

DMA와 SEM을 사용한 반도체층 재료의 탄성특성과 평활도 측정

論 文

54C-10-3

Modulus Properties and Smoothness Measurement of Semiconducting Materials Using the DMA and SEM

梁鍾錫[†] · 李慶龍^{*} · 崔龍成^{**} · 朴大熙^{***}

(Jong-Seok Yang · Kyoung-Yong Lee · Yong-Sung Choi · Dae-Hee Park)

Abstract - To measure modulus, damping properties and smoothness of semiconducting materials in power cable, we have investigated those of semiconducting materials showed by changing the content of carbon black. Then they were produced as sheets after pressing for 20 minutes at 180[°C] with a pressure of 200[kg/cm²]. The content of conductive carbon black was the variable, and their contents were 20, 30 and 40[wt%], respectively. The modulus and tanδ were measured by DMA 2980. The ranges of measurement temperature were from -50[°C] to 100[°C] and measurement frequency was 1[Hz]. The modulus of specimens was increased according to a increment of a carbon black content. And modulus was rapidly decreased at the glass transition temperature. The tanδ of specimens was decreased according to a increment of a carbon black content. The smoothness was measured by JSM-6400. EEA resin from SEM measurement was best the dispersion of carbon black in base resin.

Key Words : Semiconducting Materials, Carbon Black, Modulus, Tanδ, Smoothness

1. 서 론

대도시를 중심으로 주로 설치되어 운용되고 있는 지중 전력계통은 도시미관, 설비안전 및 공급신뢰도 향상 등의 장점 때문에 1970년대 이후로 꾸준히 증가되고 있다. 이러한 추세에 힘입어 최근 전력수요의 증가와 함께 전력설비의 초고압화와 대용량화가 진행되고 있으며, 특히 전력수송을 위한 송배전에 있어서 전력케이블의 수요가 급격하게 확대되고 있다 [1]. 그로 인해 최근까지 지중 송배전용 전력케이블의 품질개선을 통한 수명연장을 위한 노력이 많이 이루어지고 있다. 그러나 전력케이블의 제반 특성에 대한 많은 연구는 대부분 절연층에 국한되어 이루어져 왔다. 따라서 본 연구는 전력케이블의 반도체층에 관한 심층적인 분석을 통해 그 중요성을 전달함으로써 반도체층의 역할 및 기능에 대한 새로운 인식을 고취하고자 하였다.

현재 우리가 사용하고 있는 전력케이블은 일반적인 경우 도체를 중심으로 도체차폐층 (conductor shield), 절연층 (insulation), 절연차폐층 (insulation shield), 중성선 (neutral wire) 및 외피로 이루어져 있다. 각층은 각기 고유의 역할이 있으며 각층의 재료가 이상 현상을 보이면 이는 결국 절연층의 절연파괴를 유발하고 전력케이블의 고장으로 이어진다[2].

여기서 도체차폐층과 절연차폐층은 반도체층이라 말한다. 일반적으로 반도체층은 EVA(Ethylene Vinyl Acetate, 현대석유화학), EEA(Ethylene Ethyl Acrylate, Mitsui Dupont), EBA(Ethylene Butyl Acrylate, ARKEMA)등의 올레핀계 고분자에 다량의 전도성 카본블랙, 산화방지제, 활제 및 계면활성제 등의 첨가제를 혼합하여 제조한다.

반도체층은 첨가하는 카본블랙의 종류와 첨가량에 따라 전기적 특성 뿐 만 아니라 열적, 기계적 및 구조적 특성에도 많은 영향을 미친다. 따라서 반도체층이 전력케이블 내에서 제 역할을 충분히 발휘하기 위해서는 적정 카본블랙의 함량에 따른 열적, 기계적 및 구조적 특성이 요구된다[2]. 따라서 본 논문에서는 카본블랙의 함량에 따른 반도체층의 탄성율, 에너지 손실 (tanδ) 및 분산성을 측정하여 적정 카본블랙을 선정하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시편 제작

본 논문에서는 EVA, EEA, EBA를 기본재료로 사용하였다. 이들 재료의 조성비는 표 1과 같다. 표 1에서 보는 바와 같이 본 논문에서는 도전성 카본블랙 (아세틸렌 블랙)의 함량을 변수로 하였으며 그 함량은 각각 20[wt%], 30[wt%] 그리고 40[wt%]이었다. 그리고 편이상 측정용 시료를 숫자로 명명하였다. 시편은 펠렛형의 시료를 70[°C] ~100[°C]의 물리에서 5분간 1차 혼련을 한 후 180[°C]에서 20분간 200[kg/cm²]의 압력으로 프레싱을 하여 시트상으로 제작하였다.

