

Al₂O₃ 가 미량 첨가된 비선형성 ZnO 바리스터의 미세구조와 전도 기구

논문
9-7-9

The Microstructure and Conduction Mechanism of the Nonlinear ZnO Varistor with Al₂O₃ Additions

한세원*, 강형부*, 김형식**

(Se-Won Han*, Hyung-Boo Kang*, Hyung-Sik Kim**)

Abstract

The microstructure and electrical properties of the nonlinear ZnO varistor with Al₂O₃ additions is investigated. The variation of nonlinear behavior with Al₂O₃ additions is indicated from J-E and C-V measurement to be a result of the change of the interface defects density N_i at the grain boundaries and the donor concentration N_d in the ZnO grains. The optimum composition which has the nonlinear coefficient α of ~ 57 was observed in the sample with 0.005wt% Al₂O₃ additions. The conduction mechanism at the pre-breakdown region is consistent with a Schottky thermal emission process obeying a relation given by $J \propto \exp[-(\psi - \beta E^{1/2})/kT]$ and the conduction process at the breakdown region follows a Fowler-Nordheim tunneling mechanism of the form $J \propto \exp(-\gamma/E)$.

Key Words(중요용어) : ZnO varistor(산화아연 바리스터), Al₂O₃ additions(알루미나 첨가물), J-E properties(전류밀도-전계 특성), Double Schottky barrier(이중 전위 장벽), Schottky thermionic emission(쇼트키 열전자 방출), Fowler-Nordheim tunnel-Fowler-Nordheim 터널링)

1. 서 론

순수한 ZnO의 J-E 특성은 선형적이지만 입자간의 입계를 구성하는 Bi₂O₃와 같은 물질이 약 0.1mole% 이상 첨가된 ZnO 바리스터는 비선형성(nonlinear or nonohmic) J-E 특성을 나타낸다. ZnO 바리스터는 기존 SiC 바리스터에 비해 높은 비선형계수(~ 50)를 갖는 우수한 써지 에너지 흡수 능력을 가지고 있어 전기기기나 전자회로의 이상 전압 보호용 소자로 광범위하게 사용되고 있다¹⁾.

ZnO 바리스터와 같은 다결정성 반도체의 입계는 불순물의 편석 등에 의한 여러 가지 형태의 결함(defects)으로 인해 높은 에너지 상태를 갖게 된다^{1),2)}. 이러한 에너지 상태를 낮추기 위해 주위의 ZnO 입자로부터 전자를 포획하여 입계가 음으로

대전된 상태가 된다. 반면 전자를 잃어버린 입자 내에는 전자가 부족하여 양으로 대전된 영역, 즉 공핍층(depletion layer)이 형성된다. 이와 같이 계면에 포획된 전자와 공핍층에 형성된 양으로 이온화된 격자 결함(ionized defects)은 에너지 밴드의 변형을 일으키면서 그림1과 같이 입계를 중심으로 대칭적인 이중전위장벽(double Schottky barrier)을 형성한다^{2,3)}.

바리스터에 관한 대부분의 이론들은 입계에 형성된 이와 같은 이중전위장벽이 전류의 전도를 지배한다는 점에서 일치하고 있다. 항복전(pre-breakdown) 영역의 전도 과정에 대해서는 저 전압에서 열적으로 활성화된 전자가 장벽을 넘어감으로써 누설전류가 발생하는 이중전위장벽에 기초한 열전자 방출(thermionic emission) 모델이 일반적으로 받아들여지고 있다. 항복(breakdown)이 발생하는 기구에 대해서도 이중전위장벽을 근거로 하여 다양한 연구가 이루어지고 있다^{2,3,4)}.

일반적으로 바리스터는 J-E 특성 실험에서 소자의 성능을 판단하는 비선형계수(nonlinear coeffi-

* : 한양대학교 공대 전기공학과

** : 한국전기연구소 전기재료연구부

접수일자 : 1996년 4월 25일

심사완료 : 1996년 6월 20일

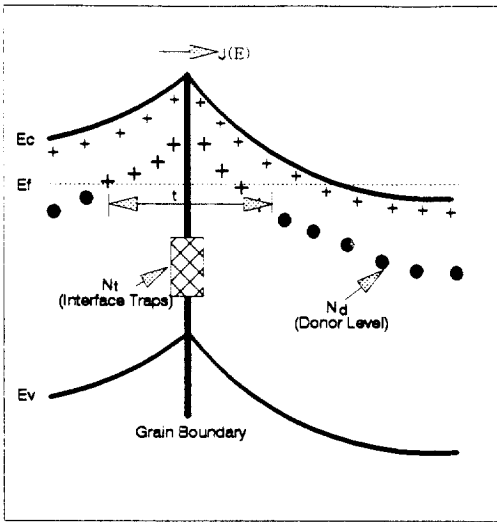


그림 1. 입계에 형성된 이중전위장벽의 에너지 준위 구조
 Fig. 1. Energy level of double Schottky barrier at the grain boundary

cient α), 누설전류(leakage current), 항복전압(breakdown voltage) 등이 결정된다. 이러한 요소들은 미세구조와 밀접한 관계가 있어 입자와 입계 상태에 따라 달라지고 이로 인해 전기적 공핍층의 에너지 상태가 변화하므로 전기적 특성을 개선하기 위해서는 이에 대한 규명이 이루어져야 한다.

ZnO 바리스터에 Al_2O_3 를 첨가하면 반도체 입자 내 또는 입계에 Al^{3+} 이온으로 도핑 되어 도너(donor)로 기여하므로 마치 n-형 반도체와 같은 역할을 하는 것으로 알려져 있다^{3,4)}. 그러나 Al_2O_3 의 첨가효과가 Carlson⁵⁾ 등의 연구에 따르면 ZnO 입자내의 도너상태밀도를 증가시켜 비선형계수 등의 전기적 특성을 향상시킨다고 하였으나, Takemura⁶⁾, Okuda⁷⁾의 연구에서는 미세조직적 관점에서 Al이 입계 또는 스피넬상에 상당히 편중되어 있음을 확인한 바 있어 Al이 실제적으로 어떤 에너지 변화에 어떤 상태로 기여하는가에 관해서는 제조조건에 따라 다양한 의견이 제시되고 있다. 제조 과정에서 Al이 심격자결함(deep bulk defects)에 위치하면 오히려 인가전압이 증가함에 따라 이중전위장벽의 높이가 감소하면서 누설전류나 비선형계수에 악영향을 미치는 경우도 있으므로 Al_2O_3 첨가물에 따른 ZnO 입자크기의 변화, Al의 분포, 입계층의 상태와 이중전위장벽과의 상관성 등을 복합적으로 고려한 연구가 진행되어야 한다.

