

실리콘 고무의 플라즈마 표면처리된 반도체-절연계면 처리에 따른 접착특성과 절연성능

황선묵, 이기택, 홍주일, 허창수
인하 대학교

Adhesion and Electrical Performance by Plasma Treatment on Semiconductive-Insulation Interface Layer of Silicone Rubber

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

Abstract

In this paper, the effect of adhesion properties of semiconductive-insulating interface layer of silicone rubber on electrical properties was investigated. The modifications produced on the silicone surface by oxygen plasma were accessed using ATR-FTIR, contact angle and AFM. Adhesion was obtained from T-peel tests of semiconductive layer having different treatment durations. In addition, ac breakdown test was carried out for elucidating the change of electrical property with duration of plasma treatment. From the results, the treatment in the oxygen plasma produced a noticeable increase in surface energy, which can be mainly ascribed to the the creation of O-H and C=O. It is observed that adhesion performance was determined by not surface energy but roughness level of silicone surface. It is found that ac dielectric strength was increased with improving the adhesion between the semiconductive and insulating interface.

key words : silicone rubber, plasma surface modification, adhesion, surface energy

1. 서 론

고압, 특고압 기기, 케이블 절연시스템에 사용되는 절연재료 및 절연 구성물은 단일 재료 또는 단일 상으로 구성되어 있는 것은 거의 없다. 그리하여, 재료의 조합에 있어서 다른 종류의 재료 사이나 전극과의 사이에 계면이 존재하고 그 계면이 절연 시스템 전체의 절연성능에 중대한 영향과 효과를 초래하여 매우 중요하다[1]. 그러나 이들 계면에서 절연 시스템의 취약점이 될 수 있다[2].

절연 케이블은 그 길이의 유한성으로 인한 접속 방식이 불가피한데 지중 송전선로의 고장원인을 분석하여 보면 30~50%정도가 접속재와 같은 케이블 부속재에서 일어났음을 알 수 있다[2]. 초고압용 전력 케이블 접속용 부품의 경우 도체와 절

연층 사이에 반도체 재료로 만들어진 반도체층이 반드시 있어야 한다. 이 반도체층의 본래 역할은 도체로부터 전계완화와 도체와 절연체가 직접 접촉됨으로써 발생하는 문제점을 완화시키기 위하여 사용된다.

케이블의 접속부 제조과정은 먼저 카본이 들어 있는 반도체성 고무로 고압 전극과 차폐전극을 각각 별도의 금형을 통해 제조하고, 난 후 완제품 성형을 위해 이를 성형용 금형에 끼워 설치하고 난 후, 절연고무 재료를 금형 내 투입하여 적당한 온도, 압력과 시간 하에 경화하면 일체형 접촉함이 완성된다. 따라서, 반도체성의 고전압 부분과 주 절연부의 이종물질 계면이 생기고, 또한 도체와 반도체성 절연물 간의 계면도 존재하게 된다. 그 후, 성형 제조된 절연시스템을 평가하면, 역시 이종 계

면에서 관통되는 절연파괴가 발생된다. 이러한 절연파괴 원인으로 반도체부와 절연부 실리콘 고무 계면의 접착불량이 주요한 원인으로 추정되고 있다. 이러한 불량을 감소시키기 위하여 반도체부와 절연부 계면의 접착현상을 분석하고 계면접착을 개선하여 절연파괴를 방지하고자 한다.

본 연구에서는 초고압 전력케이블 접속재로 실리콘 고무를 대상으로하여, 플라즈마 처리에 따른 반도체부와 절연부의 실리콘 고무 사이의 계면에서 접착특성과 접착이 절연파괴 강도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법 및 장치

2.1 시편 제작 및 장치

본 연구에서 사용된 시료는 H사의 고온 경화형 (HTV, High Temperature Vulcanized) 실리콘 고무와 20wt% carbon black이 들어간 반도체 실리콘 고무로써 여러 가지 특성평가를 하였다.

