

ZPCD계 바리스터 세라믹스의 전기적 특성에 Pr₆O₁₁/CoO 비의 영향

Effect of Pr₆O₁₁/CoO Ratio on Electrical Characteristics of ZPCD-Based varistor Ceramics

남춘우, 김향숙

(Choon-Woo Nahm and Hyang-Suk Kim)

Abstract

The microstructure and electrical characteristics of ZPCD(ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃)-based varistor ceramics were investigated with various Pr₆O₁₁/CoO ratios and sintering temperatures. The density of varistor ceramics with Pr₆O₁₁=1.0 was almost constant with sintering temperature, whereas it was increased noticeably in Pr₆O₁₁=0.5. Increasing Pr₆O₁₁ content enhanced the densification for any CoO content and the density was greatly affected not by CoO content but by Pr₆O₁₁ content. The varistor ceramics with Pr₆O₁₁/CoO=0.5/1.0 exhibited a higher nonlinearity than any other composition ratios. In particular, the varistor ceramics sintered at 1350°C exhibited the best electrical properties, with nonlinear exponent of 37.8, leakage current of 7.6 μA, and tan δ of 0.059.

Key Words : Pr₆O₁₁-based ZnO varistor ceramics, Microstructure, Nonlinear coefficient, Leakage current Pr₆O₁₁/CoO ratios

1. 서론

ZnO 바리스터는 각종 써지로부터 전기·전자·정보통신·컴퓨터 장치를 보호하는데 사용되는 전자세라믹스 소자이다[1,2]. 인가전압이 동작전압보다 낮을 경우에는 매우 높은 임피던스를 갖기 때문에 전류가 거의 흐르지 않으나 동작전압을 초과하는 써지가 침입하면 매우 낮은 임피던스로 인해 써지를 흡수하게 된다. 오늘날 시스템이 써지로부터 보호의 필요성이 더욱 커지는 이유는 디지털화, 저전력화, 고밀도화가 이루어지기 때문이며, 같은

써지라도 오동작이 일어나기 쉽다. 근래의 시스템은 기기와 기기의 결합에서 나아가 시스템과 시스템이 결합하는 도털 시스템으로 구축되는 것이 일반화 추세라 어떤 한 곳이 써지의 피해가 있다면 연쇄적으로 써지 영향을 받게 된다. 따라서 써지를 예방하고 피해를 줄이기 위해서는 써지보호 대책이 매우 중요하며, 써지 보호 장치의 핵심부품인 바리스터 소자의 성능개선이 급선무이다.

최근에는 바리스터의 안정성을 개선시키기 위해 기존의 상용 바리스터로 사용되고 있는 비스무스 산화물 대신에 프라세오디뮴 산화물(Pr₆O₁₁)을 바리스터 형성 산화물로 하는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-13].

본 연구에서는 ZPCD(ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃)계 바리스터 세라믹스[9,10]에서 Pr₆O₁₁/CoO의 조성비에 따라 소결온도를 변화시켜 미세구조 및 전기적 특성을 조사하였다.

동의대학교 전기공학과
(부산광역시 부산진구 가야동 산24번지)
Fax : 051-890-1669
E-mail : cwnahm@dongeui.ac.kr
2002년 6월 11일 접수, 2002년 7월 30일 1차 심사완료,
2002년 8월 8일 최종 심사완료

2. 실험 방법

(99.5-x-y) mol% ZnO+x mol% Pr₆O₁₁+y mol% CoO+0.5 mol% Dy₂O₃(x/y=0.5/0.5, 0.5/1.0, 1.0/0.5, 1.0/0.5)와 같은 시료 조성식에 따라 10 μg의 오차 범위까지 평량하였다. 평량된 시료를 지르코니아가 든 폴리프로필렌 병에 넣은 다음, 분산매로 아세톤을 사용하여 24시간 분말하였다. 슬러리 시료를 120℃에서 12시간 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소하였다.

