

소결온도와 Sb/Bi 비가 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Co₃O₄ 바리스터의 미세구조와 입계 특성에 미치는 영향

홍연우^{1,a}, 신호순¹, 여동훈¹, 김진호²

¹ 한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

² 경북대학교 신소재공학부

Effect of Sintering Temperature and Sb/Bi Ratio on Microstructure and Grain Boundary Properties of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Co₃O₄ Varistor

Youn-Woo Hong^{1,a}, Hyo-Soon Shin¹, Dong-Hun Yeo¹, and Jin-Ho Kim²

¹ Future Convergence Ceramic Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

² School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received October 20, 2011; Revised November 18, 2011; Accepted November 23, 2011)

Abstract: In this study we aim to evaluate the effects of 1/3 mol% Co₃O₄ addition on the reaction, microstructure development, resultant electrical properties, and especially the bulk trap and grain boundary properties of ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) system (ZBS). The samples were prepared by conventional ceramic process, and characterized by XRD, density, SEM, I-V, impedance and modulus spectroscopy (IS & MS) measurement. In addition of Co₃O₄ in ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (ZBSCo), the phase development, density, and microstructure were controlled by Sb/Bi ratio. Pyrochlore on cooling was reproduced in all systems. The more homogeneous microstructure was obtained in ZBSCo (Sb/Bi=1.0) system. In ZBSCo, the varistor characteristics were improved drastically (non-linear coefficient $\alpha=23\sim 50$) compared to ZBS. Doping of Co₃O₄ to ZBS seemed to form V_o^* (0.33 eV) as dominant defect. From IS & MS, especially the grain boundary of Sb/Bi=0.5 system is composed of electrically single barrier (0.93 eV) and somewhat sensitive to ambient oxygen with temperature.

Keywords: ZnO varistor, Co₃O₄, Sintering, Electrical properties, Impedance spectroscopy

1. 서론

ZnO 바리스터는 전력계통과 전자기기의 회로 등을 정전기 (electro-static discharge, ESD)나 과전압 혹은 각종 썬지 (surge)로부터 보호하는 소자로 폭 넓게 사용되는 전자 세라믹 부품이다 [1-6]. Bi계 ZnO 바리스터에서 결함과 입계특성은 첨가하는 도펀트

(dopants)에 따라 다양하게 변하며, 특히 Co와 Mn은 계면상태 (interface states) 준위를 형성하여 비선형성을 크게 개선한다 [1-6]. ZnO 바리스터에서 액상 소결 첨가제인 Bi₂O₃를 사용할 경우 ZnO의 입성장을 제어할 목적으로 Sb₂O₃를 함께 첨가하며, 이에 따라 Sb/Bi비가 계의 상발달, 치밀화, 소결, 미세구조 및 전기적 특성을 크게 좌우하는 것으로 알려져 있다 [7-12]. 또한 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃(ZBS)계에 소량의 첨가물들 (Mn, Co, Cr, Ni 등)은 2차상인 파이로클로어

a. Corresponding author; hyw-kea@kicet.re.kr

(pyrochlore, $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$)의 생성과 분해반응 온도를 변화시켜 미세구조를 제어할 뿐 아니라 바리스터 특성에 영향을 미친다 [7-13]. 일반적으로 ZnO 바리스터의 도너형 결함은 Zn_i 와 V_o 이 대표적이며, ZnO 바리스터의 비선형성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다 [1,14-18]. 또한 입계는 크게 두 종류로 ZnO-ZnO의 동종접합 계면과 ZnO-Bi₂O₃-ZnO의 이종접합 계면으로 분류되며, 전자는 비선형 전류-전압 특성을 나타내고, 후자는 전류-전압 곡선에서 누설 전류항목과 관계되는 입계로 알려져 있다 [1,4,19-23]. 이러한 입계는 소량 첨가되는 도펀트와 그 조합에 따라 크게 달라지기 때문에 각 도펀트의 역할에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다 [1,14-16,20-23]. Co의 함량이 1 mol% 이상일 경우 ZnO 입자의 비저항이 높아져 고전류 영역 (반전영역, up-turn region)의 비선형성을 떨어뜨리는 원인으로 작용한다 [24]. 복잡한 미세구조를 갖는 ZBS계 바리스터의 결함과 입계 특성은 다양한 유전 함수들을 함께 사용하여 측정 주파수 대역과 온도 범위에 따라 종합적으로 분석할 수 있는 것으로 알려져 있다 [12,15,19-23]. 특히 Co를 첨가한 계에 대한 소결과 결함 및 입계 특성을 종합적으로 분석하여 발표한 내용은 미진한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 ZBS계에 Sb/Bi 비를 달리한 후 Co₃O₄를 1/3 mol% 첨가한 4성분 계에 대하여 소결과 전기적 특성을 살펴봄으로써 Co의 역할에 대하여 보다 상세하게 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 순도 99.9% (고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi₂O₃, Sb₂O₃, Co₃O₄를 사용하여 모상인 ZnO에 Sb/Bi=2.0 (1.0 mol% Bi₂O₃, 2.0 mol% Sb₂O₃, 1/3 mol% Co₃O₄), Sb/Bi=1.0 (1.5 mol% Bi₂O₃, 1.5 mol% Sb₂O₃, 1/3 mol% Co₃O₄), Sb/Bi=0.5 (2.0 mol% Bi₂O₃, 1.0 mol% Sb₂O₃, 1/3 mol% Co₃O₄)인 3 종류의 ZBSCo 조성을 제작하여 일반적인 세라믹 공정으로 혼합하여 출발 원료로 사용하였다. 소결을 위하여 성형체는 출발 원료를 $\Phi 11$ mm의 원통형 금형에 장입하여 먼저 25 MPa로 1축 가압 성형한 후 98 MPa로 정수압 처리하여 제조하였다. 성형 시편은 700~1,300°C에서 1시간 공기 중에서 소결하였으며, 승온 시 500°C에서 Sb의 산화를 위하여 1시간 유지하였으며, 승온 및 냉각 속도는 5°C/min.로 고정하였다. 소결 시편은

