

산화아연계 MOV 소자의 미세구조 및 전기적 특성에  
이산화 규소가 미치는 영향

정순철, 이외천, 남춘우  
(동의대학교 전기공학과)

Effects of SiO<sub>2</sub> Additive on the Microstructure and  
Electrical Characteristics of Zinc Oxide-Based MOV

Soon-Chul Jung, Woi-Chun Lee, Choon-Woo Nahm  
(Dept. of Electrical Eng. Donggeui Univ.)

[abstract]

Zinc oxide-based MOV was fabricated with SiO<sub>2</sub> additive ranging from 0.5 to 4.0 mol%, and the microstructure and electrical characteristics were investigated. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase formed by SiO<sub>2</sub> additive was distributed at ZnO grains, grain boundaries, and multiple grain junctions. As the content of SiO<sub>2</sub> additive increases, average grain size decreased from 40.6 to 26.9 $\mu$ m due to the pinning effect by Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at grain boundaries. Breakdown voltage and nonlinear exponent increased, and leakage current decreased in the range of 11.2~6.14 $\mu$ A with an increasing SiO<sub>2</sub>. Donor concentration and interface state density decreased, and barrier height increased in the range of 0.71~1.04eV with an increasing SiO<sub>2</sub>. While, as the content of SiO<sub>2</sub> additive, apparent dielectric constant decreased, peak frequency of dissipation factor decreased in the range of 6.45 $\times 10^5$ ~3.00 $\times 10^5$ Hz, and dissipation peak was 0.31~0.22 at peak frequency.

1. 서 론

산화아연계 MOV (Metal-Oxide-Varistor) 소자는 ZnO에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 미량의 금속 산화물이 첨가되어 소결된 n형 다결정 반도체 세라믹 소자이다<sup>1)</sup>. 순수 ZnO가 소결될 때 I-V 특성은 오음성을 나타내지만, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 함께 불순물이 첨가되면 다결정의 ZnO 결정립들 사이의 입계에서 전자결합에 의해 전위장벽의 형성으로 매우 높은 비오음성 I-V 특성을 나타낸다<sup>2)</sup>. I-V 특성의 비직선성을 이용하여 MOV 소자는 유도되지, 개폐되지, 정전기 등의 과도 이상전압으로부터 각종 전기전자 회로시스템의 반도체 소자 및 전자소자를 보호하는데 사용된다<sup>3)</sup>. MOV 소자의 전기적 특성은 입계의 전자결합상태에 의해 제어되는 것으로<sup>4)</sup>, 전자결합상태는 첨가물 조건 및 소결조건에 크게 영향을 받는다. 따라서 첨가물에 따른 MOV 소자의 전기적 특성이 많이 연구되어 일부 첨가물의 역할이 밝혀졌지만<sup>5)6)7)</sup>, 많은 경우에 있어서 복합 불순물의 공동효과가 첨가물 조건 및 소결조건에 따라 매우 복잡하고, 상이하기 때문에 여전히 개별 첨가물의 역할 규명이 연구과제로 남아있다. 따라서 본 연구에서는 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO-MnO계에 SiO<sub>2</sub>를 첨가시켜 SiO<sub>2</sub>가 MOV 소자의 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

(98-X) mol% ZnO + 0.5 mol% (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CoO + MnO) + X mol% SiO<sub>2</sub> (X=0.5, 1.0, 2.0, 4.0)의 시료 조성식에 따라 99.9%의 각 시료를 0.1mg의 오차 범위까지 평량하여 그림 1과 같은 순서에 의해서 MOV 소자를 제작하였다. I-V 특성은 컴퓨터로 연결된 Current/Voltage SMU(Keithley

