

소결시간에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터의 전기적, 유전적 특성

Electrical and Dielectric Properties of ZnO-Pr₆O₁₁-based Varistors with Sintering Time

남춘우^{1,a}, 박종아¹, 유대훈¹
(Choon-Woo Nahm^{1,a}, Jong-Ah Park¹, and Dae-Hoon Yoo¹)

Abstract

The electrical and dielectric properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based varistors were investigated in the sintering time range of 1~3 h. Increasing sintering time improved the densification of ceramics, whereas deteriorated the nonlinearity, in which the nonlinear exponent greatly decreased from 55.3 to 38.2 and the leakage current increased from 0.1 to 1.1 μA. The donor concentration and density of interface states increased in the range of (1.06~1.60)×10¹⁸/cm³ and (3.15~3.67)×10¹²/cm² with increasing sintering time, respectively. while, in dielectric properties, the increase of sintering time increased in the range of 0.0228~0.0505 in tanδ and 1.32~1.36 μs in relaxation time.

Key Words : ZnO-Pr₆O₁₁-based varistors, Sintering time, Electrical properties, Dielectric properties

1. 서론

첨단 정보소재기술의 급속한 발달로 우리사회의 전반에 보급된 전기전자정보통신기기의 과급효과는 점차 극대화되어가고 있다. 특히 휴대용 전자기기 분야의 시장이 최근 몇 년간 급격한 성장을 보이고 있어 이와 관련된 소재기술의 발달이 지속적으로 진행될 것으로 추정된다. 한편 이들 전자기기의 대용량 정보 처리, 다양한 추가기능 및 부가서비스 기능에 대한 비중이 증가되고 있는 반면 정전기를 포함한 다양한 노이즈성 써지에 무방비로 노출되어 있어 이것에 의한 가격대비 신뢰성 및 안정성이 저하되고 있는 형편이며, 적절한 보호대책이 절실한 실정이다.

대표적인 써지보호용 반도체 수동소자로 알려진 ZnO 바리스터 소자는 이미 오래전부터 송·배·

발·변전의 전력용 갭리스형 피뢰기의 핵심소자 및 일반회로 보호용 소자로서 뇌써지, 개폐써지로서부터 피보호회로/장치/시스템을 보호하는 기능을 수행하였다[1,2]. 근래에는 MLCC 공정으로부터 칩(chip)화에 성공함으로써 그 용도 및 응용범위가 더욱 다양해지고 있는데, 특히 휴대용 전자기기분야에서는 기존의 써지보호용 다이오드를 대체하는 가장 유망한 수동소자로 각광받고 있다. 현재 상품화되어 있는 대부분의 ZnO 바리스터는 Bi₂O₃계가 주류를 이루고 있으나, 일본 및 미국의 몇몇 선진업체에서는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터가 신뢰성 및 안정성 측면에서 Bi₂O₃계에 필적하는 특성을 나타내어 부분적인 상품화 및 연구가 진행되고 있으며, 향후 상당한 기술적인 진전 및 시장점유가 예상된다[3-15]. 따라서 희토류 산화물이 첨가된 5성분계 조성의 바리스터는 높은 비직선성 뿐만 아니라 우수한 안정성과 써지특성을 나타내고 있기 때문에 지속적으로 연구할 필요가 있다.

본 연구에서는 소결시간이 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃ 성분으로 구성된 바리스터에 미치는 영향으로부터 응용가능성을 조사하였다.

1. 동의대학교 전기공학과
(부산시 부산진구 엄광로 995)
a. Corresponding Author : cwnahm@deu.ac.kr
접수일자 : 2005. 2. 19
1차 심사 : 2005. 4. 7
심사완료 : 2005. 4. 20

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

96.5 mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+2.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+0.5 mol% Dy₂O₃ 조성식에 따라 순도 99.9 % 시료를 10 μg의 오차범위까지 정확히 칭량한 다음, 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120 °C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750 °C에서 2 시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA 수용액을 시료 무게의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 메쉬 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4 °C/min의 상승·하강율로 1350 °C에서 1, 2, 3시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 실크 스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포한 다음, 600 °C에서 10분간 열처리하여 오염성 접촉이 되게 하였다.

