

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹스의 바리스터 특성

Varistor Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃-Based Ceramics

윤한수, 박춘현, 남춘우
동의대학교 전기공학과

Han-Soo Yoon, Choon-Hyun Park, Choon-Woo Nahm
Department of Electrical Engineering, Donggeui University

Abstract

The varistor characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃-based ceramics were investigated. ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃-based ceramics were sintered at 1300°C and 1350°C in the addition range 0.0~2.0mol% Er₂O₃, respectively. ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃-based ceramics, which are added with 0.5 mol% Er₂O₃ at 1300°C and 1.0mol% Er₂O₃ at 1350°C sintering temperature, exhibited the best excellent varistor characteristics, namely, the nonlinear exponent was better 52.78 at 1300°C than at 1350°C and the leakage current was better 6.57 μA at 1350°C than at 1300°C. Consequently, it is estimated that ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃-based ceramics, which Er₂O₃ is added in the range 0.5~1.0mol% will begin to be used as a predominant basic composition of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors.

Keywords(중요용어) : Pr₆O₁₁-based ZnO varistor(Pr₆O₁₁계 산화아연 바리스터), Erbium oxide(에르븀 산화물), Nonlinear exponent(비직선 지수), Leakage current(누설전류)

1. 서론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 여러 가지의 금속 산화물들을 소량으로 첨가하여 소결한 다결정 세라믹 반도체 소자로서, 오옴법칙에서 벗어나는 비직선적인 I-V 특성을 나타낸다. ZnO 바리스터는 높은 비직선성을 가지고 있어서 과도이상전압이나 뇌서지로부터 전자장치 및 전자회로 시스템을 보호하려는 목적으로 사용되고 있다. 지금까지 개발된 바리스터 중에서는 ZnO 바리스터가 그 특성이 가장 우수하여 대부분의 응용분야에서 폭넓게 사용되고 있다.^{1,2)}

ZnO 바리스터가 개발되어진 이후 미세구조와 전도기구 그리고 첨가물에 관한 연구가 다양하게 이루어졌지만 그 연구의 대부분은 Bi₂O₃계에 한정된 것이며, 본질적인 바리스터 특성을 유발시키는 기본적인 성분에는 Bi₂O₃ 외에도 몇가지가 있지만, 특히 희토류 금속산화물인 Pr₆O₁₁이 첨가된 바리스터는 대단히 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 그러나 Pr계 ZnO 바리스터에 대한 대부분의 연구는 조성물이 대개 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO 3성분계에 한정된 것이며, 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건 등에 따른 미세구조 및 전기적 특성에 대해 연구, 보고된 것은 그것의 우수한 특성에도 불구하고 매우 미

미한 상태이다.⁵⁻⁷⁾

따라서 본 연구에서는 Pr계 ZnO 바리스터의 기초 연구로서 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO의 3성분계 기본조성에 희토류 금속산화물인 Er₂O₃의 첨가량을 변화시키고, 1300°C와 1350°C에서 각각 소결하여 I-V 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 바리스터의 제작

(98.5-x)mol% ZnO + 0.5mol% Pr₆O₁₁ + 1.0mol% CoO + xmol% Er₂O₃ (x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성식에 따라 0.1mg의 오차범위까지 평량한 후, 폴리프로필렌 용기에 아세톤을 분산매로 하여 시료와 지르코니아분을 넣고 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 침전된 시료를 120°C에서 건조시킨 후, 750°C에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 시편양 만큼 마노유발/유봉으로 재분쇄한 다음, 시료무게의 2wt%의 PVA 수용액을 결합제로 첨가하여 200mesh 체로 조립한 다음, 직경이 10mm인 원통형 금형에 450mg씩 넣고 80MPa의 압력으로 성형하였다. 성형체를 같은 조성의 분위기 분말의 도가니에 넣어 온도 상승률과 하강률을 각각 240°C/h로 하여 1300°C 및 1350°C에서 각각 1시간동안 소결하였다. 소결체를

1.0mm($\pm 2\mu\text{m}$) 되게 SiC 연마지 (#800, 1000, 2000)로 래핑과 폴리싱을 한 후, 40분동안 증류수로 초음파 세척하여 건조시켰다. 건조된 소결체 양면에 0.196cm^2 면적의 은전극을 실크스크린 기법으로 도포한 다음, 600°C 에서 열처리하여 오염성 접촉이 되게 전극을 형성하였다.

