

3-성분 중입자법으로 제조한 저전압 ZnO 바리스터의



발전 전도특성

The Oscillation Conduction Characteristics of ZnO Varistor Fabricated with 3-Composition Seed Grain Method

장경욱*, 김영천**, 황석영***, 김용주§ 이준웅#

(Kyung-Uk Jang, Yung-Chun Kim, Seuk-Young Hwang, Yong-Joo Kim, Joon-Ung Lee)

Abstract

In this study, we may be presented the carrier oscillation properties for the low-voltage varistor fabricated by a new method of three-composition seed grain, in order to analyze the behavior of carriers at the its equivalent circuit model.

The oscillation phenomena of carriers appeared from current-voltage characteristics under knee voltage is shown by the transient flow of nontrapped carriers group in the trap level of intergranular layer, surface state and/or depletion layer.

In particularly, current oscillation phenomena is hardly shown in the high electric field. It is that the injected carriers from both electrodes are directly from the conduction band of forward biased ZnO grain through the intergranular layer into the reverse biased ZnO grain, because the trap level in the electric field above the knee voltage is mostly filled.

Key Words(중요용어) : Low-voltage ZnO varistor(저전압 ZnO 바리스터), Oscillation properties(발전 특성), Depletion layer(공핍층), Current-voltage characteristics(전류-전압특성), Equivalent circuit model(등가회로 모델)

1. 서 론

최근 전자기술의 발전에 따라서, 반도체 소자가 많은 전기, 전자 장비에 사용되고 있으며, 이들 반도체 소자를 써어지 혹은 잡음 전압으로 부터 보호할 필요성이 요구되고 있다. 지금까지 저전압 써어지 흡수기로 사용된 제너 다이오드는 높은 비선형 전류-전압 특성을 갖고 있지만 써어지 내량이 낮기 때문에, 비직선 계수가 높고 매우 큰 전류와

에너지 조정 능력을 갖는 저전압 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾

ZnO 바리스터의 특성은 비직선 계수가 높고 ($\alpha > 50$), 써어지 내량 조절이 용이($I > 1000 \text{ kA}$ 이상 조정가능)하며, 응답시간($< 50 \mu\text{s}$)이 짧다. ZnO 바리스터는 입계의 물질 때문에 비직선 특성이 나타나는 것으로 알려져 있으며, 특히 입계 물질의 종류에 따라서 동작 전압 및 비직선 특성을 제어 할 수 있다.

지금까지 바리스터 입계에 대한 많은 연구가 이루어 졌지만, 아직까지 타당한 모델이 제시되지 못하고 있으며, 제시된 모델을 잘 설명하고 있지 못하고 있는 실정이다.^{2, 3)}

본 연구에서는 3-성분 중입자법으로 저전압 ZnO 바리스터를 제조하였다. 제조된 바리스터에 대해서 전압 변화에 따라서 캐리어의 발전 현상이 나타났으며, 전압에 따른 전류의 발전 현상은 C-I

* : 경원전문대학 자동차정비과

** : 서울산업대학교 전기공학과

*** : 단국대학교 전기공학과

: 광운대학교 전기공학과 신기술연구소

§ : 충주산업대학교 전기공학과

접수일자 : 1995년 7월 10일

심사완료 : 1996년 10월 21일

특성으로 부터 얻은 입계모델을 근거로 설명하였다. 바리스터내에서 캐리어의 이동도를 측정하기 위해서 일정한 전압하에서 시간에 대한 캐리어의 발진 현상을 관측하였다.

2. 실험 방법

1) 시편제조

본 실험에서는 비선형 소자인 저전압 ZnO-계 바리스터를 제조하기 위해서 3-성분 종입자(Seed Grain)를 ZnO (97.5- x mol %), BaCO₃ (2.5 mol

%) 및 TiO₂ (x=0.5 mol%)로 조정 성형한 후 1400 °C에서 10시간 동안 소결하였다. 이 소결체를 증류수로 분해시켜 100 μm이상의 입도를 갖는 종입자를 얻었다.

