

유리섬유/에폭시 복합절연재료의 계면 접착력 개선에 관한 연구(2)

논문
8-4-6

-절연특성 향상에 관하여-

A Study on the Adhesive Improvement of Glass cloth/Epoxy Composite Insulating Materials(2)

-For Improvement of Dielectric characteristics-

김순태*, 황영한*, 박홍태*, 엄무수*, 이규철**, 이종호**

(Soon-tae Kim, Yeong-han Hwang, Hong-tae Park, Moo-soo Eom, Kyu-chul Lee, Jong-ho Lee)

Abstract

To improve dielectric and mechanical properties of insulating composite by plasma surface treatment, new plasma surface treatment process is designed with concentric and hemi-circle electrodes system. the plasma, which is generated between anode and cathode, is induced to the upper side of the electrode system and treats the surface of the insulators. The optimal surface treatment condition is that pressure : 0.5[torr], flux density : 100[gauss], discharge current : 500[mA] and treatment time : 3 minutes. The composite filled with glass cloth surface-treated by plasma shows the improvement in electric and mechanical properties, comparing non- and coupling agent-treated samples.

Key Words(중요용어) : Plasma surface treatment(플라즈마 표면처리), Fiber reinforced composite(섬유 강화복합재료), Coupling agent(계면 결합제), Contact angle(접촉각), Interfacial bonding(계면접착).

1. 서 론

전기재료의 절연성능은 전기기기의 수명을 지배하는 결정적 인자이다. 1950년대에 복합재료가 개발되어 전기기기의 절연재료로 사용됨에 따라 기기의 사용 연한이 크게 연장되고 신뢰성도 크게 향상되었으나, 복합재료의 전기, 기계적 특성을 더욱 개선시키기 위한 연구가 지금까지 다방면으로 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ 특히 계면결합제를 도입하여 무기물 filler와 유기물 matrix간의 계면결합력을 증대시켜 복합재료의 제반 특성을 현저하게 향상시킨 연구 결과도 많이 발표되고 있다.³⁻⁵⁾

그러나 전기기기의 운전책무와 사용환경이 점차 열악해짐에 따라 기기의 연속기동이 불가피하여 100[°C]의 고온에서도 계속 운전하여야 할 경우도 많다. 이때 기기의 절연재료로 사용되고 있는 복합재료의 계면결합제 자체의 변질로 인하여 계면특성이 크게 저하하여 복합재료의 절연특성이 크게 저하된다. 또한 계면결합제는 0.1~0.5[wt%]의 수용액 상태로 처리되므로 계면결합제의 농도, 처리량, 처리방법 등에 따라 계면특성이 현저한 차이를 나타내고 처리의 불균질성이 복합재료 내부의 약점(Weak point)으로 작용하여 절연재료의 전기, 기계적 특성이 오히려 나빠지는 불합리한 경우가 많다.

이러한 습식 계면결합제 처리의 결점을 근본적으로 해결하기 위한 방안으로, 최근에는 글로우(glow)방전에 의한 저온 plasma를 물질표면에 처리하여 표면상태를 개선시켜 계면접착이 강한 복합재료의 개발에 관한 연구가 진행되고 있다.⁶⁻⁹⁾

: 한국전력공사 부산전력관리처

* : 울산대학교 전기공학과

** : 울산대학교 전기공학과

접수일자 : 1995년 3월 20일

심사완료 : 1995년 6월 5일

그러나 현재 가장 많이 사용되고 있는 평판전극에 의한 plasma발생장치는 전극 사이에서만 plasma가 형성되므로 전극 표면적보다 넓은 고분자나 무기물과 같은 절연체표면을 처리할 경우, 방전을 지속시킬 수 없는 난점이 있고, 감기증착의 경우는 균일한 표면처리가 되지 않고^{8,7,9)} 단단한 판상(plate)의 절연물이나 금속등은 표면처리 자체가 불가능한 결점을 안고 있다.

본 연구에서는 위와 같은 습식 계면결합제 처리 방식과 기존의 감기증착에 의한 표면처리의 불균질성의 난점을 근본적으로 해결하기 위하여 반구와 동심 다층 원통형 전극배치를 이용하여 glow방전에 의한 plasma를 발생시키고 전극간에 가해진 전계와 외부에서 가한 자계에 의해 전극간에 발생한 plasma를 전극 상부로 유도하여 절연물표면을 균일하게 plasma 처리할 수 있는 장치를 구성하고 이 장치의 방전특성을 구하여 균일자화 plasma임을 밝히고, 최적 plasma처리조건을 구하였다. 또한 plasma로 표면처리한 Glass cloth/Epoxy복합 절연 재료를 제작하여 시료의 전기, 기계적 특성을 미처리 시료, 계면결합제를 처리하여 제작한 시료와 비교·검토하였다.

