

## 반도전 재료의 화학적 특성

안중현<sup>1</sup>, 김항곤<sup>2</sup>

<sup>1</sup>동신대학교, <sup>2</sup>전기안전연구원

### Chemical Properties of Semiconductive Shield

Jong-Hyun Ahn<sup>1</sup>, Hyang-Kon Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Dongshin University, <sup>2</sup>Electrical Safety Research Institute

**Abstract** - To improve mean-life and reliability of power cable in this study, we have investigated chemical properties showing by changing the content of carbon black that is semiconductive additives for underground power transmission. Specimens were made of sheet form with the three of existing resins and the nine of specimens for measurement. Chemical properties of specimens was measured by FT-ATR (Fourier Transform Attenuated Total Reflectance). The condition of specimens was a solid sheet. We could observe functional group (C=O, carbonyl group) of specimens through FT-ATR. From these experimental result, the concentration of functional group (C=O) was high according to increasing the content of carbon black. We could know EEA was excellent more than other specimens from above experimental results.

## 1. 서 론

오늘날 전력사용이 급증하면서 부하가 대용량화되는 추세에 따라 전기설비의 규모는 점차 대규모화되고 사회는 점점 고도 정보화 사회로 발전되고 있다. 따라서 설비의 사고 및 정전 사고 등은 높은 전기적 의존을 가진 고도 산업사회에 막대한 경제적 손실 및 장애를 가져다 준다. 한편, 도시환경의 미화차원에서 지중 배전 선로는 점점 증가하고, 특히 전력케이블은 주로 공장 또는 대도시의 도로 지하에 분포하고 있어서 사고시 복구에 많은 시간이 필요하며 교통 및 산업활동에 막대한 피해를 끼치게 된다.

전력케이블의 절연과고 사고는 대부분 불순물, 수분, 화학적 결합 등의 요인에 의해 이루어진다. 만약 전력케이블의 절연체내에 불순물이나 수분이 존재할 경우 여기에 수트리가 발생하여 도전로 역할을 하므로 다시 수트리를 진전시키는 역할을 하게 되며 경우에 따라서는 전계집중 현상에 의하여 전기터리로 발전하기도 한다.

또한 반도체층 주변의 열이나 전기적인 스트레스로 인해 불순물들은 고분자의 가장 큰 화학구조 변화인 산화반응에 참여하여 열화를 가속시키며 열화 과정을 통해 고분자 내에 극성을 부여함으로써 소

수성기의 화학구조를 친수성으로 변화시켜 수분의 유입을 가져오게 한다. 이와 같은 산화반응은 아무 곳에서나 진행되는 것이 아니라 고분자 사슬내에서 약한 부분부터 산화되기 시작한다. 즉 고분자재료의 중합과정이나, 고분자 자체의 화학결합 중에서 이중결합 또는 삼중결합 등이 산화반응에 약한 부분들로서 이러한 결합 주위에 일정 온도가 유지되고 불순물과 산소만 있으면 대부분 산화반응을 일으킨다. 결국 불순물들은 산화과정을 통해 반도체층 내에서 절연층으로 확산되며 이러한 과정 중에 수트리나 전기적인 스트레스가 집중하여 절연과고를 일으킨다 [1~4].

이러한 전력케이블의 절연과고를 예방하기 위하여 많은 노력이 진행되어 결과적으로 전력케이블내의 불순물은 현저히 감소되고 있는 추세이다. 그러나 국내에서 발생한 전력케이블 고장을 분석한 결과에 의하면, 케이블 내에는 상당히 많은 양의 이온성 불순물이 존재한다는 사실이 밝혀졌다. 이러한 불순물들은 정밀 분석기기로 측정될 수 있는 이온성의 불순물들로 외부반도체층에 다량 함유되어 있다 [1, 2].

따라서, 본 논문에서는 전력케이블의 수명연장 및 신뢰성을 확보하기 위해 반도체 재료로 사용 중인 시편과 측정용 시편을 제작하여 FT-ATR 실험을 통해 화학적 특성을 측정하여 신뢰성 확보를 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편 제작

본 논문에서는 EVA (Ethylene Vinyl Acetate, 현대석유화학), EEA (Ethylene Ethyl Acrylate, ATOFINA) 및 EBA (Ethylene Butyl Acrylate, Mitsui Dupont)를 기본재료로 사용하였는데 이들 재료의 조성비는 표 1과 같다. 표 1에서 보는 바와 같이 본 연구에서는 도전성 카본블랙의 함량을 변수로 하였으며 그 함량은 각각 20%, 30%, 40%이었다. 그리고 편의상 측정용 시료를 #숫자, 기저수지를 A숫자로 명명하였다.