바리스터 시편은 ZnO(98 mol%), Bi₂O₃ (1 mol%), CoO (0.5 mol%) 및 MnO₂ (0.5 mol%)의 기본조성에 종입자를 5 wt%로 조성시켜 혼합하였다. 혼합 분쇄된 혼합물을 건조한 후 450 [kg/cm²]의 압력으로 성형하였다. 성형체는 소결온도 1300 °C에서 2시간 동안 소결하여 시편을 제조하였다. 시편의 제조공정은 그림1과 같다.

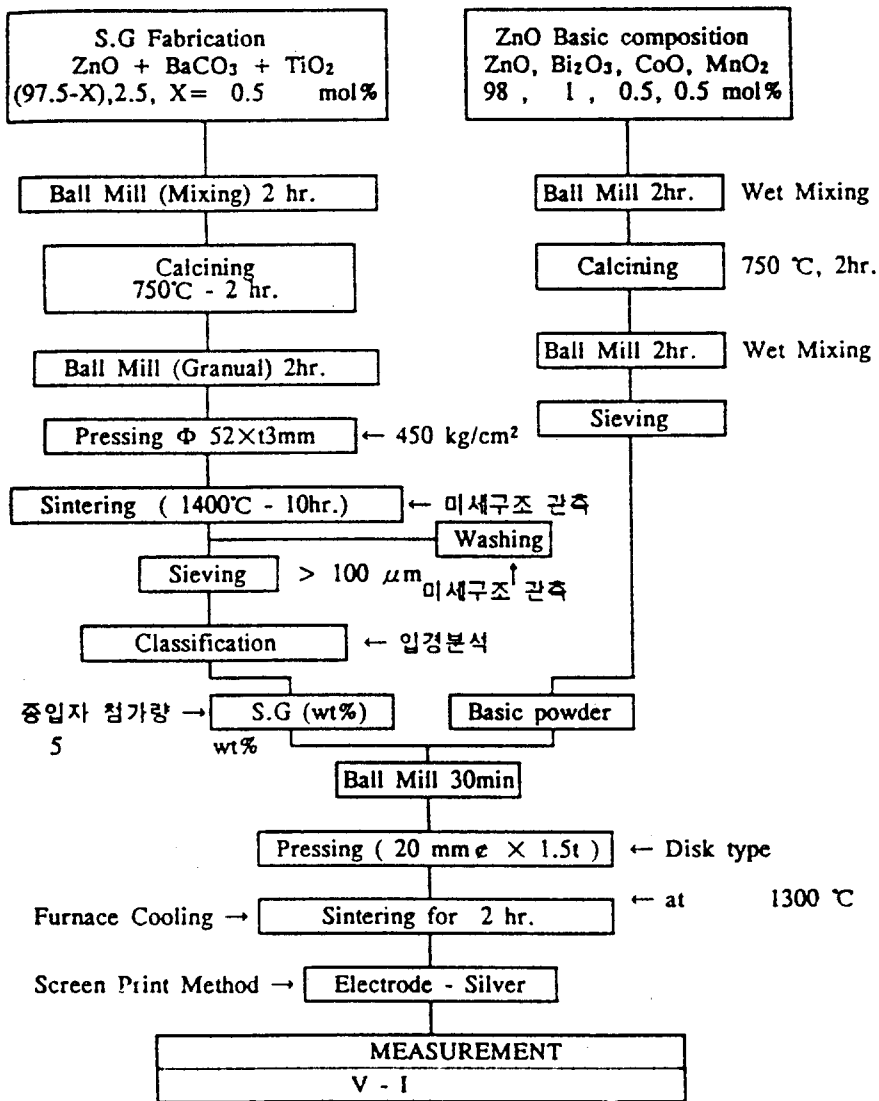


그림 1. 시편제조 및 실험 공정도

Fig. 1. Fabrication of sample and experimental procedure

2) 발진특성 측정

C-f 특성으로 부터 제시된 입계모델에서의 캐리어의 이동도의 정의는 그 값이 대단히 작고 불규칙적인 거동을 하므로 어렵지만, 증폭기(wide band preamplifier model bx-31, NF Electronic Instruments, USA), 전압 발생장치(Keithley 237 High Voltage Source Measurement, USA)와 오실로스코프(DL2140B 300 MHz Digital Oscilloscope, Yokokawa, Japan)을 그림 2와 같이 구성하여 측정하였다.