약 1.0 mm 두께로 하여 양면에 Ag 전극 (ohmic contact용)을 직경이 $\Phi 6$ mm가 되게 실크 스크린으로 도포하여 소성로에 넣고 600°C에서 10분 열처리하여 전기적 특성 측정용 시편으로 준비하였다.

각 조성의 소결 상변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석기 (M03X-HF, MAC Science Co. Ltd., Japan)로 분석하였으며, 밀도는 Archimedes법으로 구하였다. 또한 소결 시편의 미세구조는 0.4% 염산 수용액으로 에칭하여 SEM (S-4200, Hitachi, Japan)으로 관찰하였으며, 대략적인 상의 분포를 살펴보기 위하여 BEI (Backscattered Electron Image: RBH-4200 5MC, Robinson, Australia)로 관찰하였다.

전류-전압(I-V) 특성은 High voltage source meter (Keithley, 237, USA)를 사용하였으며, 바리스터의 비선형 계수(α)는 I-V 측정값에 시편의 전극 단면적과 두께를 대입한 전류밀도-전기장(J-E) 곡선으로부터 $J=CE^\alpha$, $\alpha=\log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1)$ 에 따라 구하였다. 여기서 $J_1=1$ (mA/cm²), $J_2=10$ (mA/cm²)이며, E_1 과 E_2 는 각각 전류밀도 J_1 , J_2 에서의 전장의 세기(V/cm)이다. 입계당 항복전압(V_{gb})은 항복 전압(V_b , 1 mA/cm²에서의 전압), 시편의 두께(t), ZnO 입자의 평균 입경(\bar{d})으로부터 $V_{gb}=V_b \cdot \bar{d}/t$ 로 구하였다. 누설 전류 밀도 (leakage current density: J_L)는 0.8 V_b 에서의 전류 밀도 값으로 정하였다. 또한 pre-breakdown 영역의 J-E 곡선의 기울기로부터 상온 비저항, ρ_{gb} (Ω cm)를 구하였다.

결함과 입계 특성을 살펴보기 위한 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)는 Impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 -195~507°C까지 20°C 간격으로 승온하면서 측정하였다 [12]. IS & MS 분석법에서는 일반적으로 아래 2가지의 유전함수가 사용된다.

$$Z^* = Y^{*-1} = [j\omega C_0 \epsilon^*]^{-1} = Z' - jZ'' \quad (1)$$

$$M^* = \epsilon^{*-1} = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad (2)$$

여기서, ω =각주파수($2\pi f$, f =주파수), $C_0=\epsilon_0 \cdot A/t$ (ϵ_0 =진공유전율, A =단면적, t =시편두께), $j=\sqrt{-1}$ 이다.

주파수는 100 Hz~15 MHz 대역에서, 측정온도는 -195~507°C 범위에서 각 유전 함수 별로 주파수 응답도 (frequency explicit plot)를 이용하여 각 피크의 최댓값에 대한 피크 온도 T_p 와 피크 주파수 f_{max} 를 구하고, 임피던스 (impedance)와 모듈러스 (modulus)

데이터에서 각 허수부의 최대값 Z''_{max} 와 M''_{max} 를 그래프 상에서 구하여 식 (3)을 이용하여 입계 저항 (R_{gb})과 정전용량(C_{gb})을 추출하였다 [12,20].

$$Z''_{max} = \frac{R}{2}, \quad M''_{max} = \frac{C_0}{2C} \quad (3)$$

이렇게 구한 T_p 와 $\tau^{-1} = \omega_{max} = 2\pi f_{max}$, Z''_{max} , M''_{max} 값은 아레니우스(Arrhenius)식 ($\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$, τ =완화시간, ρ =비저항 (Ωcm), $E_a = \tau$ 혹은 ρ 에 대한 활성화 에너지, k =볼츠만 상수(8.62×10^{-5} (eV/K)), T =온도 (K))을 이용하여 각각 $\ln \tau$ vs. $1,000/T$ 및 $\ln \rho$ vs. $1,000/T$ 그래프를 통하여 그 기울기로부터 상온 이하의 값에서는 결합 준위 (혹은 이온화 에너지, E_{bt})와 상온 이상에서는 입계 활성화 에너지(E_a)를 구하는데 사용하였다 [12,20].

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 특성

그림 1에는 (a) ZBSCo (Sb/Bi=2.0)과 (b) ZBSCo (Sb/Bi=0.5) 시편을 700~1,300°C로 소결한 후 서냉하였을 때 나타나는 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그리고 표 1에는 ZBSCo(Sb/Bi=2.0, 1.0, 0.5)계 전체에 대한 2차상의 변화를 정리하였다.

