

플라즈마 중합으로 코팅된 콘덴서 케이스 전기 절연박막의 내구성에 관한 연구

김경환*** · 송선정* · 임경택** · 김경석*** · 이휘지*** · 김종호*** · 조동련***,†

* 전남대학교 응용화학공학부, BK21 기능성나노신화학소재사업단, ** 전남대학교 촉매연구소 광소재부품연구센터
(2008년 9월 9일 접수, 2008년 11월 10일 수정, 2008년 11월 11일 채택)

A Study on the Durability of Thin Electric Insulation Layers Coated on Condenser Cases by Plasma Polymerization

Kyung Hwan Kim***, Sun Jung Song*, Gyeong-Taek Lim**,
Kyung Seok Kim***, Hui Jie Li***, Jong-Ho Kim***, and Dong Lyun Cho***,†

* School of Applied Chemical Engineering and Center for Functional Nano Fine Chemicals,
Chonnam National University, Gwangju 500–757, Korea

** Research Institute for Catalysis and Center for Photonic Materials and Devices,
Chonnam National University, Gwangju 500–757, Korea

(Received September 9, 2008; Revised November 10, 2008; Accepted November 11, 2008)

초록: Hexamethyldisiloxane (HMDSO) + O₂를 플라즈마 중합시켜 알루미늄 판과 알루미늄 콘덴서 케이스 표면에 전기 절연박막을 코팅하였다. 코팅된 박막들은 두께가 0.5 μm 이상이면 박막의 종류에 상관없이 1.0 M Ω 이상의 저항 값을 보였으며, 박막의 표면 형태 및 접착력은 플라즈마의 공정조건에 따라 달라졌다. 박막의 증착속도 및 접착력은 O₂/HMDSO 유량비와 방전전력에 따라 달라졌으며, 유량비가 4이고 방전전력이 60 W일 때 가장 좋은 결과를 보였다. 접착력은 또한 알루미늄을 끓는 물에서 30분간 전처리한 경우에 박막과 알루미늄 표면 사이에 Al–O–Si 결합을 형성하면서 크게 향상되었다. 이렇게 코팅된 박막은 우수한 내약품성과 내열성을 지니고 있었다.

Abstract: Thin electric insulation layers were coated on aluminum plates and aluminum condenser cases by plasma polymerization of HMDSO+O₂. Electric resistances of the films were higher than 1.0 M Ω if they are thicker than 0.5 μm independently of the type of films but their surface morphologies and adhesion strengths were dependent on the process conditions. Deposition rate and adhesion strength of the films were dependent on O₂/HMDSO flow ratio and discharge power. The best result was obtained at O₂/HMDSO flow ratio of 4 and discharge power of 60 W. Adhesion strength could also be highly improved if aluminum was pre-treated in boiling water for 30 min through the formation of Al–O–Si bonding between the film and the aluminum surface. The coated films showed excellent chemical and thermal resistances.

Keywords: electric insulation layer, plasma polymerization, durability, adhesion strength, chemical and thermal resistance.

서 론

각종 전자제품들의 고성능, 고기능, 경박단소화에 발맞추어 콘덴서도 소형화되어 감에 따라 소형 및 초소형 콘덴서의 제조에 적합한 얇은 전기적 절연층의 피복기술이 요구되고 있다. 콘덴서를 감싸는 형태로 성형되는 알루미늄 케이스는 축전용 전자회로를 내장하는 케이스로서 알루미늄 코일을 각종 크기의 컵 형태로 연신하는 방법으로 제조되며, 다른 전기 부품들과의 접촉에 의한 작동 불량을 방지하고 전기적으로 차단되어야 하므로 외부에 절연층이 피복되어야 한다. 절연층은 두께가 얇으면서도 전기절연성, 내구성, 내약품성 및 내열성

등이 우수하여야 한다.

