

Sb₂O₃ 첨가제가 ZnO 배리스터의 전기적 특성에 미치는 영향

The Effect of Sb₂O₃ Additive on the Electrical Properties of ZnO Varistor

김 용 혁*
(Yong-Hyuk Kim)

Abstract - The leakage conduction and critical voltage characteristic of ZnO ceramic were investigated as a function of Sb₂O₃ concentration. Leakage conduction in the ohmic region increased with increasing Sb₂O₃ concentration and was attributed to the potential barrier height. The nonlinear coefficient increased with an increasing amount of Sb₂O₃. It was found that increases in the apparent critical voltages were associated with the lowered donor concentration in the grain boundary of between two ZnO grains. And the decrease of donor concentration on doping with Sb₂O₃ additive was attributed to the lowered capacitance in the grain boundary layer.

Key Words : ZnO varistor, Grain boundary, Ohmic region, Non ohmic region, Critical voltage, Nonlinear coefficient

1. 서 론

배리스터는 외부로부터 유입되는 과전압으로부터 전기회로를 차단하여 전자장치를 보호하는 비선형 저항소자로서 과전압보호에 널리 사용된다. 배리스터는 임계전압 이하에서는 높은 저항값을 유지하지만 임계전압 이상에서 저항값이 감소함으로써 과전압 에너지를 흡수하여 회로를 보호하는 역할을 한다. 산업적으로 이용되고 있는 주요 배리스터에는 SiC계, BaTiO₃계, ZnO계의 산화물 재료들이 사용되고 있다. 이 중에서 ZnO배리스터는 결정입계의 비오염성을 이용하는 전위장벽형으로서 다른 배리스터 재료에 비해 서지흡수 능력과 성능지수가 높고 임계전압을 다양하게 조절할 수 있는 장점을 갖고 있으므로 서지보호 및 낙뢰 방지용 소자로서 널리 사용되고 있다[1].

지금까지 ZnO배리스터의 서지흡수성능 및 비오염성을 개선하려는 많은 연구들이 CoO, MnO₂, Cr₂O₃, Sb₂O₃, Bi₂O₃ 등의 금속 산화물 재료를 중심으로 이루어져 왔다[2-3]. 이들 재료들 중 몇몇이 ZnO배리스터의 전기적 특성을 개선하는 첨가제로서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. Makuoka와 Inada는 각각 Cr₂O₃와 Bi₂O₃가 ZnO세라믹스의 미세구조와 결정 상형성에 영향을 미치는 것으로 발표하였다. T. Takemura 등은 미세구조 관찰을 통하여 ZnO세라믹스 결정입계에서의 비선형성을 높이는데 스피넬 구조의 Sb₂O₃가 중요한 역할을 하는 것으로 보고하였으며, T. Senda는 ZnO 결정성장에 대한 Sb₂O₃의 역할에 대해 서, J. kim 등은 Bi₂O₃와 Sb₂O₃의 혼합물을 첨가한 ZnO 세라믹스의 소결특성에 대해 자세하게 보고하였다[4-6]. 이들 연구의 대부분은 결정, 결정입계, 소결특성 등 ZnO세라믹스의 미세구조와 제조방

법에 국한된 것으로서 ZnO 배리스터의 전기적 특성에 미치는 Sb₂O₃ 첨가제 효과에 대해서는 아직 명확한 연구가 이루어지지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 ZnO 배리스터의 성능과 전압을 규정짓는 주요 파라메타인 누설전류와 임계전압에 있어서 Sb₂O₃ 첨가제가 미치는 전기적 메카니즘에 대해 조사하였다. 이를 위한 수단으로서 커패시턴스-전압(C-V)과 전압-전류(V-I)특성을 조사하였으며 이 과정을 통하여 Sb₂O₃ 불순물에 따른 정전용량변화, 결정입계에서의 도너밀도 등을 중심으로 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 ZnO배리스터 조성식은 (98.3-x) ZnO+0.7Bi₂O₃+0.5MnO₂+0.5Cr₂O₃+xSb₂O₃mol%이며, Sb₂O₃의 첨가량 x 값을 0~1mol%로 변화하였다. 조성식에 따라 조합한 원료와 PVA 0.5wt% 바인더를 혼합하여 24시간 불밀을 사용하여 혼합, 건조한 다음 80mesh sieve로 조립하였다. 건조된 혼합분말을 1t/cm² 압력으로 성형한 후, 1150°C에서 2h동안 소결하였다. 소결된 시편의 양 면을 Ag페이스트로 전극소결 처리하였다. 실험을 위해 사용된 시편의 크기는 직경 6mm, 두께 0.8mm이다. V-I측정을 위해 DC High voltage supply(30mA)와 Electrometer, Curve tracer(60Hz)를 조합하여 구성하였으며, C-V특성은 Impedance Analyzer (HP4192A)를 사용하여 1KHz, 0~35V에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 검토

