

ZnO-Zn₂BiVO₆-Mn₃O₄ 바리스터의 미세구조와 전기적 특성

홍연우^a, 하만진, 백종후, 조정호, 정영훈, 윤지선

한국세라믹기술원 전자소재부품센터

Microstructure and Electrical Properties of ZnO-Zn₂BiVO₆-Mn₃O₄ Varistor

Youn-Woo Hong^a, Man-Jin Ha, Jong-Hoo Paik, Jeong-Ho Cho, Young-Hun Jeong, and Ji-Sun Yun
 Electronic Materials & Component Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received May 10, 2018; Revised May 23, 2018; Accepted May 28, 2018)

Abstract: This study introduces a new investigation report on the microstructural and electrical property changes of ZnO-Zn₂BiVO₆-Mn₃O₄ (ZZMn), where 0.33 mol% of Mn₃O₄ and 0.5 mol% of Zn₂BiVO₆ were added to ZnO (99.17 mol%) as liquid phase sintering aids. Zn₂BiVO₆ contributes to the decrease of sintering temperatures by up to 800°C, and segregates its particles at the grain boundary, while Mn₃O₄ enhances α , the nonlinear coefficient, of varistor properties up to $\alpha = 62$. In comparison, when the sintering temperature is increased from 800°C to 1,000°C, the resistivity of ZnO grains decreases from 0.34 Ωcm to 0.16 Ωcm , and the varistor property degrades. Oxygen vacancy (V_o^{\bullet}) (P1, 0.33~0.36 eV) is formed as a dominant defect. Two different kinds of grain boundary activation energies of P2 (0.51~0.70 eV) and P3 (0.70~0.93 eV) are formed according to different sintering temperatures, which are tentatively attributed to be ZnO/Zn₂BiVO₆-rich interface and ZnO/ZnO interface, respectively. Accordingly, this study introduces a progressive method of manufacturing ZnO chip varistors by way of sintering ZZMn-based varistor under 900°C. However, to procure a higher reliability, an in-depth study on the multi-component varistors with double-layer grain boundaries should be executed.

Keywords: ZnO varistor, Impedance spectroscopy, Electrical property, Zn₂BiVO₆, Mn₃O₄, Sintering

1. 서론

다양한 전자기기의 사용과 더불어 기기를 정전기 (ESD)나 과전압 또는 각종 서지(surge)로부터 보호해야 하는 역할이 중요해졌으며, 이를 위한 제품으로 비선형 전류-전압 특성을 가지는 TVS 다이오드나 ZnO 바리스터가 사용되고 있다 [1-6]. 특히 ZnO 바리스터는 0402 mm 칩 크기에서부터 송배전용 디스크까지

다양한 크기로 제조할 수 있을 뿐 아니라 TVS 다이오드보다 제조단가가 낮기 때문에 다양한 분야에서 응용되고 있다 [1-6]. 제품화된 ZnO 바리스터는 Bi₂O₃ 또는 Pr₆O₁₁를 액상 소결 조제로 하여 소량의 천이금속 산화물(Mn₃O₄, Co₃O₄, NiO, Cr₂O₃ 등)을 첨가한 두 종류의 조성계가 있다. Bi-계 ZnO 칩 바리스터는 대략 1,000°C에서 소결하기 때문에 Ag/Pd = 8/2 또는 7/3 비율의 내부전극을 사용하며 ZnO의 입성장을 제어할 목적으로 Sb₂O₃를 포함하고 있어 복잡한 상 발달 과정과 함께 복잡한 미세구조를 형성하는 반면, Pr-계는 ~1,200°C에서 소결하므로 100% Pd 내부전극을 사용하며 보다 단순한 미세구조를 형성하고 보다 낮은 항복 전압에서 ESD 내성이 Bi계보다 우수한 장점이 있다 [7,8]. 본 연구진에서는 원가 절감 차원에서 내부전극으

