

## 소결온도와 Sb/Bi 비가 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 바리스터의 미세구조와 입계 특성에 미치는 영향

홍연우<sup>1,a</sup>, 신호순<sup>1</sup>, 여동훈<sup>1</sup>, 김진호<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

<sup>2</sup> 경북대학교 신소재공학부

### Effect of Sintering Temperature and Sb/Bi Ratio on Microstructure and Grain Boundary Properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Varistor

Youn-Woo Hong<sup>1,a</sup>, Hyo-Soon Shin<sup>1</sup>, Dong-Hun Yeo<sup>1</sup>, and Jin-Ho Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Future Convergence Ceramic Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received October 20, 2011; Revised November 18, 2011; Accepted November 23, 2011)

**Abstract:** In this study we aim to evaluate the effects of 1/3 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> addition on the reaction, microstructure development, resultant electrical properties, and especially the bulk trap and grain boundary properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) system (ZBS). The samples were prepared by conventional ceramic process, and characterized by XRD, density, SEM, I-V, impedance and modulus spectroscopy (IS & MS) measurement. In addition of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZBSCo), the phase development, density, and microstructure were controlled by Sb/Bi ratio. Pyrochlore on cooling was reproduced in all systems. The more homogeneous microstructure was obtained in ZBSCo (Sb/Bi=1.0) system. In ZBSCo, the varistor characteristics were improved drastically (non-linear coefficient  $\alpha=23\sim50$ ) compared to ZBS. Doping of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to ZBS seemed to form  $V_o^*$  (0.33 eV) as dominant defect. From IS & MS, especially the grain boundary of Sb/Bi=0.5 system is composed of electrically single barrier (0.93 eV) and somewhat sensitive to ambient oxygen with temperature.

**Keywords:** ZnO varistor, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sintering, Electrical properties, Impedance spectroscopy

#### 1. 서 론

ZnO 바리스터는 전력계통과 전자기기의 회로 등을 정전기 (electro-static discharge, ESD)나 과전압 혹은 각종 썬지 (surge)로부터 보호하는 소자로 폭 넓게 사용되는 전자 세라믹 부품이다 [1-6]. Bi계 ZnO 바리스터에서 결함과 입계특성은 첨가하는 도펀트

(dopants)에 따라 다양하게 변하며, 특히 Co와 Mn은 계면상태 (interface states) 준위를 형성하여 비선형성을 크게 개선한다 [1-6]. ZnO 바리스터에서 액상 소결 첨가제인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용할 경우 ZnO의 입성장을 제어할 목적으로 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함께 첨가하며, 이에 따라 Sb/Bi비가 계의 상발달, 치밀화, 소결, 미세구조 및 전기적 특성을 크게 좌우하는 것으로 알려져 있다 [7-12]. 또한 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZBS)계에 소량의 첨가물들 (Mn, Co, Cr, Ni 등)은 2차상인 파이로클로어

a. Corresponding author; hyw-kea@kicet.re.kr

(pyrochlore,  $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ )의 생성과 분해반응 온도를 변화시켜 미세구조를 제어할 뿐 아니라 바리스터 특성에 영향을 미친다 [7-13]. 일반적으로 ZnO 바리스터의 도너형 결함은  $Zn_i$ 와  $V_o$ 이 대표적이며, ZnO 바리스터의 비선형성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다 [1,14-18]. 또한 입계는 크게 두 종류로 ZnO-ZnO의 동종접합 계면과 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO의 이종접합 계면으로 분류되며, 전자는 비선형 전류-전압 특성을 나타내고, 후자는 전류-전압 곡선에서 누설 전류항목과 관계되는 입계로 알려져 있다 [1,4,19-23]. 이러한 입계는 소량 첨가되는 도펀트와 그 조합에 따라 크게 달라지기 때문에 각 도펀트의 역할에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다 [1,14-16,20-23]. Co의 함량이 1 mol% 이상일 경우 ZnO 입자의 비저항이 높아져 고전류 영역 (반전영역, up-turn region)의 비선형성을 떨어뜨리는 원인으로 작용한다 [24]. 복잡한 미세구조를 갖는 ZBS계 바리스터의 결함과 입계 특성은 다양한 유전 함수들을 함께 사용하여 측정 주파수 대역과 온도 범위에 따라 종합적으로 분석할 수 있는 것으로 알려져 있다 [12,15,19-23]. 특히 Co를 첨가한 계에 대한 소결과 결함 및 입계 특성을 종합적으로 분석하여 발표한 내용은 미진한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ZBS계에 Sb/Bi 비를 달리한 후 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 1/3 mol% 첨가한 4성분 계에 대하여 소결과 전기적 특성을 살펴봄으로써 Co의 역할에 대하여 보다 상세하게 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 순도 99.9% (고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 사용하여 모상인 ZnO에 Sb/Bi=2.0 (1.0 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.0 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1/3 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Sb/Bi=1.0 (1.5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.5 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1/3 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Sb/Bi=0.5 (2.0 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.0 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1/3 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)인 3 종류의 ZBSCo 조성을 제작하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였다. 소결을 위하여 성형체는 출발 원료를  $\Phi 11$  mm의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 700~1,300°C에서 1시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 시 500°C에서 Sb의 산화를 위하여 1시간 유지하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5°C/min.로 고정하였다. 소결 시편은

약 1.0 mm 두께로 하여 양면에 Ag 전극 (ohmic contact용)을 직경이  $\Phi 6$  mm가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600°C에서 10분 열처리하여 전기적 특성 측정용 시편으로 준비하였다.