본 연구에서는 ZnO를 기초 조성으로 하고 $Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-NiO-MnO_2-Cr_2O_3$ 을 첨가제로 하는 전형적인 바리스터 조성에 전기적 특성 향상과 열화(degradation) 억제에 효과가 있다고 알려진 Al_2O_3 를 미량 첨가한 시편을 제조하여 이때 나타나는 미세조직과 전기적 특성과의 관계를 고찰하였다. 미세구조와 전기적 특성이 안정되는 최적의 Al_2O_3 첨가조성을 추적하고, J-E 특성의 온도 의존성과 C-V특성의 바이어스 전압, 주파수 의존성 등의 실험으로부터 개변 공핍층의 변화와 전도기구와의 관계를 정량적으로 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 원료와 제조법

ZnO를 기본으로 하고 $Bi_2O_3-Sb_2O_3-Co_2O_3-NiO-MnO_2-Cr_2O_3$ 을 첨가제로 하는 전형적인 바리스터 조성에 Al_2O_3 을 0~5.0wt% 범위에서 변화를 주어 시편을 제조하였다. 사용한 원료의 조성은 표1과 같다.

표 1. ZnO 바리스터의 조성
 Table 1. Compositions of ZnO varistor

(unit : wt%)

| samples | Bi_2O_3 | Sb_2O_3 | Co_2O_3 | NiO | MnO | Cr_2O_3 | Al_2O_3 | ZnO |
|---------|-----------|-----------|-----------|------|------|-----------|-----------|--------|
| A | | | | | | | 0.0 | 89.72 |
| B | | | | | | | 0.005 | 89.715 |
| C | | | | | | | 0.02 | 89.700 |
| D | 3.0 | 3.6 | 1.16 | 0.88 | 0.71 | 0.93 | 0.1 | 89.620 |
| E | | | | | | | 0.5 | 89.220 |
| F | | | | | | | 1.0 | 88.720 |
| G | | | | | | | 5.0 | 84.720 |

그림2는 ZnO 바리스터의 제조공정을 나타낸 것이다. 분쇄는 ZrO_2 물을 사용하였으며, 이때 바인더로는 PVA를 미량 첨가하였다. 분쇄, 혼합된 분말은 분사건조(spray drying)공정을 거치는데 이때 190°C, 8000rpm의 조건에서 구형의 입자 형태를 얻을 수 있었다.

분사 건조된 분말을 금형에 넣어 640 kgf/cm²의 압력을 가해 직경 15mm, 두께 약 1.0mm의 원반(disk) 형태로 성형하였으며, 산화 분위기에서 최고 유지온도 1200°C에서 2시간 동안 소결하였다. 이와 같이 성형된 시편은 전기적 특성시험을 위해 양면을 연마한 후 고온용 은도료(silver paste)를 사용하여 전극을 형성하였다.

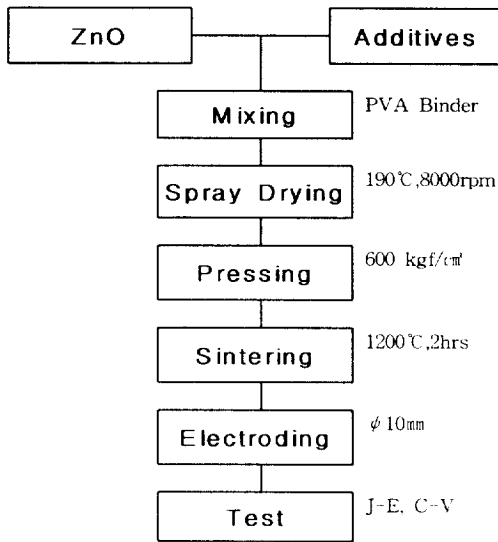


그림 2. ZnO 바리스터의 제조공정도
Fig. 2. Manufacturing process of ZnO varistor

2-2. 미세조직관찰 및 전기적특성시험

제조된 시편에 대해 먼저 수축률, 밀도와 같은 기본 물성을 측정하였다. 미세조직을 살펴보기 위해 SEM과 EDX(Hitachi S-2700, Japan)를 이용하여 결정상의 크기와 각 상들의 구성원소등의 분포를 조사하였다. 조성에 따른 결정상 분석에는 XRD(Phillips PW 1830 Generator, USA)를 이용하였다.

입자크기의 산정에는 linear intercept 방법을 사용하여 SEM 조직사진에 임의로 그려진 선과 교차되는 입계점의 수를 센 후 다음과 같이 평균 입자크기를 결정하였다.

$$\text{입자크기의 길이} = \frac{\text{평균 입자크기}}{\text{교차점의 개수}}$$

이때 교차점의 수는 500개 이상이 되도록 선택하였다.

소결후의 첨가물의 양을 정확히 알아보기 위해 ICP-AES(Baird ICP 2070, USA) 및 ICP-MS(Fison Instrument VG Plasma Guard, England)로 조사하였다. 여기서 사용된 표준 용매로는 HPS (high purity standard)사의 고순도 표준물(99.999%, 10,000ppm)을 사용하였다.

전기적 특성을 측정하기 위한 시료는 두께 약 0.7mm, 직경 15mm의 원반 형태로 연마 가공하였으며 전류-전압 Source/Measuring 시험기(Keithly Model 237, USA)를 사용하여 전압-전류 특성을

측정하였다. 이때 비선형계수 α 는 측정한 J-E 특성곡선에서 J_1 과 J_2 를 각각 인가전계 E_1, E_2 에서의 전류밀도라하면 식(1)을 이용하여 구할 수 있다.

$$J_1/J_2 = (E_1/E_2)^\alpha \quad (1)$$

ZnO 바리스터의 항복전압(E_B)은 일반적으로 적용되는 1mA/cm²의 전류가 흐를 때의 전압으로 정하였으며, 누설전류밀도(J_s)는 0.8 · E_B 일 때의 전류를 기준으로 하였다¹⁾. 주파수와 바이어스 전압 변화에 따른 정전용량 특성 시험에는 임피던스 분석기(impedance analyser, HP 4194A, USA)를 사용하였으며, 주파수 100Hz ~ 10MHz의 범위에서 바이어스 전압을 0 ~ 40V까지 변화시키면서 정전용량의 변화를 측정하였다. J-E 특성의 온도 의존성 시험은 항온조를 이용하여 77K ~ 423K 범위에서 몇 단계로 나누어 시행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 미세조직관찰

표2는 제조된 시편의 밀도, 무게 손실분 및 수축률을 측정된 결과이다. Al₂O₃ 조성이 1.0wt%까지는 밀도가 5.6 g/cm³로 거의 일정한 수축률을 가지고 있으며 소결후 무게손실도 약0.35%로 비슷하지만 Al₂O₃ 조성이 1.0wt%이상이 되면서 손실이 줄어들었다.

