

높은 비직선성을 갖는 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 Praseodymium-Based ZnO Varistor with High Nonlinearity

정순철*, 이억천*, 남춘우
동의대 공대 전기공학과

(Soon-Chul Jung, Woi-Chun Lee, Choon-Woo Nahm)
Dept. of Electrical Eng. Dong-Eui University

Abstract

Praseodymium-based ZnO varistor containing 2.0mol% and 4.0mol% Y_2O_3 were fabricated, respectively and its microstructure and electrical properties were investigated. Yttrium distributed nearly in the grain boundaries and cluster phase at nodal point but more in cluster phase. The average grain size of the 2.0mol% and 4.0mol% Y_2O_3 -added samples was $14.8\mu m$ and $8.6\mu m$, respectively. Compared to 2.0mol% Y_2O_3 , 4.0mol% Y_2O_3 -added varistors showed very good I-V characteristics exhibiting highly nonlinear exponent(87.4) and low leakage current(46.7nA). These results are the important experimental fact in this paper.

1. 서론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 Bi_2O_3 , CoO, Mn- O_2 , Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , 기타 금속산화물을 소량 첨가하여 소결시킨 세라믹 반도체소자¹⁾로서, 소결시 일부 또는 다량의 첨가물이 입계로 편석하여, 입계에 전자적 결함준위인 계면상태가 고밀도로 존재하게 되고, 입계 근처의 ZnO 결정입 내의 전자가 포획되는 것에 의해서 입계를 중심으로 대칭적인 2중 쇼트키 장벽이 형성된다. 이와 같은 전위 장벽으로 전류-전압 특성은 높은 비직선성을 나타낸다.^{2,3)} 높은 비직선적인 I-V 특성과 높은 에너지 흡수성 때문에 ZnO 바리스터는 서지 어레스터 (surge arrester)로 널리 사용되어지고 있다.⁴⁾

지금까지 ZnO 바리스터의 전기적 성질, 미세구조, 첨가물의 역할 등에 관한 대부분의 연구는 Bi_2O_3 와 같은 바리스터 형성산화물을 기본 첨가물로 한 것으로, 최근에는 비직선성, 에너지 흡수성, 응답성, 수명 등과 같은 성능 및 신뢰성을 향상시키기 위한 방안으로 입계장벽을 만드는 Bi_2O_3 를 대체할 수 있는

새로운 바리스터 형성산화물에 관한 연구가 시도되고 있으며,^{5,6,7)} 그 중에서도 Pr_6O_{11} 이 첨가된 ZnO 바리스터에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 그러나 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 조성물은 대개 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO 3성분계에 한정된 것이며, 더구나 미세구조 및 전기적 특성에 대해 보고된 것은 수 편에 불과한 실정이다.^{8,9,10)}

본 연구에서는 기존의 Bi계 ZnO 바리스터는 물론, 지금까지 연구보고된 Pr계 ZnO 바리스터보다 높은 비직선 지수 및 낮은 누설전류로 특징되는 Y_2O_3 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터를 소개 하고자 한다.

2. 실험

순도 99.9% 이상의 출발원료 ZnO, Pr_6O_{11} , CoO, Cr_2O_3 에 Y_2O_3 를 첨가하여 그림 1과 같은 순서에 의해서 Pr계 ZnO 바리스터를 제작하였다.

I-V 특성은 current/voltage SMU (Keithley 237)를 사용하여 298K에서 펄스폭이 1ms, duty cycle이

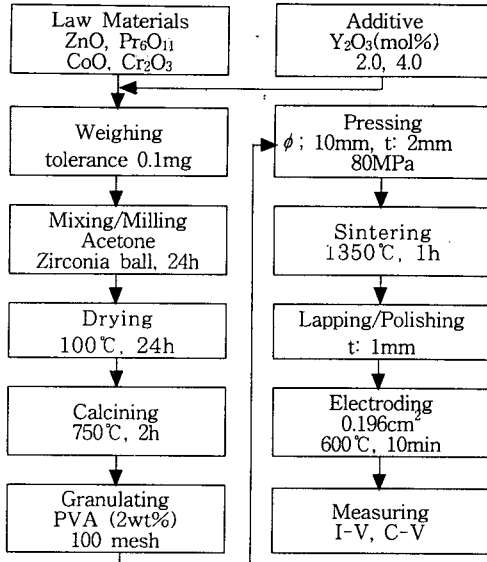


그림 1. Pr계 ZnO 바리스터의 제작 공정도
Fig. 1. Fabrication flow chart of Pr-based ZnO varistors

1ms인 선형계단전압을 인가하여 전류밀도 50mA/cm²까지 측정하였다.

