

Sm₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹스의 바리스터 특성

Varistor Properties of Sm₂O₃-Doped ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Based Ceramics

남춘우

(Choon-Woo Nahm)

Abstract

The varistor properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO based ceramics doped with Sm₂O₃ were investigated in the addition range of 0.0~2.0 mol% Sm₂O₃ at sintering temperature of 1300°C and 1350°C. As Sm₂O₃ content is increased, the breakdown voltage was increased in the range of 348.9~521.8 V/mm for ceramics sintered at 1300°C and 8.5~381.3 V/mm for ceramics sintered at 1350°C. On the whole, the increase of sintering temperature led to the low nonlinearity regardless of Sm₂O₃ content. ZnO-Pr₆O₁₁-CoO based ceramics doped with 1.0 mol% at each sintering temperature exhibited the most superior varistor properties, with the nonlinear exponent of 42.1 at 1300°C, 36.8 at 1350°C and the leakage current of 9.2 μA at 1300°C, 11.7 μA at 1350°C.

Key Words : ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-based ceramics, Sm₂O₃, Breakdown voltage, Nonlinear exponent, Leakage current

1. 서 론

ZnO 바리스터 세라믹스는 주성분 ZnO에 각종 금속산화물을 첨가하여 소결한 다결정성 세라믹 저항소자로서 전압의 변화에 따라 저항이 변하는 비오염성 특성을 나타낸다[1,2]. 이러한 비오염성 특성을 갖는 바리스터 세라믹스는 각종 전자기기에 침입하는 썩지를 감지하여 제한시키고, 어떠한 물리적 파괴없이 그 기능을 반복 수행하는 전자소자이다. 최근들어 전자기기가 소형화, 경량화, 고주파화 등의 소위 첨단화가 이루어짐에 따라 썩지에 매우 민감하여 오동작이 다반사로 일어나고 있다. 따라서 바리스터 특성이 우수한 소자개발이 어느 때보다 매우 중요하

다.

ZnO 바리스터 세라믹스는 본질적인 비오염성 특성을 유발시키는 첨가물의 종류에 따라 크게 Bi계와 Pr계로 나누어지는데, Bi계의 경우 많은 연구가 이루어져서 상용화된 ZnO 바리스터 세라믹스의 주류를 이루고 있지만 양호한 특성을 위해서는 6성분계 이상의 많은 첨가물을 필요로 하는 단점이 있다. 그 반면에 Pr계의 경우에는 첨가물의 종류, 조성비, 소결조건 등에 따른 미세구조 및 전기적 특성에 대한 다양한 연구결과로서 몇몇의 연구결과에서 보면 그 특성이 우수하여 앞으로 응용가능성이 높은 것으로 나타나고 있다[3~13]. 보다 우수한 특성을 나타내는 소자를 개발하기 위해서는 정해진 소성물에 대해 공정변화를 줌으로써도 가능하겠지만 무엇보다도 첨가물의 선택이 가장 중요하다.

본 논문에서는 Pr계 ZnO 바리스터 세라믹스의 기초연구로서 Sm₂O₃의 첨가량을 변화시키면서 각각 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세

동의대학교 전기공학과
(부산광역시 부산진구 가야동 산24번지)
Fax : 051 890-1669
Corresponding Author : cwnahm@dongeui.ac.kr
2002년 8월 29일 접수, 2002년 10월 10일 1차 심사완료,
2002년 10월 29일 최종 심사완료

라믹스를 제작하여 바리스터 특성 및 그 응용 가능성성을 조사하였다.