표 2. 시편의 밀도, 수축률, 무게 손실분
Table 2. Density, weight loss ratio and shrinkage of samples

| samples | 1200°C sintered (190°C, 8000rpm) | | |
|---------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| | density (g/cm ³) | loss weight (%) | shrinkage (%) diameter thickness |
| A | 5.6 | 0.35 | 16.8 16.6 |
| B | 5.6 | 0.36 | 16.8 16.5 |
| C | 5.6 | 0.36 | 16.7 16.6 |
| D | 5.6 | 0.36 | 16.7 16.6 |
| E | 5.6 | 0.34 | 16.7 16.8 |
| F | 5.6 | 0.30 | 16.6 16.4 |
| G | 5.3 | 0.18 | 15.3 15.6 |

그림3은 1200°C, 2시간의 소성조건에서 제조된 B조성의 ZnO 바리스터 소자의 SEM 조직사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 미세조직은 입자를 이루고 있는 ZnO, 스핀넬(spinel Zn₇Sb₂O₁₂), 입계에 존재하는 파이로클로르(pyrochlore, Bi₂(Zn₄Sb₂/3)O₆) 그리고 입계를 구성하는 Bi 절연층이 주로 입

자 교차점에 많이 분포되었다.

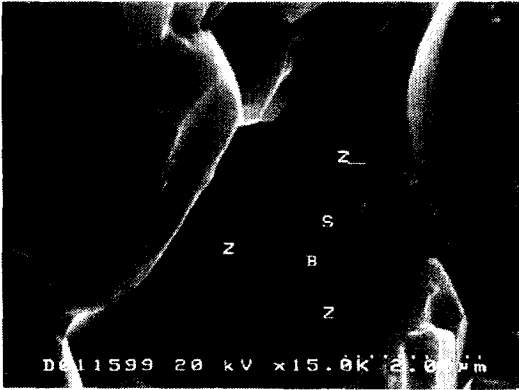


그림 3. SEM 조직사진 (B조성, Z:ZnO입자 B:Bi 입자 S:스피넬상)

Fig. 3. SEM photograph of B sample(Z:ZnO grain B:Bi layer S:Spinel phase)

ZnO 입자크기는 표3에 비교한 바와 같이 Al_2O_3 이 첨가되지 않은 조성에서는 약 $7.1\mu m$ 이지만 Al_2O_3 첨가량이 늘어나면 ZnO 입자크기는 점차 감소하여 첨가량이 5.0wt%가 되면 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같이 입자크기가 줄어드는 가장 큰 이유는 입계에 형성된 스피넬상이 소결온도에서도 고상으로 존재하여 입계의 이동을 방해함으로써 ZnO 입자 성장을 억제하기 때문이다. 특히 본 실험 조성의 경우 Al_2O_3 이 첨가되면 기존 스피넬상($Zn_7Sb_2O_{12}$)외 또다른 스피넬상($ZnAl_2O_4$)이 형성되어 ZnO입자의 성장을 더욱 억제하는 요인으로 작용하게되는데 $ZnAl_2O_4$ 상의 이러한 거동은 최근 Nunes의 실험에서 상세히 언급된 바 있다⁸⁾.

표 3. Al_2O_3 첨가량에 따른 ZnO 입자크기
Table 3. ZnO grain size with Al_2O_3 additions

| Samples\Properties | ZnO grain size (μm) |
|--------------------|----------------------------|
| A | 7.12 |
| B | 7.0 |
| C | 6.57 |
| D | 6.17 |
| E | 5.71 |
| F | 5.56 |
| G | 2.44 |

그림4는 각조성의 시편에 대한 XRD 실험 결과로 Al_2O_3 첨가량이 0.5wt% 이상이 되면 $ZnAl_2O_4$

상이 나타나기 시작하여 첨가량이 5.0wt% 가되면 크게 활성화되는 것으로 나타났다. 결국 이러한 $ZnAl_2O_4$ 상은 Al이 ZnO 입자 내에 고용되는 어느 한계를 넘으면 형성되는 것으로 알려져 있으며 그 고용 한계는 제조 조건에 따라 다른데, 여기서는 XRD, EDX 결과를 보면 Al_2O_3 첨가량이 0.5wt% 이상 되면 발생하기 시작하여 ZnO 입자의 성장 억제에 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 이러한 $ZnAl_2O_4$ 상은 치밀하지 못한 구조를 가지고 있어 그 생성량이 많은 G조성(Al_2O_3 5.0wt%)의 경우 표 2에서 보듯이 밀도가 $5.3 g/cm^3$ 로 다른 조성에 비해 낮은 값을 갖고 있음을 알 수 있다.

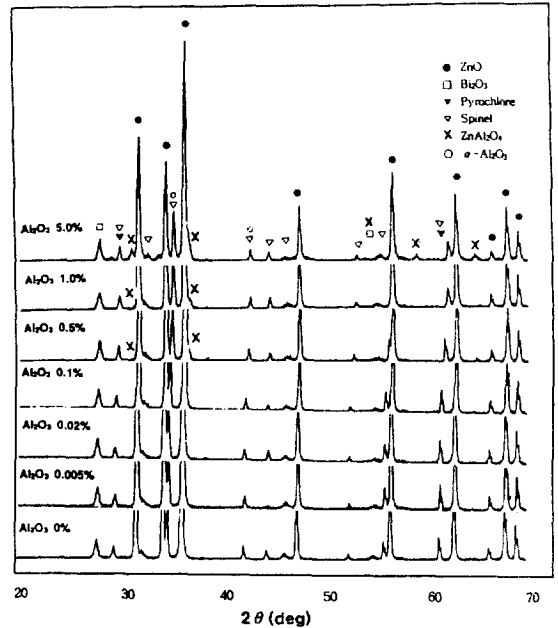


그림 4. 제조 시편의 XRD 곡선
Fig. 4. XRD curve of ZnO samples

또한 이러한 변화는 제조된 시편의 Al 분포에도 영향을 미치게 된다. 그림5에서 보듯이 Al_2O_3 첨가량이 1.0wt% 이상이 되면 Al이 ZnO 입자내의 고르게 확산되지 못하고 $ZnAl_2O_4$ 상에 집중되는 현상이 나타나는 것을 알 수 있으며 이는 실제적으로 α 값의 저하등 전기적 특성 향상을 위해서는 바람직하지 못한 결과를 초래하게 된다. 따라서 이후 전기적 특성시험에는 주로 A~E조성의 범위에 대해 다루었다.

Bi 입계상은 절연층으로 ZnO 입자를 둘러싸며 입계를 구성한다. 이 절연층은 주로 3 또는 4 입자 교차점에 존재하며 일부는 ZnO 입자 내에도 고용되는 것으로 알려져 있다^{3,9)}. 이 절연층은 용융온도

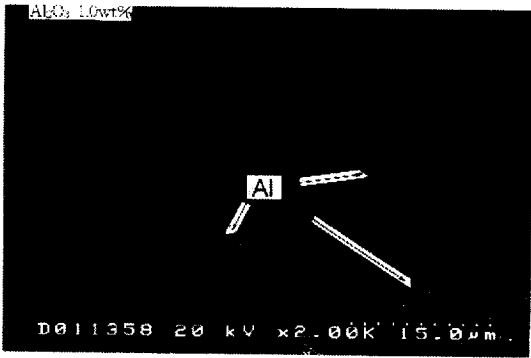


그림 5. 스피넬상(ZnAl₂O₄)에 편석된 Al-K α X-ray 이미지(Al₂O₃ 1.0wt%)
 Fig. 5. Al-K α X-ray image in the spinel phase(ZnAl₂O₄) (Al₂O₃ 1.0wt%)

가 다른 첨가물에 비해 낮아 열처리 과정에서 쉽게 휘발되어 전체 바리스터의 감량요인이 되므로 그 잔류량 정도는 비선형계수에 민감한 영향을 미치는 요인이 된다. Bi₂O₃을 ICP 정량 분석을 통해 보다 정확히 계산한 결과, 표4와 같이 G조성을 제외하면 Bi₂O₃의 양이 1.85~1.88wt%로 거의 일정한 값을 갖는 것으로 나타났다.

