

3-성분 종입자법으로 제조한 ZnO 바리스터의 입계모델에서 발진특성
(Oscillation Characteristics in the Intergranular Layer of ZnO
Varistor Fabricated 3-Composition Seed Grain Method)

장경욱*, 김상진**, 이준웅***

* 경원전문대학 자동차정비과

** 인천전문대학 제어계측과

*** 광운대학교 전기공학과

Jang Kyung Uk*, Kim Sang Jin**, Lee Joon Ung***

* Dept. of Automotive Maintenance Kyung Won College

** Dept. of Control & Ins. Junior College of Inchon

*** Dept. of Electrical Eng. Kwang Woon University

ABSTRACTS

In this paper, the samples are made by the new three-composition seed grain method, in order to obtain the low voltage varistor distributed randomly large seed grain in its bulk.

The oscillation phenomena of carriers appeared from current-voltage characteristics under knee voltage is shown by the transient flow of non trapped carriers group in the trap level of intergranular layer, surface state and/or depletion layer. Current oscillation phenomena is hardly shown in the high electric field. The injected carriers from both electrodes are directly flowed from the conduction band of forward biased grain through the intergranular layer into the reverse biased grain, because the trap level in the electric field above the knee voltage is mostly filled.

1. 서 론

전기 전자회로에는 낙뢰, 인체에 대전된 전하의 방전 및 스위칭 동작에 의해서 생긴 과도 썬어지 전압이 침입하는 경우가 종종 발생하게 된다. 이러한 이상 전압이 회로에 침입하는 것을 막기 위해서 회로의 절연 레벨을 증가시키거나, 회로에 보호 장치를 부착한다.

일반적으로 경제적인 면을 고려하여 보호 장치를 부착하는 경향이 있다. 종래의 이상 과전압 흡수 소자로서는 SiC, 제너 다이오드, 방전갭 등이 사용되었지만, 이러한 장치들은 비오염 특성 및 썬어지 용량의 한계가 있기 때문에 우수한 비오염 특성과 썬어지 용량 특성을 갖는 ZnO 바리스터를 연구 개발할 필요성이 있다.

본 논문은 시편내에 큰 ZnO 입자를 불규칙적으로 분포시키기 위해서 새로운 3-성분 종입자법으로 저전압 바리스터를 제조하였으며, 이들 제조된 시편으로 부터 발진 특성을 관측하였다.

동작영역 이하의 전계에서는 입계층에 축적되어 있던 캐리어의 일시적인 이동에 의해 V-I

발전현상이 일어나고, 동작영역 이상의 전계에서는 입계의 트랩 준위가 거의 채워져 전극에서 주입된 전자가 직접 인접 입자의 전도대로 이동하기 때문에 발전현상이 일어나지 않는다.

2. 실험

2.1 시편제조

본 연구에서는 비오음 비선형 소자인 저전압 ZnO-계 바리스터를 제조하기 위해서 그림 1과 같은 공정으로 3성분 종입자(Seed Grain)를 ZnO (97.5 - x mol%), BaCO₃ (2.5 mol%) 및 TiO₂(x = 0.5 mol%)로 조성 성형한 후 1400 °C 에서 10시간 동안 소결하였다. 이 소결체를 증류수로 분해시키고 입경 분류망(Sieve)을 통해서 100 μm 이상의 입도를 갖는 4종류의 종입자를 얻었다.

바리스터 시편은 그림 2와 같이 ZnO (98 mol%), Bi₂O₃ (1 mol%), CoO (0.5 mol%) 및 MnO₂ (0.5 mol%)의 기본 조성에 종입자를 각각 5 wt% 로 조성시키기 위해서 전자 천칭(Chan, TA 450)을 이용하여 10⁻³ g까지 정밀하게 천칭하여, 아세톤을 분산매로 하여 혼합하였다. 혼합물을 100 °C의 전기 오븐에서 2 시간 동안 건조한 후, 중공형 금형(φ 20 mm)에 4 g씩 넣고 450 [ton/cm²]의 압력으로 성형하였다.

