

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹 바리스터의 비음성 특성에 Dy₂O₃ 첨가제의 영향

박 춘 현, 윤 한 수, 남 춘 우
 동의대학교 전기공학과

Effect of Dy₂O₃ Additive on the Nonohmic Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Based Ceramic Varistor

Choon-Hyun Park, Han-Soo Yoon, Choon-Woo Nahm
 Department of Electrical Engineering, Dongeui University

Abstract - The nonohmic characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-based ceramic varistor doped with Dy₂O₃ in the range 0.0~2.0mol% sintered at 1300°C and 1350°C were investigated. 98.5 ZnO-0.5Pr₆O₁₁-1.0CoO varistor sintered at 1300°C exhibited higher nonlinear coefficient of 36 than the established Pr-based varistor. The four-component-system varistor such as 96.5 ZnO-0.5Pr₆O₁₁-1.0CoO-2.0Dy₂O₃ exhibited very highly nonohmic characteristics, which has nonlinear coefficient of 53.9. 98.5ZnO-0.5Pr₆O₁₁-1.0CoO varistor sintered at 1350°C, in contrast with that of 1300°C, exhibited approximately ohmic characteristics but nonlinear coefficient of varistor doped with 0.5mol% Dy₂O₃ showed higher nonlinear coefficient of probably 35. Consequently, it can be confirmed that Dy₂O₃ acted as additive of improvement on nonlinear coefficient. It is estimated that Dy₂O₃ will be used as additive of improvement on nonlinear coefficient to develop a good ZnO varistor.

내에 많은 유효 마이크로 바리스터가 존재함으로 소형화에 따른 보다 광범위한 응용이 될 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 Pr계 ZnO 바리스터의 기초연구의 하나로 지금까지 알려진 3성분계 기본 조성물인 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO에 희토류 산화물인 Dy₂O₃을 첨가하여 ZnO 바리스터의 비음성 특성을 조사하고, 응용 가능성을 검토하였다.

1. 서 론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 여러 부성분 Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃, Cr₂O₃ 등의 금속 산화물을 첨가하여 전통적 세라믹 제조기법으로 만든 반도체 세라믹 소자이다.¹⁾

전형적인 ZnO 바리스터는 Bi₂O₃를 기본성분으로 한 Bi계 ZnO 바리스터로 높은 비직선성과 고에너지 흡수성 때문에 전자기기의 반도체 소자나, 회로 시스템을 유도내서지, 개폐서지, 유도성 부하서지 등의 각종 과도이상전압으로부터 보호하는 서지흡수소자 및 전압 안정화 소자로서 뿐만 아니라 낙뢰로부터 전력설비를 안전하게 보호하기 위한 송·배전용 피뢰기의 핵심소자에 이르기까지 전기전자산업에 걸쳐 광범위하게 응용되고 있다.²⁾

그러나 Bi계 ZnO 바리스터는 오랜 연구결과로 여러 가지 면에서 우수한 소자임에는 틀림없으나 양호한 특성을 얻기 위하여 다양한 조성물을 첨가해야 하고, 그로 인해 전기적 역할을 하지 못하는 스피널상의 존재에 따른 입계면적 감소로 사용전압의 광범위화 및 소형화에 대한 문제점을 가지는 동시에 스피널상 및 파이로클로아상의 불균일 분포로 인한 재현성에 문제가 있으며, 장시간 고온 소결시 Bi₂O₃ 휘발에 의한 특성변화가 따른다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 새로운 바리스터 형성성분에 대한 연구가 시도되고 있다.^{3,4)}

최근에 Pr₆O₁₁을 형성성분으로한 Pr계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 진행되고 있으며,^{4~15)} 지금까지 연구된 바에 의하면 Pr계 ZnO 바리스터는 Bi계 ZnO 바리스터와는 달리 3성분계(ZnO-Pr₆O₁₁-CoO)만으로도 상당히 양호한 특성을 나타내며, ZnO 결정립과 입간상만으로 구성된 단순한 미세구조를 가지고 있어 단위 두께

2. 실험

순도가 99.9%인 출발원료를 (98.5-x)mol% ZnO + 0.5mol% Pr₆O₁₁ + 1.0mol% CoO + xmol% Dy₂O₃ (x = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0)의 조성식에 따라 10μg의 오차범위까지 평량하여 그림 1과 같은 세라믹 기본공정의 순서에 따라 Pr계 ZnO 바리스터를 제작하였다.

