

플라즈마 표면처리 기법에 의한 무기절연물의 젖음성 변화에 관한 연구

황 영 한, 엄 무 수*, 박 홍 태, 이 규 철, 이 중 호
울산대학교 전기공학과 *울산전문대학 전기과

A Study on the Wettability of Inorganic Insulator due to Plasma
Surface Treatment Technique

Hwang, Yeong Han^o, Eom, Moo Soo*, Park, Hong Tac, Lee, Kyu Chul, Lee, Jong Ho
Dept. of Electrical Eng. University of Ulsan *Ulsan Junior College

Abstract

With the contact angle of phase epoxy resin on the inorganic filler(glass plate) surface treated with air plasma, we have studied about the interface between epoxy resin and glass plate as simple model of a glass fiber reinforced composite materials. The contact angle on the inorganic filler surface varied with surface treatment conditions. The contact angle significantly depends on plasma treating time and environment temperature of the oven.

1. 서 론

유리섬유강화 복합재료(GFRP)의 필라(filler)로 이용되는 유리섬유와 같은 무기질재료는 높은 표면 자유에너지를 가지고 있고 유기 고분자재료는 낮은 표면 자유에너지를 가지고 있기 때문에 계면에서 친화력이 낮아 젖음성이 떨어지고 원하는 계면특성을 얻을 수가 없다. 그러므로 무기질재료의 높은 표면 자유에너지를 유기 고분자재료의 낮은 임계 표면에너지 정도로 낮추어야 한다.^[1] 이와같이 GFRP의 필라로 이용되는 유리섬유의 젖음성 개선에 관한 체계적인 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다.

메트릭스(matrix)와 필라사이의 계면 결합력을 향상시키기 위해 지금까지 여러종류의 계면 결합제(interface coupling agent)가 개발되어 왔고, 이 계면 결합제를 필라 표면에 처리하거나 메트릭스에 혼입하여 사용하면 계면 결합강도가 향상된다.^[1,2] 그러나 필라표면에 계면 결합제를 처리할 때, 계면 결합제가 단분자층이 아니라 다분자층으로 형성되고, 복합재료 제작시 유리섬유 자체의 이물질 및 수분 함유를 제거하기 위하여 고온 열처리를 하면 섬유질 표면에 미세한 손상과 크랙이 발생할 뿐만 아니라 100℃ 정도의 고온에서 계면 결합제가 비산하기 때문에 계면 결합력을 저하시킨다.^[1,2,3]

이러한 계면 결합제의 결점을 개선하기 위한 한 방법으로 저온 플라즈마를 이용하여 필라표면을 처리함으로써 계면의 젖음성을 개선하여 GFRP의 특성을 개선하고자 한다. 저온 플라즈마를 이용하여 무기질표면을 처리하면 라디칼, 전자, 이온, 자외선 등에 의해서 표면 자유에너지가 감소되어 젖음성과 계면에서 친화력이 증가하기 때문에 역학적 측면에서는 고온 및 인장특성이 증가하고, 전기적 측면에서는 절연강도의 증가 및 유전손실이 감소한다.^[4,5,6] 단점으로는 플라즈마 표면처리 후 시편관리상의 문제(대기중의 습기흡수)가 있다.

본 연구에서는 화학적 계면 결합제의 결점을 개선하여 우수한 복합재료를 제작하기 위한 기초단계로서 플라즈마 발생 장치의 최적 처리조건을 구명하고, 이 장치로서 먼저 유리섬유와 성분분포가 비슷한 평판유리 표면을 플라즈마로서 시간변화에 따라 처리한 후, 에폭시 액적을 떨어뜨려 주위 온도 및 대기노출시간에 따른 젖음성 변화를 측정하였다. 또한, 평판유리 표면을 미처리, 고온로에서 열처리 및 계면 결합제로 처리한 시편에 대해서도 에폭시 액적을 떨어뜨려 주위 온도 및 대기노출시간에 따른 젖음성 변화를 측정하여 각 표면처리 조건에 대한 접촉각 변화과정을 분석, 검토 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

