

## Praseodymium계 ZnO 바리스터의 제조 및 미세구조 연구

소진중\* 한세원 김형식 조한구 김인성  
한국전기연구소 전기재료연구부 애자파괴기연구팀

### Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide

J.J.Soh\* S.W.Han H.S.Kim H.G.Cho I.S.Kim  
Div. of Electric Materials, Korea Electrotechnology Research Institute

**Abstract** - Zinc oxide varistors which contain rare earth metal oxides have been developed. These Varistors are widely used for low voltage surge-protection devices and high voltage arresters for electric power stations. The characteristics of varistors with praseodymium oxide as a principal additive are discussed. A two-phase microstructure with an intergranular phase between the ZnO grains.

이 크고 비유전율이 비스무스계에 비해서 크기 때문에 파괴기로서 정전용량이 커진다.(그림1) ZnO 결정의 입자지름을 작게하면 소자의 단위 두께당 입계층의 수가 증가하여 동작개시전압은 입계층의 수에 의존하기 때문에 입경을 작게함으로써 소자의 단위두께당 동작개시전압은 증가한다.

본 연구에서는 희토류계에서 일반적으로 알려진  $Pr_6O_{11}$ 와  $Co_3O_4$ 을 첨가하여 이때 나타나는 미세구조와 전기적특성에 미치는 영향을 조사하였다.

#### 1. 서 론

바리스터(varistor)는 Variable resistor의 약자로 자신에게 부하되는 전압에 따라 변화하는 특성(Highly nonlinear current-voltage characteristic)을 가진 물질이다. 즉 바리스터는 그 자신에게 인가되는 전압이 어떤 특정값(항복전압)에 도달하기 전까지는 절연체로 존재하다가 항복전압에 이르면 갑자기 도체로 변화하는 특성을 갖는데 이같은 성질을 이용하여 번개, 스파크 또는 switching과 같은 여러 요인에 기인하는 순간적인 과전압으로부터 전력공급 시스템 또는 전자기기를 보호하는 용도와 전력공급시 전압의 안정화등에 사용된다.

ZnO 바리스터의 이러한 비직선적 전류-전압 특성에 대한 연구는 1950년 대 M.S.Kosman등에 의해 최초로 이루어졌으며, Matsuoka는 ZnO에 여러 가지 첨가물을 넣어 비직선적인 전류-전압 특성이 매우 뛰어난 바리스터를 제조하였다. 그 후 계속하여 전기적 성질을 개선시켜 주는 다양한 종류의 첨가물들이 발견되었고 제조공정의 최적화도 이루어졌다.

ZnO 소자는 첨가물의 재료에 따라서 비스무스계 또는 희토류계 소자로 분류된다. 희토류계는 ZnO 결정립과 이를 둘러싼 입계층의 2상계로 형성되며, 비스무스계는 ZnO 결정립, 입계층 그리고 스피넬의 3상계의 구조를 갖는다. 희토류계는 스피넬을 갖지 않기 때문에 비직선성이 생기는 입계층의 유효면적

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 원료조성

ZnO를 기본으로하여 조성 A는 3mol%  $Pr_6O_{11}$ , 조성 B는 3mol%  $Pr_6O_{11}$ -3mol%  $Co_3O_4$ , 조성 C는 1mol%  $Pr_6O_{11}$ -1mol%  $Co_3O_4$ 와 기타 산화물을 첨가하여 제조하였다. 이때 사용된 산화물은 ZnO,  $Co_3O_4$ 는 일본의 Junsei사,  $Pr_6O_{11}$ 은 Aldrich사의 특급시약을 사용하였다.

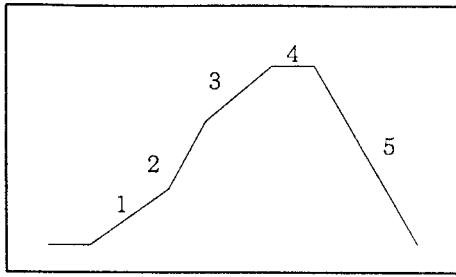
##### 2.2 원료의 분쇄 혼합

폴리우레탄용기에 각 산화물과 지르코니아 불을 넣고 에탄올을 매체로하여 100rpm에서 24시간 분쇄한후 결합제로서 5% PVA를 넣고 2시간 혼합하였다. 지르코니아 불을 제거하고 105°C dry oven에서 24시간 동안 충분히 건조하였다. 지르코니아 막자사발에서 3시간 분쇄 혼합하여 0.149mm sieve로 조립화하였다.

