

C- 및 Fe-(Beewax·Polyethylene) 正特性 感溫素子

C-and Fe-(Beewax·Polyethylene) PTC Thermistors

李 鍾 玄*, 孫 炳 基*, 李 鍾 德*

(Lee, Jong Hyun, Sohn, Byung Ki and Lee, Jong Duk)

要 約

beewax와 polyethylene을 혼합한 母體에 炭素 및 鐵粉末을 微量添加시켜서 正特性感溫素子를 製造하였다. C-(beewax·polyethylene)試片은 溫度範圍 20°~90°C에서 $10^4 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 PTC特性을 나타내었으며 製造過程上에 粉末混合 및 加壓冷却方法을 導入함으로써 그 再現性和 安定性을 顯著히 改善시킬 수 있었다. 또한 Fe-(betwax·polyethylene)試片은 같은 溫度範圍에서 $10^2 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 PTC特性을 나타내었으며 低抵抗範圍에서 PTC 効果를 얻을 수 있었다.

Abstract

The carbon (the iron)-beewax-polyethylene thermistors have been prepared by heating the well ground mixture of carbon(iron), beewax and polyethylene at 160°C for one hour and by cooling it under pressure of 12kgw/cm². The resistivity for the former (the latter) increased from $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) to $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ($10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) as temperature changed from 20°C to 90°C. The resistivity, $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature for the former, was lower by order of two than that for the papostor made by the earlier reporter. The reproducibility, which has been an important problem for this type of thermistors to be industrialized, was improved by introducing pressure in cooling procedure for both carbon and iron thermistors.

1. 序 論

1964년경 導電性 polyethylene(CPE)은 PTCR(positive temperature coefficient of resistivity) 特性을 가진다는 事實이 처음으로 報告되었다^{1,2)}. 1967년 Bell 電話研究所의 B.Wartgotz와 W.M.Alvino³⁾는 炭素粉末을 添加한 polyethylene의 體積抵抗率이 25°C에서 $20 \sim 50 \Omega \cdot \text{cm}$ 이던 것이 65°~85°C의 溫度範圍에서는 약 1,000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 의 큰 값을 갖게되며, 다시 冷却시키면 원래의 값으로 되돌아 감을 報告하였다. 1970년 日本의 K.Ohe等⁴⁾이 polyethylene과 paraffin의 混合物에 黑鉛粉末을 添加하여 처음으로 急激한 PTC特性을 가지는 感溫素子를 製造하고 "papostor"라고 命名하였다. 뒤

이어 여러사람들⁵⁻⁹⁾이 絶緣高分子物質에 導電性微粒子를 適當量 添加하여 混合物을 만들어 그 添加量, 粒子的 種類 및 크기 등에 따라서 急激하게 導電率이 變하는 現象과 感溫素子開發에 따른 研究結果를 報告하고 있다. 그리고 또한 導電性粒子和 絶緣性 高分子物質 混合物에 나타나는 훌륭한 PTC現象이 주로 高分子物質의 熱膨脹에 起因하는 것으로 說明하고 있다.^{4,8,9)}

이들 導電性 高分子混合物을 利用한 感溫素子들이 거의 共通의으로 가지는 缺點으로는 再現성이 不良하고, 安定성이 낮으며, 큰 抵抗急變指數 및 急激한 PTC特性을 갖도록하기 위해서는 感溫特性을 높은 抵抗範圍에서 利用해야 한다는 것 등이다. 그러나 이와같은 缺點에 反해서 製造過程이 단순하고 容易하며, 材料의 價格이 低廉하고 感溫特性이 크다는 등 훌륭한 長點들이 있다.

