

용액 및 용융 가공방법에 따른 PE 및 PE 공중합물의 PTC 서미스터 특성 연구

김재철 · 박기현* · 남재도†

성균관대학교 고분자공학과, *성균관대학교 전기·전자·컴퓨터공학과
(2002년 5월 4일 접수, 2002년 11월 12일 채택)

A Study on the PTC Thermistor Characteristics of Polyethylene and Polyethylene Copolymer Composite Systems in Melt and Solution Manufacturing Method

Jae Chul Kim, Gi Hun Park*, and Jae-Do Nam†

Department of Polymer Science & Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

*School of Electrical & Computer Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

†e-mail : jdnam@skku.ac.kr

(Received May 4, 2002; accepted November 12, 2002)

요약: 본 연구에서는 나노입자인 카본블랙을 고분자에 분산시킨 복합체를 각각 용액혼합과 용융혼합을 이용하여 positive temperature coefficient (PTC) 특성을 연구하였다. 전도성 나노입자인 카본블랙과 고분자 복합체의 저항 통전 (threshold)은 용융혼합하였을 때 카본블랙의 함량이 35 wt% 이상에서 나타났으며, 용액혼합에서는 카본블랙 함량이 40 wt% 이상에서 나타났다. Ethylene vinylacetate copolymer (EVA)의 경우, 온도의 변화에 따라서 저항이 서서히 증가하다가 용융점 근처에서 극대값을 나타내었지만, high density polyethylene (HDPE)의 경우는 저항이 온도의 변화에 따라 일정하다가 용융점 근처에서 증가하기 시작하여 용융점에서 극대값을 나타내었다. 통전 후의 낮은 저항과, scanning electron microscopy (SEM)으로 관찰한 결과로부터 전도성 나노입자의 카본블랙 분산방법에서 용액혼합의 분산 정도가 용융혼합 못지않게 나타났다. PTC 소재에 전류인가시 큐리온도에서 1차적으로 저항이 증가하였으며, 고분자의 용융점에서 2차적으로 트립온도가 될 때까지 저항이 증가하다가 트립온도 이후에는 저항이 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The positive temperature coefficient (PTC) characteristics of polymer composites were investigated with the nano-sized carbon black particles using solution casting and melt compounding methods. The polymeric PTC composites showed the electrical threshold at 35 wt% for the melt compounding method and 40 wt% for the solution casting method. The ethylene vinylacetate copolymer (EVA) composite showed a gradual increase of resistance as a function of temperature and showed a maximum at the polymer melting point. The resistance of the high-density polyethylene (HDPE) composite remains unchanged with temperature but started to increase sharply near the melting point of HDPE and showed a maximum resistance at the melting point of HDPE. The dispersion of nano-sized carbon black particles was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and low resistance after electrical threshold, and both methods exhibited a well dispersed morphology. When the electric current was applied to the PTC composites, the resistance started increasing at the curie temperature and further increased until the trip temperature was reached. Then the resistance remained stable over the trip temperature. The secondary increase started at T_m of matrix polymer and kept increasing up to the trip temperature.

Keywords: positive temperature coefficient (PTC), nano-sized carbon black, electrical resistance, dispersivity, curie temperature.

서 론

대부분의 전도성 물질의 고유저항은 온도에 따라 변한다. Positive temperature coefficient (PTC) 물질의 고유저항은 물질의 온도가 특정범위 이상으로 증가함에 따라 급격히 증가하는 성질을 갖는데, 이러한 PTC 물질은 결정성 고분자에 전도성 충전제를 분산시킴으로써 PTC 효과를 얻을 수 있다.¹ 이는 외부의 온도에 의하여 전기저항이 변화하는 물질로서, 외부의 온도가 상승함에 따라서 전기저항이 증가하다가, 어느 특정한 온도 또는 큐리온도 (curie temperature = T_c)에서 급격히 전기저항이 상승하는 성질을 나타낸다.^{1,2} 고분자와 나노 입자인 카본블랙 혼합물의 온도가 증가하면, 결정부분이 용융되는 온도에 도달하고 따라서 고분자의 부피가 팽창하여 카본블랙의 전자터널 밀도가 낮아져 전기저항이 커지고 전기 전도성이 감소한다. 온도가 낮아질 경우에는 결정이 다시 생성되고 카본블랙의 전자터널 밀도가 증가함으로써 다시 전기 전도성이 증가한다.³⁻⁷

특정 값 이하의 온도 즉, T_c 이하에서 PTC 물질은 상대적으로 낮고 일정한 고유저항을 나타낸다. 그러나 PTC 물질의 내부 온도가 임계점 이상으로 증가함에 따라 PTC 물질의 고유저항은 급격히 증가한다. 고분자 PTC 소재에 있어서 전기저항을 가진 입자들의 간격은 매우 좁고 경계면 저항 (resistance of surface boundary) 또한 매우 작다. 전기 전자는 터널효과 (tunnel effect)에 의하여 이동되어져서 전도성 PTC 성질을 나타낸다고 알려져 있다.⁸ 전원을 인가하면 온도가 증가하게 되어 카본블랙의 간격이 점점 멀어지기 시작하여 고분자와의 포텐셜 경계면 밀도 (density of boundary potential barrier)와 고분자와 카본블랙의 포텐셜 경계면 간격 (width of boundary potential barrier)이 증가하여 전자가 전자터널을 지나가기 어렵게 되면서 전자의 유동성은 떨어지게 되는데, 이로 인하여 전기저항이 증가하여 온도는 상승하게 된다. 온도가 증가하여 결정성 고분자의 용융점 (T_m) 근처에서 고분자는 팽창하게 된다.⁴ 그러므로 전기저항을 가진 입자들이 전도성을 가장 많이 상실하게 되면서 저항은 급격하게 증가하여 PTC intensity (= R_{max}/R_{min}) 값이 최대치가 된다. 계속하여 온도가 용융점 이상으로 증가하면, 결정성 고분자가 용

