

ZnO-Zn₂BiVO₆-Co₃O₄ 세라믹스의 액상소결과 전기적 특성

홍연우^a, 김유비, 백종후, 조정호, 정영훈, 윤지선, 박운익

한국세라믹기술원 전자소재부품센터

Liquid Phase Sintering and Electrical Properties of ZnO-Zn₂BiVO₆-Co₃O₄ Ceramics

Youn-Woo Hong^a, You-Bi Kim, Jong-Hoo Paik, Jeong-Ho Cho, Young-Hun Jeong, Ji-Sun Yun, and Woon-Ik Park
 Electronic Materials & Component Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received November 10, 2016; Revised November 30, 2016; Accepted November 30, 2016)

Abstract: This study focuses on the effects of doping Zn₂BiVO₆ and Co₃O₄ on the sintering and electrical properties of ZnO; where, ZZ consists of 0.5 mol% Zn₂BiVO₆ in ZnO, and ZZCo consists of 1/3 mol% Co₃O₄ in ZZ. As ZnO was sintered at about 800°C, the liquid phases, which are composed of Zn₂BiVO₆ and Zn₂BiVO₆-rich phases, were found to be segregated at the grain boundaries of sintered ZZ and ZZCo, respectively, which demonstrates that V_o' (0.33~0.36 eV) are formed as dominant defects according to the analysis of admittance spectroscopy. As Co₃O₄ is doped to ZZ, the resistivity of ZnO decreases to ~38%, while donor density (N_d), interface state density (N_i), and barrier height (Φ_b) increase twice higher than those of ZZ, according to C-V characteristics. This result harbingers that ZZCo and its derivative compositions will open the gate for ZnO to be applied as more progressive varistors in the future, as well as the advantageous opportunity of manufacturing ZnO chip varistors at lower sintering temperatures below 900°C.

Keywords: ZnO, Varistor, Zn₂BiVO₆, Co₃O₄, Sintering

1. 서 론

다결정성 ZnO 세라믹스는 소량의 첨가물(Bi, Sb, V, Mn, Co, Ni, Cr, Si 산화물 등)을 통하여 다양한 전자기적, 광학적 특성을 제어할 수 있어 투명 전도막 (transparent conducting electrode), 스핀트로닉스 소자 (spintronic device), 센서 (sensor), 촉매 (catalyst), 압전 트랜스듀서 (piezoelectric transducer), 바리스터 (varistor) 등과 같이 폭 넓은 응용성을 갖는 재료이다 [1,2]. 이 가운데 ZnO 바리스터는 비선형 전류-전압

특성을 갖는 반도체 세라믹스로서 디스크나 칩 타입으로 제조하여 각종 과전압과 서지 (surge)로부터 소자를 보호하는 역할을 수행한다 [2-4]. 상용화 된 ZnO 바리스터 조성은 Bi₂O₃ 또는 Pr₆O₁₁를 액상 소결 첨가제를 사용하여 소량의 천이금속 산화물 (Mn₃O₄, Co₃O₄, Cr₂O₃ 등)을 첨가한 두 종류의 계가 있으며, 여기서 Bi-계는 대략 1,000°C에서 소결하되 ZnO의 입성장을 제어하는 Sb₂O₃를 대부분 포함하고 있어 복잡한 상 발달 과정을 포함하여 복잡한 미세구조를 형성하지만, Pr-계는 약 1,200°C에서 소결하되 다소 단순한 미세구조를 형성한다 [4-8]. 상용 ZnO 칩 바리스터를 제조하는 데 있어 내부전극은 Bi-계는 Ag/Pd=8/2 또는 7/3 비율의 전극 페이스트를 사용하고, Pr-계는 소결온도가 Bi-계 보다 높아서 고가의 Pd 또는 Pt(100%) 전극 페이스트를 사용하고 있다. 원가절감 차원에서 내부전

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

Copyright ©2017 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.

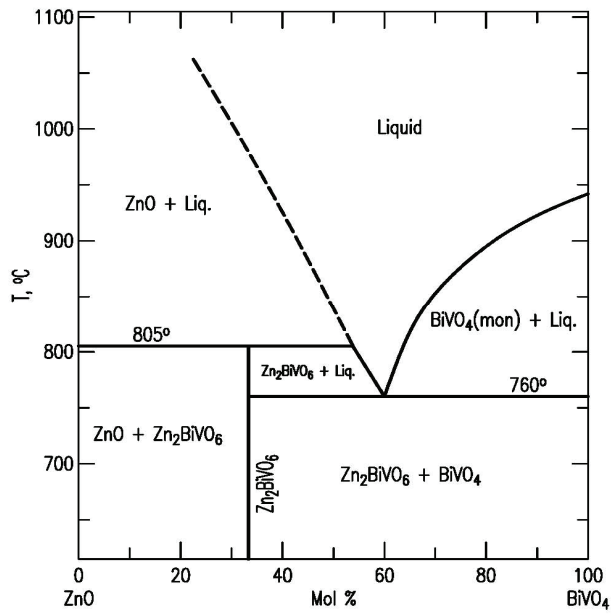


Fig. 1. Phase diagram of ZnO-BiVO₄.

