

## 플라즈마 표면처리 기법에 의한 무기질연물 표면상의 젖음성 향상에 관한 연구

이종호 · 황영한 · 염무수\*

전기공학과

### <요 약>

본 연구는 유리섬유 강화 복합재료(GFRP)의 최적제작조건을 규명하기 위한 기초연구로서, 플라즈마 발생장치의 최적조건을 규명하고, 에폭시 수지와 유리섬유 사이의 계면현상을 표면처리 조건에 따라 각각 접촉각 변화과정을 측정하였다. GFRP의 필라(fillers) 표면처리는 열처리, 실란 결합제 처리, 플라즈마 처리를 했고 플라즈마를 발생시키기 위한 주위환경은 공기로 했다. 표면처리 한 무기질연물 표면에서 에폭시 수지상의 접촉각은 표면처리 조건에 따라 다르게 나타났고 특히, 플라즈마 처리시간과 전기로 내부 주위온도에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서 플라즈마 처리시간과 전기로 내부 주위온도의 관점에서 80°C 일때는 3분, 100°C 일때는 4분, 120°C 일때는 5분일때 접촉각 특성이 가장 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

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

Lee, Jong-Ho · Hwang, Yeong- Han · Eum, Moo-Soo\*  
Dept. of Electrical Eng.

### <Abstract>

With the contact angle of phase epoxy resin on the inorganic filler(glass plate)

---

\*울산전문대학 전기과

surface treated with air plasma, we have studied about the interface between epoxy resin and glass plate as a simple model of glass fiber reinforced composite materials(GFRP). 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. From the view point of plasma treatment condition in this work, optimum treatment time were proved as 3, 4 and 5 minutes for the treatment temperatures of 80°C, 100°C and 120°C, respectively.

**Key Word :** Plasma Treatment; 플라즈마 처리, Wettability; 젖음성  
 Contact Angle; 접촉각, Inorganic Insulator; 무기 절연물  
 Silane coupling Agent; 실란 결합제  
 Composite Insulating Materials; 복합 절연재료  
 Glass Fiber Reinforced Composite Materials(GFRP);  
 유리섬유 강화 복합재료

---

## 1. 서 론

복합재료의 절연성능은 전기기기의 수명을 지배하는 결정적인 인자로서 1950년경에 폭시 수지 혹은 폴리에스테르 수지 복합재료가 도입되면서 절연성능이 크게 개선되어 절연의 내열성 및 소형 경량화에 크게 기여하였고 최근 수년간 유리섬유 강화 복합재료(GFRP)는 전기적 및 기계적 특성이 우수하기 때문에 사용량이 각 분야에서 현저한 증가 추세를 보이고 있다.<sup>[1,2]</sup> 그러나 유리섬유 강화 복합재료의 필라(filler)로 이용되는 유리섬유와 같은 무기질재료는 높은 표면 자유에너지(energy)를 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 임계표면에너지 정도로 낮추어야 한다.<sup>[3,4]</sup> 이와같이 GFRP의 필라로 이용되는 유리섬유의 젖음성 개선에 관한 체계적인 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다.

GFRP의 메트릭스(matrix)와 필라사이의 계면 결합력을 향상 시키기 위해 지금까지 여러종류의 계면 결합제(interface coupling agent)가 개발되어 왔고, 이 계면 결합제를 필라표면에 처리하거나 메트릭스에 혼입하여 사용하면 계면 젖음성을 향상 시킬수 있다.<sup>[3-6]</sup> 그러나 필라표면에 계면 결합제를 처리할 때, 계면 결합제가 단분자층이 아니라 다분자층으로 형성되고, 복합재료 제작시 유리섬유 자체의 이물질 및 수용성 결합제의 잔유를 제거하기 위하여 고온 열처리를 하면 섬유질 표면에 미세한 손상과 크랙이 발생할 뿐만 아니라 수용성 결합제의 잔유가 부착되는 경우 수분을 흡습하고 강도를 저하시킨다. 또한, 100°C정도의 고온에서 계면 결합제가 비산하기 때문에 계면 결합력을 저하시킨다.<sup>[3,7,8]</sup>

이러한 수용성 계면 결합제의 결점을 개선하기 위한 한 방법으로 글로우(Glow)방전에 의한 저온 플라즈마(Plasma)를 이용하여 유기 고분자 표면을 처리하는 기술이 개발되고 있고 이 방면에 Briggs, Everhart 등이 활발한 연구를 진행하고 있다.<sup>[3,9,10]</sup> 그

러나 유리섬유와 같은 무기질 표면처리에 관한 연구는 거의 진행되지 않고 있다. 그러므로 저온 플라즈마를 이용하여 무기질 필라표면을 처리함으로서 계면의 젖음성을 개선하여 GFRP의 특성을 개선하고자 한다. 저온 플라즈마를 이용하여 무기질표면을 처리하면 라디칼, 전자, 이온, 자외선등에 의해서 표면 자유에너지가 감소되어 젖음성과 계면에서 친화력이 증가하기 때문에 역학적 측면에서는 고온 및 인장특성이 증가하고, 전기적 측면에서는 절연강도의 증가 및 유전손실이 감소한다.<sup>[4,11,12]</sup> 단점으로는 플라즈마 표면처리 후 시편관리상의 문제(대기중의 습기흡습)가 있다.

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

## 2. 실험장치 및 방법

### 2. 1 실험장치

그림 1은 본 연구에서 사용한 플라즈마 발생장치의 개략도이다. 진공조의 크기는 직경 220(mm), 높이 115(mm)인 원통형이고 인가자계는 진공조 상부에서 영구자석을 사용하여 자속밀도를 변화시켰다. 플라즈마를 발생시키기 위한 전극은 내부전극 형태와 무전극 형태가 있다.<sup>[4]</sup> 본 연구에서

는 내부전극 형태인 평대-평판전극을 사용하였고, 음극 평판전극의 가열을 방지하기 위하여 내부에는 냉각수를 공급할 수 있도록 하였다. 그리고 진공시스템은 로타리 펌프(배기속도 380 l/sec)와 유학산 펌프(배기속도 250 l/sec)로 구성하였고 진공계는 피라니 진공계(PG-2S, 10<sup>-3</sup>torr)와 tc 진공계(10<sup>-3</sup>~10<sup>-3</sup>torr)를 사용하여 진공도를 측정하였다. 직류 글로우 방전을 이용하여 균일한 플라즈마를 발생시켰으며 무기질 필라표면을 이 플라즈마로 자계, 전계, 시간을 변화하여 처리할 수 있도록 하였다.

그림 2는 본 연구에서 전자온도와 전자밀도를 측정하기 위하여 사용한 복탐침 측정회로도이다. 일반적으로 플라즈마 변수(Parameter)를 측정하는 방법은 비교적 저온, 저밀도 플라즈마의 측정에 이용되는 탐침(Probe)법과 비교적 고온, 고밀도 플라즈마의 측정에 이용되는 전자파법이 있다.<sup>[13]</sup> 저온 플라즈마 측정에 이용되는 탐침법 중에서도 단탐침(Single Probe)법은 기준전극이 필요하고, 전자 및 이온 Sheath가 형성되기 때문에 정확한 전압-전류특성의 측정이 불가능 하다. 그러나 복탐침(Double Probe)법은 전위적으로 부동(Floating)되어 있으므로 플라즈마 공간전위가 시간적으로 변동하여도 자동적으로 추적이 가능하며 부동전위 부근에서 동작하므로 자계의 영향을 거의 받지 않는다. 이와같은 복탐침법을 부동탐침법(Floating probe method)이라고도 한다. 그러므로 자화플라즈마의 측정에는 가능한 한 복탐침법을 이용해야 한다.<sup>[13]</sup>

### 2. 2 실험방법

본 연구에서는 계면에서 젖음의 정도를 평가하는 척도로 이용되는 접촉각을 측정하기 위하여 메트릭스로서 에폭시 수지(Epoxy resin:Seoul Epikote Co. MF#1)에 경화제 2%와 코실렌(Xylene) 30%를 혼합

