논문 2004-41SD-12-1

PCB 기판용 FRP재료의 열화특성

(Degradation characteristics of the FRP material for using as a PCB substrate)

박 종 관*

(Jong Kwan Park)

요 약

본 연구는 PCB 기판용 FRP 재료의 열화현상을 규명하기 위하여 열 및 방전에 의한 열화를 각각 모의하여 표면에서의 화학적, 정전적 상관관계를 조사하였다. 열 처리에 따른 시료의 특성변화는 200℃ 까지는 표면의 소수화로 인하여 접촉각 및 표면전위가 증가하였다. XPS에 의한 분석결과 열처리에 따라 표면측쇄상 산소기의 이탈과 탄소쇄의 불포화 이중결합의 증가로 처리시료에서는 소수성이 증가하였다. 또한 열처리로 인해 착색현상이 발생되었고, 이러한 현상은 ether기에 의해 발생된다는 것을 확인하였다. 방전 처리된 시료의 접촉각 및 표면전위는 표면에 카르복실기 라디칼을 포함하는 다량의 측쇄화가 집중적으로 발생되어 처리시간에 따라 급격한 친수화가 진행되었다.

Abstract

In this study, heat and discharge treatments are arbitrary simulated for finding out the initiations and processes of surface degradation on the surface of polymer for using as a PCB substrate. Thermal-treatment changed the surface to the hydrophobic one with the increase of contact angle and surface potential decay, respectively. The XPS spectrum showed that the increased hydrophobicity in thermal treatment was originated from the continuous decrease of side-chains caused by secessions of oxygen groups and the increase of unsaturated double bond in carbon chains. Also, thermal-treatment caused the discoloration on the point of treated surface. These phenomena were attributed to the generation of ether group. In the chemical change by discharge treatment, a lot of side-chains occurred on the treated surface, and so the hydrophilicity increased as time elapsed.

Keywords: surface degradation, hydrophobicity, hydrophilicity, surface potential decay, FRP

Ⅰ. 서 론

일반적으로 고분자 절연재료는 물질구성에서 기대되는 높은 전기절연성과 광범위하게 변화할 수 있는 기계적 특성 및 화학적 안정성뿐만 아니라 성형의 용이성, 경량성 및 시스템설비의 저비용화가 가능하고, 이로 인해 기존의 세라믹 절연재료의 문제점을 극복할 수 있는 물질로 거대한 시장 잠재력과 파급효과를 가지고 있다.[1]

이러한 절연재료 중 유리섬유 강화 복합재료(FRP: fiber reinforced plastics)는 전기적 및 화학적으로 우수한 특성을 갖는 에폭시수지에 기계적 강도를 보강하기 위해 유리섬유를 함유시킨 하이브리드 재료로서 전기·전자부품, 전력·통신케이블, 전자 소자, PCB(printed circuit board) 기판 및 항공우주 산업에 이르기까지 폭넓게 사용되고 있다.[2] 그러나 FRP를 전기절연재료로서 외부환경에서 사용하는 경우 다양한 물리·화학적 열화요인에 노출된다. 이러한 외적 요인으로 발생되는 열화는 복합재료 구성성분 중, 주로 유기고분자 재료의 표면 및 복합화 된 계면의 특성변화가 지배적인 인자로 인식되고 있다.[3] 이것이 복합재료의 사용에서 장기적으로 요구되는 전기적·기계적 성능저하에 중대한 영향을 미쳐, 최종적으로 절연파괴를 야기하게 된다.[4]

* 정회원, 유한대학 정보통신과
(Dept. of Information & Communication, Yuhan College)
접수일자: 2004년7월27일, 수정완료일: 2004년12월2일

일반적으로 고분자 표면은 벌크와는 다른 결합형태 및 이종매체와의 상호작용으로 인하여 표면에너지에 따른 안정화도 및 화학구조뿐만 아니라, 표면과 접하는 매체를 고려한 전반적 특성이 벌크의 성질과는 다르게 취급된다. 이로 인하여, 표면이 어떠한 환경에 노출되는가가 오히려 어떠한 벌크적 성질을 갖는가 보다 훨씬 중요하게 고려되고, 한정적으로 표면을 제3의 영역으로 설정한 다양한 열화연구 및 응용이 시도되고 있다.[5]

