

세라믹 PTC 서미스터의 입계 장벽과 자기제어 정온발열 기능의 상관성

Correlation between Grain-boundary Barrier-height and Self-controlled Fixed-temperature Heat-generation Function of Ceramic PTC Thermistor

소 대화*, 임 병재**

명지대학교 전자공학과 교수*, 동 대학원 석사과정/(주)룸테크**

Abstract : 비 직선적 정(+) 저항온도계수 특성을 갖는 PTC thermistor는 전이온도(큐리점) 부근에서 온도변화에 대하여 극히 큰 저항 값의 변화를 나타내는 산화물계반도체 저항기(또는 발열체)로써, 일반적으로 반도체의 온도-저항 특성과 같이 상온영역에서 온도의 상승과 함께 부정저항 특성을 나타내다가 온도가 점점 증가하여 큐리점 부근에 도달하면 저항이 급격히 증가하는 독특한 특성을 갖는다. Perovskite 구조의 BaTiO₃를 주성분으로 미량의 Dopant를 첨가하여 도전성을 갖게 한 N형 반도체의 일종으로 저항-온도 특성, 전류-전압 특성, 전류감쇄 특성 등을 이용하여 과전류 보호회로, 히터, TV 소자회로(degausser), 모터기동회로, 온도센서, 정온발열기기 등으로 널리 사용된다. 본 연구는 큐리점 부근의 급격한 저항변화 현상과 결정입계의 전위장벽 형성 및 그에 따른 정온발열 기능의 상관성으로부터 그 응용성을 조사하였다.

Key Words : 세라믹 PTC, thermistor, Perovskite, BaTiO₃, 온도센서, 정온발열,

1. 서 론

다양하게 연구개발 및 응용되고 있는 전자세라믹스¹⁻⁴⁾의 특성은 다결정 상태의 결정입계에 형성되는 전위장벽에 기인되는 경우가 흔히 있으며, Curie 점(T_c) 부근의 좁은 온도구간에서 저항의 온도계수가 양의 값을 갖는 PTC 세라믹 반도체는 그의 대표적인 예로서 결정입계에 이중 Schottky 장벽이 back-to-back connection으로 형성되어 독특한 전기적 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.¹⁾

전자세라믹스의 결정입계에 형성되는 전위장벽은 흔히 금속-반도체간의 Schottky 접합에서 전위장벽을 구하기 위해 사용되는 방법에 바탕을 두고 있으나, 다결정체인 세라믹스에 그대로 적용하기에는 여러 가지 문제가 있으며,⁵⁾ 세라믹스의 제조공정과 표면 환경 및 금속전극과의 저항성접촉 형성 조건과도 긴밀한 관계가 이루어진다.⁶⁻⁸⁾

본 연구에서는 PTC 세라믹의 큐리 점 부근에서 발생하는 급격한 저항변화 현상이 입계의 전위장벽 형성과 그에 따른 정온발열 기능의 상관성을 분석하고 바탕 기능의 새로운 응용성을 개발하기 위하여 Mukae 등⁹⁾이 제안한 변형된 커패시턴스-전압 관계식을 이용하여 분석하고 금속전극의 저항성접촉 효과를 평가하였다.

2. 시편 제조

1) 시편 제조

바탕물질로 BaTiO₃를 사용하여 세라믹 PTC를 제조하기 위하여 상용 BaTiO₃(99.5%, ~2 μ m)에 dopant 물질로 Sb₂O₃(99.999%)를 선택하여 중량비로 0.05wt.%부터 0.35wt.%까지 7단계로 구분하여 첨가한 후, 2wt.%의

PVA와 함께 교반, 혼합하여 일정한 압력과 크기로 성형(500kg/cm², 10mm^φ/3mm^h)한 다음 1300~1350 $^{\circ}$ C로 소성하여 입자 크기를 성장시킨 시편과 성장 억제시킨 시편으로 제조하여 비교하였고, 측정에 사용하였다.

2) 전극 형성

세라믹 PTC의 금속전극 접촉 특성과 전기적 특성을 조사하기 위하여 Ag-paste(42%)를 도포하여 하소 처리한 Ag 전극과 무전해 방식으로 니켈화학 도금을 한 Ni 전극을 형성하였고, 각각 처리 방법을 달리하여 여러 가지의 조건에 대한 특성 변화를 조사하였다. 측정 시 온도 변화는 항온 챔버(온도범위/-70~300 $^{\circ}$ C) 내에서 유지하였고, HP4274A multi-frequency LCR meter와 IEEE488 카드로 측정값을 PC에 입력한 후 plotter 등으로 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 금속전극과 변태저항 및 전위장벽

PTC thermistor의 결정입계 현상과 정온발열 현상의 상관성을 바탕으로 금속전극의 저항성접촉 특성의 중요성을 인식하여 Ba(Sb)TiO₃ PTC 세라믹반도체의 PTCR 효과에 미치는 접촉전극의 영향에 대하여 고찰하였다. 다결정체인 세라믹스의 결정입계는 단결정 특성을 보이는 결정내부와는 달리 편석(segregation) 현상에 따라 여러 가지의 불순물들이 모여 있게 되며, 따라서 결정입자 내부의 저저항 특성이 결정입계를 통하여 형성되는 Schottky 장벽의 결정입자 간 back to back connection에 의해서 직렬 연결된 고 저항 특성을 나타내게 되는데, 이 현상은 PTC 소자의 경우 상온 영역에서는 무시될 수 있을 정도이지만, 구성 물질의 Curie 온도 근처에서는 (T)ⁿ에 비례하여

급격히 증가하면서 전기적 반도체성으로부터 절연성의 특징적 현상을 나타내는 resistance abnormality를 갖는다.

