

# 산화물 세라믹스의 미소전압용 바리스터에 대한 응용

## Application of Ceramic Oxides to Low-voltage Varistor

강대하 · 김영학 · 박운동

D. H. Kang, Y. H. Kim and Y. D. Park

**Key Words** : Back-to-back(맞접속), Calcining(하소), Sintering(소결), Doping Rate(도핑율), Valence Control(원자가 제어)

**Abstract** : In this study several P type and N type ceramic semiconductors were prepared by atomic valence control and their electric resistivities were investigated with various concentrations of additive impurities. N-P junctions were made by thin film printing method and their varistor-like characteristics were investigated and their availability was discussed.

The results are followings,

- 1) Some N type semiconductors with a proper concentration of additive impurity have minimum resistivities.
- 2) The N-P junction samples with ZnO as a constituent material of N type semiconductor have linearity in voltage-current characteristics, but the other N-P junction samples have the non-linearity.
- 3) Some N-P junction samples showed the good varistor-like characteristics.

### 1. 서 론

최근 반도체 산업의 급격한 발전은 단위소자의 소형화 및 고성능화를 위한 초고집적화 시대를 가속시키고 있다. 이에 따라 전자 디바이스 등의 동작전압은 점점 낮아지는 추세에 있는 반면에, 서지(surge) 전압의 유입으로 전자부품 등을 태울 정도의 큰 열에너지를 발산하여 반도체의 에너지 수용능력이 급속히 떨어지게 되어 서지에 대한 대처능력이 현격히 떨어지게 되었다. 따라서 반도체소자를 내장한 장비들은 과도전압에 매우 약해 수십 [ $\mu$ s]의 짧은 과도전압 유입시에도 소자를 파괴시키거나 열화시켜 수명단축, 기능저하 등을 초래하고 있다. 이와 함께 미소전압에서 동작하는 바리스터의 개발이 중요한 과제라 할 수 있다.

바리스터란 높은 비선형 전류-전압 특성을 가진 반도체 소자로 전기적 특성은 정전압 특성인 제너 다이오드의 동작과 유사하나, 보다 큰 전류와 에너

지 용량을 가진 복합 세라믹 장치이다. 바리스터의 비선형 특성은 낮은 전압에서 매우 큰 전기저항을 가지고 있으며, 이 저항은 소자의 미세구조와 크기에 의존하는 어떤 영역의 전압(threshold voltage) 이상에서는 급격히 떨어지는 비선형 특성을 나타내는 그레인(grain) 경계 현상을 갖는다. 비선형 저항 동작은 그레인 경계에서 발생하는 과정에 의해 제어되는데, 맞접속(back-to-back) 제너 다이오드에서 관찰되는 항복(break down) 현상과 유사하나 보다 큰 에너지를 흡수하는 능력을 가지고 있다.

바리스터 용도로서는 전압의 안정화, 접점의 불꽃소거, 전자회로의 서지흡수, 전력계통의 뇌해 방지용 피뢰기 등에 사용되고 있다.

바리스터 재료로서는 SiC, BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO 등을 들 수 있으며<sup>1)</sup>, 가장 널리 사용되는 재료는 ZnO이다. 이 ZnO에 대하여는 그 전기전도 기구를 중심으로 많은 연구가 진행되고 있다<sup>2,4)</sup>. 그러나 이상의 재료는 수[V]~수십[kV]에 달하는 고전압 용이며, 이 전압 범위 이하의 미소전압용 바리스터는 아직 실용화되어 있지 않는 실정이다.

본 연구자들은 불순물 농도에 따른 P형 및 N형 세라믹 반도체의 전기적 특성을 조사하였으며, 그

접수일 : 2000년 8월 18일

강대하, 김영학 : 부경대학교 전기·제어 공학부

박운동 : 전기안전공사 부산지사

결과를 토대로 반도체 재료를 선정하여 후막(厚膜) 인쇄법을 이용한 N-P 접합을 시행하였다. 이 N-P 접합 시료에 대하여 바리스터적 특성 여부를 조사하여 그 사용 가능성을 검토하였다.

2. 세라믹 반도체 시료의 제작 및 저항률

이온결정을 기본으로 하는 반도체 세라믹스 등에 성분 금속이온과 원자가가 다른 양이온의 화합물을 녹여 넣어 전기 전도도 등의 물성을 제어하는 방법을 원자가제어(valence control)<sup>5, 6)</sup>라 한다. 예로서, ZnO는 격자간 위치의 Zn이 도너로 되는 N형 반도체이며 도전률  $\sigma$ 는 산소압  $p(O_2)$ 에 의존하여  $\sigma \propto p(O_2)^{1/4}$ 에 따라 변화한다. 또 CuO는 Cu의 공결자점이 억셉터로 되는 P형 반도체이며 도전률  $\sigma$ 는 열처리 중의 산소압  $p(O_2)$ 에 대하여  $\sigma \propto p(O_2)^{1/2}$ 에 따라 변화한다. 일반적으로 환원에 의하여 전도성이 증가하는 N형 반도체(ZnO, TiO<sub>2</sub> 등)에 구성 원소보다 원자가가 큰 금속을 첨가하면 도전률이 증가하고 반대로 원자가가 작은 금속을 첨가하면 상기의 관계가 역으로 된다. 또 산화에 의하여 도전성이 증가하는 P형 반도체(CuO, NiO 등)에서는 구성 금속원소 보다 원자가가 작은 금속 원소를 첨가하면 전도율이 증가하고 분위기 가스 압력의 의존성은 감소한다. 반대로 원자가가 큰 금속을 첨가하면 이상의 관계는 역으로 된다. 본 연구에서는 이상과 같은 원자가 제어법에 의해 P형 및 N형 세라믹 반도체를 제작하였다.