따라서 본 연구에서는 PCB용 FRP 적층판을 열 및 방전열화를 모의하여 표면에서 발생된 화학적 변화와 정전적 특성변화를 상관적으로 분석하였다. 접촉각 측정 및 X-선광전자분광법(XPS: x-ray photoelectron spectroscopy)을 이용한 화학적 변화와 고분자 절연재료의 표면전자 현상의 규명 및 비파괴적인 표면분석기법 중의 하나인 코로나 대전에 의한 전하주입을 통한 표면 정전특성을 분석하여 열화메커니즘을 도출하였다.

Ⅱ. 실험방법

1. 시료의 작성

본 연구에 사용한 FRP는 프레스 성형법으로 제작된 글라스크로스 적층판이며, 에폭시 수지에 유리섬유를 이축방향으로 직조하여 배열시킨 것이다.

시료의 열화처리에 따른 특성변화를 조사하기 위하여 섬유방향에 대해 45°, 두께 1.5 mm로 일정하게 절단한 후 절단면을 연마하였으며, 연마제 및 접착제 성분 등의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액 속에서 20분 초음파 세척 후 진공오븐 속에서 40 ℃의 온도 하에서 30시간 건조 처리하여 최종적으로 1 mm 두께의 FRP를 열화처리 시료로 사용하였다.

2. 시료의 처리 및 측정

열에 의한 가속열화 시험은 일정한 가스 및 압력을 유지한 전기로에서 처리시간을 50시간으로 일정하게 유지하며, 온도를 변수로 하여 70℃, 100℃, 150℃, 200℃, 250℃로 처리하였다. 또한 플라즈마 처리에 따른 시료 표면의 가속열화는 60 Hz의 AC 플라즈마를 이용하였다. 반응가스로는 건조공기를 분당 25 ml/min로 주입하며, 방전 시에 반응기 내부의 압력은 0.8 Torr, 방전전류를 20mA로 유지하였다. 처리시간은 각각 1 시간, 2 시간, 3 시간, 4 시간으로 설정하여 고분자 절연재료의 플라즈마 환경 열화를 모의하였다.

각각의 조건에서 처리된 시료는 접촉각 및 X-선광전자분광법 측정을 통해 화학적 구조변화와 코로나 전하주입에 의한 표면전위감쇠 특성을 통한 표면 정전 특성 변화를 분석하였다. 표면의 열화정도 및 경시적인 표면 활성화도를 알기 위하여 접촉각을 측정하였다.[6] 또한 X-선광전자분광법을 이용하여 표면의 화학적 성분변화를 분석하였다. 시료 표면의 전하축적 및 전하감쇠거동 측정을 통해 열화의 정도와 표면에 형성된 극성기의 종류 및 전기적인 측면에서의 재료의 변화 양상을 파악할 수 있는 수단으로서 자체 제작한 코로나 대전장치를 이용하여 표면전위를 측정하였다.

Ⅲ. 실험결과

1. 접촉각 변화

열 처리에 따른 시료의 접촉각의 변화에 있어 처리온도가 증가함에 따라 그림 1에 보는바와 같이 표면의 접촉각은 200 ℃까지 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 중합반응 과정에서 형성된 3차원 망목구조의 시료가 강한 열에너지에 노출됨으로서 시료 내에 잔존하던 극성 저분자 물질과 친수적 성향의 경화제 및 콜로이드 상의 미세입자가 증발하고, 표면 및 하부표면에서 lamella 상의 domain이 열적 여기로 미반응 물질과 재가교를 일으킴에 따라 발생되는 표면 자유에너지의 저하에 기인한 것으로 생각되었다. 또한, 250 ℃에서 처리된 시료의 접촉각이 급격히 감소하는 것은 200 ℃까지는 미반응 물질의 열적여기를 통해 재가교 및 표면에너지의 저하를 야기하던 열에너지가 온도가 더욱 상승하면서 과다한 에너지 주입으로 반전된 효과로 생각된다. 이로 인하여 망목상 구조가 열운동을 시작하여 분자쇄의 절단 및 파괴된 지점에서 극성기의 발생이 빠르게 진행된 결과로 생각된다. 열적 환경의 노출에 따른 FRP의 표면열화는 한계온도까지는 소수적 특성의 증가를 보이며 표면활성화가 지연되는 경향이 있다.[7]

