

# Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조 및 전기적 특성

이홍희, 김명준, 박종아, 남춘우  
동의대학교

## Microstructure and Electrical Properties of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO Varistor Ceramics Doped with Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

Hong-Hee Lee, Myung-Jun Kim, Jong-Ah Park, and Choon-Woo Nahm  
Dong-eui Univ.

### Abstract

The microstructure and electrical properties of the Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistor ceramics, which are composed of Zn-Pr-Co-Cr-Tb oxides, were investigated with Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> amount. The varistor ceramics exhibited very high densification based on increasing density in the range of 5.73~5.85 g/cm<sup>3</sup> as Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> amount is increased. The calculated nonlinear exponent( $\alpha$ ) in varistor ceramics without Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> was only 8.9, whereas the  $\alpha$  value of the varistor ceramics with Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> was abruptly increased in the range of 18.6 to 42.0. In particular, the maximum value(42.0) of  $\alpha$  was obtained by doping of 1.0 mol% Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. The measured leakage current( $I_l$ ) in varistor ceramics without Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> was 40.1  $\mu$ A, whereas the  $I_l$  value of the varistors with Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> was very abruptly decreased below 5  $\mu$ A. It is estimated that Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> additives will be applied usefully in development of varistors possessing high performance.

**Key Words** : Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistor ceramics, Electrical properties, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Nonlinear exponent, Leakage current

### 1. 서론

오늘날의 대부분의 전기·전자·정보통신, 산업 기기들은 첨단 반도체 소자 및 박막화된 전자부품을 사용하여 소형화, 경량화, 고기능화, 고속화 등의 구조적, 기능적으로 첨단화 특성을 갖게 되었다. 그러나 이러한 특성들을 가지고 있는 시스템은 필연적으로 절연내력의 저하를 가져와 과도 이상 전압에 오동작 내지는 파괴에 이르게 하는 치명적인 문제점을 안고 있다. 이러한 상황에서 고가의 전자·정보통신기기 및 산업기기를 과도 이상전압으로부터 안전하게 보호하기 위해서는 고품질 ZnO 바리스터의 사용이 경제성, 신뢰성 측면에서 볼 때 가장 바람직한 방법이라 여겨진다. 우리 사회의 첨단화가 가속화되면서 좀더 고품질의 바리스터의 필요성이 절실하게 되었다. 지금까지는 ZnO 바리스터의 대부분의 연구는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 ZnO 바리스

터 세라믹스가 주류를 이루고 있지만, 액상소결에 의한 조성비 변화 및 첨가물간의 반응성이 높아 불필요한 상을 생성시키는 문제점을 안고 있다[1]. 최근 이러한 문제점을 해결하기 위해 높은 비직선성과 우수한 써지 흡수 능력을 지닌 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 세라믹스에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[2-6]. 그러나 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 세라믹스는 고상소결에 의한 소결성 저하가 개선되어야 할 문제점으로 대두되고 있다.

본 연구에서는 소결성이 우수하면서 비직선성도 비교적 양호한 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 세라믹스에 관한 연구 내용을 보고한다.

### 2. 실험 방법

(98-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>+1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x mol% Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(x=0~1.0)의

조성식에 따라 0.1 mg의 오차범위까지 칭량한 후, 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 120℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소하고, 800 kg/cm<sup>2</sup> 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.5 mm가 되게 성형하였다. 성형된 시편을 1350℃에서 1시간 소결 하고, 이를 1.0 mm 두께로 래핑한 후, 은 전극을 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하였다. 전압-전류( $V-I$ ) 특성은 Keithley 237

unit를 사용하여 전류밀도 2.5 mA/cm<sup>2</sup>까지 측정하였다. 이때 바리스터 전압( $V_{1mA}$ )은 전류밀도가 1 mA/cm<sup>2</sup>일 때의 전압이며, 누설전류( $I_s$ )는 바리스터 전압( $V_{1mA}$ )의 80%에 해당하는 전압 인가시의 측정된 전류이다. 비직선 지수( $\alpha$ )는  $\alpha=1/\log(V_{10mA}/V_{1mA})$ 의 관계식에서 구하였다. ( $V_{10mA}$ 는 10 mA/cm<sup>2</sup>에 대응되는 전압) 미세구조 관찰은 시편의 양면을 래핑한 다음, 초음파 세척하고, 1050℃

