

CoO 첨가량에 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 전기적 특성

Electrical Properties of Pr₆O₁₁-Based ZnO Varistors with CoO Content

김향숙*, 류정선, 남춘우

(Hyang-Suk Kim*, Jung-Sun Ryu, Choon-Woo Nahm)

Abstract

The electrical properties of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors composed of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃- based ceramics were investigated with CoO content in the range of 0.5~5.0 mol%. As CoO content is increased, the average grain size and the density were increased in the range of 9.86~27.22 μm and in the range of 5.25~5.55 g/cm^3 , respectively. The varistor voltage was decreased in the range of 235.32~86.01 V/mm due to the increase of average grain size with CoO content. The varistors doped with CoO in the range of 1.0~2.0 mol% exhibited a high nonlinearity, in which is above 55 in the nonlinear exponent and below 1.5 μA in the leakage current. Increasing CoO content further greatly decreased the nonlinearity.

Key Words : Pr₆O₁₁-based ZnO varistors, CoO, Nonlinear exponent, Leakage current

1. 서 론

ZnO 바리스터는 전압에 따라 저항이 급변하는 전압 의존성 저항체로 주성분 ZnO에 비직선성 유발 산화물, 비직선성 개선 산화물, 노화 개선 산화물 등 특성을 향상시킬 수 있는 여러 가지 금속 산화물을 첨가하여 높은 비직선성과 고에너지 흡수성을 갖는 다결정성 세라믹 반도체이다[1-2]. ZnO 바리스터의 본질적인 특성이 나타나는 활성적인 입계를 형성시키는 첨가물로는 Bi₂O₃, Pr₆O₁₁, BaO 등이 있다. 현재 가장 많이 상용되고 있는 Bi₂O₃계 ZnO 바리스터는 그 특성이 우수하나 Bi₂O₃ 자체의 높은 반응성과 휘발성으로 인해 몇 가지 문제점을 안고 있다. 이러한 문제를 개선하기 위해 최근에는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있고, 그 특성 또한 우수하다고 보고되고 있다[3-8].

본 논문에서는 ZnO, Pr₆O₁₁, CoO, Cr₂O₃, Dy₂O₃ 등 5성분계로 구성되는 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 미세구조적, 전기적 특성에 CoO 첨가가 미치는 영향을 조사하여, 우수한 특성을 나타내는 CoO 첨가량을 고성능 바리스터 개발에 적용하고자 한다.

2. 실험 방법

(98.5-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr₆O₁₁+x mol% CoO+0.5 mol% Cr₂O₃+0.5 mol% Dy₂O₃ (x = 0.5~5.0)의 조성식에 따라 10 μg 의 오차범위까지 평량한 후 24시간동안 불밀하였다. 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간동안 건조시킨 후, 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 하소하고 800 kg/cm^2 압력하에서 직경이 10 mm, 두께가 1.8 mm가 되게 성형하였다. 성형된 시편을 같은 조성의 분위기 분말과 함께 도가니에 넣어 온도 승·하강율을 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 1350 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편을 1.0 mm 두께로 래핑한 후, Ag 페이스트를 실크스크린 기법으로 직경이 5 mm되게 도포한 다음, 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 열처리하였다.

* 동의대학교 전기공학과
(부산광역시 진구 가야동 산 24번지,
Fax: 051-890-1664
E-mail : cwnahm@dongueui.ac.kr)

V - I 특성은 Current/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_t)는 바리스터 전압의 80% 전압에서 각각 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 1 mA/cm^2 와 10 mA/cm^2 에 각각 대응되는 전압이다.