일반적인 절연층 피복방법으로는 1차 가공된 알루미늄 케이스에 열수축성 PVC(polyvinyl chloride) 튜브를 피복하는 방법이 있으나, 얇은 두께의 절연층이 요구되는 소형(20 μm 이하) 및 초소형(10 μm 이하) 콘덴서에는 적합하지 않고 또한, 절연층으로 사용되는 PVC는 환경문제를 야기할 우려가 있다. 최근에는, 알루미늄을 컵 형태로 연신하기 전에 에폭시, 나일론, PET(polyethylene terephthalate) 등의 합성수지를 알루미늄 코일에 코팅한 후, 알루미늄 코일을 성형하는 방법이 이용되고 있으나 합성수지가 갖는 신장률, 인장강도 등의 제한으로 인해 직경에 비해 길이가 긴 콘덴서 케이스의 경우에는 균열, 열화 등의 현상이 발생하기 쉽고 또한, 이러한 합성수지는 내약품성이 우수하지 못하기 때문에 변형될 가능성을 지니고 있다. 따라서, 성형

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dlcho@chonnam.ac.kr

된 콘텐서의 케이스에 직접 내열성 및 내약품성이 우수한 절연박막을 코팅하는 기술의 확립이 요구되고 있다.

10 μm 이하의 박막을 코팅하는 방법으로서 진공증착,¹ 전자빔² 및 자외선 조사,³ 플라즈마 중합 등의⁴⁻¹³ 방법이 있으며, 이 중에서도 플라즈마 중합으로 코팅된 박막은 편흔과 같은 결함이 없고, 높은 가교도를 가지며 화학적, 기계적, 전기적 및 열적 특성이 우수한 것으로 알려져 있다.^{12,13} 본 연구에서는 hexamethyldisiloxane (HMDSO)를 O_2 와 혼합하여 플라즈마 중합방법으로 알루미늄 콘텐서 케이스에 전기 절연박막을 코팅하고, 접착력, 내약품성 및 내열성을 측정하여 이 박막의 내구성을 살펴보고 있다. HMDSO는 siloxane($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)과 $\text{Si}-\text{methyl}(\text{Si}-\text{CH}_3)$ 결합을 포함하고 있는 물질로서 박막으로 코팅되면 열적, 화학적으로 안정하며 금속소재와 강한 접착력을 보이며 내식성이 탁월한 것으로 알려져 있다.¹⁴ 실리콘 함유 전구체들 중에서 다른 화합물보다 더 안전하고 쉽게 다룰 수 있으며 비독성, 비폭발성인 장점이 있다. 또한, O_2 와 혼합하여 사용할 때, HMDSO와 O_2 의 비율을 적절하게 조절하면 SiO_2 -like 필름의 제조도 가능하다.

실 험

재료 및 박막코팅. 본 연구에서 사용한 콘텐서 케이스는 직경 9.5 mm, 길이 20 mm인 알루미늄 케이스로 (주)하남전자에서 제공받았으며, 물과 에틸알코올이 1 : 1로 혼합된 용액 내에서 초음파 세척방법으로 10분간 세척하여 사용하였다. 1차 세척된 시편들은 산소 플라즈마(15 SCCM, 40 W, 5분)로 다시 한번 세척하였으며, 경우에 따라서는 접착력 향상을 위하여 끓는 물에서 30분 동안의 표면처리¹⁵ 과정을 거쳤다. 산소 플라즈마 처리 및 박막코팅에는 스테인리스 판으로 자체 제작한 $29 \times 49 \times 49$ cm 크기의 상자형 RF 플라즈마 반응기를 사용하였다. 반응기 내부에 스테인리스 판 2장을 10 cm 간격으로 설치하여 상부의 판을 열전극으로, 하부의 판을 접지전극으로 사용하였으며, 시편은 접지전극 위에 장착하였다. 각각의 전극판은 직경 0.5 mm 크기의 구멍 64개를 뚫어 기체의 이동이 원활하도록 하였다. 진공펌프를 이용하여 반응기의 내부압력을 0.01 torr 이하로 낮추고, 목적에 따라 소량의 기체 또는 유기증기를 주입시켜 일정 압력으로 유지시킨 다음, 전력공급계(power supply)의 전원에 반응기의 전극들을 연결하고, 전압을 올려서 플라즈마를 형성시켰다. 플라즈마 처리를 위한 가스로는 고순도 산소(99.99%, 아주산소)를 사용하였으며, 플라즈마 중합을 위한 단량체로는 hexamethyldisiloxane (HMDSO, 99.5%, Aldrich)을 사용하였다.

