

논문 2007-44IE-3-2

플라즈마 처리한 고분자 복합재료의 표면특성변화

(Surface static properties in polymer hybrid material after plasma treatment)

박종관*

(Jongkwan Park)

요약

본 연구는 플라즈마 처리한 고분자 복합재료 표면의 접촉각, X-선광전자분광법(XPS) 및 코로나 대전에 의한 표면 정전특성을 분석하여 발생된 화학적 변화와 정전적 특성 변화를 고찰하여 열화 메커니즘을 도출하였다. 플라즈마 처리된 시료의 접촉각 및 표면전위는 표면에 카르복실기 라디칼을 포함하는 다량의 측쇄화가 집중적으로 발생되어 처리시간에 따라 급격한 친수화가 진행되었다. 플라즈마 처리로 인한 화학적 변화에서 표면에 carboxyl 라디칼이 주로 형성되면서 급격히 표면 친수화로 변화하였다. 정전변화를 분석한 전위감쇠 결과에서 미처리 시료는 부극성 표면을 나타내었으나, 친수화 표면은 carboxyl 라디칼(-COO*)을 포함하는 정극성 라디칼로 인해 정극성 표면으로 변화하여 부극성 전하가 빠르게 감소하였다.

Abstract

In this study, which was performed to identify a degradation mechanism in macromolecular insulating material, the contact angle, surface potential decay, surface resistance rate and XPS analysis were compared after exposure of fibre-glass-reinforced polymer laminate to plasma discharge. In the case of chemical changes arising from plasma treatment, carboxyl radicals were generated mainly in the plasma-treated surface, which was rapidly changed to a hydrophilic surface. In the corona potential decay study to determine the electrical changes, leading to a negative surface for the untreated specimen. However, in the case of the hydrophilic surface, a lot of carboxy radicals(-COO) acting as positive polarity were generated, resulting in a positive surface. Owing to such a positive surface, the charges of applied negative polarity were decreased rapidly.

Keywords : Plasma, Degradation, Hydrophilic, Potential decay, negative polarity

I. 서론

고분자 절연재료는 기존의 세라믹 절연재료에 대체되는 물질로, 구성에서 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 잠재

력과 파급효과를 가지고 있다.^[1-2] 특히, 이러한 절연재료 중 유리섬유 강화 복합재료(FRP)는 전기적 및 화학적으로 우수한 특성을 갖는 에폭시수지에 기계적 강도를 보강하기 위해 유리섬유를 함침 시킨 재료로서 전기·전자부품, 전력·통신케이블, 전자 소자, PCB 기판 및 항공우주 산업에 이르기까지 폭넓게 사용되고 있다.^[3-5]

그러나, 복합재료를 절연재료로서 외부환경에 사용하는 경우, 태양의 복사열, 자외선, 방전, 습기 및 온도의 극한적 변화, 염분, 오염물의 부착 등 다양한 물리·화학적 열화요인에 노출된다. 이러한 요인으로 발생하는 열화는 복합재료 구성성분 중, 주로 유기고분자 재료의 표면 및 인위적으로 복합화된 계면의 특성변화가 지배적인 인자로 인식되고 있다.^[6-7] 이것이 복합재료의 사

* 정회원, 유한대학 정보통신과
(Dept. of Information and Communications, Yuhan College)

※ 이 논문은 2005년도 유한대학 장기해외연수에 의해 지원되었음.

접수일자: 2007년4월19일, 수정완료일: 2007년9월4일

용에서 장기적으로 요구되는 전기적·기계적 성능저하에 중대한 영향을 미쳐, 최종적으로 절연파괴를 야기하게 된다.^[8] 특히 표면을 대상으로 한 열화 연구는 내트랙킹성, 표면누설전류로 인한 단락사고 및 회로의 절연불량 등 다양한 표면절연 성능과 직결되는 문제로 열화 규명이 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 처리한 복합재료 표면의 접촉각, X-선광전자분광법(XPS) 및 코로나 대전에 의한 표면 정전특성을 분석하여 발생된 화학적 변화와 정전적 특성 변화를 고찰하여 열화 메커니즘을 도출하였다.

II. 실험

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.

시료의 플라즈마처리에 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(SVO-300 Vacuum Oven, Shimadzu) 속에서 40 °C의 온도 하에서 30시간 건조 처리하여 최종적으로 1 mm 두께로 하여 열화처리 시료로 사용하였다.

