

플라즈마처리에 따른 에폭시 복합재료의 표면특성

Surface Properties of Epoxy Composites by Plasma Treatment

임경범*, 이백수**, 이덕출*

(Kyung-Bum Lim*, Beak-Su Lee**, Duck-Chool Lee*)

Abstract

In this study performed to identify a degradation mechanism in macromolecular insulating material, the contact angle, surface potential decay, surface resistivity, and XPS analysis were compared after exposure of FRP laminate to plasma discharge

In the case of contact angle, the surface of specimen untreated showed weak hydrophobic property of 73°. However, the contact angle was decreased to 20° in the plasma-treated specimen. In the case of chemical changes arising from plasma treatment, carboxyl radicals were generated mainly in the surface treated, which was rapidly changed to the hydrophilic one. In the corona potential decay study to determine the electrical changes of the surface, positive charges were rapidly decreased when compared with negative charges, leading to negative property in the surface of specimen not treated. However, in the case of the hydrophilic surface, lots of carboxyl radicals acting as positive polarity were generated, resulting in positive surface. Owing to such positive surface, charges of negative polarity applied were rapidly decreased.

Key Words : FRP, XPS, plasma, hydrophilic surface, carboxyl radical

1. 서론

최근 각종 산업의 고도화에 따라 전기 및 전자 산업이 급속히 발전하는 과정에서 우수한 성능의 집적회로의 개발과 더불어 고성능 PCB(printed circuit board)용 재료의 개발을 필요로 하게 되었다[1,2]. 특히 배선화의 고밀도가 가능하며 전기절연성, 내열성, 치수안정성 등에 있어 보다 탁월한 재료에 대한 개발이 요구되어지고 있다[3-6].

이러한 재료들 중에 유리섬유 강화 복합재료(FRP: fiber reinforced plastics)는 전기적 및 화학적으로 우수한 특성을 갖는 에폭시수지에 기계적 강도를 보강하기 위해 유리섬유를 함침시킨 하이브리드 재료로서[7,8] PCB기판, 전기·전자부품, 전력·통신케이블 및 전자 소자 등의 전기 절연분야에서 뿐만아니라 항공우주 산업의 응용분야에 이르기까지 폭 넓게 사용되고 있다[9,10].

그러나 이러한 고분자 재료의 성능과 수명에 미치는 열화요인에 대해서는 아직도 연구가 미흡한 실정이다. 또한, 고분자의 종류에 따라 실제 환경에서 발생하는 열화 메커니즘은 각각 다르게 진행되며[11-14], 에폭시/유리섬유의 복합체인 FRP의 각종환경에서의 경시적 특성저하에 대한 보고는 매년 급속히 늘고 있는 FRP의 사용량에 비해 상당히 부족한 상태이다.

* : 인하대학교 전기공학과

(인천시 남구 용현동 253,

Fax : 032-863-5822

E-mail : kblim69@hanmail.net)

** : 기술표준원 전기용융과

2001년 4월 23일 접수, 2001년 5월 28일 1차심사완료

2001년 8월 31일 2차심사완료, 2001년 9월 11일 3차심사완료

그 중 고분자 절연재료의 방전열화는 실제로 자외선 및 열 노출에 따른 표면열화만큼 빈번히 발생되지는 않지만, 실 환경 운용 시에 누전 및 단락 사고와 같은 절연불량의 형태로 자주 발생되고 있다[15]. 최근 전력수요의 급증에 따른 송전 및 배전전력의 상승뿐만 아니라, 고분자 절연재료가 노출되는 전반적 절연환경이 가혹화 되고 있다. 따라서 방전열화의 발생 및 진행을 규명할 필요성이 있으며, 특히 방전노출에 따른 표면열화는 자외선 및 열과 같은 외부적 환경 요인에 의한 열화진행보다 급속히 빠른 속도로 저분자화 및 표면산화가 진행되고, 이를 예방하기 위한 안정화 역시 환경적 요인에 따른 열화규명보다 오히려 더 시급한 실정이다.

