

Ceramic PTC thermistor의 금속접촉저항과 입계전위장벽

전용우*, 임병재**, 홍상진**, 소대화**
성덕대학*, 영지대학교**

Analysis on Metal Contact Resistance and Grain Boundary Barrier Height of Ceramic PTC Thermistor

Yong-Woo Jeon, Byung-Jae Lim*, Sang-Jin Hong and Dea-Wha Soh**
Sung-Duck Coll.*, Myong-Ji Univ.**

Abstract : The contact resistance and grain boundary potential barrier of ceramic BaTiO₃ PTCR were investigated. The electroless plated Ni, evaporated Al, and Ag paste were chosen as electrode materials of PTCR device for comparison analysis before and after heat treatment. The contact resistance of electrode were measured by electrometer (dc), digital multimeter (dc), and LCR meter (ac). In the case of Al electroded samples, the heat treatment and protective oxide layer had high resistance and effect on the stability of PTCR effect against contact resistance degradation, but the Ag-paste had comparably high contact resistance before heat treatment and decreased after heat treatment with safe. On the other hand, the samples with electroless plated Ni electrode had good properties of contact resistance against aging.

Key Words : ceramic PTC, thermistor, Perovskite, BaTiO₃,

1. 서 론

일반적으로 전자세라믹스는 다결정의 결정입계에 형성되는 전위장벽과 금속접촉저항으로 인하여 그 특성이 크게 영향을 받는다. Curie 점(Tc) 부근에서 저항의 온도계수가 (+)의 값을 갖는 BaTiO₃계 PTC 세라믹반도체¹⁻³⁾는 그 대표적인 경우로서, 결정입자간의 grain boundary를 통하여 형성되는 입계전위장벽이 back-to-back 상태로 복잡하게 연결되어 Perovskite 구조물질인 BaTiO₃의 성질과 함께 변칙적인 독특한 전기적 특성을 갖는다.

전자세라믹스 결정입계의 전위장벽은 흔히 금속-반도체간의 Schottky 접합에서 전위장벽을 구하는 방법에 바탕을 두고 있으나, 다결정세라믹스에 적용하기에는 여러 문제와 차이점을 수반하며, 제조공정과 표면조건 및 금속전극과의 접촉조건과도 긴밀한 관계가 이루어진다.⁴⁻⁷⁾

따라서 입계전위장벽과 금속전극 접촉저항특성 분석으로부터 PTC 효과에 미치는 영향을 평가하여 PTC 서미스터의 점프효과와 안정성을 제고하고자 하였다.

2. 제조 및 측정

1) 시편 제조 및 전극 형성

상용 BaTiO₃(99.5%, ~2 μ m)에 Sb₂O₃(99.999%)를 dopant로 선택하여 세라믹 PTC를 제조하였다. dopant를 중량비로 0.05~0.35wt.%까지 7단계로 구분하여 첨가한 후, PVA를 2wt.% 넣어 BaTiO₃와 함께 교반, 혼합하여 일정한 크기로 성형(500kg/cm², 10mm²/3mm¹)한 다음 튜브 로에서 1300~1350 $^{\circ}$ C로 가열 소성하여 제조한 시편을 분석한 다음 전기적 특성 측정에 사용하였다.

세라믹 PTC와 금속전극의 접촉특성과 전기적 특성을

조사하기 위하여 동일시편의 양측표면에 1) Al 진공증착, 2) Ag-paste 도포, 3) Ni 무전해 도금으로 각각 Al, Ag, Ni 전극을 교차형성한 다음, 저항측정기로 1) electrometer, 2) digital multimeter, 3) multi-frequency LCR meter (HP4274A)를 사용하여 각각의 특성을 측정방법에 따라 조사하였다. 측정 시 온도변화는 항온챔버(-70~300 $^{\circ}$ C) 내에서 유지하였고, 측정값을 PC와 plotter로 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

1) Grain Boundary 와 Resistivity Anomaly

PTC 효과증대를 위한 다공성 세라믹은 다공분포가 주로 입계면적증가와 산소흡착량의 증대로 개선효과가 크고,⁸⁾ 저항성접촉 특성의 개선방안으로 금속분말(In, Ga, Ni 등)과 시료분말을 혼합하여 시편과 전극 사이에 buffer layer를 형성하는 방법에서 금속분말이 없는 intra-grain boundary (GB-I)의 resistivity anomaly 현상에 따른 PTC 증대효과와 금속분말이 존재하는 inter-grain boundary (GB-II)의 저저항성 증대효과는 궁극적으로 PTC jump 상승의 시너지효과로 PTC효과를 제고시킨다.⁴⁾

또한, 결정입자 내부의 저저항성분이 결정입계를 통하여 형성되는 Schottky 장벽의 결정입자 간 back to back connection에 의해서 직렬 연결된 고저항성분을 나타내게 되는데, 이 현상은 PTC 소자의 경우 상온영역에서는 무시될 수 있을 정도이지만, PTC 구성물질의 Curie 온도 근처에서는 (T)ⁿ에 비례하여 급격히 증가하면서 전기적 반도체 전성으로부터 절연성에 가까운 특징적 현상을 나타내는 resistivity anomaly 현상을 갖는다.