또한 방전환경의 노출로 인한 접촉각의 변화를 그림 2에 나타낸다. 방전처리에 따른 시료 표면의 변화는 처리시간에 정비례하는 급격한 친수성의 증가를 나타냈다. 이와 같이 단시간 처리에 따른 표면 활성화에너지의 급격한 변화는 근본적으로 플라즈마 환경에 노출된 표면에 다량의 라디칼이 발생되었음을 의미한다. 방전환경에 노출되면 전리된 강한 에너지를 갖는 전자가 표면에 입사되고, 에폭시표면의 원자 또는 분자와 충돌함으로서 원자간 또는 분자간의 결합을 깨뜨려 연속적으로 다량의 결합쇄 절단을 발생한다.[8] 처리시간이 길어

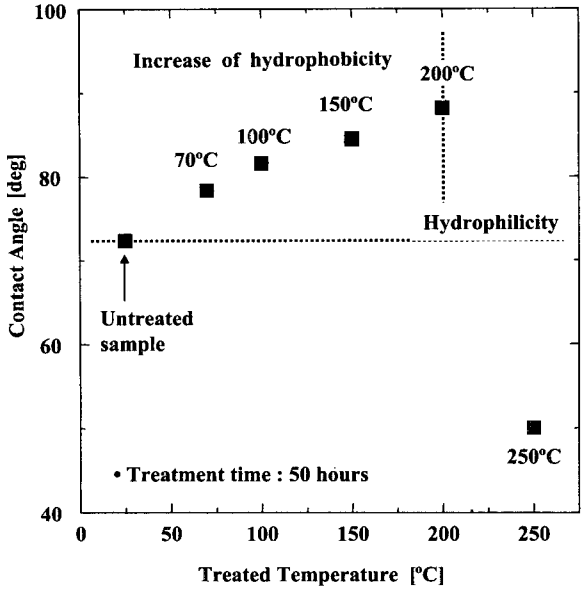

그림 1. 열 처리에 따른 FRP의 접촉각 변화
Fig. 1. Contact angle according to the thermal treatment of FRP.

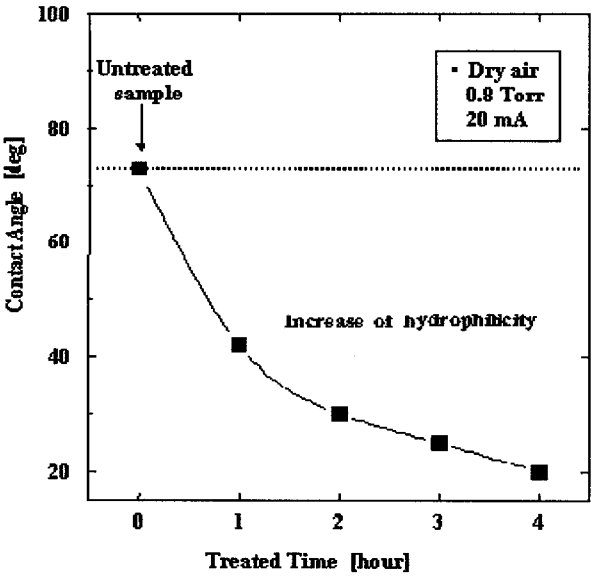

그림 2. 방전처리에 따른 FRP의 접촉각 변화
Fig. 2. Contact angle according to the discharge treatment of FRP.