[†] 교신저자, 學生會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 碩士課程
E-mail : yjs8628@wonkwang.ac.kr

^{*} 學生會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 碩士課程

^{**} 正會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 教授 · 工博

^{***} 終身會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 教授 · 工博

接受日字 : 2005年 7月 12日

最終完了 : 2005年 8月 17日

표 1. 시편들의 조성

Table 1. Composition of specimens

Unit: wt%

Numbers	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

2.2 실험 장비 및 방법

2.2.1 DMA 측정

시편들의 저장 탄성률 (storage modulus), 손실 탄성률 (loss modulus) 그리고 에너지 손실 (tanδ)을 측정하기 위해 도입된 장비는 DMA 2980 (Dynamic Mechanical Analysis, 동역학적 열분석기)이다. 이 장비는 시편에 진동하는 사인 (sin) 형태의 외력을 가했을 때 대응하여 발생하는 물질의 변형을 온도, 주파수의 변화에 따른 시료의 점탄성 및 Damping(에너지손실)을 측정하는 기기이다. 본 실험에서 측정온도 범위는 -50[°C]에서 100[°C]까지이고, 승온 속도는 4[°C/min]이었다. 그리고 시편에 인가된 주파수는 1[Hz]이었다.

2.2.2 SEM 측정

시편들의 표면에 분포하는 카본블랙의 분산성을 측정하기 위해 도입된 장비는 SEM (Scanning Electron Microscope, 주사전자현미경)이다. 5000 배율에서 측정된 본 실험은 카본블랙의 형태, 성장 모양 및 분산도를 제공해 주었다. 이 장비는 가속된 전자 beam을 시료위에 주사시켜 시료로부터 튀어 나온 2차 전자, 방산란 전자, 엑스선을 이용하여 scintillator에 검출된다. 2차전자는 광전 증배관으로 운반되어 여기서 신호가 증폭 된 후 다시 video amplifier에서 영상 신호 증폭을 거친 후 CRT에서 시료 표면의 미세한 요철상, 조형상을 관찰하게 되며 엑스선을 이용하여 마이크론 부분에 대한 성분분석을 하게 된다.

3. 실험 결과

3.1 DMA 측정

실제 측정된 결과를 해석하기 위해서는 먼저 몇 가지 변수들의 정의가 필요하다. 우선 주어진 시편에 다음의 식 1-1 과 같은 사인형태의 응력이 가해졌다고 생각하자.

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \tag{식 1-1}$$

여기서, σ_0 = 응력 최대값, ω = 각주파수, t = 시간

고분자 물질의 점탄성 중에서 점성부분은 주어진 외부 힘에 곧바로 응답할 수 없기 때문에 변형의 일부분은 응력보다 시간차를 두고 뒤에 나타나게 된다. 이러한 응답의 시간차는 다음의 식 1-2와 같이 위상차 δ 로 나타낸다.

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t - \delta t) \tag{식 1-2}$$

일반적으로 고분자물질의 탄성률은 저장 탄성률 (storage modulus) M' 과 손실탄성률 (loss modulus) M'' 이 있으며 다음의 식 1-3과 1-4로 나타낼 수 있다.

$$M' = \sigma' / \epsilon_0 \tag{식 1-3}$$

$$M'' = \sigma'' / \epsilon_0 \tag{식 1-4}$$

복합탄성률은 $M^* = \sigma / \epsilon_0$ 로 정의되며 복합탄성률과 저장, 그리고 손실탄성률은 식 1-5와 같은 관계를 갖게 된다. 이때 손실탄젠트 (loss tangent) 또는 손실계수 (loss factor)라 하는 $\tan\delta$ 는 식 1-6으로 정의되며, 이는 저장된 에너지 대 손실된 에너지의 비라 할 수 있다. 여기서 M 으로 표시된 탄성률은 실제 실험상의 변형형태에 따라 달라지며 인장 경우에는 Young의 탄성률 (Young's modulus)인 E 로 전단변형의 경우에는 전단탄성률인 G 로 대체된다.