2.2 미세구조 관찰

시편을 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 거울연마한 다음, 1100 °C에서 20분간 열적 에칭한 후, SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형교차기법에 의한 식 (1)로 결정되었다.

$$d = 1.56 \cdot \frac{C_{\text{eff}}}{MN_{\text{eff}}} \quad (1)$$

여기서 *C*_{eff}는 테스트 선의 유효길이, *M*은 SEM의 배율, *N*_{eff}은 입계와 테스트 선과의 유효교차수이다[16]. 바리스터 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스 원리에 의한 식 (2)로 구하였다.

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{W}{W - W_0} \quad (2)$$

여기서 ρ_0 는 물의 밀도, *W*는 공기속에서 시편의 무게, *W*₀는 물속에서 시편의 무게이다.

2.3 전기적, 유전적 특성 측정

전압(*V*)-전류(*I*) 특성은 High Voltage Source-measure Unit(Keithley 237)을 사용하여 전류밀도

50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(*V*_{ImA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압이고, 누설 전류(*I*_L)는 0.80 *V*_{ImA}에서 측정된 전류이며, 비직선 지수(α)는 관계식 (3)으로부터 구하였다.

$$\alpha = \frac{1}{\log V_2 - \log V_1} \quad (3)$$

여기서 *V*₁와 *V*₂는 전류밀도 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 각각 대응되는 전압이다.

정전용량(*C*)-전압(*V*) 특성은 향온기, 정밀 RLC 미터(QuadTech 7600), Electrometer/Voltage Source Unit(Keithley 617)로 구성되는 *C*-*V* 측정 시스템을 사용하여 직류바이어스 전압의 변화에 따라 1 kHz/1 *V*_{rms}의 교류신호로 정전용량 및 손실계수를 측정하였다. ZnO 결정립의 도너농도(*N*_d)와 입계에서의 장벽높이(ϕ_b)는 Mukae 등[17]에 의해 제안된 식 (4)에서 직선의 기울기 및 교점으로부터 각각 구하였다.

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 = \frac{2(\phi_b + V_{gb})}{q\epsilon N_d} \quad (4)$$

여기서 *C*_b는 입계의 단위 면적당 정전용량, *C*_{b0}는 입계당 인가전압 *V*_{gb} = 0 V일 때 *C*_b, *q*는 전자의 전하량, ϵ 는 ZnO의 유전율(8.5 ϵ_0)이다. 입계에서의 계면상태밀도(*N*_t)는 도너농도와 장벽높이를 이용하여 식 (5)로 계산하였다.

$$N_t = \sqrt{\frac{2\epsilon\phi_b N_d}{q}} \quad (5)$$

입계를 중심으로 한쪽 결정립 내의 공핍층 폭(*t*)은 도너농도와 계면상태밀도를 이용하여 식 (6)로 계산하였다[18].

$$N_d \cdot t = N_t \quad (6)$$

유전 특성은 100 Hz~2 MHz 범위의 주파수를 갖는 1 *V*_{rms} 소신호를 사용하여 RLC 미터(Quadtech 7600)로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결시간에 따른 바리스터 세라믹스의

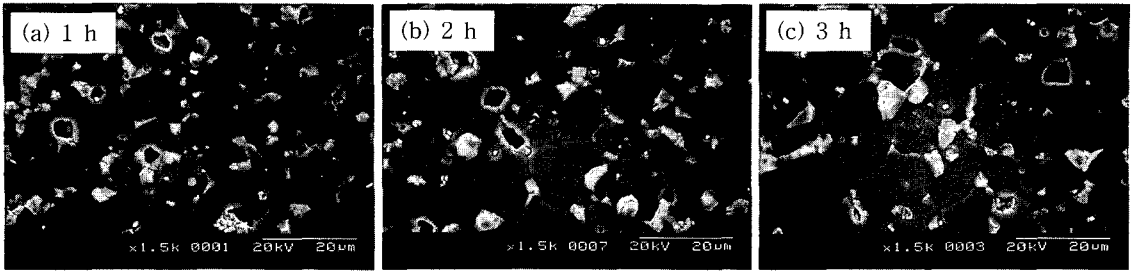


그림 1. 바리스터의 소결시간에 따른 미세구조 사진.

Fig. 1. SEM micrographs of the varistors for different sintering times.