2. 실험 방법

(98.5 x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+1.0 mol% CoO+x mol% Sm₂O₃ (x=0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성식에 따라 0.1 mg의 오차범위까지 평량한 후, 폴리프로필렌 용기에 아세톤을 분산매로 하여 시료와 지르코니아 분을 넣고 24시간동안 혼합, 분쇄하였다. 침전된 시료를 120℃에서 건조시킨 후, 750℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소된 분말을 시편양 만큼 마노유발/유봉으로 재분쇄한 다음, 시료부게의 2 wt%의 PVA 수용액을 결합제로 첨가하여 200 mesh 체로 조립한 다음, 직경이 10 mm인 원통형 균형에 450 mg씩 넣고 80 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형체를 같은 조성의 분위기 분말의 도가니에 넣어 온도 상승률과 하강률을 각각 240℃/h로 하여 1300℃와 1350℃에서 각각 1시간동안 소결하였다. 소결체를 1.0 mm(±2 μm) 되게 SiC 연마지 (#800, #1000, #2000)로 경면가공을 한 후, 40분동안 증류수로 초음파 세척하여 건조시켰다. 건조된 소결체 양면에 직경 5 mm되게 은전극을 실크스크린 기법으로 도포한 다음, 600℃에서 열처리하여 오음성 접촉이 되게 전극을 형성하였다. 시편을 ±0.2℃의 편차를 나타내는 항온기에 넣고, 컴퓨터와 IEEE 488로 인터페이스된 High voltage source-measure unit(Keithley 237)를 사용하여, 298K에서 펄스 폭이 1 ms, 듀티 사이클이 0.5 ms인 선형 계단전압을 인가하는 방법으로 전류 밀도를 50 mA/cm²까지 측정하였다. 항복전압(V_{1mA})은 1 mA/cm²의 전류가 흐를 때의 전압으로 하였으며, 누설전류(I_s)는 항복전압의 80%되는 전압에서 측정하였다. 비직선 지수(α)는 다음 식으로 계산되었다.

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (1)$$

여기에서 E₁과 E₂는 J₁=1 mA/cm²와 J₂=10 mA/cm²에 대한 전계이다.

전기적 측정이 완료된 시편을 #2000 SiC 연마지로 연마하고, 0.3 μm Al₂O₃분말로 경면가공한 다음, 1150℃에서 30분간 열적 예칭하였다. 열적 예칭된 시편의 표면에 전하효과를 줄이고, 상의 선명도를 개선시키기 위해 Au를 코팅하여 미세구조를 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각 소결온도에서 세라믹스의 바리스터

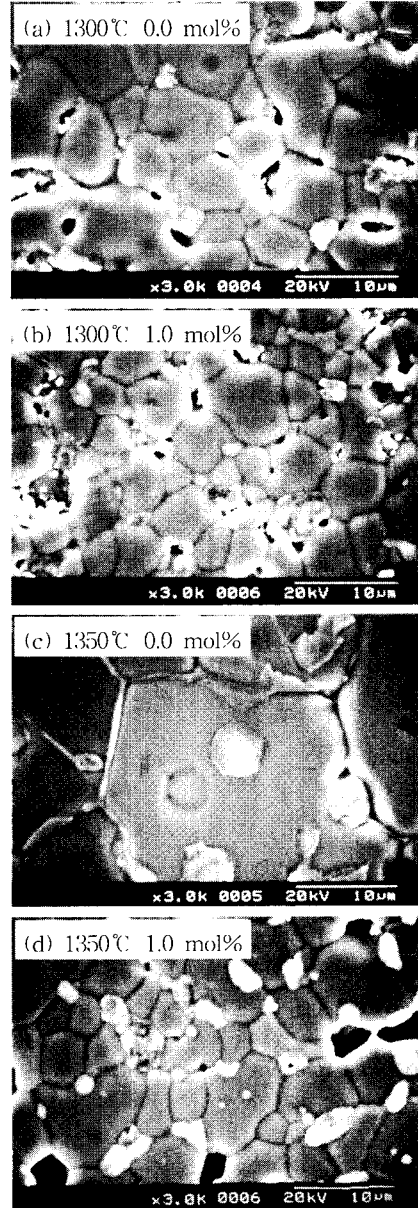


그림 1. Sm₂O₃의 첨가량이 0.0 mol%와 1.0 mol%인 ZnO Pr₆O₁₁ CoO계 세라믹스의 미세구조 사진.

