ar plasma treatment for 30 min.

변화를 측정하여 나타낸 결과이다. DLC 코팅된 시험편은 약 24시간이 경과되면서 표면접촉각이 초소수성에서 소수성으로 약간 감소하는 경향을 나타내었고, Si-DLC

를 코팅한 멤브레인은 오랜 시간이 경과해도 초소수성의 특성이 변하지 않음을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 폴리머인 PVdF-HFP와 DLC 박막은 서로 이종물질이라 서로 결합이 약하여 시간이 지남에 따라 DLC 박막이 박리된 것으로 생각된다. 하지만, Si-DLC 코팅은 HMDSO를 주입하여 이러한 박리문제가 해결되었으며, 순수한 DLC 박막보다 낮은 표면 에너지를 가지고 있기 때문인

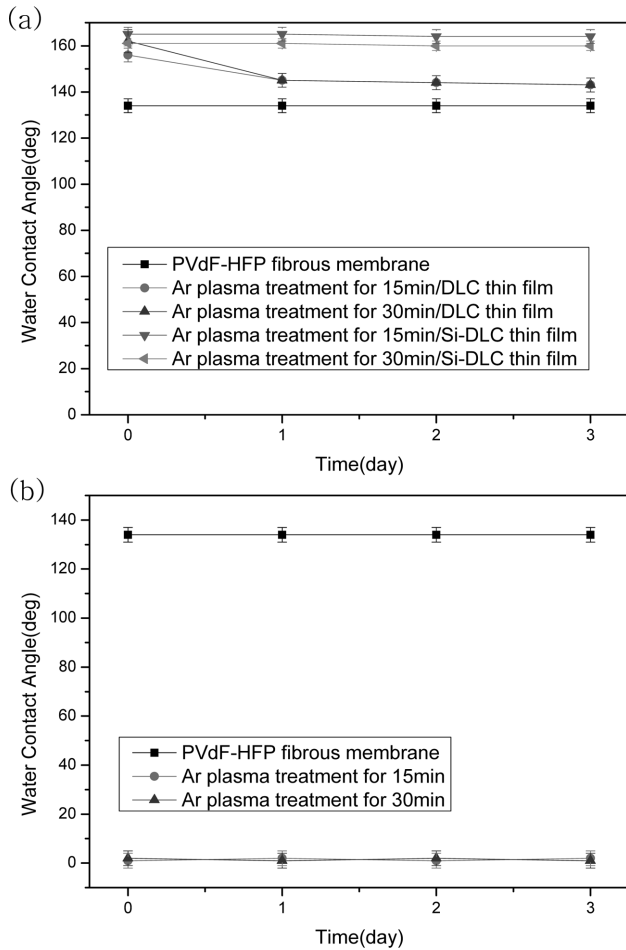


Fig. 4. Effect of exposure time after (a) DLC and Si-DLC coating and (b) Ar plasma treatment in the air.

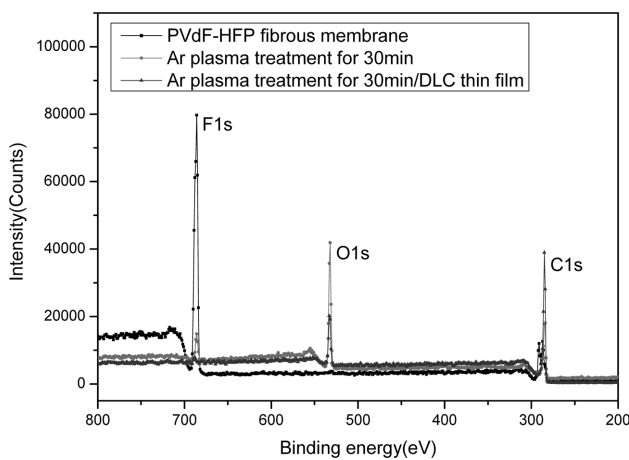


Fig. 5. XPS wide scan results of (a) PVdF-HFP membrane, (b) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 30 min and (c) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 30 min/DLC thin film.

