

Bi계 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 Y₂O₃ 첨가의 영향

논문
12-2-5

The Effect of Y₂O₃ Addition on the Microstructure and Electrical Properties of Bi-Based ZnO Varistors

남춘우*, 박춘현*

(Choon-Woo Nahm*, Choon-Hyun Park*)

Abstract

The microstructure and electrical properties of Bi-based ZnO varistors containing from 0.0 to 4.0mol% Y₂O₃ were investigated. With increasing Y₂O₃ content, the distribution of spinel phase decreased, whereas a Y-rich phase formed in the nodal point increased. As a result, this phase acted as a grain growth inhibitor which decreases the average grain size of range from 20.0 to 4.8 μ m. As a Y₂O₃ content increases, the varistor voltage increased and the nonlinear exponent exhibited a tendency of decrease. A Y₂O₃ content showing relatively good conduction characteristics was 1.0mol%, then the nonlinear exponent and the leakage current was 55.3, 0.66 μ A, respectively. Since the donor concentration decreased by increasing Y₂O₃ content, Y₂O₃ showed a role of acceptor.

Key Words(중요용어) : Spinel phase(스피넬 상), Y-rich phase(Y 과다상), Nodal point(입계 교차점), Nonlinear exponent(비직선 지수), Leakage current(누설전류)

1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 본질적인 바리스터의 성질을 유발시키는 Bi₂O₃와 특성개선용의 Co, Mn, Sb, Cr 등의 산화물을 첨가해서 혼합, 성형, 소결 등의 일련의 제조공정으로 만들어진 반도체 세라믹 저항소자이다¹⁾. ZnO 바리스터는 전기적으로 바리스터 전압이라고 하는 임계전압 이하에서는 수 μ A~수십 μ A의 미소전류가 흐르는 절연체로, 임계전압 이상에서는 전류가 급격히 흐르는 도체로 전환되는 전도특성을 가지고 있다. 이것은 마치 back-to-back 제너다이오드와 매우 유사한 대칭적이고, 비직선적인 I-V 특성을 나타낸다. 그러나 ZnO 바리스터는 제너다이오드와는 달리 다접합 소자이기 때문에 보다 높은 전류 및 에너지 흡수성을 갖고 있다^{2,3)}. 그러므로 이러한 특성을 이용하여 정보통신기기, 제어기기, 자동차 일렉트로닉스 등의 각종 전자기기 분야의 반도체 소자를 유도해서, 개폐

서지, 유도성 부하서지 등의 각종 과도 이상전압으로부터 보호하는 서지흡수소자로서, 또한, 발전, 변전, 송전, 배전설비 등의 전력설비를 낙뢰로부터 보호하는 피뢰기로서 ZnO 바리스터가 광범위하게 응용되고 있다^{2,4)}. 전술한 ZnO 바리스터의 전기적 성질은 입계와 관련된 미세구조와 밀접하게 연관되어 있기 때문에, 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건 등으로 미세구조를 조절함으로써 전기적 성질을 변화시킬 수 있다. 본 연구에서는 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터에서 I-V 특성을 향상시키는 것으로 알려진 Y₂O₃⁵⁾를 첨가물로 선택하여 비스무스계 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전도특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 바리스터 제작

(97.0 - x)mol% ZnO + 0.5mol% Bi₂O₃ + 0.5mol% CoO + 0.5mol% MnO + 1.0mol% Sb₂O₃ + 0.5mol% Cr₂O₃ + xmol% Y₂O₃ (x = 0.0, 1.0, 2.0, 4.0)의 시료조성식에 따라 각 시료를 평량하여 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간 불밀하였다. 100 $^{\circ}$ C에서 24시간 건조시켜 750 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 하소시킨 후, 시편 양만큼의 시료

* : 동의대학교 전기공학과
(부산시 진구 가야동 산24번지, Tel : 051-890-1669, Fax : 051-890-1619, E-mail : cwnahm@hyomin.dongueu.ac.kr)
1998년 11월 18일 접수, 1999년 2월 8일 심사완료

를 마노유발에서 재분쇄하여 시료무게의 2wt% 정도의 PVA를 첨가시켜 200mesh 체로 조립하였다. 50MPa 압력으로 직경 10mm, 두께 1.8mm 되게 성형하였다. 성형된 시편을 같은 조성의 분위기 분말이 채워진 도가니에 넣어 온도 승·하강율을 240℃/h로 하여 1300℃에서 2시간동안 소결하였다. 소결된 시편을 1mm 두께로 연마한 후, 은전극을 도포하여 600℃에서 10분간 열처리로 전극을 형성하였다.

