

ZnO 소자의 비직선 특성

The Non-Linear Characteristics of ZnO Devices.

홍경진,¹⁾ 전경남,²⁾ 조재철³⁾

(Hong Kyung-Jin, Chon Kyung-Nam, Cho Jae-Cheol)

Abstract

The ZnO devices using semiconductor properties, to include MnO₂, Y₂O₃ and other material, was fabricated by Sb₂O₃ mol ratio from 1 to 4 [mol%]. The non-linearity factor was calculated by setting current to be 1[mA/cm²] and 10[mA/cm²]. The spinel structure was formed by Sb₂O₃ addition and it was depressed the ZnO grain formation. The grain growing was controlled by spinel structure that has improved the non-linearity factors. The breakdown voltage characteristics of semiconductor devices to increase with Sb₂O₃ was increased in voltage-current. The non-linearity value of ZnO semiconductor devices was 45 over.

Key Words : semiconductor devices(반도체소자), non-linearity factor(비직선계수), spinel structure(스피넬구조), grain(입자)

1. 서론

전압-전류 특성이 비직선성을 나타내는 ZnO 바리스터는 전자기기를 서이지나 외부의 잡음으로부터 회로를 보호하기 위한 반도체특성을 이용한 소자이다. ZnO 바리스터는 Bi₂O₃를 첨가한 시스템과 Pr₆O₁₁을 첨가한 시스템 등 크게 2가지 종류로 대별된다. 바리스터 특성이 ZnO 입계에서 발생된다는 보고와 함께 전도기구에 대한 연구는 아직도 불확실하게 진행되고 있다(1). 바리스터의 비직선 특성은

입계의 구조와 전기전도의 현상에 의해 결정된다.

Matsuoka는 입계의 특성에 관한 연구에서 바리스터의 전도특성을 두께 약 1[μ m]의 입계층에 의한 공간 전하제한 전류로 보고하였다. 그러나 입계층의 두께가 약 10[μ m]이하에서 바리스터의 전도특성은 얇은 입계 층간에 일어나는 터널 현상으로 보고한 경우도 있다(2). 바리스터의 전도현상에 관한 다른 연구에서는 투과형 전자 현미경을 이용하여 입계 부근을 고찰한 결과 입계층은 존재하지 않는 단원자층 이하로 확인하였다. 현재의 연구는 바리스터 특성이 입계에 형성되어지는 계면 준위에 의해 발생하는 이중 쇼트키 장벽으로 보고되고 있다(3,4).

바리스터의 비직선 계수를 고찰하기 위하여 바리스터의 미세 구조의 생성과정이나 첨가물 효과에 관한 연구가 진행되고 있다.(5) 본 연구에서는 ZnO를

1) 2) 광주대학교 컴퓨터전자통신공학부

(광주광역시 진월동 광주대학교,

E-mail : tronichkj@kwangju.ac.kr)

3) 초당대학교 전자공학과

(전라남도 무안군 초당대학교)

기본 재료로 선택하여 Bi₂O₃, Y₂O₃, MnO, Cr₂O₃ 및 Sb₂O₃를 첨가하여 세라믹 화합물을 제조하였다. 세라믹 화합물 중에서 비직선 특성을 향상시키기 위하여 ZnO와 Sb₂O₃를(0, 0.5, 1, 및 2[mol%]) 변화시키면서 바리스터를 제작하였다.

2. 실험 및 방법

ZnO 바리스터 소자의 제작은 ZnO, Bi₂O₃, Y₂O₃, MnO 및 Cr₂O₃를 출발 원료로 하여 ZnO와 Sb₂O₃의 몰비(mol ratio)를 0.5, 1, 및 2[mol%]로 변화시키면서 원료 분말을 합성하였다. 합성된 원료분말의 성형은 PVA(5[wt%]수용액)을 원료 분말의 6[wt%] 첨가하여 균일하게 혼합하였다. 혼합된 원료분말은 직경 16[mm]의 원형 몰드를 이용하여 두께 1[mm] 및 500[kg/cm²]의 압력으로 성형하였다.

성형된 시료는 시료의 급격한 수축을 방지하기 위하여 600[°C]에서 1시간 동안 열처리하였다. 바리스터의 특성이 부여되도록 1250[°C]에서 1시간 및 2시간 동안 전기 노에서 소결하였다. 소결된 시료는 전기적 특성인 비직선 계수를 측정하기 위하여 시료의 양단에 은(silver paste) 전극을 부착하였다.

Fig. 1.은 바리스터 소자의 제작을 위한 공정도이다. ZnO 바리스터의 상구조는 XRD 회절 분석을 이용하였다.

