

고차구조 변화에 따른 저밀도폴리에틸렌 박막의 전기적 특성

신종열 · 신현택 · 이수원* · 홍진웅†

광운대학교 전기공학과 · *한국철도대학 철도전기제어과
(2002. 11. 22. 접수 / 2002. 12. 14. 채택)

Electrical Properties of Low Density Polyethylene Film by Superstructure Change

Jong-Yeol Shin · Hyun-Taek Shin, Soo-Won Lee* · Jin-Woong Hong†

Department of Electrical Engineering, Kwangwoon University

*Department of Railroad Electric Control, Korea National Railroad College

(Received November 22, 2002 / Accepted December 14, 2002)

Abstract : The electrical properties of polyethylene are changed by the superstructure. Such crystalline polymer as polyethylene or polypropylene changes crystallinity and products spherulite or trans-crystal when it is cooled slowly. In this study, after thermal treatment of LDPE at 100[°C], in silicone oil for an hour, we made specimens in order of slow cooling, water cooling, quenching according to cooling speed. Also, to study the influence of electrical properties due to the superstructure change, we analyzed physical properties and performed dielectric breakdown experiments using DC and impulse voltage. Moreover we measured space charges in bulk using Laser Induced Pressure Pulse(LIPP) method. Trap level of specimen is 0.064[eV] at the low temperature region, 0.31[eV] at the high temperature region in DC dielectric strength, 0.031[eV] at the low temperature region 0.0925[eV] at the high temperature region in impulse dielectric strength. As its result shows that the quantity of charges induced from the electrode surface increases with applied voltage time, and the distribution of space charges in samples increases the quantity of charges in proportion to applied voltage.

Key Words : crystalline polymer, DC and impulse dielectric breakdown, superstructure, Laser Induced Pressure Pulse

1. 서 론

급속한 경제발전과 도시의 인구집중화로 인하여 전력 설비는 대용량화, 초고전압화 되어 송전전압은 154, 345[kV]급에서 765[kV]급으로 승압되고, 안전한 전원 공급과 신뢰성을 확보하기 위해 지중화도 빠르게 진행되므로 변성기기 및 케이블의 절연재료 개발은 매우 중요하다^{1,2)}. 최근 석유화학 산업의 발달로 전기적 특성이 우수한 고분자 재료가 개발되어 폭 넓게 사용되고 있으나, 주위 온도가 높아지거나 긴 가압 시간에서 사용하면, 초기의 제 특성이 사용 시간과 더불어 저하한다. 고분자 절연재료는 특유의 복잡한 고체 구조와 산화 및 열이력³⁾으로 인

하여 高次構造가 변형되므로 전기적 특성을 해석할 때 개선되어야 과제들이 많다^{3,4)}.

열가소성 수지의 대표적인 고분자 절연재료 중 Low Density Polyethylene(LDPE)은 가공성과 연신 특성이 우수하여 박막화가 용이하고 전기 절연 특성이 우수하여 초고압 케이블 절연재료로 가장 많이 사용되고 있다⁵⁾. 1970년대 L. Simoni and G. C. Montenari 등은 이온증합에 의해 생산된 LDPE가 공간전하 축적과 트리 성장이라는 단점을 가지고 있다는 것을 실험으로 확인하였다⁶⁾. 폴리에틸렌의 공간전하 특성에는 산화나 첨가제의 종류 및 고체구조의 변화가 큰 영향을 미치며, 공간전하의 직접적인 측정은 어려웠으나 최근 광학분야와 전자부품 산업의 발달로 직접 정량화하여 공간전하의 크기와 위치를 확실히 파악할 수가 있다⁷⁾. 그리고 폴리에틸렌과 같은 결정성 고분자는 사용 중 열이력³⁾으로 결

†To whom correspondence should be addressed.
ealab@daisy.kw.ac.kr

정화도가 변하고, 구멍이나 trans-crystal이 형성되는 것으로 잘 알려져 있다⁴⁾. 따라서 본 연구에서는 결정성 고분자 재료인 저밀도 폴리에틸렌의 고차구조 변화가 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 절연파괴 실험과 최근 정량적 측정방법인 LIPP(laser induced pressure pulse)법을 이용한 공간전하 분포를 측정하고 검토한 결과를 보고한다.

2. 시료제작 및 실험

2.1. 시료 제작

탄소와 수소로 가장 단순한 구조를 갖는 폴리에틸렌 중 세계 최초로 공업화한 저밀도 폴리에틸렌은 전기 절연재료로 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 사용 중 과부하나 외부 영향으로 고차구조가 변하므로 이것들이 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 실험하였다. 케이블 절연재료의 사용온도 범위는 실온 이상 70~90[°C] 범위에서 장시간 사용하면 절연체는 고체구조가 변한다⁶⁾.

시료는 밀도 0.92[g/cm³], 첨가제를 포함하지 않는 30[μm]박막으로 제작 시 외부의 영향을 최소화하고 설정온도의 정확성을 유지하기 위하여 실리콘 유에서 전원전압 조절기(Thyristor power regulator unit, TPR-2)가 내장된 디지털 온도 조절계를 이용하여 100[°C]를 유지하였고, 열처리된 시료를 공기 중에서 냉각한 서냉시료(SC), 상온 물에서 냉각한 수냉시료(WC) 및 액체질소로 급냉한 급냉시료(LN)를 제작하였고, 열처리 과정 중 파손과 두께 및 표면의 변형을 최소화하기 위하여 크롬판과 동판을 동시에 사용한다.

