

# ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 바리스터에서 후열처리가 DC 열화 특성에 미치는 영향

## Influence of post-annealing on DC degradation characteristics in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Varistor

소순진<sup>\*</sup>, 김영진<sup>\*\*</sup>, 소병문<sup>\*\*\*</sup>, 박춘배<sup>\*</sup>

(Soon-Jin So, Young-Jin Kim, Byung-Moon So, Choon-Bae Park)

원광대학교 전자재료공학과<sup>\*</sup>, 전주공고 전기과<sup>\*\*</sup>, 익산대학 전기과<sup>\*\*\*</sup>

### Abstract

The relationship between the DC degradation characteristics of the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistor and post-annealing is investigated in this study. ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistors containing SiO<sub>2</sub> range 0.3 mol% were fabricated by standard ceramic techniques. The post-annealing is performed at 550°C for 0, 1.5 and 5h. A little phase transition is found according to the analysis of X-ray diffraction. DC degradation tests were conducted at 115±3 °C for periods up to 22h. Current-voltage analysis was used to determine nonlinear coefficients( $\alpha$ ). Capacitance-voltage analysis enable the donor density( $N_d$ ) and the barrier height( $E_B$ ) to be determined. From above analysis, it is found that the post-annealing for 5h improved degradation characteristics in ZnO- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Si additive.

**Key word(중요 용어)** : Nonlinear coefficient(비선형 계수), Donor density(도너 밀도), Barrier height(장벽 높이)

### 1. 서론

ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 바리스터는 높은 비오姆 특성을 나타내는 반도체 세라믹이다. ZnO 바리스터는 주성분인 ZnO와 미량의 금속 산화물(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등)로 제조되어지며, 우수한 전류-전압(I-V) 비선형성(nonlinearity)을 보여준다. ZnO 바리스터의 전류-전압 특성은 실험식에 의해 식(1)과 같이 된다.<sup>1)</sup>

$$I = kV^\alpha \quad (1)$$

전형적인 상용 ZnO 바리스터에 대한 비선형계수  $\alpha$ 는 20~50의 범위를 가진다. ZnO 세라믹 바리스터는 기존의 SiC, 제너다이오드, 방전갭 등에 비해 비오姆 특성 및 써어지 용량의 한계가 매우 뛰어나, 전력 시스템에서 전자회로까지의 광범위한 영역에서 이상 과전압 흡수소자로 사용되어지고 있다.

바리스터는 운전 중, 작은 누설전류를 발생시키는

연속적인 전기적 스트레스를 받게된다. 시간이 흐름에 따라, 누설전류가 점차적으로 증가하게 되고, 이러한 이유로 해서 바리스터의 열화가 시작되어진다. 이러한 현상은 결국 소자의 열 폭주(thermal runaway)나 전체적인 파괴를 이끈다. 따라서 열화를 제어할 수 있는 인자를 이해하는 것은 실질적으로 매우 중요하다. 특히, 송전급 피뢰기의 경우 바리스터 소자에 매우 큰 연속적인 전기적 스트레스를 받게될 뿐만 아니라 송전선로의 고장 발생시 대규모 정전을 유발하기 때문에 열화에 따른 안정성 문제의 개선이 매우 중요한 문제로 대두되고 있다.<sup>2, 3)</sup>

따라서 본 연구에서는 Si가 첨가된 ZnO 바리스터의 소결체를 550°C에서 시간변화에 따른 annealing을 이용하여 비선형계수의 유지와 함께 열화특성의 향상을 위해 연구되었다. 이들을 분석하기 위해 전류-전압(I-V), 정전용량-전압(C-V), DC 가속열화(degradation)시험이 이루어졌으며 후열처리에 따른 상 전이 분석을 위해 XRD를 사용하였다. 이들 분

석을 통해 비직선계수, 입계에 형성된 Schottky 장벽의 높이, 도너 농도를 얻을 수 있었고, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 바리스터의 전류전도와 열화현상의 메커니즘을 해석할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편제작

본 연구에 사용된 ZnO 바리스터의 출발원료 (starting material) 조성은 Matsuoka의 조성비를 기준으로 표 1.과 같이 준비되었다. ZnO 바리스터의 제작은 일반적인 세라믹 제조방법을 사용하였으며, 소결 조건(sintered condition)은 그림 1.과 같다. 후열처리는 550℃에서 각각 0시간, 1시간, 5시간을 이루어졌다. 소결체를 두께 1.34 mm 와 지름 12 mm 으로 연마하였다. 전극은 반경이 4 mm인 원형의 은 전극을 도포하여 300℃에서 30분 열처리하였다.