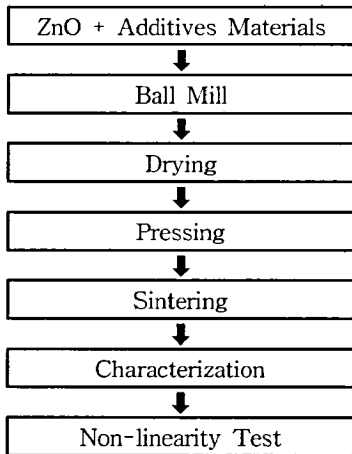


Fig. 1. Processing flow chart of ZnO varistors.

ZnO 바리스터의 비직선 계수와 장벽전압 등을 측정하기 위하여 직류전원공급기 (Kikusui PMC 250-0.25A), 일렉트로메타 / 소오스(Keithely 617) 및 디지털멀티메타(Yokogawa 75521)를 사용하여 전압-전류특성을 측정하였다. ZnO 바리스터의 장벽 전압과 비직선 지수는 전압-전류특성 곡선에서 비직선성을 나타내는 임계영역으로 전환될 때 다음 실험식으로부터 구하였다.

$$I = (V/C)^{\alpha}$$

V는 인가전압, I는 소자에 흐르는 전류, C는 1[mA/cm²]의 전류가 흐를 때 단위 길이당 전압[V/mm]으로 일반적인 바리스타 전압이다. α 는 비직선 계수로 다음과 같은 수식에 의하여 구하였다.

$$\alpha = \frac{dI/I}{dV/V} = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1}$$

3. 결과 및 고찰

바리스터의 내부 입자 크기는 바리스터 제품의 사용 가능 전압 범위를 결정하는 중요한 인자이다. 그림 2는 입자 성장 억제제인 Sb₂O₃의 첨가량과 소결 시간에 따른 장벽전압 특성이다.

장벽전압은 1[mA/cm²]의 전류밀도에서 측정한 전압을 평균 결정입자의 크기로 나누어 계산한 시편의 입계당의 전압값이다. 1250[°C]에서 1시간 소결한 것으로 Sb₂O₃가 0.5[mol%] 첨가된 시편의 장벽전압은 5.63[V]로 가장 우수하였다. Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기와 장벽전압이 감소하였다. 이는 Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 스피넬 현상으로 인하여 입자의 크기가 작아지면서 장벽전압이 감소하였기 때문이다. 이러한 바리스터의 장벽전압은 ZnO 입자와 입자 사이에 놓인 전위장벽에 기인한다.(6)

전위 장벽은 물리적으로는 좁은 입계(수Å)에 자

유 전하가 계면 트랩에 의해서 생성된다는 이론이 일반적으로 보고되고 있다. 비직선 계수는 ZnO 바리스터 소자에 1[mA]의 전류와 10[mA]의 전류가 흐를 때 전압으로 계산하였다.

그림 3은 소결 유지 시간과 첨가제의 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 비직선 계수이다. 유지시간이 2시간인 시편에서 비직선 계수가 유지시간 1시간 보다 감소됨을 확인하였다.

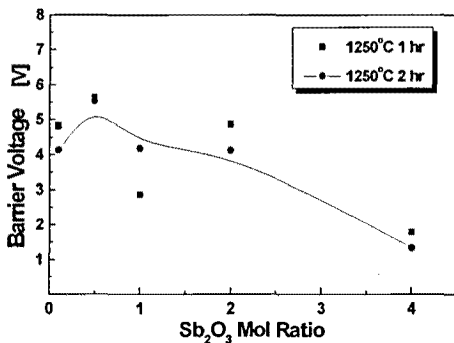


Fig. 2. The barrier voltage of a grain on ZnO varistors according to additive material and sintering time.

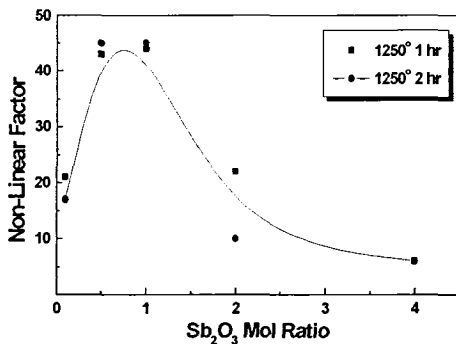


Fig. 3. The characteristics of non-linear factor according to additive material and sintering time.

이는 유지 시간이 증가함에 따라 β -Sb₂O₃가 줄어들면서 비직선 계수가 감소하였다. 산화 안티몬 첨가제의 첨가량에 의한 비직선 계수는 첨가량이 증가함에 따라 비직선 계수가 크게 감소함을 알 수 있었다.