2.2. 실험

1) 절연 파괴 실험

시료의 직류절연파괴 실험은 전압상승률 500[V/sec]의 램프전압을 인가하였고, 파괴시의 전압측정은 분압기와 기록계를 사용 측정하였다. 그리고 임펄스 절연파괴 실험은 전압 상승률 2.6[GV/sec]의 임펄스 전압을 파두부에서 인가하였고 절연파괴에 이르는 시간은 수 μsec 정도였다. 절연파괴 측정장치는 연면 방전과 온도의 균일성 등을 고려하여 100[cSt] 실리콘유에서 실험하였으며, 온도에 따른 절연파괴 특성을 실험하기 위하여 자동 온도 조절기를 사용하여 전극장치를 설치하고, 시료의 측정온도를 정확히 유지하기 위하여 일정시간 경과 후 한

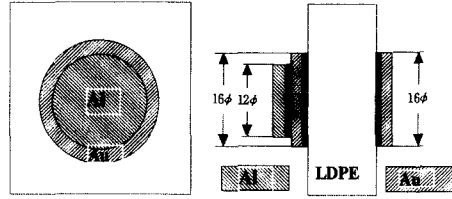


Fig. 1. Electrode for space charge measurement

종류의 시료에 대하여 20회 이상 파괴실험을 하였고, 시료의 전극재료는 산화력에 강한 순도 99.99[%]의 Au를 이용하여 6[mmφ] 상부전극과 20[mmφ] 하부전극을 확산 전극법으로 제작하고 실험하였다.

2) 공간전하 실험

공간전하 실험용 시료의 전극형태는 Fig. 1과 같이 직경 16[mm]로 Au 전극을 양면에 증착하고 한쪽 면만 타깃으로 하기 위해 Au 증착면 위에 Al을 증착하며, 또한 전극형성의 신뢰성을 확인하기 위하여 진공증착 할 때 저항 모니터를 이용하고, 모니터의 저항값이 2[Ω] 이하가 되도록 두께를 제어하고 타깃을 형성하기 위하여 같은 모양의 증착을 5, 6회 반복하여 수십 번의 레이저 조사에도 견딜 수 있게 제작한다. 그리고 공간전하의 측정은 LIPP 방법을 이용하였으며, 전극과 타깃을 접지 하였다. 직류 고전압 출력의 단자에 1[GΩ]의 저항을 삽입하고 다른 단자는 반대측 전극에 접촉시킨다. 타깃에 레이저(571C : Quantel International 製) 소스로부터 펄스 폭 100[ps], 에너지 150[mJ]의 빛을 조사하면, 레이저 빛이 조사되고 타깃이 증발·발산할 때의 반사작용에 의해 시료 가운데로 압력펄스가 전파된다. 그 결과로 전류를 검출할 수 있으며, 전류측정 기기를 고전압으로부터 보호하기 위해 커플링 콘덴서를 통과하여 50[Ω] 저항소자로 흐른다. 이 때 저항소자의 양단에 발생하는 전위차가 LIPP신호이고, 이 신호 파형을 컴퓨터로 받는다. 본 실험의 공간전하 측정은 실온에서 하고, 인가 전계는 램프 모양으로 일정한 전계가 인가될 때까지는 다소의 시간이 걸리며, 전계를 인가하고 측정할 때까지 약 1분 정도 시간이 소요된다.

2.3. 물성 실험

1) X선 회절(XRD)

시료의 고차성 평가방법 중 결정화도를 조사하기 위하여 RIGAKU DENKI Co. RAD-IIC 기기를 사용

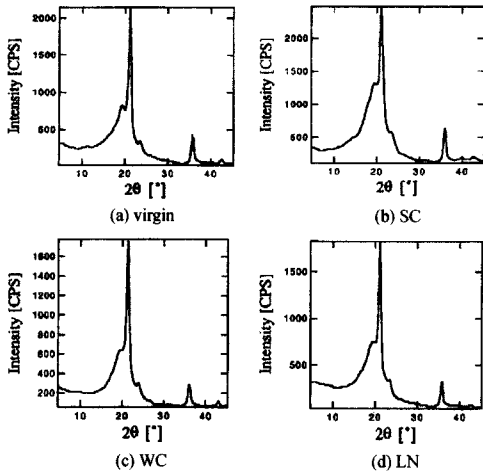


Fig. 2. X-ray diffraction of specimen

하였다. LDPE의 특징은 19.5[°]에서 비정질의 기여로 나타난 피크와 21.4[°]에서 결정(110)의 기여와 23.6[°]에서 결정(200)의 기여로 피크가 중복되어 나타나며, 특히 36[°]에서는 결정(020)의 기여로 피크가 나타난다. 그리고 XRD 패턴에서 피크들의 적분 강도를 이용하여 식(1)에 대입하면 결정화도C[%]를 구할 수 있다⁸⁾.

$$C[\%] = K[(I_{110} + I_{200}) / (I_A + I_{110} + I_{200})] \quad (1)$$

단, I_A : 비정질 부분의 적분 강도, I_{110} , I_{200} : 결정 부분의 적분 강도, K : 상수

한편, XRD법으로 측정된 시료의 결과는 Fig. 2와 같고 결정화도는 서냉, 수냉, 원시료, 급냉 순으로 적어짐을 확인하였다.