2. 실험장치 및 시료제작

그림 1은 균일자화 plasma발생장치의 개략도이다. 그림에서 진공조(chamber)는 직경 355[mm], 높이 400[mm]의 stainless원통 구조이며 Rotary pump로 10^{-6} [torr]까지 배기하고 확산펌프(Diffusion pump)로 10^{-6} [torr]까지 배기한 후 진공조 아래쪽에 부착된 Pirani gauge로 내부 진공도를 조절하여 적정 실험압력을 구한다. 자계 발생용 solenoid coil은 2[mm]×4[mm]의 직사각형 에나멜 동선(최대 허용전류 : 20[A])사용하였으며 1[A]당 발생하는 자속밀도는 25[gauss]이고 진공조 외부에 상하 2층으로 권선수 500회 감아 진공조 내부에 최대 500[gauss]까지 자속밀도를 가할 수 있도록 배치하였으며 coil 외부에 냉각수를 흘리기 위해 동 pipe를 감아 장시간 실험이 가능하도록 하였다.

일반적으로 방전유지 전압은 방전개시 전압보다 낮기 때문에 실제의 방전에서는 방전저항이 필요하므로 본 실험에서는 1[k Ω]의 방전저항을 양극에 접속하였다. 방전유지전압은 글로우 방전의 성질상 음극강하전압보다 양극강하전압이 적고 전압조작상 여러가지로 편리하기 때문에 안전을 위하여 양극을 접지하였다.

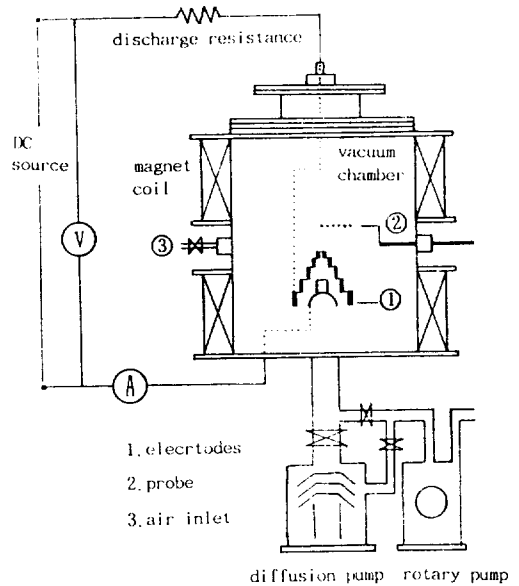


그림 1. 표면처리 장치 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of plasma surface treatment.

그림 2는 균일 plasma를 발생시키기 위한 동심 다층 원통형 전극 구조이다. 양극은 직경 55[mm]의 반구 위에 직경 24[mm], 높이 26[mm]의 원통을 위치시킨 구조이며 음극은 원통형 다층구조로서 직경 115, 89.5, 60.5, 38, 19[mm], 높이 34, 20.5, 20.4, 10, 11[mm]이며 전극재질은 stainless이다. 이 구조는 전자의 자계에 대한 영향을 고려하여 설계하였다. 또한 glow방전 발생시 전극의 가열을 막기 위해 반구형 전극 내부에 냉각수 통로를 설치하였고 양극에 0~1000[V]의 직류전압을 가하여 plasma를 발생시킨다. 내부 plasma방전특성과 전자온도, 전자밀도는 랭그뮤어의 double probe(tungsten, 직경 0.15[mm], 길이 0.5[mm])로 측정하여 최적 균일 plasma처리조건을 구하였다.

시료는 filler로 사용할 유리섬유와 성분분포가 비슷한 slide glass(1.5[cm]×12[cm])를 사용하였으며 아세톤속에서 초음파 세정기로 표면의 유기 오염물을 제거시킨 후 건조시켜 최적 표면처리조건으로 plasma처리하였으며 시료의 젖음성(wettability)^{8,12)} 측정은 시료 표면에 matrix로 사용할 액상 에폭시(주제 : YD-115 70[wt%] + 경화제 : G-0331 30[wt%])를 시료 위 1[cm]지점에서 micro pipette로 시료표면과 직각으로 20[μ l]적하하여 액적이 시료 표면에 형성하는 접촉각 θ 를 Gonio contact meter(type G-1, tokyo Elma Co.)로 구하

였다. 일반적으로 접촉각 θ 가 작을수록 젖음성이 좋고 계면접착성이 양호하므로 접촉각의 크기를 접착성능의 척도로 삼는다.^{8,12,13)} 이때 시료의 표면온도는 에폭시수지의 1차 경화온도인 80[°C]를 유지시켰으며 액적 적하 후 30초~5분 사이의 접촉각 변화 추이를 측정하였다.