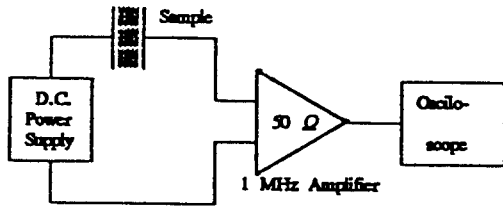
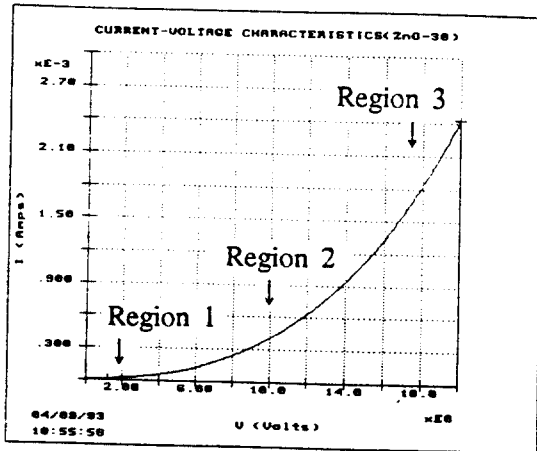


그림 2. 발진현상의 측정장치
Fig. 2. Measuring system of oscillation phenomena

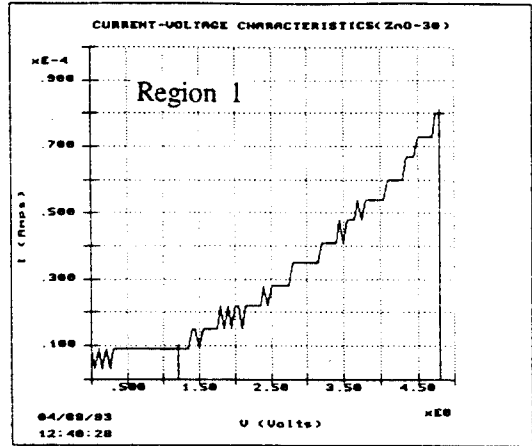
3. 실험결과 및 검토

1) 발진전도특성

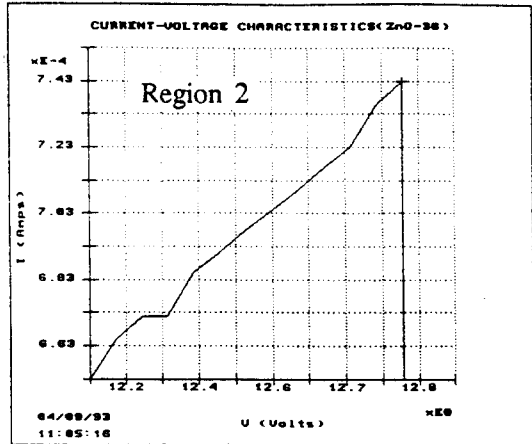
그림 3은 측정온도 30°C에서 시편의 전류-전압 발진현상을 측정한 결과이다. 그림 3으로부터 알 수 있는 바와 같이 영역1의 오음영역으로부터 영역 2의 예비 동작영역을 거쳐 영역 3의 동작영역으로 전압이 증가함에 따라서 전류의 발진 진폭이 감소하고, 발진 주파수는 증가하는 것을 알 수 있다.