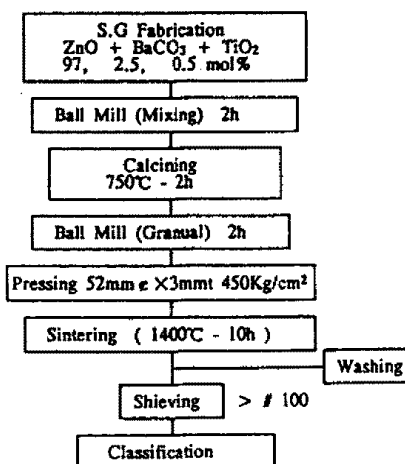


그림 1. 종입자의 제조공정
Fig. 1. Fabrication procedure of seed grain

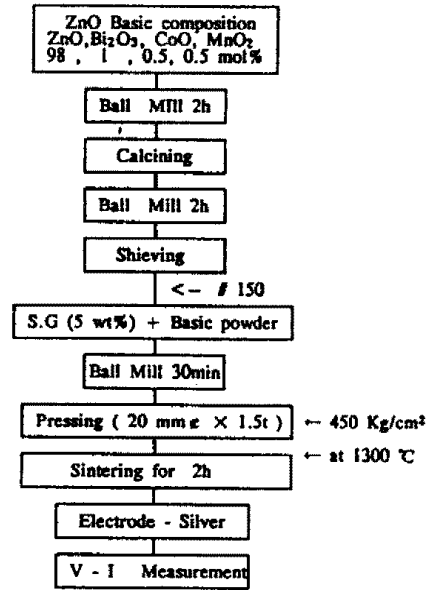


그림 2. 시편제조공정
Fig. 2. Fabrication procedure of sample

성형체는 알루미나 도가니에 알루미나 분위기 분말을 사용하여 넣고, 소결온도 1300 °C에서 2 시간 동안 소결하였다. 소결 과정에서 소결체에 형성된 계면의 산화층을 제거하기 위해서 Al₂O₃(0.1 μm)의 분말로 연마하였다. 연마된 시편을 초음파 세척기로 세척한 다음 100 °C의 전기 오븐에서 건조한 후 시편의 양면에 은 전극을 실크 인쇄 방법으로 도포하여 200 °C의 전기로 내에서 20 분간 열처리하여 은 전극을 오음 접촉이 되게 하였다. 이와 같은 방법으로 제조된 시편에 대해서 전기 전도 및 발전 전류를 측정하였다.

2.2 측정방법

제조된 시편의 전압-전류 특성을 측정하기 위해서 온도범위 25~120 °C의 오븐내에 시편을 넣고 직류 전압원(Keithley Model 257)와 전류계(Keithley Co. 617 Programable Electrometer)를 그림 3과 같이 구성하였다.

또한, Keithley Model 251 Data Acquisition 장치를 이용하여 전압-전류 특성을 자동 측정하였으며, 전압-전류 측정시 시편에서 발생하는 주울 열의 영향을 억제하기 위해 전류범위를 100 mA로 제한하였다.

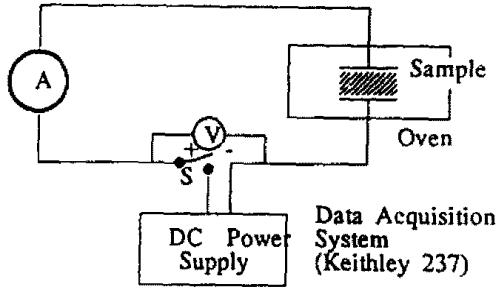


그림 3. 전압-전류 특성의 측정장치
Fig. 3. Block diagram of device for V-I measurement

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 전압-전류의 발진 현상

바리스터의 입계모델 내에서 캐리어 거동특성을 규명하기 위해서 온도범위 30~90 °C에서 캐리어의 발진현상을 검토하고자 한다.

그림 4, 5 및 6은 시편에 대해서 측정시간 416 μ s 동안 인가 전압 0~20 V로 가변시키면서 각각 온도 30, 60 및 90 °C에서 관측된 전압-전류 특성의 온도 의존성을 보이고 있다.

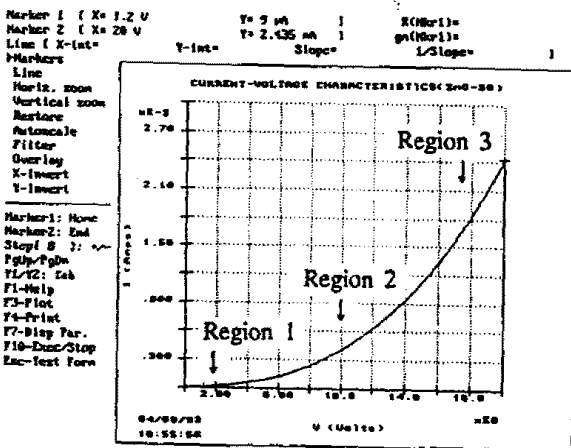


그림 4. TiO_2 0.5 mol%로 조성한 종입자를 5 wt% 첨가한 시편에 대한 V-I 발진특성 (30 °C)

Fig. 4. Oscillation characteristics of V-I for sample fabricated by the 5 wt% of seed grain adding TiO_2 0.5 mol% (30 °C)