따라서 이러한 열화의 발생메커니즘을 명확히 규명하는 것은 고분자 절연재료의 안전성 향상, 신뢰성 확보와 성능향상 및 수명예측에 중요한 정보를 제공할 것으로 생각되며, 이를 위해 플라즈마 처리에 따른 표면의 화학적 특성변화와 정전적 특성변화를 조사하여 분석결과와 상호 접목을 통해 표면에서의 열화 발생메커니즘에 대한 해석을 행하였다.

2. 실험

2.1 시료의 제작

본 연구에 사용한 FRP는 프레스 성형법으로 제작된 글라스크로스 적층판이며, 에폭시 수지에 유리섬유를 이축방향으로 직조하여 배열시킨 것이다. 유리섬유의 직경은 10 μm 이고, 함유량은 체적비로 52 %이다. 실험에 사용된 FRP의 사양을 표 1에 나타낸다.

표 1. 시용된 FRP 적층판의 사양.

Table 1. Specification of the FRP laminate.

Component		Spec. of the sample
Composition		Glass-cross laminate
Molding method		Press molding
Glass fiber		E-glass
Surface pre-treatment		Epoxy silane
Specific gravity		1.9
Glass content	Weight	69 %
	Volume	52 %
Manufacturer		Arisawa Co.(Japan)

시료의 열화처리에 따른 특성변화를 조사하기 위하여 섬유방향에 대해 45°, 두께 1.5 mm로 일정하게 절단한 후 절단면을 연마하였으며(예비연마: 20분, 9 μm : 20분, 3 μm : 20분, 1 μm : 20분, MA-200 Automatic Lapping and Polishing Machine, Musashino Denshi), 연마제 및 접착제 성분 등의 불순물을 제거하기 위하여 에탄올 용액 속에서 20분 초음파 세척 후 진공오븐(SVO-300 Vacuum Oven, Shimadzu) 속에서 40 °C의 온도 하에서 30시간 건조 처리하여 최종적으로 1 mm 두께의 FRP를 열화처리 시료로 사용하였다.

2.2 시료의 처리 및 측정

플라즈마 처리에 따른 시료표면의 가속열화는 60 Hz의 AC 플라즈마를 이용하였다. 반응가스로는 건조공기(dry air)를 분당 25 ml/min로 주입하며, 방전 시에 반응기 내부의 압력은 0.8 Torr, 방전전류를 20 mA로 유지하였다. 처리시간은 각각 1 hour, 2 hours, 3 hours, 4 hours으로 설정하여 고분자 절연재료의 플라즈마 환경 열화를 모의하였다.

처리된 시료는 접촉각 및 X-선광전자분광법(XPS) 측정을 통해 화학적 구조변화와 코로나 전하주입에 의한 표면전위감쇠 특성, 표면저항률 측정을 통한 표면의 전기적 특성변화를 분석하였다.

시료의 젖음성 특성을 조사하기 위한 접촉각(Goniometer, Uniphase 社)측정은 표면의 열화정도 및 경시적인 표면 활성화도를 알기 위한 것이며, 20 °C의 실온에서 시료 표면에 탈 이온 증류수 5 μl 를 sessile drop 형태로 하적하여 1분이 경과한 후 측정을 10회 반복하여 평균값으로 나타내었다. 또한 X-선광전자분광법(XPS, ESCA PHI Model 5600 MultiTechnique system, ULVAC-PHI, Inc.)을 이용하여 표면의 화학적 성분변화를 분석하였다. X선 source는 Mg-K α 선을 이용하고, X선 출력은 400 W(15 kV-27 mA), 진공도는 10⁻¹⁰ Torr 이하에서 시료 표면의 화학적 변화를 조사하였다.

시료가 고분자 절연체인 관계로 측정 시 표면이 정전기로 대전되어 약 4 eV 정도의 결합에너지의 변화가 발생되었다. 이를 탄소 1s의 C1s피크(284.5 eV) 및 산소 O1s피크(531.0 eV)를 기준으로 보정하였다. 또한, X-ray원의 시료 입사각도는 45°로 설정하였다.