시료에 사용된 경화제로는 DHP2,5-dimethyl2,5-di (t-butylperoxy) hexane을 2.0 phr 첨가하였으며, hot press로 170℃에서 10분간 경화 하였다. 경화된 반도체 실리콘 고무는 2분간 세정한 다음, 형틀에 절연 실리콘 고무를 넣고 그 위에 경화된 반도체 실리콘 고무를 올려 놓아 hot press로 170℃에서 10분간 경화하여 시편을 제작하였다. 그림 1은 절연파괴 시험에 사용된 시편의 구조를 나타낸 것이다(절연층의 오차 범위는 ±0.15). 그리고 반도체 실리콘 고무 표면 개질을 위해 RF 플라즈마 발생기(RF Plasma Generator (AUTO ELEC. ST-500, 600[W]))를 사용하여 플라즈마 방전을 발생시켰다. 처리조건으로는 반응가스로 산소를 10sccm 주입시키면서 진공펌프를 이용하여 반응조의 압력을 0.1 Torr로 고정시킨 후, 방전 전력을 50W로 하여 1분에서 40분까지 변화시켜가면서 표면을 처리하였다.

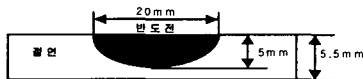


그림 1. 절연파괴 시험용 시편의 구성

2.2 ATR-FTIR 분석 및 표면 에너지

표면 처리에 따른 반도체 실리콘 표면의 화학적

성분은 ATR-FTIR(fourier transform infrared spectroscopy Nicolet사)를 통하여 분석하였다. 플라즈마 방전 처리에 따른 반도체 실리콘 고무의 표면 자유에너지 변화는 접촉각 측정을 사용하여 확인하였다. 본 실험에서는 시료 표면에 5 μ l의 탈이온수를 일정한 높이에서 떨어뜨려 측정하였으며, 정적 접촉각 측정장치(ERMA Inc. Contact Angle Meter)를 사용하였다. 접촉각은 임의의 5곳 이상에서 측정하여 평균값을 표시하였다.

2.3 접착 특성 및 AFM

반도체 표면의 플라즈마 처리에 따른 반도체부와 절연부의 실리콘 고무의 접착력은 만능재료 시험기(Universal Testing Instrument, Instron사)를 사용하여 ASTM 1876에 준하여 접착특성을 측정하였다.

그리고 플라즈마 처리에 따른 표면 roughness를 알아보기 위해 AFM(Atomic force microscopy, SEIKO 사, SPA-400)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 에너지

재료의 흡착, 젖음성, 그리고 표면현상은 계면 혹은 표면 자유 에너지의 영향을 크게 받으며, 이것은 물리적 기계적 특성을 알아보는 데 중요한 역할을 한다[4]. 그림 2는 2가지 액체를 사용하여 구한 반도체 실리콘 고무의 표면 에너지로 플라즈마 처리에 따른 표면 에너지를 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 초기시료의 경우, 총 표면 에너지는 24mJ/m²이었는데, 플라즈마 처리에 따른 10분까지는 69.9mJ/m²로 증가하다가, 플라즈마 처리 10분 후에는 거의 일정하게 일어났다. 즉 플라즈마 처리 따라 반도체 실리콘 표면에 발달된 극성 관능기로 인하여 소수성인 반도체 실리콘 고무의 표면에 친수성이 크게 증가하여 표면자유에너지의 극성요소가 증가한 것으로 사료된다[3]. 표면 자유에너지의 비극성 요소는 미처리 반도체 실리콘 고무에 비하여 큰 변화가 없었으며 이는 반도체 실리콘 고무 표면에 발달된 극성 관능기가 비극성 요소에는 거의 영향을 받지 않은 것을 확인할 수 있었다.

3.2 화학적 분석(ATR-FTIR)

플라즈마 조사로 인한 표면 분자구조를 명확히 구분하기 위해 ATR-FTIR 분석을 수행하였으며, 그림 3은 이의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 나타낸 (a) 스펙트라는 메틸기에서의 C-H(2960cm^{-1}), CH(1410cm^{-1}), 측쇄기의 Si-CH₃(1260cm^{-1}), 그리고 주쇄인 Si-O-Si(1005cm^{-1})가 나타났다. 그림 3에서 보는 바와 같이 플라즈마 처리 시간에 따라 특성 피크가 변화가 발생하였다. 특히 플라즈마 10분 처리된 반도체 실리콘에서 하이드록실기(OH)와 카르보닐기(C=O) 피크가 증가하는 것을 관찰하였다. 이러한 카르복실기와 하이드록실기는 플라즈마 처리에 의한 산소 관능성기가 도입되어 표면을 산화시켜 표면특성을 변화시킨 것으로 사료된다[3].

