

열처리에 따른 ZnO 바리스터의 비직선 계수의 영향

안중선 · 심영재 · 조병두

경상대학교 무기재료공학과

(1992년 1월 10일 접수)

Effect of Heat Treatment on the Nonlinear Exponents in ZnO Varistors

Chung-Sun Ahn, Youngjae Shim and Byung-Doo Cho

Dept. of Inorganic Materials Eng. Gyeongsang National Univ.

(Received January 10, 1992)

요 약

ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ 삼성분계 ZnO 바리스터를 제조한 후 열처리하여 비직선 계수 및 ZnO 입자내의 electron trap 농도 변화를 관찰하였다. ZnO 바리스터의 조성은 MnO₂를 0.5 mol%로 고정하고, Bi₂O₃를 0.5, 1.0, 1.5 mol%의 세 가지로 선택하였으며, 나머지는 ZnO으로 충당하여 100 mol%를 만들었다. 소결은 1150°C에서 3시간 행하였으며, 500°C, 700°C 그리고 900°C의 세 온도에서 열처리를 하였다. 500°C의 열처리는 Bi₂O₃의 양에 관계없이 비직선 계수의 증가를 보였으며 700°C와 900°C의 열처리는 비직선 계수의 감소를 보였다. 비직선 계수의 변화는 0.17과 0.33 eV electron trap과 관련이 있는 것으로 추정되며 이들 electron trap은 intrinsic origin으로 생각된다.

ABSTRACT

Nonlinear exponents and electron trap density variations were observed in ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ ternary ZnO varistors as a function of heat treatment temperature. Three kinds of ZnO varistor compositions were selected; i.e. 99.0 ZnO-0.5 Bi₂O₃-0.5 MnO₂, 98.5 ZnO-1.0 Bi₂O₃-0.5 MnO₂, and 98.0 ZnO-1.5 Bi₂O₃-0.5 MnO₂ in mol%. Sintering was done at 1150°C for three hours, and heat treatments were done at 500°C, 700°C, and 900°C. When heat treated at 500°C, nonlinear exponents were increased regardless of the Bi₂O₃ amount. Increasing heat treatment temperature above 500°C resulted in lowering nonlinear exponents. Nonlinear exponents seem to be related to the 0.17 and 0.33 eV electron traps which are possibly of intrinsic origin.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 대부분의 ZnO와 Bi₂O₃, CoO, MnO, Cr₂O₃, Sb₂O₃ 등의 소량의 산화물들로서 이루어진 다결정질의 반도체성 요업체이다¹⁾ ZnO 바리스터는 back-to-back Zener diode와 유사한 비직선형의 전류-전압 특성²⁾ 과 높은 정전용량(capacitance)을 가지고 있어서 높은 전기적인 에너지를 견딜 수 있는 능력 때문에 전기회로의 보호용으로 사용되고 있다.

ZnO 바리스터는 많은 직류와 교류의 전기적인 특성을 가지며 이중 가장 중요한 특성인 비직선의 전류-전압 특성은 $I=kV^\alpha$ 의 경험식으로 표시할 수 있다. 여기서 α 는 비직선 계수로 전압에 따라 변하며 일반적인 바리스터의 경우 파괴(breakdown) 영역에서 25~50 정도의

값을 갖는다³⁾. 비직선 계수는 바리스터의 조성 및 제조 과정에 의해 조절이 되나 이의 원인은 현재까지 정확하게 알려지지 않고 있다. 다만 ZnO 바리스터의 조성 및 제조 과정은 입자(grain) 및 입계(grain boundary)의 성질을 변화시켜 바리스터의 각종 특성에 영향을 주는 것으로 알려지고 있다.