시료 표면의 전하측정 및 전하감쇠거동 측정을 통해 열화의 정도와 표면에 형성된 극성기의 종류

및 전기적인 측면에서의 재료의 변화 양상을 파악할 수 있는 수단으로서 코로나 대전장치를 이용하여 표면전위를 측정하였다. 코로나 대전장치를 이용하여 코로나 대전전극과 그리드전극과의 거리는 45 mm, 그리드전극과 시료표면의 거리는 5 mm로 설정한 후, 전하주입은 코로나 대전전압(V_c) 10 kV, 그리드전압(V_g) 1 kV, 대전시간(t_c) 1분으로 각각 설정하여 시료표면에 정·부극성 전하를 주입하였고, 대전 종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 간격을 5 mm로 유지시킨 후 표면전위의 감쇠특성을 측정하였다[16].

또한 표면전위 측정이 끝난 시료를 대상으로 표면저항률을 측정하였다. 표면저항률 측정은 JIS. K-6911(열경화성 플라스틱의 일반시험방법) 규정에 준하여 원형의 마스크를 제작하여 Al을 진공증착하여 실버페이스트로 3단자 전극을 형성시켰다. 표면저항률은 측정시료를 20 °C로 설정된 항온조(Sample Chamber, Takeda Riken, TR43C)에 설치하고 미소전류계(Picoammeter 487, Keithley. Co)를 사용하여 직류전압 500 V를 인가하여 30분이 경과된 후 측정된 누설전류값을 측정하여 최종적으로 표면저항률을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 변화

건조공기 분위기 하에서 플라즈마 처리된 FRP의 접촉각 변화를 그림 1에 나타낸다. 플라즈마 처리 전 73 °로서, 약간의 소수적 표면은 플라즈마 처리 시간에 정비례하는 급격한 친수성의 증가를 나타냈다. 이와 같이 단시간 처리에 따른 표면 활성화에너지의 급격한 변화는 근본적으로 플라즈마 환경에 노출된 표면에 다량의 라디칼이 발생되었음을 의미한다. 기본적으로 접촉각 변화에 가장 직접적인 영향을 주는 것이 라디칼의 존재 및 발생 유무이다. 이것은 분자간 힘의 균형이 상실된 상태를 의미하고, 분자간력이 극히 불안정한 높은 반응성을 갖게 된다. 이에 따라 표면 유동성 및 외부물질과 작용하려는 상관력이 초기의 상태와는 완전히 다른 형태로 변화게 된다.

본 FRP시료에 있어서도, 유리섬유와 복합화되어 있는 에폭시수지는 활성상태의 단량체들이 중합에 의해 서로 공유결합을 형성하여 비활성 상태의 안정된 표면 분자상을 이루고 있다. 그러나 플라즈마 환경에 노출되면서 전리된 강한 에너지를

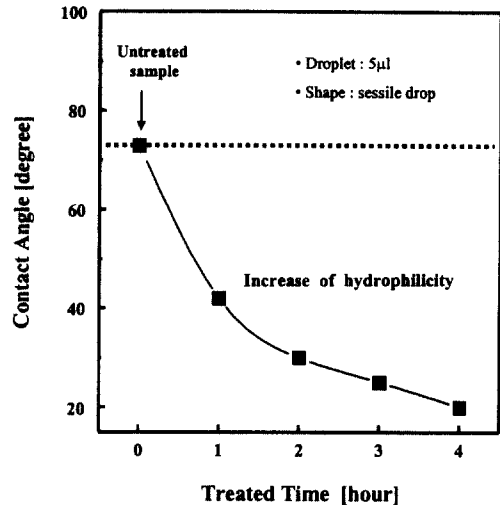


그림 1. 플라즈마 처리에 따른 FRP의 접촉각 변화.
Fig. 1. Contact angle according to the plasma treatment of FRP.

갖는 전자가 표면에 입사되고, 에폭시표면의 원자 또는 분자와 충돌함으로써 원자간 또는 분자간의 결합을 깨뜨려 연속적으로 다량의 결합쇄 절단을 발생한다[17,18]. 또한, 말단부분 혹은 측쇄 부분이 전자이탈로 인해 활성상태로 변한다. 이에 따라 표면의 1, 2 원자층을 축으로 외기(外氣)와 유지되던 전기적 중성상태가 파괴되어, 극성분자인 H_2O 에 대한 상호작용이 초기보다 크게 증가하게 된다. 따라서, 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이, 처리시간이 길어질수록 플라즈마상 전자에 충돌하여 발생하는 라디칼은 더욱 증가하고, 표면 활성화가 급진전되어 처리시간과 비교하는 접촉각 감소를 나타낸 것을 알 수 있었다[19].

