

일반논문(Articles)

HDPE 가교 결합과 계면 접착력 변화에 따른 PTC 특성 연구

김재철 · 이종훈* · 남재도†

성균관대학교 고분자공학과, *성균관대학교 고분자 기술연구소
(2002년 12월 2일 접수, 2003년 3월 13일 채택)

Effects of Interfacial Adhesion and Chemical Crosslinking of HDPE Composite Systems on PTC Characteristics

Jae Chul Kim, Jong Hoon Lee*, and Jae-Do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering Sung Kyun Kwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kynggi-do 440-746, Korea

*Polymer Technology Institute, Sung Kyun Kwan University,
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kynggi-do 440-746, Korea

†e-mail : jdnam@skku.ac.kr

(Received December 2, 2002; accepted March 13, 2003)

초록 : 접착성이 없는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)과 나노입자 카본블랙 복합체를 대상으로 전극과의 계면 접착 향상과 고분자 가교 특성에 따른 양온도 계수 (PTC) 특성을 연구하였다. 은페이스트를 전극으로 사용하였을 때에는, 전극과 HDPE의 접착 계면 저항으로 인하여 카본함량이 45 wt% 이상에서 1 Ω 이었으나, 덴드라이트 (dendrite)된 구리 전극의 경우 HDPE와 전극간의 넓은 면적 접촉에 의한 계면 저항이 0.2 Ω 이하였다. HDPE와 은페이스트의 계면 저항의 증가로 인하여 구리 박막을 사용하였을 때보다 전체적으로 저항이 높게 나타났다. HDPE와 나노입자 카본블랙 복합체는 온도가 증가하여 HDPE의 비켓연화온도까지는 저항이 일정하게 유지하다가, HDPE의 연화점에서 증가하기 시작하여 용융점에서 극대 값을 나타내는 전형적인 PTC 특성을 보여주었다. 일반적으로 HDPE의 용융점을 넘어서면 음온도 계수 (NTC) 현상이 나타나는데, 가교 결합을 시킨 HDPE의 경우는, 용융점 이상에서 NTC 현상이 나타나지 않고 저항이 일정하게 유지되거나 증가하는 경향이 나타났다. 구리 (copper) 전극과 고분자와의 계면 접촉 면적을 증가시키기 위하여 크롬 (chromium)을 덴드라이트시킨 전극을 사용하여 계면 접촉 저항을 감소시켰다.

ABSTRACT : The positive temperature coefficient (PTC) effects of high density polyethylene (HDPE)/carbon black composite materials were investigated by enhancing adhesive characteristics of electrodes and controlling HDPE chemical crosslinking. When the silver paste was used as an electrode for the same 45 wt% HDPE/carbon composites, the resistance was over 1 Ω , which should be compared with the resistance of 0.2 Ω for the dendritic copper electrode. In general, the silver-paste electrode exhibited higher electrical resistance than copper electrode due to the interfacial resistance between the electrode and PTC composites. The HDPE/carbon composite exhibited typical PTC characteristics maintaining a constant resistance up to vicat point and showing a maximum at the melting point of HDPE. The crosslinked HDPE significantly decreased the negative temperature coefficient (NTC) phenomena, and desirably showed a constant or slightly increasing feature of electrical resistance in the high temperature region.

Keywords : positive temperature coefficient (PTC), negative temperature coefficient (NTC), interfacial adhesion, crosslinking, dendrite.

1. 서론

준결정성 고분자에 전도성 충전제를 적절히 분산시키면 양온도 계수 (PTC) 소재를 만들 수 있다. 임계 온도 또는 큐리 온도 이하에서는 PTC 소재가 상대적으로 낮고 일정한 고유 저항을 나타내며, 일반적으로 PTC 소재의 내부 및 외부 온도가 임계점 이상으로 증가함에 따라 PTC 소재의 고유 저항은 증가한다.¹⁻⁶ 고분자 PTC 소재에 있어서, 전기 저항을 가진 나노입자의 경계면이 좁기 때문에 전류가 흐를 수 있는데, 전자는 터널 효과에 의하여 이동되어져서 PTC 성질을 나타낸다고 알려져 있다.⁷ 전원을 인가하면 온도가 증가하게 되고 전도성 충전제의 간격이 점점 멀어지기 시작하여 고분자 경계면의 밀도와, 고분자와 카본블랙 복합체 경계면의 간격이 증가하여 전자가 전자 터널을 지나가기 어렵게 되면서, 전기 저항이 증가하여 온도는 상승하게 된다. 온도가 증가하여 결정성 고분자의 용융점 (T_m)까지 증가하면, 고분자의 열팽창에 의하여 팽윤하게 된다.⁸⁻¹⁰ 그러므로 전기 저항을 가진 입자들의 간격이 멀어지게 된다. 고분자의 용융점 근처에서 전도성을 가장 많이 상실하게 되면서 저항은 급격하게 증가하여 최대값을 갖는다.² 계속하여 온도가 용융점 이상으로 증가하면, 고분자가 용융하여 전도성 입자의 간격이 감소함에 따라 전자 터널이 파괴되어, 안정된 PTC 물질의 구조 즉, 나노크기의 전자 터널이 파괴된다. 이러한 이유로 인하여 온도가 용융점 이상에서는 일반적인 고분자 물질에 있어서는 음온도 계수 (NTC) 특성이 나타난다.¹¹⁻¹⁷ PTC 소재에서 NTC 현상을 방지하고자 준결정성 고분자를 γ -ray, E-beam에 의하여 가교 결합시킨 것과 가교제를 사용하여 화학 가교 결합을 시킨 연구가 보고된 바 있다.¹⁸⁻²⁰

고분자의 용융점 근처에서 전기 저항이 급격히 증가하는 성질을 이용한 PTC 소재는 상온에서는 전기 저항이 낮아 회로가 정상적으로 작동을 할 수 있다. 만약 회로에 과전류가 유입되면, 유입된 과전류에 의하여 발생하는 Joule 효과에²¹ 의하여 고분자 PTC 복합체의 내부 온도가 증가하고, 정상적인 작동을 하던 회로의 저항이 급격히 증가하면서 회로에 흐르는 전류를 제한하여 기기를 보호하는 기능을 수행한다. 또한 기기 내부의 온도가 증가하여 기기의 정상적인 작동을 방해할 수 있는데, 기기 내부의 온도가 특정한 값, 즉 고분자의 용융점 이상으로 증가하였을 때, 고분자 PTC 원리에 의하여 저항이 급격하게 증가하고 전류를 차단하게 된다.²²⁻²⁷ 이러한 과정에서 외부의 온도가 더 이상의 고온으로 변화되지 않는다면 회로는 안전하게 될 것이다. 외부의 온도가 고분자의 용융점 이하로 떨어지게 되면, 회로는 정

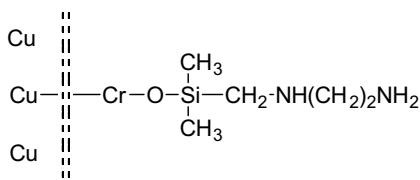
상적인 작동을 다시 수행할 수 있게 된다.

