

ZnO 세라믹 바리스터에 NiO 첨가가 전기적 특성에 미치는 영향

Influence of NiO Additive on Electrical Properties of ZnO-Based Ceramic Varistors

논문
9-6-1

남 춘 우*
(Choon-Woo Nahm)

Abstract

ZnO-based ceramic varistors containing NiO range 0.5 mol% to 4.0 mol% were fabricated by standard ceramic techniques. The influence of NiO on the microstructure and electrical behavior of ZnO varistor was investigated. As the content of NiO additive increases, average grain size decreased from $16.5\mu\text{m}$ to $13.2\mu\text{m}$, and the amount of NiO existing in the grain interior and grain boundary region was approximately equal. NiO acted as an acceptor which decreases donor concentration due to the increase of Zn vacancy in the grain, and as a driver which migrates Zn interstitial in the depletion region toward the interface of grain boundary, which resulted in the decrease of interface state density. As a result, increasing the content of NiO additive, barrier height, nonlinear exponent, and varistor voltage decreased, and leakage current increased. Wholly, the physical and electrical properties of the ZnO varistor can be said to be affected by the NiO additive.

Key words(중요용어) : Interface state density(계면상태밀도), Barrier height(장벽높이), Nonlinear exponent(비직선 지수), Zn vacancy(Zn 공공), Zn interstitial(격자간 Zn)

1. 서 론

ZnO 세라믹 바리스터는 구조적으로 주성분 ZnO 분말과 기본적인 바리스터 형성자 Bi_2O_3 및 수종의 특성 개선용 금속 산화물을 혼합하여 소결과정으로 형성된 반도체성 ZnO 결정입, 결정입을 부분적으로 감싸고 있는 Intergranular 물질, 결정입과 결정입의 직접적 접촉면인 입계로 구성되는 특징적인 미세구조를 가지고 있는 세라믹 특유의 입계를 적극적으로 이용한 반도체 세라믹이다.^{1,2,3)}

특히 입계에는 결정의 주기성이 결여되어 있고, 진위나 격자결함이 밀집되어 있으며, 또 불순물의 편석이 일어나기 쉽기 때문에 트랩이나 불순물 준위 즉 계면상태에 의해서 입계 근처의 결정입 내에 공간 전하층이 형성되어 에너지 장벽이 나타난다.^{3,4)}

이러한 입계 양쪽의 결정입 내로 확장된 공핍층에 의한 2중 쇼트키 장벽으로 인하여 ZnO 바리스터는 대칭적인 비직선성의 진류-전압관계라는 특

이한 전기적 성질, 즉 항복전압에 이르기 전에는 절연체와 같이 동작하고, 항복전압 이후에는 도체로 동작하는 성질을 가지고 있다.²⁾ 그러므로 입계의 미세구조를 제어함으로써 바리스터의 전기적 성질을 변화시킬 수 있다고 볼 수 있다. 진술한 바와 같이 항복영역에서 높은 비직선성과 에너지 흡수성 때문에 가전제품, 정보기기, 세어기기, 자동차 일렉트로닉스 등의 각종 전자기기 분야의 반도체 소자나 회로시스템을 유도로서자, 개폐서지, 유도성 부하서지, 정전기 등의 서지로부터 보호하는 서지 흡수소자 및 전압 안정화소자로서 사용되며, 전력기기 분야에서는 발전소나 변전소 등의 전력설비를 보호하고, 송전선과 변전소에서 구성된 전력계통 시스템의 절연협조를 도모하는 피뢰기로서 사용되는 등 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있으며, 각종 전기전자기기의 신뢰성 향상에 없어서는 안될 소자로 중요한 위치를 점하고 있다.^{3,5)}

이와 같이 실용적인 보호소자로서의 높은 가치 때문에 현재까지도 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건을 변화시켜 사용범위의 광역화, 특히 저전압 영역에서 사용 및 성능을 개선시키려는 연구가 지속적으로 진행되고 있으며, 아울러 여러 가지 불순물의 공동효과는 첨가물의 종류, 조성비에 따라 다양하

* : 동의대학교 전기공학과
접수일자 : 1996년 4월 25일
심사완료 : 1996년 6월 11일

계 변화하므로 앞으로도 주요 연구대상이 될 것이다.

따라서 본 연구에서는 아직까지 연구 보고된 바가 없는 NiO 첨가량을 변화시켜 NiO 첨가가 바리스터의 전기적, 구조적 특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험 순서

2.1. 시편제작

본 연구에서 사용된 시료는 99.9% 이상의 순도를 가지는 ZnO (97.5-x mol%), Bi₂O₃ (1.0 mol%), Sb₂O₃(0.5 mol%), CoO(0.5 mol%), MnO(0.5 mol%), NiO(x mol% ; x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0)를 0.1 mg까지 전자천평으로 평량하여 날젠병 속에 지르코니아 불과 시료를 넣고 아세톤을 분산매로 하여 불밀로 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 혼합, 분쇄된 시료를 100℃로 유지된 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후, 마노유발에서 재분쇄하여 100 mesh 시브를 통과시켜 알루미늄 도가니에 넣고 700℃ 전기로에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 시료를 마노유발에서 재분쇄한 후, 성형조제 PVA(5 wt% 수용액)을 시료무게의 5 wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 다음, 100 mesh 시브를 통해 조립한 후, 직경 8mm의 원형몰드를 이용하여 두께 1.5 mm 되게 500 kg/cm²의 압력으로 성형하였다.

