

란타니아 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 전기적 특성

이 외천, 박 춘현, 남 춘우
동의대학교 전기공학과

The Electrical Characteristics of Pr-Based ZnO Varistors With Lanthania Additives

Woi-Chun Lee, Choon-Hyun Park, Choon-Woo Nahm
Dept. of Electrical Eng., Dong-Eui Univ.

Abstract - The effects of lanthania on the microstructure and electrical characteristics of Pr-based ZnO varistors were investigated. The average grain size was increased in the range of 21.9~56.3 μ m with increasing lanthania content(0.0~2.0mol%). La was largely segregated at the grain boundary. As lanthania content increases, threshold voltage and nonlinear coefficient were decreased and leakage current was increased. In particular, 2.0mol% lanthania-added varistor exhibited low threshold voltage 17.0V/mm and nonlinear coefficient of around 6. Based on these results, this varistor can be said to be used as low-voltage varistor, if nonlinear coefficient is somewhat improved forward.

1. 서 론

바리스터(Varistor)는 Variable한 Resistor라고 하는 의미로 전압의 증가와 함께 저항이 감소하는 성질을 이용하며, 전압의 안정화나 서지전압의 흡수, 피뢰기 등에 응용되고 있는 비직선 저항체이다.¹⁾

종래의 바리스터로서는 SiC 바리스터가 있긴 하나 전압 비직선성이 그렇게 좋지 않기 때문에 서지 흡수용으로 사용하기에는 제한전압이 높아 문제가 있으며, 비직선성이 매우 뛰어난 제너다이오드는 단결정 Si 소자로서 서지에 약하고, 내압이 높은 것을 얻을 수 없다는 결점을 안고 있다.²⁾ 1975년 경부터 응용되기 시작한 ZnO 바리스터는 현재까지 개발된 바리스터 중에서는 그 특성이 가장 뛰어나 폭넓게 사용되고 있다.

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 부성분으로서 비직선성 발생의 기본적 성분인 Bi₂O₃, Pr₆O₁₁외에 여러 가지 금속산화물을 첨가하여 소결된 다성분 세라믹 반도체 소자로서, 소결시 형성된 액티브한 입계 근처의 대칭적인 2중 쇼트키 전위장벽이 일정부피내에 분포되어 있어 비직선성 및 서지 에너지 흡수능력이 높은 것이 특징이다.³⁾ 현재 응용되고 있는 ZnO 바리스터는 대부분이 Bi₂O₃가 첨가된 것으로 보다 향상된 성능 및 안정성을 개선시키기 위해서 기본적 성분인 Pr₆O₁₁이 첨가된 ZnO 바리스터가 연구되어 지고 있다.⁴⁻⁸⁾

본 연구에서는 Pr계 ZnO 바리스터의 기초 연구로서 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-La₂O₃로 구성되는 세라믹스에 La₂O₃(란타니아)첨가량을 변화시켜 La₂O₃가 바리스터의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

(94.5-x)ZnO+0.5Pr₆O₁₁+5.0CoO+xLa₂O₃(x=0.0, 0.5, 1.0, 2.0)조성식에 따라 10 μ g의 오차범위까지 평량하여 24시간동안 불밀하였다. 100 $^{\circ}$ C에서 12시간 건조시켜 750 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 하소시킨후, 시편양

