

초고압 접속재용 반도체-절연체 액상실리콘 계면의 접착거동

윤승훈, 김현석, 김지환, 이정희  
LG전선(주)

Adhesion Behaviors of Semiconductive-Insulation Interfaced  
Liquid Silicone Rubber for EHV Cable Accessory

Seung-Hoon Yoon, Hyun-Seok Kim, Ji-Hwan Kim, Jung-Hee Lee  
LG Cable Ltd. R&D Center

**Abstract** - 액상실리콘으로 이루어진 초고압전력케이블용 프리몰드 접속재의 반도체-절연체 계면접합체를 다양한 제조조건과 조합별로 제조하여 계면접착력에 대한 영향을 검토하였다. 후가교 적용 시 계면접착력이 강화되며 grade조합에 따른 특성차이가 존재하였다. 하지만 고온 장시간의 후가교 조건에서는 계면간의 화학적 결합력의 저하로 인해 오히려 접착력이 낮아지기도 하였다. 절연 RTV와의 계면접착성은 S-1재료가, 절연 LSR의 경우에는 S-3 재료가 가장 우수하였으며 도전안정성 측면에서도 S-3 재료가 상대적으로 유리하였다. 매입형 전극체를 제조하여 절연파괴거동을 연구한 결과 계면접착성과의 직접적인 상관관계는 크지 않음을 알 수 있었다.

1. 서 론

최근 개발된 백금촉매 고온가교형 액상실리콘고무(LSR)는 종래의 미러블형 실리콘고무[1]와 달리 가교반응부산물 발생하지 않는 장점으로 인해 초고압 전기절연재료로서의 활용이 기대되고 있다. 현재까지는 전력케이블용 프리몰드접속재(pre-molded joint; PMJ)에 사용되는 재료는 주로 전기절연성이 우수한 에틸렌프로필렌디엔(EPDM) 고무 또는 상온가교형 액상실리콘(RTV) 고무를 적용하는 경우가 있으나, EPDM은 실리콘고무에 비해 내열도가 낮아 내구수명이 짧으며, RTV는 LSR에 비하여 짧은 가사시간(pot life)으로 말미암아 제조된 PMJ의 품질산포도가 커지는 경향이 있다. PMJ는 절연-반도체 계면의 접합체 구조로 이루어져 있는데 신뢰성 검증 및 성능 테스트는 교류(AC) 절연파괴강도(break-down strength) 및 임펄스(impulse) 절연파괴강도 등의 전기적 실험방법을 사용하여 평가한다. 이때 PMJ의 반도체-절연 계면부위에서 절연파괴 현상이 주로 집중적으로 발생되는데 물리적, 화학적 계면접착력을 고찰하는 것은 매우 중요하다고 볼 수 있다 [2]. 본 연구에서는 몇 가지 반도체 LSR + 절연 LSR(or RTV)재료를 maker, grade별로 구성하여 계면접착특성과 절연파괴특성을 가교조건에 따라 평가하고 초고압 전력케이블용 프리몰드 접속재의 재료로서 적용가능성에 대하여 살펴보았다.

2. 본 론

2.1 시편제조 및 실험

LSR 재료는 주재(A):가교제(B) 비율을 1:1 (wt./wt.)로, RTV의 경우는 주재(A):가교제(B)의 비율을 9:1 (wt./wt.)로 계량하여 충분히 교반한 후 유압프레스(Wabash 社)를 통해 시편을 제조하였다.

접착시편의 제조는 반도체 LSR을 먼저 프레스에서 성형한 후 절연 LSR(혹은 RTV)을 반도체 LSR과 접착계면을 가지도록 부어넣어 프레스 작업을 두 단계에 걸쳐서 진행하였다. 접착력 등 제반특성의 향상을 위해 후가교(post cure)도 경우에 따라 실시하였다. 계면접착시편은 시편 두께 10㎜, 폭 25.4㎜의 규격으로 제조하였으며 t-peel test (ASTM D1876)방법에 따라서 시험을 진행하였다. 도전안정성 평가시험은 반도체 시편을 장착할 수 있도록 설계된 회로기판을 사용하여 aging oven에 투입한 후 구동 제어-데이터 연산프로그램에 의해 총 20cycle(1cycle=4.5hr)에 따른 열-반복시험(heat-cycle test)을 진행하였다(제작저항[Qm]=축정저항[Q]×단면적[cm<sup>2</sup>; t]/전극거리[m]) 적용).

