

플라즈마 처리에 따른 반도체성 실리콘 고무의 표면특성 변화

연복희, 김동욱, 전승익
LS 전선, 전력연구소, 초고압 그룹

Surface Characteristics on Semi-conductive Silicone Rubber by Plasma Modification

Bok-Hee Youn, Dong-Wook Kim and Seung-Ik Jeon
EHV Gr. Electric Power R&D Center, LS Cable Ltd.

Abstract : 본 논문은 산소 플라즈마 처리에 따른 반도체성 실리콘 고무의 표면특성 변화를 조사하였다. 실리콘 고무는 각종 초고압 전력기기에서 절연부품으로 많이 사용되어 지고 있다. 하지만, 실리콘 고무가 가지고 있는 고유의 특성 때문에 반도체성 부품과 절연성 부품간의 계면이 접착이 잘 되지 않는 문제점이 나타난다. 이를 위해서 접착제를 사용하거나 표면 거칠기를 변화시키는 개질을 하기도 하지만, 이는 새로운 계면을 형성하거나 약점을 만드는 문제가 있다. 이를 위해 반도체성 실리콘 고무 표면을 산소 플라즈마 개질시켜, 표면을 활성화 시키는 역할과 표면을 균일하게 에칭시켜 기계적 interlocking 메커니즘으로 접착력을 향상시킬 수 있다. 본 실험에서는 산소 플라즈마 처리에 따른 반도체성 실리콘 고무의 표면을 표면에너지, XPS로 기본적인 표면특성을 조사하였다. 실험 결과, 단시간의 산소플라즈마 처리로 표면에 다수의 관능기가 관찰되었다. 이러한 산화층은 실록산 결합쇄가 산화된 실리카 유사층으로 밝혀졌다. 이로써 절연부와 접착 용이성이 기대되었으며, 벌크적인 실리콘 고무의 특성변화 없이 표면개질 만으로 우수한 계면특성을 얻을 수 있다.

Key Words : 표면개질, 실리콘 고무, 표면에너지, 플라즈마

1. 서 론

최근 많은 전력기기들이 시공의 용이성 및 경량성을 이유로 폴리머를 이용한 절연시스템 채용이 급속히 증가하고 있다. 이에 따라 폴리머 절연재료도 각종 첨가제의 배합이나 새로운 중합 폴리머를 개발함으로써 한층 더 신뢰성을 갖춘 전력기기의 보급이 이루어 지고 있다. 특히, 실리콘 고무는 우수한 절연특성 뿐만 아니라 기계적 특성이 뛰어나며 고온 및 저온에서도 이러한 특성을 유지하므로 점차 적용범위를 넓혀가고 있다. 이러한 전력기기 등에는 전계의 균일성 및 완화를 목적으로 반도체성 층이 사용되고, 반도체-절연층 계면이 나타나게 된다. 실리콘 고무에는 도전성 카본블랙 입자를 다량첨가하여 도전성을 부한 반도체층이 사용되고 있지만, 실리콘 고무 특유의 낮은 표면에너지는 절연층과의 접착이 쉽지 않은 문제가 발생할 우려가 존재한다. 이러한 표면에너지 특성이 옥외용 전력기기에 사용될 경우는 표면누설전류를 억제하는 효과를 보이지만, 내부 계면에 나타나게 되면 계면분리가 발생되어 보이드가 발생되고 절연파괴의 개시점이 될 가능성이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 이중의 화학적 개질제 사용하거나 표면을 거칠게 하는 방법이 시도되고 있지만, 또 다른 계면이 발생되거나 침상 전극을 계면에 발생시켜 절연파괴 전압을 낮출 수 있는 가능성이 높다. 따라서, 벌크적인 실리콘 고무의 절연성 및 기계적 강도의 변화없이 표면만을 개질시켜 표면의 활성화 정도를 높여 접착성능을 높일 목적으로 산소 플라즈마를 이용한

표면개질의 가능성을 검토하였다. 이를 위하여 반도체성 실리콘 고무를 산소 플라즈마 중에 노출시켜, 표면특성의 변화를 접촉각 측정을 통한 표면에너지 측정 및 표면의 조성변화 및 결합상태 조사를 위하여 XPS 조사를 수행하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 실험장치

본 연구에 사용된 시료는 H사의 고온경화형 실리콘 고무로 도전성 부여를 위하여 20 wt% 이상의 카본블랙이 첨가된 것이다. 시료의 alkyl형 경화제가 2.0 phr 혼련되었으며, 핫프레스를 이용하여 170℃에서 10분간 가압 중에 판상으로 경화시켜 적절한 크기로 잘라 사용하였다.

반도체성 실리콘 고무의 표면 개질을 위해 본 연구에서는 자체 제작한 RF 플라즈마 발생기를 사용하였다. 반응가스로는 산소를 10 sccm 정도로 유입시켰다. 반응조의 압력은 진공펌프를 사용하여 0.1 torr 정도로 고정시켰으며, 출력을 50W로 고정시켜 놓고 최대 10분간 플라즈마 처리하였다.

