

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성

Microstructure and Varistor Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-Based Varistors

남춘우*, 박종아, 김명준
(Choon-Woo Nahm*, Jong-Ah Park, and Myung-Jun Kim)

Abstract

The microstructure and varistor characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃(ZPCCD)-based ceramics were investigated with Dy₂O₃ content in the range of 0.0~2.0 mol%. As Dy₂O₃ content is increased, the average grain size was decreased in the range of 18.6~4.7 μm and the density was decreased in the range of 5.53~4.34 g/cm³. While, the varistor voltage was increased in the range of 39.4~436.6 V/mm and the nonlinear exponent was in the range of 4.5~66.6 with increasing Dy₂O₃ content. The addition of Dy₂O₃ highly enhanced the nonlinear properties of varistors, compared with the ceramics without Dy₂O₃. Particularly, the ceramics with Dy₂O₃ content of 0.5 mol% exhibited the highest nonlinearity, in which the nonlinear exponent is 66.6 and the leakage current is 1.2 μA.

Key Words : ZPCCD-based varistors, Electrical characteristics, Nonlinear exponent, Nonlinearity

1. 서론

현대사회의 요구에 의해 첨단기술로 생산되는 전자기기 및 제어시스템은 경박단소화된 외형으로 저소비 전력화, 고속화, 고성능화 및 다기능화가 가능해졌다. 그러나 필연적으로 저전압 동작과 저내전압을 수반하여 종전과 동일한 뇌썬이나 개폐 썬지에 대해서도 실장된 반도체 소자나 회로시스템이 오동작하거나 파괴되는 등의 장애가 빈번하게 발생하고 있다. 이와 같은 과도 이상전압인 썬지로부터 피보호기의 안전대책으로 기기의 내전압을 증가시키기 보다는 바리스터를 사용하는 것이 소형화, 경량화, 경제성 측면을 고려할 때 보다 호

과적이다.

ZnO 바리스터는 주성분인 ZnO에 Bi₂O₃, Pr₆O₁₁ 등의 비직선성 유발 산화물외에 특성 개선용 금속 산화물을 미량 첨가하여 소결시킨 반도체 세라믹 소자이다. ZnO 바리스터는 전압의존성 저항체로 항복전압 이전영역에서는 유사 절연체로서 동작하고, 이후에서는 유사 도체로서 동작하여 높은 비직선의 전류-전압관계를 대칭적으로 나타낸다. 이러한 특성을 나타내는 미세구조적 최소단위인 마이크로바리스터가 일정한 크기내에 3차원으로 무질서하게 결합되어있는 바리스터는 비직선성 및 에너지 흡수성이 우수하다. 따라서 과도이상전압이나 뇌썬으로부터 전자장치 및 제어시스템을 보호하는 썬지 흡수기로서 뿐만 아니라, 발·변·송·배전, 전철 차량용 등의 전력 시스템을 보호하는 전력용 피뢰기의 핵심소자로 널리 응용되고 있다 [1-3]. ZnO 바리스터는 비직선성을 유발시키는 첨가제에 따라 크게 Bi₂O₃계 또는 Pr₆O₁₁계로 분류되며 현재까지 상용되는 대부분의 바리스터는 Bi₂O₃

* : 동의대학교 전기공학과
(부산시 부산진구 가야동 산24번지
Fax : 051-890-1664
Corresponding Author : cwnahm@dongeui.ac.kr)
2003년 4월 22일 접수, 2003년 5월 26일 1차 심사완료,
2003년 7월 24일 2차 심사완료, 2003년 9월 1일 최종 심사완료

계이다. 그러나 액상소결에서 나타나는 Bi_2O_3 자체의 휘발성과 반응성으로 발생하는 몇가지 문제점을 해결하기 위해서 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-17]. 특히 4성분계 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3$ 계에 희토류 산화물 첨가시 바리스터 특성이 우수해지는 것으로 보고되고 있다[14-16].

본 연구에서는 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (ZPCCD)계 세라믹스에 Dy_2O_3 첨가량에 따른 미세구조 및 바리스터 특성을 조사하여 응용 가능성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

$(98.0-x)$ mol% $\text{ZnO} + 0.5$ mol% $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + 1.0$ mol% $\text{CoO} + 0.5$ mol% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + x$ mol% Dy_2O_3 ($x = 0.0 \sim 2.0$) 조성식에 따라 순도 99.9% 시료를 10 μg 의 오차범위까지 정확히 칭량한 다음, 지르코니아 볼과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 120°C에서 12시간동안 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소시켰다. 시편 양만큼의 시료를 마노유말로 재분쇄한 다음, 성형조제 PVA를 시료부계의 2 wt% 첨가시켜 균일하게 혼합하여 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm^2 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 원판형으로 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 4°C/min의 상승·하강율로 1350°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 연마하여 초음파 세척 후, 실크 스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 양면에 은전극을 도포한 다음, 600°C에서 10분간 열처리하여 오옴성 접촉이 되게 하였다.

