

반도성 ZnO 세라믹 입계에서 Si 원자 거동에 따른 열화기구

The Degradation Mechanism with Si Atom's Behaviors in the Grainboundary of Semiconducting ZnO Ceramics

소순진*, 김영진**, 김응권*, 송민종[§], 박춘배***

(Soon-Jin So, Young-Jin Kim, Eung-Kwon Kim, Min-Jong Song, Choon-Bae Park)

Abstract

The objectives of this paper are to demonstrate the electrical degradation phenomena with Si atom's behaviors in the grainboundary of semiconducting ZnO ceramics. The ZnO ceramic devices used in this investigation were fabricated by standard ceramic techniques. Especially, SiO₂ were added to analyze the degradation characteristics with Si and sintered in oxygen ambient at 1300°C. The conditions of DC degradation test were 115±2°C for 13h. Using XRD and SEM, the phase and microstructure of samples were analyzed respectively. E-J analysis was used to determine α . Frequency analysis was accomplished to understand R_g and R_b at the equivalent circuit. Electrical stability improved as the amount of SiO₂ addition increased. This results were explain by the quantitative analysis and the line scanning method of EPMA.

Key Words : ZnO, Degradation, Quantitative analysis, Line scanning method

1. 서 론

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 반도성 ZnO 세라믹 소자들이 널리 사용되고 있다.¹⁾

하지만, 이들 기기 및 회로 보호용 반도성 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 반도성 ZnO 세라믹 소자의 열화현상에 관한 연구가 중요하게 다루어지고 있다.^{3,4,5)}

본 논문에서는 열화현상의 메커니즘을 해석하기 위해 ZnO 세라믹 소자에 SiO₂ 첨가를 하였고 가속 열화시험을 통해 전기적 스트레스를 가했다. 열화 메커니즘의 정확한 분석을 위해 거시적인 전기적 분석과 미시적인 미세구조 및 상 분석이 이루어졌을

* 원광대학교 대학원 전자재료공학과
(익산시 신용동 344-2, Fax: 063-850-6348
E-mail : pinetree@gaebuyok.wonkwang.ac.kr)
** 삼례공업고등학교 전자통신과 교사
*** 원광대학교 전기전자 및 정보공학부 교수
§ 광주보건대학 의료정보공학과 교수

뿐만 아니라, 등가회로 분석을 위해 주파수 분석, 그리고 입계에서 원소 분포와 정량분석을 통해 원자 거동의 분석이 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 750°C에서 2시간 동안 하소하였고, 성형 공정 이후 산소 분위기 1300°C에서 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°C, 전극지름을 8mm로 하였다.

2.2 열화시험과 측정

가속열화시험(accelerated 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 4192A LF Impedance Analyzer를 사용하였다. 또한, SiO₂ 첨가량에 따른 상 및 미세구조 분석을 위해 SEM과 XRD를 이용하였다. 그리고 결정립과 입계에서 시편을 구성하고 있는 원소들의 거동을 분석하기 위해 EPMA(electron probe microanalysis: CAMECA SX-51)을 통해 원소들의 분포와 정량분석이 이루어졌다. 더욱 정확하고 신뢰성 있는 데이터를 얻기 위해 약 1 μm 의 표면 거칠기를 갖도록 폴리싱(polishing)하였으며 후방산란전자를 이용하여 미세구조를 분석하였다. 이때 분석조건은 peck duration time을 10초, peck 전·후의 background time을 5초로 하였다.

표 1. ZnO 바리스터의 조성비 [mol%]
x = 0.0, 0.2, 0.5

Table 1. The compositions of ZnO varistor [mol%]
x = 0.0, 0.2, 0.5

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

3. 결과 및 고찰

3.1 상 및 미세구조

그림 1은 SiO₂ 첨가량에 따른 X-선 회절분석 결과로서 일반적인 ZnO 세라믹스의 피크를 갖는다. SiO₂의 양이 증가함에 따라 ZnO 우선배향이 (101)에서 (100)로 변화하였다. 이것은 Si⁴⁺ 이온반경(0.040 nm)이 Zn²⁺ 이온반경(0.074 nm)보다 작아 Si 이온의 일부가 결정립내의 Zn 자리에 치환해 들어가 ZnO 결정성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

그림 2는 SiO₂ 첨가량에 따른 SEM 사진이다. 각각의 시편에 대해 선형교차기법을 이용하여 평균 결정립 크기를 계산하였고, 이것을 표 2에 정리하였다. SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 작아졌음을 알 수 있다.