그림 1은 연구에서 사용한 플라즈마 발생장치의 개략도이다. 진공조의 크기는 직경 220(mm), 높이 115(mm)인 원통형이다. 인가자계는 진공조 상부에서 영구자석을 사용하여 자속밀도를 변화시켰다. 플라즈마를 발생시키기 위한 전극은 내부전극 형태와 무전극 형태가 있는데 본 연구에서는 내부전극 형태인 평판-평판전극을 사용하였고, 음극인 평판전극 내부에는 냉각수를 공급할 수 있도록 하였다. 직류 글로우 방전을 이용하여 플라즈마를 발생시켰으며 무기질 필라 표면을 이 플라즈마로 자계, 전계, 시간을 변화하여 처리할 수 있도록 하였다.

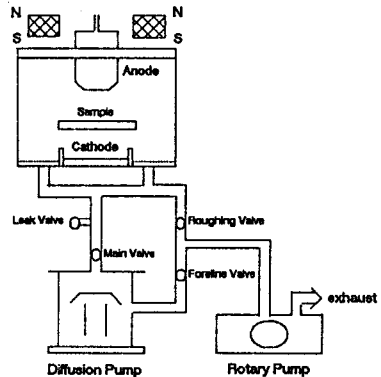


그림 1. 실험장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

그림 2는 복타침 측정회로도이다. 일반적으로 플라즈마 변수(Parameter)를 측정하는 방법은 비교적 저온, 저밀도 플라즈마의 측정에 이용되는 Probe법과 비교적 고온, 고밀도 플라즈마의 측정에 이용되는 전자파법이 있다. 단타침

(Single Probe)법은 기준전극이 필요하고, Ion Sheath가 형성되기 때문에 정확한 전압-전류특성의 측정이 불가능하다. 복탐침(Double Probe)법은 전위적으로 부동(Floating)되어 있으므로 플라즈마 공간전위가 시간적으로 변동하여도 자동적으로 추적이 가능하며 부동전위 부근에서 동작하므로 자체의 영향을 거의 받지 않는다. 그러므로 자화플라즈마의 측정에는 가능한 복탐침법을 이용해야 한다^[7]

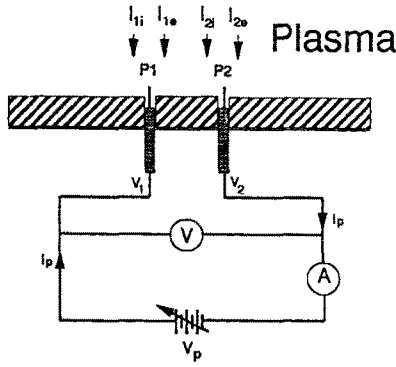


그림 2. 복탐침 측정회로도.
Fig. 2. Double probe measurement circuit.

2.2 실험방법

본 연구에서는 계면에서 젖음의 정도를 측정하는 척도로 이용되는 접촉각을 측정하기 위하여 메트릭스로서 에폭시 수지(Epoxy resin:Seoul Epikote Co. MF#1)에 경화제 2%와 크실렌(Xylene) 30%를 혼합하여 Rotary Pump로 진공 배기한 후 액적으로 사용하였다. 무기질 필라로서는 평판유리(Superior, W. Germany)를 비눗물과 아세톤 및 알코올에 1차 세척한 후 초음파 세척기를 이용하여 2차 세척후 사용하였다. 그리고 계면 결합제는 아미노 실란 결합제(Amino silane coupling agent:Chiso Co. S330, Japan)0.2% 수용액을 사용하였다. 진공조내의 진공도를 200(mtorr)로 일정하게 유지하고 전극간 인가전압을 800(V)로 인가한 후 자기 80(Gauss)를 가했을 때 전극위 2cm 높이에서 Probe위치에 상관없이 그림 3과같은 균일한 전자온도 및 전자밀도를 가지는 평판 플라즈마가 발생하였다. 이때, 방전전류는 약 63 mA로 일정하게 유지되었다. 이러한 평판 플라즈마에서 시간에 따라 무기질 필라 표면을 처리한 후 표면위에 Epoxy액적 1 μl를 떨어뜨려 접촉각 측정장치(Contact Anglometer:Gonimeter Type, Model G-1, ERMA, Japan)를 이용하여 접촉각을 측정하였고, 5회 측정값의 평균값을 구하였다.

