Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol.11, No.11, pp.969-974,1998.

La_2O_3가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 미세구조와 전기적 특성

논 문
11-11-4

The Microstructure and Electrical Characteristics of Pr-Based ZnO Varistors with La_2O_3 Additives

남춘우*, 박춘현*
(Choon-Woo Nahm, Choon-Hyun Park)

Abstract

The effects of La_2O_3 on the microstructure and electrical characteristics of Pr-based ZnO varistors were investigated. The average grain size increased in the range of 21.9~56.3㎛ with increasing La_2O_3 additive content(0.0~2.0mol%). La was, of course grain boundary, largely segregated at the nodal point. As La_2O_3 additive content increases, threshold voltage and nonlinear coefficient decreased and leakage current increased. In particular, 2.0mol% La_2O_3-added varistor exhibited low threshold voltage 17.0V/mm and nonlinear coefficient of about 6. Based on these results, this varistor can be said to be used as low-voltage varistor, if nonlinear coefficient is somewhat improved forward.

Key Words(중요용어) : La_2O_3 (란탄니아), Pr-based ZnO varistor (Pr계 ZnO 바리스터), Threshold voltage (동작개시전압), Nonlinear coefficient (비직선 지수)

1. 서 론

바리스터(Varistor)는 Variable한 Resistor라고 하는 의미로 전압의 증가와 함께 저항이 감소하는 성질을 이용하여, 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 제너 다이오드는 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 Bi_2O_3, Pr_6O_{11}외에 여러 가지 금속산화물을 첨가하여 소결된 다성분 세라믹 반도체 소자로서, 소결시 형성된 액티브한 입계 근처의 대칭적인 2중 쇼트키 전위장벽이 일정부피 내에 분포되어 있어 비직선성 및 서지 에너지 흡수능력이 높은 것이 특징이다.[3] 현재 응용되고 있는 ZnO 바리스터는 대부분이 Bi_2O_3가 첨가된 것으로, 보다 향상된 성능 및 안정성을 개선시키기 위해서 기본적 성분인 Pr_6O_{11}이 첨가된 ZnO 바리스터가 연구되고 있다.[4-8]

본 연구에서는 Pr계 ZnO 바리스터의 기초 연구로서 ZnO-Pr_6O_{11}-CoO-La_2O_3로 구성되는 세라믹스에 La_2O_3 첨가량을 변화시켜 La_2O_3가 바리스터의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 바리스터 제조

순도가 99.9%인 출발원료를 (94.5-x)mol% ZnO + 0.5mol% Pr_6O_{11} + 5.0mol% CoO + xmol% La_2O_3 (x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성식에 따라 10㎍의 오차범위까지 평량한 다음, 아세톤을 분산매로 폴리프로필렌병을 이용하여 24시간동안 볼밀하였다. 100℃에서 12시간 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소시

* 동의대학교 전기공학과
(부산시 진구 가야동 산 24번지 TEL:051-890-1669, Fax:051-890-1619, E-mail:cwnahm@hyomin.dongeui.ac.kr) 1998년 7월 16일 접수, 1998년 9월 15일 심사완료

(x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성식에 따라 10μg의 오차범위까지 평량한 다음, 아세톤을 분산매로 폴리프로필렌병을 이용하여 24시간동안 볼밀하였다. 100℃에서 12시간 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, PVA를 시료무게의 2wt% 첨가시켜 200 mesh 체로 조립하였다. 800Kg/cm^2 압력 하에서 직경이 10mm, 두께가 2.0mm가 되게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 1300℃에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0mm 두께로 연마하여 30분간 초음파 세척한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5mm 되게 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리 하였다.

