

### 3-성분 중입자법으로 제조된 ZnO 바리스터의 유전특성

김도영\*, 정일형\*, 조안환\*, 장경욱\*, 이준용\*\*

\* 광운대학교 대학원 전기공학과

\*\* 광운대학교 공과대학 전기공학과 교수

### Dielectrical Properties of ZnO Varistor Fabricated by the Method of 3-Composition Seed Grain

D.Y. Kim\*, I.H. Jeong\*, A.H. Cho\*, K.W. Jang\*, J.W. Lee\*\*

\* Dept. of Elec. Eng. Grad., Kwang Woon Univ.

\*\* Dept. of Elec. Eng., Kwang Woon Univ. Elec. Prof.

**ABSTRACT**

The dielectric properties of the ZnO varistor fabricated by the method of 3-composition seed grain was studied. In this paper, we present the C-V characteristic for the specimen. The dielectric constant and dissipation which changed with additives may be explained on the basis of the depletion layer; the presence of depletion layer has been inferred by donor and state density obtained from the  $1/C^2$  vs. V.

**1. 서론**

최근 전자기기의 소형화, 다기능화에 따라서 IC, LSI 등의 반도체 소자가 이들 기기에 사용되고 있다. 이러한 소자로 구성된 기기는 외부의 전원선 및 신호선을 따라서 침입하는 noise, surge 및 신체에 대전되어 있는 정전기 등에 의해 오동작되고 반도체 소자가 파괴되는 등의 trouble 이 생기게 된다. 그러므로 noise 및 surge 가 기기 내부 및 소자에 침입하는 것을 막는 surge protector 를 개발할 필요성이 있다.

지금 까지 저전압 ZnO 바리스터에 대한 연구는 활발히 진행되고 있지만, 전도기구, 고주파 특성 및 열화 기구가 밝혀지지 않고 있다.

본 실험에서는 3-성분 중입자법으로 surge 내량이 높고, 동작전압이 낮은 ZnO 바리스터를 제조하고, 제조된 바리스터 시편의 유전특성을 고찰 하고자 한다.

**2. 실험**

**2.1 Seed Grain 제조와 시편제조**

본 실험에서는 4종류의 3성분 seed grain 을 얻기 위해서 ZnO(97.5 - x mol%), BaCO<sub>3</sub>(2.5 mol%), TiO<sub>2</sub>(x=0, 0.5, 1, 2 mol%)를 조성 성형한 후 1400 °C 에서 10시간 동안 소결하였다. 이 소결체를 증류수로 분해시켜 4종류의 seed grain을 얻었다. 또한 바리스터 시편은 ZnO(98mol%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1mol%), CoO(0.5mol%), MnO<sub>2</sub>(0.5mol%) 의 조성에 4종류의 seed를 각각 0.5, 10, 20, 40 wt% 혼합하여 그림1과 같은 공정으로 제조하였다.

표 1은 TiO<sub>2</sub> mol% 변화로 조성된 seed grain 을 바리스터 기본조성과 wt %로 변화시켜 제조한 시편의 seed grain 혼합비를 나타낸다.

표 1. 시편의 Seed grain 혼합비  
Table 1. Mixture rate of seed grain in sample

TiO <sub>2</sub> mol%	0					0.5				
SG wt%	0	5	10	20	40	0	5	10	20	40
Sample-No	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	/	# 7	# 8	# 9	#10
TiO <sub>2</sub> mol%	1					2				
SG wt%	0	5	10	20	40	0	5	10	20	40
Sample-No	/	#12	#13	#14	#15	/	#17	#18	#19	#20

**2.2 유전특성 측정**

주파수 범위 5 Hz ~ 13 MHz 에서 제조된 시편의 유전 특성을 측정하기 위해서, L-F Impedance Analyzer(HP 4192 A)를 그림 2 와 같이 구성 하였다. 측정시 OSC Level을 1 V<sub>rms</sub> 로 하였다.