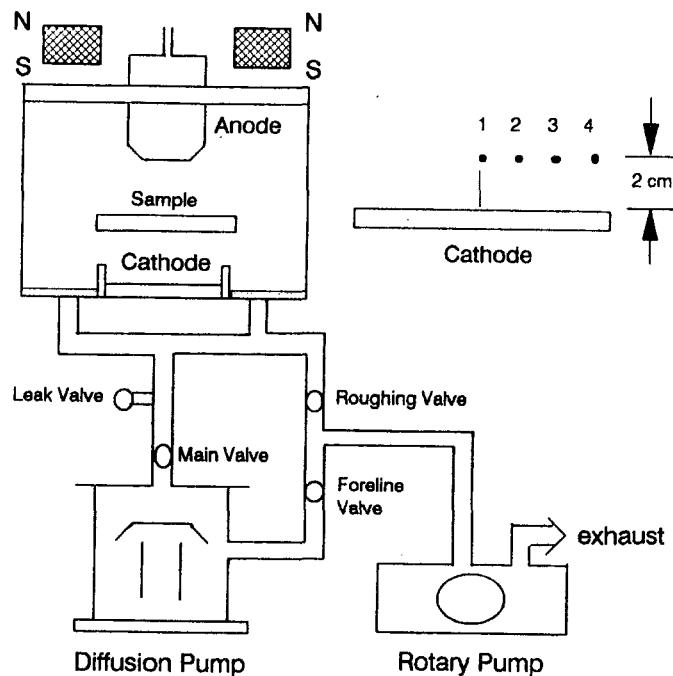


그림 1. 실험장치의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

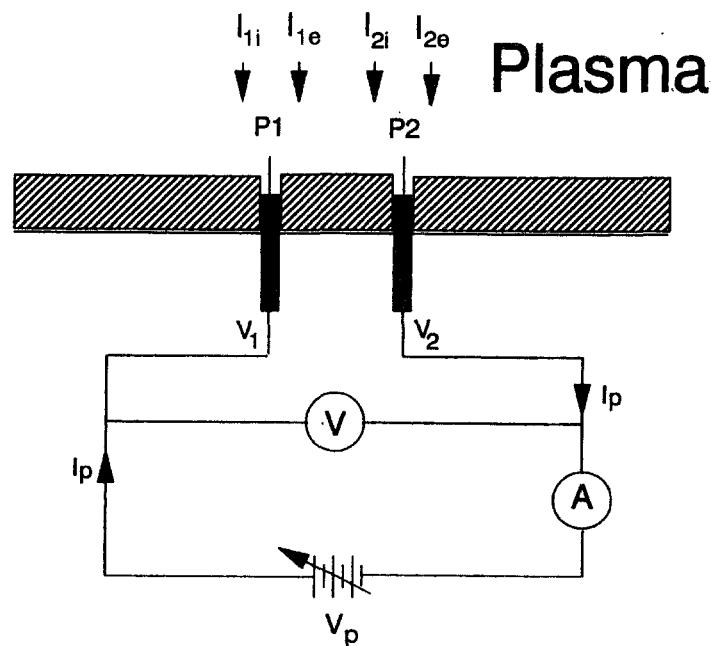


그림 2. 복탐침 측정회로도.

Fig. 2. Double probe measurement circuit.

하여 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.<sup>[3,6]</sup> 평판유리를 평활 플라즈마

내에서 시간에 따라 처리한 후 평판유리 표면위에 Epoxy액(1 $\mu l$ )를 떨어뜨려 접촉각 측정장치(Contact Anglemeter: Gonimeter Type, Model G-1, ERMA, Japan)를 이용하여 주위온도에 따라 접촉각을 측정하였고, 5회 측정값의 평균값을 구하였다. 본 연구의 실험방법은 그림 3과 같다.

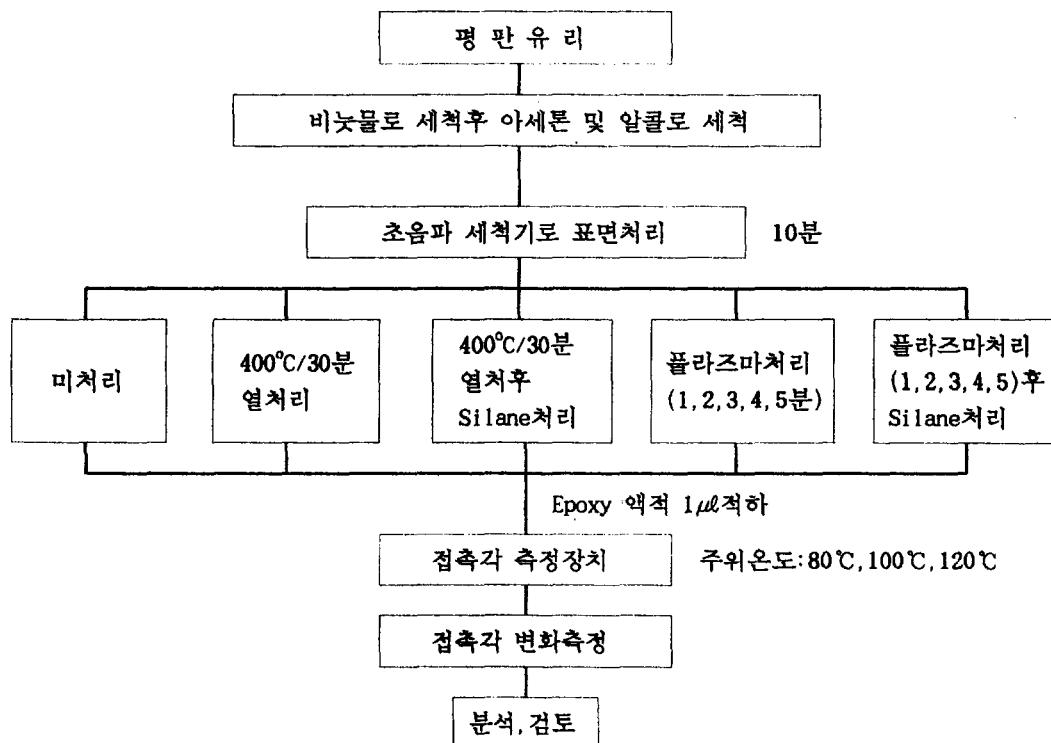


그림 3. 실험 방법.  
Fig. 3. Experimental method.

### 3. 이론적 고찰

#### 3.1 젖음의 정도

평평한 고체 표면에 한 방울의 액체를 놓으면 표면장력 및 계면장력의 균형에 의해 액체방울은 특정한 형태를 나타낸다. 이때 그림 4와 같이 액체의 표면 접선과 액체-고체간에 계면이 이루는 각을 접촉각이라고 한다. 일반적으로 액체의 젖음의 정도는  $\theta=0^\circ$  일때는 액체는 고체표면에 완전히 퍼진다.  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  일때는 젖는다.  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  일때는 젖지 않는다.  $\theta=180^\circ$  일때는 완

전히 젖지 않는다고 말한다.<sup>[14, 15]</sup> 즉, 복합 재료 제작시에는 적어도  $\theta < 90^\circ$  것이 바람직하며 접촉각이 적지 않으면 액체가 가느다란 섬유사이의 틈으로 들어가지 않는다. 일반적으로 고체면에 대하여 액체를 접촉시켰을 때 일어나는 고체-액체 접촉면에서의 계면현상으로 부착젖음정도, 확장젖음정도, 침투젖음정도의 3가지 형태로 나누어 진다.<sup>[4, 14, 15]</sup> 이러한 젖음정도를 수량적으로 평가하기 위해서는 접촉각을 이용할 수 있으며, 또한, 접촉각을 표면 자유에너지의 변화관점에서 보면 고체면의 표면장력과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

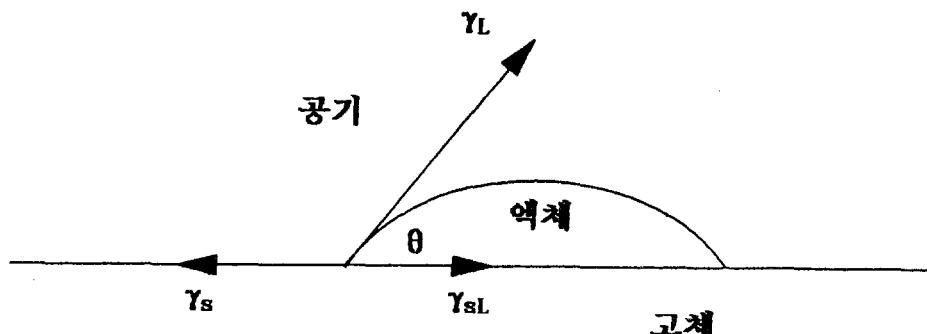


그림 4. 표면장력과 계면장력.  
Fig. 4. Surface tension and Interface tension.

