

# DLTS 기법에 의한 MOV 소자의 교류과전경시 변화특성에 관한 연구

논문  
9-7-10

## A Study on the Degradation of the AC Stressed MOV by using of the DLTS Technique

이동희  
(Dong-Hee Rhie)

### ABSTRACT

DLTS measurements were performed to study the annealing induced changes of the trap centers in MOV and to shed more light on the stability mechanism of the MOV. Two electron traps,  $E_C-0.26[eV]$  and  $E_C-(0.2\sim 0.3)[eV]$ , were observed in the unannealed samples in large quantities( $7\sim 9 \times 10^{14}[cm^{-3}]$ ), whereas the three electron traps  $E_C-0.17[eV]$ ,  $E_C-0.26[eV]$  and  $E_C-(0.2\sim 0.3)[eV]$  were observed far less in the annealed samples. The minima in the  $E_C-0.26[eV]$  trap density, coupled with the presented results that unannealed devices are unstable whereas  $600^\circ C$  annealed devices are most stable, suggests that the instability of the MOV under long term electrical stressing is related to the  $E_C-0.26[eV]$  trap. This results support that the ion migration model for the device instability where the  $E_C-0.26[eV]$  defects may be the interstitial zinc or the migrating ions. The interstitial zinc originated as a result of the nonstoichiometric nature of ZnO might cause the degradation of the I-V characteristics of the MOV with long term electrical stressing.

**Key Words(중요용어)** : DLTS(Deep Level Tansient Spectroscopy), MOV(Metal Oxide Varistor), Ion Migration Model(이온移動모델), Interstitial Zinc(格子間 zinc), degradation(經時變化).

### 1. 서 론

ZnO를 주체로 한 MOV(Metal Oxide Varistor) 소자는 급준한 전류-전압 비선형성에 의해 전력용 피뢰기로부터 전자회로용 보호소자에 이르기까지 광범위한 분야에 걸쳐 널리 이용되고 있다. 이와 같은 MOV 소자는 일반적으로 I-V 특성에서의 비선형지수(nonlinear exponent), 서지내량 및 신뢰성의 3가지 인자에 의해 그 전기적 성능을 평가한다.

이들 평가지수는 이 소자의 활용면에서 매우 중요한 인자로서 비선형지수의 값을 대전류 영역에

서 크게 설정할 수 있으면 전자회로및 전력계통에서의 절연등급( insulation level)을 낮출 수 있어 원가절감의 효과도 얻을 수 있고 아울러 서지내량을 크게 하면 대량의 서지전류 흡수특성을 요하는 피뢰기에의 응용을 실현할 수 있어 적용분야 역시 확대시킬 수 있다.

한편 소자의 신뢰성은 실용적인 측면에서 매우 중요한 인자로서, 일반적으로 무공극 피뢰기에 MOV 소자를 적용하는 경우 통상 20년 이상의 수명이 요구된다.<sup>1)</sup> 그러나 이 소자는 사용중 각종 스트레스(전기적, 화학적, 열적, 기계적)에 의해 소자의 동작과 사용가능 수명에 영향을 받게 되고, 또한 일정전압 인가조건 하에서 전기전도의 정온도계수 효과로 인하여 power level은 최종적으로 열폭주가 일어나는 수준에까지 이르게 된다.<sup>2,3)</sup> 소자 수명을 결정하는 궁극적인 요인인 이 열폭주에 대

\* : 수원대학교 전기공학과  
접수일자 : 1996년 1월 26일  
심사완료 : 1996년 6월 20일

한 전력-온도조건(power-temperature condition)은 현재 상당한 수준으로 확립되어 있으며, 또한 최근에는 ZnO chip 바리스터에 있어서 유리질 성분의 함량에 따른 경시특성변화에 대한 연구결과<sup>4)</sup> 등이 발표되고 있으나 이들 조건을 성립시키는 경시변화과정에 대해서는 아직 이해가 부족한 실정이다.

일반적으로 MOV 소자에서의 이와 같은 경시변화특성은 이 소자의 미세구조에서 나타나는 입계(grain-boundary)에 형성되는 전위장벽의 불안정성(instability)에 기인하는 것으로 추정되고 있으므로 이 소자의 입계장벽을 고찰하고 아울러 장벽열화(barrier degradation)의 원인으로 작용하는 포획준위 에너지(trap energy) 및 유관 결합을 검증하는 수단으로 DLTS 기법을 이용할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 MOV 소자를 실험실에서 제작하여 그 전류-전압특성으로부터 이 소자의 바리스터동작(varistor action)을 확인하고 장시간 연속과전시의 전기적특성변화를 조사하여, 소자의 신뢰성 향상을 위하여 실시하는 열처리가 ZnO 내부의 결합에 미치는 효과를 DLTS(Dep Level Transient Spectroscopy) 특성을 측정하여 살펴보았다.