미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 미세조직상은 ZnO 결정립과 벌크 입간상으로 구성된 전형적인 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 단순미세구조를 나타내었다. 소결시간이 1, 2, 3시간으로 증가함에 따라 ZnO 결정립의 크기는 증가하고 기공의 분포는 감소하여 치밀성이 증가함을 알 수 있는데, 평균 결정립 크기(d)는 각각 14.5, 16.5, 19.5 μm 로, 세라믹스의 밀도(ρ)는 5.49, 5.58, 5.63 g/cm^3 로 증가하였다.

그림 2는 소결시간에 따른 바리스터의 전계(E)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. 바리스터는 항복전압인 바리스터 전압을 기준으로 이하에서는 낮은 누설전류만을 허용하는 절연성을 나타내며, 이상에서는 급격한 전류의 도통과 동시에 도전성을 나타낸다. 전체적으로 곡선이 저전계에서 고전계로 이동할수록 점차 누설전류가 증가하다가 일정한 전계에서 꺾임성을 동반하며 급격한 전류의 증가를 나타낼을 알 수 있다. 이러한 꺾임성이 나타나는 부분에 바리스터 전압이 존재하는데, 소결시간이 증가함에 따라 이 부분이 점차 저전계방향으로 이동함으로 바리스터 전압은 낮아지게 된다. 또한 꺾임의 정도가 클수록 바리스터의 비직선성은 우수해진다. 바리스터 전압은 소결시간이 증가함에 따라 181.9~126.7 V/mm의 범위로 감소하였다. 이것은 소결시간의 증가로 평균 결정립 크기의 증가에 따른 일정한 두께의 시편 내에 존재하는 유효입계수의 감소에 기인하는 결과이다. 한편 식 (7)에서 계산된 입계당 전압(V_{gb})은 전체 소결시간에서 대략 2.5 V/gb 정도로 나타나 일반적으로 알려진 활성입계의 입계당 전압인 2~3 V/gb의 범위내에 존재함으로써 입계가 활성상태임을 알 수 있다.

$$V_{gb} = \frac{V_{1mA}}{n} = V_{1mA} \cdot \frac{d}{D} \quad (7)$$

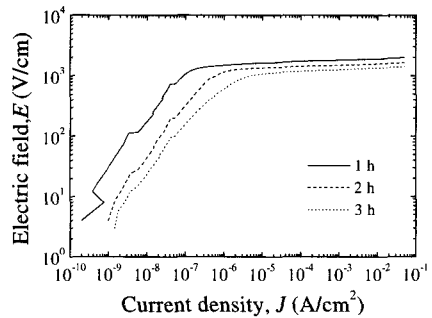


그림 2. 바리스터의 소결시간에 따른 E-J 특성.

Fig. 2. E-J characteristics of the varistors for different sintering times.

여기서 n 은 입계의 수, D 는 시편두께, d 는 평균 결정립 크기이다.

그림 3은 소결시간에 따른 바리스터의 비직선지수(α)와 누설전류(I_L)를 나타낸 것이다. 비직선지수는 바리스터 특성 평가지수로서 클수록 좋다. 소결시간이 증가함에 따라 비직선지수는 55.3~38.2 범위로 선형적인 감소를 보였으며, 반대로 누설전류는 0.1~1.1 μA 범위로 증가하였다. 소결시간의 증가에 따른 비직선성의 저하는 쇼트키 장벽 높이에 기인하는 것으로 소결시간의 증가에 따라 장벽높이가 감소하여 Fowler-Nordheim 터널링에 의해 형성되는 전류보다 열전자 방출에 의해 형성되는 전류가 상대적으로 증가하였기 때문으로 사료된다[3]. 전체적으로 모든 소결시간에서 높은 비직선성을 나타내었다.

그림 4는 소결시간에 따른 바리스터 세라믹스의 정전용량 특성을 나타낸 것으로 $(1/C_b - 1/2C_{bo})^2$ 와 V_{gb} 의 관계를 보여준다. 정전용량(C_b)은 단면적에 비례하고 단위길이에 반비례하는데, 입계당 전압이

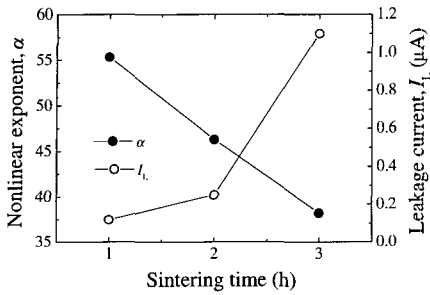


그림 3. 바리스터의 소결시간에 따른 비직선 지수와 누설전류.