표 4. 제조시편의 ICP 정량분석
 Table 4. ICP analysis of ZnO samples

| components | A | B | C | D | E | F | G |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al ₂ O ₃ | 0 | 0.004 | 0.022 | 0.142 | 0.507 | 0.962 | 5.060 |
| Bi ₂ O ₃ | 1.863 | 1.865 | 1.857 | 1.866 | 1.882 | 1.883 | 1.680 |

3-2. J-E 특성

그림6은 각조성의 시편에 대한 J-E 특성시험 결과

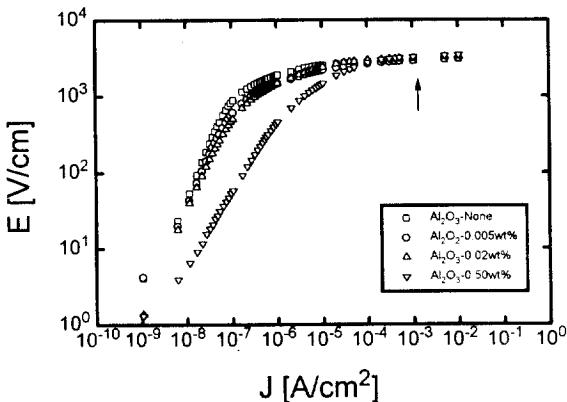


그림 6. ZnO 바리스터의 J-E 특성곡선
 Fig. 6. Plot of J-E characteristics of ZnO samples

과이다. 약 1mA/cm² 을 기준으로 항복전 영역과 항복 영역으로 구분되며 Al₂O₃ 첨가량의 영향은 항복전 영역에서 현저히 나타나고 있다. 표5는 그림6의 J-E 특성 시험으로부터 구해진 비선형계수 α , 누설전류밀도 J_l, 항복전계 E_B 및 단위 입계당 항복전압 v_B를 각조성별로 비교한 것이다. α 는 Al₂O₃ 첨가량이 0.005wt%인 B조성에서 약57로 가장 높게 나타났으며, 0.5wt%이상 Al₂O₃ 이 첨가되면 그 값이 40이하로 감소하였다.

표 5. 제조시편의 비선형계수, 누설전류, 항복 전압 특성 비교

Table 5. Nonlinear coefficient, leakage current, breakdown voltage of samples

| Samples\Properties | α (>1mA) | E _B (V/cm) | v _B (V) | J _l (μ A/cm ²) |
|--|-----------------|-----------------------|--------------------|--|
| Al ₂ O ₃ -None | 50 | 2900 | 2.05 | 3.8 |
| Al ₂ O ₃ -0.005wt% | 57 | 2930 | 2.04 | 2.0 |
| Al ₂ O ₃ -0.02wt% | 48 | 3110 | 2.04 | 10 |
| Al ₂ O ₃ -0.5wt% | 37 | 3220 | 1.85 | 70 |

항복전계 E_B는 Al₂O₃ 첨가량이 증가할수록 높아지고 있으며 이를 단위 입계당 인가되는 항복전압 (v_B=(D/n)·E_B, 여기서 D는 시편두께, n은 ZnO 입자수이다.)으로 환산하면 Al₂O₃ 첨가량이 0.02wt%인 D조성까지는 약2.05(V)로 거의 비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다. Al₂O₃의 증가가 항복전계, 누설전류량등에 영향을 미치는 주요인으로는 ZnO 입자크기의 감소, 입계로부터 Bi 절연층의 휘발에 따른 입계특성 변화, 그리고 ZnO 입자 또는 입계에 침투된 Al이 이중전위장벽의 높이에 미치는 영향 등을 들 수 있다^{2,3,10}. 소결과정에서 Bi₂O₃ 양의 변화는 거의 일정한 것으로 나타나고 있으므로 알루미늄 첨가량이 전기적 이중전위장벽에 미치는 영향을 실험적으로 규명하기 위해서는 기존의 전류밀도와 전계간의 log(J)-log(E) 특성곡선은 입자크기 변화의 영향과 입계의 특성변화를 포함하므로 진도현상에 미치는 첨가물의 영향을 정확히 파악하려면 반드시 진도경로상의 평균 입자크기로 정규화 하여 표현하는 것이 필요하다.

Carlson⁵, Han¹¹ 등의 연구보고에 따르면 입자크기의 영향을 배제하고 단지 입계의 특성만을 결정하기 위해 log(J)-log(E) 곡선을 ZnO 입자의 평균입경으로 정규화한 log(J*)-log(E*) 곡선을 쓸 필요가 있다. 여기서 d를 ZnO 입자의 평균입자크기, t를 전위장벽을 형성하는 공핍층의 두께, 한 입계가 항복을 일으키는 전계를 E_B*라고 정의하면

$\log(E_B^*) = \log(E_B) + \log(d/t)$ 가 된다. 결국 $\log(J) - \log(E)$ 곡선을 $\log(E)$ 축을 따라 $\log(d/t)$ 만큼 평행 이동하면 입자크기에 상관없이 단지 하나의 입계에 대해 정규화된 $\log(J^*) - \log(E^*)$ 곡선이 얻어진다.

그림7은 입자크기를 고려하여 다시 그린 $\log(J^*) - \log(E^*)$ 특성곡선으로 입자크기의 변화가 미치는 영향을 배제한 정규화된 특성으로 볼 수 있다. 표6은 첨가물의 조성별로 α^* , E_B^* , V_B^* 및 J_1^* 를 비교한 결과로 표5와 비교할 때 비선형계수 α 와 누설전류밀도 J_1 는 거의 동일한 값을 가지고 변화하였다. 또한 Al_2O_3 의 첨가량이 0~0.02wt%까지는 단위 입계당 항복전압 V_B^* 가 약 2.04(V)로 일정하지만 첨가량이 0.5wt%이상이 되면서 그 값이 감소하였다. 이는 그림6의 J-E 특성과 거의 같은 값을 갖는 것으로 나타나고 있으므로 단위 입계당 항복전압에 미치는 영향은 입계에 형성된 공핍층이 주요인인 것으로 판단된다.

