

산소 플라즈마 처리에 의한 반도체성 실리콘 고무 표면의 특성변화

이기택, 황선목, 홍주일, 허창수
인하 대학교

A Study of the Changes of Surface Properties on Semiconductive-Insulating of Silicone Rubber by Oxygen Plasma Treatment

Ki-Taek Lee, Sun-Mook Hwang, Joo-Il Hong, Chang-Su Huh
Inha University

Abstract

This paper was investigated the changes of surface properties of high-temperature-vulcanized(HTV) semiconductive silicone rubber due to oxygen plasma discharge. The modifications produced on the silicone surface by oxygen plasma were accessed using x-ray photoelectron spectroscopy(XPS), contact angle and Scanning Electron Microscope(SEM). The results of the chemical analysis showed that C-H bonds were broken due to plasma discharge and Silica-like bonds (SiO_x, x=3~4) increased. It is thought that the above changes lead to the increase of surface energy of high-temperature-vulcanized(HTV) semiconductive silicone rubber. The micromorphology of surface and hydrophobicity due to plasma discharge based on our results were discussed.

key words : HTV silicone rubber, plasma discharge, surface energy

1. 서 론

고분자 절연물은 뛰어난 물성, 상대적으로 저렴한 가격, 가공의 용이성 등과 같은 이점으로 전기 분야의 절연기구에 많이 사용되고 있다. 특히 실리콘 고무는 우수한 열적 안정성, 내마모성, 내노화성 뿐만 아니라 전기 절연물로서 중요한 전기적 특성도 우수하다. 그러므로 실리콘 고무는 케이블 접속재(Cable joint), EMI 가스켓(gaskets), LCE 제브라(zebra), 부싱(bushing) 같은 많은 전력 응용 분야에서 사용되고 있다.

그러나 실리콘 고무는 발수성을 유지하는 저분자량 성분이 표면으로 배향되어 있어 접착력이 저하된다. 따라서 다른 물질과 접촉하면 실리콘 고무와 다른 재료 사이의 계면에서 보이드(void)가 생성되고 여기에 전계가 집중되어 전체 절연 시스템의 신뢰도에 영향을 미치게 된다. 이러한 이유로 실리콘 고무의 접착력을 증가시키기 위하여 버핑

(buffing) 같은 기계적 메카니즘에 의한 접착력을 높이고 있다. 그러나 버핑에 의한 방법은 실리콘 고무의 표면 거칠기의 변화를 일정하게 유지시키기 어려워 돌기 부분이 생성되면 전계가 집중되어 절연파괴에 이르게 되는 단점이 있어 숙련된 기술이 필요하다.

따라서 실리콘 고무의 접착력을 증가시키기 위하여 코로나 방전이나 자외선 처리, 플라즈마 처리 같은 방법이 연구되고 있다. 이러한 표면 개질방법은 고분자 표면에 발수성을 저하시키는 극성 관능기를 도입하여 고분자의 표면자유 에너지를 높여 접착특성을 높이는 방법이다[1].

본 논문은 반도체성 실리콘 고무표면에 산소 플라즈마 처리에 따른 표면의 화학적 구조 변화와 접촉각을 통한 표면자유에너지를 알아보았다. 이러한 표면 변화는 접착특성의 영향에 미치므로 표면 분석을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편제작

이 연구에서 사용된 시료는 H사의 고온 경화형 (HTV, High Temperature Vulcanized) 실리콘 고무로 도전성을 부여하기 위하여 carbon black을 첨가 하였다. 시료 혼련시 사용된 경화제로는 DHBP 2,5-dimethyl 2,5-di(t-butylperoxy) hexane을 2.0 phr 첨가하였으며, 핫 프레스를 사용하여 170℃에서 10분간 경화하였다.

산소 플라즈마 처리조건은 10 sccm 산소가스를 주입시키면서 진공펌프를 이용하여 반응조의 압력을 0.1 Torr로 고정시킨 후, 방전 전력을 50 W로 하여 최대 20분까지 변화시켜 반도체성 실리콘 고무 표면을 처리하였다.

2.2 표면에너지

접촉각은 재료 표면에 자유에너지로 결정되는데 표면에너지 성분을 알고 있는 두 용액을 사용하여 접촉각을 측정하면 표면에너지의 분산성분과 극성성분을 분리할 수 있다. 이 연구에서 접촉각 측정을 위해 탈이온수와 methylen iodide(MI, CH₂I₂)를 사용하였다. 처리된 재료에 각 용액을 떨어뜨려서, 정적접촉각 측정 장치를 사용하여 접촉각을 측정하였으며, 측정결과는 임의의 5곳 이상에서 측정하여 평균값을 사용하였다.