각 조성의 소결 상변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석기 (M03X-HF, MAC Science Co. Ltd., Japan)로 분석하였으며, 밀도는 Archimedes법으로 구하였다. 또한 소결 시편의 미세구조는 0.4% 염산 수용액으로 에칭하여 SEM (S-4200, Hitachi, Japan)으로 관찰하였으며, 대략적인 상의 분포를 살펴보기 위하여 BEI (Backscattered Electron Image: RBH-4200 5MC, Robinson, Australia)로 관찰하였다.

전류-전압(I-V) 특성은 High voltage source meter (Keithley, 237, USA)를 사용하였으며, 바리스터의 비선형 계수( $\alpha$ )는 I-V 측정값에 시편의 전극 단면적과 두께를 대입한 전류밀도-전기장(J-E) 곡선으로부터  $J=CE^\alpha$ ,  $\alpha=\log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1)$ 에 따라 구하였다. 여기서  $J_1=1$  (mA/cm<sup>2</sup>),  $J_2=10$  (mA/cm<sup>2</sup>)이며,  $E_1$ 과  $E_2$ 는 각각 전류밀도  $J_1$ ,  $J_2$ 에서의 전장의 세기(V/cm)이다. 입계당 항복전압( $V_{gb}$ )은 항복 전압( $V_b$ , 1 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전압), 시편의 두께( $t$ ), ZnO 입자의 평균 입경( $\bar{d}$ )으로부터  $V_{gb}=V_b \cdot \bar{d}/t$ 로 구하였다. 누설 전류 밀도 (leakage current density:  $J_L$ )는 0.8  $V_b$ 에서의 전류 밀도 값으로 정하였다. 또한 pre-breakdown 영역의 J-E 곡선의 기울기로부터 상온 비저항,  $\rho_{gb}$  ( $\Omega$ cm)를 구하였다.

결함과 입계 특성을 살펴보기 위한 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)는 Impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 -195~507°C까지 20°C 간격으로 승온하면서 측정하였다 [12]. IS & MS 분석법에서는 일반적으로 아래 2가지의 유전함수가 사용된다.

$$Z^* = Y^{*-1} = [j\omega C_0 \varepsilon^*]^{-1} = Z' - jZ'' \quad (1)$$

$$M^* = \varepsilon^{*-1} = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (2)$$

여기서,  $\omega$ =각주파수( $2\pi f$ ,  $f$ =주파수),  $C_0=\varepsilon_0 \cdot A/t$  ( $\varepsilon_0$ =진공유전율,  $A$ =단면적,  $t$ =시편두께),  $j=\sqrt{-1}$ 이다.

주파수는 100 Hz~15 MHz 대역에서, 측정온도는 -195~507°C 범위에서 각 유전 함수 별로 주파수 응답도 (frequency explicit plot)를 이용하여 각 피크의 최댓값에 대한 피크 온도  $T_p$ 와 피크 주파수  $f_{max}$ 를 구하고, 임피던스 (impedance)와 모듈러스 (modulus)

데이터에서 각 허수부의 최대값  $Z''_{max}$ 와  $M''_{max}$ 를 그래프 상에서 구하여 식 (3)을 이용하여 입계 저항 ( $R_{gb}$ )과 정전용량( $C_{gb}$ )을 추출하였다 [12,20].

$$Z''_{max} = \frac{R}{2}, \quad M''_{max} = \frac{C_0}{2C} \quad (3)$$

이렇게 구한  $T_p$ 와  $\tau^{-1} = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$ ,  $Z''_{max}$ ,  $M''_{max}$  값은 아레니우스(Arrhenius)식 ( $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ ,  $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$ ,  $\tau$ =완화시간,  $\rho$ =비저항 ( $\Omega\text{cm}$ ),  $E_a = \tau$  혹은  $\rho$ 에 대한 활성화 에너지,  $k$ :볼츠만 상수( $8.62 \times 10^{-5}$  (eV/K)),  $T$ =온도 (K))을 이용하여 각각  $\ln\tau$  vs.  $1,000/T$  및  $\ln\rho$  vs.  $1,000/T$  그래프를 통하여 그 기울기로부터 상온 이하의 값에서는 결합 준위 (혹은 이온화 에너지,  $E_{bi}$ )와 상온 이상에서는 입계 활성화 에너지( $E_a$ )를 구하는데 사용하였다 [12,20].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 XRD 특성

그림 1에는 (a) ZBSCo (Sb/Bi=2.0)과 (b) ZBSCo (Sb/Bi=0.5) 시편을 700~1,300°C로 소결한 후 서냉하였을 때 나타나는 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그리고 표 1에는 ZBSCo(Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)계 전체에 대한 2차상의 변화를 정리하였다.