2.2 미세구조 관찰

시편의 한면을 SiC 연마지로 래핑하여 0.3 μm Al_2O_3 분말로 거울연마한 다음, 1100°C에서 20분간 열적 예칭한 후, 표면을 100Å 두께의 Au를 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 평균 결정립 크기(d)는 선형교차기법에 의한 식, $d = 1.56C_{\text{eff}}/MN_{\text{eff}}$ (C_{eff} 는 test-line의 유효길이, M 은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 test-line과의 유효교차수로 결정되었다[18]). 바리스터 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스 원리에 의한 식, $\rho = W\rho_0/(W-W_0)$ (ρ_0 는 물의 밀도, W 는 공기속

에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다.

2.3 V-I 특성 측정

전압(V)-전류(I) 특성은 High Voltage Source-Measure Unit(Keithely 237)을 사용하여 전류밀도 50 mA/cm^2 까지 측정하였다. 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)은 전류밀도가 1 mA/cm^2 일 때의 전압으로, 누설전류(I_ϵ)는 0.80 $V_{1\text{mA}}$ 에서 전류로 측정되었으며, 비직선 지수(α)는 $\alpha = 1/\log(V_{10\text{mA}}/V_{1\text{mA}})$ 의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 $V_{1\text{mA}}$ 와 $V_{10\text{mA}}$ 는 전류밀도 1 mA/cm^2 와 10 mA/cm^2 에 각각 대응되는 전압이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터 세라믹스의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Dy_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 입계 및 입계교차점에 벌크 입간상이 점점 많이 존재함을 볼 수 있다. 이러한 입간상은 그림 2에 나타낸 X-선 회절분석으로부터 Pr 및 Dy 과다상인 것으로 확인되었으며, 이는 Pr의 이온반경(1.01Å)과 Dy의 이온반경(0.91Å)이 Zn의 이온반경(0.74Å)보다 커 결정립내 한계고용량 외의 대부분의 Pr과 Dy가 입계로 편석되어 생긴상이다. 첨가량이 증가할수록 기공의 증가로 인해 표 1에 나타낸 바와 같이 밀도

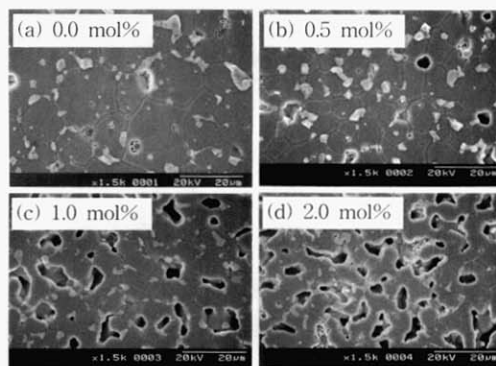


그림 1. Dy_2O_3 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터 세라믹스의 미세구조.

Fig. 1. SEM micrographs of ZPCCD-based varistor ceramics with various Dy_2O_3 contents.

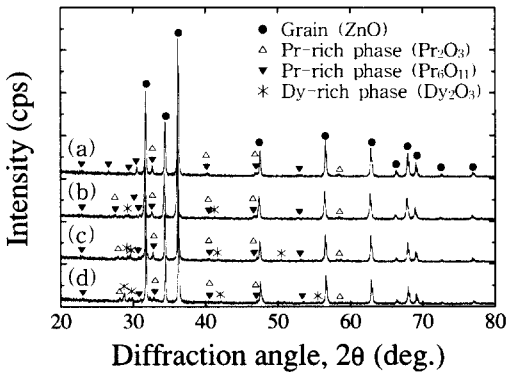


그림 2. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터 세라믹스의 XRD. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, (d) 2.0 mol%.
Fig. 2. XRD of ZPCCD-based varistor ceramics with Dy₂O₃ contents. (a) 0.0 mol%, (b) 0.5 mol%, (c) 1.0 mol%, and (d) 2.0 mol%.

표 1. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터 세라믹스의 미세구조 및 V-I 특성 파라미터.