## 2. 소자의 제작 및 특성 측정

### 2.1. 시료소자의 제작

본 연구를 위한 시료 소자는 일반적인 세라믹 제조공정을 이용하여 제작하였다. 원료용 재료로는 0.1[ $\mu$ m] 정도의 입경을 갖는 순도 99.99 % 이상의 시약급 ZnO(Kanto Chem.), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Wako Chem.), MnO<sub>2</sub>(Wako Chem.), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Wako Chem.), Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Zunsei Chem.), SiO<sub>2</sub>(Zunsei Chem.), ZrO<sub>2</sub>(Wako Chem.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Wako Chem.)등을 사용하여, <표>에 나타난 조성비에 따라 혼합한 후 700 ℃의 전기로 내에서 가소시켰다. 가소시킨 재료는 ball mill로 2시간동안 충분히 분쇄시키고 여기에 PVA를 첨가하여 조립하였다. 이 조립공정을 거친 원료는 유압프레스로 500[kg/cm<sup>2</sup>]의 압력에 의해 원판상으로 성형시켜 대기분위기에서 <표>에 나타난 조건에 따라 소결시켰다. 이 소결공정에서는 SiC를 seat 재료로 하고 그 위에 ZnO 분말을 깔아 이 ZnO 분말 속에 원료 성형체를 매몰시킨 상태로 소결반응을 진행시켰다. 전기로는 PID 온도조절장치를 이용하여 300[℃/hr]의 승온속도로 소결온도까지 온도를 상승시키고, 소결반응이 끝난 후에는 전기로 내에서 소결체를 자연냉각시켰다. 이와 같

이 제작된 소결체는 연마기를 이용하여 표면면마한 후 초음파 세척기에 의해 IPA와 순수로 표면을 깨끗이 세척한 후 그 양면에 Ag paste를 소부하여 전극을 형성하고 전극부에 lead 선을 soldering하여 시료로 하였다. 완성된 시료소자는 직경이 1.2[cm], 두께는 1[mm] 정도였으며 전극은 섬락현상(flash-over)을 방지하기 위하여 시료 표면면적의 75[%]정도로 되도록 하여 사용하였다.

표 시료소자의 조성비 및 소결조건  
Table Composition and Sintering Condition for the Test Sample

조성비	
성분산화물	Mole%(Weight%)
ZnO	92.415-98.29(74.855-95.875)
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75-4.0(4.10-18.56)
Co <sub>2</sub> O	0-1.0(0-2.71)
MnO <sub>2</sub>	0.05(0.04-0.98)
Sb <sub>2</sub> O	0.25-1.0(0.86-3.29)
SiO <sub>2</sub>	0.125-0.5(0.10-0.34)
ZrO <sub>2</sub>	0.08(0.10)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.005(0.005)

소결조건	
온도 : 1100-1300℃	
분위기 : 대기 분위기	

### 2.2. 시료소자에 대한 특성 측정

#### 2.2.1. I-V 특성 측정

I-V 특성은 바리스터 동작을 검증하기 위한 가장 중요한 특성이므로 시작한 MOV 소자의 I-V 특성을 10<sup>-8</sup>~10<sup>-1</sup>[A]의 전류범위에 대해 직류전원장치(Yagami P-500)와 Digital Multimeter(Tektronics DM-501A)를 사용하여 항온조내에 설치된 sample holder에 시료소자를 장착하여 측정하였다. 아울러 항온조내의 분위기를 온도를 233 K에서 373 K의 온도범위에 걸쳐 변화시키면서 I-V 특성의 온도의존성을 실측하였다.

#### 2.2.2. 과전경시 변화 특성 측정

장시간 연속과전에 따른 MOV 소자의 경시변화 특성은 다음과 같은 과정으로 측정하였다. 일반적으로 MOV 소자는 열처리에 의해 특성의 안정성이 제고되어 그 신뢰성을 높일수 있으나 여기서는

과전경시변화특성을 보다 단시간 내에 측정하고자 그 특성의 안정성이 떨어지는 열처리하지 않은(as-sintered) 시료를 선택하여 실험하였다.

스트레스 인가 전후의 특성변화를 비교하기 위하여 우선 스트레스를 가하지 않은 상태에서 소자의 I-V 특성을 측정하고, 다시 이 시료에 peak치로  $0.8V_N(V_N : 135 V)$ 의 교류전압을 인가한 상태에서  $150^{\circ}C$ 의 분위기 온도를 유지한 채 3시간 동안 스트레스를 가한 후  $8^{\circ}C$ 의 냉각수를 이용하여 수냉시키고 15분 이내에 이 소자에 대한 I-V 특성을 다시 측정하였다. AC 전압 인가시 누설전류는 저항성 전류성분( $I_R$ )과 용량성 전류성분( $I_C$ )으로 이루어지므로 <그림 1>의 측정회로를 이용하여 시료에 흐르는 용량성 전류성분은 무손실 커패시터에 접속된 가변저항  $R_1$ 을 조정함으로써 상쇄시킨후 저항성 전류성분만을 차동증폭기(differential amplifier: 본 연구실 제작품)를 이용하여 60[Hz]의 인가 전압을 인가하여 측정하였다.