C-V 특성은 impedance analyzer (HP4194A)를 사용하여 1KHz 주파수, 1V_{rms} 진폭의 소신호로 298K에서 0~40V dc전압의 변화에 따른 정전용량을 측정하였다. 전기적 파라미터 측정이 완료된 시편을 연마한 후, 1150°C에서 30분 동안 열적 에칭하여, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅한 다음, SEM으로 미세조직을 관찰하였으며, Y의 분포상태를 EDAX로, 미세조직상을 XRD로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Y₂O₃가 2.0mol%, 4.0mol% 첨가된 시편의 주사전자현미경 미세조직을 나타낸 것이다. 입계에 line intergranular상, 입계 교차점에 bulk intergranular상이 존재하는 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터와는 달리 line intergranular상은 매우 적게 존재하며, 입계 교차점에는 cluster상이 많이 존재함을 알 수 있다.

선형교차기법¹¹⁾으로 구한 평균 결정입 크기는 각각 14.8 μm, 8.6 μm로 감소하였는데, 이것은 Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 입계 교차점에서의 cluster

상이 많이 생성되어 피닝효과에 의한 입계 이동이 억제되기 때문이다.

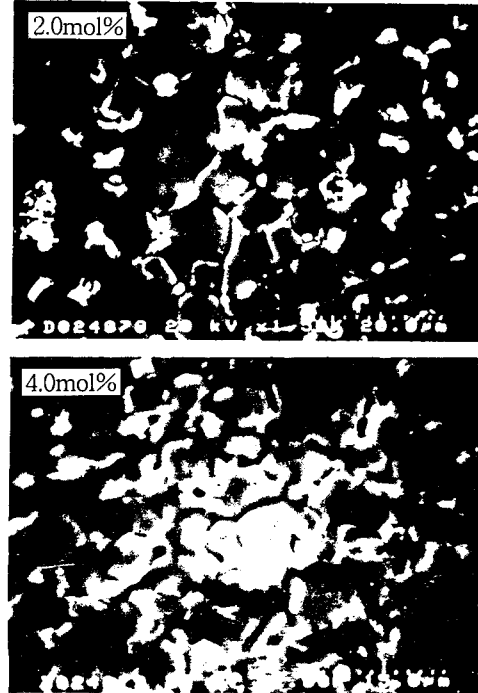


그림 2. Pr계 ZnO 바리스터 시편의 SEM 사진
Fig. 2. SEM micrographs of Pr-based ZnO varistor samples

그림 3은 4.0mol% Y₂O₃가 첨가된 시편의 x-선 회절상으로 ZnO 결정입, Pr-rich intergranular상 및 Y-rich cluster상이 존재함을 확인할 수 있다.

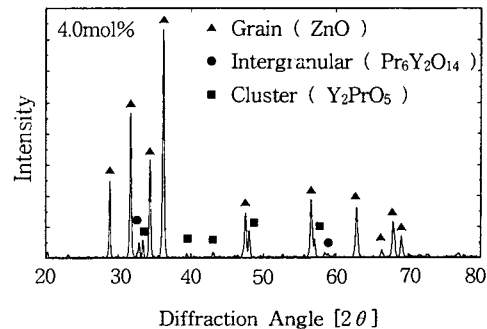


그림 3. Pr계 ZnO 바리스터 시편의 XRD 패턴
Fig. 3. XRD patterns of Pr-based ZnO varistor samples

그림 4는 4.0mol% Y_2O_3 가 첨가된 시편에 Pr, Y 분포상태를 나타낸 X-선 상으로 cluster상에는 주로 Y와 Pr이 존재하며, 특히 Y가 Pr보다 보다 많이 존재함을 확인할 수 있다.