2.2 측 정

(1) I-V 특성

253K~398K 온도 범위에서 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류밀도 50mA/cm^{2}까지 전도특성을 측정하였다. 바리스터의 동작개시전압 V_{1mA}는 1mA/cm^{2}에서, 누설전류 I_ℓ은 0.8V_{1mA}에서 측정되었으며, 비직선 지수 α ($I=KV^\alpha$)는 1mA/cm^2, 10mA/cm^{2}에 대응되는 V_{1mA}, V_{10mA} 값을 이용하여 $\alpha=1/\log(V_{10mA}/V_{1mA})$로 계산되었다. 활성화 에너지 E_a는 쇼트키 열전자 방출식 $J=A^*T^2\exp[-(E_a-\beta_s E^{1/2})/kT]$에서 $E_a=-kd(\ln J)/d(1/T)$ 관계식으로 구하였다. 여기서 A^*는 리차드슨 상수, T는 절대온도, k는 볼쯔만 상수, β_s는 쇼트키 계수이다.

(2) C-V 특성

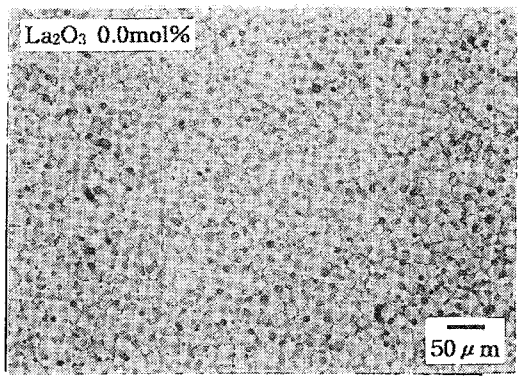
298K에서 RLC Meter (QuadTech 7600)와 Electrometer/Source (Kiethley 617)를 사용하여 1V_{rms}/1KHz의 ac신호로 바리스터 동작개시전압의 50%까지 dc전압을 변화시켜 커패시턴스를 측정하였다. C-V 관계식인 $(1/C_b-1/2C_{bo})^2=2(\phi_b+V_g)/q\varepsilon N_d$를 이용하여 도너농도 N_d와 장벽높이 ϕ_b를 구했으며, 입계의 계면상태밀도 N_t는 $N_t=(2\varepsilon N_d\phi_b/q)^{1/2}$ 관계식으로부터 구하였다.[9] 공핍층 두께 t는 $t=(\varepsilon_{eff}/\varepsilon_g)d$ 관계식으로부터 구할 수 있는데, 여기서 d는 ZnO 결정입 크기, ε_g는 ZnO의 비유전율(8.5), ε_{eff}는 ZnO 바리스터의 유효 비유전율로서 $C=\varepsilon_0\varepsilon_{eff}S/D$에서 구할 수 있다. 여기서 S는 전극면적, D는 바리스터 두께(1mm)이다.

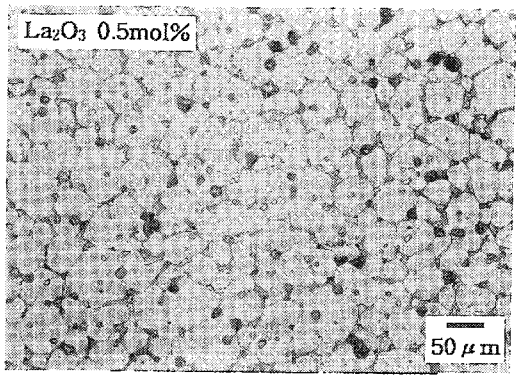
(3) 미세구조

전기적 측정이 완료된 시편을 연마한 후, 1050℃에서 30분간 열적 에칭하여 표면의 미세구조를 광학 현미경으로 관찰하였으며, 조성물의 분포상태를 EDAX로 조사하였다. 평균 결정입 크기 d는 선형교차 기법인 d=1.56L/MN으로 구하였다. 여기서 L은 표면사진상의 임의의 직선길이, M은 배율, N은 직선과 입계 교차점의 수이다.[10]

3. 결과 및 고찰

그림 1은 La_2O_3 첨가량에 따른 바리스터 시편의 미세구조를 나타낸 광학현미경 사진으로 La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 ZnO의 평균 결정입 크기가 21.9, 46.0, 54.8, 56.3μm 순으로 증가하였다. La_2O_3가 2.0mol% 첨가된 경우, Pr계 조성에서 1300℃ 소결온도로 55μm 이상의 비교적 큰 결정입 크기가 얻어질 수 있으며, La_2O_3가 ZnO 결정입을 성장시키는 첨가제로 작용함을 알 수 있다. La_2O_3 첨가량에 따라 결정입 크기의 증가현상은 고상소결에서 부분적인 액상게재로 액상소결력이 커지기 때문인 것으로 생각된다.