만큼의 시료를 마노유발에서 재분쇄하여 PVA를 첨가시켜 200mesh 체로 조립하였다. 800kg/cm² 압력 하에서 직경이 10mm, 두께가 2mm되게 성형한후, 같은 조성의 분위기 분말의 도가니에 넣어 1300 $^{\circ}$ C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1mm되게 연마한 다음 은전극을 도포하여 600 $^{\circ}$ C에서 10분간 열처리 하였다. I-V특성은 Current/Voltage SMU(Keithley 237)를 사용하여 298K에서 전류밀도 50mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터의 동작개시전압 V_{1mA}는 1mA/cm²에서, 누설전류 I_s은 0.8V_{1mA}에서 측정되었으며, 비직선 지수 α (I=KV $^{\alpha}$)는 1mA/cm², 10mA/cm²에 대응되는 V_{1mA}, V_{10mA}를 사용하여 $\alpha=1/\log(V_{10mA}/V_{1mA})$ 로 계산되었다. C-V 특성은 RLC Meter(QuadTech 7600)와 Electrometer/Source(Keithley 617)를 사용하여 1V_{rms}/1kHz의 ac신호로 바리스터 동작개시전압의 50%까지 dc전압을 변화시켜 커패시턴스를 측정하였다. C-V 관계식인 $(1/C-1/2C_0)^2=2(\phi_b+V_g)/q\epsilon N_d$ 를 이용하여 도너농도 N_d와 장벽높이 ϕ_b 를 구했으며, 입계의 계면상태밀도 N_t는 $N_t=(2\epsilon N_d \phi_b/q)^{1/2}$ 관계식으로부터 구하였다.⁹⁾ 전기적 측정이 완료된 시편을 연마한 후, 1050 $^{\circ}$ C에서 30분간 열적 에칭하여 표면의 미세구조를 광학현미경으로 관찰하였으며, 조성물의 분포 상태를 EDAX로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 란타니아 첨가량에 따른 바리스터 시편의 미세구조를 나타낸 광학현미경 사진으로 첨가량이 증가함에 따라 평균적으로 ZnO 결정입 크기가 각각 21.9, 46.0, 54.8, 56.3 μ m 순으로 증가하였다. 란타니아는 ZnO 결정입 성장의 촉진제로 작용함을 알 수 있으며, 란타니아가 2.0mol% 첨가시 1300 $^{\circ}$ C 소결로 55 μ m 이상의 결정입 크기는 매우 특이한 것이다. 3성분계 조성에 란타니아가 첨가됨으로서 고상소결에서 부분적인 액상소결로의 시작을 보다 용이하게 하기 때문에 결정입 크기가 증가하는 것으로 생각된다.

그림 2는 2.0mol% 란타니아가 첨가된 시편의 Pr과 La 분포상태를 나타낸 X-선 상으로 SEM 사진과 비교해 보아 입계 및 입계 교차점에 Pr과 La가 편석되어 존재함을 알 수 있다.

그림 3은 298K에서 란타니아 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 I-V 특성을 나타낸 것이며, I-V 특성 파라미터를 표 1에 나타냈다.

란타니아 첨가량이 증가함에 따라 바리스터의 동작개시전압 V_{1mA}는 101.9~17.0V/mm 범위로 급감함을 알 수 있다. 이것은 결정입 크기의 증가에 따른 입계의 수의 감소로부터 나타나는 결과이다. 입계당 전압 V_g는 V_{1mA}=nV_g(n=입계의 수)로부터 구할수 있는데 0.5-mol% 란타니아 첨가시 3.94V로 가장 크게 나타났다.}

비직선 지수 α 는 란타니아 첨가량이 증가함에 따라 감소경향을 나타냈으며, 이것은 쇼트키 장벽높이 감소에 따른 터널링에 의해 형성되는 전류보다 열전자 방출에

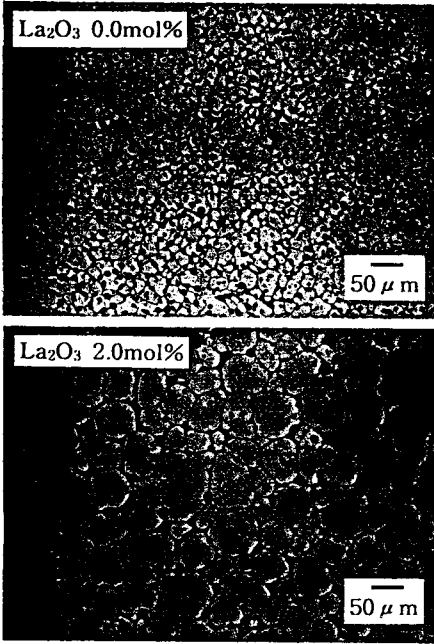


그림 1. 바리스터 시편의 표면 사진
Fig. 1. Micrographs of varistor samples.