2.2 I-V 특성 측정

ZnO 바리스터를 항온조에 넣고 컴퓨터와 IEEE 488로 인터페이싱된 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)를 사용하여 펄스 폭이 1ms, 듀티사이클이 0.5ms인 선형계단전압을 인가하여 전류밀도 50mA/cm²까지 측정하였다.

2.3 C-V 특성 측정

Precision RLC Meter (QuadTech 7600A)와 Electrometer/Source (Keithley 617)를 사용하여 1Vrms/1KHz의 ac신호로 25℃에서 dc전압을

변화시켜 정전용량을 측정하였다. 이 때 dc전압의 ON/OFF 시간을 60s/30s 로 하였다.

2.4 미세구조 관찰

전기적 측정이 완료된 시편을 #800, #1000, #2000 SiC 연마지로 차례로 래핑하여 Al₂O₃ 분말과 연마포로 연마한 후, 900℃에서 30분간 열적 에칭하였다. 열적 에칭된 시편의 표면에 전하효과를 줄이고, 상의 선명도를 개선시키기 위해 Au를 코팅하여 SEM으로 미세구조를 관찰하였고, XRD로 결정상을 조사하였으며, Y의 분포상태를 확인하기 위해서 EDAX 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

그림 1은 Y₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 SEM 사진을 나타낸 것이다. Y₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 경우 ZnO 결정입과 spinel상이 표면상에 나타났고, Bi 과다상이 존재함을 그림 2의 X-선 회

