

XPS 및 Surface voltage decay를 이용한 실리콘 절연재료의 표면분석

연복희¹, 이기택², 박충렬³, 김남렬⁴, 서유진⁵, 허창수⁶, 조한구⁷
인하대학교¹, 한국전기연구원², 중원전기(주)³

Surface Analysis of Silicone Polymer used as Insulating Material by XPS and Surface Voltage Decay

B.H. Youn¹, K.T. Lee², C.R. Park³, N.R. Kim⁴, Y.J. Seo⁵, C.S. Huh⁶ and H.G. Cho⁷
Inha Uni.¹, KERI², JoongWon Co.³

Abstract

Surface states of silicone polymer treated by plasma were investigated by the analysis by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and surface voltage decay. Plasma treatment causes the silica-like oxidative layer, which is confirmed with XPS, and lowers surface resistivity with increasing the plasma treatment time. Using the decay time constant of surface voltage, the calculated surface resistivity was compared with the value directly measured by a voltage-current method. A good agreement between two methods was obtained. In addition, we estimated the thermal activation energy for surface conduction, Based on our results, we could understand the relationship between surface chemical states and surface electrical properties.

Key Words : Polymer insulator, XPS, Surface voltage decay, Plasma treatment

1. 서 론

PDMS형 실리콘 고무는 우수한 전기적 특성과 표면 발수성 때문에 옥외용 절연재료로 많이 사용되고 있다. 이로써 경량이며, 우수한 절연능력과 오손특성이 뛰어난 절연물을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 유지보수 측면에서도 상당한 경제적 이득을 가져오고 있다.

플라즈마 처리는 새로운 고분자 재료를 만들거나 표면 개질 방법으로 많이 사용되고 있으며, 옥외용 절연물을 연구하는 분야에서는 코로나 방전의 모의 실험으로 많이 사용되고 있다.

본 논문에서는 플라즈마 처리된 실리콘 절연재료

의 표면특성을 XPS 및 코로나 대전 후 표면전위 감쇠장치를 이용하여 표면 상태를 분석하였다. 뿐만 아니라, 온도에 따른 감쇠 속도를 측정하여 표면전도의 열 활성화 에너지를 예측하였다. 이로써 각종 전기적 방전에 의한 고분자 절연재료의 화학적 상태와 전기적 특성과의 상관관계에 대해 도움이 될 것으로 판단된다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 시료는 PDMS형 실리콘 고무로 건식처리된 실리카 충전제가 약 20 wt%정도 혼련된 시료를 대상으로 하였다.

플라즈마 처리는 순수한 산소의 약 0.2 torr정도

의 압력 하에서 25 ml/min의 속도로 흘리며 RF 플라즈마 발생기에서 처리되었다. 주파수는 13.56 MHz이고, 발생전력은 50 W이었다. 플라즈마 처리 시스템을 그림 1에 나타내었다.

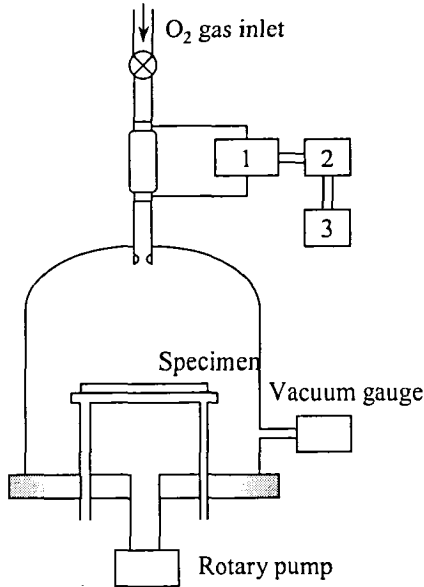


그림 1. 플라즈마 처리 장치의 개략도
1. Matching network 2. Power Meter 3. Plasma generator

2.2 XPS 분석

본 연구에 사용한 XPS (ARIESARSC 10MCD 150, VSW UK)는 X_{ts} source로 Mg의 K α (1253.6 eV) 선을 사용하였고, X선 출력은 200 W (10 kV, 20mA), 진공도는 최대 5 \times 10⁻⁸ hPa 이하로 유지하여 분석하였다. 측정범위는 전체적인 survey scan mode에서 0에서 1200 eV 범위로 0.64 eV단위로 측정 데이터를 얻었으며, 재료에 따른 특성피크 분석의 high resolution mode 분석에서는 0.08 eV단위로 측정하였다. 모든 분석은 45°의 광전자 take-off 각에서 수행되었다.