분석 및 측정. 코팅된 박막의 표면형태와 화학구조는 SEM (Hitachi S-4700), AFM (Veeco Instruments, Multimode IV), FT-IR/ATR (JASCO FT-IR 430) 등으로 분석하였으며, 적층속도는 SEM으로 분석한 박막의 단면 두께를 코팅시간으로 나누어 결정하였다. 박막의 접착력은 ASTM D5868-95에 의거한 lap-shear adhesion test 방법을 이용하여 측정하였다.¹⁶ 박막이 코팅된 알루미늄 판(1.0×3.0 cm) 두 개를 에폭시 접착제로 접착면적이 1 cm^2 가 되도록 접착시킨 후 만능인장기(TIRA 2700)에 물려 cross head speed를 10 mm/min으로 유지하면서 측정하였다. 박막의 내약품성은 ASTM D5638-95에 의거하여 샘플을 콘텐서 조립기판 세척용 매인 ST-100S (파인알파, 유천화학), 750H (크린스루, 화왕),

FRW-14 (테크노케어, 동지) 등에 2분간 침적시켰다가 건조한 다음 무게변화를 측정하는 방법으로 평가하였으며, 내열성은 JIS C0021 의거하여 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 18초간 예열한 후 다시 280 $^{\circ}\text{C}$ 에서 50초간 가열한 다음 무게변화를 측정하는 방법으로 평가하였다.

결과 및 토론

HMDSO를 O_2 와 혼합한 플라즈마를 사용하여 여러 가지 조건에서 플라즈마 중합을 시킨 결과, Figure 1에서 보는 바와 같이 알루미늄 판의 표면에 편흔과 같은 결함이 없는 얇은 박막들이 코팅되었다. 코팅된 박막들은 두께가 0.5 μm 이상이면 박막의 종류에 상관없이 1.0 MPa 이상의 저항 값을 보였으며, 박막의 표면 형태 및 접착력은 플라즈마의 공정조건에 따라 크게 달라졌다. 유량이 매우 높은 조건에서 방전전력이 너무 높은 경우에는 코팅된 박막들의 표면에 분말들이 함유된 것을 육안으로도 관찰할 수 있었으며, 이러한 박막들은 접착력이 좋지 않은 것으로 나타났다. 우수한 접착력은 박막의 내구성을 위하여 갖추어야 할 가장 기본적인 요건이라 볼 수 있다. 따라서, HMDSO+ O_2 플라즈마 중합에 의한 박막 코팅에 대하여 각종 조건을 변화시켜가면서 보다 구체적으로 살펴보고 있다. 시편은 알루미늄 판 또는 접착력 향상을 위하여 끓는 물에서 30분간 전처리한 알루미늄 판을 사용하였다.

HMDSO+ O_2 플라즈마 중합에 있어서 HMDSO와 O_2 의 유량비는 코팅된 박막의 증착속도, 화학적 구조 및 접착력에 커다란 영향을 주었다. 증착속도는 O_2 의 유량이 증가함에 따라 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. Figure 2는 HMDSO와 O_2 의 총유량을 고정한 상태에서 O_2 유량의 상대적 비율이 증가함에 따른 증착속도의 변화를 나타내고 있는데, O_2 비율의 증가에 따라 HMDSO의 유량이 작아짐에도 불구하고 어느 정도의 비율까지는 증착속도가 증가하다 다시 감소하고 있음을 볼 수 있다. Figure 3은 HMDSO의 유량을 고정한