2) 시차 주사 열량계(DSC)

DSC의 흡수 피크는 결정 라멜라(lamella)가 측정 온도 상승에 따라 크기가 작은 것부터 용융되어 나타난다. 그러나 결정의 용점은 원시료에서 흡열 피크는 한개 였으나, 열처리된 시료의 흡열 피크는 2개 이상임을 확인하였다. 또한, DSC 분석에서 용점의 피크 모양이 예리하면 할수록 단일결정에 가깝고, 넓고 광범위(broad)할수록 비정질이 섞이거나 크기가 다른 여러 결정들이 혼재되어 있는 것을 나타낸다.

결정립의 크기와 분산을 조사하기 위하여 DSC (DAINI SEIKOHA SSC/500 Thermal Programmer)법으로 온도범위 30~120[°C], 승온속도 5[°C/min]로

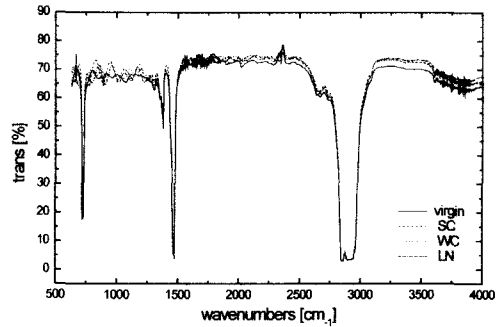


Fig. 3. Infra-red absorption

용해열 곡선으로부터 결정립의 분포를 4가지 시료에 대해 조사하였는데, 원시료의 흡열 피크는 온도 107[°C]부근에서 하나의 둔한 피크가 나타남을 확인하였고, 서냉 시료는 2개(108, 110[°C])의 예리한 피크와 100[°C]에서 하나의 둔한 피크가 나타난다. 그리고 수냉 시료는 2개의 피크가 나타나는데, 주피크(110[°C])는 매우 예리하지만 102[°C]의 피크는 둔하고, 급냉 시료는 3개(93, 103, 109[°C])의 피크가 둔하게 나타남을 확인하였다. 따라서 열처리된 시료 중 서냉 시료와 수냉 시료는 결정질인 구정과 라멜라가 생성되고 결정립이 성장되었음을 DSC로부터 확인 할 수 있다.

3) 적외선 흡수 (Infrared absorption)

LDPE의 적외선 흡수는 파수 1901[cm⁻¹]에서 결정성밴드(base line 1901~1890[cm⁻¹])의 기여와 파수 1303[cm⁻¹]에서 비결정성밴드(base line 1370~1290[cm⁻¹])의 기여로 피크가 나타나고, 이들 중 결정성밴드의 흡광도를 측정하여 식 (2)로부터 결정화도를 구한다⁸⁾.

$$C[\%] = 18.9 A_{1901}/d \quad (2)$$

단, A_{1901} : 파수 1901에서 흡광도, d : 시료 두께[mm].

열처리된 LDPE 시료의 결정화도의 조사방법 중 광학적 방법으로 가장 간단한 IR (Japan spectroscopic Co. IR - 700) 법을 사용하여 Fig. 3을 얻었다. 일반적으로 고분자 시료의 결정화도는 밀도법이나 XRD법으로 해석하는 것이 정통적이지만, 간단하게 분석하기 위하여 IR법이나 DSC법도 사용한다. 또한 시료의 결정화도와 밀도의 관계 그래프로부터 결정화도를 구할 수 있는데, 밀도가 0.92[g/cm³] 일 때 결정화도는 53[%] 정도임을 확인 할 수 있다.

이상과 같이 결정화도는 측정방법에 따라 약간씩의 차이는 있으나 精度가 높은 XRD방법으로 얻은 결정화도와 다른 방법으로 얻은 값을 참고로 하여 얻은 결과, 서냉 시료 70[%], 수냉 시료 62[%], 원시료 56[%] 그리고 급냉 시료 35[%]를 얻었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 절연파괴