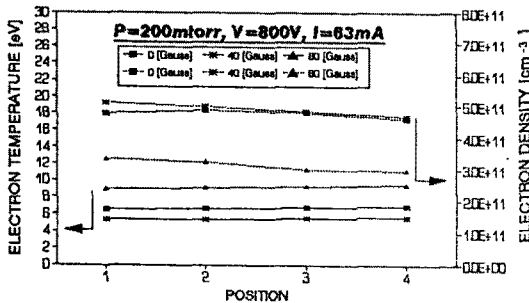


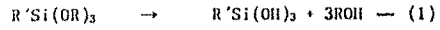
그림 3. 전극위 2 cm 지점의 전자온도 및 전자밀도 분포.
Fig. 3. Electron temperature and density distribution at the 2 cm above the electrode.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 계면 결합제 효과

현재 GFRP에서는 유리섬유 표면 처리제로서 실란을 사용하고 있다. 본 연구에 사용되어진 계면 결합제는 아미노 실

란 결합제 (Amino Silane coupling agent)로서 이 계면 결합제는 γ -Aminopropyltriethoxysilane(γ -APS)로 알려져 있으며, 대부분 에폭시, 페놀, 나이트로수지에 적용되고 있다. 이 계면 결합제를 화학적 구조식으로 간단하게 $R'Si(OR)_3$ 로 표시한다.^[1,2]

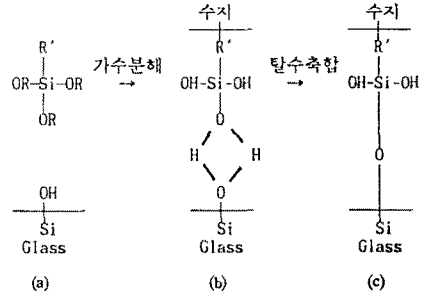


가수분해

R': 유기 관능기 OR: 가수분해가 용이한 기(基)

Si-OH: Silanol기(基)

계면 결합제를 유리섬유 표면에 처리하면 유리섬유-수지 사이의 접착이 증가하는 이유는 다음과 같다.



가수분해 되어 Silanol로 생성되는 Si-OH가 (b)와 같이 Glass표면의 Si-OH와 수소결합을 한다. 그 다음 Si-OH간의 탈수축합반응으로 (c)와 같이 Glass표면과 실록산 결합(Si-O-Si)을 형성한다. 한편, 계면 결합제내의 유기 관능기(R')는 수지와 반응하여 강하게 결합한다.^[3,4,5]

3.2 저온 플라즈마의 원리 및 효과

저온 플라즈마는 낮은 압력의 기체에 비교적 강한 전계를 인가하여 기체내에 존재하는 자유전자를 가속시켜 고속도의 에너지를 부여하고 이 운동 에너지를 가진 전자가 다른 원자나 분자에 충돌함으로써 이온화, 해리, 전리, 여기시켜 높은 에너지 상태의 활성종을 만들어 플라즈마 상태를 형성한다. 플라즈마내의 활성종으로는 전자, 이온, 라디칼(Radical), 여기된 상태의 원자 또는 분자, 그리고 자외선과 가시광선등이 있다.^[4,5,6] 상온에서 기체방전의 주된 생성물이 H_2 와 O_2 로 이루어져 있더라도 많은 수의 자유 라디칼은 Glow방진 플라즈마에서 존재한다는 것이 증명되어왔다. 일반적인 Glow방전에 있어서 자유 라디칼은 기체분자에서 원자를 추출함으로써 대부분 형성되어지고 자유 라디칼을 형성하는데 필요한 에너지는 Glow방전에서 위상적으로 얻을 수 있는 전자볼트(eV)범위에 있고 Glow방전에서 전자:0-20eV, 이온:0-2 eV, 준안정/여기:0-20eV, 자외선/가시광선:3-40eV의 에너지를 얻는다.^[5,6] 이러한 플라즈마를 이용하여 표면을 처리하면 젖음성이 증가하는 이유를 다음과 같이 요약해 볼 수 있다. 첫째는 유리섬유 표면의 자유 라디칼(OH)은 처리시간에 따라 증가하고 일정한 처리시간 이후는 포화상태에 도달하게 된다. 그리고 대기노출시간에 따라 자유 라디칼은 공기와 접촉하면 서서히 감소되고 일정시간이후는 거의 변화가 없다.^[6] 두번째는 유리섬유 표면에 충돌전자가 직접 반응하거나 에너지를 전달함으로써 유리섬유 표면의 자유에너지가 감소하게 된다는 것이다.^[1,4,6] 세째는 플라즈마내의 자외선이 유리섬유 표면에 복사되면 자유 라디칼이 생성될 수 있다는 것이다.^[4,6] 이와같이 플라즈마를 이용하여 무기질 표면을 처리하면 젖음성과 인쇄성이 증대하기 때문에 플라즈마를 이용한 표면개질 개선기술은 항공우주, 섬유, 금속, 자동차, 화학 등 다방면에서 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이며 플라즈마에 의한 표면처리는 자동차 범퍼 도장, 필름의 인쇄성을 개선하기 위하여 이미 산업분야에 이용되고 있다.^[3,4,5]