Table 2-1 The ceramic materials used in this experiment

type	base subs.	impurities	doping rate[mol%]
P	NiO	Li <sub>2</sub> O	1.0, 2.0, 4.0, 6.0
	CuO	Li <sub>2</sub> O	0.5, 1.0, 2.0, 3.0
N	BaTiO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2, 0.3, 0.6, 1.0
	BaTiO <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2, 0.4, 0.6,
	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1, 0.3, 0.5, 0.7
	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2, 0.6, 1.0, 1.4

Table 2-1은 본 실험에서 사용한 반도체 재료 및 불순물 재료를 나타내며 시료제작 공정은 Fig. 2-1 과 Fig. 2-2와 같다. 동일 반도체 재료에 대하여도 불순물의 도핑률을 달리하여 제작하였다. Fig. 3-3 은 하소 온도 프로그램을 나타낸 것이며 ZnO,

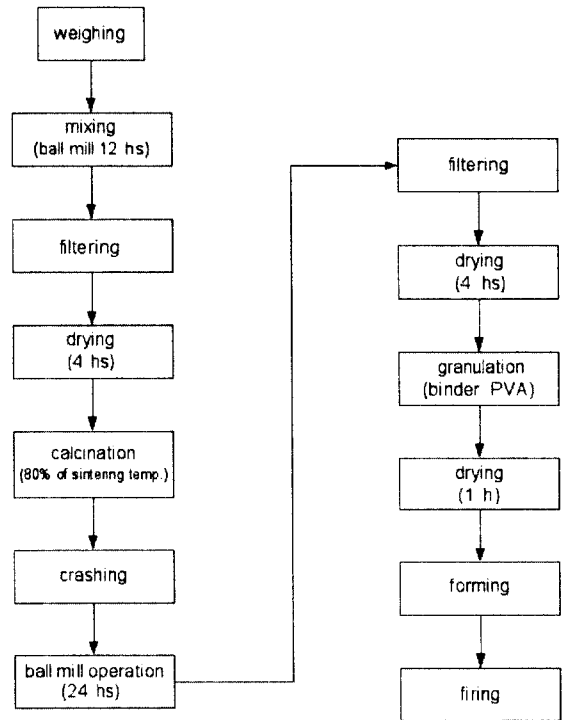


Fig. 2-1 The manufacturing process of the ceramic semiconductors(TiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>)

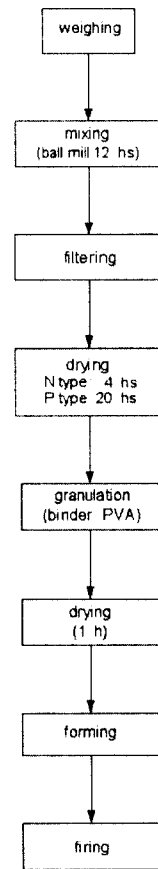


Fig. 2-2 The manufacturing process of the ceramic semiconductors(ZnO, NiO, CuO)

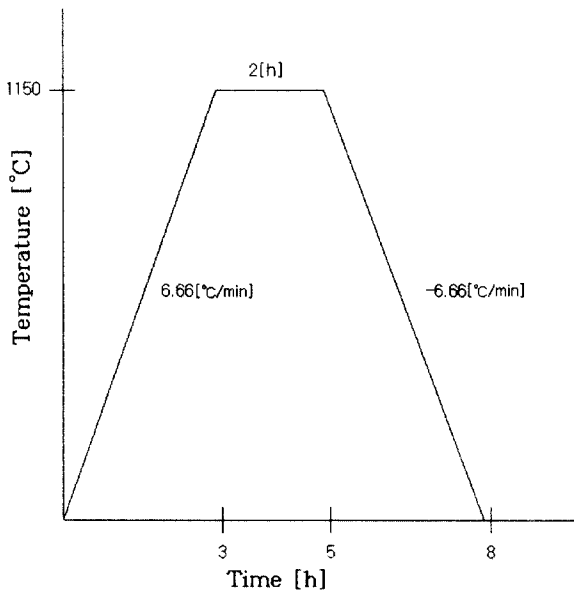


Fig. 2-3 The calcining temperature-program of  $TiO_2$  and  $BaTiO_3$

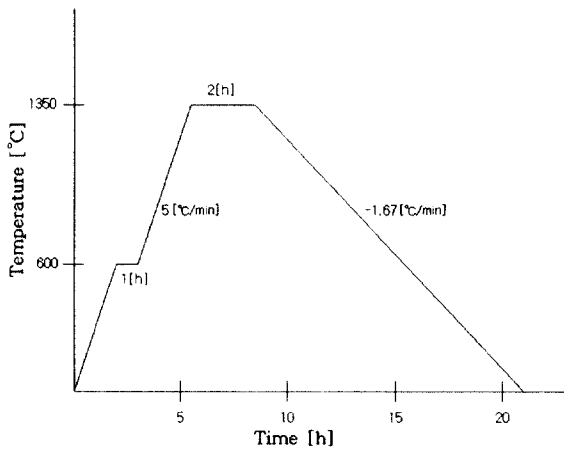


Fig. 2-4 The sintering temperature-program of  $TiO_2$ ,  $BaTiO_3$  and  $ZnO$

$NiO$ ,  $CuO$ 의 재료에서는 하소를 행하지 않았다. 성형은 프레스기에 의해 직경 16.4[mm]의 벌크형으로 하였으며, 압력은  $2300[kg/cm^2]$ 로 하였다. 이와 같이 성형한 시료에 대하여  $BaTiO_3$ ,  $TiO_2$  및  $ZnO$ 는  $1350[^\circ C]$ ,  $NiO$ 는  $1300[^\circ C]$ ,  $CuO$ 는  $900[^\circ C]$ 에서 소결시켰다. Fig. 2-4는 소결 온도 프로그램의 일례를 나타낸다.

본 연구에서는 N-P 접합을 사용하여 바리스터 특성을 얻는 것이 목적이다. 그러나 바리스터 특성을 얻는 데에는 N-P 접합 그 자체가 확실한 정류 특성을 나타내지 않으면 안된다. N-P접합을 형성시킬 때 벌크의 저항이 클 경우 N-P접합에 의해

형성되는 공핍층(空乏層)에 바이어스 전압이 인가되지 않을 염려가 있으므로 P형 및 N형 반도체 그 자체가 저저항일 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 P형 및 N형 반도체에 대하여 불순물 첨가량의 차이에 의한 시료의 저항률을 조사하였다. 이때 P형 및 N형 반도체의 양면에 Au를 증착하여 전극으로 하였다. Table 2-2는 불순물의 첨가량에 대한 저항률의 측정결과를 나타낸 것이다.