극으로 Ag(100%) 전극을 사용하기 위해 ZnO 바리스터의 소결온도를 900°C로 낮추는 연구가 진행되어 왔으나 결함과 입계의 안정성을 제어해야 하는 문제로 인하여 아직까지 상용화되지 못하고 있다 [9]. 또한 액상 소결 첨가제로 V₂O₅를 사용하는 ZnO 바리스터 조성계는 다양한 첨가제의 제어 연구가 진행되고 있으나 Bi-계 대비 다소 낮은 전류-전압 비선형성과 안정성 및 높은 누설전류로 인하여 아직 상용화되지 못하고 있는 실정이다 [10,11].

따라서 본 연구에서는 내부전극으로 Ag(100%) 전극을 사용할 수 있는 가능성이 있는 새로운 액상소결 첨가제를 개발하여 ZnO 바리스터에서 필요로 하는 제 특성들을 확인하고자 하였다. 이러한 필요에 따라 우선적으로 확인한 내용은 그림 1의 ZnO-BiVO₄(or ZnO-Bi₂O₃-V₂O₅) 상태도이며, 이에 Zn₂BiVO₆를 선택하게 되었다 [12].

화합물 Zn₂BiVO₆(triclinic, 이론밀도 6.20 g/cm³)는 다음과 같이 두 가지 고상반응법으로 합성이 가능한 것으로 알려져 있다 [13]. 첫째는 2ZnO + BiVO₄ = Zn₂BiVO₆이며, 두 번째는 4ZnO + Bi₂O₃ + V₂O₅ = 2Zn₂BiVO₆이다. 합성된 Zn₂BiVO₆는 노란색을 띠는 중간 화합물(intermediate compound)로서 ZnO와 함께 가열 시 805°C에서 비조화용융(incongruent melting)

을 통해 액상이 되며, 냉각 시 포정반응(peritectic reaction: liq. + ZnO ↔ Zn₂BiVO₆)으로 재생성된다(그림 1) [13]. 한편 이성분계 상태도(그림 1)에서와 같이 60 mol%의 BiVO₄를 포함하는 액상은 냉각 시 760°C에서 공정반응(eutectic reaction: Liq. ↔ Zn₂BiVO₆ + BiVO₄)을 나타낸다. ZnO를 소결할 때 Zn₂BiVO₆의 사용은 805°C 부근에서 액상소결을 가능하게 할 것이며, ZnO 바리스터에서와 같이 천이금속 산화물(Co₃O₄, Mn₃O₄, Cr₂O₃ 등)을 소량 첨가하면 바리스터 특성을 개선할 수 있는 가능성이 있을 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 ZnO 바리스터로의 응용을 위하여 아직 연구되지 않은 새로운 액상소결 첨가제인 Zn₂BiVO₆를 사용하여 ZZ(0.5 mol% Zn₂BiVO₆-ZnO)계와 여기에 Co₃O₄를 1/3 mol% 첨가한 ZZCo계를 제조하고 이 두 계에 대한 소결과 결함 및 전기적 특성을 살펴봄으로써 Zn₂BiVO₆의 역할과 계의 바리스터 응용 가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 액상소결 첨가제는 합성분말 Zn₂BiVO₆이며 고상반응법으로 제조하였다. 이의 제조를 위하여 순도 99.9%(고순도 화학, 일본)의 ZnO, Bi₂O₃, V₂O₅를 4:1:1 몰 비(mole ratio)로 합계 50 g 칭량하여 일반적인 볼밀법으로 혼합하여 건조한 후 알루미늄 도가니에 넣어 연속적으로 600°C, 650°C, 700°C로 각각의 온도에서 24시간 가열하여 제조하였다. 합성된 Zn₂BiVO₆ 분말은 유발을 이용하여 1차 분쇄하여 사용하였다. 조성은 모상인 ZnO(99.9%, 고순도 화학, 일본)에 0.5 mol% Zn₂BiVO₆를 첨가한 ZZ계와 ZZ계에 1/3 mol% Co₃O₄(99.9%, 고순도 화학, 일본)를 첨가한 ZZCo(99.17 mol% ZnO + 0.50 mol% Zn₂BiVO₆ + 0.33 mol% Co₃O₄)계이다. ZZ계와 ZZCo계는 소정량 칭량하여 볼밀법으로 혼합 건조하여 출발 원료로 사용하였다. 출발 원료는 10 mmΦ의 원통형 금형에 넣어 98 MPa로 1축 성형한 다음 승온과 냉각 속도를 5 °C/min으로 고정하고 700~1,200°C에서 1시간 공기 중에서 가열하여 소결하였다. 소결체와 합성 분말(Zn₂BiVO₆)의 결정구조는 분말 XRD(M03X-HF, MAC Sci. Co., Japan)를 사용하였으며, 소결체 밀도는 아르키메데스(archimedes)법으로 측정하였다. 미세구조는 SEM (S-4200, Hitachi, Japan)으로 관찰하였다. ZZ