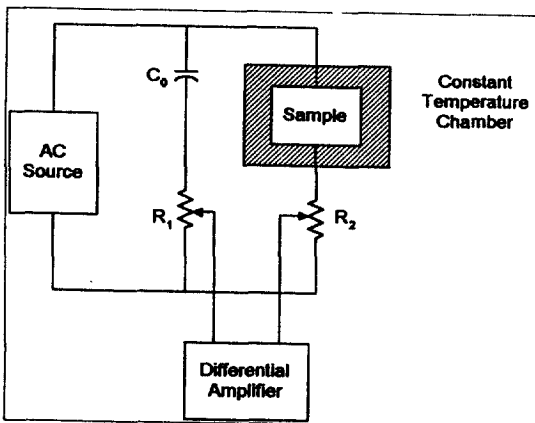


그림 1. AC 스트레스 인가시 MOV 소자 누설전류 측정회로

Fig. 1. Leakage current measurement circuit for the MOV sample under the AC stress.

### 2.2.3. DLTS(Deep Level Trasient Spectroscopy) 특성 측정

시료소자에 대한 DLTS 특성은 안정한 소자와 불안정한 소자의 특정 포획준위 에너지를 검증하기 위하여 각각  $400, 600, 800, 1000^{\circ}C$ 에서 열처리(annealing)한 시료와 열처리하지 않은(unannealed) 시료에 대해 Wafer Analyzer(SPC 17D 020)를 이용하여 측정하였다. 측정시 사용한 시료는 기본적으로 <표>의 제조조건에 따라 제작한 후 열처리만 상기 조건에 따라 변화시켜 DLTS

특성을 조사하였다. <그림 2>에 본 실험에 사용한 DLTS 장치의 블럭도를 나타내었으며, 쇼트키 장벽의 역바이어스측에서 포획중심(trap center)로부터 전자를 공핍시키기 위하여  $-50[V]$ 의 고정 바이어스전압을 인가하였다. 이 포획중심을 다시 전자로 채우기 위하여 4[ms]의 폭을 가진 45[V]의 주입펄스(injection pulse)를 가한 후 소자의 용량변화를 Boonton 72B(1[MHz]) 용량계로 검출하였다. 출력신호는 8~128[ms]의 범위의 5가지 가중치함수(weighting function)를 이용하여 본 DLTS system에 의해 측정되었다.

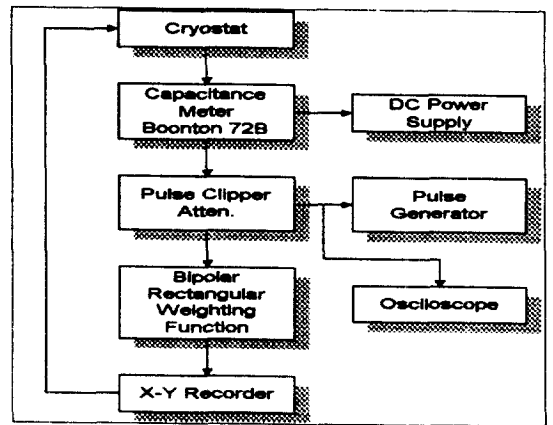


그림 2. DLTS 측정장치 블록도

Fig. 2. Block Diagram of the DLTS Measurement System

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. MOV 소자의 전기적 특성

일반적으로 MOV 소자의 I-V 특성은 다음과 같은 실험식으로 표시하며 그 비선형성에 대한 척도로서 전술한 비선형지수( $\alpha$ )를 정의하여 사용하고 있다.

$$I = I_N(V/V_N)^\alpha \quad (1)$$

여기서  $I_N$ 은 기준치로 취한 전류(통상 1mA)를 나타내며,  $V_N$ 은 이 때의 전압으로서 파괴전압을 나타내는 척도로서 바리스터 전압이라 부른다.

상술한 바와 같은 MOV 소자의 바리스터 동작을 확인하기 위해 전술한 조건에 따라 제작한 시료소자에 대하여 각 분위기 온도에 따른 I-V 특성을 조사하여 그 결과를 <그림 3>에 나타내었다. <그림 3>의 I-V 특성에서 비선형지수  $\alpha$ 가 작고 온도

의존성이 현저한 파괴전구영역과  $\alpha$ 가 크고(30 이상) 그 온도의존성이 미소한 파괴영역이 명확히 구분됨을 알 수 있다.

이와 같은 MOV 소자의 비선형 I-V 특성은 현재 일반적으로 입계 부근에 형성되는 공핍층에 의해 나타나는 것으로 인정되고 있다<sup>5,6)</sup>. 즉 반도체 세라믹인 MOV 소자는 단결정 반도체와는 달리 절연성의 입계가 존재하며, 이로 인하여 입계전위장벽(grain boundary potential barrier)이 형성된다. 이는 입계영역에서 결정의 주기성이 무너져 입계영역의 전위가 변이(shift)를 일으키기 때문이다. ZnO의 경우에는 역삼각형의 계면준위가 형성되며 실제의 입계구조와 같이 결정립-입계-결정립 구조로 되면 양측 결정립의 Fermi 준위가 높기 때문에 계면준위로 전자가 유입된다. 이와같이 계면준위로 유입된 전하는 입계 부근에서 정으로 대전된 이온화된 도너 전하에 의해 보상되며 이 영역은 공간전하층, 즉 자유전하가 존재하지 않는 공핍층으로 되어 전기적으로 고저항층을 형성한다. 또한 이 영역은 정전하에 의한 전위의 변화에 의해 <그림 4>와 같이 전위장벽을 형성하게 된다.