Fig. 4~7은 시료별 직류와 임펄스 절연파괴 강도의 온도 의존성을 나타낸 것으로 저온 영역에서 절연파괴 강도는 직류절연파괴 강도가 임펄스 절연파괴 강도보다 크거나 비슷하지만, 고온 영역에서는 반대로 되는 것을 알 수 있다. 절연체의 절연파괴 온도의존성은 저온 영역과 고온 영역으로 나누어 고찰할 수가 있는데, 저온영역(glasslike)은 주로 전자사태에 의한 파괴로써 중간온도 영역 rubber는 주로 비정질 영역의 집합적 파괴와 자유체적 파괴 및 열적파괴 기구에 의해 지배되며, 고온 영역(plastic flow)은 전기 기계적 파괴 및 열적 파괴 기구로 지배되지만 정확한 온도영역의 구분과 규명된 파괴 기구는 아직 없다. LDPE의 열적 특성 중 온도와 비용적의 관계에서 물성의 변화가 심한 부분의 온도는 약 60[°C]정도이다. 그러나 연구자들마다 온도 영역 구분 시 조금씩은 다르고 일반적으로 실온에서 50[°C]까지를 저온 영역으로, 폴리에틸렌에서 결정 융해 온도보다 높으면 유동성을 갖는 영역을 고온영역으로 약 80[°C]이상으로 보고하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 50[°C]이하를 폴리에틸렌의 절연파괴에서 온도의존성이 없는 저온영역으로, 90[°C]까지를 온도상승에 따라 감소하는 고온영역이라 하였다. Fig. 4는 원시료의 직류 및 임펄스 절연파괴강도의 온도 의존성을 나타낸 것으로 직류 전압을 인가하였을 때, 저온영역에서는 전자사태 파괴에 따른 파괴강도의 감소율이 낮으나 고온영역이 되면 절연파괴강도가 급격히 감소함을 확인할 수 있다. 또한 LDPE는 50[°C]이상에서 물성의 변화가 발생한다고 보고되므로 Fröhlich의 비정질 파괴이론을 도입하여 비정질 영역의 결정화도 감소가 미소하지만 어느 정도 영향을 받기 때문에 다소 감소한 것으로 사료된다. 그리고 고온 영역으로 되면 벌크내의 열에너지가 증가하여 $\partial F_b / \partial T < 0$ 의 특성이 뚜렷하고, T_g 이상의 온도이므로 자유체적 파괴이론을 고려하면 절연파괴강도 F_b 가 급격히 감소된 것으로 생각된다.

이때 자유체적에서 전자가 전계방향으로 이동한 길이를 l_x [m]라고 할 때, 전자에너지 증가분의 비가 절연파괴 강도이므로 전도전자의 문지방 운동에너지(threshold kinetic energy of conduction electron) 증가분인 ΔW_{th} 를 구할 수 있다. Crine과 Vijn 등은 대부분의 고분자에서 l_x 는 유리전이온도 이하 0.6~0.9[nm]이고, 유리전이온도 이상에서는 약 3[nm]이며, LDPE의 T_g 와 T_m 사이에서 약 5[nm]이고 T_m 이상에서는 약 20[nm]로 증가하며 파괴시는 급격히 줄어든다고 보고하고 있다⁹⁾.

$F_b = \Delta W_{th} / e l_x$ 에서 ΔW_{th} 는 1.33[eV]를 얻었다. 임펄스 절연파괴는 전체 온도 영역에서 큰 변화는 없고 $\partial F_b / \partial T \approx 0$ 의 특성과 전압 인가시간이 수[μ s] 정도이므로 고체 절연파괴 기구 중 전자적 파괴로 생각할 수 있다. 직류와 임펄스 절연파괴에 있어서 저온 영역은 직류 절연파괴가 열에너지의 영향을 크게 받지 않기 때문에 큰 차이를 나타내지만, 고온이 되면 직류 인가시, 해태로 공간전하의 발생으로 인하여 절연파괴강도가 임펄스 절연파괴강도의 65[%]정도 임을 확인할 수 있다.

