

산소 플라즈마 처리에 의한 반도체-절연 실리콘 고무의 접착 특성

Adhesion Characteristics of Semiconductive and Insulating Silicone Rubber by Oxygen Plasma Treatment

이기택^{1,a}, 허창수¹
(Ki-Taek Lee^{1,a} and Chang-Su Huh¹)

Abstract

In this work, the effects of plasma treatment on surface properties of semiconductive silicone rubber were investigated in terms of X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and contact angles. The adhesion characteristics of semiconductive-insulating interface layer of silicone rubber were studied by measuring the T-peel strengths. 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 semiconductive silicone rubber surfaces treated with plasma discharge led to an increase in oxygen-containing functional groups, resulting in improving the degree of adhesion of the semiconductive-insulating interface layer of silicone rubber. However, the oxygen plasma for 20 minute produces a damaged oxidized semiconductive silicone rubber layer, which acts as a weak layer producing a decrease in T-peel strength. These results are probably due to the modifications of surface functional groups or polar component of surface free energy of the semiconductive silicone rubber.

Key Words : Plasma treatment, Interface, Surface energy, Silicone rubber

1. 서 론

실리콘 고무는 구조적으로 기본골격이 Si-O 단위로 되어있어, 일반적인 유기고분자(PE, EPDM, PP 등)의 기본골격인 C-C 단위보다 약 30 %정도 결합에너지가 더 높다. 따라서 우수한 열적 안정성(thermal stability)은 물론 내산화성이나 전기적 특성도 우수하다. 그러므로 실리콘 고무는 케이블 접속재(Cable joint), EMI 가스켓(gaskets), 부싱(bushing) 등 많은 전력 응용분야에서 사용되고 있다. 그러나 다른 물질과 접촉하면, 실리콘 고무의 표면이 발수성을 띠고 있어 접착특성이 떨어진다.

그래서 계면에서 발생될 수 있는 보이드가 전계를 국부적으로 집중시켜, 계면의 전기적 특성이 전체 절연 시스템의 신뢰도에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 문제로 고분자 재료의 접착력을 증가시키기 위해서는 표면의 젖음성을 향상시키거나, 버핑(buffing)에 의한 표면적을 넓혀 기계적 interlocking으로 접착력을 향상시킨다. 그러나 버핑에 의한 방법은 표면 거칠기의 변화를 일정하게 유지시키기 어렵고, 너무 거칠면 접착력은 좋지만 이 부분이 돌기 역할을 해서 전계가 집중되어 절연파괴에 이르게 되는 단점이 있다.

따라서 젖음성을 높이기 위해서는 코로나, 자외선, 플라즈마 처리와 같은 방법이 연구되고 있다. 이러한 표면 개질법은 고분자 표면을 산화시켜서 극성 관능기들을 형성시키고, 고분자의 표면에너지를 증가시켜 접착특성을 향상시킨다고 알려져 있다[1,2].

1. 인하대학교 전기공학과

(인천시 남구 용현동 253)

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

접수일자 : 2005. 9. 13

1차 심사 : 2005. 11. 22

심사완료 : 2005. 12. 23

이 논문에서는 산소 플라즈마 처리에 따른 반도체성 실리콘 고무에 대해서 XPS를 이용하여 표면의 화학적 구조의 변화와 접촉각 측정을 통한 표면자유에너지 변화를 알아보았다. 이러한 표면 변화가 반도체성 실리콘 고무표면의 접촉특성에 미치는 영향을 T-peel test를 통하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편 및 플라즈마 처리

이 연구에서 사용된 시료는 H사의 고온 경화형 (HTV, High Temperature Vulcanized) 실리콘 고무로 도전성을 부여하기 위하여 carbon black을 첨가 하였다. 시료 혼련시 사용된 경화제로는 DHP 2,5-dimethyl 2,5-di(t-butylperoxy) hexane을 첨가하여 핫 프레스로 경화하였다.

