

## DC 스트레스 시간에 따른 ZnO 세라믹 바리스터의 열화기구

### Degradation Mechanism of ZnO Ceramic Varistors with the Time on the DC Stress Test

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

(Soon-Jin So<sup>\*</sup>, Young-Jin Kim<sup>\*\*</sup>, Byung-Moon So<sup>\*\*\*</sup>, Choon-Bae Park<sup>\$</sup>)

#### Abstract

The objective of this paper is to demonstrate degradation phenomena through DC degradation tests and predicts degradation phenomena as a function of time from the tests. The ZnO varistor used in this investigation were fabricated by standard ceramic techniques. Especial, these were sintered in nitrogen atmosphere, at 2 h, for 1300 °C. The conditions of DC degradation test were 115±2 °C for 0, 2, 4, and 8 h, respectively. To demonstrate the degradation phenomena of ZnO varistors, Voltage-current analyses were performed before and after the degradation test, and frequency analyses were used with the time of the degradation tests. It was found that the degradation occurred in not grain but grain boundary and the degradation behavior of varistors was unsymmetrically degraded with the direction of tests.

**Key Words(중요용어)** : semi-conducting ZnO varistor (반도성 ZnO 바리스터), thermal runaway (열 폭주), DC degradation test (DC 열화시험), nitrogen atmosphere (질소 분위기)

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 전압-전류 거동에서 높은 비선형성을 가지는 반도성 세라믹 소자이다. 이들의 비선형 특성과 방전내량이 SiC, BaTiO<sub>3</sub>,<sup>1)</sup> SnO<sub>2</sub>,<sup>2)</sup> TiO<sub>2</sub><sup>3)</sup> 등의 소자들에 비해 우수하여, 써어지와 같은 비정상적인 전압으로부터 기기를 보호하는 소자로서 이용되고 있다. 따라서 정보통신부품의 전자회로에서 고전압 전송의 전력계통까지 그 적용범위가 더욱 넓어지고 있다.<sup>4)</sup>

ZnO 바리스터는 전력시스템과 병렬로 연결되어, 계속적인 전기적 스트레스를 받게 된다. 이로 인해 소위 누설전류가 증가하는 열화현상을 보인다.<sup>5,6)</sup> 이러한 누설전류의 증가는 Joule 열의 상승의 원인이 되고, 이것은 다시 소자의 온도상승과 누설전류의 증가를 유발하는 악순환이 계속된다. 이로 인해, 결국 소자는 열 폭주(thermal runaway)나 전체적인 파괴에 이른다. 이들은 결국 소자의 전기적 안정성을 저하 시키는 원인이다. ZnO 바리스터의 열화현상에 대한 연구는 계속해서 연구되고 있지만, 아직까지도 정확한 원인과 확실한 열화 메커니즘을 규명하지 못하고 있다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 상시과전에 따른 ZnO 바리스터의 열화현상을 분석하기 위해, DC 열화시험으로 인위적인 소자의 열화현상을 유도하였으며, 열화시험 시간

\* 원광대학교 대학원 전자재료공학과  
(의산시 신용동 원광대학교 전자세라믹연구실,  
Fax: 0653-850-6348  
E-mail : pinetree@gaebyok.wonkwang.ac.kr)

\*\* 삼례공업고등학교 전자통신과 교사

\*\*\* 의산대학 전기과 교수

\$ 원광대학교 전기전자 및 정보공학부 교수

을 0, 2, 4, 8 시간을 시행하면서 각각의 경우에 대해 전기적인 특성을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편제작

본 연구에 사용된 시편의 조성은 표 1에서와 같이 Matsuoka의 조성비를 따랐다. 시편의 제조는 일반적인 세라믹 제조공정을 이용하였다. 하소는 750 °C에서 2시간동안 이루어졌고, 325 mesh 시브 세이커로 체가름 되었다. 500 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형된 후, 1300 °C에서 2시간동안 소결되어졌다. 특히, 소결공정에 들어가기에 앞서 전기로 챔버의 압력을  $1 \times 10^{-2}$  Torr 이하로 하고 분위기 가스로 질소를 주입하였으며 가스의 주입은 소결이 끝날 때까지 이루어졌다. 소결된 시편의 지름과 두께를 각각 11.7 mm, 1 mm로 연마하였고, 시편의 전극은 열증착기 (thermal evaporator)를 이용하였다. 전극 재료로 구리를 사용하였고, 열증착기의 초기압력은  $1.5 \times 10^{-5}$  Torr, 작업압력은  $2.5 \times 10^{-5}$  Torr로 하였으며, 중착면과 전극과의 오믹 접촉 (ohmic contact)을 위해 중착면의 온도를 180 °C로 하였다.