이러한 PTC의 성질은 산업 전반에 걸쳐서 다양한 용도로 사용될 수 있고, PTC를 사용한 온도 및 압력 자동 제어 지능형 치공구는 가볍고, 장치 규모가 적으며, 별도의 컨트롤러 대신 히터 자체적으로 온도를 조절한다는 장점이 있어 현재 자가조절히터, 센서, 자동차 성애 제거용 mirror 등의 발열체와^{21,28-32} 특정한 온도에서 전류를 차단함에 따른 PTC 콘덴서, 마이크로 스위치 및 멀티퓨즈용으로 응용되고 있으며,^{23,24,27,33-37} 다양한 용도의 제품이 개발되고 있다. 이와 같은 PTC 소재가 다양한 용도로 응용되기 위해서는 PTC 소재의 특정한 온도 범위를 용도에 맞게 조절할 수 있어야 한다. 다양한 응용점을 가지며, 적용분야가 다양하리라고 예상되는 고분자 PTC 소재로서는 폴리에틸렌,^{11,38,39} 폴리프로필렌,⁴⁰ 에틸렌비닐아세테이트/폴리에틸렌 코폴리머 (EVA-LDPE),⁴¹ 폴리스타이렌,⁴² 에틸렌/프로필렌/다이엔 삼합체물 (EPDM),^{43,44} 에틸렌비닐아세테이트 공중합물,^{45,46} 폴리(3-헥실티오펜) (poly(3-hexylthiophene)),⁴⁷ 폴리(비닐리덴 플로라이드),⁴⁸ 에폭시,⁴⁹ 폴리(비닐 클로라이드),⁵⁰ 등에 대한 많은 연구가 보고되어져 있다.

본 연구에서는 접착성이 없으며, 결정성이 높은 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)과 전극 재료와의 계면 접착에 관하여 중점을 두었으며, 이를 위하여 가교제를 사용하여 HDPE를 화학적으로 가교 결합을 시켰으며, 다양한 전극 재료에 대한 PTC 특성을 연구하였다. 또한 상온에서, 전극과 나노크기의 카본블랙/HDPE 복합재료 간의 접착 경계면의 증가로 접착 저항을 감소시켰다. 상온에서 임계점까지는 저항의 변화가 거의 없었으며, 임계점에서 HDPE의 용융점까지 급격하게 저항이 증가하였으며, 또한 저항이 변화는 온도 간격이 좁게 나타났다. HDPE의 가교에 의하여 전도성 나노입자인 카본블랙 입자가 HDPE 내부로 균일하게 분산되어 향상된 PTC 특성을 얻을 수 있었다.

2. 실험

실험 재료. 본 연구에서는 PTC 소재의 고분자로 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)을 사용하였다. 밀도는 0.963 g/cm^3 , 용융지수는 7.0 g/10 min 이며, 용융점은 134°C 이다. 전기 전도성 충전제로는 나노입자인 카본블랙을 사용하였는데, 입자 크기는 101 nm , DBPA는 65 cc/100 gm , 표면적은 $26 \text{ m}^2/\text{g}$, blackness index는 65이다. NTC 현상을 방지하기 위하여 di-tertiary alkyl peroxide (dicumyl peroxide: DCP)를 사용하여 HDPE를 화학 가교시켰다. 전극과의 계면 접착을 향상시키기 위해서 maleic anhydride (MAH)



Scheme 1. Chemical bonding of MAH and Cr at copper electrode surface.

를 사용하여 HDPE를 그래프트시켰으며, 분자량은 98.06이다. PTC 소재의 전극으로서는 sheet resistance는 $0.008 \sim 0.013 \Omega/\text{cm}^2$ 이며, 바인더는 비닐인 은페이스트 (silver paste)를 사용하였으며, 그리고 다른 전극으로는 두께가 $30 \mu\text{m}$ 인 크롬을 덴드라이트시킨 구리 전극을 사용하였다. MAH를 사용하여 크롬 덴드라이트된 구리 전극의 아민기와 MAH의 산소원소가 결합되어 있는 화학식 구조를 Scheme 1에 나타내었다.

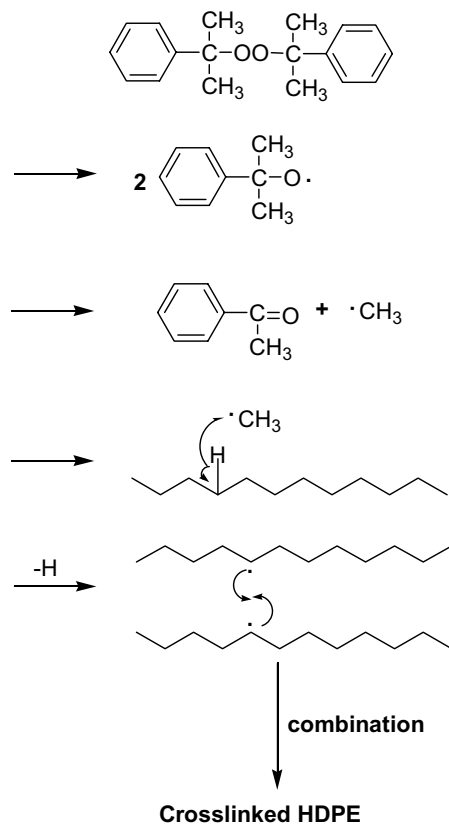
실험 방법. 카본블랙에 함유되어 있는 수분을 완전히 제거하기 위하여 110°C oven에 24시간 방치하였으며, 수분을 제거한 카본블랙을 체 (aperture = $32 \mu\text{m}$, 청계상공사)를 사용하여 카본블랙 입자 크기를 조절하였다. 공정은 믹서기(polylab system, model: Rheomix600p)를 사용하였는데, 200°C 에서 5분 동안 용융시킨 다음 MAH를 첨가하여 5분 동안 용융혼합하였다. 이후 카본블랙을 넣어 20분 동안 충분히 교반을 하였다. 충분히 교반이 된 혼합물에 고분자를 가교시키기 위하여 가교제를 첨가하여 수분동안 가교시켰다. 이때 스크류의 회전 속도는 80 rpm으로 일정하게 유지하였다. 이렇게 교반되어진 시료를 핫 프레스에 의하여 상하에 크롬을 덴드라이트시킨 구리 전극을 놓고, 샌드위치 형의 필름 형태로 제조하였다. 이렇게 제작된 시편의 두께는 $300 \mu\text{m}$ 이며, 크기는 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 이다. 또한 은페이스트의 경우는 핫 프레스에 의하여 필름 형태로 만든 HDPE/카본블랙 복합체 양면에 은페이스트를 인쇄방법에 의하여 실크스크린하여 전극을 도포하였다. 인쇄된 은페이스트를 120°C 오븐에 30분 동안 경화시켰다. 도포된 은페이스트의 두께는 $10 \mu\text{m}$ 이었다.