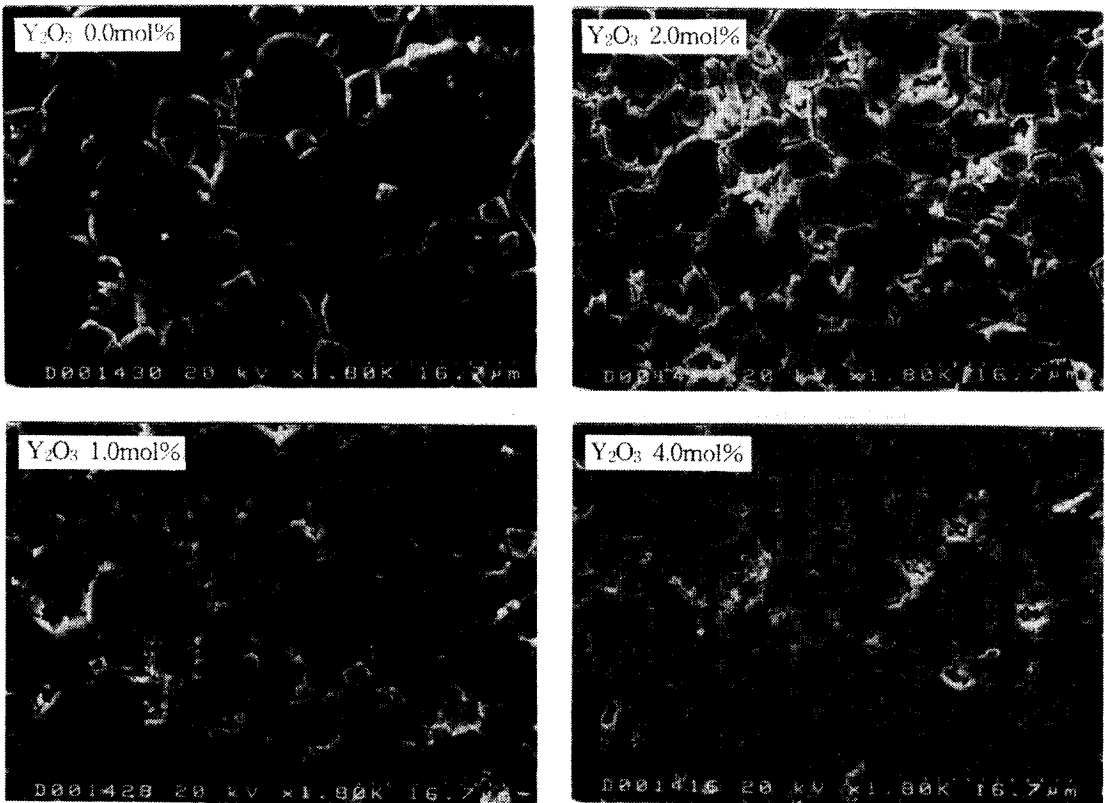


그림 1. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터 시편의 미세구조 사진
Fig. 1. SEM micrographs of ZnO varistor samples with Y₂O₃ content

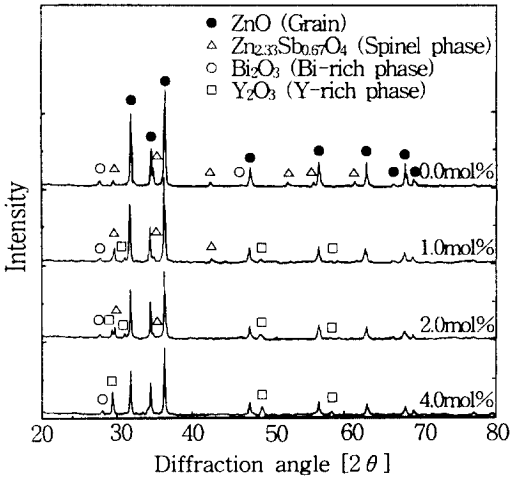


그림 2. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터 시편의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns of ZnO varistor samples with Y₂O₃ content

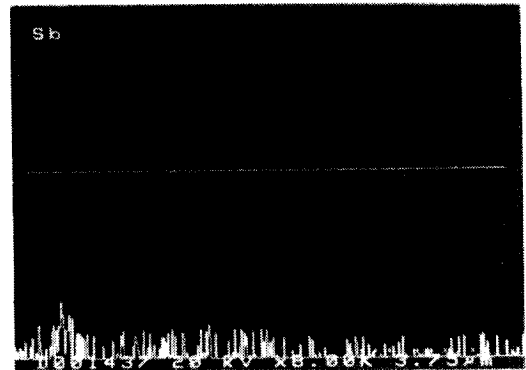
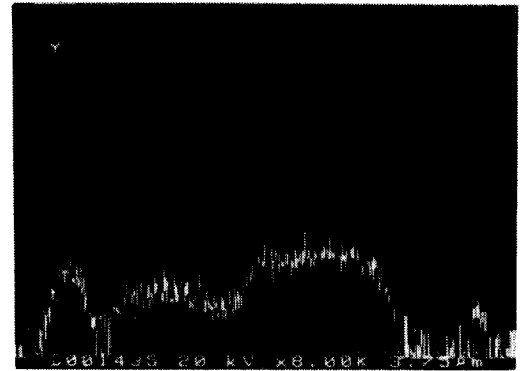
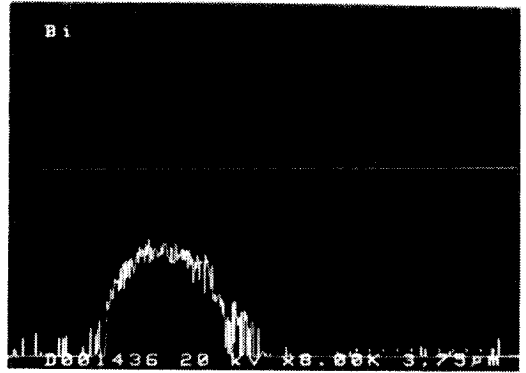
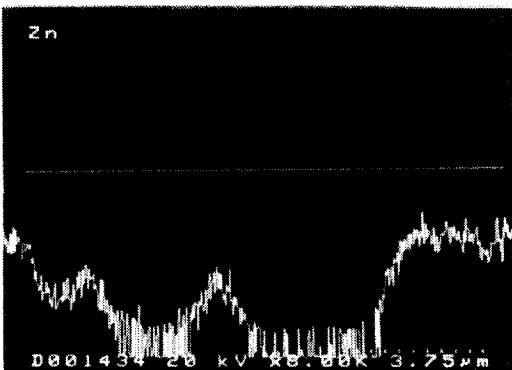
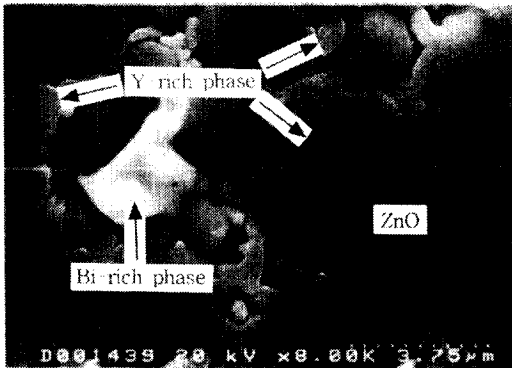


