

WO₃가 첨가된 ZnO 바리스터의 미세구조적, 전기적 특성 A Microstructural and Electrical Properties of WO₃-Doped ZnO Varistors

정 순철	동의대학교 전기공학과
박 춘현	동의대학교 전기공학과
남 춘우	동의대학교 전기공학과

Soon-chul Jung	Dept. of Electrical Eng., Dongeui University
Choon-Hyun Park	Dept. of Electrical Eng., Dongeui University
Choon-Woo Nahm	Dept. of Electrical Eng., Dongeui University

Abstract

The influence of WO₃ (0.5~4.0mol%) on the microstructural and electrical properties of ZnO varistors was investigated. The major part of a tungsten segregated to the nodal point. SEM, EDAX, and XRD analysis revealed that three phase, such as W-rich phase, Bi-rich phase, and spinel phase, coexist at the nodal point. The average grain size increased in the range of 15.5~29.9 μm with increasing WO₃ content. This may be probably attributed to liquid phase formed by WO₃. WO₃ acted as promotion additive of grain growth. As WO₃ content increase, the varistor voltage greatly decreased in the range 186.82~35.87V/mm due to the increase of grain growth. The barrier height decreased in the range 1.93~0.42eV with increasing WO₃ content.

Key words(중요어) : W-rich phase (W 과다상), Bi-rich phase (Bi 과다상), Spinel phase (스피넬 상), Nodal point (입계 교차점), Varistor voltage (바리스터 전압), Barrier height (장벽높이)

1. 서 론

ZnO 바리스터는 인가전압에 따라 저항이 비선형적으로 변하는 성질을 가지고서 과도 이상전압을 감지하여 반복적으로 이상전압을 제한하는 기능을 가진 반도체 세라믹 저항소자이다.^{1,2)} ZnO 바리스터는 다른 세라믹 재료를 이용한 바리스터보다 높은 비선형 I-V 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 응답 특성이 좋고 에너지 흡수성이 크기 때문에 과전압으로부터 반도체 소자를, 뇌서지로부터 전자장치를 보호(Protection)한다거나, 모터 및 릴레이로부터 ON-OFF 서지를 흡수(absorption)하는 회로용 소자에서, 낙뢰나 개폐서지로부터 전기설비를 안전하게 보호하기 위한 송·변·배전용 피뢰기의 핵심소자에 이르기까지 광범위하게 응용되고 있다.^{3,4,5)} ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃, 기타 산화물을 혼합하여 세라믹 제조법으로 만들어지는데, 바리스터의 전기적 특성은 첨가물의 종류, 양과 같은 첨가물 조건, 소결온도, 시간 등과 같은 소결 조건에 강하게 의존하는 것으로, 전술한 조건의 다양한 변화를 통해서 전기적 특성을 개선시키려는 노력이 바리스터가 개발되어진 이래 지속적으로 이

루어 지고 있다.^{6,7,8)} 따라서 본 연구에서도 그 일환으로 기존의 알려진 ZnO 바리스터 조성에 지금까지 알려진 바 없는 WO₃를 첨가시켜 WO₃가 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

(1) 바리스터 제작

ZnO, Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃, Cr₂O₃, NiO의 기본 조성에 WO₃를 0.5~4.0mol%까지 변화시킨 출발원료를 평형, 분쇄 및 혼합하여 750℃ 2시간 하소하였다. 하소된 시료를 분쇄하여 PVA를 첨가하고, 200 mesh 체거름을 한 후, 시편의 직경이 10mm, 두께가 1.8mm되게 500Kg/cm² 압력으로 성형하였다. 성형체를 같은 조성의 분위기 분말이 채워진 알루미늄 도가니에 넣어 1300℃에서 2시간동안 소결하였다. 소결체를 SiC연마지로 래핑한 후, Al₂O₃ 분말과 연마포로 폴리싱하여 1mm 두께가 되게 하였다. 그 다음 은전극을 도포하여 600℃에서 10분간 열처리로 전극을 형성하였다.