ZBSCo계의 2차상으로는 Sb/Bi 비와 관계없이 전체 계에서 파이로클로어(Py)가 생성되었으며,  $\alpha$ -스피넬(asp),  $\beta$ -스피넬( $\beta\text{sp}$ ),  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 미량의 Bi-rich 상이 존재하였다. 상발달 과정은 Sb/Bi비에 따라 다르게 나타났다. Sb/Bi=2.0의 경우, 700°C에서 파이로클로어가 생성되고 800°C에서  $\alpha$ -스피넬이 추가적으로 생성되었다가 1,000°C 이후에는  $\alpha$ -스피넬이 사라지고  $\beta$ -스피넬이 생성되면서 극미량의 Bi-rich 상이 존재하였다. Sb/Bi=1.0의 경우, 900°C까지 Py만 존재하다가 1,000°C 이후에는 Py의 분해에 의한  $\beta\text{sp}$ 와 미량의 Bi-rich 상이 함께 존재하였다. Sb/Bi=0.5인 조성은 Py가 전체 온도에서 존재하고 Py 형성에 관여하지 않은 잔류  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  상은 800°C까지  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  상으로, 900°C 이상에서는  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  상으로 존재하였다 (그림 1, 표 1). 따라서 파이로클로어는 Sb/Bi 비와 관계없이 전체 계에서 생성되었으며, Sb/Bi $\geq$ 1.0일 때  $\beta$ -스피넬이, Sb/Bi=0.5일 때  $\beta$ -스피넬은 사라지고  $\beta$

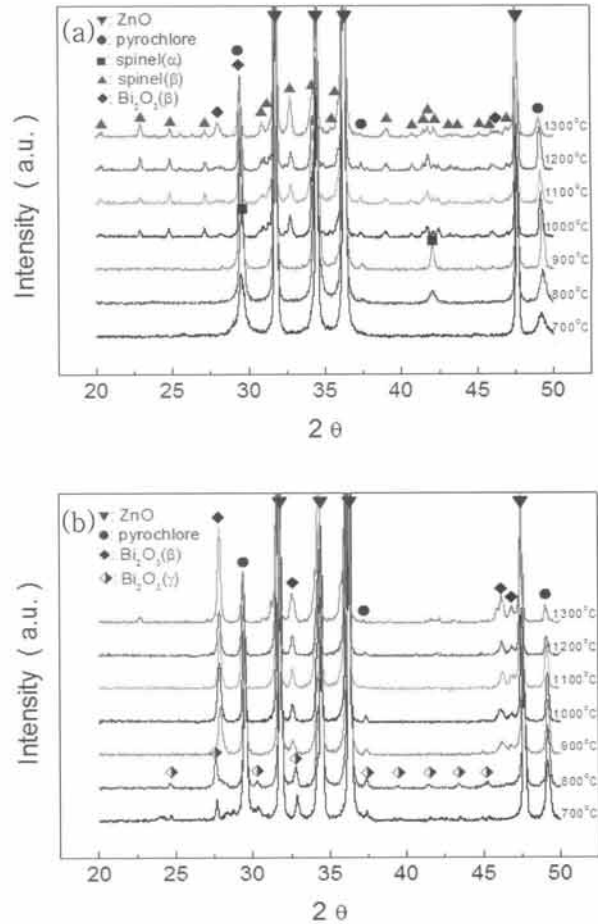


Fig. 1. XRD patterns of ZBSCo system (a) Sb/Bi=2.0 and (b) Sb/Bi=0.5 with sintering temperatures.

Table 1. Secondary phases in ZBSCo (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures. (Py:  $\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{Bi}_3\text{O}_{14}$ , a sp:  $\alpha$ - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\beta\text{sp}$ :  $\beta$ - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ :  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ :  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ( ): trace of each phase (Bi: Bi-rich phase)).

Temp./Sb/Bi	700°C	800°C	900°C	1,000~1,300°C
2.0			Py+asp	Py+ $\beta\text{sp}$ +(Bi)
1.0			Py	Py+( $\beta\text{sp}$ )+(Bi)
0.5		Py+ $\gamma$		Py+ $\beta$

$\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 우선적으로 생성하였다. 전체적으로 ZBSCo계의 상발달 과정은 ZBS계와 거의 동일하였다 [9,11].

이는 Cr을 첨가한 ZBSCr계의 Py 생성이 Sb/Bi 비에 관계없이 생성되는 것과 동일한 거동이지만,  $\alpha$ -스피넬과  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 우선적으로 생성하는 것과는 차이

가 나는 현상이다 [23]. 또한 Mn를 첨가한 ZBSM계에서  $\alpha$ -스피넬의 생성과 안정화에 기여하는 Mn의 역할과 차이가 나며 [11], Ni을 첨가한 ZBSN계의  $Sb/Bi \geq 1.0$ 일 때  $\beta$ -스피넬을,  $Sb/Bi=0.5$ 일 때  $\alpha$ -스피넬을 형성하는 상발달 과정과도 다른 양상이다 [21].

뿐만 아니라  $1,000^\circ\text{C}$  이하 즉,  $900^\circ\text{C}$ 의 상발달 과정 ( $Sb/Bi=2.0$ , Py+asp;  $Sb/Bi=1.0$ , Py;  $Sb/Bi=0.5$ , Py+ $\beta$ )을 볼 때  $1,000^\circ\text{C}$  이상에서  $Sb/Bi$  비에 따른 치밀화 거동이 사뭇 달라질 것이라 예상할 수 있다.

### 3.2 밀도 변화

그림 2는  $Sb/Bi$  비에 따른 ZBSCo계의 소결 온도별 상대 밀도를 측정한 것이다.