3.1 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 전압-전류특성

그림 1은 소결온도 1150°C의 조건에서, Sb₂O₃ 첨가량을 0~1.0

* Corresponding Author : Dept. of Electrical Engineering, Gachon University, Korea

E-mail : kimyh@gachon.ac.kr

Received : August 8, 2016; Accepted : September 5, 2016

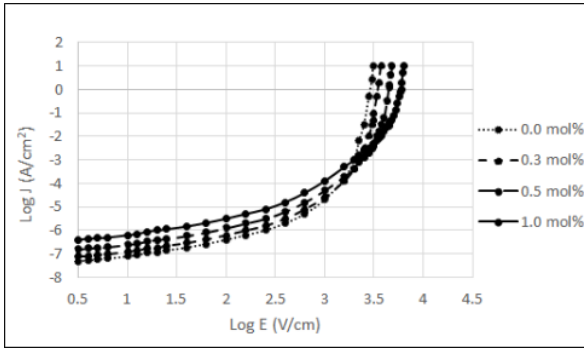


그림 1 Sb₂O₃ 첨가량 변화에 따른 V-I특성
 Fig. 1 V-I characteristics as a function of Sb₂O₃ concentration

mol%로 변화하였을 때의 전압-전류특성을 나타낸 것이다. 비오姆 영역에서의 비선형 계수 α 는 다음 식으로 나타낸다.

$$\alpha = \frac{\ln I_2 - \ln I_1}{\ln V_2 - \ln V_1} = \frac{d \ln I}{d \ln V} \quad (1)$$

여기서, V_1 , V_2 는 각각 $I_1 = 1mA$ 와 $I_2 = 10mA$ 에서의 전압 값이다.

Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라, 오姆 영역에서 누설전류밀도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 비오姆 영역에서는 Sb₂O₃ 첨가량 증가에 따라 비선형계수 α 가 15~40으로 증가하였고 절연과괴에 이르는 임계전압이 크게 증가한 것으로 나타났다.

보통 3가 이온(Al³⁺, Cr³⁺, Sb³⁺)들은 ZnO 세라믹스 내에서 전도전자를 제공하기 때문에 도전율을 증가시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 오姆 영역에서 Sb₂O₃ 첨가량에 따라 누설전류가 증가한 것은 Sb₂O₃ 불순물이 도너로 작용하게 됨으로서 Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 전도캐리어 수가 증가한 결과로 볼 수 있다. 그리고 절연과괴 영역에서의 비선형 계수의 증가현상은 Sb₂O₃ 증가에 따라 증가된 전도전자가 주울열을 발생시킴으로서 ZnO 세라믹스의 결정립과 결정입계 사이에 형성된 전위장벽이 감소되어 전류가 급격하게 증가한 것으로 볼 수 있다[7].

그림 2는 Sb₂O₃ 0.5mol% 시편에 대해 온도를 25~120°C로 변화하였을 때의 전압-전류특성을 나타낸 것이다. 저전계 영역에서는 온도의존성이 크게 나타났으나 고전계 영역에서는 온도 의존성을 나타내지 않았다. 즉 온도증가에 따라 전류가 크게 증가하는 특성을 나타내는 동시에, 전류가 선형적으로 증가하는 오姆영역(누설전류영역)에 대한 전계강도가 온도의 증가에 따라 점차 증가되는 것으로 나타났다. 25~50°C의 저온영역에서는 ln2.5V/cm 전계이하에서 선형적 특성을 나타내었으나 80~120°C의 온도영역에서는 ln3.2V/cm 이하에서 선형적 특성을 나타내었다. 그리고 절연과괴에 이르는 전계는 ln3.7V/cm 로서 온도의존성을 나타내지 않았다.