성형된 시편을 알루미늄 도가니 내의 시편과 동일한 분위기 분말 속에 넣어서 승하강 온도구배를 4℃/min로 하여 PVA를 휘발시키기 위하여 600℃에서 1시간 동안 열처리하였으며, 1250℃에서 2시간 동안 대기 중에서 소결하였다. 소결된 시편을 #1000, #2000 SiC 연마지로 차례로 래핑하여 두께를 0.7 mm 되게 한 후, 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 폴리싱한 다음, 2시간 동안 초음파 세척 후, 건조시켰다. 건조된 시편의 양면은 전극(SP6151)을 스크린 프린트 기법으로 도포한 후, 오염성 접촉을 위해 600℃에서 10분간 열처리하였다.

2.2 측정

1. 전류-전압(I-V) 특성

직류전원공급기(Kikusui PMC 250-0.25A), 일렉트로메타/소오스(Keithely 617), 디지털멀티메타(Yokogawa 75521)를 사용하여 시편을 항온기에 넣고 298K~393K 온도범위에서 I-V 특성의 온도의존성을 측정하였다. I-V 특성 측정시 시편에서 발생하는 주열의 영향을 제거하기 위해서 전류범위를 100 mA/cm²로 제한하였다. I-V 특성곡선

의 유사 오음성(Ohmiclike)영역에 식 (1)과 같은 쇼트키 열전자방출 관계식^{6,7)}을 적용하여 쇼트키 장벽높이를 구하였다.

$$J = A^*T^2 \exp[-(\phi_b - \beta_s E^{1/2})/kT] \quad (1)$$

여기에서 ϕ_b 는 쇼트키 장벽높이, k는 볼츠만 상수, E는 전계, $\beta_s = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$ 이다.

바리스터 전압과 비직선 지수는 I-V 특성곡선의 비직선성을 나타내는 항복영역에 근사적으로 적용되는 식 (2)와 같은 실험식⁸⁾으로부터 구하였다.

$$I = (V/C)^\alpha \quad (2)$$

여기서 V는 인가전압, I는 소자에 흐르는 전류, C는 1mA/cm²의 전류가 흐를 때 단위길이가당 전압(V/mm)으로 정의하며, 통상 바리스타 전압이라고 일컫고, V_{1mA/cm}으로 나타낸다. α 는 비직선 지수로 식 (2)를 변형하여 식 (3)으로 구하였다.

$$\alpha = \frac{dI/I}{dV/V} = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \cong \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1} \quad (3)$$

α 는 전류에 따라 변하기 때문에 본 연구에서는 I₁ = 1 mA, I₂ = 10 mA로 하여 구하였다. V₁, V₂는 각각 I₁, I₂에 대응하는 전압이다.

누설전류(I_s)은 바리스터 전압 V_{1mA/cm}의 80% 전압 인가시 소자에 흐르는 전류로 하여 결정하였다.

2. 정전용량-전압(C-V) 특성

Precision RLC 메타(QuadTech 7600)와 일렉트로메타/소오스(Keithely 617)를 사용하여 신호주파수 1KHz, 신호전압 1V_{rms}의 ac 신호로 25℃에서 직류 바이어스 전압을 시편에 따라 0~30V의 범위로 변화시켜 정전용량을 측정하였다.

C-V 특성곡선에 입계를 중심으로 한 대칭 2중 쇼트키 장벽에 관련된 식 (4)와 식 (5)를 적용하여 결정입 내의 도너농도(N_d), 입계영역의 장벽높이(ϕ_b), 계면상태밀도(N_s)를 구하였다.⁹⁾

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{bo}}\right)^2 = \frac{2}{qeN_d}(\phi_b + V_g) \quad (4)$$

$$N_s = (2\epsilon N_d \phi_b / q)^{1/2} \quad (5)$$

여기서 V_g는 입계당 인가전압, C_b는 V_g에 대응되는 입계당 단위면적당 장벽 정전용량, C_{bo}는 V_g =

0일 때 C_b , ϵ 는 ZnO의 유전율($\cong 7.53 \times 10^{13}$ F/cm)이다.

3. 미세구조

I-V 특성 및 C-V 특성의 전기적 파라미터 측정이 완료된 시편의 한 면을 #2000 연마지로 래핑하여 $0.3 \mu\text{m}$ Al_2O_3 분말로 폴리싱한 다음, 1시간 동안 초음파 세척한 후, 1/1000 HClO_4 수용액으로 60초 동안 에칭하였다. 그 다음 증류수, 아세톤으로 세척 및 건조시킨 후, 각 시편의 미세조직을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였고, 동시에 결정입과 입계영역에서 NiO 분포정도를 확인하기 위하여 EDS 분석을 행하였다.

