

ZnO 바리스터 단입계의 열화 메카니즘

김종호, 임근영, 김진사*, 박춘배
원광대학교 전기전자 및 정보공학부, 광운대학교 전기공학과*

Degradation Mechanism of single grain boundary in ZnO Varistor

Joung Ho Kim, Keun Young Lim, Jin Sa Kim*, Choon Bae Park

Wonkwang Uni. Department of Electrical, Electronic and Information Engineering, Kwangwoon Uni. Department of Electrical Engineering*

Abstract

Bulk ZnO varistor based on Matsuoka, which varied SiO₂ addition has fabricated by standard ceramic process. The micro-electrode, which fabricated for investigation on degradation property of the Single Grain Boundary of ZnO varistor, has sticked by lithography semiconductor process. The values of AC degradation has measured with 150% operating voltage in varistor threshold with 120 minute in 60Hz. In here we observed V-I and V-C property in every 30minute. The operating voltage of Single Grain Boundary has shown in variable patterns in the characteristic of V-I property. By increasing the SiO₂ contents, operating value has also increased and dominated on degradation proper. In EPMA analysis, we know that added SiO₂ was nearly distributed at the Grain Boundary. SiO₂ has gradually distributed in Grain Boundary condition during the process of crystal growth. It contributes to degradation depression and decision of operating voltage. We also demonstrated for using practical application and performance on distribution random loop based on V-I properties in Single-Grain-Boundary.

Key Words : ZnO Varistor, Sigle Grain Boundary, Degradatin, Double Schottky Barrier

1. 서 론

최근 급속한 정보산업의 발달과 함께 정보통신기, 제어기기, 무인 자동화기기 등 전자·정보기기의 사용이 날로 확대되어 가면서 고품질의 전력 공급이 요구되고 있으며, 낙뢰, 개폐 서어지(surge)등 이상 과전압으로부터 기기의 보호기술이 중요하게 대두되고 있다. 특히, 송배전용에 사용되고 있는 피뢰기(lightning arrester)는 안정적인 전력공급을 위해 많은 관심과 연구가 진행되고 있으며, 우수한 비직선계수와 서어지 내압용량을 갖춘 ZnO계 세라믹 바리스터의 연구에 주력하게 되었다. ZnO 바리스터가 전력계통에서의 응용분야를 더욱 넓히기 위해서 해결하여야 할 문제로는 비직선계수와 서어지 내압용량의 향상 그리고 열화 방지 등을 들 수 있다. 그 중에서도 피뢰기 고장의 가장 큰 원인은 ZnO 피뢰기 소자의 열화현상이다. 현재 국내에서는 ZnO 피뢰기 소자의 기술개발에 가장 걸림돌이 되고 있는 것은 열화현상에 따른 신뢰성 향상의 문제

가 가장 시급하며, 이 분야는 현장 운전에서도 문제가 되고 있다.

그러므로, 본 연구에서는 ZnO 피뢰기 소자의 신뢰성을 향상시키기 위해서 단입계면(Single Grain-Boundary)의 미세구조를 분석하고 DC/AC 가속열화 시험을 실시하여, 열화원인을 규명함으로써, 고신뢰성 차세대 피뢰기 소자의 제조에 필요한 핵심 기술을 확보하고자 한다.

2. 실험

2.1 벌크형 ZnO 바리스터 시편 제조

본 연구에서 준비된 벌크형 시편은 단입계의 열화 특성과 비교군을 형성하기 위해서 제조되었다. M.Matsuoka의 기본조성에 SiO₂의 첨가량을 변화시켜 표 1과 같이 조성비를 설정하였으며, 제조공정은 일반 세라믹 제조 공정순서에 따라 진행되었다. SiO₂의 첨가량에 따른 시편과 상용 A사 시편의 크기의 지름과 두께를 각각 39.5mm, 1.5mm와 31.4mm, 1.5mm로 연마하였다[1].

표 1. 시편의 조성비.

Table 1. The composition of the specimens.