시트는 펠렛형태의 시료를 70[°C] ~ 100[°C]의 롤러에서 5분간 1차혼련을 한 후 180[°C]에서 20분간 200 [kg /cm<sup>2</sup>]의 압력으로 프레싱을 하여 시트상으로 제작하였다.

<Table 1> Specifications of base resins

단위: %

종류	EVA	EEA	EBA	Carbon Black	Additive	Agent	Total
#1	78.2	-	-	20	1.3	0.5	100
#2	68.6	-	-	30	0.6	0.5	100
#3	58.9	-	-	40	0.6	0.5	100
#4	-	78.2	-	20	1.3	0.5	100
#5	-	68.6	-	30	0.6	0.5	100
#6	-	58.9	-	40	0.6	0.5	100
#7	-	-	78.2	20	1.3	0.5	100
#8	-	-	68.6	30	0.6	0.5	100
#9	-	-	58.9	40	0.6	0.5	100
A1	-	-	-	-	-	-	-
A2	-	-	-	-	-	-	-
A3	-	-	-	-	-	-	-

## 2.2 실험 방법

시편들의 카본블랙의 함량에 따른 작용기 (C=O, 카보닐기) 검출은 표면반사 적외선분광기 (FTATR, SensIR Technologies)에 의해 진행되었다. FTATR은 고분자의 표면이나 접착제 종류 또는 스펙트럼 재료와 같이 dispersive IR에서는 처리하기 힘든 시료의 측정에 매우 유용하다.

원리를 간단히 살펴보면, Interferometer로부터 나온 IR beam은 KRS5나 ZnSe, Ge과 같이 굴절율이 큰 crystal에 투과된다. Crystal은 양면에 접촉시킨 시료에 비해 굴절율이 크므로 시료와의 경계면에서 내부반사를 일으키며 진행한다. 이때 반사는 시료와 Crystal의 경계면에서 일어나는 것이 아니라, 입사파장의 약 1/4만큼 투과된 상태에서 일어나기 때문에 이로 인해, 시료와 입사 및 복사선간의 상호 작용에 따른 파장의 흡수를 일으킨다. 일반 transmission spectra는 빛이 시료와 한번 접촉하는데 반해 ATR법은 여러번 내부반사를 일으키므로, 감도가 좋은 spectrum을 얻을 수 있다.

## 3. 결과 및 검토

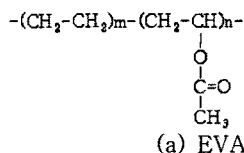
### 3.1 FTATR 분석

고분자 절연재료에서 가장 중요한 화학구조변화는 산화반응에 의한 구조변화이고 이 구조변화에 의해 전력케이블내 고분자는 절연열화를 쉽게 일으킨다. 이러한 산화반응은 고분자가 전력케이블의 재료로서 사용되는 동안에 높은 온도에서 운전되고 이때 주변의 산소 또는 고분자내에 들어 있는 분자수준의 산소에 의해 시작된다. 산화가 진행되면 고분자 사슬이 짧게 끊어지는 소위 사슬절단 (chain scission) 현상이 일어나 고분자의 분자량은 줄게 되고 따라서 고분자는 극심한 열화과정을 거치게 된다. 모든 고분자의 산화는 아무곳에서나 산소만 있으면 진행되는 것이 아니라 고분자 사슬내에서 약한 부분부터 산화되기 시작한다. 예를들어 XLPE

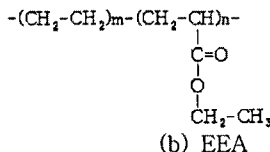
의 경우, 탄소-수소가 단일 결합을 하고 공유결합력이 매우 강하기 때문에 산화반응이 잘 안 일어난다. 그러나 반도체재료의 경우, 그림 1과 같이 작용기 (C=O, 카보닐기)를 갖는 폴리올레핀 수지로서 어느 정도의 온도가 유지되고 산소만 있으면 거의 예외 없이 산화반응을 일으킨다.