Table 1. Properties of materials used in this study

Grade	Ts (kg/cm <sup>2</sup> )	EL (%)	Shore A	Tear (kg/cm <sup>2</sup> )	ODR@165°C		
					Tc90 (min:sec)	M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	
Semicon.	S-1	83	280	54.5	18	0:16	13.3
	S-2	68	550	38.5	16	0:25	11.1
	S-3	65	430	40.5	29	0:17	8.4
Insulation	RTV	65	550	27.5	25	N.A	N.A
	LSR	91	660	39.0	23	0:18	12.7

시험에 사용된 실리콘재료는 Table 1에서와 같이 반도체 LSR 3종, 절연 RTV 1종 및 절연 LSR 1종을 대상으로 하였다.

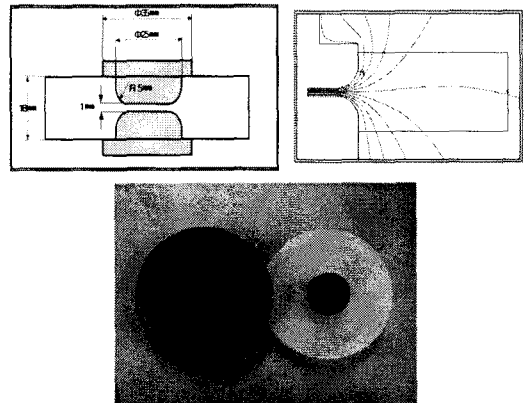


Fig. 1. Paired-type Rogowski electrode

미리 제조한 1쌍의 반도체 LSR전극( $\Phi=25\mu\text{m}$ ,  $R=5\mu\text{m}$ ,  $t=1\mu\text{m}$ )을 Fig. 1의 구조와 같이 상-하 캐비티(cavity)로 이루어진 금형에 장착한 후 절연재료를 투입하여 계면접착구조의 매입형 전극체를 제조하였다. 절연과파시험은 송압속도 500V/sec의 조건으로 Phenix社의 장비를 사용하여 테스트를 실시하였다(ASTM D149).

## 2.2 LSR의 가교-접착 mechanism

LSR(or RTV)의 가교 mechanism은 Fig. 2에서와 같이 platinum catalyzed hydrosilylation reaction으로 가교반응이 진행된다고 알려져 있다. 주재 (A)에는 극소량의 백금성분이 포함되어 있으며, 가교제 (B)에 있는 hydrogen function 성분과의 complex-formation을 형성하여 oxidative addition 및 reductive elimination을 통한 부가반응을 일으킨다고 보고된 바 있다 [3]. 특정 grade의 경우, 가교제 (B)의 제조 시 hydrogen-function 성분을 주재 (A)에 비해 과량으로 첨가하는 방법으로 후가교 반응에 따른 접착력을 부여하기도 한다고 알려져 있다.

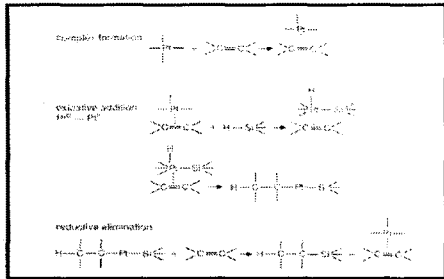


Fig. 2. Hydrosilylation reaction of LSR

## 2.3 결과 및 고찰

### 2.3.1 절연 RTV/반도체 LSR 조합의 계면접착

절연 RTV에 대한 반도체 LSR 재료 3종의 상대적인 접착성을 Table 2의 시험조건으로 평가하여 보았다.