N형 반도체  $TiO_2-Nb_2O_5$ 의 경우 도핑률 0.6[mol%]일 때 저항률은 최소값을 나타냈으며,  $BaTiO_3-Y_2O_3$ 의 경우는 도핑률 0.3[mol%]일 때 저항률이 최소값을 나타내었다.  $ZnO-Al_2O_3$ 의 경우도 도핑률 0.3[mol%]에서 최소 저항률을 나타냈으나  $10^1[\Omega \cdot cm]$ 대의 낮은 값을 나타냈다. 이상의 반도체의 경우에는 저항률이 최소로 되는 불순물 함유율이 존재한다고 할 수 있으나  $BaTiO_3-Nb_2O_5$ 의 경우는 0.2[mol%]의 경우가 최소 저항률을 나타냈

Table 2-2 The relation between the doping rate of the ceramic oxides and the resistivity

type	base subs. · impurity	doping rate [mol%]	volume resistivity [ $\Omega \cdot cm$ ]
N	$TiO_2 \cdot Nb_2O_5$	0.2	28.89
		0.6	4.744
		1.0	36.46
		1.4	33.15
	$BaTiO_3 \cdot Y_2O_3$	0.2	111.8
		0.3	10.34
		0.6	192.8
		1.0	$7.851 \times 10^7$
		1.4	$7.366 \times 10^7$
	$ZnO \cdot Al_2O_3$	0.1	0.4475
		0.3	0.1616
		0.5	0.4181
0.7		0.4843	
$BaTiO_3 \cdot Nb_2O_5$	0.2	9.422	
	0.4	$5.608 \times 10^3$	
	0.6	$1.566 \times 10^5$	
P	$NiO \cdot Li_2O$	1.0	37.68
		2.0	17.02
		4.0	7.593
		6.0	5.545
	$CuO \cdot Li_2O$	0.5	12.32
		1.0	11.02
		2.0	1.276
		3.0	1.364

으며 불순물의 함량이 증가함에 따라 오히려 저항 값이 증가하는 것으로 나타났다. NiO-Li<sub>2</sub>O 및 CuO-Li<sub>2</sub>O의 경우는 불순물 함량의 증가에 따라 저항률이 감소하는 경향을 나타내었다.

이상의 결과로부터 N형 반도체에 대하여는 Table 2-2에 있어서 최저 저항률을 나타내는 불순물 함량의 경우를, P형 반도체에 대하여는 모든 불순물 함량의 경우를 사용하여 N-P접합을 행하였다.

### 3. 세라믹 반도체의 N-P 접합과 그 특성

#### 3-1 시료의 제작

앞서 선택한 재료를 사용하여 후막(厚膜) 인쇄법에 의해 N-P 접합을 행하여 그 정류특성의 유무를 조사하였다. 시료를 N형 벌크상에 P형의 페이스트(paste)를 도포하고, 600[°C]에서 소성(燒成)하여 제작하였다. P형 페이스트는 조립, 성형을 행하지 않고 소결을 행하여 분쇄, 미분쇄를 거친 분체(粉体)에 유리 프리트(glass frit)를 혼합한 것이다. Fig. 3-1은 시료의 형상을 나타낸 것으로서 전극은 저항성 접촉(ohmic contact)이 이루어지도록 시료 양면에 Au를 증착하였다.

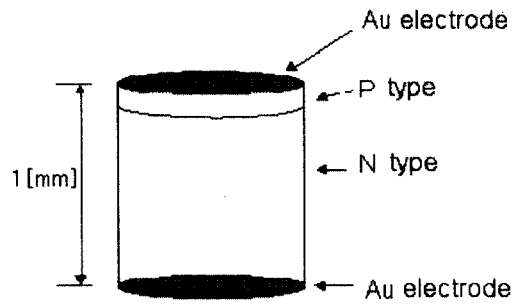


Fig. 3-1 N-P junction specimen

#### 3-2 N-P 접합의 전압-전류 특성

정류특성의 유무를 조사하기 위하여 Fig. 3-2와 같은 측정회로를 통하여 전압-전류 특성을 측정하였으며, Fig. 3-3~Fig. 3-10은 각 시료에 대한 전압-전류 특성을 나타낸 것이다. N-P 접합의 밴드(band)이론을 적용할 수 있는 재료는, 한 개의 재료에 다른 종류의 재료를 도핑함으로써 N형 또는 P형으로 만들 수 있다. 이러한 재료의 경우에는 한 개의 재료로서 N형 및 P형 양쪽의 제작이 가능하므로 N-P 접합부가 연속적으로 된다. 그러나 세라믹스의 경우에는 도핑재료를 다르게 하는 것만으로 N형 및 P형 양쪽의 반도체를 제작할 수 있는 재료는 존재하지 않으므로 N-P 접합부를 연속적으로 한다는 것은 거의 불가능하다. 결국 N형-계면-P형으로서 불연속이 된다. 또한 이 계면에 있어서는 N-P 양방에 표면준위 등의 불순물 준위를 생각할 수 있으며 N-P 접합도 모두 완전한 것이라고 할 수 없다. 따라서 앞서 선택한 재료들에 대하여 정류특성의 유무를 확인함으로써 N-P 접합 여부를 판단하였다.