2. 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 시간, 2 시간, 3 시간, 4 시간으로 설정하여 고분자 절연재료의 플라즈마 환경 열화를 모의하였다.

각각의 조건에서 처리된 시료는 접촉각 및 X-선광전자분광법(XPS) 측정을 통해 화학적 구조변화와 코로나 전하주입에 의한 표면전위감쇠 특성을 통한 표면 정전 특성변화를 분석하였다.

접촉각(Goniometer, Uniphase Co.)측정은 20 °C의 실온에서 시료 표면에 탈 이온 증류수 5 μl 를 하적하여 1 분이 경과한 후 측정을 10회 반복하여 평균값으로 나타

내었다. 또한 X-선광전자분광법(XPS, ULVAC-PHI, Inc.)을 이용하여 표면의 화학적 성분변화를 분석하였다. 진공도는 10^{-10} Torr 이하에서 시료 표면의 화학적 변화를 조사하였다. 또한, X-ray원의 시료 입사각도는 45. 로 설정하였다. 시료 표면의 전하축적 및 전하감쇠 거동 측정은 코로나 대전장치를 이용하였다. 코로나 대전전극과 그리드 전극과의 거리는 45 mm, 그리드 전극과 시료표면의 거리는 5 mm로 설정한 후, 전하주입은 코로나 대전전압(Vc) 10 kV, 그리드 전압(Vg) 1 kV, 대전시간(tc) 1분으로 각각 설정하여 시료표면에 정·부극성 전하를 주입하였고, 대전 종료 후 시료표면과 표면전위 탐침(probe)과의 간격을 5 mm로 유지시킨 후 표면전위의 감쇠특성을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 표면의 화학적 분석

일반적으로 시료 표면의 산화 및 전리기체 충돌에 따른 고분자쇄의 파괴로 인하여 다량의 라디칼이 표면에 생성되는데, 이러한 표면산화 및 라디칼 발생에 대한 구체적인 확인을 위해 X-선광전자분광법을 이용한 화학적 변화를 고찰하였다.

그림 1은 측정된 시료의 탄소 및 산소피크의 표면분포를 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이, 플라즈마처리가 진행되면서 시료 표면은 탄소량이 감소하고 산소량이 급격히 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 전리

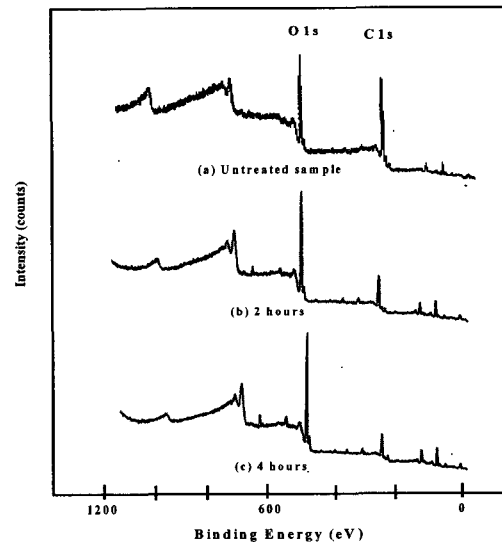


그림 1 플라즈마 처리에 따른 C1s와 O1s의 피크
Fig. 1. The C1s and O1s peaks according to the plasma treatment.

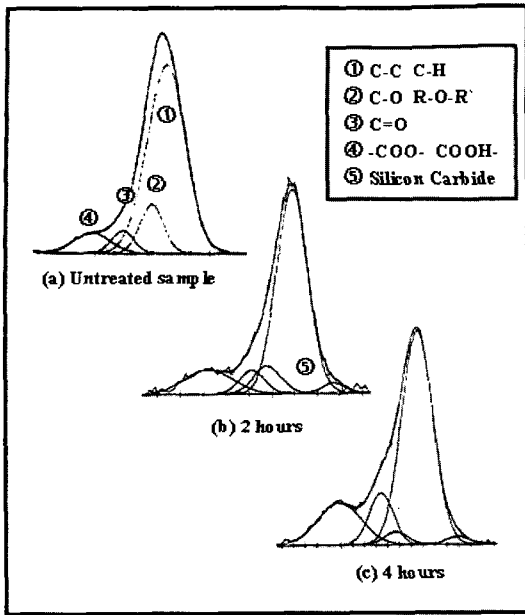


그림 2. 플라즈마 처리에 따른 C1s 피크
Fig. 2. The change of C1s sub-peaks according to the plasma treatment.