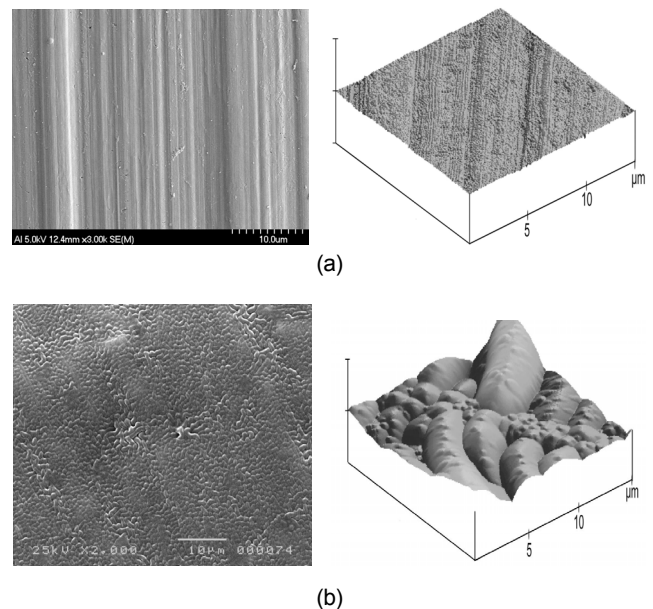


Figure 1. SEM(x3000) and AFM images of (a) an aluminum plate and (b) a film coated by plasma polymerization of HMDSO+ O_2 .

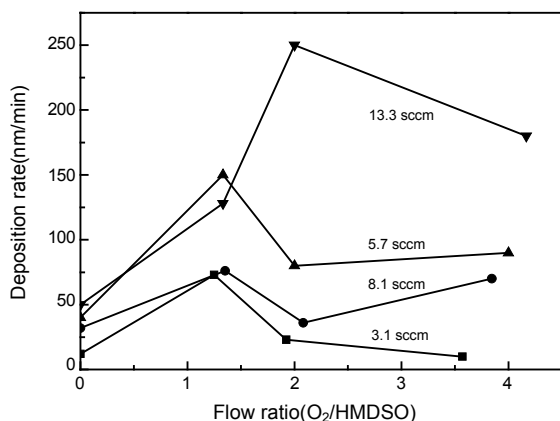


Figure 2. Deposition rates of films coated by plasma polymerization of HMDSO+O₂ at 60 W as a function of O₂/HMDSO flow ratio for various constant total flow rates.

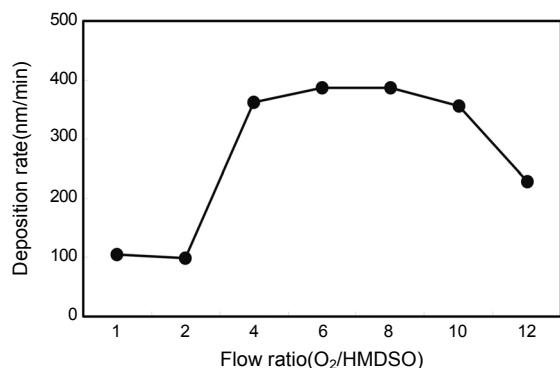


Figure 3. Deposition rates of films coated by plasma polymerization of HMDSO+O₂ at 60 W as a function of O₂/HMDSO flow ratio for a constant HMDSO flow rate (2.75 SCCM).

상태에서 O₂ 비율의 증가에 따른 증착속도의 변화를 나타내고 있는데, 역시 마찬가지로 O₂ 비율이 증가함에 따라 증착속도가 급격히 증가하다가 다시 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 경향은 코팅된 박막들의 화학적 구조를 토대로 분석하여 볼 때 HMDSO의 구성원소인 Si, C 및 H의 O₂에 의한 산화반응과 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다.