저전계 영역에서의 온도변화에 따른 전압-전류의 선형적 특성은 쇼트키효과와 관련된 것으로서 온도가 증가에 따라 쇼트키효과가 커져서 전류가 증가된 것으로 볼 수 있다.

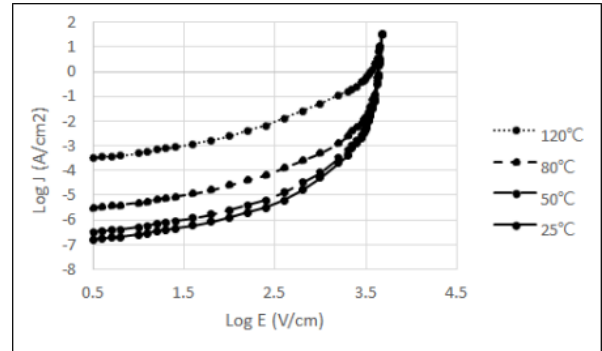


그림 2 온도변화에 따른 V-I특성
 Fig. 2 V-I characteristics as a function of temperature

주울열을 무시할 수 있는 저전계 영역에서, 전류의 온도의존성은 다음 식으로 나타낸다.

$$J = J_0 \exp(-\phi/kT) \quad (2)$$

여기서, ϕ 는 전위장벽, k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도, J_0 는 상수이다.

전위장벽 ϕ 는 다음 식으로 나타낸다.

$$\ln(J) = \frac{-\phi}{k} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(J_0) \quad (3)$$

이 식은 $y = mx + c$ 로서 선형방정식의 형태를 취하므로 전위장벽 ϕ 는 다음 식으로 정의된다.

$$\phi \equiv -k \frac{\partial (\ln J)}{\partial (1/T)} \quad (4)$$

즉 ϕ 는 $\ln J : 1/T$ 기울기의 k 배가 된다.

그림 3에 저전계 영역에서의 온도변화 25~120°C(절대온도 298~393K)에 따른 $\ln J : 1/T$ 의 관계를 나타내었다. 온도가 증가할수록 전류밀도가 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

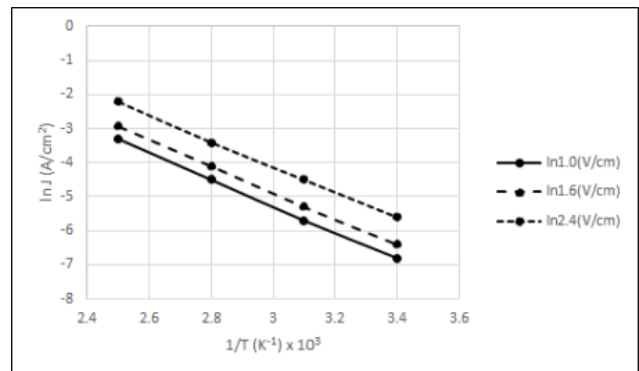


그림 3 전계변화에 따른 ln J - 1/T 특성
 Fig. 3 ln J - 1/T characteristics as a function of electric field

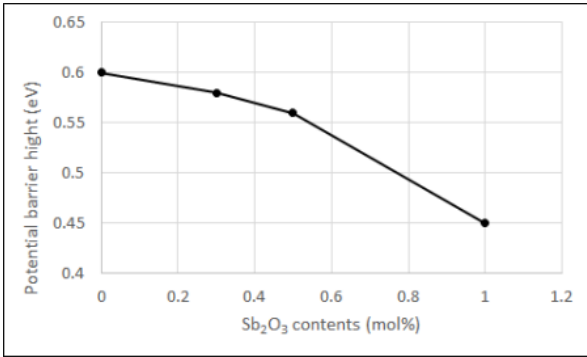


그림 4 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 전위장벽 특성

Fig. 4 Potential barrier height as a function of Sb₂O₃ concentration

그림 4에 Sb₂O₃ 첨가량 변화에 따른 전위장벽 높이 ϕ 를 나타내었다.

전위장벽 ϕ 는 Sb₂O₃ 첨가량 0~1.0mol%에 대해서 0.6~0.45eV로 감소하는 특성을 나타내었다. 이와 같은 결과로서 그림 2에서 보인 Sb₂O₃ 첨가량 증가에 따른 누설전류의 증가는 전위장벽이 감소됨으로서 나타나는 특성임을 확인하였다.