및 ZZCo계의 결함(defect)을 분석하기 위하여 admittance spectroscopy (AS)법을 수행하였다 [14,15]. AS 측정용 시편은 ~1.0 mm 두께로 양면 연마 후 Ag 전극(600°C, 10분)을 처리하여 제작하였으며, 자체 제작한 소형 전기로와 Impedance/gain phase analyzer (Hewlett Packard, 4194A, Japan)를 사용하여 -170~200°C의 온도 범위와 1 kHz ~ 1 MHz (7 points) 주파수 범위에서 컨덕턴스(conductance, G)를 연속적으로 측정하여 온도와 주파수의 최대값을 도출하여 결함 준위를 계산하는데 사용하였다.

또한 소결체의 ZnO 결정립(grain) 비저항을 계산하기 위하여 RF Impedance/Material Analyzer (E4991A, Agilent, USA)를 사용하여 상온에서 1 MHz ~ 1 GHz 범위로 $|Z|-\theta$ (임피던스 절대값 vs. 위상)를 측정하였다. ZZ계 및 ZZCo계의 도너농도(N_d), 계면 상태밀도(N_i), 장벽높이(Φ_b), 공핍층 두께(W)는 Impedance/gain phase analyzer (HP4194A, Japan)를 사용하여 1 kHz에서 직류전압을 0~40 V까지 인가하여 전압에 따른 정전용량의 변화를 측정하고 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하는 정전용량-전압(C-V)법을 사용하였다 [16,17].

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2}{e\epsilon N_d} (V + \Phi_b) \quad (1)$$

$$N_i = \left(\frac{2\Phi_b \epsilon N_d}{e}\right)^{1/2}, \quad W = \left(\frac{2\Phi_b \epsilon}{e N_d}\right)^{1/2} \quad (2)$$

여기서, C: 정전용량, V: 인가전압, C_0 : V=0일 때 정전용량, Φ_b : 입계 전위장벽 높이, e: 전자 전하량, N_d : donor 농도, N_i : 계면 상태밀도, W: 공핍층 두께, ϵ : ZnO의 유전상수($8.5\epsilon_0$), ϵ_0 : 8.854×10^{-14} F/cm이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Zn₂BiVO₆ 합성과 액상소결

그림 2는 본 연구에서 합성한 액상 소결 첨가제인 Zn₂BiVO₆ 분말의 XRD 패턴이다. Zn₂BiVO₆ 분말의 결정구조는 삼사정(triclinic)계로서 문헌상으로 보고된 면간거리(d)와 $Cu_{kal}(=1.5406 \text{ \AA})$ 파장(본 연구에서 사용한 X-ray 파장)을 $\lambda = 2d \sin\theta$ 식에 대입하여 2θ 를 계산한 다음 측정된 XRD 패턴과 함께 그림 2에 함께

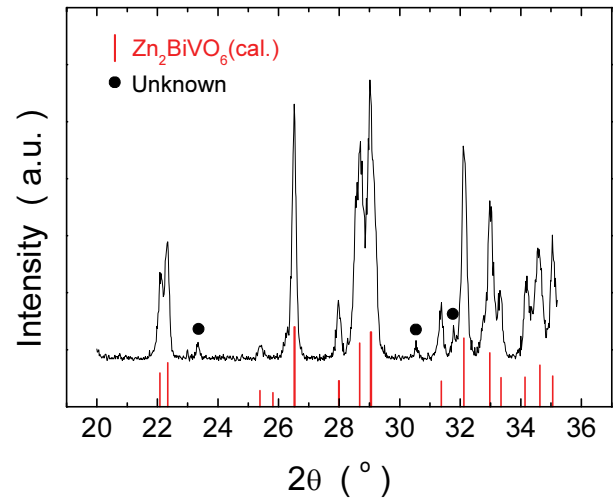


Fig. 2. XRD patterns of synthesized Zn₂BiVO₆ powder.