하소된 시료를 재분쇄한 후, 결합제 PVA를 2 wt% 첨가하여 혼합한 다음, 200메시 체로 조립하였다. 그리고 800 kg/cm² 압력에서 직경 10 mm의 디스크형으로 성형하였다. 성형체를 3가지의 소결

온도 1300℃, 1325℃, 1350℃에서 동일하게 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마한 후, 직경이 5 mm되게 은전극을 도포하여 600℃에서 10분간 열처리로 전극처리하였다.

V-I 특성은 Programmable Keithley 237 Unit를 사용하여 25℃에서 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압(V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로 결정하였으며, 누설전류(I_l)는 0.80 V_{1mA}에 대응하는 전류로 하였다. 비직선 지수(α)는 식 $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 로부터 구하였다. 여기서 E₁와 E₂는 J₁=1 mA/cm²와 J₂=10 mA/cm²에 대응되는 전계이다. 유전특성은 RLC 미터(QuadTech 7600)를 사용하여 1 V_{rms}

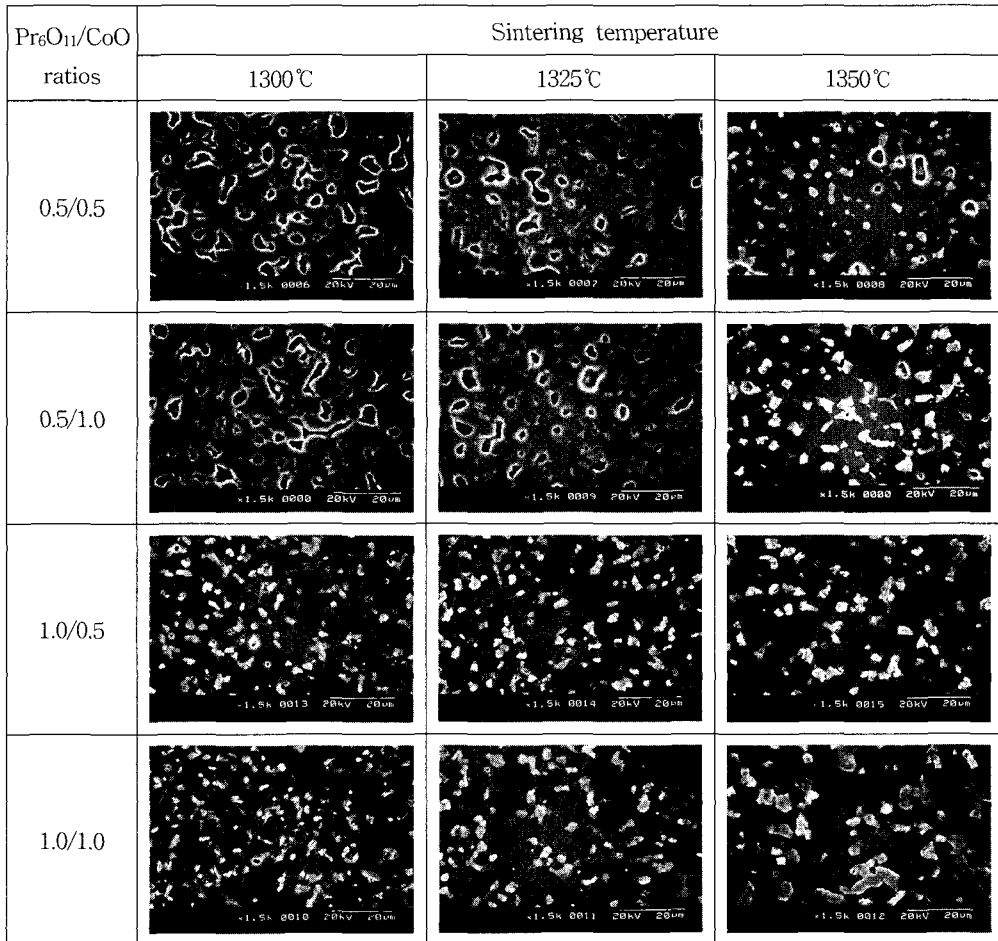


그림 1. Pr₆O₁₁/CoO 조성비별 소결온도에 따른 ZPCD계 바리스터 세라믹스의 미세구조.
 Fig. 1. Microstructure of ZPCD-based varistor ceramics with sintering temperature in various Pr₆O₁₁/CoO ratios.

