

MgO 첨가에 따른 ZnO 세라믹 바리스터의 신뢰성 향상에 관한 연구

A Study on the Improvement of the Electrical Stability Versus MgO Additive for ZnO Ceramic Varistors

소순진*, 김영진**, 송민종\$, 박복기\$\$, 박춘배***

(Soon-Jin So, Young-Jin Kim, Min-Jong Song, Bok-Ki Park, Choon-Bae Park)

Abstract

The degradation characteristics versus MgO Additive for the ZnO ceramic devices fabricated by the standard ceramic techniques is investigated in this study. It were made these devices be basic Matsuoka's composition. Especially, MgO were added to analyze the degradation characteristics and sintered in air at 1300°C. The conditions of DC degradation test were $115 \pm 2^\circ\text{C}$ for 12h. Using XRD and SEM, the phase and microstructure of samples were analyzed respectively. The elemental analysis in the microstructures was used by EDS, E-J analysis was used to determine α . Frequency analysis was accomplished to understand the relationship between R_g and R_b with the electric stress at the equivalent circuit.

Key Words : ZnO Ceramic Device, Degradation Phenomenon, Nonlinear Coefficient, Degradation Rate Coefficient, Qualitative Analysis

1. 서론

최근 정보산업의 급속한 발달과 함께 전자·정보 기기의 사용이 날로 확대되고 있다. 이들 기기는 이상과전압이 인가될 경우, 통신신호의 왜곡뿐만 아니라 소자나 회로에 치명적인 손실을 가져올 수 있다. 따라서 이들을 보호하기 위한 핵심기술로 낮은 전력 손실과 함께 높은 비선형성과 에너지 흡수 용량 등의 이점을 갖는 반도체성 ZnO 세라믹 소자들이 널리 사용되고 있다.¹⁾

하지만, 이들 기기 및 회로 보호용 반도체성 세라믹

소자는 운전 중, 연속적인 전기적 스트레스와 개폐 켜어지 등 특정 사고에 따른 일시적인 전기적 충격에 의해 점차 누설전류가 증가하는 열화현상이 일어난다. 이러한 누설전류의 증가는 소자의 Joule 열을 발생시키고, 발생한 열에 의해 소자의 누설전류는 더욱 증가하는 악순환이 계속된다. 이로 인해 소자는 때로 열 폭주나 전체적인 파괴를²⁾ 일으킬 뿐만 아니라 송·배전 선로용 소자의 경우 대규모 정전사태나 2차 고장으로 인한 인명 피해까지 야기시키기 때문에 반도체성 ZnO 세라믹 소자의 열화현상에 관한 연구가 중요하게 다루어지고 있다.^{3,4,5)}

본 논문에서는 MgO 첨가에 따른 ZnO 세라믹 소자의 열화특성을 분석하기 위해 가속 DC 열화시험이 행해졌다. 열화특성과 전기적인 신뢰성을 해석하기 위한 분석으로 전기적 분석과 미시적인 미세구조 및 상 분석이 이루어졌을 뿐만 아니라, 등가회로 분석을 위해 주파수 분석, 그리고 미세구조에서의 원

* : 원광대학교 대학원 전자재료공학과
(익산시 신용동 344-2, Fax: 063-850-6348
E-mail : pinetree@gaebyok.wonkwang.ac.kr)

** : 삼례공업고등학교 전자통신과 교사
\$: 광주보건대학 의료정보공학과 교수
\$\$: 호원대학교 전기전자정보공학부 교수
*** : 원광대학교 전기전자 및 정보공학부 교수

소분석이 이루어졌다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작

본 연구에 사용된 반도체성 ZnO 세라믹 소자의 출발원료(starting materials) 조성은 표 1에서와 같이 Matsuoka의 조성을 기준으로 설정하였다. 소자의 제작은 일반적인 세라믹공정에 의해 이루어졌다. 24시간 동안 혼합한 후, 건조된 분말은 TGA 열분석 결과를 바탕으로 700℃에서 2시간 동안 하소하였고, 성형 공정 이후 산소 분위기 1200℃에서 2시간 동안 소결하였다. 소결체는 두께와 지름을 각각 1mm와 12mm로 연만하였다. 전극공정은 열증착기(thermal evaporator)를 이용하였으며, 이때 공정조건은 진공조의 기압을 4.5×10^{-5} Torr, 증착 면의 온도를 200℃, 전극지름을 8mm로 하였다.

