Polymer (Korea) Vol. 26, No. 3, pp 367 374 (2002)

PTCR 나노 복합기능 소재의 전류 차단 특성 연구

김재철 · 박기헌* · 서수정 · 이영관*** · 이성재*** · 이승재**** · 남재도†**

성균관대학교 고분자공학과, *성균관대학교 전기 · 전자 · 컴퓨터공학과,
성균관대학교 신소재공학과, ***성균관대학교 화학공학과, **(주)제이디텍

(2001년 10월 17일 접수, 2002년 3월 8일 채택)

PTCR Characteristics of Multifunctional Polymeric Nano Composites

Jae Chul Kim, Gi Hun Park*, Soo Jeung Suh, Young Kwan Lee***, Seoung Jae Lee***, Seung Jae Lee****, 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*
***Department of Polymer Advanced Materials, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea*
****Department of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea*
*****Jdtech co., Ltd, 1163-3, Jungwang-dong, Shihung, Kyounggi-do, Korea*
†e-mail : jdnam@skku.ac.kr

(Received October 17, 2001;accepted March 8, 2002)

요 약 : 본 연구에서는 나노 입자의 카본블랙을 결정성 고분자에 분산시켜 특정한 온도에서 저항이 급격하게 증가하는 positive temperature coefficient resistance (PTCR) 특성을 연구하였다. 열가소성 수지를 이용한 PTCR 소재를 열처리에 의하여 고분자의 큐리온도를 조절할 수 있었다. 나노 입자 카본블랙이 고분자 구조내에 고르게 분산이 되지 않고, 카본블랙의 함량이 과다하면 negative temperature coefficient resistance (NTCR) 현상이 발생하였다. 카본블랙의 함량과 내부전압을 조절함에 따라 발열 온도를 선정할 수 있었다. 카본블랙의 함량에 따라 전기 전도성이 다르게 나타났으며, 20 wt% 이상에서는 저항이 거의 일정하게 나타난다는 것을 확인하였다. 본 연구에서 제조된 PTCR 소재는 반복적인 가열 냉각에 따른 상온에서의 초기 저항의 변화가 거의 없어 재현성을 확인하였으며, 초기의 낮은 저항에 의한 순간적인 발열에 의하여 저온에서의 PTCR 성능이 향상되었다.

ABSTRACT : Electrical characteristics of crystalline polymer composites filled with nano - sized carbon black particle were studied. The developed composite system exhibited a typical positive temperature coefficient resistance (PTCR) characteristic, where the electrical resistance sharply increased at a specific temperature. The PTCR effect was sometimes followed by a negative temperature coefficient resistance (NTCR) feature with temperature, which seemingly caused by the coagulation of nano - sized carbon black particles in the excessive quantity. The PTCR temperature was controlled by the carbon black content and the external voltage. The change of electric conductivity was shown as a function of carbon black content, and the resistance was constant when the carbon black content was over 20 wt%. The room - temperature resistance was maintained by a repeated heating and cooling. The excellent PTCR characteristic was demonstrated by the low resistance in the initial stage and the instantaneous heating capability.

***Keywords* :** *positive temperature coefficient resistance (PTCR), conducting polymer, thermoplastic polymer, nano-sized carbon black, electrical resistance.*

서 론

전도성 물질의 고유저항은 일반적으로 온도에 따라 변하는데, 이중에 positive temperature coefficient resistance (PTCR)물질의 고유저항은 물질의 온도가 증가함에 따라 저항이 증가하고, 온도가 특정범위 이상으로 증가함에 따라 저항이 급격히 증가한다. 일반적으로 세라믹 PTCR 소자가 알려져 있으나, 고분자에 적절한 전기 전도성 입자를 고르게 분산시킴으로써 PTCR 물질을 만들 수 있다고 알려져 있다.[1-3] 이러한 PTCR 현상은 온도가 고분자의 용융점(T_m)이나 유리전이온도(T_g)까지 상승하게 되면 저항이 급격하게 증가하는 것이다.[4,5] 즉 이때 저항이 급격하게 증가하는 온도를 큐리온도(T_c)라고 한다.[6,7] 이러한 PTCR의 성질은 산업 전반에 걸쳐서 다양한 용도로 사용될 수 있는데, 별도의 컨트롤러 대신 히터 자체적으로 온도를 조절한다는 장점이 있어 현재 자가조절히터, 센서, 마이크로 스위치, 자동차 거울 성애제거용, PTC 콘덴서 및 멀티 퓨즈 용으로 응용되고 있으며 앞으로 다양한 용도의 제품이 개발되어지고 있다.[8-12] 이와 같이 PTCR 물질이 다양한 용도로 응용되기 위해서는, PTCR 소재의 큐리온도를 용도에 맞게 조절을 할 수 있어야 하는 것이 무엇보다도 중요하다. 이러한 PTCR 특성을 나타내는 고분자에는 일반적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리에스터, 그리고 폴리비닐리덴플로라이드 등 여러 종류의 고분자가 PTCR 물질로 사용 또는 연구되어져 왔다.[13-17]

