

반응성 플라즈마 표면처리 기법을 도입한 새로운 유리섬유강화 복합재료의 개발 및 물성연구
 --- (1) plasma처리에 의한 평판유리표면의 젖음성 개선에 관한 연구 ---

손인용*, 변성만, 김순태, 조정수, 김규섭, 박정후
 부산대학교 공과대학 전기공학과

Development of New Fiber Reinforced Composite Materials by Reactive Plasma Surface Treatment
 -- (1) Improving the Wettability on the Glass Plate by Plasma Surface Treatment --

I. Y. Son*, S. M. Byun, S. T. Kim, J. S. Cho, G. S. Kim, C. H. Park
 Department of Electrical Engineering, Pusan National University

ABSTRACT

One of the principal problems encountered in the use of fiber reinforced composites is to establish an active fiber surface to achieve maximum adhesion between resin and fiber surface. In order to improve the interface bonding, the surface of glass fiber should be treated with silane coupling agent in ordinary composite manufacturing processes. However, the price of the coupling agent is very high and in the treating process voids are formed, which decreases electrical and mechanical strength. We want to develop new process that will overcome the disadvantage of the coupling agent and achieve maximum adhesion at the interface between resin and fiber by active plasma treatment on the glass fiber surface.

In this study, we investigate the improvement of contact angle on the glass plate surface as the first step in developing new GFRP.

습식 계면결합체 처리의 결점을 근본적으로 해결하기 위한 연구를 시도한 예는 거의 없다.

계면 결합력 측정은 접촉각을 측정하여 젖음성(wettability)을 판별하는 방법이 알려져 있고 일반적으로 접촉각 θ 가 작을수록 젖음성이 좋고 계면접착성이 양호하므로 접촉각의 크기를 접착성능의 척도로 삼는다. 계면결합의 정도를 나타내는 접착력의 열역학적 일 W 는 Young-Dupre 식^{6,7)}으로 주어진다.

$$W = \gamma LV(1 + \cos \theta) \quad \gamma LV: \text{액체의 표면장력}$$

그러므로 접촉각의 크기로 계면결합의 양부를 판정할 수 있으며 액체가 고체 표면 위에 확장하여 젖기 위해서는 고체의 표면장력이 액체의 표면장력보다 충분히 커야 한다.^{6,7)}

본 연구에서는 직류 마그네트론 방식에 의해 plasma를 발생시키고 균일한 plasma를 전극의부로 유도한 후 유리섬유 강화 복합재료의 필라(fillar)인 유리섬유의 모델로서 유리표면을 plasma 처리하였다. 이 시료에 에폭시 수지의 액적을 적하(dropping)하여 접촉각(contact angle)을 측정하여 plasma 처리조건과 접촉각과의 상관관계를 실험적으로 고찰하였다.

1. 서론

유리섬유 강화 에폭시 복합재료(GFRP)는 전기기기의 절연재료, 차단기 절연재료, P.C.B. 절연부품, radar 돔(dome), 회로기판(프린트 기판), 음향기기의 구조재 및 절연재료로 사용량은 더욱 확대될 전망이다.¹⁾ 그러나 일반적으로 전기적, 기계적 특성은 주로 무기재료와 유기재료의 계면결합특성에 좌우되며 계면특성의 개선으로 복합재료의 특성이 향상 될 수 있다고 알려져 있다.²⁾

지금까지 복합재료의 계면특성 향상대책으로는 계면결합제(interface coupling agent)를 이용하고 있다. GFRP의 계면결합제로서는 주로 실란계 계면결합제가 사용되고 있으나, 고온에서 계면결합제 자체의 변질로 인하여 계면특성이 크게 저하하여 복합재료의 절연특성이 크게 저하한다. 더우기 수용액 상태로 처리되므로 계면결합제의 농도, 처리량, 처리방법등에 따라 불균질 처리 및 복합재료 내부에 void가 발생하여 절연재료의 전기, 기계적 특성이 저하하는 것이 문제점으로 지적되고 있다.¹⁻²⁾

최근에는 플라즈마(plasma)로서 고분자 절연재료를 표면처리하여 젖음성을 개선한 예가 있다.³⁻⁴⁾ 이러한

2. 실험장치 및 방법

그림 1은 실험장치의 개략도이다. 그림에서 진공조(vacuum chamber)는 직경 355mm, 높이 400mm의 원통 구조이며 로타리펌프(rotary pump)로 10^{-3} (Torr)까지 배기하고 유확산 펌프(diffusion pump)로 10^{-6} (Torr)까지 배기한다. 진공도의 측정은 피라니 게이지와 전리 진공계를 사용하였다. 자계 발생용 솔레노이드 코일(solenoid coil)을 사용하여 최대 500 Gauss까지 자속을 가할 수 있도록 배치하였다.

그림 2는 균일 plasma를 발생시키기 위한 동심 다층 원통형 전극 구조로서 전계와 자계를 교차시킨 마그네트론 방식으로 전극재질은 스테인레스이고 plasma는 자계방향으로 유도될 수 있다. plasma방전 발생시 전극의 가열을 막기 위해 반구형 전극 내부에 냉각수 통로를 설치하였고 양극에 400-700 V의 직류전압을 가하여 plasma를 발생시킨다.