2.2 I-V 측정

ZnO 바리스터를 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 의 편차를 나타내는 항온기에 넣고, 컴퓨터와 IEEE 488로 인터페이스된 Current/Voltage Source Measure Unit(Keithley 237)를 사용하여, 298K에서 펄스폭이 1ms, 듀티 사이클이 0.5ms인 선형 계단전압을 인가하는 방법으로 전류밀도를 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 까지 측정하였다. 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)은 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류가 흐를 때의 전압으로 하였으며, 누설전류(I_s)는 바리스터 전압의 80%되는 전압에서의 측정하였다. 비직선 지수(α)는 $\alpha = \log(J_2/J_1)/\log(E_2/E_1)$ 의 관계식에서 측정하였다. 여기서 E_1 , E_2 는 $J_1=1\text{mA}/\text{cm}^2$, $J_2=10\text{mA}/\text{cm}^2$ 에 대응되는 전계이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1300°C 와 1350°C 에서 각각 Er_2O_3 를 0.0, 0.5, 1.0, 2.0mol%를 첨가하여 소결된 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Er_2O_3 계 세라믹스의 I-V 특성곡선을 나타낸 것으로 바리스터 전압은 Er_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 소결온도에 관계없이 증가하며, 비직선 지수는 1350°C 에서보다 1300°C 에서 소결된 것이 보다 특성이 양호한 것으로 관찰되었다.

특히 1350°C 에서 소결된 세라믹스의 경우, Er_2O_3 가 첨가되지 않은 세라믹스는 거의 오염성 특성을 나타냈지만 Er_2O_3 가 첨가된 세라믹스는 매우 높은 비오염성을 나타냄을 직관적으로 관찰할 수 있다.

그림 2는 그림 1의 곡선추적기로 본 I-V 특성곡선을 대수눈금상에 나타낸 J-E 특성으로 전압에 따라 전류가 선형적으로 증가하는 전항복 영역(prebreakdown region)과 전류가 급격히 증가하는 항복 영역(breakdown region)으로 대별됨을 알 수 있다.

표 1은 Er_2O_3 의 첨가량에 따라 1300°C 와 1350°C 에서 각각 소결된 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Er_2O_3 계 세라믹스의 바리스터 전압, 비직선 지수, 누설전류를 나타낸 것이다.

표에서 알 수 있는 바와 같이 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Er_2O_3 계 세라믹스들은 소결온도에 관계없이 Er_2O_3

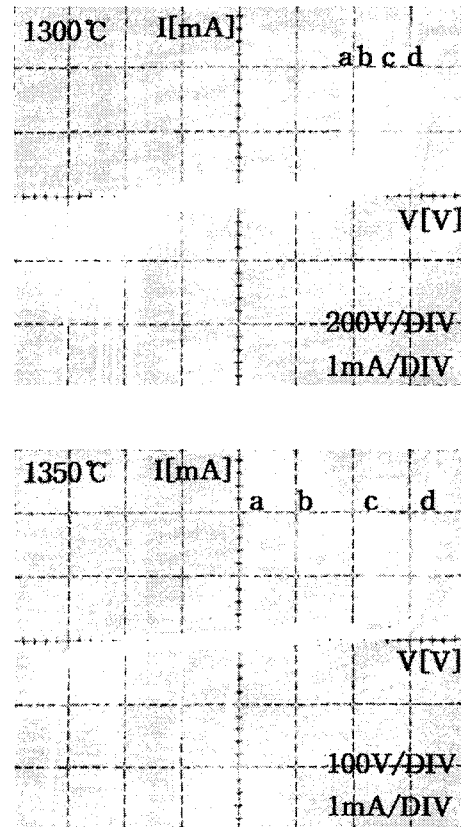


그림 1. 1300°C 와 1350°C 에서 소결된 ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Er_2O_3 계 세라믹스의 Er_2O_3 첨가에 따른 I-V 특성(실체사진)

