Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 12, No. 5, pp. 407-415, 1999.

ZnO 바리스터의 연속적인 DC 스트레스에 따른 노화거동

논 문
12-5-4

The Degradation Behavior of ZnO Varistor under Continuous DC Stress

남춘우*, 박춘현*

(Choon-Woo Nahm*, Choon-Hyun Park*)

Abstract

The degradation behavior of ZnO varistor(DZNR) composed of Zn-Bi-Co-Mn-Sb-Cr-Ni oxide was investigated under the stress condition, such as 363K/0.8V_{1mA}/12h and 363K/0.8V_{1mA}/12h+388K/0.85V_{1mA}/12h, and compared with the domestic commercial ZnO varistor(ZNR). The second stressed DZNR marked the fact that, in the reverse direction, the variation rate of varistor voltage was less than 5%, the nonlinear exponent was more than 20, and the leakage current was less than 1μA. It is the fact that the leakage current, particularly, what is remarkable, exhibited a negative creep phenomenon with increasing stress time during the stress. As a result, DZNR showed a stable I-V characteristics. On the contrary, ZNR showed a large degree of degradation after the first stress and was nearly degraded after the second stress.

Key Words(중요용어) : Degradation(노화), Stress(스트레스), Negative creep(부 크리프), Varistor voltage(바리스터 전압), Leakage current(누설전류), Nonlinear exponent(비직선 지수)

1. 서 론

최근에 전자장치의 저에너지화, 소형화, 경량화, 고속화 및 고신뢰화의 요구에 대해 장치의 반도체화는 불가피한 선택이 되고 있다.

반도체식의 장치는 기계식에 비해서 서지 전압에 약하고 서지 내량이 작으며, 전기적 잡음을 발생시킬 뿐만 아니라 동작속도가 빠르기 때문에 잡음에 민감하게 응답하는 경향이 있다. 반도체식 장치의 신뢰성은 정상상태에서는 별 문제가 없을 정도로 크게 향상되었지만, 소형화에 따른 저전압 동작과 저내전압이 필연적으로 따르게 되어 종래와 동일한 뇌서지나 개폐 서지에 대해서도 전자기기의 회로 시스템이나 반도체 소자가 오동작하거나 파괴되는 등 장애가 빈번히 발생하고, IC 집적도가 증가하면 이러한 경향은 두드러지게 나타난다. 반도체의 서지에 대한 내량과 신뢰성을 향상시키기 위해서는 서지를 반도체 장치의 서지 내량 이하로 흡수하여 제한시키는 수단이 필요하며, 이 목적을 위해서 서지 흡수소자로서 ZnO 바리스터가 사용된다. ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 Bi_2O_3, CoO, MnO, Sb_2O_3, Cr_2O_3와 같은 특성 개선용의 금속 산화물이 미량 첨가되어 혼합, 성형, 소결 등의 일련의 세라믹 제조법으로 만들어진 n형 다결정 반도체 세라믹 소자이다[1-3]. 순수 ZnO의 소결체는 오옴성의 I-V 특성을 나타내지만, Bi_2O_3와 함께 불순물이 첨가되면 액상의 Bi_2O_3가 세재하는 액상소결로 이온반경이 큰 Bi가 ZnO 결정에 고용되지 못하고, ZnO 결정립 사이의 입계로 편석되어 전자적 결함에 의한 전위장벽이 형성됨으로서 매우 높은 비오옴성의 I-V 특성을 나타낸다[4,5].

또한 back-to-back 제너 다이오드와 같은 특성을 나타내는 μ-바리스터가 소결체 내에 3차원적으로 결합되어 있는 미세구조로 인해 ZnO 바리스터는 높은 에너지 흡수성을 가지고 있다.

이와 같이 ZnO 바리스터는 높은 비직선성과 에너지 흡수성을 가지고 있기 때문에 각종 서지로부터 전자기기를 보호하는 서지 흡수소자(surge absorber) 및 전력설비를 보호하는 서지 어레스터(surge arrester)로서 광범위하게 응용되고 있다[6,7].

실제 응용에 있어서 ZnO 바리스터는 선간, 선-대

* : 동의대학교 전기공학과
(부산시 진구 가야동 산24번지, Tel : 051-890-1669, Fax : 051-890-1619 E-mail : cwnahm@hyomin.dongeui.ac.kr)

1999년 2월 24일 접수, 1999년 4월 21일 심사완료

지간, 부하간, 접점간, 피보호 소자간에 병렬로 접속되게 되어, 상시 누설전류를 야기시키는 연속적인 전압 스트레스를 받게 된다. 시간에 따라 점진적으로 누설전류가 증가하고, 그에 따라 노화가 진행되어 종국에 가서는 열폭주가 일어나 소자가 파괴되는 결과를 가져오게 된다[8].

이러한 관점에서 볼 때 바리스터 특성의 안정성은 보호소자나 시스템 계통의 신뢰성 향상 측면에서 대단히 중요하다.