소신호로 100 Hz~2 MHz 범위에서 측정되었다. 전기적 측정이 완료된 시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 경면가공한 다음, 1100℃에서 20분간 열적 예칭한 후, SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형교차기법에 의한 식, $d = 1.56C_{eff}/MN_{eff}$ (C_{eff} 는 테스트 길이의 유효길이, M 은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 테스트 길이와의 유효교차수)로 결정되었다[14]. 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자천평기를 이용하여, 아르키메데스법에 의한 식, $\rho = W\rho_o/(W-W_o)$ (ρ_o 는 물의 밀도, W 는 공기속에서 시편의 무게, W_o 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pr₆O₁₁/CoO의 조성비별 소결온도에 따른 ZPCD계 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 것이다. 조성비 및 소결온도에 관계없이 단지 ZnO 결정립과 입간층으로만 된 단순한 조직상을

나타내었다. Pr₆O₁₁/CoO의 몰비에 관계없이 소결온도가 증가함에 따라 소결성은 향상되었으며, 결정립 크기도 증가하였다. 동량의 CoO에 대해 Pr₆O₁₁ 첨가량의 증가는 소결성을 향상시켰으나, 동량의 Pr₆O₁₁에 대해 CoO 첨가량의 증가는 소결성에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 한편 Pr₆O₁₁=1.0인 바리스터 세라믹스는 소결온도의 증가에 따라 밀도는 거의 변화없이 이론밀도(ZnO, $\rho = 5.78 \text{ g/cm}^3$)에 가까운 매우 높은 값을 나타내었으며, Pr₆O₁₁=0.5인 바리스터는 1350℃에서 현저하게 밀도가 증가하였다. 이렇게 볼 때 Pr₆O₁₁가 1.0 mol% 첨가된 바리스터 세라믹스는 상대적으로 0.5 mol%에 비해 액상소결이 보다 활발히 일어난 것으로 보인다. Alles 등[3]은 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계에서 Pr/Co=1/50이면 1280℃, 1/20이면 1320℃, 1/4이상이면 1350℃에서 액상소결이 일어난다고 보고하였다. 즉 Co 첨가량이 증가할수록 액상소결온도를 낮출 수가 있다. 그렇다면 본 논문의 경우에는 Pr/Co 몰비에서 Pr이 Co보다 많이 첨가시 오히려 밀도가 높은 것으로 보아 Dy₂O₃가 첨가된 4성분계에서는 Alles 등의 연구결과는 다음을 확인할 수 있었다. 상세한 미세구조적 파라미터를 표 1에 요

표 1. Pr₆O₁₁/CoO 조성비별 소결온도에 따른 ZPCD계 바리스터 세라믹스의 미세구조, *V-I* 특성파라미터 및 손실계수($\tan \delta$).

Table 1. Microstructure, *V-I* characteristic parameters, and dissipation factor($\tan \delta$) of ZPCD-based varistor ceramics with sintering temperature in various Pr₆O₁₁/CoO ratios.