本 研究에서는 이들 導電性高分子混合物을 利用한 感溫素子가 가지게 되는 問題點을 解決하기 위하여 새로

*正會員 慶北大學校工大
Dept. of Electronics, Kyungpook National
University

收受日字: 1976年 8月 20日

은 材料의 探索과 製造過程의 改善을 試圖하였다. 再現性을 改善하고 安定性을 높이기 위하여 製造過程에 中間粉末法과 加壓冷却方法을 導入했으며, 낮은 抵抗範圍에서 큰 抵抗急變指數를 얻기 위하여 導電微粒材로서 鐵粉末을 쓰고, 熱膨脹이 우수하고 polyethylene 과의 體膨脹整合이 좋은 beewax를 選定使用하였다. 이 結果 C-(beewax · polyethylene) 感溫素子の 再現性과 安定性은 顯著히 改善되었고, Fe-(beewax · polyethylene) 感溫素子の 急變領域도 상당히 낮은 抵抗範圍로 低下시킬 수 있었다.

2. 實 驗

K.Ohe⁴⁾의 Papostor製造法에 따라 製造된 試片內에는 氣空이 많고 熔融 polyethylene의 粘性이 높기 때문에 混合이 均質하지 못하였고, 이것이 再現性 및 安定性 등이 不良하게 되는 原因으로 생각되었다. 그래서 이 點을 補完하기 위해서 本 實驗에서는 그림 1과 같이 papostor製造過程에 1次熔融後의 試料를 再次 粉末化하는 過程을 追加하고 壓力을 加하면서 冷却시켰다.

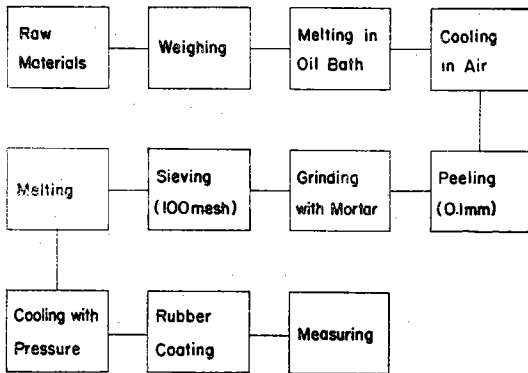


그림 1. 試片의 製造工程圖
Fig. 1. The Sample-preparation process.

beewax와 polyethylene을 重量比 1:1(結果 및 考察의 그림 4 參照)로 하는 母體에 炭素粉末 및 鐵粉末을 混合한 다음 silicone oil bath를 利用하여 160°C-1hr. (160°C에서 1시간 동안을 뜻함)로 熔融混合시켰다. 이 混合物를 20°C 空氣中에서 自然冷却시킨 후, 0.1 mm 두께로 얇게 깎아내어 mortar로 粉碎하고 100mesh 以下の 체로 쳤다. 製造된 粉末을 丹板形銅薄板電極과 함께 成形管에 넣어 低溫爐 속에서 160°C-30min.로 熔融시킨 후, 160°C의 熔融狀態에서 12kgw/cm²의 壓力을 加하여 20°C 空氣中에서 自然冷却시켰다. 이때 使用한 加壓冷却成形管의 構造는 그림 2와 같다.

製造된 試片은 直徑 8mm, 두께 3mm의 丹板形이다. 附着된 電極은 直徑 7mm의 丹板形銅薄板이며, 電極과

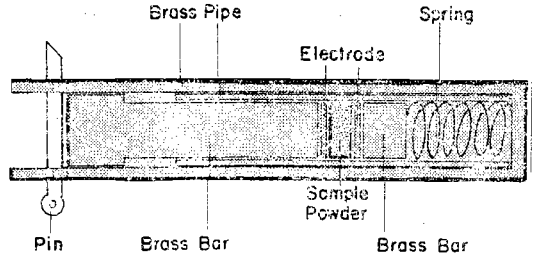


그림 2. 加壓冷却成形管의 構造
Fig. 2. Design for cooling samples under pressure.

試片의 接觸은 主된 接着力을 갖는 polyethylene과 beewax의 熱膨脹 및 收縮現象에 대하여 彈性性을 가짐으로서 維持된다. 보다 良好한 接觸을 維持하기 위하여 合成고무皮膜을 입혀서 測定하였다. 本 實驗에서 使用된 原料는 工業用 beewax, polyethylene pellet, Carbon powder와 Fisher製品인 325mesh iron powder 이다.