평균 결정입 크기(d)는 식 (6)으로 주어지는 Lineal Intercept Technique¹⁰⁾로 구하였다.

$$d = 1.56 \times \frac{L}{MN} \quad (6)$$

여기서 L은 임의의 직선길이, M은 SEM의 배율, N은 선에 의해서 관통된 입계의 수.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

그림 1은 NiO가 0, 1.0, 4.0 mol% 첨가된 ZnO 바리스터 시편의 미세구조를 나타낸 것으로, 모든 시편에 ZnO 바리스터의 전형적인 상(phase)인 ZnO 결정입, $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 스피넬, Bi 과다 Intergranular 상이 나타났으며, 공통적으로 대부분의 결정입 내에 NiO 첨가 유무 및 첨가량의 대소에 관계없이 뚜렷한 직선이 존재함을 알 수 있다. 이러한 직선은 다른 시각특성을 가지는 서로 다른 ZnO 결정면의 경계를 나타내는 쌍정(twinning)일 것으로 생각된다.

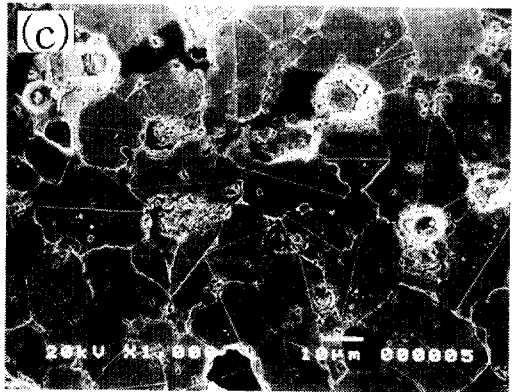
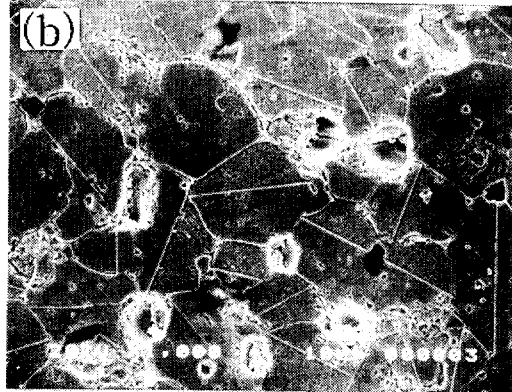
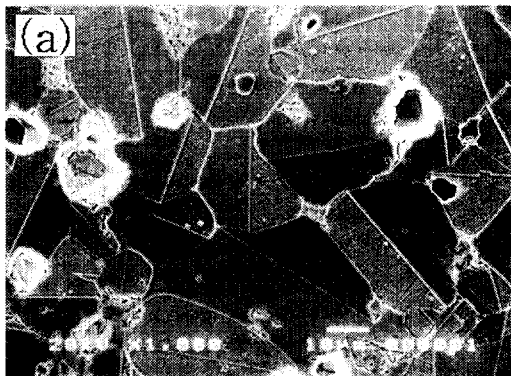


그림 1. ZnO 바리스터의 미세구조 : (a) 0 mol%, (b) 1.0 mol% NiO, (c) 4.0 mol% NiO

Fig 1. SEM microstructure of ZnO varistor : (a) 0 mol%, (b) 1.0 mol% NiO, (c) 4.0 mol% NiO

평균 결정입 크기는 NiO가 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 mol% 첨가시 각각 16.5, 15.2, 14.1, 13.5, 13.2 μm 로 NiO의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며 NiO가 결정입 크기에 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다.

그림 2는 4.0 mol% NiO 첨가시 EDS를 이용하여 결정입과 입계영역의 NiO 분포상태를 나타낸 것으로, NiO가 결정입과 입계영역에 모두 분포하며 거의 같은 양으로 존재함을 확인하였다.

3.2. 전류-전압(I-V) 특성

그림 3은 25°C에서 NiO의 첨가량을 변화시켰을 때의 I-V 특성을 나타낸 것이다. NiO가 첨가되지 않은 ZnO 바리스터와 비교했을 때 NiO 첨가가 바리스터의 I-V 특성을 현저하게 변화시켰음을 알 수 있다.

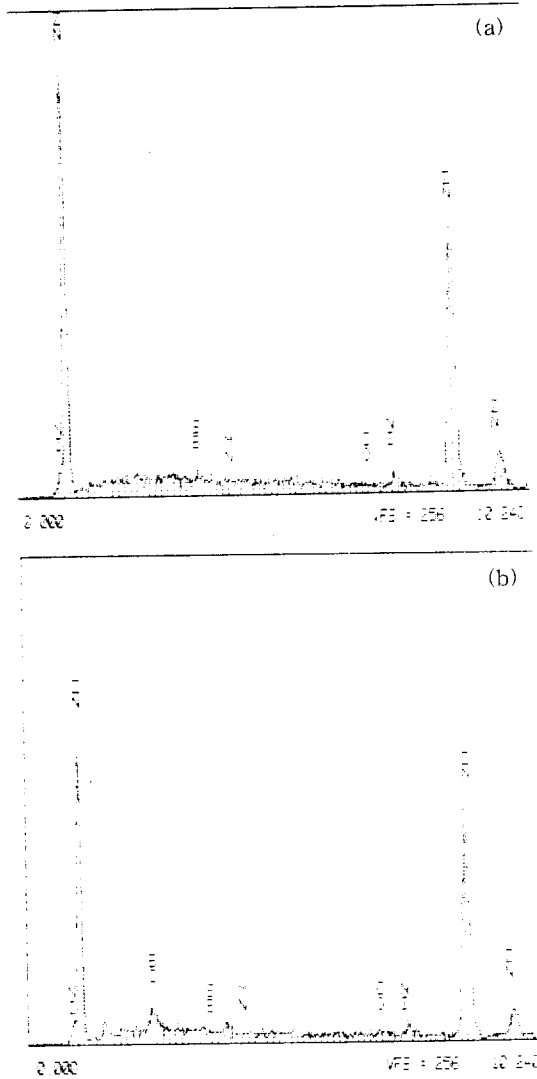


그림 2. 4.0 mol% NiO가 첨가된 ZnO 바리스터의 EDS 스펙트럼 : (a) 결정입, (b) 입계영역

Fig 2. EDS spectrum of ZnO varistor with 4.0 mol% NiO : (a) grain, (b) grain boundary region

