

플라즈마 표면처리에 따른 고분자절연재료의 표면개질

Surface Modification of Polymer Insulator by Plasma Surface Treatment

임경범*, 황명환**, 이백수***, 유도현#, 육재호##, 김형권###, 임헌찬\$, 박강식\$\$, 이덕출*

(K.B. Lim, M.W. Hwang, B.S. Lee, D.H. You, J.H. Yuk, H.G. Kim, H.C. Lim, K.S. Park, D.C. Lee)

Abstract

It is hard to expect excellent electrical, mechanical and chemical properties from most of the composite materials presently used as insulators due to insufficient wettability property caused by the difference of interfacial properties between the matrix material and the reinforcer. Therefore, various interfacial coupling agents have been developed to improve the interfacial properties of composite materials. But if the wettable coupling agents are used outdoor for a long time, change in quality takes place in the coupling agents themselves, bringing about deterioration of the properties of the composite materials.

In this study, composite materials were put to dry interfacial treatment by use of plasma technology. It has been presented that the optimum parameters for the best wettability of the samples at the time of generation of plasma were oxygen atmosphere, 0.1 torr of system pressure, 100 W of discharge power, and 3 minutes of discharge time. Also, the surface resistance rate and dielectric property were improved.

Key Words : wettability property, coupling agents, dry interfacial treatment, plasma

1. 서 론¹⁾

복합재료의 일종인 유리 섬유강화 복합재료 (FRP; fiber reinforced plastics)는 에폭시 수지에 유리섬유를 함침시킨 하이브리드(hybrid) 재료이며 전기적, 화학적으로 우수한 특성 뿐만아니라 양호한 기계적 강도를 지니고 있어 인쇄회로 기판을 비롯한 전기·전자부품, 전력·통신 케이블 등의 전기절연분야에 사용되고 있으며, 또한 경량, 고강

도의 구조물로 인정되어 우주, 항공, 자동차 분야 등에도 폭넓게 사용되고 있다[1].

복합 절연재료의 특성은 강화재와 매트릭스 사이의 계면 접촉특성에 따라 현저한 특성 차이를 나타내고 있다. 복합 절연재료의 계면특성을 개선하기 위하여 계면 결합제를 강화재 표면에 처리하면 계면 접촉특성을 향상시킬 수 있다. 그 중 습식계면 결합제로 강화재 표면을 처리한 후 복합 재료를 제작하면 매트릭스와 강화재 계면에서의 제반 특성이 향상된다는 보고가 있다[2]. 그러나 산업의 다양화 및 고도화에 따라 주위 환경이 가혹화되므로써 소재 부품들이 매우 열악한 상태에 놓임에 따라 복합절연재료의 계면 결합제 자체의 변질로 오히려 계면특성이 크게 저하하여 절연특성을 저하시켜 결국 절연과피를 야기시킬 수 있다. 이와 같이 습식 계면결합제의 열화되는 단점을 해결하기 위한 방안으로 최근 플라즈마를 이용한 물질 표면처리를 통해 표면상태를 개질시켜 계면접착성을 향상시킨 복합재료에 관한 연구가 활발히

* 인하대학교 전기공학과
(인천시 남구 용현동 253,
Fax: 032-863-5822
E-mail : kblim69@hanmail.net
** 인천대학교 안전공학과
*** 기술표준원 전기응용과
안산공과대학 전기과
유한대학 전기과
한국소방검정공사
\$ 대구공업대학 전기과
\$\$ 대덕대학 전기과

진행되고 있다. 그러나 강화재 표면에 처리하는 계면 결합재의 처리방법에 따라 큰 차이를 나타낼 수 있고, 처리의 불균질성은 복합재료 내부의 결합을 약화시킬 수 있다. 플라즈마를 이용하여 강화재 표면을 처리하면 플라즈마내의 활성종(라디칼, 자외선, 충돌전자 등)이 강화재 표면에 극성기와 미세요철을 형성하고 정전기적 대전효과에 의해서 친수성이 증가한다.

본 연구에서는 유리 섬유강화 복합재료의 계면 특성을 향상시키기 위한 목적으로 연구를 수행하였다. 건식 계면처리방법의 일종인 플라즈마를 이용하여 강화재로 사용되는 유리섬유의 표면을 처리하여 가장 우수한 젖음성을 나타내는 최적조건을 설정하도록 하였다. 각각의 특성분석은 접촉각, 표면장력, 유전특성 및 표면저항률을 측정하여 최적조건을 설정하였다.