2.3 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)

XPS는 표면 화학구조의 변화를 살펴봄으로 표면 에너지와의 연관성을 고찰하였다. XPS는 X선 source로 Mg의 Ka(1253.6 eV) 선을 사용하였고, X선 출력은 200 W(10kV, 20 mA), 진공도는 최대 5x10⁻⁸ hPa 이하로 유지하여 분석하였다. 특성 피크 분석의 high resolution mode 분석에서는 0.1 eV 단위로 측정하였다. 모든 분석은 45°의 광전자 take-off 각에서 수행되었다.

2.4 scanning electron microscope(SEM)

표면 미세구조 관찰에는 Hitachi사의 SEM (scanning electron microscope S-4200, Japan)을 이용하였다. 반도체성 재료의 대전효과를 줄이기 위해 표면을 백금(Pt) 코팅한 후 관찰하였고, 측정배율은 5,000배, 가속전압은 5 kV로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면에너지

그림 1은 평균 접촉각 결과를 가지고 Harmonic-mean approximation식에 대입하여 표면에너지의 성분별 계산결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 초기시료의 경우 이중 분산성 성분(γ_{SD})은 21.9 mJ/m²이었으며, 극성성분(γ_{SP})은 0.8 mJ/m²으로, 총 표면에너지(γ_S)는 22.7 mJ/m²로 나타났다. 이러한 표면에너지 성분은 산소 플라즈마 방전처리 3분 노출 후, 분산성 성분(γ_{SD})이 25.5 mJ/m²으로, 극성성분이(γ_{SP}) 44.1 mJ/m²으로 증가하여 총 표면에너지(γ_S)는 69.6 mJ/m²로 나타났다.

이는 반도체성 실리콘 고무의 분산성분이 주로 발수성을 띠 메틸기 때문이며, 극성성분은 하이드록실기와 카르복실기 같은 관능기에서 기인된다. 이러한 관능기는 산소 플라즈마 방전에 노출되어 결합해가 절단되고 이 부분에 반응성 산소기들이 재결합되어 생성된다. 이러한 관능기가 표면에 존재하면 표면에너지를 높이고, 발수성 변화를 일으키게 된다[2].

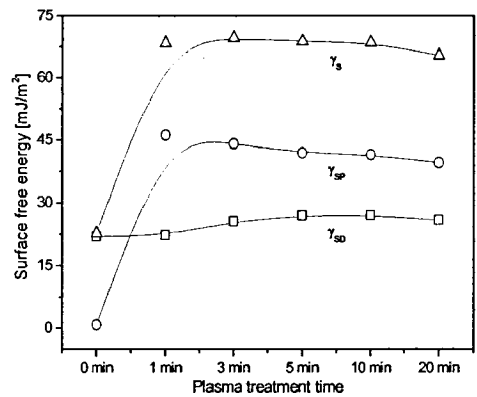


그림 1. 플라즈마 방전처리에 따른 실리콘 고무의 표면에너지

Fig. 1. Surface energy on silicone rubber with increasing plasma treatment time

3.2 표면 화학구조의 변화(XPS)

반도체성 실리콘 고무의 산소 플라즈마 방전 처리에 따른 표면의 화학적 특성기의 변화에 대한

관찰을 위해 XPS를 사용하였다. 그림 2는 98 eV에서 108 eV 범위에서 0.1 eV의 단위로 측정된 high resolution scan mode의 Si2p 피크이다. 보통 피크 분리는 102.1[eV](Si-O₂)의 유기질 실리콘 결합과 103.4[eV] (-SiO_x)의 실리카상 피크로 분리하였다.

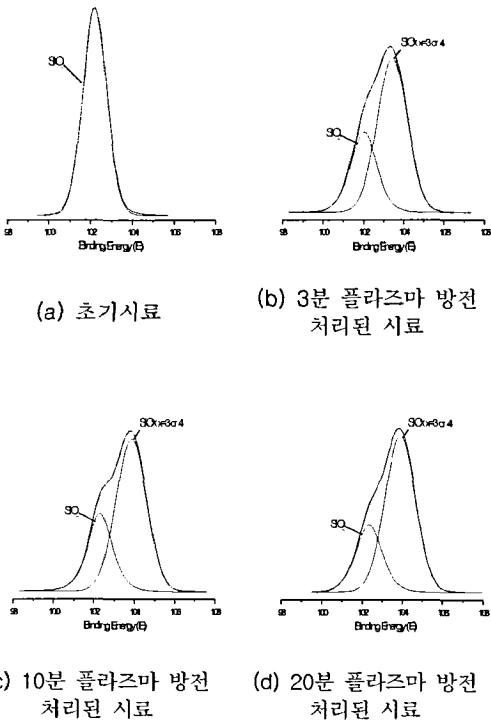


그림 2. 플라즈마 방전처리에 따른 Si2p의 XPS 스펙트라의 변화

Fig.2. XPS spectra of Si2p core level at plasma treated samples

이러한 결과는 산소 플라즈마의 여기된 전자, 이온 및 광자들과의 충돌로 반도체성 실리콘 재료에 측쇄기 및 cross-linking를 절단하거나 탈락시켜, 다수의 관능성기를 도입시키고, 표면을 산화시키고, 표면에너지를 증가시켜 발수성이 급격한 변화를 하였다. 즉, 초기에 측쇄기의 C-H 결합체나 Si-CH₃ 결합체가 절단되어 Si· 이나 CH₂· 라디칼 등이 생기고, 이는 곧 산소기와 재결합하여 하

