

Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 전기적 특성에 Tb₄O₇이 미치는 영향

유대훈*, 박종아*, 남춘우*, 서형권**
 동의대학교*, (주) 에이피케이**

Influence of Tb₄O₇-Addition on Electrical Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors

Dea-Hoon Yoo*, Jong-Ah Park*, Choon-Woo Nahm*, Hyung-Gwon Seo**
 Dongeui Univ.*, APK Co. Ltd.**

Abstract : The microstructure and electrical properties of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors consisting of Zn-Pr-Co-Cr-Tb oxides were investigated with Tb₄O₇ content in the range of 0.25~1.0 mol%. The varistor ceramics exhibited very high densification in the range of 5.74~5.83g/cm³ with increasing Tb₄O₇ content. Furthermore, the incorporation of Tb₄O₇ in varistor ceramics greatly increased All of the characteristic parameters. As a result, It was found that Tb₄O₇-added varistors are good for high voltage field.

Key Words : Varistors, Nonlinear exponent, Electrical properties,

1. 서 론

최근의 디지털 기술과 반도체 기술의 급속한 발달은 전기, 전자장치의 경량화, 고밀도 실장화와 함께 종래보다 적은 구동에너지로도 동작을 가능하게 하였다. 그러나 이것은 필연적인 절연내력의 저하를 가져오게 되고 종래의 동일한 뇌서지나 개폐서지 및 미세한 전자파에도 오동작 하거나 파괴되는 등 과거와는 비교할 수 없는 큰 피해를 초래하고 있다. 따라서 이러한 외부의 이상 고전압과 전압안정화 등 강력한 대책이 요구되어지고 있으며, 써지업소버 및 써지어레스터의 핵심 소자인 ZnO 바리스터의 특성 향상에 큰 관심이 모아지고 있다. 특히 최근에는 기존의 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터의 단점을 보완한 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 연구에 대한 관심이 높아져 가고 있는 실정이다^[1-5]. 그러나 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에 대한 연구 결과의 양은 국내외적으로 Bi₂O₃계에 비해 극히 미미하다 할 수 있다. 따라서 높은 써지내량과 안정성을 갖는 고품질 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터를 개발하기 위해서는 다방면에서 지속적인 연구가 수행되어야 하겠다.

본 연구에서는 Tb₄O₇이 첨가된 5성분계 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Tb₄O₇ 시료들을 조성식에 따라 10 μg까지 정확히 평량한 후 24시간 불말하였다. 1200°C에서 12시간동안 건조를 시킨 후 750°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료에 PVA 수용액을 시료무게의 2 wt%를 혼합한 다음, 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력 하에서 직경이 10 mm, 두께가 1 mm가 되게 성형한 후 1300°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편에 Ag전극을 도포하여 600°C에서 10분간 열처리하였다. V-I 특성은 Keithley 237를 사용하여 측정하였고. 바리스터 전

압(V_{1mA})은 1 mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류(I_L)는 0.80 V_{1mA}에 대응하는 전류로, 비직선 지수(α)는 식 $\alpha = 1/(\log V_2 - \log V_1)$ 로부터 구하였다. 여기서 V₁과 V₂는 1 mA/cm²와 10 mA/cm²에 대응되는 전압이다. SEM(S2400, Hitachi) 사진으로부터 선형교차기법에 의한 식, $d = 1.56 C_{eff} / MN_{eff}$ (C_{eff}는 교차선의 유효길이, M은 SEM의 배율, N_{eff}은 입계와 교차선과의 유효교차수)를 이용하여 평균 결정립 크기(d)를 계산하였다^[6]. 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스법으로 구하였다. Tb₄O₇ 첨가량에 따른 조직상의 변화는 XRD(D/max 2100, Rikaku)의 X-선 회절분석을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Tb₄O₇ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터

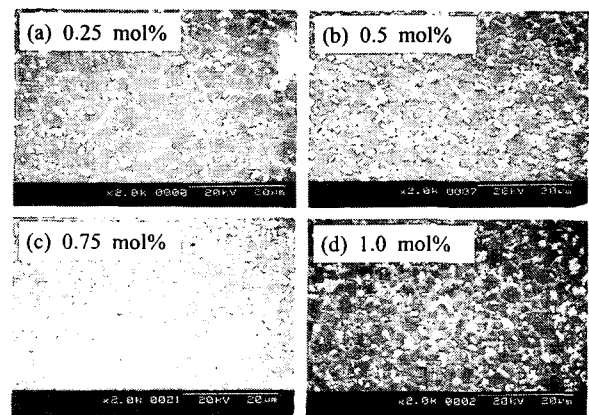


그림 1. Tb₄O₇ 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 SEM 사진

의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Tb₄O₇ 첨가량이 증

가함에 따라 ZnO 결정립의 크기(d)는 5.1~4.2 μm 로 감소한 반면 밀도(ρ)는 5.74~5.83 g/cm^3 의 범위로 이론밀도(5.78 g/cm^3)를 초과하는 매우 높은 치밀성을 나타내었다. 이러한 결과는 Tb_4O_7 의 첨가량이 증가할수록 액상소결체로서의 작용과 함께 입계와 입계 교차점에 존재하는 상분포의 증가에 따른 피닝효과에 의해 입계의 이동이 억제되었기 때문이다. 자세한 미세구조 파라미터는 표 1에 나타내었다.