PTC 특성 분석. 나노크기인 카본블랙 입자들이 고분자 비결정영역에서의 분산도와 가교된 고분자의 형태구조 그리고 전극과 PTC 소재의 계면 접착 구조를 액체질소 하에서 시편을 파단하여 그 파단면을 주사전자현미경 (Philips, model: XL30FEG ESEM)을 사용하여 관찰하였다. PTC 물질의 전기적인 특성을 알아보기 위하여 DC 전원공급기 (Vupower, model: IPS-30B10)와 멀티미터 (Fluke, model: 45 Dual Display Multimeter)를 사용하여 전원 인가 실험 및 온도의 변화에 따른 저항

변화를 측정하였으며, 온도 컨트롤러 (A-tec, model: M-0824)를 사용하여 온도 변화를 측정하였다. 모든 초기 저항은 상온에서 1시간 방치한 후 측정하였다. 그리고 모든 실험 시편에 대해서는 상하에 측정 단자가 부착된 전극지그를 자체 제작하여 사용하였으며, 전원 인가 실험은 상온에서 행하였으며, 온도의 변화에 따른 저항의 변화는 상온에서 170°C 까지 항온기를 사용하여 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 상승시켜 측정하였다.

3. 결과 및 토론

HDPE 가교 결합에 의한 PTC 특성. 고분자 결정 영역의 열팽창에 의하여 저항에 급격하게 증가하는 PTC 소재는 일반적으로 고분자 용융점 이상에서 NTC가 발생한다. 이를 방지하기 위하여 본 연구에서는 HDPE를 가교시켰다. 이러한 HDPE의 가교 메커니즘을 Scheme 2에 나타내었다. 열에 의하여 가교제가 분해되어 라디칼을 생성하며, 생성된 라디칼이 HDPE의 수소를 떼어내고, HDPE 주사슬에 라디칼을 생성하게 된다. 이렇게 생성된 라디칼이 다른 HDPE의 주사슬의 라디칼과 결



Scheme 2. Crosslinking reaction of HDPE.

합하여 가교된다. 이것은 믹서기 내에서 HDPE를 가공시 토크 (torque)의 증가와 또는 용융 점도의 변화에 의하여 가교된다는 것으로 보고된 바 있다.^{51,52}

Figure 1은 PTC/NTC 특성을 보여준다. HDPE를 가교시키지 않았을 때에는 용융점 이상에서 저항이 감소하는 NTC 현상이 발생하지만, 가교제나 MA에 의하여 그래프트된 HDPE의 경우는 용융점 이상에서 저항이 일정하거나 증가하였다. 상온에서의 초기 저항은 가교되지 않았을 때에는 0.2Ω 인 반면 가교되었을 때에는 0.5Ω 으로 증가하였다. 이것은 HDPE의 비결정 영역 감소로 하여 상온에서 전자 터널에 의한 전자 이동의 감소로 초기 저항이 증가하였다고 판단된다. 또한 HDPE의 용융점에서의 PTC 강도는 가교된 HDPE와 MA를 첨가하여 그래프트하였을 때가 가교되지 않았을 때보다 더 증가하였다. HDPE의 용융점 이상에서는 결정이 용융되기 때문에 전도성 나노입자 카본블랙의 자유로운 유동에 의한 전자 터널서 전자 이동의 증가로 인하여 저항이 감소하는 NTC 현상이 나타나지만, 가교 결합된 HDPE는 용융점 이상에서 HDPE 결정이 가교 결합 사슬에 의하여 결정 간격이 최대한 증가하고, 전도성 나노입자인 카본블랙의 전자 터널에 의한 전자 이동의 감소로 인하여 저항이 증가되며, NTC 현상이 발생되지 않는다고 판단된다. 가교 결합이 되지 않은 HDPE의 용융점에서 저항 변화는 $0.1 \sim 10^5 \Omega$ 으로 10^6 배 증가하였으며, 가교 결합된 HDPE는 $0.25 \sim 10^{7.7} \Omega$ 으로 10^8 배 증가하였다. 고분자 PTC 복합체는 NTC 현상이 발생되면 소자로서의 기능을 이행하지 못하지만, 고분자의 용융점 이상에서 NTC 현상이 발생되지 않으면 소자로서 기능을 이행할 수 있는데, 본 연구에서 사용된 가교 결합과 전극과의 계면 결합을 증가시킨 HDPE의 연화점까지는 저항이 일

정하게 나타났으며, 연화점 이후에서 증가하기 시작하여 용융점까지 급격하게 증가하였다. 즉, HDPE의 연화점과 용융점까지의 좁은 온도 범위에서 저항의 변화가 일어나며, PTC 강도가 10^8 배 이상이 되므로 PTC 소자로서의 기능을 충분히 수행할 수 있다고 판단된다.

카본블랙의 입자 크기가 작은 경우에는 전도성은 우수하나 PTC 강도가 적으며 입자의 크기가 큰 경우에는 PTC 강도가 크게 나타나지만, 안정성에서는 나노입자인 카본블랙의 입자가 작은 것이 효율적이었다. 또한 카본블랙 입자의 표면적에 따라서 PTC 강도 역시 다르게 나타난다. 본 연구에서는 그러한 카본블랙 중에서 입자의 크기가 95 nm이며, 표면적은 $26 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 사용하였다. 가교 결합된 HDPE와 전도성 나노입자인 카본블랙과의 형태구조를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2 (a)는 가교되지 않은 HDPE에 카본블랙을 분산시켰을 때의 형태구조를 관찰한 것이다. HDPE 내부에 나노크기인 카본블랙이 분산이 되어 있지만, 부분적으로 카본블랙들이 뭉쳐있다는 것을 알 수 있다. 가교 결합된 HDPE의 경우에는 전체적으로 가교가 되지 않고

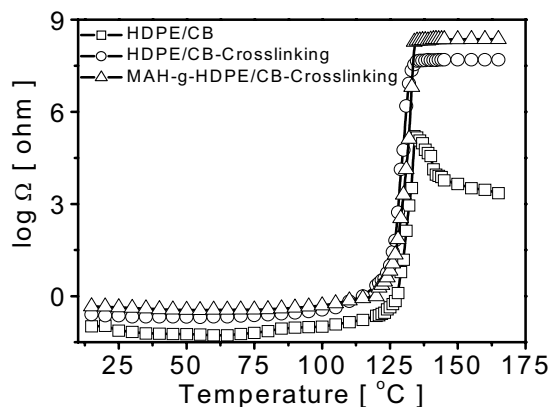
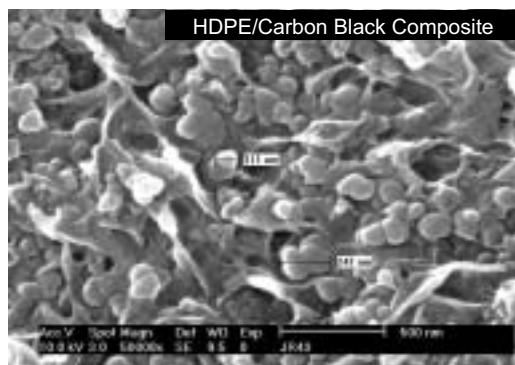
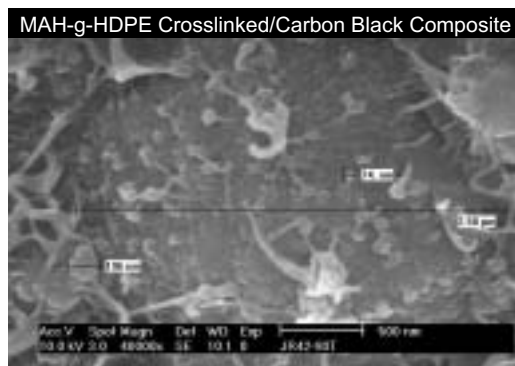


Figure 1. Comparison of temperature and resistance plots for HDPE/nano-sized carbon black composite system uncrosslinked and crosslinked by DCP in the crosslinking agent.



