

# 3-성분 종입자법으로 제조된 ZnO-Varistor의 열화기구

(Degradation Mechanism of the ZnO-Varistor Fabricated with the content of a 3-Composition Seed grain)

장경옥\*, 박춘배\*\*, 이준웅\*\*\*

\* 광운대학교 대학원 전기공학과 박사과정

\*\* 원광대학교 공과대학 재료공학과 교수

\*\*\* 광운대학교 공과대학 전기공학과 교수

Jang Kyung-Uk\*, Park Choon-Bae\*\*, Lee Joon-Ung\*\*\*

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

\*\* Prof. Dept. of Mater. Sci. Eng., Wonkwang Univ.

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

## ABSTRACT

The Degradation mechanism of the ZnO-varistor fabricated with the content of a 3-Composition seed grain is discussed using the method of Thermally Stimulated Current (TSC). The spectra of TSC is measured in the temperature range of  $-130 \sim 270 \text{ }^\circ\text{C}$  with a various forming electric fields  $E_f$ , temperature  $T_f$  and time  $t_f$ , and a various rising rate of temperature.

It is observed that there are appeared the peaks of  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  from high temperature in a TSC spectrum. It seems that  $\alpha_1$  peak is due to thermal depolarization of donor ions forming the space charge in the depletion layer, and  $\alpha_2$  peak is due to the detrapping of trapped electrons in deep trap level of intergranular layer, and  $\beta$  peak is due to the thermal exciting of carrier existing in the donor level of grain itself, and  $\gamma$  peak is due to the thermal exciting of trapped carrier in all shallow trap site randomly distributed in the inner of sample and/or a intrinsic impurity existing in it.

## 1. 서 론

ZnO 바리스터는 높은 비직선성과 큰 써어지 에너지 흡수 능력을 갖기 때문에 여러 전기 전자 장치에 이용되고 있다. ZnO 바리스터를 실장장치에 사용할 경우, 바리스터 양단에 계속적인 상시 전압이 인가되어 바리스터의 누설전류를 점점 증가시키게 된다.

이러한 이유로 바리스터 내부에 주올열이 발생하여 계속적인 열 및 전기적 열화 현상을 일으켜 바리스터를 파괴시키게 된다.

또한, 종입자를 첨가하여 제조된 ZnO 바리스터는 ZnO 입자와 이를 둘러싸고 있는 여러 성질을 갖는 산화물로 구성되어 있기 때문에, n-형 반도체인 ZnO 입자와 종입자 자체에 존재하는 intrinsic 하전입자와 첨가된 원소에 의한 extrinsic 하전입자 및 그들의 상호 작용에 의한 열화현상을 규명할 필요성이 있다.

본 논문에서는 열자격 전류 방법을 이용하여 3-성분 종입자법으로 제조된 ZnO 바리스터의 열화기구 및 에너지 모델을 검토하고자 한다.

## 2. 실 험

### 2.1 시편제조

본 실험에서는 3성분 seed grain 을 제조하기 위해서 그림 1 과 같은 공정으로 ZnO(97 mol%), BaCO<sub>3</sub>(2.5 mol%), TiO<sub>2</sub>(0.5 mol%)를 조성, 성형한 후 1400  $^\circ\text{C}$  에서 10시간 동안 소결하였다. 이 소결체를 증류수로 분해시켜 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 seed graindmf 를 5 wt% 혼합하여 그림 2 와 같은 공정으로 제조하였다.

### 2.2 미세구조 관측

제조된 seed grain bulk 및 시편의 미세구조를 관측하기 위해 bulk를 열적 예칭하여 Industrial Optic

Microscope ( Nikon Co. Japan )를 이용 하였다. 이때 각 시편의 열적 애칭조건은 1100°C에서 25분간 하였다.

### 2.3 열자격 전류 측정

시편의 열자격 전류를 측정하기 위해서 그림 3과 같이 온도 조절장치 및 항온조 (TOYO SEIKI JAPAN), 전류계 (KEITHLEY MODEL 619C), Line type 기록계 그리고 직류 전원장치로 구성하였다. 열자격 전류 측정 조건은 형성 전계 범위 (0.1 ~ 10 V), 형성온도 범위 (- 30 ~ 120 °C) 그리고 형성시간 범위(5 ~ 30 min) 및 승온속도(1, 3, 5 °C/min)를 변화시켜 측정하였다.