2.3 표면전위 감쇠

코로나 방전은 고전압 전극 끝단의 높은 전계에서 발생하며, 또한 습한 상황에서는 절연체 표면의 물방울 사이에서도 발생한다는 연구결과가 있다. 이러한 코로나 방전은 하우징 고분자 절연체의 표

면을 산화시켜 발수성을 손상시킬 뿐만 아니라 고분자 결합쇄를 절단하기도 한다. 이러한 코로나 방전을 주방전과 접지 전극사이에 그리드 전극을 삽입하여 하전입자의 에너지를 낮추면 표면의 도전 상태를 관찰할 수 있다.

본 연구에서 사용한 대전장비는 침대 평판 구조의 코로나 방전에 망상 그리드 전극을 삽입하여 표면을 대전시킬 수 있게 구성하였다. 코로나 주전극의 전압은 ± 10 kV로 하였으며, 그리드 전극에는 ± 1 kV의 전압을 인가하여 상온에서 정극성과 부극성 각각에 대해 시료 표면을 대전시켰다. 대전시간은 2분으로 정해놓고, 이후 코로나 전극을 돌려 제거한 후 표면 전위 프로브를 사용하여 대전 후의 하전입자의 감쇠로 인한 표면전위의 변화를 관측하였다. 표면 전위 프로브와 대전된 시료 간의 거리를 5 mm로 유지한 채로 10분 동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 플라즈마 처리에 따른 화학적 변화

플라즈마 처리에 따른 PDMS 절연재료의 high resolution scan mode 스펙트럼을 그림 2에 나타내었다. PDMS 절연재의 실록산 결합 중 세 개 이상의 산소와 결합된 규소원자 성분인 무기질 실리카 유사상을 나타내는 103.7 eV의 피크(②)와 102.1 eV(①)에서의 SiO₂ 실록산 결합상으로 피크 분리를 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 플라즈마 처리시간이 장기화 될 수록 ②번 피크의 크기가 점차 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 플라즈마에 PDMS 절연재의 표면간의 상호작용으로 다수의 자유라디칼이 발생되는데 이는 플라즈마 중에 존재하는 전자, 이온, 여기된 중성자 및 광자가 고분자의 표면에 부딪쳐 라디칼을 형성하기 때문이다. 이들 라디칼은 대기 중의 산소와 빠르게 반응을 일으켜 다수의 산소 원자와 결합된 실리카 유사상의 표면 산화층을 생성시켰기 때문이며, 또한 플라즈마 처리가 장기화되면서 이러한 반응이 점차 크게 나타난 것을 알 수 있다.

