

ZPCCT계 세라믹스의 바리스터 특성

박종아, 김명준, 류정선*, 남춘우

동의대학교, 동의대학교 전자세라믹센터*

Varistor Properties of ZPCCT-based Ceramics

Jong-Ah Park, Myung-Jun Kim, Jung-sun Ryu*, Choon-Woo Nahm

DongEui Uni., DongEui Uni. ECC*

Abstract

The varistor properties of the ZPCCT-based ceramics, which are composed of Zn-Pr-Co-Cr-Tb oxides, were investigated with Tb_4O_7 content in the range of 0.0~1.0 mol%. As Tb_4O_7 content is increased, the ZPCCT-based ceramics exhibited very high densification based on increasing density in the range of 5.73~5.84 g/cm³. The varistor voltage(V_{1mA}) and nonlinear exponent(α) was increased in the range of 280.9 to 751.8 and 29.8 to 44.4 with increasing Tb_4O_7 content, respectively. In particular, the maximum α of 44.4 was obtained from 1.0 mol% Tb_4O_7 and the minimum leakage current(I_L) of 1.0 μA was obtained from 0.5 mol% Tb_4O_7 .

Key Words : ZPCCT-based ceramics, Varistor properties, Varistor voltage, Nonlinear exponent, Leakage current

1. 서 론

ZnO 바리스터는 조성물의 대부분을 차지하는 ZnO에 바리스터 특성을 나타나게 하는 바리스터 형성산화물과 특성을 향상시키는 특성개선용 산화물을 첨가하여 제작한 반도체 세라믹스 소자이다. ZnO 바리스터는 대칭성 제너다이오드와 유사한 전기적 특성을 나타내지만 다접합 미세구조로 되어있기 때문에 우수한 비직선성 뿐만아니라 써지 흡수능력과 빠른 응답속도를 나타냄으로 과도 이상전압 및 이상전류와 같은 써지로부터 소자, 회로, 기기, 통신 및 시스템 등을 보호하는 써지보호 소자로 폭넓게 응용되고 있다[1-3].

현재까지 실용화된 ZnO 바리스터의 형성산화물은 주로 Bi_2O_3 였으며, 우수한 비직선성을 나타내고 있다. 그러나 산화물로서는 비교적 저융점(825℃)의 Bi_2O_3 에 의한 몇가지 문제점이 지적되고 있다. 첫째 Bi_2O_3 는 휘발성이 높아 조성비 변화에 따른 특성변화가 나타나며 재현성이 다소 부족하다. 둘째 액상소결시 반응에 의한 불필요한 상의 생성으

로 유효입계수가 감소되어 써지흡수능력이 저하된다. 셋째 10여 가지 이상 첨가된 불순물상호간의 공동효과에 대한 물성규명이 어렵다[4,5]. 최근들어 Bi_2O_3 대신 Pr_6O_{11} 을 첨가한 ZnO 바리스터로부터 향상된 특성에 대한 결과가 지속적으로 보고되고 있다. 특히 희토류 산화물이 첨가된 5성분계 세라믹스의 바리스터 특성에 대한 보고에서 주목할만한 결과들이 확인된다[6,7].

본 연구에서는 우수한 소결성 및 비교적 양호한 비직선성을 나타내는 ZPCCT계 세라믹스의 바리스터 특성으로부터 응용가능성을 조사하였다.

2. 실험방법

(98-x) mol% ZnO+0.5 mol% Pr_6O_{11} +1.0 mol% CoO+0.5 mol% Cr_2O_3 +x mol% Tb_4O_7 (x=0~1.0)의 조성식에 따라 0.1 mg의 오차범위까지 칭량하였다. 칭량된 시료를 지르코니아분이 든 폴리프로필렌 병에 넣은 다음, 분산매로 아세톤을 사용하여 24시간동안 불밀하였다. 침전된 시료를 120℃에서

12시간 건조시킨 후, 750°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료를 시편양만큼 마노유발에서 재분쇄한 후, 성형조제로 시료무게의 2 wt% PVA 수용액을 첨가하여 혼합한 다음, 200 mesh 체로 조립하였다. 800 kg/cm² 압력에서 직경 10 mm의 디스크형으로 성형하고, 성형체를 소결온도 1330°C에서 1시간 소결하였다. 소결된 시편의 양면을 래핑머신(PM5, Logitech)으로 경면가공하여 1 mm 두께(*t*)가 되게 하였다. 세라믹스의 밀도(ρ)는 밀도측정용 소프트웨어가 장착된 전자저울을 이용하여, 아르키메데스 법에 의한 식, $\rho = W\rho_0 / (W - W_0)$ (ρ_0 는 물의 밀도, W 는 공기속에서 시편의 무게, W_0 는 물속에서 시편의 무게)로 구하였다. 1050°C에서 40분간 열적 에칭한 후, 표면을 100 Å 두께의 Au로 코팅하여 SEM(S2400, Hitachi)으로 미세구조를 관찰하였다. 미세구조의 상변화를 확인하기 위해서 XRD(D/max 2100, Rigaku) 분석을 실행하였다. 평균 결정립 크기(*d*)는 선형교차기법에 의한 식, $d = 1.56 C_{\text{eff}} / MN_{\text{eff}}$ (C_{eff} 는 테스트 길이의 유효길이, M 은 SEM의 배율, N_{eff} 은 입계와 테스트 길이와의 유효 교차수)로 결정되었다[8]. 전기적 특성 측정을 하기 위해서 실크스크린 기법으로 5 mm 직경의 은전극