3.2 결정립 및 입계에서 Si의 거동

그림 3은 EPMA를 이용해 결정립내에 존재하는

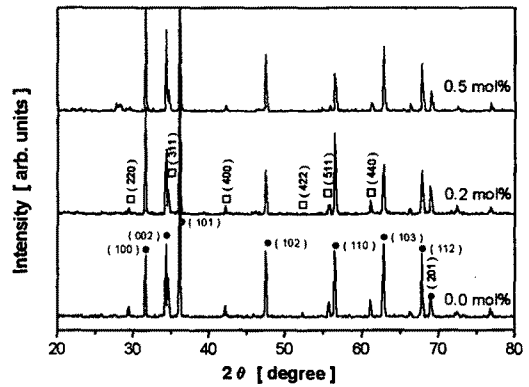
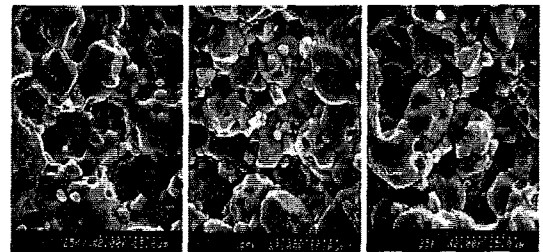


그림 1. SiO₂ 첨가량에 따른 ZnO 소자의 XRD 패턴
Fig. 1. The XRD pattern of ZnO devices with the content of SiO₂ (●:ZnO, □:spinel)



(a) 0.0 mol% (b) 0.2 mol% (c) 0.5 mol%
그림 2. SiO₂ 첨가량에 따른 ZnO 소자의 미세구조
Fig. 2. The microstructures of ZnO devices with the content of SiO₂

표 2. SiO₂ 첨가량에 따른 ZnO 소자의 결정립 크기

Table 2. The grain size of ZnO devices with the content of SiO₂

SiO ₂ content [mol%]	0.0	0.2	0.5
grain size [μm]	15.02	13.78	13.23

원소들의 정량분석 결과를 나타낸 것이다. 결정립을 구성하는 대부분의 원소는 O 와 Zn이며 기타 미량의 첨가제로 사용되었던 원소들로 이루어져 있음을 보여준다. 그리고 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 결정립 내에 존재하는 Si 원소의 양이 점차 증가함을 나타내고 있다. 이것은 Si 원소가 미량이나마 결정립에 치환되어 그림 1에서 나타나 우선배향의 변화를 일으킨 것으로 사료된다.

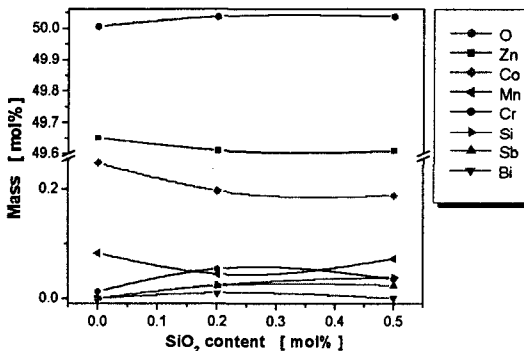


그림 3. SiO₂ 첨가량에 따른 결정립 내에서 원소들의 정량분석 결과

Fig. 3. Quantitative analysis results of elements in grains with SiO₂ content

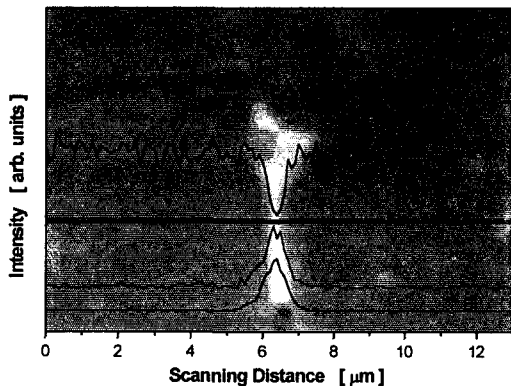


그림 4. 입계에서 원소들의 분포

Fig. 4. The distribution of elements in the grainboundary

그림 4는 line scanning 방법에 의해 얻은 입계 부분에서의 O, Zn, Si, Bi 원소들의 분포를 보여주고 있다. Zn 원소는 대부분이 결정립 내에, Si 와 Bi 원소는 결정입계에 분포함을 알 수 있다.

3.3 비선형계수와 열화계수

그림 5는 SiO₂ 첨가량에 따른 E-J 특성곡선을 보여주고 있다. 첨가량이 증가함에 따라 도통전압(turn on voltage)이 증가하고, J가 0.1 mA/cm²에서 1 mA/cm² 범위에서 얻은 비선형계수는 점차 감소하였다. 첨가량이 증가함에 따라 도통전압이 증가하는 것은 결정립의 크기 감소에 따른 것임을 그림 2에서 알 수 있다.