노화현상은 입계 근처 공핍층 내의 이온이동에 의한 장벽높이 저하에 그 원인이 있는 것으로 알려져 있으며[9], 다양한 방법으로 노화를 개선시키려는 연구가 이루어지고 있다. 열처리법[9,10], 유리질 재료(PbO-SiO_2-B_2O_3-ZnO) 첨가[11], Ag 첨가[12] 등이 그것인데, 열처리 및 유리질 재료 첨가는 새로운 공정이 요구가 되는 반면, Ag 첨가는 간단히 기존의 첨가물과 같이 첨가하는 것으로 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있으며, 또한 기존의 Bi계가 아닌 새로운 Pr계 ZnO 바리스터가 매우 양호한 안정성을 나타내는 것으로 보고되고 있다[13]. 본 논문에서는 Zn-Bi-Co-Mn-Sb-Cr-Ni 산화물로 구성되는 7성분 조성계의 ZnO 바리스터를 제작하여 온도, DC 전압, 시간 등의 스트레스에 따른 노화거동을 조사하였으며, 본 연구의 ZnO 바리스터(DZNR)를 국내 상용 ZnO 바리스터(ZNR)와 비교 고찰하였다.

2. 실 험 방 법

2.1 바리스터 제작

96.5mol% ZnO+0.5mol% Bi_2O_3+0.5mol% CoO+0.5mol% MnO+1.0mol% Sb_2O_3+0.5mol% Cr_2O_3+0.5mol% NiO의 시료 조성식에 따라 전자저울(Mettler, AG245)로 0.1mg의 오차범위까지 평량하였다. 평량된 시료를 직경이 10mm인 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 병에 넣어 24시간 볼밀하였다. 100℃ 오븐에서 12시간 건조시킨 후, 시료를 100mesh 체에 통과시킨 다음, 알루미나 도가니에 담아, 전기로의 상승 및 하강 온도구배를 4℃/min로 하여 750℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료의 일부를 마노유발로 50분간 재분쇄한 후, 성형조제인 PVA(5wt% 수용액)를 시료무게의 2wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 다음, 200mesh 체로 조립하였다. 조립된 시료를 직경이 10mm인 원통형 금형에 400mg씩 넣고, 500Kg/cm² 압력으로 성형하였다. 성형체를 동일 조성의 하소된 분말이 든 알루미나 도가니에 넣어 하소 온도구배와 같이 1300℃에서 2시간 소결하였다. 소결시 600℃에서 1시간 열처리로 PVA를 완전 연소시켰으며, 소결온도에서 냉각시에는 470℃ 이하에서 노냉하였다. 직경이 대략 8mm인 소결체를 #800, 1000, 2000 SiC 연마지로 차례로 래핑하여 1mm 두께로 가공한 후, 폴리싱하여 시편 양면에 Ag 전극을 스크린 프린트기법으로 직경 4.5mm되게 도포한 후, 600℃에서 10분간 열처리하여 오옴성 접촉이 되게 하였다.

2.2 I-V 특성 측정

스트레스 인가 전, 후의 I-V 특성은 Current/Voltage SMU(Keithley 237)를 사용하여 펄스 폭이 1ms, 듀티 사이클이 0.5ms인 선형 계단전압을 0.4V/step 인가하는 방법으로 전류밀도 50mA/cm²까지 측정하였다.

바리스터 전압(V_{1mA})은 단위 두께(1mm)당 1mA/cm²의 전류가 흐를 때의 전압으로 측정하였고, 비직선 지수(α) ($I=KV^{\alpha}$)는 1mA/cm², 10mA/cm²에 대응되는 단위 두께당 전압 V_{1mA}, V_{10mA} 값을 이용하여 다음 식[1]으로 계산하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log(V_{10mA}/V_{1mA})} \quad (1)$$

2.3 C-V 특성 측정

스트레스 인가 전, 후의 C-V 특성은 RLC meter (QuadTech 7600)와 dc power supply(Keitley 617)를 사용하여 1KHz/1Vrms 신호로 측정하였다.

ZnO 결정립의 도너농도(N_d)와 입계에서의 장벽높이(ϕ_b)는 다음과 같은 식에 따라 직선의 기울기 및 교점으로부터 각각 구하였다.

$$(1/C_b - 1/2C_{bo})^2 = 2(\phi_b + V_g)/q\epsilon N_d \quad (2)$$

여기서 C_b는 입계의 단위 면적당 정전용량, C_{bo}는 입계당 인가전압 V_g = 0V 일 때 C_b, q는 전자의 전하량, ϵ는 ZnO의 유전율($8.5\epsilon_o$)이다.

입계에서의 계면상태밀도는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 다음 식으로 구하였다.

$$N_t = \sqrt{2\epsilon N_d \phi_b / q} \quad (3)$$

2.3 유전 특성 측정

스트레스 인가 전, 후의 주파수에 따른 정전용량과 손실계수($\tan\delta$)를 RLC meter(Quad Tech 7600)

로부터 직접 측정하여, 다음 식으로 겉보기 비유전율(ε_{APP}')을 구하였다.

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_{APP}' S/D \quad (4)$$

여기서 ε_0는 진공의 유전율, S는 전극면적, D는 시편의 두께이다. 겉보기 비유전손율(ε_{APP}'')은 ε_{APP}'를 이용하여 다음 식으로 구하였다.

$$\varepsilon_{APP}'' = \varepsilon_{APP}' \tan\delta \quad (5)$$

측정 주파수는 100Hz~2MHz 범위였다.