그림 3. Y₂O₃가 4.0mol% 첨가된 ZnO 바리스터 시편의 EDAX line scanning

Fig. 3. EDAX line scanning of ZnO varistor sample containing 4.0mol% Y₂O₃



질상으로부터 확인하였다. Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 spinel상의 크기가 작아지고, 상의 분포도도 점

점 감소하였으며, 대신에 주로 입계 교차점에 Y 과다상이 많이 분포함을 그림 3의 EDAX line scanning과 SEM 사진으로부터 알 수 있으며, 또한 Bi 과다상에도 Y가 분포함을 EDAX line scanning으로부터 확인할 수 있다. 특히 Y₂O₃가 4.0mol% 첨가시 X-선 회절패턴으로부터 알 수 있는 바와 같이 spinel상이 발견되지 않았다. 이러한 사실로부터 Y₂O₃는 spinel상의 생성을 억제시키는 첨가제임을 알 수 있다. 선형교차기법⁶⁾으로 구한 평균 결정입의 크기 d는 Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 20.0, 10.5, 8.8, 4.7 μ m 순으로 감소하였다. spinel상이 결정입 성장의 억제제로 작용한다는 것을 고려할 때 Y₂O₃ 첨가량에 따라 spinel상이 감소하여 결정입 크기가 증가할 것으로 생각할 수 있으나, Y 과다상이 입계교차점에 분포함으로써, 소위 피닝효과로 입계이동의 구동력이 약화되어 오히려 결정입 성장이 억제되는 것으로 보인다.

3.2 I-V 특성

그림 4는 25 $^{\circ}$ C에서 Y₂O₃ 첨가량에 따른 J-E 특성을 나타낸 것으로 예비항복영역과 항복영역으로 대별됨을 알 수 있다. ZnO 결정입-입계-ZnO 결정입으로 구성되는 마이크로 바리스터의 전도특성은 현재까지 K. Eda⁷⁾에 의해 제안된 이중쇼트키 장벽모델로 설명하는 것이 가장 일반적이다. 항복전계 이하에서는 쇼트키 열전자방출기구가, 항복전계 이상에서는 Fowler-Nordheim 터널링기구가 우세하게 작용한다는 해석으로부터 그림 4의 J-E 특성을 이해 할 수 있다.

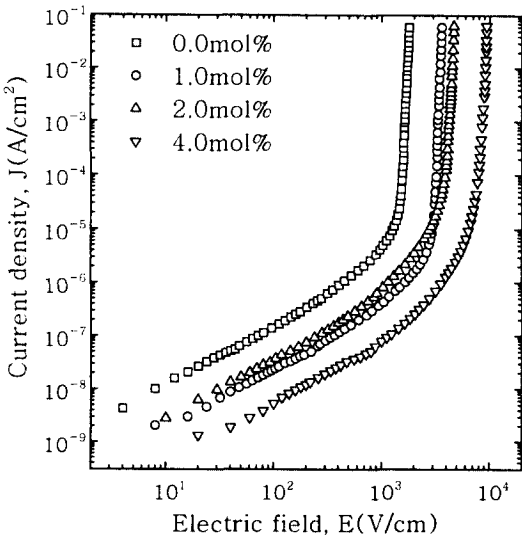


그림 4. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 J-E 특성
Fig. 4. J-E characteristics of ZnO varistors with Y₂O₃ content