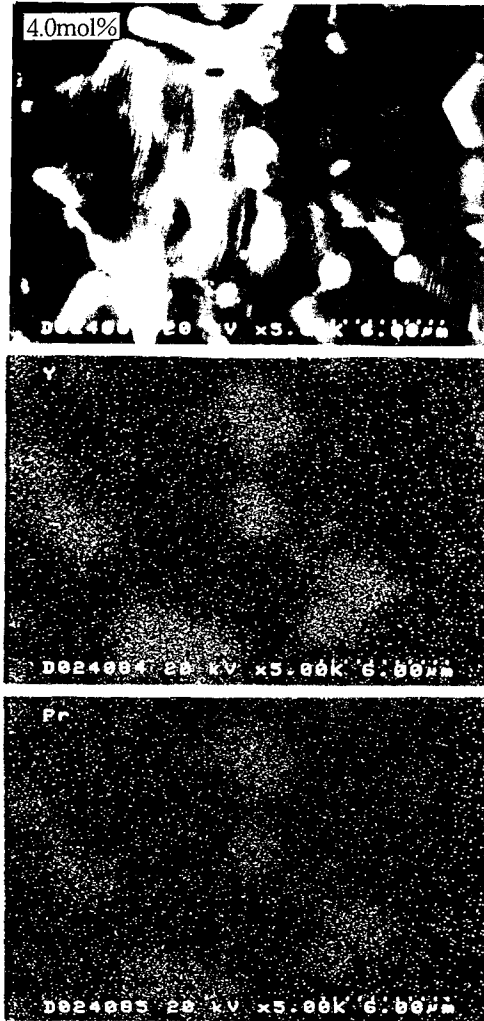


그림 4. 4.0mol% Y_2O_3 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터 시편의 Y 및 Pr에 대한 EDAX 원소분포
Fig. 4. EDAX elemental scan for Y and Pr of Pr-based ZnO varistor sample containing 4.0mol% Y_2O_3

그림 5는 298K에서의 Y_2O_3 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 I-V 특성을 나타낸 것으로 I-V 특성 파

라미터를 표 1에 나타냈다. 바리스터 전압 V_B 는 $1mA/cm^2$ 에서 측정된 것으로 전기적으로 활성적인 입계수 n 에 비례한다. 동일한 시편두께에서 결정입 크기가 작을수록 입계수는 많아지므로 바리스터 전압은 증가한다. 장벽당 전압 V_{gb} 는 V_B/n 이므로 2.0mol% Y_2O_3 의 경우 3.7V로 일반적으로 알려진 2~4V 범위에 있으나, 4.0mol% Y_2O_3 의 경우 5.9V로 상당히 높은 것으로 나타났다. 비직선 지수 α 는 바리스터에서 가장 중요한 파라미터로 $1\sim 10mA/cm^2$ 범위에서 $\alpha = d(\log J)/d(\log E)$ 로부터 구하였는데, 2.0mol% Y_2O_3 의 경우 $\alpha = 43.8$ 으로 비교적 높은 편이지만, 4.0mol% Y_2O_3 의 경우에는 $\alpha = 87.4$ 로 매우 높은 값을 나타냈다. 또한, 누설전류 I_l 은 높은 α 값으로 인해 46.7nA의 매우 낮은 값을 나타냈다. 이것은 본 연구에서 가장 주목되는 특징이다.

4.0mol% Y_2O_3 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터는 대단히 양호한 전도특성을 나타내기 때문에 향후에 충분히 응용될 것으로 생각된다.

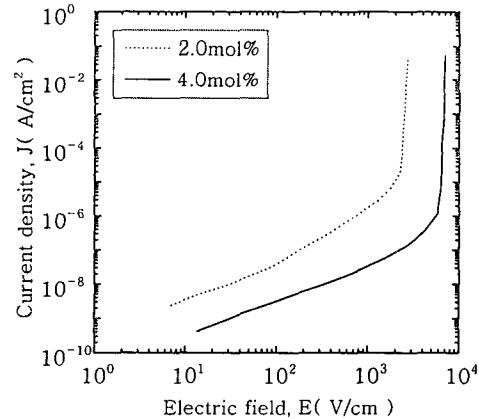


그림 5. Pr계 ZnO 바리스터의 J-E 특성

Fig. 5. J-E characteristics of Pr-based ZnO varistors

표 1. Pr계 ZnO 바리스터의 I-V 특성 파라미터
Table 1. I-V characteristics parameters of Pr-based ZnO varistors

Y_2O_3 additive (mol%)	V_B (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	I_l (μA)	α
2.0	251.5	3.7	1.9	43.8
4.0	686.5	5.9	46.7(nA)	87.4

그림 6은 Y_2O_3 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 C-V 특성을 나타낸 것으로 C-V 특성 파라미터를 표 2에 나타냈다. 2중 쇼트키 장벽 모델에서 Muk- $ae^{12)}$ 에 의해 도출된 $(1/C_b - 1/2C_{b0})^2 = 2(\phi_b + V_g)/q \epsilon N_d$ 를 사용하여 도너농도 N_d 와 장벽높이 ϕ_b 를 구할 수 있다. 2.0mol%에서 4.0mol%로 Y_2O_3 가 증가할 때 도너농도의 감소는 ZnO 결정입 내에 일부 고용된 Y_2O_3 가 ZnO와 결합반응으로 생긴 산소로 인해 도너로 작용하는 침입형 Zn이나 산소공공의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 계면상태밀도 N_t 는 $N_t = (2\epsilon N_d \phi_b/q)^{1/2}$ 로 구할 수 있는데 N_t 의 감소경향은 예상했던 것과는 반대의 실험결과로, 이것은 계면에서의 산소흡착율의 감소, 또는 공간전하층 내에 존재하는 침입형 Zn이 입계로의 확산에 그 원인이 있는 것으로 보이지만, 아직은 불확실하므로 좀 더 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

장벽높이의 증가경향은 계면상태밀도는 감소하지만, 도너농도가 보다 크게 감소함으로써 나타나는 결과로 생각되며, 이것은 I-V 특성에서의 누설전류 감소추세와 부합되는 것이다.