소결온도에 따른 액상의 형성이 비선형 특성을 낮추는 결과를 가지고 온 것으로 판단된다. 본 실험에서는 Sb₂O₃의 첨가량이 1[mol%], 소결 온도는 1250[°C], 소결 유지 시간이 2[hr]에서 가장 우수한 전기적 특성을 확인하였다.

V_{gb} 는 2~6[V]이므로 V_b 를 높이기 위해서는 바리스터의 입계 충수를 늘려야 한다. 서지(surge)로부터 전기·전자 회로의 부품을 보호하려면 바리스터 소자의 에너지 흡수 능력이 커야한다. 즉 입계의 충수가 많으면 바리스터 소자의 두께와 지름을 줄일 수 있으므로 소형화가 가능하다.

그림 4는 ZnO 바리스터의 입계 충수이다. 1250[°C]에서 1시간 소결한 경우 Sb₂O₃가 첨가되지 않는 시료에서는 입계의 충수가 50이었다. Sb₂O₃가 4[mol%]에서는 스피넬의 형성으로 입자의 성장이 억제되어 입계의 충수도 증가함을 알 수 있다.

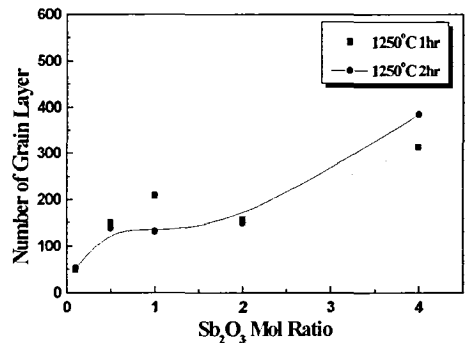


Fig. 4.12. The number of a grain layer on ZnO varistors according to sintering time.

1250[°C]에서 2시간 소결한 시료에서도 Sb₂O₃가 첨가되지 않는 시료의 입자 크기가 크기 때문에 입계의 충수는 가장 작은 값이었다. Sb₂O₃를 0.5~2[mol%] 첨가한 시료는 입계의 충수가 150이었으며

Sb₂O₃가 4[mol%] 첨가된 시료는 스피넬의 형성으로 입자의 성장이 억제되어 350정도로 입계의 층수가 가장 컸다.

이상의 결과에서 Sb₂O₃가 첨가된 ZnO 바리스터는 소결 온도의 증가에 의해서 Sb₂O₃가 휘발하여 입자가 불균일하게 성장하였기 때문에 입계의 층수가 감소되는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

ZnO를 기본 재료로 선택하여 Bi₂O₃, Y₂O₃, MnO, Cr₂O₃ 등을 첨가하여 세라믹 화합물을 제조하고 비직선 특성을 향상시키기 위하여 ZnO와 Sb₂O₃를(0, 0.5, 1, 및 2[mol%]) 변화시키면서 바리스터를 제작한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 1250 [°C]에서 1시간 소결한 것으로 Sb₂O₃가 0.5[mol%] 첨가된 시편의 장벽전압은 5.63[V]로 가장 우수하였다. Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기와 장벽전압이 감소하였다. 시료의 소결 유지 시간이 증가함에 따라 β-Sb₂O₃가 줄어들면서 비직선 계수가 감소하였다. 산화 안티몬 첨가제의 첨가량에 의한 비직선 계수는 첨가량이 증가함에 따라 비직선 계수가 크게 감소하였다. Sb₂O₃가 첨가된 ZnO 바리스터는 소결 온도의 증가에 의해서 Sb₂O₃가 휘발하여 입자가 불균일하게 성장하였기 때문에 입계의 층수가 감소되었다.

참 고 문 헌

1. Eva Olsson etc, "Development of Functional Microstructure during Sintering of a ZnO Varistors Materials", J. Am. Ceram. Soc., Vol.76, No.1, pp.65-71, 1993
2. Lee H, etc, "Microstructure of ZnO Varistors with Various Additives", JKCS, Vol.32, No.12, pp.1323-1330, 1995
3. Nan C.W. etc, "Effect of Variations in Grain Size and Grain Boundary Barrier Heights on the Current-Voltage Characteristics of ZnO Varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol.79, No.12, pp.3185-3192, 1996
4. Jang K.U. & Lee J.U., "Technology Trends for the Current and Future of ZnO Varistors", KIEEME, Vol.6, No.2, pp.99-108, 1993
5. Park C.Y. etc, "Electrical and Optical Characteristics of X/65/35(X=6~11) PLZT Thin Films Prepared By Sol-Gel Method", KIEEME, Vol.11, No.3, pp.273-241, 1998
6. Chen C.S. etc, "Microstructure and Electrical Properties of V₂O₅-based Multicomponent ZnO varistors Prepared by Microwave Sintering Process", JJAP, Vol.36, pp1169-1175, 1997