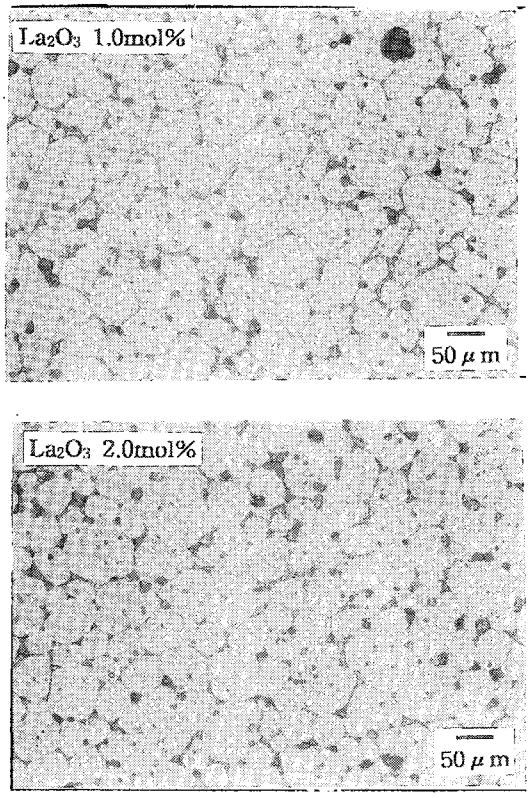


그림 1. La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터 시편의 표면사진.

Fig. 1. Micrographs of Pr-based ZnO varistor samples with La_2O_3 additive content

그림 2는 La_2O_3가 2.0mol% 첨가된 바리스터 시편에 있어서 La 분포상태를 나타낸 EDAX 패턴으로 ZnO 결정입 내의 고용한계 범위의 미량외엔 대부분의 La는 입계 및 입계 교차점에 분포하며, 특히 입계 교차점에 대부분이 편석되어 존재함을 확인할 수 있다.

그림 3은 La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 I-V 특성을 나타낸 것으로 298K에서 특성곡선으로부터 구한 I-V 특성 파라미터를 표 1에 나타냈다. La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 바리스터의 동작개시전압 V_{1mA}는 101.9~17.0V/mm 범위로 급격히 감소함을 알 수 있다. 이것은 결정입 크기의 증가에 따른 입계의 수의 감소로부터 오는 결과이다. 입계당 전압 V_g는 $V_{1mA}=nV_g$(n=입계의 수)로부터 구할 수 있는데, 0.5mol% La_2O_3 첨가시 3.94V로 가장 크게 나타났다.

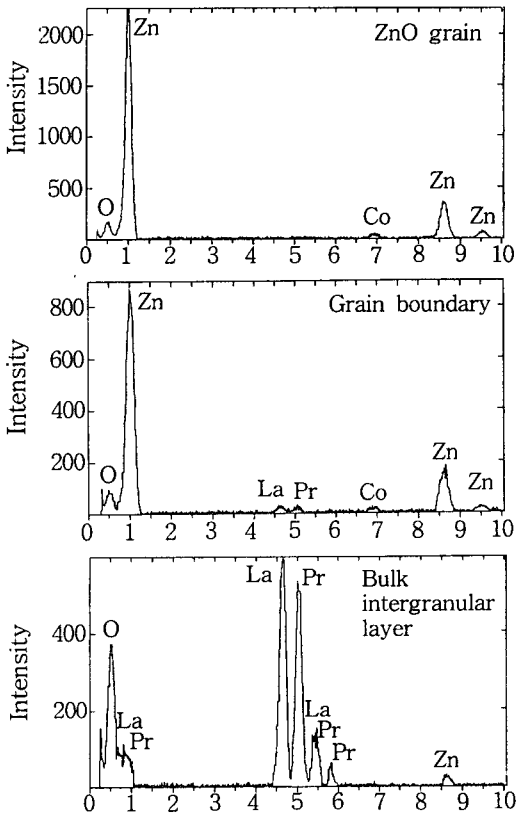


그림 2. 2.0mol% La_2O_3가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터 시편의 EDAX 패턴