표 1. 시편의 조성비 [mol%]

Table 1. The composition of the specimens [mol%]

Starting materials	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>
Rate	97	0.5	1	0.5	0.5	0.5

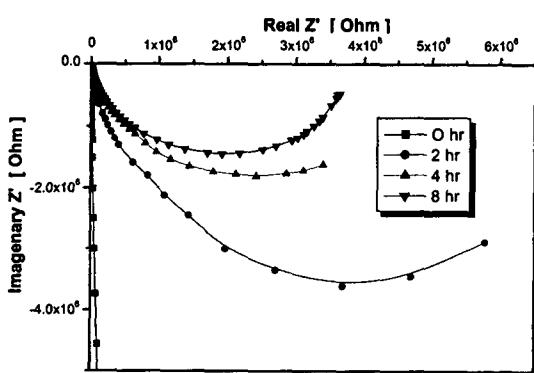


그림 1. DC 열화시험 시간에 따른 AC 임피던스 스펙트럼

Fig. 1. The AC impedance spectrum as a function of the time on DC degradation test

### 2.2 특성분석

제조된 시편의 인위적인 열화현상을 유도하기 위해 DC 열화시험을 이루어졌다. 이때 시험의 조건은  $115 \pm 2$  °C 온도에서  $0.85$  V  $1mA/cm^2$  전압으로 하였다.

시간에 따른 열화현상의 분석을 위해 열화시험 시간을 0, 2, 4, 8 시간으로 하였다. 모든 측정장비는 컴퓨터와 GPIB 인터페이스 되었으며, 전압-전류 특성은 R8340으로 분석되었고, 주파수 특성분석은 HP 4284A(20 Hz ~ 1 MHz)와 HP 4285A(75 kHz ~ 30 MHz)를 이용했다. 특히, 주파수 특성분석으로부터 열화시험 시간에 따라 ZnO 바리스터 등가회로에서의 결정 저항  $R_G$ 와 입계 저항  $R_B$ 이 변화를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 DC 열화시험 시간에 따른 AC 임피던스 스펙트럼을 보여주고 있다. 열화시험 시간이 증가함에 따라 임피던스의 감소가 나타나는 것을 알 수 있다. AC 임피던스 스펙트럼에서 그래프 fitting에 의해 근사적으로 입계 저항을 구할 수 있다. 이렇게 얻어진 입계 저항의 값은 열화시험 시간에 따른 함수로서 그림 2에서 나타났다. 그림 2에서 열화시험 시간이 0 시간인 경우에는 임피던스가 매우 크기 때문에 약  $20 M\Omega$ 으로 하였다. 그리고 이들 값에 대해 지수 함수적인 감소를 보임으로 해서 1차 지수함수로 fitting 하였으며, 이들의 조건이 그래프에 나타났다. 즉, 상시과전압에서의 ZnO 바리스터 열화는 식 1과 같이 시간에 따라 지수 함수적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 결국, 상시과전압이 인가되어질 경

$$y = y_0 + A_1 \exp[-(x - x_0)/t_1] \quad (1)$$

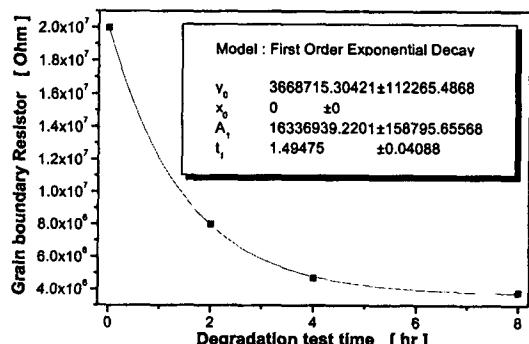


그림 2. DC 열화시험 시간에 따른 입계저항 변화

Fig. 2. The change of grain boundary resistors as a function of the time on DC degradation test

우, 초기에 대부분 열화가 일어나며 어느 시점에 도달하면 일정한 열화 되는 속도가 줄어든다는 것을 알 수 있다. 유도된 수식에 대한 변수의 값은 그래프에 나타나있다.