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	0.0	97.0
					1.0	96.0
					2.0	95.0
					3.0	94.0

2.2 벌크형 ZnO 바리스터 E-J 특성 측정

시편의 전압-전류(E-J) 특성은 Electrometer (Keithley-6517)를 이용하여 측정하였다. 전압-전류 특성에서 비선형계수 α 는 다음 식(1)을 이용하여 계산하였다.

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

여기에서, J_2 와 J_1 는 각각 1과 0.1 mA/cm²에서 전류밀도이고, E_2 와 E_1 는 각각 J_2 와 J_1 에서의 전계를 의미한다. DC 가속열화시험(accelerated degradation test)은 0.85V_{1mA/cm²}의 전압과 115±2 °C의 온도에서 10분마다 측정하였다. 비열화계수(degradation rate coefficient) K_T 는 다음 식(2)와 같이 주어진다[2,3].

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

여기에서, I_{L0} 는 초기의 누설전류이고, I_L 은 t시간에서의 누설전류이다. x는 일반적으로 시편의 종류와 시험조건에 따라 0.3~0.8의 값을 갖는다. 그러나 본 연구에서는 x를 시험 데이터를 바탕으로 1로 하였다.

2.3 미세구조 분석

제조된 시편의 미세구조를 확인하기 위해 SEM분석과 XRD분석 그리고 EPMA분석을 실시하였다. EPMA 측정조건은 peak duration time이 10 sec 이고, peak 전·후의 background time은 5 sec로 하였다. 또한, 각각 시료에 대해 결정립과 결정입계를 경유하여 Zn, O, Bi, Si의 성분내 대하여 line-scanning 방법을 이용하여 미세구조 내에서의 원소분포를 측정하였다. 이때 측정조건은 채널(channel)당 200 msec, scanning 간격은 0.1µm로 하였다. 이러한 미세구조에서의 성분을 분석할 경우 임의의 에칭(etching) 작업을 하게 되면, 에칭되어진 성분내 대한 상대적인 양의 감소로 정확한 분석이 이루어질 수 없다. 따라서, 본 연구에서는 미세구조 분석을 원자량에 의해 이미지화해 분석할 수 있는 후방 산란전자를 이용하였다. 또한, 정확한 분석을 위해 에폭시에 몰딩 과정을 수행하여 시편의 표면 거칠기를 1 µm 이내로 폴리싱(polishing) 되어졌다[4,5].

2.4 단일계 전극 부착과 V-I 및 V-C 특성 측정

ZnO 바리스터 단일계의 V-I 특성과 V-C 특성을 분석하기 위해 전극 패턴을 설계하였다. 전극 패턴 설계시 기본조건은 ZnO 바리스터의 평균 입자 크기는 식(3) 선형교차기법에 의해 구한 값 10µm ~ 15µm로 선정하였다.

$$d = 1.56 \frac{L}{MN} \quad (3)$$

표 2에 나타낸 것처럼 고전압용과 저전압용에 따라 그레인 크기가 다른 2개의 type으로 구분하여 [A]type 에서는 입자의 평균크기를 10µm, [B]type 에서는 입자의 평균크기를 15µm로 하였다. [A]type 은 전극폭을 8µm, 전극간 거리 5µm로 하였으며 [B]type은 전극폭을 7µm, 전극간 거리를 7µm로 설계하였다. 설정된 전극의 값에 따라 마스크를 설계하였으며, 그 모형과 배치도는 그림1과 같다[6,7].

표 2. 전극 패턴 설계의 기본 사양.

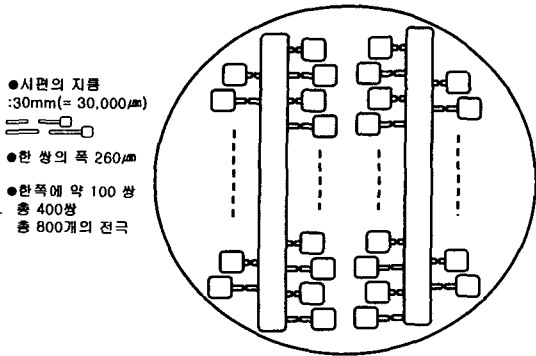
Table 2. Basic options of electronic pattern design.

