

Y₂O₃가 첨가된 비스무스계 산화아연 바리스터의 미세구조 및 전도특성

Microstructure and Conduction Characteristics of Bismuth-Based Zinc Oxide Varistors with Y₂O₃ Additive

박 춘현 동의대학교 전기공학과
남 춘우 동의대학교 전기공학과

Choon-Hyun Park Dept. of Electrical Eng., Dongeui University
Choon-Woo Nahm Dept. of Electrical Eng., Dongeui University

Abstract

The microstructure and conduction characteristics of ZnO varistor fabricated in the range of 0.0~4.0mol% Y₂O₃ were investigated. With increasing Y₂O₃ content, distribution of spinel phase decreased, whereas Y-rich phase segregated to the nodal point increased, as a result, the average grain size decreased in the range of 20.0~4.8 μ m. Y₂O₃ content showing relatively good conduction characteristics was 1.0mol%, then nonlinear exponent and leakage current was 55.3, 0.66mA, respectively.

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 저항소자이다.¹⁾ 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 다접합이기 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 유도시켜서, 개폐서지, 유도성부하서지 등의 각종 과도 이상전압으로부터 보호

하는 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. 실험

A. 바리스터 제조

(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 불

밀하였다. 100℃에서 24시간 건조시켜 750℃에서 2시간동안 하소시킨 후, 시편양만큼의 시료를 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.

B. 전도특성 측정

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

C. 미세구조

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 미세조직을 관찰하였고, XRD로 결정상을 조사하였으며, Y의 분포상태를 확인하기 위해서 EDAX 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Y₂O₃ 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 SEM 사진을 나타낸 것이다. Y₂O₃가 첨가되지 않은 시편의 경우 ZnO 결정입과 spinel상이 표면에 나타났고, Bi 과다상이 존재함을 그림 2의 X-선 회절상으로부터 확인하였다. Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 spinel상의 크기가 작아지고, 상의 분포도도 점점 감소하였으며, 대신에 주로 입계교차점에 Y 과다상이 많이 분포함을 그림 3의 EDAX line scanning과 SEM 사진으로부터 알 수 있다. 특히 Y₂O₃가 4.0mol% 첨가시 X-선 회절패턴으로부터 알 수 있는 바와 같이 spinel상이 존재하지 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, 4.7μm 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 퍼닝효

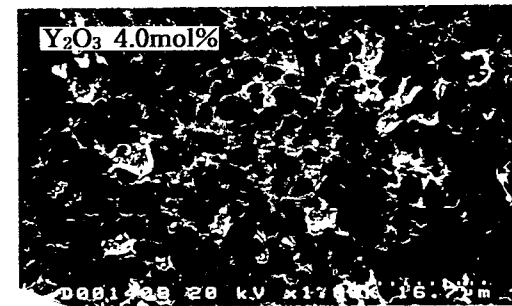
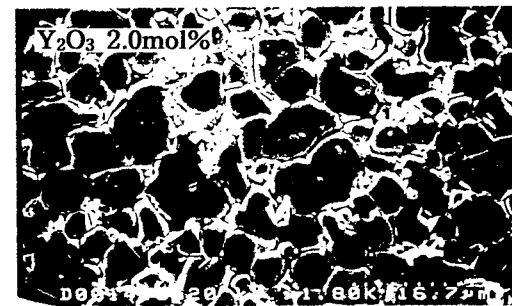
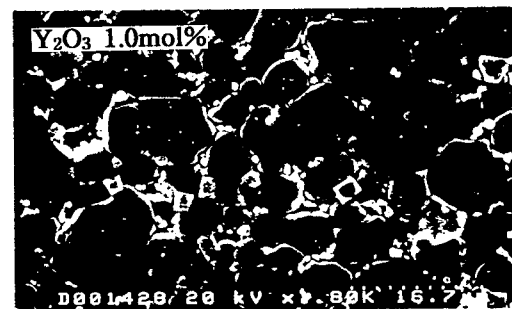


그림 1. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터 시편의 미세구조 사진

Fig. 1. SEM micrographs of ZnO varistor samples with Y₂O₃ content

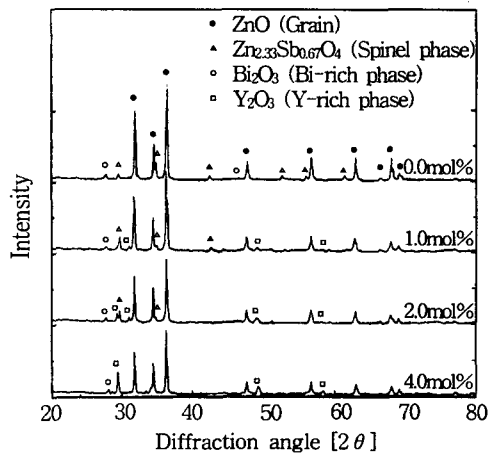


그림 2. Y_2O_3 첨가량에 따른 ZnO 바리스터 시편의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns of ZnO varistor samples with Y_2O_3 content