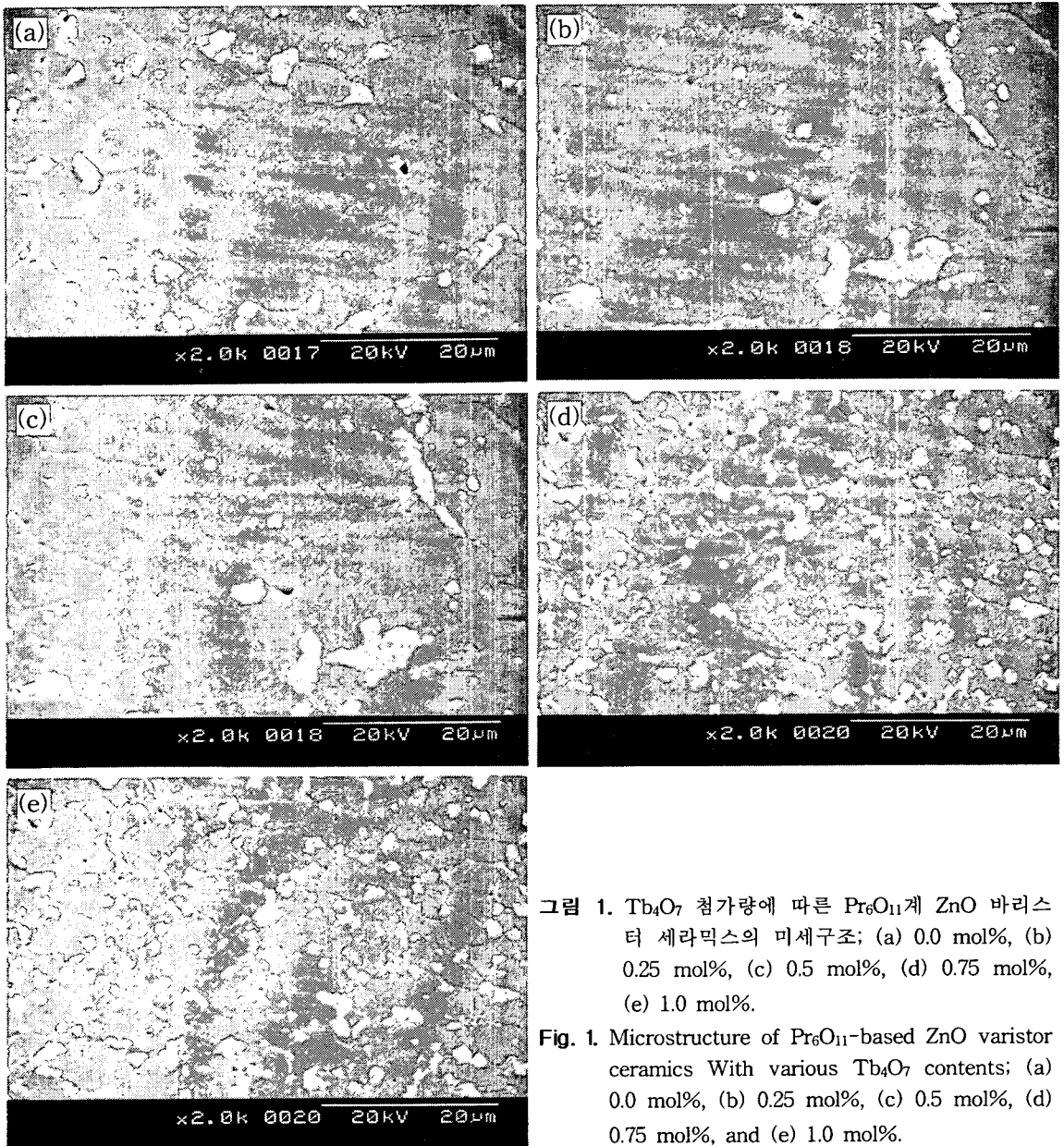


그림 1. Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가량에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조; (a) 0.0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.75 mol%, (e) 1.0 mol%.