질수록 플라즈마상 전자에 충돌하여 발생되는 라디칼은 더욱 증가하고, 표면 활성화가 급진전되어 처리시간과 비례하는 접촉각 감소를 나타낸 것을 알 수 있었다.

2. XPS 분석

고온의 열 노출에 따른 에폭시표면의 화학변화는 접촉각 변화에서도 관찰하였듯이 소수화가 지속적으로 진행되었다. 따라서, 시료표면의 XPS 분석은 열처리로 인한 소수성 증가의 원인을 규명하는 문제에 초점이 맞춰

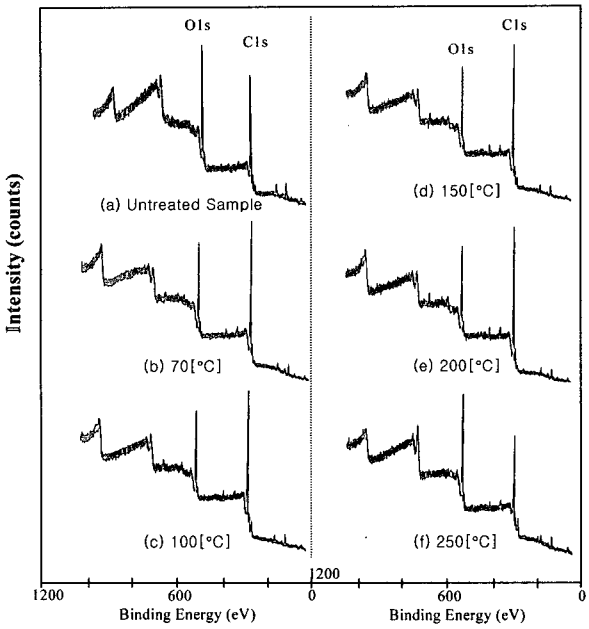

그림 3. 열처리에 따른 C1s와 O1s의 피크
Fig. 3. C1s and O1s peaks according to the thermal treatment.

졌고, 어떠한 표면 분자구조가 열처리 표면에 형성되었고, 표면의 탄소/산소의 점유비율이 어떻게 변하는지를 집중적으로 관찰하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이, 탄소에 대한 산소의 피크가 미처리 피크의 탄소/산소 피크와 상반된 결과가 초기부터 나타남을 알 수 있다. 이러한 경향은 70 ℃ 열처리된 표면에서부터 이미 나타나기 시작하여 처리온도가 증가함에 따라 산소량이 감소하고 표면 탄소량이 증가하는 경향이 200 ℃까지 지속적으로 나타남을 볼 수 있다. 이러한 변화는 열처리에 따른 소수화가 진행됨을 알 수 있다.

즉, 측쇄상 산소기의 분해에 따른 표면 유동성의 감소 및 주쇄상 탄소 단일결합이 측쇄의 이탈로 인하여 불포화 이중결합을 형성하며 더욱 안정된 표면분자구조를 형성하는 과정으로, 초기 열 노출로부터 200 ℃까지 이와 같은 변화가 지속적으로 발생됨을 알 수 있다. 그러나, 250 ℃에서 처리된 표면은 주쇄 자체의 결합이 파괴되어 급격한 산화가 발생됨을 알 수 있고, 200 ℃까지 측쇄에 영향을 주던 열에너지가 그 이상의 온도에서 서서히 탄소결합을 파괴하여 다량의 산소기 및 라디칼 발생을 일으킴을 알 수 있다.

탄소1S 피크에 대해 Multiflex mode의 측정을 행하여 5개의 내부피크의 변화를 관찰하였으며 이를 표1에 나타내었다. 산소가 감소하고 상대적으로 탄소가 증가하는 200℃까지의 표면에서는 그림 4에서 보는 바와 같이, ④번 피크인 카르복실기(-COOH) 피크의 지속적인

표 1. C1S.의 결합상태에 대한 평가
Table 1. Estimation of binding state of C1S.

