

Er₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁계 바리스터의 써지특성에 소결온도의 영향

김명준*, 박종아*, 유대훈*, 남춘우*

Influence of Sintering Temperature on Surge Characteristics of Er₂O₃-Doped ZnO-Pr₆O₁₁-Based Varistors

(Myung-Jun Kim*, Jong-Ah Park*, Dea-Hoon Yoo*, Choon-Woo Nahm*)

Abstract

The surge characteristics of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors consisting of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃ ceramics were investigated with sintering temperature in the range of 1335~1345°C. As the sintering temperature is raised, the average grain size was markedly increased in the range of 9.67~14.07 μm and the ceramic density was increased in the range of 5.46~5.59 g/cm³. While, the nonlinear exponent was decreased in the range of 64.9~44.1 and the clamping voltage ratio was improved in the range of 1.99~2.08. The best varistor properties was obtained from the varistors sintered at 1335°C, exhibiting a maximum (64.9) in the nonlinear exponent and a minimum (1.99) in the clamping voltage ratio.

Key Words : Varistors, Nonlinear exponent, Surge, Clamping voltage ratio

1. 서론

최근의 전기, 전자통신, 전자기기는 대부분 반도체부품을 이용하여 기기의 소형, 경량화, 다기능화를 추구하고 있다. 하지만 낙뢰 및 개폐 써지 등의 과도이상 전압에 매우 민감하여 기기의 오동작과 파괴에 이르기 쉬운 약점을 안고 있다. 이로 인한 정보수집의 중단사고는 신속하고 신뢰적인 데이터 송수신이 요구되는 각종 설비 운용에 중대한 장애요소가 되고 있으며, 이들 장비의 소손으로 인한 경제적인 손실도 매우 큰 것으로 보고되어지고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 몇 가지 보호 소자들이 사용되어지고 있지만 이상 전압에 대한 동작속도 및 에너지 흡수능력이 가장 우수한 ZnO 바리스터의 사용이 신뢰성 측면에서 볼 때

효과적이라 하겠다.[1-2] 최근에 관심이 높아지고 있는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터[3-9]는 미세구조 및 전기적 특성과 DC 스트레스에 대한 안정성 측면에서 주로 연구되어지고 있으나, 바리스터의 응용 측면에서 가장 중요하다고 할 수 있는 써지특성에 대한 연구가 매우 미미한 실정이다. 따라서 써지 흡수 능력이 우수한 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터를 개발하기 위해서는 써지특성에 관한 다양한 실험이 이루어져야 할 것이다.

본 연구에서는 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Er₂O₃으로 구성된 5성분계 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 소결온도에 따른 미세구조 및 전기적 특성과 소결온도에 따른 써지특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

시료를 97.5 mol% ZnO, 0.5 mol% Pr₆O₁₁, 1.0 mol% CoO, 0.5 mol% Cr₂O₃, 0.5 mol% Er₂O₃의

* : 동의대학교 전기공학과
(부산광역시 부산진구 가야동 산24번지
Tel : 051-890-1669, Fax : 051-890-1669
E-mail : cwnahm@deu.ac.kr)

조성식에 따라 10 μg 의 오차범위까지 정확히 칭량하였다. 칭량된 시료를 24시간동안 불밀 한 후 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 하소시켰다. 하소된 시료를 800 kg/cm^2 압력 하에서 성형한 후, 1335~1345 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 소결하였다. 소결된 시편에 Ag 전극을 직경이 5 mm 되게 도포한 다음, 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였다. 전압-전류(V - I) 특성은 곡선추적기와 Keithley 237를 사용하여 측정하였다. 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)는 전류밀도가 1.0 mA/cm^2 일 때의 전압으로, 누설전류(I_L)는 0.80 $V_{1\text{mA}}$ 에서 전류로 측정되었