전극	[A] type	[B] type
하부 원형전극 직경[µm]	4	6
하부 원형전극 거리(끝-끝) [µm]	8	10
하부 원형전극 거리(중앙-중앙) [µm]	12	16
전극 폭 [µm]	8	7
전극 길이 [µm]	15, 80	15, 79
전극간 거리 [µm]	5	7
측정점 전극크기 [µm]	100 X100	100 X100

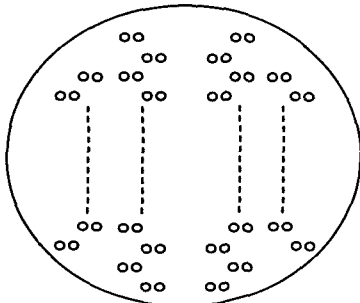
준비된 시편 표면에 반도체 리소그래피 공정을 이용하여 전극을 부착하기 위해서는 표면거칠기가 매우 중요한 요소이므로 polishing cloth와 diamond paste를 사용해서 정밀하게 연마하였다. 연마한 시편 표면에 PECVD 공정을 이용해 연마된 시편의 표면에 마이크로 전극을 부착하였다[8,10]. 부착된 마이크로전극과 접촉면이 오음 특성을 갖도록 하기 위해 540°C에서 30분 동안 열처리 하였다. 열처리된 시편은 입계면의 V-I 특성과 V-C 특성을 측정하기 위해 반도체 파라미터 분석기(HP 4155A)와 V-C측정장비(590 C-V Analyzer)를 사용하였다.

2.5 단일계 AC 열화시험

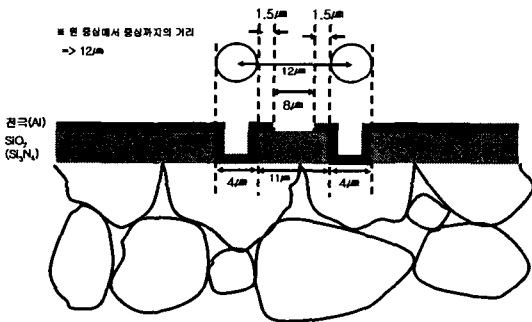
시편의 단일계에 부착된 전극위에 함수 발생기 (function generator)를 이용하여 바리스터의 동작전압 150%의 펄스와 전압을 각각 30분, 60분, 90분, 120분 인가하면서 반도체 파라미터 분석기(HP 4155



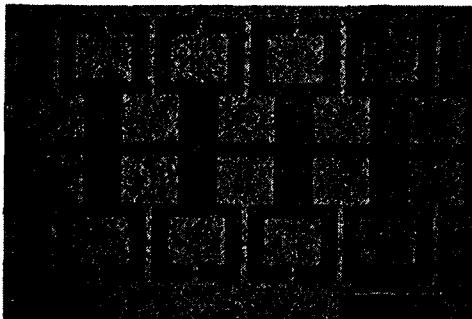
(a) 상부 Metal Mask 한 쌍의 구조



(b) 하부 식각 Mask의 배치구조



(c) 입계에 부착된 전극의 모형도



(d) 마이크로 전극 사진.

그림 1. 마이크로 전극 패턴.
Fig. 1. The Micro-electrode patterns.

A)로 단입계의 V-I 특성을 측정하였다. 이 때 인가 전압의 주파수는 60Hz 이었다. 단일 시편에서 단입계의 V-I 특성은 매우 다양하게 나타나므로, 벌크형 시편에서 SiO₂ 첨가량에 따라 측정된 동작 전압에 해당되는 단입계면 전극을 선정하여 V-I 특성과 V-C 특성을 측정한 다음 AC pulse 전압을 인가하여 열화시키고, 또 다시 열화된 단입계의 V-I 특성과 V-C 특성을 측정하였다[11-16].