따라서 ZnO 바리스터의 특성을 알기 위해서는 입자 및 입계의 이해가 필요하다. 일반적으로 ZnO 입자는 n-형 반도체로서 band gap내에 여러 종류의 에너지 준위들이 존재한다. Shallow donor level은 자유전자를 전도대(conduction band)에 방출하여 pre-breakdown 영역에서의 전기전도를 지배한다. 이들은 주로 전도대 아래의 0.1 eV 이내에 존재한다. 전도대 아래에서 0.1 eV보다 큰 에너지 준위들은 입계의 interface state와 n-형

ZnO 입자 사이에서 전자의 방출과 포획이 일어나는 자리를 제공한다. 이러한 결합을 electron trap(또는 deep level)이라고 부른다. 입계는 Bi-rich 상 및 ZnO에 고용되지 않는 첨가물들이 존재하며 절연성의 성질을 가져서 전자들을 포획할 수 있는 자리들을 제공한다. 이와 같은 band gap내에 여러종류의 에너지 준위들이 존재하는 n-형 ZnO 입자 사이에 절연성의 입계의 존재는 이중 Schottky 장벽을 형성하여 ZnO 바리스터의 특성들을 지배한다. Electron trap 농도의 변화는 파괴영역의 전도에 관련이 있는 것으로 알려져 있어 비직선 계수에 영향을 줄 것으로 생각된다.

Electron trap의 에너지 준위와 농도의 측정은 admittance spectroscopy와 deep level transient spectroscopy(DLTS) 방법에 의해 가능하다. Shim과 Cordaro는 admittance spectroscopy 방법을 사용하며, n-형 ZnO 입자에서 전도대 아래의 0.17 eV, 그리고 0.33 eV의 에너지 준위를 갖는 electron trap을 발견하였으며⁴⁾ 이중 0.33 eV 준위의 농도를 +1가 및 +3가의 양이온 첨가물을 사용 조절하여 농도의 변화⁵⁾가 비직선 계수 및 pulse 반응 특성에 미치는 영향을 발견하였다⁶⁾. 이들은 0.33 eV energy level은 intrinsic defect이지만 +1가 및 +3가의 양이온 첨가물에 의해 농도가 간접적으로 변하는 것으로 추정하였으며, 첨가물이 ZnO 바리스터의 특성변화와 관련이 있다는 것을 보여 주었다.

본 연구에서는 열처리에 의해 비직선 계수가 변하는지를 관찰하고 이 현상이 electron trap 농도의 변화와 관계가 있는지를 알고자 하였다. 한편 electron trap의 농도 변화가 첨가물의 변화없이도 일어날 수 있는지를 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

본 실험에서 제조한 바리스터는 ZnO, Bi₂O₃, 그리고 MnO₂의 삼성분계였으며 조성은 MnO₂를 0.5 mol%로 고정하고 Bi₂O₃를 0.5, 1.0, 1.5 mol%의 세 가지로 선택하였으며, 나머지는 ZnO으로 충당하여 100 mol%를 만들었다. Aldrich사의 고순도 산화물 시약을 출발물질로 이용하였다. 한 batch당 약 60 g의 시약, 알코올, 그리고 원통형 zirconia-볼을 polypropylene 용기에 넣어 48시간 습식혼합을 한 후, 약 80°C로 유지된 건조기에서 약 24시간 건조하였다. 건조된 시편은 결합체를 첨가하지 않고 30 mesh체를 사용하여 조립화를 한 후, 4000 psi의 성형압으로 직경 15 mm의 disc 형태의 시편을 만들었다.

성형된 시편은 자체 제작된 tube 로에서 분당 2°C의 속도로 승온하여 1150°C에서 3시간 유지한 후 급냉하였다. 시편의 열처리는 1150°C에서 급냉한 시편을 분당 2°C의 속도로 승온한 후 500°C, 700°C, 그리고 900°C의 세 가지 열처리 온도에서 3시간 유지한 후 급냉하였다. 소결과 열처리의 전과정은 공기 중에서 행하였다.

소결 및 열처리가 끝난 시편을 600번의 SiC paper를 사용하여 약 1 mm 정도의 두께로 시편의 양면을 연마한 후, 초음파 세척기를 사용 세척하고, 진공증착기를 사용하여 직경 약 10 mm의 Al 전극을 증착하였다. TAAB사의 2성분계 silver epoxy를 이용하여 연결선을 시편에 부착한 후 전기적인 특성들을 관찰하였다.