ZBSCo계의 2차상으로는 Sb/Bi 비와 관계없이 전체 계에서 파이로클로어(Py)가 생성되었으며, α -스피넬(asp), β -스피넬(β sp), β -Bi₂O₃, γ -Bi₂O₃, 미량의 Bi-rich 상이 존재하였다. 상발달 과정은 Sb/Bi비에 따라 다르게 나타났다. Sb/Bi=2.0의 경우, 700°C에서 파이로클로어가 생성되고 800°C에서 α -스피넬이 추가적으로 생성되었다가 1,000°C 이후에는 α -스피넬이 사라지고 β -스피넬이 생성되면서 극미량의 Bi-rich 상이 존재하였다. Sb/Bi=1.0의 경우, 900°C까지 Py만 존재하다가 1,000°C 이후에는 Py의 분해에 의한 β sp와 미량의 Bi-rich 상이 함께 존재하였다. Sb/Bi=0.5인 조성은 Py가 전체 온도에서 존재하고 Py 형성에 관여하지 않은 잔류 Bi₂O₃ 상은 800°C까지 γ -Bi₂O₃ 상으로, 900°C 이상에서는 β -Bi₂O₃ 상으로 존재하였다 (그림 1, 표 1). 따라서 파이로클로어는 Sb/Bi 비와 관계없이 전체 계에서 생성되었으며, Sb/Bi \geq 1.0일 때 β -스피넬이, Sb/Bi=0.5일 때 β -스피넬은 사라지고 β

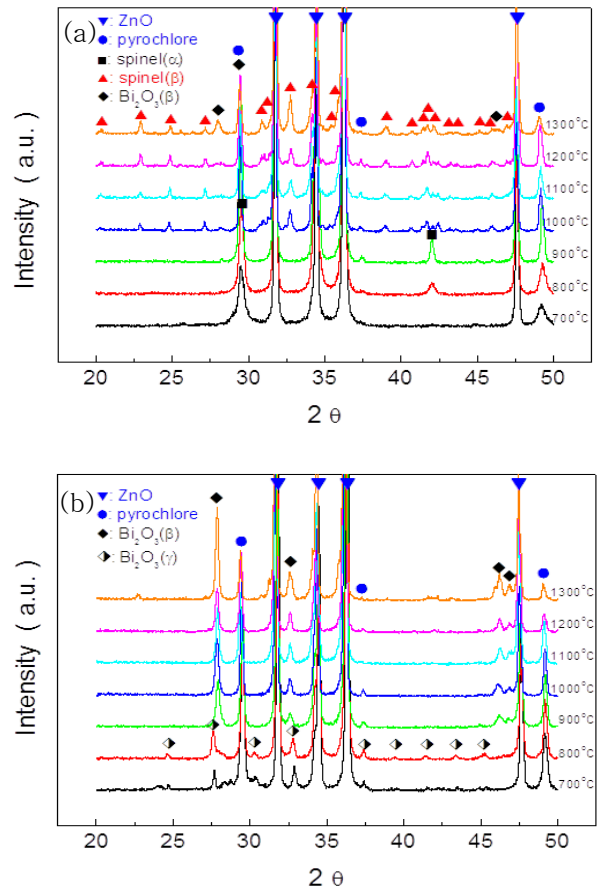


Fig. 1. XRD patterns of ZBSCo system (a) Sb/Bi=2.0 and (b) Sb/Bi=0.5 with sintering temperatures.

Table 1. Secondary phases in ZBSCo (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at various temperatures. (Py: Zn₂Sb₃Bi₃O₁₄, α sp: α -Zn₇Sb₂O₁₂, β sp: β -Zn₇Sb₂O₁₂, β : β -Bi₂O₃, γ : γ -Bi₂O₃, (): trace of each phase (Bi: Bi-rich phase)).

Temp. / Sb/Bi	700°C	800°C	900°C	1,000~1,300°C
2.0		Py+asp		Py+ β sp+(Bi)
1.0			Py	Py+(β sp)+(Bi)
0.5		Py+ γ		Py+ β

-Bi₂O₃를 우선적으로 생성하였다. 전체적으로 ZBSCo 계의 상발달 과정은 ZBS계와 거의 동일하였다 [9,11].

이는 Cr을 첨가한 ZBSCr계의 Py 생성이 Sb/Bi 비에 관계없이 생성되는 것과 동일한 거동이지만, α -스피넬과 δ -Bi₂O₃를 우선적으로 생성하는 것과는 차이

가 나는 현상이다 [23]. 또한 Mn를 첨가한 ZBSM계에서 α -스피넬의 생성과 안정화에 기여하는 Mn의 역할과 차이가 나며 [11], Ni을 첨가한 ZBSN계의 $Sb/Bi \geq 1.0$ 일 때 β -스피넬을, $Sb/Bi=0.5$ 일 때 α -스피넬을 형성하는 상발달 과정과도 다른 양상이다 [21].

뿐만 아니라 $1,000^\circ\text{C}$ 이하 즉, 900°C 의 상발달 과정 ($Sb/Bi=2.0$, Py+asp; $Sb/Bi=1.0$, Py; $Sb/Bi=0.5$, Py+ β)을 볼 때 $1,000^\circ\text{C}$ 이상에서 Sb/Bi 비에 따른 치밀화 거동이 사뭇 달라질 것이라 예상할 수 있다.

3.2 밀도 변화

그림 2는 Sb/Bi 비에 따른 ZBSCo계의 소결 온도별 상대 밀도를 측정한 것이다.