또한, PTC 소자의 표면은 금속 전극과의 접촉 과정에서 또 하나의 금속-반도체간의 Schottky 구조를 형성하게 되는데, 일반적으로 n형 특성을 갖는 PTC 세라믹 소자의 경우 작은 일함수 값을 갖는 금속 전극재료가 Schottky 구조의 Ohmic contact를 구성하는 필수적 요소이다.

전극문제가 이와 같이 매우 중요함에도 PTC 세라믹의 물성개선에 비하여 그동안 연구자들의 관심을 끌지 못한 것은 유감스런 사실이다. 본 연구에서는 PTC thermistor용 전극에 대하여 Ag와 Ni 전극을 형성하여 고찰하였다.

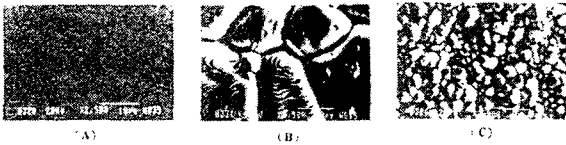


그림1. SEM 관찰사진 A) 표면 Sb 분포(EDS), B) 성장된 grain, C) 성장억제된 grain (bar : 10 μ m, 2500배)

2) PTC 효과와 정온발열

Thermistor 소자가 전기회로에 사용되기 위하여서는, Curie 점 이하의 저온(상온)에서는 저항 값이 부하저항에 비하여 매우 작아야 하며, 반대로 Curie 점 이상의 영역에서는 소자저항 값이 부하저항에 비하여 대단히 커서 회로의 과전류를 스스로 자기제어 할 수 있어야 한다. 이런 점에서 PTC 소자는 낮은 상온저항과 동시에 높은 고 저항 값의 변화 폭, 즉 PTC 효과를 극대화시켜야 한다.

인가전류 \rightarrow 저항발열 \rightarrow 온도상승 \rightarrow 전위장벽증가 \rightarrow 저항증가 \rightarrow 전류감소 \rightarrow 발열량감소 \rightarrow 온도하강 \rightarrow 전위장벽감소 \rightarrow 저항감소 \rightarrow 전류증가 \rightarrow 온도상승 \rightarrow 반복사이클링과정에서 뎀핑 진폭감소 \rightarrow 자기제어기능 \rightarrow 정온발열 현상

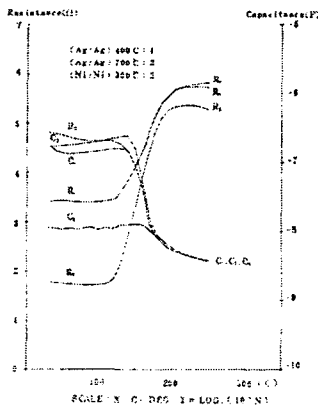


그림2. PTC 효과의 금속전극 물질과 처리 영향

4. 결 론

PTCR 세라믹 소자의 회로부품 화에는 금속전극과 리드

선의 부착, 캡슐포장 또는 패키징 등의 공정이 요구된다. 여기서 PTC 저항기의 전극재료를 잘못 선정하면, 전극 저항이 소자의 벌크저항보다 훨씬 커져서 낮은 저항 특성을 얻을 수 없게 된다. 따라서 전극의 접촉저항이 벌크저항에 비하여 무시될 수 있을 정도로 작은 전극이 요구되며, 인듐(In), 인듐-갈륨(In-Ga) 합금과 같이 일함수가 매우 작은 금속이 아니면 양질의 저항성접촉을 얻기가 쉽지 않다. 그런데, 인듐과 인듐갈륨 등은 리드선의 부착이 어렵고, wetting 상태의 변화 가능성 때문에 실용되지 못한다. 그러므로 상용 제품에는 니켈도금 또는 니켈페이스트 전극, Al/Ag 증착전극, 인듐 또는 아연 함유 실버페이스트 전극 등이 사용된다.

이에 대하여 인듐-은 페이스트의 경우는 고가의 문제점이 있으며, 전극문제가 이와 같이 매우 중요함에도 불구하고 PTC 세라믹의 물성개선에 비하여 그동안 연구자들의 관심을 끌지 못한 것은 유감스런 사실이다. 본 연구에서는 PTC thermistor용 전극에 대하여 Ag와 Ni 전극을 형성하여 고찰한 결과 그림2와 같이 Ni 전극이 Ag에 비하여 접촉상태가 양호한 결과를 얻었다.

감사의 글

이 논문은 "2005년 13차 산학연연소시업센터의 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] 강기성, "(Ba·Pb)TiO₃ 세라믹 반도체의 큐리점 이동에 관한 연구", 석사학위논문, 1987. 12.
- [4] 정현생 외 3, "PTC 소자를 이용한 세라믹 히타의 개발 연구", 연구보고서, 한국동력자원연구소, 1989. 7.
- [5] 이영근, 조성걸, "PTC 세라믹 입계의 전위장벽 측정", J. of the Korean Ceramic Society, Vol. 38, NO. 7, pp 639-642, 2001.
- [6] 소대화, "Ba(Sb)TiO₃ 세라믹 반도체의 PTCR 효과에 미치는 접촉전극의 특성" J. of Industrial Technology Institute, Vol. 5, pp151-163, 1986.
- [7] S. M. Sze, "Semiconductor Devices Physics and Technology", John Wiley & Sons, 2nd edition, pp 225-236, 2002
- [8] 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.
- [9] K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, "Capacitance vs Voltage Characteristics of ZnO Varistors", J. Appl. Phys., 50(6), 4475-4476, 1979.