으며, 비직선 지수 (α)는 식 $\alpha = 1/(\log E_2 - \log E_1)$ 으로 계산하였다. 여기서 E_1 과 E_2 는 $J_1 = 1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 와 $J_2 = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에 대응되는 전계이다. 유전특성은 100 Hz~2 MHz 범위의 주파수를 갖는 RLC 미터(Quadtech 7600)를 이용하여 조사하였다. 썬지 제한전압(V_c)특성은 썬지발생장치(태양엔지니어링)를 이용하여 측정하였는데 8/20 μs 파형의 10~300 A 썬지전류(I_p)를 인가하였을 때 측정하였다. SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하 선형교차기법에 의한 평균 결정립 크기(d) 결정되었으며, 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pr_6O_{11} 계 ZnO 세라믹스의 소결온도에 따른 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 모든 소결온도에서 ZnO 결정립과 입간상 외에는 다른 상이 존재하지 않는 단순한 미세조직을 나타내며, 소결온도가 증가함에 따라 표면형상으로부터 기공이 감소함을 알 수 있다. 소결온도가 증가함에 따라 평균 결정립 크기(d)는 9.67~14.07 μm 범위로 밀도(ρ)는 5.46~5.59 g/cm^3 범위로 각각 증가하였다. 소결온도에 따른 자세한 미세구조 파라미터를 표 1에 나타내었다.

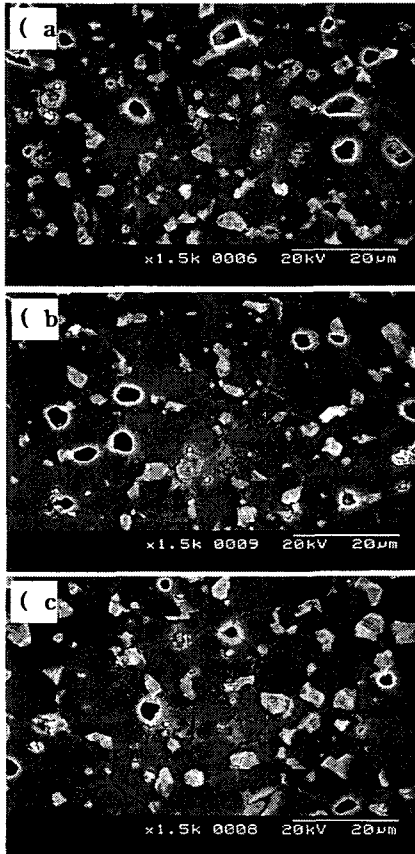


그림 1. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 미세구조; (a) 1335 $^{\circ}\text{C}$, (b) 1340 $^{\circ}\text{C}$, (c) 1345 $^{\circ}\text{C}$.

Fig. 1. Microstructure of ZPCCE-based varistors with various sintering temperature; (a) 1335 $^{\circ}\text{C}$, (b) 1340 $^{\circ}\text{C}$, and (c) 1345 $^{\circ}\text{C}$.

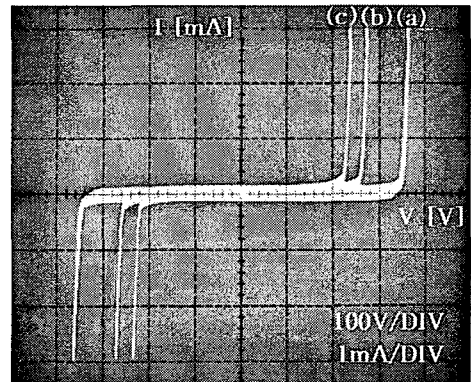


그림 2. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 V - I 특성; (a) 1335 $^{\circ}\text{C}$, (b) 1340 $^{\circ}\text{C}$, (c) 1345 $^{\circ}\text{C}$.

Fig. 2. V - I characteristics of ZPCCE-based varistors with various sintering temperature; (a) 1335 $^{\circ}\text{C}$, (b) 1340 $^{\circ}\text{C}$, and (c) 1345 $^{\circ}\text{C}$.