Fig. 2. EDAX patterns Pr-based ZnO varistor sample containing 2.0mol% La_2O_3

전자가 쇼트키 장벽을 넘을 수 있는 평균에너지인 활성화 에너지 E_a는 예비항복영역에서 전류의 온도의존성을 조사함으로서 구해진다. 그림 3에서 예비항복영역은 쇼트키 열전자방출 전도기구가 우세한 것으로 온도의존성이 강한 영역이다. 따라서 각 소자별 온도에 따른 곡선간격을 살펴보면 La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 좁아지는 것으로 보아 온도의존성이 약해짐을 알 수 있다. 이는 활성화 에너지가 감소됨을 암시하는 것이다. 활성화 에너지를 결정하기 위해 $\ln J - E^{1/2}$ 관계를 도시해서 E=0일 때 $\ln J - 1/T$ 관계를 나타낸 것이 그림 4이다. 활성화 에너지를 구해 본 결과, La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 0.61~0.29eV 범위로 감소하였다. 이는 온도에 따른 곡선의 간격이 좁아지는 것과 부합되는 것이며, C-V 특성으로부터 결정된 장벽높이의 감소경향과도 일치한다.

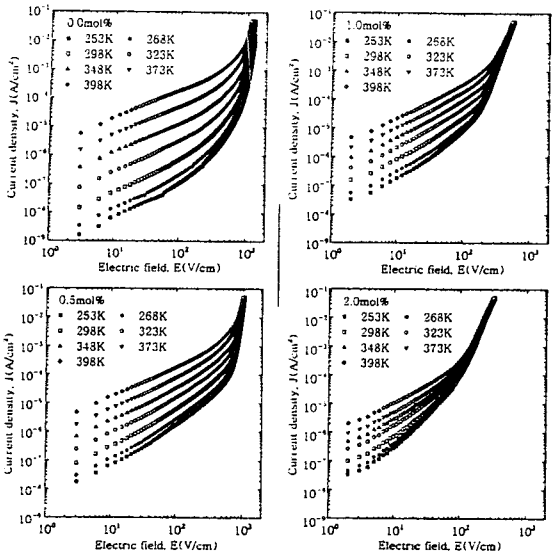


그림 3. La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 J-E 특성

Fig. 3. J-E characteristics of Pr-based ZnO varistors with La_2O_3 additive content.

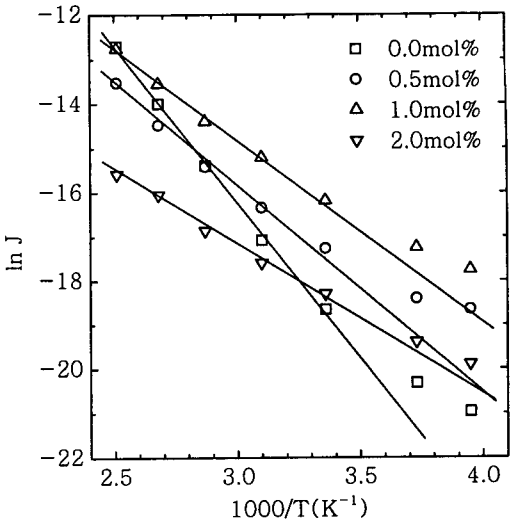


그림 4. La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 E=0에서 도시된 lnJ-1/T 특성

Fig. 4. lnJ-1/T characteristics of Pr-based ZnO varistors plotted at E=0 with La_2O_3 additive content.

표 1. La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 I-V 특성 파라미터

Table 1. I-V characteristic parameters of Pr-based ZnO varistors with La_2O_3 additive content.