2) 전극접촉저항과 PTC 효과의 안정성

니켈전극의 열처리 특성을 관찰하기 위하여, 동일 시편

의 전극에 대하여 열처리 전과 후의 상온저항 값을 각각 electrometer, digital multimeter, LCR meter로 측정, 비교하였다. 표1은 시편저항의 측정결과에서 열처리 전과 후의 금속전극의 접촉특성 변화를 나타낸 것이다. 특히 열처리 전의 경우는 직류전원 측정기와 교류전원 측정기의 측정치 차이가 현저함을 볼 수 있다. 표1에서 니켈전극의 경우 열처리 후 저항 값이 최대 약 1/700 이하로 감소되었고, 직류와 교류전원의 측정치에 대한 차이가 없이 매우 양호한 열처리특성을 보이며, 그림1과 같이 안정하고 우수한 PTC jump 효과를 나타낸다.

표1. PTC 시편의 Ni전극 열처리 전과 후의 접촉저항 변화

측정방법	처리결과	열처리 전	열처리 후
electrometer (dc)		7.75 kΩ	~ 10 Ω
digital multimeter (dc)		5.60 kΩ	~ 10 Ω
LCR meter (ac)		2.10 kΩ	~ 10 Ω

이와 같은 열처리 효과는 근본적으로 금속과 반도체의 일함수 차에 따른 접촉특성 변화에 관계되지만, 특히 반도체성 BaTiO₃의 경우는 Ni전극의 열처리과정에서 Ni가 3가의 강산화성으로 작용하여 시편표면의 흡착산소와 결합하여 Ni₂O₃로 되면서 흡착산소를 반대분극 시켜서 흡착산소에 의한 Schottky 구조의 정류성접촉 원인을 제거해 주는 것으로 분석된다.

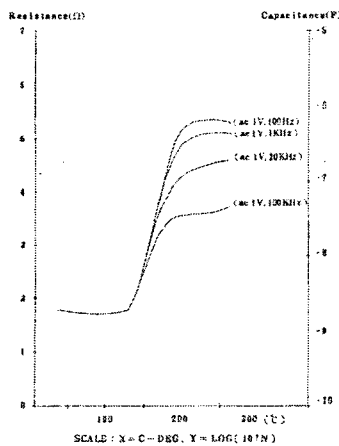


그림1. PTC 점프 특성과 주파수 의존성

또한, Ag전극의 접촉특성은 Ag-paste를 도포하여 하소 처리한 경우에서 접촉특성이 비교적 안정하게 나타났으나, 그 값이 수 kΩ 이상으로 매우 커서 실제 시편의 저항 값보다 월등히 크게 나타났으며, 전압의존성도 크게 나타났다. 이와 같은 현상은 Ag 전극이 세라믹 시편에 대하여 non-ohmic contact를 이루며, 특히 세라믹 시편에 흡착된 산소원자의 분극 현상을 충분히 이끌어주지 못함으로 높은 계면저항을 내포하는 것으로 분석된다.

이에 대하여 Al 전극의 경우는 접촉저항과 함께 보호막에 의한 저항증가로 높은 저항 값의 불안정한 특성을 나타냈다.

4. 결 론

반도전성 세라믹 PTC 서미스터는 낮은 전극접촉저항과 resistivity anomaly 현상에 따른 큰 PTC jump 특성이 요구된다. 특히 PTC 서미스터의 금속전극재료는 접촉저항에 지대한 영향을 주며, PTC jump 특성을 좌우한다.

따라서 PTC bulk와 금속전극의 접촉저항이 벌크저항에 비하여 매우 작은 전극물질이 요구되며, 인듐, 인듐-갈륨 합금과 같이 일함수가 작고 친화력이 큰 금속일수록 양질의 저항성접촉 특성과 높은 PTC 효과를 얻을 수 있다.

그러나 인듐과 인듐갈륨은 리드선 부착이 용이치 않기 때문에 상용화에는 니켈과 같은 비교적 저가의 안정한 금속이 요구되므로, 본 연구결과와 당위성이 더욱 인정된다.

본 연구는 PTC thermistor용 전극에 대하여 Al, Ag 및 Ni 전극을 형성하여 고찰한 결과, Ni 전극이 Ag에 비하여 접촉상태가 매우 안정하고 양호함을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 "2006년 14차 산학연관소시엄센터의 지원으로 이루어졌음"을 밝히며, 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," J. Am. Ceram. Soc., 47(10), 484-490, 1964
- [2] 이희승, "습식 직접합성법에 의한 BaTiO₃의 합성과 PTCR 소자에 관한 연구", 석사학위 논문, 1985. 12.
- [3] 정현생 외 3, "PTC 소자를 이용한 세라믹 히타의 개발 연구", 연구보고서, 한국동력자원연구소, 1989. 7.
- [4] 이영근, 조성걸, "PTC 세라믹 입계의 전위장벽 측정", J. of the Korean Ceramic Society, Vol. 38, NO. 7, pp 639~642, 2001.
- [5] 소대화, "Ba(Sb)TiO₃ 세라믹 반도체의 PTCR 효과에 미치는 접촉전극의 특성" J. of Industrial Technology Institute, Vol. 5, pp151~163, 1986.
- [6] S. M. Sze, "Semiconductor Devices *Physics and Technology*", John Wiley & Sons, 2nd edition, pp 225-236, 2002
- [7] 박철우, 조 경우, 이희영, 이재열, "반도성 PTC BaTiO₃ 세라믹에서 전극의 접촉 저항 및 퇴화", J. of the Korean Ceramic Society, Vol. 33, No. 11, pp 1231~1236, 1996.
- [8] 이병하, "자동차용 저저항 PTC 서미스터 세라믹 개발", 한국과학재단 연구보고서, pp 12~15, 1998.
- [9] 소대화, 임병재, "세라믹 PTC 서미스터의 입계 장벽과 자기제어 정온발열 기능의 상관성" KIEEME 추계학술대회논문집, pp240-241, 2005