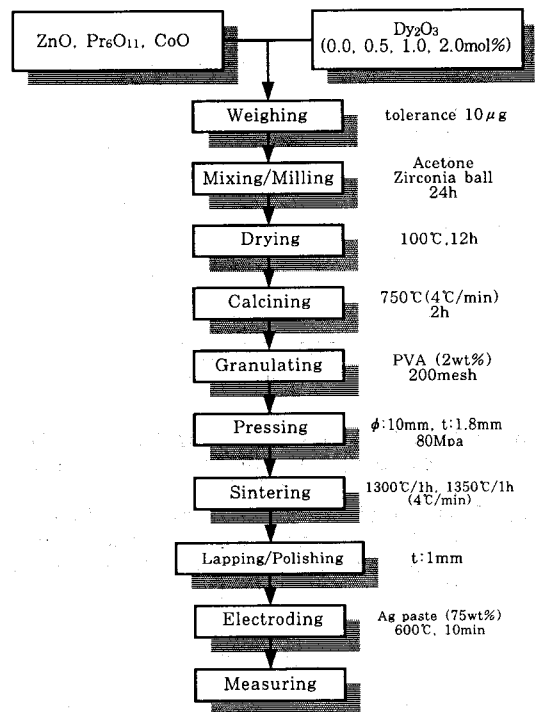


그림 1 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 세라믹 바리스터의 제작 공정도

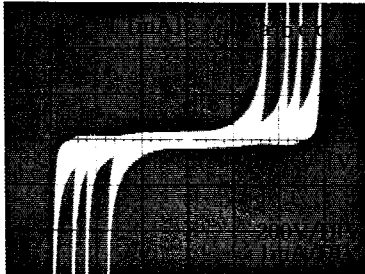
Fig. 1 Fabrication flow chart of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-based ceramics varistor

평량이 끝난 시료를 지르코니아 불과 아세톤이 든 폴리프로필렌 용기에 넣어 24시간동안 불밀하였다. 100℃에서 12시간동안 건조시킨 후, 750℃(4℃/min)에서 2시간 하소시켜 시편양 만큼의 시료를 마노유발로 재분쇄한 다음, PVA를 시료무게의 2wt% 첨가시켜 200mesh 체로 조립하였다. 80MPa 압력하에서 직경이 10mm, 두께가 1.8mm가 되게 성형한 후, 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 같은 온도 승·하강율(4℃/min)인 1300℃와 1350℃에서 각각 1시간씩 소결하였다. 소결된 시편을 1.0mm 두께로 연마하여 40분간 초음파 세척한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5mm되게 도포한 다음, 600℃에서 10분간 열처리하였다.

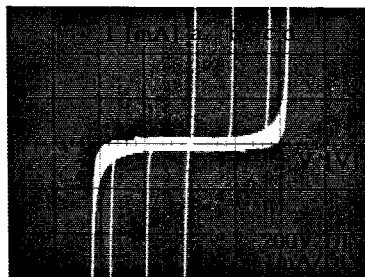
I-V 특성은 실온(298K)에서 Current/Voltage Source Measure Unit (Keithley 237)을 사용하여 전류 밀도 50mA/cm²까지 전도특성을 측정하였다. 바리스터 전압 V_{1mA}는 전류밀도가 1mA/cm²일 때의 전압으로, 누설전류 I_s은 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 측정되었으며, 비직선 지수 α는 α = (logJ₂-logJ₁) / (logE₂-logE₁)의 관계식으로부터 구하였다. 여기서 E₁, E₂는 J₁=1mA/cm², J₂=10mA/cm²에 대응되는 전계이다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Dy₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 바리스터의 1300℃ 및 1350℃ 소결온도에서 Dy₂O₃ 첨가량에 따라 곡선추적기(Curve Tracers)로 관찰된 I-V