$$M^* = M' + iM'' \tag{식 1-5}$$

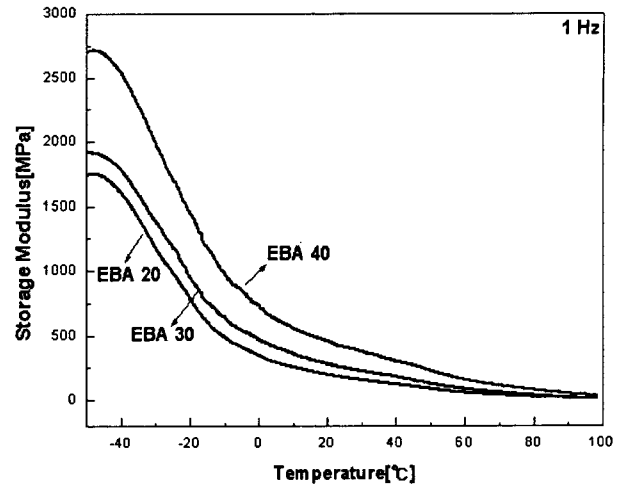
$$\tan\delta = M'' / M' \tag{식 1-6}$$

이와 같이 점탄성 고분자의 탄성률은 저장탄성률과 손실 탄성률, 그리고 저장된 에너지 대 손실된 에너지의 비인 $\tan\delta$ 로 나눌 수 있다.

그림 1, 2 그리고 3은 -50[°C]에서 100[°C]까지의 온도 범위에서 카본블랙의 함량과 온도에 따른 저장 탄성률 (storage modulus), 손실 탄성률 (loss modulus) 그리고 에너지 손실 (tanδ)을 나타낸 것이다. 그림 1은 카본블랙 함량과 온도에 따른 저장탄성률을 나타낸 것이다. 그림 1 (a), (b) 및 (c)에서 저장탄성률은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 증가되는 것을 볼 수 있다. 온도 상승에 따라 약간의 정체를 보이던 저장 탄성률은 약 -30[°C] 이후부터 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 구간은 재료들이 열로써 에너지를 소비하는 구간이다. 실제로 손실탄성률의 피크가 가장 높게 나타나는 구간도 이부분이다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 유리전이온도 때문이다. 유리전이온도는 재료들이 갖는 고유한 특성 값으로서, 재료들이 유리상에서 고무상으로 전이되는 구간이며 본격적으로 분자운동이 시작되는 곳이기도 하다[3~6].

-30[°C]이전에 시편들의 저장탄성률은 EVA>EEA>EBA 순으로 나타났다. 그러나 저장탄성률의 변화가 -30[°C] 이후 부터 급격하게 감소하여 EEA>EVA>EBA 순으로 역전되는 것을 볼 수 있다. 특히, 25[°C] 부근에서 카본블랙이 30[wt%] 첨가된 시료들을 비교해 볼 때, EVA는 315.042 [MPa], EEA는 357.716[MPa] 그리고 EBA는 248.031[MPa]를 나타내고 있다. 이것은 EEA가 우수한 열적 특성과 기계적 특성을 겸비하고 있음을 나타내는 것이다.

즉, 언급하였듯이 시편들은 온도가 상승함에 따라 저장 탄성률의 변화를 보였다. 이것은 온도가 상승하기 이전의 우수한 저장 탄성률을 보였던 EVA는 온도의 상승에 따라 저장 탄성률이 감소하여 기계적 특성이 감소한다는 것을 의미한다. 반면 EEA는 초기(유리전이온도 이전)에 EVA에 비해 저장 탄성률이 다소 낮았지만, 온도의 상승에 따라 보여준 저장 탄성률의 변화는 다른 시편들보다 우수하게 나타났다. 이러한 현상은 EEA가 다른 시편들에 비해 우수한 열적 및 기계적 특성을 갖고 있음을 시사해주는 결과라고 하겠다.



