

반도성 PTC BaTiO₃ 세라믹에서 전극의 접촉 저항 및 퇴화

박철우 · 조경호* · 이희영 · 이재열

영남대학교 무기재료공학과

*영남대학교 전자공학과

(1996년 9월 9일 접수)

Contact Resistance and Electrode Degradation on Semiconducting PTC BaTiO₃ Ceramics

Cheol Woo Park, Kyeong Ho Cho*, Hee Young Lee and Jai Yeoul Lee

School of Metallurgical and Materials Engineering, and

*School of Electrical and Electronic Engineering, Yeungnam University

(Received September 9, 1996)

요 약

반도성 PTC BaTiO₃ 세라믹의 전극 접촉 저항에 관하여 상세히 연구하였다. 진공증착한 Al 전극과 함께 상용 In-Ag paste, In-Ga 합금, 무전해도금 Ni 등이 전극 재료로 선택되었다. 전극 처리된 시편들의 접촉 저항을 직류 비저항과 교류 복소 임피던스분석의 방법으로 측정하여 비교하였다. 또한 -10°C와 85°C의 온도구간에서의 장시간에 걸친 접촉저항의 에이징에 대하여서도 고찰하였다. Al 전극을 사용한 시편의 경우 열처리와 보호막이 접촉저항의 퇴화에 대한 안정성에 영향을 미쳤으며 상용 In-Ag paste와 무전해도금 Ni를 사용한 시편은 접촉저항과 에이징에 있어서 좋은 특성을 보임을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The electrode resistance of semiconducting PTC BaTiO₃ ceramic material was studied in some detail. Commercial In-Ag paste, In-Ga alloy, and electroless plated Ni as well as evaporated Al were chosen as electrode. The contact resistance of electroded samples were measured by both dc resistivity and ac impedance analysis. The aging effect on contact resistance under cyclic loading from -10°C to 85°C was also monitored for the prolonged period of time. In case of Al electroded samples, the heat treatment and protective coating had effect on the stability against contact resistance degradation. It was also found that the samples with commercial In-Ag paste and electroless plated Ni electrode had good properties of contact resistance against aging.

Key words: PTC, Electrode, Contact resistance, Aging

1. 서 론

PTC thermistor는 저항온도계수가 상온 이상의 특정 온도 범위에서 양의 값을 나타내는 소자로서 TV 및 모니터용 degaussing 회로, 가정용 heater, de-icer, 전동모터를 과부하로부터 보호하는 회로 등에 널리 사용되고 있다. Thermistor 소자가 전기회로에 적용되기 위하여서는, Curie 온도 이하의 저온에서는 저항값이 부하저항에 비하여 매우 작아야 하며, 반대로 Curie 온도 이상의 고온에서는 소자의 저항값이 부하저항에 비하여 대단히 커서 회로에 과전류가 흐르는 것을 방지할 수

있어야 한다. 이런 점에서 PTC thermistor의 개발연구는 상온에서의 저항을 가급적 낮추면서 동시에 Curie 온도 부근에서의 저항값 변화, 즉 PTC jump를 극대화하는데 초점을 맞추어 왔다. 이러한 연구 추세에 따라서 PTC 재료의 특성이 끊임없이 개선되어 왔으며, PTC 소자의 지속적인 감소가 가능하였다¹⁻³⁾.

한편, PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistance) 현상을 나타내는 세라믹을 회로부품으로 만들기 위하여서는 전극과 리드선의 부착, encapsulation 또는 packaging 등의 공정을 거쳐야 한다. PTC 저항기의 소재인 반도성 세라믹의 경우 전극재료를 잘못 선정하게

