

ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃계 바리스터의 I-V 특성에 Pr₆O₁₁/CoO 조성비 영향

Influence of Pr₆O₁₁/CoO Composition Ratio on I-V Characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ Based varistors

남준우*, 류정선, 윤한수
Choon-Woo Nahm*, Jung-Sun Ryu, Han-Soo Yoon

Abstract

The I-V characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ based varistors were investigated in the Pr₆O₁₁/CoO composition ratio range of 0.5/0.5 to 1.0/1.0 and sintering temperature range of 1300 to 1350 °C as the basic study to develop the advanced Pr₆O₁₁-based ZnO varistors. All varistors except for Pr₆O₁₁/CoO = 0.5/1.0 exhibited the best I-V characteristics at 1325 °C. However, the varistors with Pr₆O₁₁/CoO = 0.5/1.0 exhibited the best I-V characteristics at 1350 °C. The varistors with Pr₆O₁₁/CoO = 0.5/1.0 of all varistors exhibited the best I-V characteristics, which the nonlinear exponent is 36.9 and the leakage current is 7.6 μA. Therefore, it was estimated that ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ ceramics with Pr₆O₁₁/CoO = 0.5/1.0 will be usefully used as varistor materials in the future.

Key Words(중요어) : Pr₆O₁₁-based ZnO varistor (Pr₆O₁₁계 산화아연 바리스터), Nonlinear coefficient (비직선 계수), Leakage current (누설전류)

1. 서론

ZnO 바리스터는 주성분 ZnO에 바리스터 형성산화물인 Bi₂O₃, Pr₆O₁₁ 등을 반드시 첨가시키고, 그 외에 비직선성이나 안정성을 향상시키기 위해 소량의 불순물을 첨가시켜 소결된 다결정 반도체 세라믹 소자이다. ZnO 바리스터는 I-V 특성의 높은 비직선성을 나타내기 때문에 각종 과도 이상전압으로부터 전자소자는 물론이고 전력설비를 보호하는데

유용하게 응용되고 있다.

ZnO 바리스터에는 비직선성을 유발시키는 첨가 산화물에 따라 크게 두가지로 대별된다. Bi₂O₃가 첨가된 Bi₂O₃계와 Pr₆O₁₁가 첨가된 Pr₆O₁₁계가 그것이다. Bi₂O₃계 ZnO 바리스터는 1968년 일본의 마쓰시타 전기에서 마쯔오카 등이 개발한 것으로 일본이 자랑하는 것 중의 하나이다^[3]. 그 동안 많은 연구가 진행되어 전도기구도 거의 밝혀져 가고 있을 뿐만 아니라 많은 실험을 통하여 여러 가지 특성이 향상되어 지금은 바리스터의 대명사로 일컬어 지고 있다.

그러나 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터에도 단점이 없는 것은 아니다. Bi₂O₃가 산화물로서는 비교적 용점(825 °C)이 낮아 액상소결시 Bi가 휘발하여 특성의 변화를 가져온다는 점, 액상 계체에 따른 첨가물간의 반응이 활발하여 많은 상을 생성시킨다는 점, 전

* : 동의대학교 전기공학과

(부산시 진구 가야동 산24번지.)

Tel: 051-890-1669, Fax: 051-890-1664

E-mail: cwnahm@hyomin.dongueui.kr)

기적으로 불필요 상으로 인해 일정 부피내에 유효 입계 수의 감소로 써지흡수 능력의 약화를 초래한다는 점, 그리고 여러 특성을 개선시키는데 10여 가지 이상의 첨가물을 필요로 한다는 점 등이다.

최근에는 상기의 문제점을 해결하려는 방법의 하나로 Bi₂O₃ 대신 Pr₆O₁₁을 첨가시킨 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며^[4-14], 지금까지 연구된 결과만으로 볼 때 앞에서 언급한 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대하고 있다. 그 이유로는 3성분계 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO 만으로도 상당히 양호한 바리스터 특성을 나타내고 있고, ZnO 결정립과 입간상만으로 구성된 단순한 미세구조를 가지고 있어 단위 두께 내에 많은 유효 마이크로 바리스터가 존재하며, 안정성이 좋다는 것이다.