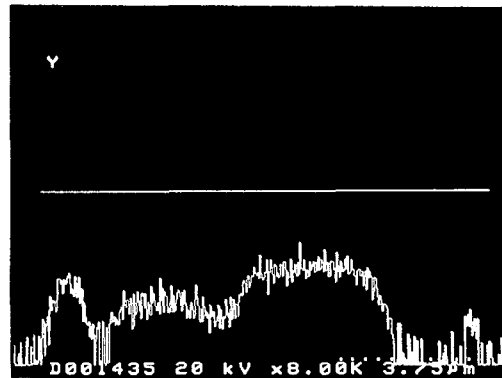
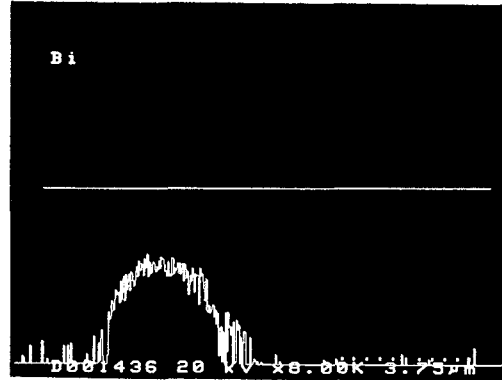
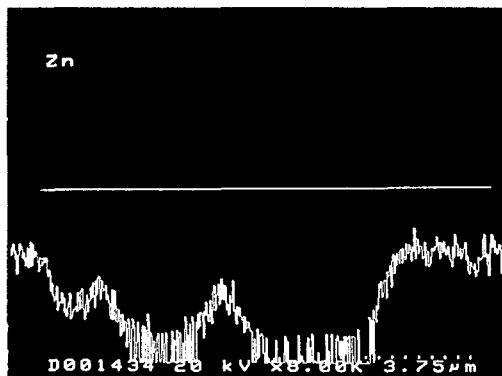


그림 3. Y_2O_3 가 4.0mol% 첨가된 ZnO 바리스터 시편의 EDAX line scanning

Fig. 3. EDAX line scanning of ZnO varistor sample containing 4.0mol% Y_2O_3

과로 입계이동의 구동력이 약화되어 오히려 결정입성장이 억제된다고 볼 수 있다.

그림 4는 $25^\circ C$ 에서 Y_2O_3 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 장벽 모델로 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 5는 Y_2O_3 첨가량에 따른 바리스터 전압 V_{1mA} 과 입계당 전압 v_b 을 나타낸 것인데 V_{1mA} 는 시편에 $1mA/cm^2$ 의 전류가 흐를때의 전압으로, Y_2O_3 첨

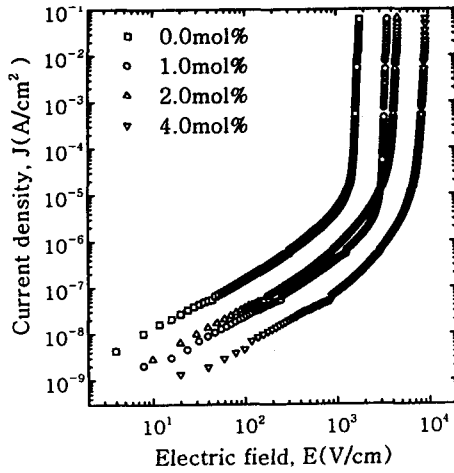


그림 4. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 J-E 특성

Fig. 4. J-E characteristics of ZnO varistors with Y₂O₃ content

가량이 증가함에 따라 V_{1mA} 가 선형적으로 165.7~868.8V/mm 범위로 크게 증가하였다. 시편의 두께 $D=1mm$ 의 동일한 두께에 V_{1mA} 가 증가한다는 것은 시편의 전극사이에 직렬로 연결된 입계의 수 n 이 증가하는 것이며, 이는 결정입 크기의 감소에 따른 것이다. V_{gb} 는 $V_{1mA} \cdot d/D$ 로부터 구할 수 있는데 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 사용가능 할 것으로 여겨진다.

그림 6은 그림 3의 J-E 특성으로부터 비직선지수 $\alpha = \log(J_2/J_1) / \log(E_2/E_1)$ 를 전류밀도 함수로 나타낸 것으로 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 열전자방출에 의한 전류와 Fowler-No- α rdheim 터널링에 의한 전류와의 상대적 크기에 기인하는 것이다.