이때 발생된 plasma발생장치의 방전특성을 구하였으며, plasma의 전자온도와 전자밀도는 Langmuir의 single probe(직경 0.15mm, 길이 0.5mm)로 측정하였다.

시료는 슬라이드 글라스(slide glass)를 사용하였으며, 비눗물로 1차세정하여 진공건조하고, 알콜속에서 초음파 세정기로 표면의 오염물을 제거시킨 후 진공건조시켜 plasma로 표면 처리하였다. 시료의 젖음성(wettability)⁶⁾ 측정은 시료 표면에 액상epoxy(주제: YD-115 80%+경화제: G-0331 20%+키실렌 20%)를 50 μ l 적하하여 액적이 평판유리 표면에 형성하는 접촉각 θ 를 측정하였고, 이때 시료의 표면온도는 epoxy수지의 1차 경화온도인 70°C를 유지시켰으며 액적 적하 후 1분-5분 사이의 접촉각 변화 추이를 측정하였다.

그림 3은 유리표면에 대하여 액적이 형성하는 접촉각과 액적의 표면장력과의 관계를 나타낸 그림이다. 본 연구에서는 plasma처리로서 이 표면장력을 증가시키고자 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 4는 직류전압을 인가하였을 경우의 plasma발생 장치의 방전전압-전류특성을 나타내고 있다. 진공도가 0.5 Torr일때 자계를 변수로하여 구한 결과이다. 자계가 증가할수록 방전전압이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 자계가 일정하고 진공도가 증가할 경우는 방전전압은 증가하였다.

그림 5는 진공도 0.5 Torr에서 방전전류를 500mA로 일정하게 유지하고 자계를 100 Gauss로 한 경우에 single probe로 전극 상부 4cm 지점의 6개 위치에서 측정된 plasma의 전자온도와 전자밀도의 결과이다. 전자온도(T_e)와 전자밀도(N_e)는 다음 식⁵⁾으로 구할 수 있다.

$$KT_e = e(V_2 - V_1) \quad I_n$$

$$N_e = 3.73 \times 10^{10} \frac{I_n}{S(T_e)^{1/2}}$$

Probe로 측정된 전자온도는 20(eV)이고 전자밀도는 $2.8 \times 10^9(\text{cm}^{-3})$ 이다.

그림5에서 알 수 있듯이 전극 사이에서 발생한 plasma가 전극 상부로 유도되어 상부 4cm지점에서 균일한 plasma 상태를 유지하므로 전극 외부에서 균일한 plasma로 표면처리가 가능함을 알 수 있다.

그림 6은 일정 방전전류 500mA에서 5분간 plasma 표면처리 했을 때와 동일한 조건에서 -150 (V)의 바이어스 전압을 인가했을때의 유리표면의 접촉각의 변화를 나타내고 있다. 표면처리 효과는 plasma의 세기와 처리 시간에 크게 의존한다고 알려져 있다.^{3, 4)}

전체적인 경향은 시간이 경과할수록 접촉각이 저하한 후 일정값을 나타내게 되며 70°C에서 경화가 시작되면 일정하게 됨을 알 수 있다. plasma 미처리 시료의 접촉각은 13도이고 plasma 처리한 시료의 접촉각은 8도이며, 바이어스 전압을 인가하여 plasma 처리한 시료의 접촉각은 6도이다. 동일조건에서 수차례 측정하여도 동일한 값을 얻을 수 있으며 bias전압효과가 현저히 나타남을 알 수 있다.

plasma 처리하면 접촉각이 상당히 저하하는데 이는 다음과 같이 해석할 수 있다.^{3-5, 7)} 저온 plasma는 이온, radical, 여기 원자, 여기 분자 등 여러 형태의 활성종 입자를 포함하는 전리 기체군이다. 이들 활성 고에너지 입자가 유리표면에 충돌하여 표면의 불순물과 수분층을 제거시키는 etching효과로 인하여 유리의 표면장력이 수백mJ/m²이상으로 되어 액적이 충분히 확장하여 젖을 수 있게 한다. 특히, 바이어스 전압을 인가했을 경우에는 plasma속의 이온이 바이어스 전압에 의해서 가속되어 충돌하기 때문에 표면과 이온이 물리적 화학적 작용을 하여 젖음이 촉진되어 접촉각이 현저하게 낮아진다고 생각된다.

4. 결론

1. 마그네트론 방식에 의한 동심 다층 원통형 전극 구조를 사용하면 균일한 plasma를 전극 외부로 유도할 수 있어 절연체의 표면처리가 가능하다.
2. 접촉각 향상을 위한 평판유리표면의 최적 plasma 처리조건은 P=0.5Torr, B=100Gauss, 500mA에서 5분간 이며 이때의 전자온도는 20eV이며 전자밀도는 $2.8 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ 이다.
3. plasma미처리한 경우, plasma처리한 경우와 bias 전압 150(V)로 plasma처리한 경우의 접촉각은 각각 13도, 8도, 6도로서 bias처리한 경우가 가장 양호하였다.
4. Plasma 표면처리 장치는 균일한 표면처리가 가능하고 재현성도 우수하다.