융하여 전도성 입자의 간격이 감소함에 따라 전자터널 효과가 감소하여 안정된 PTC 물질의 구조가 파괴된다. 이러한 이유로 온도가 용융점 이상에서는 일반적으로 negative temperature coefficient (NTC) 특성이 나타난다.⁹⁻¹²

이러한 PTC의 성질은 산업 전반에 걸쳐서 다양한 용도로 사용될 수 있는데, PTC를 사용한 온도/압력 자동제어 지능형 치공구는 가볍고, 별도의 컨트롤러 대신 히터 자체적으로 온도를 조절한다는 장점이 있어 현재 자가조절히터, 센서, 마이크로 스위치, 자동차 장애제거용 mirror, PTC 콘덴서 및 멀티퓨즈용으로 응용되고 있다.¹³⁻¹⁷ 이와 같은 PTC 물질이 다양한 용도로 응용되기 위해서는 PTC 소재의 T_c 를 용도에 맞게 조절을 할 수 있어야 한다. PTC 소재로 사용되는 고분자로서는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 에틸렌/프로필렌 공중합물 (ethylene-co-propylene), 에틸렌비닐아세테이트 공중합물(EVA), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 에폭시(epoxy), 폴리에스터(polyester), 폴리비닐클로라이드(PVC) 등의 연구가 보고 되어져 있다.¹⁸⁻³⁰

통전시 PTC 소재는 I^2R (Joule heating)에 의하여 가열된 장치의 T_c 이하로 유지된다.³¹ 전기 회로의 정상적인 작동 조건 하에서, 부하와 PTC 장치의 저항은 PTC장치를 통해 상대적으로 적은 전류가 흐르도록 한다. 만약 부하가 단락 회로이거나, 회로가 전력 서지(surge)를 겪는다면 PTC 장치를 통해 흐르는 전류는 크게 증가한다. 동시에, 많은 전력이 PTC 장치에서 사라진다. 그러나 전력소산은 PTC 장치의 저항이 아주 크게 되는 값으로 I^2R 가열에 의하여 PTC 장치의 온도를 순간적으로 증가시키며, 전류는 무시할 수 있는 값으로 제한된다.

본 연구에서는 PTC 물질을 개발하는 방법에 있어서 용융혼합과 고분자를 용해시키는 용매를 사용한 용액혼합을 이용하여 각각의 혼합 방법에 따른 PTC 특성을 분석하였다. 특히 서미스터 (thermistor)의 응용에 초점을 맞추어 본 연구에서는 상온에서 저저항을 가지도록 하였으며, 온도 변화에 따라서 저항 변화와 PTC intensity를 관찰하였다. 그리고 전도성 나노입자인 카본블랙의 분산에 따른 PTC 특성을 관찰하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 고분자는 결정성 고분자인 high density polyethylene (HDPE, model: CJ680)과 poly-ethylene vinylacetate (EVA, model: E056LT)을 사용하여 PTC 특성을 비교 분석하였다. 이들의 특성을 Table 1에 나타내었다. 전기 전도성 입자로는 경제성과 전도성이 우수한 카본블랙 (입자크기: 101 nm, DBPA: 0.65 cc/mg, 비표면적: 26 m²/g, Columbian Chemicals, model: Raven410)을 사용하였다. 이러한 PTC 소재에 접착을 시킬 전극 재료로서는 실버페이스트 (Acheson)와 일반적인 동판을 자체적으로 표면을 에칭하여 사용하였다. 동판의 두께는 50 μm이었다. 카본블랙에 함유되어 있는 수분을 완전히 제거하기 위하여 110 °C oven에 24시간 건조하였으며, 수분을 제거한 카본블랙을 체 (aperture=32 μm, Chung Gye Sang Gong Sa)를 사용하여 입자의 크기를 조절하였다.

혼련공정. 고분자 혼련공정으로 용액혼합과 용융혼합의 두가지 방법을 사용하였다. 먼저 용액혼합 공정에서는, 교반기를 사용하여 고분자를 자일렌에 완전히 녹인 후 카본블랙을 넣어 충분히 교반되도록 하였다. 교반된 재료를 핫 프레스에 의하여 시트 형태로 만든 다음, 양면에 전극으로 실버페이스트와 에칭시킨 동판을 각각 부착하였다. 실버페이스트의 전극 저항은 0.05 Ω/cm 이하이며, 두께는 10 μm이다. 그리고, 용융혼합 공정은 고분자 믹서기 (polylab system Haake mixer)를 사용하였는데, 이 때 스크류의 회전 속도는 80 rpm이었다. EVA의 경우 150 °C, HDPE의 경우는 200 °C에서 5분 동안 용융시킨 다음 카본블랙을 넣어 20분 동안 충분히 교반을 시켰다. 이렇게 교반되어진 시료를 핫 프레스에 의하여 필름 형태로 만들어 용액혼합에 의한 방법과 같이 필름을 제조하였다. 이렇게 하여 제작된 시편의 두께는 300 μm이며, 크기는 10 mm × 10 mm이다.