Table 1. The microstructural and the V-I characteristic parameters of ZPCCD-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

Dy ₂ O ₃ content (mol%)	<i>d</i> (μm)	ρ (g/cm ³)	<i>V</i> _{1mA} (V/mm)	<i>V</i> _{gb} (V/gb)	α	<i>I</i> _e (μA)
0.0	18.6	5.53	39.4	0.7	4.5	87.9
0.5	11.5	5.43	223.8	2.6	66.6	1.2
1.0	6.8	4.64	345.4	2.4	34.2	3.7
2.0	4.7	4.34	436.6	2.0	37.0	2.4

(ρ)는 5.53~4.34 g/cm³범위로, 평균 결정립 크기 (*d*)는 18.6~4.7 μm 범위로 크게 감소하였다. 결정립 크기의 감소는 Dy₂O₃가 첨가될수록 입계 교차점으로 편석되는 Pr-과다상 및 Dy-과다상 등에 의한 피닝효과(pinning effect) 및 드래그효과(drag effect)에 의해 입계 이동이 억제되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 Dy₂O₃의 첨가는 ZnO 결정립 성장을 억제시키고, 치밀성을 저하시킴을 알 수 있다.

그림 3은 ZPCCD계 바리스터 세라믹스의 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 전계(*E*)-전류밀도(*J*) 특성을 나타낸 것이다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스는 곡선의 knee 부분이 라운드형이나 Dy₂O₃가 첨가된 바리스터는 각형의 knee로 변형됨으로서 바리스터 세라믹스 특성이 개선되었음을 알 수 있다. 이러한 바리스터 세라믹스의 전계-전류밀도 곡선은 예비항복영역과 항복영역으로 구분됨으로서 전형적인 바리스터 세라믹스의 비직선성을 보여준다. 바리스터 전압은 Dy₂O₃ 첨가량의 증가에 따라 39.4~436.6 V/mm 범위로 증가하였다. 외부에서 인가한 전압은 대부분이 입계영역의 공핍층에 인가되므로 바리스터 전압은 제한된 두께 (1 mm) 내의 입계수에 의해 결정된다. 따라서 상기 바리스터 세라믹스의 입계가 일반적으로 알려진 2~3 V/gb의 입계당 전압을 나타내는 활성입계라는 가정하에 Dy₂O₃ 첨가량의 증가에 따른 *V*_{1mA}의 증가는 평균 결정립 크기의 감소에 의한 입계 수의 증가에 따른 것이다.

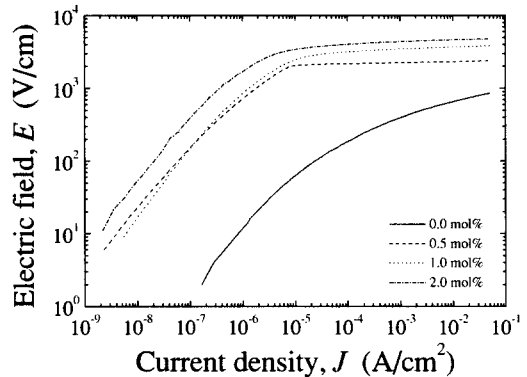


그림 3. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터 세라믹스의 E-J 특성.

Fig. 3. E-J characteristics of ZPCCD-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

그림 4는 첨가량에 따른 바리스터 전압(*V*_{1mA})과 입계당 바리스터 전압(*V*_{gb})의 변화를 나타낸 것이다. 항복영역에서의 입계당 전압은 $V_{gb} = V_{1mA}/n = (d/D)V_{1mA}$ 관계식으로 구할 수 있는데, 여기서 *n*은 입계의 수, *D*는 시편두께, *d*는 평균 결정립 크기이다. Dy₂O₃가 첨가된 바리스터 세라믹스의 *V*_{gb}는 2.0~2.6 V/gb 범위로서 입계가 활성입계임을 알 수 있다.

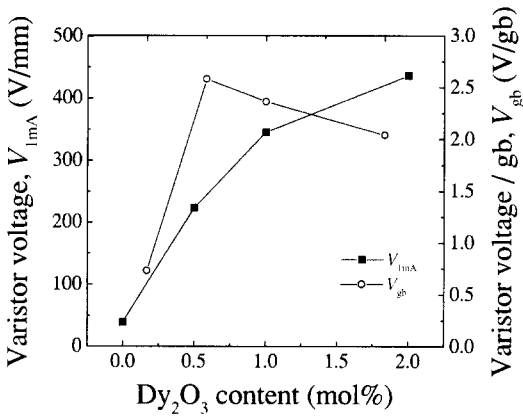


그림 4. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터 세라믹스의 바리스터 전압과 입계당 바리스터 전압 변화.

Fig. 4. The varistor voltage and the varistor voltage per grain boundary of ZPCCD-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

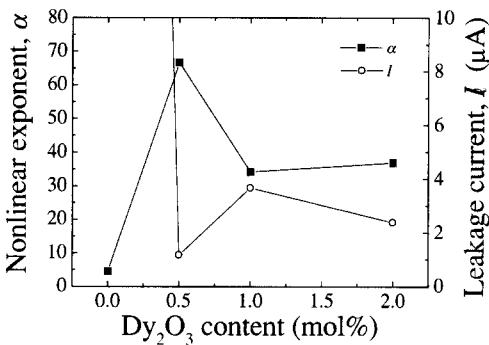


그림 5. Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터 세라믹스의 비직선 지수와 누설전류.

