

반도전성 실리콘 고무의 플라즈마 처리에 따른 표면의 특성변화

Changes of Surface Properties by Plasma Treatment on the Surface of Semiconductive Silicone Rubber

이기택^{1a}, 허창수¹

(Ki-Taek Lee^{1a} and Chang-Su Huh¹)

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 rubber surface by oxygen plasma were accessed using Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), contact angle and Surface Roughness Tester. 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. also, Surface roughness was increased with cleavage of side-chains and oxidation process, it confirmed change as the SEM. The micromorphology of surface and hydrophobicity due to plasma discharge based on our results were discussed.

Key Words : Silicone rubber, Plasma discharge, Surface energy

1. 서론

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 접착하면 실리콘 고무

와 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[1]. 이러한 표면 개질 방법은 고분자 표면에 발수성을 저하시키는 극성 관능기를 도입하여 고분자의 표면자유 에너지를 높여 접착특성을 높이는 방법이다.

이 논문에서는 반도체성 실리콘 고무 표면에 산소 플라즈마 처리하여 접착력을 향상하였다. 산소 플라즈마 처리에 따른 실리콘 고무의 화학적 구조

1. 인하대학교 전기공학과

(인천시 남구 용현동 253)

a. Corresponding Author : ktleee@keri.re.kr

접수일자 : 2005. 4. 25.

1차 심사 : 2005. 6. 27

심사완료 : 2005. 7. 12

변화를 FTIR과 XPS를 사용하여 알아보았다. 또한 SEM과 표면조도측정기를 사용하여 표면 상태변화를 관찰하였으며, 접촉각 측정 후 표면 자유에너지를 계산하여 접촉특성에 영향을 미치는 표면상태변화를 조사하였다.

2. 실험

이 연구에서 사용된 시료는 H사의 고온 경화형 (HTV, High Temperature Vulcanized) 실리콘 고무로 도전성을 부여하기 위하여 carbon black을 첨가 하였다. 시료의 혼련시 사용된 경화제로는 DHPB 2,5-dimethyl 2,5-di(t-butylperoxy) hexane 을 2.0 phr 첨가하였고, 핫 프레스를 사용하여 170 °C에서 10분간 경화하였다. 이렇게 경화된 시료를 RF 플라즈마 발생기(13.56 MHz)를 사용하여 표면 처리하였다. 그리고 방전부와의 임피던스 매칭을 위해서 매칭박스를 설치하였고, 방전부에 공급되는 전력을 측정하기 위해서 RF 방전전력계를 설치하였다. 처리조건은 10 sccm 산소가스를 주입시키면서 진공펌프를 이용하여 반응조의 압력을 0.1 Torr 로 고정시킨 후, 방전 전력을 50 W로하여 최대 20 분까지 변화시켜 반도체성 실리콘 고무 표면을 처리하였다.

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 액적하고, 정적접촉각 측정 장치를 사용하여 접촉각을 측정하였으며, 측정결과는 임의의 5곳 이상에서 측정하여 평균값을 사용하였다. 이러한 평균 접촉각 결과를 가지고 Harmonic-mean approximation 식에 대입하여 표면에너지의 성분별로 계산하였다[2].

반도체성 실리콘 고무의 표면 상태 및 거칠기 변화를 알아보기 위해 표면 조도측정기와 SEM을 사용하였다. 표면조도측정기 측정은 5회 측정하여 평균값을 취하였고, Cut off 값은 0.8 mm, sampling length는 4.0 mm, drive speed는 0.5 mm/sec의 조건하에서 실시하였다.

SEM 측정은 반도체성 재료의 대전효과를 줄이기 위해 표면을 백금(Pt) 코팅한 후 관찰하였다. 그리고 측정배율은 5,000배, 가속전압은 5 kV로 측

정하였다.

FTIR과 XPS는 표면 화학구조의 변화를 살펴봄으로 표면에너지와의 연관성을 고찰하였다. FTIR 측정을 위한 조사 스펙트럼의 범위는 400~4,000 cm⁻¹로 하였으며, 사용한 결정은 KBR-5(refractive index=2.38)로서 45 °의 입사광을 사용하였다. 시료의 굴절률을 고려하여 볼 때 분석 깊이는 약 0.4 μm에서 4 μm 정도의 범위이다. 시료 표면과 결정의 균일한 접촉을 위해 토크미터로 일정한 압력을 주었으며, 수분의 영향을 최소화하기 위하여 질소 분위기에서 조사하였다.