또한 복합재료의 filler로 사용할 유리섬유(glass cloth, #1581, HFG co.)를 미처리, 계면결합제 처리, plasma처리하여 에폭시수지 경화조건에³⁻⁵⁾ 의해 Glass cloth/epoxy 복합재료를 제작하여 plasma 처리효과를 비교·검토했다. 적하후 계면접착 정도를 현미경으로 관찰하였으며 유전특성($\tan \delta$, ϵ_r)은 Tettex AG 2801A로 인가전압 30[V]에서 측정하였으며 기계적 인장강도는 Instron 1000으로 stress-strain 곡선으로 해석하였고 인장 파단면을 SEM으로 고찰, 연구하였다.

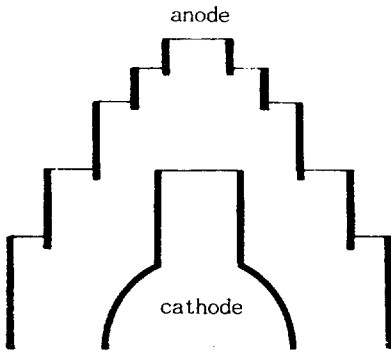


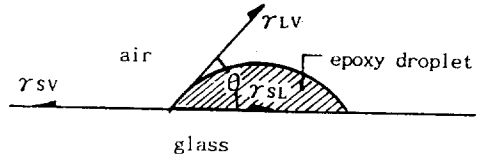
그림 2. 진공의 구조
Fig. 2. Structure of electrodes.

그림 3은 유리표면에 대하여 액적이 형성하는 접촉각과 액적의 표면장력과의 관계를 나타낸 그림이다. 접촉각을 표면 자유에너지의 변화관점에서 보면 고체면의 표면장력과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 그리고 계면접합의 정도를 나타내는 표면 자유에너지 W 은 Young-Dupre 식^{12,13)}으로 주어진다.

$$W = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (1)$$

γ_{LV} : 액체의 표면장력

그러므로 접촉각의 크기로 계면젖음의 양부를 판별할 수 있으며 액체가 고체 표면위에 확장하여 젖기 위해서는 고체의 표면장력이 액체의 표면장력보다 충분히 커야 한다.^{8,12,13)}



$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL}$$

γ_{SV} : glass surface tension
 γ_{LV} : epoxy droplet surface tension
 γ_{SL} : epoxy-glass interface tension

그림 3. 액적의 접촉각
Fig. 3. Principle of contact angle measurement.

3. 실험결과 및 고찰

자화 plasma 발생의 parameter로는 진공조 내부의 압력(P), 자계의 크기(B)와 방전전압(V)에 대한 방전전류(A)를 들 수 있다.^{10,11)} 기중 plasma는 P=0.5[torr]일때 안정된 glow방전을 얻을 수 있었으며, 그 외의 압력하에서는 방전상태가 불안정하거나 방전이 지속되지 않는다.

그림 4는 P=0.5[torr]일때 방전전압에 대한 방전전류의 관계를 자계의 크기를 가변시키면서 구한 결과이다. 방전전압, 자계가 클수록 방전전류가 커지고 일정전류를 흘리는데 필요한 방전전압은 자계가 클수록 커지는 것이 일반적인 경향이다.^{11,12)} 진공조 내부의 방전 상태로 보아 방전전압 400~700[V]에서 방전전류 100~600[mA]를 얻을 수 있었으며, B=100[gauss]일때 가장 안정된 지향성 plasma를 얻을 수 있으므로 P=0.5[torr], B=100[gauss]를 유지하면서 방전전류 200~500[mA]영역에서 시료를 표면처리하였다. B=100[gauss]이하이면 plasma가 산란되어 지향성이 떨어진다.

그림 5는 상기 조건하에서 전극 상부 4[cm] 지점의 6개 위치에서 측정된 plasma의 전자온도와 전자밀도의 결과이다. 전자온도(T_e)와 전자온도(N_e)는 다음 식¹¹⁾으로 구할 수 있다.

$$KT_e = e(V_2 - V_1) \quad (2)$$

$$N - e = 3.75 \times 10^{10} (I_e/S(T_e)^{1/2}) \quad (3)$$

probe로 측정된 전자온도는 20[eV]이고 전자밀도는 $2.8 \times 10^{19}[\text{cm}^{-3}]$ 이다. 이는 일반적인 평판 전극 plasma 장치의 전자온도인 수 eV보다 훨씬 큰 것을 알 수 있으며 대부분 물질간의 결합 에너지