Pr/Co (mole ratio)	Sintering Temp. (℃)	ρ (g/cm ³)	<i>d</i> (μm)	<i>V</i> _{1mA} (V/mm)	α	<i>I</i> _t (μA)	$\tan \delta$
0.5/0.5	1300	4.85	6.9	328.6	15.4	30.7	0.099
	1325	4.98	7.0	338.2	21.2	21.8	0.091
	1350	5.48	12.7	170.8	13.2	21.3	0.071
0.5/1.0	1300	4.65	6.2	385.7	27.1	13.5	0.090
	1325	4.94	6.8	348.0	34.6	12.5	0.080
	1350	5.60	15.5	158.2	37.8	5.4	0.059
1.0/0.5	1300	5.71	8.7	110.4	5.9	72.8	0.232
	1325	5.76	10.2	149.1	9.2	51.2	0.129
	1350	5.77	16.4	68.8	5.7	72.7	0.184
1.0/1.0	1300	5.72	7.5	205.5	10.8	38.2	0.122
	1325	5.76	12.1	193.1	19.0	21.7	0.091
	1350	5.76	16.0	103.1	8.7	58.3	0.125

약하여 나타내었다.

그림 2는 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 의 조성비별 소결온도에 따른 ZPCD계 바리스터 세라믹스의 전계(E)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. 그림을 통하여 자세한 특성을 평가할 수는 없지만 외견상 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO} = 1.0/0.5$ 인 바리스터 세라믹스의 특성이 다른 것에 비해서 특성이 좋지 않은 것만은 틀림이 없어 보인다. 이는 특성 곡선상에 knee 부위가 날카롭지 못하고 round 형태를 보이기 때문이다. 이에 반해서 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO} = 0.5/1.0$ 인 바리스터 세라믹스는 비교적 다른 조성물에 비해 knee 부위가 날카로워서 소결온도에 관계없이 특성이 양호할 것으로 판단된다. 특성 곡선으로부터 구한 $V-I$ 특성 파라미터의 값을 표 1에 요약하여 나타내었다. 표 1을 토대로 소결온도에 따라 각 조성비의 바리스터의 $V-I$ 특성 파라미터를 도식한 것이 그림 3~4이다.

그림 3은 소결온도에 따라 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 바리스터 세라믹스의 바리스터 전압을 나타낸 것이다. 바리스터 전압은 씨지 침입시 비전도 상태→전도상태로 전환되는 동작개시 전압으로 다양한 바리스터 전압에 의해 응용이 결정된다. 일반적으로

로 소결온도가 증가하면 물질계 내의 입자이동에 대한 구동력이 증가함으로써 결정립의 크기가 증가한다. 바리스터 전압은 입계부위의 전위장벽에 직접적으로 관계되기 때문에 전극사이의 입계의 수가 많을수록 높다. 따라서 소결온도의 증가는 입계의 수를 감소시키는 결과가 되므로 바리스터 전압은 감소하게 된다. $\text{CoO}=1.0$ 인 바리스터 세라믹스는 소결온도에 따라 바리스터 전압이 감소하지만 $\text{CoO}=0.5$ 인 바리스터 세라믹스는 1300→1325℃로 증가시 바리스터 전압은 오히려 증가하였다. 한편 동량의 Pr_6O_{11} 에 대해서 CoO 첨가량이 증가할수록 대체로 바리스터 전압이 증가하였으며, 동량의 CoO 에 대해서 Pr_6O_{11} 첨가량이 증가할수록 바리스터 전압이 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 4는 소결온도에 따라 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 바리스터 세라믹스의 비직선 지수(α)를 나타낸 것이다. 비직선 지수는 바리스터 세라믹스의 $V-I$ 파라미터 중에서 “바리스터”라는 본질성 측면에서는 가장 중요하다. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO} = 0.5/1.0$ 인 바리스터 세라믹스를 제외한 나머지 바리스터 세라믹스의 비직선 지수는 1325℃를 최대정점으로 하는 \wedge 형