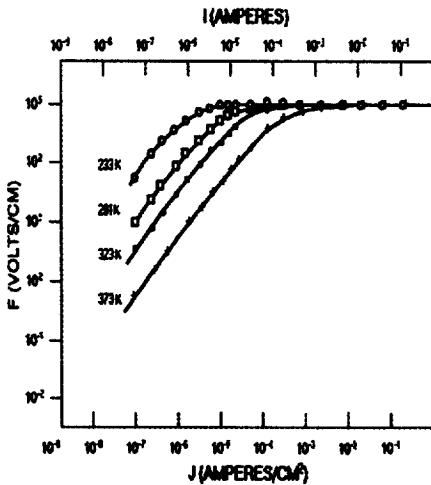


그림 3. 시작 MOV 소자의 I-V 특성과 그 온도의존성.

Fig. 3. I-V characteristic and its temperature dependence of the MOV sample.

한편 ZnO 결정립의 도너 농도  $N_d$ 는 이 소자의 C-V 특성으로부터

$$N_d = (2g/q\epsilon_s\epsilon_0)(dV/d(A^2/C^2)) \quad (2)$$

의 관계식에 의해 구할 수 있으며, 여기서  $g$ 는

MOV 소자의 미세구조에서 나타나는 유효접합 개수,  $\epsilon_s$ 는 ZnO의 비유전율,  $A$ 는 전극면적,  $\epsilon_0$ 는 진공유전율이다. 본 실험에서는 이 소자의 C-V 특성으로부터  $N_d=2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  정도의 값을 구할 수 있었으며, 또한 실온 0 바이어스시의 장벽높이( $\phi_{BO}$ )는  $\phi_{BO}=0.93[\text{eV}]$  정도의 값이 주어졌다.<sup>7)</sup>

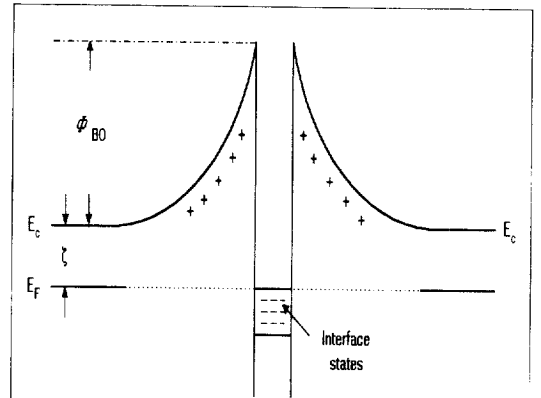


그림 4. MOV 소자 입계전위장벽에 대한 에너지대구조

Fig. 4. Energy band diagram for the grain-boundary potential barrier of the MOV

### 3-2. 과전경시변화특성에 대한 고찰

<그림 5>에 전절에서 기술한 방법으로 측정된 MOV 소자의 과전경시변화특성을 스트레스 인가 시간에 따른 시료소자의 총누설전류( $I_T$ ), 저항성전류( $I_R$ ) 및 용량성전류( $I_C$ )의 백분율 변화특성으로 나타내었다. 이로부터 전기적 스트레스를 가함에 따라 저항성 전류성분( $i_R$ )의 최대 백분율 증가효과가 현저히 나타남을 알 수 있으며 이 현상은 시험은도나 인가전계를 증가시킴에 따라 증대된다. 교류스트레스 하의 MOV 소자에서 나타나는 열폭주현상은 이  $i_R$ 의 증가에 기인한다.

MOV 소자에서의 주된 경시변화현상은 I-V 특성상의 파괴전구영역에서 나타나고 대전류영역은 스트레스에 의해 영향을 받지 않는 한편 파괴전구영역은 입계제한현상이고 대전류영역은 결정립에 의해 제한되므로 장시간 과전에 따른 경시변화특성은 입계현상으로 결론지을 수 있다. 본고에서는 입계에 형성되는 쇼트키 장벽의 경시변화특성을 이온이동기구에 의해 고찰해 본다. Gupta 등은<sup>8)</sup> 저항성전류의 시간경과에 따른 전류상승 및 전류감쇠현상에서 저항성전류의 시간의존성을 다음과 같이 제시하였다.

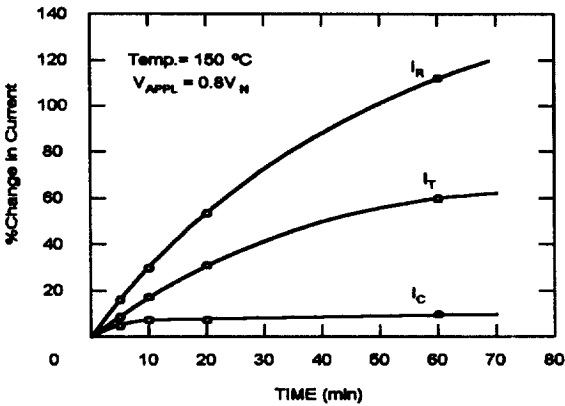


그림 5. 전기적 스트레스(60 Hz) 인가시간에 따른 시료소자의 총루설전류( $I_R$ ), 저항성전류( $I_{Ri}$ ) 및 용량성전류( $I_C$ )의 백분율 변화특성.