참고 문헌

1. Chung-hoo Park, "A Study of the Dielectric and Mechanical Properties Interactions of Glass-cloth/Epoxy Composites" IEEE Trans. on Elect. Insul. Vol.EI-22, No.4, pp389-395, 1987
2. Joong-hong Shin, "Study on the interface treating conditions and Dielectricproperties of Glass fiber reinforced composites", Ph.D.Thesis, Pusan National University, 1991
3. H.E. Wechsberg & J.B. Webber, "Surface treatment of PE film by electrical discharge", Modern Plastics, No.36, pp101-107, 160-163, 1959
4. K. Hatada & H. Kobayashi, "Surface Modification of Organic Polymers by Low-temperature Plasma", Surface Technology, Vol.5, No.4, pp408-415, 1984
5. B. Chapman, "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, 1980, pp21-138
6. R. Yosomiya et al, "Adhesion and bonding in composite", Marcel Dekker, Inc., 1992, ppl-108
7. A.J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Chapman and Hall, 1989, pp18-164

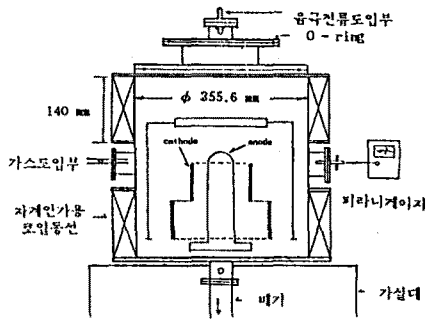


그림 1. 실험장치의 개략도

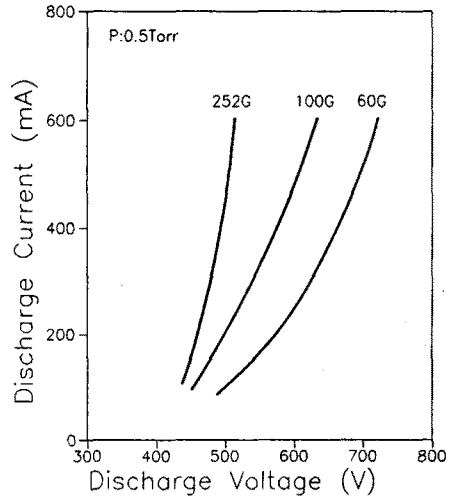


그림 4. 일정 진공도하에서 자기변화에 따른 방전전압 - 전류특성

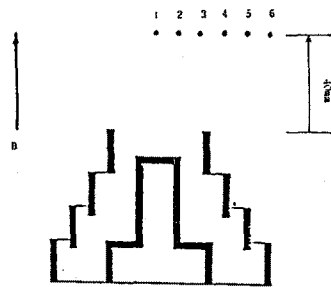


그림 2. 전극형상 및 probe 위치

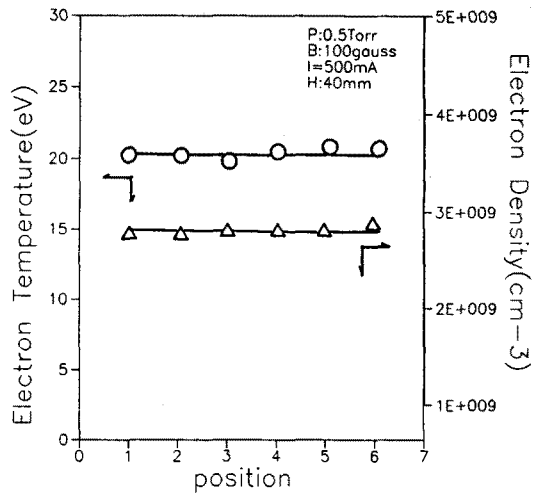


그림 5. 전자온도와 전자밀도 특성

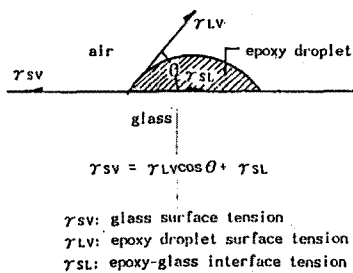


그림 3. 액적의 접촉각

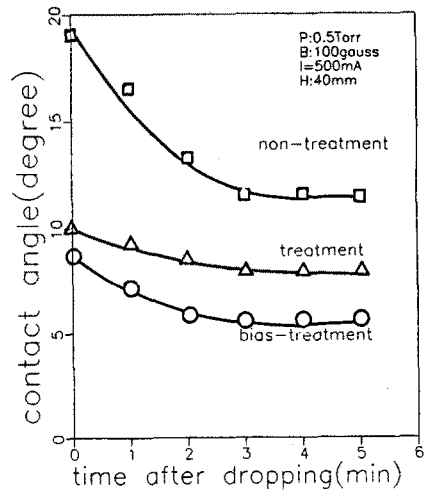


그림 6. 유리표면의 접촉각 변화특성