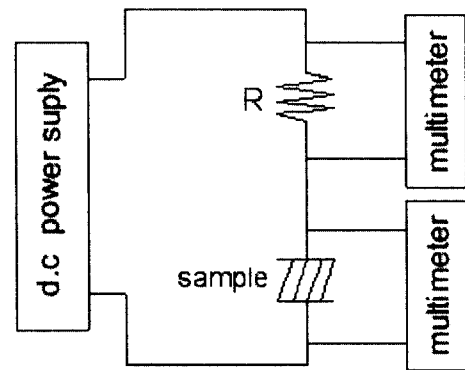


Fig. 3-2 The measurement circuit of voltage-current characteristics

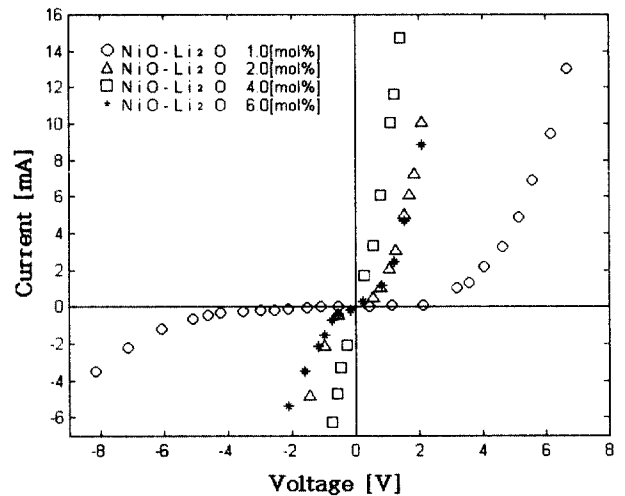


Fig. 3-3 The voltage-current characteristics in N-P junction samples of TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.6[mol%]) · NiO-Li<sub>2</sub>O

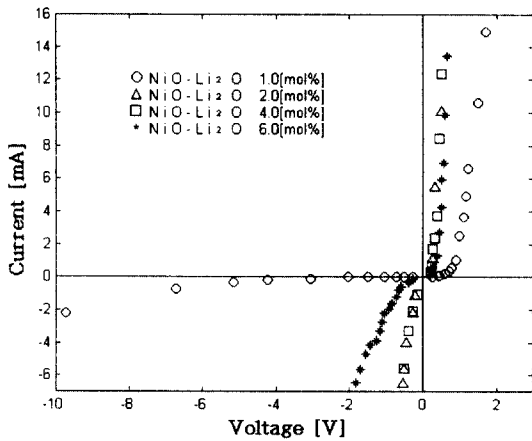


Fig. 3-4 The voltage-current characteristics in N-P junction samples of BaTiO<sub>3</sub> (0.3[mol%]) · NiO-Li<sub>2</sub>O

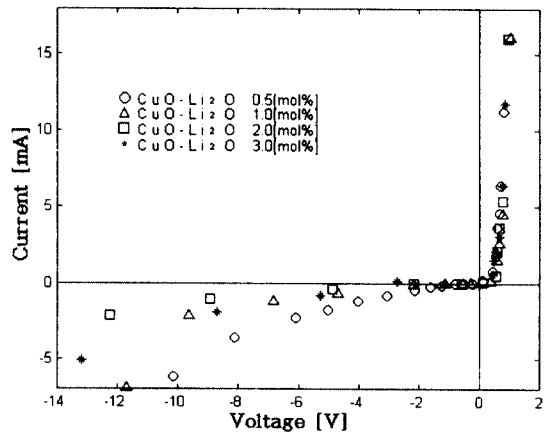


Fig. 3-7 The voltage-current characteristics in N-P junction samples of BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3[mol%]) · CuO-Li<sub>2</sub>O

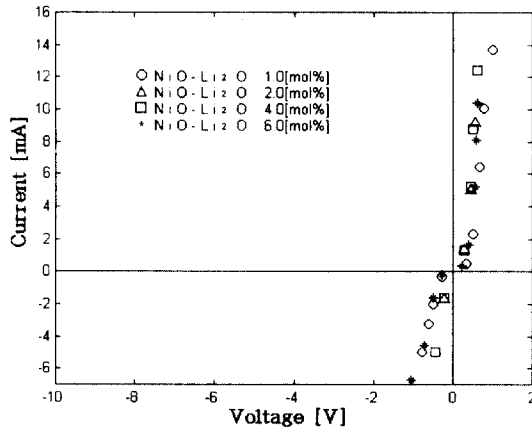


Fig. 3-5 The voltage-current characteristics in N-P junction samples of BaTiO<sub>3</sub> (0.2[mol%]) · NiO-Li<sub>2</sub>O

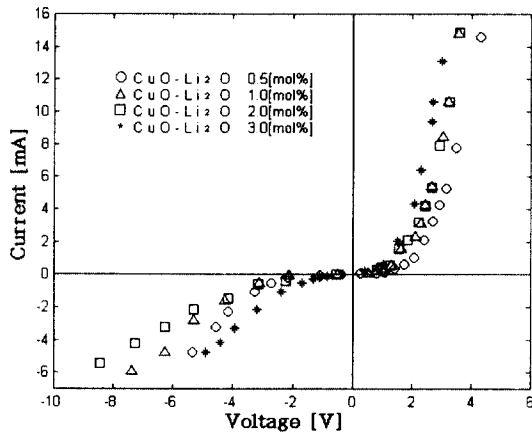


Fig. 3-6 The voltage-current characteristics in N-P junction samples of TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.6[mol%]) · CuO-Li<sub>2</sub>O

N형 반도체로서 TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.6[mol%])를 사용한 N-P 접합에 있어서(Fig. 3-3), P형 반도체 NiO-Li<sub>2</sub>O의 농도가 1.0[mol%]인 경우, 순방향 전류는 약 1[V]근방에서 급격히 증가하고 역방향 전류는 -5[V]근방에서 증가추세를 나타내는 정류특성을 보이고 있으며, 그 밖의 농도에서는 전압-전류 특성이 비선형을 나타내나 전류 증가시의 전압이 매우 작은 값으로서 순방향과 역방향이 거의 같은 값을 나타내고 있다.

N형 반도체로서 BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.3[mol%])를 사용한 N-P 접합에 있어서는(Fig. 3-4), P형 반도체 NiO-Li<sub>2</sub>O의 농도가 1.0[mol%]인 경우, 순방향 전류는 약 0.5[V]근방에서 급격히 증가하고 역방향의 경우는 -6[V]근방에서 증가추세를 나타내는 정류특성을 보이고 있다. 그 밖의 농도에서는 비선형 특성은 나타내나 매우 낮은 전압에서부터 상당량의 전류가 흐르고, 전류가 급격히 증가하는 전압도 매우 작은 값이다.