Fig. 5. Percentage change in the resistive, capacitive and total leakage current of an as-sintered varistor with electrical stressing(60 Hz) time.

$$i_{Rt} - i_{R0} = Kt^n \quad (3)$$

여기서  $i_{Rt}$ 는 t 시간에서의 저항성전류,  $i_{R0}$ 는 0 시간에서의 저항성전류, 인가전압에 의존하는 지수 n은 0.3~0.9 정도로서  $i_{Rt} \gg i_{R0}$ 인 경우 TSC<sup>3)</sup>에서 얻어진 결과와 동일하다. 또한 전류감쇠현상은 다음과 같은 지수함수적 시간의존성을 갖는다.

$$i_{Rt} - i_{R\infty} = (i_{Ri} - i_{R\infty}) \exp(-t/\tau)^n \quad (4)$$

여기서  $i_{R\infty}$ 는 MOV 소자가 초기치  $i_{R0}$ 로 회복되었을 때의 감쇠전류이며,  $\tau$ 는 시정수,  $i_{Ri}$ 는 실험적으로 결정되는 상수이다. 많은 경우 n의 값은 약 0.5로 알려져 있으며 감쇠전류와 TSC는 유사하기 때문에 상이한 조성비로 제조된 소자의 경우에도 n은 서로 근사한 값을 나타낸다.

TSC 및 저항성전류의 시간의존성은 이온의 확산과정에 대한 유력한 근거를 제시하는 것으로 생각된다. 즉 저항성전류성분 중의 상승전류를 기술하는 방정식은 세라믹에서의 결정립 성장방정식과 유사하고 감쇠전류를 기술하는 방정식은 유리 내에서의 스트레스 완화현상(stress relaxation)<sup>9)</sup>과 類似하다.

이온이동에 대한 모델을 세우기 위하여, 전류감쇠현상을 1차원 확산모델로 나타낼 수<sup>10)</sup> 있고 또한 결정립계 계면은 이동이온(migrating ion)에 대한 sink로 작용할 것으로 가정한다. 확산전류가 극판

(극판두께≒공핍층 두께≒λ)에 수직인 1차원 확산의 경우 확산전하는 전하밀도 N 향으로서 나타낼 수 있고, 따라서 농도가 N인 이온의 이동에 기인하는 전류효과는

$$i_{Rt} - i_{R\infty} = (i_{Ri} - i_{R\infty}) \exp(-D\pi^2 t/\lambda^2) \quad (5)$$

와 같이 표시되며 여기서 첨자 i와 ∞는 (4)식의 경우와 동일한 의미를 가진다. 편의상 (5)식은 (4)식과 동일한 형태로 나타내었으며, 따라서 n=0.5로 하여 (4)식과 (5)식을 비교하면 다음 관계를 얻는다.

$$D_i = (\lambda/\pi)^2 (1/\tau)^{1/2} \quad (6)$$

$t \gg \tau$ 라 하여 (6)식을 근사시키면

$$D_i = (\lambda/\pi)^2 (1/\tau) \quad (7)$$

로 주어지며 이 식과 시정수  $\tau$ 로부터 이동이온에 대한 확산계수의 값을 구할 수 있다. 시정수  $\tau$ 에 대한 값은 상이한 온도와 인가전압에 대해 이미 측정되어 보고되어 있으므로<sup>8)</sup> 이 시정수 값을 고려하고 아울러 공핍층의 폭을 약 100[nm]라 가정하면 확산계수는 100~175°C의 온도범위에서  $D \approx 10^{-12} \sim 10^{-13}$  [cm<sup>2</sup>/s] 정도로 계산된다.

MOV 소자의 공핍층 내에서 이동할 수 있을 것으로 예상되는 이온들로는 격자간 Zn(Zn<sup>+</sup>), 격자 Zn(Zn<sup>2+</sup>), 격자산소(O<sup>2-</sup>) 및 Zn 격자점에 치환된 Bi, Sb, Co, Mn 등과 같은 금속이온(M<sub>Zn</sub><sup>+</sup>) 등을 들 수 있다. ZnO 격자에는 8면체 격자간위치(octahedral interstitial site) 전부와 4면체 격자간위치(tetrahedral interstitial site)의 반이 비어 있기 때문에 이들 격자간위치를 통하여 격자간 Zn는 격자구조 내에서 용이하게 이동할 수 있다. 그러나 주격자이온(host lattice ion)이나 주격자에 치환된 이온은 공격자점을 통해서만 이동할 수 있으므로 100~175°C의 온도범위 내에서 이들 확산계수 사이에는  $D_{Zn(i)}$ 가  $D_{Zn(l)}$ 과  $D_O(l)$ 에 비해 수 order 이상으로 된다.<sup>11)</sup>

공핍층 내에서 정전하로 대전된 이 격자간 Zn(Zn<sup>+</sup>)는 전압 인가 조건하에서 입계로 이동하여 재결합과정을 통해 입계 계면의 부전하를 중화시키면서 중성 격자간 Zn(Zn<sup>+</sup>)를 형성한다. 한편 MOV 소자 미세구조 상의 입계 부위에는 그 양측으로 공핍층이 존재하므로 이 이동현상은 인가전계의 극성이 교번됨에 따라 입계 양측에서 일어나게 된다. 이에 따라 입계 양측에서 전하중성화효과

가 나타나 결과적으로 대칭적인 전위장벽 저하효과가 일어날 것으로 생각된다.