(2) I-V 특성

I-V 특성은 항온기, Current/Voltage Source M-

asurement Unit (Keithley 237), 컴퓨터로 구성되는 전도특성 측정 시스템으로 253K~398K 범위에서 전압인가에 의한 전류밀도 50mA/cm²까지 측정되어졌다.

(3) C-V 특성

C-V 특성은 항온기, Precision RLC Meter (QuadTech 7600), Electrometer/Source (Keithley 617)로 구성되는 시스템으로 298K에서 1V_{rms}/1KHz 소신호로 측정되어졌다.

(4) 미세구조

전기적 특성이 완료된 시편을 연마한 후, 850°C에서 30분간 열적 예칭하여 표면의 미세구조를 SEM으로 관찰하였으며, W 분포상태를 확인하기 위해 E-DAX 분석을, 결정상을 고찰하기 위해서 XRD 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 미세구조

그림 1은 WO₃가 첨가된 바리스터 시편의 미세조직의 표면형상을 나타낸 SEM 사진이다. 0.5mol% WO₃ 첨가시 세 개의 상이 존재함을 볼 수 있으며, 그 상은 결정입을 구성하는 ZnO, 주로 입계 교차점 및 결정입 내에 존재하며, 입계에도 존재하는 spinel상 그리고 입계 교차점에 존재하는 Bi 과다상인 것으로 그림 2의 X-선 회절패턴으로부터 확인되었다. XRD 회절패턴과 SEM 사진으로 알 수 있는 바와 같이 WO₃가 1.0mol% 이상 첨가된 시편에서는 W가 입계 교차점으로 편석하여 W 과다상이라고 하는 새로운 상이 생성되었으며, WO₃ 첨가량이 증가함에 따라 보다 큰 W 과다상이 입계 교차점에 넓게 분포하였다. 또한 입계 교차점에는 spinel상, Bi 과다상, W 과다상이 공존하고 있음을 알 수 있다. 한편 EDAX 분석 결과 W는 Bi 과다상에 상당량이 존재하였고, ZnO 결정입과 입계 및 spinel상에도 미량으로 존재함을 확인하였다. WO₃ 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정입 크기는 15.5, 16.7, 22.6, 29.9μm 순으로 증가하였다. 이와 같은 현상은 아마도 WO₃에 의한 액상이 형성되어 물질이동이 용이한 액상 소결에 기인하는 것으로 생각된다.

(2) I-V 특성

그림 3은 298K에서 측정된 바리스터의 I-V 특성을 나타낸 것으로 I-V 특성으로부터 구한 특성 파라미터를 표 1에 나타냈다. 바리스터 전압은 전류밀도 1mA/cm²에서 측정된 것으로 WO₃ 첨가량이 증가함에 따라 급격히 감소하였는데, 이는 평균 결정입 크기의 증가에 의한 입계의 수의 감소에 따른

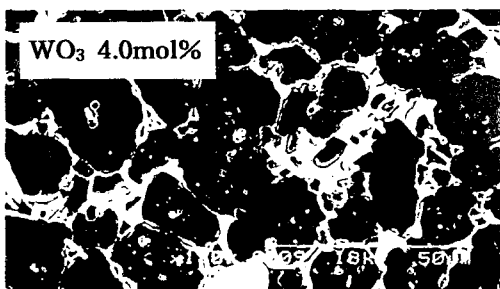
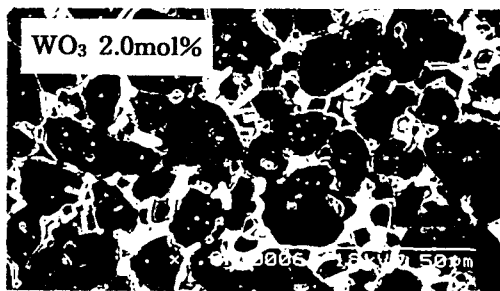
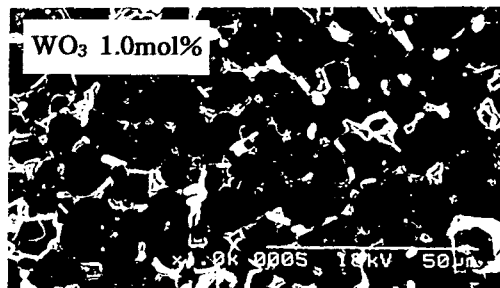
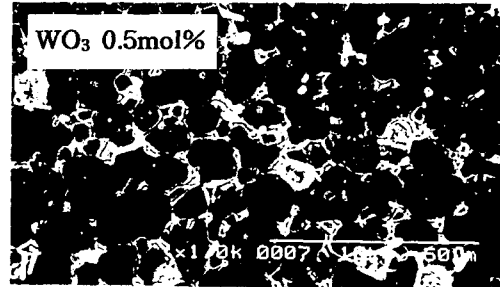