미세구조는 1100°C 에서 25분간 열적 에칭하여 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터 세라믹스의 CoO 첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. 평균 결정립 크기 (d), 밀도 (ρ), 수축율 (S), 기공율 (P) 등의 상세한 미세구조 파라미터를 표 1에 나타내었다. CoO 첨가량이 증가할수록 평균 결정립 크기는 $9.86 \sim 27.22 \mu\text{m}$ 범위로, 밀도는 $5.25 \sim 5.55 \text{ g/cm}^3$ 범위로 크게 증가하였다. 또한 기공율은 $9.17 \sim 3.98\%$ 범위로 크게 감소하였다. Alles 등에 의해 Pr과 Co의 비가 1/50이면 1280°C 에서 1/20일 때는 1320°C , 1/4 이상일 때 1350°C 에서 액상 소결된다는 것이 보고된 바 있다[6]. 따라서 1350°C 에서 CoO 첨가량이 증가할수록 더 많은 액상 소결이 일어나 결정립을 성장시키는 구동력이 커져 결정립이 커지며, 기공은 감소하고 밀도가 증가하였을 것으로 사료된다.

그림 2는 CoO 첨가량에 따른 E - J 특성 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 크게 예비 항복영역과 항복영역으로 구분됨을 알 수 있으며, 1.0~2.0 mol% 첨가시 knee 부위가 각형에 가까워서 비직선성이 우수할 것으로 예상되고, 그 이상 첨가시는 round에 가까워 비직선성이 저하될 것으로 예상된다. 특히 2.0 mol% 경우 예비 항복영역의 E - J 특성 곡선의 위치로 보아 누설전류가 상당히 낮을 것으로 판단된다. 상세한 V - I 특성 파라미터 변화를 표 2, 그림 3 및 그림 4에 나타내었다.

그림 3은 CoO 첨가량에 따른 바리스터 전압 ($V_{1\text{mA}}$) 및 입계당 바리스터 전압 (V_{gb})의 변화를 나타낸 것이다. CoO 첨가량이 증가할수록 $V_{1\text{mA}}$ 는 $235.32 \sim 86.01 \text{ V/mm}$ 범위로 선형적으로 감소하였다. 이것은 다음과 같이 해석할 수 있다. 즉 인가전압의 대부분은 입계영역의 공핍층에 인가되므로 바리스터 시편의 전극 사이에 일정 두께 내에 직렬로 연결된 입계 수가 많을수록 바리스터의 전압은 증가한다. 따라서 CoO 첨가량에 따른 바리스터 전압의 감소는 평균 결정립 크기의 증가에 의한 입계 수의 감소에

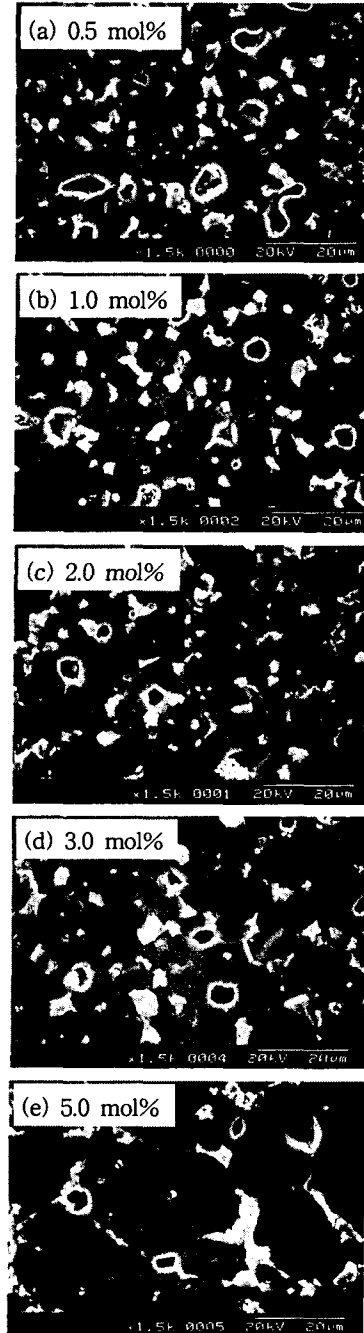


그림 1. CoO 첨가량 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조.

Fig. 1. The micrographs of Pr_6O_{11} -based ZnO varistor ceramics with CoO content.

표 1. CoO 첨가량 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조 파라미터.

Table 1. The microstructure parameters of Pr₆O₁₁-based ZnO varistor ceramics with CoO content.