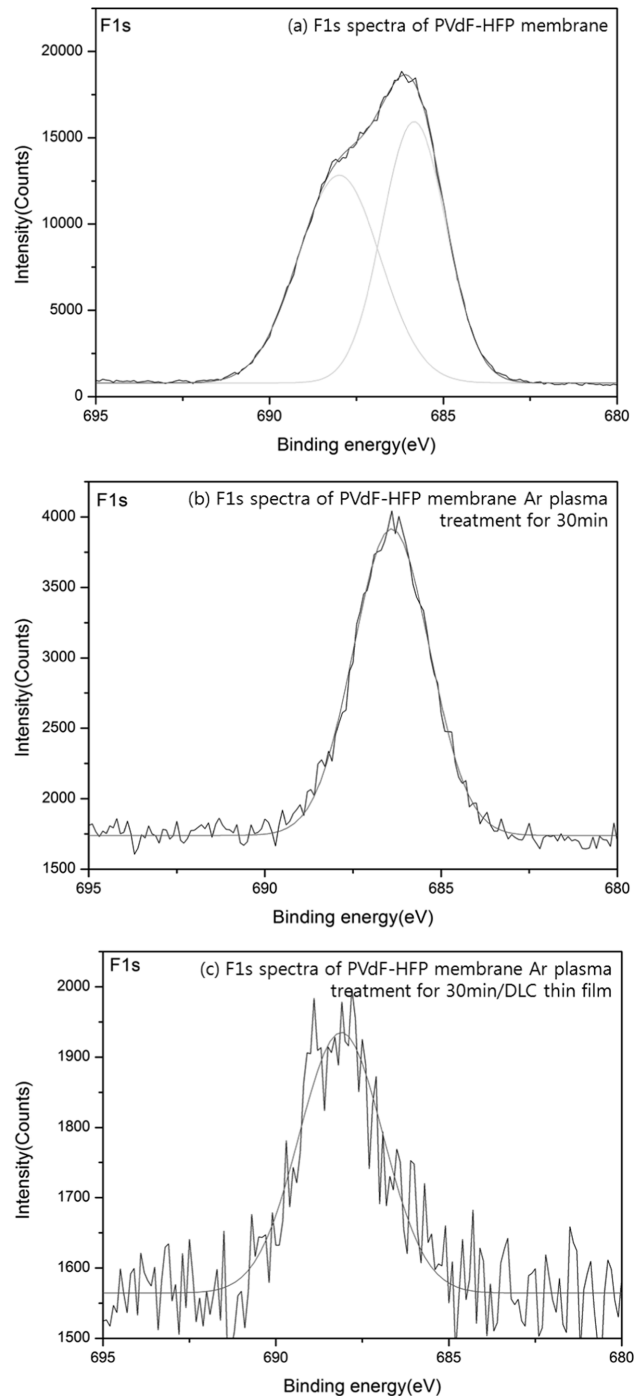


Fig. 6. F1s scan spectra of (a) PVdF-HFP membrane, (b) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 30 min and (c) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 30 min/DLC thin film.

것으로 생각된다.

한편, Ar 플라즈마 처리공정만 실시한 PVdF-HFP 멤브레인은 파이버가 주름진 표면형상으로 변하였고, 초친수성 표면을 나타나게 되는 이유를 규명하고자 XPS 스펙트럼 분석을 실시하였다. Fig. 5에 XPS 스펙트럼을 wide scan으로 측정된 결과를 나타내었다. PVdF-HFP가 전기방사된 멤브레인 표면은 높은 F1s의 peak가 검출되

었고, 전기방사된 멤브레인에 Ar 플라즈마 처리한 멤브레인 표면은 높은 O1s peak가 검출되었다. 또한, Ar 플라즈마 처리된 멤브레인 표면에 다시 DLC 코팅을 실시하여 XPS 스펙트럼 분석한 결과 표면은 높은 C1s peak가 나타남을 확인할 수 있었다.

Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8에 각각의 멤브레인 표면이 F1s, C1s 및 O1s 스펙트럼으로 나타남을 비교분석하였