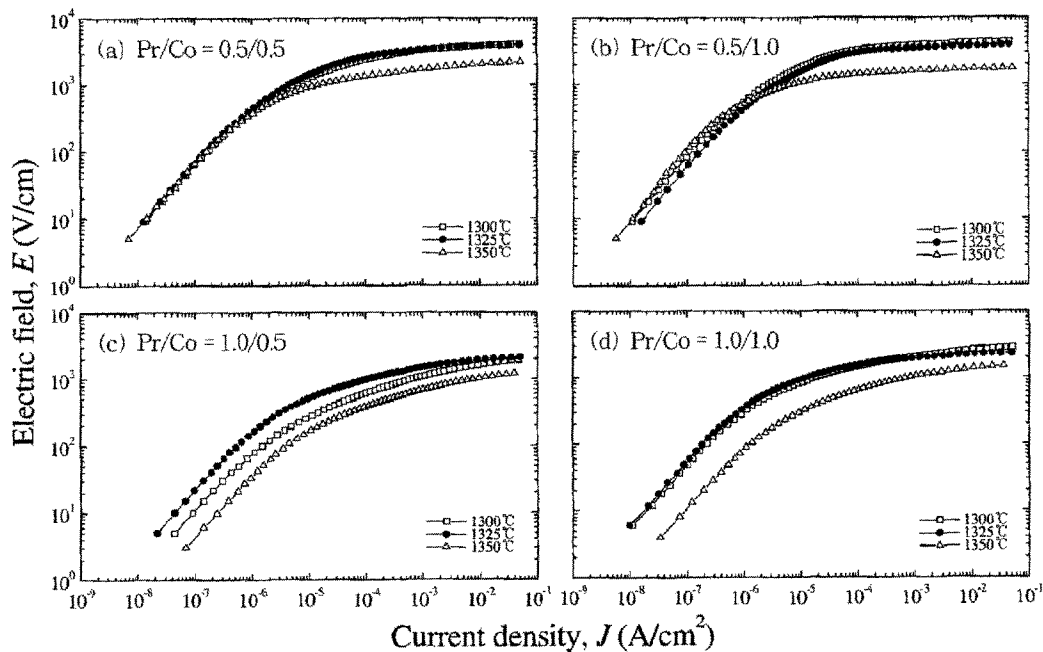


그림 2. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 소결온도에 따른 ZPCD계 바리스터 세라믹스의 전계(E)-전류밀도(J) 특성.
 Fig. 2. Electric field(E)-current density(J) characteristics of ZPCD-based varistor ceramics with sintering temperature in various $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ ratios.

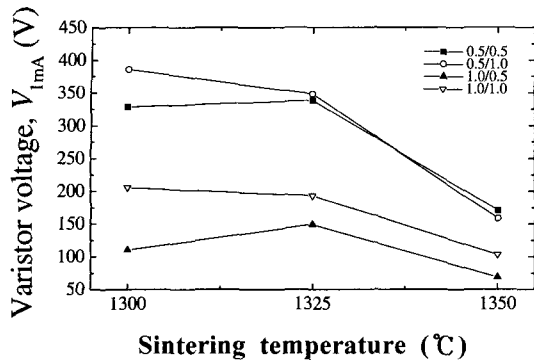


그림 3. Pr₆O₁₁/CoO 조성비별 소결온도에 따른 ZPCD계 바리스터 세라믹스의 바리스터 전압.

Fig. 3. Varistor voltage of ZPCD-based varistor ceramics with sintering temperature in various Pr₆O₁₁/CoO ratios.

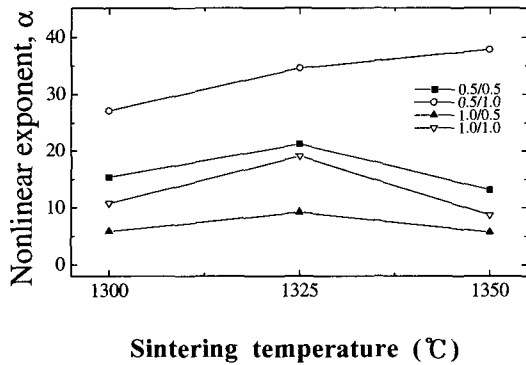


그림 4. Pr₆O₁₁/CoO 조성비별 소결온도에 따른 ZPCD계 바리스터 세라믹스의 비직선 지수.