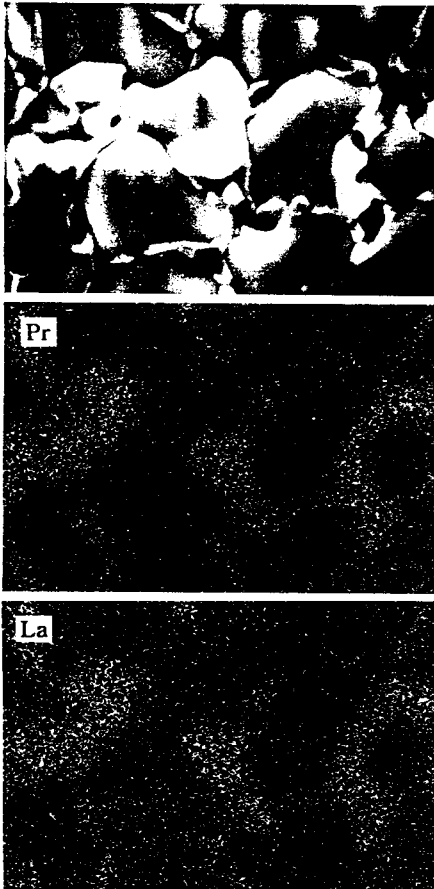


그림 2. 2.0mol% 란타니아가 첨가된 시편의 Pr과 La 분포상태
Fig. 2. EDAX elemental scan for Pr and La of 2.0mol% lanthania-added varistor sample.

의해 형성되는 전류가 상대적으로 증가함으로 나타나는 결과이다.

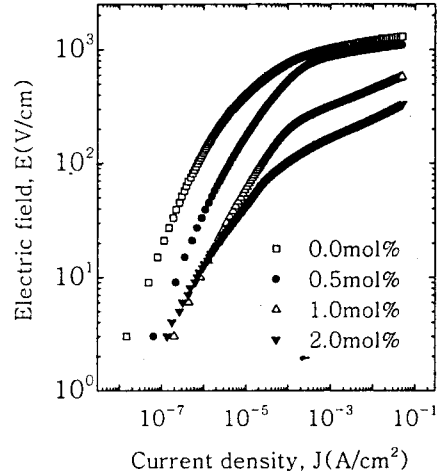


그림 3. 란타니아 첨가량 따른 ZnO 바리스터의 I-V 특성

Fig. 3. I-V characteristics of ZnO varistors with lanthania additives.

표 1. 란타니아 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 I-V 특성

Table 1. I-V characteristic parameters of ZnO varistors with lanthania additives.

La ₂ O ₃ additive (mol%)	V _{1mA} (V/mm)	V _g (V/gb)	I _t (μA)	α
0.0	101.90	2.24	33.50	13.86
0.5	86.30	3.94	48.41	15.38
1.0	32.37	1.78	53.63	6.60
2.0	17.00	0.96	60.98	6.14

란타니아 첨가량이 증가함에 따라 장벽높이 및 비직선 지수의 감소 경향으로 보아 누설전류 I_t이 증가함을 알 수 있다. I-V 특성으로부터 란타니아를 2.0mol% 첨가 시 바리스터 동작개시전압이 17.0V/mm라는 것은 비직선 지수만 어느정도 개선된다면 저전압용의 조성으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

그림 4는 란타니아 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 C-V 특성을 나타낸 것으로 C-V 특성 파라미터를 표 2에 나타냈다. 도너농도는 그림 4에 나타낸 직선의 기울기로부터 구할수 있는데 C-V 관계식에서 알 수 있듯이 직선의 기울기가 클수록 도너농도는 감소한다. 란타니아 첨가량이 증가함에 따라 도너농도의 증가현상은 Zn과 La의 이온반경차이로 대부분의 La가 입계로 편석하지만 ZnO 결정입내 고용되어 있는 일부 란타니아가 ZnO와 화학반응하여 2가의 Zn 자리에 3가의 La가 치환됨으로 나타나는 중성조건 유지에 필요한 전자의 발생에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 란타니아는 도너로 작용함을 알 수 있다. 계면상태밀도 N_t의 감소는 란타니아가 입계조성의 공핍층내에 있는 유동적인 격자간 Zn의 이동에 대한 활성화에너지를 감소시켜 격자간 Zn이 보다 쉽게 입계로 이동함으로써 발생하는 역셉터형 Zn 공공의 감소에 비롯된 것으로 보인다. 쇼트키 장벽높이 φ_b의 감소는 도너농도의 증가 및 계면상태밀도의 감소로 이해할 수 있다. 이러한 결과는 I-V 특성에서의 누설전류의 증가와 비직선 지수의 감소와 부합되는 것이다. 공핍층 두께 t의 감소 현상은 도너농도의 증가와 계