을 도포하여 600°C에서 10분간 열처리로 전극을 형성하였다. *V-I* 특성은 Programmable Keithley 237 Unit를 사용하여 25°C에서 전류밀도 2.5 mA/cm²까지 측정하였다. 바리스터 전압($V_{1\text{mA}}$)은 전류밀도가 1 mA/cm²일 때의 전압으로 결정하였으며, 누설전류(I_t)는 0.80 $V_{1\text{mA}}$ 에 대응하는 전류로 하였다. 비직선 지수(α)는 식 $\alpha = (\log J_2 - \log J_1) / (\log E_2 - \log E_1)$ 로부터 구하였다. 여기서 E_1 과 E_2 는 $J_1 = 1 \text{ mA/cm}^2$ 와 $J_2 = 10 \text{ mA/cm}^2$ 에 대응되는 전계이다. 입계당 바리스터 전압(V_{gb})은 $V_{\text{gb}} = V_{1\text{mA}} \cdot d/t$ 에서 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Tb₄O₇ 첨가량에 따른 ZPCCT계 세라믹스의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이다. Tb₄O₇ 첨가량이 증가함에 따라 입계와 입계 교차점에 벌크 입간상이 차츰 증가하여 입계이동이 억제됨으로 *d*는 7.7~4.8 μm 범위로 감소하였다. 세라믹스의 밀도는 Tb₄O₇ 첨가량이 증가함에 따라 5.73~5.84 g/cm³ 범위에서 증가하였으며, 모든 첨가량에서 매우 높은 치밀성을 나타내었다. 기 보고된[7]

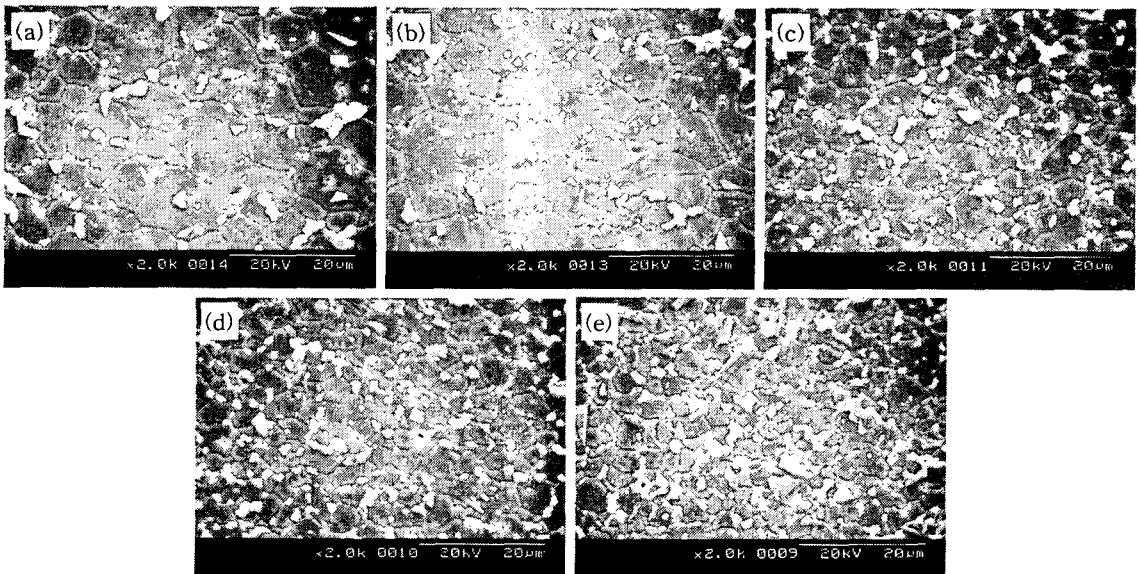


그림 1. Tb₄O₇ 첨가량에 따른 ZPCCT계 세라믹스의 미세구조; (a) 0.0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.75 mol%, (e) 1.0 mol%.