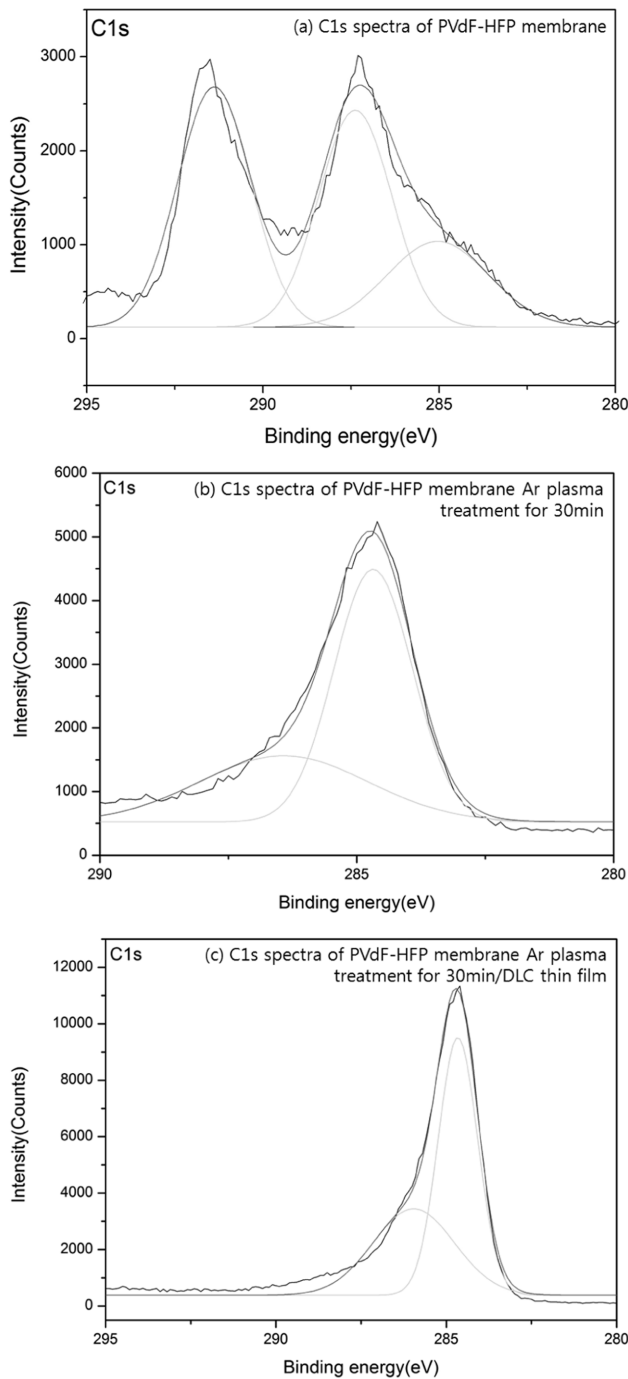


Fig. 7. C1s scan spectra of (a) PVdF-HFP membrane, (b) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 30 min and (c) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 30 min/DLC thin film.