따라서 MOV 소자에서 나타나는 쇼트키 장벽의 장시간 과정에 따른 경시변화특성은 공핍층에서의 격자간 Zn의 확산효과에 기인할 것으로 예상되며 다른 원자결합에 의한 효과는 비록 존재한다고 하더라도 부차적일 것으로 생각된다.

### 3.3. DLTS 특성에 대한 고찰

본 연구에서는 바리스터의 안정성이 열처리에 의해 증대된다는<sup>12)</sup> 사실을 고려하여 안정한 시료와 불안정한 시료의 특정 포획준위 에너지를 검증하기 위하여 열처리한 시료와 열처리하지 않은 시료에 대해 DLTS 특성을 측정하였으며 이로부터 이들 에너지준위에 대응하는 결함을 고찰해 보았다.

#### 3.3.1. 열처리 효과에 따른 DLTS 특성

전절에서 기술한 방법으로 DLTS 신호를 구한 결과를 <그림 6> 및 <그림 7>에 나타내었다. <그림 6>에는 400, 600, 800, 1000℃에서 열처리한 시료의 DLTS 신호를 나타내었으며, 열처리하지 않은 시료의 경우 DLTS 신호가 열처리한 시료에 비해 현저히 크게 나타나므로 <그림 7>과 같이 별도로 도시하였다.

이 결과를 해석하기 위해 우선 각 가중치함수에 대한 DLTS 신호로부터 각 포획준위에 대한 활성화 에너지  $\Delta E$ , 밀도 및 전자포획단면적을 구하였다. DLTS peak 온도에서 포획준위의 방출률( $e$ ), 즉 시정수( $\tau=1/e$ )의 크기는 가중치함수 기간동안에 정하였다. 이 방출률은 다음과 같이 주어진다.<sup>13)</sup>

$$e = 1/\tau = N_c \sigma t V_{th} \exp(-\Delta E/kT) \quad (8)$$

여기서  $N_c$ 는 유효상태밀도,  $\sigma t$ 는 포획단면적 그리고  $V_{th}$ 는 열속도이다.  $N_c V_{th}$ 의 곱은  $T^2$ 에 비례하므로 포획준위의 활성화에너지  $\Delta E$ 는  $\ln(T^2\tau)-1000/T$ 의 Arrhenius plot의 기울기로부터 정해진다. <그림 8>에 본 실험 결과에서 검출된 3가지 트랩 ( $L_1, L_2, L_3$ )의 DLTS 신호에 대한 Arrhenius plot을 도시하였으며 여기서  $L_1, L_2$  트랩은 각각  $E_C-0.17$  [eV] 및  $E_C-0.26$  [eV]의 활성화에너지를 나타내고 있다.  $L_3$  peak는 광범위하게 나타나기 때문에 정확한 에너지 준위를 구하기는 어려우나 이 값은 전도대 하단으로 대략 0.2~0.3[eV] 범위에 있는 것으로 계산된다.  $\sigma t$ 를 온도에 무관하다고 가정하면 포획단면적은 <그림 8>에 나타낸 직선의 절편으로부터 계산된다. 포획준위밀도( $N_t$ )는 1[MHz]

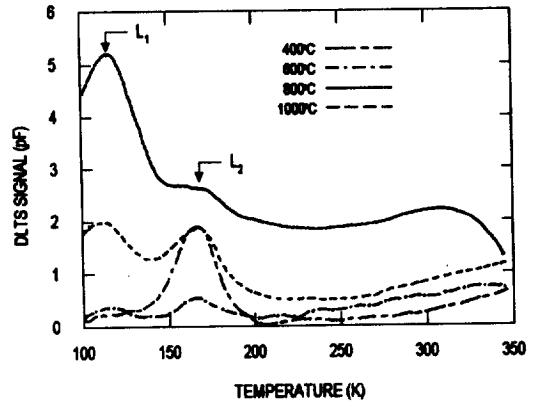


그림 6. 각 조건에서 열처리한 MOV 소자에 대한 DLTS spectrum.

Fig. 6. DLTS spectrum for the annealed MOV elements at each conditions.