Peak	Estimated bindings
①	C-C, C-H
②	C-O, R-O-R′
③	C=O
④	-COO- , -COOH
⑤	Silicon Carbide

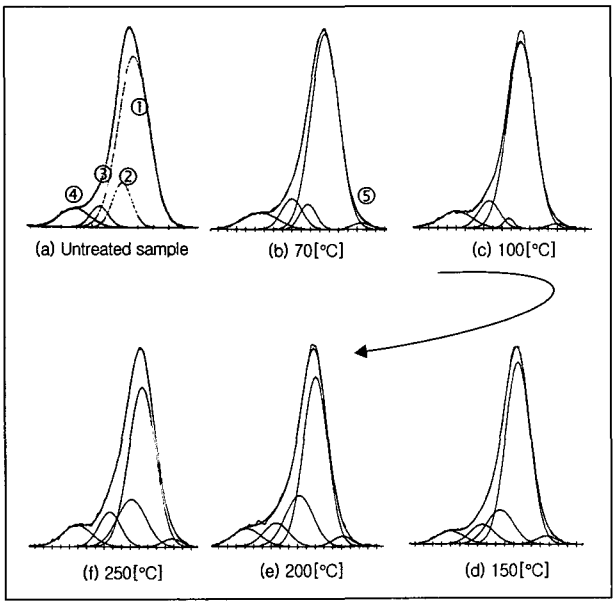

그림 4. 열처리에 따른 C1s 피크변화
Fig. 4. The change of C1s sub-peaks according to the thermal treatment.

감소가 나타났다.

이것은 열에 노출되는 고분자 표면에서는 기중 산소와의 산화반응이 발생되는 것이 아니라, 오히려 200℃ 전까지의 온도에서는 산소기가 고분자 측쇄에서 이탈되는 탈산화 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이로 인하여 탄소 주쇄의 불포화 이중결합이 표면에 집중적으로 증가하며 표면에너지의 감소가 발생되고, 이에 따른 표면 소수화가 진행되는 것으로 결론지을 수 있다. 그러나 250℃에서 처리된 표면에서는 카르복실기(-COOH) 피크가 다시 증가하는 것을 볼 수 있고, 이것은 250℃ 열처리된 Survey 피크에서 산소 증가 및 탄소의 감소 현상과 부합되는 결과로서, 탄소 주쇄가 파괴되기 시작하여 공기 중 산소와 급격히 반응하는 고온산화의 결과임을 알 수 있다[9].

또한 방전 처리된 시료의 접촉각 측정 결과에서 처리시간에 비례하여 급격히 친수화가 진행됨을 알 수 있었다. 이것은 시료 표면의 산화 및 전리기체 충돌에 따른

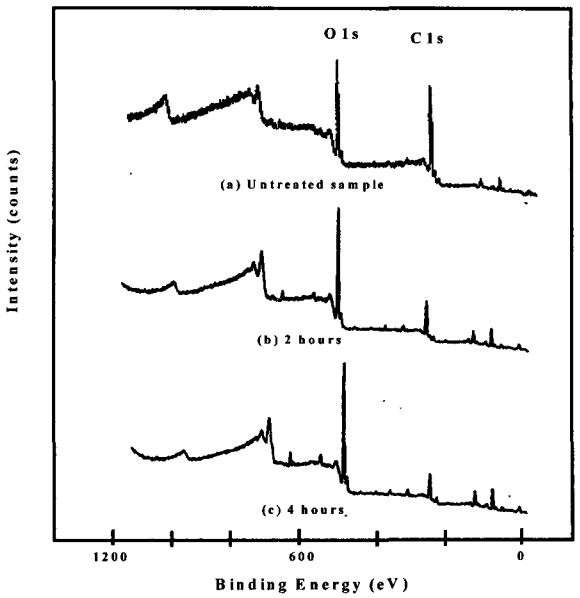

그림 5. 방전처리에 따른 C1s와 O1s의 피크
Fig. 5. C1s and O1s peaks according to the discharge treatment.