ZBS계에 Co를 첨가할 경우,  $Sb/Bi$ 비에 따라 소결 온도에 대한 밀도는 다양하게 나타났다.  $1,200^\circ\text{C}$  이상에서는  $Sb/Bi$  비와 관계없이 상대밀도가 감소하는 일정한 경향을 나타내는 반면  $700\sim 1,200^\circ\text{C}$  소결 구간에서는  $Sb/Bi$  비에 따라 상당한 차이를 보이고 있다. 먼저  $Sb/Bi=2.0$ 의 경우, 그림 1과 표 1에서 보듯이 파이로클로어(Py,  $d=7.86\text{ g/cm}^3$ )와 스피넬(asp,  $d=6.25\text{ g/cm}^3$ )의 생성으로  $900^\circ\text{C}$ 까지 치밀화가 억제(상대밀도 59%)되고,  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 파이로클로어의 분해로 생성된 Bi-rich 액상( $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $d=9.17\text{ g/cm}^3$ )에 의해 치밀화가 촉진됨에 따라 밀도는 87%로 높아졌다. 그러나  $1,000^\circ\text{C}$ 에서도 치밀화가 완전하지 않아  $1,200^\circ\text{C}$ 가 되어야 최고 상대밀도(94%)를 나타내었는데 이는 다음에 살펴보겠지만 상발달 과정과 밀접한 연관을 갖는 미세구조 발달 때문이다 (그림 3(a) 참고).  $Sb/Bi=1.0$ 인 조성의 경우,  $Sb/Bi=2.0$ 과 마찬가지로  $900^\circ\text{C}$ 까지 거의 치밀화가 억제되었는데, 이는 Co의 첨가에 의해 Py의 분해를 효과적으로 촉진하지 못하는 것을 알 수 있다.  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 파이로클로어의 분해로 치밀화가 완전히 진행되어 96%의 상대밀도를 나타내면서 소결온도가 높아짐에 따라 소폭의 밀도 감소를 나타냈다.  $Sb/Bi=0.5$ 는  $800^\circ\text{C}$ 에서 90%의 높은 상대밀도를 보이는데 이는 일반적으로 ZBS계 및 여기에 Mn 또는 Ni를 첨가한 계에서 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 잔류  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 에 의해 상대적으로 높은 상대밀도를 나타내는 현상과 동일한 거동이며, Cr 첨가 효과와 다소 차이를 보인다 [9,11,21,23]. 소결온도가 높아짐에 따라 Bi-rich상의 휘발에 의한 밀도감소가  $Sb/Bi=2.0$  보다 더 빠르게 진행되었다. 따라서 ZBS계에 Co를 첨가할 경우, 그 밀도 변화는

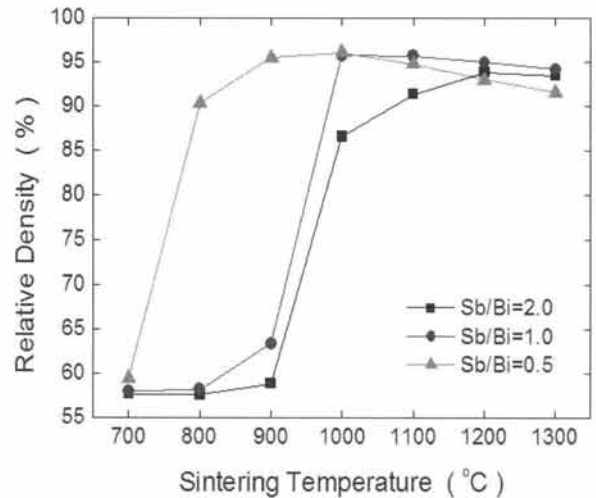


Fig. 2. Relative density of ZBSCo ( $Sb/Bi=2.0$ ,  $1.0$ , and  $0.5$ ) sintered at various temperatures.

$Sb/Bi$  비에 의해 크게 달라지는 것을 확인할 수 있으며, 보다 높은 밀도를 확보하기 위해서는  $Sb/Bi \leq 1.0$ 인 조성을 확보하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

### 3.3 미세구조

그림 3은 ZBSCo( $Sb/Bi=2.0$ ,  $1.0$ ,  $0.5$ )계를  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. ZnO 결정립은 짙은 회색, Bi-rich상은 흰색, 파이로클로어(Py)와 스피넬( $\beta\text{sp}$ )은 모두 ZnO 보다 옅은 회색으로 보이지만 그림 3(a)에서와 같이 파이로클로어가 스피넬보다 더 옅은 회색으로 구분된다 [9,11,21,23].

그림 3(a)와 같이  $Sb/Bi=2.0$ 인 조성에서 스피넬( $\beta\text{sp}$ )은 무정형의 막대모양을 가지면서 그 주위에 파이로클로어(Py)가 연이어 인접해 있으면서 ZnO 입자가 큰 것이 특징이다 [9,21].  $Sb/Bi=1.0$  (그림 3(b))의 경우, 전체적으로 파이로클로어가 대부분으로 ZnO 입계에 균일하게 분포하여 ZnO 입성장을 효과적으로 억제시키고 그 분포를 균일하게 하였다.  $Sb/Bi=0.5$  (그림 3(c))에서는 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 여분의 Bi-rich 액상으로 말미암아 입성장이 상당히 일어난 것을 볼 수 있다. 그림 3에서 선형 교차법으로 계산한 ZnO의 평균입경은 각각  $6.8\ \mu\text{m}$  ( $Sb/Bi=2.0$ ),  $2.7\ \mu\text{m}$  ( $Sb/Bi=1.0$ ),  $9.8\ \mu\text{m}$  ( $Sb/Bi=0.5$ )이다.