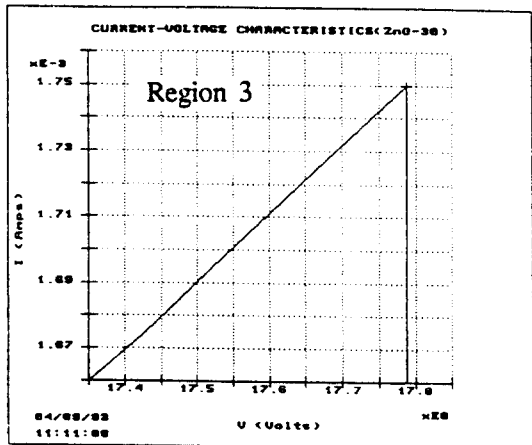
(a) 30°C에서 관측한 I-V 전도특성



(b) 영역 1에서의 I-V 전도특성



(c) 영역 2에서의 I-V 전도특성

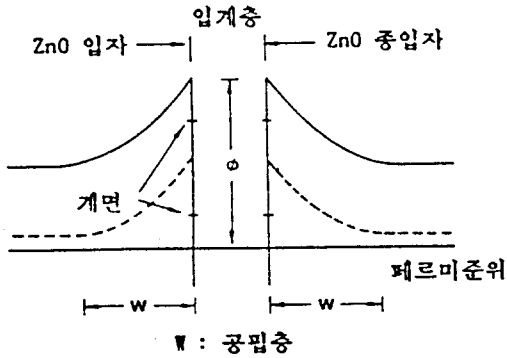


(d) 영역 3에서의 I-V 전도특성

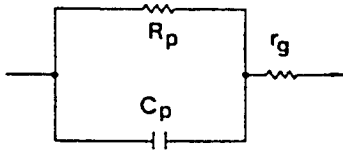
그림 3. I-V 발진특성 (30°C)

Fig. 3. Oscillation characteristics of I-V (30°C)

가모델이다. 그림 4(b)의 r_g 는 ZnO 입자의 저항, C_p 는 입계 및 공핍 영역에서의 등가용량이고 R_p 는 입계 및 공핍 영역에서의 등가저항이다.



(a) 바리스터 시편의 미세구조적 등가모델



(b) 바리스터 시편의 등가적 전기회로 모델

그림 4. 바리스터 시편의 등가모델

Fig. 4. Equivalent model of ZnO varistors

바리스터 동작 영역 이하의 전계에서는 주입된 전자의 대부분이 입계의 트랩준위에 채워지기 때문에 주입전자가 전도에 기여하지 못하므로써 전계가 낮은 영역에서는 전류가 작게 흐르는 것으로 사료된다. 또한, 주입된 전자의 대부분은 입계에 트랩되지만, 트랩되지 못한 일부의 전자는 입계내에 전자군을 형성하여 정전력을 갖는다. 전계가 계속 증가함에 따라서 입계내에 축적된 전자군의 정전력과 공핍층의 정전력 사이에 접합 불평형이 생기기 때문에 일시적으로 전자군이 입계 전위장벽을 통과하게 되어 발진현상이 나타난다. 또한, 인가 전압이 증가하여 동작영역의 전계가 되면 입계내에 트랩준위는 점점 채워져 전자군을 이룰 수 있는 축적장소가 존재하지 않기 때문에 주입된 전자의 대부분은 순 바이어스 입자의 전도대에서 인접한 역 바이어스 입자의 전도대로 지연시간이 없이 통과하게 된다. 동작영역 이상의 전계에서는 입계에 순방향으로 주입된 전도전자는 그대로 인접 입자의 전도대로 터널링하면서 전도가 이루어지기 때문에 발진 진폭이 작아지고 주파수가 높은 발진

이 일어나서 발진이 일어나지 않는 것 처럼 보인다.

2) 발진전도 현상으로 부터 구한 이동도

ZnO 바리스터에 직류전압을 인가한 경우 전류 발진이 나타나는 현상은 K. Eda등에 의해 보고되었다. 1979년 K. Eda는 바리스터의 예비동작 영역 전계부근에서 전류 발진이 일어남을 관측하였다.^{8,9)}

한편, 전류 발진은 바리스터 뿐만 아니라 절연재료 및 Si 반도체 재료에서 Deep level의 존재에 의해서 발생한다는 사실을 확인하였고, T. Yasukawa 등은 CdS의 전도 과정에서도 확인하고 있다.^{4,7)}

캐리어의 이동도 (μ)와 주기(T) 사이의 관계는 다음식으로 부터 구할 수 있다.

$$\mu = \frac{d}{T \cdot E} \quad [m^2/V \cdot s] \quad (1)$$

여기서, 캐리어의 이동은 입계에서 일어나므로, d는 등가모델로 부터 구한 입계층의 두께인 200 Å으로 해야하며, 마찬가지로 전계 E는 입계에 걸리는 전압으로 계산하여야 한다. 관측한 자료로 부터 선택적인 방법(Sampling Technic Method)을 이용하여 이동도를 산출할 수 있다.