그림 1. WO₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터 시편의 미세구조 사진

Fig. 1. SEM micrographs of ZnO varistor samples with WO₃ content

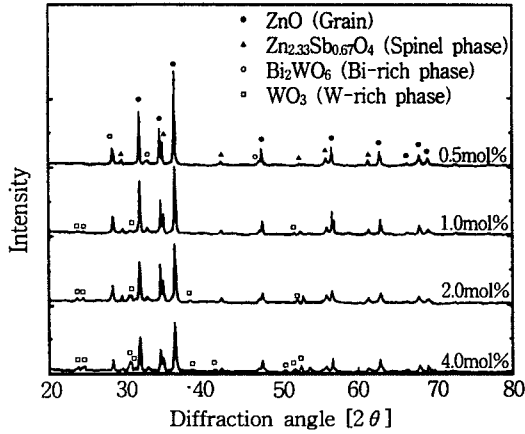


그림 2. WO₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터 시편의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns of ZnO varistor samples with WO₃ content

결과이다. 마이크로 바리스터의 장벽당 전압 V_{gb} 는 $V_{1mA} = V_{gb} \cdot n$ (n 은 입계의 수)으로 구해지는데 WO₃ 첨가량에 따라 감소하였으며, 2.0mol% 이상 WO₃ 첨가시에는 일반적으로 알려진 2~4V/gb보다 낮게 나타났다. 한편 입계에 포획된 전자가 쇼트키 장벽을 열적 여기에 의해 넘을 수 있는 최소의 평균에너지인 활성화에너지 E_a 는 온도의존성이 강한 예비항복영역에서 $J \propto \exp(-E_a/kT)$ 로 표현되는 전류의 온도의존성을 조사하므로써 구할 수 있다. WO₃ 첨가량이 증가함에 따라 E_a 는 0.47~0.22eV 범위로 감소함으로써 바리스터 특성이 저하됨을 알 수 있다. E_a 의 감소 경향은 나중에 언급될 C-V 측정에서 계면상태밀도의 감소에 따른 장벽높이의 감소경향과 일치하는 것이다. 누설전류 I_l 의 증가는 E_a 의 감소에 따른 것으로 이해된다. 비직선 지수 α 는 전류-전압 특성곡선의 항복영역에서 근사적으로 적용하는 실험식 $J = KE^\alpha$ 를 이용하여 $\alpha = \log(J_2/J_1) / \log(E_2/E_1)$ 으로 구하였다. 여기서 $J_1 = 1\text{mA/cm}^2$, $J_2 = 10\text{mA/cm}^2$ 였으며, E_1 , E_2 는 각각 J_1 , J_2 에 대응하는 전계이다. α 역시 E_a 의 감소에 따른 열전자 방출 전류가 전계 방출 전류보다 상대적으로 증가함으로써 나타나는 결과로 해석된다.