그러나 Pr₆O₁₁계에 대한 연구결과의 양은 국내의 적으로 Bi₂O₃계에 비해 여러 가지 면에서 일천하므로 많은 연구가 요구된다.

본 연구에서는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 기초연구의 하나로 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃ (ZPCD)계 바리스터의 Pr₆O₁₁/CoO의 조성비 및 소결온도를 변화시켜 바리스터의 I-V 특성을 조사하여 향후 고성능 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 개발에 기초자료로 활용하고자 한다.

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 오차범위까지 평량하였다. 평량된 시료를 지르코니아가 든 폴리프로필렌 병에 넣은 다음, 분산매로 아세톤을 사용하여 24시간 불밀하였다. 슬러리 시료를 120℃에서 12시간 건조시킨 후, 750℃에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료를 시편제작에 사용될 시료양 만큼 재분쇄한 후, 결합제 PVA를 2 wt% 첨가하여 혼합한 다음, 200메시 체로 조립하였다. 그리고 800 kg/cm² 압력에서 직경 10 mm의 디스크형으로 성형하였다. 성형체를 3가지의 소결온도 1300℃, 1325℃, 1350℃에서 동일하게 1시간 소결하였다. 그 다음, 직경이 5 mm되게 은전극을 도포하여 600℃에서 10분간 열처리로 전극처리하였다.

I-V 특성은 항온기, Keithley 237 I-V 일렉트로미터, 컴퓨터로 구성되는 I-V 자동측정 시스템을 이용하여 25℃에서 전류밀도 50 mA/cm²까지 측정

하였다. 바리스터 전압 (V_{1mA})은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로 결정하였으며, 누설전류 (I_t)는 0.80 V_{1mA}에 대응하는 전류로 하였다. 비직선 지수 (α)는 다음과 같은 관계식^[3]으로부터 구하였다.

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

여기서 E₁, E₂는 J₁ = 1 mA/cm², J₂ = 10 mA/cm²에 대응되는 전계이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pr₆O₁₁/CoO의 조성비별 소결온도에 따른 ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Dy₂O₃계 바리스터의 전계(E)-전류밀도(J) 특성을 나타낸 것이다. 그림을 통하여 자세한 특성을 평가할 수는 없지만 외견상 Pr₆O₁₁/CoO = 1.0/0.5 조성의 바리스터가 다른 조성에 비해서 특성이 좋지 않은 것만은 틀림이 없어 보인다. 특성곡선상에 knee 부위가 날카롭지 못하고 round 형태를 보이기 때문이다. 이에 반해서 Pr₆O₁₁/CoO = 0.5/1.0 조성의 바리스터는 비교적 다른 조성물에 비해 knee 부위가 날카로워서 소결온도에 관계없이 특성이 양호할 것으로 판단된다. 특성곡선으로부터 구한 I-V 특성 파라미터의 값을 표 1에 상세히 나타내었다. 표 1을 토대로 소결온도에 따라 각 조성비의 바리스터의 I-V 특성 파라미터를 도시한 것이 그림 2~4이다.