2.2 표면에너지 및 XPS

반도체성 실리콘 고무의 표면 활성화 정도를 정량화하기 위하여 탈이온수와 methylene Iodide (CH₂I₂)를 사용하여 접촉각을 측정 한 후, 다음 식의 harmonic-mean approximation을 사용하면 재료의 표면에너지를 계산할 수 있다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}$$

XPS (ARIESARSC 10MCD 150, VSW UK)는 X선 source

로 Mg의 K α (1253.6 eV)선을 사용하였고, 출력은 200W (10kV, 20mA), 진공도는 최대 10⁻⁸ hPa 이하로 유지하면서 분석하였다. 측정범위는 Survey scan mode에서는 0에서 1200eV 범위에서 0.64eV 단위로 측정데이터를 얻었으며, 플라즈마 개질로 인한 결합쇄 특성변화를 0.08eV 단위로 측정하였다. 모든 분석은 45°의 광전자 take-off 각에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산소 플라즈마 처리에 따른 반도체성 실리콘 고무의 접촉각을 탈이온수와 MI를 사용하여 측정된 결과를 이용하여 계산한 표면에너지를 분산성 성분과 극성성분으로 나누어 나타낸 것이다. 초기의 실리콘 표면은 대부분 분산성분이 20mJ/m²로 표면에너지가 매우 낮다. 하지만 플라즈마 노출시간이 지속되면서 표면에너지가 급격히 높아 졌는데, 분산성분은 22mJ/m²로 약간 증가하였지만, 극성성분이 45 mJ/m²로 급증하였다.

이는 플라즈마 상태에 표면이 노출되면서 고에너지의 이온입자들이 반도체 실리콘 고무의 약한 축쇄기를 단절시키고, 이 부분에 반응성 산소기 등이 부착되어 극성 관능기 층이 표면에 생성되었기 때문이다.

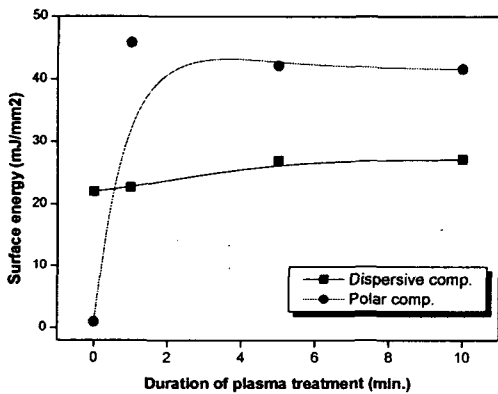


그림 1. 플라즈마 처리에 따른 표면에너지 변화

그림 2는 플라즈마 노출시간을 달리한 시료를 XPS 분석한 결과를 나타낸 것이며, 그림 3은 Si2p 피크 분리 후 각 피크의 면적변화 비를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 플라즈마 노출시간이 길어지면서 실록산 결합에서 나타나는 SiO₂ 피크보다 SiO_{x-3-4}의 실리카 유사피크가 점차 증가하였다. 이는 표면에너지 측정결과에서 예측한 바와 같이 실리콘 결합쇄의 축쇄가 단절되면서 점차 하이드록실기나 카르보닐기, 카르복실기와 같은 다수의 관능기가 도입되는 산화현상 때문에 나타난 것이다. 이러한 현상은 실리콘 절연물이 코로나 방전과 자외선과 같은 열화인자에 노출된 경우에도 동일하게 나타나는 현상이지만, 플라즈마 처리의 경우는 단시간의 처리에도 급격한

표면의 산화가 진행됨을 알 수 있었다.

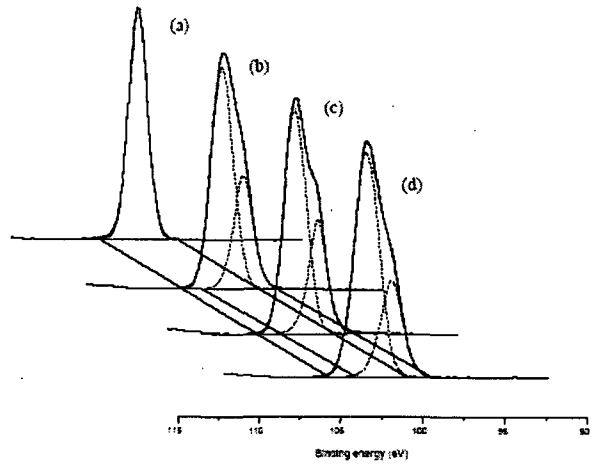


그림 2. 플라즈마 처리에 따른 XPS 스펙트럼의 변화 (a) 미처리 (b)-(d)는 각각 1분, 5분, 10분 처리

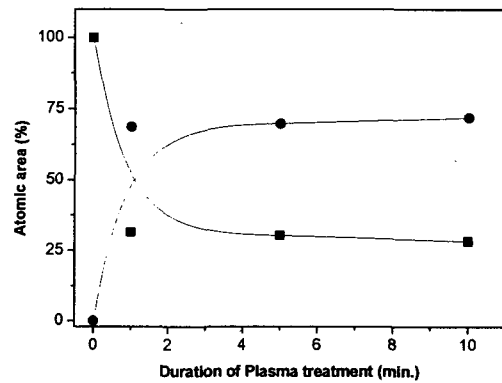


그림 3. 플라즈마 처리에 따른 Si_{2p} 피크면적 변화

4. 결론

본 연구는 산소플라즈마 처리에 따른 반도체성 실리콘 고무의 표면을 표면에너지, XPS로 표면특성 변화를 조사하였다. 실험결과, 단시간의 산소플라즈마 처리로 표면에 다수의 관능기가 관찰되었으며, 이러한 산화층은 실록산 결합쇄가 산화된 실리카 유사층임을 알 수 있었다. 이로써 이중 재료와의 접착 용이성이 기대되며, 벌크적인 실리콘 고무의 특성변화 없이 표면개질만으로 우수한 계면특성을 얻을 수 있는 가능성이 있다.

참고 문헌

- [1] C. C. Ku, R. Liepins, *Electrical Properties of Polymer Chemical Principles*, Hanser Publisher, New York, pp.200-322, 1987.