그림 6은 각각의 시편에 대한 가속열화시험에서 얻은 시간에 따른 누설전류 특성을 보여준다. SiO₂ 첨가량이 증가할수록 누설전류의 증가가 현저하게 줄어들고 있음을 보여준다. 열화 정도를 정량적으로 비교하기 위해 다음 식에 의해 열화계수를 계산하여 표 3에 나타내었다.

$$I_L = I_{L0} + K_T t^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

3.4 AC 임피던스 스펙트럼

그림 7은 AC 임피던스 스펙트럼을 보여주고 있다. Real Z(실수부 임피던스)에 '0'에 가까운 부분이 고주파에서 측정된 것으로 ZnO 세라믹 소자의 등가회로에 따르면 Imaginary Z(허수부 임피던스)가 '0'에서 Real Z 값을 결정립 저항(R_g)으로 정의된다. 그리고 Real Z 값이 증가함에 따라 저주파에서 측정되는데 이 값은 결정입계 저항이(R_b) 된다. 열화시험 전·후의 곡선을 비교해보면, 고주파 영역에서 측정

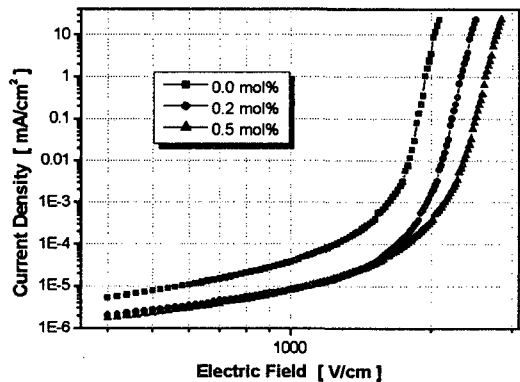


그림 5. SiO₂ 첨가량에 따른 E-J 특성

Fig. 5. E-J characteristics with SiO₂ content

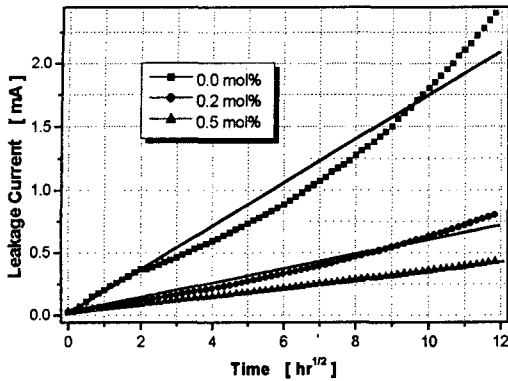


그림 6. DC 열화시험에서 SiO₂ 첨가량에 따른 누설전류 특성

Fig. 6. Leakage current characteristics with SiO₂ content at DC degradation test

표 3. SiO₂ 첨가량에 따른 ZnO 소자의 비선형 계수와 열화계수

Table 3. Nonlinear coefficients and degradation rate coefficients with SiO₂ content

SiO ₂ [mol%]	Nonlinear coefficient [α]	Degradation rate coefficient [K_T]
0.0	57.6	1.88×10^{-4}
0.2	52.3	6.46×10^{-5}
0.5	48.0	3.34×10^{-5}

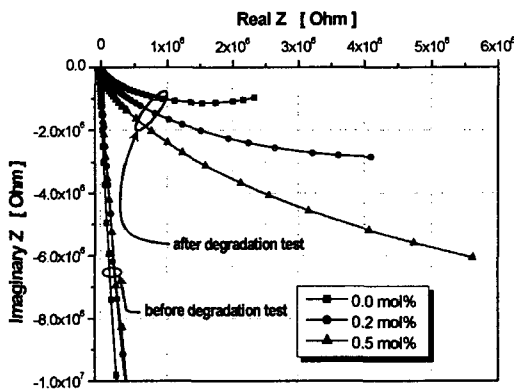


그림 7. DC 열화시험 전·후에 시편에 대한 AC 임피던스 스펙트럼

Fig. 7. AC impedance spectrum for samples before and after DC degradation test

된 부분은 큰 차이가 없는 반면 저주파 영역에서 측정된 부분은 매우 큰 차이를 보였다. 이러한 결과는 소자의 전기적인 열화현상이 결정입계에서의 임피던스 감소에 따름을 의미한다.

그리고 그림 7에서 SiO₂ 첨가량이 증가할 수로 열화시험 전·후의 임피던스 스펙트럼 변화가 적음을 알 수 있다. 이것은 SiO₂ 첨가량이 증가할수록 결정입계의 임피던스 감소가 적어 높은 신뢰성을 갖게 된다는 것을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서는 SiO₂ 첨가량에 따른 ZnO 세라믹 소자의 입계 부근에서의 Si 원소 거동을 통해 열화 메커니즘을 해석하였다.

- (1) SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 비선형계수 (α)는 약간 낮아지지만, 여전히 약 50 정도 의 높은 값을 갖는다.
- (2) 첨가량이 증가하면서 열화계수(K_T)는 현저 하게 작아져 SiO₂ 첨가체가 소자의 신뢰성 향상에 크게 기여하고 있다는 것을 알았다.
- (3) SiO₂가 첨가되면 Si 원소는 대부분 입계 영역에서 존재하지만, 미량은 결정립 내에 들어 가 결정립의 우선배향에 영향을 준다.
- (4) ZnO 세라믹 소자의 전기적 열화현상은 입 계에서의 임피던스 감소에 의한 것임을 확 인하였다.
- (5) 따라서 SiO₂가 첨가됨에 따라 신뢰성이 향 상되는 것은 입계에서 Si 원소가 임피던스 감소를 억제해주는 역할을 하는 것으로 사 료된다.

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.