

# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구

논문  
11-1-8

## A Study on the Microstructure and Electrical Properties of ZnO:Pr Varistor with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additive

남춘우\*, 정순철\*, 이의천\*

(Choon-Woo Nahm, Soon-Chul Jung, Woi-Chun Lee)

### Abstract

Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistors were fabricated in the range of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content from 0.5 to 4.0mol%, and its microstructure and electrical properties were investigated. Yttrium was distributed nearly in the grain boundaries and the cluster phase formed at nodal point but more in cluster phase. The average grain size was decreased markedly from 34.9 to 8.6 μm with increasing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content. It is believed that the decrease of grain size is attributed to the formation of cluster phase and the weakening of driving force for liquid sintering. As a result, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was acted as the inhibitor of the grain growth. With increasing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content, the varistor voltage, the activation energy, and the nonlinear exponent increased whereas the leakage current decreased, especially 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added varistor exhibited very good I-V characteristics; nonlinear exponent 87.42 and leakage current 46.77nA. On the other hand, as Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content increases, the varistor showed tendency of the salient decrease for donor concentration and the increase for barrier height. Conclusively, it is estimated that ZnO:Pr varistor compositions added more than 2.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are to be used to fabricate useful varistors.

**Key words (중요용어) :** Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistor (Pr계 ZnO 바리스터), Cluster phase (클러스터상), Varistor voltage (바리스터 전압), Nonlinear exponent (비직선 지수), Leakage current (누설전류), Donor concentration (도너농도), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1. 서 론

오늘날 반도체산업의 급속한 발전에 힘입어 정보 기기, 통신기기, 제어기기 등의 전자기기, 그리고 전력기기의 구동제어장치의 반도체화는 기기의 소형화, 경량화는 물론 고성능화, 고신뢰화를 목적으로 발전하고 있다.

그러나 이러한 발전에 수반하여 기기에 사용된 반도체소자를 비롯한 각종 전자소자나 전자회로 시스템은 각종 임펄스성 노이즈, 유도뇌서지, 개폐서지, 정전기 등의 과도 이상전압에 노출되어 있으므로 인해 이상전압에 대단히 민감하게 반응하여 기기가 오동작하기도 하고, 반도체소자 자체가 파괴되는 등의

장애가 빈번히 발생하고 있다.

이상전압 대책으로서는 피보호 대상물의 절연내력을 증가시키는 방법이 있긴하나 내압설계치 상승에 따른 비용이 증가할 뿐만 아니라, 소형화 및 경량화 측면에도 바람직하지 못하기 때문에 전압의존성 저항체인 ZnO 바리스터를 사용하는 것이 보다 각종 서지 억제에 효과적이다.

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 기타 금속산화물을 첨가하여 소결시킨 세라믹 반도체소자<sup>1)</sup>로서 미세구조는 입계부위의 전기적 절연성인 쇼트키 장벽으로 둘러싸인 n형 반도체인 ZnO 결정입으로 구성되어 있다.<sup>2)</sup> 입계근처의 결정입은 Bi와 같은 이온 반경이 큰 원소의 편석으로 결정입 내부의 규칙적인 원자배열과는 달리 불규칙 원자배열로 되어 있는데, 이 때문에 전자적 결합 준위인 계면상태가 고밀도로 존재하여 입계근처의 결정입 내에 공간전하층이 형성되고, 그로인해 포텐

\* : 동의대학교 공대 전기공학과  
연락처:부산지 진구 가야동 산24  
접수일자 : 1997년 4월 21일  
심사완료 : 1997년 6월 7일

설 장벽이 나타나게 된다.<sup>3)</sup>

이와 같이 ZnO-ZnO 결정입 사이의 경계면에 나타나는 포텐셜 장벽을 갖는 마이크로 바리스터가 일정 크기내에 직.병렬로 무질서하게 연결되어 있는 것이 ZnO 바리스터로 back-to-back 제너 다이오드와 매우 유사한, 극성에 관계없는 비직선적인 I-V 특성을 나타낸다.<sup>4,5)</sup> 그러나 ZnO 바리스터는 다접합 소자로서 제너 다이오드보다는 고전류 및 에너지 흡수 능력이 훨씬 뛰어나다.<sup>5)</sup>

지금까지 ZnO 바리스터의 전기적 성질, 미세구조, 첨가물의 역할 등에 관한 대부분의 연구는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 바리스터 형성산화물 (varistor forming oxide)을 기본 첨가물로 한 것으로, 최근에는 비직선성, 에너지 흡수성, 응답성, 수명 등과 같은 성능 및 신뢰성을 향상시키기 위한 방안으로 입계장벽을 만드는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 대체할 수 있는 새로운 바리스터 형성산화물에 관한 연구가 시도되고 있으며,<sup>6,7,8)</sup> 그 중에서도 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>이 첨가된 ZnO 바리스터에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 그러나 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 조성물은 대개 ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO 3성분계에 한정된 것이며, 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건 등에 따른 미세구조 및 전기적 특성에 대해 연구보고된 것은 수 편 정도로 매우 미미한 상태이다.<sup>9,10,11)</sup>