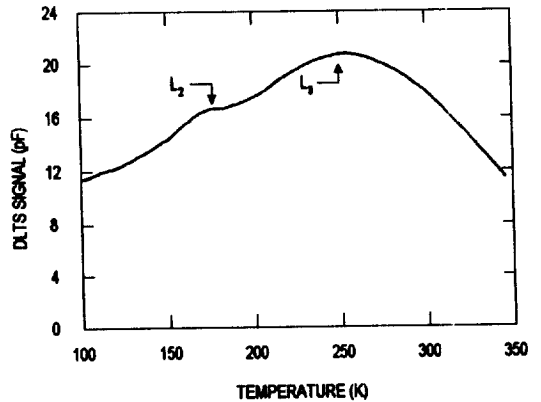


그림 7. 열처리하지 않은 ZnO 바리스터 소자에 대한 DLTS spectrum.

Fig. 7. DLTS spectrum for the unannealed ZnO varistor.

C-V 특성 측정 결과 결정립내 도너밀도  $N_d$ 가 균일하다고 가정하여  $N_c = (\Delta C_0/C)N_d$ 의 관계에서 구하였다.

한편 <그림 6>에서와 같이 약 400℃에서 열처리한 경우 여전히  $L_2$  peak가 나타나나  $L_3$ 는 제거되고 이는 600℃에서 열처리할 때까지 점차 감소된다. 이에 더하여 800℃에서 열처리한 경우 약 300 K에서 폭넓고 얇은 peak를 따라 또 다른 peak가 나타난다. 이 peak에 대한 에너지는 그 크기가 작고 폭이 넓기 때문에 계산이 곤란하다. 또한 보다 고온에서 열처리함에 따라  $L_1$ 은 감소되나  $L_2$ 는 계속 증가한다.

한편 완만하고 폭넓게 나타나는  $L_3$  peak는 이산적

인 에너지준위가 아니라 deep level이 서로 가까이 밀집되어 있음을 나타낸다고 생각된다.

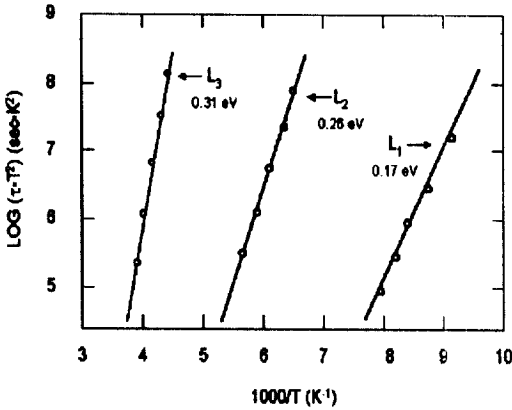


그림 8. 포획준위의 활성화 에너지를 구하기 위하여  $\log(\tau T^2) - 1000/T$  관계로 나타낸 Arrhenius plot.

Fig. 8. Arrhenius plot of the  $\log(\tau T^2)$  versus  $1000/T$  for obtaining the activation energy of the deep levels.

### 3.3.2. 포획준위밀도와 소자의 안정성

<그림 6>과 <그림 7>을 비교해 보면 열처리하지 않은 시료의 경우 최대의 포획준위밀도를 갖는 반면 600°C에서 열처리한 시료의 경우 최소의 포획준위밀도(특히 L₂ 트랩 밀도)를 가짐을 알 수 있다. 이 사실은 열처리하지 않은 시료의 경우 가장 불안정하고 600°C에서 열처리한 경우 가장 안정하다는 실험결과<sup>14)</sup>와 대비시켜 보면 전자에 대한 포획준위밀도(전자트랩밀도)와 소자의 안정도는 상호의존성을 가지며 이로부터 안정도는 전자트랩밀도를 감소시킴으로써 증대시킬 수 있다고 결론지을 수 있다. <그림 6>을 보면 L₁, L₂ 트랩은 열처리에 따라 그 값이 변화되며 600°C에서 열처리한 가장 안정한 소자의 경우에는 L₂의 흔적만이 남아 있다. 이로부터 Ec=0.26[eV]에 위치하는 L₂ 트랩은 소자의 불안정성에 대한 원인이 될 것으로 생각된다. 왜냐하면 L₂ 트랩은 600°C에서 열처리한 가장 안정한 소자에서는 최소로 존재하나 다른 경우에는 지배적으로 나타나기 때문이다.

본 실험결과만으로는 이 결합종을 규정하기에 다소 무리가 있으나, 다른 연구결과에 의하면 금지대 내에 도너형준위(donorlike level)가 전도대 하단으로 0.2[eV]되는 위치에 존재한다는 사실이 실험적으로 밝혀져 있으며<sup>15,16)</sup>, 이는 ZnO의 고유도너인 격자간 Zn가 2차이온화된(Zn<sup>2+</sup>) 에너지로 규

정된 바 있다. 이 값은 L₂의 에너지 준위에 비해 큰 차이가 없으며 따라서 본 실험결과에서의 Ec=0.26[eV] 준위는 Zn<sup>2+</sup>일 것으로 생각된다. 상기 추론은 L₂ 밀도와 열처리된 시료의 안정도 사이에 성립되는 역비례관계에 의해서도 확인할 수 있다. 진술한 이온이동기구에 의하면 전압스트레스 하에서의 불안정성은, 부전하로 대전된 산소공격자점과 함께 소멸되는, 격자간 Zn의 입계로의 이동에 기인한다. 이 효과는 장벽높이의 준안정부위를 감소시키며 격자간 Zn의 농도가 높을수록 소자는 더욱 불안정해 진다. 본 DLTS 측정결과에 의하면 L₂ 농도와 소자의 안정성 사이에 역비례관계가 성립함을 알 수 있으며 이는 열처리온도가 L₂ 농도에 영향을 미침을 명백히 나타낸다. 600°C를 초과하는 열처리온도에서의 L₂ 농도의 증가는 이온이동과 산화현상에 의한 Zn<sub>i</sub> 농도의 감소를 조위하는 Frenkel형 결합[N<sub>i</sub>~exp(-E<sub>i</sub>/2kT)]의 생성에 기인하는 것으로 생각된다.