되면, 전극 저항이 벌크저항보다 엄청나게 커질 수 있어서 소재의 저저항 특성을 구현하는 소자를 얻을 수 없게 된다. 따라서, 전극접촉저항이 세라믹 벌크저항에 비하여 무시될 수 있을 정도로 작은 전극을 사용하여야 한다. PTC 세라믹은 n형 반도체이므로 반도체 표면 부근에서 band bending이 없다고 가정하면, 즉 전자의 포텐셜 에너지가 벌크내에서와 같다고 할 때, 전극재료의 일함수(work function)가 반도체의 일함수보다 작아야 ohmic 접촉을 얻을 수 있다. 그러나, 실제로는 금속의 일함수가 작다고 하여 반드시 ohmic 접촉이 실현되는 것은 아니다. 왜냐하면, 반도체 표면은 벌크와는 다른 에너지상태에 있어서 band bending이 존재하고, 표면상태에너지와 밀도가 반도체 자체의 성질보다는 제조공정시의 분위기, 열처리조건 등에 따라서 예측할 수 없을 정도로 변화하기 때문에 In, In-Ga 합금과 같이 일함수가 매우 작은 금속을 제외하고는 ohmic 접촉을 얻기가 쉽지 않다^{4,8,11,12}. 현재 사용중인 PTC thermistor용 전극중에서 In-Ga, In 등은 연구목적을 위하여서는 무방하지만, 리드선의 부착이 어렵고, wetting 상태가 변화할 수 있기 때문에 실제 부품에는 사용되지 않는다. 현재 상용 제품에 사용되는 전극은 Ni paste, evaporated Al/Ag double layer, In or Zn-containing Ag paste 등이 있다. 이 중에서 Ni 전극은 공해를 유발할 수 있는 도금설비를 사용하는 점이 문제이고, Al/Ag의 경우 ohmic 접촉을 얻기 위하여 증착 후 열처리를 하여야 하는데, 이 때 Al 금속이 입계면을 따라서 세라믹 내부로 깊이 침투하게 되면 전극단락이 발생할 수도 있고, 실제 사용 중에 온도상승으로 인하여 Al의 이동이 계속되어 짧은 수명을 보이는 경우도 있다고 알려져 있다¹⁰. 한편, In-Ag paste의 경우 가격이 비싼 것이 문제점으로 지적되고 있다. 전극문제가 이와 같이 대단히 중요한데도 불구하고 PTC 세라믹 자체의 물성개선에 그 동안의 연구가 주로 치중되었다는 판단아래, 본 연구에서는 PTC thermistor용 전극에 대하여 고찰하였다. 특히 Al 전극의 경우는 값이 싸고 증착하기가 용이하여 앞에서 언급한 전극 중에서 Ni 전극을 대체할 만한 것으로 주목받고 있다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

시편의 제조는 일반적인 세라믹 제조공정에 따라 행하였으며 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 출발원료는 양이온 부격자점 이온의 몰비(Ba/Ti)가 1.00인 고순도 BaTiO₃(TAM Corp., TICON-HPB) 분말에 PTC 특성을

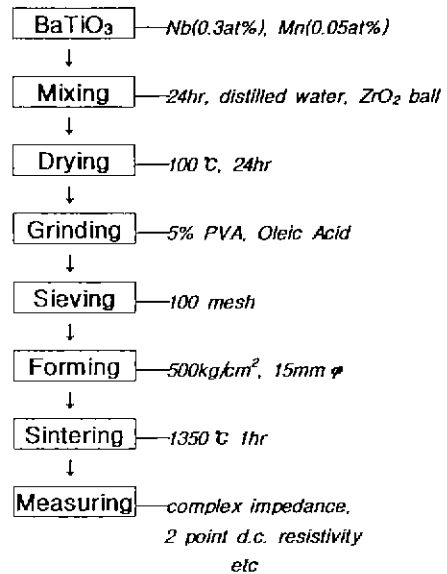


Fig. 1. Outline of experimental procedure.

나타내는 n형 반도체성 세라믹 제조를 위하여 Nb₂O₅를 0.3 at%, PTC 특성의 증진을 위하여 MnO₂를 0.05 at% 첨가하여 ZrO₂ ball을 사용하여 24시간 동안 습식 볼밀을 하였다. 제조된 슬러리를 건조한 후 5wt%의 PVA와 1 wt%의 oleic acid를 첨가한 후 체조립하여 과립을 얻었다. 성형은 φ15 mm인 원통형 금형을 사용하여 500 kg/cm²의 성형압으로 일축가압성형하였다. 단 4점 직류비저항 측정용인 경우는 bar 형태의 시편을 동일한 조건으로 제조하였다. 소결은 먼저 600°C까지 3°C/min의 속도로 승온한 후 3시간 동안 유지하여 유기결합체를 열분해한 후 3°C/min의 속도로 승온하여 1350°C에서 1시간 동안 유지하였다.