Fig. 4. Nonlinear exponent of ZPCD-based varistor ceramics with sintering temperature in various Pr₆O₁₁/CoO ratios.

의 분포를 나타내었다. 이에 반하여 Pr₆O₁₁/CoO =0.5/1.0인 바리스터 세라믹스는 전체적으로 전 구간의 소결온도 범위에서 다른 조성의 바리스터 세라믹스에 비해 높은 비직선 지수를 나타내었으며, 소결온도가 증가함에 따라 비직선 지수가 선형적으로 증가하는 특성을 나타내었다. 1350°C에서 가

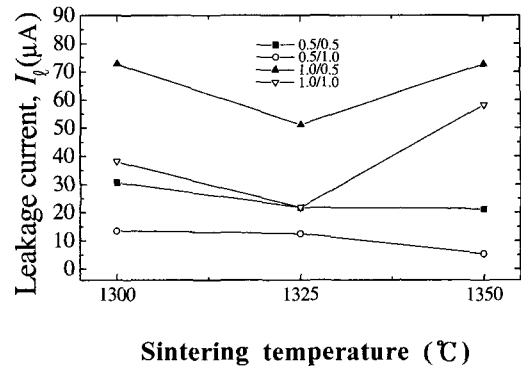


그림 5. Pr₆O₁₁/CoO 조성비별 소결온도에 따른 ZPCD계 바리스터 세라믹스의 누설전류.

Fig. 5. Leakage current of ZPCD-based varistor ceramics with sintering temperature in various Pr₆O₁₁/CoO ratios.

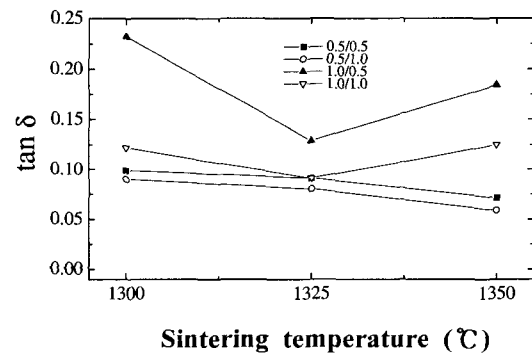


그림 6. Pr₆O₁₁/CoO 조성비별 소결온도에 따른 ZPCD계 바리스터 세라믹스의 손실계수.

Fig. 6. Dissipation factor(tan δ) of ZPCD-based varistor ceramics with sintering temperature in various Pr₆O₁₁/CoO ratios.

장 높은 37.8 정도의 비교적 높은 비직선 지수를 나타냄으로서 다른 조성의 바리스터 세라믹스와는 다른 특성을 나타내었다.

그림 5는 소결온도에 따라 Pr₆O₁₁/CoO 조성비별 바리스터 세라믹스의 누설전류(I₀)를 나타낸 것이다. 누설전류는 순방향 바이어스된 전도대의 전자가 역방향 바이어스된 전도대로 입계부위의 전위장벽을 열전자 방출하거나 순방향 바이어스된 전위장벽의 정상에서 입계의 계면상태에 트랩되어

역방향 바이어스된 전위장벽을 열전자 방출함으로서 나타나는 전류이다. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}=0.5$ 인 바리스터 세라믹스의 경우 소결온도에 따라 누설전류는 선형적으로 감소하였으며, $\text{Pr}_6\text{O}_{11}=1.0$ 인 경우는 1325°C 에서 최정점으로 하는 V형의 특성을 나타내었다. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}=0.5/1.0$ 인 바리스터 세라믹스는 전체적으로 전 구간의 소결온도 범위에서 다른 조성의 바리스터 세라믹스에 비해 낮은 누설전류를 나타내었으며, 소결온도가 증가함에 따라 누설전류는 선형적으로 감소하는 특성을 나타내었고, 1350°C 에서 $7.6 \mu\text{A}$ 로 가장 낮은 누설전류를 나타내었다.