ZBS계에 Co를 첨가할 경우, Sb/Bi 비에 따라 소결 온도에 대한 밀도는 다양하게 나타났다. $1,200^\circ\text{C}$ 이상에서는 Sb/Bi 비와 관계없이 상대밀도가 감소하는 일정한 경향을 나타내는 반면 $700 \sim 1,200^\circ\text{C}$ 소결 구간에서는 Sb/Bi 비에 따라 상당한 차이를 보이고 있다. 먼저 $Sb/Bi=2.0$ 의 경우, 그림 1과 표 1에서 보듯이 파이로클로어(Py, $d=7.86 \text{ g/cm}^3$)와 스피넬(asp, $d=6.25 \text{ g/cm}^3$)의 생성으로 900°C 까지 치밀화가 억제(상대밀도 59%)되고, $1,000^\circ\text{C}$ 에서 파이로클로어의 분해로 생성된 Bi-rich 액상($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $d=9.17 \text{ g/cm}^3$)에 의해 치밀화가 촉진됨에 따라 밀도는 87%로 높아졌다. 그러나 $1,000^\circ\text{C}$ 에서도 치밀화가 완전하지 않아 $1,200^\circ\text{C}$ 가 되어야 최고 상대밀도(94%)를 나타내었는데 이는 다음에 살펴볼겠지만 상발달 과정과 밀접한 연관을 갖는 미세구조 발달 때문이다 (그림 3(a) 참고). $Sb/Bi=1.0$ 인 조성의 경우, $Sb/Bi=2.0$ 과 마찬가지로 900°C 까지 거의 치밀화가 억제되었는데, 이는 Co의 첨가에 의해 Py의 분해를 효과적으로 촉진하지 못하는 것을 알 수 있다. $1,000^\circ\text{C}$ 에서 파이로클로어의 분해로 치밀화가 완전히 진행되어 96%의 상대밀도를 나타내면서 소결온도가 높아짐에 따라 소폭의 밀도 감소를 나타냈다. $Sb/Bi=0.5$ 는 800°C 에서 90%의 높은 상대밀도를 보이는데 이는 일반적으로 ZBS계 및 여기에 Mn 또는 Ni를 첨가한 계에서 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 잔류 Bi_2O_3 에 의해 상대적으로 높은 상대밀도를 나타내는 현상과 동일한 거동이며, Cr 첨가 효과와 다소 차이를 보인다 [9,11,21,23]. 소결온도가 높아짐에 따라 Bi-rich상의 휘발에 의한 밀도감소가 $Sb/Bi=2.0$ 보다 더 빠르게 진행되었다. 따라서 ZBS계에 Co를 첨가할 경우, 그 밀도 변화는

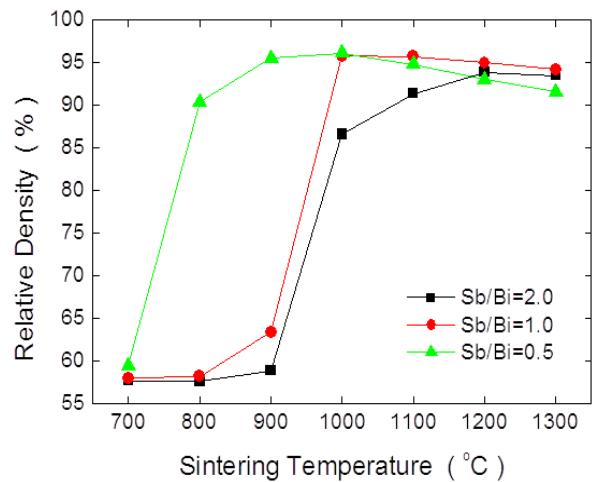


Fig. 2. Relative density of ZBSCo ($Sb/Bi=2.0$, 1.0 , and 0.5) sintered at various temperatures.

Sb/Bi 비에 의해 크게 달라지는 것을 확인할 수 있었으며, 보다 높은 밀도를 확보하기 위해서는 $Sb/Bi \leq 1.0$ 인 조성을 확보하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

3.3 미세구조

그림 3은 ZBSCo($Sb/Bi=2.0$, 1.0 , 0.5)계를 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. ZnO 결정립은 짙은 회색, Bi-rich상은 흰색, 파이로클로어(Py)와 스피넬(βsp)은 모두 ZnO 보다 옅은 회색으로 보이지만 그림 3(a)에서와 같이 파이로클로어가 스피넬보다 더 옅은 회색으로 구분된다 [9,11,21,23].

그림 3(a)와 같이 $Sb/Bi=2.0$ 인 조성에서 스피넬(βsp)은 부정형의 막대모양을 가지면서 그 주위에 파이로클로어(Py)가 연이어 인접해 있으면서 ZnO 입자가 큰 것이 특징이다 [9,21]. $Sb/Bi=1.0$ (그림 3(b))의 경우, 전체적으로 파이로클로어가 대부분으로 ZnO 입계에 균일하게 분포하여 ZnO 입성장을 효과적으로 억제시키고 그 분포를 균일하게 하였다. $Sb/Bi=0.5$ (그림 3(c))에서는 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 여분의 Bi-rich 액상으로 말미암아 입성장이 상당히 일어난 것을 볼 수 있다. 그림 3에서 선형 교차법으로 계산한 ZnO의 평균입경은 각각 $6.8 \mu\text{m}$ ($Sb/Bi=2.0$), $2.7 \mu\text{m}$ ($Sb/Bi=1.0$), $9.8 \mu\text{m}$ ($Sb/Bi=0.5$)이다.