2.2. 전극 처리

전극에 따른 PTC 효과를 조사하기 위하여 제조된 시편을 다이아몬드 판을 사용하여 두께 1 mm로 연마한 후 φ6 mm의 부분전극으로 양면처리하였는데 Ni의 경우는 무전해도금을 행하였으며, In-Ga paste의 경우는 rubbing의 방법으로 처리하였으며, Al은 진공증착하였다. 증착 후 열처리는 가열처리 중의 산화를 방지할 목적으로 환원 분위기에서 행하였다. 그리고, In-Ag paste(Demetron # 6110)의 경우는 200 mesh의 polyester screen을 이용하여 프린팅하였다. Pt의 경우는 진공증착한 Al 전극의 표면에 d.c sputtering법으로 코팅하였으며 이를 환원분위기에 열처리하였다.

2.3. 전기적 특성 측정

다양하게 전극 처리된 시편의 전기적 성질은 복소임피던스 및 2점, 4점 직류비저항 방법으로 측정하였다. 복소임피던스 분석의 경우는 임피던스 분석기(HP4192A LF Impedance Analyzer)를 사용하여 5 Hz에서 13 MHz 범위에서 측정하였다. 그리고, 2점 직류 비저항은 Electrometer(Keithley 2000 Multimeter)로 측정하였으며 전극 저항이 배제된 4 탐침 비저항의 경우는 동일한 조성의 bar 형태 시편의 네 부분에 전극을 형성시킨 후 양단에 정전류원(Keithley 220 Programmable Current Source)으로 일정한 전류를 흘리면서 Electrometer(Keithley 617 Programmable Electrometer)를 연결하여 전압강하를 측정하였다. 2점 및 4점 직류 비저항은 5°C/min의 승온 속도로 매 5°C마다 측정하였다. 이는 온도를 내리면서 측정할 경우 고온까지 올라갔을 때는 전극의 퇴화가 이루어질 가능성이 있으므로 신뢰성있는 데이터를 얻기 위하여 온도를 올리면서 측정하였다. 그리고, In-Ga 합금으로 전극처리한 시편의 경우는 전극 자체의 휘발성을 고려하여 200°C까지 측정을 행하였다.

2.4. 경시변화 측정

다양하게 전극처리된 시편의 경시 변화의 측정은 JIS 및 EMAS 규격을 참조하여 대기 중에서의 온도 사이클링, 상온 부하, 고온 부하 시험을 행하였으며 온도 사이클링 시험은 저온(-10°C, 30분), 상온(25°C, 3분), 고온(85°C, 30분), 상온(25°C, 3분)의 순서를 한 주기로 하여 5회 반복한 후 복소 임피던스 및 2점 직류비저항을 초기치와 비교하였으며 상온 부하실험은 상온에서 고전압원(Keithley 247 high voltage supply)을 사용하여 직류 70 V의 전압을 12시간 동안 인가한 후 자기발열에 의한 저항변화시의 측정을 배제하기 위하여 1시간 동안 방치한 후 2점 직류 비저항과 복소 임피던스를 측정하였으며 위의 조작을 6회 반복하였다. 고온 부하의 경우는 85°C의 항온조내에서 70 V의 직류 전압을 24시간 동안 인가한 후 상온에서 1시간 방치하여 전기적인 특성을 측정하였으며 위의 조작을 10회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

Fig. 2는 열에칭한 시편의 표면사진으로서 소결 특성은 입성장과 함께 다소의 기공이 존재하고 있는 것을 볼 수 있으며 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정된 시편의 bulk density는 약 5.67 정도의 값을 나타내었으며

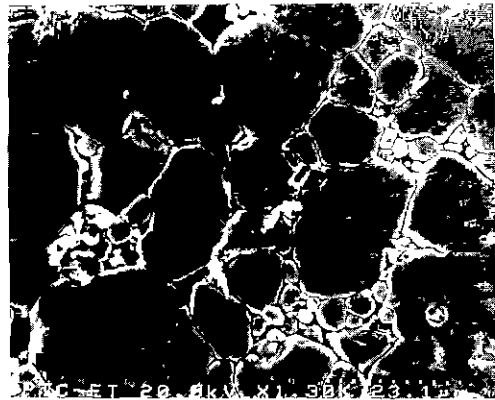


Fig. 2. Scanning electron micrograph of semiconducting BaTiO₃ ceramic.

