

프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 전기적 특성에 디스프로시움 첨가의 영향

Influence of Addition of Dysprosium on Electrical properties of Praseodymium-based ZnO Varistor Ceramics

김향숙, 남춘우

(Hyang-Suk Kim, Choon-Woo Nahm)

Abstract

The electrical properties of the praseodymium-based ZnO varistor ceramics, which are composed of Zn-Pr-Co-Cr-Dy oxides were investigated with Dy₂O₃ amount. The average grain size of varistor ceramics was greatly decreased from 18.2 to 4.6 μm with increasing Dy₂O₃ amount. The calculated nonlinear exponent(α) in varistor ceramics without Dy₂O₃ was only 4.9, whereas the α value of the varistors with Dy₂O₃ was abruptly increased in the range of 48.8 to 58.6. In particular, the maximum value of α was obtained by doping of 1.0 mol% Dy₂O₃, reaching 58.6. The measured leakage current(I_t) value in varistors without Dy₂O₃ was 85.45 μA, whereas the I_t value of the varistors with Dy₂O₃ was very abruptly decreased in the range of 1.10 to 0.12 μA. In particular, the minimum value of I_t was obtained by doping of 0.5 mol% Dy₂O₃, reaching 0.12 μA. The tan δ varied in V-shape, with minimum 2.28% at 0.5 mol% Dy₂O₃. The donor concentration and the density of interface states were decreased in the range of (4.66~0.25)×10¹⁸/cm³ and (5.70~1.39)×10¹²/cm², respectively, as Dy₂O₃ amount is increased.

Key Words : Praseodymium-based ZnO varistor ceramics, Electrical properties, Dy₂O₃, Nonlinear exponent, Leakage current, tan δ

1. 서론

프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스는 바리스터 형성 산화물인 Pr₆O₁₁, 바리스터의 비직선성 개선 산화물 CoO 등을 기본 첨가제로한 반도체 세라믹 저항체이다[1]. ZnO 바리스터는 매우 높은 전압-전류 특성을 나타낼 뿐만 아니라 에너지 흡수력이 매우 커서 전기·전자·정보통신기기에 침입하는 각종 썬지름 효과적으로 방전시키는데 널리 사용되고 있다. 오늘날 IT 산업의 급속한 성장에는 첨단 반도체 소자 및 박막화된 전자부품의

개발에 힘입은 바 크다. 이러한 첨단소자를 내장한 전자·정보통신기기는 소형화, 고기능화, 고속화, 고주파화가 가속될 것으로 판단된다. 기기의 소형화는 필연적으로 기기에 내장된 소재의 절연내력의 저하를 가져와 각종 썬지름에 대한 내썬지름력의 저하에 의한 오동작 내지는 파괴에 이르게 할 수도 있다. 이러한 상황에서 고가의 전자·정보통신기기를 썬지름으로부터 안전하게 보호하기 위해서는 고품질 바리스터의 설치가 필수적이다. 본 연구에서는 비직선성 및 안정성이 우수한 것으로 알려진 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터[2-4]에 Dy₂O₃ 첨가가 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하여 응용 가능성을 탐색하였다.

동의대학교 전기공학과

(부산광역시 부산진구 가야동 산24,

Fax: 051-890-1669,

E-mail : cwnahm@dongeui.ac.kr

2. 실험 방법

(97.0-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+2.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+x mol% Dy₂O₃ (x = 0~2.0)의 조성식에 따라 10 μg의 오차범위까지 평량한 후 24시간동안 불밀하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소하고 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 성형하였다. 성형된 시편을 1350℃에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 래핑한 후, Ag paste를 silk-screen 기법으로 직경이 5 mm되게 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하였다.