고분자와 카본블랙 혼합물에 전류를 가하여 온도가 증가하면 결정부분이 해리되는 온도에 도달하고 따라서 고분자의 부피가 팽창하여 카본블랙이 전 부분으로 분산되므로, 카본블랙의 밀도가 낮아져 전기저항이 커진다.[18] 온도가 낮아질 경우에는 결정이 다시 생성되고 카본블랙의 밀도가 증가함으로써 다시 전기전도성이 증가한다. 과전류 차단장치의 경우에는 PTCR에 전기가 흐를 때 주울히팅(Joule heating)에 의하여 온도가 상승하고 이에 따라 저항이 증가하는 원리를 이용하게 되며,[19] 히터의 경우는 일정한 전압 또는 전류가 가해질 경우에 자체적으로 변화하는 전기저항에 대하여 일정한 온도가 유지되는 것을 이용하는 것이다.

고분자 PTCR 소재에 있어서 전기저항을 가진 입자들의 간격은 매우 좁고 경계면 저항 또한 매우 작다. 전자는 전도성 충진제 입자 사이에서 전자터널에 의하여 전도성 PTCR 성질을 나타낸다고 알려져 있다.[9] 즉, 전원을 인가하면 온도가 증가하게 되어 카본블랙의 간격이 점점 멀어지기 시작하여 고분자와의 경계면의 밀도와 고분자와 카본블랙 경계면의 간격이 증가하여 전자가 터널을 지나가기 어렵게 되면서 유동성은 떨어지게 되고, 저항이 증가하여 온도는 상승하게 된다. 온도가 증가하여 $T=T_c$가 될 때까지 고분자는 팽윤하게 된다.[18] 그러므로 전기 저항을 가진 입자들의 전도성을 가장 많이 상실하게 되면서 저항은 급격하게 증가하여 최대치가 된다. 계속하여 온도가 증가하여 T_m까지 증가하면 고분자가 녹기 시작하여 전도성 입자가 자주 접촉을 하여 안정된 PTCR 물질의 구조가 파괴된다. 이러한 이유로 트립온도(trip temperature) 이상에서는 고분자 경계면의 밀도가 줄어들면서 유동성은 증가하는 반면 저항은 오히려 감소하기 시작 하면서 negative temperature coefficient (NTC) 특성이 나타난다.[20-23] 특정 값 이하의 온도 즉, 임계 또는 큐리온도 이하에서 고분자는 상대적으로 낮고 일정한 고유 저항을 나타낸다. 고분자의 온도가 큐리점에 도달하게끔 가열이 되면 저항이 상승하여 전류를 감소시켜 온도를 일정하게 유지시킨다.[24]

PTCR 특성을 나타내는 물질은 전기 회로에서 과전류 보호장치에 사용될 수 있으며, 이러한 PTCR 소재는 실온 40 ℃ 정도의 온도에서는 저 저항이지만, 단락 등에 의해 생기는 순간적인 과전류 혹은 과충전 등의 사항이 발생하면 전기저항이 급격히 상승하여 회로를 보호하는 장치로 사용될 수 있다. 전기회로의 정상적인 작동 조건 하에서, 부하에 대하여 PTCR 장치의 저항은 상대적으로 적은 전류가 흐르도록 한다. 이때 장치의 온도는 임계 또는 큐리온도 이하로 유지한다.[13] 만약 부하가 단락 회로이거나 회로가 전력 서지(surge)를 겪는다면 전류는 급격히 증가한다. 이와 같은 순간에, 많은 전력이 PTCR 장치에 의하여 사라진다. 즉, 전력소산은 단락 기간 동안(순식간에) 발생하지만, 전력소산은 PTCR 장치의 저항이 아주 크게 되는 값으로 증가시키기 때문에 그 전류는 무시할 수 있는 값으로 제한된다.[25] 새로운 전

류 값은 새로운 고온/고저항 평형점에서 PTCR 장치를 유지시킬 수 있도록 유지한다. 따라서 전기 회로는 온도가 일정한 상태(trip state)로 유지되는 것이다.