(c) EBA

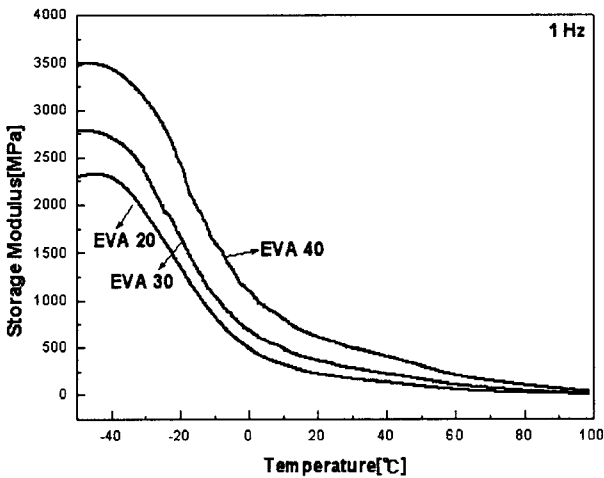
그림 1. 카본블랙의 함량에 따른 시편들의 저장 모듈러스
Fig. 1. Storage modulus of specimens by content of carbon black

그림 2는 카본블랙 함량과 온도에 따른 손실탄성률을 나타낸 것이다. 그림 2 (a), (b) 및 (c)에서 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 손실탄성률은 증가 하는 것을 알 수 있다. 또한 시편들의 피크가 나타나는 구간이 위에서 설명된 유리전이온도가 나타나는 곳이다.

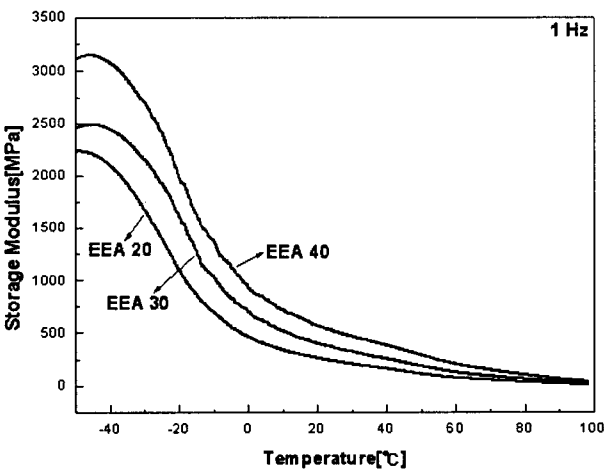
그림 2 (a), (b) 및 (c)에서 알 수 있듯이 손실 탄성률의 크기가 EBA>EVA>EEA 순으로 나타나고 있다. 특히, 카본블랙이 30[wt%] 첨가된 시편들의 최대 손실 피크 부분을 비교해 볼 때, EVA는 210[MPa], EEA는 195[MPa] 그리고 EBA는 215[MPa]를 나타내고 있다. 즉, EEA의 손실탄성률이 가장 낮은 것을 알 수 있다.

그림 3 (a), (b) 및 (c)는 저장탄성률 대 손실탄성률의 비인 $\tan\delta$ 를 카본블랙의 함량과 온도에 따라 나타내고 있다.

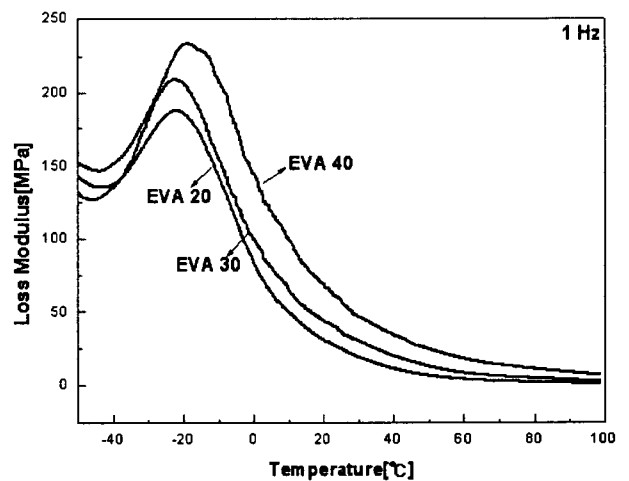
$\tan\delta$ 는 저장 탄성률과 손실탄성률 외에 기계적 댐핑 값을 측정하는데 이용된다.