우선, NiO가 첨가되지 않은 ZnO 바리스터의 I-V 특성을 크게 3가지 영역으로 구분하여 고찰하고, 여기에 NiO 첨가에 따른 I-V 특성변화를 해석하고자 한다.

저전계영역에서 전류는 인가전계에 따라 거의 직선적으로 증가하며, 그림 4의 Arrhenius 도표에서 전류의 온도 의존성이 크다는 사실로부터 이 영역에선 유사 오옴성특성을 나타내는 것으로, 이러한 특성은 전자가 순방향 바이어스 된 ZnO 결

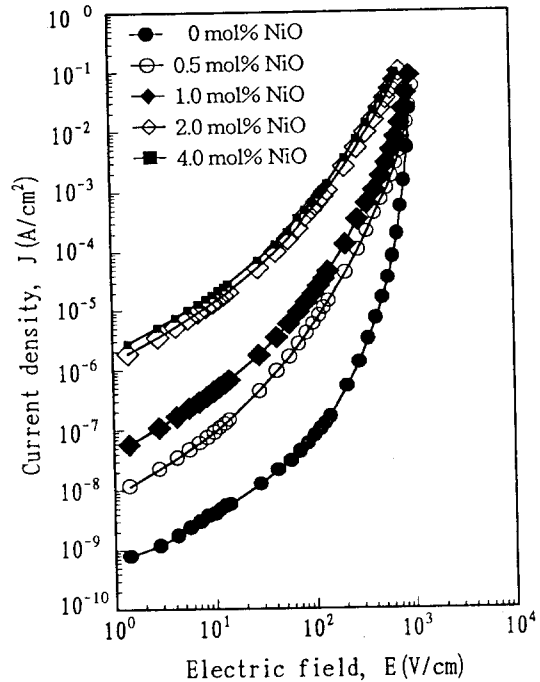


그림 3. NiO 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 J-E 특성

Fig. 3. J-E characteristics of ZnO varistor as a function of NiO content

정입의 전도대로부터 2중 쇼트키 장벽을 넘는 과정에서 일부는 입계의 계면상태에 포획이 되며, 일부는 역방향으로 바이어스 된 ZnO 결정입의 전도대로 전송되는 쇼트키 열전자 방출기구가 우세하게 작용하기 때문인 것으로 해석된다.

저전계보다 다소 높은 중간전계에서 전류는 인가전계에 따라 비직선적으로 작은 전계변화에 대해 전류변화는 크다는 사실로부터 이 영역에선 전항복(prebreakdown)특성을 나타내는 것으로, 이러한 특성은 입계의 계면상태에 포획되어 쿨롱 전위 장벽에 구속되어 있는 전자가 전계작용으로 전위 장벽이 저하됨으로서 열적 여기되어 역방향 바이어스 된 ZnO 결정입의 전도대로 전송되는 Poole-Frenkel 전자방출기구가 우세하게 작용하기 때문인 것으로 해석된다.

보다 높은 전계인 고전계영역에서 전류는 인가전계에 따라 매우 비직선적으로 증가하며 미소 전계변화에도 전류변화는 대단히 크다는 사실로부터 이 영역에선 항복(Breakdown)특성을 나타내는 것으로, 이러한 특성은 입계의 계면상태에 포획되어 있는 전자가 높은 전계작용으로 쇼트키 장벽폭이 좁아져서 장벽을 관통하여 전도대로 전송되는

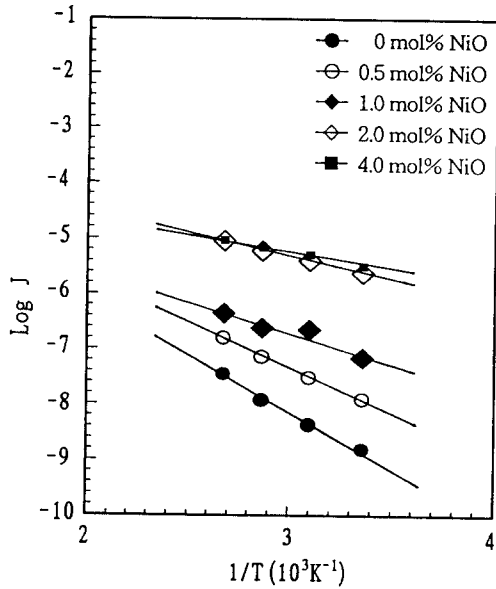


그림 4. NiO 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 log J - 1/T 관계

Fig. 4. Arrhenius plots of log J of ZnO varistor as a function of reciprocal temperature with NiO content

Fowler-Nordheim 터널링 기구가 우세하게 작용하기 때문인 것으로 해석된다.