이 실험에 사용된 플라즈마 장치 시스템은 전원부, 방전부 배기 및 진공 검출부로 나누어져 있고, 장비의 전체적인 시스템과 실제 제작된 모양은 그림 1로 나타내었다. 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.

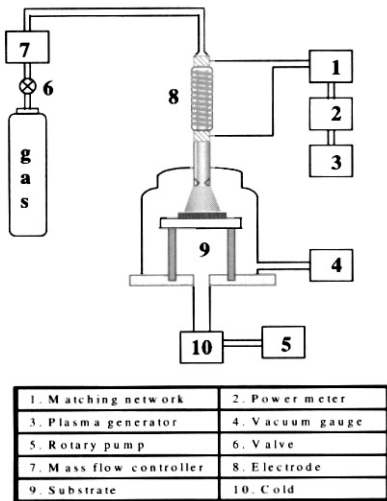


그림 1. 플라즈마 처리 장치 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of plasma treatment system.

2.2 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 및 표면에너지

표면의 화학적 구조변화를 관찰하기 위해서 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 통하여 분석하였다. XPS는 X선 source로 Mg의 Ka(1253.6 eV) 선을 사용하였고, X선 출력은 200 W(10 kV, 20 mA), 진공도는 최대 3.7505×10^{-8} Torr 이하로 유지하여 분석하였다.

접촉각 측정은 정적 접촉각 측정 장치(ERMA INC. Contact Angle Meter)를 이용하여 상온에서 시료 표면에 탈 이온 증류수($2.7 \mu\text{s}/\text{cm}$) $5 \mu\text{l}$ 를 sessile drop 형태로 하직하여 1분 이내에 임의의 5 곳에서 측정하여 평균값을 표시하였다.

접촉각은 재료 표면에서 자유에너지로 결정되는데 표면에너지 성분을 알고 있는 두 용액을 사용하여 접촉각을 측정하면 표면에너지의 분산성분(D)과 극성성분(P)을 분리해 낼 수 있다. 고체(S)와 액체(L)에서 표면에너지(γ)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_{SP} \quad (1)$$

$$\gamma_L = \gamma_{LD} + \gamma_{LP} \quad (2)$$

여기서, D와 P첨자는 각각 분산형 무극성 (dispersive non-polar) 반데르발스 성분과 극성 (polar) 반데르발스 성분을 나타낸다.

접촉각 θ 는 고체에 대한 Young식과 Harmonic-mean approximation에 의해 표면에너지와 다음과 같은 관계가 있다.

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (3)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_{SD}\gamma_{LD}}{\gamma_{SD} + \gamma_{LD}} - \frac{4\gamma_{SP}\gamma_{LP}}{\gamma_{SP} + \gamma_{LP}} \quad (4)$$

위, (3)과 (4)식으로부터

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = \frac{4\gamma_{SD}\gamma_{LD}}{\gamma_{SD} + \gamma_{LD}} + \frac{4\gamma_{SP}\gamma_{LP}}{\gamma_{SP} + \gamma_{LP}} \quad (5)$$

가 된다. 위 (5)식으로부터 γ_{SD} 와 γ_{SP} 를 계산하여 알 수 있다[3].

본 연구에서는 표면에너지 계산을 위해 탈 이온 증류수와 methylene iodide(CH_2I_2)를 사용하였다. 표 1은 사용된 액체의 표면에너지를 성분별로 나타낸 값이다.

표 1. 접착각 측정용액의 표면에너지(mJ/m²).