그림 5, 6 및 그림 7은 30°C에서 입계에 걸리는 전계를 각각 그림 3의 영역 1 범위의 5×10^5 [V/m], 영역 2 범위의 1×10^6 [V/m]와 영역 3 범위의 2×10^6 [V/m]로 가변시키면서 오실로스코프를 이용하여 관측한 전류 발진 현상을 보이고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 군 발진(Group Oscillation)이 일어나면서, 소발진이 더불어 나타난다.

소발진의 기원은 순바이어스된 입자의 전도대에서 입계내로 도너전자 혹은 전극에서 주입된 전자가 입계의 트랩밀도에 따라서 전부 트랩되지 않고 일부 전자들은 역방향 입자의 전도대로 이동하기 때문으로 나타나는 것으로 사료된다.

군발진의 기원은 순방향 입자의 전도대에서 입계로 이동된 전자 가운데 일부는 입계에 트랩되고, 일부 전자는 역방향 입자의 전도대로 이동하는데, 즉 주입 전자는 그림 7과 같이 입계층의 에너지 모델에서 가정된 바와 같이 전계가 증가함에 따라서 (a)에서 (f)로 순방향 입자내의 공핍층과 역방향 입자내의 공핍층 사이에 존재하는 양이온에 대응하는 영상 전하 효과에 의해서 전자가 축적되었다가 전계가 변화함에 따라서 공핍층의 불균형에

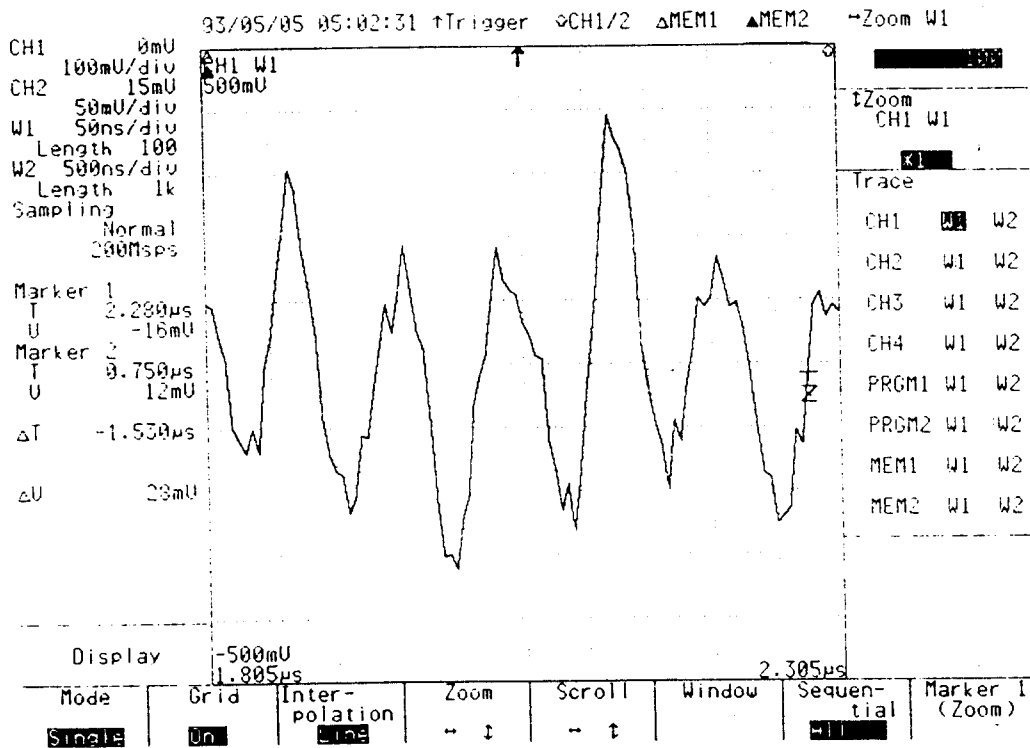


그림 5. 인가전계 5×10^5 [V/m]에서 오실로스코프로 관측한 전류 발진 현상

Fig. 5. Current oscillation phenomena observed with oscilloscope in the electrical range of 5×10^5 [V/m]