Table 2. Interface adhesion strength of RTV/LSR system

절연 RTV + 반도체 LSR 종류별					
후가교 (175°C x Hr)		접착력 (kgf)	후가교 (200°C x Hr)		
S-1	0	0.38	S-1	0	0.38
	1	1.48		1	1.24
	2	4.47		2	11.63
	3	12.71		3	10.42
	4	10.36		4	9.65
S-2	0	1.10	S-2	0	1.10
	1	1.97		1	1.97
	2	2.19		2	1.79
	3	2.29		3	1.71
	4	2.00		4	1.66
S-3	0	0.25	S-3	0	0.25
	1	0.66		1	0.93
	2	0.91		2	1.03
	3	0.89		3	0.93
	4	0.78		4	0.77

<비고> 반도체 1차가교 : 130°C x 10분  
절연 1차가교 : 45°C x 60분

반도체 1차 가교조건은 130°C x 10분, 절연 1차 가교는 45°C x 60분으로 동일하게 처리하였으며 후가교 조건에 따른 계면접착력에 대한 영향을 반도체 LSR 3종에 따라 살펴보았다.

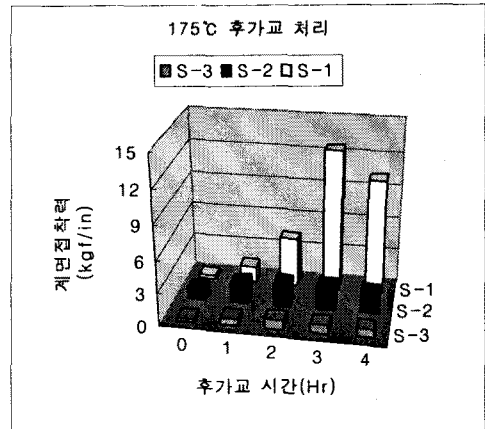


Fig. 3. Interface adhesion strength of RTV/LSR system post-cured at 175°C

평가결과 후가교에 의한 계면접착력의 영향이 미미한 것으로 나타났는데 S-3 및 S-2는 최대 1-2kgf/in 수준의 낮은 계면접착력을 보여주며, 이는 아마도 동일한 maker의 원재료 조합인 RTV/S-1 system에 비해서 타사 원재료 조합인 RTV/S-2 system 및 RTV/S-3 system은 가교-접착을 위한 재료설계 및 조성 성분에 있어 차이점을 가지고 있기 때문으로 여겨진다. 한편, S-1은 후가교에 의한 계면접착력의 영향이 가장 큰 것으로 나타났으며 175°C x 3시간, 200°C x 2시간의 후가교 조건에서 10kgf/in 이상의 cohesive adhesion 거동을 보여주었다. 하지만 이상의 시간에서는 계면접착력이 감소하게 되는 등 이미 형성된 화학결합력이 고온-장시간 조건에서 노화됨으로 말미암아 계면접착력이 다시 약화되는 것으로 추정된다.

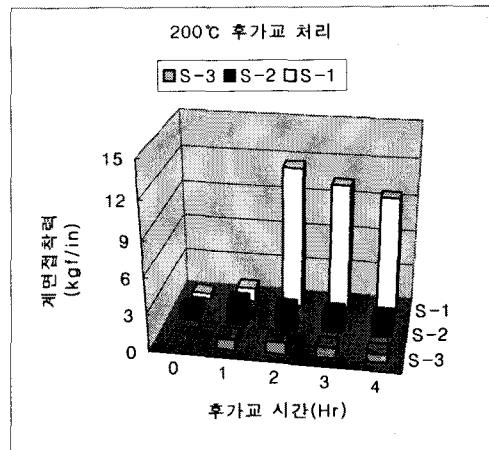


Fig. 4. Interface adhesion strength of RTV/LSR system post-cured at 200°C

### 2.3.2 절연 LSR/반도전 LSR 조합의 계면접착

절연 LSR 및 반도체 LSR 3종 조합별로 각각 계면 접착시편을 제조하여 상대적인 접착성을 Table 3에서와 같이 평가하여 보았다. 반도체 1차 가교조건은 130℃ × 10분, 절연 1차 가교는 165℃ × 10분으로 동일하게 처리하여 후가교 온도, 시간의 조건에 따른 영향을 살펴보았다.