Fig. 3. Nonlinear exponent and leakage current of as a function of sintering time in the varistors.

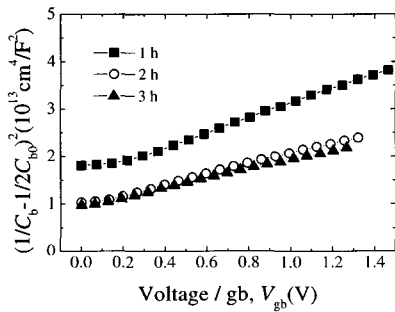


그림 4. 바리스터의 소결시간에 따른 C-V 특성.
Fig. 4. C-V characteristics of the varistors for different sintering times.

증가함에 따라 전체적인 곡선의 방향이 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 입계당 정전용량이 감소하는 것으로 입계에서의 공핍층 폭이 증가하는 것에 기인하는 결과이다.

그림 5는 소결시간에 따른 바리스터의 도너농도(N_d)와 공핍층 폭(t)을 나타낸 것이다. 소결시간이 증가할수록 도너농도는 $(1.06 \sim 1.60) \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 범위로 증가하는 경향을 나타내었다. 고온 소결시 소결시간이 증가하게 되면 연소에 의한 산소량의 감소로 산소분압의 감소가 초래되며, 산소분압이 감소하면 식 (8)로부터 자연도너인 산소 공공이 증가하여 도너농도가 증가하는 것으로 사료된다.

$$[V_o^{\cdot}] = k_d [PO_2]^{-1/2} \quad (8)$$

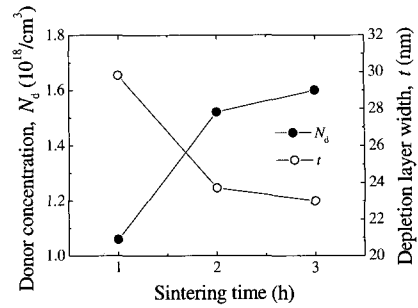


그림 5. 바리스터의 소결시간에 따른 도너농도와 공핍층 폭.

Fig. 5. Donor concentration and depletion layer width of as a function of sintering time in the varistors.

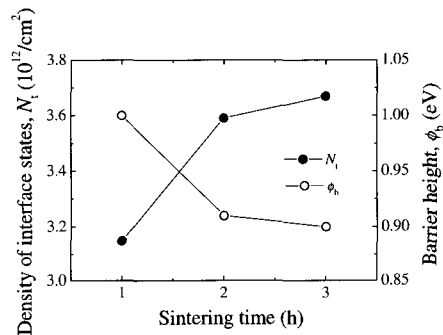


그림 6. 바리스터의 소결시간에 따른 계면상태밀도와 장벽높이.

Fig. 6. Density of interface states and barrier height as a function of sintering time in the varistors.

여기서 V_o^{\cdot} 는 중성의 산소공공, k_d 는 평형상수, PO_2 는 산소분압이다. 반면 공핍층 폭(t)은 소결시간의 증가에 따라 29.8~23.0 nm 범위로 감소하였다. 공핍층 폭은 식 (6)에서 나타낸 바와 같이 도너농도와 계면상태밀도(N_i)에 관계로부터 도너농도가 증가하고, 계면상태밀도가 감소할수록 감소하게 된다. 아래 그림 6에 의하면 도너농도와 계면상태밀도(N_i)가 모두 소결시간의 증가에 따라 증가하였는데, 결과적으로 볼때 소결시간에 따른 공핍층 폭의 감소는 도너농도의 증가율이 계면상태밀도의 증가율보다 큰 것에 기인하는 결과이다.