이러한 각 영역별 우세한 전도기구는 그림 3에서 알 수 있듯이 NiO의 첨가량이 증가함에 따라 구분이 미미해지고, 전체적인 곡선상의 비직선성이 감소하여 특성곡선이 직선화에 보다 근접함을 알 수 있다.

그림 3과 같은 측정온도를 달리한 I-V 특성을 이용하여 NiO의 첨가량에 따른 유사 오옴성 영역에 $\ln J - E^{1/2}$ 관계를 도시해서 $E = 0$ 일 때 $\ln J - 1/T$ 관계를 도시하면 그림 4와 같이 직선적인 관계가 얻어진다. 그림 4는 전류의 온도 의존성을 나타낸 Arrhenius 도표로서 전자가 장벽을 넘을 수 있는 활성화 에너지인 장벽높이는 식 (1)에서 도출된 식 (7)과 같은 직선의 기울기로부터 구해진다.

$$\phi_b = -k d(\ln J)/d(1/T) \quad (7)$$

입계당 전압(v_b)은 바리스터 전압을 결정입 수로 나눔으로서 결정되는데 식 (8)과 같이 구해진다.

$$v_b = V_{lmA/cm} / n \quad (8)$$

$$n = \frac{D}{d}$$

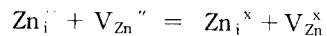
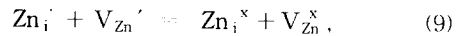
여기서 n 은 결정입 수, D 는 시편 두께, d 는 결정입 크기.

NiO 첨가량에 따라 그림 3, 그림 4, 식 (3), 식 (7) 및 식 (8)을 이용하여 I-V 특성 파라미터를 요약하면 표 1과 같이 나타내진다.

표 1에서 NiO의 첨가량이 증가함에 따라 ϕ_b , α , $V_{lmA/cm}$ 및 v_b 는 감소하고 I_f 는 증가함을 알 수 있다. NiO 첨가량의 증가에 따른 ϕ_b 의 감소는 입계의 성질과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다.

입계를 중심으로 대칭적인 공핍층에는 공간적으로 V_o' , V_o'' 와 같은 안정한 산소공공과 공간적으로 유동적인 Zn_i' , Zn_i'' 와 같은 준안정한 격자간 Zn 결함으로 되어있으며, 이러한 도너들은 입계계면에 V_{zn}' , V_{zn}'' 와 같은 Zn 공공결함인 억셉터와 전기적 중성조건을 유지하고 있는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

첨가된 NiO 중에서 입계영역의 NiO는 공핍층 내의 준안정한 Zn_i' , Zn_i'' 을 입계쪽으로 이동시키는 구동력으로 작용하여, 즉 격자간 Zn이동에 대한 활성화 에너지를 감소시켜 입계계면에서 식 (9)와 같은 화학결합반응이 일어나게 한다.



반응결과로부터 중성결합 생성으로 입계 및 공핍층의 대전된 결함이 감소됨으로서 계면상태밀도의 감소로 인하여 장벽높이가 낮아지는 것으로 해석할 수 있다. 이는 나중에 언급될 C-V 특성으로부터의 계면상태밀도의 감소에 따른 장벽높이 감소와 일치한다.

이와 같은 ϕ_b 감소의 결과로 NiO 첨가량이 증가하면 I_f 의 증가는 바로 이해된다. 또한 NiO 첨가량의 증가에 따른 α 의 감소는 열전자 방출로 형성되는 전류에 비해 터널링에 의한 전류가 감소하기 때문이며, 이는 ϕ_b 감소와 I_f 증가의 의미와 잘 부합된다.

한편 NiO 첨가량의 증가에 따라 결정입 크기가 감소하여 소자 두께가 일정시 입계 수의 증가로 인하여 일반적으로 알려진 2~3V의 입계당 전압에 따라 바리스터 전압이 증가할 것으로 예상되지만 실험결과와는 반대현상을 나타낸다.

이는 NiO의 첨가량이 증가할 때 계면상태밀도의

표 1. NiO 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 ϕ_b , I_s , α , V_{1mA/cm^2} 및 v_b

Table 1. ϕ_b , I_s , α , V_{1mA/cm^2} , and v_b of ZnO varistor as a function of NiO content

NiO content (mol %)	ϕ_b (eV)	I_s (μA)	α	V_{1mA/cm^2} (V/mm)	v_b (V/gb)
0	0.39	18.70	22.0	83.19	1.37
0.5	0.32	81.84	8.20	55.41	0.84
1.0	0.21	90.82	6.38	42.07	0.59
2.0	0.17	113.64	2.81	14.21	0.19
4.0	0.13	114.51	2.74	12.41	0.16

감소에 따른 장벽높이 감소로 공핍층 폭이 감소하여 입계당 전압이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

3.3. 정전용량-전압(C-V) 특성

그림 5는 25°C에서 NiO의 첨가량을 변화시켰을 때 인가전압에 따른 정전용량을 나타낸 것이다. 정전용량은 식 (10)과 같이 나타내진다.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{App} S}{D} \quad (10)$$

식 (10)에서 결보기 비유전율(ϵ_{App})가 구해지며, 바리스터 모델 관점에서 결정입 크기(d)가 공핍층 두께(t)보다 훨씬 크므로 전극 사이에 놓이는 절연성 유전층 두께는 D가 아니라 $D \cdot \frac{t}{d}$ 이다.