$\gamma_s$  : 고체의 표면장력

$\gamma_l$  : 고체, 액체, 공기의 경계로부터 액체에 대해 잡아당긴 접선방향에 있어서 액체의 표면장력

$\gamma_{sL}$  : 고체, 액체의 계면장력

$\theta$  :  $\gamma_l$ 과  $\gamma_{sL}$ 이 이루는 각

그림 4와 같이 힘의 균등으로부터

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_l \cos\theta \quad (1)$$

표면 자유에너지  $w_a$ 는

$$w_a = \gamma_s + \gamma_l + \gamma_{sL} \\ = \gamma_l(1 + \cos\theta) = \gamma_l + A \quad (2)$$

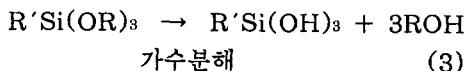
단,  $A = \gamma_l \cdot \cos\theta$

로 나타내어 진다. 그리고 이 식(2)는 T. YOUNG에 의해서 증명없이 제안되어 있으므로 YOUNG식으로 불려지고 있다.<sup>[14-16]</sup>

#### 3.2 계면 결합제 효과

현재 GFRP에서는 유리섬유 표면 처리제로서 실란을 사용하고 있다. 본 연구에 사용되어진 계면 결합제는 아미노 실란 결합제(Amino Silane coupling agent)로서 이 계면 결합제는  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilane( $\gamma$ -APS)로 알려져 있으며, 대부분 에폭시, 페놀, 나이론수지에 적용되고

있다. 이 계면 결합제를 화학적 구조식으로 간단하게  $R'Si(OR)_3$ 로 표시한다.<sup>[3,7]</sup>



$R'$  : 유기 관능기(基)

$OR$  : 가수분해가 용이한 기(基)

$Si-OH$  : Silanol기(基)

이 계면 결합제를 유리섬유 표면에 처리하면 유리섬유와 수지 사이의 접착이 증가하는 이유는 그림 5와 같다.<sup>[8]</sup> 가수분해되어 Silanol로 생성되는  $Si-OH$ 가 (b)와 같이 Glass표면의  $Si-OH$ 와 수소결합을 한다. 그 다음  $Si-OH$ 간의 탈수축합반응으로 (c)와 같이 Glass표면과 실록산 결합( $Si-O-Si$ )을 형성한다. 한편, 계면 결합제내의 유기 관능기 ( $R'$ )는 수지와 반응하여 강하게 결합한다.<sup>[8,17]</sup>

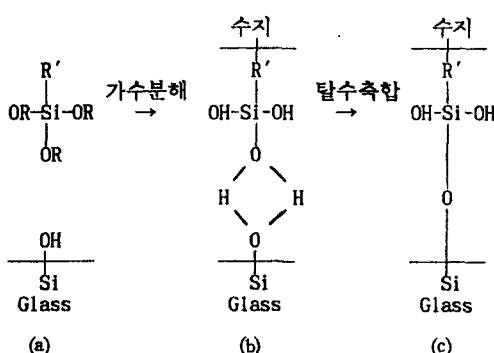


그림 5. 계면 결합제의 접착작용.

Fig. 5. The function of adhesion-promoting silane coupling agent.

### 3.3 저온 플라즈마의 원리 및 효과

저온 플라즈마는 낮은 압력의 기체에 비교적 강한 전계를 인가하여 기체내에 존재하는 자유전자를 가속시켜 고속도의 에너지

를 부여하고 이 운동 에너지를 가진 전자가 다른 원자나 분자에 충돌함으로서 이온화, 해리, 전리, 여기시켜 높은 에너지 상태의 활성종을 만들어 플라즈마 상태를 형성한다.<sup>[4]</sup>

플라즈마내의 활성종으로는 전자, 이온, 라디칼(Radical), 여기된 상태의 원자 또는 분자, 그리고 자외선과 가시광선등이 있다.<sup>[4, 11, 12]</sup>

상온에서 기체방전의 주된 생산물이  $H_2$ 와  $O_2$ 로 이루어져 있더라도 많은 수의 자유 라디칼은 Glow방전 플라즈마에서 존재한다는 것이 증명되어졌다. 일반적인 Glow방전에 있어서 자유 라디칼은 기체분자에서 원자를 추출함으로서 대부분 형성되어지고 자유 라디칼을 형성하는데 필요한 에너지는 Glow방전에서 정상적으로 얻을 수 있는 전자볼트(eV) 범위에 있고 Glow방전에서 전자: 0~20eV, 이온: 0~2eV, 준안정/여기: 0~20eV, 자외선/가시광선: 3~40eV의 에너지를 얻는다.<sup>[4, 12, 13]</sup> 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 일정시간 이후는 거의 변화가 없다.<sup>[12]</sup> 두번째는 유리섬유 표면에 충돌전자가 직접 반응하거나 에너지를 전달함으로서 유리섬유 표면의 자유에너지가 감소하게 된다는 것이다.<sup>[3, 11, 12]</sup>

세째는 플라즈마내의 자외선이 유리섬유 표면에 복사되면 자유 라디칼이 생성될 수 있다는 것이다.<sup>[11, 12]</sup> 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.<sup>[11, 12, 17]</sup> 전기, 전자분야에서 유리

섬유강화 복합재료의 젖음성이 개선되면 전기기기, 차단기, 회로기판, 음향기기 등의 절연향상과 소형 경량화에 크게 기여하게 될 것이다. 그리고 플라즈마에 의한 표면처리의 가장 큰 특징은 재료의 전체적인 물성에는 변화를 주지 않고 표면층만을 개질할 수 있다는 점이다. 그외의 장점은 모든 운용 변수를 외부에서 손쉽게 제어할 수 있고, 화학적 방법에 비하여 환경 오염의 문제가 없다는 점이다.<sup>[18]</sup>

#### 4. 실험결과 및 고찰

일반적으로 직류 글로우 방전을 이용한 저온 플라즈마 표면처리는 진공도가 약 100 (torr) 이하의 압력에서 처리하는 것으로 알려져 있다.<sup>[4]</sup> 그림 6, 그림 7, 그림 8은 진

공도가 각각 100, 200, 300(mtorr) 일때 인가자계 변화에 따른 방전전압과 방전전류의 상관관계를 나타내고 있다. 그림 6과 같이 진공도가 낮으면 플라즈마 표면처리에 필요한 방전전류를 발생시키기 위해 상당히 높은 직류 고전압이 필요하고, 그림 8과 같이 진공도가 높으면 시료표면이 오염될 경우가 있고 인가자계의 영향을 거의 받지 않는다. 그림 7은 방전전압이 증가함에 따라 방전전류는 지수함수적으로 증가함을 알 수 있고 인가자계가 증가 할수록 방전전압이 높을 수록 2차전자 방출 및 전자의 충돌전리가 왕성하게 이루어져 방전전류가 증가함을 알 수 있다. 본 연구에서 플라즈마 표면처리 조건은 그림 7과 같이 진공도 200 (mtorr), 인가전압 800(v), 인가자계 80 (Gauss) 일때의 방전전류하에서 시간변화에 따라 표면 처리를 하였다.

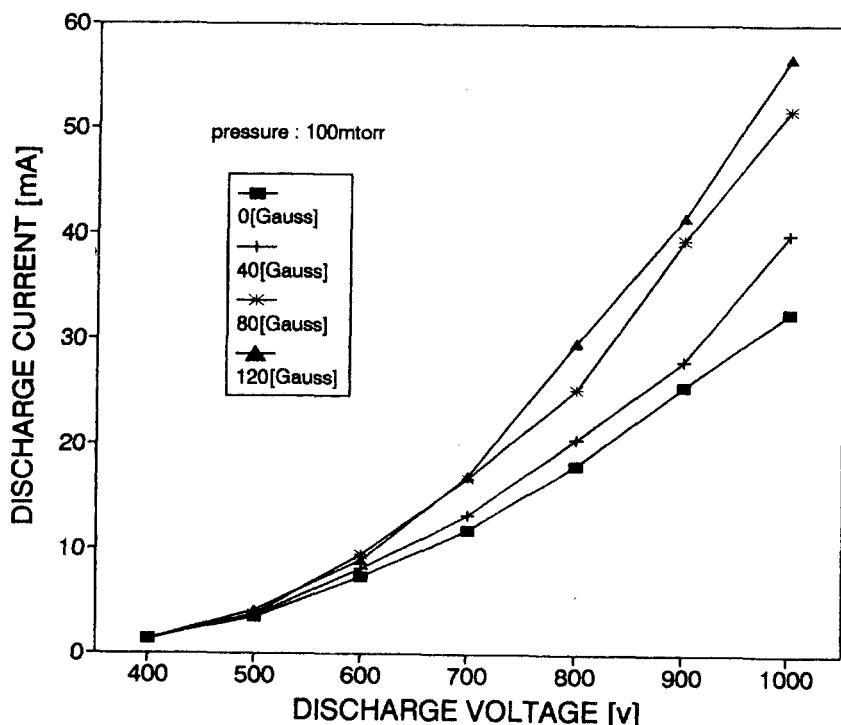


그림 6. 방전전압 - 방전전류 특성곡선. (진공도:100 mtorr)