또한 반도체 재료내에는 이온성 불순물과 표면에 작용기를 다량 함유한 카본블랙이 첨가되어 있기 때문에 작용기로 인한 산화반응은 더욱 가속화된다. 일단 산화반응이 일어나면 이 부분에서 계속적인 화학반응이 일어나 결국에는 사슬절단이 일어나고 이 지점은 다시 약한 부분이 된다. 이러한 과정을 반복하면서 전력케이블내 고분자들은 계속 산화에 의한 열화를 일으킨다 [3~6].

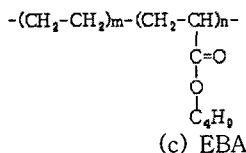
EVA = Poly(Ethylene-CO-Vinyl Acetate)



EEA = Poly(Ethylene-CO-Ethyl Acrylate)



EBA = Poly(Ethylene-CO-Butyl Acrylate)



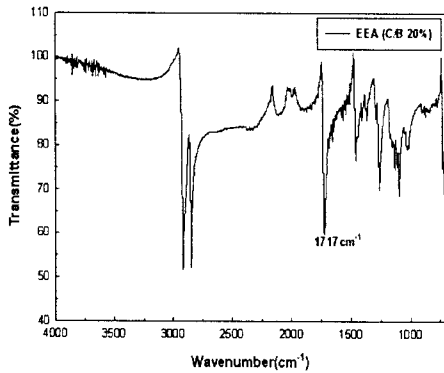
<Fig. 1> Chemical structures of polyolefine resins

따라서 산화반응에 기여하는 작용기 (functional group)를 검출하기 위한 FTATR 분석법은 다양한 작용기의 존재를 제공한다. 우선 반도체재료내의 카보닐기 (C=O)의 존재를 확인하고 카본블랙의 함량에 따른 카보닐기의 존재량을 측정하였다. 일반적으로 카보닐기는 결합에너지가 강하고 견고하여, 결합이 신장 또는 압축될 때 더 많은 힘이 요구된다. 그래서 단일결합보다 더 높은 진동수에서 진동한다. 일반적으로 카보닐기는 그림 2와 같이 1710[cm<sup>-1</sup>] 부근에서 진동수를 갖는다.

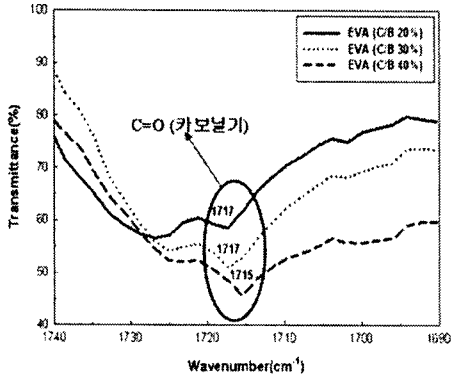
그림 2는 카본블랙이 20[%] 첨가된 EEA의 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 1717[cm<sup>-1</sup>]에서 고유의 진동수를 갖는 카보닐기를 확인하고 앞으로 이 영역에서의 특성만을 검토할 것이다.

그림 3은 각 시편들의 적외선 투과량을 나타낸 것이다. 그림 3에서 보는 것과 같이 카보닐기는 1715[cm<sup>-1</sup>]와 1717[cm<sup>-1</sup>]에서 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 표 2에서 카본블랙의 함량이 증가할

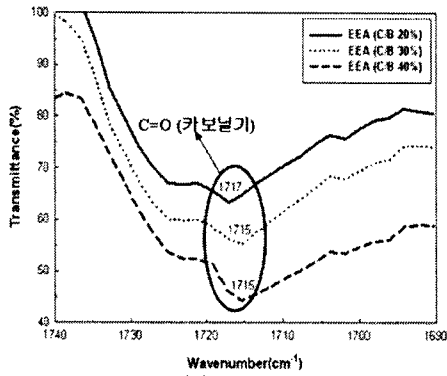
에 따라 여러 시편들은 43[%] ~ 63[%] 범위에서 투과량이 감소하고 있다. 이것은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 흡수량이 증가한다는 것을 의미한다. 실제로 표 3에서 여러 시편들은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 18[%] ~ 37[%] 범위에서 흡수량이 증가하고 있다. 따라서 카본블랙의 함량에 따라 카보닐기는 증가하거나 감소한다는 것을 알 수 있다. 이 중에서 EEA는 가장 많은 투과량과 적은 흡수량을 보이고 있다. 이것은 EEA 내에 작용기가 다른 시편들보다 적게 존재하는 것을 의미한다. 따라서 EEA가 대체적으로 화학적 특성이 우수함을 알 수 있다.