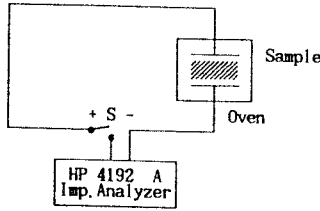


그림 2. 시편의 유전특성 측정 장치  
Fig. 2 Experiment apparatus for C-f and C-V measurement

2.3 인가 전압-정전용량 측정

제조된 시편에 대해 인가전압-정전용량을 측정하기 위해서 L-F Impedance Analyzer(HP 4192 A)를 그림 2와 같이 구성 하였다. 측정시 인가전압은 Impedance Analyzer의 내부 bias 전압을 사용 하였으며, bias 주파수는 1MHz 로 하여 측정 하였다.

3. 실험 결과

3.1 유전특성 측정

그림 3은 주파수 범위 5 Hz~13 MHz에서 시편 #1, 2, 7, 12, 17에 대한 정전용량과 손실을 나타 낸다. 그림으로 부터 각 시편에 대한 정전용량은 3~0.5 nF 범위에 있다.

관측된 정전 용량으로 부터 유전율을 다음식으로 계산하면,

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D}$$

- 여기서,  $\epsilon_0$  : 진공의 유전율
- $\epsilon_r$  : 시편의 관측 유전율
- A : 전극 면적
- D : 시편의 두께

된다. 그런데 시편의 90 % 이상이 ZnO 입자( $\epsilon_g=8.5$ )로 구성 되어 있음을 고려하면 바리스터의 관측 유전율이  $\epsilon_r=1000$  이상이 되는 것을 이해하기가 어렵다.

따라서, 바리스터의 미세 구조를 고려한 유효 유전율을

$$C = \epsilon_g \epsilon_0 \frac{A}{D} \frac{t}{d} = \frac{d}{t} \epsilon_g \epsilon_0 \frac{A}{D}$$

- 여기서,  $\epsilon_g$  : ZnO 입자의 유전율
- d : 공핍층의 두께
- t : 입계층의 두께

로 계산해야 타당할 것으로 사료된다.

3.2 인가전압-정전용량 측정

그림 4는 인가전압 0~35 V 범위에서 시편 #1, 2, 7, 12, 17에 대한 정전용량을 관측한 결과이다. 그림에서 인가전압이 증가할때 시편의 정전 용량은 감소하다 다시 증가 하는 것을 알수 있다.

그림의 직선의 기울기로 부터 입계의 Trap 준위에 있는 도너 밀도를 다음식으로 구할수 있다.

$$N_d = \frac{2}{e \epsilon_r \epsilon_0} \frac{dV}{d(A/C)^2}$$

- 여기서,  $N_d$  : 도너 밀도
- e : 전하량
- A : 인가 전압
- C : 정전 용량

4. 고찰

4.1 유전특성

4.1.1 ZnO 바리스터 제조시 혼합된 seed grain의 TiO<sub>2</sub> mol% 의존성

Seed grain 제조시 조성된 TiO<sub>2</sub> 의 변화에 따른 시편 #1, 2, 7, 12, 17의 유전특성은 그림 3과 같다. TiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 시편의 유전율을 표 2, 그림 5 에 나타냈다. 표 2, 그림 5로부터 S.G 제조시 TiO<sub>2</sub> 첨가량이 0.5 mol% 일때 시편의 유전율이 감소 하다, 1 mol % 이상이 되면 다시 유전율이 증가하는 것을 알 수 있다.

표 2. 시편 # 1, 2, 7, 12, 17의 유전율  
Table 2. Dielectric constant for the specimen #1, 2, 7, 12, 17

	Dielectric Constant
Sample No. 1	1706
Sample No. 2	1744
Sample No. 7	1659
Sample No. 12	1984
Sample No. 17	2000

4.1.2 ZnO 바리스터 제조시 혼합된 seed grain의 wt% 의존성

시편에 혼합된 seed grain의 wt % 변화에 따른 유전 특성은 그림 6과 같다.

seed grain의 wt% 가 증가함에 따라 시편의 유전율 변화는 표 3, 그림 7과 같다. 시편의 유전율은 seed grain 이 5 wt % 첨가된 경우 seed grain을 첨가하지 않은 경우보다 약간감소하는 경향을 보이고, seed grain 이 10 wt% 첨가된 경우 최대값을 나타내고, 그이상에서는 다시 감소 하는 경향을 보이

고 있다.