Table 3. Interface adhesion strength of LSR/LSR system

절연 LSR+ 반도체 LSR 종류별										
후가교 (125℃xHr)	접착력 (kgf)	후가교 (150℃xHr)	접착력 (kgf)	후가교 (175℃xHr)	접착력 (kgf)	후가교 (200℃xHr)	접착력 (kgf)			
S-1	0	7.30	S-1	0	7.30	S-1	0	7.30		
	1	8.80		1	10.11		1	7.80	1	8.90
	2	7.40		2	11.43		2	9.50	2	15.78
	3	9.20		3	9.32		3	11.00	3	8.00
S-2	4	9.20	4	11.00	4	11.50	4	7.70		
	0	6.00	0	6.00	0	6.00	0	6.00		
	1	9.00	1	8.00	1	5.86	1	8.00		
	2	8.50	2	7.42	2	6.00	2	7.50		
S-3	3	9.00	3	7.80	3	7.50	3	5.00		
	4	10.00	4	7.73	4	6.80	4	5.50		
	0	17.60	0	17.60	0	17.60	0	17.60		
	1	17.60	1	16.50	1	16.10	1	17.49		
S-3	2	17.20	2	17.97	2	16.85	2	18.41		
	3	18.00	3	18.52	3	18.17	3	6.00		
	4	16.80	4	8.17	4	13.43	4	3.60		

<비교> 반도체 1차가교 : 130℃ x 10분  
 절연 1차가교 : 165℃ x 10분

평가결과를 고찰해 보면 앞서 절연 RTV 실험 결과와는 달리 후가교를 하지 않고 단지 1차가교만으로도 일정 수준 이상의 접착력을 가지는 점이 차이라 할 수 있는데 이는 반도체-절연이 동일한 LSR 재료이며, 가교반응에 기여하는 백금-리간드화합물(platinum ligand complex)의 활성화 온도영역에 있어 유사한 조건을 가지고 있기 때문으로 여겨진다.

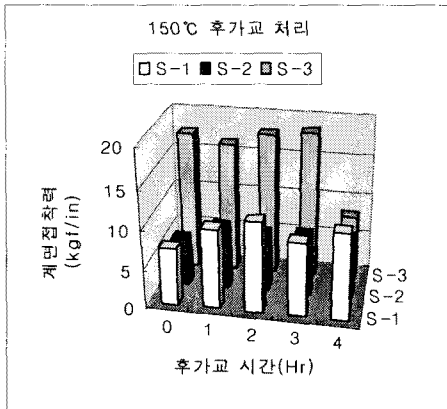


Fig. 5. Interface adhesion strength of LSR/LSR system post-cured at 150°C

전반적으로 S-3 재료가 계면접착력이 가장 우수하였으나, 나머지 반도체 LSR 2종(S-1, S-2)의 접착력은 S-3에 대해 비교적 낮은 수준의 계면접착력을 나타내는데 이는 S-3 반도체 LSR 재료가 절연 LSR과의 가교-접착 mechanism에 있어 활성화온도가 가장 잘 일치하기 때문으로 추정된다.

Table 3의 결과를 가교조건별로 다시 살펴보면, 125℃, 150℃, 175℃, 200℃의 온도영역에서 3종 반도체 모두 접착력에 있어서는 큰 편차가 없었으며, 시간경과에 따라서는 대체적으로 후가교를 실시할수록 접착력이 증가하나 Fig. 6에서와 같이 200℃의 고온조건에서는 2시간 이상 경과 시 오히려 계면접착력이 감소하는 결과를 보여주었다. 이는 앞서 고찰한 절연 RTV/반도체 LSR system (Fig.3, Fig.4)과 유사하게 후가교반응을 통해 이미 형성된 계면화학결합이 고온에서 장시간 노출될 경우 노화반응이 진행되어 파괴되기 때문으로 여겨진다.