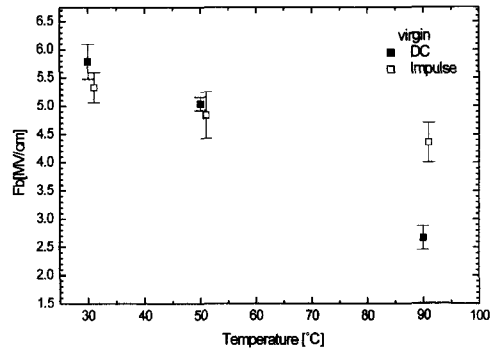


Fig. 4. DC and Impulse dielectric strength of virgin

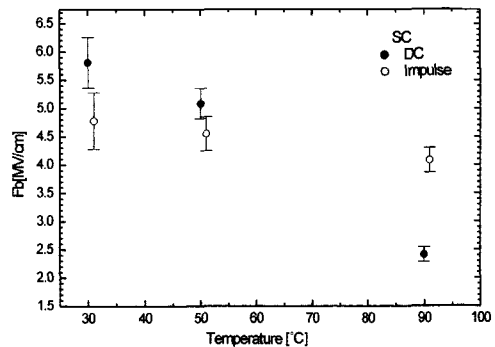


Fig. 5. DC and Impulse dielectric strength of SC

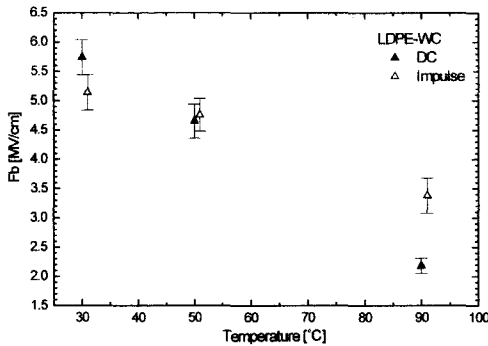


Fig. 6. DC and Impulse dielectric strength of WC

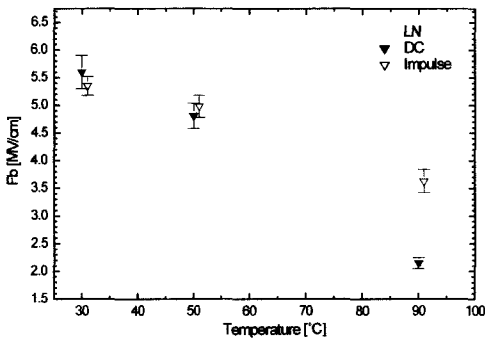


Fig. 7. DC and Impulse dielectric strength of LN

Fig. 5는 서냉 시료에 대한 절연파괴 강도의 온도 의존성을 나타낸 것으로 원시료와 마찬가지로 저온 영역에서 직류절연파괴는 큰 차이는 없으나 고온이 되면 열에너지 인가에 의한 자유체적 증가로 인해 급격히 감소함을 보여주고 있으며, 이때 전도전자의 문턱 운동에너지 증가분을 계산하면 $\Delta W_{th} \approx 1.2[eV]$ 정도이다. 임펄스 절연파괴의 경우 $\partial F_b / \partial T \approx 0$ 의 특성을 나타내며 이로 인하여 서냉 시료의 온도변화에 따른 자유체적의 변화가 미약하고 결정 영역을 이루는 구정 사이의 계면인 비정질 부분이 적기 때문이라 사료된다. 또한 고온 영역에서는 $\Delta W_{th} \approx 2.04[eV]$ 로 높음을 알 수 있다.

또한 서냉 시료는 원시료 보다 저온영역에서는 더 높은 절연파괴강도를 보이나 고온영역에서는 약간 낮음을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 수냉 시료에 대한 절연파괴 강도의 온도 의존성으로 다른 시료와 마찬가지로 저온영역에서 큰 차이를 보이지 않지만, 서냉 및 원시료보다 감소율이 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 수냉 시료의 결정화도는 높지만 결정의 분포가 고르지 않기 때

문으로 사료되며, 이때 전도 전자의 자유체적내의 에너지 증가분은 $\Delta W_{th} = 1.09[eV]$ 정도를 얻었다. 임펄스 절연파괴로 다른 시료와 비교하면 $\partial F_b / \partial T < 0$ 의 경향이 강한데, 이것은 수냉 시료의 결정화도는 높지만, 격자간 결합력이 냉각 가혹도 증가에 따라 약화됨과 시료 벌크내 공간전하 형성이 다른 시료보다 용이하기 때문에 공간전하의 작용으로 사료되며, 이때의 전도전자 문턱에너지 증가분 $\Delta W_{th} = 1.69[eV]$ 정도를 얻었다.

Fig. 7은 액체질소로 냉각된 시료의 온도의존성을 나타낸 것으로 저온영역에서 직류 절연파괴는 큰 차이를 나타내지 않지만, 온도 증가에 따라 절연파괴 강도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 임펄스 절연파괴에 있어서 다른 시료와 마찬가지로 $\partial F_b / \partial T < 0$ 의 특성을 보이나 인가시간이 매우 짧으므로 큰 감소를 보이지는 않는다. 전도전자의 ΔW_{th} 는 임펄스 전압을 인가했을 때 약 1.7배정도 커지며 급냉시료의 경우 결정화도가 낮아 온도 증가에 따라 증가된 비정질영역에 고전계에 의해 주입된 전자가 급냉으로 발생한 넓은 비정질 영역에 존재하는 트랩준위에 포획될 확률이 증가하므로 저온영역에서 높은 절연파괴 강도를 나타낸다.

3.2. 비정질 트랩 준위

DC 및 임펄스 절연파괴 시 고온영역과 저온영역에서 금지대내 비정질영역의 트랩준위를 Fröhlich의 비정질영역 파괴 이론을 도입하여 구하였다¹⁰⁾. 전도대 바로 아래 shallow trap 준위가 존재하는 것으로 절연파괴의 온도의존성에서 임계온도 T_c 를 기준으로 하여 절연파괴 기구를 연구하였는데, 저온 영역에서 절연파괴는 온도 증가에 따라 positive gradient의 특징을 가지고, 고온영역에서는 negative gradient를 가지는 것을 이론적으로 제시하였다. 절연파괴 강도 $F_b = A \exp(\Delta V/kT)$ 로 기울기를 $\tan \theta$ 라면 $\Delta V/k$ 와 동일하므로 트랩준위 $\Delta V = k \cdot \tan \theta$ 로 직류 절연파괴에서 일반적으로 HDPE는 실온영역에서 0.06 [eV], 고온영역에서 약 0.174[eV] 정도의 얇은 전자 트랩준위를 형성하고, LDPE의 경우에는 실온영역에서 0.062[eV], 고온영역에서 0.21[eV]의 트랩준위를 가진다고 여러 연구자들이 보고하고 있으며, HDPE나 LDPE는 실온영역에서 0.06[eV]로 매우 낮다¹¹⁾. DC 저온영역의 결과를 살펴보면 비정질 영역내 시료내부의 트랩준위의 차이는 큰 차이를 나타내지 않고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 이것은 열처리 방식