PTC 특성분석 방법. 카본블랙의 입자들이 고분자와

의 혼합 정도와 분산 정도, 모폴로지는 액체질소 하에서의 시편을 과단하여 그 과단면을 필립스사의 XL30FEG ESEM을 사용하여 관찰 하였다. PTC 물질의 전기적인 특성을 알아보기 위하여 뷰파워사의 IPS-30B10 DC 전원공급기와 플루크사의 45 Dual Display 멀티미터를 사용하여 전원 인가 실험 및 온도에 따른 저항변화를 측정하였으며, 한영사의 온도 컨트롤러와, 투브사의 CAT M26을 사용하여 온도를 측정하였다. 각각의 시편에 대하여 저온 (-10 °C)과 상온에서 전류, 저항 및 온도 변화를 측정하였으며, 상온에서 150 °C까지 온도를 증가시켰을 때 저항의 변화를 알아 보았다.

결과 및 고찰

카본함량과 고분자 종류에 따른 PTC 특성분석. 고분자의 내부로 잘 분산된 나노입자 카본블랙의 함량에 따른 상온에서의 PTC 특성을 Figure 1에 나타내었다. 카본블랙의 입자크기가 작은 경우에는 전도성은 우수하나 PTC intensity가 적으며 입자의 크기가 큰 경우에는 PTC intensity가 크게 나타나지만, 안정성에서는 나노입자인 카본블랙의 입자가 작은 것이 효율적이었다. 그러한 것 중에서 Raven410은 입자의 크기가 101 nm 정도이다. Figure 1 (a)에서는 용액혼합하였을 때 고분자의 종류에 대한 카본블랙 함량별 저항의 분포를 나타내었는데, EVA에서는 상온에서 초기저항이 10³ Ω (10 wt%일 때)인 반면, HDPE의 경우는 상온에서 초기저항이 10⁹ Ω (10 wt%일 때)을 나타내다가 첨가된 카본블랙 함량이 증가할수록 저항이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 또한 HDPE와의 혼합에서 카본블랙의 함량이 35 wt% 이후에 저항이 일정한 것을 관찰할 수 있었으며, EVA와의 용액 혼합에서는 카본블랙 함량이 25 wt%까지는 거의 직선형으로 저항이 감소하다가 30 wt% 이후에는 저항이 거의 일정하게 나타났다. Figure 1 (b)는 용액혼합에 의한 상온에서의 초기저항을 측정한 것이다. 상온에서 카본의 함량이 10 wt%일 때, 초기저항은 HDPE은 10⁵ Ω 이었으며, EVA는 10² Ω 이었다. HDPE의 경우에는 20 wt%까지 급격하게 저항이 감소하며, 40 wt%까지 완만한 저항이 감소를 하다가 그 이후에는 거의 저항이 일정하게 유지되었다. 그러

Table 1. Polymer of PTC Materials

grade	VA content (wt%)	density (g/cm ³)	melt index (g/10 min)	T _m (°C)	vicat. (°C)
EVA	5	0.931	10.0	101.5	83
HDPE	0	0.964	7.00	133	129

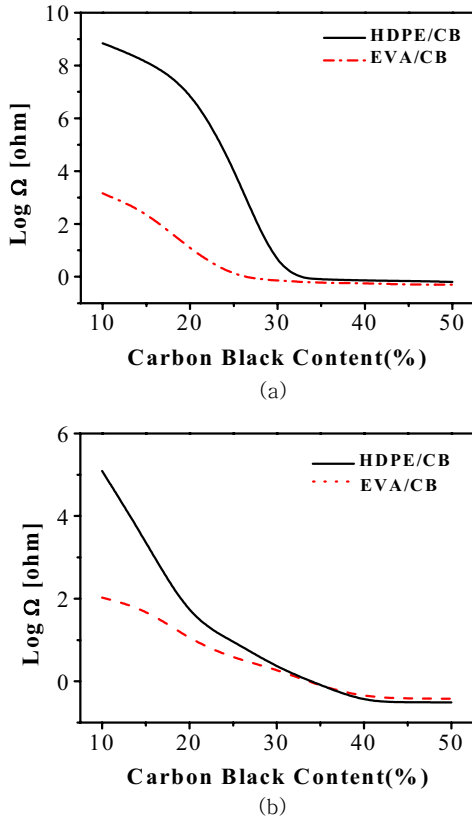


Figure 1. Resistance change of carbon black/ polymer composite system by (a) melt compounding and (b) solution compounding methods plotted as a function of carbon black content.

나 EVA의 경우는 40 wt%까지는 완만하게 저항이 지속적으로 감소하다가 그 이후에는 저항이 일정하게 유지됨을 관찰할 수 있었다.