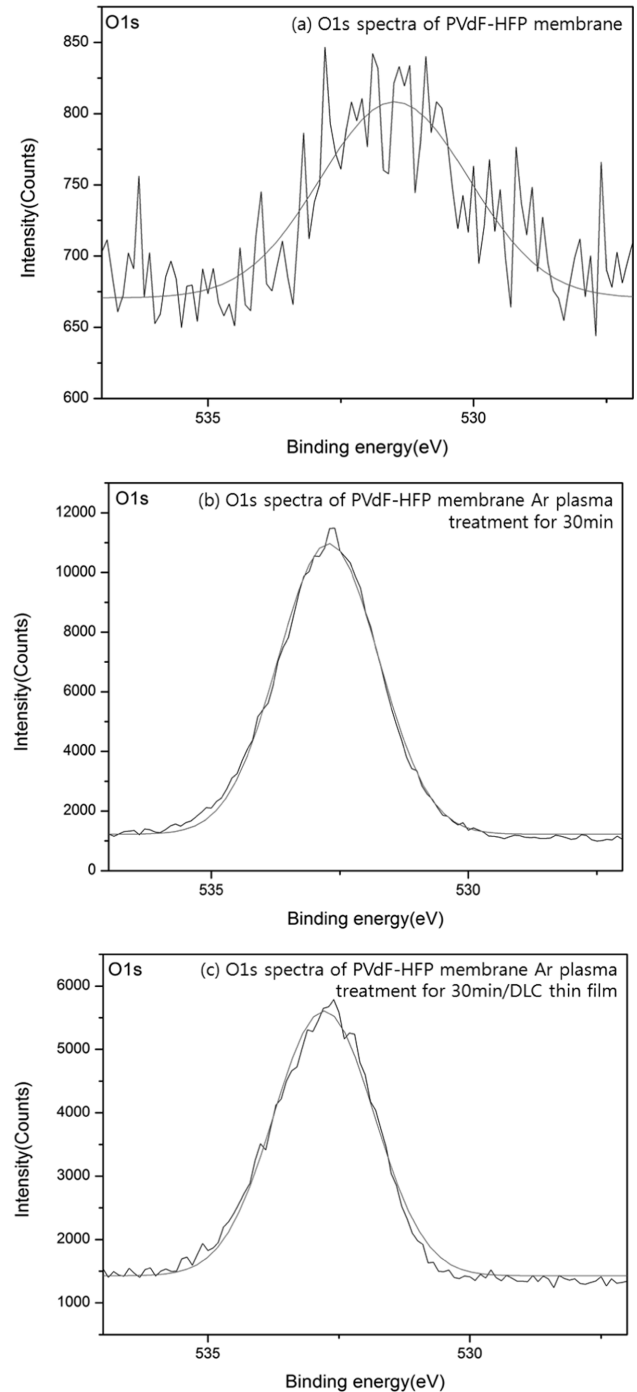


Fig. 8. O1s scan spectra of (a) PVdF-HFP membrane, (b) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 30 min and (c) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 30 min/DLC thin film.

다. Fig. 6인 F1s 스펙트럼에서는 전기방사된 PVdF-HFP 멤브레인이 C-F결합을 하는 688 eV와 686 eV가 검출되었지만, Ar 플라즈마 처리된 멤브레인 표면은 C-F결합이 감소한 것을 알 수 있었다. 또한, DLC 코팅을 적용한 멤브레인 표면은 C-F결합이 거의 사라진 것을 확인할 수 있었다. Fig. 7의 C1s 스펙트럼에서는 전기방사된 PVdF-HFP 멤브레인 표면이 C-C/C-H결합을 하는 292 eV, 287 eV, 285 eV가 검출되었다. 하지만 Ar 플라즈마 처리에 의해서 멤브레인 표면은 C-C결합이 사라지고, C-H결합이 감소하는 경향을 알 수 있었다. 하지만 DLC 코팅이 적용된 멤브레인 표면은 탄화수소인 CH_4 로 증착된 DLC 코팅으로 인해 다시 C-H결합이 증가된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 8의 O1s 스펙트럼에서는 전기방사된 PVdF-HFP 멤브레인 표면에 C-O결합을 하는 532 eV가 거의 검출되지 않았지만, Ar 플라즈마 처리된 멤브레인 표면에서는 C-O결합이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, DLC 코팅이 적용된 멤브레인 표면에서도 C-O결합을 확인할 수 있었는데, 이는 DLC 박막이 주름진 파이버 상부에만 증착되어 검출된 것으로 판단된다[17].

따라서 Ar 플라즈마 처리에 의해 전기방사된 멤브레인 표면은 C-F결합이 끊어지고 그 자리에 C-O결합이 형성되어 표면이 친수성으로 변하게 되었다. 또한, 주름진 표면으로 인해 물방울이 멤브레인 속으로 빠르게 침투하게 되어 초친수성 표면으로 변하게 된 것으로 판단된다[18, 19].

이러한 초소수성과 초친수성 특성을 가지는 샘플이미지를 Fig. 9에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 낮은 표면 에너지를 가진 PVdF-HFP를 전기방사법으로 파이버 구조의 멤브레인을 제조하였고,

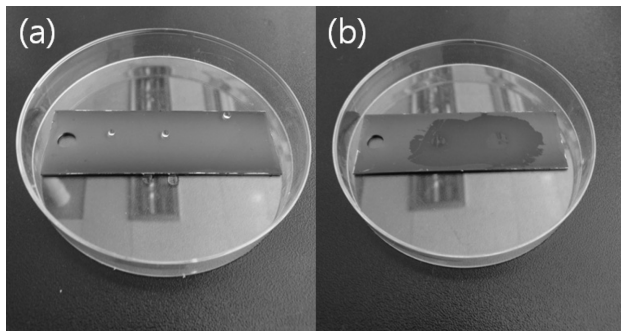


Fig. 9. Sample images of (a) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 15 min/Si-DLC thin film and (b) PVdF-HFP membrane Ar plasma treatment for 15 min.

그 표면에 플라즈마 CVD 공정인 RF-PECVD 법으로 DLC 박막코팅을 실시하였다. 이때의 표면형상 및 접촉각 변화에 대해서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) DLC 코팅의 전처리 공정인 Ar 플라즈마 처리에 의해 전기방사된 PVdF-HFP 멤브레인의 파이버 표면은 주름 형상으로 변화되는 특성을 확인할 수 있었고, 이러한 표면의 접촉각 특성은 초친수성 특성을 나타내고 장시간 유지됨을 확인할 수 있었다.