3.2 절연과괴특성

비오염 영역에서의 절연과괴특성에 대한 해석을 위하여 Sb₂O₃ 첨가량에 따라서 curve tracer(60Hz)로 관측한 전압-전류특성의 결과를 그림 5에 나타내었다. curve tracer 방법은 ZnO배리스터의 임계전압을 가시적으로 관찰할 수 있다는 점에서 실험적으로 널리 사용되고 있다. 절연과괴가 일어나는 임계전압은 Sb₂O₃ 첨가량이 증가할수록 증가하는 특성을 나타내었다. 이 결과는 그림 1의 전압-전류특성과 경향적으로 일치하였으며 교류전압을 인가해서 측정한 Curve tracer의 임계전압이 D.C전압으로 측정한 임계전압보다 낮게 나타났다. 이러한 결과는 교류전계에 의한 전도캐리어의 분극작용에 의해서 열적효과가 작용한 것으로 생각된다.

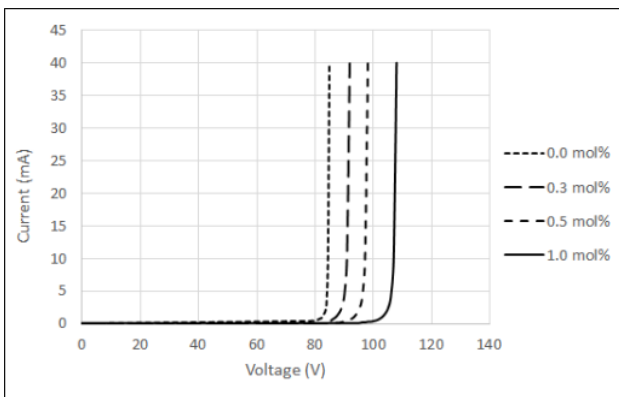


그림 5 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 AC tracer curve

Fig. 5 AC tracer curve as a function of Sb₂O₃ concentration

절연과괴에 이르는 임계전압은 ZnO배리스터의 동작전압으로서 매우 중요한 의미를 갖게 되며 ZnO 세라믹스의 비유전율과 밀접한 관계를 갖고 있는 것으로 알려져 있다.

Sb₂O₃ 첨가량 0~1.0mol%에서 측정된 비유전율이 2500~1700으로서 순수한 ZnO 결정립(grain)의 비유전율($\epsilon_r=8.5$)에 비해 매우 높은 것으로 나타났다. Sb₂O₃ 첨가량에 의해서 높은 비유전율을 나타냈다는 것은 결정입계의 비유전율이 크게 증가했다는 것을 의미한다. 따라서 ZnO세라믹스의 비유전율은 주로 높은 저항률을 갖는 결정입계(grain boundary)에 의해서 결정되기 때문에 ZnO 결정립은 단지 전도경로로서만 작용하고 결정입계는 유전층으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 따라서 외부 전계가 인가될 경우 대부분의 전압이 결정입계에 집중되기 때문에 ZnO배리스터의 전도특성은 결정입계의 특성에 따라서 크게 변하게 된다.

이와 같은 결정입계효과를 미세 구조적 측면에서 규명하기 위하여, Sb₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO배리스터 결정립(grain)의 크기변화를 그림 6에 나타내었다. Sb₂O₃ 첨가량 0~1.0mol%의 증가에 대해서 결정립의 크기가 18~6 μ m로 크게 감소되는 특성을 나타내었다.

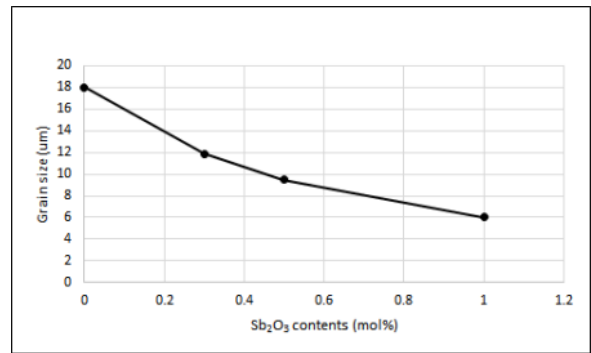


그림 6 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 결정립의 크기

Fig. 6 Grain size as a function of Sb₂O₃ concentration

ZnO배리스터의 절연과괴는 주로 결정입계를 통해서 발생하기 때문에 결정립(grain)이 작을수록 결정입계(grain boundary)의 비율이 상대적으로 증가됨으로서 결정입계에 대한 영향 증가로 인해, Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 절연과괴에 이르는 임계전압이 증가했다고 볼 수 있다.