Fig. 6. Discharge voltage - Discharge current characteristics as parameter of the magnetic flux density. (P:100 mtorr)

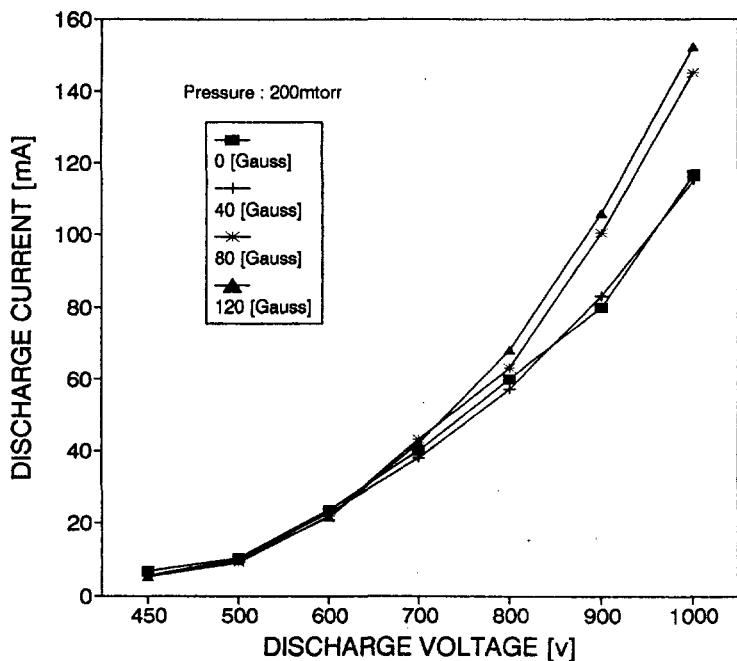


그림 7. 방전전압 - 방전전류 특성곡선. (진공도:200 mtorr)

Fig. 7. Discharge voltage - Discharge current characteristics as parameter of the magnetic flux density. (P:200 mtorr)

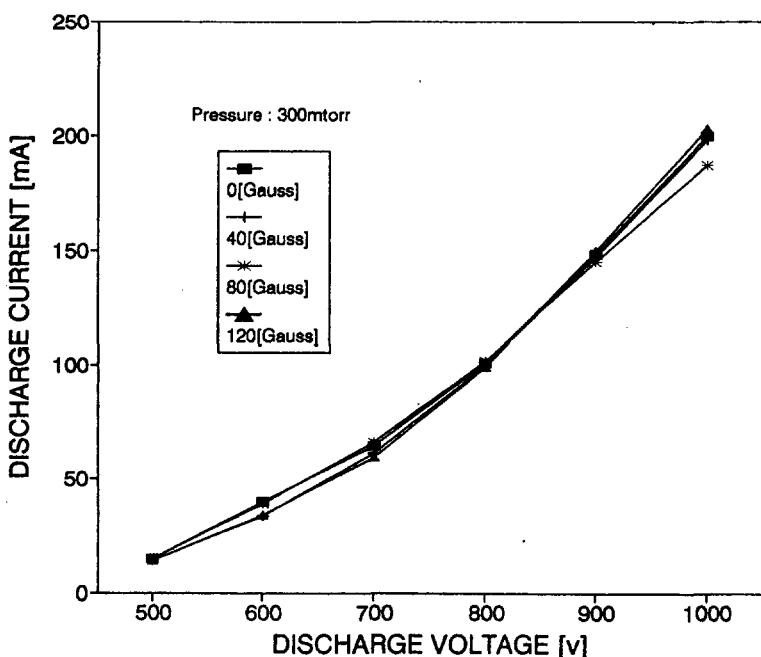


그림 8. 방전전압 - 방전전류 특성곡선. (진공도:300 mtorr)

Fig. 8. Discharge voltage - Discharge current characteristics as parameter of the magnetic flux density. (P:300 mtorr)

그림 9, 그림 10은 진공조내의 진공도를 각각 100, 200(mtorr)로 일정하게 유지하고 전극간 인가전압을 800(V)로 인가한 후 그림 1의 1, 2, 3, 4 위치에서 인가자계 변화에 따른 전자온도 및 전자밀도 분포를 나타내고 있다. 일반적으로 자계를 전극과 같은 방향으로 인가하면 관벽쪽으로 전자의 확산 손실이 감소되어지기 때문에 중심축상의 전자밀도는 증가하고 전자온도는 감소하게 된다. 그러나 자계를 전극과 수직방향으로 인

가하면 관벽쪽으로 전자의 확산손실이 증가하기 때문에 중심축상의 전자밀도는 감소하고 전자온도는 증가하게 된다.<sup>[12, 13]</sup> 본 연구에서는 그림 10과 같은 조건에서 전극과 같은 방향으로 자계를 80(Gauss)인가하였을 때 전자온도는 약 9(eV), 전자밀도는 약  $3 \times 10^{11}(\text{cm}^{-3})$  범위로 가장 균일한 자화플라즈마를 얻을 수 있었다. 이때, 방전전류는 약 63(mA)로 일정하게 유지되었다.

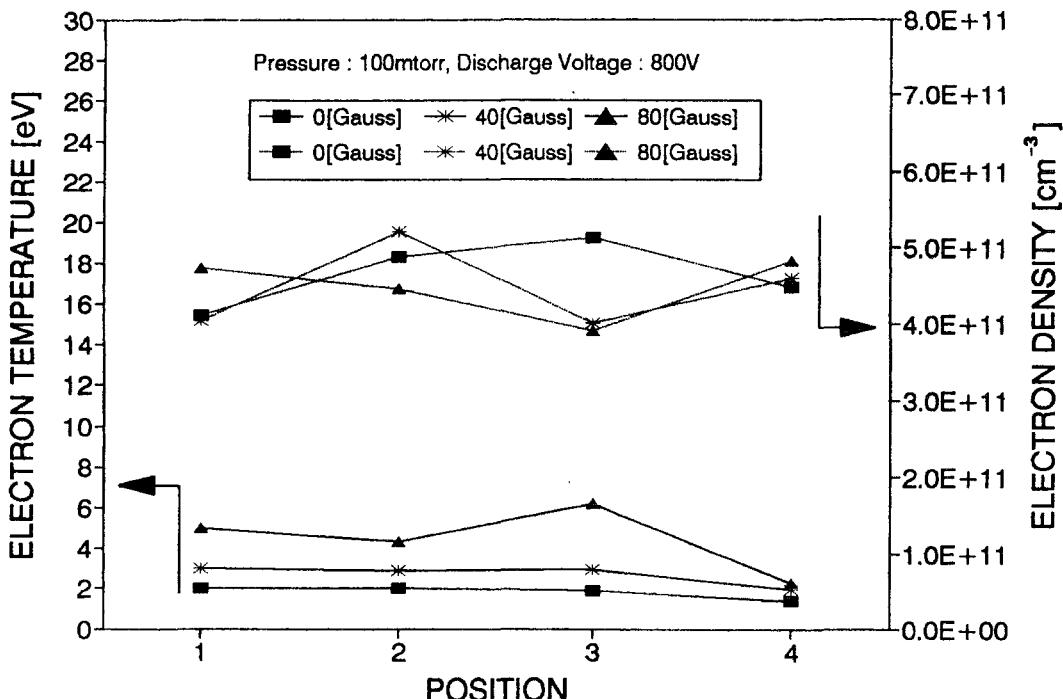


그림 9. 음극전극 위 2 cm 지점의 전자온도 및 전자밀도 분포.  
(진공도: 100 mtorr)

Fig. 9. Electron temperature and density distribution at the 2 cm above the electrode. (P:100 mtorr)