$Sb/Bi=2.0$ (그림 3(a))의 경우, ZnO의 평균입경이 $6.8 \mu\text{m}$ 로 다소 큰 이유로는 가열 시 파이로클로어의

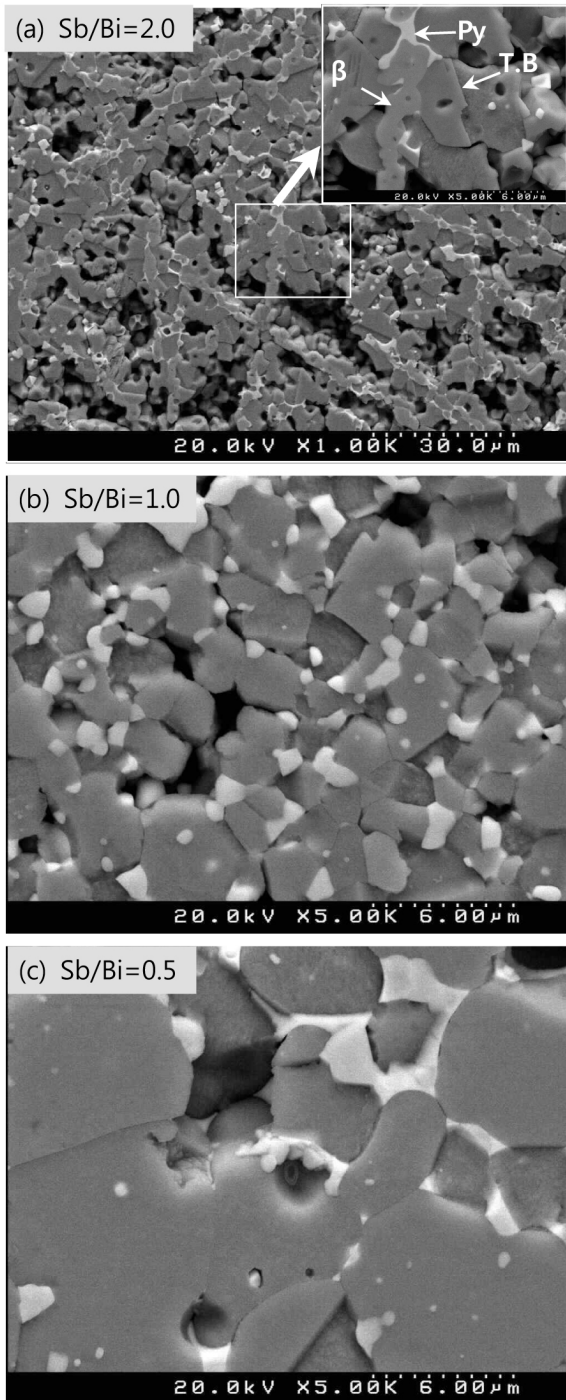


Fig. 3. Microstructure of ZBSCo (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) systems sintered at 1,000°C.

분해반응으로 생성되는 Bi-rich 액상(이와 병행하여 막대형 스피넬(β_{sp})이 함께 인접하여 존재함)이 그

주위의 ZnO 입자들을 국부적으로 끌어당겨 뭉치는 현상을 초래함에 따라 미세구조적으로는 불균일하게 하여 상대밀도를 크게 낮추지만(87%), 국부적으로 입 성장을 보다 활발하게 함에 따라 그 평균입경이 크게 계산된 것으로 보인다 [9,21]. 이와 같은 치밀화 억제 현상은 1,200°C에서 최고 상대밀도가 되는 원인이기도 하다. Sb/Bi=1.0의 경우, Py 만으로도 바리스터의 미세구조를 가장 균일하게 만들 수 있는 조건임을 알 수 있다. 이는 ZBS(Sb/Bi=1.0) 3성분 계와 여기에 Ni를 첨가한 계보다 크게 개선된 결과일 뿐 아니라 동질이상인 α -스피넬의 ZnO 입성장 억제 효과로 말미암아 균일한 미세구조를 얻을 수 있는 Cr이나 Mn을 첨가한 계와 비견할 수 있는 조건이다 [9,11,21,23].

Sb/Bi=0.5인 경우, 파이로클로어 생성에 참여하지 않은 잉여 Bi-rich 액상으로 말미암아 계의 치밀화는 800°C부터 크게 일어나 ZnO 입 성장을 촉진하지만, 입 성장 제어 효과를 가지는 α -스피넬이 없는 계이므로 균일한 미세구조를 확보하기에는 다소 부족한 경우라 사료된다.

따라서 전체적으로 그림 3에서 보듯이 ZBS계와 Co를 첨가하면 Sb/Bi 비에 따라 그 미세구조는 크게 달라지며, Sb/Bi=1.0인 계에서 가장 균일한 미세구조를 얻을 수 있었다. 그러므로 ZnO 바리스터 조성을 개발하는 단계에서 Co_3O_4 를 첨가제로 사용할 경우 Sb/Bi비를 잘 고려해서 상발달과 치밀화 및 미세구조의 균일화를 유도해야 할 것으로 판단된다.

3.4 I-V 특성

그림 4는 1,000°C에서 소결한 시편의 J-E 특성(a)과 각 소결 온도별 J-E 곡선으로부터 계산한 비선형 계수(α)를 Sb/Bi 비에 따라 그래프(b)로 나타낸 것이며, 표 2에는 1,000°C의 결과를 요약해 놓았다.