표 3. 시편 #7,8,9,10 에 대한 유전율  
Table 3. Dielectric constant for the specimen #7,8,9,10

	Dielectric Constant
Sample No. 7	1659
Sample No. 8	2212
Sample No. 9	1173
Sample No. 10	1597

4.2 인가된 전압-정전용량

4.2.1 ZnO 바리스터 제조시 혼합된 seed grain의 TiO<sub>2</sub> mol% 의존성

그림 4는 시편 #1,2,7,12,17 에 대해서 인가 전압에 따른 1/C<sup>2</sup> 특성을 나타낸다. 인가전압이 상승함에 따라 1/C<sup>2</sup> 은 증가 하는 경향을 보이고 있다. 그림으로 부터 시편에 대한 도너 밀도를 구하면 표 4, 그림 8과 같다. 그림 8에서 알수 있는 바와 같이 seed grain 제조시 조성된 TiO<sub>2</sub> mol%의 변화에 따른 도너밀도는 증가 하는 경향을 보이고 있다.

표 4. 시편 #1,2,7,12,17에 대한 도너 밀도  
Table 4. Donor density for the specimen #1, 2, 7, 12, 17

	Na[m <sup>-3</sup> ]	N <sub>is</sub> [m <sup>-3</sup> ]	Φ[eV]
Sample No. 1	1.57×10 <sup>22</sup>	2.97×10 <sup>15</sup>	0.60
Sample No. 2	2.29×10 <sup>22</sup>	3.10×10 <sup>15</sup>	0.45
Sample No. 7	2.75×10 <sup>22</sup>	4.59×10 <sup>15</sup>	0.82
Sample No. 12	2.75×10 <sup>22</sup>	3.25×10 <sup>15</sup>	0.41
Sample No. 17	3.67×10 <sup>22</sup>	4.62×10 <sup>15</sup>	0.62

4.2.2 ZnO 바리스터 제조시 혼합된 seed grain의 wt% 의존성

그림 9 는 시편 #7,8,9,10 에 대해서 인가 전압에 따른 1/C<sup>2</sup> 특성을 나타낸다. 그림으로 부터 시편에 대한 도너 밀도를 구하면 표 5, 그림 10 와 같다. 표 5, 그림 10에서 알수 있는 바와 같이

표 5. 시편 #7,8,9,10에 대한 도너 밀도  
Table 5. Donor density for the specimen #7,8,9,10

	Na[m <sup>-3</sup> ]	N <sub>is</sub> [m <sup>-3</sup> ]	Φ[eV]
Sample No. 7	2.75×10 <sup>22</sup>	4.59×10 <sup>15</sup>	0.81
Sample No. 8	3.21×10 <sup>22</sup>	3.98×10 <sup>15</sup>	0.53
Sample No. 9	8.15×10 <sup>21</sup>	1.69×10 <sup>15</sup>	0.38
Sample No. 10	2.75×10 <sup>22</sup>	3.06×10 <sup>15</sup>	0.36

도너 밀도는 시편에 첨가된 seed grain의 wt% 에 의존성이 확인 되지 않는데, 이는 seed grain의 첨가량이 10 wt% 이상이 되면 시편의 결함이 증대하기 때문으로 사료된다.

5. 결론

3성분 중입자법으로 제조된 ZnO Varistor에 대한 유전특성으로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 ZnO Varistor의 유전율은 ε = 1000 ~ 2000 범위 였다.
2. ZnO Varistor 조성시 첨가된 seed grain의 양이 10 wt% 이상이 되면 시편의 유전손실 값이 크게 증가하였다.
3. Seed grain에 첨가된 TiO<sub>2</sub>가 1 mol% 이상이 되면 ZnO Varistor에의 손실이 크게 증가 하였다.

이상의 결론으로 부터 3성분 중입자법으로 제조된 ZnO Varistor의 실용 가능성을 확인하였다.