$Sb/Bi=2.0$  (그림 3(a))의 경우, ZnO의 평균입경이  $6.8\ \mu\text{m}$ 로 다소 큰 이유로는 가열 시 파이로클로어의

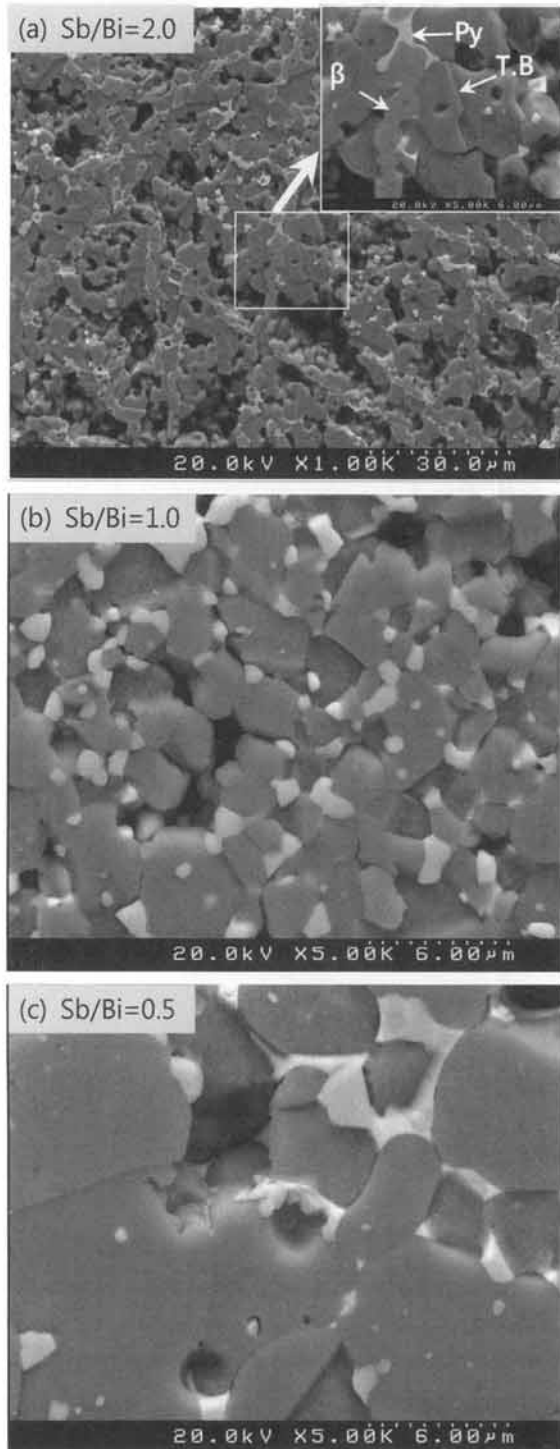


Fig. 3. Microstructure of ZBSCo (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1,000°C.

분해반응으로 생성되는 Bi-rich 액상(이와 병행하여 막대형 스피넬( $\beta$ sp)이 함께 인접하여 존재함)이 그

주위의 ZnO 입자들을 국부적으로 끌어당겨 몽치는 현상을 초래함에 따라 미세구조적으로는 불균일하게 하여 상대밀도를 크게 낮추지만(87%), 국부적으로 입 성장을 보다 활발하게 함에 따라 그 평균입경이 크게 계산된 것으로 보인다 [9,21]. 이와 같은 치밀화 억제 현상은 1,200°C에서 최고 상대밀도가 되는 원인이기도 하다. Sb/Bi=1.0의 경우, Py 만으로도 바리스터의 미세구조를 가장 균일하게 만들 수 있는 조건임을 알 수 있다. 이는 ZBS(Sb/Bi=1.0) 3성분 계와 여기에 Ni를 첨가한 계보다 크게 개선된 결과일 뿐 아니라 동질이상인  $\alpha$ -스피넬의 ZnO 입성장 억제 효과로 말미암아 균일한 미세구조를 얻을 수 있는 Cr이나 Mn을 첨가한 계와 비견할 수 있는 조건이다 [9,11,21,23].

Sb/Bi=0.5인 경우, 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 잉여 Bi-rich 액상으로 말미암아 계의 치밀화는 800°C부터 크게 일어나 ZnO 입 성장을 촉진하지만, 입 성장 제어 효과를 가지는  $\alpha$ -스피넬이 없는 계이므로 균일한 미세구조를 확보하기에는 다소 부족한 경우라 사료된다.