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

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

로 Ag (100%) 전극을 사용하기 위해 ZnO 바리스터의 소결온도를 900°C로 낮추는 연구를 진행하는 중 새로운 액상소결 조제로 Zn₂BiVO₆를 합성한 후 이에 대한 연구를 진행하여 기존의 Bi₂O₃나 Pr₆O₁₁ 또는 V₂O₅를 충분히 대체시킬 수 있음을 확인하고 이에 Co₃O₄를 첨가하여 우수한 바리스터 특성을 확보한 결과를 보고하였다 [9,10]. 일반적으로 ZnO 바리스터에서 전류-전압 비선형성을 높이는 대표적인 첨가제로 Co₃O₄와 Mn₃O₄가 있으며, 이에 본 연구에서는 ZnO-Zn₂BiVO₆에 Mn₃O₄를 일정량 첨가한 3성분계에 대한 연구를 진행하여 Mn의 첨가효과를 소결과 전기적 특성 측면에서 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 원료 분말은 순도 99.9% (고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi₂O₃, V₂O₅, Mn₃O₄이며, 모상인 ZnO에 0.5 mol% Zn₂BiVO₆와 1/3 mol% Mn₃O₄를 첨가한 ZZMn 조성을 볼밀법으로 혼합/건조하여 출발 원료로 사용하였다. 여기서 사용한 Zn₂BiVO₆ 분말은 기존에 보고한 논문의 제조 방법과 같이 합성하였다 [9]. 소결은 ~0.5 g의 출발 원료를 칭량 후 10 mmφ의 원통형 금형에 넣어 ~50 MPa로 1축 가압 성형한 후 800~1,000°C에서 1시간 공기 중에서 진행하였으며, 이때 승온 및 냉각 속도는 5°C/min로 하였다. 소결 미세구조는 SEM (S-4200, Hitachi, Japan)으로 관찰하였으며, ZnO의 평균 입경(\bar{d})은 선형 교차법으로 계산하였다 [11]. 전기적 특성 측정용 시편은 소결 시편을 약 1.0 mm로 양면 연마하여 Ag 전극으로 550°C에서 10분 열처리하여 제조하였다. 전류-전압(I - V) 특성은 high voltage source meter (Keithley 237, USA)를 사용하였으며, 비선형 계수(α)는 전류밀도-전기장(J - E) 곡선으로부터 $J = CE^\alpha$, $\alpha = \log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1)$ 에 따라 계산(여기서, $J_1 = 1$ (mA/cm²), $J_2 = 10$ (mA/cm²)이며, E_1 과 E_2 는 각각 J_1 과 J_2 에서의 전장의 세기(V/cm)임)하고, 입계당 항복 전압(V_{gb})은 항복 전압(E_b , 1 mA/cm²에서의 전압)과 시편 두께(t)와 ZnO 입자의 평균 입경(\bar{d})으로부터 $V_{gb} = E_b \cdot \bar{d}/t$ 로 구하였으며, 누설 전류 밀도(J_L)는 0.8 E_b 에서의 전류 밀도로, 상온 비저항 ρ_{gb} 는 항복전(pre-breakdown) 영역의 J - E 곡선의 기울기로부터 계산하였다. 또한 소결체의 ZnO 결정립 비저항은 RF impedance/material analyzer (E4991A, Agilent, USA)를 사용하여 상온에서 1 MHz ~ 1 GHz 범위로 $|Z|$ - θ

(임피던스 절댓값 vs. 위상)를 측정하였다.

ZZMn계의 입계 특성은 impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)를 수행하였으며, 임피던스의 실수부와 허수부를 100 Hz ~ 10 MHz와 20~420°C 범위에서 측정하였다. 측정된 임피던스의 실수부와 허수부는 복소 임피던스(Z^*)와 모듈러스(M^*) 관계인 $M^* = j\omega C_0 Z^* = j\omega C_0 (Z' - jZ'') = M' + jM''$ [여기서, $j = \sqrt{-1}$, $\omega =$ 각주파수($2\pi f$, $f =$ 주파수), $C_0 = \epsilon_0 A/t$ ($\epsilon_0 =$ 진공유전율, $A =$ 전극 단면적, $t =$ 시편 두께)]로부터 계산하였다. 측정된 임피던스 허수부와 모듈러스의 허수부의 주파수 응답도(frequency explicit plot)에서 각 피크의 최댓값에 해당하는 피크 온도 T_p 와 피크 주파수 f_{max} 및 최댓값 Z''_{max} 와 M''_{max} 를 그래프 상에서 구하여 $Z''_{max} = R/2$, $M''_{max} = C_0/(2C)$ 의 관계를 이용하여 입계 저항(R)과 정전 용량(C)을 계산하였다 [10,12]. 이렇게 구한 T_p 와 $\tau^{-1} = \omega_{max} (= 2\pi f_{max})$, Z''_{max} , M''_{max} 는 아레니우스(Arrhenius)식 ($\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$, $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$, $\tau =$ 완화시간, $\rho =$ 비저항, $E_a = \tau$ 혹은 ρ 에 대한 활성화 에너지, $k =$ 볼츠만 상수(8.62×10^{-5} eV/K), $T =$ 온도)을 이용하여 각각 $\ln \tau$ vs. $1,000/T$ 와 $\ln \rho$ vs. $1,000/T$ 의 기울기로부터 상온 이하의 값에서는 결합 준위를, 상온 이상에서는 입계 활성화 에너지를 계산하였다 [10,12].