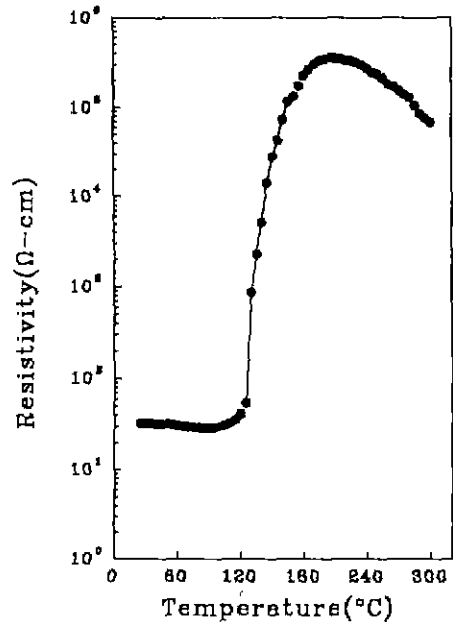


Fig. 3. Four-probe dc resistivity versus temperature for BaTiO₃ PTC ceramic.

또한 선분교차법¹⁰⁾을 이용하여 측정된 평균 결정립의 크기는 약 20 μm 정도이다.

3.2. 2점 및 4점 직류 비저항

Fig. 3에 4탐침법으로 측정한 온도-비저항 특성을 나타내었는데 큐리온도 이하에서는 반도체성의 낮은 비저항값을 가지며 큐리온도에서 상변태와 함께 PTCR 현상을 나타내며 고온에서 다시 NTCR 특성을 보이고 있다.

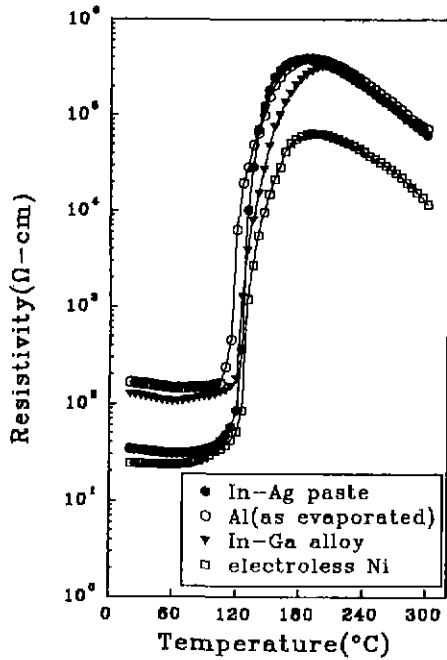


Fig. 4. Two-probe dc resistivity versus temperature for BaTiO₃ PTC samples with various electrodes.

Fig. 4에 여러 가지 전극처리된 시편의 2점 직류 온도-비저항 특성을 나타내었다. 각각의 전극처리된 시편의 경우에 대하여 큐리온도 이상에서 급격한 비저항의 증가를 보이는 PTC 특성을 나타내지만 상온에서의 비저항의 차이와 Ni 무전해 도금의 경우에 보이는 ρ_{max} 의 차이는 전극의 접촉저항에 의한 것으로 Al의 경우에 약 164(Ωcm) 정도의 다소 높은 상온 비저항값을 보이고 있다. 그리고, In-Ga 합금의 경우 약 125(Ωcm) 정도의 상온 비저항 값을 나타내었는데 통상 ohmic 전극으로 알려진 In-Ga 합금을 사용한 시편의 비저항이 다소 큰 것은 상온에서 액상으로 존재하는 In-Ga 합금 자체의 불안정성에 기인한 것으로 여겨진다. 상용 In-Ag paste의 경우 34(Ωcm)의 상온 비저항값을 보이며 이는 4탐침법으로 측정된 33(Ωcm)의 값과 거의 일치하므로 알려진 것과 마찬가지로 거의 접촉 저항이 존재하지 않는다. 그러나, Ni 무전해도금의 경우에 보이는 24(Ωcm)의 다소 낮은 상온 비저항값과 PTC 효과의 감소는 도금공정 과정에서 행하는 침식과정에서 세라믹 내부에 필연적으로 존재하는 기공을 통한 도금액의 침투에 의하여 초래된 것으로 보여지며 여러 문헌에서 이러한 보고를 볼 수 있다^{4b)}. 또한, 2탐침 온도-비저항 곡선에서 Ni 무전해도금한 시편을 제외하고 상온에서와는 달리 거의 유사한

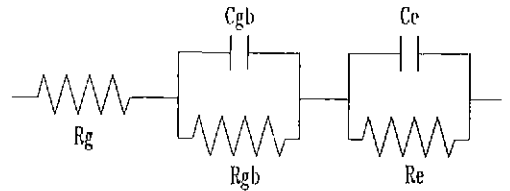


Fig. 5. Equivalent circuit of PTC thermistor (Symbols have usual meaning).