본 연구에서는 PTCR 물질을 개발하는데 있어서 내구성과 함께 큐리온도 조절과 가공기술을 개발하는데 역점을 두었으며 특히 PTCR 히터를 개발하는데 중점을 두었다. 폴리에틸렌비닐아세테이트(EVA)를 사용하여 전기적, 열적 내구성, 접착력이 우수한 PTCR 물질을 제조할 수 있었으며,[26] 나노 크기의 입자인 카본블랙의 함량과 분산에 따른 저항 변화와 PTCR 성능을 비교 분석하였다.

실 험

결정영역과 비결정영역을 동시에 가지며, 히터로 사용하기에 적당한 고분자로서 EVA3190 (Dupont, USA)을 사용하였다. 그리고 전기 전도성 입자인 카본블랙에 대해서는 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서는 CP Chem.에서 생산하며 shawinigan black이라는 상품명을 가진 AB100% compressed, Columbian Chemicals에서 제조한 RAVEN 450을 사용하였다.

고분자와 카본블랙에 함유되어 있는 수분을 완전히 제거하기 위하여 100 ℃ oven에 24시간 방치한 후 고분자를 교반기를 사용하여 자일렌에 완전히 녹인 후 카본블랙을 넣어 충분히 교반이 되도록 하였다. 전극으로는 자체 제작한 실버페이스트(silver paste)의 회로를 사용하였다. 실버페이스트의 전극 저항은 0.13 Ω/cm이며, 전극 회로에서 실버페이스트의 두께는 10 μm 이내이며, 주전극의 너비는 8 mm이며, 1 mm의 보조전극이 있는 회로 구성도이다. 이렇게 구성된 회로 위에 실크 스크린 인쇄기법을 사용하여 고분자 카본블랙 복합체를 균일하게 도포 후 60 ℃ 오븐에서 12시간 용매를 증발시켰다.

Table 1. Summary of Carbon Black Used in This Study

grade	mean particle size (nm) [D3849]	DPBA No. (cc/100g)	surface area (m^2/gm) [D4820]	company
AB100% compressed	42	199	75	CP Chem.
RAVEN450	75	65	35	Columbian Chemicals.

카본블랙의 입자들이 고분자와의 혼합 정도를 알아보기 위하여 니콘사의 OM(optical microscopy)을 사용하여 관찰하였고, 모폴로지는 액체질소 하에서의 시편을 파단하여 그 파단면을 히타치사의 SEM (S-2140)을 사용하여 관찰하였다. PTCR 물질의 전기적인 특성을 알아보기 위하여 뷰파워사의 IPS-30B10 DC 전원공급기와 플루크사의 45 Dual Display 멀티미터를 사용하여 전기 인가 실험 및 저항변화를 측정하였으며, 한영사의 온도 컨트롤러와, 투브사의 CAT M26을 사용하여 온도를 측정하였다. 시편의 두께가 10 μm 이내이며 각각의 시편에 대하여 저온(-10 ℃)과 상온에서 전류, 저항 및 온도 변화를 측정하였으며, 상온에서 150 ℃까지 온도를 증가시켰을 때 저항의 변화를 알아 보았다. 히터의 특성을 규명하고자 현대자동차 표준규격에 맞추어 실험을 하였다.[27]

결과 및 고찰

Poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)의 2차 T_m 생성. PTCR 소재의 고분자로서 준결정성 고분자인 EVA를 열처리 함으로써 원하는 T_m을 설정하였다. 예비가열(pre-heating)을 통해서 생성된 2차 T_m을 사용하여 PTCR 소재로 사용하는 고분자의 큐리온도를 조절하는 방법은 외부의 온도 조건에 의하여 2차 T_m이 없어질 수 있다는 단점이 있으나, 큐리온도를 세밀하게 조절함으로써 원하는 T_m을 가질 수 있다. Figure 1은 ELVAX3190을 예비가열함으로써 2차 T_m이 생성되는 것을 DSC 결과로부터 보여준다. 45 ℃에서 서냉한 것은 61.77 ℃에서, 55 ℃에서 서냉한 것은 63.41 ℃에서, 65 ℃에서 서냉한 것은 72.43에서 결정의 용융이 일어나는 것을 볼 수 있다. 이것은 65 ℃에서는 서냉에 의하여 본래의 ELVAX3190의 T_m(75.04 ℃)의 영역과 인접해서 나타났다.