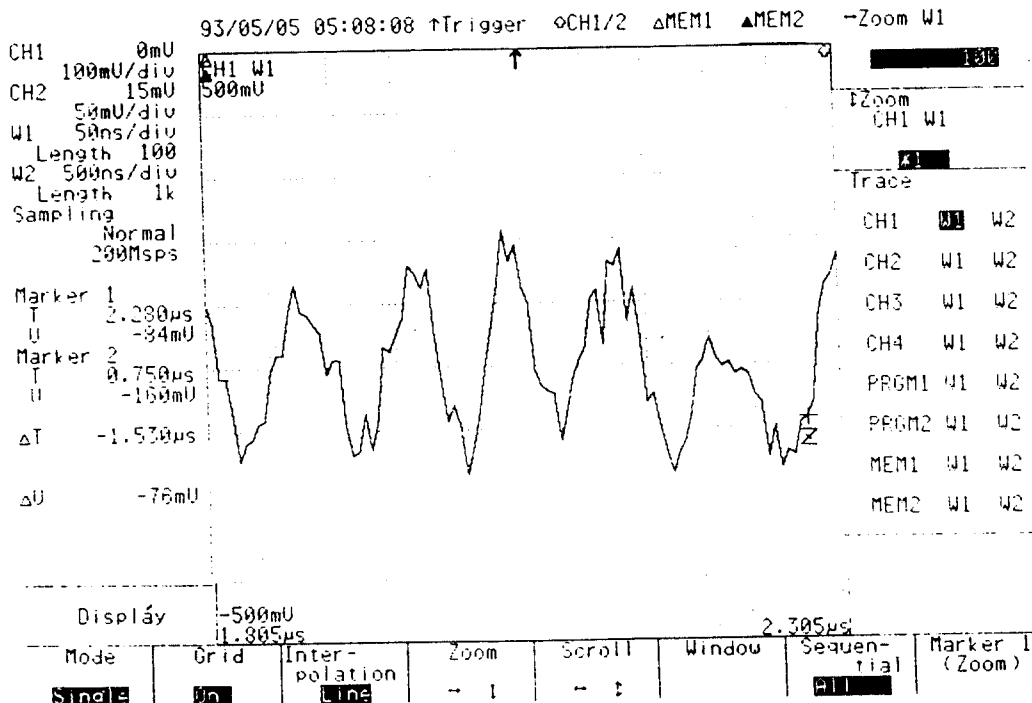


그림 6. 인가전계 1×10^6 [V/m]에서 오실로스코프로 관측한 전류 발진현상

Fig. 6. Current oscillation phenomena observed with oscilloscope in the electrical range of 1×10^6 [V/m]