그림 2는 Pr_6O_{11} 계 ZnO 세라믹스의 소결온도에 따른 곡선추적기의 $V-I$ 특성곡선을 나타낸 것이다. 이 곡선으로부터 ZnO 바리스터의 대칭적이고, 비직선적인 $V-I$ 특성을 확인 할 수 있다. 바리스터의 $V-I$ 특성 파라미터는 표 1에 요약하여 나타내었다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 소결온도 증가에 따라 341.2~223.1 V/mm의 범위로 선형적으로 감소하였다. 또한, 비직선 지수(α)는 곡선의 꺾임의 정도에 따라 그 높고 낮음을 확인할 수 있는데, 소결온도에 따라 64.9~44.1의 범위로 감소하였지만 전체적으로 양호한 특성을 나타내었다. 누설전류(I_L)는 소결온도가 증가함에 따라 0.64~0.94 μA 범위에서 감소하다 증가하는 경향을 보였으며, 1340°C에서 소결된 바리스터가 0.64 μA 로 가장 낮은 값을 나타내었다. 1 kHz에서 손실계수($\tan\delta$)도 누설전류와 같이 소결온도 증가에 따라 0.0633~0.0789 범위로 감소 증가하였는데, 이는 누설전류의 영향에 따른 결과로 사료된다.

그림 3은 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터에 8/20 μs 파형인 200 A의 써지전류(I_b)를 인가하였을 때의 제한전압(V_c) 파형을 관찰한 것이다. 소결온도 증가에 따라 제한전압은 680~464 V의 범위로 감소하였다. 이 때 제한전압비(K)를 식 $K = V_c/V_{1mA}$ 을 이용하여 구하였으며, 1.99~2.08 범위로 소결온도 증가에 따라 증가하였다. 일반적인 바리스터의 제한전압비가 2이하인 것으로 미루어 볼 때 1335°C에서 소결한 바리스터는 응용 가능성이 충분한 것으로 판단되어진다. 소결온도별 10~200 A의 범위로 써지전류(8/20 μs)를 변화시키면서 제한

표 1. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 미세구조, $V-I$ 및 유전 특성 파라미터.

Table 1. Microstructure, $V-I$, and dielectric characteristic parameters of ZPCCE-based varistors with sintering temperature.

Sintering temp.	d (μm)	ρ (g/cm^3)	V_{1mA} (V/mm)	α	I_L (μA)	$\tan\delta$
1335°C	9.67	5.46	341.2	64.9	0.88	0.0789
1340°C	12.06	5.55	257.7	50.3	0.64	0.0633
1345°C	14.07	5.59	223.1	44.1	0.94	0.0670

전압 및 제한전압비를 조사하였다. 모든 소결온도에서 써지전류의 증가는 제한전압을 증가시켜 결과적으로 제한전압비를 증가시켰으며, 어떠한 써지전류에 대해서도 1335°C에서 가장 양호한 제한전압비를 나타내었다. 자세한 파라미터는 표 2에 나타내었다.

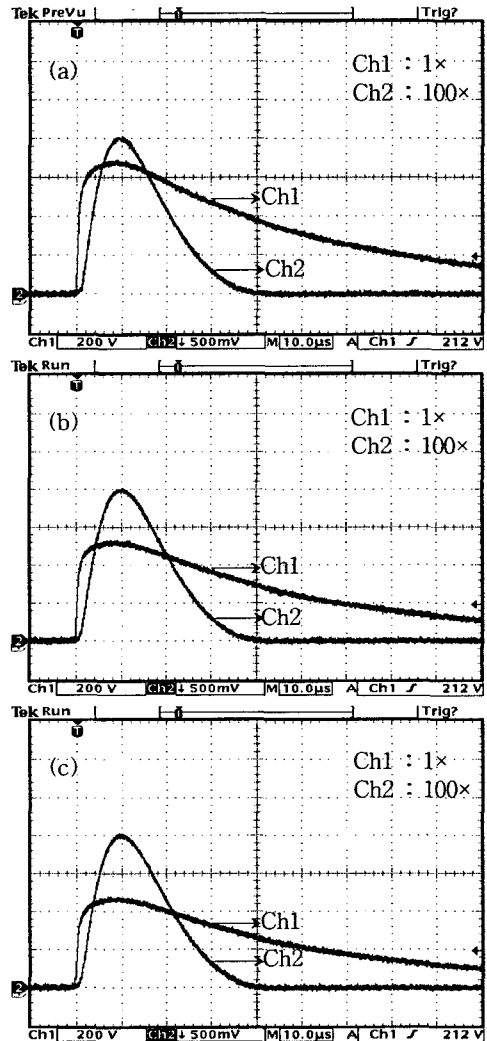


그림 3. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 써지특성; (a) 1335°C, (b) 1340°C, (c) 1345°C.