그림 3은 DC 열화시험 시간에 따른 실수부 임피던스의 주파수 의존성을 보여주고 있다. 주파수가 증가함에 따라 실수부의 임피던스가 감소하다가 약 10 kHz 이상에서부터 포화된다. 하지만 포화되는 지점이 약간씩 다르게 나타나는데, 열화시간이 증가함으로 포화되는 지점의 주파수가 높아지는 것을 알 수 있다. 하지만 이것도 선형적으로 증가하는 것이 아니며 4 시간에서와 8 시간에서 열화된 시편에 대해서는 비슷한 값을 나타내고 있다. 그리고, 시간이 증가함에 따라 저주파 영역에서 실수부 임피던스는 감소하며, 이러한 결과는 AC 임피던스 결과와 잘 일치한다. 그러나, 열화시험 시간이 증가하여도 고주파 영역에서의 임피던스 변화는 거의 없는 것으로 보아 결정립 저항은 ZnO 바리스터의 열화와 무관함을 알 수 있다. 즉, ZnO 바리스터의 열화는 입계의 전기적인 특성의 변화에 따르며 결정립에는 무관하다는 결론을 도출할 수 있다.

그림 4은 DC 열화시험 시간에 따른 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 그림은 시간에 따라 DC 열화시험에 스트레스를 가하는 방향과 같은 방향을 순방향(forward direction)으로 F로 표현하였으며, 반 방향을 역방향(reverse direction)으로 R로 표현하였다. 시간이 증가함에 따라 누설전류가 증가하게 되며, 순방향에서 보다 역방향에서 더 많은 누설전류 증가를 보였다. 즉, ZnO 바리스터의 DC 열화시험에 따른 열화현상은 방향성을 가짐을 보여준다. 이것은

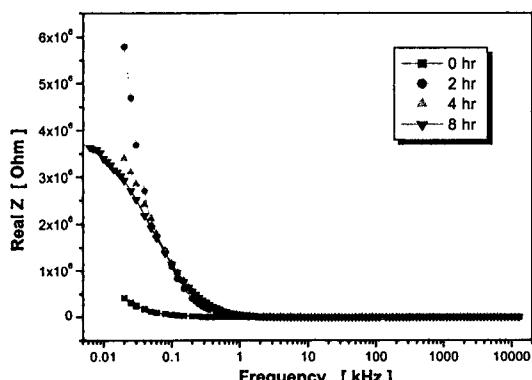


그림 3. DC 열화시험 시간에 따른 R-F 특성

Fig. 3. R-F characteristics with the time on DC degradation test

원자결합모델에서 DC 인가전압의 방향에 따른 이중 Schottky 장벽 높이의 퇴화(deformation)의 차에 따른 것으로 사료된다. 이렇게 장벽높이의 차에 따른 방향성을 가지는 전기적 특성을 자세히 분석하기 위해, 순방향과 역방향을 구분하여  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류 밀도에서 전계를 구하고, 이렇게 얻어진 전계를 각각의 열화시간에서 순방향과 역방향에 대한 전계의 차를 나타낸 그래프가 그림 5에 나타나있다. 열화시간이 증가함에 따라 전계의  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 에서의 전계는 점차 감소하게 된다. 그리고 역방향에서 더 많은 감소를 보이고 있다. 그림에서 순방향과 역방향의 전계의 차가 함께 나타나있다. 이 그래프를 살

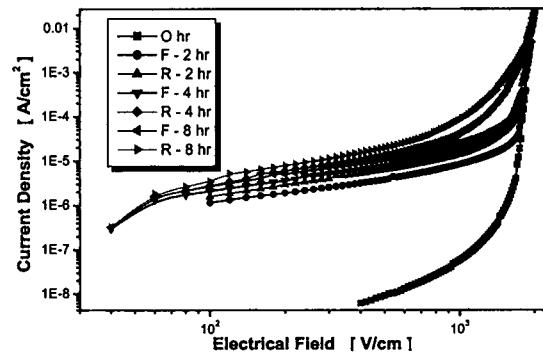


그림 4. DC 열화시험 시간에 따른 순방향과 역방향의 전압-전류 특성

Fig. 4. E-J characteristics of forward direction and reverse direction with the test on degradation test

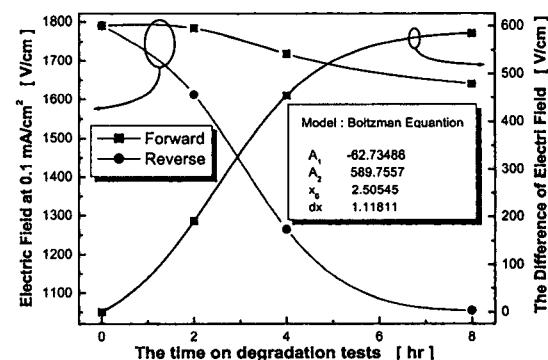


그림 5. DC 열화시험 시간에 따른  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ 에서 전계와 전계의 차

Fig. 5. Electric field and the difference at  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  with the test on degradation test