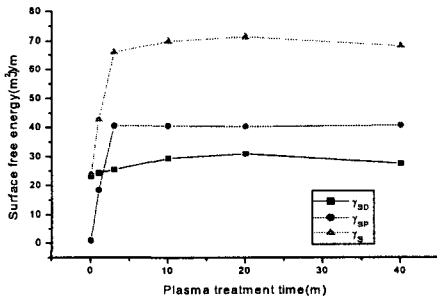


그림 2. 플라즈마 처리에 따른 표면 에너지

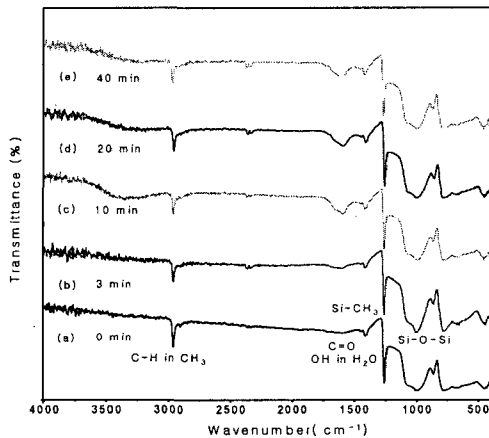


그림 3. 플라즈마 처리에 따른 FTIR 스펙트라

3. 3 접착 특성(AFM, T-peel test)

표 1.는 플라즈마 처리에 따른 반도체 실리콘 고무의 표면 roughness 변화를 살펴보기 위한 AFM (Atomic force microscopy) 결과이다. 그림에서 처럼

비처리된 반도체 실리콘 고무(Table 1. (a))에 비하여 플라즈마 처리된 반도체 실리콘 고무 표면(Table 1. (b)(c)(d)(e))이 플라즈마 에너지로 인하여 표면 거칠기 (surface roughness)가 변화되는 것을 관찰 할 수 있었다. 플라즈마 처리에 따른 표면 거칠기의 실효값 (rms)은 초기시료 80 nm에서 10분 처리시료 38 nm로 감소하였다. 그러나 20분 처리시료에서는 101 nm로 증가하였고, 40분 처리시료에서는 다시 52 nm로 감소하였다. 이러한 변화는 플라즈마 내의 하전 입자가 반도체 실리콘 고무 표면에 충돌하여 표면을 손상시킨 것으로 사료된다[5].

접착이 일어나는 기구는 기계적 맞물림(mechanical interlocking), 화학적 결합(chemical bonding), 물리적 결합(physical interaction)의 세가지로 크게 나누어진다[6]. 그림 4는 플라즈마 처리 시간에 따라 반도체부와 절연부 실리콘 고무의 접착특성인 T-peel test 결과를 나타내었다. 플라즈마 처리에 따른 접착강도는 10분까지 0.5kgf/mm^2 로 감소하다가 20분에서 1.2kgf/mm^2 로 증가하고 그리고 40분에는 다시 0.7kgf/mm^2 로 감소하였다. 이러한 결과는 앞에서 본 표면에너지, FTIR 그리고 AFM에서 10분 후, 하이드록실기(OH)와 카르보닐기(C=O)가 급격하게 생성되어 표면 에너지가 증가한 것에 반해 접착력은 떨어졌다. 그리고 20분후에 접착력이 증가하다가 다시 감소하였다. 이는 반도체 실리콘 고무 표면의 거칠기가 접착력에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

표 1. 플라즈마 처리에 따른 RMS roughness

시간	untreated	3min	10min	20min	40min
roughness	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
RMS(nm)	80	47	38	101	52