따라서 본 연구에서는 Pr계 ZnO 바리스터의 3성분계 기본조성에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가시키고, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량을 변화시켜 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미세구조 및 전기적 성질에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 바리스터 제조

순도 99.9% 이상의 출발원료 ZnO (Aldride chemical co.), Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (Aldride chemical co.), CoO (고순도 화학연구소), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (고순도 화학연구소), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (고순도 화학연구소) 분말을 사용하여, (94.0- $\chi$ )mol% ZnO + 0.5mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> + 5.0mol% CoO + 0.5mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +  $\chi$ mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\chi$ =0.5, 1.0, 2.0, 4.0)의 조성식에 따라 0.1mg 오차범위까지 평량한 후, 아세톤을 분산매로 하여 시료와 지르코니아볼을 폴리프로필렌 용기에 넣고 24시간동안 혼합, 분쇄하였다.

100℃에서 24시간 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 시편양 만큼 마노 유발/유봉으로 재 분쇄한 다음, 결합제로 PVA 수용액을 시료무게의 2wt% 첨가하여 100mesh 시브로 조립한 다음, 직경이 10mm인 원통형 금형에 450mg 씩 넣고 80MPa 압력으로 성형하였다. 성형체를 같

은 조성의 분위기 분말의 도가니에 넣어 온도 상승율을 240℃/h, 하강율을 150℃/h로 하여 1350℃에서 1시간동안 소결하였다. 소결체를 1.0mm ( $\pm 2\mu\text{m}$ ) 되게 SiC연마지 (#800, 1000, 2000)로 래핑과 폴리싱을 한 후, 1시간동안 증류수로 초음파 세척하여 건조시켰다. 건조된 소결체 양면에 0.196cm<sup>2</sup> 면적의 은전극을 실크스크린 기법으로 도포한 다음, 600℃에서 10분동안 열처리하여 오음성 접촉이 되게 전극을 형성하였다. 그 다음, 리드선을 부착하여 전기적 특성을 조사하였다.

### 2.2 측정

I-V 특성은 PC와 IEEE 488로 인터페이스된 current/voltage source measure unit (Keithley 237)를 사용하여 273K~423K 온도범위에서 펄스폭이 1ms, duty cycle이 1ms인 (0.3~1.5V)/step의 선형계단전압을 인가하여 전류밀도 50mA/cm<sup>2</sup> 까지 측정하였다. C-V 특성은 임피던스 분석기 (HP4194A)를 사용하여 1KHz 주파수, 1V<sub>rms</sub> 진폭의 소신호로 298K에서 0~40V dc전압의 변화에 따른 정전용량을 측정하였다. 비유전율, 손실계수, 비유전손율의 주파수 특성은 임피던스 분석기 (HP4194A)를 사용하여 100Hz~10MHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

전기적 특성을 측정한 바리스터 시편의 양면을 SiC연마지 (#2000)로 래핑하고 0.3 $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 폴리싱한 다음, 세척하여 1150℃에서 30분동안 열적 에칭하고, 그 다음, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅한 후, SEM으로 미세조직을 관찰하였으며, 미세조직의 성분분포를 EDAX로 조사하였다. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 조직상의 변화를 관찰하기 위해서 XRD를 이용하여 40°/min의 주사속도로 회절각 ( $2\theta$ ) 20°~80°의 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세구조

그림 1은 0.5~4.0mol% 범위의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 1350℃에서 1시간동안 소결처리된 시편의 주사전자현미경(SEM) 조직사진을 나타낸 것이다.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.5mol% 첨가된 시편의 경우 모든 입계에 line intergranular상이, 입계 교차점(nodal point)에는 bulk intergranular상이나 cluster상이 존재하였으며, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 intergranular상이 감소하고, cluster상이 급증함을 알 수 있다. 또 4.0mol% 첨가시 intergranular상이 극히 일부분의 입계를

제외하고는 거의 존재하지 않고, 결정입과 결정입이 직접 접촉하며, 입계 교차점에는 intergranular상이 없거나 cluster상만 존재하였다. 이와 같은 현상은 다음과 같이 생각할 수 있다.

intergranular상의 존재는 액상소결이 일었음을 의미하는 것으로, Pr계 ZnO 바리스터의 액상소결은 시료조성에 의존하는 것으로 알려져 있다.<sup>9,10)</sup>

ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO로 구성되는 3성분계에서 각 산화물의 용점이 매우 높지만 공정반응으로 Alles 등<sup>10)</sup>은 1280℃ 이상에서, Lee 등<sup>11)</sup>은 1300℃ 이상에서 액상의 Pr-rich intergranular상이 생성된다고 보고한 바 있다. 본 연구의 5성분계에서는 Pr 및 Y가 편석하기 때문에 1350℃의 고온의 소결온도에서도 액상소결이 일어나기 위한 Pr/Y 편석비의 입계값을 벗어날 정도의 Y가 많이 편석되는 경우에는 Y가 입계교차점으로 석출하는 과정에서 Pr을 고용함으로써 intergranular상은 급감하고 cluster상은 급증하는 것으로 생각된다.

