

## 비선형성 ZnO 바리스터의 Prebreakdown 영역에서의 전도 현상

### Conduction Mechanism of Non-linearity ZnO Varistor in the Prebreakdown region

한 세 원\*                      한국전기연구소 전기재료연구부  
강 형 부                      한양 대학교 전기공학과

S. W. Han\*                    \* Korea Electrotechnology Research Institute  
H. B. Kang                    Han Yang University, Electrical Engineering

#### ABSTRACT

ZnO varistor with composition of ZnO(90wt%)-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3wt%)-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3.6wt%)-CO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.16wt%)-NiO(0.88wt%)-MnO<sub>2</sub>(0.71wt%)-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.93wt%) according to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive was fabricated by sintering methods. The effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopant on the I-V characteristics of ZnO varistors were investigated. These changes of electric properties were found to be caused by the variation of grains and grain boundary related to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping. And the conductive mechanism of ZnO varistor in prebreakdown region were investigated with defect model.

#### 1. 서 론

산화아연 바리스터는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 같은 산화물을 첨가하여 만들어진 다결정성 반도체 소자이다. 전형적인 조성은 97mole% ZnO, 1/2mole% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 1mole% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로 제조되고 있다. 원래 소결된 순수한 ZnO 는 오옴성의 I-V 특성을 가지게 되지만 이들 첨가물이 입자 사이의 입계를 구성하는 최소한의 조성인 약 0.1mole% 이상이 첨가되면서 비오옴성 전압-전류 특성을 나타내게 된다. 산화아연 바리스터는 제너 다이오드와 같이 높은 비선형 특성을 갖고며 우수한 써지 에너지 흡수능력을 가지고 있어 전기기기나 전자회로의 이상전압 보호용 소자로 사용된다.

일반적으로 바리스터의 전압-전류 특성은 크게 3가지 영역으로 나누어 1)오옴(Ohm) 특성을 갖는 항복전(prebreakdown) 영역, 2)높은 비오옴성을 갖는 항복 영역 그리고 3)고전압, 대전력 영역으로 주로 결정입의 영향을 받게 되는 upturn 영역으로 나타난다. 이러한 전압-전류 특성 곡선으로 부터 소자의 성능

을 판단하는 비선형 계수, 누설 전류, 항복 전압 등을 구하게 되는데 이 값들은 미세구조와 관계하여 입자와 입계 상태의 변화 그리고 여러가지 첨가물의 영향으로 개선이 가능하므로 이에따른 미세구조와 전도 기구의 정확한 이해가 요구된다.

일반적으로 바리스터의 미세 조직은 그림 1에서 보는 바와 같이 3가지 주요상으로 구성되어 있다. 먼저 전도성 ZnO 입자(입자 저항은 ~1Ωcm) 그리고 비정질 또는 결정상이 혼합되어 있는 Bi가 풍부한 상으로 주로 삼각 교차점(triple junction)에 위치하게 되고 마지막으로 안티몬(Sb)이 추가되는 스피넬 상으로 전기적 특성을 결정 짓는 중요한 역할을 하는 상으로 알려져 있다. 전체적인 구성은 ZnO와 intergranular barrier 가 적-병렬로 연결된 3차원적 네트워크로 구성되어 있다. 여기서 intergranular barrier의 속성이 바리스터의 비선형 특성에 결정적인 영향을 미치는 것으로 믿어진다.

산화아연 바리스터와 같은 다결정 반도체에서 입계(grain boundary)는 전자가 포획될 수 있는 계면상태(interface state)를 제공하는 것은 일반적으로 알려진 사실이다. 계면상태에 포획되는 전자들은 입계 근처의 입자로부터 유입되어 입계 내에 공핍층(depletion layer)을 형성하게 된다. 이 과정에서 입계에 전위 장벽 즉, 이중 전위 장벽(double Schottky barrier)을 형성하는데 이것이 산화아연 바리스터의 전도 특성을 결정하는 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 공핍층을 포함하는 입계의 미세구조와 전기적 특성 변화에 대한 실험적, 이론적 규명에 많은 연구자들의 관심이 모아지고있다.

본 실험에서는 ZnO를 기초 조성으로 하고 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO-MnO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가제로 하는 전형적인 바리스터를 제조하여 전압-전류 특성 향상과 열화(degradation) 안정에 효과가 있다고 알려진 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가하여 이때 나타나는 미세 조직과 전기적 특성 변화, 특히 항복전 영역에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 공핍층

에 미치는 영향과 전도 기구에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험 방법

ZnO를 기본(90wt%)으로 하고  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (3wt%)- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (3.6wt%)- $\text{CO}_2\text{O}_3$ (1.16wt%)- $\text{NiO}$ (0.88wt%)- $\text{MnO}_2$ (0.71wt%)- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0.93wt%)을 첨가제로 하는 전형적인 바리스터 조성에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 0~5.0wt%의 변화를 주어 실험 하였다. 그림 2는 ZnO varistor의 제조 공정도를 나타낸 것이다.