3. 結果 및 考察

本 研究의 熔融加壓過程을 通하여 製造된 試片과 papostor⁴⁾ 方法에 依하여 製造된 試片의 絶斷面을 顯

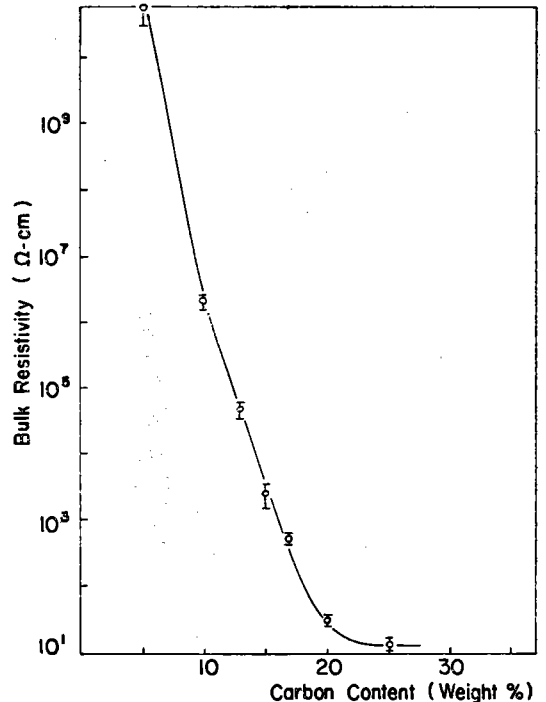


그림 3. 試片內에 含有된 炭素重量比에 따른 室溫抵抗率의 變化
Fig. 3. Bulk resistivity vs. carbon content in room temperature.

微鏡으로 調査한 結果, papostor의 경우는 肉眼으로도 뚜렷이 確認할 수 있는 많은 크고 작은 氣空들이 散在되어 있는 反面, 熔融加壓方法에 依하여 製造된 試片은 肉眼으로는 識別할 수 없으나 100倍 以上으로 擴大 調査하면 粉末狀態에서 內包되었던 작은 氣空들이 比較的 均一하게 分布되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 本 製造方法이 보다 均質하고 緻密한 試片을 製造하는데 適當하다고 判斷된다.

그림 3은 試片內에 含有된 炭素重量比에 따른 室溫 抵抗率의 變化이다. 絶緣性 beewax·polyethylene이 炭素含量範圍 5w/o~20w/o 사이에서 急激히 抵抗率이 減少함을 볼 수 있다. 非晶質炭素의 比重은 1.8~2.1 임으로 炭素含量을 體積比로 換算해보면, 약 3v/o~10v/o 사이에서 導電現象을 나타냄을 알 수 있었다. F.Bueche⁹⁾의 理論에 따르면 急激한 導電現象을 이끄는 導電性粒子的 含量體積比 V_p 는,

$$V_p = 0.74 / (f - 1)$$

이고, 여기서 f 는 最隣接粒子的 數이다. 이때 F.Bueche⁹⁾에 依하면 球狀인 炭素粒子들이 稠密系를 形成하면서 電氣의 通路를 이룬다고 假定했을 때 f 는 12가 되고 따라서 V_p 는 0.07이 된다. 즉 急激한 導電現象이