그림 2는 소결온도에 따라 Pr₆O₁₁/CoO 조성비별 바리스터의 바리스터 전압을 나타낸 것이다. 바리스터 전압은 써지 침입시 비전도 상태 → 전도상태로 전환되는 동작개시 전압으로 다양한 바리스터 전압에 의해 응용이 결정된다. 일반적으로 소결온도가 증가하면 물질계 내의 입자이동에 대한 구동력이 증가함으로써 결정립의 크기가 증가한다. 바리스터 전압은 입계부위의 전위장벽에 직접적으로 관계되기 때문에 전극사이에 입계의 수가 많을수록 높다. 따라서 소결온도의 증가는 입계의 수를 감소시키는 결과가 되므로 바리스터 전압은 감소하게 된다. 이것은 입계당 전압이 일정할 때이고, 입계당 전압이 변하게 되면 반드시 그렇지 않는 경우도 실험에서 종종 나타난다. 그림 2에서도 CoO = 1.0인 경우는 소결온도에 따라 바리스터 전압이 감소하지만 CoO = 0.5인 경우는 1300 → 1325℃로 증가시 바리스터 전압은 오히려 증가하였다. 한편 일정한 Pr₆O₁₁ 양에 대해서 CoO 양이 증가할수록 바리스터 전압이

