

김 명 식*
정 인 재
오 명 환

한국 과학기술연
계측소 자연구실

1. 서론

산화아연 바리스터(ZnO Varistor)는 매우 높은 비오姆성(non-ohmic)의 전압-전류 특성과 우수한 서어지(surge) 흡수능력을 가지고 있기 때문에 이상과전압(abnormal overvoltage)에 대한 회로보호소자나 미뢰기 소자로서 주목받고 있다.¹⁾

산화아연 바리스터는 제조공정 및 첨가제의 종류와 양에 따라 전기적 특성이 다양하게 변화하며²⁾, 또한 소결시 분위기에 따라서도 전기적 특성이 변화하게 된다. 즉, 산화아연 결정립(ZnO grain)의 도우너 밀도는 산소분압에 의해 지배되어지므로^{3,4)}, 소결시 산소분압의 변화는 산화아연 바리스터의 전기적 특성변화를 가져오게 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 소결분위기를 변화시키면서 제조한 산화아연 바리스터의 전기적 특성을 조사하여, 소결분위기가 산화아연 바리스터의 전기적특성에 미치는 효과를 검토해 보고자 한다.

2. 실험방법

순도 99% 이상인 원료를 사용하여 99 ZnO + 1 Bi₂O₃ 되게 평량한 다음 그림 1 과 같은 제조공정으로 실험을 행하였다.

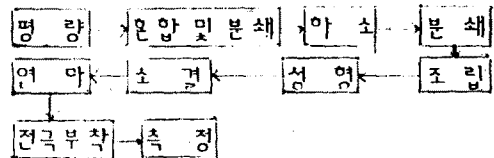


그림 1. 산화아연 바리스터의 제조공정도

그림 1 에서 시편의 소결은 1100°C에서 1시간 동안 행하였으며, 소결분위기는 N₂ 100%, N₂:O₂=4:1, N₂:O₂=1:1, N₂:O₂=1:4, O₂ 100% 의 5가지로 실험하였다.

3. 결과 및 검토

소결분위기에 따른 각 시편의 전압-전류 특성을 그림 2 에 나타내었으며, 결정립의 저항을 및 V_{1mA}/mm 를 그림 3 에 나타내었다.

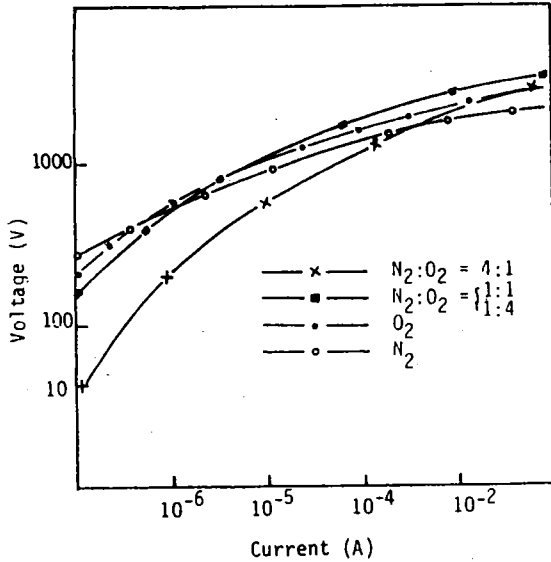


그림 2. 소결분위기에 따른 전압-전류 특성변화

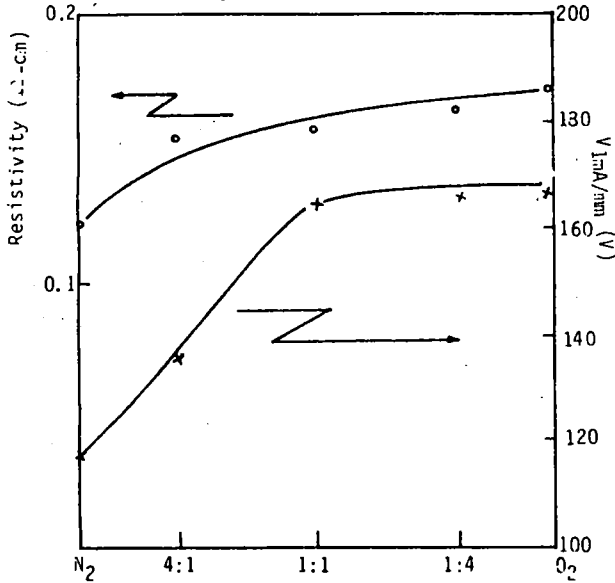
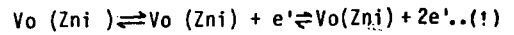
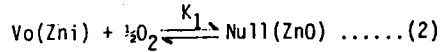


그림 3. 소결분위기에 따른 결정립 저항률 및 $V_{1mA/mm}$ 의 변화

먼저 산화아연 박리스터의 물성 및 도전이론을 살펴보면, 식(1)과 같이 V_o (산소공격자: oxygen vacancy) 나 혹은 Zn_i (격자간 아연: Zinc interstitial) 이 이온화하여 전자를 방출하기 때문에 산화아연 결정립은 n형 반도체가 된다.