Fig. 1. SEM micrographs of ZnO Pr₆O₁₁ CoO based ceramics with 0.0 mol% and 1.0 mol% Sm₂O₃.

특성이 양호한 1.0 mol%의 Sm_2O_3 가 첨가된 세라믹스를 Sm_2O_3 가 첨가되지 않은 것과 비교하여 나타낸 미세구조이다. 세라믹스의 평균 결정립 크기(d)는 다음 식과 같이 나타내지는 선형교차기법[14]으로 구할 수 있다.

$$d = \frac{1.56L}{MN} \quad (2)$$

여기에서 L 은 SEM 사진상의 임의의 직선의 길이, M 은 SEM의 배율, N 은 직선과 입계 교차점의 수이다. 1300°C 에서 소결된 Sm_2O_3 의 첨가량이 각각 0.0 mol%와 1.0 mol%인 세라믹스의 평균 결정립 크기는 각각 $8.58 \mu\text{m}$ 와 $5.92 \mu\text{m}$ 로 Sm_2O_3 의 첨가로 인해 감소하는 것으로 나타났다. 또한 1350°C 에서

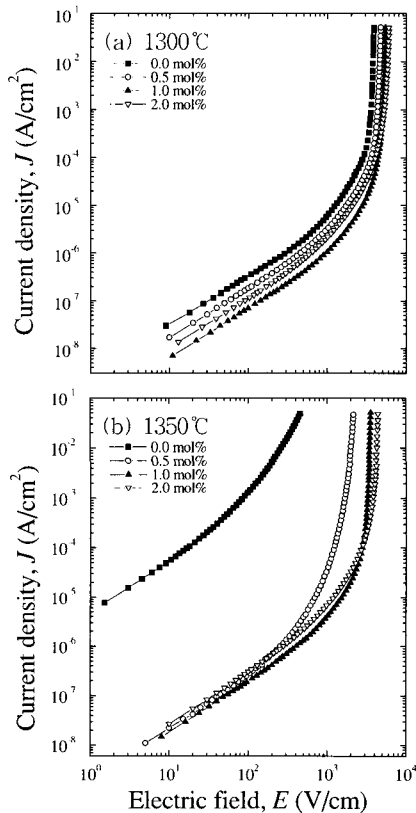


그림 2. $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO}$ 계 세라믹스의 Sm_2O_3 첨가량에 따른 J - E 특성.

Fig. 2 J - E characteristics of $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO}$ -based ceramics with Sm_2O_3 content.

소결된 세라믹스는 각각 $26.15 \mu\text{m}$ 와 $6.72 \mu\text{m}$ 로 크게 감소하였다. 특이한 것은 Sm_2O_3 가 첨가되지 않은 세라믹스는 소결온도가 50°C 만큼 증가시, 결정립이 매우 크게 증가하였으나 Sm_2O_3 가 첨가된 경우는 큰 차이가 나지 않아 Sm_2O_3 는 결정립 성장을 크게 억제시키는 것으로 나타났다.

그림 2는 1300°C 와 1350°C 에서 각각 소결된 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO}$ 계 세라믹스의 Sm_2O_3 의 첨가량에 따른 J - E 특성을 나타낸 것으로 각각의 특성곡선의 형태가 소결온도에 따라 다소 차이가 났으며, 1350°C 의 경우 변화의 정도가 1300°C 보다 심함을 알 수 있다. Sm_2O_3 가 1.0 mol% 첨가된 세라믹스의 경우 소결온도에 관계없이 그 특성이 가장 양호한 것으로 나타났다. 소결온도 및 Sm_2O_3 에 따른 전기적 특성 파라미터의 변화는 그림 7-9에 나타내었다.

그림 3은 제작된 시편 중에서 특성이 가장 우수한 것으로 나타난 1300°C 에서 소결된 Sm_2O_3 가 1.0 mol% 첨가된 세라믹스의 온도별 J - E 특성을 나타낸 것이다.