##### 2.3 성형 및 소결

분쇄 혼합된 분말을 직경 20mm의 SK 특수강으로 만든 원통형 금형에 넣고 500kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서 원판형태로 성형하였다.

소결은 성형한 원판을 알루미늄 보트에 넣고 산화분위기의 전기로에서 그림2와 같이 최고온도 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C에서 1시간 소결하였다.



1. 상온 → 700°C : 100°C/hr  
 2. 700°C → 900°C : 25°C/hr  
 3. 900°C → 1200°C : 100°C/hr  
 4. Socking Time : 2hr  
 5. Cooling

그림 2 소결온도표

### 2.4 특성조사

밀도의 측정은 소결한 시편의 표면을 파라핀으로 얇게 도포한 후 아르키메데스 밀도 측정방법을 사용하였고, 소결된 시료의 미세구조를 관찰하기 위하여 시료 표면을 SiC 연마지와 diamond paste, 알루미나 순으로 연마한후 1150°C에서 30분간 thermal etching한후 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-2700, Japan) 및 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, KeveX, delta-5, USA)를 이용하여 입자형태와 성분을 분석하였다. 소결한 시편에서 생성된 결정상에 대한 관찰은 XRD(X-ray Diffractometer, Philips PW 1830 generator, USA)를 이용하였다. 또한 시편을 0.7~0.8mm가 되도록 연마하여 silver paste를 사용하여 직경 11mm로 전극을 입혔다. 이렇게 준비된 시편을 Current-Voltage Source /Measuring 시험기(Keithly, model237, USA)를 이용하여 I-V 특성을 측정하였다.

### 3. 실험결과 고찰

표1은 소결온도 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C에서 1시간 소결한 시편의 밀도를 비교한 것이다. 소결온도가 높아질수록 밀도가 증가하고 있으며, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 넣은 조성이 밀도가 조금 높게 나타나고 있다. 그림3은 조성 A와 B의 I-V 특성을 비교한 것이다. 여기서 보는바와 같이 희토류계에서는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 varistor의 특성을 나타내주는 것으로 보인다. 그림4는 조성 B의 온도변화에 대한 I-V 특성으로서 온도가 증가함에 따라 breakdown voltage가 감소하는데 이는 ZnO 입자는 온도가 증가함에 따라 입자도 커지기 때문인 것으로 생각된다. 또한 10<sup>-3</sup>A/cm<sup>2</sup> 부근에서 항복영역이 구분이

표 1 소결온도에 따른 밀도 변화

구 분	A	B	C
	밀도	밀도	밀도
1200°C	5.0	4.9	3.5
1250°C	5.2	5.2	3.6
1300°C	5.5	5.8	3.8
1350°C	5.7	--	5.0

되며, 1200°C에서 비선형계수인  $\alpha$  값이 가장높은 것으로 보인다. 그림5는 조성 A(1300°C소결) 시료의 XRD 분석 결과이고, 그림6,7는 조성 B(1350°C소결)의 미세구조와 image를 분석한 결과이다. 흰색부분의 EDX 분석결과 8.8wt% ZnO-91.2wt% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, 검은색부분은4.6wt% ZnO-1.1wt% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4.3wt% CoO로서 Pr는 대부분 입제면에, CoO는 주로 ZnO grain에 분포되어 있는것으로 보이며 입자의 크기는 3~20 $\mu$ m로 보인다.

### (참 고 문 헌)

- [1] T. K. Gupta, "Effect of Material and Design Parameters on the Life and Operating Voltage of a ZnO Varistor," J. Mater. Res., Vol. 2, No.2, pp. 231-238, 1987
- [2] M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," Jpn. J. Appl. Phys., Vol.10, No.6, pp.736-746, 1971
- [3] A.b. Alles, R. Puskas, G. Callahan, and V.L. Burdick, "Compositional Effects on the Liquid-Phase sintering of Praseodymium Oxide-Based Zinc Oxide Varistors", J. Am. Ceram.Soc., 76[8] 2098-2102, 1993
- [4] Kazuo Mukae, "Zinc Oxide varistors with Praseodymium Oxide", Ceramic Bulletin, Vol. 66, No. 9, 1987
- [5] M. Nakajima, K. Mukae, "Development of Surge Arrester of GIS for non-effectively Grounded System", T.IEE Japan, Vol. 116-B, No. 10, 1996
- [6] K. Mukae, K. Tsuda, S. Shiga, "Zinc Oxide-Praseodymium Oxide Elements for Surge Arresters", IEEE, Vol. 3, No. 2, 1988
- [7] K. Mukae, K. Tsuda, I. Nagasawa, "Non-Ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Ceramics", Japanese J. Vol. 16, No. 8, 1361-1368, 1977