La_2O_3 additive (mol%)	V_B (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	E_a (eV)	I_ℓ (μA)	α
0.0	101.90	2.24	0.61	33.50	13.86
0.5	86.30	3.94	0.38	48.41	15.13
1.0	32.37	1.78	0.35	53.63	6.60
2.0	17.00	0.96	0.29	60.98	6.14

La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 누설전류 I_ℓ의 증가는 활성화 에너지의 감소로 이해할 수 있다.

그림 5는 La_2O_3 첨가량에 따라 Pr계 ZnO 바리스터의 비직선 지수-전류 특성을 나타낸 것이다. 비직선 지수 α는 비전도상태에서 전도상태로 전환시 특정 전류범위에서 전압변화에 전류가 어느정도 급격히 변화하는지를 나타내는 바리스터 성능평가 지

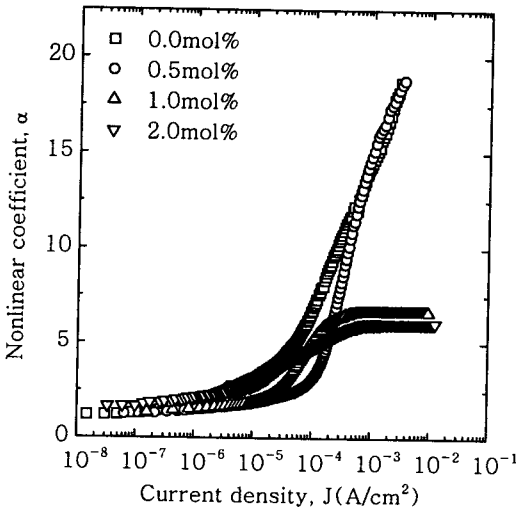


그림 5. La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 α-J 특성

Fig. 5. α-J characteristics of Pr-based ZnO varistors with La_2O_3 additive content.

수로서 전도기구에서 터널링기구가 열전자 방출기구보다 어느정도 우세한가와 관계된다. 따라서 전압 증가에 따라 터널링에 의해 형성되는 전류가 점점 증가하게 되므로 그림에서 알 수 있듯이 전류가 증가하게 되면 비직선 지수는 증가하게 된다. La_2O_3 첨가량에 따른 비직선 지수는 감소경향을 나타냈으며, 이것은 La_2O_3 첨가량이 증가시 쇼트키 장벽높이 감소에 따른 결과이며, 전체적으로 비교적 낮은 비직선 지수를 나타냈다.

I-V 특성으로부터 La_2O_3가 2.0mol% 첨가시 1 mm 시편 두께에서 바리스터 동작개시전압이 17.0 V/mm라는 사실은 비직선 지수가 어느정도 개선된다면 저전압 바리스터 기본조성으로 사용 가능할 것으로 판단된다.

그림 6은 La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 C-V 특성을 나타낸 것으로 입계당 전압 V_g를 증가시켜가면 장벽당 커패시턴스가 감소함을 알 수 있다. 이러한 특성은 Pr계 ZnO 바리스터가 반도체-절연체-반도체 구조의 다접합 소자로서 입계근처의 ZnO 결정입 내에 공핍층이 존재하며, 전압에 따라 공핍층 폭이 변화함을 보여주는 것이다.

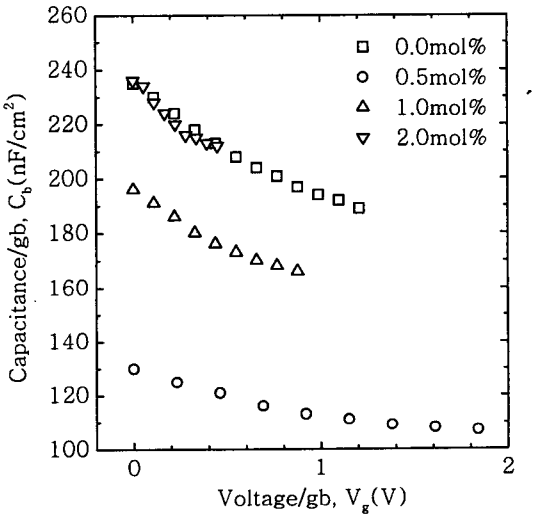


그림 6. La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 C-V 특성

Fig. 6. C-V characteristics of Pr-based ZnO varistors with La_2O_3 additive content.