바리스터 세라믹스의 J - E 특성곡선의 형태는 크게 전향복 영역(Pre breakdown region)과 항복영역(breakdown region)으로 대별되는데, 전향복 영역에서의 J - E 특성은 쇼트키 열전자방출 메카니즘에 의

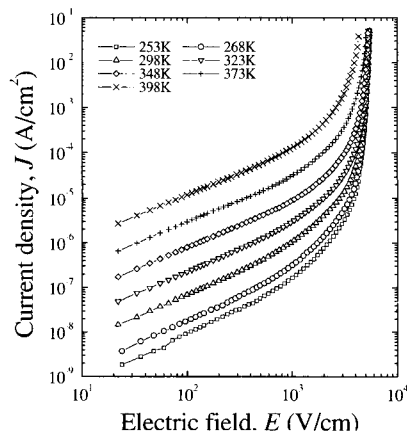


그림 3. 1300°C 에서 소결된 Sm_2O_3 첨가량이 1.0mol%인 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO}$ 계 세라믹스의 온도 변화에 따른 J - E 특성.

Fig. 3. Temperature dependence of J - E characteristics in $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO}$ -based ceramics containing 1.0 mol% Sm_2O_3 sintered at 1300°C .

해 해석이 가능하다. 바리스터 세라믹스의 입계부위에는 계면상태라고 하는 결합이 밀집되어 있어 그 근방의 전도대 전자를 일부 포획함으로써 생기는 전위장벽이 존재한다. 저전압 인가시 ZnO 결정립의 전도대의 전자가 장벽의 정상에 도달시 계면상태에 포획됨으로서 전자가 장벽을 넘어 가기가 어려워 낮은 전류상태가 유지되지만, 온도가 증가함에 따라 전자가 활성화되어 보다 쉽게 넘어갈 수 있게 된다. 따라서 전항복영역에서의 $J-E$ 특성은 온도의 의존성이 대단히 높고, 전압에 따라 전류가 선형적으로 증가하는 유사 오옴성(ohmic-like) 특성을 나타낸다. 전압이 보다 증가함에 따라 온도 의존성이 약해지면서 전류는 오옴성에서 벗어나는 현상이 나타난다. 이것은 열적전계방출 메카니즘으로 해석할 수 있다. 항복영역에서는 전도대의 $J-E$ 특성은 온도와 무관한 Fowler-Norheim 터널링 메카니즘으로 해석이 가능하지만 곡선형태에서와 같이 약간의 온도 의존성이 있음을 알 수 있다. 이것은 터널링 전류성분에 열전자 전류성분이 존재하기 때문이다.

그림 3의 온도 의존성을 이용하여 입계에 포획되어 있는 전자가 쇼트키 장벽을 넘을 수 있는 평균 에너지인 활성화 에너지 E_a 를 구할 수 있다. 전항복 영역의 $J-E$ 특성은 다음과 같은 쇼트키 열전자 방출 전류식으로 나타낼 수 있다[15].

여기에서, $A = 120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}$ (리차드슨 상수), T_s 는 절대온도, β_s 는 쇼트키 상수, k 는 볼츠만 상수이다.

$$J = A \cdot T^2 \exp\left[-\frac{E_a - \beta_s E^{1/2}}{kT}\right] \quad (3)$$

식 (3)에 따라 그림 3의 $J-E$ 관계를 $J-E^{1/2}$ 관계로 도시하면 그림 4와 같이 된다. 전항복 영역의 온도에 따른 직선부분을 $E=0$ 이 되는 J 축까지 외삽시켜 얻어진 교점 J_0 는 식 (3)으로부터 다음과 같은 식으로 나타내진다.

$$J = A \cdot T^2 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4)$$

따라서 식 (3)에 따라 $\ln J - 1/T$ 관계를 도시하면 그림 5와 같이 직선적인 관계가 나타나며 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다. 본 연구에서 구해진 활성화 에너지는 0.52 eV였다.