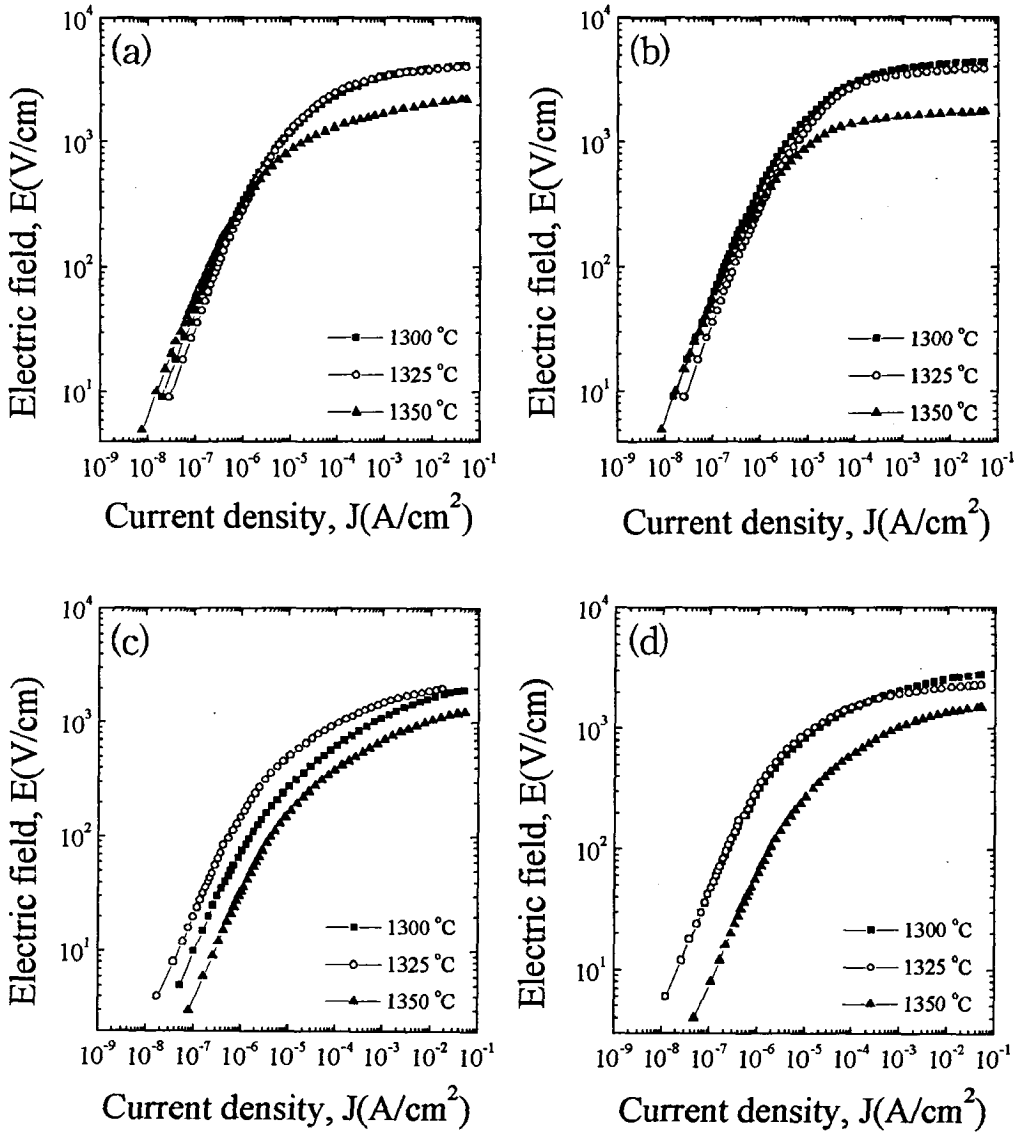


그림 1. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 소결온도에 따른 $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$ 계 바리스터의 전계(E)-전류밀도(J) 특성. (a) 0.5/0.5, (b) 0.5/1.0, (c) 1.0/0.5, and (d) 1.0/1.0

Fig. 1. Electric field(E)-current density(J) characteristics of $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$ based varistors with sintering temperature in various $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ composition ratios. (a) 0.5/0.5, (b) 0.5/1.0, (c) 1.0/0.5, and (d) 1.0/1.0.

증가하고, 일정한 CoO 양에 대해서 Pr_6O_{11} 양이 증가할수록 바리스터 전압이 증가하는 경향을 나타냈

다.

그림 3은 소결온도에 따라 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별

표 1. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 소결온도에 따른 $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$ 계 바리스터의 I-V 특성 파라미터

Table 1. I-V characteristic parameters of $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$ based with sintering temperature in various $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ composition ratios

$\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ (mole ratio)	Sintering Temp.($^{\circ}\text{C}$)	$V_{1\text{mA}}$ (V)	α	I_2 (μA)
0.5/0.5	1300	335.0	15.8	35.2
	1325	339.7	20.1	26.7
	1350	169.4	12.7	23.9
0.5/1.0	1300	383.4	24.1	21.3
	1325	346.7	30.9	17.6
	1350	157.4	36.9	7.6
1.0/0.5	1300	110.3	5.9	73.9
	1325	148.9	9.1	52.0
	1350	69.0	5.8	73.0
1.0/1.0	1300	205.4	10.8	38.6
	1325	192.9	18.8	22.7
	1350	102.0	8.4	62.5

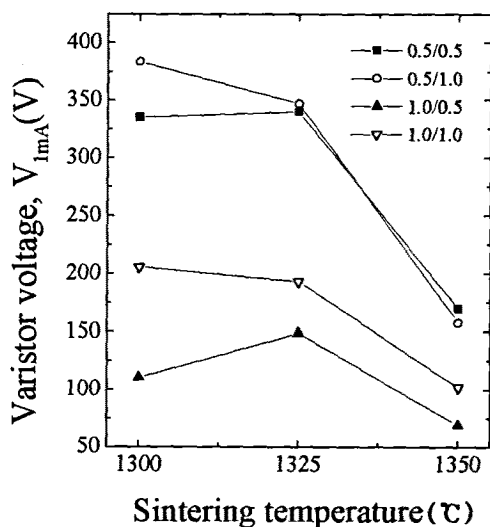


그림 2. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 소결온도에 따른 $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$ 계 바리스터 바리스터 전압.

Fig. 2. Varistor voltage of $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$ based varistors with sintering temperature in various $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ composition ratios.

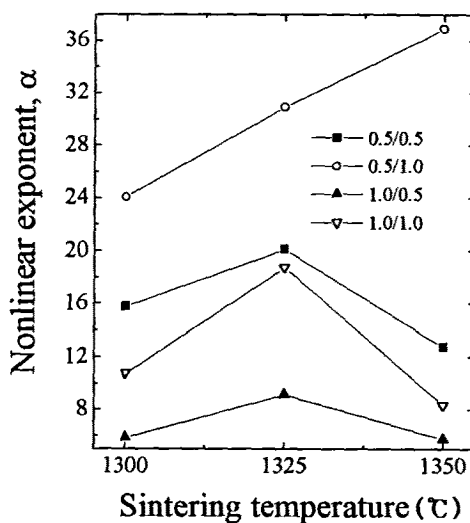


그림 3. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 소결온도에 따른 $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$ 계 바리스터의 비직선 지수.