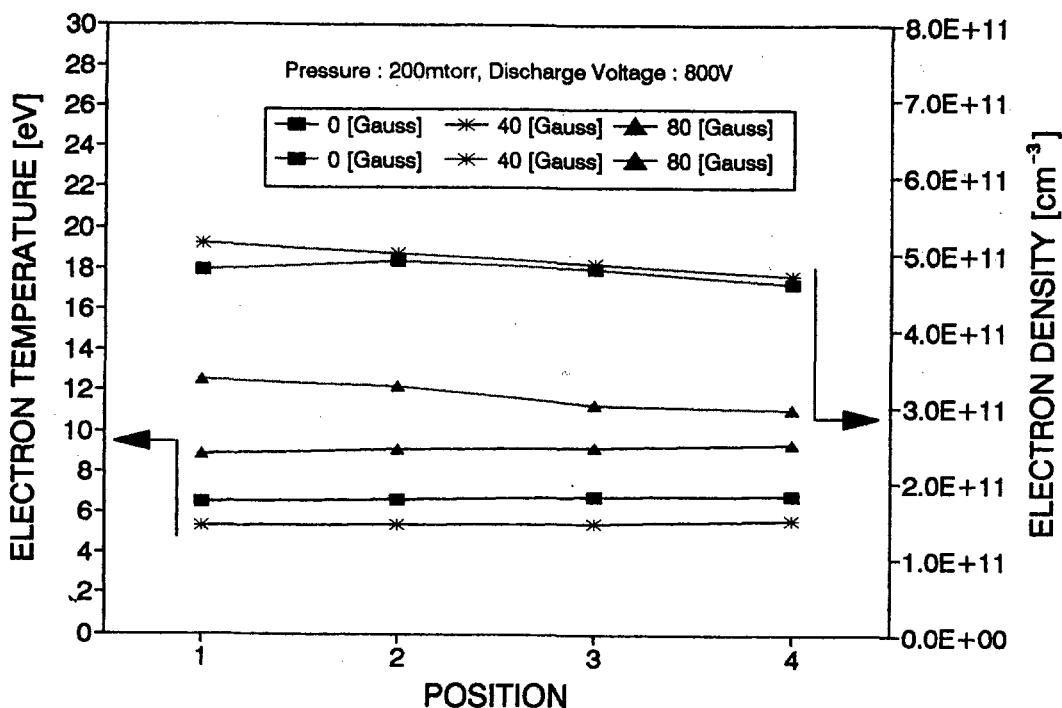


그림 10. 음극전극 위 2 cm 지점의 전자온도 및 전자밀도 분포.  
(진공도: 200 mtorr)

Fig. 10. Electron temperature and density distribution at the 2 cm above the electrode. (P:200 mtorr)

그림 11은 주위온도를 80°C, 100°C, 120°C로 유지하였을 때 플라즈마 표면처리 시간에 따른 접촉각 변화특성을 나타내고 있다. 이 그림에서 주위온도에 상관없이 처음에는 처리시간에 따라 급격히 감소한 후, 일정시간 이후 서서히 증가하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 이때 주위온도가 80°C 일때는 3분, 100°C 일때는 4분, 120°C 일 때는 5분일때 가장 우수한 특성이 나타남을 알 수 있다. 이와같이 주위온도에 따라 최저 접촉각이 다르게 나타나는 이유는 에폭시 수지의 임계표면 자유에너지가 주위온도에 따라 다르고 플라즈마 처리시간에 따라

평판유리의 표면 자유에너지의 변화에 커다란 영향을 받고 있는 것으로 생각된다.<sup>[3,4]</sup> 그리고 플라즈마 처리시간에 따라 접촉각이 다르게 나타나는 이유는 시료 표면에 자유라디칼은 초기에 표면 자유에너지를 감소시키고 일정시간 이후 포화상태에 도달하게 되고 또한, 자외선 및 충돌전자가 시료표면의 자유에너지를 변화시키므로서 다르게 나타나는 것으로 생각된다.<sup>[12,14]</sup> 즉, 무기질재료의 표면 자유에너지와 유기 고분자재료의 임계 표면에너지가 같을 때 최적의 젖음성 특성을 얻을 수 있다.<sup>[5]</sup>

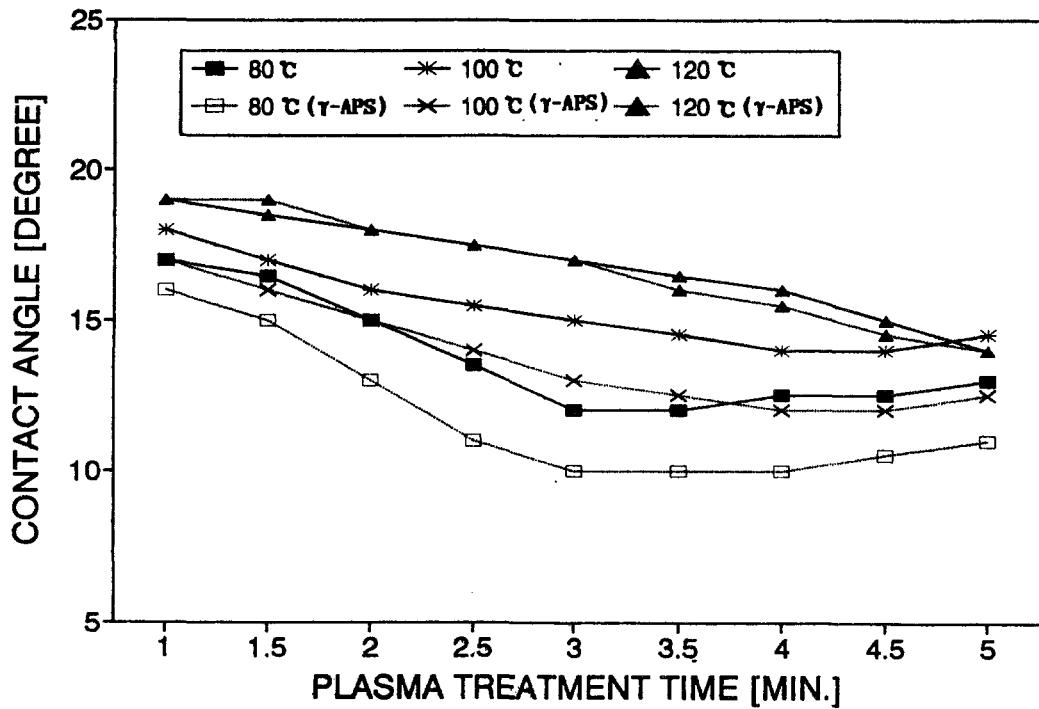


그림 11. 플라즈마 처리시간에 따른 접촉각 변화특성.  
Fig. 11. Contact angle characteristics as plasma treatment time.

그림 12, 그림 13, 그림 14은 주위온도를 각각 80°C, 100°C, 120°C로 일정하게 유지하였을 때, 표면처리 조건에 따른 접촉각 변화특성을 나타내고 있다. 이때 실험조건은 표면처리한 시료를 각각 주어진 온도에서 에폭시 액체를 한방울 떨어뜨린 후 시간변화에 따라 접촉각특성을 측정한 결과이다. 이들 그림에서 미열처리 시료는 시료표면의 수산기( $\text{OH}^-$ )가 공기와 결합하여 친수성기가 증가함으로서 접촉각이 감소하고, 열처리 시료는 시료표면의 수산기가 증발하여 친수성기가 감소하므로서 접촉각이 높게 나타나는 것으로 생각된다. 열처리 후  $\gamma$ -APS 처리 하였을 때는 식 (3)에서와 같이-Si

(OH)<sub>3</sub>기가 시료표면과 탈수축합 반응에 의하여 실록산(Si-O-Si)결합을 함으로서 접촉각이 감소함을 알 수 있다. 그리고 플라즈마처리 하였을 때는 시료 표면에 자유 라디칼이 증가하였고, 충돌전자가 표면 자유에너지률 감소시키므로서 접촉각이 낮게 나타남을 알 수 있다.<sup>[3,12]</sup> 플라즈마 처리후  $\gamma$ -APS처리 하였을 때는 열처리 후  $\gamma$ -APS처리 하였을 때와 같은 반응에 의해 접촉각이 더욱 낮게 나타남을 알 수 있다. 그러나 그림 14와 같이 주위온도가 120°C일때는 계면 결합제가 비산작용이 일어나기 때문에 플라즈마 처리만 하였을 때 특성과 비슷하게 나타남을 알 수 있다.