즉, Figure 1에서 나타난 바와 같이, 고분자 구조 내로 분산이 되어지는 전도성 입자인 카본블랙의 함량비가 적으면 분산공정시 카본블랙 입자의 뭉치는 현상 (agglomerate)이 발생하기 때문에 용액혼합하였을 때가 용융혼합하였을 때보다 저항이 높게 나타났다고 추론된다. 그렇지만 카본블랙의 함량이 증가하면 분산공정시 임펠러와 스크류의 고속 회전에 의하여 카본블랙 입자 간의 마찰력, 고분자 사슬과 카본블랙 입자 간의 마찰력, 임펠러 또는 스크류와 카본블랙 사이의 마찰력 증가로 인하여 카본블랙 입자의 뭉치는 현상이 감소하기 때문이라고 사료된다. 그러

므로 용액혼합과 용융혼합공정에서 카본블랙 함량이 40 wt% 이상에서는 같게 나타났다.

카본블랙의 함량이 증가함에 따른 PTC 소재의 상온에서의 초기저항은 PTC 소재로 사용될 수 있는 카본블랙의 함량을 결정하는데 매우 중요한 자료이다. 그러나 제조된 PTC 소재를 가열과 냉각을 반복 후 상온에서의 초기저항 값을 비교하면 저항 값이 일정하지를 않고 일반적으로 초기보다 저항이 증가하는 것으로 나타난다. 또한 카본블랙 함량이 적으면 고분자의 용융점 부근에서의 저항변화 폭이 큰 반면에 카본블랙 함량이 많으면 고분자의 용융점 부근에서 저항의 변화 폭이 상대적으로 작게 나타난다. 이상을 고려하여, 본 연구에서는 카본의 함량을 30~50 wt%로 사용하였다.

고분자와 카본블랙의 혼련공정에 따른 PTC 특성. 각각 다른 방법으로 혼합한 PTC 소재의 온도변화에 따른 저항변화를 Figure 2와 Figure 3에 각각 나타내었다. EVA는 온도의 변화에 따른 저항변화가 완만한 곡선으로 증가하는 반면 HDPE는 온도가 고분자의 용융점 부근의 온도에서 저항이 급격하게 변화하는 것을 볼 수 있다. 이것은 EVA보다는 HDPE가 용융점 근처에서의 부피팽창이 급격하게 증가한다는 사실에 기인한다. Figure 2 (a)는 용액혼합에 의하여 제조한 PTC 소재에 대한 온도에 따른 저항변화를 나타내었는데, 카본블랙의 함량이 35 wt%인 경우 상온에서 50 °C까지는 저항이 약간 감소를 하다가 이후에 저항이 서서히 증가하면서 103 °C 근처에서 저항이 급격히 증가한다. 이후 온도가 계속적으로 증가하면 PTC 특성을 넘어서서 NTC가 나타난다. 이것은 고분자의 용융점 이하에서는 고분자의 부피팽창에 의하여 PTC 현상이 나타나지만 용융점 이상에서는 부피팽창보다는 고분자가 용융되기 때문에 카본블랙의 의한 전자터널 효과가 줄어들기 때문에 NTC 현상이 나타난다고 판단된다. 마찬가지로 Figure 2 (b)에서도 HDPE의 용융점인 132 °C 근처에서 PTC intensity가 가장 크게 증가하나 이후에 고분자가 용융되면서 NTC가 나타난다. Figure 3은 용융혼합에 의하여 제조된 PTC 소재에 대한 온도의 변화에 따른 저항변화를 나타내었는데 Figure 3(a)는 EVA를 사용한 것이다. 용융혼합에서는 상온부터 저항이 서서히 증가를 하다가 용융점 근처에서 가장 큰 PTC intensity가 나타났다. Figure 3(b)는 HDPE를 사용한

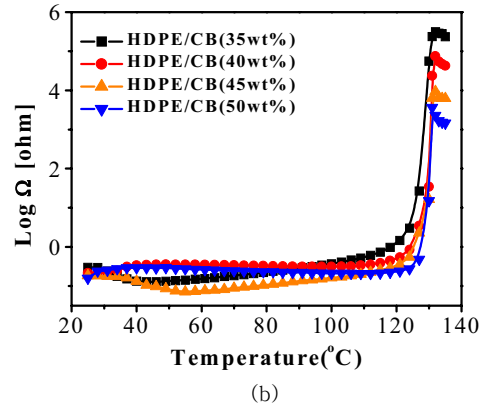
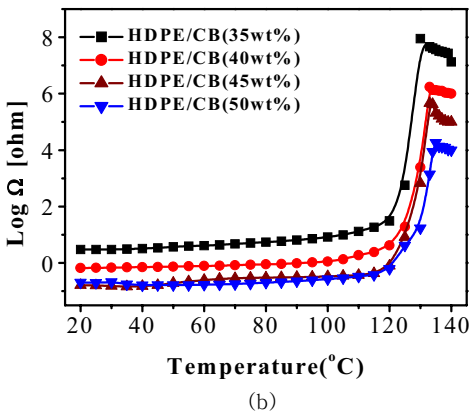
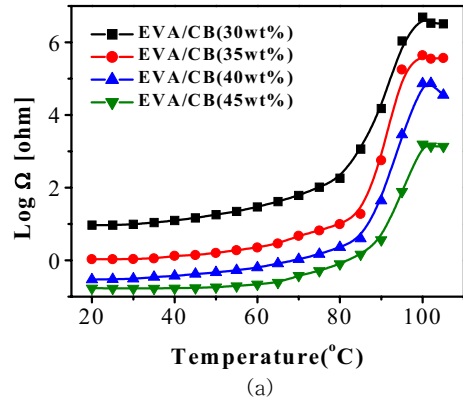
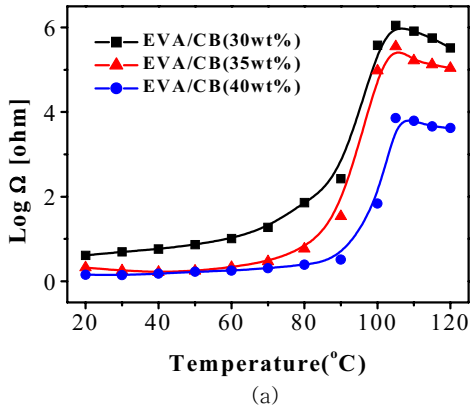