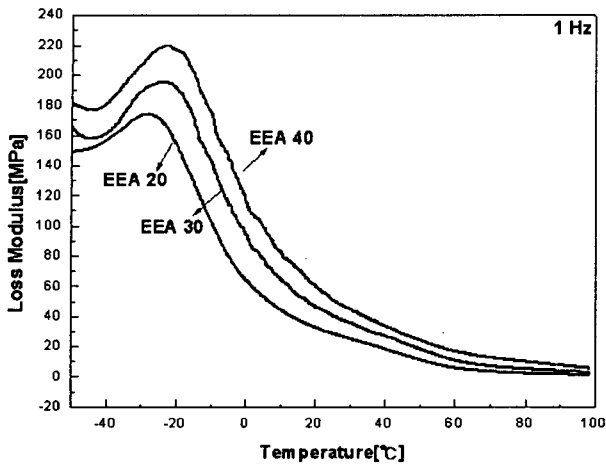
(a) EVA



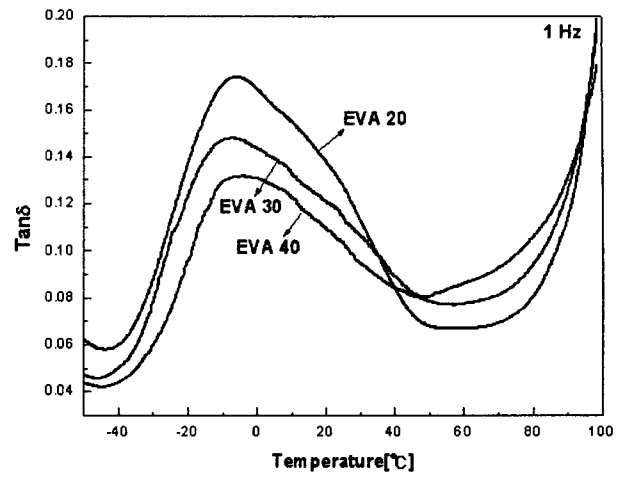
(b) EEA



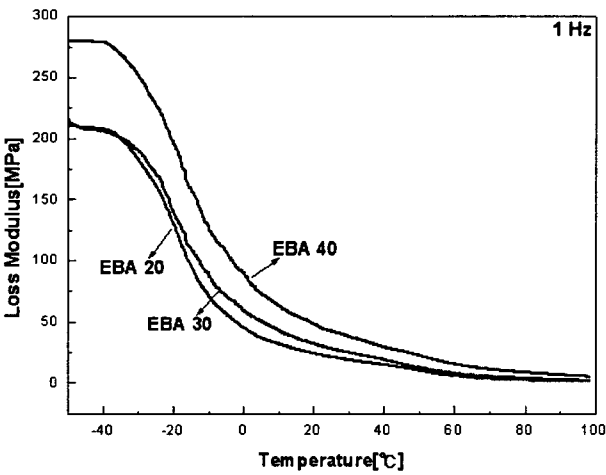
(a) EVA



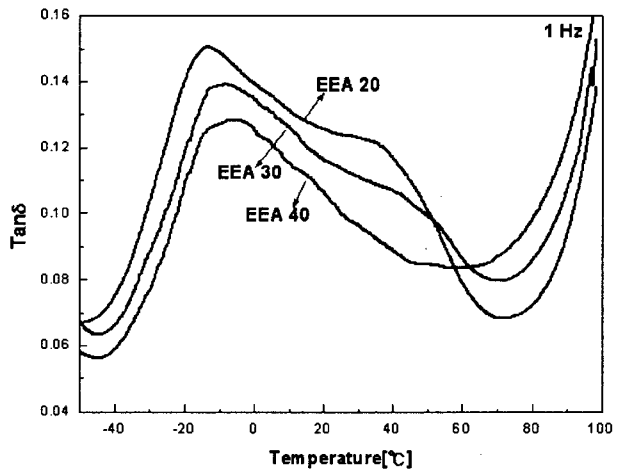
(b) EEA



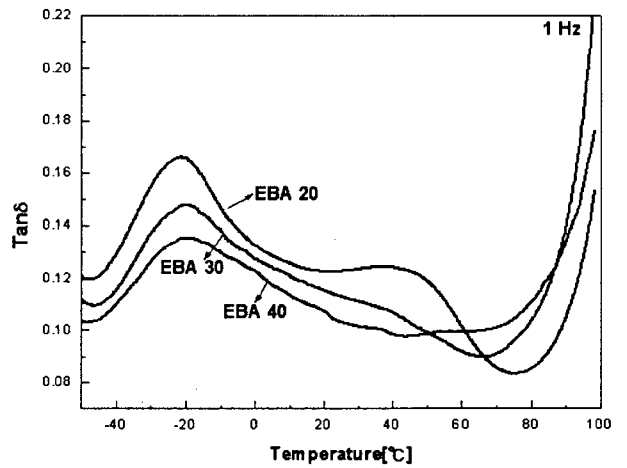
(a) EVA



(c) EBA



(b) EEA



(c) EBA

그림 2. 카본블랙의 함량에 따른 시편들의 손실 모듈러스
Fig. 2. Loss modulus of specimens by content of carbon black