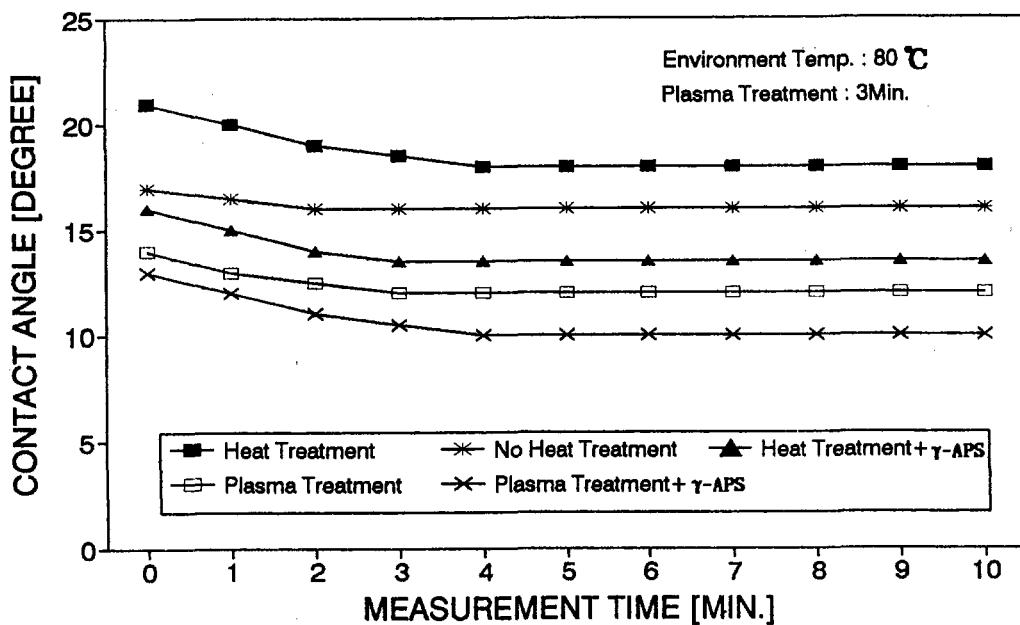


그림 12. 표면처리 조건에 따른 유리표면의 접촉각 변화특성. (주위온도:80°C)

Fig. 12. Contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions. (Environment Temp. :80°C)

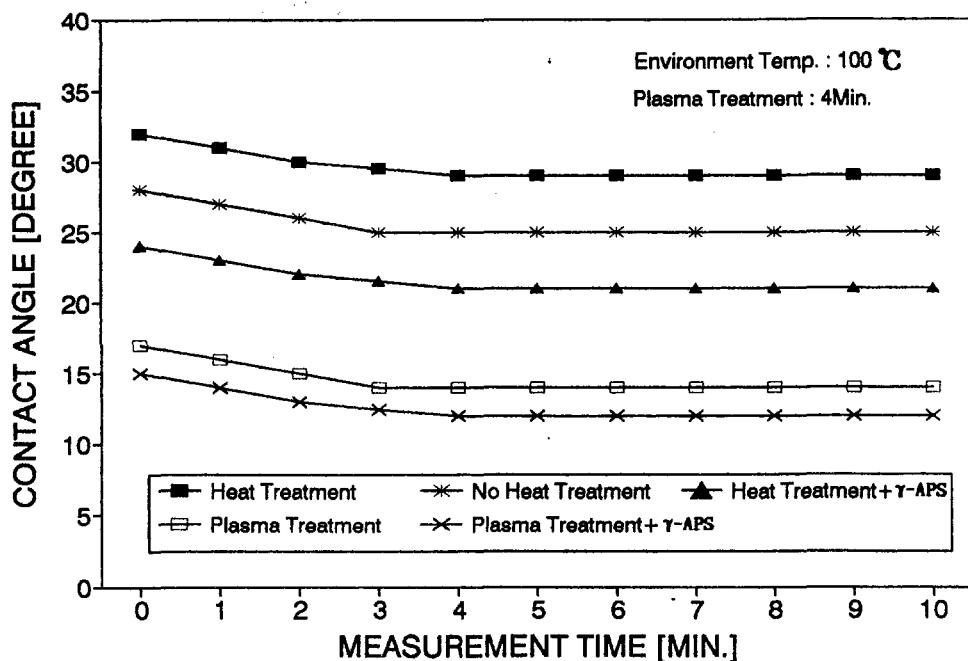


그림 13. 표면처리 조건에 따른 유리표면의 접촉각 변화특성. (주위온도:100°C)

Fig. 13. Contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions. (Environment Temp. :100°C)

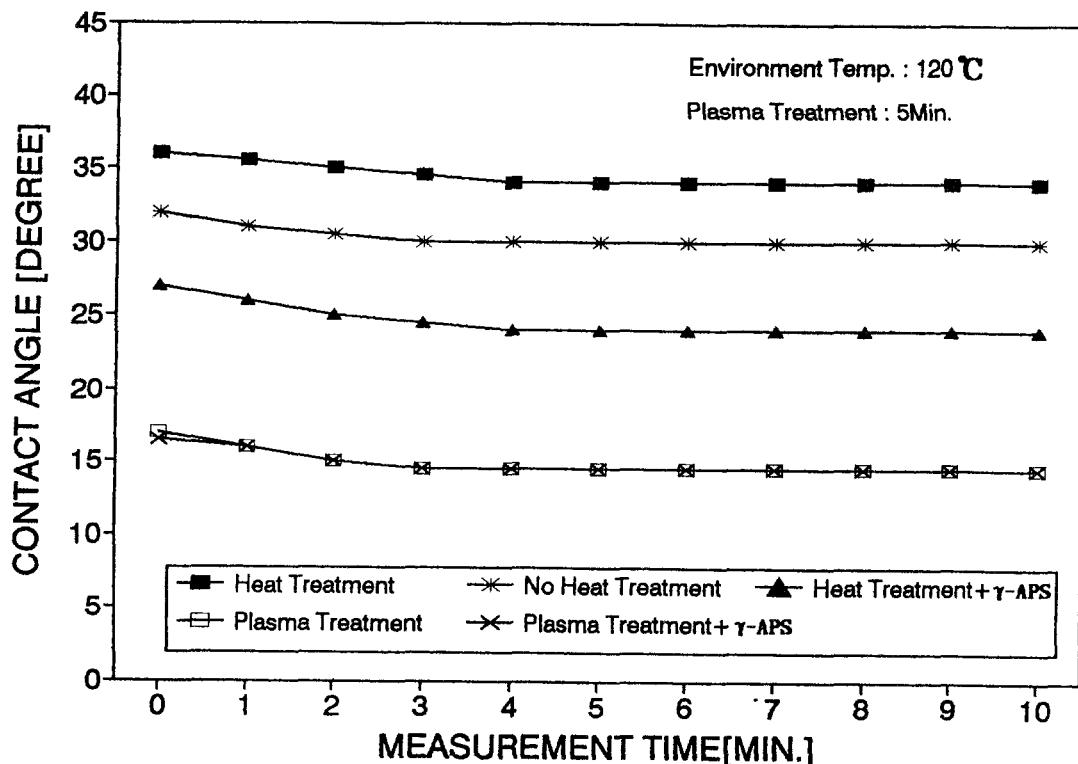


그림 14. 표면처리 조건에 따른 유리표면의 접촉각 변화특성.(주위온도:120°C)

Fig. 14. Contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions. (Environment Temp. :120°C)

그림 15, 그림 16, 그림 17은 표면처리 조건을 다르게 하였을 때 유리표면의 대기 노출 시간변화에 따른 접촉각특성을 나타내고 있다. 이때 실험조건은 표면처리한 시료를 각각 주어진 온도로 유지한 후 각 노출 시간마다 에폭시 액적을 한방을 떨어뜨린 후 접촉각특성을 측정한 결과이다. 이들 그림에서도 대기노출 시간에 따른 접촉각 변화특성은 표면처리 조건에 상관없이 초기에는 약간 증가한 후 일정시간이후 포화상태에 도달함을 알 수 있다. 그러나 그림 16, 그림 17과 같이 플라즈마 처리 후  $\gamma$ -APS

처리 하였을 때는 100°C 이상의 고온에서 계면 결합제가 비산작용이 일어나서 오히려 접촉각이 플라즈마 처리만 했을 때 특성보다 낮게 나타남을 알 수 있다. 특히, 그림 15의 플라즈마 처리 후  $\gamma$ -APS처리한 접촉각 특성이 우수하게 나타남을 알 수 있다. 이와같이 유리표면을 플라즈마로 처리함으로서 접촉각 특성이 우수하게 나타나는 이유는 시료 표면에 자유 라디칼층이 형성되었고, 충돌전자가 표면 자유에너지를 감소시키므로서 접촉각이 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

