

## 원자가 제어에 의한 ZnO 세라믹 소자의 열화특성 연구

### A Study on the Degradation Characteristics of ZnO Ceramic Devices by the Valence Controls

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

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

#### Abstract

Three sets of ZnO ceramic devices (reference samples with Matsuoka's composition; added to MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) have been prepared by the conventional mixed oxide route. These additives were determined by the factors of valences and ionic radiuses. DC accelerated degradation test was performed for analysis of degradation characteristics versus the various additives. The conditions of DC degradation test were 115±2°C for 12h. Using XRD and SEM, the phase and microstructure of samples were analyzed respectively. E-J analysis was used to determine  $\alpha$ . Frequency analysis was accomplished to understand the relationship between R<sub>g</sub> and R<sub>b</sub> with the electric stress at the equivalent circuit.

**Key Words** : ZnO Ceramic Varistor, Degradation Phenomenon, Valence Control, Degradation Rate Coefficient

#### 1. 서론

최근 급속한 정보산업의 발달과 함께 정보통신 기기, 제어 기기, 무인 자동화 기기 등 전자·정보기기의 사용이 날로 확대되고 있어 고품질의 전력공급기술과 이상과전압으로부터 기기의 보호기술이 더욱 중요하게 대두되고 있으며, 이를 위한 보호소자로서 써어지 (surge) 응답특성이 우수한 ZnO 바리스터가 널리 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup>

ZnO 바리스터는 운전 중 연속적인 전기적 스트

레스나 써어지와 같은 전기적 충격에 의해 누설 전류가 증가하는 소위 열화현상을 보인다.<sup>2)</sup> 누설전류의 증가는 바리스터 소자의 온도 상승을 유발하게 되는데, 소자의 온도 상승은 입계에 형성된 이중 쇼트키 장벽 (double Schottky barrier)를 넘어가는 전자와 인가되는 전압의 함수로 주어진다. 따라서 누설전류의 증가는 소자의 온도를 상승시키고 상승된 온도에 의해 다시 누설전류가 증가하는 악순환이 계속 된다. 이로 인해 소자의 온도는 더욱 높아지고 바리스터 소자는 열 폭주 (thermal runaway)나 전체적인 파괴에 이른다. 파괴기의 고장은 대규모 정전 사태뿐만 아니라 2차 고장으로 인한 인명 피해까지 발생하기 때문에 ZnO 바리스터의 열화에 대한 연구는 매우 중요하게 다루어지고 있으며, 국내에서도 이러한 파괴기의 고장원인을 규명하기 위해 실제 전력계통에서 파손된 파괴기 소자를 수거하여 열화분석이 이루어진바 있다.

\* : 원광대학교 대학원 전자재료공학과  
(익산시 신용동 344-2, Fax: 063-850-6348)

E-mail : pinetree@gaebyok.wonkwang.ac.kr)

\*\* : 삼례공업고등학교 전자통신과 교사

§ : 익산대학 전기과 교수

\*\*\* : 원광대학교 전기전자 및 정보공학부 교수

이러한 소자의 열화현상에 대한 전기적 안전성 향상은 국내·외에서 많은 연구자들에 의해 연구되고 있다.<sup>1-5)</sup> 그들 내용을 보면, 공정상의 변수 제어에 따른 소자 공정기술의 개발, 열화특성 향상을 위한 첨가물 제어로 나눌 수 있다. 하지만 이 두 방법에 의한 열화특성의 향상은 비선형성의 저하라는 단점을 안고 있게 되는 단점을 가진다.

따라서 본 연구에서는 비선형특성과 열화특성을 동시에 만족시킬 수 있는 첨가제의 개발을 위해 Zn 이온 반경을 고려하여 첨가제로서 2가 MgO, 3가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4가 SiO<sub>2</sub>를 선정하고, 산소분위기에서 각각의 첨가제의 첨가량을 변화시키면서 시편을 제조하고 그 특성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편제작

본 연구에 사용된 반도체성 ZnO 세라믹 소자의 출발원료(starting materials) 조성은 표 1에서와 같이 Matsuoka의 조성을 기준으로 설정하였다. 첨가제는 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>로 Zn이 이온반경과 각각의 첨가제의 양이온 반경을 고려하여 첨가제를 선정하였다. 소자의 제작은 일반적인 세라믹공정에 의해 이루어졌다. 24시간 동안 혼합한 후, 건조된 분말은 TGA 열분석 결과를 바탕으로 700℃에서 2시간 동안 하소하였고, 성형 공정 이후 MgO 첨가량에 따른 시편은 1200℃에서, SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 시편은 1300℃에서 2시간 동안 각각 소결하였다. 소결체는 두께와 지름을 각각 1mm와 12mm로 연만하였다. 진공공정은 열증착기(thermal evaporator)를 이용하였으며, 이때 공정조건은 진공조의 기압을 4.5×10<sup>-5</sup>Torr, 증착 면의 온도를 200℃, 전극지름을 8mm로 하였다.