(a)



(b)

Figure 2. SEM micrograph of freeze fracture, (a) HDPE/carbon black composite and (b) HDPE/MA/DCP/carbon black composite.

부분적으로 가교가 되었으며, 가교된 HDPE의 표면에 나노입자인 카본블랙 입자들이 가교된 HDPE와의 혼합에서 뭉쳐져 있지 않고 카본블랙의 일차적인 크기로 균일하게 분산되어 있음을 Figure 2 (b)로 확인하였다. 가교된 HDPE에 의하여 상온에서 초기 저항은 가교되지 않은 HDPE보다 저항이 높게 나타났는데, 이는 전도성 나노입자인 카본블랙의 전체적으로 균일한 전자 터널 형성과 균일한 카본블랙의 분산에 의하여 국부적으로 전자 터널을 형성하는 불균일한 카본블랙 분산에 의한 것으로 판단된다. 그리고 HDPE의 용융점에서 저항의 변화가 크게 증가되는 것 역시 HDPE의 가교에 의하여 균일한 전자 터널의 감소에 의하여 발생된다고 사료된다.

나노입자인 카본블랙의 뭉치는 현상 (aggregate)은 나노입자 카본블랙/고분자 복합체의 NTC 현상과 상온에서의 초기 저항에 영향을 미친다. 카본블랙 입자가 일정한 크기로 분리되어 균일하게 분산되어야 재현성이 우수하게 나타나며, PTC 특성이 일정하게 나타난다고 사료된다. 카본블랙 입자의 표면이 산화되면서 젖음성, 유동성, 분산도가 떨어지며, 전기 전도도가 감소된다는 연구가 Boehm에 의하여 보고된 바 있다.⁵³ 그러한 이유로 인하여 발생하는 카본블랙의 뭉치는 현상을 Figure 3에 나타내었다. 이렇게 뭉쳐진 카본블랙은 고분자 내부 영역에 존재하지만, 온도가 증가하여도 전자 터널을 형성하는 카본블랙이 부분적으로 뭉쳐져 있는 부분에 의하여 NTC 현상이 발생하게 된다. 또한 입자와 입자 사이의 간격이 온도의 변화에 따라 변화하지 않게 되므로 저항의 변화가 거의 없는 것을 관찰할 수 있다. 그러므로 이러한 카본블랙의 뭉치는 현상을 방지하며, 고분자 내부에 위치하는 카본블랙에 의한 전자 터널 효과의 극대 값을 갖기 위해서는 카본블랙 간의 전자가 이동할 수 있을 정도의 간격유지가 필요하다. 본 연구에서는 이러한 뭉침을 방지하기 위하여 수분을 제거하였으며, 체를

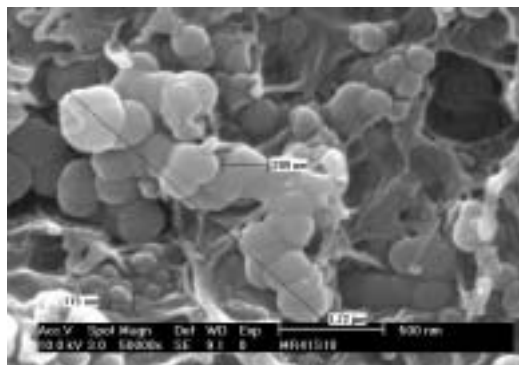


Figure 3. SEM micrograph of structure of the three-dimensional fusion of carbon black particle to form aggregates.

사용하여 가능한 덩어리를 고르게 분산시켜 HDPE와 혼합하였다.

전극과 고분자 계면 접촉 향상에 의한 PTC 특성. 고분자와 혼합한 카본블랙의 함량별 저항 분포를 Figure 4에 나타내었다. 전극별 고분자 계면과 접촉 저항에 의하여 상온에서의 저항은 다르게 나타났다. 은페이스트의 경우는, 은페이스트의 경화제에 의하여 고분자의 계면과 접촉을 하지만, 경화가 된 후 고분자의 계면과 접촉 경화가 되지 않고, 은페이스트만 경화되기 때문에 상온에서의 초기 저항은 계면 저항이 생기므로 다른 전극에 비하여 높게 나타났다. 그리고 일반적인 구리 전극의 경우 역시 높게 나타났다. 그러나 크롬을 덴드라이트시킨 구리 전극의 경우는 고분자와 계면 접촉이 우수하기 때문에 상온에서의 초기 저항이 다른 전극에 비하여 낮게 나타났다. 카본블랙의 함량이 증가할수록 상온에서의 초기 저항은 일반적으로 감소한다.⁴⁶ 카본블랙의 함량이 45 wt% 이상에서는 모든 전극에서 저항의 변화가 적거나 일정하게 나타났다. 이로 인하여 본 연구에서는 카본블랙 함량을 45 wt%로 하였다.

일반 구리 전극과 덴드라이트된 구리 전극을 사용하여 온도의 변화에 따라 가열과 냉각에 따른 저항 변화를 Figure 5에 나타내었다. 일반 구리 전극을 사용하였을 경우 상온에서부터 저항이 변화하여 125 °C에서의 저항 변화는 10²배 정도였다. 하지만 크롬이 덴드라이트된 구리 전극의 경우는 고분자와 계면 접촉을 하여 상온에서부터 125 °C까지 저항 변화는 3배 정도였다. 이로서 HDPE의 연화점까지는 저항의 변화가 거의 없다는 연화점에서부터 저항이 급격하게 변화하는 것은 HDPE와 전극간의 계면 저항이 무시할 수 있을 정도의 작은 값이라고 판단된다. HDPE의 연화점 근처에서 저항이 급격하게 증가하였고, 가교에 의하여 HDPE의 용융점 이상까

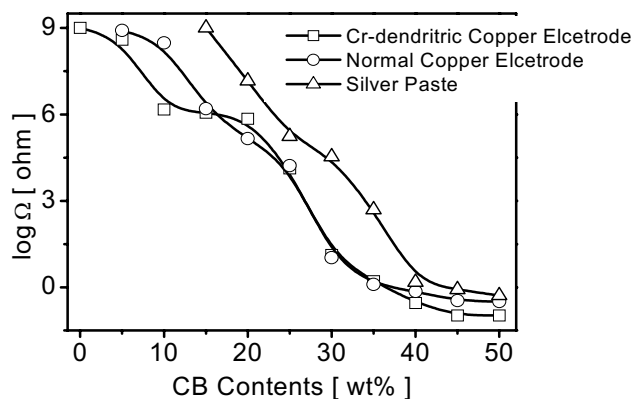


Figure 4. The resistance versus the nano-sized carbon black contents of HDPE in the different electrode.