전압-전류(V-I)특성은 Keithly 237 unit를 사용하여 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압이며, 누설전류(I_l)는 바리스터 전압의 0.8V_{1mA}에서 측정되었고, 비직선 지수(α)는 α = 1 / log(V_{10mA}/V_{1mA})의 관계식에서 구하였다. 여기서 V_{1mA}와 V_{10mA}는 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전압이다. 정전용량-전압(C-V) 특성은 RLC 미터(QuadTech 7600)와 일렉트로미터(Keithley 617)를 사용하여 1kHz/1Vrms 신호로 측정되었다. ZnO 결정립의 도너농도(N_d)와 입계에서의 장벽높이(Φ_b)는 Mukae 등에 의해 제안된 식 (1/C_b - 1/2C_{bo})² = 2(Φ_b + V_{gb})/qεN_d로부터 직선의 기울기 및 교점으로부터 각각 구하였다[5]. 여기서 C_b는 입계의 단위 면적당 정전용량, C_{bo}는 입계당 인가전압 V_{gb} = 0 V 일 때 C_b, q는 전자의 전하량, ε는 ZnO의 유전율(8.5ε₀)이다. 입계에서의 계면상태밀도(N_t)는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 N_t = (2εΦ_b N_d)^{1/2}식으로 구하였다[5]. 입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭(t)은 N_d · t = N_t 관계식을 이용하여 구하였다.

미세구조는 1100℃에서 25분간 열적 에칭하여 SEM으로 관찰하였다. 평균 결정립 크기는 선형교차기법으로 구하였으며, 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 18.2, 14.5, 8.4, 4.6 μm로 감소하였다. 이러한 결과는 그림에서 알

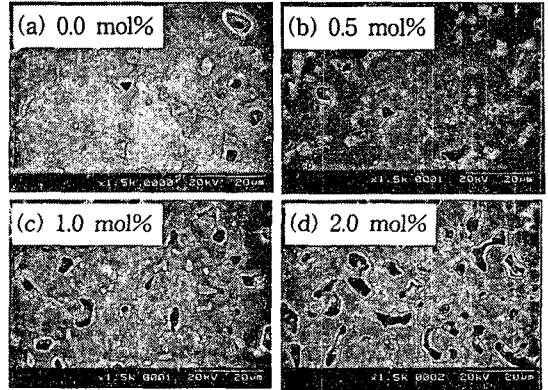


그림 1. Dy₂O₃로 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조.

Fig. 1. Microstructure of praseodymium-based ZnO varistor ceramics doped with Dy₂O₃.

수 있듯이 Dy₂O₃가 첨가됨에 따라 입계와 입계교차점에 Pr- 및 Dy-과다상으로 보이는 벌크입간상이 점차적으로 증가함으로 인해 결정립 성장을 억제한 결과이다. Dy₂O₃의 첨가량이 증가할수록 기공의 분포는 점점 증가하였으며, 이로 인해 밀도는 5.45, 5.49, 5.16, 4.64 g/cm³로 첨가량에 따라 감소하였고, 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가시 가장 높은 밀도를 나타내었다.

그림 2는 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 E-J 특성곡선을 나타낸 것이다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터의 특성

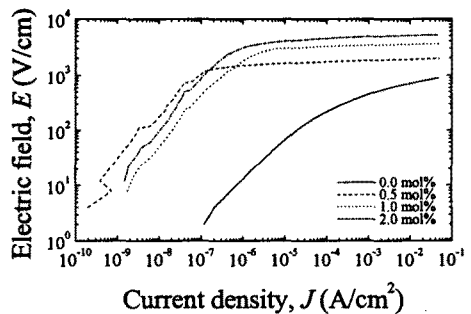


그림 2. Dy₂O₃로 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 E-J 특성

Fig. 2. E-J characteristics of praseodymium-based ZnO varistor ceramics doped with Dy₂O₃.

표 1. Dy₂O₃ 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 V-I 특성 파라미터.

Table. 1. V-I characteristic parameters of praseodymium-based ZnO varistor ceramics doped with Dy₂O₃.