N형 반도체로서 BaTiO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.2%)를 사용한 N-P 접합에 있어서(Fig. 3-5)는 P형 반도체 NiO-Li<sub>2</sub>O의 농도에 관계없이 매우 낮은 전압에서 순방향 및 역방향 전류가 급증하는 비선형 특성을 나타내고 있다.

N형 반도체로서 TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.6[mol%])를 사용한 N-P 접합에 있어서(Fig. 3-6)는 P형 반도체 CuO-Li<sub>2</sub>O의 농도에 따라 다소 차이는 있으나 순방향 전류가 약 0.5[V]이상에서 급증하고 역방향 전류는 -2[V]에서 점증하는 특성을 나타내고 있다.

N형 반도체로서 BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.3[mol%])를 사용한 N-P 접합에 있어서는(Fig. 3-7), P형 반도체

CuO-Li<sub>2</sub>O의 농도에 따라 미소한 차이는 있으나 순방향 전류가 약 0.5[V]에서 급격히 증가하고, 역방향 전류는 -2[V]근방에서 점증하는 정류 특성을 나타내고 있다.

N형 반도체로서 BaTiO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0.2[mol%])를 사용한 N-P접합에 있어서도(Fig. 3-8) Fig. 4-7과 비슷한 정류 특성을 나타내고 있다. 그러나 N형 반도체로서 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.3[mol%])를 사용한 N-P 접합에 있어서는(Fig. 3-9, Fig. 3-10), P형 반도체의 종류에 관계없이 전압-전류 특성이 거의 직선으로 나타났으며, 이것은 정저항 특성을 의미한다.

본 연구에서는 바리스터에 대한 응용이 목적이므로 정류 특성을 나타내는 시료 중에서 바리스터로서 응용이 가능한 것을 검토하기로 한다. 바리스터는 P-N 및 N-P 접합 반도체를 서로 반대 방향으로 병렬 연결 함으로써 그 특성을 얻을 수 있다.

그러므로 N-P접합의 정류 특성에 있어서 순바이어스 특성과 역바이어스 특성을 합한 특성이 된다. 이와 같은 N-P 접합을 사용하여 바리스터를 만들 때 다음과 같은 사항을 고려해야 한다. 즉 순바이어스시 어떤 전압에서 전류가 급격히 흘러야 하며 역바이어스시는, 적어도 순바이어스시 전류가 급격히 흘렀던 전압에 해당하는 역전압까지는 전류가 흐르기 어려워야 한다. 이상의 사항을 고려할 때 정류 특성을 나타내지 않거나 그 특성이 미약한 경우는 사용할 수 없음을 알 수 있다.

예로서, N-P 접합 NiO-Li<sub>2</sub>O · TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 NiO-Li<sub>2</sub>O의 도핑률 2~6[mol%]인 경우(Fig. 3-3참조), NiO-Li<sub>2</sub>O · BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 NiO-Li<sub>2</sub>O의 도핑률 2~6[mol%]인 경우(Fig. 3-4참조),

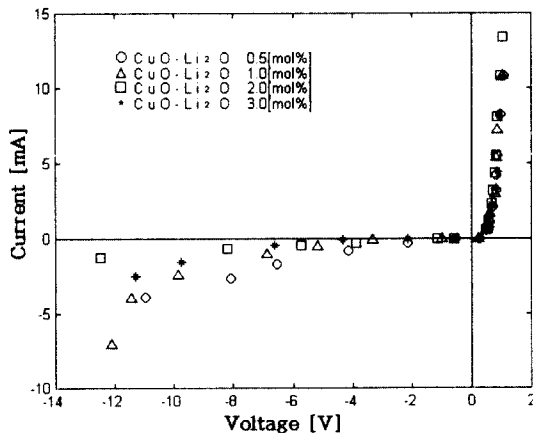


Fig. 3-8 The voltage-current characteristics in N-P junction samples of BaTiO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.2[mol%]) · CuO-Li<sub>2</sub>O

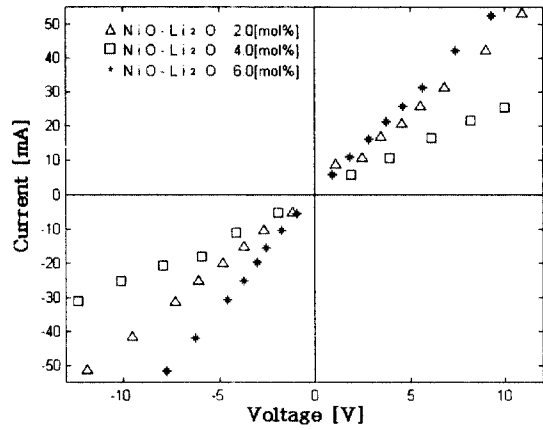


Fig. 3-9 The voltage-current characteristics in N-P junction samples of ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3[mol%]) · NiO-Li<sub>2</sub>O

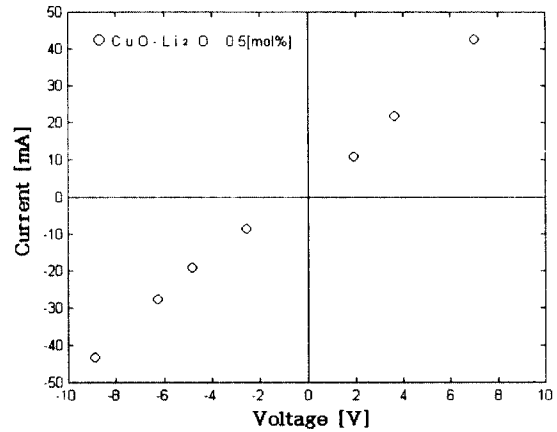


Fig. 3-10 The voltage-current characteristics in N-P junction samples of ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3[mol%]) · CuO-Li<sub>2</sub>O

NiO-Li<sub>2</sub>O · BaTiO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 NiO-Li<sub>2</sub>O의 도핑률 1.0~6.0[mol%]인 경우(Fig. 3-5참조), NiO-Li<sub>2</sub>O · ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 전체의 경우(Fig. 3-9, Fig. 3-10참조)이다.