따라서 식 (10)은 식 (11)과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_g S}{D \cdot \frac{t}{d}} = \frac{\epsilon_0 \left(\epsilon_g \frac{d}{t} \right) S}{D} \quad (11)$$

식 (10)과 식 (11)로부터

$$\epsilon_{App} = \epsilon_g \frac{d}{t} \quad (12)$$

가 되므로 공핍층 두께가 구해진다.

그림 5의 C-V 특성을 이용하여 NiO 첨가량에 따른 식 (4)의 $(1/C_0 - 1/2C_{b0})^2 - V_g$ 관계를 도시하면 그림 6과 같이 직선적인 관계가 얻어진다. 그림 6에서 직선의 기울기로부터 결정입의 도너농

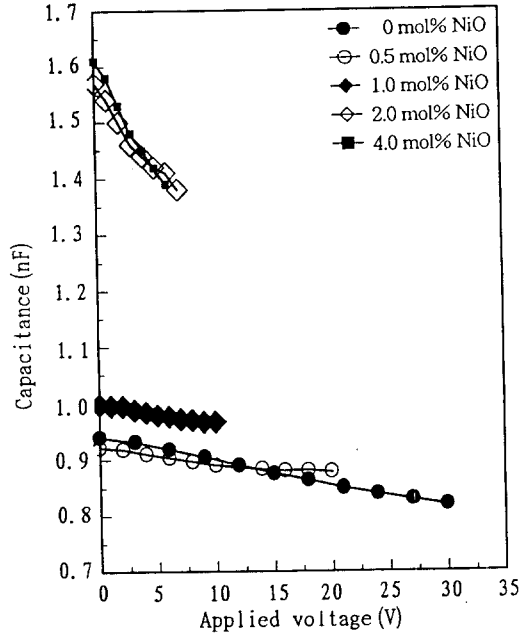


그림 5. NiO 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 C-V 특성

Fig 5. C-V characteristics of ZnO varistor as a function of NiO content

도(N_d)가 결정되고, V_g 축에 직선을 외삽시켜 얻어진 교점으로부터 입계영역의 장벽높이(ϕ_b)가 결정된다.

또한 N_d 와 ϕ_b 를 식 (5)에 대입하므로써 계면상태 밀도(N_s)가 구해진다. NiO의 첨가량에 따라 그림 5, 그림 6, 식 (4), 식 (5), 식 (10) 및 식 (12)를 이용하여 구한 C-V 특성 파라미터를 요약하면 표 2와 같이 나타내진다.

표 2에서 NiO의 첨가량이 증가함에 따라 ϵ_{App} 는 증가하고, t , ϕ_b , N_d 및 N_s 는 감소함을 알 수 있다. NiO의 첨가량이 증가함에 따라 t의 감소, ϵ_{App} 의 증가, ϕ_b 의 감소는 입계의 계면상태와 밀접하게 관련되는 것으로, N_s 의 감소현상에 대한 설명으로부터 해석이 가능해진다.

N_s 의 감소는 I-V 특성에서 추론했듯이 입계영역의 NiO가 공핍층의 격자간 Zn의 이동에 대한 활성화 에너지를 감소시켜, 격자간 Zn이 입계로 보다 용이하게 이동하여 입계에 존재하는 Zn 공공과 결합반응으로 Zn 공공이 감소했기 때문인 것으로 생각된다. t의 감소는 N_s 가 일정하다면 표 2에

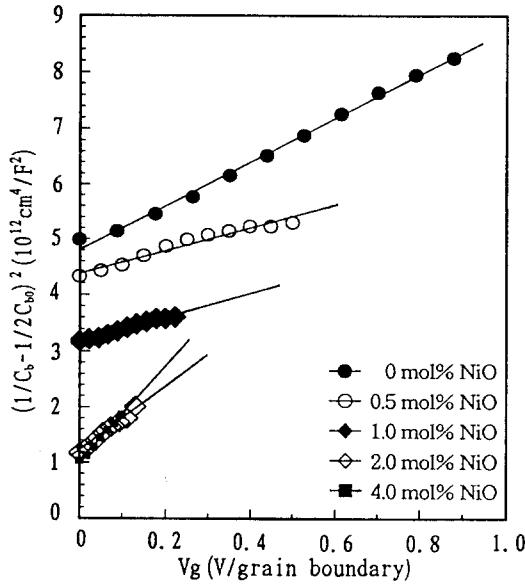


그림 6. NiO 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2 - V_g$ 관계

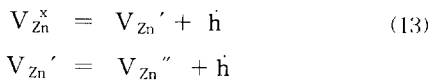
Fig. 6. $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2 - V_g$ of ZnO varistor as a function of NiO content

서 알 수 있듯이 N_d 의 감소로 t 가 증가할 것으로 예상되지만 실험결과에서 N_s 감소로 N_d 감소보다 N_s 감소가 더 큰 영향을 미치기 때문이다.

NiO 첨가량의 증가에 따라 ϵ_{App} 의 증가는 t 의 감소와 d 의 감소와의 비율(d/t)에 식 (12)로 부터 이해된다. ϕ_b 의 감소는 N_s 의 감소로부터 알 수 있으며 이것은 I-V 특성의 열전자 방출전류 관계식에서 구한 감소경향과 부합한다. NiO 첨가량의 증가함에 따라 N_d 의 감소는 ZnO의 결함화학(defect chemistry)에 결부시켜 생각할 수 있다.