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	V _{1mA} (V/mm)	V _{gb} (V/gb)	α	I _l (μ A)
0.0	45.0	0.8	4.9	85.45
0.5	181.9	2.6	55.3	0.12
1.0	338.3	2.8	58.6	0.74
2.0	480.9	2.2	48.8	1.10

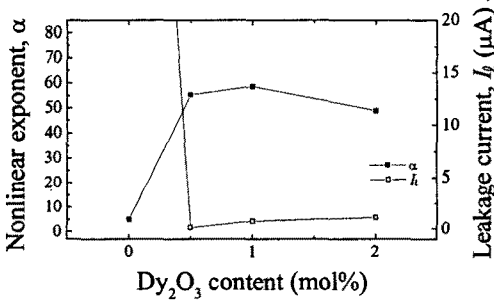


그림 3. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 비직선 지수 및 누설전류.

Fig. 3. Nonlinear exponent and leakage current as a function of Dy₂O₃ content.

은 knee 부위가 round 형태로서 매우 낮은 비직선성을 나타내었지만 Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 knee 부위가 보다 각형에 가까워 비직선성이 매우 향상되었음을 알 수 있다.

상세한 V-I 특성 파라미터를 표 1에 요약하여 나타내었다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 45.0~480.9 V/mm로 증가하였다. 바리스터 전압은 시편 두께에 의존하는 것으로 미세구조에서 언급한 바와 같이 Dy₂O₃ 첨가량이 증가할수록 결정립 크기가 감소하므로 그 만큼 입계수가 증가하게 되어 바리스터 전압이 증가하게 된다. 입계당 바리스터 전압은 Dy₂O₃가 첨가된 경우에는 2~3 V/gb 범위로서 입계가 active 하나 Dy₂O₃가 첨가되지 않은 경우에는 1 V/gb 이하로서 입계부위의 장벽이 poor함을 알 수 있다. Dy₂O₃의 첨가량에 따른 비직선 지수(α)와 누설전류(I_l)의

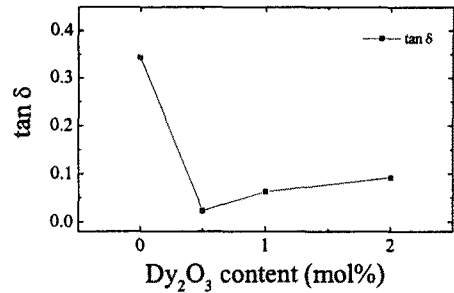


그림 4. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 tan δ

Fig. 4. tan δ as a function of Dy₂O₃ content.

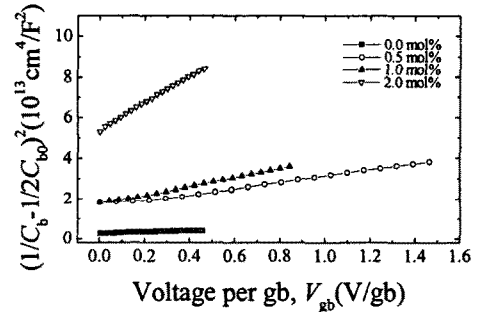


그림 5. Dy₂O₃ 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 C-V 특성.

Fig. 5. C-V characteristics of praseodymium-based ZnO varistor ceramics doped with Dy₂O₃.

변화경향을 그림 3에 도시하였다. E-J 특성에서 언급한 바와 같이 Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터는 $\alpha = 4.9$ 에 불과하지만 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가시 $\alpha = 55.3$ 으로 급격히 증가하여 1.0 mol%에서 $\alpha = 58.6$ 으로서 최대치를 나타내었다. 2.0 mol% 첨가하면 오히려 $\alpha = 48.8$ 로 감소하였지만 여전히 높은 값이었다. I_l 역시 Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터는 I_l = 85.45 μ A로 매우 높지만 Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 I_l = 1 μ A 내외로 급격히 감소하였고 0.5 mol% 첨가시 I_l = 0.12 μ A로 최소치를 나타내었다.