<그림 6>을 다시 살펴보면 800°C에서 열처리한 경우 L₂의 증가에 따라 L₁이 Ec=0.17[eV]에서 형성됨을 알 수 있다. 그러나 열처리온도를 1000°C로 올리면 L₁ 농도는 감소하고 L₂는 계속 증가된다. 이는 L₁과 L₂가 상호 연관이 없고 따라서 상이한 고유결합에 기인함을 나타낸다. 본 실험결과만으로는 L₁을 특정한 고유결합에 의한 것으로 규정할 수 있는 근거가 없으나, MOV 소자에서의 고농도 도핑효과를 고려하여, 이를 격자간 Mn과 같은 특정한 외인성 도너 결합(extrinsic donor defect)과 연관시켜 볼 수 있을 것으로 생각된다. 동일하게 본 실험결과만으로는 아직 L₃ peak에 유관한 결합종을 명확히 규정할 수는 없다.

## 5. 결 론

본 연구를 통해 ZnO를 주체로 한 MOV 소자에 대한 장시간 연속과전에 따른 경시변화특성을 실험결과로부터 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 장시간 전압 인가에 따른 MOV 소자의 누설전류가 증가하는 경시변화특성은 공핍층에서 격자간 Zn가 확산에 의해 이동하여 쇼트키장벽이 낮아짐에 기인하는 것으로 추정된다.
- (2) 정상적으로 열처리한 경우 MOV 소자의 전자트랩밀도가 최소로 되고 열처리하지 않은 경우에는 보다 증가됨을 알 수 있다. 또한 이 소자에 대한 열처리가 충분하지 않은 경우에는 DLTS spectrum 상의 Ec=0.26[eV]되는 위치

에  $L_2$ 로 나타나는 전자트랩에 의해 불안정성이 증대되는 것으로 생각된다. 이  $L_2$  준위는 2차이온화된 격자간 Zn에 대응하는 것으로 생각되며 소자의 신뢰성은 열처리의 최적화를 통해 이 전자트랩밀도를 억제함으로써 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

- (3) DLTS spectrum 상의  $E_C-0.17[eV]$  위치에 존재하는  $L_1$ 에 상응하는 포획준위에 대해서는 아직 그 정체를 명확히 하기 어려우나 이 소자의 안정성에 대해  $L_2$ 와 같은 연관성은 나타나지 않는다. 이  $L_1$  준위는 첨가산화물에 기인하는 외인성도너에 대응할 것으로 생각된다.

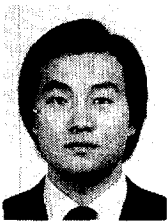
※ 본 연구는 한국전력공사의 지원에 의해 수행되었음. 과제관리번호 : 95-57

### 참 고 문 헌

1. H.R.Philipp et al., "Additives and Interfaces in Electronic Ceramics", (American Ceramic Society), 1, (1981)
2. W.Brückner et al., Phys.Status Solidi A, 59, 713, (1980)

3. K.Eda et al., J.A.P.,51, 2678, (1980)
4. J.N.Lin et al., Mater.Sci.Eng. B, Soid-State Mater.Adv.Technol., Vol.B20, No.3, 261 (1993)
5. J.Bernasconi et al., Solid State Communications, 21, 867, (1977)
6. G.E.Pike et al., J.A.P., 50, 3414, (1979)
7. 李東熙 外, 電氣學會論文誌, 제36권, 제12호, 56 (1987)
8. T.K.Gupta et al., J.A.P., 52, 4104, (1981)
9. W.D.Kingery et al., "Introduction to Ceramics", Ch.10-16, (Willey), (1976)
10. K.W.Boer et al., Phys.Status Solidi, 3, 1684, (1963)
11. F.A.Kröger, "The Chemistry of Imperfect Crystals", vol.2, 750, (1974)
12. T.K.Gupta et al., J.Mater.Sci., 20, 2487, (1985)
13. J.P.Gambino et al., J.A.P., 61, 2571, (1987)
14. A.Rohatgi et al., Solid-State Electron., 23, 1185, (1980)
15. E.G.Bylander, J.A.P., 49, 1188, (1978)
16. K.I.Hagemark, J.Solid State Chem., 16, 293, (1976)

### 저자소개



**이동희**  
 1956년 1월 29일생. 1978년 고려대학교 공대 전기공학과 졸업. 1990년 동 대학교 대학원 전기공학과 졸업. 현재 수원대 공대 전기공학과 조교수.