3.2 표면전위 감쇠

플라즈마 처리시간을 달리한 시료를 대상으로 코로나 대전을 시킨 후, 표면전위 감쇠를 측정하였

다. 그림 3에 이의 결과를 나타내었는데, 플라즈마

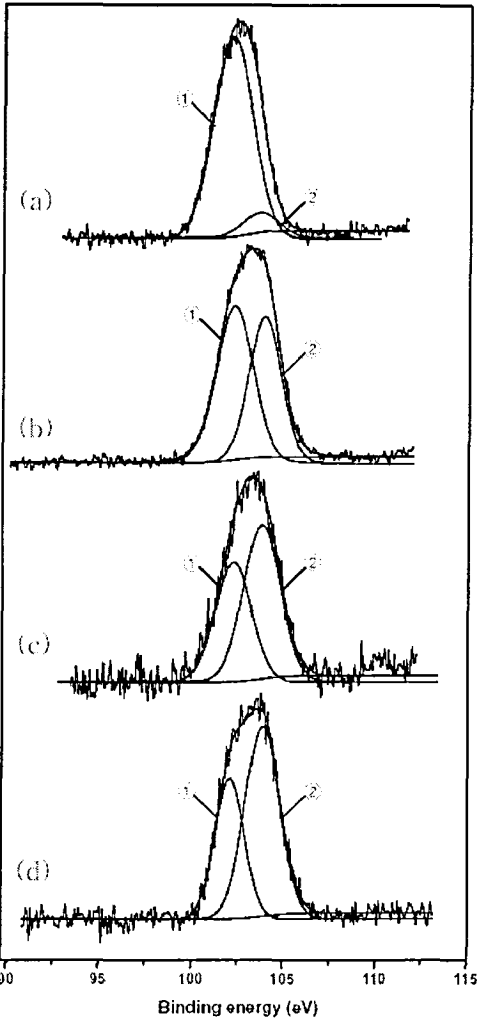


그림 2. 플라즈마 처리시간에 따른 XPS 스펙트라
(a) 초기시료 (b) 10 분 처리
(c) 30분 처리 (d) 60 분 처리

처리시간이 길어지면서 표면전위 감소속도가 빨리 이루어지는 것을 확인하였다. 이는 표면이 플라즈마 처리로 다수의 라디칼 및 극성기들이 발생하여 인위적으로 대전된 하전입자의 이동과 재결합이 용이해졌기 때문으로 판단된다. 이를 바탕으로 감소시정수를 측정하여, 표면저항률을 계산한 결과를 그림 4에 나타내었다[1]. 그림에서 보는 바와 같이 표면저항률의 결과가 거의 유사함을 알 수 있었다.

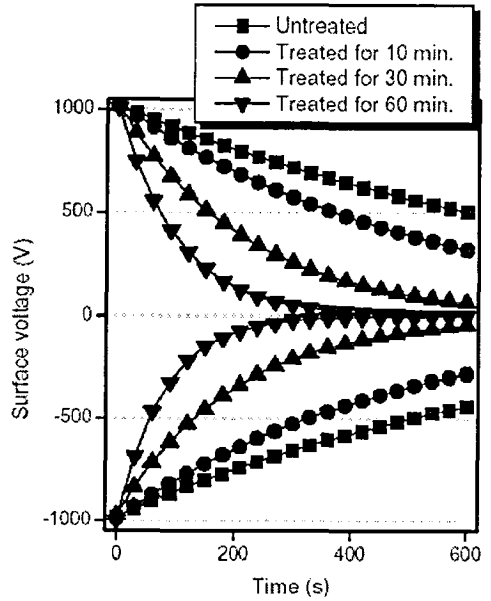


그림 3. 플라즈마 처리시간에 따른 표면전위 감소

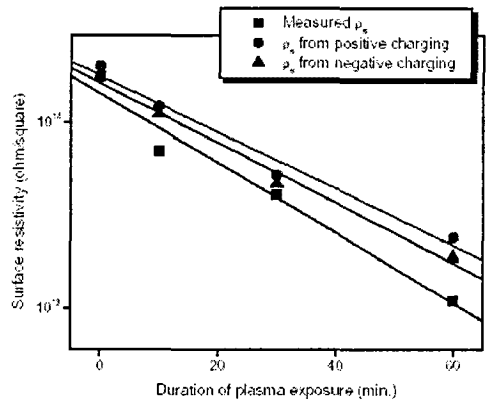


그림 4. 표면저항률의 비교

3.3 온도에 따른 표면전위 감소

초기시료와 플라즈마 처리된 시료를 대상으로 표면전위 감소정도를 측정된 결과를 그림 5에 나타내었다. 이러한 결과를 바탕으로 표면저항률을 구하고 이의 역수를 구하여, Arrhenius식에 따라 나타내었다. 이의 결과를 그림 6에 나타내었다. 이에 따라서 표면전도에 필요한 열 활성화 에너지를 구