Figure 2. Resistance change of (a) EVA/carbon black composites and (b) HDPE/carbon black composites prepared by solution compounding method plotted as a function of temperature.

Figure 3. Resistance change of (a) EVA/carbon black composites and (b) HDPE/carbon black composites prepared by melt compounding method plotted as a function of temperature.

것인데, 상온에서 저항이 서서히 감소를 하다가 상승하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 용융 상태에서 냉각될 때 고분자 내부에 형성된 내부 응력에 의하여 고분자의 미세한 재배열이 형성되는 것으로 추론되며, 특히 탄소의 함량이 높을 때 저항에 미치는 영향이 큰 것으로 사료된다. 그리고 용융점 근처인 132 °C에서 PTC intensity가 가장 크게 나타났다. 또한 저항의 변화가 125 °C부터 급격하게 증가하기 시작하는데, 온도에 따른 저항의 변화가 좁은 범위에서 급격하게 일어나는 것은 PTC 소자인 멀티 퓨즈나, 과전류 및 과전압 보호장치로서 사용이 가능하다는 것을 보여준다.

PTC 소재의 모폴로지에 의한 특성. 국부적인 카본

블랙 군체가 고분자 내부에 균일하게 분산되어 전기가 흐를 수 있는 나노 크기의 전자 터널이 형성하여 PTC 성질이 나타난다. 용액혼합에 의하여 제조한 PTC 소재의 모폴로지를 SEM을 통하여 관찰하였으며, Figure 4에 나타내었다. 카본블랙 입자들이 균일하게 분산되지 않았을 때, 카본블랙 입자들이 뭉쳐서 전기가 흐를 수 있는 전도성 통로를 형성한다. 이 경우에는 전원을 인가하였을 시 온도가 상승함에 따라서 고분자의 용융점 근처에서 비체적 (specific volume)이 팽창하여 전도성 입자인 카본블랙 입자들의 간격이 벌어져 전기저항이 증가하지만 이 모폴로지는 PTC 성능을 나타낼 수 있는 나노 크기의 전자 터널링이 나타나지 않기 때문에 일반적으로 몇 회 전원을 반복

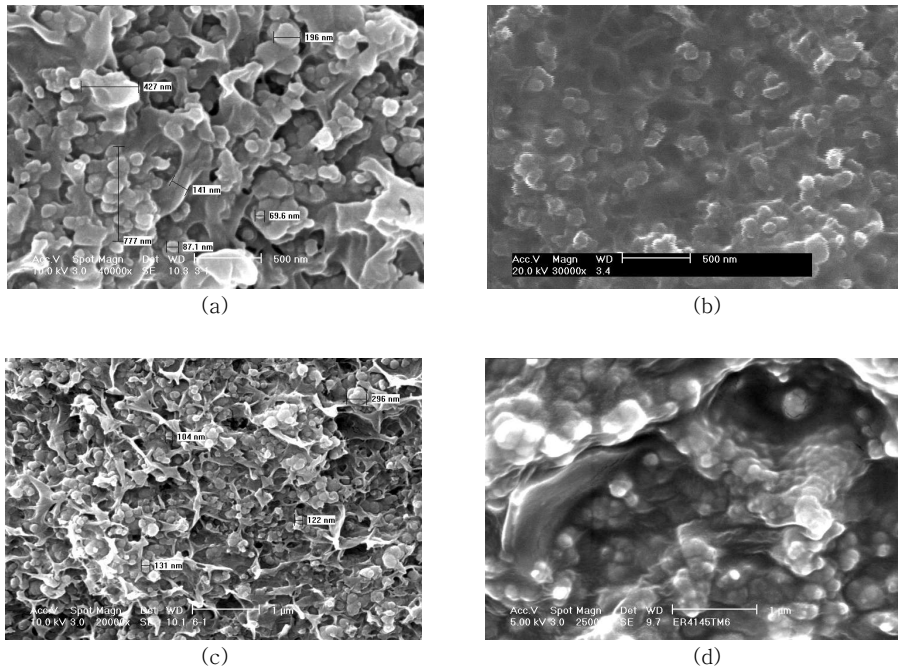


Figure 4. SEM micrographs comparing (a) HDPE/carbon black by solution compounding, (b) EVA/carbon black by solution compounding, (c) HDPE/carbon black by melt compounding, and (d) EVA/carbon black by melt compounding.