Sintering Temp.	CoO content (mol%)	<i>d</i> (μm)	ρ (g/cm ³)	<i>S</i> (%)	<i>P</i> (%)
1350°C	0.5	9.86	5.25	17.71	9.17
	1.0	11.51	5.43	18.41	6.12
	2.0	14.46	5.49	17.56	5.02
	3.0	16.84	5.51	17.78	4.67
	5.0	27.22	5.55	17.53	3.98

표 2. CoO 첨가량 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 V-I 특성 파라미터.

Table 2. The V-I characteristic parameters of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with CoO content.

Sintering Temp.	CoO content (mol%)	<i>V</i> _{1mA} (V/mm)	<i>V</i> _{gb} (V/gb)	α	<i>I</i> _t (μA)
1350°C	0.5	235.32	2.32	35.50	4.94
	1.0	220.94	2.54	67.39	1.18
	2.0	182.14	2.63	56.18	0.13
	3.0	143.44	2.42	30.73	4.76
	5.0	86.01	2.34	14.37	44.98

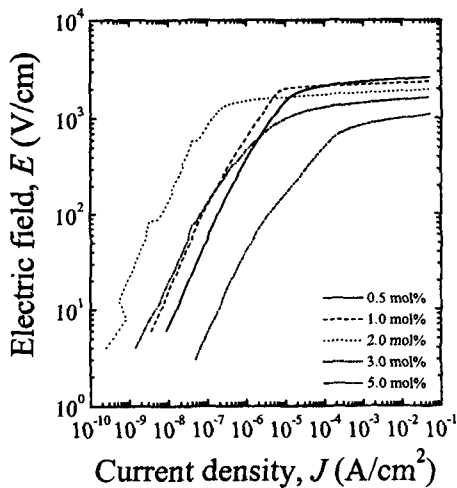


그림 2. CoO 첨가량 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 E-J 특성.

Fig. 2. The E-J characteristics of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with CoO content.

다른 것이다. 한편 V_{gb} 는 $V_{gb} = V_{1mA}/n = (d/D)V_{1mA}$ 관계식으로 구할 수 있는데, 여기서 *n*은 입계 수, *d*는 평균 결정립 크기, *D*는 시편두께이다. Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 V_{gb} 는 CoO 첨가량에 관계없이 2.3~2.63 V/gb 범위로서 일반적으로 Bi₂O₃계에서 잘 알려진 2~4 V/gb에 잘 부합하는 것으로 나타났다.

그림 4는 CoO 첨가량에 따른 비직선 지수 (α)와 누설전류 (*I*_t)의 변화를 나타낸 것이다. α 는 CoO 첨가량이 1.0 mol%까지 첨가시에는 증가하였으며,

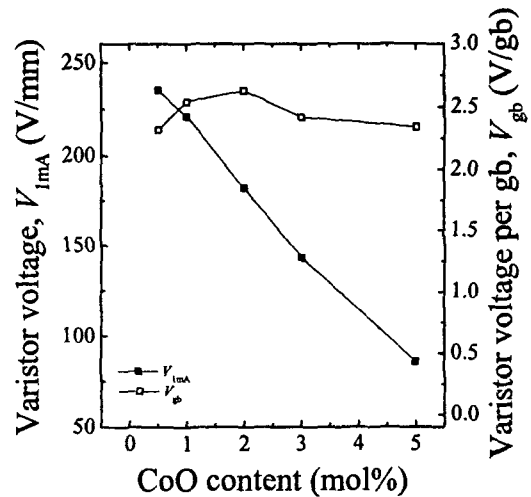


그림 3. CoO 첨가량 따른 Pr₆O₁₁계 ZnO 바리스터의 바리스터 전압과 입계당 전압 변화.

Fig. 3. The varistor voltage and varistor voltage per grain boundary of Pr₆O₁₁-based ZnO varistors with CoO content.

최대치 $\alpha = 67.39$ 를 나타내었다. 그 이상 첨가시에는 감소하였으며, 5.0 mol% 첨가시에는 $\alpha = 14.37$ 정도에 불과하였다. 그러나 2.0 mol% 첨가시에는 1.0 mol% 첨가시의 α 에 비해 낮은 하지만 $\alpha = 56.18$ 로 높은 편이었다. 한편 *I*_t은 α 변화와 상반되는 경향을 나타내었고, 1.0~2.0 mol% 사이에서 1.5 μA 이하로 낮은 값을 나타내었으며, 특히 2.0 mol% 첨가시에는 0.13 μA로 가장 낮게 나타났다.