(a) Sintering Temp. 1300℃



(b) Sintering Temp. 1350℃

그림 2 1300℃와 1350℃에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 바리스터의 Dy₂O₃ 첨가에 따른 I-V 특성(실제사진):(a)0.0mol%, (b)0.5mol%, (c)1.0 mol%, (d)2.0mol%

Fig. 2 I-V characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO based varistors sintered at 1300℃ and 1350℃ with Dy₂O₃ additive content (actual photo):(a)0.0mol%, (b)0.5mol%, (c)1.0mol% and (d)2.0mol%

특성을 나타낸 것이며, 그림 3은 그림 2의 곡선추적기로 본 I-V 특성곡선을 대수눈금상에 나타낸 J-E 특성으로, 전압에 따라 전류가 선형적으로 증가하는 전항복

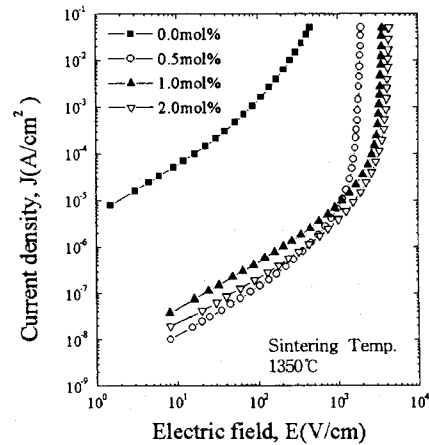
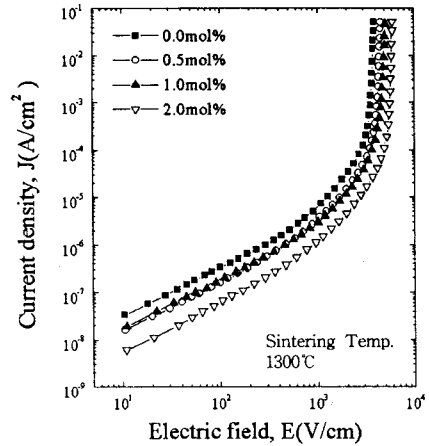


그림 3 1300℃와 1350℃에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 바리스터의 Dy₂O₃ 첨가에 따른 J-E 특성

Fig. 3 J-E characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO based varistors sintered at 1300℃ and 1350℃ with Dy₂O₃ additive content

영역과 전류가 급격히 증가하는 항복영역으로 대별됨을 알 수 있다. 이 특성곡선으로부터 소결온도 1300℃에서는 Dy₂O₃가 2.0mol% 첨가된 바리스터가, 1350℃에서는 Dy₂O₃가 0.5mol% 첨가된 바리스터가 가장 양호한 바리스터 특성을 보임을 직관적으로 알 수 있다. Dy₂O₃가 첨가량에 따른 I-V 특성 파라미터의 변화를 그림 4~그림 6에 나타냈다.

그림 4는 Dy₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 바리스터의 1300℃ 및 1350℃ 소결온도에서 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 바리스터 전압의 변화를 나타낸 것으로 Dy₂O₃ 첨가됨에 따라 바리스터 전압은 1300℃에서는 348.9~560.9V/mm 범위, 1350℃에서는 8.4~399.1V/mm 범위, 소결온도에 관계없이 높아짐을 알 수 있다.

그림 5는 Dy₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 바리스터의 1300℃ 및 1350℃ 소결온도에서 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 비직선 지수의 변화를 나타낸 것이다. Dy₂O₃ 첨가에 따라 비직선 지수는 1300℃에서는 36, 39.2, 31.8, 53.9로, 1350℃에서는 2.1, 34.6, 35.7, 33.7

의 범위로 나타났으며, Dy₂O₃가 첨가됨에 따라 전반적으로 30 이상의 양호한 비직선 지수를 나타냈다. 특히 Dy₂O₃가 2.0mol% 첨가된 경우 1300°C에서의 비직선 지수가 53.9로 4성분의 조성으로도 상당히 높은 비오염성이 얻어질 수 있음 알 수 있다. 또한 Dy₂O₃가 전혀 첨가되지 않은 경우 1300°C에서는 비직선 지수가 36으로 기존에 잘 알려진 3성분계 (ZnO-0.5mol%Pr₆O₁₁-5.0mol%CoO)와 비교시, 보다 우수한 비오염성 특성을 나타냈으며, 반면에 1350°C에서는 1300°C와는 대조적으로 비직선 지수가 2.1로 근사적 선형성이 나타남으로서 소결온도에 따라 비오염성 특성이 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 1350°C의 소결온도에서 Dy₂O₃가 첨

