

논문 19-9-13

코로나 방전처리에 의한 반도체-절연 실리콘 고무의 표면특성 및 접착특성

Surface Properties and Adhesion of Semiconducting and Insulating Silicone Rubber by Corona Discharge Treatment

이기택^{1,a}, 황선묵¹, 홍주일¹, 허창수¹

(Ki-Taek Lee^{1,a}, Sun-Mook Hwang¹, Joo-Il Hong¹, and Chang-Su Huh¹)

Abstract

In this work, the effects of the corona treatment on surface properties of semiconducting silicone rubber were investigated in terms of contact angles, ATR-FTIR(Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy) and XPS(X-ray photoelectron spectroscopy). And the adhesive characteristics were studied by measuring the T-peel strengths. Based on chemical analysis, the surface modification can be mainly ascribed to the creation of chemically active functional groups such as C-O, C=O and C-OH on semiconducting silicone surface. This oxidized rubber layer is inorganic silica-like structure of Si bound with three to four oxygen atoms (SiO_x, x=3~4). The Corona treatment produces an increase in joint strength that is maximum for 10 min treatment. However, due to brittle property of this oxidized layer, the highly oxidized layer from too much extended treatment could be act as a weak point, decreasing the adhesion strength.

Key Words : Corona, Semiconducting silicone rubber, XPS, Modification

1. 서론

폴리머는 가공의 용이성, 뛰어난 물성, 시공의 경량성 등과 같은 이점으로 최근 많은 전력기기에 많이 사용되고 있다. 이에 따라 절연재료도 새로운 중합 폴리머 개발이나 각종 첨가제의 배합함으로써 한층 더 신뢰성을 갖춘 전력기기의 보급이 이루어지고 있다. 특히 실리콘 고무는 우수한 열적 안정성, 기계적 특성뿐만 아니라 전기 절연물로서 전기적 특성이 우수하므로 점차 적용범위를 넓혀가고 있다. 이러한 전력기기 등에는 단일 재료 또는 단일 상으로 구성되어 있는 것은 거의 없다. 따라서 재료의 조합에 있어서 다른 종류의 재료 사

이나 전극과의 사이에 계면이 존재한다. 그리고 전체의 균일성 및 완화를 목적으로 반도체성 층이 사용되고, 반도체-절연층 계면이 나타나게 된다. 실리콘 고무에는 도전성 카본블랙 입자를 다량 첨가하여 도전성을 부여한 반도체층이 사용되고 있지만, 실리콘 고무는 낮은 표면에너지를 가지고 있기 때문에 절연과 접착이 쉽지 않는 문제가 발생할 우려가 존재한다. 이에따라 계면에서 발생할 수 있는 보이드가 전체를 국부적으로 집중시켜 계면의 전기적 특성이 전체 절연 시스템의 신뢰도에 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 문제를 해결하기 위하여 개질제를 사용하거나 표면을 거칠게 하는 방법이 사용하고 있지만, 또 다른 계면이 발생되거나 돌기 부분이 계면에 발생시켜 절연과 전압을 낮출 수 있는 가능성이 높아진다. 따라서 벌크적인 실리콘 고무의 절연성 및 기계적 강도의 변화 없이 표면만을 개질시키고, 젖음성을 높여 접착력을 높이는 산소 플라즈마 처리나 자외선 및 코로나

1. 인하대학교 전기공학과

(인천시 남구 용현동 253)

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

접수일자 : 2006. 6. 29

1차 심사 : 2006. 8. 17

심사완료 : 2006. 8. 21

처리를 이용한 표면 개질법을 검토하였다. 이중 코로나 처리는 간편하고 적용 대상이 다양하여, 본 연구에서는 코로나 중에 노출시켜 표면특성의 변화를 접촉각 측정을 통한 표면에너지 측정 및 결합상태 조사를 위한 ATR-FTIR(Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy)과 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)조사를 수행하였다. 그리고 접착력은 표면특성에 따른 반도체-절연 실리콘 고무의 접착변화를 T-peel test로 통하여 관찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