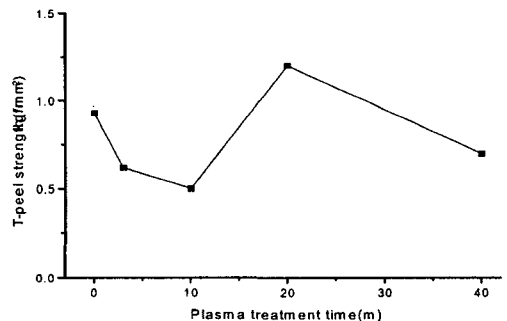


그림 4. 플라즈마 처리에 따른 T-peel strength

3. 4 절연파괴 강도

반도전부와 절연부 접합사이의 계면에서 반도전부에 플라즈마 처리에 따른 절연 성능을 알아보기 위해 전기적 평가인 AC 절연파괴 강도를 관찰하였다. 그림 5는 AC 절연파괴 강도를 플라즈마 처리에 따라 평가한 그림이다. 절연파괴 강도는 플라즈마 처리에 따라 영향을 주었다. 초기 시료의 절연파괴강도는 78.7kV/mm로, 플라즈마 처리에 따라 10분까지 73.1kV/mm로 감소하다가 20분에는 91.1kV/mm로 증가하였다. 그리고 40분에는 다시 74.8로 감소 하였다.

이러한 결과는 앞에서 표면 roughness와 T-peel test를 관찰하였을때, roughness가 증가에 따라서 접착력은 증가하였다. 그러나 반도전 실리콘 고무의 표면특성이 roughness와 T-peel test에 영향을 주지 못하였다. 따라서 반도전부와 절연부의 절연파괴 강도는 roughness와 접착력에 의해 영향을 주는 것으로 판단된다.

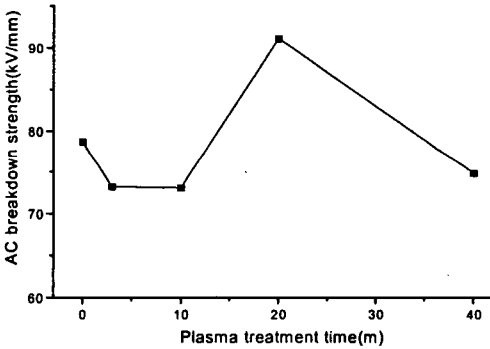


그림 5. 플라즈마 처리에 따른 절연파괴 강도

4. 결론

본 연구에서는 반도전 실리콘 고무표면에 플라즈마 처리를 하여 시료의 표면 특성, 표면 자유에너지와 그에 따른 접착특성에 대하여 관찰하였으며, 또한 플라즈마 처리 따른 절연성능이 접착특성에 미치는 영향에 대하여 관찰하였다.

1. 플라즈마 처리 전 실리콘 고무의 표면 에너지는 24 mJ/m^2 이었다. 그러나 플라즈마 처리 후 표면 에너지는 10분까지 69.9 mJ/m^2 로 증가하였고, 이후 표면 에너지는 거의 일정한 값을 나타내었다.
2. 플라즈마 10분 처리된 반도전 실리콘 고무표면

에서 하이드록실기(OH)와 카르보닐기(C=O)피크가 생성되어 표면 특성을 변화시켰고, 이를 FTIR분석으로부터 알 수 있었다.

3. 플라즈마 처리에 따른 표면 거칠기의 실효값(rms)은 초기시료 80 nm에서 10분 처리시료 38 nm로 감소하였다. 그러나 20분 처리시료에서는 101 nm로 증가하였고, 40분 처리시료에서는 다시 52 nm로 감소하였다

4. 플라즈마 처리에 따른 접착강도는 10분까지 0.5 kgf/mm^2 로 감소하다가 20분에서 1.2 kgf/mm^2 로 증가하고 그리고 40분에는 다시 0.7 kgf/mm^2 로 감소하였다.

5. 플라즈마 처리에 의한 절연파괴강도는 10분까지 73.1kV/mm로 감소하다가 20분에서는 91.1kV/mm로 증가하였다. 그리고 40분에서는 74.8kV/mm로 감소하였다.

감사의 글

본 결과는 교수연구진흥비 지원사업에 의거하여 2003년 인하대학교 교내 연구비 지원으로 수행하였음

참고문헌

- [1] “고체절연재료의 계면 효과”, 전력 연구처 1997.
- [2] 1997 workshop lecture book " A short course on power cable", KEWIC KERI, p. 143, 1997.
- [3] H. Hillborg, and U.W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubber", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 703, 1999.
- [4] S. J. Park, and J. S. Kim, "Role of chemically modified carbon surfaces in enhancing interfacial adhesion between carbon black and rubber in a composite system", J. of Collid Interface Sci, vol. 232, p. 311, 2000.
- [5] H. yasuda, "Polymerization", Academic Press, Orlando FL, 1985.
- [6] A J. Kinloch, Adhesion and Adhesives, Chapman & Hall, New York 1987.