Fig. 1. Microstructure of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistor ceramics With various Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.75 mol%, and (e) 1.0 mol%.

에서 40분 동안 열적 에칭한 후, 표면을 Au로 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 관찰하였다. 평균 결정립 크기( $d$ )는 선형교차기법[7]에 의한 식,  $d = 1.56C_{\text{eff}}/MN_{\text{eff}}$  ( $C_{\text{eff}}$ 는 test-line의 유효길이,  $M$ 은 SEM의 배율,  $N_{\text{eff}}$ 은 입계와 test-line과의 유효교차수를 이용하여 구하였다.  $Tb_4O_7$  첨가량에 따른 조직상의 변화는 XRD (D/max 2100, Rikaku)의 X-선 회절분석을 통하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $Tb_4O_7$  첨가량에 따른  $Pr_6O_7$ 계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다.  $Tb_4O_7$  첨가량이 증가함에 따라  $d$ 는 13.1~5.0  $\mu\text{m}$  범위로 감소하였다. 이러한 결과는  $Tb_4O_7$ 이 첨가됨에 따라 입계와 입계 교차점에 벌크 입간상이 점차적으로 증가하여 입계이동이 억제되기 때문인 것으로 판단된다. 세라믹스의 밀도는  $Tb_4O_7$  첨가량이 증가함에 따라 5.73~5.85  $\text{g}/\text{cm}^3$

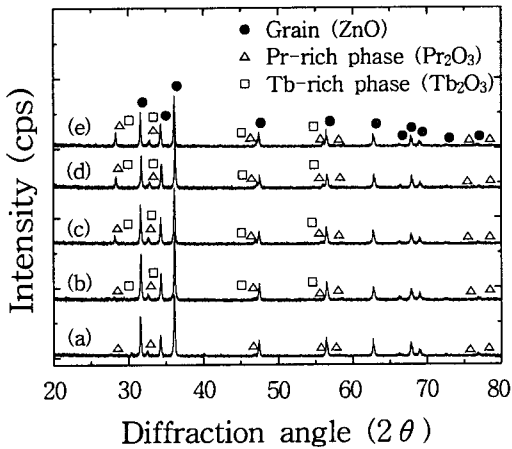


그림 2.  $Tb_4O_7$  첨가량에 따른  $Pr_6O_{11}$ 계 ZnO 바리스터 시편의 XRD 패턴; (a) 0.0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.75 mol%, (e) 1.0 mol%.

Fig. 2. XRD patterns of  $Pr_6O_{11}$ -based ZnO varistor ceramics with various  $Tb_4O_7$  contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.75 mol%, and (e) 1.0 mol%.

범위에서 증가하였으며, 0.5 mol% 이상 첨가시에는 이론밀도(5.78  $\text{g}/\text{m}^3$ )를 초과하는 매우 높은 치밀성을 보였다. 이는 지금까지 보고되어진 다른 희토류 산화물의 첨가량 증가에 따라 밀도가 감소했던 것[3,4]과는 상반되는 결과로 이것이 전기적 특성에 어떠한 영향을 미칠지 주목된다. 이와 같이  $Tb_4O_7$ 을 첨가할수록 밀도가 증가하는 것은  $Tb_4O_7$ 이 액상소결제로 작용하기 때문이라 판단된다. 일반적으로 액상소결제로 작용할 경우에는 바리스터 세라믹스의 결정립의 크기가 증가하나 이 경우에는 감소함으로써 새로운 응용 가능성을 제시하였다. 자세한 미세구조 파라미터는 표 1에 나타내었다.

그림 2는  $Tb_4O_7$  첨가량에 따른  $Pr_6O_7$ 계 ZnO 바리스터 세라믹스의 XRD 패턴이다. 이 자료로  $d$ 를 감소시키는 벌크 입간상의 구성이 Tb-과다상( $Tb_2O_3$ )과 Pr-과다상( $Pr_2O_3$ )으로 되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 Tb의 이온반경(0.92Å)과 Pr의 이온반경(1.01Å)이 Zn의 이온반경(0.74Å)보다 크기 때문에 미량의 한계고용량 이외에 대부분의  $Tb_4O_7$ 과  $Pr_6O_{11}$ 이 입계로 편석하여 생긴 것으로 판단된다.