3. 결과 및 고찰

3.1 열화 E-J 특성

그림 2는 DC 열화시험 전·후의 E-J 특성 곡선을 나타낸 것이다. 이 곡선에서 전류밀도 1mA에서의 동작전압 V_{1mA} 을 정리하여 표 3에 나타냈다. SiO₂ 첨가량이 증가 함에 따라 바리스터 동작전압이 증가함을 알 수 있다. 이것은 SEM분석에서 결정립의 크기가 SiO₂ 첨가량이 증가할수록 작아지는 것과

표 3. 벌크형 ZnO 바리스터의 동작 전압.
Table 3. The operation voltage of bulk ZnO Varistor.

시편[mol%]	0	1	2	3	상용A사
측정된 동작전압[V _{1mA}]	17.0	17.5	32.5	33.0	26.0

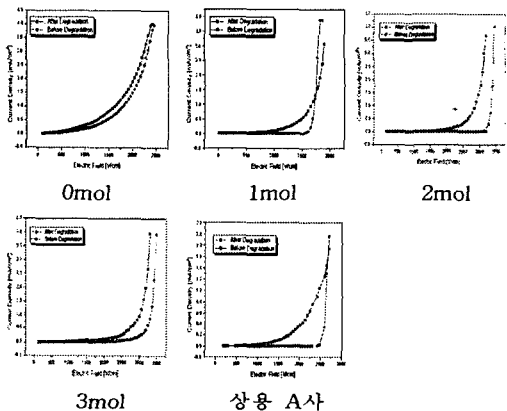


그림 2. DC 열화시험 전·후의 E-J 특성곡선.
Fig. 2. DC degradation before and after E-J characteristics.

일치한다. 열화 가속시험 후에는 1mol%에서 동작 전압의 변화가 가장 적게 나타 났으며, 3mol%에서 비선형특성의 변화가 가장 적고, 동작전압의 변화도 미미하였다. 식 (1)와 식 (2)에 의해서 계산된 비선형 계수와 비열화계수 K_T 가 표 4에 정리되었 다. 비선형 계수 α 가 가장 적은 경우는 3 mol%

33.0 이며, 비열화계수 K_T 가 가장 큰 경우는 3 mol%에서 4.73×10^{-5} 이었다. 즉, SiO_2 첨가량이 증가함에 따라 누설전류 특성이 우수함을 알 수 있다[17,18].

표 4. SiO_2 첨가량에 따른 비선형계수(α)와 비열화계수(K_T).

Table 4. Nonlinear coefficient(α) and degradation rate coefficient(K_T) with SiO_2 content.

SiO_2 content [mol%]	Nonlinear coefficient [α]	Degradation rate coefficient [K_T]
0	67.4	1.03×10^{-4}
1	46.2	3.57×10^{-5}
2	35.7	6.32×10^{-5}
3	33.0	7.05×10^{-6}
상용 A사	48.3	4.73×10^{-5}

3.2 단일계 EPMA 원소 분포

그림 3은 EPMA 장비를 이용해 SiO_2 가 3 mol% 첨가된 ZnO 바리스터 단결정 입자의 입내와 입계에서의 원소들을 정량분석한 결과이다. 이들 결과는 시편 4개에서 측정된 값을 산술평균하여 얻어진 것이다. 그림에서 하얀 부분은 입계를 표시한다. 시료의 미세구조 내에서의 line-scanning 방법을 통해 표시된 O, Zn, Si, Bi 원소들의 분포 경향을 보면, 첨가한 Si원소의 경우 결정립내에서 보다는 입계에서 더 많은 분포를 보이고 있음을 확인할 수 있으며, 또한, 입계에서 Zn 원소와 O 원소가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 Si 원소 원자 반경이 Zn 원소 원자반경보다 작아 상호치환한 것으로 사료된다. 입계에서 Bi-rich상 또한 확인할 수 있다.

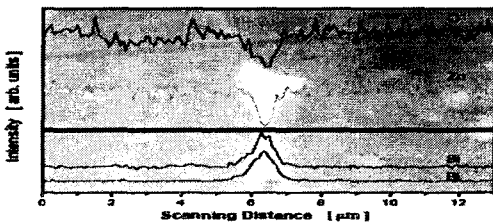


그림 3. 시편의 line-scanning 결과.
Fig. 3. Line-scanning results of samples.