2. 실험

2.1 실험장치 및 처리

본 실험에 사용된 플라즈마 처리장치의 시스템은 전원부, 방전부, 배기 및 진공검출부로 나누어져 있다. 장비의 전체적인 개략도와 실제 제작된 형태를 그림 1에 나타낸다.

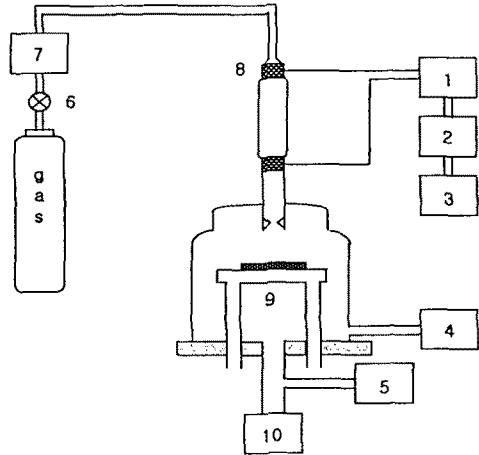
고분자 복합재료에 있어서 수지와 강화재간의 접착력은 복합재료의 특성에 밀접한 영향을 미치고 있다. 이러한 접착 특성을 향상시키기 위해 유리섬유의 표면 개질을 통해 표면의 젖음성 향상을 통한 친수화를 향상시키기 위한 방법으로 플라즈마를 이용하였다.

유리섬유의 플라즈마 표면 처리조건을 설정하기 위하여 우선 유리섬유와 성분이 유사한 유리를 사용하여 최적의 처리조건을 설정하였다. 먼저 플라즈마 처리에 앞서 유리 표면을 세척하였다. 마이크로 용액이라는 강알칼리 용액 5%와 증류수 95%를 혼합한 용액에서 20분간 초음파 세척을 한 후, 증류수 속에서 약 10분간 초음파 세척을 한 후, 증류수를 바꾸어 가며 3회의 반복 세척을 하였다.

세척된 유리를 플라즈마 반응조에 설정하고 플라즈마 방전을 발생시켰다. 처리조건은 반응가스로 산소를 20 sccm 주입시키면서 진공펌프를 이용하여 반응조의 압력을 0.1 Torr로 고정시킨 후 13.56 MHz의 플라즈마 발생장치를 사용하여 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마 방전은 방전전력과 처리시간에 따른 특성변화를 알아보기 위하여 방전전력을 그림 1. 플라즈마 처리장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of plasma treatment system

20 W에서 140 W로 변화시켜가면서 표면을 처리하였다. 또한 1분에서 10분간 플라즈마처리를 하였다.



- | | |
|-------------------------|-----------------|
| 1. Matching network | 2. Power meter |
| 3. Plasma generator | 4. Vacuum gauge |
| 5. Rotary pump | 6. Valve |
| 7. Mass flow controller | 8. Electrode |
| 9. Substrate | 10. Cold trap |

다. 처리직후 처리된 표면의 접촉각 측정을 통하여 표면의 젖음성과 표면에너지를 측정하여 최적의 표면처리 조건을 설정하였다.

2.2 측정 방법

플라즈마 처리에 따른 표면의 젖음정도와 표면 활성화 상태에 따른 표면 자유에너지의 변화를 알아보기 위하여 접촉각 측정장치(2MG, ERMA INC.)를 사용하여 표면에 물방울을 하적하여 두 물질 사이의 계면에 형성되는 인력변화를 측정한다. 접촉각 측정은 접촉각 측정장치를 사용하여 시료표면에 탈이온 증류수 2 μ l를 sessile drop 형태로 하적시켜 측정하였다. 최종값은 측정을 10회 반복하여 최대값과 최소값을 제외한 나머지의 평균값을 취하는 형태로 측정하였다. 또한 표면의 자유에너지는 탈이온 증류수와 methylene 용액을 하적시켜 구한 접촉각을 이용하여 구하였다. 또한 표면 및 재료 내부의 전기적 절연특성을 조사하기 위해 JIS-K-6911(열경화성 플라스틱의 일반시험방법) 규정에 준하여 표면저항률과 유전특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 측정특성

유리섬유강화 복합재료에 있어서 플라즈마 표면처리를 통한 접착력 향상 및 계면특성을 향상시키기 위한 조건을 설정하기 위하여 유리 표면을 플라즈마 처리한 후 젖음성 변화특성을 조사하였다.