그림 3은  $Tb_4O_7$  첨가량에 따른  $Pr_6O_7$ 계 ZnO 바리스터 세라믹스의  $E$ - $J$  특성곡선을 나타낸 것이다.  $Tb_4O_7$ 이 첨가되지 않은 바리스터의 특성은 곡선의 꺾임 부위가 완만한 형태로서 매우 낮은 비

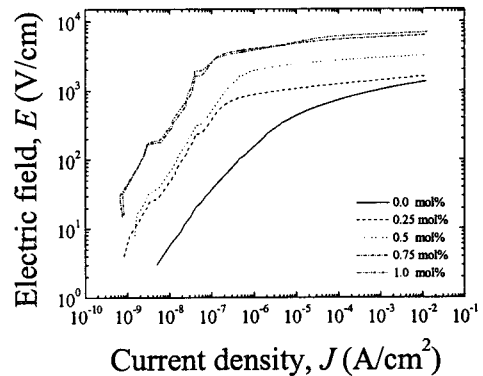


그림 3.  $Tb_4O_7$  첨가량에 따른  $Pr_6O_{11}$ 계 ZnO 바리스터 세라믹스의  $E$ - $J$  특성.

Fig. 3.  $E$ - $J$  characteristics of  $Pr_6O_{11}$ -based ZnO varistor ceramics with various  $Tb_4O_7$  contents.

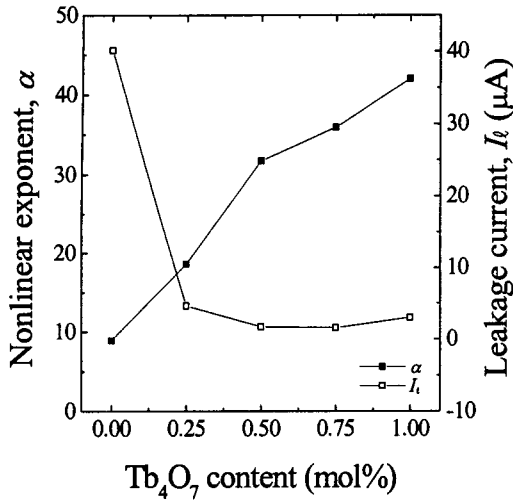


그림 4. Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가량에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 바리스터 세라믹스의 비직선 지수 및 누설전류.

Fig. 4. Nonlinear exponent and leakage current of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based ZnO varistor ceramics with various Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> contents.

직선성을 나타내지만 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가량이 증가할수록 곡선의 꺾임 부위가 점점 더 각형에 가까워져 비직선성이 매우 향상되었음을 알 수 있다. 또한 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가량이 증가함에 따라 곡선의 꺾임 부위가 그래프에서 위쪽으로 위치하기 때문에 V<sub>1mA</sub>는 102.6~651.4 V/mm 범위로 증가하였다. 이것은 앞에서 언급한 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가량에 따라 d의 감소에 따른 마이크로-바리스터 수의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 특히 0.75, 1.0 mol% 첨가된 것은 높은 바리스터 전압을 나타냄과 함께 앞서 언급한 높은 치밀성을 가지기 때문에 고전압 바리스터의 응용가능성을 엿볼 수 있다. 입계당 바리스터 전압 (V<sub>gb</sub>)은 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가량이 0.5~1.0 mol% 범위에서는 일반적인 입계당 전압으로 알려진 2~3 V/gb 범위로서 입계가 active 하나 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>가 첨가되지 않은 경우와 0.25 mol% 첨가된 경우에는 그 이하로서 입계부위의 장벽이 poor 함을 알 수 있다.