3.3 단일계 V-I 특성

반도체 리소그래피 공정을 이용하여 부착한 마이크로 전극과 전극 사이에 교차하는 입계면은 광학 현미경을 사용해서 확인된다. 광학 현미경으로 확인된 마이크로전극 위에 텅스텐 탐침을 사용하여 단일계 V-I 특성을 측정하였다. 단일계의 비선형 V-I 특성 곡선은 전압을 0V에서 10V의 범위까지

변화시키면서 각각의 전류값을 측정하여 구한 것이다. 선정된 입계에 따라서 V-I특성은 다양하게 나타나므로 대표적인 5개의 입계를 선정하여 측정하였다.

그림 4 (a)~(e)에 나타낸 바와 같이 단일 시편에서도 A입계곡선에서 E 입계곡선 까지 다양한 V-I 특성을 나타내었다. 이러한 현상은 입계특성의 균질도를 평가할수 있을 것으로 사료되며, 균질도는 전계집중현상을 초래하여 열화의 한 원인으로 작용하고 있다. SiO_2 첨가량에 따라 평균 동작전압이 높게 나타나고 있으며, 비선형 특성도 우수하게 나타난다. 벌크형 V-I특성에서 나타난 바와 같이 단일계 특성에서도 3mol% 시편이 가장 우수한 V-I 특성과 높은 동작전압을 나타내는 경향성을 확인할 수 있다. 벌크형 바리스터에 나타난 V-I 특성은 단일계 양단 V-I특성의 평균값으로 여겨지지만, 동일한 V-I 특성을 갖는 벌크형 바리스터라고 하더라도 동작전압의 확률분포 집중화는 중요한 수명예측의 척도가 될 수 있음을 알 수 있다.

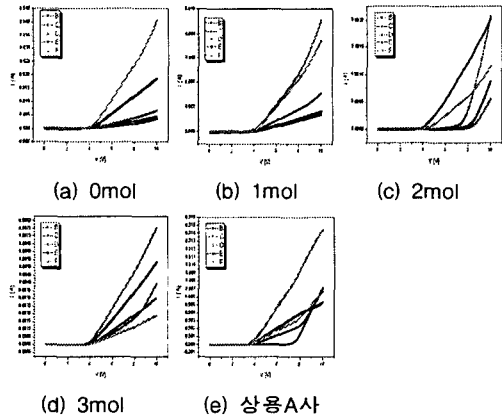


그림 4. ZnO 바리스터 단일계의 V-I 특성곡선.
Fig. 4. Single Grain boundary V-I characteristics of ZnO varistor.

3.4 단일계 열화 V-I 특성

그림 5에 단일계의 열화 V-I특성을 나타내었다. 동작전압 150%의 60Hz 펄스파 전압을 마이크로 전극에 인가하고, 인가시간 30분 간격으로 120분까지 측정하여 V-I 특성곡선을 그린것이다.그림 5의 (a)에서 (e)까지의 특성곡선을 검토 해보면 3mol%를 첨가한 시편에서 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 다음으로 상용 A사 특성이 우수한 것을 알 수 있다. 이러한 특성은 SiO_2 첨가량이 많은 시편에서는 입계면에 보다 많은 SiO_2 가 trap 준위에 안정적으로 존재하는 것으로 생각된다. 그러므로, 입계면 유리상에 존재하는 도판트의 선정은 고전압용

바리스터의 열화특성을 향상 시킬 수 있는 가장 중요한 요소임을 알 수 있다. 또한, 그림에서 인가전압 이상의 영역에서는 전류값이 포화되어 나타난 것을 확인 할 수 있다. 여기에서, 단일계의 동작전압은 벌크형 시편에서 측정된 동작전압 V_{1mA} 값을 구하고, 여기에 측정 장비의 스케일을 고려하여 일정 비율로 조정한 값이다.