Fig. 3. Nonlinear exponent of $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Dy}_2\text{O}_3$ based varistors with sintering temperature in various $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ composition ratios.

바리스터의 비직선 지수를 나타낸 것이다. 비직선 지수는 바리스터의 I-V 파라미터 중에서 가장 중요한 것으로서 “바리스터”라는 본질성 측면에서는 높을 수록 좋긴 하나 응용에 있어서 안정성 및 신뢰성 측면면에서 볼 때는 반드시 그렇지 않은 않다. 비직선 지수는 본질적으로 전류가 흐르는 방향에 있어서 전위장벽의 존재에 기인하는 것으로 장벽이 없다면 그 값은 1이 된다. 비직선 지수의 전류전송 관점에서의 의미는 이렇다. 전압인가시 순방향 바이어스된 전도대의 전자는 순방향 바이어스된 전위장벽의 정상에서 입계의 계면상태에 포획된다. 저전압에서는 포획된 전자의 일부는 역방향 바이어스된 전위장벽을 열전자 방출하며, 점점 전압을 증가시키면 열전자 방출하는 비율도 전압에 비례하여 점점 증가하지만 동시에 좁아진 역방향 바이어스 장벽을 터널링하는 비율도 증가한다. 임계 전압에 도달하면 역방향 바이어스된 전위장벽을 열전자 방출하는 비율보다 좁아진 역방향 바이어스 장벽을 터널링하는 비율이 훨씬 높아지게 된다.— 바리스터가 동작개시된다.—이 때 터널링하는 전자에 의한 전류를 Fowler-Nordheim 터널링 전류라 하고, 역방향 바이

어스된 전위장벽을 열전자 방출하는 전자에 의한 전류를 열전자 방출 전류라 하는데 비직선 지수는 일종에 상기 두 전류를 나타낸 것이다. 따라서 전압이 증가하면 비직선 지수는 증가한다.

$\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO} = 0.5/1.0$ 을 제외한 모든 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성의 바리스터의 비직선 지수는 소결온도 $1300 \rightarrow 1325^\circ\text{C}$ 로 증가시 증가하였으나 $1325 \rightarrow 1350^\circ\text{C}$ 로 증가시 오히려 감소하는 1325°C 를 중심으로 \wedge 형의 분포를 나타내었다. 이에 반하여 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO} = 0.5/1.0$ 조성의 바리스터는 소결온도가 증가함에 따라 비직선 지수가 선형적으로 증가하는 특성을 나타내었으며, 1350°C 에서 대략 37 정도의 비교적 높은 비직선 지수를 나타내었다.

그림 4는 소결온도에 따라 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 바리스터의 누설전류를 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 방출함으로써 나타나는 전류이다. 일정한 Pr_6O_{11} 양에 대해 소결온도에 따른 누설전류 특성은 같은 경향을 나타냄을 알 수 있다. 즉 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} = 0.5$ 인 경우 소결온도에 따라 선형적으로 감소하였으며, $\text{Pr}_6\text{O}_{11} = 1.0$ 인 경우는 \vee 형의 특성을 나타내었다. 가장 낮은 누설전류는 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO} = 0.5/1.0$ 인 바리스터에서 $7.6 \mu\text{A}$ 를 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 차세대 ZnO 바리스터를 개발하기 위해 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Dy}_2\text{O}_3$ (ZPCD)계 바리스터의 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 의 조성비 및 소결온도를 변화시켜 바리스터의 I-V 특성을 조사한 것이다. 바리스터의 I-V 특성은 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 의 조성비 및 소결온도에 크게 의존하였다. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO} = 0.5/1.0$ 조성비를 제외한 모든 바리스터는 1325°C 에서 소결시 가장 좋은 바리스터 특성을 나타내었다. 이와는 달리 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO} = 0.5/1.0$ 조성비의 바리스터는 1350°C 에서 가장 양호한 I-V 특성을 나타내었을 뿐만 아니라, 어떠한 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비의 것보다 양호한 I-V 특성을 나타내었다. 1350°C 에서 소결된 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO} = 0.5/1.0$ 조성비의 바리스터는 비직선 지수가 36.9, 누설전류가 $7.6 \mu\text{A}$ 의 양호한 I-V 특성을 나타냄으로서 향후에 개발될 바리스터 조성물 결정에 유용한 기초자료로서 사용될 것으로 판단된다.