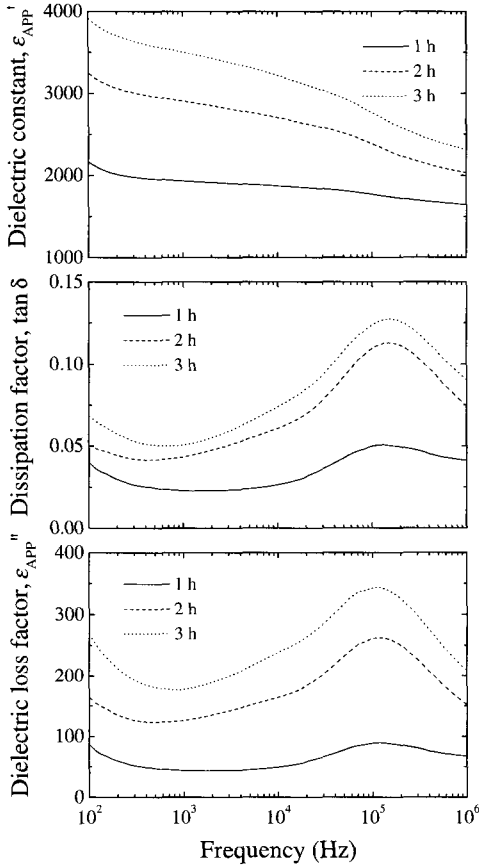


그림 7. 바리스터의 소결시간에 따른 유전특성.
Fig. 7. Dielectric characteristics of the varistors for different sintering times.

그림 6은 소결시간에 따른 바리스터의 계면상태 밀도(N_i)와 쇼트키 장벽높이(ϕ_b)를 나타낸 것이다. 소결시간이 증가함에 따라 계면상태밀도는 $3.15 \sim 3.67 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 범위로 증가하였으며 이것은 계면에서 전자포획에 기여하는 산소 흡착물의 증가와 계면에서 중요한 결함중의 하나인 음으로 대전된 Zn 공공의 증가에 의한 것으로 사료된다. 반면 쇼트키 장벽높이는 소결시간의 증가에 따라 1.00~0.90 eV 범위로 감소하였다. 식 (5)로부터 장벽높이는 $\phi_b \propto N_i^2/N_d$ 관계에 의해 결정되는데, 전체 소결시간에서 N_i^2 의 증가율 비해 N_d 의 증가율이 큰 것으로 나타났다.

그림 7은 소결시간에 따른 바리스터의 유전 특

표 1. 바리스터의 소결시간에 따른 유전특성 파라미터.

Table 1. Dielectric characteristic parameters of the varistors for different sintering times

Sintering time	ϵ_{APP}'	$\tan\delta$	ϵ_{APP}''	τ_p (μs)
1 h	1933.9	0.0228	44.0	1.32
2 h	2908.4	0.0431	125.5	1.32
3 h	3505.0	0.0505	177.0	1.36

성을 나타낸 것이다. 유전현상은 전계에 따라 정, 부전하가 역방향으로 변위하는 전기쌍극자가 형성되기 때문에 나타난다. 전체 소결시간에서 유전상수(ϵ_{APP}')는 주파수 증가에 따라 감소하였는데, 이것은 교류전계의 주파수 증가에 따라 추종할 수 있는 캐리어가 감소하는 유전분산현상에 기인하는 결과이다. 유전상수는 식 (9)로부터 평균 결정립 크기(d)와 공핍층 폭(t)에 의해서 결정된다.

$$\epsilon_{APP}' = \epsilon_g \frac{d}{t} \quad (9)$$

여기서 ϵ_g 는 ZnO 유전상수(8.5)이다. 전체 주파수 범위에서 소결시간이 증가함에 따라 유전상수가 감소하는 것은 평균 결정립의 증가율이 공핍층 폭보다 상대적으로 크기 때문이다. 유전손실계수($\tan\delta$)은 오용성 저항에 의한 주울열과 재료의 점성저항에 의한 마찰열로 나타나는데, 1 kHz에서 측정된 손실계수는 소결시간이 증가함에 따라 0.0228~0.0505 범위로 증가하였다. 이것은 소결시간의 증가에 따른 누설전류의 증가에 기인하는 결과로 판단된다. 전체 주파수 범위 내에서 유전손실(ϵ_{APP}'')은 극소점과 극대점을 포함하는 유전흡수특성을 나타내고 있다. 유전손실은 유전체의 에너지 흡수 크기를 표시하는 양으로 유전분산이 급격히 일어나는 즉, 유전분산곡선의 기울기가 가장 큰 영역에서 유전흡수가 발생하게 되고, 유전분산 피크는 완화과정과 무관하게 외부전계의 주기와 같을 때 나타난다. 소결시간이 증가함에 따라 유전손실은 44.0~177.0 범위로 증가하였으며 식 (10)에서 계산된다.