그림 2는 Tb_4O_7 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 XRD 패턴이다. X-선 회절분석으로부터 입간에서 Tb-과다상과 Pr-과다상을 확인할 수 있는데, Tb의 이온반경(0.92 Å)반경과 Pr의 이온반경(1.01 Å)이 Zn의 이온반경(0.74 Å)보다 크기 때문에 미량의 한계고용량 외에 대부분의 Tb_4O_7 와 Pr_6O_{11} 이 입계로 편석되어 생성된 것으로 판단된다.

그림 3은 Tb_4O_7 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터

표 1. Tb_4O_7 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 미세구조, 전기적 특성 파라미터.

Tb_4O_7 content (mol%)	d (μm)	ρ (g/cm^3)	$V_{1\text{mA}}$ (V/mm)	a	I_L (μA)
0.25	5.1	5.74	538.0	33.9	1.5
0.5	4.3	5.77	705.2	42.4	1.2
0.75	4.3	5.81	753.1	45.7	1.9
1.0	4.2	5.83	845.1	52.0	5.9

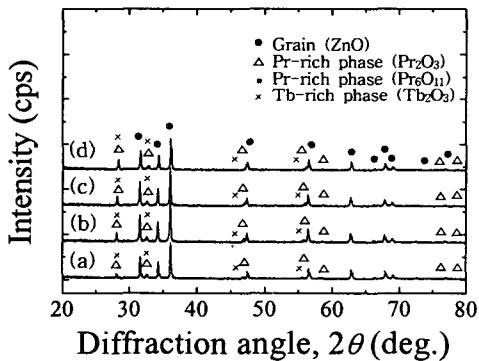


그림 2. Tb_4O_7 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 XRD 패턴; (a) 0.25 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 0.75 mol%, (d) 1.0 mol%

의 전계-전류밀도(E - J) 특성을 나타낸 것이다. 특성곡선의 비직선적인 꺾임성의 의치와 정도에 따라 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$) 및 비직선성의 고저를 판단할 수 있는데, Tb_4O_7 첨가량이 증가할수록 곡선의 꺾임 부위가 점점 더 각형에 가까워져 비직선성이 향상되었음을 알 수 있다. 바리스터 전압은 Tb_4O_7 첨가량이 증가할수록 538.0~845.1 V/mm로 증가하였는데, 이것은 평균 결정립 크기의 감소에 의해

유효 입계수가 증가하였기 때문이다. 한편 비직선 지수(α)와 누설전류(I_L)는 각각 33.9~52.0, 1.5~5.9 μA 범위로 증가하였다. 전체적으로 Tb_4O_7 첨가량이 증가함에 따라 바리스터의 전기적 특성이 증가하는 경향을 나타내었다.

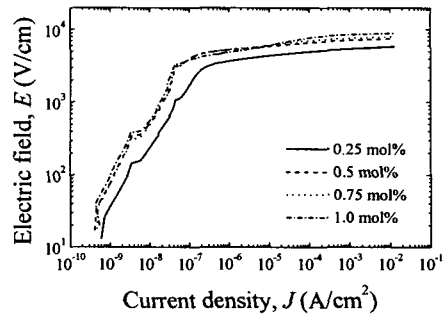


그림 3. Tb_4O_7 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 E - J 특성

4. 결론

본 연구에서는 Tb_4O_7 첨가량에 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZnO 결정립내 미량의 한계고용량 외에 대부분의 Tb_4O_7 와 Pr_6O_{11} 은 입계로 편석하여 Tb, Pr-과다상과 벌크 입간상을 형성하였다.
2. Tb_4O_7 이 첨가된 바리스터는 매우 높은 치밀성과 소결성을 나타내었다.
3. Tb_4O_7 첨가량의 증가는 모든 전기적 특성 파라미터를 증가 시켰다.

따라서 Tb_4O_7 이 첨가된 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터는 높은 치밀성과 더불어 높은 바리스터 전압을 나타내며, 고전압 바리스터로의 응용 가능성을 보였다.

참고 문헌

- [1] A. B. Alles and V. L. Burdick, J. Appl. Phys, Vol 70, p. 6883, 1991.
- [2] T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 73 No 7, p. 1817, 1990.
- [3] C.-W. Nahm, J.-A. Park and M.-J. Kim, J. Mater. Sci., 39 307-09, 2004.
- [4] C.-W. Nahm and C.-H. Park, J. Mater. Sci, Vol. 36, p. 1671, 2001.
- [5] 이흥희, 김영준, 박종아, 남춘우, 한국전기전자재료학회 하계학술대회는문집. Vol. 4, No 2, P. 705, 2003.
- [6] J. C. Wurst and J. A. Nelson, J. Amer. Ceram. Soc, Vol. 55, No. 97-12, p. 109, 1972.