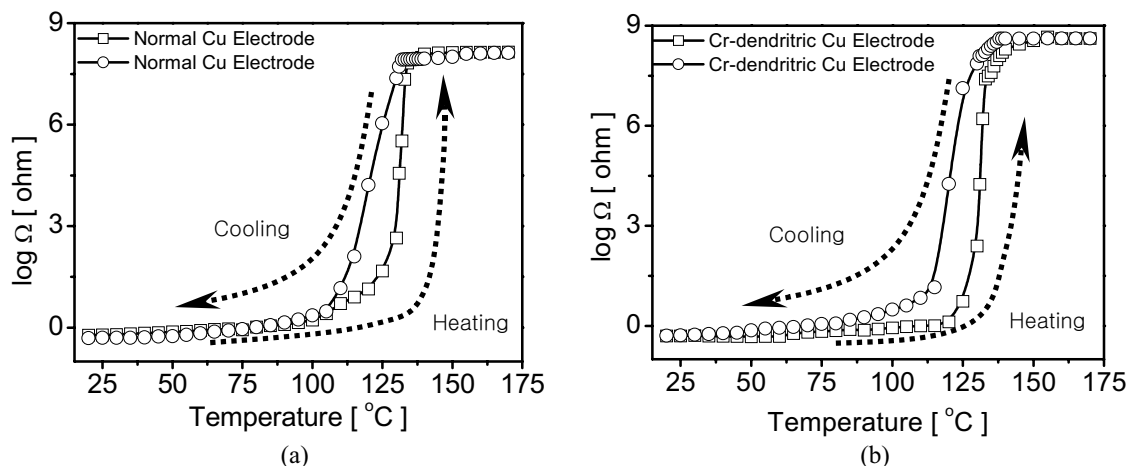


Figure 5. Comparison of temperature-resistance behavior with heating and cooling in the different electrode.

지 저항이 지속적으로 증가하였다. 이후 온도가 증가하여도 NTC 현상은 나타나지 않고, 저항은 일정하거나 약간 증가하였다. 온도가 감소되면서 저항은 감소하여 상온에서의 초기 저항 값으로 복귀를 한다. 하지만 일반 구리 전극을 사용하였을 경우에는 상온에서의 초기 저항보다 가열, 냉각 후 상온에서의 저항 값이 약간 낮게 나타났다. 이것은 HDPE의 가열에 의하여 용융점에서 계면 접촉 면적이 증가하여 냉각 후 최초의 계면 접촉 면적보다 증가되어 저항이 낮게 나타난다고 판단된다. 덴드라이트된 구리 전극은 가열과 냉각에 따라 상온에서 저항 변화가 없이 일정하게 나타났다. 최초 가공되면서 전극의 계면과 고분자 작용기간에 계면 결합에 의하여 전도성 나노입자 카본블랙이 전자 터널을 형성함에 따라 가열 냉각에 따른 저항 변화가 없다는 것을 Figure 5를 통하여 확인하였다. 가열 후 냉각에 의하여 저항의 감소는 HDPE의 용융점을 지나 연화점까지는 거의 변화가 없거나 약간 감소를 하였다. 연화점 또는 결정이 생성되는 온도에서 저항이 급격하게 감소를 하였다. 그러므로 HDPE를 사용한 고분자 PTC 경우 HDPE의 결정 영역의 열팽창에 의하여 전자 터널이 파괴되어 저항이 증가한다는 것을 알 수 있다.

국부적인 카본블랙 군체가 HDPE 내부에 균일하게 분산되어 전기가 흐를 수 있는 나노크기의 전자 터널이 형성하여 PTC 성질이 나타난다. 나노입자 카본블랙 입자들이 균일하게 분산되지 않았을 때에는, 카본블랙끼리 입자들이 뭉쳐서 HDPE와는 상관없이 전도성 영역을 형성한다. 이 경우에는 전원을 인가하였을 때 온도가 상승함에 따라 HDPE의 용융점 근처에서 부피 팽창에 의한 전도성 입자인 카본블랙 입자들의 간격이 벌어져 전기 저항이 증가하지만, 계면과의 접촉이 되지 않아

서 접촉 저항이 증가한다. 이 형태구조는 PTC 성능을 나타낼 수 있는 나노크기의 전자 터널링이 나타나지 않기 때문에 일반적으로 몇 회 전원을 반복하여 인가하면 첫번째 전류인가시 때보다 상온 저항이 높고, 발열 온도가 낮게 나타난다. 따라서 카본블랙 입자들이 완전하게 분산이 이루어지지 않으면 PTC 소재로서의 역할을 하지 못한다.

전극의 계면과 고분자 계면 접촉을 SEM을 통하여 관찰하였는데 Figure 6에 나타내었다. Figure 6 (a)는 은페이스트를 전극으로 사용하였을 때의 전도성 나노입자인 카본블랙/고분자 복합재료 계면인데, 은페이스트의 경우엔 고분자와 계면이 화학적으로 접촉되지 않아 전극과의 계면 사이가 많이 벌어져 있는 것을 관찰할 수 있다. 즉, 접착성이 없는 HDPE의 경우 은페이스트와 계면 접촉이 되지 않는다는 것을 알 수 있다. 계면 접촉이 되지 않으면 가열 및 냉각에 따른 저항의 변화가 다르게 나타난다. 따라서 저항의 변화가 일정하고, 상온에서의 초기 저항이 일정하게 되며, HDPE와 계면 접촉 면적을 넓히기 위하여 Figure 6 (b)에 나타낸 것과 같이 구리 위에 크롬을 덴드라이트시킨 전극을 사용하였다. 가공시 높은 열에 의하여 HDPE가 용융되고, 높은 압력에 의하여 용융된 HDPE가 덴드라이트된 전극사이로 넓은 면적에서 계면 접촉을 한다. 하지만 이 경우는 화학적인 아닌 물리적인 접촉이 되기 때문에 가열 및 냉각에 따라 상온에서의 초기 저항이 다르게 나타났다. 또한 물리적인 계면 접촉으로 전극과 나노입자 카본블랙/HDPE 복합체와 계면 간격이 많이 벌어져 있음을 알 수 있다. 즉 고분자/카본블랙 복합체가 크롬 덴드라이트된 전극간의 물리적인 계면 접촉보다 더 안정성이 있는 PTC 소재를 위해서 화학적인 결합을 이루고자 MAH를 사용하