2.4 노화 스트레스 시험

스트레스 인가 전의 I-V 특성, C-V 특성, 유전 특성을 측정한 시편에 363K/0.8V_{1mA}/12h 조건의 1차 dc 스트레스를 연속적으로 인가하였으며, 동시에 1분 간격으로 전류가 측정, 기록되도록 하였다.

1차 스트레스가 완료된 다음, 전기적 특성을 측정하였으며, 계속적으로 1차 스트레스를 받은 바리스터에 388K/0.85V_{1mA}/12h 조건의 2차 스트레스를 인가하여 1차 스트레스와 동일하게 전기적 특성을 측정하였다.

스트레스에 따른 노화율 계수(K_T)는 다음과 같은 식[14]으로부터 구하였다.

$$I_t = I_{t_0} + K_T\sqrt{t} \quad (6)$$

여기서 I_t은 시간 t에서 누설전류, I_{t_0}는 t = 0에서 I_t이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 7성분계 ZnO 바리스터(DZNR) 시편의 미세구조를 나타낸 SEM 사진으로 다결정성 메트릭스인 ZnO 결정립, 입계 교차점(nodal point)에 존재하는 입간층(intergranular layer), 입계 및 입계 교차점에 존재하는 스피넬(spinel) 입자 등 ZnO 바리스터의 전형적인 3종류의 결정상을 볼 수 있다. 이와 같은 결정상의 생성은 그림 2에 나타낸 X-선 회절패턴으로부터 확인되었다.

한편 선형교차기법으로 구한 평균 결정입 크기는 20.03μm였다. 그림 3은 곡선 추적기(Tektronics 577)로 관찰된 스트레스 인가 전, 후 DZNR의 I-V 특성을 선형눈금으로 나타낸 것으로 스트레스 인가 후에도 대칭적인 I-V 특성을 유지하고 있으며, 스트레스 인가 전과 비교시 외견상 같은 형태의 곡선을 나타내었다.

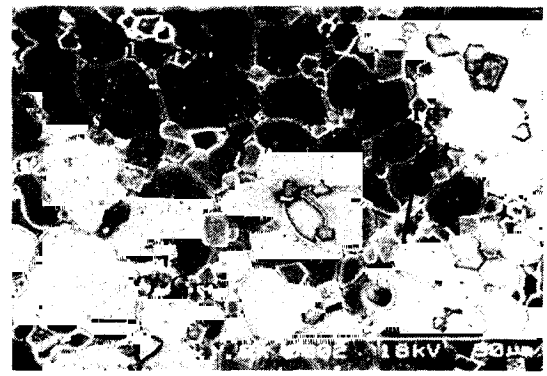


그림 1. DZNR 시편의 SEM 사진
Fig. 1. SEM micrograph of DZNR sample

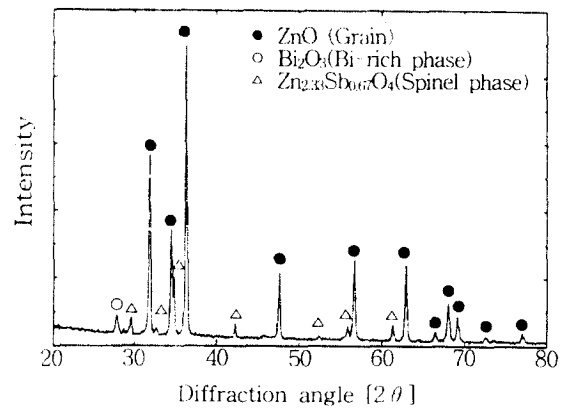
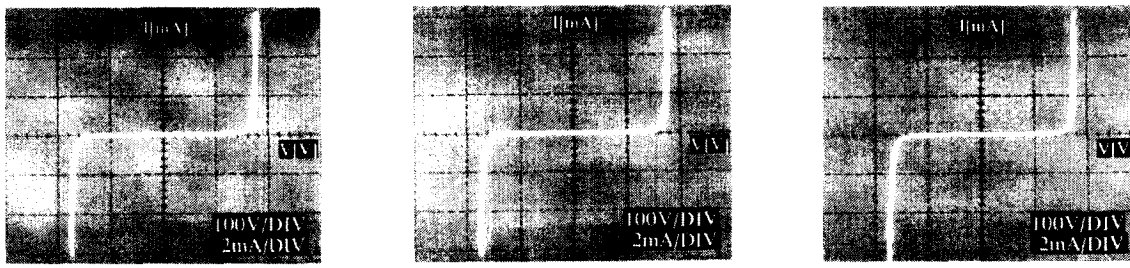


그림 2. DZNR 시편의 XRD 패턴
Fig. 2. XRD pattern of DZNR sample

스트레스 인가 전, 후의 보다 자세한 전류밀도(J)-전계(E) 특성을 조사하기 위해서는 대수눈금으로 나타낸 것이 그림 4이다. 그림 4(a)는 1차 스트레스 인가 전, 후의 J-E 특성곡선으로 일정한 전류에서 전압의 변화율이 항복영역에서 보다는 전항복 영역에서, 순방향에서 보다는 역방향에서 큼을 알 수 있다. 그러나 바이어스 방향의 의존성은 knee 부위를 제외하고는 매우 작으며, 거의 같은 정도로서 1차 스트레스 인가 후에도 대칭적인 J-E 특성을 나타내었다.