2.2. 전기적 특성 측정

시편의 전류-전압 특성은 dc Voltage Source(Keithley, model 230)를 사용하여 시편에 전압을 1 volt에서 100 volt까지 1 volt씩 증가하면서 연속적으로 부가하여 Multimeter(Keithly, model 619)를 사용하여 전류를 측정하였다. 측정기들은 IEEE 488 bus에 연결하여 컴퓨터를 이용 data들을 수집하였다. Dissipation factor 및 정전용량은 Gain Phase Analyzer(Hewlett Packard, model 4194A)를 사용하여 상온에서 100 Hz와 1 MHz 사이의 주파수 범위에서 측정하였다. 비직선 계수는 측정된 전류-전압 곡선을 이용하여 바리스터의 파괴영역에 해당하는 1 mA 부근의 전류값에서 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\alpha = d(\log I)/d(\log V) \quad (1)$$

주파수 변화에 따른 유전상수 허수부분의 변화는 측정된 dissipation factor와 정전용량 값을 각 주파수에서 곱하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 급냉한 시편들의 Bi₂O₃ 양 변화에 따른 전류-전압 특성을 보여주며, Table 1은 Fig. 1의 data를 식 (1)을 이용하여 1 mA 부근의 전류값에서 계산한 비직선 계수를 보여주고 있다. Bi₂O₃는 소결 중 낮은 온도에서 액상이 생성되어 액상 소결을 도와주는 동시에 휘발이 일어나는 것으로 알려져 있다. Bi-rich상은 대부분 입계 주위에 존재하며 적절한 비직선 계수를 갖는 바리스터를 만들기 위하여는 최소한의 Bi-rich상의 존재가 필요한 것으로 알려져 있다¹⁾. 0.5 mol% Bi₂O₃ 시편의 비직선 계수값은 1.0 mol% 및 1.5 mol% Bi₂O₃ 시편에 비하여

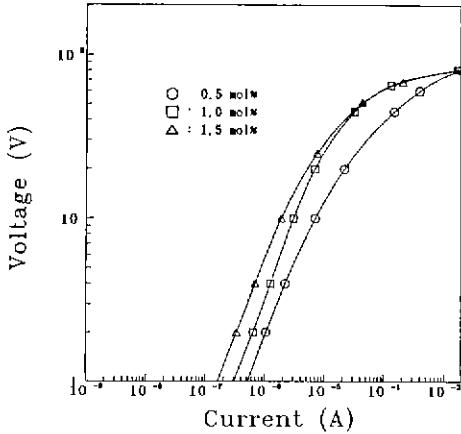


Fig. 1. I-V characteristics of ZnO varistors as a function of Bi_2O_3 content sintered at 1150°C in air for 3 hrs.

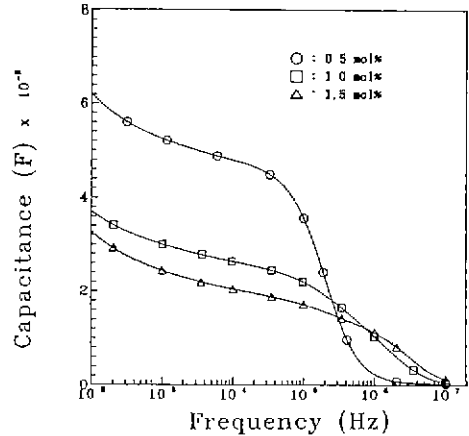


Fig. 2. Capacitance-frequency characteristics of ZnO varistors as a function of Bi_2O_3 content.

Table 1. Nonlinear Exponents for Various Specimens Calculated Around 1 mA Current

Experimental condition	0.5 mol% Bi_2O_3	1.0 mol% Bi_2O_3	1.5 mol% Bi_2O_3
as sintered	5.9	16.0	15.6
500°C	11.0	25.3	22.0
700°C	3.7	22.0	19.1
900°C	2.2	11.0	10.3

상당히 낮은 값을 보여주고 있다. 이는 0.5 mol% Bi_2O_3 시편의 경우 입계 주위에 Bi-rich 상의 양이 적어 입계의 절연특성이 충분히 나타나지 않은 것으로 생각된다. 한편 입계 주위에 Bi-rich 상의 양이 적으면 입계 부분의 두께가 줄어들어 정전용량이 증가할 것으로 예상되는데 이는 Fig. 2의 정전용량-주파수 특성곡선에 잘 나타나 있다. 높은 주파수 영역에서는 결합들에 의한 전자들의 relaxation으로 낮은 주파수 영역의 정전용량과 다른 값을 나타낸 것으로 생각된다. 한편 Bi_2O_3 양이 증가하면 ZnO 바리스터의 입자 크기는 증가하며, 17~22 μm 범위의 크기를 보이고 있다.

