

ZnO-Zn₂BiVO₆-Co₃O₄-Cr₂O₃-CaCO₃ 바리스터 내의 결정결함과 입계특성

홍연우 , 하만진

한국세라믹기술원 가상공학센터

Crystal Defects and Grain Boundary Properties in ZnO-Zn₂BiVO₆-Co₃O₄-Cr₂O₃-CaCO₃ Varistor

Youn-Woo Hong and Man-Jin Ha

Virtual Engineering Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received April 3, 2019; Revised April 23, 2019; Accepted April 25, 2019)

Abstract: In this study, we investigated the crystal defects and grain boundary properties in a ZZCCC (ZnO-Zn₂BiVO₆-Co₃O₄-Cr₂O₃-CaCO₃) varistor, with the liquid-phase sintering aid Zn₂BiVO₆ developed by our laboratory. The ZZCCC varistor sintered at 1,200°C exhibited excellent nonlinear current-voltage characteristics ($\alpha=63$), with oxygen vacancy (V_o^* ; 0.35 eV) as a main defect, and an apparent activation energy of 1.1 eV with an electrically single grain boundary. Therefore, among the various additives to improve the electrical properties of ZnO varistors, if Zn₂BiVO₆ is used as a liquid phase sintering aid, it will be ideal to use Co for the oxygen vacancy and Ca for the electrically single grain boundary. This will allow the good properties of ZnO varistors to be maintained up to high sintering temperatures.

Keywords: ZnO varistor, Impedance spectroscopy, Defect, Grain boundary, Zn₂BiVO₆

1. 서론

기후 변화에 따른 잦은 낙뢰와 다양한 과전압/과전류에 의한 전자기기의 파괴와 손실로 기기의 안전문제가 크게 대두되었으며, 이의 대책으로 ZnO 바리스터가 많이 사용되고 있다 [1-7]. ZnO 바리스터는 칩이나 송배전용 디스크까지 다양한 크기로 제조하여 다양한 분야에 응용되고 있다 [1,4,6,7]. ZnO 바리스터는 약 1 mol% 내외의 액상 첨가제(Bi₂O₃ 또는 Pr₆O₁₁)와 소량의 천이금속 산화물(Mn, Co, Ni, Cr 등)을 첨가한 조성계

가 주로 사용되고 있으며, 반면 정전기(electrostatic discharge, ESD) 내성이나 서지(surge) 내량의 증가 또는 높은 신뢰성을 확보하기 위하여 액상 첨가제가 없는 조성이나 새로운 액상 소결 첨가제를 개발하는 연구가 계속 진행되고 있다 [8-14]. 이 가운데 액상 첨가제가 없는 조성으로는 Mn을 첨가한 ZnO계, Co를 첨가한 ZnO계, Co와 Cr을 함께 첨가한 ZnO계 그리고 ZnO-Co₃O₄-Cr₂O₃-La₂O₃-CaCO₃계가 있다 [8-11]. 또한 최근 새로운 액상 첨가제인 Zn₂BiVO₆를 이용한 ZnO-Zn₂BiVO₆-Co₃O₄ (ZZCo), ZnO-Zn₂BiVO₆-Mn₃O₄ (ZZMn)계가 보고되고 있다 [12-14]. ZnO 바리스터의 액상 소결을 위하여 개발한 합성 Zn₂BiVO₆는 기존의 Bi, Pr, V 산화물을 대체시킬 수 있음을 보고하였다 [12-14]. 그러나 보다 넓은 소결온도 범위에서 바리스터 특성의 안정화와 전기적으로 균일한 단일 입계를 형성할 필요

