

## 산소 플라즈마 처리된 반도체성 실리콘 고무의 회복현상 및 접착특성

이기택, 황선목, 홍주일, 서유진, 황정호, 허창수,  
인하 대학교

### Adhesion and Recovery of Semiconductive Silicone Rubber by Oxygen Plasma Treatment

Ki-Taek Lee, Sun-Mook Hwang, Joo-Il Hong, Yu-Jin Seo, Cheong-Ho Hwang, Chang-Su Huh  
Inha Univ.

**Abstract :** In this work, recovery of semiconductive silicone rubber on oxygen plasma treatment was investigated in terms of X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The adhesion characteristics of semiconductive-insulating interface layer of silicone rubber were studied by measuring the T-peel strengths. As a result, surface methyl groups is removed and an oxidized layer containing Si atoms bound to 3 or 4 oxygens appears. The surface is later covered by a very thin layer due to migration of low-molecular-weight components from the bulk, resulting in decreasing the degree of adhesion of the semiconductive-insulating interface layer of silicone rubber. these results are probably due to reorientation of polar groups or migration of low-molecular-weight.

**Key Words :** semiconductive silicone rubber, plasma, recovery, adhesion

#### 1. 서론

실리콘 고무는 우수한 열적 안정성(thermal stability)은 물론 내산화성이나 전기적 특성도 우수하다. 그러므로 실리콘 고무는 케이블 접속재(Cable joint), 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 미소 보이드가 전계를 국부적으로 집중시켜, 계면의 전기적 특성이 전체 절연 시스템의 신뢰도에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 실리콘 고무표면의 젖음성을 향상시켜, 접착력을 증진시킨다. 표면의 젖음성을 높이는 표면 개질방법은 플라즈마, 코로나 등 있다. 이러한 개질법은 고분자 표면을 산화시켜서 극성 관능기를 도입하여 고분자의 표면자유에너지, 젖음성, 접착특성을 향상시키는 방법이다[1].

그러나 실리콘 고무(PDMS)는 불활성이면서 환형인 저분자 실리콘 성분이 포함되어 있는데 반응할 수 있는 말단을 전혀 가지고 있지 않아서 경화반응을 일으키지 않는다. 컴파운드 상태에서 경화되면 탄성체가 되고 환형 실리콘 저분자량 성분이 표면으로 서서히 확산되어 나올 수 있다. 이것은 실리콘 고무의 표면 발수성을 회복시키는 역할을 한다. 그러므로, 표면 개질된 실리콘 고무의 회복현상에 있어 접착 특성은 상당히 중요한 역할을 한다.

이 논문에서는 산소 플라즈마 처리된 반도체성 실리콘 고무 표면의 회복 특성과 반도체성-절연층 계면에서의 접착력을 알아보았다. 이러한 회복 현상은 접착특성에 미치므로 표면분석과 접착력을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시편제작 및 실험장치

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.

이 실험에 사용된 플라즈마 장치의 시스템은 전원부, 방전부 배기 및 진공 검출부로 나누어져 있다. 장비의 전체적인 시스템과 실제 제작된 모양을 그림 1에 나타내었다.

산소 플라즈마 처리조건은 10 sccm 산소가스를 주입시키면서 진공펌프를 이용하여 반응조의 압력을 0.1 Torr로 고정시킨 후, 방전 전력을 50 W로 하여 10분 처리하였다.

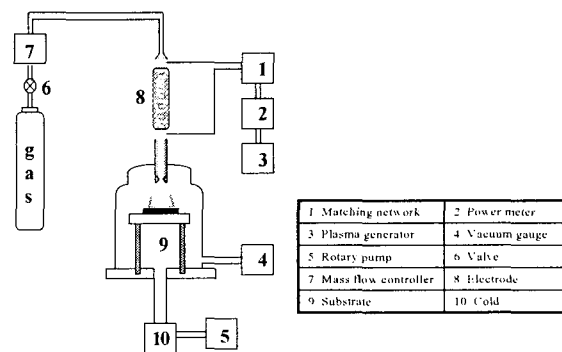


그림 1. 플라즈마 처리 장치 개략도

##### 2.2 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)

표면의 화학적 구조변화를 관찰하기 위해서 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 사용하였다. XPS는 X선 source로 Mg의 Ka(1253.6 eV) 선을 사용하였고, X선 출력은 200 W(10kV, 20 mA), 진공도는 최대  $5 \times 10^{-8}$  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.