3.2 XPS 분석

접촉각 측정을 통해 열화처리된 시료의 친수화에 따른 표면에너지 변화를 관측하였다. 이러한 변화의 근본적 원인은 표면 분자구조의 변화에 기인한 것으로, XPS 분석을 통한 수십 nm이하의 극표면 화학구조를 분석하여 각각의 처리에 따른 화학적 열화경로를 해석하였다.

플라즈마 처리된 고분자 표면은 처리시간에 비례하여 급격히 친수화가 진행됨을 알 수 있었다. 이것은 시료 표면의 산화 및 전리기체 충돌에 따른 고분자쇄의 파괴로 인하여 다량의 라디칼이 표

면에 생성된 것을 나타내는 결과이다. 이러한 산화 및 라디칼 발생에 대한 구체적인 확인을 XPS survey mode와 multiflex mode를 통하여 수행하였다. 그림 2는 survey mode로 측정된 시료의 탄소 및 산소피크의 표면분포량을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이, 플라즈마 처리가 진행되면서 시료 표면은 탄소량이 감소하고 산소량이 급격히 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 표면 산화과정이 플라즈마 처리에서는 단시간에 발생함을 알 수 있고, 전기기체의 분자쇄 파괴 및 산소와의 재결합이 급격히 발생함을 알 수 있다.

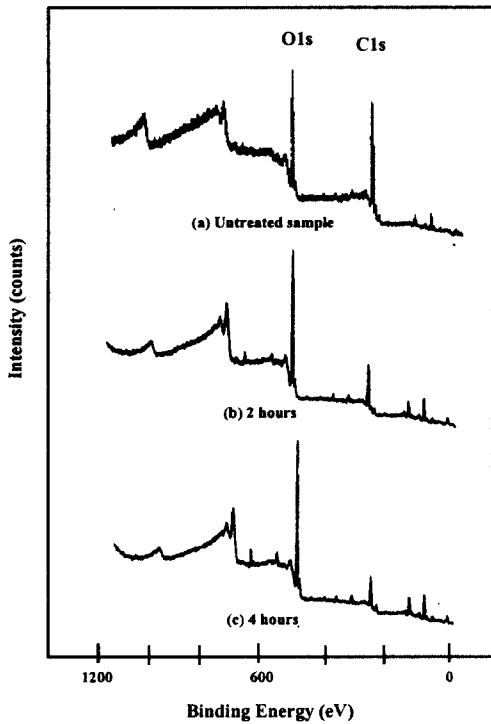


그림 2. 플라즈마 처리에 따른 C_{1s}와 O_{1s}의 피크.
 Fig. 2. C_{1s} and O_{1s} peaks according to the plasma treatment.

특히, 그림 3의 multiflex mode의 탄소피크의 변화에서는 표 2와 같이 5개의 내부피크를 얻었다. 처리시간이 길어질수록 표면 산소량의 대부분을 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 결

합력이 취약한 C-C 및 C-H 결합쇄가 외부 열화 인자에 의해 파괴되고, 이 파괴된 지점이 하나의 반응성 라디칼로 작용하여 전자친화력이 강한 주위의 기중 산소분자와 빠른 속도로 재결합을 이루는 과정을 통해 형성된다. 결과적으로 처리시간이 증가함에 따라 표면 카르복실기 및 카르보닐기량이 증가하며 산소분자와 지속적으로 반응하였음을 알 수 있다[20].