표 1. ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 바리스터의 조성비[mol%]  
Table 1. The compositions of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistor [mol%]

ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
96.7	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.3

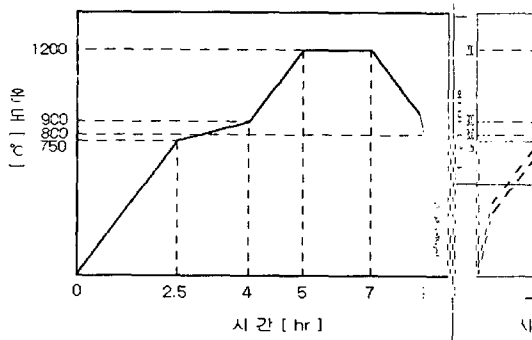


그림 1. 소결공정에서 온도와 시간의 관계  
Fig. 1. The relationship between temperature and time in the sintering process

### 2.2. 열화시험과 측정

후열처리에 따른 상전이를 확인하기 위해 X-선 회절 분석법(X-ray diffraction : RIGAKUD-MAX III A)을 이용하였다.

전류-전압 특성은 Keithley-Electrometer 6517를 이용하여 측정하였다. 전류-전압 특성에서 비선형계

수를 정의하기 위해 전류가 0.1 mA에서 1 mA 사이의 영역에서 식(2)를 따랐다.

$$\alpha = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1} \quad (2)$$

식(2)에서 I<sub>2</sub>와 I<sub>1</sub>은 각각 0.1과 1 mA의 전류이고, V<sub>2</sub>와 V<sub>1</sub>은 전류가 I<sub>2</sub>와 I<sub>1</sub>일때의 각각의 시료양단의 전압이다.

DC 가속열화시험(accelerated degradation test)은 0.85 V<sub>1mA</sub>의 전압과 115±3℃의 온도에서 22시간 동안 시험하였다. 비열화계수(degradation rate coefficient) K<sub>T</sub>는 다음 식으로 정의되어진다.

$$I_L = I_{L0} + K_T t^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

I<sub>L</sub>은 t 시간에서의 시료의 누설 전류이고, I<sub>L0</sub>는 t=0의 시간에서 초기 누설 전류이다

정전용량-전압 특성은 EDC-1630 LCR meter를 이용하였으며, 시험주파수와 시험전압은 각각 100 kHz 와 1V<sub>rms</sub>이고 외부바이어스 전압의 범위는 0~60V로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 후열처리에 따른 상전이 분석

그림 2.는 후열처리 온도가 550℃이고 열처리 시간이 (a)는 0시간, (b)는 1.5시간, (c)는 5시간으로 한 시료의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 크기가 큰 대부분의 peak는 ZnO이며, 이들은 서로 다른 열처리 온도에 대해 거의 변화가 없었다. 하지만 spinel, β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Bi<sub>24</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>40</sub>등은 약간의 변화를 보였다.

### 3.2. 비선형계수와 비열화계수

그림 3.은 각각 서로 다른 시간동안 열처리하고 DC 가속열화시험을 하지 않은 시료에 대한 전류-전압특성을 보여주고 있다. PA1.5hr이 선택영역에서 약간 낮은 전류를 보이지만 나머지 시료들과 비슷한 특성을 보여주고 있다. 식(2)에 의해 계산된 비선형계수가 표 2.에 나타나 있으며 이들 또한 열처리 시간에 비례하지만 비슷한 값을 얻었다.

그림 4.는 열처리 시간이 다른 PA0hr(열처리하지 않은 시료), PA1.5hr(열처리시간이 1.5시간인 시료), PA5hr(열처리시간이 5시간인 시료)에 대한 DC가속열화시험의 결과를 보여주고 있다. 그림 2.에서 비슷한 전류-전압특성은 다르게 각각의 시료에 대해 많은 차이를 보여주고 있다. 식(3)에 의해 얻어진 비열화계수가 표 2.에서 비선형계수와 같이 나타나 있다. PA5hr 시료의 경우 열화에 대한 안정성