그림 4는 주위온도를 80°C로 일정하게 유지했을 때 처리 조건에 따른 접촉각 변화특성을 나타내고 있다. 이 그림에서 미열처리 시료는 시료표면의 수산기(OH)가 공기과 결합하여 친수성기가 증가함으로써 접촉각이 감소하고, 열처리 시료는 시료표면의 수산기가 증발하여 친수성기가 감소하므로서 접촉각이 높게 나타나는 것으로 생각된다. 열처리 후 γ -APS처리 했을 때는 식 (1)에서와 같이-Si(OH)₃가 시료표면과 탈수축합 반응에 의하여 실록산(Si-O-Si)결합을 함으로써 접촉각이 감소함을 알 수 있다. 플라즈마처리 했을 때는 시료 표면에 자유 라디칼이 증가하였고, 충돌전자가 표면 자유에너지를 감소시키므로서 접촉각이 낮게 나타남을 알 수 있다.^(1,6) 그리고 플라즈마 처리후 γ -APS처리 했을 때는 열처리 후 γ -APS처리 했을 때와 같은 반응에 의해 접촉각이 더욱 낮게 나타남을 알 수 있다.

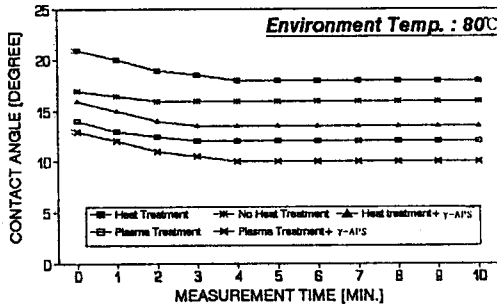


그림 4. 처리조건에 따른 유리표면의 접촉각 변화특성.
Fig. 4. Contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions.

그림 5는 주위온도를 80°C, 100°C, 120°C로 유지했을 때 플라즈마 표면처리 시간에 따른 접촉각 변화특성을 나타내고 있다. 이 그림에서 주위온도에 상관없이 처음에는 처리 시간에 따라 급격히 감소한 후, 일정시간 이후 서서히 증가하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 이때 주위온도가 80°C일때는 3분, 100°C일때는 4분, 120°C일때는 5분일때 가장 우수한 특성이 나타남을 알 수 있다. 이와같이 주위온도에 따라 최저 접촉각이 다르게 나타나는 이유는 예폭시 수지의 임계표면 자유에너지와 플라즈마 처리시간에 따라 평판유리의 표면 자유에너지의 변화에 커다란 영향을 받고 있는 것으로 생각된다. 그리고 플라즈마 처리시간에 따라 접촉각이 다르게 나타나는 이유는 시료 표면에 자유 라디칼은 일정시간 이후 포화상태에 이르고, 자외선 및 충돌전자가 시료표면의 자유에너지를 변화시키므로서 다르게 나타나는 것으로 생각된다.