또한 그림 4(b)에 나타낸 바와 같이 2차 스트레스 인가 후에도 1차 스트레스 인가 후와 같은 대칭성을 보이나 변화의 정도가 전체적으로 약간 큼을 알 수 있다.

스트레스 인가 전, 후의 I-V 특성 파라미터를 표 1에 나타냈다. 스트레스에 따른 바리스터 전압의 변화율을 보면 순방향 바이어스시에는 1, 2차 스트레스 인가 후에 0.5%이하로 매우 낮으며, 역방향 바이어스시에도 1차 스트레스 인가 후에는 1.41%이며, 2차 스트레스 인가 후에는 5%이하로 비교적 변화율이 낮은 편이다. 비직선 지수 및 누설전류는 바리스터 전압보다 노화의 정도가 크며, 특히 역방향 바이어스에서 큼을 확인할 수 있다. 그러나 1차보다 가혹한 2차 스트레스 인가 후에도 비직선 지수가 20 이상이고, 특히 누설전류가 10μA이하라는 것은 비교적 안정성이 양호한 바리스터로 평가된다. 더군다나 바리스터 전압의 변화율이 커지게 되면 누설전류의 증가로 바리스터에서의 전력손실이 증가하기 때문에 통상적으로 10% 이내로 규정하고 있음을 고려할 때 10%에 훨씬 못 미치는 5% 이하라는 사실에 주목할 필요가



(a) Before stress (b) 363K/0.8V_{1mA}/12h (c) 363K/0.8V_{1mA}/12h + 388K/0.85V_{1mA}/12h

그림 3. 스트레스 인가 전, 후 DZNR의 I-V 특성(실제사진)
Fig. 3. I-V caracteristics of DZNR before and after the stress(actual photo)

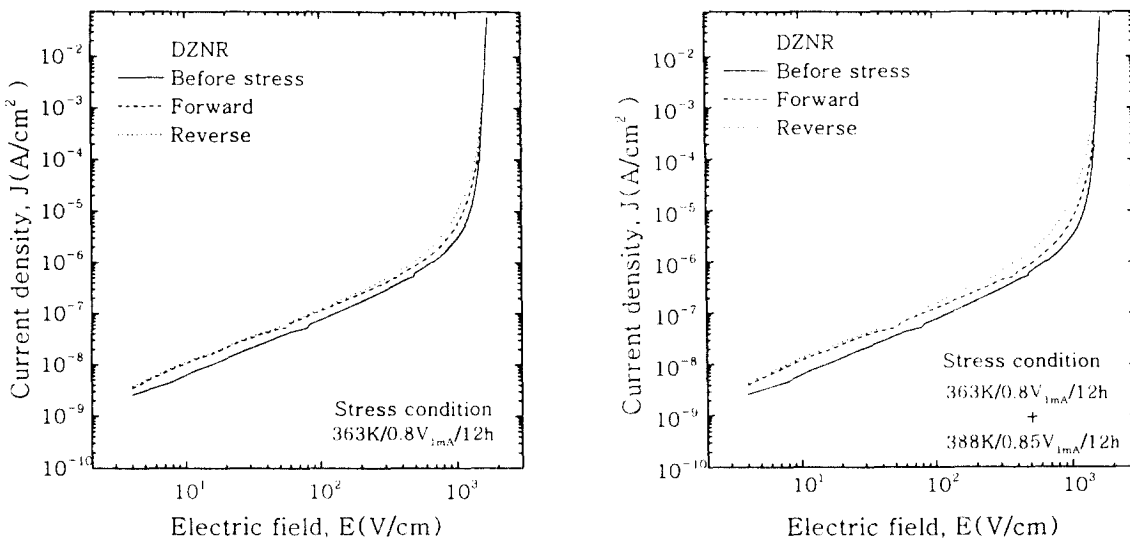


그림 4. 스트레스 인가 전, 후 DZNR 의 J-E 특성
Fig. 4. J-E characteristics of DZNR before and after the stress

표 1. 스트레스 인가 전, 후 DZNR의 I-V 특성 파라미터
Table 1. I-V characteristic parameters of DZNR before and after the stress

Sample	Stress condition	Bias	V_{1mA}(V)	α	I_l(μA)
DZNR	Before stress	Forward	157.72	47.64	1.51
	363K/0.8V_{1mA}/12h	Forward	157.01	46.85	3.48
		Reverse	157.23	45.64	3.96
	363K/0.8V_{1mA}/12h + 388K/0.85V_{1mA}/12h	Forward	155.50	39.64	5.85
		Reverse	151.58	23.10	8.61

있다.

그림 5은 국내 상용 ZnO 바리스터(ZNR)의 스트레스 인가 전, 후의 J-E 특성으로, DZNR과 동일한 스트레스 조건에서도 현저한 특성변화를 나타냈으며, 특히 2차 스트레스 인가 후에는 거의 노화되어 "failure" 상태에 이르렀음을 알 수 있다.