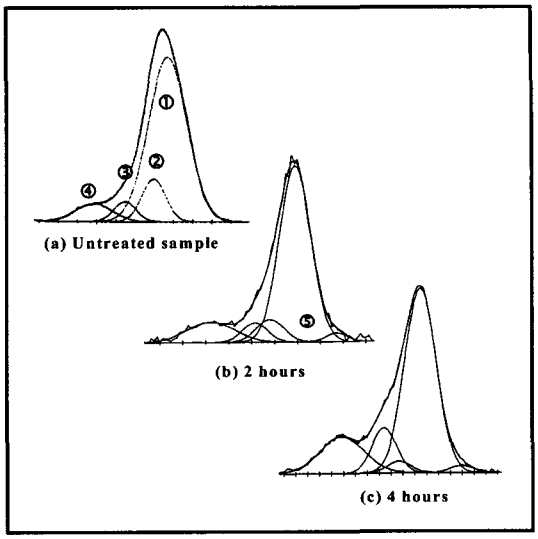

그림 6. 방전처리에 따른 C1s 피크변화
Fig. 6. The change of C1s sub-peaks according to the discharge treatment.

고분자쇄의 파괴로 인하여 다량의 라디칼이 표면에 생성된 것을 나타내는 결과이다. 이러한 산화 및 라디칼 발생에 대한 구체적인 확인을 위와 동일한 방법으로 수행하였다. 그림 5는 Survey mode로 측정한 시료의 탄소 및 산소피크의 표면 분포량을 나타낸다. 방전처리가 진행되면서 시료 표면은 탄소량이 감소하고 산소량이 급격히 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 전리기체의 분자쇄 파괴 및 산소와의 재결합이 급격히 발생함을 알 수 있다. 그림 6의 Multiflex mode의 탄소피크의 변화에서는 처리시간이 길어질수록 표면 산소량의 대부분

을 차지하는 카르복실기(-COOH)의 발생이 빠르게 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 표면 카르복실기의 존재 및 양(量)이 친수화를 결정하는 주요한 요인임을 알 수 있다. 카르복실기의 발생과정은 결합력이 취약한 C-C 및 C-H 결합쇄가 외부열화인자에 의해 파괴되고, 이 파괴된 지점이 하나의 반응성 라디칼로 작용하여 전자친화력이 강한 주위의 공기중 산소분자와 빠른 속도로 재결합을 이루는 과정을 통해 형성된다.

3. 표면전위 감쇠특성

열 처리에 따른 표면 전위감쇠 특성에 있어서는 그림 7에서 보는 바와 같이 노출된 온도가 상승하면서 표면전위의 감쇠특성은 서서히 둔화되어 150℃이상의 온도에서 처리된 시료에서는 주입된 전하가 전혀 감쇠하지 않는 결과를 얻었다.

또한 정극성 및 부극성의 극성변화에 따른 감쇠특성에 있어서, 부극성 표면전위가 정극성 표면전위보다 높게 나타나는 결과를 얻었다. 이는 열처리로 인해 시료 표면에 잔존하던 유동적 측쇄상 산소기가 증발하고 탄소주쇄의 재가교(이중결합쇄 형성)가 진행되어 나타난 현상으로, 이에 따라 표면분자쇄의 활성화도가 극히 낮아지며 표면자유에너지가 저하된 결과이다. 즉, FRP의 열처리로 인한 표면 분자쇄의 안정화로 표면에 공급되거나 유기된 전하의 이동이나 재결합이 초기보다 극히 어려워지며, 표면 절연특성이 향상되어 감을 알 수 있다. 그러나, 200 ℃ 이상의 온도에서 장시간 노출된 표면의 특성변화는 측쇄 탈리 및 미반응 물질의 재가교를 발생시키기 보다는 오히려 과다한 열 에너지로 인한 결합의 절단과 산화과정을 통한 자유라디칼의 생성이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 특히, 극성효과에서 열처리된 시료는 정극성 라디칼로 존재하는 산소기 측쇄의 감소 및 이중결합의 증가로 초기 부극성의 표면이 한층 강하게 형성되었음을 알 수 있었다.