Tsuda et al 등은 결정입계에서의 전위장벽 크기와 결정입계에 존재하는 도너밀도를 규명할 수 있는 수단으로 C-V 측정방법을 제안하였다[8].

임계전압 특성에 미치는 Sb₂O₃ 불순물의 효과를 좀 더 명확하게 규명하기 위하여 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 바이어스 전압과 정전용량과의 관계, 즉 $V-1/C$ 의 특성을 그림 7에 나타내었다.

결정입계의 정전용량이 바이어스 전압에 따라 점차적으로 감소하는 특성을 나타냈으며, 또한 Sb₂O₃ 첨가량이 증가에 따라서도 정전용량이 크게 감소하였다. 이와 같은 특성은 ZnO 배리스터에 전압이 인가되면 결정입계의 형성된 전위장벽의 공간전하층의 두께가 증가하게 됨으로서 결정입계 전체부분에서 정전용량

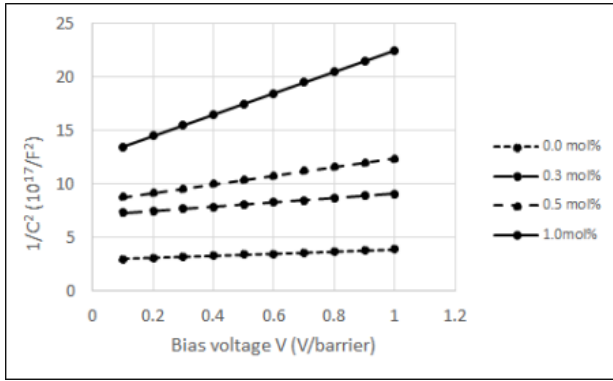


그림 7 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 $V-1/C^2$ 의 관계
 Fig. 7 Capacitance as a function of Sb₂O₃ concentration

이 감소함으로써 나타난 결과로 생각된다. ZnO배리스터의 임계전압은 도너밀도에 크게 의존되며 불순물의 도핑작용을 통해 도너밀도를 제어할 수 있다고 알려져 있다. Morris는 $V-1/C^2$ 의 관계를 통해서 ZnO배리스터 내에 존재하는 도너밀도를 구할 수 있는 근사식을 제안하였다[9].

$$N_d = (2n/\epsilon\epsilon_0)[d(V_b/d(A^2/C^2))] \tag{5}$$

여기서, ϵ 와 ϵ_0 는 각각 ZnO 결정립과 자유공간에서의 유전율이고 A는 유효전극면적이고 n은 전극 사이에 직렬로 연결된 결정립의 수이다.

그림 8에 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 도너밀도의 변화를 나타내었다. Sb₂O₃ 첨가량이 증가할수록 도너밀도가 감소하는 경향을 나타내었다.

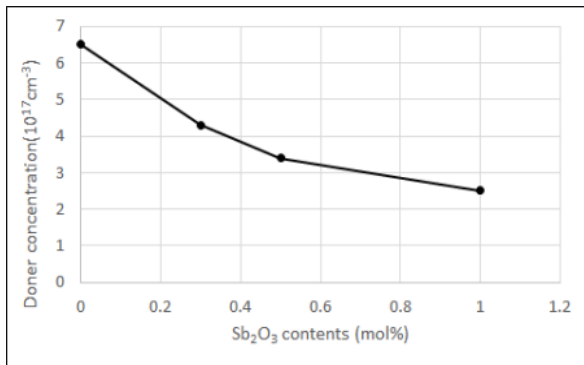


그림 8 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 도너밀도 변화
 Fig. 8 Donor concentration as a function of Sb₂O₃ concentration

이와 같은 결과로서 도너밀도의 증가는 절연성을 갖는 결정입계의 두께가 감소됨으로써 정전용량이 크게 감소된 효과에 따른 것으로 해석할 수 있다.

Sb₂O₃ 첨가량에 따른 도너밀도와 임계전압과의 관계를 고찰하기 위하여, curve tracer로 관찰한 Sb₂O₃ 첨가량 변화에 따른 임계전압의 변화를 전류밀도 10⁻¹~10⁻³ mA/cm²에 대해서 그림 9에 나타내었다.