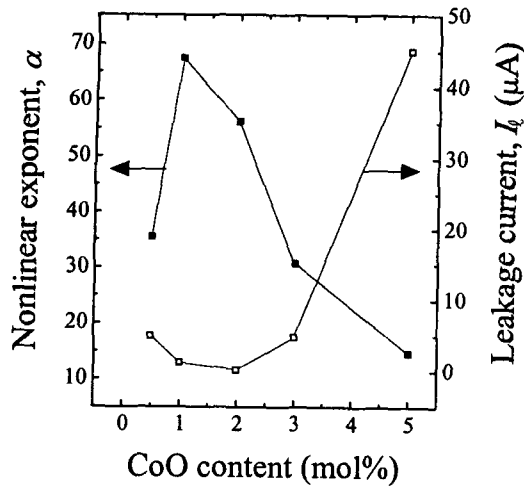


그림 4. CoO 첨가량 따른 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 비직선 지수와 누설전류 변화.

Fig. 4. The nonlinear exponent and leakage current of Pr_6O_{11} -based ZnO varistors with CoO content.

실용 가능성 측면에서 보면 미세구조 특성 및 비직선성 관점에서 2.0 mol% 첨가된 바리스터가 1.0 mol% 첨가된 바리스터보다 비직선 지수가 10 정도 낮기는 하나 매우 높고, 특히 상대적으로 누설전류가 매우 낮을 뿐만 아니라 밀도가 높아 안정성이 우수할 것으로 예상됨에 따라 실용 가능성이 높은 바리스터인 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 계 세라믹스로 구성되는 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터의 미세구조적, 전기적 특성에 CoO 첨가가 미치는 영향을 조사하였다. CoO 첨가량이 증가할수록 평균 결정립 크기는 증가하였으며, 치밀성은 향상되었다. 바리스터 전압은 CoO 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립 크기의 증가로 인해 감소하였고, 비직선 지수는 1.0 mol%까지는 최대치 67.39로 증가하였으나 더 첨가시 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 누설전류는 CoO 첨가량이 증가할수록 2.0 mol%까지는 최소치 0.13 μA 로 감소하였으나 더 첨가시 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 2.0 mol% 첨가시 1.0 mol%보다 비직선 지수가 상대적으로 작긴 하나 56.18로 큰 값을 가질 뿐만 아니라 누설전류가 0.13 μA 로 최소이고, 밀도가 상대적으로 높아 안정성이 가장 우수할 것으로 판단된다.

결론적으로 CoO의 첨가는 치밀성은 향상시키지만 과도한 첨가는 V-I 특성의 저하를 가져오므로 우수한 바리스터를 개발하는데 상기 조성물을 기준으로 1.0~2.0 mol%의 CoO 첨가가 적절한 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] 노瀬 昇, "電子セラミクス," 오ーム社, pp. 90-93, 1985.
- [2] 뉴케라스 시리즈 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用," 學獻社, pp. 109-203, 1990.
- [3] 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, pp. 3037-3042, 2000.
- [4] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoo "Microstructure and Varistor Properties of $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Nd}_2\text{O}_3$ Based Ceramics," J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 271-274, 2000.
- [5] C.-W. Nahm, C.-H. Park, and H.-S. Yoon, "Highly Stable Nonohmic Characteristics of $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Dy}_2\text{O}_3$ Based Varistors," J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, pp. 725-727, 2000.
- [6] 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.
- [7] 남춘우, 류정선, "Zn-Pr-Co-Cr-Er 산화물계 바리스터의 전기적 성질," 한국전기전자재료학회논문지, Vol. 14, pp. 362-369, 2001.
- [8] 윤한수, 류정선, 남춘우, " $\text{ZnO-Pr}_6\text{O}_{11}\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ 계 바리스터의 d.c. 스트레스에 따른 안정성에 관한 연구," 대한전기학회 하계학술대회 논문집, pp. 1670-1672, 2000.