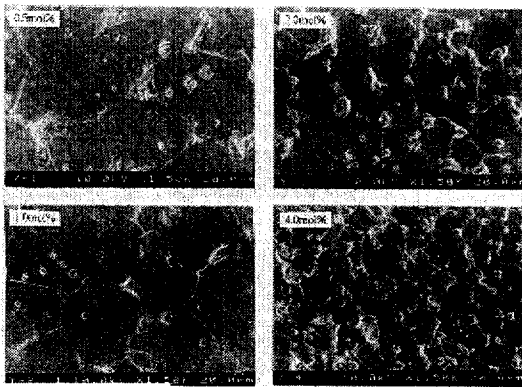


그림 1. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZnO:Pr 바리스터 시편의 미세구조 사진

Fig. 1. SEM micrographs of ZnO:Pr varistor samples with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content.

평균 결정입 크기 d는 선형교차기법<sup>12)</sup>을 이용하여 다음 식으로 구할 수 있다.

$$d = \frac{1.56L}{MN} \quad (1)$$

여기서 L은 SEM 사진상의 임의의 직선길이, M은 SEM 배율, N은 직선과 입계 교차점의 수이다.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정입 크기는 34.9, 27.3, 14.8, 8.6 μm 순으로 급격히 감소하였다. 이와 같은 감소의 원인은 입계 교차점에서의 Y-rich

상인 cluster상의 피닝효과와 액상소결의 구동력 저하로 입계이동이 억제되어 결정입 성장의 활성화 에너지가 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 결정입 성장의 억제제로 작용하는 것으로 판단된다.

그림 2는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 Pr계 ZnO 바리스터 시편의 X-선 회절패턴을 나타낸 것으로 ZnO 결정입, Pr-rich intergranular상, Y-rich cluster상이 존재함을 확인할 수 있다.

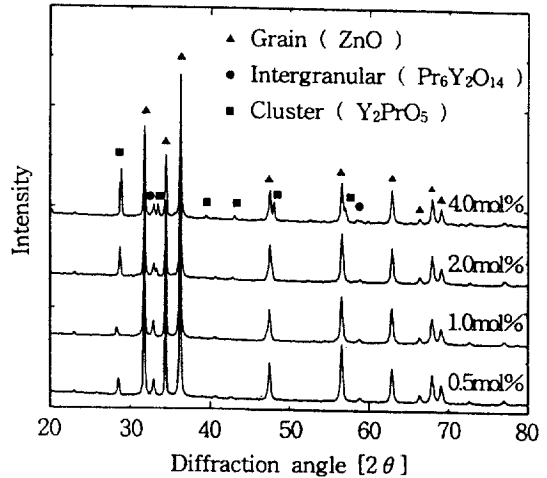


그림 2. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZnO:Pr 바리스터 시편의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns of ZnO:Pr varistor samples with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content

그림 3은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 4.0mol% 첨가된 시편의 Y 분포 상태를 나타낸 EDAX 분석으로 Zn보다 이온반경이 큰 Pr과 Y는 결정입 내에 한계고용 외에 거의 입계 및 cluster상에 편석되고, Pr보다 Y가 많이 분포하고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 시편의 ZnO 결정입, 입계 및 cluster상으로 구성되는 미세구조에서 여러 첨가성분의 상대적 분포상태를 나타낸 X-선 상으로 Pr과 Y는 주로 cluster상에 존재하고, Co와 Cr은 미세구조 전체에 걸쳐 존재함을 알 수 있으며, EDAX 패턴의 성분분포의 결과와 거의 일치함을 확인할 수 있다.

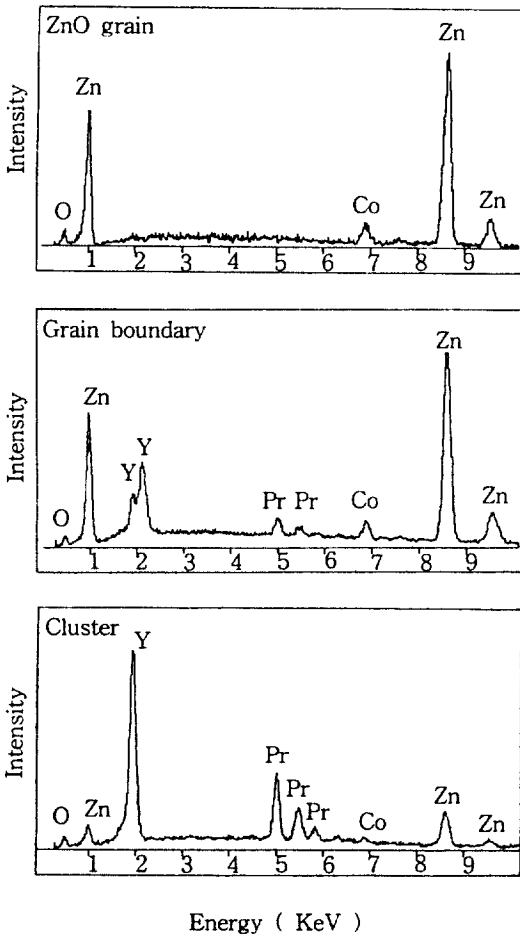


그림 3.  $Y_2O_3$ 가 4.0mol% 첨가된 ZnO:Pr 바리스터 시편의 EDAX 분석  
 Fig. 3. EDAX analysis of ZnO:Pr varistor sample containing 4.0mol%  $Y_2O_3$

3.2 I-V 특성

그림 5는 298K에서  $Y_2O_3$  첨가량에 따른 전류-전압 특성을 나타낸 것으로  $Y_2O_3$ 가 ZnO:Pr 바리스터의 전도특성에 강하게 영향을 미침을 알 수 있다.