2.2 열화시험과 측정

가속 DC 열화시험(accelerated DC degradation test)은 $0.85V_{1mA/cm^2}$ 의 전압과 $115 \pm 2^\circ C$ 의 온도에서 13시간 동안 이루어졌다. 열화시험 전·후의 전기적 특성 변화를 분석하기 위해 KEITHLEY 6517 Electrometer를 사용하였으며, 등가회로 분석을 위해 HP 4194A Impedance Analyzer를 사용하였다. 또한, MgO 첨가량에 따른 상 및 미세구조 분석을 위해 SEM과 XRD를 이용하였다. 결정립과 과 스피넬 상에서 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 방법을 이용하여 원소들의 정성분석이 이루어졌으며, 더욱 정확하고 신뢰성 있는 데이터를 얻기 위해 약 1 μm 의 표면 거칠기를 갖도록 폴리싱(polishing)하였고 후방 산란전자를 이용하여 미세구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상 분석

그림 1은 MgO 첨가에 따른 X선 회절분석 결과로

표 1. ZnO 세라믹 소자의 조성비 [mol%]
x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0

Table 1. The compositions of ZnO ceramic devices [mol%] x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0

Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	CoO	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	ZnO
0.5	1	0.5	0.5	0.5	x	97-x

서 일반적인 ZnO 세라믹의 피크를 보여준다. MgO 첨가량이 1.0 mol%까지 증가함에 따라 우선배향이 (101)에서 점차 (100) 피크가 상대적으로 커진다. 하지만, 2.0 mol%에서는 다시 (101) 피크가 더 커짐을 보여준다. 이러한 ZnO 피크의 변화는 Mg²⁺ 이온반경(0.072 nm)이 Zn²⁺ 이온반경(0.074 nm)보다 작아 Mg 이온의 일부가 결정립내의 Zn 자리에 치환해 들어가 ZnO 결정성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3. 미세구조 분석

그림 2는 SEM을 이용한 미세구조 사진이다. 미세구조 결과로부터 선형교차기법을 통해 평균 결정립

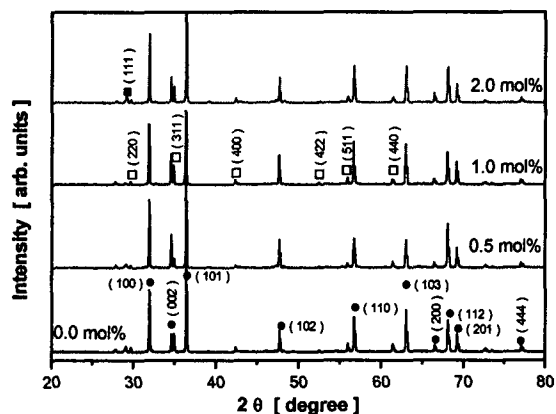


그림 1. MgO 첨가량에 따른 ZnO 소자의 XRD 패턴
Fig. 1. The XRD pattern of ZnO devices with the content of MgO [●:ZnO, □:spinel, ■:β-Bi]

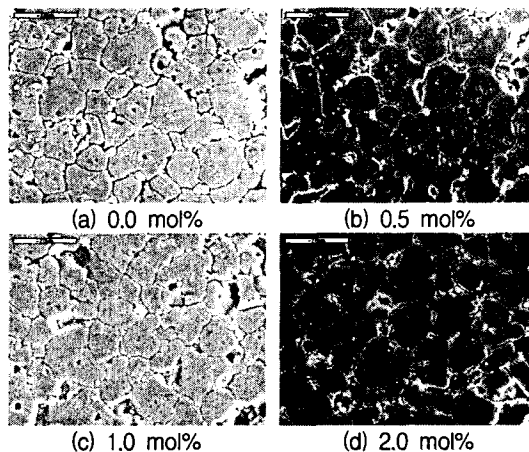


그림 2. MgO 첨가량에 따른 ZnO 소자의 미세구조
Fig. 2. The microstructures of ZnO devices with the content of MgO

크기를 표 2와 같이 얻었다. MgO 0.5 mol% 첨가되었을 때, 평균 결정립의 크기는 0.0 mol%에서보다 더 커지지만, 그 이상의 양이 첨가되면 결정립의 크기는 점차 작아졌다. 이러한 결과는 Mg 이온의 결정립 내의 치환에 따른 상의 변화와 관련된 것으로 사료되면 더 자세한 변화를 위해 MgO 1.0 mol% 이하의 더 많은 분석이 필요할 것이다.