XPS는 X선 source로 Mg의 Ka(1253.6 eV) 선을 사용하였고, X선 출력은 200 W(10 kV, 20 mA), 진공도는 최대 5×10⁻⁸ hPa 이하로 유지하여 분석하였다. 측정범위는 전체적인 survey scan mode에서 0에서 1100 eV 범위로 0.1 eV 단위로 측정 데이터를 얻었으며, 재료에 따른 특성 피크 분석의 high resolution mode 분석에서는 0.1 eV 단위로 측정하였다. 모든 분석은 45 °의 광전자 take-off 각에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각과 표면에너지

그림 1은 산소 플라즈마 방전처리에 따른 반도체성 실리콘 고무의 접촉각을 탈 이온수와 MI를 사용하여 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이것은 표면에너지를 계산하기 위한 측정결과이고 초기시료의 탈이온수 경우 103°, MI 용액의 경우 70°를 나타냈다. 위와 같이 초기에 발수성을 지니고 있던 반도체성 실리콘 시료는 산소 플라즈마 방전처리 시간에 따라 급격히 친수화되어 3분 처리된 시료의 경우는 탈이온수와 MI 용액에서 각각 18°와 45.8°로 나타났다. 3분 이상 처리시간에서는 접촉각 저하가 더 이상 나타나지 않았다. 이러한 평균 접촉각 결과를 가지고 Harmonic-mean approximation 식에 대입하여 표면에너지의 성분별 계산결과를 그림 2에 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 처리 3분 산소 플라즈마 방전 처리 노출 후, 분산성 성분(γ_{SD})이 25.5 mJ/m²으로, 극성성분이(γ_{SP}) 44.1 mJ/m²으로 증가하여 총 표면 에너지(γ_S)는 69.6 mJ/m²로 나타났다.

이러한 결과는 반도체성 실리콘 고무의 경우 분산성분은 주로 발수성을 띤 메틸기 때문이며, 극성 성분은 하이드록실기와 카르복실기 같은 관능기에서 기인된다. 이러한 관능기는 산소 플라즈마 방전에 노출되어 결합쇄가 절단되고 이 부분에 반응성 산소기들이 재결합되어 생성된다. 이러한 관능기가 표면에 존재하면 표면에너지를 높이고, 발수성 변화를 일으키게 된다[3]. 앞에서 설명한 것과 같이 산소 플라즈마 방전으로 인한 발수성 저하 및 표면에너지의 증가도 이러한 관능기가 산소 플라즈마 방전으로 생긴 것으로 판단된다.

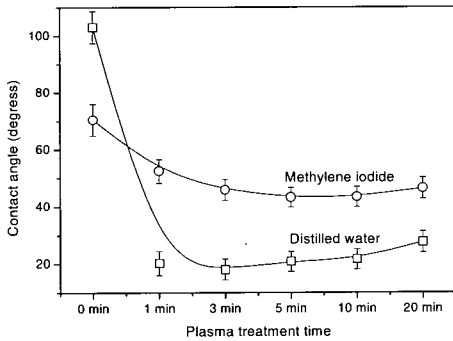


그림 1. 플라즈마 처리에 따른 반도체 실리콘 고무에서 탈이온수와 MI용액의 접촉각.

Fig. 1. Contact angle measured with distilled water and MI on semiconductive silicone rubber with increasing plasma treatment time.

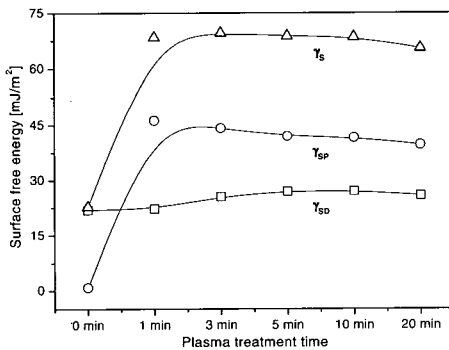


그림 2. 플라즈마 방전처리에 따른 실리콘 고무의 표면에너지.