✉ Youn-Woo Hong; hyw-kea@kicet.re.kr

성이 대두되었다 [3,5,7,11,14]. 따라서 이를 위하여 본 연구에서는 ZnO-Zn₂BiVO₆(ZZ)계에 Co, Cr, Ca를 첨가하여 바리스터의 전류-전압 특성과 결함 및 입계 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 분말은 ZnO, Zn₂BiVO₆, Co₃O₄, Cr₂O₃, CaCO₃이며, 모두 순도 99.9%의 고순도 화학(일본) 제품이다. 본 연구의 ZZCCC 조성은 ZnO의 비율이 98.57 mol%로서 여기에 0.5 mol%의 Zn₂BiVO₆와 0.33 mol%의 Co₃O₄, 0.1 mol%의 Cr₂O₃, 0.5 mol%의 CaCO₃를 첨가한 계로서 모두 일반적인 세라믹 제조공정(볼밀법)으로 제조하였다. 액상 첨가제인 Zn₂BiVO₆의 합성방법에 대한 설명은 선행 연구에서 찾아볼 수 있다 [13]. 소결은 혼합 분말을 10 mmϕ 금형에 넣고 약 50 MPa로 1축 가압하여 성형체를 제조하고 이를 1,200°C에서 공기 중 1시간 가열하였다. 전기적 특성 측정용 시편은 소결 시편을 ~1.0 mm 두께로 연마한 후 시편의 양면에 Ag 페이스트를 스크린 인쇄로 도포하고 550°C에서 10분 열처리하여 제조하였다. 전류-전압(*I-V*) 곡선은 high voltage source meter (Keithley 237, USA)로 측정하였으며, 여기서 비선형 계수(α)는 $J=CE^\alpha$, $\alpha=\log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1)$ 식을 이용하여 계산하였으며 [여기서, $J_1=1$ mA/cm², $J_2=10$ mA/cm², E_1 과 E_2 는 각각 J_1 과 J_2 에서의 전장의 세기(V/cm)임], 항복전압(V_n ; V/mm)은 1 mA/cm²에서의 전압으로 계산하고, 항복전압의 0.8 지점에서의 전류를 누설 전류 밀도(J_L)로, 항복전(pre-breakdown)영역의 전류-전압 곡선으로부터 비저항 ρ_{gb} 을 계산하였다.

계의 결함(defects)은 admittance spectroscopy (AS) 방법으로 확인하였는데, 그 방법은 impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 컨덕턴스(conductance, G)를 -170~100°C와 1~100 kHz (7 points) 범위에서 측정하되 컨덕턴스가 최대일 때 그 온도와 주파수를 추출하여 계산하였다 [15].

입계 특성은 impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)를 수행하였다. 특히 저항(R)과 정전용량(C)은 임피던스의 실수부와 허수부를 100 Hz ~ 10 MHz와 16~400°C 범위에서 측정하여 주파수에 대한 각 값들을 플롯한 다음, 각 온도에서 나타나는 피크의 최댓값(T_p 와 f_{max} 및

Z''_{max} 와 M''_{max})을 구하고 $Z''_{max}=R/2$, $M''_{max}=C_0/(2C)$ 식에 대입하여 계산하였다 [10,12]. 또한 T_p , $\tau^{-1}=\omega_{max}$ ($=2\pi f_{max}$) 및 Z''_{max} 는 아레니우스 식($\tau=\tau_0 \exp(E_a/kT)$, $\rho=\rho_0 \exp(E_a/kT)$, τ =완화시간, ρ =비저항, $E_a=\tau$ 또는 ρ 에 대한 활성화 에너지, k =볼츠만 상수(8.62×10^{-5} eV/K), T =온도)에 사용하여 각각 $\ln \tau$ vs. $1,000/T$ 와 $\ln \rho$ vs. $1,000/T$ 를 플롯하고 그 기울기로부터 결함 준위와 입계 활성화 에너지를 계산하였다 [15,16].

3. 결과 및 고찰

3.1 전류-전압(*I-V*) 특성

1,200°C에서 1시간 공기 중에서 소결한 ZZCCC 시편의 전류밀도-전기장(*J-E*) 특성은 그림 1과 표 1에 나타내었다. 비선형 계수(α)는 63으로 우수한 비선형 전류-전압 특성을 보였으며, 항복전압(V_n)은 420 V/mm, 누설전류(J_L)는 0.02 μ A/cm², 입계 절연저항(ρ_{gb})은 2.2×10^9 Ω cm로서 전체적으로 우수한 바리스터 특성을 나타내었다. 액상소결 첨가제인 Zn₂BiVO₆는 기존 ZnO 바리스터에서 주로 사용되는 Bi₂O₃ 또는 Pr₆O₁₁를 대체시킬 수 있는 소재임을 ZnO-Zn₂BiVO₆-Co₃O₄ (ZZCo)