플라즈마 처리조건에 따른 접촉각 변화 특성을 그림 2에 나타낸다. 그림 에서와 같이 방전전력이 높을수록 접촉각은 감소하였고, 처리시간의 증가에 따라 접촉각은 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 플라즈마 처리시 시료 표면에 자유라디칼을 증가시키고 기중 수분과 접촉함으로써 표면에서의 친수성이 증가하고, 전자가 표면에 충돌하여 표면층에 대전됨으로써 정전상호작용에 의해 접촉각이 낮게 나타나는 것으로 판단된다 [3]. 그러나 여기서 접착력을 향상시켜 젖음성을 좋게하기 위해 방전전력을 지나치게 증가시키면 오히려 표면에서 분자간력이 낮은 결합이 분해 및 절단되어 인해 표면에 요철을 발생시켜 절연특성을 저하시킨다.

접촉각 측정을 통한 표면활성화 에너지를 그림 3에 나타내었다. 표면에너지는 접촉각이 감소할수록, 즉 표면의 젖음성이 증가할수록 표면의 활성화에너지가 증가하였다.

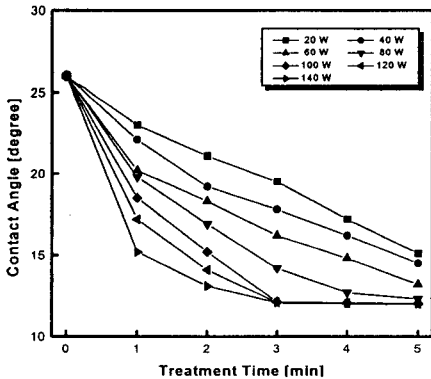


그림 2. 플라즈마 처리조건에 따른 유리표면의 접촉각 특성

Fig. 2. Contact angle properties of glass surface as plasma treatment conditions

또한 플라즈마 처리된 각각의 시료 표면을 대기 중에 방치시켰을 때 시간 경과에 따른 접촉각의 변화 특성을 그림 4에 나타낸다. 대기 방치시간에 따른 접촉각 변화 특성은 대기 방치시간이 증가함에 따라 접촉각이 증가하고 있음을 나타낸다. 이와 같이 플라즈마 처리된 각 시료의 표면이 대기 방치시간에 따른 접촉각의 증가는 표면에 형성된 극성기가 시간의 변화에 따라 표면과 시료 내부(표면 하부)와의 반전 및 이동함으로써 접촉각이 회복되는 것으로 판단된다[4].

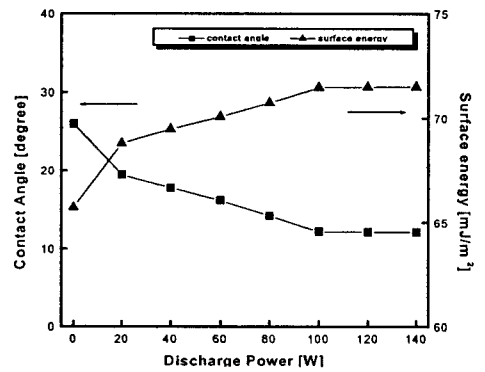


그림 3. 플라즈마 처리에 따른 유리표면의 접촉각 및 표면에너지 (3분처리)

Fig. 3. Surface energies of glass surface as plasma treatment (3min treatment)

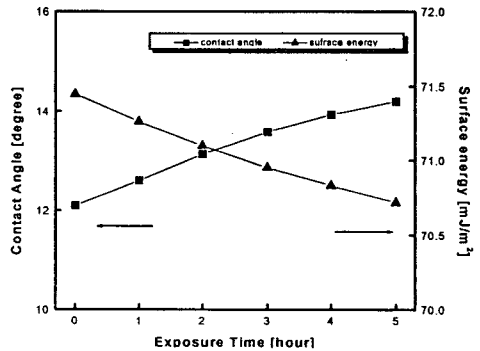


그림 4. 표면처리 후 시료표면의 대기방치시간-접촉각-표면에너지특성

Fig. 4. Exposure time-contact angle-surface energy properties of sample surface after surface treatment