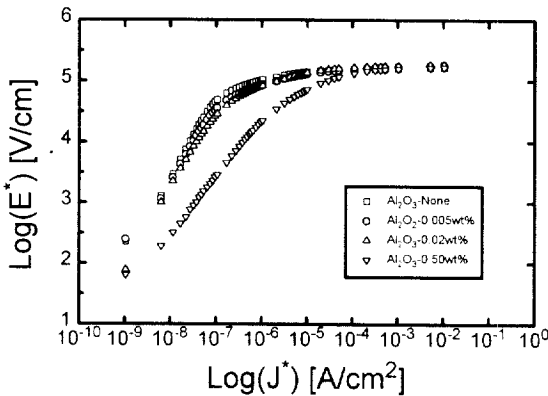


그림 7. 입자크기에 따라 정규화된 J-E 특성곡선
Fig. 7. Normalized J-E characteristics of ZnO samples with the grain size

표 6. 정규화된 J-E 특성에서 계산된 비선형계수, 누설전류, 항복전압 특성 비교

Table 6. Nonlinear coefficient, leakage current, breakdown voltage of samples with normalized J-E curve

| Samples\Properties | α^* (>1mA) | E_B^* (V/cm) | V_B^* (V) | J_1^* (A/cm) |
|---------------------|-------------------|--------------------|-------------|----------------|
| Al_2O_3 -None | 50 | 1.58×10^9 | 2.03 | 3.3 |
| Al_2O_3 -0.005wt% | 57 | 1.72×10^9 | 2.06 | 2.0 |
| Al_2O_3 -0.02wt% | 48 | 1.73×10^9 | 2.04 | 10 |
| Al_2O_3 -0.5wt% | 37 | 1.55×10^9 | 1.78 | 70 |

3-3. 이중전위장벽 모델

ZnO 바리스터에 대한 대부분의 이론들은 ZnO 입자의 외곽에 자리한 공핍층과 밀접히 관련되는 이중전위장벽이 전류의 전도를 지배한다는 점에서 일치하고 있다^{2,3,12}. 특히 비선형성을 가지는 항복 전 영역에서의 전도특성은 이중전위장벽 이론에 기초한 쇼트키 열전자 방출(Schottky thermal emission) 모델이 일반적으로 받아들여지고 있다.

공핍층을 근거로한 모델을 도입해야 할 중요한 실험적 증거로 바리스터의 높은 유전상수(본 실험에서는 $\sim 1500 \epsilon_0$)를 들 수 있는데 이 값은 ZnO 입자의 유전상수 $10 \epsilon_0$ 나 계면층(intergranular layer)의 유전상수 $16 \epsilon_0$ 값으로는 설명할 수 없다.

이 공핍층은 실제적으로 존재하는 절연층의 두께와 관계없이 전자를 포획할 수 있는 전기적 공핍층을 형성하여 주변 입자로부터 유입된 전자로 인해 공핍층을 형성하므로 전도현상을 규명하기 위해서는 공핍층의 존재를 이해하는 것이 필요하다. 공핍층의 두께는 시편의 유전상수를 측정하면 계산에 의해 구할 수 있는데, 전도성 ZnO 입자의 평균크기 d, 실제 절연층의 유전상수 ϵ_i , 측정된 유전상수 ϵ_m 라 하면 공핍층의 두께 t는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다^{2,11}.

$$t = d \cdot (\epsilon_i / \epsilon_m) \cdot A \quad (2)$$

여기서 A는 기하학적 형상계수로 이를 1로 하고 ϵ_i 와 ϵ_m 를 알면 공핍층의 두께를 계산할 수 있다. 일반적으로 금속산화물이 첨가된 ZnO 바리스터 조성의 경우 ϵ_i 의 값³¹은 16정도로 알려져 있으므로 이 값을 적용하여 각조성에 따른 공핍층의 두께를 구하면 그림8과 같다. 공핍층의 두께는 Al_2O_3 가 첨가되지 않은 A조성의 경우 약 1300Å 정도로 이 값은 Matsuoka¹¹, Emtage³¹등의 실험에서 얻어진 약 1000Å-1500Å의 값과 잘 일치하는 것이다.

이러한 전기적 절연층의 두께는 실제적으로 미세조직 관찰에서 확인된 Bi 절연층의 두께^{9,13}보다 훨씬 큰 값으로 Morris²¹는 실제 절연층 보다 전기적 공핍층의 두께가 크게 나타날 수 있는 것은 ZnO 입자 쪽으로 공핍층이 형성되기 때문이라고 설명하고 있다.

Al_2O_3 량이 증가함에 따라 공핍층의 두께가 감소하는 주요인으로 Al_2O_3 첨가량이 증가할 때 도너 농도 N_d 는 거의 변화하지 않지만 계면상태밀도 N_i 는 점차 감소하고 있어 주로 계면상태밀도의 감소에 의한 영향이 지배적인 것으로 보인다. 여기서

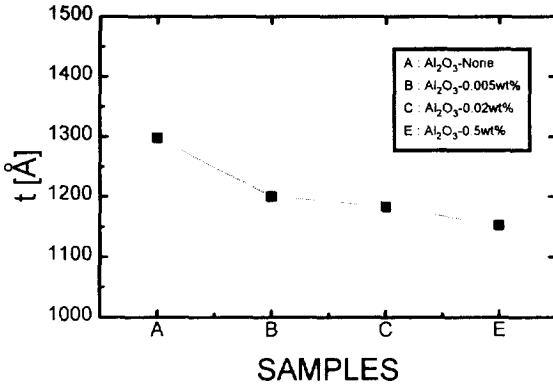


그림 8. Al₂O₃ 첨가량에 따른 공핍층 두께 변화
Fig. 8. The thickness of depletion layer with Al₂O₃ additions

얇어진 공핍층의 두께 t 와 입자 평균크기 d 를 가지고 실제 J-E 특성에서 나타나는 항복전계(그림7) E_B^* 를 이용하여 한 입자에 걸리는 항복전계 f_B 를 구하면 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_B = E_B^*(d/t) \quad (3)$$

B조성의 경우, E_B^* 는 $\sim 10^7$ [V/cm]에서 항복영역이 시작되므로 이때 f_B 는 $\sim 5.5 \times 10^6$ [V/cm]가 되는데 이 값은 인가전계에 의한 턴벨링이 발생하기에 충분한 전계로 볼 수 있다.

3-4. 전도 특성

그림9는 ZnO 바리스터 소자의 여러 가지 온도에서의 J-E 특성 곡선을 나타낸 것이다. 이 결과에서 나타난 특징으로 항복 영역에서의 전압은 온도에 따라 큰 차이는 없으나 항복전 영역에서는 J-E 특성이 온도에 따라 민감하게 변화함을 보여주고 있다. 이러한 사실은 항복전 영역에서 열적으로 활성화된 전자가 이중전위장벽을 넘어감으로써 누설전류가 발생하는 이른바 쇼트키 열전자 방출 전도 기구를 유효한 모델로 적용할 수 있음을 알 수 있다.