표 2는 ZNR의 I-V 특성 파라미터를 나타낸 것으로 바리스터 전압의 변화율은 역방향 바이어스시, 1차 스트레스 인가 후에도 29.15%정도로 매우 크며, 2차 스트레스 후에는 무려 63.37%로 크게 변했고, 비직선 지수도 10 이하이며, 누설전류의 변화율은 ~nA에서 ~mA 단위로 크게 변했다. 이러한 실험적 결과로부터 ZNR은 거의 노화되었음을 알 수 있다

ZnO 바리스터 특성의 노화는 시간에 따라 누설전류가 어느정도 변하느냐와 직결된다. DC 스트레스를 인가하면 스트레스 인가 전, 수 초기 특성으로부터 다소 변하지만, 바리스터 응용 측면에서 보면 상시 전압에서 시간에 따라 누설전류가 지속적으로 흐르기 때문에 누설전류의 안정화가 무엇보다도 중요하게 된다.

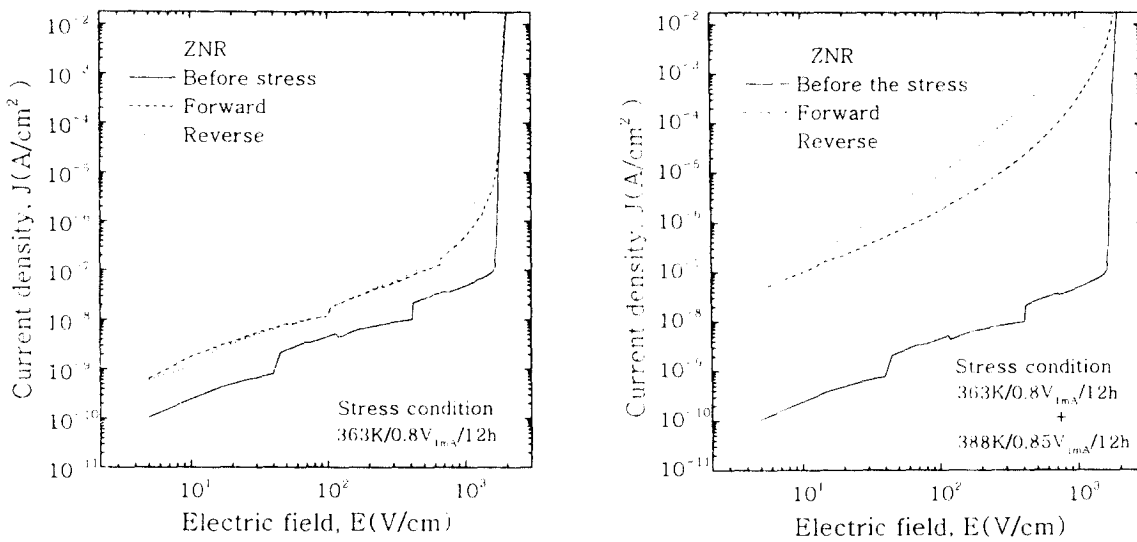


그림 5. 스트레스 인가 전, 후 ZNR의 J-E 특성
Fig. 5. J-E characteristics of ZNR before and after the stress

표 2. 스트레스 인가 전, 후 ZNR의 I-V 특성 파라미터
Table 2. I-V characteristic parameters of ZNR before and after the stress

Sample	Stress condition	Bias	V_{1mA}(V)	α	I_l (μA)
ZNR	Before stress	Forward	150.30	43.57	53.93nA
	363K/0.8V_{1mA}/12h	Forward	148.97	44.51	2.00
		Reverse	145.47	36.10	8.41
	363K/0.8V_{1mA}/12h + 388K/0.85V_{1mA}/12h	Forward	106.49	7.36	0.23mA
		Reverse	55.06	4.10	0.31mA

그러한 의미에서 그림 6는 스트레스 인가 동안 DZNR과 ZNR의 누설전류의 시간 의존성을 비교한 것이다. DZNR은 1차 스트레스 인가 동안 노화율 계수(K_T)가 $-1.74\mu A \cdot h^{-1/2}$ 정도이며, 2차의 경우에도 $-2.24\mu A \cdot h^{-1/2}$로서 시간에 따라 누설전류가 감소하는 소위 부 크리프(negative creep)현상을 나타냈다.

이에 반하여 ZNR은 시간에 따라 누설전류가 급격히 증가하는 정 크리프(positive creep)현상으로 DZNR과는 매우 대조적임을 알 수 있다.

따라서 DZNR은 안정성이 양호한 ZnO 바리스터로서 평가되며, 조성물 및 소결공정 등이 안정성 향상과 관련된 연구에 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

그림 7은 2차 스트레스 인가 전, 후의 인가 전압에 따라 정전용량의 변화를 식 (2)에 따라 나타낸 수정된 C-V 특성으로 인가 전압이 증가함에 따라 초기치로부터 보다 크게 벗어나고, 순방향보다 역방향에서 벗어남의 정도가 큼을 알 수 있다. 그림 7로부터 구한 C-V 특성 파라미터를 표 3에 나타냈다. 2차 스트레스 인가 후에 N_d, ϕ_b, N_t는 모두 감소했고, N_d의 감소율이 N_t보다 큼으로 인해 공핍층 폭(t)은 증가했으며, 그로 인해 ε_{APP}'가 감소했다. 순방향보다 역방향에서 노화의 정도가 큼을 알 수 있다.