Fig. 1. Microstructure of ZPCCT-based ceramics with various Tb₄O₇ contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.75 mol%, and (e) 1.0 mol%.

ZPCCT계 세라믹스에 비해 소결온도가 낮아졌음에도 불구하고 밀도변화는 나타나지 않았으며, 이는 여전히 Tb_4O_7 의 액상소결이 진행된 것으로 판단된다. 자세한 미세구조 파라미터는 표 1에 나타내었다.

표 1. Tb_4O_7 첨가량에 따른 ZPCCT계 세라믹스의 미세구조 및 $V-I$ 특성 파라미터.

Table 1. Microstructural and $V-I$ characteristic parameters of ZPCCT-based ceramics with various Tb_4O_7 contents.

Tb_4O_7 content (mol%)	d (μm)	ρ (g/cm^3)	V_{1mA} (V/mm)	V_{gb} (V/gb)	α	I_t (μA)
0.0	7.7	5.73	280.9	2.2	26.4	1.5
0.25	6.8	5.75	368.6	2.5	29.8	2.3
0.5	5.8	5.78	512.0	3.0	37.4	1.0
0.75	5.0	5.81	641.1	3.2	43.5	1.4
1.0	4.8	5.84	751.8	3.6	44.4	3.6

그림 2는 Tb_4O_7 첨가량에 따른 ZPCCT계 세라믹스의 XRD 패턴이다. $Tb(0.92\text{\AA})$ 와 $Pr(1.01\text{\AA})$ 은 $Zn(0.74\text{\AA})$ 보다 이온반경이 크기 때문에 미량의 한계용량 이외에 Tb_4O_7 와 Pr_6O_{11} 의 대부분이 입계로 편석되어 벌크 입간상의 구성이 Tb -과다상(Tb_2O_3)과 Pr -과다상(Pr_2O_3)으로 되어 있음을 확인할 수 있다.

그림 3은 Tb_4O_7 첨가량에 따른 ZPCCT계 세라믹스의 $E-J$ 특성곡선을 나타낸 것이다. Tb_4O_7 첨가량이 증가함에 따라 곡선의 꺾임성이 점점 커지고 있다. 이런 꺾임성의 정도가 커질수록 세라믹스의 비직선성이 향상되었음을 예상할 수 있다. 또한 Tb_4O_7 첨가량과 비례하여 고전계 방향으로 그래프가 이동하였기 때문에 표 1에서 나타내듯이 V_{1mA} 는 280.9~751.8 V/mm 범위로 증가하였다. 이것은 Tb_4O_7 첨가량에 따라 d 의 감소에 따른 입계수의 증가에 기인한 결과이며, 바리스터 세라믹스의 두께 의존성을 나타낸다. V_{gb} 은 전체 세라믹스에서 2 V/gb 이상이었고, Tb_4O_7 의 첨가량이 증가할수록 점차 증가하여 1.0 mol% 첨가된 세라믹스에서는 3.6 V/gb 였다. 이것은 입계가 활성화되어 있음을 나타낸다.

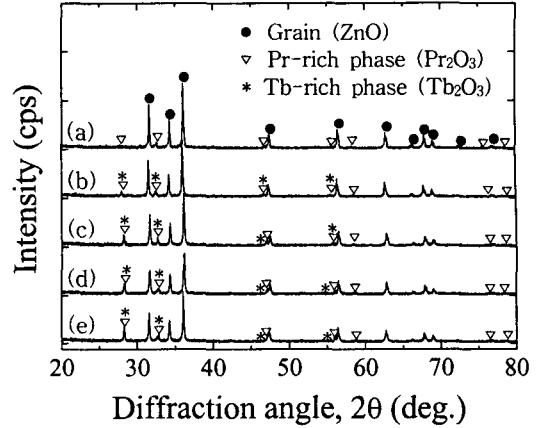


그림 2. Tb_4O_7 첨가량에 따른 ZPCCT계 세라믹스의 XRD 패턴; (a) 0.0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.75 mol%, (e) 1.0 mol%.

Fig. 2. XRD patterns of ZPCCT-based ceramics with various Tb_4O_7 contents; (a) 0.0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 0.75 mol%, and (e) 1.0 mol%.

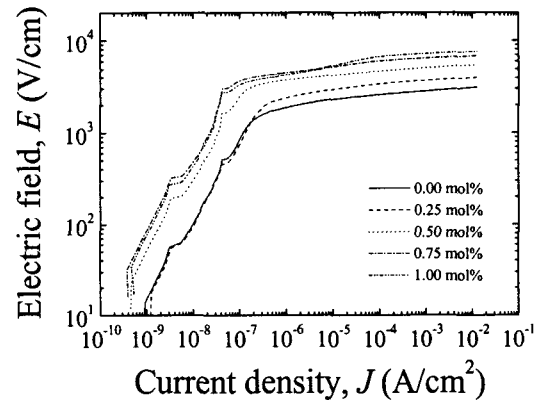


그림 3. Tb_4O_7 첨가량에 따른 ZPCCT계 세라믹스의 $E-J$ 특성.