ZnO결정입-입계-ZnO결정입으로 구성되는 ZnO 바리스터의 전도특성은 현재까지 2중 쇼트키 장벽 모델<sup>13)</sup>로 설명되는 것이 가장 일반적이다. 이 모델에 의한 전도기구는, 입계에 존재하는 결합상태에 트랩된 전자로 인해 입계근방의 ZnO 결정입에 공간전하층의 2중 쇼트키 전위장벽이 형성되어 항복전계 이하의 영역에서는 쇼트키 열전자 방출기구가, 항복전계 이상의 영역에서는 Fowler-Nordheim 터널링 기구가 우세하게 작용한다. 이와 같은 설명으로부터

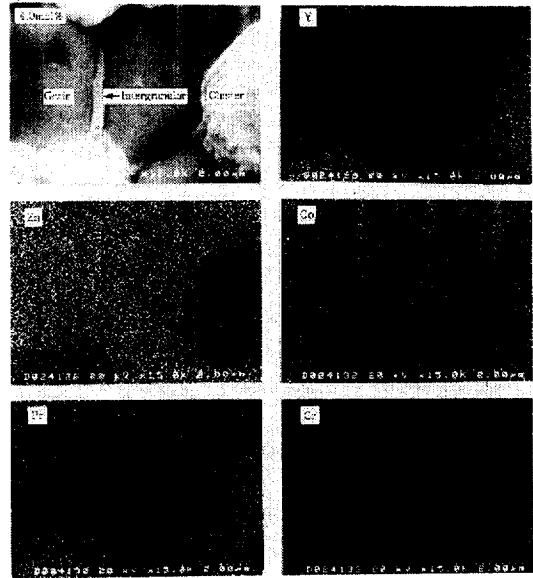


그림 4.  $Y_2O_3$ 가 4.0mol% 첨가된 ZnO:Pr 바리스터 시편의 X-선 상  
 Fig. 4. X-ray mapping of ZnO:Pr varistor sample containing 4.0mol%  $Y_2O_3$

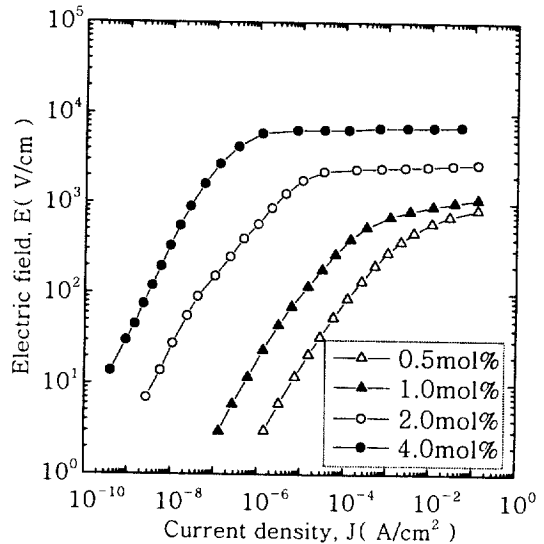


그림 5.  $Y_2O_3$  첨가량에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 J-E 특성  
 Fig. 5. Effect of  $Y_2O_3$  additive content on the J-E characteristics of ZnO:Pr varistors

그림 5의 I-V 특성을 이해할 수 있으며, I-V 특성으로부터 구한 특성 파라미터를 표 1에 나타냈다.

표 1. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 I-V 특성 파라미터

Table 1. I-V characteristic parameters of ZnO:Pr varistors with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> additive (mol%)	V <sub>B</sub> (V/mm)	V <sub>gb</sub> (V/gb)	E <sub>a</sub> (eV)	I <sub>t</sub> (μA)	α
0.5	36.90	1.29	0.33	115.48	3.75
1.0	77.33	2.11	0.35	55.03	9.29
2.0	251.55	3.72	0.57	1.95	43.81
4.0	686.58	5.90	0.67	46.77(nA)	87.42

바리스터 전압 V<sub>B</sub>는 1mA/cm<sup>2</sup> 전류가 흐를 때의 전압으로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 결정입 크기의 급격한 감소에 따른 입계 수의 증가로 바리스터 전압이 크게 증가함을 알 수 있으며, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 결정입 성장을 강하게 억제시킴으로 첨가량의 미세한 조절로 광범위한 바리스터 전압을 얻는데 사용될 수 있을 것으로 보인다. 입계당 바리스터 전압은 다음과 같은 식으로 구할 수 있는데

$$V_{gb} = \frac{V_B}{n} = \frac{d}{D} \cdot V_B \quad (2)$$

여기서 n은 입계 수, D는 시편 두께, d는 평균 결정입 크기이다. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 V<sub>gb</sub>는 증가하나, 특히 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 V<sub>gb</sub>는 ZnO:Bi 바리스터에서 일반적으로 알려진 2~4V의 범위<sup>2)</sup>보다 훨씬 크다는 것을 확인할 수 있다. 전기적으로 활성적인 입계에서 V<sub>gb</sub>의 증가는 고저항인 공간전하층의 폭이 증가한다는 의미로, 이것은 바로 도너농도가 감소함을 함축하고 있다.