Fig. 1. I-V characteristics of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Er_2O_3 -based ceramics sintered at 1300°C and 1350°C with Er_2O_3 additive content(actual photo)

의 첨가량이 증가함에 따라 바리스터 전압이 증가하였고, 1300°C 에서 소결된 세라믹스의 경우, Er_2O_3 의 첨가량이 0.5mol%까지는 비직선 지수가 52.78까지 증가하였으나 더 많은 첨가는 오히려 비직선 지수를 감소시켰다. 누설전류의 변화경향은 비직선 지수의 변화경향과 일치하였으며, 이러한 변화경향은 전위 장벽높이의 변화경향에 기인하는 것으로 생각된다. 1350°C 에서 소결된 세라믹스의 경우, 1300°C 의 경우와는 달리 Er_2O_3 가 1.0mol% 첨가시 비직선 지수가 37.12로 피크치를 나타냈다. 비록 비직선 지수는 1300°C 의 경우보다 작으나 누설전류는 $5.29\mu\text{A}$ 로 오히려 낮았다. 전체적으로 1300°C 에서 소결된

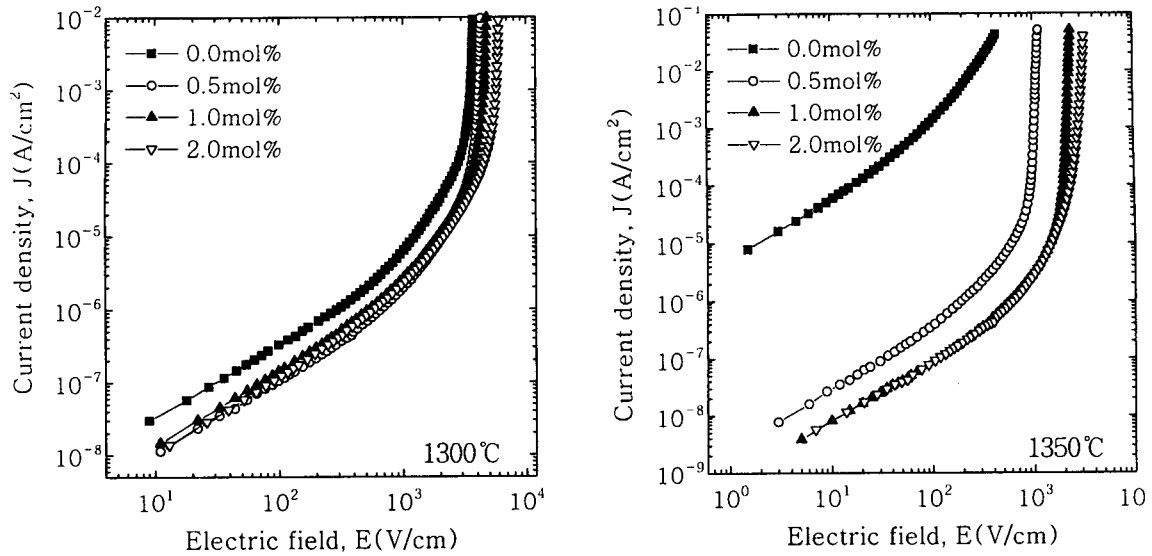


그림 2. 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹스의 Er₂O₃ 첨가량에 따른 J-E 특성
 Fig. 2. J-E characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃-based ceramics sintered at 1300°C and 1350°C with Er₂O₃ additive content