또한 식(2)와 같이 $V_o(Zn_i)$ 는 산소과 반응하게 되므로 식(3)과 같이 $V_o(Zn_i)$ 의 농도는 산소분압의 제곱근에 반비례하게 된다.



$$(V_o(Zn_i)) \cdot P_{O_2}^{1/2} = K_1$$

$$(V_o(Zn_i)) = K_1 P_{O_2}^{-1/2} \dots (3)$$

그리고 결정립의 저항률(ρ)는 식(4)와 같이 도우너밀도(N_d)에 비례하게 된다.

$$\rho = \frac{1}{\mu n} \dots (4)$$

μn : 전자이동도 (electron mobility)

따라서 산소분압에 따라 μn 의 변화를 무시한다면, 제조시 산소분압이 증가할수록 결정립의 저항률은 증가한다는 것을 알 수 있으며 이는 그림 3의 결과와 잘 일치하고 있다.

그리고 소결시 결정립 성장(grain growth)은 $V_o(Zn_i)$ 의 양에 의해 지배되어진다. 즉, $V_o(Zn_i)$ 의 양이 많을수록 grain growth가 촉진된다. 또한 결정립의 크기가 증가할수록 $V_{1mA/mm}$ 가 감소하게 된다. 따라서 산소분압이 증가하면 $V_o(Zn_i)$ 의 양이 감소하게 되어 grain growth가 보다 작게 촉진되고, 이로 인하여 $V_{1mA/mm}$ 의 값은 증가하게 된다는 것을 알 수 있으며 이는 그림 3의 결과와 잘 일치하고 있다.

한편 그림 2 에서 산소의 양이 20%일때 (공기중) 소자의 비오염성이 가장 작으며 산소의 양이 점차 100%까지 증가함으로써 비오염성도 증가하는 것을 알 수 있다. 식(5)⁵⁾에서 보는바와 같이 N_d 의 값이 감소하면 활성화 에너지 (E_a : Activation energy)가 증가하기 때문에 이와같은 결과가 생긴다고 볼 수 있다.

$$E_a \propto N_{ss}^2 / N_d \dots\dots(5)$$

N_{ss} : 산화아연 입계의 표면상태 밀도.

즉, 산소분압이 증가하면 N_d 의 값이 감소하고 이로 인하여 E_a 값이 증가하게 되므로 결과적으로는 비오염성이 증대된다. 그러나 그림 2 에서 산소의 양이 0% (질소의 양 100%)일 경우에는 산소의 양이 20% (질소의 양 80%)일 경우에 비하여 비오염성이 크게 나타나는 데 그 이유는 앞에서 설명한 것처럼 N_d 의 변화로는 설명할 수 없다. 즉, 산소의 양이 0%일 경우에는 20%인 경우에 비해 N_d 의 값은 크며 이로 인하여 E_a 의 값이 작아져야만 할 것이다. 그러나 실험결과에서는 E_a 의 값이 증가한 것으로 나타나는 데 이를 설명하기 위해서는 식 (5)에서 보는바와 같이 N_{ss} 의 변화를 도입해야 한다. 따라서 산소의 양이 0%일 경우가 20%일 경우에 비해서 비오염성이 증가하는 실험결과로 볼 때 80%에서 100%로 질소의 양이 증가할 수록 (완연분위기의 소결상태로 될수록) N_{ss} 의 값이 증가한다고 생각될 수 있다.

4. 결 론

산소의 양을 0%에서 100%로 변화시키면서 소결한 산화아연 바리스터의 전압-전류 특성으로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 1) 산소의 양이 20%에서 100%로 점차 증가함으로써 인해서 비오염성이 증가되는 현상은 산소의 양에 따라 도우너 밀도가 감소하기 때문으로 해석된다.
- 2) 산소의 양이 20%에서 0%로 감소함으로써 인하여, 소결분위기가 환원성으로 바뀌어질 경우의 비오염성 증가현상은 질소의 양이 증가할 수록 바리스터 내부입계의 표면상태밀도가 증가하기 때문이라고 볼 수 있다.
- 3) 결과 1,2)로부터 산화아연 바리스터 소결시의 산소분압은 결정립의 도우너밀도를 지배하고 질소의 분압은 표면상태밀도에 영향을 미친다고 볼 수 있다.

5. 참고 문헌

- 1) M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc oxide Ceramics " Jpn. J. Appl. Phys., 10(6), 736, June (1971)
- 2) 오명환, 이경재, "ZnO Varistor 의 소결 온도와 첨가물 혼합비가 전기적 보호특성에 미치는 영향" 전기학회지 31(6), 53, (1982)
- 3) G.D. Mahan, "Intrinsic defects in ZnO Varistors", J. Appl. Phys., 54(7), 3825 July (1983)
- 4) Eun Dong Kim, Chong Hee Kim, and Myung Hwan Oh, "Role and effect of Co_2O_3 additive on the upturn characteristics of ZnO Varistors" J. Appl Phys., 58(8), 3231, Oct. (1985)
- 5) 김명식, 오명환, " Co_2O_3 의 첨가량이 산화아연 바리스터의 전기적특성에 미치는 효과" 전기학회 논문집, 34(5), 14(1985)