절연과괴에 이르는 임계전압이 전류밀도가 높을수록 높게 나타났으며, Sb₂O₃ 첨가량 증가에 따라 임계전압이 증가하는 현상으로 나타났다. 따라서 Sb₂O₃ 첨가량 증가에 따른 임계전압의 증가는 결정입계 영역에서 Zn 원자들과의 산화작용을 통해서 생성되는 도너밀도가 크게 감소된 특성에 기인된 것임을 확인하였다.

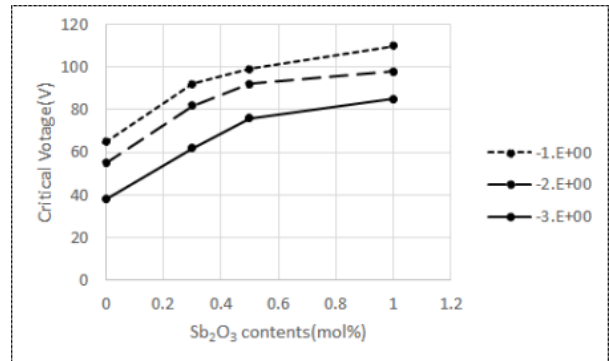


그림 9 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 임계전압의 전류밀도 의존성
 Fig. 9 Critical voltage as a function of Sb₂O₃ concentration

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO 배리스터의 누설전류와 절연과괴가 일어나는 임계전압에 영향을 미치는 Sb₂O₃ 불순물의 효과에 대해서 조사하였다. 오옴 영역에서의 누설전류는 Sb₂O₃ 첨가량 증가에 따라 증가하는 특성을 나타내었다. 이와 같은 특성은 Sb₂O₃ 불순물이 도너로 작용하게 됨으로서 Sb₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 전도캐리어 수가 증가한 결과이다. 비오옴 영역에서 Sb₂O₃ 첨가량 0~1.0mol%에 대해서 비선형계수는 20~40 정도로 크게 증가하였고, 전위장벽은 0.6~0.45eV로 감소하였다. Sb₂O₃ 첨가량 증가에 따라 임계전압이 증가한 것은 Sb₂O₃ 첨가량 증가로 인해 결정입계의 정전용량이 감소하게 됨으로서 ZnO의 도너밀도가 감소했기 때문이다.

References

- [1] M. R. Meshkatoddini, "Metal Oxide ZnO-Based Varistor Ceramics," INTECH published, Chap. 14, 2011
- [2] H. Suzuki and R. C. Bradt, "Grain growth of ZnO in ZnO-Bi₂O₃ ceramics with TiO₂ additives, J. Am. ceramic society," Vol. 78(5), pp. 1354-1360, 1995
- [3] J. Fan, R. Feer, "Improvement of the nonlinearity and

- degradation behavior of ZnO varistor,” Br. Ceram. trans. Vol. 92(6), pp. 221-256, 1993
- [4] T. Takemura et al, “Effects of Antimony Oxide on the Characteristics of ZnO Varistors,” J. American ceramic society, Vol. 70, pp. 237-241, 1987
- [5] T. senda and RC, Bradt, “Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc Oxide — Antimony Oxide Ceramics,” J. American ceramic society, Vol. 74, pp. 1296-1302, 1991
- [6] J. kim, T. Kimura and T. Yamaguchi, “Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide”, J. American ceramic society, Vol. 72, pp. 1390-1395, 1989
- [7] K. Eda, A.Iga, M. Matsuoka, “Degradation mechanism of non-Ohmic zinc oxide ceramics,” J. Appl. Phys. Vol. 51, pp. 2678-2679, 1980
- [8] K. tsuda, K. mukae and I. nagasawa, “Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors,” J. Appl. Phys. Vol. 50, pp. 4475-4476, 1979
- [9] W.G. Morris, “Physical properties of the electrical barriers in varistors,” J. Vac. Sci. Tech. Vol. 13, pp. 926-928, 1976

저 자 소 개



김 용 혁 (Yong-Hyuk Kim)

1988년 인하대학교 전기공학과(공학박사)
1993년 명성대학(일) 연구교수
현재 가천대학교 전기공학과 교수