(3) C-V 특성

마이크로 바리스터의 입계를 중심으로 한 2중 쇼트키 장벽은 입계의 고밀도 계면상태에 입계근처의 ZnO 결정입 내의 전자가 포획됨으로 이온화된 유

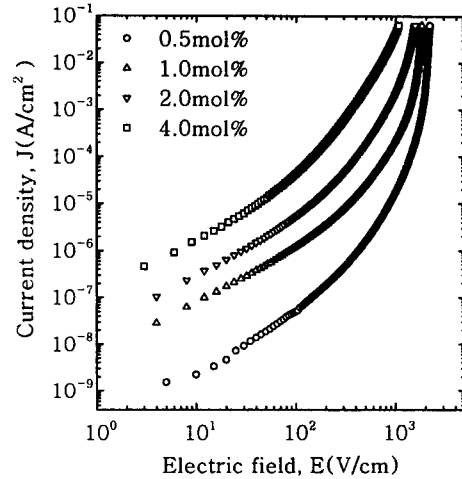


그림 3. WO₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 J-E 특성

Fig. 3. J-E characteristics of ZnO varistors with WO₃ content

표 1. WO₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 I-V 특성 파라미터

Table 1. I-V characteristic parameters of ZnO varistors with WO₃ content

WO ₃ content (mol%)	V_{1mA} (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	E_a (eV)	I_l (μA)	α
0.5	186.82	2.89	0.47	22.39	20.90
1.0	135.58	2.26	0.37	50.93	10.41
2.0	83.97	1.90	0.29	69.80	5.26
4.0	35.87	1.07	0.22	83.01	3.34

사도너로 구성되는 공간전하영역 형성에 기인하는 것으로, 외부에서 직류전압을 인가함에 따라 C-V 관계를 조사하여 2중 쇼트키 장벽모델에 적용되는 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2 = 2(\phi_b + V_{gb})/q\epsilon N_d$ (C_b 는 공간전하영역의 정전용량, C_{b0} 는 $V_{gb}=0$ 일때의 정전용량, V_{gb} 는 입계당 전압, q 는 전자의 전하량, ϵ 는 ZnO 유전율, N_d 는 ZnO 내의 도너농도)와 같은 C-V 관계식을 이용하면 ϕ_b , N_d 를 구할 수 있다.⁹⁾

그림 4는 WO₃ 첨가량에 따른 C-V 관계를 나타낸 것으로 C-V 특성으로부터 특성 파라미터를 표

2에 나타났다. WO_3 첨가량이 증가함에 따라 N_d 가 감소 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 다음과 같이 생각할 수 있는데, 원자가가 6개인 W의 이온반경(0.65Å)이 2가의 Zn 이온반경(0.74Å)보다 작아 WO_3 가 ZnO 결정입 내에 상당량 고용되어 도너농도가 증가할 것으로 예상되었으나, 실제 EDAX 분석 결과 대부분의 W는 ZnO 결정외의 영역으로 편석되었고, 미량이 고용된 것으로 보아 미량의 WO_3 가 ZnO와 치환하여 산소분압이 증가되고 그에 따른 유사도너 역할을 하는 산소공공의 농도가 감소하므로서 나타나는 결과로 보인다. 따라서 WO_3 는 억셉터 첨가제로 작용함을 알 수 있다.

계면상태밀도 N_t 는 $N_t = (2\epsilon\phi_b N_d/q)^{1/2}$ 로 구하였으며⁹⁾, WO_3 첨가에 따라 감소하였다. 이것은 ZnO에 고용되어 있는 WO_3 혹은 편석되는 과정의 WO_3 가 입계근처의 공간전하영역의 격자간 Zn을 입체로 이동시켜 입계에 존재하는 Zn 공공과의 결합에 따른 Zn 공공의 농도가 감소되기 때문인 것으로 생각된다.