이 실험에 사용된 시료는 H사의 고온 경화형 (HTV, High Temperature Vulcanization) 반도체성 실리콘 고무로 카본블랙이 첨가된 시료이다. 시료는 alky형 경화제가 2.0 phr 혼련 되었으며, 핫프레스를 이용하여 170 °C에서 10분간 가압 중에 판상으로 경화시켜 적정한 크기로 잘라 사용하였다. 접착 시편은 반도체성 실리콘 고무를 먼저 경화한 후, 그 위에 상온 경화형 (RTV, Room Temperature Vulcanization) 절연 실리콘 고무를 넣어 60 °C에서 6시간동안 2차 경화하여 T-peel test 시편을 제작하였다

반도체성 실리콘 고무의 표면 처리를 위해 본 연구에 사용된 코로나 방전장치는 그림 1과 같이 구성하였다. 코로나 발생시키기 위해 인가전압은 20 kV로 하였고, 전극 사이에 3 mm인 유리판(비유전율:9)을 고정시키고, 시료와 유리판 사이의 갭은 1 mm로 모든 시험에 동일하게 적용하였다[1].

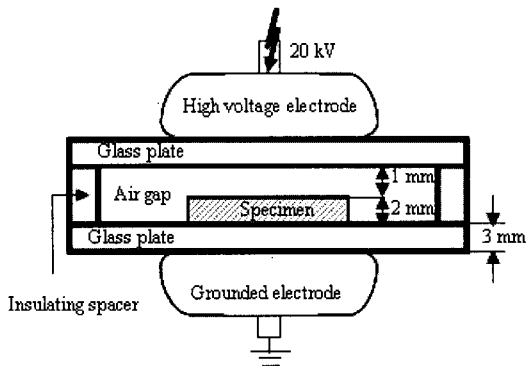


그림 1. 코로나 방전 처리를 위한 장치 구성.

Fig. 1. Set-up for the corona discharge treatment.

표 1. 접촉각 측정용액의 표면에너지(mJ/m^2).

Table 1. Surface energy of liquid used for contact angle.

Liquid	γ_L (mJ/m^2)	γ_{LD} (mJ/m^2)	γ_{LP} (mJ/m^2)
methylene iodide	50.8	49.5	1.3
water	72.8	21.8	51

코로나 방전 처리에 따른 반도체성 실리콘 고무의 표면에너지 변화는 두 개의 측정용액을 이용하여 Wu-harmonic mean 방법으로 표면에너지를 계산하였다[2]. 이 연구에서는 5 μl 의 탈이온수를 일정한 높이에서 떨어뜨려 측정하였으며, 정적 접촉각 측정장치(ERMA Inc. Tokyo, Japan Contact Angle Meter)를 사용하였다.

이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 표 1에 용액에 대한 각각의 성분들의 특성 값을 나타내었다.

ATR-FTIR과 XPS는 표면 화학구조의 변화를 살펴봄으로 표면에너지와의 연관성을 고찰하였다. ATR-FTIR 측정을 위한 조사 스펙트럼의 범위는 400~4,000 cm^{-1} 로 하였으며, 사용한 결정은 KBR-5 (refractive index=2.38)로서 45 °의 입사각을 사용하였다. XPS는 X선 source로 Mg의 Ka (1253.6 eV)선을 사용하였고, 출력은 200 W, 진공도는 최대 5×10^{-8} hPa이하로 유지하여 분석하였다. 측정범위는 전체적인 survey scan mode에서 0에서 1000 eV 범위로 1 eV 단위로 측정 데이터를 얻었으며, 재료에 따른 특성피크 분석의 high resolution mode 분석에서는 0.1 eV 단위로 측정하였다. 모든 분석은 45 °의 광전자 take-off 각에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 접촉각 측정은 고분자 표면의 관능기 검출에 있어서 매우 민감하게 반응할 수 있고, 분석방법이 단순하고, 짧은 시간에 원하는 정보의 재현성을 얻을 수 있다[3]. 그림 2는 코로나 방전 처리에 따른 실리콘 고무의 표면에너지를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 초기시료의 경우 표면에너지는 22.42 mJ/m^2 으로 분산성 성분이

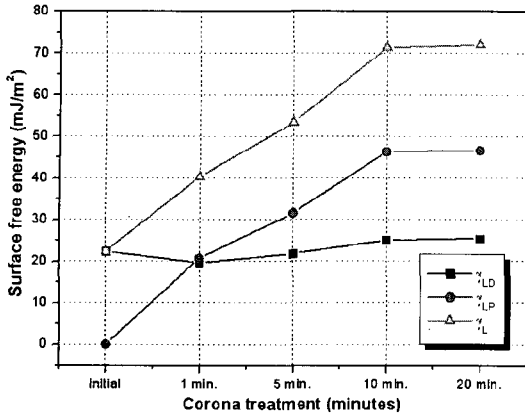


그림 2. 코로나 방전처리 시간에 따른 실리콘 고무의 표면에너지.