그림 3과 4는 EDS 방법에 의해 얻어진 결정립과 스피넬에서의 정성분석을 각각 보여준다. 결정립에서는 대부분이 Zn와 O 원소들로 이루어져 있으며 MgO 첨가에 따라 큰 차이가 보이지 않았다. 스피넬에서는 Zn와 함께 Sb, Cr, Mn 등의 원소들이 함유되어 있음을 보여주고 있지만, 스피넬에서도 MgO 첨가에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 결론적으로 첨가량에 따라 결정립과 스피넬에서의 원소들의 함량은 크게 변하지 않고 상의 변화만을 유도하는 것으로 사료된다.

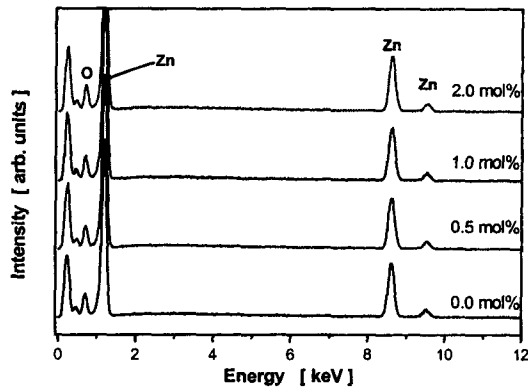


그림 3. MgO 첨가량에 따른 결정립의 EDS 정성분석
Fig. 3. The qualitative analyses using EDS at grains with the content of MgO

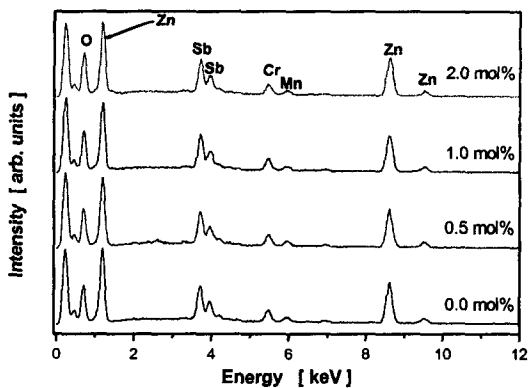


그림 4. MgO 첨가량에 따른 스피넬의 EDS 정성분석
Fig. 4. The qualitative analyses using EDS at spinels with the content of MgO

표 2. MgO 첨가량에 따른 ZnO 소자의 결정립 크기

Table 2. The grain size of ZnO devices with the content of MgO

MgO content [mol%]	0.0	0.5	1.0	2.0
grain size [μm]	16.18	17.55	15.81	14.77

3.3 비선형계수와 열화계수

그림 5는 MgO 첨가량에 따른 열화시험 전·후의 비선형계수(α)와 열화계수(K_T)를 보여준다. 비선형계수는 식 1을 통해 전계-전류밀도(E-J) 곡선으로부터 얻어졌다.

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (1)$$

J_2 와 J_1 은 각각 1과 0.1 mA/cm²의 전류이고, E_2 와 E_1 은 전류가 J_2 와 J_1 일 때 각각 시료양단에 걸리는 전계이다.

그리고 열화계수는 가속 DC 열화시험에 의한 전기적 스트레스 인가시 시간에 따른 누설전류 관계인 그림 6으로부터 식 2를 통해 얻어졌다.

$$I_L = I_{L0} + K_T t \quad (2)$$

I_L 은 t 시간에서의 시료의 누설 전류이고, I_{L0} 은 $t=0$ 의 시간에서 초기 누설 전류이다.

열화 전에는 MgO 첨가량이 0.5 mol%에서 가장 높은 값을 갖지만 첨가량이 증가할수록 감소하게 된다. 그리고 열화시험 이후에는 DC 스트레스 방향과 같은 방향에서 반대 방향에 비해 더 높은 비선형계수를 갖게 되는데 이는 입계층이 존재하는 이중샷트

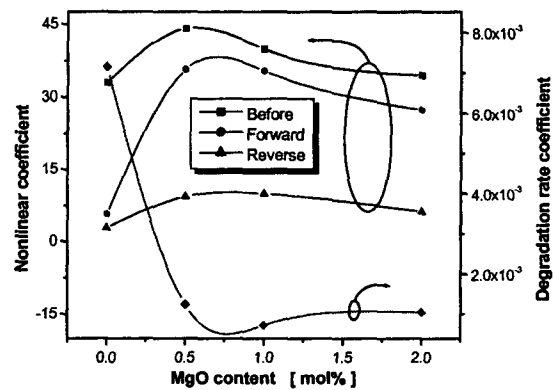


그림 5. MgO 첨가에 따른 비선형계수와 열화계수
Fig. 5. Nonlinear coefficients and degradation rate coefficient versus MgO content

키장벽(double Schottky barrier) 모델에 잘 일치한다. 0.5 mol% 시편은 열화 전과 열화 후 순방향에서 그리고 1.0 mol% 시편은 열화 후 역방향에서 가장 큰 비선형계수를 가졌다. 그리고 열화계수는 1.0 mol% 시편에서 가장 적은 값을 가져 높은 신뢰성을 보였다. 비선형계수와 열화계수로부터 두 특성이 모두 우수한 특성을 보는 소자를 얻기 위해서는 0.5~1.0 mol% 사이의 MgO를 첨가해야 함을 알 수 있다.