Figure 4는 전처리하지 않은 알루미늄 판에 HMDSO에 대한 O₂ 비율을 변화시켜 코팅된 박막들의 FT-IR/ATR 스펙트럼을 보여주고 있다. O₂의 비율이 증가함에 따라 2967 cm⁻¹ (C-H stretching), 1262 cm⁻¹ (-CH₃ stretching) 부근의 메틸그룹과 관련된 흡수피크들이 감소하고 있는 반면에 1100~1025 cm⁻¹ 부근의 Si-O stretching vibration 흡수피크와 1630, 1873 cm⁻¹ 부근의 Si-O overtone 및 combination 흡수피크가¹⁷ 증가하고 있다. HMDSO에 대한 O₂ 비율이 2 이하인 경우에는 이러한 경향이 뚜렷하게 나타나고 있지 않는데, 이는 증착속도가 낮아 박막의 두께가 얇아서 흡수피크의 세기가 약할 뿐만 아니라 여러 종류의 흡수피크들이 중복되어 흡수밴드의 폭이 넓게 형성되어 있기 때문으로 보인다. 또한, O₂ 비율이 증가하면서 1027 cm⁻¹ 부근의 Si-O stretching 흡수 띠 옆으로 SiO₂ 구조의 Si-O stretching에¹⁸ 해당하는 1100 cm⁻¹ 쪽으로 조금씩

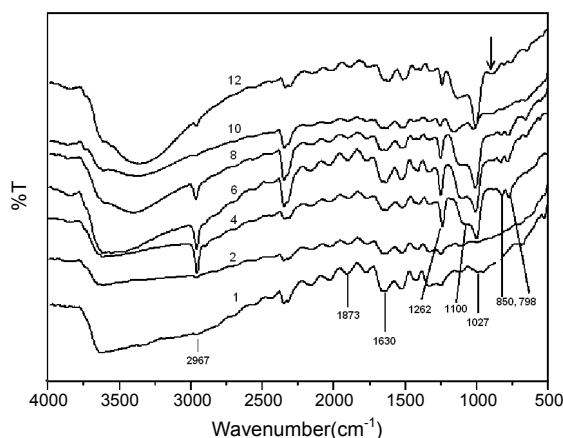


Figure 4. FT-IR/ATR spectra of films coated on aluminum plates by plasma polymerization of HMDSO+O₂ at 60 W and various O₂/HMDSO flow ratios.

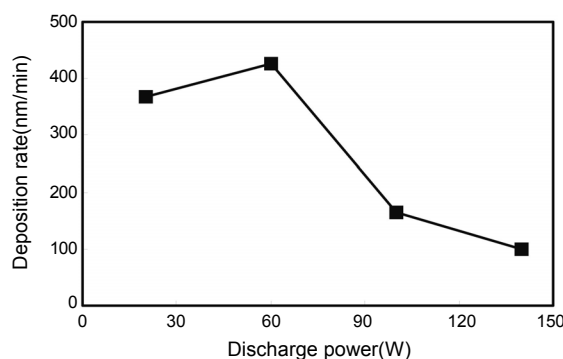


Figure 5. Deposition rates of films coated by plasma polymerization of HMDSO+O₂ (total flow rate: 13.3 SCCM, O₂/HMDSO flow ratio: 1) as a function of discharge power.

옮겨 가고 그 면적도 증가하고 있다. 이러한 구조변화는 HMDSO가 산소와 함께 반응하여 알루미늄 판에 증착될 때 Si는 Si-O 구조를 이루면서 박막 내에 함유되는 반면에, C와 H는 CO₂와 H₂O 등과 같은 휘발성 물질로 전환되어 제거된다는 것을 시사하고 있다. 소량의 O₂를 혼합하였을 때 증착속도가 증가하는데 그 이유는 Si-O 구조 형성이 C와 H의 제거보다 우월하였기 때문이며, 과량의 O₂를 혼합하였을 때 증착속도가 다시 감소한 것은 Si-O 박막의 구조가 SiO₂-like 구조로 변하면서 Si-O 구조형성보다 C와 H의 제거가 우월하였기 때문으로 추정된다. 또한, 증착된 박막의 구조가 SiO₂-like 구조로 바뀌게 되면서 박막의 밀도가 증가하여 단위 시간당 적층되는 두께로 표시되는 적층속도는 상대적으로 낮게 나타나는 것도 고려해 볼 수 있다.