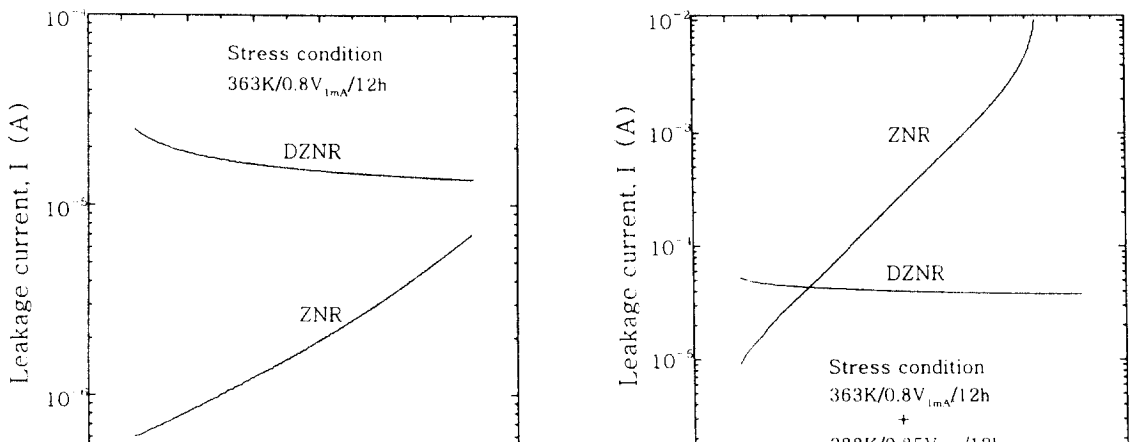


그림 6. 스트레스 인가동안 DZNR과 ZNR의 누설전류의 시간 의존성
Fig. 6. Time dependence of leakage current during the stress for DZNR and ZNR

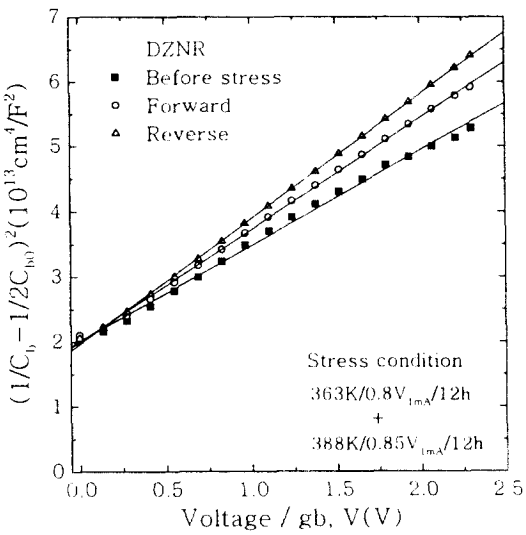


그림 7. 2차 스트레스 인가 전, 후 DZNR의 수정된 C-V 특성

Fig. 7. Modified C-V characteristics of DZNR before and after the second stress

그림 8은 스트레스 인가 전, 후의 유전분산 및 유전흡수 특성을 나타낸 것이며, 유전흡수 특성으로부터 구한 유전흡수 파라미터를 표 4에 나타냈다.

2차 스트레스 인가 후의 ϵ_{APP}'는 측정 주파수 범위 내에서 감소하였으나 전체적으로 스트레스 인가 전의 유전분산 곡선의 형태를 나타냈다.

2차 스트레스 인가 후의 ϵ_{APP}''는 대략 10kHz 이상의 주파수 영역에서는 감소했으나, 10kHz 이하의 저주파 영역에서는 증가했는데, 이러한 현상은 노화에 따른 장벽높이 저하로 저주파 영역에서 오옴적 손실을 가져오는 누설전류의 증가에 그 원인이 있는 것으로 생각된다.

유전분산 곡선의 이상분산 영역에서 유전흡수 곡선의 흡수피크가 나타나는데 스트레스 인가 후의 흡수피크는 대략 1.68KHz에서 1.54KHz로, 비유전손율은 424.15에서 393.68로 감소하였으며, $\omega\tau_p = 1$로부터 구한 쌍극자 배향분극의 완화시간(τ_p)은 0.95에서 1.04μs로 증가하였다.

완화시간의 증가는 스트레스 인가 후 ZnO 바리스터의 결함상태가 스트레스 인가 전 ZnO 바리스터의 결함상태보다 깊은 에너지 트랩상태를 많이 가지기 때문인 것으로 사료된다.

유전완화는 깊은 에너지 트랩상태들 중에서 $V_O^{\cdot}$와 관계가 있는 것으로 보고되고 있다[15, 16, 17].

한편 바리스터의 노화현상을 설명하기 위해 전자트랩, 쌍극자 배향, 이온이동, 산소탈착 등이 관련된 몇몇 노화기구 모델이 제안되어 있지만, 그 가운데서 Gupta와 Carlson이 제안한 이온이동에 의한 원자결함모델[9]이 비교적 유력한 모델로 받아 들여지고 있다.