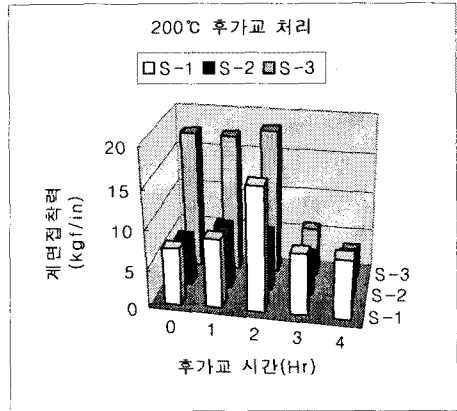


Fig. 6. Interface adhesion strength LSR/LSR system post-cured at 200°C

### 2.3.3 반도체 LSR(3종)의 도전안정성

초고압접속재용 반도체 재료는 직접 초고압케이블의 전극부위와 물리적으로 접촉하며, 절연 재료와는 전기적인 완충역할을 하도록 설계되어야 하는데 본 실험에서는 초기절연저항 및 시간경과에 따른 발열조건 하에서 절연저항이 어느 수준까지 유지되는지를 통해 반도체 재료의 도전안정성을 살펴보았다.

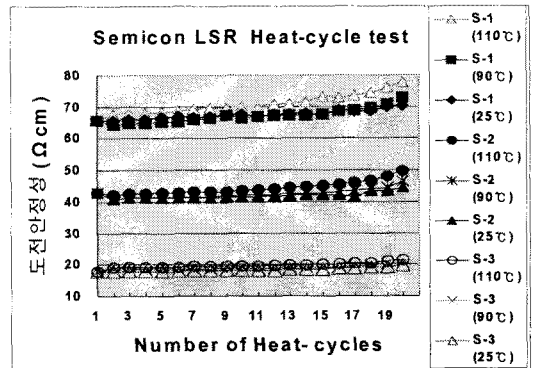


Fig. 7. Heat-cycle test result of semi-conductive LSR

Fig. 7의 결과를 통해 S-3 < S-2 < S-1 순으로, 체적 저항이 가장 낮으면서도 시험온도에 따른 절대값 편차가 작은 S-3 재료가 도전안정성에 있어서 가장 유리한 것으로 평가되어진다.

이에 반해 S-1, S-2 재료는 체적저항의 절대치가 높으면서도 25℃, 90℃, 110℃ 측정온도별로 편차가 크며, heat-cycle 수가 증가함에 따라 체적저항의 상승 폭 또한 커지게 되어 도전안정성의 측면에서는 바람직하지 않다고 여겨진다.

### 2.3.4 절연파괴강도와 계면접착력의 관계 고찰

절연파괴강도(break-down strength ; BDS)와 계면접착력(peel-strength)과의 상관관계 여부는 절연 RTV/S-1 system 및 절연 RTV/S-3 system을 적용하여 동일조건으로 제조된 매입형 전극체와 접착시편을 통해 평가하였다. Table 4에서와 같이 기존 성형조건과 함께 별도의 반도체(후가교) 및 반도체+절연(장시간 후가교)의 2가지 조건을 추가하여 실험하였다. 절연파괴강도는 매입형전극체에 AC 전압을 인가하였을 때의 최대절연파괴전압(break-down voltage ; BDV)을 파괴부위의 최단거리로 normalize하여 얻었으며 절연파괴강도와 계면접착강도는 5개의 시편 중 최대, 최소를 제외한 나머지 시편의 평균값으로 계산하였다.

Table 4. Experimental conditions & results of BDS and interface-adhesion properties on RTV/LSR system

series	반도체	1차 가교	후가교 (반도체)	반도체 + 절연	1차 가교	후가교 (반도체 + 절연)	Peel (kgf/in)	BDS (kV/mm)
A1	S-1	130℃ x10분	-	S-1 + RTV	45℃ x60분	-	0.38	27.18
A2			150℃x2hr			5.06	43.09	
A3			150℃x4hr			13.35	48.72	
A4			150℃x4hr			12.60	32.16	
A5			150℃x12hr			14.25	40.84	
B1	S-3	130℃ x10분	-	S-3 + RTV	45℃ x60분	-	0.32	27.43
B2			150℃x2hr			0.58	39.55	
B3			150℃x4hr			1.02	33.53	
B4			150℃x4hr			0.88	44.78	
B5			150℃x12hr			0.97	48.26	