면상태밀도의 감소로부터 이해된다.

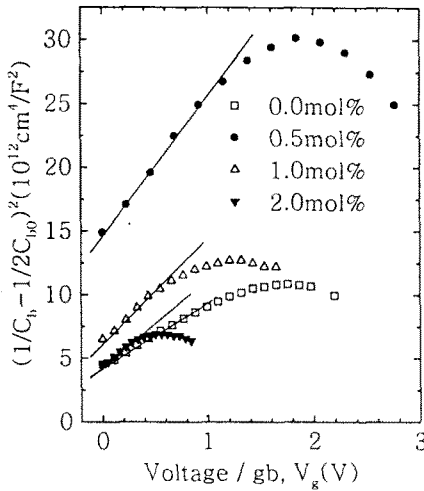


그림 4. 란타니아 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 C-V 특성.

Fig. 4. C-V characteristics of ZnO varistors with lanthania additives.

표 2. 란타니아 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 C-V 특성 파라미터.

Table 2. C-V characteristic parameters of ZnO varistors with lanthania additives.

La ₂ O ₃ additive (mol%)	N _d (×10 ¹⁸ /cm ³)	N _i (×10 ¹² /cm ²)	φ _b (eV)	t (nm)
0.0	3.18	5.04	0.85	8.16
0.5	1.43	4.15	1.28	12.78
1.0	2.00	3.77	0.76	11.66
2.0	2.29	3.54	0.58	11.04

4. 결 론

란타니아 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터를 제작하여 미세구조 및 전기적 특성을 조사하였다.

1. 란타니아 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 증가하였으며, 2.0mol% 첨가시 비교적 큰 55μm 이상의 평균 결정립이 분포하였다. La는 주로 입계 및 입계교차점으로 편석함을 확인하였다.

2. 란타니아 첨가량이 증가함에 따라 바리스터의 동작개시전압과 비직선 지수는 감소하였으며, 누설전류는 증가하였다. 2.0mol% 첨가시 바리스터의 동작개시전압은 17.0V/mm로서 저전압용 바리스터로서의 응용가능성을 나타냈다.

3. 란타니아 첨가량이 증가함에 따라 쇼트키 장벽높이와 계면상태밀도는 감소하였고, 도너농도는 증가하였다. 따라서 란타니아는 도너로 작용함을 확인하였다.

(참 고 문 헌)

- (1) -ノ瀬 昇, "電子セラミクス," 오ーム社, pp. 90~93, 1985.
- (2) 山口 喬ほか, "エレクトロセラミクス," 技報堂出版社, pp. 171~172, 1984.
- (3) L. K. J. Vanadamme and J. C. Brugman, "Conduction Mechanism in ZnO Varistor," J. Appl.

Phys., vol. 51, pp. 4240~4244, 1980.

- (4) K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Nonohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide-Co₃O₄ Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 16, pp. 1361~1368, 1977.
- (5) A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effect of Liquid-Phase Sintering on The Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors," J. Appl. Phys., vol. 70, pp. 6883~6890, 1991.
- (6) A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan, and V. L. Burdick, "Compositional Effects on The Liquid-Phase Sintering of Praseodymium Oxides-Based Zinc Oxides Varistors," J. Am. Ceram. Soc., vol. 76, pp. 2098~2102, 1993.
- (7) Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium Oxide in Zinc Varistor Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
- (8) 남춘우, 정순철, 이의천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, vol. 11, pp. 48~56, 1998.
- (9) K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "C-V Characteristics of ZnO Varistor," J. Appl. Phys., vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.