카본블랙의 분산도에 따른 PTCR 특성. 국부적인 카본블랙 군체가 고분자 사이에 균일하게 분산되어 전기가 흐를 수 있게 고분자 결정보다 작은 나노 크기의 도선 역할을 하여 PTCR 성질이 나타난다. ELVAX

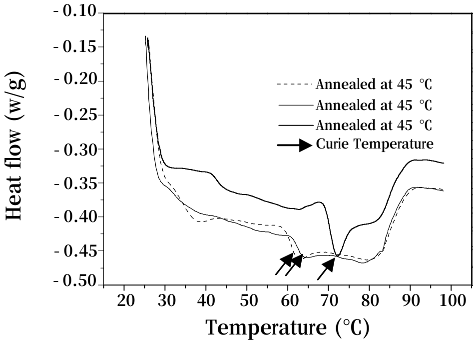


Figure 1. Crystalline melting of ELVAX3190 co-polymer affected by annealing temperature.

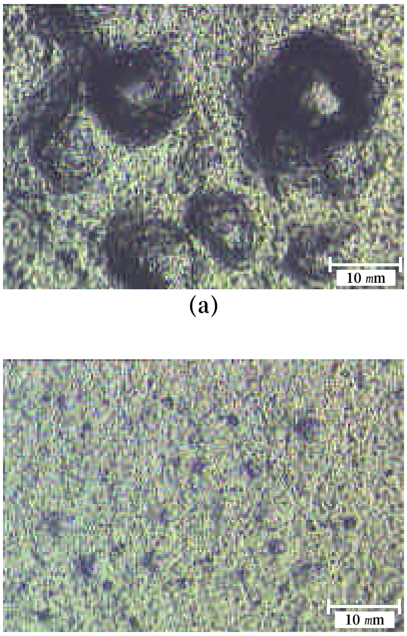


Figure 2. Optical micrographs of ELVAX3190-AB100 exhibiting (a) poor dispersion and (b) excellent dispersion of carbon black particles.

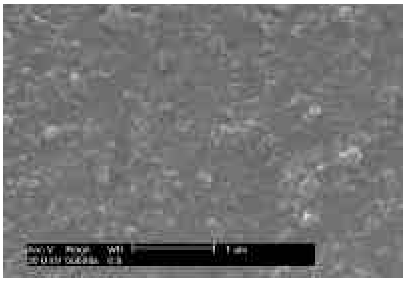
3190/AB100% compressed 혼합물의 모폴로지 변화를 OM으로 촬영한 것을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)에서 보듯이 카본블랙 입자들이 완전히 분산되지 않았을 때에는 카본블랙 입자들이 뭉쳐서 고분자와는 상관없이 전도성 영역을 형성한다. 이 경우에 전원을 인가하였을 시 초기의 낮은 저항으로 인하여 온도가 상승한다. 온도가 상승하여 고분자의 용융점 근처까지 상승하면 고분자의 고유부피가 팽창하여 전도성 입자인 카본블랙 입자들의 간격이 벌어져 전기 저항이 증가하지만 이 모폴로지는 PTCR 성능을 나타낼 수 있는 나노크기의 터널링을 보이지 않기 때문에 일반적으로 몇 회 전원을 반복하여 인가하면 첫번째 전류인가시 때보다 저항이 높고, 발열온도가 낮게 나타난다. 따라서 카본블랙 입자들이 완전하게 분산이 이루어지지 않으면 반복적인 전류인가시 나노크기인 카본블랙의 전자터널링이 재현이 되지를 않아서 PTCR 특성보다는 NTCR 특성이 나타난다는 것을 알 수 있다.

그러나 Figure 2(b)는 카본블랙 입자들이 고르게 분산이 되었을 때를 촬영한 것인데 카본블랙 입자들이 균일하게 분산이 되면 결정성 고분자 내부에 나노터널을 형성하기 때문에 미세한 고분자의 부피변화에 의하여 예민하게 전기 전도성의 차이를 보여주고 PTCR 성능이 나타나며, 온도 상승 분포가 균일하게 나타난다. 그리고 몇 회 반복 전원을 인가하여도 첫 번째 전류 인가시 때와 같은 저항과 온도를 나타낸다. 카본블랙 입자가 균일하게 분산되었을 때에는 카본블랙 입자가 연결된 나노터널을 통하여 전류가 흘러 온도와 전류 변화가 예민하고, 연속적인 전류 인가시에 의하여 나노 모폴로지의 구조가 유지된다. 고분자 내에 카본블랙 입자가 균일하게 분산되면 전체 면적에서 전류가 일정하게 흘러, 온도가 일정하게 유지되지만 카본블랙 입자가 균일하게 분산이 되지 않았을 시에는 국부적으로 전류가 흐른다. 특히 이 경우에는 카본블랙 입자들의 분포가 상대적으로 많은 곳으로 전류가 과도하게 흘러 온도상승 분포가 불균일하게 나타나기 때문에, 이러한 국부적인 과열로 인하여 모폴로지의 변화를 야기하며, 경우에 따라서는 PTCR 뿐 아니라 NTCR 성질이 나타나기도 하고, 시편이 녹아 내리는 등 불안정한 온도의 변화를 예측할 수 있다.