Fig. 3은 1.5 mol% Bi_2O_3 시편을 열처리를 하였을 때 열처리 온도에 따라 전압-전류 특성이 변하는 것을 보여주고 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 500°C 열처리 온도가 증가하면 비직선 계수가 점차 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 경향은 0.5 mol% 및 1.0 mol% Bi_2O_3 시편을 열처리한 경우에도 관찰되었다. 900°C 열

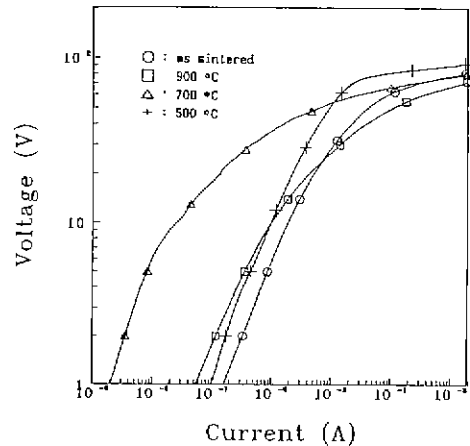


Fig. 3. I-V characteristics of ZnO varistors as a function of annealing temperature. (1.5 mol% Bi_2O_3).

처리 시편의 비직선 계수는 열처리를 하지 않은 시편의 비직선 계수보다 낮은 값을 보여주고 있다. 열처리는 미세구조에는 영향을 주지 않지만 비직선 계수에는 큰 변화를 주는 데, 이는 열처리에 의해 입자와 입계의 결합 농도 변화에 의한 전기적인 특성변화가 생긴 것을 간접적으로 보여주고 있는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 4는 1.5 mol% Bi_2O_3 시편을 열처리하였을 때 주파수에 따른 유전상수 허수부분 값들을 보여주고 있다. 그림에서 유전상수 허수부분의 최대치를 보이는 주파수는 약 10^5 에서 10^7 Hz 범위에서 나타난다. 이것은 Fig. 5의 ZnO 입자-입계-ZnO 입자의 에너지 준위 그림에서 전자들이 ZnO 입자의 electron trap과 입계의 interface

Table 2. Donor-like Level Found in ZnO Related Materials

Author	Material	Energy level (eV)	Method
Hutson	Single crystal	0.051	electrical conductivity
Born	power	0.52	ERP
Hagemark	single crystal	0.043	electrical conductivity
Levinson	varistor	0.165	dissipation factor
Schoens	sputtered film	0.58	dielectric constant
Shohata	varistor	0.24	DLTS
Nitayama	varistor	0.33	DLTS
		0.18	
		0.30	
Greuter	varistor	0.36	admittance spectroscopy
		0.18	
		0.36	
		0.50	
Simpson and Cordaro	single crystal	0.70	DLTS
		0.29	
		0.29	

state간을 이동하는 고유 진동 주파수가 측정 주파수와 일치할 때 나타난다. 고유 진동 주파수는 특정한 electron trap으로부터 전자방출속도의 역수이다⁴⁾. 유전상수 허수부분의 최대치를 보이는 주파수로 부터 구한 전자방출시간은 0.1~10 μ s의 범위를 보여주고 있다. 이는 Shim과 Cordaro가 General Electric사의 바리스터에서 관찰한 0.17과 0.33 eV trap의 전자방출시간인 약 0.1과 2 μ s와 비슷한 범위이다⁴⁾.