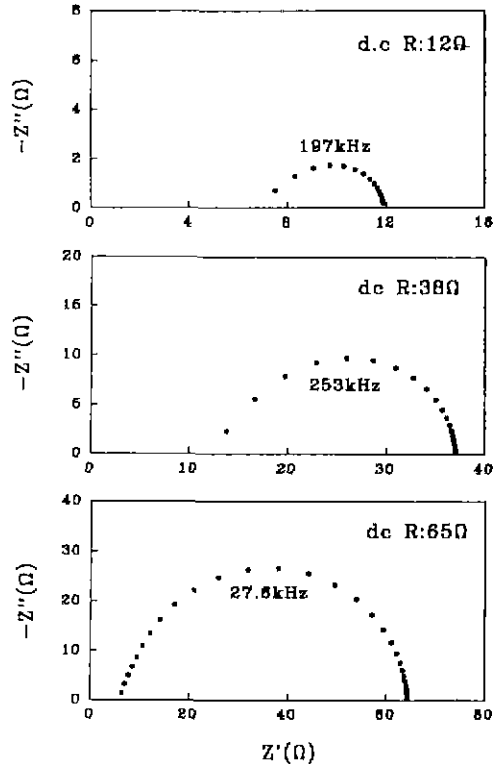


Fig. 6. Complex impedance patterns for PTC thermistor samples at room temperature with various electrodes. (a) In-Ag paste (b) In-Ga alloy (c) Al(as evaporated).

ρ_{max} 값을 보이고 있는데 이는 고온부로 갈수록 ρ_{total} 값이 커지므로 전극에 의한 전체저항에 대한 기여도가 감소하기 때문으로 여겨진다.

3.3. 복소 임피던스 분석

PTC thermistor와 같이 결정립이 도체인 경우는 결정립의 정전용량이 매우 작기 때문에 이를 무시할 수 있으며 또한, 시편과 전극의 계면에서는 표면의 전자상태, 일함수, 정류특성, 공간 전하층 또는 가스흡착과 화

학적, 열적, 기계적 처리의 영향을 받아 복잡한 문제를 일으키므로 시편자체의 고유한 특성에도 불구하고 전극의 선택에 따라 다양한 결보기 저항률을 보이며 전극의 영향을 고려하면 그 등가회로는 Fig. 5와 같이 표현할 수 있다⁹⁻¹¹⁾.

Fig. 6은 다양하게 전극 처리된 시편들을 복소 임피던스 분석한 그림이다. 일반적으로 저저항성 ohmic 전극으로 알려진 상용 In-Ag 전극을 처리한 시편의 경우는 복소 임피던스분석에 있어서도 하나의 반원을 볼 수 있는데 이 반원은 입체의 현상에 의한 것이며 고주파 대역에서의 real axis intercept는 시편의 bulk 저항(R_b)이며 저주파 대역의 intercept는 bulk 저항과 grain boundary 저항의 합($R_g + R_{gb}$)으로 볼 수 있다⁹⁻¹¹⁾. 그러나, In-Ga 및 Al 전극을 사용한 시편의 복소 임피던스 분석은 다소 다른 경향을 나타내는데 저주파 대역 및 고주파 대역에 걸쳐 서로 다른 전기적인 process가 복합되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 경향은 시편과 전극 계면에 의한 것으로 In-Ga의 경우는 앞에서 언급한 상온에서 액상으로 존재하는 전극 자체의 불안정성, 또는 전극표면 전반에 걸쳐 In 또는 Ga의 특정 조성의 과부족에 의하여 다소의 전극 저항이 존재하는 것으로 여겨진다. 또한, Al 전극을 사용한 시편의 경우는 시편-전극 계면 그리고 전극 표면에 형성된 Al₂O₃라는 저항성 요소의 존재로 인하여 다소의 접촉저항이 나타나고 있는 것으로 여겨진다.