방전전력 또한 코팅된 박막의 증착속도, 화학적 구조 및 접착력에 커다란 영향을 주었다. Figure 5는 HMDSO와 O₂의 총유량을 13.3 SCCM으로 고정시킨 상태에서 방전전력의 세기에 따른 증착속도를 나타내고 있는데, 60 W까지 증가하다 다시 감소함을 볼 수 있다. 이러한 경향은 O₂ 비율의 변화 때와 마찬가지로 방전전력의 변화에 따른 박막의 화학구조 변화에서 그 원인을 찾아 볼 수 있지만(Figure 6), 방전전력이 높을 때 발생할 수 있는 기상반응으로 인한 분말형성에

서도 찾아 볼 수 있다. 분말이 형성되면 박막의 적층속도는 상대적으로 줄어들게 된다. 실제로 방전전력이 100 W 이상인 경우에는 적층된 박막의 표면에 분말들이 함께 적층되어 있는 것을 육안으로도 확인할 수 있었으며, SiO₂ 구조의 Si-O stretching에 해당하는 1100 cm⁻¹ 근처에서 흡수피크가 상대적으로 강하게 나타났다. 이러한 현

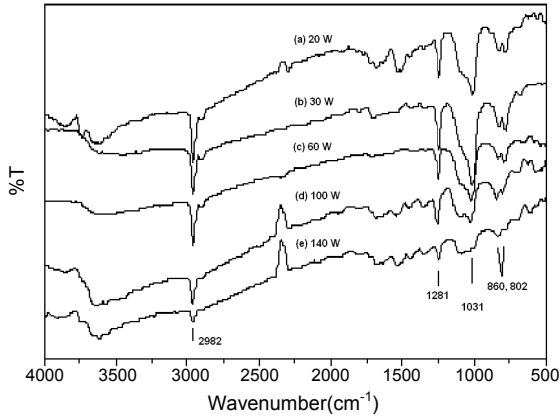


Figure 6. FT-IR/ATR spectra of films coated on aluminum plates by plasma polymerization of HMDSO+O₂ (O₂/HMDSO flow ratio: 4) for various discharge powers.

Table 1. Adhesion Strengths of Thin Films on Aluminum Plates Coated by Plasma Polymerization of HMDSO+O₂

Pre-treatment	O ₂ /HMDSO	Discharge power (W)	Time (min)	Adhesion strength (N/cm ²)
Untreated	1	20	10	181.2
	1	60	10	289.1 ^a
	1	90	10	213.4
	2	60	10	180.1
	4	60	10	304.2 ^a
	8	60	10	211.0
Treated	1	20	10	213.3 ^a
	1	60	10	359.7 ^a
	1	90	10	257.7 ^a
	2	60	10	214.9 ^a
	4	60	10	322.2 ^a
	8	60	10	275.8 ^a

^aCohesive failure.

상은 플라즈마 중합과정에서 충분한 에너지가 공급되면 활성화된 반응물들이 기상에서 서로 충돌하여 SiO₂ 분말들로 성장하기 때문이며, 방전전력, 압력 및 유량이 증가하면서 기상에서 반응기체들의 충돌 빈도수가 높아지는 경우에 많이 발생하는 것으로 알려져 있다.^{12,19}