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

2.3 접착 특성

산소 플라즈마 처리에 따른 반도체부와 절연부의 실리콘 고무의 접착력은 만능재료 시험기(Universal Testing Instrument, Instron사)를 사용하여 ASTM 1876에 준하여 접착강도를 측정하였다. 접착 시편은 반도체성 실리콘 고무(HTV, High Temperature Vulcanized)를 먼저 경화한 후, T-peel test 형틀 안에 경화된 반도체성 실리콘 고무를 넣고, 그 위에 절연 실리콘 고무(RTV, Room Temperature Vulcanization)를 넣어, 60 °C에서 6 시간동안 hot press를 이용하여 2차 경화하여 T-peel test 시편을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면에너지

접착각 측정방법은 표면층의 관능기 검출에 있어서 매우 민감하게 반응한다[4]. 실리콘 고무는 주로 측쇄기의 메틸기 그룹 때문에 높은 발수성을 가지고 있다. 그러나 발수성 손실은 극성 성분에 의해 야기된다. 산소 플라즈마 처리에 의한 표면에너지의 증가는 실리콘 고무의 표면 바깥쪽에 극성 성분이 형성되기 때문이다.

그림 2는 산소 플라즈마 처리에 따른 반도체 실리콘 고무의 표면에너지를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 표면에너지는 플라즈마 처리 전 21 mJ/m²부터 플라즈마 처리 1분 후 약 70 mJ/m²로 크게 증가하였다. 그리고 표면에너지의 비극성 성분은 크게 변화하지 않은 것에 반해, 극성 성분은 플라즈마 처리 1분 후 0.2 mJ/m²에서 47 mJ/m²까지 크게 증가하였다. 이러한 결과는 산소 플라즈마 처리로 반도체 실리콘 고무의 표면에 다양한 산소 관능기(C-O, C=O, O-C=O C-O-O 등)가 생성되어 발수성인 반도체 실리콘 고무 표면에 친수성이 크게 증가한 것으로 생각된다. 이로 인해 표면에너지의 극성 성분이 증가한 것으로 사료된다.

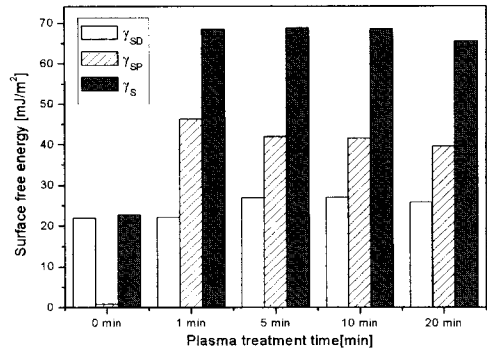


그림 2. 플라즈마 처리에 따른 실리콘 고무의 표면에너지.

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

3.2 표면 분석(XPS)

산소 플라즈마 처리에 따른 반도체성 실리콘 고무표면의 화학적 성분변화를 관찰하기 위해 XPS를 사용하였다.

그림 3은 산소 플라즈마 처리에 따른 반도체 실리콘 고무의 survey scan mode XPS 스펙트라를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 XPS 스펙트럼에서 산소(O_{1s})와 탄소(C_{1s}) 피크를 확인할 수 있었고, 짧은 시간동안 플라즈마 노출 시, 탄소

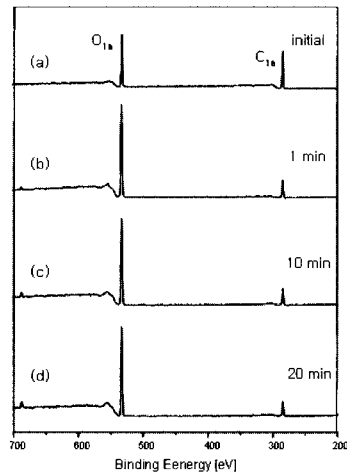


그림 3. 플라즈마 처리에 따른 wide scan mode XPS 스펙트라.

Fig. 3. XPS spectra in wide scan mode at plasma treated samples.

표 2. 플라즈마 처리에 따른 구성성분 변화.

Table 2. Atomic percentage of each element of untreated and plasma treated sample.