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

그림 1은 각각 800~1,000°C에서 소결한 ZZMn의 파 단면 미세구조를 나타낸 것이다. ZZMn의 소결 상대 밀도(d)와 평균 입경(\bar{d})은 표 1에 제시하였다. 그림 1(c)의 미세구조에서 화살표는 ZnO 입계에 분포하는 Zn₂BiVO₆-rich 상을 표시한 것으로 대부분 입계에 분포하였으며, 선형교차법으로 구한 ZnO의 평균 입경은 각각 2.0 μ m, 7.7 μ m, 15.1 μ m로서 소결온도가 800°C에서 900°C로 높아질 때 ~3.9배의 ZnO 입성장이 일어나지만 900°C에서 1,000°C로 높아질 때는 ~2배로 커지는 것으로 볼 수 있다. 이는 Zn₂BiVO₆-rich 상에 의한 계의 치밀화와 ZnO 입성장 및 기공의 포획 등 그 역할이 800~900°C 사이에서 크게 작용함을 의미한다. 이 액상은 이 온도영역에서 급작스런 ZnO 입성장을 유발함에 따라 미세구조 전반에 걸쳐 기공의 잔류를

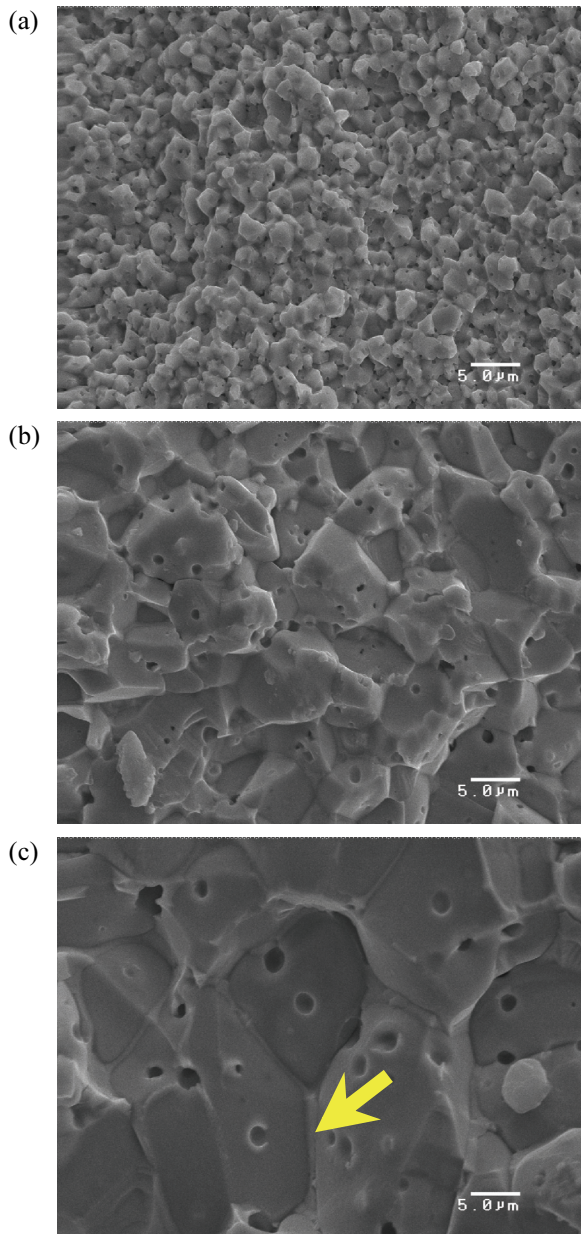


Fig. 1. Microstructure of ZzMn sintered at (a) 800°C, (b) 900°C, and (c) 1,000°C.

Table 1. Summary of sintering and *J-E* characteristics of ZzMn sintered at 800~1,000°C.

S.T. (°C)	d (%)	\bar{d} (μm)	α	V_{gb} (V)	J_L ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ρ_{gb} (Ωcm)
800	93.8	2.0	62	3.9	21	8.4×10^9
900	96.1	7.7	40	2.8	102	7.3×10^8
1,000	95.7	15.4	5	1.5	490	3.5×10^7

초래한 것으로 판단되었으며, 이러한 기공은 소결 공정의 제어에 제거할 수 있을 것으로 사료된다.

다만 이러한 기공의 존재가 신뢰성 측면에서 어떠한 영향을 미치는지는 아직 정량적으로 보고된 바가 없어 여기서는 현상학적인 면만 제시하였다. 따라서 ZzMn의 미세구조는 전형적인 Bi-ZnO계와 ZZCo(ZnO-Zn₂BiVO₆-Co₃O₄)계 바리스터가 갖는 미세구조와 거의 동일하며, Bi₂O₃-rich 상의 역할과 동일한 기능을 수행하는 것으로 판단된다 [1-7,9].

3.2 전류-전압(*J-E*) 특성

그림 2는 800~1,000°C에서 소결한 ZzMn의 전류-전압(*J-E*) 곡선이며, 그 특성은 표 1에 요약하였다.