그림 4은 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 손실계수(tan δ)를 나타낸 것으로 첨가량이 증가함에 따라 급격히 감소하다가 0.5 mol% 첨가시 tan $\delta = 2.28\%$ 로 최소치를 정점으로 다시 증가하는 경향을 나타내었다.

표 2. Dy₂O₃ 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 V-I 특성 파라미터.

Table. 2. C-V characteristic parameters of praseodymium-based ZnO varistor ceramics doped with Dy₂O₃.

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	N _d (10 ¹⁸ /cm ³)	N _t (10 ¹² /cm ²)	φ _b (eV)	t (nm)
0.0	4.66	5.70	0.74	12.2
0.5	1.06	3.15	0.99	29.8
1.0	0.84	2.66	0.90	31.8
2.0	0.25	1.39	0.82	55.4

tan δ = 2.28% 값은 지금까지 보고된 희토류 산화물이 첨가된 5성분계 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스에서 가장 낮은 것이 주목된다.

그림 5는 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 C-V 특성을 나타낸 것이다. C-V 특성으로부터 구한 특성 파라미터를 표 2에 요약하여 나타내었다. 도너농도(N_d)는 Dy₂O₃ 첨가량에 따라 (4.66~0.25)×10¹⁸/cm³ 범위로 감소하였다. 도너농도의 감소는 기 보고된 희토류 산화물과 마찬가지로 산소분압에 관계되는 것으로 생각된다[6]. 계면상태밀도(N_t)는 Dy₂O₃ 첨가량에 따라 (5.70~1.39)×10¹²/cm² 범위로 감소하였다. 장벽 높이(φ_b)는 0.73~0.99 eV로 0.5 mol% Dy₂O₃ 첨가에서 최대 정점으로 산형의 변화경향을 나타내었다. 임계 한쪽의 공핍층 폭(t)은 12.2~55.4 nm 범위로 증가함으로서 일반적으로 도너농도와 상반되는 변화에 잘 따르는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구는 Dy₂O₃가 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조, V-I, 유전, C-V 특성을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스는 비직선 지수가 4.9에 불과하나, Dy₂O₃가 첨가된 경우 비직선 지수가 50에 가까운 우수한 비직선성을 나타내었으며 1.0 mol%에서 가장 높은 58.6 나타내었다.
2. 누설전류도 역시 Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스는 85.45 μA로 매우 높지만

Dy₂O₃가 첨가된 경우 1 μA 내외로 낮았으며, 0.5 mol%에서 가장 낮은 0.12 μA를 나타내었다.

3. 손실계수는 Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 감소하여 0.5 mol% 첨가시 2.28%로 최소치를 정점으로 다시 증가하였다.
4. 도너농도 및 계면상태밀도는 Dy₂O₃ 첨가에 따라 각각 (4.66~0.25)×10¹⁸/cm³, (5.70~1.39)×10¹²/cm² 범위로 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] 뉴-케라스시-리즈 編集委員會, “半導体セラミクスとその應用”, 學獻社, p. 149, 1990.
- [2] C.-W. Nahm, “The nonlinear properties and stability of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃ ceramic varistors”, Mater. Lett., Vol. 47, No. 3, p. 182. 2001.
- [3] C.-W. Nahm, H.-S. Yoon, and J.-S. Ryu, “The nonlinear properties and d.c. degradation characteristics of ZPCCE based varistors”, J. Mater. Sci. Lett., Vol. 20, No. 5, p. 393, 2001.
- [4] 남춘우, 정영철, 김향숙, “Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화 스트레스에 따른 전기적, 유전적 거동에 미치는 소결온도의 영향”, 전기전자재료학회논문지, 15권 3호, p. 244, 2002.
- [5] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, “Capacitance-vs-Voltage Characteristics of ZnO Varistors”, J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 6, p. 4475, 1979.
- [6] 남춘우, 윤한수, 류정선, “ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성”, 한국전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 735, 2000.