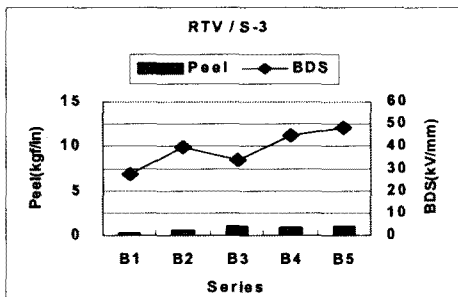
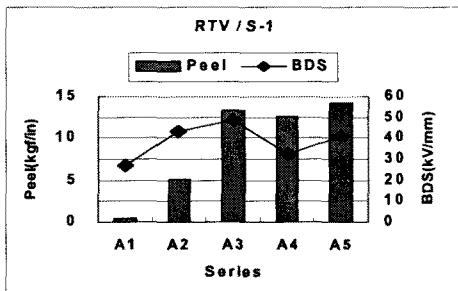


Fig. 8. BDS and interface-adhesion of RTV/(S-1 or S-3) system

실험결과 전반적으로 A series (S-1 적용)의 계면접착력이 B series (S-3 적용)에 비해 우수하며, 반도체후가교를 한 A4 (or B4) series는 1차 가교만을 실시한 A3 (or B3)에 비해 계면접착력이 다소 낮았는데 그 이유는 가교제 (B)에 남아있는 hydrogen-function 성분이 반도체 후가교로 말미암아 감소되어 반도체+절연 계면형성시 상대적으로 화학결합반응에 기여하는 portion이 낮아지기 때문으로 여겨진다. 하지만 반도체+절연(장시간 후가교)를 실시하면 접착강도가 다시 회복되는데 이는 추가적인 열 이력으로 인한 계면화학결합이 형성되기 때문으로 파악되어진다. Fig. 8에서 주어진 series조건별로 BDS와 계면접착성능의 상관관계를 도식화하여 살펴보면 계면접착력이 높더라도 BDS가 낮아질 수 있고 그 반대의 경우도 있어 두 특성 간에는 직접적인 상관관계가 없다고 여겨진다.

Table 5. Experimental conditions & results of BDS and interface-adhesion properties on LSR/LSR system

series	반도체 (S-1)		반도체(S-1) + 절연(LSR)		BDS (kV/mm)	l-peel (kgf/in)
	1차가교	후가교	1차가교	후가교		
A 1	-	-	-	-	33.1	7.9
A 2	110℃ x10min	-	150℃ x10min	200℃x1.5hr	36.1	>20
A 3	-	200℃ x3hr	-	-	38.3	7.7
A 4	-	-	-	200℃x1.5hr	38.6	10
B 1	-	-	-	-	37.6	10.6
B 2	150℃ x10min	-	150℃ x10min	200℃x1.5hr	47.1	>20
B 3	-	200℃ x3hr	-	-	55	8.2
B 4	-	-	-	200℃x1.5hr	55.2	10.2
C 1	150℃ x10min	-	175℃ x10min	200℃x1.5hr	56.1	13.8
C 2	-	200℃ x3hr	-	-	60	>20
C 3	-	-	-	-	42.7	8
C 4	-	-	-	200℃x1.5hr	47	7.7

\* >20 \* 는 시편이 계면에서 벗어쳐 20kgf/in이상으로 표기함.