그림 6의 $\alpha-J$ 특성은 $\alpha = \log(J_2/J_1) / \log(E_2/E_1)$ 의 관계식에서 알 수 있듯이 전류밀도에 따른 비직선

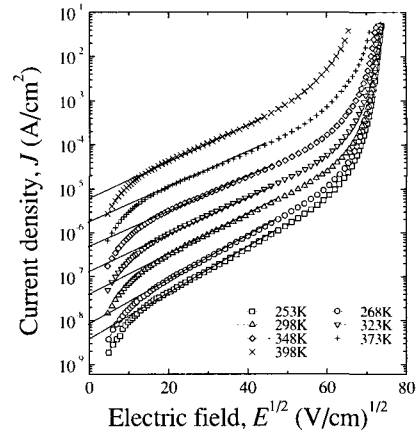


그림 4. 1300°C에서 소결된 Sm₂O₃ 첨가량이 1.0 mol%인 ZnO Pr₆O₁₁ CoO계 세라믹스의 온도변화에 따른 $J-E^{1/2}$ 특성.

Fig. 4. $J-E^{1/2}$ characteristics with temperature variation of ZnO Pr₆O₁₁ CoO based ceramics containing 1.0 mol% Sm₂O₃ sintered at 1300°C.

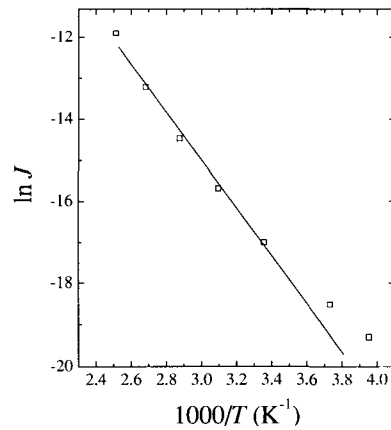


그림 5. 1300°C에서 소결된 Sm₂O₃ 첨가량이 1.0 mol%인 ZnO Pr₆O₁₁ CoO계 세라믹스의 $\ln J - 1/T$ 특성.

Fig. 5. $\ln J - 1/T$ characteristics of ZnO Pr₆O₁₁ CoO based ceramics containing 1.0 mol% Sm₂O₃ sintered at 1300°C.

지수 α 의 변화도를 나타낸 것이다. 그림 3에서 $J-E$ 특성의 전항복 영역에서는 전류밀도에 따라 매우 낮게 증가하지만 knee 부위에서는 급격히 증가하며,

항복영역에서 증가율이 감소되면서 최고치에 도달함을 알 수 있다.

그림 7은 Sm₂O₃의 첨가량에 따른 항복전압을 나타낸 것으로 1300℃의 소결온도에서는 348.9~521.8 V/mm로, 1350℃에서는 8.5~381.3 V/mm로 소결온도와 관계없이 Sm₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 항복전압이 증가함을 알 수 있다. 외부에서 인가한 전압은 대부분이 입계영역의 공핍층에 인가되므로 바리스터 시편의 일정두께(여기서는 1mm) 내에 전극 사이에 적렬로 연결된 입계의 수가 많을 수록 바리스터 전압은 증가한다. 항복전압은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$V_B = V_{gb} \times n = V_{gb} \frac{D}{d} \quad (5)$$