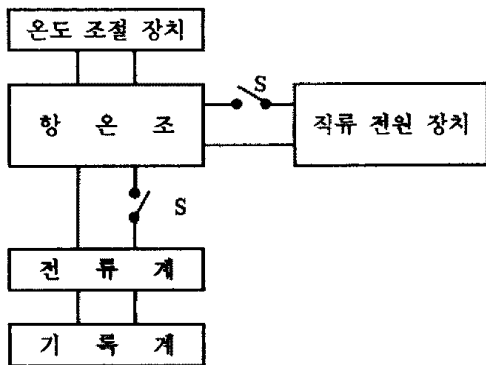


그림 3. 열자격전류 측정장치도  
Fig. 3. Block diagram for TSC measurement

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 미세구조 관측

사진 1은 제조된 seed grain bulk의 미세구조를 나타내고 있으며, 입자의 평균 크기는 18  $\mu\text{m}$  였다. 사진2는 제조된 seed grain bulk를 끓는 물로 분해시켜 얻은 seed grain을 나타내고 있다. 사진 2에서 알 수있는 바와 같이 평균 크기가 130  $\mu\text{m}$ 에 상당하는 큰 종입자를 얻을 수 있었다.

사진 3은 시편의 미세구조를 나타내고 있으며, 시편 내부에 큰입자가 불규칙하게 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 소결시 시편에 첨가된 종입자가 2차 재결정화에 의해 불규칙하게 성장하는 것으로 사료된다.

이와 같이 시편내부에 큰 종입자가 불규칙하게 분포하고 있기 때문에, 그림 4에 도시한 시편의 파괴 전압이 낮아지는 것을 이해 할 수 있다.

### 3.2 열자격전류

그림 5은 형성온도 30 °C, 형성 전계 1, 5 및 10 V/ $\mu\text{m}$ 로 변화시켜 5 분간 인가 한후, 온도 -120 ~ 270 °C 범위에서 승온속도 5 °C/min로 온도를 상승시키면서 측정한 TSC의 스펙트라를 보여 주고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 4개의 피크를 관측 할 수 있는데, 각각의 피크를 고온으로 부터  $\alpha_1, \alpha_2, \beta$  그리고  $\gamma$  라고 명명 하였다.

$\alpha_1$  피크는 형성전계가 증가함에 따라  $I_m$ 의 값이 증가하는 것을 알 수 있다.  $\alpha_2$  피크는  $I_m$ 의 값이 형성전계에 의존하지 않는 것을 보여 주고 있다. 갭이입자와 입자사이에 존재하는 입계층의 시편에 존재하는,  $\beta$  및  $\gamma$

TSC 피크의 기원을 제시하기 위해 활성화 에너지를 구하는 방법은 지금까지 여러 가지가 보고되어 있으나, 본 연구에서는  $\ln I$  vs.  $1/T$ 를 도식하여 초기 상승법을 이용 하였다.  $\alpha_1, \alpha_2, \beta$  및  $\gamma$  피크의 활성화 에너지 값은 각각 0.3, 0.2, 0.1 및 0.05 eV를 얻었다. 또한, 시편 내부에 존재 가능한 트랩 상태 밀도와 시편의 활성화 에너지 값을 고려하면, 그림 6에 도시한 바와 같이 각 피크의 기원을 제시할 수 있다. 즉,  $\alpha_1$  피크는 형성 전계를 증가 시킴에 따라서 넓어지는 공핍층에 형성된 공간 전하층의 열적 탈분극에 기인 하고,  $\alpha_2$  피크는 입계층에 존재하는 깊은 트랩 준위에 트랩된 하전입자의 탈트랩에 기인한다.  $\beta$  피크는 주로 n형 반도체인 ZnO 입자와 종입자의 도너 준위에 존재하는 intrinsic 하전입자의 열적여기에 기인한다.  $\gamma$  피크는 시편 전체에 불규칙하게 분포하고 있는 얇은 트랩준위에 트랩된 전자 및 불순물의 여기에 기인한다.

## 4. 결 론

3 성분 종입자법으로 제조된 시편의 TSC 측정 결과 및 검토로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $\alpha_1$  피크는 공핍층에 형성 되었던 공간 전하층의 열적 탈분극에 기인하는 것으로 사료된다.
2.  $\alpha_2, \beta$  및  $\gamma$  피크는 각각 입계층, ZnO 입자와 종입자의 도너준위 및 시편 전체에 불규칙하게 분포하고 있는 얇은 트랩준위에 트랩된 캐리어의 기여로 일어나는 것으로 사료된다.