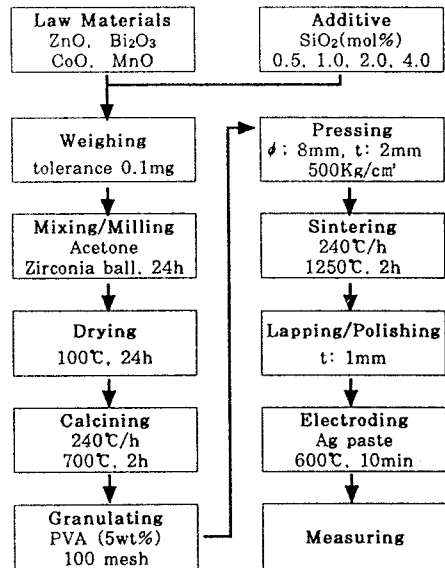


그림 1. MOV 소자의 제작 공정도  
Fig. 1. Fabrication flow chart of MOV

237)를 사용하여 25°C에서 소자의 주물림의 영향을 줄이기 위해 전류 상한치를 50mA/cm<sup>2</sup>로 제한시켰다. 항복전압은 1mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도에서, 누설전류는 항복전압의 80%에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수  $\alpha$ 는  $\alpha = d(\log J)/d(\log E)$ 로 구하였다. C-V 특성은 Precision RLC Meter (QuadTech 7600A)와 Electrometer/Source(Keithley 617)로 1Vrms/1KHz의 ac신호로 항복전압의 50%까지 dc전압을 변화시켜 정전용량을 측정하여,  $(1/C - 1/2C_0)^2 = 2(\phi_b + V_g) / qeN_d$ 에서 도너농도와 장벽 높이를 구했으며, 계면상태밀도  $N_t$ 는  $N_t = (2\epsilon N_d \phi_b / q)^{1/2}$ 로 구하였다. 그리고 비유전율과 손실계수의 주파수 특성은 50Hz~2MHz 주파수 범위에서 측정되었다. 전기적 파라미터 측정이 완료된 시편을 연마한 후 1HClO<sub>4</sub>: 1000H<sub>2</sub>O 용액에 60초간 예침한 다음, SEM으로 미세구조를 관찰하였으며, SEM 사진을 이용하여 선형교차기법으로 평균입경을 구하였다. 소결체의 조직상은 XRD 패턴으로부터 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 SiO<sub>2</sub>가 0.5mol%, 4.0mol% 첨가된 MOV의 미세구조를 나타낸 SEM 사진으로 SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 평균입경은 40.6~26.9 $\mu$ m 범위로 감소하였다. 4.0mol% SiO<sub>2</sub> 첨가시 0.5mol% SiO<sub>2</sub> 첨가에서 볼 수 없는 새로운 조직상이 존재함을 알 수 있다.

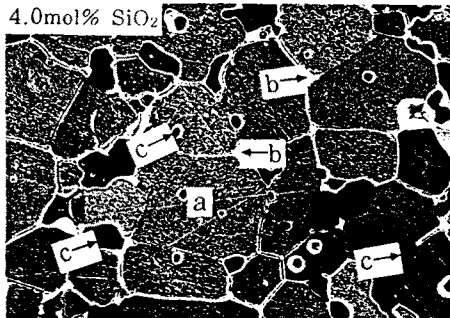
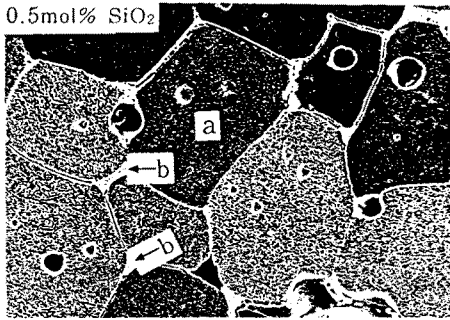


그림 2. MOV 소자의 전자현미경 사진 ( a: ZnO 결정입, b: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 과다 상, c: Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 상 )  
 Fig. 2. SEM micrograph of MOV ( a: ZnO grain, b: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rich phase, c: Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase )

그림 3의 XRD 패턴 분석으로부터 새로운 조석상은 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 상인 것으로 확인되었고, ZnO 결정입, 다수의 결정입 교차점, 입계에 분포함을 알 수 있으며, SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 분포영역이 확대되었다. SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 평균입径의 감소는 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 상의 생성으로 ZnO 결정입의 상경이 억제되기 때문인 것으로 보인다.