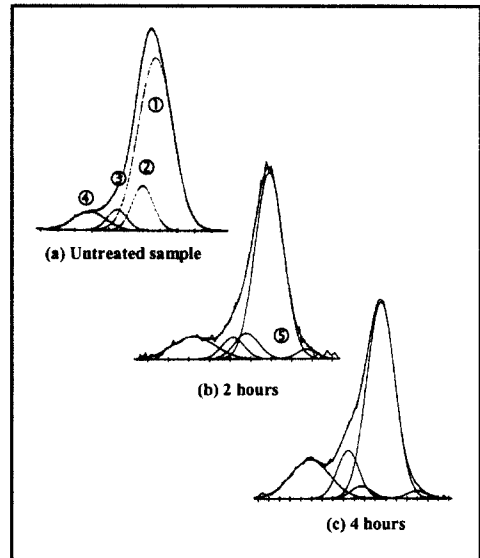


그림 3. 플라즈마 처리에 따른 C_{1s} 피크변화.
 Fig. 3. The change of C_{1s} sub-peaks according to the plasma treatment.

표 2. C_{1s}의 결합상태에 대한 평가.

Table 2. Estimation of binding state of C_{1s}.

peak	①	②	③	④	⑤
Estimated bindings	C-C C-H	C-O R-O-R'	C=O	-COO- -COOH	Silicon Carbide

3.3 표면전위 감식특성

플라즈마 처리된 FRP시료의 접촉각 및 XPS 분석을 통해, 표면활성화에 따른 친수화 표면화학구

조의 변화를 자세히 살펴보았다. 이러한 고분자 표면의 화학변화가 표면의 전기적 특성과는 어떠한 상관적 영향을 갖는지를 알아보기 위하여 코로나 대전특성을 이용한 시료의 표면 정전특성을 분석하였다. 코로나 대전의 구성은 주전압(V_c) 및 그리드 전압(V_g)을 동시에 공급하는 형태로 건조공기(질소 80%, 산소 20%) 중에서 수행되었다. 이 때, 충분한 이온 및 전자를 발생하기 위하여 대전전압(V_c)을 10 kV로 설정하였고, 발생된 고에너지의 전하에 의한 표면과의 충돌방지 및 초기 대전전위량의 조절을 위하여 그리드 전압(V_g)을 1 kV로 낮게 유지하면서 대전시간(t_c) 1분의 일정한 실험조건으로 시료표면에 정극성 및 부극성으로 각각 주입하여 시간 경과에 따른 표면의 전하감쇠를 조사하였다. 또한, 정확한 전위감쇠 값을 얻기 위하여 5회의 연속적인 측정 후, 평균값으로 감쇠치를 결정하였다.

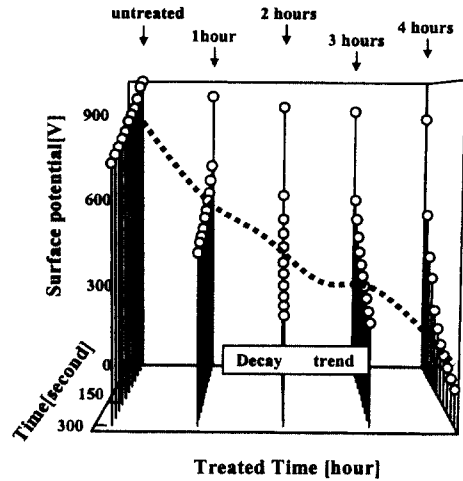
그림 4는 플라즈마 처리된 FRP 표면에 정·부극성으로 주입된 표면전하의 시간 경과에 따른 감쇠경향을 나타낸 것으로서, 방전공간에 노출된 시간이 증가할수록 표면전하의 포집능력이 급격히 저하함을 알 수 있고, 이는 궁극적으로 표면 절연특성의 감소를 의미한다. 또한, 정전하의 감쇠보다 부전하의 감쇠가 약간 빠르게 발생되고, 처리가 진행되면서 부극성 전하는 1분 대전 직후 초기 대전값에 훨씬 미치지 못하는 초기 대전전위를 나타내었다. 이것은 방처리에 따른 접촉각 결과에서도 알 수 있듯이 시료 표면이 급격히 친수화를 발생한 결과에 기인한다. 즉, 라디칼을 다량 포함하고 있는 방전처리 시료는 정전적으로 표면이 정극성 표면을 형성하고, 상대적으로 부극성 주입전하보다 정극성 주입전하가 느리게 감쇠한 결과로서, 산소기 및 카르복실기의 다량 발생으로 인한 친수화는 정전적으로 고분자표면을 정극성의 극히 불안정한 표면을 형성하게 되는 것이다.