3.4. 경시 변화의 고찰

실효적인 결지에서 PTC thermistor의 저항치의 경시

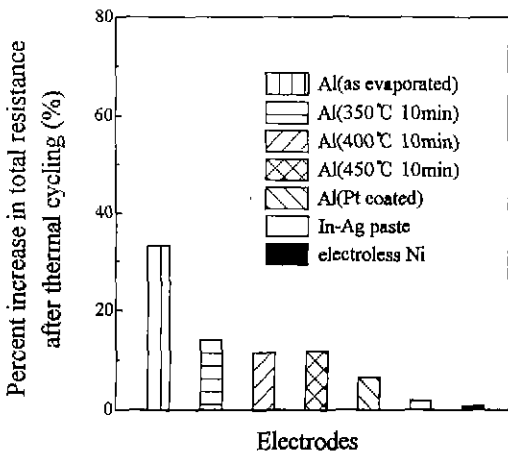


Fig. 7. Percent resistance increase after thermal cycling test with various electrodes and treatments.

변화는 중요한 문제이다. 일반적으로 저항치는 시간의 경과와 함께 증가하는 것이 보통이며 저항치 증가율의 표시는

$$\text{저항치 증가율} = \frac{R_t - R_0}{R_0} \times 100(\%)$$

에 의하여 나타내며 R_t 는 시간이 경과한 후의 저항치, R_0 는 초기 저항치이다^{4,5)}. Fig. 7에 온도 사이클링에 대한 경시변화율을 나타내었다.

그림에서 Al 전극을 증착한 후 열처리하지 않은 시편의 경우 cycling test 후 큰 저항증가율을 보였으며 열처리 온도가 증가할수록 변화가 감소함을 볼 수 있었다. 그리고, 산화 및 열화 보호막의 목적으로 Pt를 코팅한 시편의 경시변화율은 Al 전극만을 사용한 시편에 비하여 낮아짐을 볼 수 있다. 그리고, In-Ag 및 Ni 무전해도금을 행한 시편의 경우는 온도 변화에 대하여 미소한 경시 변화율을 보이고 있다. 상온 및 고온에서의 전압인가에 의한 경시 변화율을 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다.

각각의 경우에 대하여 온도 사이클링에서와 마찬가지로 Al 전극을 진공증착한 시편에 열처리를 행함으로써 저항의 증가율이 감소함을 볼 수 있었으며, Pt를 코팅한 경우에는 저항의 증가율이 상당히 낮아졌음을 볼 수 있었다. 또한, 상용 전극으로 알려진 Ni 무전해 도금 및 In-Ag 전극의 경우는 거의 경시 변화를 보이지 않고 있다. 이는 진공증착에 의하여 Al전극을 입혔을 때 시편-전극계면에 공간 전하 장벽이 생성되었으며 또한 산화에 의하여 생성된 Al₂O₃층이 시편-전극 계면 및 전극 표면에

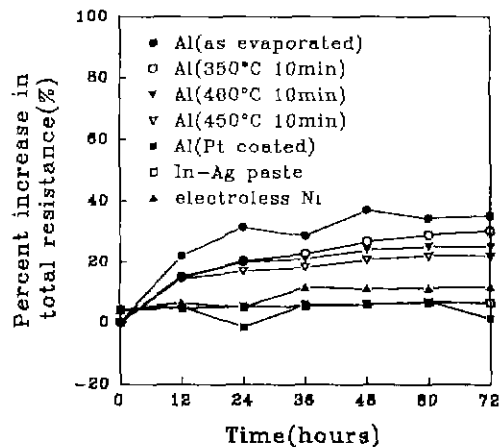


Fig. 8. Percent resistance increase versus aging time at room temperature for samples with various electrodes and treatments.

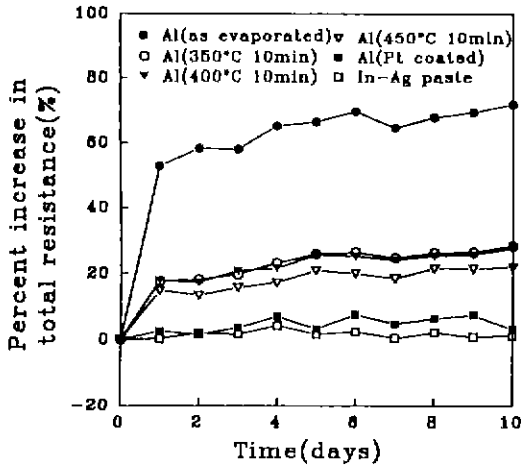


Fig. 9. Percent resistance increase versus aging time at 85°C for samples with various electrodes and treatments.