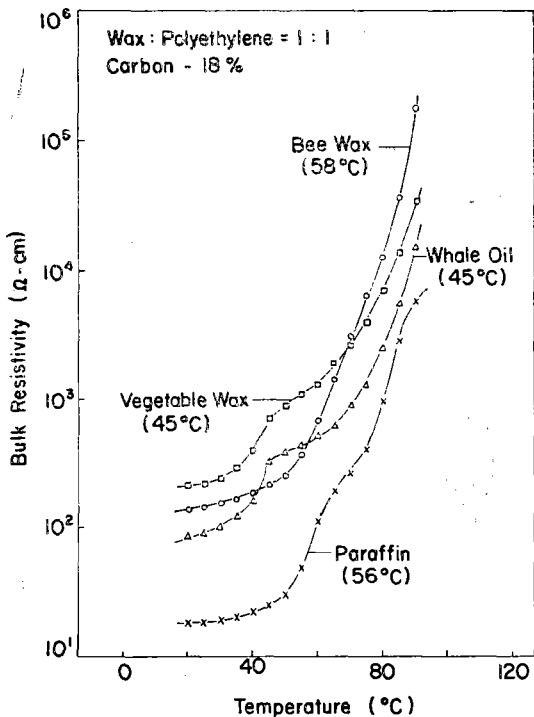


그림 4. 4가지 母體의 感溫特性
 Fig. 4. PTC characteristics for the various wax-polyethylene matrices containing 18 w/o carbon.
 wax : polyethylene = 1 : 1

나타나는 炭素添加量의 體積比는 약 7v/o가 된다. 그런데 이 F.Bueche⁹⁾의 理論式에 依한 結果는 本 實驗 值에서 얻은 體積比平均値인 약 6.5v/o(3.0v/o~10.0 v/o)와 잘 一致함을 알 수 있었다.

그림 4는 4가지 wax에 각각 polyethylene을 重量比 1:1로 混合한 母體에 炭素 18w/o를 添加하여 製造한 試片의 感溫特性을 比較한 것이다. 이 試片들은 一般的으로 wax의 熔融點附近에서 그 曲線이 매끈하지 못하다. 이것은 wax의 熱膨脹에 依한 感溫特性曲線으로부터 polyethylene의 熱膨脹에 依한 感溫特性曲線으로 連結되면서 나타나는 現象이다. K.Ohe等⁴⁾은 paraffin과 polyethylene의 重量比가 1:1일 때를 最適條件으로 選定했다. 本 實驗에서도 同一條件에서 beewax를 代置시킨 경우 가장 큰 抵抗急變指數 및 보다 매끈한 感溫特性曲線을 나타내었다. 따라서 그림 4에서 볼 수 있는 바와 같이 paraffin이나 他 wax에 比해서 beewax가 polyethylene과의 體膨脹整合이 잘 이루어지고 또 抵抗急變指數도 크다는 것을 알 수 있다. 그래서 母體로서 polyethylene과 beewax를 選定하여 重量比 1:1로 混合하였다.

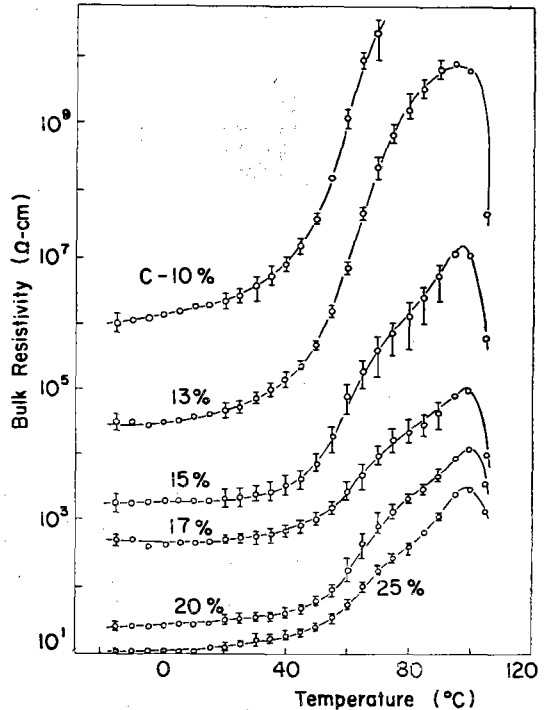


그림 5. PTC 特性의 炭素添加量依存性
 그림 5는 C-(beewax·polyethylene) 試片感溫特性의 炭素添加率依存性을 나타낸 것이다. 炭素添加量이 增加함에 따라 室溫抵抗은 減少하나 抵抗急變指數도 顯著히 減少함을 알 수 있다. 여기서 炭素 13w/o의 경우

를 보면 papostor⁴⁾와 비슷한 抵抗急變指數를 가지지만 誤差範圍는 半 以下로 減少된 것이다. 이것은 試片의 製造過程에서 中間粉末法 및 加壓冷却方法을 導入함으로써 均質한 混合과 氣空排除에 依하여 再現性이 改善된 것으로 생각된다.