비선형 계수(α)는 62 (800°C), 40 (900°C), 5 (1,000°C)로 소결온도가 높아질수록 급격히 낮아졌으며, 입계당 항복 전압(V_{gb})도 3.9 V (800°C)에서 1.5 V (1,000°C)로 낮아졌다. 또한 소결온도가 높아짐에 따라 절연저항(ρ_{gb})은 $8.4 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ 에서 $3.5 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ 로 낮아지고 이에 따라 누설전류(J_L)는 크게 높아졌다($21 \rightarrow 490 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). ZzMn 계는 800°C에서 바리스터 특성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있는데 이는 ZZCo계와 비교할 때 전체적으로 다소 낮은 바리스터 특성(보다 낮은 비선형계수, 낮은 절연저항, 높은 누설전류 등)을 나타내었다 [10]. 따라서 본 연구에서 사용한 Zn₂BiVO₆는 상용 ZnO 바리스터에서 사용하는 액상소결 첨가제(Bi₂O₃와 Pr₆O₁₁)와 견주어 대체할 수 첨가제임을 ZzMn계를 통해 확인할 수 있었다. 다만 소결온도가 높아짐에 따라 특별히 1,000°C에서 급격하게 바리스터 특성이 나빠지는 것은 Mn이 입계에서 이중 Schottky 장벽을 효과적으로 형성하지 못

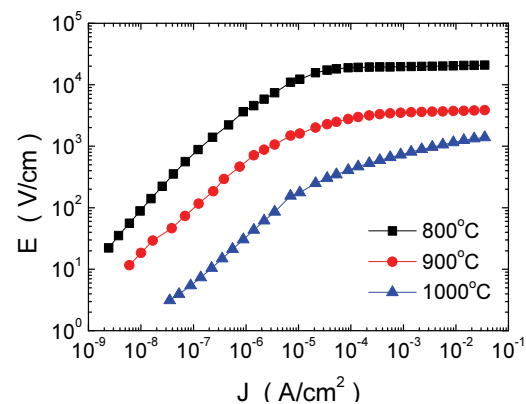


Fig. 2. *J-E* characteristics of ZzMn sintered at 800~1,000°C.

하기 때문인 것으로 판단된다. 이는 소결온도가 높아짐에 따라 Mn이 상대적으로 많이 ZnO 내부로 치환 고용되어 도너를 형성함에 따라 ZnO 결정립의 비저항을 낮추고 입계 절연저항을 낮추기 때문으로 $|Z|-\theta$ 분석으로 확인할 수 있었다 [2,3,8-10,13].

3.3 ZnO 결정립 비저항($|Z|-\theta$ 분석)

그림 3은 800~1,000°C에서 소결한 ZZMn 시편의 ZnO 비저항을 계산하기 위하여 $|Z|$ 와 θ 의 주파수(1 MHz ~ 1 GHz) 특성을 나타낸 것이다. 재료의 임피던스(Z)는 주파수에 의존하여 저항-인덕턴스-정전 용량(resistance-inductance-capacitance, $R-L-C$)의 합수로 $Z=R+jwL-j/(wC)$ (단, $j=\sqrt{-1}$, $w=2\pi f$, f =주파수)로 표기된다. 여기서 $wL=1/(wC)$ 일 때 임피던스는 $|Z|=R$ 이 되고, 이때 저항 R 은 ZnO 결정립의 저항을 나타낸다.

그림 3과 같이 ZZMn계는 소결온도가 높아짐에 따라 $|Z|$ 의 최저값이 각각 0.158 Ω , 0.107 Ω , 0.074 Ω 으로 낮아지는 경향을 나타냈으며, 비저항(ρ)은 각각 0.34 Ωcm , 0.22 Ωcm , and 0.16 Ωcm 로 계산되었다. ZnO 바리스터에서 ZnO 결정립의 비저항은 일반적으로 1~10 Ωcm 이며, 이보다 낮을 때 고전류 영역($>10^3$ A/cm²)의 전류-전압 비선형성을 높이기 때문에 보다 우수한 제품으로 설계하는 데 도움을 줄 수 있다 [1-3,9]. 그러나 ZnO의 비저항을 낮추기 위하여 도너로 작용하는 3+ 이온(예, Al³⁺)의 첨가제를 높일 수 없는데 이는 ZnO 비저항을 일정 부분 낮추지만 동시에 누설전류를 높이는 계기가 되기 때문이다 [2-6]. 본 시스템과 같이 소결온도가 높아짐에 따라 비저항이 절반

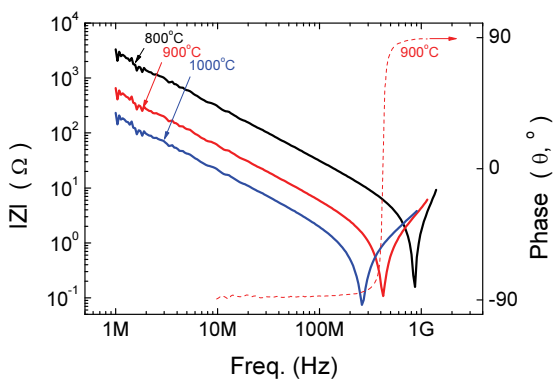


Fig. 3. $|Z|-\theta\text{-log}f$ plot of ZZMn samples sintered at 800~1,000°C.