존재함으로써 최로적으로 직렬 연결되며 이러한 저항성 요인이 산화 및 자기발열에 의한 열적요인에 의하여 퇴화됨으로 겉보기 저항률이 증가하는 것으로 여겨지며 Sauer경에 의하여 제안된 model에서도 이러한 보고를 볼 수 있다⁴⁵⁾. 또한, 열치리에 의한 저항 증가률의 감소는 환원 분위기에서 열치리를 행함으로써 Al 전극막의 치밀화를 이루어 금속-세라믹간의 접촉강도를 향상시키는 역할을 하여 열적 요인에 대한 안정성을 부여하기 때문인 것으로 여겨진다. 한편, Al 전극의 불안정성은 Pt을 코팅함으로써도 개선할 수 있었으며 이는 Al 전극막 자체의 편흔이나 미소 크랙과 같은 결함을 통한 산소의 침투에 의한 시편-전극 계면간의 내부 산화 진행을 억제하기 때문으로 여겨진다. 그리고, 열치리된 상용 In-Ag paste의 경우는 접촉성이 우수하고 산소와의 친화력도 작아 전극의 퇴화가 거의 일어나지 않음을 볼 수 있다.

4. 결 론

반도성 PTC BaTiO₃ 세라믹의 전극접촉저항에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2점 직류비저항 측정에서 전극의 종류에 따른 상온에서의 비저항의 차이는 전극의 접촉저항의 차이에 기인한 것으로 이러한 사실을 복소임피던스 분석 및 4점 직류비저항 측정을 통하여 확인하였다.
2. Al 전극을 사용한 시편의 겉보기 저항률의 증가는

열치리에 의하여 영향을 받으며 열치리 온도가 증가할 수록 저항 증가률은 감소하였다.

3. 산화 및 열화 방지를 목적으로 Pt를 코팅한 시편의 경우 순수한 Al 전극만을 사용한 시편에 비하여 낮은 경시 변화율을 나타내었다.

4. In-Ag paste 및 Ni 무전해 도금을 행한 시편의 경우는 접촉 저항만이 아니라 경시 변화에 있어서도 우수한 특성을 보임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 수행되어진 결과 중 일부이며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- 1 W Heywang, "Semiconducting Barium Titanate," *J Mat Sci*, **6**(9), 1214-1226 (1971).
- 2 B.M. Kulwicki, "PTC Materials Technology, 1955-1980," *Advances in Ceramics*, **1**.
- 3 이준형, 조상희, "BaTiO₃계 PTC 재료에서 입계 modifier의 역할," *재료학회지*, **3**(5), 553-561 (1993).
- 4 佐々木 宏, "PTC 사-미스탁용 電極材料," *エレクトロニクセラミクス*, March, 62-67 (1974).
- 5 D.R. Turner and H.A. Sauer, "Ohmic Contacts to Semiconducting Ceramics," *J. Electrochem. Soc.*, **107**(3), 250-251 (1960).
- 6 T. Nitta et al., "Electroless Nickel-Phorous Alloy Electrode for Semiconductive Barium Titanate Ceramics," *J Am. Ceram Soc.*, **49**(4), 457 (1966).
- 7 B.M Kulwicki, "Instabilities in PTC Resistors," Proc. 6th ISAF, 656-664 (1986).
- 8 S.-O. Yoon et al., "Contact Resistance of the Electrodes on Semiconducting Ceramics," *Solid-St. Comm*, **64**(4), 617-619 (1987).
- 9 R.C. Buchanan (ed.), *Ceramic Materials for Electronics*. 36-, Marcel Dekker (1986).
- 10 J.E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem Solids*, **30**, 2657 (1969).
- 11 전표용, 최경만, "PTC BaTiO₃ 및 전극의 직류 및 교류 특성," *요업학회지*, **28**(2), 101-108 (1991).
- 12 H.S. Maiti et al., "Complex-plane Impedance Analysis for Semiconducting Barium Titanate," *Mat. Res. Bull.*, **21**(9), 1107-1114 (1986).
- 13 R.L. Fullman, "Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies," *J. Metals Trans AIME.*, **197**, 447-452 (1953).