그림 7은 도너농도 N_d와 장벽높이 ϕ_b를 결정하기 위해 그림 6을 관계식에 따라 변형시킨 C-V 특성으로서 특성곡선으로 구한 C-V 특성 파라미터를 표 2에 나타냈다. 도너농도는 직선의 기울기로부터 구할 수 있는데 기울기가 클수록 도너농도가 적게 된다. La_2O_3 첨가량에 따라 도너농도의 증가는 Zn^{+2}와 La^{+3}의 이온반경 차이로 대부분의 La가 ZnO 결정입 내에 고용되지 못하고 입계로 편석하게 되지만, 극히 적은 양인 고용한계량 La가 Zn에 치환 됨으로서

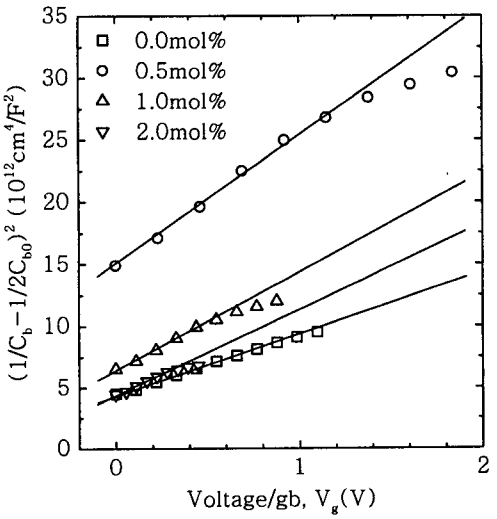


그림 7. La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 변형된 C-V 특성

Fig. 7. Modified C-V characteristics of Pr-based ZnO varistors with La_2O_3 additive content.

$$La_2O_3 \xrightleftharpoons{ZnO} 2La_{Zn}^{\cdot} + 2O_O + \frac{1}{2}O_2 + 2e'$$

의 관계에 의해 전자수의 증가로 나타나는 현상으로 보여진다. 따라서 La_2O_3는 도너로 작용함을 알 수 있다. 계면상태밀도 N_t의 감소는 La_2O_3가 입계근처의 공핍층 내에 있는 유동적인 격자간 Zn의 입계로의 이동에 대한 활성화 에너지를 감소시켜, 격자간 Zn이 보다 쉽게 입계로 이동함으로서 발생하는 억셉터형 Zn 공공의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 쇼트키 장벽높이 ϕ_b와 공핍층 두께 t의 감소는 도너농도의 증가 및 계면상태밀도의 감소로 이해할 수 있다.

표 2. La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터의 C-V 특성 파라미터

Table 2. C-V characteristic parameters of Pr-based ZnO varistors with La_2O_3 additive content.

La_2O_3 additive (mol%)	N_d ($\times 10^{18}/cm^3$)	N_t ($\times 10^{12}/cm^2$)	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

La_2O_3 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터를 제작하여 미세구조 및 전기적 특성의 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평균 결정입 크기는 La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 21.9~56.3μm 증가하였다. La는 입계 및 입계교차점에 분포하였으며, 특히 입계·교차점에 대부분이 편석되어 존재하였다.

2. La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 바리스터의 동작개시전압과 비직선 지수는 감소하였으며, 누설전류는 증가하였다. 2.0mol% 첨가시 바리스터의 동작개시전압은 17.0V/mm로서 저전압용 바리스터로서의 응용가능성을 나타냈다.

3. La_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 쇼트키 장벽높이와 계면상태밀도는 감소하였으며, 도너농도의 증가로 첨가제 La_2O_3는 도너로 작용하였다.

참 고 문 헌

1. 一ノ瀬 昇, "電子セラミクス," オーム社, 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 Co_3O_4 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 Pr_6O_{11}-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, "Micro Structure and Crystal Phases of Praseodymium in Zinc Oxide Varistor Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
8. 남춘우, 정순철, 이외천, "Y_2O_3 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.
10. 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.