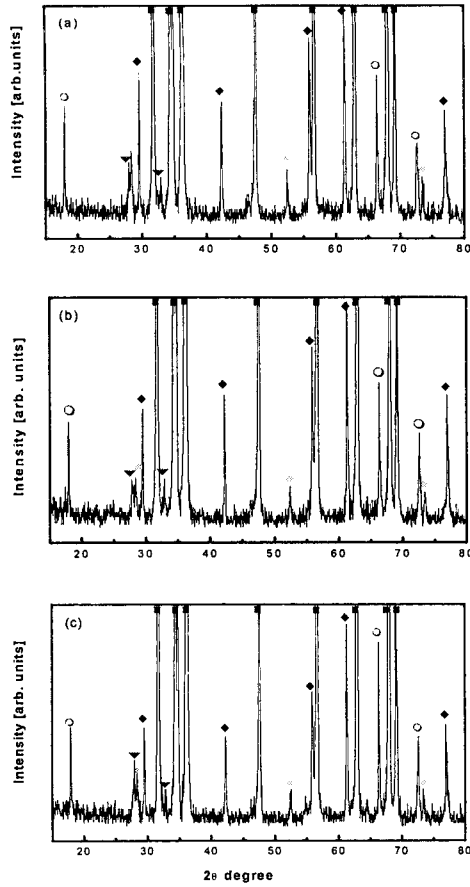


그림 2. 서로 다른 시간동안 열처리된 시료의 XRD 패턴 : (a) PA0hr, (b) PA1.5hr, (c) PA5hr  
 Fig. 2. XRD pattern of sample annealed for different times : (a) PA0hr, (b) PA1.5hr, (c) PA5hr  
 [■:ZnO, ◆:spinel, ○:Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ●:β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ▼:Bi<sub>24</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>40</sub>]

이 크게 개선되었지만, PA1.5hr 시료의 경우는 열처리를 하지 않은 PA0hr 시료보다 안정성이 저하되었음을 알 수 있다.

그림 5. 열처리 시간이 1.5시간인 시료를 DC 열표 2. 시료의 비선형계수 ( $\alpha$ )와 비열화계수 ( $K_T$ )  
 Table 2. Nonlinear coefficients ( $\alpha$ ) and degradation rate coefficients ( $K_T$ )

시료	비선형계수 ( $\alpha$ )	비열화계수 ( $K_T$ )
PA0hr	32.06	$1.98 \times 10^{-4}$
PA1.5hr	36.39	$3.25 \times 10^{-4}$
PA5hr	36.50	$5.88 \times 10^{-5}$

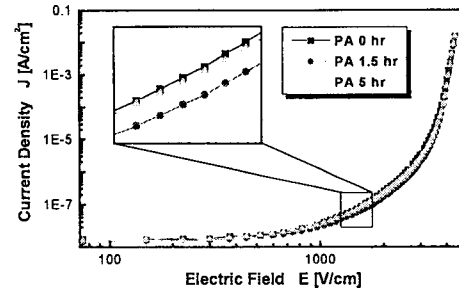


그림 3. 다른 열처리시간에 대한 시료의 J-E 특성  
 Fig. 3. J-E characteristics of samples annealed for different times

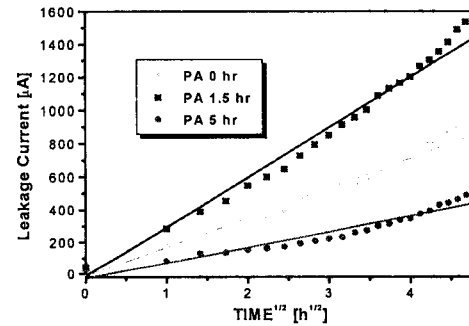


그림 4. 시료의 DC 열화시험에서 시간 함수에 따른 누설전류의 특성  
 Fig. 4. Leakage current tests of samples as a function of time from DC degradation tests of samples

화 시험 후에 전류-전압 특성을 보여주고 있다. DC 열화시험에서와 같은 방향으로 전압이 인가되어진 것이 순방향을 나타내고 반대가 역방향을 나타낸다. 두 곡선은 열화 이전의 특성에 비해 전류가 증가되었고, 또한 두 곡선 중 역방향에서의 전류가 더 큰 것을 나타내고 있다.

### 3.3. 도너밀도와 장벽높이

그림 6은 정전용량-전압 측정에서 얻은 값을 식 (4)에 의해 나타낸 그래프이다.<sup>4)</sup>

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 = \frac{2}{q^2 \epsilon_s N_d} (E_B + qV_g) \quad (4)$$

여기에서  $E_B$ 는 장벽높이,  $N_d$ 는 도너밀도(donor density),  $q$ 는 전하량,  $V_g$ 는 입계당 인가되는 전압,  $C_b$ 는  $V_g$ 에 대응되는 입계당 단위면적당 장벽 정전용량,  $C_{b0}$ 는  $V_g = 0$ 일 때  $C_b$ ,  $\epsilon_s$ 는 ZnO의 유전상수 ( $7.52 \times 10^{11}$ F/m)이다. 그림 4. 그래프에서 최소자승

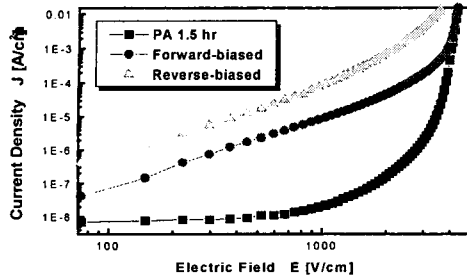


그림 5. PA1.5hr 시료에서 DC 열화에 대한 순방향과 역방향 시험의 J-E 특성 변화

Fig. 5. J-E characteristic changes of forwards and reverse tests for DC degradation in PA1.5hr [ PA1.5hr : before DC degradation test ]