그림 5는 Y₂O₃ 첨가량에 따른 바리스터 전압 V_{1mA}과 입계당 전압 V_{gb}을 나타낸 것인데 V_{1mA}는 시편에 1mA/cm²의 전류가 흐를때의 전압으로, Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 V_{1mA}가 선형적으로 165.7~868.8V/mm 범위로 크게 증가하였다. 시편의 두께 D=1mm의 동일한 두께에 V_{1mA}가 증가한다는 것은 시편의 전극사이에 직렬로 연결된 입계의 수 n이 증가하는 것이며, 이는 결정입 크기의 감소에 따른 것이다. V_{gb}는 다음 식으로부터 구할 수 있는데

$$V_{gb} = V_{1mA} \cdot \frac{d}{D} \tag{1}$$

Y₂O₃ 첨가량에 따라 3.3~4.1V/gb 범위로 증가하였으며, 일반적으로 알려진 2~4V/gb와 잘 일치함을 알 수 있다. Bi계에도 Pr계와 마찬가지로 Y₂O₃가 결정입 성장을 강하게 억제시킴으로서 첨가량의 미세한 조절로 광범위한 바리스터 전압을 얻는데 사용 가능할 것으로 여겨진다.

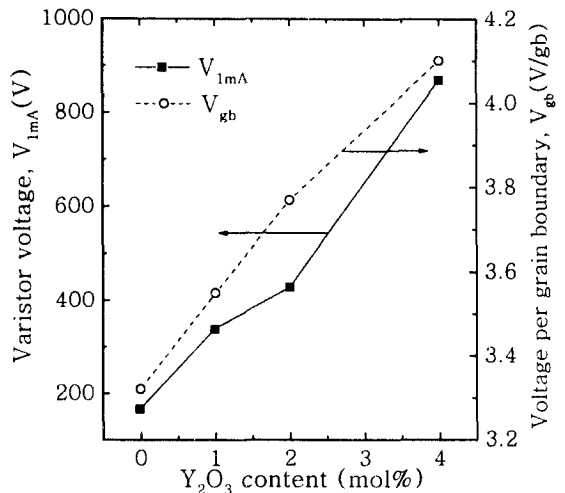


그림 5. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 바리스터 전압과 입계당 전압
Fig. 5. Varistor voltage and voltage per grain boundary for ZnO varistors with Y₂O₃ content

한편 비직선 지수 α 는 다음과 같이 나타내진다.

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \tag{2}$$

여기서 E₁, E₂는 전계이고, J₁, J₂는 E₁, E₂에 대응하는 전류밀도이다. 식 (2)를 이용하여 그림 3의

J-E 특성으로부터 α -J 관계를 나타낸 것이 그림 6으로, 예비항복영역에서는 전류에 따라 매우 낮게 증가하고 J-E 특성의 knee 부위에서 급격히 증가하며, 항복영역에서 증가율이 둔화되면서 최고치에 도달함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 전류전송기구에서 쇼트키 열전자 방출에 의한 전류와 Fowler-Nordheim 터널링에 의한 전류와의 상대적 크기에 기인하는 것이다.

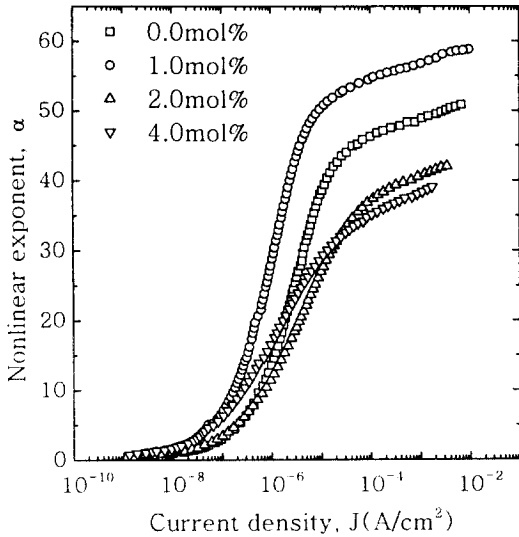


그림 6. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 α -J 특성
Fig. 6. α -J characteristics of ZnO varistors with Y₂O₃ content