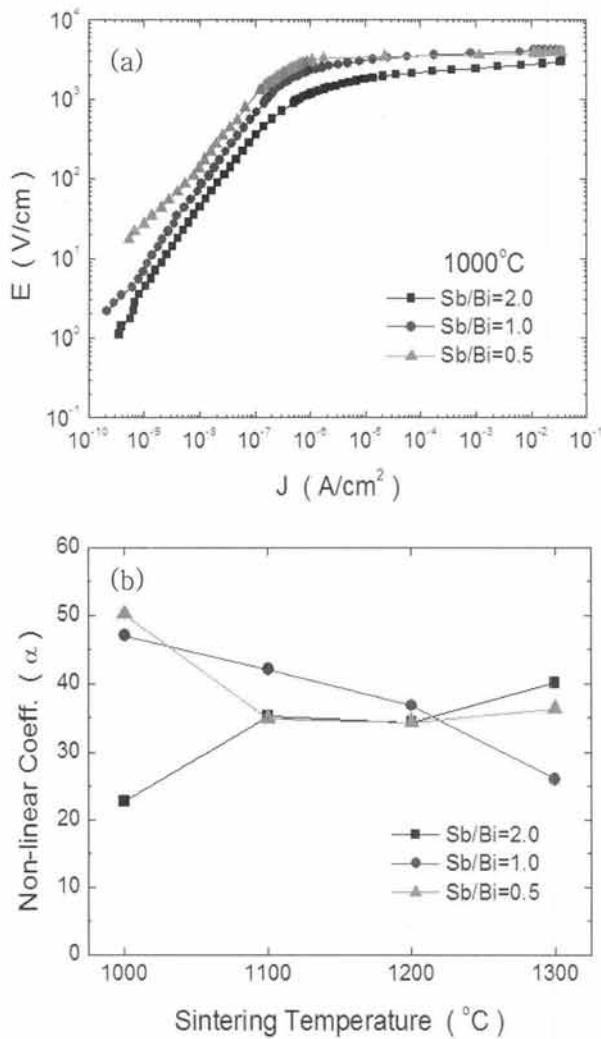
따라서 전체적으로 그림 3에서 보듯이 ZBS계와 Co를 첨가하면 Sb/Bi 비에 따라 그 미세구조는 크게 달라지며, Sb/Bi=1.0인 계에서 가장 균일한 미세구조를 얻을 수 있었다. 그러므로 ZnO 바리스터 조성을 개발하는 단계에서  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 첨가제로 사용할 경우 Sb/Bi비를 잘 고려해서 상발달과 치밀화 및 미세구조의 균일화를 유도해야 할 것으로 판단된다.

### 3.4 I-V 특성

그림 4는 1,000°C에서 소결한 시편의 J-E 특성(a)과 각 소결 온도별 J-E 곡선으로부터 계산한 비선형 계수( $\alpha$ )를 Sb/Bi 비에 따라 그래프(b)로 나타낸 것이며, 표 2에는 1,000°C의 결과를 요약해 놓았다.

그림 4(a)에서 보듯이  $\sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이하의 pre-breakdown 영역의 절연 저항은 Sb/Bi 비가 낮아짐에 따라  $4.6 \rightarrow 7.7 \rightarrow 13 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 로 증가하는 경향을 보였는데, 이는 ZBS계와 여기에 Ni를 첨가할 때와 같은 경향이다 [12,21]. Sb/Bi 비가 낮아질수록 비선형 계수( $\alpha$ )는  $23 \rightarrow 47 \rightarrow 50$ 로 증가하고, 단위 입계 당 항복전압( $V_{gb}$ )은  $1.7 \rightarrow 1.0 \rightarrow 3.5 \text{ V}$ 로 낮아졌다가 높아지지만, 누설전류( $J_L$ )는  $24 \rightarrow 8 \rightarrow 0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 낮아졌다 (표 2 참고).

바리스터 특성이 우수할수록 비선형성은 좋고 절연 저항은 높아지며 누설전류는 낮아지는 전형적인 특성을 나타내었다.



**Fig. 4.** (a) J-E characteristics of ZBSCo (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at 1,000°C. (b) Non-linear coefficient  $\alpha$  with sintering temperatures.

**Table 2.** Summary of J-E characteristics of ZBSCo sintered at 1,000°C.

Sb/Bi ratio	$\alpha$	$V_b$ (V)	$V_{gb}$ (V)	$J_L$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\rho_{gb}$ ( $\Omega\text{cm}$ )
2.0	23	276	1.7	24	$4.6 \times 10^9$
1.0	47	436	1.0	8	$7.7 \times 10^9$
0.5	50	417	3.5	0.8	$1.3 \times 10^{10}$

한편 그림 4(b)와 같이 소결 온도에 따른 비선형 계수의 변화는 Sb/Bi 비에 따라 다소 다르게 나타났

다. 먼저 Sb/Bi=2.0은 23→40으로 소결온도가 높아짐에 따라 높아지는데, 특별히 1,000°C 시편은 상대밀도가 87%임에도 불구하고 높은 비선형성( $\alpha=23$ )을 나타내는 것은 미세구조적으로 살펴본 것과 같이 소결 단계에서 Py의 분해에 의한 Bi-rich상의 생성으로 치밀화가 진행된 후 냉각 시 Bi-rich 액상이 Py의 재합성에 소비되는 중에 ZnO 입계에는 이중 Schottky 장벽의 형성을 유도하기 때문으로 사료된다 [1]. Sb/Bi $\leq$  1.0의 경우, 소결온도가 높아짐에 따라 각각 47→26, 50→36으로 감소하는데 이는 Bi-rich상의 고온 휘발로 입계에서의 역할이 축소되었기 때문으로 판단된다 [1,21].