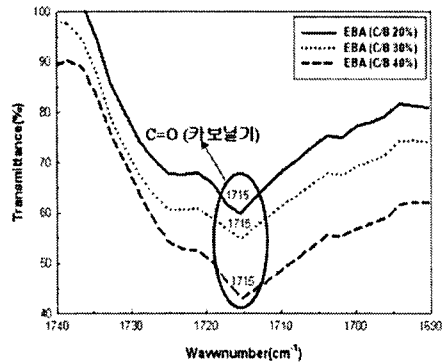
<Fig. 2> FTATR spectrum of EEA



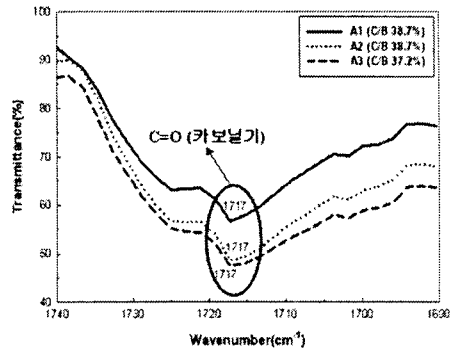
(a) EVA



(b) EEA



(c) EBA



(d) Existing resins

<Fig. 3> FTATR spectra of semicons by carbon black content

<Table 2> Transmitted content of semicons by carbon black content in FTATR

Specimens	Wavenumber [cm <sup>-1</sup> ]	Transmitted content [%]
#1	1717	59
#2	1717	51
#3	1715	44
#4	1717	63
#5	1715	55
#6	1715	46
#7	1715	60
#8	1715	55
#9	1715	43
A1	1717	57
A2	1717	49
A3	1717	47

#### 4. 결 론

본 논문에서는 전력케이블의 신뢰성을 향상시키기 위해 반도체 수지내의 카본블랙의 함량에 따른 화학적 특성을 알아보았다. 화학적 특성 실험 결과, 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 여러 시편들은 43[%] ~ 63[%] 범위에서 투과량이 감소하였다. 이것은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 흡수량이 증가 한다는 것을 의미한다. 실제로 여러 시편들은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 18[%] ~ 37[%] 범위에서 흡수량이 증가하였다. 따라서 카본블랙의 함량에 따라 카보닐기 (C=O)는 증가하거나 감소한다는 것을 알 수 있었다.

Vol.37, No.2, pp.99-106, 2002.  
 [6] 김성철 외, *고분자공학*, 회중당, 1994, Chapter 1-14.

**<Table 3> Absorbed content of semicons by carbon black content in FTATR**

Specimens	Wavenumber[cm <sup>-1</sup> ]	Absorbed content[%]
#1	1717	23
#2	1717	29
#3	1715	35
#4	1717	18
#5	1715	26
#6	1715	33
#7	1715	20
#8	1715	26
#9	1715	37
A1	1717	25
A2	1717	31
A3	1717	33

#### [참 고 문 헌]

- [1] 한재홍, 김상준, 권오형, 강희태, 서광석, "반도체 층내 불순물이 전력케이블의 신뢰도에 미치는 영향", *대한전기학회논문지*, Vol.46, No.1, 1997.
- [2] 한재홍, 송일근, 임장섭, 이동영, "전력케이블용 반도체 재료의 설계기술", *한국전기전자재료학회 논문지*, Vol 13, No. 2, pp. 12-17, 2000.
- [3] 김종은, 고정우, 서광석, "지중배전 케이블의 특성 분석 -화학구조결합, 불순물, 가교도, 수축율-", *한국전기전자재료학회추계학술대회 논문집*, 1997.
- [4] 이경용, 양종석, 최용성, 박대회, "반도체재료의 불순물 측정 및 물성에 관한 연구", *전기학회 논문지*, Vol. 53C, No. 9, 2004.
- [5] 박수진, 조기숙, M. Zaborski, L. Slusarki, "충전재-탄성체 상호작용. 6. 산소 플라즈마 처리가 카본블랙 표면특성에 미치는 영향", *Elastomer*,