Fig. 2. Surface energy of silicone rubber by the corona treatment.

22.37 mJ/m²이었으며, 극성 성분이 0.05 mJ/m²로 나타났다. 이러한 표면에너지 성분은 20분 코로나 방전처리 후, 분산성 성분이 25.4 mJ/m²으로 극성 성분이 46.5 mJ/m²으로 증가하여 총 표면에너지는 71.9 mJ/m²로 나타났다.

실리콘 고무의 경우, 분산성분은 주로 발수성을 띠는 메틸기의 측쇄기 때문이며, 극성성분은 하이드록실기(-OH)와 카르보닐기(C=O) 같은 관능기에 기인된다[4]. 이러한 하이드록실기와 카르복실기의 형성은 코로나 방전에 노출되면 반도체성 실리콘 고무의 결합쇄가 단절되고 이 부분에서 반응성 산소기들이 재결합되어 생성된다. 이러한 관능기가 표면에 존재하면 표면에너지가 높고, 발수성 손실을 일으키게 된다. 이로 인해 분산성분은 크게 변화되지 않는데 반해 극성 성분의 변화 폭이 크게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

반도체성 실리콘 고무의 코로나 방전 처리에 따른 표면의 화학적 특성의 변화를 관찰하기 위해 ATR-FTIR를 사용하였다. 그림 3은 코로나 방전 노출시 반도체성 실리콘 고무의 IR 스펙트라를 나타낸 그림이다. 그림에서 초기시료를 나타낸(a) 스펙트라는 메틸기에서의 C-H (2960 cm⁻¹), 측쇄의 Si-CH₃ (1270 cm⁻¹), 그리고 주쇄인 Si-O-Si (1020 cm⁻¹)가 나타났다. 그림에서 보는바와 같이 코로나 방전 노출시 특성피크 변화가 발생하였는데, 특히 메틸기의 C-H 결합의 피크가 다른 피크의 변화보다 크게 나타났으며, Si-CH₃의 피크 크기가 감소하였다. 그리고 산소를 함유한 관능기인

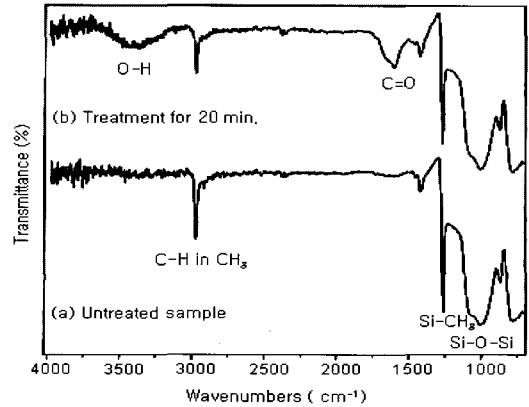


그림 3. 코로나 방전 처리된 반도체성 실리콘 고무에서의 FTIR 스펙트라 (a) 초기시료 (b) 20분 처리.

Fig. 3. FTIR spectra of the corona treated semiconducting silicone rubber surface (a) initial (b) treated for 20 min.

하이드록실기 O-H (3200~3400 cm⁻¹)와, 카르보닐기 C=O (1680~1740 cm⁻¹) 피크가 생성되었다.

그림 4는 0에서 1000 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 있었으며, 코로나 방전 처리에 따른 시료의 탄소 피크는 감소하고, 산소 피크는 증가한 것을 확인하였다. 그리고 표 2는 반도체성 실리콘 고무의 산소 및 탄소 함유량을 퍼센트로 나타낸 것이다. 이러한 산소의 증가는 산소 라디칼의 표면층 형성이 활성 표면으로 변이되어 앞에서 설명한 표면에너지 변화를 나타낸 것으로 판단된다.

표 2. 코로나 방전처리에 따른 구성성분의 변화.
Table 2. Atomic percentage of each element of untreated and corona treated sample.