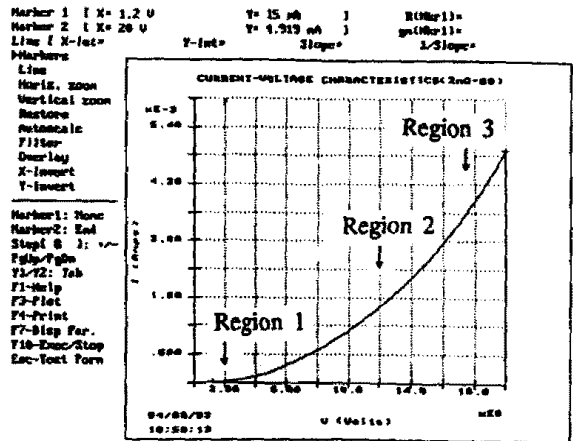


그림 5. TiO_2 0.5 mol%로 조성한 종입자를 5 wt% 첨가한 시편에 대한 V-I 발진특성 (60 °C)

Fig. 5. Oscillation characteristics of V-I for sample fabricated by the 5 wt% of seed grain adding TiO_2 0.5 mol% (60 °C)

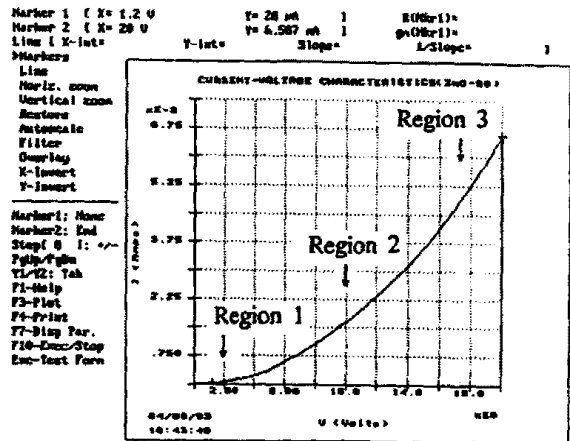


그림 6. TiO_2 0.5 mol%로 조성한 종입자를 5 wt% 첨가한 시편에 대한 V-I 발진특성 (90 °C)

Fig. 6. Oscillation characteristics of V-I for sample fabricated by the 5 wt% of seed grain adding TiO_2 0.5 mol% (90 °C)

그림 4는 30°C에서 관측한 전압-전류 특성으로 부터 시편의 전압-전류 발진현상을 관찰하기 위해서 예비 동작영역, 동작영역 및 파괴 영역 (upturn region)으로 나누어 측정된 결과이다.

그림 4로 부터 알 수 있는 바와 같이 예비 동작영역에서 동작영역으로 전압이 증가함에 따라

서 전류의 발진진폭이 감소하고, 발진 주파수가 감소하는 것을 알 수 있다. 바리스터 동작영역 이하의 전계에서는 주입된 전자의 대부분이 입계의 트랩 준위에 채워지기 때문에 주입전자가 전도에 기여하지 못하므로써 전계가 낮은 영역에서는 전류가 작게 흐르는 것으로 사료된다. 또한, 주입된 전자의 대부분은 입계에 트랩 되지만, 트랩되지 못한 일부의 전자는 입계내에 전자군을 형성하여 정전력을 갖는다. 전계가 계속 증가함에 따라서 입계내에 축적된 전자군의 정전력과 공핍층의 정전력사이에 접합 불평형이 생기기 때문에 일시적으로 전자군이 입계 전위장벽을 통과하게 되어 발진현상이 나타난다. 또한, 인가전압이 증가하여 동작영역의 전계가 되면 입계내에 트랩 준위는 점점 채워져 전자군을 이룰수 있는 축적장소가 존재하지 않기 때문에 주입된 전자의 대부분은 순 바이어스 입자의 전도대에서 인접한 역 바이어스 입자의 전도대로 지연시간이 없이 통과하게 된다. 동작영역 이상의 전계에서는 입계에 순방향으로 주입된 전도전자는 그대로 인접입자의 전도대로 터널링하면서 전도가 이루어지기 때문에 발진이 일어나지 않는다. 이는 누설전류 영역, 예비 동작영역 및 동작영역에서 구한 활성화 에너지의 관계로 부터 누설전류 영역에서의 활성화에너지 값이 낮아 캐리어의 활성화가 잘 이루어지지 않기 때문에 발진진폭크고, 예비 동작 및 동작 영역에서의 활성화에너지 값은 커서 캐리어의 활성화가 힘들기 때문에 발진이 일어나지 않는 것으로 생각할 수 있다.