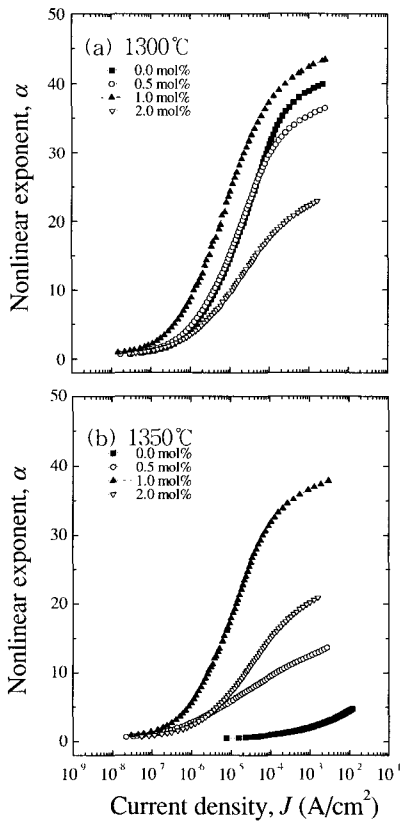


그림 6. ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹스의 Sm₂O₃ 첨가량에 따른 α - J 특성

Fig. 6. α - J characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO based ceramics with Sm₂O₃ content.

여기서 V_{gb} 는 입계당 항복전압, n 은 입계의 수, D 는 시편두께, d 는 평균 결정립 크기이다. 따라서 Sm₂O₃ 첨가량의 증가에 따른 V_B 의 증가는 평균 결정립 크기의 감소에 따른 결과이다.

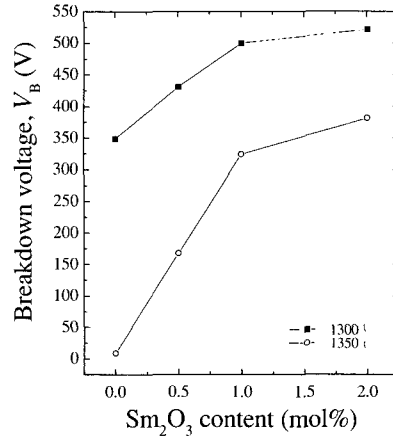


그림 7. 1300℃와 1350℃에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹스의 Sm₂O₃ 첨가량에 따른 항복전압.

Fig. 7. The breakdown voltage of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO based ceramics sintered at 1300°C and 1350°C with Sm₂O₃ content.

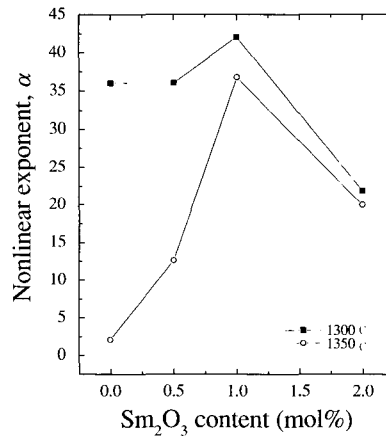


그림 8. ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹스의 Sm₂O₃ 첨가량에 따른 비직선 지수.

Fig. 8. The nonlinear exponent of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO based ceramics with Sm₂O₃ content.

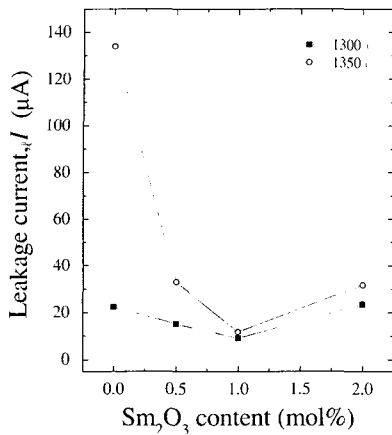


그림 9. ZnO Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹스의 Sm₂O₃ 첨가량에 따른 누설전류.

Fig. 9. The leakage current of ZnO Pr₆O₁₁-CoO based ceramics with Sm₂O₃ content.

그림 8은 각각의 소결온도에서 Sm₂O₃의 첨가량에 따른 비직선 지수를 나타낸 것으로 대체로 1350°C보다는 1300°C에서 소결된 세라믹스에서 높은 비직선 지수를 나타내었으며, 소결온도에 관계없이 Sm₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 1.0 mol%까지는 증가하다가 그 후에는 급격히 감소하는 경향을 나타냈으며, 특히 Sm₂O₃가 1.0 mol% 첨가된 세라믹스에서 1300°C에서 소결시 42.1, 1350°C에서 소결시 36.8라는 비교적 높은 비직선 지수를 나타내었다. 이것은 4성분계에서 주목되는 실험결과이다.