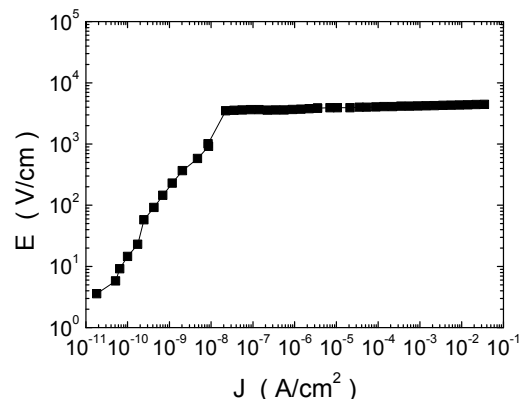


Fig. 1. *J-E* characteristics of ZZCCC sintered at 1,200°C for 1 h.

Table 1. Summary of Sintering and *J-E* characteristics of ZZCCC sintered at 1,200°C.

S.T. (°C)	α	V_n (V/mm)	J_L (μ A/cm ²)	ρ_{gb} (Ω cm)
1,200	63	420	0.02	2.2×10^9

계와 ZnO-Zn₂BiVO₆-Mn₃O₄ (ZZMn)계를 통하여 확인한 바 있다 [12-14]. ZZCo계와 ZZMn계는 각각 900°C와 800°C에서 바리스터 특성이 우수하지만, 누설전류가 다소 높은 특성이 있었다 [12-14]. 또한 ZZMn계는 소결온도가 높아짐에 따라 Mn의 상당한 양이 ZnO 내부로 치환 고용되어 도너(donor)로 작용하고, 이것은 ZnO의 결정립 저항을 낮추고 입계 절연저항을 동시에 낮추는 역할을 하기 때문에 계의 입계 이중 schottky 장벽을 효과적으로 형성하지 못하게 함에 따라 최종적으로 ZnO 바리스터의 전기적 특성을 떨어뜨렸다 [14]. 그러나 본 연구의 조성은 보다 높은 소결 온도인 1,200°C에서도 우수한 바리스터 특성을 나타냄을 확인하였다. 이는 Mn의 첨가를 배제하고 CaCO₃의 첨가로 말미암아 모상인 ZnO와 반응 없이 Ca가 대부분 입계에 분포함에 따라 높은 소결 온도에서도 이중 Schottky 장벽을 유지하도록 하기 때문으로 판단된다 [11,14].

3.2 Admittance spectroscopy (AS)

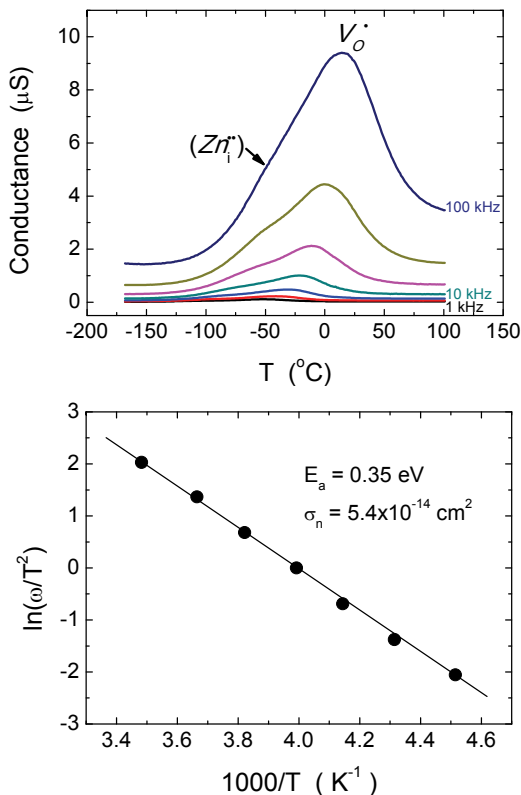


Fig. 2. Admittance spectroscopy as a function of temperature at 1~100 kHz for ZZCCC sintered at 1,200°C.