Fig. 5. The nonlinear exponent and the leakage current of ZPCCD-based varistor ceramics with various Dy₂O₃ contents.

그림 5는 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 ZPCCD계 바리스터 세라믹스의 비직선 지수(α)와 누설전류(I_l) 변화를 나타낸 것이다. Dy₂O₃가 첨가되지 않은 바리스터 세라믹스의 비직선 지수는 4.5, 누설전류는 87.9 μ A로 매우 낮은 비직선성을 나타내었다. 반면 Dy₂O₃가 첨가된 경우, 비직선 지수가 크게 증가하였고, 누설전류가 크게 감소한 것로부터

Dy₂O₃가 비직선성 개선 첨가제임을 알 수 있다. 특히 첨가량이 0.5 mol%인 바리스터 세라믹스는 비직선 지수 66.6 과 누설전류 1.2 μ A를 나타내었다. 이것은 동일 소결조건 및 첨가량에 대해 기 보고된[7,8] ZPCCE계와 ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 $V-I$ 특성보다 우수한 것으로 나타났다. 한편 그 이상의 첨가량에 대해서는 오히려 비직선 지수는 감소하고 누설전류는 증가하는 경향을 보였다. 자세한 $V-I$ 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다.

4. 결론

ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃의 4성분계 조성에 Dy₂O₃를 0.0~2.0 mol%까지 첨가하여 제작한 바리스터 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Dy₂O₃는 결정립 성장 억제 산화물로 작용하여 첨가량이 증가할수록 평균 결정립 크기와 밀도가 감소하여 치밀성이 저하되었다.
2. Dy₂O₃의 첨가량이 증가할수록 바리스터 전압은 증가하였다.
3. Dy₂O₃의 첨가는 비직선성을 크게 향상시키는 특성 개선 산화물임을 확인하였다.
4. Dy₂O₃의 첨가량이 0.5 mol% 일때 비직선 지수는 66.6, 누설전류는 1.2 μ A로 가장 우수한 값을 나타내었으며, 비직선 지수와 누설전류는 전반적으로 상반되는 경향을 보였다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, "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驗法", 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [3] 노瀬 昇, "電子セラミクス", 오ム社, p. 90, 1985.

- [4] A. B. Alles and V. L. Burdick, "The effect of liquid-phase sintering on the properties of Pr_6O_{11} -based ZnO varistors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 70, p. 6883, 1991.
- [5] 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.
- [6] Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Micro structure and crystal phases of praseodymium in zinc oxide varistor ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 79, p. 2379, 1996.
- [7] C.-W. Nahm, "The nonlinear properties and stability of $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ ceramic varistors", *Mater. Lett.*, Vol. 47, No. 3, p. 182, 2001.
- [8] C.-W. Nahm and C.-H. Park, "Microstructure, electrical properties, degradation behavior of praseodymium-based zinc oxide varistors doped with Y_2O_3 ", *J. Mater. Sci.*, Vol. 35, p. 3037, 2000.
- [9] 남춘우, 정영철, 김향숙, " Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 DC 가속열화 스트레스에 따른 전기적, 유전적 거동에 미치는 소결온도의 영향", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 3호, p. 244, 2002.
- [10] 남춘우, 김향숙, " $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 계 바리스터 세라믹스의 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 8호, p. 664, 2002.
- [11] 남춘우, 김향숙, "ZPCCY계 바리스터 세라믹스의 DC 가속열화특성에 미치는 냉각속도의 영향", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 9호, p. 776, 2002.
- [12] C.-W. Nahm, " $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ -based ceramic varistors with high stability of nonlinear properties", *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 21, No. 3, p. 201, 2002.
- [13] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Effect of $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Dy}_2\text{O}_3$ based varistors", *Mater. Lett.*, Vol. 56, No. 4, p. 379, 2002.
- [14] 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.
- [15] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Influence of cooling rate on stability of nonlinear properties of $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ -based varistor ceramics", *Mater. Lett.*, Vol. 57, No. 9, p. 1544, 2003.
- [16] C.-W. Nahm and B.-C. Shin, "Highly stable electrical properties of $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ -based varistor ceramics", *Mater. Lett.*, Vol. 57, No. 7, p. 1322, 2003.
- [17] C.-W. Nahm, "Microstructure and electrical properties of Y_2O_3 doped $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}$ -based varistor", *Mater. Lett.*, Vol. 57, No. 7, p. 1317, 2003.
- [18] 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.