3.4 표면 저항률

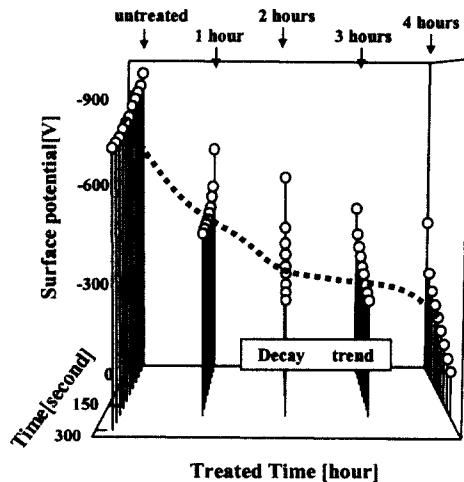
처리시료의 크기에 적합한 원형의 3단자 전극을 진공 증착하여 표면 누설전류를 각 처리시료에 대해 측정하였다. 측정된 전류값으로부터 표면 저항률을 계산하였으며, 이러한 표면 저항률의 측정은 표면전위로 측정된 표면 절연특성의 일반적인 변화를 확인하기 위하여 수행하였다.

플라즈마 처리에 따른 FRP 표면의 저항률 변화를 그림 5에 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이, 방전 처리되는 시간이 증가함에 따라 표면 저항률

이 지속적으로 감소하여 4시간 처리 시에는 8.9×10^{11} Ω 의 저항값을 나타내는 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

그림 4. 플라즈마 처리에 따른 FRP의 표면전위감쇠 특성 ((a) 정극성, (b) 부극성).

Fig. 4. Surface potential decay according to the plasma treatment of FRP.

((a) positive polarity, (b) negative polarity).

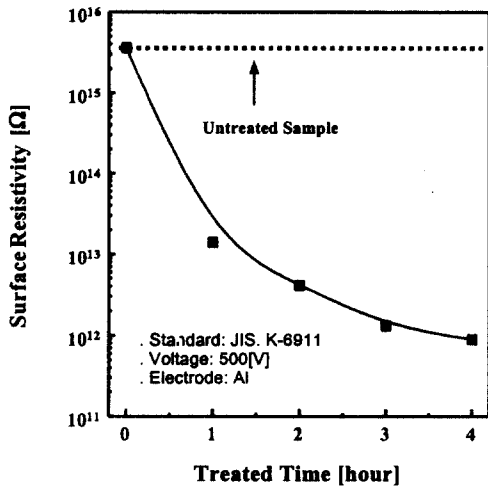


그림 5. 플라즈마 처리에 따른 FRP의 표면 저항률 변화.

Fig. 5. Surface resistivity according to the plasma treatment of FRP.

4. 결론

본 연구는 유리섬유강화 복합 절연재료인 FRP의 플라즈마 처리에 따른 표면열화 발생 및 경로를 해석하기 위하여 화학적 변화와 전기적 변화의 상관관계를 통한 표면 열화메커니즘을 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 초기 73 °의 약소수성을 나타내던 미처리 표면은 방전처리로 20 °로 급격한 친수적 표면 변화를 나타내었다.
- (2) 화학구조의 변화를 측정 한 XPS 분석에서, 표면 친수화는 주쇄상 탄소가 감소하며 측쇄의 증가와 함께 산소기가 급격히 증가하였고, 특히 증가된 산소는 대기중의 산소분자와 결합된 카르복실기 라디칼임을 확인하였다.
- (3) 표면 분자구조 변화에 따른 정전 변화를 분석한 전하감쇠 결과에서, 플라즈마 처리에 따른 표면에 주입된 전하는 처리 전 에폭시 표면은 부극성 표면을 보였으나, 친수화 표면은 카르복실기 라디칼을 포함하는 정극성 라디칼로 인해 정극성 표면으로 변화하여 부극성 전하가 빠르게 감소하였다.