기체의 분자쇄 파괴 및 산소와의 재결합이 급격히 발생함을 알 수 있다. 그림 2의 Multiflex mode의 탄소피크의 변화에서는 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 결합력이 취약한 C-C 및 C-H 결합쇄가 외부열화인자에 의해 파괴되고, 이 파괴된 지점이 하나의 반응성 라디칼로 작용하여 전자친화력이 강한 주위의 기증 산소분자와 빠른 속도로 재결합을 이루는 과정을 통해 형성된다.^[9]

2. 접촉각 변화

접촉각이 생기는 현상은 계면의 자유에너지에 기인하며, 친수성이 양호한 물질에서는 각이 작아지고 소수성이 강한 물질에서는 각이 커지게 된다. 이러한 현상에 기초한 접촉각 변화의 조사는 고분자 표면의 활성화 정도 및 라디칼 발생 유무를 포함하는 전반적인 표면 변화의 정보를 얻을 수 있고, 이를 통해 열화발생 경로의 추적이 가능하다.^[10]

시료의 플라즈마 처리로 인한 접촉각의 변화를 그림 3에 나타낸다. 플라즈마처리에 따른 시료 표면의 변화는 처리시간에 정비례하는 급격한 친수성의 증가를 나타냈다. 이와 같이 표면 활성화 에너지의 급격한 변화는 근본적으로 플라즈마 환경에 노출된 표면에 다량의

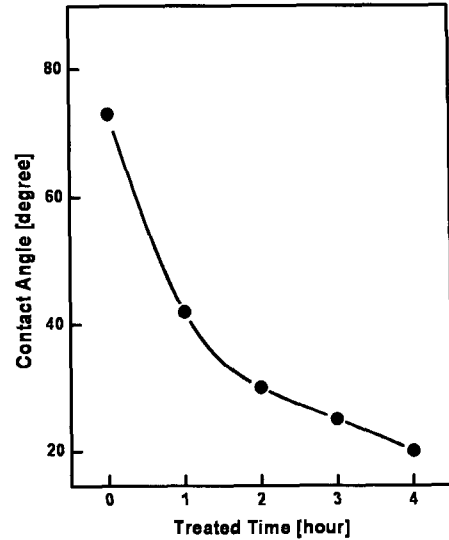


그림 3. 플라즈마 처리에 따른 접촉각 변화
Fig. 3. Contact angle according to the plasma treatment.

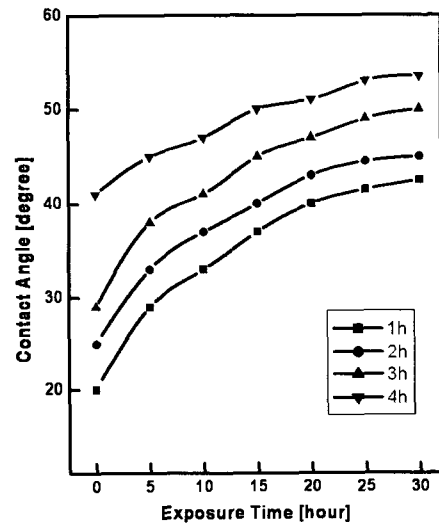


그림 4. 플라즈마 처리에 따른 접촉각 회복
Fig. 4. Recovery of contact angle according to the plasma treatment.

라디칼이 발생되었음을 의미한다.

기본적으로 접촉각 변화에 가장 직접적인 영향을 주는 것이 라디칼의 존재 및 발생유무이다. 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 변하게 된다. 방전환경에 노출되면서 전리된 강한 에너지를 갖는 전자가 표면에 입사되고, 에폭시표면의 원자 또는 분자와 충돌함으로써 원자간 또는 분자간의 결합을 깨뜨려 연속적으로 다량의 결합쇄 절단을 발생한다^[6]. 또한 말단부분 혹은 측

쇄 부분이 전자이탈로 인해 활성상태로 변하여 전기적 증성상태가 파괴되어, 극성분자인 H₂O에 대한 상호작용이 초기보다 크게 증가하게 된다. 따라서 처리시간이 길어질수록 플라즈마상 전자에 충돌하여 발생하는 라디칼은 더욱 증가하고, 표면 활성화가 급진전되어 처리시간과 비례하는 접촉각 감소를 나타낸 것을 알 수 있었다.^[11]