HMDSO+O₂ 플라즈마 중합으로 코팅된 박막들의 접착력은 중합속도와 마찬가지로 HMDSO와 O₂의 유량비 및 방전전력에 따라 크게 달라졌다. Table 1에서 보는 바와 같이 O₂의 비율과 방전전력이 증가함에 따라 증가하다가 O₂비율과 방전전력이 각각 4와 60 W일 때 최대치에 도달한 후 다시 감소하였는데, lap-shear test 방법으로 접착력을 측정할 때 박막의 박리 대신 두 시편을 접합한 에폭시 층이 파괴되는 cohesive failure가 발생할 정도로 높은 접착력을 보이기도 하였다. 이들 외에도 접착력은 알루미늄 시편의 전처리 유무에 따라 큰 차이를 보였다. Table 1에서 보는 바와 같이 박막을 코팅하기 전 시편을 끓는 물로 30분간 처리한 경우에는 접착력이 크게 향상되어 모든 조건에서 cohesive failure가 발생할 정도의 높은 접착력을 보였는데, 이러한 접착력 향상은 알루미늄을 끓는 물로 처리할 경우 표면에 미세한 다공성 층의 형성과 함께 OH기가 생성됨에 따라¹³ 기계적 맞물림과 Si-O-Al 구조의 화학적 결합이 가능해졌기 때문으로 추정된다. Figure 7은 전처리한 알루미늄 판에 다양한 방전전력에서 코팅된 박막의 스펙트럼을 나타내고 있는데, 전처리하기 전과 달리 낮은

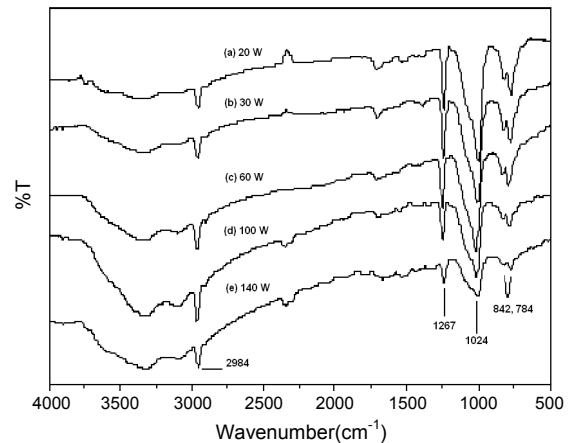


Figure 7. FT-IR/ATR spectra of films coated on pre-treated aluminum plates by plasma polymerization of HMDSO+O₂ (O₂/HMDSO flow ratio: 4) for various discharge powers.

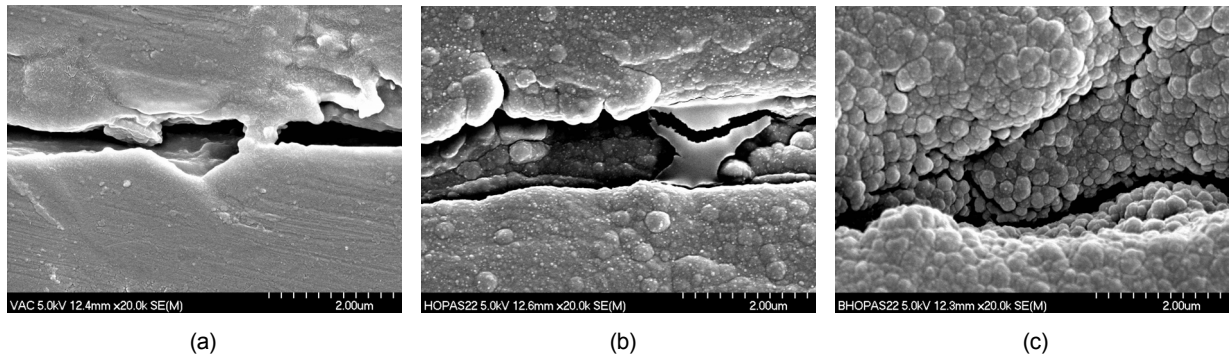


Figure 8. SEM(x20000) images of (a) a condenser case; (b) a condenser case coated by plasma polymerization of HMDSO+O₂; (c) a pre-treated condenser case coated by plasma polymerization of HMDSO+O₂.

방전전력에서 코팅된 박막의 경우에도 Si-O 구조가 Al-O(800~850 cm^{-1} 부근) 구조와 함께 잘 발달되어 있는 것을 볼 수 있다.