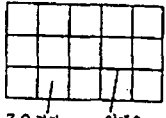

계통	외도유계	비스무드계
주성분	ZnO	ZnO
첨가물	$P_2O_5$ , $CaO$ , $K_2CO_3$ , $Cr_2O_3$	$Bi_2O_3$ , $CaO$ , $MnO$ , $Sb_2O_3$ , $Cr_2O_3$
미세구조	2상계 ZnO 결정과 $P_2O_5$ 임계층의 2상계 	3상계 ZnO 결정 스페셜 (Zn, Sb) $Bi_2O_3$ 임계층의 3상계 
	ZnO 결정    임계층	ZnO 결정 스페셜    임계층

그림 1 미세구조 모델의 비교

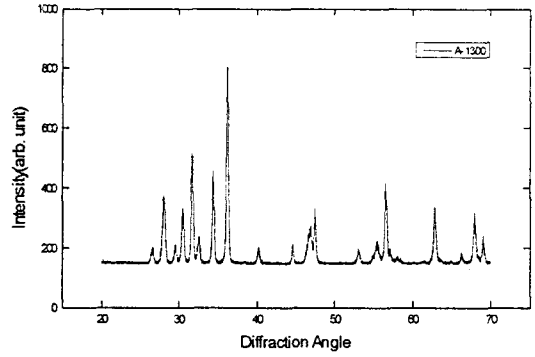


그림 5 조성 A(1300°C소결)의 XRD 실험

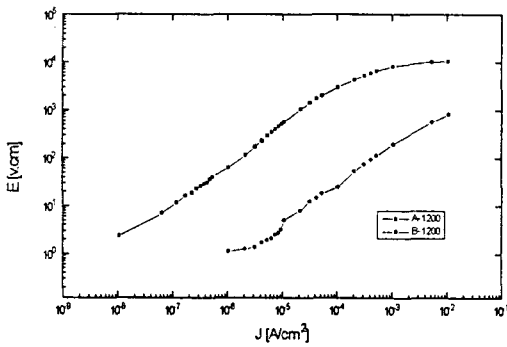


그림 3 조성 A, B의 I-V 특성 비교



그림 6 조성 B(1350°C소결)의 SEM 사진

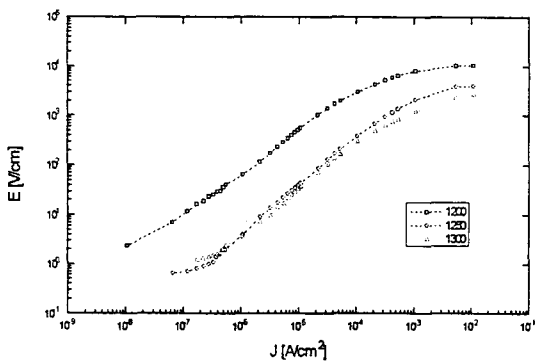


그림 4 조성 B의 온도별 I-V 특성 비교

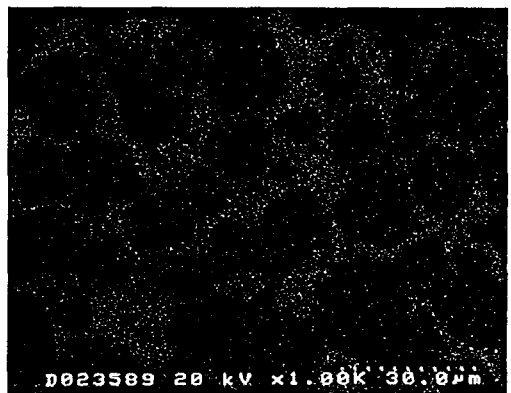


그림 7 조성 B(1350°C소결)의 SEM 사진