장벽높이 ϕ_b 는 $\phi_b \propto N_t^2/N_d$ 에서 알 수 있듯이 N_t 에 크게 의존하기 때문에 N_t 감소에 따라 감소 경향을 나타냈으며, I-V 특성에서 구한 E_a 경향과 일치한다. 입계 양쪽의 공간전하영역의 폭 t 는 $\epsilon_{APP} = \epsilon_g \cdot d/t$ (ϵ_{APP} 는 절보기 유전상수, ϵ_g 는 ZnO 유전상

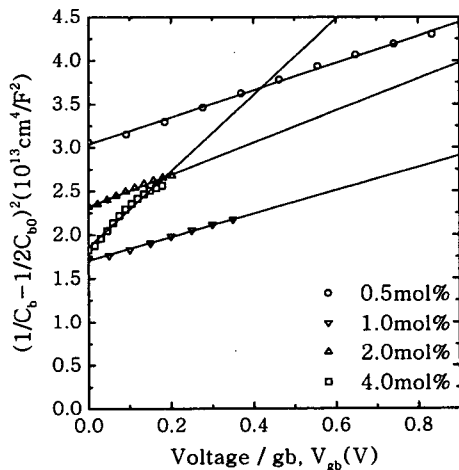


그림 8. WO_3 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2 - V_g$ 관계

Fig. 8. $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2$ vs. V_g of ZnO varistors with WO_3 content

표 2. WO_3 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 C-V 특성 파라미터

Table 2. C-V characteristic parameters of ZnO varistors with WO_3 content

WO_3 content (mol%)	N_d ($\times 10^{18}/cm^3$)	N_t ($\times 10^{12}/cm^2$)	ϕ_b (eV)	t (nm)
0.5	1.06	4.38	1.93	83.75
1.0	1.24	3.86	1.28	62.94
2.0	0.90	3.23	1.23	71.31
4.0	0.38	1.22	0.42	62.07

수, d는 결정입 크기) 혹은 $t = N_t/N_d$ 로부터 구해지는데, N_t 와 N_d 에 밀접한 관계가 있으며, WO_3 첨가량에 따라 N_t 감소율이 N_d 감소율 보다 크기 때문에 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

WO_3 가 0.5~4.0mol% 범위로 첨가된 ZnO 바리스터를 제작하여 미세구조적, 전기적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. WO_3 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정입 크기는 15.5~29.9 μm 범위로 증가하였고, 입계 교차점으로 편석되어 형성된 W 과다상은 점점 커졌으며, 보다 넓게 입계 교차점에 분포하였다.
2. 바리스터 전압은 WO_3 첨가량에 따라 186.82~35.87V/mm 감소하였으며, 누설전류는 22.39~83.01 μA 범위로 증가하였고, 비직선지수 20.90~3.34 범위로 감소하였다.
3. WO_3 첨가량이 증가함에 따라 도너농도 $(1.06 \sim 0.38) \times 10^{18}/cm^3$ 범위로, 계면상태밀도도 $(4.38 \sim 1.22) \times 10^{12}/cm^2$ 범위로 감소하였으며, WO_3 는 억셉터 첨가제로 작용하였다.

참 고 문 헌

1. M. Matsuoka, " Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 10, pp. 736~746, 1971.
2. L. M. Levinson and H. R. Philipp, " Zinc oxide varistor-A review," Am. Ceram. Soc. Bull., vol.

- 65, pp. 639~646, 1986.
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. 171~195, 1986.
 4. ニューケラスシリーズ編集委員会, "半導体セラミックスとその応用," 學獻社, pp. 109~203, 1990.
 5. J. D. harden, F. D. Martzloff, W. G. Morris, and F. G. Golden, "Metal-Oxide Varistor: A New Way to Suppress Transients," *Electronics*, October 9, pp. 91~95, 1972.
 6. S.-N. Bai and T.-Y. Tseng, "Influence of Sintering Temperature on Electrical Properties of ZnO Varistor," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, pp. 695~703, 1993.
 7. J. Fan and R. Freer, "The Electrical Properties and D.C. Degradation Characteristics of Silver Doped ZnO Varistors," *J. Mat. Sci.*, vol. 28, pp. 1391~1395, 1993.
 8. T. R. Narayanan Kutty and S. Ezhilvalavan, "Influence of Alkali Ions in Enhancing The Nonlinearity of ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄ Varistor Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. 6125~6132, 1995.
 9. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs.-Voltage Characteristics of ZnO Varistor," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.