(4) 표면 절연특성을 조사한 표면저항률의 결과에서 초기 3.6×10^{15} Ω를 나타내던 표면이 플라즈마 처리 이후에는 8.9×10^{11} Ω의 저항값을 나타내며 표면활성화와 정비례하는 상관관계를 보였다.

감사의 글

이 논문은 2000학년도 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.(INHA-21363)

참고 문헌

- [1] K. Dušek, "Epoxy Resins and Composites", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 24-54, 1985.
- [2] 松岡良輔, 石原正道, "送配電用ポリマーがいの開発", 電氣學會誌, Vol. 18, No. 4, pp. 347-354, 1994.
- [3] M. H. Geier, "Quality Handbook for Composite Materials", Chapman & Hall, p. 4, 1994.
- [4] 金在汶, "高分子化學", 東明社, p. 350, 1985.
- [5] Dr. A. Brent Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing", Society of Manufacturing Engineers, pp. 15-21, 1989.
- [6] 小松原實, 石井勝, "室外用高分子材料表面の評價法の検討", 電氣學會論文A, Vol. 111, No. 2, pp. 97-102, 1991.
- [7] R. G. Weatherhead, B. Sc., "FRP Technology", Applied Science Publishers Ltd., pp. 1-6, 1980.
- [8] Nicholas P. Cheremisinoff, Paul N. Cheremisinoff, "Fiberglass Reinforced Plastics", Noyes Publications, pp. 1-42, 1995.
- [9] B. S. Lee, T. Motoyama, K. Ichikawa, Y. Tabata, D. C. Lee, "The analysis of surface degradation on UV-treated epoxy/glass fiber by corona-charging properties", Polymer Degradation & Stability, Vol. 66, pp. 271-278, 1999.
- [10] B. S. Lee, D. C. Lee, "Surface Degradation Properties of Ultraviolet Treated Epoxy/Glass Fiber", IEEE Trans. on DEI,

Vol. 6, pp. 907-912, 1999.

- [11] 이덕출, 박강식, 황명환, Y. TABATA, “자의 선 및 오존산화에 의한 FRP절연재료의 열화 특성에 관한 연구”, 대한전기학회, 45권 12호, pp. 1727-1734, 1996.
- [12] 이백수, 이덕출, “열처리가 유리섬유 강화 복합재료의 전기적 및 기계적 성질에 미치는 영향”, 전기전자재료학회논문지, 11권 3호, pp. 174-180, 1998.
- [13] 임경범, 이백수, 황명환, 나동근, 이덕출, “수분 열화에 따른 에폭시 절연재료의 절연특성에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 12권 5호, pp. 416-422, 1999.
- [14] 박강식, 한상욱, 김종석, 조한구, 이덕출, 市川 建二, “FRP 복합재료의 유전특성에 미치는 염수처리의 영향”, 전기전자재료학회지, 10권 1호, pp. 45-53, 1997.
- [15] 박건호, 김영천, 황석영, 이준웅, “경화시간 및 코로나 열화에 따른 에폭시 복합재료의 열자극 전류 특성”, 전기전자재료학회지, 8권 6호, pp. 759-767, 1995.
- [16] 高田達雄, 堺孝夫, 鳥山四男, “ポリエステル フィルムの帯電特性と漏れ現象の相關”, JIEE, Vol. 91, No. 2, pp. 85-90, 1971.
- [17] Micheal L. Owen and Patrick J. Smith, “Plasma treatment of polydimethylsiloxane”, Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, K. L. Mittal(ed.), VSP, pp. 319-325, 1995.
- [18] O. D. Greenwood, R. D. Boyd, J. Hopkins, J. P. S. Badyal, “Atmospheric silent discharge versus low-pressure plasma treatment of polyethylene, polypropylene, polyisobutylene, polystyrene”, Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, K. L. Mittal(ed), VSP, pp. 17-32, 1995.
- [19] Micheal L. Owen, Patrick J. Smith, “Plasma treatment of polydimethylsiloxane”, Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, K. L. Mittal(ed), VSP, pp. 319-325, 1995.
- [20] S. Halim Hamid, Mohamed B. Amin, and Ali G. Maadhah, “Handbook of Polymer Degradation”, Marcel Dekker, pp. 3-27, pp. 219-261, 1992.