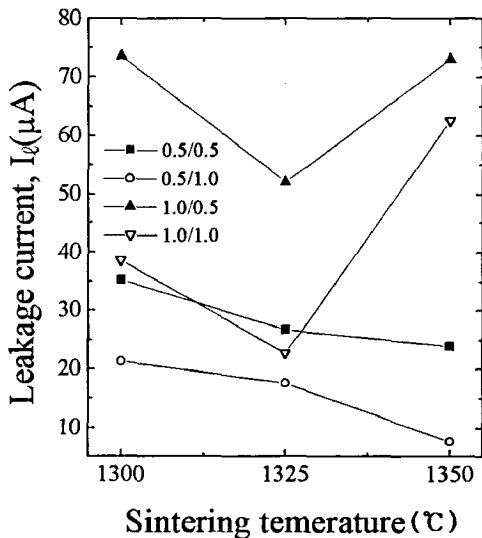


그림 4. $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ 조성비별 소결온도에 따른 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Dy}_2\text{O}_3$ 바리스터의 누설전류.

Fig. 4. Leakage current of $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Dy}_2\text{O}_3$ based varistors with sintering temperature in various $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{CoO}$ composition ratios.

참 고 문 헌

- [1] ニューケラスシリーズ 編集委員会, “半導体セラミクスとその應用”, 學獻社, pp. 109-203, 1990.
- [2] 一ノ瀬昇 “電子セラミクス” オーム社, pp. 90-100, 1985.
- [3] M. Matsuoka, “Non-Ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics,” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, pp. 736-746, 1971.
- [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, pp. 6883-6890, 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. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, pp. 2098-2102, 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. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, pp. 2379-2384, 1996.
- [7] 남춘우, 정순철, 이희천, “ Y_2O_3 첨가에 따른 ZnO : Pr 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp.48-56, 1998.
- [8] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Microstructure and varistor properties of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Nd_2O_3 based ceramics” J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271-274, 2000.
- [9] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, “Highly stable nonohmic characteristics of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Dy_2O_3 ” J. Mat. Sci. Lett., Vol. 19, 725-727, 2000.
- [10] C.-W. Nahm and C.-H. Park, “Microstructure, Electrical Properties, Degradation behavior of Praseodymium-Based Doped with Y_2O_3 .” J. Mat. Sci., Vol. 35, 3037-3042, 2000.
- [11] 남춘우, 박춘현, “이트리아가 첨가된 프라세오디뮴계 산화아연 바리스터의 안정성에 관한 연구,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 842-848, 1998.
- [12] 남춘우, 박춘현, “ La_2O_3 가 첨가된 Pr계 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 특성,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, pp. 969-974, 1998.
- [13] 남춘우, 박춘현, 윤한수, ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- CeO_2 계 세라믹스의 미세구조 및 바리스터 특성,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 12, pp. 1025-1032, 1999.
- [14] 남춘우, 박춘현, 윤한수, “ Nd_2O_3 가 첨가된 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 미세구조 및 전기적 성질,” 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, pp. 206-213, 2000.