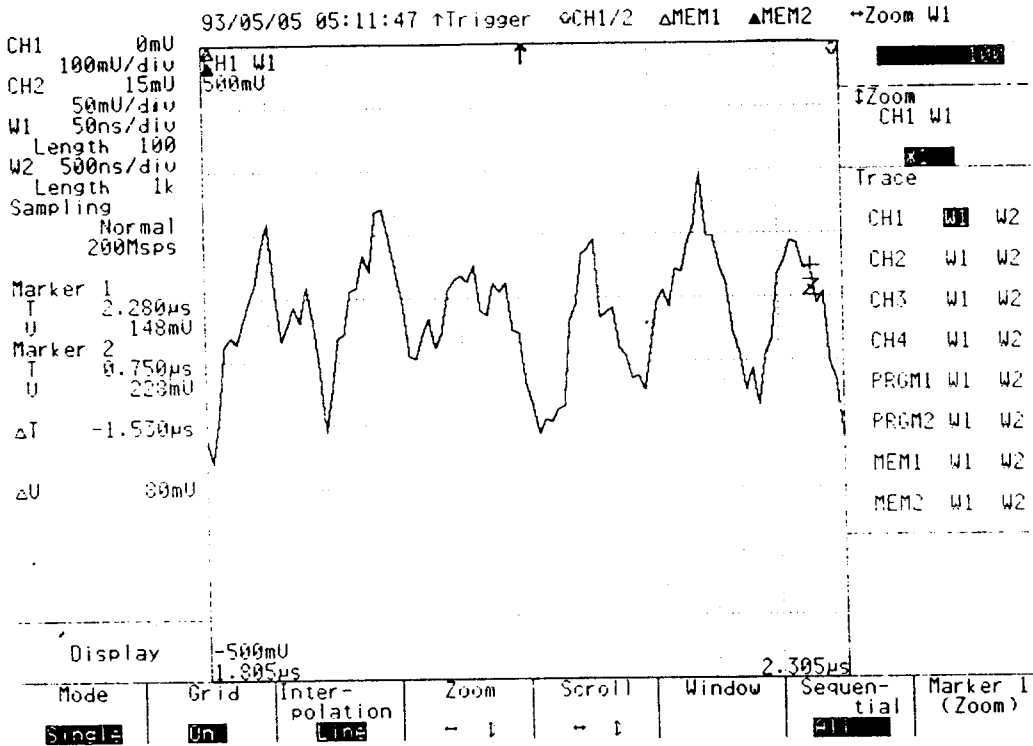


그림 7. 인가전계 2×10^6 [V/m] 에서 오실로스코프로 관측한 전류발진현상

Fig. 7. Current oscillation phenomena observed with oscilloscope in the electrical range of 2×10^6 [V/m]

의해서 입계에 축적되었던 전자군이 역방향 입자의 전도대로 이동이 일어나서 균발진이 나타나는 것으로 사료된다.

그림에서 발진 진폭은 이동전하의 수에 비례하여 나타나므로 진폭이 크다는 것은 축적전하의 수가 많다는 것을 의미한다.

또한, 저전계에서 균발진의 진폭은 소발진 진폭보다 크고 고전계에서는 균발진 진폭과 소발진 진폭 사이에 차이가 거의 없다는 것을 확인 할 수 있다.

이는 입계의 트랩 준위가 저전계로 부터 고전계로 진행함에 따라서 점차 채워지다가 바리스터 동작 영역 부근에서는 트랩준위가 거의 채워져 입계내로 주입된 주입전자가 트랩되지 않고 그대로 역방향 입자의 전도대로 도전되기 때문으로 사료된다. 각 전계 구간에서 구한 이동도의 값은 각각 표 1에 보였다. 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 전계가 증가함에 따라서 소발진에 의한 이동도의 값은 전계가 증가함에 따라서 소발진에 의한 이동도의 값은 전계의 세기에 의존하지 않고 불규칙적인 값을

보였으나, 균발진에 의한 캐리어의 이동도는 짧아지는 것을 보이고 있다. 이는 인가전계가 증가함에 따라서 영상전하 효과에 의해 축적되는 균전자의 수가 작아지고, 전계가 높아지면서 전위장벽의 불균형이 빨리 진행되어 짧은 시간에 균전자의 이동이 일어나서 주기가 짧아지고 진폭이 작게 나타나면서 바리스터의 동작특성이 나타나는 것으로 사료된다.

표 1. 캐리어의 이동도

Table 1. Mobility of carriers in the intergranular model

전계구분	5×10^5 [V/m]	1×10^6 [V/m]	2×10^6 [V/m]
소발진	2.9×10^{-4} [m ² /V·s]	1.6×10^{-4} [m ² /V·s]	0.9×10^{-3} [m ² /V·s]
균발진	4.9×10^{-5} [m ² /V·s]	2.4×10^{-5} [m ² /V·s]	1.1×10^{-5} [m ² /V·s]

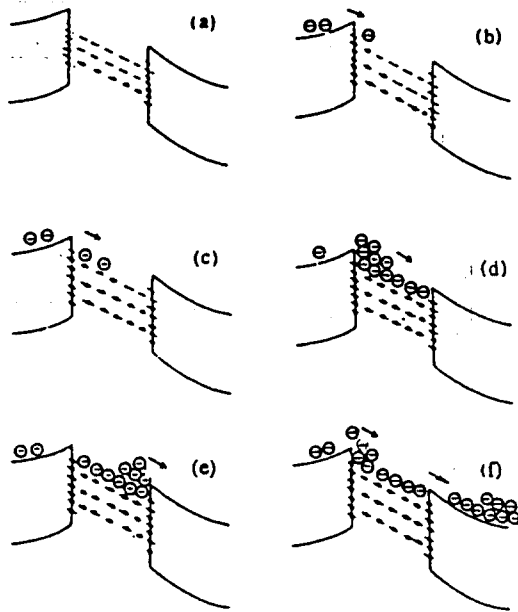


그림 8. 이중 쇼트키 입계에서의 발진전도 모델
 Fig. 8. The oscillation model of conduction in the intergranular layer