펴보면, 순방향과 역방향의 전기적 특성의 차이가 점차 증가하다 증가 속도가 점차 줄어드는 특징을 나타내고 있다. 이러한 결과를 여러 함수로 fitting 해본 결과 볼츠만 함수 (Boltzman Equation)가 가장 적절하였다. fitting 작업에 사용된 함수 식은 다음과 같다.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (2)$$

그림 5에서 식 2의 변수들에 대한 값이 계산되었다. 특히,  $A_1$  과  $A_2$ 의 값을 이용하여 열화에 따른 비선형선의 비대칭성을 정의할 수 있는 인자로 사용할 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 그림 2에서 임계저항의 감소를 나타내는 감쇄 지수 ( $t_1$ )로 ZnO 바리스터의 열화정도를 가늠하는 지수로 활용할 수 있다.

위의 실험 결과 DC 열화시험에 따른 ZnO 바리스터의 열화현상은 대부분 입계에서 일어나며, 이러한 현상은 1차 지수 함수적인 관계를 보였다. 또한, DC 스트레스의 방향에 따라 서로 다른 전기적 특성을 보였는데, 이는 이중 Schottky 장벽의 퇴화가 서로 다르기 때문으로 사료된다. 이런 차등감쇄는 이중 Schottky 장벽들 중 역방향으로 인가된 장벽에서 대부분의 전압강하가 일어나기 때문이다. 이러한 결과를 바탕으로 DC 열화시험에 따른 ZnO 바리스터의 열화모델링을 그림 6에 보였다.

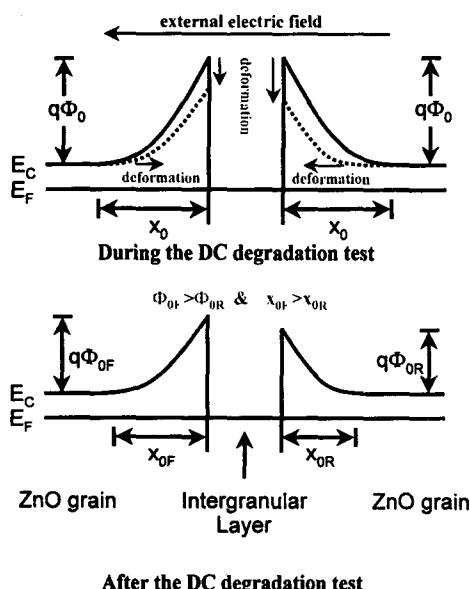


그림 6. ZnO 바리스터의 열화모델링

Fig. 6. Degradation modeling of ZnO varistors

#### 4. 결 론

본 연구에서는 연속적인 DC 전기적 스트레스 인가에 따른 반도성 ZnO 세라믹 바리스터의 열화현상을 분석하고 메커니즘을 유도하였다.

- (1) DC 전기적 스트레스에 따른 ZnO 세라믹 바리스터의 열화현상은 시간에 따라 일차 지수 함수적으로 일어난다.
- (2) 일차 지수함수 fitting 결과 바리스터 소자의 열화 정도를 가늠할 수 있는 인자로 감쇄 지수 ( $t_1$ )을 유도하였다.
- (3) 바리스터 소자의 열화현상은 대부분 입계에서의 임피던스 저하로 나타났다. 이러한 임피던스 저하는 Schottky 장벽의 저하로 설명할 수 있다.
- (4) DC 전기적 스트레스에 대한 바리스터 소자의 열화는 비대칭적인 전기적 특성을 보였다. 이러한 결과는 열화시험 중, 대부분의 전압강하가 역방향 Schottky 장벽에서 이루어져 장벽에 퇴화가 서로 다르기 때문으로 사료된다.
- (5) 비대칭적인 열화현상을 가늠할 수 있는 인자로  $A_1$  과  $A_2$ 를 볼츠만 함수를 통해 유도하였다.

#### 참고 문헌

- [1]. A.G. Belous, et al., Inorganic Materials, 34, pp725, 1998.
- [2]. M.S. Castor, et al., J. Euro. Ceram. Soc., 19, pp2233, 1999
- [3]. A.S. Kale, et al., J. Vac. Sci. Technol. A, 17, pp1196, 1999
- [4]. D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc. 82, pp485, 1999.
- [5]. 소순진, 김영진, 박춘배, 한국전기전자재료학회, 13, pp383, 2000.5.
- [6]. W.I. Lee, et al., Appl. Phys. Lett. 69 pp526, 1996.
- [7]. A. Vojta, et al., J. Appl. Phys, 81, pp985, 1997.