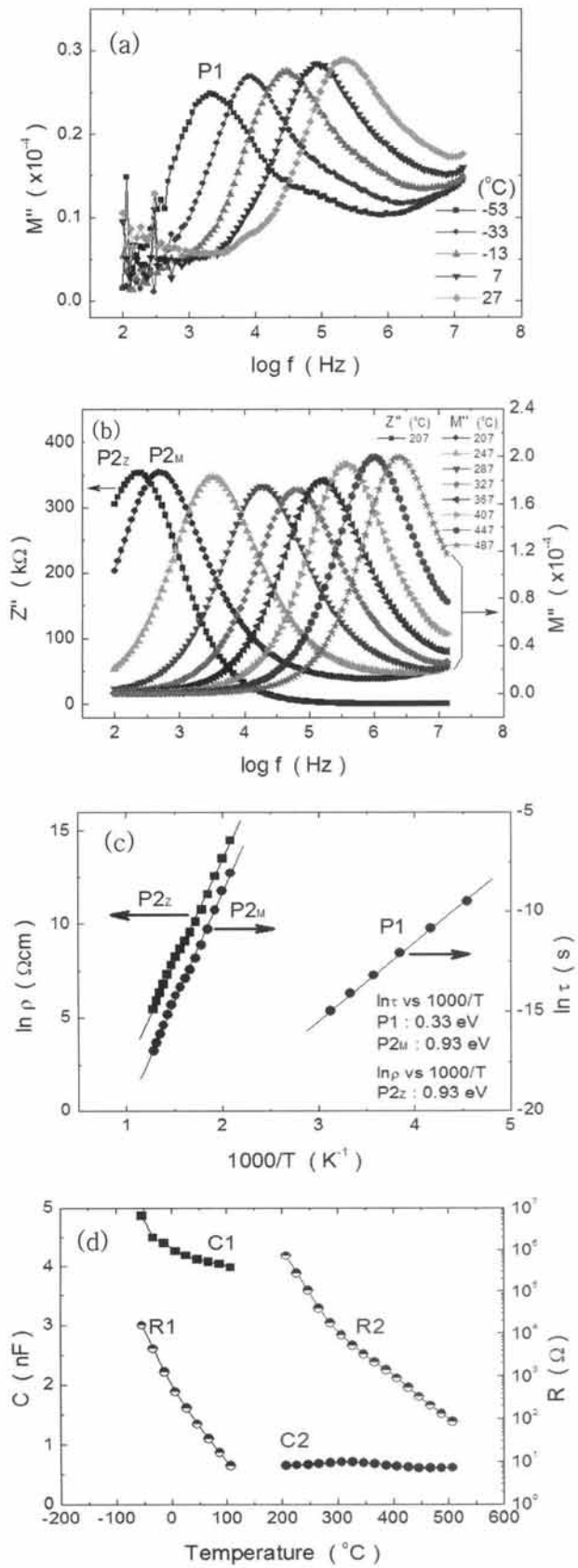
따라서 ZBS계에 Co의 첨가는 1,000°C의 Sb/Bi=2.0인 조성을 제외하면 전체적으로 바리스터 특성을 크게 개선시키는 효과를 나타내었다.

### 3.5 IS & MS 분석

그림 5는 ZBSCo(Sb/Bi=0.5) 시편을 1,300°C에서 소결한 후 주파수와 온도에 대해 IS & MS 측정결과를 나타낸 것으로 (a) -53~27°C 영역에서의  $M''$ -logf를, (b)  $Z''$ -logf(207°C)와  $M''$ -logf(207~487°C)를 나타내었으며, (c)는  $\ln\rho$ ,  $\ln\tau$  vs. 1,000/T plot을, (d)는 입계 저항( $R_{1,2}$ )과 입계 정전용량( $C_{1,2}$ )을 계산하여 나타낸 것이다.

그림 5(a)와 같이 상온 이하의 온도에서 측정된  $M''$ -logf 그래프는 특정 결함에 해당하는 P1이 확인되었고, 각 피크에 대하여 아레니우스 플롯하여 그 활성화 에너지를 계산한 결과  $E_{br}=0.33$  eV(그림 5(c)참고)로 나타났는데, 이는 본 계의 주 결함이  $V'_g$ 임을 알 수 있다 [1,14,15,21-23]. 또한 주된 결함으로 확인된  $V'_g$ 의 저항과 정전용량은 각각 R1, C1으로 그림 5(d)와 같이 계산되었다. 결함( $V'_g$ )으로 인해 발현하는 저항(R1)은 온도에 따라 지수적으로 감소하지만 정전용량 C1(4.9→4.0 nF)은 온도가 높아짐에 따라 감소하였다. 이와 같이 결함의 온도에 대한 저항과 정전용량의 변화는 고유한 물성으로 판단되지만 보다 정확한 해석을 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

그림 5(b)에는 상온 이상의 온도에서 측정된  $Z''$ -logf(207°C)와  $M''$ -logf(207~487°C)로 표현되는 입계 특성을 나타내고 있다. 여기서 P2<sub>Z</sub>와 P4<sub>M</sub>의 피크로 볼 때 입계는 전기적으로 단일 입계를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이는 RC(병렬)가 1개로 구성된



**Fig. 5.** Impedance and modulus spectroscopy of ZBSCo (Sb/Bi=0.5) sintered at 1,300°C. (a)  $M''$ - $\log f$  (-113~-67°C), (b)  $Z''$ -,  $M''$ - $\log f$  (207~307°C), (c)  $\ln \rho$  and  $\ln \tau$  vs.  $1,000/T$  plot, (d) resistance ( $R_{1,2}$ ) and capacitance ( $C_{1,2}$ ) with temperature.

입계로 볼 수 있다. 각 피크에 대한 저항과 시정수에 대하여 아레니우스 플롯을 통하여 각 입계의 활성화 에너지를 계산한 결과, P2z와 P4M 모두  $E_a=0.93$  eV로 계산되었다 (그림 5(c) 참고). 그리고 207°C에서 입계 저항과 정전용량은 각각 0.7 MΩ과 0.65 nF으로 계산 되었으며, 저항은 온도에 대해 지수적으로 감소하고 정전용량은 거의 일정(0.6~0.7 nF)하게 유지하였다.