그림 4는 시료를 대기 중에 방치했을 때 시간에 따른 접촉각의 변화를 나타낸다. 시료가 대기 중에 노출되었을 때 접촉각은 점차 증가하다 결국에 포화 값에 도달한다. 이러한 접촉각의 증가는 시료 표면이 대기중의 수분에 노출되어 표면에 형성된 카르복실 그룹의 반전에 의해 형성된 것으로 생각된다.^[12]

3. 표면 저항률

그림 5는 플라즈마처리에 따른 고분자 복합재료 표면의 저항률 변화를 측정된 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 방전 처리되는 시간이 증가함에 따라 표면 저항률이 지속적으로 감소하여 4시간 처리 시에는 9.1×10¹¹Ω/square의 저항값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

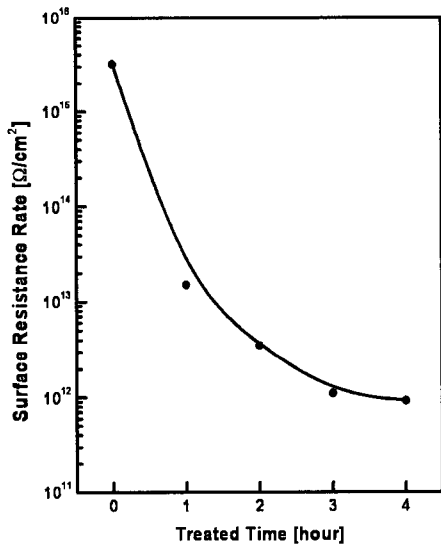


그림 5. 플라즈마 처리에 따른 표면저항률
Fig. 5. Surface resistance rate according to the plasma treatment.

4. 표면전위감쇠특성

플라즈마 처리된 고분자 복합재료 표면의 전위감쇠를 위와 동일한 과정을 통해 측정하였다.

그림 6은 정·부극성으로 주입된 표면전하의 시간

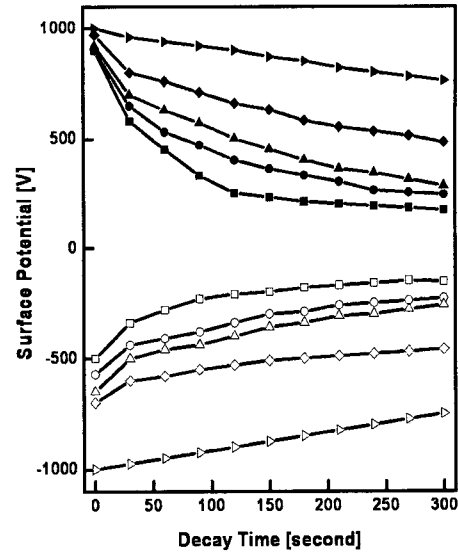


그림 6. 플라즈마 처리에 따른 표면전위감쇠
Fig. 6. Surface potential decay according to the plasma treatment.

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 2분 대전 직후 초기 대전값에 훨씬 미치지 못하는 초기 대전전위를 나타내었다. 방전처리에 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 라디칼의 다량 발생으로 인한 친수화는 정전적으로 고분자표면을 정극성의 극히 불안정한 표면을 형성하게 되는 것이다.

5. 표면정전모델링

플라즈마 처리에 따른 고분자 복합재료 표면의 열화경로를 정전적으로 해석한 모델링을 그림 7에 나타낸다.

플라즈마 처리에 따른 고분자 복합재료 표면의 열화과정은 초기 플라즈마 상에서 발생된 고에너지의 전자 및 전하에 고분자가 충돌되면서 주쇄 및 측쇄에 무작위적인 결합쇄 파괴가 발생된다.

이러한 결합쇄 파괴를 시작으로 파괴점이 하나의 Weak point로 작용되면서 연쇄적인 결합쇄 파괴 및 결

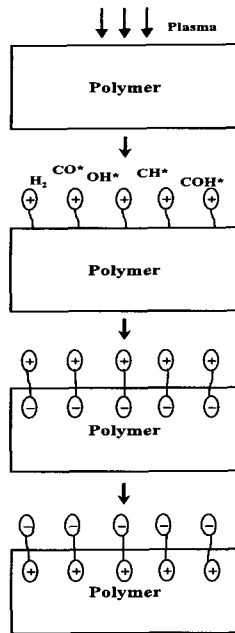


그림 7. 플라즈마 처리에 따른 표면열화과정의 모델링
Fig. 7. Modelling of the surface degradation process of plasma treated material.