하여 인가하면 첫번째 전류인가 시 때보다 상온저항이 높고, 발열온도가 낮게 나타난다. 따라서 카본블랙 입자들이 완전하게 분산이 이루어지지 않으면, PTC 소재로서의 역할을 하지 못하다는 것을 알 수 있다.

Figure 4 (a), (b)는 용액혼합에 의하여 제조된 PTC 물질의 내부 구조이며 Figure 4 (c), (d)는 용융혼합에 의하여 제조되어진 PTC 물질의 내부 구조인데, 모두 카본블랙이 균일하게 분산된 것을 볼 수 있다. 나노입자인 카본블랙이 균일하게 분산되면 결정성 고분자 내부에 나노 터널을 형성하기 때문에 미세한 고분자의 부피변화에 의하여 예민하게 전기 전도성의 차이를 보여주고 PTC 성능이 나타난다. 그리고 몇 회 반복 전원을 인가하여도 첫번째 전류인가 시 때와 같은 상온저항과 발열온도, 그리고 용융점에서의 저항 증가 분포가 균일하게 나타난다. 비교적 결정성이 높은 HDPE의 경우 카본블랙의 입자가 고분자 내부에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있지만, 결정성이 낮은 EVA의 경우 고분자 내부에 카본블랙 입자가 균일하게 분산되어 있음을 Figure 4 (b), (d)를

통하여 확인하였다. 또한 EVA의 경우, 비결정 영역이 HDPE에 비하여 상대적으로 많이 존재하는데, 이것은 고분자가 열팽창에 의하여 결정 영역의 부피팽창보다는 비결정 영역의 부피팽창이 서서히 증가함에 기인한 것으로써,⁴ 상온에서부터 열변형 온도까지는 온도 증가에 따라 저항이 서서히 증가하였다. 열변형 온도 이후 저항이 급격하게 증가하여 용융점에서 PTC intensity가 최대가 되었다. 이와는 다르게 HDPE의 경우는 상온에서부터 열변형 온도까지는 저항의 변화가 일정하게 유지되었다. 이후 열변형 온도에서 저항이 급격하게 증가하기 시작하여 HDPE의 용융점에서 PTC intensity가 가장 크게 나타났다. 또한 EVA의 경우에는 저항이 급격하게 증가하여 최대가 되는 지점까지의 온도 범위가 넓은 반면, HDPE의 경우에는 온도 범위가 좁게 나타났다. 이것으로 하여 PTC 소재로서는 EVA보다는 HDPE가 더 우수하다고 사료된다.

전류인가 시 PTC 특성 곡선. PTC 소재에 일정한 전압을 인가하였을 때 초기에는 낮은 저항으로 인하

여 과전류가 흐른다. 과전류에 의하여 고분자 PTC 물질이 자체 발열이 된다. 고분자 PTC 물질의 자체 발열에 의하여 고분자가 어느 특정한 온도가 되면 전류가 감소되는 현상이 발생하는데, 이것을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에 HDPE를 용융혼합한 PTC 소재에 일정한 전압 (3 volt)을 인가하고, 주변의 온도를 일정하게 증가시킬 때의 전류감소와 저항의 변화를 보여준다. PTC 소재는 초기에 낮은 저항으로 인하여 과전류가 흐르고 주변의 온도가 T_c (115 °C)에 도달하였을 때 저항이 급격하게 증가하기 시작하였다. 이러한 저항의 급격한 상승으로 인하여 전류를 감소시켜 결국에는 전류를 차단하여 주는 것을 볼 수 있다. 저항이 급격하게 증가한 후 일정하게 저항이 유지되거나 계속적인 온도의 상승으로 인하여 고분자의 용융점까지 상승하게 되면, 2차 저항이 상승하게 된다. 하지만 고분자의 용융점 이상으로 주변의 온도가 증가

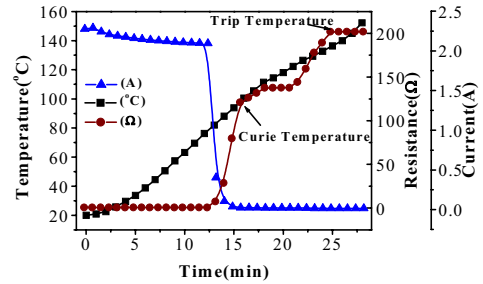


Figure 5. PTC characteristics of carbon black/polymer composite system at a constant voltage (3 V) under the heating condition.

하면 더 이상 저항이 증가되지 않고 일정하게 유지되거나 최고점 이하로 감소된다.