그림 4(a)에서 보듯이 $\sim 1 \mu A/cm^2$ 이하의 pre-breakdown 영역의 절연 저항은 Sb/Bi 비가 낮아짐에 따라 $4.6 \rightarrow 7.7 \rightarrow 13 \times 10^9 \Omega cm$ 로 증가하는 경향을 보였는데, 이는 ZBS계와 여기에 Ni를 첨가할 때와 같은 경향이다 [12,21]. Sb/Bi 비가 낮아질수록 비선형 계수(α)는 $23 \rightarrow 47 \rightarrow 50$ 로 증가하고, 단위 입계 당 항복전압(V_{gb})은 $1.7 \rightarrow 1.0 \rightarrow 3.5 V$ 로 낮아졌다가 높아지지만, 누설전류(J_L)는 $24 \rightarrow 8 \rightarrow 0.8 \mu A/cm^2$ 로 낮아졌다 (표 2 참고).

바리스터 특성이 우수할수록 비선형성은 좋고 절연 저항은 높아지며 누설전류는 낮아지는 전형적인 특성을 나타내었다.

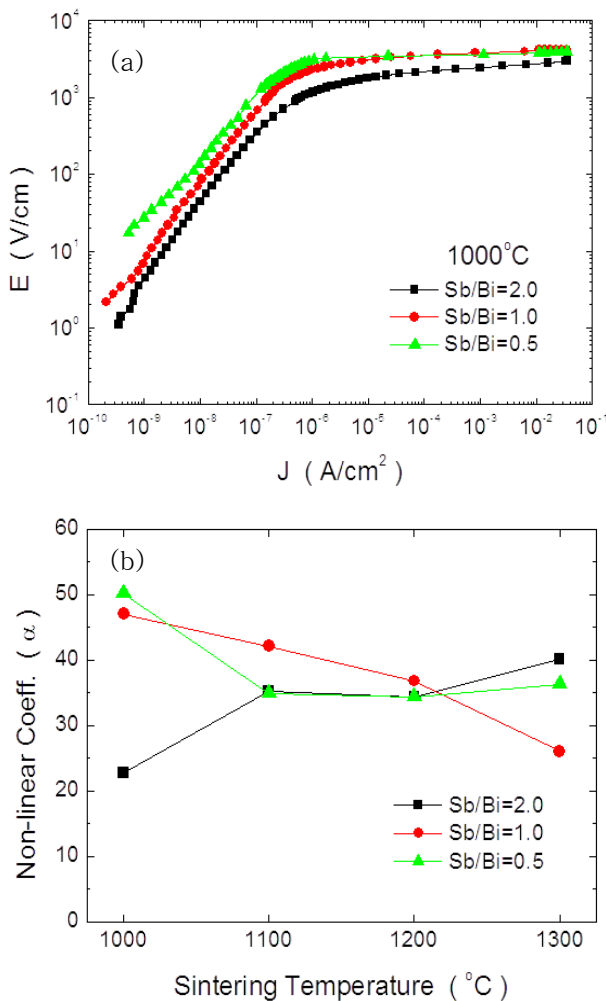


Fig. 4. (a) J-E characteristics of ZBSCo (Sb/Bi=2.0, 1.0, and 0.5) sintered at 1,000°C. (b) Non-linear coefficient α with sintering temperatures.

Table 2. Summary of J-E characteristics of ZBSCo sintered at 1,000°C.

Sb/Bi ratio	α	V_b (V)	V_{gb} (V)	J_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ρ_{gb} (Ωcm)
2.0	23	276	1.7	24	4.6×10^9
1.0	47	436	1.0	8	7.7×10^9
0.5	50	417	3.5	0.8	1.3×10^{10}

한편 그림 4(b)와 같이 소결 온도에 따른 비선형 계수의 변화는 Sb/Bi 비에 따라 다소 다르게 나타났

다. 먼저 Sb/Bi=2.0은 23→40으로 소결온도가 높아짐에 따라 높아지는데, 특별히 1,000°C 시편은 상대밀도가 87%임에도 불구하고 높은 비선형성($\alpha=23$)을 나타내는 것은 미세구조적으로 살펴본 것과 같이 소결 단계에서 Py의 분해에 의한 Bi-rich상의 생성으로 치밀화가 진행된 후 냉각 시 Bi-rich 액상이 Py의 재합성에 소비되는 중에 ZnO 입계에는 이중 Schottky 장벽의 형성을 유도하기 때문으로 사료된다 [1]. Sb/Bi \leq 1.0의 경우, 소결온도가 높아짐에 따라 각각 47→26, 50→36으로 감소하는데 이는 Bi-rich상의 고온 휘발로 입계에서의 역할이 축소되었기 때문으로 판단된다 [1,21].

따라서 ZBS계에 Co의 첨가는 1,000°C의 Sb/Bi=2.0인 조성을 제외하면 전체적으로 바리스터 특성을 크게 개선시키는 효과를 나타내었다.

3.5 IS & MS 분석

그림 5는 ZBSCo(Sb/Bi=0.5) 시편을 1,300°C에서 소결한 후 주파수와 온도에 대해 IS & MS 측정결과를 나타낸 것으로 (a) $-53 \sim 27^\circ\text{C}$ 영역에서의 M'' -logf를, (b) Z'' -logf(207°C)와 M'' -logf(207~487°C)를 나타내었으며, (c)는 $\ln\rho$, $\ln\tau$ vs. $1,000/T$ plot을, (d)는 입계 저항($R_{1,2}$)과 입계 정전용량($C_{1,2}$)을 계산하여 나타낸 것이다.