방전 처리된 FRP 표면의 전위감쇠를 위와 동일한 과정을 통해 측정하였다. 그림 9는 정·부극성으로 주입된 표면전하의 시간 경과에 따른 감쇠경향을 나타낸 것

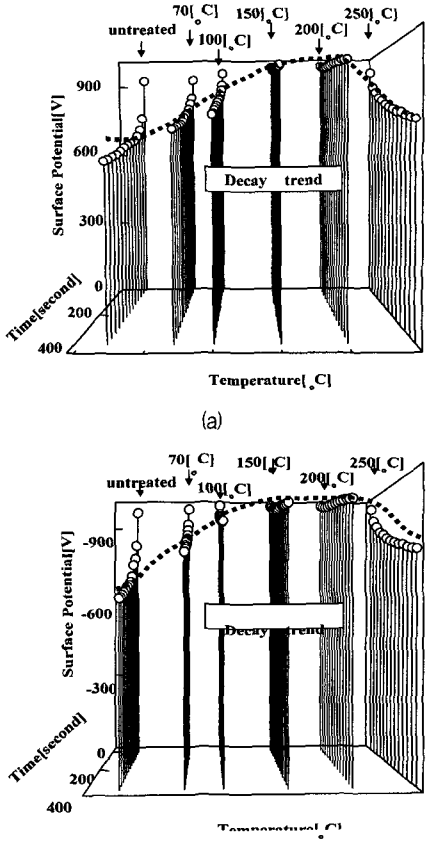

그림 7. 열처리에 따른 표면전위감쇠(a)정극성(b)부극성
Fig. 7. Surface potential decay according to the thermal treatment (a)positive polarity (b)negative polarity.

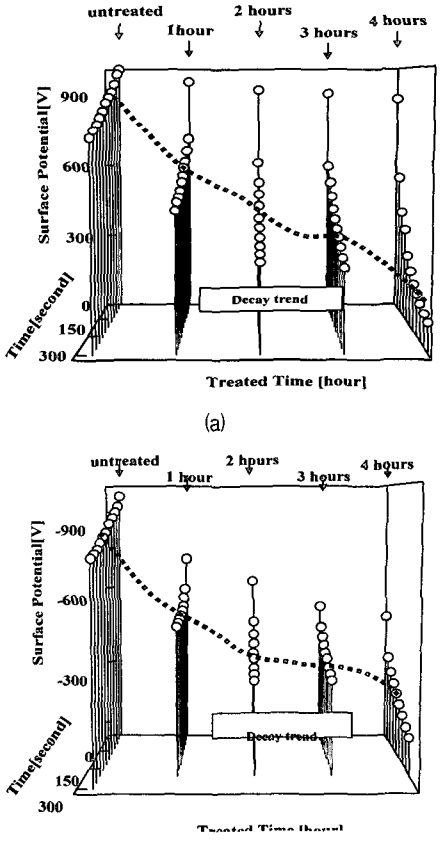

그림 8. 방전에 따른 표면전위감쇠 (a)정극성 (b)부극성
Fig. 8. Surface potential decay according to the discharge treatment (a)positive polarity (b)negative polarity.

으로서, 방전공간에 노출된 시간이 증가할수록 표면전하의 포집능력이 급격히 저하함을 알 수 있고, 이는 궁극적으로 표면 절연특성의 감소를 의미한다. 또한, 정전하의 감쇠보다 부전하의 감쇠가 약간 빠르게 발생되고, 처리가 진행되면서 부극성 전하는 2분 대전 직 후 초기 대전값에 훨씬 미치지 못하는 초기 대전전위를 나타내었다. 방전처리에 따른 접촉각 결과에서도 알 수 있듯이 시료 표면이 급격히 친수화를 발생한 결과에 기인한다.