4. 결 론

본 연구에서는 3-성분 중입자법으로 저전압 바리스터를 제조하였으며, 바리스터의 입계에서 캐리어의 거동 특성을 규명한 결과

1. 캐리어의 거동은 인가전압에 따라서 발진을 하면서 이동하는데, 전계가 낮은 동작전압 이하에서는 발진 진폭이 크고, 전계가 높은 동작전압 이상에서는 발진 진폭이 작게 일어났다.
2. 소발진을 일으키는 캐리어의 이동도는 전계 5×10^5 [V/m]에서 2.9×10^{-4} [$m^2/V \cdot s$]였으며 전계에 의존하지 않았다.
3. 균발진을 일으키는 캐리어의 이동도는 전계 5×10^5 [V/m]에서 4.9×10^{-4} [$m^2/V \cdot s$]였으며 전계가 증가함에 따라서 감소하였다.

참 고 문 헌

1. Michio Matsuoka, Takeshi Masuyama and Yoshio Lida, "Nonlinear Electrical Properties of Zinc Oxide Ceramics", J. J. Appl. Phys., *Proced. 1st Conference*, Vol.(39) (1970)
2. Kazuo Eda, Atsushi Iga and Michio Matsuoka, "Degradation Mechanism of Non-ohmic Zinc Oxide Ceramics", J. Appl. Phys., Vol. (51), No.5, pp. 2678-2684 (1980)
3. Atsushi Iga, Michio Matsuoka and Takeshi Masuyama, "Effect of Heat-Treatment on Current Creep Phenomena in Nonohmic ZnO Ceramics", J. J. Appl. Phys., Vol.(15), No. 9, pp. 1847-1848 (1976)
4. P.C. Arnett, "Transient Conduction in Insulators at High Fields", J. Appl. Phys., Vol.(46), No. 12, pp. 5236-5243 (1975)
5. Makoto Kikuchi, "Localized Nature of the Current Oscillation in Semiconductor due to Deep levels", J. Appl. Phys., Vol.(37), No.11, pp. 37 (1967)
6. Takeshi Yasukawa, "Low-Frequency Oscillation in CdS Single Crystals", J. Appl. Phys., Vol.(37), No. 8, pp. 3301-3303 (1966)
7. Alain Toureille, "Current Oscillation in Iodine Doped Polyethylene at High-Field Strength", J. Appl. Phys., Vol.(38), No. 13, pp. 5058-5062 (1967)
8. R.C. Neville and C. A. Mead, " Tunneling Currents in Zinc Oxide". J. Appl. Phys., Vol.(41), No. 13, pp. 5285-5290 (1970)
9. Kazuo Eda, "Transient Conduction Phenomena in Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics", J. App. Phys., Vol.(50), No.6, pp. 4436-4442 (1979)

저자소개



장경욱

1963년 8월 27일생. 1986년 광운대학교 전기공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전기공학과 석사. 1993년 동 대학원 전기공학과 박사. 현재 경원전문대학 자동차 정비과 전임강사.



김영천

1937년 6월 7일생. 1964년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1981년 2월 단국대학교 대학원 석사과정 졸업. 1966년~1970년 삼척공업고등전문학교 전기과 조교수. 1976년~현재 서울산업대학교 전기공학과 교수.



황석영

1938년 5월 29일생. 1963년 3월 서울대학교 공대 전기공학과 졸업. 1973년 3월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1984년 8월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1987년~88년 Penn. State Univ. 객원교수. 현재 단국대학교 공대 전기공학과 교수.



김용주

1934년 5월 14일생. 1958년 3월 한양대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1970년 2월 동대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1987년 2월 동대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1964~1978 충주공업 초급대학교수. 1979~1984 충주공업전문대학장. 1987~1990 당학회 이사. 1991~1994 당학회 감사. 1995~현재. 당학회 부회장. 1996 현재. 충주산업대학교 전기공학과 교수



이준웅

1940년 10월 24일생. 1964년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1970년 2월 한양대학교 전기공학과(석사). 1979년 9월 France 국립 Montpellier 전기공학과(공학박). 1990년 1월 -12월 미국 미시시피주립대 교환교수. 1995년 현재 광운대학교 전기공학과 교수. 현재 당 학회 편수위원장.