한편, Table 5 에는 반도체 LSR(S-1)/절연 LSR의 가교조건별 절연파괴강도 및 접착특성 실험 결과를 나타내었다. 반도체 LSR 1차 가교 단독 및 반도체 LSR + 절연 LSR 1차가교 단독 실시한 A1, B1, C1의 3가지 조합 중 상대적으로 mild하게 가교처리 한 반도체 LSR (110℃x10min)/절연 LSR (150℃x10min) 조건의 A1이 가장 낮은 접착강도를 나타내었으며, (150℃x10min)/(150℃x10min) 조건의 B1은 중간수준, (150℃x10min)/(175℃x10min)으로 가장 severe한 가교조건인 C1이 접착강도가 가장 높았다. 반도체 LSR의 1차 가교와 후가교를 함께 실시하고 반도체+절연 LSR의 후가교를 실시한 A2, B2, C2 조건은 접착계면이 찢어질 정도(cohesive adhesion failure)의 강한 접착강도를 나타내었다. 하지만 반도체 LSR을 고온장시간 (200℃x3hr)으로 후가교 처리한 A3, B3, C3 및 A4, B4, C4조건의 경우는 이와 달리 접착강도가 저하되는 현상이 나타났다. 이는 앞서 반도체 LSR/절연 RTV에서와 마찬가지로 반도체 LSR의 가교제 (B)에 포함된 hydrogen -function 성분이 후가교시 상당량 소모되어 반도체 LSR/절연 LSR 계면간 화학결합력이 약화되는데 그 원인이 있을 것으로 추정된다. 따라서 반도체 LSR은 가능한 1차가교만 하되 절연 LSR은 1차가교와 함께 후가교까지 실시하면 우수한 계면접착력을 얻을 수 있다고 판단된다. 마지막으로 절연파괴강도와 접착력의 상관관계가 있는지의 여부를 살펴보았다. C시리즈의 경우만을 놓고 보면 절연파괴강도와 계면접착력은 어느 정도 상관성이 있어 보이나, A시리즈에서는 오히려 접착력이 가장 높은 A2 조건(>20kgf/in)에 비해 접착력이 낮은 A4조건(10kgf/in)의 절연파괴강도가 오히려 높게 나타났다.

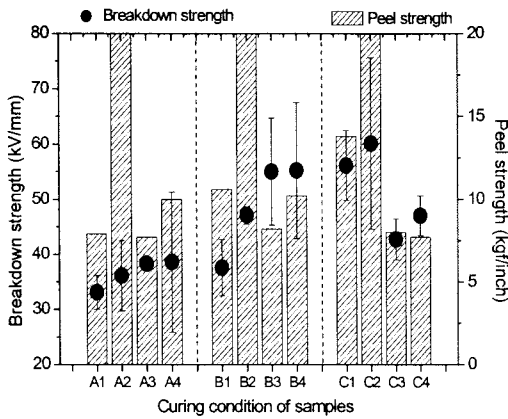


Fig. 9 BDS and interface-adhesion of LSR / LSR(S-1) system

B시리즈도 역시 마찬가지로의 경향을 나타내고 있는데 B1 조건에 비해 B3조건이, B2조건에 비해 B4조건이 접착력은 낮음에도 불구하고 절연과피강도는 반대로 높아지는 경향을 살펴볼 수 있다. 따라서 계면접착력과 절연과피 거동간의 상관관계를 규정지을 수는 없다고 여겨진다. 향후에는 절연 LSR 재료와의 접착성과 안정성(heat cycle)이 우수한 반도체 LSR (S-3) 재료와의 BDS 및 제반특성평가도 함께 진행하여 초고압용 프리몰드 접속 재료로서의 적용가능성을 지속적으로 연구하고자 한다.

### 3. 결 론

초고압케이블용 접속재료 응용이 가능한 백금촉매 가교형 절연 LSR (or RTV)재료의 반도체/절연계면을 형성하여 계면접착성을 grade 및 성형조건별로 평가하였다. 반도체 LSR 3종 중 S-1재료는 절연 RTV와의 접착력이, S-3재료는 절연 LSR 재료와의 계면접착력뿐만 아니라 도전안정성에 있어서도 뛰어난 재료임을 알 수 있었다. 특수하게 설계된 매입형 전극체를 제조하여 각 실험조건에 따른 절연과피거동과 계면접착강도간의 상관관계를 고찰한 결과 두 특성간의 연관성은 나타나지 않았다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] W. Lynch, "Handbook of Silicone Rubber Fabrication" Ch.2, p.23, 1978.
- [2] 윤승훈 외, "LSR계면의 접착특성 및 절연과피거동" 전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, vol.15 p.232, 2002.
- [3] D. Wrobel, "Structure and Properties of Hot-Vulcanized Silicone Rubbers" in Silicones Chemistry and Technology, p.64, 1989.