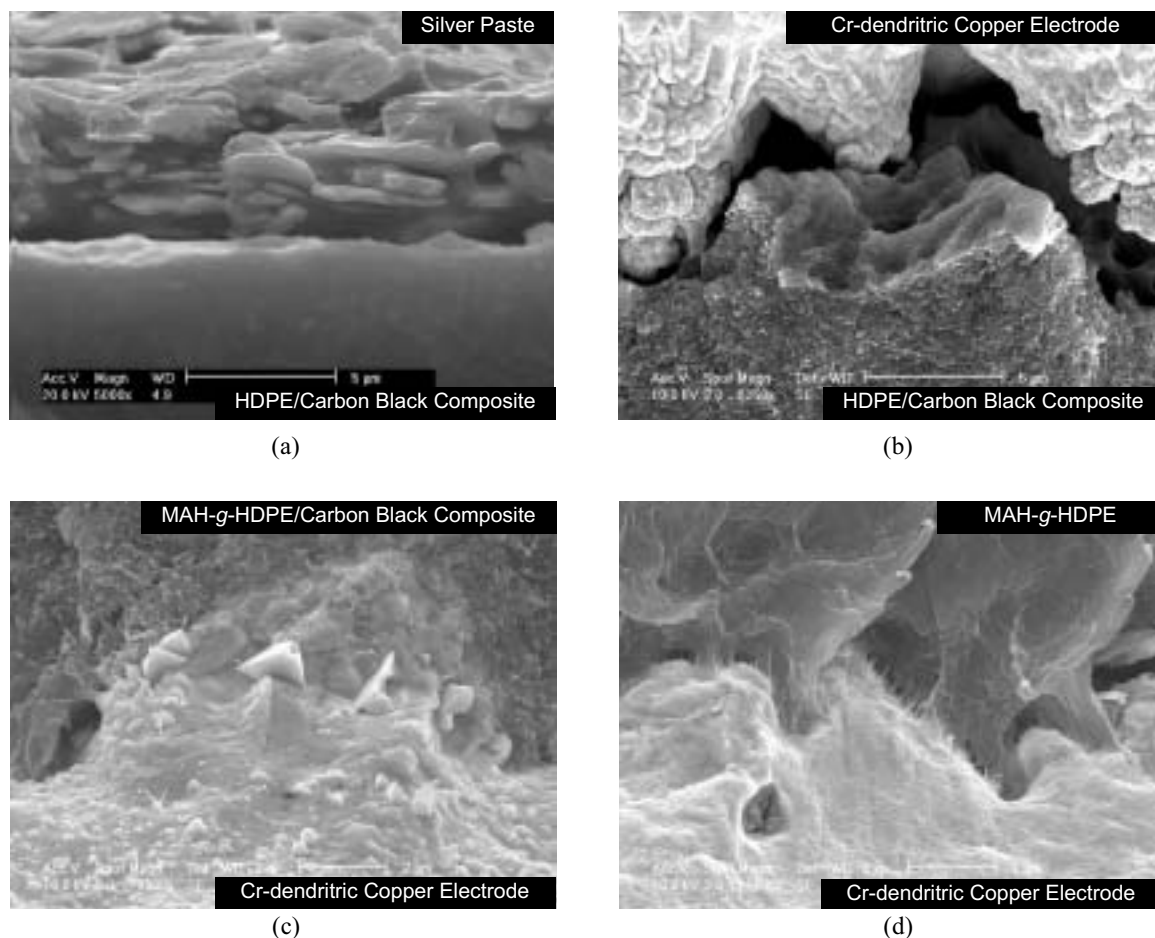
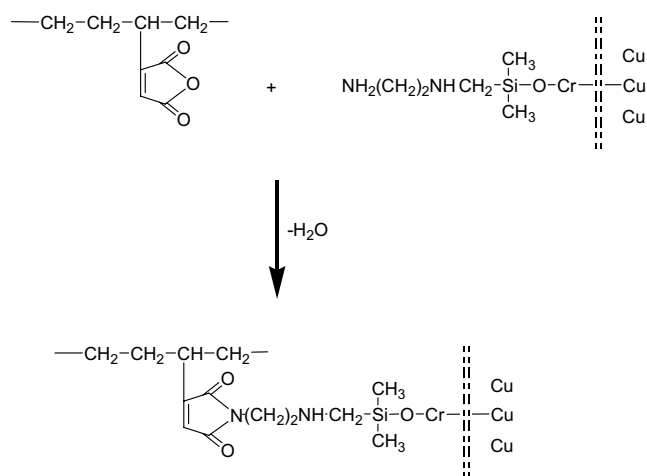


Figure 6. Interfacial adhesive of electrode and PTC material : (a) silver paste ; (b) dendritic copper electrode ; (c) interfacial adhesive of dendrite copper electrode and HDPE/carbon black compositer ; (d) Interfacial adhesive of MAH-g-HDPE and dendritic copper electrode.

여 HDPE를 그래프트시켰다. MAH-g-HDPE/나노입자 카본블랙 복합체를 사용하여 크롬 덴드라이트된 구리 전극과 계면 결합을 시켰는데 Figure 6 (c)에 나타내었다. 크롬 덴드라이트된 구리 전극의 작용기인 친핵성 아민기에 의하여 그래프트된 HDPE의 산소원소가 결합한다는^{54,55} 것은 Mishra에⁵⁶ 의하여 보고되어 있는데, 이러한 반응을 Scheme 3에 나타내었다. MAH-g-HDPE/카본블랙 복합체와 크롬 덴드라이트된 구리 전극사이에 Figure 6 (b)에서 관찰되는 틈이 관찰되지 않음으로 계면결합으로 되었음을 Figure 6 (c)로 확인할 수 있었다. 카본블랙의 계면 작용기에 의하여 구리 전극과 계면 접착이 될 수도 있다. 카본블랙의 계면 작용기가 아닌 MAH와 가교제에 의하여 전극과 계면 결합 상태를 관찰하여 보았다. 가교제와 MAH를 사용하여 HDPE를 가교 또는 그래프트시켰으며, 크롬 덴드라이트된 구리 전극의 아민기가



Scheme 3. Chemical reaction sheme of MAH/HDPE and amine groups.

가공 열에 의하여 -ON- 결합을 하여, MAH-g-HDPE와 크롬 덴드라이트된 구리 전극과 계면 결합을 Figure 6 (d)에 나타내었다. Figure 6 (e)에 나타낸 것과 같이 전극과 HDPE간의 계면 결합이 되었음을 관찰할 수 있다. 이러한 전극과 HDPE간의 계면 결합에 의하여 은페이스트나 일반적인 구리 전극을 사용하였을 때보다 계면에서 발생하는 계면 저항을 감소됨을 알 수 있었다.