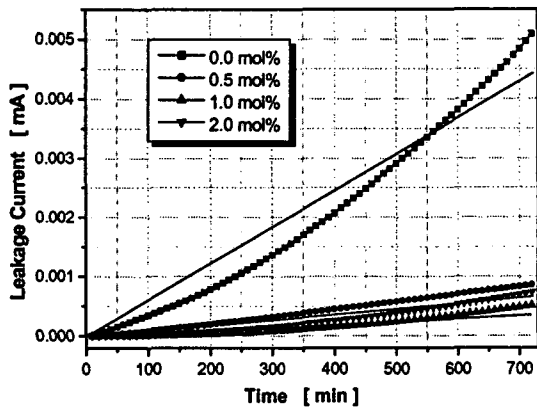


그림 6. 열화시험 시간 함수에 따른 누설전류
Fig. 6. Leakage current as a function of time form degradation tests

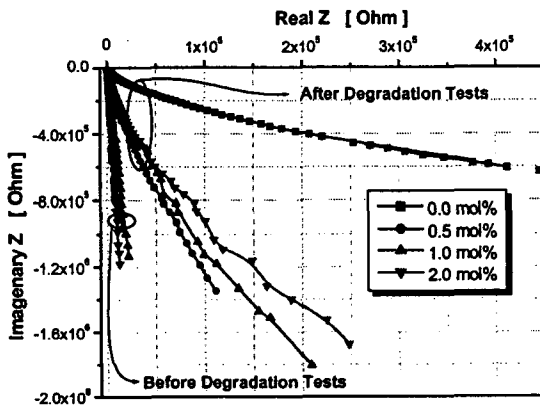


그림 7. DC 열화시험 전·후 시편에 대한 AC 임피던스 스펙트럼
Fig. 7. AC impedance spectrum for samples before and after DC degradation test

3.4 AC 임피던스 스펙트럼

그림 7은 열화시험 전·후의 AC 임피던스 스펙트럼을 보여준다. 열화시험 이전에는 높은 임피던스를 가지며 거의 같은 특성을 보인다. 하지만, 열화시험 이후에는 서로 다른 특성을 보인다. 먼저 전체적으로 고찰해 보면, 등가회로에서 고주파 영역에 해당하는 결정립 저항(R_g)는 큰 변화가 없고, 저주파 영역에 해당하는 입계 저항(R_b)가 변하였다. 이는 소자의 열화가 입계에서 일어남을 의미한다. 그리고 그림 5와 6의 결과에서와 같이 1.0 mol% 시편의 임피던스 감소가 가장 적음을 보여준다. 이것은 1.0 mol%의 전기적 신뢰성이 가장 우수하다는 것을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 MgO 첨가량에 따른 ZnO 세라믹 소자의 열화특성에 관해 연구되었으며 위의 결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) MgO 첨가에 따라 XRD 패턴의 ZnO peak이 변화하였는데 이는 Mg 이온의 작은 원자반경에 의한 것으로 사료된다.
- (2) XRD 패턴에서 (100)/(101)의 비가 클수록 전기적인 신뢰성이 크게 나타났다.
- (3) MgO 첨가량에 따라 결정립과 스피넬에서의 원소 함량은 큰 변화가 없어 결정성에만 영향을 주는 것으로 사료된다.
- (4) MgO가 0.5~1.0 mol% 첨가되어질 때, 우수한 비선형성과 열화특성을 동시에 갖는다.

참고 문헌

- [1]. D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., **82**[3], 485, 1999.
- [2]. A. Vojta, et. al, J. Appl. Phys. **81**, 985, 1997.
- [3]. S. J. So, et. al, KIEEME, **15**[5], 383, 2000.
- [4]. S. J. So, et. al, JKPS, **38**[4], 416, 2001.
- [5]. H. Q. Shao, et. al, J. Euro. Ceram. Soc., **17**, 55, 1997.