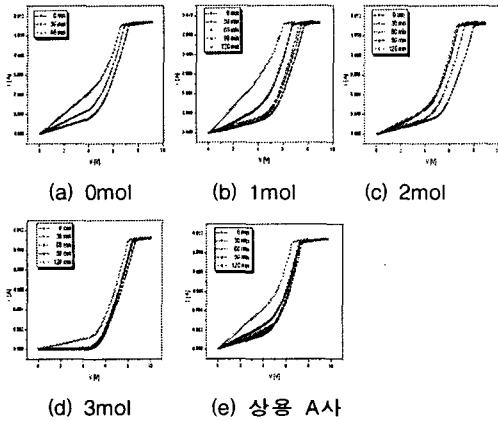


그림 5. 단일계의 열화 V-I 특성곡선.

Fig. 5. Single Grain boundary V-I degradation characteristics.

3.5. 단일계 열화 V-C 특성

그림 6의 (a)~(d)는 선정된 단일계의 V-C 특성을 측정하고, 여기에 다시 동작전압 150% 60Hz 펄스와 전압을 인가하여 열화 스트레스를 90분간 실시한 후 열화 V-C 특성을 측정한 것이다. 동작전압 이하의 전압에서 정전용량은 측정계측기의 한계 스케일로 인하여 구별하기 어려운 미미한 차이를 보였으나, 동작전압 이상에서는 정전용량이 증가한 후 다시 방전하여 급속하게 감소하는 현상을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 이중 쇼트키장벽에 축적된 전하가 동작전압 이상의 전압에서 장벽을 넘어 up-turn 상태로 전환되는 것으로 여겨진다.

3. 결론

ZnO 바리스터 단일계면의 이중쇼트키장벽 특성을 검토하기 위해서, SiO₂ 첨가량을 변화시켜 벌크형 시편을 제조하고 단일계(Single Grain-Boundary) 열화특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마이크로 전극을 설계·제작하고, 리소그래피 공정을 이용하여 전극을 부착하였다.
2. 단일계 양면에 부착된 전극을 이용하여 이중 쇼트키 장벽의 등가모델로 표시된 입계저항

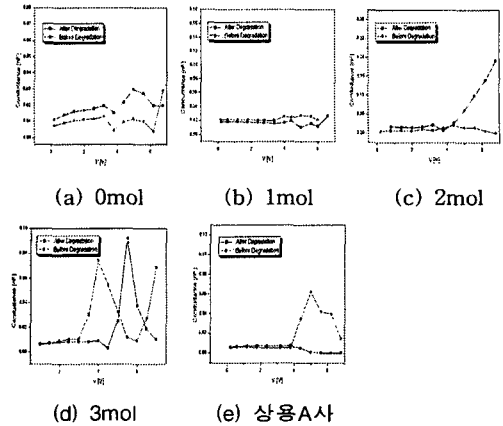


그림 6. ZnO 바리스터 단일계의 V-C특성곡선.

Fig. 6. Single grain-boundary V-C characteristics of ZnO varistor.

R_b , 입계정전용량 C_b 의 값을 측정하였다.