6. REFERENCES

1. Kazuo Eda, Masanori Inada, Michio Matuoka, " Grain Growth Control in ZnO Varistors Using Seed Grains ", J. Appl. Phys. 42(2), PP 1095-1099, Feb. 1983.
2. G.D. Mahan, " Intrinsic Defects in ZnO Varistors ", J. Appl. Phys. 54(7), PP 3825-3832, July, 1983.
3. T.K. Gupta, W.G. Carlson, " Barrier Voltage and Its Effect on Ability of ZnO Varistor ", J. Appl. Phys. 53(11), PP 7401-7409, Nov. 1982.
4. J.C. Simpson, J.F. Cordaro, " Characterization of Deep Levels in Zinc Oxide ", J. Appl. Phys. 63(5), PP 1781-1783, Mar. 1988.
5. Lionel M. Levinson and H.R. Philipp, " AC Properties of Metal-Oxide Varistor", J. Appl. Phys., 47(3), PP 1117~1122, March 1976
6. Mikio Matsura and Hideo Yamaoki, " Dielectric Dispersion and Equivalent Circuit in Nonohmic ZnO Ceramics", J. J. Appl. Phys., 16(7), pp 1261 ~1262, July 1977
7. Bharat Bhushan, Subhash C. Kashyap, and K.L. Chopra, "Electrical and Dielectrical Behavior of a Zinc Oxide Composite", J. Appl. Phys., 52(4), pp 2932 ~ 2936, Appl 1981

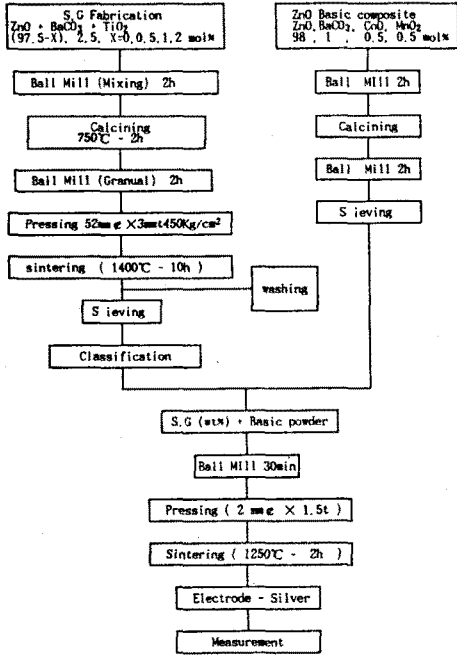


그림 1. 종입자와 시편제작 과정  
Fig. 1 Fabrication procedure of seed grains and samples

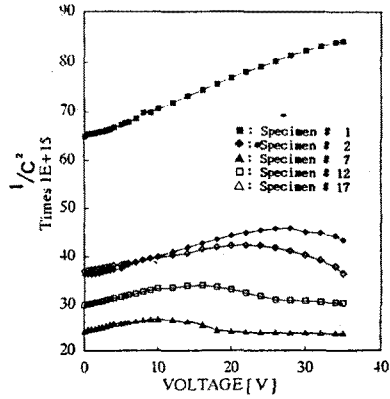


그림 4. 시편 # 1, 2, 7, 12, 17에 대한 1/C<sup>2</sup>-V특성  
Fig. 4 Characteristics of 1/C<sup>2</sup> vs. V for the specimen # 1, 2, 7, 12, 17

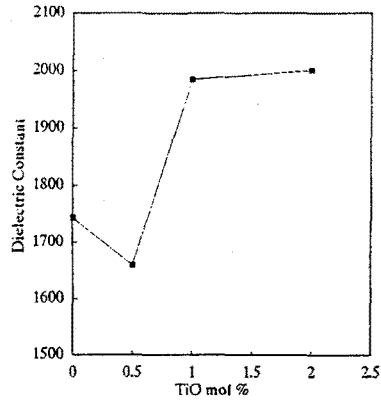


그림 5. 시편 # 1, 2, 7, 12, 17의 유전율  
Fig. 5 Dielectric constant for the specimen #1, 2, 7, 12, 17