## 5. 참고문헌

1. Masahiko Hayashi, Masanori Haba, Shinji Hirano, Masako Okamoto, and Misuzu

Watanabe, "Degradation Mechanism of Zinc Oxide Varistors Under DC Bias", J. Appl. Phys., 53, No. 8, pp 5754~5762, August 1982

2. K. Eda, Iga and M. Matsuoka, "Degradation Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics", J. Appl. Phys., 51, No. 5, pp 5754~5762, May 1980

3. K. Sato and Y. Takada, "A Mechanism of Degradation in Leakage Currents through ZnO Varistors", J. Appl. Phys., 53, No. 12, December, 1982

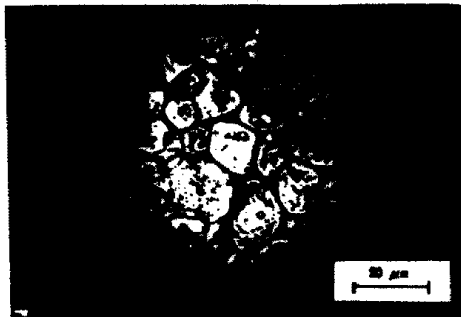


사진 1. Seed grain bulk 내의 미세구조  
Photo 1. Microstructure of seed grain bulks

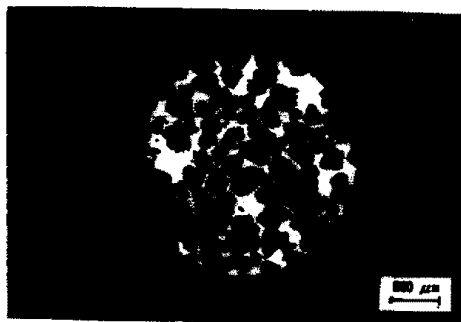