### 2.2 열화시험과 측정

가속 DC 열화시험(accelerated DC degradation test)은 0.85V<sub>1mA/cm<sup>2</sup></sub>의 전압과 115±2℃의 온도에서 13시간 동안 이루어졌다. 열화시험 전·후의 전기적

표 1. ZnO 세라믹 소자의 조성비 [mol%]  
첨가제:MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>; x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0

Table 1. The compositions of ZnO ceramic devices [mol%]

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>	Additive	ZnO
0.5	1	0.5	0.5	0.5	x	97-x

특성 변화를 분석하기 위해 KEITHLEY 6517 Electrometer를 사용하였으며, 등가회로 분석을 위해 HP 4194A Impedance Analyzer를 사용하였다. 또한, MgO 첨가량에 따른 상 및 미세구조 분석을 위해 SEM과 XRD를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전압-전류 특성

MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 전압(E)-전류(J) 특성 분석에서 아래 식에 의해 비선형계수(nonlinear coefficient)가 계산되어졌다.

$$a = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (1)$$

J<sub>2</sub>와 J<sub>1</sub>은 각각 1과 0.1 mA/cm<sup>2</sup>의 전류이고, E<sub>2</sub>와 E<sub>1</sub>은 전류가 J<sub>2</sub>와 J<sub>1</sub>일 때 각각 시료양단에 걸리는 전계이다.

그림 1은 각 첨가량에 대한 비선형계수의 최대치를 기준으로 백분율로 계산하여 첨가량에 따른 비선형계수의 변화를 그린 것이다. 먼저 MgO의 비선형계수 변화는 0.5 mol%에서 최고점을 갖고, 그 이상 첨가되면 저하되는 것을 알 수 있다. 그리고 SiO<sub>2</sub> 첨가제는 첨가량이 증가할수록 계속해서 비선형계수는 감소되었다.

MgO와 SiO<sub>2</sub> 첨가제의 경우에는 비선형계수가 30 이상의 값을 얻어 첨가제로서 적절하였지만, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가할 경우 비선형계수가 10이하의 값을 얻어 본 연구의 기준 조성인 Matsuoka 조성에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 적절하지 못한 첨가제임을 확인하였다.

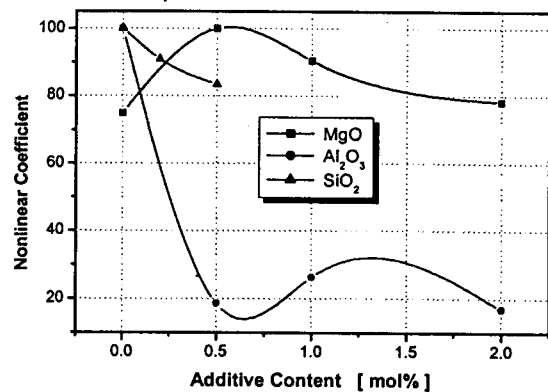


그림 1. 첨가물 함량에 따른 비선형계수의 변화  
Fig. 1. The change of nonlinear coefficients with the content of additives

### 3.2 미세구조 분석

시편의 미세구조는 SEM 장비를 이용하였으며, 이 결과에 의해 결정립 크기가 얻어졌다. 평균 결정립 크기(d)를 구하기 위한 선형교차기법(linear intercept technique)은 다음과 같다.

$$d = 1.56 \frac{L}{MN} \quad (2)$$

여기서 L은 미세구조 사진상의 임의의 직선 길이, M은 SEM 배율, N은 직선과 입계 교차점 수이다.

그림 2에서 보는 바와 같이 MgO 첨가량이 0.5 mol%에서 가장 큰 결정립의 크기를 가지고 점차 작아지는 것을 알 수 있다. 이러한 MgO 첨가에 따른 결정립의 크기 변화는 그림 1의 비선형계수 변화와 유사한 결과를 갖는다. 하지만, SiO<sub>2</sub>의 경우에는 첨가량이 증가할 수록 계속적으로 결정립의 크기는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 SiO<sub>2</sub>가 입계에 존재하면서 결정립의 크기를 감소시키는 역할을 하는 것으로 보고되고 있다.

### 3.3 열화계수

DC 가속열화시험에 의한 시간에 따른 누설전류의 변화에서 식(3)을 이용하여 열화계수가 얻어졌고, 이들의 첨가제의 양에 따른 열화계수의 변화가 그림 2에 나타나있다.

$$I_L = I_{L0} + K_T t \quad (3)$$

I<sub>L</sub>은 시간 t에서 시료의 누설 전류이고, I<sub>L0</sub>는 t=0에서 초기 누설 전류이다.