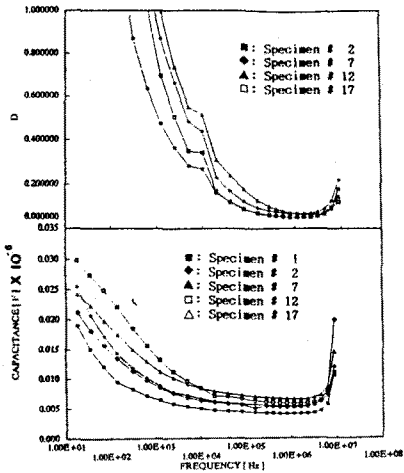


그림 3. 시편 # 1, 2, 7, 12, 17에 대한 정전용량과 손실특성  
Fig. 3 Characteristics of the capacitance and dissipation factor for the specimen # 1, 2, 7, 12, 17

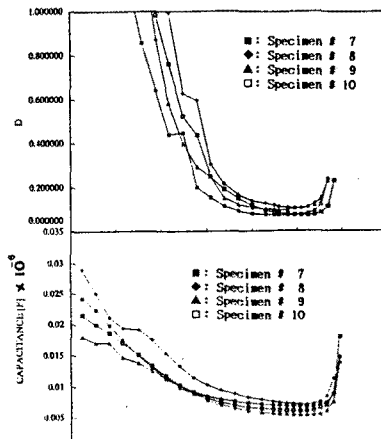


그림 6. 시편 # 7, 8, 9, 10에 대한 정전용량  
Fig. 6 Characteristics of the capacitance with frequency for the specimen # 7, 8, 9, 10

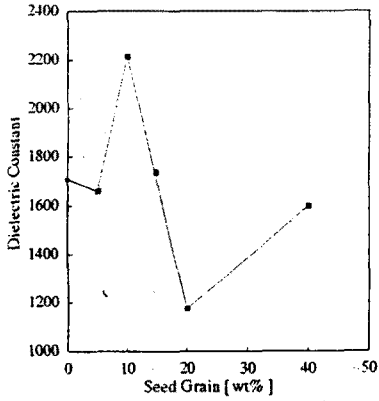


그림 7. 시편 #7,8,9,10 에 대한 유전율  
Fig. 7 Dielectric constant for the specimen #7,8,9,10

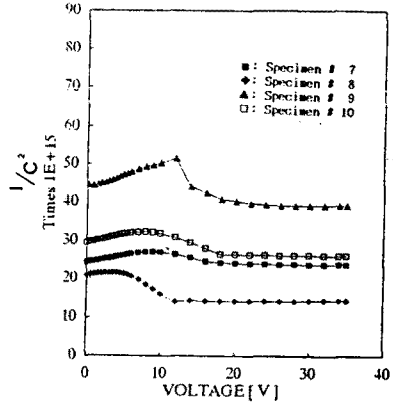


그림 9. 시편 #7,8,9,10에 대한 1/C<sup>2</sup> - V특성  
Fig. 9 Characteristics of 1/C<sup>2</sup> vs. V for specimen #7,8,9,10

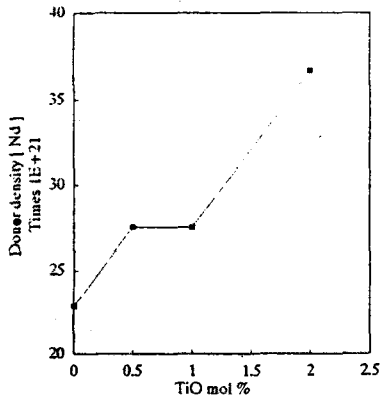


그림 8. 시편 #1,2,7,12,17에 대한 도너 밀도  
Fig. 8 Donor density for the specimen #1, 2, 7, 12, 17

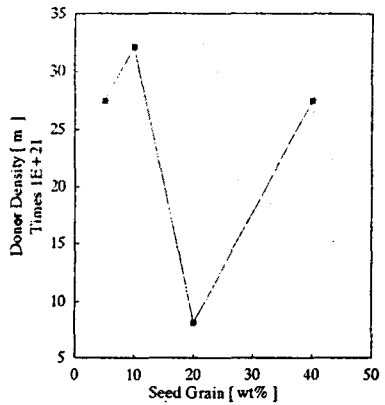


그림 10. 시편 #7,8,9,10에 대한 도너 밀도  
Fig. 10. Donor density for the specimen #7,8,9,10