각각 인가한 전압을 달리하였을 때에 용융혼합한 PTC 소재의 전류와 저항변화 특성을 10분 간 전압

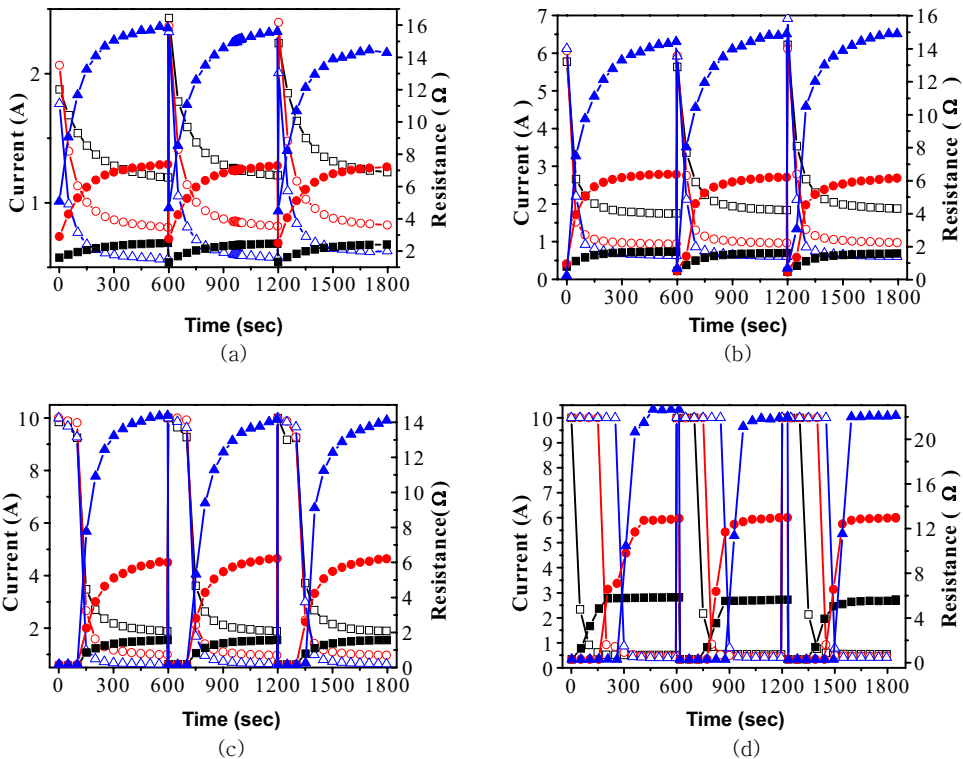


Figure 6. Current and resistance change of carbon black/polymer composites system with various voltages. Carbon black contents are (a) 35 wt%, (b) 40 wt%, (c) 45 wt%, and (d) 50 wt%. Plots exhibit current (\square 3 volt, \circ 6 volt, \triangle 9 volt) and resistance (\blacksquare 3 volt, \bullet 6 volt, \blacktriangle 9 volt) as a function of time in repeated voltage application.

인가 후 10분 간 냉각시키면서 3회 반복한 것을 Figure 6에 나타내었다. 초기에는 인가한 전압에 의하여 과전류가 흐르고 이로 인하여 PTC 소재가 자체적으로 발열되면서 저항이 증가된다. 카본블랙의 함량이 35, 40 wt%일 때에는 초기에 전류가 감소되지만, 45, 50 wt%일 때에는 초기에는 전류의 변화가 거의 없다가 전압을 인가한 후 몇 초 후에 저항의 증가로 인하여 전류가 감소되는 것을 알 수 있다. Figure 6 (a)와 (b)에서는 3, 6, 9 Volt의 전압을 인가하였을 때에 모두 초기에 전류는 감소되고 저항은 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이것은 인가한 전압에 의하여 PTC 소재가 통전되지를 않고, 지속적으로 발열이 되면서 내부의 온도가 상승하는 것을 알 수 있었다. 그리고 인가한 전압의 세기에 따라서 저항의 변화도 비례적으로 상승하였다. 그러나 Figure 6 (c)와 (d)에서는 전압이 3 Volt일 때에는 초기부터 전류가 감소되며 저항이 증가하였지만, 6, 9 Volt 인가 하였을 때에는 초기에는 PTC 소재가 발열이 되려는 저항보다 발열되지 않고, 나노 크기의 전자터널을 통하여 전류가 흐르기 때문에 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 그러나 시간이 지남에 따라 전자터널을 통과하려는 전자의 이동에 의하여 발열이 되면서 저항이 증가하였다. 이로 인하여 전류는 급격히 감소하여 결국 PTC 소재가 더 이상 발열되지 않는 온도로 유지된다는 것을 알 수 있었다. 인가한 전압의 크기가 증가함에 따라 PTC 소재의 자체 발열온도는 증가하며, 전류가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 과전류나 과전압으로부터 소자를 보호할 수 있다는 것을 보여준다. 그리고 Figure 6에서 나타났듯이 인가한 전압의 크기에 비례하여 전류의 감소도 1차적으로 비례하는데, 이것은 PTC 소재가 자체적으로 전류를 허용할 수 있는 전류량 이하에서는 발열이 된다고 하더라도 큐리온도까지는 상승하지 않지만, PTC 소재가 허용할 수 있는 이상의 과전류에서는 큐리온도 이상까지 발열이 되면서 전류의 양이 급격하게 줄어들며 결국 더 이상의 발열이 되지않도록 전류를 차단시킨다는 것을 볼 수 있다.