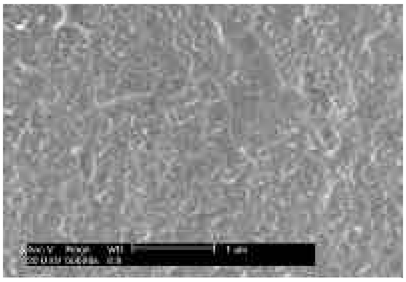
AB100% compressed와 RAVEN450을 ELVAX 3190에 분산시켜 제조한 PTCR 소재의 모폴로지를 Figure 3에 나타내었다. AB100% compressed는 입자 크기는 42 nm인데, 제조시 고압을 가했기 때문에 입자가 뭉쳐져서 분리되기가 어렵다. 그래서 전기 전도성은 우수하나 고분자와 분산을 시킬 때 카본 입자

가 전형적인 크기로 분리가 되지 않고 뭉쳐져 있는 형태로 고분자 내에 분산되어 고분자와의 응집력이 다소 떨어진다고 판단된다. 이에 반해 RAVEN450은 카본 입자가 최소단위로 분리될 수 있어 고분자와 혼합시 입자의 최소단위로 분산이 가능하여 고분자 비결정영역 사이에 들어 갈 수 있으며, 또한 카본블랙의 표면적이 넓어서 비결정부분에 분산이 균일하게 되며, 결정부분이 열에 의한 팽창이 될 때 나노크기의 전자터널의 간격이 넓어진다. 이로 인하여 PTCR 특성은 전도성 나노크기인 카본블랙이 균일하게 분산되어졌을 시에 나타난다고 판단되어진다. Figure 3에서 볼 수 있는 바와 같이 RAVEN450은 고분자의 비결정 부분으로 균일하게 분산이 되어 PTCR 특성이 관찰되었으며, AB100% compressed는 나노크기의 입자간에 응집이 되면서 고분자의 비결정 부분에 불균일하게 분산이 되어 있으며, PTCR 특성보다는 NTCR 특성이 자주 관찰되어졌다.

PTCR 소재의 전기-온도 특성. 고분자에 분산된 나노 입자 카본 블랙은 전기 전도체 역할을 하는데, 일반적으로 고분자에 대하여 카본블랙의 함량과 분산정도에 따라서 전기 전도도가 결정된다. 즉 적절하게 카본블랙의 함량과 분산도를 조절함으로써 PTCR 소재가 발열되는 온도를 적절하게 제어할 수 있다. 전기 전도도는 전극의 간격, 전극의 전도도, 전압의 세기, 시편에 도포되는 고분자와 카본블랙의 함량에 따라서 결정된다. Figure 4에서는 전류 인가 시 PTCR의 자가조절(self-regulating) 메카니즘에 의하여 발열에 의한 저항의 상승 및 전류 차단효과에 의하여 특정한 발열온도 이상에서의 온도, 전류, 저항이 평형을 이루는 경우와, 과다한 카본블랙의 함량에 의하여 전기 전도도가 PTCR의 자가조절 효과를 상쇄시켜 NTCR이 나타나는 현상을 보여주고 있다. Figure 4 (a)는 분산이 적절하게 되지 않은 시편에 전압을 12 volt로 일정하게 첫번째 인가하였을 때 온도, 저항, 전류의 관계를 나타내었다. 1분 이내의 초기에는

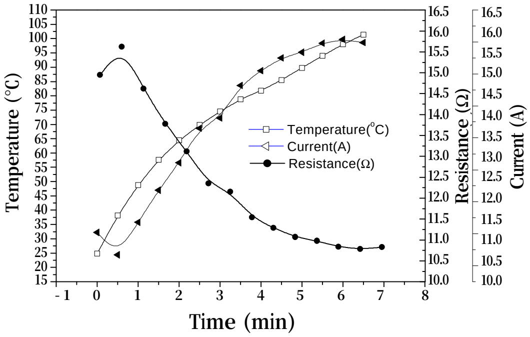


(a)

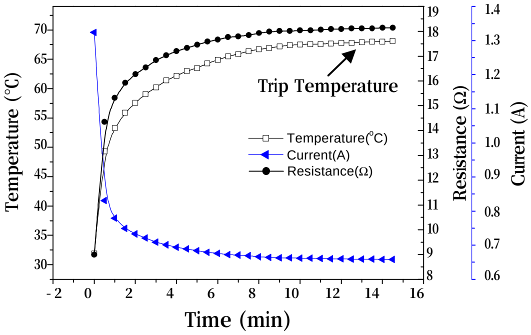


(b)

Figure 3. SEM micrographs comparing (a) AB100 (20 wt%) and (b) RAVEN450 (20 wt%) composite systems.