기계적 댐핑은 재료가 변형되는 동안 열로써 방출되는 에너지에 관련되는 양을 말하며 점탄성을 갖는 재료에 스트레스(stress)를 가하면 에너지의 일부는 퍼텐셜 에너지로 저장되고 일부는 열로써 방출되는데, 이와 같이 저장되는 에너지와 방출되는 열에 해당되는 저장 탄성률과 손실탄성률의 값을 통해서 $\tan\delta$ (기계적 댐핑)을 측정하게 된다. 그림 3에서 시편들은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 $\tan\delta$ 가 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 시편들의 피크가 나타나는 곳이 유리전이온도가 발생하는 곳이다.

그림 3 (a), (b) 및 (c)에서 알 수 있듯이 $\tan\delta$ 의 크기가 EVA>EBA>EEA 순으로 나타나고 있다. 특히, 카본블랙이 30[wt%] 첨가된 시편들의 최대 $\tan\delta$ 피크 부분을 비교해 볼 때, EVA는 0.149, EEA는 0.138 그리고 EBA는 0.148를 나타내고 있다. 즉, EEA의 $\tan\delta$ 가 가장 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 시편들 중에서 EEA가 온도 상승에 따른 에너지 손실률이 가장 적다는 것을 의미한다.

그림 3. 카본블랙의 함량에 따른 시편들의 Tanδ
Fig. 3. Tanδ of specimens by content of carbon black

3.2 SEM 분석

그림 4는 카본블랙의 함량에 따른 시편 내 카본블랙의 형성, 성장과정 및 분산성을 SEM을 통해 나타내고 있다. 시편 내부에 분포하는 카본블랙들은 입자 (particle)를 띄고 있는 것을 알 수 있다. 또한 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 시편들은 매트릭스 형태를 형성하면서 방사적으로 분포하고 있다.

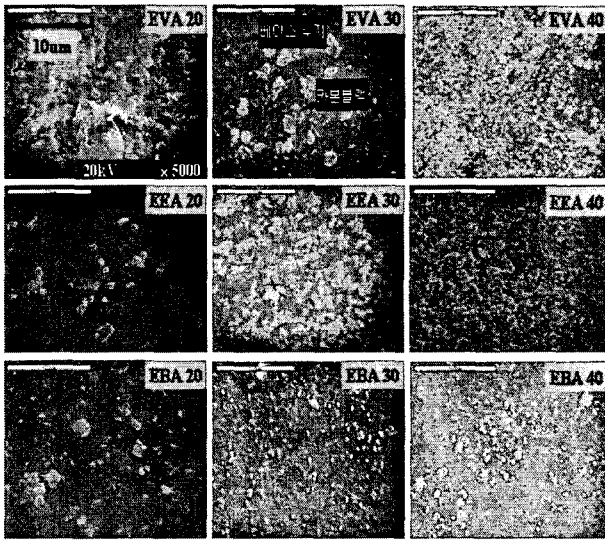


그림 4. 카본블랙의 함량에 따른 시편들의 SEM 사진
Fig. 4. SEM images of specimens by content of carbon black

이것은 시편 내부에 전기 전도 네트워크를 형성하고, 또한 자유전자들의 자유로운 호핑이 이루어질 수 있는 클러스터가 형성되는 것을 의미한다.

그림 4에서 시편들의 분산도가 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 다소 차이가 발생하고 있다. 시편에 카본블랙이 40[wt%] 첨가된 경우, EVA 내 카본블랙은 작은 입자를 보이며 대체적으로 잘 분산되어 보이지만 중앙 주변에 카본블랙이 다소 뭉쳐있다. EBA는 다른 시편에 비해 매우 불규칙하게 정렬되어 있다. 그러나 EEA의 경우 다른 시편에 비해 크기는 다소 차이가 있지만 방사적으로 매트릭스를 형성하며 우수한 분산성을 보이고 있다[7,8]. 이것은 DMA측정 실험에서도 우수한 베이스 수치였던 EEA의 결과를 뒷받침 한다.