한편, 전자가 쇼트키 장벽을 넘을 수 있는 평균 에너지인 활성화 에너지 E<sub>a</sub>는 저전압의 유사 오음성 영역에서 전류의 온도 의존성을 조사함으로써 구해진다.

그림 6은 logJ-1/T 특성을 나타낸 것으로 식 (3)과 같은 쇼트키 열전자 방출식<sup>14)</sup>으로 나타낼 수 있다.

$$J = A^* T^2 \exp(-E_a/kT) \cdot \exp(\beta_s E^{1/2}/kT) \\ = A^* T^2 \exp(-E_a/kT) \Big|_{E=0} \quad (3)$$

여기서 A\*는 리차드슨 상수, T는 절대온도, k는 볼츠만 상수이다. 그림 6에서 직선의 기울기인 식 (4)로 활성화 에너지가 결정된다.

$$E_a = -k \frac{d(\ln J)}{d(1/T)} \quad (4)$$

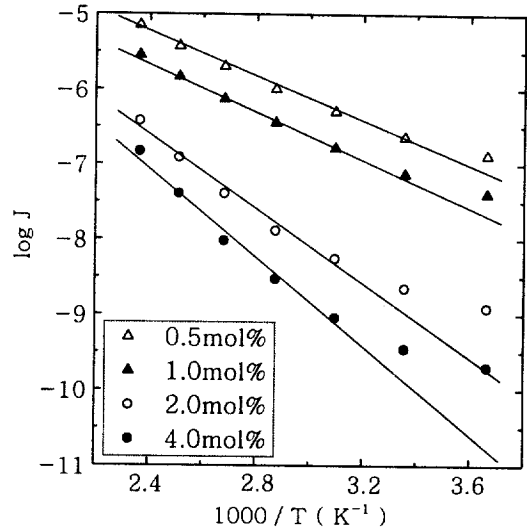


그림 6. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 E=0에서 도시된 logJ-1/T 특성

Fig. 6. logJ-1/T characteristics of ZnO:Pr varistors plotted at E=0 with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 활성화 에너지가 증가함을 알 수 있다.

누설전류 I<sub>t</sub>은 0.8V<sub>B</sub>에서 측정된 것으로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 급격히 감소하고, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 2.0mol% 첨가시 1.95μA정도로 낮은 값이며, 특히 4.0mol%를 첨가했을 때는 46.77nA의 극히 낮은 값을 나타냄을 알 수 있다. 누설전류는 가능한 한 낮을수록 좋으며, 소자의 노화 및 신뢰성에 직접 관계되기 때문에 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시의 조성은 중요한 의미를 지닌다고 생각된다.

그림 7은 그림 5의 전류-전압 특성으로부터 식 (5)와 같이 정의된 비직선 지수 α를 전류밀도 함수로 나타낸 것이다.

$$\alpha = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)} \quad (5)$$

여기서 E<sub>1</sub>과 E<sub>2</sub>는 전류밀도 J<sub>1</sub>과 J<sub>2</sub>에서의 전계이다. 전류밀도가 증가함에 따라 비직선 지수는 유사 오음성영역에서 증가하고, 항복영역에서 최고치에 도달하지만 비직선 지수의 증가율은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 뚜렷한 차이를 보이고 있다. 비직선 지수가 전

류에 따라 변하기 때문에 응용되는 특정 전류범위에서 비직선 지수값을 결정하는 것이 요구된다. 일반적으로 1~10mA/cm<sup>2</sup>의 전류범위에서 결정되는데 2.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시 43.81을 나타냈으며, 특히 4.0 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 첨가시에는 87.42정도의 매우 높은 값을 나타냈다.

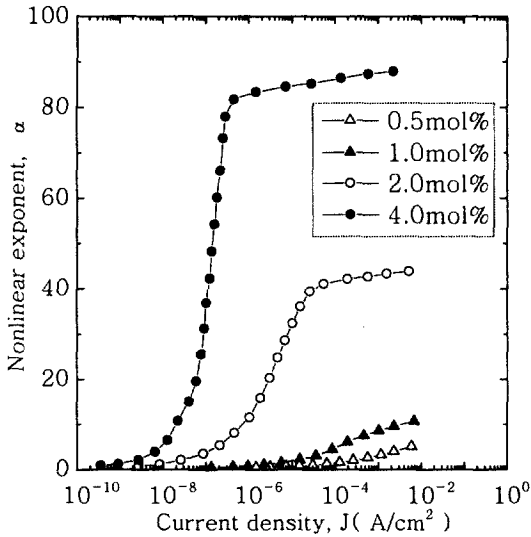


그림 7. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 J-α 특성

Fig. 7. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content on J-α characteristics of ZnO:Pr varistors

궁극적으로 ZnO 바리스터가 보호소자로서 다른 바리스터보다 좋은것은 누설전류가 적고, 비직선 지수가 크다는 점을 생각하면 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 ZnO:Pr 바리스터 조성은 향후 충분히 응용 가능할 것으로 판단된다.