(a)



(b)

Figure 4. PTCR characteristics of RAVEN450 (20 wt%) composite system for (a) poor dispersion and (b) good dispersion of carbon particles.

PTCR 성질을 가진 곡선을 나타나지만 시간이 지날수록 온도에 따라 저항이 감소하는 NTCR 성질이 나타나는 것을 볼 수 있다. 즉 균일하게 카본블랙이 분산이 되지 않은 PTCR 물질에서는 전류, 저항의 불안정한 거동이 관찰되며 특히 NTCR 성질을 보인다는 것을 알 수 있다. Figure 4(b)에서는 탄소입자의 분산을 유도한 후의 시편에 대하여 전압을 인가하였을 때를 보여주고 있는데, 온도, 저항 및 전류가 균형을 이루어 PTCR 소재의 발열 온도가 68 ℃를 유지하는 것을 볼 수 있다. 즉 온도가 상승하면서 저항이 동시에 상승하여 일정한 저항과 온도를 보여주는 전형적인 PTCR 특성을 볼 수 있다.

카본블랙의 함량을 과량(30 wt%)으로 하였을 때에는 탄소입자의 과도한 통전으로 인하여 초기에서 3분간 PTCR 효과가 나타나나 이후에 PTCR이 상쇄되어 NTCR이 나타나는 것을 볼 수 있는데 이를 Figure 5에 도시하였다. 처음 3분간 저항이 증가하여 PTCR 특성을 보이나 과량의 카본블랙에 의하여 연속적으로 과전류가 흘러 온도가 증가하며, 트립온도를 거치지 않게 된다. 이것은 처음에는 PTCR 특성을 보이다가, 이후에는 탄소입자에 의하여 형성된 나노 전자터널이 파괴되면서 전류는 감소를 하나, 저항이 감소하고, 온도는 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 과량의 카본블랙에 의하여 고분자에 적절하게 형성된 나노구조가 유지되지 못하고 카본블랙 입자들이 스스로 과도한 전도선을 만들어 전류를 통과시키는 것으로 보인다.

인가한 전압에 따른 전기 저항의 변화는 온도의 상승분포를 다르게 나타내는데 이러한 현상은 Figure 6에 나타내었다. 6 volt 인가한 경우 33 ℃에서 온도가 유지되며, 13.5 volt의 경우 49 ℃에서 평형을 유지되는 것을 관찰할 수 있다. Figure 6의 결과로부터 저전압에서 고전압까지 적절한 전압을 조절하여 PTCR 히터의 온도를 설정할 수 있다는 것을 알 수 있다.

히터로서 기능을 발휘하기 위해서는 저온에서 낮은 저항으로 높은 전류가 흐름으로써 순간적으로 발열이 되어 발열온도가 상온 이상으로 되어야 하는데 Figure 7에 나타내었다. 외부의 온도가 저온일 경우에는 고분자 결정구조의 움직임이 작아지며, 상온에서보다 나노크기의 카본블랙 입자의 간격이 작아져 저항이 감소하며 전류를 순간적으로 많이 흘러 보내면서 짧은 시간에 발열온도가 상온 이상으로 증가하면서 주변온도가 저온일 때에도 히터로서의 기능을 할 수 있

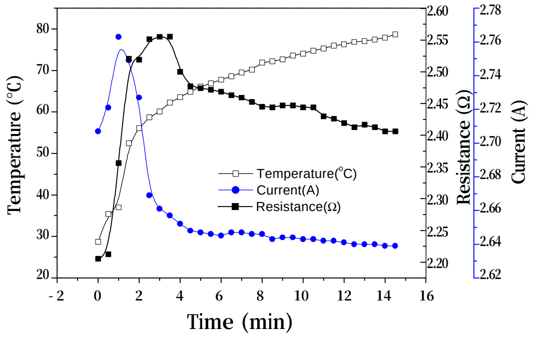


Figure 5. PTCR characteristics of ELVAX3190/AB100 (30 wt%) composite system exhibiting PTC-NTC transition.