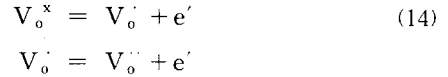
ZnO에는 두 가지 중요한 자연결함(native defect)이 있는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 즉 Zn 공공과 산소공공이 그것이다.

Zn 공공의 결함반응은 식 (13)과 같이 된다.



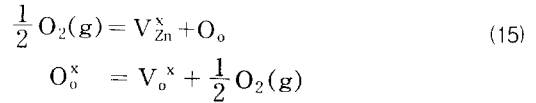
V_{Zn}^x 나 V_{Zn}' 는 이온화되어 정공을 방출하므로 억셉터로 작용한다.

또한 산소공공의 결함반응은 식 (14)와 같이 된다.



V_o^x 나 V_o' 는 이온화되어 전자를 방출하므로 도너로 작용한다.

도너 및 억셉터 농도는 특히 소결온도와 산소분압에 대단히 민감하다.¹²⁾ Zn 공공의 농도 및 산소공공의 농도와 관련된 결합반응은 식 (15)와 같이 나타낼 수 있다.



절량작용법칙을 적용하면 각각의 농도는 식 (16)과 같이 된다.

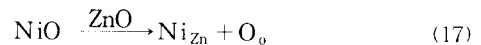
$$\begin{aligned} [V_{Zn}^x] &= K_a(P_{O_2})^{1/2} \\ [V_o^x] &= K_d(P_{O_2})^{-1/2} \end{aligned} \quad (16)$$

표 2. NiO 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 ϵ_{App} , t , ϕ_b , N_d 및 N_s

Table 2. ϵ_{App} , t , ϕ_b , N_d , and N_s of ZnO varistor as a function of NiO content

NiO content (mol %)	ϵ_{App}	t (nm)	ϕ_b (eV)	N_d (10^{18}cm^{-3})	N_s (10^{12}cm^{-2})
0	4174.76	33.59	1.26	4.19	7.05
0.5	4131.13	31.27	2.10	8.07	12.62
1.0	4461.49	26.86	1.47	7.63	10.24
2.0	7042.62	16.29	0.16	2.32	1.89
4.0	7302.38	15.36	0.12	1.91	1.47

ZnO에 NiO 첨가시 상호 화학반응은 식 (17)과 같이 되는데



NiO가 ZnO의 농도에 영향을 주지않는 것으로 되지만 산소분압이 증가하여 식 (16)에서와 같이 Zn 공공의 밀도가 증가하고, 산소공공의 밀도는 감소하는 결과로 ZnO 결정입의 도너농도가 감소하는 것으로 생각된다.

3.4. 유전특성

그림 7은 25°C에서 NiO의 첨가량에 따른 주파수

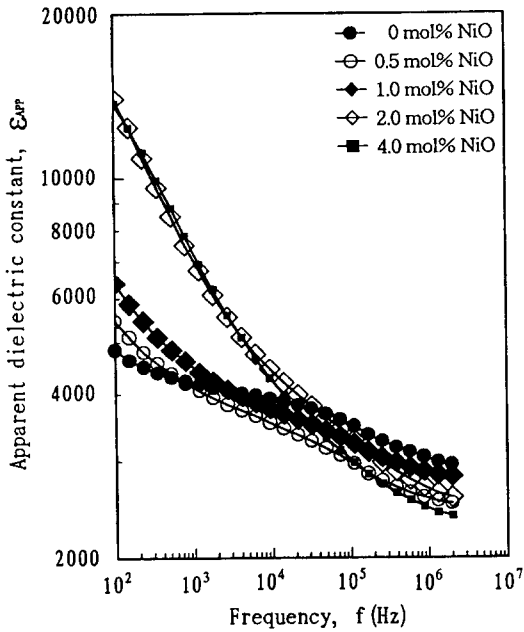


그림 7. NiO 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 겉보기 비유전율의 주파수 의존성
 Fig. 7. Frequency dependence of apparent dielectric constant of ZnO varistor as a function of NiO content

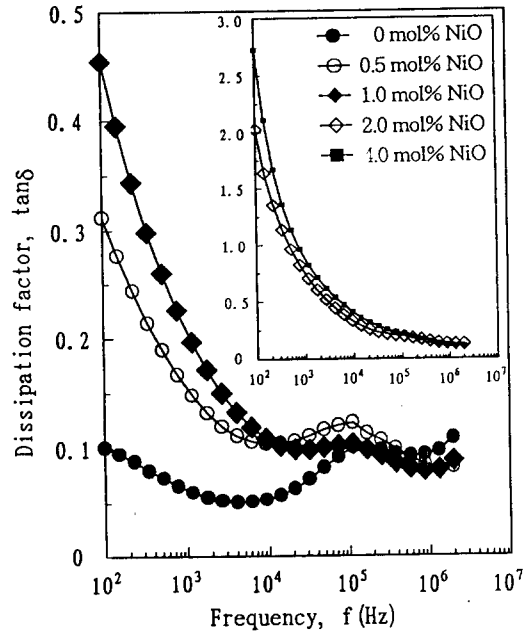


그림 8. NiO 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 손실 계수의 주파수 의존성
 Fig. 8. Frequency dependence of dissipation factor of ZnO varistor as a function of NiO content

와 ϵ_{App} 관계를 나타낸 것으로, 모든 ZnO 바리스터 대해서 주파수가 증가함에 따라 ϵ_{App} 가 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 NiO가 2.0 mol% 이상 첨가시 감소비율이 크다.