3.2 유전특성

플라즈마 표면처리에 의한 전기적 특성을 분석하기 위하여 시료의 비유전율을 측정된 결과를 그림 5에 나타낸다. 플라즈마 방전전력이 증가할수록 비유전율이 낮아져 100 W 처리시에 가장 낮은 값을 나타내었고, 그 이상의 전력에서는 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 접촉각의 경향과 유사한 결과로 플라즈마 처리시 플라즈마내의 활성종이 유리표면에 충돌하여 유리섬유에 잔존하는 잔유물과 표면 수분층을 제거하는 세정효과로 인하여 계면의 weak boundary layer의 형성을 막아주고, 100 W 이상의 높은 방전전력에서는 과도한 에너지에 의해 표면 결합체의 절단으로 유전특성이 저하하는 것으로 판단된다. 또한 주파수에 따른 비유전율의 변화는 저주파수 대역보다는 고주파수 대역에서 낮은 비유전율을 나타내고 있는 것은 주파수가 증가함에 따라 분극시간이 짧아지고, 정전용량의 감소로 비유전율이 저주파수 대역보다 고주파수 대역에서 낮게 나타난다.

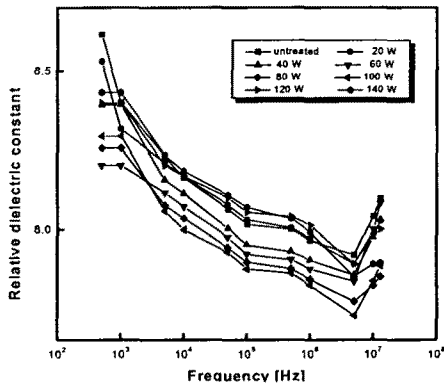
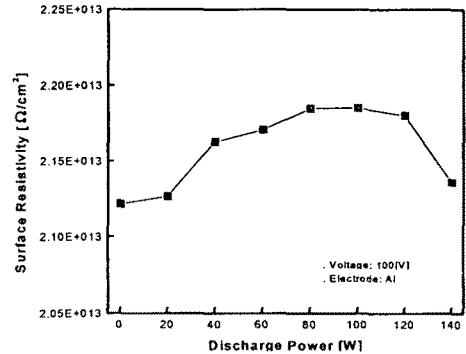


그림 5. 플라즈마 처리에 따른 유리표면의 비유전율
Fig. 5. Relative dielectric constant of glass surface as plasma treatment

3.3 표면저항률 측정결과

플라즈마 방전전력에 따른 표면저항률을 그림 6에 나타내었다. 방전전력이 증가할수록 표면저항률이 미처리 시료보다 상승하여 100 W 플라즈마 처

리시에는 $2.17 \times 10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 으로 증가하고, 그 이상의 방전전력에서는 표면저항률이 저하하였다. 이는 유전특성의 결과와 유사한 결과로 방전전력이 증가함에 따라 플라즈마 처리시 유리 표면에 생성된 라디칼에 의한 표면세정효과에 따라 100 W의 방전전력까지는 전기적 절연특성이 향상됨을 의미하고, 그 이상의 방전전력에서는 높은 에너지로 결합이 절단되어 오히려 절연성능이 저하하는 것으로



판단된다.

그림 6. 플라즈마 처리에 따른 유리표면의 표면저항률
Fig. 6. Surface resistivity of glass surface as plasma treatment

4. 결론

- 본 연구는 플라즈마를 이용한 표면처리 조건을 설정하기 위한 것으로 다음과 같은 결과를 얻었다.
- ① 플라즈마 표면처리 조건은 산소분위기에서 100 W, 0.1 Torr, 처리시간 3분을 최적조건으로 설정한다.
 - ② 플라즈마 처리한 시료의 접촉각은 12° 이고, 미처리 시료는 26° 를 나타낸다. 또한 미처리 시료의 표면에너지는 $65.73 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 이지만, 플라즈마 처리하면 $71.46 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 로 증가한다.
 - ③ 플라즈마 처리로 표면 세정작용에 의해 비유전율은 10 kHz 주파수 대역에서 8.16에서 7.99로 감소하였다.

[참고문헌]

- [1] M. H. Geier, "Quality Handbook for Composite Materials", Chapman & Hall, pp. 4, 1994.
- [2] Edwin P. Plueddemane, "Interface in Polymer Matrix Composite", Academic Press, New York & London, Vol. 6, pp. 173~216, 1974.
- [3] 界 孝 夫, "放電による固体誘電体表面の劣化と改質", 静電気学会誌, Vol. 18, No. 5, pp. 449~456, 1994.
- [4] 中尾一宗, "表面, 接着, 複合材料", 表面技術, Vol. 42, No. 10, pp. 964~975, 1991.