표 1. 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹스의 Er₂O₃의 첨가량에 따른 I-V 특성 파라미터

Table 1. I-V characteristics parameters of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃-based ceramics sintered at 1300°C and 1350°C with Er₂O₃ additive content

Sintering Temperature	Er ₂ O ₃ content (mol%)	V _{1mA} (V/mm)	α	I _t (μ A)
1300°C	0.0	348.90	36.01	22.51
	0.5	416.25	52.78	9.75
	1.0	457.96	45.01	15.79
	2.0	575.36	44.88	19.16
1350°C	0.0	8.36	2.05	135
	0.5	103.28	34.92	6.57
	1.0	216.28	37.12	5.29
	2.0	283.39	21.58	17.07

세라믹스는 1350°C의 경우보다 비직선 지수가 향상되었으며, 1350°C에서 소결된 세라믹스는 1300°C의 경우보다 누설전류가 개선되었다. 특히 1300°C에서 소결된 Er₂O₃가 0.5mol% 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹스는 4성분계에서 조차 바리스터 전압이 416.25V/mm, 비직선지수가 52.78, 누설전류가 9.75 μ A라고 하는 우수한 특성을 나타내고 있다. 그

리고 주목해야 할 점은 1300°C에서 소결된 Er₂O₃가 첨가되지 않은 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹스는 3성분계이지만 비직선 지수가 36.01, 누설전류가 22.51 μ A로 비교적 양호한 특성을 나타내지만 같은 조건으로 1350°C에서 소결된 경우에는 거의 오염성을 나타내었다.

마찬가지로 1300°C에서 Er₂O₃가 첨가된 ZnO-

Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹스에서 나타난 바리스터 특성들의 경향이 1350℃에서는 약간의 차이를 나타내는 것은 같은 조성비로도 소결온도에 따라 다양한 특성을 나타내는 것으로 생각되어 진다. 그러나 Er₂O₃가 첨가됨으로서 양호한 바리스터 특성을 나타내고 있다는 것은 Er₂O₃가 바리스터 특성에 있어서 비직선 지수 및 누설전류를 개선시키는 첨가물임을 알 수 있다. 한편 각 소결온도에서 Er₂O₃ 첨가량에 따라 바리스터 특성이 상이하므로 향후에 온도별 이상적인 첨가량에 대한 연구가 계속 이루어져야 할 것으로 본다.

4. 결 론

본 논문에서는 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Er₂O₃로 구성되는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹스를 제작하여 바리스터 특성을 조사하였다.

1300℃에서 소결된 세라믹스는 1350℃의 경우보다 비직선 지수가 우수했으며, 1350℃에서 소결된 세라믹스는 1300℃의 경우보다 누설전류가 개선되었다.

Er₂O₃가 첨가된 모든 세라믹스에서 비교적 양호한 바리스터 특성이 나타났으며, 특히 1300℃에서 Er₂O₃가 0.5mol% 첨가된 바리스터는 4성분계에서조차 비직선지수가 52.78, 누설전류가 9.75μA라고 하는 대단히 우수한 특성을 나타내었다. 또한 1350℃에서는 Er₂O₃가 1.0mol% 첨가된 바리스터에서 비직선지수가 37.12, 누설전류가 5.29μA의 비교적 양호한 특성을 나타내었다.

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹스는 보다 특성이 우수한 바리스터를 제작하는데 충분히 응용 가능할 것으로 기대가 되며, 앞으로 보다 다양한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 뉴-케라스시-리즈 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 149 ~161, 1990.
2. 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と評價試驗法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
3. 남춘우, 정순철, 이외천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, vol. 11, pp. 48~56, 1998.
4. 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842 ~848, 1998.
5. A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effects of Liquid-Phase Sintering on the Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistor," J. Appl Phys., vol. 70, pp. 6883~6890, 1991.
6. 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.
7. Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and Crystal Phases of Praseodymium Oxidized in Zinc Oxide Varistor Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.