으로 낮아지지만 이와 동시에 바리스터 특성이 급격히 낮아지기 때문에 Mn₃O₄의 함량과 다른 첨가제들과의 상승효과 등의 확인 및 소결온도 제어 등을 통하여 비저항을 최저로 하면서 바리스터 특성을 개선시키는 최적의 공정조건들을 확보할 필요가 있다 [2,3,9,10].

3.4 Impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)

그림 4는 900°C에서 소결한 ZZMn의 IS & MS 측정 결과이다. 그림 4(a), (b)는 각각 $M''\text{-log}f$ 와 $Z''\text{-log}f$ 그래프를, 그림 4(c), (d)는 각각 40°C와 220°C에서의 $Z''\text{-}M''\text{-log}f$ 그래프를 나타낸 것으로 P1과 P2 ($M''\text{-log}f$) 및 P3 ($Z''\text{-log}f$)를 확인할 수 있다.

그림 5는 800~1,000°C에서 소결한 시편의 IS & MS 측정 결과로부터 각 피크(P1, P2, P3)에 대한 활성화 에너지와 정전 용량($C1$, $C2$, $C3$) 및 입계 저항($R1$, $R2$, $R3$)을 계산하여 도시한 것이다. 표 2에 각 피크에 해당하는 성분들의 활성화 에너지와 정전 용량 및 입계 저항을 요약하여 나타내었다. 특별히 표 2의 $R1$, $R2$, $R3$ 는 P1, P2, P3 성분에 대한 각각 40°C, 220°C, 220°C에서의 측정 저항으로서 측정온도가 높아짐에 따라 계의 저항이 지수적으로 감소하기 때문에 비교를 목적으로 특정 온도의 값을 분리하여 나타낸 것이다.

특히 그림 4(d)의 화살표는 P3에 대응하는 M'' 피크가 예상되는 주파수 위치를 표기한 것으로 실제 동일한 구성요소에 의한 피크일 경우 P2와 P3는 거의 동일한 주파수 위치에 존재해야 하지만 그렇지 않기 때문에 동일한 입계 구성요소가 아님은 확실하다 [5,12,14-16]. 220°C에서 P3에 대응하는 M'' 피크(화살표 부분)에서 추출한 정전 용량은 4.3 pF으로 같은 온도 P2의 정전 용량인 0.38 pF보다 10배 이상 높은 값이다 [그림 5(c) 참고]. 이와 같이 P2와 P3가 동일한 입계 구성요소가 아닌 것은 그림 5와 표 2의 결과와 같이 각각의 활성화 에너지(0.66 eV vs. 0.91 eV)와 평균 정전 용량(0.39 nF vs. 4.10 nF) 및 입계 저항(1.2 k Ω vs. 52 k Ω)의 차이로 확연히 알 수 있다.

그림 4(a)에서 보듯이 $M''\text{-log}f$ 에서 측정 온도가 높아짐에 따라 각 피크는 고주파 영역으로 이동하여 P1은 80°C 이상에서 사라지고 새로운 P2가 60°C 이상에서 낮은 주파수 영역에서 나타나기 시작하여 280°C 이후에는 사라지며, 그림 4(b)와 같이 $Z''\text{-log}f$ 에서는 180°C 이상에서 새로운 P3가 나타나 420°C 이후로 측정 주파수 범위(100 Hz ~ 10 MHz)에서 사라지게 된다. 따라