에 따라 절연파괴 강도에 큰 변화가 없다는 결과와 일치하며, LDPE가 저온에서 약 0.059[eV]의 얇은 트랩준위를 가지는 것과 고온영역에서 0.27[eV]의 얇은 트랩준위를 가지므로 지금까지 보고된 값과 거의 일치하고 있음을 확인할 수 있다. 표 1에서 DC 저온영역의 트랩준위 변화는 약 0.067[eV] ($\sigma_{n-1}=0.015$ [eV])의 값을 가지며, 수냉시료가 저온영역에서 열에너지인가에 따라 비정질 영역내 트랩준위의 폭이 넓은 것으로 보아, 기저상태의 전자가 전도대로 여기될 수 있는 확률이 증가하므로 온도의존성이 다른 시료보다 강한 것을 확인할 수 있다. 그리고 저온영역에서 임펄스 전압 인가시간이 짧아 트랩준위가 DC에 비해 50[%]미만으로 파괴에 기여하는 캐리어 밀도가 적음을 확인할 수 있는데, 이것은 인가시간이 수[μ s]정도로 매우 짧기 때문에 전계에 열에너지와 열에너지에 큰 영향을 받지 않고, 이때 트랩 깊이는 0.031[eV] ($\sigma_{n-1}=8.2 \times 10^{-3}$ [eV])를 얻었다. 따라서 절연파괴 강도는 큰 변화를 보이지 않는다.

표 2는 고온영역에서 트랩준위 변화를 구한 것으로 DC 절연파괴 시 트랩준위는 열처리 방식에 따라 약0.31[eV] ($\sigma_{n-1}=0.03$ [eV])로 서냉 및 수냉시료 보다 LN 시료의 트랩준위가 가장 큰 것은 온도가 높아지면 전극으로부터 캐리어의 주입이 용이해지고, 또 비정질 영역에서 보다 깊은 영역에 있는 전자들이 열에너지에 의한 격자 진동과 전계의 작용으로 인하여 가장 쉽게 전도대로 여기할 수 있으므로 절연파괴 강도가 낮다는 것이며, Impulse 절연파괴 시 트랩준위 변화를 나타낸 것으로 수냉시료와 LN 시료의 트랩준위가 원시료 및 서냉시료에 비해 훨씬 크고, 이 때 트랩준위는 인가 시간이 짧아 0.0925 [eV]이며, 온도가 높아 저온영역의 트랩깊이에 3배 정도에 있는 캐리어들도 절연파괴에 기여함을 확인할 수 있다.

Table 1. Trap level at low temperature region

specimen	virgin	SC	WC	LN
DC [eV]	0.059	0.056	0.089	0.064
Imp.[eV]	0.041	0.021	0.032	0.03

Table 2. Trap level at high temperature region

specimen	virgin	SC	WC	LN
DC [eV]	0.27	0.32	0.32	0.34
Imp.[eV]	0.045	0.047	0.145	0.133

3.3. 공간전하 특성

1) 원시료

DC 및 Impulse 파괴에서 여러 연구자들은 LDPE의 시료 내부에서 공간전하가 형성되는 것을 보고하고 있으며¹²⁾, 고차구조 변화에 따른 공간전하 특성을 조사하기 위하여 원시료에 1[MV/cm]의 전계를 인가했다. Laser 인가는 양극 인가법으로 상온에서 60분 인가하면서 LIPP 방법으로 형성되는 공간전하 특성을 조사한 후, 인가전압을 제거하고 단락 후의 잔류공간 전하 특성을 조사하였다. Fig. 8의 (a), (b)는 1[MV/cm]를 인가 1분, 60분 후 얻은 LIPP의 출력신호로 양극 부근에는 유기된 정(正)의 전하량 피크가 나타난 후 벌크내에서 정, 부로 진동하는 피크가 나타나고, 30[μ m] 두께에 있는 음극 부근에 유기된 부전하량 피크가 나타난다. 양극 부근에서 나타나는 전하량은 인가시간이 길어짐에 따라 커지는 것을 확인할 수 있다. 벌크내 6[μ m] ~ 24[μ m]까지의 LIPP 출력신호는 시간이 지남에 따라 정극성의 전하량 크기가 부극성의 전하량으로 반전되는데, 이것은 공간전하가 이러한 경로를 통해 복잡하게 형성되고 시간이 길어짐에 따라 전자의 주입이 용이해지기 때문으로 사료된다.

그림 (c)는 인가 전압을 제거한 후 단락 1분 후의 LIPP 출력신호 파형으로 극미량의 공간전하가 있으나 구분이 어렵고, 그림 (d)에서 양극으로부터 벌크내 5.6[μ m] 깊이에 약간의 헤테로성의 공간전하가 약간 나타나는데, 이것의 기원은 벌크내의 해리와 전극으로부터의 전자주입 등이 고려된다¹³⁾.