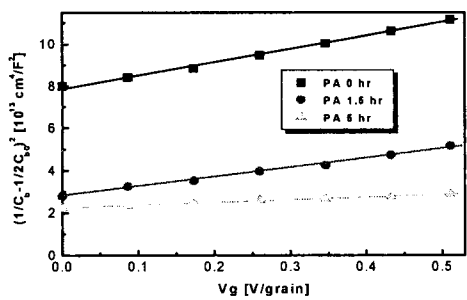


그림 6. 시료들에 대한  $V_g$ 와  $(1/C_b-1/2C_{b0})^2$  사이의 관계

Fig. 6. relationship between  $V_g$  and  $(1/C_b-1/2C_{b0})^2$  for samples

법에 의한 직선의 기울기와 세로축에서의 교차점을 구할 수 있고, 식(4)를 이용하여  $N_d$ 와  $E_B$ 를 각각 계산하여 표 3에 나타내었다.

### 3.4. 고찰

그림 2의 XRD 패턴을 보면, 열처리 시간의 변화에 따라 변화된 성분은 대부분 약간의 spinel 상과 Bi-rich 상이다. 여기에서 주목할 것은 Si가 첨가됨으로써  $Zn_2SiO_4$ 상이 나타나고,  $\beta$ - $Bi_2O_3$ 상과

표 3. 시료들의 도너밀도( $N_d$ )와 장벽높이( $E_B$ )  
Table 3. The donor density( $N_d$ ) and barrier height ( $E_B$ ) of samples

시료	도너밀도 $N_d$ [ $cm^{-3}$ ]	장벽높이 $E_B$ [eV]
PA0hr	$2.644 \times 10^{17}$	1.255
PA1.5hr	$3.731 \times 10^{17}$	0.629
PA5hr	$1.326 \times 10^{18}$	1.59

$Bi_{24}Si_2O_{40}$ 상이 변화되어진다는 것이다. 시간에 따라  $Bi_{24}Si_2O_{40}$ 상이 증가하는데 이는 열화특성을 향상한다는 보고와 일치한다.<sup>5)</sup>

비선형계수의 경우는 열화시험 이전에는 비슷한 값을 갖지만 열처리시간에 비례한다. 이것은 열화시험 이전의 전류-전압특성에서  $N_d$ 이  $E_B$  보다 더 많은 영향을 주는 것으로 여겨진다. 하지만 열화시험 이후에는 PA1.5hr이 가장 작은 비열화계수를 가지고, PA5hr이 가장 우수한 특성을 얻었는데, 이것은 열처리의 시간이 증가하면서  $Bi_{24}Si_2O_{40}$ 상의 증가와 장벽 높이의 증가에 관련이 있으며 열화현상을 일으키는 공핍층에 존재하는 침입형 Zn 이온의 양이 적어짐을 예측할 수 있었다.

또한 DC 열화시험 이후의 J-E특성에서 순방향과 역방향의 특성이 차이를 보이는데, 이것은 시료의 전압인가시 대부분의 전압강하가 역방향의 공핍층에서 일어난다. 이로 인해 침입형 Zn 이온이동으로 장벽 높이가 낮아지고,  $Bi_2O_3$ 가 주성분인 입계층이 존재하는 double Schottky barrier model에서 장벽 높이의 비대칭을 유발함으로써 이러한 현상을 설명할 수 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 Si가 첨가된 ZnO- $Bi_2O_3$  바리스터에서 후열처리를 실시하고 그 특성을 분석한 결과, 550°C에서 5 시간동안 후열처리한 경우에 열화특성이 현저히 향상된 것을 확인하였다. 이것은 후열처리에 따라 Bi-rich상의 전이,  $N_d$ 와  $E_B$ 의 증가에 따른 것이다. 또한 DC 열화시험 이후 순방향과 역방향에서 E-J 특성의 차이는 DC 열화시험으로 인한 비대칭 장벽높이에 의한 것으로 평가된다.

## 감사의 글

본 연구는 원광대학교 공과대학 창업지원센터에 소속된 ECD와 공동 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## 5. 참고문헌

- 1) T. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1817 (1990)
- 2) S. N. Bai, T. Y Tseng, J. Am. Ceram. Soc. **78** 2685 (1995)
- 3) J. Fan, P. Feer, J. Mater. Sci. **28**, 1391 (1993)
- 4) K. Mukae, K. Tsuda, Magasaua, J. App. Phys. **50**, 4475 (1979)
- 5) H.Q. Shao, X. H Gao, Z. C. Cao, J. Eur. Ceram. Soc. **17**, 55 (1997)