그림 9는 Sm₂O₃의 첨가량에 따른 세라믹스의 누설전류를 나타낸 것으로 그림 8에서 비직선 지수가 가장 높았던 1.0 mol% Sm₂O₃가 첨가된 세라믹스가 가장 낮은 9.2 μA의 누설전류를 나타내었으며, 세라믹스의 누설전류는 비직선 지수에 반비례 하는 경향을 나타내었다.

4. 결론

본 논문에서는 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Sm₂O₃계 세라믹스를 1300°C 및 1350°C에서 소결, 제작하여 Sm₂O₃ 첨가에 따른 바리스터 특성을 조사하였다.

1. 항복전압은 Sm₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라

각각 1300°C에서는 348.9~521.8 V/mm 범위로, 1350°C에서는 8.5~381.3 V/mm 범위로 증가하였다.

2. 비직선 지수는 Sm₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 증가하다가 1.0 mol%에서 1300°C 소결시 42.1, 1350°C 소결시 36.8의 최대값을 나타내었으며, 그 이후에는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.
3. 누설전류는 Sm₂O₃의 첨가량에 따라 1.0 mol%에서 1300°C 소결시 9.2 μA, 1350°C 소결시 11.7 μA의 최소값을 나타내었으며, 비직선 지수와는 상반되는 특성변화를 나타내었다.

이상의 결론에서 본 세라믹스는 기 발표된 티토티 산화물과 마찬가지로 응용 가능성이 높으며, 보다 우수한 특성을 가지는 바리스터 특성을 구현하기 위해 다양한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] ニュウケラスシリズ 編集委員会, "半導体セラミクスとその應用", 學獻社, p. 149, 1990.
- [2] 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器の特性と評價試験法", 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [3] M. Matsuoka, "Nonlinear Properties of Zinc Oxide Ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, p. 736, 1971.
- [4] 남준우, 박춘현, 윤희수, "ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-CeO₂계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성", 전기전자재료학회논문지, 12권, 11호, p. 1025, 1999.
- [5] 남준우, 박춘현, 윤희수, "Nd₂O₃가 첨가된 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 성질", 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 203, 2000.
- [6] C. W. Nahm, "The electrical properties and d.c. degradation characteristics of Dy₂O₃ doped Pr₆O₁₁ based ZnO varistors", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 445, 2001.

- [7] 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.
- [8] 남춘우, 류정선, "Zn Pr Co Cr Er계 바리스터의 전기적 성질", 전기전자재료학회논문지, 14권, 5호, p. 362, 2001.
- [9] 남춘우, 류정선, 김향숙, 정영철, " Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 가속열화 특성", 전기전자재료학회논문지, 14권, 10호, p. 808, 2001.
- [10] C. W. Nahm, "The nonlinear properties and stability of $\text{ZnO} \cdot \text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Er}_2\text{O}_3$ ceramic varistors", Mater. Lett., Vol. 43, No. 5, p. 393, 2001.
- [11] C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Effect of sintering temperature on electrical properties and stability of Pr_6O_{11} -based ZnO varistors", J. Mater. Sci.: Mater. Electron., Vol. 13, No. 2, p. 111, 2002.
- [12] C. W. Nahm, " $\text{ZnO} \cdot \text{Pr}_6\text{O}_{11} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Er}_2\text{O}_3$ based ceramic varistors with high stability of nonlinear properties", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 21, No. 3, p. 201, 2002.
- [13] 남춘우, 김향숙, "ZnO Pr_6O_{11} CoO Cr_2O_3 Y_2O_3 계 세라믹스의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 8호, p. 664, 2002.
- [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.
- [15] L. M. Levinson and H. R. Philipp, "The physics of metal oxide varistors", J. Appl. Phys., Vol. 46, p. 1332, 1975.