한편 열처리에 따라 유전상수 허수부분의 최대치가 나타나는 주파수가 다른 값을 보이는 이유의 정확한 판단은 현재 불가능하나, 이런 연구자들에 의해 발표된 문헌상 deep trap들의 에너지 준위들(Table 2)²⁾을 검토하여 볼 때 측정된 에너지 준위는 정확히 일치하고 있지 못하나 ZnO의 deep trap에 해당하는 에너지 준위 값들은 전도대 아래 0.2, 0.3 그리고 0.5 eV 부근의 세 종류로 분류된다. 이는 deep trap 농도 및 결함 주위 환경의 변화에 의해 에너지 준위에 차이가 다소 있어

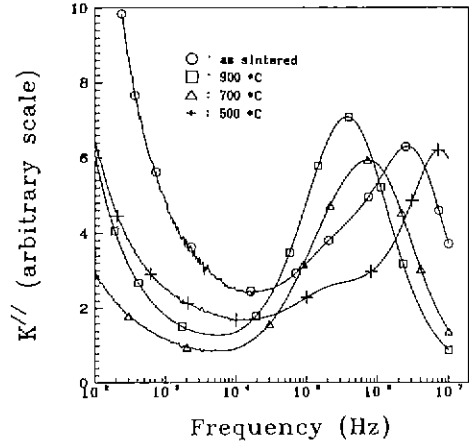


Fig. 4. K'' -frequency characteristics of ZnO varistors as a function of annealing temperature. (1.5 mol% Bi_2O_3).

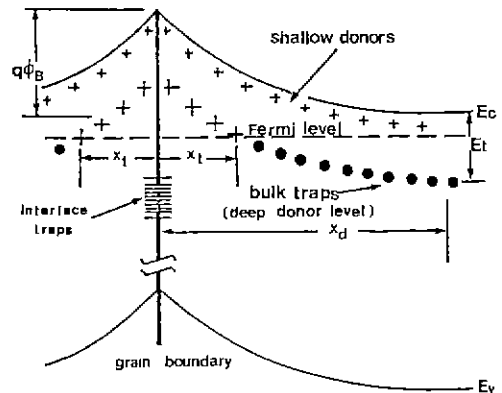


Fig. 5. Schottky barrier around a ZnO-ZnO grain boundary¹⁾.

전자 방출속도가 다를 것으로 판단된다. 또한 grain boundary내에서 전자의 relaxation에 의한 손실도 생각할 수 있다. 전자들의 입자와 입계 사이의 relaxation, 입계 내에서의 relaxation, 그리고 relaxation간의 중복에 의한 효과가 유전상수 허수부분 최대치가 나타나는 주파수의 변동을 주는 가능성으로 생각할 수 있다. 500°C 열처리 시편에서 2×10^6 과 10^7 Hz 근처에서 최대치를 발견하였다(Fig. 4). 이는 두개의 deep trap이 발견된 것으로 판단된다. Fig. 4에서 발견된 deep trap의 에너지 준위는 Shim과 Cordaro가 GE의 상업적인 varistor에서 발견한 deep trap의 전자방출속도와 비교한 결과 0.17 또는 0.33 eV trap일 가능성이 높으며, 열처리에 의하여 deep trap 농도 변화를 가져온 것으로 판단된다.

n-형 ZnO 입자내에 존재하는 deep trap 농도의 변화는 전류-전압 특성에 직접적인 영향을 보여준다. Deep trap 농도의 감소는 Schottky 장벽의 높이를 증가 시키며, 낮은 전압에서의 전류의 감소, 그리고 비직선 계수를 증가시키는 것으로 알려지고 있다⁸⁾. 따라서 500°C 열처리 시편의 높은 비직선 계수와 열처리 온도 증가에 따른 비직선 계수의 감소는 deep trap 농도가 증가하고 있음을 추측케 한다. 이는 Rohatgi와 그 동료들이 ZnO varistor를 600°C에서 열처리한 경우 0.26 eV trap 농도가 감소하나 600°C 이상의 온도에서는 다시 증가하는 현상을 DSTS법에 의해⁹⁾ 발견한 것과 관련하여 생각할 수 있다. Fig. 4에서 최대값은 admittance spectroscopy 방법의 경우 deep trap 농도/자유전자인데⁴⁾, deep trap 농도변화 계산은 자외선 반사 방법¹⁰⁾에 의하여 자유전자의 농도가 측정되어야 최대치의 크기로부터 deep trap 농도변화의 판단이 가능하기 때문에 현재의 data로서는 그 판단이 불가능하다.