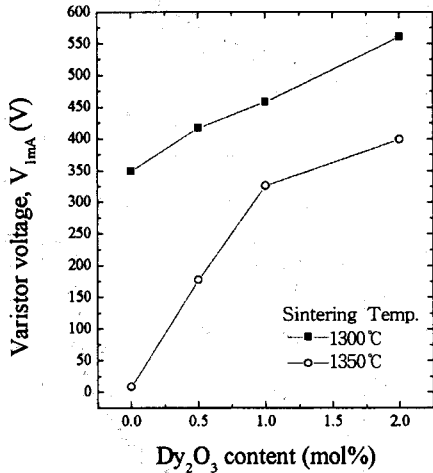


그림 4 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 바리스타의 Dy₂O₃ 첨가에 따른 바리스타 전압

Fig. 4 Varistor voltage of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-based varistors sintered at 1300°C and 1350°C with Dy₂O₃ additive content

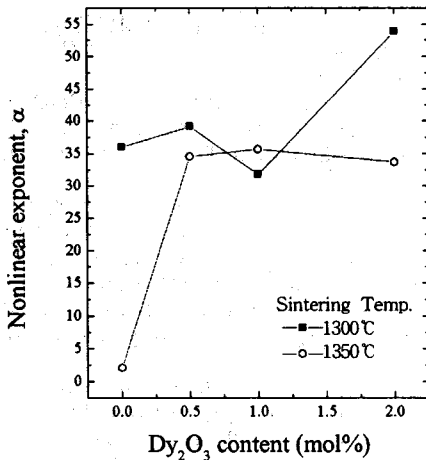


그림 5 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 바리스타의 Dy₂O₃ 첨가에 따른 비직선 지수

Fig. 5 Nonlinear coefficient of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-based varistors sintered at 1300°C and 1350°C with Dy₂O₃ additive content

가되지 않은 소자와 첨가된 소자를 비교시 Dy₂O₃가 첨가에 따라 거의 선형성인 소자에서 30 이상의 양호한 비직선 지수를 나타냄으로 첨가제로서 Dy₂O₃의 영향은 매우 크다고 할 수 있다. 한편 비직선 지수의 변화가 1300°C에서는 Dy₂O₃ 첨가량이 증가함에 따라 뚜렷하지만 1350°C에서는 0.5mol% 이상 첨가시 첨가량에 무관함을 알 수 있다.

그림 6은 Dy₂O₃가 첨가된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 바리스타의 1300°C 및 1350°C 소결온도에서 Dy₂O₃ 첨가량에 따른 누설전류의 변화를 나타낸 것이다. Dy₂O₃ 첨가에 따라 누설전류는 1300°C에서는 22.5, 16.5, 19.5, 11.7μA로, 1350°C에서는 135, 6.7, 17.5, 18.2μA의 범위였으며, 특히 Dy₂O₃의 첨가량이 적은 0.5mol% 첨가 및 1350°C에서 가장 낮은 누설전류를 나타냈다.

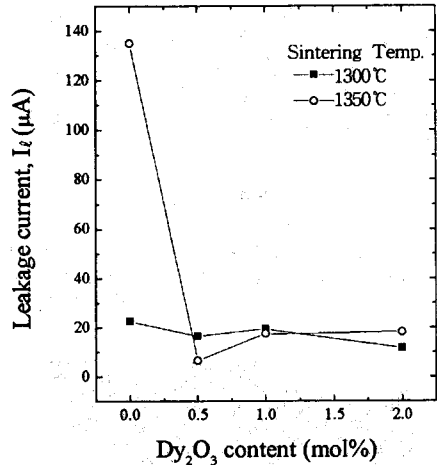


그림 6 1300°C와 1350°C에서 소결된 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO계 바리스타의 Dy₂O₃ 첨가에 따른 누설전류

Fig. 6 Leakage current of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-based varistors sintered at 1300°C and 1350°C with Dy₂O₃ additive content