제시(" Zn₂BiVO₆(cal.)"하였다 [13]. Zn₂BiVO₆가 잘 합성된 것을 확인할 수 있지만 소량의 알 수 없는 피크(●unknown: $2\theta=23.34^\circ, 30.56^\circ, 31.79^\circ$)도 함께 나타났는데 Zn-Bi-V-O계로는 확인되지 않는다. Zn₂BiVO₆는 상태도(그림 1)와 같이 805°C에서 액상으로 된 다음 냉각될 때 760°C에서 60 mol%의 BiVO₄를 함께 생성한다. 이는 Zn₂BiVO₆가 액상 소결 첨가제로 사용할 때 가열과 냉각 시 가역적인 상전이 과정을 거치는 것이 아니라 일부 다른 상(BiVO₄)을 생성하는 준안정상으로 작용함을 알 수 있다 [13].

그림 3은 새롭게 합성한 Zn₂BiVO₆ 분말을 사용한 출발 원료를 900°C에서 소결한 ZZ와 ZZCo의 XRD 패턴이다. 주상인 ZnO와 소량의 Zn₂BiVO₆-rich 상이 확인되지만 1/3 mol%의 Co₃O₄는 ZnO 내부와 입계에 균일하게 분포하기 때문에 XRD 피크로는 확인되지 않는다 [2,3,18]. 또한 "Zn₂BiVO₆-rich"로 명명한 상은 주피크가 $2\theta=28.0\sim 28.6^\circ$ 사이에 존재하기 때문에 상태도(그림 1)와 합성 분말(그림 2)과는 다른 물질임을 알 수 있으며, 추가 연구를 진행할 예정이다. 다만 앞서 언급했듯이 BiVO₄와 혼재함에 따라 나타나는 피크일 수도 있다.

그림 4는 700~1,200°C에서 소결한 ZZ와 ZZCo 시편의 상대밀도를 나타낸 것이다. 700°C에서 ZZ(66.3%)가 ZZCo(58.1%) 보다 상대밀도가 다소 높게 계산되었다. 800°C에서 91% 이상의 상대밀도를 나타냄에 따라 Zn₂BiVO₆의 액화(805°C)로 인하여 치밀화가 완성단계에 접어들고, 이후 900°C 이상에서는 평균 94% 이상

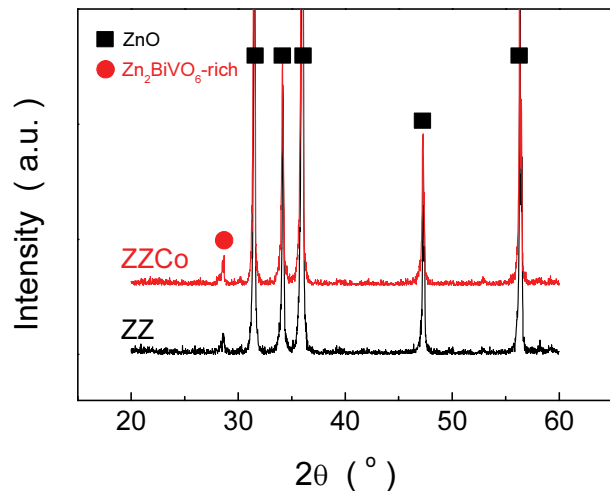


Fig. 3. XRD patterns of ZZ and ZZCo sintered at 900°C.

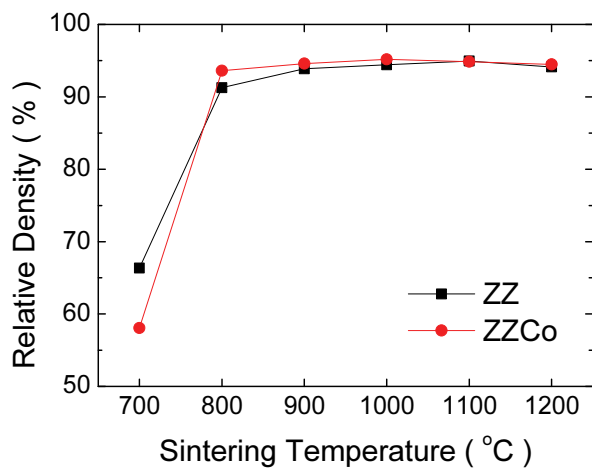


Fig. 4. Relative density of ZZ and ZZCo sintered at various temperatures.