3. 단일계 원소 분석에서 첨가한 Si 원소와 Bi 원소는 입계에 주로 분포하였으며, Zn 원소와 O 원소는 입계에 감소하였다.
4. 단일계 양단에서 측정한 V-I 특성곡선은 단일 소자에서도 매우 다양한 분포를 나타내었으며, 이러한 현상은 벌크형 소자에서 전계의 집중 현상을 가져와 열화의 원인인 된다. 단일계 V-I 특성곡선에서 구한 동작전압의 확률분포곡선을 평가 하므로써, 바리스터의 성능 평가지표로 활용할 수 있음을 확인하였다.
5. 단일계 V-C 특성분석에서 바리스터의 동작전압까지는 일정한 정전용량 값을 유지하였으나, 그 이상의 전압에서는 정전용량이 증가하였다가 급격히 감소하는 2중 쇼트키장벽 up-turn 영역을 확인하였다.
6. 벌크형 시편에서 SiO₂의 첨가량이 0mol%에서 3mol%로 증가함에 따라 결정의 크기는 14.08[μ m]에서 8.84[μ m]로 감소하였다. 비선형 계수 α 는 67.4에서 33.0으로 감소하였으며, 열화계수 K_T 는 1.04×10^{-4} 에서 7.05×10^{-6} 으로 증가하였다.
7. 벌크형 특성과 단일계 특성을 비교하면, 첨가제 SiO₂는 입계면 트랩준위에 분포하여 열화 억제효과와 동작전압 결정에 기여함을 확인할 수 있었으며, 입계에 분포하는 첨가제는 결정성장 과정에서 편석현상으로 이루어지므로 균질한 고신뢰성 입계 특성을 갖는 바리스터 제조를 위해서는 결정 성장속도를 결정하는 온도제어가 중요한 요소임을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산업자원부 전력산업연구개발사업 전력기술기초연구에 의하여 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] Gun Yong Sung, et al., "A Study on the Initial Stage of Sintering and the Grain Growth of ZnO-Bi₂O₃ System", J.Kor.Ceramic.Soc., Vol. 27, No. 4, 505-513, 1989.
- [2] Soon-Jin So, et al., "A Study on the Degradation Mechanism of ZnO Ceramic Varistor Manufactured by Ambient Sintering-Process", J. Kor.Institut of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 13, No. 5, 383-389, 2000.
- [3] Soon-Jin So, et al., "Improvement in the Electrical Stability of Semiconducting ZnO Ceramic Varistors with SiO₂ additive", J.Kor.Institut of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 40, No. 5, 925-929, 2002.
- [4] Technical explanation series of J.Kor.Institut of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 11, No. 7, 1998
- [5] S.O.Kasap. "Physical Electronics Engineering", Principles of Engineering Materials and Devices.
- [6] Kazuo Mukae, et al., "Electronic characterization of single grain boundary in ZnO:Pr Varistors", Ceramic International, No. 26, 645-650, 2000.
- [7] Hsin Wang, et al., "Single Junction in ZnO Varistors Studied by Current-Voltage Characteristics and Deep Level Transient Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, Vol. 34, 1765-1771, 1995.
- [8] Akinori Tanaka, et al., "ICTS Measurements of Single Grain Boundaries in ZnO:rare-earth Varistor" J. Electroceramics, 55-59, 1999.
- [9] Junji Tanimura. et al., "Characterization of Single Grain Boundary in Bi-Doped ZnO Varistor Using a Focused Ion Beam System", Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, Vol. 39, 4493-4496, 2000.
- [10] Kazuo Mukae. et al., "Electronic interface states at grain boundary in ZnO:Pr Varistors by Single Grain Boundaries Measurements", J. European Ceramic Society, No. 21, 1871-1874, 2001.
- [11] Shigeru Tanaka, et al., "Direct Measurements of Voltage-Current Characteristics of Single Grain Boundary ZnO Varistor", J. European Ceramic Society, No. 19, 727-730, 1999.
- [12] Hui-feng Li, et al., "Studies on Degradation of ZnO Varistors by dielectric relaxation", Appl.Phys., No. 27, 1959-1963, 1994.
- [13] M. S. Castro, et al., "Degradation of ZnO Varistors", J. Phys. Condens. Matter 5., A341-A342, 1993.
- [14] M. S. Castro, et al., "Different Degradation Processes in ZnO Varistors", Ceramic International, No. 22, 39-43, 1996.
- [15] M. Bartkowiak, et al., "Failure Modes and Energy Absorption Capability of ZnO Varistors", IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 14, No. 1, 1999.
- [16] J. L. Baptista. et al., "High Temperature Characterization of Electrical Barriers in ZnO Varistors", J. Electroceramics, 215-224, 2000.
- [17] Kang Xue Ya. et al., "Analysis of ZnO Varistor Prepared from Nanosize ZnO Precursors", Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 11, 1703-1708, 1998.
- [18] Wu Jun, et al., "Preparation of ZnO-glass Varistor from tetrapod ZnO nanopowders", Materials and Science and Engineering, 157-161, 2002.