그림 4는 첨가량에 따른  $\alpha$ 와  $I_e$ 의 변화 경향을 도시하였다. E-J 특성곡선에서 언급한 바와 같이 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가되지 않은 바리스터는  $\alpha$ 가 8.9에 불과하여 비직선성이 낮지만, 0.5~1.0 mol% 범위의 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가시  $\alpha$ 가 31.7~42.0 범위로 증가함으로

표 1. Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가량에 따른 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 미세구조 및 V-I 특성 파라미터.

Table 1. The microstructural and the V-I characteristic parameters of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-based varistors with various Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> contents.

Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> content (mol%)	d ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	V <sub>1mA</sub> (V/mm)	V <sub>gb</sub> (V/gb)	$\alpha$	I <sub>e</sub> ( $\mu\text{A}$ )
0.0	13.1	5.73	102.6	1.3	8.9	40.1
0.25	10.1	5.75	140.8	1.4	18.6	4.6
0.5	7.3	5.80	299.1	2.2	31.7	1.7
0.75	5.1	5.82	588.2	3.0	35.9	1.6
1.0	5.0	5.85	651.4	3.3	42.0	2.9

서 비직선성이 크게 개선되었음을 알 수 있다. 이 결과는 밀도가 증가하면 비직선성이 감소하는 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 세라믹스[3~6]와 비교할 때 응용 가능성 측면에서 하나의 좋은 연구 아이디어를 던져준다. 한편 I<sub>e</sub>은 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가되지 않은 경우 40.1  $\mu\text{A}$ 로 매우 높지만 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>를 첨가하면 수  $\mu\text{A}$  내외로 급격히 감소하였고, 0.75 mol% 첨가시 1.6  $\mu\text{A}$ 로 최소 값을 나타내었다. Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가에 따른 자세한 V-I 특성 파라미터는 표 1에 요약하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조 및 V-I 특성을 조사하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 첨가된 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>은 ZnO 결정립 내에 미량의 한계 고용량을 제외하고는 입계 및 입계 교차점으로 편석하여 Tb-과다상을 생성하였다.
- 2) Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 첨가량이 0.5~1.0 mol%에서 밀도( $\rho$ )가 5.80~5.85  $\text{g}/\text{cm}^3$ 로 이른 밀도 5.78  $\text{g}/\text{cm}^3$ 를 넘어서는 우수한 소결성을 나타내었다.
- 3) Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스는 비직선 지수( $\alpha$ )가 8.9에 불과하나, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>을 0.5~1.0 mol% 첨가한 바리스터 세라믹스의 경우 비직선 지수( $\alpha$ )가 31.7~42.0 범위로 비교적 높은 비직선성을 나타내었다.
- 4) 누설전류(I<sub>e</sub>) 역시 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스는 40.1  $\mu\text{A}$ 로 매우 높지만

Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 첨가된 경우 수  $\mu$ A 내외로 낮았으며, 0.75 mol%에서 가장 낮은 1.6  $\mu$ A를 나타내었다.

따라서 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>로 첨가된 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터는 미세구조적으로 우수한 치밀성을 나타낼 뿐만 아니라 바리스터 전압이 높고, 비직선 지수도 비교적 높은 것으로 발견됨으로서 향후에 고강도, 고성능 바리스터 제작에 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>이 매우 효과적인 첨가제로 응용될 것으로 크게 기대된다.

### 참고 문헌

- [1] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistors", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, p. 1817, 1990.
- [2] 남춘우, 정영철, 김향숙, "Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화 스트레스에 따른 전기적, 유전적 거동에 미치는 소결온도의 영향", 전기전자재료학회논문지, 15권 3호, p. 244, 2002.
- [3] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstructure, Electrical properties, degradation behavior of praseodymium-Based doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Mater. Sci., Vol. 35, p. 3037, 2000.
- [4] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Effect of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the microstructure, electrical properties, and stability of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Based ZnO ceramic varistors", J. Mater. Sci., Vol. 36, p. 1671, 2001.
- [5] C.-W. Nahm, "The nonlinear properties and stability of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic varistors", Mater. Lett., Vol. 47, No. 3, p. 182, 2001.
- [6] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Effect of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>/CoO mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-CoO-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistors", Mater. Lett., Vol. 56, p. 379, 2002.
- [7] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", J. Am. Ceram. Soc., p. 109, Feb. 1972.