으로서 치밀화가 완성된 것을 알 수 있다. 치밀화 초기인 700°C에서 Co_3O_4 를 첨가한 ZZCo의 상대밀도가 ZZ 보다 낮은 것은 Co^{3+} 가 ZnO 기지(matrix) 내의 Zn^{2+} 에 부분 치환하여 Co_{Zn}^{\bullet} 를 생성하고 이를 중화하기 위하여 V_{Zn}^{\bullet} 의 증가로 이어져 Frenkel형 결함 평형에 따라 주 결함 중의 하나인 Zn_i 의 농도가 감소하여 초기 치밀화가 억제되는 것으로 판단된다 [19]. 800°C 이상의 소결 온도에서는 Zn_2BiVO_6 의 액화로 액상소결에 의한 치밀화가 가속되기 때문이다. 따라서 800°C에서 시간을 1시간 이상 유지할 경우 94% 이상의 밀도를

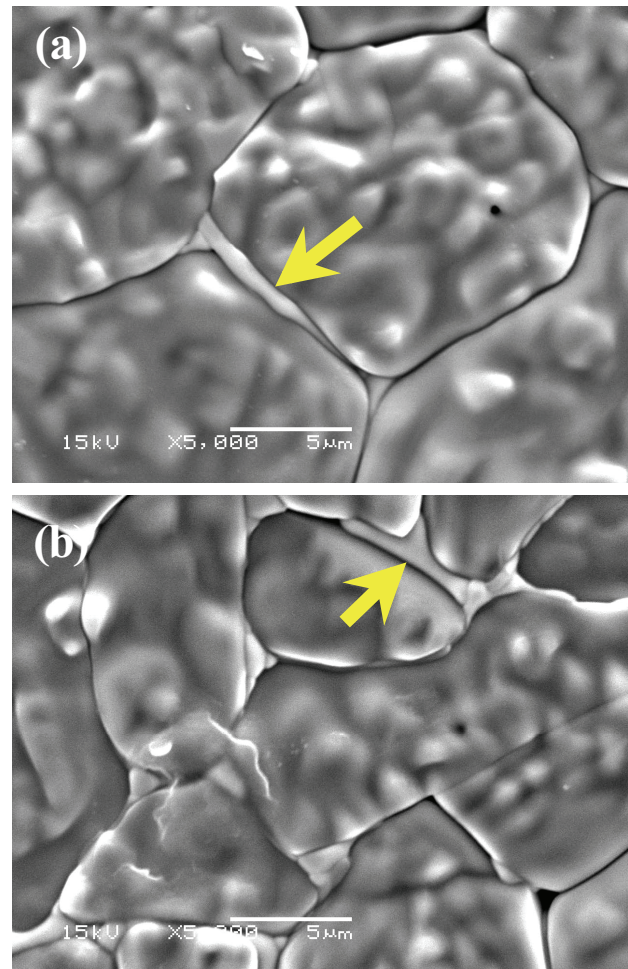


Fig. 5. Microstructure of (a) ZZ and (b) ZZCo sintered at 900°C.

얻을 수 있을 것으로 보인다. 이론밀도(~99%)에 못 미치는 다소 높은 기공률(~6%)은 승온 속도의 제어를 통해 낮출 수 있을 것으로 판단된다.

그림 5는 900°C에서 소결한 ZZ와 ZZCo의 미세구조를 나타낸 것이다. 미세구조에서 화살표는 ZnO 입계에 분포하는 대표적인 Zn_2BiVO_6 -rich 상을 표시한 것이며, 선형교차법으로 구한 ZnO의 평균입경은 각각 15.1 μm (ZZ)과 8.57 μm (ZZCo)로 계산되었다. ZZ와 ZZCo의 미세구조는 전형적인 Bi-ZnO계 바리스터가 갖는 미세구조와 유사하며, Bi_2O_3 -rich 상의 역할과 동일한 기능을 수행하는 것으로 판단된다 [2-9].

ZnO의 소결을 위한 새로운 액상소결 첨가제인 Zn_2BiVO_6 를 합성하고 이를 사용하여 ZZ와 ZZCo의 소결거동을 살펴본 결과, Zn_2BiVO_6 합성(단, 미량의 미확인 물질이 공존)은 잘 이루어졌으며, 이를 이용한

ZZ와 ZZCo에서 액상소결에 의한 치밀화는 $\sim 800^\circ\text{C}$ 부터 거의 완료되는 것을 확인하였다. Zn_2BiVO_6 -rich 상은 대부분 ZnO 입계에 분포하였으며, Co_3O_4 의 첨가는 ZnO의 초기 치밀화 억제효과로 ZZ에서의 평균입경 보다 작게 계산되었다.