사진 2. Seed grain 분말의 미세구조  
Photo 2. Microstructure of seed grain powder



사진 3. 시편의 미세구조  
Photo 3. Microstructure of the sample

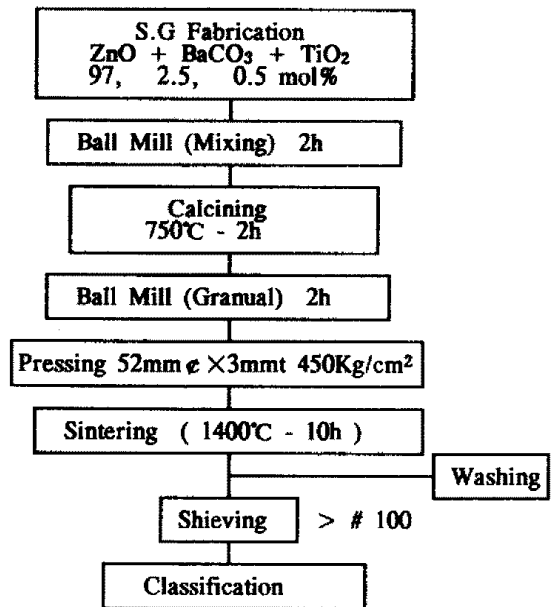


그림 1. 종입자의 제조 공정  
Fig. 1. Fabrication procedure of seed grain

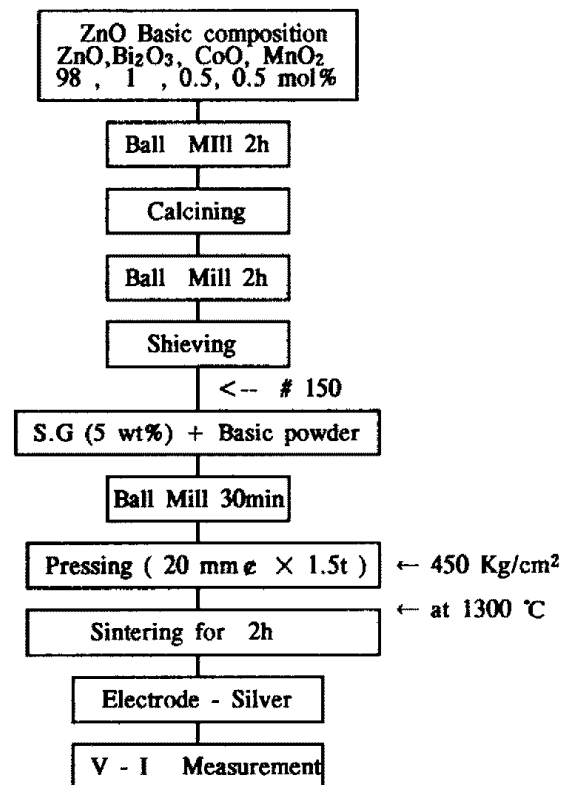


그림 2. 시편제조 공정  
Fig. 2. Fabrication procedure of sample

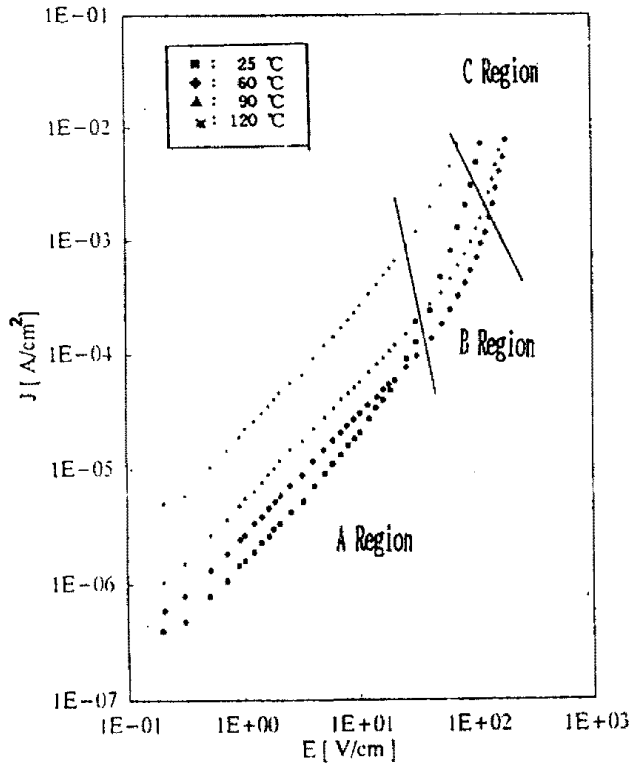


그림 4. 시편의 전도특성  
 Fig. 4. Conduction mechanism of Sample

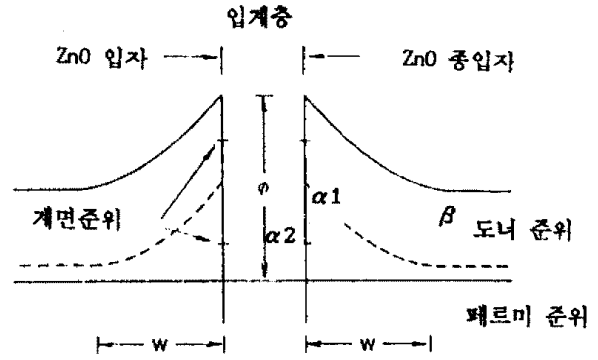


그림 6. 입계층의 에너지 밴드모델  
 Fig. 6. The energy band diagram of the intergranular layer

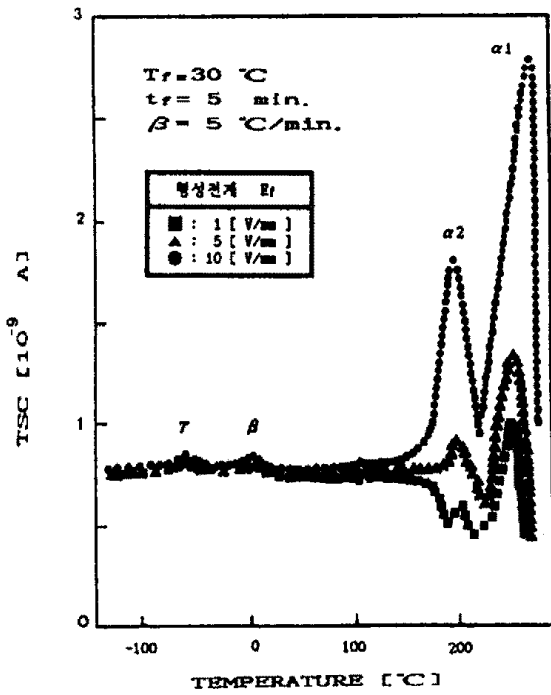


그림 5. 열자극전류 곡선  
 Fig. 5. TSC spectrum for the measured sample