### 2.3 접착특성

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

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 표면 분석(XPS)

그림 2는 산소 플라즈마 처리 10분 후, 회복시간에 따른 반도체 실리콘 고무의 Si2p 스펙트럼 피크이다. 피크 분리는 102.1 [eV] (SiO<sub>2</sub>)의 유기질 실리콘 결합과 103.4[eV] (-SiOx)의 실리카상 피크로 분리하였다

산소 플라즈마 10분 처리시 측쇄기의 C-H 결합쇄나 Si-CH<sub>3</sub> 결합쇄가 절단되어 Si· 이나 CH<sub>2</sub>· 라디칼 등이 생기고, 이는 곧 산소기와 재결합하여 하이드록실기나 카르보닐기 같은 극성기가 표면에 형성된다. 그러므로 산소 플라즈마 방전처리로 인하여 표면 측쇄기의 절단 후, 3~4개의 산소기의 부착으로 표면이 산화되면서 표면이 실리카 상으로 변화하였다.[2] 그러나 회복시간 72시간에서는 반도체 실리콘 벌크 내에 존재하는 표면 에너지가 낮은 저분자량 성분이 표면으로 확산되어 실리카 상이 감소하는 것으로 판단된다.[3]

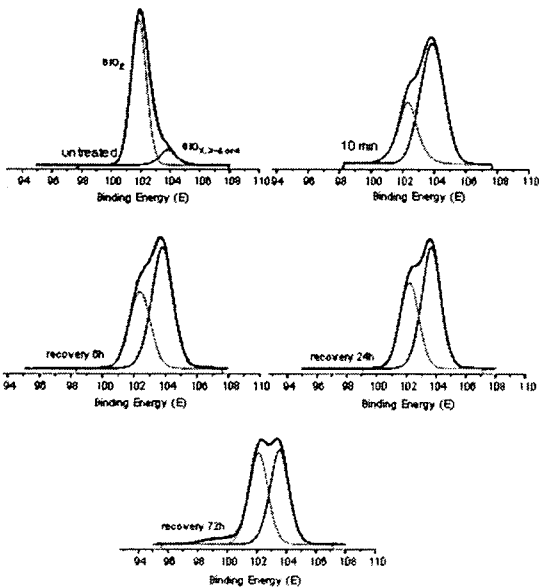


그림 2. 플라즈마 방전처리에 따른 Si2p의 XPS 스펙트럼의 변화

### 3.2 접착력(T-peel test)

그림 3은 반도체성 실리콘 고무의 산소 플라즈마 10분 처리 시, 회복시간에 따른 접착력을 측정된 결과이다. 그

림에서 보는 바와 같이 회복시간에 따라 접착력은 감소하였다.

산소 플라즈마 10분 처리 시, 반도체성 실리콘 고무표면에 산소를 함유한 극성기능기의 발달로 인하여 표면 에너지를 증가시켜 젖음성이 향상되어 접착력이 증가했다. 그러나 회복시간이 길어지면서 반도체 실리콘 벌크 내의 저분자량이 표면 에너지가 낮은 저분자량 성분이 표면으로 확산되어 접착력이 감소하는 것으로 사료된다.

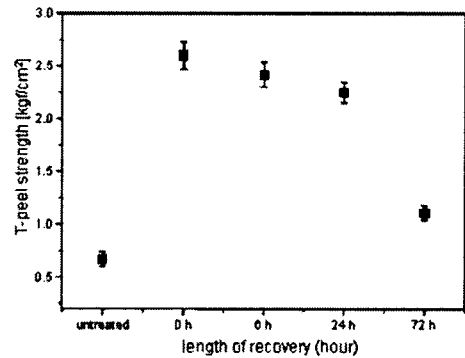


그림 3. 회복시간에 따른 접착력 변화.

## 4. 결론

이 연구에서는 산소 플라즈마 10분 처리 시, 회복시간에 따른 표면분석을 관찰하였다. 그리고 이러한 표면특성에 관한 실험결과로 표면특성이 접착특성에 주는 영향을 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소 플라즈마 10분 처리 시, 다수의 산소기가 부착된 실리카 상 구조가 표면에 형성되었으며, 회복시간에 따라 실리콘 벌크 내의 저분자량이 표면으로 확산하여 실리카 상이 감소된 것을 확인하였다.
2. 산소 플라즈마 10분 처리와 회복시간에 따라 비교했을 때 반도체성 실리콘 벌크 내에 존재하는 저분자량 성분이 표면으로 확산되어 접착이 감소하는 것을 알 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1] C. C. Ku, R. Liepins, "Electrical Properties of Polymer Chemical" Hanser Publixher, New York pp. 200-322, 1987.
- [2] H. Hillborg, and U.W. Gedde, "Hydrophobicity Changes in Silicone Rubber", IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, pp. 703, 1999.
- [3] J. Kim, M.K. Chaudhury, M.J. Owen, "Hydrophobicity Loss and Recovery of Silicone HV Insulation", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.6, No.5, pp. 695-702, October 1999