Ⅳ. 결 론

본 연구는 PCB 기판용 고분자 복합재료인 FRP의 표면 열화 특성을 해석하기 위하여 열 및 방전열화를 각각 임의로 모의하여 고분자 표면에서 발생되는 화학적 변화와 전기적 변화의 상관관계를 통한 표면 열화특성을 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 초기 73°의 약소수성을 나타내던 표면은 열 처리로 인하여 표면은 90°로 접촉각 상승을 보이며 소수적 표면으로 변했고, 방전 처리된 표면은 20°로 급격한 친수적 표면변화를 나타내었다.

(2) 화학구조의 변화를 측정한 XPS 분석에서, 표면 친수화는 주쇄상 탄소가 감소하며 측쇄의 증가와 함께 산소기가 급격히 증가하였고, 특히 증가된 산소는 대기중의 산소분자와 결합된 carboxyl (-COO*) 라디칼임을 확인하였다. 이와 반대로 표면 소수화의 진행은 산소량이 감소하며 탄소의 상대적 피크가 높게 나타났고, 표면 분자쇄 구조는 측쇄의 지속적 감소와 산소기 이탈에 따른 재가교 및 주쇄상 탄소결합의 불포화 이중결합화가 발생되어 미처리 시료보다 안정된 화학구조를 구성하고 있었다.

(3) 표면 분자구조 변화에 따른 정전 변화를 분석한 전하감쇠 결과에서, 친수화된 표면에 주입된 전하가 소수화된 표면에 주입된 전하보다 빠르게 감소하였다. 처리 전 에폭시 표면은 negative 표면을 보였으나, 친수화 표면은 carboxyl 라디칼(-COO*)을 포함하는 정극성 라디칼로 인해 positive 표면으로 변화하여 부극성 전하가 빠르게 감소하였다. 그러나, 소수화 표면은 에폭시 자체의 산소원자와 유동성 측쇄감소 및 재가교로 초기의 negative 표면을 유지하며 정극성 주입전하가 빠르게 감소하였다.

참 고 문 헌

[1] Derek Hull, "An Introduction to Cmposite Materials", Cambridge University Press, pp. 36-45, 1992.

[2] M. Morita et al., "Approach of FRP to Electric and Electronic Devices", Reinforced Plastics, Vol. 32, pp. 496-498, 1986.

[3] S. Meiners, J. G. H. Salge, E. Prinz, and F. Förster, "Surface modification of polymer mate -rials by transient gas discharge at atmospheric pressure", Surface & Coatings Technology, Vol. 98, pp. 1121-1127, 1998.

[4] Takao Sakai, "放電による固體誘電體表面の劣化と改質, 靜電氣學會, Vol. 18, No. 5, pp. 449-456, 1994.

[5] J. Meichsner, M. Zeuner, B. Krames, M. Nitschke, R. Rochotzki, and K. Barucki, "Plasma diagnostics for Surface modification of poly -mers", Surface and Coating Technol., Vol. 98, pp. 1565-1571, 1998.

[6] 筏 義人, 松永忠与, 鈴木昌和, "高分子表面上の極性基の反轉", 日本化學會誌, Vol.6, pp.107 9~1086, 1985.

[7] K. Matsushita, N. Suzuki, S. Okuyama, and K. Okuyama, "Hydrophobicity of a hydrochloric -treated GaAs surface analyzed by contact angle measurement", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 4, pp. 1381-1384, 1998.

[8] Micheal L. Owen and Patrick J. Smith, "Plasma treatment of polydimethylsiloxane", Polymer Sur -face Modification: Relevance to Adhesion, K. L. Mittal(ed.), VSP, pp. 319-325, 1995.

[9] 石田政義, 岡本達希, "XLPE絶緣體の熱履歷による高次構造と絶緣破壞强度の變化", 電氣學會論文誌, Vol. 112-A, No. 11, pp. 922-930, 1992.

저 자 소 개

박 종 관(정회원)
1987년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업.
1989년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업(석사).
1995년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업(박사).
1996년3월~현재 유한대학 정보통신과 부교수.
<주관심분야: 광통신소자, 반도체소자, 디스플레이소자>