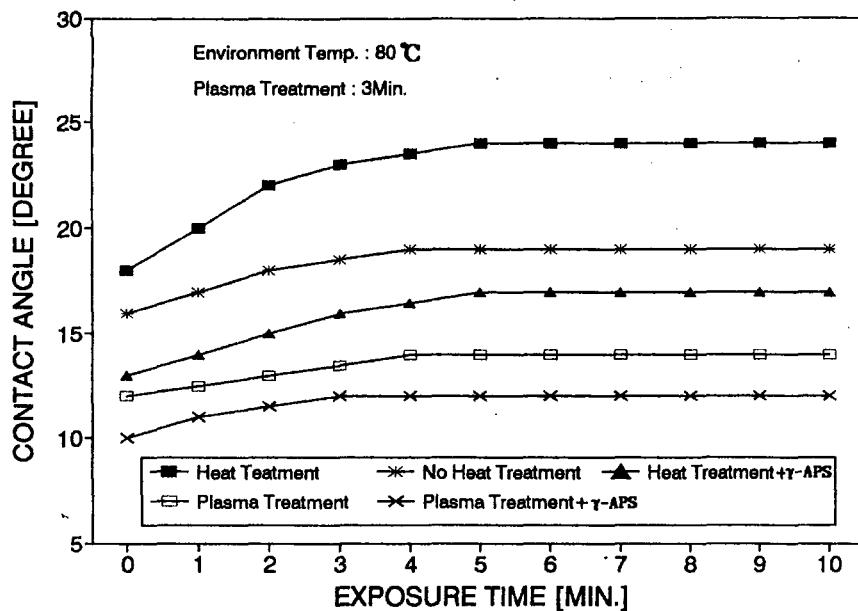


그림 15. 표면처리 조건에 따른 유리표면의 대기 노출시간-접촉각 특성.  
(주위온도: 80°C)

Fig. 15. Exposure time-contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions. (Environment Temp. 80°C)

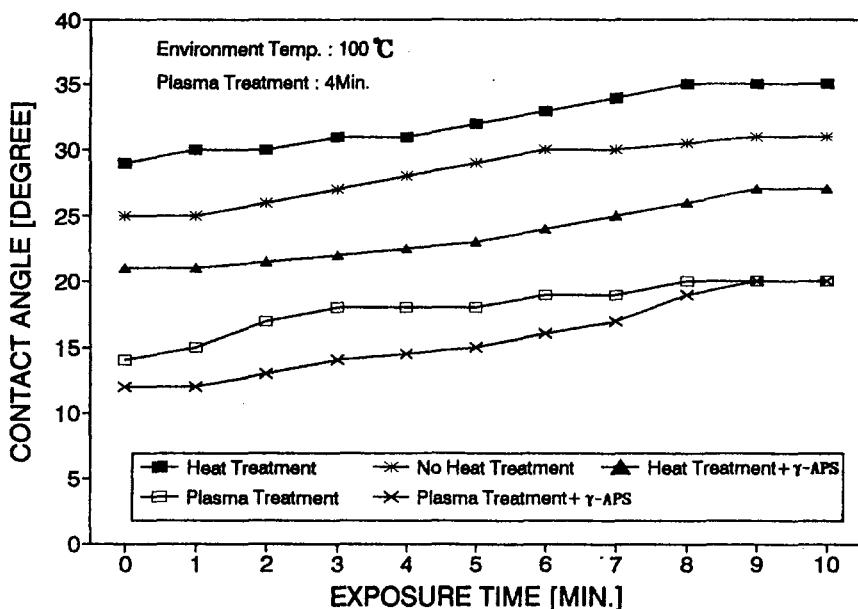


그림 16. 표면처리 조건에 따른 유리표면의 대기 노출시간-접촉각 특성.  
(주위온도: 100°C)

Fig. 16. Exposure time-contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions. (Environment Temp. 100°C)

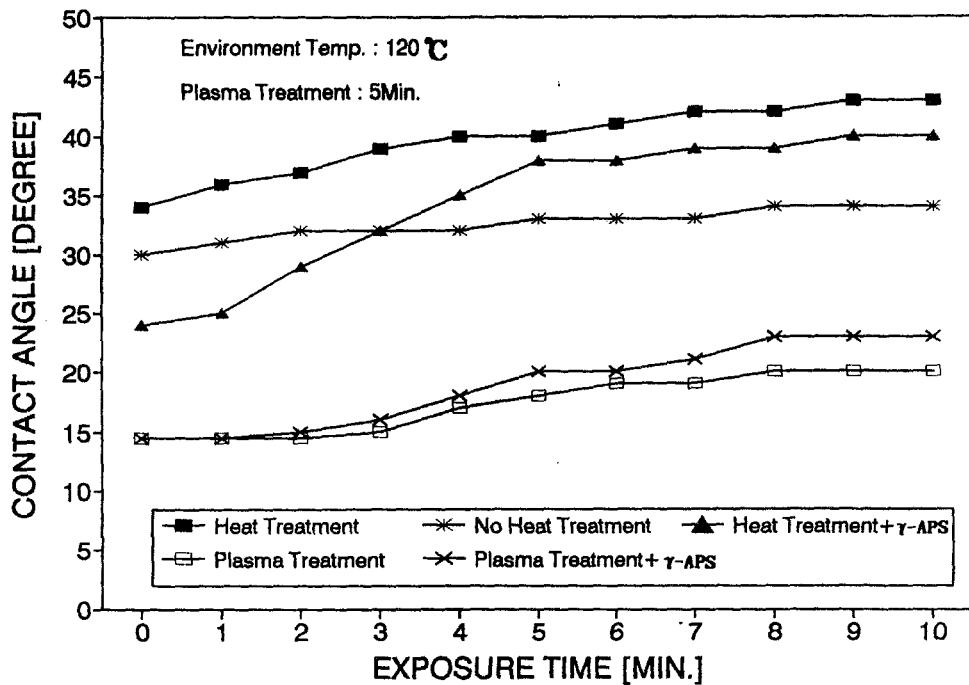


그림 17. 표면처리 조건에 따른 유리표면의 대기 노출시간-접촉각 특성.  
(주위온도: 120°C)

Fig. 17. Exposure time-contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions. (Environment Temp. 120°C)

그림 18은 표면처리 조건을 다르게 하였을 때 유리표면의 대기노출 기간변화에 따른 접촉각특성을 나타내고 있다. 이때 실험조건은 표면처리한 시료를 각각 주어진 시간 동안 실리카겔을 넣은 데시케이터에 보관한 다음 접촉각 특성이 가장 우수하게 나타나는 주위온도 80°C에서 에폭시 액체를 한방울 떨어뜨린 후 접촉각 특성을 측정한 결과이다. 이 그림에서도 대기노출 기간에 따른 접촉각 변화특성은 표면처리 조건에 상관없이 초기에는 약간 증가한 후 일정시간이후 포화상태에 도달함을 알 수 있다. 그리고 플라즈마 처리한 시료는 일주일이 경과하여도 접촉각 특성이 우수하게 나타남을 알 수 있다.