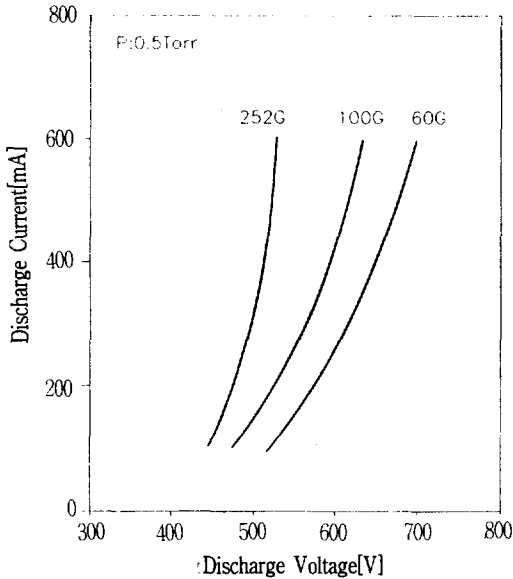


그림 4. 일정 압력하에서 자계변화에 대한 방전전압-전류특성

Fig. 4. Discharge voltage-current characteristics with parameter of magnetic field at constant pressure.

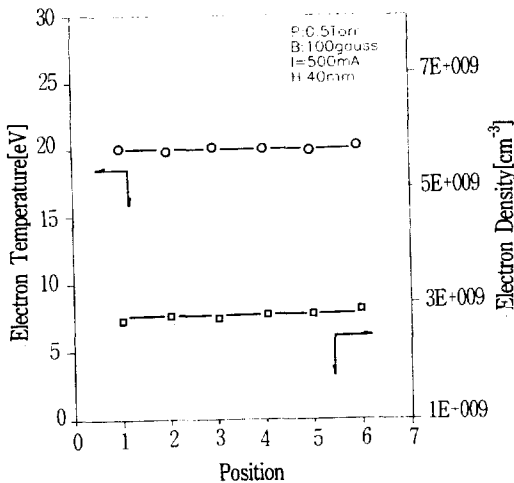


그림 5. 플라즈마내의 전자온도 및 밀도분포

Fig. 5. Electron temperature, density distribution in plasma.

가 수 eV 이하 임을 감안하면 이러한 plasma 활성 입자에 의해 표면처리의 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.^(6,7,14,17) 그림에서 알 수 있듯이 전극 사이에서 발생한 plasma가 전극 상부로 유도되어 상부 4[cm] 지점에서 균일한 plasma 상태를 유지하

므로 전극 외부에서도 표면처리가 가능함을 알 수 있다.

이 장치의 개발로 종래의 감기증착 장치에서^(6,7,9) 처리가 불가능하던 단단한 판상 절연재료와 금속의 균일한 표면처리가 가능하고 방전조건만 일정하게 하면 실험의 재현성도 우수함을 알 수 있으며 작용가스의 종류만 바꾸어주면 여러가지 형태의 표면개질도 가능하다.⁽¹⁴⁾

그림 6은 방전전류 200[mA], 500[mA]에서 plasma 표면처리 시간을 다르게 했을 때의 유리표면의 접촉각의 변화를 나타내고 있다. 표면처리 효과는 plasma의 세기와 처리 시간에 크게 의존한다고 알려져 있다.^(6,7,9) 전체적인 경향은 시간이 경과할수록 접촉각이 저하하는 경향을 보이는데 이는 유리의 표면온도가 80[°C]이므로 경화가 진전되는 과정에서 에폭시 액체에 포함된 휘발성분과 유리표면의 수분이 증발함에 따라 접촉각이 낮아진다고 생각된다. 방전전류 500[mA]에서 3분간 표면처리했을 경우 가장 접촉각이 가장 낮게 나타났으며, 그 이상의 조건에서는 포화되거나 오히려 효과가 저감되는 것을 알 수 있다.^(6,12,13) 본 논문에서 얻은 최적 plasma 처리조건은 P=0.5[torr], B=100[Gauss], 방전전류는 500[mA]에서 처리시간 3분이며 이후 모든 시료는 이 조건으로 표면처리하였다.