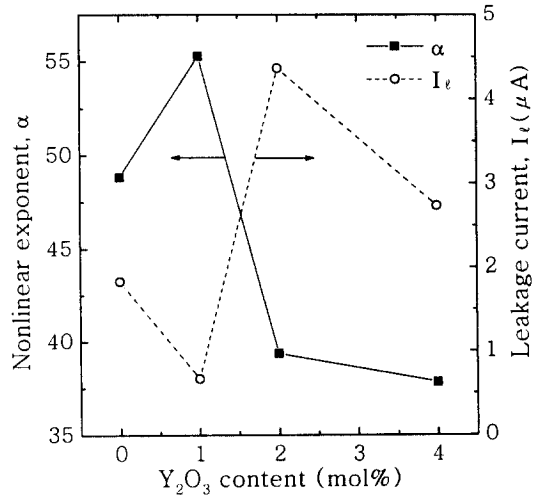


그림 7. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 비직선 지수와 누설전류
Fig. 7. Nonlinear exponent and leakage current for ZnO varistors with Y₂O₃ content

3.3 C-V 특성

직류 바이어스 전압에 따라 정전용량의 변화를 조사하면 입계에서의 장벽높이와 ZnO 결정입 내의 도너농도를 구할 수 있고, 계면상태밀도 및 공핍층 폭 까지도 알 수 있다.

그림 8은 상기의 입계 파라미터를 결정하기 위해 측정된 C-V 데이터를 ZnO 바리스터와 같은 입계의 2중 쇼트키 장벽에 적용되는 다음의 C-V 관계식에 의해 도식된 C-V 특성이다⁸⁾.

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 = \frac{2}{q \epsilon N_d} (\phi_b + V_{rb}) \quad (3)$$

여기서 C_b는 단위면적당 입계당 정전용량, C_{b0}는 V_{gb}=0일 때의 C_b, V_{gb}는 입계당 인가전압(인가전압/입계의 수), ϕ_b 는 장벽높이, N_d는 도너농도, q는 전자의 전하량, ϵ 는 ZnO의 유전율(8.5 ϵ_0)이다.

직선의 기울기로부터 도너농도가 결정되고, V_{gb}축과의 교점이 바로 장벽높이이다. 입계를 중심으로 한쪽 결정입 내의 공핍층 폭 t는 다음과 같은 관계식으로부터 구할 수 있다⁹⁾.

$$t = \left(\frac{2 \epsilon \phi_b}{q N_d}\right)^{1/2} \quad (4)$$

그림 9는 Y₂O₃ 첨가량에 따른 N_d와 t의 변화를

그림 7은 Y₂O₃ 첨가량에 따른 J₁=1mA/cm², J₂=10 mA/cm²의 정해진 전류에서 α 의 변화와 누설 전류 I_l의 변화를 나타낸 것인데 α 는 1.0mol% Y₂O₃ 첨가시 가장 높은 55.3을 나타냈으며, Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 급격히 감소함을 알 수 있다. 이것은 Y₂O₃ 첨가에 따른 spinel상의 감소와 관련된 것이 아닌가 생각된다.

I_l은 0.8V_{1mA}에서 측정된 것으로, 전체적으로 비교적 낮은 I_l을 보였으며, 특히 Y₂O₃가 1.0mol% 첨가시 가장 낮은 0.66mA를 나타냈다.

일반적으로 전도특성에서 예비항복영역에서 낮은 전류치를 나타내게 되면 통상적으로 정의하는 0.8 V_{1mA}에서의 누설전류치도 낮게되고, 항복영역에서 비직선 지수도 크게되는데, Y₂O₃가 첨가된 경우 이와 같은 현상이 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 나타나지 않았으며, 여러 번의 시편준비를 통해 확인된 결과로서 실험적 오류가 아님을 확인하였다.