Element	Untreated Sample	Corona treated samples for		
		1 min.	10 min.	20 min.
C	48.56	37.76	30.67	29.15
O	27.10	30.06	32.61	40.00
Si	24.34	26.86	28.37	29.16

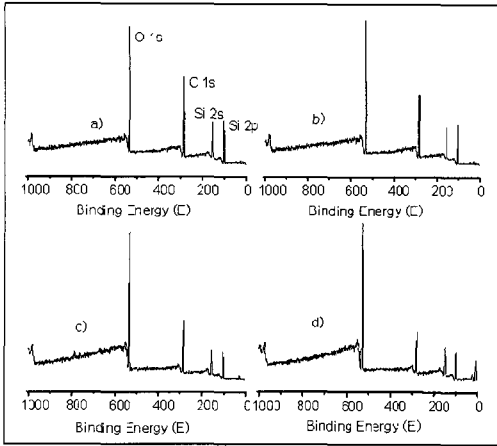


그림 4. 코로나 방전처리 시간에 대한 XPS 스펙트럼. (a) 초기시료 (b) 1분 처리 (c) 10분 처리 (d) 20분 처리

Fig. 4. XPS spectrum in survey scan mode of untreated (a) and corona treated (b) semiconducting silicone surface for 1 min., (c) for 10 min. and (d) for 20 min.

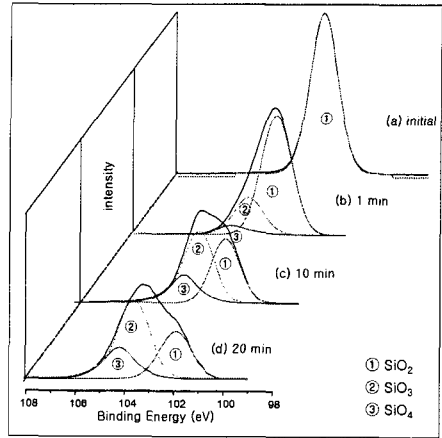


그림 5. 코로나 방전처리 시간에 따른 Si 2p XPS 스펙트럼. (a) 초기시료 (b) 1분 처리 (c) 10분 처리 (d) 20분 처리

Fig. 5. Si 2p XPS spectrum in multi scan mode of untreated (a) and corona treated (b) semiconducting silicone surface for 1 min., (c) for 10 min and (d) for 20 min.

그림 5는 survey mode의 결과를 좀 더 구체적으로 확인하기 위하여 반도체성 실리콘 고무의 XPS 피크를 high resolution scan mode로 측정된 결과이다. 피크 분리는 102.1 eV(Si-O₂)의 유기질 실리콘 결합과 102.7, 103.4 eV (Si-O_x x=3 or 4)의 실리카상 피크로 분리 하였다. 코로나 처리시간이 길어지면서 실리카상 피크(Si-O_x)가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

IR 결과와 함께 고려해보면 코로나 방전 처리로 인하여 표면 측쇄기의 C-H 결합쇄와 Si-H₃ 결합쇄가 절단되어 Si·이나 CH₂· 라디칼 등이 생기고, 이 부분에 하이드록실기가 재결합되어 실라놀 형태로 존재한다. 또한 카르보닐기는 표면에 존재하는 메틸기의 C-H 결합이 절단되어 그 부분에 산소기를 포함하는 극성표면으로 존재하게 된다[5].

표면 에너지와 IR 결과에서 예측한 바와 같이 실리콘 결합쇄의 측쇄가 단절되면서 점차 하이드록실기나 카르보닐기와 같은 다수의 관능기가 도입되어 3~4개의 산소기가 Si 결합으로 표면이 산화되면서 표면이 실리카 상으로 변화되었다[6,7]. 이러한 표면 활성화된 반도체성 실리콘 고무와 경화전 절연 실리콘(RTV)을 접착시키고, 접착력을 알아보기 위해 T-peel 테스트로 확인하였다.

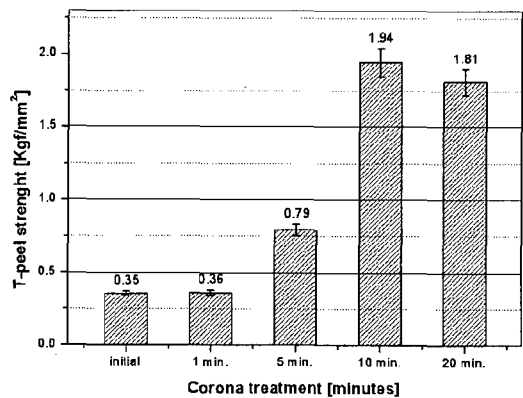


그림 6. 코로나 방전처리 시간에 따른 접착력의 변화.