Element	Initial	Treated for 1 min	Treated for 10 min	Treated for 20 min
C	48.56	21.68	21.67	20.61
O	27.10	50.36	49.58	49.99

(C_{1s}) 피크는 급격히 감소하였다. 그러나 산소(O_{1s}) 피크는 상당히 증가 하였다. 그리고 10분 이상 처리 후에는 더 이상 큰 피크 변화는 없었다. 표 2는 반도체성 실리콘 고무 표면의 산소 및 탄소 함유량을 퍼센트로 나타내었다. 초기 시료에서는 탄소의 함유량이 48.56 퍼센트로 검출 되었으나, 플라즈마 처리 후에는 약 20 퍼센트로 감소하였다. 그러나 산소 함유량은 처리시간이 지속되면서 27.10에서 49.99 %까지 증가하였다. 이러한 산소 피크의 증가는 플라즈마 노출 때문에 시료표면에 산화층이 형성된 것으로 생각된다.

그림 4는 98 eV에서 108 eV 범위에서 0.1 eV의 단위로 측정된 high resolution scan mode의 SiO₂ 피크이다. 보통 피크 분리는 102.1 eV (Si-O₂)의 유기질 실리콘 결합과 103.4 eV (-SiO_x)의 실리카 상 피크로 분리 하였다. 또한 그림 5는 분리한 피크별로 면적비를 구하여, 산소 플라즈마 처리시간의 변화에 따른 피크면적의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 플라즈마 처리시간이 지속됨에 따라 실리카상의 피크가 0에서 약 70 %까지 증가하였다.

산소 플라즈마는 고분자와 반응하면, 다양한 산소 관능기(C-O, C=O, O-C=O C-O-O 등)를 만들어 낸다. 그리고 산소를 함유한 플라즈마는 일반적으로 고분자 표면개질을 위해 사용된다[4]. 이 실험 결과, 초기에 측재기의 C-H 결합해나 Si-CH₃ 결합해가 절단되어 Si· 이나 CH₂· 라디칼 등이 생기고, 이는 곧 산소기와 재결합하여 하이드록실기나 카르보닐기 같은 극성기가 표면에 형성된다[5,6]. 그러므로 산소 플라즈마 처리로 인하여 3~4 개의 산소기가 Si 결합으로 표면이 산화되면서 표면이 실리카 상으로 변화되었다. 그래서 반도체성 실리콘 고무의 표면 상태는 활성화되었다. 이 표면층은 절연실리콘 고분자와 접착시키기 위해 이용되었고, 이를 알아보기 위해 t-peel test로 확인하였다.

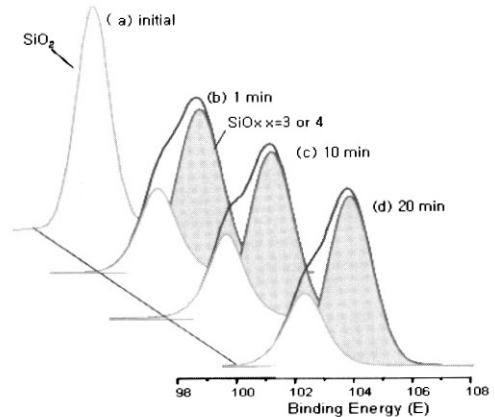


그림 4. 플라즈마 처리에 따른 SiO₂의 XPS 스택트라의 변화.

Fig. 4. XPS spectra of SiO₂ core level at plasma treated samples.

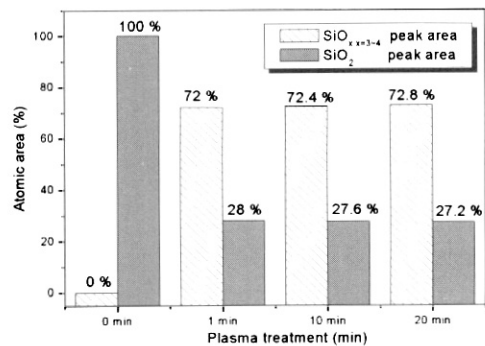


그림 5. 플라즈마 처리에 따른 XPS SiO₂ 구성피크 원자가 구성비.

Fig. 5. Atomic percentage of two SiO₂ peaks with increasing the plasma treatment time.