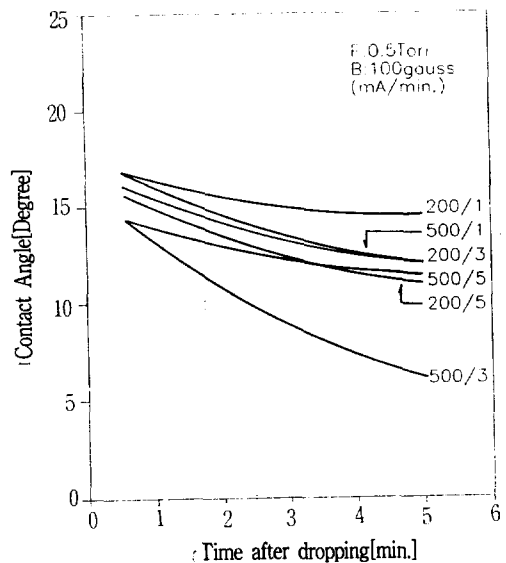


그림 6. 플라즈마 표면처리 조건변화에 따른 접촉각의 변화특성

Fig. 6. Contact angle characteristics with parameter of discharge current and surface treatment time.

그림 7은 plasma 처리효과를 계면결합제 처리, 미처리 시료와 비교하여 접촉각의 크기로 나타내었다. 미처리 표면 위의 액적이 퍼지지 않고 접촉각이 크게 나타나는 이유는 유리 자체의 성질상 수분을 많이 흡수하므로 표면 수분층의 영향으로 표면장력이 10~20 [mJ/m²]이하이므로 에폭시 액적이 충분히 젖지 못하기 때문이다.¹³⁾ 계면결합제 (Amino silane coupling agent : Chiso Co. S330, Japan)는 종류와 처리방법, 처리농도에 따라 현저한 차이를 나타내고 있으며 유리표면에 단분자층으로 도포되어 수분형성을 막아 주므로 적어도 표면장력을 40 [mJ/m²] 이상 향상시키므로 에폭시 액적이 충분히 젖음을 알 수 있다.^{5,8,13,18)} 또한 계면결합제를 표면처리한 시료의 접합제가 표면의 내수성을 증대시켜 유리 표면에 수분층 형성을 막아 주므로 최초 접촉각이 상당히 낮아지고 표면 수분 증발량도 상대적으로 작아 접촉각 변화도 작은 것으로 생각된다. 계면결합제를 처리하면 흡습의 영향을 적게 받아 유리의 표면장력을 적어도 40 [mJ/m²] 이상으로 회복되어 젖음이 양호해지고 계면의 접착이 증대됨을 알 수 있다. 그러나 계면결합제의 wt%농도에 따라 단분자층이 아니라 다분자층으로 형성되고 저온 열처리시 sizing제의 잔유가 부착되어 수분을 흡습하여 강도를 저하시

킨다.^{5,8,13,18,19)} plasma 처리하면 접촉각이 상당히 저하하는데 이는 다음과 같이 해석할 수 있다.^{6,7,9 ~11,13~19)} 저온 plasma는 ion, radical, 여기 원자, 여기 분자등 여러 형태의 활성종 입자를 포함하는 전리 기체군이다. 이들 활성 고에너지 입자가 유리 표면을 충돌하여 표면의 불순물과 수분층을 제거시키는 etching 효과로 인하여 유리의 계면장력이 수백 mJ/m² 이상으로 되어 액적이 충분히 확장하여 젖을 수 있게 한다. 또한 미세하나마 표면 요철을 형성하여 표면이 모세관 channel 역할을 하므로 젖음이 촉진되어 접촉각이 현저하게 낮아진다고 생각된다.

그림 8은 표면처리한 유리섬유 filler를 에폭시수지에 함침시켜 최적 경화조건(주위온도 80℃에서 2시간)으로 제작한 Glass cloth/Epoxy복합재료의 유전특성을 나타낸다. 시료의 고유한 유전정점은 전압을 30[V] 인가하여 온도를 변수로 측정하였다. 온도가 상승함에 따라 유전정점이 감소하는 것은 고분자 재료의 일반적인 경향이다. 미처리, 계면결합제 처리, plasma 처리한 시료를 비교하면 plasma 처리한 시료의 유전특성이 월등히 우수함을 알 수 있는데 이는 그림 7에서 설명한 바와같이 plasma내의 활성종이 유리섬유 표면에 충돌하여 유리섬유에 잔존하는 sizing제 잔유물과 표면 수분층을 제거하는 etching 효과로 인하여 계면의

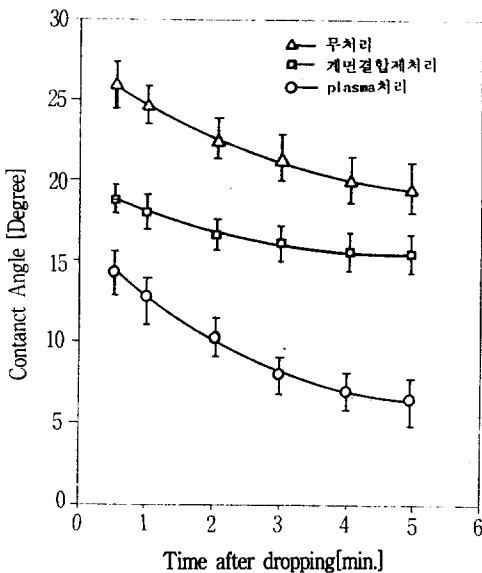


그림 7. 플라즈마, 계면 결합제, 미처리 시료의 접촉각 변화특성
 Fig. 7. Contact angle characteristics of plasma, coupling agent, non-treatment samples.