그림 5(a)와 같이 상온 이하의 온도에서 측정된 M'' -logf 그래프는 특정 결함에 해당하는 P1이 확인되었고, 각 피크에 대하여 아레니우스 플롯하여 그 활성화 에너지를 계산한 결과 $E_{b1}=0.33$ eV(그림 5(c)참고)로 나타났는데, 이는 본 계의 주 결함인 V_{O} 임을 알 수 있다 [1,14,15,21-23]. 또한 주된 결함으로 확인된 V_{O} 의 저항과 정전용량은 각각 R1, C1으로 그림 5(d)와 같이 계산되었다. 결함(V_{O})으로 인해 발현하는 저항(R1)은 온도에 따라 지수적으로 감소하지만 정전용량 C1(4.9→4.0 nF)은 온도가 높아짐에 따라 감소하였다. 이와 같이 결함의 온도에 대한 저항과 정전용량의 변화는 고유한 물성으로 판단되지만 보다 정확한 해석을 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

그림 5(b)에는 상온 이상의 온도에서 측정된 Z'' -logf(207°C)와 M'' -logf(207~487°C)로 표현되는 입계 특성을 나타내고 있다. 여기서 P2_Z와 P4_M의 피크로 볼 때 입계는 전기적으로 단일 입계를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이는 RC(병렬)가 1개로 구성된

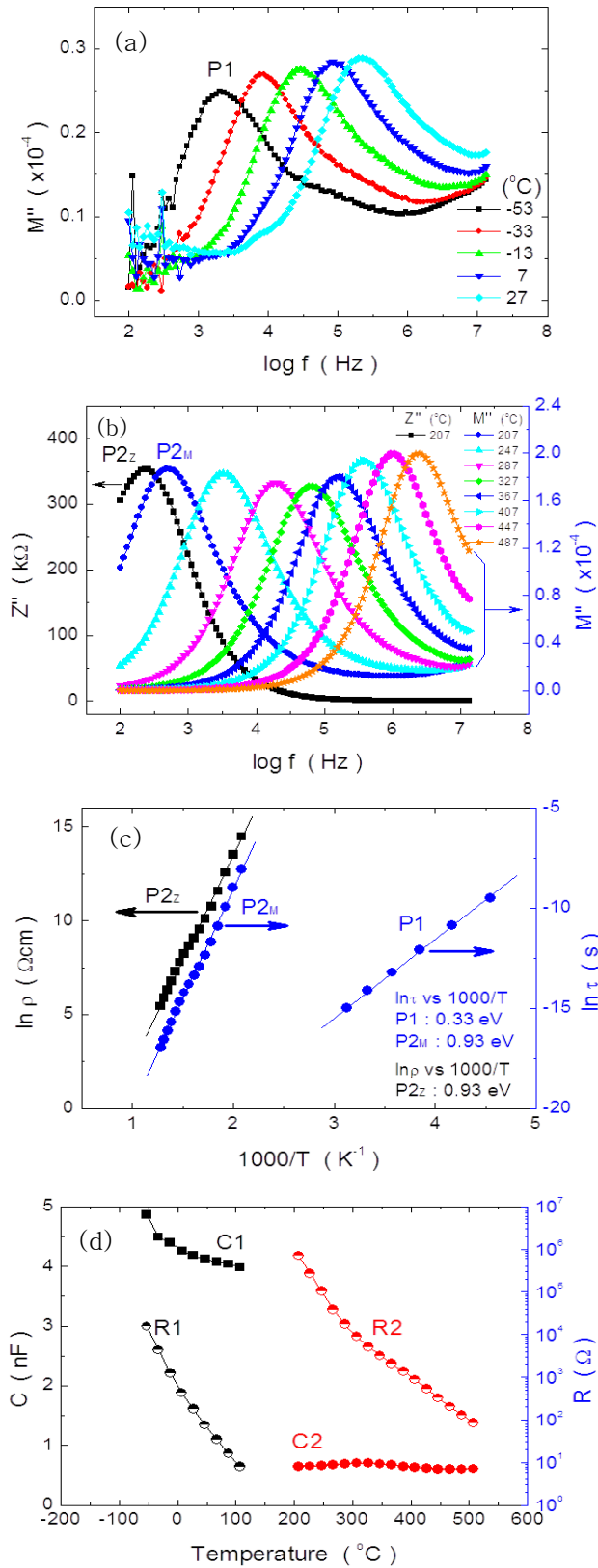


Fig. 5. Impedance and modulus spectroscopy of ZBSCo (Sb/Bi=0.5) sintered at 1,300°C. (a) M'' -log f (-113~-67°C), (b) Z'' -, M'' -log f (207~307°C), (c) $\ln\rho$ and $\ln\tau$ vs. $1,000/T$ plot, (d) resistance ($R_{1,2}$) and capacitance ($C_{1,2}$) with temperature.

입계로 볼 수 있다. 각 피크에 대한 저항과 시정수에 대하여 아레니우스 플롯을 통하여 각 입계의 활성화 에너지를 계산한 결과, P_{2z} 와 P_{4M} 모두 $E_a=0.93$ eV로 계산되었다 (그림 5(c) 참고). 그리고 207°C에서 입계 저항과 정전용량은 각각 0.7 MΩ과 0.65 nF으로 계산되었으며, 저항은 온도에 대해 지수적으로 감소하고 정전용량은 거의 일정(0.6~0.7 nF)하게 유지하였다.