3.3 접착력(T-peel test)

그림 6은 산소 플라즈마 처리시간에 따른 접착력(T-peel strength) 결과를 보여준 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 플라즈마 처리 10분 후, 접착력은 0.36 kgf/cm²부터 2.6 kgf/cm²까지 증가하였다. 그러나 처리 20분 후에는 2.1 kgf/cm²로 감소하였다. 이러한 결과, 산소 플라즈마 처리시간에 따라 반도체성 실리콘 고무표면에 산소를 함유한 극성관능기의 발달로 인하여 표면 에너지를 증가

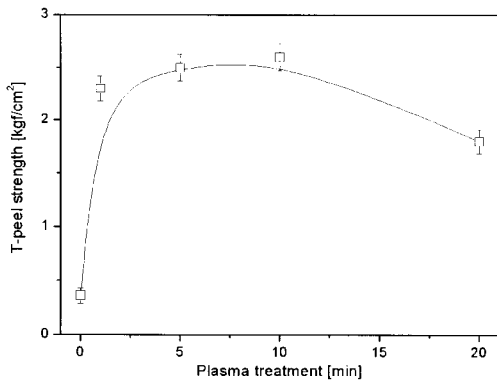


그림 6. 플라즈마 처리에 따른 접착력 변화.

Fig. 6. Change of adhesive strength according to the plasma treatment of samples.

시커 젖음성이 향상 되었고, 경화된 반도체성 실리콘 고무와 절연 실리콘 고무(RTV)의 2차 경화 접착시, 반도체성 실리콘 고무 표면에 도입된 산화층이 절연 실리콘 고무(RTV)와 채교 결합 및 방사에 의한 경화로 접착력이 증가하는 것으로 사료된다[7,8]. 그러나 플라즈마 처리 시간이 길어지면(20분) 산화층 표면에 Cohesive 파괴가 주로 이루어져 이 부분이 쉽게 부서져 weak boundary layer 역할을 한다. 그래서 접착강도는 떨어지는 것으로 생각된다.

4. 결론

이 연구에서는 산소 플라즈마 표면처리를 통한 표면분석을 관찰하였다. 그리고 이러한 표면특성에 관한 실험결과로 표면특성이 접착특성에 미치는 영향을 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반도체 실리콘 고무는 산소 플라즈마 처리로 급격히 친수화 되었다. 이는 표면에 발달된 극성 관능기로 인하여 소수성인 반도체 실리콘 고무의 표면에 친수성이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
2. 산소 플라즈마 처리로 인하여 표면 측쇄기의 C-H 결합쇄와 Si-CH₃ 결합쇄가 절단 후 다수의 반응성 산소기의 부착으로 표면이 산화되면서 표면이 실리카 상으로 변화되는 것을 확인할 수 있었다.

3. 초기시료와 플라즈마 10분처리 시료를 비교했을 때 약 2.0 kgf/cm²만큼 증가였으나 20분 후에는 산화층이 쉽게 부서지기 때문에 weak boundary layer 역할을 하여 접착강도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2005-B-142)주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

- [1] C. C. Ku, R. Liepins, "Electrical Properties of Polymer Chemical Principles", Hanser Publisher, New York, p. 200, 1987.
- [2] M. M. Pastor-Blas, J. M. Martinez, and J. G. Dillard, "Surface characterization of synthetic vulcanized rubber treated with oxygen plasma", Surface and Interface Analysis, Vol. 26, p. 385, 1998.
- [3] R. Hackam, "Outdoor HV composite polymeric insulators", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 557, 1999.
- [4] S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker INC, New York, p. 138, 1982.
- [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, 2000.
- [7] H. Hillborg and U. W. Gedde, "Hydrophobicity changes in silicone rubber", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 5, p. 710, 1999.
- [8] 황선목, 이기택, 홍주일, 허창수, "반도체 실리콘 고무의 플라즈마 처리에 따른 접착특성과 절연성능", 전기전자재료학회논문지, 18권, 5호, p. 454, 2005.