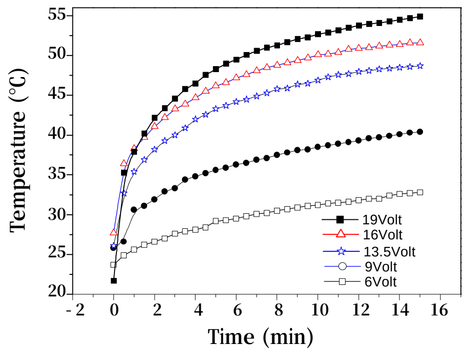


Figure 6. PTCR characteristics of RAVEN450 (20 wt%) at different voltages.

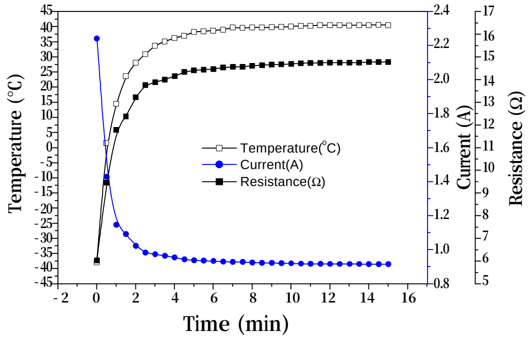


Figure 7. PTCR characteristics of RAVEN450 (20 wt%) at low temperature.

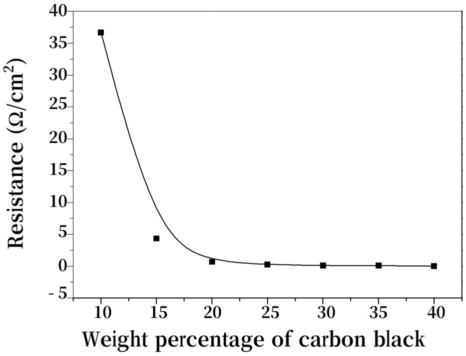


Figure 8. Surface resistance of AB100 composite system as a function of carbon content.

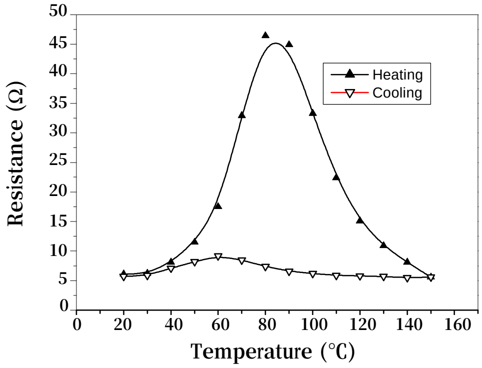


Figure 9. Surface resistance of RAVEN450 (20 wt%) composite systems as a function of temperature.

다고 보여진다.

Figure 8은 PTCR 소재의 표면 저항을 카본블랙 함량에 따라 도시하였다. 카본블랙의 함량이 20 wt% 이하일 때에는 저항이 매우 높으나 15~20 wt% 사이에 급격하게 저항이 감소하는 것을 관찰할 수 있으며, 20 wt% 이상에서는 카본블랙의 함량이 늘어도 저항이 감소하다가 거의 변화없이 일정한 저항 값을 보인다. 약 17 wt%에서 전기 통전(apply an electric current)이 발생한다는 것을 알 수 있다.

PTCR 소재는 외부의 온도가 증가함에 따라 저항이 증가하는데 이를 알아보기 위하여 온도의 증가에 다른 저항의 변화를 Figure 9에 나타내었다. 고분자 PTCR 소재의 경우에 온도가 T_m을 넘어서면 고분자가 녹기 때문에 전도성 입자인 카본블랙의 자유로운 이동에 의하여 전자터널의 밀도가 줄어들며, 나노크기인 카본블랙 입자들의 간격이 멀어져 저항이 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 특정 온도 이하에서는 PTCR 성질을 나타내나 그 이상의 온도에서는 카본블랙의 자유로운 운동에 의하여 NTCR 특성이 나타나게 된다. 온도의 냉각 과정에서는 재결정 온도가 고분자가 발열될 때보다 낮게 나타난다는 것을 알 수 있다. 즉 PTCR-NTCR 전이온도가 가열 때보다 냉각 때가 낮다는 것을 알 수 있다.