시험의 전처리는 박막의 접착력뿐만 아니라 콘덴서 코팅 상태에도 영향을 주었다. Figure 8은 알루미늄 판을 콘덴서 케이스로 연신할 때 생긴 흠집과 그 흠집의 틈새로 박막이 코팅된 모습을 보여주고 있는데, 전처리 과정을 거치지 않는 경우보다 전처리를 거친 시험의 경우에 박막이 틈새를 고르게 메우고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 전처리가 접착력 향상에 미치는 영향에서도 알 수 있듯이 전처리를 할 경우 표면이 박막의 성장에 더 좋은 조건을 갖게 된 때문으로 추정된다.

이렇게 코팅된 박막들의 내약품성 및 내열성은 매우 우수한 것으로 나타났다. ASTM D5638-95에 의거하여 박막이 코팅된 콘덴서 케이스를 콘덴서 조립기판 세척용 용매인 ST-100S, 750H, FRW-14 등에 2분간 침적시켰다가 건조한 다음 무게를 측정하였는데 박막의 용해에 따른 무게변화를 전혀 감지할 수 없었으며, 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 18초간 예열한 후 다시 280 $^{\circ}\text{C}$ 에서 50초간 가열한 경우에도 박막의 박리현상 및 무게변화를 감지할 수 없었다.

결론

본 연구에서는 저온 플라즈마 중합으로 알루미늄 판과 알루미늄 콘덴서 케이스에 절연박막을 코팅하고, 박막들의 접착력, 내약품성 및 내열성을 평가하여 내구성을 조사하였다. 유기실리콘 계인 HMDSO 플라즈마를 사용한 결과, O_2 와 적절히 혼합하여 사용하면 강한 접착력과 함께 내약품성 및 내열성이 우수한 절연박막을 얻을 수 있었다. 이로써 플라즈마 중합을 이용하면 내구성이 우수한 절연박막을 코팅할 수 있다는 결론을 얻었다.

감사의 글: 본 연구는 한국학술진흥재단(KRF-2007-412-J02002)과 전남대학교 광소재부품연구센터의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

1. M. White, *Vacuum*, **15**, 449 (1965).
2. T. William *et al.*, *Nature*, **19**, 769 (1966).
3. P. White, *Insulation*, **13**, 52 (1967).
4. J. Goodman, *J. Polym. Sci.*, **44**, 551 (1960).
5. B. Chapman, *Glow discharge processes*, John Wiley & Sons Inc, New York, 1980.
6. A. R. Denaro, P. A. Owens, and A. Crawshaw, *Eur. Polym. J.*, **4**, 93 (1968).
7. A. R. Westwood, *Eur. Polym. J.*, **7**, 363 (1971).
8. S. Morita, G. Sawa, and M. Ieda, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A10**, 501 (1976).
9. K. S. Kim and D. L. Cho, *Polymer(Korea)*, **32**, 38 (2008).
10. E.-D. Seo, *Polymer(Korea)*, **32**, 497 (2008).
11. D. Korzec, D. Theirich, F. Werner, and K. Traub, *J. Engemann. Surf. Coat. Technol.*, **70**, 74 (1995).
12. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, New York, 1985.
13. S. Y. Park, N. Kim, E. U. Kim, S. L. Hong, and H. Sasabe, *Polymer(Korea)*, **16**, 260 (1992).
14. C. V.-Ui, F. Roux, C. B.-Laporte, J. L. Pastol, and A. Chausse, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2318 (2002).
15. D. L. Cho and T. S. Yun, *Polymer(Korea)*, **25**, 594 (2001).
16. D. L. Cho, K. H. Shin, W.-J. Lee, and D.-H. Kim, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **15**, 653 (2001).
17. R. Hanna, *J. Am. Cer. Soc.*, **48**, 595 (1965).
18. E. R. Lippincott, A. V. Valkenburg, C. E. Weir, and E. N. Bunting, *J. Res. Nat. Bureau. Standards*, **61**, 61 (1958).
19. M. Matsumura, in *Plasma Deposited Thin Films*, J. Mort and F. Jansen, Editors, CRC Press, Baco Raton, pp 50-57 (1986).