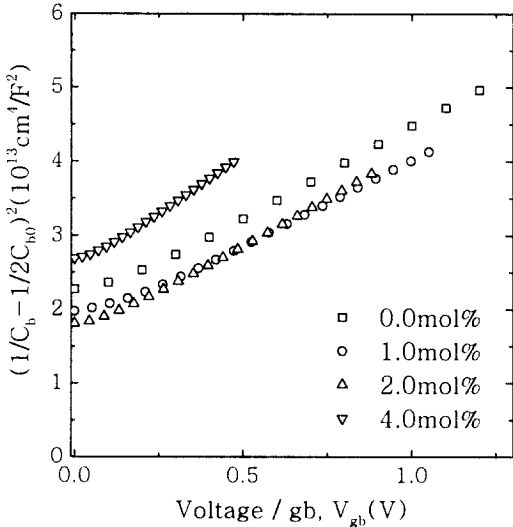


그림 8. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 수정된 C-V 특성
 Fig. 8. Modified C-V characteristics of ZnO varistors with Y₂O₃ content

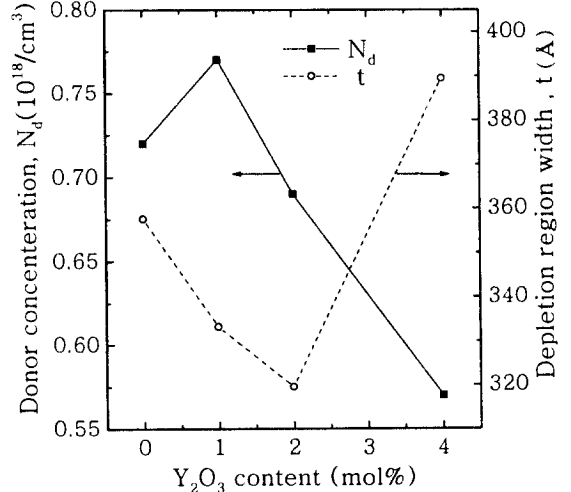
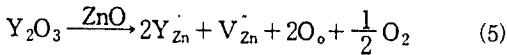


그림 9. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 도너농도와 공핍층 폭
 Fig. 9. Donor concentration and depletion layer width of ZnO varistors with Y₂O₃ content

나타낸 것으로 N_d 는 Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 감소경향을 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 다음과 같이 해석할 수 있다. EDAX line scanning에서 나타난 결과와 같이 Zn과 Y의 이온반경 차이로 대부분의 Y가 입계 교차점 및 입계로 편석하지만, 일부의 Y₂O₃가 다음과 같은 화학반응으로 불규칙 치환 고용됨으로서 산소를 발생하게 된다.



산소($\frac{1}{2}O_2$)는 비화학 양론으로 나타나는 자연도너(native donor)¹⁰인 침입형 Zn과 산소공공과 결합하여, 자연도너의 수를 감소시키는 결과를 가져오므로, 결과적으로 Y₂O₃ 첨가량이 증가하면 산소분압의 증가로 N_d 가 감소하게 되는 것으로 보인다. 따라서, Y₂O₃는 역셉터로 작용함을 알 수 있다. N_d 가 감소하면 t가 증가할 것으로 예상되지만 실험결과에서 나타난 바와 같이 Y₂O₃가 2.0mol% 첨가시까지는 감소하였고, 그 이상 첨가시에는 오히려 증가하는 현상을 나타냈다. t는 N_d 에 반비례하고, 계면상태밀도 N_t 에 비례하는 관계가 있으므로, 그것들의 증·감 비율에 의해 결정된다. 따라서, 2.0mol% Y₂O₃까지는 그림 9를 참조하면 N_t 가 감소하고 감소비율이 N_d 보다 크므로 t가 감소하게 하고, 2.0mol% 이상의 Y₂O₃ 첨가시에는 오히려 N_t 가 작게나마 증가하고 N_d 가 감소하므로 t는 증가하는 결과를 나타내게 된다.

그림 10는 Y₂O₃ 첨가량에 따른 계면상태밀도 N_t 와 장벽높이 ϕ_b 의 변화를 나타낸 것으로, N_t 는 다음과 같은 관계식에 의해 구해진다⁹.

$$N_t = \left(\frac{2 \epsilon N_d \phi_b}{q} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 N_t 가 감소경향을 나타내고, 2.0mol%이상의 Y₂O₃ 첨가시 오히려 다소 증가하는 경향을 보였다.

N_t 의 감소경향은 Y₂O₃가 준안정하고, 이동도가 비교적 높은 양(positive)으로 대전된 공핍층 내의 격자간 Zn 이온의 이동에 대한 활성화에너지를 저하시켜, 격자간 Zn 이온이 입계에서 음으로 대전된 Zn 공공과 반응함으로써 나타나는 Zn 공공의 농도감소에 따른 결과로 생각된다. N_t 의 증가현상은 계면에서 전자에 대한 포획상태를 만드는 산소 흡착율의 증가로 인한 것이 아닌가 추정된다.