Fig. 6. Change of adhesive strength by the corona treatment.

그림 6은 코로나 방전 처리에 따른 접착력을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는바와 같이 접착력은 코로나 방전 처리 10분 후 0.35 kgf/mm²에서 1.94 kgf/mm²까지 증가하였다. 그러나 처리 20분 후에는 1.81 kgf/mm²로 접착력은 감소하였다. 그림 7

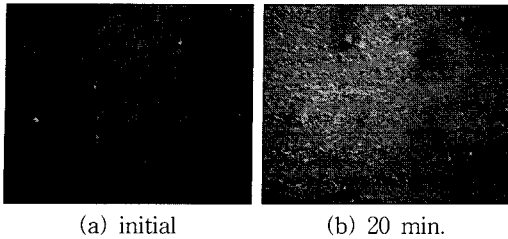


그림 7. 절연층과 반도체 실리콘 표면사이에 접착 분리된 후의 파단면.

Fig. 7. CCD image of fractured surface after peeling off between insulating layer and semiconducting silicone surface.

은 T-peel 테스트 후, 코로나 처리 전(a)과 처리 후(b)의 반도체성 실리콘 고무의 파단면을 나타낸 것이다. 그림에서 코로나 방전 처리 전(a) 시료는 접착력 부족으로 계면의 접착이 감소하는 것을 확인하였다.

이러한 결과는 경화되지 않은 절연 실리콘 고무(RTV)가 경화된 반도체성 실리콘 고무와 2차 경화 접착할 때, 반도체성 실리콘 고무에 도입된 산화층이 절연 실리콘 고무(RTV)와 쇄교 결합 및 방사에 의한 경화로 접착력이 증가하는 것으로 사료된다. 그러나 코로나 방전 처리가 길어지면 산화층이 쉽게 부서지기 때문에 그 부분에서 weak boundary layer 역할을 하여 접착력은 떨어지는 것으로 판단된다[8].

4. 결 론

이 연구에서는 코로나 방전 처리에 따른 반도체성 실리콘 고무의 표면을 표면에너지, ATR-FTIR, XPS로 표면특성을 조사하였다. 그리고 이러한 표면특성에 관한 실험결과로 표면특성이 접착특성에 미치는 영향을 알아보았다. 실험 결과, 코로나 방전 처리로 표면에 다수의 관능기(하이드록실기, 카르보닐기)가 관찰되었으며, 이러한 관능기가 표면에 존재하면 표면에너지가 높고, 발수성 손실을 일으키게 된다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 코로나 방전처리로 인하여 산화층에 측쇄기의 C-H 결합체와 Si-CH₃결합체가 절단 후, 다수의 반응성 산소기가 표면에 부착으로 산화된 실리카 유사층임을 확인할 수 있었다. 이로써 이중 재료와의 접착력이 용이 해졌음을 T-peel 테스트로 확인하였으며, 별크적인 실리콘 고무의 특성변화 없이 표면 개질 만으로 우수한 계면특성을 얻을 수 있는 가능성이 있다.

감사의 글

이 논문은 인하 대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] J. Heiko, R. Brsch, and E. Wendt, "The influence of temperature on the recovery of the hydrophobicity on silicone rubber surface", 2000 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, p. 242, 2000.
- [2] R. Hackam, "Outdoor HV compsite polymeric insulators", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 557, 1999.
- [3] S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker. INC, New York, p. 133, 1982.
- [4] H. Hillborg and U. W Gedde, "Hydrophobicity changes in silicone rubber", IEEE Trans. Dielectrics and E.I., Vol. 6, No. 5, p. 703, 1999.
- [5] B. H. Youn and C. S. Huh, "Surface characterization of silicone polymer used as the outdoor insulation by the measurement of surface voltage decay", Surface and Interface Analysis, Vol. 33, p. 954, 2002.
- [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, 2002.
- [7] 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, p. 445, 2003.
- [8] K.-T. Lee and C.-S. Huh, "Improvement of interfacial performances on insulating and semiconducting silicone polymer joint by plasma-treatment", Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 7, No. 1, p. 16, 2006.