그림 7은 Y₂O₃ 첨가량에 따른 $J_1=1mA/cm^2$, $J_2=10mA/cm^2$ 의 정해진 전류에서 α 의 변화와 누설전류 I_t 의 변화를 나타낸 것인데 α 는 1.0mol% Y₂O₃ 첨가시 가장 높은 55.3을 나타냈으며, Y₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 급격히 감소함을 알 수 있다. 이것은

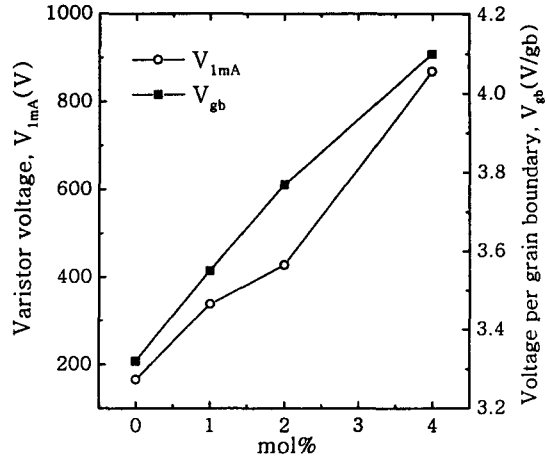


그림 5. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 바리스터 전압과 입계당 전압

Fig. 5. Varistor voltage and voltage per grain boundary of ZnO varistors with Y₂O₃ content

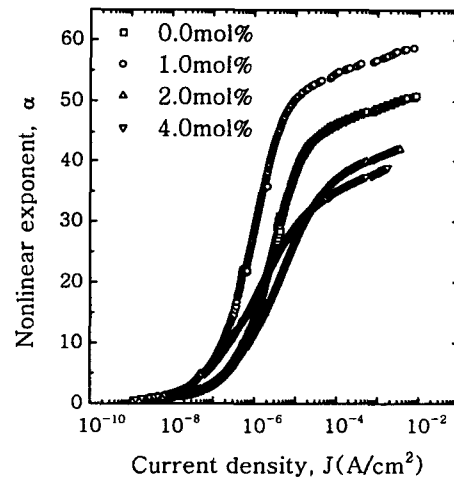


그림 6. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 J-alpha 특성

Fig. 6. J-alpha characteristics of ZnO varistors with Y₂O₃ content

Y₂O₃ 첨가에 따른 spinel상의 감소와 관련된 것이 아닌가 생각된다.

I_t 은 $0.8V_{1mA}$ 에서 측정된 것으로, 전체적으로 비교적 낮은 I_t 을 보였으며, 특히 Y₂O₃가 1.0mol% 첨

가시 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.

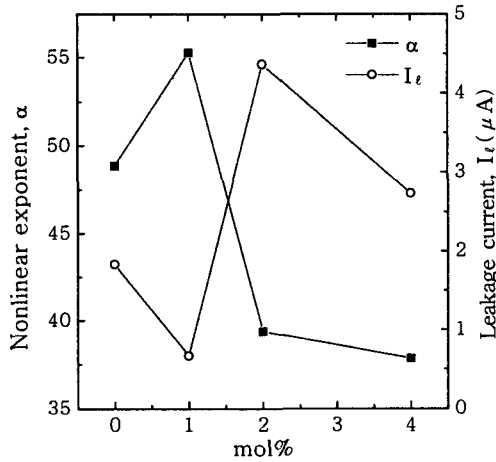


그림 7. Y₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 바리스터의 비직선 지수와 누설전류

Fig. 7. Nonlinear exponent and leakage current of ZnO varistors with Y₂O₃ content

4. 결 론

ZnO, Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃, Cr₂O₃, Y₂O₃로 구성되는 조성에 Y₂O₃를 0.0~4.0mol% 범위로 첨가하여 제조된 ZnO 바리스터로부터 미세구조 및 전도특성을 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 20.0~4.8 μ m 범위로 감소하였다.
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 증가하였다.

4. 비직선지수 및 누설전류는 1.0mol% Y₂O₃ 첨가시 각각 55.3, 0.66mA로 가장 양호한 전도특성을 나타냈다.

따라서 1.0mol% Y₂O₃는 Bi계 ZnO 바리스터의 특성향상에 기여하는 조성물로 응용 가능성이 매우 높은 것으로 사료된다.

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. 뉴클래스 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.
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., pp. 109, Feb. 1972.
7. K. Eda, " Conduction Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramic," J. Appl. Phys., vol. 49, pp. 2964~2972, 1978.