$$\epsilon_{APP}'' = \tan\delta\epsilon_{APP}' \quad (10)$$

한편 소결시간이 증가할수록 유전완화시간은 1.32~1.36 μ s 범위로 길어져 재료의 점성저항이 소결시간과 비례하여 약간 증가하는 것으로 나타났다. 자세한 유전특성 파라미터를 표 1에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃ 성분으로 구성된 바리스터의 소결시간에 따른 전기적, 유전적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결시간 증가는 바리스터의 구조적 치밀성을 향상시켰다.
2. 비직선 지수는 소결시간의 증가에 따라 55.3~38.2 범위로 감소하였다.
3. 누설전류는 소결시간의 증가에 따라 0.1~1.1 μ A 범위로 증가하였다.
4. 소결시간의 증가에 따라 도너농도 및 계면상태밀도는 증가하였다.
5. 유전완화시간은 소결시간의 증가에 따라 1.32~1.36 μ s 범위로 증가하였다.
6. 소결시간의 증가는 세라믹스의 점성저항 및 유전손실을 증가시켰다.

참고 문헌

[1] 뉴-케라스 시리즈 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] 電氣學會, "酸化亞鉛素子の新適用技術動向", 電氣學會技術報告, 第579号, p. 4, 1996.

[3] K. Mukae, "Zinc oxide varistors with praseodymium oxides", Ceram. Bull., Vol. 66, No. 9, p. 1329, 1987.

[4] Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and crystal phases of prasodymium in zinc oxide varistor ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 9, p. 2379, 1996.

[5] D. R. Clarke, "Varistors ceramics", J. Amer. ceram. Soc., Vol. 82, No. 3, p. 485, 1999.

[6] S.-Y. Chun and N. Mitzutani, "Mass transport via grain boundary in Pr-based ZnO varistors and related electrical effects",

Mater. Sci. Eng. Vol. B79, No. 1, p. 1, 2001.

[7] C.-W. Nahm, "The electrical properties and d.c. degradation characteristics of Dy₂O₃ doped Pr₆O₁₁-based ZnO varistors", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, No. 4, p. 545, 2001.

[8] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Effect of Er₂O₃ addition on the microstructure, electrical properties, and stability of Pr₆O₁₁-based ZnO ceramic varistors", J. Mater. Sci., Vol. 36, No. 7, p. 1671, 2001.

[9] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Effect of Pr₆O₁₁/CoO mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ based varistors", Mater. Lett., Vol. 56, No. 4, p. 379, 2002.

[10] 남춘우, 김향숙, "ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 소결시간에 따른 전기적, 유전적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 11호, p. 946, 2002.

[11] 남춘우, 박종아, 김명준, "ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 10호, p. 897, 2003.

[12] 남춘우, 박종아, 김명준, "Dy₂O₃가 첨가된 ZPCCD계 바리스터의 DC 가속열화 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 12호, p. 1071, 2003.

[13] 남춘우, 박종아, 김명준, 유대훈, "소결온도에 따른 ZPCC계 바리스터의 제한전압특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 8호, p. 835, 2004.

[14] 남춘우, 박종아, "Zn-Pr-Co-Dy-M(M=Ni, Mg, Cr) 산화물계 바리스터의 전기적, 유전적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 9호, p. 924, 2004.

[15] 남춘우, 박종아, 유대훈, "Zn-Pr-Co-Cr-Er 산화물계 바리스터의 썬지 스트레스에 대한 전기적 안정성에 미치는 소결온도의 영향", 전기전자재료학회논문지, 17권, 11호, p. 1156, 2004.

[16] J. C. Wursth and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in

- two-phase polycrystalline ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 97-12, p. 109, 1972.
- [17] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 6, p. 4475, 1979.
- [18] L. Hozer, "Semiconductor ceramics; grain boundary effects", Ellis Horwood, p. 21, 1994.