Spray drying 공정을 통해 최적의 입자 형상과 크기를 얻을 수 있었으며, 분쇄 혼합된 분말은 금형에 넣어 2ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 동전(disk) 형태로 성형하였다.

소결은 산화 분위기에서 최고 유지 온도 1100℃에서 1300℃까지 달리하면서 소결 특성을 비교하였다.

제조된 시편은 수축율, 밀도와 같은 기본 물성을 측정하였으며 SEM과 EDX(Hidachi S-2700, Japan)를 이용하여 미세구조와 각 상들의 구성 원소를 조사하였다. 결정상의 성분 분석을 위해 XRD(Phillips PW 1830 Generator, USA)를 사용 하였다.

입자 크기 계산은 Mendelson의 liner intercept 방법을 사용하여 평균 입자 크기를 결정하였다.

소결후의 첨가물의 양을 정확히 알아보기 위해 ICP-AES (Baird ICP 2070, USA) 및 ICP-MS(Fison Instrument VG Plasma Quad, England)로 조사하였다.

전기적 특성의 측정을 위한 시료의 두께는 약 0.7~0.8mm, 직경 15mm였으며, Current-Voltage Source/Measuring 시험기(Keithly Model 237, USA)를 사용하여 전압-전류 특성을 측정 하였다. 이때 비선형 계수(Non-linear coefficient,  $\alpha$ )는 측정된 전류-전압 특성 곡선을 이용하여  $\alpha = d(\ln I)/d(\ln V)$  식으로 계산하였다.

바리스터의 항복 전압은 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류가 흐를 때의 전압( $V_{1mA/cm^2}$ )으로 정하였으며, 누설 전류 밀도(leakage current density)는 80% $V_{1mA/cm^2}$  일 때의 전류로 하였다.

주파수 변화에 따른 정전 용량 특성은 Impedance Analyser (HP 4194A, USA)를 사용하여 100Hz~10MHz의 범위에서 바이어스 전압을 0에서 40V까지 변화 시키킬 때 나타나는 정전용량의 변화를 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

그림 3은 1200℃, 2hrs의 소결 조건으로 제조된 ZnO 바리스터 소자의 미세 결정 구조의 SEM 사진이다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가하면 결정 입자의 크기는 점차 작아지는 것으로 나타났다.

ZnO와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 모두 육방정계 구조로  $\text{Zn}^{2+}$ 와  $\text{Al}^{3+}$ 는 각각 0.74Å과 0.50Å의 크기를 가지고 있어 고용체를 이루게 된다. 이때 ZnO와 고용되지 않은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 일부는 입계에 남아 다른 고용 석출물을 형성하여 소결시 입계 이동의 억제를 유발하여 평균 입자 크기를 감소시키게 된다.

이것은 그림 4의 XRD 결정상 분석에서 알 수 있듯이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 첨가가 스피넬(spinel)과 파이로클로르(pyrochlore)상의 형성을 촉진하면서 ZnO 입자 성장을 억제하는데 영향을 준 것으로 생각된다.

그림 5는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량 변화에 따른  $10^{-9}$ ~ $1$  [A/cm<sup>2</sup>]의 전류 범위에서 측정된 전압-전류 특성 곡선이다.  $\sim 10^{-3}$  [A/cm<sup>2</sup>]의 전

류 밀도에 이르면서 높은 비선형 계수를 가지는 것으로 나타났는데, 이 전류 밀도 이전 영역을 항복전 영역으로 볼 수 있다.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 첨가되지 않은 조성에서 비선형 계수  $\alpha$ 는 50정도, 누설 전류는  $\sim 30$  [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]로 측정되었고,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가 조성이 0.02 wt% 이상되면 비선형 계수  $\alpha$ 는 크게 낮아지는 경향을 보이고 있다. 또한 누설전류의 경우도  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량이 0.02 wt%에서  $\sim 20$  [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]로 줄어들지만 그이상 첨가량이 늘어나면 누설 전류가 크게 증가하였다.  $\sim 10^{-3}$  [A/cm<sup>2</sup>] 이후의 전류 밀도에 대한 전압값은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가 할 수록 높아졌다.