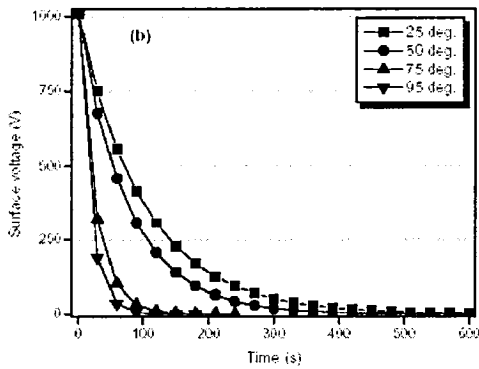
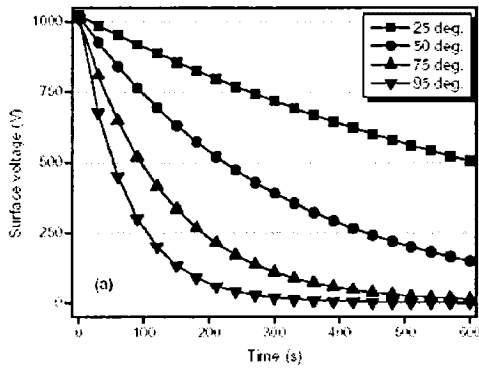


그림 5. 온도에 따른 표면전위 감쇠속도
(a) 초기시료 (b) 60분 처리시료

하였다. 이를 그림 7에 나타내었는데, 플라즈마 처리시간이 장기화되면서 표면전도에 필요한 활성화 에너지가 점차 감소함을 알 수 있었다. 이는 플라즈마 처리로 인하여 표면에 다수의 트랩들이 생겨나고 이로 인해 표면전도를 용이하게 하는 구조로 변화되었기 때문이라 판단된다.

4. 결론

플라즈마 처리한 PDMS형 절연재료는 XPS 및 표면전위 감쇠등을 측정하여 플라즈마 처리에 따른 실리카 유사상의 산화층을 확인하였으며, 표면저항률의 감소를 확인하였다. 또한 표면전도에 필요한 활성화 에너지가 플라즈마 처리로 인하여 감소됨을 알 수 있었는데, 이는 표면에 생긴 다수의 트랩준위가 표면전도를 용이하게 하는 것으로 판

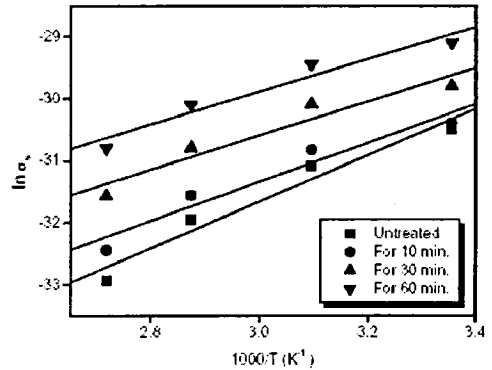


그림 6. 온도와 표면 전도율의 관계

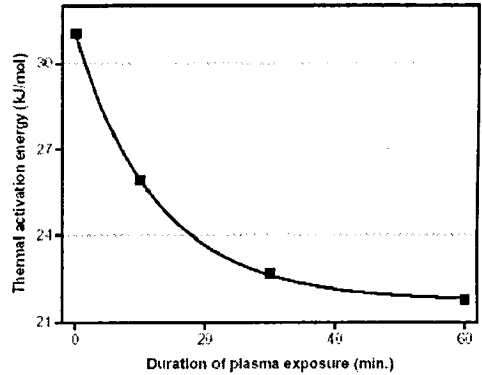


그림 7. 플라즈마 처리에 따른 표면전도의 활성화 에너지의 변화

단된다. 또한, 표면전위 감쇠를 측정함으로써 화학적 특성과 전기적 특성의 상관관계를 좀 더 자세히 판정할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (2000-1-30200-011-3) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

[1] V. Ollier-Durault, B. Gosse. "Photooxidation and Electrical Aging of Anhydride-cured Epoxy Resins", IEEE Trans. DEI, Vol. 5 No. 6, 1998