Fig. 2. Surface energy on silicone rubber with increasing plasma treatment time.

3.2 화학적 분석 (FTIR, XPS)

반도체성 실리콘 고무의 산소 플라즈마 방전 처리에 따른 표면의 화학적 특성기의 변화에 대한 관찰을 위해 전반사 적외선 분광법을 사용하였다. 그림 3은 산소 플라즈마 방전 노출시간을 달리한 반도체 실리콘 고무의 IR 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 그림 3의 (a)스펙트럼은 초기시료의 결과인데, 메틸기에서 나타나는 C-H stretch (2960 cm^{-1}), 측쇄기의 Si-CH₃ (1270 cm^{-1}), 그리고 주쇄인 Si-O-Si(1020 cm^{-1})가 나타났다. 그림에서 보는 바와 같이 산소 플라즈마 방전처리 시간에 따라 반도체 실리콘 고무표면에 극성 관능기인 하이드록실기(OH), 카르보닐기(C=O)특성피크가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과는 플라즈마를 반도체성 실리콘 고무 표면에 처리하면 플라즈마 내의 다량의 라디칼이 반도체성 실리콘 고무 표면에 반응하여, 표면에 산소를 함유한 관능기인 하이드록실기(OH), 카르보닐기(C=O)가 표면에 많이 도입되어진 것으로 생각된다[4].

그림 4는 0에서 1100 eV 범위에서 0.1 eV 단위로 측정된 survey scan mode XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. XPS 스펙트럼에서 산소 (O_{1s} , 531.6 eV)와 탄소 (C_{1s} , 284.6 eV) 피크를 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 산소 플라즈마 방전시간이 길어지면서 C_{1s} 피크는 감소하고, O_{1s} 피크가

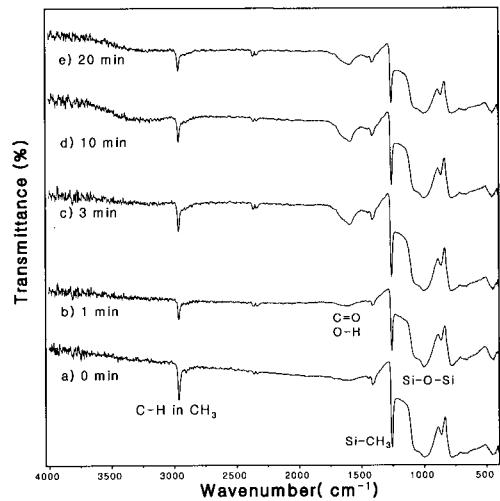


그림 3. 플라즈마 방전 처리에 따른 ATR-FTIR 스펙트럼의 변화.

Fig. 3. ATR-FTIR spectra at plasma discharge treatment of samples.

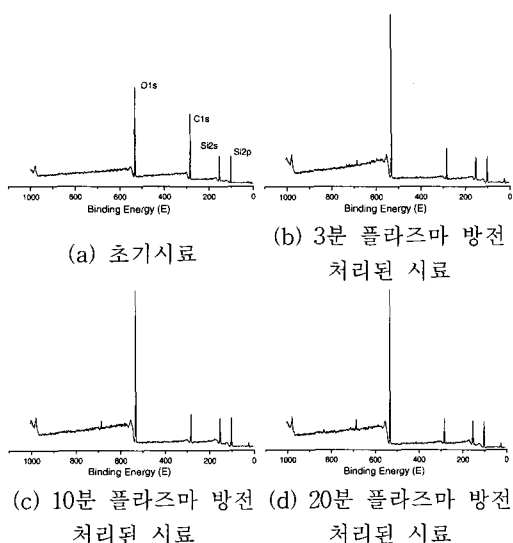


그림 4. 플라스마 방전처리에 따른 wide scan mode XPS 스펙트라.

Fig. 4. XPS spectra in wide scan mode at plasma treated samples.