Fig. 3. $E-J$ characteristics of ZPCCT-based ceramics with various Tb_4O_7 contents.

그림 4는 Tb_4O_7 첨가량에 따른 α 와 I_t 특성을 나타낸 것이다. α 는 Tb_4O_7 의 첨가량이 증가함에 따라 완만한 직선형태로 증가하였으며, 1.0 mol%에서는 44.4로 최대가 되었다. 기 보고된[7] ZPCCT계

세라믹스 보다는 전체적으로 증가하였고, 특히 Tb_4O_7 이 첨가된 세라믹스에 비해 첨가되지 않은 세라믹스의 α 가 크게 증가하였다. 한편 I_l 은 Tb_4O_7 이 첨가된 세라믹스에 대해 0.5 mol%를 기점으로 감소하였다가 증가하는 경향을 나타내었다. 최대, 최소값은 0.5 mol%와 1.0 mol%에서 각각 1.0 μA 와 3.6 μA 로 나타났다. 자세한 $V-I$ 특성 파라미터를 표 1에 나타내었다.

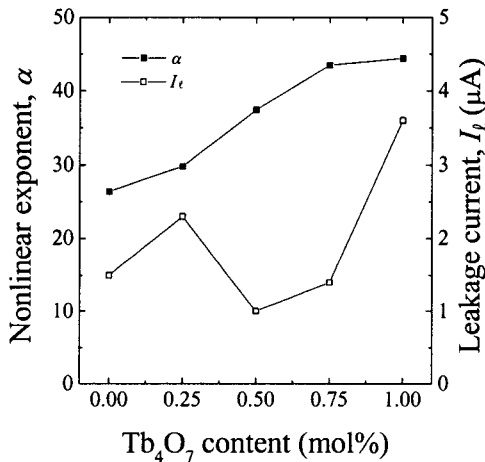


그림 4. Tb_4O_7 첨가량에 따른 ZPCCT계 세라믹스의 비직선 지수 및 누설전류.

Fig. 4. Nonlinear exponent and leakage current of ZPCCT-based ceramics with various Tb_4O_7 contents.

4. 결론

본 연구에서 ZPCCT계 세라믹스의 바리스터 특성을 조사하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) ZPCCT계 세라믹스는 ZnO 결정립과 입간층의 단순미세구조로 구성되어있다.
- 2) 세라믹스의 밀도(ρ)가 5.73~5.84 g/cm^3 로 이론 밀도 5.78 g/cm^3 에 근접 또는 초과하였다.
- 3) Tb_4O_7 의 첨가량이 증가함에 따라 세라믹스의 비직선 지수(α)는 26.4~44.4 범위로 증가하였고, 1.0 mol%에서 최대가 되었다.
- 4) 누설전류(I_l)는 전체 세라믹스에서 수 μA 내외로 낮았으며, 0.5 mol%에서 가장 낮은 1.0 μA 를 나타내었다.

따라서 ZPCCT계 세라믹스는 우수한 치밀성에

높은 바리스터 전압 및 비직선성을 나타냄으로 소결온도에 따른 특성 변화에 대한 연구가 필수적이며, 그에 따른 바리스터 세라믹스로서의 응용 잠재력이 기대된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] -ノ瀬 昇, "電子セラミクス," 오ーム社, p. 90, 1985.
- [2] 뉴-케라스시리즈 編集委員會, "半導体セラミクスとその應用," 學獻社, p. 149, 1990.
- [3] 電氣學會, "酸化亞鉛避雷器의特性と評價試驗法," 電氣學會技術報告, 第474号, 1993.
- [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, p. 2098, 1993.
- [6] C.-W. Nahm and H.-S. Kim, "Effect of Pr_6O_{11}/CoO mole ratio on nonlinear properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Dy_2O_3 -based varistors", Mater. Lett., Vol. 56, p. 379, 2002.
- [7] 남춘우, 박종아, 김명준, 이흥희, " Tb_4O_7 이 첨가된 Pr_6O_{11} 계 ZnO 바리스터 세라믹스의 미세구조 및 전기적 특성", 전기전자재료학회 하계 학술대회논문집, p. 705, 2003.
- [8] J. C. Wurst and J. A. Nelson, "Lineal intercept technique for measuring grain size in two-phase polycrystalline ceramics", J. Am. Ceram. Soc., p. 109, Feb. 1972.