NiO의 첨가량이 증가함에 따라 ϵ_{App} 는 1KHz에서 4000~7000 범위로 증가하였고, 1 KHz 이상 주파수에서는 NiO의 첨가량과 ϵ_{App} 의 상관관계가 분명하지 않음을 알 수 있다. 유전율이 발생하는 것은 전계에 따라 전하가 변위하기 때문인데, 인가전계의 주파수가 증가함에 따라 비유전율의 감소경향은 신호 주파수에 추종할 수 있는 전도 캐리어가 감소하기 때문인 것으로, 이것은 일종의 유전분산현상으로 볼 수 있다.

그림 8은 25°C에서 NiO의 첨가량에 따른 주파수와 $\tan \delta$ 관계를 나타낸 것으로 복잡한 곡선을 나타내고 있다. 대략 주파수가 100 Hz~10 KHz 범위에서는 NiO 첨가량이 증가하면 $\tan \delta$ 도 증가하나 10 KHz 이상에서는 뚜렷한 상관관계가 보이지 않고 있다. NiO가 2.0 mol% 이상 첨가시 유전손실이 크고, 주파수 증가에 따라 지수 함수적으로 감소함을 알 수 있다. 유전손실이 큰 것은 장벽높이의 감소로 입계면의 포획된 전자의 탈포획 용이성이

높아져서 누설전류가 증가하기 때문인 것으로 생각되며, 주파수에 따른 $\tan \delta$ 의 감소는 유전분산현상으로 볼 수 있다.

0 ~ 1.0 mol% NiO의 첨가범위에선 10 KHz 및 1 MHz에서 두 개의 최소치가 보이고, 100 KHz에서 유전손실피크가 뚜렷이 나타남을 알 수 있으며, NiO가 증가함에 따라 $\tan \delta$ 의 최소치- 피크현상이 약화됨을 알 수 있다.

이러한 현상은 계면에서 NiO 첨가로 인한 구조적 결함발생과 관련이 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 0.5 ~ 4.0 mol% 범위의 NiO를 첨가시킨 ZnO 바리스터를 제작하여 NiO의 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 전기적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평균 결정입 크기는 NiO의 첨가량이 증가함에 따라 16.5 μm ~13.2 μm 범위로 감소하였고, NiO는 결정입과 입계영역에 거의 같은 양으로 분포하였다.
2. NiO의 첨가량이 증가함에 따라 결정입 내에서

- 는 Zn 공공의 증가로 도너 농도가 감소하였고, 입계에서는 공핍층 내의 격자간 Zn의 입계로의 이동으로 인하여 계면상태밀도가 감소하였다.
3. NiO의 첨가량에 따른 계면상태밀도의 감소로 장벽높이는 감소하였고, 누설전류는 증가 하였으며, 비직선 지수도 감소하였다.
 4. 결정입 크기의 감소에 의한 결정입 수가 NiO의 첨가량에 따라 증가함에도 불구하고 공핍층 폭의 감소로 인한 입계당 전압의 감소로 바리스터 전압이 감소하였다.
 5. NiO의 첨가량이 증가함에 따라 1KHz 주파수에서 길보기 비유전율은 약 4000~7000 범위로 증가하였고, 유전손실도 증가하였으며, 특히 2.0 mol%이상 NiO 첨가시 크게 증가하였다.

* 본 연구는 1995학년도 동의대학교 자체 학술연구조성비에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. A. T. Santhanam, T. K. Gupta, and W. G. Carlson, "Microstructural evaluation of multi-component ZnO ceramics," J. Appl. Phys., vol. 50, pp. 852-859, 1979.
2. T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistor," J. Am. Ceram. Soc., vol. 73, pp. 1817-1840, 1990.
3. 니코-케테스-리스 編輯委員會編, "半導體セラミックスとその 應用," 學獻社, pp. 109-204, 1990.
4. L. M. Levinson and H. R. Phillip, "Zinc oxide varistors-A review," Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 65, pp. 639-646, 1986.
5. 岡崎 清, "電子セラミックスへの 招持," 森北出版株式會社, pp. 171-195, 1986.
6. L. M. Levinson and H. R. Phillip, "The physics of metal oxide varistor," J. Appl. Phys., vol. 46, pp. 1332-1341, 1975.
7. S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices," John Wiley & Sons, Inc., pp. 402-403, 1981.
8. M. Matsuoka, "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 10, pp. 736-746, 1971.
9. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors," J. Appl. Phys., vol. 50, pp. 4475-4476, 1979.
10. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics," J. Am. Ceram. Soc., pp. 109, Feb., 1972
11. 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.
12. G. D. Mahan, "Intrinsic defects ZnO varistor," J. Appl. Phys., vol. 54, pp. 2825-2832, 1983.

지자소개



남춘우
 1959년 3월 7일생. 1982년 2월 울산공대 전기공학과 졸업. 1984년 2월 연세대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 2월 연세대 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1986년-1990년 2월 삼성전자 반도체 연구소. 현재 동의대 공대 전기공학과 부교수.