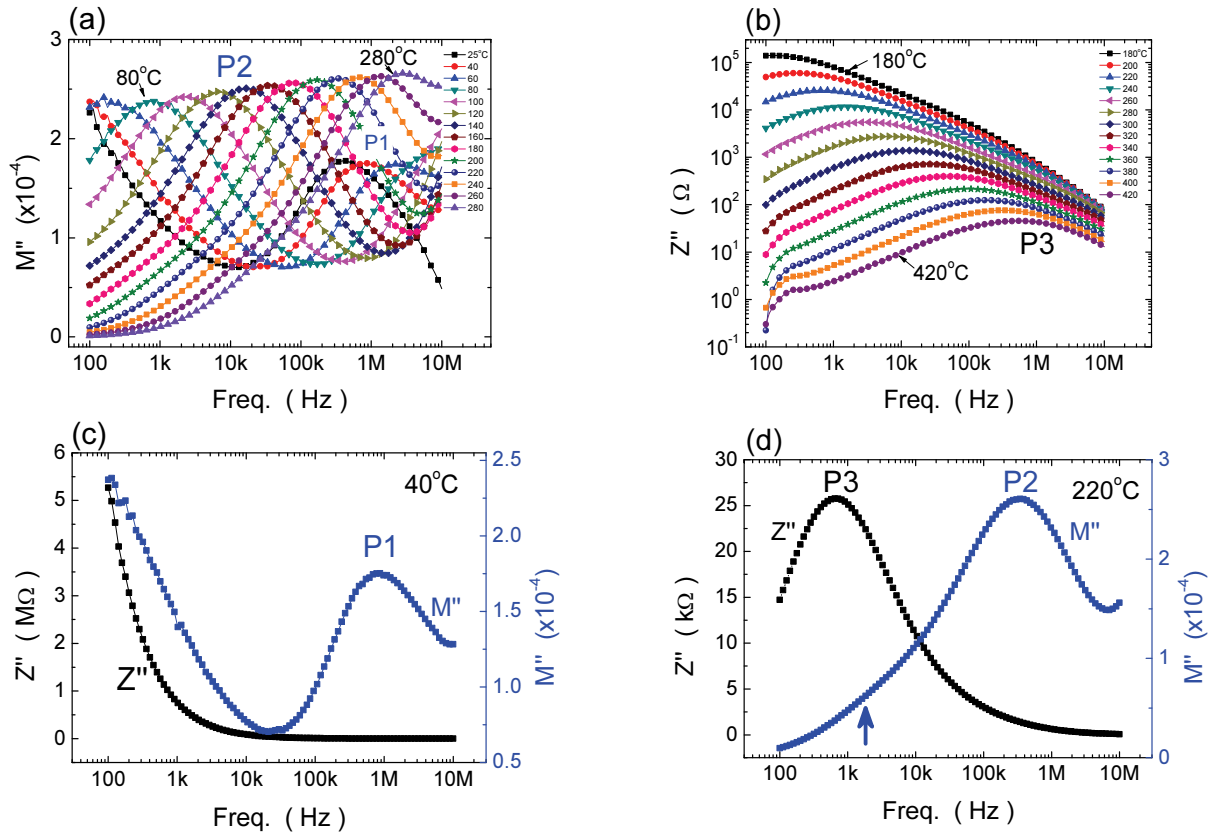


Fig. 4. Impedance and modulus spectroscopy of ZZMn sintered at 900°C. (a) M'' - $\log f$ (25~280°C), (b) Z'' - $\log f$ (180~420°C), Z'' - & M'' - $\log f$ plot at (c) 40°C, and (d) 220°C.

서 측정 온도의 변화에 따라서 다양한 피크들이 임피던스와 모듈러스 허수부 상에 나타났다가 사라지는 것을 볼 수 있는데 이러한 특성을 기초로 하여 각 피크들에 대한 구성요소와 입계를 등가회로적으로 해석하고 최종적으로는 가장 우수한 ZnO 바리스터 조성을 개발하는 자료로 활용하게 된다 [5,9,10,12,14-16].

그림 4(c), (d)의 Z'' - M'' - $\log f$ 에서 40°C의 P1과 220°C의 P2가 확인되며, $M''_{max} [= C_0/(2C)]$ 는 C^{-1} 의 관계에 의해 각각 570 pF (P1)과 380 pF (P2)로 계산되며 그 높이가 높을수록 정전 용량(C)은 낮아짐을 볼 수 있다. 또한 이 온도에서 P1과 P2의 저항 [$R = 1/(\omega C)$]은 각각 323 Ω 과 1.2 k Ω 으로 3.8배 정도 P2의 저항이 높은데 이는 각각을 결함(산소공공)이 갖는 저항(R1)과 입계가 갖는 저항(R2)으로 할당할 수 있다 [9,10,12, 14-16]. 그리고 그림 4(d)에서 P3는 P2와 다른 것으로 앞서 그 차이를 설명하였다.

그림 5(a), (b)와 표 2에서 보듯이 각 피크(P1, P2, P3)의 활성화 에너지는 소결온도가 높아짐에 따라 낮

아지며, 동일 소결온도에서는 $P1 < P2 < P3$ 로 높게 계산되었다. 그림 5(c), (d)와 표 2에서와 같이 각 피크에 해당하는 정전 용량($C1$, $C2$, $C3$)은 소결온도가 높아짐에 따라 높아지며, 측정온도가 높아짐에 따라 대부분 일정하지만 낮아지는 경향을 보이며, 동일한 소결온도에서 볼 때 $C2 < C1 < C3$ 순으로 높게 나타났다. 또한 저항(R)은 전체 시편에서 측정온도가 높아질수록 지속적으로 감소하며, 소결온도가 높아질수록 낮아지며, 동일 소결온도에서는 $R1 < R2 < R3$ 로 높게 나타났다.