입계를 중심으로 대칭적인 공핍층에는 공간적으로 고정된 $V_O^{\cdot}$, $V_O^{\cdot\cdot}$와 같은 안정한 산소공공 양이온과 Zn 격자와 치환된 도너 불순물이온, 공간적으로 유동적인 Zni$^{\cdot}$, Zni$^{\cdot\cdot}$와 같은 준안정한 격자간 Zn 양이온으로 되어 있으며, 이러한 유사 도너(donor-like) 이온들은 입계면에 존재하는 V_{Zn}', V_{Zn}''와 같은 Zn 공공 음이온인 유사 억셉터(acceptor-like) 이온에 의해 보상되어 진다. 그런데 바리스터 제작공정 중 소결후 400~500℃ 이하로 냉각시 Zn_i이 더 이상 확산하지 않고 frozen-in 상태가 된다.

이 때 전체 frozen-in 상태의 Zn_i 중에서 공핍층에 존재하는 Zn_i이 노화에 가장 큰 영향을 미친다.

스트레스 온도와 더불어 스트레스 DC 전압 인가시 대부분의 전압은 역방향 바이어스 장벽에 인가되고, 공핍층 내의 이온들 중에서 확산계수가 가장 큰 Zni이 입계로 이동하여 식 (7), (8)과 같은 화학 결함반응으로 입계의 산소공공 이온을 중화시키게 된다.

표 3. 2차 스트레스 인가 전, 후 DZNR의 C-V 특성 파라미터

Table 3. C-V characteristic parameters of DZNR before and after the second stress

Sample	Stress condition	Bias	Nd ($\times 10^{18}$/cm^3)	ϕ_t (ev)	N_t ($\times 10^{12}$/cm^2)	ϵ_{APP}'	t (nm)
DZNR	Before stress	Forward	1.05	1.21	3.46	2893.72	65.90
	363K/0.8V$_{1mA}$/12h + 388K/0.85V$_{1mA}$/12h	Forward	0.96	1.16	3.31	2836.57	68.96
		Reverse	0.87	1.04	3.15	2875.58	72.41

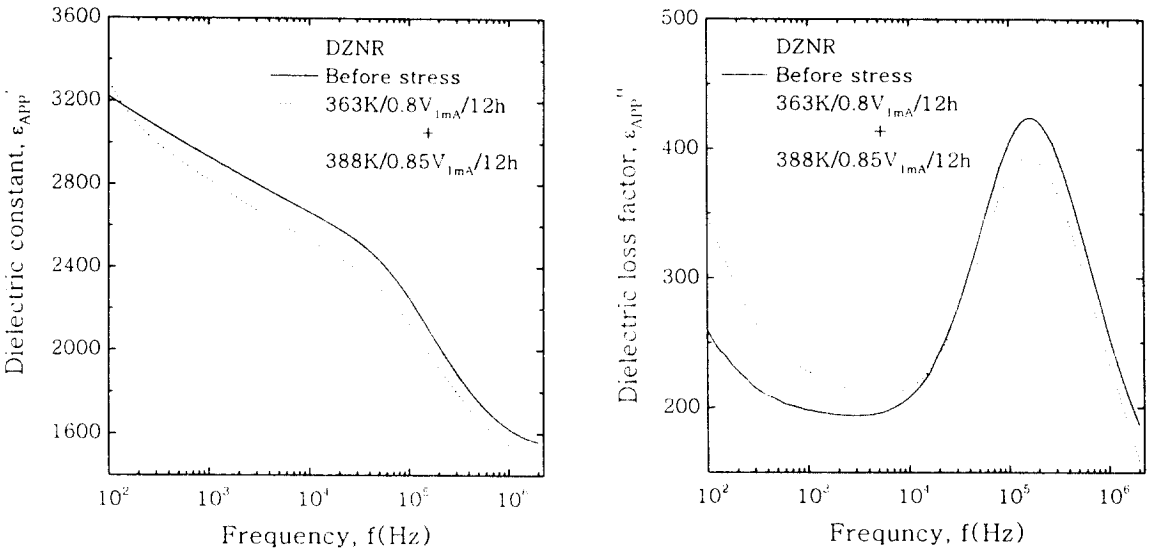


그림 8. 2차 스트레스 인가 전, 후 DZNR의 유전분산 및 유전흡수 특성
Fig. 8. Dielectric dispersion and dielectric absorption characteristics of DZNR before and after the second stress

표 4. 2차 스트레스 인가 전, 후 DZNR의 유전흡수 파라미터
Table 4. Dielectric absorption parameters of DZNR before and after the second stress

Sample	Stress condition	f(Hz)	ε_{APP}''	$\tau(\mu s)$
DZNR	Before stress	167879.84	424.15	0.948
	363K/0.8V$_{1mA}$/12h + 388K/0.85V$_{1mA}$/12h	153625.16	393.68	1.036

$$Zn_i^{\cdot} + V_{Zn}' = Zn_i^{\times} + V_{Zn}^{\times} \quad (7)$$
$$Zn_i^{\cdot} + V_{Zn}'' = Zn_i^{\times} + V_{Zn}^{\times} \quad (8)$$

위 결함반응에서 각 성분은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_{Zn}' = V_{Zn}^{\times} + e' \quad (9)$$
$$Zn_i^{\cdot} + e' = Zn_i^{\times} \quad (10)$$
$$V_{Zn}'' = V_{Zn}^{\times} + 2e' \quad (11)$$
$$Zn_i^{\cdot} + 2e' = Zn_i^{\times} \quad (12)$$

결과적으로 역방향측의 계면상태를 유발시키는 V_{Zn}' 및 V_{Zn}'' 농도의 감소와 더불어 역방향 공핍층 내의 $Zn_i^{\cdot}$ 및 $Zn_i^{\cdot\cdot}$ 농도의 감소에 따른 전체 공핍층 내의 공간전하의 불균형으로 장벽높이가 변형됨으로서 I-V 특성이 비대칭이 되는 결과를 초래하게 된다.