Shim과 Cordaro는 +1가 및 +3가의 양이온 첨가물을 사용하여, dissipation factor 최대치의 변화를 관찰하였으며, 최대치의 크기가 변하면 비직선계수의 값이 변하는 것을 발견하였다⁵⁾. 그들은 admittance spectroscopy를 사용하여 0.33 eV electron trap의 농도의 변화를 관찰하였으며 이것이 비직선 계수에 영향을 주는 것을 발견하였다. 한편 그들은 양이온의 첨가에 의한 0.33 eV electron trap 농도의 변화를 보았으나, 0.33 eV electron trap의 원인을 intrinsic origin으로 판단하였다. 이번 연구의 결과 electron trap 농도는 열처리에 의해서도 변화될 수 있는 것을 보여주었으며, electron trap 농도의 변화는 바리스터의 비직선 계수와 직접적인 관련이 있다는 것과 electron trap의 원인이 intrinsic origin일 가능성을 다시 확인하였다.

4. 결 론

3성분계 ZnO 바리스터의 열처리를 하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

1. 적절한 비직선 계수를 갖는 ZnO 바리스터를 제조하기 위해서 일계 주위는 최소한의 Bi-rich상이 필요한 것으로 생각되며 0.5 mol% Bi₂O₃ 시편은 휘발에 의해 Bi-rich상의 양이 부족한 것으로 생각된다.
2. 500°C의 열처리는 Bi₂O₃의 양에 관계없이 비직선 계수의 증가를 보였으며 열처리 온도가 증가하면 점진

적인 비직선 계수 감소를 보였다.

3. Electron trap 농도는 열처리에 의해서도 변화될 수 있으며 비직선 계수의 변화는 0.17과 0.33 eV electron trap과 관련이 있는 것으로 추정되며 이들 electron trap은 intrinsic origin으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 한국과학재단 신진연구(과제번호 903-0606-002-1) 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다. 또한 본 연구에 많은 토론과 조언을 주신 경상대학교 전자재료과 조성걸 박사에게 감사 드립니다.

REFERENCES

1. Matsuoka, "Nonohmic Properties of ZnO Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(6), 736-746 (1971).
2. H.R. Philipp and L.M. Levinson, "Low-temperature Electrical Studies on Metal-oxide Varistors-A Clue to Conduction Mechanisms," *J. Appl. Phys.*, **48**(4), 1621-1627 (1977).
3. L.M. Levinson and H.R. Philipp, "Zinc Oxide Varistors-A Review," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 639-645 (1986).
4. J.F. Cordaro and Y. Shim, "Bulk Electron Traps in ZnO Varistors." *J. Appl. Phys.*, **60**(12), 4186-4190 (1986).
5. Youngjae Shim and James F. Cordaro, "Effects of Dopants on the Deep Bulk Levels in the ZnO-Bi₂O₃-MnO₂ System," *J. Appl. Phys.*, **64**(8), 3994-3998 (1988).
6. F.A. Modine, R.B. Wheeler, Y. Shim, and J.F. Cordaro, "Origin of the Pulse Response Characteristics of Zinc Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, **66**(11), 5608-5612 (1989).
7. Youngjae Shim, "Electron Traps in Zinc Oxide Varistors," Ph. D Thesis, Alfred University (1988).
8. G. Blatter and F. Greuter, "Carrier Transport Through Grain Boundaries in Semiconductors," *Phys. Rev. B* **33**(6), 3952-3966 (1986).
9. A. Rohatgi, S.K. Pang, T.K. Gupta, and W.D. Straub, "The Deep Level Transient Spectroscopy Studies of a ZnO Varistor as a Function of Annealing," *J. Appl. Phys.* **63**(11), 5375-5397 (1988).
10. R.J. Collins and Dd A. Kleinman, "Infrared Reflectivity of Zinc Oxides," *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 190-194 (1959).