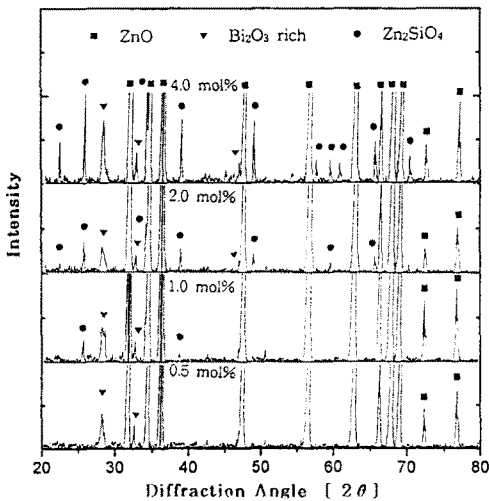


그림 3. MOV 소자의 XRD 패턴  
 Fig. 3. XRD patterns MOV

그림 4는 MOV 소자의 I-V 특성을 나타낸 것으로 I-V 특성으로부터 구한 특성 파라미터를 표 1에 나타냈다. SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 ZnO 결정입 크기의 감소로 항복전압 V<sub>B</sub>가 증가하고, 입계당 항복전압 v<sub>b</sub>는 일반적으로 알려진 2~3V 범위<sup>13)</sup>와 일치함을 알 수 있다. 또한 비치선 지수 α의 증가는 MOV 소자의 I-V 특성을 지배하는 역방향 바이어스된 쇼트키 장벽에서 열적 방출로 형성

되는 전류보다 터널링에 의해 형성되는 전류가 상대적으로 상승함을 의미하는 것으로 이는 쇼트키 장벽높이의 증가의 결과로 볼 수 있고, 따라서 누설전류 I<sub>s</sub>이 감소한다는 사실과 일치한다.

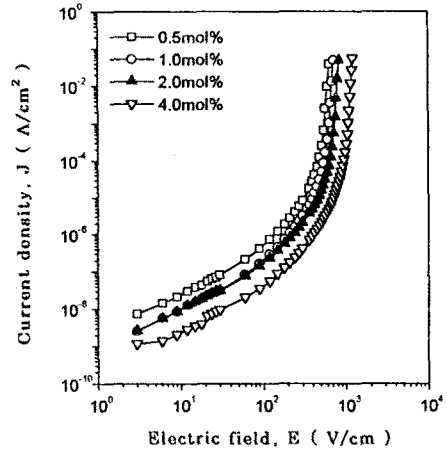


그림 4. MOV 소자의 I-V 특성  
 Fig. 4. I-V characteristics of MOV

표 1. MOV 소자의 I-V 특성 파라미터  
 Table 1. I-V characteristic parameters of MOV

SiO <sub>2</sub> additive (mol %)	V <sub>B</sub> (V/mm)	v <sub>b</sub> (V/μb)	α	I <sub>s</sub> (μA)
0.5	55.10	2.24	25.92	11.20
1.0	63.10	2.32	27.99	8.00
2.0	73.90	2.35	29.50	7.26
4.0	108.00	2.91	30.39	6.14

그림 5는 MOV 소자의 C-V 특성을 나타낸 것으로 C-V 특성으로부터 구한 특성 파라미터를 표 2에 나타냈다. SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 도너농도 N<sub>d</sub>가 감소하는 것은 SiO<sub>2</sub>와 ZnO가 화학반응 산소분압이 증가하여 산소공공의 농도가 감소하거나, SiO<sub>2</sub>가 SiO로 환원됨으로써 나타나는 격자간 Zn이 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 계면상태밀도 N<sub>t</sub>가 감소하는 것은 SiO<sub>2</sub>가 준안정한 양으로 대전된 Zn 공공과 반응하거나 또는 Si 이온이 입계의 Zn 공공과 반응하여 Zn 공공의 농도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 장벽높이 φ<sub>b</sub>의 증가는 N<sub>d</sub>와 N<sub>t</sub>에 관여되며, N<sub>d</sub>의 감소율이 N<sub>t</sub> 감소율보다 크기 때문이다. 공핍층 두께 t의 증가는 N<sub>d</sub>의 감소로 이해된다.