ZZMn에서 P1의 활성화 에너지(0.36~0.43 eV)는 일반적으로 ZnO 바리스터에서 알려진 주된 결함 중 하나인 산소공공(~0.33 eV)이 확인되는 온도와 주파수 구간과 동일한 영역에서 나타나지만 보다 높은 값으로서 ZZ 및 ZZCo계와 유사하기 때문에 산소공공에 의한 피크로 할당할 수 있겠다 [9,10,13]. 또한 P2의 활성화 에너지(0.51~0.70 eV)는 산소공공 등 결함에 의한 것이 아니라 입계 구성요소 중 하나로 볼 수 있는데 그림 1과 같이 ZnO/ Zn_2BiVO_6 -rich 상의 계면으로

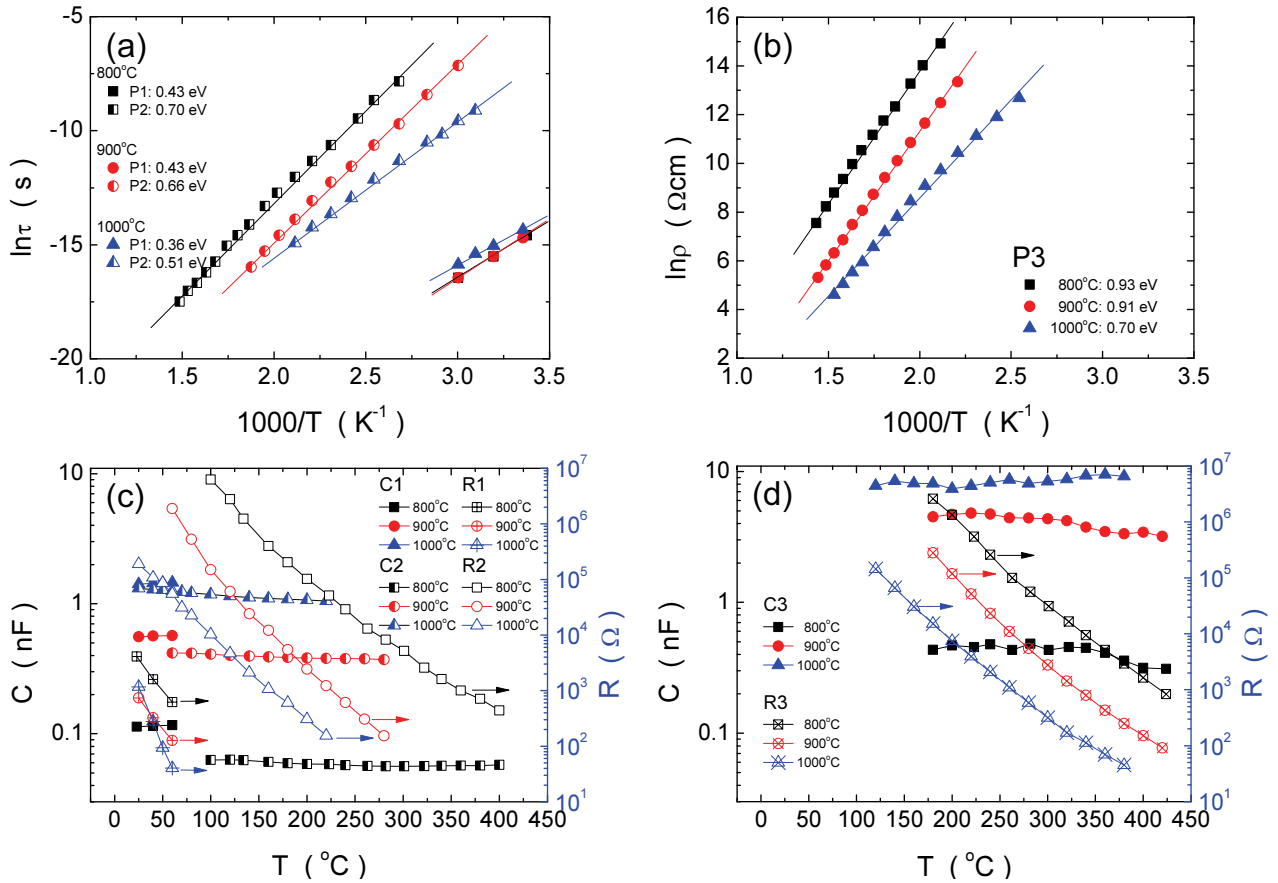


Fig. 5. (a) $\ln \tau$ and (b) $\ln \rho$ vs. $1,000/T$ plot of ZZMn sintered at 800~1,000°C. (c) Capacitance ($C1$, $C2$) and resistance ($R1$, $R2$) and (d) $C3$ and $R3$ with temperature.

Table 2. Summary of IS & MS characteristics of ZZMn sintered at 800~1,000°C.

S.T. ($^{\circ}\text{C}$)	P1 (eV)	P2 (eV)	P3 (eV)	$C_{av.}$ (nF)			R (k Ω)		
				$C1$	$C2$	$C3$	$R1$	$R2$	$R3$
800	0.43	0.70	0.93	0.12	0.06	0.42	1.5	51	543
900	0.43	0.66	0.91	0.56	0.39	4.10	0.3	1.2	52
1,000	0.36	0.51	0.70	1.44	1.18	8.40	0.2	0.2	4

볼 수 있는데 이는 P3보다 낮은 활성화 에너지와 저항 값으로부터 확정할 수 있으며, 누설전류를 높이는 입계로 작용할 것으로 판단된다 [5,12]. P3의 활성화 에너지(0.70~0.93 eV)는 다른 피크들보다 가장 높으며, 정전 용량이나 저항도 가장 높게 계산되었다. 이는 전기적으로 비선형 전류-전압 특성을 가지는 바리스터 거동을 나타내는 입계(ZnO/ZnO 입계)로 볼 수 있다 [5,12].