3. 결 론

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO 3성분계 세라믹스에 Dy₂O₃가 0~2.0mol% 범위로 첨가하여 1300°C와 1350°C에서 소결처리된 ZnO 바리스타의 비오염성 특성을 조사하였다. 98.5ZnO-0.5Pr₆O₁₁-1.0CoO 조성물의 바리스타는 1300°C에서 소결시 기존의 Pr계 바리스타보다도 높은 36정도의 비직선 지수를 나타냈다. 상기 조성물에 Dy₂O₃가 2.0mol%첨가된 4성분계 바리스타는 비직선 지수가 53.9로서 4성분의 Bi계 바리스타와 비교시 대단히 높은 비오염성 특성을 나타냈다. 1350°C에서 소결 처리된 98.5ZnO-0.5Pr₆O₁₁-1.0CoO 조성물은 1300°C의 경우와는 전혀 다르게 근사적 오염성을 나타냈지만 Dy₂O₃가 0.5mol% 첨가시에는 비직선 지수가 35정도가 되는 높은 비오염성 특성을 나타낸다. 상술한 바와 같이 Dy₂O₃가 비직선성을 개선시키는 첨가제임을 확인할 수 있다.

향후에 보다 성능이 향상된 ZnO 바리스타 개발에 Dy₂O₃가 비직선 지수 개선 첨가제로서 충분히 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

(참 고 문 헌)

1. M. Matsuoka, "Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 10, pp. 736~746, 1971.
2. 뉴-케라스 시리즈 編集委員會, "半導体 セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 149~161, 1990.
3. J. Fan and R. Freer, "Varistor Properties and Microstructure of ZnO-BaO Ceramics," *J. Mater. Res.*, Vol. 32, pp. 415~419, 1997.
4. K. Mukae, K. Tsuda, and I. Nagasawa, "Non-ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide Co₃O₄ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 16, pp. 1361~1368, 1977.
5. P. Williams, O. L. Krianeck, and G. Thomas, "Microstructure-Property Relationship of Rare-Earth-Zinc-Oxide Varistors," *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, pp. 3930-3934, 1980.
6. K. Mukae, "Zinc Oxide Varistors with Praseodymium Oxide," *Ceram. Bull.*, Vol. 66, pp. 1329~1331, 1987.
7. H. K. Varma, K. P. Kumar, K. G. K. Warriar, and A. D. Damodaran, "Effect of K₂O on the Sintered Microstructure of Praseodymium-Doped ZnO Varistors," *J. Mat. Sci. Lett.*, Vol. 8, pp. 974-976, 1989.
8. A. B. Alles and V. L. Burdick, "The Effect of Liquid-Phase Sintering on the Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors," *J. Appl. Phys.*, Vol. 70, pp. 6883~6890, 1991.
9. A. B. Alles, R. Puskas, G. Callahan, and V. L. Burdick, "Compositional Effects on the Liquid-Phase Sintering of Praseodymium Oxide-Based Zinc Oxides Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 76, pp. 2098~2102, 1993.
10. Y.-S. Lee, K.-S. Liao, and T.-Y. Tseng, "Micro Structure and Crystal Phases of Praseodymium in Zinc Oxide Varistor Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, pp. 2379~2384, 1996.
11. 남춘우, 정순철, 이외전, "Y₂O₃ 첨가에 따른 ZnO:Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구," *전기전자재료학회논문지*, Vol. 11, pp. 48~56, 1998.
12. 남춘우, 박춘현, "이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구," *전기전자재료학회논문지*, Vol. 11, pp. 842~848, 1998.
13. 남춘우, 박춘현, "La₂O₃가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 미세구조와 전기적 특성," *전기전자재료학회논문지*, Vol. 11, pp. 969~974, 1998.
14. 윤한수, 박춘현, 남춘우, "ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Er₂O₃계 세라믹스의 바리스터 특성," *한국전기전자재료학회 춘계학술대회논문집*, pp. 308~311, 1999.
15. 박춘현, 윤한수, 남춘우, "네오디뮴이 첨가된 프라세오디뮴계 ZnO 바리스터의 I-V 특성," *한국전기전자재료학회 춘계학술대회논문집*, pp. 312~316, 1999.