2) 또한, 주름 형상 표면인 PVdF-HFP 멤브레인에 DLC 박막과 Si-DLC 박막을 증착하여 물과의 접촉각 측정결과 150° 이상의 초소수성 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

3) HMDSO를 도핑한 Si-DLC 박막은 36시간 이상의 장시간 동안 초소수성 특성을 유지함을 알 수 있었다.

4) PVdF-HFP 멤브레인에 DLC 전처리 공정인 Ar 플라즈마 처리를 적용함으로써 초친수성 표면을 얻을 수 있고 또한, 그 표면에 DLC 코팅을 추가함으로써 표면을 초소수성으로 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다.

5) 이에 따라 전기방사법과 DLC 코팅공정은 대면적 제작이 가능한 방법으로 향후 초소수성 표면이나 초친수성 표면이 요구되는 산업에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

“이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음”.

참 고 문 헌

- [1] C. Yao, X. Li, K.G. Neoh, Z. Shi and E.T. Kang, “Antibacterial activities of surface modified electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) fibrous membranes”, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3854.
- [2] S.W. Choi, J.R. Kim, Y.R. Ahn, S.M. Jo and E.J. Cairns, “Characterization of electrospun PVdF fiber-based polymer electrolytes”, *Chem. Mater.* 19 (2007) 104.
- [3] G.G. Kumar, K.S. Nahm and R.N. Elizabeth, “Electrochemical properties of porous PVdF-HFP membranes prepared with different nonsolvents”, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 117.
- [4] M. Stolarska, L. Niedzicki, R. Borkowska, A. Zalewska and W. Wieczorek, “Structure, transport properties and interfacial stability of PVdF/HFP electrolytes containing modified inorganic filler”, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1512.
- [5] D.W. Han, Y.H. Kim, D.J. Choi and H.K. Baik, “Hydrogen ion effect on the formation of DLC thin film by

- negative carbon ion beam”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 10 (2000) 324.
- [6] J.C. Park, O.G. Jeong, S.Y. Kim, S.J. Park, Y.H. Yun and H. Cho, “Silicon surface texturing for enhanced nanocrystalline diamond seeding efficiency”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 86.
- [7] B.G. Choi, J.H. Shin, C.I. Ahn and K.B. Shim, “Bonding structure of the DLC films deposited by RF-PECVD”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 14 (2004) 27.
- [8] Y. Rahmawan, M.W. Moon, K.S. Kim, K.R. Lee and K.Y. Suh, “Wrinkled, dual-scale structures of diamond-like carbon (DLC) for superhydrophobicity”, *Langmuir* 26(1) (2010) 484.
- [9] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon”, *Mater. Sci. Eng. R* 37 (2002) 129.
- [10] R.N. Wenzel, “Resistance of solid surfaces to wetting by water”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1936) 988.
- [11] P. Roach, N.J. Shirtcliffe and M.I. Newton, “Progress in superhydrophobic surface development”, *Soft Matter* 4 (2008) 224.
- [12] K.L. Johnson, K. Kendall and A.D. Roberts, “Surface energy and the contact of elastic solids”, *Proc. R. Soc. A.* 324 (1971) 301.
- [13] D.K. Owens and R.C. Wendt, “Estimation of the surface free energy of polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741.
- [14] Y. Miyauchi, B. Ding and S. Shiratori, “Fabrication of a silver-ragwort-leaf-like super-hydrophobic micro/nanoporous fibrous mat surface by electrospinning”, *Nanotechnology* 17 (2006) 5151.
- [15] J.P. Youngblood and T.J. McCarthy, “Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly(tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma”, *Macromolecules* 32 (1999) 6800.
- [16] B.G. Choi, S.Y. Kim, C.W. Park, J.H. Park, Y.P. Hong and K.B. Shim, “Effect of deposition pressure on the morphology of TiO₂ nanoparticles deposited on Al₂O₃ powders by pulsed laser deposition”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 167.
- [17] M.J. Jung, J.W. Lim, I.J. Park and Y.S. Lee, “Fluorination of polymethylmethacrylate (PMMA) film and its surface characterization”, *Appl. Chem. Eng.* 21 (2010) 317.
- [18] M.D. Duca, C.L. Plosceanu and T. Pop, “Surface modifications of polyvinylidene fluoride (PVDF) under rf Ar plasma”, *Polym. Degrad. Stab.* 61 (1998) 65.
- [19] T.G. Kim, J.K. Kim, H. Cho, S.J. Yoon and H.S. Kim, “Electrical, transparency and wetting properties of diamond like carbon films”, *Int. J. Mod. Phys. B* 25 (2011) 4180.