그림 2는 1,200°C에서 소결한 ZZCCC 시편의 admittance spectroscopy (AS) 측정 결과이다. 그림 2에서 보듯이 주된 하나의 피크가 확인되며, 이 피크의 결로기 활성화 에너지는 0.35 eV, 포획 단면적은 $5.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 으로 계산되었으며, ZnO계에서 확인되는 전형적인 산소공공(V_o'') 결함을 나타내는 것이다 [8-15]. 또한 동일 주파수에서 보다 낮은 온도에서 나타나는 약한 피크는 Zn_i' 결함으로 판단된다 [8-10]. 따라서 본 조성계는 V_o'' (산소공공)가 주된 결함으로, 이동도가 커 누설전류를 높이거나 신뢰성을 낮출 수 있는 Zn_i' 결함은 극미량 생성되는 것으로 확인되었다. 이는 Co의 첨가효과가 크게 작용한 결과로 볼 수 있다 [9,13].

3.3 Impedance and modulus spectroscopy (IS & MS)

그림 3은 1,200°C에서 소결한 ZZCCC 시편의 IS & MS 결과이다. 그림 3(a), (b)는 각각 16°C와 280°C에서의 M'' -, Z'' - $\log f$ 를, 그림 3(c), (d)는 16~400°C까지의 M'' -, Z'' - $\log f$ 를 나타낸 것이다. 그림 4는 그림 3의 각 피크(P1, P2, P3)의 활성화 에너지와 정전용량($C1$, $C2$) 그리고 저항($R1$, $R2$)을 계산하여 도시한 것이다.

그림 3(a), (c)와 같이 동일한 물리적 현상(각 피크)들은 온도가 높아지면 고주파 영역으로 그 피크들이 이동하기 때문에 P1 (846 pF)은 80°C 이상에서 측정 주파수 범위(100 Hz ~ 10 MHz)에서 사라지고 새로운 P2 (249 pF)가 180°C 이상에서 낮은 주파수 영역에서 나타나기 시작하여 400°C까지 존재하였다. P1은 그림 4와 같이 산소공공(V_o'')에 의한 피크들이며, P2는 입계 특성을 나타내는 피크들이다. 그림 3(b), (d)에서 보듯이 임피던스 허수부 값은 180°C 이상에서 P3 (37 kΩ)가 나타나 400°C까지 존재하는데 이는 M'' - $\log f$ 의 P2와 동일한 입계에 대한 주파수 응답 피크들로서 그림 3(b)와 같이 각각 하나의 피크(280°C)를 나타내고 있다. 이는 입계가 전기적으로 단일 입계로 구성되어 있음을 의미하며, ZZCo와 ZZMn에서 이중 입계를 보이는 것과는 다른 양상으로서 Ca의 첨가효과로 판단된다 [11].

그림 4(a)와 같이 ZZCCC에서 P1의 활성화 에너지 (0.30 eV)는 일반적으로 ZnO 바리스터에서 나타나는 산소공공(V_o'' , ~0.33 eV)이지만 계산 값이 AS 결과 (0.35 eV)보다 낮은 것은 계산에 사용된 피크의 개수가 2개밖에 없었기 때문에 발생한 약간의 오차로 보인다