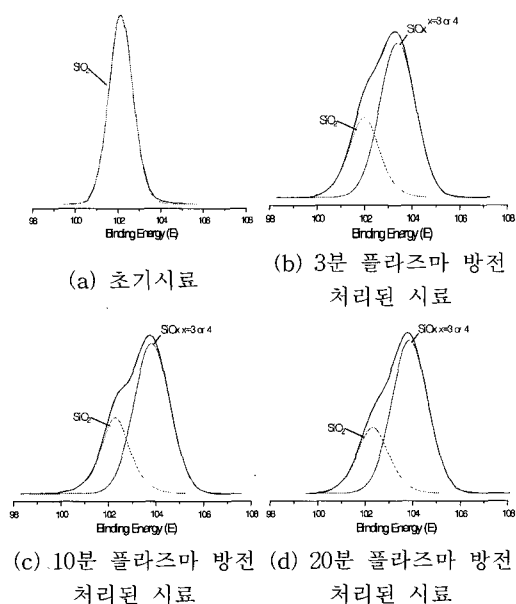


그림 5. 플라스마 방전처리에 따른 Si2p의 XPS 스펙트라의 변화.

Fig. 5. XPS spectra of Si2p core level at plasma treated samples.

증가였다. 이로써 산소 라디칼의 표면층 형성이 활성표면으로 변이되어 앞에서 설명한 접촉각 및 표면에너지 변화를 나타낸 것으로 판단된다.

그림 5는 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. 또한 그림 6에는 분리한 피크 별로 면적비를 구하여 산소 플라스마 처리시간의 변화에 따른 피크면적의 변화를 나타낸 것이다. 산소 플라스마 방전 처리시간이 길어지면서 실리카상 피크(-SiO_x)가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. IR 결과와 함께 고려해보면 산소 플라스마 방전처리로 인하여 다수의 반응성 산소기의 부착으로 표면이 산화되면서 표면이 실리카 상으로 변화되는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과는 산소 플라스마의 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 하이드록실기나 카르보닐기 같은 극성기가 표면에 형성된다. 그러므로 산소 플라스마 방전처리로 인하여 표면 측쇄기의 절단 후, 3~4개의 산소기의 부착으로 표면이 산화되면서 표면이 실리카 상으로 변화된다[5,6].

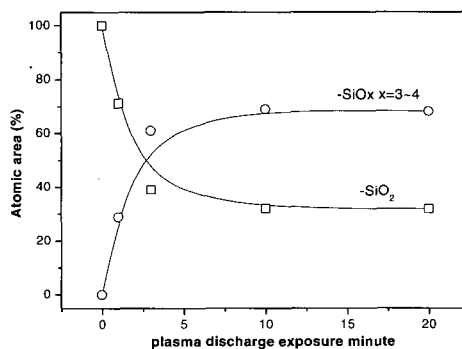


그림 6. 플라스마 방전 처리에 따른 XPS Si2p 구성피크 원자가 구성비.

Fig. 6. Atomic percentage of two Si2p peaks with increasing the plasma treatment time.

3.3 표면 상태(SEM, 표면 거칠기)

산소 플라즈마 방전 노출에 따른 표면의 미세형태 변화관찰을 위해 SEM을 사용하였다. 그림 7에 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. 그림과 같이 산소 플라즈마 방전 노출 10분 후, 표면에 크랙이 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 위와 같은 거칠기 변화는 전계가 집중될 수 있으며, 크랙부분에서 다른 재료와 접촉시 미소 보이드가 발생할 수 있다.

반도전성 실리콘 고무의 표면 거칠기 변화를 알아보기 위해 표면조도측정기(Surface Roughness Tester)를 사용하였다. 그림 8은 산소 플라즈마 처리에 따른 반도전성 실리콘 고무의 표면 거칠기의