### 3.3 C-V 특성

dc전압의 함수로서 커패시턴스의 변화를 측정하면 입계에서의 전위장벽높이, 얇은준위의 도너농도 그리고 계면상태밀도 등의 입계 파라미터를 계산할 수 있다.

그림 8은 입계 파라미터를 구하기 위해서 ZnO 바리스터와 같은 다접합 입계소자의 경우 2중 쇼트키 장벽모델로부터 Mukae<sup>15)</sup> 등에 의해서 도출된 다음의 C-V 관계식에 의해 도출된 것이다.

$$\left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{2C_{b0}}\right)^2 = 2 \frac{\phi_b + V_g}{q\epsilon N_d} \quad (6)$$

여기서 C<sub>b</sub>는 입계의 단위면적당 커패시턴스, C<sub>b0</sub>는 V<sub>g</sub>=0 일 때의 C<sub>b</sub>, φ<sub>b</sub>는 장벽높이, V<sub>g</sub>는 입계당 전압, ε은 ZnO의 유전율(8.5ε<sub>0</sub>), N<sub>d</sub>는 도너농도이다.

그림 8에서 직선의 기울기 및 절편으로부터 구해진 도너농도와 장벽높이를 이용해서 다음 식으로 계면상태밀도 N<sub>t</sub>를 계산할 수 있다.

$$N_t = \sqrt{\frac{2\epsilon N_d \phi_b}{q}} \quad (7)$$

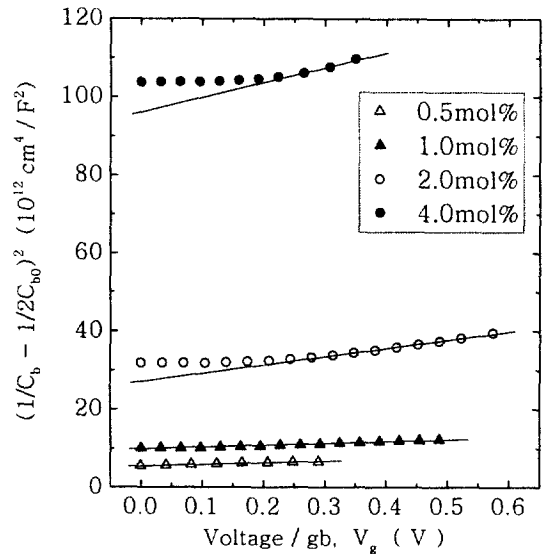


그림 8. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 (1/C<sub>b</sub> - 1/2C<sub>b0</sub>)<sup>2</sup>-V<sub>g</sub> 관계

Fig. 8. (1/C<sub>b</sub> - 1/2C<sub>b0</sub>)<sup>2</sup> vs. V<sub>g</sub> of ZnO:Pr varistors with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content

한편, ZnO:Pr 바리스터의 커패시턴스 C는 다음과 같이 나타내진다.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{APP} S}{D} \quad (8)$$

여기서 ε<sub>APP</sub>'는 겉보기 비유전율, S는 전극면적, D는 시편 두께이다. 실제의 경우 커패시턴스는 공간전하층에 의해 결정되고, 결정입 크기 d가 공핍층 두께 t보다 훨씬 크므로

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_g S}{(Dt/d)} \quad (9)$$

로 나타내진다. 식 (7)과 식 (8)로부터

$$\epsilon_{APP}' = \epsilon_g \cdot \frac{d}{t} \quad (10)$$

가 되므로 마이크로 바리스터의 공핍층 두께  $t$ 를 계산할 수 있다.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 C-V 특성으로부터 구한 입계 파라미터를 표 2에 나타냈다.

표 2. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 입계 파라미터

Table 2. Grain boundary parameters of ZnO:Pr varistors with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> additive (mol%)	N <sub>d</sub> (×10 <sup>18</sup> /cm <sup>3</sup> )	N <sub>i</sub> (×10 <sup>12</sup> /cm <sup>2</sup> )	φ <sub>b</sub> (eV)	t (nm)
0.5	1.87	4.32	1.06	35.76
1.0	1.43	4.58	1.56	48.01
2.0	0.39	2.12	1.21	86.54
4.0	0.19	1.98	2.16	149.74

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 도너농도는 감소경향을 나타냈으며, 특히 2.0mol% 이상 첨가시 급격히 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 산소분압과 관련지어 생각할 수 있다. 대부분의 Y가 Zn과의 이온반경 차이로 입계로 편석되지만 ZnO 결정입 내에 일부 고용되어 있는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 ZnO와 화학반응하여 산소를 발생하게 되고, 비화학 양론으로 나타난 도너로 작용하는 침입형 Zn이나 산소공공이 산소와 결합하여 감소됨으로서, 결과적으로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 증가에 따른 산소분압의 증가로 도너농도가 감소하는 것으로 보여진다. 따라서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 강력한 엑셉터로 작용함을 알 수 있다.