또한 정류특성이 있다 하더라도 역바이어스시, 순바이어스시 급격히 전류가 흘렀던 전압에 이르기 전에 전류가 흐르기 쉬운 것으로서 N-P 접합, CuO-Li<sub>2</sub>O · TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 CuO-Li<sub>2</sub>O의 도핑률 3[mol%]인 경우(Fig. 3-6참조)도 응용할 수 없다.

따라서 바리스터에 응용할 수 있을 것으로 생각되는 재료는 다음과 같다. 즉, P-N접합 NiO-Li<sub>2</sub>O · TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 NiO-Li<sub>2</sub>O의 도핑률 1[mol%]인 경우(Fig. 3-3참조), NiO-Li<sub>2</sub>O · BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 NiO-Li<sub>2</sub>O의 도핑률 1[mol%]인 경우(Fig. 3-4참

조), CuO-Li<sub>2</sub>O · TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 CuO-Li<sub>2</sub>O의 도핑률 0.5-2.0[mol%]인 경우(Fig. 3-6참조), CuO-Li<sub>2</sub>O · BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 CuO-Li<sub>2</sub>O의 도핑률 0.5-3.0[mol%]인 경우(Fig. 3-7참조), CuO-Li<sub>2</sub>O · BaTiO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 CuO-Li<sub>2</sub>O의 도핑률 0.5-3.0[mol%]인 경우(Fig. 3-8참조), 등이 바리스터에 응용할 수 있을 것으로 생각된다. 이상과 같이 선정된 시료들의 바리스터 특성은 N-P접합의 순방향 특성에 좌우되므로 시료들이 순방향 특성에 대하여 검토하기로 한다. Fig. 3-6~Fig. 3-8에 나타낸 P형 반도체에 CuO를 사용한 경우의 전압-전류 특성을 순바이어스 전압에 대하여 함께 도시하면 Fig. 3-11~Fig. 3-13과 같이 된다.

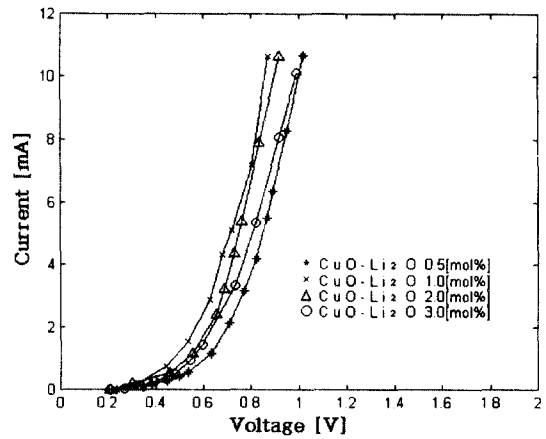


Fig. 3-13 The forward-bias characteristics in N-P junction samples of BaTiO<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.2[mol%]) · CuO-Li<sub>2</sub>O

이들 그래프로부터 1[mA]시 및 10[mA]시의 전압 또는 곡선의 기울기를 비교함으로써 순바이어스시의 전류 증가 정도를 평가할 수 있다. 즉 전류 10[mA]시의 전압과 1[mA]시의 전압 차의 비율이 작고 또 그때의 기울기의 차가 작은 쪽이 바리스터에의 응용에 적합하다. Table 3-1은 Fig. 3-11~Fig. 3-13으로부터 구한 전류 1[mA]시 및 10[mA]

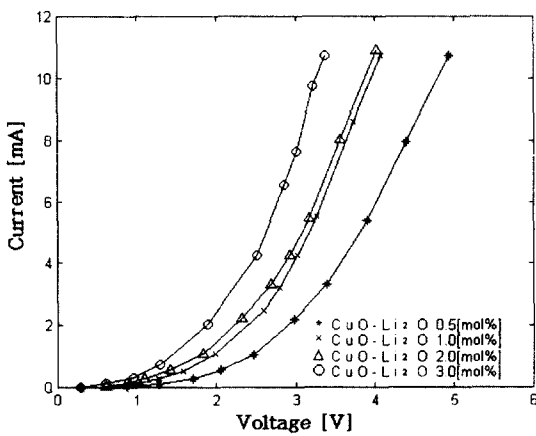


Fig. 3-11 The forward-bias characteristics in N-P junction samples of TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.6[mol%]) · CuO-Li<sub>2</sub>O

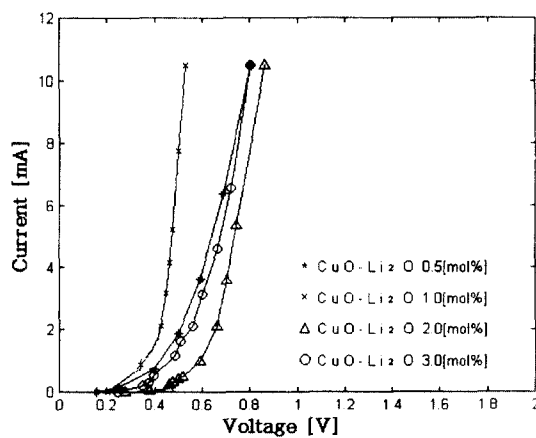


Fig. 3-12 The forward-bias characteristics in N-P junction samples of BaTiO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.3[mol%]) · CuO-Li<sub>2</sub>O