이드록실기나 카르보닐기 같은 극성기가 표면에 형성된다. 그러므로 산소 플라즈마 방전처리로 인하여 표면 측쇄기의 절단 후, 3~4개의 산소기의 부착으로 표면이 산화되면서 표면이 실리카 상으로 변화된다[3].

3.3 표면 상태(SEM)

산소 플라즈마 방전 노출에 따른 표면의 미세형태 변화관찰을 위해 SEM을 사용하였다. 그림 3에 나타내었는데 (a)는 초기시료를 (b)는 1분 방전처리 시료, (c)는 3분 방전처리 시료, (d)는 10분 방전처리 시료, (e)는 20분 방전처리 시료를 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 산소 플라즈마 방전 노출 10분후, 표면이 미세 크랙이 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 위와 같은 거칠기 변화는 전계가 집중될 수 있으며, 크랙부분에서 다른 재료와 접촉시 미세 보이드가 발생할 수 있다.

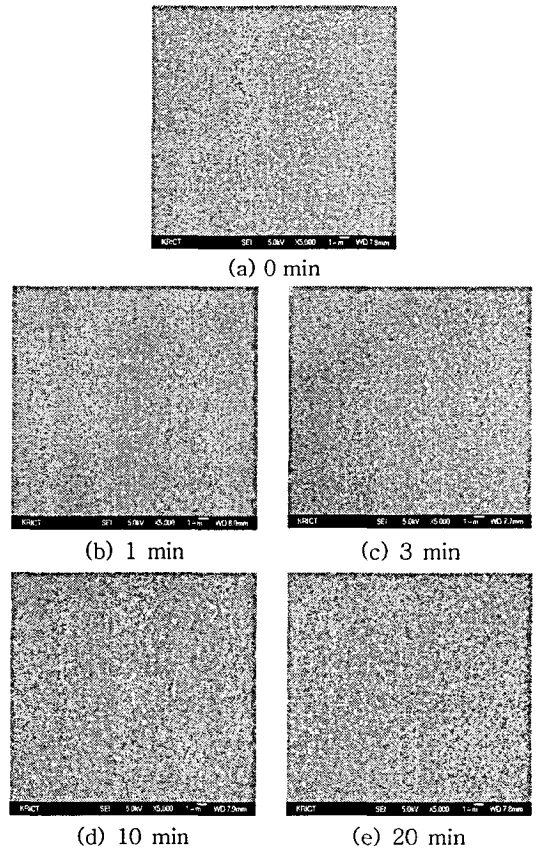


그림3. 플라즈마 처리에 따른 표면 미세구조의 변화

Fig. 3. Change of microscope appearance as a function of duration of plasma treatment

4. 결 론

이 연구에서는 산소 플라즈마 표면처리를 통한 표면에너지와 표면상태를 관찰하였고, 이러한 표면 특성에 관한 실험결과로 개질의 정도를 확인하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소 플라즈마 방전처리에 따른 접촉각 및 표면에너지 계산에서 표면이 급격히 친수화 되었다. 이는 표면에 고에너지의 플라즈마 방전으로 표면 발수성기의 절단과 산화로 표면에너지가 높아져 접촉각이 감소하였다.

2. 산소 플라즈마 방전시간에 따른 화학적 표면분석조사에서 C-H 결합쇄와 Si-CH₃ 결합쇄가 절단되어 다수의 산소기가 부착된 실리카 상구조가 표면에 형성되는 것을 확인하였다.

3. 산소 플라즈마 내의 하전입자가 표면층과 반응하여 표면을 산화 시키고, 거칠기가 변화하였다. 이러한 거칠기의 변화는 다른 재료와 접촉시 이중계면에 미소 보이드가 발생할 수 있어 절연성능에 영향을 줄 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] Hoffman. A. A, "In Plasma Polymerization and Plasma Interaction with Polymeric Materials", New York, John Wiley & Sons, p341, 1990
- [2] H. Hillborg, and U.W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubber", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, pp. 703, 1999.
- [3] H. Hillborg, J. F. Ankner, U. W. Gedde, G. D. Smith, H. K. Yasuda and K. Wikström, "Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques" Polymer, Vol 41, Issue 18, pp 6851, Aug 2000.