그림 4, 5 및 6은 측정온도 30, 60 및 90 °C에서 각각 누설영역, 예비 동작영역 및 동작영역에 대해서 측정된 전류발진 현상을 보이고 있다. 측정온도의 증가에 따라서 발진현상은 30 °C일때 발진 진폭이 가장 큰 것을 보여 주고 있다. 이는 온도가 증가함에 따라서 입계 내부에 존재하는 도너 및 전극에서 주입된 전자의 활성화가

시작되어, 입계의 트랩 상태밀도를 감소시켜 주입 전자가 트랩되는 비율이 증가하기 때문에 발진 진폭 및 주파수가 감소하는 것으로 사료된다.

이러한 발진현상은 그림 7과 같은 입계모델로 잘 설명할 수 있다. 즉, 그림으로 부터 알 수 있는 바와 같이 인가 전계가 증가함에 따라서 입계에 주입된 캐리어는 일부는 트랩준위에 채워지고 일부는 전자군을 형성하여 발진이 일어나고 전계 주입시간이 증가함에 (a)~(g)의 과정을 반복하면서 발진이 일어날 것이다.

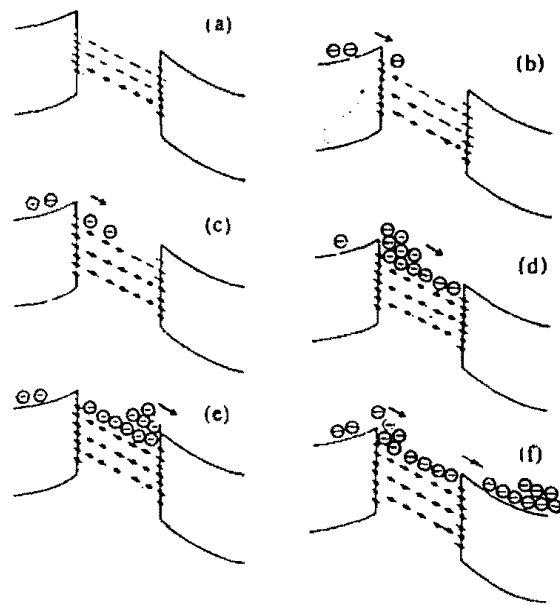


그림 7. 이중 쇼트키 입계에서의 발진 전도모델
Fig. 7. The oscillation model of conduction in the intergranular layer

4. 결 론

본 연구에서는 3-성분 종입자법으로 저전압 바리스터를 제조하였으며, 저전압 바리스터 시편의 동작모델을 제시하였다. 제시된 모델로 부터 캐리어의 거동특성을 규명하기 위해서 시편의 공핍층 및 입계 절연층에서 발진 특성을 연구한 결과는 캐리어 거동은 발진을 하면서 이동하는데, 전계가 낮은 동작전압 이하에서는 발진 진폭이 크고, 전계가 높은 동작 전압 이상에서는 발진 진폭이 작게 일어났다.

5. 참고문헌

1. Michio Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", J. J. Appl. Phys., Vol.(10), No.6, pp.736-746 (1971)
2. Lionel M. Levinson, Donald E. Castleberry and Charles A. Becker, "ZnO Varistors for Liquid Crystal Displays", J. Appl. Phys., Vol.(53), No.5, pp.3859-3864 (1982)
3. Kazuo Eda, Masanori Inada and Michio Matsuoka, "Grain Growth Control in ZnO Varistors Using Seed Grains", J. Appl. Phys., Vol.(54), No.2, pp.1095-1099 (1983)
4. F.A. Modine, O.H. Lowndes, J. R. Martinelli and E. Sonder, "Laser Fabrication of Electrodes on Zinc Oxide Varistors", J. Appl. Phys., Vol.(57), No.11, pp.5066-5068 (1985)
5. Ulrich, "ZnO Single Crystals with an Intermediate Layer of Metal Oxides - A Microscopic Varistor Model", J. Appl. Phys., Vol.(51), No.8, pp.4558-4560 (1980)
6. P. Williams, "Microstructure-property Relationships of Rare-earth-Zinc-Oxide Varistors", J. Appl. Phys., Vol.(51), No.7, pp.3930-3934 (1980)
7. Joe Wong, "Microstructure and Phase Transformation in a Highly Non-ohmic Metal Oxide Varistor Ceramic", J. Appl. Phys., Vol.(46), No.4, pp.1653-1653 (1975)
8. Yasuo Kanai, "Effect of Heat Treatment in Zn Vapor on the Electrical Properties of ZnO Single Crystals Containing Tri-Valent Donor Impurities", J. J. Appl. Phys., Vol.(25), No.7, pp.1130-1131 (1986)