그림 6은 소결온도에 따라 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 바리스터의 유전손실계수($\tan \delta$)를 나타낸 것으로 누설전류와 유사한 변화경향을 나타내었다. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}=0.5$ 인 바리스터 세라믹스의 $\tan \delta$ 는 10%이하인 반면에 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}=1.0$ 인 경우 대부분이 10% 이상이었다. 가장 낮은 $\tan \delta$ 는 1350°C 에서 소결된 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}=0.5/1.0$ 인 바리스터 세라믹스로서 0.059를 나타내었다. 상세한 $\tan \delta$ 값을 표 1에 요약하여 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 ZPCD($\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$)계 바리스터 세라믹스의 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비 및 소결온도에 따른 바리스터 세라믹스의 미세구조 및 전기적 특성을 조사한 것이다. 바리스터 세라믹스의 밀도는 동량의 Pr_6O_{11} 에 대해 CoO의 첨가량보다는 동량의 CoO에 대해 Pr_6O_{11} 의 첨가량에 크게 의존하였다. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}=0.5/1.0$ 인 바리스터 세라믹스를 제외한 모든 바리스터는 1325°C 에서 소결시 가장 좋은 비직선 특성을 나타내었으나, $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}=0.5/1.0$ 인 바리스터 세라믹스는 1350°C 에서 가장 양호한 비직선 특성을 나타내었을 뿐만 아니라, 어떠한 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비의 것보다 양호한 특성을 나타내었다. 특히 1350°C 에서 소결된 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}=0.5/1.0$ 인 바리스터 세라믹스는 비직선 지수가 37.8, 누설전류가 $7.6 \mu\text{A}$ 의 양호한 비직선성을 나타내었으며, $\tan \delta$ 도 0.059로서 비교적 낮은 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전

자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] L. M. Levinson and H. R. Pilipp, "Zinc oxide varistors—a review", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 65, No. p. 639, 1986.
- [2] T. K. Gupta, "Application of zinc oxide varistor", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 7, p. 1817, 1990.
- [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, No. 8, p. 2098, 1993.
- [4] Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Microstructure and crystal phases of praseodymium in zinc oxide varistor ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 79, No. 9, p. 2379, 1996.
- [5] 남춘우, 정순철, 이의천, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회논문지, 11권, 1호, p. 48, 1998.
- [6] 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회논문지, 11권, 10호, p. 842, 1998.
- [7] 남춘우, 윤한수, 류정선, "ZPCCE계 바리스터의 미세구조와 전기적 성질 및 안정성", 한국전기전자재료학회논문지, 13권, 9호, p. 735, 2001.
- [8] 남춘우, 류정선, "Zn-Pr-Co-Cr-Er 산화물계 바리스터의 전기적 성질", 한국전기전자재료학회논문지, 14권, 5호, p. 362, 2001.
- [9] 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, No. 9, p. 725, 2000.
- [10] C.-W. Nahm "The electrical properties and d.c. degradation characteristics of Dy₂O₃ doped Pr₆O₁₁-based ZnO varistors", J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 21, No. 4, p. 545, 2001.

- [11] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstructure, electrical properties, and degradation behavior of praseodymium-based doped with Y_2O_3 ", J. Mater. Sci., Vol. 35, No. 12, p. 3037, 2000.
- [12] 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, No. 5, p. 393, 2001.
- [13] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Effect of Er_2O_3 addition on the microstructure, electrical properties, and stability of Pr_6O_{11} -based ZnO ceramic varistors", J. Mater. Sci., Vol. 36, No. 7, p. 1671, 2001.
- [14] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 97-12, p. 109, 1972.