Table 3-1 The voltage and gradient of the curve when the currents are 1[mA] and 10[mA]

junctions		1[mA]		10[mA]		
N type	P type oxides and doping rate [mol%]	voltage [V]	slopes $\times 10^3$ $\Delta I/\Delta V$ [A/V]	voltage [V]	slopes $\times 10^3$ $\Delta I/\Delta V$ [A/V]	
TiO <sub>2</sub> · Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.6 [mol%]	CuO - Li <sub>2</sub> O	0.5	2.41	1.5	5.05	5.5
		1.0	1.90	1.65	3.702	6.6
		2.0	1.78	1.67	3.607	6.6
		3.0	1.49	216	3.05	11
BaTiO <sub>3</sub> · Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.3 [mol%]	CuO - Li <sub>2</sub> O	0.5	0.4	9.0	0.78	59
		1.0	0.38	10	0.5	110
		2.0	0.60	6.5	0.85	50
		3.0	0.45	10	0.78	83.5
BaTiO <sub>3</sub> · Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.2 [mol%]	CuO - Li <sub>2</sub> O	0.5	0.60	2.4	0.98	38.4
		1.0	0.465	10	0.80	42
		2.0	0.52	1.2	0.84	40
		3.0	0.55	0.8	0.96	26.8

시의 전압 및 기울기를 정리하여 나타낸 것이다.

이상의 고려 사항들로부터 최종적으로,  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3(0.3[\text{mol}\%] \cdot \text{CuO-Li}_2\text{O}(2[\text{mol}\%])$  및  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(0.2[\text{mol}\%] \cdot \text{CuO-Li}_2\text{O}(1[\text{mol}\%])$ 를 선택하고 P형에 NiO를 사용한 것 중에서  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3(0.3[\text{mol}\%] \cdot \text{NiO-Li}_2\text{O}(1[\text{mol}\%])$ 를 선택하였다.

### 3-3 N-P 접합을 사용한 바리스터

이상에서 선정된 N-P세라믹 시료를 사용하여 N-P 및 P-N접합의 역방향으로 연결하여 바리스터를 제작하였으며 그 전압-전류 특성을 측정하였다. 측정회로는 Fig. 3-1의 시료대신에 N-P접합의 역병렬 회로를 삽입하였으며 측정 결과는 Fig. 3-14~Fig. 3-16과 같다. 또한 이들 바리스터에 대한 검토를 위해 순방향 및 역방향 특성을 함께 나타내면 Fig. 3-17~Fig. 3-19와 같다. 이상의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 순방향 및 역방향 특성에 비대칭성이 있음을 알 수 있다.

이것의 이유로서는 N-P 접합의 불균일성 및 P형 반도체의 접합시 P형 반도체의 두께의 차이에 크게 의존할 것으로 생각된다. 이 불균형의 정도는  $\text{NiO-Li}_2\text{O}(1[\text{mol}\%]) \cdot \text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3(0.3[\text{mol}\%])$ 의 경우가 상당히 크다는 것을 알 수 있으며,  $\text{CuO-Li}_2\text{O}(2.0[\text{mol}\%]) \cdot \text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3(0.3[\text{mol}\%])$  및  $\text{CuO-Li}_2\text{O}(1.0[\text{mol}\%]) \cdot \text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(0.2[\text{mol}\%])$ 의 경우 비대칭의 정도가 비교적 적어 이 상태라도 바리스터에 응용할 수 있을 것으로 사료된다.

이 미소전압용 바리스터의 용도로서는 바리스터 전압이 약 0.5~1.0[V] 범위의 것으로서 그 응용폭

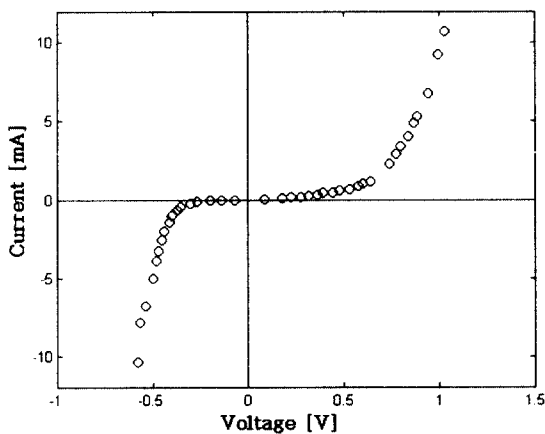


Fig. 3-14 The voltage-current characteristics of the varistor using N-P junction samples of  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3(0.3[\text{mol}\%]) \cdot \text{NiO-Li}_2\text{O}(1.0[\text{mol}\%])$

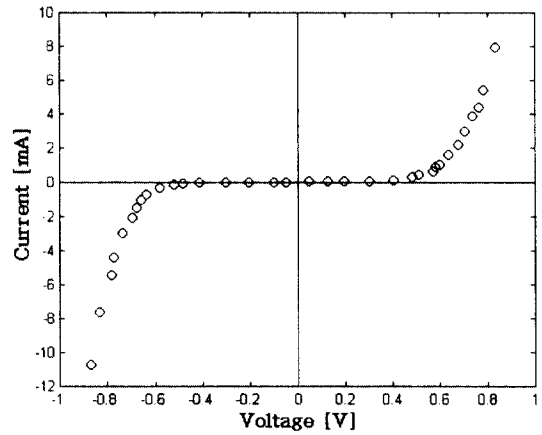


Fig. 3-15 The voltage-current characteristics of the varistor using N-P junction samples of  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3(0.3[\text{mol}\%]) \cdot \text{CuO-Li}_2\text{O}(2.0[\text{mol}\%])$

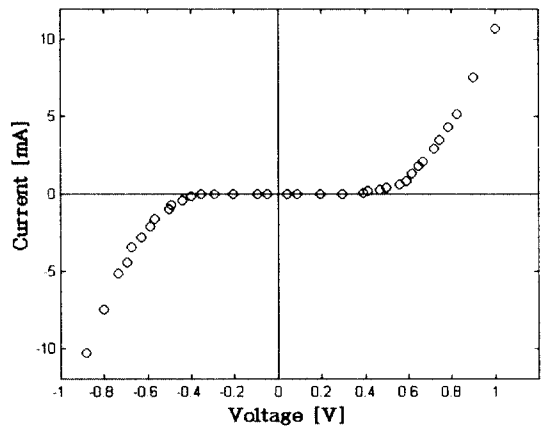


Fig. 3-16 The voltage-current characteristics of the varistor using N-P junction samples of  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(0.2[\text{mol}\%]) \cdot \text{CuO-Li}_2\text{O}(1.0[\text{mol}\%])$