그림 19는 표면처리 조건을 다르게 하였을 때, 유리표면의 주위온도 변화에 따른 접촉각 특성을 나타내고 있다. 이때 실험조건은 평판유리를 접촉각 측정장치에 넣은 다음 주위온도 증가에 따라 연속적으로 에폭시 액체를 떨어뜨린 후 접촉각 변화를 측정하였다. 이 그림에서도 플라즈마를 처리한 시료의 접촉각 우수하게 나타남을 알 수 있고 플라즈마처리 후  $\gamma$ -APS처리 하였을 때 특성은 플라즈마만 처리 하였을 때 특성과 거의 비슷하게 나타남을 알 수 있다. 그리고 표면처리 조건에 상관없이 측정 주위온도가 40°C~50°C일때 접촉각 특성이 우수하게 나타남을 알 수 있고 또한, 약 100°C 이상에서 계면 결합제가 비산작용이 일어남을 알 수 있다.<sup>[7, 17]</sup>

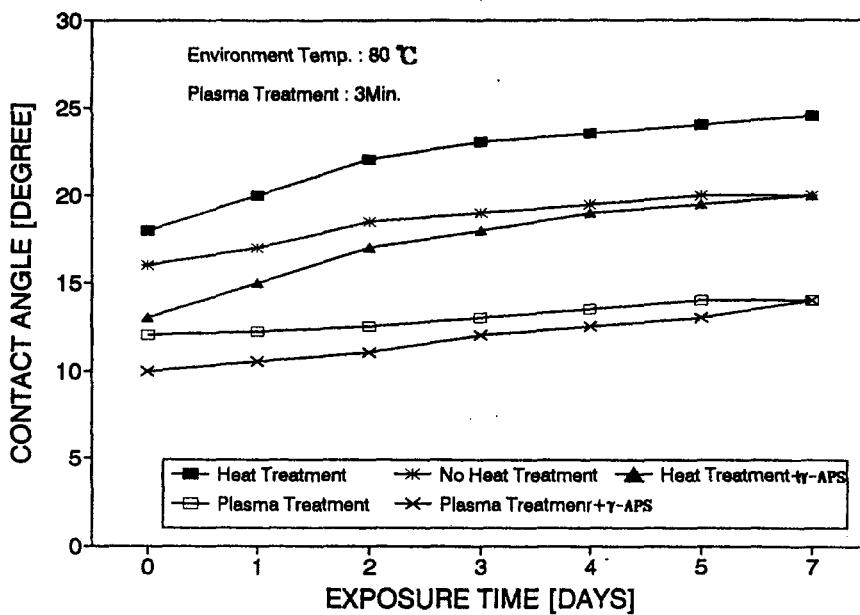


그림 18. 표면처리 조건에 따른 유리표면의 대기 노출기간-접촉각 특성.  
(주위온도:80°C)

Fig. 18. Exposure time-contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions. (Environment Temp. 80°C)

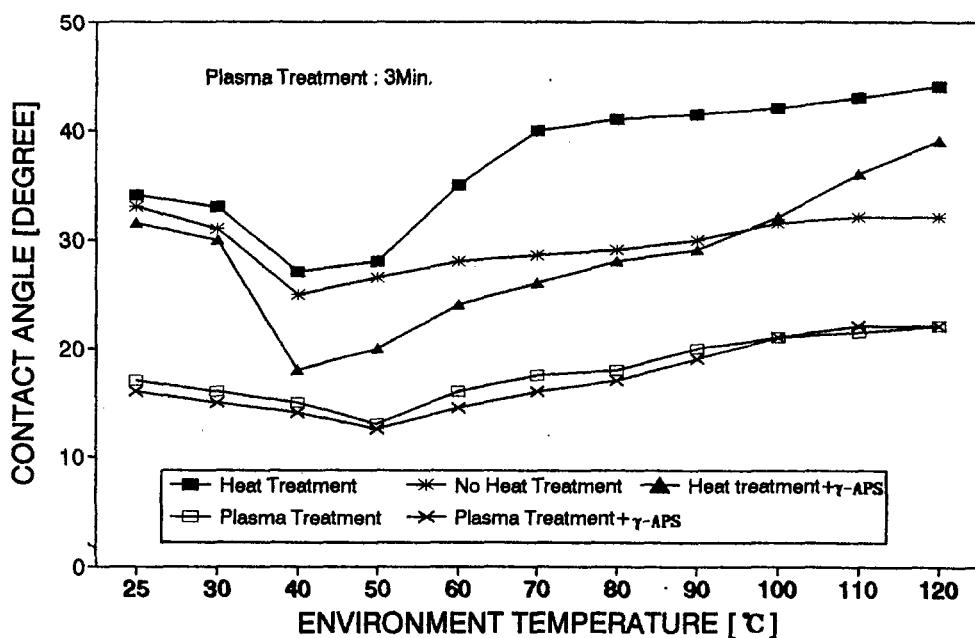


그림 19. 표면처리 조건에 따른 유리표면의 주위온도-접촉각 특성.  
Fig. 19. Environment temperature-contact angle characteristics of glass surface by surface treatment conditions.

## 5. 결 론

직류 Glow방전 플라즈마 표면처리 기법을 이용하여 무기 절연재료의 젖음성을 향상시키기위해 플라즈마 발생장치의 플라즈마 진단을 행하였고 유리섬유와 성분분포가 비슷한 평판유리 표면을 플라즈마로서 시간변화에 따라 처리한 후, 에폭시 액적을 떨어뜨려 주위온도 및 대기노출시간에 따른 젖음성 변화를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 저온 플라즈마의 전자온도 및 전자밀도는 인가자계에 따라 다르게 나타남을 알 수 있었다. 본 연구에서는 진공도가 200 (mtoorr), 인가전압 800(V) 그리고 인가자계 80 (Gauss)일때, 전극위 2cm높이에서 전자온도는 약 9(eV), 전자밀도는 약  $3 \times 10^{11} (\text{cm}^{-3})$  범위로 나타났다.

(2) 평판유리를 플라즈마로 표면처리함으로서 각 표면처리 조건에 따라 접촉각 특성은 플라즈마+ $\gamma$ -APS처리 <플라즈마 처리 < 열처리 후+ $\gamma$ -APS처리 <미열처리 <열처리 순서로 접촉각이 낮아짐을 알 수 있었다.

(3) 플라즈마 처리시간에 따라 주위온도가 80°C일때는 3분, 100°C일때는 4분, 120°C일때는 5분일때 접촉각 특성이 가장 우수하게 나타남을 알 수 있었다.

(4) 최적의 접촉각특성은 진공도 200 (mtoorr), 방전전압 800(V)에서 3분동안 처리한 후 주위온도가 80°C일때 가장 우수하게 나타났다.

(5) 플라즈마 처리함으로서 유리표면에 형성된 자유 라디칼층과 감소된 표면 자유에너지는 약 일주일 동안 유지됨을 알 수 있었다.

## 참고문헌

- 三田達, “最新 耐熱性 高分子” 統合技術社, 1989.
- 堂山昌男, 山本郎一, “ポリマー-材料” 東京大學出版會, 1984.
- R. Yosomita, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada and T. Suzuki, “Adhesion and Bonding in Composites” Marcel Dekker Inc., 1989.
- 井手文雄 “高分子 表面改質” 近代編集社, 1987.
- D. Hull, “An Introduction to Composite materials” Cambridge Uni. Press, 1982.
- J. H. Lee, Y. H. Hwang, J. K. Kim, J. S. Cho, “A Study on the Development and Dielectric Properties of Thermal-resistance composite Insulating Materials -For Optimum fabrication Conditions and Effect of Silane Coupling Agent of Composite Materials” KIEE, Vol. 41, No. 6, pp. 673-686, 1992.
- Edwin P. Plueddemane, “Interface in Polymer Matrix Composite” Academic Press, New York & London, Vol. 6, 1974.
- Kazumune NAKAO “Interface, Adhesion, Composite” 表面技術, Vol. 42, No. 10, 1991.
- D. Briggs, M. P. Seal, “Practical Surface Analysis” John Wiley & Sons, N. Y. 1983.
- D. S. Everhart, C. N. Reilly, “Chemical Derivatization in Electron Spectroscopy for Chemical Analysis of Surface Functional Groups Introduced on Low-Density Polyethylene Film” Anal. Chem., 53, 665, 1981.
- B. Champan, “Glow Discharge Pro

- cesses" John Wiley & Sons, N.Y.  
1980.
12. Herman V. Boenig "Fundamentals  
of Plasma Chemistry and Techno  
logy" Technomic Publishing Co.,  
Inc., 1988.
13. Orlando Auciello, Daniel L. Flamm  
"Plasma Diagnostics" Academic  
Press, Vol. 1, 1989.
14. 渡邊信淳, 渡邊 昌, 玉井康勝 "表面および界  
面" 共立出版株式會社, 1988.
15. H. Yildirim erbil and R. Alsan  
Meric "Determination of Surface  
Free Energy Components of Poly  
mers from Contact Angle Data  
using Nonlinear Programming Me  
thods" Colloids and Surface, Vol.  
33, pp. 85-95, 1988.
16. P. Ehrburger and J. B. Donnet,  
"Interface in Composite Materials"  
Phil. Trans. R. Soc. Lond., A294,  
pp. 495-505, 1980.
17. 堂山昌男, 山本郎一編, "複合材料" 東京大  
學出版會, 1984.
18. D. T. Clark, A. Dilks and D. Shuttle  
worth "The Application of Plasmas  
to the Systhesis and Mo dification  
of Polymers" in " Polymer Surface"  
ed. by D. T. Clark and W. J. Feast,  
John Wiley & Sons, N. Y. 1978.