이때 항복전 영역에서 전류밀도 J 와 인가전계 E 와는 식(4)와 같은 관계를 갖는다.

$$J = J_0 \cdot [\exp(-(\phi - \beta E^{1/2})/kT)] \quad (4)$$

여기서 ϕ 는 이중전위장벽을 나타내는 활성화 에너지, $\beta = (e^3/4\pi\epsilon_0\epsilon_i)^{1/2}$ 이다. J_0 는 사실 온도와 인가전계에 따라 그 값이 달라지지만 여기서는 항복전 영역에서 전류밀도 J 가 전계와 온도에 대해 지

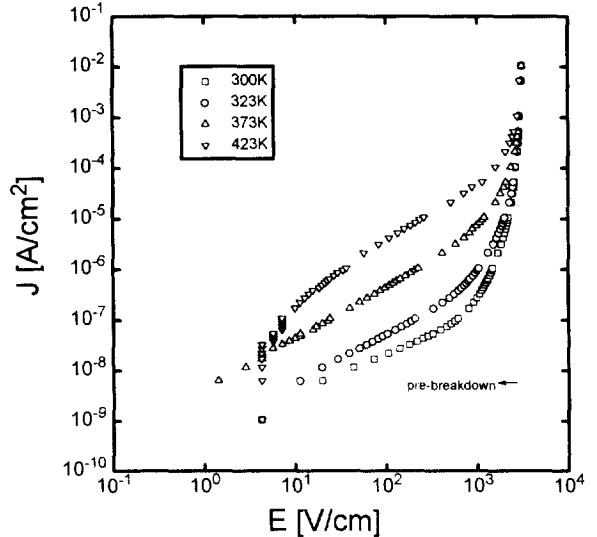


그림 9. 여러 가지 온도에서의 J-E 특성 곡선(B 조성)

Fig. 9. J-E curve of B sample at various temperature

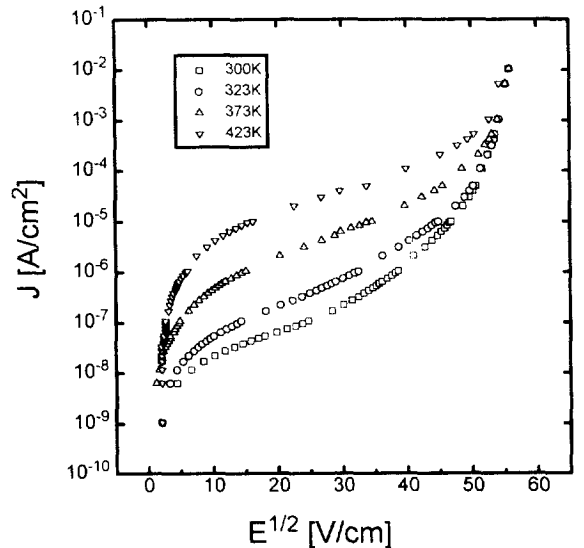


그림 10. 항복 전영역에서의 J-E^{1/2} 특성의 온도 의존성(B조성)

Fig. 10. Temperature dependence of J-E^{1/2} curve at the pre-breakdown region(B sample)

수 함수적인 강력한 의존성을 나타내는데 비해 무시할 정도로 변화가 적다고 볼 수 있다.

그림10은 그림9의 B조성의 J-E 온도특성을 J-E^{1/2} 관계로 다시 그린 것으로 만일 식(4)가 항복전 영역에서 유효하다면 이 구간에서 직선적인 변

화를 하게 되는데, 본 결과에서도 $E^{1/2}$ 의 값이 15~30[V/cm] 범위에서 직선적인 관계를 가지는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Al_2O_3 첨가량이 증가하여도 비슷한 경향을 가지고 있었다.

인가전계가 0일 때의 전류밀도 J_0 와 $1/T$ 관계 곡선의 기울기로부터 활성화 에너지 ϕ 를 구할 수 있다. 표7은 각조성에 대해 ϕ 를 구한 결과로 Al_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 활성화 에너지는 대체로 줄어들고 있으나 B조성에서 가장 높은 0.37eV가 얻어졌다. 이러한 요인이 B조성에서 누설전류가 감소하고 비선형계수가 증가하는데 영향을 미친것으로 사료된다.

표 7. 시편의 $\log(J)-1/T$ 특성에서의 활성화에너지 ϕ

Table 7. Activation energy ϕ from $\log(J)-1/T$ of samples

| Samples\Properties | activation energy ϕ (eV) |
|---------------------|-------------------------------|
| Al_2O_3 -None | 0.31 |
| Al_2O_3 -0.005wt% | 0.37 |
| Al_2O_3 -0.02wt% | 0.30 |
| Al_2O_3 -0.5wt% | 0.26 |

공핍층에 인가되는 전계 f_B 의 값이 항복 영역에 이르기엔 충분하다면 그이후의 전도는 Fowler-Nordheim 터널링 과정에 따라 이루어진다⁴⁾. 항복 영역에서의 전도 전류밀도 J 는 식(5)로 주어진다.

$$J = J_0 \exp(-\gamma/E) \tag{5}$$

여기서 $\gamma = 4(2m)^{1/2}/3\hbar e = 6.8 \times 10^7 \phi^{3/2}$ 이다. 그림11은 B조성에서 $J-(1/E)$ 와의 관계를 나타낸 것으로 항복 영역에서 기울기 γ 는 온도와 관계없이 거의 일정한 값을 가지고 있다. 기울기 γ 를 구해 단위 입계당 인가되는 값으로 환산하면 $\sim 3.5 \times 10^7$ (V/cm)가 되며 이 값은 앞의 γ 와 ϕ 의 관계식으로부터 계산된 값인 $\sim 1.0 \times 10^7$ (V/cm)과 대체로 일치하는 것이다.

한편 바리스터의 비선형계수 α 와의 상관성을 비교하기 위해 식(1)에 대수를 취하면 식(6)과 같이 된다.

$$\log(J_2/J_1) = \alpha \log(E_2/E_1) \tag{6}$$

항복 영역에서 높은 α 값을 가질 때 E_2/E_1 은 ~ 1 이 되므로 식(6)은

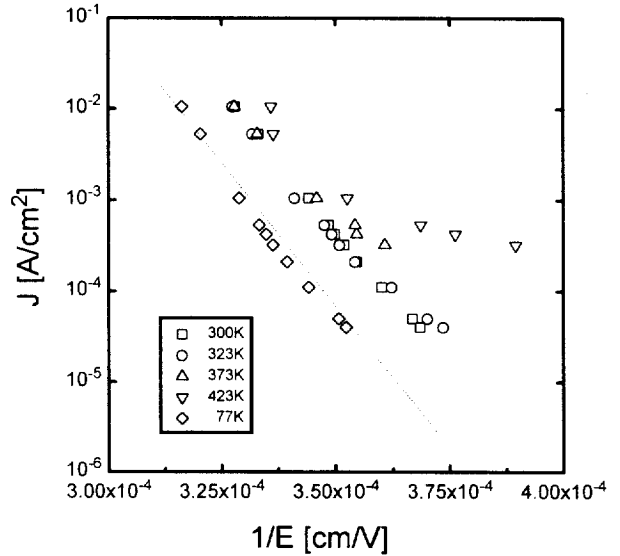


그림 11. 항복 영역에서의 Fowler-Nordheim 특성 (B조성)

Fig. 11. Fowler-Nordheim characteristics of B sample in the breakdown region

$$\log(J_2/J_1) \approx \alpha (1-E_1/E_2) \tag{7}$$

식(5)에서 마찬가지로 $\log(J_2/J_1)$ 를 구하면 식(8)과 같은 근사식으로 나타낼 수 있다.

$$\log(J_2/J_1) \approx \gamma/E_1(1-E_1/E_2) \tag{8}$$

결국 식(7)과 식(8)로부터 비선형계수는 $\alpha = \gamma/E_1$ 로 주어지게 되므로 γ 와 E_1 를 알면 α 를 유추할 수 있다. 여기서 E_1 은 항복 영역의 단위 입계당 전계를 의미하므로 앞에서 얻어진 f_B 를 적용하여 계산하면 B조성의 경우 $\alpha = 40$ 정도로 실제 $J-E$ 특성에서 얻어지는 α 값인 57 보다는 작게 나타나지만 전체적인 경향은 일치하고 있으므로 항복 영역에서의 전도 과정은 Fowler-Nordheim 터널링 모델이 적절하다고 판단된다.