베이스 수치 내 카본블랙의 분산성과 탄성률과의 관계를 설명하기 위해서는 더욱 많은 실험이 필요하겠지만, DMA와 SEM 실험의 결과에 의하면, 베이스 수치 내 카본블랙의 분산성이 탄성률의 변화에 영향을 미친다는 것을 추정 할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 반도체 재료 내 카본블랙의 함량에 따른 탄성 특성과 분산성을 측정하였다.

1) DMA 실험에서 저장탄성률은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 손실탄성률이 증가 하는 것을 알 수

있었다. 끝으로 에너지의 손실을 측정하기 위한 $\tan\delta$ 실험에서 시편들은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 $\tan\delta$ 가 감소하였고 EEA의 $\tan\delta$ 가 다른 시편들 보다 가장 낮은 것을 알 수 있었다. 이것은 시편들 중에서 EEA가 에너지 손실률이 가장 적다는 것을 의미한다.

2) SEM 실험에서 EEA의 경우 다른 반도체 재료에 비해 대체적으로 크기는 다소 차이가 있었지만 방사적으로 매트릭스를 형성하며 분포하는 것을 알 수 있었다. 즉 EEA가 우수한 분산성을 보였다.

위 실험결과로부터 시편들 중 우수한 복합재료는 EEA였다.

감사의 글

본 논문은 전력기술기초연구과제 R-2003-B-335-01과 산업자원부에서 시행하는 대학전력연구센터 육성·지원사업(I-2004-0-074-0-00)에 의해 작성되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] C. R. Anil Kumar, S. Deepa, A. K. Mishra and R. Sarathi, "Investigation into the failure of XLPE cables due to electrical treeing: a physico chemical approach", Polymer Testing, Vol. 22, No 3, pp. 313-318, 2003
- [2] 한재홍, 김상준, 권오형, 강희태, 서광석, "반도체층내 불순물이 전력케이블의 신뢰도에 미치는 영향", 전기학회논문지, Vol.46, No.1, 1997.
- [3] 전용구, 김재경, 함덕순, 김진석, "EVA의 Vinyl Acetate 함량변화에 따른 열적-기계적 성질 실험", Polymer (korea), Vol. 15, No. 4, pp. 402-410, 1991.
- [4] A. Marcilla, F. J. Sempere and J. A. Reyes-Labarta, "Differential scanning calorimetry of mixtures of EVA and PE. Kinetic modeling", Polymer, Vol. 45, No. 14, pp. 4977-4985, 2004.
- [5] A. Marcilla, J. A. Reyes-Labarta and F. J. Sempere, "DSC kinetic study of the transitions involved in the thermal treatment of polymers. Methodological considerations", Polymer, Vol. 42, No. 12, pp. 5343-5350, June 2001.
- [6] 김성철 외, 고분자공학I, 최중당, 1994, pp. 2-337.
- [7] M. Nafaa and H. Pavlos, "Miscibility behaviour of ethylene vinylacetate/Novolac blends", Polymer, Vol. 36, No. 11, pp. 2165-2171, 1995.
- [8] S. L. Greene, "Smoothness Evaluation of Clean Furnace Carbon Blacks", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 10, No. 2, pp. 23-29, 1994.

저 자 소 개



양 증 석(梁 鍾 錫)

1980년 06월 07일생. 2004년 원광대학교 전기전자및정보공학부 졸업. 2005년 현재 원광대학교 대학원 전자재료학과 석사과정.

Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890

E-mail: yjs8628@wonkwang.ac.kr



최 용 성(崔 龍 成)

1967년 11월 14일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업 (학사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업 (공학). 1999년~2001년 JAIST Post-Doc.. 2001년~2003년 Osaka Univ. Post-Doc.. 2002년~현재 원광대학교 공업기술개발연구소 교수.

Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890

E-mail : biochips@wonkwang.ac.kr



이 경 용(李 慶 龍)

1976년 06월 07일생. 2003년 원광대학교 전기전자및정보공학부 졸업. 2005년 현재 원광대학교 대학원 전자재료학과 석사.

Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890

E-mail : leeky@wonkwang.ac.kr



박 대 희(朴 大 熙)

1954년 11월 10일생. 1979년 한양대학교 전기공학과 졸업(학사). 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 일본 오사카대학 대학원 졸업(공학). 1979년~1991년 LG전선연구소 선임연구원. 1999년~2000년 미국 미시시피 주립대학교 교환교수. 1992년~현재 원광대학교 전기전자및정보공학부 교수. 2004~현재 전기응용 신기술 연구센터 소장.

Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890

E-mail : parkdh@wonkwang.ac.kr