식 (6)으로부터 ϕ_b 는 $\phi_b \propto N_t^2 / N_d$ 관계에서 알 수 있듯이 N_t 에 크게 의존한다. Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 N_t 가 감소함으로써 ϕ_b 도 감소경향을 나타내고 2.0mol% 이상의 Y₂O₃ 첨가시 오히려 N_t 가 증가함으로써 ϕ_b 가 증가하나, N_d 가 감소함으로써 보다 크게 증가하는 결과를 보임을 알 수 있다.

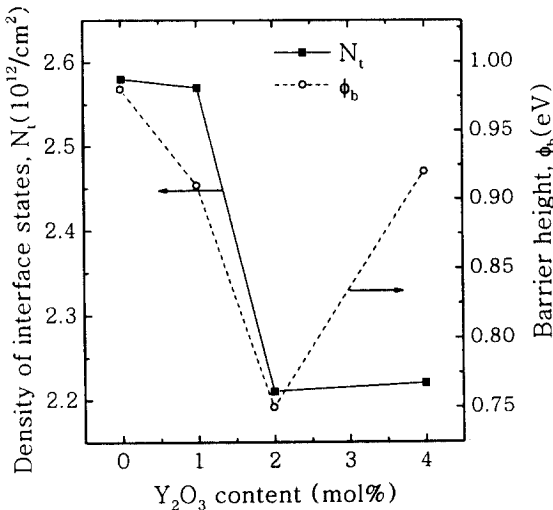


그림 10. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 계면상태 밀도와 장벽높이

Fig. 10. Density of interface states and barrier height of ZnO varistors with Y₂O₃ content

4. 결 론

ZnO, Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃, Cr₂O₃, Y₂O₃로 구성되는 조성에서 Y₂O₃를 0.0~4.0mol% 범위로 첨가하여 제조된 ZnO 바리스터에서 Y₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조 및 전기적 특성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 spinel상의 분포는 감소하였고, 입계 교차점으로 편석된 Y 과다상은 증가하였다.
2. Y₂O₃ 첨가로 spinel상의 생성이 억제되지만 Y 과다상에 의한 피닝효과로 입계이동이 억제되어 평균 결정입 크기는 20.0~4.8μm 범위로 감소하였으며, Y₂O₃는 결정입 성장의 억제제로 작용하였다.
3. 바리스터 전압은 Y₂O₃ 첨가량에 따라 결정입 크기의 감소로 165.7~868.8 V/mm 범위로 크게 증가하였으며, 입계당 전압은 3.32~4.1V/gb

범위로 증가하였고, 비직선 지수는 감소하는 경향을 나타냈다. 한편, 1.0mol% Y₂O₃ 첨가된 바리스터가 비직선 지수가 55.3, 누설전류가 0.66μA인 양호한 전도특성을 나타냈다.

4. Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 장벽높이와 계면상태 밀도는 감소하였으나 2.0mol% 이상 첨가시 오히려 증가경향을 나타냈으며, 도너농도는 감소하므로서 Y₂O₃가 억셉터로 작용함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Matsuoka, "Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 10, pp. 736~746, 1971.
2. 뉴-케라스-리-리즈 編集委員會, "半導セラミクスとその應用", 學獻社, pp. 109~203, 1990.
3. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistor," J. Appl. Phys., vol. 46, pp. 1332~1341, 1975.
4. 岡崎 清, "電子セラミクスへの招待," 森北出版株式會社, pp. 171~195, 1986.
5. 남춘우, 정순철, 이외천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, vol. 11, No. 1, pp. 48~56, 1998.
6. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., p. 109, Feb. 1972.
7. K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramic," J. Appl. Phys., vol. 49, pp. 2964~2972, 1978.
8. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "C-V Characteristics of ZnO Varistor," J. Appl. Phys., vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.
9. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices," John Wiley & Sons, Inc., pp. 47~77, 1981.
10. G. D. Mahan, "Intrinsic Defects ZnO Varistor," J. Appl. Phys., vol. 54, pp. 3825~3832, 1983.