3.2 Admittance spectroscopy (AS)

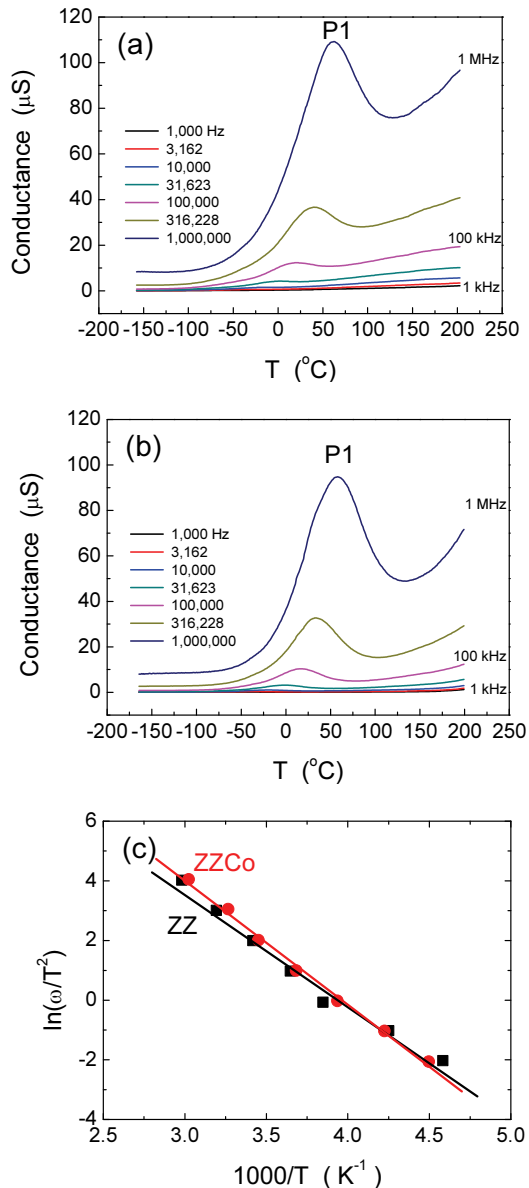


Fig. 6. Admittance spectroscopy of ZZ and ZZCo sintered at 900°C . (a) Conductance (G) vs. T plot with frequency of ZZ, (b) conductance (G) vs. T plot with frequency of ZZCo, and (c) $\ln(\omega/T^2)$ vs. $1,000/T$ plot.

그림 6은 900°C 에서 소결한 ZZ와 ZZCo의 Admittance spectroscopy(AS) 결과이다. 그림 6과 같이 ZZ와 ZZCo 모두 P1의 단일 피크를 가졌으며, 각각의 활성화 에너지와 포획 단면적은 ZZ의 경우, 0.33 eV 와 $1.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 그리고 ZZCo는 0.36 eV 와 $8.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ 로 계산되었다. P1의 활성화 에너지 곧 결함 준위는 ZnO 바리스터에서 잘 알려진 V_o^* ($\sim 0.33 \text{ eV}$)의 것으로 판단되며, 다만 ZZCo의 0.36 eV 는 이 결함이 조성에 따라 다소 편차를 가지는 기존의 보고들과 일치하는 오차로 보인다 [3,15,20]. 따라서 ZZ와 ZZCo에서는 ZnO 바리스터에서 계의 누설전류를 높이거나 신뢰성을 떨어뜨리는 요인으로 작용하는 이동도가 높은 Zn_i^* ($\sim 0.20 \text{ eV}$) 결함이 억제되고 V_o^* 의 생성이 촉진되는 효과를 확인할 수 있었다 [3,19]. 이는 ZnO에 Zn_2BiVO_6 첨가로 고신뢰성의 ZnO 바리스터 소자를 제조할 수 있는 기반을 마련할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3 $|Z|-\theta$ (임피던스-위상) 분석

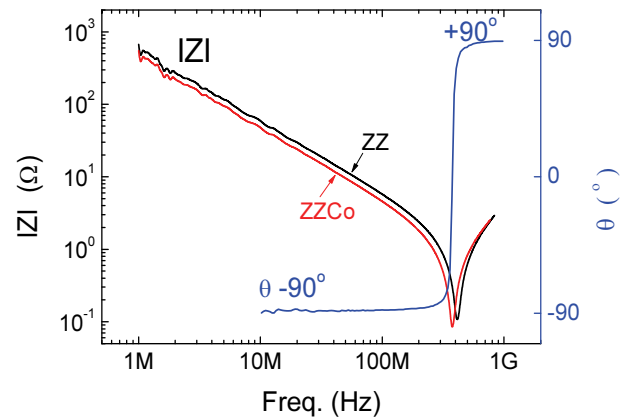


Fig. 7. $|Z|-\theta$ -logf plot of ZZ and ZZCo sintered at 900°C .

그림 7은 900°C 에서 소결한 ZZ와 ZZCo에서 ZnO 결정립의 비저항을 계산하기 위하여 $|Z|$ 와 θ 의 주파수 ($1 \text{ MHz} \sim 1 \text{ GHz}$) 특성을 측정된 것이다. 재료의 임피던스(Z)는 주파수에 의존하며 저항-인덕턴스-정전용량 (resistance-inductance-capacitance, R-L-C)에 의해 결정되며, $Z = R + j\omega L - j/(wC)$ (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 R은 ZnO의 결정립 저항으로 계산하게 된다.