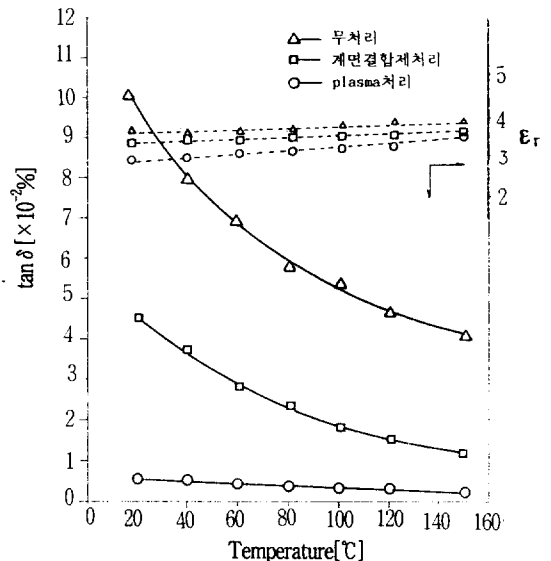


그림 8. 유리섬유 강화 복합재료의 유전특성
 Fig. 8. Dielectric characteristics of glass-cloth reinforced composite.

Weak Boundary Layer의 형성을 막아 계면결합이 양호해진 결과이며, 또한 plasma 계면처리시 유리 표면에 생성된 radical이 기중 산소와 화학반응을 하여 극성기를 도입하고 이들 극성기 사이에서 수소 결합이 가능한 관능기가 많아지고 이 관능기들이 접착제의 관능기와 반응하여 접착력을 향상시킨 결과로 사료된다.^{5,15,16)}

표 1. 각 소재의 Stress-strain 특성.
Table 1. Stress-strain characteristics of samples.

구분	A	B	C	D	F
처리방법	plasma 처리 복합재료	계면결합제 처리 복합재료	미처리 복합재료	유리섬유 filler	Epoxy 수지 matrix
stress[kg/mm ²]	20.60	18.41	16	12.18	4
strain[%]	9	5.7	5.4	7.1	4

그림 9는 복합재료의 plasma 처리 효과를 각각의 소재와의 기계적 stress-strain을 비교한 결과이다. filler로 사용되는 유리섬유는 직조과정에서 부터 sizing제를 사용하며 이를 고온 열처리(350[°C], 72시간 이상)하므로 표면에 미소 cracks이 생기고 sizing제 잔류물이 부착되어 있고 직조상 표면요철이 많으므로 복합재료를 구성하면 계면의 접착력은 anchor효과에 의한 1차 결합력이 대부분을 차지하고 화학적 반응에 의한 2차 결합력의 영향은 매우 적다.

plasma처리를 하면 sizing제 잔류물 등이 etching작용에 의해 제거되어 2차 결합력이 향상되나 그영향은 1차 결합력에 비하면 미미하므로 기계적 강도에는 큰 영향이 없는 것으로 생각된다.

그림 10은 각 filler를 에폭시수지에 함침하여 제작한 시료의 계면접착 정도를 현미경으로 관찰한 그림이다. plasma 표면처리한 filler로 제작한 시료는 젖음성이 향상되어 matrix가 완전히 침투하여 계면결합이 가장 양호함을 알 수 있으며, 함침속도도 훨씬 빨라지는 것을 관찰할 수 있으며 이는 그림 7,8,9에서 고찰한 바와 같이 해석할 수가 있다.

그림 11은 기계적 인장강도를 측정한 시료의 파단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰한 사진이다. 계면결합제를 처리한 경우에도 filler주위에 matrix가 많이 결합되어 있는 것을 알 수 있으나 균일하지 않아 약점(Weak Point)이 형성될 수 있음을 알 수 있으며 수용액 spray법에 의한 계면결합제 처리의 불균질성이 잘 나타나 있다. 그러나 plasma 표면처리한 경우는 filler와