실제적으로 계면상태와 이중전위장벽의 변화를 검토하기 위해서는 인가전압에 따른 정전용량의 변화를 측정하여 이중전위장벽의 높이와 계면상태 밀도등을 확인할 수 있다. 인가전압과 정전용량과의 관계는 식(9)와 같다^{15),17)}.

$$(1/C - 1/2C_0)^2 = 2(\phi_b + V)/e \epsilon N_d \tag{9}$$

여기서 C_0 와 C 는 각각 바이어스 전압 0,

V[volts]를 증가할 때 한입계의 단위 면적당 정전 용량을 나타내며 e는 전자전하, ε는 ZnO 입자의 유전상수, N_d는 ZnO 입자의 도너농도, φ_b는 입계의 장벽높이, V는 입계당 인가되는 전압이다.

그림12,13은 식(9)으로부터 (1/C-1/2C₀)² 와 V의 관계 곡선의 기울기 값을 가지고 Al₂O₃ 첨가 조성 별로 ZnO 입자의 도너농도 N_d, 입계의 장벽높이 φ_b를 계산하여 비교한 것이다. φ_b는 Al₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타내며 B조성까지는 약1.9 eV 로 열전계 방출로 인한 전류의 온도 의존성으로부터 구해지는 전위장벽높이인 0.3~0.5 eV 와 비교하면 그 값이 크게 나타났다. 이것은 실험 주파수가 1MHz로 입계의 보다

깊은 계면 트랩상태의 반응을 포함하기 때문에 φ_b는 항복전 영역의 열여기에 의한 활성화에너지 ψ보다 높게 나타나는 것으로 생각된다¹⁵⁾.

N_d는 전체적으로 약1.4×10¹⁸(cm⁻³)의 값을 가지고 Al₂O₃ 첨가량이 증가에 따라 크게 증가하지 않고 있으며 다만 B조성에서 ~1.5×10¹⁸(cm⁻³)로 가장 높은 도너농도의 상태를 나타내었다. 여기서 구해진 도너농도의 값은 ZnO 바리스터에서 일반적으로 얻어지는 ~10¹⁸(cm⁻³)의 값^{2,16)}과 잘 일치하는 것이다.

또한 입계의 계면결함밀도 N_i는 φ_b, N_d를 알면 식(10)과 같은 관계식으로부터 계산이 가능하다.

$$N_i = 2(2\epsilon_i\phi_b N_d/e)^{1/2} \quad (10)$$

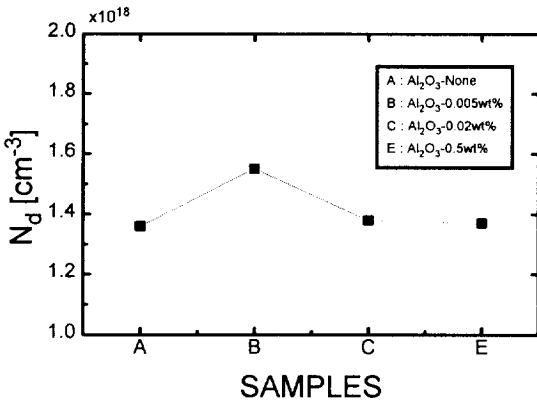


그림 12. Al₂O₃ 첨가량에 따른 도너농도 N_d의 변화

Fig. 12. Plot of donor concentration N_d with Al₂O₃ additions

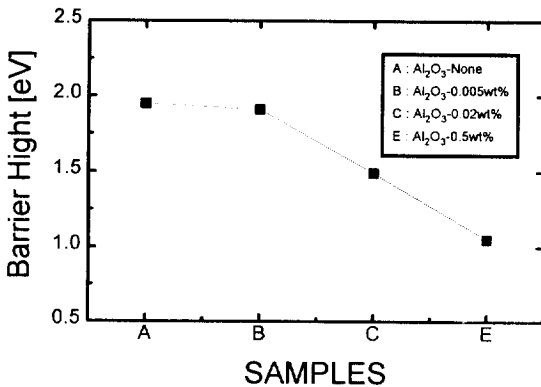


그림 13. Al₂O₃ 첨가량에 따른 입계의 장벽에너지 φ_B의 변화

Fig. 13. Plot of barrier energy φ_B at the interface with Al₂O₃ additions

그림14는 각조성별로 계면결함밀도를 비교한 결과이다. Al₂O₃ 첨가조성이 증가할수록 N_i는 대체로 감소하는 경향을 보이지만 Al₂O₃ 첨가량이 0.005wt%인 B조성에서 계면결함밀도가 다소 증가하였다. 이러한 결과는 활성화 에너지ψ가 B조성에서 높아지는 원인으로 계면의 트랩이 완전히 채워지지 않은 조건에서는 Poisson 방정식에 따라 전위장벽은 계면의 상태밀도에 직접적으로 비례하여 영향을 받게 되는 것을 생각할 수 있다¹⁷⁾.

일반적으로 계면결함이 감소하는 원인으로는 Bi 액상 절연층의 휘발량이 증가하여 결함상태밀도를 감소시킨다. 여기서는 앞절 ICP 분석에서 언급한 바와 같이 이러한 손실은 거의 없으므로 가능한 추측은 새로이 생성되는 스피넬상이 계면에 위치하면서 N_i에 영향을 미치는 것으로 생각되지만 이에 대한 정확한 규명이 아직 부족하다.