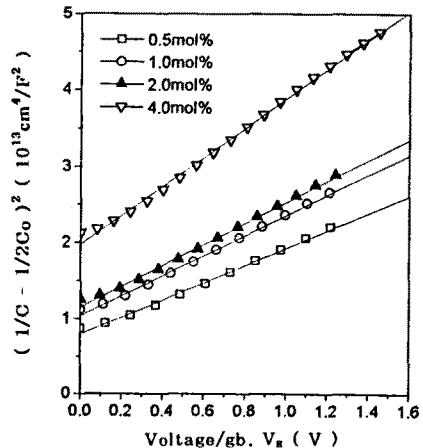


그림 5. MOV 소자의 C-V 특성  
 Fig. 5. C-V characteristics of MOV

표 2. MOV 소자의 C-V 특성 파라미터

Table 2. C-V characteristic parameters of MOV

SiO <sub>2</sub> additive (mol%)	N <sub>d</sub> (10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup> )	N <sub>t</sub> (10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup> )	φ <sub>b</sub> (eV)	t (nm)
0.5	1.46	3.12	0.71	44.39
1.0	1.26	3.07	0.80	50.46
2.0	1.19	3.06	0.84	53.27
4.0	0.83	2.85	1.04	69.38

그림 6은 유전분산곡선을 나타낸 것으로 주파수가 증가함에 따라 비유전율 ε<sub>APP</sub>'는 200Hz 부근까지는 현저히 감소하며, 200Hz ~ 50KHz 사이에서 매우 낮은 감소율로 감소하다가 50KHz 부근부터 다시 현저히 감소하는 유전분산 현상을 보이고 있다. 이것은 교류전계의 주파수에 추종할 수 있는 캐리어의 수가 덜 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 50Hz 이하의 분산주파수 영역에서 ε<sub>APP</sub>'의 현저한 감소는 배향속도가 느린 계면분극이나 공간전하 분극에, 100KHz ~ 1MHz 사이에 분산주파수 영역에서 ε<sub>APP</sub>'의 현저한 감소는 배향분극에 기인하는 것으로 생각된다. 측정주파수 범위에서 ε<sub>APP</sub>'가 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 감소하는 것은 ZnO 결정 입 크기의 감소 및 공핍층 두께의 증가 때문이다.