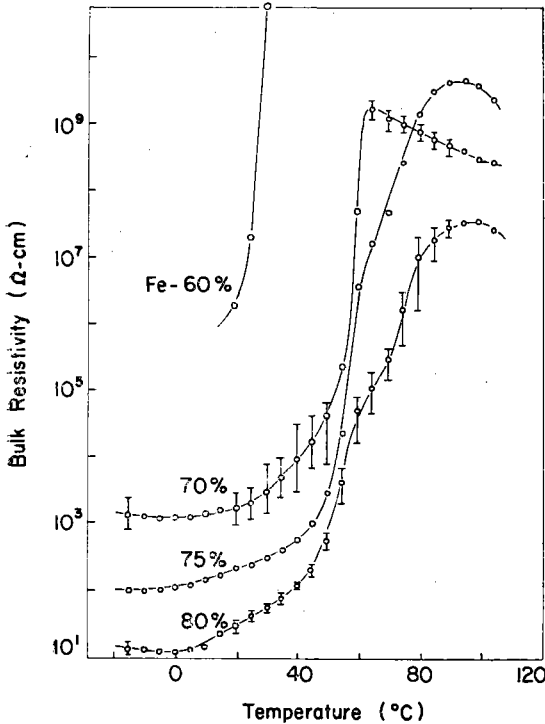


그림 6. PTC特性的 鐵添加量依存性

그림 6은 Fe-(beewax · polyethylene) 試片의 鐵粉末含量에 따른 感溫特性을 나타낸 것이다. 鐵의 添加량이 增加함에 따라 室溫抵抗이 減少하는 現象을 나타내며 鐵 75w/o인 경우를 보면 溫度範圍 20~90°C에서 $10^2 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 急激한 PTC現象을 나타내었다. 이는 같은 溫度範圍에서 $10^4 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 抵抗變化를 가지는 papostor와 比較해 보면 抵抗急變指數는 同一하고 室溫抵抗은 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 低下되어 低抵抗範圍에서 急激한 PTC特性을 얻을 수 있었다.

이러한 感溫素子들이 PTC現象을 나타내는 主된 要因은 F.Bueche⁵⁾, O.Forster⁶⁾, K.Ohe⁴⁾ 등에 依하여 理論적으로 提示된 바 있었다. F.Bueche 및 O.Foster는 熔融點附近에서 母體의 熱膨脹에 依하여 粒子사이의 間隔이 커지게 되고 따라서 抵抗이 增加하게 된다는 것을 定性的으로 說明한데 反하여 K.Ohe等⁴⁾은 이와는 다르게 說明하고 있다. 導電性粒子들의 間隔은 Gauss 分布를 하고 있다고 假定하고, 溫度가 上昇하면 高分子母體에 熱膨脹이 일어나고, 이에 따라서 導電性粒子的 平均間隔이 增大하게 되며, 또한 그 間隔의 Gauss

分布幅이 커져서 電子의 funneling에 至大한 影響을 주게 된다. 즉 熱膨脹에 依한 平均間隔의 增大와 分布幅 增大效果에 papostor의 急激한 PTC特性이 主로 起因된다. 그러나 그들은 平均間隔의 增大와 分布幅의 增大에 依한 效果를 理論적으로 展開하여 定量的 取扱을 試圖하고, 分布幅增大效果가 가장 支配的인 影響을 미치는 것이라고 주장하였다.