한편, 공핍층두께 t 는 도너농도의 감소로 증가경향을 나타낸다는 것을 이해 할 수 있다.

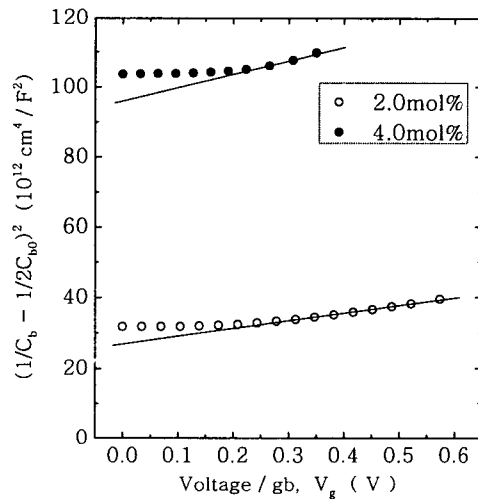


그림 6. Pr계 ZnO 바리스터의 C-V 특성
Fig. 6. C-V characteristics of Pr-based ZnO varistors

표 2. Pr계 ZnO 바리스터의 C-V 특성 파라미터
Table 2. C-V characteristics parameters of Pr-based ZnO varistors

Y_2O_3 additive (mol%)	N_d ($\times 10^{18}/\text{cm}^3$)	N_t ($\times 10^{12}/\text{cm}^2$)	ϕ_b (eV)	t (nm)
2.0	0.4	2.1	1.2	86.5
4.0	0.2	1.2	2.2	149.7

4. 결론

Y_2O_3 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터를 제작하여, 미세구조 및 전기적 특성을 조사하였다.

Y_2O_3 의 첨가량이 증가하면 편석되는 Pr과 Y는 보다 많은 입계 교차점에서 cluster상을 형성하였고, cluster상에 의한 피닝효과로 평균결정입 크기가 감소하였다. 평균 결정입 크기의 감소에 따른 입계수의 증가로 바리스터 전압이 증가하였으며, 장벽당 전압, 즉 마이크로 바리스터는 4.0mol% Y_2O_3 첨가의 경우 5.9V로 상당히 높게 나타났다.

바리스터 특성 중에서 가장 중요한 비직선 지수는 4.0mol% Y_2O_3 첨가시 87.4로 상당히 높은 값을 나타냈으며, 이것이 본 논문에서 가장 중요한 특징이다. 또한 누설전류도 매우 낮은 46.7nA를 나타냄으로서, 향후에 성능이 향상된 ZnO 바리스터로서 충분히 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. M. Matsuoka, " Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 10, pp. 736~746, 1971.
2. L. K. J. Vanadamme and J. C. Brugman, " C-conduction Mechanims in ZnO varistor," J. Appl. Phys., vol. 51, pp. 4240~4244, 1980.
3. 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, " 半導体セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 109~203, 1990.
4. M. Bartkowiak, M. G. Comber, and G. D. Mahan, " Energy Handling Capability of ZnO Varistor," J. Appl. Phys., vol. 79, pp. 8629~8633, 1996.

5. F. A. Modine and H. M. Hyatt, "New Varistor Material," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, pp. 4229~4232, 1988.
6. J. Fan and R. Freer, "Varistor Properties and Microstructure of ZnO-BaO Ceramics," *J. Mat. Res.*, vol. 32, pp. 415~419, 1997.
7. Y.-S. Lee and T.-Y. Tseng, "Effects of Spinel Phase Formation in the Calcination Process on the Characteristics of ZnO-Glass Varistor," *J. Mat. Sci., : Mat. in Electronic.*, vol. 8, pp. 115~123, 1997.
8. A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effects of Liquid-Phase Sintering on the Properties of Pr_6O_{11} -Based ZnO Varistor," *J. Appl Phys.*, vol. 70, pp. 6883~6890, 1991.
9. A. B. Alles, R. Puskas, G. Collahan, and V. L. Burdick, "Compositional Effects on the Liquid Phase Sintering of Praseodymium Oxide-Based Zinc Oxide Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, pp. 2098~2102, 1993.
10. Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium Oxide in Zinc Oxide Varistor Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
11. J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 109, Feb. 1972.
12. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs.-Voltage Characteristics of ZnO Varistor," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.