Fig. 3. Surge characteristics of ZPCCE-based varistors with sintering temperature; (a) 1335°C, (b) 1340°C, (c) 1345°C.

표 2. 소결온도에 따른 ZPCCE계 바리스터의 방전전류, 제한전압 및 제한전압비 특성 파라미터.

Table 2. The discharge current, clamping voltage, and clamping voltage rate characteristic parameters of ZPCCE-based varistors with sintering temperature.

Sintering temp.	I_p (A)	V_c (V)	K
1335°C	10	528	1.55
	50	592	1.74
	100	632	1.85
	200	680	1.99
1340°C	10	400	1.55
	50	452	1.75
	100	480	1.86
	200	516	2.00
1345°C	10	352	1.58
	50	400	1.79
	100	428	1.92
	200	464	2.08

4. 결론

97.5 mol% ZnO, 0.5 mol% Pr₆O₁₁, 1.0 mol% CoO, 0.5 mol% Cr₂O₃, 0.5 mol% Er₂O₃로 구성되는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 소결온도에 따른 전기적 특성 및 써지특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 소결온도가 증가함에 따라 비직선 지수(α)는 64.9~44.1범위로 감소하였으며, 1335°C에서 64.9의 최대값을 나타내었다. 그리고 200 A의 써지전류에 대한 제한전압비(K)는 1.99~2.08 범위로 증가하였으며, 1335°C에서 1.99로 최소값을 나타내었다. 따라서 1335°C에서 소결된 바리스터가 바리스터 특성 평가에 중요한 비직선 지수와 제한전압비가 가장 우수하므로 향후에 제한전압 특성만 좀더 개선시킨다면 상용 바리스터로의 응용가능성이 충분한 것으로 보인다.

감사의 글

본 결과물은 과학기술부·한국과학재단에서 지정한 지역협력연구센터(RRC) 및 산업자원부·한국산업기술평가원에서 지정한 지역기술혁신센터(TIC)인 동의대학교 전자세라믹스센터의 지원을 받았습니

다.

참고 문헌

- [1] 뉴-케라스 시리즈 편집위원회, “半導体セラ믹스와 그 응용,” 學獻社, pp. 149 ~161, 1990.
- [2] 電氣學會, “酸化亞鉛避雷器의 특성과 評價試驗法,” 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [3] A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan, and V. L. Burdick, “Compositional Effects on the Liquid-Phase Sintering of Praseodymium Oxides-Based Zinc Oxides Varistors,” J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 76, pp. 2098-2102, 1993.
- [4] K. Mukae, “Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide,” Ceram. Bull., Vol. 66, pp. 1329-1331, 1987.
- [5] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Microstructure and Varistor Properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Nd₂O₃ Based Ceramics,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271-274, 2000.
- [6] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Highly Stable Nonohmic Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.
- [7] C.-W. Nahm, “The Nonlinear Properties and Stability of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Er₂O₃ Ceramic Varistors,” Mater. Lett., Vol. 47, pp. 182-187, 2001.
- [8] C.-W. Nahm, H.-S. Yoon, and J.-S. Ryu, “The Nonlinear Properties and d.c Degradation Characteristics of ZPCCE-Based Varistors,” J. Mater. Sci. Lett., Vol. 20, pp. 393-395, 2001.
- [9] C.-W. Nahm and C.-H. Park, “Effect of Er₂O₃ Addition on the Microstructure, Electrical Properties, and Stability of Pr₆O₁₁-Based ZnO Ceramic Varistors,” J. Mater. Sci., Vol. 36, pp. 1671-1679, 2001.