상술한 바와 같이 노화현상이 공핍층 내의 Zn_i과 밀접하게 관계된다고 볼 때, 노화를 개선시키기 위해서는 Na, K, Ag와 같이 Zn 이온보다 이온 반경이 큰 불순물을 첨가시켜 격자간 Zn 자리에 소위 +1가 이온이 침입함으로서 Zni 생성을 억제시키는 방법, 그리고, 600~800℃에서 열처리하여 공핍층 내의 Zn_i이 입계로 이동시 외부에서 입계로 확산한 산소와 반응하여 입계에 안정된 ZnO 격자를 형성시키는 방법이 잘 알려져 있다.

4. 결 론

Zn-Bi-Co-Mn-Sb-Cr-Ni 산화물로 구성되는 성

형체를 1300℃에서 2시간 소결처리로 ZnO 바리스터(DZNR)를 제작하여 온도, DC전압, 시간 등의 스트레스에 따른 노화거동을 조사하였으며, 국내 상용 ZnO 바리스터(ZNR)와 비교 분석하였다.

1. 2차 스트레스 인가 후의 역방향 바이어스에서 DZNR의 바리스터 전압의 변화율은 5% 이하로 상용 허용치 변화율 10% 보다 훨씬 낮은 값을 나타냈다.

2. 2차 스트레스 인가 후의 역방향 바이어스에서 DZNR의 비직선 지수는 20 이상, 누설전류는 10μA 이하로 비교적 양호한 비오옴성 특성을 나타냈다.

3. 1, 2차 스트레스가 인가되는 동안 시간에 따른 누설전류는 부 크리프 현상을 나타냄으로서 안정된 노화특성을 나타냈다.

4. 이에 반하여 ZNR는 1차 스트레스 인가 후에도 DZNR보다 노화정도가 컸으며, 2차 스트레스 인가후에는 상당한 노화를 나타냈다.

결론적으로 DZNR의 조성물 및 소결공정은 향후 보다 안정성이 좋은 ZnO 바리스터 개발에 기초 자료로 충분히 활용될 수 있을 것으로 평가되며, 이 자료를 바탕으로 다양한 실험이 현재 진행중에 있다.

참 고 문 헌

1. M. Matsuoka,"Nonlinear Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736~746, 1971.
2. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "Zinc Oxide Varistor - A review," Am. Ceram. Soc. Bull, Vol. 65, pp. 639~646, 1986.
3. ニュ-ケラスシ-リズ 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 109~203, 1990.
4. S.-N. Bai and T.-Y. Tseng, "Influence of Cooling Rate on Electrical Properties of Zinc Oxide-Based Varistors," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 81~86, 1992.
5. 岡崎清, "電子セラミックスへの 招待," 森北出板株式會社, pp. 183-185, 1986.
6. ニュ-ケラスシ-リズ 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 149~161, 1990.
7. 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と評價試法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
8. K. Eda, A. Iga, and M. Matsuoka,"Degradation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics," J. Appl. Phys., Vol. 51, pp. 2678~2684, 1980.
9. T. K. Gupta and W. G. Carlson, "A Grain-Boundary Defect Model for Instability/Stability of a ZnO Varistor," J. mat. Sci., Vol. 20, pp. 3487~3500, 1985.
10. A. Iga, M. Matsuoka, and T. Masuyama, "Effect of Heat-Treatment on Current Creep Phenomena in Nonohmic ZnO Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 15, pp. 1847~1848, 1976.
11. Y. S. Lee and T.-Y. Tseng, "Phase Identification and Electrical Properties in ZnO-Glass Varistors," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, pp. 1636~1640, 1992.
12. J. Fan and R. Freer, "The Electrical Properties and dc Degradation Characteristics of Silver Doped ZnO Varistors," J. Mater. Sci., Vol. 28, pp. 1391~1395, 1993.
13. 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842~848, 1998.
14. J. Fan and R. Freer, "Deep Level Transient Spectroscopy of Zinc Oxide Varistors Doped with Aluminum Oxide and/or Silver Oxide," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, pp. 2663~2668, 1994.
15. J. F. Cordaro and Y. Shim, "Bulk Electron Traps in Zinc Oxide Varistors," J. Appl. Phys., Vol. 60, pp. 4186~4190, 1986.
16. Y. Shim and J. F. Cordaro, "Admittance Spectroscopy Polycrystalline ZnO-Bi_2O_3 and ZnO-BaO Systems," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, pp. 184~188, 1988.
17. S.-N. Bai and T.-Y. Tseng, "Degradation Phenomena Due to Impulse-Current in Zinc Oxide Varistors," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, pp. 2685~2689, 1995.