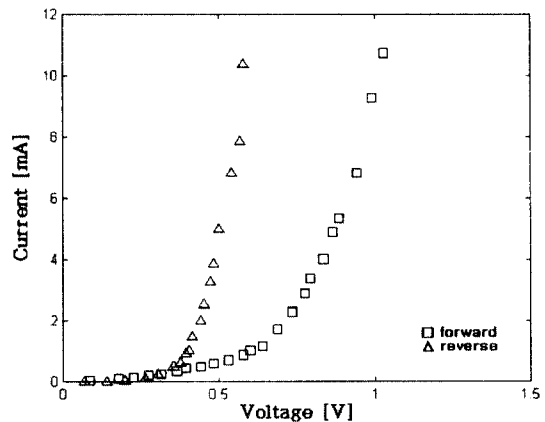


Fig. 3-17 The forward and reverse-bias voltage-current characteristics of the varistor  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3(0.3[\text{mol}\%]) \cdot \text{NiO-Li}_2\text{O}(1.0[\text{mol}\%])$



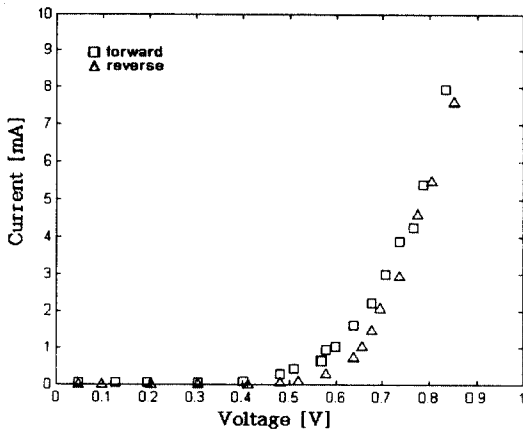


Fig. 3-18 The forward and reverse-bias voltage-current characteristics of the varister  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  (0.3[mol%]) ·  $\text{CuO-Li}_2\text{O}$ (2.0[mol%])

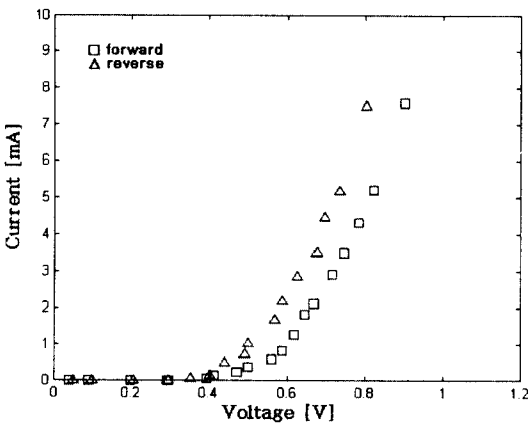


Fig. 3-19 The forward and reverse-bias voltage-current characteristics of the varister  $\text{BaTiO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (0.2[mol%]) ·  $\text{CuO-Li}_2\text{O}$ (1.0[mol%])

은 넓지 않으나 미소전압 전자부품의 과전압 보호나 미소전압의 안정화, 통신기기용 부품의 릴레이 접점의 불꽃 소거용<sup>1.9)</sup> 등에 사용될 수 있을 것으로 생각된다. 앞으로 N형과 P형 반도체의 접합시 접합방법 및 반도체 두께 등의 균일화 등의 연구를 통하여 순방향과 역방향 특성의 대칭성이 확보될 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 P형 및 N형 세라믹 반도체를 원자가 제어법에 의하여 제조하여 불순물 농도에 따른 저항률의 변화를 측정, 조사하였다.

이 측정 결과에 대하여 N형 반도체는 최저 저항률을 나타내는 불순물 함량의 경우를, P형 반도체는 모든 불순물 함량의 경우를 선택하고, 후막 인쇄법에 의한 N-P 접합을 행하여 정류 특성의 유무를 조사하였다.

정류 특성이 양호하게 나타나는 시료 중에서 바리스터로서 응용이 가능한 N-P 및 P-N접합 반도체를 역 방향으로 병렬 연결하여 바리스터를 제작하였으며, 그 전압-전류 특성을 측정하여 바리스터적 특성을 조사함으로써 사용 가능성을 검토하였다.

이상의 실험으로부터 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) N형 반도체  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaTiO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우는 저항률이 최소인 불순물 농도가 존재한다.
- 2) N형 반도체에서 ZnO를 사용한 N-P 접합시료는 전압-전류 특성이 직선인 정저항 특성을 나타냈으며, 그 외의 N-P 접합 시료에서는 비선형 및 정류특성을 확인할 수 있었다.
- 3) N-P 접합 시료중 몇몇 시료에서 비교적 양호한 바리스터적 특성을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. 中重治, 早川茂, “電子材料セラミクス”, 오ーム社, pp. 95~101, 1986
2. G. D. Mahan, Lionel M. Levinson, and H. R. Philipp, “Theory of Conduction in ZnO Varistors”, J. Appl. Phys. 50(4), pp. 2799~2812 April, 1979
3. Kazuo Eda, “Zinc Oxide Varistors”, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 5, NO. 6, pp. 28~41, November/December, 1989
4. M. Bartkowiak, G. D. Mahan, F. A. Modine and M. A. Alim, “Influence of Ohmic Grain Boundaries in ZnO Varistors”, J. Appl. Phys. 79(1), pp. 273~281, 1996
5. 物理學辭典編集委員會, “物理學 辭典”, 培風館, pp. 602~603, 1984
6. 金炳熙, “理化學 辭典”, 教育出版公社, pp. 918~919, 1994
7. 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江澤洋, “理化學 辭典”, 岩波書店, 1990
8. 이경희역, “세라믹 誘電体工學”, 大光文化社, p. 252, 1994
9. 김호기, “전자세라믹 재료”, 半島出版社, pp. 128~130, 1994