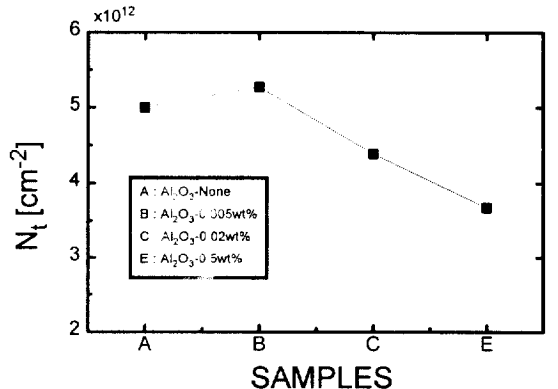


그림 14. Al₂O₃ 첨가량에 따른 계면결함밀도 N_i의 변화

Fig. 14. Plot of interface defect density N_i with Al₂O₃ additions

따라서 미세조직과의 관계에서 Al의 분산이 가장 유리하게 이루어지는 B조성에서 도너농도나 계면결함밀도가 높은 값을 가지고 또 입계장벽이 높아져 비선형계수의 안정과 누설전류 감소에 도움을 주지만, Al₂O₃ 첨가량이 증가하여 Al이 ZnO 입자 내에 고용되는 한계를 넘어 스피넬상(ZnAl₂O₄)의 생성이 촉진되면 도너농도나 계면결함밀도는 점차 감소하여 전기적 특성은 저하하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

ZnO에 Bi₂O₃-Sb₂O₃-Co₂O₃-NiO-MnO₂-Cr₂O₃을 첨가제로 하는 전형적인 바리스터 조성에 전기적 특성 향상에 효과가 있다고 알려진 Al₂O₃을 미량 첨가한 시료의 미세조직과 전도기구를 규명하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) J-V 특성시험으로 부터 Al₂O₃ 첨가량이 0.005wt%인 B조성에서 비선형계수 α 값이 57, 누설전류밀도 J_s 이 2.0(μ A/cm²)인 가장 우수한 특성을 얻었다.
- 2) Al₂O₃ 첨가량에 따른 미세조직의 변화는 첨가량이 1.0wt%이상 증가하면 새로운 스피넬상(ZnAl₂O₄)이 뚜렷이 형성되었으며, 이때 Al의 도핑은 스피넬상으로 집중되어 전기적 특성을 저하시키는 요인으로 작용하였다.
- 3) 입자크기의 변화가 미치는 영향을 배제한 정규화된 $\log(J^*)-\log(E^*)$ 특성곡선을 비교한 결과, Al₂O₃ 첨가량이 0.002wt%까지는 첨가조성에 관계없이 단위 입계당 항복전압이 ~ 2.05 V로 일정하게 나타나고 있어, 이는 실제 $\log(J)-\log(E)$ 특성과 거의 같은 값으로 항복 영역의 전도특성은 주로 입계에 형성되는 공핍층에 의한 영향이 큰 것으로 보인다.
- 4) J-E특성의 온도 의존성으로부터 항복 영역과 항복전 영역의 전도기구는 각각 열전자 방출에 의한 쇼트키 방출 전도 모델, Fowler-Nordheim 터널링 전도 모델에 잘 일치하였다. 이때 비선형계수 α 와 누설전류 특성이 우수한 B조성의 경우 항복전 영역의 열여기에 의한 활성화 에너지 ϕ 는 0.37eV로 가장 높았다.
- 5) 도너농도 N_d 와 계면상태밀도 N_t 는 Al₂O₃ 첨가량이 0.005wt%인 B조성에서 각각 $\sim 1.5 \times 10^{18}$ (cm⁻³), $\sim 5.27 \times 10^{12}$ (cm⁻²)로 가장 높은 값을 나타내었으며, 이는 Al의 고용이 안정되는 미세조직과 밀접히 관련되어 비선형계수, 누설전류와 같은 전기적 특성 향상에 기여하는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. B. Steele, "Electronic Ceramics", Elsevier Applied Science, New York, pp.1-27, (1991).
2. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistors." J. Appl. Phys., 46(3), pp.1332-1341, (1975).
3. P. R. Emtage, "The physics of zinc oxide varistors." J. Appl. Phys., 48(10), pp.4372-4384, (1977).
4. K. Eda, "Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics," J. Appl. Phys., 49(5), pp.2964-2972, (1978).
5. W. G. Carlson, and T. K. Gupta, "Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping", J. Appl. Phys., 53(8), pp.5746-5753, (1982).
6. T. Takemura and M. Kobayashi, "Effects of aluminum as dopant on the characteristics of ZnO varistor", In Advances in Ceram., Vol. 1, pp.50-59, (1981).
7. H. Okuma, N. Amiji, M. Suzuki, and Y. Tanno, "Dielectric properties of Al-doped ZnO varistors", Advance in Ceramics, 7(7), pp.41-50, (1983).
8. S. I. Nunes and R. Bradt, "Grain growth of ZnO in ZnO-Bi₂O₃ ceramics with Al₂O₃ additions", J. Am. Ceram. Soc., 78(9), pp. 2469-2475, (1995).
9. D. R. Clarke, "The microstructural location of the intergranular metal oxide phase in a Zinc oxide varistor", J. Appl. Phys., 49(4), 2407-2411, (1978).
10. J. Wong, "Microstructure and phase transformation in a highly non-ohmic metal oxide varistor ceramic", J. Appl. Phys., 46(4), pp. 1653-1659, (1975).
11. J. Han, "Study of the Fabrication of ZnO varistors and Microstructural Analysis of Sintered Ceramics", Dr. Thesis, Kor., Seoul Nat. Univ., pp.20-34, (1993).
12. G. D. Mahan, L. M. Levinson, and H. R. Philipp, "Theory of conduction in ZnO varistors", J. Appl. Phys., 50(4), 2799-3812, (1979).
13. A. T. Santhanam, T. K. Gupta, and W. G. Carlson, "Microstructural evaluation of

- multicomponent ZnO ceramics", J. Appl. Phys., 50(2) 852-859, (1979).
14. M. Matsuoka, "Nonohmic properties of Zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., 10(6), pp.736-746, (1971).
 15. S. N. Bai, and T. Y. Tseng, "Influence of sintering temperature of electrical properties of ZnO varistors", J. Appl. Phys., 74(1), pp. 695-703, (1993).
 16. E. R. Leite, J. A. Varela, and E. Longo, "Barrier voltage deformation of ZnO varistors by current pulse", J. Appl. Phys., 72(1), pp. 147-150, (1992).
 17. T. Miyosh, K. Maede, K. Takahashi, and T. Yamazaki, "Effects of dopants on the characteristics of ZnO varistors", p.309 in Advances In Ceramics, Vol.1, Grain Boundary Phenomena in Electronics Ceramics Edited by L. M. Levinson and D. Hill. American Ceramic Society, Columbus, OH, (1981).

저자소개

한세원



1961년 1월 16일생. 1984년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1986년 2월 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 현재 동대학원 박사과정. 1986년 3월 1991년 8월 한국전기연구소 전기재료연구부 연구원. 1991년 9월 현재 한국전기연구소 전기재료연구부 선임연구원.

강형부



1937년 8월 29일생. 1962년 일본 국립 대관대학 공학부 전기공학과 졸업. 1969년 일본 대관대학 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 한양대 전기공학과 교수, 대한전기학회 평의원, 한국전기전자재료학회 부회장.

김형식



1952년 12월 3일생. 1975년 2월 서울대 공대 재료공학과 졸업. 1983년 Berlin 대학 재료공학과 졸업(석사). 1986년 Berlin대학 재료공학과 졸업(박사). 1983년 2월-1986년 6월 Berlin대학 연구원. 1974년-1978년 쌍용양회 참사. 1986년7

월-현재 한국전기연구소 전기재료연구부 책임연구원.