Table 1. Summary of C - V characteristics of ZZ and ZZCo sintered at 900°C.

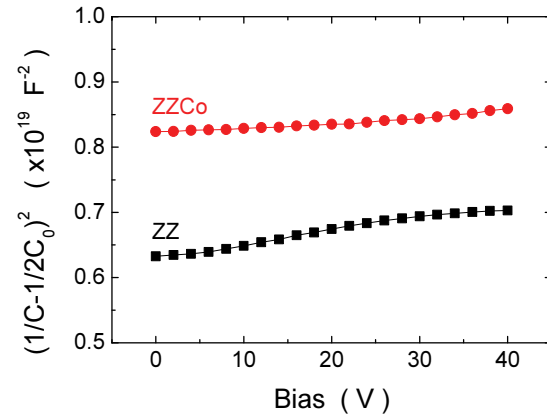
Composition	N_d ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)	N_t ($\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)	Φ_b (V)	W (nm)
ZZ	1.0	4.5	2.2	46
ZZCo	2.5	9.8	4.1	39

또한 이때의 주파수를 자기 공진 주파수(self resonant frequency, SRF)라 한다. ZZ와 ZZCo에서 $|Z|$ 의 최저 값은 각각 0.104Ω ($f_{srf} = 0.405 \text{ GHz}$)과 0.07Ω ($f_{srf} = 0.374 \text{ GHz}$)으로 측정되었으며, 비저항은 각각 $0.22 \Omega \text{ cm}$ 와 $0.15 \Omega \text{ cm}$ 로 계산되었다. ZnO 바리스터에서 ZnO 결정립의 비저항은 $1\sim 10 \Omega \text{ cm}$ 로 알려져 있지만 $1 \Omega \text{ cm}$ 보다 더 낮은 소자를 개발하는 것이 우수한 제품을 설계하는데 도움이 된다 [2,3,21]. 따라서 ZZ에 소량의 Co_3O_4 (1/3 mol%)를 첨가할 때 ZnO 결정립의 비저항은 $\sim 38\%$ 낮아지게 되므로 ZnO 바리스터로 응용할 때 고전류 영역 ($> 10^3 \text{ A/cm}^2$)의 전류-전압 비선형성을 높이게 되므로 보다 우수한 바리스터를 제조할 수 있도록 도와준다 [2,3]. 그러나 Co_3O_4 의 첨가량이 3 at% 이상으로 증가할수록 ZnO의 비저항은 높아지며, ZnO 바리스터의 조성과 소결온도에 따라 다르지만 이 함량 이하로 첨가할 경우 비저항을 최저로 하는 최적의 공정조건을 확보할 수 있을 것으로 판단된다 [22]. 또한 ZZ에 Co_3O_4 의 첨가로 말미암아 ZnO의 비저항이 낮아진 원인으로는 다음 세션의 C - V 특성으로부터 도너농도의 증가(표 1 참고)로 볼 수 있겠다.

3.4 정전용량-전압(C - V) 특성

그림 8은 900°C에서 소결한 ZZ와 ZZCo의 C - V 특성을 나타낸 것이며, 표 1은 식 (1)과 (2)로부터 계산한 도너농도(N_d)와 계면 상태밀도(N_t) 및 입계 전위 장벽높이(Φ_b)와 공핍층 두께(W)이다. 그림 8과 같이 C - V 특성에서 인가전압에 따라 정전용량이 선형적으로 변하는 것(선형적 감소)은 반도체 세라믹스의 입계가 이중 Schottky 장벽이 형성되어 있음을 나타내는 것으로 doped-BaTiO₃와 ZnO 바리스터 등에서 일반적으로 확인 된다 [16,17].

실제 C - V 법으로 계산한 각 파라미터들(N_d , N_t , Φ_b , W)은 측정 주파수와 온도에 따라 변하고, 결함 준위(예, Zn_i^{\bullet} 또는 V_o^{\bullet} 등)의 존재에 의해 계산상 오류가