합쇄의 저분자화와 절단쇄의 증발이 지속적으로 발생된다. 특히, Weak point의 연쇄적인 파괴는 자외선 친수화 표면과 달리 깊게 패인 cave 형태의 크랙을 표면 전반에 발생시키며 내부로 진행된다. 또한, 라디칼의 집중적인 발생은 플라즈마 처리된 표면을 정극성으로 변화시키며, 하부 layer에 반대 극성의 전기이중층을 형성한다. 처리 종료 후, 플라즈마 처리된 표면은 자외선 처리된 시료보다 빠른 회복특성을 나타냈는데, 이는 방전 처리로 인해 표면에 집중적인 저분자화 및 분자쇄 해리가 발생되었고 이로 인해 자외선처리보다 높은 분자쇄 유동성이 발생되어 열역학적 반전이 빠르게 발생된 것으로 생각되었다.

IV. 결 론

플라즈마를 이용한 방전열화를 임의로 모의하여 고분자 복합재료 표면에서 발생하는 화학적 변화와 전기적 변화의 상관관계를 통한 표면 열화특성을 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 표면 친수화는 주쇄상 탄소의 감소, 측쇄의 증가 및 산소기의 급격한 증가에 기인함을 확인하였고, 특히 증가된 산소는 대기 중의 산소분자와 결합된 카르복실 라디칼임을 확인하였다.

(2) 플라즈마 처리로 인하여, 약소수성을 나타내던 미처리 표면은 접촉각이 20°인 급격한 친수적 표면으로

변화하였다.

(3) 표면에서의 분자구조 변화에 따른 전하감쇠 결과에서, 친수화 표면은 카르복실 라디칼을 포함하는 정극성 라디칼로 인해 포지티브 표면으로 변화하여 부극성 전하가 빠르게 감소하였다. 그러나, 소수화 표면은 에폭시 자체의 산소원자와 유동성 측쇄감소 및 재가교로 초기의 네가티브 표면을 유지하며 정극성 주입전하가 빠르게 감소하였다.

(4) 표면 저항률이 초기 $3.3 \times 10^{15} \Omega/\text{square}$ 에서 플라즈마 처리 후 $9.1 \times 10^{11} \Omega/\text{square}$ 로 변화하여 표면저항변화와 플라즈마에 의한 열화가 직접적인 상관관계가 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] Watanabe Y., IEEE Trans. Power Delivery, Vol. 5, p 204, 1990.
- [2] Derek Hull, "An Introduction to Composite Materials", Cambridge University Press, pp. 36-45, 1992.
- [3] 最新複合材料・技術總攬編輯委員會, "最新複合材料・技術總攬", 美巧社, pp. 19-48, 1995.
- [4] 松岡良輔, 石原正道, "送配電用ポリマーがいしの開發", 電氣學會誌, Vol. 18, No. 4, pp. 347-354, 1994.
- [5] M. Morita et al., "Approach of FRP to Electric and Electronic Devices", Reinforced Plastics, Vol. 32, pp. 496-498, 1986.
- [6] C. T. Kelly and J. R. White, "Photo-degradation of polyethylene and polypropylene at slow strain-rate", Polymer degradation & stability, Vol. 56, pp. 367-383, 1997.
- [7] S. A. Trifonov, E. Yu. Semenova, and A. Malygin, "Surface Modification and Thermal Oxidation Resistance of Polyvinyl Chloride Film", Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 69, No. 11, pp. 1735-1738, 1996.
- [8] 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.
- [9] Halim S. Hamid, Mohamed B. Amin and Ali G. Maadhah, "Handbook of polymer degradation", Marcel Dekker, pp 3-27, 1992.
- [10] Fabio Garbassi, Macro Morra and Ernesto Occhiello, "Polymer surface from physics to technology", John Willey & Sons LTD, pp 301-328, 1994.
- [11] 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.

- [12] Chan CM, "Polymer surface modification and characterization", Hanser Publications, pp 1-72, 1994.

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).

1996년 3월 ~ 현재 유한대학 정보통신과 부교수.
<주관심분야 : 광통신소자, 반도체소자, 디스플레이
이소자>