그런데 beewax의 溫度에 따른 體膨脹을 測定해 본 結果, 室溫附近에서는 體積이 서서히 增大하다가 融點附近에서 急激한 體膨脹을 하며 融點을 넘어서면서 그 增大率이 低下하는 現象을 나타내었다. beewax의 熱膨脹은 20°C에서의 體積에 對하여 60°C일 때는 약 28%, 80°C일 때는 약 33%의 率로 增加하였다. 線型方眼紙에서의 熱膨脹曲線모양이 半對數그래프로 그린 抵抗率-溫度曲線의 모양과 아주 恰似하였다. 이는 電子의 hopping이나 tunneling이 에너지障壁의 높이의 冪의 指數函數의¹⁰⁾인 것을 考慮할때, 여기서의 導電이 電子의 hopping과 tunneling에 起因함을 推論케 해주고 있다. 本 實驗의 結果를 綜合해 볼때 急激한 PTC特性은 母體의 熱膨脹에 支配的인 影響받는 것으로 생각된다.

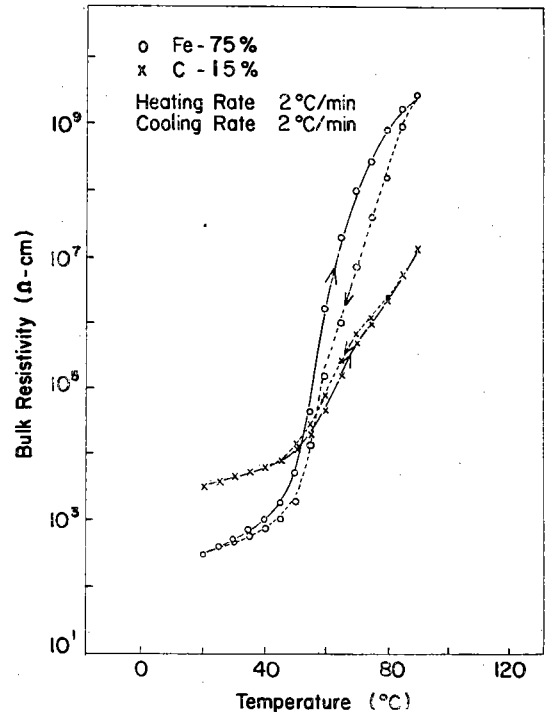


그림 7. 熱履歷特性

그림 7은 炭素 15w/o와 鐵 75w/o 試片의 熱履歷曲線이다. 炭素 15w/o 試片에서는 溫度上昇 및 下降에 따른 最大抵抗差가 papostor에 比하여 1/4以下로 減少되었으나 鐵 75w/o의 경우에는 papostor와 비슷한 特性

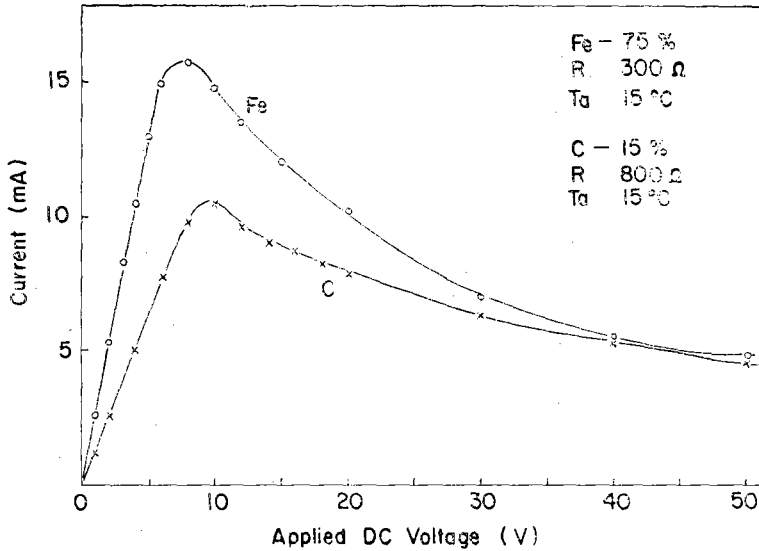


그림 8. 電流—電壓特性

을 나타내었다. 이는 鐵粒子的 크기가 炭素粒子에 比하여 크기 때문인 것으로 생각된다. 이 때의 溫度上昇率 및 下降率은 2°C/min.로 하였다.