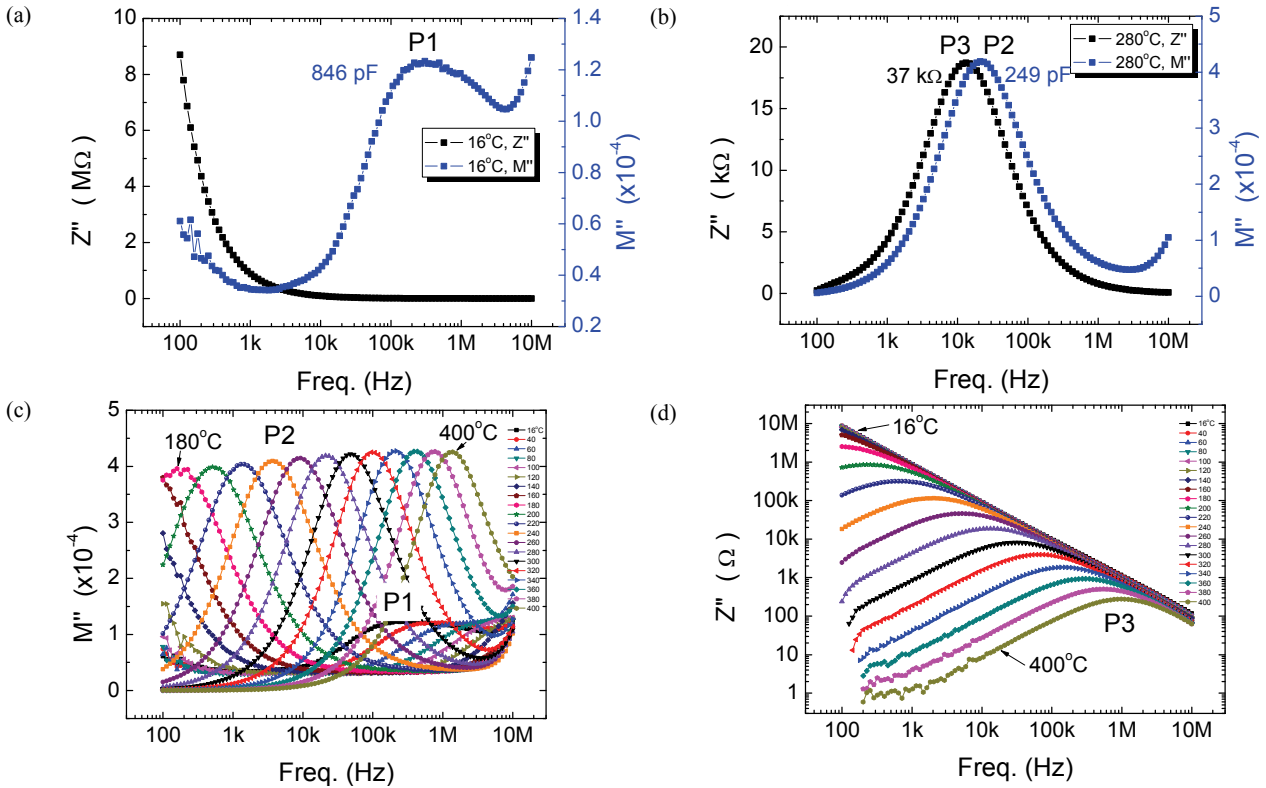


Fig. 3. Impedance and modulus spectroscopy of ZZCCC sintered at 1,200°C. (a) Z'' and M'' -logf (16°C), (b) Z'' and M'' -logf (280°C), (c) M'' -logf (16~400°C at 20°C increments), and (d) Z'' -logf (16~400°C at 20°C increments).

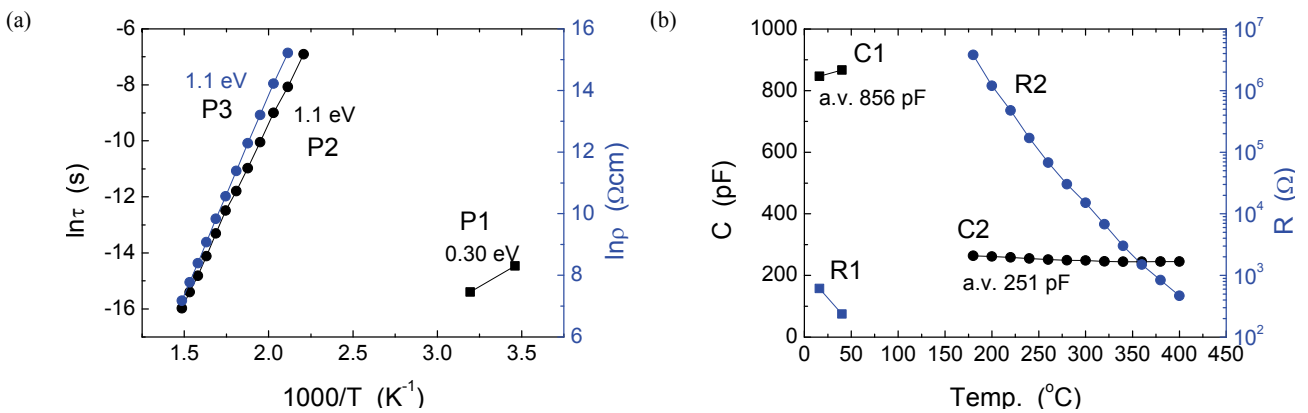


Fig. 4. (a) $\ln \tau$ and (b) $\ln \rho$ vs. $1,000/T$ plot of ZZCCC sintered at 1,200°C and (b) capacitance ($C1$, $C2$) and resistance ($R1$, $R2$) with temperature.