MgO 첨가량이 1.0 mol%까지 증가함에 따라 비열화계수는 감소하여 전기적 특성이 향상되지만 2.0 mol%가 되면 열화계수는 다시 증가하게 된다. SiO<sub>2</sub>

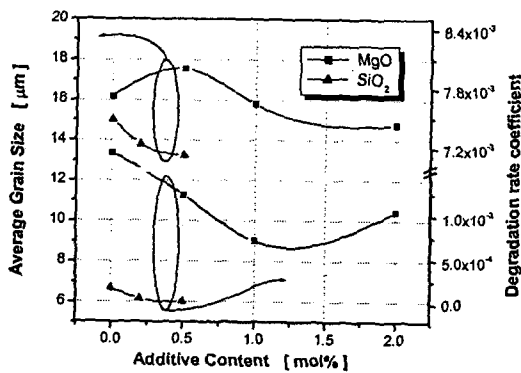


그림 2. 첨가량에 따른 결정립 크기와 열화계수  
Fig. 2. Grain sizes and degradation rate coefficients with the content of additives

첨가제의 경우 첨가량이 증가할수록 계속해서 감소하여 전기적 안정성을 향상시켜주는 것을 알 수 있다. 하지만 SiO<sub>2</sub> 첨가제는 그림 1에서 보는 바와 같이 첨가량이 증가할수록 비선형계수가 작아진다는 단점을 함께 가지고 있다.

### 3.4 상 분석

그림 3과 그림 4는 각각 첨가제를 MgO와 SiO<sub>2</sub>로 했을 때, 첨가량에 따른 XRD 패턴의 변화를 보여주고 있다. 두 XRD 상 분석 결과에서 모두 일반적인 ZnO 바리스터의 패턴을 나타내었다. ZnO 외의 상은 첨가제와 양에 따라 약간의 변화는 있지만 특정 경

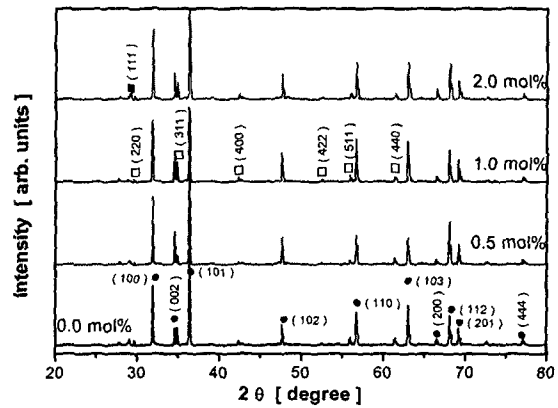


그림 3. MgO 첨가량에 따른 ZnO 소자의 XRD 패턴  
Fig. 3. The XRD pattern of ZnO devices with the content of MgO [●:ZnO, □:spinel, ■:β-Bi]

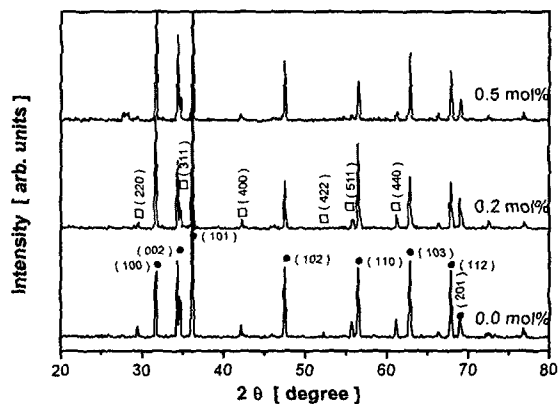


그림 4. SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 ZnO 소자의 XRD 패턴  
Fig. 4. The XRD pattern of ZnO devices with the content of SiO<sub>2</sub> [●:ZnO, □:spinel, ■:β-Bi]

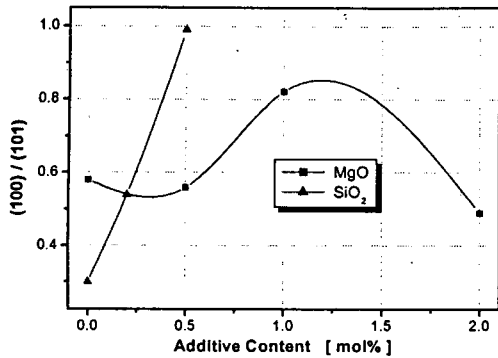


그림 5. 첨가량에 따른 (100)/(101)의 변화  
 Fig. 5. The change of (100)/(101) with the content of additives at XRD pattern