ZnO 바리스터의 I-V 특성은 입계에 형성된 이중 전위 장벽에 기인하는데 이 입계의 수는 입자의 크기에 반비례한다. 따라서 바리스터의 물성이 이 이중 전위 장벽의 높이 뿐 아니라 입자의 크기와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 전위 장벽의 높이가 증가하면 누설 전류가 감소하고 비직선 계수값이 증가하므로 기존의 연구에서는 열처리 또는 첨가물의 영향을 바리스터 이중 전위 장벽의 높이 변화로 설명하고 있다.

이와 같이 ZnO 바리스터의 전압-전류 특성에 영향을 미치는 주요인으로서 입자의 크기(형상 포함) 변화 그리고 입계의 공핍층의 변화를 들 수 있다. 따라서 첨가물의 영향에 의한 입자 크기와 형상의 변화를 배제하고 단지 입계의 특성만을 고려한 정규화된 특성 곡선을 얻어야만 실질적인 공핍층의 영향을 판단할 수 있다.

그림 6은 최근 Han 등의 연구에서 제안한 평균 입경을 고려하여 정규화하는 방법으로 구한 전압-전류 특성 곡선이다. 여기서 알 수 있는 것은 전압-전류 특성 변화가  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가로 입자 크기 감소에 의해 이루어진 것이라면 정규화된 곡선에서는 첨가량에 관계없이 동일한 값을 갖게 되므로 여기서의 특성 차이는 주로 입계에 형성된 공핍층에 의한 영향이 작용하고 있음을 알 수 있다.

그림 7은 1MHz에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 첨가량을 달리하는 경우 바이어스 전압의 증가에 따른 정전 용량의 변화를 나타낸 것이다. 바이어스 전압이 높아지면서 정전 용량은 차츰 줄어들고 있으며  $\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가량에 따라 정전 용량의 기울기도 차이가 나고 있다. 이 특성 곡선을 이용하여 ZnO 입자의 정공 밀도( $N_d$ ), 입계에 존재하는 계면 상태 밀도( $N_{IS}$ ), 그리고 전위 장벽 높이( $\phi$ )를 계산할 수 있다. ZnO 입자내의 결함 밀도는 도핑, 열처리등의 제조 공정에 의해 변화하게 되며 이러한 결함 밀도 변화는 결국 캐패시턴스나 I-V 특성과 같은 거시적인 전기적 특성에 영향을 미치게 될 것이다. 저 신호 영역에서 바이어스 전압에 따른 캐패시턴스 변화는 특히 계면 상태에 민감하게 반응하며 제조 바이어스에서 주파수 변화에 따른 저 신호 전도도는 계면 트랩 상태에 관한 정보를 제공하는 것으로 알려져 있다.

## 4. 결론

ZnO를 주성분(90wt%)으로  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (3wt%)- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (3.6wt%)- $\text{CO}_2\text{O}_3$ (1.16wt%)- $\text{NiO}$ (0.88wt%)- $\text{MnO}_2$ (0.71wt%)- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (0.93wt%)를 첨가제로 하는 전형적인 바리스터를 제조하여 전기적 특성 향상과 열화 안정성에 효과가 있다고 알려진  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 첨가하여 이때 나타나는 미세 조직과 전기적 특성을 조사하였다.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  첨가는 전압-전류 특성에서 비선형 계수와 누설 전류 등에 영향을 미치는 것으로 나타났는데 이는 ZnO 입자의 크기 변화 뿐 아니라 입계에 존재하는 공핍층의 변화에 기인하여 변화 하였다. 또한 첨가물의 효과는 제조 공정시에 형성되는 입계

와 입자내의 결함 상태에 따라 정공 밀도( $N_d$ ), 입계에 존재하는 계면 상태 밀도( $N_{is}$ ), 그리고 전위 장벽 높이( $\phi$ )가 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

## References

- 1) M. Matsuoka, "Non-ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics." Jpn. J. Appl. Phys., 10, 736-46 (1971).
- 2) W.G.Morris, "Physical Properties of Electrical Barriers in Varistors." J. Vac. Sci. Technol., 13(4) 926-31 (1976).
- 3) J. O. Levine, "Theory of Varistor Electrical Properties." CRC Crit. Rev. Solid State Sci. 5, 597-608 (1975).
- 4) L.M.Levinson and H.R. Phillpp, "The Physics of Metal Oxide Varistors." J. Appl. Phys., 46, 1332-41 (1975).
- 5) P. R. Emtage, "The Physics of Zinc Oxide Varistors." J. Appl. Phys., 48, 4372-84 (1977)
- 6) K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics," J. Appl. Phys., 49, 2964-72 (1978).
- 7) P. L. Hower and T. K. Gupta, "A Barrier Model for ZnO Varistors," J. Appl. Phys., 50, 4847-55 (1979).