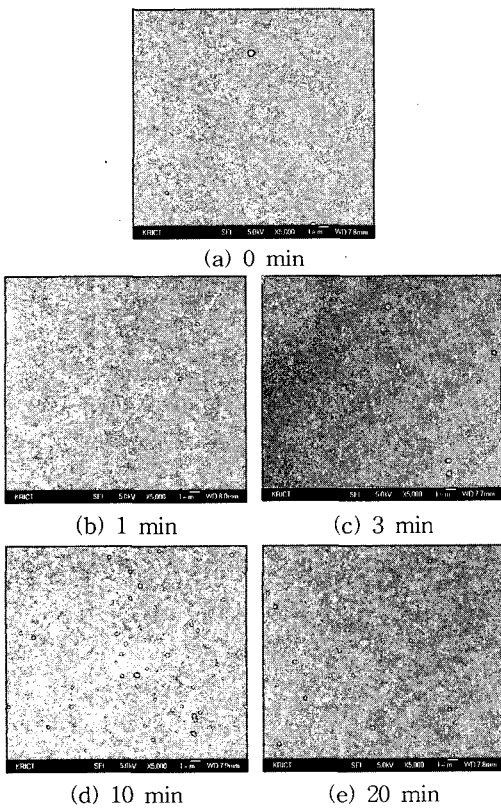


그림 7. 플라즈마 처리에 따른 표면 미세구조의 변화.

Fig. 7. Change of microscope appearance as a function of duration of plasma treatment.

변화를 나타낸 결과이다. 그림 8에서 알 수 있듯이 산소 플라즈마 방전시간에 따라 반도전성 실리콘 고무의 표면 거칠기가 변화하였다. 미처리 시료의 경우 실효값(rms)은 $0.25 \mu\text{m}$ 로 나타났으며, 산소 플라즈마 방전처리 10분 후 표면 거칠기 실효값(rms)은 $0.52 \mu\text{m}$ 로 증가하였다. 20분 이후 표면 거칠기 실효값(rms)은 조금 더 증가하여 $0.57 \mu\text{m}$ 로 나타내었다.

이러한 변화는 산소 플라즈마 처리로 인한 측쇄기 및 cross-linking을 절단과 탈락시키고, 다수의 관능성기를 도입하면서 표면을 산화시켜 반도전성 실리콘 고무 표면의 거칠기를 증가시키는 것으로 생각된다.

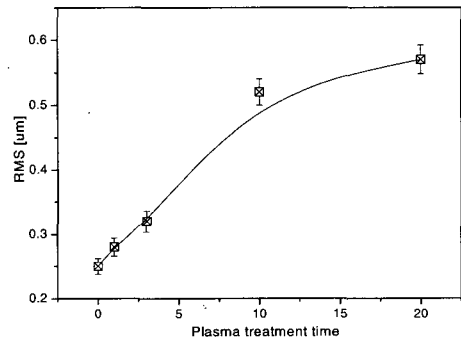


그림 8. 플라즈마 처리에 따른 거칠기의 변화.

Fig. 8. Change of roughness according to the plasma treatment of samples.

4. 결론

이 연구에서는 산소 플라즈마 표면처리를 통한 표면에너지와 표면상태를 관찰하였고, 이러한 표면 특성에 관한 실험결과로 개질의 정도를 아래와 같이 확인하였다.

1. 산소 플라즈마 방전처리에 따른 접촉각 및 표면 에너지 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 결합체와 Si-CH₃ 결합체가 절

단되어 다수의 산소기가 부착된 실리카 상구조가 표면에 형성되는 것을 확인하였다.

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

참고 문헌

- [1] C. C. Ku and R. Liepins, "Electrical properties of polymer chemical", Hanser Publixher, New York, p. 200, 1987.
- [2] R. Hackam, "Outdoor HV compsite polymeric insulators", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 557, 1999.
- [3] H. Hillborg and U. W. Gedde, "Hydrophobicity changes in silicone rubber", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 703, 1999.
- [4] K.-T. Lee, S.-M. Hwang, Y.-J. Seo, J.-I. Hong, Ch.-H. Hwang, and C.-S. Huh, "Adhesion and electrical performance by plasma treatment of semiconductive silicone rubber", Proceedings of the fifth IASTED International conference POWER AND ENERGY SYSTEMS, Benalmadena, Spain, p. 306, 15-17, 2005.
- [5] B.-H. Youn and C.-S. Huh, "Surface analysis of plasma-treated polydimethylsiloxane by x-ray photoelectron spectroscopy and surface voltage decay", Surface and Interface Analysis (John Wiley & Sons Limited), Vol. 35, Iss. 5, p. 445, 2003.
- [6] 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, Iss. 18, p. 6851, 2000.