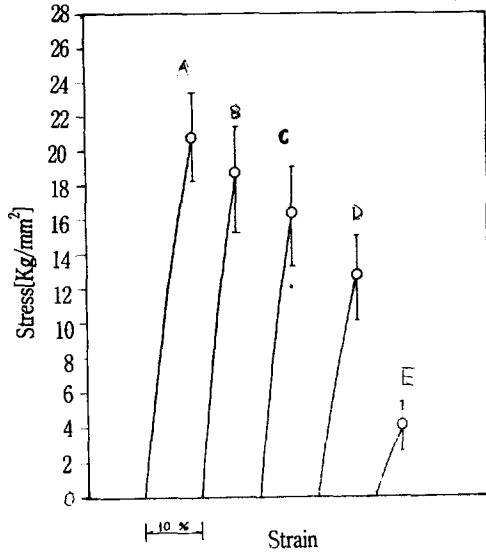
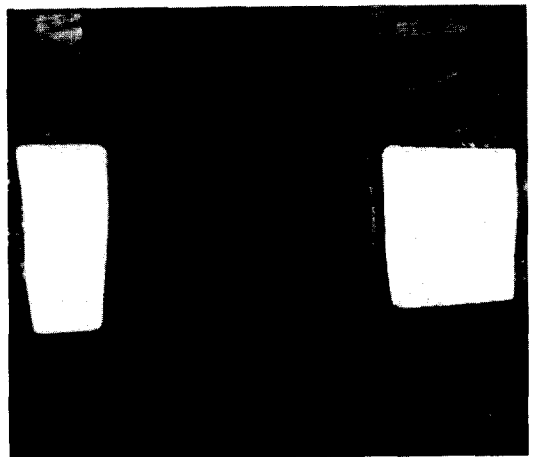
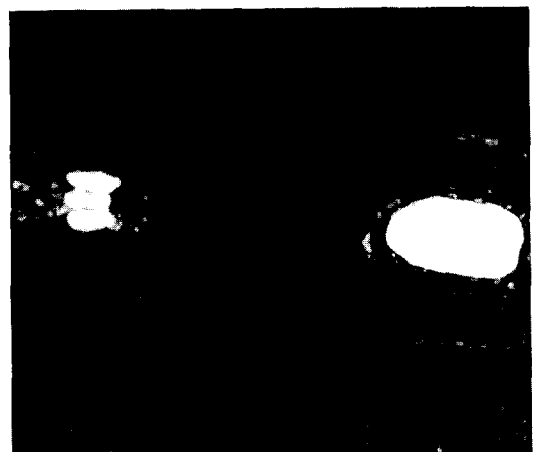


그림 9. 각 소재의 stress-strain 특성
Fig. 9. Stress-strain characteristics of samples.



a) 미처리



b) 계면결합제 처리



c) Plasma 처리

그림 10. 표면처리를 다르게 한 복합재료의 현미경 사진, a)미처리 b)계면결합제 처리 c)플라즈마 처리

Fig. 10. Microscopic photo of composites with the parameter of surface treatment method. a)non-treatment b)coupling agent c)plasma.

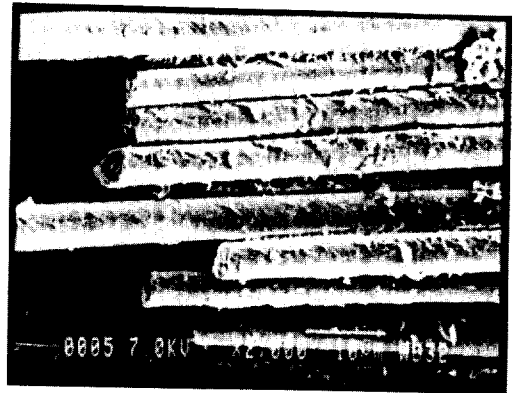
matrix의 결합정도가 양호하고 매우 균일하게 matrix가 filler주위에 정착되어 있음을 관찰할 수 있다.⁹⁾

4. 결 론

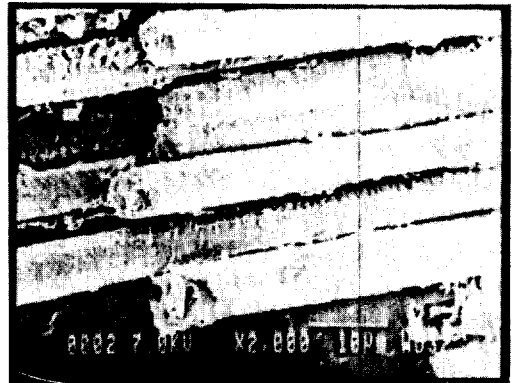
1. 동심 다층 원통형 전극 구조를 사용하면 plasma를 전극 외부로 유도하여 절연물의 표면처리가 가능하다.
2. 최적 plasma 처리조건은 $P=0.5$ [torr], $B=100$ [gauss], 500 [mA]에서 3분간이며 전극상부 4 [cm]에서 균일한 plasma를 얻을 수 있으며 이때의 전자온도는 20 [eV]이며 전자밀도는 2.8×10^{19} [cm^{-3}]이다.
3. plasma표면처리 장치는 균일한 표면처리가 가능하고 재현성도 우수하다.
4. plasma표면처리를 하면 접착력이 현저하게 낮아지며 함침 속도가 빨라지며 접착력이 향상되어 전기, 기계적 특성을 개선할 수 있다.