다 [9,15]. 또한 P2와 P3의 활성화 에너지(1.1 eV)는 입계 특성으로서 동일한 입계에 대한 임피던스와 모듈러스 값에서 계산된 것이므로 동일한 값을 타나내었다. 이는 미세구조적으로 ZZMn과 ZZCo계서에서 확인하였듯이 ZnO/Zn₂BiVO₆/ZnO 입계와 ZnO/ZnO 입계가

공존하는 것이 일반적일 수 있음에도 불구하고 전기적으로 단일입계(그림 3(b) 참고)를 형성하는 것으로 볼 때 Ca의 첨가로 구현된 것으로 보이며, 보다 우수한 바리스터 특성을 가지면서 신뢰성 특성도 우수한 결과를 보일 것으로 판단되었다 [11,13]. 그림 4(b)는 결합

과 입계가 나타내는 정전용량과 저항을 계산한 것으로 정전용량($C1$: 856 pF, $C2$: 251 pF)은 온도에 대하여 거의 일정하지만 저항 값은 지속적으로 낮아졌으며, 이는 ZZMn과 ZZCo계와 동일한 양상이다 [12,14].

따라서 ZZCCC계는 결함(병렬 $R1C1$)과 입계(병렬 $R2C2$)가 등가회로적으로 서로 직렬($R1C1-R2C2$)로 연결된 회로임을 알 수 있다 [12,16,17]. 또한 본 조성계는 ZZMn과 ZZCo의 3성분계에서 확인되는 이중 입계를 Ca의 첨가로 효과적으로 단일 입계화할 수 있었다는 것이 큰 특징이라 하겠다.

4. 결론

본 연구에서는 ZnO에 새로운 액상 소결 첨가제(Zn_2BiVO_6)를 사용하여 Co, Cr, Ca 산화물을 첨가한 ZZCCC계에 대한 결정결함과 입계 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZZCCC 바리스터는 1,200°C에서도 우수한 비선형 전류-전압 특성(비선형 계수 $\alpha=63$)을 나타내었으며, 주된 결함으로 산소공공(0.35 eV)이, 입계는 전기적으로 단일 입계(1.1 eV)가 형성되었다.

이는 본 연구진에서 개발한 액상 소결 첨가제(Zn_2BiVO_6)를 ZnO 바리스터에 응용할 경우, 다양한 첨가제들 중 산소공공을 우선적으로 유도하는 Co와 전기적으로 단일 입계를 유도하는 Ca를 우선적으로 조합하면 보다 높은 소결 온도에까지 우수한 바리스터 특성을 유지할 수 있음을 확인한 결과이다.

ORCID

Youn-Woo Hong

<https://orcid.org/0000-0003-0662-4159>

감사의 글

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

REFERENCES

- [1] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 639 (1986).
- [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] 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>]
- [7] S. Hirose, Y. Yamamoto, and H. Niimi, *J. Appl. Phys.*, **104**, 013701 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2949262>]
- [8] Y. W. Hong and J. H. Kim, *Ceram. Int.*, **30**, 1301 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.028>]
- [9] Y. W. Hong, Y. J. Lee, S. K. Kim, J. H. Paik, and J. H. Kim, *Electron. Mater. Lett.*, **10**, 903 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s13391-014-3331-3>]
- [10] Y. W. Hong, Y. B. Kim, Y. J. Lee, S. K. Kim, J. H. Paik, and M. H. Jo, *Korean J. Met. Mater.*, **52**, 1017 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.3365/kjmm.2014.52.12.1017>]
- [11] Y. W. Hong, M. J. Ha, J. H. Paik, J. H. Cho, Y. H. Jeong, and J. S. Yun, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **31**, 307 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.5.307>]
- [12] 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/jsst.2016.25.6.440>]
- [13] 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>]
- [14] Y. W. Hong, M. J. Ha, J. H. Paik, J. H. Cho, Y. H. Jeong, and J. S. Yun, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **31**, 313 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2018.31.5.313>]
- [15] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/5/2/001>]
- [16] A. R. West and M. Andres-Verges, *J. Electroceram.*, **1**, 125 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1009906315725>]
- [17] X. Zhao, J. Li, H. Li, and S. Li, *J. Appl. Phys.*, **111**, 124106 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4729804>]