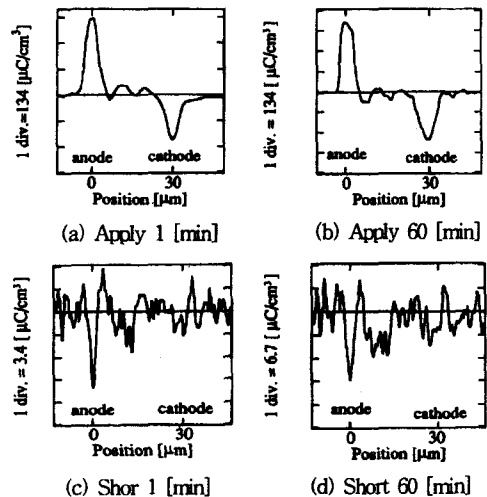


Fig. 8. LIPP power of virgin

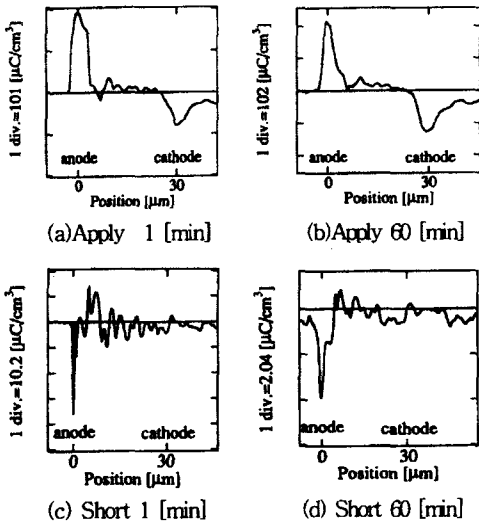


Fig. 9. LIPP power of SC

2) 서냉 시료

Fig. 9의 (a), (b)는 서냉 시료에서 전계 인가 1분, 60분 후 LIPP 출력 신호를 나타낸 것으로 양극과 음극에 유기된 정, 부 전하피크는 시간이 길어짐에 따라 약간 증가하는 것은 확인 할 수 있다. 그러나 시료 내부에서는 정의 전하가 약간 진동하면서 적은 양으로 형성되지만 시간이 60분으로 길어지면 시료 내부에 호모성 공간전하가 형성되는 것을 알 수 있다. 그림(c), (d)는 시료의 양단을 단락하고 1분과 60분 후의 LIPP 출력신호로 +극에서 주입된 극미량의 공간전하가 관측되었음을 확인할 수 있다.

3) 수냉 시료

Fig. 10의 (a), (b)는 수냉 시료의 공간전하 특성으로 전계 1분, 60분 인가한 후 LIPP 출력 신호를 나타낸 그림으로 양극과 음극에서 유기된 정,부 전하는 시간에 비례하여 증가하고, 또한 시료 내부의 전하량은 지금까지와는 달리 호모성의 공간전하가 벌크 내에서 존재함을 알 수 있다. 그림 (c), (d)는 전계를 제거하고 단락 1분, 60분 후의 출력 신호이다. 그림 (c)에서 LIPP 출력신호는 정,부의 공간전하가 양극에서 5[μm]정도의 깊이 에 형성되어 있음을 확인할 수 있는데, 이것은 정극성에서 주입된 정공과 시료 내부의 전자들이 정극성과 인력으로 재결합 되므로 벌크내에 정,부의 공간전하가 존재하는 것을 알 수 있다¹⁴⁾. 그리고 그림 (d)는 단락 60분 후 LIPP 출

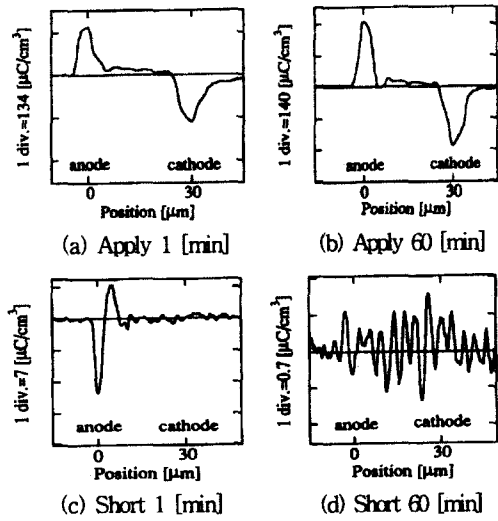


Fig. 10. LIPP power of WC

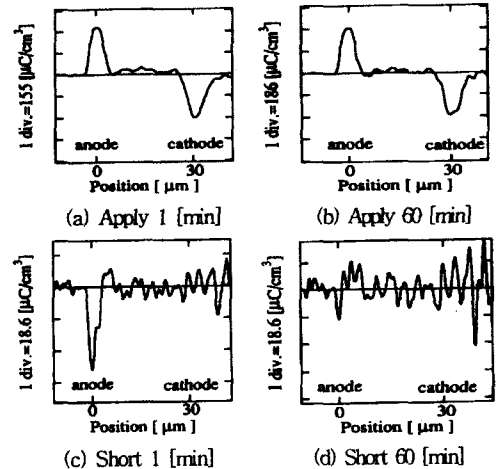


Fig. 11. LIPP power of LN

력 신호로써 노이즈만의 신호로 공간전하는 관측되지 않았다. 따라서 전계가 높아지면 전자 주입이 현저하게 되는 것 외에 양극에서 전하 교환도 촉진되는 것을 알 수 있다.