계면상태밀도의 감소경향은 예상했던 것과는 반대의 실험결과로 나타났으며, 이것은 계면에서 트랩상태를 만드는 산소의 흡착율이 감소하거나, 그렇지 않으면 음으로 대전된 Zn공공이 공간전하층에서 이동된 양(positive)으로 대전된 침입형 Zn과 결합함으로써 인해 감소되는 것으로 생각되지만 이 부분은 앞으로 더 연구해야 할 과제로 생각된다.

쇼트키 장벽높이는 도너농도와 계면상태밀도에 관계되는 것으로 일반적으로 도너농도가 감소하고, 계면상태밀도가 증가하게 되면 증가하게 된다. 실험결과에서 계면상태밀도는 감소하지만 도너농도가 보다 크게 감소함으로써 장벽높이가 감소하는 것으로 이해

할 수 있다. 이러한 결과는 I-V 특성에서 구한 활성화 에너지 증가추세 및 누설전류 감소추세와 부합되는 것이다.

한편, 공핍층 두께는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 증가에 따른 도너농도의 급격한 감소로 인해 크게 증가하는 경향을 알 수 있다. 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우, 평균 결정입 크기가 8.6μm 라는 점을 감안할 때 공핍층 두께가 대략 0.15μm 정도는 다소 큰 전자고갈층으로 생각된다.

### 3.4 유전특성

그림 9는 I-V 특성이 양호한 2.0mol%, 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 ZnO:Pr 바리스터의 유전현상을 조사하기 위해서 주파수 변화에 따른 복소 비유전율과 손실계수의 변화를 나타낸 것이다. 복소 비유전율의 실수부인 겔보기 비유전율 ε<sub>APP</sub>'에 있어서 2.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 3배 정도 큼을 알 수 있다. 이것은 식 (9)에서 알 수 있는 바와 같이 전기적으로 활성적인 입계일 때의 ZnO 결정입 크기와 공핍층 두께 비가 2.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 크기 때문이다.

주파수가 증가함에 따라 ε<sub>APP</sub>'의 감소율에는 다소 차이가 있으나 대략 10<sup>5</sup>Hz 부근에서 ε<sub>APP</sub>'가 급격히 감소경향을 나타내는 유전분산이 일어나고, 유전분산이 일어나는 주파수 영역에서 복소 비유전율의 허수부인 겔보기 비유전손율 ε<sub>APP</sub>''의 유전흡수가 발생함을 알 수 있으며, 2.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우, 98.5 KHz에서, 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 경우엔 130.2KHz에서 유전흡수피크가 나타났다. 흡수피크가 생기는 주파수에서 ωτ=1로부터 완화시간 τ를 구하면 2.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인 경우에는 1.62μs, 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>인 경우에는 1.22μs로 보아 전술한 유전분산 및 유전흡수현상은 배향분극에 의한 유전특성으로 볼 수 있다.<sup>16,17)</sup> 배향분극에 의한 유전분산은 쌍극자 분자의 회전시 분자간의 충돌 혹은 주위분자로부터의 상호작용에 의한 점성저항에 기인하는 것으로, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 완화시간의 감소로 점성저항이 감소하는 것으로 나타났다.

한편, 유전흡수 피크주파수보다 낮은 주파수영역에서는 2.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 손실계수 tan δ가 크고, 높은 주파수영역에서 tan δ가 0.07 이하로 거의 같았다. 이와 같은 현상은 저주파영역에서는 오음적 손실을 가져오는 누설전류가, 고주파영역에서는 쌍극자 분자의 마찰열 손실을 가져오는 점성저항이 상대적으로 크게 작용하기 때문인 것으로

로 사료된다.

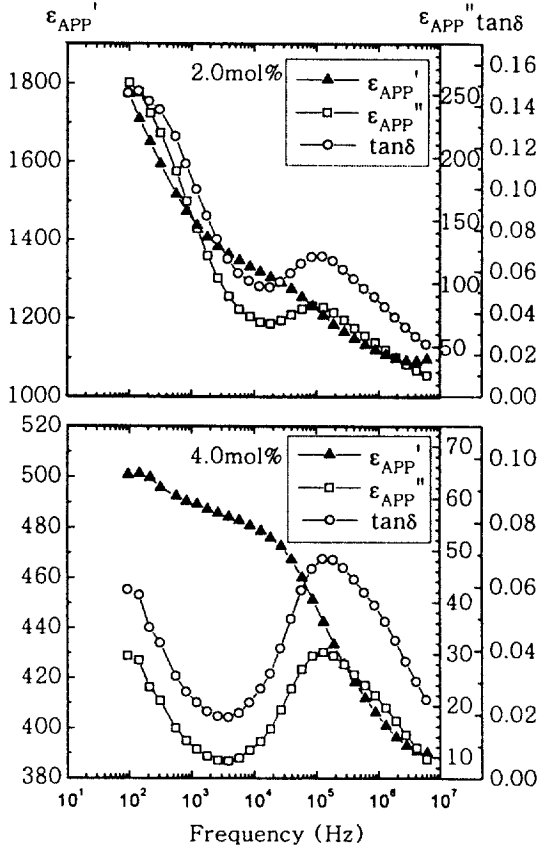


그림 9. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 2.0mol%, 4.0mol% 첨가된 ZnO:Pr 바리스터에 대한 주파수 변화에 따른 복소 비유전율과 손실계수