따라서 ZBS(Sb/Bi=0.5)계에 Co를 첨가할 경우, 입계는 RC가 1개로 구성된다고 할 수 있는데, 이는 등가회로적으로 RC 1개로 구성된 ZBS(Sb/Bi≥1.0)계와 동일한 입계 구조이지만, RC-RC인 2중 입계를 보이는 ZBS(Sb/Bi=0.5)계와 여기에 Mn이나 Ni 혹은 Cr을 첨가한 조성계와는 차이가 나는 것이다 [4,12,15,21-23].

그러므로 Co 첨가제는 일반적으로 Sb/Bi=0.5인 Bi-rich 액상량이 상대적으로 많은 ZnO 바리스터에서 보이는 등가회로적으로 누설전류에 영향을 주는 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Co)-ZnO 입계와 바리스터 거동을 나타내는 ZnO-ZnO 입계로 구분해서 보는 이런 구분을 없앨 수 있는 첨가제라는 것을 알 수 있다 [4,12,15,21-23].

즉, ZBS(Sb/Bi=0.5)계에 Co를 첨가하면 입계를 구성하는 이러한 두 가지 입계를 거의 동일한 전기적 물성을 갖도록 만드는 역할을 한다고 볼 수 있겠다. 한편으로 327°C 전후로 입계 저항(R2)과 정전용량(C2)의 변화 양상 (그림 5(b,c,d) 참고)을 고려할 때 Co를 첨가한 입계도 어느 정도 주위 산소의 흡탈착과 관련된 영향을 포함하는 것을 알 수 있다 [12,21-23].

요약하면, ZBS계에 Co를 첨가할 경우,  $V_o$  (0.33 eV)를 주 결함으로 생성하여 바리스터 열화에 큰 영향을 주는  $Zn_i^{\bullet}$ 의 생성을 억제시키고 [1,14-18], 입계는 전기적으로 단일 입계(0.93 eV)를 형성하며, 입계의 정전용량은 0.60~0.70 nF 범위의 값을, 입계 저항은 온도에 따라 지수적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 4. 결론

ZBS계에  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 1/3 mol% 첨가한 ZBSCo계에서 나타나는 소결 및 전기적 특성에 대하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZBSCo계의 소결과 전기적 특성은 Sb/Bi 비에 의해 제어되었다. 파이로클로어는 Sb/Bi 비와 관계없이 전체 계에서 생성되었으며, Sb/Bi $\geq$ 1.0일 때  $\beta$ -스피넬이, Sb/Bi=0.5일 때  $\beta$ -스피넬은 사라지고  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 우선적으로 생성하였다. Sb/Bi $\geq$ 1.0인 계는 파이로클로어와 스피넬의 생성으로 900 $^\circ\text{C}$ 까지 치밀화가 억제되었으며, Sb/Bi=0.5인 계는 공정액상의 생성으로 800 $^\circ\text{C}$ 부터 치밀화가 촉진되었다. Co의 첨가에 따라 Sb/Bi=1.0 조성에서 가장 균일한 미세구조를 형성하였으며, 전체 계에서 높은 비선형 특성(비선형 계수,  $\alpha=23\sim 50$ )을 나타내었다. Co의 첨가에 의해 계는  $V_0$  (0.33 eV)를 주 결합으로 생성하여 바리스터 열화에 큰 영향을 주는  $\text{Zn}_i^{2+}$ 의 생성을 억제시키는 역할을 하였다. 입계는 전기적으로 단일 입계 (0.93 eV)를 형성하였으며 주위 산소에 의해 다소 영향을 받았다. 따라서 ZnO 바리스터에서  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 첨가제로 사용할 경우, 바리스터 특성을 크게 개선시킬 수 있으므로 Sb/Bi 비를 잘 고려해서 상발달과 치밀화 및 미세구조의 균일화를 유도하여 신뢰성을 확보하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

#### REFERENCES

- [1] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 485 (1999).
- [2] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1817 (1990).
- [3] K. Eda, *IEEE Elec. Insulation Mag.*, 5, 28 (1989).
- [4] R. Einzinger, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 17, 299 (1987).
- [5] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 639 (1986).
- [6] Y. W. Hong, *Bull. KIEEME*, 24, 3 (2011).
- [7] M. Inada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 18, 1439 (1979).
- [8] M. Inada and M. Matsuoka, *Advances in Ceramics* (American Ceramic Society, Columbus, 1983) p. 91.
- [9] J. Kim, T. K. Kimura, and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1390 (1989).
- [10] A. Mergen and W. E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 1049 (1997).
- [11] Y. W. Hong and J. H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 37, 651 (2000).
- [12] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 21, 738 (2008).
- [13] L. Karanović, D. Poletti, and D. Vasović, *Mater. Lett.*, 18, 191 (1994).
- [14] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, 5, 111 (1990).
- [15] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, 30, 1307 (2004).
- [16] J. Han, P. Q. Mantas, and A. M. R. Senos, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22, 49 (2002).
- [17] M. H. Sukker and H. L. Tuller, *Advances in Ceramics* (American Ceramic Society, Columbus, 1983) p. 71.
- [18] G. D. Mahan, *J. Appl. Phys.*, 54, 3825 (1983).
- [19] K. A. Abdullah, A. Bui, and A. Loubiere, *J. Appl. Phys.*, 69, 4046 (1991).
- [20] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.*, 1, 125 (1997).
- [21] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 22, 941 (2009).
- [22] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 23, 368 (2010).
- [23] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 23, 942 (2010).
- [24] H. R. Philipp, *Materials Science Research, Tailoring Multiphase and Composite Ceramics* (eds. R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano, and R. E. Newnham) (Prenum Press, New York/London, 1987) p. 481.