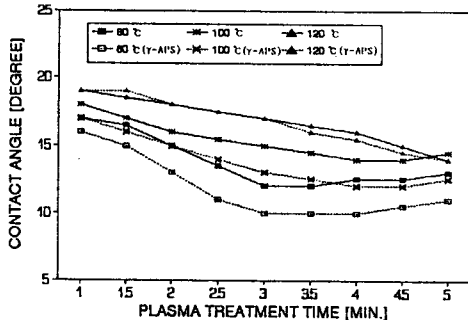


그림 5. 플라즈마 처리시간에 따른 접촉각 변화특성.
Fig. 5. Contact angle characteristics as plasma treatment time.

그림 6은 표면처리 조건에 따라서 유리표면의 대기노출 시간변화에 따른 접촉각특성을 나타내고 있다. 이 그림에서 대기노출 시간에 따른 접촉각 변화특성은 표면처리 조건에 상관없이 초기에는 약간 증가한 후 일정시간이후 포화상태에 도달함을 알 수 있고 유리표면을 플라즈마로 처리함으로써 접촉각 특성이 우수하게 나타남을 알 수 있다. 이와같이 유리표면을 플라즈마로 처리함으로써 접촉각 특성이 우수하게 나타나는 이유는 시료 표면에 자유 라디칼이 형성되었고, 충돌전자가 표면 자유에너지를 감소시키므로서 접촉각이 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

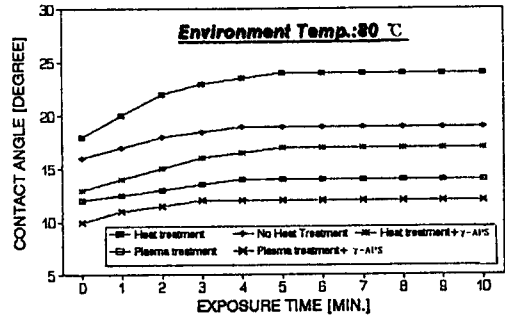


그림 6. 표면처리 조건에 따른 유리표면의 대기 노출시간-접촉각 특성.
Fig. 6. Exposure time-contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions.

4. 결론

- (1) 저온 플라즈마의 전자온도 및 전자밀도는 인가자계에 따라 다르게 나타남을 알 수 있었다. 본 연구에서는 진공도가 200(mtorr), 인가전압 800(V) 그리고 인가자계 80 (Gauss)일때, 진극위 2cm높이에서 전자온도는 약 9(eV), 전자밀도는 약 $3 \times 10^{11}(\text{cm}^{-3})$ 범위로 나타났다.
- (2) 평판유리를 플라즈마로 표면처리함으로써 각 표면처리 조건에 따라 접촉각 특성은 플라즈마+ γ -APS처리, 플라즈마처리, 열처리 후+ γ -APS처리, 미열처리, 열처리 순서로 접촉각이 나타남을 알 수 있었다.
- (3) 플라즈마 처리시간에 따라 주위온도가 80°C일때는 2분, 100°C일때는 4분, 120°C일때는 5분일때 접촉각 특성이 가장 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. Yosomita, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada and T. Suzuki, "Adhesion and Bonding in Composites" Marcel Dekker Inc., 1989
2. Edwin P. Plueddemane, "Interface in Polymer Matrix Composite" Academic Press, New York & London, Vol. 6, 1974
3. P. Ehrburger and J. B. Donnet, "Interface in Composite Materials" Phil. Trans. R. Soc. Lond., A294, pp. 495 - 505, 1980
4. 井手文雄 "高分子 表面改質" 近代編集社
5. B. Champan, "Glow Discharge Processes" John Wiley & Sons, N.Y. 1980
6. Herman V. Boenig "Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology" Technomic Publishing Co., Inc., 1988
7. Orlando Auciello, Daniel L. Flamm "Plasma Diagnostics" Academic Press, Vol. 1, 1989
8. Kazumune NAKAO "Interface, Adhesion, Composite" 表面技術, Vol. 42, No. 10, 1991
9. 堂山昌男, 山本 一郎 編, "複合材料" 東京大學出版會, 1984