4) 급냉 시료

Fig. 11는 급냉시료의 LIPP 출력 신호 (a), (b)는 전계 인가 1분, 60분경과 후의 LIPP 출력 신호로 유기된 정, 부 극성의 공간전하의 크기는 전압 인가시간에 비례하면서 커지고, 시료 벌크의 전하는 양전하에서 정, 부극성으로 반전됨을 알 수 있다. 그림 (c), (d)는 인가전압을 제거하고 단락 1분, 60분 후의

LIPP 출력신호로 정극성에서 주입된 공간전하가 극미량 존재함을 확인할 수 있다. 이상의 정량분석으로부터 수냉 시료에서는 벌크내 공간전하가 비교적 많이 존재함을 확인하였고, 나머지 시료에서는 극미량 존재함을 확인하였다. 그러나 측정온도가 상승되거나 인가전계가 높아지면 벌크내 공간전하가 존재함을 알 수 있지만, 실제 케이블에서는 제작 시 발생하는 돌기 부분들이 존재하고 여기에 전계가 집중되므로 전자나 정공의 주입이 용이해지므로 공간전하가 형성되고, 따라서 이 공간전하가 전계의 왜형을 유지시켜 절연특성에 나쁜 영향을 미친다.

4. 결 론

고차구조 변화가 저밀도폴리에틸렌의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 절연과피 특성과 공간전하 특성을 고찰한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 저온 영역에서는 직류 절연과피 강도가 임펄스 절연과피 강도와 같거나 약간 높지만 고온 영역에서는 반대 현상이 나타난다.
- 2) 유리전이온도 이상 고온영역의 전도전자 문턱 운동에너지는 원시료 1.33[eV], 서냉 1.2[eV], 수냉 1.09[eV], 급냉 1.075[eV] 순으로 적어짐을 확인하였다.
- 3) 저온영역 DC과피 시료의 트랩준위는 0.067[eV], 임펄스 절연과피는 0.031[eV], 고온영역에서 DC 0.31[eV], 임펄스는 0.0925[eV]를 각각 얻었다.
- 4) 전극면에 유기된 전하량은 인가 시간에 비례하여 전하량이 커지며, 시료내 공간전하 분포는 인가시간에 비례하여 양극으로부터 주입된 전하량도 증가됨을 알 수 있다.
- 5) 수냉시료는 벌크내 양극으로부터 5[μ m] 깊이에 호모성 공간전하가 존재하고, 원시료, 서냉, 급냉 시료는 정극성에서 주입된 전하와 해리에 의한 공간전하가 벌크내에 극미량 존재함을 확인하였다.
- 6) 여러 가지 방법으로 얻은 결정화도는 서냉 시료 70[%], 수냉 시료 62[%], 원시료 56[%] 그리고 급냉 시료 35[%]를 확인하였다.

감사의 글 : “이 논문은 2001년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었음”

참고 문헌

1) S. Nagasaki, H. Matsubarb, S. Yamanouochi, M.

Yamada, T. Matsuike and Fukunaga ; “Development of Water-Tree-Retardant XLPE Cables,” IEEE Trans. Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-103, pp. 536-544, 1984.

2) M. Ikeda, Y. Umeshima, Y. Tanaka and T. Tanaka ; “Development of New Crosslinked Polyethylene for DC Power Cable Insulator,” 1995 CEIDP, pp. 403-406, 1996.

3) F.W. Billmeyer ; “Textbook of Polymer science,” John Wiley and Son, New York, pp. 229-261, 1984.

4) G. R. Greenway, A.S. Vaughan, S. M. Moody, “Morphology and the electromechanical breakdown model in polyethylene,” 1999 conference on Electrical insulation and dielectric phenomena, pp. 666-668, 1999.

5) T. Tanaka ; “Optical Absorption and Electrical Conduction in Polyethylene,” Japan, J. Appl. Phys., 44(5), 143, 1973.

6) M. Nawata and H. Kawamura ; “Effect of Additives on dc Treeing Breakdown in Polyethylene Under Divergent Fields,” IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. 25, pp. 527-534, 1993.

7) V. Compafi, M. Lopez-Lidon, A. Andrio, E. Riande, “Transport Mechanism of Gases in Annealed Linear Low Density Polyethylene Films,” Micromolecules 1998, 31, 6984-6990, 1998.

8) 日本分析化学會, “高分子分析ハンドブック,” 朝倉書店, pp. 24-27, 586-605, 1995

9) L. A. Dissado and J. C. Fothergill, “Electrical degradation and breakdown in polymers,” Peter Reregrinus LTD, London, U.K., pp. 311-314, 1992.

10) H. Fröhlich, “On the theory of dielectric breakdown in solids,” Proc. Roy. Soc., A188, pp. 521-541, 1946.

11) H. MIYAUCHI, K. YAHAGI, “Electronic Breakdown in Polyethylene Film in Room Temperature Range,” T. IEEJ. Vol. 92-A, No. 1, pp. 36-45 (1972)

12) I. L. Hosier, A. S. Vaughan, S. G. Swingler, “Structure-property relation in polyethylene blends : The effect of morphology on electrical breakdown strength,” J. Mat. Sci, Vol. 32, pp. 4523, 1997.

13) R. Nath and M. M. Perlman ; “Effect of Crystallinity on Charge Storage in Polypropylene and Polyethylene,” IEEE Trans. Electr. Insul., Vol.

- 24, No. 3, pp. 409-412, 1989.
- 14) H. J. wintle, "Charge Motion and trapping in insulators : Surface and bulk effects," IEEE Trans. on DEI, Vol. 6, No. 1. Feb., 1999.