가교된 고분자 PTC 소재의 전류 차단 특성. 시편 상하에 전도도 측정 단자가 부착된 전극지그의 사이에 고분자 PTC 소재를 놓고 일정한 전원을 인가하면 초기에 낮은 저항으로 인하여 과전류가 흐른다. 과전류에 의하여 고분자 PTC 물질이 자체 발열이 된다. 그러나 부하 저항이 있을 때에는 부하 저항에서 저항이 생기므로 PTC 소재가 발열이 되지 않는다. 만약 부하 저항이 없을 때에는 고분자 PTC 소재의 자체 발열된다. 각각 인가한 전압을 달리 하였을 때에 응용 혼합한 PTC 소재의 전류와 저항 변화 특성을 10분간 전압 인가 후 10분간

냉각시키면서 2회 반복하였으며, PTC 소재가 어느 특정한 온도가 되면 전류는 감소되고, 저항은 상승하는데 이러한 현상을 Figure 7에 나타내었다. 인가한 전압에 따라서 통전이 되는 시간이 다르게 나타났는데, Figure 7 (a)는 3 V의 전압을 인가하였을 때 전류, 저항 변화를 보여준다. 저전압에 의하여 통전보다는 초기부터 발열되기 시작한다. 카본블랙의 전자 터널에 의한 전자의 이동에 의하여 발열이 되는데 저전압에서는 초기부터 발열되어 PTC 소재의 발열 온도가 낮음을 저항의 변화가 적게 나타나는 것으로부터 알 수 있다. Figure 7 (b)는 6 V의 전압을 인가하였을 경우인데, 초기에 전류와 저항이 지속적으로 일정하게 나타났다. 또한 초기의 낮은 저항과 나노입자인 카본블랙의 전자 터널에 의하여 초기에는 전류가 통전된다고 판단된다. 이것은 인가한 전압에 의하여 PTC 소재가 발열보다는 통전되어 시간이 지나면서 지속적으로 발열되면서 내부의 온도가 상승하는 것을 알 수 있었다. 그리고 인가한 전압의 세기에 따라서

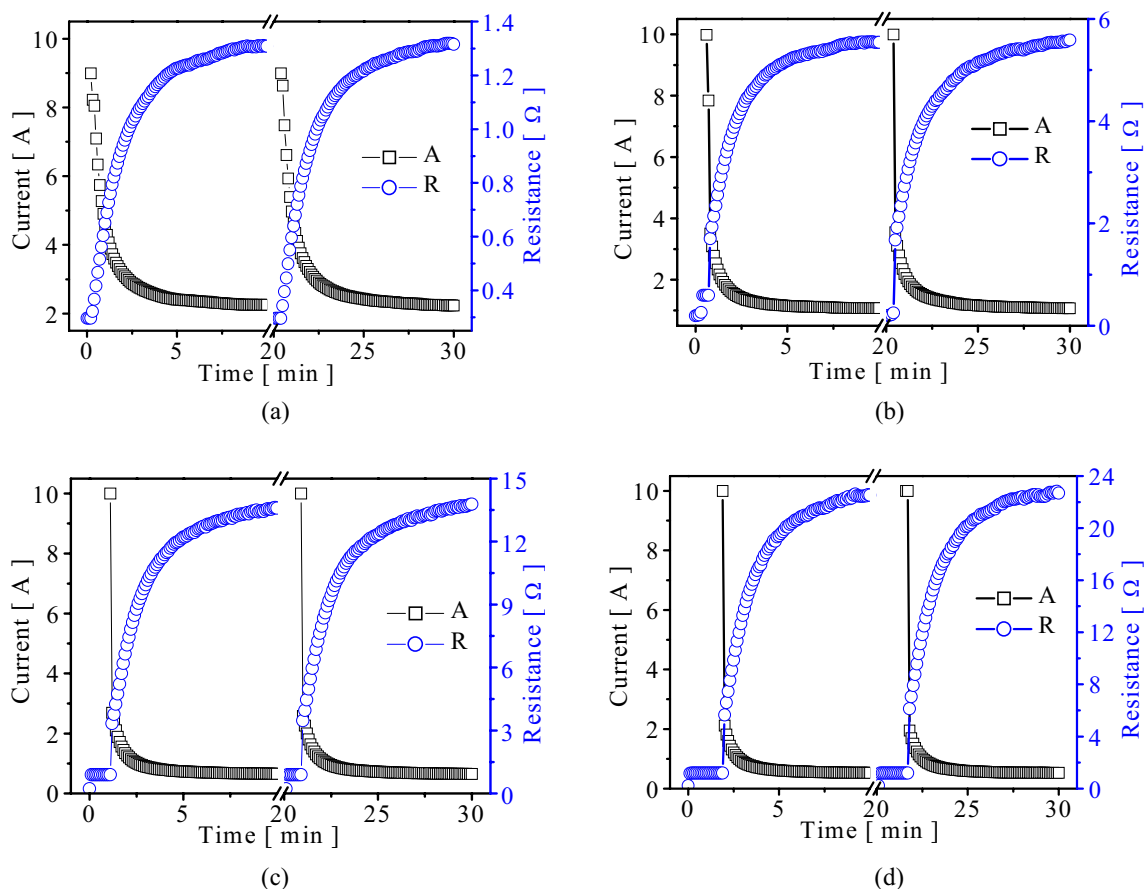


Figure 7. Current and resistance change of polymer/nano-sized carbon black composite system with various voltages, where voltages are (a) 3 volt, (b) 6 volt, (c) 9 volt, and (d) 12 volt, respectively. Plots exhibit current and resistance as a function of time in repeated voltage application.

저항의 변화도 비례적으로 상승하였다. Figure 7 (c)와 (d)는 전압이 9, 12 V를 인가하였을 경우인데 초기에는 PTC 소재가 발열되려는 저항보다 발열되지 않고 나노 크기의 전자 터널을 통하여 전류가 흐르기 때문에 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 그러나 시간이 지남에 따라 전자 터널을 통과하려는 전자의 이동에 의하여 발열되면서 저항이 증가하였다. 이로 인하여 전류는 급격히 감소하여 발열되려는 전류 이하로 떨어지기 때문에 결국 PTC 소재가 더 이상 발열되지 않는 온도로 유지된다는 것을 알 수 있었다. 인가한 전압의 크기가 증가함에 따라 PTC 소재의 자체 발열 온도는 증가하며 전류가 급격하게 감소하고, 저항도 높게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 과전류나 과전압으로부터 소자를 보호할 수 있다는 것을 보여준다. 가교 결합이 된 PTC 소재는 초기의 낮은 저항에 의한 전류 통전에 의하여 전류와 저항이 일정하게 되며, 발열에 의하여 전류가 급격하게 감소하고 저항이 급격하게 증가하여 HDPE의 트립 온도까지 상승하게 된다. 이후 더 이상의 온도가 증가되지 않는 저항까지 떨어지므로 발열되지 않는다. Figure 7 (d)의 경우 PTC 소재가 더 이상의 발열되지 않게 하기 위하여 전류가 1 A 이하로 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 2회 반복 전원 인가하였을 때 전극과의 계면 접착과 HDPE의 가교 결합에 의하여 전류, 저항 변화가 첫번째 인가하였을 때와 같음을 볼 수 있다. 이로 인하여 재현성이 우수하다고 판단된다.

4. 결론

1) 가교제와 커플링제를 사용하여 HDPE를 가교 및 그 라프트를 시켰다. 가교 결합된 HDPE에 의하여 HDPE 용융점 이상에서 발생하는 NTC 현상을 방지하였으며, HDPE 연화점 또는 결정이 생성되는 온도에서 용융되는 온도까지 좁은 범위에서 저항이 변화하였다. 용융점에서 PTC 강도는 최대 10^9 까지 변화하였다.