결 론

본 연구에서는 고분자를 사용한 PTC 소재의 제조

방법에 의한 특성을 알아 보았다. 용융혼합과 용액혼합 방법을 비교하면 나노 크기의 카본블랙 함량에 따라서 저항의 변화가 나타났는데, 용융혼합하였을 때에는 35 wt%이상에서 거의 일정하게 나타났으며, 용액혼합에서는 40 wt%이하까지는 저항이 지속적으로 감소를 하다가 40 wt% 이상에서는 일정하게 나타났다. EVA의 경우 상온에서부터 열변형 온도까지는 온도의 변화에 따라서 저항이 서서히 증가하다가 열변형 온도 이후부터 용융점까지 급격하게 저항이 증가하여 용융점에서 PTC intensity가 극대값을 나타내었지만, HDPE의 경우는 상온에서부터 열변형 온도까지 온도의 변화에 따른 저항이 변하지 않고 일정하게 유지되다가, 열변형 온도에서 저항이 급격하게 증가하기 시작하여 용융점에서 PTC intensity가 극대값을 나타내었다. 또한 전도성 나노입자인 카본블랙 분산방법에서 용액혼합의 분산정도가 용융혼합 못지 않게 나타난다는 것을 알 수 있다. PTC 소재에 전류인가 시 큐리온도에서 1차적으로 저항이 증가하였으며, 고분자의 용융점에서 2차적으로 트립온도가 될 때까지 저항이 증가하다가 트립온도 이후에 저항이 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 고분자가 용융되기 시작하면서 나노입자 카본블랙에 의하여 전자터널 효과의 감소와 고분자의 부피팽창에 의한 전자터널의 파괴에 의하여 NTC 현상이 고분자의 용융점 이상에서 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 462 (1973).
2. X. S. Yi, G. Wu, and D. Ma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 131 (1998).
3. X. S. Yi, L. Shen, and Y. Pan, *Composites Science and Technology*, **61**, 949 (2001).
4. M. H. Bischoff, Franc and O. E. Dolle, *Carbon*, **39**, 375 (2001).
5. X. S. Yi, G. Wu, and Y. Pan, *Polym. Int.*, **44**, 117 (1997).
6. S. Lue and C. P. Wong, *International Symposium on Advanced Packaging Materials*, 311 (1999).
7. S. Lue and C. P. Wong, *Transactions on Components and Packaging Technologies*, **23**, 151 (2000).
8. F. A. Doljack, *Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, **CHMT-4**, 371 (1981).
9. J. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, **41**, 4559 (2000).

10. D. J. Wang, J. Qiu, Z. L. Gui, and L. T. Li, *J. Mater. Res.*, **14**, 2993 (1999).
11. D. J. Wang, J. Qiu, Y. C. Guo, Z. L. Gui, and L. T. Li, *J. Mater. Res.*, **14**, 120 (1999).
12. A. H. Feingold, P. Amstutz, R. L. Wahlers, C. Huang, and S. J. Stein, "New PTC and NTC Thick Film Materials for Gigahertz Range Temperature Variable Attenuators", IEMT/IMC Proceeding, p.138 (1998).
13. S. J. Lee, J. D. Nam, S. J. Suh, and J. W. Yoon, Korea Patent 10-2001-0027981 (2001).
14. S. J. Lee, J. D. Nam, and S. J. Suh, Korea Patent 20-2001-0011056 (2001).
15. T. J. Hall, U. S. Patent 6,059,997 (2000).
16. R. Strümpfer, G. Maidorn, and J. Rhyner, *J. Appl. Phys.*, **81**, 6786 (1997).
17. R. Strümpfer, J. Skindhøj, J. G. Reichenbach, J. H. W. Kuhlefeldt, and F. Perdoncin, *Transaction on Power Delivery*, **14**, 425 (1999).
18. K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6867 (1982).
19. O. Breuer, R. Tchoudakov, M. Nakkis, and A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1665 (1999).
20. G. Yu, M. Q. Zhang, H. M. Zeng, Y. H. Hou, and H. B. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 489 (1999).
21. M. Harpaz and M. Narkis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1415 (2001).
22. X. Zhang, Y. Pan, L. Shen, and X. Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 756 (2000)
23. Y. Liu, K. Oshima, T. Yamauchi, M. Shimomura, and S. Miyauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 3069 (2000).
24. G. Wu, C. Zhang, T. Miura, S. Asai, and M. Sumita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1063 (2001).
25. J. C. Lee, K. N. Ajima, T. Ikehara, and T. Nishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 406 (1997).
26. G. Boiteux, J. Fournier, D. Issotier, G. Seytre, and G. Marichy, *Synthetic Metals*, **102**, 1234 (1999).
27. H. Zois, L. Apekis, and M. Omastova, *Macromol. Symp.*, **170**, 249 (2001).
28. B. J. Coleman, R. D. Sanner, E. J. Severin, R. H. Grubbs, and N. S. Lewis, *Anal. Chem.*, **70**, 2560 (1998).
29. K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6867 (1982).
30. Y. W. Liu, K. Oshima, T. Yamauchi, M. Shimomura, and S. Miyauchi, *Synthetic Metals*, **101**, 451 (1999).
31. R. D. Ford and I. M. Vitkovitsky, *Transaction on Electrical Insulating*, **EI-20**, 29 (1985).
32. A. Ueno and S. Sugaya, *Electronics and Communications in Japan, Part 2*, **82**, 10 (1999).