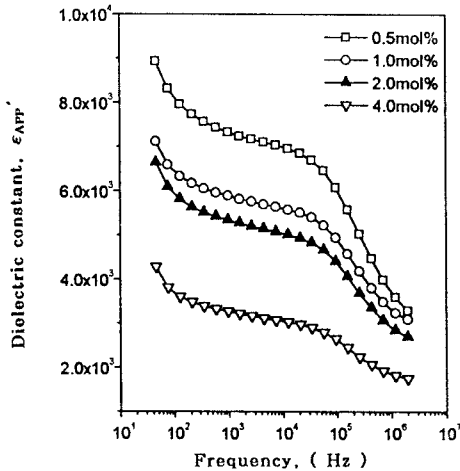


그림 6. MOV 소자의 비유전상수와 주파수 관계  
Fig. 6. Dielectric constant vs. frequency of MOV

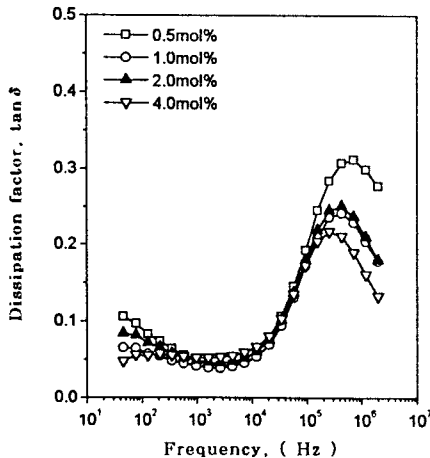


그림 7. MOV 소자의 손실계수와 주파수 관계  
Fig. 7. Dissipation factor vs. frequency of MOV

그림 7은 주파수에 따른 손실계수 tan δ를 나타낸 것으로 tan δ는 3KHz까지 주파수가 증가함에 따라 감소하며, 그 후 급격히 증가하다가 감소하는 피이크 형을 나타내고 있다. 즉, 분산주파수 영역에서 피이크 형이 나타남을 알 수 있다. SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 tan δ의 피이크 주파수는 6.45 × 10<sup>5</sup> ~ 3.00 × 10<sup>5</sup> Hz 범위로 감소하는 경향을 보였으며, 피이크 주파수에서 tan δ는 0.31 ~ 0.22 범위로 감소하였다.

#### 4. 결 론

0.5~4.0mol% 범위의 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 MOV 소자를 제작하여 미세구조 및 전기적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SiO<sub>2</sub> 첨가로 제 3상인 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 상이 생성되어 ZnO 결정립, 입계, 다수의 결정립 교차 영역에 존재하였고, SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 분포영역이 확대되었으며, 입계에서의 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 존재에 의한 피닝 효과로 평균입径은 40.6~26.9μm 범위로 감소하였다.
2. SiO<sub>2</sub> 첨가량의 증가에 따라 I-V 특성으로부터 항복전압은 55.1~108V 범위로, 비직선 지수는 25.92~30.39 범위로 증가하였으며, 누설전류는 11.2~6.14μA 범위로 감소하였다. 또한 C-V 특성으로부터 도너농도는 1.46 × 10<sup>18</sup> ~ 0.83 × 10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup> 범위로, 계면상태 밀도는 3.12 × 10<sup>12</sup> ~ 2.85 × 10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup> 범위로 감소하였으며, 장벽높이는 0.71~1.04eV 범위로 증가하였다.
3. 비유전율은 측정주파수 범위내에서 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 감소하였고, 뚜렷한 유전분산 현상이 나타났다. 또한 분산주파수 영역에서 손실계수는 피이크 형을 보였고, SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 피이크 주파수는 6.45 × 10<sup>5</sup> ~ 3.00 × 10<sup>5</sup> Hz 범위로 감소하였으며, 피이크 주파수에서 손실계수는 0.31 ~ 0.22 범위로 감소하였다.

#### [참고문헌]

1. L. M. Levinson and H. R. Phillip, "Zinc Oxide Varistors-A Review." Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 65, pp. 639-646, 1986
2. S.-N. Bai and T.-Y. Tseng, "Influence of Cooling Rate on Electrical Properties of Zinc Oxide-Based Varistors." Jpn. J. Appl. Phys., vol. 31, pp. 81-86, 1992
3. 岡崎 清, "電子セラミックスへの招待." 森北出版株式会社, pp. 187-194, 1986
4. B.-S. Chiou and M.-C. Chung, "Effect of Copper Additive on the Microstructure and Electrical Properties of Polycrystalline Zinc Oxide." J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, pp. 3363-3368, 1992
5. K. Eda, "Transient Conduction Phenomena in Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics." J. Appl. Phys., vol. 50, pp. 4436-4442, 1979
6. T. Asokan, G. N. K. Iyengar, and G. R. Nagabhushana, "Studies on Microstructure and Density of Sintered ZnO-Based Non-Linear Resistors." J. Mat. Res, vol. 22, pp. 2229-2236, 1987
7. P. Palanisamy and T. Asokan, "Intelligent Processing of ZnO-Based Ceramics." Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 67, pp. 1695-1698, 1988