Fig. 9. Complex relative permittivity and dissipation factor as a function of frequency for the 2.0mol% and 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-added ZnO:Pr varistors

#### 4. 결 론

ZnO, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시료에 0.5~4.0mol% 범위의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 1350°C에서 1시간동안의 소결로 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터를 제작하였으며, 미세구조, I-V특성, C-V특성, 유전특성의 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Y는 입계 및 cluster상에 주로 분포하였으며, 특히 cluster상에 많이 석출되어 분포하였다.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 입계에서의 intergranular상의 분포는 현저히 감소하였고, 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우에는 거의 intergranular상이 존재하지 않았다. 또한 cluster상이 많이 생성됨과 동시에 상의 크기가 커졌으며 대부분의 입계 교차점에 존재하였다.

2. 평균 결정입 크기는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량의 증가함에 따라 입계 교차점에 cluster상의 존재와 액상소결에 대한 구동력의 약화로 인해 34.9~8.6μm 범위로 크게 감소하였다.
3. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라, 결정입 크기의 감소로 바리스터 전압은 36.9~686.58V, 입계당 전압은 1.29~5.90V 범위로 크게 증가하였고, 활성화 에너지도 0.33~0.67eV로 증가하였다. 한편, 비직선 지수는 3.75~87.42 범위로 급증하였으며, 누설전류는 115.48μA~46.77nA 범위로 급감하였다. 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 바리스터는 매우 높은 비직선 지수 및 낮은 누설전류로 아주 양호한 전도특성을 나타냈다.
4. 도너농도는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 1.87×10<sup>18</sup>~0.19×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup> 범위로, 계면상태밀도는 4.32×10<sup>12</sup>~1.98×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup> 범위로 감소하는 경향을 나타냈으며, 장벽높이는 도너농도의 급감으로 인하여 1.06~2.16eV 범위로 증가추세를 나타냈다.
5. 유전분산 및 유전흡수현상은 쌍극자 분자에 의한 배향분극에 기인하며, 2.0mol%, 4.0mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시, 각각 1.62μs, 1.22μs의 완화시간 감소로 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 점성저항은 감소하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 동의대학교 학술연구비지원에 의해 수행되었음.

#### 참고 문헌

1. M. Matsuoka, " Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 10, pp. 736~746, 1971.
2. L. M. Levinson and H. R. Philipp, " Zinc Oxide Varistor-A Review," Am. Ceram. Soc. Bull., vol. 65, pp. 639~646, 1986.
3. 岡崎清, "電子セラミックスへの招待," 森北出版株式会社, pp. 183-185, 1986.
4. L. K. J. Vanadamme and J. C. Brugman, " C-

- Conduction Mechanisms in ZnO varistor," J. Appl. Phys., vol. 51, pp. 4240~4244, 1980.
5. 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 109~203, 1990.
  6. F. A. Modine and H. M. Hyatt, "New Varistor Material," J. Appl. Phys., vol. 64, pp. 4229~4232, 1988.
  7. J. Fan and R. Freer, "Varistor Properties and Microstructure of ZnO-BaO Ceramics," J. Mat. Res., vol. 32, pp. 415~419, 1997.
  8. Y.-S. Lee and T.-Y. Tseng, "Effects of Spinel Phase Formation in the Calcination Process on the Characteristics of ZnO-Glass Varistor," J. Mat. Sci., : Mat. in Electronic, vol. 8, pp. 115~123, 1997.
  9. A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effects of Liquid-Phase Sintering on the Properties of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO Varistor," J. Appl. Phys., vol. 70, pp. 6883~6890, 1991.
  10. A. B. Alles, R. Puskas, G. Collahan, and V. L. Burdick, "Compositional Effects on the Liquid Phase Sintering of Praseodymium Oxide-Based Zinc Oxide Varistors," J. Am. Ceram. Soc., vol. 76, pp. 2098~2102, 1993.
  11. Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium Oxide in Zinc Oxide Varistor Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
  12. 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.
  13. K. Eda, "Conduction Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramic," J. Appl. Phys., vol. 46, pp. 1653~1659, 1975.
  14. L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The Physics of Metal Oxide Varistor," J. Appl. Phys., vol. 46, pp. 1332~1341, 1975.
  15. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Capacitance-vs.-Voltage Characteristics of ZnO Varistor," J. Appl. Phys., vol. 50, pp. 4475~4476, 1979.
  16. 中島達二 外, "誘電體現象論," pp. 120~143, 電氣學會, 日本, 1993.
  17. 남춘우, 정순철, "Si가 첨가된 ZNR의 유전특성에 관한 연구," 한국재료학회, 7, 12, 1997.