결 론

열처리에 의하여 EVA의 큐리온도를 조절하여 PTCR 소재의 발열온도를 설정할 수 있었다. 고분자가 T_m을 지나면 부피가 팽창하여 PTCR의 성능을 나타낼 수 있는 나노크기의 카본블랙의 전자터널링이 나타나지 않기 때문에 PTCR 소재가 발열할 수 있는 전류를 통과시키지 못한다는 것을 알 수 있었다. 또한 카본블랙 입자들이 균일하게 분산되어지면, 결정성 고분자 내부에 균일한 전자터널을 형성하기 때문에 미세한 고분자 부피 변화에 의하여 PTCR 성능이 탁월하게 나타났다. 이러한 점에서 AB 100% compressed 보다는 RAVEN 450이 고분자 비결정 구조내에 균일한 분산이 가능하며 PTCR 성능이 뛰어나다는 것을 알 수 있었다. 카본블랙의 함량에 따라 전기 전도성이 다르게 나타났으며, 20 wt% 이상에서는 저항이 거의 일정하게 나타났다. 카본블랙의 함량이 많으면 초기에는 PTCR 성능을 보이나 이후에는 카본블랙의 입자에 의하여 형성된 나노전자터널이 파괴되면서 전류가 감소하나 저항이 증가하지 못하고 온도가 지속적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 저전압에서 고전압까지 전압을 조절함으로써 PTCR 온도를 설정할 수 있음을 알 수 있었으며, 카본함량에 따른 통전 조건을 실험적으로 규명하였다.

참 고 문 헌

1. P. Supancic, *J. Euro. Ceramic Society*, 20, 2009 (2000).
2. R. Strümpler, G. maidorn, and J. Rhyner, *J. Appl. Phys.*, 81, 6786 (1997).

3. Z. Z. Huang, R. Yue, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Polymer Composite*, 19, 781 (1998).
4. X. S. Yi, G. Wu, and D. Ma, *J. Appl. Polym. Sci*., 67, 131 (1998).
5. E. F. Chu and N. H. Thein, U. S. Patent 5,580,493 (1996).
6. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci*., 13, 462 (1973).
7. X. Yi, G. Wu, and D. Ma, *J. Appl. Polym. Sci*., 67, 131 (1998).
8. K. Hongawa, T. Kawai, and A. Yokoyama, *International Symposium of Carbon*, C10 - 07, p. 172, Tokyo, 1998.
9. B. F. Xi, K. Chen, F. Y. Liu, C. X. Xu, and Q. Y. Zhang, *Asian International Conference on Dielectrics and Electrical Insulation and the 30th Symposium on electrical Insulating Materials*, Toyohashi, Japan, Sept., 27 (1998).
10. R. Strümpler, J. Skindhøj, J. Glatz - Reichen - bach, J. H. W. Kuhlrfelt, and F. Perdoncin, *Transaction on Power Delivery*, 14, 425 (1999).
11. S. J. Lee, J. D. Nam, S. J. Suh, and J. W. Yoon, Korea Patent 10 - 2001 - 0027981 (2001).
12. S. J. Lee, J. D. Nam, and S. J. Suh, Korea Patent 20 - 2001 - 0011056 (2001).
13. T. J. Hall, U. S. Patent 6,059,997 (2000).
14. O. Breuer, R. Tchoudakov, M. Nakkis, and A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci*., 73, 1665 (1999).
15. K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica, *J. Appl. Phys*., 53, 6867 (1982).
16. Y. W. Liu, K. Oshima, T.Yamauchi, M. Shimo - mura, and S. Miyauchi, *Synthetic Metal*, 101, 451 (1999).
17. J. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, 41, 7279 (2000).
18. M. H. Bischoff, Franc and O. E. Dolle, *Carbon*, 39, 375 (2001).
19. R. D. Ford and I. M. Vitkovitsky, *Transaction on Electrical Insulating*, EI-20, 29 (1985).
20. J. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, 41, 4559 (2000).
21. D. J. Wang, J. Qiu, Z. L. Gui, and L. T. Li, *J. Mater. Res*., 14, 2993 (1999).
22. D. J. Wang, J. Qiu, Y. C. Guo, Z. L. Gui, and L. T. Li, *J. Mater. Res*., 14, 120 (1999).
23. A. H. Feingold, P. Amstutz, R. L. Wahlers, C. Huang, and S. J. Stein, *IEMT/IMC Proceeding*, p. 138, 1998.
24. S. Chatterjee and H. S. Maiti, *Materials Chemistry and Physics*, 67, 294 (2001).
25. W. L. Xu, S. K. Tso, and Y. Tso, *Transaction on Industrial Electronics*, 47, 454 (2000).
26. M. Brogly, M. Nardin, and J. Schultz, *J. Appl. Polym. Sci*., 64, 1903 (1997).
27. Hyundai Motor Company Standard specification, “Out - Side Rear View Mirror Heater Speci - fication”, ES 87602, 1994.