따라서 ZZMn계는 등가회로적으로 결함($R1C1$: 병렬)과 입계1($R2C2$: 병렬) 및 입계2($R3C3$: 병렬)가 서로 직렬($R1C1-R2C2-R3C3$)로 연결되어 있는 구조임을 알 수 있다 [10,12,15]. 그러므로 ZZMn계는 누설전류를 높일 수 있는 입계($R2C2$)가 확연히 존재하기 때문에 실제적으로 Co_3O_4 를 첨가한 계보다 바리스터 특성이 낮은 것을 알 수 있으며, Co나 다른 첨가제들의 제어를 통하여 바리스터 특성을 높이는 연구가 계속 진행되어야 할 것으로 판단되었다 [1-6,9,10].

4. 결론

ZnO에 새로운 액상 소결 첨가제(Zn_2BiVO_6)와 Mn_3O_4 를 1/3 mol% 첨가한 ZnO 바리스터(ZZMn: $\text{ZnO-Zn}_2\text{BiVO}_6\text{-Mn}_3\text{O}_4$)의 미세구조와 전기적 특성을 분석한 결과 다음과

같은 결론을 얻었다.

ZZMn에서 액상 소결첨가제인 Zn_2BiVO_6 은 계의 소결온도를 대략 $800^\circ C$ 까지 낮추고 소결 후 대부분 입계에 분포하며, Mn의 첨가는 우수한 바리스터 특성(비선형 계수 $\alpha = 62$)을 유도하였다. 소결온도가 $800^\circ C$ 에서 $1,000^\circ C$ 로 높아짐에 따라 ZnO의 비저항은 $0.34 \Omega cm$ 에서 $0.16 \Omega cm$ 으로 낮아지지만 바리스터 특성은 급격히 떨어졌다. ZZMn에서 산소공공 결함(P1: $0.36 \sim 0.43 eV$)이 확인되며, 입계는 소결온도에 따라 결보기 활성화 에너지가 P2 ($0.51 \sim 0.70 eV$)와 P3 ($0.70 \sim 0.93 eV$)인 두 종류의 입계로 구성되어 있으며, 각각 잠정적으로 ZnO/ Zn_2BiVO_6 -rich 계면과 ZnO/ZnO 계면으로 할당할 수 있다. 각 성분(결함 및 두 종류의 입계)의 정전 용량(C_{av})은 소결온도가 높아짐에 따라 높아지며, ZnO/ Zn_2BiVO_6 -rich 계면(C2)이 가장 낮고 ZnO/ZnO 계면(C3)이 가장 높게 나타났다. 모든 성분의 저항(R1, R2, R3)은 측정온도가 높아짐에 따라 지수적으로 감소하였다.

따라서 본 연구의 새로운 ZZMn계 바리스터는 $\sim 800^\circ C$ 보다 낮은 온도에서 소결이 가능하고 바리스터 특성이 우수하지만 두 종류의 입계를 형성하기 때문에 높은 신뢰성을 확보하기 위하여 첨가제 제어를 통한 다성분계에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.20171210000180).

REFERENCES

- [1] P. R. Bueno, J. A. Varela, and E. Longo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 505 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.011>]
- [2] D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 485 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01793.x>]
- [3] T. K. Gupta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1817 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05232.x>]
- [4] K. Eda, *IEEE Electr. Insul. Magazine*, **5**, 28 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1109/57.44606>]
- [5] R. Einzinger, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **17**, 299 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.17.080187.001503>]
- [6] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639 (1986).
- [7] M. Inada and M. Matsuoka, *Advances in Ceramics* (American Ceramic Society, Columbus, 1984) p. 91.
- [8] S. Hirose, Y. Yamamoto, and H. Niimi, *J. Appl. Phys.*, **104**, 013701 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2949262>]
- [9] Y. W. Hong, Y. B. Kim, J. H. Paik, J. H. Cho, Y. H. Jeong, J. S. Yun, and W. I. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **30**, 74 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.2.74>]
- [10] Y. W. Hong, Y. B. Kim, J. H. Paik, J. H. Cho, Y. H. Jeong, J. S. Yun, and W. I. Park, *J. Sens. Sci. Technol.*, **25**, 440 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.5369/JSSST.2016.25.6.440>]
- [11] M. I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 443 (1969). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x>]
- [12] A. R. West and M. Andres-Verges, *J. Electroceram.*, **1**, 125 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1009906315725>]
- [13] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/5/2/001>]
- [14] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and J. H. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **21**, 738 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2008.21.8.738>]
- [15] X. Zhao, J. Li, H. Li, and S. Li, *J. Appl. Phys.*, **111**, 124106 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4729804>]
- [16] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, **30**, 1307 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.026>]