2) 접착성이 없는 HDPE에 크롬 텐드라이트된 구리 호일을 표면 작용기와 커플링제인 MA를 사용하여 계면 접착을 향상시켜, 상온에서의 초기 저항의 안정성과 반복적으로 가열, 냉각 공정에 따른 재현성을 향상시켰다.

3) 나노입자인 카본블랙의 뭉침현상을 체와, 열처리 공정으로 방지하였으며, HDPE 내부에 고른 분산을 시켰다. 이로 인하여 비결정 영역에서 전자들이 이동을 할 수 있는 전자 나노 터널을 형성하여 PTC 특성을 향상시켰다.

4) 온도에 따른 저항변화에서, 좁은 범위에서 큰 폭으로 저항이 증가하였는데, 이것은 PTC thermistor로서 특성이 우수하다고 판단된다.

References

1. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 462 (1973).
2. X. S. Yi, L. Shen, and Y. Pan, *Comp. Sci. Tech.*, **61**, 949 (2001).
3. J. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, **41**, 7279 (2000).
4. Z. Z. Huang, R. Yue, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, *Polym. Comp.*, **19**, 781 (1998).
5. H. Mironi and M. Narkis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 104 (2001).
6. C. Klason and J. Kubat, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 831 (1978).
7. J. D. Russell and C. Leach, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15**, 617 (1995).
8. B. Lundberg and B. Sundqvist, *J. Appl. Phys.*, **60**, 1074 (1986).
9. Y. Mamunya, *Macromol. Symp.*, **170**, 257 (2001).
10. M. Hindermann-Bischoff and F. Ehrburger-Dolle, *Carbon*, **39**, 375 (2001).
11. H. Mironi and M. Narkis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 1415 (2001).
12. H. Tang, X. G. Chen, and Y. X. Luo, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1383 (1997).
13. W. T. Jia and X. F. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1885 (1997).
14. H. M. A. Allak, A. W. Brinkman, and J. Woods, *J. Mater. Sci.*, **35**, 637 (1999).
15. A. H. Feingold, P. Amstutz, R. L. Wahlers, C. Huang, and S. J. Stein, *IEMT/IMC Proceeding*, p138 (1998).
16. J. F. Zhang, Q. Zheng, Y. Q. Yang, and X. S. Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 3112 (2002).
17. O. Mrooz, A. Kovalski, J. Pogorzelska, O. Shpotyuk, M. Vakiv, B. Butkiewicz, and J. Maciak, *Microelectronics Reliability*, **41**, 773 (2001).
18. Y. Bin, C. Xu, D. Zhu, and M. Matsuo, *Carbon*, **40**, 195 (2002).
19. X. S. Yi, G. Wu, and D. Ma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 131 (1998).
20. X. S. Yi, J. F. Zhang, Q. Zheng, and Y. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 494 (2000).
21. A. Subrenat, J. N. Baléo, P. L. Cloirec, and P. E. Blanc, *Carbon*, **39**, 707 (2001).
22. R. Strümpfer, J. skindhøj, J. G. Reichenbach, J. H. W. Kuhllefelt, and F. Perdoncin, *Transaction on Power Delivery*, **14**, 425 (1999).
23. P. Supancic, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 2009 (2000).
24. S. Chatterjee, K. Sengupta, and H. S. Maiti, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **60**, 155 (1999).
25. R. Strümpfer, G. Maidorn, and J. Rhyner, *J. Appl. Phys.*, **81**, 6786 (1997).
26. S. Chatterjee and H. S. Maiti, *Mater. Chem. Phys.*, **67**, 294

- (2001).
27. F. A. Doljack, *Transactions on Components Hybrids and Manufacturing Technology*, **CHMT-4**, 371 (1981).
 28. S. J. Lee, J. D. Nam, S. J. Suh, and J. W. Yoon, Korea Patent 10-2001-0027981 (2001).
 29. S. J. Lee, J. D. Nam, and S. J. Suh, Korea Patent 20-2001-0011056 (2001).
 30. K. Hongawa, T. Kawai, and A. Yokoyama, *International Symposium of Carbon*, **C10-07**, 172 (1998).
 31. Y. Song, Y. Pan, Q. Zheng, and X. S. Yi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 1756 (2000).
 32. H. Toshihiko, S. Kimihiro, O. Makoto, T. M. Mitsuyo, K. Makoto, H. Takuya, M. Yuji, K. Makoto, and O. Fumitaka, *J. Clin. Apher.*, **14**, 63 (1999).
 33. A. Ueno and S. Sugaya, *Electronics and Communications in Japan, Part 2*, **82**, 10 (1999).
 34. H. R. Kokabi, M. Rapeauz, J. A. Aymami, and G. Desgardin, *Mater. Sci. Eng. B*, **38**, 80 (1996).
 35. R. D. Ford and I. M. Vitkovitsky, *Transaction on Electrical Insulating*, **EI-20**, 29 (1985).
 36. L. Wang and Z. Zhou, *Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology-Part A*, **18**, 249 (1995).
 37. Y. W. Liu, K. Oshima, T. Yamauchi, M. Shimomura, and S. Miyauchi, *Synthetic Metals*, **101**, 451 (1999).
 38. G. Yu, M. Q. Zhang, H. M. Zeng, Y. H. Hou, and H. B. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 489 (1999).
 39. S. Luo and C. P. Wong, *Transactions on Components and Packaging Technologies*, **23**, 151 (2000).
 40. J. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, **41**, 4559 (2000).
 41. G. Yu, M. Q. Zhang, H. M. Zeng, Y. H. Hou, and H. B. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 489 (1999).
 42. X. Zhang, Y. Pan, L. Shen, and X. Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 756 (2000).
 43. X. He, L. Wang, and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1571 (2001).
 44. W. Jia and X. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1885 (1997).
 45. O. Breuer, R. Tchoudakov, M. Nakkis, and A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1665 (1999).
 46. J. C. Kim, G. H. Park, S. J. Suh, Y. K. Lee, S. J. Lee, S. J. Lee, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **26**, 367 (2002).
 47. Y. Liu, K. Oshima, T. Yamauchi, M. Shimomura, and S. Miyauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 3069 (2000).
 48. G. Wu, C. Zhang, T. Miura, S. Asai, and M. Sumita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1063 (2001).
 49. G. Boiteux, J. Fournier, D. Issotier, G. Seytre, and G. Marichy, *Synthetic Metals*, **102**, 1234 (1999).
 50. K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica, *J. Appl. Phys.*, **53**, 6867 (1982).
 51. G. Moad, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 81 (1999).
 52. T. Bremner and A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 785 (1993).
 53. H. P. Boehm, *Carbon*, **32**, 759 (1994).
 54. L. Yang, F. Zhang, T. Endo, and T. Hirotsu, *Polymer*, **43**, 2591 (2002).
 55. D. Roy, G. P. Simon, and M. Forsyth, *Polym. Int.*, **59**, 1115 (2001).
 56. J. K. Mishra, S. Roychowdhury, and C. K. Das, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 112 (2002).