향은 보이고 있지 않았다. 하지만 ZnO 피크 중, 우선 배향을 보이는 (101)과 (100)의 변화는 열화시험에서 누설전류 특성과 관련하여 변화되는 것을 알 수 있다. 그림 5에는 첨가제의 양에 따른 (100)/(101) 비가 나타나 있다. 결과적으로 (100)/(101)의 값이 클수록 전기적 안정성이 우수하였다. 이러한 ZnO 피크의 변화는 Zn<sup>2+</sup> 이온의 크기보다 Mg<sup>1+</sup> 와 Si<sup>4+</sup> 이온의 크기가 작아 이들이 결정립 내에서 Zn 자리에 치환되고 이로 인해 상의 변화가 보인 것으로 사료된다.

### 3.5 AC 임피던스 스펙트럼 분석

그림 6과 그림 7은 첨가제가 각각 MgO와 SiO<sub>2</sub>일 때, 첨가량에 따른 열화시험 전·후의 AC 임피던스 스펙트럼을 보여주고 있다. 두 결과 모두 열화시험 전에는 같은 특성을 보이지만, 열화 후에는 소자의 열화에 의해 곡선이 변화하였다. 즉, 고주파 영역에서 측정된 부분은 큰 차이가 없는 반면 저주파 영역에서 측정된 부분은 매우 큰 차이를 보였다. 등가회로 분석에 따르면, 저주파 영역에서는 결정입계 저항(R<sub>b</sub>), 고주파 영역에서는 결정립 저항(R<sub>g</sub>)에 의존한다. 이러한 결과는 소자의 전기적인 열화현상이 결정입계에서의 임피던스 감소에 따름을 의미한다.

### 4. 결 론

본 연구에서는 ZnO 세라믹 바리스터에 원자가 각각 2, 3, 4가이고 이온반경이 0.072, 0.054, 0.040 nm인 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 첨가제를 선정하였으며, 이들 첨가제에 따른 ZnO 세라믹 바리스터의 열화특성을 분석하였고 그 결과는 다음과 같다.

(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가는 현저한 비선형계수 저하로 첨가제로

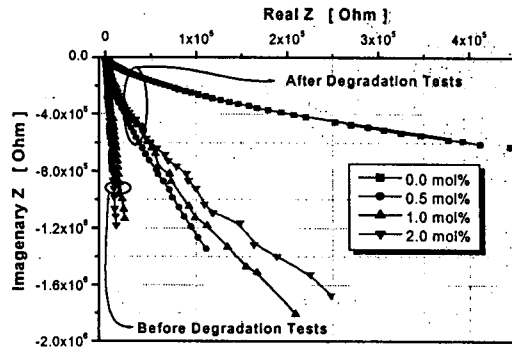


그림 7. DC 열화시험 전·후 시편에 대한 AC 임피던스 스펙트럼 (첨가제 : MgO)  
 Fig. 7. AC impedance spectrum for samples before and after DC degradation test (MgO)

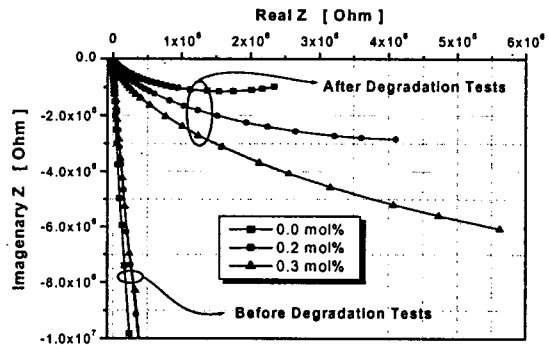


그림 7. DC 열화시험 전·후 시편에 대한 AC 임피던스 스펙트럼 (첨가제 : MgO)  
 Fig. 7. AC impedance spectrum for samples before and after DC degradation test (MgO)  
 부적합하였다.

- (2) MgO의 경우 0.5~1.0 mol%에서 신뢰성과 비선형특성 모두가 우수하게 나타났다.
- (3) Si의 경우 첨가량에 따라 신뢰성은 향상되었으나 비선형성이 저하되는 특성을 보였다.

따라서 2가의 ZnO n형 반도체의 동일한 2가 원소인 MgO 산화물을 첨가한 경우가 가장 우수한 특성을 나타내었다.

### 참고 문헌

- [1]. D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., 82[3], 485, 1999.
- [2]. A. Vojta, et. al, J. Appl. Phys. 81, 985, 1997.
- [3]. S. J. So, et. al, KIEEME, 15[5], 383, 2000.
- [4]. S. J. So, et. al, JKPS, 38[4], 416, 2001.
- [5]. H. Q. Shao, et. al, J. Euro. Ceram. Soc., 17, 55, 1997.