따라서 ZBS(Sb/Bi=0.5)계에 Co를 첨가할 경우, 입계는 RC가 1개로 구성된다고 할 수 있는데, 이는 등가회로적으로 RC 1개로 구성된 ZBS(Sb/Bi≥1.0)계와 동일한 입계 구조이지만, RC-RC인 2중 입계를 보이는 ZBS(Sb/Bi=0.5)계와 여기에 Mn이나 Ni 혹은 Cr을 첨가한 조성계와는 차이가 나는 것이다 [4,12,15,21-23].

그러므로 Co 첨가제는 일반적으로 Sb/Bi=0.5인 Bi-rich 액상량이 상대적으로 많은 ZnO 바리스터에서 보이는 등가회로적으로 누설전류에 영향을 주는 ZnO-Bi₂O₃(Co)-ZnO 입계와 바리스터 거동을 나타내는 ZnO-ZnO 입계로 구분해서 보는 이런 구분을 없앨 수 있는 첨가제라는 것을 알 수 있다 [4,12,15,21-23].

즉, ZBS(Sb/Bi=0.5)계에 Co를 첨가하면 입계를 구성하는 이러한 두 가지 입계를 거의 동일한 전기적 물성을 갖도록 만드는 역할을 한다고 볼 수 있겠다. 한편으로 327°C 전후로 입계 저항(R_2)과 정전용량(C_2)의 변화 양상 (그림 5(b,c,d) 참고)을 고려할 때 Co를 첨가한 입계도 어느 정도 주위 산소의 흡탈착과 관련된 영향을 포함하는 것을 알 수 있다 [12,21-23].

요약하면, ZBS계에 Co를 첨가할 경우, V_o' (0.33 eV)를 주 결함으로 생성하여 바리스터 열화에 큰 영향을 주는 Zn_i' 의 생성을 억제시키고 [1,14-18], 입계는 전기적으로 단일 입계(0.93 eV)를 형성하며, 입계의 정전용량은 0.60~0.70 nF 범위의 값을, 입계 저항은 온도에 따라 지수적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결론

ZBS계에 Co_3O_4 를 1/3 mol% 첨가한 ZBSCo계에서 나타나는 소결 및 전기적 특성에 대하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZBSCo계의 소결과 전기적 특성은 Sb/Bi 비에 의해 제어되었다. 파이로클로어는 Sb/Bi 비와 관계없이 전체 계에서 생성되었으며, Sb/Bi \geq 1.0일 때 β -스피넬이, Sb/Bi=0.5일 때 β -스피넬은 사라지고 β - Bi_2O_3 를 우선적으로 생성하였다. Sb/Bi \geq 1.0인 계는 파이로클로어와 스피넬의 생성으로 900 $^\circ\text{C}$ 까지 치밀화가 억제되었으며, Sb/Bi=0.5인 계는 공정액상의 생성으로 800 $^\circ\text{C}$ 부터 치밀화가 촉진되었다. Co의 첨가에 따라 Sb/Bi=1.0 조성에서 가장 균일한 미세구조를 형성하였으며, 전체 계에서 높은 비선형 특성(비선형 계수, $\alpha=23\sim 50$)을 나타내었다. Co의 첨가에 의해 계는 V_o^* (0.33 eV)를 주 결합으로 생성하여 바리스터 열화에 큰 영향을 주는 Zn_i^{\cdot} 의 생성을 억제시키는 역할을 하였다. 입계는 전기적으로 단일 입계 (0.93 eV)를 형성하였으며 주위 산소에 의해 다소 영향을 받았다. 따라서 ZnO 바리스터에서 Co_3O_4 를 첨가제로 사용할 경우, 바리스터 특성을 크게 개선시킬 수 있으므로 Sb/Bi 비를 잘 고려해서 상발달과 치밀화 및 미세구조의 균일화를 유도하여 신뢰성을 확보하는 것이 중요할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 485 (1999).
- [2] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1817 (1990).
- [3] K. Eda, *IEEE Elec. Insulation. Mag.*, **5**, 28 (1989).
- [4] R. Einzinger, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **17**, 299 (1987).
- [5] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639 (1986).
- [6] Y. W. Hong, *Bull. KIEEME*, **24**, 3 (2011).
- [7] M. Inada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 1439 (1979).
- [8] M. Inada and M. Matsuoka, *Advances in Ceramics* (American Ceramic Society, Columbus, 1983) p. 91.
- [9] J. Kim, T. K. Kimura, and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1390 (1989).
- [10] A. Mergen and W. E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1049 (1997).
- [11] Y. W. Hong and J. H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 651 (2000).
- [12] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **21**, 738 (2008).
- [13] L. Karanović, D. Poleti, and D. Vasović, *Mater. Lett.*, **18**, 191 (1994).
- [14] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1990).
- [15] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, **30**, 1307 (2004).
- [16] J. Han, P. Q. Mantas, and A. M. R. Senos, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22**, 49 (2002).
- [17] M. H. Sukker and H. L. Tuller, *Advances in Ceramics* (American Ceramic Society, Columbus, 1983) p. 71.
- [18] G. D. Mahan, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3825 (1983).
- [19] K. A. Abdullah, A. Bui, and A. Loubiere, *J. Appl. Phys.*, **69**, 4046 (1991).
- [20] M. Andres-Verges and A. R. West, *J. Electroceram.*, **1**, 125 (1997).
- [21] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **22**, 941 (2009).
- [22] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **23**, 368 (2010).
- [23] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, **23**, 942 (2010).
- [24] H. R. Philipp, *Materials Science Research, Tailoring Multiphase and Composite Ceramics* (eds. R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano, and R. E. Newnham) (Plenum Press, New York/London, 1987) p. 481.