참 고 문 헌

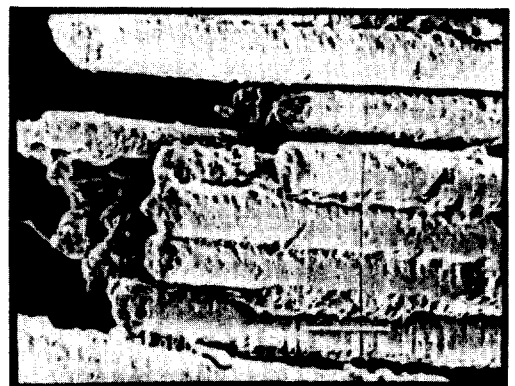
1. Chunk-Hoo Park, "A study of the Dielectric and Mechanical Properties Interactions of



a) 미처리



b) 계면결합제 처리



c) Plasma 처리

그림 11. 복합재료의 파단면 SEM사진 a)미처리 b)계면결합제 처리 c)플라즈마 처리

Fig. 11. SEM photo of composite fractal section. a)non-treatment b)coupling agent c)plasma

- Glass-cloth/Epoxy Composite" IEEE Trans. on Elect. Insul. Vol.EI-22, No.4, pp389~395, 1987
2. Chunk-Hoo Park et al, "Improvement of the Dielectric Characteristics of Composite Materials" TKIEE, Vol.39, No.7, pp702~710, 1990
 3. Jung-soo Cho et al, "A study of Development and Dielectric Properties of Insulating Materials for Super-Conductor (II)" TKIEE, Vol.39, No.7, pp711~719, 1990
 4. Soon-tae Kim et al, "A study of Dielectric Properties of Mica-reinforced Silicone Composite" TKIEE, Vol.41, No.6, pp640~651, 1992
 5. Joong-hong Shin, "A study on the interface treating condition and Dielectric Properties of Glass Fiber reinforced composites". Ph.D Thesis, Pusan National University 1991
 6. Y. Ikeda et al, "Overturn of polar groups on polymer surface" Chem. Soc. of Japan, No.6, pp1079~1806, 1985
 7. H. E. Wechsberg & J. B. Webber, "Surface treatment of PE film by electrical discharge" Modern Plastics, No.36, pp101~107, 1959
 8. T. Sakei et al, "Processing of Polymer Surface by Low Pressure Discharge in Gases" TIEE-Japan, Vol.112-A, No.8, pp718~723, 1992
 9. K. Hatada & H. Kobayashi, "Surface Modification of Organic polymers by Low Temperature Plasma", Surface Technology, Vol.5, No.4, pp408~415, 1984
 10. F. F. Chen, "Plasma physics and controlled fusion", Vol.1, Plenum Press, pp1~77, 1984
 11. B. Chapman, "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, pp21~138, 1980
 12. R. Yosomiya et al, "Adhesion and bonding in composite", Marcel Dekker, Inc., pp1~108, 1992
 13. A. R. Kinloch, "Adhesion and Adhesive", Chapman and Hall, pp18~164, 1989
 14. D. F. O'Kane, K. L. Mittal, "Plasma cleaning of metal surface", J. Vac.Sci.Tech, Vol.11, No.13, pp567~569, 1974
 15. H. Yasuda, "Plasma for modification of polymer", J. macromol. Sci. -Chem, Vol.A10, No.3, pp383~420, 1976
 16. T. Tsunoda et al, "Adhesion and surface propertis of pretreated polymers", Chem. Soc. of Japan, No.3, pp659~664, 1978
 17. N. Inakaki, "plasmaを用いる 表面改質技術", 表面, Vol.30, No.3, pp249~253, 1992
 18. Yeong-Han Hwang et al, "A Study on the Adhesive Improvement of Glass cloth/Epoxy Composite Insulating materials -for Improvement of Wettability on the Interface-", J. of KIEEM, Vol.8, No.2,1995
 19. Yeong-Han Hwang et al, "A Study on the Improvement of Wettability on the Inorganic Insulator due to Plasma Surface Treatment Technique", J. of Engineering Research University of Ulsan, Vol.25, No.2, pp 127-145,1994