그림 8은 鐵 75w/o試片과 炭素 15w/o試片의 電流—電壓特性을 調査한 것이다. 이 때의 測定方法은 電壓을 加한 瞬間부터 120sec.가 經過한 後, 試片을 통하여 흐르는 電流가 完全한 平衡狀態에 到達했을 때 얻은 測定值이다. 炭素 15w/o試片의 경우는 8V까지 거의 Joule熱效果를 나타내지 않았으며, 鐵 75w/o試片은 5V까지 거의 影響을 받지 않았다. 걸어준 電壓이 10V以上 50V까지는 다른 여러가지 典型的인 感溫素子들 처럼 서서히 電流가 減少하는 現象을 나타내었다. 따라서 모든 測定值은 Joule熱效果를 피하기 위하여 3V에서 測定하였다.

4. 結 論

1) 試片의 製造過程에 中間粉末化 및 加壓冷却過程을 導入함으로써 均質하고 緻密한 試片을 製造할 수 있었고 papostor에 比하여 보다 安定된 特性을 얻을수 있었으며, 再現性도 顯著히 改善되었다.

2) 새로운 導電性添加物로서 電粉末을 使用하여 溫度範圍 20°~90°C에서 10²~10¹⁰Ω·cm의 PTC抵抗急變效果를 얻었다. papostor의 경우에는 室溫抵抗이 10⁴Ω·cm인데 比하여 Fe-(beewax-polyethylene) 試片은 10²Ω·cm 以下로 낮아져서 低抵抗範圍에서 PTC效果를 얻었다.

3) 새로운 絕緣性高分子物質로서 beewax를 選定하여 polyethylene과 1:1의 重量比로 混合하여 製造한 素子가 他 感溫素子들보다 큰 抵抗急變指數를 나타내었으며, wax의 熔融溫度近方에서도 매끈한 感溫特性 曲線을 나타내었다.

4) 試片은 急激하고 큰 PTC特性은 beewax와 polyethylene의 混合母體가 熱膨脹하므로써 導電性粒子들의 平均間隔이 增大하는데 主要 起因하는 것으로 생각 된다.

參 考 文 獻

1. R.Mildner, et.al.: The Electrical Characteristics of some Resistive Plastics, 13th. Annual Wire and Cable Symposium, Atlantic City, N.J. Dec. 1964
2. H.Campbell: Lightning Protection of Buried Cable by the Conducting Jackets, 14th. Annual wire and Cable Symposium, Atrantic City, N. Y. Dec 1965
3. B.Wartgotz, et.al.: Conductive Polyethylene Resins from Ethylene Copolymers and Conductive Carcon Black, Polymer Engineering and Science, 63—70, 1967
4. K.Ohe, et.al.: A New Resistor Having an Anomalously Large PTC, J.J. Appl. Phys., 10, 99—107, 1971

5. F.Bueche: Electrical Resistivity of Conducting Particles in an Insulating Matrix, J.Appl.Phys., 43, 4837—4838, 1972
6. S.Aharoni: Electrical Resistivity of a Composite of Conducting Particles in an Insulating Matrix, J.Appl.Phys., 43, 2463—2465, 1972
7. A.Malliaris, et.al.: Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixture of Polymeric and Metallic Powders, J.Appl. Phys., 42, 614—618, 1971
8. E.Foster: Electrical Conduction Mechanism in Carbon Filled Polymers, IEEE Trans. Power Appar. Syst., PAS-90, 913—916, 1971
9. F.Bueche: A New Class of Switching Materials, J.Appl. Phys., 44, 532—533, 1973
10. J.Simmons: Generalized Formula for the Electric Tunneling Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film, J Appl. Phys., 34, 1793—1803, 1963