**Fig. 8.** C - V characteristics of ZZ and ZZCo sintered at 900°C.

발생할 수 있기 때문에 본 연구(ZZ와 ZZCo에서 V_o^{\bullet} 확인)에서 계산된 값들은 절대치 보다는 이들의 상대적인 변화 정도를 설명하는 것이 합당하다고 할 수 있다 [23,24]. ZZ에 Co_3O_4 를 소량 첨가할 경우, N_d 는 2.5배 ($1.0 \rightarrow 2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), N_t 는 ~ 2.2 배 ($4.5 \rightarrow 9.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), Φ_b 는 ~ 1.9 배 ($2.2 \rightarrow 4.1 \text{ V}$)로 증가하지만, W 는 46 nm에서 39 nm로 소폭 감소하였다. 식 (1)과 같이 N_d 와 Φ_b 는 서로 역수 관계이므로 N_d 가 높으면 Φ_b 는 낮아지지만 오히려 본 연구의 결과는 N_d 와 Φ_b 는 Co의 첨가에 의해 모두 높아졌고 식 (2)에 따라 N_t 도 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 ZZ계에 Co_3O_4 의 첨가로 말미암아 계의 도너농도를 높이고 입계의 Φ_b 와 N_t 를 높이는 결과를 초래하는 것으로서 일반적으로 ZnO 바리스터에서 Co의 첨가가 계의 바리스터 특성을 크게 개선시키는 역할과 동일하다 하겠다 [2,3,19].

새롭게 개발한 액상소결 첨가제인 Zn_2BiVO_6 를 이용한 ZZ에 Co_3O_4 를 첨가(ZZCo)할 경우, ZZ 대비 상대적으로 N_d , N_t , Φ_b 의 값을 높임에 따라 우수한 바리스터 특성을 나타낼 것으로 판단되기 때문에 이후 전류-전압 특성 측정과 이에 대한 고찰을 진행할 예정이다.

4. 결론

본 연구에서 합성한 액상소결 첨가제인 Zn_2BiVO_6 를 이용하여 ZZ와 ZZCo에 대한 소결과 전기적 특성에 대하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

ZZ와 ZZCo에서 새롭게 합성한 Zn_2BiVO_6 는 소결 시 대부분 입계에 분포하여 ZnO의 액상소결 첨가제 중 하나로 사용할 수 있음이 확인되었으며, ZnO의 소결을 $\sim 800^\circ\text{C}$ 까지 낮출 수 있었다. 두 조성계 모두 V_o^\bullet 결함이 나타났으며, ZZ에 Co_3O_4 의 첨가로 ZnO의 비저항을 $\sim 38\%$ 낮출 수 있었으며, 도너농도와 계면상태 밀도 및 장벽높이를 높일 수 있었다. 따라서 Co_3O_4 를 첨가한 ZZCo 조성과 이를 활용한 최적화된 조성계의 개발은 앞으로 우수한 ZnO 바리스터 특성을 구현할 뿐 아니라 보다 낮은 소결온도에서 제조할 수 있어 보다 낮은 제조 단가를 확보할 수 있는 이점이 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2015년도 산업전용 기술개발사업(No. C0298576)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

REFERENCES

- [1] C. J. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* (Elsevier, Amsterdam, 2006) p. 17.
- [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] S. Hirose, Y. Yamamoto, and H. Niimi, *J. Appl. Phys.*, **104**, 013701 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2949262>]
- [5] K. Eda, *IEEE Elec. Insulation Mag.*, **5**, 28 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1109/57.44606>]
- [6] R. Einzinger, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **17**, 299 (1987). [DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.17.080187.001503>]
- [7] M. Inada and M. Matsuoka, *Advances in Ceramics* (American Ceramic Society, Columbus, 1984) p. 91.
- [8] J. Kim, T. K. Kimura, and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1390 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07659.x>]
- [9] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 876 (2011).
- [10] M. Mirzayi and M. H. Hekmatshoar, *Physica B*, **414**, 50 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.020>]
- [11] C. W. Nahm, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3227 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04812.x>]
- [12] ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database Version 3.3, *Fig. 13290 ZnO-Bi₂O₃-V₂O₅ phase diagram* (2010).
- [13] M. Bosacka, M. Kurzawa, I. R. Himmel, and I. Szkoda, *Thermochimica Acta*, **428**, 51 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.09.025>]
- [14] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/5/2/001>]
- [15] Y. W. Hong, H. S. Shin, D. H. Yeo, and J. H. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 882 (2011).
- [16] K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, *J. Appl. Phys.*, **50**, 4475 (1979). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.326411>]
- [17] L. F. Luo, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 570 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.91549>]
- [18] A. Smith, J. F. Baumard, and P. Abélard, *J. Appl. Phys.*, **65**, 5119 (1989). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.343190>]
- [19] 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>]
- [20] F. Greuter and G. Blatter, *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 111 (1990). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/5/2/001>]
- [21] L. M. Levinson and H. R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3116 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.323059>]
- [22] 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.
- [23] B. S. Chiou and M. C. Chung, *J. Electron. Mater.*, **20**, 885 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02665979>]
- [24] Y. W. Hong, Y. J. Lee, S. K. Kim, and J. H. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 38 (2013).